

コバルト添加シリカガラスの物性と 光ファイバー減衰器への応用

学位論文内容の要旨

遷移金属元素の一つであるコバルト (Co) を添加したシリカガラスは、可視から赤外の広い波長域の光を吸収することが知られている。この吸収を利用した Co 添加シリカガラスファイバーは、光ファイバー通信システムにおいて光固定減衰器として使われているが、その特性の理解は未だ十分とは言えない。たとえば Co 添加ガラスの基礎物性に関しては、これまで光吸収特性から Co^{2+} イオンの配位数を決定するといった研究がなされてきたが、光ファイバーを作製する際に用いられるような急冷条件下での物性変化は不明だった。また光固定減衰器への応用に関しても、通信波長域における減衰量の波長特性の平坦化や特殊環境下での減衰特性の把握などの課題が残されていた。

本論文では、Co 添加シリカガラスの光物性を中心にした 'Science' と光固定減衰器への応用を中心にした 'Technology' の両面を研究している。'Science' としては、「Co 添加 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ガラスを光ファイバー化したとき、Co に関連した微細構造がどのように変化するか」を明らかにすることを目的としている。'Technology' としては、「光ファイバー通信システムで用いられている Co 添加光ファイバー減衰器の特性と信頼性の向上」である。具体的には、減衰量の波長特性の平坦化させること、また特殊環境下で Co 添加光ファイバーを減衰器として使用したときの信頼性 (γ 線照射特性や高入力パワー特性) を検討することである。

本章は、7章から構成され、各章の要旨は以下のとおりである。

第1章では、本研究の目的と背景を述べている。Co 添加シリカガラスの物性を、光ファイバー通信で使われている光ファイバー減衰器に応用されていることを念頭において概説した。また、ガラス物性研究の目的と光減衰器への応用面での目的を述べた。

第2章では、本研究で用いた Co 添加シリカガラスと光ファイバーの作製方法について概説した。

第3章と第4章では、Co 添加シリカガラスロッドとファイバーのガラス微細構造と光物性との関係を調べた。

まず第3章では、Co 添加ガラスロッドとファイバーにおける光吸収特性の Co 濃度依存性を調べた。Co 濃度が 2000 ppm のガラスでは、ファイバー化する工程 (紡糸工程) によってロッドがファイバーになるときに、 Co^{2+} イオンは 6 配位から 4 配位に変化する

ことが明らかになった。これは、仮想温度が高くなると高温で安定な Co^{2+} の 4 配位が多くなるためであることを明らかとした。一方、 Co 濃度が 1 ppm 以下のガラスでは、ロッドとファイバーの両方ともに 4 配位の Co^{2+} イオンが安定な状態にあることがわかった。また、ガラス中の遷移金属イオンの安定性について結晶中の場合と比較し、遷移金属イオンの配位状態については、両方で同様であることを指摘した。例えば、ガラス中および結晶中の両方ともに、 Zn^{2+} は 4 配位に安定、 Mn^{3+} は 6 配位に安定、そして Co^{2+} はその中間に位置することである。なお、このような結晶との関連性は、濃度が低い状態では当てはまらない。

次に第 4 章では、 Co 濃度が 7000ppm と高い場合のロッドとファイバーの Co に関連したガラス構造を調べた。その結果、ファイバー紡糸の前後においてガラス構造は大きく異なっていることがわかった。ロッドでは、ナノメートルサイズの Co_2SiO_4 かんらん石結晶が存在している。そして、これらがマイクロメートルサイズの粒子状態に凝集し、これによって光散乱が生じている。一方、ファイバーに紡糸されるとガラス融点以上の温度 (2000°C) から急速に冷却されるため、ロッドよりファイバーの方が均一で乱れた構造となる。また、 Co 添加シリカガラス中の結晶成長のメカニズムは、結晶の反応過程から得られた熱力学モデルで説明が可能であることを見出した。

第 5 章と第 6 章では、 Co 添加シリカガラスの光通信システム用光減衰器への適用について検討した。

まず第 5 章では、 Co 添加シリカガラスファイバー減衰器について、減衰量の波長依存性を制御する方法を考案した。コアの中心部に Co を添加した場合、波長に対する減衰量変動は、長距離光通信で使われる帯域 1530 ~ 1610 nm の範囲で絶対減衰量の 3% にまで小さくすることができた。これに加えて、シングルモードファイバー通信で使われている 1300 nm ~ 1600 nm といった広い範囲においても、減衰量波長特性の平坦性が向上した。

次に第 6 章では、 Co 添加シリカガラスファイバー減衰器の特殊環境下の信頼性 (γ 線照射および高パワー入力) についての研究を述べた。 γ 線照射下での誘起減衰量増加は、海底ケーブルシステムで 25 年間使用されても減衰量の増加が無視できるほど小さいことを明かにした。また、1 W 近い強い光伝播の下では、減衰量は約 0.3 dB 低下するものの、実用上は無視できる範囲であることを示した。

第 7 章は総括である。以上に述べたように、本研究は Co 添加シリカガラスの基礎物性と光ファイバー減衰器への応用を調べたものである。 Co 添加シリカガラス構造については、ファイバー紡糸前後で Co の配位数が変化するとともに、 Co 周辺の構造が均一化されることがわかった。また、ファイバー型減衰器の減衰量特性は、材料の吸収特性とファイバー構造で決定されることを明かにした。そして、 Co 添加シリカファイバー減衰器の γ 線照射環境や高パワー入力特性を調べたところ、実用上問題ないことが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 中 啓 司

副 査 教 授 山 下 幹 雄

副 査 教 授 三 島 瑛 人

学 位 論 文 題 名

コバルト添加シリカガラスの物性と 光ファイバー減衰器への応用

近年、地球規模のインターネット回線の敷設にともなって、光ファイバーの機能化（増幅、減衰、分波など）に関する研究が盛んに行なわれている。本論文は光ファイバー減衰器について、使用するガラスのマイクロ構造と光物性の関連、素子設計、素子特性などについて研究したものである。

遷移金属元素の一つであるコバルト (Co) を添加したシリカガラスは、可視から赤外の広い波長域の光を吸収することが知られており、この吸収を利用した Co 添加光ファイバー減衰器が実用化されているが、その特性の理解は不十分のところが多々ある。たとえば Co 添加シリカガラスの基礎物性に関しては、光ファイバーを作製する際に用いられるような急冷条件下で、マイクロ構造や光物性がどのように変化するかが全く不明だった。また光ファイバー減衰器への応用に関しても、波長依存性の小さい減衰特性を実現することや特殊環境下での減衰特性の把握などといった課題が残されていた。

本論文は、Co 添加シリカガラスの光物性と光ファイバー減衰器への応用について、科学と工学の両面からの研究を述べたものである。

第 1 章では、本研究の目的と背景を記述している。

第 2 章では、本研究で用いた Co 添加シリカガラスと Co 添加光ファイバーの作製方法について概説している。

第 3 章では、光吸収特性の Co 濃度依存性をガラスロッドと光ファイバーについて調べ、比較検討している。吸収スペクトル測定によって、ロッドをファイバー化する紡糸工程において、 Co^{2+} イオンは 6 配位から 4 配位に変化することを見出した。この原因は、高温で安定な 4 配位 Co イオンが、仮想温度の上昇とともに熱力学的に安定になるためであると考えた。著者は、この Co イオンで得られた知見が、他の遷移金属イオンについても当てはまるかを検討した。その結果、遷移金属イオンの配位状態はガラスと結晶の中で同様であることを見出した。例えば、ガラスおよび結晶の両方において、 Zn^{2+} は

4 配位で安定, Mn^{3+} は 6 配位で安定, そして Co^{2+} はその中間に位置することがわかった。さらに, これらの結果が熱力学で統一的に説明できることを指摘している。ガラスは擬安定な系であるから本来的には熱力学が適用できないはずであるが, Co イオンを囲む短距離構造に対しては, 自由エネルギーによる解釈が普遍的に適用できるようである。

第 4 章では, ロッドと光ファイバー中での Co イオンに関連したガラス構造を, x 線回折やラマン散乱法などで調べている。その結果, ファイバー紡糸の前後においてガラス構造は大きく変化することを見出した。ロッドでは, ナノメートルサイズの Co_2SiO_4 かんらん石結晶が存在している。そして, これがマイクロメートルサイズの粒子に凝集することによって光散乱を与える。一方, 光ファイバーに紡糸する工程では, ガラス融点以上の温度 ($2000^{\circ}C$) から急速に冷却されるため, ガラスは均一でかつ乱れた構造となる。また, Co 添加シリカガラス中の結晶成長は, 結晶の反応過程から得られた熱力学モデルで説明が可能であることを示している。

第 5 章では, Co 添加シリカガラス光ファイバー減衰器について, 減衰量の波長依存性を制御する方法を研究している。著者のアイデアは, 光ファイバーのコアの中心部にのみ Co を添加することである。この方法によって, 波長に対する減衰量変動を, 長距離光通信で使われる帯域 $1530 \sim 1610 \text{ nm}$ の範囲で, 絶対減衰量の 3% にまで小さくすることができた。さらに, シングルモードファイバー通信で使われている $1300 \sim 1600 \text{ nm}$ の範囲においても, 減衰量波長特性の平坦性が向上することを実証している。

第 6 章では, Co 添加シリカガラス光ファイバー減衰器の特殊環境下の信頼性についての研究を述べている。 γ 線照射によって誘発される減衰量増加は, 海底ケーブルシステムで 25 年間使用しても, 無視できるほどに小さいことを加速試験によって明かにした。また, 1 W 程度の強い光を伝播させると, 減衰量は約 0.3 dB ほど減少するものの, 実用上は無視できる範囲であることを示している。

第 7 章は総括である。

これを要するに, 著者は, ガラス物性と光ファイバー減衰器について理学と工学にかかわるいくつかの新知見を得たものであり, 固体科学ならびに応用物理学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は, 北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。