

光ファイバ通信を支える希土類含有ガラス

田 部 勢津久

京都大学大学院 人間・環境学研究科 相関環境学専攻
〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町

要旨 希土類含有ガラス材料の光機能発現の原理と光ファイバ通信における役割について、修士課程大学院生の A 君が B 先生に尋ねた。希土類イオンの 4f 電子配置、電子エネルギー準位と光物性の関係から始まる、対話形式で説明がなされ、A 君は理解を深める。さらにこれら光機能性ガラスの歴史的発展の経緯と高度情報化社会を支える大容量光通信システムで重要な役割を果たしている現状を学ぶ。

以下は、大学院生 A 君が B 先生の研究室を尋ねたときの会話記録である。

A : B 先生, ガラスと希土類イオンの関係について教えて欲しいのですが。

B : うん, ガラスについては良いとして, まず「希土類」の定義から確認してみよう。周期律表はもうよく知っているよね。

A : はい。希土類というのは下の欄外に並んでいる十数種類の元素ですよ。

B : だいたいの理解は良い。通常, 長周期型の周期律表を見ると欄外に 14 種類の元素群が 2 段に分けて書いてある。上がランタニド, 下がアクチニドで, 実際は IIIB 族の第 6, 第 7 周期に位置しているランタン (La), アクチニウム (Ac) に続き, IVB 族である, 右隣の Hf (ハフニウム), Rf (ラザフォニウム) までの間を埋める元素群のことだ。アクチニドは放射性元素が多く, 通常は「希土類」には含めないことが多い¹⁾。

表 1 周期律表 (「ヒューイ無機化学」東京化学同人より)

副殻が満たされていく

主量子数	ns		(n-1) d										np																						
1	1 H	2 He	遷移金属										非金属																						
2	1A 3 Li	2A 4 Be											3A 5 B	4A 6 C	5A 7 N	6A 8 O	7A 9 F	8A 10 Ne																	
3	11 Na	12 Mg	III B 13 Al	IV B 14 Si	V B 15 P	VI B 16 S	VII B 17 Cl	VIII B 18 Ar	I B 19 K	II B 20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr									
4	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
5	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Ha	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118			
6			(n-2) f										後遷移金属																						
7			ランタニド系列										アクチニド系列																						

- A: ウラン, プルトニウムはアクチニドなんですね。
- B: そう, こちらも核廃棄物固化処理の関係で, ガラスとの関わりが深いともいえる。ところでなぜ, 14種類あるか知ってるかい?
- A: f軌道が7つあるからですよ。Pauliの排他原理から一つの電子軌道にはスピンのことなる2ヶの電子まで収容できる。
- B: そう, f軌道とは方位量子数 l が3の軌道に対応するので $2 \times 3 + 1 = 7$ つ, 主量子数 n が3以下では存在せず, 初めて現れるのは, $n = l + 1 = 4$ となる。 $l = 2$ については, 3dが初めてのd軌道であるのと対応している。なぜかこちらの遷移金属元素は優遇されていて周期律表の欄内にある。4f軌道は $n + l = 7$ なので, 原子の電子軌道の安定性から考えると6s軌道の次に電子が収容される軌道ということになり, 第7周期でCs, Baの次に登場するのがLaというわけだ。
- A: 同じように5f軌道も14個電子が収容できる, これがアクチニド!
- B: 理解が早い。いずれの元素もイオン化するときは2ヶの6s (7s) 電子と1ヶの4f (5f) 電子(場合によっては5d, 6d電子)を放出して, 3価が安定なのはIIIB族たる所以だろう。
- A: 同族のイットリウム(Y), スカンジウム(Sc)も3価だけしか採りませんね。
- B: Sc, Yは中性では, 3d¹, 4d¹が最外殻電子で, イオン化の際は4s², 5s²と一緒に合計3ヶ電子を失う。原子番号の関係でf軌道は未だ出てこないが, これらも「希土類」に含めることが多い。
- A: 結晶構造はどうなんですか?
- B: 酸化物に関して言えば, Sc₂O₃, Y₂O₃は重希土類のセスキ酸化物と同型のC型立方晶構造を採る。
- A: 重希土ということは軽希土類もある?
- B: そう, 言い忘れていたが, 例えばLaから始まる15種類の元素を原子番号(あるいは原子量)の大小で, 重軽の2種類, あるいは重中軽の3種類に分類することもある。番号が若い方が軽希土でLa~Nd (Pmは放射性短寿命核種で除く), Sm~Gd当たりを中希土, Dy~Luまでを重希土と分類すると, それぞれの酸化物は, A型六方晶(カチオン7配位), B型単斜晶(同7配位), C型立方晶(同六配位)を採ることが多いので, 分類が便利だ。
- A: ずっと番号が若いSc, Yが重希土酸化物と同じ結晶構造を採るのはなぜですか?
- B: 「ランタニド収縮」は教養の無機化学で習ったのではないかな?
- A: わかりました。ええと, イオン性化合物での3価イオンで考えると, 最外殻電子配置が, 5s²5p⁶で希ガスのXeと同じ。違いは4f電子数だけど4f軌道は内殻にあり遮蔽されているので, イオン半径は有効核電荷の増大と共に減少する……
- B: さすが大学院入試に合格しているだけのことはあるね。だから, Y³⁺イオンはランタニドではHo³⁺, Er³⁺とほぼ同じイオン半径で, 各種化合物も同じ結晶構造で, 格子定数も等しい。Sc³⁺は最も小さいLu³⁺よりも小さいので, Sc₂O₃などの単純酸化物は同型だが, 例えばYAGなどのガーネット結晶にドーブするとLuはYサイト(八配位)を置換するのに対して, ScはAlの八面体サイト(六配位)の方を置換する。
- A: ガラス中ではどうなんですか?
- B: 非晶質の中で配位数は一義的に決まらない場合も多いが, 組成によって, 6配位から12配位までとれる。
- A: ペロブスカイトのAサイトは12配位ですね。
- B: そう, LaAlO₃などはBaTiO₃と晶系は違いますが類似の結晶構造だ。ただし, 重希土類で小さくなってくるとイオン半径比の関係で熱力学的に不安定になり, 相図を見ても安定温度範囲が狭くなる。
- A: そうすると, 他の3価イオンのようにガラス網目形成や中間酸化物には分類されないのですか?
- B: 網目形成酸化物や中間酸化物と呼ばれるものは, ガラスネットワークの中で4配位, 少な

くとも6配位以下の多面体を作り、酸素を頂点共有するのが条件と考えられる。 Al^{3+} 、 Ga^{3+} よりもかなり大きいし、電気陰性度や塩基性度で分類すると、価数は違うが、むしろアルカリ土類の方に近いと言えないこともない。200年前の化学ではきちんと区別されていなかったのが、「稀な土類」と命名された所以でもある。

A: そうすると非架橋酸素に囲まれると考えて良いのでしょうか？

B: 少なくとも他の網目修飾（塩基性）酸化物を含む組成ではそうらしい。EXAFS やメスbauer分光による構造解析もされている。ちなみにこういった組成のガラスでは局所的に塩基性度が高く、配位数も高くない（6~8）環境にあることが示されている。

A: 証拠はあるのですか？

B: 直接的な構造解析は今言った分光法があるが、光物性が配位子場構造で変わってくる。

A: だとするとレーザーや光増幅器のガラスの発振波長もホスト組成で変わるんですか？

B: うん、いや4f-4f電子遷移が関わる光吸収や発光の場合、重心波長は少ししか変わらないといった方がいいだろう。しかしスペクトルの線幅、分裂の仕方、電子遷移確率や、発光の量子効率結構変わる。

A: 遷移金属である、たとえばクロム（Cr）なんかはルビー（赤）とエメラルド（緑）で、極端に変わりますが、3d電子とは違うんですね。

B: 4f電子は $5s^25p^6$ に遮蔽されている、いわば内殻電子なので、配位子場や格子振動の影響が少ないので、波長や本来狭い線幅は極端には変わらない。ところが Ce^{3+} （セリウム）や Eu^{2+} （ユウロピウム）イオンの発光は5d-4f遷移が関わってくるのでこちらは大きく変わる。大雑把に例えば配位子アニオンが変わる、フッ化物、酸化物、窒化物、硫化物では、発光波長が紫外→青→緑→赤（化合物との対応は不同、逆もあり）まで変わる。

A: それは5d軌道が外殻だからですね。

B: 理解がいいぞ。今言った2種類のイオンは特

に5d軌道のエネルギーが低めで、身近に蛍光体として、あるいは Ce^{3+} :LiSAFなどは紫外の波長可変レーザーとして使われている。

A: 希土類は固体レーザーにおいても活躍していますよね。

B: ああ。実用化されている固体レーザーの殆どが希土類を発光中心としたものといって良い。でも最初にレーザー発振が確認されたのはCrルビーで、1960年のことだ。今でこそ、“Lase”が動詞として使われ、“Lasing”などという使い方もされているが、元々はLight Amplification by Stimulated Emission of Radiation（電磁波の誘導放出による光増幅）の頭文字を採った造語で、光増幅器に他ならない。実はこの翌1961年に、希土類にとってもガラスにとっても歴史的に重要なブレイクスルーがある。アメリカンオプティックスのSnitzer博士がネオジウム（Nd）レーザーガラスを開発したんだ。

A: 今世界のレーザー核融合施設で、ドデカイヤツが使われていますよね。僕も阪大のは見たことあります。

B: もっとも有名なのはCA州のローレンスリバモア国立研究所だね。世界中であのガラスが作れる会社はSchott（独）とHOYA（日本）の2社しかない。

A: Snitzer博士の発明は、光通信にも大きなインパクトがあるんですね。

B: まあ今日では、こちらが重要だろう。核融合応用でも動作の安定性を確保するために、波長 $1.06\mu\text{m}$ の弱い信号光を入れて、それを増幅して使っている。光ファイバ通信でも情報伝送のため電流変調された半導体レーザーLD（Laser Diode）の微弱な光信号光を位相、波長を変えずに、強度を一万倍に増幅できる。しかも大容量でフレキシブルなネットワークを可能にする、波長分割多重WDM（Wavelength-Division-Multiplexing）通信において、複数のチャンネル波長の信号光を同時一括で増幅できるので、希土類光増幅器は1990年代に世界中の光ファイバ網システムの完成と長距離高速大容量通信を可能にした

のだが、彼の発明はその実用化普及の30年前だ。

A: エルビウムドープ光ファイバ増幅器 (EDFA: Erbium Doped Fiber Amplifier) が有名ですね。

B: ああ。EDFA は代表的な光増幅器で、波長 $1.55\mu\text{m}$ あたりの C 帯や C + L 帯 ($1.53\sim 1.61\mu\text{m}$) の増幅器としては今のところ、多くの追随を許さない、と言っていいだろう。

A: なぜですか?

B: まず、光増幅器の構成と動作原理について、見てみよう。この図 (図1) を見てくれ。

A: ええと、エルビウムドープファイバ (EDF) に半導体レーザがつながっていて、この MUX って何ですか?

B: 合波器、別のファイバからやってきた波長の異なる2種類の光を一本のファイバに通すものだ。ここでは、波長 $0.98\mu\text{m}$ や $1.48\mu\text{m}$ の励起用レーザ光と信号光である $1.55\mu\text{m}$ 帯の光を合波するのに必要だ。

A: エネルギー準位 (図1) でいうとこの上向き矢印が励起光ですね。

B: この図は EDF 中の Er^{3+} イオンのエネルギー準位で縦軸がエネルギーの高さになっている。この準位を構成するのは内殻の11ケの4f電子だ。この ${}^4\text{I}_{15/2}$ っていう記号は知っているね。

A: はい、Russel-Saunders 表記とって、この場合7つの4f電子軌道に収容されている複数の電子によって構成される全体の電子配置を表現しています。左上がスピン多重度 $2S+1$ 、真ん中のアルファベットが軌道角運動量に対応、右下の数字が全量子数 J です。

B: ご名答。では、 Er^{3+} イオンの基底状態がどうしてこうなるか説明して御覧。

A: 7つの電子軌道に11ケの電子を安定に収容する際には、Hund 則に従って、まずスピンの平行に一つずつ別々の軌道に、7つを越えたら、Pauli の排他原理を守って、逆向きスピンで2ケ目の電子を角運動量が最大になるように入れていく。結局磁気量子数が、 $+3, +2, +1, 0$ の軌道に1組ずつの電子対が、 $-1, -2, -3$ の軌道に不対電子1ケが収容されます。角運動量子数は、 $3+2+1=6$ 、整数 $0, 1, 2, 3, \dots$ に対して、S, P, D, F, G, H, I ということ、I を使い、スピンは $1/2 \times 3 = 3/2$ 、 J は電子数が more than half なので、 $L+S=6+3/2=15/2$ で、できあがり。

B: さすが無機化学を勉強しているだけのことはある。同じ S を持っている電子配置は、 $J=L+S, \dots, L, \dots, L-S$ まで、スピン軌道相互作用で $2S+1$ 通りに分裂するので、 ${}^4\text{I}_J$ で示される準位は4種類ある。各準位のエネルギーの高さは基底状態をゼロ基準として表し、Er の場

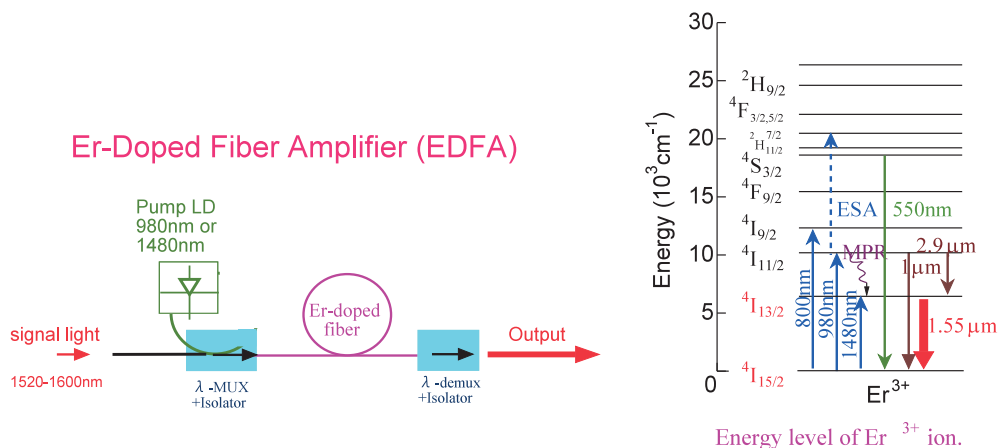


図1 EDFA の構成と Er のエネルギー準位

合, 下から 6500cm^{-1} , 10200cm^{-1} , 12500cm^{-1} のところに, 第一, 第二, 第三励起準位があり, これが同じ ${}^4\text{I}_J$ の $J=13/2, 11/2, 9/2$ に相当する。

A: ${}^4\text{I}_{9/2}$ って, Nd^{3+} イオンの基底状態と同じですよ。

B: そのとおり。Nd は YAG レーザや大出力ガラスレーザで重要な活性元素だよ。4f 電子が 3 個ある場合はどうなるか考えて御覧。 Er^{3+} と同じ表記の準位が必ずある。

A: 偶然ですか?

B: いや, 一般に 4f 電子数が N 個と $14-N$ 個のイオンは, 必ず対応する ${}^{2S+1}\text{L}_J$ が存在し, エネルギー準位の高さの順番だけ逆転する。7 つ以下では, J の小さい方が安定で, 7 つ以上ではその逆だ。

A: そういえばこの図 (図 2²⁾) を見ると, Ce^{3+}

と Yb^{3+} , Pr^{3+} と Tm^{3+} , Sm^{3+} と Dy^{3+} , Eu^{3+} と Tb^{3+} はそんな関係になっていますね。

B: だからランタニドのエネルギー準位は複雑そうだけど, 合理的にみると覚えやすい。例えば 4f 電子数が奇数だと, RS 表記の右下の J は, 全ての準位に対して必ず半整数だし, 電子数が偶数だと J は必ず整数になる。 J の大きさによって配位子場の対称性による Stark 分裂の本数が変わり, スペクトルの形が影響を受ける。

A: 本当だ, 今まで気付きませんでした。でも Nd^{3+} と Er^{3+} では, ${}^4\text{I}_J$ 準位間のエネルギー幅が大分違いますね。

B: Nd は原子番号は 60 番, Er は 68 番で, 核電荷が大分違う。

A: これ, Nd では ${}^4\text{I}_J$ 準位は, 上の ${}^4\text{F}_{3/2}$ 始準位からの $0.9\mu\text{m}$, $1.06\mu\text{m}$, $1.33\mu\text{m}$ など発光遷

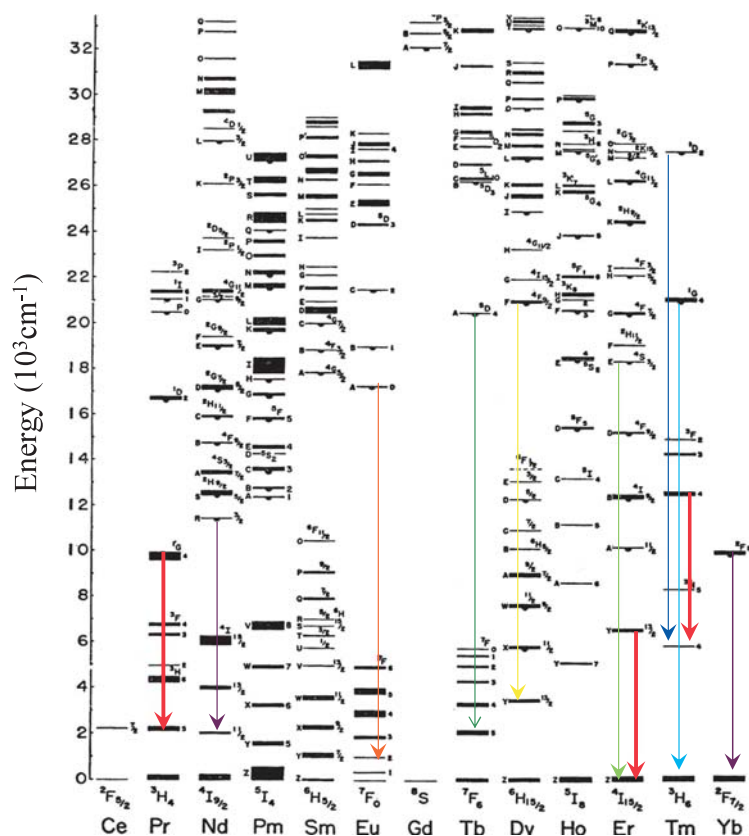


図2 3価ランタニドイオンの4f電子エネルギー準位 [文献2に筆者加筆]

移の終端準位になっていますね。

B : この準位間の狭さが早い無輻射緩和を促し、Nd の場合、 $1.06\mu\text{m}$ や $1.33\mu\text{m}$ 遷移が 4 準位系レーザとして動作しやすい理由にもつながっている。

A : Er は 3 準位系なんですけど。

B : うん昔のレーザ物理の教科書³⁾には、「レーザ発振のためには励起始準位と終端準位の間に反転分布（負温度状態、あくまで Boltzmann 分布の前提で）の成立が必要で、基底状態が終端準位となる 3 準位系より、4 準位系が有利である。」と書いてあるけどね。

A : ガラスファイバでは、常識が覆ったわけですね。コア径が $5\mu\text{m}$ 位だと、励起光密度は、レーザビーム径が 1mm の時の 4 万倍か。

B : もちろん励起用半導体レーザのファイバ出力が現在では高い効率で得られることや、シングルモードファイバのアラインメントを確実に出来る精密なフェルール材料の開発など、周辺技術の恩恵もたくさん受けている。いずれにしてもガラス光ファイバほど綺麗で散乱損失のない導波路構造が作りやすい材料はないのではないかな。

A : 研究室の先輩から、金太郎飴と同じ原理だと習いました。ホーリーファイバやフォトニック結晶ファイバのように、蓮根の断面みたいな複雑な構造も写真で見ることがあります。

B : あれはファイバの非線形性や構造分散を制御したり、カットオフ波長をずっと短くして、広い波長範囲で単一モード動作したりするのに有効な構造なんだ。少し脱線してきたので話を元に戻そう。先程の図で合波器で EDF に入力された励起レーザ光はファイバコア中の Er イオンに吸収されると同時に 4f 電子を励起状態にする。 $1.48\mu\text{m}$ で励起した場合は、直接 $1.5\mu\text{m}$ 発光遷移の始準位 ${}^4\text{I}_{13/2}$ の中のサブ準位の上の Stark 成分を、 $0.98\mu\text{m}$ の場合は一つ上の ${}^4\text{I}_{11/2}$ 準位を励起することになる。後者の場合、Er 濃度が薄ければシリカガラスでは 99% 以上の確率で、すぐに ${}^4\text{I}_{13/2}$ 準位へ緩和する。

A : そうでない場合もあるわけですね。

B : Er 濃度が薄い場合、ガラスホストのフォノンエネルギーが低ければ、約 $1\mu\text{m}$ で発光して直接基底状態に輻射緩和する確率が一番高くなる。この場合、始準位は効率よくポピュレートされず、反転分布形成は効率が悪い。

A : シリカガラスは Si-O の伸縮振動エネルギーが 1000cm^{-1} 程度ですよ。えっと ${}^4\text{I}_{11/2}$ と ${}^4\text{I}_{13/2}$ 準位のギャップは 3300cm^{-1} 位だからフォノン 3 ヶ程度で多フォノン緩和が起こる。

B : そう、この準位間の輻射遷移は、Er : YAG やフッ化物ファイバなどで、 $2.9\mu\text{m}$ レーザメスとして利用できる。これはホスト材料のフォノンエネルギーがシリカより小さいので、緩和に必要なフォノン数が大きくなるため、多フォノン緩和確率が小さくなり、結果として輻射量子効率が高くなるからだ。実はしかし ${}^4\text{I}_{11/2}$ 準位からの自然放出係数は、基底準位への $1\mu\text{m}$ 遷移の方が大きい。

A : ある程度フォノンエネルギーが大きいガラスの方が EDFA としては有利なのですね。でも C 社はフッ化物 EDFA を商品化⁴⁾していますよね。

B : うん。普通、低フォノンエネルギーホスト中だと緩和確率が小さくなって ${}^4\text{I}_{11/2}$ 準位の寿命が長いので、ここから上の準位に励起されてしまい、 550nm の緑で光るというアップコンバージョン蛍光が観測される（図 1）。この傾向は Er 濃度が高いともっと強くなる。これを避ける方法⁴⁾は長くなるので省略するが、シリカ系 EDFA に比べ、フッ化物 EDFA は利得帯域が広いので、WDM でたくさんの波長を増幅するのに有利だと考えられる。同じ理由で開発されたのが、テルライト (TeO_2 基) ガラス⁵⁻⁷⁾ や酸化ビスマス (Bi_2O_3) 系ガラス⁸⁻¹⁰⁾ だ。

A : 広帯域アンプ材料のテーマは面白そうですね。ガラス中の Er の局所構造配位子場とエネルギー準位内の Stark 分裂や不均質広がりとの関係がわかれば、いいのに。

B : うん、広帯域化できれば、大容量の情報通信を可能に出来るというだけでなく、ガラス構造の基礎科学的見地からも興味深い。ところ

でデバイス構造に戻るが、EDFの出口にある矢印はアイソレータなんだがこの意味は分かるかい？

- A: YIG (Yttrium Iron Garnet: イットリウム鉄ガーネット) の Faraday 回転を利用したもので、レーザ光の逆進を防ぐんですよ。
- B: これがないと励起光を入ただけで EDF 中で発振した光が何回も往復して、自己発振レーザになることがある。特に高屈折率ガラス EDF ではシリカファイバとの屈折率の違いから、融着接続端面での反射率が高くなり、起りやすい。
- A: そうかアンプの目的はあくまで入力信号光の増幅ですから、信号波長以外でレーザ発振されては困るんですね。
- B: これも技術的には傾斜角をつけて融着接続することで回避している。
- A: 出口の融着点での反射光がコアから逃げれば、逆進する光はないと。
- B: 現実にはシリカだけからなるデバイスでも、接続面での反射戻り光は無視できないので、いずれにしてもアイソレータは必須だ。
- A: アンプの原理はレーザと共通だけど、ファイバレーザとデバイス構成は違うんですね。ところで、この図(図3)なんですけど、WDMで使用波長を拡充するのに他の希土類が使えるって本当ですか？

B: 本当だ。図4に帯域とスペクトルも示す。希土類イオンの発光遷移波長を調べてみると色々な波長で候補元素がある。例えば1.3μm帯には3つの候補(図5)があるがこのうちプラセオジウム(Pr³⁺)を利用したPDFA (Praseodymium Doped Fiber Amplifier) は90年代初頭にNTTによって実用化された¹¹⁾。ただし、これはシリカガラスがホストでは全くダメで、フッ化物ファイバが用いられる¹²⁾。

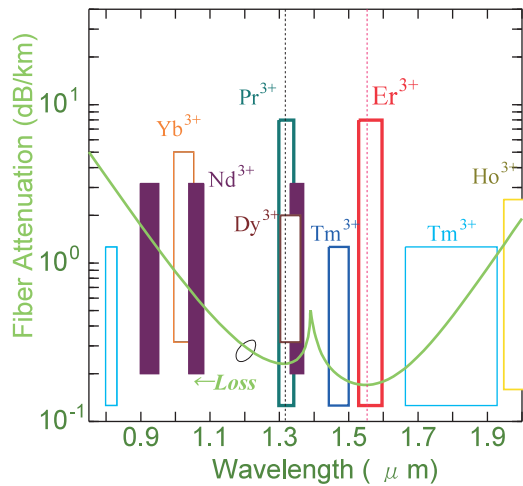


図4 光ファイバの損失スペクトルと希土類イオンの発光バンド

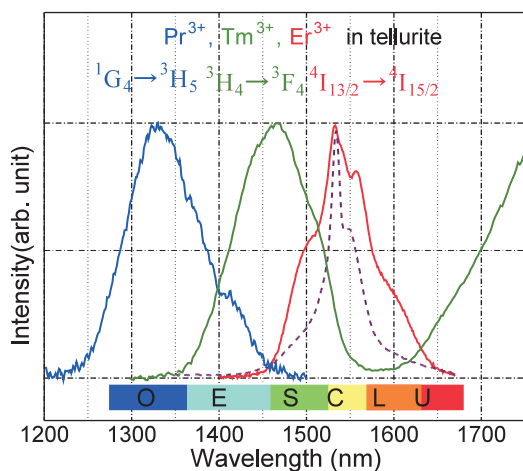


図3 通信波長帯と Pr³⁺, Tm³⁺, Er³⁺ イオンの発光スペクトル

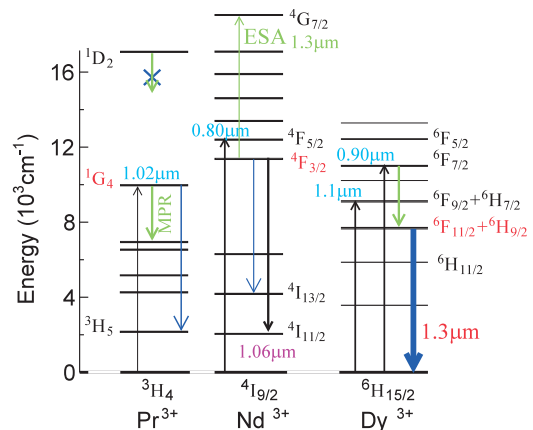


図5 Pr³⁺, Nd³⁺, Dy³⁺ イオンのエネルギー準位と1.3 μm 遷移

A : シリカでは量子効率が低いんですね。Dy³⁺ (ディスプレイウム) はなぜダメなんですか？

B : Pr³⁺ がシリカでダメな理由と似ているんだが、始準位のエネルギーギャップがもっと狭いので、フッ化物でも不十分で、もっとフォノンエネルギーの低いカルコゲナイドでやっと光るんだ¹³⁾が、実用化されていない。

A : カルコゲナイドファイバもありますよね。でももっと長波長の赤外パワー伝送用とかセンサー用途だけで、アンプに使う波長では損失がまだ高くなるのかな。Nd³⁺ はシリカやリン酸塩ガラスでも量子効率が高いはずですが。

B : その通り、1.33μm 遷移の発光始準位は、1.06μm レーザと共通だしね。ただこの準位からのブランチ比は5分の1以下だし、何よりも、同じ準位からの励起状態吸収 (ESA : Excited State Absorption) がちょうど1.3μm 付近に存在している (図5¹⁴⁾) ので、いわゆるシングルモードファイバの分散がゼロになる、昔の第2通信波長といわれる、1.31μm を中心とするOバンド (original の意) の短波長側で利得がとれないんだ¹⁵⁾。

A : そういえばEDFAが長波長側のUバンドで利得がとれない理由もESAだ¹⁶⁾と読んだことがあります。発光始準位の⁴I_{13/2}から⁴I_{9/2}への吸収遷移波長が1.6μm 強なんですよね。

B : そのとおり。荒っぽい説明だが、単純な2準位系で増幅媒質の利得係数g(λ)を上下準位

の電子占有率n_U, n_Lを使って表すと、

$$g(\lambda) = n_U \sigma_{em}(\lambda) - n_L \sigma_a(\lambda)$$

となる、ここで各波長での発光断面積σ_{em}(λ)と吸収断面積σ_a(λ)の大小関係は波長によって変わるが、各準位のStark分裂とMcCumberの関係でおおよそ重心波長より長波長側でσ_{em}(λ) > σ_a(λ)となり、実は上準位の反転分布係数が50%を越えていなくても、利得がとれる波長域が存在できるんだ (擬4準位系)。ところが実際は上にも準位があり、ESAが存在すると、

$$g(\lambda) = n_U \{ \sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{ESA}(\lambda) \} - n_L \sigma_a(\lambda)$$

と第2項を考慮するの必要があり、σ_{em}(λ) < σ_{ESA}(λ)となる1.6μm以上の波長では、いくら励起光を強くして反転分布係数を大きくしても、利得がとれない。もちろん、このあたりの波長ではσ_a(λ)は十分小さく無視できるけれども、だ。

A : ErはUバンド (1.61~1.66μm) の長波長側でのESAが原因で、NdはOバンドの短波長側でのESAが原因で、それぞれ、1.6μm以上、1.31μm以下で利得がとれない、というわけですね。

B : まあそんなところだ。波長がはずれると希土類アンプには限界がある。

A : Uバンドアンプの候補はないんですか？

B : 希土類の中ではトリウムTm³⁺が一番有力だろう¹⁷⁾。第一励起準位から、基底への3準位系遷移がある (図6)。

A : 1.4~1.5μm帯のSバンド用アンプ、TDFA (Thulium Doped Fiber Amplifier) としても

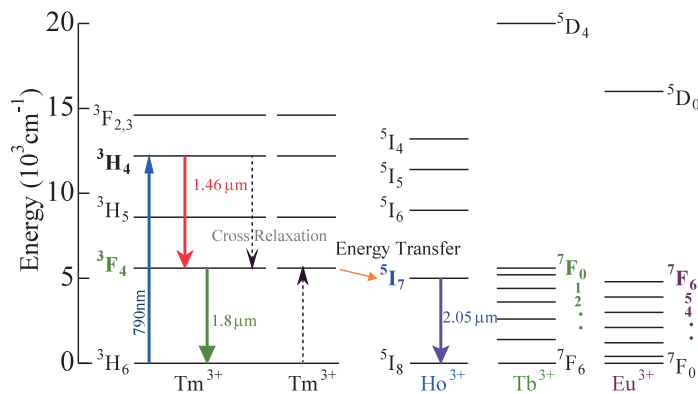


図6 Tm³⁺の重要光学遷移と他の希土類のエネルギー準位

実用化されています¹⁸⁾よね。波長が長すぎませんか？ これたしか $1.9\mu\text{m}$ レーザの遷移ですよ。

B：だから NTT の提唱した方式は、クラッドに Tb^{3+} (テルビウム) ドープガラスを使い、長波長側の ASE (Amplified Spontaneous Emission) を抑制して、短波長側の U バンド で増幅利得を可能にした¹⁷⁾。

A：考えますね。クラッドじゃなくてコアに Tm と共ドープしたらダメなんですか？

B：イオン間相互作用で始準位 ${}^3\text{F}_4$ 自体がクエンチ (消光) されてしまうので、量子効率が低下する。実はこうすると反転分布係数が向上するので、S バンドアンプとしては好都合なんだ。共ドープメントとしては Ho^{3+} (ホルミウム) イオンのほうがもっといい¹⁹⁻²¹⁾。

A：使う波長によって逆の効果が出るのはなぜですか？

B：この図 (図 7) を見て御覧。S バンドの増幅遷移はこの第3励起 ${}^3\text{H}_4$ 準位から、先程の ${}^3\text{F}_4$ 準位への遷移だ。ところがこの準位の寿命は E_r ほどではないが長すぎて、直接始準位を $0.8\mu\text{m}$ レーザで励起しても反転分布を形成しづらい。S バンド増幅利得を上げるのであれば、先程の g の考えからいって、なるべく下準位の占有率を下げるのが有利だろう。

A：なるほど、どれかと共ドープしないとダメなんですね。

B：実は終準位の占有率を下げる別の方法もある^{18, 22)}。こちらの方が主流なんだが、わざと始準位を直接励起せずに、 $1.06\mu\text{m}$ などの波長で励起すると、終準位の ${}^3\text{F}_4$ から ESA を起こして効率よく反転分布を形成してくれる。

A：アップコンバージョン励起ですね。しかも波長的に Nd: YAG レーザや Yb (イッテルビウム) ファイバレーザが使えますね。でも基底状態を励起できるんですか？

B：良い質問だ。答えは yes, ただしその励起効率は低い。一番近い ${}^3\text{H}_5$ 準位は幅があるとはいえ、 $1.2\mu\text{m}$ が重心波長だからね。利得を正にするだけなら、占有率は相対的に、 $n({}^3\text{H}_4) > n({}^3\text{F}_4)$ の条件さえ満たしていればいいが、なるべく前者と g の絶対値も大きくしたい。そこで、2波長励起方式が NEC (日本電気) から提案されている²³⁾。

A：2つもレーザを使うんですか？

B：合波カプラを2種類使うことにはなる (図 7²⁴⁾) が、主励起の $1.06\mu\text{m}$ (または $1.4\mu\text{m}$) の ESA 用光源に加えて、数 mW 程度の波長 $1.6\mu\text{m}$ 弱の補助励起光を使うと、利得は格段に良くなる。しかも ${}^3\text{F}_4$ 準位の占有率が高くなるせいもあり、利得スペクトルが長波長シフトするんだ (図 8²⁴⁾)。

A：長波長シフトすると何か良いことがあるんですか？

B：フッ化物 TDFA の利得帯域はそれまで 1.45

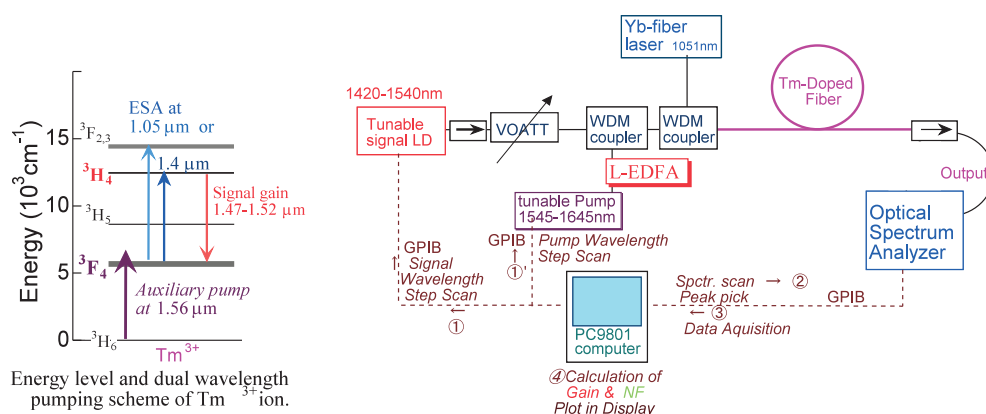


図 7 TDF の 2 波長励起構成と利得測定システム [24]

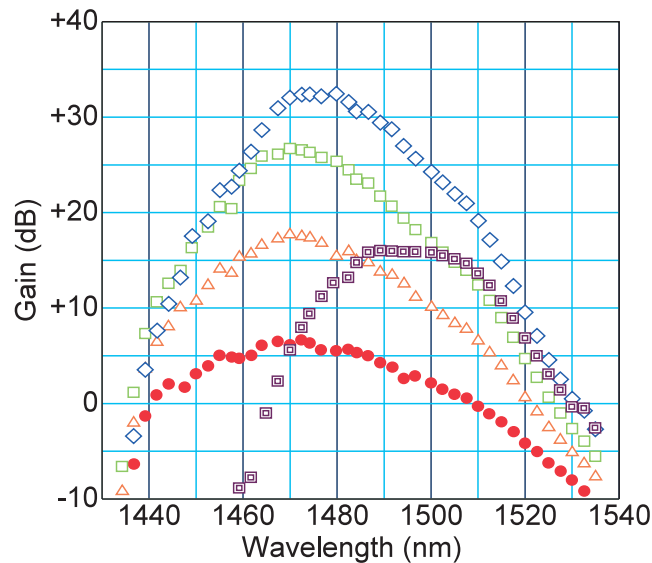


図8 種々の1560nm励起光強度に対する2波長励起TDFAsの利得スペクトル：
●0mW, △10mW, □20mW, ◇40mW, ■80mW [24]

～1.49 μm とEDFAの帯域(1.52 μm ～)との間にギャップがあった。ところが、光ファイバにppb程度の不純物O-H基があると、100km程度のファイバ長では1.4 μm 帯に倍音吸収が現れて、透過損失が高くなる。これに近い短波長(S⁺バンド)よりも、1.50 μm 前後にまで利得シフトしたことによって、低損失側が利用でき、WDMでの空白波長窓がなくなったんだ。

A: 波長資源の有効利用って奴ですね。

B: NECはC+Lバンドに2種類のEDFAを、Sバンドにこの利得シフトTDFAsを使い、273チャンネル×40Gbit/s=10Tbps伝送を世界で初めて実現した²⁵⁾。それを可能にした最新の構成アンプだったというわけだ。

A: 希土類ドーピングについてはだいたいわかってきました。それ以外の競合デバイスは何がありますか？

B: いくつかあるが、まず挙げるべきはラマン増幅器だろう。これは普通の光ファイバ誘導ラマン散乱を利用している²⁶⁾。例えば、GeドーピングシリカガラスのStokesシフトは400 cm^{-1} 程度をピークとして300～500 cm^{-1} に広がっ

ていて、これは通信波長のあたりで換算すると約100nmのシフト、50nmのバンド幅になる²⁶⁾。

A: 励起光は信号光の100nm短波長にするわけですね。

B: シフト波長の関係は変わってくるが、利点は、励起波長さえ変えれば、任意波長の信号光を増幅できること、複数種類の励起光を合波すれば、非常に広い増幅帯域が取れる²⁷⁾ことだ。

A: 波長が4f発光バンドで制限されてしまう希土類よりずっといいじゃないですか。効率はどうなんですか？

B: それが欠点だ。例えば30dBの小信号利得を得るためにEDFAやTDFAsの励起光パワーが100mW程度のオーダーであるのに対し、W(ワット)クラス、少なくとも数百mWの光源が必要だ。

A: でも通信トラフィックがどんどん増えているから将来は使われるんでしょうね。

B: 今既に一部導入されている。もう一つのメリットは既設の伝送用ファイバに励起光を入れて、伝送路自体を分布型の増幅器にすることが出来る点だ。例えば、受信側から励起光

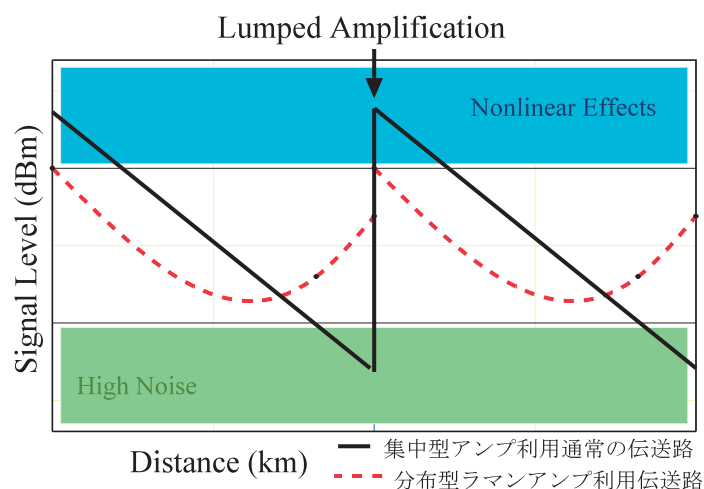


図9 分布型ラマン増幅伝送路と集中型増幅器利用伝送路における信号光強度のプロファイル [28]

を入れると信号強度のプロファイルは図9²⁸⁾のようになる。

- A : 弱くなった光が終点近くで回復するんですね。受信側に近い方が励起光強度が高いから、利得係数も大きい。
- B : その通り。中継基地で使う EDFA のような集中型アンプの場合、送信側直後での信号光強度が強くなりすぎると、WDM では起こって欲しくない、4 波混合などの非線形効果が起こりやすい。後方励起分布型 Raman 方式だと、受信側に近くなり信号光が弱くなった頃に増幅できるので、始点と終点の信号光強度の差を小さくできる。特に分散補償ファイバが伝送路の後半にあると、コアの実効断面積が小さいので、励起光密度が高くなり、より増幅利得を稼ぐことが出来る。
- A : 賢いですね。シリカファイバがいいんですか？
- B : 伝送路を利用しない集中型であれば、実はそうではなく、Stokes シフトやラマン散乱断面積が大きく増幅利得係数の大きなテルライトガラスファイバなどが性能がいいらしい²⁹⁾
- A : まだまだガラス材料科学に課せられた課題はたくさんありそうですね。今日はありがとうございました。これ今日の土産です（といっ

て、一升瓶を靴から取り出して、机に置く）。

- B : おお、気が利くね、日本酒は大好きなんだ。せっかくだから呑もう（と開け、コップを二つ取り出し、呑み始める）。

—— 以下は酔いながらの会話である。——

- A : EDFA の開発をしたのは Southampton 大学（英国）のグループ³⁰⁾なんですよ。
- B : そう、今日の形に近い EDF をシリカガラスで作って、Ar レーザ励起でやっと数 dB の利得を $1.55\mu\text{m}$ 帯で初めて観測したんだ。でも、励起波長もずれていて、実験室でしか使えない大型レーザでなく、電池駆動で最適波長の半導体レーザ LD (Laser Diode) を使って実用デバイスの形にしたのは、1989 年の日本のグループといえる³¹⁾。
- A : Er 励起用のレーザがあったんですね。
- B : 実は、 $1.49\mu\text{m}$ 励起が非常に効率が良いことを前の年にカラーセンターレーザで実証発表していたのは、当時 Polaroid に在籍していた Snitzer 先生³²⁾だけど、当時世界中によい光源が無かった。NTT の中沢先生（現東北大）は、当時日本の電気メーカ（沖電気）がラマン増幅器用に波長 $1.48\mu\text{m}$ の LD を開発していたのを聞きつけ、そこの協力で、理想的な LD 光源を組合せるといふ幸運にも恵ま

れていたんだ³³⁾。

A : そのメーカーはラマン増幅器の方を狙っていたんですね? SiO_2 ガラスのラマン散乱の Stokes シフトが, Er^{3+} イオンの $^4\text{I}_{13/2}$ 準位の Stark 分裂と不均一広がりによる蛍光の Stokes シフトと同程度だったんですね。なんて偶然だろう。

B : ラマンと希土類と歴史的にどちらが古いかはまた話が別だ。Snitzer がバリウムクラウンガラスにおいて, 希土類である Nd^{3+} のレーザ発振を実現したのは 1961 年だよ³⁴⁾。

A : Maiman によるルビーレーザ発明が 1960 年ですから翌年ですね。しかも初のガラスレーザだ。

B : Snitzer は 64 年にはガラスの特徴を活かしてファイバ化することにより励起効率を上げ, ファイバレーザ³⁵⁾を実現した。

A : そんな昔に光ファイバ用の励起光源はあったんですか?

B : あるわけない, 当時はフラッシュランプの周りに Nd ドープファイバを巻き付けて, 側面から励起していたんだ。70 年には, それで波長 $1.06\mu\text{m}$ の $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ -LD の光増幅³⁷⁾を行っている。

A : LD 光の光増幅だったら, まさにファイバランプそのものですね。確か Bell 研の林巖雄博士たちが初めて LD の室温連続発信に成功したのが, 1970 年。(2001 年京都賞先端技術部門)

B : Er-Yb 共ドープガラスで $1.54\mu\text{m}$ レーザ発振³⁶⁾を実現したのが 65 年。

A : EDFA の 20 年以上前に Er レーザガラスはあったんですね。早すぎるというか, 87 年に EDF で光増幅をするまでに長いブランクがあったなんて。

B : 理由は, 今の光通信システムを構成する要素デバイスがまだ無かったために, 研究者の関心が薄く, そのポテンシャルが認識されていなかったからだと考えられる。

A : 光ファイバの最低損失波長が $1.55\mu\text{m}$ だとわかったのも 80 年代になってからですよ。

B : 80 年代中盤に長距離光通信システムの実用

化が本格化してきたために, 中継増幅器として, 光→電気→光の変換を必要としない光増幅器開発の要請が高まってきて, 誘導放出により光を直接光で増幅する, 希土類ドープファイバはまさに理想的な増幅媒体であることが再認識されたといえるだろう。

あ と が き

本稿は, NEW GLASS 誌から依頼を受けて執筆し, 20 巻 1 号 (2005) と 21 巻 3 号 (2006) に掲載された文章から抜粋, 短縮したモノである。その際, 本学総合人間学部 4 回生片山裕美子氏には貴重な意見とお手伝いを頂いた。記して謝意を表す。

文 献

- 1) 「希土類の科学」(足立吟也編, 化学同人, 1999)
- 2) G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* 12 (1963) 675.
- 3) 例えば, 霜田光一, 「レーザ物理入門」(岩波, 1983) p. 89.
- 4) Y. Kubota, T. Teshima, N. Nishimura, S. Kanto, S. Sakaguchi, Z. Meng, Y. Nakata, T. Okada, *IEEE Photon. Tech. Lett.* 15 (4), 525.
- 5) A. Mori, Y. Ohishi, M. Yamada, H. Ono, Y. Nishida, K. Oikawa, S. Sudo, *OFC'97* (Dallas, 1997) PD1.
- 6) S. Tanabe, E. Snitzer, J. S. Wang, 第 38 回ガラスフォトニクス材料討論会 (長岡, 1997) A-10, p. 18.
- 7) X. Feng, S. Tanabe, T. Hanada, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [1] (2001), 165.
- 8) N. Sugimoto, Y. Kuroiwa, K. Ochiai, Y. Fukasawa, S. Ito, S. Tanabe, T. Hanada, *OAA2000* (Quebec, 2000) PD-3.
- 9) S. Tanabe, N. Sugimoto, S. Ito, T. Hanada, *J. Lumin.* 87-89 (2000) 670.
- 10) 杉本直樹, 「オプトロニクス」2002 [10], 130.
- 11) M. Yamada, M. Shimizu, Y. Ohishi, J. Temmyo, T. Kanamori, S. Sudo, *IEEE Photon. Tech. Lett.* 5 [9], (1993) 1011.
- 12) Y. Ohishi, T. Kanamori, T. Kitagawa, S. Takahashi, E. Snitzer, G. H. Sigel, *Opt. Lett.* 16 (1991) 1747.
- 13) S. Tanabe, T. Hanada, M. Watanabe, T. Hayashi and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [11], (1995) 2917.
- 14) S. Tanabe, *C. R. Chimie (Comptes Rendus de L'Academie des Science)* 5, (2002) 815.

- 15) Y. Miyajima, T. Komukai, *Electron. Lett.* 26 (1990) 194.
- 16) 例えば, 大石泰文, 「応用物理」 68 [1], (1999) 48.
- 17) T. Sakamoto, M. Shimizu, M. Yamada, T. Kanamori, Y. Ohishi, Y. Terunuma, S. Sudo, *IEEE Photon. Tech. Lett.* 8 [3] (1996) 349.
- 18) T. Komukai, T. Yamamoto, T. Sugawa, Y. Miyajima, *IEEE J. Quant. Electron.* 31 [11] (1995) 1880.
- 19) T. Sakamoto, M. Shimizu, T. Kanamori, Y. Terunuma, Y. Ohishi, M. Yamada, S. Sudo, *IEEE Photon. Tech. Lett.* 7 [9] (1995) 983.
- 20) S. Tanabe, "Rare-Earth-Doped Materials and Devices V", (eds. S. Jiang, SPIE vol. 4282, 2001) p. 85.
- 21) S. Tanabe, T. Tamaoka, T. Hanada, Y. Kondo, N. Sugimoto, S. Ito, *OAA2001* (Stresa, 2001) OWB4.
- 22) S. Tanabe, X. Feng, T. Hanada, *Opt. Lett.* 25 [11] (2000) 817.
- 23) T. Kasamatsu, Y. Yano, H. Sekita, *OAA'99* (Nara, 1999) PDP1.
- 24) S. Tanabe, T. Tamaoka, *OFC 2002*, (Anaheim, 2002) ThZ4, p. 572.
- 25) K. Fukuchi, T. Kasamatsu, M. Morie, R. Ohhira, T. Ito, K. Sekiya, D. Ogasawara, T. Ono, *OFC 2001*, (Anaheim, 2001) PD24.
- 26) R. H. Stolen, E. P. Ippen, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 276.
- 27) Y. Emori, Y. Akasaka, S. Namiki, *Electron. Lett.* 34 [22], (1998) 2145.
- 28) S. Namiki, Y. Emori, *Opt. & Photon. News* (2002) 52.
- 29) A. Mori, H. Masuda, M. Shimizu, *Tech. Dig. ECOC'02*, (2002) S3. 1.
- 30) R. J. Mears, L. Reekie, S. B. Poole, D. N. Payne, *Electron. Lett.* 23 [3] (1987) 1026.
- 31) M. Nakazawa, Y. Kimura, K. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 54, (1989) 295.
- 32) E. Snitzer, H. Po, F. Hakimi, R. Tumminel, B. C. MaCollum, *Tech. Digest Optical Fiber Communication 1988 (OFC'88)*, (Anaheim, 1988), PD2.
- 33) 中沢正隆, "この人に聞く" 「オプトロニクス」 227, (2000) 103.
- 34) E. Snitzer, "Optical Maser Action of Nd^{3+} in a Barium Crown Glass," *Phys. Rev. Lett.* 7, 444 (1961)
- 35) C. J. Koester, E. Snitzer, "Amplification in a Fiber Laser," *Appl. Opt.*, 3, (1964) 1182.
- 36) E. Snitzer, R. Woodcock, " $Yb^{3+}-Er^{3+}$ Glass Laser," *Appl. Phys. Lett.* 5, (1965) 45.
- 37) B. Ross, E. Snitzer, "Optical Amplification of 1.06 μm InAs_{1-x}P_x Injection-Laser Emission," *IEEE J. Quant. Electron.* QE-6, (1970) 361.

Rare-earth containing glasses ; Enabler of optical fiber telecommunication

Setsuhisa TANABE

Graduate School of Human and Environmental Studies,
Kyoto University, Kyoto, 606-8501 Japan

Basic principles of optical function of rare-earth containing glass materials and their role in the optical fiber telecommunication are reviewed by a tutorial conversation between a graduate student of Master course, Mr. A and Prof. B. Comprehensive explanation was given for Mr. A on the 4f electronic configuration of rare-earth ions, the electronic energy levels and related optical properties. He will also learn the developing history of the optically functional glasses and the fact that they play an important role in the large-capacity optical telecommunication system, enabling the highly advanced information society.