

Nd 添加 Ba(Zr,Mg,Ta)O₃ セラミックレーザーの開発

量子・物質工学専攻 植田研究室 黒川裕章

1. はじめに

1960年に T. H. Maiman によって世界で初めての固体レーザー発振である、ルビー (Cr³⁺:Al₂O₃) レーザー発振の報告がされてから 50 年を迎えた。近年、セラミックレーザーの研究において、sesquioxide 結晶、フッ化物セラミックや Disordered crystal が注目されている。中でも、本研究では Disordered crystal に注目した。

Disordered crystal の特徴は、本質的には結晶でありながら、スペクトル的な性質はガラスのような性質を生み出すことである。つまり、広帯域特性と高い熱伝導係数を両立させる固体レーザー材料であるということである。現在までに研究されている Disordered crystal として、Nd³⁺:YSAG_xGSAG_{1-x}^[1]や Yb³⁺:Y₃(ScAl)₂Al₃O₁₂^[2]、Nd³⁺:CNGG (Nd³⁺:Ca₃(Nb,Ga)₂Ga₃O₁₂)^[3]などがある。材料の組成を見ると x とあると思うが、これは組成調整が可能であることを示している。組成調整により吸収・発光スペクトルの制御が可能である。

我々は、(株)村田製作所によって 2005 年に開発された透光性セラミックス Ba(Zr,Mg,Ta)O₃ をホスト材料とした固体レーザー材料の開発を行った。Ba(Zr,Mg,Ta)O₃ は、ペロブスカイト構造を持つ Disordered crystal であり、組成調整可能な材料である。活性イオンを添加することにより広帯域利得が得られることが期待でき、波長可変レーザーや超短パルスレーザーなどへの応用を目指した。

2. Ba(Zr,Mg,Ta)O₃ について

2.1. 結晶構造

透光性セラミックス Ba(Zr,Mg,Ta)O₃ (BZMT,

ルミセラ[®] Type-Z)^{[4],[5]}は、(株)村田製作所が誘電体共振器材料の開発途上で透光性が発現され、光学用途への展開を図ってきた材料であり、Ba(Mg,Ta)O₃ 系の複合ペロブスカイト構造を主結晶相としている。この結晶は、図 2.1(a)に示したように六方晶であり、B サイトの Mg と Ta が 1:2 に規則配列した規則型構造をとっている。しかし、B サイトの一部を 4 価イオンで置換することで上記の規則配列が崩れ、図 2.1(b)に示したように B サイト内のイオンがランダム配列した無秩序構造となり、六方晶から立方晶へと結晶構造が変化する。その結果、BZMT セラミックでは、光学異方性がなくなり透明化が可能となった。図 2.2 にルミセラ[®]の概観を示した。

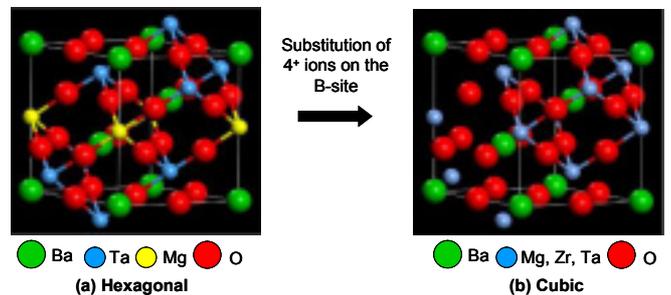


図 2.1 Ba(Mg,Ta)O₃ 系ペロブスカイトの結晶構造

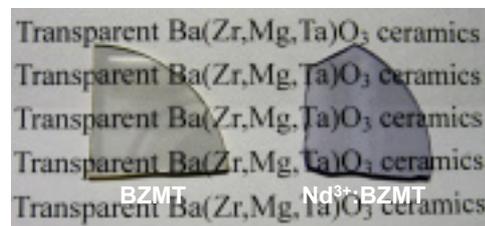


図 2.2 BZMT と Nd³⁺:BZMT の概観

BZMT セラミックの粒界部の TEM 写真を図 2.3(a)に示した。写真を見ると、粒界部に二次相等の異相が存在せず、粒子同士が緊密に接触しており、粒界での散乱が抑制されたことが理解

できる。また SEM 写真を図 2.3(b)に示した。BZMT セラミックの平均グレインサイズは $15\mu\text{m}$ であることが分かる。

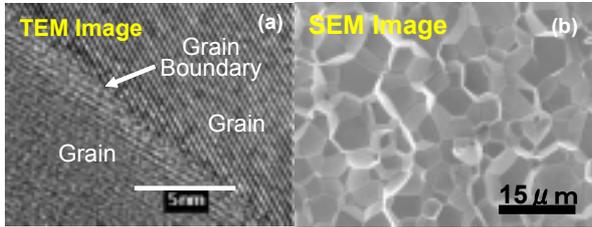


図 2.3 BZMT の(a)TEM と(b)SEM 写真

2.2. BZMT の熱的・機械的特性

表 2.1 に熱的・機械的特性を示した。BZMT セラミックは、ガラスと YAG の中間の熱的・機械的特性を持っていることが分かった。また熱破壊閾値が、YAG 単結晶の約 $3/8$ であり、固体レーザー材料のホスト材料として悪くない。この熱破壊閾値とは、光に変換されず熱になり、結晶内部に熱応力を生じさせ、この応力によって結晶の破壊が起こる閾値である。

表 2.1 固体レーザー材料の熱的・機械的特性

	BZMT	Q-246 (Silica)	HAP-4 (Phosphate)	YAG ceramic	YAG crystal
Thermal conductivity (W/mK)	3.1	1.3	1.023	14	14
Poisson ratio	0.24	0.237	0.236	-	0.25
Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	8.9	9.0	8.5	-	7.8
Young's modulus (GPa)	228	84.0	68.8	-	310.9
Thermal shock parameter (W/m)	302	96	140	2400	790

2.3. Nd^{3+} :BZMT

我々は、BZMT セラミックに活性イオンである Nd^{3+} イオンを添加することにした。 Nd^{3+} イオンは、イオン半径の制約を受けて B サイトに置換されると考えられる。BZMT セラミックの B サイトの $\text{Zr}^{4+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ta}^{5+}$ は、ランダム化されているので、B サイトに置換された Nd^{3+} イオンもランダム化され、広帯域利得が得られると期待される。以下、本論文では組成の異なる 3 種類の $1\text{mol.}\% \text{Nd}^{3+}$:BZMT セラミックを中心に議論していく。

3. 光学特性

3.1. 吸収スペクトル

吸収スペクトルは、白色光源と光スペクトルアナライザーを用いて測定した。図 3.1 に室温での $1\text{mol.}\% \text{Nd}^{3+}$:BZMT セラミックの吸収スペクトルを示した。組成調整によって、スペクトルを制御することができた。BZMT-1 は、吸収ピークが 820nm であった。BZMT-2 と BZMT-3 は、吸収ピークは 803nm であった。

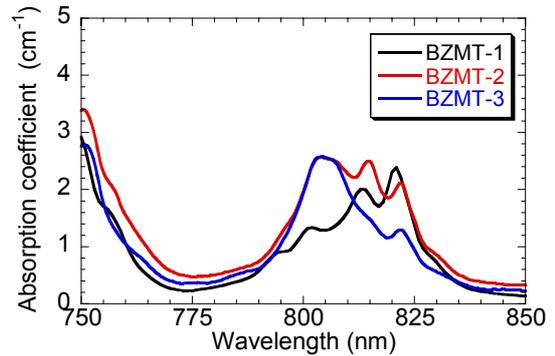


図 3.1 $1\text{mol.}\% \text{Nd}^{3+}$:BZMT セラミックの吸収スペクトル

3.2. 発光スペクトル

中心波長 805nm の半導体レーザー (LD) を用いて、 $1\text{mol.}\% \text{Nd}^{3+}$:BZMT セラミックを励起し、光スペクトルアナライザーを用いて、発光スペクトルを測定した。図 3.2 に $1\text{mol.}\% \text{Nd}^{3+}$:BZMT セラミックの発光スペクトルを示した。不均一広がりが顕著なガラス材料や Disordered Crystal では、Fuchtbauer-Landenburg 法を用いて、発光断面積を求めるのは、正確性を欠くものである。しかし、他の材料との比較のために Fuchtbauer-Landenburg 法を用いて、発光断面積を求めた。

期待した通り、ガラスの様に広帯域利得が得られた。組成調整によって、スペクトルを制御することができた。BZMT-1 は、発光ピークが 1075nm であった。BZMT-2 は、発光ピークが 1062nm と 1075nm であった。BZMT-3 は、発光ピークは 1062nm であった。どの試料も発光断

面積は、 $2.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ であった。

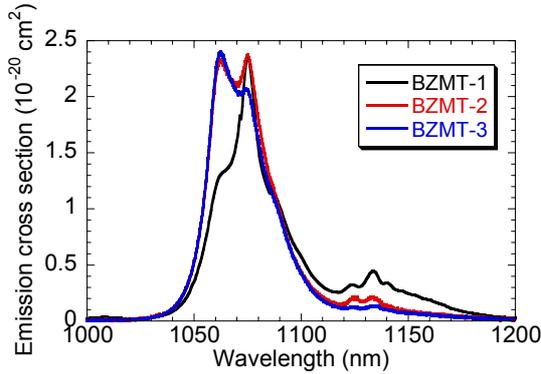


図 3.2 1mol.%Nd³⁺:BZMT セラミックの発光スペクトル

3.3. 蛍光寿命

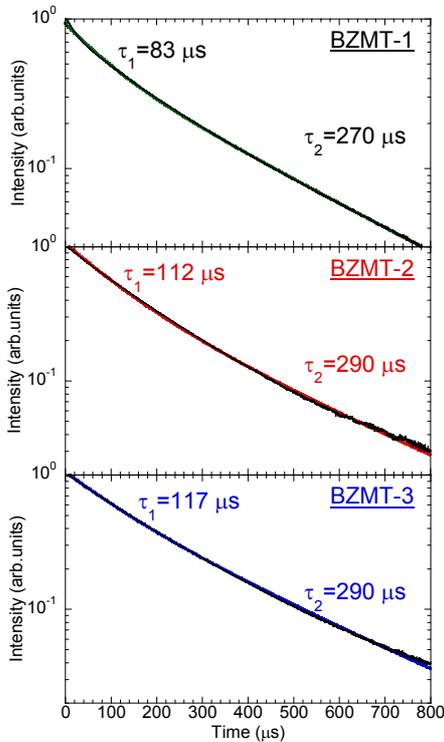


図 3.3 1mol.% Nd³⁺:BZMT セラミックの蛍光寿命

中心波長 805nm の LD を PCX-7410 (Directed Energy 社) でパルス駆動し、InGaAs PIN フォトダイオードで蛍光を観測した。図 3.3 に 1mol.% Nd³⁺:BZMT セラミックの蛍光強度信号を示した。図 3.3 を見ると、非常に速い遷移過程が確認できた。通常用いられる single-exponential 関数フィッティングでは不適当なので、(3.1)式のような double-exponential 関数でフィッティングを行

ない蛍光寿命を求めた。 τ_1 を速い緩和過程、 τ_2 を蛍光寿命とした。

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \cdots (3.1)$$

BZMT-1 は 270 μs 、BZMT-2、BZMT-3 は 290 μs であった。ガラスのように蛍光寿命が長い傾向にあることが分かった。

3.4. 蛍光効率

励起エネルギーが、どれくらいの効率で蛍光に変換されているのかを測定した。中心波長 805nm の LD の光をコリメートして積分球に入射させ、積分球から出射してきた蛍光を光スペクトルアナライザーで測定した。積分球から出射してくる蛍光は、微弱であるのでなるべく漏らさないようし、光スペクトルアナライザーの感度を最大にして測定した。蛍光効率 (Fluorescence Efficiency, FL) は、(3.2)式を用いて求め、結果を表 3.1 に示した。

$$FE = \frac{\int \frac{I_f(\lambda)}{h\nu} d\lambda}{\int I_p(\lambda) d\lambda - \int I_s(\lambda) d\lambda} = \frac{1}{\lambda_p} \frac{\int \lambda I_f(\lambda) d\lambda}{\int I_p(\lambda) d\lambda - \int I_s(\lambda) d\lambda} \cdots (3.2)$$

ただし、 λ_p : Pump wavelength
 $I_p(\lambda)$: Pump intensity
 $I_s(\lambda)$: Pump intensity with sample
 $I_f(\lambda)$: Fluorescence intensity

表 3.1 1mol.% Nd³⁺:BZMT セラミックの蛍光効率

Sample	FL
BZMT-1	25.5%
BZMT-2	41.0%
BZMT-3	59.0%

BZMT-1 は 25.5%、BZMT-2 は 41.0%、BZMT-3 は 59.0% であった。組成の違いによって蛍光効率が顕著に異なることが分かった。

4. レーザー特性

4.1. 連続波発振

4.1.1. 実験セットアップ(plate 編)

図 4.1 に実験装置概念図を示した。利得媒質には 1mol.% Nd³⁺:BZMT セラミック、BZMT-1 厚さ t=4mm、BZMT-2,-3 厚さ t=2mm を用いた。いずれの試料にもコーティングは施してはいない。800nm の無反射(AR)コーティングと 1064nm 高反射(HR)コーティングを施された平面鏡と出力鏡で共振器を構成した。共振器長は 50mm である。励起光源に 7W、中心波長 807nm のファイバー結合 LD (コア径 100 μ m、NA=0.22) を用い端面励起を行った。励起光の集光には、f=8mm と f=14.9mm のレンズを用いた。出力鏡は、曲率半径 250mm、透過率 T=1%を用いた。利得媒質の冷却には銅製ホルダーによる水冷(20 $^{\circ}$ C)を用いた。

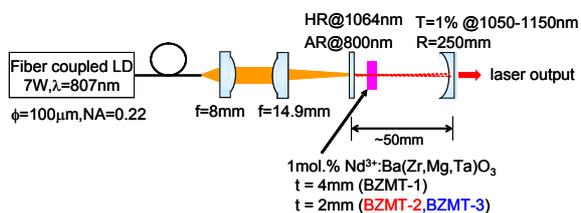


図 4.1 実験装置概略図(plate 編)

4.1.2. 実験結果(plate 編)

実験結果の吸収パワー対出力パワーを図 4.2 に、最大出力時のレーザー発振スペクトルを図 4.3 に示した。この結果は、世界で初めて Nd³⁺:BZMT セラミックによるレーザー発振に成功したものである。

BZMT-1 は、閾値 1.4W で励起光の吸収パワー 3.2W の時、出力パワー 53mW、レーザー発振波長 1075nm、スロープ効率は 2.9%であった。BZMT-2 は、閾値 1.8W で励起光の吸収パワー 3.1W の時、出力パワー 81mW、マルチ縦モード発振した。スロープ効率は 5.6%であった。BZMT-3 は、閾値 1.2W で励起光の吸収パワー

2.7W の時、出力パワー 91mW、マルチ縦モード発振した。スロープ効率は 6.1%であった。

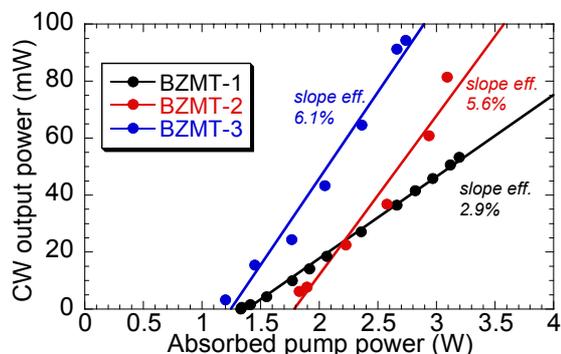


図 4.2 入出力特性(plate 編)

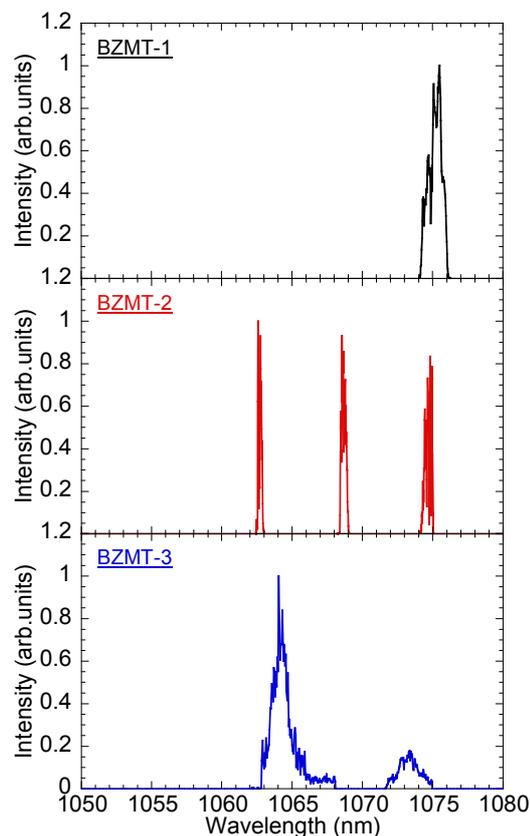


図 4.3 レーザー発振スペクトル (plate 編)

4.1.3. 実験セットアップ(rod 編)

図 4.1 と実験系はほぼ同じで、励起光の集光には、f=40mm と f=100mm のレンズを用いた。また利得媒質には、1mol.% Nd³⁺:BZMT セラミ

ック (BZMT-3) を $\phi 4.0 \times 10\text{mm}$ に加工したものを
を用いた。その試料に、HR コーティングと AR
コーティングを施し、HR 面と出力鏡で共振器
を構成した。共振器長は 50mm である。出力鏡
は、曲率半径 200mm、透過率 $T=3\%$ を用いた。

4.1.4. 実験結果(rod 編)

実験結果の吸収パワー対出力パワー、最大出力時のレーザー発振スペクトルを図 4.4 に示した。励起光の吸収パワー 5.3W の時、出力パワー 377mW、レーザー発振波長 1063nm、スロープ効率は 16% を得た。同様に BZMT-1 を rod に加工しコーティングを施した時の結果と比較して、出力、効率共に 2 倍以上の向上があった。これは、蛍光効率の違いにも一致する。これらの結果から BZMT-3 の組成が、高出力、高効率を目指す上で最適であるといえる。

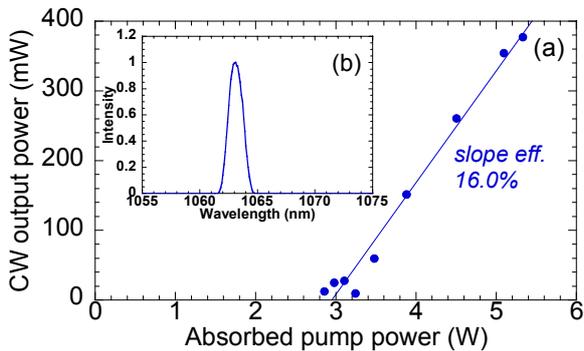


図 4.4 (a)入出力特性と(b)レーザー発振スペクトル

4.2. モード同期発振

4.2.1. 実験セットアップ

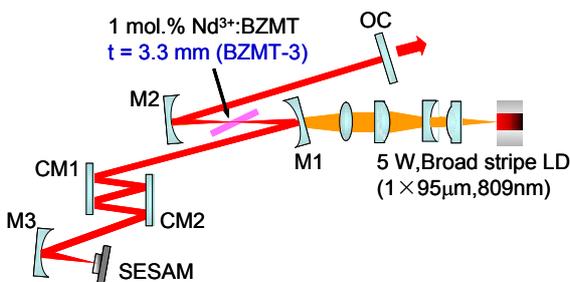


図 4.5 モード同期実験系

図 4.5 にモード同期レーザーの実験装置図を示した。励起光源に 5W のブロードストライプ LD ($1 \times 95\mu\text{m}$, $\lambda=809\text{nm}$ 、水冷 18°C) を用い、共振器は Z 型を採用した。励起光のビーム径は、複数のレンズを用いてビーム成形を行い、集光点で $25 \times 134\mu\text{m}$ にした。利得媒質は、厚さ 3.2mm の 1mol.% Nd³⁺:BZMT (BZMT-3) を用いた。利得媒質は、プリユスター角に配置し、銅製ホルダーによる水冷 (18°C) を用いた。曲率半径 100mm (M1、M2)、曲率半径 50mm (M3) の高反射凹面鏡と 1%透過率の平面出力鏡を用いた。変調素子には、中心波長 $\lambda=1064\text{nm}$ の可飽和吸収 2%の半導体可飽和吸収体を用いた。またチャープ鏡対 (CM1、CM2) を用い、共振器 1 往復で -2000fs^2 の分散補償をした。

4.2.2. 実験結果

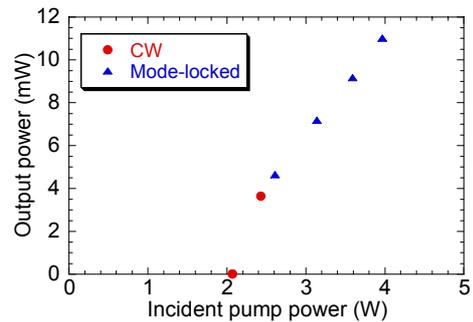


図 4.6 入出力特性

図 4.6 に励起光パワー平均出力の特性を示した。励起光パワー 2.6W、平均出力 4.6mW の時、セルフスタートで CW モード同期が起こった。最大平均出力は 11mW であった。繰り返し周波数は 98MHz であった。最大出力時のレーザー発振スペクトルを図 4.7 に示した。中心波長は 1062nm でスペクトルの半値全幅は 1.3nm であった。この時のパルス幅を自己相関係で測定すると、1.4ps であった。 $\Delta\nu \times \Delta t$ を計算すると、0.484 であった。sech² 型のパルスならば、フーリエ限界が 0.315 であるので、まだ限界まで達していない。共振器の最適化により 1ps よ

り短パルスを得ることができる。具体的には、現在非点収差を補償していない共振器となっており、これを補償し、ビーム品質を上げることにより達成できると考えている。

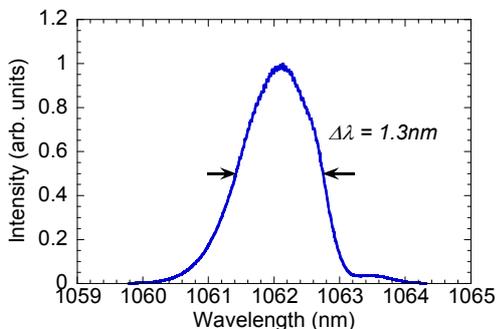


図 4.7 レーザー発振スペクトル

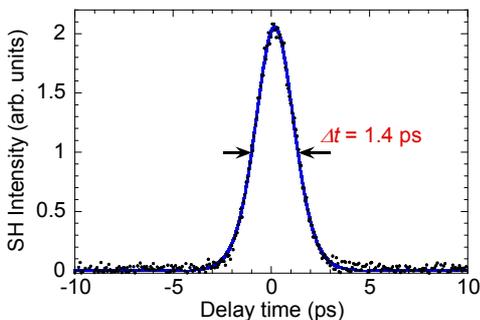


図 4.8 SHG 自己相関波形

5. 結論

本研究では、透光性セラミックス BZMT に Nd^{3+} イオンを添加した Nd^{3+} :BZMT を作製し、超短パルスレーザーへの応用を目指した。

まず、組成調整により吸収スペクトルと発光スペクトル制御を行ない、蛍光効率が向上する添加濃度と組成を確定した。

CW レーザーにおいて、1mol.%、 $\phi 4.0 \times 10 \text{mm}$ の Nd^{3+} :BZMT セラミックを用いて、LD 端面励起によりレーザー発振波長 1063nm、出力パワー 377mW、スロープ効率 16%を得た。

LD 端面励起 SESAM モード同期を行い、1mol.%、 $t=3.3 \text{mm}$ の Nd^{3+} :BZMT セラミックを用いて、パルス幅 1.4ps、最大平均出力 11mW、

中心波長 1062nm、98MHz を得た。

CW レーザー及びモード同期レーザーの結果は、世界で初めて成功したものである。この結果は、 Nd^{3+} :BZMT セラミックが、固体レーザー材料としての可能性を示したものであると考えている。

6. 今後の展望

Nd 添加ガラスレーザーで 60fs を達成している報告^[6]もあり、最終目標としてはガラスレーザーと同レベルまで達成したいと考えている。

その為の今後の課題としては、試料損失の低減が一番である。次に、励起パワーの増大、共振器内損失の低減など、共振器の最適化を試みる必要がある。また、本研究では未測定である Nd^{3+} :BZMT セラミックの小信号利得の測定や非線形屈折率の測定を行なう必要がある。

参考文献

- [1] E. Sorokin *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B.* **10**, 1436 (1993).
- [2] J. Saikawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1898 (2004).
- [3] Kenta Naito *et al.*, *Appl. Opt.* **32**, 7387(1993).
- [4] 田中伸彦, 金高祐仁, 呉竹悟志, “光学用透光性セラミックス (ルミセラ[®]) とその特徴,” 光技術コンタクト **45**, 366 (2007).
- [5] 田中伸彦, 金高祐仁, 呉竹悟志, 藤浪直勝, 岸本悠, “透光性セラミックス (ルミセラ[®]) の開発・実用化,” *J. Soc. Mat. Sci. Jpn.* **56**, 1195 (2007).
- [6] J. Aus der Au *et al.*, *Opt Lett.* **22**, 307 (1997).
- [7] レーザー学会 編, “レーザーハンドブック 第 2 版,” オーム社.