# 重金属酸化物ガラス中の希土類イオンの光学特性

環境理工学部 環境物質工学科 三浦 嘉也 難波 徳郎 岡田 崇幸

## 1. 緒 言

光通信システムの分野では、現在光通信の大容量化 に不可欠な WDM (Wavelength Division Multiplexing: 波長多重通信 - 波長の異なる複数の光信号を 1 本の光 ファイバ中に束ねて伝送する方式) 伝送及びそれを用 いた機能的な光通信網であるフォトニクスネットワークの 構築を目指した研究・開発が進められている。例えば、 1 チャンネル波長当たり 10Gb/s のビットレートの波を 80 波~176 波多重させることにより実用化レベルで既に 1Tb/s を超えている[1]。

このような光通信システムを支えているキーデバイス の一つとして、光増幅器が挙げられる。光増幅器は光フ ァイバによる伝送で減衰した光信号をもとの強度に戻す デバイスで、光増幅器なくして現在の光通信システムの 発展はなかったといっても過言ではない。現在、この光 増幅器には Er<sup>3+</sup>添加ファイバ増幅器(EDFA: Erbium (Er<sup>3+</sup>) Doped Fiber Amplifier)を用いるのが主流になって いるが、今後の通信チャンネル数の増加に向けて増幅 帯の広帯域化(チャンネル数の増加)と増幅特性の改善 が精力的に進められている。

EDFA は Er<sup>3+</sup>の誘導放出現象を利用した増幅器であ るが、この増幅特性はホストマトリクスに強く依存する。 現在汎用されている SiO<sub>2</sub> 系ガラスをホストマトリクスとし た EDFA は 1536 ~ 1560nm (C band: Conventional band) の帯域の増幅が限界で、今後の更なる伝送容量の増加 には対応できない。そこで、より帯域の広い 1530 ~ 1625nm (C+L band: Long wavelength band) 波長域に対 応した広帯域増幅器の開発が急務となっている。

Er<sup>3+</sup>イオンの 1.5µm 帯発光は磁気双極子(MD)遷移と 電気双極子(ED)遷移にもとづく成分に分けられる。MD 遷移は許容遷移であり、マトリクスの影響をほとんど受け ず比較的シャープな吸収・発光スペクトルを与えるのに 対して、f-f 禁制遷移である ED 遷移のスペクトルは、ブ ロードなのでマトリクスの影響を強く受ける。

それ故、増幅特性の広帯域化にはブロードな ED 遷移成分の相対強度を増加させる必要がある。ED と MD

遷移の遷移確率 A<sub>ED</sub> 及び A<sub>MD</sub> は(1)式で表すことができる。

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

 $S_{\rm ED}[{}^{4}I_{132}; {}^{4}I_{152}] = 0.019\Omega_{2} + 0.118\Omega_{4} + 1.462\Omega_{6}$ (2)

(1)式の A は輻射遷移確率(光の放出を伴う遷移の割 合)で、n はホストマトリクスの屈折率、SED、SMD はそれぞ れ電気,磁気双極子の線強度である。また、A<sub>ED</sub>及び AMD は A 係数に占める電気双極子及び磁気双極子遷 移を示している。屈折率が大きくなればA係数は増加し、 特に n>2 では SED の寄与が大きくなる。また(2)式におけ る Ω<sub>4</sub>(t=2, 4, 6)パラメータは Judd-Ofelt パラメータと呼ば れており、その中で係数の大きな $\Omega_6$ は $S_{ED}$ の支配因子 となっている。Ω。パラメータは Er - O 間の共有結合と密 接に関係しており[2,3]、共有結合性が小さくなれば大 きな値をとる。 つまり、 XPS 測定より得られる Ols 束縛エ ネルギーが大きくなれば酸化物イオンの最外殻電子密 度が小さくなるので電子供与性は低下し、Ω。は大きな 値をとると考えられる。従って、ED 遷移成分の強度を増 加させるためにホストガラスに求められる特性として、高 い屈折率、高い Ols 束縛エネルギーを示すことの2点 が挙げられる。従来、このふたつの特性は相反するもの であり同時に実現するのは困難であるとされていた。実 際、TeO2系などの重金属酸化物ガラスはSiO2系などの ガラスより高い屈折率を示すものの、Ols 束縛エネルギ ーは小さいことが知られている。しかし、TeO2 系ガラス に比較的大きな電気陰性度を示す W を含む WO3と、 高い屈折率を与える Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加することにより、高い 屈折率を保持したまま Ols 束縛エネルギーを増加させ ることを見出した。そこで本研究では、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> 系ガラスを基礎ガラスとして選択し、C+L band における Er<sup>3+</sup>の発光特性に影響を及ぼす因子を検討し、広帯域 増幅器として最適なガラス組成の化学設計を目的とし た。

## 2. 実験

## 【試料作製】

Table 1.に示すように Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> 以 外にも TeO<sub>2</sub> を主成分とする ZnO-TeO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-ZnO-TeO<sub>2</sub> 系をそれぞれ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> 系との比較のため作製 した。また、屈折率が高いが、O1s 束縛エネル ギーは低いマトリクスが Er<sup>3+</sup>の光学特性に与える影響も あわせて検討するため、PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスも作 製した。出発原料は高純度 TeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で所定のモル比に秤量後 十分に混合し、アルミナの蓋をした金坩堝を用いて 700~950 で 30 分溶融した後、融液をステンレス 板上でプレス成形しガラス化させ、ガラス転移温度 より約 20 低い温度で 60 分間徐冷して試料を得 た。光学測定用試料は鏡面研磨を施した。

Table 1. Glass compositions

組成 (mol%)	略号
$xBi_2O_3$ ·(40-x)WO_3·60TeO_2[+1.0Er_2O_3]	(Bi,W)Te [: Er]
$xBi_2O_3 \cdot 2xWO_3 \cdot (100-3x)TeO_2 [+1.0Er_2O_3]$	Bi2WTe [: Er]
$xBi_2O_3 \cdot 3xWO_3 \cdot (100-4x)TeO_2 [+1.0Er_2O_3]$	Bi3WTe [: Er]
<i>x</i> WO <sub>3</sub> ·(100– <i>x</i> )TeO <sub>2</sub> [+1.0Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	WTe [: Er]
xZnO·(100- $x$ )TeO <sub>2</sub> [+1.0Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	TZ[:Er]
$xNa_2O(30-x)ZnO(70TeO_2[+1.0Er_2O_3])$	TZN[:Er]
<i>x</i> PbO <sup>•</sup> ( <i>x</i> -5)Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>•</sup> (105-2 <i>x</i> )Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [+1.0Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	PBG[:Er]

#### 【評価】

光学研磨を施した試料(10×10×6mm)について 1.55 μm 帯の吸収及び発光スペクトルを測定した。TZ:Er, TZN:Er, PBG:Er の3つの系列については発光スペクトルの測定は していない。得られたスペクトルより吸収及び発光断面積 を算出した。1548nm でのホストガラスの屈折率は、プリズ ムカプラー法で測定した。ガラスの電子状態を見積もるた めに X 線光電子スペクトル測定を行った。超高真空中(~ 8×10<sup>-7</sup> Pa)で破断した棒状サンプルの新鮮表面に単色化 Al-Kα 線(hv=1486.6 eV)を照射し、スペクトルを得た。

## 3. 結果及び考察

#### (1) 屈折率, 01s 束縛エネルギー及び 。パラメータ

Fig.1(a)は Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したホストガラスの屈折率を示 す。Bi-W-T 系では Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加に伴い屈折率は単調 に増加している。W-Te 系については屈折率はほぼ一定



Fig. 1. (a) Refractive index at 1548 nm, (b) O1s binding energy and (c)  $\Omega_6$  parameter for the glass systems as a function of glass composition. See also Table 1.

の値をとっている。また、TZ, TZN 系では ZnO 及び Naの添加に伴い屈折率は単調に減少している。

 Pb-Bi-Ga 系では重金属イオンの増加と共に屈折率は

 単調に増加し、x=45の組成では約2.28をとる。

Fig.1(b)は Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したガラス系の O1s 束縛エネル ギーを示す。WTe:Er の系では WO<sub>3</sub> の増加に伴い O1s 束縛エネルギーは増加しているが、屈折率は一定 の値をとっている。

(Bi,W)Te:Er の系では Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の増加及び WO<sub>3</sub>の減少伴 い、O1s 束縛エネルギーは減少している。

Bi2WTe:Er の系では O1s 束縛エネルギーは殆ど同じ 値をとっており、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加に伴う束縛エネルギーの減 少を WO<sub>3</sub> の添加で抑制できていることを示唆している。 TZN:Er の系では Na<sub>2</sub>O の増加に伴い、O1s 束縛エネルギ ーは減少している。また、PBG:Er の系は重金属酸化物の 添加に伴い、O1s 束縛エネルギーは単調に減少しており、 高屈折率かつ高い O1s 束縛エネルギーは相反する因子 であるという典型的な組成である。

上述したように、Judd-Ofelt の $\Omega_6$ パラメータは Er - O間 の共有結合性と密接に関係しており、共有結合性の減 少とともに増加するといわれている。 Er - O 間の共有結 合性が減少すれば、 Er - O 間で共有されている電子の 数 (共有結合電荷)が減少し、酸化物イオンの外殻 (O2p)電子密度も低下する。外殻の電子密度が減少す れば、原子核の正電荷を電子が遮蔽できなくなるので、 内殻電子が原子核に近づいて原子核の静電力を遮蔽 しようとする。その結果として、内殻電子の原子殻に対 する束縛エネルギーすなわち、O1s 束 縛エネルギーは大きくなる。従って、O1s 束縛エネルギ ーが大きくなれば $\Omega_6$ パラメータも大きくなるといった、正 の相関が考えられる。

Fig.1(c)はΩ<sub>6</sub>パラメータの組成依存性を示す。Fig.1(b) と比較すると個々のガラス系については O1s 束縛エネ ルギーと Ω<sub>6</sub> パラメータの間には正の相関が見られるも のの、全てのガラスで比較した場合には明瞭な相関は 観察されない。例えば、WTe:Er の系について見てみる と、xの増加に伴いO1s 束縛エネルギーとΩ<sub>6</sub>パラメータ の両方が増加しており、正の相関を示している。しかし、 この系列は今回作製したガラス系の中で、最も大きな O1s 束縛エネルギーを示すが、Ω<sub>6</sub> パラメータは最大に はなっていない。

# (2) El<sup>3+</sup>1.55µm帯の吸収及び発光スペクトル

Figs.2(a), 2(b)はそれぞれEr<sup>3+</sup>1.55µm帯の吸収及び発光 断面積を示す。図には各系列の中で最も大きな断面積を 示す組成を載せてある。吸収断面積においてBi-W-Te系 ではあまり変化していないが、それ以外の系との間には 比較的大きな差が見られる。Fig.2(b)には既報のガラス系 [4, 5]のデータを合わせて示したが、これより本研究で作 製した Bi-W-Te 系ガラスがより大きな発光断面積を有して いることがわかる。

増幅器としての利得は一般的に発光断面積スペクトルの幅と高さで評価される。バンド幅の性能指数 (FOM:Figure Of Merit)はo<sub>s</sub>(発光断面積の最大値)×FWHM (半値幅)で表され、その値をTable 2.にまとめてある。



**Fig. 2.** (a)Absorption and (b) emission cross sections for the glasses investigated in this study together with some glasses reported elsewhere, tellurite glass developed by NTT [4], ZBLAN fluoride glass and Al/SiO<sub>2</sub> glass [5].

Table 2. Emission parameters of Er<sup>3+</sup> in various glasses.

Parameter	Bi2WTe:Er	TeO <sub>2</sub>	ZBLAN	Al/SiO <sub>2</sub>
	(x=25)	[4]	[5]	[5]
$\sigma_{s}(pm^{2})$	0.94	0.66	0.48	0.55
FWHM (nm)	55	60	65	45
FOM (os×FWHM)	52	40	30	25

σ<sub>s</sub>: Maximum emission cross section

Bi2WTe:Er 系は他のガラス組成に比べ大きなFOMを 持っており、広帯域増幅器用のホストガラスとして Bi-W-Te 系重金属酸化物ガラスがフッ化物ガラスや SiO<sub>2</sub> 系ガラスなど、従来から提案されている酸化物ガラ スに比べ優れた特性を有していることがわかる。

#### (3) 広帯域発光特性の支配因子

吸収特性と発光特性の各パラメータ依存性は同じ傾向 を示すため(例えば、屈折率をパラメータとした場合、屈 折率が増加すれば吸収・発光断面積は同様に増加する)、 幅広いガラス系で評価が可能な吸収断面積の データをもとに支配因子を検討する。

Fig.3(a)は輻射遷移確率 A に対する吸収断面積の積分 値(遷移強度)を示している。吸収断面積の積分 は 1200~1800nmの領域で行った。



Fig. 3. (a) Integrated absorption cross section against radiative

decay rate A and (b) Effective line width of the absorption spectra against  $(A_{ED}/A)$ .

A 係数は式(1)で示したように、ホストガラスの屈折率と共 に増加する。Fig.3(a)より A 係数が大きな値をとるガラスほ ど、より大きな遷移強度を与えることがわかる。A 係数は主 として 屈折率に依存することから、遷移強度を支 配する因子は屈折率ともいえる。

Fig.3(b)は A 係数に占める電気双極子遷移 A<sub>ED</sub>の割合 (A<sub>ED</sub>/A)に対する有効吸収線幅を示している(式(1)参照)。 有効吸収線幅Δλは(3)式で与えられる。

$$\Delta \lambda = \int \sigma (\lambda) d\lambda / \sigma_{\text{max}} \quad (3)$$

# っ: ()の最大値

Fig.3(b)より、電気双極子(ED)遷移の割合が増加すれば 線幅が増加する傾向がみられ、ブロードな ED 遷移成分 を増加させると広帯域化が可能という理論予測と一致して いる。 $A_{ED}$ は(1),(2)式よりJudd-Ofeltの $\Omega_{0}$ パラメータに大き く依存しているため、線幅も $\Omega_{0}$ パラメータに依存すると考 えられる。従って、線幅の主な支配因 は $\Omega_{0}$ パラメータと考えられる。

# 4. 総 括

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> 3 成分ガラス中における  $Er^{3+}$ の 1.55µm 帯の増幅特性について評価した。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と WO<sub>3</sub> を同一の カチオン比で TeO<sub>2</sub> と置換していくことで、ホストガラスの 屈折率を増加させ、比較的高い  $\Omega_6$  パラメータを有するガ ラスを得ることができた。本研究で開発したガラスは既存 の SiO<sub>2</sub> ベースのガラスに比べより大きな増幅幅の性能指 数(FOM)を示すことが明らかになった。また、理論予測と 実 験 値 と は 良 い 相 関 が 得 ら れ 、 遷 移 強度の支配因子は屈折率であり、線幅の支配因子は主に Judd-Ofelt の  $\Omega_6$  パラメータであることが明らかになった。

#### 5. 参考文献

- [1] M. Nishimura, Ceramics, 37 (2002) 344.
- [2] S. Tanabe et al., Phys. Rev. B, 48 (1993) 10591.
- [3] S. Tanabe et al., J. Appl. Phys., 73 (1993) 8451.
- [4] M. Yamada *et al.*, *IEEE Photon Tech. Lett.*, **10** (1998) 1244.
- [5] W. J. Miniscalco, "Rare-Earth Doped Fiber Lasers and

Amplifires'', M. J. Digonnet (ed.), New York: Marcel Dekker, Inc. (1993) p.78.