

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 16 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560672

研究課題名（和文） 希土類添加シリカガラスにおける構造無秩序性と光学特性の相関

研究課題名（英文） Relationship between the structural disorder and optical properties in rare-earth doped silica glasses

研究代表者

齋藤 和也 (SAITO KAZUYA)

豊田工業大学・工学部・教授

研究者番号：20278394

研究成果の概要（和文）：本研究では、超高出力（単一モード 10kW 級）ファイバレーザ、および、超高効率ファイバンプを目指して、希土類添加シリカガラスの発光効率およびフォトダークニングと仮想温度との相関を明らかにすることを目的とした。蛍光スペクトル、蛍光寿命、吸収スペクトル、およびフォトダークニングが仮想温度に依存することを初めて明らかにし、これらの光学特性がガラスの構造無秩序性の変化を如実に反映することを示した。

研究成果の概要（英文）：It is important for realizing the high-power fiber laser and high-efficient fiber amplifier to clarify the relationship between the optical properties and fictive temperature in rare-earth doped silica glasses. It was found that optical properties, such as, emission intensity, emission lifetime, photodarkening, strongly depend on the fictive temperature. This fact is very informative to improve the performances of fiber laser and amplifier.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：機能性ガラス、ファイバレーザ

1. 研究開始当初の背景

希土類イオンの光学特性は、遷移金属元素などに比べてホスト材料の影響をあまり受けないことが知られている。これは $4f^{n-1}$ 電子に対する結晶場の影響を、 $5s^2$, $5p^6$ の電子がクーロン遮蔽しているためである。しかしながら、本来 $4f-4f$ 間の電気双極子遷移は禁制であり、反転対称性を持たない（パリティが奇の）結晶場の影響や格子振動などで禁制が一部解かれることによってのみ電気双極子遷

移が起きる。この強制電気双極子遷移強度を説明する Judd-Ofelt 理論においては、イオンの周りの配位子場および結合性を反映する強度パラメーター Ω_t ($t=2,4,6$) が非対称性により変化することが示されている。また、実際にガラス組成を変えて希土類イオン周辺の局所構造の非対称性と電気双極子遷移確率の相関を調べた研究で、特に Ω_2 が非対称性の影響を大きく受けて変化することが明らかにしている。

一方、シリカガラスの構造無秩序性は仮想温度（～ガラスの凍結温度）を変えることにより大きく変化し、その結果、光散乱や紫外吸収端、光誘起欠陥生成などが仮想温度に依存して変化する。同一組成のガラスにおいて仮想温度のみを変化させて希土類イオンの光学特性との相関を調べることは、組成を変えて調べる従来の研究に比べて、より端的に構造無秩序性と希土類イオンの強制電気双極子遷移強度の相関を調べることができる。しかしながら、このような実験を行う上で必要不可欠な十分均質なガラスを作製することが難しいこともあり、従来の報告例はない。また、現在、ファイバレーザやファイバアンプにおいて大きな問題となっているフォトダークニング（増幅効率劣化を引き起こす励起/発振光による欠陥吸収の増大）もガラスの構造無秩序性と大きな相関があることが予想されるが、やはり仮想温度との相関を調べた研究例はない。

2. 研究の目的

本研究では、超高出力（単一モード 10kW 級）ファイバレーザ、および、超高効率ファイバアンプを目指して、希土類の発光効率およびフォトダークニングと仮想温度との相関を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 構造無秩序性と光学特性の相関を明らかにする。：蛍光スペクトル、蛍光寿命、吸収スペクトル等の仮想温度依存性を測定し、構造無秩序性と希土類の光学特性の相関を明らかにする。また、Al, B, P等の共添加物の影響についても明らかにする。このため、以下の研究を行った。

- ①高品質希土類添加シリカガラスの作製
- ②希土類添加シリカガラスにおける仮想温度の決定
- ③希土類添加シリカガラスにおける光学特性と仮想温度の相関把握
- ④ファイバにおける光学特性と仮想温度の相関把握
- ⑤ファイバ紡糸時のガラス形成過程制御

(2) 構造無秩序性とフォトダークニングの相関を明らかにする。：フォトダークニングの仮想温度依存性を測定し、構造無秩序性の変化に伴うフォトダークニングの変化を明らかにする。同時に、フォトダークニングにより生成した欠陥種を同定して、フォトダークニングの原因解明を行う。具体的には以下の研究を行った。

- ①仮想温度とフォトダークニングの相関を定量的に明らかにする。
- ②欠陥構造とフォトダークニングの相関を、定量的に明らかにする。
- ③フォトダークニングで生成する欠陥種の同定

の同定

- ④フォトダークニング抑制効果の高いファイバの開発

4. 研究成果

(1) 高品質希土類添加シリカガラスの作製：筆者らが開発した希土類添加装置を付置したMCVD装置により、以下の高品質な希土類 (Yb, Er, Tm) 添加シリカガラスを作製した。

(2) 希土類添加シリカガラスにおける仮想温度の決定：作製条件および熱処理条件を変えたシリカガラスを作製して、赤外吸収ピーク位置より仮想温度を決定した。

(3) 希土類添加シリカガラスにおける光学特性と仮想温度の相関解明：仮想温度を決定した試料において、蛍光スペクトル、蛍光寿命、吸収スペクトル等の仮想温度依存性を測定し、構造無秩序性と希土類の光学特性の相関を明らかにした。測定例として、図1(a)(b)にYb添加シリカガラスの吸収および蛍光スペクトルの仮想温度依存性を示す。いずれも、仮想温度が上昇するにつれて強度が増えている。これは、構造無秩序性が増したために、強制電気双極子遷移確率が増したことが原因である。

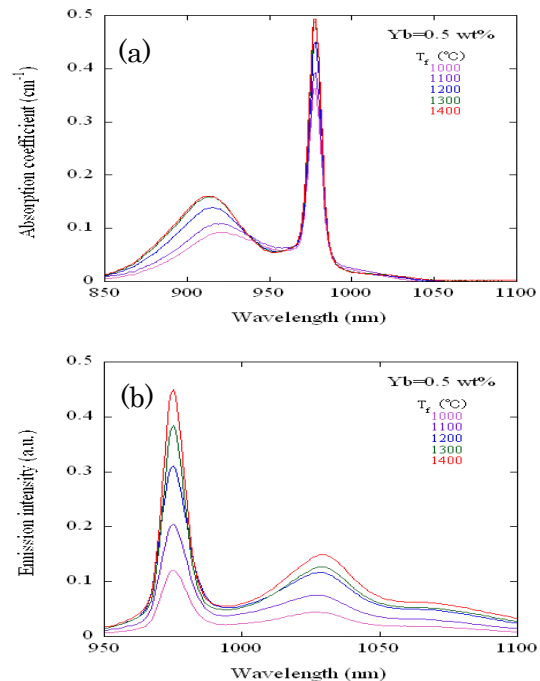


図1: Yb添加シリカガラスにおける吸収スペクトル(a)および蛍光スペクトル(b)の仮想温度依存性

一方、Er添加シリカガラスでは、仮想温度上昇に伴って増加する遷移と減少する遷移があることが明らかとなった（図2参照）。これは、Judd-Ofelt理論の Ω_6 パラメータの影響が大きい遷移では、構造無秩序性の影響よりか共有結合性の影響が大きく、仮想温度の上昇とともに Ω_6 パラメータが減少することを反映して遷移強度が減少するからと考えられる（図3）。

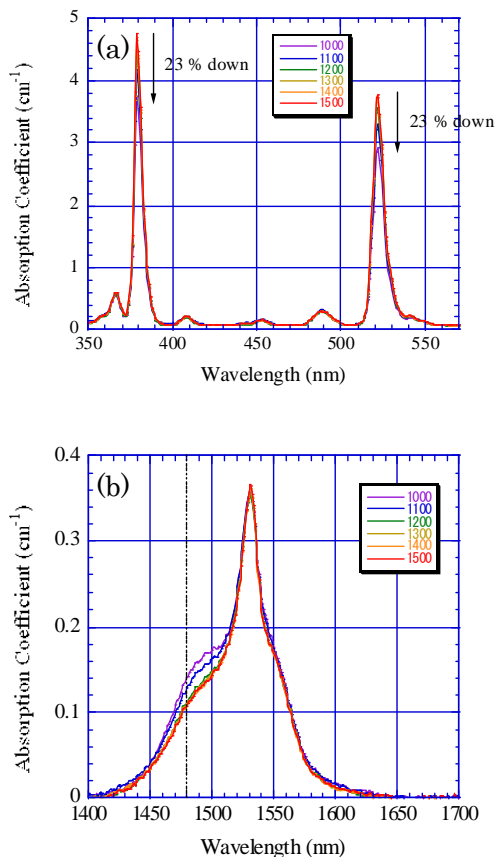


図2：Er添加シリカガラスにおける吸収スペクトルの仮想温度依存性 (a) $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{15/2}$ 、 $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$ (b) $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{13/2}$ 。

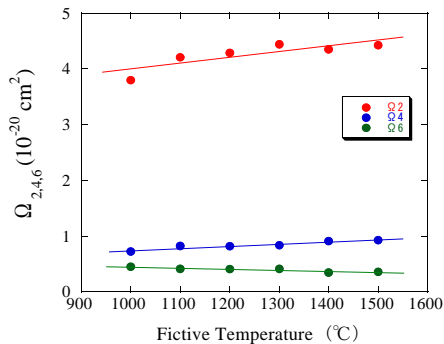


図3：Er添加シリカガラスのJudd-Ofelt Ω パラメータの仮想温度依存性

(4) 仮想温度とフォトダークニングの相関説明：フォトダークニングの仮想温度依存性を測定し、構造無秩序性の変化に伴うフォトダークニングの変化を明らかにした。図4に示すように、ふとダークニングによる吸収増加量は、仮想温度の低下とともに、減少する。これは、ガラスの構造無秩序性が減少し、光誘起欠陥生成が抑制されたからである。

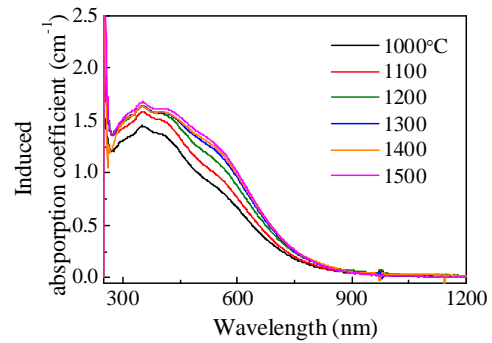


図4：Yb添加シリカガラスにおけるフォトダークニングによる吸収増加の仮想温度依存性

(5) フォトダークニングで生成する欠陥種の同定：上記試料において、フォトダークニングで生成した欠陥種を同定し、フォトダークニング発生要因を明らかにした。図5は、その代表的な欠陥種であるAl-OHC (Al Oxygen Hole Center)のESRスペクトルの仮想温度依存性を示す。

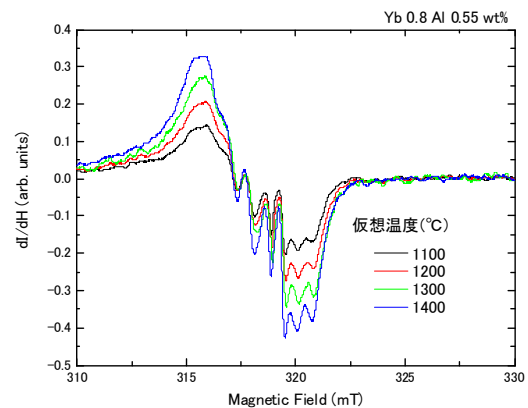


図5：Yb添加シリカガラスにおけるフォトダークニングによる欠陥生成：Al-OHCのESRスペクトルの仮想温度依存性

(6) フォトダークニング抑制効果の高いファイバ開発：上記結果を基に、フォトダークニング抑制効果の高いファイバを開発に取り組み、フォトダークニング抑制効果の高いガラス組成の1つを見出

した。

(7) フォトブリーチングの照射光波長依存性の測定：フォトブリーチングの発生機構を明らかにするために、照射光波長依存性を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① T. Honma, N. Tamura, K. Saito, and E. H. Sekiya, Difference in structural relaxation times of inner surface and bulk region of silica glass arc tube, N. J. Glass and Ceram. 査読有、3 (2013) 48-52.

[学会発表] (計4件)

① K. Saito, Mechanisms of photodarkening and methods to investigate the structural changes, International Congress on Glass, 2010/10/04, Dresden, Germany

② E. H. Sekiya, M. Amano, and K. Saito, Hole trap center induced by x-ray irradiation on Yb doped silica glass, International Congress on Glass, 2010/10/04, Dresden, Germany

③ 勝浦翔平、E. H. Sekiya, 齋藤和也、Yb添加シリカガラスのフォトダークニング、応用物理学会、2011/8/31、山形大学

④ 齋藤和也、E. H. Sikiya, 齋藤和也、Yb添加シリカガラスのフォトブリーチング、応用物理学会、2011/8/31、山形大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 和也 (SAITO KAZUYA)
豊田工業大学・工学部・教授
研究者番号：20278394