

## 波長可変固体レーザーの物理

植田 憲一

最初に発振したレーザーは、ルビーレーザー ( $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) であり、活性イオンは遷移金属であった。ただし、このレーザーのエネルギー準位は3準位型であり、レーザー発振のために、基底状態のイオンの半分以上を励起する必要があり、その後、研究の中心は発振の容易な  $\text{Nd}^{3+}$  などのランタニド系列の原子による4準位レーザーに移っていった。その後、アレキサンドライト ( $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ) レーザーの登場で、遷移金属レーザーは波長可変レーザーとして脚光を浴びることになったが、長い間それは特別な結晶、アレキサンドライトだけで可能なレーザーのように思われていた。しかし、1986年に、 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  レーザーが広い吸収・発光スペクトルをもち、レーザー励起によってパルス発振、連続発振で700 nm から1.1  $\mu\text{m}$  にわたる広い波長可変性を示したことによって、波長可変固体レーザーの世界は大きく拡大された。その後、 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ 、 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  が出現して、LD (laser diode) 励起による全固体波長可変レーザーができるようになった。これらの波長可変固体レーザーは、波長変換技術の発展と相俟って、その有用性が広く認識されるようになった。また、広い波長可変性によってフェムト秒パルスを発生しうることから、超短パルス超高出力レーザーとしても大きな発展を遂げている。本論文では、波長可変固体レーザーが広い波長可変範囲をもちうる物理学的な根拠を明らかにする。

## 1. 反転分布に必要なエネルギー準位構造

レーザー発振の原理として、上準位の分布数のほうが下準位より多いという反転分布  $\Delta N = N_{\text{up}} - N_{\text{low}}$  に適したエネルギー構造が必要とされる。最初のルビーレーザーは3準位レーザーで、基底状態を下準位としたので、反転分布のために、全分布数の50%以上を上準位に励起する必要があった。しかし、定義式からわかるように、反転分布にとっては、上準位に高密度の分布を形成することと、下準位の分布数を減少させることは同じ意味をもつ。4準位レーザーでは、熱エネルギーより高い準位にある準位を下準位として、実質的に  $N_{\text{low}} = 0$  とすることで、レーザーの可能性を大きく拡大させた。その後の固体レーザーでは、どうすれば4準位的なエネルギー構造を実現できるか、というのが基本的な方向である。

上準位の寿命および誘導放出断面積には、波長依存性とスペクトル幅の依存性がある。自然放出寿命は

$$\frac{1}{\tau} = A = \frac{16\pi^3 \lambda^3}{3\epsilon_0 \hbar} |\mu|^2 \quad (1)$$

のように、波長の3乗に比例する性質をもつので、短波長になると、反転分布の形成が飛躍的に困難となる。ここで、 $\tau$  は自然放出寿命、 $A$  はアインシュタインの  $A$  係数、 $\hbar$  はプランク定数、 $\lambda$  は発光スペクトルの波長、 $\mu$  は行列要素である。短波長、特に紫外線レーザーを現実的に可能なものとしたのは、エキシマレーザーなどのように、下準位が本質的に存在しない結合-自由形ポテンシャルを利用したからである。波長可変固体レーザーの場合、発振波長そのものは近赤外で、それほど短波長というわけではない。しかし、光と原子遷移の相互作用の強さが、スペクトル分布関数  $g(\nu)$  に比例するので、誘

Physics of tunable solid state lasers (1996年5月27日受理)

Ken-ichi UEDA 電気通信大学レーザー極限技術研究センター (〒182 調布市調布ヶ丘 1-5-1)

導放出係数  $W(\nu)$  は

$$W(\nu) = \frac{\rho_\nu}{8\pi h^3 \tau} g(\nu) \quad (2)$$

となる。ただし、 $\rho_\nu$  はレーザー遷移を誘起する光のエネルギー密度である。スペクトル分布関数は

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\nu) d\nu = 1 \quad (3)$$

と規格化された関数なので、幅広いスペクトルをもつということは、図1のように、誘導放出係数のピーク値が小さくなるということの意味する。このような事情は、シャープな発光スペクトルの結晶レーザーの方が発振が容易で、さらに低温にすればますます誘導放出断面積が大きくなる、ということと同じである。こう考えると、発光スペクトルが広く広がった波長可変レーザーでは、ピーク誘導放出断面積が小さくなり、紫外線レーザーを実現したと同じような、特に発振が容易なエネルギー構造が必要となることが理解できるだろう。これを可能にしたのが、光学遷移とフォノンが強く結合したバイブロニック遷移である。バイブロニック遷移は、実質的に下準位がほとんどゼロである4準位と同様に働き、近赤外でレーザー発振することを可能にする。

## 2. バイブロニック遷移

固体結晶の中に添加された活性イオンは、気体原子のように独立ではなく、周囲の原子の影響、すなわち結晶場の影響を受ける。レーザー遷移に関係する電子軌道と結晶場の相互作用が非常に強くなると、レーザー遷移にはレーザー光と活性イオンだけではなく、結晶格子のフォノンが同時に関与するバイブロニック遷移と呼ばれるマルチ・フォノン光学遷移を起こし、そのエネルギー準位は広く連続的に広がったものとなる。次に、その機構を詳しく検討していこう。

遷移金属は周期律表の第4列に相当するので、その電

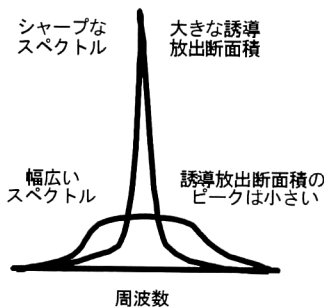


図1 スペクトルの広がりや遷移確率の関係。

子配置は、図2のように4s, 3d軌道までをもつ。電子は内殻から外殻に向かって配置されていくが、第1殻は1s, 第2殻に2s, 2p軌道をもつ。第3殻の3s, 3pまでは順番どおりだが、その後、先に第4殻の4sが埋まって、それから3d軌道に電子が入るようになる。ここで、最初の数字は軌道量子数であり、s, p, d, fは角量子数  $L=0,1,2,3$  に相当する。遷移金属がレーザー結晶に添加されると、外殻の4s電子や3d軌道の電子の1-2個が、化学結合のために使われる。その結果、残った3d電子は直接、結晶場に暴露されるようになり、結晶場の影響を活性イオンが受けるようになる。しかも、遷移金属のレーザー遷移は3d電子であるので、レーザー発振が結晶場の影響を強く受ける理由となっている。

この点は、Nd, Yb, Ho, Erなど、典型的な固体レーザーであるランタニド系列の原子と大きく異なる。ランタニド原子の場合、レーザー作用を生み出す遷移は4f-4f電子遷移であるが、外部との結合は6s電子が関係し、その内側の5s, 5p電子がレーザー遷移に関係した4f電子をシールドするので、結晶場の影響を受けることが少ない。したがって、ランタニド系列のレーザー発振は、多重項のサブレベル、すなわちシュタルク準位間の多数の線スペクトルがたくさん集まったものとして、一定のスペクトルをもつことがあっても、本質的に広い範囲の連続波長可変スペクトルを生み出すことはない。

遷移金属原子のエネルギー準位の表現は  $(2S+1)A$  と書かれる。Sはスピン量子数で、Aは活性原子のサイトの対称性を示しており、 $A_1, A_2, E, T_1, T_2$  などと記述される。

波長可変レーザーとなる固体レーザーでは、遷移金属原子は、たとえば  $Ti^{3+}:Al_2O_3$  のように結晶内の8面体サイトに入っている。結晶場と強い相互作用をする原子のエネルギー状態は、複数の原子によって構成される分子のエネルギー状態と似ており、関係する系全体のエネルギーから見て安定な状態が実際に実現できる。結晶内

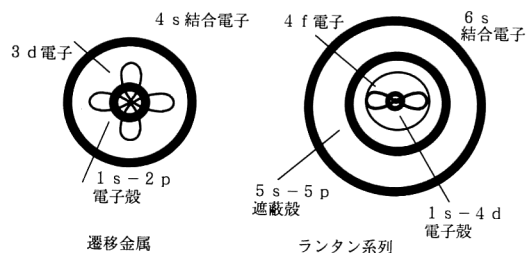


図2 遷移金属とランタン系列原子の電子配置<sup>2)</sup>。

に添加されたイオンのエネルギー準位の解釈は、田辺・菅野理論<sup>1)</sup>が基本となっている。その神髄は、活性イオンと周辺の隣接する6つの原子を一緒に扱って、1つの分子として取り扱うことにある。最初の3d電子軌道は、分子結合と関係して、軌道が形成できるような形に結合される。いわゆる、分子軌道の考えと同じである。そこで、3d準位は2つの準位、3d $\epsilon$ と3d $\Gamma$ に分裂するが、前者は低いエネルギーの初期状態、後者は高いエネルギーをもった励起状態である。エネルギーの分裂シフト量は、もとの3d状態に比べて、3d $\Gamma$ が+6Dq、3d $\epsilon$ が-4Dqである。Dqは結晶場パラメーターで、活性イオンの電子軌道と、周辺結晶原子の軌道の重なりを表現する。この部分は、配位子理論を用いて計算することができる。

3d $\Gamma$ 準位は分子の結合軌道が原子的な3d軌道から大きくずれる。たとえ、原子的な軌道からずれたとしても、結合分子軌道を考えるにはこの原子的波動関数を加算して考えるのが当然である。この線形結合の結果、全体の波動関数が求められ、エネルギー準位が計算できる。3d $\Gamma$ 軌道は、x,y,z軸に伸びた軌道をしていて、隣接する結晶原子に向かって広がっている。それに対し、基底状態の3d $\epsilon$ 軌道は、隣接原子の中間の方向に向かっている。隣接原子は、一般的に負の電荷を帯びているので、そちらに向かう状態がより高いエネルギーをもつのは論理的に当然である。なぜなら、電子は反発する方向に力を受けるからである。これは、光を吸収した遷移金属原子が膨張したようなものであるから、周囲の結晶格子を構成する原子は、外の方方向に力を受けて、平衡点

の周りで振動するようになる。これは、光吸収によって、結晶格子の振動、すなわちフォノンが同時に励起されたマルチフォノン光学遷移<sup>2)</sup>となることを意味している。

典型的な固体レーザーであるランタニド系列のイオンの場合、エネルギー状態に影響を与える順番を考えると、図3のように、大きなものから、原子的なエネルギー、多電子間の反発力( $\sim 10,000\text{ cm}^{-1}$ )、次にスピン軌道相互作用( $\sim 2,000\text{ cm}^{-1}$ )の影響があり、最後に結晶場( $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ )の影響を受ける。一方、3d電子が結晶場に暴露される遷移金属では、スピン軌道相互作用( $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ )より結晶場( $\sim 5,000\text{ cm}^{-1}$ )の影響が大きくなり、その順番が逆転していることに注意しよう。

Struck & Fonger<sup>3)</sup>はいろいろな理論をうまく組み合わせるために、図4のように1つの配位座標で表現した。これは、活性原子と周りを囲む結晶原子の平均距離をパラメーターとするものである。それによって、放物線型のポテンシャル曲線を描くことができ、これは普通の分子エネルギーの表現と同じである。曲率がきつければ、強いトラップである。中心にある活性イオン、原子は、周囲の結晶原子の場の中に、バネがつけられた状態で拘束されており、平衡点からずれると、周囲の結晶場からの反発を受けて元に戻ろうとする運動が生じる。この間の事情は、多原子分子を2原子分子に近似して考える方法と似ている。配位座標を2原子分子の核間距離と同じように考えると、活性イオンが入る平衡位置は、電子軌道の形状と関係して、そのエネルギー状態によって、おのおの若干のズレをもっている。したがって、上

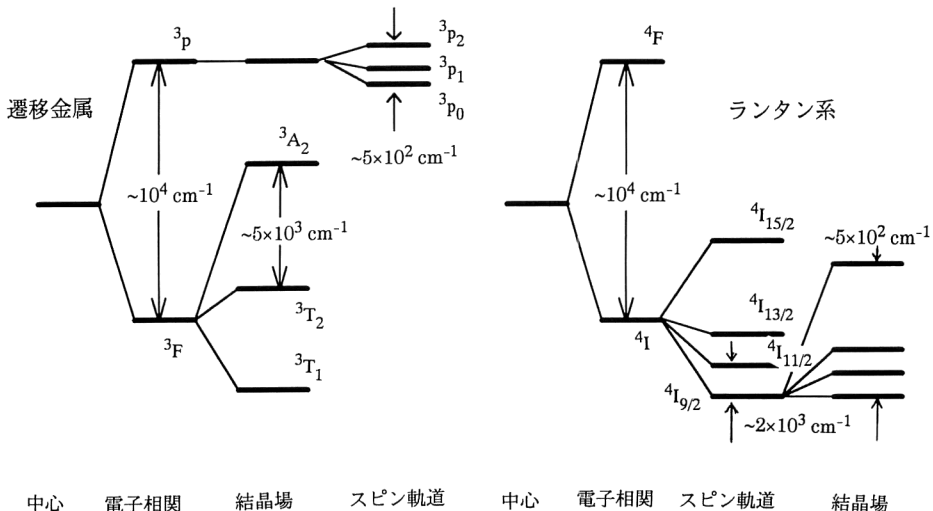


図3 遷移金属とランタン系列原子の各種相互作用の影響。

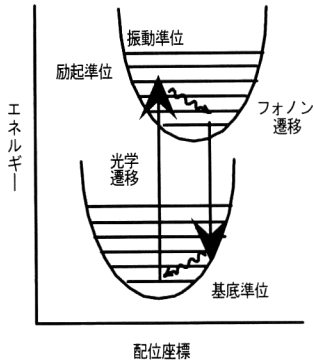


図4 ゼロフォノンの位置が違うので、準エキシマ的なポテンシャルとなり、連続波長可変を可能にする。

準位の最大確率を与える配位座標と、下準位の最大確率座標が異なるのは普通で、それによって、遷移に関する多重項は決定される。これらは、フランク・コンドン原理と同じである。

フランク・コンドン原理によれば、下準位の平衡位置にある原子（ゼロ・フォノン周波数）から光を吸収すると、オフセットの存在のために、上準位では振動準位の高いレベルに励起されるので、その分、量子エネルギー、すなわち、フォノンが発生することになる。このフォノンは活性イオンの近くに局在化しているが、同時に結晶全体の調和振動とも関係している。局在フォノンと全体に分布したフォノンは同じではないが、量子化された調和振動の概念はフォノンと考えられる。

一般に、上準位のゼロ・フォノン位置は、下準位に比べて大きいので、上準位から下準位への光放出遷移は、下準位の右上がり部分に向かって遷移する。波長可変レーザー発振が可能になるのは、このように固体内の準エキシマ遷移ともいべき結合-自由遷移が、フォノンとの結合によって実現するからである。電子軌道だけを見ると、2準位系である遷移金属原子が反転分布を形成して、しかも効率よく発振できるのは、このようにフォノンと結合したバイプロニック遷移は実質的に4準位構造を与えるからである。

バイプロニック遷移の選択率を考えよう。本来ならば、3d電子の場合すべてが同じパリティをもっているので、どの遷移をとってもパリティ禁制遷移である。しかし、振動と結合した双極子相互作用、電気4重極遷移、磁気双極子相互作用の大きさを計算すると、振動と結合した双極子相互作用、すなわち、バイプロニック相互作用が磁気双極子相互作用より2桁以上強いことがわかる。その結果、広く分布した振動と結合したバイ

プロニック遷移は、そのスペクトル範囲ではエネルギーの交換を自由にできる均一広がりをもったひとつの準位として動作するので、蛍光スペクトルで決定される波長可変範囲と、そのフーリエ限界パルス幅の超短パルス特性をもつことができる。その結果、これら波長可変固体レーザーは、数フェムト秒の超短パルスを生産できるレーザーとして注目を浴びている。特に、結晶中の光学的カーレンズ効果によるモード同期レーザーは、安定に超短パルスを生産できるので、広い応用分野を開拓しつつある。

### 3. アレキサンドライト・レーザー

$\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$ アレキサンドライトレーザーは、バイプロニック遷移による波長可変レーザーの代表例で、早い時期から特にレーザーレーダーなどに用いられ、大気中の汚染物質などの検出に威力を発揮してきた。ルビーレーザーと同じ $\text{Cr}^{3+}$ を活性イオンとするが、フォノン結合の強いアレキサンドライト結晶のために、3準位型のエネルギー構造はバイプロニック遷移となって、実質的に4準位型レーザーとなる。そこでは、下準位は仮想的にいつも分布数がゼロの状態を保つ。 $\text{Cr}^{3+}$ イオンはどちらも8面体サイトである $\text{Al}^{3+}$ サイトに置換する。 $\text{Al}^{3+}$ サイトには鏡像対象と反転対象の2種類があるが、78%はレーザー発振チャンネルである鏡像対象のAlサイトに置換して、都合がよい。

$\text{BeAl}_2\text{O}_4$ 結晶はサファイアと同様に、非常によい機械的、熱的性質（表1参照）をもっている。熱伝導係数はサファイアの1/2で、よい光学面をつくれる硬度をもっており、レーザー損傷に非常に強い。ただし、サファイア同様に複屈折性結晶だが、1軸ではなく、2軸性結晶である。屈折率は1.74でa軸とc軸の屈折率差は相対的には小さく0.002である。しかし、a軸とb軸の差は大きく0.005である。偏光成分によって違ったスペクトル強度を示すが、吸収ピークは0.42と0.56  $\mu\text{m}$  (a, c軸)、0.59  $\mu\text{m}$  (b軸)にある。したがって、フラッシュランプ励起が可能である。ただし、励起状態からの吸収(ESA)も存在し、上準位と下準位の分布数の差から、励起の方が効率よくなっているだけである。これは特に、Qスイッチ動作をやらせる場合に深刻となる。

上準位寿命<sup>5)</sup>は $^2\text{E}$ 状態が1.54 ms、 $^4\text{T}_2$ 状態が6.6  $\mu\text{s}$ で、強い温度依存性をもつ。蛍光強度はb軸方向に偏光した場合がいちばん強く、そのため、レーザーロッドはb軸に直角にカットする。そこで、結晶成長はa軸方向にされることが多い。基底状態からの吸収と、励起

表1 波長可変固体レーザーの物理定数.

物理定数	単位	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiCaAlF <sub>6</sub>	MgF <sub>2</sub>
結晶定数	Å				
a 軸		4.763	9.404	4.996	4.623
b 軸		13.003	5.476	9.636	3.052
c 軸		—	4.427	—	—
密度	g/cm <sup>3</sup>	3.990	3.7	2.989	3.170
熱容量	J/g-K	0.775	0.83	0.938	0.989
熱伝導定数	W/cm-K		0.23		0.206
a 軸		33		4.6	
c 軸		35		5.1	
熱膨張係数	10 <sup>-6</sup>				
a 軸		4.8	4.4	22	13.1
b 軸		5.8	6.8	3.6	8.8
c 軸		—	6.9	—	—
屈折率					
a 軸		1.7654	1.7422	1.3902	1.3768
b 軸		1.7573	1.7478	1.3889	1.3886
c 軸		—	1.7401	—	—
屈折率温度係数	10 <sup>-6</sup>				
a 軸		13.1	9.4	-4.2	1.12
b 軸		17.5	8.3	-4.6	0.58
c 軸		—	15.7	—	—
光学的透明範囲	μm	0.14-6.5	0.23-*	—	0.12-6.5
融点	°C	2040	1870	825	1263

\*長波長のカットオフは不明.

状態からの吸収が波長可変範囲を制限する要素で、基底状態吸収は短波長限界を第一義的に決める要素で、長波長になれば急速にその影響はなくなる。一方、励起状態吸収は短波長、長波長、どちらにも影響して、0.77 μm で最小となる。したがって、ここで効率最大の発振が起こる。0.83 μm では、誘導放出断面積と励起状態の吸収断面積が同じ大ききとなり、発振ができなくなる。0.68 μm でも同じ事情で、それ以上短波長は発振できない。誘導放出断面積は  $\sigma = 0.6 \times 10^{-24} \text{ m}^{-2}$  となる。温度が上昇すると、実効的な断面積が増大して、200°C では  $2.0 \times 10^{-24} \text{ m}^2$  となる。Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーなどに比べて吸収断面積が小さいので、非常に強い励起が必要で、そのため、ビーム品質をよく保つことに難点がある。LD で励起できれば都合がよいが、短波長高出力の LD がないので現状では困難である。

#### 4. チタンサファイア (Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>6)</sup>) レーザー

Ti は Al 原子と同じ対称性を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中でもち、8 面体サイトに入っている。Ti<sup>3+</sup> イオンは 3d 電子が 1 個だけなので、基本的に 2 準位構造となる。2 準位構造では、励起状態から吸収して上がる準位が存在しないので、励起状態吸収が原理的にないという特長をもつ。これは、固体レーザーにとって、非常に重要なことである。また、当然のことに、電子相互の反発相互作用がない。スピン軌道相互作用や結晶場効果があるまま残り、結晶場

によって中心場近似で縮退している準位が分裂する。さらにスピン軌道相互作用を考慮すると、3 重に縮退した基底状態は <sup>2</sup>T<sub>2</sub>、2 重に縮退した励起状態が <sup>2</sup>E となる。3 方晶的歪みの結果、<sup>2</sup>T<sub>2</sub> 基底状態を 2 つの接近した準位に分裂させ、スピン軌道相互作用によって、低い方の準位がさらに 2 つに分裂する<sup>7)</sup>。しかし、振動と強く結合し、光子とフォノンが同時に関与したパイロロニック遷移のために、2 準位系だが色素レーザーのように実質的に 4 準位となり、波長可変特性をもつ。

Ti の濃度は普通あまり高くなく、0.15% 程度で、高濃度にするにはできるが、光学的均一性を保つことが難しい。Ti<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はルビーと同じ光学的、機械的性質をもっているが、Ti を添加すると、さらに硬くなる。吸収、発光には偏光特性があり、光学軸に平行な π 偏光の吸収係数は、それに垂直な σ 偏光に比べて約 2 倍大きい。吸収スペクトルには 0.54 μm に吸収の肩がある。吸収は 0.45 μm から 0.60 μm で起こるので、広帯域の励起が可能である。しかし、Ti 濃度が低いので、吸収係数は 2 cm<sup>-1</sup> 程度である。

低温では、レーザー上準位は 3.87 μs である。200 K までは温度に依存しないが、室温では寿命は 3.2 μs で、その後は温度が上がると急速に短くなる。短寿命なので、フラッシュランプ励起には必ずしも適した結晶ではない。基本的に YAG レーザーの第 2 高調波やアルゴンレーザーのようなレーザー励起に適した固体レーザーと

いえる。逆にいうと、吸収スペクトルがこれら非常に普及したレーザーの波長に一致していたことは、チタンサファイアレーザーにとって大きな意味をもっていた。吸収スペクトルと同様に蛍光スペクトルでも、 $\pi$  偏光の方が  $\sigma$  偏光より 3 倍くらい強い。蛍光ピークは  $0.795 \mu\text{m}$  で、断面積は  $4.3 \times 10^{-23} \text{cm}^2$  で、アレキサンドライトレーザーに比べてはるかに大きい。このように、 $\text{Ti}^{3+}$  だけだと問題はないのだが、Ti には  $\text{Ti}^{4+}$  になりやすい傾向があり、ある割合は 4 価のイオンとなる。この  $\text{Ti}^{4+}$  がレーザー結晶中の吸収の原因であることが実験的<sup>9)</sup> にわかっている。この点が、 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  レーザーがよいレーザーになる可能性が分光学的な研究で示された後も、ある時期まで非常に普及するといったわけではなかった理由である。10 年ほど前から、結晶作成の技術がいろいろ開発されて、結晶成長やポスト成長アニーリングなどによって、 $\text{Ti}^{4+}$  を減少させることが試みられて成功をおさめた。

そこで、 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  レーザーの特性指数として、励起ピーク ( $0.49 \mu\text{m}$ ) とレーザー発振波長 ( $0.80 \mu\text{m}$ ) の吸収係数の比率を使う。実験によれば、レーザー発振波長での吸収は Ti 濃度の 2 乗に比例<sup>9)</sup> することがわかった。2 乗特性から、吸収の原因となっているのは、Ti 対、つまり、 $\text{Ti}^{3+}$  と  $\text{Ti}^{4+}$  のペアが生成されていることを意味した。Ti のうち、わずか 3% 程度が  $\text{Ti}^{4+}$  である。特性指数は当初 5 程度であったが、結晶成長とアニーリング技術が改良された結果、今では 100 程度にまで改善された。YAG レーザーの 2 倍高調波などを使えば、低い閾値で発振させることができる。吸収係数は約  $1 \text{cm}^{-1}$  である。またレーザー励起では、必要な領域のみを励起しレーザー損傷強度に近いくらい強い励起を行うことが、よい動作条件をつくる方向である。フラッシュランプ励起は、上準位寿命が短いことから、かなり難しい。同時に、マイクロ秒のパルス整形回路 (PFN) でフラッシュランプを点灯するのも、短時間に大電流を投入することになるので、ランプの破壊入力から、非常に厳しい。

## 5. $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ と $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$

この波長可変固体レーザー<sup>9)</sup>は、アレキサンドライトレーザーとチタン・サファイア・レーザーの間の波長を埋める重要な役割を果たす。同時に、最近の高出力 LD の技術進歩と重ね合わせると、全固体レーザーの実現という意味でも重要である。しかも、アレキサンドライトレーザーはフラッシュランプ励起が可能だが利得が低

い、そして、チタンサファイアレーザーが利得は高いが上準位寿命が短くフラッシュランプ励起に不適だ、という問題に、ある程度両立する条件を与える可能性がある。すなわち、LiCAF、LiSAF は利得は高いが、フラッシュランプで励起できる程度の寿命をもつということである。そうするには、 $Dp/B$  比が約 2.15 程度の物質を選択すればよい。この場合、 $^2\text{E}$  と  $^4\text{T}_2$  準位はほとんど同じエネルギーをもち、その結果、励起された  $\text{Cr}^{3+}$  の多くは  $^4\text{T}_2$  に存在するようになる。そこで、実効的な誘導放出断面積は大きくくなって、利得は高くなる。これらの結晶の場合、Cr を囲んでいる F 原子は、隣のサイトと両方で分け合っているわけでないので、遮蔽効果が働くと考えられている。このため、5% 程度の濃度まで濃度消光が観測されず、寿命は長いことになる。

熱的性質、機械的性質は、酸化物結晶ほどレーザーに適していない。熱伝導率はアレキサンドライトの 1/4 程度で、LiCAF の問題は、熱膨張係数が軸によって大きく違うという点にある。a 軸には  $22 \times 10^{-6}/\text{K}$  で、c 軸には、 $3.6 \times 10^{-6}/\text{K}$  と、約 6 倍も違う。このため、結晶としてはサファイアやアレキサンドライトに比べて本質的に弱いのが欠点である。YLF と同じように、屈折率の温度係数はマイナスで、熱レンズ効果や熱複屈折の影響を最小にするように働く。当然、複屈折結晶で、屈折率が小さい。

吸収ピークは  $\pi$  偏光で  $0.425 \sim 0.628 \mu\text{m}$  で、 $\sigma$  偏光で  $0.423 \sim 0.622 \mu\text{m}$  にある。長波長の吸収ピークは  $\pi$  偏光で、短波長の吸収は  $\sigma$  偏光が強い。

上準位寿命は Cr:LiSAF で  $67 \mu\text{s}$  で室温まで一定である。一方、Cr:LiCAF は 100 K までは一定で、低温では  $215 \mu\text{s}$ 、室温で  $172 \mu\text{s}$  である。Cr:LiCAF は  $0.76 \mu\text{m}$  が中心で、 $0.132 \mu\text{m}$  の線幅をもつ。一方、Cr:LiSAF は  $0.84 \mu\text{m}$  で、線幅は  $0.197 \mu\text{m}$  である。 $\pi$  偏光の方が発光が強く、LiCAF では 1.5 倍、LiSAF では 3 倍となる。

## 6. その他の波長可変固体レーザー

波長可変固体レーザーには、これ以外にも、Cr:GSGG、Cr:YSAG、Cr:GSAG などがある。また、Co:MgF<sub>2</sub>、Ni:MgF<sub>2</sub>、V:MgF<sub>2</sub> などは、ルビーレーザーの発明直後から波長可変が可能な固体レーザーとして古くから知られている。しかしこれらは、低温 ( $\approx 80 \text{K}$ ) でないと発振しない。波長可変固体レーザーは最初、酸化物結晶から始まったが、これは酸化物原料の方が高純度の材料を入手しやすかったという事情も一因である。し

かし、半導体産業の発展と共に、高純度のフッ化物の製造がさかんになるにしたがい、よい品質のフッ化物レーザー結晶を育成することが容易になってきた。特に、フォノン結合が重要な波長可変レーザーでは、今後ともフッ化物結晶で大きな進歩が起こることが期待されている。

さらに、当初、アレキサンドライトレーザーがもっともよく使われたが、これは高出力が可能なフラッシュランプ励起ができたことが理由である。レーザー励起でも、アルゴンレーザーやYAGレーザーの第2高調波といったような大げさなレーザーが必要では、その応用分野は限られたものであった。しかし、同じレーザー励起でもLDによる直接励起ができるようになって、その環境は大きく変わったといわなくてはならない。その意味で、全固体レーザーによる広帯域波長可変、超短パルスレーザーなどは、これら結晶レーザーの可能性を根本的に変えつつあるといえる。

波長可変固体レーザーは、装置として紹介され、その有用性にばかり視点が集中する傾向がある。しかし、固体内の原子のエネルギー状態が、その分光学的性質、レーザーの特性を決定する最大の要因であるので、本論文ではあえて、レーザー装置ではなく、波長可変固体レーザー“結晶”とそのエネルギー状態に中心をおいた。これらの考察からわかるのは、活性イオンの吸収発光特性を決定するものは、第一義的には活性イオンそのものであるが、実際にはイオンがどのような結晶場のなかに置かれているか、という事情が大きな作用をするという事実である。活性イオンそのものは人為的に制御できるものではないが、一方、結晶場条件は、ある場合は新しい材料を開発することで、よりレーザーに適したポテンシャルをイオンに提供することができる可能性を秘めている。しかも、光の吸収・放出の過程以外にも、結晶に

は、光学的異方性、非線形光学効果など、様々な影響を与える要素が存在している。これまでは、YAG結晶のように、等方的で、これらの影響を受けない結晶がよい結晶とされてきたが、将来は、むしろ積極的にこれらの特性を利用して、吸収、発光、伝播特性を制御する方向に発展することもあり得る。今回は、アップコンバージョンレーザー、カスケード励起など、結晶内のエネルギー移動効果について紹介する余地がなかったが、これらも含めて考えれば、結晶レーザーの能力のうち、われわれが利用しているのはほんのわずかの入り口にすぎない、ということがわかるだろう。

## 文 献

- 1) Y. Tanabe and S. Sugano: "On the absorption spectra of complex ions," J. Phys. Soc. Jpn., **9** (1954) 753-779.
- 2) N. Barnes: "Transition metal solid-state lasers," *Tunable Lasers Handbook*, ed. F. Duarte (Academic Press, 1995) pp. 219-292.
- 3) C. W. Struck and W. H. Fonger: "Unified model of the temperature quenching of narrow-line and broad-band emissions," J. Lumin., **10** (1975) 1-30.
- 4) J. Walling, O. Peterson, H. Jentsen, R. Morris and E. O'Dell: "Tunable alexandrite lasers," IEEE J. Quantum Electron., **QE-16** (1980) 1302-1314.
- 5) J. Walling, D. Heller, H. Saumuelson, D. Harter, J. Pete and R. Morris: "Tunable alexandrite lasers," IEEE J. Quantum Electron., **QE-21** (1985) 1568-1580.
- 6) P. Moulton: "Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," J. Opt. Soc. Am. B, **3** (1986) 125-133.
- 7) R. Aggarwal, A. Sanchez, R. Fahey and A. Strauss: "Magnetic and optical measurements on Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals for laser applications," Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 1345-1347.
- 8) A. Sanchez, A. J. Strauss, R. L. Aggawal and R. E. Fahey: "Crystal growth, spectroscopy and laser Characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," IEEE J. Quantum Electron., **QE-24** (1988) 995-1002.
- 9) S. Payne, L. Chase, H. Newkirk, L. Smith and W. Krupke: "LiCaIF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>: A promising new solid state laser material," IEEE J. Quantum Electron., **QE-24** (1988) 2243-2252.