

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04926

研究課題名(和文) 青緑・緑・橙・赤色域での短パルスレーザーを実現するフッ化物透明セラミックスの開発

研究課題名(英文) Development of transparent fluoride ceramics that realizes short pulse lasers in the blue-green, green, orange, and red regions

研究代表者

藤岡 加奈 (Kana, Fujioka)

大阪大学・レーザー科学研究所・准教授

研究者番号：00762395

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：青色半導体レーザー励起の可視域レーザー材料として3価のPrを添加したフッ化カルシウムおよびフッ化ストロンチウムの透明セラミックス化を目指した。Prのクラスター化による消光を抑制するためのバッファイオンとして、3価のLaが適しており添加濃度はPrの約5倍が最適であることを明らかにした。光散乱、吸収の低減には、材料粉体を合成する際にフッ素を過剰に供給することが有効であることを明らかにした。これらの手法によってPr,La:CaF<sub>2</sub>セラミックスで波長550 nmにおける直線透過率が約86%に到達した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

透光性の高いPr添加セラミックスの製作が可能となり、可視域(波長500～600 nm)での新しいレーザー材料の可能性を開いた。今後、さらなる透明化が進めば、レーザー微細加工、各種分析、バイオ・医療イメージング、および映像・照明分野への応用が期待できる。分光学的には、Pr添加フッ化物材料に関して、結晶とAlF<sub>3</sub>系ガラス以外では報告例のない誘導放出断面積をJudd-Ofelt解析によって評価し、AlF<sub>3</sub>系ガラスに比べて高いことを確認した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to realize transparent ceramics of calcium fluoride and strontium fluoride doped with trivalent Pr ions. The addition of trivalent La ions as the buffer ion was efficient to suppress the fluorescence quenching due to the clustering of Pr ions. The optimum doping density ratio of La to Pr was approximately 5. To reduce the optical scattering and absorption in the sintered ceramics, the oversupply of fluorine was effective in the liquid phase synthesis of the fluoride powder. Based on such knowledge, we have achieved the transparent Pr,La:CaF<sub>2</sub> ceramics of which in-line transmission is 86%.

研究分野：光学材料

キーワード：透明セラミックス 可視域レーザー材料 プラセオジウム アルカリ土類金属フッ化物 濃度消光 クラスター抑制 フッ素欠陥 イオン拡散

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

波長 500~600nm 付近のレーザーは、微細加工、各種分析、バイオ・医療イメージング、映像・照明分野からの期待が大きいが、半導体を含めて決め手のレーザー材料が未だ無い。本研究では、青色半導体レーザー (LD) 励起によって青緑、緑、橙、赤色で発振可能な Pr<sup>3+</sup>添加レーザーセラミックスを世界に先駆けて実現することを目指す。母材としては、励起状態吸収や多フォノン緩和(非放射損失)の抑制のためにフッ化物が適している。特に、CaF<sub>2</sub> および SrF<sub>2</sub> は、従来の LiYF<sub>4</sub> や LiLuF<sub>4</sub> と比べて、高伝導率、小さな熱レンズ (かつ凹レンズ)、等方性媒質であり偏光依存性が無くセラミックス化が可能、市販青色 LD による励起に適した広い吸収帯、短パルス動作を可能とする広い発光線幅を有する。

## 2. 研究の目的

Pr<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> 透明セラミックスは図 1 に示すように 480~740 nm の波長域に多数の発光線を有し、蛍光スペクトルは希土類バッファーイオン (以下 Bu<sup>3+</sup> と略す) の共添加や母材に大きく依存する。これらの特徴を活用し、線幅が 10~20 nm で、ピコ秒・サブピコ秒発振・増幅に適した可視域レーザー材料を開発する。Pr<sup>3+</sup>クラスター化に伴う消光を抑制するために、Bu<sup>3+</sup>イオン種と濃度の最適化する。また、Pr<sup>3+</sup>を発光イオンとする希土類添加微結晶粉体 (Pr<sub>x</sub>Bu<sub>y</sub>M<sub>1-(x+y)</sub>F<sub>2+x+y</sub>) を液相合成し、これを 1000 程度で焼結して透明レーザーセラミックスを得るための技術を確認する。

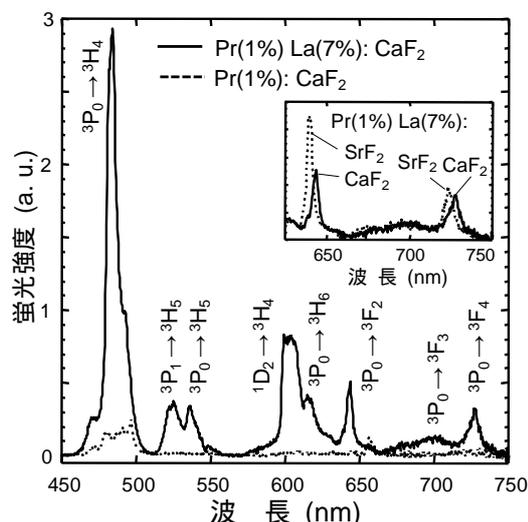


図 1 試作した Pr<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub>, Pr<sup>3+</sup>:SrF<sub>2</sub> 透明セラミックスの蛍光に対する La 添加効果、及び母材の影響。

## 3. 研究の方法

### (1) Bu<sup>3+</sup>イオン種の選択と添加濃度の最適化

Bu<sup>3+</sup>イオンとしては、Pr<sup>3+</sup>の発光、吸収に影響を及ぼさない希土類イオンとして Y<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>を候補とした。それぞれの塩化物試薬水溶液に KF 水溶液を添加して反応させ、沈澱物を乾燥して粉末 X 線回折解析 (XRD) にて組成の同定を行った。

次に、Pr<sup>3+</sup>を 1 at.% と固定し、選択した Bu<sup>3+</sup>添加濃度を 0~10 at.% で変化させて製作したセラミックスについて蛍光強度と蛍光寿命の測定結果からの最適な添加濃度を決定した。

### (2) Pr<sup>3+</sup>添加濃度の最適化 (濃度消光の抑制)

CaF<sub>2</sub> と SrF<sub>2</sub> において最適 Bu<sup>3+</sup>濃度に基づいて Pr<sup>3+</sup>添加濃度の最適化を行った。Pr<sup>3+</sup>と Bu<sup>3+</sup>の濃度比を固定し、Pr<sup>3+</sup>添加濃度を 0.5~2.5 at.% と変化させたサンプルについて蛍光寿命を計測し、濃度消光の抑制条件を決定した。

### (3) セラミックス透明化手法の確立

1400 程度の融点に対して 1000 程度の温度で焼結するため、長距離のイオン拡散は望めない。また、Pr<sup>3+</sup>-Bu<sup>3+</sup>クラスターの効率的な生成を促す必要がある。準備研究で、混合粉体よりも一括合成粉体 (Pr<sub>x</sub>Bu<sub>y</sub>Ca<sub>1-(x+y)</sub>F<sub>2+x+y</sub>) を用いることで組成の均一化と透明性が格段に向上することを確認している。本研究では、材料粉体の製作方法と粒度分布、焼結及び熱間等方圧加圧 (HIP)

処理の温度と時間のさらなる最適化を図り、透過率の向上を目指す。

#### 4. 研究成果

##### (1) $Bu^{3+}$ イオン種の選択

液相合成で製作したバッファー元素フッ化物粉体の XRD ピークパターンを図 2 に示す。La の場合は  $LaF_3$  の PDF データとよく一致しているが、Y および Gd の場合は  $YF_3$  および  $GdF_3$  以外のピークも多数見られた。この結果より、本合成手法においては  $Bu^{3+}$  として  $La^{3+}$  が適していると結論づけた。

##### (2) $La^{3+}$ 添加濃度の最適化

$Pt^{3+}$  を 1 at.% に固定し、 $La^{3+}$  を 0~10 at.% で変化させたセラミックスの 443 nm 励起の蛍光スペクトルの  $La^{3+}$  添加濃度依存性を図 3 に示す。また、図 3 から抽出した 470~500 nm、515~545 nm、595~625 nm、630~660 nm、705~735 nm における蛍光スペクトル面積の  $La^{3+}$  添加濃度依存性を図 4 に示す。 $La^{3+}$  無添加(0 at.%)と比較すると、 $La^{3+}$  添加によって蛍光スペクトルピーク強度と面積が増加していることから、 $La^{3+}$  添加による  $Pt^{3+}$  クラスタ化による消光が抑制できていることを確認できた。また、どちらの母材に対しても  $La^{3+}$  添加濃度が 7 at.% で蛍光スペクトル面積が最大となった。

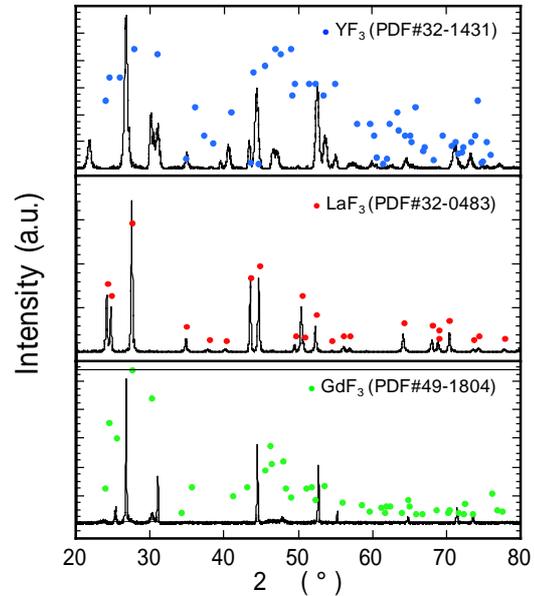


図 2 バッファー元素候補のフッ化物粉体の XRD パターン。

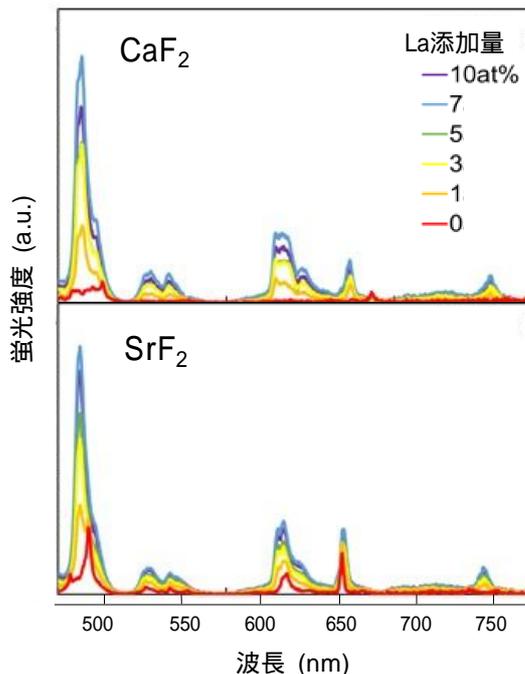


図 3 443 nm 励起の蛍光スペクトルの  $La^{3+}$  添加濃度依存性。

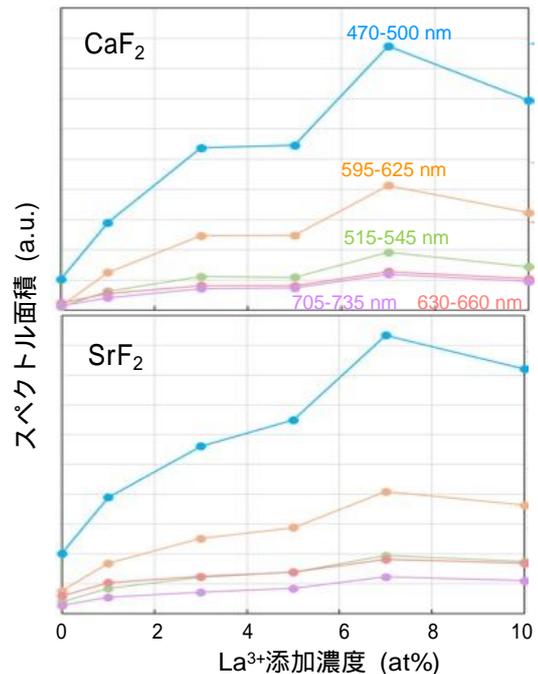


図 4 発光波長別の蛍光スペクトル面積の  $La^{3+}$  添加濃度依存性。

上記の各サンプルを波長 443 nm で短パルス励起して  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  遷移の蛍光減衰波形を測定し、蛍光寿命 (ピークから  $1/e$  までの時間で定義) を求めた。その結果を表 1 にまとめる。どちらの

母材についても  $\text{La}^{3+}$  添加濃度が 5 at.% の蛍光寿命が最大となり、その後、飽和した。報告されている  $\text{Pr}^{3+}$  添加フッ化物結晶の蛍光寿命は 33.5 ~ 43.5  $\mu\text{s}$  で、 $\text{La}^{3+}$  添加濃度が 5 at.% 以上の蛍光寿命と同程度であることより、消光が抑制されている判断できる。以上のことから、 $\text{Pr}^{3+}$  のクラスターに起因する消光を十分に抑制するには、 $\text{Pr}^{3+}$  に対して約 5 倍の濃度の  $\text{La}^{3+}$  が最適であることを明らかにした。

表 1 蛍光寿命の  $\text{La}^{3+}$  添加濃度依存性。

$\text{La}^{3+}$ 添加濃度 [at.%]	蛍光寿命 [ $\mu\text{s}$ ]	
	$\text{SrF}_2$	$\text{CaF}_2$
0	8.3	13.8
1	34.1	21.0
3	32.2	16.2
5	46.0	37.1
7	32.9	36.1
10	46.5	35.8

### (3) $\text{Pr}^{3+}$ 添加濃度の最適化

上記の最適  $\text{La}^{3+}$  濃度に基づき  $\text{Pr}^{3+}$  と  $\text{La}^{3+}$  の濃度比を 1:5 に固定し、 $\text{Pr}^{3+}$  添加濃度を 0.5~2.5 at.% と変化させたサンプルの蛍光寿命を表 2 に示す。蛍光減衰曲線計測の条件、蛍光寿命の算出は上記と同様である。いずれの母材でも、蛍光寿命は  $\text{Pr}^{3+}$  添加濃度が 1.0 at.% の場合に最大となった。

表 2 蛍光寿命の  $\text{Pr}^{3+}$  添加濃度依存性。

$\text{Pr}^{3+}$ 添加濃度 [at.%]	$\text{La}^{3+}$ 添加濃度 [at.%]	蛍光寿命 [ $\mu\text{s}$ ]	
		$\text{SrF}_2$	$\text{CaF}_2$
0.5	2.5	28.3	30.1
1.0	5.0	30.0	37.1
2.0	10.0	28.4	22.6
2.5	12.5	26.8	23.9

また、 $\text{CaF}_2$  母材では、 $\text{Pr}^{3+}$  添加濃度が 2.0 at.% 以上になると蛍光寿命が著しく減少した。以上のことより、 $\text{Pr}^{3+}$  添加濃度が 1.0 at.% 以上で濃度消光が発生すると判断できる。

### (4) セラミックス透明化手法の改善

市販の  $\text{CaF}_2$  (あるいは  $\text{SrF}_2$ ) 粉体と希土類フッ化物 ( $\text{PrF}_3$ 、 $\text{LaF}_3$ ) 粉体を混合した材料粉体に比べて、一括合成粉体で製作したセラミックスは黒化しやすい傾向があった。この原因として、一括合成粉体は粒子径が小さくかつ結晶性が低いために、焼結時にフッ素欠陥が発生する可能性があると考えた。そこで、KF の滴下量を化学量論比よりも多めに設定した。

また、合成粉体の Pr および La の濃度を ICP 質量分析、発光分析したところ、設計値の半分程度であることが分かった。これは、液相合成において  $\text{CaF}_2$  (あるいは  $\text{SrF}_2$ ) と希土類が完全な固溶体になるのは難しいため、合成後の水洗い工程で流れ出すためと推測される。そこで、合成時の試薬として希土類の塩化物を設計値の 2 倍程度に増やすことで対応した。

得られたセラミックスの外観写真と透過スペクトルを図 5 に示す。波長 445 nm 近傍の吸収が青色 LD 励起に適しており、500~580 nm 及び 610~800 nm の蛍光波長域で比較的高い透明度が得られた。Pr,La: $\text{CaF}_2$  (厚さ 2.3 mm) 及び Pr,La: $\text{SrF}_2$  (厚さ 2.9 mm) について、それぞれ 86% および 78% の直線透過率 (波長 550 nm) を達成した。今後、透光性のさらなる向上に向けて最適化を図りたいと考えている。

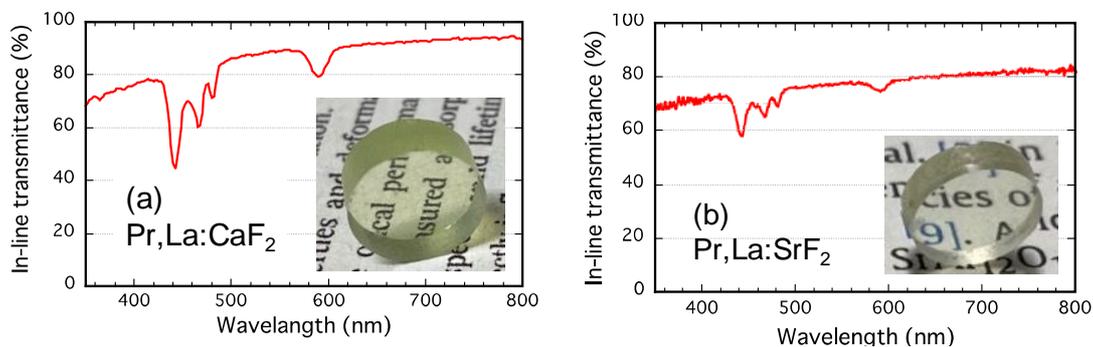


図 5 Pr,La: $\text{CaF}_2$  および Pr,La: $\text{SrF}_2$  セラミックスの外観写真と直線透過スペクトル。

### (5) 誘導放出断面積の評価

結晶以外の Pr 添加フッ化物材料の誘導放出断面積に関しては、 $\text{AlF}_3$  系のガラス[1]を除いてセラミックスでは報告例が無いので、Judd-Ofelt 解析を行った。手順は以下の通りである。 $\text{Pr,La:CaF}_2$  セラミックスの実測透過スペクトルから不純物による吸収や光散乱のバックグラウンドを除去し、吸収断面積スペクトルを求める。吸収断面積スペクトルからそれぞれの吸収遷移バンドに関する吸収振動子強度を求め、Judd-Ofelt パラメータを評価する。Judd-Ofelt パラメータと実測蛍光スペクトルを用いて、各遷移バンドの A 係数、蛍光分岐比、誘導放出断面積および蛍光寿命を評価する。実測蛍光スペクトルと蛍光寿命を用いて Fuchtbauer-Ladenburg 式から評価した誘導放出断面積と比較する。なお、各遷移バンドの簡約行列要素は Weber の計算値[1]を用いた。

Judd-Ofelt パラメータは、 $\Omega^2=1.04 \times 10^{-20}$ 、 $\Omega^4=1.73 \times 10^{-20}$  および  $\Omega^6=4.73 \times 10^{-20}$  であり、蛍光寿命は  $33 \mu\text{s}$  であり実測値とほぼ一致した。また、 $\text{Pr}^{3+} \ ^3\text{P}_0 \ ^3\text{H}_4$  および  $\text{Pr}^{3+} \ ^3\text{P}_0 \ ^3\text{F}_2$  遷移の誘導放出断面積スペクトルを図 6 に示す。これらのピーク値は  $\text{AlF}_3$  系のガラスでの藤本等の評価値[2]に比べて、1.1 倍および 2.6 倍高い値であった。

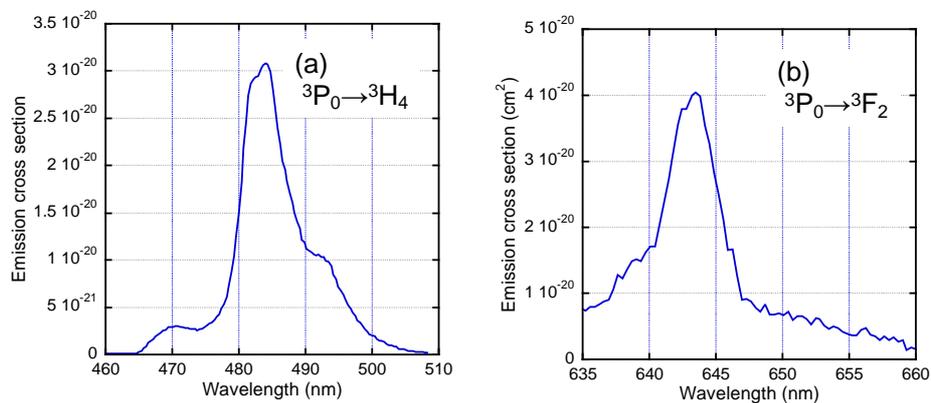


図 6  $\text{Pr,La:CaF}_2$  セラミックスの  $\text{Pr}^{3+} \ ^3\text{P}_0 \ ^3\text{H}_4$  および  $\text{Pr}^{3+} \ ^3\text{P}_0 \ ^3\text{F}_2$  遷移の誘導放出断面積ス

### < 引用文献 >

[1] M. J. Weber, J. Chem. Phys, **48**, 4774 (1968).

[2] Y. Fujimoto and M, Yamazaki, doi: 10.1109/CLEOE-EQEC.2009.5196486.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤岡加奈
2. 発表標題 新しいセラミック光学材料の開発 フッ化物レーザーセラミックスと複合セラミック蛍光体
3. 学会等名 レーザー学会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤岡加奈
2. 発表標題 新規光学材料多結晶の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鶴田知之
2. 発表標題 可視域レーザー材料の開発 Pr添加アルカリ土類金属フッ化物セラミックス
3. 学会等名 レーザー学会
4. 発表年 2023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
研究分担者	樫本 孝治  (Tsubakimoto Koji)  (90270579)	大阪大学・レーザー科学研究所・准教授    (14401)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	日野 維乃  (Hino Ykino)	大阪大学・大学院工学研究科・博士前期課程学生  (14401)	
研究協力者	鶴田 知之  (Tsuruta Tomoyuki)	大阪大学・大学院工学研究科・博士前期課程学生  (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関