

次世代超短パルスレーザーを実現するための Nd:CaF₂透明セラミックスの開発

大阪大学 レーザー科学研究所
准教授 藤岡 加奈
(2018年度 一般研究開発助成 AF-2018220-B3)

キーワード：超短パルスレーザー，ネオジム添加フッ化カルシウム，透明セラミックス

1. 研究の目的と背景

切断や穴あけ加工では、レーザー光吸収・加熱に伴う熱伝導によって加工領域の周囲に熱影響部が生じる。また、加工部周辺には溶融盛り上がりが生じ、液滴の凝固によるデブリも堆積する。これらの問題を解決するには、熱伝導の時間スケールに比べて短時間で材料を蒸発・飛散させる非熱加工が必要である。特に、高融点・超硬材料、透明材料、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)等の複合難加工材料について、パルス幅がサブピコ秒～ピコ秒の超短パルスレーザーによる高精度・高速加工への期待が大きい。

市販の超短パルスレーザーは、平均出力が数10～400 Wに達しているが、主に増幅媒質にはNd:YVO₄が用いられており、増幅帯域が狭いために10ピコ秒以下のパルス幅は困難である。一方、Yb:YAGを増幅媒質に用いた場合にはサブピコ秒が可能であるが、自己吸収を伴う準3準位系であるために、比較的低いYb添加濃度で励起密度を高くし、薄型スラブやディスクで冷却性能を向上させる。また、吸収・蛍光断面積が小さいため、多重パス光路とするなど増幅器が複雑となっている。このように、既存のレーザーには一長一短があり、超短パルスレーザー加工を広く普及させるには、サブピコ秒～ピコ秒でパルス幅が可変、かつフォトンコストが安いレーザーを実現する技術が不可欠であり、新しいレーザー材料の開発がその鍵を握っている。

筆者らは、広帯域(サブピコ秒増幅が可能)、常温動作のYb:YAGよりも大きな誘導放出断面積、比較的に長い蛍光寿命、高い熱伝導率等の特長を持ち、さらに屈折率の温度依存性(dn/dT)が負であるなど、高平均出力超短パルスレーザーに適した増幅媒質を目指してNd:CaF₂の透明セラミックス製作技術の開発を行った。本報告では、Nd³⁺イオンのクラスター化・消光を抑制するためのバッファー元素添加条件の最適化と材料粉体の混合方法がセラミックスの透光性に及ぼす影響について述べる。

2. 実験方法

2・1 バッファー元素の選択と添加濃度の最適化

希土類を添加したCaF₂やSrF₂などのアルカリ土類金属フッ化物では、多くの場合、希土類元素は3価カチオンであり、電荷補償に起因する希土類イオンのクラスター化が消光の原因になることが知られている。3価で発光と吸収に影響を及ぼさないバッファーイオンの添加によりクラ

スター化を抑制することが重要な課題となっている^{1,2)}。

本研究では、先ずバッファー元素としてY³⁺とLa³⁺を候補とし、Nd³⁺クラスターの抑制効果について比較検討した。NdF₃、YF₃、LaF₃、CaF₂粉体を10at.%Y/1at.%Nd:CaF₂、10at.%La/1at.%Nd:CaF₂(添加濃度は、Y(La)、NdおよびCaの合計原子数に対する割合)となるようにそれぞれ調合した。均一に混合した後、6.2 MPaでプレス成形し、さらに成形体の密度を上げるため200 MPaでCIP(冷間等方圧加圧)処理を行なった。成形体を脱脂処理後、1000 °C 20時間で真空焼結(2×10⁻³ Pa)し、1100 °C、200 MPaで3時間HIP(熱間等方圧加圧)処理を行った。得られたセラミックスの蛍光スペクトルと蛍光寿命を計測した。また、Nd³⁺濃度を1 at.%に固定し、バッファーイオンを2～15 at.%の範囲で変化させて蛍光スペクトルと蛍光寿命を測定し、それらの結果より最適濃度を決定した。

2・2 透光性セラミックスの製作

Nd³⁺とLa³⁺をそれぞれ1 at.%、10 at.%添加したCaF₂セラミックスについて、以下に示す2通りの方法で材料粉体を準備した。

[1] 一括合成粉体

Nd³⁺、La³⁺、Ca²⁺を含む水溶液にフッ化カルシウム水溶液を加えてNd_xLa_yCa_{1-x-y}F_{2+x+y}として合成した粉体

[2] 3種混合粉体

NdF₃、LaF₃、CaF₂それぞれの粉体を混合したもの

[1][2]それぞれの粉体を用いて2・1で述べた方法でセラミックスを製作した。セラミックスの両端面を鏡面研磨し、分光光度計を用いて透過スペクトルの計測を行なった。また、EPMA(電子線プローブマイクロアナライザー)元素マッピング分析によってセラミックスの均質性を評価し、ICP(高周波誘導結合プラズマ)発光分析によってセラミックス中の元素濃度の測定を行った。

3. 実験結果

3・1 バッファー元素の選択と添加濃度の最適化

製作した10at.%Y/1at.%Nd:CaF₂、10at.%La/1at.%Nd:CaF₂セラミックスを波長798 nmで励起した時の蛍光スペクトルを図1に示す。スペクトルの形状は、⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}と⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}遷移バンドともに微細構造が異なっており、結晶場やNdの配置による差異によるものと推測される。特に、着目しているレーザー波長に対応する⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}遷移で

は、複数のピークから構成されているが、スペクトル半値幅は Y^{3+} , La^{3+} 添加ともに 29 nm (FWHM) で、報告されている値 (21~31 nm)¹⁻³⁾ と同等であった。一方、スペクトル微細構造のピーク波長は、 Y^{3+} 添加では 1054 nm と 1062 nm であり、両者の強度は同等であった。これに対して La^{3+} 添加では 1051 nm と 1064 nm であり、後者の方が 2 割程度強かった。

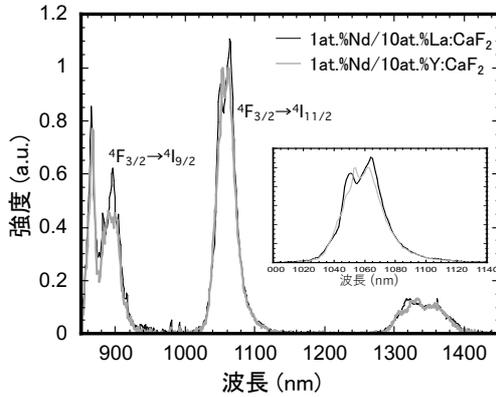


図1 波長 798 nm で励起した時の蛍光スペクトル

また、波長 798 nm で励起した時のそれぞれのピーク波長における蛍光減衰波形より蛍光寿命を算出した。 La^{3+} 添加の場合、1051 nm, 1064 nm での蛍光寿命はそれぞれ 392 μs , 391 μs であり、報告されている値 (350~480 μs)¹⁻³⁾ に近い値であることから、 Nd^{3+} のクラスター化による消光が抑制されていると判断できる。一方、 Y^{3+} 添加の場合は 1054 nm と 1062 nm での蛍光寿命はいずれも 338 μs であり、クラスター化抑制効果が若干低いと考えられる。バッファイオンとしての効果は La^{3+} と Y^{3+} で大きな差は無いものの、蛍光寿命が長く、液相合成において LaF_3 以外の相が生じにくいことから、以後の研究では La^{3+} を選択した。

$xat.\%La/1at.\%Nd:CaF_2$ ($x=0\sim 15$) セラミックスを波長 798 nm で励起した時の蛍光スペクトルを測定し、 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 遷移による蛍光強度 (波長 1000 nm から 1150 nm のピーク面積) を算出した。ピーク面積の La^{3+} 共添加濃度依存性を図 2 に示す。

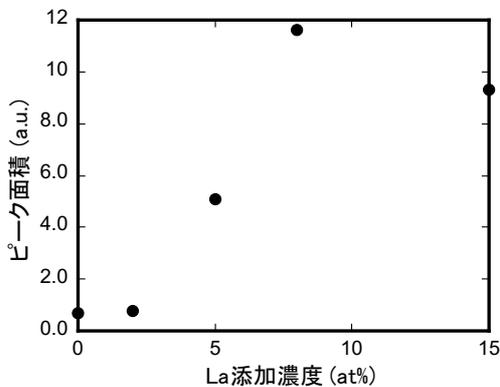


図2 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 蛍光強度 (1000~1150 nm のピーク面積) の La 添加濃度依存性

La 濃度が 8% まではピーク面積は増加し、それ以上では減少した。このことから、 Nd が 1 at.% の場合の最適 La 濃度は約 8 at.% であることが分かった。一方、蛍光寿命による消光の評価は 1064 nm における蛍光強度 I の時間減衰の測定し、式(1)でフィッティングし蛍光寿命 τ_{rad} を求めた。式(1)で指数関数の第 2 項は Nd^{3+} 間のクロス緩和などによる損失であり、 γ は消光パラメータで損失は双極子・双極子エネルギー移乗と仮定した。また、得られた蛍光寿命と消光パラメータ γ の結果を用いて、蛍光量子効率 η_q を式(2)により算出した。

$$I(t) = \exp(-t/\tau_{rad} - \gamma\sqrt{t}) \quad (1)$$

$$\eta_q = 1 - \gamma/2 \cdot \sqrt{\pi\tau_{rad}} \exp(\gamma^2/4 \cdot \tau_{rad}) [1 - \text{erf}(\gamma/2 \cdot \sqrt{\tau_{rad}})] \quad (2)$$

蛍光寿命、および消光パラメータと蛍光量子効率の La 添加濃度依存性を図 3、図 4 に示す。 La 添加濃度の増加とともに蛍光寿命が長くなり、 Nd^{3+} クラスターによる消光が抑制されていることを確認した。しかし、 La 濃度が 15 at.% の場合の蛍光寿命は 500 μs に近く、報告されている値 (402.5 μs)³⁾ よりも長かった。その原因としては、セラミックス中に局所的に $Nd_x:La_{1-x}F_3$ の相が混在し部分的に共晶となっている可能性が考えられる。 $Nd:LaF_3$ の蛍光寿命は 735 μs と報告されており⁵⁾、 La 添加濃度の増加に伴い

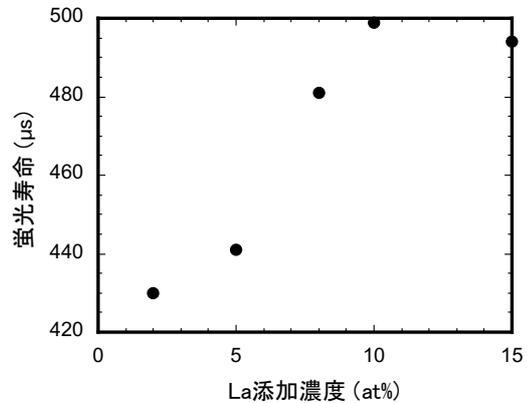


図3 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 蛍光寿命の La 添加濃度依存性

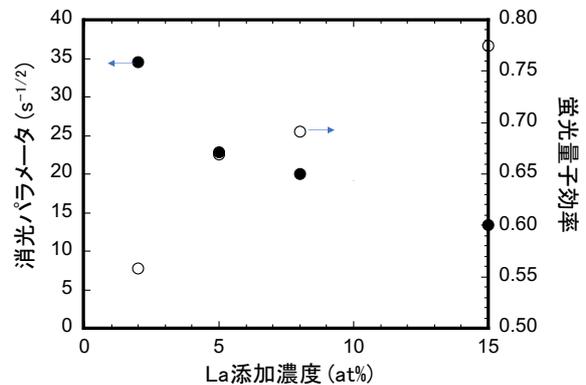


図4 消光パラメータと蛍光量子効率の La 濃度依存性

Nd:LaF₃の蛍光の成分が影響していると考えられる。そのため、La 添加濃度は 8 at.%以下の最小限に留めることが必要である。

3・2 透光性セラミックスの製作

図5は2・2に示した2タイプの粉体を用いて製作したセラミックの写真である。一括合成粉体を用いたセラミックスは後方の文字がクリアに見える。これに対して、3種混合粉体を用いたセラミックスでは、紙面に密着すれば文字を確認できるものの、写真ように距離を置くと後方の文字は確認できなかった。その定量的評価として透過スペクトルを測定した結果を図6に示す。全光透過率はサンプルを積分球の直前に取り付けており後方散乱光も含めて計測しているのに対して、直線透過率測定ではサンプルを積分球から23.5 cm 手前に設置しており、殆どの散乱光は計測されていない。一括合成粉体を用いたセラミックスは、レーザー発振波長の1 μm 帯の直線透過率は86% (フレネル反射を除くと92%)であった。一方、3種混合粉体を用いたセラミックスでは、全光透過率は80%程度であったが直線透過率は数%にまで減少し、散乱が非常に大きいことが確認された。なお、Ndによる吸収は3種混合粉体を用いたセラミックスの方が強く、焼結後のセラミックスの希土類濃度が粉体の製法に依存することが示唆された。



図5 セラミックの写真
左：一括合成粉体 右：3種混合粉体

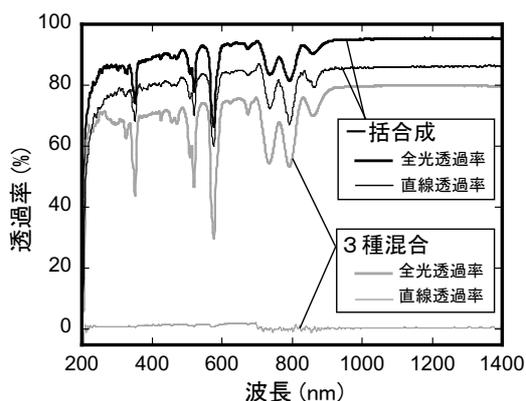


図6 セラミックの透過スペクトル

散乱の原因として、Nd/La:CaF₂はCaF₂, LaF₃, NdF₃の固溶体であるため、希土類フッ化物の偏析が疑われる。セラミックの均質性を評価するため、EPMAにより元素マッピング分析を行なった。結果を図7に示す。一括合成粉体を用いたセラミックスでは、Ca, F, La及びNdの分

布はほぼ均一であるため、Nd_xLa_yCa_{1-x-y}F_{3+x+y}の均一組成であると考えられる。これに対して、3種混合粉体を用いた場合は、Caの少ない部分ではLa, Fが多くLaF₃相が析出しており、また、NdはLaF₃相に多く偏析していることが分かった。LaF₃はCaF₂と屈折率が異なるうえに、三方晶で非等方性物質であるため散乱源になり、セラミックの透光性を低下させていると考えられる。また、反射電子像からは、一括合成粉体を用いたセラミックのグレインサイズが数100 μmであるのに対し、3種混合粉体を用いた場合は数10 μmであり、CaF₂, LaF₃, NdF₃の熱拡散速度の違いがグレイン成長を抑制している可能性が考えられる。

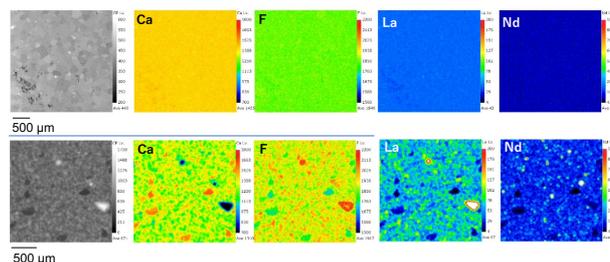


図7 反射電子像とEPMA元素マップ
上：一括合成粉体 下：3種混合粉体

次に、一括合成混合粉体を用いたセラミックスと3種混合粉体を用いたセラミックスでは、透過スペクトルの比較によってNdによる吸収強度に差があることが認められたため、ICP発光分析によってセラミックス中の元素濃度の測定を行なった。結果を表1に示す。数値は総カチオンのモル数に対するそれぞれの元素のモル比である。3種混合粉体を用いたセラミックスでは元素混合割合がほぼ保存されているが、一括合成ではNd, Laの割合が6割程度に減少していた。これは合成時の沈澱(粉体)の水洗いの工程でNd, Laが選択的に流出したためと思われる。また、図6に示した全光透過率のNdの吸収強度を用いて、3種混合粉体の場合を基準として一括合成粉体の場合のNd含有量を見積もると0.39at%となった。そこで、一括合成を行う時に流失損失分を考慮して、Ndを2.56 at.%添加した一括合成粉体を用いてセラミックを製作したところ、表1のように所望の濃度1.0 at.%に近い結果が得られた。

表1 セラミック中の元素濃度

元素	含有濃度 (at.%)		
	3種混合		一括合成
	Nd 1 La 10	Nd 1 La 10	Nd 2.56 La 10
Nd	1.0	0.6	0.9
La	9.5	5.7	4.1
Ca	89	94	95

最後に、一括合成粉体を用いた 10at.%La/1at.%Nd:CaF₂ 透明セラミックスについて、Judd-Ofelt (J-O)解析⁶⁾によって分光学的評価を行った。J-O 解析は、結晶場効果を3つのΩパラメータに還元することで、希土類イオンの4f軌道間の電気双極子遷移の確率を推定するという近似手法であり、透過スペクトルから吸収断面積スペクトルを算出し、蛍光分岐比、蛍光寿命、および誘導放出断面積を簡便に推定することができる。解析の結果、Ωパラメータ(単位10⁻²⁰ cm²)は、Ω₍₂₎=0.464, Ω₍₄₎=3.56, Ω₍₂₎=3.48と推定され、似通った組成の結晶におけるPayne等による推定値(Ω₍₂₎=0.48, Ω₍₄₎=2.53, Ω₍₂₎=3.74)⁷⁾と比較的良好一致をみた。また、図8にJ-O解析で求めた⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}遷移バンドの誘導放出断面積を示す。この結果は蛍光スペクトルと分岐比の実験値からFüchtbauer-Ladenburg関係式⁸⁾を用いて評価した値とはほぼ一致した。ピーク値はNd:ガラス(HOYA製LHG-8)の値(3.6×10⁻²⁰ cm²)⁹⁾と同程度であり、レーザー材料として十分な誘導放出断面積を有していることを確認した。

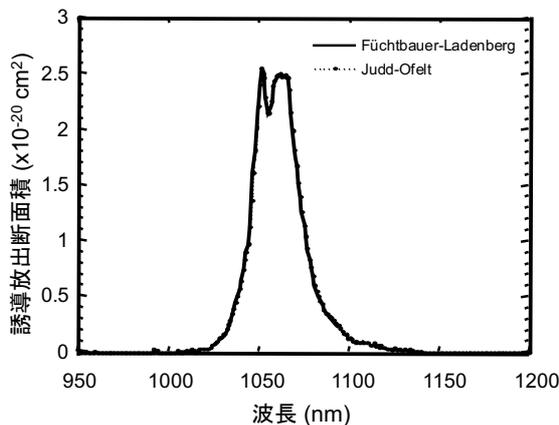


図8 誘導放出断面積スペクトル

4. 結言

サブピコ秒～ピコ秒でパルス幅が可変、かつフォトンコストが安いレーザーを実現するための新しいレーザー材料としてNd:CaF₂透明セラミックスの開発を行ない、以下の知見を得た。

- 1) Nd³⁺のクラスター化を抑制するためのバッファイオンとしてLa³⁺が適している。
- 2) 1 at.%のNd³⁺に対してLa³⁺の添加量は8 at.%以下が望ましい。
- 3) 一括合成した粉体を用いて透明セラミックスの製作に成功し、レーザー発振波長の1 μm帯で92%の直線透過率を達成した。

- 4) 3種混合粉体を用いてセラミックスを製作した場合の散乱の原因はLaF₃, NdF₃の偏析である。
- 5) 一括合成で材料粉体を準備する場合、出来上がりのNd³⁺濃度を1 at.%にするためには、初期Nd³⁺混合量は2.6 at.%必要である。
- 6) 一括合成粉体を用いた10at.%La/1at.%Nd:CaF₂透明セラミックスに関して、1060nm帯の誘導放出断面積はJ-O解析およびFüchtbauer-Ladenburg関係式を用いた評価はほぼ一致した。誘導放出断面積のピーク値はNd:ガラスの値と同程度であり、レーザー材料として十分な値であった。

謝辞

本研究をご支援下さった公益財団法人天田財団に心から感謝を申し上げます。透明セラミックスの研究は長く地道ではありますが、ご支援のおかげでもう一息というところまで到達することができました。この成果をもとにNd:CaF₂レーザーセラミックスの実用化を目指す所存です。本研究の遂行にあたり、セラミックス母材新レーザー材料の開発に関してご支援をいただいた本研究所の河仲準二教授に感謝します。また、多大なご協力をいただきました宮永憲明名誉教授ならびに大学院生の横関海翔氏に感謝します。

参考文献

- 1) G. Lu, B. Mei, J. Song, W. Li, and R. Xing : Materials Letters, **115** 162–164 (2014).
- 2) Z. Sun, B. Mei, W. Li, Z. Liu, and L. Su : J. Am. Ceram. Soc., **99** [12] 4039-4044 (2016).
- 3) J. L. Doualan, L. B. Su, G. Brasse, A. Benayad, V. Ménard, Y. Y. Zhan, A. Braud, P. Camy, J. Xu, and R. Moncorgé : J. Opt. Soc. Am. B., **30** [11] 3018-3021 (2013).
- 4) X. Xie, B. Mei, J. Song, W. Li, and L. Su : Opt. Mater., **76**, 111-116 (2018).
- 5) 山口靖英, 山下定雄, 杉元晶子, 山岸喜代志 : レーザー研究, **18**, 607-611 (1990).
- 6) M. P. Hehlen, M. G. Brik, and K. W. Krämer : J. Lumin., **136**, 221-239 (2013).
- 7) S. A. Payne, J. A. Caird, L. L. Chase, L. K. Smith, N. D. Nielsen, and W. F. Krupke : J. Opt. Soc. Am. B, **8** [4] 726–740 (1991).
- 8) W. F. Krupke, M. D. Shinn, J. E. Marion, J. A. Caird, and S. E. Stokowski : Opt. Soc. Am. B, **3**, [1] 102-114 (1986).
- 9) P. R. Ehrmann and J. H. Campbell : J. Am. Ceram. Soc., **85** [5] 1061–1069 (2002).