

# シリカガラスの空隙制御による 低損失ファイバ実現への期待

北海道大学 電子科学研究所・AGC(株) 材料融合研究所

小野 円佳

## Void-Engineering in Silica Glass for Ultralow Optical Scattering Loss Fiber

Madoka Ono

Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University/AGC Inc.

### 1 はじめに

シリカガラスは  $\text{SiO}_2$  から成るガラスで、一般の多成分系ガラスに比べ、圧倒的に高純度で、構造欠陥や水分量を低く抑えて均質に作りこむ技術が確立されている。またガラスの熱膨張係数は  $10^{-7} \text{ K}^{-1}$  と極めて小さく、光学ギャップが 6 eV 以上であるため、広い波長範囲の光に対して、吸収による熱膨張、屈折率変化によるレンズ効果といった線形・非線形光学効果が起こりにくい。このような優れた特徴をもつシリカガラスは、現在光通信ファイバのコア材料として世界中で利用されている。光ファイバ以前、情報は電線ケーブルを媒体とし、電気信号で伝達しており、その伝搬損失は 200 dB/km 程度であった。1970 年に光ファイバが開発された

際、光の伝搬損失は 20 dB/km だったが<sup>[1]</sup>、電線ケーブルに比べると桁違いに低い損失に、電線ケーブル会社は光通信ケーブル会社へと転向を余儀なくされた。Fig.1 は、伝送損失の値と、信号が 100 分の 1 になるまでの距離を年代間で比較したものである。わずか 30 年の間に、光ファイバの通信波長帯における損失は 0.2 dB/km にまで低減し、伝達距離が飛躍的に伸び、世界は情報社会へと様変わりした。今や光ファイバは世界中に張り巡らされている。更に一桁損失が低減すれば、光信号の増幅器を大幅

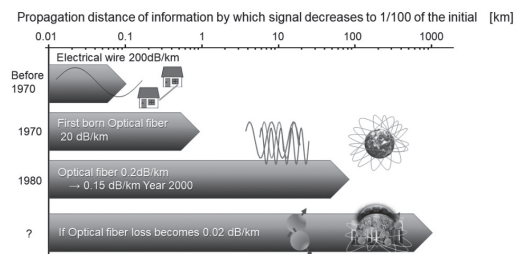


Fig. 1 Propagation distance of information by which signal decreases to 1/100, using each transmission line.

〒 001-0020/221-8755  
北海道札幌市北区北 20 条西 10 丁目 / 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地  
TEL 011-706-9346/050-9014-1803  
E-mail: mono@es.hokudai.ac.jp/madoka.mo.ono@agc.com

に節約できるだけでなく、現在中継器の作成が困難な量子通信が普及する可能性があると言われている<sup>[2]</sup>。しかし1980年以降、ファイバの損失はほぼ横ばい状態で、2-3年毎に0.01 dB/kmのオーダーで最低記録が更新されていた<sup>[3]</sup>。光ファイバの損失低減は、今もなお重要な研究課題と認識されており、現況を打破するブレークスルーが望まれていた。

## 2 シリカガラスにおけるレイリー散乱損失低減

シリカガラスにおいて、伝送損失の80%以上はレイリー散乱損失が占めており、その他の構造不整合や吸収といった成分はほんのわずかである<sup>[4]</sup>。レイリー散乱損失はシリカガラスの密度揺らぎがもたらすものであるため、これまで、専らガラスの凍結温度 $T_f$ を下げてガラスの構造を均質化する方法が探索されてきた。ところが、 $T_f$ を下げるためには、ガラスの構造を長い時間を掛けて安定なものに凍結するか、構造が速く安定状態に至るように、粘性を下げる成分（フッ素や水酸基、アルカリイオンなど）をシリカガラスに加えるといったことが必要となる。前者はファイバの紡糸速度を下げる必要がある、現在音速に近い速度で紡糸を行っているファイバの生産工程を考えると現実的でない。また後者では組成揺らぎが助長され、却って散乱損失が増加する。このため、損失を大幅に改善する方法はないと考えられてきた<sup>[5]</sup>。

我々はこれに対して、シリカガラスのネットワーク構造中の空隙（原子のない「何もない空間」）に着目し、このサイズを、陽電子消滅法（PALS: Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy）を用いて測定した。PALSを使った空隙サイズの算出方法や、測定内容の詳細については、参考文献<sup>[6-8]</sup>をご参照いただきたい。構造凍結温度 $T_f$ を1300 K~1700 Kの温度範囲に調整したシリカガラスは、 $T_f$ が高いほど密度が高いが、PALSで観測された空隙半径 $R_v$ は、 $T_f$ の上昇に伴って増大した。即ち、この温

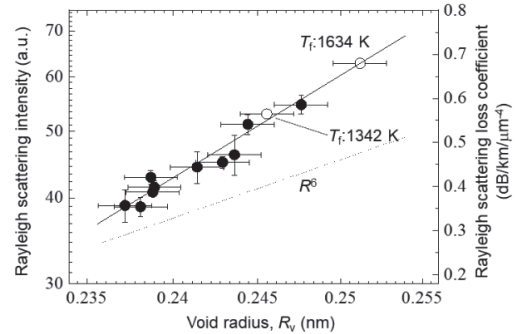


Fig. 2 Schematic picture of network and voids in silica glass with different fictive temperature

度範囲内では、ガラスの $T_f$ が高くなると、Fig. 2に示すように、体積が小さくなり、同時に、中の空隙が大きくなる。この変化が起きることによって、ガラス中の高密度部分はより高密度となり、粗な部分、つまり空隙部分は、その大きさが拡大すると解釈できる。これは密度の不均質化が $T_f$ の上昇に伴い起きていることを示しており、シリカガラスのレイリー散乱増大と深く関係がある。そこでPALSで測定された空隙が散乱体として振る舞うと仮定したところ、これまで経験的に得られていたレイリー散乱係数の凍結温度依存性を空隙サイズの変化を使ってよく説明できた<sup>[6]</sup>。

空隙を散乱体として扱う描像を仮定できるならば、PALSで観測される空隙を小さくすることによって、レイリー散乱係数を抑制できるのではないか。このように考え、我々はシリカガラスに圧力を印加して空隙を小さくする試みを行った。熱間等方圧加工装置（HIP）を用いて2073 Kの熔融状態でArガスを媒体として圧力を印加し、急冷して圧縮シリカガラスを得た。これらのガラスについて、陽電子消滅寿命と、レイリー散乱強度の測定を行った。Fig. 3に、空隙サイズを横軸、散乱光強度を左軸にプロットし、それらに相当するレイリー散乱係数を右軸に示した。凍結圧力が高く、圧力保持時間が長いほど、空隙サイズは小さくなり、レイリー散乱が抑制されることがわかった。Fig. 3の(○)は常圧下で凍結温度を調整して得たガ

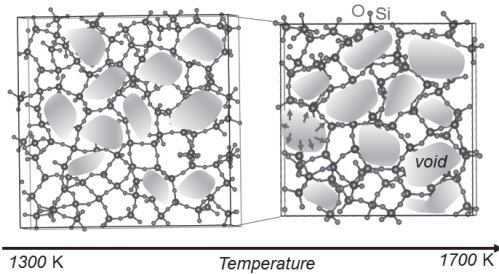


Fig. 3 The Rayleigh scattering intensity (left vertical axis) and the absolute value of the Rayleigh scattering loss (right vertical axis), are plotted against the void radius. The filled circles are for the samples made with the HIP machine. The broken line corresponds to the sixth power of the void radius ( $R_v$ ). The open circles represent the samples made without the HIP machine [9].

ラスである。例えば凍結温度が 1342 K のガラスは、半導体露光装置などに利用されるシリカガラスで、構造を安定化させ均質化するために、100 時間以上を掛けてゆっくりと冷却が行われている。しかし、これだけ長期間処理を行ってもせいぜい  $0.55 \text{ dB/km/mm}^{-4}$  程度の散乱係数をもつガラスしか得られない。なお、通常シリカガラスファイバーの仮想温度は 1700K 程度である。これに比べて、高温高压処理を行うと、冷却工程は短時間でもレイリー散乱係数は小さかった。特に、温度 2073 K 下で圧力 200 MPa を印加し 4 時間保持したシリカガラスのレイリー散乱係数度は、散乱係数にして  $0.34 \text{ dB/km}/\mu\text{m}^{-4}$  に相当する、極めて小さい値となった。この値を  $1.55 \mu\text{m}$  における散乱損失に換算すると  $0.07 \text{ dB/km}$  となり、現在報告されている光ファイバーの最低伝送損失  $0.1419 \text{ dB/km}^4$  [3] を遙かに下回った。

最近我々は、分子動力学を用いた計算シミュレーションを用いて、更に高い圧力を印加した場合にシリカガラスの損失がどこまで抑制できるのか検討した。計算では、構造から求めた空隙が散乱体として振る舞うとして散乱係数を見積もる方法と、構造から密度揺らぎを算出して散乱強度を計算する方法の 2 通りを試みた。前者では印加圧力の上昇により散乱強度が単調減

少したが、これは空隙サイズが印加圧力により単調に収縮するためで、実際はある値以上に圧力を印加したとしても、空隙が Si の四面体が作る空間に近いサイズとなり、散乱体としての描像が崩れる。一方で、密度揺らぎから散乱強度を求めると、圧力がおよそ 4.0GPa まで減少し、それ以上では散乱強度が増大の傾向を示した [10]。現在実験的な検証を行っており、0.2GPa より高い圧力下で（しかし超高压ではない処理で）既報 9 を超える低い散乱を示すシリカガラスを得られる可能性が唆されている。しかしながら、高温高压条件で凍結して得られたガラスでファイバを成形するには、乗り越えるべき工程上のハードルがいくつかある。一つは、このガラスが常圧下で昇温すると 1070 K 付近で構造緩和に伴う急激な膨張を示す点である [11]。また、常圧下で 2400K 近い温度において保持すると、ガラスの構造が常圧のそれにほとんど戻ってしまう。圧力を保持したままファイバ化を行う工程の確立は難しいと考えられるため、高压でのガラス構造を明らかにし、その知見を基にして、圧力以外の散乱抑制方法を探索していく必要もあると考えている。

英語のフレーズで、「まだやりようがある」という意味の “There’s still plenty of space left” があるが、まさに、仮想温度を制御したシリカガラスは、空隙の沢山存在する、plenty of space left なものであった。本稿をきっかけに、ガラスの space に着目し、散乱の小さいシリカガラスを創る新たな手法を探ることに興味を持っていただければと願う。超低損失シリカガラスの実現に向けて、シリカガラスの研究には、まだ腕の見せ所がある。

## 謝 辞

本稿で紹介した一連の研究を行うにあたり、AGC の伊藤 節郎 博士、谷口 健英 博士、植村 健氏、本間 脩 氏、千葉大学の藤浪 真紀教授、ペンステート大学の John Mauro 教授、Yongjian Yang 博士、北海道大学の 西井 準治 教授、藤

岡 正弥 助教, 田邊 泰人 氏 に大変お世話になりました。ここに感謝いたします。

「レーザー研究」

“低損失ファイバレーザーに向けたシリカガラスの空隙制御” 小野 円佳 (2020年7月20日: 48巻7号, 339~343頁) より 一部転載

参考文献

- [1] R. Maurer and P. Schultz: Corning Patent 3,659,915 (1972).
- [2] K. Wakui, Y. Eto, H. Benichi, S. Izumi, T. Yanagida, K. Ema, T. Numata, D. Fukuda, M. Takeoka and M. Sasaki: *Sci. Rep.* 4 (2014) 4535.
- [3] Y. Tamura, H. Sakuma, K. Morita, M. Suzuki, Y. Yamamoto, K. Shimada, Y. Honma, K. Sohma, T. Fujii, and T. Hasegawa: *OFC Conference OSA Th5D.1* (2017) .
- [4] K. Tsujikawa, K. Tajima and M. Ohashi: *J. Light. Technol.* 18 (2000) 1528.
- [5] Y. Nishimura: *Nikkei Electronics* (2008) 1981.
- [6] M. Ono, K. Hara, M. Fujinami and S. Ito: *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 164103.
- [7] S. J. Tao *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 5499.
- [8] S. Aoyama and M. Fujinami *Isotope News* 703 (2012) 19.
- [9] M. Ono, S. Aoyama, M. Fujinami and S. Ito: *Opt. Exp.* 26 (2018) 7942.
- [10] Y. Yang, O. Homma, S. Urata, M. Ono and J. Mauro: Accepted to *npj Computational Materials* DOI: 10.1038/s41524-020-00408-1
- [11] Y. Yang, H. Tokunaga, K. Hayashi, M. Ono, and J. Mauro: Accepted to *J. Am. Ceram. Soc.* DOI:10.1111/jace.17430