

Nd 添加セラミックレーザーについての研究

電子物性工学専攻 植田研究室 上松知宏

1. はじめに

セラミックスの起源は今から 12400 年前の土器に遡る。生まれてから西暦 1800 年代までは器としての用途にしか使われていなかった。なぜなら、かつては、ケイ酸塩鉱物を原料とするセラミックス作成技術がなく、耐熱性・耐磨耗性などの性質しか持ち合わせていなかったため、その性質を生かすためには、“器”としての用途しか考えられなかったからである。

近年に入り、ケイ酸塩鉱物以外に各種の非金属・金属の酸化物・炭化物・窒化物などを原料することができる技術が生まれ、様々なセラミックスが開発された。これらはファインセラミックス等と呼ばれていた。ファインセラミックスは様々な特徴を付加させることができた。その中に透光性を持つアルミナ (Al_2O_3) が生まれた。このセラミックスが生まれたことで、高機能光材料への展望が生まれていく。

レーザー用固体材料としては Nd:YAG が良く使われている。セラミックスは単結晶に比べて製造するための時間・コストがかからないということをはじめ、大きなセラミックスを作ることが可能であり、成形の自由性という大きな利点がある。セラミックレーザーは 1961 年に強励起による力技発振^[1]があった。はじめての高効率発振^[2]が 1995 年に得られ、今まで研究が進められていたが、セラミックスは単結晶よりも光学的品質が劣ると思われていた。実際に、今までの測定でも劣っているという結果^[3]しか得られていなかった。

近年になってようやく、単結晶の質を上回るセラミックスが続々と開発されてきた。例えば、単結晶では全く発振が得られていない Nd:Y₂O₃、Yb:Y₂O₃ 等ではセラミックスを使うことで無理なくレーザー発振を得ることができ、Nd:YAG などすでに単結晶でのレーザー発振の技術がほぼ確立されているものに対しても、セラミックスはレーザー発振出力、その他の実験結果から品質的にも同等以上であるという結果を得た。

表 1.1 ホスト材料の物性比較

	YAG	Y ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	YGdO ₃
Melting Temperature [°C]	1930±20	2430±30	2450±40	2500?
Sintering Temperature [°C]	1800 (-130)	1700 (-730)	1700 (-750)	
Thermal expansion coefficient [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	7.8	6 - 7	?	?
Thermal conductivity [WK ⁻¹ m ⁻¹]	10	17	12.2	?
Lifetime τ ₀ [μs]	266	320	300 (0.15%Nd dope)	?
Optical clarity[μm]	0.24 - 6.0	0.23 - 8.0	0.23-?	?
Cation density [10 ²² cm ⁻³]	1.4	2.7	2.9	?
Mohs hardness	8.25 - 8.5	6.8	?	?
Emission cross section	1	1/5 - 1/8	3/10	?
Refractive index	1.8	1.9	1.9	?

2. 様々なセラミックスのホスト材料

現在さまざまなセラミックスが開発されている。それらのうち、ここでは Nd 添加セラミックスについて述べる。それぞれのホスト材料の物性比較を表 1.1 に載せる。

結晶構造は YAG 系と Y₂O₃ 系の 2 種類に分かれている。大まかに特徴をまとめると、Y₂O₃ 系は YAG 系と比較して、熱膨張係数がほとんど同じにもかかわらず、熱伝導性がよい。この性質の意味するところは、Y₂O₃ 系は YAG 系よりも高励起高出力レーザーに適していると言える。また Y₂O₃ 系は Nd イオンが濃度のところで蛍光寿命は長く、カチオン密度は倍近く大きい、また誘導放出断面積はかなり小さい。これの意味するところは低添加の状態で大い試料を使う必要があるがレーザー発振のための閾値が高く、励起密度 YAG 以上に上げる必要が生じる。

この他には、Lu₂O₃ には相転位がなく安定であるという性質がある。

尚、YGdO₃ の物性についての記述はほとんどなく未知な素材であるが、基本的には Y₂O₃ と Gd₂O₃ の中間なので、それに準じている可能性が高い。それについての論議は § 3.2 の吸収・発光スペクトルで議論をする。

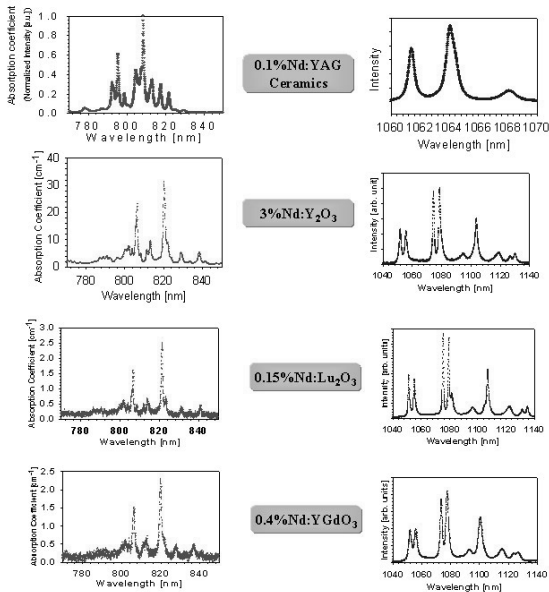


図 3.2.1 セラミックスの吸収・発光スペクトル

3. 各々のセラミックスとその物性測定

3.1 セラミックスの製造法

高透光性セラミックスの製造法は 2 種類ある。Hot-Press 法と真空焼結法である。

この真空焼結法を用いたセラミックスは化学反応によって作られた水酸化物を仮焼することによって得られる均一な大きさの微結晶を作り出す。YAG の場合であれば、その粒径はおおよそ 100nm である。微結晶生成時は葡萄の房状に結晶が連なっているためボールミル粉砕によって一つ一つバラバラにする。このバラバラにした微結晶を水などの液体を使って型に流し込み自然乾燥させそれを真空中で焼結させセラミックスを作る。この時の粒径は YAG の場合で約 100 μm、Y₂O₃ の場合だと約 1 μm である。

この製法のポイントは均一な大きさの微結晶を用いることである。微結晶大きさが均一でないと、Hot-Press 法のように圧力をかけないと最密充填にならず透光性があがらない。逆に大きさが均一であると圧力をかけない自然な形で最密充填を取ることが可能となる。このセラミックスは無理なく作られているために Hot-Press 法で作られたセラミックスを上回る透光性を持つ。

3.2 吸収・発光スペクトル

吸収スペクトルの測定装置は、安藤電気株式会

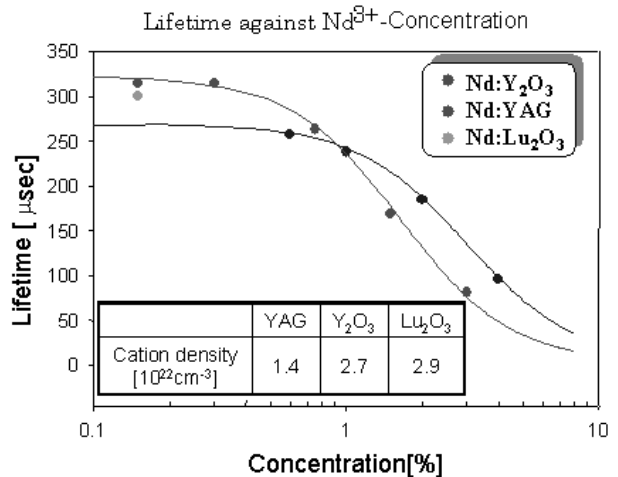


図 3.3.1 セミックスの蛍光寿命とホスト材料のカチオン密度

社製白色光源 ANDO AQ-4303B から白色光を出し試料に当てる。その透過光を安藤電気株式会社製光スペクトルアナライザ ANDO AQ-6315A で測定する。

発光スペクトルの測定装置は励起光源として波長 807nm の高輝度半導体レーザー (MITSUI MLD 100) からの光を試料にあてその発光を安藤電気株式会社製光スペクトルアナライザ ANDO AQ-6315A を用いて検出した。その結果を図 3.2.1 に図示する。Lu₂O₃ の結晶構造は Y₂O₃ と同じということは既知であったが、YGdO₃ の結晶構造はわかっていなかったが、これらのスペクトルを見比べる限りでは、差はあるにしろ形はほとんど同じである。このことは、YGdO₃ は Y₂O₃ と同じ結晶構造をもつということがいえる。

3.3 蛍光寿命

蛍光寿命は近似式を使って求める。試料がパルスエネルギーを吸収し粒子を励起させる。その後粒子が下準位に落ちてくる時に発光するが、上準位にある程度とどまるために発光する光は励起光と同じ矩形でなく時間に対して糸を引く感じになる。この遅延の半減期を蛍光寿命として定義している。

測定装置は株式会社浜松ホトニクス製の QCW-LD システム (波長 807.22nm) を使って矩形単パルスを試料に照射する。検出器部分は、受光部分が株式会社浜松ホトニクス製光電子増倍管 1P28、測定部分が株式会社アドバンテスト製の FFT アナライザ R9211C を使用した。

その結果を図 3.3.1 に図示する。図の中に併記してある近似曲線は、

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + (C_{Nd} / C_0)^2} \quad (3.1)$$

但し、 C_0 :濃度消光パラメータ、
 C_{Nd} :Ndの添加濃度、 τ_0 :蛍光寿命、
 C_0 :添加濃度を0に近似した蛍光寿命
 で表される。

この結果から判断できることは、 Y_2O_3 系セラミックスの方が、YAGセラミックスに比べてNd添加量が少ない時は、蛍光寿命は高いのであるが、濃度が高くなるにつれて濃度消光の度合いが増している。これは、各々のセラミックスのカチオン密度に関係する。表1.1にも載せてあるが Y_2O_3 系のカチオン密度はYAG系の倍とかなり密度が高いために、濃度が高くなると双極子間の相互関係が強くなるためである。そのため Lu_2O_3 は Y_2O_3 よりカチオン密度が若干高いために、Ndイオンによる濃度消光が激しく起こると考えられる。

3.4 消光比

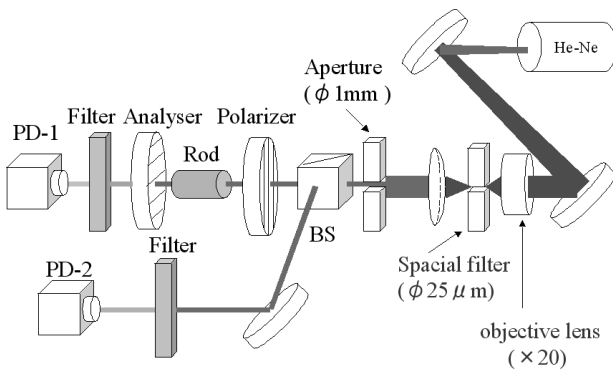


図 3.4.1 消光比測定装置

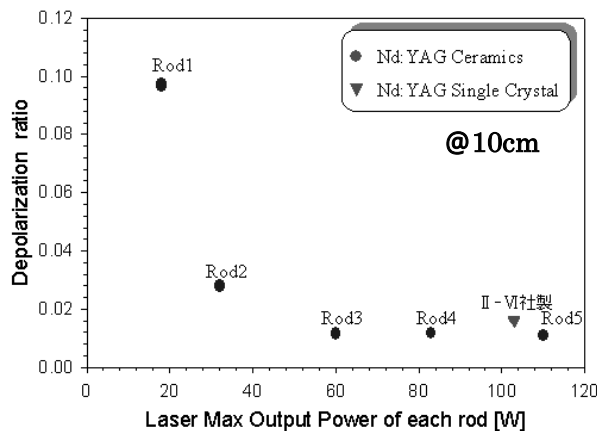


図 3.4.2 YAGの消光比比較

単一偏光の He-Ne を試料に照射する際にクロスニコルを用いて試料内部で偏光がどれだけ回転しているかということ測定する。偏光が回転する原因は、結晶内部に存在する内部歪による応力が生じるからである。もちろん理想的な単結晶では内部歪は存在しないはずである。ところが、理想的な結晶は作成することができず内部歪は必ず存在する。

測定装置であるが、図 3.4.1 に図示する

また、その結果を図 3.4.2 に図示する。この図では、横軸に各々のロッド（セラミックスは全部で5本、単結晶では1本）の最大出力である。また、これらのセラミックスは製造された時期が異なり、Rod 番号が小さいほど昔に作られたものであり、Rod 番号が大きいほどその製造方法が改良されて、光学的品質（VPS 励起のレーザー発振実験において、最高出力が大きくなっている）がよくなっている。ここからいえることでは、YAG 単結晶に比べて YAG セラミックスは偏光回転度(消光比)が低く、内部歪が少ないということがわかる。これは、単結晶は、微小な範囲で生じている微小な内部歪が解消されること無く、10cmロッドでは積分されて最終的には内部歪がある程度生じてしまうということに対して、セラミックスでは粒境界面で若干解消されていることと、結晶軸がランダムであるために、光軸に対して微小範囲の内部歪の絶対値積分されないのではないかと考えられる。

3.5 熱複屈折

物質に熱勾配ができると熱膨張による機械的ストレスが生じる。例えば、冷却しながら励起する

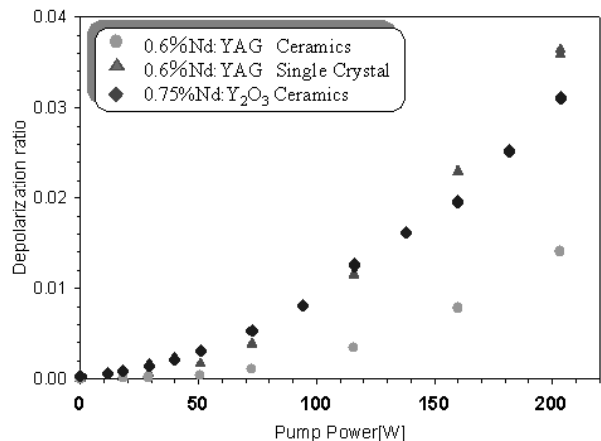


図 3.5.1 セラミックスの熱複屈折

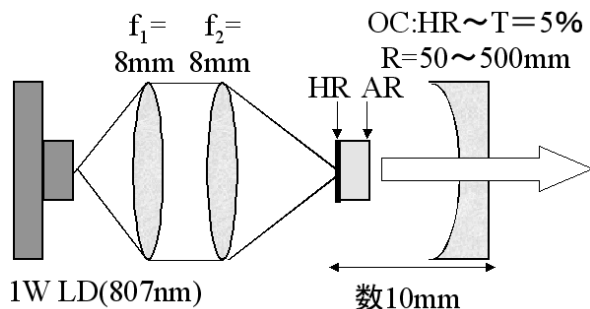


図 3.6.1 端面励起レーザー

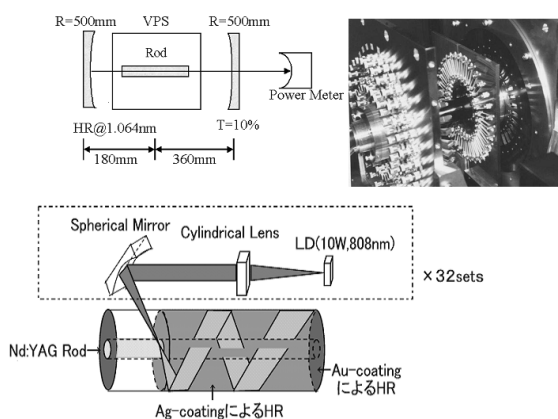


図 3.6.2 VPS 励起レーザー

レーザーロッドの場合などは、中央に熱い部分が存在し熱膨張が起こるが、ロッドの側面付近は冷却によって熱膨張が起こりづらい。つまり、ロッド中心部分で外側に膨張する力があるのに側面側ではそれを抑える方向に力が生じるため、内部歪が形成されてしまう。この歪によって熱応力が生じる。この熱応力は軸方向によって異なるのでそのために軸方向の屈折率に違いが生ずる。この熱によって生じる、異なる軸方向の屈折率の差を熱複屈折という。

測定方法は § 3.4 で用いた装置の試料の部分を励起してその偏光の回転量を測定している。ここから言える事は、YAG について、セラミックスと単結晶の差は、消光比の測定の時を同じ理由であるが、単結晶は結晶軸が同じで内部歪が積分的に蓄積されるのに対し、セラミックスは粒界境界面で内部歪が若干解消されていることと、結晶軸がランダムであるために光軸に対して微小範囲の内部歪の絶対値積分されないのではないかと考えられる。

表 3.6 セラミックレーザー

	ホスト材料の形式	励起方法	Nd 添加量	閾値	励起波長	最大出力	発振波長	スロープ効率
Nd:YAG	セラミックス	VPS	0.6%	15.8W	807nm	110W	1064nm	41.2%
	単結晶	VPS	0.6%	16.9W	807nm	106W	1064nm	38.4%
Nd:Y ₂ O ₃	セラミックス	端面励起	1.5%	174mW	807nm	220mW	1074.3nm 1078.9nm	36%
Nd:Lu ₂ O ₃	セラミックス	端面励起	0.15%	90mW	807nm	10mW	1075.9nm 1080.0nm	12%
Nd:Y ₂ GdO ₃	セラミックス	端面励起	0.4%	140mW	807nm	5mW	1078.2nm	12%

3.6 レーザー発振

3.6.1 励起方法

本研究では 2 種類の励起方法を使ってレーザー発振実験を行った。

端面励起

これは、文字通り試料の端面から励起する方法でその装置図を図 3.6.1 に図示する。発振波長 807nm 発振出力 1 WLD から出た光を 2 枚のレンズを使って集光して、試料に照射する。図 3.6.1 は試料にコーティングされたものを図示しているが、Lu₂O₃ や YGdO₃ はコーティングがされて折らず、その場合は試料の右側にフラットな HR ミラーを使って共振器を構成している。Output Coupler は透過率が様々なものを用いているが、HR の時でも 0.1% 程度の透過があるので、発振下レーザーを若干取り出すことは可能である。コーティングについては、HR、AR とも波長 1064nm についてのコーティングであるが、その前後もある程度ブロードになっているので、Y₂O₃ 系の発振波長である 1080nm 付近にもほぼ同様の性能を持っている。

VPS(Virtual Point Source)励起

実験概略図を図 3.6.2 に図示する。

これは、シリンドリカルレンズ付き LD (発振波長 808nm、発振出力最大 10W)・シリンドリカルレンズ・球面ミラーのセットがロッドに対して 3 2 セット円形に並べられているおり、それが試料に照射される。ロッドの受け皿には金や銀を用いて HR コーティングがされており、何度か反射するうちに最終的にはロッドに全て吸収される。また、3 2 セットのロッドは 3 つ飛ばしの 4 グループで形成されており、第 1 グループはロッド中心に集光点が存在し、第 2 グループはロッドの外側に集光点が存在する、という感じに並べられており、理論的には光軸に対して均一に励起をさせるように設計されているものである。電源の関係で最大励起は 290.8W である。

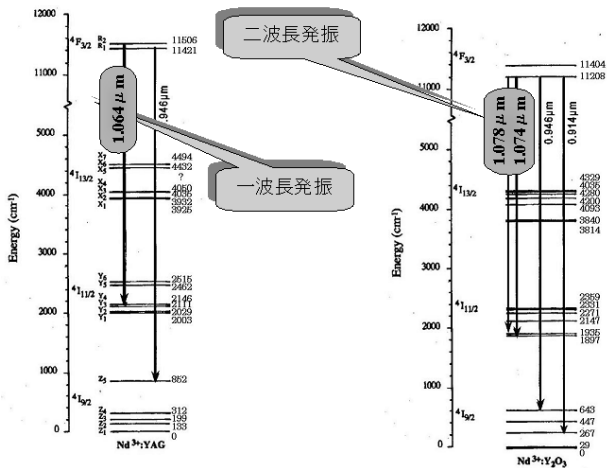


図 3.6.1 ホスト材料の違いによる
エネルギー準位の違い

3.6.2 セラミックレーザー

まず、発振のためのエネルギー準位の関係を図 3.6.1 に図示する。また、これらのセラミックスを用いたレーザー発振をまとめたものを表 3.6 に載せる。

Nd:YAG レーザー

Nd:YAG については、単結晶とセラミックスを比較する。

両者の素材も、VPS 励起で発振波長は 1064nm の一波長発振である。これは、§ 3.2 の発光スペクトルと同じである。また、Nd:YAG セラミックスは Nd:YAG 単結晶に比べて、閾値が低く最大出力が大きい。つまり発振効率が良いということであるが、この原因は、消光比や熱複屈折が単結晶に比べて低いために、それだけ光が整っており、出力が向上しているのではないかと考えられる。

Nd:Y₂O₃系セラミックレーザー

Nd:Y₂O₃ 系セラミックスは、§ 3.2 の発光スペクトルの形よりこの共振器では、1074nm と 1078nm (この波長は Nd:Y₂O₃ の場合) の 2 波長発振の可能性が考えられる。

実際にその測定結果より、Y₂O₃ セラミックスと Lu₂O₃ セラミックスについては、吸収スペクトルと同様に 2 波長発振をしているのだが、YGdO₂ セラミックスについては一波長のみが発振しか得られていない。ところが、先に記述した発光スペクトルを見る限りでは 2 波長発振のはずである。この原因を考えてみると、大きく分けて挙げられる。

(1)不純物の影響

これは、製造上に混入している不純物による発振波長付近に再吸収するものがあるために、一波長発振に制御されている可能性。不純物が無くなれば、現条件でも 2 波長発振することは可能である。また、不純物があってもそれ以上に高励起をすれば、不純物による再吸収が飽和し 2 波長発振することももちろん可能である。

(2)上準位的位置が異なる。

同じ結晶場でも粒子の相互作用によって、上準位的位置が Y₂O₃ の場合と異なり若干差が生じており、その為一波長発振しか起きなかったという可能性。この場合であれば、結晶の質が向上しても、通常の高励起をしても発振は一波長しか起こりえない。

この両者の可能性は今のところは、現在研究室にある実験装置では判断がつかない。

4.まとめ

Nd:YAG では同程度の光学的品質を持つ試料と比較した結果、吸収・発光スペクトルにほとんど違いはないということが分かったが、消光比・熱複屈折測定では、単結晶は結晶軸が一軸なので内部応力がそのまま足しあわされるのに対して、セラミックスは、結晶軸がランダムでかつ粒界界面において内部歪の解消が図られているということが判明した。これらのことが関係して、同一条件下 (VPS 励起) でレーザー発振実験を行ったところ、セラミックスの方が単結晶に比べて、閾値・最大出力・発振効率が優れている (少なくとも同等以上の性能である) ということが証明された。

次に Nd:Y₂O₃ 系セラミックスについてであるが、吸収・発光スペクトルの結果、Nd:YGdO₂ は、Y₂O₃ 系と同じ結晶構造を持っているということが判明した。蛍光寿命の測定では、Nd:Y₂O₃ セラミックスは Nd:YAG セラミックスと同様に濃度消光が見られたが、結晶内の陽イオンの密度が Nd:YAG の倍近くあるために、Nd イオン添加量が低い時は YAG より蛍光寿命が長いにも関わらず、濃度消光が激しく起こっているということが判明した。このことをもう少し拡大すれば、今は一種類のセラミックスしかない Nd:Lu₂O₃ セラミ

ックスは Nd:Y₂O₃ セラミックスより若干濃度消光が激しく起こる可能性があるということが判明した。

また、Nd:Y₂O₃ セラミックスの消光比・熱複屈折を測定したところ、YAG に比べて消光比は悪かった。これは、結晶の光学的品質の違いであり、これから改良されていく。それ以上に特記して置く点としては、励起パワーの増加による熱複屈折の上昇度合いが小さいことである。これは、ホスト材料である Y₂O₃ の熱膨張係数は YAG と比較してたいした差は見られないが、熱伝導係数が高いということが原因なのではないかと考えられる。ただ、Nd の添加量によって熱膨張係数や熱伝導係数が変化する可能性があるために、実際に使用する時の試料の Nd イオン添加濃度で比較する必要はある。

最後にこれらの端面励起レーザー発振実験を行ったところ、Y₂O₃ セラミックスでは 36% のスロープ効率と現段階ではかなりの高効率発振を得られた。その他の Lu₂O₃ セラミックスや YGdO₃ セラミックスについては、発振効率などの項目は発振しただけであるのでここでは論議していない。

論議すべきところは、それらの発振波長である。Y₂O₃ 系の物質であれば、その吸収・発光スペクトルより、2 波長発振をすると考えられており、それは、Y₂O₃ セラミックスや Lu₂O₃ セラミックスについては、2 波長発振が得られたが、YGdO₃ セラミックスについては、1 波長しか得られなかった。これは結晶内の不純物による再吸収の影響なのかそれとも発振上準位が Y₂O₃ と異なっている、上準位のエネルギー差が存在しているのではないかと考えられるが、その測定は現状私が使っている装置では不可能で、今後期待したい。

5. 今後の課題と未来像

現在の課題としては、材料根本の物性を調べる研究があまり進んでいないことである。光学的品質がよいということはレーザー発振をさせ、その効率を求めることである程度は判断できる。我々が使っているセラミックスの作成方法は光学的品質が高い素材が作れることも証明された。ただ、これだけであれば、素材そのものの優位性がわからないまま経験側でいいものが得られているとし

かれない上に、セラミックスに隠されているかもしれない新たな特徴を見出すことは不可能に近い。今後はもう少し個々のセラミックスの物性を測定する必要があるのではないかと思う。現に z-scan 法による n² の測定や、機械的強度の測定、熱膨張係数の測定など現在行われている。

未来像としては、
複合材料

イオンを添加したホスト材料に、なにも添加していないホスト材料を光学接着で接合する。相することで励起時に生まれた熱の流れをコントロールして熱複屈折を小さくする。その結果としてレーザーはモードがよくなり、出力もあがる。

また、同じホスト材料を使うのではなく、全く性質の違う材料を接合してセラミックス多層体を作ることによって様々な特性を付加できる可能性もある。

多波長発振

セラミックスは一つ一つの均一の微結晶を焼結して作っていると言うことは本文中で述べた。イメージ的には一つ一つの微結晶は同じ物と言う感じがするであろう。ここで、この構成微結晶の種類を今までの一種類だけではなく数種類に増やしてみたらどうなるであろうか。本研究では Nd³⁺ イオン添加のものだけ取り上げたが、これ以外イオン添加のセラミックスも存在する。もちろん、熱複屈折などを考慮にいれると微結晶のサイズをなるべく等しくする必要はある。もしこのような結晶ができると、励起波長や共振器構成をコントロールすれば、同時に様々な波長で発振ができる。また、波長を選択して発振させることも可能となる。

参考文献

- [1] E.Carnal Jr., S.E.Hatch, W.F.Parson: "Materials Science Research", (Plenum, New York, 1966) vol.3.
- [2] A.Ikesue, T.Kinoshita, K.Yoshida: J. Am. Ceram. Soc. **78** 1033(1995)
- [3] J.Lu, K.Ueda, A.Kaminskii, H.Yagi, T.Yanagitani: Appl. Phys. **B71** 469(2000).