

Melt in tube法による機能性ガラスファイバーの作製

浙江大学 光电科学与工程学院

邱建荣

Fabrication of functional glass fibers by using melt in tube method

Qiu Jianrong

College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University

1. 緒言

C. Kao 博士は低損失の光ファイバー及び光通信への応用分野での成果により 2009 年のノーベル物理学賞が受賞された。光ファイバーはガラスが持つ透明性、成形特性、溶媒特性、二次加工特性などの特性を最大限に生かした製品の一つであり、現在光通信などの分野で広く使われ、人と人の交流様式に根本的な変革をもたらした。コーニングの CVD による低損失光ファイバーの作製技術はまさに画期的な技術といえる。光ファイバー関連のもう一つ重要な発明が 1993 年に Hill により発明されたファイバークレーティングが上げられる。¹⁾ ファイバークレーティングはファイバーコアの中に形成された空間位相型グレーティングで、ファイバー型の光フィルターと反射ミラーとして使える。フ

ァイバークレーティングの共鳴波長はファイバーにかかる応力と温度に非常に敏感で、現在光ファイバーセンサーにも広く使われている。

一方近年、光ファイバーの分野で新しいメンバーが加わりました。代表例としてフォトニッククリスタルファイバー、マイクロナノファイバー、複合ファイバーなどがあげられる。フォトニッククリスタルファイバーはファイバーの断面に複雑な周期的な屈折率分布を持ち、屈折率導引型とフォトニックバンドギャップ型の二種類に分けられる。ハイパワーのレーザーの伝送、超高速光通信、高感度ファイバーセンサーなどとして期待される。現在すでにスーパーコンテナニウムの発生に使われ、製品化され、分光と生物イメージングなどに使われている。マイクロナノファイバーの場合、エバネセント波伝播の特徴により、高感度のセンシングと光スイッチなどへの応用が期待される。一方、有機と無機、有機と金属、無機と金属、有機/無機/金属複合ファイバーは組成と構造ゆえんの複合的な特性を示すので、服装に組み込む可能

中国杭州求是村 17-702室 310027
TEL 0086-57188925079
FAX 0086-57188925079
E-mail: qjr@zju.edu.cn

なセンサーなどに使われている。

光通信とセンサーなどの応用を考える場合には、発光、波長変換と制御など様々な機能を持つ光ファイバーの開発が望まれている。しかしマトリックスとしてよく使われている石英ガラスはフォノンエネルギーが大きく、多フォノン緩和によりアップコンバージョン発光の効率が低く、また非線形光学効果が小さい、非線形光学効果による超高速光スイッチへの応用が難しい。フッ化物やカルコゲン系ガラスなどの多成分系ガラスも考えられるが、私たちが目指しているのは顕著な効果を持つ結晶化ガラスファイバーである。

2. Melt in tube 法

ガラスファイバーを作製する場合にダブルるつぼ法とロッドインチューブ法は広く使われている。

ダブルるつぼ法は制御が難しく、ガラスの粘度特性には厳しい。一般的にロッドインチューブ法などでプリフォームを作製し、その後軟化温度付近まで加熱して、ファイバーを引く。しかし、高濃度の稀土類を含有するガラスなど結晶化しやすいガラスファイバーを作製する場合、ファイバー引きの時に非常に結晶化しやすく、光散乱による伝送損失が大きいファイバーしか作れない。それはロッドインチューブ法の場合、ガラスは一般的に二度核形成速度が最大の温度域と結晶成長の最大速度をもつ温度域を通過し、ファイバー引きの過程に非常に結晶化しやすいからである。

ロッドインチューブ法でファイバーを作製する場合、コアとクラッドの屈折率の差、膨張係数と軟化温度のマッチングを考量するが、Melt in tube 法ではまずコアとクラッドの屈折率の差を考え、コアとクラッドの材料を準備する。コアがガラス以外、単結晶、セラミックスでも構わない。次にコアとクラッドを合わせて、プリフォームを作製する。それからある温度までに加熱し、クラッドが軟化し、コアが融液状

態になり、ファイバーを引く。最後に必要に応じて、低温で熱処理し、コアの中にナノサイズの機能性粒子を析出させ、低損失の光ファイバーを得る。コアガラスがファイバー引きの時に融液から急冷するので結晶化が発生しない。またその後低温で熱処理するので、核形成や結晶成長を精密に制御することができ、低損失と機能性発現を同時に実現できる。これまでアメリカと日本などいくつかのグループはこの方法を用いて、ファイバーの作製を検討してきた。

3. 機能性ガラスファイバー

私達は今まで Melt in tube 法を使って、遷移金属イオンがドーブされたナノ粒子を含有する光ファイバー、稀土類イオンがドーブされたナノ粒子を含有する光ファイバー、量子ドットを含有する光ファイバー、SHG 特性を持つ微結晶を含有する光ファイバー、高濃度稀土類を含有する光ファイバーを作製した。

図1は YAG セラミックスをコアに、 SiO_2 ガラスをクラッドに高温で引いたファイバー断面の光学顕微鏡写真と EPMA のマッピング結果である。Al と Y は主にコアの部分に存在し、界面に少しのイオンの拡散が観測される。図2のラマンスペクトルから、コアはガラス化していることがわかる。 Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} をドーブした YAG セラミックスを用い、ファイバーを作製した。それらの光ファイバーを使って、1.0 μm , 1.5 μm , 2.0 μm のレーザー発振を実現した。また Yb^{3+} をドーブした単結晶を使って、低損失で高いゲイン係数のファイバーを作製し、そのファイバーを使って、1.0 μm でのシングル周波数のレーザー発振を実現した。

また、これまで PbS などの量子ドットを含有するファイバーの作製についてあまり成功例はなかった。私達は Melt in tube 法とその後の熱処理により、PbS などの量子ドットを含有するファイバーの作製に成功し、図3に示すように 800nm の光の励起で、光通信帯域での波長可変の発光が観測された。一方、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガ

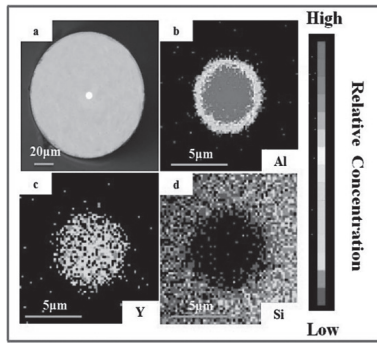


Fig. 1 Optical micrograph and EPMA images of the fiber's cross-section.

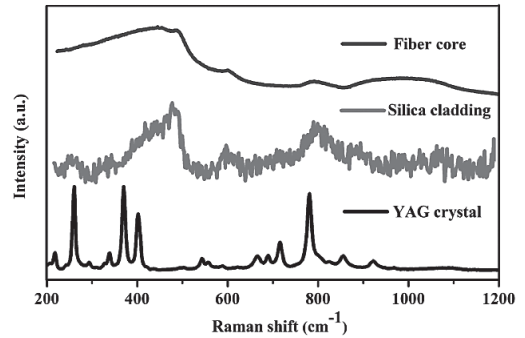


Fig. 2 Raman spectra of YAG crystal, fiber core and silica cladding of YAS fiber.

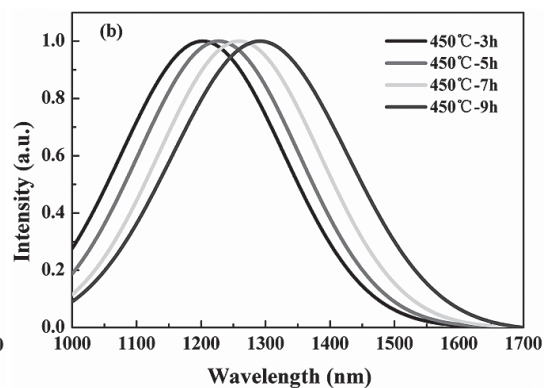
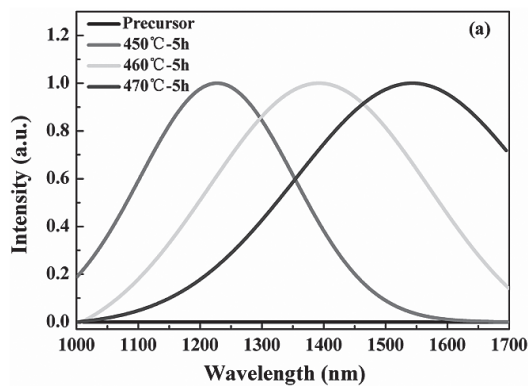


Fig. 3 Emission spectra of PbS-doped fibers by melt in tube method and successive heat treatment.

ラスをコアに、 SiO_2 ガラスをクラッドにファイバーを作製し、さらに熱処理によりコアの中に $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 微結晶を析出させ、図4に示すように、1030nmのレーザーの励起で、高効率のSHGの発生が観測された。

4. 結言

Melt in tube 法は用い、いままで作れなかったガラスファイバーまたはガラスセラミックファイバーを作製することができた。この方法は特に石英ガラスをクラッドとして使う場合に、2000°C以上で普通のるつぽ法では不可能な高温でガラスを溶かし、その後高速で冷却し、ファイバー化することができ、一つの極端なガラスの作製方法として捉えられる。まだコアとクラッド間の原子の拡散の制御、界面付近に応力が

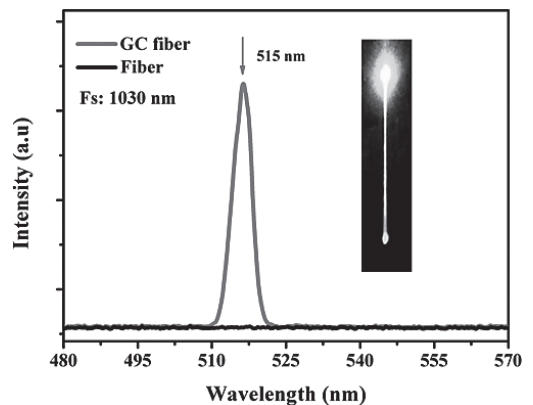


Fig. 4 Emission spectra of precursor fiber and glass ceramic fiber excited by 1030nm laser.

存在するなどいろいろな問題はあるが、Melt in tube 法は新しい機能性ガラスファイバーの作製法として、今後の展開が期待される。

参考文献

1. K. O. Hill, B. Malo, F. Bilodeau, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 1035.
2. Z. Fang, X. Xiao, X. Wang, Z. Ma, E. Lewis, G. Farrell, P. Wang, J. Ren, H. Guo, J. Qiu, *Scientific Reports*, 7 (2017) 44456.
3. W. Peng, Z. Fang, Z. Ma, J. Qiu, *Nanotechnology*, 27 (2016) 405204.
4. Z. Fang, S. Zheng, W. Peng, H. Zhang, Z. Ma, S. Zhou, D. Chen, J. Qiu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 (2015) 2772.
5. Z. Fang, S. Zheng, W. Peng, H. Zhang, Z. Ma, G. Dong, S. Zhou, D. Chen, J. Qiu, *Opt Express*, 23 (2015) 28258.
6. Y. Zhang, W. Wang, J. Li, X. Xiao, Z. Ma, H. Guo, G. Dong, S. Xu, J. Qiu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, online. DOI: 10.1111/jace.16072
7. Y. Zhang, G. Qian, S. Xiao, X. Tian, X. Ding, Z. Ma, L. Yang, H. Guo, S. Xu, Z. Yang, J. Qiu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 101 (2018) 4627.
8. Y. Zhang, G. Qian, S. Xiao, X. Tian, Z. Chen, J. Zhong, Z. Ma, H. Guo, S. Xu, Z. Yang, J. Qiu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 101 (2017) 1616.