

# 鉛を含有しない酸化物ガラスによる電流センサー用 光ファイバー作製のための基礎研究

愛媛大学 大学院理工学研究科 齋藤 全

Study on Optical and Thermal Properties Designing for Optical Fiber Current Sensor  
without Lead in Oxide Glasses

Akira Saitoh  
Graduate School of Science and Engineering,  
Ehime University

本助成を受けて、鉛を含まない酸化物ガラスとして、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  を高濃度に含有したケイ酸塩ガラスを集中的に検討した。一番の重要ポイントとしてあげられる、安定したガラスが得られ、なおかつ光弾性定数が著しく小さな組成として2元系  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ガラスが有望であることを見出し、同系ガラスの組成最適化、光弾性定数の高精度測定、光ファイバー化のための導波路構造に寄与する屈折率、ガラス軟化温度近傍における結晶化挙動の調査、およびファイバー線引き温度の決定を行った。実際のプリフォームロッドの作製を目指し、本助成を利用して得た光学的、あるいは熱的条件に関する知見を活かして、電流センサー用光ファイバー素子の作製が可能である。

Zero photoelasticity and the relevant properties in binary  $\text{RO-SiO}_2$  ( $\text{R} = \text{Sn}$ ) and  $\text{R}'_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ( $\text{R}' = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) glasses were systematically studied. The zero photoelastic silicate glass leads to zero stress-induced birefringence, providing application to a fiber optic sensor without stress-induced birefringence. In this study,  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$  glasses were evaluated to develop preform glasses suitable for the fabrication of fiber cores with a small photoelastic constant for the fiber sensors. Compositions exhibiting small PECs were determined, while the stability, and refractive index of the optimal formulations were investigated. By matching the refractive indices of the core and cladding materials, detailed core and cladding compositions for a fiber enabling single-mode waveguide can be proposed.

## 1. はじめに

光ファイバー型電流センサーの光弾性効果に関わる問題を解決する手段として、非常に小さい光弾性定数を示す  $\text{RO} (\text{R}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2$  ( $\text{R} = \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) ガラス<sup>[1,2]</sup>を素材とするセンサー用ファイバーの作製にいたる基礎特性の取得を目的とする。同センサーは、光ファイバーを導体の周囲に巻くだけで高精度に電流を検出できる優れた特性を有し、既設の変流器(Current transducer, CT)にかかわる問題が高度に解決されている<sup>[3]</sup>。現行の高鉛含有  $\text{SiO}_2$  ガラスに代えて、本申請で提案する鉛フリー光CTデバイスが実現すれば、第2のインターネットと称されるスマートグリッドに実装されることで、通信波長(1.55  $\mu\text{m}$ )の光を用いてリアルタイムに電力の精密計測ができ、持続的な低エネルギー社会の実現に寄与

できる。

本申請において解決したい技術的な課題は、波長 1.55  $\mu\text{m}$  の導波用に設計されたシングルモード光ファイバー化のためのプリフォーム作製、軟化延伸プロセスの提案である。鉛を使用しない  $\text{SiO}_2$  系ガラスを素材にした電流センサー用光 CT ファイバー開発を目的とした、高分極イオンを高濃度に含有したゼロ光弾性  $\text{SiO}_2$  系ガラスの開発は、全く新規ガラス組成で実現する必要があると多くの困難が予想される。すでに、一部で商用化されている  $\text{PbO} - \text{SiO}_2$  ガラス<sup>[4]</sup>に代わり、鉛フリーガラス素材を用いた電流センサーデバイスの開発にあたって、次の2つの未解決の技術課題が存在した。ひとつは、光ファイバー化に供する具体的なガラス組成の決定、もうひとつは、(ii) コア(10  $\mu\text{m}$ ) / クラッド(125  $\mu\text{m}$ )を有するプリフォームロッド作製である。

本申請課題では、電流センサーファイバー化に向けた必要条件である、非常に小さな光弾性定数を有する酸化物ガラスを提示し、その光ファイバー化 / 線引き化に必要な具体的な光学的・熱的特性を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

対象とするガラス組成系は、光弾性定数(Photoelastic constant, 以降、PEC と略)の非常に小さいケイ酸塩ガラス系に絞られる。その理由は、ケイ酸塩ガラスの特徴のひとつである高屈折率性、良耐候性を満足するからにほかならない。現在、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  を高濃度に含む  $\text{SiO}_2$  ガラス系のいずれも、ゼロ光弾性定数 ( $|\text{PEC}| < 0.05 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  を満たす範囲をあらわす)を有するガラス組成が発見されているものの、上記の耐候性、線引き条件の制約から、光 CT センサー化するための具体的なガラス組成系と範囲を限定する必要があった。この点に関して、先行研究として実施したゼロ光弾性リン酸塩ガラスの組成最適化を通じて得た知見と、予備実験として実施中のケイ酸塩ガラスの組成調整から、「ゼロ PEC を有する  $\text{SiO}_2$  系ガラス」の具体的な組成を絞り、光ファイバー線引きのための組成のマイナー調整が残されている状況であった。このうち、我々のアドバンテージとして、ゼロ PEC ガラス開発の基本となる、国内外の大学で類を見ない、酸化物ガラスの PEC の高精度測定技術に基づいている。

波長 1.55  $\mu\text{m}$  に対するシングルモード導波路を作製するために、コアガラス(ゼロ PEC)とクラッドガラス(コアガラスと同組成系で、かつ屈折率がわずかに小さいガラス組成)を別々に作製し、それらを同軸で一体化する必要がある。現在のところ、最適と考えられる方法はロッドインチューブ法である。これは、棒状のクラッドガラスの中心を貫通させて、そこにコアガラスを挿入する方式に相当する。ただし、加工精度がコアの偏心に影響し、さらに、コア・クラッド界面の融着の良否が偏光保持や光強度の損失につながる。ゆえに、多段階に外側からクラッドガラスを付ける方式でプリフォームの作製を検討し、線引きされた光ファイバーの光導波路特性を比較する必要がある。

線引き温度の高温化( $> 600^\circ\text{C}$ )、高分極カチオンの価数制御など、本申請で採用する  $\text{SiO}_2$  系ガラスによる光ファイバー化の問題点は、コア・クラッド構造を有したプリフォームロッド作製の困難さにある。例えば、多成分系ガラスをベースとするプリフォーム作製で汎用される二重つぼ熔融法を用いることができない。その理由は、高分極イオン酸化物  $\text{SnO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を主成分とする  $\text{SiO}_2$  ガラスでは、コア、クラッド用に別々のつぼで供される融液中で、高分極イオンの酸化(例えば  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ )が容易に生じるた

め、ゼロ光弾性を発現するための必要条件となる、特異な最外殻球対称電子分布( $ns^2$ )が維持できないからである。二重つば熔融中に還元雰囲気維持することは、既存の設備からの大きな変更を伴うため、現実的に実施することは難しい。したがって、本課題においては、ロッドインチューブ法によるゼロ光弾性ガラス(ロッド)をコア、同種ガラス(ロッド)をクラッドとするプリフォームの作製を実施する。先行して実施した、ゼロ光弾性リン酸塩ガラス<sup>[5]</sup>では、線引き中に断線や光散乱の原因となる結晶が析出しないことは既実証されているが、共有結合性の大きなケイ酸塩系ガラスでは、熱誘起による不意の結晶化は全く想定されない。

### 3. 結果と考察

将来の鉛フリー光CTファイバーデバイスの核心となるガラス組成は、 $57\text{Bi}_2\text{O}_3-43\text{SiO}_2$  (mol%)を有する2元系組成である。これはガラス作製、光弾性定数の高精度測定を繰り返し実施し、実験的に見出したものである。これに対して、光ファイバーのクラッドとなるガラス組成は、 $55\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{SiO}_2$ である。Fig. 1に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 量に対する光弾性定数の変化が示されている。

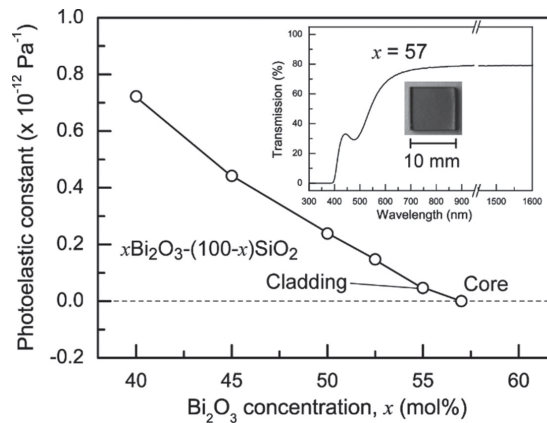


Fig. 1. Compositional dependence of the PEC for the  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100 - x)\text{SiO}_2$  glass systems, measured at 632.8nm. The inset shows the transmission spectrum of the  $x = 57$  sample, with a thickness of 1mm<sup>[6]</sup>.

Figure 2には、上記の組成の組み合わせに対するガラスの屈折率が示されている。コアが非常に小さい光弾性定数を有し、クラッドにコアと組成が大きく異なる組成が選択されている。使用波長である光通信帯( $1.55\ \mu\text{m}$ )における光透過率は良好である。

Figure 3には、光弾性定数が非常に小さい組成( $57\text{Bi}_2\text{O}_3-43\text{SiO}_2$ ガラス)に対する、粘度の温度依存性、非結晶化範囲(加熱時間、温度)を明瞭に調査した結果が示されている。これより、光弾性定数が非常に小さい鉛フリーガラス組成では、電気炉温度を $540^\circ\text{C}$ に調整し、通常的光ファイバーと同様に、加熱時間を2~3分にして延伸することで、ガラス内部に結晶が発生せず、線引き中に断線が生じない条件で光ファイバーが安定して作製できる。

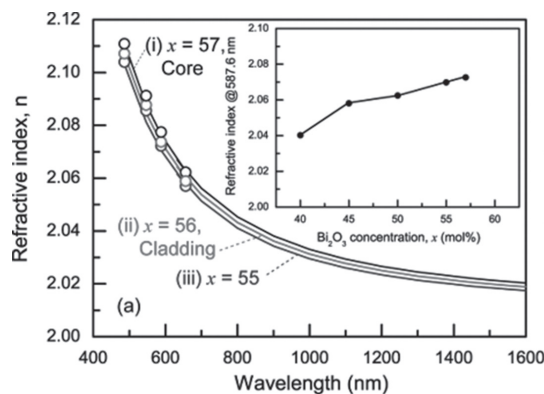


Fig. 2. (a) Refractive index dispersion for (i)  $x = 57$  (core), (ii)  $x = 56$  and (iii)  $x = 55$  (cladding) in the  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$  glasses with fitted lines. The refractive index data for (iii)  $x = 55$  is provided for comparison. The inset shows the compositional dependence of the refractive index at 587.6 nm.

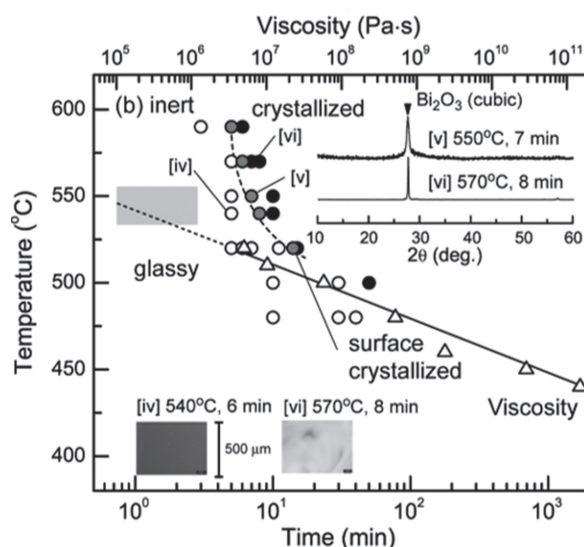


Fig. 3. TTT diagrams showing the boundaries (dotted lines) between the glassy (open circles) and surface-crystalline (grey circles) states, and the temperature dependence of the viscosity (open triangles) for  $x = 57$  in the  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$  glass [6]. Solid circles also denote isothermally crystallized state. The dashed lines are extrapolations providing a guide to estimate the fiber-drawing temperature at a viscosity of  $\sim 10^5 - 10^7$  Pa·s. The insets show reflection optical micrographs of bulk for Ar (iv, vi) atmospheres, and XRD patterns for Ar (v, vi) atmospheres. The fiber sample for  $x = 57$  was elongated at  $\sim 540^\circ\text{C}$ .

#### 4. 結論

鉛を含有しない酸化物ガラスのうち、光弾性定数が極めて小さい  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ガラスに着目して、シングルモード光ファイバー作製のためのコア・クラッド組成、およびそれらの光学的・熱的特性を調査した。あわせて、粘度の温度特性から、ファイバー線引き中にガラスが結晶化しない温度を見積もった。以上の知見は、鉛フリーで新しい酸化物ガラスによる新規光ファイバー型電流センサー開発のための基礎的データとして有用である。

## 5. 謝辞

本研究は, 平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

## 6. 参考文献

- [1] A. Saitoh, M. Itadani, K. Suzuki, H. Takebe, H. Hosono, Optical properties and zero photoelastic constant of  $ns^2$ -type metal cation containing oxide glasses, *Opt. Quantum. Electron.* in press (2019).
- [2] A. Saitoh, S. Kitani, S. Matsuishi, H. Kawaji, H. Takebe, H. Hosono, Structure and photoelastic constant of binary  $ns^2$ -type metal cation containing silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 521 (2019) 1195261-1195265.
- [3] K. Kurosawa, K. Yamashita, T. Sowa, Y. Yamada, Flexible fiber Faraday effect current sensor using flint glass fiber and reflection scheme, *IEICE Trans. Electron.* E83-C (2000) 326-330.
- [4] K. Kurosawa, Development of fiber-optic current sensing technique and its applications in electric power systems, *Photonic Sensors* 4 (1) (2014) 12-20.
- [5] A. Saitoh, M. Itadani, S. Kitani, S. Matsuishi, M. Sasaki, H. Kawaji, H. Hosono, H. Takebe, Characterization and structure of a fiber of  $BaO-SnO-P_2O_5-B_2O_3$  glass with a very small photoelastic constant, *Japanese Journal of Applied Physics* 57 (8) (2018) 080310.