

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)一般

研究期間：2008～2010

課題番号：20560034

研究課題名(和文) 部分結晶化ガラスを用いたハイパワー用レーザー媒質の基礎的開発

研究課題名(英文) Development of the high power laser material with partially crystalline glass.

研究代表者

金邊 忠 (KANABE TADASHI)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10201427

研究成果の概要(和文)：本研究は、高出力 Nd 系レーザー材料として熱耐力に優れる新材料、部分結晶化ガラスセラミクスに着目し、蓄積エネルギー密度を他のレーザー材料と比較し、部分結晶化ガラスセラミクスの有用性を評価した。また、部分結晶化ガラスセラミクスの発光特性を、熱処理温度、結晶組成を変化させ、分光学的および、量子論に基づくアプローチから解析した。これらの解析と評価より、高熱耐力という利点を有する部分結晶化ガラスセラミクスがレーザー材料として利用できる可能性があることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：It is hoped to the high power laser material for have heat resistant characteristics. Partial crystallization glass has the glassy phase and crystalline phase. This structure cause low heat expansion coefficient. And low heat expansion coefficient cause high heat resistant. Nd³⁺ doped partial crystallization glass can be expected as a high power laser material because of high heat resistant characteristics. This research describes property of Nd³⁺ doped partial crystallization glass.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：高性能レーザー、量子エレクトロニクス、光物性、結晶工学、光源技術

1. 研究開始当初の背景

部分結晶化ガラスの開発は、比較的早く 1959 年 Stooky らによって提案され、低膨張率のガラスとして急速に研究されだした。しかし、散乱が多いため、レーザーの透過材料として使用できるグレードの物は近年までなかった。昨今、成長時の結晶粒の大きさの制御技術が飛躍的に改善され、比較的良好な透過特性を有する部分結晶化ガラスの製造技術が開発された。低膨張の性質は、同義に、高い

熱耐力性を意味する。熱耐力性の指数として熱ショック定数 Rt がある。石英ガラスの Rt は 1,450[W/m]、固体レーザーの高出力材料の代表である YAG 結晶の Rt は 786[W/m]、サファイアで 10,000[W/m] である。近年開発された透過性の良い部分結晶化ガラスの Rt は申請者の試算では約 1,100[W/m] である。YAG 結晶の 10 倍以上でサファイアと同程度の耐熱性を有する。

現在、試験的に部分結晶化ガラスに Nd を

1wt%ドープしたサンプルを製作した。Nd 特有な吸収スペクトルと、蛍光スペクトルが得られている。現在の所、Nd とガラス組成との整合がなされていないので、発光効率は30%程度であるが、感触として整合の最適化の実施で十分効率の良いレーザー媒質の製作できる見込みがある。

本研究は、部分結晶化ガラスのレーザーイオンドープ技術の確立を行い、そのレーザー媒質の高効率発光の改善の見通しを明らかにすることである。

2. 研究の目的

固体レーザーの出力限界の上限は、固体レーザー媒質の熱破壊によって制限される。従来までレーザー媒質としてYAGなどの結晶群に比べガラス母材は、耐熱性の低さから、高い平均パワーレーザー装置には適応できなかった。結晶化ガラスは、近年のガラスの部分結晶化技術の開発と急速な進展によって、熱伝導率の大幅な向上と、膨張係数の制御が可能となり、非常に高い耐熱性を有するようになった。この部分結晶化ガラス技術のレーザー媒質への適用が可能となるなら、YAGの10倍以上の非常に高い平均パワーを得ることが期待できる。結晶化によって更なる固体レーザーの高出力化や高機能化が期待できる。

本研究は、部分結晶化ガラスのレーザーイオンドープ技術の確立と高効率発光の改善の見通しの可能性を追求することである。固体レーザーは、半導体レーザー励起で、効率10%が達成され、レーザー出力も10kW級以上のレーザーが開発され、高効率化と高出力化が急速に達成されてきている。このような開発は、現在、連続発振やミリ秒の長パルスのくり返し発振などが主流である。今後、固体レーザーの開発動向としては、高輝度パルス光の高出力化やコンパクト化であり、本研究によって、このようなレーザー媒質の出現によって、レーザーの応用の拡張へとつながると期待できる。

3. 研究の方法

- (1) 部分結晶化セラミクスとして極低膨張ガラスセラミクス (Clearceram: (株)オハラ) にNd イオンを添加し、発光特性や透過特性の評価を行い、ガラス組成の整合・最適化研究を行った。
- (2) 部分結晶化ガラスとして主流のシリカ系ガラスに加え、高い誘導放出断面積が期待できるリン酸系ガラスの組成の合成の試作を行い、透過特性や発光特性の評価を行った。
- (3) レーザー発振を行わせ、総合的なレーザー媒質としての評価を行う。
- (4) 上記を基に、総合的な評価を行い、結晶化ガラスのレーザー媒質の適応可能性を追求した。

4. 研究成果

(1) 主な成果

本研究は、部分結晶化セラミクスである極低膨張ガラスセラミクス (Clearceram: (株)オハラ) にレーザーイオンとしてNd を添加し、その発光特性を分光学的および、量子論に基づくアプローチから解析した。また、従来のレーザー材料も同じ手法で解析・評価し、比較することで、高熱耐力という利点を有する部分結晶化ガラスセラミクスがレーザー材料として利用できる可能性があることを明らかにした。

(2) 部分結晶化ガラスセラミクスの高い熱耐力

図1に、Clearceramの熱膨張係数の熱処理温度依存性、図2に、各種材料の熱ショックパラメーターに対する蓄積エネルギー密度を示す。熱ショックパラメーター R_T は

$$R_T = \frac{\kappa(1-\nu)S_T}{\alpha E} \quad (1)$$

で与えられる^[1]。ただし、 ν はポアソン比、 κ は熱伝導率、 α は熱膨張係数、 E はヤング率、 S_T は破壊限界応力である。蓄積エネルギー密度 E_{st} は、レーザー媒質形状をスラブ形と仮定すると

$$\Delta E_{st} = \frac{4R_T b}{t^2 x_{TH/ST}} \quad (2)$$

で表される。ここで、 t はスラブ厚み、 b は安全係

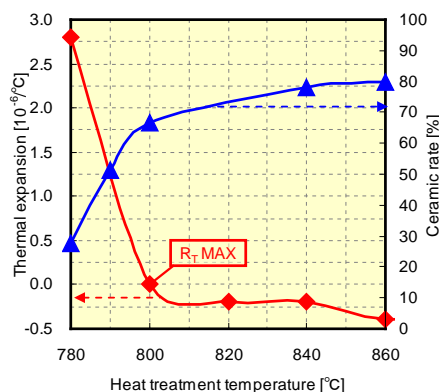


図1 熱膨張係数、結晶化度の熱処理温度依存性

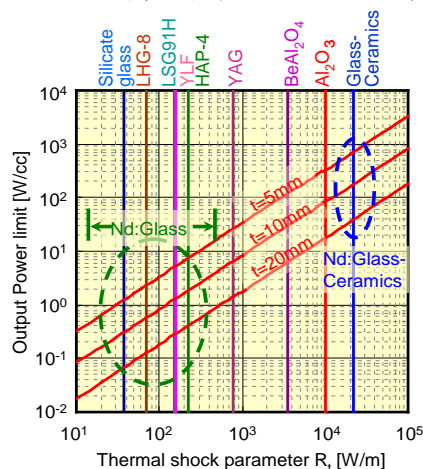


図2 熱ショックパラメーターに対するレーザー出力限界

数, $x_{TH/ST}$ は蓄積エネルギーパワーに対する発熱パワーの割合である. Nd: ガラス (LHG-8, LSG-91H, HAP-4 など) の蓄積エネルギー密度は, 約 $1.1 \sim 6.4 \text{ W/cm}^3$ ($t=5\text{mm}$ を仮定) である. 本研究で着目する Clearceram の熱膨張係数は, 熱処理温度が 800°C 付近で最小 ($0.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下) となり, 熱ショックパラメーターは, $22,027\text{W/m}$ と非常に高い値をとる. したがって, 蓄積エネルギー密度は, 634.4W/cm^3 ($t=5\text{mm}$ を仮定) となり, 他のレーザーガラス材料の $100 \sim 600$ 倍, 結晶材料である YAG の約 28 倍のエネルギー蓄積が可能であることがわかる.

(3) 部分結晶化ガラスセラミックスの発光特性解析手法の構築

部分結晶化ガラスセラミックスは, 熱処理温度を高めると結晶化速度が上昇し, 結果的に全体積に対する結晶相の割合(結晶化度)が上昇する. ここで, Nd が結晶相に分散せずにガラス相に偏在すると, 実質的に Nd 濃度が上昇した状態になる. Nd 濃度が高いと光励起された Nd と励起されていない Nd の間に双極子-双極子の相互作用による緩和が生じ, 濃度消光が問題となる. 濃度消光が起きると, 蛍光強度, 量子効率が低下し, 蛍光寿命は短くなる. そこで本研究では, 熱処理温度を未熱処理(Residual), $780, 790, 800, 840, 860^\circ\text{C}$ と変化させたサンプルを用い, 発光スペクトル, 量子効率, 蛍光減衰を測定し, 濃度消光を確認した. また, 蛍光減衰を解析することで, その物理モデルを構築した. Clearceram の濃度消光は, Nd のガラス相への偏在が原因であるので, 結晶相に Nd を分散させることで, 濃度消光を改善することができる. しかしながら, 部分結晶化ガラスセラミックスの濃度消光を改善する手法は確立されておらず, その手法を模索する必要がある. そこで本研究では, 結晶組成である Li, Al を増加させることで, Nd^{3+} と O^{2-} の結合の共有結合性を減少させ, Nd を結晶相に分散させることを考え, その効果を発光スペクトル, 量子効率を測定, Judd-Ofelt(J-O)解析^{[2][3][4]}によりえら得る, J-O パラメーター Ω_t の変化を観察することで評価した.

① 熱処理温度依存性

図 3 に蛍光スペクトル, 量子効率, 蛍光減衰の測定装置を示す. 発光スペクトルは, 光源に波長 808nm の半導体レーザーを使用し, サンプルの蛍光光を光ファイバーで光スペクトラムアナライザに導き測定した. 量子効率は吸収される光子数に対する発光する光子数の比で表わされる. 実験的な量子効率 η_Q は

$$\eta_Q = \frac{\int \frac{\lambda}{hc} I_E(\lambda) d\lambda}{\int \frac{\lambda}{hc} I_A(\lambda) d\lambda} \quad (3)$$

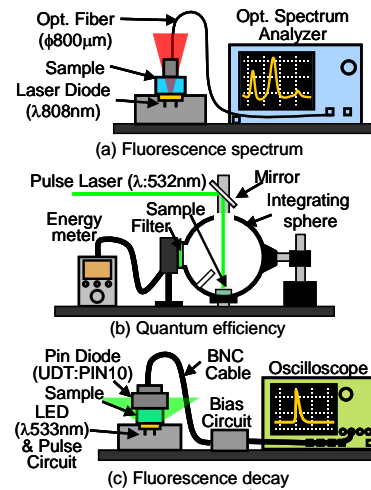


図3 発光特性測定装置

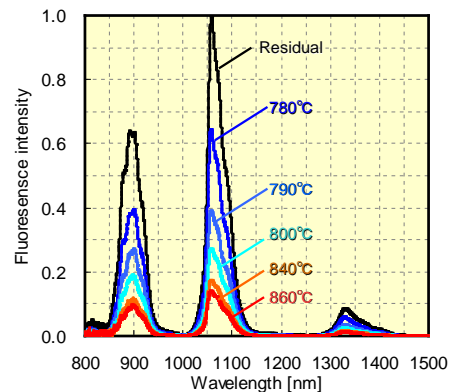


図4 蛍光スペクトルの温度依存性

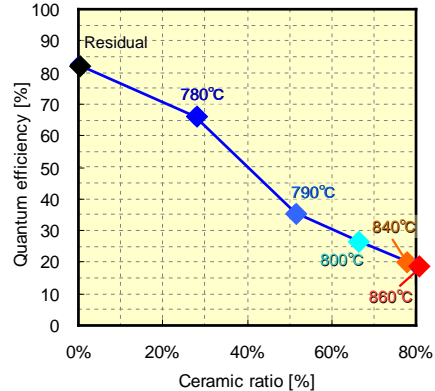


図5 量子効率の温度依存性

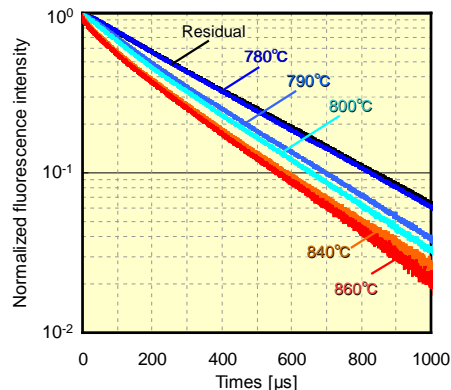


図6 蛍光減衰の温度依存性

h :プランク定数 c :光速, $I_E(\lambda)$:蛍光強度, $I_A(\lambda)$:吸収強度で求まる. 量子効率の測定はサンプルの位置依存性を緩和させることのできる積分球法を用いて測定した. 蛍光減衰は, 光源に 100Hz の繰り返し LED を使用し, 検出器にフォトダイオードを用いてデジタルオシロスコープによって測定した. 図 4 に, Clearceram の蛍光スペクトルの温度依存性, 図 5 に, 量子効率の温度依存性, 図 6 に, 蛍光減衰の温度依存性を示す. Clearceram の蛍光強度, 量子効率, 熱処理温度が上昇するに従って減少し, 蛍光寿命は, 短くなることを確認された. したがって, Clearceram に添加された Nd は, ガラス相に偏在していると考えられる. 本研究では, この Nd の偏在を定量的に評価するために, 蛍光減衰が, 熱処理温度が上昇するに従い, 単純な指数曲線をとらないことから, その発光がガラス相と結晶相の発光が混在すると考え二つの指数曲線の和

$$I(t) = A_{\text{glass}} e^{-t/\tau_{\text{glass}}} + A_{\text{ceramic}} e^{-t/\tau_{\text{ceramic}}} \quad (4)$$

で実験結果をフィッティングし, ガラス相, 結晶相それぞれの蛍光強度比 A_{glass} , A_{ceramic} , 蛍光寿命 τ_{glass} , τ_{ceramic} を導出し, ガラス相, 結晶相での Nd 濃度 N_{glass} , N_{ceramic} を

$$N_{\text{glass}} = N_{\text{Nd}} \frac{A_{\text{glass}}}{1 - R_{\text{ceramic}}}, \quad N_{\text{ceramic}} = N_{\text{Nd}} \frac{A_{\text{ceramic}}}{R_{\text{ceramic}}} \quad (5)$$

より求めた. ただし, N_{Nd} は元の Nd 濃度, R_{ceramic} は結晶化度である. 図 8 に, ガラス相の Nd 濃度に対するガラス相の蛍光寿命と同等濃度のときの LSG-91H の蛍光寿命, 表 1 に Clearceram 蛍光減衰曲線の解析で得られたパラメータを示す. (4)式のフィッティングから, 蛍光寿命は, 長いコンポーネントと短いコンポーネントに分かれる. この長いコンポーネントをガラス相の蛍光寿命と仮定すると, Clearceram と同じシリカガラスである LSG-91H と同等の濃度消光を示すことがわかった. よって, 長いコンポーネントがガラス相の蛍光寿命である. また, ガラス相の蛍光強度比は, 熱処理によって低下するが, 70%以上がガラス相発光であることがわかった. したがって, Clearceram は, 結晶化により Nd がガラス相に偏在し, 元の Nd 添加濃度 0.99% が 860°C では 3.8% と熱処理により約 4 倍程度に増大することがわかった.

②結晶組成変化による効果

図 8 に, 結晶組成変化時の蛍光スペクトル, 図 9 に, 結晶組成変化時の量子効率を示す. 図 10 に, 熱処理温度変化, 結晶組成変化の $1 \mu\text{m}$ 帯の蛍光スペクトルを示す. 結晶組成変化では, Li を増加させても, Al を増加させても発光強度, 量子効率の改善は見られなかった. しかしながら, 熱処理温度を上昇させても蛍光線幅に変化

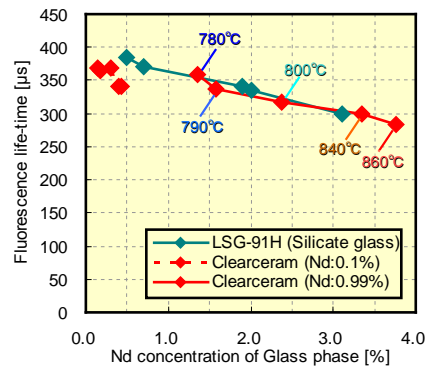


図7 ガラス相のNd濃度とガラス相の蛍光寿命

表1 Clearceram 蛍光減衰曲線の解析

Nd [%]	Treatment Temperature [°C]	Nd _{glass} [%]	A _{glass}	τ _{glass} [μs]	Nd _{ceramic} [%]	A _{ceramic}	τ _{ceramic} [μs]
0.99	780	1.3	0.99	359	0.14	0.04	186
	790	1.6	0.77	337	0.48	0.25	157
	800	2.4	0.80	316	0.32	0.22	122
	840	3.3	0.74	299	0.28	0.22	74
	860	3.8	0.76	283	0.25	0.20	63

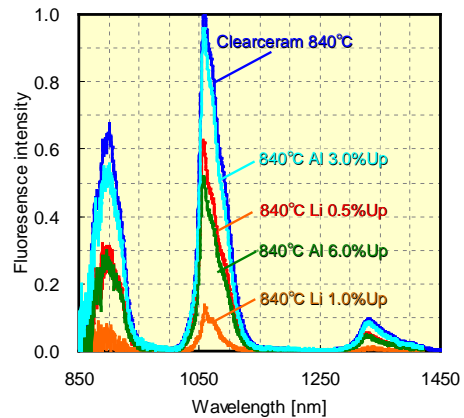


図8 結晶組成変化時の蛍光スペクトル

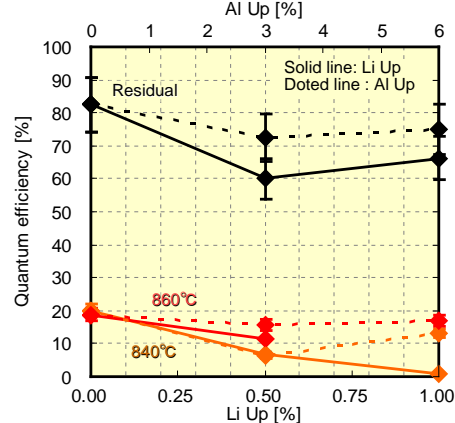


図9 結晶組成変化時の量子効率

は見られないが, 結晶組成を変化させた場合, Li1.0%増加 840°Cで蛍光線幅が 29.7nm とオリジナル Clearceram の約 1/2 になることがわかった. 誘導放出断面積は, 輻射遷移確率 A_{rad} に比例し, 蛍光線幅 $\Delta \lambda_{\text{eff}}$ に反比例する. よって, Clearceram は, Li を増加することで誘導放出断

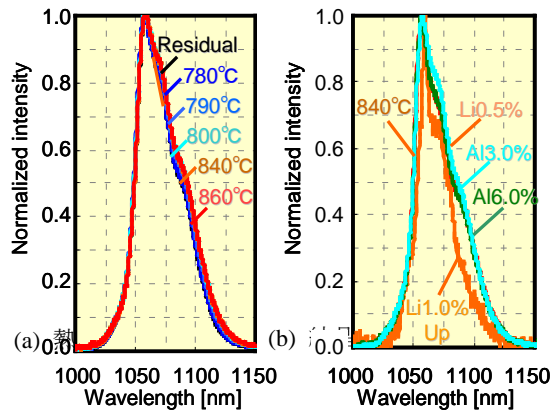


図10 1μm帯の蛍光スペクトル

面積が増大する可能性がある。

図 11 に、Li を増加させたときの J-O パラメータおよび誘導放出断面積の変化を示す。J-O パラメータは、Nd³⁺の配位子場の非対称性と共有結合性に依存するパラメータであり、 Ω_2 が Nd³⁺と配位子(酸素)の中間位置付近の結晶場の影響を示し、 Ω_4 、 Ω_6 が配位子付近の結晶場の影響を示す。結晶組成である、Li を増加させると、 Ω_2 が減少し、 Ω_4 、 Ω_6 が増加していることがわかる。

よって、Li を増加させることで Nd³⁺がより結晶相に取り込まれ、結晶場の非対称性が大きくなり、結果的に誘導放出断面積が増大したと考えられる。Li1.0%増加、熱処理温度 840°Cのとき $3.1 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ とオリジナルの Clearceram の約 2 倍の誘導放出断面積であることがわかった。図 13 に測定により求めた Clearceram の蓄積エネルギー密度に対する小信号利得の関係、表 2 に書く媒質の誘導放出断面積を示す。小信号利得から導出した場合でも $2.98 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ とオリジナルの 2 倍以上の誘導放出断面積をとることがわかった。

(4) 研究総合評価

図 12 に、Clearceram と他レーザーガラス材料の誘導放出断面積と熱ショックパラメータの比較を示す。Clearceram の Li を 1.0% 増加し、840°C に熱処理したとき、ガラス材料と同等のゲインを得られ、100 倍以上の出力を達成できる可能性がある。蛍光スペクトルは焼結温度の上昇に伴い 35%~85% ほど強度が減少することがわかった。組成比変化の 840°C Li+1.0% は蛍光線幅が他の Nd: CLEARCERAM と比べて、約 25% 狭くなり、誘導放出断面積が約 2~3 倍増加する。しかし、他のガラス材料と比較してみると、誘導放出断面積と量子効率はまだ低いといえる。耐熱性は他のガラス材料と比較して約 100 倍の優位性がみられる。しかしながら、量子効率は、数% 程度と低いいため更なる改善する必要がある。

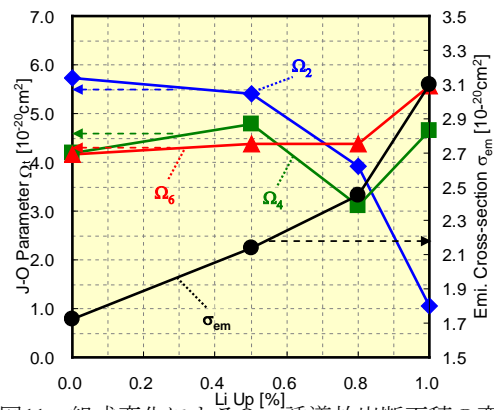


図11 組成変化による Ω_i 、誘導放出断面積の変化

表2 各媒質の誘導放出断面積

Clearceram	Emission cross-section σ_{em} [$\times 10^{-20} \text{cm}^2$]		
	Judd-Ofelt Analysis	Amplification Method	
Residual	Original	1.78	1.20
840°C	Original	1.88	0.96
	Li0.5%Up	2.14	1.55
	Li1.0%Up	3.10	2.98
	Al3.0%Up	1.89	1.16
	Al6.0%Up	1.50	0.91
860°C	Original	1.86	0.92

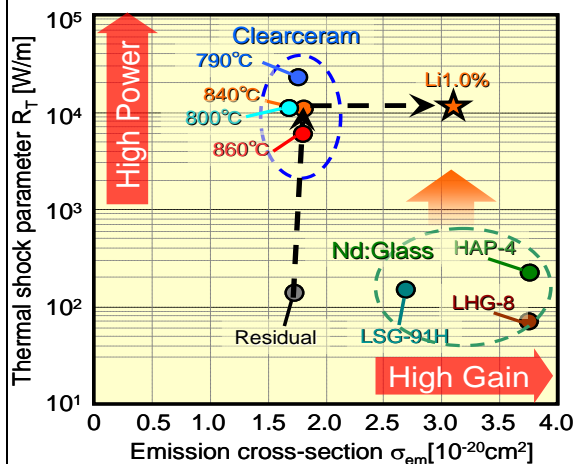


図12 Clearceram と他レーザーガラス材料の比較

(5) 今後の展望

本研究では、熱耐力に優れる新材料、部分結晶化ガラスセラミクスに着目し、蓄積エネルギー密度が他のレーザーガラス材料に比べ 100~600 倍と極めて高い優位性を有していることを明らかにした。発光特性の解析と評価では、部分結晶化ガラスセラミクスが熱処理により Nd がガラス相に偏在し、高い濃度消光を起こしていることを定量的に評価した。また、結晶組成である Li, Al を変化させることで、濃度消光は改善しないものの、Li を増加させることで Nd³⁺ が結晶相に分散されることを Judd-Ofelt 解析より明らかにした。誘導放出断面積は、Judd-Ofelt 解析および小信号利得から Li1.0% 増加、熱処理温度 840°C のときオリジナルの約 2 倍になることがわかった。これらの解析・評価により、高熱耐力という利点

を有する部分結晶化ガラスセラミクスがレーザー材料として利用できる可能性があることを明らかにした。

この研究成果を基に更に研究を継続して、熱処理温度が低ければ、濃度消光は小さいことから、その温度条件、処理時間の最適化を行い、濃度消光を改善させる方法と、結晶組成を変化させることで濃度消光を改善する方法の模索を続ける予定である。また、更に Li を添加する添加条件を検討することで、誘導放出断面積の更なる向上を図れる見通しが得られたので、研究の対実験を行う。

(6)得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

部分結晶化ガラスのレーザー媒質への利用の研究は、国内・国外報告例が無い新規の研究である。高い平均パワー用として、非常に有望なレーザー媒質となり得る可能性が見出された。この部分結晶化ガラスのレーザー媒質への適応ができれば、固体レーザーの劇的な高出力化、高強度化、コンパクト化、および低コスト化が進む。また、ガラスレーザーは、スペクトル広がりからくるYAGなど結晶系などのように高い誘導放出断面積は期待できないが、数百から数十フェムト秒領域の超短光パルスの発生が可能であり、フェムト秒領域の高平均レーザーが期待できる。このような材料が出現すれば固体レーザーのコンパクト化、低コスト化が進み、更なる従来の応用利用が拡大するばかりでなく、新規の応用利用が開拓される。我が国独自の新しい材料となる可能性がある。

この高い耐熱性をもったレーザー媒質が開発できれば、更なる、レーザーの高出力化、高輝度化やコンパクト化が可能となる。またガラスレーザー特有の広い発光スペクトル幅が特性を生かし、数百から数十フェムト秒の高出力レーザーも可能になる。この様なレーザー装置の出現によって、飛躍的なレーザーの応用の拡張へとつながると期待できる。研究の着手時には高い開発リスクはあった、ある程度の開発の見通しが得られた。開発価値の高いテーマであり、基盤研究に相応しい内容であった。

参考文献

- [1] J. E. Marion: J. Appl. Phys. **60** (1986) 69.
- [2] B. R. Judd: Phys. Rev. **127** (1962) 750.
- [3] G. S. Ofelt: J. Chem. Phys. **37** (1962) 511.
- [4] W. F. Krupke: IEEE J. Quantum Electron., vol. **QE-10** (1974) 450.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

現在、英文誌を 2011 年度中に投稿予定で執

筆中、また邦文にも投稿する予定である。

〔学会発表〕 (計 5 件)

- ①大前清, 白浜卓馬, 西之園巧, 大原和夫, 仁木秀明, 金邊忠, Nd ドープ部分結晶化ガラスのレーザー材料特性評価, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 27p-KG-6, 2011. 3. 27 神奈川工科大学
- ②大前清, 白浜卓馬, 西之園巧, 大原和夫, 仁木秀明, 金邊忠, Nd ドープ部分結晶化ガラスのレーザー材料特性評価, レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会, B-10pIV-4, 2011. 1. 10, 電気通信大学,
- ③大前清, 白浜卓馬, 西之園巧, 南川弘行, 大原和夫, 仁木秀明, 金邊忠, Nd ドープ部分結晶化ガラスの発光特性評価 - 焼結温度, 組成比変化で特性解析 -, 第 71 回応用物理学関係連合講演会, 14p-D-14, 2010. 9. 14, 長崎大学
- ④荻野純平, 浦野渡瑠, 片山裕太郎, 白濱卓馬, 仁木秀明, 金邊忠, 南川弘行, 大原和夫, Nd ドープ部分結晶化ガラスの発光特性, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 1p-ZN-15, 2009. 4. 1, 筑波大学 筑波キャンパス
- ⑤荻野純平 浦野渡瑠 片山祐太郎 白濱卓馬 仁木秀明 金邊忠, Nd ドープ高熱耐力部分結晶化ガラスの発光特性, レーザー学会学術講演会第 29 回年次大会, B-11aVII-4, 2009. 1. 11, 徳島大学 常三島キャンパス

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://fuee.u-fukui.ac.jp/~qe/le/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金邊 忠 (KANABE TADASHI)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 10201427

(2) 研究分担者 無し

(3) 連携研究者 無し