緒言

インターネットの爆発的な普及などにより光通信の 大容量化が急務となっており WDM(波長分割多 重:Wavelength Division Multiplexing)および DWDM (高密度波長分割多重:Dense WDM) 方式の開発が 精力的に進められている。DWDM 伝送システムは、 合波器・分波器および EDFA(Er 添加ファイバーアン プ)を中核のデバイスとして構成される。EDFA は Er³⁺ を添加した光ファイバーであり、信号光と励起光を入 射しEr³⁺の⁴I13/2→⁴I15/2 遷移の誘導放出現象を利用し て 1.55 μm帯での光を増幅するものである。Er³⁺の誘 導放出は比較的ブロードな電気双極子(ED)遷移と シャープな磁気双極子(MD)遷移の2つの遷移に基 づいており、MD 遷移はホストマトリクスの影響をほと んど受けないのに対して ED 遷移はホストマトリクスに 強く影響される。それゆえ、広帯域化には ED 遷移を 強く促すようなホストガラスの選択が重要である。

ED および MD 遷移のそれぞれの輻射遷移確率 A_{ED} A_{MD} は、次式で表すことができる。

$$A = A_{\rm ED} + A_{\rm MD} = \frac{64^{-4}e^2}{3h(2J'+1)} \left\{ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\rm ED} + n^3 S_{\rm MD} \right\} (1)$$

 $S_{\rm ED} = 0.019\Omega_2 + 0.118\Omega_4 + 1.462\Omega_6 \tag{2}$

ただし *n*: ホストガラスの屈折率、*S*_{ED},*S*_{MD}: ED および MD 遷移の線強度を表す。

輻射遷移確率を決定する上で(1)式からは屈折率 が、そして(2)式から S_{ED} を大きくするには係数を考慮 して Ω_6 が非常に重要であることがわかる。(2)式の各 Ω の値は Judd-Ofelt パラメータと呼ばれるもので、 Ω_6 は酸化物イオンの電子供与性が低く Er-O 間の共 有結合性が小さくなれば大きな値をとるとされている [1]。

酸化物イオンの電子供与性は、XPS 測定で得られる O1s 束縛エネルギー(B.E.)により評価することができる。O1sB.E.が高いと酸化物イオンの最外殻電子密度は低下し電子供与性が低くなるので Ω_6 は大きくなると考えられる。これらのことから、広帯域増幅特性を得るためには大きな $A_{\rm ED}$ を有する材料、すなわち高い屈折率と大きな Ω_6 、あるいは大きな O1sB.E.を示すホストマトリクスを探索すればよいと言える。一方、屈折率を上げる効果のある ${\rm BiO}_{1.5}$ や ${\rm TeO}_2$ を含むガラ

環境無機化学研究室 11-412 上妻 啓人

スがホストマトリクスとして提案されている。本研究グ ループではガラス化に有効でかつ塩基度を下げる 効果のある B_2O_3 を第 3 成分として加えた $BiO_{1.5}$ -TeO₂-BO_{1.5}系ガラスの光学特性とその電子状態を調 べてきた[2]。しかし予想に反して O1sB.E.と Ω_6 との間 に負の相関が成り立つことが明らかとなった。本研究 では O1sB.E.と Ω_6 の関係をさらに詳しく検討するとと もにガラス中の Er^{3+} 周辺の局所構造についても考察 を加えた。

実験

1. 試料作製

以下の組成になるように原料試薬を秤量、混合し 850℃にて15~30分溶融、プレス急冷の後ガラス転移 点付近で 1h徐冷した。最後に光学測定用に両面鏡 面研磨を行った。研磨の仕上げには 1 µmのアルミナ 粉を使用した。

 $xBiO_{1.5}$ ·(100-x-y)TeO₂·yBO_{1.5}

+1.0ReO_{1.5}(cat%) (Re = Er, Eu) (x=10,15,20,25, y=20,以下 20B と省略) (x=10,15,20,25,30, y=30,以下 30B) (x=0,15,30,45,60, y=40,以下 40B) [2] (x=10,20,30,40,50, y=50,以下 50B)

2. 評価

作製したガラスについて屈折率測定,吸収スペクト ル測定, XPS 測定, J-O 解析, PSB(フォノンサイドバ ンド)スペクトル測定を行い評価した。

結果と考察

Fig1 に BiO_{1.5} に対する 1548nm での屈折率の変化 をプロットした。予想通り BiO_{1.5} の増加に応じてほぼ 直線的に屈折率は増加した。ガラスの屈折率は主た る構成元素でありかつカチオンよりも高い分極率を持 つ酸化物イオンに支配される。BiO_{1.5}の増加に対して 屈折率が増加していることから BiO_{1.5} が持ち込む酸 化物イオンの分極率が TeO₂ や BO_{1.5} に比べ高いこと が示唆された。

Fig.2 に各ガラス組成に対する O1s 束縛エネルギー をプロットした。ホウ素量が多いところではややズレが 見られるものの基本的には BiO_{1.5} の増加に対して O1sB.E.は減少しているように見える。O1sB.E.の減少 の傾向はホストガラスの塩基度の増加、すなわち電 子供与性の増加を表すものである。



Fig.2 BiO15添加量とO1s 束縛エネルギーの関係

Fig.3 に O1s 束縛エネルギーと Judd-Ofelt パラメー タ Ω_6 の関係を示した。ガラス全体の傾向としては 20B→50BとBO_{1.5}の量が増すにつれて O1sB.E.と Ω_6 は共に増加していく正の相関が見てとれる。しかし、 BO_{1.5} 量が同じ各系列内のガラスについては負の相 関があるように見える。ガラス化範囲の広い 40B では 極大を示しており特にその傾きが大きい。BO_{1.5} 含有 量が一定の組成まで O1sB.E.と Ω_6 の間に厳密な正 の相関が成り立たないのは、Er³⁺が配位する酸化物 イオンに選択性があるのではないかと考えられる。つ まり O1sB.E.はあくまで全酸化物イオンの平均値であ り Er³⁺が配位する酸化物イオンの状態は平均値とは 異なる B.E.であると考えた。

希土類周辺の局所構造を調べるには PSB スペクト ルが有効である。Fig.4 に 20B の PSB スペクトル測定 の結果を示す。750cm⁻¹付近に TeO_n多面体の配位を 表すピークが確認できる。また、その強度が徐々に小 さくなっていることから、TeO_n多面体以外の構造ユニ ットが希土類元素に配位していっていることが示唆される。また、Ω₆の変化を説明するためには、塩基度の低いホウ素多面体に配位していると考えられる。



Fig.4 20B のフォノンサイドバンドスペクトル まとめ

- BiO_{1.5}-TeO₂-BO_{1.5}系では BO_{1.5}量の増加に対して O1sB.E.とΩ₆は共に増加した。これは BO_{1.5}量の増 加によりガラスの塩基度が低下するためと考えられ る
- ・しかし、 $BO_{1.5}$ 量一定では $O1sB.E. \ge \Omega_6$ の相関は負になった。これは Er^{3+} 周辺の局所構造変化によるもので、 Er^{3+} が配位する構造ユニットが $BiO_{1.5}$ の増加 とともに TeO_n 多面体からホウ素多面体へと変化するためと考えられる。

参考文献

- [1] S. Tanabe et al., phys. Rev. B, 48 (1993)
- [2] 伊藤朋子 岡山大学修士学位論文(2001)