

機関番号：17102

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760042

研究課題名 (和文) 広帯域局在光制御有機導波路レーザーの創製

研究課題名 (英文) Tunable waveguide dye lasers using random scattering active medias

研究代表者

渡邊 博文 (Watanabe Hirofumi)

九州大学・大学院システム情報科学研究所・情報エレクトロニクス部門

研究者番号：30363386

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、レーザー色素とナノ微粒子をプラスチック内に同時に添加させたランダム散乱材料の光増幅特性を利用して、高効率、高強度導波路レーザーを実現させた。さらに、この性能を生かし、第二高調波発生による波長変換により、黄色領域から紫外領域、また近赤外領域から青色領域への波長域拡大を可能にした。プラスチックベースの導波路色素レーザーにおける超広帯域化の研究成果は、今後の小型導波路レーザーの応用分野の拡大にも繋がると考えられる。

また、直接発光する青色発光材料の探索も同時に行い、市販されている Fluorescent Brightener 135 や有機 EL 材料を改良した新化合物スピロビフルオレン化合物 (HBP-Spiro) を使用し、高効率、長寿命な導波路レーザーの実現にも至った。

研究成果の概要 (英文)：

In this research, we have demonstrated a wide-wavelength-range waveguide dye lasers using random scattering active media. These lasers have high efficiency and high peak power output. And, we have demonstrated second harmonic generation from these lasers, and achieved wavelength range near ultraviolet from yellow, and blue from near infrared.

Moreover, we have demonstrated distributed feedback waveguide blue laser using Fluorescent Brightener 135 and spirobifluorene derivative (HBP-Spiro). These blue lasers exhibit high efficiency and long-lifetime for operation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	3,120,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,420,000

研究分野：レーザー工学、非線形光学

科研費の分科・細目：応用物理・工学基礎、応用光学・量子光工学

キーワード：色素レーザー、光導波路、ランダムレーザー

1. 研究開始当初の背景

「局在光制御」とは活性媒質にナノ微粒子を分散させた弱散乱材料（ランダム活性媒質）内におけるアンダーソン局在光をフォトニック構造によって制御する光導波路構造である。散乱材料内では、散乱波干渉によって自然放出光がコヒーレント光へと成長する光増幅がおこる。これはいわゆるランダムレーザーとして世界で幅広く研究されているが、その制御性は悪く、指向性やスペクトルの制御を実現した例は少ない。

これまでに、われわれは光増幅に寄与するランダム散乱系と伝搬モードを制御するフォトニック制御系を融合、共存させた新しいコンセプトをもつ導波路構造を提案してきた。従来の薄膜有機導波路レーザーは、励起光の吸収効率増強のための高濃度色素ドーピングと、その高濃度ドーピングが引き起こす濃度消光による蛍光抑制のジレンマにあり、入出力効率が 1-2%とレーザー光源としての特性は十分ではなかった。これを解決させる一つの解が局在光制御レーザーである。散乱系材料がもつ特徴“低色素濃度であっても実効的に増加される吸収効率”、“多重散乱干渉による光増幅増強効果”に着目し、フォトニック構造がもつ高度な制御性を組み込むことで、両系の特徴を最大限に活かした従来の性能を遥かに凌ぐ有機導波路レーザーの実現が可能になる。

2. 研究の目的

本研究では、局在光制御有機導波路レーザーのダイナミクスの解明を主眼として、近赤外領域で発振する有機レーザーデバイスを開発する。有機色素を用いた近赤外域の発光では、複数の色素を混合しエネルギー移動効果を用いたドナー・アクセプター法が有効である。これは励起光吸収と発光分子が分離されていることを示す。このように、制御パラメーターを増やすことにより「局在光制御」における散乱効果、光吸収効果、光増幅効果を独立して詳細に調査できる。具体的にはランダム散乱材料を用いた局在光制御導波路構造を作製し、800nm-900nm の近赤外領域における高効率、高強度発振を実現することで、広帯域局在光制御レーザーへの設計指針を得る。

他方、現実的な研究目的は、有機レーザー特有の光劣化の問題の克服にある。現在、グリーンレーザー（532nm）で励起される有機レーザーは数百万から数千万ショットに耐えうる実用性をもっているが、紫外光（355nm もしくは 266nm）で励起される青色レーザーの場合、著しい光劣化が生じ、数十から数百

ショットの動作寿命で耐久性はほぼ無いに等しい。本研究で具現化する局在光制御法を利用した近赤外レーザーは、光耐性が高い 532nm で励起するだけでなく、その高強度出力を利用した第二高調波発生により青色レーザーをも実現できる。黄色領域から紫外光出力を得ることを含めれば、小型のプラスチックベースのレーザーにおいて、近紫外から青色領域、黄色領域から近赤外領域をカバーする超広帯域のレーザーデバイスの作製が可能である。

また、本研究では、青色領域発振のレーザーの点において、デバイス構造や作製法の改良、さらに新材料の開拓も同時に行い、有機導波路デバイス分野の根本的な性能の底上げも目指した。

3. 研究の方法

研究の基本的な方法は、これまでの知見から設計される導波路構造により局在光制御有機導波路レーザーを作製し評価する (Fig.1)。直接的に性能に影響を与えるパラメーターを抽出し性能の最適化を行う。具体的なデバイス作製方法は以下の通りとなる。

ポリメチルメタクリレート (PMMA) を基板として、ナノ微粒子と有機色素が分散されたランダム散乱光増幅層、分布帰還構造 (DFB) が記録された光波制御層の三層構造をもつ。それぞれの実効屈折率は順に高くなるように設計する。屈折率制御は色素の種類、濃度にも影響されるが、主に HEMA などのモノマーとの共重合により 0.001 の精度で制御する。分布帰還構造となる屈折率分布による回折格子は紫外光 (Ar+レーザーの SHG、244nmCW) の二光束干渉により作製される。これは、紫外光が照射された部分で高分子束縛が切断され低分子化することで、屈折率が局所的に下がる効果を利用している。ランダム散乱光増幅層は数 100 μ m、光制御層は 3-5 μ m の厚さで作製する。出力される縦モードは、光制御層に大きく依存し、光制御層とランダム活性層の屈折率差や膜厚が重要なパラメーターになることが解っている。

また、導波路ブルーレーザーに関しては、

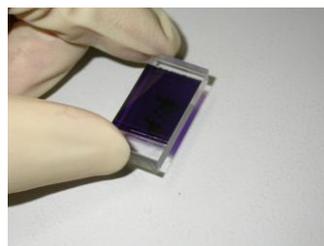


Fig.1 Rh800:Rh6G waveguide dye laser

数 100 μm の膜厚をもつ厚膜導波路を適用する。従来の薄膜とことなり、レーザーモード断面積が大きくなることから、エネルギー密度および励起密度が減少し、光劣化を抑えることができる。また、いわゆるゲインガイドによる導波路モード発振になるために、屈折率制御の必要はなく、縦シングルモードでの発振が可能となる。

4. 研究成果

(1) 局在光制御導波路レーザー

近赤外発光を実現させるために、まず材料の選定を行った。一般に LDS 系色素が知られているが、これらは濃度によって発光領域が大きくシフトし、濃度の最適化が困難であった。しかし、Rhodamine800 (Rh800) は濃度による波長シフトがほとんどなく、安定した波長が得られる (Fig.2)。また色素混合法による高効率化を実現するために、ドナーとなる色素には Rhodamine6G 色素を選択した。一般に混合比は 1 : 1 が最も効率よくエネルギー移動が行えるため、これを基準に、二つの色素の濃度を互いに 2mM、4mM、10mM、20mM を作製した。最後の 20mM は、有機溶剤との溶解性の違いにより、Rh800:Rh6G=20:10(mM) の混合比となっている。これらのサンプルのレーザー特性を測定し、濃度の最適化を行った。結果として、4mM:4mM の濃度において、スロープ効率 7.9%、発振しきい値 4.6 μJ を記録した。これよりもドープ濃度が低い場合 (2mM:2mM)、スロープ効率は若干落ちて 6.1%であったが、発振しきい値は大幅に上がり 11 μJ であった。これは、濃度が低いために利得が減ったためだと考えられる。またスロープ効率が大きく下がっていないために、エネルギー移動も大きな損失がなく行われていると考えられる。また、濃度が高い場合 (10mM:10mM、20mM:10mM) では、それぞれスロープ効率と発振しきい値は 4.6%と 9.0 μJ 、2.8%と 14.0 μJ となった。スロープ効率が減少する主

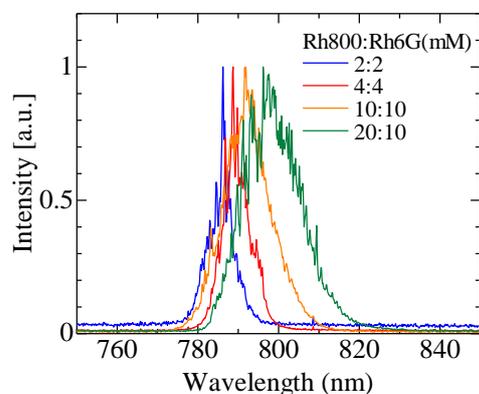
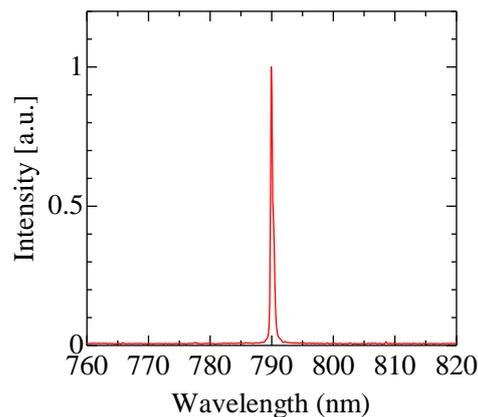
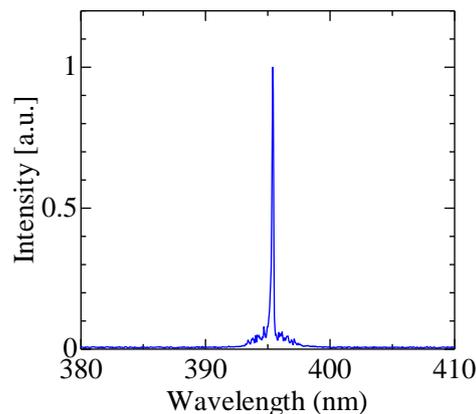


Fig.2 Emission spectra of Rh800:Rh6G dye



(a)



(b)

Fig.3 (a) Lasing spectrum from waveguide dye laser, (b) second harmonic

な原因は自己吸収効果によるものだと考えられ、同様の原因でしきい値も上がっていくものと思われる。発振波長は分布帰還 (DFB) 構造の設計通りの 790nm での発振に成功し、スペクトル線幅は 0.1nm 以下であった (Fig.3 (a))。

この出力光を利用して、非線形光学効果を利用した第二高調波発生による青色レーザーの発生を行った。非線形光学結晶には $\beta\text{-BBO}_4$ ($5 \times 5 \times 8 \text{cm}^3$) を使用し、395nm の第二高調波発生を観測した (Fig.3 (b))。

これまで、局在光制御法を利用した高効率、高強度レーザーによって、直接発振では、黄色領域、さらに近赤外領域を実現し、さらにその第二高調波をとることで、近紫外域、青色領域の発生をも実現した。小型プラスチックをベースとしたレーザーデバイスとして、超広帯域な領域をカバーする成果が得られたのは本研究が初めてである。さらに、紫外光励起による青色材料の光劣化の問題の解決策の一つとして、従来、レーザー性能が低く実現が困難であった波長変換の適用を、局在光制御技術を利用した導波路レーザーによって実証された。

(2) 導波路ブルーレーザー

青色発光材料として、本研究では二つの材料に注目した。一つは市販されている **Fluorescent Brightener 135 (FB135)**、もうひとつは、有機 EL 材料として開発されたスピロビフルオレン骨格をもつ材料である。

青色発光材料では、クマリン系などが主に研究されており、市販されているものの **FB135** に関する研究は殆どない。われわれはレーザー発振に関する光物性（自然放出寿命、量子効率、吸収、誘導放出断面積）を測定し **FB135** が十分にレーザー発振に耐えられる物性をもつことを確認した。具体的な物性値は、自然放出寿命が 1.82ns であり、少なくとも $0.4\text{wt}\%$ 以下では、自然放出寿命の変化は確認されなかった。これは、濃度消光がこの濃度範囲において無視できると判断できる。濃度消光が無い場合、ドーパ濃度に制限がなく自由に設定できる。量子効率は 0.69 であった。マトリクス材料（ここでは **MMA** モノマー）に内在する酸素を凍結脱気法等で除去すれば、量子効率はさらに向上すると考えられるが、ここでは脱気は行わずに作製した。これらの結果を利用して誘導放出断面積を算出すると、レーザー発振領域の 425nm 付近では $1.2 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ 程度であり、レーザー発振に十分な値であることを確認した。また、 355nm における吸収断面積は $1.1 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ であった。

FB135 を用いて作製したレーザーデバイスは、サイズ $1.5\text{cm} \times 3.0\text{cm}$ 、導波路膜厚 $400\mu\text{m}$ のスラブ型導波路であり、レーザー出射面には研磨を施した (Fig.4)。導波路内部には、分布帰還構造を書き込んだ。励起光には、**Q** スイッチモードロック **Nd:YAG** レーザーの第三高調波 (355nm , 35ps , 10Hz) を使用した。 415nm から 430nm の範囲において、シングルスペクトルをもつ 0.1nm の線幅をもつ **DFB** レーザー発振が確認でき、最大で 8.0% のスロープ効率となり、導波路ブルーレーザーでは、比較的高い効率を示した。また、弱励起によるレーザー動作条件において、半減値 $5,000$ ショットの動作寿命を観測した。導波路ブルーレーザーの報告はこれまでも多数あるが、実用的なレベルの性能を実証した報告はなく、本研究が初めてのものであった。

有機 EL 材料で注目されているスピロビフルオレン骨格をもつ材料は、低しきい値かつ

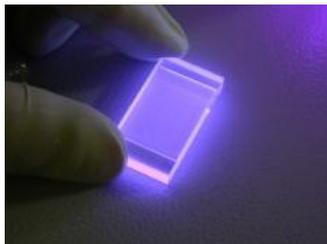


Fig.4 Fluorescent Brightener 135 laser

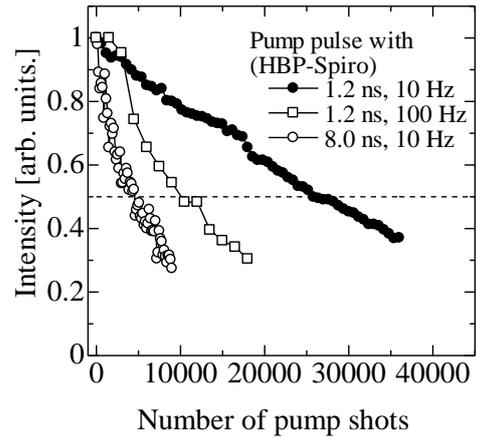


Fig.5 operation lifetime of HBP-Spiro waveguide laser

高い量子効率をもつが、有機溶剤での溶解性なく、ポリマーなどへの添加は困難であった。本研究では、高い溶解性をもたせたスピロビフルオレン化合物 (**HBP-Spiro**) を新たに合成し、物性値の測定、および導波路レーザーの作製を試みた。

主な物性値は、自然放出寿命 0.8ns 、量子効率 0.78 、発光領域 400nm から 430nm における誘導放出断面積は $1.5 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ 、 355nm における吸収断面積は $2.0 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ であり、レーザー発振には十分な性能を有することを確認した。特に、自然放出寿命の測定では、濃度 100% の蒸着膜 (ニート膜) においても、寿命の変化は見られず、濃度消光がない材料であることが確認された。作製した導波路デバイスは先の **FB135** と同様、厚膜スラブ型導波路構造を採用した。**HBP-Spiro** は自然放出寿命が若干短いことから、励起光パルス幅により大きくレーザー性能が変化することが予想されるために、複数の励起光源を用意した。波長は 355nm であるが、パルス幅を 8.0ns 、 1.2ns 、 35ps のレーザー光源を用いて、レーザー特性を評価した。結果として、 1.2ns パルス幅の励起光源では、従来の動作寿命の数倍となる $27,000$ ショットを記録した (Fig.5)。また、 35ps パルス幅をもつ励起光源では、スロープ効率が 10% を超える高い効率を示した。

さらに、**HB-Spiro** を添加したポリマー膜では、時間が経つにつれ、**HBP-Spiro** の配向が変化し、内部の屈折率にランダムな変化が現れる現象も確認された。この場合、**DFB** の書き込みが困難になるが、一方で局在光制御法が適用でき、二層導波路膜によるレーザー性能の向上も確認された。**HBP-Spiro** の安定的なデバイス作製のため、本研究の成果が重要なキーとして、さらなる性能向上が見込まれる。

