

Yb 添加ファイバにおけるフォトダークニング現象

光電子技術研究所 荒井 智史¹・市井 健太郎²・岡田 健志²・北林 和 大³・谷川 庄 二²・藤 巻 宗 久⁴

Photodarkening Phenomenon in Yb-Doped Fibers

T. Arai , K. Ichii , K. Okada , T. Kitabayashi , S. Tanigawa , and M. Fujimaki

イッテルビウム (Yb) 添加ファイバにおけるフォトダークニング現象は、Yb 添加ファイバレーザにおける実用上の問題となっているにも関わらず、その発現メカニズムの詳細に関して未だ明らかになっていない。そこで、Yb 添加ファイバと母材サンプルを用いて各種測定を行い、フォトダークニングによる損失増加の原因について検討した。その結果、ファイバへの励起光入射による Oxygen Hole Center (Al-OHC) の生成が損失増加の要因となっていることを明らかにした。

In the context of fiber lasers, photodarkening phenomenon in ytterbium (Yb) doped fibers is a practical issue. As the detailed mechanism of the phenomenon has not been elucidated so far, we performed various measurements of Yb-doped fibers and preforms, and successfully investigated the origin of the excess loss induced by photodarkening. The achieved results confirmed that the formation of Al-oxygen hole center (OHC) by the incidence of excitation light is the prime cause of the photodarkening loss.

1. ま え が き

ファイバレーザは、エネルギー効率やビーム品質に優れており、小型で取り扱いが容易であるという利点を有し、今後様々な分野での産業利用が期待されている。特に、イッテルビウム (Yb) 添加ファイバを増幅媒体とするファイバレーザは、近年急速に出力が向上している¹⁾。高出力化にともない、Yb 添加ファイバへの励起光の入射によって生じるフォトダークニングが、実用上の重大な問題として認識されてきている²⁾。フォトダークニングとは、光に起因して増幅媒体となるファイバのコア部分における透過損失が増加してゆく現象であり、ファイバレーザの継続的な出力低下の原因となる³⁾⁴⁾。しかし、その発現メカニズムの詳細については明らかになっておらず、原因究明と対策が必要である。そこで、Yb 添加ファイバにおけるフォトダークニング現象について詳しく調査を行い、発現メカニズムの解明とフォトダークニング抑制の手がかりを得るための検討を行ったので報告する。

2. フォトダークニング現象

図 1 に Yb 添加ファイバのコア部分への励起光入射前後における透過損失スペクトルの典型例を示す。励起光の波長とパワーは、それぞれ 976 nm と約 400 mW、サンプル条長は波長 976 nm における吸収量が 340 dB となる条長、励起光の入射時間は 100 分間とした。図 1 において、点線と太線はそれぞれ励起光入射前 (オリジナル) と励起光入射によりフォトダークニングが生じた後の透過損失スペクトルを示す。波長域約 800 ~ 1100 nm にみられる大きな損失は、Yb の吸収帯によるものである。実線は、励起光入射による損失増加量を示し、測定波長範囲内においては短波長側ほど損失増加が大きい。この励起光入射による損失増加は、励起光とレーザ発振の波長域までおよぶため、ファイバレーザの出力を低下させる原因となる。

これまでの測定結果から、コア中の Yb 濃度が高いほど損失増加が大きくなる傾向があり、Al を高濃度に添加することによって損失増加量を 1/10 程度に抑制できることがわかっている³⁾⁴⁾。Al 共添加によりフォトダークニングが抑制されるメカニズムに関しては完全には明らかになっていないが、Al-ネオジウム (Nd) 共添加シリカガラスに関する報告結果⁵⁾から類推すると、共添加された Al が Yb のクラスタリングを防止する役割をするためと考えられる。

1 光ファイバ技術研究所 (理学博士)

2 光ファイバ技術研究所

3 光技術研究所

4 光ファイバ技術研究所長

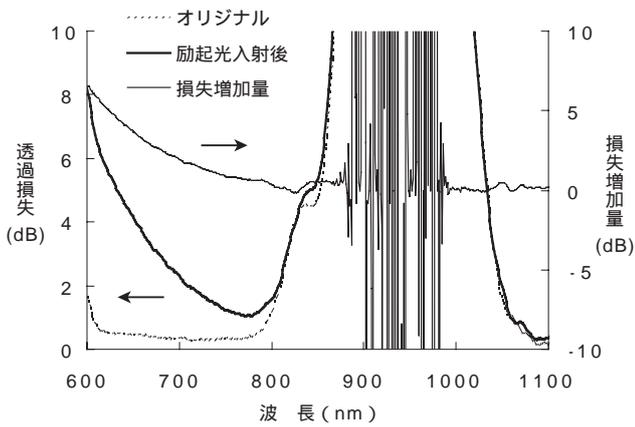


図 1 励起光入射前後での透過損失スペクトルと損失増加量
Fig. 1. Transmission loss spectra(before or after incidence of excitation light)and excess loss induced by photodarkening.

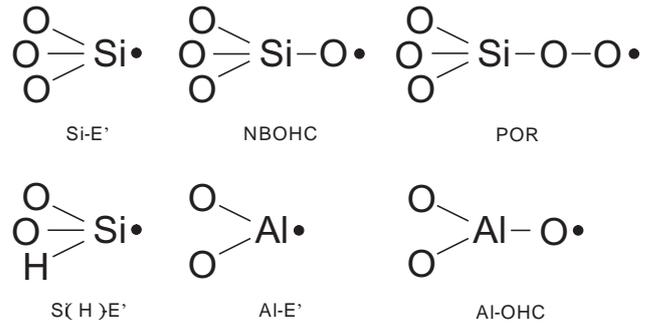


図 2 シリカガラス中の各種欠陥の模式図
・は不対電子を示す

Fig. 2. Schematic figure of various defects in silica glass.
· denotes unpaired electron.

表 1 ESR 測定によるファイバ中のカラーセンタの定量結果
Table 1. Results of quantitative determination of color center in fibers by ESR measurements.

ファイバ サンプル	スピン密度 (spins/g)				
	Si-E '	Si(H)E '	Al-E '	Al-OHC	NBOHC
オリジナル	2.0×10^{14}	2.9×10^{13}			
励起光 入射後	1.9×10^{14}	2.8×10^{13}		1.4×10^{14}	
線 照射後	4.5×10^{14}	3.2×10^{13}		1.5×10^{14}	少量

表中の横棒はシグナルが観測されなかったことを示す

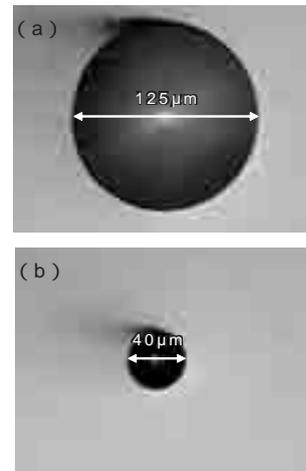


図 3 XAFS 測定用ファイバサンプル断面
(a)フッ酸エッチング前 (b)フッ酸エッチング後
Fig. 3. Cross-sectional view of fiber samples for XAFS measurements.

3. ファイバサンプルを用いた測定

フォトダークニングによる Yb 添加ファイバの損失増加は、特定の吸収波長を有する欠陥 (カラーセンタ) の生成に起因すると一般に考えられている⁶⁾⁷⁾。フォトダークニングにより増加した損失は、ファイバへの水素添加処理によりほぼ元のレベルまで回復することから⁸⁾、フォトダークニングの際に生成される欠陥は、不対電子を伴う欠陥であると推測される。本章では、コア部分に Al と Yb を共添加したシリカガラスファイバを測定サンプルとして、フォトダークニングによる損失増加の原因について調べるために行った各種測定で得られた結果に関して述べる。

3.1 電子スピン共鳴 (ESR)

フォトダークニングの際に生成される欠陥を同定するために、電子スピン共鳴 (ESR) を用いた欠陥分析を行った。測定サンプルとして、被覆を除去した Al-Yb 添加ファイバのオリジナルと励起光入射後のファイバを用いた。ESR 測定により観測されたファイバ中のカラーセンタの定量結果を表 1 に示す。オリジナルサンプルでは、図 2 に模式的に示す Si-E' (E-Prime Center) と Si(H)E' の欠陥のみ観測された。一方、励起光入射後のファイバにおいては、オリジナルと同程度の Si-E' と Si(H)E' に

加えて多数の Oxygen Hole Center (Al-OHC) が観測されている。このことは、フォトダークニングの際に Al-OHC が生成されることを示しており、損失増加に Al-OHC が寄与していることが示唆される。なお、Yb に関係する欠陥については文献や知見がほとんどないため、ESR による Yb に関係する欠陥分析は現状では困難であることを付記しておく。

3.2 X 線吸収微細構造 (XAFS)

次に、ファイバに添加された Yb 近傍の原子配置について X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により調べた。XAFS とは高輝度 X 線を用いて、ある原子の近傍にいる別の原子の位置や数を調べる方法であり、シリカガラスのような非晶質物質にも適用が可能である。測定サンプルには、励起光を入射していないオリジナルの Al-Yb 添加ファイバを用いた。この Al-Yb 添加ファイバは Al 添加濃度が比較的小さいため、フォトダークニングによる損失増加が顕著に観測される。測定の前処理として、図 3 に示すようにクラッド部分の直径が約 40 μm にな

るまでフッ酸エッチングを行い、ファイバ全体に占めるコア部分の割合を高めて検出精度を向上させた。

XAFS 測定により得られた Yb-L_{III} 吸収端の X 線吸収端微細構造 (XANES) スペクトルを図 4 に示す。Al-Yb 添加ファイバの吸収端エネルギーは、標準サンプルである Yb₂O₃ の吸収端エネルギーとほぼ一致することから、Al-Yb 添加ファイバ中の Yb の価数は 3 価に近い値であると推察される。図 5 は、図 4 をフーリエ変換して得られる動径分布関数であり、Yb 原子を中心として距離 r に存在する別の原子の密度分布を表している。ここで、ピーク A は Yb と最近接原子である O との結合に、ピーク B は Yb と第 2 近接原子である Si または Al との結合に、ピーク C は Yb-Yb 結合に起因すると考えられる。動径分布関数における Al-Yb 添加ファイバの特徴として、Yb と最近接原子である O との結合距離が Yb₂O₃ に比べて短いことが挙げられる。

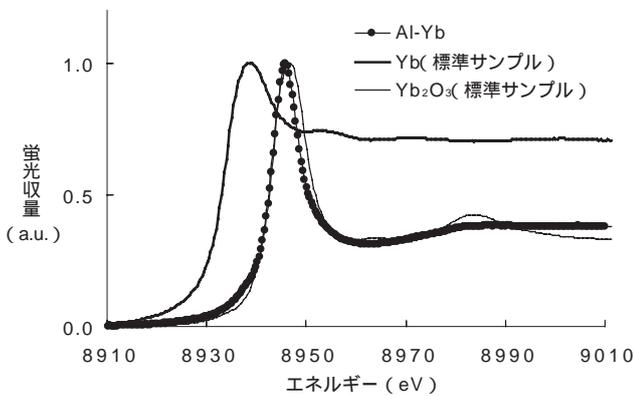


図 4 Yb-L_{III} 吸収端の XANES スペクトル
Fig. 4. XANES spectra of Yb-L_{III} absorption edge.

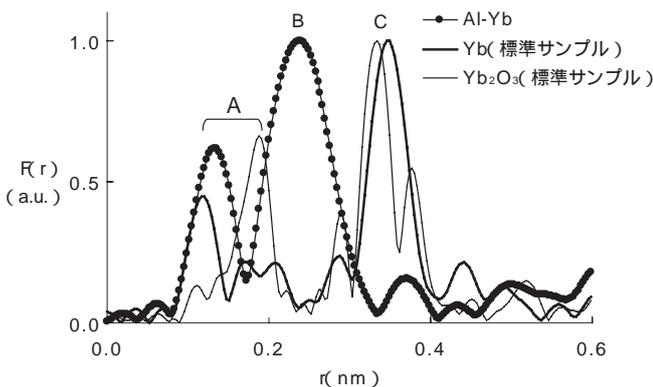


図 5 動径分布関数
Fig. 5. Radial distribution function.

表 2 カーブフィッティングより得られた構造パラメータ
Table 2. Structural parameters determined by curve fitting.

ファイバサンプル	Yb-O 原子間距離 (nm)	配位数
Al-Yb 添加	0.187	3.1

動径分布関数のカーブフィッティングから得られた構造パラメータを表 2 に示す。Al-Yb 添加ファイバにおける Yb-O 原子間距離は 0.187 nm、Yb の配位数は約 3 と見積もられた。Yb の配位数は、シリカガラスを構成する SiO₄ 四面体の三員環構造や六員環構造などのリング構造と Yb 原子の位置関係を反映している可能性が考えられる⁹⁾。なお、第 2 近接原子が Si と Al のどちらであるかに関しては、Si と Al は周期表で互いに隣接する元素であるため、どちらを仮定しても得られる理論カーブは類似しており、カーブフィッティングから判別することは困難であることを付記しておく。

4. 母材サンプルを用いた測定

ファイバサンプルを用いた透過率測定や ESR 測定は、紫外域における透過損失の増加やコア/クラッド体積比等の制限により、測定精度の面で限界がある。また、XAFS 測定に十分な量のフォトダークニングしたファイバサンプルを準備するには、多大な時間と手間がかかる。仮に、フォトダークニングしたファイバ母材を用いた測定が可能であれば、測定の容易さや精度の面で非常に有利である。しかし、直径数 mm の母材コア部分をファイバコア部分と同程度までフォトダークニングさせるには、ファイバサンプルの場合の数千倍の励起光パワーが必要であり、現実問題として実行不可能である。そこで、別的手段として母材への放射線照射により生成した欠陥を分析することにより、間接的にフォトダークニングの際に生成した欠陥について調べることにした。

4.1 放射線照射により生成される欠陥とフォトダークニング

励起光入射および放射線照射によりファイバ中に生成される主要な欠陥の種類が一致していることを確認するために、Al-Yb 添加ファイバサンプルを用いて励起光入射によりフォトダークニングしたファイバと放射線 (線) 照射したファイバの透過損失スペクトルを比較し

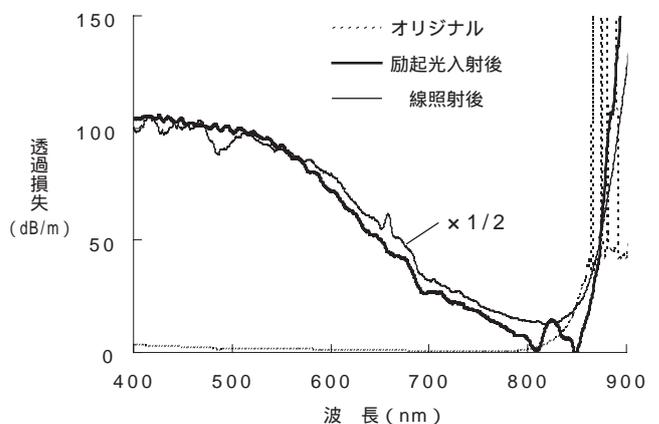


図 6 励起光入射後および線照射後ファイバの透過損失スペクトル
Fig. 6. Transmission loss spectra of fibers after incidence of excitation light or after irradiation of gamma-ray.

た．図 6 に，励起光入射後および 線照射後（照射線量 2×10^4 R）のファイバの透過損失スペクトルをそれぞれ太線と実線で示す．ここで， 線照射したファイバの透過損失は比較のために損失を 1/2 倍して示してあるが，ファイバへ照射する線量を変化させた実験から，照射線量が異なっても透過損失スペクトルは相似形を保つことを確認してある．図 6 において，両ファイバサンプルの透過損失スペクトルは測定波長域でほぼ一致していることから，励起光入射および 線照射による可視光領域での損失増加の主因となる欠陥は，同一種であることが示唆される．また，同様の実験を数種類の Al-Yb 添加ファイバサンプルを用いて行い，同じ結果が得られることを確認した．

次に，3.1 項で述べた ESR 測定に用いたものと同じの Al-Yb 添加ファイバ（オリジナル）に 線照射（照射線量 2×10^4 R）したファイバサンプルを用いて，ESR 測定による欠陥分析を行った．表 1 にファイバ中のカラーセンタの定量結果を示す．オリジナルと比較して，Si-E' と Si(H)E'，Non-Bridging Oxygen Hole Center (NBOHC) の若干の増加および Al-OHC の大幅な増加が観測された．つまり，励起光入射だけでなく 線照射によっても Al-OHC が大幅に増加することが示された． 線照射後に Si-E' と Si(H)E'，NBOHC が若干増加するのは， 線のエネルギーが励起光に比べて非常に大きいことに起因していると考えられる¹⁰⁾．

以上の結果を考慮すると，Yb に関係する欠陥を除けば，励起光入射および 線照射によりファイバ中に生成される主要な欠陥は Al-OHC であり，Al-OHC がフォトダークニングにおける損失増加の主因になっていると考えられる．従って， 線照射後の母材を測定することにより，間接的にフォトダークニングしたファイバに関する知見が得られると期待される．

4.2 電子スピン共鳴 (ESR)

内付け化学的気相堆積法 (MCVD 法) により作製した Al-Yb 添加母材のコア部分をくり抜いた母材サンプルを用いて， 線照射前後でのサンプル中の欠陥に関して ESR 測定により調べた．表 3 にオリジナルと 線照射後（照射線量 2×10^5 R）の母材サンプルにおいて観測されたカラーセンタの定量結果を示す．オリジナルでは Si と Al に関係する欠陥は観測されなかったことから，表 1 に示されるオリジナルのファイバサンプルで観測された Si-E' と Si(H)E' は，紡糸工程において生成された

と思われる．一方， 線照射後においては，Si-E' および多数の Al-OHC が観測された．なお，本測定におけるスピン密度の検出下限は約 1×10^{13} spins/g である．

4.3 X線吸収微細構造 (XAFS)

次に，オリジナルと 線照射後（照射線量 2×10^5 R）の Al-Yb 添加母材サンプルを用いて XAFS 測定を行い，Yb 近傍の原子配置について調べた．図 7 に Yb-L_{III} 吸収端の XANES スペクトルを示す．オリジナルと 線照射後の吸収端エネルギーは，標準サンプルである YbCl₃ の吸収端エネルギーとほぼ一致することから，両 Al-Yb 添加母材サンプル中の Yb の価数は 3 節で述べたファイバサンプルと同様に 3 価に近い値であると考えられる．図 8 に示されるように，動径分布関数は Yb と最近接原子である O (YbCl₃ では Cl) との結合に起因するピーク A，Yb と第 2 近接原子である Si または Al の結

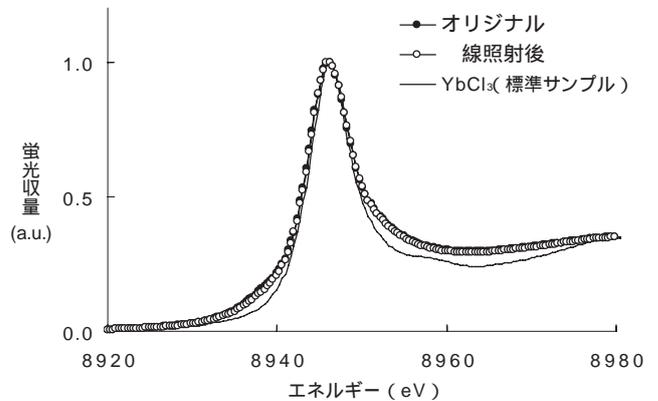


図 7 Yb-L_{III} 吸収端の XANES スペクトル
Fig. 7. XANES spectra of Yb-L_{III} absorption edge.

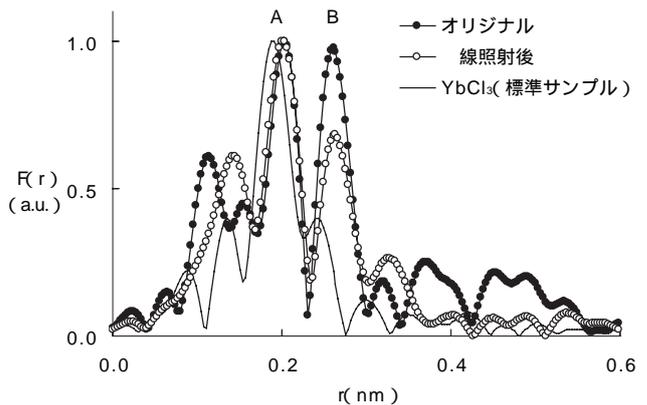


図 8 動径分布関数
Fig. 8. Radial distribution function.

表 3 ESR 測定による母材サンプル中のカラーセンタの定量結果
Table 3. Results of quantitative determination of color center in preform samples by ESR measurements.

母材サンプル	スピン密度 (spins/g)				NBOHC
	Si-E'	Si(H)E'	Al-E'	Al-OHC	
オリジナル					
線照射後	3.1×10^{14}			4.3×10^{16}	

表中の横棒はシグナルが観測されなかったことを示す

表 4 カーブフィッティングより得られた構造パラメータ
Table 4. Structural parameters determined by curve fitting.

母材サンプル	Yb-O 原子間距離 (nm)	配位数
オリジナル	0.235	3.4
線照射後	0.230	3.7

合に起因するピーク B を有する．両母材サンプルの動径分布関数を比較すると，ピーク A, B とともに距離に関してはほぼ同一であるが，オリジナルのほうがピーク B の強度が大きい．これより，両母材サンプル間で Yb 近傍の局所構造はほぼ同一であるが，線照射後では第 2 近接位置にいる原子の密度分布が小さい，あるいは局所構造の対称性が低いと考えられる．動径分布関数のカーブフィッティングより得られた構造パラメータに関しては，表 4 に示されるように両母材サンプル間で顕著な差は見られない．以上の結果より，Yb の第 2 近接原子がフォトダークニングに関係していることが示唆されるが，3.2 項で述べた理由によりカーブフィッティングから第 2 近接原子が Si と Al のどちらであるかを決定することは困難である．

4.4 紫外・可視域の透過率

最後に，Al-Yb 添加母材への線照射によるコア部分における透過損失の変化について述べる．図 9 にオリジナルと線照射後（照射線量 2×10^5 R）の母材サンプル（厚さ 1 mm）の透過スペクトルをそれぞれ点線と実

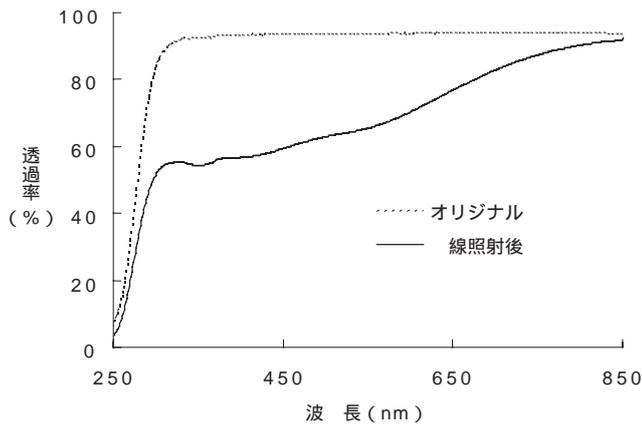


図 9 線照射前後の透過スペクトル比較

Fig. 9. Comparison between transmission spectra before or after gamma-ray irradiation.

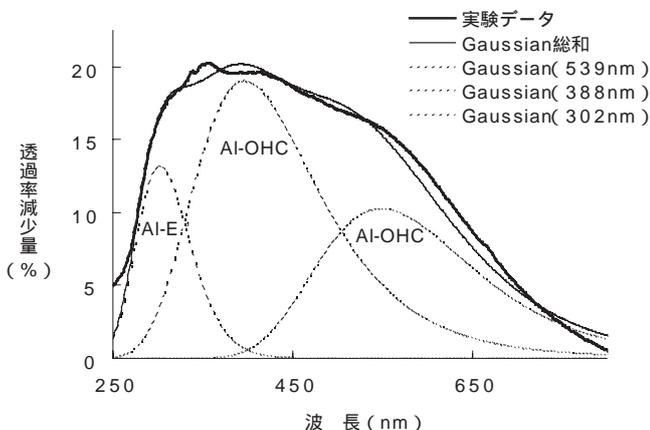


図 10 線照射後における透過率減少量の波長依存性
Fig. 10. Wavelength dependence of decrease in transmission after gamma-ray irradiation.

線で示す．オリジナルでは波長約 300 nm で透過率が急激に減少し始めるのに対して，線照射後では波長 850 nm で既に透過率が徐々に減少し始めている．オリジナルに対する線照射後の透過率減少量の波長依存性を図 10 の太線で示す．透過率減少量は，紫外域に最大を有するブロードなピークを形成している．図 10 の点線は，Al-OHC が 388 nm と 539 nm に，Al-E が 302 nm に吸収波長をもつことから¹¹⁾，透過率減少量の波長依存性をこれらの吸収波長を中心とするガウス分布曲線で分解したものであり，実線はそれらの総和を示している．透過率減少量の実験データおよびガウス分布曲線の総和の全体的な形状はほぼ一致し，フォトダークニングで実用上問題となる可視～近赤外領域における損失増加は Al-OHC による吸収が主因であることが示される．

5. 考 察

以上に述べた ESR 測定，XAFS 測定，透過率測定の結果を総合して考慮すると，Yb 添加ファイバにおけるフォトダークニングは，励起光入射により生成される Al-OHC の吸収損失に起因していると考えられる．一方で，共添加された Al はシリカガラス中の Yb を拡散する役割をすることにより Yb のクラスタリングを低減させ，フォトダークニングを抑制すると考えられる⁵⁾．この一見矛盾する Al の振る舞いは，次のように説明できる．シリカガラス中の Al は，母材作製時において Yb のクラスタリングを防止し，フォトダークニングを抑制する働きをするが，励起光入射時においては，欠陥生成に寄与することでフォトダークニングによる損失増加の要因となる．実際には，これら互いに拮抗し合う効果は Yb のクラスタリング防止によるフォトダークニング抑制の効果が上回るため，Al の添加濃度を増加させるにつれてフォトダークニングによる損失増加量は減少すると考えられる．

6. む す び

励起光入射後および線照射後の Al-Yb 添加ファイバを用いた測定により，励起光入射および線照射で生成される主要な欠陥の種類は同一であることを示した．この結果をもとに，線照射後の母材サンプルを用いて ESR，XAFS，透過率の測定を行い，フォトダークニングによる損失増加の原因について調査し，ファイバへの励起光入射による Al-OHC の生成が損失増加の要因となっていることを明らかにした．

今後は，フォトダークニングの際に Al-OHC がどのようなメカニズムで生成されるかを解明していくとともに，フォトダークニングを抑制した Yb 添加ファイバ作製の指針を得るための検討を行う予定である．

参 考 文 献

- 1) J. Nilsson, et al. : High Power Fiber Lasers, OFC/NFOEC2005, OTuF1, 2005
- 2) J. J. Koponen, et al. : Photodarkening in Ytterbium-Doped Silica Fibers, SPIE Security & Defense Europe '05 Symposium, 5990-04, 2005
- 3) 北林和太ほか : Yb 添加光ファイバにおけるフォトダークニングの反転分布率依存性と高濃度 Al 添加によるフォトダークニングの抑制, 2006 年電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会, C-3-41, 2006
- 4) T. Kitabayashi, et al. : Population Inversion Factor Dependence of Photodarkening of Yb-doped Fibers and its Suppression by Highly Aluminum Doping, OFC/NFOEC2006, OThC5, 2006
- 5) K. Arai, et al. : Aluminium or Phosphorus Co-Doping Effects on the Fluorescence and Structural Properties of Neodymium-Doped Silica Glass, J. Appl. Phys. Vol.59, pp.3430-3436, 1986
- 6) K. E. Mattsson, et al. : Photo Darkening in Ytterbium Co-Doped Silica Material, Proceedings of SPIE, Vol.6873, 68731C, 2008
- 7) J. Koponen, et al. : Photodarkening Rate in Yb-Doped Silica Fibers, Appl. Opt. Vol.47, pp.1247-1256, 2008
- 8) 特開 2007-114335 号公報, 光増幅用光ファイバの出力低下抑制方法, 光増幅用光ファイバ, 光ファイバ増幅器及び光ファイバレーザ
- 9) 栗津浩一 : 非晶質シリカの中距離構造, 応用物理, 第 74 巻, 第 7 号, pp.917-923, 2005
- 10) 川副博司編 : 非晶質シリカ材料応用ハンドブック, リアライズ社, pp.216-224, 1999
- 11) H. Hosono and H. Kawazoe : Radiation-Induced Coloring and Paramagnetic Centers in Synthetic SiO₂: Al Glasses, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Vol.B91, pp.395-399, 1994