

(4) - 1 - 2 光ファイバ材料用特殊ガラスの作製と特性評価

九州大学 森永健次、武部博倫、藤野茂、村田貴広

(フェーズ I 期間：H11年1月～H11年8月)

(4) - 1 - 2 - 1 研究概要

硫化物ガラスは高屈折率とガラスネットワークの結合エネルギーの低フォノン性(以下低フォノン性と記す)のために、近赤外域から赤外域での高効率な発光デバイスとして期待される。本研究では代表的硫化物ガラス系として、Ge-S ガラスの作製法を検討するとともに、1.3 μm 帯光通信用増幅器としての Pr³⁺の発光特性について、他の代表的な光学ガラスと比較しながら評価を行った。さらに、波長多重化 1.55 μm 帯光通信用増幅器のガラスファイバ材料として、多成分酸化ガラスにおける Er³⁺の発光特性についても評価した。

(4) - 1 - 2 - 2 目的

光通信における光伝送用ファイバに石英ガラスが用いられていることは周知の事実であるが、全世界的な光通信網の進展に伴い、発光などの能動的な光機能を有する新しいガラスファイバ材料が望まれている。そこでフェーズ I 内の平成11年1月～平成11年8月においては光通信用増幅器のための多成分ガラス作製と光学特性について検討を行うとともに、無機ガラスをファイバ化するときに必要な評価技術を確立することを目的とした。

(4) - 1 - 2 - 3 高純度 Ge-S ガラスの作製法

図 4-1-2-1 に Ge-S ガラスの作製法についてフローシートを示す。原料には市販の塊状・高純度 Ge 及び S を用いた。グローブボックス中でこれらの原料を、粗粉碎し所望の組成に秤量した後、一端を封じ予め 1000 $^{\circ}\text{C}$ で空焼きしておいた石英チューブに入れた。このチューブをグローブボックス中から取り出した後 $1\sim 2 \times 10^{-4}$ Pa の真空下で封入した。

封入した Ge と S の混合原料を含む石英アンプルを典型的には図 4-1-2-2 に示す熱処理パターンに従い溶融した。融点の大きく異なる Ge と S を均一に反応させるため、溶融過程でアンプルは炉内に水平に設置し、 < 1 rpm の速度で回転させた。溶融温度、溶融試料の取り出し温度と冷却速度は試料の組成に応じて適切に選択した。図 4-1-2-2 に示した溶融条件を用いることにより、溶融過程でのアンプルの爆発は起こらず、室温までの冷却後に均質なガラスを得ることができた。

図 4-1-2-3 にこれまで得られた Ge-S ガラスの典型的な赤外線透過スペクトルを示す。Ge₄₀S₆₀ ガラスには S-H、Si-O 及び Ge-O の 3 つの吸収帯が認められる。一方 Ge₂₅S₇₅ ガラスには、さらに CS₂ と S-S の吸収帯が存在している。H 不純物は S 原料もしくはアンプル表面での Si-OH 結合と融体の反応によるものと考えられる。CS₂ は S-S 結合を有する S リッチガラスのみで認められており、C 不純物と融体の反応によるものである。また Si-O は石英アンプルと Ge-S ガラス融体の反応によるものであり、Ge-O は恐らく Ge 原料の粉碎過程における Ge の表面酸化によるものと考えられる。いずれの不純物の濃度も 50 ppm 以下であり、以下の発光特性の評価に適した、比較的純度の高い Ge-S 系硫化物ガラスの作製に成功した。

(4) - 1 - 2 - 4 Ge-Ga-S ガラスにおける Pr³⁺の発光特性

Judd-Ofelt 解析を基に Pr³⁺の光学特性について評価を行った。Pr³⁺イオンは 1.3 μm 帯光通信用ファイバ型増幅器の活性イオンとして注目されている。図 4-1-2-4 は Pr³⁺イオンのエネルギー準位の一部を示し

たものである。1.3 μm 帯光通信用増幅器には $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 間遷移を利用する。始準位の $^1\text{G}_4$ とその下の $^3\text{F}_4$ までは約 $3,000\text{cm}^{-1}$ しか離れていないため、 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 間遷移間のエネルギーはガラスネットワークの格子振動に消費され易い。このためネットワークの結合エネルギーが高フォノン性の石英系ガラスや多成分酸化物ガラスでは $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 間遷移の発光は認められない。

図 4-1-2-5 は 1,000 ppm の Pr_2S_3 を含有する $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$ ガラスの発光スペクトルである。Ga は希土類イオンの溶解性を改善する役割のために添加されている。励起光源には Nd: YAG レーザーの第 3 高調波で励起した OPO (Optical Parametric Oscillator) を用い、励起波長は 1010 nm とした。表 4-1-2-1 に作製した Ge-Ga-S ガラスと ZBLAN 系フッ化物ガラスと Ga-La-S ガラスについて、Judd-Ofelt 解析から算出した輻射寿命 τ_R 、測定した蛍光寿命 τ_f とそれらの比から算出した量子効率 (τ_f/τ_R) を示す。硫化物ガラスでは、高屈折率に起因した小さな τ_R と、低フォノン性による比較的長い τ_f から、高い量子効率を持つことが知られる。すなわち、作製した硫化物ガラスは 1.3 μm 帯光通信用増幅器のための候補材料として、優れた光学特性をもつことがわかった。

(4) - 1 - 2 - 5 多成分酸化物ガラスにおける Er^{3+} の発光特性

波長多重化 1.55 μm 帯光通信用光増幅器のガラスファイバ材料として、多成分酸化物ガラスにおける $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 間電子遷移の発光スペクトルを評価した。テルル酸塩、ホウ酸塩及びガリウム酸塩ガラスにおいて比較的幅広い発光スペクトルが得られ、これらのガラスが候補材料として有望であることが光学特性から判断された。

(4) - 1 - 2 - 6 まとめ

光通信用光増幅器のための候補材料として多成分硫化物及び酸化物ガラスにおける希土類イオンの発光特性を評価し、発光特性の点からは有望な候補材料を選択することが可能であった。1.3 μm 帯光通信用増幅器のための Ge-S 系硫化物ガラスについては、高温での粘度特性と結晶化挙動を調査した結果、熱的安定性に問題がありファイバ線引きを行うことが不可能であるものと判断し、さらなる研究の展開については断念した。波長多重化 1.55 μm 帯光通信用光増幅器のための多成分酸化物ガラスについては、ファイバ線引きが可能なものも存在したが、既にプロジェクト参加外の日本企業によって研究が先行しており、我々が後発で研究を継続しても展開は望めないと判断し、更なる研究は断念した。しかし本研究を通じ、無機ガラス材料をファイバー化するための基盤技術を確立することができた。

フェーズ II ではフェーズ I で蓄積された知見・技術を活用し、光ファイバ電流センサの開発に注力した。

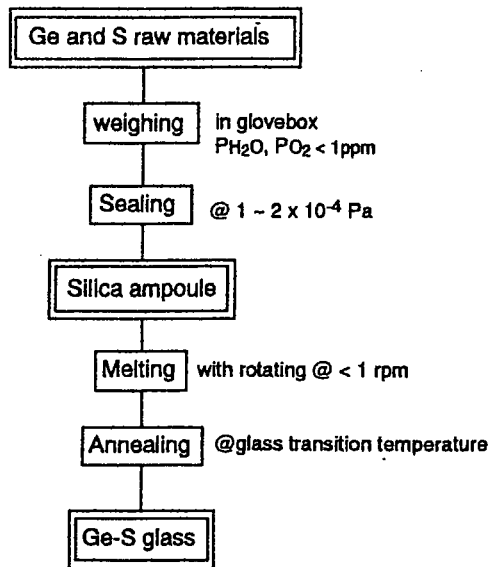


図 4-1-2-1 Ge-S ガラスの作製フロー

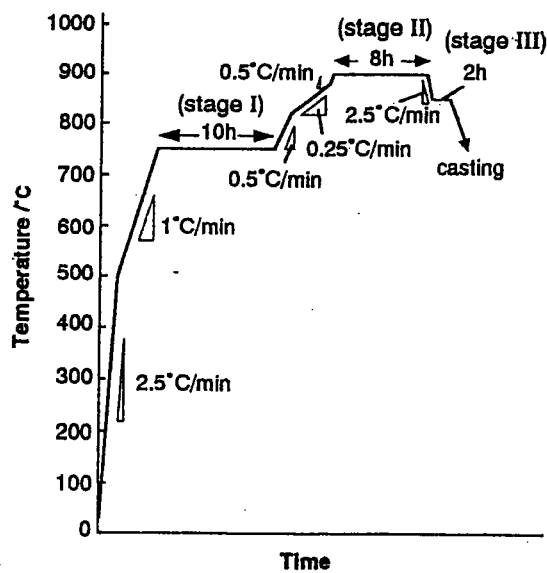


図 4-1-2-2 Ge-S ガラス試料の典型的な溶融パターン

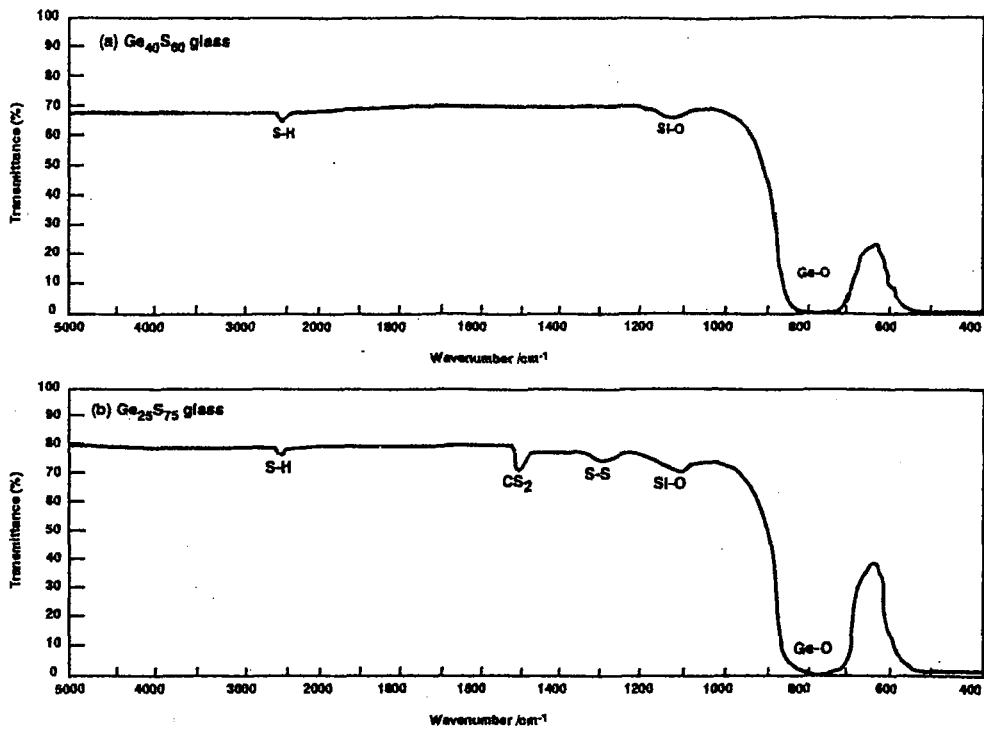


図4-1-2-3 (a) $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ 及び(b) $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ ガラスの赤外透過スペクトル

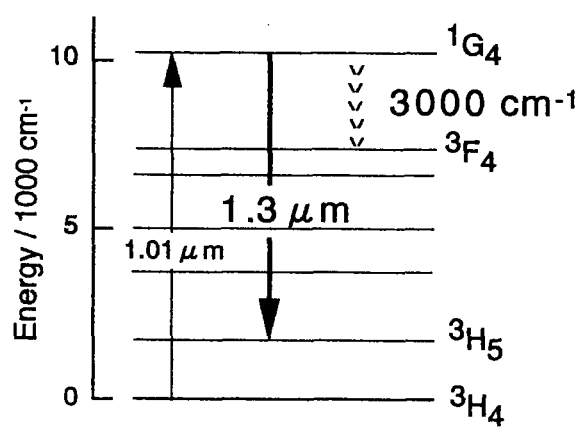


図4-1-2-4 Pr^{3+} のエネルギー準位図

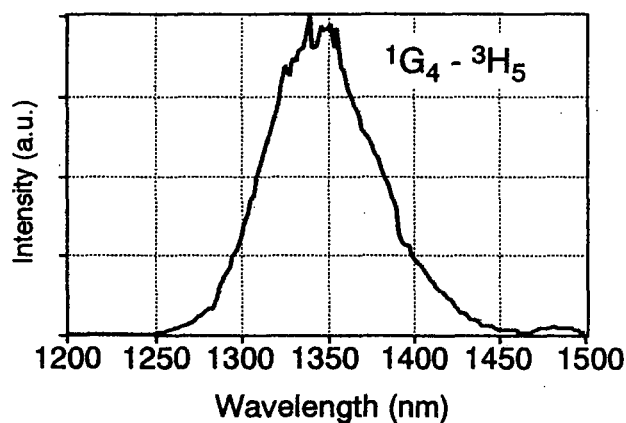


図 4-1-2-5 Pr³⁺ドープ Ge-Ga-S ガラスの発光スペクトル

表4-1-2-1 種々のガラスにおけるPr³⁺の発光の量子効率

Glass system	Radiative lifetime (μs) τ_f	Measured lifetime (μs) τ_R	Quantum efficiency (%) τ_f / τ_R	Group
Ge-Ga-S	604	299	50	this work
ZrF ₄	2880	129	4	NTT
Ga-La-S	510	264	58	Univ. of Southampton