マイクロ固体フォトニクス研究会 第9回 レーザー学会「ユビキタス・パワーレーザー」専門委員会

# 社会連携研究部門における 光学材料の物性評価

令和2年(2020年)7月8日(水) 自然科学研究機構 分子科学研究所 研究棟 201室

佐藤庸一

<sup>1</sup>理化学研究所 放射光科学研究センター <sup>2</sup>分子科学研究所 社会連携研究部門 yoichi.sato@spring8.or.jp



### レーザー媒質の物性評価の必要性

## 分光計測および計測装置

### 熱物性計測および計測装置

### 理論計算で補完できる物性値

### まとめ





## 例)Nd:YAGの誘導放出断面積

- **2.8** W. Koechner : Solid State Laser Engineering 6<sup>th</sup> ed. (Springer, New York, 2006) p.55.
- **3.0** A. A. Kaminskii : *Laser Crystals 2<sup>nd</sup> ed.* (Springer, Berin, 1990) p.332.
- 4.6 A. E. Siegman : *Lasers* (University Science Books, Sausalito, 1986), p.290.
- 4.9 M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, and S. Shirasaki : J. Appl. Phys. 67 (1990) 457.
- 6.1 K. Fuhrmann, N. Hodgson, F. Hollinger, and H. Weber : J. Appl. Phys. 62 (1987) 4041.
- 6.5 R. C. Powell : *Physics of Solid-State Laser Materials* (Springer, New York, 1998) p.319.
- **8.8** T. Kushida, H. M. Marcos, and J. E. Geusic : Phys. Rev. 167 (1967) p.289.

9.0 A. Yariv and P. Yeh : *Photonics*  $6^{th}$  *ed.* (Oxford University Press, New York, 2007) p.297. (10<sup>-19</sup>cm<sup>2</sup>)

- 文献値は収束の気配がない
- 実際には熱伝導率や熱膨張なども文献により値はバラバラ
- 問題は測定法なのか、材料なのか、それとも定義そのものか
- 結局、自分の試料は自分で計測しなければ信じられない

## 代表的な分光特性評価

### 分光計測

- 透過スペクトル計測(吸収係数)
- 蛍光スペクトル計測(誘導放出断面積)
- 蛍光時間分解計測(蛍光寿命)
- 最小偏角法(屈折率)
- フーリエ変換赤外分光(赤外吸収端)

### 熱物性計測

- レーザーフラッシュ法(熱伝導率)
- 温度変調多重反射計測(屈折率温度係数)

### 理論計算

- Judd-Ofelt解析(自然放出寿命)
- 密度汎関数法(弾性係数)
- 直接法によるフォノン計算(比熱)
- 準調和近似によるフォノン計算(熱膨張係数)

## 分光計測および計測装置



### 1at.% Nd:YAG ceramics の蛍光スペクトル

分光器(モノクロメーター)

#### Triax-550 + IGA512-1-1 (HORIBA Jobin-Yvon)



#### InGaAs7レイ, 800-1700nm (JOBIN-YVON, IGA-512)



ホトマル, 400-1200nm (浜ホト, R1767)



## **TRIAX-550**



### 3-type of gratings

<u>Slit width = 1 mm</u> ↓ Resolution 1.55 nm (Grating: 1200 gr/mm)

Resolution 3.1 nm (Grating: 600 gr/mm)

Resolution 6.2 nm (Grating: 300 gr/mm)

Highest spectral resolution of 0.05 nm (effective value)

透過スペクトル計測のセットアップ



透過スペクトル計測例



# 吸収係数を計測した方が良い理由

Y. Sato and T. Taira, IEEE JSTQE 11, 613 (2005).



同じ0.5at.%のNd添加濃度をでオーダーした試料であるにもかかわらず、Ndによる光吸収の大きさは異なっている

濃度指定して業者から光学結晶を 購入しても、正しい濃度かどうかを 判断する手段が無い

幸いなことに濃度そのものは設計パラメータ としては二次的。最低限必要なパラメータは 自分で計測したい

レーザー結晶のNd添加濃度評価に関して外注評価機関7社に委託した結果 1at.% Nd:GdVO4のNd定量分析結果

1at.% Nd:GdVO <sub>4</sub> (Shandong July 2002)							
Method	XRF-EDX	XRF-WDX (1)	XRF-WDX (2)	EPMA-EDX	EPMA-WDX	ICP-AES (1)	ICP-AES (2)
C <sub>Nd</sub> (at.%)	1.27	0.866	0.462	1.18	0.399	0.529	0.554

蛍光スペクトル計測のセットアップ





### Scientific Materials製Nd:YAG単結晶



### 数10℃の温度変化で、共振器の熱変調のみならず、利得自体が変化

Y. Sato and T. Taira, Opt. Mat. Express 2, 1076 (2012).

## 同種材料でも異なる分光特性

Nd:YAG, Transition between  ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ 



極端な話、物性値とはいえNd濃度、製法、製造ロットに依存している

Y. Sato and T. Taira, Opt. Mat. Express 1, 514 (2011).

時間分解蛍光計測のセットアップ



## 時間分解蛍光計測例

#### 2.0at.% Nd:YAG単結晶 商品名"Super YAG" by FEE



Measured by photo-multiplier (R1767, Hamamatsu PK) Pumped by 808nm OPO-output (MOPO-HF, Spectra Physics) Filtered by monochrometer (TRIAX-550, JOBIN YBON)

蛍光寿命評価法: V. Lupei et al., JOSAB 19, 360 (2002).

<u>励起直後の蛍光緩和を考慮</u> CNYAG-57 167us CNYAG-62 182us CNYAG-67 187us ↓ **蛍光量子効率** CNYAG-57 167/280=0.60 CNYAG-62 182/280=0.65 CNYAG-67 187/280=0.67

CNYAG-57 201us CNYAG-62 215us CNYAG-67 217us ↓ **蛍光量子効率** CNYAG-57 201/250=0.80 CNYAG-62 215/250=0.86 CNYAG-67 217/250=0.87

## その他の利用可能な分光器

### 1m分光器 Res.=0.01nm (日本分光, CT-100C) ※現在はSPring-8に設置



25cm 分光器 Res.=0.4nm (日本分光, CT-25)



MCT, 2-16µm (EG&G, J15D14)





プリズムに光を入射した際 入射光と出射光の角度は、 プリズムへの入射角とプリ ズムからの出射角が等しく なった時に最小の値を取る





計測誤差~0.0003



ステージの上にプリズムを載せ、ステージを回転 させて最小となる入射光と出射光の角度を計測

## 屈折率計測例



Y. Sato and T. Taira, Opt. Mat. Express **4**, 876 (2014).

## フーリエ変換赤外分光

#### <u>光学フォノンの観察装置</u> 赤外反射および吸収を計測し 遷移双極子をつくる振動モードを同定



フーリエ変換型赤外分光装置 (FT/IR-6300、日本分光)

赤外領域における 希土類による吸収 の計測

赤外領域における光学窓として性能(波長帯域など)を評価

ー般的な用法はIRデータベース と比較することでの主成分分析 (有機物および一部の無機物) に供される

## フーリエ変換赤外分光計測例

80

60

40

20

0

5.6

**Fransmittance** (%)

光学フォノン特性 (赤外吸収端)は 製法や製造ロット などにほとんど依 存しないが、希土 類添加量で変化





Y. Sato et al., ICL'08, Lyon, France, July 7-11, Tu-P-62 (2008).

# 熱物性計測および計測装置



T. Tsunekane, and T. Taira, APL, 90, 121101 (2007). 常包, 平等,第54回 応用物理学関係連合講演会, 27p-J-9

### **Stress induced birefringence**

$$\Delta n_{r} - \Delta n_{\phi} = \frac{n_{0}^{3} \left( P_{11} - P_{12} + 4P_{44} \right)}{48\pi} \cdot \frac{r^{2}}{r_{0}^{2}} \cdot \alpha_{0} \eta_{h} P_{p} \cdot \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \cdot \frac{\frac{1}{L} \frac{dL}{dT}}{\kappa}$$

### **Stress induced lensing**

$$\frac{1}{f_{\rm TM}} = \frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\pi r_0^2} \cdot \frac{(10\nu - 6)P_{11} + (22\nu - 10)P_{12}}{32(\nu - 1)} n_0^3 \eta_h P_p \cdot \frac{\frac{1}{L}\frac{dL}{dT}}{\kappa}$$

**Thermal lensing** 

dn  $=\frac{1-\exp(-\alpha_0 L)}{2\pi r^2}$ 

# 従来からの報告値と実測値の比較

Y. Sato, and T. Taira, Opt. Express, **14**, 10528 (2006).

	<u>室温における熱伝導率</u>	(c-axis)	
YAG	:10.5W/mK (従来値)	→ <b>10</b>	.1W/mK
YVO <sub>4</sub>	:5.1W/mK (従来値)	→ <b>12</b>	.1W/mK
GdVO <sub>4</sub>	:11.1W/mK (従来値)	→ <b>10</b>	.4W/mK

Y. Sato and T. Taira, Opt. Mat. Express 4, 876 (2014).

	室温における熱膨張係	<u>数(a-axis)</u>
YAG	:2.5×10 <sup>-6</sup> /K (従来値)	$\rightarrow$ 6.13 $\times$ 10 <sup>-6</sup> /K
YVO <sub>4</sub>	:4.43×10 <sup>-6</sup> /K (従来値)	$\rightarrow$ 1.76 $\times$ 10 <sup>-6</sup> /K
GdVO <sub>4</sub>	:2.16×10 <sup>-6</sup> /K (従来値)	$\rightarrow$ 1.19×10 <sup>-6</sup> /K
α of YVO	0.3 ~ 13.5×10⁻6/K	P. A. Loiko et al., Appl. Opt. 52, 698 (2013) Z. Huang et al., J. Sol. Stat. Chem. 185, 42 (2012).





#### フラッシュ法熱拡散計測装置 (LFA447、NETZSCH GmbH)

#### 均一な強度分布を持つ光を試料に 照射して、負荷された熱量による 温度変化速度から熱拡散係数を計測。



温度上昇カーブ(時間依存性)



## 熱伝導率計測の例

### 熱伝導率 $\kappa$ は熱拡散係数Dと密p、比熱 $C_{P}$ の積で与えられる。

 $\kappa = \rho C_P D$ 

繰り返し誤差:1%以下



疑似一次元熱拡散法



赤外輻射の影響低減



Y. Sato, and T. Taira, Opt. Express, 14, 10528 (2006).





示差走査熱量計測(DSC)の原理 (Difference scanning calorimetry)  $W_{1}\Delta t = \left(C_{p} \cdot M + C_{p}' \cdot M'\right)\Delta T$ 試料側投入電力 試料熱容量 試料容器熱容量 温  $W_{2}\Delta t = \left(C_{p}^{r} \cdot M^{r} + C_{p}^{\prime} \cdot M^{\prime}\right)\Delta T$ リファレンス側投入電力 リファレンス 熱容量 

NETZSCH DSC204 F1 / μ-sensor Sample size : φ5 x 1 mm Reference : sapphire

# 熱膨張係数計測装置(導入予定)

**Highly precision** 

polishing required

### 熱膨張係数の計測手法

- **Absolute methods**
- •Optical interferometric method.
- •X-ray diffraction method.
- •Telemicroscope method. ``
- Light scan method

Read Knife edge

#### **Relative methods**

- •Push-rod method. > ISO7991, ISO17562
- •Mechanical lever method.
- •Optical lever method.

Enhance expansion

- •Capacitor method.
- •Strain gauge method.







Sample holders are made by fused silica.

# 比熱および熱膨張計測の例

Y. Sato and T. Taira, Opt. Mat. Express 4, 876 (2014).

 @25°C
 YAG
 YVO<sub>4</sub>
 GdVO<sub>4</sub>

 K (W/mK)
 10.1
 12.1
 10.5

 C<sub>P</sub> (J/gK)
 0.60
 0.43
 0.56



#### 定圧比熱

YAG (Scientific Materials), YVO<sub>4</sub> (ITI Electro-optics), GdVO<sub>4</sub> (Shandong Newphotons)

線膨張係数

	<b>α</b> (10 <sup>-6</sup> /K)	YAG	Nd:`	YVO <sub>4</sub>	Nd:G	dVO <sub>4</sub>
	direction	(111)	(100)	(001)	(100)	(001)
-	15 – 65ºC	6.13	1.76	8.24	1.19	7.96
	δα / α (%)	0.065	±0.23	±0.049	<b>±0.34</b>	±0.05



Under flowing He (50ml/min)





アルファミラージュ MDS-300

密度はアルキメデス法により求める (液中浸漬による重量変化を利用)

ここに試料を載せ、重量Mを計測する

水槽中に皿が吊り下げられており、 その皿の上に試料を載せて水中での 重量M'を計測する

※試料表面における気泡などの発生を防ぐため、 水槽中の水には微量の界面活性剤を添加する

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{M}{M - M'}$$

# かさ密度計測装置

### 密度には様々な種類があり、水を使ったアルキメデス法は『見かけ密度』の計測



ATTENTIO

かさ密度計(現在はSPring-8) マイクロメリティクス GeoPyc 1365

圧粉体など水中に浸漬できない試料については、シリン ダー中に試料と平均粒径120umの疑似流体(DRYFLO™) を充填し、疑似流体の量から試料の体積(かさ)を見積もる



# 屈折率温度係数計測

### YAGの*dn/dT* 従来報告値: 2.5~8.2×10<sup>-6</sup>/K

X. Xu et al., J. Cryst. Growth 262, 317 (2004). K. Wu et al., JOSA B 29, 2320 (2012).





Sample thickness YAG: 0.2 mm (Castech) YVO<sub>4</sub>: 0.2 mm (ITI Electro-optics)

#### 位相差と熱膨張率からdn/dTを評価

d <i>n</i> /d <i>T</i> (10 <sup>-6</sup> /κ)	YAG	Nd:۱	′VO₄	Nd:G	dVO₄
polarization		(100)	(001)	(100)	(001)
0.9 µm	11.7	16.3	8.92	15.7	10.7
Error	±0.21	±0.15	±0.15	±0.16	±0.13
1.06 µm	12.1	15.5	8.41	15.2	9.92
Error	±0.16	±0.14	±0.14	±0.17	±0.15
1.3 µm	11.8	14.7	7.92	14.5	9.30
Error	±0.15	±0.20	±0.22	±0.19	±0.20

Y. Sato and T. Taira, Opt. Mat. Express 4, 876 (2014).



# dn/dT と dL/dT

$$\frac{\Delta v}{v} = \left(\frac{1}{n}\frac{dn}{dT} + \frac{1}{L}\frac{dL}{dT}\right)\Delta T$$

#### 周波数シフトは透過光の位相差と等しい。

#### YAGの熱膨張係数について

YAGの線膨張係数には異方性があると信じられていた

YAG	(111)	(100)	(110)
<b>ɑ̃</b> (10 <sup>-6</sup> /K)	7.8	8.2	7.7

A. Kaminskii "*Laser Crystals*". (1981) p.320.

W. Koechner "Solid-State Laser Engineering 6th ed." (2006) p.55.







Y. Sato and T. Taira, Opt. Mat. Express **4**, 876 (2014).

## 理論計算で求める物性値

### <u>理論計算で物性値を求めることが適切である状況</u>

試料により値がばらつかない物性値を求める場合 物性値を正確に導出するための計測試料が不足している場合 物性値を計測するための計測装置が整備されていない場合

## Judd-Ofelt解析

自然放出寿命は希土類間相互作用が無い状態での蛍光寿命 異なる希土類添加濃度を有する多数の試料の蛍光寿命 におけるNd添加量依存性の外挿から評価

#### Nd:YAGの自然放出寿命は280 us

V. Lupei et al., Phys. Rev. B 64, 092102 (2001).

J-O解析とは、蛍光分岐率に関する結晶場効果を3つの Ωパラメータに還元することで、透過スペクトルから 自然放出寿命を推定するという近似手法

$$\int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{8\pi^3 e^2 \overline{\lambda}\rho}{3ch(2J+1)} \cdot \frac{(n^2+1)^2}{9n} \sum_{i=2,4,6} \Omega_i \left| \langle (S,L)J \left| \left| U^{(i)} \right| \right| (S',L')J' \rangle \right|^2$$
$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \sum_{J''} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{64\pi^4 e^2}{3h\overline{\lambda}^3(2J'+1)} \cdot \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_i \Omega_i \left| \langle (S',L')J' \left| U^{(i)} \right| (S'',L'')J'' \rangle \right|^2$$

Transition band	Nd:YAG	$Nd{:}Y_3Sc_1Al_4O_{12}$	$Nd{:}Y_3Sc_2Al_3O_{12}$
$\Omega_2 \ (10^{-20} \ cm^2)$	0.376316	0.220266	0.101373
$\Omega_4 \ (10^{-20}  \text{cm}^2)$	4.06395	3.77715	3.22115
$\Omega_6 \ (10^{-20}  \mathrm{cm}^2)$	5.35931	4.60414	3.80633
$ au_{\rm rad}~(\mu s)$	233.923	253.251	290.706





## **Hybrid method**





#### ・計算可能な物理量

全電子エネルギー、電子バンド構造、フォノン分散、密度、エンタルピー、音速、 平衡電位、界面エネルギー、吸着エネルギー、化学反応経路、磁歪、仕事関数、 応力テンソル、電子親和力......など

## <u>第一原理計算による導出に適した物性値</u>

計測に大型の単結晶が必要な物性値 (ヤング率、ポアソン比などのなど弾性係数・線膨張係数など) 試料によるばらつきが少ない物性値 (比熱など)

### <u>第一原理計算による導出に適さない物性値</u>

実用的なレベルで正確な値が計算できない物性値

(屈折率、誘電率、非線形感受率など励起準位に大きく依存する物性値) 計算コストが非常に高い物性値

(熱伝導率やスピン―軌道相互作用を考慮しなければならない物性)

まとめ

### 分光計測

- 透過スペクトル計測(吸収係数)
- 蛍光スペクトル計測(誘導放出断面積)
- 蛍光時間分解計測(蛍光寿命)
- 最小偏角法(屈折率)
- フーリエ変換赤外分光(赤外吸収端)

### 熱物性計測

- レーザーフラッシュ法(熱伝導率)
- 温度変調多重反射計測(屈折率温度係数)

### 理論計算

- Judd-Ofelt解析(自然放出寿命)
- 密度汎関数法 (弾性係数)
- ・
   ・
   直接法によるフォノン計算
   (比熱)
- 準調和近似によるフォノン計算(熱膨張係数)

熱拡散係数の実測手法 分光・熱機械計測の総合計測

蛍光量子効率の評価に必要
 大型材料が無くても評価可能
 熱伝導率計算に必要
 長尺材料が無くても評価可能

## References

日本語解説:『マイクロ固体フォトニクス材料 : レーザー材料の物性値』 佐藤 庸一, 平等 拓範、レーザー研究 37(4) 242 - 247 2009年4月

希土類添加濃度を疑う 温度を変えると分光特性は変化する 製法や濃度により分光特性は異なる 指数関数フィットでの寿命評価は誤り 最小偏角法による屈折率計測 FTIRによる赤外領域の吸収評価

Q1D法による透明体の熱伝導率評価 比熱の希土類イオン添加濃度依存性 温度変調多重反射計測

単結晶におけるNd-Nd間相互作用解析 Judd-Ofelt解析による量子効率評価 Hybrid processによる異方性材料評価

- Y. Sato and T. Taira, IEEE JSTQE 11, 613 (2005).
- Y. Sato and T. Taira, Opt. Mat. Express 2, 1076 (2012).
- Y. Sato and T. Taira, Opt. Mat. Express 1, 514 (2011).
- V. Lupei et al., JOSAB **19**, 360 (2002).
- Y. Sato and T. Taira, Opt. Mat. Express 4, 876 (2014).
- Y. Sato et al., ICL'08, Lyon, France, July 7-11, Tu-P-62 (2008).
- Y. Sato, and T. Taira, Opt. Express, 14, 10528 (2006).
- Y. Sato et al., Opt. Mat. 35, 3598 (2009).
- Y. Sato and T. Taira, Opt. Mat. Express **4**, 876 (2014).
- V. Lupei et al., Phys. Rev. B 64, 092102 (2001).
- Y. Sato et al., JJAP **41**, 5999 (2002).
- Y. Sato and T. Taira, IEEE JSTQE **11**, 613 (2005).