

# X線散乱, XAFS, 及び, MDシミュレーションによる Er 添加ファイバの構造解析

<sup>1</sup>住友電気工業(株), <sup>2</sup>東京大学

齋藤 吉広<sup>1</sup>, 飯原 順次<sup>1</sup>, 井上 博之<sup>2</sup>

## Structure Analysis of Erbium Doped Fibers by x-ray Scattering, XAFS and MD Simulation

Yoshihiro Saito<sup>1</sup>, Junji Iihara<sup>1</sup>, Hiroyuki Inoue<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sumitomo Electric Industries LTD Analysis Technology, Research Center

<sup>2</sup>Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

### 1. 序論

SiO<sub>2</sub>系ガラスは、近赤外領域の光に対して非常に高い透明性を有しており、光ファイバ用の材料としても重要な役割を担っている。汎用の光ファイバでは、高純度のSiO<sub>2</sub>ガラスを主成分とし、用途に応じて種々の元素が添加される。例えば、伝送線路用では光学的屈折率を制御するため、Geなどが添加される。また、光

増幅器用のファイバでは、Erなどの希土類元素を添加することが多い。

ガラスなど非晶質材料では、結晶のように構造を一義的に決めることはできないが、X線分析やシミュレーションにより、1 nm程度までの中距離構造をモデル化することは可能である。さらに、構造モデルから物性を計算で予測するという試みも報告されている<sup>[1]-[3]</sup>。ただし、いずれも高度な解析技術を要し、エンジニアリングのツールとしてはあまり普及していない。

一般に材料開発では、勘と経験を頼りに、組成や製造条件を変えて試作を繰り返すというアプローチに頼ることが多い。しかし、将来的には、開発に要する時間とコストを削減するため、試作の前に特性を予測できることが望ましい。即ち、所望の特性を実現するための材料設計の技術が重要になると予想される。

このような背景の元、我々はX線分析とシミュレーションを組み合わせた光ファイバの構造解析技術の開発に取り組んでいる。本稿で

<sup>1</sup> 齋藤吉広

〒244-8588 横浜市栄区田谷町1  
住友電気工業(株) 解析技術研究センター  
TEL 045-853-7260 FAX 045-851-4500  
E-mail : ysaito@sei.co.jp

<sup>1</sup> 飯原順次

〒554-0024 大阪市此花区烏屋1-1-3  
住友電気工業(株) 解析技術研究センター  
TEL 06-6466-5606 FAX 06-6466-5712  
E-mail : junji-iihara@sei.co.jp

<sup>2</sup> 井上博之

〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1  
東京大学生産技術研究所  
TEL 03-5452-6315 FAX 03-5452-6316  
E-mail : inoue@iis.u-tokyo.ac.jp

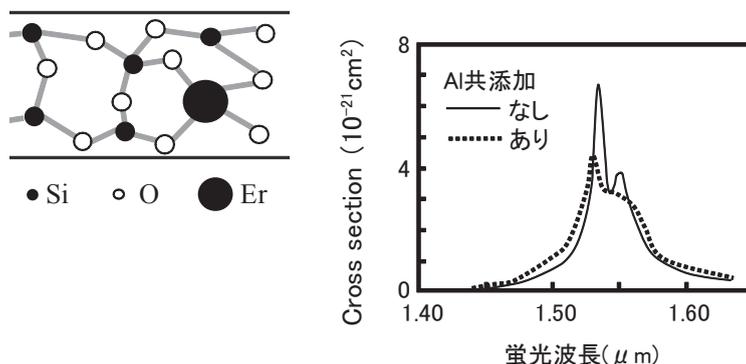


図1 EDF構造の模式図(左)とEr 4fの蛍光スペクトル(右)

は、これらの技術を光増幅器用のEr添加ファイバ(Er Doped Fiber, EDF)に適用した例を紹介する。

## 2. EDFについて

光通信では、一定の伝送距離毎に減衰した光信号を増幅する必要がある。SiO<sub>2</sub>系ファイバで最も減衰が少ない波長1.55  $\mu\text{m}$ 帯の増幅に用いられるのが、EDFである。EDFでは、Erの4f軌道間の遷移( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ )による誘導放出を利用して、光増幅を行う。

図1に示すように、EDFでは、数パーセントのAlやPを共添加することで、Er蛍光スペクトルがブロードになることが知られている<sup>[4]</sup>。これにより、利得平坦化と帯域拡大による増幅器特性の改善を図ることができる。蛍光スペクトルは、Erの周りに配位した酸素イオンによる電場の影響を受ける(cf. シュタルク効果)。即ち、Alなどの共添加はEr-Oの配位数や原子間距離を変化させていると推定される。しかし、具体的にどのような変化が生じているのかについては、明らかにされていなかった。

## 3. 構造解析の概要

本研究では、X線散乱、X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)、及び、分子動力学(Molecular Dynamics, MD)シミュレーションを組み合わせ、Al共添加EDFの構造解析を行っている。ここでは、各

解析法の概要を簡単に述べる。

まず、X線散乱では、測定した散乱スペクトルから、最終的に動径分布関数(=Radial Distribution Function, RDF)というものが得られる。RDFにはガラスを構成する全元素の情報が含まれるが、含有量が多い元素、あるいは、重い元素が寄与する方が、RDFピークは大きくなる。

次に、XAFSでは、Erなど特定の元素のX線吸収端近傍で、吸収率(またはそれと等価な蛍光X線強度など)を測定する。吸収率には、その元素の周囲の配位構造を反映し、特有のエネルギー依存性が現れる。このスペクトルをフーリエ変換することで、動径構造関数(Radial Structure Function, RSF)が得られる。XAFSの特徴は、特定の元素を狙い撃ちで分析できることであるが、得られる情報はほぼ第一配位原子までに限定される。従って、X線散乱とは、補完的な関係にある。

最後にMDシミュレーションでは、まず原子間のポテンシャル関数というもの設定する。その上で、①ある原子配列で個々の原子に働く力を、ポテンシャル関数から計算→②この力に従って、全原子を $10^{-15}$ 秒程度の短時間だけ動かす。①②のステップを繰り返し、最終的にそのポテンシャル下で安定な原子配列(=構造モデル)を求めることができる。

シミュレーション結果が、X線分析などの実験結果と整合していれば、その構造モデルは妥

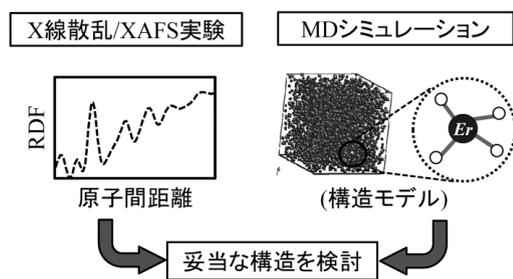


図2 EDF構造解析のスキーム

当性が高いと考えることができる(図2参照)。

#### 4. 実験

##### [試料作製]

汎用の光ファイバの直径は125  $\mu\text{m}$  であるが、光が伝搬するのは中心10  $\mu\text{m}$  程度の領域に設けた“コア”と呼ばれる高屈折率部である。コアには、屈折率制御のため元々Geが添加されており、EDFでは更にErやAlが添加されることになる。

本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの組成が異なるいくつかのEDFを作製した(表1)。更に分析用試料として、上述のコア部を特殊なエッチング技術を用いて抽出した。

表1 EDF分析試料

試料	EDF組成のEPMA分析値*		分析実施状況	
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{GeO}_2$	X線散乱	XAFS
# 1	0.000	0.033	○	○
# 2	0.044	0.033	—	○
# 3	0.078	0.037	○	○

\*モル組成を少数で表示 (cf.# 1~3とも、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 組成は0.0002程度)

##### [X線散乱]

非晶質のX線散乱測定は、バルクの試料であれば、市販のX線装置でも可能である。しかし、ファイバコアのような微量サンプルの場合、

高輝度の放射光が必要となる。今回の測定は、大型放射光施設 SPring-8 の BL 19 B 2 を利用して行った。試料には、上述のファイバコアを粉砕して、0.7 mm 径のキャピラリーに充填したものを用いた。入射 X 線のエネルギーは 30 keV に設定し、散乱角  $2\sim 77^\circ$  の範囲でイメージングプレートを用いて測定した。得られた散乱スペクトルに対し、バックグラウンドと試料自身による吸収について補正し、規格化とフーリエ変換を行って、RDF を算出した。

##### [XAFS]

XAFS の測定でも、エネルギーが可変で、かつ、高輝度の X 線が得られる放射光が有用である。今回の測定は、SPring-8 の BL 16 B 2 にて実施した。試料にはファイバコア粉末をプレート表面に分散させたものを用い、Er の LIII 吸収端近傍 ( $\sim 8.35$  keV) で励起 X 線をスキャンし、EDF 試料から発生する蛍光 X 線を SDD 検出器により測定した。実測スペクトルを、FEFF 8 シミュレーション結果を用いてフィッティングし、Er-O 配位数を評価した。更に、スペクトルから RSF を算出し、Er-O ピーク位置のシフトについて調べた。

#### 5. 結果

図3に、X線散乱測定から得られたRDFを示す。測定は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成が0.000と0.078の2つについて実施している。両者のRDFは全体的に良く似ており、今回のAl添加はガラスのネットワーク構造に大きな変化を与えていないと考えられる。ただし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成=0.078の方が、0.21 nm 付近のRDFが僅かながら大きくなっている。その理由については、今後検討が必要である。

図4は、XAFSスペクトルのフィッティングから求めたEr-O配位数を、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成に対してプロットしたものである。Al量の増加に伴い、Er-O配位数も増加していることが確認された。また、図5にErのRSFを示す。Al添加により、Er-Oのピーク位置が長距離側に

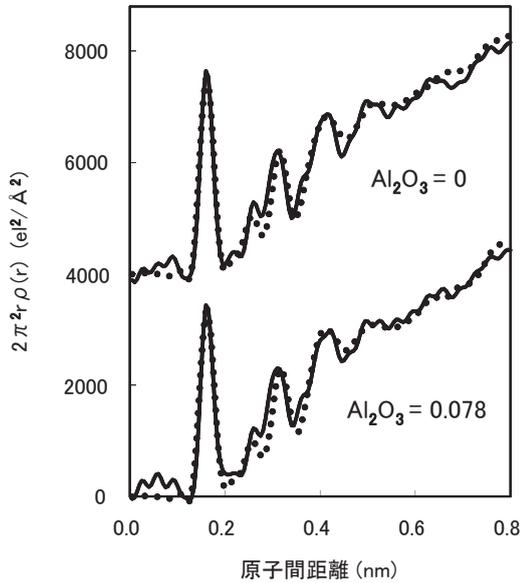


図3 EDFのX線散乱測定によるRDF(実線),及び,MDシミュレーションによるRDF(点線)

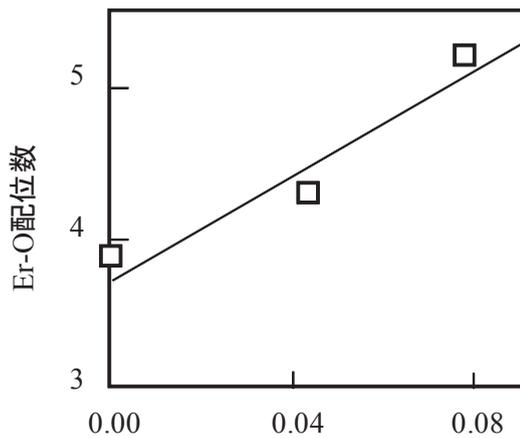


図4 XAFS分析から求めたEr-O配位数

0.3 nm 程度シフトすることが確認された。ただし、ピーク位置は、位相シフトの影響により本来の結合距離より小さく現れている。

### 5. MD シミュレーション

本研究では、ポテンシャル関数として、Born-Mayer 型の二体ポテンシャル ( $\Phi = Z_i Z_j / r + B \exp[-r/\rho]$ ) を採用した。第1項はクーロン力に対応し、 $Z$  は各原子の有効電荷、 $r$  は

### XAFS (Er L<sub>III</sub>-edge)

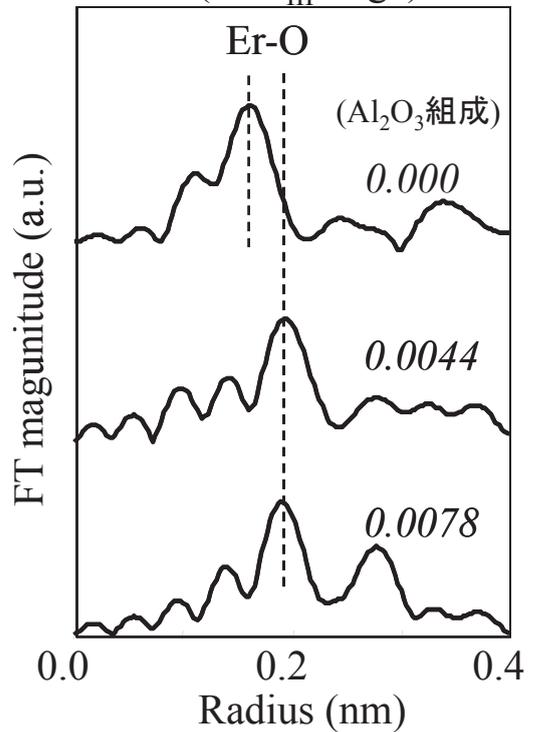


図5 EDF中のErのRSF

原子間の距離である。第二項は反発力に対応し、 $B$ 、 $\rho$  は経験的パラメータである。 $Z$ 、 $B$ 、 $\rho$  は、類似組成の結晶構造などを参考に、独自に最適化した。その他、シミュレーションでの設定温度とステップ数の条件は、表2に示すとおりである。

表2 MDシミュレーションのステップ数 (cf. 1ステップ=1 fs)

温度 (K)	4000	4000→298	298
ステップ数	20,000	50,000	20,000

今回は、X線分析に対応して、2種類のシミュレーションを行った。順に、概要と結果を述べる。

#### [RDF 計算]

ここでは、モデルの総原子数は900個程度とし、組成は表1の#1と#3に準拠させた。た

だし、低濃度の Er は RDF にほとんど寄与しないため、モデルでの濃度はゼロとしている。

得られた構造モデルから計算した RDF は、先ほどの図 3 に重ねて表示してある。若干の乖離はあるものの、概ね実測 RDF を再現していると言える。また、ほとんどの Si は  $\text{SiO}_4$  四面体を形成し、これらがランダムにつながったネットワークが再現されていることが確認された。

[Er-O 配位構造評価]

次に、Al 添加量が Er-O 配位構造に与える影響を調べるため、以下のような 9 種類のモデルを作製した (cf. 数字は各原子の個数) :

$\text{SiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  系 : Al=0, Ge=0

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$  系 :

Al=80, 140, 200, 260 (Ge=0)

$\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$  系 :

Al=80, 140, 200, 260 (Ge=40)

ここで、Er 原子はすべて 2 個に固定し、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  の合計で約 3000 原子のモデルとなっている。また、初期座標としては、各組成 20 ケースの乱数パターンを用意した。なお、モデルの Er 濃度は実際の EDF の約 7 倍に相当するが、計算時間短縮のため上記のような組成に設定している。

シミュレーションで得られた最終構造から

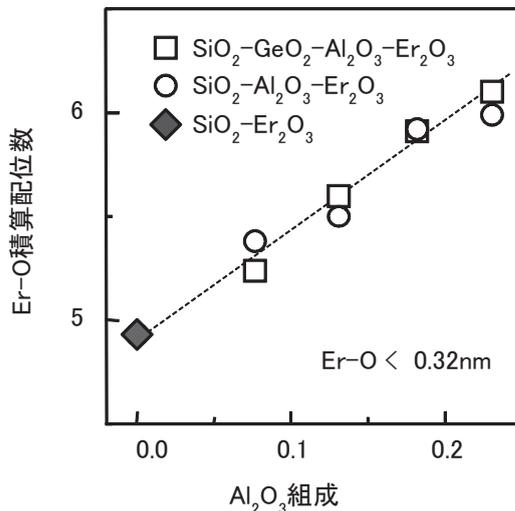


図 6 MD シミュレーションから求めた Er-O 積算配位数

Er-O の部分動径分布関数を算出し、0.32 nm までの積算配位数を求めた。図 6 に、Er-O 配位数の Al 添加量依存性を示す。Al 量が増えると、Er-O 積算配位数も増加することが分かる。なお、Ge の有無は Er-O 配位数にほとんど影響しなかった。この Er-O 配位数の Al 添加量依存性は、XAFS 分析の結果 (図 4) と比較すると、絶対値では合わないが、定性的な傾向は一致していると考えられる。

図 7 には、部分動径分布関数における Er-O ピーク位置の変化を示してある。0.23 nm に存

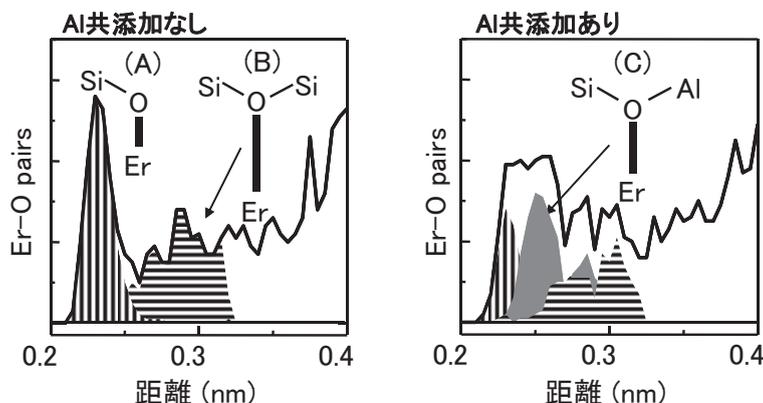


図 7 Er-O 部分動径分布関数と配位構造のパターン

在する明瞭なピークは、Al共添加によって低減し、0.25 nm付近に新たなピークが出現する。全体としてみれば、ピーク位置は長距離側にシフトしているように見える。この結果は、XAFSのRSF(図5)で見られたピークシフトに対応していると考えられる。

また、図7に示すピークに対応する配位構造についても調べた。まず、Al共添加なしの0.23 nmピークは、非架橋酸素がErに配位したものの(Er-O-Si)であった。また、0.26~0.32 nmの微弱なピークには、架橋酸素の配位(Er-O-Si<sub>2</sub>)に対応していた。一方、Al共添加ありで、0.25 nm付近に出現するピークは、架橋酸素に結合するSiの1つがAlに置き換わったもの(Er-O-Si, Al)であることが確認された。

シミュレーションで用いたポテンシャルでは、Al-Oの方がSi-Oに比べて若干弱い結合になっている。メカニズムとしては、剛直なSiO<sub>4</sub>四面体のネットワークに比較的柔軟なAlO<sub>4</sub>が加わることで、サイズの大きいErイオンを配位しやすくなり、結果として非架橋酸素が減少しているという可能性が考えられる。

## 6. まとめ

今回のMDシミュレーションの結果は、X線散乱、及び、XAFS分析の結果と定性的な傾向は一致しており、それなりの妥当性があると考えられる。従って、Al以外の種々の添加

元素の効果もある程度シミュレーションで予測できる可能性がある。

今後、このシミュレーション技術を他の光ファイバ材料にも展開し、並行してX線分析で検証するという作業を積み重ねていくことで、更に適用範囲が広がっていくものと期待される。

## 謝辞

SPring-8でのX線分析は、以下の課題にて実施しております：C 03 B 16 B 2-4003-N, C 04 A 16 B 2-4030-N, C 04 B 16 B 2-4030-N, C 05 A 16 B 2-4030-N, C 05 A 16 BXU-3010-N, 2009 A 1916。同分析において、多大なご助力を頂きました財団法人高輝度光科学研究センター(JASRI)産業利用推進室の古宮聰様、廣澤一郎様、佐藤真直様、大坂恵一様に心より感謝いたします。

## 参考文献

- [1] H. Inoue, K. Soga, A. Makishima: J. Non-Cryst. Sol., 306 (2002) 17.
- [2] H. Inoue, K. Moriwaki, N. Tabata, K. Soga, A. Makishima, Y. Akasaka: J. Non-Cryst. Sol., 336 (2004) 135.
- [3] K. Soga, H. Inoue, A. Makishima: J. Appl. Phys., 89 [7] (2001) 3730-3735.
- [4] W. L. Barends *et al.*, IEEE Journal of Quantum Electronics, 27 (1991) 1004.