



2. 固体レーザー材料

2. Solid State Laser Materials

古瀬 裕章

FURUSE Hiroaki

北見工業大学工学部地球環境工学科

(原稿受付：2021年2月16日)

本章では、固体レーザー材料にとって重要な母材について、単結晶、ガラス、多結晶セラミックスの比較を行う。特に、透明な多結晶セラミックスは高出力レーザー母材として期待されている革新的な材料である。セラミックスが透明になる概念、歴史的背景、最新動向について重点を置きながら固体レーザー材料の基本について解説する。

Keywords:

Solid-state lasers, laser materials, single crystal, glass, transparent ceramics

2.1 はじめに

固体レーザー材料を選定する上で、必要な条件は、めざすレーザー装置の種類（高平均出力、高パルスエネルギー、超短パルス、新波長開拓等）によって異なる。例えば、キロワットを超えるような高平均出力をめざす場合は、材料で発生する熱問題が出力を制限するため、熱特性（熱伝導率や熱膨張率）の優れた材料が必要になる。また、ジュール級のパルスエネルギーをめざす場合は、材料表面でアブレーションによる損傷を避けるために大口径化が可能であることが優先される。当然、レーザー材料が有する蛍光特性や透過特性が重要であることは論を俟たない。本章では、2.2でレーザー材料のような透明体における光の増幅、吸収、散乱についての基礎的な関係について解説を行う。2.3では、固体レーザー材料の代表である単結晶、ガラス（光ファイバー）について言及し、さらに透光性セラミックスとの比較を述べる。2.4では、はじめに透光性セラミックスの概念や特徴について説明し、レーザー品質のセラミックスを合成する手法と応用例、そして新しいタイプのレーザーセラミックスについて紹介する。

2.2 レーザー光の増幅・吸収・散乱

2.2.1 レーザー利得

本講座の第1章「レーザーの基礎」でも解説されたように、レーザー（LASER: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation）とは、誘導放出（Stimulated Emission）によって光が増幅する現象を利用したと光デバイスである。レーザー媒質に入力された被増幅光が、媒質を通過した後、何倍に増幅するかを表す指標を「レーザー利得」と呼ぶ。

レーザー利得 G は、材料内の吸収や散乱を無視した場

合、以下の式で表すことができる[1]。

$$G = \exp(g_0 L) \quad (1)$$

ここで、 g_0 は小信号利得係数 ($1/\text{cm}^3$)、 L は試料の光路長 (cm) である。小信号利得係数はさらに、レーザー上準位に励起された電子密度 N_2 ($1/\text{cm}^3$) とレーザー下準位の電子密度 N_1 ($1/\text{cm}^3$)、そしてレーザー波長での誘導放出断面積 σ_{emi} (cm^2) を用いて、

$$g_0 = (N_2 - N_1) \cdot \sigma_{\text{emi}} \quad (2)$$

で表される。この式からも、レーザーには反転分布 ($N_2 > N_1$) が必須であることがわかる。また、誘導放出断面積は活性元素と材料の母材に依存する物性値であり、大きい方がレーザー利得を得やすい。レーザー媒質を通過した際のレーザー利得を大きくするためには、 N_2 を大きくすることが重要であり、単位体積当たりの励起光強度（励起フォトン数）を上げることで実現できる。また、レーザー材料を発振器構成とする場合、発振条件は共振器を構成するミラーの反射率 R_1 , R_2 を用いて、以下となる。

$$R_1 R_2 \exp(2g_0 L) > 1 \quad (3)$$

これは、レーザー材料を1往復した時のレーザー利得が、共振器を構成するミラー損失より高いことを意味する。したがって、レーザー発振器の設計では、(3)式を満たすために十分な仕様の励起光源の準備が必要となる。

2.2.2 光の吸収・散乱

レーザー材料に限らず、光学素子全般において重要なことは、透光性が高いことである。固体材料内に吸収や散乱が無い場合、光の透過率は、 $(1-R)^2$ で表される。ここで、 R は試料表面でのフレネル反射率であり、材料の屈折率 n

を用いて

$$R = \left(\frac{1-n}{1+n} \right)^2 \quad (4)$$

と表される。一方、図1に示すように材料内に吸収源や散乱源が含まれる場合、材料を透過した後の光強度 I は吸収および散乱の大きさと光路長 L に対して指数関数的に減衰し、以下の式で表される。

$$I = I_0(1-R)^2 \exp[-(\alpha + \delta) \cdot L] \quad (5)$$

ここで I_0 は入射前の光強度、 α は吸収係数 (1/cm)、 δ は散乱係数 (1/cm) である。主な吸収、散乱源は、材料合成時に含有する不純物や、気孔などが挙げられ、これらは著しく光学品質を低下させるため、レーザー材料では可能な限り取り除く必要がある。

レーザー光を増幅する際には、レーザー波長での吸収にも注目する必要がある。一般的なレーザー材料では、上述のような吸収源や散乱源は無視できるほど小さいが、レーザー下準位の占有電子による吸収が無視できない場合がある。すなわち、 $N_1 > 0$ の時、上準位から下準位に緩和する電子とエネルギー交換して、上準位に電子が遷移することがある。これは再吸収とも呼ばれ、3準位系や準4準位系材料がこれに相当する。代表的なレーザー活性元素である Yb^{3+} は準4準位系材料である。再吸収は、レーザー活性元素による吸収であるため、取り除くことはできないが、母材を液体窒素等で低温冷却することで $N_1 = 0$ とし、再吸収を無くすことができる [2, 3]。

このように、吸収や散乱が固体材料内に含まれる場合、レーザー利得は、以下のように表される。

$$G = \exp[(g_0 - \alpha - \delta) \cdot L] \quad (6)$$

したがって、固体材料内の損失が大きくなるほど、十分な利得を得るために大きな小信号利得係数 g_0 が必要になり、それに伴ってレーザー発振閾値も増加することになる。

2.3 固体レーザー材料の分類

2.3.1 固体レーザーの形状

固体レーザーの形状は、ロッド型、スラブ型、ディスク型に大別できる。図2に各形状の例を示す。ロッド型は古くから用いられている一般的な形状であり、レーザー光路

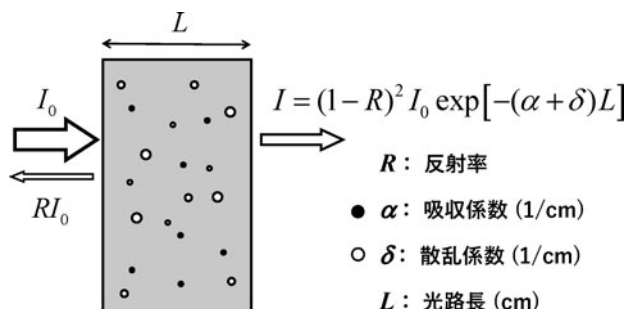


図1 透明体内の光の減衰の概念図。

長が長い場合大きなレーザー利得が得られる。一方、材料の冷却は側面から行われるので、径方向（レーザー伝搬方向と垂直）の温度勾配が顕著となり、熱収差や熱複屈折などの問題が生じやすい。近年盛んに光源開発が行われているファイバーレーザーは、ロッドの発展型とも考えることができる。径方向の寸法をファイバーコアの大きさまで縮小し、かつ、光路長を長く取ることができるため、冷却面積が大きく、高出力動作時においても比較的熱問題が生じにくい理想的な方式である。連続波 (CW) では、ファイバーレーザーは最も優れた形状の一つと考えられるが、瞬間的なピークパワーが大きいパルス波では、非線形効果や損傷が問題となり、単一で大きなパルスエネルギーを得ることは通常難しい。

スラブ型は材料内部をジグザグに伝搬することも可能であり、ロッドと比較すると比較的熱問題は小さくなる。一方、側面から励起を行った場合、試料内部を均一に励起することが困難であり、レーザー伝搬方向に空間的な利得分布が生じてしまう。

ディスク型は光路長をなるべく薄くし、広い面積から冷媒ガス等で冷却することで高い排熱と冷却能力を達成する方式である。伝導冷却を行う場合は、背面のみから冷却が行われるアクティブミラー型と呼ばれる方式もあり、薄ディスク (Thin disk) レーザー [4] は、この方式が採られている。ディスク型は、レーザー光の面積を大きくでき、レーザーフルエンスを下げるのが可能なため、特に高エネルギーレーザー装置でも用いられている。この方式は、ASE (Amplified Spontaneous Emission) や寄生発振が生じるまでは、基本的に径方向にスケーリング則が成立するため、大口径化が可能な母材の選定が重要である。

2.3.2 固体レーザーの種類 (単結晶・ガラス・セラミックス)

従来、固体レーザー材料には単結晶やガラスが用いられてきた。単結晶とは、全部分で結晶方位が同じである固体のことである。光学材料の中では、比較的熱伝導率が高いという利点がある。代表的なレーザー材料であるヤグ ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: YAG) や蛍石 (CaF_2) のような立方晶系の母材

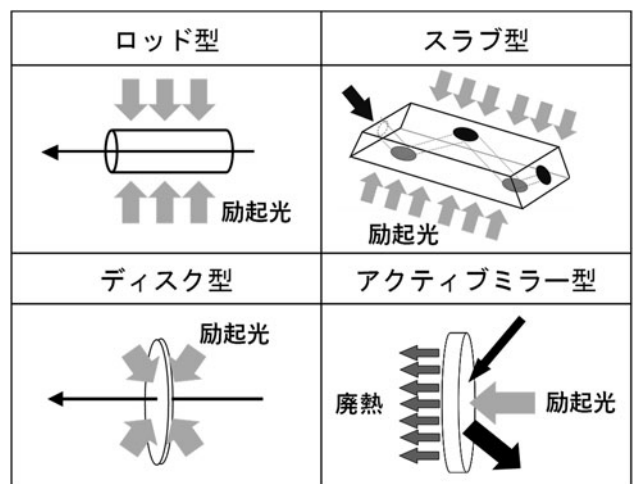


図2 代表的な固体レーザーの形状。

は、結晶軸で屈折率が等しいが、非立方晶系の場合では結晶軸で屈折率が異なるため、光学的異方性を有する。これは複屈折と呼ばれ、特にレーザー光の偏光に大きな影響を与える。Ti:sapphire, YAP (YAlO₃), YVO₄ など、レーザーに用いられる多くの単結晶は非立方晶系であり、結晶軸によって蛍光特性も異なるため、あらかじめ結晶方位を指定する必要がある。代表的な結晶育成法に、チョクラスキー法 (CZ 法) があり、高品質な箇所を選定して切削・加工が施され、レーザー材料として用いられている。

一方、光ファイバーにも用いられるガラスは非晶質固体であり、主原材料を溶融した後、急速に冷却することで作製される。板ガラスのように1メートルを超える大型化が可能であり、Nd を添加したレーザーガラスは古くから高強度レーザー材料として用いられてきた。一方、熱伝導率は単結晶と比較すると低く、高繰り返し動作には適さない。

次に、近年盛んに開発が進められているセラミックスについて説明する。図3に筆者が作製したレーザーセラミックスの微細組織を電子顕微鏡で撮影した写真を示す。セラミックスは、無機材料の粉を固めて焼結することで得られる固体であり、図3のように多くの結晶粒で構成される多結晶体である。各結晶粒は単結晶であり、通常は結晶粒の方位は揃っていない。一般的なセラミックスは不透明であるが、セラミックス内の散乱源（気孔、不純物、他の結晶相、複屈折など）を取り除くことによって透光性が得られる。主な散乱源はセラミックス内に残る気孔であり、体積割合で0.5%の気孔が存在するだけで、セラミックスを不透明にする。したがって、レーザー品質のセラミックスは、理論密度まで緻密にされた究極のファインセラミックスと言える。具体的な製造法については次章で紹介する。

次に、各母材の特長について表1を用いて比較する。上述のように、単結晶は原子の配列が規則的であり、固体全体で結晶方位が揃っているため熱伝導に優れており、レーザー材料内で発生する熱問題の低減に適している。その一方で、大口径化が困難であり、結晶育成にも長時間を要するため製造コストが高いという欠点がある。また、活性元

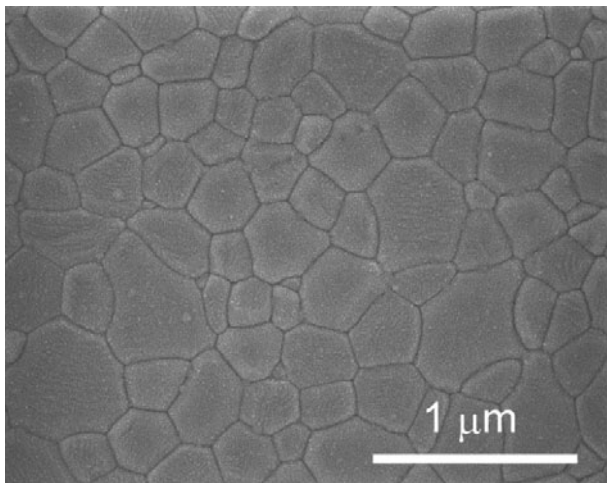


図3 透明なセラミックスの電子顕微鏡写真。

素の添加は格子歪の要因となるため、高濃度に添加することが難しい。ガラスは、単結晶とは対照的に大口径化が可能であるが、熱特性が低く高平均出力動作に耐えられない。透光性セラミックスは、単結晶とガラスの両方の利点を有した材料と言える。大型化に関しては、炉の大きさに制限を受けるが、10 cm 角程度の試料作製が可能である。また、活性元素を高濃度で添加しても、格子歪は結晶粒内に留まるため、マクロな領域では光学的均一性は保たれる。さらに結晶粒界が機械強度の向上に影響することが知られており、熱破断しにくい高出力動作に耐えやすい。代表的なレーザー材料であるYAGでは、室温での熱物性値が単結晶とセラミックスで大きな差がないことが明らかとなっている[5-8]。

YAG について、単結晶およびセラミックスの熱伝導率 K 、熱膨張率 α を調べたので紹介する[6, 7]。定常熱流法を用いて測定された無添加YAGセラミックス、Yb添加YAGセラミックスの熱伝導率を図4に示す。無添加YAGセラミックスの室温での熱伝導率は15 W/mKであり、70 Kでは50 W/mKとなった。単結晶と比較すると、室温では大きな差は生じなかった。200 K以下では単結晶の方が高い値を示すが、これはセラミックスの結晶粒界で格子振動の伝搬が阻害されたことによるものと考えられる。また、Yb添加YAGの熱伝導率は70 Kで15.9 W/mKであり、無添加YAGよりも低い値を示した。

熱膨張率 α の測定には、図5に示すようなH型の試料が準備され、試料の反射光からフィゾー干渉を形成し、温度

表1 各母材の比較。

| | 単結晶 | ガラス | 透光性セラミックス |
|------------|-----|-----|-----------|
| 透光性 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 活性元素の高濃度添加 | △ | ○ | ○ |
| 大型化 | △ | ◎ | ○ |
| 熱特性 | ◎ | △ | ○ |
| 機械特性 | ○ | △ | ◎ |

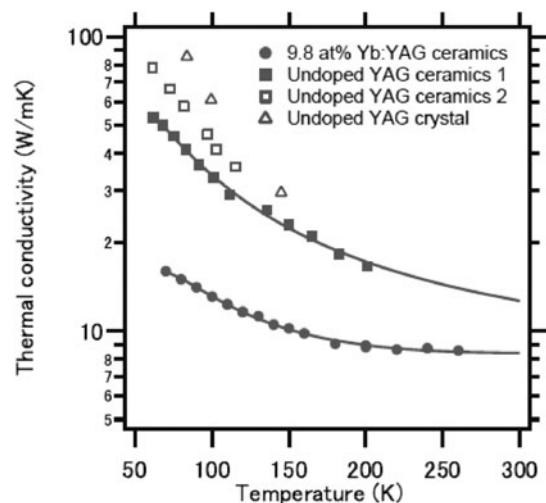


図4 YAGおよびYb:YAGセラミックスの熱伝導率の温度依存性[6]。

変化による干渉縞のシフト量から値を算出することができる。熱膨張および屈折率の温度変化は YAG セラミックスと単結晶でほとんど変わらないことが明らかとなっており、このことから YAG セラミックスの緻密性が高いことが確認できる。

2.4 透明な多結晶セラミックス

2.4.1 レーザーセラミックスの背景

透明なセラミックスが最初に開発されたのは、1950年代後半に米国の Coble 博士による透光性アルミナである [8]。当初はレーザー材料ではなく、高圧ナトリウムランプ用に開発された。1960年に初めてレーザー発振が実証されてわずか4年後、米国の研究グループによって Dy:CaF₂ のレーザー発振が初めて報告された [9]。1973年には Nd:Y₂O₃ のレーザー発振が報告されるが [10]、散乱係数が大きくパルス発振のみでレーザー効率も 0.1% 程度しか得られなかった。以降、1990年頃まで単結晶を中心に固体レーザー材料は大きな進展を遂げる [11]。一方、レーザーセラミックスは1990年代に国内の研究者らによって重点的に品質改良の手法が研究され、過渡期を迎える。そして1995年に、池末博士らによって透光性 Nd:YAG セラミック

が開発され、レーザー発振が実証された [12, 13]。2000年までは、セラミックレーザーの出力は 1 W に満たなかったが、神島化学工業の研究グループによって高品質透光性 YAG の新たな製造手法が確立され、2001年には出力 1.46 kW が達成された [14]。以降、海外でも YAG セラミックスを用いた高出力レーザー開発が進められ、2009年には米国で 100 kW を超えるまでに至った [15]。パルス動作においても、英国で、100 J, 10 Hz 出力が達成されるなど、国内外のレーザープロジェクトに用いられており、現在においても発展を続けている [16]。

2.4.2 透明なセラミックスの作製方法

セラミックスの主な製造過程は、①粉体合成、②成形、③焼結であり、透光性セラミックスを単結晶並みの高品質で実現するためには、各過程において最適な条件の探索が重要となる。粉体合成では、市販粉体を混合することで得られる固相合成法と、形のない水溶液から前駆体を作製し、熱処理で結晶化させる液相合成法に大別される。成形過程では、プレス機を用いた乾式成形や、スラリーに粉を分散させた状態で鋳込み成形を行う湿式成形がある。焼結では、無加圧真空焼結の他に、真空中で一軸加圧を行うホットプレス法 (HP) や、高圧ガス中で焼成する熱間等方圧加圧法 (HIP 法) 等がある。あらゆる組み合わせが可能であり、各プロセスに独自の工夫を凝らすことで多種多様な材料が開発されている。

2.4.3 レーザー用の透明セラミックス

前章で述べたように、多結晶セラミックスは単結晶と比較して多くの利点を有するが、さらに複合化が容易であることや、溶融プロセスを介さないため、単結晶育成が困難な材料 (例えば高融点材料) でも透明バルク化が可能である。これらの特長を利用して多くのレーザーセラミックスが実現されている。

例えば、図 6 は台形柱の無添加 YAG と 3 枚の Yb:YAG セラミックディスクから構成される複合型のレーザーセラミックである [17]。レーザー光および励起光は同軸で斜面に対して垂直に入射し、Yb:YAG の冷却面で全反射しながら媒質内をジグザグに伝搬する (図 2 のスラブ型を参照)。このような構成は、セラミックスの複合技術が実現可能としたものであり、キロワット級のレーザー出力が達成されている。

図 7 は、筆者の研究室で開発した様々な希土類セスキオキサイド (RE₂O₃) セラミックスである。希土類セスキオキサイドは融点が高く単結晶育成が困難な材料である。Y₂O₃ はレーザー材料として [18]、Ho₂O₃ や Dy₂O₃ は磁気光学材料 [19, 20] として現在においても、国内外で盛んに材料開発が進められている。

さらに近年では、セラミックスは立方晶系しか透明にできないと言う従来の常識を覆す新しい技術が報告されている。非立方晶系材料において、各結晶粒の配向を制御する方法や [21, 22]、結晶粒の大きさを光の波長より十分に小さくする手法 [23] によって六方晶系のフッ化アパタイトを透明にし、そのレーザー発振が実証されている。図 8 に焼結体の写真を示すように、非常に高い透光性が得られてお

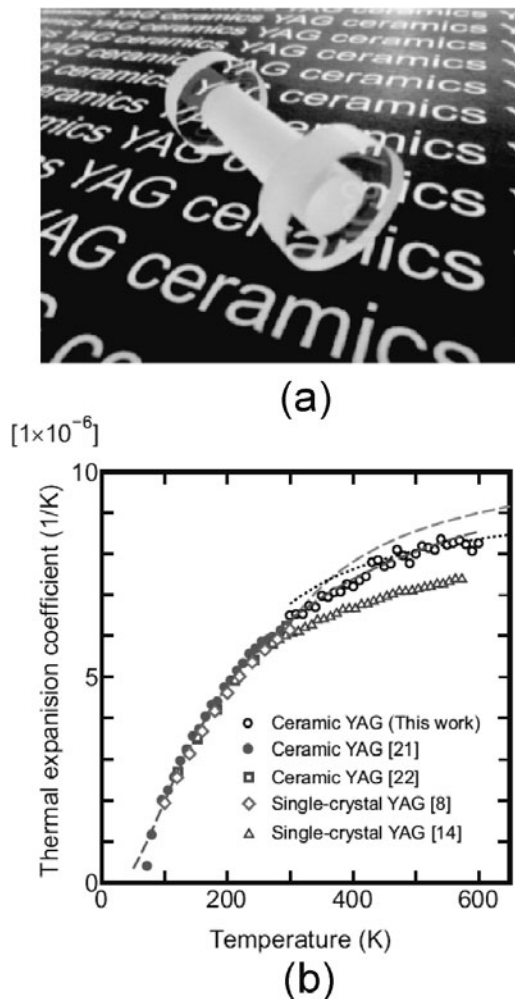


図 5 (a) YAG セラミックの熱膨張率の測定用試料写真 [6]、(b) YAG セラミックの熱膨張率の温度依存性 [7]。

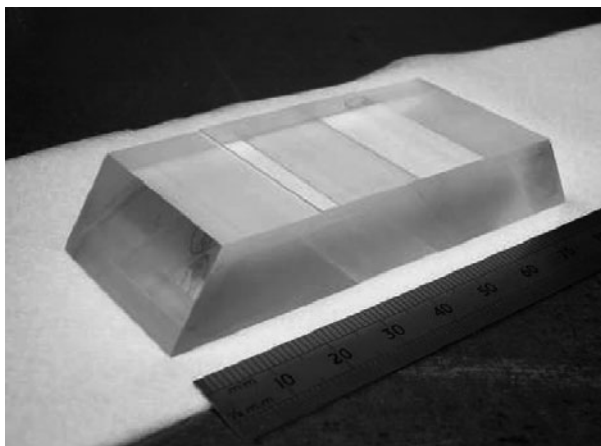


図6 多段階増幅方式のYAGセラミックスの写真[17].

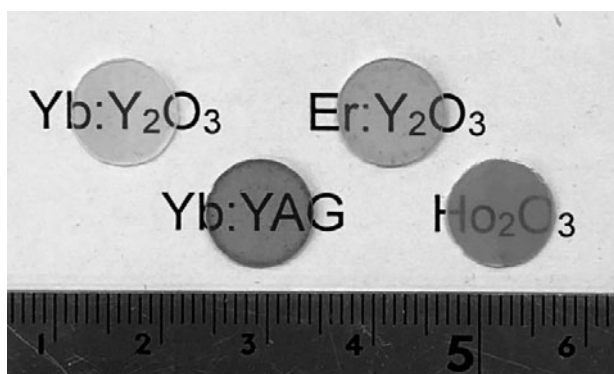


図7 様々な透光性セラミックスの写真.

り、この技術がさらに発展すれば多くの材料の透明セラミック化が実現可能となり、既存光源の出力向上や新レーザー材料の開発が期待できる。

2.5 おわりに

本章では、固体レーザー材料の基礎について、吸収や散乱がある場合のレーザー利得、レーザー材料に要求される条件、単結晶、ガラス、透明セラミックスの比較について解説した。特に、レーザー材料だけでなく、磁気光学材料や非立方晶系材料への展開が期待できる透光性セラミックについて紹介した。光技術の進展には、その基盤となる光学材料の基礎や特徴についても理解を深めることが重要であり、本章がその一助となれば幸いである。

参考文献

[1] W. Koehnner, *Solid State Laser Engineering* (Springer,

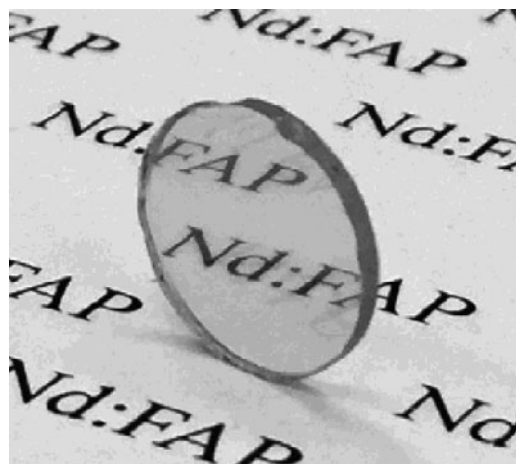


図8 高い透過特性を示す非立方晶系レーザーセラミックス (Nd添加フッ化アパタイト) の写真[23].

- 2006).
- [2] J. Jawanaka *et al.*, *Laser Phys.* **20**, 1079 (2010).
- [3] H. Furuse *et al.*, *Opt. Lett.* **34**, 3439 (2009).
- [4] A. Giesen and J. Speiser, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron* **13**, 598 (2007).
- [5] H. Yagi *et al.*, *Ceram. Int.* **33**, 711 (2007).
- [6] R. Yasuhara *et al.*, *Opt. Express* **20**, 29531 (2012).
- [7] H. Furuse *et al.*, *Opt. Mater. Express* **4**, 1794 (2014).
- [8] R.L. Coble, *J. Appl. Phys.* **32**, 787 (1961).
- [9] S.E. Hatch, W.F. Parsons and R.J. Eagley, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 153 (1964).
- [10] C. Greskovich and J.P. Chernoch, *J. Appl. Phys.* **44**, 4599 (1973).
- [11] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals* (Springer, 1981).
- [12] A. Ikesue *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 1033 (1995).
- [13] A. Ikesue and Y.L. Aung, *Nature Photonics* **2**, 721 (2008).
- [14] J. Lu *et al.*, *J. Alloy Compd* **341**, 220 (2002).
- [15] S.J. McNaught *et al.*, in *Conference on Lasers and Electro-Optics*, paper CThA1 (2009).
- [16] P. Mason *et al.*, *Optica* **4**, 438 (2017).
- [17] H. Furuse *et al.*, *Opt. Express* **19**, 2448 (2011).
- [18] H. Furuse *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **101**, 694 (2018).
- [19] H. Furuse and R. Yasuhara, *Opt. Mater. Express* **7**, 827 (2017).
- [20] O. Slezak *et al.*, *Opt. Mater. Express* **9**, 2971 (2019).
- [21] J. Akiyama, Y. Sato and T. Taira, *Appl. Phys. Exp.* **4**, 022703 (2011).
- [22] Y. Sato, J. Akiyama and T. Taira, *Sci. Rep.* **7**, 10732 (2017).
- [23] H. Furuse, N. Horiuchi and B.N. Kim, *Sci. Rep.* **9**, 10300 (2019).



ふるせ ひろあき
古瀬 裕章

北見工業大学 地球環境工学科 准教授。
2007年大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻博士後期課程修了、博士(工学)。
(公財)レーザー技術総合研究所研究員を経て、2013年4月より現職。固体レーザー装置開発、透光性セラミック材料開発に従事している。