

# Yb<sup>3+</sup>添加 Ba(Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub> セラミックの光学特性とレーザー発振の検討

1833011 池田真由

主任指導教員：白川晃 指導教員：米田仁紀

## 1. はじめに

現在超短パルスレーザーはその特性から幅広い応用がなされている。超短パルスレーザーに用いるための固体利得媒質には、広い利得帯域幅と高出力・高エネルギーに耐え得る優れた熱・機械特性をもつことが求められる。それらの性質は媒質の母材により決定される。超短パルスレーザーとして代表的なチタンサファイアレーザーは非常に広い利得帯域幅をもつが、励起光源に緑色レーザーが必要で1 μm 帯の第二高調波を用いることが多い。高効率化のため半導体レーザー(LD)で直接励起が可能な利得媒質の開発がおこなわれている。それに加えて産業利用を容易にするためにはさらなる高効率化とコスト削減が必要であり、そこで用いられるようになったのがセラミック材料である。単結晶材料と比較したセラミックの利点として、単結晶では作製ができない材料を作製することが可能になる。

本研究では(株)村田製作所が 2005 年に開発した透光性セラミック Ba(Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub>(BZMT)に着目した[1,2]。既に Nd:BZMT を用いて行ったモード同期実験では、レーザー発振とモード同期パルス動作に成功している。しかし、結晶の量子効率の低さ(~60%)が原因でレーザー出力の効率が低いという課題があった[3]。そのため、Nd<sup>3+</sup>イオンに代わって Yb<sup>3+</sup>イオンを添加し、高量子効率(83 ~ 100%)を実現した Yb:Ba(Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub> を用いて研究を行った。

## 2. Ba(Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub> セラミック

図 1 に Ba(Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub>(BZMT)セラミックの結晶構造を示す。



図 1 Ba(Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub> の結晶構造

BZMT は複合ペロブスカイト構造を主結晶層とする Ba(Mg,Ta)O<sub>3</sub> に Zr<sup>4+</sup>イオンを添加して作製される。この材料はセラミックでしか作製することができない。BZMT は図 1 緑の A サイトと青の B サイトのう

ち B サイトの Zr,Mg,Ta イオンがランダムに配置され、無秩序結晶構造をとる。従って希土類イオン添加した場合、不均一広がりによって広い利得帯域幅をもつ。

表 1 に BZMT と一般的な利得媒質であるガラス、YAG セラミックの熱・機械特性を示す。

表 1 熱・機械特性

	BZMT	Q-246 (ガラス)	YAG (セラミック)
熱伝導率(W/m・K)	3.1[4]	1.3	11
線膨張係数(10 <sup>-6</sup> /K)	8.9[4]	9.0	8.0
ヤング率(GPa)	228[4]	84.0	280
熱ショックパラメータ (W/m)	302	96	2400
利得帯域幅 (Nd <sup>3+</sup> 添加時)(nm)	30[2]	28	0.8

熱伝導率から熱ショックパラメータまでガラスと YAG セラミックの中間の値をとり、Nd イオン添加時の利得帯域幅はガラス並みに広い値を持つ。したがって優れた熱特性・機械特性と広い利得帯域幅をもつことから、BZMT は超短パルスレーザーの利得媒質に適した性質を有しているといえる。

## 3. Nd:BZMT

前述のように BZMT セラミックは熱・機械特性に優れ、かつ広い利得帯域をもつ。当研究室の先行研究ではこれに希土類イオン Nd<sup>3+</sup>イオンを添加した Nd:BZMT を用いてレーザー発振とモード同期動作に成功している。その結果を以下に示す。

表 2 Nd:BZMT

光学特性	
量子効率	~60%
CW発振	
最大パワー	1.5 W
スロープ効率	35%
モード同期発振	
細田平均パワー	60 mW
繰り返し周波数	74 MHz
パルス幅	196 fs

これは A-site 添加 1 mol.%Nd:BZMT を用いた結果である。利得帯域が広いことから短いパルス幅を得ることができている。Nd<sup>3+</sup>イオンは A,B-site にそれぞれ添加が可能で作成時に B-site の組成比を調整することにより制御が可能である。この添加サイトに依存して、

Nd:BZMT の量子効率が増える。これは BZMT の構造上、B-site に添加された場合 Nd<sup>3+</sup> イオン間の距離が近くなるため相互作用が生じ、非輻射過程が増えるからである。A-site に添加された Nd:BZMT で最大 59% の量子効率を得られた。量子効率がスロープ効率に影響しており、より高い効率を求めるならば高い量子効率をもつ材料を用いるべきである。加えて材料損失が 3%/cm 以上生じていた。そこで本研究では、高い量子効率が期待でき、かつ濃度消光が少ない Yb<sup>3+</sup> イオンを添加した Yb:BZMT を作成した。

4. Yb:BZMT セラミックの光学特性

4.1 Yb:BZMT セラミック

本研究で用いた Yb:BZMT セラミック試料を以下に示す。

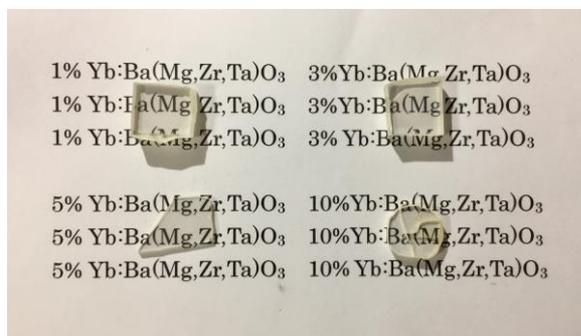


図2 Yb:BZMT

Yb<sup>3+</sup> イオンは A,B-site, もしくは A,B 両方に添加することができる。これは作製の際に添加対象のイオン比を調製することにより制御できる。表に Ba,Zr,Mg,Ta,Yb のイオン半径を示す。

表3 イオン半径

イオン名	配位数 12	配位数 6
Ba <sup>2+</sup>	161	(135)
Zr <sup>4+</sup>		72
Mg <sup>2+</sup>		72
Ta <sup>5+</sup>		64
Yb <sup>3+</sup>		87

この表から Yb<sup>3+</sup> イオンを添加した場合、イオン半径に近い B サイトに位置するイオンと置換されやすい。本研究で用いた試料は B サイトを添加対象として作製されたものである。

4.2 Yb:BZMT の吸収・蛍光スペクトル

図3 に測定した Yb:BZMT セラミックの吸収スペクトルを示す。

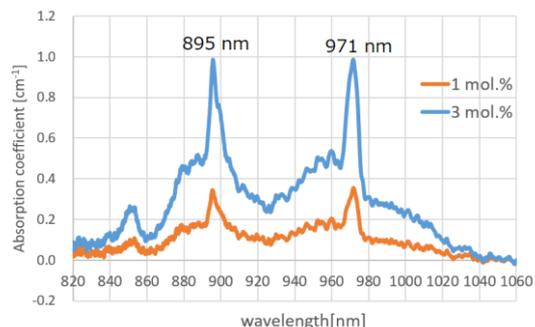


図3 Yb:BZMT の吸収スペクトル

吸収スペクトルは 895, 971 nm に大きなピークを持つような形状を持っていた。図4 に Yb:CaF<sub>2</sub>(単結晶) の吸収・蛍光スペクトルを示す[4]。

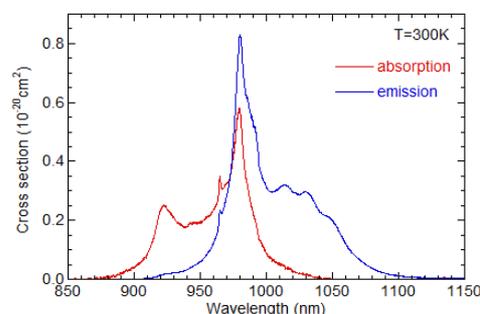


図4 Yb:CaF<sub>2</sub>(単結晶)の吸収・蛍光スペクトル

一般的な Yb 添加材料の吸収スペクトルと比較すると、用いた Yb:BZMT は 2 つの吸収バンド(2 つのゼロライン)が存在するようなスペクトル形状を示した。

この材料は B サイトに Yb<sup>3+</sup> イオンが添加されるように作製されたがこの結果から 2 つのサイトのどちらにも添加されている可能性が示唆された。880,950 nm 付近に広い吸収帯域が存在するため、940 nm 帯の波長安定化されていない一般的な LD でも励起が可能だと考えられる。

続いて図5 に 971 nm 励起の Yb:BZMT の蛍光スペクトルを示す。

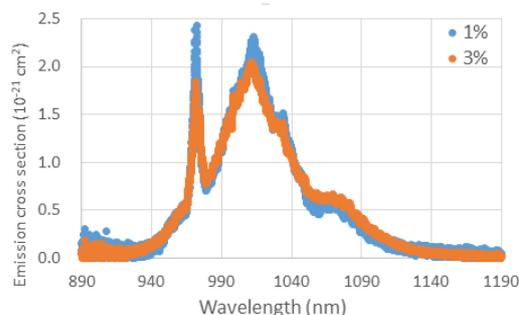


図5 Yb:BZMT の蛍光スペクトル

図5 に示す蛍光スペクトルは 971 nm で励起したも

のだが2つのピーク波長である895,971 nmのどちらかで励起し測定しても同形状のスペクトルが得られた。蛍光スペクトルはレーザー発振に寄与する主なピークとして1013 nm付近の大きなピークをもつ。この主ピークでの誘導放出断面積は $2.0\sim 2.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ であり、Nd:BZMTの誘導放出断面積( $2.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )と比較すると0.08~0.09倍の値である。

### 4.3 蛍光寿命

次に蛍光寿命を測定した。その結果を図6,7表4に示す。

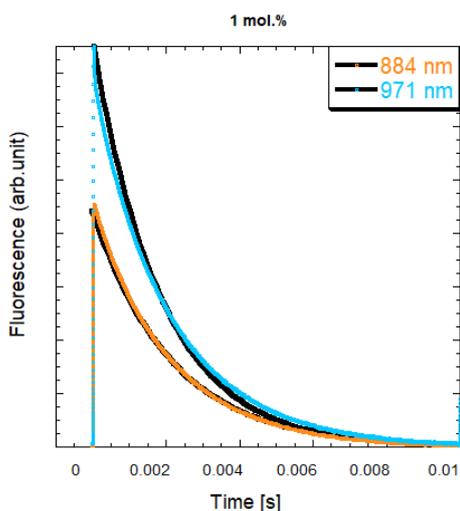


図6 1 mol.%Yb:BZMTの蛍光寿命

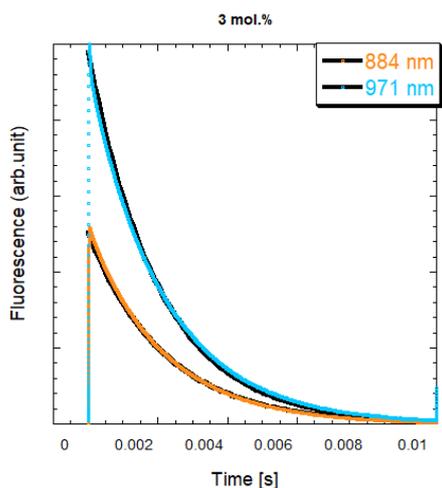


図7 3 mol.%Yb:BZMTの蛍光寿命

表4 蛍光寿命

励起波長	884 nm	967 nm
1 mol.%	2.1 ms ± 0.1 ms	1.9 ms ± 0.3 ms
3 mol.%	2.2 ms ± 0.1 ms	2.0 ms ± 0.1 ms

用いた1,3 mol.%Yb:BZMTの蛍光寿命は1.9~2.2 msでありNd:BZMTの蛍光寿命(290 μs)と比較すると7倍の値をとる。これよりYb:BZMTの誘導放出断面積と蛍光寿命の積はNd:BZMTと比べて小さいので利得は小さく、発振するためにはより強い励起光が必要となる。

またYb<sup>3+</sup>イオンが2サイトに添加されている場合、励起に対して遅れて蛍光が起こる。エネルギー移動している可能性がある884 nm励起での励起光と蛍光の比較のため、励起パルス付近を拡大した図を図8に示す。

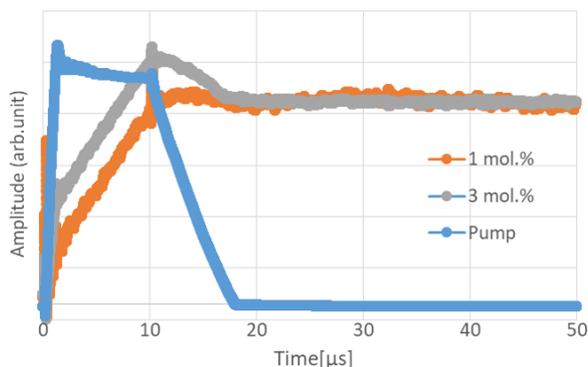


図8 蛍光寿命(拡大図)

蛍光寿命測定の結果、10~18 μsの間は励起光の減衰がみられた。つまり残留励起光が存在している。その影響で2つの試料の蛍光にも山なりの形状が現れているのだと考えられる。パルス幅10 μsの励起光に対する蛍光の遅れはみられなかった。したがって10 μs単位での分解分光ではエネルギー移動している様子は見られず、2サイトに添加されたYb<sup>3+</sup>イオン間でエネルギー移動している可能性は低い。つまりYb<sup>3+</sup>イオンは2サイトではなく単一サイトに添加されていて吸収スペクトルのに相当するエネルギー準位をもつことになる。よって、Yb<sup>3+</sup>イオンはBZMTに添加された影響でエネルギー準位の分裂がほかのホストに比べて顕著になり、広い吸収スペクトルを持っているといえる。

### 4.4 量子効率

量子効率測定を以下の図8に示した実験配置で行った。励起光源に波長可変レーザーを用いて895,971 nmの波長で励起を行った。励起光が積分球内に配置した試料に垂直上から入射するようにした。そうすることで試料から生じた蛍光が積分球内で反射し均一化され、その一部を光スペクトルアナライザーで測定した。

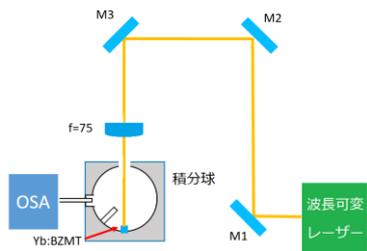


図9 量子効率測定実験配置図

測定結果から算出した量子効率を表5に示す。

表5 量子効率

励起波長	添加濃度	量子効率
895 nm	1 mol.%	83% ± 8%
895 nm	3 mol.%	102% ± 8%
971 nm	1mol.%	89% ± 5%
971 nm	3 mol.%	99% ± 5%

結果から添加濃度が高くなるにつれて蛍光効率が低いという結果が得られた。また Nd イオン添加 BZMT の蛍光効率は 60%以下であったので、期待していた通り Nd イオン添加 BZMT よりも高い値を得ることができた。

895nm 励起で 3 mol.%の結晶を用いたとき効率が 100%を越えているが、これは実験誤差の問題である。

## 5 レーザー発振の検討

### 5.1 CW 発振実験①

図3にCW発振実験配置図を示す。

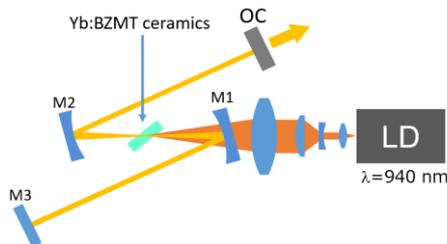


図10 実験配置図

Z型共振器を構成し、利得媒質として厚さ4.0mmの1,3 mol.%Yb:BZMTセラミックをブリュースター角で配置した。Yb:BZMTは4.2節で示したように2つの吸収ピークをもつが、よりストークス効率の高い971nm付近を励起するため励起光源に波長975nmで動作するLDを用いた。LDから出射された光はslow軸に対して100μm、fast軸に対して1μmであるため、4つのレンズ(右からf=8.0, -6.4, 70, 100mm)を用いてビーム整形して集光した。算出した補償角でM3とOCを配置した。出力結合鏡(OC)は0.5, 1, 0, 3, 5%の4種類を用いた。最大84kW/cm<sup>2</sup>で励起した場合発振は

得られなかった。そこで以前に当研究室で発振が得られた5, 10 mol.%試料の励起LDと比較した。表6に示す。

表6 励起光源の比較

添加濃度 (励起波長)	5 mol.% (975 nm)	10 mol.% (975 nm)	1,3,10 mol.% (975 nm)
ビーム集光位置の励起パターン	~60×25 μm	~180×28 μm	~149×80 μm
最大励起パワー (発振閾値)	5 W (2.6 W)	13 W (7.1W)	10W
最大励起強度 (閾値強度)	333 kW/cm <sup>2</sup> (173 kW/cm <sup>2</sup> )	258 kW/cm <sup>2</sup> (141 kW/cm <sup>2</sup> )	148 kW/cm <sup>2</sup>

表より今回用いたLDの最大励起強度は5 mol.%のときの閾値強度に達していなかったことがわかった。10 mol.%に対しては強度は閾値に達しているが発振しなかったため、共振器の改善が必要である。Yb<sup>3+</sup>イオンはそのエネルギー準位から、吸収と蛍光が強い部分が重なっているため反転分布を形成するのが難しく、発振閾値もNdイオンなどの4準位レーザーに比べて高くなるといわれている。加えてビーム集光位置での励起パターンを比較すると今回用いたLDはほかのものより大きくなっていて、そこで設計した共振器でのガウシアンビームを閉じ込められるビームスポットサイズの直径を計算すると、最大63μmであった。実験で使用したLDではコリメートしたビームスポットサイズがそれよりも大きくなっていて、それがわかった。したがって、励起光源の集光位置でのビームサイズが設計上のビームスポットサイズよりも小さくなるようなものに変えて実験を行うことにした。

### 5.2 CW 発振実験②

発光中心であるYb<sup>3+</sup>イオンは図3で示したように波長940nmで励起すると4準位レーザーのような遷移過程をたどるため反転分布を増やすことができる。これにより発振閾値が低くなる。したがって、波長940nmのLDで励起して発振実験を行った。しかし吸収量は少なくなるためスロープ効率は低くなる。励起光源に中心波長940nmのLDを用いて、4枚のレンズでビーム成形を行い横142μm×縦38μmに集光した。最大励起強度171kW/cm<sup>2</sup>を与えたが、発振は得られなかった。これは発光中心であるYb<sup>3+</sup>イオンの性質上、発振閾値が高いことから励起強度の不足が考えられるが、現在の実験系で発振可能か検証するため小信号利得を測定した。

### 5.3 小信号利得

実験配置図を図 11 に示す。

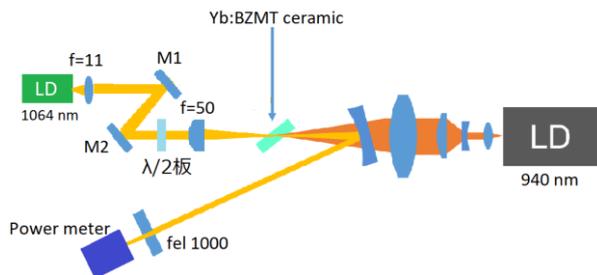


図 11 小信号利得測定配置図

中央に位置する試料の右側から CW 発振実験で使用したのと同じ中心波長 940 nm の LD で励起し、左側から信号光 1064 nm を入射させた。図 2 より、1064 nm では吸収が小さいため再吸収を抑えられる。集光位置でのビーム径は  $37 \mu\text{m} \times 36 \mu\text{m}$  であった。 $\lambda/2$  波長板を挿入することで偏光制御し、試料に p 偏光でブリュースター入射させて反射損失を抑制した。2 つの試料のうち吸収が大きい 3 mol.% のものと比較のために以前に発振が得られていて閾値強度が低い 10 mol.% のものを測定した。測定結果を図 12 に示す。

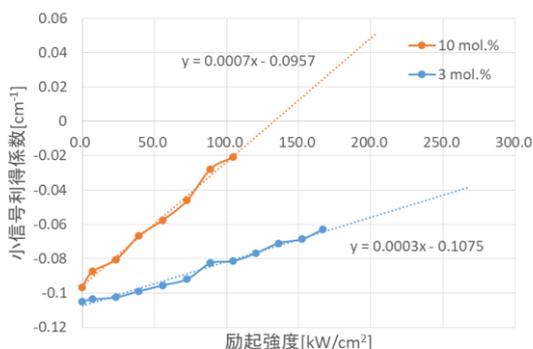


図 12 Yb:BZMT の小信号利得

材料損失があるため利得係数は低パワーでは負の値をとる。しかし励起を高くしても正の利得は得られなかった。つまり現状の励起光と試料では発振は得られない。理由として考えられるのは、励起パワーの不足が考えられる。したがって、励起強度を増やす必要がある。

また、測定した 3 mol.% の試料の透過率から算出した 1064 nm での材料損失は 5%、小信号利得測定で得られた非励起時の材料透過前後のパワー比から算出した材料損失は 4% とおおむね一致していた。しかし、これは Nd:BZMT の共振器損失から算出された材料損失 3% に比べて大きい値をとり、発振を困難にしている要因とも考えられる。

10 mol.% 用いたとき励起強度が  $120 \text{ kW/cm}^2$  を越えると、利得が時間とともに減衰していた。3 mol.% のときは起こらなかった現象なので、添加濃度が高いほど

生じると考えられる。しかし一度励起を止めて時間をおいてから、再度励起を行うと利得が戻っていたため熱による影響で損失が生じている可能性がある。

### 5.4 CW 発振実験③

10 mol.% の結果を見ると励起光源の再検討により発振が得られる可能性がある。準 CW 動作の LD で励起を行った。試料の蛍光寿命がおよそ 2.0 ms であることと LD の制限電流値により、波長は 940 nm、パルス幅は 10 ms、繰り返し周波数 10 Hz でパルス動作させた。OC は 0.1% を用いた。パルス励起を行うことで温度分布による屈折率の変化などが低減できる。最大平均出力 1.61 W、ピークパワー 16.1 W で励起を行ったが発振は得られなかった。小信号利得の測定結果と比較すると、発振は得られるはずである。励起パルスのピーク強度は  $280 \text{ kW/cm}^2$  である。

### 5.5 実験まとめ

971, 940 nm で励起しても発振は得られなかった。ここで蛍光スペクトルと蛍光寿命の結果から、Yb<sup>3+</sup> イオンは BZMT 内の 2 つのサイトに位置しているのではなく単一サイトに添加されていることがわかって

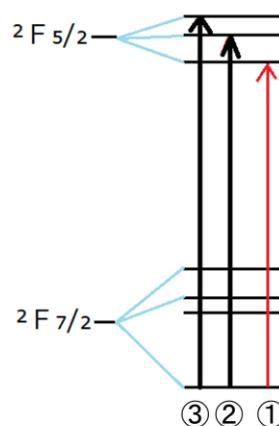


図 13 Yb:BZMT のエネルギー準位

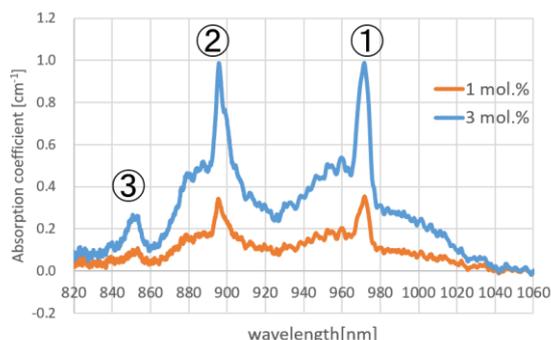


図 14 Yb:BZMT の吸収スペクトルと準位の関係

このことから図 13, 14 のようにエネルギー上準位が吸収スペクトルのピークと一致している、つまり顕著に離散的なエネルギー準位を持つと考えられる。この場合 895 nm で励起すれば吸収量が多くかつ 970 nm の準位と離れているため反転分布を増やすことができる。940 nm 励起は反転分布を増やすことで閾値を下げる試みだったが、吸収が小さいため高いパワーは出ない。895 nm で励起すれば反転分布も増やすことができ、吸収ピークでもあるため効率的にパワーを取り出せる可能性がある

## 6 まとめと今後の展望

本研究ではLD励起超短パルスレーザー用材料としてYb<sup>3+</sup>添加Ba(Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub>セラミックに着目し、種々の光学特性を評価した。2つの励起波長での蛍光スペクトルと蛍光寿命から、Yb<sup>3+</sup>イオンは単一サイトに添加されていると考えられる。また、吸収スペクトルから顕著に離散的なエネルギー準位を持つ可能性が示された。CW発振実験を行ったが発振は得られなかったため小信号利得を測定した。今後はパルスLD励起や895 nm励起をおこなうことでレーザー発振を得る

ことを目標とする。また、Nd:BZMTと比べて材料損失が大きいため損失の少ない試料の作製を目指す。

## 参考文献

- [1] Y. Kintaka, et al., J. Am. Ceram. Soc. **93**(4), 1114-1119 (2010).
- [2] H. Kurokawa, et al., Opt. Materials **33**(5), pp. 667-669 (2011).
- [3] Y. Higashi, et al., Opt. Lett. **40**(16), 3818-3821 (2015).
- [4] 村田製作所作成データシート

## 発表実績

- [1] レーザー学会東京支部研究会
- [2] 14<sup>th</sup> Laser Ceramic Symposium
- [3] レーザー学会学術講演会第39,40回年次大会