

多成分ガラスの光物性と光ファイバー応用

武部 博倫・藤野 茂・森永 健次

Optical Properties and Fiber Applications of Multi-Component Glasses

Hiromichi TAKEBE, Shigeru FUJINO and Kenji MORINAGA

Multi-component oxide glasses, which typically consist of glass formers and modifiers, are candidates for new optical fiber devices such as lasers, amplifiers, switches and sensors. Refractive index dispersion (RID) and factors affecting RID give us useful information for designing the core/clad structure and the material dispersion. RID is also related to the radiative transition probabilities of active ions, the third-order optical non-linearity and the Verdet constant. A new type of phosphate glass fibers with low photo-elastic constants has been developed.

Key words: glass, refractive index, composition, fiber, photo-elastic constant, phosphate

1. 多成分ガラスの特徴

多成分ガラスとは、例えば酸化物系の場合典型的には SiO₂ のようなネットワークフォーマー（網目形成酸化物）に加えて、モディファイヤー（網目修飾酸化物）のアルカリ、アルカリ土類酸化物などを主成分として含むガラスである。多成分ガラスファイバー材料は、石英系ガラスファイバーと比較して、高い透過損失（≧0.1 dB/m）をもつものの、組成設計によって光物性の制御が可能という柔軟性を有している。多成分ガラスには、希土類イオンの高効率発光によるレーザーおよび WDM（wavelength division multiplexing）用広帯域光アンプ、高い非共鳴型三次非線形光学特性による超高速光スイッチ、ファラデー効果による電流センサーなどの光ファイバーデバイスへの応用が期待されている。

関連する光学特性パラメーターは屈折率と密接に関連しており、屈折率を制御することが多成分ガラスの組成設計の第一歩といえる。表1に、屈折率 n と関係のある、光ファイバーデバイス材料の光学特性パラメーター¹⁻⁶⁾ をまとめておく。

2. 多成分ガラスの屈折率⁷⁻¹²⁾

Drude-Voigt 分散式によれば、屈折率 n と光の振動数 ω （波長 λ の逆数）は次式で表される。

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi Ne^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}$$

ここで e は電子の荷電、 m は電子の質量、 N は単位体積あたりの分子数、 ω_i は振動子の共鳴振動数、 f_i は振動子強度を表している。この式はガラス中に存在する種々の振動子の総和が屈折率とその波長分散性に寄与することを表すものである。例えば、可視から近赤外域における多成分酸化物ガラスの屈折率⁷⁻¹²⁾ は、陽イオン-酸素イオン間電子遷移や Pb²⁺、Bi³⁺、Te⁴⁺ などの高分極性イオンの s-p 軌道間電子遷移による振動子と、それらの単位体積あたりの存在数（構成イオンの充填率に関係）に依存している。

図1はわれわれの測定データを基にした多成分酸化物およびフッ化物ガラス⁷⁻¹²⁾ の n_d - ν_d 図である。ここで n_d は He d 線（587.6 nm）での屈折率、 $\nu_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$ はアッペ数、 n_F 、 n_C はそれぞれ H₂ F 線（486.1 nm）、H₂ C 線（656.3 nm）での屈折率である。 ν_d が大きいほど屈折率の波長分散性は小さいことを意味する。図より全体的には、屈折率が高いほど高分散性の傾向にある。また $n \geq 2$ の高屈折率は Pb²⁺、Bi³⁺、Sb³⁺、Te⁴⁺ などの非希ガス型電子構造をもつ、高分極性イオンをガラスの主成分として含む場合に達成される。

一般的な光学ガラス（ホウケイ酸塩ガラス BK-7 など）のように希ガス型電子構造の陽イオンと酸素イオンから構

九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門（〒816-8580 春日市春日公園 6-1） E-mail: takebe@asem.kyushu-u.ac.jp

表1 屈折率 n と光ファイバーデバイス材料の光学特性パラメーターの関係。

項目	関係式など	
光ファイバー開口数 ¹⁾	$NA = \sqrt{n_{\text{core}}^2 - n_{\text{clad}}^2}$	$n_{\text{core}}, n_{\text{clad}}$: ファイバーコアおよびクラッドの屈折率
光ファイバー材料分散 ²⁾	$M(\lambda) = \frac{\lambda}{c} \cdot \frac{d^2 n}{d\lambda^2}$	λ : 波長, c : 光速
発光の遷移確率 ³⁾	$A_{\text{ed}} \propto \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ (電気双極子遷移) $A_{\text{md}} \propto n^3$ (磁気双極子遷移)	
三次非線形光学定数 ⁴⁾ (Millersの法則)	$x^{(3)} \propto (x^{(1)})^4 \times 10^{-10 \text{ esu}}$ $= \left(n^2 - \frac{1}{4\pi}\right)^4 \times 10^{-10 \text{ esu}}$	$x^{(3)}$: 三次非線形感受率 $x^{(1)}$: 線形感受率
ベルデ定数 ⁵⁾	$V \propto \frac{dn}{d\lambda}$	V : ベルデ定数
擬位相整合のための コヒーレンス長 ⁶⁾ (二次非線形光学デバイス)	$\frac{L_{\text{coh}}}{2} = \frac{\lambda}{4} (n_{2\omega} - n_{\omega})$	$n_{\omega}, n_{2\omega}$: 基本波および第二高調波での屈折率

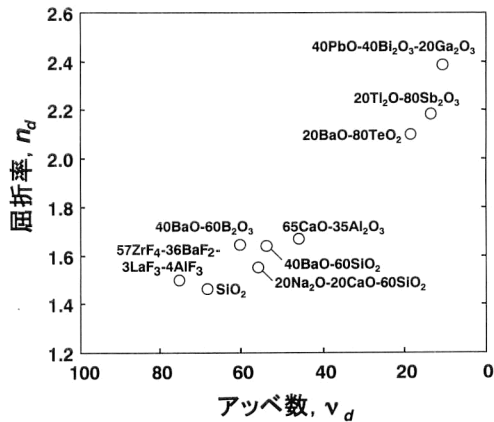


図1 多成分酸化物およびフッ化物ガラスの n_d - v_d 図 (ガラスの組成はモル%表示)。

成されるガラスにおいて、ホウ酸塩ガラスは“構造異常性”に関連して、屈折率をおもに支配する酸素イオンの充填率が高くなり、比較的高屈折率で低分散性(同様な n_d を有するガラスで図1中の左側に位置)を示す^{8,10,11)}。

3. “ゼロ”に近づく光学特性

SiO_2 ガラスを標準とした場合屈折率の波長分散は、いずれの多成分酸化物ガラスにおいても高屈折率高分散性の方向へ変化する(図1)。一方複数の要因により、“ゼロ”の値に近づく、多成分ガラスに特有の光学特性が存在する。

図2に多成分酸化物ガラスの光弾性定数(PEC)と屈折率 n_d の関係を示す。PECはHe-Neレーザーの波長(633nm)での測定値である。PECは、液晶プロジェクター用光偏光素子¹³⁾やファラデー(磁気光学)効果によるファイバー型電流センサー材料¹⁴⁾に不可欠な光学特性である。市販の光学ガラスでは、おおむね屈折率が高くなるとともにPECは小さくなっており、高PbO含有ケイ酸塩ガラスでゼロを示している。これは一軸性応力を付加時に生じる陰イオン(酸素イオン)の分極性の変化が、応力と垂直方向

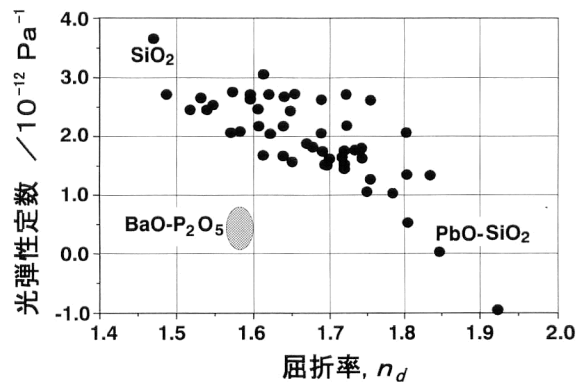


図2 多成分酸化物ガラスにおける光弾性定数と屈折率 n_d の関係。

に生じる高分極性陽イオン(Pbイオン)の分極性の変化により打ち消されるためと解釈される。さらに、PbフリーのBaO-P₂O₅系ガラスでは、高分極性のBaイオンとリン酸塩ガラス特有の小さな鎖状構造に関連して、 $0.08 \sim 0.5 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ の比較的小さなPECを示す。

4. リン酸塩ガラスファイバー

低PECの高BaO含有P₂O₅系ガラスは、高温での熱処理で容易に結晶化する傾向にある。しかし、数モル%の添加剤により表面結晶化が抑制され、BaO-P₂O₅系シングルモード光ファイバーを作製することが可能である¹⁵⁾。同ファイバーには光アンプおよび電流センサー¹⁴⁾以外にも、超短パルス偏波保持ファイバーレーザー¹⁶⁾や近接場磁気光学顕微鏡プローブへの応用が期待される。

文 献

- 1) J. B. MacChesney and D. J. DiGiovanni: “Materials development of optical fiber,” J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 3537-3556.
- 2) D. N. Payne and W. A. Gambling: “Zero material dispersion in optical fibres,” Electron. Lett., **11** (1975) 176-178.

- 3) W. F. Krupke: "Induced-emission cross section in neodymium laser glass," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-10** (1974) 450-457.
- 4) H. Nasu and J. D. Mackenzie: "Nonlinear optical properties of glasses and glass or gel-based composites," *Opt. Eng.*, **26** (1987) 102-106.
- 5) F. A. Jenkins and H. E. White: *Fundamentals of Optics*, 4th ed. (McGraw-Hill, Singapore, 1981) pp. 686-688.
- 6) P. G. Kazansky, L. Dong and P. St. J. Russell: "High second-order nonlinearities in poled silicate fibers," *Opt. Lett.*, **19** (1994) 701-703.
- 7) H. Takebe, S. Fujino and K. Morinaga: "Refractive-index dispersion of tellurite glasses in the region 0.40 to 1.71 μm ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 2455-2457.
- 8) 三戸貴之, 藤野 茂, 武部博倫, 森永健次: "ホウ酸塩ガラスの高屈折率低分散性に及ぼす高原子価イオンの添加効果", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102** (1994) 1163-1167.
- 9) 藤野 茂, 武部博倫, 森永健次: "金属ガリウム酸塩ガラスの光学特性に及ぼす PbO , Bi_2O_3 及び Tl_2O の置換効果", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** (1995) 340-345.
- 10) T. Mito, H. Takebe and K. Morinaga: "Refractive index and its dispersion of $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ glasses," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** (1995) 886-890.
- 11) S. Fujino, H. Takebe and K. Morinaga: "Measurements of refractive indexes and factors affecting dispersion in oxide glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 1179-1184.
- 12) T. Mito, S. Fujino, H. Takebe, K. Morinaga, S. Todoroki and S. Sakaguchi: "Refractive index and material dispersions of multi-component oxide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **210** (1997) 155-162.
- 13) 佐藤浩一: 特公 2000-34132.
- 14) K. Kurosawa: "Optical current sensor using the flint glass fiber," *Eleventh International Conference on Optical Fiber Sensors* (Japan Soc. of Appl. Phys. Tokyo, 1996) pp. 146-147.
- 15) 因 浩之, 武部博倫, 森永健次: 特願 2002-049667.
- 16) 猿渡正俊: "テラビット光通信の現状と展望", *応用物理*, **67** (1998) 44-48.

(2002年12月10日受理)