

超短パルス加工光源の出力ブレークスルーをもたらす 希土類添加アルミナ多結晶レーザーの開発

北見工業大学 マテリアル工学科
助教 古瀬 裕章
(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014211)

キーワード：パルス通電加圧焼結、レーザーセラミックス、アルミナ

1. 研究の目的と背景

近年、新規加工技術として超短パルスレーザー加工が注目を浴びている。パルス幅がピコ(10^{-12})秒程度のため非熱的加工が可能であり、高速精密マイクロマシニング、軽量複合材料の切断や孔空け、透明材料の内部加工等、多くの応用研究が進められている。このように次世代のレーザープロセッシング技術として、非接触かつ高品質加工が可能な超短パルスレーザーが有効と考えられるが、フォトンコストが高く実用化には至っていない。また現在の超短パルス光源は出力が弱く、加工速度が遅いと言う問題がある。したがってレーザープロセッシング分野の発展には安価かつ高平均出力（例えばキロワット以上）の超短パルス光源の開発が重要である。

一方、キロワット級の高平均出力ピコ秒レーザーを開発する上では① 媒質内で発生する熱問題（波面歪、熱レンズ効果や熱複屈折等）と② 材料表面でのダメージが大きな問題となり、これらが出力制限を与えている。そのため熱特性が高く、かつ大口径化が可能な材料を開発することが光源の高出力化には重要である。

高平均出力パルスレーザーの母材には、単結晶と同等の高い熱特性を有し、かつ 10 cm 角以上の大口径化が可能なレーザー材料用透光性多結晶セラミックス[1-3]が有効であると考えられる。実際に透光性 YAG（イットリウム・アルミニウム・ガーネット）多結晶を母材としたレーザーでは、2009 年に連続波出力 100 kW を超えており[4]、またパルス動作においても多くの大出力レーザー開発に利用されている[5-7]。しかし、単位面積当たり 5 キロワットを超える強励起時には熱問題が顕著に現れ、出力やビーム品質に大きな悪影響を与え、高出力化の致命的な問題となる[8]。この熱問題はレーザー母材（YAG）の熱伝導率の低さ(10 W/mK)が本質的な問題であるため、解決が困難である。

表 1 に代表的なレーザー材料の熱伝導率を示す。表 1 からわかるように、アルミナ(Al_2O_3)は従来使用されてきた高出力超短パルスレーザー母材よりも極めて高い熱伝導率(~ 40 W/mK)を有しており、発熱による影響が生じにくい。アルミナ単結晶を用いた超短パルスレーザーにはチタンサファイアレーザーやルビーレーザーがあるが、励起光源に高出力グリーンレーザーを必要とするためコスト・出力の面から適さない。したがって、高出力半導体レーザーで直接励起が可能な材料が実現すれば従来のレーザー光源のみならず、超短パルス光源の出力ブレークスルーをもたらす可能性がある。

表1: 代表的なレーザー材料の熱伝導率。

レーザー材料	熱伝導率 (W/mK)
YVO ₄	5.2
KYW	3.3
YAG	10
Al ₂ O ₃	41

上述の背景から、本研究では優れた熱伝導率を有するアルミナと優れた蛍光特性を有する希土類イオン(Yb^{3+})の組み合わせに着目し、希土類添加透光性アルミナ多結晶の創製とそのレーザー応用のための研究を行った。多結晶でレーザー品質の高い透光性を得るためには一般的に光学的等方性の材料（すなわち立方晶系）に限られている。一方アルミナは六方晶系の一軸性結晶であり、光学的異方性材料である。本研究では次章で述べるパルス通電加圧焼結法を用いてレーザー波長よりも十分小さな結晶粒で構成された焼結体を合成することでミー散乱を低減し、異方性結晶の緻密透明化を行った。また、その光学特性を評価したので報告する。

2. 実験方法

2.1. 粉体混合

本研究では市販の高純度アルミナ粉体 (Al_2O_3) と高純度イッテルビウム酸化物粉体 (Yb_2O_3) を使用した。Yb の添加濃度が 0.2, 0.5 at.% となるようにそれぞれ秤量し、ボールミルで 6 時間混合処理を行った。さらに超音波により分散処理を施した後、溶媒を乾燥させた。乾燥粉体を乳鉢で粉碎し、篩にかけて分級した。

2.2. パルス通電加圧焼結による緻密透明化

図 1, 2 にパルス通電加圧焼結装置および焼結部の構造をそれぞれ示す。図 2 に示すようにパルス通電加圧焼結装置ではグラファイトの焼結型に粉を充填し、パンチを用いて一軸加圧をしながらパルス電流を印加することによって、機械的な加圧とパルス通電加熱とによって粉体の焼結を行う方法である。

本焼結法の特長は、 $\phi 300\text{mm}$ 級の大型試料合成が可能であること [9], $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上の高速昇温が可能であり、低温・短時間プロセスが可能であること [10] である。特に後者では焼結体の粒成長が抑制でき、微結晶粒組織で構成された焼結体の合成が可能となる。その結果、既にアルミナのような異方性結晶においても透光性が得られている [11, 12]。また本方式を用いて、アルミナに遷移金属イオン (Cr^{3+}) や希土類イオン (Tb^{3+}) を添加した透光性多結晶体の合成とその蛍光特性についても報告がされている [13, 14]。



図 1 : パルス通電加圧焼結装置.

ON-OFF 直流パルス電圧
($< 8\text{V}$, 1500A $t \sim 40\text{ms}$,
Duty 80%, $\sim 20\text{Hz}$)

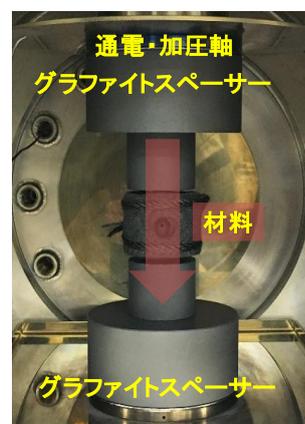


図 2 : 焼結部の構造.

2.1 節で作製した粉体を図 1 のパルス通電加圧焼結装置を用いて焼結した。焼結には内径 $\phi 10\text{mm}$ のグラファイトダイに粉を充填し、パンチを用いて 1 軸方向に 80MPa で加圧した。装置内を真空状態にし、昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$, $100^\circ\text{C}/\text{min}$, $300^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、昇温速度が透過率に与える影響を調査した。焼結温度は 1400°C 程度とした。

2.3. 光学特性の評価

2.2 節で得られた焼結体の両面に光学研磨を施し、その透過スペクトルを分光光度計で調べた。その後、図 3 の構成で蛍光スペクトルを評価した。室温では Yb^{3+} イオンによる再吸収によって蛍光観測できなかったため、クライオスタットを用いて試料を 50K まで冷却し、再吸収の影響を取り除いた。波長 976nm のファイバー結合型 LD を試料に照射した。その蛍光をコリメートレンズを用いて分光器に導入し、スペクトルを調べた。

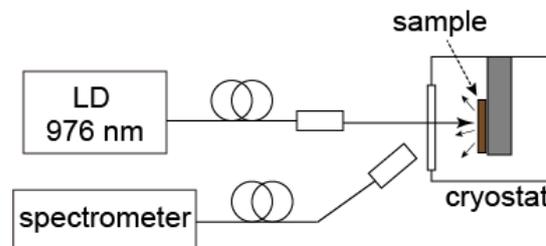


図 3 : 蛍光スペクトルの測定系.

3. 実験結果と考察

図4に Yb 添加濃度 0.2at.%、昇温速度 50°C/min の焼結体試料の写真を、図5に昇温速度 50, 100, 300°C/min の焼結体の透過スペクトルを示す。図4から、希土類添加アルミナ焼結体において透光性が得られたが、黒さが残っていることがわかる。これは真空中で高温に焼結したため還元反応が起こり、結晶内の酸素欠陥によるダークニングであると考えられる。

一方、図5の透過スペクトルより、昇温速度 50°C/min の焼結体において、波長 1000 nm の透過率 40% が得られた。また昇温速度が遅い程、高い透過率が得られる傾向にあった。今後はさらに昇温速度を遅くするなどの調査を行い、昇温速度が透光性に与える影響について調査を行う。加えて焼結体の組織観察を行い、どの程度の大きさの結晶粒で構成されているかの調査や、構造解析から他相の析出が無いかなどの調査を行う予定である。

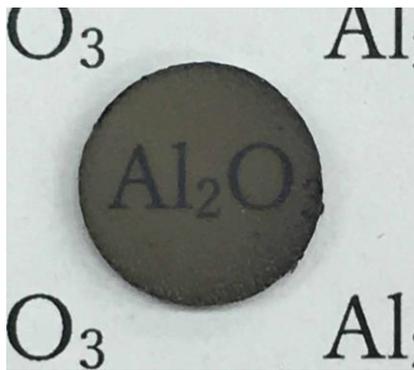


図4：焼結体の写真 (Yb 0.2 at.%).

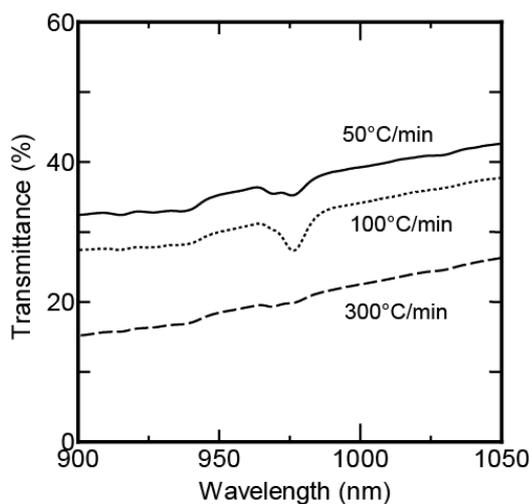


図5：焼結体の透過スペクトル。

また図5では波長 970—985 nm 付近に Yb³⁺特有の吸収が確認できる。波長 976 nm の LD を用いて蛍光スペクトルを調査したが、添加濃度 0.2 at.% の試料では蛍光量が少なく観測ができなかった。一方、添加濃度 0.5 at.%、昇温速度 100°C/min の試料では透光性が得られなかったが、温度 50 K の低温でわずかに蛍光することがわかった。その結果を図6に示す。波長 1000 nm 付近をピークに、ブロードな蛍光を示すことが分かる。現在は添加濃度が小さいため蛍光量も少ないが、今後は添加濃度の向上と透光性の両立を試みる予定である。

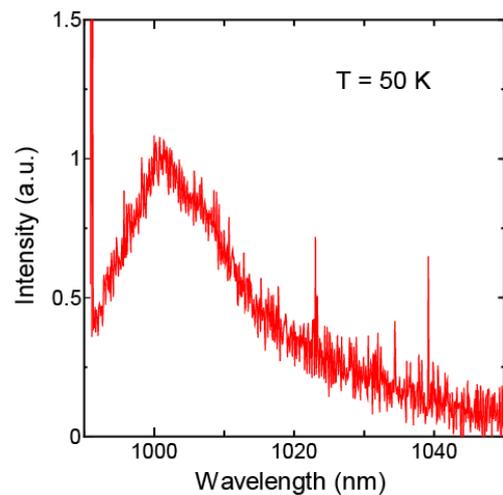


図6：Yb 添加濃度 0.5 at.% 焼結体の蛍光スペクトル。

4. まとめ

本研究では、次世代の高平均出力レーザー用の材料として、高熱伝導率を有するアルミナと、高い蛍光特性を示す希土類 (Yb³⁺) を組み合わせた透光性多結晶体の合成とその評価を行った。パルス通電加圧焼結による低温・短時間焼結によって粒成長を抑制し、微結晶粒で構成される焼結体を合成することでミー散乱を低減し、透光性の向上を試みた。その結果、昇温速度 50°C/min、焼結温度 1400°C において透過率 40% が得られた。また Yb 添加したアルミナ焼結体においてブロードな蛍光を確認した。

今後は、主に組織観察と構造解析を中心に進めて、希土類イオンのアルミナへの固溶状態について評価をする予定である。また焼結温度、昇温速度に加えて加圧力や保持時間、粉体混合方法等についても詳細に調査する予定である。

謝辞

本研究の一部は平成 26 年度天田財団一般研究開発助成(AF-2014211)のご支援によるものであり、ここに謝意を表します。また共同研究者である物質・材料研究機構の金柄男様、森田孝治様、吉田英弘様、鈴木達様、目義雄様、平賀啓二郎様に感謝いたします。

参考文献

1. A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida, "Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers," *J Am Ceram Soc.* 78, 1033-1040 (1995).
2. A. Ikesue and Y.L. Aung, "Ceramic laser materials" *Nat. Photonics* 2, 721-727 (2008).
3. Lu J, Ueda K, Yagi H, et al. "Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystalline ceramics - A new generation of solid state laser and optical materials," *J Alloy Compd.* 341, 220-225 (2004).
4. S. J. McNauht, H. Komine, S. B. Weiss, R. Simpson, A. M. F. Johnson, J. Machan, C. P. Asman, M. Weber, G. C. Jones, M. M. Valley, A. Jankevics, D. Burchman, M. McClellan, J. Sollee, J. Marmo, and H. Injeyan, "100 kW Coherently Combined Slab MOPAs," in *Conference on Lasers and Electro-Optics, Technical Digest (Optical Society of America, 2009)*, paper CThA1.
5. S. Banerjee, K. Ertel, P. D. Mason, P. J. Phillips, M. Siebold, M. Loeser, C. Hernandez-Gomez, and J. L. Collier, "High-efficiency 10 J diode pumped cryogenic gas cooled Yb:YAG multislabs amplifier," *Opt. Lett.* 37(12), 2175-2177 (2012).
6. T. Gonçalves-Novo, D. Albach, B. Vincent, M. Arzakantsyan, and J.-C. Chanteloup, "14 J/2 Hz Yb³⁺:YAG diode pumped solid state laser chain," *Opt. Express* 21(1), 855-866 (2013).
7. S. Tokita, M. Divoky, H. Furuse, K. Matsumoto, Y. Nakamura, M. Yoshida, T. Kawashima, and J. Kawanaka, "Generation of 500-mJ nanosecond pulses from a diode-pumped Yb:YAG TRAM laser amplifier," *Opt. Mater. Express* 4(10), 2122-2126 (2014).
8. H. Furuse, et al, "Amplification characteristics of a cryogenic Yb³⁺:YAG total-reflection active-mirror laser," *Appl. Opt.* 53, 1964 (2014).
9. M. Tokita. "Recent and future progress on advanced ceramics sintering by Spark Plasma Sintering," *Nanotechnol Russ.* 10, 261-267 (2015).
10. S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza, "Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008," *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10, 053001 (2009).
11. B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, et al. "Spark plasma sintering of transparent alumina," *Scripta Mater.* 57, 607-610 (2007).
12. B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, et al. "Microstructure and optical properties of transparent alumina," *Acta Mater.* 57, 1319-1326 (2009).
13. E.H. Penilla, C.L. Hardin, Y. Kodera, et al. "The role of scattering and absorption on the optical properties of birefringent polycrystalline ceramics: Modeling and experiments on ruby ($Cr:Al_2O_3$)," *J Appl Phys.* 119, 023106 (2016).
14. E.H. Penilla, Y. Kodera, and J.E. Garay, "Blue-green emission in terbium-doped alumina ($Tb:Al_2O_3$) transparent ceramics," *Adv. Func. Mater.* 23, 6036-6043 (2013).