

－ 経常研究 －

紫外波長可変レーザーガラスロッドの開発

－ Ceイオン含有ガラスの紫外線耐久性向上 －

陶磁器科 吉田英樹

九州東海大学 村田貴広

要 約

紫外波長可変レーザー発振用のガラスロッド開発を目的として、3価のセリウムイオン（ Ce^{3+} ）を含有したフッ化物ガラスの紫外線耐久性向上、すなわち Ce^{3+} の光酸化防止に関する研究を行った。フッ化物ガラス中に含有した Ce^{3+} イオンの光酸化に及ぼすガラス組織依存性を、Nd³⁺YAGレーザーの四倍高調波（266nm）照射前後の吸光及び蛍光特性の測定結果に基づき検討した結果、 Ce^{3+} の5d¹励起準位とマトリクスガラスの伝導帯とのエネルギー差が小さいほど Ce^{3+} の光酸化が起こりにくいことがわかった。紫外レーザー照射後の試料に熱処理を行うと、いずれの組織でも光酸化によって変化した吸収スペクトル波形が元に戻り、低下していた蛍光強度も回復した。

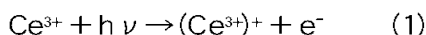
キーワード：波長可変ガラスレーザー、 Ce^{3+} イオン、ガラス組成依存性、紫外発光、吸収スペクトル、紫外線耐久性

1. はじめに

現在、半導体リソグラフィや大気環境計測の分野において、紫外域で発振可能な固体レーザーの開発が切望されている¹⁾。希土類元素の一つであるセリウム(Ce)イオンを含有したガラスは、紫外域に波長幅の広い発光スペクトルを有することが知られており²⁾、紫外波長可変レーザーの媒体として期待されている。

著者らは、ガラス中のCeイオンの原子価制御を目的として、ケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩³⁾、フッリン酸塩、およびフッ化物ガラス⁴⁾に含有したCeイオンの原子価の組成依存性について検討し、フッリン酸塩およびフッ化物ガラスにおいて、 Ce^{3+} の紫外発光に基づく高い蛍光強度を示すことを見いだした。

しかし、レーザー発振に必要な紫外レーザーの励起光をガラス試料に照射すると、図1に示すように照射部に着色が確認された。これは、(1)式に示すように、レーザー光のエネルギー（ $h\nu$ ）照射によって誘起される反応に基づくCeイオンの光酸化によるものと推定される^{3,4)}。



紫外波長可変レーザーガラスロッドの開発のためには Ce^{3+} の蛍光特性とマトリクスガラス組成の関係を解明し、ガラスにドープした Ce^{3+} の紫外励起光に

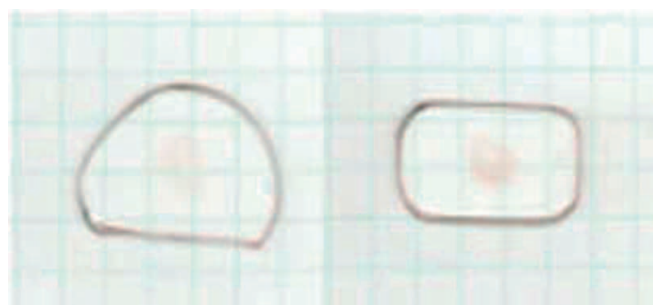


図1 レーザー照射後の試料写真
左：50CaO-50P₂O₅、右：フッリン酸塩ガラス

表1 マトリクスガラス組成

サンプル名	ガラス組成 (mol%)
BCA-5Y	19BaF ₂ -33.25CaF ₂ -42.75AlF ₃ -5YF ₃
BCA-5La	19BaF ₂ -33.25CaF ₂ -42.75AlF ₃ -5LaF ₃
BCA-5Zr	19BaF ₂ -33.25CaF ₂ -42.75AlF ₃ -5ZrF ₄

よる光酸化を克服することが必要である。そこで本研究では、紫外波長可変レーザーガラスロッドの開発を目的として、Ceイオン含有ガラスの紫外線耐久性向上について検討した。

2. 実験方法

2.1 ガラス試料の作製

表1に本研究で用いたガラス組成を示す。原料試薬として AlF_3 、 BaF_2 、 CaF_2 、 YF_3 、 LaF_3 （株式会社白辰化学研究所製、99.99 %）、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ （株式会社白辰化学研究所製、99.9 %）、 ZrF_4 （森田化学工業株式会社製、昇華精製）、 CeF_3 （和光純薬工業株式会社、99.9 %）を用いた。全てのマトリクス組成に対して、ドーピングする Ce^{3+} の濃度は0.1 mol%で一定とした。

ガラスの調製については、まず所定の組成比になるように秤量した原料試薬を混合し、グラッシーカーボンルツボを用いて乾燥窒素雰囲気において900℃で30min溶融を行った。溶融後、トンクを用いて炉からルツボを取り出し、氷上で0℃に冷却した黒鉛板の上にルツボを置くことにより融体を急冷してガラス化させた。その後、マッフル炉でガラス転移点より10℃高い440℃で30min保持したあと、1℃/minの冷却速度で室温まで徐冷することでアニーリングを行なった。このようにして得られたバルク状の試料を厚さ2.00mm±0.01mmの平行な二面に加工した後、鏡面研磨を施し、測定用試料とした。

また、希土類イオンの共ドーピング効果について検討するため、ドーピングした Ce^{3+} が最も高い蛍光強度を示す19BaF₂-33.25CaF₂-42.75AlF₃-5YF₃（BCA-5Y）をマトリクスガラスに選択し、共ドーピングする希土類イオンとして、紫外域で吸収帯がなく、比較的低原子価を生成しやすい Sm^{3+} 及び Yb^{3+} を選択した。それぞれの原料試薬として SmF_3 、 YbF_3 （和光純薬工業株式会社、99.9 %）を用い、ドーピング量はともに0.1 mol%とした。ガラスの調製は、前記と同様に行った。

2.2 紫外線耐久性の評価

光学特性評価のため吸光スペクトル及び発光スペクトルを測定した。吸光スペクトルは自記分光光度計（日立製作所製、U-3500）を用い、室温において200nm～400nmの波長範囲で測定した。発光スペクトルは蛍光光度計（日立製作所製、F-4500）を

用い、266nmで励起し250nm～450nmの波長範囲で測定した。

紫外線照射試験は、 Ce^{3+} イオン含有ガラス試料にNd³⁺:YAGレーザーの四倍高調波である波長266nmのパルス光をビーム径7mm、出力17mJ、ショット数 2×10^2 及び 2×10^4 の条件で照射し、照射後の試料の吸収スペクトルを測定して、照射前後のスペクトル変化により評価した。

さらに、紫外レーザー照射後の試料を乾燥窒素雰囲気において、マトリクスのガラス転移点よりも100℃低い330℃で熱処理し、吸収および蛍光スペクトルを測定した。

3. 結果及び考察

3.1 紫外線耐久性に及ぼすマトリクスガラスの組成依存性

紫外レーザー照射前後および330℃、1h熱処理した0.1mol% CeF_3 ドーピング19BaF₂-33.25CaF₂-42.75AlF₃-5YF₃（以下、BCA-5Y）、19BaF₂-33.25CaF₂-42.75AlF₃-5LaF₃（以下、BCA-5La）及び19BaF₂-33.25CaF₂-42.75AlF₃-5ZrF₄（以下、BCA-5Zr）ガラスの吸収および蛍光スペクトルを図2、3に示す。ショット数 2×10^2 でBCA-5Y、BCA-5La、BCA-5Zr全ての組成において吸収スペクトルの波形が変化し、蛍光強度が低下した。図2(a)に示すように、BCA-5Yにおいて240nmより短波長側の吸光度はショット数の増加とともに増加したが、240nmより長波長側ではショット数が 2×10^2 のときに最大となり、その後ショット数の増加とともに減少した。図3(a)に示すように、蛍光強度は 2×10^2 のショット数で最も低い値となり、さらにショット数を増加させると増大した。BCA-5LaもBCA-5Yと同様の変化を示した。図2(c)に示すように、BCA-5Zrにおける240nmより短波長側の吸光度はBCA-5Yと同様に単調増加したが、 2×10^2 からショット数を増加させても240nmより長波長側における吸光度の変化はほとんど無かった。図3(c)に示すように、BCA-5Zrの蛍光強度はショット数の増加とともに減少した。 CeF_3 をドーピングしていないマトリクスガラスに紫外レーザーの照射を行っても吸収スペクトルの変化は起こらないことより、図2、3に見られる吸収スペクトル波形の変化と蛍光強度の低下は、 Ce^{3+} の光酸化により生成した $(\text{Ce}^{2+})^+$ と放出された電子がマトリクスにトラップされた着色中心によるものであ

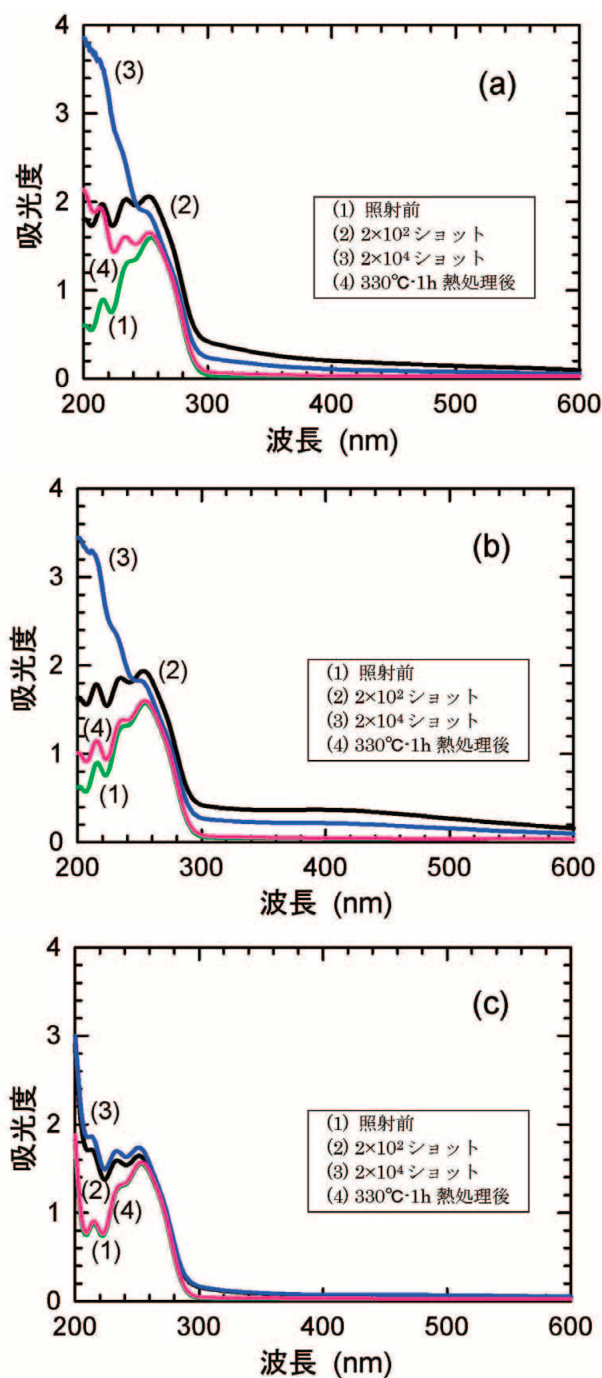


図2 0.1mol%CeF₃ドープガラスの吸収スペクトル
(a) BCA-5Y、(b) BCA-5La 及び (c) BCA-5Zr

と考えられる。

図2および図3におけるスペクトル(4)に示すように、紫外レーザー照射後の試料に熱処理を行うと、それぞれの組成で光酸化によって変化した吸収スペクトル波形が元に戻り、低下していた蛍光強度も回復した。さらに長時間熱処理を行うと吸収スペクトルの波形と蛍光強度が完全に照射前の状態に戻ることより、紫外レーザー照射によりトラップされていた電子が熱エネルギーによって解放されて (Ce³⁺)⁺

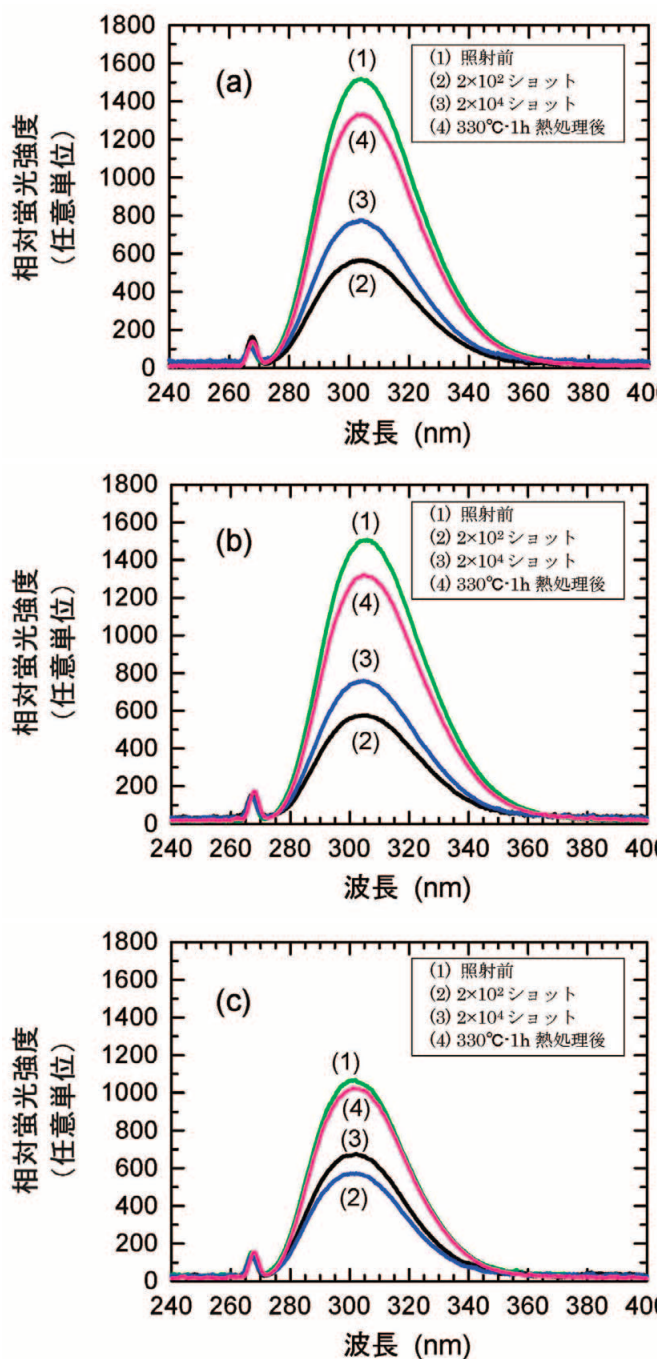


図3 0.1mol%CeF₃ドープガラスの発光スペクトル
(a) BCA-5Y、(b) BCA-5La 及び (c) BCA-5Zr

と結合し、Ce³⁺の状態に戻ったと考えられる。

図2、3で示したように、紫外レーザー照射による吸収スペクトル波形と蛍光強度の変化、および熱処理によるこれらの完全回復に要する時間はガラス組成によって異なっていた。この組成依存性を励起状態吸収に着目して考察を行う。図4にCe³⁺ドープガラスの模式的なエネルギー準位図を示す。Ce³⁺の蛍光始準位5d'とマトリックスの伝導帯のエネルギー差が大きいほど、図4の経路(Ⅱ)で示される5d'

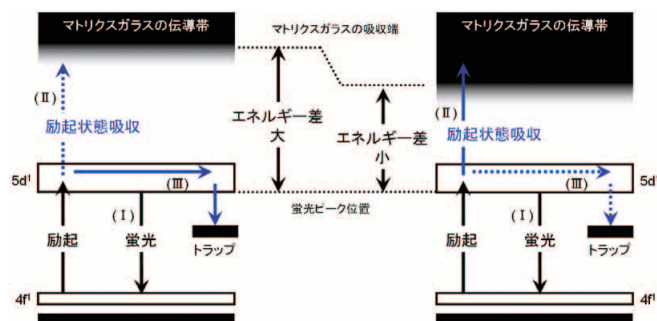


図4 Ce^{3+} ドープガラスの模式的なエネルギー準位図

準位から伝導帯への励起状態吸収が起こりにくくなるため、 Ce^{3+} の $5d \rightarrow 4f$ 遷移（経路（Ⅰ））に基づく蛍光が高い強度を示す。このエネルギー差を Ce^{3+} の蛍光スペクトルのピーク波長とマトリクスガラスの紫外吸収端の差からエネルギー差として算出すると、BCA-5Yのエネルギー差が4.58eV、次いでBCA-5Laが3.85eV、BCA-5Zrが2.13eVとなり、 Ce^{3+} からの蛍光強度の高さもこの順序に従う。ここで、図2よりエネルギー差が大きい組成ほど紫外レーザー照

射による吸収スペクトル波形の変化が大きく、熱処理によって吸収スペクトルが元の状態に戻りにくくなっている。これは、エネルギー差が大きい組成では蛍光強度が高い値を示すが、励起状態吸収が起こりにくいために、 $5d$ 準位に励起された電子が経路（Ⅰ）に加えて経路（Ⅲ）を通ることによって $5d$ 準位からトラップ準位に移動し、着色中心を形成するためであると考えられる。これに対しエネルギー差が小さい組成では、 $5d$ 準位の電子が励起状態吸収によって伝導帯に励起されやすいため、経路（Ⅰ）に基づいた蛍光の強度が低下するものの、経路（Ⅲ）の $5d$ 準位からトラップ準位への電子の移動も起こりにくくなることで、 Ce^{3+} の光酸化が抑制されたと考えられる。

3.2 希土類イオンの共ドープ効果

0.1md% CeF_3 ドープBCA-5Yガラスに SmF_3 及び YbF_3 をそれぞれ0.1md%共ドープした試料の紫外レーザー照射前後および330℃、1h熱処理後の吸収および蛍光スペクトルを図5、6に示す。図5(a)、

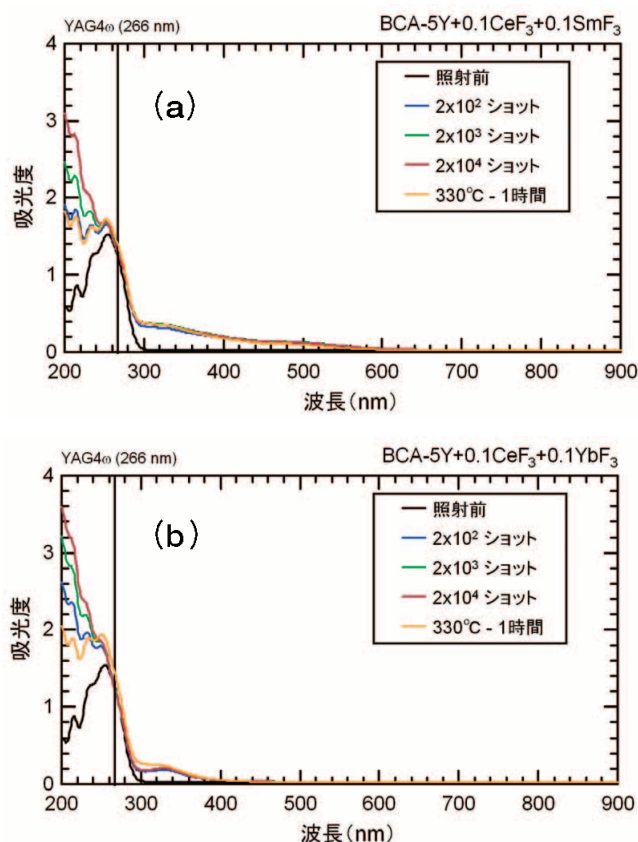


図5 BCA-5Y-0.1 CeF_3 -0.1 LnF_3 ガラスの吸収スペクトル
Ln = (a) Sm (b) Yb

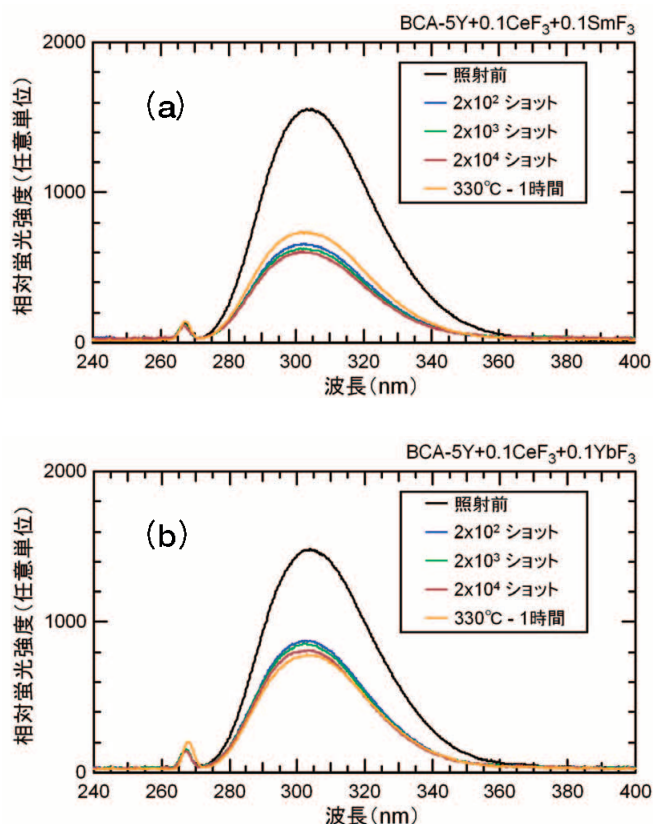


図6 BCA-5Y-0.1 CeF_3 -0.1 LnF_3 ガラスの発光スペクトル
Ln = (a) Sm (b) Yb

(b)に示すようにBCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Sm³⁺及びBCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Yb³⁺では、BCA-5Y+0.1Ce³⁺と異なり、見かけ上330nm付近にピークもち400nmまでの吸収帯が現れた。240 nmより短波長側の吸光度はBCA-5Yと同様に増加したものの、240 nmより長波長側では、ショット数に依存せず波形は変化しなかった。また、図6(a)、(b)に示すように、BCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Sm³⁺及びBCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Yb³⁺の蛍光強度はショット数の増加とともに減少した。

紫外レーザー照射後の試料に熱処理を行うと、BCA-5Y+0.1Ce³⁺では光酸化によって変化した吸収スペクトル波形が元に戻る傾向を示し、低下していた蛍光強度が80%程度回復したが、BCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Sm³⁺及びBCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Yb³⁺では、熱処理によって吸収スペクトルの240nmよりも短波長側の吸光度が低下して波形が元に戻るような傾向を示したものの、260nm付近の吸収ピークに対応する波長域では熱処理の効果はなかった。さらに、光酸化によって生じた330nm付近の吸収帯も熱処理によって変化せず、蛍光強度も低下したままであった。

Sm³⁺、Yb³⁺は希土類イオンの中では比較的低原子価であるSm²⁺、Yb²⁺を形成しやすい。そのため、Sm³⁺、Yb³⁺がCe³⁺の光酸化によって放出された電子のトラップサイトの役割を果たし、このトラップサイトの熱的安定性のため、熱処理をしても吸収スペクトルのピークから長波長側と蛍光強度が回復しなかったと考えられる。

4 ま と め

Ceイオンを含有したフッ化物ガラスについて光学特性及び紫外線耐久性を評価し、以下の知見を得た。

(1) 光学特性の測定結果から、ガラスの組成によってCeイオンの状態が変わる組成依存性を見いだした。

(2) BCA-5Y及びBCA-5Laにおいて240 nmより短波長側の吸光度はショット数の増加とともに単調増加したが、240 nmより長波長側ではショット数が 2×10^2 のときに最大となり、その後ショット数の増加とともに減少した。蛍光強度は 2×10^2 のショット数で最も低い値となり、さらにショット数を増加

させると増大した。

(3) BCA-5Zrにおける240 nmより短波長側の吸光度はBCA-5Yと同様に単調増加したが、 2×10^2 からショット数を増加させても240 nmより長波長側における吸光度の変化はほとんど無かった。蛍光強度はショット数の増加とともに単調減少した。

(4) 紫外レーザー照射後のBCA-5Y、BCA-5La及びBCA-5Zr試料に熱処理を行うと、いずれの組成でも光酸化によって変化した吸収スペクトル波形が元に戻り、低下していた蛍光強度も回復した。

(5) BCA-5Y、BCA-5La及びBCA-5Zrにおいて、Ce³⁺の蛍光スペクトルのピーク波長とマトリクスガラスの紫外吸収端のエネルギーギャップが小さいほど、Ce³⁺の光酸化が抑制されると考えられる。

(6) BCA-5YにSm³⁺及びYb³⁺を共ドープしたガラスにおいて、見かけ上330nm付近にピークもち400nmまでの吸収帯が現れた。240 nmより短波長側の吸光度はBCA-5Yと同様に単調増加したものの、240 nmより長波長側では、ショット数に依存せず波形は変化しなかった。蛍光強度はショット数の増加とともに減少した。

(7) Sm³⁺及びYb³⁺共ドープ試料は、熱処理によって吸収スペクトルの240nmよりも短波長側の吸光度が低下して波形が元に戻るような傾向を示したものの、260nm付近の吸収ピークに対応する波長域では熱処理の効果はなかった。さらに、光酸化によって生じた330nm付近の吸収帯も熱処理によって変化せず、蛍光強度も低下したままであった。

(8) 以上の結果、紫外レーザー照射による蛍光強度の低下を完全に抑制できるガラス組成は見いだせなかったが、照射後の熱処理により回復できることがわかった。

文 献

- 1) 小原寛ら、レーザー応用工学、コロナ社。
- 2) 猿倉信彦、光学、25 (9)、518-523、1996。
- 3) T. Murata, M. Sato, H. Yoshida, and K. Morinaga, J. Non-Cryst. Solids, 351, 312-316, 2005。
- 4) T. Murata, K. Morinaga, K. Yoshino, and H. Yoshida, Phys. Chem. Glasses, 46(2), 220-223, 2005。