

令和 2 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06010

研究課題名(和文) 浮遊帯溶融法による高品質Ybドープ酸化物単結晶の育成と超短パルスレーザーへの応用

研究課題名(英文) Float zone growth of high-quality Yb-doped oxide single crystals and their application to ultra-short pulse lasers

研究代表者

樋口 幹雄 (Higuchi, Mikio)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：40198990

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：超短パルスレーザーへの応用を目指して、Ybドープ酸化物単結晶を浮遊帯溶融法によって育成し、その光学特性を検討した。K₂NiF₄型結晶であるYb:CaYAlO₄については化学量論組成とわずかに異なる一致溶融組成を見出し、その組成で育成することにより、巨視的欠陥のない良質な結晶を得ることに成功した。また、この結晶をつかって、連続波でのレーザー発振にも成功した。K₂NiF₄型よりも発光特性のよいメリライト型Yb:CaGdAl₃O₇については、分解溶融することが判明した。これを解決するために、ダブルパス溶媒移動浮遊帯溶融法を新たに開発し、初晶から目的組成の結晶を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、次世代の大強度パルスレーザー用材料として期待されている、Ybを活性イオンとした酸化物単結晶の開発をおこなった。Yb:CaYAlO₄については、既報があるが、本研究では、その一致溶融組成を厳密に決定し、浮遊帯溶融法によって高品質結晶を作製することに成功した。一方、Yb:CaGdAl₃O₇については、その優れた発光特性を初めて明らかにするとともに、新しい結晶育成の手法として、ダブルパス浮遊帯溶融法を開発した。本手法は、Yb:CaGdAl₃O₇だけにとどまらず、分解溶融するあらゆる化合物の単結晶育成に有効である。

研究成果の概要(英文)：For the application to ultrashort pulse laser, Yb-doped oxide single crystals were grown by the floating zone melting method and their optical properties were investigated. For a K₂NiF₄ type crystal Yb:CaYAlO₄, a congruent melting composition that is slightly different from the stoichiometric composition was revealed, and high quality crystals without macroscopic defects using the congruent composition. Continuous wave laser oscillation using this crystal was successfully performed. It was found that the melilite type Yb:CaGdAl₃O₇, which has better emission characteristics than the K₂NiF₄ type, melts incongruently. In order to solve this problem, a double-pass traveling solvent floating zone melting method was newly developed and crystals having the target composition were successfully grown from the initial grown part.

研究分野：無機材料化学

キーワード：超短パルスレーザー Ybレーザー 酸化物単結晶 浮遊帯溶融法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超短パルスレーザーは精密微細加工, 医療, 計測等へ応用されており, さらなる高強度化による応用分野の拡大が期待されている. 現行材料であるチタンサファイアは, 蛍光寿命が約 $3 \mu\text{s}$ と短いため, 高強度化の限界が見え始めている. これに対し, Yb^{3+} を活性イオンとした固体レーザーは, 蛍光寿命が ms のオーダーであるため, 次世代の高強度パルスレーザーとして期待されており, 様々なホストが試みられてきた. K_2NiF_4 型 $\text{Yb:ABC}\text{O}_4$ ($A = \text{Ca, Sr}; B = \text{Y, Gd, La}; C = \text{Al, Ga}$) は A^{2+} と B^{3+} が結晶内で同一のサイトに無秩序に分布することから, Yb^{3+} の配位環境が多様化し, 超短パルスレーザー用媒質として必須であるブロードな発光帯を示すことが知られている. メリライト型構造を有する $\text{Yb:ABC}_3\text{O}_7$ も同様の無秩序構造を有することから, Yb^{3+} の広帯域での発光が期待できる.

2. 研究の目的

本研究では, 報告例のない $\text{Yb:ABC}\text{O}_4$ および $\text{Yb:ABC}_3\text{O}_7$ について発光特性を明らかにするとともに, 浮遊帯溶融 (FZ) 法による単結晶育成を試み, 超短パルスレーザー用媒質としての実用性を検討した.

3. 研究の方法

$\text{Yb:ABC}\text{O}_4$

原料に CaCO_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Al_2O_3 , Yb_2O_3 を用い, Yb 添加量は RE に対して 1 および 4 mol% とした. 母結晶中の Ca/RE 比を変えてカチオン欠損型 ($\text{Ca}_{1-1.5x}\text{RE}_{1+x}\text{AlO}_4$) および酸素過剰型 ($\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{AlO}_{4+0.5x}$) の組成で湿式混合し, 静水圧下で棒状に成形し, 1400°C で 10 h 焼結した. 浮遊帯溶融法によって一旦熔融凝固した結晶を原料棒とし, 育成速度: 5 mm/h , 雰囲気: 空気として単結晶を育成した.

$\text{Yb:ABC}_3\text{O}_7$

出発原料として CaCO_3 , SrCO_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , La_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Yb_2O_3 を用いた. ABC_3O_7 ($A = \text{Ca}; B = \text{Y, Gd, La}; C = \text{Al, Ga}$) として Yb を B に対して 4 mol% 添加し, 空气中 1400°C , 10 h の条件で焼成した. 得られた試料について, 蛍光/励起スペクトルの測定を行った. $\text{Yb:CaGdAl}_3\text{O}_7$ については通常の浮遊帯溶融法または溶媒移動浮遊帯溶融法によって単結晶育成を試みた.

評価

得られた結晶について光学顕微鏡観察による評価, 偏光吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルの測定, レーザー発振特性の評価を行った.

4. 研究成果

1) $\text{Yb:ABC}\text{O}_4$

酸素過剰型の Y-rich 0.75% vs. Ca 組成の原料を用いることによって 2 回の溶融帯パスでポイド等の巨視的欠陥を含まない単結晶が得られた (図 1). 一方, カチオン欠損型組成の原料の場合, 3 回の溶融帯パスが必要であった. この結果から, 一致溶融組成は酸素過剰型の $\text{Ca}_{0.9925}\text{Y}_{1.0075}\text{AlO}_{4.00375}$ 近傍にあると考えられる.

既報と異なり, Yb:CaGdAlO_4 単結晶の吸収は σ 偏光の方が π 偏光よりも大きく, Yb:CaYAlO_4 単結晶と同様であった (図 2). また, 吸収断面積は Yb:CaYAlO_4 の方がわずかに大きかった. 図 3 に示すように, Yb:CaYAlO_4 と Yb:CaGdAlO_4 の蛍光スペクトルの形状は同様であった. Yb:CaYAlO_4 を用いたレーザー発振実験では, Yb 添加量が 1 mol% と低いにもかかわらず, 良好なスロープ効率 (61%) を示した.

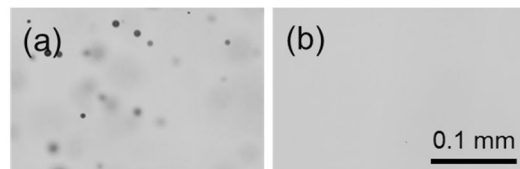


図 1 Yb:CaYAlO_4 単結晶の顕微鏡写真

- (a) カチオン欠損型 ($\text{Ca}/\text{Y}=0.9925/1.005$)
(b) 酸素過剰型 ($\text{Ca}/\text{Y}=0.9925/1.0075$)

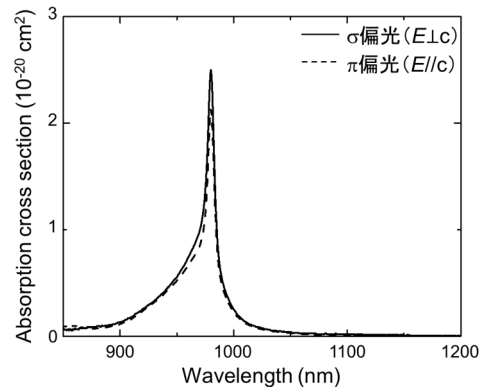


図 2 Yb:CaGdAlO_4 単結晶の偏光吸収スペクトル

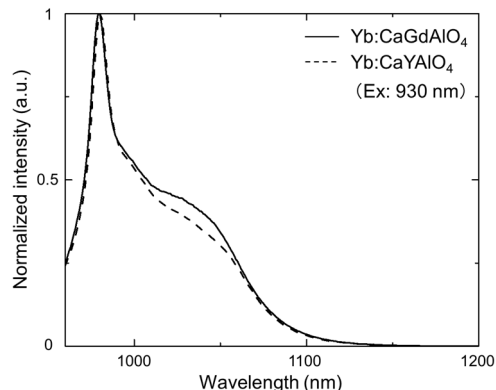


図 3 Yb:CaYAlO_4 単結晶および Yb:CaGdAlO_4 単結晶の蛍光スペクトル

2) Yb:ABC₃O₇

今回検討した Yb:ABC₃O₇ はいずれも、960-1150 nm にブロードな発光帯をもち、中でも Yb:CaGdAl₃O₇ の発光帯が最もブロードであった。実際に、レーザー発振の報告例がある Yb:CaYAlO₄ と比較しても長波長側の強度が大きく、よりブロードであった(図4)。励起スペクトルでは900-1000 nm 付近にブロードな励起帯をもち、汎用型半導体レーザーによる励起が可能である。

ブロードなスペクトルを示した Yb:CaGdAl₃O₇ について、通常FZ法により2 mm/h の速度で育成をおこなったところ、雰囲気によらず、数mm 成長した後、結晶中に多量の気泡が取り込まれ白濁する現象が観察された。そこで10 mm/h で成長させた結晶の初晶部分と最終凝固部分のそれぞれの粉末 X 線回折をおこなったところ、初晶にはペロブスカイト相が、最終部にはアルミン酸カルシウムの相が共存していた。この結果から Yb:CaGdAl₃O₇ は分解溶解化合物であることが判明した。白濁の原因は多結晶原料棒に融液が浸透、固化し、その溶融が停滞した際に溶融帯組成が共晶組成側に傾き、组成的過冷却が生じたためと考えられる。

既報の CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃ 擬三元系状態図では、1500 °C における subsolidus の相関係のみが描かれており、CaGdAl₃O₇ の初晶領域、すなわち固相の CaGdAl₃O₇ と平衡共存できる液相組成は不明である。図5に今回新しく開発したダブルパス浮遊帯溶融法の概略図を示す。左端の図は分解溶解する化合物の量論組成の原料棒を単純に10 mm/h 程度でゾーンパスしたもので、初晶に異相が生成するが、溶融帯部分は目的化合物と平衡共存できる液相となっている。通常どおり切り離しをおこなうと、凝固体の先端には、その溶融帯組成の凝固体が付いた状態になるので、これを2回目のパス、すなわち本育成(2 mm/h 以下)のための原料棒とする。同様の手順で作製された凝固体を種結晶として用いることにより、平衡共存できる液相組成が未知であっても、育成初期から目的組成の化合物の結晶が得られる。また、この方法において原料棒は溶融固化させたものであるため、融液の浸み込みがなく、安定した連続的な溶融が期待できるとともに、育成中に出力を大幅に変化させる必要もない。実際に本手法を用いて得られた結晶は、凝固初期においても目的化合物の単相となっていることが確認された。得られた結晶のピーク波長である980 nm における吸収断面積は $3.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ であり、既報の様々な超短パルス用 Yb ドープ結晶より比較的高い値であった。また、1000 nm 以上において Yb:CaGdAl₃O₇ の吸収がほとんどなく、長波長側における相対発光強度が高いことから、広帯域で利得が得られると考えられる。

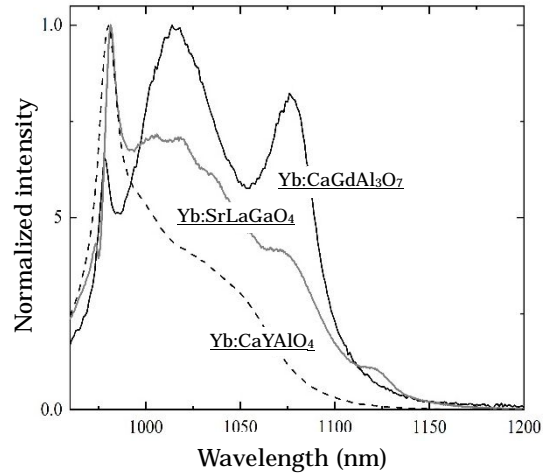


図4 Yb:CaGdAl₃O₇、Yb:SrLaGaO₄ および Yb:CaYAlO₄ の蛍光スペクトル。

既報の CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃ 擬三元系状態図では、1500 °C における subsolidus の相関係のみが描かれており、CaGdAl₃O₇ の初晶領域、すなわち固相の CaGdAl₃O₇ と平衡共存できる液相組成は不明である。図5に今回新しく開発したダブルパス浮遊帯溶融法の概略図を示す。左端の図は分解溶解する化合物の量論組成の原料棒を単純に10 mm/h 程度でゾーンパスしたもので、初晶に異相が生成するが、溶融帯部分は目的化合物と平衡共存できる液相となっている。通常どおり切り離しをおこなうと、凝固体の先端には、その溶融帯組成の凝固体が付いた状態になるので、これを2回目のパス、すなわち本育成(2 mm/h 以下)のための原料棒とする。同様の手順で作製された凝固体を種結晶として用いることにより、平衡共存できる液相組成が未知であっても、育成初期から目的組成の化合物の結晶が得られる。また、この方法において原料棒は溶融固化させたものであるため、融液の浸み込みがなく、安定した連続的な溶融が期待できるとともに、育成中に出力を大幅に変化させる必要もない。実際に本手法を用いて得られた結晶は、凝固初期においても目的化合物の単相となっていることが確認された。得られた結晶のピーク波長である980 nm における吸収断面積は $3.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ であり、既報の様々な超短パルス用 Yb ドープ結晶より比較的高い値であった。また、1000 nm 以上において Yb:CaGdAl₃O₇ の吸収がほとんどなく、長波長側における相対発光強度が高いことから、広帯域で利得が得られると考えられる。

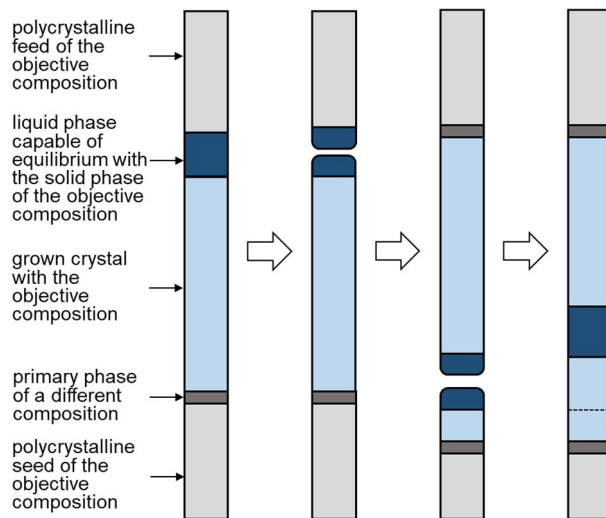


図5 ダブルパス溶媒移動浮遊帯溶融法の概略図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Moe Narita, Mikio Higuchi, Takayo Ogawa, Satoshi Wada, Akira Miura, Kiyoharu Tadanaga	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Float zone growth and spectroscopic properties of Yb:CaYAlO ₄ single crystal for ultra-short pulse lasers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 57-61
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 近添 慎弥, 樋口 幹雄, 小川 貴代, 和田 智之, 緑川 克美, 鱒淵 友治, 三浦 章, 忠永 清治
2. 発表標題 浮遊帯溶融法によるYbドープK ₂ NiF ₄ 型およびメリライト型酸化物単結晶の育成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近添慎弥, 樋口幹雄, 小川貴代, 和田智之, 緑川克美, 鱒淵友治
2. 発表標題 メリライト型Ybドープ酸化物の分光学的性質と単結晶育成
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 成田萌, 樋口幹雄, 小川貴代, 和田智之, 緑川克美, 三浦章, 忠永清治
2. 発表標題 浮遊帯溶融法によるYb:CaREAlO ₄ (RE=Y, Gd) 単結晶の育成とその評価
3. 学会等名 第46回結晶成長国内会議
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 樋口幹雄
2. 発表標題 浮遊帯溶融法による固体レーザー用酸化物単結晶の育成
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 樋口幹雄, 近添慎, 弥小川貴代, 和田智之, 鱒淵友治
2. 発表標題 メリライト型Ybドープ酸化物の分光学的性質と結晶育成
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mikio Higuchi, Shinya Chikazoe, Yuji Masubuchi, Takayo Ogawa, Satoshi Wada
2. 発表標題 Spectroscopic properties and single crystal growth of K ₂ NiF ₄ - and melilite-type Yb-doped oxides
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 樋口 幹雄, 藤井 源, 鱒淵 友治, 小川 貴代, 和田智之
2. 発表標題 溶媒移動浮遊帯溶融法によるYb:CaGdAl ₃ O ₇ 単結晶の育成
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----