

## 2004Aトライアルユース成果報告書

- ・実施課題番号： 2004A0288-NI-np-TU / 2004A0810-RI-np-TU
- ・実施課題名： 光増幅器用 Er ドープシリケートガラスの局所構造の調査
- ・実験責任者所属機関及び氏名： 旭硝子株式会社 笹井淳
- ・使用ビームライン： BL01B1 / BL19B2

### 【緒言】

光通信での情報量の増加に伴い、波長分割多重(WDM)方式が主流となっている現在では、更なるチャンネル数の増加に対応すべく、従来より用いられているCバンド(1530-1560nm)波長域だけでなく、Lバンド(1570-1610nm)波長域も利用する方向へシフトしつつある。これら光通信では、減衰した信号光を増幅するためにガラスファイバーのコア部分にエルビウムイオンをドープした光ファイバー増幅器が用いられているが、チャンネル数の増加に対応するためにこの光アンプの広帯域化も必須となっている。一方で、コンパクト化(短尺化)も重要な要件となっているが、従来のシリカを主成分とするガラスの特性としてガラス内部でエルビウムイオンが凝集(クラスタリング)することで効率の低下がおきやすく、また増幅帯域の幅を決定する主要因であるエルビウムイオンの発光スペクトル幅が小さい、という特徴を持っていた。

そのため、エルビウムイオンを高濃度に含有しても効率低下(濃度消光)がおこりにくく、さらに広帯域増幅特性を持つ材料としてLa<sup>3+</sup>イオンを高濃度に含有した多成分シリケートガラスを開発した。このガラスではEr<sup>3+</sup>イオンを高濃度に含有でき、また広帯域発光特性を示すことから、エルビウムに対するランタンイオンの効果を構造的な観点から検証することは、さらなる高性能材料を開発する上でも重要な意味を持つ。

そこで本実験では、ガラス内部での希土類イオンのサイトについて直接的な測定が可能なX線微細吸収構造(XAFS)分光法を用いて、これらのEr<sup>3+</sup>およびLa<sup>3+</sup>イオン周囲の局所構造を調べることを目的とした。

### 【実験】

本測定は、SPring-8のビームラインBL01B1およびBL19B2を用いて行った。測定サンプルは、表1に示すとおりである。これらのサンプルについてErのL<sub>3</sub>吸収端(8.358keV)で、およびLaのK吸収端(38.931keV)でのXAFS測定をおこなった。また、それぞれの物質の標準試料として、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料の測定を行った。尚、それぞれの試料は透過法の場合、粉末にしたサンプルを窒化ホウ素の粉末と混合し、ペレット上に加圧成形したものを用いた。蛍光法の場合は、20mm x 50mm x 0.5mmの板状サンプルを用いて、斜入射配置による測定を行った。

表 1 : 測定サンプル

サンプル名	組成(mol%)
A*	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-L}_2\text{O}_3\text{: xEr}_2\text{O}_3$ (x=0.3,1,3)
B	$78\text{SiO}_2\text{·}22\text{Na}_2\text{O:xEr}_2\text{O}_3$ (x=0.3,1,3)
C	$66.6\text{SiO}_2\text{·}16.7\text{Al}_2\text{O}_3\text{·}16.7\text{Na}_2\text{O: xEr}_2\text{O}_3$ (x=0.3,1)

※サンプル A に関しては含有成分のみを示す。

【結果および考察】

図 1 にサンプル A から C での  $\text{Er-L}_3$  吸収端でのフーリエ変換後の EXAFS 測定結果を示す。2 Å 付近に第一配位の酸素に対応するピークがみられている。しかしながら、ガラスのランダム構造を反映して、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  結晶で見られるような第二配位の Er に対応するようなピークは見られていない。

3 つの試料のうち、B の試料では標準試料の  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ともっとも類似したピークが見られている。一方で、A については 2.5-3.0 Å 付近に小さなセカンドピークが存在していて、また C については第一配位の O が非常にブロードなピークを持つというそれぞれ特徴的な結果が観測されている。これらはそれぞれのガラスにおいて、Er 周囲の局所構造が異なっていることを示唆しており、それぞれのガラスでの  $\text{Er}^{3+}$  イオンが示す光学特性から類推される結果と矛盾しない。

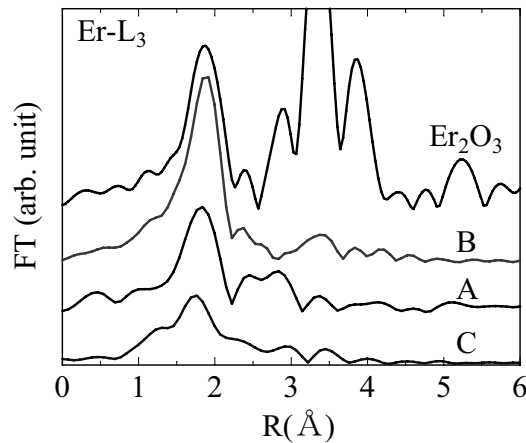


図 1 : 各サンプルでの  $\text{Er-L}_3$  吸収端におけるフーリエ変換後の XAFS スペクトル

続いて図 2 にサンプル A および  $\text{La}_2\text{O}_3$  における La K 吸収端、サンプル A および  $\text{Er}_2\text{O}_3$  における  $\text{Er-L}_3$  吸収端でのフーリエ変換後の XAFS スペクトルを示す。La-K 吸収端のスペク

トルでは、 $\text{La}_2\text{O}_3$  および A のいずれにおいても第一配位の O に対応するピークが観測されていて、 $\text{La}_2\text{O}_3$  の第一配位構造の複雑さ由来と思われる特徴的なピークを示している。このことから、ガラス中においても La-O の配位構造は  $\text{La}_2\text{O}_3$  と類似しているという興味深い結果が得られた。一方、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  同様第 2 配位の La に対応する場所にはピークらしきものは存在していない。また、サンプル A においては Er、La どちらの場合でも 2.5-3.0 Å 付近に特徴的な小さなピークが存在しているが、これは  $\text{Er}^{3+}$  イオンと  $\text{La}^{3+}$  イオンがガラス中の類似のサイトに入っている可能性があることを示唆しているものと思われる。このことから、サンプル A のガラス中では、 $\text{La}^{3+}$  イオンが  $\text{Er}^{3+}$  と類似のサイトに入ることによって、 $\text{Er}^{3+}$  イオンの分散剤としての役目を果たしているものと考えられる。

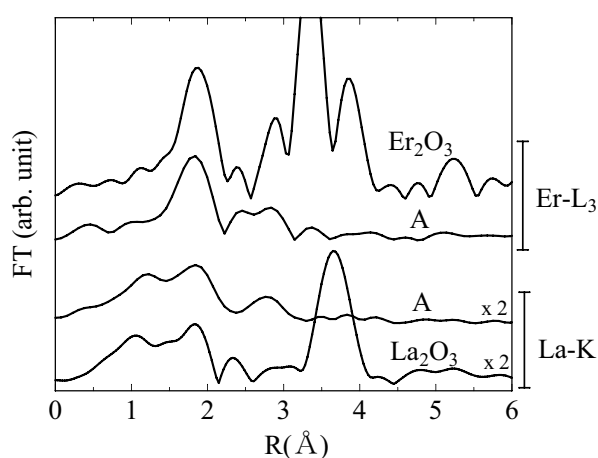


図 2 : サンプル A と各標準試料での Er-L<sub>3</sub> および La-K 吸収端におけるフーリエ変換後の XAFS スペクトル

#### 【結論】

今回の測定結果から、 $\text{Er}^{3+}$  イオン周囲の局所構造の組成による変化と、 $\text{La}^{3+}$  および  $\text{Er}^{3+}$  イオンのサイトの類似性についての知見を得ることが出来た。一方で、もっとも関心のあるクラスタリングに関しては今回の測定では十分な知見を得られていない。したがって、ガラス中の  $\text{Er}^{3+}$  イオンの局所構造と  $\text{Er}^{3+}$  イオンのクラスタリングとの関連について調べることは今後の課題である。