

2004Bトライアルユース成果報告書

- ・実施課題番号： 2004B0690-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： BL19B2

【緒言】

現在の光通信では、1つの波長に1チャンネルを割り当てる波長分割多重（WDM）と呼ばれる方式により大量の情報を一度に送ることが可能になっているが、通信での情報量が年々増加していることを受けて、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）波長域も利用することで、チャンネル数を増加させる方向へシフトしつつある。そのためには、ファイバーだけでなくその周辺デバイスも広帯域化への対応が必要となるが、光ファイバーを伝播中に減衰した信号光を増幅するために用いられている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もその一つである。一方で、デバイスのコンパクト化（短尺化）も重要な要件となっており、従来のシリカを主成分とするガラスではエルビウムイオンが凝集（クラスタリング）することで発現するといわれている濃度消光により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ために、求める特性を満たすような新たな材料が必要となっている。

そういった背景から、我々はこれまでに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 La³⁺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てきた。このガラスでは La³⁺イオンがその特性に重要な役割を果たしていると考えられ、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べく、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、これまでに 2004A0288-NI-np-TU および 2004A0810-RI-np-TU の 2 回の測定で、ガラス中での La³⁺および Er³⁺イオンの局所構造を評価してきた。その結果から、Er³⁺イオン周囲の局所構造の組成による変化と、La³⁺および Er³⁺イオンのサイトの類似性の点に関しての知見が得られた。今回の測定では、基本組成に関しては Er の L₃ 吸収端に加えより微細な構造変化まで観測することが可能であると期待できる K 吸収端の測定により、Er³⁺イオンの濃度が変化した場合の構造変化と、La³⁺イオン濃度を変化させた場合の構造変化に関しての評価を行うことを目的とした。

【実験】

本測定は、SPring-8 のビームライン 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_3 吸収端(8.358keV)および K 吸収端 (57.483keV) での XAFS 測定をおこなった。また、標準試料として、 Er_2O_3 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もしくはバルク形状のガラスサンプルを用いた。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*	$SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot La_2O_3 : xEr_2O_3$ ($x=1$) ([Na]/[La]=0.1,1.0,3.5)
B	$78SiO_2 \cdot 22Na_2O : xEr_2O_3$ ($x=0.15,0.3,1$)
C	$66.6SiO_2 \cdot 16.7Al_2O_3 \cdot 16.7Na_2O : xEr_2O_3$ ($x=0.15,0.3,1$)

※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 B での Er-K 吸収端におけるフーリエ変換後の XAFS スペクトルを示す。 L_3 吸収端の場合と同様に Er_2O_3 結晶と非常に類似したピーク位置に第一配位の酸素に対応するピークが見られている。

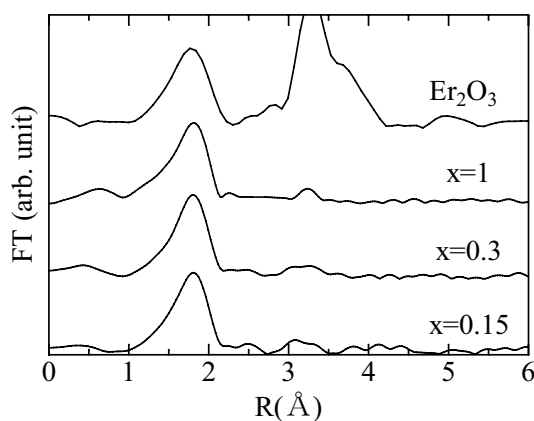


図 1 : サンプル B での Er-K 吸収端におけるフーリエ変換後の XAFS スペクトル

一方で、サンプル C についての結果を図 2 に示す。第一配位の酸素のピーク強度は明らかに結晶のものに比べて弱く、ショルダーとなっている部分には第二ピークが存在しているように見える。また低い Er 濃度になるほどピーク位置がシフトする傾向も見られている。

これらのことから、サンプル C では Er^{3+} イオンの周囲の局所構造が、Er 濃度により変化していると可能性が示唆されている。光学測定からも Er 濃度が増加するにつれて対称性が変化する傾向が見られており、この結果と矛盾しない。

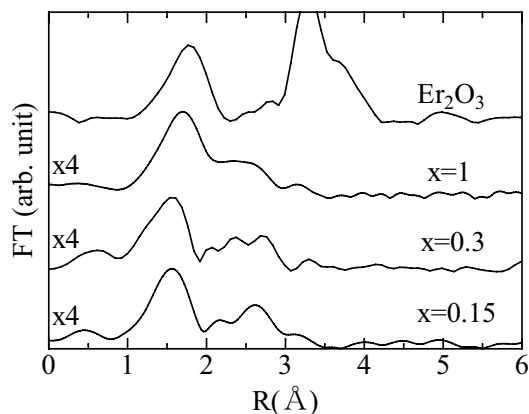


図 2：サンプル C での Er-K 吸収端におけるフーリエ変換後の XAFS スペクトル

続いて図 3 にサンプル A における Na 濃度と La 濃度比を変化させた場合の Er-L₃ 吸収端でのフーリエ変換後の XAFS スペクトルを示す。また、比較としてサンプル B および C の結果も示す。La 濃度が増加するにつれて、ピーク強度は増加していることがわかる。サンプル A において、La フリーになった場合の構造はサンプル C に類似していると考えられることから、ピーク強度の変化は Er^{3+} イオン周囲の配位酸素のランダムさの度合いによるものであると考えられる。これらのサンプルの光学特性の変化からもこれを支持する結果が得られている。

前回の測定結果を踏まえると、 Er^{3+} や La^{3+} などの希土類イオンが高濃度にガラス中に導入されることで、希土類イオンが存在しやすいサイトが形成されることがわかった。ガラス中でのクラスターに関しては、今回の結果からは直接的な存在の証拠は得ることは出来なかったが、光学特性等の評価結果などと結び付けて考えると、希土類イオン濃度による局所構造の変化が見られている原因はガラス中でクラスターを形成しているためであろうと推測している。

【結論】

今回の測定結果から、 Er^{3+} イオン周囲の局所構造の La イオン濃度および Er イオン濃度による変化についての知見を得ることが出来た。一方で、クラスタリングに関しては、直接的な結果は得られなかったものの、間接的には存在を類推できる結果が得られた。

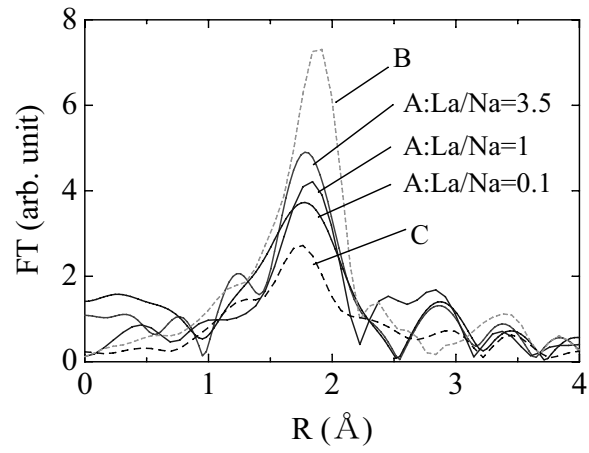


図 3 : La/Na 比を変化させた場合のサンプル A での Er-L₃ 吸収端におけるフーリエ変換後の XAFS スペクトル