

高出力超短パルスレーザー用 Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックの研究

基盤理工学専攻 光工学プログラム 白川研究室 山角 謙太郎

1. はじめに

高出力超短パルスレーザーは、産業分野や高エネルギー分野において応用がなされており、さらなる高出力化・超短パルス化が望まれている。

レーザーはその利得媒質の形状によりファイバーレーザーと固体レーザーに大別される。ファイバーレーザーは繊維状の利得媒質を用い、そのレーザー品質の高さや安定性の高さ、エネルギー変換効率の高さや優れた熱特性をもち、現在主流なレーザーのひとつである。しかし、ファイバーレーザーはその形状上、光を伝搬させたときに非線形光学効果が起きやすいことが知られている。この非線形光学効果により出力の上限が制限されてしまうことから、ファイバーレーザーはレーザー核融合等で求められる高強度パルス動作には不向きとされている。固体レーザーはロッド上の利得媒質を用いており、利得媒質の体積が無視できないことや熱による問題の影響、そしてファイバーレーザーと比較して複雑な光学系となるなどの欠点はあるが、高出力超短パルスレーザー発振器/増幅器として開発が盛んである。

固体レーザーの利得媒質は主に、レーザー発振に直接寄与する希土類イオンとその添加先である母材から構成されている。同じ希土類イオンであっても添加先の母材によって得られるレーザー特性は大きく変化する。そのため、固体レーザーの利得媒質のための新材料の研究・開発は非常に重要である。

Yb³⁺添加材料は高効率・高出力超短パルスレーザー用の利得媒質として現在積極的に研究されている。Yb³⁺イオンはエネルギー準位が2準位しか存在せず、励起波長が940 nm~980 nmなので一般的なInGaAs系のLDによる高強度励起が可能である。また、発振波長(~1030 nm)が励起波長と近いので励起量子効率が高く、発熱も少ない。そのため、より高効率・高出力化が期待でき、Yb³⁺添加材料は高出力レーザーにおいて広く利用されている。

固体レーザーの利得媒質の母材としては主に単結晶やガラスが用いられてきた。単結晶は母材としての特性は良好ではあるが、一般的な製法では試料の大型化が困難かつ作製に膨大な時間がかかるなど生産上の欠点がある。ガラスは比較的容易に大口径試料が作製可能であるが、熱特性や機械特性が単結晶に劣るといふ欠点がある。本研究の利得媒質で

は単結晶とガラス双方の欠点を克服することができ、セラミック材料を母材として用いている。

固体レーザー用のセラミック材料としては、1964年にDy²⁺:CaF₂セラミックにおいて初めてのレーザー発振が報告された[3]。その後、単結晶と同等の性能を得られないとされていたが、セラミック材料の製造方法の開発が進み、近年では単結晶と同等かそれ以上の性能を得られることが可能となり、現在セラミックレーザーは広く利用されている。

Yb:CaF₂は蛍光寿命の長さや利得帯域の広さから、超短パルスレーザー発振器や増幅器の利得媒質として注目されている材料である[2,3]。また、有望な特性をもつYb:CaF₂をセラミック化することによりさらなる応用に活かそうとする研究がなされている[4,5]。

本研究ではニコンとの共同研究により開発したYb:CaF₂-LaF₃セラミック[6]について、基礎特性評価およびレーザー発振実験、熱膨張係数と屈折率の温度係数の測定を行った。

2. Yb:CaF₂-LaF₃ セラミック

本研究で使用したYb:CaF₂-LaF₃セラミックは熱間等方加圧法(Hot isostatic press, HIP法)と呼ばれる製法に基づいて作製されており[7]、母材であるフッ化カルシウム(CaF₂)セラミックに希土類イオンであるイッテルビウム(Yb)とランタン(La)を添加した材料である。

本研究では、Laを共添加することによって2価のYbイオン(Yb²⁺)の形成を抑制している。Yb²⁺は200 nm~400 nmに吸収をもち、非輻射損失や多光子吸収による熱負荷の原因となる。また、Yb²⁺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。Yb²⁺はCaF₂結晶内の電荷補償が十分でない場合に形成されやすい傾向がある。

Yb:CaF₂のようなCa²⁺と価数が異なる3価の希土類イオンを添加するような場合、添加濃度が増大する(> 0.05 at.%)と添加した希土類イオンが凝集しクラスターが生成される。特に、1 at.%以上の濃度でイオン半径の小さい希土類(Er³⁺やTm³⁺、Yb³⁺など)を添加した場合、Hexameric clusterと呼ばれる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わかっている(図1)。このクラスターは複雑な結晶

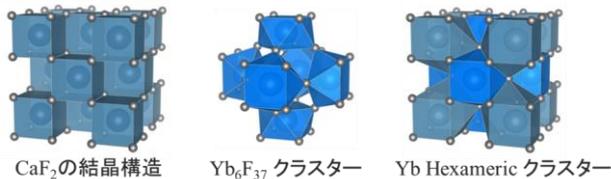


図1 Yb Hexameric クラスタ

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[8]。しかし、一方では量子効率の低下を招いていると考えられている。一般的に、蛍石型構造をもつ物質 MF₂(M = Ca, Sr or Ba)と tysonite 構造をもつ物質 ReF₃(Re = Y, La or Gd)では共晶系を形成することが知られている[9]。つまり、CaF₂と LaF₃や YF₃のような希土類フッ化物との化合物ではクラスタが形成されない。実際に、Laのようなイオン半径の大きい希土類を添加した場合、Ybを添加したときのようなクラスタは形成されにくいことがわかっている[2]。本研究で使用した試料では、LaF₃と CaF₂が共晶系を構成し、Yb³⁺が La³⁺サイトを置換することによって Yb²⁺の形成が抑えられていると考えている。

3. 基礎特性評価

本研究で使用した Yb:CaF₂-LaF₃ セラミック試料を図2に示す。大きさはすべて厚さ 3.2 mm、直径 14 mm である。本研究では Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックの各種特性のイオン添加濃度依存性の調査を目的としており、様々な Yb イオンと La イオンの添加濃度(Yb, La イオン濃度 1 at.% ~ 6 at.%)のセラミック試料を用意した。

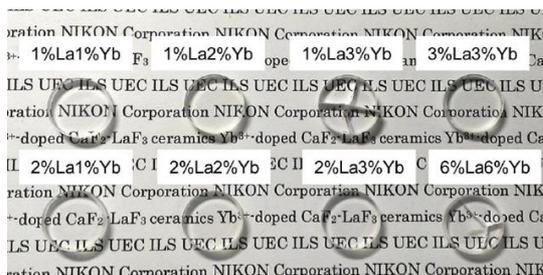


図2 Yb:CaF₂-LaF₃ セラミック試料の写真

3.1 蛍光・吸収スペクトル

図3に測定した蛍光スペクトルを示す。スペクトル形状のイオン添加濃度による変化を見てみると、Yb イオンの添加濃度上昇に伴い、スペクトル形状が広くなだらかに変化していた。このスペクトルの変化の要因には、クラスタ形成によるスペクトルの広帯域化が考えられる。一方で、La イオン添加

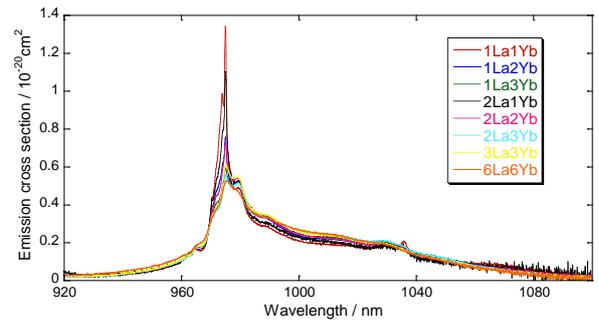


図3 Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックの蛍光スペクトル

濃度による変化は、Yb イオンの場合と比較して非常に小さかった。

このイオン添加濃度によるスペクトル形状の変化は吸収スペクトルでも同様の傾向が見られた。

3.2 蛍光寿命

表1に測定によって得られた蛍光寿命を示す。Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックの蛍光寿命は 2.2 ms ~ 2.0 ms であり、イオン添加濃度が上昇すると蛍光寿命が短くなる傾向が見られた。ただし、Yb:CaF₂ 単結晶の蛍光寿命 2.4 ms と比較した場合の蛍光寿命の変化はわずかであった。

表1 Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックの蛍光寿命

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

3.3 UV-Vis-NIR 透過スペクトル

波長 185 nm ~ 1300 nm の範囲で透過スペクトル測定を行った(図4)。900 nm ~ 1000 nm 付近に見える吸収は Yb³⁺の吸収である。一方、400 nm 付近に見える吸収は Yb²⁺の吸収である。添加濃度による透過スペクトル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⁺による吸収のピークが抑えられていた。また、単結晶の場合と比較しても Yb²⁺による吸収のピークが抑えられていた。以上の結果より、La の共添加により Yb²⁺の形成が抑制されていることが確認できた。

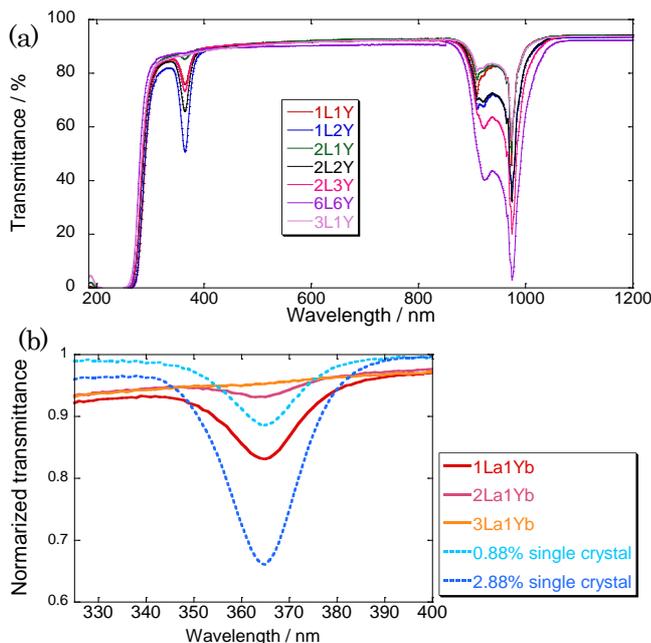


図4 Yb:CaF₂-LaF₃セラミックのUV-Vis-NIR透過スペクトル(a)と365 nm付近でのYb:CaF₂単結晶との比較(b)

3.4 熱伝導率

測定したYb:CaF₂-LaF₃セラミックとYb:CaF₂単結晶の熱伝導率を図5に示す。Yb添加濃度の上昇に伴って熱伝導率が低下していた。これはクラスター形成によるフォノン散乱が原因である。ただし、単結晶と比較すると低添加濃度では熱伝導率に大きな差があるが、3 at.%のときにはほぼ同程度の値になっていた。

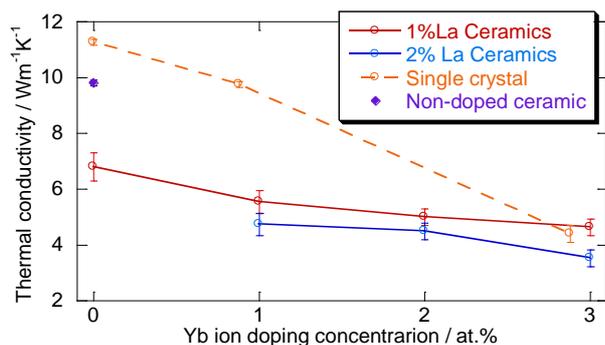


図5 Yb:CaF₂-LaF₃セラミックの熱伝導率

4. CW レーザー発振実験

Yb:CaF₂-LaF₃セラミックを利得媒質として共振器を構成してCWレーザー発振実験を行い、そのレーザー特性を評価した。実験配置図を図6に示す。共振器はシンプルなI型共振器構成となっており、励起光源にはIPG Photonics社製、中心波長975 nm、最大出力30 WのVBG波長安定化ファイバー

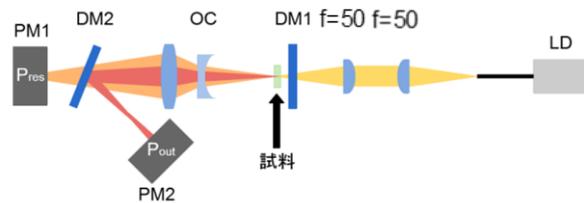


図6 CWレーザー発振実験配置図

結合型レーザーダイオードを用いた。ファイバーのコア径は105 μmであり、焦点距離50 mmのレンズ2枚を用いて試料に集光しており、集光径はおおよそ100 μmであった。試料は銅製のホルダーに固定し、水冷されている。励起光は試料に垂直入射されており、また、ARコーティングなどが施されていないため、媒質の表面にて5%程度のフレネル反射が生じている。ただし、共振器構成がシンプルのためフレネル反射されたレーザー光のいくらかは共振器に再び結合するものと考えられ、フレネル反射のすべて損失になるわけではないと考えられる。出力結合鏡(OC)には曲率半径50 mm、透過率5%のものを使用した。試料に励起光を当て、出力結合鏡透過後の光をダイクロックミラー(DM)で出力光 P_{out} と励起光の残留光 P_{res} に分け、それぞれをパワーメーターで測定することで媒質に吸収された光パワー P_{abs} を算出し、吸収に対する出力の割合(スロープ効率)を求めた。

図7にCWレーザー発振実験において得られた入出力特性を、表2と表3に得られたスロープ効率と最大出力をそれぞれまとめたものを示す。Ybイオン添加濃度が上昇するとより高い出力が得られ、さらに、同じYbイオン添加濃度の試料でもLaイオン添加濃度が上昇するとより高いスロープ効率を得られた。これらは、Ybイオンの添加濃度が上昇すると励起光吸収量が増大すること、Laイオン添加濃度が上昇するとYb²⁺の形成が抑制され実効的なYbイオンの添加濃度が増大することが理由だと考えられる。特に、3 at.% La, 2 at.% Ybの試料では最も高い最大出力4.35 W、3 at.% La, 1 at.% Ybの試料では最も高いスロープ効率69.5%が得られた。これまでに報告されているどのYb:CaF₂セラミックの結果より優れた値を示した。

上記のような傾向から、Ybイオンの添加濃度が高いかつLaイオン添加濃度の比率の高い試料が優秀であると言える。しかし、Ybイオン、Laイオン添加濃度が高いほど4.4.5項で述べた熱伝導率の低下の影響が著しく現れ、励起光強度を強くしていくと最大励起光強度に達する前に熱による試料破壊

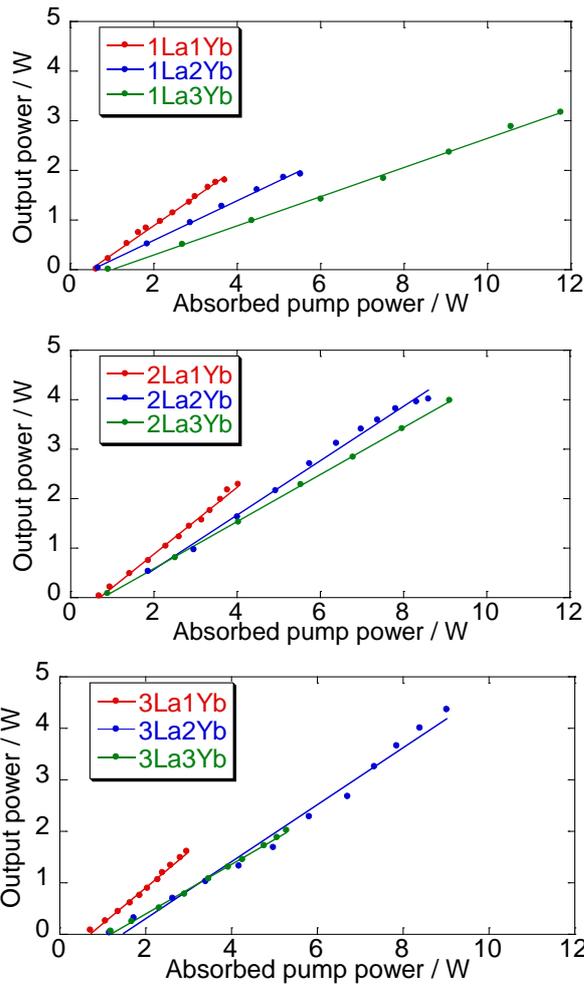


図7 Yb:CaF₂-LaF₃セラミックレーザーの入出力特性

の前兆(出力パワーの低下)が見られたり、実際に試料を破壊してしまった場合もあった。よって、無制限にイオン添加濃度を増やすことはせず、現状では Yb イオン、La イオン添加濃度の総量の上限が 5 at.%程度であると考えている。

表2 Yb:CaF₂-LaF₃セラミック試料のスロープ効率

スロープ効率/%		Yb 添加濃度/ at.%		
		1	2	3
La 添加濃度/ at.%	1	58.1	39.9	37.6
	2	67.6	52.9	47.5
	3	69.5	55.3	48.1

表3 Yb:CaF₂-LaF₃セラミック試料の最大出力

最大出力パワー/W		Yb 添加濃度/ at.%		
		1	2	3
La 添加濃度/ at.%	1	1.80	1.92	3.40
	2	2.28	4.00	3.97
	3	1.59	4.35	2.01

5. 屈折率の温度係数と熱膨張係数

5.1 レーザー媒質における dn/dT と α

熱膨張係数 α は温度上昇によって物体の長さや体積が膨張する温度あたりの割合を示し、熱膨張率とも呼ばれる。長さの変化を表す場合は線膨張係数(線膨張率)、体積の変化を表す場合は体積膨張係数(体積膨張率)であるが、一般的に熱膨張係数とは線膨張係数のことを指す。屈折率の温度係数 dn/dT は物質の温度変化による温度あたりの屈折率変化の割合である。

熱伝導率、熱膨張係数、屈折率の温度係数はレーザー媒質の熱特性の評価に特に用いられるパラメータであり、これらを測定することによって媒質の熱レンズ効果や熱複屈折、熱応力のなど算出が可能となる[10]。

レーザー媒質中で生じる熱による大きな問題として熱レンズ効果がある。熱レンズ効果は媒質中レーザーを照射した際に熱による屈折率分布が生じ、媒質自体がレンズのような作用を發揮し光が収束、または発散してしまう現象である。熱レンズ効果が媒質中で強く生じてしまうと、レーザーのビーム品質の劣化や媒出力限界の低下などの問題となる。熱レンズ効果の大きさを表すパラメータとして thermal lens dioptric power D_{th} があり、それは以下のように書くことができる[11]

$$D_{th} = \frac{1}{f_{th}} = \frac{\eta_h P_{abs}}{2\pi w_p^2 \kappa} \left[\left(\frac{dn}{dT} \right) + (n-1)(1+\nu)\alpha + 2n^3 \alpha C_r \right] \quad (1)$$

η_h は fractional thermal load(媒質に吸収された光のうち熱に変わる割合)、 P_{abs} は媒質に吸収される光パワー、 w_p はビームスポット径、 κ は熱伝導率、 n は屈折率、 ν はポアソン比、 C_r は光弾性係数である。 f_{th} は熱レンズ効果による焦点距離を表し、 D_{th} が大きくなるほど f_{th} の値が小さくなりビームが強く収束してしまうことを示している。

式(1)より、以下のような式から屈折率の温度係

数 dn/dT と熱膨張係数 α を用いて thermal lens dioptic power の簡単な見積もりができる。式(2)の値が 0 に近づくほど D_{th} が小さくなり、熱レンズ効果が小さくなると言える。ただし、この見積もりは光弾性効果による影響は考慮されていない。

$$D_{th} \propto \left(\frac{dn}{dT}\right) + (n-1)(1+\nu)\alpha \quad (2)$$

5.2 負の屈折率の温度係数

一般的に利得媒質として用いられる材料では屈折率の温度係数と熱膨張係数はどちらも正の値を持つ。一方で、CaF₂ などの一部の材料では屈折率の温度係数が負の値を持つことが知られている。表 4 にいくつかの材料の屈折率の温度係数と熱膨張係数の値をまとめたものを示す。負の屈折率の温度係数を持つ材料では、式(2)より屈折率の温度係数による影響と熱膨張係数による影響が打ち消し合い、熱レンズ効果が緩和することが期待される。本研究で使用している Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックも母材として CaF₂ を用いているので負の屈折率の温度係数の温度係数を持つと予想した。

表 4 各材料の屈折率の温度係数と熱膨張係数($\times 10^{-6}K^{-1}$)

	CaF ₂ 単結晶	Yb:CaF ₂ 単結晶	YAG セラミック
dn/dT	-12.7	-10.35	10.7
α	18.8	19.3	7.8
参考	[12]	[12]	[13]

5.3 屈折率の温度係数の測定

屈折率の温度係数測定には干渉計を用いる方法が知られており、本研究では Fizeau 干渉計を用いた測定を行った。図 8 にその実験配置図を示す。参照光には He-Ne レーザー(波長 632.8 nm)を用い、試料の表面と裏面の反射光による干渉縞の温度変化を観測した。このとき、試料の温度を ΔT だけ変化させたときに干渉縞の明暗が 1 周したとすると以下の式から dn/dT を算出することができる。

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{2L\Delta T} - n\alpha \quad (3)$$

λ は参照光の波長、 L は試料の長さ、 n は屈折率、 α は熱膨張係数である。

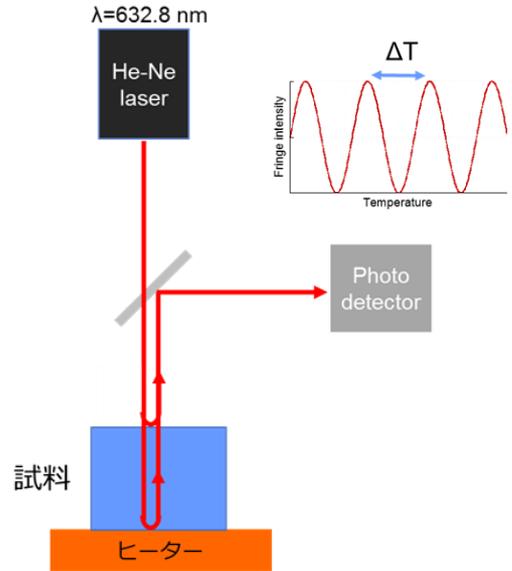


図 8 Fizeau 干渉計による屈折率の温度係数の測定

測定によって得られた干渉縞の明暗の変化を図 9 に示す。干渉縞の明暗の変化は光検出器によって測定し、試料の温度は K 型熱電対を用いて測定を行った。試料の加熱にはマイクロセラミックヒーター MS-2(坂口電熱株式会社)を用い、試料の長さは 5.7 mm であった。また、熱膨張係数の値についてはニコン株式会社に依頼して押し棒式膨張計法による測定を行い、屈折率の温度係数の算出に用いた。測定によって得られた ΔT の値は 3.78°C であった。したがって式(3)より、試料の屈折率の温度係数は以下のように算出できた。

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{2L\Delta T} - n\alpha = -8.62 \times 10^{-6} K^{-1} \quad (3)$$

参照光の波長 λ は 632.8 nm、屈折率 n は 1.43、熱膨張係数 α は $16.3 \times 10^{-6} K^{-1}$ を用いた。

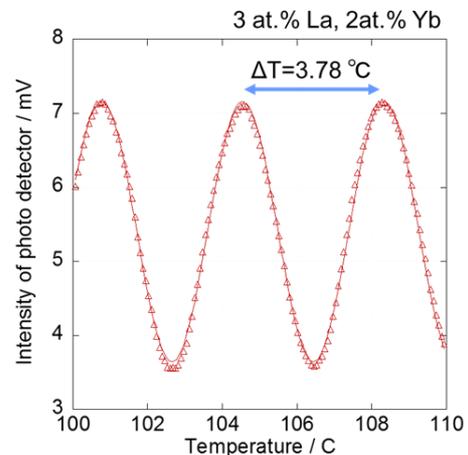


図 9 干渉縞の明暗の変化(3L2Y の試料)

本研究で使用した Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックは表 4 で示した CaF₂ 単結晶や Yb:CaF₂ 単結晶と同じように負の屈折率の温度係数を持つことが確認できた。また、CaF₂ 単結晶や Yb:CaF₂ 単結晶より屈折率の温度係数の値が大きくなっているが、これは La を添加している影響だと考えられる。

表 5 に今回測定した Yb:CaF₂-LaF₃ セラミック (3La2Yb) と他の材料について式(2)による熱レンズ効果の見積もりを示す。表 5 から、Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックの熱レンズ効果の見積もりの値は他の材料に比べて小さいことが分かる。また、Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックでは Yb と La の添加量を調整することによって、熱レンズ効果の更なる軽減が期待できると考えている。

表 5 熱レンズ効果の見積もり($\times 10^{-6}K^{-1}$)

	CaF ₂ 単結晶	YAG セラミック	Yb:CaF ₂ -LaF ₃ セラミック
dn/dT	-12.7	10.7	-8.62
α	18.8	7.8	16.3
熱レンズ効果の見積もり	-2.91	18.7	-0.13
参考	[12]	[13]	本研究

ボアソン比 : CaF₂ 単結晶 0.21, YAG セラミック 0.23

屈折率 : CaF₂ 単結晶 1.43, YAG セラミック 1.83

6. まとめ

超短パルスレーザー用の利得媒質として期待される Yb 添加 CaF₂-LaF₃ セラミックについて、様々な Yb イオン・La イオン添加濃度の試料を作製し、基礎特性評価と CW レーザー発振実験、屈折率の温度係数測定を行った。基礎特性評価では Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックの Yb, La イオン添加濃度依存性を調べ、UV-Vis-NIR 透過スペクトル測定に置いて、La イオンの共添加によって Yb²⁺ の形成が抑制されていることを確認した。CW レーザー発振実験ではそれぞれの添加濃度を変えることによって、高出力や高効率を得ることができたが、合計の添加濃度は試料の熱特性の低下により制限されてしまう問題も確認された。屈折率の温度係数測定では、3L2Y の試料において $-8.62 \times 10^{-6} K^{-1}$ という負の値を持つことが確認できた。今後の展望としては、屈折率の温度係数の測定が 3L2Y の試料に対してしか行っていないため、その他の組成の試料に対しても屈折率の温度係数測定を行うことや、今回ニコンに依頼し押し棒式膨張計法による測定を行った熱膨張係数に関しても表面に金コーティングなどを施すこと

によってフィゾー干渉計を用いた測定を行うことで、Yb:CaF₂-LaF₃ セラミックの熱レンズフリーの可能性の探求を行う。

参考文献

- [1] S. E. Hatch *et. al.*, Appl. Phys. Lett. **5**, 153 (1964).
- [2] M. Siebold *et. al.*, Appl. Phys. B **97**, 327 (2009).
- [3] F. Druon *et. al.*, Opt. Mater. Express **1**, 489 (2011).
- [4] M. E. Doroshenko *et. al.*, ASSL, Technical Digest, 2013, paper AM1A.6.
- [5] P. Aballea *et/ al.*, Optica **2**, 288 (2015)
- [6] A. Shirakawa *et. al.*, ASSL, Paris, France, 27 October-1 November, 2013. JTh5A.7
- [7] H. Ishizawa, U.S. patent 20,140,239,228 (August 28, 2014).
- [8] V. Petit *et. al.*, Physical Review B **78**. 085131 (2008)
- [9] M. Švantner *et. al.*, Cryst. Res. Technol. **14**, 365 (1979).
- [10] W. Koechner, (2006). *Solid-State Laser Engineering*. Springer.
- [11] S. Chénais *et. al.*, IEEE Journal of Quantum Electronics **40**, 1217 (2004).
- [12] V. Cardinali *et. al.*, Optics Materials **34**, 990 (2012).
- [13] H. Furuse *et. al.*, Optics Mater. Express **4**, 1794 (2014).