レーザー解説

カラーセンターレーザーの現状

黒堀利夫^{*†}・竹内 望^{**}

(1988年3月22日 受理)

Present Status of Color Center Lasers

Toshio KUROBORI^{*} and Nozomu TAKEUCHI^{**}

(Received March 22, 1988)

The present status of color center lasers is described. Brief overview on laser-active color centers is given in addition to typical laser performance of output power, enlargement of tunability, single frequency operation and mode locking.

Key Words: Color center laser, Alkali halide crystals, Luminescence, Mode locking.

1. はじめに

レーザーの発明当初より多くの研究者の夢であった広い波長範囲で同調可能なレーザーは、1960年代の半ばには、すでに光パラメトリック発振¹⁾ および色素レーザー²⁾ の出現により現実のものとなってきた。今日では、エキシマレーザー、半導体レーザー、カラーセンターレーザー、高圧力気体レーザー、遷移元素をドープした各種固体レーザーの開発ならびに誘導ラマン、光混合などの非線形光学効果を利用する周波数変換技術の進歩により、真空紫外から遠赤外領域に至る可同調なコヒーレント光を用いることができるようになってきた³⁾。

これらの波長可変レーザーの中で、カラーセンターレーザー (Color Center Laser; CCL) は、KCl, NaCl, LiFなどのアルカリハライド

結晶に、放射線 (X線, γ 線, 電子線など) 照射や付加着色^{*} によって結晶中に導入された格子欠陥 (色中心) のルミネッセンスを利用してレーザー発振を得るものである。これまで、各種色中心と母体結晶とを組み合わせた連続発振 (CW) CCLが開発され、波長0.8~4 μm の近・中赤外領域をカバーし得るようになってきた^{4,5)}。

現在, “Fセンターレーザー” の名前でBurl- ough社から市販品も出ているが, 利用できる材料が $F_A(\text{II})$, $F_B(\text{II})$, $\text{Ti}^0(1)$ 中心を含む4種類の結晶だけであり, それを用いたレーザー発振も2.2~3.3 μm および1.4~1.5 μm 領域に限られている。したがって, これ以外の波長領域を利用しようとする場合, 結晶成長から色中

※ 母体結晶構成のアルカリ金属蒸気中例えば, NaCl, KCl母体結晶の場合それぞれNa, K金属蒸気中, で加熱して着色する方法。

* 金沢大学教育学部電気工学教室 (〒920 金沢市丸の内1-1)

** 金沢大学工学部物理学教室 (〒920 金沢市小立野2-40-20)

* Faculty of Education, Kanazawa University (Marunouchi, Kanazawa 920)

** Faculty of Engineering, Kanazawa University (Kodatsuno, Kanazawa 920)

† Present Address: Institut für Quantenoptik, Universität Hannover, Welfengarten 1, 3000 Hannover 1

心の形成、共振器の製作、レーザー発振に至るまでの複雑な手続きを必要とし、このことが特定のグループを中心にCCLの開発研究が行われてきた主な理由であろう。CCLに関する限り、米国、西ドイツなどに比較して、我が国のこの分野での研究は大きく立ち遅れているのが、現状である。

本稿では、まず、簡単にCCLの材料、発振原理、共振器構成について触れ、次に、CCLの各種性能ならびに制御技術の最近の研究成果について述べる。CCLに関して、これまでも文献3～5)以外に、いくつかの解説^{6～10)}もあるので、それらもあわせて参照していただきたい。

2. CCLの材料と発振原理

アルカリハライド結晶中の不純物や格子欠陥に基づく色中心の物性に関しては、すでに半世

紀以上にもおよぶ研究実績があるが、CCLとしての応用の歴史は浅く、今日のように近・中赤外領域でなくてはならない光源として脚光を浴びるようになったのは、1974年 Mollenauer¹¹⁾ によるCW CCLが実現してからである。その後、各種色中心の開発が行なわれ、これまで約10種類のレーザー発振可能な色中心が報告されてきている。

2.1 色中心

Fig.1に、レーザー発振が報告されている代表的な色中心の基底および励起状態におけるイオン構造と電子分布の拡がりの様子を示す。図にはそのイオン構造を示していないが、F中心（ドイツ語のFarbe（色）にちなんで名付けられた）とは、負の空格子点、すなわち周囲の6個の正イオンに囲まれたポテンシャル井戸の中に1個の電子が捕獲されたものである。F_A、

Fig.1 Ionic configurations and electron distributions (shaded areas) of laser-active F-aggregate centers, shown for ground and relaxed excited states.

F_B 中心は、それぞれ空格子点の周囲の6個の正イオンの1個および2個が異種イオン(図ではそれぞれ Li^+ および Na^+ イオン)に置き換ったものである。これらの色中心は緩和イオン配位によりタイプⅠとタイプⅡに分類される。タイプⅠ($F_A(I)$ および $F_B(I)$ と書く)中心は、緩和することによっても単一空孔状態を保つものである。一方、タイプⅡ($F_A(II)$ および $F_B(II)$)中心は、図に示すように、二重井戸型のポテンシャル状態に緩和するものである¹²⁾。ここで述べた F , $F_A(I)$, $F_B(I)$ 中心は、レーザー発振に適さない。その主な理由は、緩和励起状態(Relaxed Excited State; RES)において波動関数が空間的に広がっているため、発光過程の振動子強度が小さく($f_{lum} \sim 0.01$)なり、十分な光学利得が得られないためである。次に、 F_2^+ 中心は、 $[110]$ 最隣接位置に配位した2個の負空孔に電子が1個捕獲されたものである。一般に、 F_2^+ 中心は、熱的、光学的に不安定であり、これを改善するいくつかの試みがなされてきている。例えば、 Na^+ のような異種イオンをドーピングした $(F_2^+)_A$ 中心、2価の遷移金属イオン(Cr^{2+} , Ni^{2+} など)をドーピングした $(F_2^+)^*$ 中心、 OH^- イオンをドーピングした $(F_2^+)^{**}$ 中心など

が開発され、かなりの成功をおさめてきている。今までのところ、 $(F_2^+)^*$, $(F_2^+)^{**}$ 中心は、母体材料としてNaF結晶だけで得られている。さらに、 Tl^+ のような正不純物イオンをドーピングした $Tl^0(1)$ 中心、最近開発された O_2^- イオンをドーピングした $(F_2^+)_H$ 中心、これにさらに Li^+ , Na^+ イオンをドーピングした $(F_2^+)_{AH}$ 中心は、液体窒素温度での動作時ならびに室温での保存に対しても劣化がないことから、特に注目されている。また、 $Tl^0(1)$, $(F_2^+)_H$ 中心を用いたCCLは、波長 $1.5\mu m$ 領域で発振するため、光ファイバーの伝送実験ならびに光ファイバーと組み合わせた各種応用における光源として用いられている⁵⁾。

以上述べてきたレーザー発振が得られている各種色中心の型に注目し、CCL材料の特性をTable Iにまとめて示す¹³⁾。表に示す可変波長範囲は、各種色中心とそれが含まれる母体結晶の組み合わせで発振が得られている範囲を示している。 F_2^+ 中心を例にとれば、母体結晶をLiF, NaF, NaCl, KF, KCl, KBr結晶と置き換えることにより、 $0.8 \sim 2.5\mu m$ の領域で同調可能であることを示している。本稿では、主にCW発振あるいはモード同期動作のCCLについて述べているので、励起源として表に示すような各

Table I Properties of color center laser materials.

Color Center	Tuning Range(μm)	Storage Tempera.	Center Production	Pump Laser	Problems	Advantages
$F_A(II)$ $F_B(II)$	2.2 - 3.6	0°C	Additive	Ion, dye	Low power, small class	Completely stable, many pump bands, mode-locked
$Tl^0(1)$	1.4 - 1.7	0°C	Radiation	YAG	Difficult crystal growth, class of one	Reasonably stable, good power, mode-locked, useful range
$(F_2^+)_A$	1.6 - 4.0	0°C	Additive (Radiation)	YAG Er, Ho	Auxiliary light, suitable pump lasers	Stable, good power, wide tuning range, mode-locked
F_2^+	0.8 - 2.5	77K	Radiation (Additive)	Ion, YAG, dye color center	Deterioration while lasing	Broad range, high power, mode-locked
$(F_2^+)^*$ $(F_2^+)^{**}$	1.0 - 1.4	RT	Radiation	Dye color center	Deterioration while lasing, small class	Useful range
$(F_2^+)_H$ $(F_2^+)_{AH}$	1.4 - 2.2	RT	Additive	YAG	Auxiliary light	Reasonably stable, good power, useful range, mode-locked

種イオンレーザー, CW YAGレーザーなどが用いられている。しかしながら, レーザー励起蛍光 (LIF) 分光とか原子や分子の多光子励起などの応用に対しては, CW動作による狭い発振スペクトル特性より, むしろ高いピークパワーのパルス光源が望ましい場合もある。このような目的のために, これまでにも窒素レーザー励起色素レーザー¹⁴⁾, フラッシュランプ励起色素レーザー¹⁵⁾, 銅蒸気レーザー¹⁶⁾, YAGレーザーの第2高調波励起¹⁷⁾ によるパルス動作のCCLも報告されてきている。

2.2 CCLの発振原理

Fig. 2に, (a) 色中心の配位座標曲線と(b) それを単純化した4準位系を示す。ある種の色中心においては, 1s基底状態から外部励起により2p励起状態へ上げられた電子は, 無輻射遷移で格子系へエネルギーを移して, 発光の始状態であるRESへ移るが, この時間は発光の寿命時間に比較して十分速く, レーザー発振に必要な反転分布が実現できる。さらに発光して基底状態に遷移した直後にも緩和が起こり, 吸収前の基底状態となる。Wiesenfeldら¹⁸⁾ は, KCl:Li結晶の $F_A(II)$ 中心における緩和時間の直接測定を試みており, 温度 $T \leq 30K$ を除けばサブ

Fig. 2 (a) Configuration coordinate diagram of a color center, showing ground and first-excited electronic states, and associated vibronic levels and wavefunctions. (b) Simplified "four-level" diagram, showing only the most commonly excited vibronic levels of the normal and relaxed configurations (Ref. 5)

ピコ秒 (10^{-13} s) の時間スケールで起こると報告している。一方, 蛍光の寿命時間は, 通常 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ s 程度であり, これまでにも各種母体結晶中の色中心の蛍光寿命時間の測定も報告されている^{19~23)}。しかしこの蛍光寿命時間は, 色素レーザーにおける色素の蛍光寿命時間 (代表的なレーザー色素である Rhodamin 6G で ~ 5 ns²⁴⁾) に比較して 1~3 桁程度長いため, 3.4 で述べるモード同期において, CW色素レーザーと異なるいくつかの振舞いを示す。また, Fig. 1 に示したレーザー発振に適する色中心では, RESの励起状態と基底状態の波動関数が十分な重なりを持つため, 蛍光の振動子強度 f_{lum} も大きな値 (例えば, $F_A(II)$, F_2^+ 中心で $f_{lum} \approx 0.2 \sim 0.35$) をとり, 誘導放出断面積 σ_{emi} も色素と同程度の値 ($F_A(II)$, F_2^+ 中心で $\sigma_{emi} \approx (1 \sim 3) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$) をとる。

2.3 共振器構成

CW CCLは, 10^{17} 個 cm^{-3} 程度の色中心を含む厚さ 1~2 mm の結晶でも大きな増幅利得が得られることから, CW色素レーザーと同様な折り返し 3 枚反射型共振器構成²⁵⁾ を用いることができる。また, 色素レーザーと同様, 定在波型のみならず進行波型リング共振器構成²⁶⁾ も用いられている。

Fig. 3 に, 筆者らが試作した CCL 装置を示す¹³⁾。試作した装置では, 光励起方式として, ダイクロイックミラー M_1 を通して, ブルースター角に配置した結晶上に入射する方式を用いたが, 市販品のようにダイクロイックビームスプリッターを用いた方式²⁷⁾ もあり, それぞれの方式には一長一短がある²⁸⁾。市販品の CCL 装置を利用できない場合, 自作を必要とするが, これに関しては Mollenauer ら^{3, 5)} および Litfin ら²⁹⁾ の文献が参考になる。また, CCL の波長選択素子として, 図に示すように発振波長に応じて熔融石英, CaF_2 , サファイヤなどのプリズムや M_0 とプリズムの代わりに波長選択と出力カップラーを兼ねた回折格子がよく用いられる。通常 CCL は, 蛍光の温度による退色, 色中心

Fig.3 Schematic of a typical color center laser¹³⁾.

の熱的不安定性などのため結晶を液体窒素温度に冷却する必要がある。したがって、結晶はクライオスタットの冷却棒上に取り付けて用いられる。

レーザー発振を行なうには、装置の試作だけでなく、結晶成長、結晶研磨、色中心の形成、レーザー発振のアライメントなどの技術も重要な問題であるが、利用する母体結晶と色中心の種類により、その方法が異なるため、ここでは触れない。詳しくは文献5)を参照していただきたい。その他、発振上特に注意すべきこととして、色中心はそれぞれ特定方向の対称軸を持っており、適切な結晶方位と励起光、発振光と偏光との関係なども考慮しなければならない。

3. CCLの各種性能と制御技術の発展

3.1 出力

Table Iに示した各種色中心と母体結晶との組み合わせで、現在最も高出力で波長0.8~4 μm の波長範囲をカバーし得る代表的なCCLの性能をFig.4に示す。この全波長領域を高出力

Fig.4 Performance of color center lasers (Ref.13).

でカバーするためには、約10種類の色中心と母体結晶を組み合わせた材料を必要とする。1種類の結晶での可変同調範囲は、その波長の15～30%であり、CW色素レーザーの10%前後に比較して大きい。また入出力特性の測定から求められるスロープ効率も F_2^+ 中心で～60%、 $F_A(II)$ 、 $F_B(II)$ 中心で5～10%である。

3.2 発振波長領域の拡大

3.2.1 紫外・可視領域への波長拡大

これまでCCLは、波長0.8～4 μ mの近・中赤外領域での可変波長レーザーとしてだけ述べてきたが、近紫外・可視領域でのレーザー発振も報告されてきている。Hendersonら³⁶⁾は、アルカリ土類酸化物のCaO結晶の F^+ 中心を用い、波長357～420nmで出力15mWを得ている。特に、このアルカリ土類酸化物中の F^+ 中心は、吸収、蛍光の振動子強度がほぼ1であり、誘導放出断面積も大きく、動作中の色中心の劣化もなく、蛍光の量子効率もほぼ100%であるなどの特徴を持ち、材料としては大変興味深い。しかし、純度の高い材料の入手、取り扱いなどに問題がある。さらに、MgO、SrO結晶の F^+ 中心を用いれば、可視領域でのレーザー発振が可能となる。

また、2段階過程³⁷⁾で他の色中心に変化するためCW発振の期待は少ないが、LiF結晶の F_2 中心を用いた波長670nm付近での室温パルス発振も報告されてきている^{38～40)}。さらに、このレーザーの動作寿命が適量の不純物をドープすることにより改善されることも報告されている⁴¹⁾。同じ結晶中の F_3^+ 中心を用いた室温での530nm付近でのレーザー発振も報告されている⁴²⁾。

最近、ダイヤモンド中のH3中心を用いた室温での波長530nm付近でのレーザー発振⁴³⁾やサファイヤ中のレーザー活性な色中心を用いた室温での540～620nm⁴⁴⁾あるいは750～950nm⁴⁵⁾のレーザー発振も報告されてきている。

3.2.2 単一母体材料での同調範囲の拡大

CCLは、通常単一母体結晶中に形成されたある特定の色中心を用いてレーザー発振を得る

ものであるが、例えば、単一母体結晶中の異なる色中心を、ある特定のレーザー光で同時に励起することが可能ならば、広い領域で可同調な発振が可能となる。Kochら⁴⁶⁾は、KClあるいはRbCl母体結晶中に Li^+ と Na^+ イオンを同時にドープすることにより、 $F_A(II)$ と $F_B(II)$ 中心を形成した。Fig.5に、RbCl結晶中に形成し

Fig.5 Excitation spectra of (a) $F_A(II)$ and (b) $F_B(II)$ centers in RbCl (Ref. 46)

Fig.6 $F_A(II)$ - $F_B(II)$ emission of a perfectly matched RbCl:Li:Na crystal (Ref. 46)

た $F_A(II)$, $F_B(II)$ 中心に対する励起スペクトルを示す。(a)は, $RbCl:Li$ の $F_A(II)$ 中心, (b)は, $RbCl:Na$ の $F_B(II)$ 中心に対するものである。これからある励起光源, ここでは Kr^+ イオンレーザーの647nmで $F_A(II)$, $F_B(II)$ 中心を同時に励起することができる。Fig. 6, に, $RbCl:Li:Na$ 結晶の蛍光スペクトルを示す。実線はダブル・ドープの場合, 点線はそれぞれ $F_A(II)$, $F_B(II)$ 中心単独の場合の蛍光スペクトルに分解したものに相当する。さらに, レーザー発振の実験も行っており, $RbCl$ の $F_A(II)$ および $RbCl$ の $F_B(II)$ 中心のような単独の組み合わせと同等な波長範囲で可同調な発振を得ている。しかし, $F_A(II)$, $F_B(II)$ 中心を単一母体結晶中に最適な状態で形成することはかなり難しく, 波長の拡大は可能であっても, 出力は単独の場合に比べてかなり低下する。

同様な試みは, Schneiderら⁴⁷⁾ によっても行なわれている。彼らは, KCl 母体結晶中に同時にNa, Liによる $(F_2^+)_A$ 中心を形成することにより, 単一結晶で1.67~2.46 μm に至る広い同調範囲を得ている。

3.3 発振スペクトルとその制御

3.3.1 単一モード発振

CCLは, 色素レーザーあるいは Ni^{2+} , Ca^{2+} , V^{2+} などの遷移金属を MgF_2 や MgO 結晶などにドープした固体可変レーザー⁴⁸⁾ と同様, 振動電子遷移に基づくレーザー発振である。その蛍光スペクトルは均一広がりを持ち, 通常レーザー発振は, 1本の主モードと1~2本のホールバーニングモードで発振し, 低い反射率のファブリペローエタロンの使用のみで単一モード発振が可能である。特に, CCLの場合, レーザー活性媒質としてジェット・ストリームを用いるCW色素レーザーと異なり, 固体であることから色素よりはるかに狭い発振スペクトルを容易に得ることができる。

Beigangら⁴⁹⁾ の報告によれば, CW CCLのスペクトル線幅はレーザー共振器内の光学的長さの変動により決定され, この変動はレーザー

系の機械的不安定性とレーザー活性領域の温度変動により生じる。彼らは, CCLの周波数偏位の測定結果から, 全線幅は25kHz以下が可能であると指摘している。最近, Pollockら⁵⁰⁾ は, $KCl:Li$ 結晶の $F_A(II)$ 中心を用いた CW CCLで線幅10kHz以下を達成している。その他, 単一モード発振については, ファブリペロー共振器構成を用いた定在波型⁵¹⁾ および進行波型リング共振器構成^{52, 53)} を用いた報告もある。

3.3.2 分布帰還型CCL

分布帰還型 (Distributed Feed Back; DFB) レーザーは, 活性媒質中あるいは基板に周期的な屈折率変化または利得変化をつけ周期構造からくるブラッグ反射を利用し, 帰還を得ようとするものである⁵⁴⁾。これは, 外部ミラーやへき開面を共振器として用いる必要がないため, 非常にコンパクトな波長選択性の良い光源として, これまで色素レーザーあるいは半導体レーザーに適用されてきた。Bjorklundら⁵⁵⁾ は, Fig. 7 に示すU中心を含む $KCl:Li$ 結晶に干渉した266nm (Nd:YAGの第4高調波)の光を照射し, 2光子吸収過程⁵⁶⁾により, U中心を安定な $F_A(II)$ 中心に変換した。そして, 周期構造を形成した部分をパルスNd:YAG レーザーの第2高調波で励起することにより, 波長2.6~2.8 μm の範囲でスペクトル線幅0.2nm以下という結果を得た。この場合の変換効率は, 6.7%, ピークパワー5kWであった。Fig. 8に, 3種類の格子間隔を持つDFB CCLの発振スペクトルを示す。

また, 筆者らは, DFB色素レーザーで用いられたものと同様な配置で, LiF 結晶の F_2 中心

Fig. 7 Typical DFB laser crystal (Ref. 55).

Fig.8 Output spectra of three different DFB laser samples: (a) fringe spacing $0.9483\mu\text{m}$; (b) fringe spacing $0.9185\mu\text{m}$; (c) fringe spacing $0.8804\mu\text{m}$ (Ref. 55).

を用いたDFB発振を報告した⁵⁷⁾。さらに、超音波をアルカリハライド結晶に印加して生じる屈折率変化を利用する新しい型のDFB CCLも提案した⁵⁸⁾。

3.4 モード同期による超短光パルスの発生
最近の超短光パルス技術の進展はめざましく、CPM (Colliding Pulse Mode Locked) リン

グ色素レーザーの開発および新しいパルス圧縮技術により、光周期の数サイクル分のパルスも実現されてきている^{59,60)}。CCLによる超短光パルス発生方法は、次の2つに大別できる。1つは、波長 $1.5\mu\text{m}$ 領域で発振するCCLの共振中に、単一モードファイバーを光パルスの波形整形器としと組み込んで超短光パルスを得る、いわゆるソリトンレーザー⁶¹⁾を用いるものである。現在のところ、このソリトンレーザーによって、発振器から直接に $\sim 50\text{fs}$ 、外部でのパルス圧縮により $\sim 19\text{fs}$ ⁶²⁾の光パルスが得られている。2つめは、シンクロナスモード同期 (同期励起モード同期) あるいは受動モード同期により発振器から直接に超短光パルスを得るものである。ここでは、後者の方法による超短光パルス発生についてだけ触れる。

3.4.1 シンクロナスモード同期

色中心は、色素と同程度の誘導放出断面積を持っているので、容易にシンクロナスモード同期により超短光パルスが得られる⁵⁾。シンクロナスモード同期CCLによる最初のピコ秒光パルスは、 F_2^+ 中心を含むLiF結晶を用いて達成された⁶³⁾。その後、同様な色中心を含むKF結晶³⁰⁾、NaCl結晶⁶⁴⁾でも達成された。これらの場合、発振波長は、 $1 \sim 1.6\mu\text{m}$ 領域で、パルス幅 $3 \sim 5\text{ps}$ であった。Table IIに、シンクロナスモ

Table II Ultrashort light pulse generation by synchronously and passively mode-locked color center lasers.

Color Center	Host Crystal	Tuning Range(μm)	Pulse Durations(ps)	$\Delta t \cdot \Delta \nu$	$\tau_r(\text{ns})$	$\sigma_{\text{emi}} (\times 10^{-17} \text{cm}^2)$	Techniques	References
F_2^+	LiF	0.82 - 1.07	1.5 (Gaussian)	0.5	29	10	Synchronous (Linear)	[66, 67]
			0.7 (Gaussian)	0.49			Synchronous (Ring)	[66, 67]
			1.3 (sech^2)	0.9			Passive (Linear)	[71]
			0.39 (sech^2)	0.65			Passive (CPM Ring)	[71]
$\text{Ti}^{0(1)}$	KCl	1.4 - 1.6	8	0.3	1600	1.3	Synchronous (Linear)	[68]
$\text{F}_A(\text{II})$	KCl:Li	2.5 - 2.87	75	-	75	30	Synchronous (Linear)	[69]
$(\text{F}_2^+)_\text{H}$	NaCl	1.47 - 1.73	5 (sech^2)	0.37	150	8.5	Synchronous (Linear)	[75, 76]

ド同期および受動モード同期法による超短光パルス発生の現状をまとめて示す。また、シンクロナスモード同期で重要なパラメーターである蛍光寿命時間 τ_r および誘導放出断面積 σ_{emi} の値も合わせて示す。

まず、 F_2^+ 中心の場合、 σ_{emi} は色素と同程度であり、 τ_r はパルス周回時間（通常13～15 ns）の2倍程度であり、ストークスシフトも小さいことから、CW色素レーザーのシンクロナスモード同期⁶⁵⁾と同様な振舞いを示す。つまり、最短光パルスは、パルス幅測定における第2高調波の出力が最大となることを離調零とすれば、それより2～3 μm 程度共振器長が短いところで起こり、またスレシホールドよりかなり高い励起パワーレベルで起こる^{66,67)}。

次に、 $Tl^0(1)$ 中心の場合、 $\tau_r \sim 1600 \text{ ns}$ 、 $\sigma_{emi} \sim 1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ と色素とかなり異なるパラメーターを持つ。この場合パルス幅は励起パワーと共振器損失に強く依存し、最短光パルスは、できるだけスレシホールドより高い励起パワーで、さらに低損失な共振器で得られると報告している⁶⁸⁾。

最後に、 $F_A(II)$ 中心の場合⁶⁹⁾、例えば $KCl:Li$ 結晶の $F_A(II)$ 中心は、530 nmと640 nmをピークとする広い吸収帯を持ち（Fig. 5参照）、蛍光は2.6 μm 付近となり、 F_2^+ 、 $Tl^0(1)$ 中心などに比較して非常に大きなストークスシフトを示す。このことは、結晶中に多くの熱が散逸することを意味し、結晶中に数十 μm に絞り込まれた励起光および発振光のスポット領域の温度を上昇させ、結晶の膨張を引き起こす。つまり、2 mm程度の厚さの結晶中での光路長の変化をもたらす、共振器周回時間が変化する。この効果による入、出力パルスの位相遅れは、0.5 ps / mWと測定された。また、 $\tau_r \sim 75 \text{ ns}$ とパルス周回時間に比べて長いから、共振器の安定性も重要である。 $F_A(II)$ 中心の場合の共振器長の変化に対する、入、出力パルスの位相遅れは、16 ps / μm と測定され、CW色素レーザーの0.5 ps / μm ⁷⁰⁾に比較して大きな値をとり、このことはCCLの場合共振器長の変化に敏感であること

を示している。

Table IIに示すように、シンクロナスモード同期CCLによる最短パルスは、LiF結晶の F_2^+ 中心を用い、線形共振器構成で1.5 ps、リング共振器構成で0.7 psが得られている^{66,67)}。

3.4.2 受動モード同期

最近、CCLで初めて色素を可飽和吸収体（Saturable Absorber; SA）として用いた受動モード同期によるサブピコ秒光パルスの発生が行なわれた⁷¹⁾。増幅媒質として F_2^+ 中心を含むLiF結晶（ $\tau_r \sim 29 \text{ ns}$ 、 $\sigma_{emi} \sim 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ）、SAとしてIR 140（ $\tau_r \sim 1 \text{ ns}$ 、 $\sigma_{abs} \sim 6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ）の色素が用いられた。ここで、 σ_{abs} 、 σ_{emi} はそれぞれSAの吸収断面積および増幅媒質の誘導放出断面積である。このようなパルス幅に比較して長い緩和時間を持つ、いわゆるゆっくりしたSAを用いたモード同期理論^{72～74)}によれば、モード同期が安定にかかる条件は、

- (i) 増幅媒質の緩和時間が、共振器周回時間と同程度である。
- (ii) SAの緩和時間は、増幅媒質のそれよりも短いこと。
- (iii) いわゆるsパラメーター（ $s \equiv \sigma_{abs} / \sigma_{emi} \geq 2$ ）が大きいこと。

LiF結晶の F_2^+ 中心を増幅媒質として用いる場合、(i)の条件に対しては、通常等しくすることは難しいが、共振器周回時間は増幅媒質の緩和時間の半分程度となる。(ii)の条件に対しては、SAとして色素を用いれば容易に達成できる。(iii)の条件に対しては、増幅媒質よりSAの方をより短焦点のミラーを用いて、きつく絞り込むことにより容易に達成できる。このように、色素をSAとして用いる受動モード同期が、 F_2^+ 中

Fig.9 The experimental passively mode-locked color center laser (Ref.71).

Fig.10 (a) Typical autocorrelation trace of the output of the colliding-pulse passively mode-locked color center laser; (b) the corresponding spectrum (Ref.71).

心のようなCCLに対して有効であることがわかる。

Fig.9に、増幅媒質としてLiF結晶の F_2^+ 中心、SAとしてIR140の色素を用いた受動モード同期の共振器構成を示す⁷¹⁾。Table IIに示すように、線形共振器構成でパルス幅1.3ps, CP Mリング共振器構成で390fsが得られている。Fig.10に、390fsの光パルスに対する(a)自己相関波形と(b)対応する発振スペクトルを示す。この場合、パルス幅 Δt 、周波数スペクトル幅 $\Delta \nu$ 積、 $\Delta t \times \Delta \nu$ は、パルス波形をsech²形と仮定し0.65の値を得ており、理論値0.32の2倍程度になっている。

3.5 電氣的励起CCL

以上述べてきたCCLは、励起レーザーとしてCW発振の場合、Ar⁺、Kr⁺イオンレーザーあるいはYAGレーザーと言った大型で高価なレーザーを必要とした。また、適当な励起レーザーがなくて光励起できない材料もある。このような理由から、電氣的励起によるCCLの研究^{77,78)}もなされてきているが、今のところ蛍光の観測だけでレーザー発振には至っていない。

4. おわりに

カラーセンターレーザーの現状という題で、まずCCLの材料、発振原理、共振器構成について簡単に触れ、次に、CCLの各種性能と制御技術の発展をみてきた。現在、CCLは0.8~4 μm の近・中赤外領域では、出力、広い波長可変性、狭い発振スペクトル幅、超短光パルス発生などの諸機能を持っており、この領域では総合的に見て最も優れたレーザーであろう。

本稿では、CCLの応用に関しては詳しく述べなかったが、ソリトンレーザーの光源として、また原子^{79~85)}や分子^{86~97)}などの各種高分解能分光研究の光源として用いられてきている。CCLそれ自体の応用ではないが、室温で安定な色中心を含むアルカリハライド結晶をNdガラスあるいはNd:YAGレーザーのQスイッチやモード同期素子とした応用も報告されている^{92,93)}。

今後、CCLにおいては、これまで高出力が得られていない波長2~4 μm 領域でWオーダーの出力、4 μm より長波長あるいは紫外・可視領域への発振波長の拡大、1kHzオーダーの狭い発振スペクトル幅、モード同期による100fsを切る超短光パルス発生などの各種性能の向上とともに、アルカリハライド結晶に限らず、熱的、光学的にも安定な材料の開発が望まれる。

最後に、本稿の執筆を勧めて下さった京都大学工学部の和田一洋先生ならびに日頃ご指導を賜る大阪大学産業科学研究所の張吉夫先生に感謝致します。

参考文献

- 1) J.A. Giordmaine and R.C. Miller: Phys. Rev. Lett. **14** (1965) 973.
- 2) F.P. Schäfer and W. Schmidt: Z. Naturforsch. **19a** (1964) 1019.
- 3) L.F. Mollenauer and J.C. White (eds): *Tunable Lasers* (Topics in Applied Physics Vol. 59, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987).
- 4) L.F. Mollenauer: in *Color Center Lasers* ed. C.L. Tang (Quantum Electronics Part B, Academic Press, New York, 1979) Chap. 6.

- 5) L.F. Mollenauer: in *Color Center Lasers* ed. M.F. Stith and M. Bass (Laser Handbook Vol. 4, North-Holland, Amsterdam, 1985) Chap. 2.
- 6) V.A. Arkhangel'skaya and P.P. Feofilov: *Sov. J. Quantum Electron.* **10** (1980) 657.
- 7) G. Litfin and H. Welling: *LASER + Elektro-Optik*, Nr. 1 (1982) 17.
- 8) G. Baldacchini, G.P. Gallerano, D. Censi, M. Tonelli, P. Violino, U.M. Grassano, M. Meucci and A. Scacco: *Revue Phys. Appl.* **18** (1983) 301.
- 9) 竹添秀男, 福田敦夫, 久世栄一: 分光研究 **31** (1982) 263.
- 10) 黒堀利夫, 竹内 望: レーザー研究 **11** (1983) 687.
- 11) L.F. Mollenauer and D.H. Olson: *Appl. Phys. Lett.* **24** (1974) 386.
- 12) F. Lüty: in *Physics of Color Centers* ed. W.B. Fowler (Academic Press, New York, 1968) Chap. 3.
- 13) 黒堀利夫, 竹内 望: 応用物理 **56** (1987) 1653.
- 14) D.J. Jackson, J.E. Lawler and T.W. Hänsch: *Opt. Commun.* **29** (1979) 357.
- 15) R. Beigang: *Opt. Commun.* **34** (1980) 249.
- 16) K. German and T.W. Karras: *Proc. Intern. Conf. on Lasers '79* ed. V. Cocoran.
- 17) A.S. Subdφ, M.M.T. Loy, P.A. Roland and R. Beigang: *Opt. Commun.* **37** (1981) 417.
- 18) J.M. Wisenfeld, L.F. Mollenauer and E.P. Ippen: *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1668.
- 19) R.K. Swank and F.C. Brown: *Phys. Rev.* **130** (1963) 34.
- 20) L. Bosi, C. Bussolati and G. Spinolo: *Phys. Rev. B* **1** (1970) 890.
- 21) M.A. Aegerter and F. Lüty: *J. Lumin.* **1, 2** (1970) 624.
- 22) T. Kurobori, Y. Imai and N. Takeuchi: *Opt. Commun.* **64** (1987) 259.
- 23) T. Kurobori, T. Kanasaki, Y. Imai and N. Takeuchi: *J. Phys. C* **21** (1988) L397.
- 24) J.P. Webb, W.C. McColgin, O.G. Peterson, D.L. Stockman and J.H. Eberly: *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 4227.
- 25) H.W. Kogelnik, E.P. Ippen, A. Dienes and C.V. Shank: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-8** (1972) 373.
- 26) K.W. Giberson, C. Cheng, F.B. Dunning and F.K. Tittel: *Appl. Opt.* **21** (1982) 172.
- 27) K.R. German: *J. Opt. Soc. Am. B* **3** (1986) 149.
- 28) M. Meucci, M. Tonelli, G. Baldacchini, U.M. Grassano, A. Scacco and F. Somma: *Opt. Commun.* **51** (1984) 33.
- 29) G. Litfin and R. Beigang: *J. Phys. E* **11** (1978) 984.
- 30) L.F. Mollenauer and D.M. Bloom: *Opt. Lett.* **4** (1979) 247.
- 31) L.F. Mollenauer: *Opt. Lett.* **5** (1980) 188.
- 32) L.F. Mollenauer, N.D. Vieira and L. Szeto: *Opt. Lett.* **7** (1982) 414.
- 33) J.F. Pinto, L.W. Stratton and C.R. Pollock: *Otp. Lett.* **10** (1985) 384.
- 34) D. Wandt and W. Gellerman: *Opt. Commun.* **61** (1987) 405.
- 35) I. Schneider and C.L. Marquardt: *Opt. Lett.* **5** (1980) 214.
- 36) B. Henderson: *Opt. Lett.* **6** (1981) 437.
- 37) L.F. Mollenauer, D.M. Bloom and H. Gugenheim: *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 506.
- 38) Yu.L. Gusev, S.N. Konoplin and S.I. Marennikov: *Sov. J. Quantum Electron.* **7** (1977) 1157.
- 39) R.W. Boyd, J.F. Owen and K.J. Teegarden: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-14** (1978) 697.
- 40) T. Kuliński and F. Kaczmarek: *Opt. Commun.* **28** (1979) 101.
- 41) T. Kurobori and N. Takeuchi: *Phys. Status Solidi a* **83** (1984) K179.
- 42) L.X. Zheng and L.F. Wan: *Opt. Commun.* **55** (1985) 277.
- 43) S.C. Rand and L.G. DeShazer: *Opt. Lett.* **10** (1985) 481.
- 44) E.F. Martynovich, V.I. Baryshnikov and V.A. Grigorov: *Opt. Commun.* **53** (1985) 257.
- 45) E.F. Martynovich, A.G. Tokarev and V.A. Grigorov: *Opt. Commun.* **53** (1985) 254.
- 46) K.P. Koch, G. Litfin and H. Welling: *Opt. Lett.* **4** (1979) 387.
- 47) I. Schneider and S.C. Moss: *Opt. Lett.* **8** (1983) 7.
- 48) J.C. Walling: in *Tunable Lasers* ed. L.F. Mollenauer and J.C. White (Topics in Applied Physics Vol. 59, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987) Chap. 9.
- 49) R. Beigang, G. Litfin and H. Welling: *Opt. Commun.* **22** (1977) 269.
- 50) C.R. Pollock, D.A. Jennings, F.R. Peterson, J.S. Wells, R.E. Drullinger, E.C. Beaty and K.M. Evenson: *Opt. Lett.* **8** (1983) 133.
- 51) N.D. Vieira and L.F. Mollenauer: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-21** (1985) 195.
- 52) G. Tréneç, P.J. Nacher and M. Leduc: *Opt. Commun.* **43** (1982) 37.
- 53) K.W. Giberson, C. Cheng, F.B. Dunning and F.K. Tittel: *Appl. Opt.* **21** (1982) 172.
- 54) H. Kogelnik and C.V. Shank: *Appl. Phys. Lett.* **18** (1971) 152.
- 55) G.C. Bjorklund, L.F. Mollenauer and W.J.

- Tomlinson: Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 116.
- 56) L.F. Mollenauer, G.C. Bjorklund and W.J. Tomlinson: Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1662.
- 57) T. Kurobori, K. Inabe and N. Takeuchi: J. Phys. D **16** (1983) L121.
- 58) T. Kurobori and N. Takeuchi: Optica Acta **30** (1983) 1363.
- 59) G.R. Fleming and A.E. Siegman (eds): *Ultrafast Phenomena V* (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- 60) 小林哲郎: レーザー研究 **15** (1987).
- 61) L.F. Mollenauer and R.H. Stolen: Opt. Lett. **9** (1984) 13.
- 62) F.M. Mitschke and L.F. Mollenauer: Opt. Lett. **12** (1987) 407.
- 63) L.F. Mollenauer, D.M. Bloom and A.M. DelGaudio: Opt. Lett. **3** (1978) 48.
- 64) L.F. Mollenauer, R.H. Stolen and J.P. Gordon: Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 1095.
- 65) C.P. Ausschnitt, R.K. Jain and J.P. Heritage: IEEE J. Quantum Electron. **QE-15** (1979) 912.
- 66) N. Langford, K. Smith and W. Sibbett: Opt. Commun. **64** (1987) 274.
- 67) N. Langford, K. Smith and W. Sibbett: Opt. Lett. **12** (1987) 817.
- 68) L.F. Mollenauer, N.D. Vieira and L. Szeto: Opt. Lett. **7** (1982) 414.
- 69) L. Isganitis, M.G. Sceats and K.R. German: Opt. Lett. **5** (1980) 7.
- 70) N.J. Frigo, T. Daly and H. Mahr: IEEE J. Quantum Electron. **QE-13** (1977) 101.
- 71) N. Langford, K. Smith and W. Sibbett: Opt. Lett. **12** (1987) 903.
- 72) G.H.C. New: Opt. Commun. **6** (1972) 188.
- 73) G.H.C. New: IEEE J. Quantum Electron. **QE-10** (1974) 115.
- 74) H.A. Haus: IEEE J. Quantum Electron. **QE-11** (1975) 736.
- 75) J.F. Pinto, E. Georgiou and C.R. Pollock: Opt. Lett. **11** (1986) 519.
- 76) K.R. German and C.R. Pollock: Opt. Lett. **12** (1987) 474.
- 77) G.A. Vorob'ev, S.G. Ekhanin, N.I. Lebedeva, S.N. Morev and N.S. Nesmelov: Sov. Phys. J. **18** (1976) 1774.
- 78) R.W. Boyd, M.S. Malcuit and K.J. Teegarden: IEEE J. Quantum Electron. **QE-8** (1982) 1202.
- 79) M.H. Begemann and R.J. Saykally: Opt. Commun. **40** (1982) 277.
- 80) C. Cheng, K.W. Giberson, A.R. Harrison, F.K. Tittel, F.B. Dunning and G.K. Walters: Rev. Sci. Instrum. **53** (1982) 1434.
- 81) H. Gerhardt and T.W. Hansch: Opt. Commun. **41** (1982) 17.
- 82) K.W. Giberson, C. Cheng, M. Onellion, F.B. Dunning and G.K. Walters: Rev. Sci. Instrum. **53** (1982) 1789.
- 83) L.G. Gray, K.W. Giberson, C. Cheng, R.S. Keiffer, F.B. Dunning and G.K. Walters: Rev. Sci. Instrum. **54** (1983) 271.
- 84) D.J. Jackson, E. Arimondo, J.E. Lawler and T.W. Hänsch: Opt. Commun. **33** (1980) 51.
- 85) D.J. Jackson, H. Gerhardt and T.W. Hansch: Opt. Commun. **37** (1981) 23.
- 86) R. Beigang, G. Litfin and R. Schneider: Phys. Rev. A **20** (1979) 229.
- 87) V.M. Baev, H. Schröder and P.E. Toschek: Opt. Commun. **36** (1981) 57.
- 88) R.L. Deleon, P.H. Jones and J.S. Muentzer: Appl. Opt. **20** (1981) 525.
- 89) T.E. Gough, D. Gravel and R.E. Miller: Rev. Sci. Instrum. **52** (1981) 802.
- 90) G. Litfin, C.R. Pollock, R.F. Curl and F.K. Tittel: J. Chem. Phys. **72** (1980) 6602.
- 91) E.K. Kyrö, P.S. Chaghervand, M. Eliades, D. Danzeiser and J.W. Bevan: Rev. Sci. Instrum. **57** (1986) 1.
- 92) V.P. Chebotayev, S.I. Marennikov and V.A. Smirnov: Appl. Phys. B **31** (1983) 193.
- 93) T. Kurobori, N. Shoumura and N. Takeuchi: Opt. Commun. **58** (1986) 409.