メリライト型Ybドープ酸化物の分光学的性質と結晶育成

Spectroscopic properties and crystal growth of melilite-type oxides

北大院工 [1]，理研 [2]　○樋口　幹雄 [1,2]，近添慎弥 [1]，小川　貴代 [2]，和田　智之 [2]，鱒渕　友治 [1]

Hokkaido Univ. [1], RIKEN [2], ◦Mikio Higuchi[1], Shinya Chikazoe[1], Takayo Ogawa[2], Satoshi Wada[2], Yuji Masubuchi[1]

E-mail: hig@eng.hokudai.ac.jp

【緒言】超短パルスレーザーは精密微細加工，医療，計測等へ応用されており，さらなる高強度化による応用分野の拡大が期待されている．現行材料である Ti:Al_2O_3 は蛍光寿命が約 3 μs と短いため，高強度化の限界が見え始めている．これに対して，Yb^{3+}を活性イオンとした固体レーザーは, 蛍光寿命が ms のオーダーであるため, 次世代の高強度パルスレーザーとして期待されており, 様々なホストへの添加が試みられてきた. メリライト型構造を有する ABC_3O_7（A = Ca, Sr ; B = Y, Gd, La ; C = Al, Ga）は, A^{2+}と B^{3+}が結晶内で同一のサイトにランダムに分布することが知られており, Yb^{3+}をドープした場合，その配位環境が多様化し，超短パルスレーザー用媒質として必須であるブロードな発光帯を示すことが期待できる．本研究では，様々な元素の組み合わせでメリライト型 Yb:ABC_3O_7 を合成し，その基本的な分光学的性質を明らかにするとともに，浮遊帯溶融（FZ）法による結晶育成を試み，超短パルスレーザー用媒質としての実用性を検討した．

【実験方法】出発原料として $CaCO_3$, Y_2O_3, Gd_2O_3, La_2O_3, Al_2O_3, Ga_2O_3, Yb_2O_3 を用いた．母結晶の組成を Yb:ABC_3O_7 (A = Ca; B = Y, Gd, La; C = Al, Ga）として Yb を B に対して 4 mol%置換するかたちで添加し，空気中 1400 °C，10 h の条件で焼成した．得られた試料について, 蛍光／励起スペクトルを測定し, ブロードな発光帯が得られる組成を検討した. 単結晶育成は Yb:$CaGdAl_3O_7$ について試みた. 原料を湿式混合した後, 空気中で 1000 °C，10 h 仮焼した．得られた仮焼粉を静水圧下で棒状に成形し, 空気中 1400 °C, 10 h 焼結をおこない, 焼結体原料棒を得た. FZ 法により, 育成速度 : 5 mm/h, 上下軸回転数 : 30 rpm，雰囲気 : 空気の条件下で結晶育成をおこなった．得られた結晶について偏光顕微鏡によって品質を評価するとともに，吸収スペクトルを測定した．

【結果と考察】今回検討したメリライト型 Yb:ABC_3O_7 はいずれも，960-1100 nm 付近にブロードな発光帯を示した. 長波長側での発光特性の最も良かった Yb:$CaGdAl_3O_7$ の蛍光／励起スペクトルを Fig. 1 に示す．励起スペクトルでは，いずれの組成においても 900-1000 nm 付近にブロードな励起帯をもち，市販の汎用型半導体レーザーによる励起が可能であることを示している．Yb:$CaGdAl_3O_7$ の結晶育成については，育成速度を 1 mm/h とすることで，包有物やセル成長等の巨視的欠陥を含まない結晶が得られた．Yb:$CaGdAl_3O_7$ は 900-1000 nm に幅広い吸収帯を有しておりそのピーク波長は 980 nm であった．吸収断面積は 3.2×10^{-20} cm^2 であり，既報の様々な超短パルス用 Yb ドープ結晶と比較するとやや高い値であった．また，Yb:$CaGdAl_3O_7$ は 1000 nm 以上において吸収がほとんどなく，長波長側における相対発光強度が高いことから，広帯域で利得が得られると考えられる．

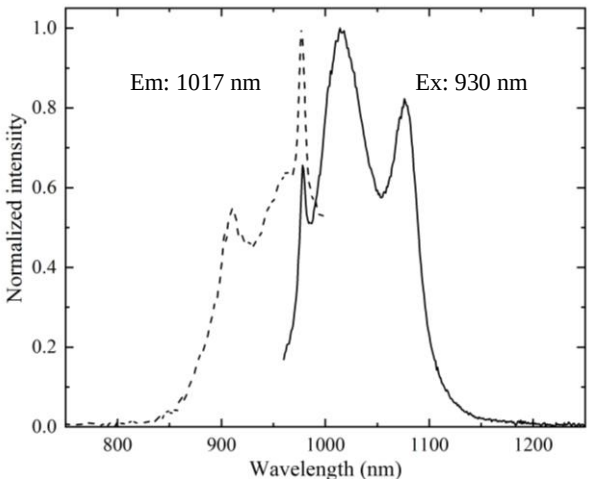

Fig.1. Fluorescence and excitation spectra of Yb:$CaGdAl_3O_7$.