

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05651

研究課題名(和文) 固溶体結晶化ガラスの局所フォノンと結晶場制御による太陽光励起レーザー媒質の高効率化

研究課題名(英文) Development of efficient solar pumped laser media by controlling local phonon and crystal field in solid solution crystallized glasses

研究代表者

鈴木 健伸 (Suzuki, Takenbu)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60367828

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、微小な固溶体結晶を析出させた透明結晶化ガラスによってクロム近傍の局所的なフォノンと結晶場を制御することで、多重フォノン放出率の低下とエネルギー準位の一致を同時に実現することでクロムの増感作用を飛躍的に高め、効率の高い太陽光励起ファイバレーザー媒質を創製することを目指した。多数の組成について試みたが、クロムとネオジウムを共に含むような結晶相が分散した透明結晶化ガラスを得ることはできなかった。しかし、クロムは結晶相に、ネオジウムがガラス相に存在する結晶化ガラスでは、クロムとネオジウムは異なる相の中に存在するにもかかわらず、クロムからネオジウムへのエネルギー移動が生じることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, by controlling the local phonon and crystal field in the vicinity of chromium by transparent glass-ceramics in which solid solution nano-crystals are precipitated, simultaneous reduction of multiple phonon relaxation rate and energy levels is realized. By doing so, we aimed to dramatically increase the sensitizing effect of chromium and to create a solar pumped fiber laser medium with high efficiency. Although attempts were made on a number of glass compositions, it was not possible to obtain transparent glass-ceramics in which crystal phases incorporating both chromium and neodymium. Glass-ceramics in which chromium is in the crystalline phase though neodymium is in the glassy phase could be prepared. It has been revealed that energy transfer from chromium to neodymium occurs, although chromium and neodymium exist in different phases.

研究分野：光制御材料工学

キーワード：結晶化ガラス 太陽光励起レーザー 固溶体 共添加

1. 研究開始当初の背景

太陽光励起レーザーは太陽光を直接的にレーザー光に変換するデバイスで、マグネシウムの酸化還元を用いたエネルギー循環サイクル [Yabe *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 21107] などへの応用が期待される。実用化には市販の太陽電池の光電変換効率(約 15%)に匹敵する効率の達成が望まれるが、既往の報告例の光-光変換効率は約 2.5 % [Dinh *et al.*, *Opt. Lett.* 37 (2012) 2670] 程度である。

ファイバレーザは光-光変換効率、ビーム品質、放熱性の点で優れたレーザーの形態である。効率の高い太陽光励起ファイバレーザを実現するために、申請者らはレーザー媒質の探索を行い、ネオジウム(Nd^{3+})添加フッ化物ガラスが太陽光照射下できわめて高い効率で発光することを見出し ([Suzuki *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* 28 (2011) 2001 など)、ネオジウム添加フッ化物ファイバを用いた太陽光励起レーザーのシングルモード発振を実現したが、離散的な準位を持つネオジウムは太陽光の約 20 % しか吸収せず、光-光変換効率は 1.76 % と実用には不十分であり、レーザー媒質を検討し直す必要があることが分かった。

遷移金属であるクロム(Cr^{3+})は太陽光スペクトルを広くカバーするエネルギー準位を持つ。結晶ホストに増感剤としてクロムをネオジウムとともに添加すると、太陽光で励起されたクロムからネオジウムへのエネルギー移動が起こる。しかし、ガラスホストではクロムの多重フォノン緩和による非発光緩和率が高いためエネルギー移動効率は低い。多重フォノン緩和は励起準位とその下の準位のエネルギー差に対応する複数のフォノンが同時に放出される非発光緩和過程であり、媒質の最大フォノンエネルギーが高いほど起こりやすい。申請者は遷移金属を添加したガラスを熱処理することで得られる結晶化ガラスにおいて、結晶化後に遷移金属近傍の局所フォノンエネルギーが減少し、多重フォノン緩和が抑制され、効率的な発光を示すことを見出しており、クロムでも結晶化による局所フォノンの制御を行うことで非発光緩和を抑制することが可能であると考えられる。

クロムからネオジウムへのエネルギー移動は、クロムの発光帯とネオジウムの光吸収帯とのスペクトルの重なりが大きいほど起こりやすい。クロムの発光は最外殻電子が関与しており、周囲のイオンによって生じる結晶場の影響を強く受け、クロムの発光帯の波長は添加する結晶相の種類によって大きくシフトする。申請者は結晶化前のガラスの組成によっては結晶が固溶体(混晶)として析出することすなわち析出する結晶の組成を制御できることを確認している。この方法を使って組成を制御した固溶体結晶を析出させることでクロムの結晶場を精密にチューニングすれば、エネルギー移動効率が向上するものと期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的はクロムとネオジウムを共添加した太陽光励起ファイバレーザ媒質の高効率化を果たすことである。レーザーホスト媒質にネオジウムと共にクロムを添加すると、吸収帯の広いクロムが太陽光を吸収し、そのエネルギーはネオジウムに移動し、ネオジウムが励起される増感作用が起こる。ガラスホストでは、太陽光を吸収したクロムが多重フォノン放出することでエネルギーを失うことと、クロムとネオジウムのエネルギー準位の不一致が生じることにより、クロムの増感作用の効率は高くない。本研究は、微小な固溶体結晶を析出させた透明結晶化ガラスによってクロム近傍の局所的なフォノンと結晶場を制御することで、多重フォノン放出率の低下とエネルギー準位の一致を同時に実現することでクロムの増感作用を飛躍的に高め、効率の高い太陽光励起ファイバレーザ媒質を創製することを目指した。

3. 研究の方法

クロムとネオジウムを共添加した固溶体結晶を析出させることで、透明結晶化ガラス中のクロム近傍の局所フォノンと結晶場を制御し、クロムからネオジウムへの高効率なエネルギー移動を実現するため、本研究では以下のことを実施した。まず、結晶化ガラス中に析出させる結晶相としてふさわしい結晶相を検討するために、種々の結晶相について固相反応法で作製した単相焼結体またはフローティングゾーン法で作製した単結晶についてクロムからネオジウムへのエネルギー移動効率を調べた。次に、熔融急冷法によって作製したガラスを熱処理により部分的に結晶化させて、透明微細結晶化ガラスを作製した。クロムの発光の温度依存性からクロム近傍の局所フォノンの特性を調べ、結晶化が非発光緩和の抑制におよぼす効果を調べた。クロムの発光帯とネオジウムの光吸収帯のスペクトルの重なりが大きくなるようにクロムの結晶場を制御した固溶体結晶の組成を見出し、結晶場とエネルギー移動効率との関係を調べた。以上を通じて、太陽光の利用効率の評価を行い、効率の高い透明結晶化ガラスの創製を目指した。

4. 研究成果

クロム-ネオジウム共添加レーザー結晶としてはガドリニウムスカンジウムガリウムガーネット(GSGG)やイットリウムアルミニウムガーネット(YAG)が実用化されているが、これらのガーネット相が析出した透明結晶化ガラスはこれまでのところ得られていない。まず、クロムとネオジウムを共添加可能で結晶化ガラス中にナノメートルサイズで析出することが可能な結晶相の探索を行う必要がある。BaTiO₃ などペロブスカイト相の透明結晶化ガラス相の報告があるため、ペロブスカイト型の酸化物の中から候補としてLaGaO₃ に対してクロムとネオジウムを共添加してその光学特性を調査した。

図 1 に LaGaO₃ 単結晶の赤外透過スペクトルを示す。最も波数の高い振動は Ga-O の伸縮振動によるもので、約 550-650cm⁻¹ にわたるが、酸化物の中ではこの値は低く、クロムを添加した場合に非輻射緩和率が低くなるものと期待できる。図 2 にクロム単独添加、ネオジム単独添加およびクロム-ネオジム共添加 LaGaO₃ の 650-850nm 帯の発光スペクトル(励起波長 450nm) およびネオジム添加 LaGaO₃ の吸収スペクトルを示す。ネオジム単独添加の場合にはこの波長帯では発光は見られないが、クロムを添加したのについてはクロムからの波高が見られた。また、730-750nm 付近の発光強度はクロム単独添加 LaGaO₃ よりもクロム-ネオジム共添加 LaGaO₃ が相対的に弱い。この波長帯はネオジムの ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ の吸収帯と重なっていることおよび図 3 に示す 1000-1200nm 帯の発光がクロム-ネオジム共添加 LaGaO₃ のみネオジムからの発光が確認できたことから、LaGaO₃ においてクロムからネオジムへのエネルギー移動が起こっていることが確認できた。クロムからネオジムへの移動効率は図 4 に示すような温度依存性となり、低温での効率は 50% を超えるが、室温においても約 30% であり、この値は YAG の 20% と比較して十分に高いと言える。これは、LaGaO₃ の最高フォノンエネルギーが低く非輻射緩和率が低いことと、クロムとネオジムのエネルギー準位が良く一致していることによるものと考えられる。この結果から、ガレート系の結晶相が析出可能なガラス組成を探索することとした。

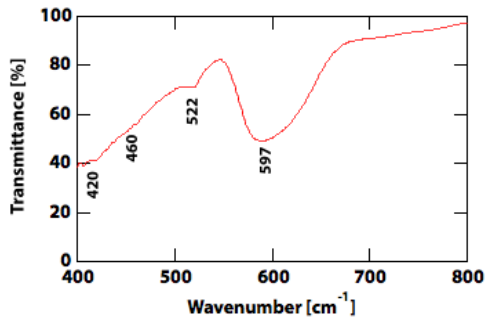


図 1. LaGaO₃ 単結晶の赤外透過スペクトル

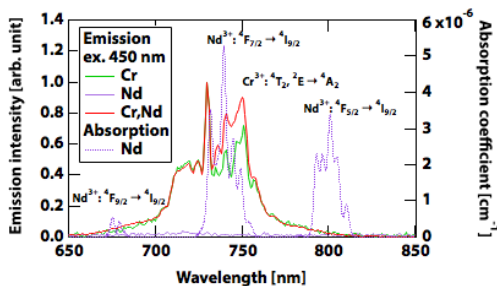


図 2. クロム、ネオジム単独添加およびクロム-ネオジム共添加 LaGaO₃ の 650-850nm 帯の発光スペクトル(励起波長 450nm) およびネオジム添加 LaGaO₃ の吸収スペクトル

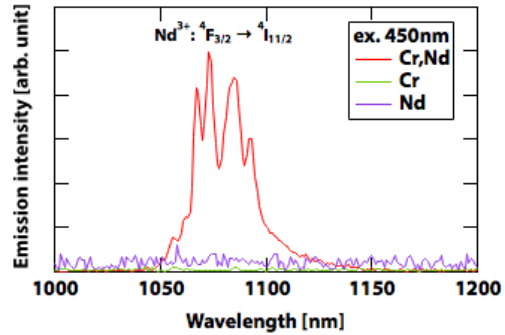


図 3. クロム単独添加、ネオジム単独添加およびクロム-ネオジム共添加 LaGaO₃ の 1000-1200nm 帯の発光スペクトル(励起波長 450nm)

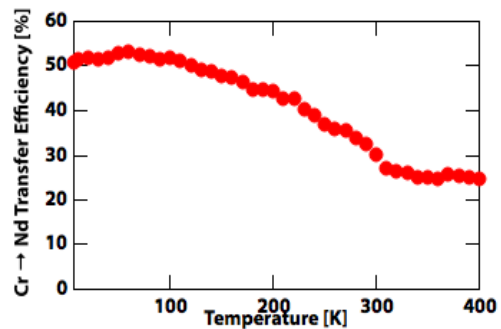


図 4. LaGaO₃ のクロムからネオジムへのエネルギー移動効率

La₂O₃-Ga₂O₃-SiO₂ 系などの種々のガラス組成について結晶化ガラスの作製を試みた。しかしながら、LaGaO₃ などのように遷移金属イオンと希土類イオンを同時に添加することができる結晶相が析出した透明結晶化ガラスを得ることはできなかった。Li₂O-Ga₂O₃-SiO₂ 系ガラスでは LiGaO₅ を結晶相として含む透明結晶化ガラスを作製することができることを報告している。クロムとネオジムを共添加した透明結晶化ガラスを作製した。図 5 に熱処理前後の X 線回折パターンを示す。熱処理により平均結晶粒径 8nm の LiGaO₅ が析出することが確認できた。ネオジムの発光は熱処理前後で、スペクトルの形状と発光寿命にほとんど変化が見られないことから、熱処理後もガラス相に存在するものと考えられる。図 6 に示すようにクロムは熱処理前のガラスでは発光を示さないが、熱処理後は約 720nm をピークとするクロム添加 LiGaO₅ 結晶と同様のスペクトル形状の発光を示したことから、熱処理後の結晶化ガラスでは、一部のクロムは LiGaO₅ 結晶相中に存在するものと考えられる。図 7 に示すようにこの発光の寿命は、波長毎に異なった。これは発光の始準位が 4T_2 と 2E の 2 つの準位があることと、結晶中のクロムの濃度に分布があることによるものであると考えられる。クロムの発光寿命は温度にはあまり依存せず、820nm での発光寿命は 0.97ms であった。図 8 に示すようにネオジム単独添加とクロム

-ネオジム共添加透明結晶化ガラスを 650nm の波長で励起したところ共添加した場合についてのみネオジムからの発光が見られたことから、クロムからネオジムへのエネルギー移動が起きていることが確認できた。通常のエネルギー移動は近接する電気双極子間の相互作用が支配的だと考えられているが、結晶化ガラス中ではクロムは結晶相にあり、ネオジムはガラス相にあることから空間的に離れているため、電気双極子相互作用以外に、放射移動などの過程がエネルギー移動に寄与しているものと考えられる。エネルギー移動効率を算出したところ、最大で 80% と極めて高い値であったことから、エネルギー移動効率は本結晶化ガラスが太陽光励起レーザー媒体として有望であることが期待できる。今後、エネルギー移動のメカニズムを明らかにする必要がある。

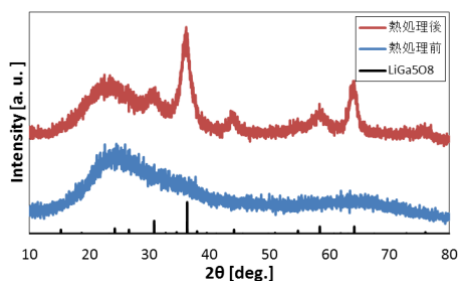


図 5. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスの熱処理前後の X 線回折パターン

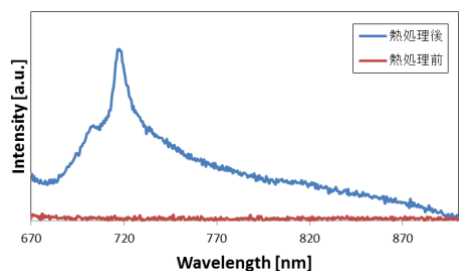


図 6. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスの熱処理前後のクロムからの発光スペクトル

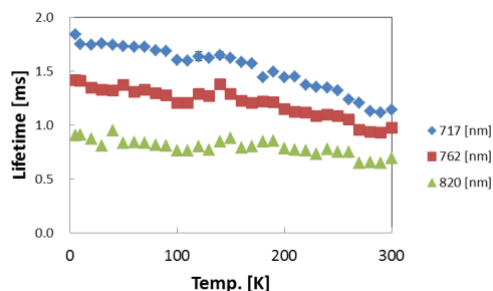


図 7. クロム添加 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 透明結晶化ガラスの発光寿命の温度依存性

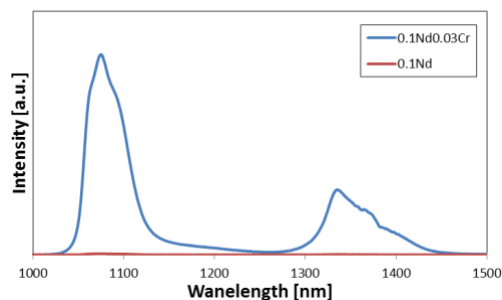


図 8. ネオジム単独添加およびクロム-ネオジム共添加 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 透明結晶化ガラスの近赤外発光スペクトル

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 0 件)

[学会発表] (計 15 件)

- (1) 野田海斗, 鈴木健伸, 大石泰丈, 低フォノンエネルギー $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの作製, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 19 日, 早稲田大学(東京都)
- (2) 梅村侑史, 熊澤正樹, 鈴木健伸, 大石泰丈, 太陽光励起ファイバレーザ用 $\text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ 共添加 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスの発光特性, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018 年 3 月 15 日, 東北大学(宮城県)
- (3) 野田海斗, 鈴木健伸, 大石泰丈, 低フォノンエネルギーアルカリ土類アルミノガレートガラスの作製, 第 58 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2017 年 11 月 2 日, 名古屋国際会議場(愛知県)
- (4) 梅村侑史, 熊澤正樹, 鈴木健伸, 大石泰丈, 太陽光励起ファイバレーザ用 $\text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ 共添加 スピネル固溶体結晶化ガラスの発光特性, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 2017 年 9 月 20 日, 神戸大学(兵庫県)
- (5) 野田海斗, 鈴木健伸, 大石泰丈, 低フォノンエネルギー $\text{CaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの作製, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 2017 年 3 月 19 日, 日本大学(東京都)
- (6) Takenobu Suzuki, Naoki Tsumoto, Yasutake Ohishi, Martin Bernier, and Real Vallee, Solar pumped lasing of Nd-doped ZBLAN double-clad fiber with silica fiber Bragg gratings, Conference on Lasers and Electro-Optics 2016, 2016 年 6 月 9 日, San Jose(アメリカ)
- (7) 中村聖奈, 鈴木健伸, 大石泰丈, 近赤外広帯域波長可変レーザーの実現に向けた $\text{Cr}^{4+}:\text{CaYGaO}_4$ 単結晶の作製, 豊田工業大学先端フォトンテクノロジー研究センター第 16 回シンポジウム, 2016 年 3 月 4 日, 豊田工業大学(愛知県)

(8) 中村聖奈, 鈴木健伸, 大石泰丈, 高効率太陽光励起レーザーの実現に向けた Cr^{3+} , Nd^{3+} 共添加 LaGaO_3 単結晶の作製, 豊田工業大学先端フotonテクノロジー研究センター第16回シンポジウム, 2016年3月4日, 豊田工業大学(愛知県)

(9) 熊澤正樹, 鈴木健伸, 大石泰丈, Ni添加 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 含有透明結晶化ガラスの作製とその発酵特性, 豊田工業大学先端フotonテクノロジー研究センター第16回シンポジウム, 2016年3月4日, 豊田工業大学(愛知県)

(10) 津本尚紀, 鈴木健伸, 大石泰丈, FBGを用いた Nd^{3+} 添加ダブルクラッド ZBLANファイバの太陽光励起レーザ発振, 豊田工業大学先端フotonテクノロジー研究センター第16回シンポジウム, 2016年3月4日, 豊田工業大学(愛知県)

(11) 野田海斗, 鈴木健伸, 大石泰丈, 高効率ファイバレーザ媒体を目指した低フォノンエネルギー酸化ガラスの作製, 豊田工業大学先端フotonテクノロジー研究センター第16回シンポジウム, 2016年3月4日, 豊田工業大学(愛知県)

(12) 前谷優貴, 熊澤正樹, 鈴木健伸, 大石泰丈, 高効率太陽光励起レーザ用オキシフロライド透明結晶化ガラスの作製, 豊田工業大学先端フotonテクノロジー研究センター第16回シンポジウム, 2016年3月4日, 豊田工業大学(愛知県)

(13) 熊澤正樹, 鈴木健伸, 大石泰丈, 遷移金属添加透明結晶化ガラスの作製とその発光特性, The 26th Meeting on Glasses for Photonics, 2016年1月29日, 日本セラミックス協会(東京都)

(14) 熊澤正樹, 鈴木健伸, 大石泰丈, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 透明結晶化ガラスの作製とその発光特性, 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(愛知県)

(15) 中村聖奈, 鈴木健伸, 大石泰丈, 近赤外広帯域波長可変レーザーの実現に向けた $\text{Cr}^{4+}:\text{CaYGaO}_4$ の作製, 日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム, 2015年9月17日, 富山大学(富山県)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
<http://ttiweb.toyota-ti.ac.jp/public/user.php>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 健伸 (SUZUKI TAKENOBU)

研究者番号: 60367828

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

()