

—特別研究—

波長可変ガラスレーザーの開発

—Ceイオン含有ガラスの光学特性と紫外線耐久性—

研究開発科 吉田英樹
九州大学 村田貴広

要 約

波長可変レーザーのガラス媒体開発を目的として、セリウムイオンを含有したリン酸塩およびフッリン酸塩ガラスを作製し、光学的特性および紫外線耐久性の評価を行った。リン酸塩ガラスでは発光中心波長330nm、半値幅40nmの発光スペクトルが、AlF₃基フッリン酸塩ガラスでは発光中心波長300nm、半値幅35nmの発光スペクトルがそれぞれ得られた。紫外線耐久性評価のため、ガラス試料にNd:YAGレーザーによる266nmの紫外光レーザーを照射した結果、吸収スペクトルの増大現象が見られた。これは、高い照射光エネルギーによるガラス構造内部での酸素欠陥の発生、Ce³⁺イオンの酸化などの光反応が起こったためと考えられる。

キーワード：波長可変ガラスレーザー、Ce³⁺イオン、ガラス組成依存性、紫外発光、吸収スペクトル、紫外線耐久性

1. はじめに

レーザーは、表1に示すように医療、情報通信、レーザー加工¹⁾、大気モニタリング²⁾など、さまざまな分野で活用されている。中でも固体レーザーは、高出力、長寿命、メンテナンスの容易さなどの面からさらに高性能化が期待されている。

しかし波長可変固体レーザーの媒体として主流となっている単結晶は大変高価で、高出力化に不可欠な大型化も困難である。また安価なレーザーとして普及している半導体レーザーも波長可変可能であるが、赤色～赤外の長波長領域しか可変できない³⁾。

一方ガラスは安価な上、大型化も容易で、波長可変レーザーの発光中心となる金属イオンを単結晶同

様に含有することが可能である。特にセリウムイオンを含有したガラスは、紫外域に波長幅の広い発光スペクトルを有することが知られており⁴⁾、紫外波長可変レーザーの媒体として期待されている。

ガラス中のセリウム(Ce)イオンはCe³⁺及びCe⁴⁺というイオン状態で存在するが、発光特性を有するのはCe³⁺のみである。したがって、発光強度を高めるためにはCe³⁺の含有量をより多くすることが必要となる。本研究では、ガラスの持つ組成任意性によりCeイオンの価数を制御することを目的の一つとした。

ガラスや単結晶を発振媒体とする固体レーザーでは、その媒体に強い励起光を照射することでレーザー発振を行う。特に励起光が紫外波長の場合、光のエネルギーが大きいため媒体に大きな負荷がかかる。したがってレーザー発振媒体の紫外線耐久性もレーザー装置開発の上で重要な要素となる。

そこで本研究では、紫外波長可変レーザーの媒体材料となるCeイオンを含有したガラスの光学特性を評価し、高効率発振が可能なガラス組成を探索するとともに、良好な光学特性が得られたCeイオン含有ガラスについて、紫外線耐久性を評価した。

表1 代表的レーザーと用途

レーザーの種類	代表的なレーザー	主な用途
ガスレーザー	ヘリウムネオンレーザー 炭酸ガスレーザー	レーザーメス レーザー加工機
固体レーザー	YAGレーザー チタンサファイアレーザー	光ファイバ評価・開発 大気モニタリング レーザー加工機
半導体レーザー	量子井戸レーザー 面発光レーザー	光通信 レーザーポインタ 光ディスクヘッド

2. 実験方法

本研究では、酸化物ガラスとして50CaO-50P₂O₅（単位：mol%。以下、CP）、フッ化物ガラスとしてAlF₃基フツリン酸塩（以下、AFP）ガラスをホストガラスとし、発光中心となるCeイオン源としてCeF₃試薬を用いた。

ホストガラスの原料となる試薬は、不純物の影響を極力低減するため高純度試薬を用いた。ガラスの調製はいずれもアルゴンガス雰囲気中で行い、CPガラスは1200℃、AFPガラスは1000℃で熔融した。

光学特性評価のため吸光スペクトル及び発光スペクトルを測定した。吸光スペクトルは自記分光光度計（日立製作所製、U-3500）を用い、室温において200nm～400nmの波長範囲で測定した。発光スペクトルは蛍光光度計（日立製作所製、F-4500）を用い、266nmで励起し250nm～450nmの波長範囲で測定した。

紫外線照射試験は、Ce³⁺イオン含有ガラス試料にNd³⁺:YAGレーザーの四倍高調波である波長266nmのパルス光をビーム径7mm、出力17mJ、ショット数10000の条件で照射し、照射後の試料の吸収スペクトルを測定して、照射前後のスペクトル変化により評価した。

3. 結果及び考察

3.1 吸光スペクトル

図1にCe³⁺イオンを含有したCP及びAFPガラスの吸光スペクトルの測定結果を示す。いずれのスペクトルもCeイオンに固有の吸収を示し、それぞれのピーク波長は、CPガラスが290nm、AFPガラスが260nmであった。ピーク位置やスペクトル形状がホストガラスによって大きく異なっており、Ceイオンの吸光特性のガラス組成依存性が認められた。

3.2 発光スペクトル

図2に発光スペクトルの測定結果を示す。発光スペクトルについてもCe³⁺イオンに固有の発光を示している。発光スペクトルのピーク波長はCPガラスが330nm、AFPガラスが300nmであった。波長可変レーザーの可変波長域の目安となる半値幅（ピーク強度の1/2の強度のところのスペクトル幅）は、CPガラスが40nm、AFPガラスが35nmであった。したがってCP及びAFPガラスをレーザー媒体とし

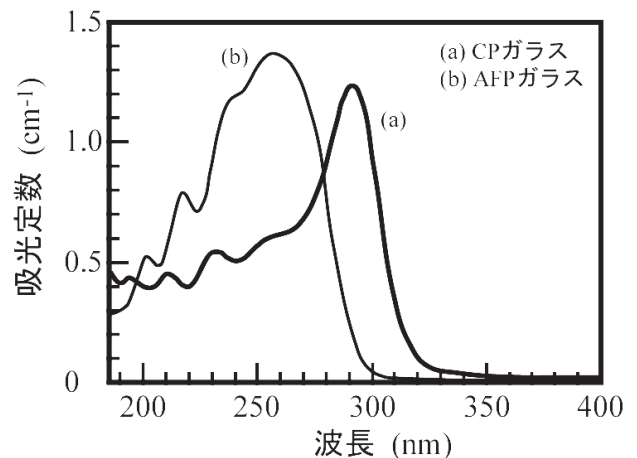


図1 Ceイオン含有ガラスの吸光スペクトル

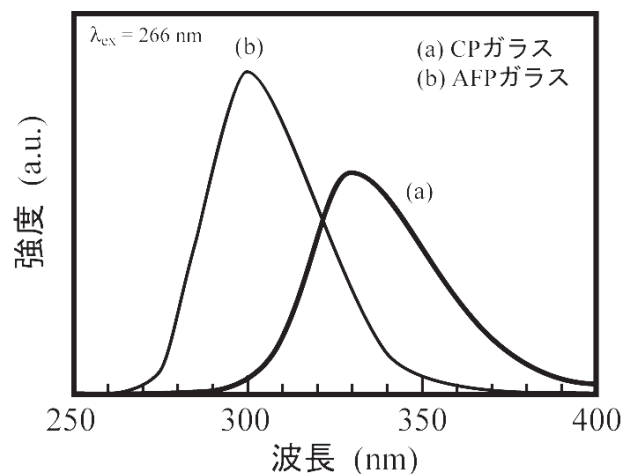


図2 Ceイオン含有ガラスの発光スペクトル

た場合、それぞれ315～355nm及び285～320nmの可変波長域を有する紫外波長可変レーザーの開発が期待できる。

3.3 紫外線耐久性

Ce³⁺イオン含有ガラスに紫外レーザー光を照射した後の試料の外観を図3に示す。いずれの試料においても、目視によりレーザー照射部に着色が確認できた。図4にCPおよびAFPガラスのレーザー照射前後の吸収スペクトルを示す。双方のガラスにおいてレーザー照射後、吸収の増大が確認された。いずれの試料においても、照射前の吸収ピーク位置よりも短波長側での吸収の増大が見られた。また照射前のピーク位置よりも長波長側にブロードな吸収が現れ、その裾野が可視光域にかかっていることから、目視できるような着色が見られたことがわかる。

図5にレーザー照射前後のガラス構造変化の推定

模式図を示す。図4に見られるような吸収増大の原因としては、ガラス中の原子レベルの構造がレーザー光のエネルギー（hV）によりP-O間結合の分断、酸素の欠落による酸素欠陥の形成、Ce³⁺の光酸化反応など、光反応を起こしたためと考えられる。そのためこれらのガラス組成をベースとして、原子間の平均的結合強度を上げるような成分を添加することによって、紫外線耐久性を高めるガラス組成の調整が有効ではないかと考えられる。

4. まとめ

Ceイオンを含有したCP及びAFPガラスについて光学特性及び紫外線耐久性を評価し、以下の知見を得た。

(1) 光学特性の測定結果から、ガラスの組成によってCeイオンの状態が変わる組成依存性を見いだした。

(2) Ceイオン含有ガラスは紫外線領域（260～400nm）で発光し、40nm程度の半値幅を有する。

(3) 紫外線照射試験の結果、いずれの試料においても着色現象が見られ、吸収スペクトルでも光学特性変化が確認された。

(4) 高い照射光エネルギーにより、ガラス構造内部で光反応が起こり、光学特性が変化したと考えられる。

(5) 紫外波長可変レーザー媒体開発のためには、より紫外線耐久性の高い材料の開発が不可欠である。



図3 レーザー照射後の試料写真
左：50CaO-50P₂O₅、右：フッリン酸塩ガラス

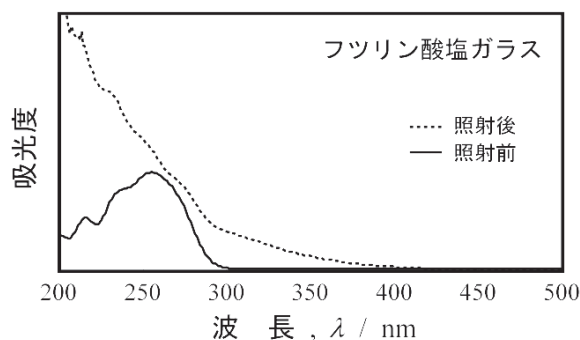
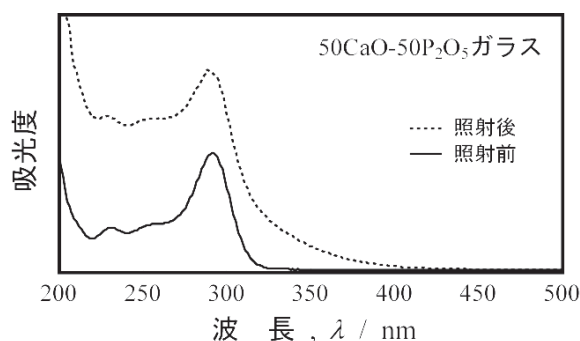


図4 レーザー照射前後の吸収スペクトル
上：50CaO-50P₂O₅、下：フッリン酸塩ガラス

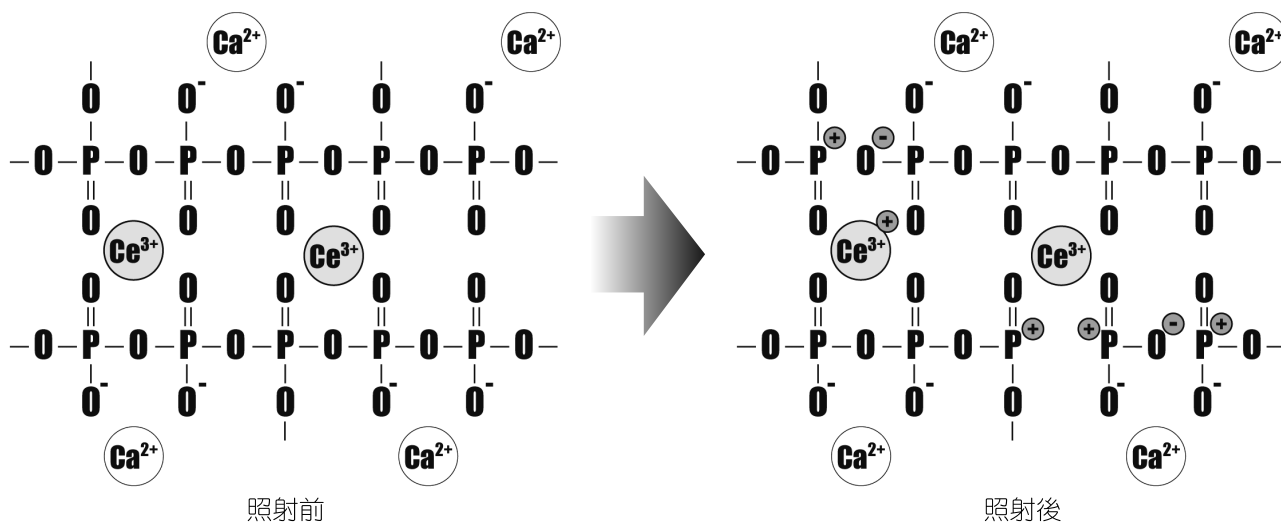


図5 レーザー照射前後のガラス構造変化の模式図

文 献

- 1) 小林春洋、トコトンやさしいレーザーの本、日刊工業新聞社、2002
- 2) 前田三男、レーザー研究、Vol.29、No.3、147-152、2001
- 3) 石川憲、光ファイブ、Vol.11、No.9、30-34、2000
- 4) 猿倉信彦、光学、Vol.25、No.9、518-523、1996