ビスマスドープ光ファイバ：活性媒体の進歩

エフゲニー・ディアノフ

効率のよい希土類ファイバレーザが存在しない1250～1500nmおよび1600～1800nmを含むNIR（近赤外）スペクトル領域の1150～1800nmでビスマストープ光ファイバが有望な活性媒体となる。

フォトニック材料研究は大きな関心を引き続けている。これは、多くのアプリケーションで新しいレーザや光増幅器に対する需要が絶えないためである。特に、次世代の光ファイバ通信システムでは、このことが言える。さらに商用光ファイバ通信システムは、ファイバあたりの容量が最大10Tb/sとなっており、実験システムにおけるデータレートは約100Tb/sに達しているが、先進諸国の情報需要は毎年30～40%増加している。このことは、10年でペタビットのデータ伝送が必要になることを意味している。

こうした問題に対する多くのアプローチが、文献で議論されてきた。1つの可能性は、現在のデータ伝送ネットワークのスペクトル範囲をエルビウムドープファイバ増幅器（EDFA）の利得帯域で規定される1530～1610nmの狭い（80nm）スペクトル範囲から広げることである。それに加えて、シリカ（石英）ベースの光ファイバは、非常に広い範囲に低光損失領域（1300～1700nm）をもっており、これはデータ伝送に利用できる（**図1**）。

現在、効率のよいファイバレーザと光増幅器・高速光ファイバ通信システムに必要なコンポーネントが、1300～1520nmと1610～1700nmのスペクトル範囲には存在しない。近赤外（NIR）スペクトル領域で最も効率的な活性媒体は希土類ドープファイバである。しかし、そのルミネセンスバンドは、対象となるこれらのスペクトル領域における効率的なレーザや光増幅器には適していない。

2001年、ビスマス（Bi）ドープアルミノケイ酸ガラスが、1000～1600nmの非常に広範囲で発光することが分かった。ルミネセンスバンドは、極めて広い（200～300nm）[1]。この発見によって様々なBiドープガラスの製造と研究が活発に行われ、2005年に初の連続波（CW）Biドープファイバレーザが実証されてから[2]、この潜在的に重要な活性利得媒体への関心は着実に強まった。

Biドープレシピの研究

最初のBiドープファイバは、低損失光ファイバ製造で一般に利用されているMCVD技術を使って2005年に製造された。この初期のファイバのコアは、Biドープアルミノケイ酸ガラスで構成されていた。その後、様々なタイプのBiドープ光ファイバが開発された。コアがBiドープ酸化ケイ素と酸化ゲルマニウム（SiO_2とGeO_2）で構成されるファイバ、BiドープP_2O_5-SiO_2（リン酸塩）のようなリン混合、Biドープ$GeO2$-SiO_2（ゲルマノケイ酸塩）やBiドープP_2O_5-GeO_2-SiO_2（リンゲルマノケイ酸塩）ガラスのようなハイブリッドブレンドのファイバが含まれる。

全てのBiドープファイバは、可視光とNIR領域にいくつかの広い吸収帯を持ち、その吸収スペクトルはコアグラスの組成に依存する。様々なBiドープファイバの発光強度の等高線図を分析すると、例えばBiドープシリカファイバの基本的な発光状況が明らかになる。この場合、Bi_2+イオンからのよく知られた赤い発光が600nmに見える（**図2**）。

NIR発光スペクトルは、シリカガラスでは830nmと1430nmの2つのバンドで構成される。Biドープゲルマニウ

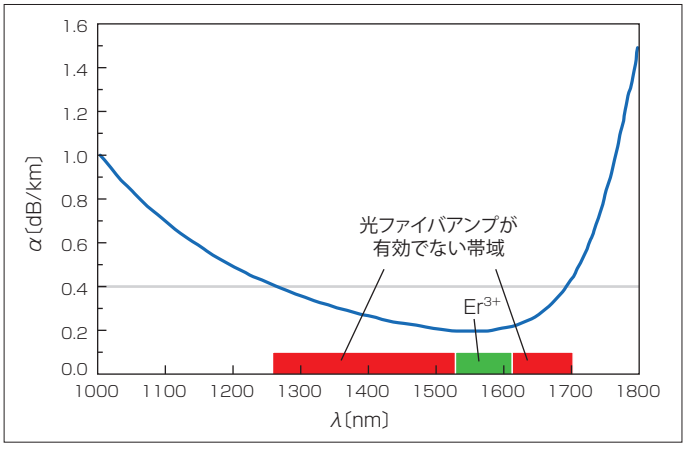

図1　図は、シリカベース光ファイバの低損失スペクトルと高ビット伝送で使用されるスペクトル領域（緑）を示している。エルビウム増幅器は、望ましい伝送スペクトルの一部でしか動作していない。

ムファイバでは、2つの新しいバンド（Biドープシリカファイバのバンドと比較）が、950nmと1650nmに現れる。加えて、シリカガラスでは830nmと1400nmバンドも観察される。これは、ファイバ製造工程中のシリカクラッドからゲルマニウムコアへの少量のシリコン拡散によって説明できる。

Biドープリンケイ酸塩ファイバの発光状況は、Bi^{2+}に対応する750nmバンドを示しているが、シリカの830nmと1430nmバンドも見られる。リンに関連する1100～1300nmのスペクトル領域でも広い発光バンドがある。

Biドープアルミノケイ酸ファイバの発光状況では、750nmバンドがBi^{2+}に対応していること、820nmバンドはシリカガラスが存在するためであり、1150～1300nmのスペクトル領域におけるこれら3つの広いバンドはアルミニウム（Al）に関係している。

Biドープファイバの広い発光バンド（100nm以上）を考慮すると、Biドープファイバの発光の総域は800～1700nm（全スペクトル領域を通じて）に拡大することが分かる。1000nmより長波長の発光ではライフタイム値は数百ミリ秒（ms）と1000μs（マイクロ秒）の間、短波長側は、3～50μsである。Biドープファイバの発光特性についての詳細な議論は、研究文献で見ることができる[3]。

Bi関連NIR発光

今日まで、Bi関連NIR発光中心の性質は明らかになっておらず、この状況がBiドープガラスを使った効率的な活性媒体実現を困難にしている。ビスマスは、4つの酸化状態：Bi^{5+}, Bi^{3+}, Bi^{2+}およびBi^{+}を持つ多価元素である。通常、Bi_2O_3（酸化状態3+）がBiドープガラス合成の原材料として用いられる。

溶融Biドープガラスでは2つのプロセスが起こる。酸化（より高い原子価状態）と還元（より低い原子価状態）である。したがって溶融ガラスのBiイオンは、酸化／還元（redox）平衡にある。これは、溶融温度、ガラス組成、雰囲気およびBi濃度に強く依存する。Biのこれらの特徴により、その原子価状態、それに続く、ガラスのBi関連NIR発光中心の正確な性質の決定が特に難しくなっている。

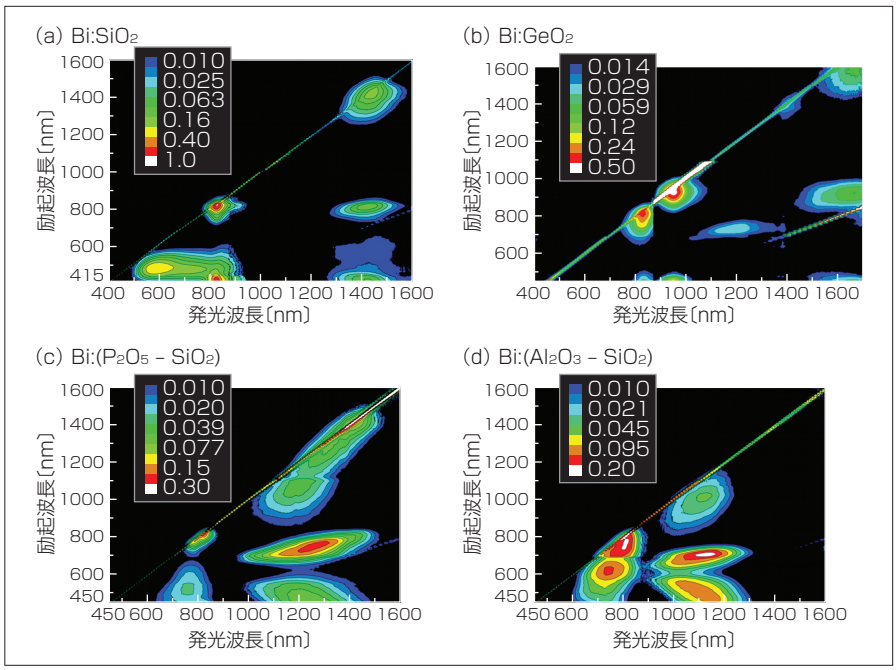

図2　等高線図は様々なBiドープ光ファイバの発光強度を示している。

これらNIR中心の起源（Bi+, Bi0, BiO, Bi^{2-}, Bi_2^{2-}, 点欠陥、その他）についての仮定は多いが、どれも直接的に確認されていない。しかし、ガラス光ファイバにおけるNIR発光の起源に関してより決定的に結論づけることができる実験的事実がいくつかある。

まず、Bi^{3+}とBi^{2+}イオンは可視光を発光し、NIR発光しないことが知られている。次に、多くの実験の結果、Bi^{3+}イオンの還元でより低い酸化状態となるために、NIR発光がガラスで観察されることが明確に実証されている。最後に、光学的に活性な結晶であるタリウム（Tl）と鉛（Pb）が、400～1100 nmの励起波長により、900～1700nmの範囲でNIR発光バンドを持つ。NIR発光中心が、一定のTlもしくはPbイオン（あるいは中性原子）と隣接の陰イオン空格子点で構成されていることが明らかになっている[4]、[5]。

BiドープファイバのNIR発光が同じスペクトル領域にあり、Tl0, Pb^{+}およびBi^{2+}が相互に等電子数（6s26p1）であることを考慮すると、Bi関連中心、NIR領域の発光も一定のBiイオンと隣接の酸素空乏欠陥で構成されると考える十分な根拠はある。

われわれの最近の実験は、Biドープゲルマノケイ酸塩ファイバにおけるBi関連活性NIR発光中心がBiイオンと酸素空格子点で構成されるクラスタであり、Biイオンそのものではないことを確認した[6]。それにも関わらず、Biイオンの正確な原子価状態は、まだ理解できていない。

活性Biドープ媒体の実現

最初のBiドープファイバレーザ（BDFL）

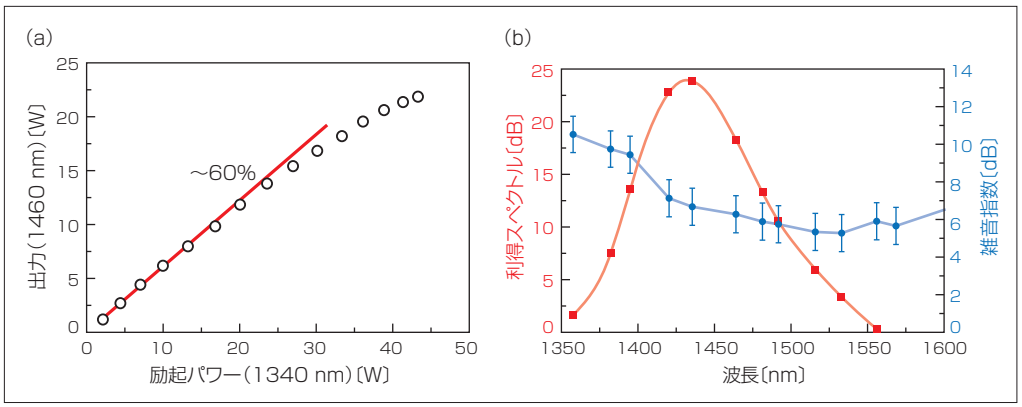

図3 1460nm（a）で動作するBiドープファイバレーザの出力は励起パワーに依存する。Biドープファイバ増幅器（BDFA）の利得スペクトルと雑音指数は（b）に示している。

は、Biドープアルミノケイ酸ファイバを使って1140～1215nmのスペクトル領域で開発された。その後、BDFLは、新開発のリンゲルマノケイ酸塩、ゲルマノケイ酸塩、シリカファイバを使って1270～1800nmのスペクトル帯域でBDFLが開発された。

1270nmファイバレーザは、多くのアプリケーションで興味をもたれており、特に医療アプリケーションで着目されている[7]。さらに、そのようなレーザの第2高調波は、ヘリウムネオン（HeNe）ガスレーザの代わりになる。25W、1230nmラマンファイバレーザを励起光源として用い、研究チームはBiドープゲルマノリンケイ酸塩ファイバを利得媒体としてこの1270nmレーザを開発し、出力7.5Wを達成した。

研究チームは、1390～1530nmのスペクトル領域で動作するハイパワー、高効率BDFLも開発した[8]。1400nm付近で広い発光バンドを持つBiドープゲルマノケイ酸塩ファイバを活性媒体として用い、1340nmで動作するリンケイ酸塩ファイバラマンレーザを励起光源として用いた。1460nmで、出力は励起パワー依存で最高20Wに達する（**図3**）。同じスペクトル範囲（1400～1500nm）で、同じBiドープゲルマノケイ酸塩ファイバと65mW商用1310nmレーザダイオードを励起に用い、効率のよいBiドープファイバ増幅器（BDFA）を作製した[9]。

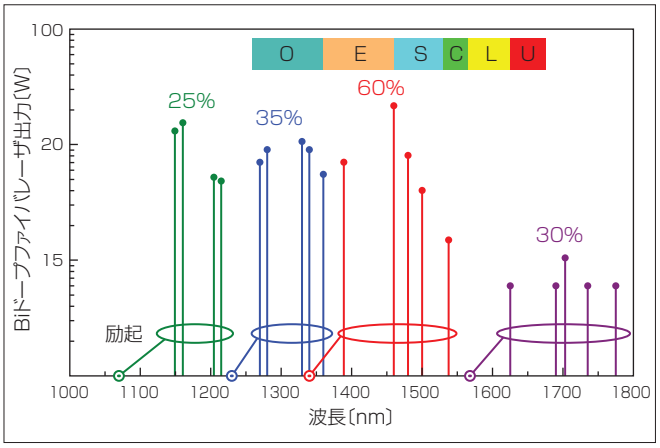

図4 Biドープファイバレーザ開発の経過をまとめると、縦軸は対応する波長で動作するCWファイバレーザの実験室サンプルの最大出力を示す。横軸の円は、励起波長を示している。円の色は対応する生成波長を示しており、これらはオーバーラップして1140～1775nmの全スペクトル領域をカバーしている。パーセントの数字は、様々なBDFLグループの効率を示している。

最近、1625～1775nmのスペクトル領域で動作するBiドープファイバレーザによって、1500nmをかなり上回る波長で出力が得られた。要言すれば、CW BDFLスペクトル領域がオーバーラップして、1140～1775nmの広い動作波長に広がつている（**図4**）。モードロックBDFL製品も開発された[10]。

Biドープファイバレーザと増幅器は、希土類ドープのファイバレーザほどの効率に達しておらず、Bi関連NIR発光中心の特性の背後の科学的理解はまだ初期段階であるが、Biドープファイバレーザや増幅器は、その製造問題の解決にともない継続的に改善が進むものと考えられる。

参考文献
(1) Y. Fujimoto and M. Nakatsuka, Jpn. J. Appl. Phys., 40, L279-L281 (2001).
(2) E. M. Dianov et al., Quant. Electron., 35, 12, 1083-1084 (2005).
(3) S. V. Firstov et al., Opt. Express, 19, 20, 19551-19561 (2011).
(4) M. Fockele et al., J. Phys. C Solid State Phys., 18, 1963-1974 (1985).
(5) M. Fockele et al., J. Phys. Condens. Matter, 1, 13-26 (1989).
(6) S. Firstov et al., Opt. Lett., 39, 24, 6927-6930 (2014).
(7) A. A. Krasnovsky et al., Biochemistry Moscow+, 68, 9, 963-966 (2003).
(8) A. V. Shubin et al., Opt. Lett., 37, 13, 2589-2591 (2012).
(9) M. A. Melkumov et al., Opt. Lett., 36, 13, 2408-2410 (2011).
(10) T. Noronen et al., Opt. Lett., 40, 2217-2220 (2015).

著者紹介
エフゲニー・ディアノフは、ロシアのロシア科学アカデミー・ファイバオプティクス研究センター（FORC RAS）の科学ダイレクター。e-mail: dianov@fo.gpi.ru URL: www.fibopt.ru

LFWJ