

高出力超短パルスレーザーのための Nd:CaF₂ 透明セラミックスの開発

吉田 実¹、藤岡 加奈²、横関 海翔¹

¹ 近大電気電子、² 阪大レーザー研

はじめに

高出力超短パルスレーザーは、学術、産業、医療等幅広い分野で利用されており、レーザー加速器への応用や次世代レーザー加工機などを実現するためには、更なる高出力化、超短パルス化が望まれている。

本研究では、高出力超短パルスレーザー用の媒質として期待されている Nd:CaF₂ 透明セラミックスの開発を行う。Nd:CaF₂ は発振波長(1055nm)の半値全幅が数十 nm と広いことが報告されており[1]、サブピコ秒増幅が可能である。また、適度な誘導放出断面積、比較的長い蛍光寿命、高い熱伝導率等の特長をもち、さらに屈折率の温度依存性 (dn/dT) が負である。しかし、Nd:CaF₂ では、Ca²⁺ と Nd³⁺ の価数の違いに起因する Nd³⁺ のクラスター化のため消光が起きることが知られており、Y³⁺ などのバッファー元素の添加によりクラスター化を抑制することが必要である。本研究では、多元素添加が容易なセラミックス技術の利点を活かし、バッファー元素の種類、添加濃度の最適化を行い、レーザーグレードの Nd:CaF₂ セラミックス製作を目指す。

実験方法

CaF₂ は、CaCl₂ 水溶液中に KF 水溶液を滴下し合成した。合成した CaF₂ を水洗い後、乾燥し、焼結に用いる CaF₂ 粉体を取得した。CaF₂ に添加する Nd³⁺、Y³⁺ は CaF₂ と同様の手順で NdF₃、YF₃ および Nd_xY_{1-x}F₃ 粉体として製作した。製作した粉体を用いて (1) CaF₂、(2) Nd 0.5at.%: CaF₂、Nd_xY_{1-x}F₃ 粉体を用いて (3) Nd 0.5at.%, Y 10at.%: CaF₂、NdF₃ と YF₃ 粉体を用いて (4) Nd 0.5at.%, Y 10at.%: CaF₂ となるように調整し、ボールミルを用いて超純水と混合した後、スリップキャスト法で成型体を製作した。(1) から (4) の成型体を大気中 800°C で 1 時間、大気中 800°C で 20 時間、大気中 850°C で 20 時間と He 中 850°C で 20 時間焼結した温度上昇、降下速度はいずれも 100°C/h で行なった。

実験結果

得られた (a) CaF₂、(b) YF₃、(c) NdF₃、(d) Nd_xY_{1-x}F₃ 粉体の電子顕微鏡 (SEM) 画像を図 1 に示す。透明化には 300 nm 程度の粉体が適しているが、CaF₂、NdF₃ の

粒子径は約 100 nm であった。一方、YF₃ と Nd_xY_{1-x}F₃ は目標の粒子径 300 nm に近いものが得られた。

(a) ~ (d) 粉体の X 線回折 (XRD) 結果を図 2 に示す。CaF₂ は、CaF₂ 結晶の International Centre for Diffraction Data (ICDD) と一致したことより CaF₂ であることが確認できた。NdF₃ は、ICDD から 0.2° 程度のシフトがあり結晶格子の歪が予測されるが、NdF₃ であると考えられる。

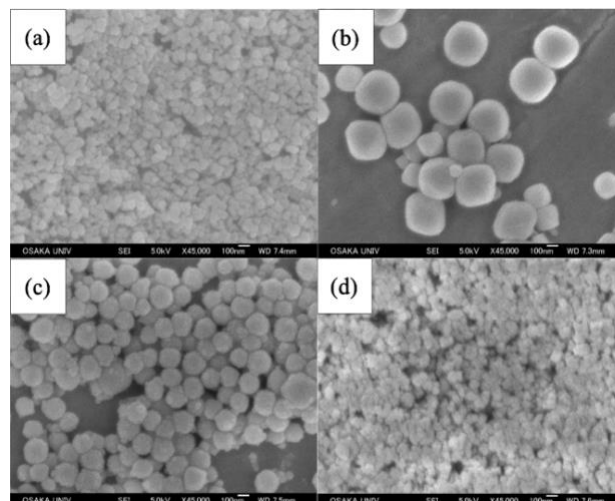


図 1 合成で得られた粉体の SEM 画像
(倍率×45000)

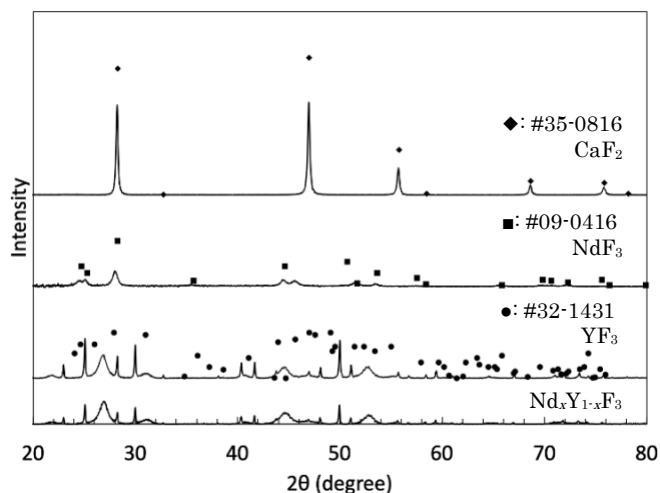


図 2 粉体の XRD 結果

YF₃、Nd_xY_{1-x}F₃ は一致する ICDD がなく、物質の同定ができなかった。

(1) ~ (4) サンプルをそれぞれの条件で焼結したものの写真を図 3 に示す。焼結したサンプルは透光性が得られなかった。(1) ~ (4) サンプル以下の通りである。

- (1) Nd を添加しない CaF₂
- (2) Nd 0.5 at.%: CaF₂
- (3) Nd_xY_{1-x}F₃ 粉体を用いた Nd 0.5 at.%, Y 10 at.%: CaF₂
- (4) NdF₃ と YF₃ 粉体を用いた Nd 0.5 at.%, Y 10 at.%: CaF₂

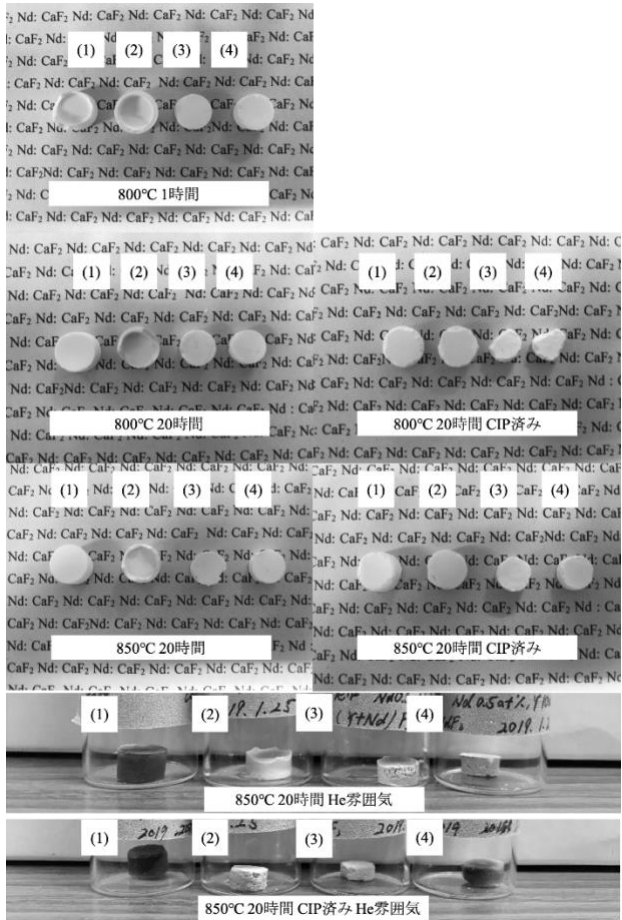


図 3 焼結したセラミックス画像

製作した成形体、および焼結したセラミックスと CaF₂ 結晶との密度比数値をそれぞれ表 1、表 2 に示す。表内に番号は図 3 と同様である。

表 1 成形体の密度比

サンプル数	密度比 (%)			
	(1)	(2)	(3)	(4)
1	42.5	57.6	33.4	32.9
2	-	59.8	36.6	32.7
3	-	63.0	32.5	32.3
4	-	-	-	34.2

表 2 セラミックスの密度比

焼結条件				密度比 (%)			
最高温度 (°C)	保持時間 (h)	CIP(あり、なし)	雰囲気	(1)	(2)	(3)	(4)
800	1	×	大気	79.9	88.5	56.6	56.0
800	20	×	大気	72.4	88.4	67.0	69.5
800	20	○	大気	76.7	61.5	58.8	75.5
850	20	×	大気	89.4	89.0	76.2	81.1
850	20	○	大気	78.5	73.9	81.2	84.8
850	20	×	He	80.8	99.1	90.2	72.7
850	20	○	He	82.2	81.1	82.8	79.3

考察

本研究で製作した Nd 添加 CaF₂ セラミックスで透光性について考察する。まず、今回用いた材料粉体の粒子径は、100 nm 程度であったが、このような場合、粒子の表面自由エネルギーが大きく、粒子同士が近づくことができずに粒子の最充填が難しくなる。そのため、成形体の CaF₂ 結晶に対する密度比は 30~60% に留まった。成形体の密度を向上するには、CaF₂ の粒子径を 300 nm 程度まで成長させることが必要であり、今後は、粒子の合成条件の最適化や高温高圧下で粒子成長を促す効果のある水熱法など試みる。次に透光性の改善策として、CaF₂ への Nd、Y の添加方法を検討する。本研究では CaF₂、NdF₃、YF₃ 粉体もしくは CaF₂、Nd_xY_{1-x}F₃ 粉体を原材料粉体として製作し、成形体はそれらの粉体を混合して製作したが、CaF₂、NdF₃、YF₃ を同じ溶液内で同時に合成を行うことで、CaF₂ と NdF₃、YF₃ が混晶化する際に粒子よりマイクロな構造で 3 種の結晶が存在し、相の不均一が起こりにくくなるのではないかと期待される。

まとめ

CaF₂、YF₃、NdF₃、Nd_xY_{1-x}F₃ 粉体を合成し、バッファ元素 Y を添加した Nd: CaF₂ セラミックスの焼結を行なった。バッファ元素の有無にかかわらず透光性のあるセラミックスは得られなかった。用いた CaF₂ 粉体の粒子径が小さかったことと YF₃、NdF₃、Nd_xY_{1-x}F₃ の合成生成物に原因があると考えられる。今後、水熱法などを利用した粒子成長の検討や YF₃、NdF₃、Nd_xY_{1-x}F₃ の合成条件の最適化を行ない、セラミックスの透光性向上を目指す。

参考文献

[1] L. B. Su, et al., "Spectroscopic properties and CW laser operation of Nd, Y-codoped CaF₂ single crystals." Laser Phys. Lett. 10, 035804 (2013).