

# Yb 添加 Ba(Zr, Mg, Ta)O<sub>3</sub> セラミックレーザーの研究

白川 (晃) 研究室 池田 真由

## 1. 序論

近年、極めて短いパルス幅をもつ超短パルスレーザーは応用の幅が広いために研究が盛んにおこなわれている。代表的なものにチタンサファイアレーザーが挙げられ、これは励起光源に緑色レーザーを必要とする。そのため、多くは 1 $\mu$ m 帯レーザーの第二高調波を用いているなどの理由から高価なものが多く産業利用が難しいという課題がある。したがって半導体レーザーで直接励起が可能なレーザー利得媒質が求められている。

以前に Nd<sup>3+</sup> 添加の Ba(Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub> (BZMT) を利得媒質としてレーザー発振とモード同期パルス動作に成功している。しかし効率が低かったためレーザーに高い効率をもたせるため、高量子効率が期待される 3 価の Yb イオンを添加した Yb:BZMT の特性評価とレーザー媒質との可能性を示すことを試みた。

## 2. 原理

### 2.1 BZMT の結晶構造

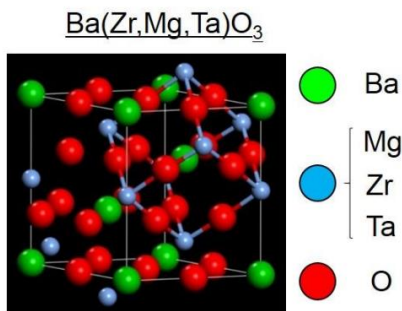


図 1 BZMT の結晶構造

図 1 に BZMT の結晶構造を示す。

Ba イオンの位置を A サイト、Zr,Mg,Ta イオンの位置を B サイトとするような複合ペロブスカイト構造を主結晶相とする。この B サイトは 3 つのイオンがランダム配列しているため、BZMT は無秩序構造となる。これにより結晶構造が立方晶で定義されるため、光学的等方体となる。よって BZMT セラミックは透光性をもつ。また無秩序構造に希土類イオンを添加するとランダムに配列されるため、不均一広がりを示し利得帯域が広がる。

### 2.2 BZMT の熱特性・機械特性

BZMT とガラス、YAG(セラミック)の熱特性・機械特性を表 1 にまとめた。

表 1 熱特性と機械特性

	BZMT	Q-246(ガラス)	YAG(セラミック)
熱伝導率(W/m $\cdot$ K)	3.1[1]	1.3	11
線膨張係数(10 <sup>-6</sup> /K)	8.9[1]	9.0	8.0
ヤング率(GPa)	228[1]	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

[1]村田製作所作成データシート

[2]H.Kurokawa et al., Optical Materials 33 667-669(2011)

代表的なレーザー媒質であるガラス、YAG と比較すると、BZMT の熱伝導率と線膨張係数、ヤング率、熱ショックパラメータはほか 2 つの材料の中間的な値をとっていることがわかる。また、Nd イオン添加時の利得帯域幅を比較すると、ガラス並みに広い利得帯域をもつことがわかる。また前節から

Yb イオンを添加した場合も広い利得帯域が期待できるので、Yb:BZMT は超短パルスレーザーの利得媒質として適しているといえる。

### 3. 光学特性

#### 3.1 吸収スペクトル

図 2 に測定した Yb:BZMT の吸収スペクトルを示す。

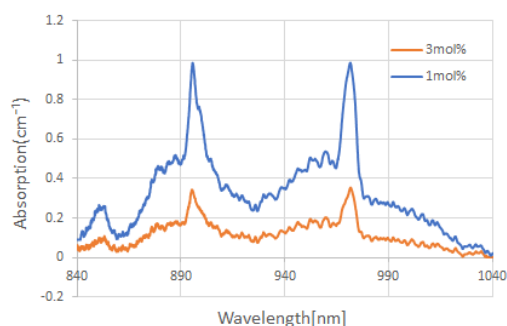


図 2 Yb:BZMT の吸収スペクトル

また、一般的な Yb 添加材料と比較するために Yb:CaF<sub>2</sub>(単結晶)のスペクトルを図 3 に示す。

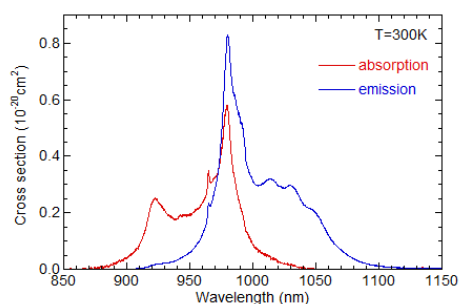


図 3 Yb:CaF<sub>2</sub> の吸収・蛍光スペクトル

図 3 の Yb:CaF<sub>2</sub> の吸収スペクトルをみると 1 つの主ピークをもつような 1 つのバンドを持っていることがわかる。それをふまえて図 2 をみると Yb:BZMT は 2 つのバン

ドが存在するような吸収スペクトルをもつ。本研究で用いた結晶は Yb イオンが B サイトに添加されるよう作製したものである。しかし、吸収スペクトルにバンドが 2 つ存在したことから A,B 両方のサイトに添加されている可能性が示唆された。

#### 3.2 蛍光スペクトル

Yb:BZMT の蛍光スペクトルを図 4 に示す。

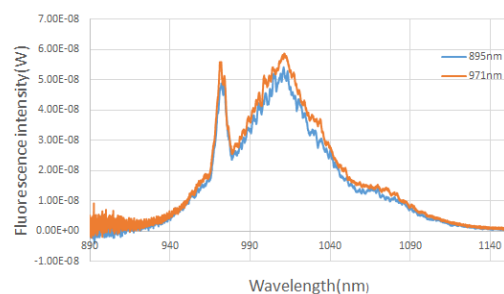


図 4 Yb:BZMT の蛍光スペクトル

吸収スペクトルの 2 つのバンドのピーク波長でそれぞれ励起したが同形状の 1 つのバンドをもつ蛍光スペクトルをもつことがわかった。2 つのサイトに Yb イオンが添加されているとすると、片方のサイトの Yb イオンが吸収・発光し、それをもう一つのサイトが吸収・発光して再吸収している場合と、片方のサイトの Yb イオンが吸収しても発光せず、もう一つのサイトの Yb イオンにエネルギー移動している場合が考えられる。実験を行う際に結晶を粉末状にして測定を行ったため再吸収の可能性は低いので、エネルギー移動しているとした。

#### 3.3 蛍光寿命

Yb イオン添加濃度を変えて蛍光寿命を測定した。その結果を表 2 に示す。に示す。

表 2 Yb:BZMT の蛍光寿命

添加濃度	蛍光寿命
1mol.%	232 $\mu$ s
3mol.%	239 $\mu$ s

表 2 から、添加濃度による蛍光寿命の変化はみられないことを確認した。

### 3.4 量子効率

実験配置を図 5 に示す。

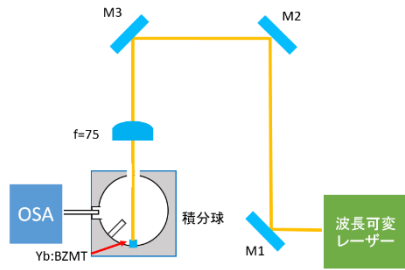


図 5 量子効率実験配置図

波長可変レーザーを用いて 895 nm または 971 nm の光を M1 で上方に打ち上げて M2,M3 を通り Yb:BZMT に上から垂直に入射するようにした。Yb:BZMT の蛍光を積分球内で散乱させ平均化しその一部を OSA で測定した。その結果から次のような式を用いて量子効率を算出した。

$$\eta_Q = \frac{(\text{蛍光した光子数})}{(\text{吸収した光子数})} = \frac{n_{fl}}{n_{p.ab}}$$

$$= \frac{\int \frac{1}{h\nu} P_{fl}(\nu) d\nu}{\frac{1}{h\nu_p} (\int P_{pump}^{without}(\nu) d\nu - \int P_{pump}^{with}(\nu) d\nu)}$$

$$= \frac{\int \lambda P_{fl}(\lambda) d\lambda}{\lambda_p (P_{pump}^{without} - P_{pump}^{with})}$$

その結果を表 3 に示す。

表 3 Yb:BZMT の量子効率

	895nm励起	971nm励起
1mol.%	83% $\pm$ 8%	89% $\pm$ 5%
3mol.%	102% $\pm$ 8%	99% $\pm$ 5%

表 3 から、添加濃度が高いほど量子効率が高いことがわかった。これは添加濃度が高いほど Yb イオン間の距離が近くなるのでエネルギー移動しやすいためだと考えられる。また、以前の Nd:BZMT の量子効率は 60%以下だったのでそれよりも高い値を得られたことがわかった。

### 4. 発振実験

実験配置を図 6 に示す。

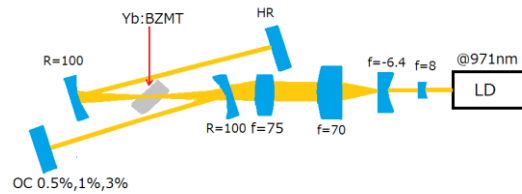


図 6 発振実験配置図

試料は 1,3 mol%(厚さ 4 mm)、5 mol%(1 mm)、10 mol%(2 mm)を用いた。その厚さから計算した収差補償角で Z 型共振器を配置した。また試料の屈折率 2.06 から計算したブリュースター角で試料を配置した。ここで、図 2,4 からストークス効率が高いのは 971 nm であるため励起波長には 971 nm を選択した。結果は最大 154 kW/cm<sup>2</sup>で励起したが発振は得られなかった。

5,10 mol.%の試料については以前に未発表であるが別の実験系を用いて発振が得ら

れている。そのときの励起光源と本研究で用いた励起光源について表 4 に示す。

表 4 励起光源の比較

	5mol.%	10mol.%	1,3,5,10mol.% (今回)
ビーム集光位置 の励起パターン	~60 × 25μm	~180 × 28μm	~130 × 50μm
最大励起パワー (発振閾値)	5W (2.6W)	13W (7.1W)	10W
最大励起強度 (閾値強度)	333kW/cm <sup>2</sup> (173kW/cm <sup>2</sup> )	258kW/cm <sup>2</sup> (141kW/cm <sup>2</sup> )	154kW/cm <sup>2</sup>

表 4 をみると、発振が得られたときの励起光源と比較すると 5 mol.% の場合は閾値強度に達していなかった。したがって共振器設計の最適化や励起光源を変えることを試みる。

図 7 に吸収・蛍光スペクトルを示す。

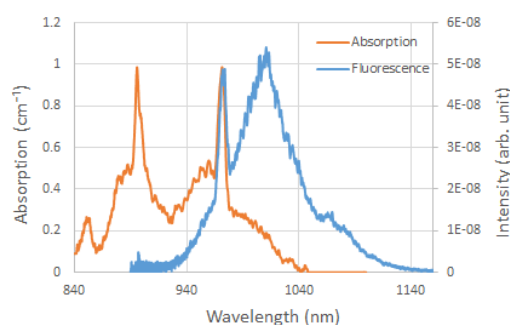


図 7 から吸収と右側のピーク波長で励起しているが、発振のために吸収の割合(反転分布)が多くなるようにこれよりも短い波長で励起することを考えている。

## 5. まとめと今後の展望

本実験では Yb 添加 Ba(Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub> セラミックスの特性評価を行い、発振実験を行った。

特性評価として、吸収スペクトルと蛍光スペクトル、蛍光寿命、量子効率を測定し

た。吸収スペクトルでは 2 つのバンドが存在するような構造をもっているのに対して、蛍光スペクトルは 1 つのバンドが存在するような構造をもっていた。添加サイトによりスペクトル構造が変わる可能性が示唆された。よって今後は、添加サイトと発光メカニズムの解明に取り組む。また量子効率を測定し、期待していた Nd:BZMT よりも高い量子効率が得られた。

CW 発振実験を行ったが、発振は得られなかった。共振器設計の改善は短波長励起を行い発振実験に取り組む。発振が得られ次第、モード同期実験を行う。

## ・参考文献

- [1] 東 祐軌, 電気通信大学大学院 平成 26 年度修士論文
- [2] H. Kurokawa, A. Shirakawa, M. Tokurakawa, K. Ueda, S. Kuretake, N. Tanakawa, Y. Kintakawa, K. Kageyama, H. Takagi, A.A. Kaminskii "Broadband-gain Nd<sup>3+</sup>-doped Ba(Mg, Zr, Ta)O<sub>3</sub> ceramic lasers for ultrashort pulse generation" *Opt.Mater.* . vol.33, no.5, pp. 667-669, 2011.