

平成21年5月15日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550188

研究課題名 (和文) 半導体レーザー励起超短パルスレーザーを指向したネオジウム添加新規バナデイト単結晶の開発

研究課題名 (英文) Development of novel Nd-doped vanadate single crystals for LD-pumped ultra-short pulse lasers

研究代表者

樋口 幹雄 (HIGUCHI MIKIO)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40198990

研究成果の概要：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、新規バナデイト Nd:Ca₉La(VO₄)₇および Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂ 単結晶の育成をおこない、その分光学的性質を調査した。両者ともに大気雰囲気下での育成により、部分的にはあるが、比較的良質な結晶が得られた。これらの結晶は幅の広い吸収帯ならびに発光帯を有しており、LD 励起フェムト秒レーザー材料として有望であることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：無機合成

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：固体レーザー、超短パルス、ネオジウム添加、バナジウム酸塩、単結晶、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。現在、実用化されているフェムト秒レーザーは発振素子として Ti:Al₂O₃ を用いているが、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、Yb レーザーは 4f

軌道の基底準位のシュタルク分裂を利用する準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。一方、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ブされ、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価幅が狭く、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。例えば、Nd:GdVO₄ の 1μm 帯のレーザー発振において理論的に可能なパルス幅は数ピコ秒であり、実際にはそれよりもさ

らに長い数十ピコ秒での発振に成功しているにすぎない。

著者らがおこなってきた浮遊帯溶融法による Nd ドープ希土類バナデイト単結晶に関する研究において、母結晶を構成する希土類イオンのイオン半径が大きくなくにしたがって、発光スペクトルの 1 μ m 帯の半価幅が広がる傾向にあることが明らかになっている。このことは、Nd³⁺とそれを取り囲む酸素イオンの距離が離れるにつれて、結晶場が弱まり、レーザー準位が縮退しやすくなるということの意味している。したがって、Gd³⁺よりも大きいサイトに Nd³⁺を導入することにより、発光ピークがさらにブロード化することが期待される。また、発光帯の半価幅の母結晶の構造の対称性が低く、より多くの希土類サイトが存在することによっても増大することが予想される。

固体レーザーの領域において、LD 励起が可能なフェムト秒レーザーシステムの構築は危急の課題のひとつであるが、現状では材料開発が最大のネックになっているといっても過言ではない。レーザー材料に関する国際的な開発状況を鑑みると、近年は中国における研究開発が非常に顕著である、我が国における新しい結晶材料の開発およびその設計指針の確立は急務である。

2. 研究の目的

本研究では、上記の条件を満足することができる次の 2 種類の希土類バナデイト結晶について浮遊帯溶融 (FZ) 法によってレーザー級の高品質結晶を育成するとともに、その分光学的性質を詳細に調べることにより、Nd 添加結晶を使用した LD 励起フェムト秒レーザーシステムへの応用の可能性について検討した。

① Nd:Ca₉La(VO₄)₇

② Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂

両結晶ともに、その母結晶の育成に関してはすでに報告があるが、Nd³⁺を添加し、レーザー材料としての観点からの報告は一切なされていない。しかしながら、Nd³⁺が置換可能な Ca および La サイトが結晶構造中に複数存在することから、Nd³⁺のよりブロードな発光が期待される。

3. 研究の方法

(1) 結晶育成

大型単結晶の結晶育成法としては、チョクラスキー (Cz) 法が一般的であるが、この方法には以下のような問題点がある：一般的に希土類バナデイトは高融点であることから、ろつぽ材がイリジウムに限定され、その酸化を防ぐために低酸素分圧下で育成をおこなわなくてはならない。結果として、バナジウムが還元され、融液組成が変動し、包有物生成の原因となる。結晶中の包有物は光学用途

においては光錯乱中心となり、大きく品質を劣化させてしまう。これに対して、FZ 法はろつぽ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 CaCO₃(4N)、La₂O₃(4N)、V₂O₅(4N)、Nd₂O₃(3N)を用いた。それぞれ Nd を V 以外の陽イオン中で 1mol%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。粉碎後、ラバープレス法により成形し、900°Cで焼結して原料棒を作製した。溶融帯移動速度：1-5mm/h、回転数：5rpm(上軸)、40rpm(下軸)、雰囲気：N₂、O₂または Air (1liter/min)として結晶育成をおこなった。結晶育成装置は双楯円型赤外線集中加熱炉 (1.5kW ハロゲンランプ)を用いた

(2) 結晶の評価

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、偏光顕微鏡をもちいた歪の観察および X 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。

偏光顕微鏡観察によって明らかとなった比較的良質な部分を採取し、吸収および発光スペクトルの計測をおこない、超短パルス発生の可能性について検討した。

4. 研究成果

(1) 結晶育成

ジルコン型希土類バナデイト (REVO₄) の結晶育成の実績から、まず、酸素 100%の雰囲気での育成を両結晶について試みたところ、図 1 に示すように、溶融帯中への気泡の蓄積が観察された。気泡の起源は焼結体原料棒中に残存する空隙に含まれる酸素ガスと考えられ、原料の溶融とともに短時間で肥大・破裂し、育成速度によらず、安定した育成をおこなうのは困難であった。

窒素雰囲気下では、5 mm/h という比較的速い速度でも両結晶とも溶融帯中に気泡が溜まらず、安定した育成が可能であった。しかしながら、得られた結晶はそれぞれ以下のような問題点があった。Nd:Ca₉La(VO₄)₇では、as-grown 結晶は結晶全体に曇りがかかり、半透明の状態であり、アニールをおこなっても曇りがとれることはなかった。また、結晶内部を光学顕微鏡で観察したところ、多くの気泡が取り込まれていることがわかった。窒素雰囲気では、バナジウムイオンが還元されて組成的過冷却が生じ、気泡を取り込んで結晶化しているのではないかと思われる。比較的、気泡を内包していない種結晶側も白濁しているため、曇りの原因は気泡以外の散乱源に因るものと考えられる。Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂においては、全体的に不透明の結晶が得られた。

アニール後も結晶は透明になることはなかったことから、前者と同様にバナジウムイオンの一部が還元され、一種のブロンズを生成している可能性がある。結晶内部には非常に多くの気泡が取り込まれていた。

雰囲気気を大気とすることで、Nd:Ca₉La(VO₄)₇では1mm/h以下の速度で、Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂については3mm/h以下の速度で比較的安定した育成が可能であるとともに透明な結晶を得ることができた。図1に両者の大気中で育成した as-grown 結晶を示す。雰囲気として80%の窒素を含むことにより、熔融帯中の酸素ガス種を効果的に拡散により排出するとともに、20%の酸素により、バナジウムイオンの還元を防ぐことができたものと考えられる。ただし、育成速度を早くすると、熔融体中の気泡の蓄積は顕著となるため、できるだけ遅い速度での育成が好ましい。なお、以上の雰囲気と育成の難易度の関係はNd濃度にはまったく依存しなかった。

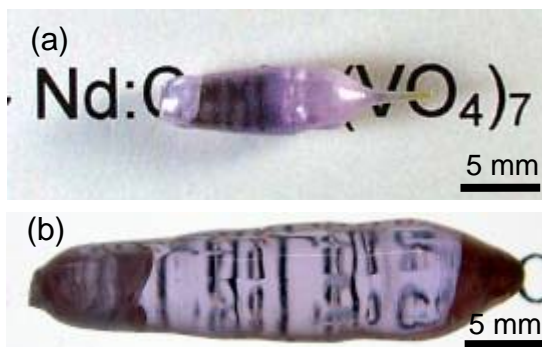


図1 FZ法により育成した(a) Nd:Ca₉La(VO₄)₇ および(b) Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂単結晶。

大気中で育成された結晶の偏光顕微鏡観察の結果を図2に示す。両結晶ともに、気泡と考えられる包有物の取り込みを完全に抑制することはできなかった。しかしながら、巨視的欠陥を含まない領域も広く存在し、基本的な分光学的性質を測定するためには十分なサイズの試料を採取可能であるとともに、顕著な歪は観察されなかった。

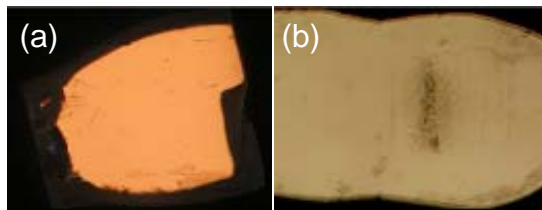


図2 偏光顕微鏡写真：(a) Nd:Ca₉La(VO₄)₇；
(b) Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂

結晶内のバナジウムを除く陽イオンの分布状態を調べるため、EPMAによる線分析をおこなった。図3はNd:Ca₉La(VO₄)₇におけるCa、LaおよびNdの成長方向に沿った濃度分布である。いずれの元素も育成開始初期からほぼ

一定の濃度を保っており、結晶全体にわたって組成的に均一であることがわかる。Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂についても同様の結果が得られた。

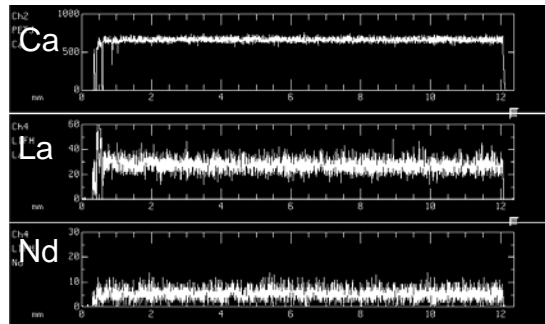


図3 Nd:Ca₉La(VO₄)₇単結晶におけるCa、LaおよびNdの育成方向に沿った濃度分布。

以上のように、得られる結晶のサイズおよび品質面からはまだ問題が残されているものの、いずれの系についても基本的な物性を測定するには最低限の要求を満たすことができる単結晶を育成することができた。

(2) 分光学的特性

Ndドープ結晶は一般的に800nm近傍に強い吸収帯が存在し、通常のLD励起Ndレーザーではこの波長で発振する比較的安価なLDを使用している。一方、Nd³⁺は890nm近傍でもかなり強い吸収を示すことが知られているが、この波長はNd³⁺のレーザー上準位への直接励起に相当するため、高効率でのレーザー発振が期待される。このような観点から、吸収スペクトル測定を700-1000nmの範囲でおこなった。図4にNd 1mol%添加Ca₉La(VO₄)₇単結晶およびCa₂La_{0.67}(VO₄)₂単結晶の吸収スペクトルを比較して示す。両結晶とも808nm近傍に大きいピークを持ち、その吸収係数はNd:Ca₉La(VO₄)₇が22 cm⁻¹、Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂は3.5 cm⁻¹であることがわかった。現在LD励起固体レーザー材料として広く用いられて

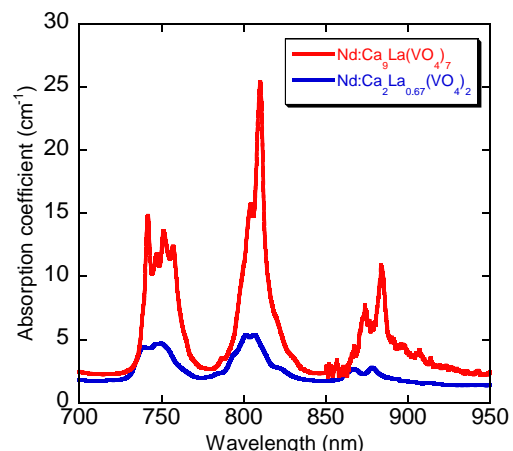


図4 Nd:Ca₉La(VO₄)₇およびNd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂の吸収スペクトル。

いる Nd:YAG (1mol%) の吸収係数 3.4 cm^{-1} と比べて、Nd:Ca₉La(VO₄)₇ の吸収係数は非常に大きな値である。吸収係数と Nd 濃度に基づいて吸収断面積を計算したところ、Nd:Ca₉La(VO₄)₇ では $1.44 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ 、Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂ においては $2.31 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ となった。Nd:YAG の吸収断面積が $6.07 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ であった。それらの吸収ピークの半値幅はそれぞれ 10 nm、21 nm となり、両結晶とも LD 励起に十分対応可能である。結晶を直線偏光に対して回転させて、吸収スペクトルを測定したところ、両結晶とも顕著な変化は見られなかったことから、偏光依存性は小さいものと考えられる。この性質は、無偏光の光を入射する LD 励起レーザー材料としては効率よく励起できるという点で有利である。

次に両結晶の発光スペクトルについて検討した。両結晶とも、808 nm の光を励起光として入射し、発光が最も大きい $1.06 \mu\text{m}$ を含む $1.00\text{--}1.12 \mu\text{m}$ まで測定をおこなった。図 5 に Nd1mol% の Nd:Ca₉La(VO₄)₇ および Nd2mol% の Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂ の発光スペクトルを示す。この図から発光強度を定量的に比較することはできないが、吸収断面積の違いから、Nd:Ca₉La(VO₄)₇ の方が発光強度が高いことは明らかである。Nd:Ca₉La(VO₄)₇ は $1.06 \mu\text{m}$ 付近に、Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂ は $1.07 \mu\text{m}$ 付近にブロードな最大発光ピークが見られ、その半値幅はそれぞれ、17nm、32nm であった。最大発光ピークの中心波長こそ典型的な Nd レーザのそれにほぼ一致するが、その半値幅は、例えば、Nd ドープバナデイト結晶に比べて一桁近く大きくなっている。これは、Nd³⁺ が入り得るサイトが複数種類あることと、それらのサイトが Nd³⁺ に対して大きいため結晶場が弱まり、レーザー準位が縮退した結果であると考えられる。Yb:YAG は発光ピークの半値幅が約 8.5nm で数百フェムト秒の超短パルス発振が実現されている。Nd:Ca₉La(VO₄)₇ 単結晶は Yb:YAG の約 2 倍の、Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂ 単結晶

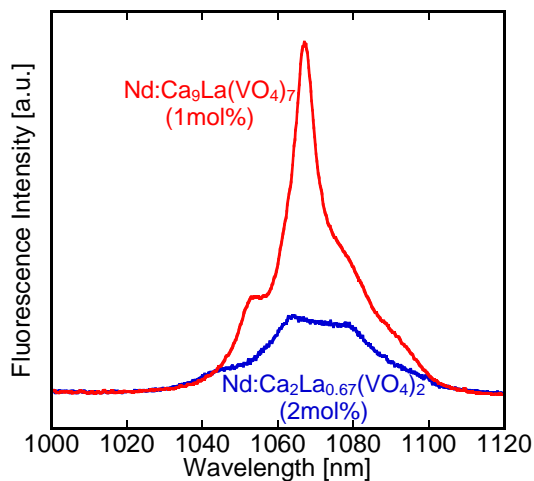


図 5 Nd:Ca₉La(VO₄)₇ および Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂ の発光スペクトル。

では約 4 倍の半値幅を持つブロードな発光ピークが得られたので、両結晶とも超短パルス発振に期待ができる。

最後に Nd:Ca₉La(VO₄)₇ の蛍光減衰曲線を図 6 に示す。励起光波長は 808nm とした。減衰曲線の傾きより、Nd:Ca₉La(VO₄)₇ の蛍光寿命は約 55 μs と算出され、Nd:YAG(230 μs) よりも小さいが、Ti:Al₂O₃(3.2 μs) よりは大きく、レーザー発振可能であることがわかった。

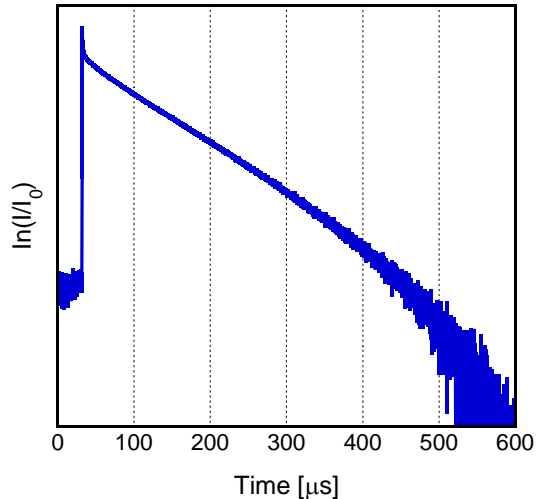


図 6 Nd:Ca₉La(VO₄)₇ の蛍光減衰曲線。

(3) 研究成果の総括

以上の結果に基づいて、Nd:Ca₉La(VO₄)₇ と Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂ を定性的に比較してまとめると以下ようになる：

- ① 結晶育成は Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂ の方が若干容易であるが、本質的に大きな差はない。
- ② 800nm 帯の吸収断面積は Nd:Ca₉La(VO₄)₇ の方が一桁ほど大きい。
- ③ 発光強度は Nd:Ca₉La(VO₄)₇ の方が高いが、その半値幅は Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂ の方が 2 倍ほど大きい。

これらを総合すると、Nd:Ca₉La(VO₄)₇ は発光スペクトルの半値幅は Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂ に比べて劣るものの、それでも Yb:YAG に比べれば十分に大きく、大きい吸収断面積および高い発光強度を示す。したがって、実用的な観点からは、Nd:Ca₉La(VO₄)₇ の方が、LD 励起フェムト秒レーザー材料として有望であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ① 佐野孝充、樋口幹雄、高橋順一、小川貴代、和田智之、「浮遊帯溶融法による Nd:Ca₉La(VO₄)₇ および Nd:Ca₂La_{0.67}(VO₄)₂ 単結晶の育成とその分光学的性質」、第 39 回結晶成長国内会議、仙台市戦災復興記念館、仙台(2008. 11. 6)
- ② 樋口幹雄、佐野孝充、高橋順一、小川貴

代、和田智之、「超短パルスレーザーを指向した Nd:Ca₉La(VO₄)₇単結晶の作製と分光学的特性」、第 55 回応用物理学関係連合講演会、日本大学理工学部、船橋(2008. 3. 27)

- ③ 佐野孝充、樋口幹雄、高橋順一、小川貴代、和田智之、「浮遊帯熔融法による Nd:Ca₉La(VO₄)₇単結晶の育成とその分光学的性質」、第 38 回結晶成長国内会議、北海道大学、札幌(2007. 11. 5)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口 幹雄 (HIGUCHI MIKIO)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40198990

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

和田 智之 (WADA SATOSHI)

理化学研究所・宇宙観測用固体レーザー研究チーム・チームヘッド

研究者番号：90261164

(2007 年度：研究分担者)