

ポリマー光ファイバー増幅器・レーザー

多加谷明広^{*,**}・栗木 研^{*}・小池 康博^{*,**}

来るべきマルチメディア時代を支える高速通信ネットワーク実現のために、光ファイバーネットワークの構築が急ピッチで進められている。すでに電話局間を結ぶ幹線系には、石英系シングルモード光ファイバー (SMF) 網が敷設されており、日本電信電話株式会社は、平成9年12月に全国の幹線系に対して10 Gbit/sの光ファイバーネットワーク敷設、全デジタル化を完了したと報告している。さらに電話局-ユーザー間のアクセス系に対しても光ファイバーネットワークを導入して高速化する計画 (fiber to the home) が進められており、現在は、局から各家庭近くの電柱までを光ファイバー化する π システムの本格的導入が始まっている。この先の電柱からオフィス、家庭までの、いわゆるドロップラインと呼ばれる領域は、 π システムでは既存の金属線を用いることとしているが、これはドロップラインまでをも光ファイバー化することが困難であると判断したからと考えられる。その理由は、コア径が5~10 μm と非常に小さいSMFを用いることによる敷設コストであろう。つまり、アクセス系では幹線系に比べ接続・分岐点数が増大するため、接続・分岐に高精度のコネクターが必要なSMFでは、導入に要する総コストが高くなってしまふからである。近年、この問題を解決し、各家庭までの全光ファイバー化を実現する有力候補として、コア径が数百~1000 μm の広帯域・低損失ポリマー光ファイバー (POF) が開発され、注目を集めている¹⁻³⁾。これほどの大口径であれば、安価な射出成形プラスチックコネクター等で容易に接続でき、総敷設コストの大幅な低減が

期待できるからである。

POFネットワークが実際に構築されるとするとさまざまな専用の光デバイスが必要になると予想される。またPOFネットワーク内で利用可能な新たな光デバイスが創出されれば、POFネットワークの可能性もより大きなものとなる。さらにPOFを用いたセンサーシステムなどのような、光通信以外の応用も開けるであろう。そのような状況の下、著者らは、高性能POFをベースとしたPOFネットワークと適合性の高い光デバイスの研究開発を行ってきた。その代表的なものがポリマー光ファイバー増幅器 (POFA) とポリマー光ファイバーレーザー (POFL) である。POFAは、屈折率分布型のポリマー光ファイバーのコア部に有機色素等を添加したファイバー型の増幅器であり、POFLは同ファイバーをレーザーに応用したものである。本稿では、POFAとPOFLの構成、作製方法、増幅・発振特性について解説する。

1. ポリマー光ファイバー増幅器

POFネットワーク用の増幅器として、1992年頃からPOFAの研究開発は始まった。POFネットワークとの適合性を考慮すると、同程度の大きな口径が求められるが、これはPOFをベースとすることで可能となっている。最も困難な課題は、大口径の伝送路内で光増幅を実現することである。そのためには低い励起光密度で励起しても反転分布状態を作り出せるような活性物質を探し出し、それらを最適な状態、分布で伝送路内に導入することが必要である。著者らは、活性物質の候補として有機色素と希土類キレートを選び、これらをPOFコア中に導入する方法を開発した⁴⁻⁹⁾。

1.1 有機色素

Rhodamine系色素に代表される有機色素には、大きな

*慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 (〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)

E-mail: BZZ 13624@nifty.ne.jp

**財団法人神奈川科学技術アカデミー光科学重点研究室 (〒236-0004 横浜市金沢区福浦 1-1-1 横浜金沢ハイテクセンターテクノコア)

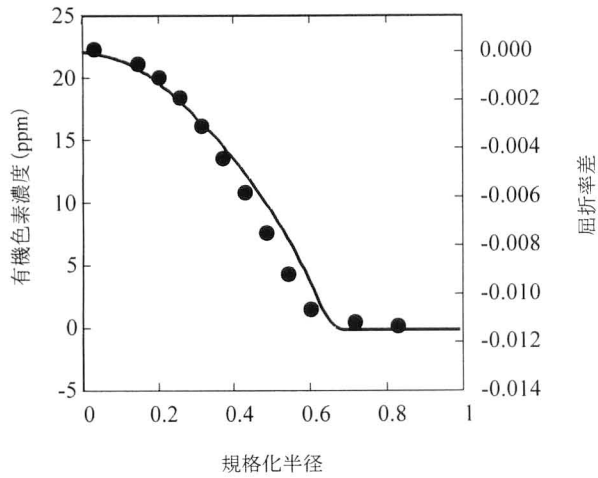


図1 有機色素 (Rhodamine B) 添加 POFA の母材内部の屈折率分布 (実線) と有機色素濃度分布 (黒丸). 有機色素の濃度分布測定のため, 増幅に用いる場合より高濃度に添加している.

吸光断面積 ($10^{-21} \sim 10^{-20} \text{ m}^2$ 程度, 希土類イオンの約1万倍) と高い蛍光量子収量 (0.95 に達するものもある) をもち, POF のような数百 \sim 1000 μm の大口径光ファイバー中でも容易に反転分布状態まで励起できるものが数多く存在する. 増幅可能な波長域も, それぞれの波長域に適した有機色素を選択すれば, 可視光から近赤外までのどの波長帯でも原理的に可能である. 誘導放出断面積も大きい (吸光断面積と同様に $10^{-21} \sim 10^{-20} \text{ m}^2$ 程度, 希土類イオンの約1万倍) のものが多いため, 有機色素添加 POFA は, 非常に短いファイバー長 (数十 cm \sim 数 m) で数百 \sim 数千倍の高い利得を得ることができる. 添加する色素は, 重量比で通常 0.1 \sim 数 ppm で十分なため, 機械的特性は POF とほぼ同じである.

1.2 有機色素添加ポリマー光ファイバー増幅器の作製⁴⁻⁸⁾

POFA 中に存在する有機色素が十分に励起されていないところでは, 有機色素は信号光に対し吸収媒質となるため, 半径方向の励起光強度分布と有機色素濃度分布の重なり具合が, 高効率な励起を実現する上で重要である. 著者らは, 界面ゲル重合法という技術を新たに考案し, コア内に色素分布および屈折率分布を形成することに成功した.

界面ゲル重合法では, まず屈折率分布を形成するための低分子化合物, 重合開始剤, 連鎖移動剤, 有機色素, 微量のジメチルスルホキシド (DMSO) を含むメチルメタクリレートモノマー溶液を調製する. DMSO は有機色素のモノマーおよびポリマーへの溶解を促進するために加える. この調製された溶液をポリメチルメタクリレート (PMMA) 製の中空管に注入し, 90 \sim 95 $^{\circ}\text{C}$ で24時間重合したのち 110 $^{\circ}\text{C}$, 1 mmHg 以下の条件で約24時間減圧熱

処理を施し, 得られた母材 (直径約 20 mm) を 190 \sim 250 $^{\circ}\text{C}$ で熱延伸することにより POFA を得る.

母材中の屈折率分布と有機色素濃度分布を図1に示す. 屈折率分布は干渉法で, 有機色素濃度分布は吸光度または蛍光強度を測定することにより求められる. これらの2次に近い分布は, 重合過程で形成される. 重合過程初期には, 中空管内壁がモノマー溶液により膨潤し, ゲル層が形成される. 重合速度は溶液中よりもゲル層中のほうが大きいため, ゲル層は周辺から中心に向かって成長していく. つまり周辺から粘度が大きくなり, 最後に全体が重合固化するわけである. 分子のゲル層中への拡散速度は, 溶解性に大きな違いがない場合には, 分子サイズが小さいものほど大きくなる. したがって, メチルメタクリレート (MMA) 分子よりも分子サイズが大きい有機色素分子と低分子を用いれば, 中心に近づくにしたがって, これらの濃度が高くなるような分布になる. さらに低分子に PMMA よりも高屈折率なものを選べば, 図1のように中心から周辺に向かってなだらかに屈折率が減少するような屈折率分布が得られる. また POFA 中の屈折率分布と有機色素の濃度分布は, 母材のそれらとほぼ同様である.

高温 (1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上) の熱延伸工程を経て作製される石英系光ファイバーには, 有機色素を添加することは困難である. ところが POFA の場合, より低い温度で熱延伸が可能のため, 有機色素を添加できる. したがって, 有機色素の優れた光増幅特性を利用できる光ファイバー増幅器は, POFA のみと考えられる.

1.3 光増幅機能の確認と光増幅特性⁴⁻⁸⁾

励起光として Q スイッチ Nd:YAG レーザーの第2高調波 (波長 532 nm, パルス半値幅約 6.0 ns, 10 Hz), 信号光として色素レーザーの出射光 (波長 591 nm, パルス半値幅約 3.5 ns, 10 Hz) を用いた. 両者を同時に POFA 端面から同軸方向に入射させ, ファイバー中を伝搬させた.

図2に Rhodamine B を添加したタイプの POFA からの出射光スペクトルを示す. これから, 信号光波長の光が選択的に増幅されていることがわかる. また, 励起光のみを入射させた場合と, 励起光と信号光を同時に入射させた場合の 600 nm 付近の強度変化から, 自然放出により放出されていたエネルギーが, 信号光を入射させることにより, 信号光波長の光の増幅に使われていることが確かめられる.

増幅による信号光と励起光の波形変化を図3に示す. 増幅された信号光の波形には, 波形を広げるような自然放出による緩和は認められず, むしろ波形が若干狭くなっている. このことから, 信号光が誘導放出により増幅されてい

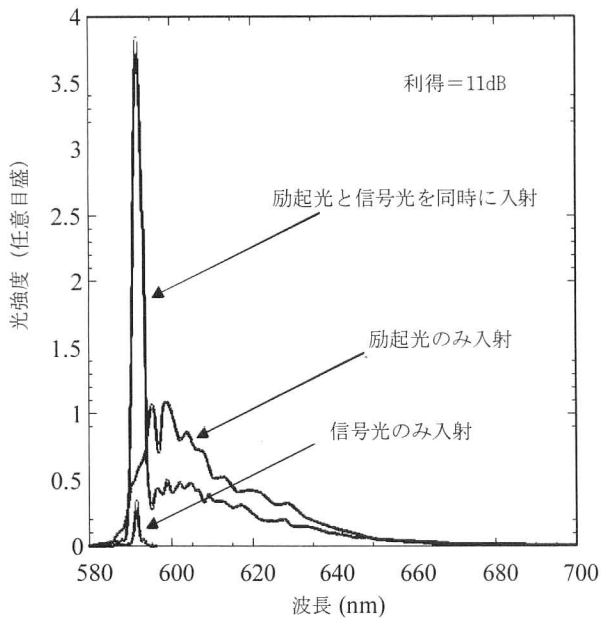


図2 Rhodamine B を添加した POFA からの出射光スペクトル。

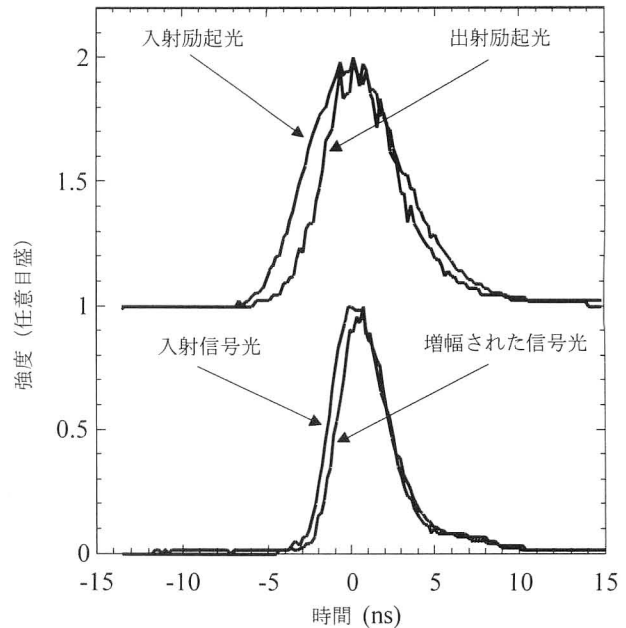


図3 増幅による信号光と励起光の時間波形変化。

ることが確認できる。励起光波形も、伝搬方向に対して前方部分が削れ、狭くなっている。励起光波形がこのような変形を受けるのは、POFA 内が反転分布状態になっていたことを示している。ファイバー内のある単位体積中を励起光パルスが通過するとき、パルスの前方部分だけで単位体積内の蛍光物質が十分励起され、後方部分が通過するときには励起光波長の吸収が飽和していると考えられるためである。この波形と前述したスペクトル変化から、POFA 中で誘導放出により信号光が増幅されたことを確認した。

POFA 中での光増幅現象を式 (1)~(3) を用いて解析した。

$$\frac{dN_2(t,z)}{dt} = \frac{2\pi\sigma_p^a N_1(t,z) P_p(t,z)}{h\nu_p} \int_0^{a_0} \Theta(r) \Psi(r) r dr - \frac{N_2(t,z)}{\tau} - \frac{2\pi(\sigma_s^e N_2(t,z) - \sigma_s^a N_1(t,z)) P_s(t,z)}{h\nu_s} \int_0^{a_0} \Theta(r) \Psi(r) r dr \quad (1)$$

$$\frac{dP_s(t,z)}{dz} = 2\pi(\sigma_s^e N_2(t,z) - \sigma_s^a N_1(t,z)) P_s(t,z) \int_0^{a_0} \Theta(r) \Psi(r) r dr \quad (2)$$

$$\frac{dP_p(t,z)}{dz} = -2\pi\sigma_p^a N_1(t,z) P_p(t,z) \int_0^{a_0} \Theta(r) \Psi(r) r dr \quad (3)$$

これらの式は簡単な3準位モデルを仮定することにより導

出され、準位3は一重項の第一励起準位 S_1 内のある振動エネルギー準位、準位2は S_1 内の最低振動エネルギー準位(誘導放出の起こる上準位)、準位1は基底状態(下準位)を表す。ここで N_i はファイバーの中心軸方向の座標 z 、時刻 t における準位 i の占有密度を表し、 $P_p(t, z)$ 、 $P_s(t, z)$ は励起光と信号光のパワー密度、 σ_p^a 、 σ_s^a は励起光波長と信号光波長における吸光断面積、 σ_s^e は信号光波長における放出断面積、 ν_p 、 ν_s は励起光と信号光の振動数、 τ は蛍光寿命、 a_0 はコア径、 h はプランク定数をそれぞれ表す。光パワー密度分布関数 $\Psi(r)$ はガウシアン関数、色素濃度分布関数 $\Theta(r)$ は2次関数とした。

実測した有機色素の吸光・誘導放出断面積を用い、計算により求めた POFA の増幅利得スペクトルを図4に示す。ここでは、8種類の有機色素をそれぞれ添加した POFA の利得特性を予測しているが、これ以外の波長帯でも、その波長帯に適した有機色素を添加すれば、原理的に光増幅は可能である。実際、可視~近赤外領域の各波長帯で効率よく蛍光を発する有機色素は数多く開発されている。

図4から最も高い利得が得られると予測される信号光波長 580 nm において、光増幅実験を行った。その結果を予測されていた利得特性と比較して図5に示す。予測値と実験値の間にはよい一致がみられる。最大利得は 36 dB (約 4000 倍) で、0.3 W の入射信号光が 1200 W に増幅されたことに相当する。わずか 90 cm のファイバー長で、このような高利得の増幅が達成できたことは、きわめて興味深い。増幅動作中の有機色素の劣化については、詳細な解

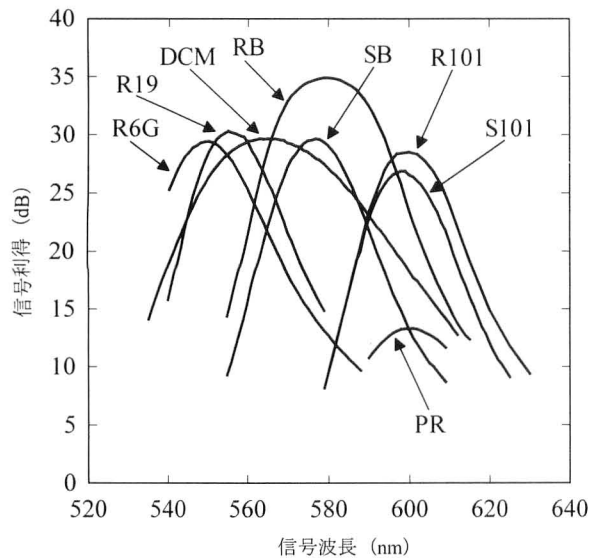


図4 計算により求めた有機色素添加POFAの利得スペクトル。入射信号光強度(半値幅=3.5 ns)を1 W, 入射励起光強度(波長532 nm, 半値幅=6.0 ns)を10 kW, コア径を500 μm として計算。R6G: Rhodamine 6G, R19: Rhodamine 19, RB: Rhodamine B, SB: Sulforhodamine B, PR: Perylene Red, R101: Rhodamine 101, S101: Sulforhodamine 101.

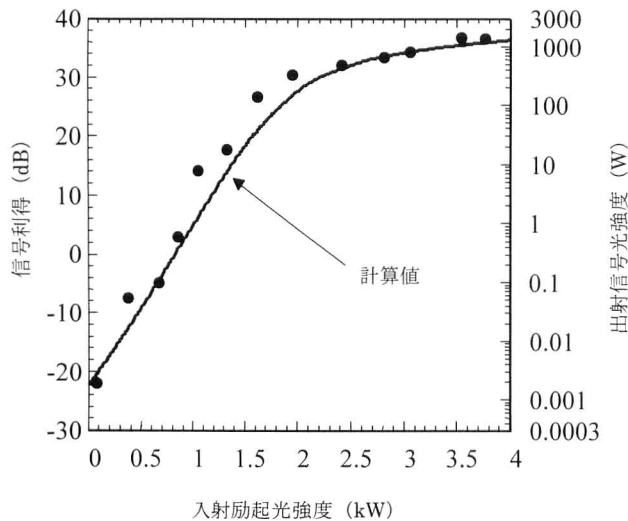


図5 Rhodamine B添加POFAの光増幅特性の予測と実験結果。入射信号光:波長580 nm, 半値幅3.5 ns, 強度0.3 W. 入射励起光:波長532 nm, 半値幅6.0 ns, POFA: コア径300 μm , 長さ90 cm, 色素濃度0.17 ppm.

析・検討を行っていないが, 約10時間, 30 dB (約1000倍)程度の利得で動作させたところ, 劣化は認められなかった。これは, 添加している有機色素の濃度が1.0 ppm以下と非常に低く, 増幅動作時の単位体積当たりの蓄熱量の小ささが一因となっていることが考えられる。

現在までに得られている主な増幅実験結果を表1に示す。数十cm~数mのファイバー長で, 数百~数千倍の

表1 色素添加POFAの主な実験結果。

有機色素	信号利得 (dB/倍)	信号光波長 (nm)	ファイバー長 (m)
Rhodamine B	36/4000	580	0.9
Rhodamine 6 G	28/620	591	1.0
Rhodamine 101	13/20	598	2.2
Pyromethene 567	14/25	567	1.5
Perylene Red	20/100	597	1.6
Oxazine 4 Perchlorate	18/63	649	1.0

高い利得が得られている。これは, 有機色素の大きな誘導放出断面積によるものである。広範囲にわたる利得スペクトルなどは未測定であるが, POFの中でも最も開発が進み, 安価なPMMA製POFの低損失波長域(波長590 nm, 650 nm付近)で, 実際に信号光の増幅に成功している。

このようにパルス光の増幅に関して優れた性能が得られることが明らかになり, パルス光増幅器として応用が期待できる。しかし, 励起状態にある有機色素分子が項間交差によって三重項準位へトラップされるため, POFネットワーク用POFAとして必要と思われる連続光の増幅は困難である。今後, この三重項準位のトラップの問題を解決することが, 連続光増幅実現への鍵である。

1.4 希土類キレート添加ポリマー光ファイバー増幅器⁹⁾

希土類キレートとは, 希土類イオンを有機配位子によりキレート化したものである。石英系エルビウム添加光ファイバー増幅器内の希土類イオンとの大きな違いは, 希土類イオンを直接励起するのではなく, 配位子を光励起し, そのエネルギーが中心金属に伝達され, 中心金属が発光する点にある。したがって, 希土類キレートの吸光・励起スペクトル特性は, 有機配位子に依存する。一般に有機配位子は, 希土類イオンよりもおよそ100~10,000倍大きな吸光断面積をもつため, 非常に励起効率が高くなる。希土類キレートの蛍光スペクトル特性は, 中心金属イオンとして用いた希土類イオンでほぼ決まり, それらは希土類イオン単体のものとほぼ同じになる。図6にあるユーロピウムキレートのエネルギー準位と発光機構の概略図を示す¹⁰⁾。図6のように, 配位子の T_1 準位から中心金属イオンの発光始準位にエネルギー移動が起こる場合が多く, 蛍光量子収量も0.85におよぶものが報告されている。配位子と中心金属を適当に選べば, 吸光スペクトルと蛍光スペクトルが重ならない, 蛍光スペクトル幅が狭い, 一般の有機色素よりもポリマーバルクへの溶解度がかなり大きいなどの優れた特長を兼ね備えたものができる。また配位子により中心金属イオンは遮蔽されているため, 希土類イオンを添加する

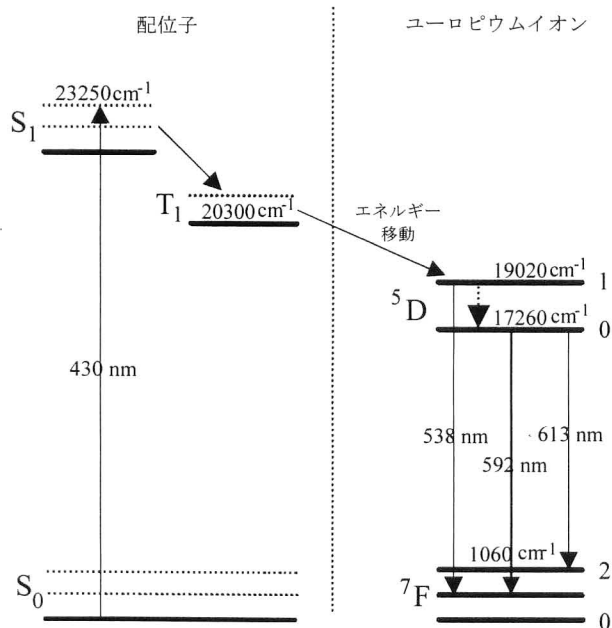


図6 thenoyltrifluoroacetoneを配位子として用いたユーロピウムキレートのエネルギー準位図。

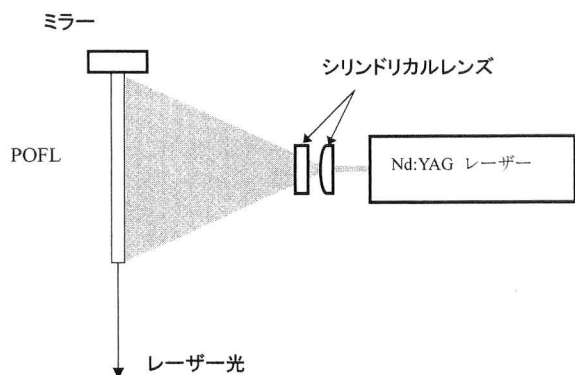


図7 ポリマー光ファイバーレーザーの光学系。

場合に比べ濃度消光が起こりにくく、高濃度に母材中に溶解させることができる。これらの特徴から、希土類キレートは有機色素とともに、POFA中で用いる蛍光物質として有望と考えられる。特に有機色素で困難であった連続光の増幅に対する期待が大きい。希土類キレートによる連続光増幅については、すでに液体のポリマー中にユーロピウムキレートを添加した系で成功したことが報告されている¹¹⁾。

著者らは、実際に数種のユーロピウムキレートを合成し、希土類添加ポリマー光ファイバーを作製した。これらのファイバーを用いた連続光の光増幅にはまだ成功していないが、パルス励起による超蛍光現象を観測している⁹⁾。超蛍光現象は、ファイバー内に反転分布状態が形成されたことを示唆するものであり、希土類キレートの活性物質としての可能性を期待させる。今後、マトリックスポリマー

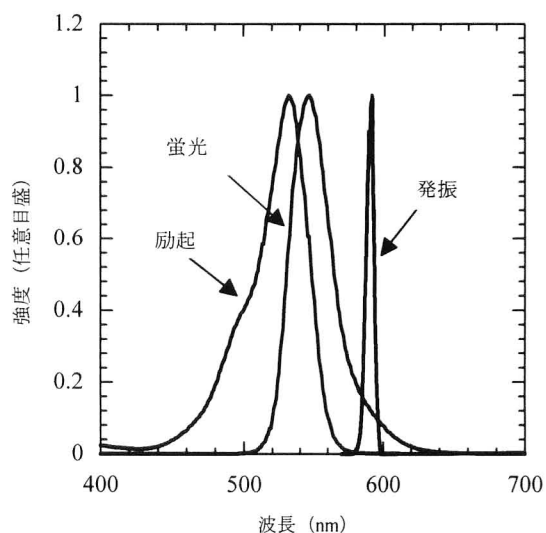


図8 Rhodamine 6G添加POFLの励起・蛍光・発振スペクトル。色素濃度は100 ppm-wt。

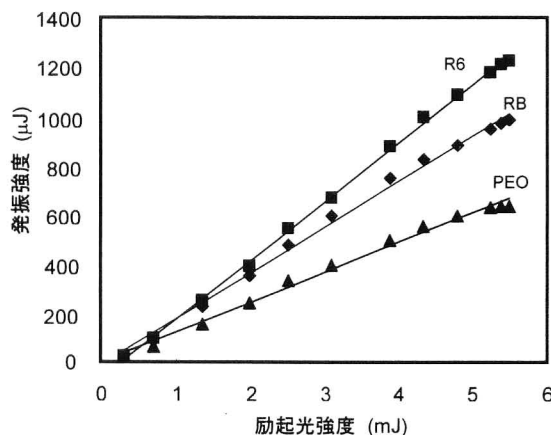


図9 ポリマー光ファイバーの発振強度の励起光強度依存性。R6: Rhodamine 6G, RB: Rhodamine B, PEO: Perylene Orange。

の伝送損失スペクトルと希土類イオンのエネルギー準位構造、量子収量等を考慮しつつ、最適な希土類キレートを設計していく。

2. ポリマー光ファイバーレーザー¹²⁾

有機色素添加ポリマー光ファイバー増幅器として用いたファイバーを、図7のような光学系に組み込むことによりファイバーレーザーとして使用できる。ここではNd:YAGレーザーの第2高調波(波長:532 nm, 半値幅:約6 ns, 10 Hz)により側面励起を行った。ファイバーの片方の端面に高反射率ミラーを置き、反対側の端面にはミラーを置かず、ポリマーと空気との屈折率差による反射をミラーとして共振器を組んだ。

図8は発振スペクトルとRhodamine 6Gの励起・蛍光

スペクトルである。また図9にPOFLの発振強度の励起光強度依存性を示す。蛍光スペクトルよりスペクトル幅が狭まっていることと、励起強度が閾値以上になると典型的な発振効率を得られていることから、発振が起こっていることを確認した。このときRhodamine 6G添加POFLでは約24%の変換効率を得られている。また耐光性の指標として、発振出力が初期値の半分になるまでのショット数がよく用いられるが、現在までに励起光強度2.5mJにおいて140,000ショット(約4時間)の耐光性が得られている。これはこれまで報告されているほぼ同条件下での固体色素レーザーの約14倍の寿命である¹³⁾。また母材が耐光性に大きく影響することが明らかになっており、さらに耐光性が高められる可能性がある。

これまでの研究により、有機色素添加POFAではパルス光の4000倍におよぶ光増幅を達成した。しかし、POF光通信ネットワーク用の光増幅器として応用するために必要と考えられる「連続光の増幅」には至っていない。今後は、大口径POFAによる連続光増幅を可能にする高性能な活性物質の創出が、研究の中心になるであろう。POFLについては作製方法もほぼ確立し、これまで報告されていた固体色素レーザーよりも耐光性が高く、高効率なものが得られている。可視域の幅広い波長域の光を発振できる光源として、用途開発およびシステム化を行っていく。

文 献

- 1) Y. Koike, T. Ishigure, M. Sato and E. Nihei: "High-speed photonics polymer and its application," *Pure App. Opt.*, **7** (1998) 201-210.
- 2) T. Ishigure, E. Nihei and Y. Koike: "Graded-index polymer optical fiber for highspeed data communication," *Appl. Opt.*, **33** (1994) 4261-4266.
- 3) Y. Koike: "High-speed multimedia POF network," *Third International Conference on Optical Fibers and Applications (POF '94), Conference Proceedings* (The European Institute for Communications and Networks, Geneva, 1994) pp. 16-20.
- 4) A. Tagaya, Y. Koike, T. Kinoshita, E. Nihei, T. Yamamoto and K. Sasaki: "Polymer optical fiber amplifier," *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 883-884.
- 5) A. Tagaya, Y. Koike, E. Nihei, S. Teramoto, K. Fujii, T. Yamamoto and K. Sasaki: "Basic performance of an organic dye-doped polymer optical fiber amplifier," *Appl. Opt.*, **34** (1995) 988-992.
- 6) A. Tagaya, S. Teramoto, T. Yamamoto, K. Fujii, E. Nihei, Y. Koike and K. Sasaki: "Theoretical and experimental investigation of rhodamine B-doped polymer optical fiber amplifiers," *IEEE J. Quantum Electron.*, **31** (1995) 2215-2220.
- 7) A. Tagaya, S. Teramoto, E. Nihei, K. Sasaki and Y. Koike: "High-power and high-gain organic dye-doped polymer optical fiber amplifiers: Novel techniques for preparation and spectral investigation," *Appl. Opt.*, **36** (1997) 572-578.
- 8) A. Tagaya, T. Kobayashi, S. Nakatsuka, E. Nihei, K. Sasaki and Y. Koike: "High gain and high power organic dye-doped polymer optical fiber amplifiers: Absorption and emission cross sections and gain characteristics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 204-207.
- 9) T. Kobayashi, S. Nakatsuka, T. Iwafuji, K. Kuriki, N. Imai, T. Nakamoto, C. D. Claude, K. Sasaki and Y. Koike: "Fabrication and superfluorescence of rare-earth chelate-doped graded index polymer optical fibers," *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 2421-2423.
- 10) J. Georges and J. M. Mermet: "Simultaneous time-resolved fluorescence and thermal lens measurements: Application to energy transfer studies in europium chelates," *Spectrochem. Acta.*, **49A** (1993) 397-404.
- 11) P. K. Sharma, A. R. van Doorn and E. G. J. Staring: "Optical gain in rare earth doped polymer amplifiers," *Second Annual Conference on Optical Fibers and Applications (POF '93), Conference Proceedings* (The European Institute for Communications and Networks, Geneva, 1993) pp. 115-117.
- 12) T. Kobayashi, K. Kuriki, N. Imai, K. Sasaki, Y. Koike and Y. Okamoto: "High-power polymer optical fiber lasers and amplifiers," *SPIE Conference of Organic Photonic Materials and Devices, Proceedings* (SPIE, 1999) pp. 206-214.
- 13) A. Costela, F. Florido, I. Garcia-Moreno, R. Duchewiez, F. Amat-Guerri, J. M. Figuera and R. Sastre: "Solid-state dye lasers based on copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl methacrylate doped with rhodamine 6G," *Appl. Phys.*, **B60** (1995) 383-389.

(1999年11月25日受理)