

Yb 添加 CaF₂-LaF₃ セラミックレーザー

白川(晃)研究室 山角 謙太郎

1 序論

超短パルスレーザーは、現在さまざまな分野で応用がなされており、さらなる短パルス化・高出力化が求められている。

イッテルビウム添加フッ化カルシウム (Yb:CaF₂)はその広い蛍光スペクトル幅や長い蛍光寿命から超短パルスレーザー用の利得媒質として注目されている。また、単結晶ではなくセラミックにすることで機械特性向上が見込め、大口径試料の作製も可能になり、高出力動作が実現できる。

本研究では、共同研究により開発したイッテルビウム添加フッ化カルシウム-フッ化ランタンセラミック (Yb:CaF₂-LaF₃ セラミック) について、希土類イオン添加濃度の異なる試料において光学特性や熱特性、CW レーザー発振特性の比較評価を行い、最適な添加濃度の検討を目的とした。

2 Yb:CaF₂

Yb:CaF₂は、高出力レーザー用の利得媒質として一般的に用いられている Yb:YAG と比較して約 8 倍の蛍光スペクトル幅を持ち、モード同期によってより時間幅の短い光パルスの発生が得られる利得媒質として注目されている[1, 2]。

Yb:CaF₂ セラミックをレーザー媒質とした研究報告は 3 つのグループのみからしか上がっておらず、現在進行形で研究が行われているテーマである。表 1 に過去に報告された Yb:CaF₂ セラミックを利得媒質としたレーザー発振実験結果を示す。

表 1 Yb:CaF₂ セラミックレーザー発振実験報告

	[3] (2013)	[4](2013)	[5]2015)
最大出力/W	1.09	1.2	1.6
スロープ効率/%	35.3	35	42.7
Yb 添加濃度/at.%	3	5	4.5
製造方法	HIP	Hot-forming	New method

3 Yb:CaF₂-LaF₃ セラミック

図 1 に本研究で使用した Yb:CaF₂-LaF₃ セラミック試料の写真を示す。Yb:CaF₂-LaF₃ は、母材である CaF₂ に Yb イオンだけでなく La イオンを共添加して作製している。La イオンを共添加することによって Yb²⁺イオンの発生を抑えている。本研究では、それぞれ 1 at.%~6 at.%のさまざまな Yb イオン・La イオン添加濃度の試料を作製し実験を行った。

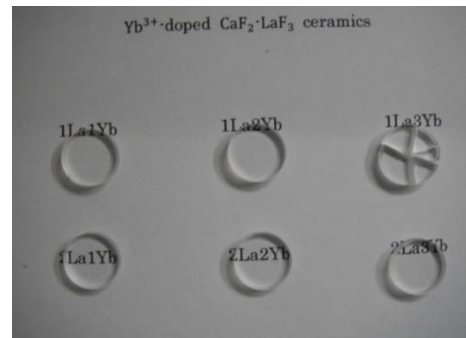


図 1 Yb:CaF₂-LaF₃ セラミック試料の写真

4 La イオン共添加による Yb²⁺の抑制

Yb²⁺イオンは 200 nm~400 nm に吸収をもち、この吸収はレーザー発振には寄与しない。Yb²⁺イオンが多く発生してしまうことは試料への実効的な Yb イオン添加濃度を減少させ、レーザー発振効率の低下をもたらす。よって、Yb²⁺イオンの発生を抑えることは Yb:CaF₂ を

レーザー媒質として用いる上で重要であるが、La イオンを共添加することによって Yb²⁺ イオンの発生が抑制される原理について詳しくはわかっていない。

CaF₂ に Yb イオンを 1%以上の濃度で添加した場合に、Yb イオンが凝集し図 2 のような特殊なクラスターが生成され、結晶構造が変化することが知られている[1]。

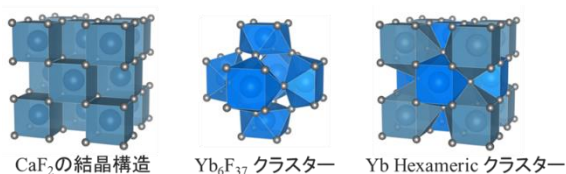


図 2 Yb Hexameric クラスター

このクラスターは複雑な結晶場を有しているため、添加される希土類イオンのスペクトルの広帯域化に寄与しているといわれている[6]。一方で、CaF₂ に Yb イオンを添加した際に生じる熱伝導率の急激な低下もこのクラスターが発生してしまうことが寄与しており、結晶構造が変化することによってフォノン熱伝達が妨げられてしまうからだといわれている。クラスターの発生は、ランタノイドの中で比較的要素番号の大きい元素では起き、クラスターが生じない元素番号の小さいランタノイドでは、ReF₃の形で CaF₂ と共晶系を構成する。本研究で使用した試料では、LaF₃ と CaF₂ が共晶系を構成し、Yb³⁺イオンが La³⁺サイトを置換することによって Yb²⁺イオンの発生が抑えられているというのが現段階の仮説である。

5 特性評価

5.1 スペクトル測定

測定した各濃度の試料の蛍光スペクトルを図 3 に、吸収スペクトルを図 4 に示す。

975 nm に鋭く狭いピークをもち、吸収スペ

クトルでは 910 nm にサブピークをもつ。蛍光スペクトルを見ると、960 nm~1040 nm にかけて広くなだらかなスペクトル形状をしていることがわかる。このスペクトルの広がり超短パルスレーザーにおいてより短い光パルスの発生を可能にする。

添加濃度によるスペクトル形状の変化をしてみると、Yb イオン・La イオン添加濃度が增大すると蛍光・吸収スペクトル共に広くなだらかにスペクトル形状が変化する傾向が見られた。また、Yb イオンに比べると La イオン増加によるスペクトルの変化は小さかった。

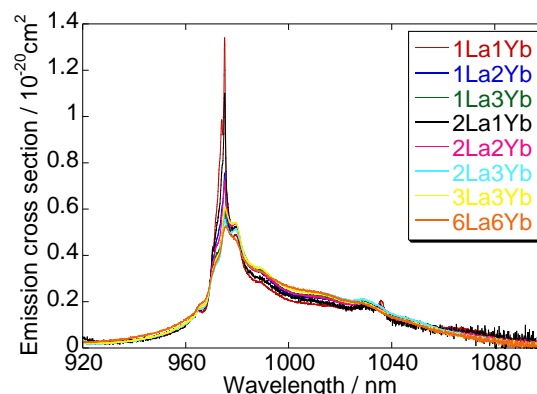


図 3 蛍光スペクトル測定結果

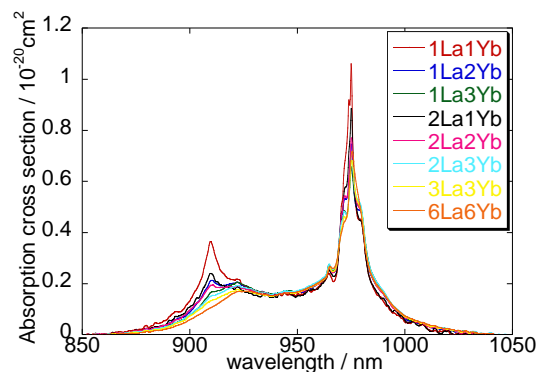


図 4 吸収スペクトル測定結果

5.2 蛍光寿命測定

測定した各濃度の試料の蛍光寿命を表 2 に示す。Yb:CaF₂ 単結晶の蛍光寿命 2.4 ms と比較して、わずかな蛍光寿命の減少が見られる。

これは、La イオンを共添加したことによる結晶構造変化の影響であると考えられる。

表 2 蛍光寿命測定結果

蛍光寿命 / ms		Yb 添加濃度 / at.%		
		1	2	3
La 添加濃度 / at.%	1	2.2	2.2	2.1
	2	2.1	2.1	2.0
	3	/	/	2.0

Yb:CaF₂ 単結晶 2.4 ms

5.3 直線透過率測定

測定した各濃度の試料の直線透過率を図 5 に示す。900 nm~1000 nm 付近に見える吸収は Yb³⁺イオンの吸収である。一方、365 nm 付近に見えるピークは Yb²⁺イオンの吸収である。Yb イオン、La イオンの添加濃度による直線透過率の変化をみてみると、Yb イオン添加濃度の比率が高い試料と比較して、La イオン添加濃度の比率が高い試料では Yb²⁺イオンによ

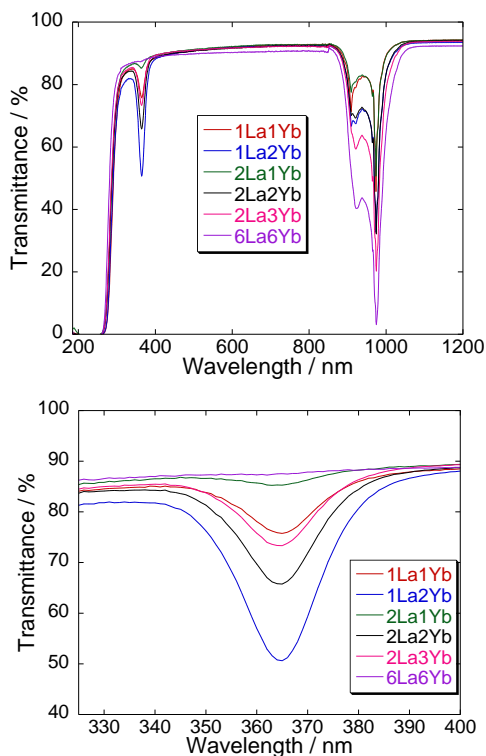


図 5 直線透過率測定結果

る吸収のピークが抑えられていることがわかる。特に、2La1Yb と 6La6Yb の試料ではほとんど Yb²⁺イオンが発生していない。

5.4 熱伝導率測定

図 6 に測定した各濃度の試料の熱伝導率を示す。縦軸は熱伝導率、横軸は Yb イオンと La イオンの合計の添加濃度を表している。図 6 を見ると、希土類イオンを添加していない CaF₂ セラミックに比べ、添加された試料は大幅に熱伝導率が低下している。また、Yb イオン・La イオンの合計添加濃度が増大するに連れて熱伝導率が低下している。この熱伝導率の低下は、レーザー動作時において試料の熱破壊が起きやすくなるという問題を生じさせるため、希土類イオン添加濃度を無制限に増やすことはできず、上限が決まってしまう。

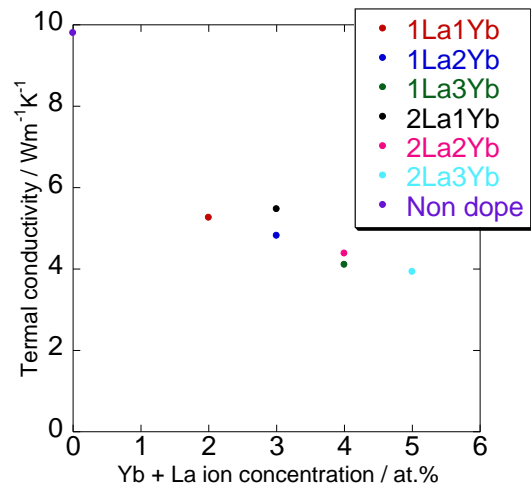


図 6 熱伝導率測定結果

5.5 CW レーザー発振実験

図 7 のような実験配置図で Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックを利得媒質とした CW レーザー発振実験を行った。励起光源には中心波長 975 nm、最大出力 30 W の VBG 波長安定化レー

ザダイオードを用いている。アウトプット
 コプリャ(OC)は透過率2%と5%のものを使用
 した。

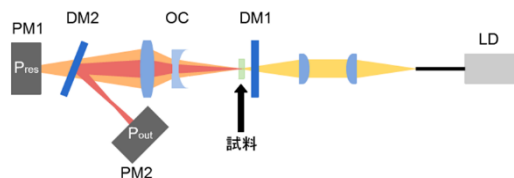


図7 CWレーザー発振実験配置図

表3に実験によって得られた各試料のスロ
 ープ効率、表4に最大出力パワーを示す。最
 も高いスロープ効率を示したのは2La1Ybの
 試料が73.1%、最も高い最大出力パワーが得
 られたのは2La3Ybの試料が3.97Wであっ
 た。この結果は、表1に示した過去のYb:CaF₂
 セラミックのレーザー発振実験の結果と比較
 して、スロープ効率・最大出力パワー両方
 において高い値を示した。

実験結果より、高いスロープ効率を得るに
 はLaイオン添加濃度の比率が高いことが条
 件であることがわかった。これは、Yb²⁺イ
 オンの発生が抑えられることで実効的なYb
 イオンの添加濃度が増大するからである。また、
 Ybイオンの添加濃度が増えることによって
 励起光吸収量が増大し、入力パワーに対して
 高い出力パワーが得られる。しかし、イオン
 添加濃度増大に伴う熱伝導率の低下により、
 YbイオンとLaイオンの合計の添加濃度は制
 限されてしまう。3La3Ybの試料において、実
 験時に熱による破壊が非常に起きやすかつた
 ため、添加濃度の上限は5%程度であると考え
 られる。

表3 CWレーザー発振実験結果(スロープ効率)

スロープ効率/% (OC 5%)		Yb 添加濃度/ at. %		
		1	2	3
La 添加濃度 / at. %	1	63.2	39.9	27.7
	2	73.1	54.0	47.5
	3			48.1

表4 CWレーザー発振実験結果(最大出力)

最大出力パワー/W (OC 5%)		Yb 添加濃度/ at. %		
		1	2	3
La 添加濃度 / at. %	1	1.97	1.92	3.41
	2	2.75	2.93	3.97
	3			2.01

6 最適な添加濃度の検討について

今回用いた試料の中では、高いスロープ効
 率や熱破壊の起きにくい点で2La1Ybの試料
 が有望な特性を示したが、Ybイオン添加濃度
 が低い場合吸収量が小さく、厚い媒質が必要
 となる。媒質の厚さは熱光学効果等によって
 制限されてしまうため、より薄い媒質でも吸
 収量が得られるという点で、2La2Ybや
 2La3Ybの試料も有望であると結論づけた。

参考文献

- [1] Siebold, M., et al. *Applied Physics B* 97.2 (2009): 327-338.
- [2] Druon, Frédéric, et al. *Optical Materials Express* 1.3 (2011): 489-502.
- [3] Shirakawa, Akira, et al. *Advanced Solid State Lasers*. Optical Society of America, 2013. p. JTh5A. 7.
- [4] Akchurin, M. Sh, et al. *Optical materials* 35.3 (2013): 444-450.
- [5] Aballea, P., et al. *Optica* 2.4 (2015): 288-291.
- [6] Petit, Vincent, et al. *Physical Review B* 78.8 (2008): 085131.