

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560802

研究課題名(和文)全固体型超短パルス深紫外レーザーガラスの開発のための基礎的研究

研究課題名(英文) Matrix effect on photoluminescence properties of rare-earth-ions-doped glasses for an all solid-state ultra-short pulse deep ultraviolet glass laser

研究代表者

村田 貴広 (Murata, Takahiro)

熊本大学・教育学部・准教授

研究者番号：70304839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、全固体型超短パルス深紫外レーザーの開発を目的として、希土類イオンをドープしたガラスの深紫外蛍光特性に及ぼすマトリクス効果について研究を行った。その結果、マトリクス組成を最適化させた20Al(P03)3-80LiF(APLF80)ガラスにドープしたPr<sup>3+</sup>が4f<sup>5</sup>d<sup>1</sup>→4f<sup>2</sup>遷移に基づく250 nm付近にブロードな蛍光を示すことを明らかにした。さらに、Nd<sup>3+</sup>またはEr<sup>3+</sup>をドープしたAPLF80ガラスが真空紫外蛍光を示すことを見出した。著者らの知る限り、ガラスにドープした希土類イオンからの真空紫外蛍光に関する報告は初めてである。

研究成果の概要(英文)：Matrix effect on photoluminescence properties of rare-earth-ions-doped glasses was investigated to seek a candidate for an all solid-state ultra-short pulse deep ultraviolet glass laser. Based on our material design strategy and systematic research, we have successfully developed the optimal composition of 20Al(P03)3-80LiF (mol%, APLF80) for matrix of Pr<sup>3+</sup>. The photoluminescence spectrum of APLF80:Pr<sup>3+</sup> glass exhibits a broad band below 300 nm, with main- and sub-peaks occurring at 280 and 250 nm due to the 4f<sup>5</sup>d<sup>1</sup>-4f<sup>2</sup> transition of Pr<sup>3+</sup>. More importantly, APLF80:Nd<sup>3+</sup> and APLF80:Er<sup>3+</sup> glasses exhibit a dominant fluorescence peak at 185 nm and 168 nm with decay times of 4.5 ns and 5.8 ns, respectively. This is the first report of vacuum ultraviolet fluorescence from rare earth ions doped in glass matrices. Our results also suggest the potential of using APLF80:Nd<sup>3+</sup> and APLF80:Er<sup>3+</sup> for an all solid-state ultra-short pulse vacuum ultraviolet glass laser.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，無機材料・物性

キーワード：フォトニクスガラス 深紫外 fsレーザー

## 1. 研究開始当初の背景

光の時代を迎え、光機能の多様化・高度化に伴って、安定性・操作性・経済性に優れた全固体型レーザーの開発が求められている。その中で、紫外域のレーザー光はLSIの高集積化やメモリの高密度化、さらには大気環境計測用の光源など応用分野が幅広い。最近では、fsオーダーの超短パルスレーザー光をガラスに照射し、内部にナノ構造を誘起させた新奇フォトニクスデバイスの創製に関する研究開発が国内外で活発に行われており、超短パルスレーザーに対する重要性が急速に高まっている。しかしながら、現在実用化されている全固体型超短パルス紫外レーザーはTi<sup>3+</sup>:sapphireと非線形結晶を組み合わせたシステムのみである。新奇フォトニクスデバイスの創製を深化させるために、全固体型で直接、超短パルス紫外レーザーを発振する光源が切望されている。

上記のニーズに対応した超短パルス紫外レーザー材料を開発するためには、高効率で紫外発光可能な光アクティブイオンとその発光スペクトルをよりブロードにさせることが可能なマトリクスの組み合わせが必須となる。これまでに、筆者らは、Ce<sup>3+</sup>ドープガラスレーザーの開発に取り組んだ。その成果として、マトリクスガラスの紫外吸収端とCe<sup>3+</sup>の4f5d準位間のエネルギーギャップをパラメータとして、Ce<sup>3+</sup>の紫外発光強度のガラス組成依存性を解明した。さらに、レーザー材料に必要な基礎物性を集積し、レーザー発振のための基礎研究を行ってきた。

最近の世界的な紫外光レーザーに対するニーズは、発光の短波長化、短寿命化が急速に高まっている。Ce<sup>3+</sup>の発光波長は300 nm以上、発光寿命は数十 nsであり、最新の世界の開発ニーズに対応できない。従って、Ce<sup>3+</sup>よりも短波長域に発光を示す光アクティブイオンを選択した新たな材料設計が必要不可欠である。ここで、本質的に、発光波長の短波長化に伴い発光寿命も短くなる関係にある。この関係に基づいて、筆者らは新たな光アクティブイオンとしてPr<sup>3+</sup>を選択した。Pr<sup>3+</sup>は4f5d遷移に基づいて300 nm以下の深紫外域で発光を示す。これまでに、筆者らは散乱中性子計測用新規シンチレーターとして、Pr<sup>3+</sup>ドープガラスの開発に成功している。この新規に開発したPr<sup>3+</sup>ドープガラスシンチレーターは、発光波長270 nm、発光寿命19 nsの特性を示した。これらの特性に加えて、Pr<sup>3+</sup>は吸収断面積が高く、レーザー終準位が基底準位ではないため比較的容易に反転分布を形成するので、レーザー発振の実現が期待できる。また、発光スペクトルがブロードになるほど短パルス化できるため、Pr<sup>3+</sup>の4f5d準位の不均一幅が広がるガラスがマトリクスに適している。さらにガラスを活用することで、ファイバ化による高効率発振の実現とともに、特殊な光学システムを必要とせずに高出力深紫外レーザーを簡便・安全・コンパクト

に取り扱うことが可能となる。そこで筆者らは、超短パルス深紫外光レーザー材料としてPr<sup>3+</sup>ドープガラスの開発・実用化を目標とした。しかしながら、Pr<sup>3+</sup>ドープガラスにおける深紫外レーザー発振の報告例は皆無である。その理由として、Ce<sup>3+</sup>と比較してPr<sup>3+</sup>の4f準位が複雑で、深紫外発光と同時に可視発光も生じるため紫外/可視のブランチ比を高める必要がある。さらに、ガラス組成によって変化する4f5d準位と4fの<sup>1</sup>S<sub>0</sub>準位の関係が、4f5d準位からの深紫外発光強度に与える影響も明らかにされていない。従って、深紫外レーザーを開発するためには、Pr<sup>3+</sup>の深紫外発光に及ぼすガラスマトリクス効果を解明する基礎研究が必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究では、短波長域の分光学やナノ構造材料の創製において開発が切望されている全固体型超短パルス深紫外レーザーの開発を最終目的として、系統的にマトリクス組成を変化させたPr<sup>3+</sup>ドープガラスを調製しPr<sup>3+</sup>の深紫外発光強度とガラス組成の関係を明らかにし、最適ガラス組成を決定するとともに、4f5d準位と4fの<sup>1</sup>S<sub>0</sub>準位の関係に着目したPr<sup>3+</sup>の深紫外発光機構を解明し、超短パルス紫外レーザーの実用化に向けた基礎的研究を行う。さらに、最適化したPr<sup>3+</sup>ドープガラス組成について、実用化へ向けたレーザー特性の評価を行う目的で、短波長発光を示す希土類イオンをドープし、深紫外レーザーの可能性について調査を加える。

## 3. 研究の方法

Pr<sup>3+</sup>は紫外域で吸収・発光を示すのでマトリクスガラスに要請される第1条件として紫外透過能に優れていることが挙げられる。そこで本年度では、紫外域の透過率が比較的良好なケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩系およびフッ化アルミニウム系ガラスをマトリクスとして研究を行った。

系統的に組成を変化させた上記酸化物およびフッ化物系ガラスにPr<sup>3+</sup>をドープし、発光スペクトル測定を行った。発光スペクトルの波形の組成依存性を系統的に調査し、Pr<sup>3+</sup>の深紫外発光特性に及ぼすガラスマトリクス効果を調査した。

組成を最適化したマトリクスガラスにドープしたPr<sup>3+</sup>のエネルギー準位について、自然科学研究機高分子化学研究所の極端紫外光研究施設(BL7B)を活用して、詳細に調査した。

さらに、最適ガラス組成において、短波長発光を示す希土類イオンをドープし、希土類イオンドープガラスの深紫外レーザーの可能性について調査を加えた。

## 4. 研究成果

Fig. 1にケイ酸塩系NCS、ホウ酸塩系CB、リン酸塩系CPAおよびフッリン酸塩系APLF80

ガラスにドープした  $\text{Pr}^{3+}$  の深紫外蛍光スペクトルを示す。 $\text{Pr}^{3+}$  の深紫外蛍光の始準位としては、 $4f^15d^1$  準位もしくは  $4f$  準位の最上位である  $^1S_0$  準位がある。 $4f^15d^1$  準位は配位子場の影響を受けやすいのでエネルギー準位に幅を持ち、エネルギーの位置も変化する。一方、 $^1S_0$  準位は、 $4f^15d^1$  準位に比べ、配位子場の影響を受けにくいのでエネルギー準位の幅が狭く、エネルギーの位置がほとんど変化しない。本研究で得られた蛍光および励起スペクトルは、すべてブロードで、ガラス組成に依存してピーク位置が変化していることから、これらのガラス系が示した深紫外蛍光は  $\text{Pr}^{3+}$  の  $4f^15d^1-4f^2$  遷移に帰属される。APLF80 とリン酸塩系 CPA ガラスが最も短波長に位置し、ホウ酸塩系 CB、ケイ酸塩系 NCS となるに従い、長波長側にシフトした。同様な組成依存性が、励起スペクトルのピーク位置においても観察された。

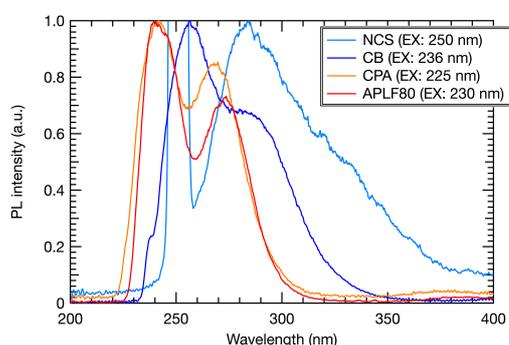


Fig. 1. ケイ酸塩系 NCS, ホウ酸塩系 CB, リン酸塩系 CPA およびフッリン酸塩系 APLF80 ガラスにドープした  $\text{Pr}^{3+}$  の深紫外蛍光スペクトル。

酸化物の中でも、ケイ酸塩系およびホウ酸塩系ガラスでは、マトリクスガラスの非架橋酸素サイトに  $\text{Pr}^{3+}$  が存在し、組成によって変化する  $\text{Pr}^{3+}$  周囲の非架橋酸素の状態に依存して、 $4f^15d^1$  準位が変化することで、蛍光ピーク波長がシフトしたと考えられる。一方、リン酸塩系 CPA ガラスと APLF80 では、ガラス組成が大きく異なるにもかかわらず、蛍光および励起スペクトルの波形と位置がほとんど変化しなかった。これは、これらのガラス特有の  $P=0$  サイトに  $\text{Pr}^{3+}$  が選択的配位することで、ガラス組成が大きく変化しても、 $\text{Pr}^{3+}$  周囲の局所構造が変化しないためであると考えられる。

Fig. 2 に  $\text{Pr}^{3+}$  をドープしたフッ化物系 BCAY+Pr ガラスと APLF80+Pr ガラスを 203 nm で励起した深紫外蛍光スペクトルを示す。BCAY+Pr ガラスでは、253 nm と 273 nm にピークをもつ比較的シャープなスペクトルを示した。一方、APLF80+Pr ガラスでは、240 nm と 270 nm にピークをもつ比較的ブロードなスペクトルを示した。

BCAY+Pr ガラスの 273 nm 蛍光の励起スペクトルは、メインピーク 203 nm に加え 218 nm 付近にサテライトピークを持つスペクトル

を示した。一方、APLF80+Pr ガラスでは、228 nm 付近にピーク持ち、短波長側が比較的ブロードとなるスペクトルを示した。

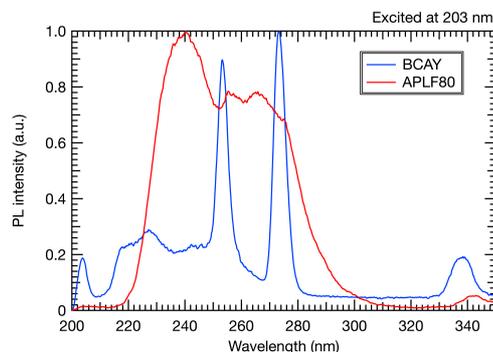


Fig. 2. フッ化物系 BCAY およびフッリン酸塩系 APLF80 ガラスにドープした  $\text{Pr}^{3+}$  を 203 nm で励起した深紫外蛍光スペクトル。

$\text{Pr}^{3+}$  の深紫外蛍光の始準位としては、 $4f^15d^1$  準位もしくは  $4f$  準位の最上位である  $^1S_0$  準位がある。 $4f^15d^1$  準位は配位子場の影響を受けやすいのでエネルギー準位に幅を持ち、エネルギーの位置も変化する。一方、 $^1S_0$  準位は、 $4f^15d^1$  準位に比べ、配位子場の影響を受けにくいのでエネルギー準位の幅が狭く、エネルギーの位置がほとんど変化しない。すべてフッ化物からなる BCAY+Pr ガラスは APLF80+Pr ガラスに比べ、配位子場が弱いので、 $4f^15d^1$  準位のエネルギー位置が高くなることで、 $^1S_0$  準位が蛍光始準位となって  $4f-4f$  遷移による比較的シャープな深紫外蛍光を示したと考えられる。一方、酸化物を含む APLF80+Pr ガラスは、強い配位子場を持つため、 $^1S_0$  準位よりも  $4f^15d^1$  準位のエネルギー位置が低くなることで、 $4f^15d^1$  準位が蛍光始準位となって  $4f^15d^1-4f^2$  遷移によるブロードな深紫外蛍光を示したと考えられる。

以上の結果より、超短パルス深紫外光レーザー材料とのマトリクスガラスとして APLF80 が最適であることを見出した。

組成を最適化した APLF80 マトリクスガラスにドープした  $\text{Pr}^{3+}$  のエネルギー準位について、自然科学研究機高分子化学研究所の極端紫外光研究施設 (BL7B) を活用して、詳細に調査した。APLF80 ガラスにドープした  $\text{Pr}^{3+}$  の  $5d$  準位は  $4f$  軌道の  $^1S_0$  準位よりも低エネルギー側に広がって存在していることが明らかとなった。この広がりによって、 $4f5d-4f^2$  遷移に基づく 250 nm 付近に蛍光を示した。250 nm 帯蛍光とともに、 $^1S_0-4f$  準位間での紫外蛍光が 400 nm 付近に検出された。バンド幅が広く、蛍光寿命が短い 250 nm 帯蛍光と 400 nm 帯蛍光の強度比は、 $\text{Pr}^{3+}$  濃度の増加に伴い増大した。濃度消光も考慮すると最適な  $\text{Pr}^{3+}$  ドープ量が 2 mol% であることを見出した。

さらに、この最適組成の APLF80 ガラスに  $\text{Nd}^{3+}$  または  $\text{Er}^{3+}$  をドープしたところ、真空紫外蛍光を示した (Fig. 3)。筆者らの知る限り、

ガラスにドーブした希土類イオンからの真空紫外蛍光に関する報告は初めてである。このマトリクスガラスが深紫外のみならず真空紫外レーザーとしてのポテンシャルを有していることを見出した。

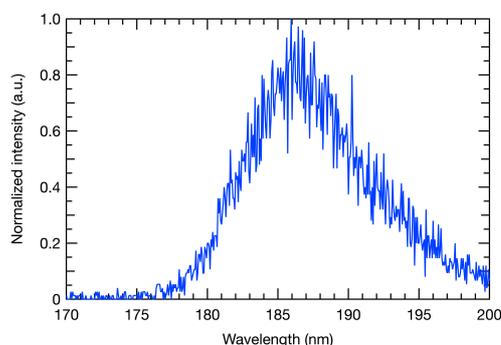


Fig. 3. Nd<sup>3+</sup>ドーブ APLF80 ガラスの真空紫外蛍光スペクトル。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- (1) Yamanoi, K., Murata, T., Arikawa, Y., Nakazato, T., Cadatal-Raduban, M., Shimizu, T., Sarukura, N., Nakai, M., Norimatsu, T., Nishimura, H., Azechi, H., Fujino, S., Yoshida, H., Yoshikawa, A., Satoh, and N., Kan, H., "Luminescence properties of Nd<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> doped glasses in the VUV region," *Opt. Mater.*, 35 (2013) 1962. 査読有. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.11.010.
- (2) Tsuboi, M., Takeda, K., Nakazato, T., Kono, K., Yamanoi, K., Cadatal-Raduban, M., Sakai, K., Nishi, R., Minami, Y., Viet Luong, M., Arikawa, Y., Shimizu, T., Sarukura, N., Norimatsu, T., Nakai, M., Azechi, H., Murata, T., Fujino, S., Yoshida, H., Yoshikawa, A., Sato, N., Kan, H., and Kamata, K., "Electronic States of Trivalent Praseodymium Ion Doped in 20Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-80LiF Glass," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52 (2013) 10. 査読有. DOI: 7567/JJAP.52.062402.
- (3) Murata, T., Arikawa, Y., Watanabe, K., Yamanoi, K., Cadatal-Raduban, M., Nagai, T., Kouno, M., Sakai, K., Nakazato, T., Shimizu, T., Sarukura, N., Nakai, M., Norimatsu, T., Nishimura, H., Azechi, H., Yoshikawa, A., Fujino, S., Yoshida, H., Izumi, N., Sato, and N., Kan, H., "Fast-Response and Low-Afterglow Cerium-Doped Lithium 6 Fluoro-Oxide Glass Scintillator for Laser Fusion-Originated Down-Scattered Neutron Detection," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 59 (2012) 2256. 査読有.

DOI: 10.1109/TNS.2012.2212458.

〔学会発表〕(計6件)

- (1) 村田貴広, 山ノ井航平, 有川安信, 中里智治, マリルー・カダタル, 清水俊彦, 猿倉信彦, 中井光男, 乗松孝好, 西村博明, 疇地 宏, 藤野 茂, 吉田英樹, 吉川 彰, 佐藤伸弘, 菅 博文, "希土類イオンをドーブしたフツリン酸塩系ガラスの深紫外-真空紫外蛍光特性," The 23rd Meeting on Glasses for Photonics (2013年1月30日)キャンパスプラザ京都(京都市).
- (2) Tsuboi, M., Kouno, M., Nakazato, T., Shimizu, T., Cadatal-Raduban, Yamanoi, K., Sakai, K., Nishi, R., Minami, Y., Arikawa, Y., Sarukura, N., Norimatsu, T., Nakai, M., Azechi, H., Murata, T., Fujino, S., Yoshida, H., Suyama, T., Fukuda, K., Yoshikawa, A., Sato, N., Kan, H., Kamata, K., and Usuki, Y., "Electronic States of Trivalent Rare Earth Ion Doped in APLF Glass," 4th International Workshop on Photoluminescence in Rare-Earths: Photonic Materials and Devices (PRE '12) (2012年3月29日) Kyoto University (Kyoto).
- (3) Murata, T., Yamanoi, K., Arikawa, Y., Nakazato, T., Cadatal-Raduban, M., Shimizu, T., Sarukura, N., Nakai, M., Norimatsu, T., Nishimura, H., Azechi, H., Fujino, S., Yoshida, H., Yoshikawa, A., Satoh, and N., Kan, H., "Luminescence properties of Nd<sup>3+</sup> doped glasses in the VUV region," 4th International Workshop on Photoluminescence in Rare-Earths: Photonic Materials and Devices (PRE '12) (2012年3月29日) Kyoto University (Kyoto).
- (4) 村田貴広, 山ノ井航平, 有川安信, マリルー・カダタル, 中里智治, 清水俊彦, 猿倉信彦, 中井光男, 乗松孝好, 西村博明, 疇地 宏, 福田健太郎, 須山敏尚, 藤野 茂, 吉田英樹, 鎌田 圭, 薄 善行, 吉川 彰, 佐藤伸弘, 菅 博文, "Nd<sup>3+</sup>ドーブガラスの真空紫外発光特性," 第50回ガラスおよびフォトンクス材料討論会(2011年11月24日)イーグレひめじ(姫路).
- (5) Murata, T., Arikawa, Y., Watanabe, K., Yamanoi, K., Cadatal-Raduban, M., Nagai, T., Kouno, M., Sakai, K., Nakazato, T., Shimizu, T., Sarukura, N., Nakai, M., Norimatsu, T., Nishimura, H., Azechi, H., Yoshikawa, A., Fujino, S., Yoshida, H., Izumi, N., Sato, and N., Kan, H., "Fast-Response and Low-Afterglow Cerium-Doped Lithium 6 Fluoro-Oxide Glass

Scintillator for Laser Fusion-Originated Down-Scattered Neutron Detection, " International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (2011年9月15日) Justus-Liebig- Universität (Gießen, Germany) .

- (6) 山ノ井航平, 西 亮祐, 南 佑輝, Cadatal-Raduban Marilou, 清水俊彦, 猿倉信彦, 疇地 宏, 村田貴広, 福田健太郎, 須山敏尚, 吉川 彰, 佐藤仲弘, 菅博文, " Nd ガラスからの高速応答真空紫外発光, " 第 72 回応用物理学会学術講演会, (2011年8月30日), 山形大学小白川キャンパス(山形市) .

〔その他〕

ホームページ

<http://www.educ.kumamoto-u.ac.jp/~murata/mLab/Home.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村田 貴広 (MURATA, Takahiro)  
熊本大学・教育学部・准教授  
研究者番号：70304839

### (2) 研究分担者

猿倉 信彦 (SARUKURA, Nobuhiko)  
大阪大学・レーザーエネルギー学研究中心  
センター・教授  
研究者番号：40260202

### (3) 連携研究者

藤野 茂 (FUJINO, Shigeru)  
九州大学・産学連携センター・教授  
研究者番号：10304833