

# 超短パルスレーザーのための新レーザー材料の開発

植田研究室 氏名：中尾 博明

平成 23 年 3 月 4 日

## 1 背景

1960 年の T. H. Maiman によりルビーレーザーが発明されて以来現在まで、固体レーザーは様々な発展を遂げてきた。近年発展してきた固体レーザーの一つとして、フェムト秒 ( $10^{-15}$  秒)、最近ではアト秒 ( $10^{-18}$  秒) のパルス幅を持つ超短パルスレーザーが挙げられる。非常に短いパルス幅、高いピークパワーを利用し、計測や医療、加工、更には高強度物理まで様々な分野での応用が広がっている。超短パルスレーザーに用いるレーザー材料として、広帯域利得であることが望ましい。現在超短パルスレーザーとして有名な  $\text{Ti}^{3+}:\text{sapphire}$  レーザーは非常に広い利得帯域幅を有するが、励起光源に  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) や  $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$  の第二高調波を用いるため、効率が非常に悪い。そのため、 $\text{Ti}^{3+}:\text{sapphire}$  レーザーに代わる  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  添加レーザー材料の開発が世界中で行われている。

レーザー材料は添加される希土類イオンと、添加先である母材とに大別され、レーザー材料の性質の大部分は母材によって決定される。従って、新たな母材を用いる新レーザー材料の開発は、超短パルスレーザー用レーザー材料開発の手法として非常に有用な方法である。母材としては、従来は単結晶、ガラスが一般的

に用いられてきた。単結晶では熱伝導率、機械特性が高いという利点があるが、大口径試料の作製が困難、濃度の不均一性といった欠点が存在する。ガラスでは不均一広がりによる広利得帯域、また安価で大口径試料が作製可能である利点があるが、熱伝導率が非常に小さいという欠点を持つ。近年では、単結晶と同等以上の性能を持ち、大口径試料も安価に製造可能であるセラミック材料の開発がめざましい。しかし、多結晶体であることから光学等方体である立方晶でなければセラミックとしてしか用いることができない。スピン-軌道相互作用を用いて一軸性結晶でのセラミック [1] も実現されているが、品質はまだ低いのが実情である。

私はこれまで企業と共同で、様々なレーザー材料の開発を行ってきた。本論文では  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ba}(\text{Zr},\text{Mg},\text{Ta})\text{O}_3$  (BZMT) セラミック、 $\text{Nd}^{3+}(\text{Na}^+):\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (åkermanite) 単結晶、 $\text{Yb}^{3+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG) セラミックについてまとめる。

## 2 $\text{Nd}^{3+}:\text{Ba}(\text{Zr},\text{Mg},\text{Ta})\text{O}_3$ セラミックレーザー

### 2.1 $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Mg},\text{Ta})\text{O}_3$

BZMT は (株) 村田製作所と共同開発を行なっているセラミック材料である。複合ペロブスカイト構造を主結晶相とする

Ba(Mg,Ta)O<sub>3</sub>(BMT)の一部を4価イオンで置換したものである。BaのサイトをAサイト、その他のイオンのサイトをBサイトで、BMTの場合ではBサイトは1:2の規則配列をしており六方晶である。六方晶は一軸性の結晶であるため、多結晶体であるセラミックでは不透明～半透明である。Bサイトの一部を、本研究の場合ではZr<sup>4+</sup>で置換することで、Bサイトの規則配列が崩れ無秩序な構造となることで立方晶へと変化する。立方晶は光学等方体であるため、透光性を示す。

## 2.2 Nd<sup>3+</sup>:Ba(Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub>の光学特性

BZMTはBサイトが無秩序な構造をしているdisordered ceramicであるため、Nd<sup>3+</sup>の添加により広利得帯域が得られる。また、Bサイトのイオンの比率を変化させることで、置換サイトの選択が可能である。Fig. 1に1 mol.% Nd<sup>3+</sup>:BZMTの発光スペクトルを示す。蛍光スペクトル共に置換サイトによりスペクトルの形状が変化しており、またdisordered構造により帯域幅が広がっていることがわかる。吸収スペクトルについても同様にスペクトル形状の変化と帯域幅の広がりが見られた。蛍光スペクトルの半値全幅(FWHM)は約30 nmであり、これは一般的な材料であるNd<sup>3+</sup>:YAGの30倍以上の広利得帯域である。

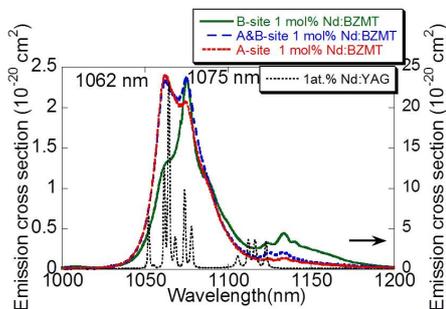


Fig.1. 1 mol.% Nd<sup>3+</sup>BZMTの蛍光スペクトル

## 2.3 実験結果

本研究では過去の実験結果を踏まえ、1 mol.% A-site Nd<sup>3+</sup>:BZMTの製造行程、実験系の最適化を行なった上で実験を行った。過去の実験結果についてはref. [2]を参照されたい。

ref. [2]において、モードマッチが悪かったことが出力が低かった最大の原因だと考えられる。従って、用いる出力透過鏡の曲率半径に対する共振器長を最適化し実験をおこなった。出力透過鏡は、透過率が1%、3%、5%、10%の4種類のものを用いて結果の比較を行った。曲率半径は透過率が1%のもののみ250 mmで、他は全て100 mmである。Fig. 2に入出力特性を示す。出力透過鏡の透過率が10%の時に、最大出力1 W、スロープ効率の向上に成功した。モードマッチの改善による効果が最も大きいと考えられる。

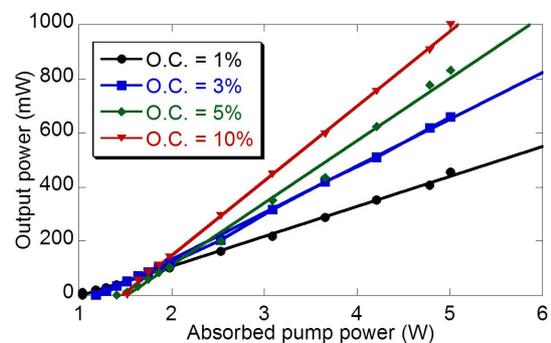


Fig.2. 1 mol.% A-site Nd<sup>3+</sup>BZMTの入出力特性

## 2.4 まとめと展望

Nd<sup>3+</sup>:BZMTはdisordered構造により、Nd<sup>3+</sup>:YAGの30倍以上の広利得帯域を持つセラミック材料である過去の実験結果を踏まえ、1 mol.% A-site Nd<sup>3+</sup>:BZMTの製造工程と実験系の最適化を行うことで、最大出力、

スロープ効率の大幅な改善に成功した。材料損失がまだ大きなレベルであるため、材料損失の改善が課題である。また、過去にモード同期でピコ秒のパルスの発生に成功しているため、より短パルスを目指してモード同期を行うことも予定している。

### 3 Nd<sup>3+</sup>(Na<sup>+</sup>):Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> レーザー

#### 3.1 Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

本結晶はケルン大学結晶学研究所、また電気通信大学特別栄誉教授である Alexander A. Kaminskii 教授 (ロシア科学アカデミー教授) との共同研究である。Åkermanite の結晶構造を Fig. 3 に示す。MgO<sub>4</sub> 四面体及び Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 二重四面体のビル状構造で形成される層状構造と Ca-O 多面体の層状構造が交互に堆積した構造である。MgO<sub>4</sub>-Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と Ca<sup>2+</sup> のサイズの違いにより、2次元の構造変調が現れる。構造変調により、通常は 8 配位体である Ca-O 多面体に 6、7 配位体が出現し、また、この構造変調は約 360 K を境に、構造変調の存在する incommensurate (IC, 360 K 以下) 相と、温度の上昇に伴い 6、7 配位体の Ca-O 多面体が喪失していく normal (N, 360 K 以上) 相に可逆的に相転移する。

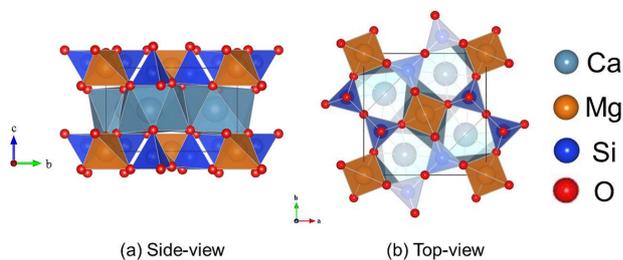


Fig.3. Åkermanite の結晶構造

#### 3.2 Nd<sup>3+</sup>(Na<sup>+</sup>):Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の光学特性

Åkermanite に Nd<sup>3+</sup> と、電荷補償のために Na<sup>+</sup> を添加した。両イオンともイオン半径の制約から、Ca サイトに置換されると考えられる。ここで、6~8 配位の 3 種類の Ca サイトが存在すること、また Nd<sup>3+</sup> と Na<sup>+</sup> の置換位置が不明であることから、disordered crystal であるため、広帯域利得が得られる。Fig. 4 に 1 at.% Nd<sup>3+</sup>(Na<sup>+</sup>):Åkermanite の蛍光スペクトルを示す。FWHM は 7.2 nm であり、Nd<sup>3+</sup>:YAG の 9 倍程度に利得帯域幅が広がっていた。

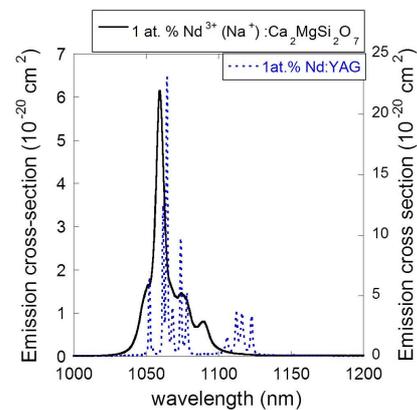


Fig.4. 1 at.% Nd<sup>3+</sup>(Na<sup>+</sup>):Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の蛍光スペクトル

#### 3.3 入出力特性における特異な現象

Fig. 5 に入出力特性及びビーム形状を示す。吸収パワーの増大に伴い、出力が低下・不安定になり、跳ぶ現象が確認された。本論文ではこの領域を anomalous region と呼称しているが、anomalous region 中では、ビーム形状も複雑な形状をしており、anomalous region 外では gaussian に近い形状をしていた。相転移を起こす結晶であることから、レーザー発信中に相転移を起こすことが原因だと考えら

れるため、光学特性及び熱特性の温度依存性の測定を行った。

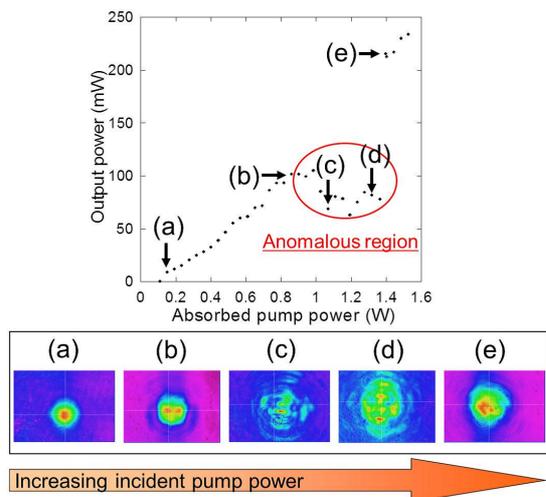


Fig.5. 1 at.% Nd<sup>3+</sup>(Na<sup>+</sup>):Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の入出力特性をビーム形状

### 3.4 相転移による効果の検討

構造変調により利得帯域幅が広がると考えていたため、温度の上昇に伴い光学特性に何らかの変化があると予測していたが、吸収スペクトル、蛍光スペクトルに変化は見られず蛍光寿命が相転移点だと思われる前後の温度で若干減少していただけであった。そのため、相転移による光学特性への影響はほとんど無いと考えられる。

熱特性としては比熱容量の測定を行った。Åkermanite の相転移は格子体積の変化する 1 次相転移及び比熱容量が変化する 2 次相転移から構成されている。但し、格子体積の変化量は極わずかであるため、弱い 1 次相転移であり、2 次相転移が主な相転移である。Fig. 6 に Åkermanite の比熱容量の温度依存性を示す。相転移前後で比熱容量が急速に発散・収束する λ 転移と呼ばれる形をしており、相転移温度は 343 K であった。これは無添加の Åkermanite より約 20 K 程低い値である。こ

の比熱容量の測定から、現在は相転移点前後で急激に熱容量が変化することにより、レーザー動作点周辺の温度分布が複雑となり、光学品質が低下することが anomalous region の原因であると考えている。

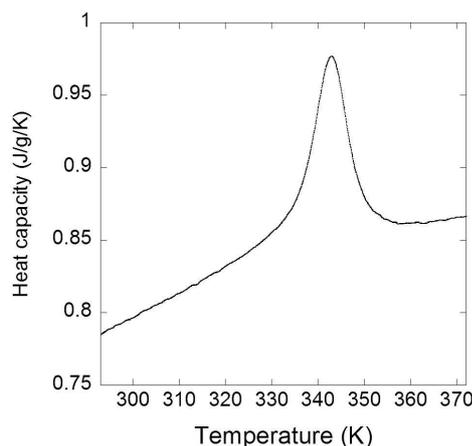


Fig.6. 1 at.% Nd<sup>3+</sup>(Na<sup>+</sup>):Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の比熱容量の温度依存性

### 3.5 まとめと展望

Nd<sup>3+</sup>(Na<sup>+</sup>):Åkermanite は、構造変調を持ち相転移を起こす Åkermanite に Nd<sup>3+</sup> 及び Na<sup>3+</sup> を添加した単結晶である。Disordered crystal であるため、Nd<sup>3+</sup> の 9 倍程度の広帯域利得が得られた。入出力特性において相転移による特異な現象が観測された。相転移による影響の検討を行ったところ、構造変調による影響はほとんど無く、比熱容量が λ 転移であることにより、レーザー動作点周辺の温度分布が複雑となり、光学品質が低下することが原因であると考えられる [3]。原因の特定を行うため、レーザー動作点周辺の温度分布の計測を試みる予定である。温度測定は困難であるため、屈折率測定で代替するか、モードの影響を受けない増幅器として用いて、シード

光の波面の歪みを観測することを考えている。

## 4 Yb<sup>3+</sup>:Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> セラミックレーザー

### 4.1 Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> セラミック

現在、高効率、高出力な超短パルスレーザーとして thin-disk laser (TDL) が主流になっている。固体レーザーで問題となる熱による悪影響を逃減するためには、冷却能力 (体積/冷却面積) が重要となってくる。TDL は利得媒質の厚みが薄いため、排熱効率が非常に優れており、また固体レーザーであることから非線形性が小さく、超短パルス動作に適しているが、利得媒質が薄いことで相互作用長が非常に短くなる問題も同時に存在する。励起光吸収・利得を増加させるために、利得媒質に励起光を複数回入射させるマルチパス励起光学系や、高濃度添加の利得媒質を用いると言った解決法がある。しかし、高濃度添加材料を用いる場合には、添加濃度の増加に伴い熱伝導率が急激に低下する現象が発生する。これは、添加される希土類イオンと置換される母材のイオンの質量差により、フォノンの平均自由行程が低下することで起こる現象である。一般的に用いられる Yb:YAG の場合には、Yb<sup>3+</sup> (173 g/mol) に対し、Y<sup>3+</sup> (89 g/mol) と質量差が大きい。しかし、Yb:LuAG の場合には Lu<sup>3+</sup> (175 g/mol) と Yb<sup>3+</sup> と質量が非常に小さいため、熱伝導率の低下が起こりにくい [4]。そのため、Yb:LuAG を用いることで熱伝導率を低下をさせずに高濃度添加が可能となり、TDL の性能を更に向上させることが可能である。本研究では神島化学工業と共同で 10 at.% Yb<sup>3+</sup>:LuAG セラミックの開発を行ってきた。

### 4.2 10 at.% Yb<sup>3+</sup>:Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> セラミックの光学特性、熱伝導率

Fig. 7 に 10 at.% Yb<sup>3+</sup>:Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> セラミックの蛍光スペクトルを示す。Yb<sup>3+</sup>:YAG と比較して大きな放出断面積であることがわかる。この点も TDL・増幅器として適している点である。吸収スペクトルは 968 nm にゼロフォンの鋭いピークを持ち、940 nm 周辺に帯域幅の広いピークを持つ。LD 励起には 940 nm のピークを用いた。蛍光寿命は 1.07 ms であった。また、熱伝導率の計測を行ったところ、無添加の LuAG (8.80 W/mK) に対し、10 at.% Yb<sup>3+</sup>:LuAG (8.04 W/mK) と、熱伝導率の低下はわずかであることがわかった。

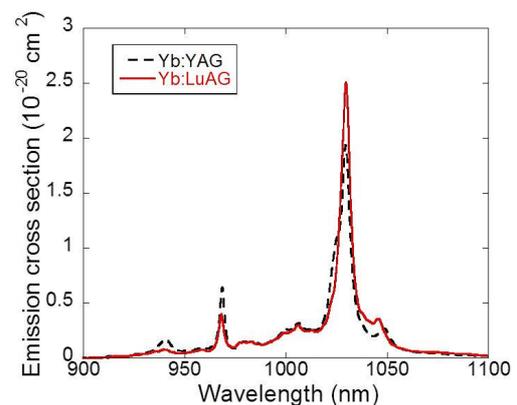


Fig.7. 10 at.% Yb<sup>3+</sup>:Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> セラミックの蛍光スペクトル

### 4.3 CW レーザー発振実験

厚さ 1.24 mm で無コートの Yb<sup>3+</sup>:LuAG セラミックを用いて CW レーザー発振実験を行った。共振器は平面の高反射鏡と曲率半径 100 mm の凹面の出力透過鏡 (O.C.) を用いた直線共振器を構築した。O.C. については、透過率が 1%、3%、5% の 3 種類を用いて結果を比較した。その結果 O.C. の透過率が 5% の時

に最も良い結果が得られ、最大出力 2.14 W、スロープ効率 72% であった。

#### 4.4 SESAM mode-locking

CW レーザー発振実験時と同様の試料をブリュースタ角で Z 型の共振器内に設置した。分散補償はプリズム対を用いて  $-2500 \text{ fs}^2$  程度の負分散を与えた。SESAM の変調深さ  $\Delta R$  は 1% で、O.C. の透過率は 0.3% で O.C. の裏面反射によるサブパルス抑制のために裏面に無反射コートが施されているものを用いた。その結果、平均出力 53 mW の時に、 $\text{sech}^2$  型のパルスを仮定した場合にパルス幅 541 fs (Fig. 8)、スペクトル幅 2.5 nm が繰り返し周波数 100 MHz で得られた。

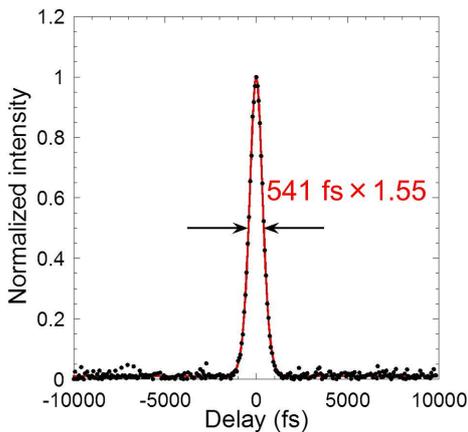


Fig.8. 自己相関波形

#### 4.5 まとめと展望

$\text{Yb}^{3+}:\text{LuAG}$  は一般的に問題となっている、高濃度添加時の熱伝導率の低下が抑制可能な材料である。実際、 $\text{Yb}^{3+}$  を 10 at.% 添加した場合でも、熱伝導率の低下はわずかであった ( $\sim 0.8 \text{ W/mK}$ )。放出断面積も  $\text{Yb}:\text{YAG}$  に比べ大きな値であり、この点も TDL・増幅器として適している点である CW 発振実験に

おいては、出力透過鏡の透過率が 5% の時に、最大出力 2.14 W、スロープ効率 72% であった。SESAM を用いた受動モード同期にも成功しており、パルス幅 541 fs、スペクトル幅 2.5 nm が得られた。

今後は更なる短パルス化、高出力化を目標とし、出力透過鏡の透過率、SESAM の変調深さの最適化を行う予定である。SESAM モード同期ではパルス幅に限界があるため、カーレンズモード同期により更に短パルス化を行う。また、実際に試料を加工し、TDL として動作させることも考えている。

#### 参考文献

- [1] J. Akiyama, Y. Sato, T. Taira, *Opt. Lett.* **35**, 3598 (2010).
- [2] 黒川裕章, 電気通信大学大学院 平成 21 年度修士論文.
- [3] A. A. Kaminskii, H. Nakao, A. Shirakawa, K. Ueda, J. Liebertz, P. Becker, L. Bohaty, *Appl. Phys. B* **103**, 629 (2011).
- [4] K. Beil, S. T. Fredrich-Thornton, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, in *Advanced Solid-State photonics*, paper WB28, Denver, Feb. 2009.