レーザーオリジナル

LD励起固体レーザー用Nd:YVO₄結晶

桑野泰彦*・斎藤誠一*

(1990年7月17日 受理)

Nd:YVO₄ Single Crystal for LD Pumped Solid State Laser

Yasuhiko KUWANO* and Seiichi SAITO*

(Received July 17, 1990)

Neodymium doped yttrium vanadate (Nd:YVO₄) single crystals were successfully grown from the stoichiometric melt by Chochralski's method. The effective distribution coefficient of Nd for Nd:YVO₄ growth was 0.57. As-grown crystals of undoped YVO₄ showed a slightly large and wide optical absorption at the short wavelength region near the absorption edge. However it was improved by an annealing at 1200°C for 10 h in an oxygen atmosphere. The absorption by Nd³⁺ in Nd:YVO₄ was very strong compared with that in Nd:YAG of the same Nd concentration. The refractive indices of YVO₄ were also measured by a minimum deviation method. The principal refractive index at $\lambda=1064\text{nm}$ (the main oscillating wavelength of a Nd:YVO₄ laser) was 1.9573(ω) and 2.1652(ϵ).

Key Words: YVO₄, Nd:YVO₄, LD pumped laser, Crystal growth, Optical absorption, Refractive index.

1. はじめに

Nd:YVO₄ (ネオジム添加バナジン酸イットリウム, Nd doped Yttrium Vanadate) 結晶は、半導体レーザーダイオード (LD) 励起固体レーザー材料として優れた性質を有する。例えば Nd:YAG と比べ、レーザー発振しきい値が低く、発振高率が高い。さらに発振出力の励起波長依存性が少ないため、LD の温度管理が緩やかでよい等実用上好ましい特性が確認されている¹⁾。Nd を約 1 at% 添加した Nd:YVO₄ の誘導放出断面積は約 $3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ で Nd:YAG の数倍大きい²⁾が、上準位寿命が約 90 μsec とやや短いので^{1,2)}、CW 発振用として適した材料と言え

る。また、YVO₄ は一軸性結晶であるため直線偏光レーザーが得られる事も特徴となっている。

ところで、Nd:YVO₄ は CLEO (Conference on Laser and Electro Optics) '87 および CLEO '88 で LD 励起高効率発振 (スロープ効率約 50 ~ 60%)^{3,4)} が報告されて以来にわかに注目され始めたが、結晶育成に高度な技術を要するため一般に入手することが困難な状況にあった。結晶育成の研究の歴史は意外に古く、1960 年代の末期から、1970 年代初期にかけて、ベルヌーイ法⁵⁾、フローティングゾーン法⁶⁾、フラックス法⁷⁾、引き上げ法^{8,9)} など種々の方法が試みられ、その後も研究は続けられてきたが、原料の

* 日本電気(株)材料開発試作センター (〒213 川崎市宮前区宮崎4-1-1)

* NEC Corporation, Material Development Center (4-1-1 Miyazaki, Miyamae-ku, Kawasaki, Kanagawa 213)

五酸化バナジウムが分解蒸発し易いため結晶組成が一定せず、良質結晶を得ることが困難で、実用化されなかった。また、レーザー発振実験においてもカラーセンターや熱的な問題でランプ励起ではNd:YAGを凌ぐことが出来なかった⁹⁾。この点についてはLD励起になって大幅に緩和されることになったが、光学的均一性の優れた結晶を再現性よく得る技術は進展していなかった。

本報告ではYVO₄育成のため、この度特に開発した結晶引き上げ技術を用いて行なった結晶育成の概要および得られた結晶の性質、特に光吸収特性と屈折率の測定結果について述べる。なお、Nd:YVO₄の分光(偏光)およびレーザー発振特性については本誌別稿¹⁾に委ねる。

2. 実験方法

2.1 結晶育成および熱処理

結晶育成は一般的な高周波誘導加熱方式の常圧引き上げ装置を用いて行なった。原料は純度99.999%のY₂O₃(酸化イットリウム)、純度99.99%のV₂O₅(五酸化バナジウム)さらに、Ndを添加する場合は純度99.999%のNd₂O₃(酸化ネオジム)の各粉末を使用し、るつぼには直径50 mm、深さ50 mm、板厚1.5 mmのイリジウム製のものを用い、ジルコニア耐火物で保温した。単結晶育成は原料秤量、混合、焼成、坩堝への充填、引き上げ育成、徐冷の順序で行った。結晶引き上げ育成には方位の定まった種子結晶が必要なので、この度は、この種子結晶作りから始めた。そのため、最初の育成は種子結晶の代わりにイリジウム棒を用い、金属棒の先端に固化した多結晶のブロックから単結晶部分を切りだし、それを種子としてある程度の大きさの結晶を作成し、その単結晶から必要方位の種結晶を切り出すという方法を採用した。結晶育成条件は良質結晶を得るための多くの予備実験の結果から決定されたもので、Table Iにまとめて示す。育成結晶の結晶構造の同定は粉末X線回折法により行ない、また、組成解析、Nd偏析係数の決定のための化学分析はICP発光分光法

Table I YVO₄ growth conditions.

Heating System	RF heating (200 kHz)
Crucible	Ir, 50 mm ϕ $\times$ 50 mmH
Raw Material	Y ₂ O ₃ purity 99.9999 % V ₂ O ₅ 99.99 % up Nd ₂ O ₃ 99.999 %
Nd concentration	0, 2.0 at% (in starting material)
Seed	Ir wire a-axis c-axis
Pulling rate	1~3 mm/h
Rotating rate	6 rpm
Atmosphere	N ₂ base O ₂ 0.1~1 %

により行なった。

育成結晶の、熱処理による光吸収特性への影響を調べるため、酸素雰囲気中での熱処理実験を行なった。熱処理は30 mm ϕ の開管中に行ない、酸素流量毎分0.5 l、処理温度は800℃、1000℃、1200℃および1400℃の4種類、処理時間は全て10時間、昇温および降温速度は毎時200℃とした。

2.2 光吸収および屈折率測定

育成結晶および熱処理結晶の吸収特性を島津製作所製の分光光度計UV-365を用いて測定した。まず、ホストの吸収を見るため、undoped YVO₄育成結晶から4 mm $\times$ 4 mm $\times$ 25 mmの試料(c軸)を切りだし光学研磨を施し、吸収スペクトルを測定した。次に、前項に述べた条件に従い、酸素中での熱処理を順次行ない、その都度吸収測定を行なった。次に、主としてNdによる吸収の様子を調べるため、Nd 1 at% doped結晶を厚さ2.0 mmの板状に切りだし(c板)研磨した。なお、比較のため同寸法、同Nd濃度のNd:YAG結晶試料も用意した。吸収測定の波長範囲は200~1100 nmとした。

YVO₄の屈折率測定は精度の高い最小偏角法により行なった。試料には、undoped YVO₄を用いた。YVO₄はジルコニーゼノタイム型の結晶で正方晶形(D_{4h}¹⁹ 14/amd)に属するので光

学的には一軸性を示す。従って、主屈折率つまり、a軸方位とc軸方位の常光、異常光の屈折率を測定すれば、屈折率の方向性に関する情報として充分である。屈折率測定用の単結晶については、特にHe-Neレーザー光による透過試験(インクルージョン、スキャッター)、偏光観察(光学歪み)を厳密に行ない測定試料として十分な均一性が確保されていることを確認し、屈折率の正確な値が得られるよう配慮した。屈折率測定用のプリズムはa軸用とc軸用の2個作成した。プリズムは、屈折率のおおよその値を1.9~2.0と見積って頂角を30度とし、受光面は1 cm×1 cmとした。測定は島津製作所製GM-1精密分光計を用いて行ない、検出器にはNEC製暗視管6929および昭和光機製赤外望遠鏡を用いた。測定光の分光にはリッー応用光学のML-10Nモノクロメータを用いた。

3. 結果および考察

3.1 単結晶育成

Ndを原料中に2.0 at%添加して育成したNd:YVO₄単結晶の外形をFig. 1に示す。結晶寸法は全長50 mm, 平均径約20 mmで、結晶中に割れや光散乱体は全く見られなかった。Table IIに重量71.6 g (仕込み原料に対する結晶化率23%)のNd:YVO₄育成結晶の組成分析の結果をR:Vに換算して示す。ここでRは希土のモル数つまりYとNdとのモル数の和を示し、R:V=1:1であれば化学式通りということになる。結果では全体的にバナジウムが僅かに少ないように見えるが、分析精度±3%を考慮すると、結晶組成比はほぼ1:1と見做せる。次に結晶先端と末端の組成を見ると誤差範囲で一致しているので、組成ずれはほとんどないものと考えられる。このことは、結晶上部下部の光学特性に変化がないことから確認されている。残留物中のバナジウムが幾分減少しているが、これは育成中にわずかに、原料融液表面から分解飛散したためと思われる。次にNd:YVO₄結晶育成におけるNdの実効偏析係数の計算結果について述べる。Table IIIは結晶化率21%のNd:YVO₄

Fig.1 Nd:YVO₄ single crystal.

Table II Mole ratio R:V of Nd:YVO₄ crystal.*

Sample	Mole ratio R (Y+Nd) : V	
Starting material	1	0.97
Crystal top	1	0.98
Crystal tail	1	0.97
Residual melt	1	0.95

* Crystal weight : 71.6 g (Solidification ratio 23%)

Table III Nd Concentration in crystal (ICP analysis).

sample	Nd Concentration (at%)
Starting material	C ₁ =2.23
Crystal top	C ₂ =1.26
Crystal tail	C ₃ =1.36

の、原料中、結晶先端、結晶末端のNd濃度をICP発光分光分析の結果をもとに計算した数値である。実効偏析係数(K_{eff})は次式から0.57であることが判った。

$$K_{\text{eff}} = C_1 / C_2 = 0.57. \quad (1)$$

次に、結晶末端の濃度 C_x は偏析の一般式に従えば、結晶化率 X と初期結晶中のNd濃度 C_i を用い次のように表される。

$$C_x = C_i (1 - X)^{K_{\text{eff}} - 1}, \quad (2)$$

実効偏析係数の計算値0.57と結晶化率0.21を用

いて(2)式より C_3 を計算すると $C_3=1.39$ at%となり、Table IIIの実測値と約2%の誤差で一致した。このことは、Nd:YVO₄結晶育成における実効偏析係数、0.57が正しい事と、YVO₄結晶の引き上げ育成において、偏析の一般式が成立することを示している。実効偏析係数0.57という数値はNd:YAGの0.18に較べ遥かに大きく、結晶へのNd添加が容易な事を示している。実際に育成実験においても、Ndを1%程度添加しても無添加の場合と結晶性に大きな変化は見られなかった。また、2at%以上の添加も容易であった。現在良質結晶が再現性よく得られているが、組成ずれが少なく、光学的性質の優れた良質結晶を得るための条件を要約すると

- (1) 高純度原料を使用する,
- (2) 原料充填時および結晶育成時の温度管理を厳密に行う,
- (3) 原料融液を過熱しない, などであるが、育成炉の構造や、育成パラメーターも勿論重要な要素であり、最適化を計る必要がある。

3.2 育成結晶の光吸収特性

Fig. 2にundoped育成結晶およびそれを酸素中で熱処理した場合の吸収スペクトルを示す。この結果では800℃, 10時間の処理ではas-grown結晶と変わらない結果になっているが、別の結晶では800℃でも脱色された場合もあった。おそらく、結晶育成時の雰囲気ガス中の僅かな酸素分圧の相違によって酸素拡散の活

Fig.2 Absorption spectra of YVO₄.

Fig.3 Absorption spectrum of Nd:YVO₄.

Fig.4 Absorption spectrum of Nd:YAG.

性化エネルギーが変わってくるためと考えられる。LD励起の場合さほど問題とならないが、完全に脱色したい場合は1200℃, 10時間の酸素中処理が適当と思われる。なお1400℃以上では結晶内部に局部的分解によると思われる光散乱体を生じた。Fig. 3にNd:YVO₄C板の吸収スペクトルを示す。Nd濃度は1.0at%, 板厚2.0 mmである。Fig. 4はNd:YAG結晶でNd濃度は同じく1.0at%, 板厚も2.0 mmで同一である。Nd³⁺による吸収はNd:YVO₄のほうがNd:YAGの約2倍以上強い。Nd濃度1 at%のYVO₄ではNd原子の個数は約 $1.2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, 一方, Nd:YAGでは約 $1.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ と、むしろNd:YVO₄の方が単位体積当たりのイオン数が少ないにもかかわらず大きな吸収を示しており、小型レーザーに適した素材であることを示している。特にLD励起マイクロチップレーザーなど、超小型レーザー用として期待される。

3.3 YVO₄の屈折率

屈折率測定には、YVO₄の今後の様々な応用の際の基礎資料とするためundoped結晶を用いた。a軸試料（a軸方向の屈折率を求めるためのプリズム）での2つの屈折率測定値を n_{1a} , n_{2a} , c軸試料での測定値を n_{1c} , n_{2c} とすると、測定結果は $n_{1a}=n_{1c}=n_{2c}$ で $n_{1a}<n_{2a}$ であった。このことからYVO₄は光学的一軸性正号結晶で光軸がc軸であることがわかった。測定結果を主屈折率 ω （常光） ϵ （異常光）にまとめてTable IVおよびFig. 5に示す。測定誤差は0.0005以内である。Fig. 6は波長1000 nmでの屈折率曲面のa-c軸断面を示したもので常光、異常光の屈折率差がかなり大きいことが判る。

今回の測定はundoped結晶を用いたがNdを1 at%程度添加した場合でも然程値は変わらないものと思われる。このことは例えば、YAlO₃の場合から予測できる¹⁰⁾。YAlO₃は二軸性結晶で、波長1000 nmでの主屈折率は $n_\alpha=1.9111$, $n_\beta=1.9250$, $n_\gamma=1.9337$ である。この結晶にNdが1.1at%添加された場合の主屈折率は $n_\alpha=1.9125$, $n_\beta=1.9262$, $n_\gamma=1.9351$ でundopedとNd 1%程度添加された場合の屈折率差はほぼ0.001程度である。こうした例から、YVO₄に

Fig.5 Refractive indices of YVO₄.

Fig.6 Curved surface of YVO₄ refractive index. (a-c cross section)

おいてもNd 1 at%程度の添加では小数点以下3桁目が僅かに増加する程度と推定される。

4. まとめ

高周波加熱引き上げ法により、YVO₄およびNd:YVO₄単結晶を育成したYVO₄は分解性のバナジウム酸化物を原料とするため良質結晶の育成が困難とされてきたが原料および育成中の

Table IV Principal Refractive Indices of YVO₄.

Wavelength (nm)	Refractive Indices	
	ω (Ordinary)	ϵ (Extraordinary)
500	2.0297	2.2679
550	2.0119	2.2428
600	1.9995	2.2247
650	1.9899	2.2111
700	1.9825	2.2007
750	1.9767	2.1924
800	1.9721	2.1858
850	1.9682	2.1804
900	1.9650	2.1759
950	1.9621	2.1720
1000	1.9598	2.1687
1050	1.9577	2.1657
1100	1.9558	2.1631

温度管理を工夫することにより、常圧下で、組成ずれの少ない結晶を得た。さらに、Ndの添加実験からNdの実効偏析係数が0.57であることが明らかになった。育成結晶には短波長域に吸収がみられたが、1200℃、10時間の酸素中熱処理によって改善された。Nd:YVO₄の活性元素Ndによる光吸収の強さは同一濃度のNd:YAGの2倍以上あり、LD励起超小型レーザー用として優れた材料であることが分かった。YVO₄をレーザー用、その他光学用として用いる場合、基礎物性値として屈折率の正確な値が必要となるため、a軸方向およびc軸方向の屈折率測定用プリズムを製作し、主屈折率の測定を行なった。測定値の一例として、Nd:YVO₄レーザーの主な発振波長である、波長1064 nmでは $n_o = 1.9573$ (常光), $n_e = 2.1652$ (異常光) であった。

終わりに、本稿をまとめるにあたり御指導戴いた大阪大学助教授山中正宣氏に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 永本, 中塚, 内藤, 山中, 吉田, 佐々木, 金辺, 中井, 斎藤, 桑野: レーザー研究 18, No.8 (1990).
- 2) 山岸, 山口, 杉元, 横谷, 佐々木, 中井, 山下: レーザー学会第154回研究会報告 RTM-89-16 (1989) 57.
- 3) R.A.Fields, M.Birnbaum and C.L.Fincher: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1885.
- 4) R.A.Fields, M.Birnbaum and C.L.Fincher: CLEO Digest PD3-1 (1988) 460.
- 5) V.I.Popov, Kh.S.Bagdasarov, I.N.Guseva and M.V.Mokhosoev: Kristallografia 13 (1968) 1109.
- 6) Yu.P.Udalov: Izv. Akad. Nauk, SSSR 18 (1982) 1349.
- 7) B.M.Wanklyn: J. Cryst. Growth 54 (1981) 610.
- 8) J.Loriers and M.Vichr: J. Cryst. Growth 13-14 (1972) 593.
- 9) H.M.Dess and S.R.Bolin: Trans. Metall. Soc. AIME 293 (1967) 359.
- 10) K.W.Martin and L.G.DeShazer: Appl. Opt. 12 (1973) 941.