広帯域光通信を目指した Er 含有重金属酸化物ガラスの開発

環境無機化学研究室 10411437 六車真人

【緒言】Er 添加ファイバー増幅器(Erbium-Doped Fiber Amplifier)は EDFA と呼ばれ、Er³⁺イオンの 4I_{13/2} - 4I_{15/2} 遷移を用いて光通信波長域である 1.5µm 帯の光を増幅する。光通信技術高度化の中核と なる DWDM (高密度波長分割多重: Dense Wavelength Division Multiplexing)通信ではより多くの信 号光を送信するために波長帯域が広く平坦な増幅特性を有する EDFA が求められている¹⁾。

Er³⁺イオンにおける 4I_{13/2} - 4I_{15/2} 遷移は電気双極子(ED)遷移と磁気双極子(MD)遷移に分けることが できる。ED 遷移成分の線幅が広いため、増幅帯域を拡大するためには ED 遷移成分の増大が有効とさ れている。さらに、次の理論で説明するように ED 遷移成分の増大にはホストガラスの高屈折率・低塩 基度化が有効とされている。そこで広帯域での発光特性に優れたテルライトガラスに、高屈折率化に有 効な Bi₂O₃ と低塩基度化のために有効な B₂O₃ を加えた Bi₂O₃-TeO₂ ガラスと Bi₂O₃ および ZnO を加えた Bi₂O₃-ZnO-TeO₂ ガラスについて光学特性を評価し、ホストガラスの屈折率や塩基度が Er³⁺ イオンの電子遷移に与える影響について検討した。

【理論²⁾】Judd-Ofelt 理論は希土類イオンの 4f - 4f 輻射遷移について説明したものである。f - f 遷移はパリティ禁制であるが 4f 軌道に 5d 軌道が 混じることにより禁制が一部解かれる。輻射遷移 確率 A は(1)式で表され、S^{ED}, S^{MD} はそれぞれ

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

$$S^{\text{ED}} = 0.019_{2} + 0.118_{4} + 1.462_{6}$$
 (2)

ED および MD 遷移の線強度である。MD 遷移は許容遷移でありホストガラスの影響をあまり受けず比較的シャープなスペクトルを示すのに対して、ED 遷移はパリティ禁制であるが配位子場の影響を受けるためスペクトルはブロードである。屈折率 n > 2 では、 $n(n^2+2)^2/9 > n^3$ となるため ED 遷移の寄与が大きくなりスペクトルの線幅は広がると考えられる。さらに、SED は パラメータを用いて (2)式で表される。各 パラメータはそれぞれのガラスについてほぼ同じオーダーであるため、SED を増加させるには(2)式で係数の最も大きい 6を増大させることが必要である。ここで 6は ED 遷移の線強度を評価するフィッティングパラメータであり、Er の 4f - 5d 軌道の混成の度合いを表す。ホストマトリクスの塩基度が低い、つまり配位子である O²の電子供与性が低いと、Er6s - O2p 間の軌道の重なりが小さくなり、Er の 4f - 5d 間の相互作用を遮蔽する Er6s 軌道の電子密度は低下する。これより、塩基度が低いほど 6は大きくなり、SED も大きくなると予想される。従って、スペクトルの線幅の増加にはホストガラスの高屈折率・低塩基度化が有効である。

【実験】右に示すガラスを作製した。Er³⁺イオ ンの光学特性評価用に Er₂O₃ を 1 mol%ドープ した試料も作製しそれぞれ A',B',C'とした。所 定の組成比となるように原料試薬を秤量・混合 後、アルミナ製の蓋をした金るつぼにて 850~

	ホストガラスの組成	x (mol%)
A :	xBi ₂ O ₃ ·xB ₂ O ₃ ·(100 - 2x)TeO ₂	10,20,30,40,50
B :	$xBi_2O_3 \cdot 2xB_2O_3 \cdot (100 - 3x)TeO_2$	5,10,15,20,25,30,33
C :	10Bi ₂ O ₃ ·xZnO·(90 - x)TeO ₂	15,20,25,30,35

900 で 30 分間溶融し、ステンレス板にてプレス急冷した。さらに、ガラス転移温度付近にて 1 時間徐 冷しその後炉内放冷した。光学測定用試料は両面鏡面研磨を行い厚さを約 1.8mm とした。

【結果と考察】A'、B'、C'において光吸収スペクトル測定を行った。得られたスペクトルを Er³⁺イオン 濃度と試料厚みを用いて吸収断面積に規格化した。Fig.1 には A'の結果を示す。線幅の評価は(3)式に示 す有効吸収線幅Δλを用いた。組成とΔλの関係を Fig.2 に示す。



(数字と矢印は組成に対する変化を示す)

Figs.1,2より、A'では x が増加すると吸収断面積の最大値σ_{max} は減少したが有効吸収線幅Δλは増加 した。B'についても同様の傾向が見られたが、C'については x の増加に伴いσ_{max}、Δλは共に減少した。 これらの結果について屈折率、塩基度の観点から考察を加えた。

A', B', C'についてプリズムカプラにて波長 1548nm における屈折率測定を行った。組成と屈折率の 関係を Fig.3 に示す。カチオンの分極率が大きいと O²⁻イオンの分極率は大きくなり、屈折率も高くな る。TeO2 に比べ Bi2O3 は屈折率を高め、B2O3 と ZnO は屈折率を低くする働きがあるといえる。屈折率 と吸収断面積の積分値、 $\int \sigma(\lambda) d\lambda$ の関係を Fig.4 に示す。屈折率が高くなると吸収断面積の積分値も大き くなる傾向が見られた。Fig.5 に示した屈折率と有効吸収線幅の関係については、屈折率が 2.05 を境に 異なる傾向が見られた。(1)式から、n<2 では MD 遷移の寄与が、また n>2 では ED 遷移の寄与がそれ ぞれ支配的になることより、n=2.05 近辺で寄与の割合の逆転が起きていることが示唆された。



A, B, Cについて X 線光電子分光法により求めた O1s 束縛エネルギーにより試料の塩基度を評価した。塩基度は電子供与性の尺度であり、O1s 束縛エネルギーが高いほど塩基度は低いといえる。ピーク分離により求めた O1s シグナルの面積重心と組成の関係を Fig.6 に示す。A、B において O1s 束縛エネルギーは x の増加に伴い高エネルギー側にシフトしたが、C については変化が見られなかった。次に O1s 束縛エネルギーとΩ₆ の関係を Fig.7 に示す。予想通り、O1s 束縛エネルギーが高く塩基度が低い程 Ω₆ が大きくなる傾向が見られた。さらに Fig.8 に示したΩ₆ と有効吸収線幅の関係を見ると、両者の間 には正の相関が認められ、Ω₆ の増加により ED 遷移の寄与が増大していることが示唆された。



「19.0 記版とOIS 朱爵エネルモー 「19.7 OIS 朱爵エネルモーと 6 「19.0 6と有効吸収録幅 【総括】Er³+イオン含有重金属酸化物含有ガラスの光学特性について検討した結果、以下の結論を得た。

・有効吸収線幅は主に 6によって支配される。

・屈折率が2.05以上では屈折率も有効吸収線幅に影響を与える。

・高屈折率・低塩基度化が EDFA ホストガラスの材料指針として有効であると確認した。

【参考文献】

- 1) 須藤昭一 編,エルビウム添加光ファイバ増幅器 (1999)
- 2) S. Tanabe, Journal of Non-Crystalline Solids 259 (1999) 1-9