

氏名（本籍） あい かわ しゅう  
相 川 脩（長崎県）  
学位の種類 博士（理学）  
学位記番号 甲第1289号  
学位授与の日付 2023年3月19日  
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当  
学位論文題目 **Development of mid-infrared tunable  
laser based on transition-metal-doped  
chalcogenides**  
(遷移金属イオン添加カルコゲナイドを用いた中赤外レーザーの開発)

論文審査委員 (主査) 教授 齋藤 智彦  
教授 木下健太郎 教授 宮川 宜明  
教授 宮島 顕祐 客員教授 和田 智之

## 論文内容の要旨

本論文は、遷移金属イオンを添加したカルコゲナイド（II-VI 族半導体）を用いた波長可変中赤外パルスレーザーの開発について、実験的研究の結果を記述したものである。

中赤外領域には、分子の吸収スペクトルが数多く存在するため、広い波長可変性を備えた中赤外パルスレーザーは、微量ガス計測・環境リモートセンシング・医療・高エネルギー物理など様々な領域に応用することができ、その開発は極めて重要である。現在、中赤外領域において波長可変な光源としては、非線形周波数変換技術を用いたレーザー光源、量子カスケードレーザー、希土類添加結晶を用いた固体レーザー、遷移金属イオン添加 II-VI 族半導体を用いた固体レーザーなど多くの種類が開発されている。

本研究で我々は特に、大きなパルスエネルギーを得ることができる魅力的な固体レーザー材料として注目を集める、遷移金属イオンを添加したカルコゲナイドを用いた固体レーザーの開発に着目した。同材料は、ホスト結晶中のホストサイトの四面体四配位対称性に由来する大きな誘導放出断面積と、添加イオンの電子状態とホスト結晶の格子振動の強い相互作用（パイブロニック相互作用）

による広い蛍光バンド幅を有するため、広い波長領域で利得を得ることができる。有望な遷移金属イオン添加カルコゲナイド結晶として最初に台頭したのはCr:ZnSeである。中赤外波長可変固体レーザーの研究開発では、さらなる連続発振領域の拡大や、同材料群を用いたレーザーシステムの開発が進められている。

本学位論文では、複合活性媒質を用いたレーザー発振器の開発を進めた。さらに、出力エネルギーの拡大を目指し、増幅器を用いたエネルギースケールアップおよびそれらに関連する遷移金属イオン添加カルコゲナイドの光学特性の評価を行うことを目的として、研究開発を推進した結果を示す。

本論文は全5章から構成されている。

第1章は「序論」として、本論文の研究背景を述べるとともに、中赤外領域の特徴と、中赤外固体レーザーの過去の研究報告についてまとめた。特に従来の中赤外固体レーザー材料の問題点や課題を記述している。これらの背景と課題を踏まえ、序論の最後に本論文の目的および構成に関して述べる。

第2章では、遷移金属イオン添加カルコゲナイドの光学特性についてまとめた。本研究では2つのCr<sup>2+</sup>添加カルコゲナイド(Cr:ZnSe, Cr:CdSe)をレーザー媒質として利用し、それぞれの吸収スペクトルと蛍光スペクトルを取得した。その結果、両媒質の吸収スペクトルが波長2 μm近傍で重複する領域があることが明らかになり、波長2.01 μmのTm:YAGレーザーで励起することで、両媒質を同時にレーザー発振させる複合媒質発振試験の着想を得た。

第3章では、実際にCr:ZnSe, Cr:CdSeを用いてレーザー発振器を構築し、発振試験を行ったため、その結果をまとめている。また、レーザーの連続発振領域拡大のために、前章の結果から着想に至った、複合媒質(CAM)レーザー発振器を構築し、発振試験を行ったため、その結果を記述している。励起光源には波長2.01 μmのQスイッチ動作Tm:YAGレーザーを用いた。それぞれ単独の結晶を用いた発振試験において、Cr:ZnSeレーザーについては、波長2.18–2.83 μm ( $\Delta\lambda = 0.65 \mu\text{m}$ )の波長可変領域を実現し、波長2.38 μmで最大パルスエネルギー4.98 mJを達成した。Cr:CdSeレーザーについては、波長2.22–3.04 μm ( $\Delta = 0.82 \mu\text{m}$ )の波長可変領域を実現し、波長2.54 μmにおいて最大パルスエネルギー2.42 mJを達成した。また、CAMレーザー発振試験においては、波長2.15–3.04 μm ( $\Delta\lambda = 0.89 \mu\text{m}$ )の波長可変領域を実現し、波長2.44 μmにおいて最大パルスエネルギー5.96 mJを達成した。CAMレーザーによって連続発振領域が0.03 μm短波長側に拡大した要因としては、Cr:ZnSeとCr:CdSeのそれぞれの蛍光領域の重複と、全体の結晶長が大きくなり、励起光の吸収量が増大したことによるものである。

第4章では、中赤外レーザーのさらなるエネルギースケールアップを目的として、Cr:CdSeを用いたシングルパス増幅試験を世界で初めて実施したため、その結果を記述している。増幅器用の結晶として、波長1.9–3.3 μmに対して反射防止コーティングを施したCr:CdSeを使用した。その結果、波長可変領域2.27–

2.98  $\mu\text{m}$  を達成し、波長 2.40  $\mu\text{m}$  において最大取り出し効率 70.3 %が得られた。最後に第 5 章では、得られた主要な知見をまとめて、本論文を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

中赤外領域（波長 2  $\mu\text{m}$ –20  $\mu\text{m}$ ）には分子の振動や回転による吸収線が存在するため、広い波長可変性を備えた中赤外パルスレーザーは、多種多様な分子の吸収や散乱を利用したガス検出、リモートセンシング、医療、さらには高エネルギー物理学実験といった様々な分野への応用が可能である。例えばレーザー医療分野では、特定の生体分子の分子振動を選択励起することにより、治療領域を限定でき、加えて紫外レーザーで懸念される DNA への突然変異的な損傷も回避できるため、今後の発展が期待されている。このような中赤外パルスレーザーにはいくつか種類があるが、中でも、遷移金属イオン添加カルコゲナイドを用いた固体レーザーは、広い波長領域で大きな利得を得ることができるために近年注目されている。しかしながら、更なる連続発振領域の拡大や、増幅器の特性評価等、残されている課題も多く、未開拓の分野となっている。

このような背景の下、本論文において学位申請者は、遷移金属イオン添加カルコゲナイドを用いた中赤外パルスレーザーの広帯域化と高出力化という 2 つの課題を克服するために、 $\text{Cr}^{2+}$ 添加カルコゲナイド、 $\text{Cr}:\text{ZnSe}$  と  $\text{Cr}:\text{CdSe}$  に着目し、これらを用いたレーザー発振器および増幅器の開発を実施した。本論文は英文で全 5 章から成る。

第 1 章は序論であり、本論文で行われた研究背景とこれに基づいた研究目的と論文構成が述べられている。まず、中赤外パルスレーザー光の科学的・技術的意義、およびその幅広い応用可能性が説明され、応用を実現するために必要な要件、すなわち広帯域化と大強度化の重要性が記述されている。次に中赤外パルスレーザー開発の歴史と現状が説明され、特に遷移金属イオン添加カルコゲナイドを用いた固体レーザーの優位性と開発の意義が説明されている。最後に、本論文の目的と論文構成が述べられている。

第 2 章には、遷移金属イオン添加カルコゲナイドの電子構造の概略とレーザー発振媒体としての特長、及び、レーザー発振の基本原理が記述されている。また、本論文で扱う  $\text{Cr}:\text{ZnSe}$  と  $\text{Cr}:\text{CdSe}$  の結晶の光学的性質が述べられ、吸収および蛍光スペクトルの測定結果が示されている。この結果、両者の吸収スペクトルには波長 2  $\mu\text{m}$  付近で重なりがあり、単一の  $\text{Tm}:\text{YAG}$  レーザー（波長 2.01  $\mu\text{m}$ ）で両方の結晶を励起できることが説明されている。

第 3 章には、波長可変領域の拡大の為の研究開発結果が記述されている。学位申請者はまず、 $\text{Cr}:\text{ZnSe}$  と  $\text{Cr}:\text{CdSe}$  それぞれの結晶について、Q スイッチ  $\text{Tm}:\text{YAG}$  を励起光源に用いた場合のレーザー発振特性の評価を行った。その結果、 $\text{Cr}:\text{CdSe}$  レーザーについては、波長可変領域 2.18  $\mu\text{m}$ –2.83  $\mu\text{m}$ 、ポンプエネルギー 22 mJ のときに最大パルスエネ

ルギー4.98 mJ (波長 2.38  $\mu\text{m}$ )、同様に Cr: CdSe レーザーについては、2.22  $\mu\text{m}$ –3.04  $\mu\text{m}$ 、2.42 mJ (波長 2.54  $\mu\text{m}$ ) を達成し、過去の報告と同等以上であることを確認した。そして、この結果と第 2 章の考察から、Cr: ZnSe と Cr: CdSe の 2 種類のレーザー結晶を同時に利用した共振器を構成し、波長可変領域 2.15  $\mu\text{m}$ –3.04  $\mu\text{m}$ 、ポンプエネルギー22 mJ のときに最大パルスエネルギー5.96 mJ (波長 2.44  $\mu\text{m}$ ) を達成し、波長可変領域の下限を 2.18  $\mu\text{m}$  から 2.15  $\mu\text{m}$  に広げることに成功した。この拡大幅は大きなものであり、現在、世界中で数多くの研究者が波長可変領域の拡大を目指して様々な材料を模索している中、既にレーザー発振が確立している Cr: ZnSe と Cr: CdSe を組み合わせることで、このように波長可変領域が拡大できたことは、極めて大きな意義がある。

第 4 章には、高出力化の為の増幅器の研究開発結果が記述されている。まず、レーザーの高出力化の為の励起光強度の増大化には光学結晶の損傷のリスクが伴う為、増幅器の開発が不可欠であることが述べられ、中赤外領域で重要な結晶であるにも関わらず未だ増幅器開発の報告の無い Cr: CdSe について、シングルパスの増幅器を構築して基本特性の計測を行ったことが説明されている。この結果、増幅試験に成功し、なおかつ約 66% という高い取り出し効率を達成した。これは Cr: ZnSe の約 39%、Ti: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の約 10% と比較して大きな優位性があり、今後の発展が期待される結果である。

第 5 章では、以上の成果のまとめが述べられている。

以上のように、本論文において学位申請者は、波長可変な中赤外パルスレーザー光源として近年さかんに研究されている遷移金属イオン添加カルコゲナイドレーザーについて、複数のレーザー媒質を利用したレーザー共振器を構築することで、波長可変領域を大きく広げた。さらに未試験であった Cr: CdSe のシングルパス増幅試験に成功して高い取り出し効率を達成した。これらのいずれも、未達成であった研究開発テーマであり、今後の研究にも大きな影響を与えるものである。従って、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分に価値のあるものと認める。