

# 波長可変チタンサファイアレーザーの研究

小 玉 展 宏  
小 田 清 志  
竹 林 忠 夫

## Study of the Tunable Titanium Doped Sapphire Laser

Nobuhiro KODAMA  
Seiji ODA  
Tadao TAKEBAYASHI

Optical absorption of a titanium-doped sapphire and its laser performances with a flash pumping have been discussed in detail. The crystals grown by the Floating zone method were annealed under various oxygen partial pressure ( $P_{O_2}$ ). The variation of the absorption coefficient with  $P_{O_2}$  was measured and the related defect chemistry was examined. Laser characteristics of a titanium-doped sapphire were determined with a flash-lamp pumping. A tunable range from 700 to 900 nm and a maximum output of 140 mJ at 220 J input were obtained. Pulse durations of 100 psec were attainable with a passive mode-locking.

### 1. 緒 言

1960年, Maiman によるルビーレーザーの発振の成功以来<sup>1)</sup>, 種々のレーザー(気体レーザー, 液体レーザー, 固体レーザー, 半導体レーザー)が開発されてきた。現在, レーザーは計測, 加工, 医療, 光通信, 情報等, 広範囲な分野にわたり広く応用されている。しかし開発されてきたレーザーの多くは決まった波長でしか発振しなかったもので, その応用は結局高いエネルギー密度と空間制御性を利用した技術がほとんどである。このような状況下において, 新たなレーザー応用分野を開拓するために, 望みに応じて発振波長を変えることのできる波長可変レーザーへの要望が高まっている。例えば波長可変レーザーが実用化されると, リモートセンシング, 光線力学療法による癌の治療, 光 CT, レーザー原子層エピタキシー, 光化学反応, 波長多重通信, 多重記録メモリー等が実現でき, 将来, このレーザーは計測, 医療, 光プロ

セッシング, 光化学, 情報通信の分野で中心的存在になるものと期待される。

従来, 波長可変レーザーとしては, 色素レーザー, 半導体レーザー, 色中心レーザー等が知られている。色素レーザーは波長可変幅が 50~100 nm と狭く, また色素の劣化による発振出力の低下, 装置の大型化, メンテナンスの不便さといった欠点がある。半導体レーザーは連続可変幅が数 nm と非常に小さく, 低出力, ビームの指向性が悪いといった欠点がある。また色中心レーザーは室温で安定な発振が困難である。このため, 小型で高出力さらに高信頼性といった利点を持った波長可変固体レーザーの開発が望まれている。

最近, フォノン終準位型レーザーと呼ばれる固体レーザーが高出力, 広帯域波長可変レーザーとして期待されている。これはレーザー媒質に, 遷移金属イオンを活性イオンとしてドーブした結晶を用い, 結晶場の作用により生じたフォノンサイドバンドによる幅広い蛍光を利用

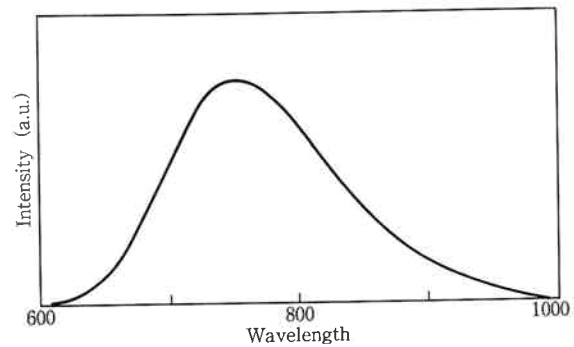
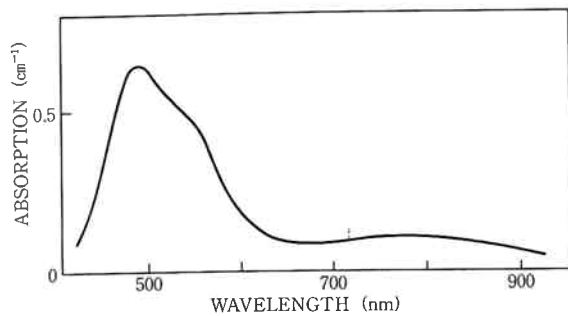


Fig. 1 Absorption (a) and fluorescence (b) spectra of Ti: Sapphire.

したものである。このようなレーザー結晶には、 $\text{Cr}^{3+}$  をドープした  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ <sup>2)</sup>,  $\text{Cr}^{3+}$  をドープした  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ <sup>3)</sup>,  $\text{Ti}^{3+}$  をドープした  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>4)</sup> 等がある。その中で  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , いわゆるチタンサファイアは広い可変波長域が見込める上、大出力発振、また超短パルス発振の可能性も大きく最も期待されている結晶のひとつである。

すでに 660~1020 nm の可変波長範囲で連続発振が報告されている<sup>5)</sup>。しかしながら、波長可変チタンサファイアレーザーの実現には、結晶の光学的品質、レーザー特性、発振技術に多くの問題がある。

結晶の光学的品質としては、レーザー発振域を広く覆う残留吸収帯の存在が、光学損失として問題となっている (Fig. 1)。この吸収の原因はまだ明らかにされていないが、結晶内に生じた何等かのクラスターが関与していると見られている<sup>6)</sup>。 $\text{Ti}^{3+}$  は酸素の分圧 ( $\text{Po}_2$ ) に左右されやすいイオンであるので、育成結晶の焼鈍に際して  $\text{Po}_2$  を変化させることにより、吸収が大きく変ると考えられ、吸収の原因を探る糸口が見出せると期待できる。本研究では、集光式 FZ (浮遊帯溶融) 法を用いて、還元性の雰囲気中でチタンサファイア単結晶を合成し、得られた結晶の吸収係数の  $\text{Po}_2$  依存性を調べ、その結果を基に欠陥平衡を議論し寄生吸収の原因を探った。

次にレーザー特性の評価をするために、レーザー共振器を組み、各特性の極限值を調べる事を試みた。今回、我々は、電力からの変換効率が最も高く、最もレーザー出力が出て、汎用性の最もあると思われる、フラッシュランプ励起<sup>7-9)</sup> による共振器を製作し、入出力等性について評価した。次いで、フラッシュランプ励起では、現在までほとんど報告されていないレーザー光の波長の狭帯域化、可変波長域の広帯域化を行なった。さらに超短パルスレーザーの可能性の見極めのために、フラッシュランプ励起としては、これまで報告のない、受動モード同期によるレーザー光の短パルス化を行い、評価した<sup>10,11)</sup>。

本報告は Part I, 結晶合成と光吸収特性, Part II レーザー発振特性により構成される。

## Part I 結晶合成と光吸収特性

### 2. 実験

#### (1) 結晶合成

チタンファイア単結晶は、最大 0.5 mol% の Ti 濃度のものを、Fig. 2 に示したキセノンアーク式集光 FZ 炉を用い、Ar(95%)– $\text{H}_2$ (5%) の雰囲気中、1~3 mm/hr の成長速度で、c 軸方向に合成した<sup>12)</sup>。結晶中の Ti の含有量は ICP 法により決定した。

#### (2) 焼鈍と残留吸収係数測定

合成した結晶から a 軸及び c 軸を含む厚さ 2~8 mm の平板を切出し、種々の  $\text{Po}_2$  雰囲気中で 1750°C で 5~60 時間焼鈍した。用いた雰囲気は  $\text{H}_2+\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2+\text{H}_2$

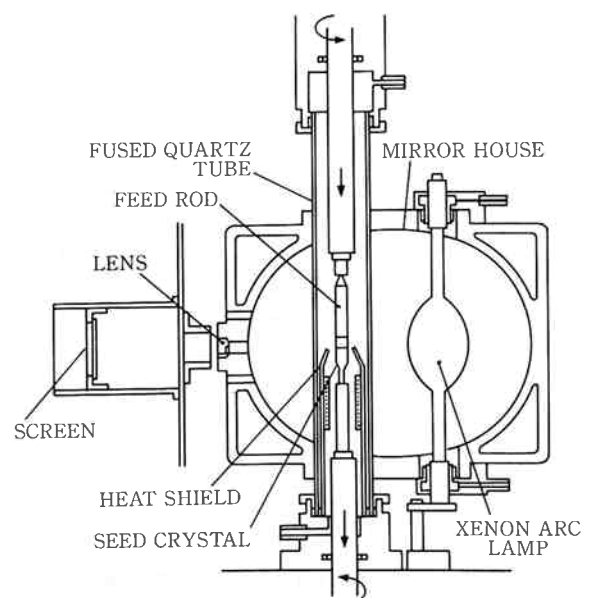


Fig. 2 Thermal imaging furnace equipped with a xenon arc lamp.

O, または H<sub>2</sub> であった。Po<sub>2</sub> は気体の混合比から計算によって求めた。

焼鈍した結晶は、両面を鏡面研磨し、800 nm のバンドパスフィルタを用いてハロゲンランプからの透過光により、c軸に垂直な振動方向を持つ成分について吸収係数を測定した<sup>13)</sup>。反射による損失はノンドープの結晶により補正した。

### 3. 結果と考察

#### (1) 結晶合成

今回合成した結晶の一つを Fig. 3 に示す。Ti 濃度が小さい時は紫がかった赤色、濃度が大きくなると茶色がかった赤色を呈する。育成した結晶を成長方向に垂直および平行に切り出し、研磨したものを Fig. 4(a) と (b) に示す。Fig. 4(a) に、成長界面の形に関係していると思われる Ti の分布が色の変化として現われている。

Fig. 4(b) には、また 100~200 μm の間隔で成長縞が現われている。成長縞からわかる様に、成長界面は融液に向かって凸で、またファセット面の形成はみられない。

Fig. 4 にみられる Ti の分布、強い成長縞は、成長界面での不純物取込み機構が融液中の流れの変動の影響を

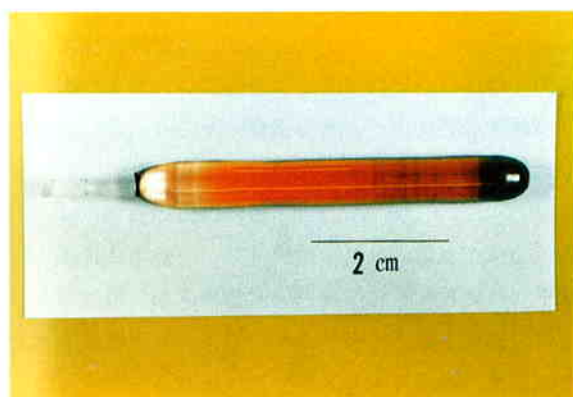


Fig. 3 Typical as-grown Ti: Sapphire.



受けた結果と考えられる。

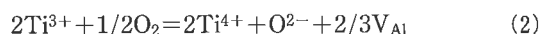
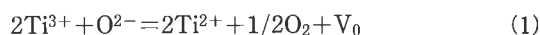
#### (2) 光吸収特性

H<sub>2</sub> 中で40時間焼鈍した結晶の 800 nm での吸収係数 ( $\mu_{800}$ ) の測定結果を Fig. 5 に示す。吸収係数は Ti 含有量の指数関数であることがわかる。

Fig. 6 に Po<sub>2</sub>=10<sup>-7.0</sup> atm (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1/3) で焼鈍したときの吸収係数の組成依存性を示す。Po<sub>2</sub>=10<sup>-7.0</sup> atm で焼鈍した結晶は 800 nm での吸収係数が H<sub>2</sub> 中で焼鈍したものに比べて極めて大きい。結晶はかなり青みがかかったピンクになったが、He-Ne レーザーによる散乱テストでは析出粒子はみられなかった。

800 nm での吸収係数の酸素分圧依存性を Fig. 7 に示した。測定点の再現性は良いが、そのための焼鈍時間は最低40時間を要した。焼鈍実験の途中、不完全焼鈍により  $\mu_{800}$  がかなり減少することが明らかになった。

即ち、一度酸化した結晶を不完全還元することにより  $\mu_{800}$  が減少し、還元反応をさらに続けると再びこれが増加する。その例を Fig. 8 に示す。サファイア中での Ti の酸化還元反応のモデルとして、次の2つが考えられる。



ここでイオンはサファイア中の正規の格子を占めているとし、V<sub>i</sub>は i で示すイオン空格子点とする。

(1) および (2) はそれぞれ、還元雰囲気および酸化雰囲気で重要になると考えられる。N(i) を i で示すイオンまたは空格子点の結晶中でのモル濃度とすると、質量作用の法則により次式が得られる。

$$K_1 = \frac{\{N(\text{Ti}^{2+})^2 \cdot \text{Po}_2^{1/2} \cdot N(\text{V}_0)\}}{\{N(\text{Ti}^{3+})^2 \cdot N(\text{O}^{2-})\}} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{\{N(\text{Ti}^{4+})^2 \cdot N(\text{O}^{2-}) \cdot N(\text{V}_{\text{Al}})^{2/3}\}}{\{N(\text{Ti}^{3+})^2 \cdot \text{Po}_2^{1/2}\}} \quad (4)$$

これらの関係式で、N(O<sup>2-</sup>) は実質的に定数である。また V<sub>0</sub>, V<sub>Al</sub> が他の原因で生成することがないとすれば、

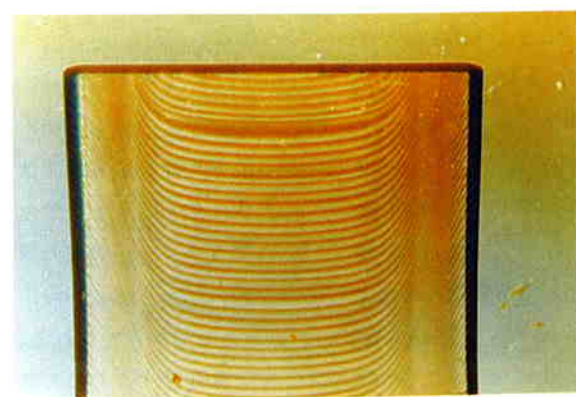


Fig. 4 Photographs of cross sections perpendicular (a) and parallel (b) to the growth direction.

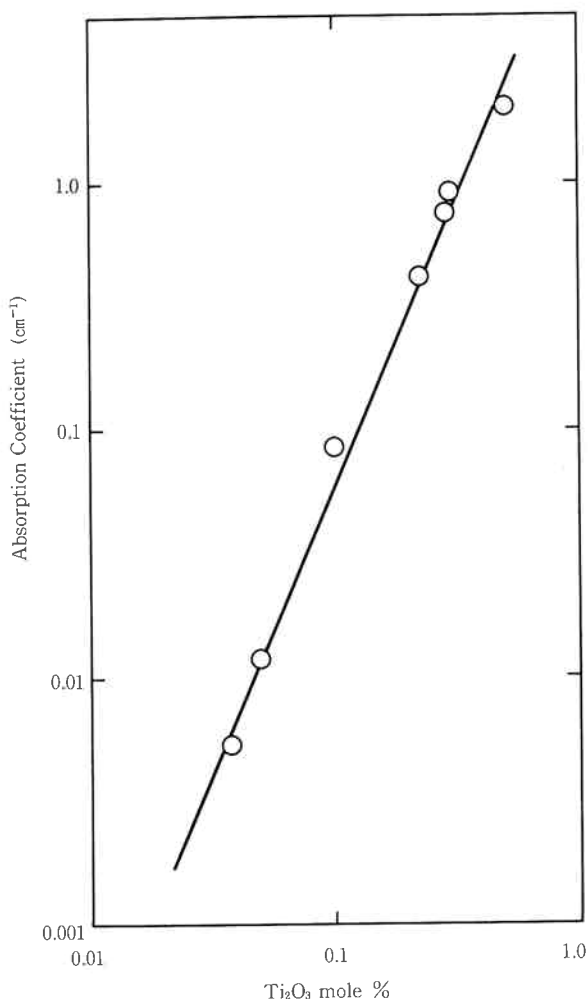


Fig. 5 Dependence of  $\mu_{800}$  on Ti content. Annealed in H<sub>2</sub> for 40 hrs. E ⊥ c.

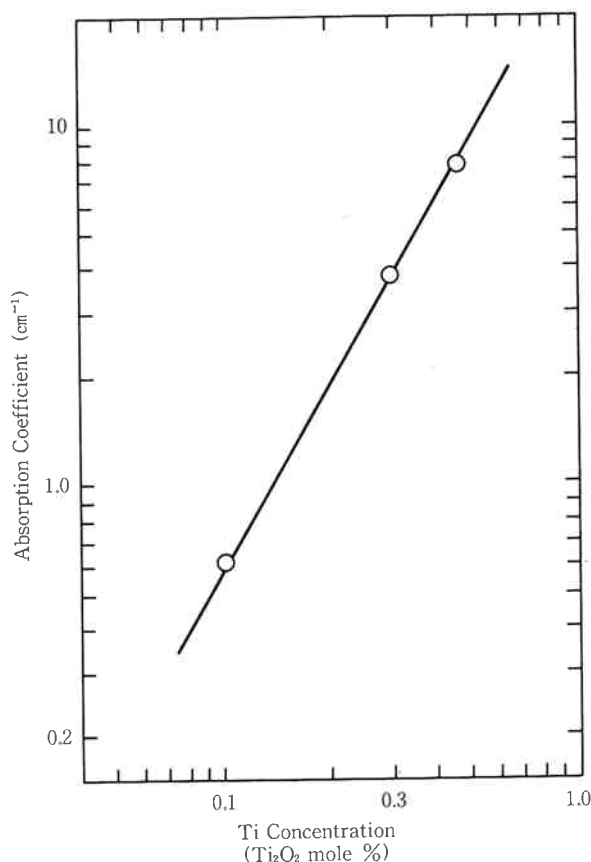


Fig. 6 Dependence of  $\mu_{800}$  on Ti content. Annealed under Po<sub>2</sub>=10<sup>-7</sup> atm. E ⊥ c.

$N(V_0) = 1/2N(Ti^{3+})$ ,  $N(V_{Al}) = 1/3N(Ti^{4+})$  が(1)と(2)からそれぞれ得られる。これらの関係から、Ti<sup>2+</sup>が生成するような雰囲気では

$$\begin{aligned} &N(Ti^{2+}) \cdot N(Ti^{3+}) \cdot N(V_0) \\ &\propto N(Ti^{3+})^{7/3} \cdot Po_2^{-1/3} \end{aligned} \quad (5)$$

の関係が得られ、また Ti<sup>4+</sup>が生成するような雰囲気では

$$\begin{aligned} &N(Ti^{3+}) \cdot N(Ti^{4+}) \\ &\propto N(Ti^{3+})^{7/4} \cdot Po_2^{3/16} \end{aligned} \quad (6)$$

の関係が得られる。(5)が Fig. 5 の結果に一致し、(6)が Fig. 6, 7 に一致することから、還元性の雰囲気では (Ti<sup>2+</sup>+Ti<sup>3+</sup>+酸素空格子) のクラスターが、また酸化性の雰囲気では (Ti<sup>3+</sup>+Ti<sup>4+</sup>) のクラスターが吸収の原因として示唆される。このような考察から、 $\mu_{800}$  が最小になる Po<sub>2</sub> が存在する筈であるとの洞察が与えられる。Fig. 8 の結果は、そのような洞察を裏付けるものと考えられる。 $\mu_{800}$  が最小となるような Po<sub>2</sub> は恐らく 10<sup>-13</sup>

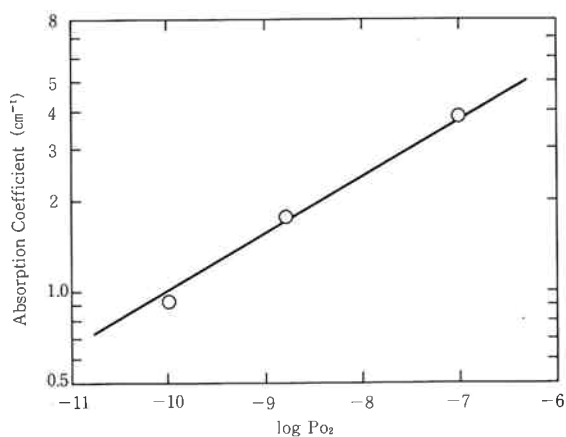


Fig. 7 Dependence of  $\mu_{800}$  on log Po<sub>2</sub>. Ti 0.3 mol%. E ⊥ c.

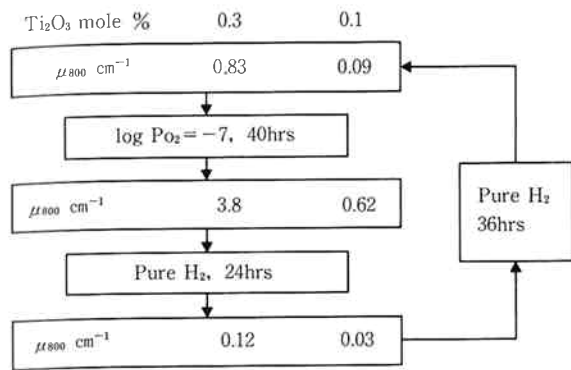


Fig. 8 Effect of incomplete annealing.

atm 以下にあると考えられる。

Part II レーザー発振特性

4. 実 験

発光のパルス幅が約 8  $\mu\text{sec}$ , 最大投入エネルギー 300 J である短パルス放電のフラッシュランプ光源を製作した。Fig. 9 にこのフラッシュランプ励起レーザー共振器の構成を示す。CZ (引上げ) 法で育成された直径 5 mm, 長さ 50 mm, 0.1 atm% の Ti をドープした単結晶ロッド (UCC 社製) をレーザー媒質として用い, 製作したレーザー共振器により, 次の実験を行った。

(1) 入出力特性

出力側のミラーの透過率が 5%, 10%, 20% の 3 種のものを用いて, レーザー発振させ, 入出力特性を測定した。

(2) レーザー波長の狭帯域化

最も損失が少なく, 波長の狭帯域化の最も容易な方法である複屈折フィルタを用い, 発振レーザー波長の狭帯域化がどの程度まで可能であるか検討した。複屈折フィルタはレーザー光に対してブリュースター角になるように構成されている。

(3) 波長可変

波長を選択するには, 複屈折による偏波面の変化を利

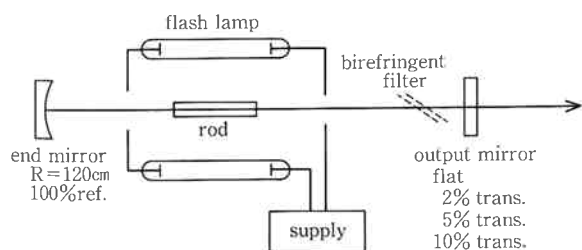


Fig. 9 Schematic of a flashlamp-pumped Ti: Sapphire laser cavity.

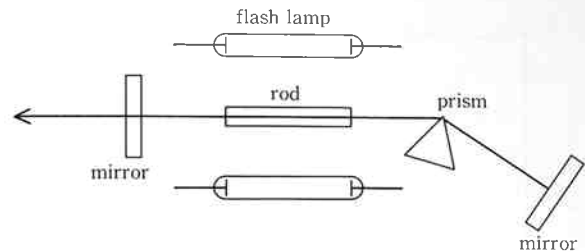


Fig. 10 Tunable laser cavity.

用した複屈折フィルタを用いる方法, 光の分散を利用した回折格子, プリズムを用いる方法, あるいは電気光学効果を用いる方法などがある。今回, 可変幅が最も広く, 比較的損失の少ないプリズムを用い, 波長の連続的な可変を試みた。Fig. 10 にその構成を示す。

ここでミラーはどちらも平面ミラーで, 700~1000 nm の波長範囲で, 出力側は 5~10% 透過, 反対側は 100% 反射のものを用いた。波長の選択はプリズム (またはミラー) を回転させることで, 特定の波長においてのみ共振するようになっている。これにより 700~1000 nm での波長可変について実験, 検討した。

(4) 受動モード同期による短パルス化

過飽和吸収色素による受動的なモード同期を用い, どの程度の短パルス化が行えるか試験, 検討した。

Fig. 11 に, 試験した共振器の構成を示す。共振器長は 1.5 m, 終端ミラーは, 曲率 2 m, 反射率 100%, 出力ミラーは平面ミラーで, 反射率 90~95% のものを用いた。過飽和吸収色素は, IR-125 を用い, DMSO に溶解

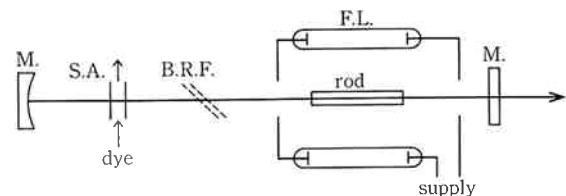


Fig. 11 Passive mode-locked Ti: Sapphire laser cavity.

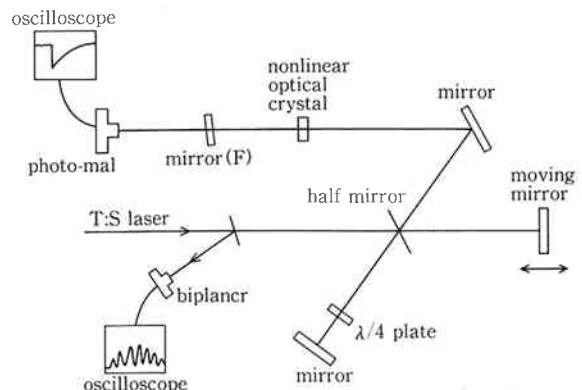


Fig. 12 A background free correlater system.

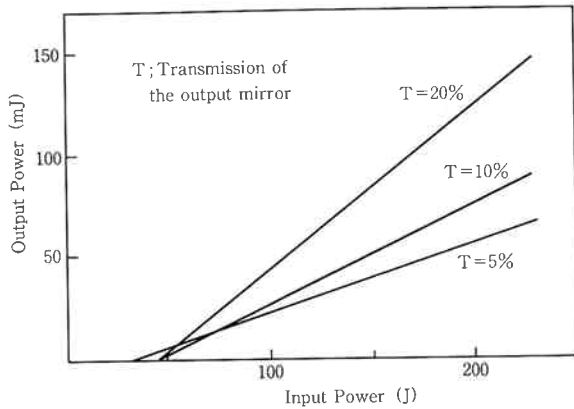


Fig. 13 Output vs. input properties of the Ti: Sapphire laser.

した。色素は、共振器内の薄いセルを流れるように循環させた。

まず、共振器内のセルに色素を溶解していない溶媒(DMSO)を循環させ、このときの発振を確認、共振器の最適化を行った。この状態の発振パルス波形を確認した後、色素を徐々に混入していき、パルス波形の変化を追って最適な色素濃度を求めた。次にこの共振器による発振パルス幅を求めた。パルス幅の測定は、デジタイズングオシロスコープおよび Fig. 12 に示した自己相関法で測定した。

## 5. 結果と考察

### (1) 入出力特性

Fig. 13 にレーザーの入出力特性を示す。最大出力は80%反射ミラーを用い、280 J フラッシュランプに投入した時に、約140 mJ/パルスであった。発振しきい値は約40 J程度であった。最大出力は、他のフラッシュランプ励起による発振<sup>7-9)</sup>(ランプ光の波長変換を行うものを除く)に比較して、最も大きな値の一つであるが、エ

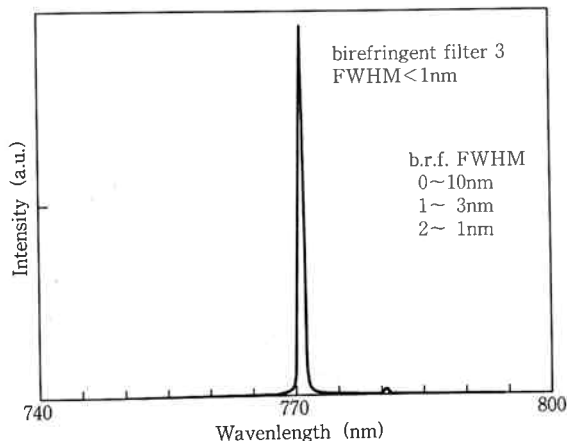


Fig. 14 Linewidth of the Ti: Sapphire laser.

ネルギー変換効率は少し劣る。これは、一つにはランプの発光時間が8  $\mu\text{sec}$  とチタンサファイアの発光寿命(約3  $\mu\text{sec}$ )に比べて長いことによるものと考えられる。励起光源も3  $\mu\text{sec}$ 程度以下の短パルス発光であることが、発光効率の上で望ましい。その他の原因として、共振器構成の最適化を行っていないこと、ランプ長に比べ結晶がかなり短いことなどが考えられる。

### (2) 狭帯域化

発振したレーザー光のスペクトルを Fig. 14 に示す。このとき複屈折フィルタは3枚用いた。波長の半値幅は約1 nm以下であった。可変幅は700~800 nmであり、この可変域において、半値幅はほぼ一定であった。

より狭帯域の発振を得るには複屈折フィルタの枚数をふやせば良い。

### (3) 波長可変

波長可変特性を Fig. 15 に示す。可変域は700~900 nmであった。また投入エネルギーを上げることで、長波長側へ可変域が延び、920 nmまで発振した。

プリズムによる可変については、投入エネルギーを上げること、およびミラーの有効な反射波長域を広げること、共振器内の損失をより小さくすることにより、広げ

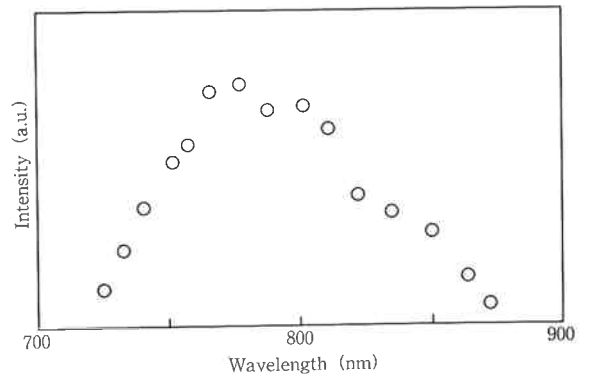


Fig. 15 Tuning curve of the Ti: Sapphire laser with a prism.

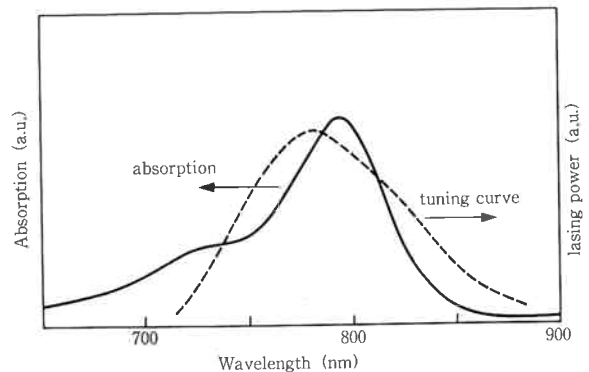


Fig. 16 Absorption spectrum of IR-125 dye and tuning curve of the Ti: Sapphire laser.

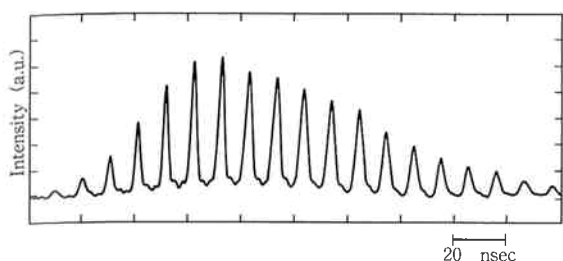


Fig. 17 Pulse shape of the Ti:Sapphire laser for the correlator.

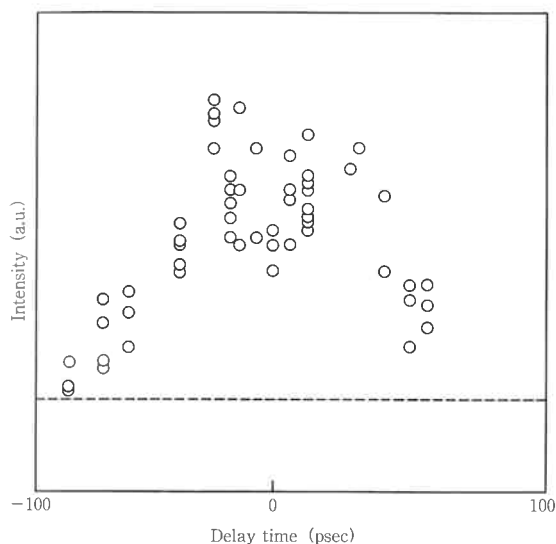


Fig. 18 Pulse shape of mode-locked Ti:Sapphire laser for the correlator.

ることができると考えられる。

#### (4) 短パルス化

過飽和吸収色素 IR-125 の吸収スペクトルよりもチタンサファイアの発振波長域の方が広いため (Fig. 16), モード同期がかかる前に, 色素の吸収のない波長に発振波長がシフトする現象が起きた。そこで発振波長を固定するために, 共振器内に波長選択素子として, 最も損失の少ない複屈折フィルタを挿入した。これで波長を 780 nm に固定し, 色素を徐々に溶媒に溶かしていったところ, 色素濃度  $1.6 \times 10^{-5}$  mol/l で, 発振波長 760 nm の短パルス光を観測した。

デジタル化オシロスコープ (54111D) により測定したパルス波形を Fig. 17 に示す。パルス幅はオシロスコープの測定限界以下 (2 nsec 以下) となっていた。そこで Fig. 12 に示した自己相関法でパルス幅を測定したところ, モード同期前は, 300 nsec であったパルスが半値幅でおよそ 100 psec 程度になった。Fig. 18

にその結果を示す。パルス幅はチタンサファイア結晶の長さ (50 mm) から, 80 psec 程度であると予想されることから, 100 psec 程度の値は, ほぼ理論限界値であると考えられる。より短いパルスを発生させるためには, 結晶の長さをその分短くしなければならない。その際, 活性イオンであるチタンの絶対量は変えずにいた方がよい。すなわち, 高濃度のチタンをドープした結晶が望まれる。今回の実験ではモード同期をかけて, 波長の変換はできなかった。これは次のように考えられる。Fig. 14 から, 特に 850 nm 以上で色素の吸収はないが, 発振可能な波長はあることがわかる。このことから, レーザーは過飽和吸収色素の吸収域外で発振してしまい, モード同期がうまくかからないことが予想される。

波長を固定してモード同期がかかった状態で, 短波長側へ可変すると, モード同期がかからなくなり, 長波長側へ可変すると, 発振しなくなるか, または発振波長がより長波長へ飛んでしまい, モード同期がかからなくなる。これは Fig. 16 から予想されるように, 短波側へ可変した場合には, 色素の吸収が小さくなり, チタンサファイアの利得に対して損失が小さく, 通常発振が起きるため, 一方長波長側へ可変した場合には, 吸収が大きくなり, 利得に対してかなり損失が大きくなり, 過飽和に至らなくなったためと考えられる。

これらのことから受動モード同期をかけて, 波長を可変するには, 発振波長がシフトしない波長選択素子 (例えばプリズム, 回折格子など) で発振制御を正確に行う, 色素の吸収スペクトルと, チタンサファイアの利得スペクトルとのマッチングをとる, 電気光学, 音響光学効果を用いた強制モード同期との組合せにより, 安定化をはかる等の方法を行う必要があると考えられる。

## 6. ま と め

波長可変チタンサファイアレーザーの研究を行い, 以下の結果を得た。

- 1) チタンサファイア単結晶を FZ 法により合成した。得られた結晶内の欠陥平衡を議論し, 光学損失として問題となっている寄生吸収の原因を探り, その抑制法を示唆した。
- 2) フラッシュランプ励起のチタンサファイアレーザー共振器を製作し, レーザー特性評価を行った。その結果, 700~900 nm の範囲で可変で, 高出力のレーザー発振を得た。また受動モード同期法により 100 psec 程度までの理論限界に近い短パルス発振に, フラッシュランプ励起としては初めて成功した。

## 7. 謝 辞

本研究は派遣先である科学技術片無機材質研究所、および理化学研究所に於ける研究成果をまとめたものである。結晶の合成、光吸収特性の評価において、御指導を賜りました無機材質研究所の木村茂行博士、レーザー発振実験において御指導を賜りました理化学研究所の瀬川勇三郎博士に深く感謝し御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) T. H. Maiman; *Nature*, 187, 493 (1960)
- 2) B. Struve and G. Hunber; *J. Appl. Phys* 57, 45 (1985)
- 3) J. C. Walling, H. P. Jenssen, R. C. Morris, E. W. O'Dell and O. G. Petersn; *Opt. Lett.*, 4, 182 (1979)
- 4) P. F. Moulton; *Optics News* 8, 9 (1982)
- 5) P. Hammerling A. B. Budger and A. Pito eds.; *Tunable Solid State Lasers*, Springer-Verlag, Bellin (1985)
- 6) P. Lacovara, L. Esterowitz and M. Kokta; *IEEE Quantum elctron*, 10, 1614 (1985)
- 7) P. Lacovara, L. Esterowitz and R. Allen; *Opt. Lett.*, 10, 6, 273 (1985)
- 8) Kh. S. Bagdasarov, V. P. Danilov, T. M. Muria, E. G. Novikov, A. M. Prokhorov, V. B. Semenov and E. A. Fedorov; *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.* 13, 369 (1987)
- 9) A. N. Kolerov; *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, 44, 33, 363 (1986)
- 10) 小田, 瀬川, 金, 難波, 小玉; “レーザー科学研究”, 10 (1988)
- 11) 小田, 瀬川, 小玉, 金, 難波; “第36回応用物理学関係連合講演会”, Apr. 1-4 (1989)
- 12) 木村, 北村, 小玉; “日本結晶成長学会誌”, 13, 84 (1986)
- 13) S. Kimura, N. Kodama and K. Kitamura; *Technical Digest, Topical Meeting on Tunable Solid State Lasers, TuA4, Laser and Electro-Optics Society of IEEE and Optical Society of America, October 26-28 (1987)*



著 者

氏名 小 玉 展 宏  
Nobuhiro KODAMA  
入社 昭和59年4月1日  
所属 研究本部  
新材料研究所  
第二研究室  
副主任研究員



著 者

氏名 小 田 清 志  
Seiji ODA  
入社 昭和61年4月1日  
所属 研究本部  
新材料研究所  
第二研究室



著 者

氏名 竹 林 忠 夫  
Tadao TAKEBAYASHI  
入社 昭和44年4月1日  
所属 研究本部  
新材料研究所  
第二研究室  
第二研究室長