

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：33924

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889058

研究課題名(和文) Laser-induced self-written waveguides with complex structure on polymer nanocomposites containing lanthanides doped nanocrystals

研究課題名(英文) Laser-induced self-written waveguides with complex structure on polymer nanocomposites containing lanthanides doped nanocrystals

研究代表者

Xue Xiaojie (Xue, Xiaojie)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：10732307

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：Er<sup>3+</sup>を添加したフッ化物ナノ結晶において、より高い量子効率を得るために粒径、配位子および添加物を最適化した。Er<sup>3+</sup>添加ナノ結晶において、Yb<sup>3+</sup>を除く他のランタノイドイオンの添加では量子効率の増加を確認できなかった。ナノ結晶を含む透明ポリマー複合体の作製に成功した。添加したナノ結晶に起因する散乱損失を低減した。複合材料による光導波路を、正常レーザー誘起自己形成技術を用いて作製した。自然放出増幅を確認した。合成ポリマーによる2つの光導波路を、X型構造で製作した。新しいナノ結晶添加の導波路を作製するこの手法は将来の光デバイス開発に期待できる。

研究成果の概要(英文)：Particle size and dopants were optimized to obtain higher quantum efficiency in Er<sup>3+</sup> doped fluoride nanocrystals. Doping of other lanthanide ions, except Yb<sup>3+</sup>, did not enhance quantum efficiency in the Er<sup>3+</sup> doped nanocrystals. Transparent polymer composites containing nanocrystals were prepared. The scattering loss caused by the embedded nanocrystals were reduced. Optical waveguides based on the composite materials were successfully fabricated using laser-induced self-written technique. Amplified spontaneous emission was observed. Two optical waveguides based on the composite polymer were fabricated with X-type structure. This technique of fabricating nanocrystals doped novel waveguides could be promising for developing novel optical devices in the future.

研究分野：工学

キーワード：nanocrystals optical waveguide

1. 研究開始当初の背景

(1) ランタノイドイオン(Ln<sup>3+</sup>)を添加したナノ結晶の合成手法は広く発展してきた。これらの極めて小さいナノ結晶はポリマー中に分散させることができ、光導波路用の透明な複合材料への応用が期待されてきた。光導波路の特性を決定する上で、ナノ結晶の量子効率が重要になるが、これに関する報告はなされていない。

(2) 従来のナノ結晶を添加したポリマーによる導波路は、フォトリソグラフィとウェットエッチングによって作製されてきた。しかし、この方法には導波路中に光を結合させることによる高い損失と長時間を要するという欠点がある。一方で、レーザ誘起自己形成技術(LISW)では出入端にファイバを接続するだけで直接的に導波路を作製することができる。Ln<sup>3+</sup>を添加したフッ化物ナノ結晶の光学特性と LISW を用いることで、低損失で高利得な光導波路の実現が期待できる。

2. 研究の目的

(1) 局所場効果、粒形、作製手法による影響を考慮した、高い光学特性を有するナノ結晶分散ポリマーを作製する。

(2) ナノ結晶を添加したポリマーによる LISW 導波路は次世代の通信において、高性能な光デバイスとなると期待されるため研究されている。

3. 研究の方法

(1) 湿式化学法によってナノ結晶を作製する。最適な結晶母体、粒形、添加物を選択する。結晶場、粒形、配位子場による影響を考慮し、ランタノイド添加ナノ結晶が高い量子効率を發揮するよう最適化する。

(2) LISW 作製手法を向上させる。高量子効率なランタノイド添加ナノ結晶を含んだ光導波路を作製する。ナノ結晶添加導波路の自然放出増幅について調べる。

(3) X 型構造のような複雑な構造のナノ結晶添加光導波路を作製する。

4. 研究成果

(1) 水熱合成法によって Er<sup>3+</sup> と Yb<sup>3+</sup> を共添加した KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> ナノ結晶の作製に成功した。Er<sup>3+</sup>

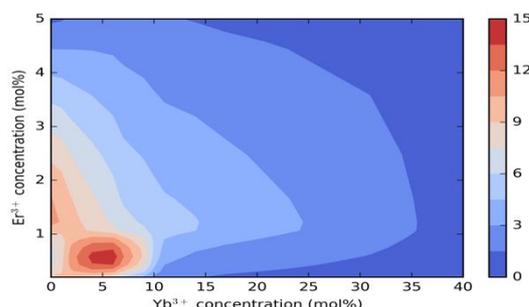


図1 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> ナノ結晶における量子効率等高線

と Yb<sup>3+</sup>の濃度はそれぞれ 0.2-5%、0-40%とした。976 nm のレーザを励起光として発光測定を行ったところ、作製した試料は可視および近赤外領域において強い発光を示した。量子効率を測定した結果、Yb<sup>3+</sup>は量子効率の向上に寄与したが、高濃度ではわずかな影響しか示さなかった。Er<sup>3+</sup> と Yb<sup>3+</sup>の濃度は 0.5-5 mol%の範囲で選択し、高い量子効率を得る条件を探索した。976 nm 励起において最も高かった量子効率は約 14.4%だった。

(2) NaYF<sub>4</sub>、LiYF<sub>4</sub>、および KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> ナノ結晶をソルボサーマル法および水熱合成法によって作製した。NaYF<sub>4</sub>および LiYF<sub>4</sub>の量子効率は表面での配位子の吸着が強く、発光が抑制されたため低かった。したがって、KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>を Er<sup>3+</sup> と Yb<sup>3+</sup>を添加するホストとして選択した。

(3) Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>といった他のランタノイドイオンを Er<sup>3+</sup> と Yb<sup>3+</sup>と共添加した。第三族のランタノイドイオンからは量子効率増加に関する際立った影響は見られなかった。また、Ce<sup>3+</sup>の増加によって Er<sup>3+</sup>からのアップコンバージョンが効率良く抑制された。しかし、フォノン緩和によるエネルギー移動過程による <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 準位への遷移が抑制された代わりに、C バンドからの発光の増加は見られなかった。他の Ln<sup>3+</sup>イオンもまた、エネルギー移動や、それらの低いエネルギー準位と Er<sup>3+</sup>の <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 準位との間でのクロス緩和によって量子効率を下げる傾向にあった。

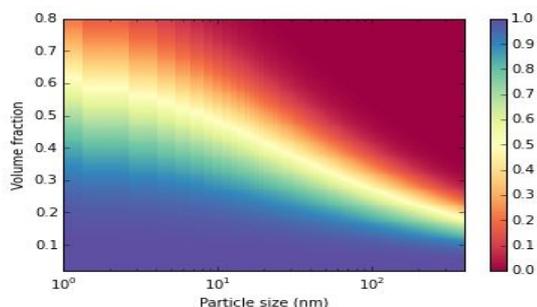


図2 10 mm 長のナノ結晶添加導波路の透明度の粒形および体積分率依存性

(4) ナノ結晶による散乱損失をレイリー散乱の理論によって計算した。ナノ結晶の体積分率は 2%以下とした。フッ化物ナノ結晶は低い屈折率を有し、ポリマー中での濃度を上げると導波路とその周りとの屈折率差が小さくなる。この場合、導波路を作製することが困難になるため、図2に示すように体積分率はそこまで高くならないと考えられる。モノマー中に均一にナノ結晶を分散させることは極めて困難である。ナノ結晶表面の吸収された配位子はクエン酸塩に交換され、クエン酸塩はよくアセトン中に分散する。KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>を含んだ高い透明度の高分子(メチルメタクリレート)やビスフェノール、エトキシル酸塩ジアクリレートポリマーの

合成に成功した。アモルファスなカルコゲン化合物をこれらのポリマー中に添加することに成功し、非線形光学特性を向上させた。

(5) 両端にシングルモードファイバを接続した数ミリメートル長の LISW 導波路を作製するために、LISW 技術を向上させた。ファイバ中へのレーザ照射はシングルモードでなければならず、分岐なしにシングル導波路を得ることは不可能である。モードフィールドと 450 nm のレーザ強度を慎重に制御し、様々な長さの導波路にシングルモードファイバとマルチモードファイバを接続したものを再現性良く作製した。KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>・Er<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>を添加した 7 mm 長のポリマー導波路の両端にシングルモードファイバを接続した。976 nm 励起のもとで、ナノ結晶添加導波路は増幅自然放出増幅(ASE)が観測された。ナノ結晶を添加したポリマー光導波路において ASE を観測したのは、これが初である。調整された導波路では僅かな利得シグナルが観測された。976 nm 励起での 1539 nm における利得は約 5.6 dB だった。

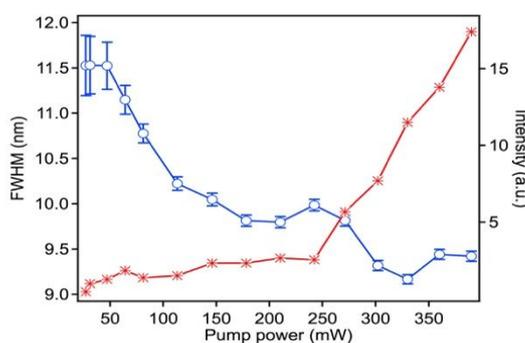


図3 FWHMと1539 nmにおける発光強度の励起強度依存性

(6) 2つの導波路を LISW によって同時に作製した。この2つの導波路はマイクロメータによって交差、分離できる。ナノ結晶添加導波路は976 nm 励起のもとではEr<sup>3+</sup>のアップコンバージョンによって緑の光を放出すると考えられる。図4に示すように、LISW によって作製した2つの導波路を交差させ、X型構造の導波路の作製に成功した。2つの導波路の交差点は微小なので、2つのビームからの光による相互作用は極微弱だった。

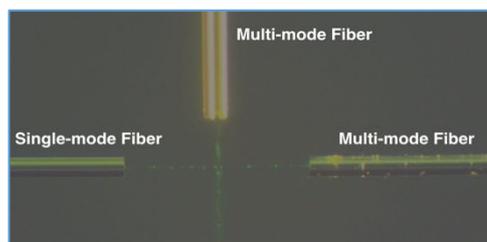


図4 2つの LISW 導波路による X 型構造

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 21 件)

1. T. Cheng, M. Liao, X. Xue, J. Li, W. Gao, X. Li, D. Chen, S. Zheng, Y. Pan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "A silica optical fiber doped with yttrium aluminosilicate nanoparticles for supercontinuum generation", *Optical Materials*, 査読有, Vol. 53, pp. 39-43, March 2016. DOI:10.1016/j.optmat.2016.01.018.
2. W. Gao, T. Cheng, X. Xue, L. Liu, L. Zhang, M. Liao, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Stimulated Raman scattering in AsSe<sub>2</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> chalcogenide microstructured optical fiber with all-solid core", *Optics Express*, 査読有, Vol. 24, No. 4, pp. 3278-3293, February 2016. DOI:10.1364/OE.24.003278.
3. T. Cheng, T. H. Tuan, L. Liu, X. Xue, M. Matsumoto, H. Tezuka, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Fabrication of all-solid AsSe<sub>2</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> microstructured optical fiber with two zero-dispersion wavelengths for generation of mid-infrared dispersive waves", *Applied Physics Express*, 査読有, Vol. 9, pp. 022502-1-4, January 2016. DOI:10.7567/APEX.9.022502.
4. T. Cheng, T. H. Tuan, L. Liu, X. Xue, M. Matsumoto, H. Tezuka, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Fabrication of all-solid AsSe<sub>2</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> microstructured optical fiber with two zero-dispersion wavelengths for generation of mid-infrared dispersive waves", *Applied Physics Express*, 査読有, Vol. 9, pp. 022502-1-4, January 2016. DOI:10.7567/APEX.9.022502.
5. X. Xue, T. Cheng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Upconversion emissions from high energy levels of Tb<sup>3+</sup> under near-infrared laser excitation at 976nm", *Optical Materials Express*, 査読有, Vol. 5, No. 12, pp. 2768-2776, November 2015. DOI:10.1364/OME.5.002768.
6. L. Zhang, T. Cheng, D. Deng, D. Segal, L. Liu, X. Xue, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Tunable Soliton Generation in a Birefringent Tellurite Microstructured Optical Fiber", *IEEE Photonics Technology Letters*, 査読有, Vol. 27, No. 14, pp.1547-1549, July 2015. DOI:10.1109/LPT.2015.2429735
7. T. Cheng, T. H. Tuan, X. Xue, L. Liu, D. Deng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Experimental observation of multiple

- dispersive waves emitted by multiple mid-infrared solitons in a birefringence tellurite microstructured optical fiber”, *Optics Express*, 査読有, Vol. 23, No. 16, pp. 20647-20654, July 2015.  
[DOI:10.1364/OE.23.020647](https://doi.org/10.1364/OE.23.020647).
12. T. Cheng, D. Deng, X. Xue, L. Zhang, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Highly efficient tunable dispersive wave in a tellurite microstructured optical fiber”, *IEEE Photonics Journal*, 査読有, Vol. 7, No. 1, February 2015.  
[DOI:10.1109/JPHOT.2014.2381662](https://doi.org/10.1109/JPHOT.2014.2381662),
  13. T. Cheng, D. Deng, X. Xue, M. Matsumoto, H. Tezuka, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Widely tunable third-harmonic generation in a tellurite microstructured optical fiber”, *Applied Optics*, 査読有, Vol. 54, No. 6, pp. 1326-1330, February 2015. [DOI:10.1364/AO.54.001326](https://doi.org/10.1364/AO.54.001326).
  14. T. Cheng, L. Zhang, X. Xue, D. Deng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Broadband cascaded four-wave mixing and supercontinuum generation in a tellurite microstructured optical fiber pumped at 2  $\mu\text{m}$ ”, *Optics Express*, 査読有, Vol. 23, No. 4, pp. 4125-4134, February 2015.  
[DOI:10.1364/OE.23.004125](https://doi.org/10.1364/OE.23.004125).
  15. T. Cheng, H. Kawashima, X. Xue, D. Deng, M. Matsumoto, T. Misumi, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Fabrication of a chalcogenide-tellurite hybrid microstructured optical fiber for flattened and broadband supercontinuum generation” *Journal of Lightwave Technology*, 査読有, Vol. 33, No. 2, pp. 333-338, January 2015.  
[DOI:10.1109/JLT.2014.2379912](https://doi.org/10.1109/JLT.2014.2379912).
  16. T. Cheng, X. Xue, D. Deng, M. Matsumoto, H. Tezuka, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Fabrication and characterization of a three-core chalcogenide-tellurite hybrid optical fiber”, *Optics Communications*, 査読有, Vol. 341, pp. 252-256, December 2014.  
[DOI:10.1016/j.optcom.2014.12.039](https://doi.org/10.1016/j.optcom.2014.12.039)
  17. D. Deng, D. Sega, T. Cheng, W. Gao, X. Xue, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Dispersion characterization of two orthogonal modes in a birefringence tellurite microstructured optical fiber”, *Optics Express*, 査読有, Vol. 22, No. 20, pp. 23920-23927, October 2014.  
[DOI:10.1364/OE.22.023920](https://doi.org/10.1364/OE.22.023920)
  18. T. Cheng, Y. Kanou, X. Xue, D. Deng, M. Matsumoto, T. Misumi, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Mid-infrared supercontinuum generation in a novel  $\text{AsSe}_2\text{-As}_2\text{S}_5$  hybrid microstructured optical fiber”, *Optics Express*, 査読有, Vol. 22, No. 19, pp. 23019-23025, September 2014.  
[DOI:10.1364/OE.22.023019](https://doi.org/10.1364/OE.22.023019).
  19. W. Gao, T. Cheng, D. Deng, X. Xue, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Third-harmonic generation with a more than 500nm tunable spectral range in a step-index tellurite fiber”, *Laser Physics Letters*, 査読有, Vol. 11, No. 9, pp. 1-5, July 2014.  
[DOI:10.1088/1612-2011-11-9-095106](https://doi.org/10.1088/1612-2011-11-9-095106).
  20. T. Cheng, D. Deng, X. Xue, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Continuous-wave four-wave mixing in a single-mode tellurite fiber”, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 104, No. 25, pp. 251903-1-4, June 2014. [DOI:10.1063/1.4884651](https://doi.org/10.1063/1.4884651).
  21. T. Cheng, Y. Kanou, D. Deng, X. Xue, M. Matsumoto, T. Misumi, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Fabrication and characterization of a hybrid four-hole  $\text{AsSe}_2\text{-As}_2\text{S}_5$  microstructured optical fiber with a large refractive index difference”, *Optics Express*, 査読有, Vol. 22, No. 11, pp. 13322-13329, May 2014.  
[DOI:10.1364/OE22.013322](https://doi.org/10.1364/OE22.013322).
- 〔学会発表〕(計 16 件)
1. X. Xue, T. Cheng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “ $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  nanocrystals doped laser-induced self-written waveguide for optical amplification in the C band”, *SPIE Photonics West 2016*, February 13-18, 2016, San Francisco, USA.
  2. T. Cheng, X. Xue, L. Liu, W. Gao, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Evolution of the mid-infrared higher-order soliton fission in a tapered tellurite microstructured optical fiber”, *SPIE Photonics West 2016*, February 13-18, 2016, San Francisco, USA.
  3. 馬渡崇志, Xue Xiojie, 鈴木健伸, 大石泰丈, “高効率  $\text{Er}^{3+}$  添加フッ化物ナノ結晶の作製”, 平成 27 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2015 年 12 月 12 日, 名古屋大学東山キャンパス, 愛知県名古屋市.
  4. T. Cheng, X. Xue, D. Deng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Highly Efficient Dispersive Wave Emission in a Tellurite

- Microstructured Optical Fiber”, *Frontiers in Optics: The 99th OSA Annual Meeting and Exhibit/Laser Science XXXI 2015*, October 18-22, 2015, San Jose, USA
5. T. Cheng, T. H. Tuan, X. Xue, D. Deng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Experimental Observation of Multiple Dispersive Waves and Mid-infrared Solitons in a Birefringence Tellurite Microstructured Optical Fiber”, *Frontiers in Optics: The 99th OSA Annual Meeting and Exhibit/Laser Science XXXI 2015*, October 18-22, 2015, San Jose, USA.
  6. X. Xue, T. Cheng, D. Deng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Ultraviolet Emissions of  $Tb^{3+}$  by Three-photon Upconversion Process”, *Frontiers in Optics: The 99th OSA Annual Meeting and Exhibit/Laser Science XXXI 2015*, October 18-22, 2015, San Jose, USA.
  7. T. Cheng, M. Liao, X. Xue, J. Li, D. Deng, X. Li, D. Chen, S. Zheng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Fabrication of an Optical Fiber Doped with Amorphous Yttrium Aluminosilicate Nanoparticles in the Core for Supercontinuum Generation”, *2015 Advanced Solid State Lasers Conference and Exhibition (ASSL)*, October 4-9, 2015, Berlin, Germany.
  8. T. Cheng, T. H. Tuan, X. Xue, D. Deng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Multi-peak-spectra Generation with Multiple Dispersive Waves and Solitons in a Birefringence Tellurite Microstructured Optical Fiber”, *41<sup>st</sup> European Conference on Optical Communication (ECOC2015)*, September 27<sup>th</sup> - October 1<sup>st</sup>, 2015, Valencia Spain.
  9. T. Cheng, T. H. Tuan, X. Xue, D. Deng, K. Nagasaka, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Soliton Self-frequency Shift and Supercontinuum Generation in a Tellurite Microstructured Optical Fiber”, *OSA Topical Meeting Nonlinear Optics (NLO) 2015*, July 26-31, 2015, Hawaii, USA.
  10. D. Deng, K. Nagasaka, T. Cheng, X. Xue, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Optical Pulse Shaping by Doublet Brillouin Gain Lines in a Single-mode Tellurite Fiber”, *the 20<sup>th</sup> OptoElectronics and Communications Conference (OECC2015)*, June 28-July 2, 2015, Shanghai, China.
  11. T. Cheng, D. Deng, X. Xue, M. Matsumoto, H. Tezuka, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Experimental observation of tunable third-harmonic generation in a tellurite microstructured optical fiber”, *CLEO/Europe-EQEC 2015*, June 21-25, 2015, Munich, Germany.
  12. D. Deng, K. Nagasaka, T. Cheng, X. Xue, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Optical pulse shaping by modulated Brillouin gain in a tellurite fiber”, *CLEO/Europe-EQEC 2015*, June 21-25, 2015, Munich, Germany.
  13. X. Xue, T. Cheng, D. Deng, L. Zhang, L. Liu, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Laser Power Density Dependent Emission in  $Tb^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  Co-doped  $NaYF_4$  Upconversion Phosphors”, *CLEO/Europe-EQEC 2015*, June 21-25, 2015, Munich, Germany.
  14. D. Deng, L. Liu, T. Cheng, X. Xue, L. Zhang, M. Yamada, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Widely tunable Raman laser in a tellurite fiber cavity”, *CLEO (Conference on Lasers and Electro-Optics) 2015*, May 10-15, 2015, San Jose, USA.
  15. T. Cheng, Y. Kanou, X. Xue, D. Deng, L. Zhang, L. Liu, M. Matsumoto, H. Tezuka, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Hybrid Chalcogenide Microstructured Optical Fiber for Mid-infrared Soliton Self-frequency Shift”, *CLEO (Conference on Lasers and Electro-Optics) 2015*, May 10-15, 2015, San Jose, USA.
  16. (Invited) Y. Ohishi, X. Xue, and T. Suzuki, “ $Tb^{3+}$ -doped nanocrystal for visible laser media”, *AOPC (Applied Optics and Photonics China) 2015*, May 5-7, 2015, Beijing China.

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

Xue Xiaojie (Xue, Xiaojie )  
 豊田工業大学・工学（系）研究科（研究院）・  
 研究員

研究者番号：10732307