

導波型分布帰還固体色素レーザーのRGB領域発振

吉浦, 豪

九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻 : 修士課程

菅木, 雄一

九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻 : 修士課程

興, 雄司

九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻

松岡, 孝義

株式会社正興電機製作所

他

<https://doi.org/10.15017/1515678>

出版情報 : 九州大学大学院システム情報科学紀要. 5 (1), pp.141-146, 2000-03-24. 九州大学大学院システム情報科学研究所

バージョン :

権利関係 :



導波型分布帰還固体色素レーザーのRGB領域発振

吉 浦 豪*・ 苅木雄一*・ 興 雄 司**・ 松岡孝義***・ 前田三男**

Laser Operation of Waveguided Distributed Feedback Solidstate Dye Lasers in RGB Region

Takeshi YOSHIURA, Yuichi CHISAKI, Yuji OKI, Takayoshi MATSUOKA and Mitsuo MAEDA

(Received December 9, 1999)

Abstract: The laser operation of very compact tunable lasers based on the distributed feedback (DFB) dye lasers in plastic waveguide is evaluated. The tuning range is expanded to the RGB (Red-Green-Blue) region using only a frequency-tripled Nd:YAG laser pumping, and the tuning in each region is achieved by changing the interfering angle of the pump beam. This scheme is suitable for the integrated tunable lasers with some improvements.

Keywords: Distributed feedback, Dye laser, Tunable laser, Plastic waveguide, PMMA

1. は じ め に

レーザーは元来複雑な構造を持ち、安全性や保守性の面から応用は困難なデバイスであった。特に可変波長レーザーは、その広い可変波長領域をカバーするという利点のため波長同調の機構を含むため、より一層複雑になってしまう。一方、最近の半導体レーザー(Laser Diode)における幅広い応用例は、複雑なレーザーデバイスについても集積化によりその応用性が改善されることを示しており、光デバイスにおける集積化のメリットの大きさを示すものだといえる。我々の研究グループではこうした集積化の有用性に着目し、コンパクトな集積型可変波長レーザーの研究を行ってきている。研究では固体レーザー結晶などの光機能材料の薄膜作製の研究と、¹⁾レーザー媒質に薄膜化が容易である有機高分子を用いた有機色素レーザーの導波型固体レーザーデバイス化の研究を進めてきた。²⁾³⁾ 本稿では後者について述べる。

色素レーザーは高利得で高輝度のレーザーで可視から紫外域を広くカバーする液体レーザーとして有名であるが、これを固体薄膜化する研究は以前から多く行われ、⁴⁾ フィルム導波路を用いた報告も為されている。⁵⁾ 本研究においても有機蛍光色素をドーパしたプラスチック薄膜を作製し、共振器構造にも分布帰還(Distributed Feedback:DFB)構造を用いた導波型分布帰還色素レーザーを開発し、その特性や⁷⁾、作製したデバイスを用いた超短パルス発生⁸⁾⁹⁾を報告してきた。本稿では出力波長拡大の第1段階として、RGBという光の3原色領域での導波

型分布帰還色素レーザーの作製及びその特性調査についての報告を行う。

2. 導波型 DFB 色素レーザーの開発

2.1 プラスチック材料

本研究では導波構造を作製するにあたり、出力光を伝搬するコアにメタクリル酸メチル(Poly-methylmetacrylate:PMMA)を使用した。使用する光学用プラスチック材料は、透明かつ光透過性が90%以上であることが必須で、ほかにも耐衝撃性・成形加工性・軽量・染色性・低コストなどが求められる。PMMAはプラスチック材料の中でも優れた透明性を有するとともに、分散・複屈折の小さい典型的な等方性物質である。また高硬度・紫外線劣化の耐久性・非晶性などの性質も持つことから、現在最も良く使われている光学用ポリマーの一つである。導波路はコア以外に、コアを包み込み導波光を閉じ込めるためのクラッドが必要とされる。クラッドに使用するプラスチックはコアのものより低屈折率であることが求められ、一般に導波路を形成するためにはコアとクラッドの屈折率比が1%以内と言われている。本研究ではPMMA($n=1.493$)に対して $n=1.486$ の屈折率を持つFSL-5ガラス基板をクラッドとして使用した。また、PMMA薄膜の作製方法としてはポリマーを溶媒で溶かす方法と、モノマーから重合させる方法の二つがある。両方法で試した結果、後者の方がレーザー媒質特性に優れた薄膜ができるため重合によるPMMAを用いた。

2.2 分布帰還構造

DFBレーザーの最大の特徴は、ミラーなどを用いずとも回折格子の形成のみで共振器が組めることである。Fig.1に本研究で使用したDFBレーザーの原理図を示す。

平成11年12月9日受付

* 電子デバイス工学専攻修士課程

** 電子デバイス工学専攻

*** 正典電機製作所

励起光を二方向より同じ角度で入射させると、光の干渉効果により薄膜に入射する励起光強度が Λ の周期的変化を示す。これが一種の回折格子として作用し、薄膜に水平な方向にフィードバックが生じ、レーザー発振が得られる。励起光波長 λ_p 、入射角 θ と格子間隔 Λ の間には

$$\Lambda = \frac{\lambda_p}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

の関係があり、格子間隔 Λ とDFB発振波長 λ の間には次式のような関係がある。

$$n_{\text{eff}} \cdot \Lambda = m \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (2)$$

ここで n_{eff} はPMMAの実効屈折率、 m は回折次数、 λ はDFB発振波長である。(1)・(2)式よりDFB発振波長 λ は入射角 θ に依存し、励起光入射角による発振波長の制御が可能となる。実効屈折率は(3)~(7)式の特異方程式により求められる。

$$\tan(ht) = \frac{p+q}{h(1-pq/h^2)} \quad (3)$$

$$q = k \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{sub}}^2} \quad (4)$$

$$h = k \sqrt{n_{\text{core}}^2 - n_{\text{eff}}^2} \quad (5)$$

$$p = k \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{clad}}^2} \quad (6)$$

$$k \equiv 2\pi/\lambda \quad (7)$$

ここで k は真空中の伝搬定数、 n_{core} はコアの屈折率、 n_{sub} は基盤の屈折率、 n_{clad} は上層部の屈折率、 t は膜厚である。そのため n_{eff} はコア・クラッドの屈折率や膜厚で決定し、同一の Λ に対して複数の λ が得られる時、多重伝搬モードとなる。

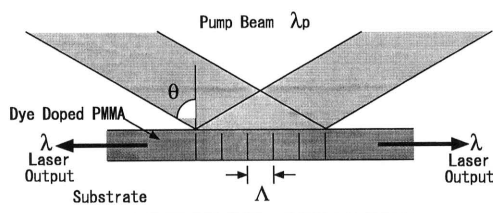


Fig.1 Principle of the DFB(Distributed Feedback) laser operation

2.3 レーザー色素

使用したレーザー色素について説明する。CIE色度図によるとRGB領域とはR・620~770nm, G・510~540nm, B・480~490nmの波長域が概当する。これらの波長域で発振する色素を選別するため、Table-1に示す色素について重合及び発振を試みた。

PMMA重合時にPyrromethene650(P650)は全く、DCM, Rhodamine101(Rh101)では高濃度時に重合しなかった。DCM, Rh101はMMAにはあまり溶解しないため、色素を多量に加える場合には界面活性剤であるエタノールの量を増さねばならないが、MMA1mlに対するエタノールの量が0.6mlを越えると重合が困難となった。P650はクロロホルムの量に関わらず全く重合しなかったため色素そのものに原因があると考えられる。薄膜化はできたもののCoumarin102(C102), Coumarin152A(C152A), Coumarin6(C6), Coumarin153(C153), Sulforhodamine-101(Sr101)は発振しなかった。C102は色素寿命が5~10shotsと短く発振には至らなかった。C152Aは励起光を繰り返し入射したときに形成される熱屈折率変化によるDFB構造による発振²⁾は得られたが、光干渉では発振しなかった。これは色素が励起光強度の変化にともなう屈折率等の光学的性質変化に乏しいためと考えられる。この性質はCoumarin系色素全般に共通する性質と思われ、後に示すCoumarin系の色素は光干渉では発振しにくかった。C6, C153は355nmでの吸収断面積が 8.0×10^{-19} , $6.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ (Rh6Gの532nmでの吸収断面積は $4.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$)と小さいため発振には至らなかったと思われる。また同様の理由で355nmでは発振しなかったが532nm励起で発振した色素にPyrromethene567(P567), Pyrromethene605(P605)がある。

Exalite428(Ex428)は発振したが寿命が10~20shotsと短く、特性調査には至らなかった。355nmでの吸収断面積は $4.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ と大きいので、MMA重合による固体化で色素が劣化したと思われる。DCM, Rh101は355nmでの吸収が小さく膜厚 $8 \mu\text{m}$ で発振を確認したが、膜厚が厚いため共に4~7の多重伝搬モードとなり寿命も~80shotsと短かった。

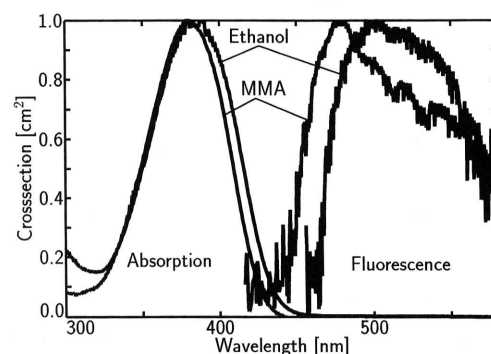


Fig.2 Absorption and fluorescence spectra of C500

Coumarin500(C500)は濃度 $250 \sim 400 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (mM)で発振が得られ、その波長域は465~495nmであった。一般にC500は490~520nmで発振するが、本研究では

Table 1 Dye-doped waveguide characteristics

Laser Dye (Donor dye)	Molecular Weight	Solvent	Polymerize	Concentration [mM]	Laser Action	Pump Source	Wavelength [nm]
Ex428	1012	Chloroform	○	30~50	○ ⁽²⁾	THG	420~430
C1	231.30	Ethanol	○	180~240	× ⁽³⁾	THG	-
C102	255.32	Ethanol	○	240~300	× ⁽³⁾	THG	-
C152A	285.26	Ethanol	○	250~350	× ⁽⁴⁾	THG	-
C500	257.21	Ethanol	○	250~400	○	THG	465~495
C6	350.43	Ethanol	○	300~390	× ⁽⁵⁾	THG	-
C153	309.29	Ethanol	○	300~420	× ⁽⁵⁾	THG	-
C153 (C1)	309.29 (231.30)	Ethanol	○	80~180 40~90	○	THG	510~540
P567	318.22	Ethanol	○	60~110	○	SHG ⁽⁶⁾	560~580
Rh6G	543.02	Ethanol	○	20~60	○	SHG	580~610
P605	376.25	Ethanol	○	40~90	○	SHG ⁽⁶⁾	595~615
DCM	303.37	Ethanol	○ ⁽¹⁾	140~180	○ ⁽⁷⁾	THG	610~645
DCM (C500)	303.37 (257.21)	Ethanol	○	80~100 (90~110)	○	THG	600~645
Rh101	591.05	Ethanol	○ ⁽¹⁾	60~90	○ ⁽⁷⁾	THG	660~680
Sr101	606.72	Ethanol	○	60~100	× ⁽⁵⁾	THG	-
P650	301.13	Chloroform	×	-	×	-	-

Ex428...Exalite428

C1...Coumarin1

C102...Coumarin102

C152A...Coumarin152A

C500...Coumarin500

C6...Coumarin6

C153...Coumarin153

P567...Pyrromethene567

Rh6G...Rhodamine6G

P605...Pyrromethene605

Rh101...Rhodamine101

Sr101...Sulforhodamine101

P650...Pyrromethene650

(1)disable in high concentration

(2)enable but degraded rapidly

(3)fluorescence reduced rapidly

(4)enable with only thermo-fabricated DFB

(5)disable due to small absorption at 355nm

(6)disable with THG but SHG

(7)with only multi propagation mode

20nmほど短波長側にシフトした。吸収・蛍光スペクトルを調べた結果をFig.2に示す。MMAを溶媒とした場合にはエタノール溶媒に比べて20nm程蛍光ピークが短波長側にシフトしており、465~495nmの波長域で発振が得られた。よって界面活性剤のエタノールよりも、ホストのPMMA分子がC500分子に大きく影響していると思われる。これとは逆に、Rh6Gではエタノール溶媒では580nmであった蛍光のピークがMMA溶媒では595nmと長波長側にシフトした。

C153は前述した様に短波長側へのシフトが起き520nm付近での蛍光が得られたが、355nmでの吸収断面積が $6.9 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ と小さいためC153単体では発振が困難であった。そこで発振を得るために色素混合法(ドナー・アクセプタ法)を用いた。ここではC153に対してCoumarin(C1)を選択した。C1の355nmでの吸収断面積は $6.4 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ であり、C153の450nmでの吸収断面積は $4.8 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ である。励起光のエネルギーをいったんドナー色素が吸収し、アクセプタ色素の吸収しやすい形でエネルギーが無輻射的に移動することにより、レーザー色素単体の時と比べて非常に効率の良い励起ができる。Fig.2にC153とC1の濃度に対する発振状態をプロットした結果を示す。濃度はC153が80~180mM、C1が40~90mMで発

振波長は510~540nmでの発振が得られ、C153とC1の濃度比が5:6~5:8の間でのみ安定した発振が得られた。またC153濃度80mMに対してC1を60mMと40mM加えた場合には、それぞれの寿命が2000shots、300shotsと約7倍の差が見られた。ドナー色素の劣化がアクセプタより早く起こるため、これがレーザー媒質の寿命を左右した。

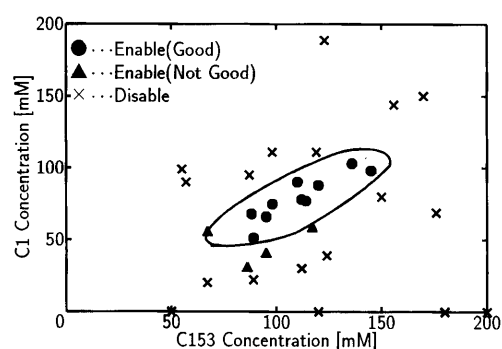


Fig.3 Laser action disable / enable for concentration of C153 and C1

赤領域ではDCMを選択した。DCMの355nmでの吸収断面積は小さいため、ドナー色素としてC500を添加し

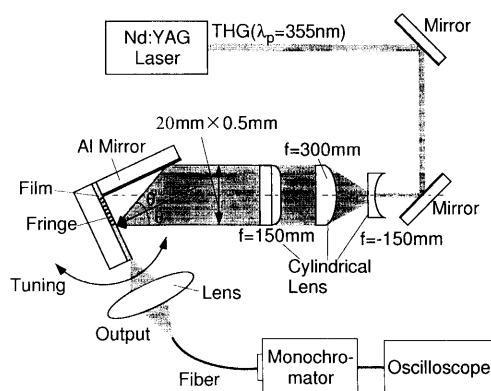


Fig.4 Experimental setup of waveguided DFB dye laser

た。濃度はDCMが80~100mM, C500が90~110mMで、発振波長は600~645nmだった。以上種々の色素について調査した後、青ではC500, 緑ではC153-C1混合、赤ではDCM-C500混合において、355nmパルスによるレーザー発振を確認できた。

2.4 実験配置

Fig.4に実験配置を示す。励起源にはNd:YAGレーザー(Quanta-Ray GCR-12:Spectra-Physics社)の第三高調波(THG:Third Harmonic Generation, $\lambda_p=355\text{nm}$)を用いた。本来赤色領域では第二高調波(SHG:Second Harmonic Generation, $\lambda_p=532\text{nm}$)の方が励起に適しているのだが、RGB領域のDFBレーザーを同一基板上に作製することを考え、全色系を励起できる第三高調波を採用した。励起ビームをシリンドリカルレンズを用いて20mm×0.5mmのシート状ビームに整形し、薄膜に垂直に設置したミラーを用いて薄膜に二方向より入射させた。DFB発振出力は薄膜端面より取り出した。また、ステージごと薄膜とミラーを回転させることで入射角を変化させ同調を行った。発振確認は分光器(分解能0.1nm程度)を通してオシロスコープによるスペクトル波形を観測して行い、出力エネルギーはフォトダイオードを用いて測定した。

3. 導波型 DFB 色素レーザーの特性

3.1 スペクトル・同調特性

Fig.4に示す実験配置を用いて発振スペクトルを観測し、入射角変化による波長同調を行った。Fig.5にC500薄膜によるDFB色素レーザーの波長同調の様子を示す。C500色素濃度:367mM, 膜厚:3.4 μm の薄膜を用い、励起フルエンスは20mJ/cm²で観測を行った。DFB構造を用いてレーザー発振を行うとFig.5の様にブロードなASE(Amplified Spontaneous Emission)の上にシャープなスペクトルが確認される。スペクトル幅は

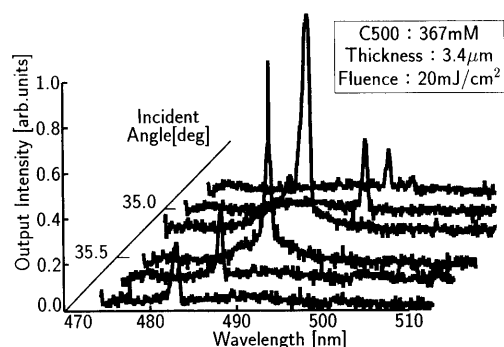


Fig.5 Tuning spectra of C500 DFB laser

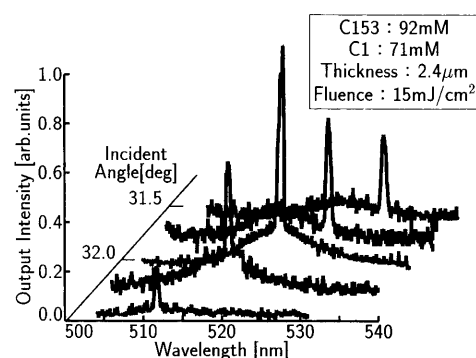


Fig.6 Tuning spectra of C153 DFB laser

0.88nmFWHMであった。また入射角34.75~36.0°の変化で約18nmの同調範囲が得られた。

Fig.6にC153・C1混合薄膜によるDFB色素レーザーの波長同調の様子を示す。C153色素濃度:92mM, C1色素濃度:71mM, 膜厚2.4 μm の薄膜を用い、励起フルエンスは15mJ/cm²で観測を行った。スペクトル幅は0.40nmFWHMで、C500薄膜と比較して若干良い結果が得られた。波長同調は入射角31.5~32.5°の変化で約18nmの同調範囲が得られた。

Fig.7にDCM・C500混合薄膜によるDFB色素レーザーの波長同調の様子を示す。DCM色素濃度:110mM, C500色素濃度:200mM, 膜厚:3.2 μm の薄膜を用い、励起フルエンスは12mJ/cm²で観測を行った。スペクトル幅は0.68nmFWHMであった。またDCMのスペクトルを見ると複数の波長で同時に発振している。(3)~(7)式で n_{eff} が複数解を持つ場合にこのような多重伝搬モードとなるが、ここではPMMAの屈折率($n=1.493$)がDCM混合により1.50~1.51に増大したことが原因であると思われる。単一伝搬モード化するためには、膜厚を薄くする、色素濃度を減少する、クラッドの屈折率を増大させるという方法があるが、膜厚や色素濃度の減少は励起光吸収率が減少することで励起効率が低下するためクラッドの屈折率調整が有望である。波長同調は入射角57.0~60.0°の変化で約22nmの同調範囲が得られた。DCMは蛍光バンドが広く使用し

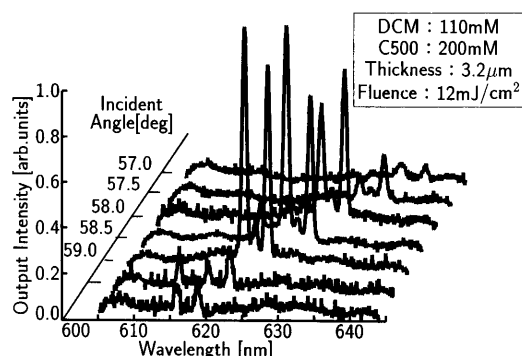


Fig.7 Tuning spectra of DCM DFB laser

た色素のうちでも特に広い同調範囲を示した。しかし、液体色素レーザーの場合と比較すると3種の色素全てにおいて同調範囲は狭くなってしまった。可変波長レーザーにおいて幅広い波長域をカバーできるというのは重要な特性の一つである。濃度・膜厚調整でより広い範囲をカバーできるようになるが、更なる改善は必要だろう。

3.2 入出力特性

次に入出力特性の観測を行った。Fig.4の実験配置で、出力光をフォトダイオードを用いて測定した。Fig.8にそれぞれの入出力特性を示す。

C500(○)ではしきい値フルエンス 10.8mJ/cm^2 、スロープ効率3.5%となった。本研究に先立ち行ったRh6G色素によるDFB色素レーザーでは 3.5mJ/cm^2 という低いしきい値を記録している。C500での高しきい値の原因にはまず吸収効率が考えられる。C500の355nmでの吸収断面積は $1.45 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ である。また前述のように、Coumarin系の色素は全般的に光干渉では発振しにくい傾向があるため他のDFB発振法を考える必要がある。C153・C1混合(□)ではしきい値フルエンス 6.4mJ/cm^2 、スロープ効率6.9%となった。ドナー色素の混合により、C153単体の355nmの吸収はC500に劣るものの発振しきい値は低い値を示した。スロープ効率も6.9%とC500と比べて倍程度となった。DCM・C500混合(△)ではしきい値フルエンス 3.6mJ/cm^2 、スロープ効率3.2%となった。しきい値はRGB領域の色素の中で最も低い値を示した。これはドナー色素混合の影響もあるが、もう一つの理由として回折次数が挙げられる。回折次数は(2)式の m に当たるもので、次数の低い方が回折率は良くなる。C500, C153・C1混合では励起光波長 λ_p (=355nm)と発振波長 λ (=480, 520nm)の関係で m は最低でも2であるが、DCMは1次の回折が可能となる。そのためこのような低いしきい値が得られた。実際に2次回折でのDCMのしきい値フルエンスは 6.8mJ/cm^2 とC153のそれよりもやや劣るものとなっている。

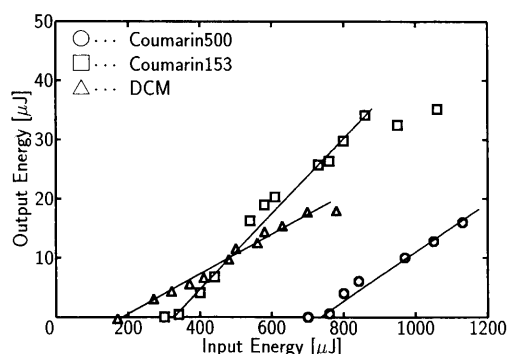


Fig.8 Input and output property in RGB region

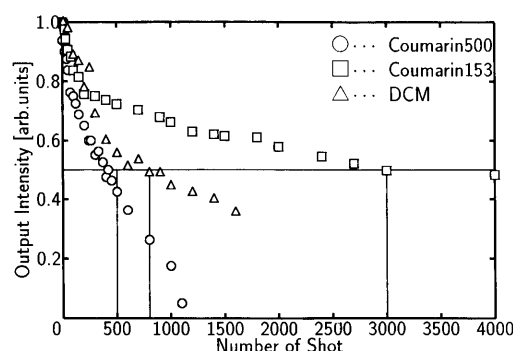


Fig.9 Lifetime property in RGB region

3.3 寿命特性

最後に色素寿命の測定を行った。Fig.9にそれぞれの寿命特性を示す。出力が半減した時(出力半減値)を寿命とした。

C500(○)では寿命は 5×10^2 shotsとなった。Rh6GでのDFBレーザーでは 4×10^4 shotsで出力半減が確認されており、比較してC500の寿命は短い。原因としては、まずしきい値フルエンスの高さが挙げられる。高フルエンスで励起しているため色素の劣化が早まったと思われる。加えて励起光が355nmと紫外光であり、色素へのダメージが532nmと比べて大きいことが考えられる。

C153・C1混合(□)では寿命は 3×10^3 shotsとなった。同じTHG励起のC500と比べて、ドナー色素混合によるしきい値低下によりかなり良い結果が得られた。

DCM・C500混合(△)では寿命は 8×10^2 shotsとなった。DCM単体をSHG(532nm)で励起した場合には 6×10^3 shotsを越える寿命特性が得られた。このことからTHG励起による短寿命化の影響がうかがえる。様々な波長を1つのチップ上に集積化することを考えると、励起源の統一は理想的だと言え短波長の励起源が必要となる。そのため、このような寿命の短さをどのように対策していくかは今後の課題となるだろう。

Table 2 Property of each DFB dye laser in RGB region

	Blue (480nm)	Green (520nm)	Red (620nm)
Laser Dye (Donor Dye)	C500	C153 (C1)	DCM (C500)
Spectle Width [nmFWHM]	0.88	0.40	0.68
Tuning Range [nm]	18	18	22
Threshold [mJ/cm ²]	10.8	6.4	3.6
Efficiency [%]	3.5	6.9	3.2
Life [shots]	500	3000	800

4. ま と め

本報告では導波型DFB色素レーザーの多波長化の第1段階として、RGB領域におけるDFB色素レーザーの作製及び特性調査を行った。各波長域においてDCM(R), C153(G), C500(B)のレーザー色素をそれぞれ選択し、色素ドーブプラスチック薄膜を作製、そのDFB発振を確認した。DCM, C153については色素混合法を用いることで、より優れたレーザー媒質の作製に成功した。特性としてはスペクトル幅、同調範囲、しきい値フルエンス、スロープ効率についての調査を行った。結果一覧としてTable-2を示す。

これまで各特性を述べてきたが、将来集積化するためには下記のように行うべき多くの改善点が残されている。

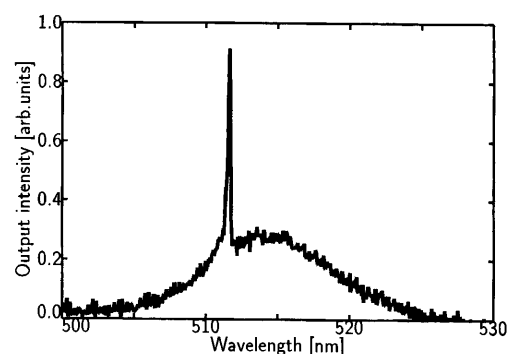
1. スペクトル幅の狭帯域化
2. 同調範囲の拡大
3. 低しきい値化
4. 高効率化

そこで従来の光を干渉させるDFB構造ではなく、実際にPMMA薄膜上に回折格子を作製するFabricated-DFBレーザーの開発を行っている。この作製方法だと、より明確な回折格子ができるため1, 3に効果がある。また導波路構造の3次元化も進めており3, 4の改善も期待できる。Fabricated-DFBレーザーの作製にはすでに成功しており、Fig.10にC153・C1混合薄膜による発振スペクトルを示しておく。スペクトル幅は0.10nm以下、しきい値も1.0mJ/cm²以下と大幅な改善が見られる。今後は、Fabricated-DFBレーザー開発、導波路構造の3次元化に加え、音響光学効果を用いたDFB構造の作成、熱電極を用いた波長同調などを行う予定である。

本報告では、可変波長固体レーザー媒質として色素ドーブプラスチック薄膜が非常に有用であることを示している。固体薄膜化することによりしきい値フルエンスは低下し、数十μJ程度での発振を確認した。低入力発振は集積化を行う際に非常に大きなメリットとなり得る。また、他の固体結晶と異なり、プラスチックのため加工が容易であるという利点もある。さらにレーザー色素・PMMA共に廉価なので、将来の産業応用時には非常に安価な集積型可変波長レーザーの実現が可能となるであろう。

謝 辞

最後にこの研究は福岡地域結集型共同研究事業の一環として行われました。

**Fig.10** Spectra profile of C153 fabricated DFB laser

fgy

参 考 文 献

- 1) H. Uetsuhara, T. Nasu, Y. Nakata, N. Vasa, T. Okada and M. Maeda, Jpn J Appl. Phys. 37,(1998),2530.
- 2) 興, 山本, 今村, 前田, 九州大学工学部工学集報 69(1996),277.
- 3) M. Maeda, O. Yamashita and Y. Oki, Technical Digest CLEO Pacific Rim (1999),682
- 4) B. H. Soffer and B. B. Mcfarland, Appl. Phys. Lett. 10,(1967),266.
- 5) T. Aoyagi, Y. Aoyagi, K. Toyoda and S. Namba, Appl. Phys. Lett. 24,(1974),537.
- 6) S. Sriram, H. Jackson and J. Bpyd, Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 721
- 7) 興, 吉浦, 松岡, 前田, OQD-99-38,(1999),43.
- 8) M. Maeda, Y. Oki and K. Imamura, IEEE QE-33,(1997),2146.
- 9) Y. Oki, K. Ohno and M. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. 37,(1998),6403.