ジスプロシウム系・希土類共添加フッ化物ガラスにおける エネルギー移動現象の解明とその中赤外レーザー応用

自然科学研究機構 核融合科学研究所 上原日和

Evaluation of Energy Transfer in Rare-earth Co-doped Fluoride Glasses and its Application to Mid-infrared Optical Devices

Hiyori Uehara National Institute for Fusion Science

本研究では、これまで実現が難しかった3.0~3.4µm 及び4µm 波長帯のファイバー光 源の高出力化を可能にする、新規フッ化物ガラス媒質の開発をおこなった。当該波長域で 発振する唯一の希土類金属であるジスプロシウムに加え、エルビウムを共添加したフッ化 物ガラスを新たに作製し、中赤外発振に寄与するエネルギー移動現象について詳細に評価 した。

さらに、最適化した共添加組成を基にフッ化物ガラス光ファイバーを開発し、半導体レ ーザー励起の中赤外自然放射増幅(ASE)光源を実証した。これは、小型で低コストであり ながら、波長2.5~3.7µm に亘る極めて広帯域かつ高輝度な ASE 光を高いビーム品質で 出力する革新的な光源である。光ファイバーとの高効率結合が可能であることから、当該 光源を用いた光ファイバーガスセンサーの研究を行い、世界で初となるインライン型のフ ッ化物光ファイバーセンサーを実証した。

We have developed a new fluoride glass medium that enables high-power fiber light sources in the $3.0 \sim 3.4 \,\mu\text{m}$ and $4 \,\mu\text{m}$ wavelength bands, which have been difficult to achieve so far. The energy transfer phenomena that contribute to the mid-infrared (MIR) emission were evaluated in detail. Furthermore, a fluoride glass optical fiber was developed based on the optimized co-doping composition, and a diode-pumped MIR amplified spontaneous emission (ASE) light source was demonstrated. This innovative light source is compact and low-cost, yet outputs extremely broadband and high-brightness ASE light over a wavelength range of $2.5 \sim 3.7 \,\mu\text{m}$ with high beam quality. Since this ASE source can be efficiently coupled with optical fibers, we have conducted research on optical fiber gas sensors using this light source and successfully demonstrated the world's first in-line fluoride optical fiber sensor.

1. はじめに

赤外吸収分光を利用した成分検出は、微量分子の存在を直接的に観測するため、最も高 感度で高速なセンシング手法といえる。赤外吸収分光を利用した分子構造解析や環境モニ タリング、危険物の遠隔検出、生体計測、医療診断などは、学術分野のみならず社会的に 重要なセンシング技術と位置づけられる。光ファイバーをセンサー化した「光ファイバー センサー」は、小型・軽量で長距離伝送が容易なことから、過酷環境や狭小環境において 遠隔性に優れた次世代センシングデバイスとして発展が期待されている。著者は、赤外吸 収分光と光ファイバーセンサーとを組み合わせた「赤外光ファイバーセンサー」を構築する ことで、リアルタイム性と高感度を両立した小型で安価な遠隔センシングデバイスの実現、 延いては社会実装を目指している。

一般的に普及している石英ガラスから成る光ファイバーは、赤外波長における材料吸収 が大きく、赤外吸収分光に使うことがでない。一方で、中空構造の光ファイバーを使った 赤外吸収センシングが実用化されているが、伝送損失の制限から遠隔モニタリングには不 向きである。そこで、応募者は、波長~5µmの中赤外域で低損失なフッ化物ガラス光フ ァイバーを導波路としたセンサーデバイスを新たに提案している。このようなセンサーの 開発には、光ファイバーとの光結合効率が高く、高輝度な安定光源が不可欠である。しか しながら、この条件を満たす実用的な赤外光源はこれまでに例が無く、そのことがデバイ ス開発の障壁となっていた。

上記の課題解決のため、本課題では、産業応用を視野に入れ、これまで実現が難しかった3.0~3.4µm 波長帯の広帯域自然放射増幅(ASE)光源を、安価かつ小型な構成にて開発することを目指した。波長3.0~3.4µm には、C-H 伸縮振動に起因する吸収バンドが存在するため、微量ガスのリモートセンシングやアクリル樹脂加工などの産業分野における需要が極めて高い。当該波長帯レーザーの実現により、呼気診断、血液検査、生体イメージング等の潜在的応用も期待され、学術・産業・バイオ・医療分野など広範における発展に波及するものである。

2. 希土類共添加フッ化物ガラスの材料開発

最近、Dy系の3µm帯フッ化物ファイバーレーザーが発振しており、それに伴って、波 長2.6~3.4µmにおける広帯域なASE出力も可能であることが推測されるが未報告である。 ジスプロシウム系のファイバー発振器は、エルビウム系や他の希土類金属イオンと比較し て波長3µmにおける利得帯域が広いという利点を有するが、安価で高出力な半導体レー ザー(LD)での励起は困難である。励起光源には、長期安定性の乏しい波長2.8µmファイ バーレーザー等が用いられるが、この波長はクラッディング材による光吸収が大きいため、 繊細なコア励起が必須となり、ダブルクラッド型ファイバーを使用することができない。 また、波長1.1µm、1.3µm、1.7µmでの励起もジスプロシウム系固体レーザーにおいて報 告されているが、いずれも高出力で安価なLDが存在しない波長である。

上記背景を鑑み、本研究では、従来のジスプロシウム系レーザーでは不可能であった高 出力半導体レーザーによるクラッド層励起を可能にし、高出力で小型・安価な新規波長帯 (3.0~3.4µm)ファイバー光源の実現を目指した。本技術において最も重要かつ独創的な 設計上のポイントは、Er と Dy を共添加したフッ化物光ファイバーを利得媒質に用いて いる点である。この特殊な光ファイバーを作製するに当たり、著者はガラス材料の独自開 発からスタートした。

一般的な石英ファイバーは、波長が2.4µmよりも長い中赤外光を吸収するため、中赤 外ファイバーレーザーや ASE 光源媒質に用いることができない。本技術では、ホストガ ラスにフッ化ジルコニウム (ZrF4)系の ZBLAN ガラスを採用した。その理由として、波長 2.8µm や 3.5µm で発振可能な Er:ZBLAN ファイバーレーザーの研究が世界的に進展して おり、ZBLAN ガラス光ファイバーの中赤外レーザー媒質として の実績が豊富であること、それに伴って ZBLAN ファイバーの品 質が年々向上していることが挙げられる。

著者は、Dy³⁺に加えて、LD 波長 976nm で吸収の大きい Er³⁺ を様々な濃度で共添加したフッ化ジルコニウム(ZrF₄)系の ZBLAN ガラスのバルク体を作製した(図 1)。この試料に波長 976nm の LD を照射して、波長 3 μ m 近傍の発光スペクトルを測 定し、濃度の最適化をおこなった。図2に得られた発光スペクト ルを示す。まず、図2(a),(b)中の黒線スペクトルで示された、 Dy 単独添加試料では、976nm 励起による発光は確認されなかっ



図1 濃度最適化のため に作製した Er/Dy 共添加 ZBLAN バ ルクガラス

た。これは、Dy³⁺がLD 波長に吸収を持たないためである。一方、Er と Dy を共添加し た試料では、中赤外域に広帯域な発光が観測され、2.9µmよりも短波長側の Er 由来の発 光に加えて、3.0µmよりも長波長側の Dy 中心の発光も確認された。これは、波長 976nm での励起によって、Er から Dy へのエネルギー移動が生じていることを意味している。(a) を見ると、Er 濃度 1mol%に対して、Dy を 1, 3, 5mol%と濃くするにしたがって蛍光強 度が低下しており、アクセプターである Dy に対してドナーの Er が不足していることが 推測される。(b)を見ると、Dy 濃度 1mol%に対して、Er を 1, 3, 5mol%と濃くするにし たがって蛍光強度が増加しており、高効率なエネルギー移動が起こっていることがわかる。 Er が 1~3%では、Er 濃度にほぼ比例して蛍光強度が増加しているが、3~5%の間で増加 率が飽和しており、濃度消光もしくは Dy の不足が推測される。また、光ファイバー化の 際には、5%以上の希土類添加で結晶化による失透の影響を考慮しなければならない。以 上の結果から、Er 3%, Dy 1%が最適な共添加濃度であることを導いた。



図 2 Er/Dy 共添加 ZBLAN ガラスの中赤外発光スペクトル (励起波長 976nm) (a) Er 濃度 1% で Dy 濃度 5% で Dy 濃度 1% で Er 濃度を変えたとき下段は、Er 単独ドープ、Dy 単独ドープ 時(励起波長 1.7µm)の発光スペクトル

3. 希土類共添加ファイバーと光源装置構築

上述した最適添加濃度のコア材と非添加の第一クラッド層からなるダブルクラッド型 ZBLAN ファイバーを作製した。コア径が 15µm、第一クラッド径 200µm、樹脂からなる

第2クラッドの直径は 400µm であ り、コア及び第一クラッドの開口数 はそれぞれ0.12と0.5に設計した。 このとき、ASE モード(コアモード) はシングル横モードであり、カット オフ波長は3.2umと求められる。 本光源の高いビーム品質はこのファ イバー構造設計に基づいている。励 起用マルチ横モード LD の出力モー ドフィールド径は105umであり、 ZBLAN ファイバーの第一クラッド と容易に結合可能である。また、当 該ファイバーのコア/第一クラッド 直径比率における、波長 976nm 励 起光の吸収係数は2.0dB/mであり、 必要長、利得と発熱のバランスに優 れた適したファイバー設計となって



図3 装置構成最適化試験の光学系の概略図 (a)前方 ASE 出力配置 (b)後方 ASE 出力配置

いる。この ZBLAN ファイバーを用いれば、励起パワー5 W の運用で、メンテナンスフリ ーでの長期安定性を確保できる。

ファイバー長さと装置構成の最適化のため、励起光に対して前方の ASE 出力を得る装 置構成(図3(a))、並びに後方の ASE 出力を得る装置構成(図3(b))を様々なファイバー長 において観察した。図4に規格化した ASE スペクトルを示す。まず、(a)前方の ASE ス ペクトルを見ると、ファイバーが長くなるにしたがって、波長 2.8µm よりも長波長側の 出力が低下した。これは、図中に破線で示した Dy の基底状態吸収スペクトルによる再吸 収が原因と考えられる。励起光の吸収長よりもファイバーが長いと、余長分のファイバー で反転分布が形成されず、基底吸収の存在する長波長側では負の利得係数となる。複数の ファイバー長さで検証した結果、励起パワー5W 時、0.5m 前後が最適なファイバー長さ であることが明らかとなった。(b)後方の ASE スペクトルでは、ファイバー長さによる差 異は見られるが、前方 ASE と比較すると顕著でない。これは、利得ファイバーの励起入 力近傍で生じた ASE 光もしくは蛍光が主成分であり、再吸収の影響が小さいためである。



このことは一方で、媒質長さによる十分な利得が期待できないことを意味しており、前方 ASE の長さ 0.5m 時と比較して長波長側の ASE 強度が著しく低い結果となった。この検 証結果から、広帯域で高出力な ASE 光を得るには、長さ 0.5m のファイバーを使用した 前方 ASE 配置が最適であることがわかった。

4. 中赤外ASE光源の出力特性

構築した ASE 光源の規格化スペ クトルを図5に示す。本応募書類に 記載した赤外スペクトルは、いずれ も FT-IR 式赤外光スペクトラムアナ ライザーを用いて測定したものであ る。波長2.7µm 近傍と3.1µm 近傍 にそれぞれ Er と Dy を発光中心と した ASE 光が確認され (Er と Dy の 蛍光スペクトルは図2の下段を参 照)、2.5~3.7µm に亘って連続的な ASE 出力を得ることができた。励 起パワーに依存してスペクトル形状 が変化していることから、単なる自 然放出光ではなく、誘導放出でよる 増幅(ASE)であることが確認され た。励起パワーの増加にしたがって、 3.0 um よりも長波長側の Dv の利得 が最も高い帯域において増幅が大き くなっているのがわかる。特に励起 パワーが強いとき、波長3.1um近 傍において狭帯域で急峻なスペクト ル構造が確認できるが、これはレー ザー発振しきい値に至る直前の兆候 と考えられる。レーザー発振に至っ た場合、一般的に ASE スペクトル 中からスパイク状の狭線幅なピーク が出現し、ASE は不安定化する。 しかし、本提案の励起パワーの範囲 では、ASEスペクトルは極めて安 定であった。図6は、励起パワーに 対して ASE 出力をプロットしたグ ラフである。ASE 出力は最大で 3mWであり、分光用途のASE光源



では十分に高出力である。ASE スペクトルと全出力から算出したパワースペクトルを図7 に示した。励起パワー5Wのとき、ASE は波長 2515~3735nm に亘って出力しており (-10dBm/µm 基準)、スペクトル幅は 1220nm に及んでいる。これは従来の ASE 光源の常識 を覆すほどの帯域幅であり、エネルギー幅に換 算しても 1300cm-1 (0.16eV)と極めて大きい結 果となった。

ビーム品質の指標となる M²(エムスクエア) 因子の測定結果を図8に示す。測定には、マイ クロボロメーター式赤外カメラを用いている。 M2=1.1~1.3と極めて高ビーム品質であり、 出力 3mW であることを考慮すると、非常に高 輝度な ASE 光源といえる。この結果から、ほ ぽ光損失なくシングルモード光ファイバーとの 光結合が可能であることが示唆された。

5. メタンガスセンシングの実証

著者は、本光源の波長優位性を示すた め、メタンガスのセンシング検証を行っ た。開発した ASE 光源を用い、図9の ような自由空間結合の透過型配置にて、 長さ 20mm のセル中のメタンガスを対 象に吸収スペクトルを測定した。赤外吸 収の無い窒素ガスをリファレンスとし て、濃度1%と5%のメタンガスを充填 した際に得られたスペクトルを図 10(a) に示す。波長2.5~3.7umの範囲で光信 号が得られ、全域にわたってセルの窓板 の薄膜干渉信号が見られる。波長が 2.9umよりも短い領域では、狭線幅な 多数のディップが確認され、これは大気 中の水蒸気や炭酸ガスの赤外吸収であ る。波長3.1~3.5µmの領域で、メタン ガスの CH 伸縮振動及び回転振動に起因 した周期的な吸収線が観測された。リフ アレンススペクトルから算出した透過率 スペクトルを図 10(b)に示した。メタン ガスの当該波長域における回転振動吸収 ピークを全てカバーできているのがわか る。本光源は、メタンガスのほかにも、 図2に示した代表的なガス分子、さらに は、液体試料、固体試料を対象とした赤 外吸収分光にも適用可能と考えられる。



図8 ビーム品質(M²)測定の結果とビーム プロファイル



図 9 開発した ASE 光源を用いたメタンガスセンシング検証の概略図



図 10 メタンガスセンシング検証試験の結果 (a)分光検出器にて得られたスペクトル、(b) 透過率スペクトル

6. 本成果の優位性と課題

本ASE 光源技術の最大の優位点は、これまで LD 励起では得ることのできなかった Dy 起源のASE 光が、汎用的な 976nm LD での励起で取得可能になったことである。励起波 長が短くクラッド層での励起光吸収が無くなったことで、より簡便でメンテナンス性に優 れたクラッド層励起が可能になり、繊細で不安定なコア to コア結合技術が不要となった。 これによって、極めて安価で小型、ロバストな装置構成で、Er 系 ASE 光源を遥かに凌駕 するスペクトル特性の超広帯域光源が実現した。

また、光源性能上のアピール点として、①センシングに重要な波長帯において従来にな く広帯域であること、②出力・スペクトルが安定でビーム品質が高く光ファイバー結合が 容易なこと、③小型で安価なことが挙げられる。近年、LDの小型化・低価格化が進んで おり、本光源をパッケージ化した場合、原価わずか~20万円で、スマートフォンサイズ まで小型化可能と見込まれる。本光源と波長特性・ビーム品質の類似した中赤外 SC 光源 の市場価格は、500~1000万円と高額で、サイズもビデオデッキ程であることから考える と、本技術は赤外光源分野における大きなブレークスルーといえる。

本技術の光ファイバー結合可能な赤外分光用光源としての完成度は高く、パッケージ化 すれば、既に実用化可能な性能に達している。本光源は、ダブルクラッド型ファイバーを 使用したクラッド層励起であるため、励起光結合系の調整は容易であり、堅牢かつメンテ ナンスフリーである。また、ファイバーレーザーと比較して励起パワーが低いために発熱

量が小さく、能動冷却が不要である。例えば、 図 11 のような LD ファイバーと利得ファイ バーを融着接続した全ファイバー型の ASE 光源もパッケージ化の形態の一例として考え られる。石英ファイバーとフッ化物ファイバ ーの異種ファイバー融着接続は技術的に難易 度が高いが、応募者はこれを克服し、低光損 失で高接合強度の石英-ZBLAN ファイバー融 着技術を確立済みである(特願 2018-184101)。



図 11 ASE 光源のパッケージ構成の一例

今後、赤外光ファイバーセンサー等のデバイス開発が進めば、本光源の需要がより一層 拡大すると見込まれる。本ASE光源はビーム品質が高く、光ファイバーセンサーデバイ スとの光学的な相性が良い。図12は、本ASE光源を搭載した赤外光ファイバーセンサー の装置構成の一例である。著者は、フッ化物ファイバーを使った赤外光ファイバーセンサ



図 12 ASE 光源を搭載した全ファイバー型赤外光ファイバーセンサー構成の一例

ーの開発を推進しており、本光源の利得ファイバーもフッ化物ファイバーであることから、 材料的・構造的な相性にも優れている。本光源の開発に促進される形で、フッ化物赤外光 ファイバーセンサーの開発が加速している。センサーデバイス開発の現況については【今 後の展開】欄に詳細を記載している。

7. 今後の展望

本技術で提案する ASE 光源は波長特性とビーム品質に優れている。そのため、今後の 展開として、応募者が開発を進めるフッ化物ガラス光ファイバーを用いた赤外センサーデ バイスへの搭載が最も有望と考えられる。図2の下段にも示したように、本光源の波長域 には多くの分子固有の赤外吸収線が存在する「指紋領域」であり、様々なガス分子の検出に 対応できる。さらに、波長 3~5µm は、大気吸収の少ない「大気の窓」でもあるため、セン シングに適した波長域といえる。

窒素酸化物、硫黄酸化物、炭酸ガス等の温室効果ガスを監視する光ファイバーセンサー が実現すれば、工場施設への敷設に適したデバイスとなる。微量なメタン及びブタン濃度 を検量するガス漏れ検知器、シックハウス症候群の原因であるホルムアルデヒド(波長 3.6µm)のセンシングへの応用も有力である。特に水蒸気(酸素、水素同位体を含む)や炭 化水素は、プラズマ・核融合科学分野において重要なガス種であり、将来の核融合炉にお ける燃料プロセスや監視システムへの応用展開が期待できる。さらには、呼気診断装置な どの医療分野への応用展開も想定される。例えば、本技術を搭載した赤外光ファイバーセ ンサーを用いて、呼気中の一酸化窒素濃度(波長2.7µm)を高感度でリアルタイムモニタ リングすることで、コロナ患者の重症化リスクの迅速な可視化が可能になる。

著者は、令和3年度より、科学技術振興機構の研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP)産学共同(育成型):with/postコロナにおける社会変革への寄与が期待される研 究開発課題への支援プログラムに採択され、本光源を搭載した赤外光ファイバーセンサー の開発研究をスタートした。当該プログラムの研究進捗について簡単に紹介する。最近、 応募者は、図13(a)に図示したような簡易的な側面研磨法によるフッ化物(ZBLAN)光ファ イバーのセンサー化に成功した。この試作センサーは、図13(b)のようなクラッド層中間



図 13 本 ASE 光源を用いたフッ化物赤外光ファイバーセンサーの概略図 (a) 側面研磨によるセンサー化手法、(b) センサー部の構造

までを部分的に露出した構造 となっており、エバネッセン ト波を利用したインライン型 でのセンシングが可能であ る。このファイバーセンサー を用いて、液体試料(グリセ リン)とガス試料(メタン)を 対象に、エバネッセント波で の赤外吸収センシングを試み た。図14に検証結果のスペ クトルを示す。液体試料、ガ ス試料のいずれにおいても成 分検出に成功した。これは世 界で初となるインライン型の フッ化物赤外光ファイバーセ ンサーの実証報告であり、特 許出願をおこなった(特願 2021-69885)。 今後は、数 ppm~数10ppbオーダーの 検出感度を目指し、センサー 部の最適化を進める。また、 応募者らが独自開発したフッ



図 14 本 ASE 光源を用いたフッ化物赤外光ファイバーセンサー による検出の検証結果

(a) グリセリン溶液試料、(b) メタンガス試料

化物ファイバーへのファイバー・ブラッグ・グレーティング加工技術(2018-125551)を駆 使して、特定の波長を反射させることで、単一チャンネル検出器を用いた小型で安価なシ ステムでの高感度センシングを実証する。

上述した A-STEP プログラムで、著者は、多項目呼気成分の同時リアルタイムモニタリ ングの実現をターゲットとしている。例えば、提案技術で、患者の呼気中 CO2 濃度(波 長2.7µm)を経時モニタリングして、血中 O2/CO2 濃度を推定し、低酸素血症発症を予 測する。また、呼気 NO 濃度(波長 2.7µm)が高いと肺炎が疑われるため、患者の自覚よ りも早いタイミングで適切な対処が可能となる。呼気中の絶対水分量のモニタリングで体 温観察も可能である。生体情報を経時観察することで、重症化リスクを可視化し、さらに はリスク要素を定量化して、処置最適化に役立てる。患者ごとに特徴的な生体情報を参考 にした、総合的な診断支援に効果を発揮し、延いては医療リソースの保全・最適分配の効 率化に繋がる。この光ファイバーセンサーは、中赤外域に吸収を示す検体に対して、幅広 く活用可能である。既存技術と異なり可搬性とリアルタイム性を兼ねているため、緊急時 やその場計測が必要な状況で極めて有効なツールとなる。派生的な応用例として、呼気中 のメタンガス(波長 3.3µm)の濃度観察によって、人種や体質・体調、代謝活動との相関 といった学理が見出せる。呼気アンモニア(波長 3.0µm)は、肝疾患や口腔内衛生の指標 となり、また呼気だけでなく、ヒト体液に含まれる疾病指標タンパク質の測定も可能であ る。

本光源を搭載した赤外光ファイバーセンサーの応用範囲は生体モニタリングにとどまら

ず、多様な応用展開が可能である。コロナ禍の不安定な社会情勢では、テロやデモ、暴動 などの潜在的リスクが顕在化している。例えば、本技術を応用したガソリン等の爆発物、 危険物の迅速な遠隔検知が挙げられる。そのほか、地下水・土壌からの放出ガスの監視に よる、スマート農業、地滑り検知への寄与が考えられる。規制物質の監視、二酸化炭素や メタンなど温室効果ガス、大気中寿命が長い一酸化二窒素などの環境モニタリングの需要 は大きい。身近な観点では、コロナ禍でリモートワークが増えたことで、家庭での快適な 仕事環境整備が求められる。空気中 CO2 濃度は眠気と関連性があると言われており、エ アコンに組み込んで一定濃度を超えると自動換気するシステムが想定される。

上述のように、本光源波長(波長2.5~3.7µm)の赤外吸収を利用したリアルタイム光フ ァイバーセンサーが完成すれば、数%~数10ppbの幅広い検出感度に対応し、遠隔性や 小型・可搬性という特徴を活かした多様な波及効果が考えられる。本技術は、これまで不 在であった実用的なファイバーデバイス用広帯域・中赤外光源を新たに提供するものであ り、赤外光ファイバーセンサーの発展を加速する革新的な光源といえる。

8. 謝辞

本研究は、令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究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。