

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5516413号
(P5516413)

(45) 発行日 平成26年6月11日 (2014. 6. 11)

(24) 登録日 平成26年4月11日 (2014. 4. 11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 3 C 4/12 (2006. 01)

C O 3 C 4/12

C O 3 C 3/062 (2006. 01)

C O 3 C 3/062

C O 3 C 3/068 (2006. 01)

C O 3 C 3/068

C O 3 C 3/15 (2006. 01)

C O 3 C 3/15

H O 1 S 3/10 (2006. 01)

H O 1 S 3/10

Z

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2010-536760 (P2010-536760)
 (86) (22) 出願日 平成21年10月30日 (2009. 10. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/068694
 (87) 国際公開番号 W02010/053057
 (87) 国際公開日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)
 審査請求日 平成24年8月10日 (2012. 8. 10)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-285527 (P2008-285527)
 (32) 優先日 平成20年11月6日 (2008. 11. 6)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74) 代理人 100090343
 弁理士 濱田 百合子
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (72) 発明者 大原 盛輝
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 旭硝子株式会社内
 (72) 発明者 近藤 裕己
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 旭硝子株式会社内

審査官 末松 佳記

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光増幅ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記酸化物基準のモル%表示で、 Bi_2O_3 を 30 ~ 55 %、 SiO_2 および B_2O_3 の少なくともいずれか一方を、もしくは両方を合計で 25 ~ 50 %、 Al_2O_3 および Ga_2O_3 の少なくともいずれか一方を、もしくは両方を合計で 12 ~ 27 %、 La_2O_3 を 0 ~ 4 %、 Yb_2O_3 を 0.1 ~ 4 % 含有し、 Er_2O_3 を実質的に含有せず、1.0 ~ 1.2 μm の波長の光の増幅に用いられる光増幅ガラス。

【請求項 2】

下記酸化物基準のモル%表示で、 Bi_2O_3 を 30 ~ 55 %、 SiO_2 および B_2O_3 の少なくともいずれか一方を、もしくは両方を合計で 25 ~ 50 %、 Al_2O_3 および Ga_2O_3 の少なくともいずれか一方を、もしくは両方を合計で 12 ~ 27 %、 La_2O_3 を 0 ~ 4 %、 Yb_2O_3 を 0.1 ~ 4 % 含有し、 Er_2O_3 および Tm_2O_3 を実質的に含有しない光増幅ガラス。

【請求項 3】

請求項 2 の光増幅ガラスであって、1.0 ~ 1.2 μm の波長の光の増幅に用いられる光増幅ガラス。

【請求項 4】

Bi_2O_3 が 35 ~ 50 %、 SiO_2 が 0 ~ 45 %、 B_2O_3 が 0 ~ 35 %、 Al_2O_3 が 0 ~ 12 %、 Ga_2O_3 が 5 ~ 25 % である請求項 1 ~ 3 のいずれかの光増幅ガラス。

。

【請求項 5】

SiO_2 が 25% 以上、 B_2O_3 が 0 ~ 10% である請求項 1 ~ 4 のいずれかの光増幅ガラス。

【請求項 6】

CeO_2 を 1% 以下含有する請求項 1 ~ 5 のいずれかの光増幅ガラス。

【請求項 7】

波長 940 nm における吸収係数が 1 dB / cm 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれかの光増幅ガラス。

【請求項 8】

940 ~ 990 nm の波長域のいずれかの波長における吸収係数が 4 dB / cm 以上である請求項 1 ~ 7 のいずれかの光増幅ガラス。 10

【請求項 9】

ガラス転移点が 400 以上である請求項 1 ~ 8 のいずれかの光増幅ガラス。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかの光増幅ガラスをコアとする光導波路。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれかの光増幅ガラスをコアとする光ファイバ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は 1.0 ~ 1.2 μm の波長の光の増幅に好適な光増幅ガラスに関する。 20

【背景技術】

【0002】

近年、加工用レーザーとして、固体の YAG レーザーに置き換わる Yb を添加したファイバからなるファイバレーザーの開発が進められている。ファイバレーザーの特徴は、光の伝搬モードが限られるためにビーム品質が良いこと、また極細のファイバにより放熱が優れているため、冷却が不要であることが挙げられる。

【0003】

ところで、Yb を添加したファイバは、一般的に石英ガラスをベースとしたものが用いられる。石英をベースとした、Yb 添加シングルモードファイバの 975 nm 近傍にあら 30
われる Yb^{3+} の吸収は一般的には、0.8 ~ 3.5 dB / cm 程度である。また、ガラス中での Yb^{3+} の吸収は 975 nm 近傍に鋭いピークが現れ、それより短波長側の 915 nm 近傍に別の吸収ピークが現れる（非特許文献 1 参照）。Yb 添加ファイバの励起波長としては、一般的に 975 nm もしくは 915 nm または 975 nm 未満 915 nm 超が用いられる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】IEEE J. Quantum Electron., vol. 33, pp. 1049 - 1056, 1997 40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

石英をベースとした Yb 添加シングルモードファイバの前記 Yb^{3+} の吸収は最大でも 3.5 dB / cm 程度であるので、発光に必要なファイバ長を十分には短くできなかった。そのため、パルスレーザー発振させたい場合発振の繰り返し数を十分大きくすることができず、また、ファイバ長に比例して大きくなる誘導ブリルアン散乱の影響を十分には抑制できず安定した増幅が得られないおそれがあった。

また、石英をベースとした Yb 添加シングルモードファイバでは 915 nm 近傍と 975 nm 近傍のピークの間に吸収の谷ができ、その吸収量は 915 nm の値の半分以下まで 50

低下している。そのため、励起光として半導体レーザーを用いた場合に、波長のシフトによって励起光の吸収効率が変わり出力の変動が起こりやすいという問題があった。

本発明はこのような問題を解決できる光増幅ガラス、光導波路および光ファイバの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、下記酸化物基準のモル％表示で、 Bi_2O_3 を30～55％、 SiO_2 および B_2O_3 の少なくともいずれか一方を、もしくは両方を合計で25～50％、 Al_2O_3 および Ga_2O_3 の少なくともいずれか一方を、もしくは両方を合計で12～27％、 La_2O_3 を0～4％、 Yb_2O_3 を0.1～4％含有し、 Er_2O_3 を実質的に含有せず、1.0～1.2 μm の波長の光の増幅に用いられる光増幅ガラス。(以下、第1の光増幅ガラスということがある。)を提供する。なお、たとえば「 La_2O_3 を0～4％含有する」とは、 La_2O_3 は必須ではないが4％まで含有してもよい、の意である。

また、下記酸化物基準のモル％表示で、 Bi_2O_3 を30～55％、 SiO_2 および B_2O_3 の少なくともいずれか一方を、もしくは両方を合計で25～50％、 Al_2O_3 および Ga_2O_3 の少なくともいずれか一方を、もしくは両方を合計で12～27％、 La_2O_3 を0～4％、 Yb_2O_3 を0.1～4％含有し、 Er_2O_3 および Tm_2O_3 を実質的に含有しない光増幅ガラス。(以下、第2の光増幅ガラスということがある。)を提供する。なお、当該光増幅ガラスは典型的には1.0～1.2 μm の波長の光の増幅に用いられる。

また、前記光増幅ガラスをコアとする光導波路を提供する。

また、前記光増幅ガラスをコアとする光ファイバを提供する。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、 Yb による吸収量が大きく、強い発光を示すことにより、必要なファイバ長を短くすることが可能となり、たとえば、パルスレーザー発振させたい場合、共振器長を短くすることにより、発振の繰り返し数を大きくすることが可能となる。また、ファイバ長に比例して大きくなる誘導ブリルアン散乱の影響を抑えることにより、安定した増幅が可能となる。

【0008】

また、吸収ピークがシャープであると励起波長により励起光の吸収される割合が変化するために厳密に励起光波長を選択する必要性が生じるが、本発明の好ましい態様によれば、ブロードな吸収帯をもつことにより励起波長に幅を持たすことができ、たとえば半導体レーザーの励起波長の許容範囲を広げることができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の光増幅ガラスの吸収スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の光増幅ガラス(以下、本発明のガラスという。)は通常、コア/クラッド構造の光導波路、たとえば同構造のガラスファイバまたは同構造の平面導波路のコアとして使用される。なお、このようなコア/クラッド構造の光導波路は本発明の光導波路であり、同構造のガラスファイバは本発明の光ファイバである。

本発明の光ファイバにおけるコア径、クラッド径はそれぞれ典型的には2～10 μm 、100～400 μm である。また、本発明の光ファイバを高出力用光ファイバに用いる場合にはコア径は10～25 μm が好ましい。

【0011】

本発明の光導波路および光ファイバは1.0～1.2 μm の波長の光を増幅するのに好適である。

この増幅は、増幅されるべき光(信号光)とともに励起光をコアに入射することによ

10

20

30

40

50

て行われ、前記励起光としては通常、波長が900～1000nmの光が使用される。

【0012】

本発明のガラスの吸収係数（吸光度）は、940～990nmの波長域のいずれかの波長において4dB/cm以上であることが好ましい。すなわち、その波長域における吸収係数の最大値A(p)は4dB/cm以上であることが好ましい。

本発明のガラスの波長940nmにおける吸収係数A(940)は1dB/cm以上であることが好ましい。1dB/cm未満ではA(p)が4dB/cm未満になりやすい。

【0013】

本発明のガラスのガラス転移点Tgは400以上であることが好ましい。Tgが400未満では、励起光として強度の大きいレーザー光を使用したときにガラスの温度が局所的に高くなって熱的に損傷し、その結果光損失が増加して光増幅が不十分となるおそれがある。より好ましくは430以上、特に好ましくは450以上である。

【0014】

次に、本発明のガラスに成分についてモル百分率表示含有量を用いて説明する。

本発明のガラスにおいては、 Yb^{3+} の $^2F_{5/2}$ 準位から $^2F_{7/2}$ 準位への誘導放出を利用して光増幅が行われ、 Yb_2O_3 は必須である。 Yb_2O_3 が0.1%未満では、十分な増幅が得られない。好ましくは、0.15%以上、より好ましくは0.3%以上、特に好ましくは0.5%以上である。また、4%超ではガラス化が困難になる。好ましくは3%以下、より好ましくは2%以下である。

【0015】

Bi_2O_3 は必須成分である。その含有量が30%未満ではYbの吸収係数が小さくなるおそれがある。好ましくは35%以上、より好ましくは40%以上である。55%超では、ガラス化が困難になる、ファイバ加工時に失透する、またはTgが低くなりすぎる。好ましくは50%以下、より好ましくは45%以下である。ここでいう失透とは結晶析出の顕著なものであり、ファイバ加工時にファイバ切れを起こしたり、光ファイバとしての使用時にファイバ破壊を起こしたりするものである。

【0016】

SiO_2 および B_2O_3 はネットワークフォーマであり、ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために、少なくともいずれか一方を含有しなければならない。これらの含有量の合計 $SiO_2 + B_2O_3$ が25%未満では、ガラス化が困難になる、またはファイバ加工時に失透する。好ましくは28%以上、より好ましくは30%以上である。50%超では発光強度が低下する。好ましくは45%以下、より好ましくは40%以下、特に好ましくは35%以下である。

【0017】

SiO_2 を含有する場合その含有量は10%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上、特に好ましくは30%以上である。また、その含有量は、好ましくは45%以下、より好ましくは40%以下である。

【0018】

B_2O_3 を含有する場合その含有量は、好ましくは35%以下、より好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下である。耐熱性を向上させたい場合、 B_2O_3 の含有量は10%以下とすることが好ましく、 B_2O_3 を含有しないことがより好ましい。

溶解性をよくしたいなどの場合、 SiO_2 が25%以上かつ B_2O_3 が0～10%であることが好ましい。

【0019】

Al_2O_3 および Ga_2O_3 は失透を抑制する効果があり、いずれか一方を含有しなければならない。これらの含有量の合計 $Al_2O_3 + Ga_2O_3$ が12%未満では失透抑制の効果が小さい。好ましくは15%以上、より好ましくは18%以上、特に好ましくは20%以上である。27%超ではかえって失透しやすくなる。好ましくは25%以下、より好ましくは23%以下である。

なお、発光強度を大きくしたい場合、 Ga_2O_3 を含有することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0020】

Al_2O_3 を含有する場合その含有量は好ましくは1%以上、より好ましくは3%以上である。また、その含有量は12%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以下である。

【0021】

Ga_2O_3 を含有する場合その含有量は、好ましくは1%以上、より好ましくは5%以上、特に好ましくは10%以上である。また、その含有量は25%以下であることが好ましく、より好ましくは20%以下である。

Bi_2O_3 は35~50%、 SiO_2 は0~45%、 B_2O_3 は0~35%、 Al_2O_3 は0~12%、 Ga_2O_3 は5~25%であることが好ましい。

10

【0022】

La_2O_3 は必須ではないが、濃度消光を起こり難くする効果または発光強度を増大させる効果を有し、4%まで含有してもよい。4%超では失透しやすくなる。より好ましくは3%以下である。 La_2O_3 を含有する場合、その含有量は0.5%以上であることが好ましい。より好ましくは1%以上、特に好ましくは2%以上である。

【0023】

本発明のガラスは上記成分から本質的になることが好ましいが、本発明の目的を損わない範囲でその他の成分を典型的には合計で10%以下、好ましくは5%以下の範囲で含有してもよい。

【0024】

20

たとえば、 Bi_2O_3 がガラス融液中で金属ビスマスとなって析出しガラスの透明性を低下させるのを防止するために CeO_2 を1%まで含有してもよい。1%超ではガラスの黄色またはオレンジ色の着色が顕著になり透過率が低下する。好ましくは0.5%以下である。 CeO_2 を含有する場合、その含有量は0.1%以上であることが好ましい。なお、透過率を高めたい場合は CeO_2 を含有しないことが好ましい。

また、ファイバ加工時の失透を抑制するため、またはガラス化を容易にするために、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZrO_2 、 ZnO 、 CdO 、 GeO_2 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 PbO 、 TeO_2 等を含有してもよい。

【0025】

なお、 Er_2O_3 は実質的に含有せず、 Er_2O_3 の含有量は典型的には0.02%以下、好ましくは0.01%未満である。 Er_2O_3 を実質的に含有するものであると Yb^{3+} の励起状態から Er^{3+} へのエネルギー遷移が生じて1.0~1.2 μm の波長の光の増幅が行えなくなり、本発明の目的を損なうおそれがある。

30

また、 Tm_2O_3 には、 Yb^{3+} の基底準位($^2\text{F}_{5/2}$)と上準位($^2\text{F}_{7/2}$)の間に Tm^{3+} のエネルギー準位($^3\text{H}_5$)が存在しエネルギーが Tm^{3+} に奪われ効率が低下するおそれがあるので、第1の光増幅ガラスにおいては Tm_2O_3 を含有しないことが好ましく、第2の光増幅ガラスにおいては Tm_2O_3 を実質的に含有せず、 Tm_2O_3 の含有量は典型的には0.02%以下、好ましくは0.01%未満である。

【0026】

本発明のガラスの製造方法については特に制限はなく、たとえば、原料を調合して混合し、金ルツボ、アルミナルツボ、石英ルツボやイリジウムルツボ中に入れ、800~1300で空气中で溶解し、得られた融液を所定のモールドにキャストする熔融法によって製造できる。また、ゾルゲル法や気相蒸着法などの熔融法以外の方法で製造してもよい。

40

【実施例】

【0027】

表1~3の Bi_2O_3 から CeO_2 までの欄にモル%表示で示す組成のガラスを、1150で溶解する熔融法により作製した。また、ガラス転移温度 T_g (単位:)、波長1064nmにおける相対的な発光強度 E 、波長1064nmにおける発光寿命 τ (単位: ms)、波長915nmにおける吸収係数 $A(915)$ (単位: dB/cm)、波長940nmにおける吸収係数 $A(940)$ (単位: dB/cm)、波長940~990nm

50

におけるピークの吸収係数 $A(p)$ (単位: dB/cm)、 $915 \sim 940 \text{ nm}$ の波長域における吸収係数のフラット性の指標、すなわち当該吸収係数の最大値と最小値の比 A' を表に示す。

【0028】

例1～20は実施例、例21、22は比較例である。例1～20のガラスはいずれも T_g が 430 以上で熱的に安定であり、 $A(p)$ が 4 dB/cm 以上である。

また、例1～7のガラスはYbの含有量を除いた組成の割合は同じで、Ybの含有量が変わっている。Ybの含有量が増加すると、単調に発光強度Eおよび吸収係数が増大していることがわかる。

また、例1～20の実施例は発光強度Eが強いが、Erを含有している比較例の21、22では発光強度Eが著しく低下していることがわかる。

また、図1に例8の吸収スペクトルを示す。縦軸は吸収係数(単位: dB/cm)、横軸は波長(単位: nm)である。波長 $915 \sim 965 \text{ nm}$ においてなだらかな吸収スペクトルを示すことがわかる。

また、例1～20において前記 A' が 1.5 以下であることから、励起光の波長をこのフラットな波長帯域 $915 \sim 940 \text{ nm}$ とすることにより出力変動を抑えることが可能になる。

【0029】

また、例8に示したガラスをコアとし、モル%で $42.8 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 34.2 \text{ SiO}_2 - 14.3 \text{ Ga}_2\text{O}_3 - 7.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1.4 \text{ La}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{ CeO}_2$ であるガラスをクラッドとして、コア径が $5.2 \mu\text{m}$ のファイバを作製した。このようなYb³⁺ 吸収量が大きいガラスを用いることにより、わずか 19 cm の長さのファイバにおいても、 1064 nm の波長でレーザー発振することを確認した。

【0030】

【表1】

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8
Bi_2O_3	42.7	42.6	42.6	42.3	42.1	41.9	41.5	42.6
SiO_2	34.2	34.1	34.0	33.9	33.7	33.5	33.2	34.0
B_2O_3	0	0	0	0	0	0	0	0
Al_2O_3	3.6	3.6	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	5.4
Ga_2O_3	17.8	17.8	17.7	17.6	17.6	17.5	17.3	15.9
La_2O_3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Yb_2O_3	0.1	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0	2.9	0.5
CeO_2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
T_g	491	491	493	498	498	501	506	496
E	0.30	0.44	0.68	1.01	1.26	1.44	1.53	0.74
τ	0.55	0.56	0.57	0.61	0.62	0.61	0.59	0.59
$A(915)$	0.8	1.6	2.7	5.5	7.5	10.1	14.9	2.7
$A(940)$	1.1	2.0	3.5	7.0	9.7	12.9	19.0	3.5
$A(p)$	4.3	8.6	14.3	28.0	41.1	53.9	77.9	14.3
A'	1.31	1.29	1.29	1.27	1.29	1.28	1.28	1.45

【0031】

【表 2】

	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14	例 15	例 16
Bi_2O_3	41.7	43.0	36.0	50.0	40.0	44.5	41.8	45.8
SiO_2	0	10.0	30.0	30.0	36.0	35.0	36.0	32.0
B_2O_3	30.0	26.6	17.8	0	5.0	2.0	0	0
Al_2O_3	6.0	10.0	5.0	4.0	2.3	9.0	0	6.0
Ga_2O_3	19.0	8.0	10.0	14.2	15.0	7.0	21.0	13.0
La_2O_3	2.0	1.0	0	0.5	0.5	1.0	0	2.0
Yb_2O_3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
CeO_2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.2	0.5	0.2	0.2
Tg	436	432	459	457	476	480	490	482
E	0.89	0.70	0.68	1.00	0.98	0.89	1.23	1.00
τ	0.64	0.55	0.51	0.58	0.61	0.56	0.61	0.57
A (915)	4.4	4.6	4.8	4.9	5.0	5.1	5.1	5.1
A (940)	6.4	6.6	6.9	6.4	6.6	6.6	6.6	6.5
A (p)	28.4	29.0	30.5	26.5	28.2	27.0	27.7	26.6
A'	1.45	1.43	1.31	1.33	1.29	1.28	1.28	1.29

10

【0032】

【表 3】

	例 17	例 18	例 19	例 20	例 21	例 22
Bi_2O_3	40.0	44.7	41.8	42.6	41.8	41.7
SiO_2	43.0	28.0	33.5	35.0	34.3	33.6
B_2O_3	0	0	0	0	0	0
Al_2O_3	0	6.0	2.0	3.5	3.4	3.4
Ga_2O_3	15.0	18.0	18.0	18.0	17.6	17.6
La_2O_3	0.8	2.0	3.5	0	0	0
Yb_2O_3	1.0	1.0	1.0	0.7	0.7	1.4
Er_2O_3	0	0	0	0	2.0	2.0
CeO_2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
Tg	494	487	497	491	501	—
E	1.15	1.17	1.13	0.93	0.02	0.04
τ	0.68	0.63	0.63	0.66	—	—
A (915)	5.1	5.2	5.2	3.7	3.6	—
A (940)	6.6	6.6	6.5	4.7	4.6	—
A (p)	27.8	27.0	27.2	19.7	26.5	—
A'	1.28	1.26	1.29	1.30	—	—

20

30

【産業上の利用可能性】

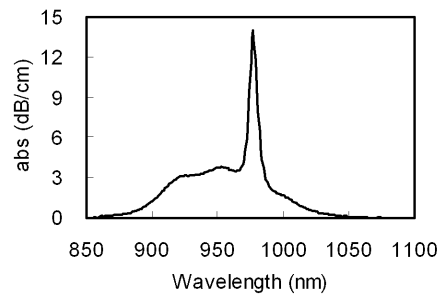
【0033】

1.0 ~ 1.2 μm の波長の光の増幅に利用できる。

なお、2008年11月6日に出願された日本特許出願2008-285527号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として取り入れるものである。

40

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 4 5 6 3 6 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 8 3 0 4 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 3 C 1 / 0 0 - 1 4 / 0 0

G 0 2 B 6 / 0 0 - 6 / 5 4

H 0 1 S 3 / 1 0 - 3 / 1 3 9