太陽光励起レーザー用Ce/Cr/Nd:YAG材料の蛍光特性評価

藤岡 加奈¹, 中塚 正大¹, 佐伯 拓², 本越 伸二², 今崎 一夫², 藤本 靖¹, 藤田 尚徳¹

¹大阪大学 レーザーエネルギー学研究センター (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-6)

²レーザー技術総合研究所 (〒550-0004 大阪府大阪市北区鞆町1-8-4)

Luminescence Properties of Ce/Cr/Nd:YAG Materials for Solar-Pumped Lasers

Kana FUJIOKA,¹ Masahiro NAKATSUKA,¹ Taku SAIKI,² Shinji MOTOKOSHI,² Kazuo IMASAKI,²

Yasushi FUJIMOTO,¹ and Hisanori FUJITA¹

¹Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

²Institute for Laser Technology, 1-8-4 Utubohonnemachi, Nishi-ku, Osaka, Osaka 550-0004

(Received November 2, 2009)

Cr³⁺ additive is commonly applied for flash-lamp or solar-pumped laser systems to enhance the overall laser efficiency of Nd:YAG. We examined the effectiveness of new elements on the further excitation efficiency enhancement of Cr/Nd:YAG. Such elements as Ti³⁺, Co²⁺, Ce³⁺, Eu³⁺, Pr³⁺, and V³⁺ were doped into YAG ceramic powders synthesized by a sol-gel method, because these absorptions exist between 300 and 500 nm. The experimental results verified that Ce³⁺ was the most effective element. The most effective Ce³⁺ concentration to 0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAG ceramic powder was 0.9 mol% and the excitation efficiency was enhanced to 2.4 times more than that of Cr/Nd:YAG without Ce³⁺. The energy transfer of Ce³⁺ → Nd³⁺ probably occurred because the effective lifetime of Nd³⁺ ion in Ce/Cr/Nd:YAG almost equaled the lifetime of Nd³⁺ ion in Nd:YAG. Ce/Cr/Nd:YAG might be a new laser material for solar and flash-lamp pumped lasers.

Key Words: Ce/Cr/Nd:YAG, Cr/Nd:YAG, Sol-gel, Multi-dope, Ceramics

1. はじめに

太陽光やフラッシュランプによるNd:YAGの励起効率を上げるため、増感剤としてCr³⁺が用いられている¹⁻⁶⁾。Cr³⁺は紫外から可視域にかけてブロードで強い吸収を持ち、太陽光やフラッシュランプ光を吸収し、そのエネルギーを効率よくNd³⁺に移譲することが出来る。Cr³⁺をドープした高品質なYAG単結晶は作製が困難であるが、セラミック化することでレーザー材料グレードのCr/Nd:YAGが得られるようになり、太陽光励起レーザーをはじめとする紫外・可視光励起レーザーの分野での研究が進んでいる⁷⁻²⁰⁾。我々は、更に励起効率を上げるため、太陽光スペクトルのうちCr/Nd:YAGの励起に未だ利用されていない紫外・可視域(特に300~500 nm)に着目し、この波長域に吸収を持ち、かつNd³⁺へエネルギー移譲が可能な元素を共添加したセラミックYAGの開発を進めている。共添加する元素に望まれる条件は以下の通りである。①YAGに添加可能であること。(元素の価数、配位数、イオン半径などで決まる)、②紫外光により励起され(紫外波長域に吸収を持つ)、Nd:YAGの励起スペクトル付近で発光する(Nd³⁺にエネルギー移動が可能である)、③Nd³⁺の発光波長である1 μm付近に吸収がないこ

と、④人、環境に無害であること。我々はこの4つの条件を満たす元素の候補としてTi³⁺, Co²⁺, Ce³⁺, Eu³⁺, Pr³⁺, V³⁺を選択した。

この論文では、Ti³⁺, Co²⁺, Ce³⁺, Eu³⁺, Pr³⁺, V³⁺をドープしたYAGセラミック粉体をsol-gel法で製作し評価を行った。その結果、Ce³⁺がCr/Nd:YAG中のNd³⁺の増感剤として有効であることを明らかにした。更に、異なるCe³⁺添加量のCe/Cr/Nd:YAGセラミック粉体の蛍光スペクトル、蛍光強度、蛍光寿命のCe³⁺イオン添加濃度依存性を評価し、Ce³⁺イオンの共添加により1064 nmでの発光の励起効率がCe³⁺を添加しない場合の2.4倍に増加することが明らかになったので報告する。

2. 実験

2.1 YAGセラミック粉体の製作

測定用粉体はsol-gel法で製作した^{21,22)}。粉体の分光特性により、バルク体のそれを評価できることはref. 22に示してある。試薬は97 % Al(O-sec-C₄H₉)₃, 99.99 % Y(CH₃COO)₃ · 4H₂O, Cr(CH₃COO)₃ · xH₂O, Nd(CH₃COO)₃ · xH₂O, 無水2-プロパノール(含水量0.005 % max)を使用した。水は抵抗値12.6 MΩ以上の超

純水を用いた。添加する元素 Ti^{3+} , Co^{2+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} , V^{3+} の試薬、濃度などの詳細はTable 1に示した。いずれの添加元素も $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 水溶液に溶解した。 Co^{2+} は価数制御が必要あるため、 Zr^{4+} を添加した。試薬は15.5 % $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 酢酸溶液を用いた。 Y^{3+} イオンのサイトに置換される元素をドーピングする場合は、添加する元素と同モル濃度の Y^{3+} を減じ、 Al^{3+} イオンのサイトに置換される元素をドーピングする場合は、添加する元素と同モル濃度の Al^{3+} を減じた。濃度mol%はYAG中のそれぞれ Y^{3+} , Al^{3+} に対する割合を示す。

製作した粉末のX線回折測定を行い、いずれの粉体もICDDカードのYAGのピークと非常に良く一致し、YAP (YAlO_3), YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) などの他相の析出がないことが確認できた²³⁾。また、組成はICP発光分析で確認した。

2.2 測定方法

吸収スペクトルの測定は分光光度計U-4100(HITACHI)を用い、反射法で行った。スキャン範囲は300～1300 nm, スキャン速度は300 nm/min, スリット幅は700 nmまでは1.0 nm, それより長波長領域は自動調節モードで測定した。

蛍光スペクトル, 励起スペクトル, 蛍光寿命の測定は、日本分光高分解能蛍光分光装置SS-25を用いた。測定間隔は1 nm, スキャン速度は200 nm/minで測定した。

また、Ce:YAG中の Ce^{3+} イオンの蛍光寿命測定は、 Ce^{3+} イオンの蛍光寿命がnsecオーダーで非常に短いため、Nd:YAGレーザーの3 ω 光(355 nm)を用いて測定した。レーザーの出力は250 mW, 繰返し速度は10 Hz, パルス幅は3 nsec, レーザーのパルス幅が有限値であることは補正されている。検知器に、InGaAsのピンダイオードを用いて、530 nmでの発光の減衰過程をオシロスコープで観測した。

測定用サンプルとして、セラミック粉体0.5 gを1.0 w%ポリビニルアルコール水溶液1 mlに均一に懸濁し、その溶液0.2 mlをスライドガラスのスリの部分に塗布し乾燥させたものを製作した。

3. 結果と考察

3.1 添加元素の選定

YAGは単位格子が8個含まれる立方晶系単位格子を持つガーネット構造で、Fig. 1に示すように酸素で囲まれた十二面体8配位の Y^{3+} イオン、四面体4配位の Al^{3+} イオン、八面体6配位の Al^{3+} イオンで構成されている。 Y^{3+} イオンのイオン半径は0.900 Å, 4配位の Al^{3+} イオン, 6配位の Al^{3+} イオンはそれぞれ0.39 Å, 0.535 Åである²⁴⁾。添加する元素 Ti^{3+} , Co^{2+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} , V^{3+} のイオン半径, 配位数(Table 1)を考慮すると、 Ce^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} は Y^{3+} イオンのサイト, Ti^{3+} , V^{3+} は6配位の Al^{3+} イオンのサイト, Co^{2+} は4配位の Al^{3+} イオンのサイトに入ると考えられる。それぞれの元素をYAGに添加した粉体サンプルの吸収スペクトル測定結果をFig. 2に示す。ベースライン較正は同様に作製したno-doped YAG粉体を用いた。 Co^{2+} は1064 nm付近に吸収が認められ、目的に不適当であると判断した。他の5元素 Ti^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} , V^{3+} は1064 nm付近に吸収がなく、紫外・可視領域に吸収があった。吸収が観察された波長は、 Eu^{3+} は350 nm～400 nm, Pr^{3+} は430 nm～500 nmと570 nm～620 nm, Ti^{3+}

Fig. 1 Unit cell of YAG.

Table 1 Properties of additional element and synthesis condition of doped YAG.

Additional element	Ion ²⁴⁾ radius [Å]	Coordination number	Additive Amount [mol%]	Reagent	Sintering atmosphere
V^{3+}	0.64	6	3.0	Vanadium(III) chloride 99.5 %	Ar 0.2 atm
Ti^{3+}	0.67	6	3.0	Titanium(III) chloride solution 24 %	Ar + H_2 (9:1) 0.2 atm
Co^{2+}	0.58	4	1.0	Cobalt(II) acetate tetrahydrate 98+ %	O_2
Ce^{3+}	1.01	8	1.0	Cerium(III) acetate monohydrate 99.99 %	air
Eu^{3+}	0.947	8	3.0	Europium(III) acetate hydrate 99.9 %	air
Pr^{3+}	0.997	8	3.0	Praseodymium acetate dihydrate 99.9 %	air

Fig. 2 Absorption spectra of doped YAG powder fabricated by sol-gel technique.

は300 nm～400 nm, V^{3+} は300 nm～500 nmと600 nm～900 nm, Ce^{3+} は300 nm～500 nmであった。特に, Ce^{3+} に関しては, スペクトル幅広く, 他の元素が3 mol%添加されているのに比べ, 1 mol%の添加量にも関わらず強い吸収が観察された。

紫外・可視領域に吸収があったサンプルに関して, 吸収のあった波長領域の光を励起光として発光の有無を調べた。 Ti^{3+} , V^{3+} は900 nmより短波長領域では発光は観測されなかった。 Ce^{3+} は360 nmと460 nm, Pr^{3+} は300 nmと454 nm, Eu^{3+} は395 nmで励起した時, 紫外・可視領域に

Fig. 3 Emission (black color) and excitation (gray color) spectrum of doped YAG powder fabricated by sol-gel technique. (a)Ce:YAG powder (b)Pr:YAG powder (c)Eu:YAG powder.

発光が観測された。それぞれのサンプルの励起スペクトルと発光スペクトルをFig. 3に示す。 Ce^{3+} は544 nmをピークとするブロードな発光が観測され, Pr^{3+} は612 nmで, Eu^{3+} は591 nmと710 nmで発光が観察できた。発光スペクトルのピーク強度を比較するとは, 最も微弱であった Eu^{3+} を基準に1とすると, Ce^{3+} は非常に高く45倍, Pr^{3+} は12倍であった。いずれの元素の発光もCr/Nd:YAGの励起スペクトルと重なる部分があるためエネルギー遷移の可能性はあると思われるが, 吸収のスペクトル幅の広さと発光強度を考慮し, 増感剤としての有用性が高いのは Ce^{3+} であると判断した。

3.2 Ce/Cr/Nd:YAGの蛍光特性の評価

高品質セラミックスを安定供給でき, 優れた蛍光特性を示す0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAGと添加によるスペクトル変化が顕著である Ce^{3+} 濃度の0.9 mol%-Ce/0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAGの1064 nm発光の励起スペクトルをFig. 4に示した。Cr/Nd:YAGの励起スペクトルはNd:YAGの励起スペクトルに Cr^{3+} イオンの吸収に由来する380～500 nm($^4A_2 \rightarrow ^4T_1$)と540～680 nm($^4A_2 \rightarrow ^4T_2$)の二つのブロードなバンドが加わったスペクトル形状である。 Ce^{3+} イオンを添加したことで, Ce/Cr/Nd:YAGの励起スペクトルは, 380～500 nmの強度が相対的に増大し, そのバンドのピーク波長が440 nmから470 nmに移行した。また, 350 nm付近のNdによる複数のピークは, 一つのブロードな340 nmを中心としたピークになった。これらは Ce^{3+} イオンの吸収($^2F_{5/2} \rightarrow 5d$)によるものであると思われる。520 nmより長波長領域のスペクトルはCr/Nd:YAGの励起スペクトルと一致し変化はなかった。

470 nmで励起した0.9 mol%-Ce/0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAGの発光スペクトルと808 nmで励起した1.0 mol%-Nd:YAGの発光スペクトルの測定結果をFig. 5に示す。波長850 nm以上の発光スペクトルに関しては, Ce/Cr/Nd:YAGとNd:YAGは同一であった。これらのスペクトル変化から $Ce^{3+} \rightarrow Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ や $Ce^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ のエネルギー遷

Fig. 4 Excitation spectra of emission at 1064 nm of 0.9 mol%-Ce/0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAG and 0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAG.

Fig. 5 Fluorescence spectra of 0.9 mol%-Ce/0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAG excited by 470 nm and of 1.0 mol%-Nd:YAG excited by 808 nm.

移が起こっていると予測できる。

3.3 Ce^{3+} イオン添加濃度の最適化

0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAGに Ce^{3+} イオンを0.3, 0.6, 0.9, 1.2 mol%をそれぞれ添加したセラミック粉体サンプルの蛍光スペクトル, 励起スペクトル, 蛍光寿命の測定を行った。各サンプルを波長470 nmで励起した場合の発光スペクトルをFig. 6に示す。縦軸の強度で絶対値評価は出来ないが、各サンプル間の相対評価は可能である。 Ce^{3+} 濃度が増加するにつれ、1064 nmにおける発光強度は増加し、0.9 mol%の場合が最も大きく、1.2 mol%に増加すると逆に減少した。 Ce^{3+} 濃度が0 mol%の場合(Cr/Nd:YAG)は、励起波長のピークは440 nmであるため、470 nm励起では非常に弱い発光しか観測できなかった。 Ce^{3+} 濃度によるスペクトル波形の変化は確認できなかった。

各サンプルの1064 nm発光の励起スペクトルをFig. 7に示す。Fig. 6と同様に縦軸の強度で絶対値評価は出来ないが、各サンプル間の相対評価は可能である。1064 nm発光の励起スペクトルは、 Ce^{3+} 濃度が増加するにつれ、470 nmのピーク値が大きくなり、0.9 mol%の場合が最大で、1.2 mol%になると逆に減少した。他のピークは大きな変化はなかった。

Cr^{3+} イオンから Nd^{3+} イオンへのエネルギー遷移が効率的に行われることはすでに報告している²⁵⁾。第二の増感剤である Ce^{3+} イオンを添加した場合のスペクトル変化は、 Ce^{3+} イオンの基底準位からの $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow 5d$ のエネルギー遷移に由来するものと考えられる。 Ce^{3+} イオンは、Fig. 3 (a)に示すように340 nm光と470 nm光とによって励起され、500 nmから700 nm付近で発光する。 Ce^{3+} イオンの500 nmから700 nm付近での発光は Cr^{3+} イオンを励起し、 Cr^{3+} イオンの発光に寄与する。従って、エネルギーが Ce^{3+} イオンから Cr^{3+} イオンへ、 Cr^{3+} イオンから

Fig. 6 Fluorescence spectra of excited at 470 nm of x mol%-Ce/0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAG. X = 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2.

Nd^{3+} イオンに遷移がされる。これ以外にも Ce^{3+} の発光スペクトルと Nd^{3+} の励起スペクトルの重なりより、 Ce^{3+} イオンから Nd^{3+} イオンに直接エネルギーが遷移されているものもあると考えられる。この様子をFig. 8に模式的に示した。

Ce^{3+} 添加によりNd:YAGの励起効率がどの程度上がったかの評価は、1064 nm発光に寄与する励起スペクトルの300 nmから1000 nmまでの面積を比較することにより可能である。添加した Ce^{3+} 濃度に対する、Fig. 7の各励起スペクトルの総面積の変化をFig. 9に示した。 Ce^{3+} 添加量増加とともに総面積は増加し約0.9 mol%で最大となりその後は減少した。0.9 mol%での総面積は Ce^{3+} を添加しなかった場合の2.4倍であった。

複数のイオン間におけるエネルギーの授受は電気双極子相互作用によって説明される。式(1)はNd/Cr:YAG材料における Nd^{3+} と Cr^{3+} 間のエネルギー授受をそれぞれの準位間遷移の輻射と吸収の結合係数で表現し、レート方程式を解くことにより得られる²⁵⁾。

Fig. 7 Excitation spectra of emission at 1064 nm of x mol%-Ce/0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAG. $X = 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$.

Fig. 8 Energy diagrams of Ce^{3+} ion, Cr^{3+} ion, and Nd^{3+} ion.

$$N_{N_2} = \frac{k' C_{Cr} N_{CT}}{1 + (C_{Cr} / C_{Cr0}^*)^2} \quad (1)$$

$N_{\text{Nd}^{3+}}$ は Nd^{3+} の蛍光上準位の数密度, $N_{\text{Cr}^{3+}}$ は Cr^{3+} の各準位数密度の総数, $C_{\text{Cr}^{3+}}$ は Cr^{3+} 濃度, $C_{\text{Ce}^{3+}}^*$ は Ce^{3+} による濃度消光パラメータであり, 寿命が Cr^{3+} 濃度が0 mol%の時の半分になる Cr^{3+} 濃度に相当する. k' は各準位間で遷移する割合を示す係数である. この関係式は, Ce^{3+} 濃度に対して

Fig. 9 Dependence of integral area of the excitation spectrum (300 nm~1000 nm) of x mol%-Ce/0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd: YAG on the concentration of Ce^{3+} ion.

も同様である。蛍光下準位の数密度、遷移の割合を一定とすると、蛍光強度 I は N_{N_2} に比例するので、以下のよう
に書き表せる。

$$I = a_{(\text{CrNd})} + \frac{aC}{1 + (C/C_0)^2} \quad (2)$$

ここで、 C は Ce^{3+} 濃度、 a は係数である。 Ce^{3+} 濃度が0 mol%の場合、 I は $\text{Cr}/\text{Nd}:\text{YAG}$ の蛍光強度(定数)であるため、 $a_{(\text{Cr}/\text{Nd})}$ を加えた。 C_0 は濃度消光パラメータで、Fig. 9を式(2)でフィッティングした結果、1.03 mol%となった。この値は、Fig. 10に示した $\text{Ce}:\text{YAG}$ における Ce^{3+} の蛍光寿命が初期値の半分になる濃度と一致した。

Ce/Cr/Nd:YAG中での1064 nm発光のNd³⁺イオンの実効的蛍光寿命を測定した。Nd³⁺イオンの実効的蛍光寿命のCe³⁺濃度依存をFig. 11に示す。1.0 mol%-Nd:YAG中のNd³⁺の蛍光寿命(▲)は約250 μsecであるが、Cr³⁺の寿命が約2 msecと長いとため、0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAG中ではNd³⁺の実効的蛍光寿命は440 nm励起(■)で約420 μsecに延びて観測された²⁵⁾。一方、Fig. 10に示すようにCe³⁺の寿命は非常に短く約60 nsec程度であるが、Ce³⁺を0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAGに添加し470 nmで励起した場合(●)、Cr³⁺の延命効果はほとんど見られずNd³⁺イオンの実効的蛍光寿命は添加するCe³⁺濃度によらずNd³⁺の蛍光寿命250 μsecにほぼ等しくなり、Nd³⁺の実

Fig. 10 Dependence of Ce^{3+} ion-lifetime at 530 nm in Ce: YAG.

Fig. 11 Dependence of effective Nd³⁺ ion-lifetime at 1064 nm on the concentration of Ce³⁺ ion in 0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAG powder excited by 470 nm-light (●) and 440 nm-light (■). Nd³⁺ ion-lifetime in Nd:YAG at 1064 nm excited by 808 nm-light (▲).

効的蛍光寿命は励起効率が最大になるCe³⁺添加量0.9 mol%では、200 μsecであった。この結果から、Cr³⁺の添加濃度が0.3 mol%では、Nd³⁺イオンへのエネルギー遷移はCr³⁺イオンを介することなくCe³⁺ → Nd³⁺で起こっていると考えられる。

4. まとめ

Cr/Nd:YAGに第三の発光元素を添加し太陽光による励起効率をさらに上げるため、Ti³⁺, Co²⁺, Ce³⁺, Eu³⁺, Pr³⁺, V³⁺の6元素をそれぞれYAGにドープしたセラミック粉末をSol-gel法で作製し、吸収スペクトル、蛍光特性を評価した。その結果、Ce³⁺が増感剤として有効であることが分かった。Ce/Cr/Nd:YAGの蛍光スペクトルは、Nd:YAGのものと変わりがなかった。1064 nm発光の励起スペクトルは、Cr/Nd:YAGのスペクトルと比較すると、340 nmにブロードなピークが増え、Cr/Nd:YAGでは440 nmであったピークが470 nmにシフトし、強度が増加した。これらの結果からCe³⁺イオンがNd³⁺イオンへのエネルギー遷移に関与していることがわかった。

励起効率を評価するため、300 nmから1000 nmの全励起スペクトルが励起に寄与するものとし、300 nmから1000 nmの励起スペクトル面積のCe³⁺濃度依存性を調べた。励起スペクトル面積が最大になるCe³⁺濃度は、高品質セラミックを安定供給でき、優れた蛍光特性を示す0.3 mol%-Cr/1.0 mol%-Nd:YAGに対して0.9 mol%で、Ce³⁺を添加しない場合の約2.4倍であった。

1064 nmにおけるNd³⁺の実効的蛍光寿命は、Cr/Nd:YAGの場合、最長で約420 μsecあったが、上記濃度でのCr/Nd/Ce:YAG中ではNd:YAG中でのNd³⁺の蛍光寿命と同等の約200 μsecとなった。レーザー動作には問題がない範囲内での変化である。また、この結果からCr³⁺の添加濃度が0.3 mol%では、エネルギー遷移は、ほとんどが

Cr³⁺イオンを介さないCe³⁺ → Nd³⁺であると考えられる。

以上よりCe/Cr/Nd:YAGは太陽光励起レーザーにおいて、Cr/Nd:YAGを上回る励起効率を持つ新規レーザー材料として期待できることがわかった。また、Ce³⁺イオンには紫外線照射による色中心発生を防止する働きがあり、そのような付加価値も期待できる。

謝 辞

本研究は、関西電力受託研究「太陽光励起レーザーによる高効率光電変換システムの要素技術開発に関する研究」の中で実施された。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) Z. J. Kiss and R. C. Duncan: Appl. Phys. Lett. **5** (1964) 200.
- 2) M. J. Taylor: Pro. Phys. Soc. **90** (1967) 48.
- 3) D. Pruss, G. Huber, A. Beimowski, V. V. Laptev, I. A. Shcherbakov, and Y. V. Zharikov: Appl. Phys. B **28** (1982) 355.
- 4) E. Reed, I. Coherent, and C. A. Palo Alto: IEEE J. Quantum Electron. **21** (1985) 1625.
- 5) J. A. Caird, M. D. Shinn, T. A. Kirchhoff, L. K. Smith, and R. E. Wilder: Appl. Opt. **25** (1986) 4294.
- 6) I. A. Shcherbakov: IEEE J. Quantum Electron. **24** (1988) 979.
- 7) P. Hong, X. X. Zhang, C. W. Struck, and B. Di Bartolo: J. Appl. Phys. **78** (1995) 4659.
- 8) A. Ikessue, K. Kamate, and K. Yoshida: J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) 2545.
- 9) Jiang Li, Yusong Wu, Yubai Pan, Wenbin Liu, Yong Zhu, and Jingkun Guo: J. Ceram. Soc. Jpn. **116** (2008) 572.
- 10) H. Yagi, K. Takaichi, K. Ueda, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii: Opt. Mater. **29** (2006) 392.
- 11) H. Yagi, T. Yanagitani, H. Yoshida, M. Nakatsuka, and K. Ueda: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 133.
- 12) H. Yagi, K. Takaichi, K. Wada, K. Ueda, and T. Yanagitani: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **45** (2006) 207.
- 13) 佐伯 拓, 今崎 一夫, 本越 伸二, 内田 成明, 藤田 尚徳, 中塚 正大, 井澤 靖和, 山中 千代衛: レーザー研究 **34** (2006) 374.
- 14) T. Saiki, K. Imasaki, S. Motokoshi, C. Yamanaka, H. Fujita, M. Nakatsuka, and Y. Izawa: Opt. Commun. **268** (2006) 155.
- 15) T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, H. Fujita, M. Nakatsuka, and C. Yamanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 156.
- 16) T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Fujita, M. Nakatsuka, Y. Izawa, and C. Yamanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 7896.
- 17) T. Saiki, K. Funahashi, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Fujita, M. Nakatsuka, and C. Yamanaka: Opt. Commun. **282** (2009) 614.
- 18) T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, M. Nakatsuka, C. Yamanaka, K. Fujioka, and H. Fujita: Opt. Commun. **282** (2009) 936.
- 19) T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, K. Fujioka, H. Yoshida, H. Fujita, M. Nakatsuka, and C. Yamanaka: Opt. Commun. **280** (2009) 1358.
- 20) T. Saiki, S. Motokoshi, K. Imasaki, H. Fujita, M. Nakatsuka, and C. Yamanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 156.
- 21) 藤岡 加奈, 佐伯 拓, 本越 伸二, 藤本 靖, 中塚 正大: レーザー研究 **35** (2007) 393.
- 22) K. Fujioka, T. Saiki, S. Motokoshi, Y. Fujimoto, H. Fujita, and M. Nakatsuka: Ceram. Int. **35** (2009) 2393.
- 23) International Center for Diffraction Data (ICDD) card #33-0040.
- 24) R. D. Shannon: Acta Cryst. A **32** (1976) 751.
- 25) K. Fujioka, T. Saiki, S. Motokoshi, Y. Fujimoto, H. Fujita, and M. Nakatsuka: J. Lumin. **130** (2010) 455.