

光ファイバの 放射線による劣化とそのメカニズム

相模工業大学 長沢 可也

The causes of radiation induced degradation in optical fibers

Kaya Nagasawa

Department of Electrical Engineering,
Sagami Institute of Technology

(要旨)

純粋石英ガラス及びファイバ中に見られるカラーセンタやルミネッセンスセンタの原因は、5年程度前にはほとんど不明であったが、最近、急速に解明されてきている。ESR 活性欠陥のみならず、非常磁性である $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ および $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 構造によるカラーセンタについての研究も進んでいる。本報は、製造時、放射線照射時、水素拡散時等に生成するカラーセンタについて、著者の研究を中心にまとめている。

1.はじめに

純粋石英コア光ファイバは、Ge ドープファイバに比べ、レーリー散乱等による光伝送損失が少なく、固有損失が低減でき、また、水素の拡散が起った際の OH 基生成等による光伝送損失増が小さいため、長期安定性に優れている。放射線照射による欠陥生成およびそれに伴う光吸収増が少ないため、放射線環境下での使用も検討されているほか、紫外域の伝送損失も小さいため、紫外レーザー光用の導波路としても有用である。光ファイバに限らず、光学素子等の材料としても重要である。しかしながら、現在得られている合成純粋石英ガラスには、製造法および製造条件に依存した種々の欠陥の生成が見られ、光吸収および発光の原因となっている。純粋石英コアファイバおよびガラスのこのような長足をさらに向上させるためには、光吸収など、劣化の原因となる構造欠陥についての知見をさらに深めていく必要がある。本

報では、製造時、放射線照射時、水素拡散時等に見られる光吸収および発光帯について、最近の我々の研究を中心にまとめ、また、残された問題点について述べる。

2.純粋石英ガラス中のカラーセンタ

純粋石英ガラスおよびファイバに、放射線を照射したり、水素ガスを拡散させたり、また、線引きしたりするとカラーセンタが生成する。カラーセンタは、as-grown のガラスにも観測される。これらを Table 1 にまとめて示す。以下、いくつかのカラーセンタについて述べてゆく。

2.1 Non-Bridging Oxygen Hole Center (NBOHC, $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$) による光吸収

NBOHC は不対電子を持っているので、電子スピン共鳴法 (ESR) により同定されている。600~630 nm の光吸収の原因は NBOHC であり、Table 1 に示すモデルになった経緯については、文献²⁷⁾で詳しく述べている。分子軌道法計算²⁸⁾および電子状態密度 (DOS) 計算²⁹⁾の結果より、酸素の 2 つの非結合 2P 軌道間の遷移が、この光吸収であると考えられる。

赤いルミネッセンス (650 nm に発光ピークを示す) は、600~630 nm 帯の励起で生ずるので、NBOHC が原因と考えられる³⁰⁾。260 nm 帯の励起によっても赤いルミネッセンスは生ずるので、260 nm 帯も NBOHC が原因であるとの説もあるが³¹⁾、OH 基を 800 ppm 以上と多量に含む試料 (OH 基高含有シリカ) に γ 線を照射しても、NBOHC

Table 1 純粋石英ガラス中のカラーセンタ

吸収帯	原因および特徴
163 nm	as-grown 試料に生成。He イオン照射でも生成 ⁷⁾ 。Si-Si が原因 ²⁻⁹⁾ 、パーオキシ・ラジカル(P.R.)もこの波長に吸収を生ずるとの報告もある ⁶⁾ 。
215 nm	E' 中心($\text{Si}\cdot$)が原因と考えられる ⁷⁾ 。しかし、215 nm 帯と E' 中心の ESR シグナル強度に必ずしも良い相関が得られるわけではないので、E' 中心以外にもこの吸収を生ずる欠陥があると考えられる。
225 nm	結晶 SiO_2 に見られる E2'。中心が原因との報告がある ⁸⁾ 。しかしガラス中では、この吸収帯のはっきりとした分離は難しい。
245 nm	ピーク波長、半値幅と発光波長の異なる 2 種の吸収帯($B_{2\alpha}$, $B_{2\beta}$)がある。何れも as-grown 試料に生成。 $B_{2\alpha}$ は $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ が原因、 $B_{2\beta}$ は原因不明 ²⁻⁵⁾ 。
260 nm	γ 線照射で生成。NBOHC が原因との説もあるが、 $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ による可能性が強い ^{9),40)} 。
325 nm	as-grown 試料に生成。 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ (パーオキシ・リンケージ)が原因 ¹⁰⁾ 。
360~380 nm	原因不明、 γ 線照射である種の試料に生成 ^{11),12)} 。
600~630 nm	NBOHC($\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$)が原因 ¹³⁻¹⁵⁾ 。NBOHC が近くの OH 基と $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ のように水素結合を形成する場合、ピークの波長が 600 nm 付近になる。これは、OH 基高含有試料(800 ppm 以上)によく見られる。一方、水素結合を持たない NBOHC は、630 nm 付近にピークを形成する ¹⁵⁾ 。
660 nm	γ 線照射である種の試料に生成 ¹⁶⁾ 。
760 nm	シリコン・クラッドが原因 ¹⁷⁾ 。欠陥の詳細な構造は不明。Radiation Hardening 効果 ¹⁶⁾ や、光ブリーチ ¹⁸⁾ を受ける。
945, 1240, 1390 nm	OH 基の分子振動吸収($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$)。近くの OH 基同志で水素結合を形成し、吸収のピーク波長の化学シフトを生ずる ¹⁹⁻²¹⁾ 。
1240 nm 他	ガラス中に拡散している水素分子(H-H)の分子振動吸収が原因 ²²⁾ 。
1440 nm	P. R. と水素分子の反応により生成、90°C 程度の熱処理で消滅 ^{23),24)} 。
1450 nm	P. R. の生成している試料に水素分子を拡散し、150°C 程度で加熱すると生成。 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ が原因 ^{23),24)} 。
1520 nm 及び 1240 nm を中心に 1000~1600 nm にわたる広い吸収	酸素過多ファイバに水素分子を拡散させ、 γ 線を照射すると生成。この試料に観測される特有な ESR シグナルを起こしている欠陥($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{H}$)が 1.52 μm 帯の原因 ²⁵⁻²⁶⁾ 。 90°C の加熱で、容易に減少または消滅。
1600 nm より長波長にピークを持つ吸収帯	γ 線照射で生成。通信用波長の 1.3 μm 帯および 1.55 μm 帯における γ 線誘起損失の主原因となっている。ピーク波長は不明 ²⁶⁾ 。

は多く生成される ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}\cdot + \text{H}\cdot$) もの、260 nm 帯の生成は見られず⁹⁾、また、エキシマ・レーザー光照射により誘起される 260 nm 帯と赤いルミネッセンスの、生成特性に完全な一致は見られないこと⁴⁰⁾ などから、260 nm 帯の原因は NBOHC 以外の欠陥であると考えられている。260 nm 帯の原因は $\equiv\text{SiO}\cdot$ である可能性が高い⁴⁰⁾。

2.2 シリコンと酸素の化学量比

純粋石英コアファイバといっても母材の製造法や製造条件により、カラーセンタ及び ESR 欠陥の生成が大きく異なることが従来より指摘されていた。この原因として、ガラス中の OH 基や塩素等の不純物の量の違いなどが考えられていたが、同じ OH 基、塩素含有量でも異なる性質を示すことがあるなど、不純物だけを考えたのでは説明できないことが多くあり混乱していた。著者の研究

グループでは、ガラス中のシリコン量に対する酸素の量の ppm オーダのわずかな過不足が欠陥の生成に大きく影響するものと考え、製造法および製造条件等の異なる 13 本のファイバに生成する各種欠陥およびカラーセントラを系統的に調べた。その結果、従来の純粋石英ガラスは、酸素欠乏及び酸素過多の 2 つのタイプに分類することができ、これによって多くの欠陥の生成が説明できることが明かとなった³²⁾。すなわち、酸素過多には線引き NBOHC、線引きおよび γ 線誘起パーオキシ・ラジカル ($\equiv\text{Si-O-O}\cdot$, P. R.), 325 nm 帯、水素拡散による 1440, 1450 及び 1520 nm 帯などが生成し、一方、酸素欠乏には、線引き E' 中心、245 nm 帯などが生成し酸素過多特有の欠陥の生成は無い。さらに、その後の研究で、酸素過多の状態としてはあとで述べるように、 $\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$ (パーオキシ・リンケージ, P. L.) 構造によるものと、拡散している酸素分子によるものがあることが明かになった。

酸素不足による欠陥

245 nm 帯は、ある種のサンプルにおいて製造したままで生成が見られる吸収帯であり、また、 γ 線、電子線、X 線等の電離放射の照射では生成せず、中性子やイオン等の照射で生成する³⁹⁾。母材製造時の酸素ガスの流量を増すことによって生成が抑制される³²⁾。高温で酸素処理を施すことで減少する³²⁾。以上の結果などより、245 nm 帯はガラスにおける酸素量の絶対的な不足により生じ、 $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ 構造によるものであると考えられるようになった³²⁾。その後、245 nm 付近の吸収には、実は 2 種類 ($B_{2\alpha}$ および $B_{2\beta}$) あることが明らかにされた。 $B_{2\alpha}$ は、280 nm と 450 nm に光ルミネッセンスを形成し、以下で述べるように $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ が原因、 $B_{2\beta}$ は、290 nm と 390 nm の光ルミネッセンスを形成するが、原因は不明である²⁻⁵⁾。

$\equiv\text{Si-Si}\equiv$ が 163 nm に光吸収帯を生ずる可能性があることが DOS の計算結果などをもとに示され^{34,35)}。その後、酸素欠乏の試料に 163 nm 帯が観測されることが明かにされた³⁾。

$\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$ 構造による光吸収

パーオキシ・リンケージ (P. L.) は、酸素過多の状態として以前から考えられてはいたものの、

その存在については定かではなかった。最近、325 nm 帯が P. L. によるものであることが明かとなった¹⁰⁾。325 nm 帯は、ある種の酸素プラズマ法で製造されたガラスに観測され、また、 $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ を含むガラスに 800°C の酸素処理を施した際に、 $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ の減少に伴って生成する ($\equiv\text{Si-Si}\equiv + \text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$ によると考えられる)。P. L. は、放射線やエキシマ・レーザー光などの照射により切断され、NBOHC ($\equiv\text{Si-O}\cdot$) に変化すると考えられる。従って、P. L. の存在するガラスには、赤いルミネッセンスは生成しやすい。

拡散酸素分子

酸素欠乏のファイバでも、3 気圧、500°C、10 時間の酸素処理を施すと、 γ 線照射の際に P. R. が生成するようになる³⁹⁾。同時に O_2 によると考えられる ESR シグナルも生成する³⁹⁾。また、酸素欠乏ガラスが作られるとされている製法においても、製造時の酸素流量を増加すると、酸素分子がガラス中に残存した状態のものができる場合がある。このガラスには 325 nm 帯すなわち P. L. の生成は見られず、かつ、酸素欠乏の特徴である $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ 構造が多く存在しているが、 γ 線照射や光ファイバへの線引きにより P. R. の生成が見られる。すなわち、これは酸素欠乏と酸素分子とが共存している例である⁷⁾。また、酸素欠乏のガラスに 900°C の酸素処理を行うと P. L. が生成し、 $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ 構造と P. L. が共存したガラスが得られる⁴⁰⁾。仮に、 $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ 構造を多数含む、かつ、酸素分子が拡散しているガラスが、ガラス合成後にいろいろな工程で加熱されると、このような $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ 構造と P. L. との共存も起こり得るであろう⁷⁾。上述のように、通常の場合、ガラスは酸素過多と酸素欠乏の 2 つのタイプに分類できると考えて良いが、製造条件、製造法、製造後の熱処理等により、複雑な状態のガラスも生じてくる。従って、光吸収帯すなわち欠陥の生成を占うためには、これらのプリカーサである $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ 構造や P. L. の存在、そして、酸素分子がどの程度拡散しているかを見極めることが重要であるといえる。

2.3 ガラス中の OH 基および

水素処理による効果

従来より OH 基を多く含んだファイバは耐放

射線性に優れていることは知られていたが、OH基による損失増加の抑制メカニズムは明らかでなかった。OH基を800 ppmと多く含む場合には、245 nm帯、325 nm帯、線引きP. R.、E'中心および線引きNBOH等の生成は見られないが⁴²⁾、これは、母材製造時に用いる酸水素炎中の水素が、高温のため、生成した $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ やP. L.と反応し、 $\equiv\text{Si}-\text{H H}-\text{Si}\equiv$ や $\text{Si}-\text{O}-\text{H H}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ に変わるためと思われる。一方、 γ 線などのイオン化放射線の照射によるNBOHC、すなわち赤いルミネッセンスの生成は、試料にOH基が多く含まれる場合に顕著に見られる。これは、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}\rightarrow\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot+\text{H}\cdot$ からわかるのように、OH基がNBOHCのプリカーサとなるからである。

試料を水素ガス雰囲気中(大気圧、室温という条件で可能)に置き、水素分子を拡散させると(水素処理を施すと)、 γ 線照射による紫外域吸収損失や600~630 nm帯の減少が見られる⁴²⁾。600~630 nm帯の減少は、 $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot+\text{H}_2\rightarrow\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}+\text{H}\cdot$ の反応が室温において進むことによる。E'中心も、600~630 nm帯ほどではないが、水素処理を施すことで減少する。一方、 γ 線の照射の前にはあらかじめ水素をガラス中に拡散させておくと、E'中心やP. R.が水素を拡散させない場合よりも多く生成する場合がある⁴³⁾。

酸素過多のサンプルに水素処理を施し γ 線照射を行うと、1440 nm帯、1520 nm帯の他、OH基吸収の増加が顕著に見られる⁴⁴⁾。これは、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv+\text{H}_2\rightarrow\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H H}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ の反応によるものと考えられる。水素は γ 線の照射によって被覆材などからも発生しうるので、酸素過多のファイバは損失増の起こりやすいファイバといえる。

3. まとめ(今後の課題)

上述したように、ガラス中に生成する多くの欠陥は、OH基等の不純物、酸素の多寡(製造法、製造条件)、線引きなどに大きく依存する。この欠陥とカラーセントとの関係は、かなり明らかになっている。今後の問題としては、存在の可能性は指摘されているものの実体が明確でないイオン性欠陥および原子価交替対などについて明かにしてゆ

くことが重要であると考えられる。

純粋石英は、アモルファス物性を研究するための格好の材料である。ガラス中の欠陥について、さらに深く調べてゆくことによりガラス自体の構造を明らかにする手がかりも得られてくるものと期待される。今後は、この見地からの検討も大いになされるべきであろう。

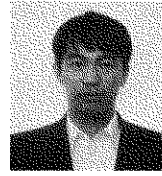
参考文献

- 1) 東門領一, 西川宏之, 鹿庭義之, 長沢可也, 大木義路, 浜義昌: 電気学会絶縁材料研究会資料EIM-135 (1987).
- 2) K. Nagasawa, H. Mizuno, Y. Yamasaka, R. Tohmon, Y. Ohki and Y. Hama: Proc. the Physics and Technology of Amorphous SiO_2 , Les Arcs, France, 1987 (Plenum Publishing Corporation, New York).
- 3) R. Tohmon, Y. Yamasaka, K. Nagasawa, Y. Ohki and Y. Hama: J. Non-Cryst. Solids 95&96 (1987) 671.
- 4) R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Sasagane, K. Nagasawa and Y. Hama: Phys. Rev. B 39 (1989) 1337.
- 5) H. Imai, K. Arai, T. Saito, S. Ichimura, H. Nonaka, J. P. Vigouroux, H. Imagawa, H. Hosono, and Y. Abe, in The Physics and Technology of Amorphous SiO_2 , edited by R. A. B. Devine (Plenum, New York, 1988), p. 153.
- 6) M. Stapelbroek, D. L. Griscom, E. J. Friebele and G. H. Sigel, Jr.: J. Non-Cryst. Solids 32 (1979) 313.
- 7) R. A. Weeks and E. Nonder: Symposium on Paramagnetic Resonance, ed. W. Low, vol. 2 (Academic Press, New York, 1963) p. 869.
- 8) C. M. Nelson and R. A. Weeks: J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 869.
- 9) R. Tohmon, Y. Shimogaich, S. Munekuni, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama: The International Congress on Optical Science

- and Engineering April 1989, Paris, France, Sponsored by EPS and SPIE Paper No. 1128, 34.
- 10) H. Nishikawa, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama: "Defects and optical absorption bands induced by surplus oxygen in high-purity synthetic silica" J. Appl. Phys. to be published.
 - 11) 星裕, 御子柴浩伸, 長沢可也, 大木義路, 矢作吉之助: 昭和 60 年電子通信学会全国大会 1100.
 - 12) 松山奉史: 第 27 回放射線化学討論会 A 111, 21 (1984).
 - 13) K. Nagasawa, Y. Hoshi, Y. Ohki and K. Yahagi: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 464.
 - 14) K. Nagasawa, R. Tohmon and Y. Ohki: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 146.
 - 15) K. Naganawa, Y. Ohki and Y. Hama: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1009.
 - 16) K. Nagasawa, M. Tanabe and K. Yahagi: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 1608.
 - 17) K. Naganawa, M. Tanabe, K. Yahagi, A. Jino, and T. Kuroha: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 606.
 - 18) 長沢可也, 田辺学, 矢作吉之助: 電気学会絶縁材料研究会資料 EIM-83-17 (1983).
 - 19) Y. Yokomachi, R. Tohmon, K. Nagasawa, and Y. Ohki: J. Non-Cryst. Solids 95&96 (1987) 663.
 - 20) G. E. Walrafen and S. R. Samanta: Chem. Phys. 69 (1978) 493.
 - 21) J. Stone and G. E. Walrafen: J. Chem. Phys. 76 (1982) 1712.
 - 22) K. Mochizuki, Y. Namihira and H. Yamamoto: Electron. Lett. 19 (1983) 743.
 - 23) 横町之裕, 室垣宏典, 西川宏之, 東門領一, 長沢可也, 大木義路, 浜義昌: 昭和 62 年電子通信学会半導体・材料部門全国大会 410 および 411. ; 横山之裕, 室垣宏典, 西川宏之, 東門領一, 長沢可也, 大木義路, 浜義昌: 電気学会絶縁材料研究会資料 EIM-87-132 (1987).
 - 24) Y. Yokomachi, R. Tohmon, Y. Ohki, Y. Hama, K. Nagasawa: Optical Fiber Communication Conference, February 1989, Houston, USA, Paper No. WQ 12.
 - 25) K. Nagasawa, T. Todoriki, T. Fuzii, Y. Ohki and Y. Hama: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L853.
 - 26) 大江将元, 京藤倫久, 千種佳樹, 渡辺稔, 岡本信一, 山本孝夫: 電気学会絶縁材料研究会資料 EIM-87-127 (1987).
 - 27) 長沢可也, 大木義路, 浜義昌: 昭和 61 年電気・情報関連学会連合大会 12-2, p. 2-105.
 - 28) 山坂善也, 長沢可也, 大木義路: 昭和 61 年電子通信学会光・電波部門全国大会 338.
 - 29) J. Robertson: Proc. the Physics and Technology of Amorphous SiO₂, Les Arcs, France, 1987 (Plenum Publishing Corporation, New York)
 - 30) E. J. Freiblele, D. L. Grincom and J. Marro: J. Non-Cryst. Solids 71 (1985) 133.
 - 31) A. R. Siline, L. N. Skuja and A. N. Trukhin: J. Non-Cryst. Solids 38-39 (1980) 195.
 - 32) 星裕, 長沢可也, 藤井隆, 東門領一, 大木義路, 矢作吉之助: 電気学会絶縁材料研究会資料 EIM-85-137 (1985)/K. Nagasawa, Y. Hoshi and Y. Ohki: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L554.
 - 33) G. W. Arnold: IEEE Tran. Nucl. Sci. NS-20 (1973) 220.
 - 34) E. P. O'Reilly and J. Robertson: Phys. Rev. B 27 (1983) 3780.
 - 35) D. L. Griscorn: J. Non-Cryst. Solids 73 (1985) 51.
 - 38) 長沢可也, 亀田俊弘, 大木義路, 浜義昌: 1986 年 ESR 討論会 15 A 10.
 - 39) 東門領一, 宗国修治, 長沢可也, 大木義路, 浜義昌: 昭和 63 年電子情報通信学会春季全国大会 C-261.
 - 40) 西川宏之, 下保雅行, 東門領一, 長沢可也, 大木義路, 浜義昌: 昭和 63 年電子情報通作学秋季全国大会 C-257.

- 42) K. Nagasawa, R. Tohmon, Y. Ohki: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 148.
- 43) 長沢可也, 星裕, 藤井隆, 東門領一, 大木義路, 矢作吉之助: 電気学会絶縁材料研究会資料 EIM-85-140 (1985).
- 44) 長沢可也, 星裕, 藤井隆, 東門領一, 大木義路, 矢作吉之助: 第18回電気学会絶縁材料シンポジウム P-13 (1985).
- 45) J. H. Stathis, M. A. Kastner: Philosophical Magazine B, 49 (1984) 357.
- 46) R. Tohmon, Y. Shimogaichi, S. Munekuni, Y. Ohki, Y. Hama, K. Nagasawa, Appl. Phys Lett. 54 (1989) 1651.

〔筆者紹介〕



長沢 可也 (ながさわ かや)
 昭和56年3月 早稲田大学理工学部電気工学科卒業,
 昭和61年3月 同大学大学院理工学研究科博士課程修了, 工学博士,
 昭和60年4月 同大学理工学部助手職任,
 昭和62年4月 相模工業大学電気工学科専任講師職任, 現在に至る。
 専門は電気材料工学, 特に光ファイバ等に用いる石英ガラスの物性に興味を持つ。
 応用物理学会, 電気学会, 電子情報通信学会, 日本セラミックス協会, 会員,
 昭和63年度安藤博記念学術奨励賞受賞。