

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21350111
 研究課題名（和文） 超短パルスレーザーを指向したネオジム添加新規酸化物単結晶材料の開発
 研究課題名（英文） Development of novel Nd-doped vanadate single crystals for ultra-short pulse lasers
 研究代表者
 樋口 幹雄 (HIGUCHI MIKIO)
 北海道大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号：40198990

研究成果の概要（和文）：半導体レーザー（LD）励起可能な超短パルスレーザーシステムの構築を目指して、浮遊帯溶融法により新規バナデイト Nd:LaVO₄ の単結晶育成をおこない、その分光学的性質を調査した。光学的弾性軸のひとつである Z 軸方向に育成し、巨視的欠陥のない光学的に高品質な結晶が得られた。吸収帯および発光帯ともに Nd ドープ結晶のそれとしては非常にブロードであり、各弾性軸に沿った異方性はあまり大きくないことがわかった。単一モードでのレーザー発振をおこなったところ、理論値に近い 76% のスロープ効率が得られた。一方、マルチモードでのレーザー発振では 14nm という広いスペクトル幅が得られ、この結果より 300 フェムト秒以下の超短パルスの発生が可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Novel single crystals of Nd:LaVO₄ were grown by the floating zone method and their spectral properties were investigated aiming for development of an ultra-short pulse laser system using a laser diode as a pumping source. The crystals were grown along Z-axis, which is one of the optical elasticity axes, and they were of optically high quality without any macroscopic defects. The absorption and emission spectra showed unusually broadened peaks as a Nd-doped crystals, and their optical anisotropy along each elasticity axis is not significant. When single-mode oscillation was examined, a high slope efficiency of 76 %, which is close to theoretical one, was obtained. A broadened laser spectrum of 14 nm was obtained by multi-mode oscillation, and it is accordingly possible to achieve an ultra-short pulse less than 300 femtosecond.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2010 年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2011 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	13,200,000	3,960,000	17,160,000

研究分野：無機合成

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：超短パルス，ネオジムレーザー，LD 励起，バナジン酸塩，浮遊帯溶融法

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒オーダーの超短パルスレーザーは、各種計測や超微細加工など様々な分野で応用されており、今後もさらなる発展が期待されている。超短パルスの発生には、ハイゼンベルクの不確定原理に基づき、発光帯幅ができるだけ大きいことが必須条件となる。このことから、現在、実用化されているフェムト秒レーザーには発振素子としてTi:Al₂O₃が用いられているが、励起源として安価な半導体レーザー (LD) を使用することができず、普及のための大きな障害となっている。これに対して、容易に入手できる LD を励起源とすることができれば、非常に簡便かつ安価なフェムト秒レーザーシステムの構築が期待される。LD 励起のための活性中心としては Yb³⁺がその第一候補として研究されてきたが、準 3 準位で動作するため発振自体が難しい。また、これまでに開発されてきた結晶は吸収係数が小さい、熱伝導率が低い、大型で良質な結晶の育成が困難など、どれもいずれかの問題を抱えている。

2. 研究の目的

4 準位で動作する Nd³⁺は YVO₄などの希土類バナジウム酸塩にドーピングされ、すでに LD 励起固体レーザーとして実用化されている。しかしながら、既存の希土類バナジウム酸塩では発光帯の半幅が狭く、フェムト秒オーダーでの超短パルス発振は不可能である。しかしながら、近年、Nd ドーピング結晶において、Nd の置換サイトを大きくすることにより、発光帯幅が広がるという報告がいくつかの結晶において報告されている。このようなサイトに入ることにより、Nd のエネルギー準位にある程度の幅が生じ、個々の Nd では幅の狭いエネルギー遷移の重ね合わせにより、発光帯がブロード化すると考えられる。

このような考え方に基づいて本研究では、母結晶として LaVO₄に注目した。この結晶は他の希土類バナジウム酸塩とは異なり、単斜晶系のモナザイト型構造をとることが知られており、その原因が希土類の中で最大のイオン半径を有する La が構成成分となっているためであり、9 配位という希土類イオンとしては若干大きめの配位環境となっている。したがって、このサイトに Nd を導入することにより、発光帯のブロード化が期待できる。Nd:LaVO₄はチョクラルスキー (Cz) 法による育成例が報告されているが、詳細な分光学的性質が調べられておらず、レーザー発振には至っていない。本研究では、光学的に高品質の Nd:LaVO₄単結晶の浮遊帯溶融 (FZ) 法による育成技術を確認するとともに、その分光

学的性質の異方性を詳細に調べ、実際にレーザー発振実験をおこない、超短パルス発生の可能性について検討した。

3. 研究の方法

(1) 結晶育成とその評価

FZ 法はるつぼが不要であることから、高酸素分圧下での育成が可能であり、Cz 法における問題をクリアすることができ、高品質結晶の作製が可能である。

具体的な手順は以下のとおりである：出発原料として La₂O₃ (4N), V₂O₅ (4N), Nd₂O₃ (3N) を用いた。Nd を全希土類中で 1-6mol% として化学量論比で湿式混合した後、650°C で 10 h 仮焼した。粉砕後、ラバープレス法により成形し、1200°C で焼結して原料棒を作製した。溶融帯移動速度: 10mm/h, 回転数: 5rpm (上軸), 40rpm (下軸), 雰囲気: Air (1 liter/min) として結晶育成をおこなった。また、後述する方法で光学的弾性軸を決定した後、Z 軸に平行に結晶を切り出し、種結晶として用いた。結晶育成装置は 1.5kW ハロゲンランプを光源とした双楕円型赤外線集中加熱炉を使用した。

得られた結晶について、まず目視によるクラック等の巨視的欠陥の有無を観察した。その後、切断・研磨を施し、線マイクロアナライザー (EPMA) による組成分析をおこなった。偏光顕微鏡を用いたオルソスコープ観察により歪の観察、およびコンスコープ観察により結晶の光学的弾性軸方位 (X, Y, Z) を決定した。また、Duc de Chaulnes 法により、各弾性軸に沿った屈折率の測定をおこなった。

(2) 結晶の熱特性

熱膨張系 (TMA) を用いて、室温から 300°C にかけての各弾性軸に沿った熱膨張係数を測定した。また、温度波熱分析法により熱拡散係数を示差走査熱分析法により比熱をそれぞれ測定し、それらと密度を掛け合わせることで、各弾性軸に沿った熱伝導率を決定した。

(3) 分光学的特性

分光分析機 (島津/UV-VIS-NIR SCANNING SPECTROPHOTOMETER) を用いて、各弾性軸に沿った吸収スペクトルを 700-950nm の範囲で測定した。また、簡易偏光板を入射光側に設置することにより、各軸方位の吸収の偏光依存性も検討した。

励起源にはチタンサファイアレーザーを使用し、励起光波長は最も吸収断面積が大きい 809nm として発光スペクトルを測定した。結晶に励起光をあて、出てきた蛍光をレンズにより集光し、ファイバー分光器でスペクトルを測定した。測定範囲は、Nd レーザーで用いられる 1064nm 帯を測定するため、1000-

1120nmの範囲とした。測定時にはそれぞれの光学的弾性軸方向に蛍光を取り出し、分光器の手前で偏光ビームスプリッターを用いて偏光成分に分解した。

(4) レーザー発振特性

励起源にはチタンサファイアレーザーによる $\lambda_{ex}=809\text{nm}$ の光を用い、結晶に対して垂直に入射した。出力側には 1064nm の光に対して透過率(T)が2, 5, 8%のミラーを使用し、共振器長は5cm程度とした。Z軸に垂直な面で切り出し、両面に鏡面研磨を施したNd:LaVO₄(3, 4, 5mol%)単結晶を試料として用いた。結晶の厚さはいずれの濃度でも3mmである。励起源に用いるチタンサファイアレーザーの出力が800mW程度であるため、結晶の冷却はおこなっていない。以上のような実験において、まず、レーザー発振の有無を確認し、レーザー発振した結晶に対し、パワーメーターを用いてレーザーの出力を測定し、入出力特性の評価をおこなった。最後に最も有望であると考えられる結晶について、レーザー発振スペクトルの測定を行い、発振波長領域の評価をおこなった。

4. 研究成果

(1) 結晶育成とその評価

本研究では適切な種結晶が存在しなかったため、初めは多結晶体を種結晶として用いて育成をおこなった。得られた結晶を育成方向に垂直に切り出しXRD測定をおこなった結果、成長方向は(11-2)面に垂直な方向であることがわかった。また、結晶の側面に見られるファセットを研磨し、コンスコープ観察をおこなったところ、この側面のファセットはZ軸と90度に近い角度で交わる面であることが判明した。このように、育成した結晶のZ軸方向をコンスコープ観察より決定し、徐々に育成方位をZ軸方向に向けるよう種結晶を加工することで最終的にZ軸方向の育成を実現した。

図1にZ軸方向に育成したNd:LaVO₄単結晶写真を示す。口径約5mm、直胴部約40mmの透明で紫色の結晶を得ることができた。直胴部の形状は円柱形でファセットも存在しないが、育成中に結晶の直径が徐々に細くなる特徴があり、先端側で細くなるような形状であった。また、ネックから直胴部へと結晶の直径を増加させる際に、引き下げ方向に対して急角度のファセットが発達し、徐々に太らせることが困難であった。

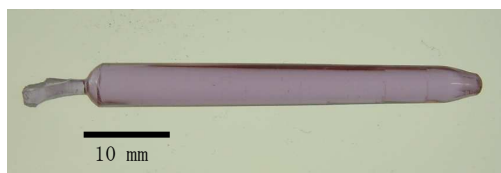


図1 Z軸方向に育成したNd:LaVO₄単結晶

Ndを5mol%ドープした結晶の先端部について偏光顕微鏡により直交ニコル下でオルソスコープ観察をおこなった結果を図2に示す。他の濃度についても、すべて図2と同様に小傾角粒界やインクルージョンなどの巨視的欠陥を含まない、良質な結晶が得られた。

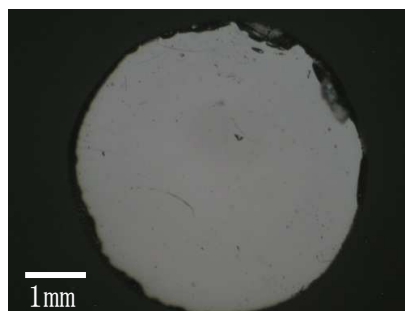


図2 Ndを5mol%ドープしたNd:LaVO₄単結晶の横断面の偏光顕微鏡写真(直交ニコル)

図3にZ軸に平行に観察したコンスコープ像を示す。典型的な二軸性結晶のそれであり、この像から、他の光学的弾性軸方向(XおよびY)が図中に示されたように決定できる。

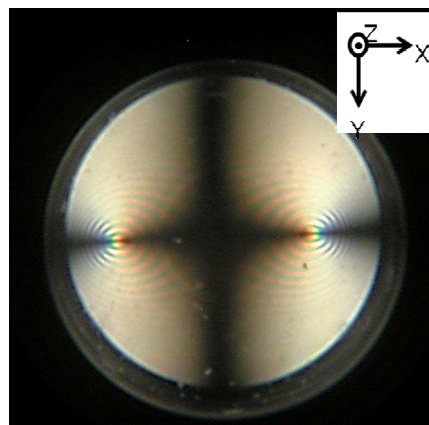


図3 Z軸に平行に観察したコンスコープ像

各弾性軸に沿ったそれぞれの主屈折率はDuc de Chaulnes法より $\alpha \approx -2.09$, $\beta \approx -2.09$, $\gamma \approx -2.22$ であり、複屈折は0.13程度であると見積もることができた。 α と β の値が等しいが、実際には $\alpha < \beta$ である。このようなずれは、試料を通して焦点を合わせる際に、結晶中のひずみなどの影響により目印を明確に捉えることができず、焦点距離に誤差が生じたために生じたものであると考えられる。

(2) Nd:LaVO₄の熱特性

TMAによる測定結果に基づき算出した熱膨張係数を算出しYVO₄およびGdVO₄の熱膨張係数と共に表1にまとめる。これよりLaVO₄の熱膨張係数は $5.5\text{--}14 \times 10^{-6}/\text{K}$ であり、YVO₄よりも若干大きいことがわかった。また、異方性は熱膨張係数の比で評価できる。LaVO₄において最も小さい熱膨張係数(Y軸: $5.50 \times$

$10^{-6}/\text{K}$) と最も大きい熱膨張係数 (Z 軸: $14.5 \times 10^{-6}/\text{K}$) の比は 0.38 であり, これは YVO_4 における熱膨張係数の比 (0.39) と同程度である. これより, 熱膨張係数は YVO_4 よりも若干大きい, 異方性は同程度であり, 実用上大きく影響することは無いと考えられる.

表 1 Nd レーザー母結晶の熱膨張係数

母結晶	熱膨張係数 (10^{-6}K^{-1})
LaVO ₄	7.99 (X-axis)
	5.50 (Y-axis)
	14.5 (Z-axis)
YVO ₄	4.43 (a-axis)
	11.37 (c-axis)
GdVO ₄	1.5 (a-axis)
	7.3 (c-axis)

レーザー結晶は温度上昇に伴い, 体積変化の他にも熱レンズ効果や熱収差, 熱複屈折などの様々な熱効果を誘起し, ビーム品質の劣化が発生する. このような熱効果を避けるために, レーザー結晶には高い熱伝導率が求められている. 図 4 にそれぞれの物理量を掛け合わせることで得られた熱伝導率と Nd 濃度との関係を示す.

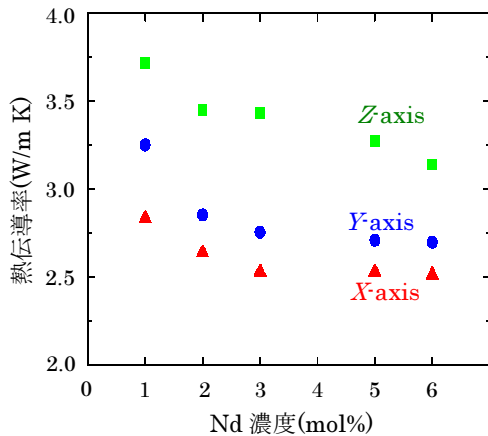


図 4 Nd:LaVO₄ の熱伝導率

最も熱伝導率が大きい方向である Z 軸方向においてその熱伝導率は $3.1\text{--}3.8\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり, これは最も熱伝導率が小さい方向である X 軸方向の熱伝導率 $2.5\text{--}2.9\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ より 1.3 倍程度大きいことがわかった. したがって, 高出力レーザーシステムにおいて熱を逃がす方向は Z 軸方向が最適であると考えられる. また, 熱伝導率の Nd³⁺濃度依存性も大きく, 6mol%ドープした結晶においては 1mol%ドープの結晶と比較して, 熱伝導率は 80%程度に落ちることがわかった. これより, レーザー発振において熱の影響が認められる場合には Nd³⁺濃度が小さい結晶を用いる必要があると考えられる.

(3) 分光学的特性

AlGaAs を用いた LD の波長が 808nm である

ことより, LD 波長と一致する 800nm 付近の吸収帯が LD 励起において重要であるとされる. 図 5 に 4mol% をドープした結晶について算出した吸収断面積を波長に対してプロットしたこの波長帯域における吸収スペクトルを示す.

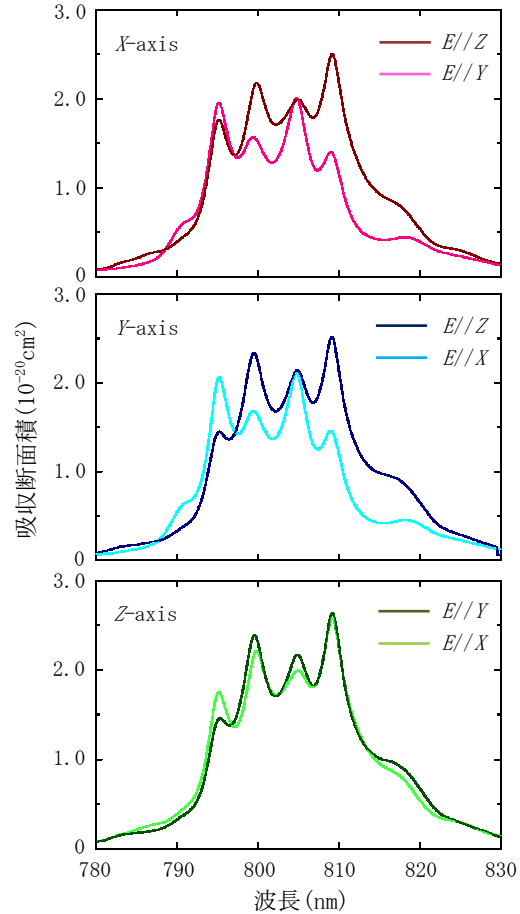


図 5 Nd:LaVO₄ の吸収スペクトル

808nm における吸収断面積はいずれの方向においても約 $2.0 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ であり, 吸収帯の半値幅は 20nm 程度と非常に大きいことがわかった. Nd:LaVO₄ は Nd:YAG と比較して, 吸収断面積は約 3 分の 1 である. 大きいカチオンサイトに Nd³⁺を置換したことにより, 様々な状態が可能となり, 励起準位広がりが出て, 吸収帯全体の吸収強度が低くなったと考えられる. 偏光依存性に関しては, 他のバナデイトほど顕著ではない. LaVO₄ においては, La および V を中心とした配位多面体は, いずれもどの弾性軸に沿って連なっているわけではなく, 特別相互作用が強いと考えられる軸が存在しないため, 異方性が小さいものと考えられる. LD 励起では一般に端面励起が用いられるが, このためには, 偏光依存性が最も小さい Z 軸に沿った励起光の入射が好ましいことがこの結果からわかる.

図 6 に Z 軸に平行方向の発光スペクトルを示す. 吸収スペクトルの場合と同様に, 偏光

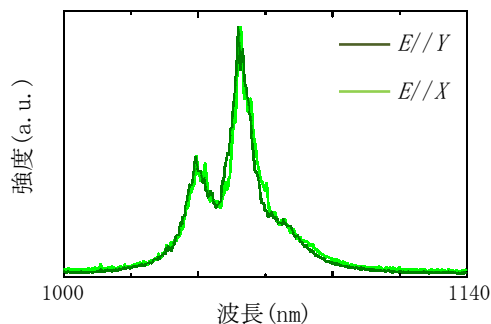


図6 Nd:LaVO₄の発光スペクトル

依存性はほとんど見られない。シュタルク分裂によるピーク分離が見られるが、いずれもNd³⁺の発光としては非常にブロードであり、大きい方のピーク単独でもその半価幅は10nm程度である。Yb:YAGは、9nm程度の蛍光帯幅を有し、400fs程度の超短パルス発振を実現していることから、Nd:LaVO₄は超短パルス発生のために十分ブロードな蛍光帯幅を有していることがわかる。

Nd濃度と蛍光寿命との関係を図7に示す。濃度消光によるNdドーパ量の増加に伴う蛍光寿命の減少が観られる。しかしながら、Nd:YVO₄ (1mol%)の蛍光寿命が90μsであることを考慮すると、Nd:LaVO₄は高濃度ドーパの結晶においても比較的長い蛍光寿命を示していることがわかる。これより、5mol%程度の高濃度ドーパの結晶においてもレーザー発振が期待できるため、吸収断面積が小さいという欠点を補うことが可能であり、さらにレーザーシステムの小型化も可能であると考えられる。

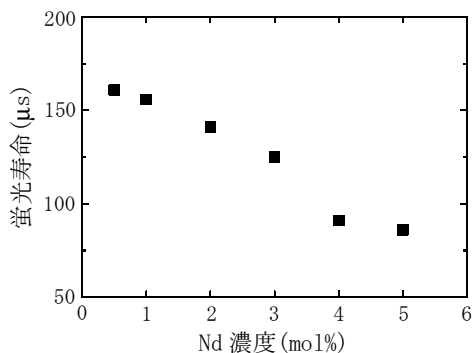


図7 Nd濃度と蛍光寿命の関係

(4) レーザー発振特性

レーザー発振において最適な出力ミラーを決定するために、Nd³⁺濃度が2mol%の結晶に対し、出力ミラーとしてT=1, 5, 10%を用いたときの入出力特性の測定をおこなった。得られたレーザー発振閾値とスロープ効率を図8に示す。ここで、励起光812nmに対してレーザー光が1064nmであるため、理論的な限界は76.3%である。それに対し、本研究ではT=10%においてほぼ理論限界の値を得ること

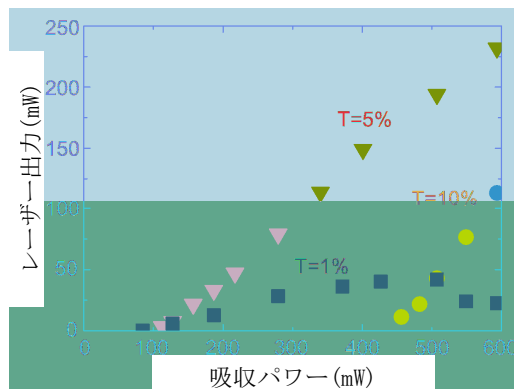
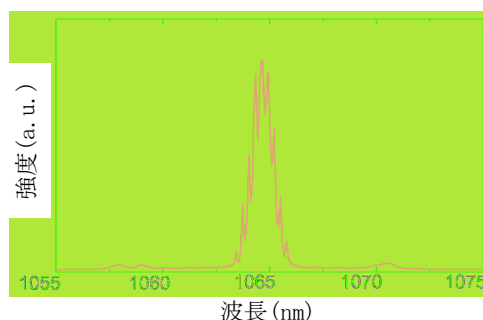


図8 Nd:LaVO₄を用いたレーザー発振特性

ができた。また、レーザー発振閾値は500mW以下であることがわかった。Yb:YAGの発振閾値がT=1%においても1.2W程度であることと比較すると、大幅な閾値の改善が可能であり、目論見通りYbレーザーよりも容易にレーザー発振が可能な材料であることがわかった。しかし、他のNdレーザーと比較すると若干発振閾値が大きくなっている。これは、蛍光帯のブロード化による誘導放出断面積の減少が原因であると考えられる。本研究においては、スロープ効率と発振閾値を総合的に考慮し、T=5%のミラーを出力ミラーとして用いることとした。

入出力特性の評価より、今回のセットアップで発振閾値が高く、高効率であると考えられるNd³⁺:2mol%-T=5%の組み合わせにおいて、マルチモード発振におけるレーザー発振スペクトルの測定をおこなった。励起光のチタンサファイアレーザーがパルス発振しているため、レーザー光もパルス発振である。そのため、ファンクションジェネレータによりトリガーをかけてスペクトルの測定をおこなった。分光器による波長のスキャン速度は0.15nm/minであり、それを積分してスペクトルとした。測定したレーザー発振スペクトルを図9に示す。



蛍光の中心波長での発振以外にも1060, 1070nm付近でレーザー発振していることがわかる。また、スペクトルが細かく割れていることより、複数の縦モードが同時に発振していることが確認できた。9nm以上の広い蛍光帯幅を有しているにも関わらず、中心波長

では 2nm 程度の発振波長領域しか得られなかった理由としては、強度の強いモードにより、弱いモードのエネルギーが奪われていることが考えられる。しかし、1060, 1070nm 付近のレーザー発振は中心波長からエネルギー的に離れているために生き残ったモードであると考えられ、実際のゲインは少なくとも 14nm の範囲で得られることが予測される。これより算出される理論的なパルス幅は 300fs 程度であり、超短パルスレーザー材料として有望であることが確認できた。

(5) 成果のまとめ

本研究では、Nd:LaVO₄には焦点を絞り、LD 励起超短パルスレーザー材料としての可能性を検討し、以下のような成果が得られた。

1. 浮遊帯溶融法により良質な単結晶の育成が可能である。
2. 吸収断面積は小さいものの、超短パルス発振に必要とされるブロードな蛍光帯を有している。
3. 実用上、十分な熱的・機械的特性を有している。
4. レーザー発振自体は容易であり、少なくとも 14nm というブロードなレーザー発振波長領域を示すことから、300fs 以下の超短パルス発生が可能である。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 8 件)

- M. Higuchi, T. Sano, S. Yomogida, T. Ogawa, S. Wada, J. Takahashi, "Float zone growth and spectroscopic properties of novel Nd-doped vanadate single crystals", The 16th International Conference on Crystal Growth, 2010年8月10日 (北京)
- S. Yomogida, M. Higuchi, T. Ogawa, S. Wada, J. Takahashi, "Float zone growth and spectral properties of Nd:LaVO₄ single crystals", 3rd International Congress on Ceramics, 2010年11月15日 (大阪)
- S. Yomogida, M. Higuchi, T. Ogawa, S. Wada, J. Takahashi, "Float zone growth and spectroscopic properties of Nd:LaVO₄ single crystals", International Conference on Materials for Advanced Technologies, 2011年6月30日 (シンガポール)
- 樋口幹雄, 蓬田翔平, 小川貴代, 和田智之, 高橋順一, 「超短パルスレーザーを指向したNd:LaVO₄単結晶の育成とその評価」, 第72回応用物理学会学術講演会, 2011年9月1日 (山形)
- 蓬田翔平, 樋口幹雄, 小川貴代, 和田智之, 高橋順一, 「超短パルスレーザーを指向したNd:LaVO₄単結晶のFZ育成とその光学的性質」, 第41回結晶成長国内会議, 2011

年11月3日 (つくば)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口 幹雄 (HIGUCHI MIKIO)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 40198990

(2) 連携研究者

和田 智之 (WADA SATOSHI)

理化学研究所・光グリーンテクノロジー

特別研究ユニット・ユニットリーダー

研究者番号: 90261164