



4.8 Yb ドープ新レーザー結晶の育成 Developments of New Laser Crystals Doped with Yb Ions

杉山 僚^{a*}、桂山政道^b、福山裕康^a、安齋 裕^b

^a 日本原子力研究所 関西研究所 光量子科学研究センター
〒619-0215 京都府相楽郡木津町梅美台 8-1

Akira SUGIYAMA, Hiroyasu FUKUYAMA

Advanced Photon Research Center, Kansai Research Establishment,
Japan Atomic Energy Research Institute
8-1 Umemidai Kizu-cho, Souraku-gun, Kyoto 619-0215 Japan

^b 三井金属鉱業株式会社 総合研究所

〒362-0021 埼玉県上尾市原市 1333-2

Masamichi KATSURAYAMA, Yutaka ANZAI

Corporate R & D Center,

MITSUI Mining & Smelting Co. LTD.

1333-2 Haraichi, Ageo-shi, Saitama 362-0021 Japan

In the development of laser crystal suitable for the ultra high peak power CPA (Chirped Pulse Amplification) laser system with a compact size, fluoride YLF laser crystals doped with Yb³⁺ rare earth ion have been grown by a vertical Bridgmann method. To prevent opaque crystal growth, one of growth materials, YF₃ and PbF₂ as a scavenger were mixed and heated twice in the vacuum furnace to get rid of YOF. We also adjusted the temperature gradient at the crystal growth surface and a mixing rate of the initial materials of LiF and YF₃. As a result, Yb doped YLF crystal was successfully grown with the optimum temperature gradient of 30 ~ 40°C/cm, and the rate of 60 : 40 for LiF : YF₃ in mol-%.

Keywords: CPA, Fluoride Crystal, YLF, Yb:YLF

1. はじめに

我々は次世代超高ピーク出力 CPA レーザー用の発振媒体の開発として、希土類元素の Yb (イッテルビウム) 3 価イオンをドープしたレーザー結晶の育成研究を行なっている。今回は、フッ化物 Yb:YLF 結晶の育成を行った。YLF 結晶は、ほとんどの場合チョクラルスキー法によって育成されているが¹⁻³、ブリッジマン法はチョクラルスキー法に比べて、大型結晶が得られやすいことや熱対流による成長縞を低減できる等の利点があることから、我々はブリッジマン法による育成を試みた。結晶育成には、カーボンヒーター抵抗加熱炉を真空雰囲気にて用いた。結晶の育成に必要なホットゾーンの温度分布及び温度勾配について形

状の異なる炉構造で測定を行ない、温度勾配が 15~120°C/cm の範囲で育成を行った。その結果、育成した結晶は白濁化し熱膨張係数の違いから小片に割れてしまった。そこで、白濁化を抑え、かつ割れのない透明な結晶を育成する条件を見つけるために、PbF₂（フッ化鉛）を用いた原料処理法の確立、原料組成比の最適化及び温度勾配の最適化を行ない、直径 34 mm 直胴部長さ 40 mm の透明な割れのない YLF 結晶の育成を実現した。さらに、YbF₃ を添加して 5~60 at-% Yb 濃度の Yb:YLF 結晶を育成することができたので報告する。

2. YLF 結晶の白濁の抑制

YLF 結晶は、化学式 LiYF₄ のフッ化物単結晶であり、その結晶構造は CaWO₄ と同様なシーライト構造である。Fig. 1 に示す LiF-YF₃ の状態平衡図から明らかなように YLF は包晶点 819°C (YF₃: 49mol%) において分解溶融型を示している。また、695°C (YF₃: 19mol%) に共晶点を有する。YLF 結晶は一軸性結晶であり、屈折率の温度変化が負であるため熱レンズ効果が小さくできる光学的に優位な特徴をもっている。

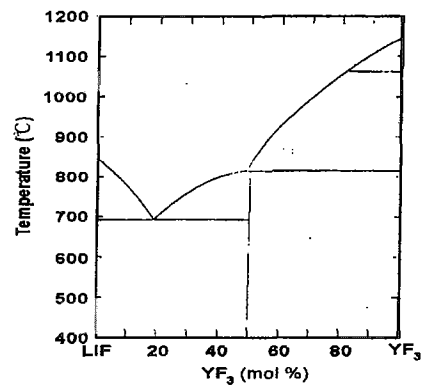


Figure 1 状態平衡図

分解溶融型 YLF 結晶を育成するにあたり、LiF と YF₃ の mol% 混合比が 50:50、51:49、52:48 及び 54:46 の 4 種類について育成を行ない結晶の縦断面を観察したところ、全ての結晶が白濁していた。しかしながら、LiF:YF₃=51:49 及び 52:48 の結晶が最も割れが少なく、若干であるが透明度が高かった。この白濁の原因を調べるために EPMA 測定を行った結果、白濁部は周囲と比較して Y 及び O が多いことが確認された。このことから白濁部は層状に析出した YOF が散乱体となって生じたものと推測される。そこで、結晶の透明化を図るために、YOF 除去について検討を行った。YOF 混入の原因は、原料及び育成プロセスからの混入が考えられるが、ブリッ

ジマン法の場合、結晶育成は 10⁻⁴~10⁻³Pa の圧力下で行われること、また結晶成長は融液中で行われることから主に混入は原料プロセスにおいて生じると考えられる。そこで、原料についての XRD 分析を行ったところ、LiF 原料からは LiF のみが検出されたが、YF₃ 原料中には YF₃ と YOF が検出された。そこで、YF₃ 原料について PbF₂ をスカベンジャーとした処理を行なった。この方法により不純物の YOF は、以下の反応式により除去される

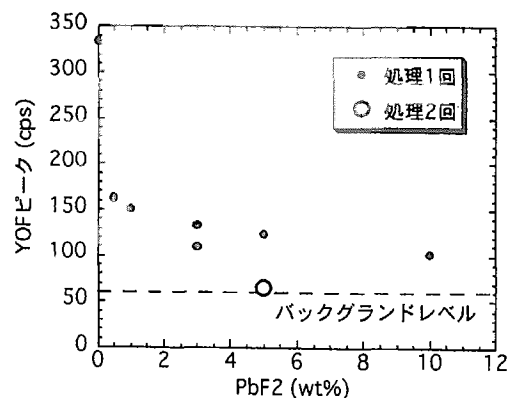
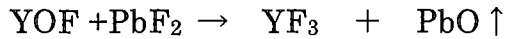


Figure 2 PbF₂ 添加量の違いによる YOF のピーク値変化

と考えられる⁴。



YF₃原料に対して0.5、1.0、3.0、5.0及び10.0wt-%のPbF₂を添加し原料処理を行った結果をFig. 2に示す。PbF₂添加量の増加に伴い、YOF不純物は低下した。更に、連続して同様の処理を2回行うことにより不純物量をバックグラウンド以下に抑制することが可能となった。

3. YLF結晶の割れの抑制

YOF除去による結晶の透明化については可能となったが、得られた結晶はFig. 3(a)に示すように無数の割れを有していた。この割れの原因として、熱応力と結晶の多結晶化が考えられる。大きな熱応力の発生は結晶成長界面での大きな温度勾配によって生じる。育成中に析出したYOFの除去を目的として、100~120°C/cmの大きな温度勾配を設定していたが、主たるYOF析出は原料プロセスで生じることから、炉体構造を変更し再度、温度勾配を緩めることで熱応力による横割れの抑制を試みた。また、縦割れの原因となる多結晶化は原料混合比の不整合によって生じると考えられる。融点の低いLiFの蒸発によってYF₃の析出が生じ安くなるので、蒸発量を見込んだ原料混合比を併せて検討した。その結果、Fig. 3(b)に示すように、割れが少ない透明なYLF結晶を育成することが可能になった。

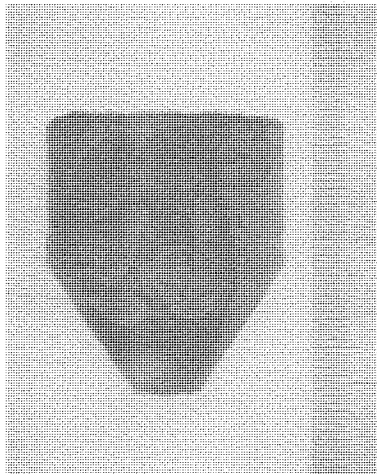


Figure 3 (a) YLF 結晶
温度勾配：100~120°C/cm
LiF : YF₃ = 52 : 48 (mol-%)

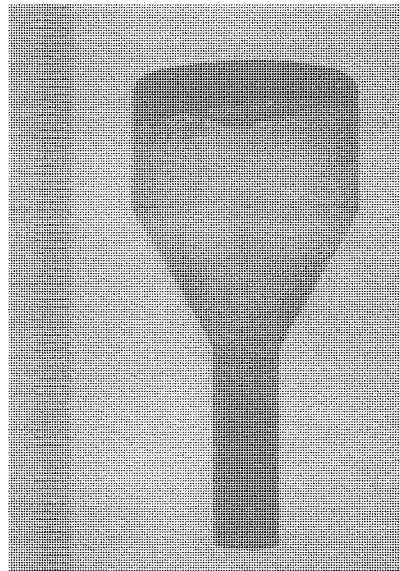


Figure 3 (b) YLF 結晶
温度勾配：30~40°C/cm
LiF : YF₃ = 60 : 40 (mol-%)

4. Yb:YLF結晶の育成

ブリッジマン法におけるこれまでのYLF結晶の育成法をもとにYbを添加した結晶の育成

を試みた。育成条件を Table. 1 に、Yb 添加量 10at-% 育成時の濃度変動を Fig. 4 に各々示す。図より、濃度の変動は 0.15at-% 程度と小さいことがわかる。

Table 1 Yb:YLF 結晶の育成条件

使用原料及び純度	LiF : 4N YbF ₃ :4N YF ₃ : 4N
YF ₃ 原料処理	PbF ₂ (5.0wt-%) 2 回処理 処理温度 : 1148°C 保持時間 : 5 時間
るつぼ	内径 34mm カーボン
るつぼ降下速度	1.0mm/h
制御方法	電流制御
雰囲気	10 ⁻⁴ ~10 ⁻³ Pa
温度勾配	30~40 °C/ c m
原料混合比 (mol-%)	LiF : (YF ₃ + YbF ₃) = 60 : 40 (mol-%)
Yb 添加量 (at-%)	5 ~ 60

5. 結論

垂直ブリッジマン法によって YLF 結晶の育成を行った。育成後の結晶に見られる白濁が結晶原料 YF₃ に含まれる YOF であることを XRD 分析によって確認し、PbF₂ をスカベンジャーとした真空加熱処理を 2 回施すことでバックグラウンド以下に抑制することが出来た。また、温度勾配を 30~40°C/ c m に下げ、かつ LiF

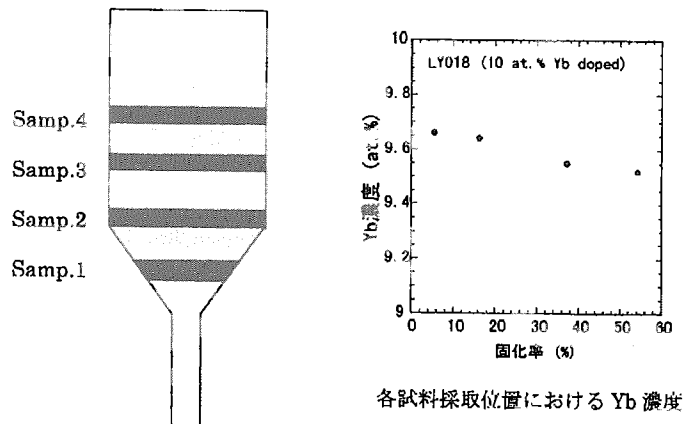


Figure 4 10at-% Yb 添加 YLF 結晶の濃度変動

の蒸発に伴う YF の析出を抑えるために原料混合比を Li リッチに設定した結果、割れの無い結晶を育成することが出来た。さらに、この育成手法をもとに Yb を添加した Yb:YLF 結晶を育成し、添加濃度の変動を測定した結果変動率を 1.5% 以下に出来ることが明らかとなった。今後は、結晶の光学特性について測定を行なう予定である。

6. 参考文献

1. W. A. Shand, *J. Crystal Growth.*, **5**, pp. 143, 1969.
2. D. A. Jones, B. Cockayne, R. A. Clay and P. A. Forrester, *J. Crystal Growth.*, **30**, pp. 21, 1975.
3. E. Kowalczyk, Z. Kowalczyk, K. Graszka and T. Lukaszewicz, *Proc. SPIE.*, **2373-59**, 1995.
4. 杉山僚、安齋裕、桂山政道、山崎貴史、山岸喜代志、貴家恒男、有澤孝、宅間宏、*JAERI-Tech*, **97-049**, 1997.