

8. 光ファイバ中のドーパント元素の局所構造解析

住友電気工業(株) 解析技術研究センター 飯原 順次

junji-iihara@sei.co.jp

大容量高速通信のインフラとして用いられる光ファイバは SiO_2 を主成分としたガラスで、屈折率が異なるコアとクラッドによる導波構造により光を伝送する。ガラスの屈折率は GeO_2 、Fなどを添加することで変化させ、コアは GeO_2 を添加して屈折率を高める。しかしながら GeO_2 濃度を高めるに従い伝送損失が増大するといった課題が残されている。そのため、ガラス中の Ge の存在形態を把握し、ファイバ性能向上に応用することが求められている。

一般に、 SiO_2 ガラス中の Ge は Si を置換した形で存在すると考えられていたが、最近 TEM 評価により GeO_2 を高濃度添加した SiO_2 試料で数十 nm の Ge クラスターを形成するとの報告がなされた。そこで、当社においても Ge の構造について TEM による組織評価および XAFS による Ge の局所構造解析を実施した。

TEM 評価では上記 Ge クラスターと思われる組織が TEM 観察中に生成することを明らかにした。更に、XAFS により GeO_2 濃度に関係なく Ge が酸化物として存在することを確認した。右図は光ファイバおよび数種の標準試料について XAFS 測定した結果である。XANES 領域を比較すると、光ファイバでは吸収端のジャンプが大きく金属 Ge よりも酸化物に近く、各種 Ge 酸化物中でも Na_2GeO_3 にスペクトルの特徴が似ていることがわかった。

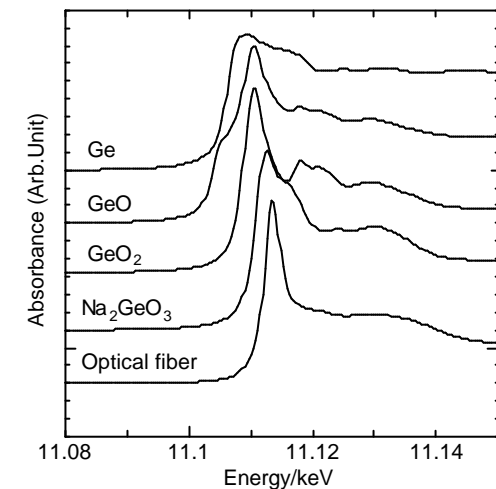


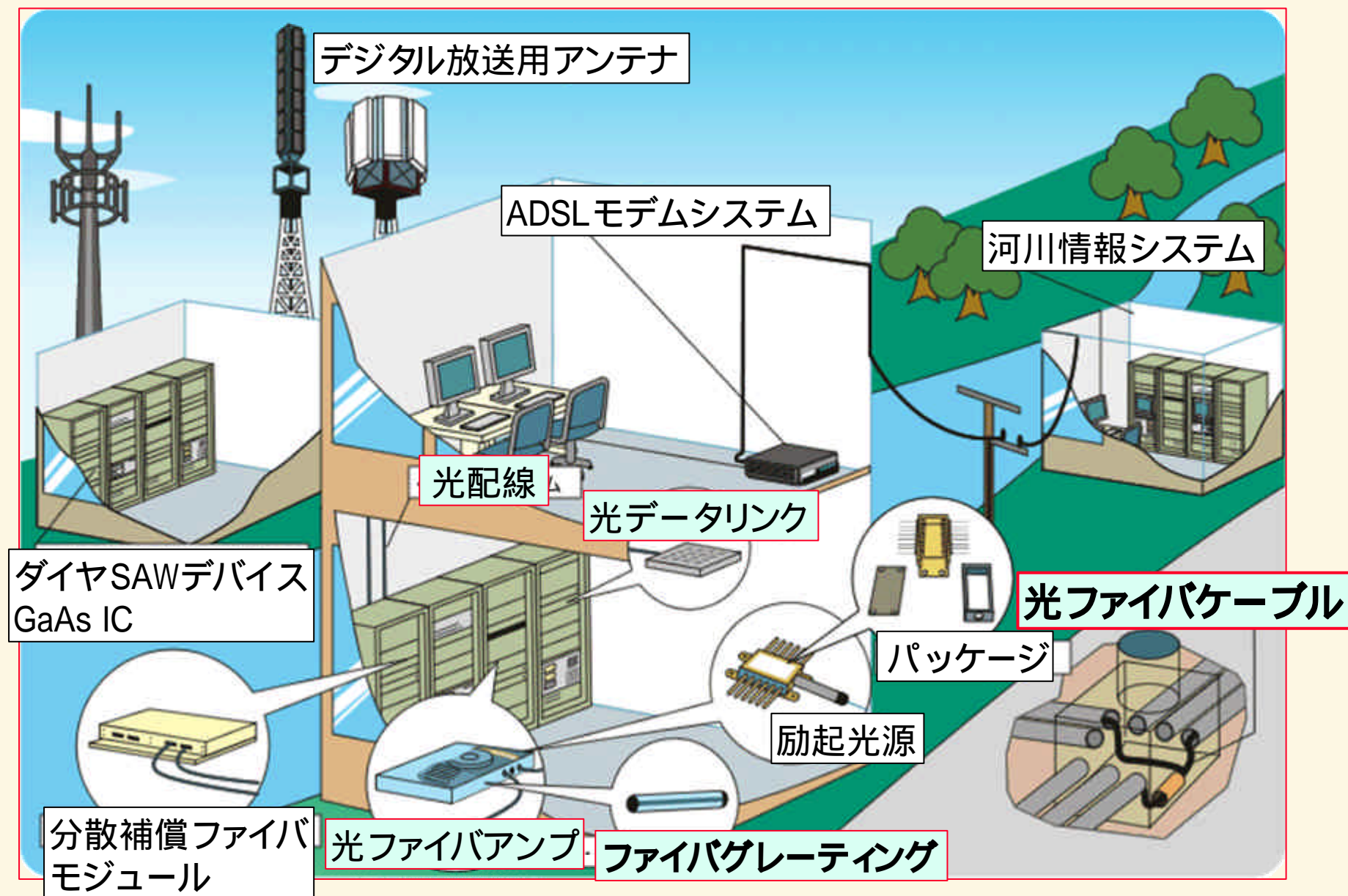
図 Ge 化合物および GeO_2 含有光ファイバの Ge XANES スペクトル

光ファイバ中のドーパント元素の局所構造解析

1. 背景
2. 電子顕微鏡による組織解析
3. XAFSによる局所構造解析
4. まとめ

住友電気工業(株)
解析技術研究センター

飯原順次



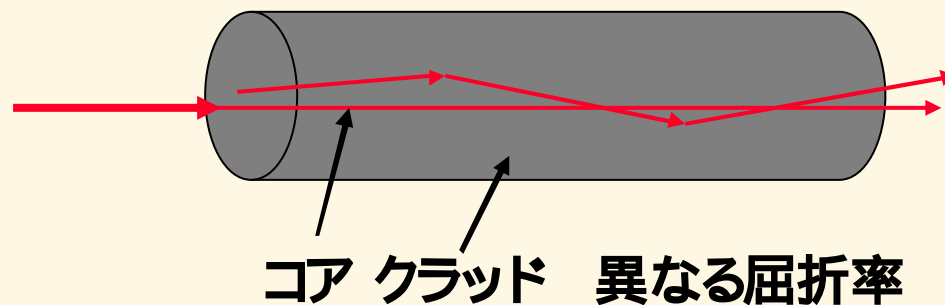
光ファイバの用途

- ・信号伝送：
- ・画像伝送：
- ・パワー伝送：
- ・ライトガイド(可視光、UV光)

光ファイバの構造と原理

異なる屈折率のコア・クラッドの2層構造。主成分は SiO_2 ガラス。

コア、クラッド界面での全反射で光を伝送



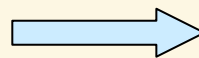
コア： 10 μm
クラッド：125 μm

GeO₂添加の理由

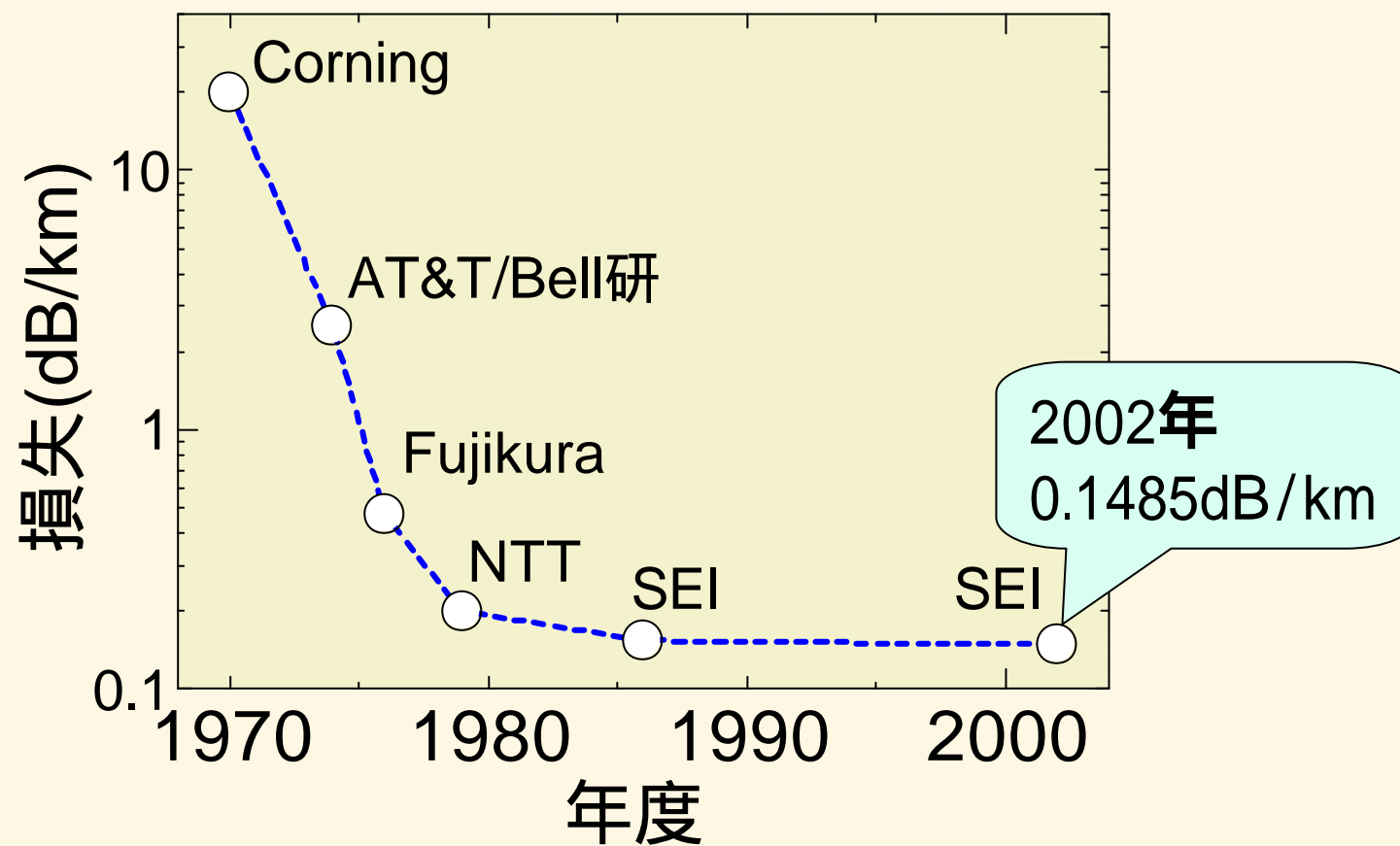
- ・コア、クラッドの屈折率を制御する
- ・光通信で使用する波長領域では吸収損失がない
- ・Geによる信号増幅効果(ラマン増幅)。高濃度品ほど増幅効果大きい

課題

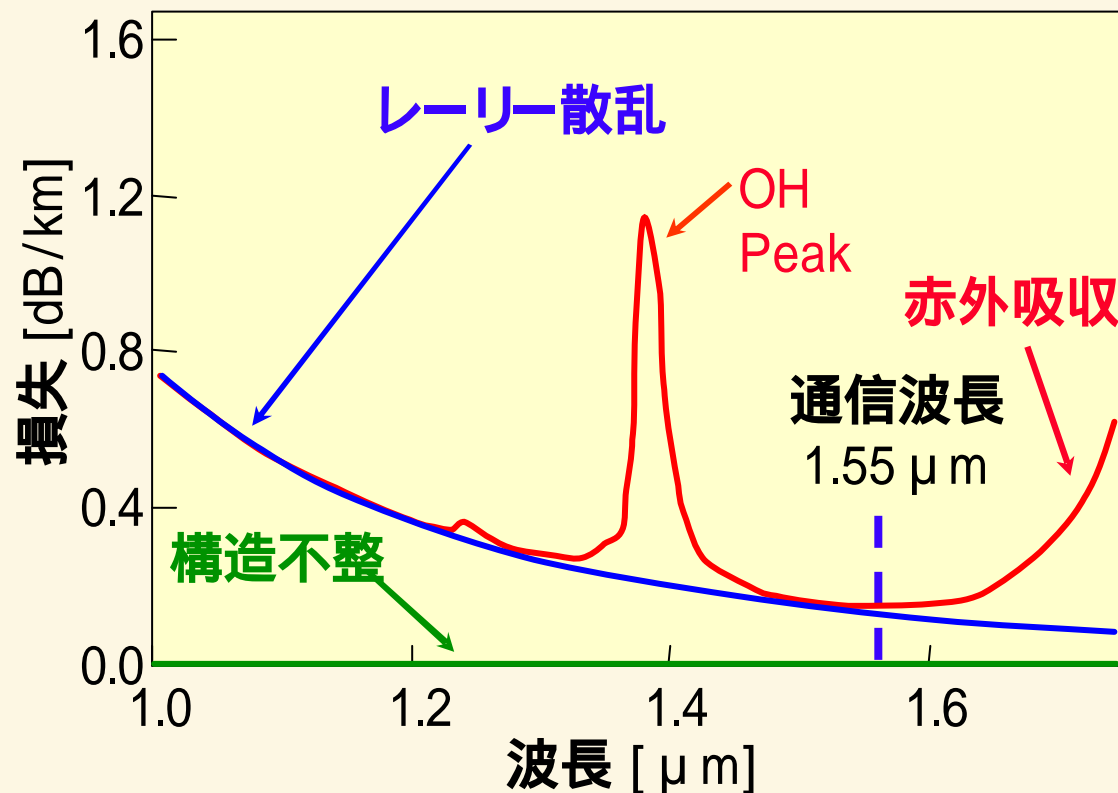
- ・さらなる伝送損失低減
- ・コスト
- ・断線防止



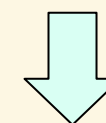
レーリ-散乱
構造不整
その他



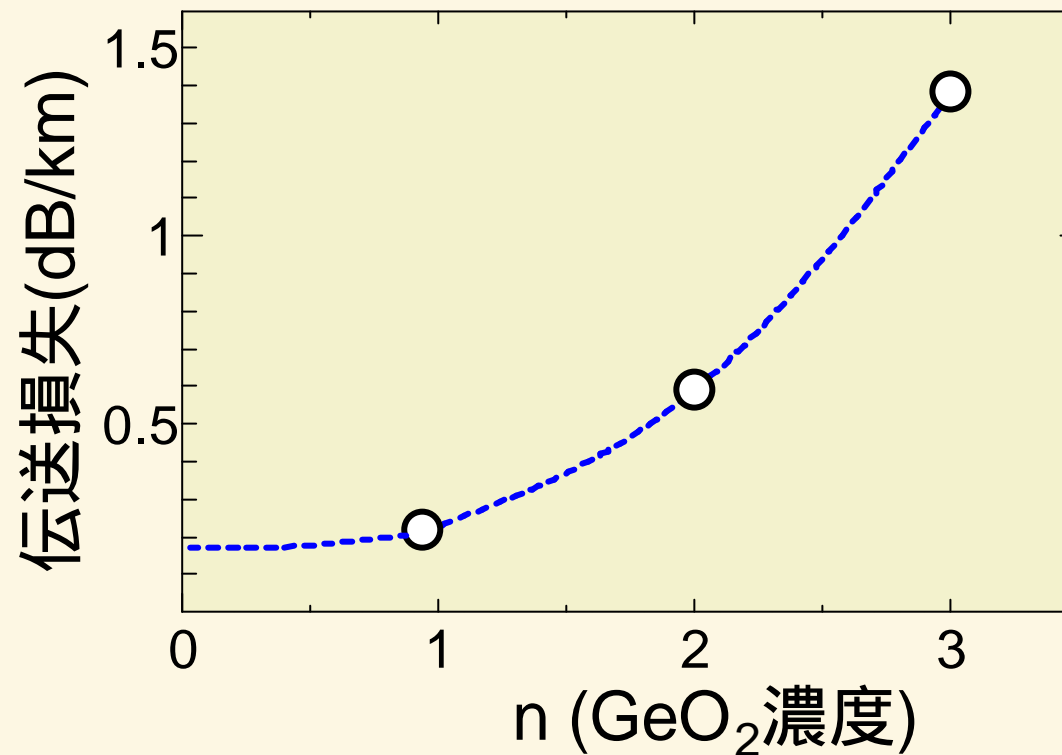
$$\begin{array}{lcl}
 \text{=} & \frac{A}{\lambda^4} & + \quad B \quad + \quad C \\
 \text{(全損失)} & \text{(レーリー散乱)} & \text{(構造不整)} \quad \text{(その他)} \\
 & \text{密度揺らぎが原因} & \text{波長無依存成分} \\
 & \text{乱雑な液体構造を反映。} & \text{コア・クラッド界面} \\
 & & \text{に微小変動} \\
 & & \text{OH吸収の裾や} \\
 & & \text{赤外吸収成分他}
 \end{array}$$



レーリー散乱が
損失の主要因



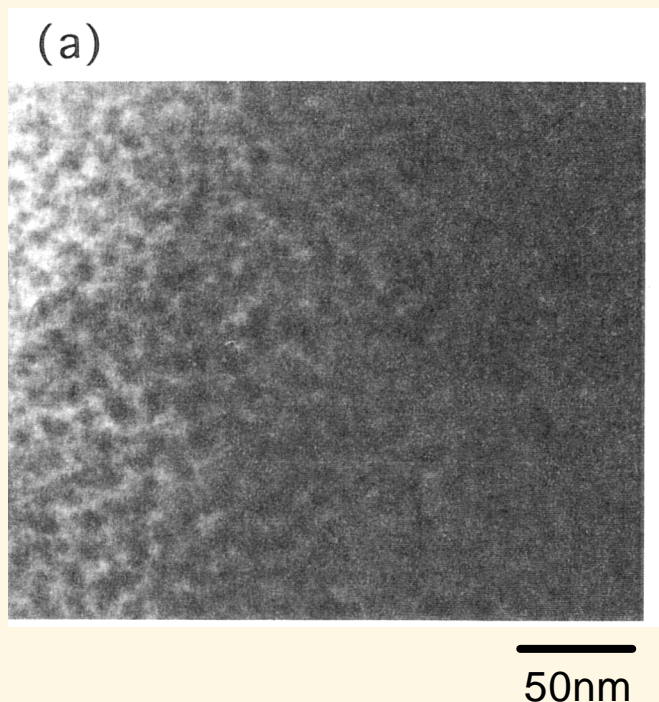
構造を制御して
さらなる低損失化



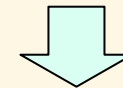
GeO₂高濃度添加品では伝送損失が急増
GeO₂濃度と構造の関係を把握することが必要

n :屈折率を表す。GeO₂濃度と比例関係

- SiO₂のSiをGeで置換したGeO₂として存在 (IR)
- ESRによる欠陥評価事例が多い
- GeO₂高濃度添加光ファイバで金属クラスター形成説が発表された (透過電子顕微鏡)



光ファイバおよび光ファイバ用ガラスで、数十nmオーダーのサイズの濃淡を観測



Ge濃度むらと推定された。
伝送損失の一因となる可能性あり。

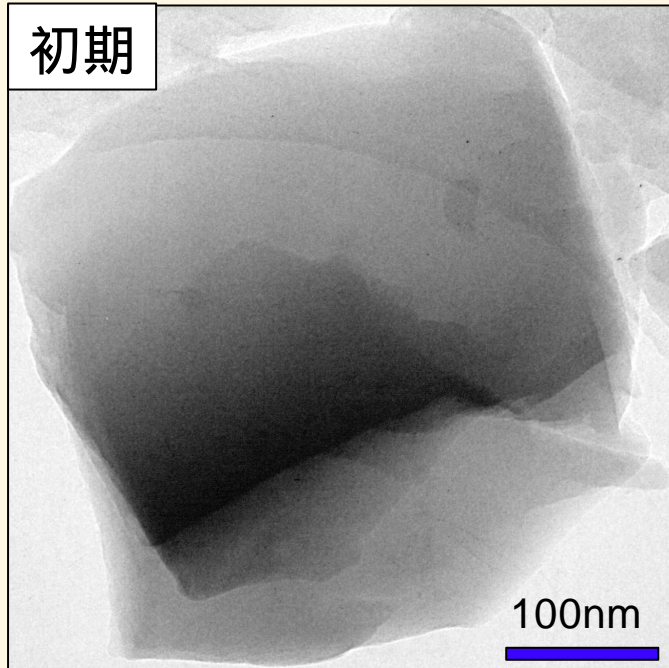
損失機構解明の手段として検討

測定試料 : $n(\%)$: 2.8, 3.0 文献と同等の試料

試料調整 粉碎法

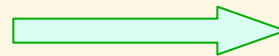
TEM観察条件 : 日立製作所製 H-9000UHR

初期

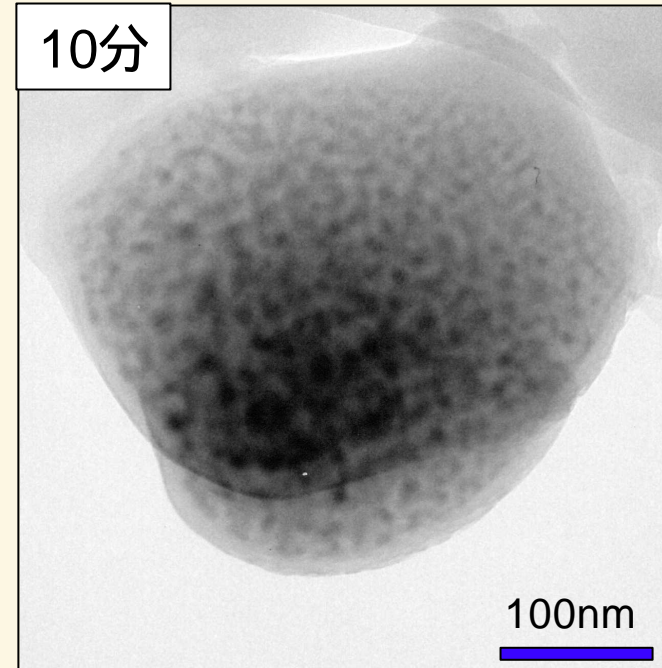


均質な組織

同一粉末の
変化を観察

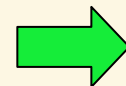


10分



電子線ダメージで、
斑状組織 + サンプル溶融

電子顕微鏡での評価は困難



XAFSによる評価必要

- 目的： 1. 金属Geクラスタ生成の有無
2. n とGe局所構造の関係解明

測定条件

試料

光ファイバ： $n(\%)$ 0.3, 0.7, 2.8, 3.0

金属Ge, GeO, Ge₂O₃, Na₂GeO₃ (粉末)

試料調整

(1)光ファイバ：

- ・コア材のみを10mm に加熱延伸
- ・切断、研磨でGeO₂濃度に合わせて厚さ調整

(2)粉末試料

- ・BNバインダを用いてペレットに成形

XAFS測定条件

- ・BL16B2、標準モノクロ311、ミラー使用
- ・透過法XAFS-室温測定 (一部、低温測定)

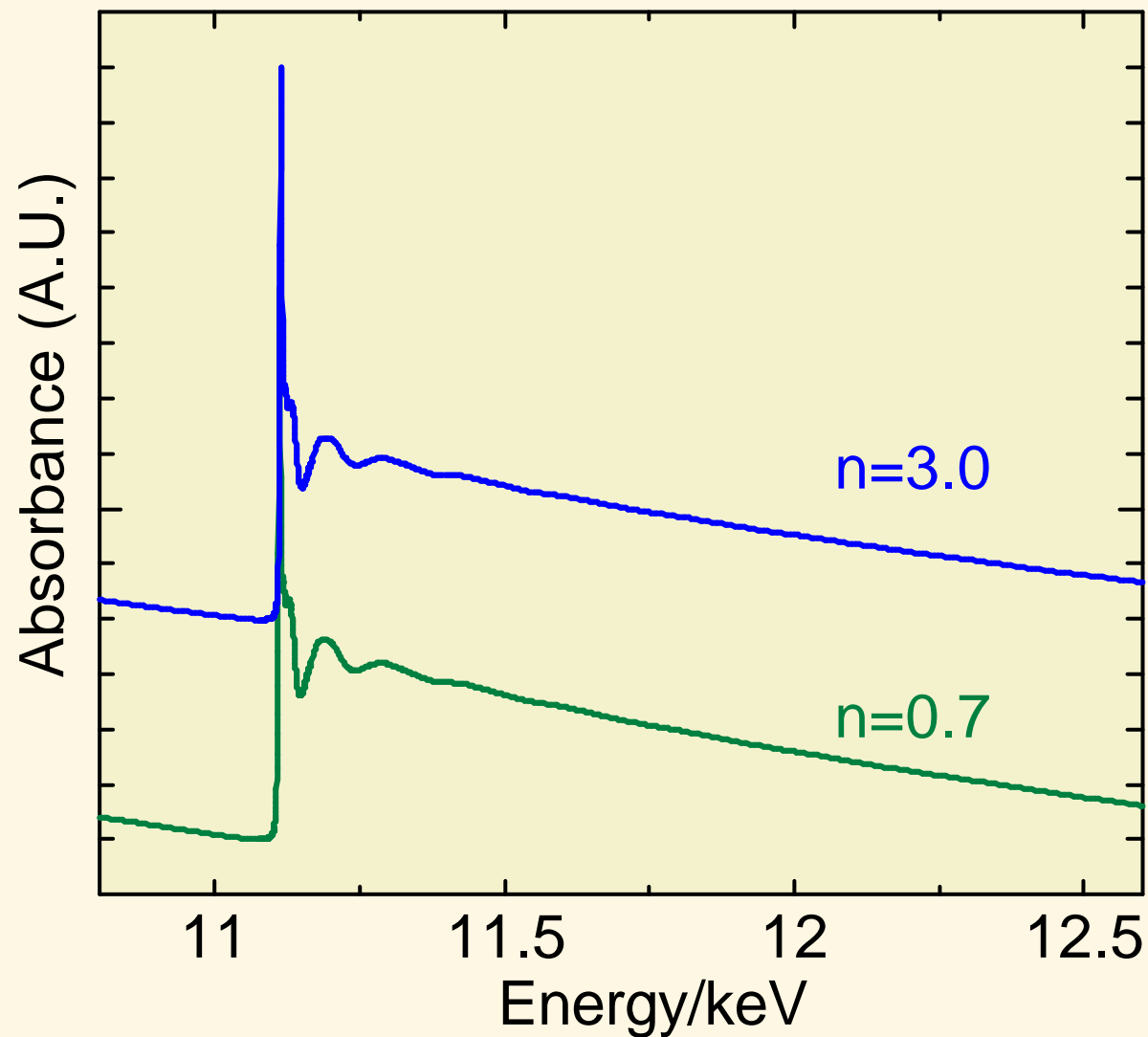
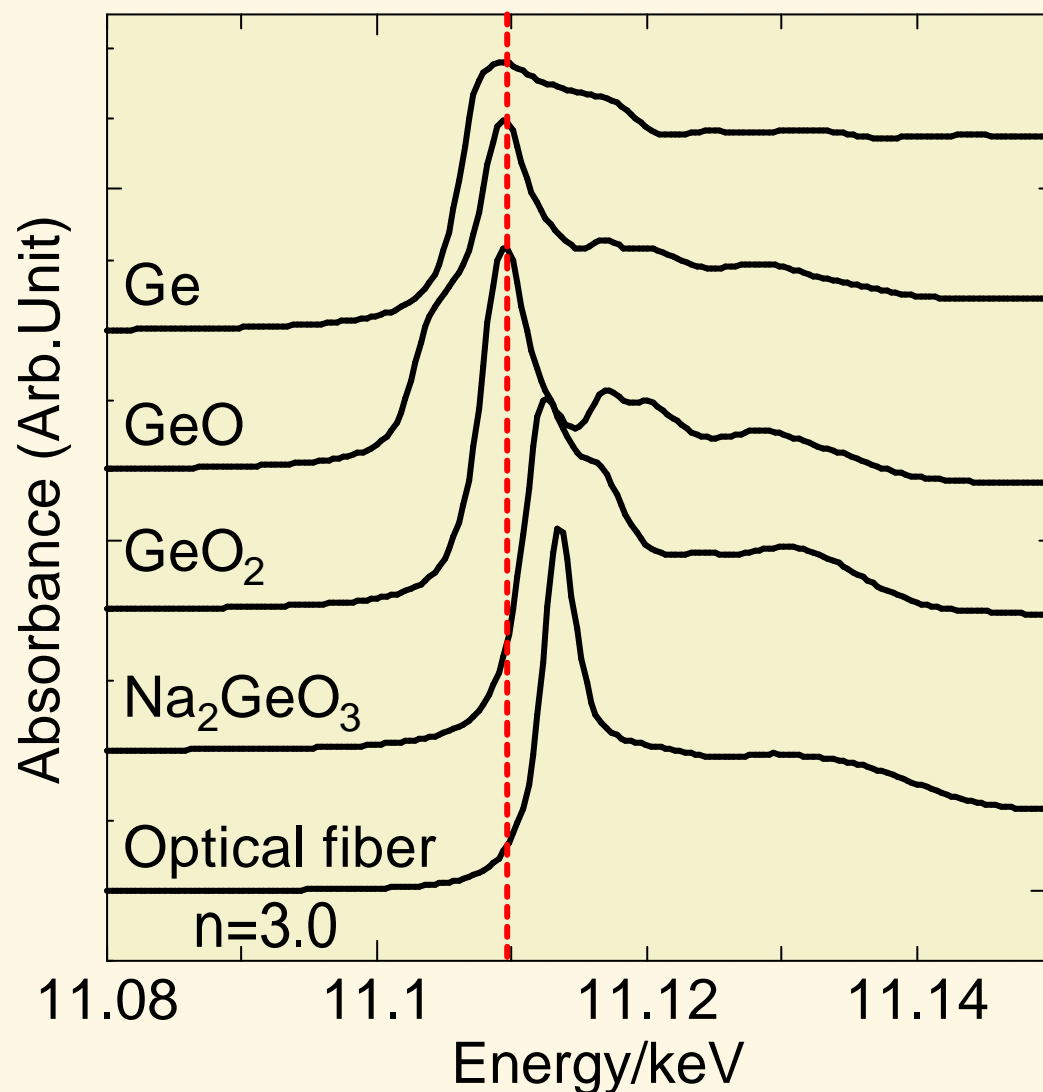


図 代表的な GeO_2 添加光ファイバ中のGe-K XAFSスペクトル

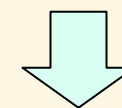
一般的な手順で実施

- XANESの比較
- 振動成分の抽出
- フーリエ変換
- 最近接原子ピークに着目
- 最近接原子のピークについて逆フーリエ変換
- ピークフィッティング

1. 金属Geクラスタ生成の有無
2. nとGe局所構造の関係解明

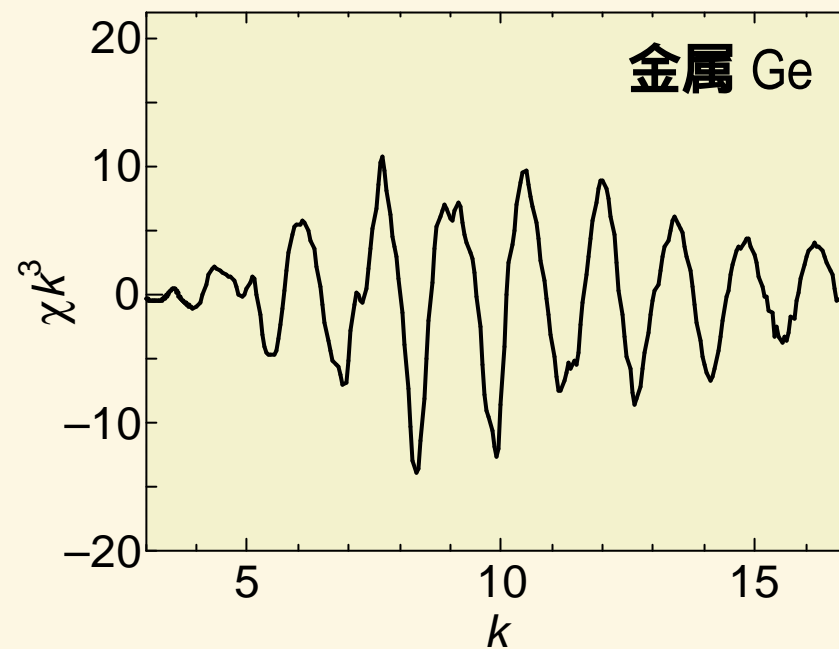
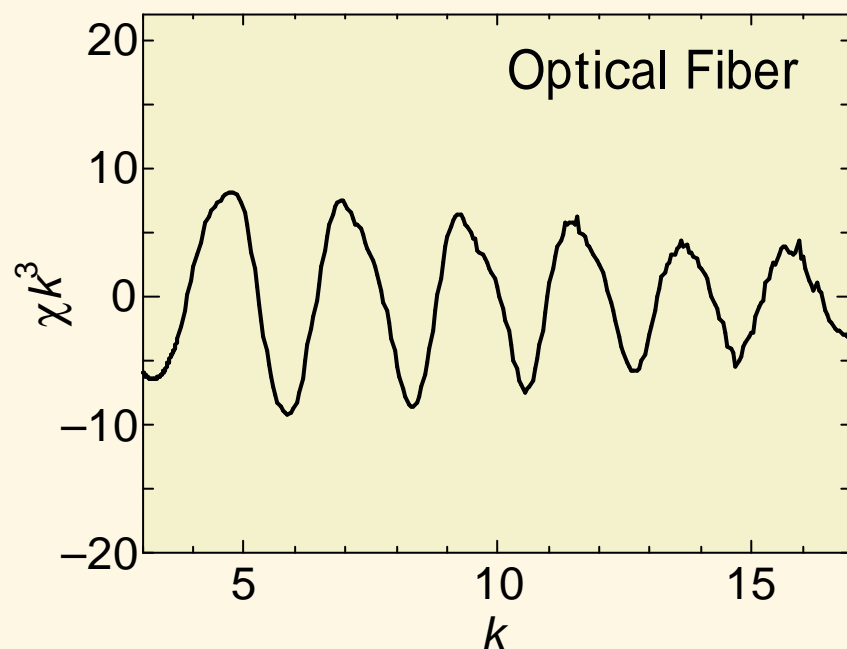


光ファイバ試料では酸化物
に特徴的な形状



金属Geと不一致

図 各種Ge化合物のXANESスペクトル



金属Geとは明らかに異なる構造

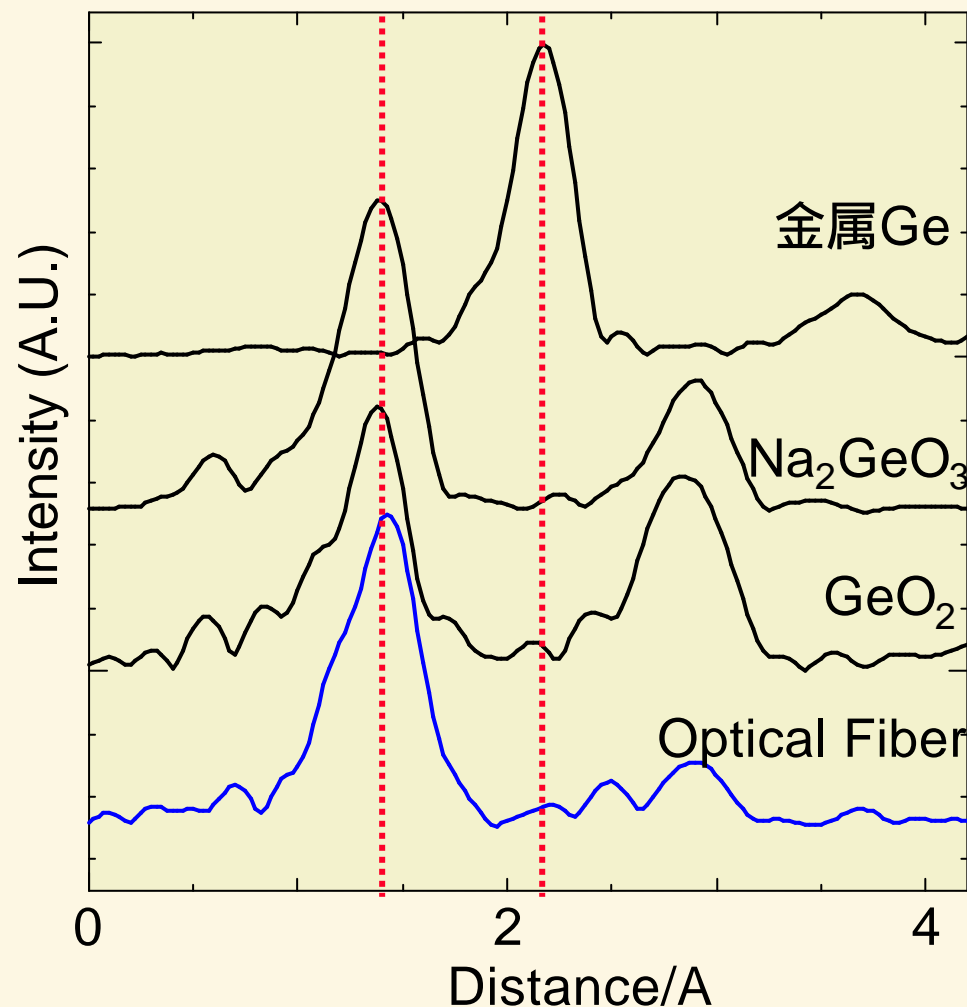


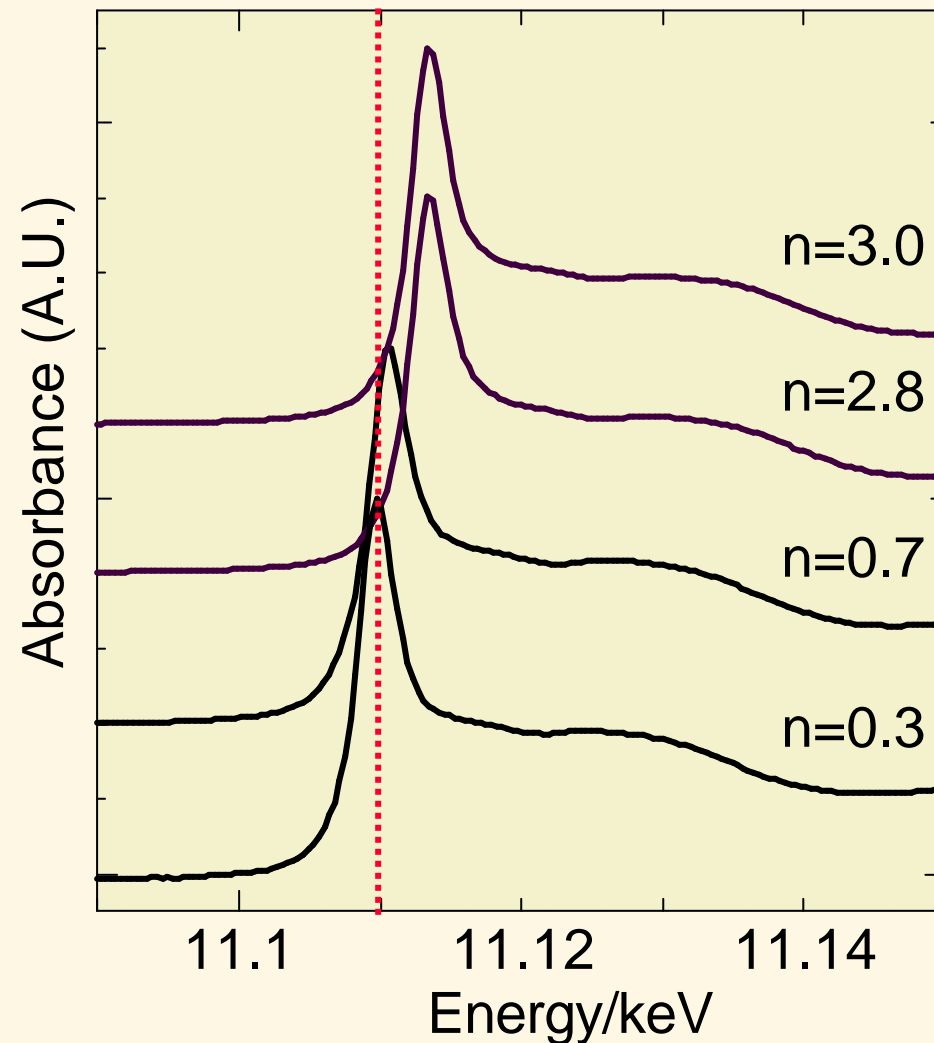
図 動径構造関数の比較

フィッティング結果

試料	Ge-O/A	配位数
n=2.8	1.73	4.4
n=3.0	1.74	4.3

距離の繰り返し測定誤差は0.01Å以下

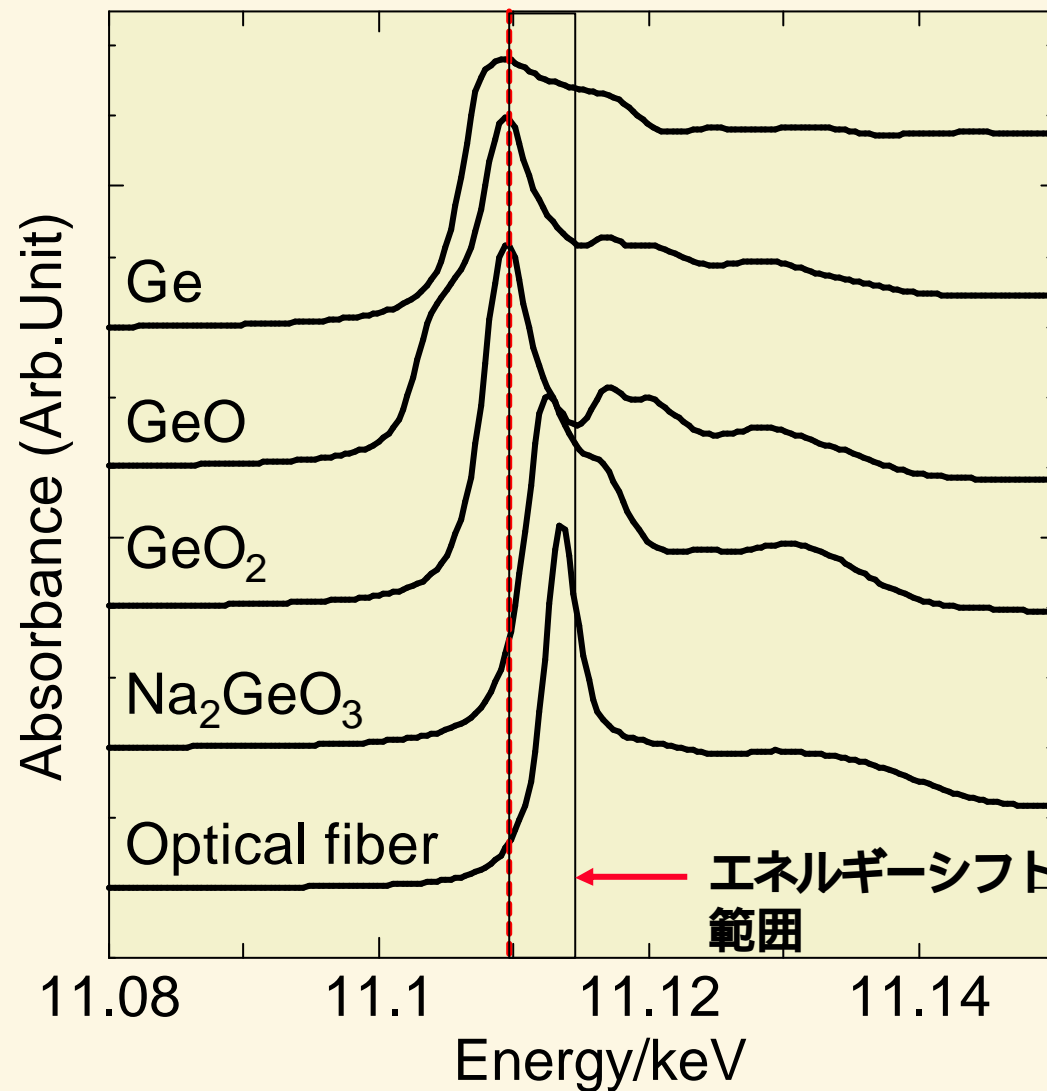
金属Ge構造ではない
Ge-Oの四面体構造



n に依らず形状が酷似

n が大きいほど吸収端が
高エネルギー側にシフト

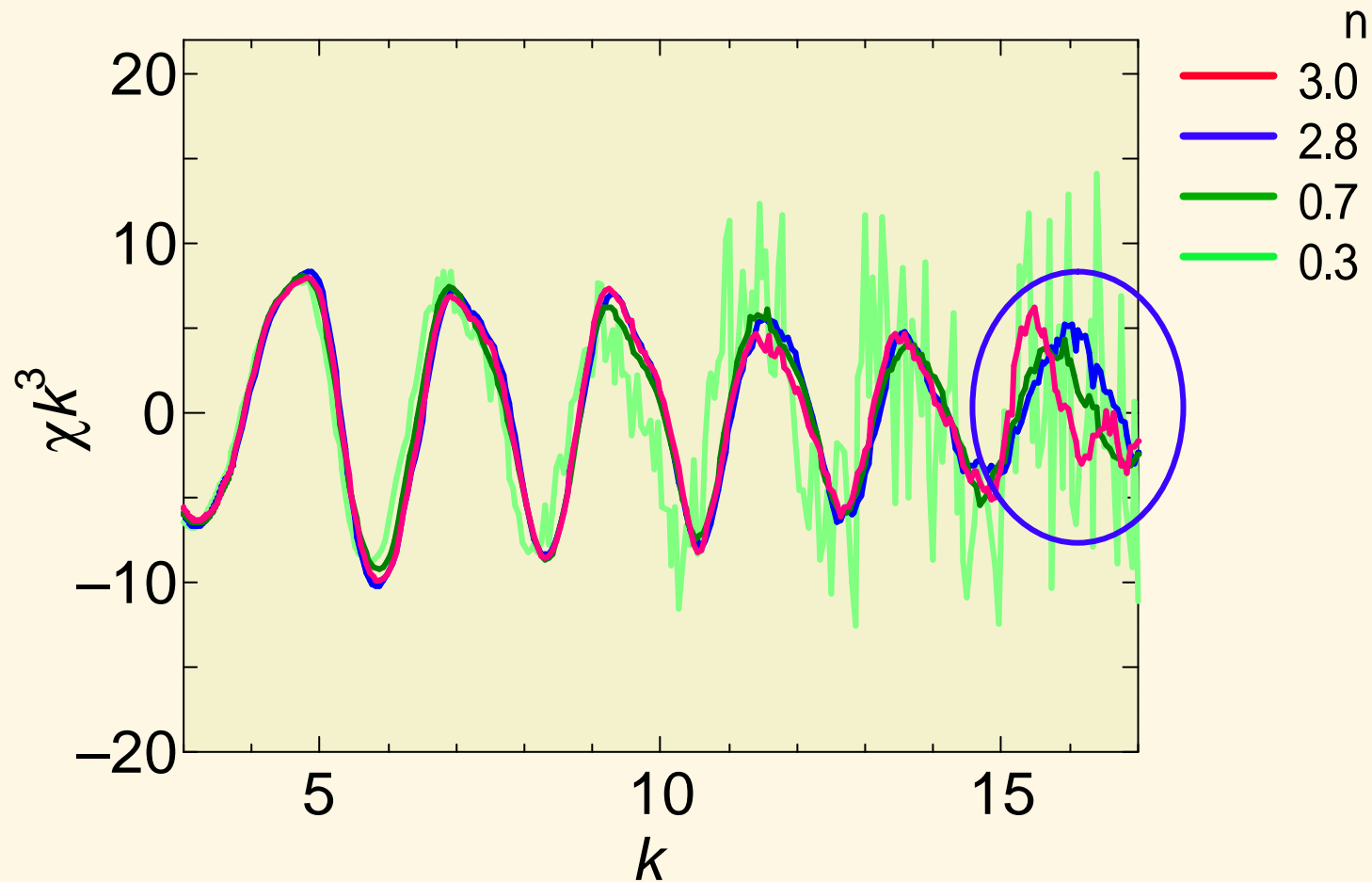
図 屈折率が異なる試料のXANESスペクトル



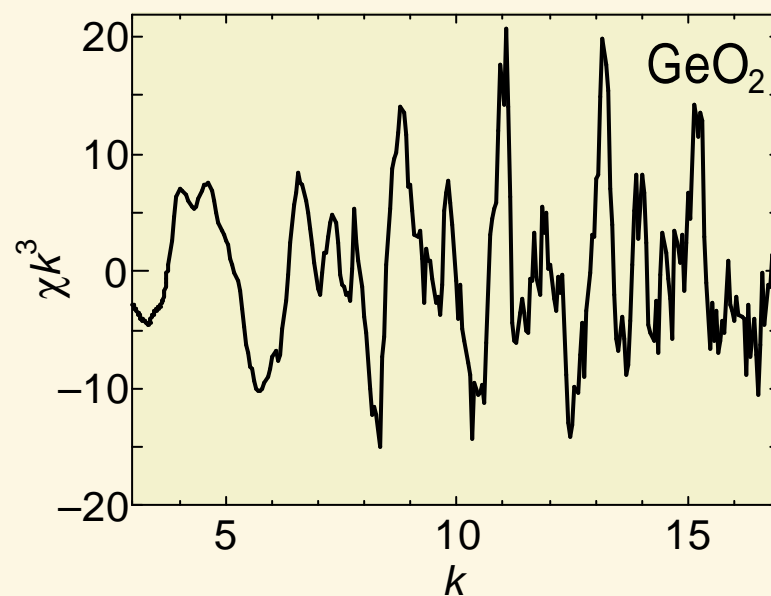
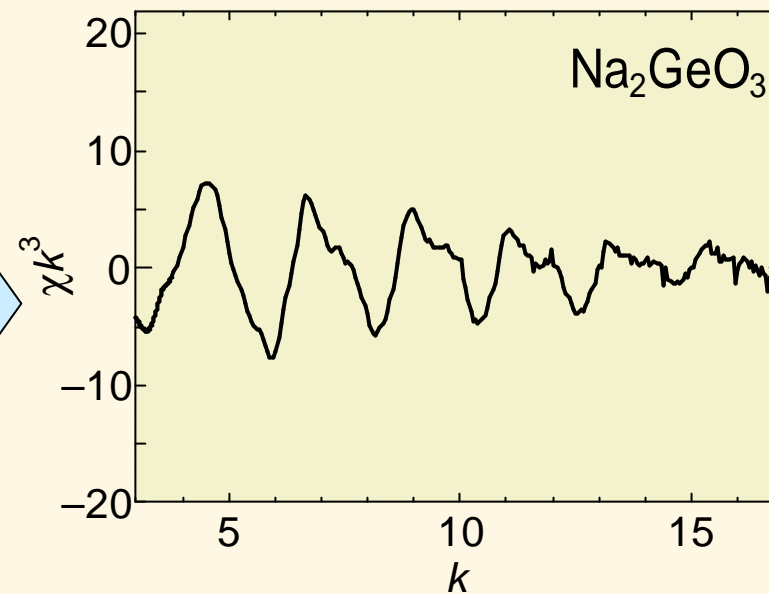
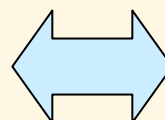
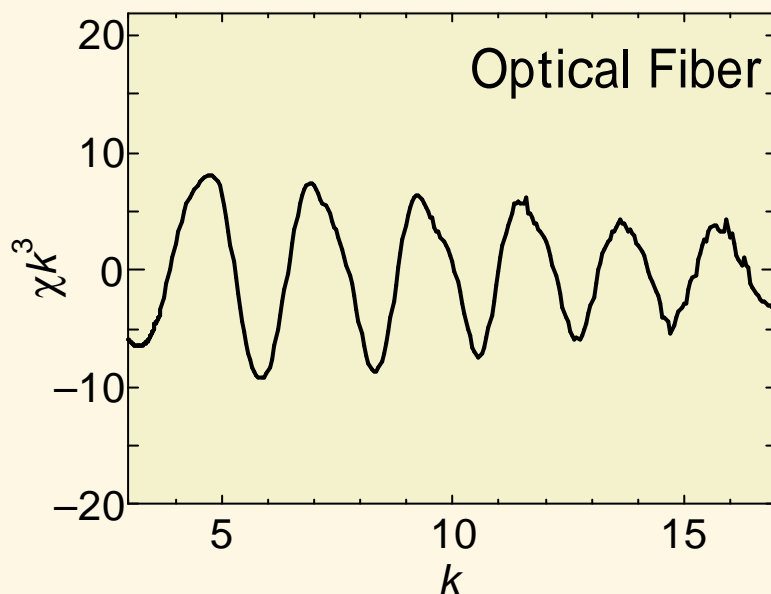
光ファイバの吸収端が
他の化合物に比べて
高エネルギー寄り

1stピークはGeO₂似だが、
2ndピーク以降の形状が
異なる

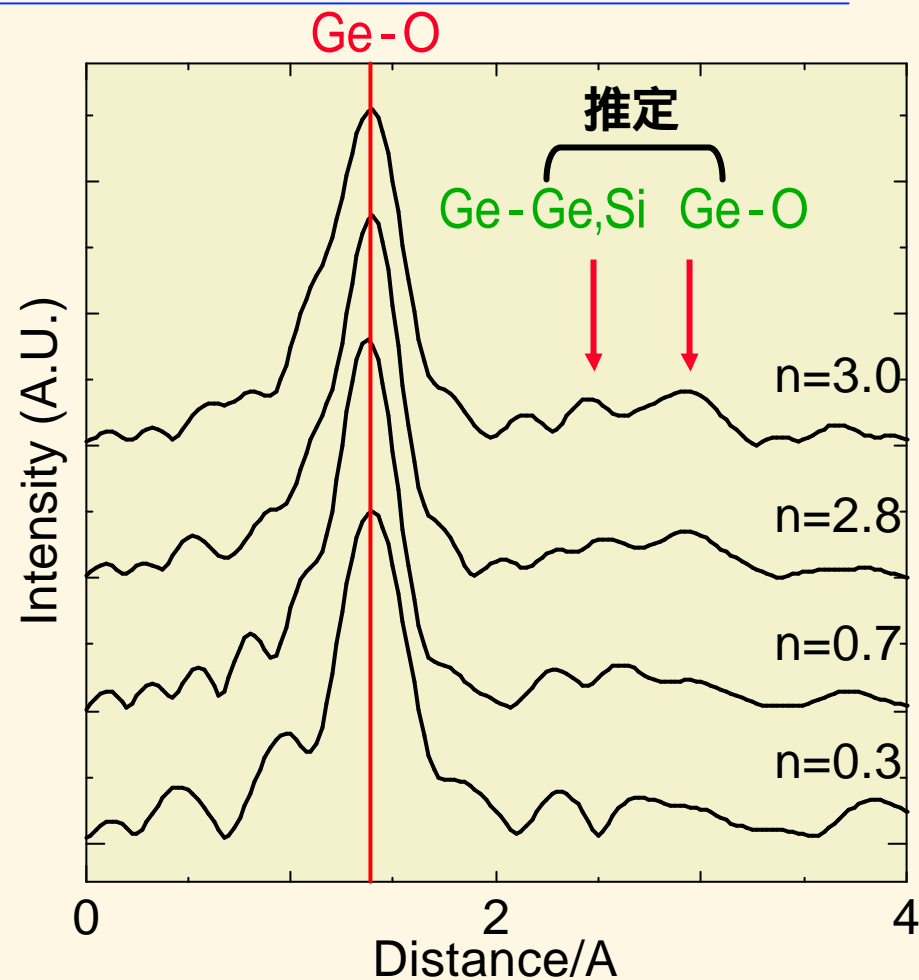
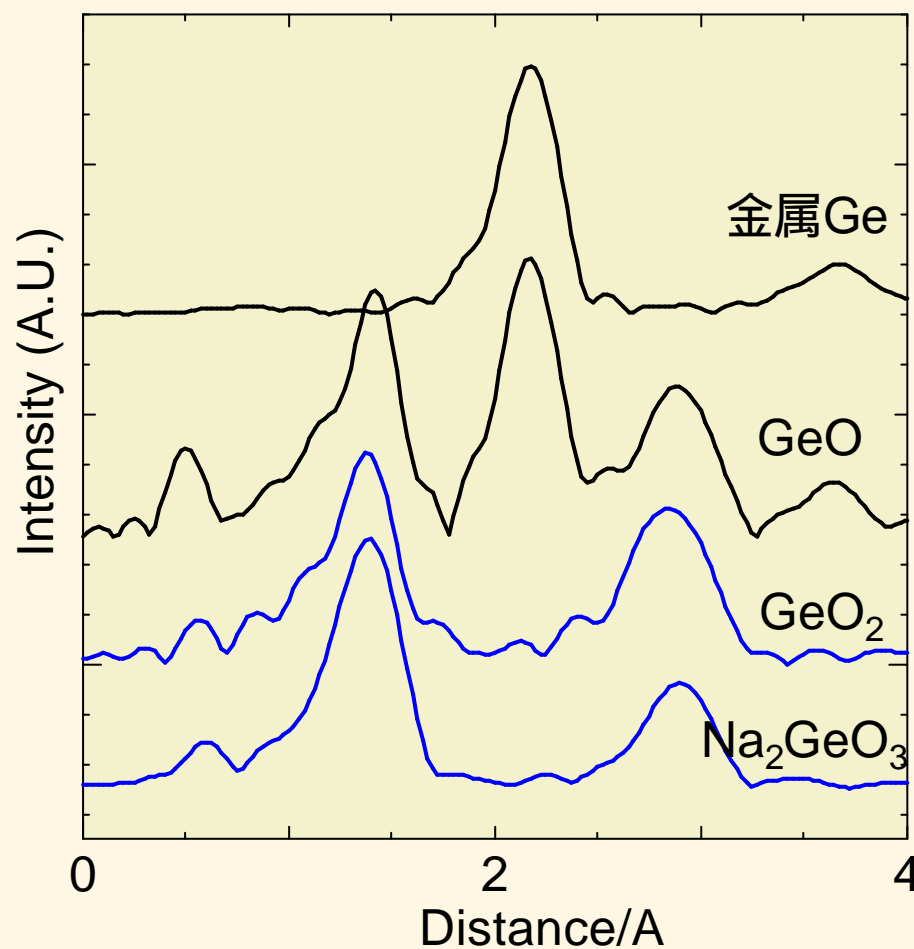
図 各種Ge化合物のXANESスペクトル



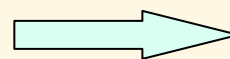
nによる振動構造に大きな違いは認められない
 $k > 15$ でわずかに異なるのみ



振動構造は Na_2GeO_3 似



3Å付近のピーク強度が弱い

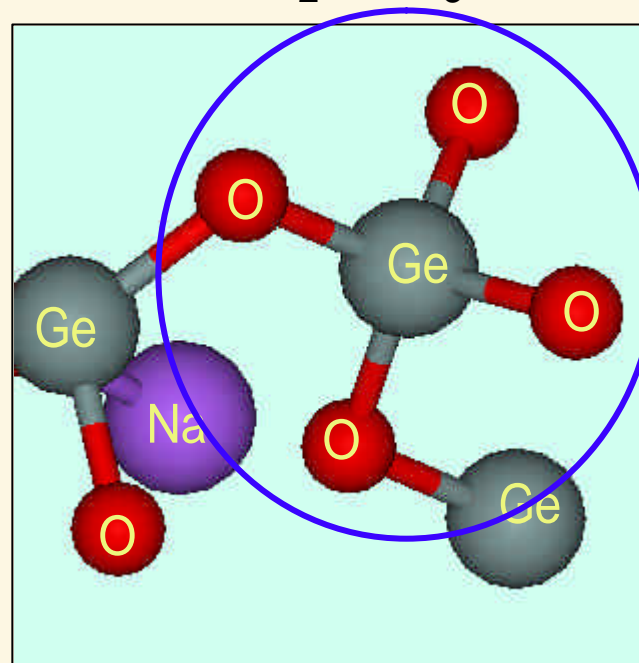
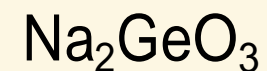
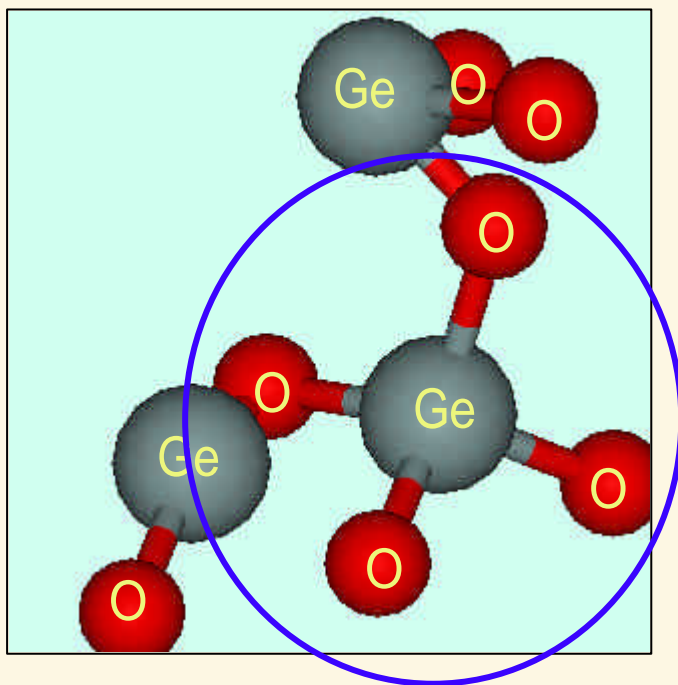


長周期構造の乱れ

試料	Ge-O距離 / Å	デバイ-ワラー因子 / Å ²
n=0.3	1.76	0.0021
n=0.7	1.73	0.0021
n=2.8	1.73	0.0021
n=3.0	1.74	0.0019
GeO ₂	1.80	0.00004
Na ₂ GeO ₃	1.77	0.0033

距離の繰り返し測定誤差は0.01Å以下

最近接のGe-O距離は誤差の範囲で一致
 GeO₂、Na₂GeO₃に比べると短距離
 デバイ-ワラー因子にも大きな違いが認められない



• Ge-O の四面体が基本構造
 • 正四面体からの歪みが Na_2GeO_3 に似ている

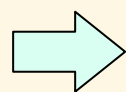
光ファイバ中のGeの局所構造解析を実施した

1. **金属Geクラスタにはなっておらず、Ge-O四面体がひずんだ構造をしている**
2. **n が大きい試料ほど吸収端が高エネルギー側にシフトする**
3. **最近接原子の構造と n の相関は認められない**

製造条件による構造の解析

- n とXANESシフトの関係解明

第2近接原子まで含めた解析



低損失光ファイバの開発にフィードバック