

Er 添加ファイバにおける Er 配位構造の解析

春名 徹也・飯原 順次・斎藤 吉広
山口 浩司・大西 正志・石川 真二

Analysis of Coordination Structure around Erbium in Erbium-Doped Fiber — by Tetsuya Haruna, Junji Iihara, Yoshihiro Saito, Koji Yamaguchi, Masashi Onishi and Shinji Ishikawa — Erbium (Er)-doped optical fiber amplifier (EDFA), which can amplify optical signals without converting them into electric signals, is an optical component essential for creating today's photonics networks. It is known that the gain characteristic of EDFA is influenced by the Al concentration in Er-doped fiber (EDF), which determines the coordination structure around Er. In this paper, the authors report on the first successful direct analysis of coordination structure of EDF. For the purpose of clarifying the relationship between Al concentration and the coordination structure around Er in the glass network of EDF, the X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis using an x-ray beam line in the "SPRING-8" synchrotron radiation facility has been applied. By measuring and analyzing the result, the oxygen coordination number around Er increased as Al concentration increased and that the Er-O distances in EDF co-doped with Al are longer than those in EDF without Al-doping, and these results will serve as a guideline for the future development of new amplification fibers.

1. 緒言

光通信システムにおいてエルビウム添加ファイバ増幅器 (EDFA) は C-band (1530-1565nm) と L-band (1565-1610nm) 帯の信号光を増幅する媒体として幅広く利用されている。シリカベースのエルビウム添加ファイバ (EDF) は、コア部にエルビウム (Er) を添加した光ファイバである。EDFA は EDF 中に信号光に加え、励起光を入力しガラス中の Er を励起して、反転分布状態を形成し、この状態からの誘導放出現象を利用して、信号光を増幅する装置である。大容量光伝送システムである波長多重 (WDM) 伝送系において、EDFA は信号光を電気信号に変換することなく複数の信号光を増幅できるため、現在のフォトニクスネットワークを構築する上で、欠くことのできない能動光部品である。一般的に、EDFA 増幅帯域内の信号光強度が平坦であることが必要である。そのため色々な方策が採用されている。一つの方策として、EDF に Al を添加することが知られている^{(2), (3)}。図 1 に異なる濃度の Al を添加した時の増幅スペクトルを示す。波長 1533nm 付近と 1558nm 付近にある 2 つの利得ピークの強度 (Gmax) が同一となるように、波長 980nm ないしは 1480nm の励起光強度を調整した時、波長 1540nm 付近に利得最小値 (Gmin) ができる。増幅スペクトルの平坦性は相対利得偏差： $(G_{max}-G_{min}) / G_{min} \times 100$ [%] で定義される。この相対利得偏差は、図 1 に示すように Al 濃度を濃くすることで、小さくなること分かる。この現象は、本質的に Al を添加することでガラスネットワーク中の Er 配位構造が、変化するためである。これまでに、ガラスネットワーク中における希土類元素の

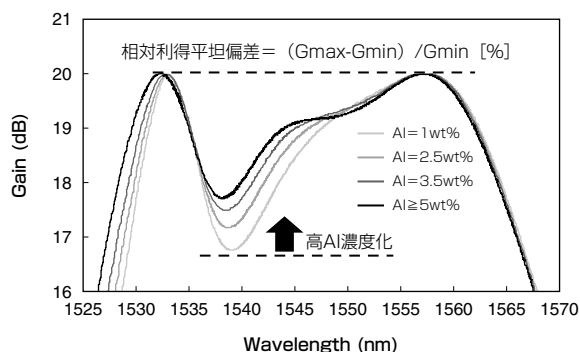


図 1 EDF の増幅スペクトルの Al 添加濃度依存性

周囲の配位構造と組成、蛍光スペクトルの関係に関する様々な報告があり、特にシリカガラス^{(4)~(6)}やリン酸塩ガラス^{(5)~(7)}、ホウ酸塩ガラス^{(5), (6), (8)}、フッ化物ガラス^{(5), (6), (9), (10)}、ケイ酸ナトリウムガラス^{(4), (11)}など様々なガラスに関する研究が報告されている。しかしこれらの報告は通常の EDF に比べ、遥かに高濃度 (数 wt %) の Er を添加した多成分系のバルクガラスに関する報告のみであり、光ファイバにおける Er 周囲の配位構造を調査した報告はない。我々は、EDF 中の増幅スペクトル形状を変化させる Al 添加濃度とガラスネットワーク中における Er 周囲の配位構造の関係を明らかにするため、EDF 試料の X 線吸収微細構造解析 (XAFS) を行い、2006 年に初めて EDF 中の Er 配位構造解析結果を報告した^{(12), (13)}。今回は、より測定感度の

高い装置を用いて、分析を行った。その結果、AlがEr-O結合の結合距離とEr-O配位数に関係があること、Al添加濃度を高濃度化するにつれて、Er-O配位数が高くなることを明らかにした。

2. EDF 試料準備

典型的なファイバ製造プロセスの一つであるMCVD法を用いて、シリカベースのEDFガラスプリフォームを作製し、これを線引することで、EDFを準備した。表1にコア部の組成を示す。各添加元素の濃度はプリフォーム段階で電子線プローブマイクロアナライザー法（EPMA）を用いて測定を行った。

表1 試料の組成一覧

試料No.	種類	Er (wt ppm)	Al (wt %)	Ge (wt %)
1	ファイバ	510	0.0	0.0
2	ファイバ	840	0.0	3.9
3	ファイバ	840	0.4	4.5
4	ファイバ	1357	1.4	3.4
5	ファイバ	1022	3.7	3.8
6	ファイバ	958	6.5	4.1
7	Er-metal	—	—	—
8	Er ₂ O ₃	—	—	—

図2にEDFの断面図を示す。Erイオンは外径14 μ mのコア部に添加されており、Er添加濃度は約1000wt ppmである。仮にXAFS解析のために、EDF試料をそのまま磨り潰し、ガラス粉末にした場合、ガラス粉末試料中のErの平均濃度は約10wt ppmとなり、測定検出下限（約100wtppm）以下となり、十分な測定ができない。

したがって、計測用のガラス粉末中のEr濃度を増やすために、Erが添加されていないファイバのクラッド部を予めフッ酸でエッチングし、ガラス外径を20 μ mにした。この

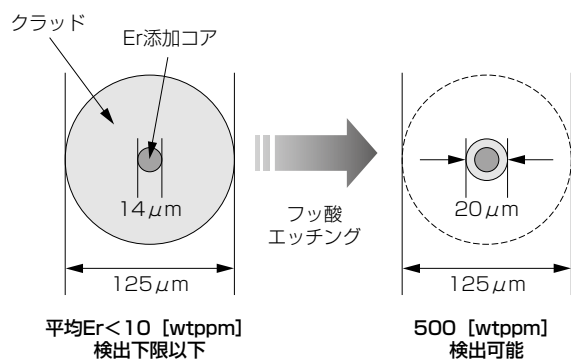


図2 分析用試料の準備

時ガラス試料に使用したEDFのファイバ長は100mで、ガラス粉末中の平均Er濃度は約500wt ppmとなった。

3. XAFSとは

図3に示すように、試料にX線を入射した際、X線エネルギーより束縛エネルギーの小さい光電子が励起される。光電子の励起に伴い、原子毎に特定のエネルギーにおいて、X線吸収端近傍微細構造（XANES）と呼ばれる急峻なX線吸収が発生する。また、より高いエネルギー領域においては、入射X線によって原子から飛び出した電子と周囲の原子によって散乱される電子との干渉効果によって、広域X線吸収微細構造（EXAFS）と呼ばれる波打ち状のX線吸収構造が見られる。これらのX線吸収スペクトルを総称してXAFSと呼ばれ、これらのスペクトルデータを詳細に解析することで吸収原子と周囲にある散乱原子との結合距離、周辺原子の種類、配位数などの情報を得ることができる⁽¹⁴⁾。

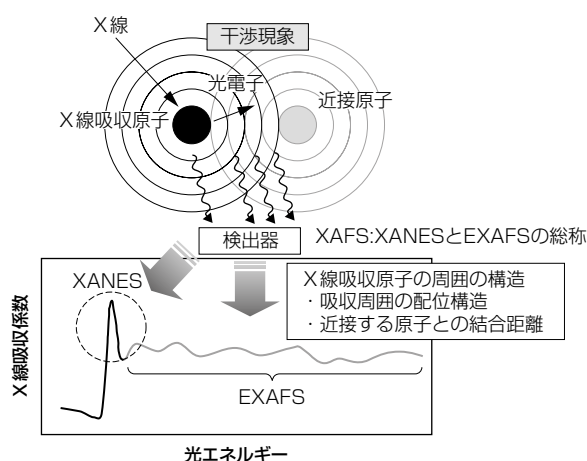


図3. XAFSの原理

4. XAFS 測定

XAFS解析は図4に示す大型放射光施設『SPring-8』⁽¹⁵⁾にある共用ビームライン（BL01B2）および当社も参加している産業界専用ビームライン（BL16B2）を用いて実験を行った。XAFS解析には、蓄積リング中の荷電粒子が偏向電磁石により進行方法を変える時に発生するX線を、蓄積リングの接線方向に伸びたビームラインに導き利用する。この時、ビームラインに入射したX線をまずロジウム（Rh）コートをしたX線進行方向に対して5mradの角度を有するミラーで反射させ、高調波を抑制する。その後、入射時のX線強度測定用イオンチャンバを通過し、試料に照射する。本実験において、Er濃度が低いEDF試料は、試料から放出される蛍光X線を検知することで、XAFSスペ

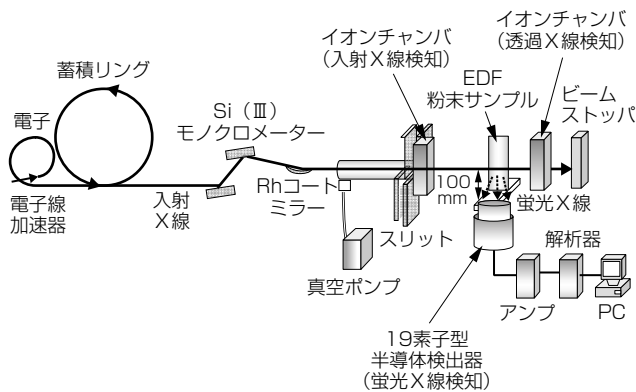


図4 XAFS測定系

クトルを測定し、比較用試料として準備したEr濃度の高いEr金属と酸化エルビウム (Er_2O_3) は透過X線を試料透過後のイオンチャンバで検出することで測定した。蛍光X線検出に用いた検出器は、検出感度を上げるため素子面積が通常検出器の50倍以上の1900mm²の19素子型半導体検出器を用いて、試料から100mmの位置に固定して検出を行った。各検出器において検出した入射X線、透過X線、蛍光X線からXAFSデータを得た。ErのXAFS解析にはL3吸収端を使用し、WinXAS⁽¹⁶⁾を用いてEXAFSシグナル $\alpha(k)$ を2-14Å⁻¹の範囲で抽出し、フーリエ変換を行い、Er周囲の動径分布関数を導き出した。更にFEFF8⁽¹⁷⁾を用いてX線散乱のシミュレーションを行った。最後にその結果を用いて、フィッティング処理を行い、Er配位構造を得た。

5. 結果と考察

5-1 XANES解析 XANESを図5に示す。全試料において8.36keV付近に吸収ピークが確認できる。またこの吸収ピーク強度は Er_2O_3 が最も高く、EDF試料は Er_2O_3

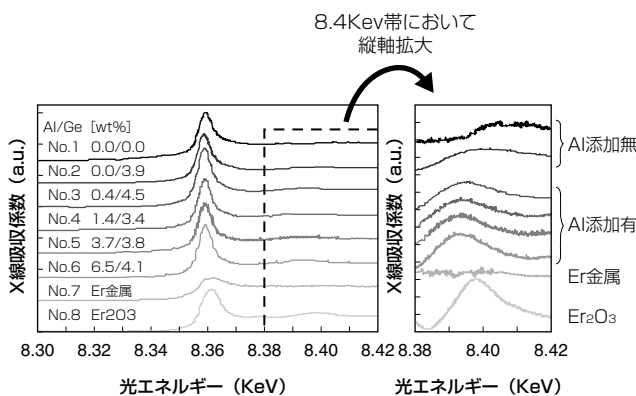


図5 XANESスペクトル

に比べ低く、Er金属が特に小さいことが分かる。加えてその他のピークとしては、Er金属以外において、8.4keV帯に吸収ピークがある。またAl:0wt%のEDF試料ではピーク強度がAlを共添加したEDF試料に比べ小さく、且つ位置が大きく高エネルギー側にシフトしていることが分かる。これらの結果より、EDF中のErは酸素との結合が主であり、Al添加により、Er周囲の配位構造が大きく変化することが分かった。

5-2 EXAFS解析 図6にEXAFSの振動構造を示す。 $k < 10 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲において、明瞭な振動構造が得られた。Al:0wt%の試料No.1,2のEDFはその他のAl添加EDF試料に比べ明らかに振動構造が異なり、Al、Ge共に添加していない試料No.1は k が大きい領域では明らかに振動が大きくなっていることが分かる。これらの結果はErの結合原子の違いを反映しており、特に最近接の原子の種類が大きく異なっていることを反映している。

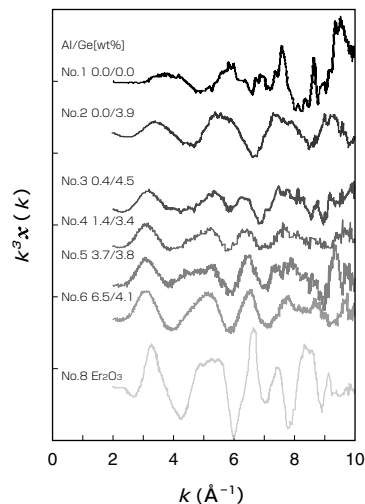


図6 EXAFS振動スペクトル

これらのEXAFS振動構造からフーリエ変換を行い、図7に示すErの動径分布関数を求めた。特にEr-O結合に起因する0.20~0.24nm帯に存在するピークを測定試料と比較すると、Alを添加したEDF試料は、Alを添加していないEDF試料に比べて明らかに長距離側にシフトしていることが分かった。

5-3 Er配位構造とAl濃度の関係 Er配位構造を定量解析するために、EDF試料について、図6に示したEXAFSの振動構造と、図7に示す動径分布関数の両者に対して、FEFF8⁽¹⁷⁾を用いて得られたX線散乱シミュレーション結果を利用して、フィッティング処理を行い、表2に示すEr-O配位数及び結合距離を得た。

図8にEr-Oの配位数とAl濃度の関係を示す。EDF中のAl添加濃度とEr-Oの配位数に正の相関があることが分

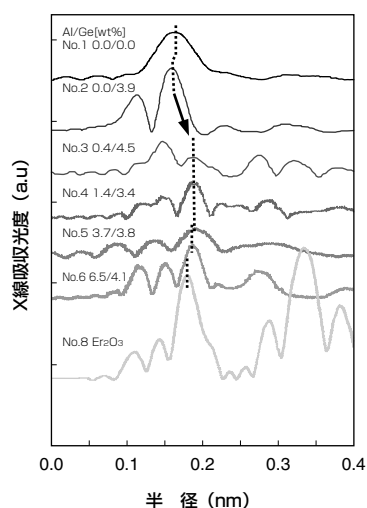


図7 動径分布関数

表2 各EDF試料のEr-O結合距離と配位数

試料No.	種類	Er [wt ppm]	Al [wt %]	Ge [wt %]	Er-O結合距離 [nm]	Er-O配位数
1	ファイバ	510	0.0	0.0	0.203	1.2
2	ファイバ	840	0.0	3.9	0.204	2.9
3	ファイバ	840	0.4	4.5	0.236	3.8
4	ファイバ	1357	1.4	3.4	0.233	6.1
5	ファイバ	1022	3.7	3.8	0.236	8.2
6	ファイバ	958	6.5	4.1	0.233	9.5

る。また図9に示すとおり、Er-Oの結合距離も、Al添加の有無で明瞭に異なり、Alを添加していないEDF試料は0.20nmであるのに対して、Alを添加したEDF試料は、Al添加濃度に関わらずほぼ0.235nmであった。

前に述べたように、Al添加濃度の違いにより、EDFの増幅特性が異なることが知られており、これらの結果から、Er-Oの配位数を自由に変える組成を探索できれば、従来とは異なる増幅帯域のEDFを見出すことができる。更に、Er-Oの配位数を飛躍的増やすことのできる組成を見出すことができれば、高励起効率を有する新たなEDFを開発することができる。

6. 結 言

EDFの増幅特性、特に利得平坦性が、ファイバのコア部にErと共に添加するAlの添加濃度により大きく変化することが知られている。今回、初めて実際に組成の異なるEDF試料を準備し、高輝度放射光施設SPring-8においてXAFS解析を行い、組成の違いによるガラスネットワークの違いを分析した。その結果、Al添加濃度が増えるにつれ

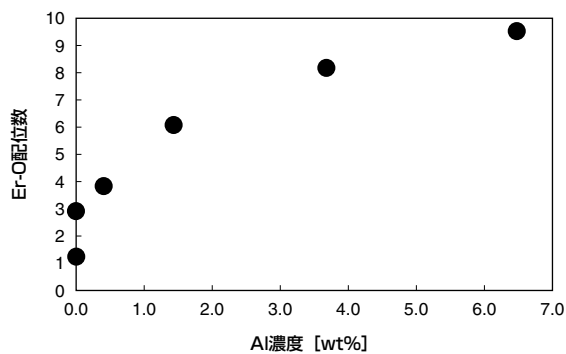


図8 Er-O配位数のAl添加濃度依存性

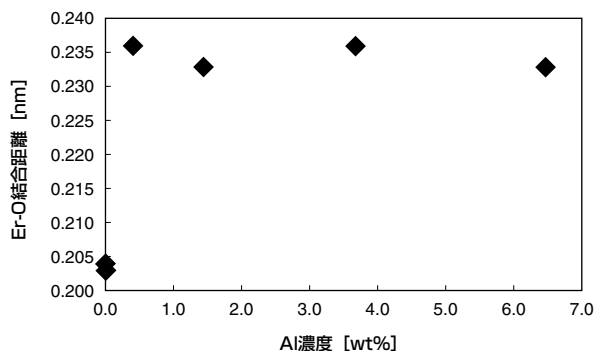


図9 Er-O結合距離のAl添加濃度依存性

て、Er-O配位数が増加することをEDFから直接測定し、またAl添加の有無でEr-O結合距離が大きく異なることを発見した。これらにより、新たな増幅用希土類元素添加ファイバ開発の一つの指針となる、光ファイバ中の希土類元素の配位数や結合距離のガラス組成依存性を得ることができた。本手法は、希土類元素以外の活性元素にも適用できる可能性があり⁽¹⁸⁾、今後新しい組成の増幅用ファイバ開発の際、有用なツールとなる。

7. 謝 辞

本研究は、Spring-8の課題番号C04B16B2-4030-N, C05A16B2-4030N, 2005B0799により実施させていただきました。

参 考 文 献 -----

- (1) M. Nakazawa, Y. Kimura, and K. Suzuki, "Efficient Er³⁺-doped optical amplifier pumped by a 1.48μm InGaAsP laser diode," Appl. Phys. Lett., 1989, Vol. 54, pp. 295-297
- (2) T. Kashiwada, K. Nakazato, M. Ohnishi, H. Kanamori, M. Nishimura, "ESpectral gain behavior of Er-doped fiber with extremely high aluminum concentration," OAA'93, 1993, paper MA6, pp. 104-107.
- (3) S. Yoshida, S. Kuwano, K. Iwashita, "Gain-flattened EDFA with high Al concentration for multistage repeated WDM transmission systems," Electron. Lett., 1995, Vol. 31, pp. 1765-1767.
- (4) M.A. Marcus, A. Polman, "Local structure around Er in silica and sodium silicate glasses," J. Non-Cryst. Solids, 1991, Vol. 136, pp. 260-265.
- (5) T. Murata, Y. Moriyama, and K. Morinaga, "Relationship between Local Structure and Spontaneous Emission Probability of Er³⁺ in Silicate, Borate, and Phosphate Glasses," Science and Technology of Advanced Materials, 2000, Vol. 1, pp. 139-145.
- (6) P.M. Peters, and S.N. Houde-Walter, "Local structure of Er³⁺ in multicomponent glasses," J. Non-Cryst. Solids, 1998, Vol. 239, pp. 162-169.
- (7) D.T. Bowron, G.A. Saunders, R.J. Newport, B.D. Rainford, and H.B. Senin, "EXAFS studies of rare-earth metaphosphate glasses," Phys. Rev., 1996, B 53, pp. 5268-5275.
- (8) Y. Shimizugawa, N. Sawaguchi, K. Kawamura, and K. Hirao, "X-ray absorption fine structure of samarium-doped borate glasses," J-Appl. Phys., 1997, Vol. 81, pp. 6657-6661.
- (9) W.-C. Wang, Y. Chen, and T.-D. Hu, "Near-neighbor structure of rare-earth elements in fluorozirconate glasses," J. Appl. Phys., 1996, Vol. 79, pp. 3477-3481.
- (10) P. Santa-Cruz, D. Morin, J. Dexpert-Ghys, A. Sadoc, F. Glas, and F. Auzel, "New lanthanide-doped fluoride-based vitreous materials for laser applications," J. Non-Cryst. Solids, 1995, Vol. 190, pp. 238-246.
- (11) Mark R. Antonio, L. Soderholm, and A.J.G. Ellison, "Local environments of erbium and lutetium in sodium silicate glasses," J. Alloys and Compounds, 1997, Vol. 250, pp. 536-540.
- (12) T. Haruna, J. Iihara, K. Yamaguchi, Y. Saito, S. Ishikawa, M. Onishi and T. Murata, "Local structure analyses around Er³⁺ in Er-doped fibers with Al co-doping," Optics Express, 2006, Vol. 14, issue 23, pp. 11036-11042.
- (13) T. Haruna, J. Iihara, K. Yamaguchi, Y. Saito, S. Ishikawa, M. Onishi and T. Murata, "Local structure analyses of Er doped fiber with Al co-doping," OFC/NFOEC 2006, 2006, paper OThC2.
- (14) 太田俊明編、「X線吸収分光法 - XAFSとその応用 -」、アイシーピー、2002、294p
- (15) The third-generation synchrotron radiation facility.
<http://www.spring8.or.jp/top.html>
<http://sunbeam.spring8.or.jp/> (Only in Japanese)
- (16) T. Ressler, "WinXAS : A XAS Data Analysis Program under MS Windows," J. Synch. Rad., 1998, Vol. 5, pp. 118-122.
- (17) A. L. Ankudinov, C. Bouldin, J.J. Rehr, J. Sims, H. Hung, "Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms," Phys. Rev., 2002, B 65, 104107.

- (18) T. Haruna, J. Iihara and M. Onishi, "Bismuth-doped silicate glass fiber for ultra-broadband amplification media," optics East 2006, 2006, Proceeding of SPIE Vol.6389, 638903.

執 筆 者 -----

春名 徹也* : 光通信研究所 光材料機能応用研究部
飯原 順次 : 解析技術センター 主席 (理学博士)
斎藤 吉広 : 解析技術センター 主席 (工学博士)
山口 浩司 : 解析技術センター グループ長 (工学博士)
大西 正志 : 光通信事業部 ファイバ製造部 主席 (工学博士)
石川 真二 : 光通信研究所 主席 部門スペシャリスト

*主執筆者