



カルコゲナイドガラス及びファイバーの光透過性とCO₂レーザーパワー伝送性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-06-15 キーワード (Ja): キーワード (En): chalcogenide glass, glass fiber, transmission loss, CO ₂ laser delivery 作成者: 稲川, 郁夫, 山下, 俊晴, 西井, 準治, 城谷, 一民 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/175

カルコゲナイドガラス及び ファイバーの光透過性とCO₂レーザーパワー伝送性

稲川 郁夫*¹, 山下 俊晴*², 西井 準治*³, 城谷 一民*¹

Optical Transmission Characteristics and Deliverable Capabilities for CO₂ Laser Power of Chalcogenide Glasses and Fibers

Ikuo INAGAWA, Toshiharu YAMASHITA, Junnji NISHII and Ichimin SHIROTANI

(原稿受付日 平成10年5月8日 論文受理日 平成10年8月31日)

Abstract

The thermal and optical properties of infrared transmitting chalcogenide glasses and the deliverable efficiency for CO₂ laser power of the glass fibers have been investigated. The laser deliverable capabilities of the fiber were dependent on the thermostability, the loss and the temperature dependence of the loss at 10.6 μm. The loss at 10.6 μm of the thermal stable Ge₂₀As₃₀Se₅₀ fiber was 5.3 dB/m; the loss of the fiber was insensitive to temperature and the fiber was durable up to 18.0 W (36.7 KW/cm²) of input power and then output power was 2.2 W (1.4 KW/cm²). The losses at 10.6 μm of the Te containing glass fibers such as GeAsSeTe and GeSeTe glass compositions were obtained about 2-3 dB/m. However the thermal stabilities of the Te containing glasses were somewhat lower than those of GeAsSe glasses. The lowest loss at 10.6 μm was obtained about 1 dB/m for Se₂₅Te₃₀I₄₅ fiber. The transmitted power of Se₂₅Te₃₀I₄₅ fiber was only 0.9 W (0.7 KW/cm²) and then input power was 2.9 W (5.9 KW/cm²). The thermal stability of SeTeI glass was significantly low. The loss at 10.6 μm of the Te containing glass fiber was very sensitive to temperature with increasing Te content. The most suitable composition of GeSeTe glass fiber against CO₂ laser power delivery was Ge_{32.5}Se_{22.5}Te₄₅ and the output power through the fiber was obtained 5.9 W (3.7 KW/cm²) and then the durability against incident power was achieved up to 24.8 W (50.5 KW/cm²).

Key words : Chalcogenide glass, Glass fiber, Transmission loss, CO₂ laser delivery

1. はじめに

CO₂レーザーパワー伝送用ファイバーには、結晶系ファイバーであるAgBr・IやKRS-5(TlI・Br)⁽¹⁾が検討されている。しかしながら、結晶材料はファイバー化が難しく、

光感光性のため黒化現象が生じたり、曲げの繰り返しにより微結晶化し、散乱損失が増加する等の欠点を有している。このため、ファイバーの母材としては紡糸性を含めフレキシビリティに富む安定なガラス質材料が望まれている。

長波長側まで光透過性を示すガラスとしては、カルコゲナイドガラスが知られている。カルコゲナイドガラスにはガラス化範囲が広く安定なガラス組成があり、透過波長に合わせてガラス組成を選択すれば、CO₂レーザーパワー伝送用ファイバー母材として用いることができると考えられる。

カルコゲナイドガラス組成の中で、ガラス化範囲も広く安

*1 生産情報システム工学専攻

*2 HOYA(株)

*3 大阪工業技術研究所

定であるGeAsSe系には、加熱紡糸中でも損失増加の要因である結晶化が生じづらい組成範囲が存在する⁽²⁾。しかしながら、このガラス系にはCO₂レーザー波長である10.6 μm近傍に、ガラスの赤外透過性を限定する本質的吸収要因のGe-Se結合やAs-Se結合に基づくマルチフォノン(多音子)吸収が存在する。この吸収は、特に光路長の長いファイバーでは赤外光透過性を限定する主要な要因となる。したがって、赤外域でより低損失なガラスファイバー用の母材ガラスには、マルチフォノン吸収の要因であるフォノン吸収が、より長波長側に存在するガラス組成を検討する必要がある。単純な二原子結合を考えた場合、フォノン吸収の波長は結合に関与する原子の質量が大きいほど、また結合強度が弱いほど長波長側(低波数側)に生じる[$\nu = \frac{1}{2} \cdot (f/M_R)^{0.5}$, ν :格子振動の振動数, f :結合定数, M_R :構成原子の換算質量, $\lambda = c/\nu$, λ :格子振動の波長, c :光速]。したがって、カルコゲン元素の中で質量の大きなTeを多く含有するカルコゲナイドガラス組成で、かつファイバー化に対して熱的に安定なガラスを見出すことにより、長波長側で低損失なファイバーを作成することができると思われる。

ガラス化するTe系の組成としては、AsTe系、SiAsTe系、SiGeAsTe系及びGeAsTe系等が知られている⁽³⁾⁻⁽⁴⁾。しかしながら、これらのカルコゲン元素としてTeのみを含有するガラス系では、結晶化に対して熱的に不安定で加熱紡糸中に容易に結晶化してしまう。また、10.6 μm近傍に現れる不純物(酸化物)ピークの主要原因となる酸素との反応性が高い原料であるSi等を含有している場合、いったん生じた酸素との結合が極めて強く安定であるため、ガラス中より酸素を除去できない等の欠点がある。また、Teとハロゲン元素を組成とするガラスであるTeI系、TeBr系やTeBrI系等⁽⁵⁾では、ガラス表面が大気中で徐々に結晶化し、光透過性に経時変化が生じるため、実用化には不適であると思われる。以上のことから、長波長帯の赤外透過性ファイバーに適するカルコゲナイドガラス組成は、単体でも容易にガラス化するガラス形成能力の高いSeをガラス形成主体として含有し、ファイバー化に対して安定である必要がある。

我々は、SeベースのGeAsSe系ガラスにTeを含有させたGeAsSeTe系ガラス⁽⁶⁾及びGeSeTe系ガラス⁽⁷⁾のファイバーで、10.6 μmでの損失値が1.5dB/mのガラスファイバーが得られたことを報告した。また、さらに10.6 μm帯で低損失な新しいガラス組成系として、カルコハライドガラスに属するSeTeI系ガラスを調べ、10.6 μmでの損失値が0.9dB/mのファイバーを作成することに成功した⁽⁸⁾。しかしながら、ガラスの物性とガラスファイバーを用いたCO₂レーザーパワー伝送特性との関連性に関する報告はほとんどない。

本研究では、先ずGeAsSe, GeAsSeTe, GeSeTe系ガラス及びSeTeI系ガラスファイバーの母材となるガラスの高純度化とファイバー作成方法を検討した。次に、ファイバーがCO₂レーザーパワー伝送中に吸収するパワーによる発熱のため熱損傷を受けることから、パワー伝送中のファイバー表面温度や温度に対する損失等の光学的特性の変化を調べ、パワー伝送特性と比較検討を行った。さらに、実用化実証に向けてハンドピースに組み込んだカルコゲナイドガラスファイバーを用いたCO₂レーザーパワー伝送実験を行った結果についても報告する。

2. 実験方法

2.1 ガラス高純度合成方法

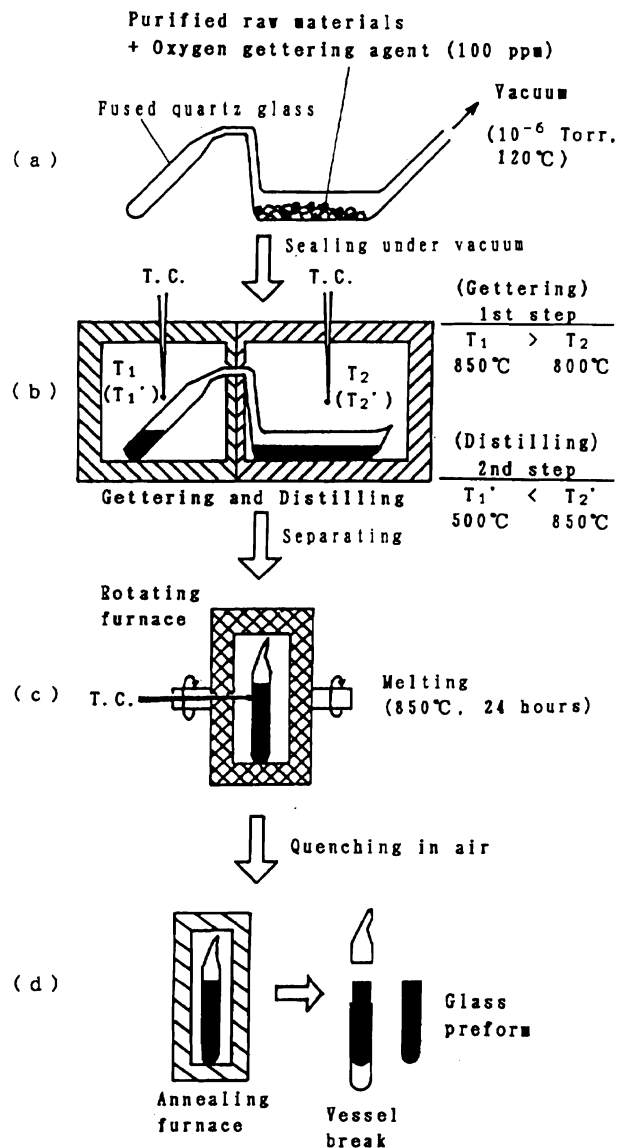


図1 ガラス蒸留精製・合成方法の概略

出発原料であるGe(10N), As(7N), Se(6N), Te(7N)及びI(6N)は、それぞれ下記の方法で精製してから合成に用いた。Geは精製水素ガス気流中、900°Cで24時間還元処理を行った。Asは表面酸化物を取り除くために真空度10⁻⁶Torrで排気しながら、350°Cで加熱処理を4時間行った。Se及びTeは炭素や酸化物を除去するために真空度10⁻⁶Torrで排気しながら、350°C及び550°Cでそれぞれ蒸留精製を行った。Iは昇華精製を行った。ガラス合成及び原料精製に使用した石英ガラス容器は、弗酸洗浄・純水洗浄した後、真空排気しながらバーナーで加熱脱気し、室温まで冷却してから用いた。ガラス蒸留精製・合成方法の概略を図1に示した。ガラス合成容器は原料熔融部分と蒸留された精製原料を受ける部分の二つの部屋から成る。始めに、精製した原料をアルゴンガス置換真空グローブボックス中で所定組成比に秤量し、酸素ゲッター剤(Zr粉末、100ppm程度)とともに原料熔融部分に充填した(図1(a))。原料を充填したガラス容器中に大気が入り込まないように真空引きアタッチメントに装着後、グローブボックスから取り出し、真空度10⁻⁶Torrで12時間、120°Cでベーキングしながら排気を行った。真空排気ベーキングの後、原料熔融部分と真空排気部分の間をバーナーで真空封止した。次に、真空封止したガラス合成容器を原料熔融部分と蒸留された原料を溜める部分を別々にプログラム制御加熱可能な電気炉にセットした(図1(b))。ここで、真空封止ガラス容器中で原料の蒸留を行う前に、原料熔融部分で酸素ゲッター処理を行う。ゲッター処理中は処理前に原料の蒸留が始まらないように、蒸留原料が溜まる部分をゲッター処理温度(800°C)よりも高温の850°Cまで、2時間で昇温し保持した。一方、原料熔融側は6時間かけ、徐々に800°Cまで加熱した。酸素ゲッター処理は、800°Cで6時間以上行った(図1(b)の1st step)。原料の蒸留精製は、酸素ゲッター処理後に原料熔融部分を850°Cまで6時間かけゆっくりと昇温し、逆に原料蒸留溜側は、ガラスが途中でつまらないように、ガラスの融点以上の温度である500°Cまでゆっくり下げた。蒸留は組成のずれが無いように、原料が全て蒸留されるまで行った(図1(b)の2nd step)。ガラス合成は、蒸留完了後、蒸留部分と熔融部分の間をバーナーで封止切り、蒸留原料が入った封止アンプルを回転電気炉に入れ24時間、850°Cで回転攪拌溶融合成させることにより行った(図1(c))。原料融液のガラス化は、合成アンプルを電気炉より取り出し、室温まで急冷し行った。さらに、ガラス中の歪を取り除くため、ガラス転移点温度+10°Cで1時間保持後、12時間かけて室温までゆっくりと除冷アニールした(図1(d))。アニール後、合成容器からガラスを取り出し、必要に応じて切断、研磨を行った。ガラス化は、X線回折実験によるハローパターンの観察や熱分析によるガラス

転移点の測定により判定した。以上で述べた合成方法により、直径10~20mm、長さ50~100mm程度のガラスロッドの作成が可能であった。

2.2 熱物性測定方法

ガラス転移点温度や結晶化ピーク温度等は、示差走査熱分析装置(DSC:理学電機製)により計測したDSC曲線より求めた。測定試料は乾燥させた100から200メッシュの粉体をアルミ容器に充填後、シールし用いた。測定は窒素ガス気流中(100cc/min)、昇温速度10°C/minで行った。熱膨長係数の測定には熱力学測定装置(TMA:理学電機製)を用いた。測定試料は4mmφ×20mmに研磨加工した。測定は、窒素ガス気流中(100cc/min)、昇温速度4°C/minで行った。

2.3 光物性(透過率・屈折率)測定方法

短波長側の透過率及び反射率測定にはダブルビーム自記分光光度計(日立製)を用い、長波長側の測定にはダブルビーム赤外分光光度計(日立製)を用いた。透過率測定用の試料には、両面をアルミナ研磨剤で平行鏡面研磨したものをを用いた。反射率の測定には、試料の片面のみを鏡面研磨した試料を用いた。高吸収波長領域での光吸収係数(α (cm⁻¹))は、次の関係式から計算した⁽⁹⁾。

$$\alpha = d^{-1} \cdot \ln \left\{ \frac{(1-R)^2 + [(1-R)^4 + 4R^2 T^2]^{1/2}}{2T} \right\}$$

ここで、Tは透過率、Rは反射率、d(cm)は試料の厚みである。屈折率測定はスペクトルメーター法⁽¹⁰⁾で行った。試料はプリズム形状に鏡面研磨加工したガラスを用いた。透過率や屈折率の温度依存性は、試料をアルゴンガス雰囲気中で加熱保持しながら測定した。

2.4 ファイバー作成方法

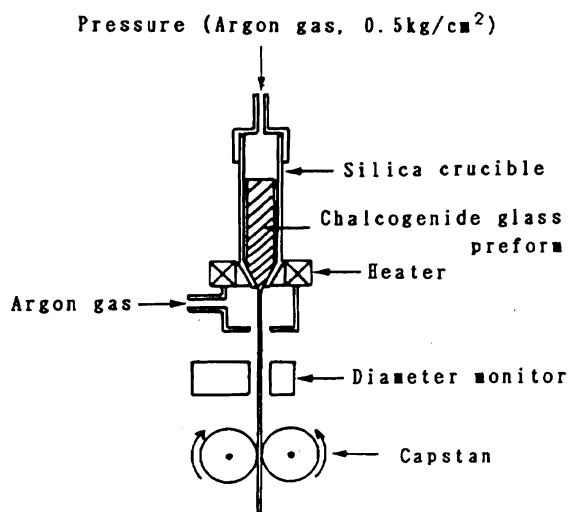


図2 ファイバー紡糸装置の概略

アンクラッドガラスファイバー紡糸装置の概略を図2に示す。ガラスファイバーはガラスロッドを底がノズルになっている石英ガラススリーブに入れ、圧力0.5kg/cm²の窒素ガスを流しながら加熱を行い、軟化し、ノズルより出でたガラスを巻き取る、加圧ルツボ紡糸法で作成した。ファイバーの線径はレーザ線径測定器を用い、巻き取りローラーの回転速度をコントロールすることにより制御した。作成したファイバー径は400~450μmである。テフロン樹脂クラッドガラスファイバーは鏡面研磨したガラスロッドに熱収縮テフロンを予めジャケットした後、プリフォームを局所部分加熱可能な電気炉に送り込みながら紡糸する、ロッド法で作成した。また、ガラスクラッドファイバーは鏡面研磨したコアガラスロッドと、同じく内面が鏡面のクラッドガラスチューブを作成し、チューブにロッドを装填した後、ロッドとチューブの隙間を真空排気しながら、ロッドインチューブ法で作成した。ファイバーは紫外線硬化樹脂をオンラインで塗布し、硬化させることにより表面保護した。

2.5 ファイバー損失測定方法

図3に損失測定装置の概略を示した。損失測定は長さの異なる長・短ファイバーの光透過光量の比から計算するカットバック法で行った。損失の計算式を次に示す。

$$\text{Loss (dB/m)} = -10 \cdot \text{Log} (P_{\text{long}} / P_{\text{short}}) / (L_{\text{long}} - L_{\text{short}}),$$

ここで、 P_{long} と P_{short} は長い(L_{long} [m])ファイバーと短い(L_{short} [m])ファイバーを透過した光パワーをそれぞれ示している。損失測定には、長・短ファイバーの長さの差が1m以上のものを用いた。損失の温度依存性は、長・短ファイバーをそれぞれ所定の温度に加熱保持しながら測定した、透過光量の比より求めた。

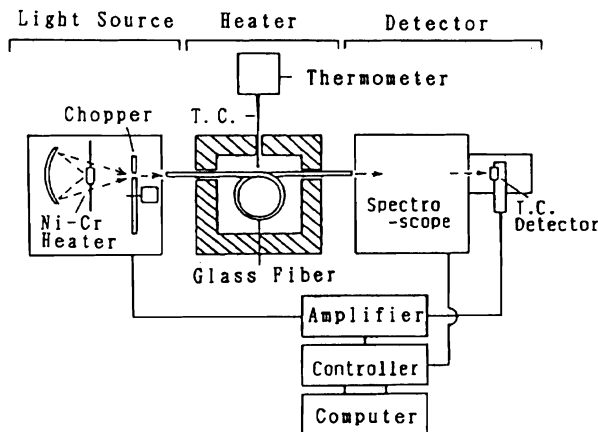


図3 損失測定装置の概略

2.6 CO₂レーザーパワー伝送特性測定方法

伝送実験系の概略を図4に示す。用いたCO₂レーザー

(NC-1100:日本赤外線工業社製)はランダム偏光(TE_{M00})のCWレーザーで、出力は100Wである。パワー測定にはパワーメーター203(コヒーレント社製)を用いた。レーザー光はZnSeレンズ($f=30\text{mm}$)でビーム径250μmに集光し、長さ1mの両端面鏡面研磨ファイバーの入射端面に全て入射した。入射パワーはビームスプリッター(1:9分割)からの分離パワーを基に校正し、出射パワーは直接パワーメーターで測定した。パワー伝送中はファイバー端面にゴミや塵などが付着しないよう窒素ガス(500cc/min)を吹き付けながら行った。

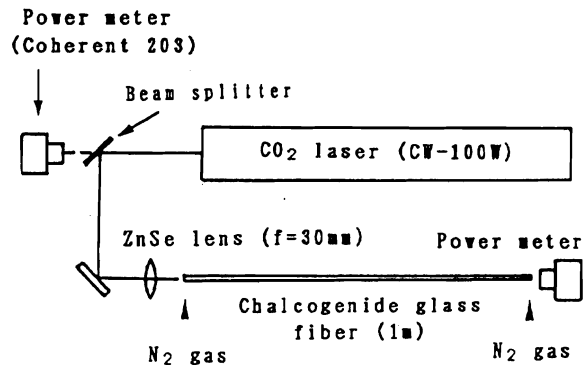


図4 CO₂レーザーパワー伝送実験系の概略

3. 実験結果及び議論

3.1 バルクガラス測定実験結果

3.1.1 ガラスの諸物性 代表的な長波長帯透過性ガラスのGeAsSe系, GeAsSeTe系, GeSeTe系,及びSeTeI系ガラスの諸物性を表1に示した。また、図5にはガラス化範囲をまとめて示した^{(6)~(8),(11)}。組成の単位はatomic%である。ガラス化範囲は概ねSe組成リッチ側に存在する。ガラスの基本的特性温度であるガラス転移点温度(T_g)は、特にSeTeI系ガラスが低い値を示している。これはガラス結合が4配位のGeや3配位のAs等をガラス成分として含まないため、カルコゲン元素(2配位)間の共有結合に基づく、1次元の鎖あるいは環状構造が弱いファンデルワールス力で結合しており、しかも、1配位であるハロゲン元素(I)が結合を切断する終端として働いているためと推測される。また、カルコゲナイドガラスの熱膨張係数(η)は、一般的な酸化物ガラスであるBK7(T_g=565°C, $\eta=63 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)に比べて1桁程度大きく、T_gは150°C以上低い。屈折率(n)は測定波長の違いはあるが、BK7が1.52(587.2nm)であるのに比べ、カルコゲナイドガラスは2.5~3程度と高い屈折率を示している。すなわち、反射率 $R \approx (n-1)^2 / (n+1)^2$ が大きいことから、レーザーパワー伝送の際には表面反射も大きいと考えられる。屈折率の温度依存性(dn/dT)は、Teを多く含有するものが大きい値を示す傾

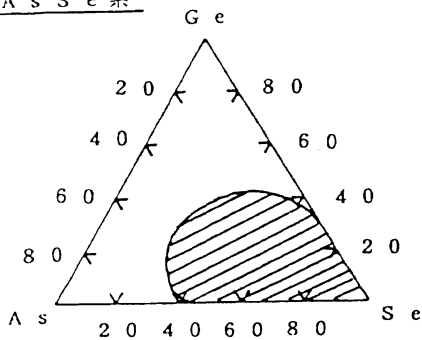
表1 種々カルコゲナイドガラスの熱的, 光学的諸物性

Composition (atomic%)	DSC		TMA		Refractive index		Band gap	
	10°C/min T _g (°C)	4°C/min η (10 ⁻⁷ /deg)	4°C/min η (10 ⁻⁷ /deg)	Refractive index n	dn/dT (10 ⁻⁵ /deg)	(α=10 ³ cm ⁻¹) E _g (eV)	dE _g /dT (10 ⁻⁴ /deg)	
Ge ₂₀ As ₃₀ Se ₅₀	290	164	164	2.58	3	1.87	8.5	
Ge ₂₀ As ₃₀ Se ₃₀ Te ₂₀	236	152	152	2.85	4	1.36	7.0	
Ge ₂₀ As ₁₅ Se ₂₅ Te ₄₀	219	160	160	2.87	10	1.16	7.6	
Ge _{22.5} Se _{22.5} Te ₅₅	244	162	162	2.90	8	1.30	7.0	
Ge ₂₀ Se ₁₀ Te ₇₀	216	170	170	2.97	14	1.15	-	
Se ₂₅ Te ₇₅	48	627	627	2.92	14	1.18	33.3	

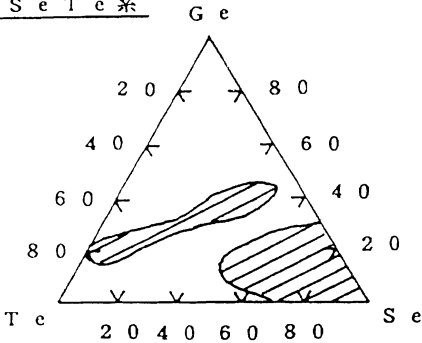
向にある。また, 光路長の温度係数は $ds/dT = (n-1)\eta + dn/dT$ で表されることから, n, η及びdn/dTの大きいカルコゲナイドガラスでは, 熱により光路長が大きく変化し, 光学レンズ等に応用する場合, 波面歪を生じるなどの問題を生むものと考えられる。

(a t o m i c %)

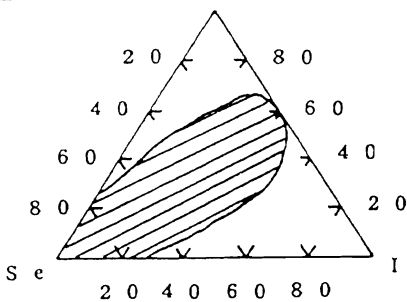
GeAsSe系



GeSeTe系



SeTeI系



GeAsSeTe系

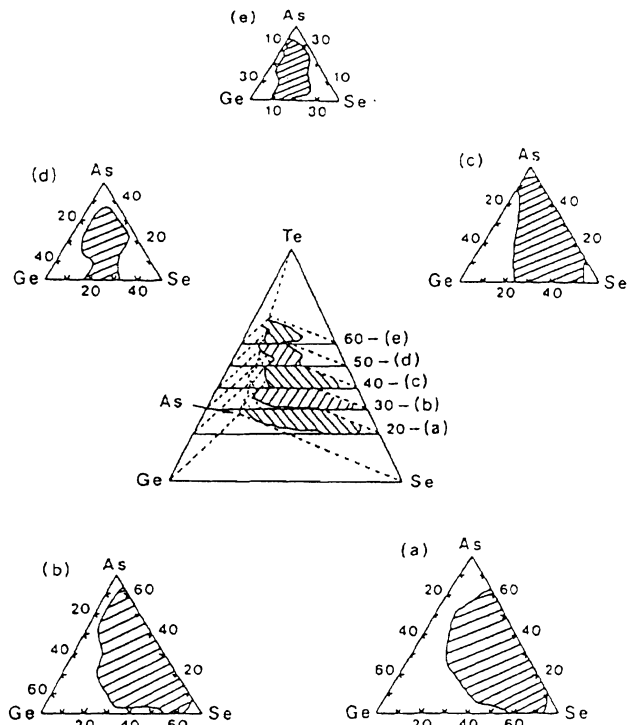


図5 GeAsSe系, GeSeTe系, SeTeI系ガラス及びGeAsSeTe系ガラスのカラス化範囲

3.1.2 ガラスの光透過率 図6には短波長側の透過スペクトルを比較のためS系ガラスも含めて示した。短波長側の吸収端は, S系→Se系→Te系ガラスの順に長波長側に, すなわち, 低エネルギー側にシフトしている。このため, Se系ではもはや可視光は透過しない。また, 屈折率もS系→Se系→Te系ガラスの順に大きくなることから, 同順序で反射率が高くなり, 透過率が一定になる波長帯での透過率は全体的に低下している。図7には代表的なガラスの板状及びロッド状ガラスの写真を示した。GeS系ガラス(a)は透明黄色, GeAsS系ガラス(b)は透明オレンジ色, AsS系ガラス(c)は透明赤色, Ge, As, Se及びTeから成るガラ

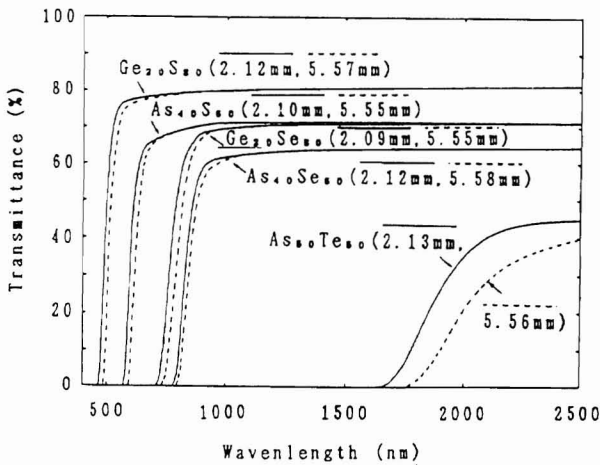


図6 種々カルコゲナイドガラスの短波長側における透過スペクトル

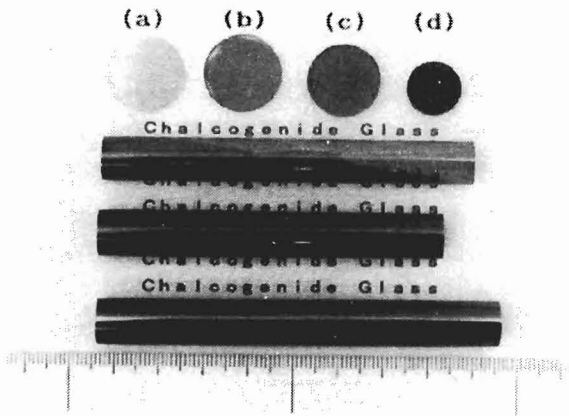


図7 種々カルコゲナイドガラス

- (a) 黄色 ($Ge_{20}S_{80}$)
- (b) オレンジ色 ($Ge_{10}As_{30}S_{60}$)
- (c) 赤色 ($As_{40}S_{60}$)
- (d) 黒色金属光沢 ($Ge_{20}As_{30}Se_{30}Te_{20}$)

ス(d)では可視光をまったく透過しない黒色の金属光沢を示すガラスになる。この結果はガラスの光学的バンドギャップ(E_g) [短波長側での吸収係数が 10^3cm^{-1} を示す外挿点におけるエネルギー値より求めた]が、S系→Se系→Te系ガラスの順に小さくなることに起因する。

図8には長波長側の透過スペクトルを示した。長波長側透過限界は、大まかに重元素含有量が多いものほど長波長側にシフトしている。

図9にはTe含有系カルコゲナイドガラスである $Ge_{20}As_{30}Se_{30}Te_{20}$ の赤外透過スペクトルを示した。未精製ガラスでは不純物による吸収ピークが観測されている(図9の(a))。カルコゲナイドガラスで観測される不純物吸収は、主として

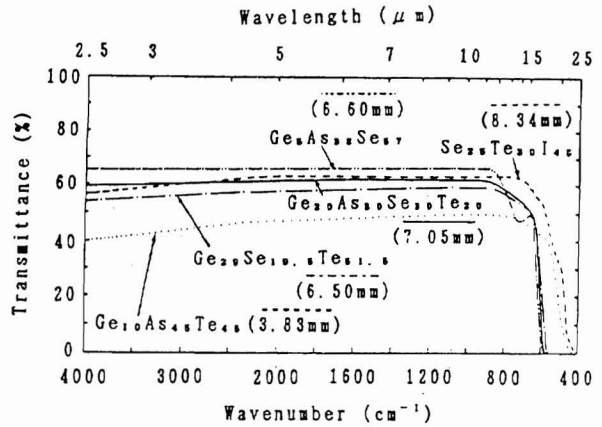


図8 種々カルコゲナイドガラスの赤外透過スペクトル

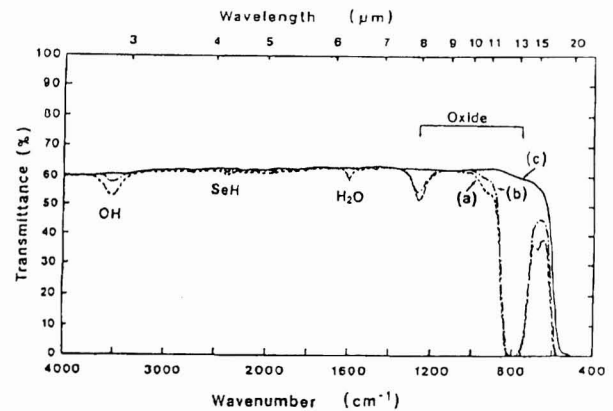


図9 $Ge_{20}As_{30}Se_{30}Te_{20}$ ガラスの赤外透過スペクトルと精製処理効果(ガラス厚:8mm)

- (a) 未精製
- (b) 真空封止中で蒸留
- (c) 酸素ゲッター処理後、真空封止で蒸留

原料から持ち込まれる酸素あるいは水分に起因する。これら不純物はガラスを精製処理することにより除去可能であった。様々な精製処理を検討した結果から、精製処理方法としては図9の(c)スペクトルに示したごとく、Zrを用いた酸素ゲッター処理が不純物除去に有効であることを見出した。精製したガラスの赤外透過スペクトルには、長波長側の $13 \mu\text{m}$ 近傍に不純物吸収ピークに隠れていた、本質的吸收であるマルチフォノン吸収が小さいながら観測されている。

精製したガラスを用いて、長波長側のフォノン吸収領域での吸収係数と波数の関係を調べた結果を図10に示す。 943.4cm^{-1} ($10.6 \mu\text{m}$) 近傍には、Ge-Se結合(基準振動; 234cm^{-1})及びAs-Se結合(245cm^{-1})の4倍音が存在する。また、Ge-Te結合(196cm^{-1})及びAs-Te結合(200cm^{-1})に基づくマルチフォノン吸収では、倍音数の大きい5倍音が影響すると考えられる⁽¹²⁾。マルチフォノン吸収領域にあたる波長 $10.6 \mu\text{m}$ の吸収係数を低くするためには、影響を及ぼすフォノン吸収の倍音数が大きい方が、吸

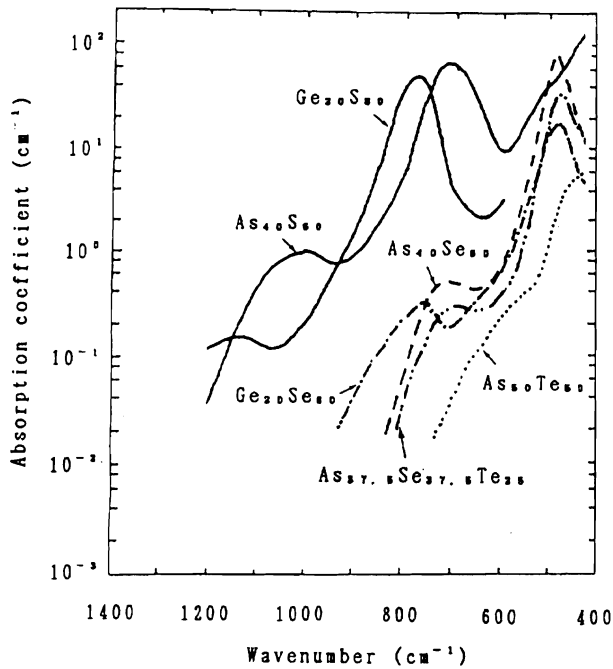


図10 カルコゲナイドガラスにおけるマルチフォノン吸収領域の吸収係数

収が小さいため有利であると思われる。図10の10.6 μm (943.4cm^{-1})での外挿損失値は、As₅₀Te₅₀ガラスで0.1 dB/m, As₄₀Se₆₀ガラスで2dB/m程度となる。また、AsSeTe系ガラスは、組成にもよるが中間的な吸収係数を示している。したがって、本質的な長波長側透過波長を限定するマルチフォノン吸収から低損失化を考えた場合、Teを多く含有するガラス組成が有望である。

以上のバルクガラス評価結果から、CO₂レーザーパワー伝送用ガラスとしては、Te含有系のガラスで、ガラスの安定性を示すガラス化範囲の広さ、及び熱的な安定性を示すガラス転移点や長波長側での光透過性等を含めて考慮する必要がある。また、Te含有系ガラスは、他のS系やSe系に比べてバンドギャップが小さい。半導体特性を示すカルコゲナイドガラスでは、熱に伴う吸収増加などが観測されることから⁽¹⁴⁾、バンドギャップはなるべく大きい組成が好ましいと思われる。また、屈折率は光の表面反射ロス等の観点から小さいものが好ましいと考えられるが、反射防止膜を形成することにより改善することが可能である⁽¹³⁾。

3.2 ファイバー評価測定結果

3.2.1 精製と損失特性の関係 図11にはGeAsSeガラスファイバーを例とした精製方法と光透過損失特性スペクトルの関係を示した。精製バルクガラス(図8及び9)では観測されないが、低レベルの不純物吸収が光路長の

長いファイバーでは詳細に観測される。スペクトル中の2.9 μm の吸収ピークは、Se-OH結合の振動に基づく吸収、4.6 μm はSe-H結合に基づく吸収、6.3 μm はH₂O分子に基づく吸収、また7.9 μm はGe-O結合に基づく吸収である。

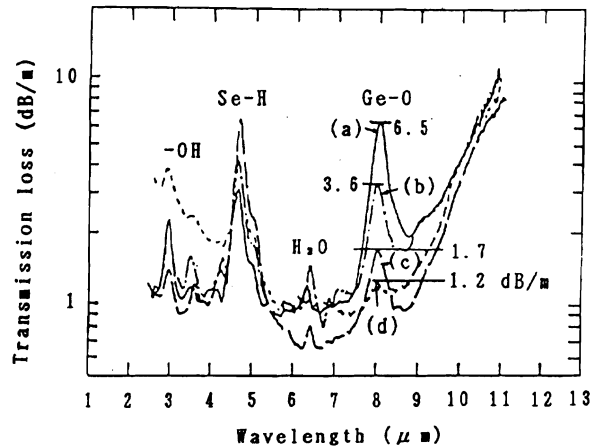


図11 Ge₅As₃₆Se₅₇ガラスファイバーの光透過損失スペクトルと精製効果

Ge; 水素還元精製

- (a) As(未精製) + Se(真空排気下蒸留)
- (b) As(加熱排気) + Se(真空排気下蒸留)
- (c) As, Se(真空排気下蒸留)
- (d) As, Se(酸素ゲッター + 真空封止蒸留)

精製処理によりSe-Hの吸収損失値は7dB/mから3dB/mに減少し、Ge-Oの吸収損失は6.5dB/mから1.2dB/mまで減少する。しかしながら、図11の(d)の光透過損失スペクトルには、種々の精製処理では除去しきれない不純物残査として、水素が関与する-OH結合と-H結合に起因する吸収が大きく観測されている。この吸収ピークは、原料中に残存していたH₂O分子等から酸素ゲッター作用により酸素が取り除かれ、残ったHあるいはOH基が原料と結合することによるものと考えられる。HあるいはOHを除去する効果的な方法として、塩素雰囲気中で原料あるいはガラスを加熱処理後、蒸留脱塩することを検討した。しかしながら、若干の精製効果はあるもののガラス中に塩素が取り込まれる結果、ガラスネットワーク結合を分断する終端結合が多くなり、塩素処理ガラスファイバーは機械的強度が弱く容易に破断するようになった。したがって、ファイバー作成用の母材ガラスには、真空蒸留とゲッター処理精製を行ったガラスが、今のところ最も好ましいと思われる。

3.2.2 ガラスファイバーの損失特性 ガラス組成の異なるカルコゲナイドガラスファイバーの光透過損失スペクトルを図12にまとめて示した。

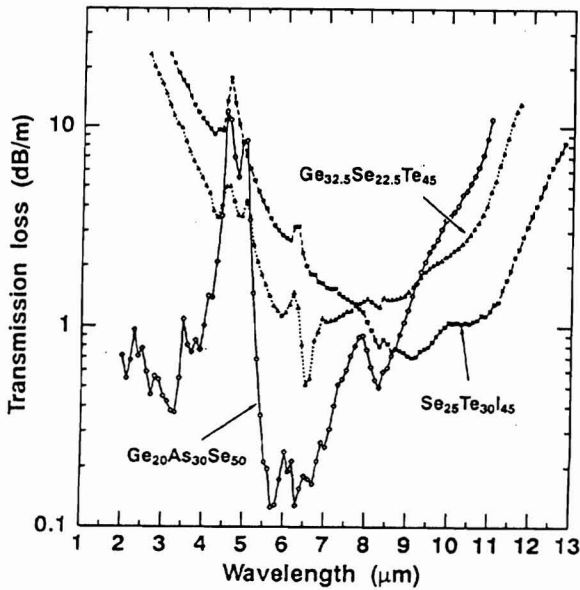


図12 組成の異なるカルコゲナイドガラスファイバーの光透過損失スペクトル

Se系ガラスの $\text{Ge}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ ファイバーでは、おおよそ5~10 μm , Te含有系ガラスの $\text{Ge}_{32.5}\text{Se}_{22.5}\text{Te}_{45}$ ファイバーでは5.5~11 μm , カルコハライドガラス系の $\text{Se}_{25}\text{Te}_{30}\text{I}_{45}$ ファイバーでは6.5~12 μm に、光学的ファイバー赤外透過領域がある。長波長側の10.6 μm での損失を見る限りでは、TeやI等の原子量の大きな元素を多く含むガラスファイバーほど低損失になる傾向にある。しかしながら、短波長側の損失と最低損失波長帯の損失レベルは、Te等の含有量が多くなると増加している。これは散乱吸収のレベルが増加することに基づくものと推測される。

図13には10.6 μm での損失値とTe含有量の関係を、Ge, As, Se, Te元素の組み合わせから成るガラス組成系の中からガラスファイバーを作成し、評価した結果である。この結果から、Teを含有するガラスの10.6 μm での損失値は、含有量50atomic%近傍まで減少する。しかしながら、Te含有量が50atomic%を越えると、散乱吸収レベルの増加が大きくなり、逆に損失が高くなる。したがって、10.6 μm で低損失なガラスの最適なTe含有量は50atomic%程度であると考えられる。

3.3 CO₂レーザーパワー伝送

3.3.1 レーザーパワー伝送特性とガラス組成 代表的なカルコゲナイドガラスファイバーを用いたCO₂レーザ

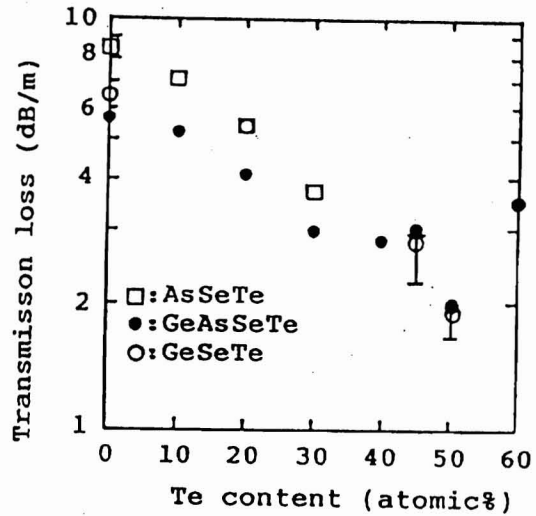


図13 Te含有ガラスファイバーの10.6 μm における損失値とTe含有量の関係

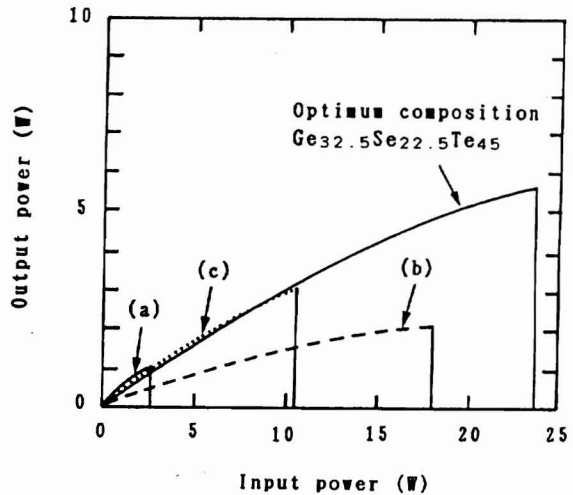


図14 CO₂レーザーパワー伝送特性
(a) $\text{Se}_{25}\text{Te}_{30}\text{I}_{45}$
(b) $\text{Ge}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$
(c) $\text{Ge}_{29}\text{Se}_{19.5}\text{Te}_{51.5}$

ーパワー伝送特性を図14に示した。10.6 μm で最も低損失なガラスである $\text{Se}_{25}\text{Te}_{30}\text{I}_{45}$ ガラスファイバーは⁽⁸⁾、ガラス転移点温度が48°Cで熱的安定性が低いため、低入射パワーでファイバーが熱損傷を受けてしまう(図14の(a))。SeTeI系ガラスファイバーに比べ熱的安定性が高い。すなわち、ガラス転移点が高い $\text{Ge}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ ガラスファイバーでは、損失値が高いため、ファイバーを透過してくるパワー伝送効率(Pin/Pout)は小さい。しかしながら、入射レーザーパワーに対して、出射パワーが頭打ちになりながらも、高い耐久性を示している(図14の(b))。損失値及び熱的安定性が中間的な $\text{Ge}_{29}\text{Se}_{19.5}\text{Te}_{51.5}$ ガラスファイバーで

は、伝送効率や入射パワー耐久性も中間的な特性を示している(図14の(c))。したがって、伝送特性は伝送効率に影響を及ぼす損失と、耐入射パワー特性に影響を及ぼすガラスの熱的安定性のバランスが大きく効いていると考えられる。

3.3.2 レーザーパワー伝送中のファイバー表面温度

CO₂レーザーパワー伝送中に、ファイバーが熱損傷を受けることから、入射パワー耐久性の高いGe₂₀As₃₀Se₅₀ガラスファイバー(8.8 dB/m at 10.6 μm)と、伝送効率の高いGe₂₅Se_{19.5}Te_{51.5}ガラスファイバー(2.4 dB/m)及び、10.6 μmでの損失値が中間的なGe₂₅As₂₅Se₄₀Te₁₀ガラスファイバー(5.7 dB/m)を用い、8WのCO₂レーザーパワーを連続入射しながら、ファイバー表面温度を測定した結果を図15に示した。

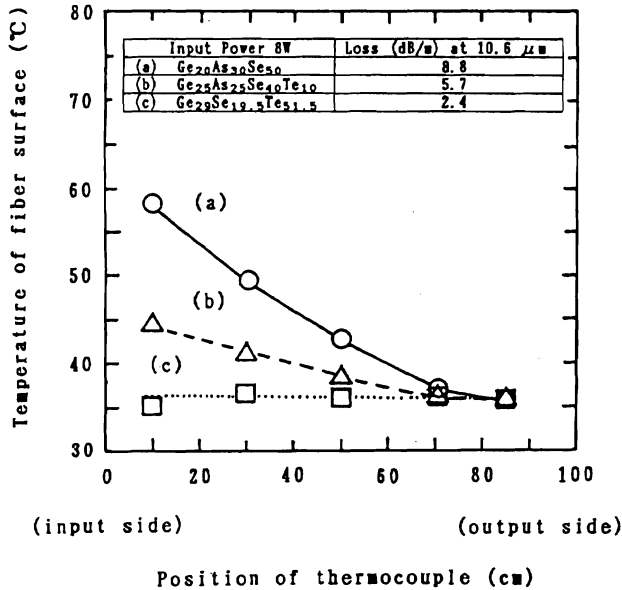


図15 CO₂レーザーパワー8W連続入射時のファイバー表面温度と温度測定位置の関係

伝送中にファイバーで吸収されるパワーによって生じる発熱に伴う温度上昇は、損失値の高いファイバーほど入射端側で大きい(図15の(a))。また、損失の低いファイバーでは、温度の上昇が位置によらず全体的に低い(図15の(c))。

図16には入射レーザーパワーと入射端側のファイバー表面温度の関係を示した。入射パワーに対する温度上昇の度合いは、損失値の低いファイバーでは小さく観測される(図16の(c))、損失の高いファイバーでは大きく観測される(図16の(a))。しかしながら、図14に示したCO₂レーザーパワー伝送実験では、Teを含有しないガラスに比べて、損失が低いTe高含有組成のガラスファイバーの方が、低

い入射パワーで、しかも頭打ち状態になることなく、急に熱損傷(熔断)を受けている。これは、レーザーパワー伝送中の少ない温度上昇でも、損傷を誘発する要因が、10.6 μmで低損失なTe含有ファイバーに存在することを示唆している。

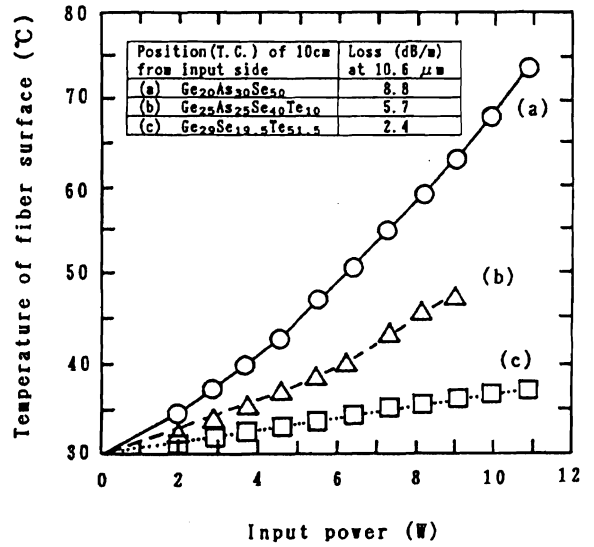


図16 CO₂レーザー入射パワーと入射端から10cmの位置におけるファイバー表面温度の関係

3.3.3 損失の温度依存性 As₄₀Se_{60-x}Te_x組成でXが0と30atomic%のガラスファイバーの損失特性の温度依存性をファイバー透過波長範囲で調べた結果を図17と図18に示す。

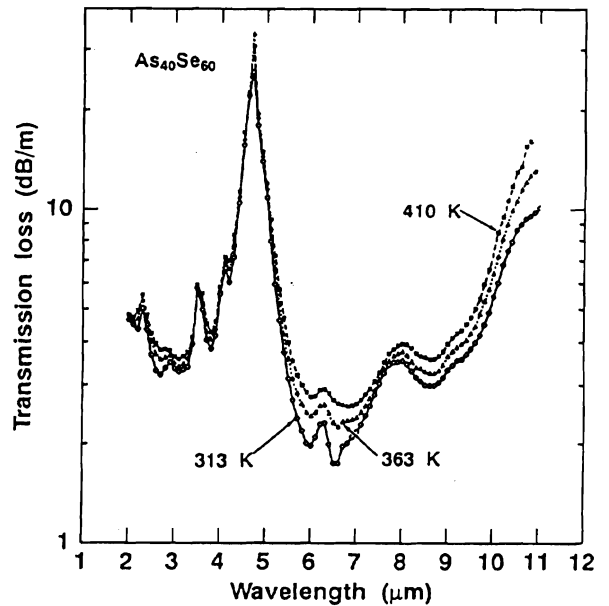


図17 As₄₀Se₆₀ファイバーの光透過損失スペクトル

図17に示したTeを含有していない組成に比べ, 図18に示したTe含有系ファイバーでは, 比較的低温でも広い波長範囲にわたり, 損失が大きく増加する特徴を示している。

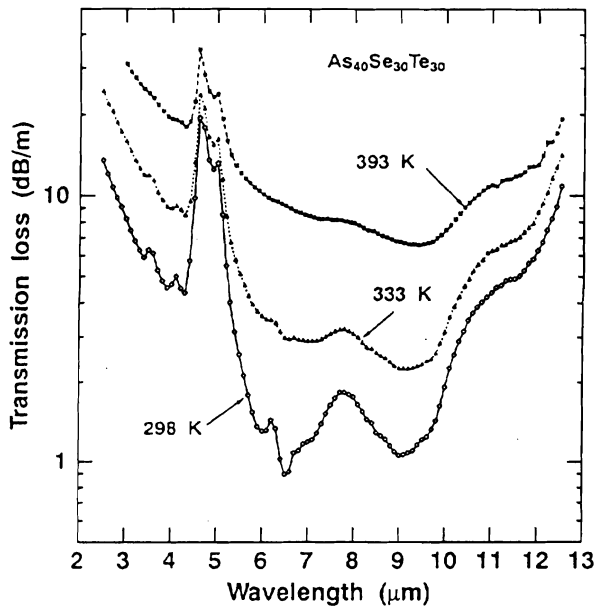


図18 As₄₀Se₃₀Te₃₀ファイバーの光透過損失スペクトル

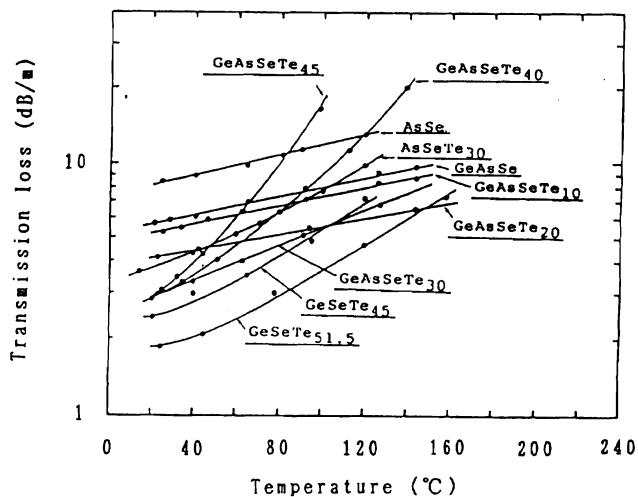


図19 種々カルコゲナイドガラスファイバーの10.6 μmにおける損失値の温度依存性

また, 図19にはいろいろなファイバーの10.6 μmにおける損失の温度依存性をまとめて示した。温度に対する損失の増加は, ほぼ指数関数的に増大している。ここで, ガラスファイバーを用い測定した10.6 μmにおける光吸収係数(α (cm⁻¹))の温度依存性から, $\ln \alpha + 1/T$ が直線関係にある温度範囲で, $\alpha = \alpha_0 \exp(-E/k_B T)$ の式により求めた, エネルギー係数(E)とTe含有量の関係を図20に

示した。ここで, k_B はボルツマン定数, Tは絶対温度である。

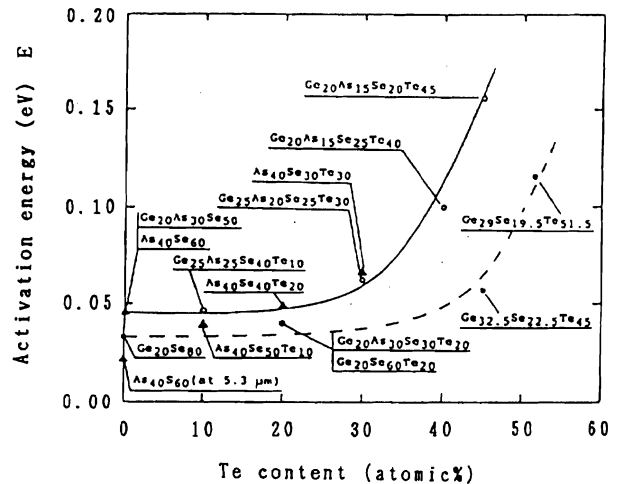


図20 種々カルコゲナイドガラスファイバーのTe含有量と10.6 μmにおける損失値の温度依存性から求めたエネルギー係数 $E; \alpha = \alpha_0 \exp(-E/k_B T)$

図20の実線で示した, ガラス組成中にAsを含有するGeAsSeTe系ガラスでは, Te含有量として約30atomic%以上になると損失の温度依存性が大きくなり, Asを含まないGeSeTe系ガラスでは, おおよそ45atomic%まで損失の温度依存性が小さいことが判る(図20の破線)。また, 損失増加の大きさはTe含有量が多い, すなわちバンドギャップが小さいガラスほど大きくなっている。これは結晶半導体で観測される, 熱によって励起され指数関数的に増加する, フリーキャリアー吸収に似た吸収が, 非晶質であるカルコゲナイドガラス半導体でも, 光路長が長いファイバーでは観測され, 損失増加の要因になることを示しているものと思われる⁽¹⁴⁾。

CO₂レーザーパワー伝送用ガラスファイバー用のガラス組成として, 損失値, 熱的安定性, パワー伝送特性及び損失の温度依存性などを総合的に検討し, 最適化した結果, GeSeTe系のガラス組成で, Te含有量として45atomic%を含むGe_{32.5}Se_{22.5}Te₄₅組成のガラスファイバーで, 最大射出パワーが5.9W(入射パワー24.8W, ファイバーコア径450 μm, 長さ1m)を達成することができた(図14)。代表的なガラスの諸特性とCO₂レーザーパワー伝送特性は表2にまとめて示した。また, 実用化に当たってはコア・クラッド構造のファイバーが必要になるが, GeSeTe系ガラスよりも屈折率や熱物性の選択性に富み, 損失値が比較的低く, しかも結晶化に対して熱的に安定で, ガラス化範囲の広いGeAsSeTe系ガラス(図5)が, クラッドガラスとして有望なガラス組成系であると考えられる。

表2 ガラスの諸物性とCO₂レーザーパワー伝送特性

Composition (atomic %)	Se ₂₂ Te ₂₂ As ₁₄	Ge ₂₂ As ₂₂ Se ₂₂	Ge ₂₂ Se ₁₉ Te ₁₁	Ge ₂₂ Se ₂₂ Te ₂₂
Loss (dB/m) at 10.6 μm	0.9	5.3	1.8	2.1
Temperature dependence of loss at 10.6 μm E _r (eV)	0.880	0.048	0.117	0.058
Input power (W)	2.9	18.0	10.6	24.8
Power density (kW/cm ²) of input power	5.9	36.7	21.6	50.5
Output power (W)	0.9	2.2	3.1	5.9
Power density (kW/cm ²) of output power	0.7	1.4	1.9	3.7

Fiber length : 1 m, Diameter : 450 μm

4. CO₂レーザーパワーのファイバー伝送実験

図21にはファイバー出射レーザーパワー2Wで木板に照射した状態を示した。

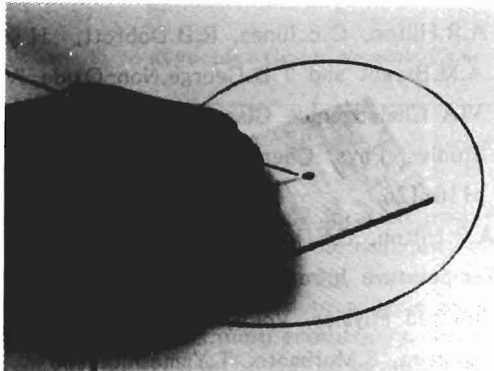


図21 CO₂レーザーパワー伝送実験

木板片はレーザー照射と同時に赤熱し煙を上げ炭化している。伝送に用いたファイバーは、ガラスコア・クラッド構造で表面をUV硬化樹脂で保護したものであり、伝送中に直接、素手でハンドリングしても何等支障が無い。さらに図22には、レーザーパワー伝送中に吸収されるパワーによる発熱を抑えるため、ガス冷却機構を備えた集光レンズ付きのハンドピースにファイバーを装着し、集光したレーザー光(ファイバー端面より連続3W出射)を木片やレモンに照射した実験を示したものである。CO₂レーザーは水分に対する吸収が極めて良いことから、効率良く照射面で吸収され、レーザが照射されているスポット部分が赤くなり、表面が黒く炭化している。



図22 ガス冷却機構・集光レンズ付きハンドピースを用いたファイバーによるCO₂レーザーパワー伝送実験

5. まとめ

カルコゲナイドガラス及びガラスファイバーの熱的・光学的物性とCO₂レーザーパワー伝送特性を検討し、以下のことが判った。波長10.6μmのレーザーを伝送するガラスファイバーでは、ガラスの熱的安定性と損失及び損失の温度依存性のバランスが、レーザーパワー伝送性能を決定している。伝送効率に損失値に依存する。損失値を低減化するためには、ガラス組成成分に原子量大きなTeを多く含有させることが有効である。しかしながら、Te含有量の増加とともに10.6μmでの損失の温度依存性は、指数関数的に急激に増加する。このため、高Te含有カルコゲナイドファイバーでは、レーザーパワー伝送中にファイバー中で発生する熱が引き金となり、ある限界を越えると、急に熱損傷を受ける。

カルコゲナイドガラスを用いたCO₂レーザーパワー伝送用の有力最適ガラス組成として、Ge_{32.5}Se_{22.5}Te₄₅を見出した。この最適ガラスファイバーを用いることにより、入射パワー24.8W(50.5kW/cm²)でファイバー出射パワー5.9W(3.7kW/cm²)を達成することができた。

文献

- (1) S.Kachi, M.Kimura and K.Shinoyama, Grated-Index-Type Crystalline Fiber for IR Light Transmission, Electronics Letters, Vol.22,(1986),p230-231.
- (2) T.Kanamori, Y.Terunuma, S.Takahashi and T.Miyashita, Transmission Loss Characteristics As₄₀S₄₀ and As₃₈Ge₅Se₅₇ Glass Unclad Fibers, J. Non-Cryst. Solids, Vol.69,(1985),p231-242.
- (3) J.A.Savage, Glass Forming Region and DTA Survey in the Ge-As-Te Memory Switching Glass System, J. Materials Science, Vol.6,(1971),p964-968.
- (4) J.A.Savage, Glass Forming Region and DTA Survey of Some Glasses in the Si-Ge-As-Te Threshold Switching Glass System, J. Materials Science, Vol.7,(1972),p64-67.
- (5) X.H.Zhang, G.Fonteneau and J.Lucas, Tellurium Halide Glasses. New Materials for Transmission in the 8-12μm Range, J. Non-Cryst. Solids, Vol.104,(1988),p38-44.
- (6) I.Inagawa, R.Iizuka, T.Yamagishi and R. Yokota, Optical and Thermal Properties of Chalcogenide Ge-As-Se-Te Glasses for IR Fibers, J. Non-Cryst. Solids, Vol.95&96,(1987),p801-808.
- (7) J.Nishii, S.Morimoto, R.Yokota and T. Yamagishi, Transmission Loss of Ge-Se-Te and Ge-Se-Te-Tl Glass Fibers, J. Non-Cryst. Solids, Vol.95&96,(1987),p641-646.
- (8) I.Inagawa, T.Yamagishi and T. Yamashita, Transmission-Loss Spectra of Chalcogenide Se-Te-Glass Fibers and Its Delivery of CO₂ Laser Power J. J. Appl. Phys., Vol.30,(1991),p2846-2849.
- (9) M.Vlcek, L.Tichy, J.Klikorka and A.Triska, Influence of Oxygen Traces on Physical Properties of Glassy GeSe₂, J. Materials Science, Vol.22,(1987),p2119-2123.
- (10) R.P.Edwin, A Recording Refractometer for the Measurement of Refractive Indices of Solids in the Wavelength Range 8-14 μm, J. Physics E: Scientific Instruments, Vol.6,(1973),p1035-1036.
- (11) J.Savege, P.J.Webber and A.N.Pitt, Infrared Optical Glasses for Applications in 8-12-μm Thermal Imaging Systems, Applied Optics, Vol.16 No.11,(1977),p2938-2941.
- (12) A.R.Hilton, C.E.Jones, R.D.Dobrott, H.M.Klein, A.M.Bryant and T.D.George, Non-Oxide IVA-V A-VIA Chalcogenide Glasses. Part 3. Structural Studies, Phys. Chem. Glasses, Vol.7, No.4,(1966), p116-126.
- (13) A.R.Hilton, C.E.Jones and M.Brau, New High Temperature Infrared Transmitting Glasses-III, Infrared Physics, Vol.6,(1966),p183-194.
- (14) I.Inagawa, S.Morimoto, T.Yamashita and I.Shirotnani, Temperature Dependence of Transmission Loss of Chalcogenide Glass Fibers, J. J. Appl. Phys., Vol.36,(1997),p2229-2235.