



希土類添加材料における固体レーザー冷却の基礎特性と高性能化

中山, 雄太

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2022-03-25

(Date of Publication)

2023-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8352号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1008352>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



希土類添加材料における固体レーザー冷却の
基礎特性と高性能化
Basic Characteristics and Advanced Performance of Solid-State
Laser Cooling Utilising Rare-Earth-Doped Materials

博士論文
A Doctral Dissertation

中山 雄太
2022年1月
Yuta NAKAYAMA
January 2022

179T250T

概要

冷却技術は極限物理の研究から日常生活までありとあらゆるところで活用されており、文明を支える要素技術である。その市場規模は環境変化や情報通信技術の利用増等に伴って年々拡大し、冷却技術の重要性は高まりを見せている。Peltier 冷却や Stirling 冷凍機などは熱を運ぶヒートポンプであるが、固体レーザー冷却はフォノン吸収でアップコンバージョンされた anti-Stokes 発光(PL)を取り出すため、冷却過程で熱を発生させない。つまり固体レーザー冷却は排熱が不要なためコンパクト化が容易で、既存冷却技術を置き換えていくことが期待される。さらに、そのユニークな特徴を活かした新たなデバイスが増えゆく多彩な需要を満たしうる。大きな期待を背負った固体レーザー冷却研究の主眼は長らく極低温達成に置かれていたが、2016年に Yb-doped yttrium lithium fluoride (Yb:YLF)が 89 K までの極低温冷却が報告され、その後すぐに原始的な固体レーザー冷却デバイスも実証された。これらの成功は固体レーザー冷却研究・技術が発展に向かう明確な兆しであり、特性理解や概念融合に基づく一層の高効率化と多様なアプリケーション開拓が必要となる。本研究では希土類を用いた固体レーザー冷却における基礎特性の理解と高性能化を目的とし、希土類添加濃度、温度、ホスト結晶に依存する基礎物性解明とスパッタ膜やフォトニック結晶(PhC)による高性能化を提案した。

始めに、酸化物結晶 yttrium aluminum garnet に Yb を添加した冷却材料(Yb:Y)AG [(Yb_{1-x}Y_x)₃Al₅O₁₂]に着目し、作製が容易な結晶粉末において冷却パワーが最大化される Yb 添加濃度(モル比率)x の最適値を求めた。(Yb:Y)AG は実冷却および radiation balanced laser (RBL: 自身を冷却するレーザー)の動作が実証されており、レーザー媒質として知られている。一般的に発光中心濃度が高ければ発光強度が増大するが、同時に再吸収の確率も高まって濃度消光が起きる。冷却材料における濃度消光は冷却性能を低減させると考えられるため、高効率な冷却には最適化が必要である。結果より、x=0.06 が最適な Yb 添加濃度と明らかになった。最適励起波長 1030 nm (E3→E5)で (Yb:Y)AG 結晶粉末(x=0.06) を励起したとき、Stokes 発光よりも anti-Stokes 発光が支配的となり、解析から理想冷却効率 1.9%が得られた。これは室温における単結晶(Yb:Y)AG の理想冷却効率 2.1%と同等の値である。以降の章でも、結晶粉末における最適添加濃度 x=0.06 を参考にした。

次に、これまで固体レーザー冷却研究で注目されてこなかった室温から極低温にかけてのレーザー冷却特性に焦点を当てた。フォノン吸収確率は Bose-Einstein 分布に従うフォノン数に依存し、温度上昇に伴って指数関数的に高くなる。このことから高温での強い anti-Stokes PL と高いレーザー冷却効率が期待できるが、熱消光が起きる可能性もある。実験より、高温では不均一に添加された希土類元素に由来する anti-Stokes PL が増強され、470 K の (Yb:Y)AG における理想冷却効率(2.2%)は 300 K での冷却効率(1.3%)よりも 1.7 倍高くなり、同じく冷却パワーは 1.8 倍高いと明らかになった。また冷却中心を Yb から Er に変えても同様に anti-Stokes PL および冷却効率・パワーが増強された。

高温での冷却性能向上が明らかになった(Yb:Y)AG と構成元素が同じで、似た物性を示す光学結晶が 3 つある。Yb-doped yttrium aluminum pervskite [(Yb:Y)AP]はその 3 つの中で最も低フォノンエネルギーの材料で、このため(Yb:Y)AP は多フォノン緩和確率が(Yb:Y)AG よりも 6 桁低く、(Yb:Y)AG よりも優れた冷却材料と考えられる。そこで、(Yb:Y)AP の anti-Stokes 発光の温度特性およびレーザー冷却効率、RBL 利得を調べ、(Yb:Y)AG と比較して冷却材料としての特性を明らかにした。(Yb:Y)AP は発光再吸収が(Yb:Y)AG よりも強く、その最大理想レーザー冷却効率は(Yb:Y)AG と同等とわかった。しかし、(Yb:Y)AP のその高い光吸収係数と固有のエネルギー構造によって(Yb:Y)AG の 3.5 倍高い小信号利得を実現できることも明らかになった。さらに(Yb:Y)AP の anti-Stokes PL はフォノン吸収過程で(Yb:Y)AG よりも高エネルギーフォノンを吸収するため、高温で(Yb:Y)AG よりも急激に増強される。これらの結果より、高温で安定動作する大出力の RBL 媒質として(Yb:Y)AP は有望な冷却材料である。

ここまでに明らかにした基礎特性から、再吸収を抑制した(Yb:Y)AP を媒質にして大出力で安定動作する RBL が期待される。先行研究において固体レーザー冷却デバイスはバルク結晶で開発されてきたが、再吸収が強い材料の場合、光取り出し効率を高めるために膜も好ましい形態である。またスパッタ膜などの膜プラットフォームでの冷却が実証されれば、固体レーザー冷却膜をはじめに半導体加工技術を利用した新しい展開も望める。そこで radio frequency (RF)マグネトロンスパッタリング法と(Yb:Y)AP ターゲットを用いて Yb:Y-Al-O 透明スパッタ薄膜を c-sapphire 基板上に作製した。その結晶相の相分離しているが膜の透明性には影響せず、むしろ冷却効率をわずかに向上させる可能性が示唆された。冷却パワーを向上させるために厚膜化を試み、格子歪を緩和する SL を導入した構造において、通常のスパッタでは困難とされる膜厚 8.0 μm の Yb:Y-Al-O 透明スパッタ厚膜の作製に成功した。

初のバルク結晶のレーザー冷却がそうであったように、膜における固体レーザー冷却が達成されるのは時間の問題である。その先に上述の膜プラットフォームが拓かれてゆくことは想像に難くなく、微細加工による発光の制御と超高性能化は一つの指針になり得る。発光を微細構造で操る代表例の 1 つは PhC およびそのナノ共振器で、発光体が共振器と弱く結合したとき Purcell 効果によってその自然放出確率が増大する。これを anti-Stokes PL に適用すれば高いレーザー冷却効率が達成されると考えられる。PhC ナノ共振器の母材に用いられる GaAs:Er,O に対して直線偏光が<100>に並行な 1594 nm の励起光を照射したとき、フォノン吸収を介した anti-Stokes PL が観測された。このことから、GaAs:Er,O は冷却材料として利用でき、anti-Stokes 発光を増大させる PhC ナノ共振器の母材候補である。次に GaAs:Er,O に形成された L3 型 PhC 共振器をホストの光励起で加熱し、熱膨張による変調を観測・解析した。温度上昇に伴って増える無輻射緩和による加熱が熱膨張を生じさせ、伸びた共振器のモードは低エネルギー側にシフトした。これとは逆に、加熱ではなく光によって冷却したときについて考え、anti-Stokes 発光およびレーザー冷却の増幅を定式化した。適切な共振器と発光体の組み合わせではモードシフトと Purcell 効果が冷却効率を大幅に増幅す

る。その結果、理想固体レーザー冷却効率は低く見積もって従来の3~4倍以上の超高効率になる。さらに低温では、均一幅が小さくなるために Purcell ファクターが、またモードが高エネルギー側にシフトするため anti-Stokes シフトが増大する。すなわち、冷却がさらに冷却を増幅する正帰還モードが存在し、その極めて高い冷却性能は適切な共振器と母材のペアにより達成される。

目次

第1章	背景	1
1.1	人工的冷却方法.....	1
1.1.1	蒸発冷却.....	1
1.1.2	機械式熱機関.....	2
1.1.3	Peltier 素子.....	3
1.2	レーザー冷却のなりたちと実証.....	4
1.2.1	Stokes と”anti-“Stokes.....	4
1.2.2	レーザー冷却におけるエントロピー増大則.....	4
1.2.3	レーザー冷却の代表的な実証例.....	5
1.3	固体レーザー冷却.....	5
1.3.1	冷却材料.....	5
1.3.1.1	GaAs 系半導体.....	5
1.3.1.2	CdS 系およびペロブスカイト半導体ナノ結晶.....	6
1.3.1.3	希土類添加結晶・ガラス.....	7
1.3.2	応用デバイス.....	10
1.3.2.1	Optical refrigerator.....	10
1.3.2.2	Radiation balanced laser.....	10
1.4	研究目的.....	11
1.5	論文構成.....	11
第2章	試料作製方法	13
2.1	固相反応法による粉末結晶およびセラミックス試料の作製.....	13
2.2	Radio-frequency (RF) マグネトロンスパッタリングによる結晶膜の作製.....	14
第3章	評価方法	15
3.1	PL および PL 励起(PLE)イメージ測定.....	15
3.2	冷却効率 η_c と相対冷却パワー ξ	16
第4章	(Yb:Y)AG 結晶粉末の理想レーザー冷却効率	19
4.1	序論.....	19
4.2	実験方法.....	19
4.3	結果・考察.....	20
4.3.1	(Yb:Y)AG における PL の Yb 添加濃度依存性.....	20
4.3.2	(Yb:Y)AG におけるレーザー冷却の励起波長依存性.....	21
4.3.3	添加濃度と励起波長を最適化した(Yb:Y)AG における固体レーザー冷却.....	22
4.4	4 章まとめ.....	23
第5章	希土類添加 Y-Al 酸化物における高温でのレーザー冷却特性	24

5.1	序論.....	24
5.2	実験方法.....	24
5.3	結果・考察.....	25
5.3.1	高温における Anti-Stokes PL の増強.....	25
5.3.2	高温での高いレーザー冷却パワー.....	32
5.3.3	Er 添加 YAG での anti-Stokes PL 増強と冷却パワー向上.....	33
5.4	5 章まとめ.....	36
第6章	(Yb:Y)AP におけるエネルギー輸送を介した anti-Stokes PL と高 RBL 利得	37
6.1	序論.....	37
6.2	実験方法.....	38
6.3	結果・考察.....	38
6.3.1	Yb 添加 YAP の PL と強い光吸収.....	38
6.3.2	(Yb:Y)AP の光冷却器性能と anti-Stokes 過程.....	40
6.3.3	(Yb:Y)AP における高温での高い anti-Stokes PL 増強倍率.....	44
6.3.4	(Yb:Y)AP の高い RBL 利得.....	48
6.4	6 章まとめ.....	51
第7章	レーザー冷却に向けた高品質 Yb:Y-Al-O 透明スパッタ膜の作製.....	52
7.1	序論.....	52
7.2	実験方法.....	53
7.3	結果・考察.....	53
7.3.1	Yb:Y-Al-O 透明薄膜での相分離と表面構造.....	53
7.3.2	Yb:Y-Al-O 透明薄膜の Stokes PL と単相(Yb:Y)AM の発光励起特性.....	57
7.3.3	Yb:Y-Al-O 透明薄膜の anti-Stokes PL 特性と冷却効率.....	61
7.3.4	実冷却観測に向けた Yb:Y-Al-O 高品質透明厚膜の作製.....	64
7.4	7 章まとめ.....	70
第8章	フォトリック結晶共振器のレーザー冷却.....	71
8.1	序論.....	71
8.2	実験方法.....	71
8.3	結果・考察.....	73
8.3.1	GaAs:Er,O の anti-Stokes PL.....	73
8.3.2	PhC 共振器の光励起熱変調.....	75
8.3.3	PhC 共振器におけるレーザー冷却の増幅.....	77
8.4	8 章まとめ.....	82
第9章	総括.....	84
	参考文献.....	87
付録 A	Anti-Stokes PL の高温特性の熱分布との比較.....	92

1 第1章 背景

2 1.1 人工的冷却方法

3 「人類と類人猿の違いはなにか」に対する答えは人類学的・分類学的にいくつかあるが、
4 一般的な見解の一つに「火の利用」がある。人類は火で煮炊きし、暖を取り、モノを加工し
5 て文明を発展させてきた。また火を起こすには手間がかかるため、集団生活の必要性が増し
6 た[1]。中華人民共和国北京市房山区周口店の竜骨山・北京原人遺跡(1984年ユネスコ世界遺
7 産登録)からは焼けた骨、焼けた小石の加工品、炭、灰、炉、ホモ・エレクトス(ヒト科ヒト
8 属)の化石などが発見されている。このことから、遅くとも初期旧石器時代(紀元前23~43万
9 年前)には人類が火を使い始めていたと考えられている[2]。一方で、発見されている最古の
10 冷却手法は紀元前2500年頃とされる。また現代の先進国に住まう我々が日常的に恩恵を受
11 けている主な冷却技術は産業革命期以降に発明されたものばかりで、人類史で見れば冷却
12 できるようになったのはつい最近のことである。人類史という長い時間スケールで考えて
13 みると、冷却技術はまだ大きな発展の途上にあり、レーザー冷却の利用は1つのマイルスト
14 ーンになるだろう。本節ではまず、よく知られた冷却技術をその原理とともに挙げ、従来の
15 冷却技術は「熱を熱として移動させている」ことに気づく。次に、それまでの冷却技術とは
16 根本的に異なって「熱を光で消す」レーザー冷却、ならびに固体レーザー冷却について詳し
17 く述べる。

18 1.1.1 蒸発冷却

19 紀元前2500年のフレスコ画には多孔性の素焼きのつぼに水を入れ、奴隷が大きな団扇で
20 これを扇いで蒸発を助け、中の物を冷やす様子が描かれている[3]。気化熱を利用した冷却
21 方法で、ツボの中からしみ出して蒸発する水がツボを冷やす(Fig. 1.1)。この最古の冷却技術
22 は、後述する熱機関での冷却や電子冷却に比べて安価且つ簡易で、現代においても貧困な地
23 域では食料や水を保存するために利用されている。蒸発冷却を応用した二重ポット式冷蔵
24 庫(Zeer pot)は、涼しい乾燥した風が流れ続けている場所で277.4Kまで冷える。食料を冷や
25 すには十分に、食中毒細菌などの中温細菌の増殖が著しく遅くなる温度である。

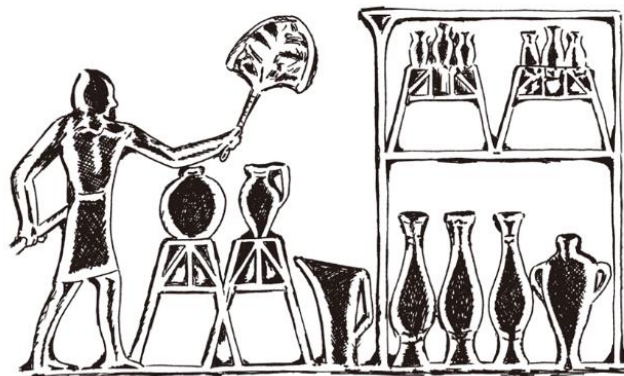


Figure 1.1 A slave fans a porous bottle of water with a large fan to aid evaporation and cool the contents. [3].

1 **1.1.2 機械式熱機関**

2 産業革命の最中、熱機関を使った冷却機が現れる。きっかけは 1824 年、イギリスの Carnot
 3 が熱機関の研究のために Carnot cycle (Figure 1.2)を導入したことに端を発する。熱機関は熱
 4 を動力として仕事を取り出すもので、Carnot cycle は熱機関で得られる最大の熱効率を示す。
 5 Carnot cycle は①等温膨張、②断熱膨張、③等温圧縮、④断熱圧縮のサイクルで熱エネルギー
 6 の総和が 0 になる。等温変化は外部との熱エネルギーのやり取りがあり、断熱変化では外
 7 部との熱エネルギーのやり取りがない。理想的な熱効率を示す Carnot cycle は実現できない
 8 が、擬似的な熱機関は後述の Stirling 冷凍機である。Carnot cycle が提唱されて 10 年後の 1834
 9 年、アメリカの Parkins が Fig. 1.3 のエチルエーテル圧縮式冷凍機を発明し、製氷に用いた。
 10 これが世界初の冷凍機である。エチルエーテルを冷媒とした蒸発式冷凍機である。圧縮機で
 11 圧縮されて高温高压になったエチルエーテルが吐出管を通して凝縮器に入る。凝縮器中
 12 では、周囲の気体などで冷やされて液化される。液化されたエチルエーテルは膨張弁で圧力
 13 下げられて蒸発しやすくなる。膨張弁には小さな穴が空いており、そこからエチルエーテル
 14 が噴霧されて蒸発器で蒸発する。こうして水の温度を奪って氷を作る。
 15

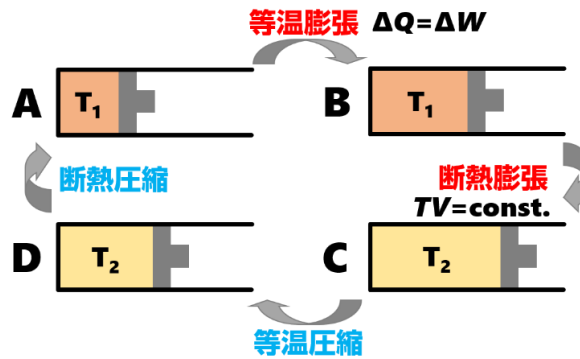


Figure 1.2 Example of Carnot cycle. For isothermal change, there is a thermal change ΔQ and $PV = \text{constant}$; for adiabatic change, thermal change $\Delta Q = 0$ and $TV = \text{constant}$.

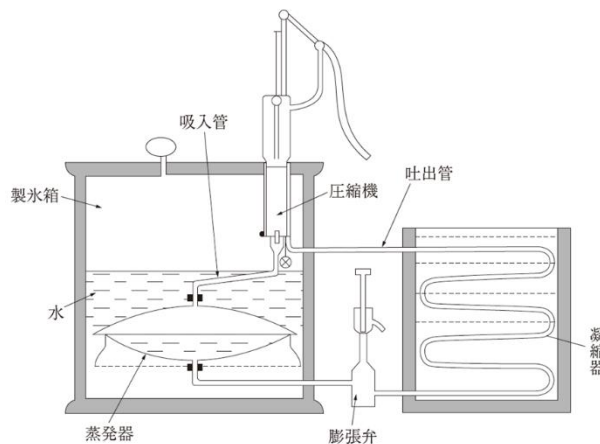


Figure 1.3 Parkins's compression chiller using ethyl ether (1834) [3].

1 **1.1.3 Peltier 素子**

2 偶然にも、エチルエーテル圧縮式冷凍器が現れた 1834 年、フランスの Peltier によって
3 Peltier 効果が発見された。Peltier 効果とは、異種材料の接合部に電流を流すとその接合部に
4 おいて発熱・吸熱が生じる現象である。Peltier 効果を利用した冷却素子の理論的枠組みは
5 1900 年台初期に確立されたが、電気伝導度と熱伝導度が両方高い金属を使っていたため熱
6 交換率が低く、冷却デバイスとしては不十分であった。冷却デバイスとして実用されるよう
7 になったのは、半導体研究に火が点いた 1950 年代以降である。特に Bi₂Te₃ 系(N 型添加物
8 Sb、In など、P 型添加物 Se など)は高電気伝導度と低熱伝導度を有し、今は室温領域の熱電
9 材料としてエネルギーハーベスティングデバイスに利用される。Peltier 素子が Stirling 冷凍機
10 などの逆 Carnot cycle を利用した機械的な冷却機と大きく異なるのは、コンパクトで無振動、
11 高精度で応答の速い温度制御が可能、フロンなどの冷媒が不要であることである[4]。Figure
12 1.4(a,b)はそれぞれ単一接合 Peltier 素子、多接合 Peltier 素子である。矢印は吸熱 Q_c と放熱 Q_h
13 を示す。PN 接合部において吸熱と発熱が生じ、電流の流す方向によって P-N と N-P のどち
14 らが吸熱・発熱するかが切り替わる。一般的には、Fig. 1.4(b)の直列接続された多接合構造
15 を面状に広げた平らな素子が用いられる。

16 メカニカルな冷却機と Peltier 素子とともに「一方が冷えてもう一方が熱される」という
17 特徴がある。言い換えれば熱を端から端へと運んでいるので、これらはヒートポンプと呼ば
18 れる。ヒートポンプを冷却器として使う場合、片面から放たれる熱が周辺部材を劣化させて
19 しまうため、追加で冷却の仕組み（ヒートシンク、水冷、空冷モジュールなど）が必要にな
20 る。たとえばレーザーを Peltier 素子で冷却する場合、一定の温度範囲であれば精密に制御
21 できる。しかし排熱の容量を超えると、冷やそうとして内部の熱が増加し、利得が落ち、さ
22 らに冷やそうとし...という熱暴走に陥ることがある。このため、冷却と加熱が同時にある冷
23 却機では十分な排熱の容量を確保しなければならず、コンパクト化が難しい。

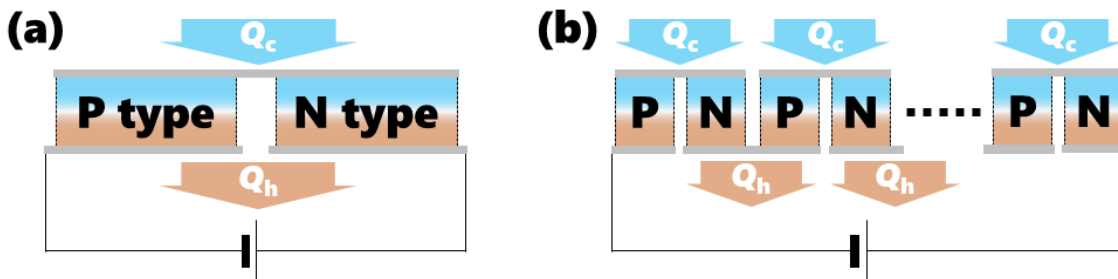


Figure 1.4 A circuit diagram of a Peltier device using P-type and N-type thermoelectric semiconductors. Arrows indicate heat absorption Q_c and heat dissipation Q_h . (a)Single PN junction Peltier device, (b)Peltier device with multiple PN junctions connected in series. The most common type of Peltier device is a surface-type device like (b), in which the junction is spread over the surface.

¹ 金属における電気伝導度と熱伝導度の比例関係は Wiedemann-Franz 則として知られる。

1 1.2 レーザー冷却のなりたちと実証

2 1.2.1 Stokes と”anti-“Stokes

3 19世紀半ば、Stokesの定理などで数学者としても知られるGeorge G. Stokesは物質を光で
4 励起したときの発光(PL)を研究しており、その入射光との性質の違いを調べた[5]。Stokesは
5 PLの屈折率分散(波長に逆比例)が入射光よりも長波長側へシフトすること、すなわちPLが
6 入射光よりも波長が長波長シフト(またはレッドシフトと呼ぶ)することに気づいた。このシ
7 フトは今日ではStokesシフトとして知られている。長波長側へのシフトはつまり低エネル
8 ギー化であり、失った分のエネルギーは多くの場合で格子振動(フォノン)のエネルギーによ
9 り埋められる(エネルギー保存則)。フォノンは「熱の量子」とも呼ばれ、そのエネルギーと
10 数の分布が格子温度を定義する。Stokesの観測通り、ほとんどの場合、光で励起された結果
11 としてその物体は加熱される。

12 Anti-Stokes PLはanti-の通りStokes PLと対をなし、その生成過程は対照的である。Stokes
13 PLとは逆に、励起光よりも短波長側へシフトしたPLはStokesシフトになぞらえてanti-
14 Stokes PLとよばれ、そのシフトはanti-Stokesシフトという。Anti-Stokesシフトが短波長側
15 へのシフトであるから、anti-Stokes PLのエネルギーは励起光のエネルギーよりも高い。Anti-
16 Stokesシフトで増える分のエネルギーは、追加的に粒子のエネルギーを吸収して補われる。
17 励起光子や励起状態にある他の電子のエネルギーを追加的に吸収する過程は多光子吸収過
18 程やAuger過程といい、フォノンを吸収する過程をフォノン吸収過程という²。フォノン吸
19 収過程を介して放たれたanti-Stokes PLの取り出しは、系の熱を下げることに等しい。すな
20 わち、anti-Stokes PL取り出しによる熱低下が他の熱生成過程よりも支配的であれば、その
21 系は光照射の結果として冷却される。

22 1.2.2 レーザー冷却におけるエントロピー増大則

23 原子のDoppler冷却実証(後述)よりもおよそ半世紀以上前である1929年、ドイツの物理
24 学者Pringsheimはanti-Stokes PLによる冷却が可能と主張した[6]。しかし、論文発表当時、

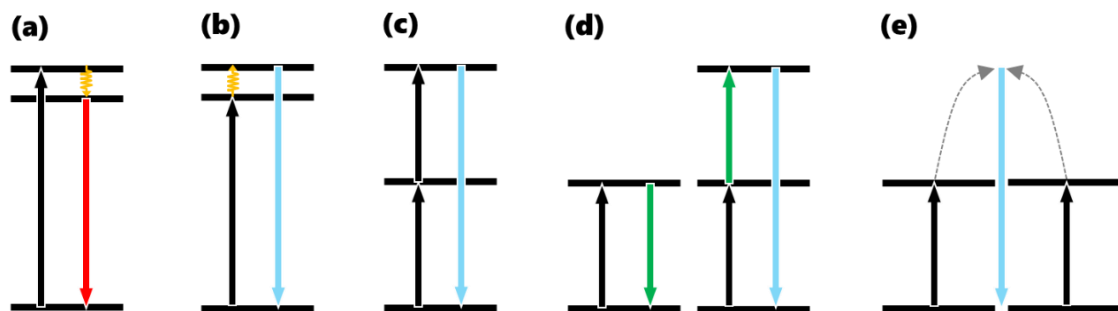


Figure 1.5 Various Stokes/anti-Stokes processes (a)Stokes PL via phonon creation, (b)anti-Stokes PL via phonon absorption, (c)anti-Stokes PL up-converted by energy of two photon, (d)cooperative emission

²他にも、2つの同種イオンが結合してそのイオン2つ分のエネルギーを放射するCooperative emissionなどもあるが、本論文では主にフォノン吸収過程を介したanti-Stokes PLを中心に議論する。

1 系から連続的にエネルギーを取り出す過程は熱力学の基本法則を侵害しているという指摘
2 があった。ガスと光源のみの閉じた系であれば、そこからエネルギーが連続的になくなるの
3 は熱力学第一法則が破綻している。それに対して Pringsheim は、開放系の場合はその一部
4 (部分系)が冷却されながら別の部分系に仕事加えられるため、全系としてはエネルギーが
5 保たれており、冷却は可能であるとした[6]。熱力学第2法則(エントロピー増大則)の侵害に
6 ついては1946年まで Vavilov と Landau により議論された。Vavilov は「物質の励起と anti-
7 Stokes PL の取り出しは可逆的な過程であり、この過程による系のエネルギーの低下(=冷却)
8 は熱力学第2法則に反する」としたが[7,8]、最終的には、冷却過程における光の3つの自由
9 度：立体角、偏光、スペクトル幅の変化によって熱力学第2法則が満たされると Landau に
10 より結論づけられた[9]。言い換えれば、レーザー冷却は熱力学の基本法則には反しておら
11 ず、また熱力学的な最大効率で冷却するには、偏光が揃っていて指向性が良く、且つ狭いス
12 ペクトル幅を持つ励起光源が必要である。1960年代にレーザー光源が現れてからレーザー
13 冷却研究は大きく進展し、1985年にNa原子を用いてレーザー冷却実証に成功した。

14 1.2.3 レーザー冷却の代表的な実証例

15 1960年に初めてのレーザー発振が報告され、レーザーを用いた基礎研究が盛んに行われ
16 た。レーザー冷却もその一つで、1975年に Doppler 冷却法が提案され、1985年に世界で初
17 めてNa原子のレーザー冷却が実証された。これを発展させてシシュフォス冷却法、磁気光
18 学冷却法といった手法も確立された。

19 Doppler 冷却では、光と原子というマイクロな系での Doppler 効果³を利用する。気体中の原
20 子は共鳴周波数の光を強く吸収し、また熱運動している原子集団に照射された光の周波数⁴
21 は Doppler 効果によって僅かにシフトする。すなわち、原子の共鳴周波数より微小に低い(高
22 い)周波数の光がその進行方向と逆に運動する原子に照射されたとき、原子はその光を強く
23 吸収する(しない)。光が吸収されたとき、光の運動量が原子へ移ってその熱運動が弱まる。
24 以上の要領で共鳴周波数よりも僅かに低い周波数の光を6方向から気体に照射すると、
25 Doppler 限界温度 $T_D = \hbar\gamma/2k_B$ まで冷却できる。ここで \hbar は Dirac 定数、 γ は自然幅、 k_B は
26 Boltzmann 定数である。冷却は、温度・圧力が変化する気体中にプローブ光を通して得られ
27 る屈折率変化より間接的に観測される。

28 1.3 固体レーザー冷却

29 1.3.1 冷却材料

30 1.3.1.1 GaAs 系半導体

31 半導体を用いた固体レーザー冷却は、その Fermi-Dirac 分布に従う電子が低温でも十分に
32 伝導帯で分布しているため低温でも低エネルギーで励起でき、10 K 以下にも達する冷却が

³ 救急車やパトカーが近くを通り過ぎるときのサイレン音の変化は、ドップラー効果の一般的な例として知られる。(近づいてくるときに音が高くなり、遠ざかるときには音が低くなる。)ドップラー効果はマイクロな世界でも同様にみられ、有限の温度を持つ(各原子がランダムに熱運動する)原子集団の吸収線はドップラー広がりを示す。

⁴ 光の速度は観測者によらず一定であることに注意。(光速不変の原理)

1 期待されている[10]。希土類添加系材料では 100 K 以下になると基底準位の頂点に存在する
2 電子数が著しく低下するため、半導体は希土類添加系材料に比べてより低温への冷却が可
3 能と考えられている。しかしながら、冷却材料として有望とされる GaAs 系半導体ではこれ
4 まで実冷却が観測されていない⁵。GaAs などの半導体での実冷却の難しさは、その高い屈折
5 率のために発光を取り出せず、外部量子効率が低くなってしまうためと考えられている
6 [11,12]。取り出されない光は再び材料に吸収され、熱が生成されてしまう。半導体のバンド
7 ギャップは 1~4 eV とフォノンのエネルギー(数十 meV)に比べて 2 桁も高く、バンド間の無
8 輻射遷移によって生まれる熱エネルギーが冷却によって系から取り出される熱エネルギー
9 に比して遥かに大きいため致命的な影響を及ぼす。また GaAs においては表面再結合による
10 熱生成も無視できない。こうした問題を解決するべく、再吸収や表面再結合による問題に対
11 して多くの計算[13-16]と実験[11,12,17]がなされた。例えば、GaAs と屈折率が殆ど同じ GaInP
12 とのヘテロ構造と半球状 ZnSe レンズを用いた再吸収と表面再結合抑制が試みられた。GaInP
13 は表面再結合の抑制のため、半球状 ZnSe レンズは光と外界の結合を高める目的で用いられ、
14 異なる著者らによる実験で非常に高い外部量子効率 96%および 99.5%が達成された[11,18]。
15 しかし、結果としては、いずれの実験でも実冷却できなかった。発光取り出し効率が大幅に
16 改善された一方で、複雑なプロセスにおける不純物混入や欠陥準位に由来する熱生成が冷
17 却よりも支配的になったと考えられている。

18 1.3.1.2 CdS 系およびペロブスカイト半導体ナノ結晶

19 バルクの GaAs 系半導体はその高い屈折率に起因して発光取り出し効率が低い。しかし発
20 光取り出し効率を改善しようと光学的に最適な構造を作ると、その複雑なプロセス中に熱
21 源が混ざってしまう可能性がある[11,18]。一方、ナノ結晶(NC)やナノリボンなどのナノ構造
22 は作製が容易な上に光トラッピングと再吸収が無視できるほど小さいため、高い外部量子
23 効率を得られる。こうした理由から、単純なプロセスで作製可能かつ高い発光取り出し効率
24 を達成できるナノ結晶やナノリボンに関連した材料へと、半導体レーザー冷却研究の焦点
25 は移り変わった[19]。特にレーザー冷却で有望とされる材料は CdS、CdSe、有機無機ハイブ
26 リッド型鉛ペロブスカイトおよびハロゲン鉛ペロブスカイト^{6,7}である。それらの NC は 90
27 ~100%と極めて高い外部量子効率を示す[19]。このうちハロゲン鉛ペロブスカイトに属す
28 る CePbBr₃ の NC をチオシアン酸アンモニウム(NH₄SCN)で表面処理すると表面再結合由来
29 の熱生成が抑制されることが明らかになり[20]、2021 年に CePbBr₃ NC で実冷却が報告され
30 た[21]。結晶とその周辺の温度変化は、CePbBr₃ NC の anti-Stokes PL 強度の温度依存性と Si

⁵ 一方で CdS ナノベルトでは実冷却が報告されている[89]。が、当論文は実験の再現性が指摘されている[90]。今日まで同グループからの報告はないが、CdS 系での冷却は可能と考えられている。実冷却が報告された当該論文では、CdS が GaAs になし得なかった実冷却を先んじた理由として、CdS における励起子と縦光学フォノンの強い結合力が考えられている。電子と原子の相互作用の強さはフレリッヒ結合定数で表され、バルクの CdS と GaAs のフレリッヒ結合定数は各々 0.51 と 0.07 で CdS は GaAs よりも 7.3 倍高い。

⁶ 例えば methylammonium lead triiodide(MAPbI₃)、cesium lead tribromide (CePbBr₃)

⁷ もともと、これらの材料はレーザー冷却材料として研究される以前からコロイド状量子ドットの形態でその特性をよく調べられていた。

1 基板の anti-Stokes/Stokes 散乱比で確認された。半導体材料における初めての实冷却であり、
2 レーザー冷却研究プラットフォームとして NC の有用性が示された。

3 1.3.1.3 希土類添加結晶・ガラス

4 1995 年の固体レーザー冷却実証[22]以来、最も実冷却の報告が多い材料系が希土類元素を
5 添加した結晶・ガラスである。希土類添加結晶・ガラスのレーザー冷却は希土類元素を冷却
6 中心とし、その 4f 内殻遷移に由来する発光を取り出して物質を冷却する。前 2 つの節で述
7 べた外部量子効率について、希土類元素の場合は半導体の直接遷移に比して吸収が弱く、ホ
8 スト材料の屈折率も比較的低いいため、バルクであっても添加濃度や寸法の調整で高い外部
9 量子効率を達成できる。

10 光学遷移は電気双極子遷移(演算子 $H_{ed}=er$)、磁気双極子遷移($H_{md}=$)、電気四重極子遷移
11 ($H_{eq}=$)が主要な項で、最も支配的なのは電気双極子遷移である。そのため一般的には電気双
12 極子遷移のみを考えて遷移選択則を導く。単一イオン状態における内殻遷移は始状態と終
13 状態の積が偶関数であるから、演算子が奇関数の電気双極子遷移の確率は 0、すなわちパリ
14 ティ禁制となる。言い換えれば、単一イオン状態では発光・吸収遷移が起きない。希土類元
15 素は 4f 電子が 5p、5d 電子に遮蔽されているため、結晶中でも単一イオンと似た振る舞いを
16 示す。だが、遮蔽された 4f 電子であっても結晶中では結晶場によりわずかに波動関数が変
17 調され、電気双極子遷移がパリティ許容になる。これにより希土類元素の 4f 内殻遷移発光・
18 吸収は原子遷移にも似た狭線幅のピークを示し、その振動子強度は半導体の直接遷移に比
19 べて非常に小さい傾向にある。また結晶場によって単一イオン状態での縮退が解け(Stark 分
20 裂)、分裂したエネルギー準位間の光学遷移があれば狭線幅のピークが複数観測される。

21 希土類元素の冷却中心としての有用性は Kastler(1950 年)と Yatsiv(1961 年)によって提案
22 された[23,24]。希土類元素の遮蔽された 4f 電子とフォノンとの相互作用が小さいために励
23 起準位から基底準位への無輻射緩和確率が低く、希土類元素の 4f 内殻遷移による発光の内
24 部量子効率は十分に高いと考えられた。しかし、実際には Kastler らの予想はすべての希土
25 類元素と宿主材料の組み合わせでは成り立たない。1968 年に Kushida らは、レーザー媒
26 質でもある Nd 添加 yttrium aluminum garnet (YAG)の単結晶を用いてレーザー冷却実験を実
27 施した[25]。彼らの実験では実冷却が観測されず、予測よりも発熱が抑制されたのみであっ
28 た。Nd 添加 YAG で実冷却が観測されなかった原因として、①無視できない程度に高いマ
29 ルチフォノン緩和レートと②試料の純度が考えられた[25]。そして以降の研究により、マル
30 チフォノン緩和と試料の純度が冷却へ多大な影響を及ぼすことが明らかとなった。次にマ
31 ルチフォノン緩和が抑制される希土類添加冷却材料の設計と超高純度試料の作製について、
32 その必要性と方法を述べる。

33 まずマルチフォノン緩和を抑制するには、励起準位と基底準位のエネルギーギャップが
34 大きい希土類元素を低フォノンエネルギー材料に添加するとよいと経験的に知られている
35 [26]。その冷却中心 Yb^{3+} の励起準位 $^2F_{5/2}$ と基底準位 $^2F_{7/2}$ のエネルギーギャップは 1 eV 程度
36 [27]で、YLF の最大フォノンエネルギーは 53 meV(430 cm^{-1} [28])である。つまり、励起準位

1 から基底準位へのマルチフォノン緩和の際には 19 個のフォノンが生成される必要があり、
 2 このためにマルチフォノン緩和確率が低くなる。このことをより定量的に示したシンプル
 3 なモデルとして、Auzel による single frequency model[29]がある。Single frequency model では、
 4 無輻射遷移過程の始状態と終状態にあたる 2 準位のエネルギーギャップ ΔE をフォノン周波
 5 数 ω_p で規定されるフォノン N 個で埋めると考える。ここで N は非負整数($N=1, 2, 3 \dots$)であ
 6 り、フォノンのエネルギー E_p はフォノン周波数 ω_p に Dirac 定数 \hbar を乗じた $\hbar\omega_p$ である。
 7 Single frequency model に基づくマルチフォノン緩和過程の確率 W_{mp} は式 1.1 で表される。

$$8 \quad W_{mp} = W_0(n(T, E_p) + 1)^N e^{-\alpha\Delta E} \quad (1.1)$$

$$9 \quad n(T, E_p) = \frac{1}{e^{\frac{E_p}{k_B T}} - 1} \quad (1.2)$$

$$10 \quad N = \frac{\Delta E}{E_p} \quad (1.3)$$

$$11 \quad \alpha = \frac{-\ln(\gamma)}{E_p} \quad (1.4)$$

12 ここで W_0 と γ はホストと電子-フォノン結合強さによってきまる定数、 $n(T, E_p)$ は温度 T に
 13 おけるエネルギー E_p のフォノンの分布数を表す Bose-Einstein 分布関数である。式 1.1 より
 14 明らかのように、ホストのフォノンエネルギーが 2 準位のエネルギーギャップに対して大
 15 きければ、マルチフォノン緩和確率が高くなってしまい熱生成過程が支配的となる。この式
 16 1.1 の結果から Ho 添加 LaF₃ および Ho 添加 CdF₂ における $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ 発光強度の励起エネルギー
 17 依存性が再現でき[29]⁸、これまで数多く行われてきた固体レーザー冷却実験の結果[26]に
 18 ついても定性的に説明がつく。Figure 1.6 に希土類元素とホスト材料の組み合わせと固体レ
 19 ーザー冷却実験の結果をまとめた。横軸は基底準位から第一励起準位までのエネルギー、縦
 20 軸は最大フォノンエネルギーである。白丸は実冷却が報告された組み合わせを示している。
 21 (Yb:Y₂SiO₅[30], Yb:KGd(WO₄)₂[31], (Yb:Y)AG[30,32–34], Yb:ZBLAN glass[35], Yb:BIG
 22 glass[36], Yb:YLF[37–39], Yb:CNBZn glass[36], Yb:BaY₂F₈[40], Er:CNBZn glass[41],
 23 Er:KPb₂Cl₅[41], Tm:ZBLAN glass[42], Tm:BaY₂F₈[43])
 24 図中の黒線は多くの実験から導かれた、冷却が可能な第一励起準位のエネルギー E_p と最大フォノンエネルギー $\hbar\omega_{max}$ の関係である。
 25 これは黒線以下の組み合わせにおける実冷却の可能性が示されている。

⁸ 式 1.1 について気をつけなければならないのは、実験より得られた温度依存性(77~650 K)に対してよい解析結果を得られないことである。この single frequency model の欠点については Moore ら[107]によって指摘され、Weber や Auzel の実験でも示された[29,108]。式 1.1 がその温度依存性を上手く表わせられない理由として、single frequency model では異なるモード(特に低エネルギーのモード[109])のフォノンを含めた組み合わせが考慮されていないためと考えられている。

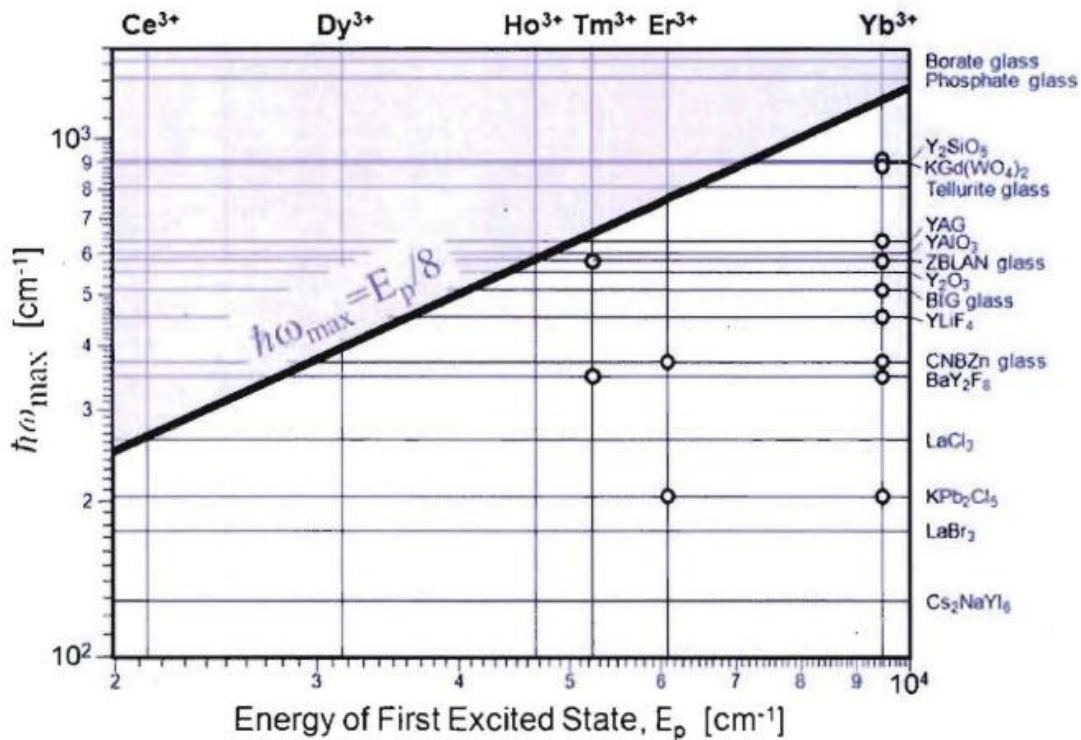


Figure 1.6 Combinations of various rare-earth elements and host materials. Horizontal axis: energy of the first excited level of the rare-earth element; vertical axis: maximum phonon energy of the host material. White circles indicate combinations for which cooling has been reported. [26].

1 光を吸収して発熱源になる不純物の混入は固体レーザー冷却において致命的な影響を及
 2 ぼす[37]ため、超高純度試料が必要となる。そのような不純物は冷却中心ごとに異なるが⁹、
 3 代表的には 1000~2000 nm の帯域にブロードな吸収を示す遷移金属元素 Fe、Cu、Co、Ni や
 4 OH⁻が挙げられる[26,37]。励起光及び anti-Stokes PL がこれらの不純物に吸収されたとき、
 5 無輻射緩和で 0.62~1.24 eV 程度の熱が生成されてしまう。フォノン吸収によって消滅する
 6 熱は数十 meV 程度であるから、そのような不純物は冷却にとって大敵である。よって、冷
 7 却実験に用いられる超高純度な結晶試料は 5N 程度の高純度原料を事前に処理してから
 8 Czochralski 法などの単結晶成長プロセスにて作製される[37]。また、ガラス系冷却材料につ
 9 いては、光通信用ファイバーに用いられる超高純度化工程が応用された[22]。

10 以上の取り組みによって熱生成は抑制される。発熱が十分に小さなとき、適切な励起され
 11 た物質は冷却される。2021 年 8 月現在までの冷却温度のベンチマークは 89 K(Yb:YLF)であ
 12 る[38]。
 13

⁹ 2019 年ごろから Tm や Ho を添加した冷却材料の研究が盛んになっている。Tm と Ho の第一励起準位エネルギーが Fe などの吸収帯よりも低エネルギー側にあるため、たとえ不純物が混入していても励起光や発光が不純物に吸収されず、熱生成が冷却過程に比べて小さいためである。

1 1.3.2 応用デバイス

2 1.3.2.1 Optical refrigerator

3 固体レーザー冷却の最もシンプルな応用例は Optical refrigerator (光冷却器)である。そのコ
4 ンセプトや設計に関しては Yb:ZBLAN の実冷却成功直後の 1995 年から 1998 年にかけて
5 fluorescent cooler または Los-Alamos Solid-State Optical Refrigerator として発表された[44,45]。
6 光で励起された冷却材料は anti-Stokes PL を放出しながら温度が下がり、熱伝導によって高
7 温の物体から冷却材料へと熱が移動し、結果として目的の物体が冷やされる。材料や励起系
8 ほかの改良によって、FT-IR に用いられる HgCdTe センサを室温から 135 K まで冷却して
9 FT-IR スペクトル測定にも成功した[39]。

10 光冷却器と既存冷却技術との大きな違いは、無発熱に冷却可能で小型化が容易な点であ
11 る[44]。フォノン吸収を介した anti-Stokes PL による冷却では、光励起された固体中の熱が
12 消滅するため無発熱である。無発熱であるゆえに排熱機構が不要で、Peltier 素子のような冷
13 却対象と電源との電氣的な接続も不要で小型化しやすい。Peltier 素子を含む冷却モジュール
14 ではある温度より高温になると熱暴走が起き得るが、レーザー冷却モジュールではその心
15 配が無い。加えて無振動で冷却できるから、振動を嫌うような精密なシステムとの相性も良
16 い。具体的には、Micro-satellite などの本体容積 1000 cc 程度の超小型人工衛星に積む冷却モ
17 ジュールとしてアメリカ航空宇宙局(NASA)、米軍(海、空軍)、Los-Alamos 国立研究所(アメ
18 リカ)、フランス国立科学研究センター(CNRS)が研究に取り組んでいる[46]。現在の課題は、
19 マイクロサテライト冷却モジュールに用いられる光冷却器のデバイス冷却効率(P_c/P_{exc})=入
20 力パワー P_{exc} に対する冷却パワー P_c の改善である。光冷却器における損失は、①冷却材料に
21 励起光が吸収されないことによる励起損失、②励起光を吸収した冷却材料中での熱生成過
22 程による熱損失、③anti-Stokes PL を取り出せない取り出し損失、④冷却材料以外の部材に
23 おける部材熱損失に区別できる。これらを小さくすればデバイス効率が上がるが、4つの内、
24 ①励起損失、④部材熱損失は多重パス光学系や発光・励起光を吸収しないハイドロシリカゲ
25 ルなど特殊材料を採用して概ね解決されている。

26 1.3.2.2 Radiation balanced laser

27 従来のレーザー光源は原理的にもれなく媒質が発熱し、その加熱による特性の低下問題
28 (熱劣化)がつきまとう。レーザー媒質の場合、温度上昇により電子分布は高エネルギー側に
29 シフトさせるため利得は低下する。発熱の原因は主にレーザー媒質の①励起準位から基底
30 準位へのマルチフォノン緩和、②反転分布が形成される際の励起準位間での「速い」無輻射
31 緩和、③そのほか熱緩和をもたらず不純物吸収などである。特に②は Stokes shift そのもの
32 であり、都度、エネルギーギャップ分の熱が生成される。この励起準位間のギャップを量子
33 欠陥(Quantum Defect: QD)とよぶ。だが、フォノン吸収を介した anti-Stokes PL がある場合、
34 熱生成と同時に冷却される。QD による熱生成を anti-Stokes 過程による冷却が上回れば、媒
35 質の発熱と熱劣化が抑制されるどころか冷えていくレーザー光源が実現する。生成される
36 熱と媒質から取り出される熱が等量になった状態を radiation balanced point とよび、Bowman

1 がこのコンセプトに基づくレーザーを radiation balanced laser (RBL)[47]と名付けて 1999 年に
2 提案した。RBL の候補材料としては 1.3.1 で挙げた冷却材料が研究され、2019 年に(Yb:Y)AG
3 単結晶にて出力 1.05 W の RBL が実証された[48]。YAG は YLF に比べてフォノンエネルギー
4 が高いため実冷却での最低到達温度は YLF に及ばないものの、YLF の数倍高い熱伝導率
5 を有する上に機械的・化学的に安定な材料である。よって冷却対象物からの伝導熱が高く、
6 熱劣化が顕著になる励起強度のしきい値も高くなる。これは RBL 媒質としても同じであり、
7 フッ化物よりもよく研究される理由と考えられる。

8 1.4 研究目的

9 極限物理の研究から日常生活まで、現代のあらゆる場面で冷却技術は求められる。その市
10 場規模は環境変化や情報通信技術の利用増等に伴って年々拡大し、近い将来にも大きな成
11 長が予測される。一例を挙げると、データセンター向けの冷却技術市場は 2020 年から年平均
12 均成長率 10.70%で増大し、2025 年には 157 億ドル市場になると考えられている[49]。

13 Peltier 冷却や Stirling 冷凍機などの既存技術はヒートポンプである一方、固体レーザー冷
14 却は熱を消滅させる特徴によってコンパクト化が容易などの利点が考えられる。このため
15 固体レーザー冷却デバイスは既存冷却技術を部分的にでも置き換えることが期待されるほ
16 か、そのユニークな特徴を活かしたデバイスが誕生すれば多彩な冷却需要を満たしうる。固
17 体レーザー冷却研究の主眼は長らく極低温達成に置かれていたが、2016 年になって 89 K ま
18 での極低温冷却が報告され、その後すぐ 2018、2019 年と立て続けに 2 種類の原始的な固体
19 レーザー冷却デバイス[39,48]が実証された。これら検証の成功は固体レーザー冷却研究・技
20 術が発展に向かう明確な兆しであり、一層の高効率化と多様なアプリケーション開拓が待
21 たれる。そして、今まで明らかにされていない特性の理解や新たな概念との融合がそうした
22 進歩の起点になる。本研究では希土類を用いた固体レーザー冷却における不純物濃度、温度、
23 ホスト結晶に依存する特性解明とスパッタ膜や PhC による高性能化を目的とし、獲得した
24 知見に基づいて新たな固体レーザー冷却デバイスや超高効率化への指針を与える。

25

26 1.5 論文構成

27 本研究論文の構成は以下の通りである。

28 **2,3 章** 本研究で用いた様々な試料作製方法、測定方法について基本的な内容を記した。

29 **4 章** 希土類元素を高濃度に添加すると、その蛍光は同種イオンによって再吸収される。
30 再吸収の確率は添加濃度が高まるにつれて上昇し、ある濃度以上では発光スペクトルが歪
31 み、強度が減衰する。これを濃度消光という。本章では、固体レーザー冷却材料(Yb:Y)AG
32 における濃度消光が理想レーザー冷却効率に及ぼす影響について明らかにした。”(Yb:Y)”の
33 表現は、ホスト結晶の Y サイトを置換するように作製された試料を表す。

34 **5 章** フォノンはボソンであるから、その数は Bose-Einstein 分布に従う。電子によるフ
35 ォノン吸収確率はフォノン分布に依存するため、温度が上昇するとフォノン吸収確率が上
36 昇し、anti-Stokes PL が増大すると考えられる。その結果として固体レーザー冷却性能が温

1 度上昇とともに高まると予測される。このことを実験で確かめた。その anti-Stokes PL スペ
2 クトルの温度依存性は離散準位のみでは説明できず、試料中に不均一に添加された Yb と
3 YAG の Y サイトを置換した Yb との間でのエネルギー移動が考えられる。

4 **6章** Yb 周辺の局所構造はその 4f 電子のエネルギー構造に影響し、また結晶固有のフォ
5 ノンエネルギーはフォノン緩和・吸収過程の確率決める重要なパラメータの一つである。本
6 章では、Yb:Y-Al-O 結晶の中で最もフォノンエネルギーが低い yttrium aluminum perovskite
7 (YAP)に Yb を添加し、その anti-Stokes PL 特性を明らかにした。その結果、(Yb:Y)AP が RBL
8 媒質として優れた性質を有し、(Yb:Y)AG を上回る高い利得を示すとわかった。

9 **7章** 明らかになった基礎特性から新たなデバイスとして実現する上で、スパッタ膜化
10 は魅力的な形態である。再吸収が抑制できる上、加工技術などと組み合わせて固体レーザー
11 冷却の広範な応用が期待できる。実冷却に向けてスパッタ法で透明薄膜を作製し、更には種
12 結晶層を導入して高品質な厚膜の作製にも成功した。

13 **8章** 膜でのレーザー冷却が高純度化などの技術的課題によって達成された暁には、メ
14 タマテリアル化によるレーザー冷却デバイスの性能向上が現実的になってくる。本章では、
15 膜での冷却に先んじて、フォトニック結晶(PhC)と Purcell 効果による固体レーザー冷却の高
16 性能化について記した。Purcell 効果による発光増幅が観測されている GaAs:Er₂O₃ において
17 anti-Stokes PL を観測し、その励起光偏光特性を明らかにした。次に、ホストを光励起した
18 時の加熱による PhC 共振器の変調を定式化し、それを冷却の場合に拡張して PhC 共振器の
19 レーザー冷却における効率増大を導いた。フォトニックバンドギャップとナノ共振器にお
20 ける Purcell 効果をうまく適用すれば anti-Stokes PL が強められると同時に無輻射緩和確率が
21 抑制されるため、レーザー冷却性能が根本的に増強される。

22 **9章** 本論文を総括した。

23

1 第2章 試料作製方法

2 2.1 固相反応法による粉末結晶およびセラミックス試料の作製

3 結晶試料を得る手法は液相、気相、固相に区別できる。最も品質が高い結晶を得られるの
4 は一般的に液相である。ただし、高品質ではあるが大掛かりな装置と精密な制御が求められ、
5 様々な物質を研究するには向かない方法である。一方、高純度な粉末原料から出発して簡易
6 に高品質な目的物質が得られるのが固相反応法である。固相反応法は大きく分けて調合工
7 程、攪拌工程、焼結工程から成る。

8 攪拌工程は2種類ある。1つは湿式と呼ばれ、粉体原料に液体を加えてボールミルなどで
9 均一に攪拌し、グリーン体をつくる。(グリーン体とは、粉末を圧縮固化した未焼結状態の
10 成型体のことである。) もう一方は乾式と呼ばれ、粉体原料はそのまま均一に攪拌され、セ
11 ラミックスを作る際には圧縮成型でグリーン体にされる。いずれにおいても均一に攪拌す
12 ることで粒径がよく揃った試料を得られる。湿式混合には遊星ボールミルを用いた。混合の
13 際、特定の添加物を加えることで予期せぬ凝集を防いだり、粉末原料表面の不純物を取り除
14 いたり、焼結後に顕わになるセラミックス中の間隙を減らすことができる。攪拌の後、ペ
15 スト状になった試料を任意の形状に成型してからゆっくりと乾燥してグリーン体にする。
16 焼結は高温の電気炉などで行われる。グリーン体は脆く割れやすい状態であるため、焼結工
17 程において慎重に取り扱わなくてはならない。そのため、時には乾燥工程と同じ炉内で行わ
18 れる。固相反応における駆動力は加熱による原料表面の減少である。加熱温度が高温であ
19 るばこの工程が速く進む。反応中はペースト状の原料が徐々に縮んでいく。縮小の速度が不均
20 一になれば転位や間隙などの欠陥を生んでしまう。

21 本研究では、以下の工程で試料を作製した。セラミックス試料の作製工程には3、4、6の
22 工程が含まれる。粉末試料は4章、セラミックス試料は5~7章の実験で用いられた。セラミ
23 ックス試料の焼成温度が1700°Cなのは焼成温度1750°Cで融解してしまうためである。

- 24 1. フルウチ化学の高純度原料(例: Yb を YAG に添加する場合は純度 99.99% の Y2O3、
25 Al2O3、Yb2O3)を化学両論比に従って量り取った。
- 26 2. 量り取った粉末原料を乳鉢(乾式)あるいは遊星ボールミル(湿式)で均質に混合した。
27 溶媒には水を使用した。
- 28 3. 有機物のバインダー(ポリビニル 15%アルコール)を添加、乳鉢で混合シダマにする。
- 29 4. 混合粉 1 g ほどを成形圧 200 MPa で直径 13 mm、厚み 2 mm のタブレット状にプレス
30 成形した。
- 31 5. 大気雰囲気電気炉内で試料を焼結した。セラミックスの焼成条件は 1700°C で 4h 保
32 持、昇温/降温は 200°C/h とした。粉末試料は焼結工程後に焼結体を解砕した。
- 33 6. 不純物除去および発光強度増強のために、回転研磨機(マルトー製、ドクターラップ)
34 でダイヤモンド砥粒を使って研磨した。

35

2.2 Radio-frequency (RF) マグネトロンスパッタリングによる結晶膜の作製

物質にイオン等を高速で衝突させると、物質を構成する分子・原子が叩き出される。スパッタリングはこれを利用した物理的気相成長法(Physical vapor deposition, PVD)の一種で、コーティングや薄膜形成に用いる。まずコーティングを施したい対象物とターゲットを真空チャンバー内に配置し、ポンプでチャンバーを真空にする。そしてアルゴン等のスパッタリングガスを入れ、数百 W の電力を加える。スパッタリングガスが放電してプラスイオンとなり、陰極であるターゲットに急激に引き寄せられてターゲットに激突する。それによって原料が弾き飛ばされ、対象物に付着する。スパッタリングの制御パラメータがあるはターゲット材料の種類、対象物の温度、対象物とターゲットの距離、投入電力、スパッタリングガスの圧力などである。

本研究で用いた RF マグネトロンスパッタリング法について説明する。RF で電界方向を切り替えると荷電粒子の加速方向が高い周波数で入れ替わるため、ターゲットが帯電(またはチャージアップ)しにくくなる。マグネトロンスパッタリングはターゲットの裏側に永久磁石を配置して磁界を印加することで直交電磁界を形成し、電子をサイクロトロン運動させてターゲット近傍に閉じ込める。ターゲット近傍に高密度のプラズマが発生するため、高いレートで堆積できる。スパッタリングターゲットに YAlO_3 (yttrium aluminum perovskite, YAP)に Yb^{3+} をモル比率 6%添加した $\text{Yb}_{0.06}\text{Y}_{0.94}\text{AlO}_3$ ((Yb:Y)AP)を用いた。試料の基板には 10 mm 角の熔融石英基板と c-sapphire 基板を用いた。基板を覆っている油脂を除去するための基板洗浄にはアセトン、メタノール、純水を使用した。はじめに脱脂性が高いアセトンを十分に加熱し 10 分間基板を浸した。次にメタノールで同様の工程を行った。最後に基板を純水の入ったビーカーに浸し超音波洗浄機で 5 分間洗浄を行った。窒素ガンで基板に付着した水滴を飛ばし、基板ステージに取り付けた。製膜したのち、大気雰囲気下で焼成した。焼成後、自然冷却では急激に温度が下がる 1000~600°Cの間は 100°C/60 min で降温した。

第3章 評価方法

3.1 PL および PL 励起(PLE)イメージ測定

PL 測定は対象とする物質の電子を光で励起し、励起状態にある電子が基底準位へ輻射遷移するときに発される光を測定する。得られる PL スペクトルは物質内での遷移過程、そのエネルギー構造や振動子強度などを反映する。励起エネルギーを物質のエネルギー構造などに対して共鳴的に選ぶと、共鳴吸収が起きる。例えば本研究で扱う Yb^{3+} の 4f 内殻遷移は、Laporte 選択則によって禁制とされる遷移が結晶場による対称性の破れによって部分的に許容となる。励起エネルギーを Yb^{3+} に合わせて 1.1~1.4 eV で走査しながら PL を測定すれば、 Yb^{3+} 感ずる結晶場を反映した吸収・発光が観測される。この検出波長を固定して励起波長を走査する測定を PL excitation (PLE)測定といい、スペクトルは PLE スペクトルと呼ぶ。

本研究では、励起波長を走査して PL スペクトルの励起波長依存性(PLE イメージ)を測定した。データ処理後に出力される PLE イメージは、冷却材料固有の電子状態に関する情報のみならず、anti-Stokes 及び Stokes PL に関わるフォノン吸収・放出過程を反映する。後述する冷却効率および相対冷却パワーは PLE イメージから算出され、励起波長を横軸としたスペクトルで評価した。(励起波長によって anti-Stokes PL が支配的になる領域と Stokes PL が支配的になる領域がある。)スペクトルを取得するのは、単一の PL スペクトル発光の S/N 比が高々数十程度と高くはなく、無視できない誤差を生じるためである。

PLE イメージ測定に用いた光学系の例を Fig. 3.1 に示した。NKT Photonics 社製白色パルスレーザー WhiteLase Micro supercontinuum laser (繰り返し周波数 20 MHz、パルス幅 6 ps) を Horiba 社製ダブルモノクロメータ SPEX1680 によって分光し、ロングパスフィルタ IR83 で 830 nm 以下の余分な回折光をカットして励起光を得た。試料表面で反射される光量を減らすため、Brewster 角で入射した。またクロスニコル配置は表面が比較的平坦で偏光状態を乱さないセラミックス試料やスパッタ膜試料の測定では特に有効である。Brewster 角での入射やクロスニコル配置による励起光の反射光・散乱光のカットは、その測定条件によっては必

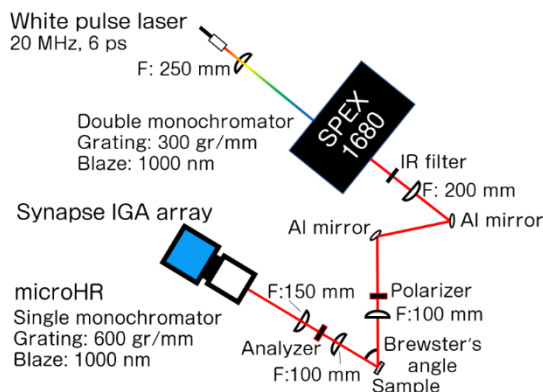


Figure 3.1 Schematic of PLE imaging system.

1 須である。例えば、冷却効率スペクトルを得るために希土類元素を直接励起して anti-Stokes
2 PL と Stokes PL を同時測定するとき、励起波長と検出波長が同じために必ず励起光由来の
3 信号が検出されてしまう。あまりに強い励起光散乱光は検出器の故障につながるため、故障
4 防止として露光時間を短くしなくてはならないが、それによって今度は発光信号の S/N 比
5 が悪くなる。場合によっては発光信号が全く見えなくなってしまう。こうした都合から、
6 Brewster 角での入射やクロスニコル配置等により励起光散乱光・反射光を抑制する工夫が必
7 要になる。

8 励起強度を測定してスペクトル強度を入射光子で規格化すれば 1 光子あたりの発光強度
9 を比較でき、その PLE スペクトルは定量的に議論できる。但し試料間で比較する場合、表
10 面散乱などで入射率が変わることに気をつける必要がある。4 章で用いた Yb 添加濃度が異
11 なる粉末(Yb:Y)AG は励起光散乱光が発光に対して非常に強いいため、それらの発光は前方配
12 置で測定した。試料からの発光を Horiba 社製シングルモノクロメータ microHR で分光し、
13 同社製 InGaAs 検出器 Synapse IGA アレイで検出した。

14 3.2 冷却効率 η_c と相対冷却パワー ξ

15 固体レーザー冷却を応用するにあたって、性能指標が必要となる。デバイスとして恐らく
16 最も重要な性能指標はデバイスへの入力パワーと冷却パワーの比率、すなわち効率である。
17 実際のところ、希土類添加材料を用いた固体レーザー冷却デバイスの効率は数%と高くない。
18 その損失はデバイスを細分化して考えられる：①光源における損失、②励起系の損失、③材
19 料、④材料周辺がある。以下は各損失の概要である。

- 20 ① 励起レーザー光源の電源から出力までに生じる損失
- 21 ② 希土類添加材料をシングルパスで励起した場合、励起光の大部分が材料を透過してし
22 まう。シングルパスではこの透過損失によってデバイス効率が著しく低くなるため、
23 冷却材料をミラーで挟んだ多重励起パスがつけられる。
- 24 ③ 冷却材料内部の要因で生じる損失を指す。意図せぬ不純物による吸収と熱生成、anti-
25 Stokes PL のトラッピングと再吸収、マルチフォノン緩和、Stokes シフトが主である。
26 (※透過損失は②に含まれる。)
- 27 ④ 透過した励起光や材料から放たれた anti-Stokes PL が他の部材に吸収されるなどで生
28 じる損失

29 このうち、③以外の外的要因の損失については本研究の対象とはせず、③の損失を考慮した
30 冷却効率 η_c を性能指標の一つとして用いた。冷却効率 η_c は冷却パワーと吸収パワーの比と
31 定義される。冷却材料内部の要因で生じる損失と冷却は一般的に Fig. 3.2 のモデルで示され
32 る。損失は以下の 3 つに分類される。

- 33 A 背景吸収：冷却材料によって吸収された光の一部が不純物により吸収される。意図せず
34 混入した不純物により吸収された光は熱生成につながる場合があり、その吸収量が背

1 景吸収として扱われる。

2 B マルチフォノン緩和：光を吸収した冷却中心における熱生成過程(その確率は式(1.1)で
3 表される。)

4 C トラッピング：内部反射などの結果として、光が取り出されないことによる損失

5 これらより、冷却効率は式(3.1)で表される。

$$6 \quad \eta_c = \frac{P_{cool}}{P_{abs}} = \eta_{ext} \eta_{abs} \frac{\lambda_p}{\lambda_f} - 1 \quad (3.1)$$

7 ここで冷却パワー P_{cool} 、冷却材料が吸収したパワー P_{abs} 、外部量子効率 η_{ext} 、背景吸収を含
8 む全光吸収量に対する冷却中心の吸収割合 η_{abs} 、励起波長 λ_p である。 λ_f は式(3.2)で求められ
9 る発光波長の期待値である。

$$10 \quad \lambda_f = \frac{\int \lambda F(\lambda) d\lambda}{\int F(\lambda) d\lambda} \quad (3.2)$$

11 $F(\lambda)$ は発光強度である。外部量子効率 η_{ext} は式(2)、吸収効率 η_{abs} は式(3)で表される。

$$12 \quad \eta_{ext} = \frac{\eta_e W_r}{\eta_e W_r + W_{nr}} \quad (3.3)$$

$$13 \quad \eta_{abs} = \frac{\alpha_r}{\alpha_r + \alpha_b} \quad (3.4)$$

14 ここで光取り出し効率 η_e 、輻射遷移レート W_r 、無輻射遷移レート W_{nr} 、冷却材料の吸収係数
15 α_r 、不純物による背景吸収 α_b である。光取り出し効率 η_e とは材料の形状、大きさ、屈折率、
16 添加された冷却中心濃度で決まる発光の取り出し効率である。

17 式(3.3)、(3.4)から明らかなように、式(3.1)の右辺第1項(η_{ext})と第2項(η_{abs})は必ず1未満
18 をとる。そして励起波長に対する発光波長の期待値の比 λ_{exc}/λ_f のみが1以上を取り得る。そ
19 のような理想条件の極限における冷却効率は式(3.5)である。式(3.1)の第4項は、前3項の積
20 から1を引いており、0のときは温度変化なし、冷却される場合は η_c が正、加熱されるとき
21 負を示す。 λ_f が小さくなるほど冷却効率が高くなるのは、anti-Stokes PLが短波長に強く出る
22 ほど冷却パワーが高くなるという直感とも一致する。また光取り出し効率 η_e 、輻射遷移レ
23 ート W_r と材料の吸収係数 α_r が高く、無輻射遷移レート W_{nr} と背景吸収 α_b が小さければ冷却効率
24 は高くなる。材料における損失がない理想状態で $\eta_{ext} = \eta_{abs} = 1$ であり、この理想冷却効率
25 は式(3.1)の右辺前2項に1を代入して得られる。

$$26 \quad \eta_c^{ideal} = \frac{\lambda_p}{\lambda_f} - 1. \quad (3.5)$$

27 なお、式(3.1)の冷却効率や式(3.5)の理想冷却効率はパワーの比 P_c/P_{abs} であって、1光子吸収
28 あたりの冷却パワーを定性的・定量的に比較するには少々使いづらいことがある。なぜな

1 らば、冷却効率からパワーを比較するには P_{abs} が必要だが、 P_{abs} はサンプルごとに必ずしも
 2 同じ値ではなく、正確な値を求めることが困難だからである。そこで、式(3.6)の相対冷却パ
 3 ワー ξ を理想的な冷却効率と積算発光強度を掛け合わせたものとして新たに定義した。積
 4 分発光強度は外部量子効率に比例し、強い anti-Stokes PL を示す試料の冷却パワー P_c は高い
 5 とみなせる。

$$\xi = \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_f} - 1 \right) \int F(\lambda) d\lambda \quad (3.6)$$

7 冷却効率と同様に正は冷却、負は加熱を意味する。この相対冷却パワーを利用すれば、 P_{abs}
 8 を測定することなく試料のレーザー冷却パワーを相対的にではあるが比較できる。

9

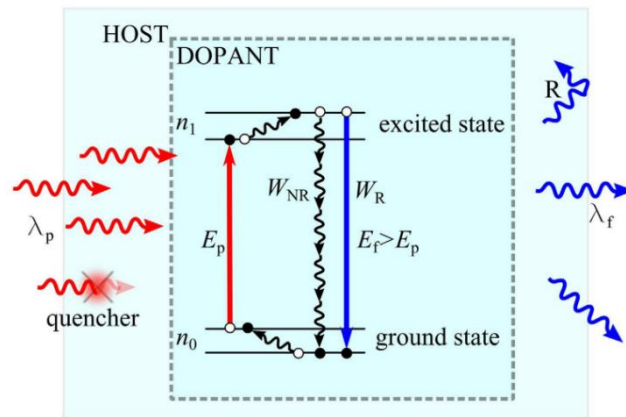


Figure 3.2 Prerequisites concerned in the representative laser cooling efficiency equation [50].

10

第4章 (Yb:Y)AG 結晶粉末の理想レーザー冷却効率

4.1 序論

固体レーザー冷却における自己吸収過程について、これまでいくつかの計算結果が報告されてきた。単結晶 Yb:YAG における発光の自己吸収をランダムウォークモデルで考えると、光取り出し効率は屈折率の他に試料形状・寸法と希土類添加濃度に依存することが報告されている[32]。また、Yb 添加 fluoro-zirconate (ZBLAN) ガラスにおける固体レーザー冷却のモデルでは、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} などの遷移金属元素における背景吸収による冷却効率の著しい低下が報告されたが、自己吸収による励起と励起光による励起は区別されていない[51]。しかしながら、anti-Stokes PL の自己吸収は Stokes PL よりも強く起こる場合があるため、Yb 添加濃度の最適化によって anti-Stokes PL の自己吸収を抑制することで冷却効率が向上すると考えられる。本章では、簡便に高品質な結晶が得られる固相反応法で作製された(Yb:Y)AG 結晶粉末において、anti-Stokes PL を用いた理想的冷却効率 η_c^{ideal} が最大となる Yb 添加濃度を明らかにし、自己吸収によって理想冷却効率が低下することを示した。

4.2 実験方法

固相反応法で Yb の添加濃度(モル比率 x)が異なる (Yb:Y)AG ($(\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)結晶粉末を作製した。濃度は Yb_2O_3 のモル比率で変調した。モル比率 x は混合した希土類酸化物原料 Y_2O_3 と Yb_2O_3 の内、 Yb_2O_3 の占める分子量とした。高純度原料(純度 99.99%、300 mesh の Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Yb_2O_3)を化学量論比に従って量り取り、粉末原料を遊星ボールミルで均質に混合した。溶媒には水を使用した。昇温/降温レートは $200^\circ\text{C}/\text{h}$ とし、大気雰囲気において試料を 1700°C で 4 時間保持して焼結した。焼結工程後に多結晶焼結体を平均粒径数十 μm の粉末に解砕し、白板ガラス製アンプルに密封した。

すべての PL 測定は室温(297 K)で行った。高エネルギー励起での PL 測定の励起光源には発振波長 659 nm の半導体レーザーを用いた。試料からの発光はシングルモノクロメータ(焦点距離: 30 cm、刻線数: 150 gr/mm、Blaze 波長: 1200 nm)で分光し、InGaAs アレイ検出器で検出した。共鳴励起 PL および PLE イメージ測定では白色パルスレーザー(繰り返し周波数: 20 MHz、パルス幅: 6 ps)を光源に用い、ダブルモノクロメータ(焦点距離: 22 cm、刻線数: 300 gr/mm、Blaze 波長: 1000 nm)で分光した。励起光の半値全幅は、走査した励起波長範囲において 1.6 nm 以下であった。試料からの発光はシングルモノクロメータ(焦点距離 15 cm、刻線数: 600 gr/mm、Blaze 波長: 1000 nm)で分光し、InGaAs アレイ検出器で検出した。

4.3 結果・考察

4.3.1 (Yb:Y)AG における PL の Yb 添加濃度依存性

Figure 4.1(a)に(Yb:Y)AG における高エネルギー励起での PL スペクトルの Yb 添加濃度依存性を示す。励起強度は 30 mW とした。各発光スペクトルは Yb 添加濃度にほとんど依存しない 850 nm の発光強度で規格化した。挿入図は YAG 中 Yb³⁺のエネルギー準位であり、観測された代表的な遷移を矢印で示す。940、968、1030 nm の発光ピークの起源はそれぞれ、E6→E1、E5→E1、E5→E3 の遷移である。Figure 4.1(a) における PL ピーク強度(発光波長 940、968、1030 nm)の Yb 添加濃度依存性を Fig. 4.1(b)に示した。

いずれの波長の PL 強度もモル比率 $x=0.06$ で最大となる。濃度上昇に伴う発光減衰は近接する Yb イオン間での無輻射過程と輻射再吸収過程が考えられる。Yb:YAG 中の f 軌道電子を励起された Yb イオン間では電子交換しないため、あり得る無輻射過程としては速い双極子-双極子あるいは双極子-四重極子相互作用による Forster エネルギー移動過程が考えられる。他方、輻射再吸収過程は蛍光スペクトルと吸収スペクトルのオーバーラップのために生じて、高濃度では発光が Yb に再捕獲されてしまう。Figure 4.1(b)について発光波長ごとの減衰率に注目すると、短波長側の発光ほど減衰率が高い。例えば 940 nm の発光は $x=0.13$ での強度が $x=0.02$ と同程度まで減衰するが、 $x=0.13$ における 1030 nm の発光は $x=0.04$ と大凡等しい。このことから、モル比率 $x=0.02\sim 0.06$ ではモル比率の増加に伴って吸収断面積が増え PL 強度が高くなるが、 $x=0.06$ を境に Yb³⁺の発光を別の Yb³⁺が吸収する自己吸収過程が支配的になると考えられる。そしてその減衰率の発光波長依存性は、短波長側のピークほど吸収係数が高い Yb:YAG の特性と一致する[52]。したがって、光取り出し効率が高い最大の Yb 添加濃度は $x=0.06$ と考えられる。

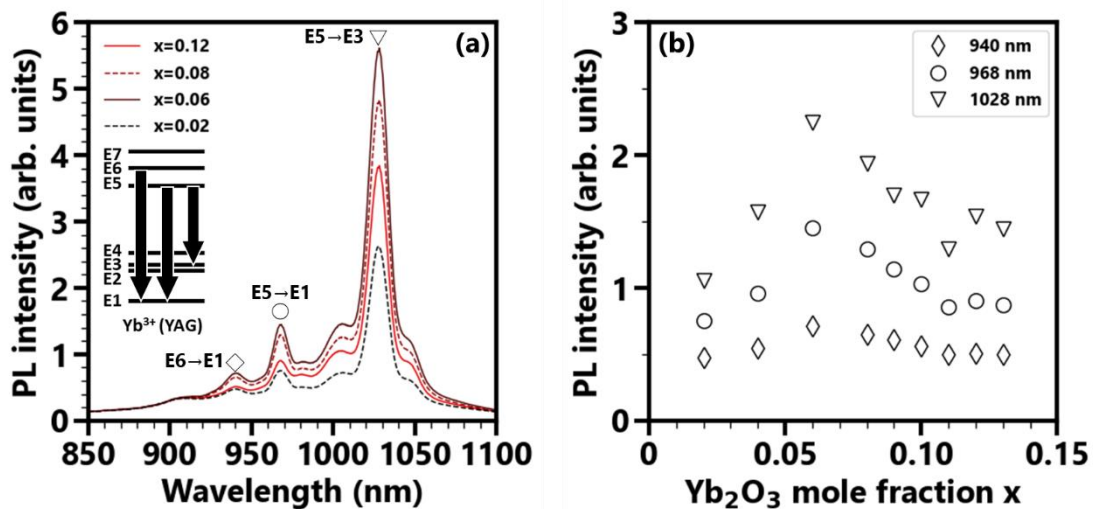


Figure 4.1 (a) Yb concentration dependence of PL spectra in (Yb:Y)AG [(Y_{1-x}Yb_x)₃Al₅O₁₂] indirectly excited at 659 nm. The excitation power was 30 mW. The PL intensity was normalized at 850 nm. The inset shows the energy levels of Yb³⁺ in Y site of YAG. (b) Yb concentration dependence of PL intensity at 940 nm (E6→E1), 968 nm (E5→E1), and 1030 nm (E5→E3) in (Yb:Y)AG excited at 659 nm. The excitation power was 30 mW.

4.3.2 (Yb:Y)AGにおけるレーザー冷却の励起波長依存性

Figure 4.2(a)に(Yb:Y)AGにおける相対冷却パワー ξ のYb添加濃度依存性を示す。破線は各Yb添加濃度における $\xi=0$ のベースラインである。すべてのYb添加濃度において、 ξ はYAG中Yb³⁺の吸収ピーク波長である940 nm (E1→E6)よりも長い励起波長で大きくなり、1030 nm近傍で最大値をとった。

Figure 4.2(b)にYb添加濃度 $x=0.06$ の(Yb:Y)AGにおけるPLEイメージを示す。横軸は検出波長、縦軸は励起波長、カラーバーはスペクトル強度を示している。Yb³⁺のエネルギー準位に対して共鳴励起条件でPLEイメージを測定したため、励起光散乱光が観測されている。励起光散乱光に対して短波長側の発光が anti-Stokes PL、長波長側の発光が Stokes PL である。すべてのYb添加濃度において、励起波長を短波長から長波長へ掃引すると anti-Stokes PL が支配的となり、 $\lambda_{exc}=1030$ nm 近傍で強い anti-Stokes PL が観測された。この強い anti-Stokes PL に起因して、Fig. 4.2(a)に示す相対冷却パワー ξ は 1030 nm 近傍で最大値となった。したがって、1030 nm が(Yb:Y)AG の anti-Stokes PL を用いた固体レーザー冷却における最適励起波長と考えられる。この最適励起波長 1030 nm は、先行研究[30]において最も大きな実冷却が得られた励起波長と一致した。最適励起波長 1030 nm は(Yb:Y)AGにおける E3→E5 の共鳴励起波長である[53]。

E4→E5(1048 nm)での共鳴励起は励起に必要な最低エネルギーで励起出来るため Stokes 過程の終状態が最も少なくなるが、anti-Stokes PL 強度が弱いため相対冷却パワーは高くならなかった。(Yb:Y)AGにおける 1030 nm の光吸収係数は 1048 nm (E4→E5)よりも大きいため[54]、励起波長 1030 nm において強い anti-Stokes PL が得られたと考えられる。

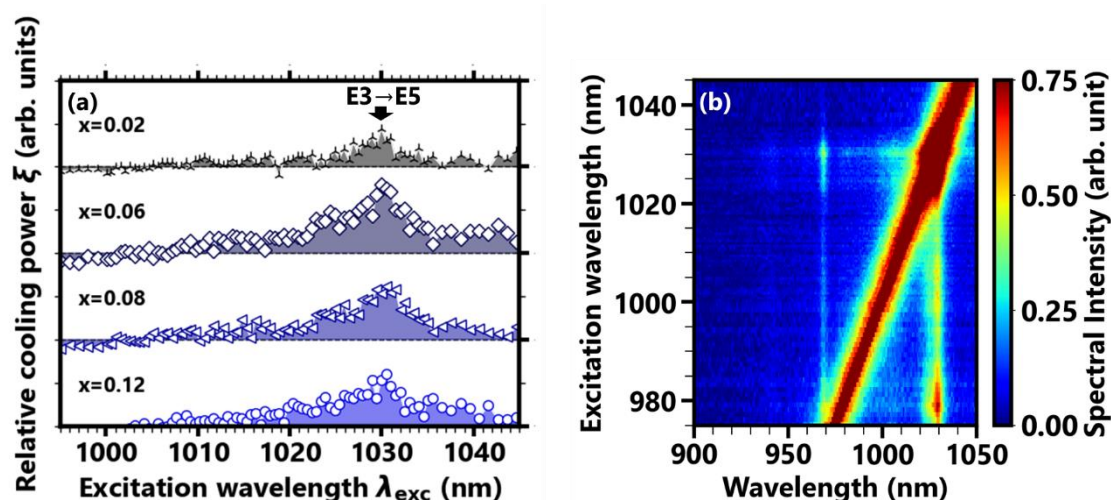


Figure 4.2 (a)Relative cooling power spectrum in (Yb:Y)AG with the Yb-doping concentration of 2, 6, 8, and 12 mol%. (b)PLE image of (Yb:Y)AG with the Yb concentration of $x=0.06$. The saturated signal is the direct excitation light. Signals in short wavelength region are anti-Stokes PL and the opposites are Stokes PL.

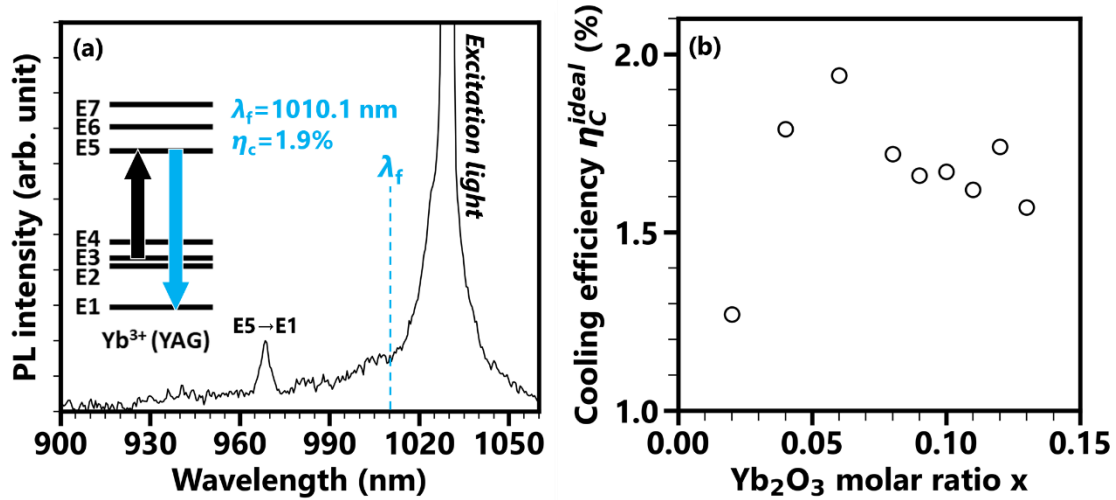


Figure 4.3 (a) PL spectrum of (Yb:Y)AG with the Yb concentration of $x=0.06$ resonantly excited at 1030 nm. The inset shows the energy levels of Yb³⁺ in Y site of YAG. The upward and downward arrows indicate the resonant excitation from the E3 to the E5 and the anti-Stoke PL from the E5 to the E1. The gray dashed line represents the mean fluorescence wavelength λ_f of 1010.1 nm. (b) Yb concentration dependence of the ideal cooling efficiency in (Yb:Y)AG resonantly excited at 1030 nm.

1 4.3.3 添加濃度と励起波長を最適化した(Yb:Y)AGにおける固体レーザー冷却

2 Figure 4.3(a)に、Yb 添加濃度 0.06 の(Yb:Y)AGにおける、励起波長 1030 nm での PL スペク
 3 トルを示す。挿入図は YAG 中 Yb³⁺のエネルギー準位であり、E3→E5 の励起(上矢印)と観測
 4 された E5→E1 の anti-Stokes PL を示している。式(3)を用いて、(Yb:Y)AG の有効発光波長
 5 1010.1 nm が求まった。この有効発光波長から、Yb 添加濃度 $x=0.06$ の(Yb:Y)AG 結晶粉末に
 6 おける励起波長 1030 nm での理想冷却効率 1.9%が得られた。同様にして得られた理想冷却効
 7 率の Yb 添加濃度依存性を Fig. 4.3(b)に示す。最適 Yb 添加濃度 $x=0.06$ において最も高い理想
 8 冷却効率が示された。Yb 添加濃度が高くなり自己吸収が強まると、エネルギーの高い anti-
 9 Stokes PL の吸収が顕著となるため、自己吸収が顕在化する Yb 添加濃度 $x=0.06$ 以上で anti-
 10 Stokes PL によるフォノンエネルギーの取り出し効率が低下すると考えられる。YAG 中 Yb³⁺
 11 の 4f 電子のエネルギー、各エネルギー準位における Boltzmann 占有因子、4f-4f 輻射遷移寿命
 12 と分岐比(f - f 輻射遷移確率の総和 A_{tot} において、ある f - f 輻射遷移確率 A_{ij} が占める割合。 i, j で
 13 それぞれ Stark 分裂した基底/励起準位のエネルギーレベルを指す。)から計算される自己吸収
 14 がない場合の理想的な有効発光波長は温度 T をもちいて式(6)で近似される[33]。

$$15 \quad \lambda_f^{\text{ideal}} = 1012.2 - 0.01T \quad (6)$$

16 $T=297$ K のとき、 λ_f^{ideal} は 1009.2 nm となり、1030 nm で励起した場合の理想冷却効率は 2.1%
 17 である。(Yb:Y)AG 結晶粉末における Yb 添加濃度の最適化により、単結晶と同等の理想冷却
 18 効率が得られた。

1 4.4 4章まとめ

2 簡便に高品質な結晶が得られる固相反応法で (Yb:Y)AG 結晶粉末を作製し、固体レーザー
3 冷却特性の Yb 添加濃度と励起波長依存性を明らかにした。(Yb:Y)AG 結晶粉末では $x=0.06$ が
4 最適な Yb 添加濃度で、自己吸収が少なく anti-Stokes シフトと PL 強度が最大になる。また励
5 起波長 1030 nm は(Yb:Y)AG から取り出される熱が最も大きくなる最適励起波長である。Yb
6 添加濃度 $x=0.06$ の(Yb:Y)AG 結晶粉末において得られる最大理想冷却効率 1.9%は、室温のバ
7 ルク 1 単結晶(Yb:Y)AG で得られる理想冷却効率 2.1%と同程度で、濃度消光が冷却効率を低
8 減させることを示した。

9

1 第5章 希土類添加 Y-Al 酸化物における高 2 温でのレーザー冷却特性

3 5.1 序論

4 YLF:Yb といった低フォノンエネルギー材料のレーザー冷却に関する報告では、室温から
5 極低温への冷却に焦点が当てられてきた。他方、室温以上において温度を安定的に維持する
6 ための冷却も固体レーザー冷却の有望な応用である。例えば、高出力の発光ダイオードは大
7 量の熱を発生し、部材の損傷を防ぐために放熱が必要である。LaF₃における Er³⁺の多光子吸収
8 の温度依存性によると、多フォノン吸収確率は Bose-Einstein 分布に従う。このことから
9 高温における強い anti-Stokes PL と高いレーザー冷却効率が期待できる。一方、一般的には
10 温度上昇に伴う熱消光も知られている。本章では、そのような室温より高温における anti-
11 Stokes 発光特性とそこでのレーザー冷却に焦点を当てた。

12 5.2 実験方法

13 (Yb:Y)AG、(Er:Y)AG セラミックスを固相反応法によって作製した。まず高純度(99.99%)
14 な Y₂O₃、Yb₂O₃(或いは Er₂O₃)、Al₂O₃ の原料粉末を乳棒で 1 時間混合した。Yb(Er)のモル比
15 率は 0.06 固定、混合粉末の総重量は 1 g である。この粉末に 1.5 wt%のポリビニルアルコー
16 ルを加え、200 MPa の圧力で機械的にプレスして直径 13 mm、厚さ 2 mm のディスクを得
17 た。その後、電子炉で 1700°Cの大気雰囲気中で焼成し、取り出した(Yb:Y)AG セラミックス
18 ディスクを 100 μm の厚さに研磨して Ag/エポキシペーストで銅板に貼り付けた。クライオ
19 スタットのサンプルホルダーにはネジ穴が有り、温度特性の測定時はネジとワッシャーで
20 試料を固定した。試料、サンプルホルダー、ヒータなどの概略図を Fig. 5.1 に示した。

21 間接励起 PL、PL 励起(PLE)イメージ、anti-Stokes PL(直接励起)、およびラマン散乱スペク
22 トルを測定した。PL および PLE 測定用の単色励起光を得るため、繰り返し周波数 20 MHz、
23 パルス幅 6 ps の Supercontinuum 光源の出力をダブルモノクロメータ(刻線数 300 gr/m、blaze
24 波長 1000 nm、*f*=220mm)で分光した。分光器から出力された単色の励起光の半値全幅は 1.6
25 nm 以下であった。Anti-Stokes PL 測定では、作製した各セラミックスディスクの anti-Stokes
26 PL を線幅の狭い(< 1.26 nm)波長可変ダイオードレーザーを励起光源に用いた。偏光子で p
27 偏光にした励起光は Brewster 角で入射した。発光はモノクロメータ(刻線数 600 gr/mm、blaze
28 波長 1000 nm、*f*=140 mm)で分散させ、検出には液体窒素で冷却した InGaAs ダイオードアレ
29 イを使用した。この装置の分光分解能は 0.3 nm 以下である。検出用モノクロメータに入射
30 する励起光(試料表面からの散乱光)の強度を抑えるために、クロスニコル配置を使用した。
31 ラマン散乱スペクトル測定には顕微レーザーラマン分光システムを利用した。励起レーザ
32 ー波長を 532nm とし、収差補正モノクロメータ(刻線数 2400 gr/mm、*f*=500 mm)を用いて
33 100~550 K で測定した。

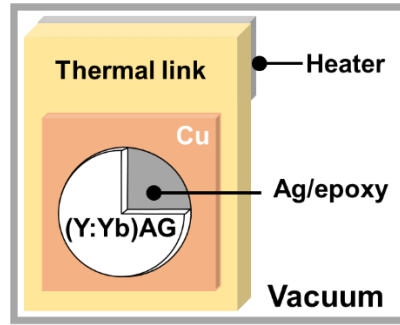


Figure 5.1 Configuration of sample and temperature controlled component in cryostat. The sample was mechanically fixed on the thermal link.

1 5.3 結果・考察

2 5.3.1 高温における Anti-Stokes PL の増強

3 Figure 5.2 (a,b)に温度 $T = 470, 300$ K における(Yb:Y)AG セラミックスの PLE イメージを
 4 示した。カラーバーはスペクトル強度を対数スケールで表す。(a)と(b)の強度は直接比較で
 5 きる。図中の強度が飽和した領域は散乱された励起光に由来し、励起波長 λ_{exc} よりも短い波
 6 長 λ で現れる PL 信号(飽和線の左側)は anti-Stokes PL である。また、300 K から 470 K にか
 7 けての PL 増強の傾向を明確にするために、これらのスペクトル強度差 Δ を Fig. 5.2(c)に示し
 8 した。300 から 470 K にかけて増加(減衰)した PL 強度は青(赤)で示した。

9 多フォノン吸収過程の温度依存性から予想されるように、高温になるほど anti-Stokes PL は
 10 増強される。例えば励起波長 $\lambda_{exc} = 1030$ nm の発光に注目すると、温度 $T = 470$ K (Fig. 5.2(b))
 11 では 300 K よりも明らかに anti-Stokes PL が強い。Figure 5.2 (c)より、ブロードな anti-Stokes
 12 および Stokes PL(例えば 960、980 nm 付近)が増強される。この”ブロードな”PL の起源は、
 13 YAG の Y サイトに配位した Yb^{3+} の Stark 分裂した離散的な $4f$ 準位間の輻射緩和では説明が
 14 つかない。一方、その Yb^{3+} の $f-f$ 遷移に由来する 1030 nm の Stokes PL ピーク強度($E5 \rightarrow E3$)
 15 と 968 nm の anti-Stokes PL ピーク強度($E5 \rightarrow E1$)は 470 K で減衰する。 $4f$ 準位間の輻射緩和で
 16 は説明がつかないブロードな PL の起源は、ガーネット構造の Y サイト以外に位置した Yb
 17 と考えられる。20~470 K、励起波長 $\lambda_{exc} = 659$ nm で PL スペクトル測定し、Fig. 5.3 に示し
 18 した。すべての Yb がガーネット構造の Y サイトに配位した理想的な状態では、発光ピークの
 19 均一広がり温度が低下するにつれて小さくなり、極低温において鋭いピークのみが観測
 20 される。しかし、20 K で測定された PL スペクトルでは、鋭いピークに加えて広く分布した
 21 非共鳴的な PL が観測される。(ここで“非共鳴”を YAG の Y サイトに配位した Yb^{3+} (Yb_{ideal})
 22 の光学遷移とそれ以外の Yb^{3+} (Yb_{inno})における光学遷移を言い分けるため、便宜的に用い
 23 る。) これらのことから、理想的に Y サイトを置換した Yb と、そうでなく不均一に分布し
 24 た Yb^{3+} イオンがあり、後者が非共鳴 anti-Stokes PL を発すると考えられる。(Yb^{2+} はスペク
 25 トルが 800 nm 付近にある。)一般的に完全結晶の作製は不可能に近く、本実験で用いた試料
 26 もそのような不完全結晶であることは Fig. 5.4 の極低波数ラマンスペクトルからも示唆さ

1 れる。観測領域が完全結晶、或いはそれに近い高品質の単結晶であれば、最も低いエネルギー
 2 ーの光学フォノンよりも低いフォノンモードの散乱は弱く、観測されない。大抵の希土類ア
 3 ルミニウムガーネットでは、最も低い光学フォノンエネルギーが 100 cm^{-1} であることが計
 4 算と実験により明らかとなっている。すなわち、観測された $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ の極低波数ラマンスペ
 5 クトルは、試料の不完全性のために生じた音響フォノン分散曲線の折返しに起因すると考
 6 えられる。よって、試料の温度上昇とともに、Yサイトに配位した Yb_{ideal} から Yb_{inho} へのフ
 7 ォノン吸収・生成過程を介したエネルギー移動が促進され、非共鳴 anti-Stokes PLが増強さ
 8 れると考えられる。
 9

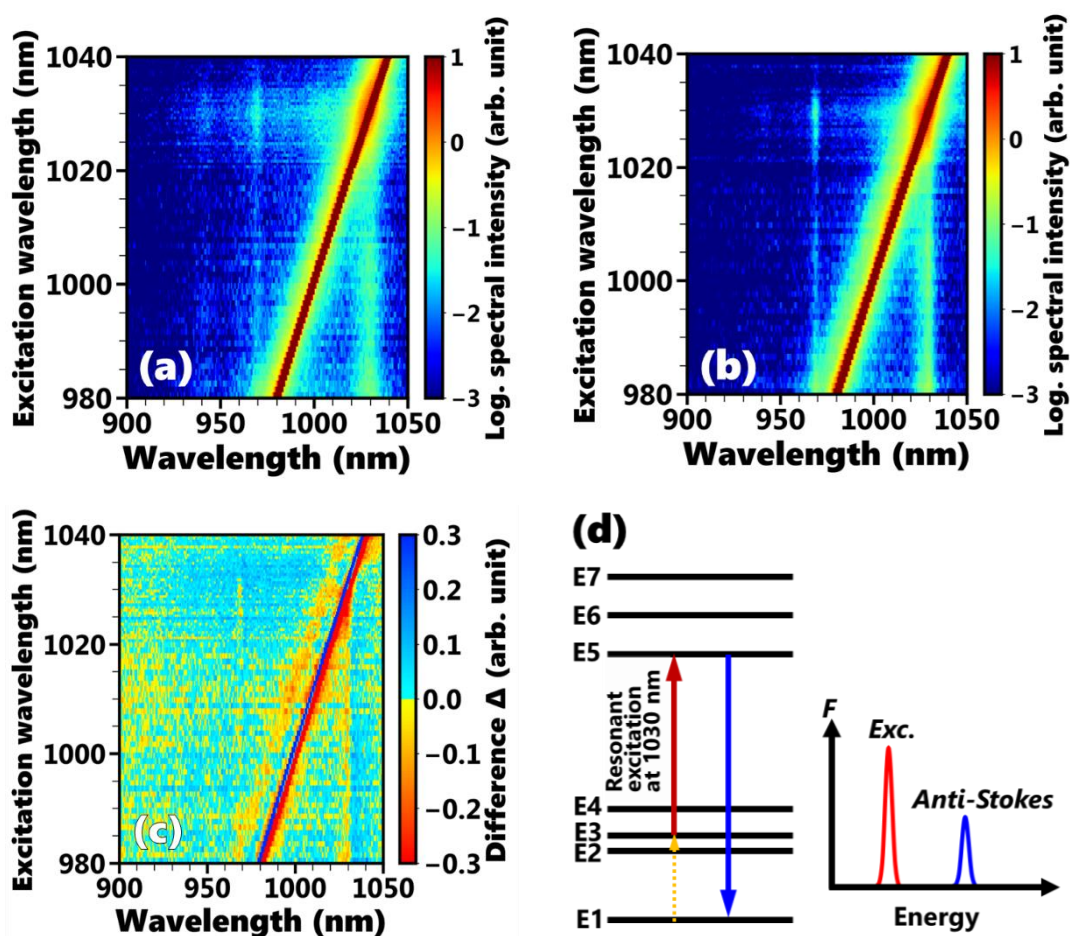


Figure 5.2 (a, b) PLE images of the (Yb:Y)AG sample with $x = 0.06$ at 470 and 300 K. The horizontal axis, vertical axis, and color bar represent the PL wavelength, excitation wavelength, and logarithm of the spectral intensity, respectively. The strong signal following the linear function $\lambda_{\text{exc}} = \lambda$ corresponds to the detected (saturated) intensity of the scattered excitation light. (c) Image of the PL intensity differences obtained by subtracting the spectral intensity at (b) 300 K from that at (a) 470 K (differences are shown on a linear scale). (d) Transition diagram and ideal peaky signals of resonant excitation and the relaxation process of anti-Stokes PL in rare-earth dopant with discrete levels.

1 極低温~470 K における anti-Stokes 過程の詳細を明らかにするため、まず励起波長を
 2 $\lambda_{exc}=1030$ nm に固定し、温度 20~470 K における anti-Stokes PL スペクトルを測定した。その
 3 結果を Fig. 5.5 に示す。100 K まで anti-Stokes PL ピークは観測されないが、125 K で 968 nm
 4 (1.280 eV) に明瞭な anti-Stokes PL ピークが現れる。そのピーク強度と線幅は、300 K までは
 5 温度上昇につれて増加する。一方、300 K 以上ではそのピーク強度が減少し、非共鳴 anti-
 6 Stokes PL 強度は単調増加する。

7 Anti-Stokes PL ピークが観測された 125 K をエネルギーに変換すると 87.0 cm^{-1} (10.8 meV)
 8 で、これは単結晶(Yb:Y)AG の光学フォノンの最低エネルギー~ 100 cm^{-1} (12.4 meV) に近い
 9 [55–57]。このことから 125 K 付近で最もエネルギーの低い光学フォノンが分布し、電子が
 10 そのフォノンエネルギーを受け取ると考えられる。しかし、10 meV 程度のフォノンエネ
 11 ルギーは 1.204 eV の共鳴励起光と 1.280 eV の anti-Stokes PL のエネルギー差 76 meV よりも明
 12 らかに小さいため、単一フォノンの吸収では説明がつかない。よって、125 K におけるア
 13 プコンバージョンはマルチフォノン吸収過程で、125 K で十分な数が分布する低いエネ
 14 ルギーの光学フォノンを電子が 6~8 個吸収し、1.280 eV の anti-Stokes PL が得られる。

15 共鳴および非共鳴 anti-Stokes PL の温度依存性における双対性のメカニズムを定量的に明
 16 らかにするため、代表的な発光ピークを用いてスペクトル解析した。希土類元素の *f-f* 内殻
 17 遷移はその遮蔽効果による発光の不均一幅が非常に小さいことが知られており、典型的
 18 にはその線幅は Lorentzian 分布関数で表される原子遷移と同程度である。本解析では(Yb:Y)AG
 19 の E5→E1 遷移に由来する 968 nm の anti-Stokes PL ピークを選び、式 5.1 の Lorentzian 関数
 20 で ± 10 meV (960.5~975.6 nm) の範囲をフィットしてそのピーク強度、ピーク近傍での非共鳴

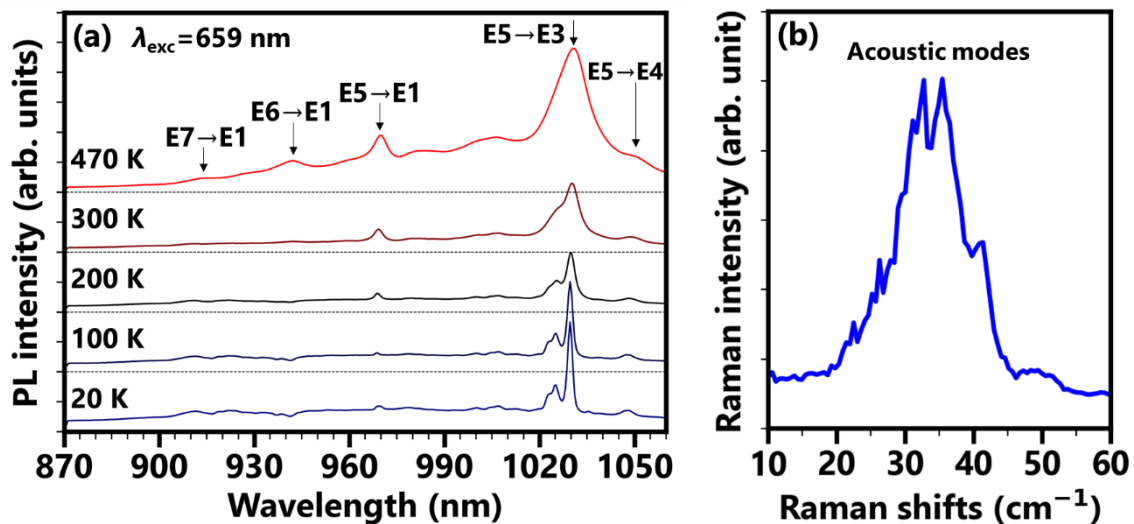


Figure 5.3 Inspection of inhomogeneously doped Yb in (Yb:Y)AG ceramics. (a) Temperature dependence of the Stokes PL spectra of (Yb:Y)AG at 20~470 K. Indirect excitation at 659 nm was performed. (b) Extremely low wavenumber Raman spectrum in (Yb:Y)AG ceramics at 300 K. The acoustic modes appear due to imperfection of sample crystal.

1 anti-Stokes PL 強度、ピークの均一幅を求めた。

$$2 \quad A \left(\frac{\frac{1}{2\sigma_h}}{(E - E_0)^2 - \left(\frac{1}{2}\sigma_h\right)^2} \right) + B, \quad (5.1)$$

3 ここで A は Lorentzian 振幅、 B はピーク周辺の非共鳴 anti-Stokes PL 強度の近似、 σ_h は均一
 4 幅、 E_0 はピークエネルギー、 E はエネルギーである。不均一幅は無視できるほどに小さいと
 5 した。なお、Figure 6.5 でもみられるように 913、940 nm にも anti-Stokes PL ピークが現れる
 6 が、それぞれのピークは低温～室温付近での強度が弱く、複数のピークが重畳しているため
 7 同様の定量的解析は難しい。

8 Figure 5.6 に解析結果を示す。Figure 5.6(a)は式 5.1 によるフィッティング結果と 300 K で
 9 測定した anti-Stokes PL (赤○)である。Lorentzian 関数を緑破線、非共鳴 anti-Stokes PL を青破
 10 線、その和を黒実線で示した。125~470 K における anti-Stokes PL ピークに対しても同様の
 11 フィッティング結果が得られた。968 nm の共鳴 anti-Stokes PL ピークの積分強度(白抜き○)、
 12 その近傍の非共鳴 anti-Stokes PL 強度(茶▽)の温度依存性、また Fig. 5.6(c)には共鳴 anti-Stokes
 13 PL ピークの均一幅の温度依存性を Figure 6.6(b)に示した。125 K から 300 K にかけて、968
 14 nm の共鳴 anti-Stokes PL が単調に増加することを示す(Fig. 5.6(b))。125~300 K においてフォ
 15 ン数が温度上昇とともに増え、励起光のエネルギー(1.204 eV)と anti-Stokes PL(1.280 eV)の

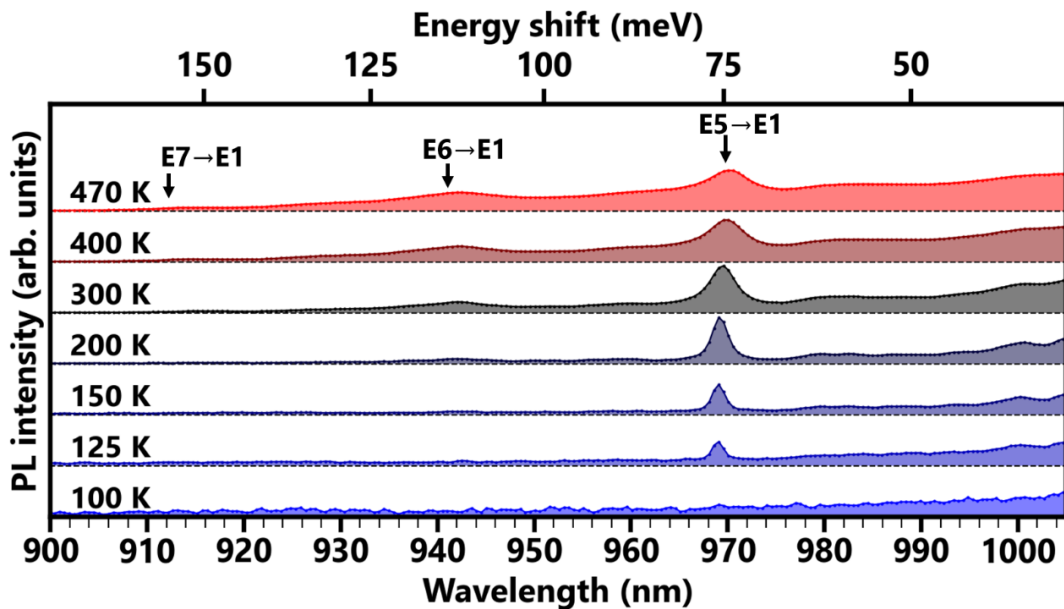


Figure 5.5 Anti-Stokes PL spectra of the (Yb:Y)AG sample at $T = 100, 125, 150, 200, 300, 400,$ and 470 K for $\lambda_{exc} = 1030$ nm (resonant excitation of the E3–E5 transition). The spectra are offset for clarity.

- 1 エネルギー差 76 meV (約 610 cm^{-1})を埋めるマルチフォノン吸収過程の確率が高まるためと
- 2 考えられる。しかし 300 K 以上で共鳴 anti-Stokes PL は減衰し、これはフォノン分布数の増
- 3 加と矛盾する。
- 4 共鳴 anti-Stokes PL が減衰する原因として、まず高温におけるフォノンエネルギーの低下
- 5 を考えた。(Yb:Y)AG におけるフォノンエネルギーの温度依存性を明らかにするため、その
- 6 ラマンスペクトルを測定し、ラマンピークを gaussian 関数でフィットしてフォノンエネル

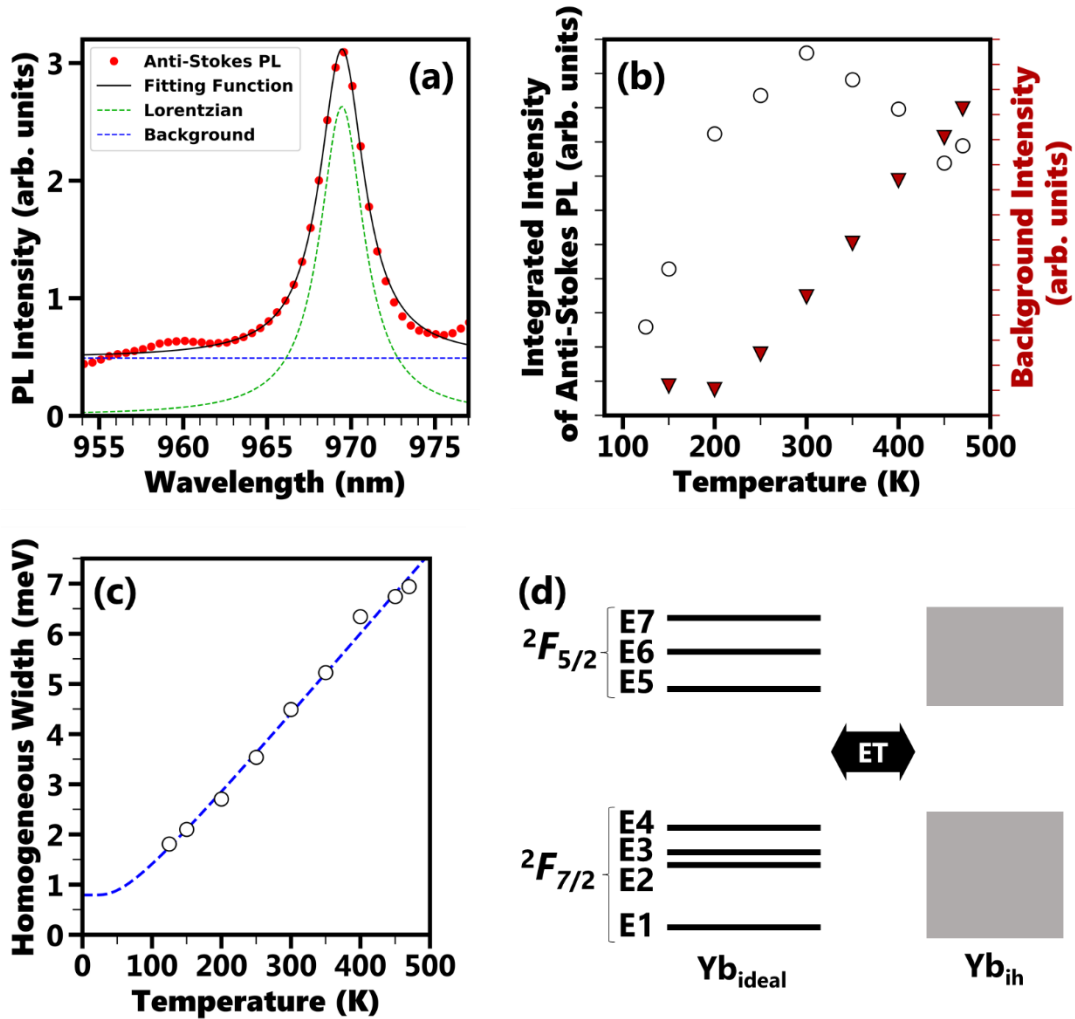


Figure 5.6 (a) Fit of the anti-Stokes PL peak at 968 nm obtained from (Yb:Y)AG at 300 K for $\lambda_{exc} = 1030 \text{ nm}$ using a Lorentzian function and a constant for the background intensity. (b) Temperature dependence of the integrated intensity of the resonant anti-Stokes PL (E5→E1) and the background intensity of the non-resonant anti-Stokes PL in (Yb:Y)AG. (c) Temperature dependence of the homogeneous width of the anti-Stokes PL peak at 968 nm and the theoretical curve considering optical phonon scattering according to Eq. (6). (d) Diagram of Yb_{ideal} and Yb_{ih} . Experiment results can be understood by the enhanced phonon-assisted energy transfer process between these two kinds of ion.

1 ギーを得た。Figure 5.7(a,b)に、(Yb:Y)AG セラミックスにおける 300~550 K での T_{1g} モード
 2 由来ラマンピークの温度依存性およびそのフォノンエネルギーの温度依存性を示した。そ
 3 のほか同定されたモードのフォノンエネルギーの温度依存性は Table 5.1 にまとめた。 T_{1g} モ
 4 ードのフォノンエネルギーは温度上昇に伴って低エネルギーシフトし、300 から 500 K にか
 5 けて 6 cm^{-1} (0.7 meV) 低下した。ほかのモードも低エネルギー側にシフトするが、いずれも
 6 0.39~1.3% しか低下しない。これは、300 K で 100 個のとあるモードのフォノンを吸収する
 7 過程があれば、500 K でもう一つフォノン吸収する必要があるかどうか、という程度である。
 8 ここで議論している 968 nm (1.280 eV) の anti-Stokes PL の生成過程では、多く見積もって 8
 9 個の光学フォノンが吸収され、高温でそのフォノンエネルギーが低下しても数 cm^{-1} と 1 個
 10 の音響フォノン程度である。よって、高温では (Yb:Y)AG のフォノンエネルギーは確かに低
 11 下するが、共鳴 anti-Stokes PL の減衰に対するその寄与は大きくない。

12 そこで、250 K 以上で単調増加する非共鳴 anti-Stokes PL に注目し、Figure 5.6 (d) に示した
 13 Yb_{ideal} と Yb_{th} でのエネルギー移動を考えた。2 つの希土類イオンの 4f 電子同士での四重極
 14 子相互作用を介したエネルギー移動のレート $\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ は発光レート $10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ に比べて非常
 15 に高く、フォノン吸収を介する場合はエネルギー差 ΔE と材料の温度 T にも依存する増強
 16 される [58,59]。300 K で共鳴 anti-Stokes PL 強度がピークを示すのは、そのエネルギー移動
 17 とフォノン吸収確率のトレードオフの結果と考えられる。

18 共鳴 anti-Stokes PL は温度上昇とともに強められるだけでなく、そのピーク均一幅も増大
 19 する。このことから、共鳴 anti-Stokes PL ピークの均一幅の広がり Yb_{ideal} で説明できない
 20 anti-Stokes PL の起源である可能性が考えられる。そこで、高温でも数 meV が得られている
 21 均一幅の温度依存性を解析した。ピークの均一幅の温度依存性はフォノン散乱の寄与が支
 22 配的で、式 6.2 で表される。

$$23 \quad \Gamma_{\text{h}}(T) = \gamma_0 + \frac{\gamma}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\text{p}}}{k_{\text{B}}T}\right) - 1} \quad (5.2)$$

24 ここで γ_0 は $T=0 \text{ K}$ における均一幅、 γ は電子-光学フォノン相互作用に依る定数、 ω_{p} は
 25 光学フォノン周波数、 \hbar は Dirac 定数、 k_{B} は Boltzmann 定数である。音響フォノンの寄与を
 26 無視したのは、そのエネルギーが 968 nm の anti-Stokes PL が現れる 125 K に比べて非常に
 27 小さいためである。 γ_0 、 γ および ω_{p} のそれぞれをフィッティングパラメータとして均一幅を
 28 解析し、その結果を均一幅(白抜き○)とともに Fig.5.6(c) に青破線で示した。フィッティング
 29 結果として $\gamma_0 = 0.79 \text{ meV}$ 、 $\gamma = 1.38 \times 10^{-3} \text{ meV}$, and $\hbar\omega_{\text{p}} = 14.6 \text{ meV}$ が得られた。

30 極低温 4.4 K、励起波長 940 nm で測定された (Yb:Y)AG における 968 nm の Stokes PL ピー
 31 クの線幅は 1.65 meV と $\gamma_0 = 0.79$ よりも大きい。この均一幅は Yb の遮蔽された 4f 電子のわ
 32 ずかな不均一幅に起因する差と考えられる。実際のピーク線幅は均一幅と不均一幅からな
 33 り、低温になるほど不均一幅の影響が顕著になる。光学フォノンのエネルギー 14.6 meV は、
 34 第一原理計算とラマン散乱スペクトルの測定結果より明らかにされている YAG の縦型光学

- 1 フォノンモードの1つ $\hbar\omega=14.8$ meV (119 cm^{-1})と非常によく一致する[57,60]。
 2 以上の結果をまとめると、 Yb_{ideal} による 968 nm の anti-Stokes PL ピークの均一幅はホスト
 3 結晶 YAG の低エネルギー光学フォノンとの散乱により広がるが、 470 K でも数 meV と小
 4 さい。よって Yb_{ideal} で説明できない anti-Stokes PL の起源は共鳴ピークの均一幅の広がり
 5 はなく、ガーネット構造の Y サイト以外に不均一に分布した Yb_{ih} であり、その発光強度は
 6 温度上昇に伴って単調増加する。
 7
 8

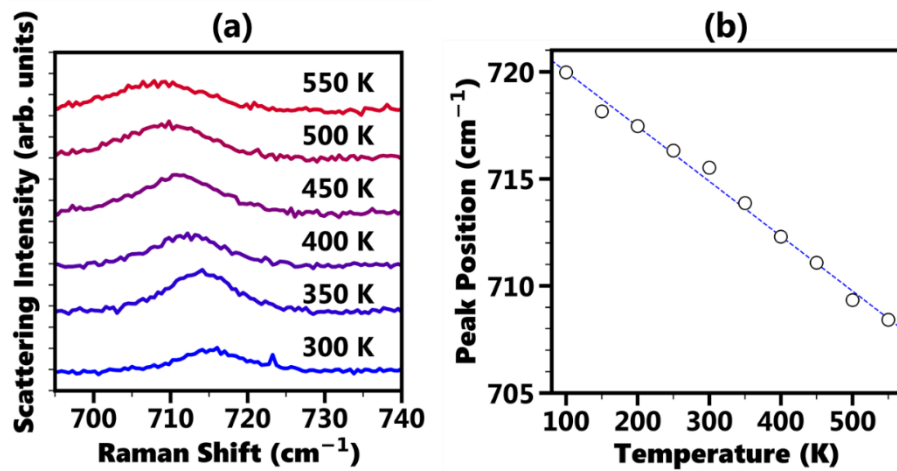


Figure 5.7 (a)Temperature dependence of the Raman signal of T_{1g} mode in (Yb:Y)AG at 300~550 K. (b)Peak shift of the Raman signal from 100 to 550 K.

Table 5.1 Temperature dependence of Raman peak energies in (Yb:Y)AG ceramics. Shift Δ is $k(500)-k(300)$ and the ratio of shift is calculated by $\Delta/k(300)$.

Temperature (K)	300	350	400	450	500	Shift Δ (cm^{-1})	Ratio of shift	Mode
Peak position	853.8	852.7	851.3	850.2	847.8	6.0	0.0071	T_{2g}
$k(T)$ (cm^{-1})	779.6	778.7	777.7	776.8	775.8	3.8	0.0048	A_{1g}
	715.5	713.9	712.3	711.1	709.3	6.2	0.0086	T_{2g}
	541.5	540.5	540.3	539.9	539.4	2.1	0.0039	T_{2g}
	397.6	396.9	396.4	395.4	394.8	2.8	0.0071	E_g
	334.8	334.1	333.3	332.4	331.9	2.9	0.0088	E_g
	291.1	290.6	289.6	289.2	288.3	2.8	0.0096	T_{2g}
	256.9	256.2	255.6	254.8	254.1	2.8	0.011	T_{2g}
	214.7	213.8	213.4	212.5	211.9	2.8	0.013	T_{2g}
	159.3	158.6	158.3	157.8	157.5	1.8	0.011	E_g

1 **5.3.2 高温での高いレーザー冷却パワー**

2 高温で増強されるのが anti-Stokes PL のみでなく、Stokes PL も増強されていることは Figure
3 5.2 (a,b,c) とその議論の中で示した。Stokes PL の増強メカニズムも anti-Stokes PL の場合と同
4 様にエネルギー移動で説明できる。ここで何よりも重要なのは、Stokes PL と anti-Stokes PL
5 の両方が高温で増強された結果として、冷却効率および冷却パワーがどのような温度依存
6 性を示すのか明らかにすることである。

7 Figure 5.8 に 300、350、470 K における相対冷却パワー ξ を示した。結果として、温度が上
8 昇するにつれて ξ の最大値が高くなり、470 K の冷却パワー ξ は 300 K の 1.8 倍高い。また、
9 励起波長 1030 nm で励起された (Yb:Y)AG の 470 K における冷却効率 2.2% は 300 K よりも
10 1.7 倍高い。すなわち冷却パワーの増強において冷却効率向上の寄与が大きく、anti-Stokes
11 PL の増強が Stokes PL の増強を上回る。

12 この結果を用いて、高温における受動的な冷却(熱伝導、熱輻射)とレーザー冷却パワーの
13 バランスを比較する。レーザー冷却効率の向上率 70% は材料の熱伝導率の低下率 10% に比
14 べて十分に高く、熱伝導率の変化は大きな影響を及ぼさない。一方で熱輻射の寄与は、与え
15 られる周囲環境や材料の表面積/体積比に大きく依存する。よって、高温で増強されるレー
16 ザー冷却が実際に高温での冷却に占める寄与は、最終的には与えられる材料の寸法や周囲
17 の温度勾配によって決まる。

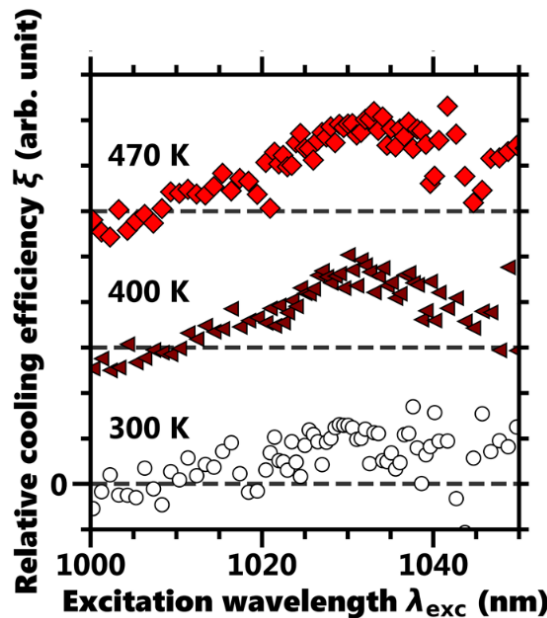


Figure 5.8 Excitation wavelength dependences of the relative cooling power of (Yb:Y)AG at $T = 300, 350,$ and 470 K. Data are offset for clarity.

5.3.3 Er 添加 YAG での anti-Stokes PL 増強と冷却パワー向上

5.3.1 と 5.3.2 までで示した anti-Stokes PL と冷却パワーの温度特性は、冷却中心の異なる材料でも同じく観測され、その傾向は(Yb:Y)AG とは異なるが、冷却中心の不均一成分により説明がつく。ここでは Er を添加した YAG[(Er:Y)AG]セラミックスにおける結果を示す。

Figure 5.9 に(Er:Y)AG の 20 および 300 K における間接励起 PL スペクトルを示した。(Yb:Y)AG の場合と同じく極低温ではピークの均一幅が狭くなり、20 K の PL スペクトルには Er_{ideal} が起源のシャープなピークが 1512、1525、1530 nm などに現れる。しかし、(Yb:Y)AG とは異なり、20 K では不均一成分(Er_{ih})の発光がピークに対して観測できない程度に弱い。同じ温度 20 K の(Yb:Y)AG では、 Yb_{ideal} の 1030 nm の最大ピーク強度に対して Yb_{ih} の発光強度が 10%程度ある。ところで Shannon の有効イオン半径[61]によると、8 配位した Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} のそれぞれのイオン半径は 1.019、0.985、1.004 Å で、 Yb^{3+} よりも Er^{3+} のほうが Y^{3+} とイオン半径が近い。ホスト結晶 YAG の Y サイトは 8 配位であり、よって Y^{3+} とイオン半径が近い Er^{3+} は Yb^{3+} よりも Y を置換しやすいと考えられる。このため、(Yb:Y)AG と比べて (Er:Y)AG では不均一に分布した Er^{3+} の少ないことが示唆される。

(Er:Y)AG の PLE イメージを 300 と 470 K で測定し、それらの差分イメージから発光増強・減衰の様相を確かめた。Figure 5.10、5.11 にそれぞれの結果を示した。差分イメージで青(赤)は 300 から 470 K にかけて増強(減衰)した信号を表す。(Er:Y)AG の anti-Stokes PL は 300 から 470 K にかけてすべて増強され、1512、1525、1530 nm 周辺などの共鳴 anti-Stokes PL も 300 K 以上で減衰しない。一方、非共鳴 Stokes PL は 470 K でむしろ弱まった。

次に(Er:Y)AG の anti-Stokes PL の温度特性を定量的に評価した。Figure 5.12(a,b)に 1619 nm で共鳴励起された(Er:Y)AG の anti-Stokes PL スペクトルと相対冷却パワーの温度依存性を示す。また (Er:Y)AG の anti-Stokes PL の温度依存性を式(5.1)で解析した結果が Fig. 5.13 のプロットである。Figure 5.12 より、anti-Stokes PL 強度は温度上昇とともに増強され、470 K に

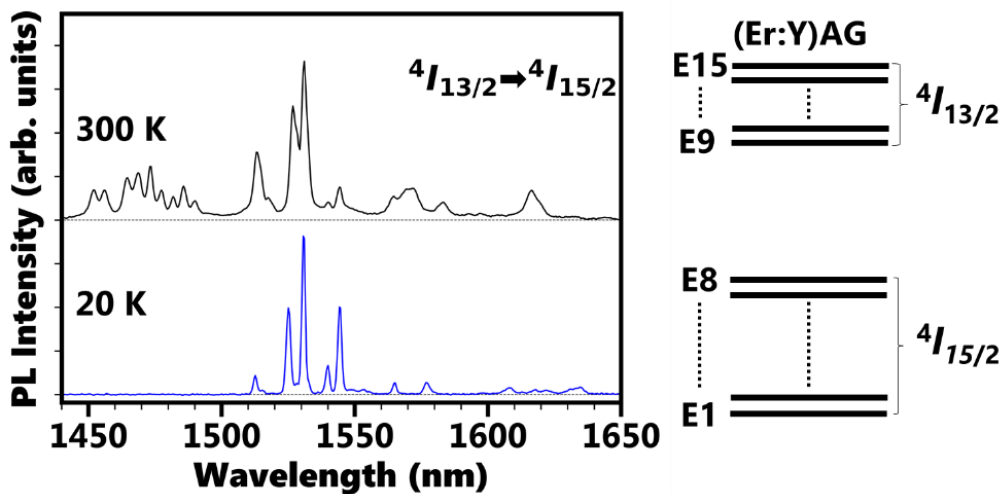


Figure 5.9 Stokes PL of (Er:Y)AG at 20 and 300 K. The sample was indirectly excited by 405 nm laser diode.

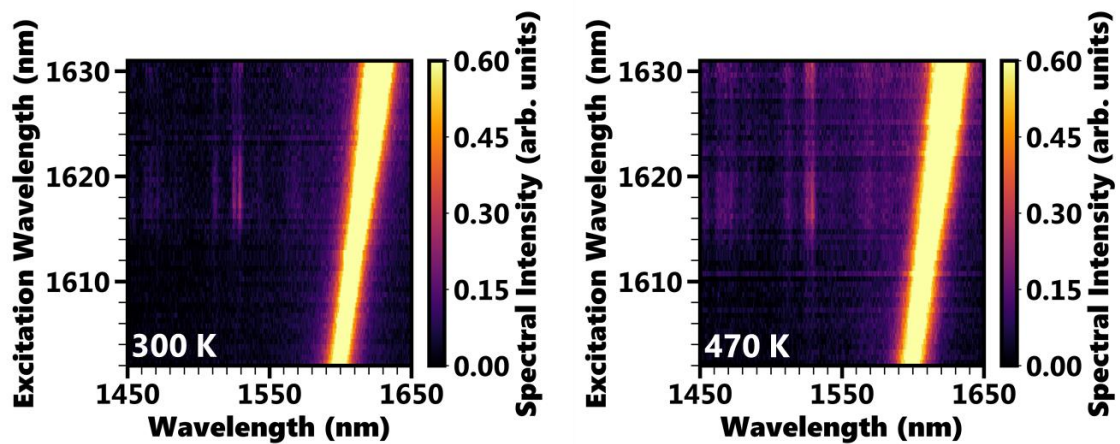


Figure 5.10 PLE images of Er:YAG at 300 and 470 K. As same as Fig.6.2(a,b), the saturated signal is the resonant excitation light.

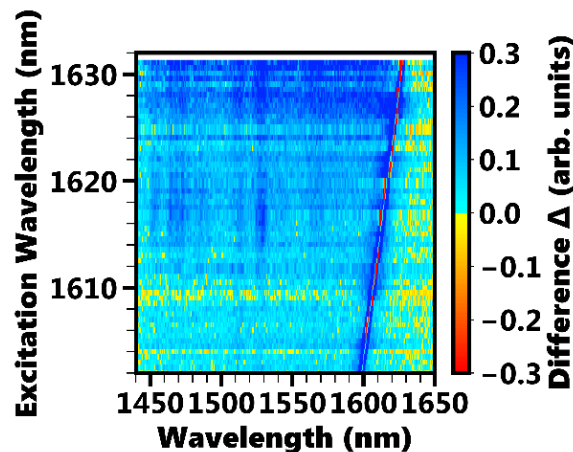


Figure 5.11 Difference of PLE images of Er:YAG at 300 and 470 K. Blue and red indicate the signals which is enhanced with increasing temperatures from 300 to 470 K.

- 1 おける(Er:Y)AGの最大冷却パワーは励起波長 1619 nm で比べると 300 K の 1.8 倍になった。
- 2 Figure 5.13 の解析結果より、1457 と 1532 nm の共鳴 anti-Stokes PL ピーク強度は 350 K で減
- 3 衰し、1500 nm の非共鳴 anti-Stokes PL は温度上昇に対して増加し続ける。
- 4 (Er:Y)AG における 300 K より高温での共鳴 anti-Stokes PL 増強は、300 K を境に共鳴 anti-
- 5 Stokes PL が減衰した(Yb:Y)AG とは明らかに異なる。これは(Er:Y)AG と(Yb:Y)AG における
- 6 不均一冷却中心 RE_{ih} の濃度差で説明できる。すなわち、Fig. 6.9 で示唆されていたように
- 7 (Er:Y)AG は Er_{ih} の濃度が(Yb:Y)AG の Yb_{ih} よりも低ければ、 Er_{ideal} から Er_{ih} へのフォノン吸
- 8 収・生成を伴うエネルギー移動レートが(Yb:Y)AG よりも下にふれる。このため 350 K まで
- 9 は Er_{ideal} 内でのフォノン吸収レートが相対的に高く、共鳴 anti-Stokes PL の減衰は 350 K から
- 10 らと(Yb:Y)AG よりも高くなると考えられる。
- 11

1
2

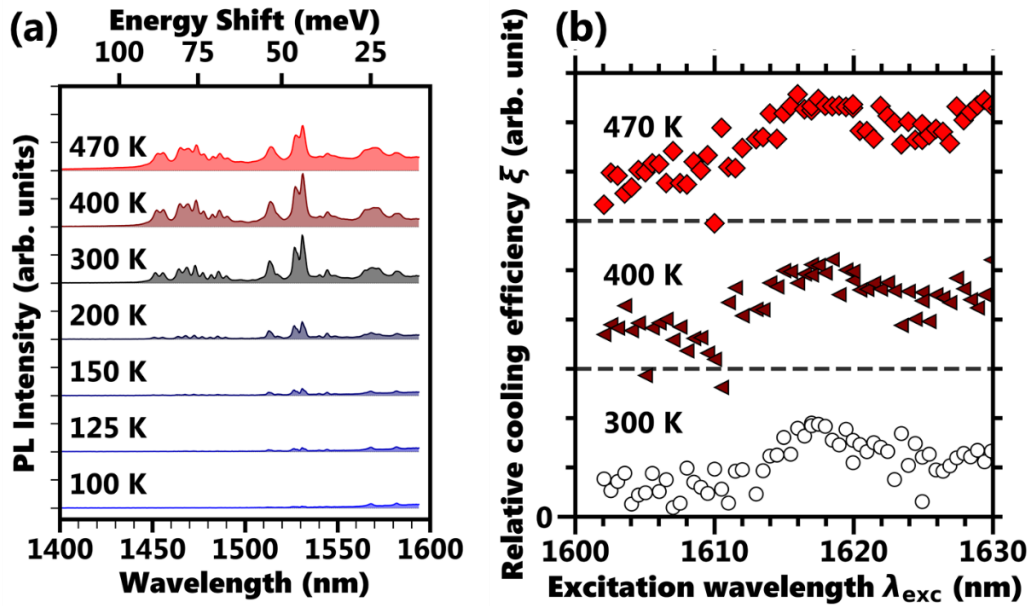


Figure 5.12 Temperature characteristics of anti-Stokes PL and the cooling power in case of Er-doping. (a) Anti-Stokes PL spectra of the (Er:Y)AG sample at $T = 100, 125, 150, 200, 300, 400,$ and 470 K for $\lambda_{exc} = 1619$ nm. The spectra are offset for clarity as similar with Fig. 6.5. (b) Enhancement of cooling power as increase of temperature from 300 to 470 K. At 470 K, (Er:Y)AG marks the highest ideal cooling efficiency of 4.0% with an excitation at 1619 nm.

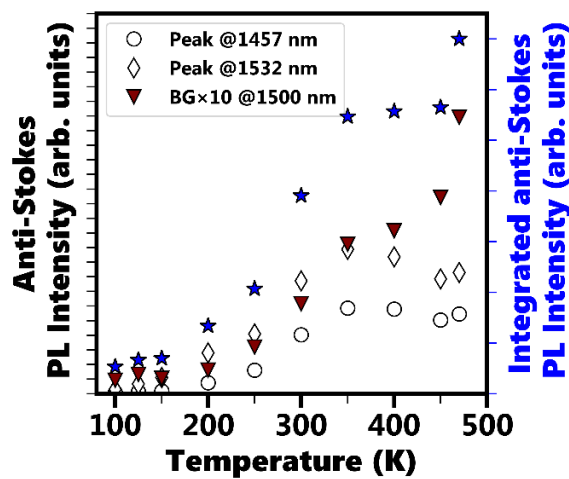


Figure 5.13 Temperature dependence of the intensity of resonant anti-Stokes PL at 1457 and 1532 nm and the non-resonant anti-Stokes PL at 1500 nm in (Er:Y)AG. The integrated intensity of the anti-Stokes PL spectrum of (Er:Y)AG was also shown (blue star).

3

1 5.4 5章まとめ

2 本章では、これまで明らかにされて来なかった室温より高温における冷却に焦点を当て
3 た。まず(Yb:Y)AGの anti-Stokes PLとそのレーザー冷却の温度依存性を明らかにした。高温
4 での熱消光は起きず、むしろ anti-Stokes 発光は温度上昇と主に増大した。特に、不均一に点
5 火された Yb_{ih} に由来する非共鳴の anti-Stokes PL が増強された。470 K の(Yb:Y)AGにおける
6 理想冷却効率(2.2%)は 300 K での冷却効率(1.3%)よりも大幅に高く、その冷却パワーは室温
7 の 1.8 倍高くなる。また anti-Stokes PL の高温での増強と冷却効率、パワーの向上は冷却中
8 心を Er に変えても同様である。以上の知見は、室温より高温で利用されるレーザー冷却デ
9 バイス開発の一助となると期待される。

10

第6章 (Yb:Y)AP におけるエネルギー輸送 を介した anti-Stokes PL と高 RBL 利得

6.1 序論

Y、Al、O からなるイットリウムアルミニウム酸化物(Y-Al-O)は組成比の異なる3つの結晶相があり、それぞれガーネット(YAG)、ペロブスカイト(YAP)、単斜晶(Yttrium Aluminum Monoclinic, YAM)を組む。この中で最も身近な物質はガーネット構造の結晶 YAG で、Nd で Y を置換した Nd:YAG はレーザー媒質として広範な用途で用いられる。固体レーザー冷却でも、YAG に Yb を添加した(Yb:Y)AG は典型的な材料である。ガラスファイバ材料 ZBLAN:Yb[22]に次いで初めて冷却実証された”結晶”であり[30]、近年は RBL 媒質としても動作実証された[48]。

結晶構造が異なれば冷却にとって重要なパラメータもいくつか変化し、特にフォノンエネルギーと冷却中心周辺の結晶場はマルチフォノン緩和確率[29]や anti-Stokes PL 特性に大きく影響する。YAG、YAP、YAM の最大フォノンエネルギーはそれぞれ 856[60]、630[62]、813[63] cm^{-1} と YAP のフォノンエネルギーが特に低い。その低いフォノンエネルギーは、YAP が四面体サイトを有さず、Al イオンが 8 面体サイトに配位する[64]ためと考えられる。格子振動を調和振動子とみなすとフォノンエネルギー E_p と構成元素の質量 m および結合強さ k の間に

$$E_p \propto \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (6.1)$$

の関係がある。式(6.1)より、結合の強さが同じであれば、軽元素が高フォノンエネルギーをもたらす。YAG、YAM、YAP は構成元素が同じで、Al が最も軽い金属元素であるから、フォノンエネルギーの差は Al が関与する結合の強さの差異により生じると考えられる。結合を近接するイオンとの間に働くクーロン力のみで考えれば、結合エネルギーはイオン間距離 r のべき乗に逆比例する。言い換えれば、ボンド長が短いほど結合が強くなる。そこで YAG、YAM、YAP において Al-O 結合の最短ボンド長を比較すると、YAP において 1.86Å、YAG と YAM では 1.74 および 1.70Å と YAP で最も長い[64]。このため、YAP では Al-O 結合が比較的弱く、フォノンエネルギーが低い。YAP 中でのその長い最短 Al-O ボンド長は、結晶中に (4 面体よりも大きな) 8 面体サイトしか存在しないためである。逆に、YAG と YAM ではそれらの 4 面体サイトに Al が配位するため YAP より Al-O 結合が強く、フォノンエネルギーは高くなる。以上の考察は YAG におけるフォノン状態密度の計算結果[60]とも一致する。

各結晶の添加する希土類イオンの第一励起準位のエネルギーがわかれば式(1.1)よりマルチフォノン緩和確率を見積もることができる。また添加する希土類元素がなにでも同じであれば、マルチフォノン緩和確率はマルチフォノン緩和で生成されるフォノンの数 N のべき乗に比例する。最も低いフォノンエネルギーを有する YAP では N が大きくなり、マルチフォノン

1 緩和確率が YAG、YAP、YAM の中でもっとも低くなる。例えば基底準位 ${}^2F_{7/2}$ と励起準位 ${}^2F_{5/2}$
2 の間に 10000 cm^{-1} 程度[27]のエネルギーギャップがある Yb^{3+} を YAP に添加した場合、マルチ
3 フォノン緩和過程では最低 16 個程度のフォノンを生成し、式(1.1)より見積もられるマルチフ
4 オノン緩和確率は $7.09 \times 10^{-13}\text{ s}^{-1}$ である。ここで $W_0=10^{12}\text{ s}^{-1}$ 、 $-\ln(c)=3.5$ 、 $T=300\text{ K}$ とした。同
5 様に Yb^{3+} を YAG と YAM に添加した場合、マルチフォノン緩和で各々最低 12、13 個のフォ
6 ノンが生成され、その確率は(Yb:Y)AG で $2.12 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ 、(Yb:Y)AM で $2.59 \times 10^{-7}\text{ s}^{-1}$ である。な
7 お、最大フォノンエネルギーのみでマルチフォノン生成確率を計算した¹⁰。よって(Yb:Y)AP は
8 それぞれの結晶に対して 5~6 桁もマルチフォノン緩和確率が低いため、YAG、YAP、YAM の
9 中で最も外部量子効率(式(3.3))が高くなり、低温まで冷える優れたレーザー冷却材料と期待で
10 きる。本章では、そのような特性を有する(Yb:Y)AP に注目し、その発光特性、anti-Stokes PL
11 特性より(Yb:Y)AP が RBL 媒質として優れることを発見した。

12 6.2 実験方法

13 5.2 節と同様に、結晶構造の異なる(Yb:Y)AG、(Yb:Y)AP セラミックス試料を固相反応法に
14 よって作製した。それぞれの Yb モル比率は 0.10 である。粉末結晶のときに比べて添加濃度
15 が高いが、薄層化した試料で再吸収は顕著でない。セラミックス高純度(99.99%) Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、
16 Al_2O_3 の原料粉末を乳棒で 1 時間混合した。混合粉末の総重量は 1 g である。この粉末に 1.5
17 wt%のポリビニルアルコールを加え、200 MPa の圧力で機械的にプレスして直径 13 mm、厚さ
18 ~2 mm のグリーン体を作製する。その後、電子炉で 1700°C の大気雰囲気中で焼成し、焼き上
19 ったセラミックス(直径 11 mm、厚さ~2 mm)の表面を研磨してコンタミを落とした。薄層セ
20 ラミックス試料の作製では更に研磨し、 $100\text{ }\mu\text{m}$ の厚さにした。Ag/エポキシペーストで銅板に
21 貼り付けた。クライオスタットのサンプルホルダーにはネジ穴が有り、温度特性の測定時は
22 ネジとワッシャーで試料を固定した(Fig. 5.1)。間接励起 PL、PLE イメージ、anti-Stokes PL ス
23 ペクトルを測定した。

24 6.3 結果・考察

25 6.3.1 Yb 添加 YAP の PL と強い光吸収

26 Figure 6.1(a)は 300 K における(Yb:Y)AP の PL スペクトルとそれに対応する f - f 遷移のエネ
27 ルギーダイアグラムである。薄層セラミックスから観測された f - f 遷移の PL ピーク波長は
28 960 (E6→E1)、979 (E5→E1)、999 (E5→E2)、1038 nm (E5→E4)である。アスタリスク(*)で示
29 した 974 nm と 1030 nm の PL ピークは、それぞれ YAG と YAP 中の Yb^{3+} に起因する。Figure
30 6.1(b)は同じく薄層(Yb:Y)AG セラミックスの PL スペクトルである。(Yb:Y)AP との比較の
31 ために表示した。共鳴遷移が 913 (E7→E1)、940 (E6→E1)、968 (E5→E1)、1026 (E5→E2)、
32 1030 (E5→E3)、1048 nm (E5→E4)に観測される。(Yb:Y)AG と(Yb:Y)AP のピーク波長と相対
33 強度の違いは、それぞれの結晶構造で Yb^{3+} の周りの結晶場が異なることに起因している。

34 厚さ~2 mm の分厚い(Yb:Y)AP セラミックス(Fig. 6.1(a)濃青)は薄層セラミックスに比べて

¹⁰ 厳密な温度依存性は複数のモードの組み合わせであると考えられている。[110]

1 非常にブロードな PL スペクトルを示す。これは強い再吸収と再放出によってスペクトルが
2 red-shift した結果で、固体レーザー冷却にとって致命的な影響がある。冷却効率の式(3.1)で
3 いえば外部量子効率 η_{ext} と吸収光と発光エネルギーの比 $\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{f}}$ の低下につながる。再吸収効
4 果におけるこれらの低下は、再吸収された光エネルギーの散逸の結果であり、厳密には切り
5 分けられない。以下にそれぞれを述べる。

6 外部量子効率 η_{ext} の低下: 固体中の発光中心に拡張した Frank-Condon の原理より、希土類
7 元素における 4f 内殻遷移の吸収スペクトルと蛍光スペクトルも zero-phonon line を中心とし
8 た鏡像関係にある。またこの半古典的な原理と同じ結果を与える現象論的關係が、Einstein
9 係数より導かれる McCumber の発光・吸収の相互関係[65]である。それらに基づけば、zero-
10 phonon line よりも低エネルギー(長波長)領域に強い発光を示す(Yb:Y)AG や(Yb:Y)AP など
11 では、高エネルギー領域で吸収が強くなる。実際、(Yb:Y)AG や(Yb:Y)AP の吸収スペクトルで
12 は高エネルギー側の吸収係数が低エネルギー側よりも高く、発光スペクトルを反転させた
13 スペクトル形状を示す。このため高いエネルギーの anti-Stokes 発光は Stokes PL よりも再吸
14 収されやすく、加えて再吸収後にその発光エネルギーが散逸することで光取り出し効率が
15 低くなる。

16 吸収光と発光エネルギーの比 $\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{f}}$ の低下: Anti-Stokes PL の吸収は励起光よりも高エネル
17 ギーの光による励起と等しい。再び励起されたとき、必ずしも同じエネルギーが光として再
18 放出されず、エネルギーの散逸(Stokes シフト、無輻射緩和を含む)も起きる。上述のように
19 anti-Stokes PL は Stokes PL より強く再吸収されるため、再吸収が強くなると anti-Stokes PL
20 のその高い光エネルギーの散逸が多く起きる。散逸の結果として低エネルギーの Stokes PL
21 が強くなる。

22 YAP 中の Yb^{3+} は YAG 中の Yb^{3+} に比べて吸収係数が強いいため、より深い箇所からの発光
23 がある分厚い試料では再吸収効果がよりいっそう強く現れる。(Yb:Y)AG と(Yb:Y)AP の発
24 光・吸収特性を比較した文献によると、(Yb:Y)AP の $f-f$ 内殻遷移の最大吸収係数は(Yb:Y)AG
25 の 2~3 倍である[52,54]。しかしながら、この高い吸収係数は(Yb:Y)AP の固体レーザー冷却
26 材料としての有用性を否定するのではなく、むしろ(Yb:Y)AG よりも優れた材料である理由
27 となる。6.3.2 で示すように (Yb:Y)AG と(Yb:Y)AP の理想的な冷却効率はほぼ同じであるか
28 ら、再吸収が抑えられていれば(Yb:Y)AP を 1 K 冷やすのに必要な励起パワーは(Yb:Y)AG よ
29 り少なくとも 2 倍は小さくなる。また RBL 媒質としてもその高い吸収係数は優れた特性で
30 あることを 6.3.3 で示す。

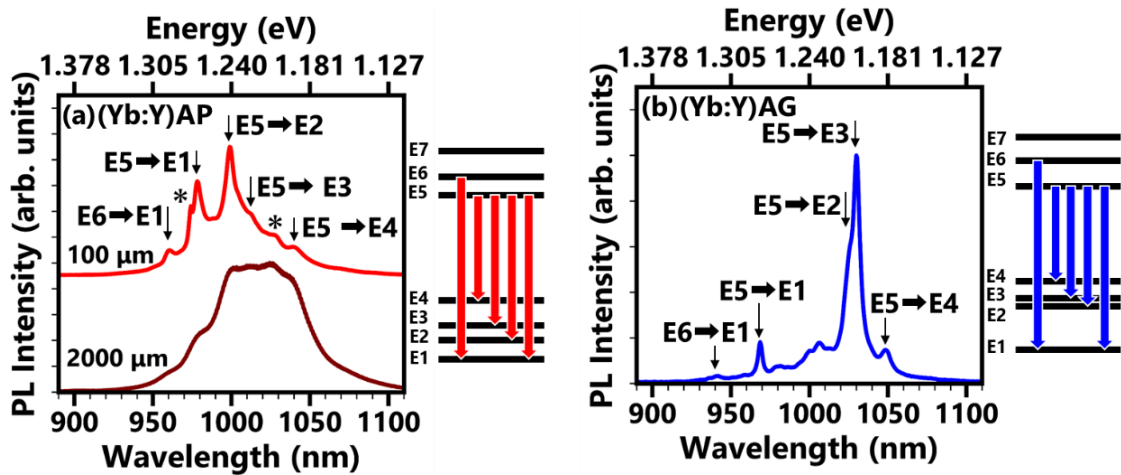


Figure 6.1 PL spectra at 300 K of (a) a thin (Yb:Y)AG ceramic, (b) a thin (Yb:Y)AP ceramic, and (c) a thin (Yb:Y)AM ceramic excited at 405 nm. The asterisks (*) in (b) indicate unexpected signals from Yb^{3+} ions in other yttrium aluminum oxides such as YAG and YAM.

- 1 6.3.2 (Yb:Y)AP の光冷却器性能と anti-Stokes 過程
- 2 YAP と YAG はフォノンエネルギーが異なる結晶であり、低い最大フォノンエネルギーを
- 3 有する YAP をホストにしたほうがマルチフォノン緩和確率は低くなることを序論で述べた。
- 4 一方で、その低いフォノンエネルギーが anti-Stokes 過程に対して及ぼす影響は未だ明らか
- 5 ではない。マルチフォノン緩和確率が生成フォノン数 N に強く依存して確率が数桁変わった
- 6 ことから単純に考えれば、最大フォノンエネルギーが高い(Yb:Y)AG のほうが anti-Stokes
- 7 過程の確率が高く、(Yb:Y)AP の冷却効率を大きく上回ると考えられる。6.3.1 の結果から、
- 8 (Yb:Y)AP は(Yb:Y)AG に比べて高い吸収係数を有するため再吸収が顕著であるが、薄層セ
- 9 ラミックスではその再吸収を抑えられる。そこで本節では (Yb:Y)AP 薄層セラミックスの理
- 10 想冷却効率と相対冷却パワーを評価し、それらを(Yb:Y)AG 薄層セラミックスと比較した。

1 Figure 6.2(a)は、1018 nm(E4→E6)で共鳴励起された(Yb:Y)AP 薄層セラミックスの anti-
 2 Stokes PL スペクトルと、励起過程および観測された anti-Stokes PL 過程を示した図である。
 3 952 (E7→E2)、960 (E6→E1)、979 (E5→E1)、999 (E5→E2)、1012 nm (E5→E3)に anti-Stokes PL
 4 ピークが観測された。1064 nm の小さなピーク信号は、直接励起に用いた Supercontinuum 光
 5 のシード光源に由来する。Figure 6.2(b)は、980~1030 nm の励起波長領域における室温での
 6 (Yb:Y)AP の PLE イメージである。横軸は検出波長、縦軸は励起波長、カラーバーはスペク
 7 トル強度をそれぞれ表す。PLE イメージで飽和している信号は試料表面で散乱した励起光
 8 である。

9 (Yb:Y)AP の PLE イメージをもとに、理想的な冷却効率と相対冷却パワーを算出した。
 10 計算にあたってスペクトルに含まれる励起光は gaussian フィッティングを利用して除去し、
 11 発光スペクトル $F(\lambda)$ を得た。(Yb:Y)AG と(Yb:Y)AP の冷却効率比較における外部量子効率
 12 の理想化により、結果には 10^{-9} 程度の無視できる誤差がある。Figure 6.3(a,b)は、(Yb:Y)AP
 13 および(Yb:Y)AG の理想冷却効率および相対冷却パワースペクトルである。青◇と白▽はそ
 14 れぞれ(Yb:Y)AP と(Yb:Y)AG を示す。また Figure 6.3(b)で青く塗りつぶした領域は冷却可能
 15 な励起波長を表す。(Yb:Y)AP および(Yb:Y)AG の最大理想冷却効率は各々~1.5%および~
 16 1.8%である。Figure 6.3(b)より(Yb:Y)AP の相対冷却パワーが最大でとなる励起波長 1018 nm
 17 が(Yb:Y)AP の最適励起波長である。

18 最大フォノンエネルギーが 230 cm^{-1} ((Yb:Y)AP の最大フォノンエネルギー比で 37%)も異
 19 なるにも関わらず、(Yb:Y)AP および(Yb:Y)AG の最大理想冷却効率は~1.5%および~1.8%と
 20 同等であった。この結果は Yb と Er をマルチフォノン緩和確率が 2~4 桁異なるガラスファ
 21 イバ材料に添加したときの最大理想冷却効率、冷却パワーを再吸収まで考慮して予測した

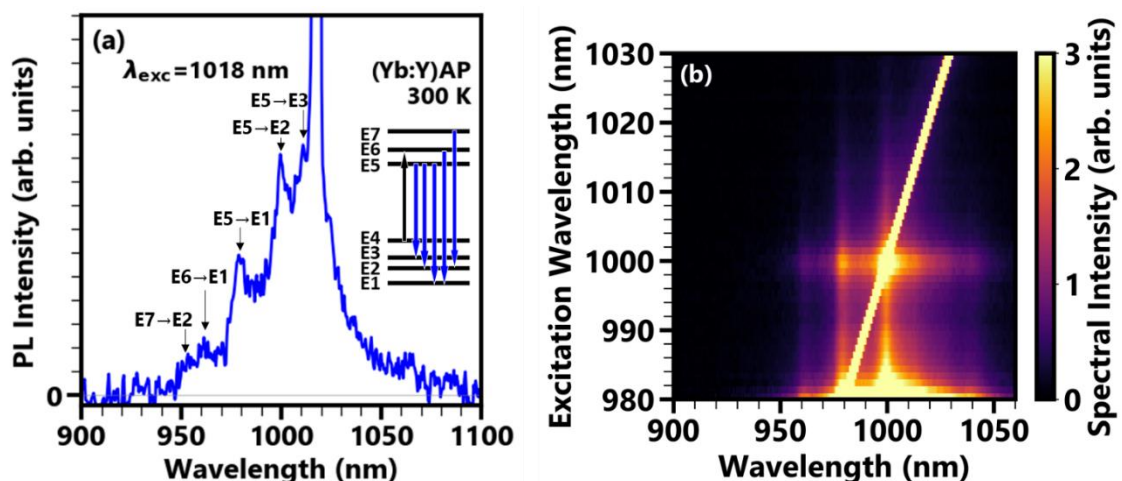


Figure 6.2 (a) PL spectrum of (Yb:Y)AP ceramics excited at 1018 nm, (b) PL excitation (PLE) image of the (Yb:Y)AP at room temperature. The horizontal axis, the vertical axis, and the color bar indicate the detected wavelength, the excitation wavelength, and the spectral intensities, respectively. The saturated signal in the PLE image is the excitation light scattered at the sample surface.

1 報告[66]と一致する。計算結果によると、冷却材料の最大冷却効率はホストには依存せず、
 2 むしろ冷却中心につよく依存する。その理由は、系から取り出されるフォノンエネルギーが
 3 ホスト結晶や添加される元素によらないのに対し、励起に必要なエネルギーが Er^{3+} では Yb^{3+}
 4 の $\sim 2/3$ であるからと考えられている[66]。たしかに、 Er^{3+} と Y^{3+} のそれぞれについて基底準
 5 位—第1励起準位間のエネルギー差は単一イオンの場合で 6600 cm^{-1} と 10000 cm^{-1} でその比
 6 率は明らかに $\sim 2/3$ である。しかしながら、取り出されるフォノンエネルギーがホスト結晶に
 7 よらず一定とする理由は明らかでない。

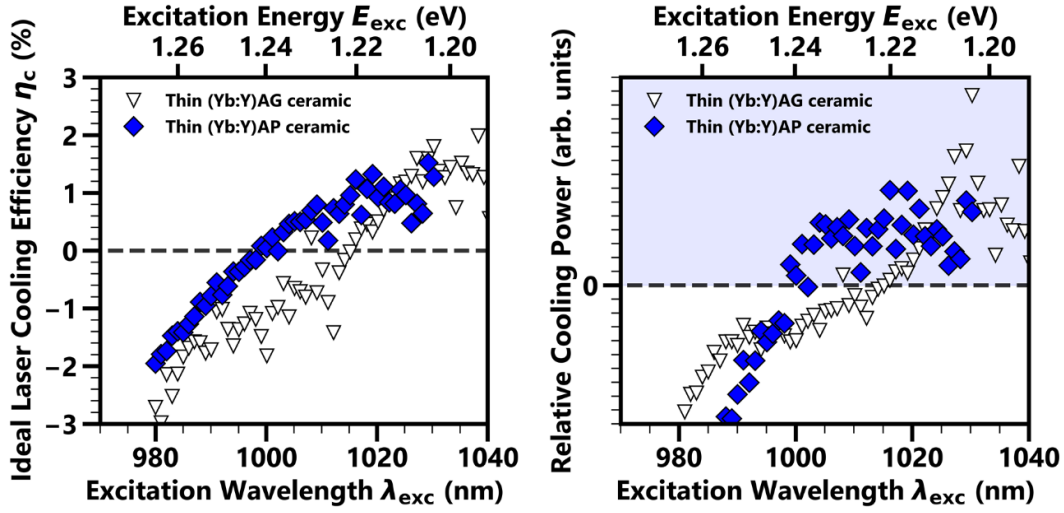


Figure 6.3 (a) The excitation energy dependence of the ideal cooling efficiency and (b) the relative laser cooling power²³ in (Yb:Y)AP and (Yb:Y)AG. Blue diamond and white inverse triangle indicate the performance parameters of (Yb:Y)AP and (Yb:Y)AG, respectively. (b) The blue filled region indicates where cooling is possible. The relative cooling power is the relative value that is equivalent to the external quantum efficiency. For a more detailed derivation of the relative cooling power, please see the literature[67].

8 そこで、系から取り出されるエネルギーがホスト材料によらず同程度であることをマル
 9 チフォノン吸収確率の計算より考察した。マルチフォノン吸収確率は計算例が非常に少な
 10 いが、その式は Auzel によりマルチフォノン緩和確率の導出と並行して導かれている[29]。
 11 式(1.1)に倣っていくつかのパラメータを W_0 に押し込むと式(6.1)が得られる。読みやすさの
 12 ため、式(1.2~1.4)をここにも再度記した。

$$13 \quad W_{mp,AS} = W_0 n(T, E_p)^N e^{-\alpha \Delta E} \quad (6.2)$$

$$14 \quad n(T, E_p) = \frac{1}{e^{\frac{E_p}{k_B T}} - 1} \quad (1.2)$$

$$15 \quad N = \frac{\Delta E}{E_p} \quad (1.3)$$

$$16 \quad \alpha = -\frac{\ln(\gamma)}{E_p} \quad (1.4)$$

1 ここで W_0 と γ はホストと電子-フォノン結合強さによってきまる定数、 $n(T, E_p)$ は温度 T に
 2 おけるエネルギー E_p のフォノンの分布数を表す Bose-Einstein 分布関数である。式(1.1)と比
 3 べると明らかだが、べき乗項の中身が Bose-Einstein 分布のみになったのがマルチフォノン
 4 吸収確率である。この+1の有無は、Miyakawa と Dexter によって記述されたマルチフォ
 5 ン過程におけるフォノンの生成消滅演算子に由来する[68]。Figure 6.4 に、300 K における 1
 6 および 2 フォノン吸収確率のフォノンエネルギー依存性を示した。青線は 1 フォノン過程、
 7 赤線は 2 フォノン過程の確率を示す。黒破線は YAG および YAP の最大フォノンエネルギー
 8 である。計算したフォノンエネルギーの範囲 $100\sim 900\text{ cm}^{-1}$ は YAG、YAP の光学フォノン
 9 の最低～最大フォノンエネルギーから決めた。

10 Figure 6.4 より、フォノンエネルギー $100\sim 550\text{ cm}^{-1}$ のフォノンを 1 つ吸収する確率は >100
 11 cm^{-1} のフォノン 2 つを吸収する確率よりも高い。その一方で、フォノンエネルギー $>600\text{ cm}^{-1}$
 12 のフォノンを 1 つ吸収する確率はフォノンエネルギー $100\sim 170\text{ cm}^{-1}$ のフォノンを 2 つ吸収
 13 する確率と同程度である。Yb_{ideal} 中の anti-Stokes シフトは Stark 分裂した離散準位間でおこ
 14 り、シフト量は Stark 分裂幅(数~数百 cm^{-1} 程度)と均一幅で決まる。すなわち、室温ではお
 15 よそ 600 cm^{-1} 以上のエネルギーのフォノンは少ないため、シフトが高々数百 cm^{-1} の anti-
 16 Stokes 過程の殆どでは高エネルギーフォノン 1 つの吸収確率は低エネルギーフォノン 2 つ
 17 の吸収過程と競合するか、それらよりも低く支配的ではない。そして高エネルギーフォノン
 18 の寄与は温度が下がるほどに更に小さくなるから、極低温～室温にかけて吸収されるフォ
 19 ノンのエネルギーの中で低エネルギーのフォノンの寄与が多い。すなわち、ホストによらず
 20 系から取り出される最大フォノンエネルギーが一定という仮定は、低エネルギーフォノン
 21 が多く分布して高エネルギーのフォノンの寄与を無視しても良い極低温～室温領域では妥
 22 当である。

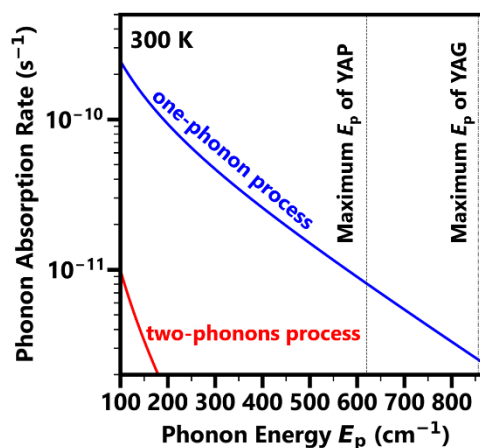


Figure 6.4 Calculated phonon absorption rate for the one-phonon absorption process (blue line) and the two-phonon absorption process (red line). The maximum phonon energies of YAP and YAG were indicated by the dash-dotted and dashed lines, respectively.

6.3.3 (Yb:Y)APにおける高温での高い anti-Stokes PL 増強倍率

(Yb:Y)AG でみられた高温での anti-Stokes PL 増強は(Yb:Y)AP でも起きる。Figure 6.5 に最適励起波長 1018 nm で励起した(Yb:Y)AP の anti-Stokes PL スペクトルの温度依存性を示した。960、979、999 nm に E6→E1、E5→E1、E5→E2 遷移の共鳴 anti-Stokes PL ピークが見られる。(Yb:Y)AG、(Er:Y)AG と同様に、温度上昇に伴って anti-Stokes PL が強くなる。

上に述べたように、結晶構造が異なれば試料中の各イオン間距離とそのエネルギー構造が異なる。エネルギー移動が Förster 型とすれば、その移動確率はイオン間距離に対してその 6 乗に逆比例し、フォノン過程があれば双極子のエネルギー差が指数関数的に効く。このことから、結晶構造は不均一に分布した Yb_{th} と Yb_{ideal} 間のエネルギー移動過程に影響し、またフォノン吸収を介したエネルギー移動は非共鳴 anti-Stokes PL の温度特性に反映されると考えられる。そこで(Yb:Y)AP 結晶構造が anti-Stokes PL 増強に及ぼす影響の詳細を明らかにすべく、(Yb:Y)AP を 200~470 K において共鳴励起(E4→E5 遷移(1038 nm)、E4→E6 遷移(1018 nm))したときの anti-Stokes PL スペクトルの温度依存性を測定、解析した。測定と解析の範囲を 1008 nm 以下としたのは、強い励起光の成分が検出器に入らないように配慮したためである。前節までと同様に(Yb:Y)AP をレーザー冷却媒質として評価するため、(Yb:Y)AG 温度依存性も測定、解析した。(Yb:Y)AG は E3-E5 遷移(1030 nm)を励起した。発光ピーク解析では(Yb:Y)AG と(Yb:Y)AP の共鳴 anti-Stokes PL 成分を Lorentzian、非共鳴 anti-Stokes PL 成分を 1 次関数でフィットした。ここで非共鳴 anti-Stokes PL 成分のフィッティング関数はピーク近傍の発光のみを表す関数であることに留意する。不均一に分布した Yb_{th} が実際にどのようなエネルギー構造を有するかは明らかでないため、仕方なくピーク近傍のみを第一近似する。5 章における解析では(Yb:Y)AG の 968 nm ピーク近傍に着目し、その非共鳴 anti-Stokes PL 成分は式(5.1)中の定数 B で表せた。しかし、本章で対象とする(Yb:Y)AP の場合は非共鳴 anti-Stokes が定数で表せないため式(5.1)は適当でなくなり、その非共鳴 anti-Stokes PL 成分のフィッティング関数を 1 次関数に置き換えた。

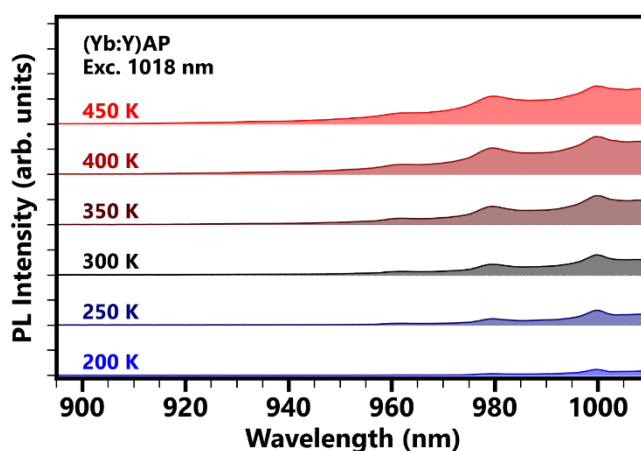


Figure 6.5 Temperature dependent anti-Stokes PL spectra of (Yb:Y)AP resonantly excited at 1018 nm.

Figure 6.6(a)は、(Yb:Y)APにおける anti-Stokes PL 積分強度の 250 から 470 K における温度依存性を示す。低温から高温にかけての増強率を比較するため、積分強度を 250 K で正規化した。茶◇、赤○と青▽は、それぞれ(Yb:Y)AP の E4→E5 遷移(1038 nm)、E4→E6 遷移(1018 nm)および(Yb:Y)AG の E3→E5 遷移(1030 nm)を励起した結果である。

Figure 6.6(a)より、(Yb:Y)AP を 1018 nm で励起したときの anti-Stokes PL 積分強度は 250 から 470 K にかけて 5 倍になる。(Yb:Y)AG の場合、470 K における anti-Stokes PL 強度は 200 K の場合と比較して 3 倍しかない。また(Yb:Y)AG の最適波長 1030 nm よりも長い 1038 nm で(Yb:Y)AP を励起するとその anti-Stokes PL の増強率は 8.5 倍と更にも高くなる。よって (Yb:Y)AP と(Yb:Y)AG の anti-Stokes PL 増強率の差は励起波長によるものではなく、結晶構造によると考えられる。

Figure 6.6(b)は(Yb:Y)AP の anti-Stokes PL スペクトルの典型的な温度依存性とフィッティング結果で、Fig. 6.6(c,d)は解析した各ピーク波長近傍における共鳴・非共鳴 anti-Stokes PL 強度の温度依存性である。(Yb:Y)AP は 1.241 (999 nm、E5→E2)、1.266 (979 nm、E5→E1)と 1.292 (940 nm、E6→E1) eV、(Yb:Y)AG は 1.281 (968 nm、E5→E1)の共鳴 anti-Stokes ピークを式(6.2)で解析した。

$$f_{BE}(T) = \frac{A}{\frac{\epsilon}{e^{k_B T}} - 1} \quad (6.3)$$

ここで A はエネルギー移動レート W_{mET} に比例する定数とし、 ϵ は吸収されたフォノンエネルギーである。高温になるほど支配的になる非共鳴 anti-Stokes PL は、Y サイトに配位した Yb イオン Yb_{ideal} から不均一に分布した Yb_{ih} イオンへのエネルギー移動過程を介する。 Yb_{ideal} の励起された電子に対して次に起こるイベントは輻射緩和、フォノン緩和、エネルギー移動の 3 つが考えられるから、そのエネルギー移動レート W_{mET} は次のように書ける。

$$A \propto W_{mET} = \frac{W_{ET}}{W_r + W_{mp} + W_{ET}} \quad (6.4)$$

ここで W_r は輻射レート、 W_{mp} はマルチフォノン緩和レート、 W_{ET} は Yb_{ideal} から Yb_{ih} へのエネルギー移動レートである。このエネルギー移動では同時にフォノン吸収が起こる。

Figure 6.6(d)より、いずれの非共鳴 anti-Stokes PL 強度も温度上昇に従って単調増加する。これらのプロットを式(6.2)で最小二乗法によりフィッティングし、 A と ϵ を決定した結果を Fig.6.6(d)中の一点鎖線で示した。フィッティングの結果、(Yb:Y)AP における 1.292 eV (960 nm、励起光 1.217 eV とのエネルギー差 75 meV)の非共鳴 anti-Stokes PL について $A = 1.62 \times 10^3$ 、 $\epsilon = 93$ meV が得られた。同様にほかの信号も解析し、それらの結果を Table 6.1 にまとめた。Table 6.1 より、(Yb:Y)AP のでは A が(Yb:Y)AG よりも 1 桁大きく、 ϵ も(Yb:Y)AG に比べて高い。また anti-Stokes シフト量 Δ と吸収されたフォノンエネルギー ϵ の関係にも注目した。

(Yb:Y)AP ではいずれの発光の ϵ も Δ より 18~28 meV 高く、そして(Yb:Y)AP と(Yb:Y)AG

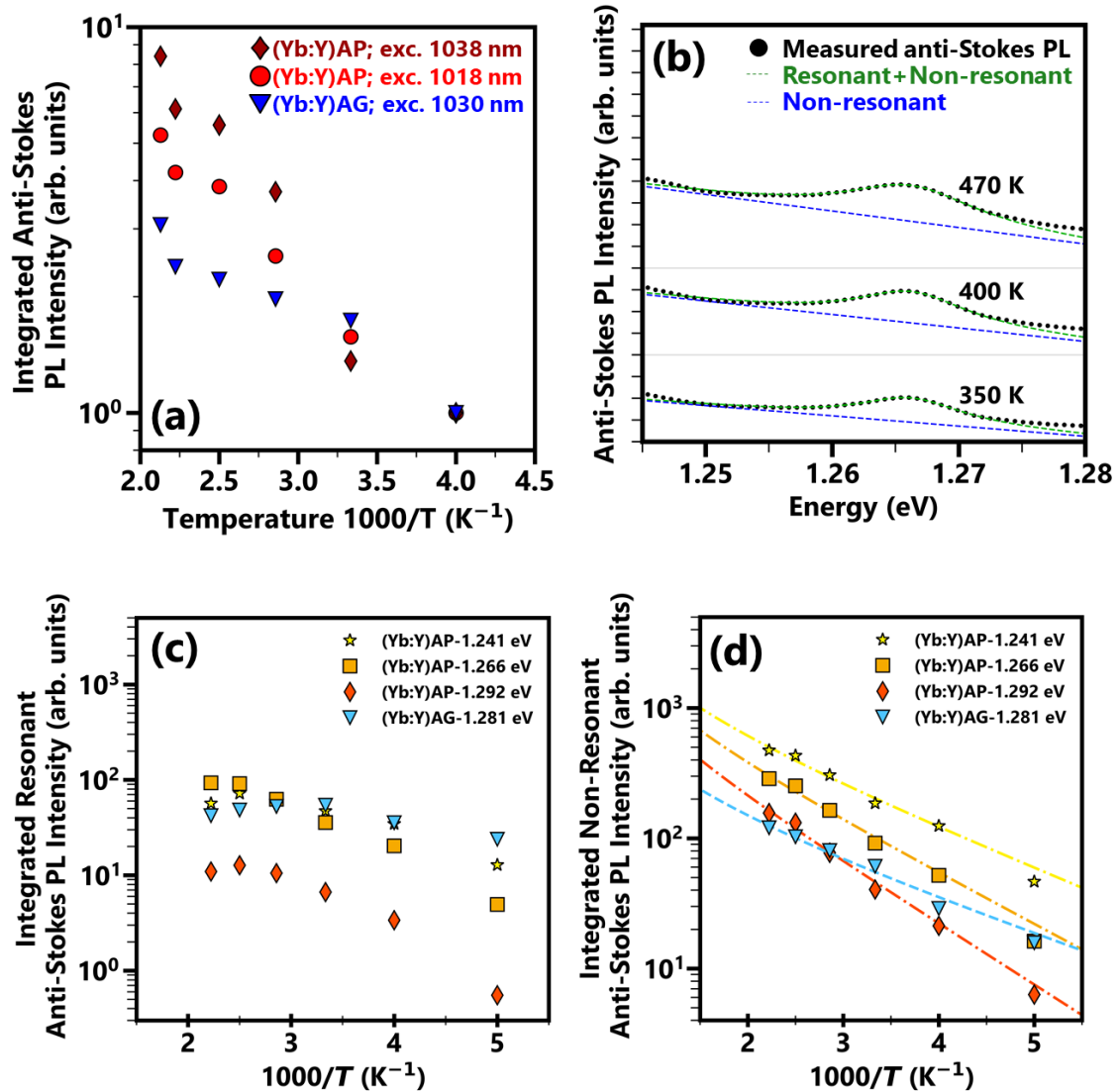


Figure 6.6 (a) The temperature dependences of the integrated anti-Stokes PL intensities of (Yb:Y)AG and (Yb:Y)AP. The anti-Stokes PL spectra were measured under resonant excitation at 1030 nm (1.204 eV; $E_3 \rightarrow E_5$) for (Yb:Y)AG and 1018 nm (1.218 eV; $E_4 \rightarrow E_6$) for (Yb:Y)AP. (b) the anti-Stokes PL spectra of (Yb:Y)AP and the fitting curves used to identify the resonant and inhomogeneous anti-Stokes PL components. (c,d) The temperature dependences of the integrated resonant/non-resonant anti-Stokes PL peak intensities. The dashed lines in (d) indicate the fitting results obtained by using Equation (6.2).

- 1 を比べると anti-Stokes シフト量 Δ が同じ程度であっても(Yb:Y)APの ϵ が高い。具体的には、
- 2 (Yb:Y)APでは $\Delta=75$ meVのとき $\epsilon=93$ meVと anti-Stokes シフト量よりも吸収されたフォノン
- 3 エネルギーが 18 meV 高いが、(Yb:Y)AGでは $\Delta=78$ meVで $\epsilon=51$ meVとむしろ 27 meV 低い。
- 4

Table 6.1 summary of analyzed non-resonant anti-Stokes PL and the results

Material	PL energy E_{PL} (eV)	$\Delta = E_{exc} - E_{ASPL}$ (meV)	A	ε (meV)	$\varepsilon - \Delta$ (meV)
(Yb:Y)AP	1.241	24	1.83×10^3	60	+26
	1.266	49	1.91×10^3	77	+28
	1.292	75	1.62×10^3	93	+18
(Yb:Y)AG	1.281	78	3.37×10^2	51	-27

1 式(6.3)より、 A が大きくなるのは W_{mp} が低い且つ/或いは W_{ET} が高い場合である。よって、
2 (Yb:Y)AP では(Yb:Y)AG に比べてマルチフォノン緩和レート W_{mp} が低く、また Yb_{ih} がエネ
3 ルギーアクセプターとなるエネルギー輸送レートが高い。

4 (Yb:Y)AP において高エネルギーの非共鳴 anti-Stokes PL ほど ε が高くなるのは、高エネ
5 ルギーの anti-Stokes PL では多くのフォノンエネルギーの吸収を要するためである。一方で ε
6 と Δ の差が(Yb:Y)AP と(Yb:Y)AG で異なることは励起エネルギーと解析した発光のエネルギ
7 ー差だけでは説明できない。ここで1つの可能性として、ホストごとに固有なエネルギー構
8 造を有する Yb_{ideal} と近接する Yb_{ih} でのフォノン吸収・生成を介した速いエネルギー移動を
9 考えた。まず、2つの前提条件を与える。

10 1. Förster 型エネルギー移動ではその効率は距離の -6 乗に比例するから、励起された
11 Yb_{ideal} から Y_{ideal} に近接する Yb_{ih} へのエネルギー移動が支配的である。よって Yb_{ideal}
12 を励起した場合のエネルギー移動では Yb_{ideal} と近接した Yb_{ih} のみを考えれば良い。

13 2. Yb_{ih} は巨視的には広く分布したスペクトルを示すエネルギー構造を構成するが、微視
14 的には各 Yb_{ih} が周囲のポテンシャルを受け、Stark 分裂した離散的エネルギー準位を
15 有する。特に Y サイトの近くに位置する Yb_{ih} は結晶のつくる固有なポテンシャルを
16 感じ、各結晶において近接 Yb_{ih} は (不均一と定義されながらも) ある程度固有なエ
17 ネルギー構造をもつ。

18 こうした系で Yb_{ideal} を励起したとき、励起エネルギーと近接 Yb_{ih} の励起エネルギーに小
19 さなエネルギーギャップ ΔE_{id-nih} があれば、 Yb_{ideal} と近接 Yb_{ih} のエネルギー移動過程では ΔE_{id-}
20 n_{ih} に相当するだけのフォノンの生成・吸収が起きる。Table 6.1 の解析結果をもとに近接 Yb_{ih}
21 のエネルギーを定義し、各結晶における Yb_{ideal} の励起と Yb_{ideal} -近接 Yb_{ih} 間でのエネルギー
22 移動過程の概略を Fig. 6.7 に示した。(Yb:Y)AG の励起エネルギーに対して正の ΔE_{id-nih} をも
23 つ近接 Yb_{ih} と、(Yb:Y)AP の励起エネルギーに対して負の ΔE_{id-nih} をもつ近接 Yb_{ih} を考えた。
24 ここで双極子-四重極子相互作用による速いエネルギー移動($\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ [59,69])が起きると考え
25 れば、温度特性の解析結果をうまく説明できる。

26 すなわち、(Yb:Y)AP と(Yb:Y)AG で $\varepsilon - \Delta$ の正負が逆転するのは Yb_{ideal} から近接 Yb_{ih} への

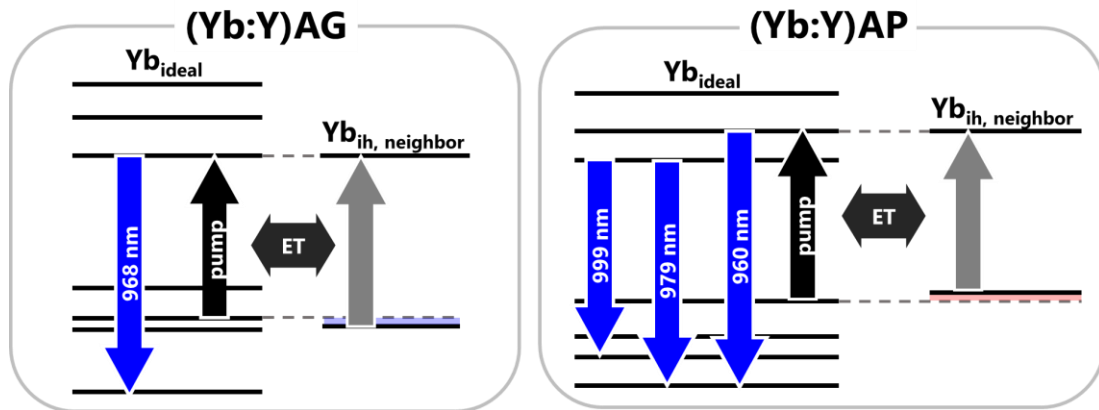


Figure 6.7 Schematic of possible energy structure of Yb_{ideal} and neighboring Yb_{ih} in (Yb:Y)AG and (Yb:Y)AP. The energy difference between an excitation light and the energy gap of neighbor Yb_{ih} affect on the mean of absorbed phonon energy ε .

1 エネルギー移動で ΔE_{id-nih} のフォノンが生成・吸収されるためである。加えて、(Yb:Y)AP の
 2 いずれの発光エネルギーでも $\varepsilon - \Delta$ が 26~28 meV とほぼ一定なのは、固定した励起エネルギー
 3 と近接 Yb_{ih} のエネルギーギャップの差分 ΔE_{id-nih} が解析する発光エネルギーに無関係である
 4 からである。また Fig. 6.6(c)の共鳴 anti-Stokes PL の温度依存性において、(Yb:Y)AG より
 5 も(Yb:Y)AP の共鳴 anti-Stokes PL のプロットは傾きが大きい。これは Yb_{ideal} から Yb_{ih} への
 6 速いエネルギー移動とアンテナ効果で考えることが出来る。つまり吸収フォノンエネルギー
 7 ε より高い温度では、励起された Yb_{ideal} から速く近接 Yb_{ih} にエネルギーをうつしたあと、
 8 Yb_{ideal} に back transfer されて輻射緩和する過程が存在する。

9 以上より、(Yb:Y)AP ではエネルギーギャップ 1.20 eV 程度の Yb_{ih} が Yb_{ideal} に近接すると
 10 考えられる。そして(Yb:Y)AP 中の Yb_{ideal} を共鳴励起したとき、この近接 Yb_{ih} と Yb_{ideal} にお
 11 けるエネルギー輸送を介してフォノンが余計に生成されるため、(Yb:Y)AG よりも吸収フォ
 12 ノンエネルギーが高くなる。光励起された Yb_{ideal} から Yb_{ih} へのエネルギー移動では熱損失
 13 が生まれるが、フォノンが十分に分布した温度では Yb_{ih} のアンテナ効果を介して系からエ
 14 ネルギーが取り出される過程が急激に強められる。結果として、(Yb:Y)AP では低温から高
 15 温にかけて(Yb:Y)AG よりも大きく増強される。

16 6.3.4 (Yb:Y)AP の高い RBL 利得

17 (Yb:Y)AP の冷却効率は(Yb:Y)AG と同等で、その anti-Stokes PL は高温において大きく増
 18 強される。こうした(Yb:Y)AP の特性から、高エネルギーフォノンが分布する高温において、
 19 (Yb:Y)AP は冷却材料として(Yb:Y)AG に匹敵する性能が期待できる。高温での特性が重要
 20 な応用として、自己冷却レーザー(RBL)がある。市販されているレーザーでは反転分布を形
 21 成した上で多量の Stokes 光が出力されるため、原理的に加熱が避けられない。加熱されると
 22 と利得が減少するため、通常は冷却モジュールも用意される。しかし、ときに冷却が駆動回
 23 路とレーザーの熱生成に間に合わず、加熱され続ける「熱暴走」が起きる。一方、RBL は媒

1 質における anti-Stokes PL による冷却と他の過程による加熱が制御され、条件によっては生
2 成熟を媒質自身が打ち消し、むしろ冷えながら動作するレーザーが実現される。

3 (Yb:Y)AG は動作実証された RBL 媒質だが、(Yb:Y)AP は(Yb:Y)AG よりも高温での冷却
4 パワー増強率が高いため、(Yb:Y)AP を媒質に用いた RBL は(Yb:Y)AG よりも温度が安定
5 すると期待できる。また RBL 媒質として最も重要な特性の一つは利得であるが、RBL 利得
6 は吸収の強さに比例するため(Yb:Y)AP において高い RBL 利得が得られる。以下、(Yb:Y)AP
7 の RBL 利得とその温度依存性を文献値や実験結果を用いた計算により予測する。

8 式(6.4)は RBL 媒質の小信号利得を表す[48]。

$$9 \quad \gamma = \alpha_0(\lambda) \frac{i_p \left(\frac{\beta_p}{\beta_L} - 1 \right) - 1}{1 + i_p + i_L}, \quad (6.5)$$

10 ここで $\alpha_0(\lambda)$ は吸収係数、 $i_p = I_p/I_{SP}$ は規格化励起パワー、 $i_L = I_L/I_{SL}$ は規格化レーザーパワー、 I_p と I_L
11 はそれぞれ励起とレーザーパワー、 I_{SP} と I_{SL} は I_p と I_L の飽和値である。パラメータ β_p と β_L は式(6.5,
12 6.6)で書かれる、各物質のエネルギー構造と電子の熱分布が反映される。

$$13 \quad \beta_p = \frac{1}{1 + \frac{Z_1}{Z_2} e^{\frac{E_0 - \frac{hc}{\lambda_p}}{k_B T}}}, \quad (6.6)$$

$$14 \quad \beta_L = \frac{1}{1 + \frac{Z_1}{Z_2} e^{\frac{E_0 - \frac{hc}{\lambda}}{k_B T}}}, \quad (6.7)$$

15 Z_1 と Z_2 は下準位と上準位の分配関数の和、 E_0 は下準位と上準位のエネルギーギャップ、 λ_p は励
16 起波長である。Figure 6.8(a,b)は(Yb:Y)AG と(Yb:Y)AP の吸収スペクトルと小信号利得 γ の計
17 算結果を示す。(Yb:Y)AG と(Yb:Y)AP の冷却パワーが最大となる最適励起波長 1030 nm (E3
18 →E5)、1018 nm (E4→E6)を励起波長 λ_p とした。図中の実線は小信号利得で、レーザー媒質
19 として利用可能となる $\gamma > 0$ の領域を黄色で塗りつぶした。破線は吸収スペクトルを示し、こ
20 れらは McCumber の相互関係を利用して Fig. 6.2 の薄層セラミックスの発光スペクトルを変
21 換して得られたスペクトルである。希土類蛍光体に対して McCumber の相互関係式を適用
22 できるのは 300 K 付近であることから、Fig. 6.8(a,b)の γ の計算では温度を 300 K とした。ま
23 た、計算に必要な各材料の固有な物性値(吸収係数[52]、Stark 分裂したエネルギー準位、蛍
24 光寿命[53,70]、結晶構造[64])は作製した(Yb:Y)AG と(Yb:Y)AP に近い試料の典型的なデータ
25 を参照した。

26 Figure 6.8(a)より、(Yb:Y)AP は 1041.3 nm で小信号利得 0.27 cm^{-1} を示す。これは(Yb:Y)AG
27 の小信号利得 0.078 cm^{-1} (@1049.7 nm)よりも 3.5 倍高い。(Yb:Y)AP の高い小信号利得はそ
28 の強い吸収だけでなく、その固有のエネルギー構造も寄与している。それは式(6.4)中の β_p/β_L
29 に表れ、(Yb:Y)AP と(Yb:Y)AG の β_p/β_L はそれぞれ 2.9 および 2.2 である。式(6.5、6.6)を

1 $C=(Z_1/Z_2)\exp(E_0/k_B T)$ 、 $E_p=hc/\lambda_p$ 、 $E_L=hc/\lambda_L$ 、 $\Delta E_{pl}=E_p-E_L$ とすると β_p/β_L は

$$2 \quad \frac{\beta_p}{\beta_L} = \frac{1 + C}{1 + C e^{-\frac{\Delta E_{pl}}{k_B T}}} \quad (6.8)$$

3 となる。式(6.7)より明らかに、励起エネルギーとレーザーエネルギーの差 ΔE_{pl} が大きければ β_p/β_L が
4 大きくなり、利得 γ が高くなる。(Yb:Y)APの最適励起波長1018 nmは(Yb:Y)AGのそれよりも高エ
5 ネルギーなため、その β_p/β_L は(Yb:Y)AGよりも大きくなる。

6 Figure 6.8(c)は(Yb:Y)AGと(Yb:Y)APにおける250~350 Kでの小信号利得の温度依存性で
7 ある。青線が(Yb:Y)AG、赤線が(Yb:Y)APの小信号利得を示す。小信号利得は最大値をプロ
8 ットし、励起条件はFig. 6.8(a,b)の計算と同じとした。また希土類元素の4f内殻遷移の振動
9 子強度が温度に大きく依存しないため、計算ではすべての温度範囲で300 Kの吸収係数
10 を用いた。Figure 6.8(c)の計算結果において、いずれの材料でも低温になるほど小信号利得が
11 高くなり、(Yb:Y)APではその変化が大きい。すなわち、RBL媒質の冷却効率・パワーの改
12 善がRBL出力をたかめ、(Yb:Y)APではその効果が高い。

13 以上より、(Yb:Y)APは利得の点からもRBL媒質として優れると考えられる。(Yb:Y)APのその八
14 面体YサイトとYbの組み合わせが高い吸収係数と大きな ΔE_{pl} を同時に与え、(Yb:Y)AGよりも3.5
15 倍高い小信号利得が実現できる可能性がある。また希土類を用いたRBL媒質の性能はその希土

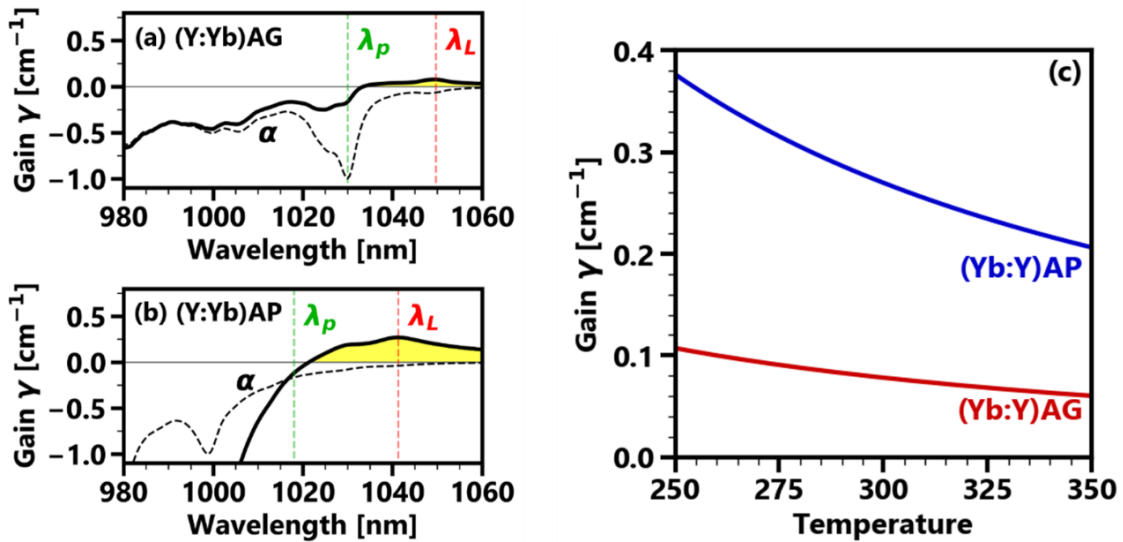


Figure 6.8 The laser gain of (a) (Yb:Y)AG and (b) (Yb:Y)AP operating as a radiation balanced laser under the condition of $i_p=6$, $I_L=0$, and $T=300$ K. Where, the λ_p is the pump wavelength, λ_L is the lasing wavelength. The pump wavelengths for (Yb:Y)AG and (Yb:Y)AP are 1030 and 1018 nm, respectively. (c) Temperature-dependent small-signal gain of (Yb:Y)AG and (Yb:Y)AP under same pump condition as (a,b). Note that the absolute absorption coefficient at 300 K was referred to although the oscillator strength of intra-orbital transition of shielded 4f electron in rare-earth element has a small temperature dependence.

1 類サイトの周辺構造で制御でき、YAPと同じペロブスカイト構造の八面体サイトの結晶場をよく調べ
2 れば更なる高利得 RBL 媒質を得られる可能性がある。

3 6.4 6 章まとめ

4 (Yb:Y)AP では多フォノン緩和確率が低いため、(Yb:Y)AG よりも低温へのレーザー冷却
5 性能が予想される。本章では、固体反応法により(Yb:Y)AP セラミックスを作製し、間接励
6 起 PL、直接励起による anti-Stokes PL、PLE イメージを測定し、理想冷却効率と RBL 利得
7 を計算して (Yb:Y)AG と比較した。(Yb:Y)AP の理想冷却効率は(Yb:Y)AG の理想冷却効率
8 と同等だが、その anti-Stokes PL は高エネルギーフォノンを吸収するため高温で急激に増強
9 され、(Yb:Y)AG よりも高い増強率を示す。また(Yb:Y)AP はその強い吸収とエネルギー構造
10 により、既存の RBL 媒質である(Yb:Y)AG の 3.5 倍という高い小信号利得を実現できる。結
11 論として、(Yb:Y)AP は高温で高い冷却性能を発揮する冷却材料であり、また(Yb:Y)AG より
12 も優れた RBL 媒質である。

13

1 第7章 レーザー冷却に向けた高品質 Yb:Y-

2 Al-O 透明スパッタ膜の作製

3 7.1 序論

4 固体レーザー冷却で実際に物体を冷やすには冷却レートが熱生成レートを上回らなけれ
5 ばならず、そのためにいくつもの最適化が必要とされる[32]。冷却材料の作製手法や形態に
6 大きく影響されるのは①不純物による寄生吸収および②anti-Stokes PL の再吸収を介した熱
7 生成である¹¹。例えば、Fe²⁺は 1000 nm 付近の光を吸収するため、ホスト材料に添加された
8 Yb³⁺の発光や励起光を吸収し、材料を加熱する[37]。再吸収については、4 章および 6.3.1 で
9 述べた。このうち特に寄生吸収のある不純物を可能な限り除くため、冷却実証を目的とした
10 研究においては CZ 法で作製されたバルク単結晶がよく用いられてきた[26,30,71,72]。また
11 最近では不純物の種類が絞り込まれ、バルク単結晶以外でも冷却が実証されている。例えば
12 希土類添加ナノ結晶やファイバーでの実冷却が報告されている[73,74]。ナノ結晶やファイバ
13 ーでの実冷却達成は新しいレーザー冷却応用の道を拓き、特にファイバー型の RBL は高い
14 インパクトを与えた[75]。

15 6 章までのような基礎物性に注目した実験では、結晶粉末やセラミックスは簡便に作製で
16 きる上、組成の変更も容易で都合のよい試料である。しかしながら、固相反応法の作製過程
17 は主に大気中プロセスで余計な物質が混入しやすく、焼成中には容器等の部材から不純物
18 拡散が起きるなど、不純物の低減が困難である。またその強い表面散乱は励起損失も生じる。
19 このため、結晶粉末やセラミックスは実際に冷却するには不向きである。そこで新たに、ス
20 パッタ膜に着目した。スパッタ膜は真空プロセスで作製されるため不純物の混入が少なく、
21 さらに透明で表面が平坦な結晶膜を得られる。スパッタ法は産業で多用されている膜作製
22 技術であり、今日までに蓄積された微細加工技術とレーザー冷却膜を組み合わせれば固体
23 レーザー冷却研究の新しいプラットフォームへの展開も期待できる。

24 本章では、RF マグネトロンスパッタリング法により Yb 添加した yttrium aluminum oxides
25 (Yb:Y-Al-O)の透明膜を作製し、その結晶性と anti-Stokes PL 特性を評価した。スパッタター
26 ゲットには単相(Yb_{0.94}Y_{0.06})AlO₃(ペロブスカイト相)多結晶セラミックスを用いたが、薄膜で
27 は3つの結晶相(ガーネット相、単斜晶相、ペロブスカイト相)に相分離する。この相分離
28 は膜の透明性には影響せず、c-sapphire 基板上に成長した Yb:Y-Al-O 薄膜は透明かつ平坦
29 (RMS ~数 nm)である。翻って、発光・励起特性からは相分離が冷却効率をわずかに向上さ
30 せる可能性が示唆された。固体レーザー冷却膜としての性能を向上させるため厚膜化を試
31 み、シード層(SL)の導入によって通常のスパッタでは困難とされる膜厚 8.0 μm の透明厚膜作
32 製に成功した。

¹¹ ここでいう不純物とは、その光吸収スペクトルが冷却中心の発光・吸収スペクトルと重なっている物質を指す。
[26,37]

7.2 実験方法

RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて c-sapphire 基板および熔融石英基板(fused-quartz)上に膜を堆積した。堆積条件はスパッタガス分圧比 $O_2/(Ar+O_2)=50\%$ 、ガス全圧 3 Pa、プラズマ電力 100 W とした。スパッタターゲットには $(Yb_{0.94}Y_{0.06})AlO_3$ を用いた。堆積した膜の膜厚は 3 次元表面形状測定システム(レンズ分解能 0.92 μm)の位相シフト干渉法で測定した。As-deposited 膜を大気雰囲気での電気炉で焼成した。昇温時間 5 時間のあと、炉内温度 1000°Cを 10 時間保持し、降温レート 60°C/h で 700°Cまで降温後、自然冷却した。シード層を挿入した厚膜の作製では基板直上の多結晶膜をシード層とし、以上の堆積～焼成工程をもう一度繰り返した。

膜の結晶性は粉末 X 線回折(XRD)装置(Cu-K α 線)を用いて θ -2 θ 測定し、XRD パターンで評価した。結晶相の同定には、ICDD に収められている各結晶の Power Diffraction File を参照し、Rietveld 解析には Rigaku, Inc の統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL を用いた。電界放出走査型電子顕微鏡(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)で膜を観察した。試料が絶縁体のため、観察時にはコーティングを施した。表面観察時には Os を ~2.5 nm コートした。斜めからの断面像撮影は兵庫工業技術センターにて実施し、それに際して導電性向上のため追加で Pt コートした。波長可変 CW レーザーダイオード光源を PLE イメージ測定の励起光源とし、Brewster 角で膜に照射した。発光を焦点距離 140 mm の分光器で分光して InGaAs ダイオードアレイで検出した。励起光の散乱光を低減するため、励起側と検出側に偏光子・検光子を cross-Nicole 配置した。

7.3 結果・考察

7.3.1 Yb:Y-Al-O 透明薄膜での相分離と表面構造

Figure 7.1 上段と中段に、c-sapphire 基板および熔融石英基板上に作製した薄膜の XRD パターンを示す。いずれの試料もターゲット基板間(TS)距離は 50 mm とした。c-sapphire 基板上の試料では 38 と 42 deg.に基板由来の強い信号が観測され、熔融石英基板上の試料では 16~40 deg.付近にハローパターンがみられる。いずれの試料も膜厚は 1.0 μm である。灰色と黒の矢印はそれぞれ YAM と YAG 由来の回折ピークを示す。

Figure 7.1 の XRD パターンにおいて YAG の(321)、(400)、(420)および YAM の(210)、(310)、(112)由来の強い回折ピークが観測された。なお、 Y_2O_3 や Yb_2O_3 などのピークはみられなかった。As-sputtered 試料が YAG や YAM の回折ピークを示さなかったことから、焼成工程で $(Yb:Y)AG((Yb,Y)_3Al_5O_{12})$ と $(Yb:Y)AM((Yb,Y)_4Al_2O_9)$ が結晶化したと考えられる。XRD パターンが示した $(Yb:Y)AG$ と $(Yb:Y)AM$ の RE:Al 比(それぞれ 3:5 と 2:1)はスパッタターゲット $(Yb:Y)AP$ の RE:Al 比(1:1)からずれている。ターゲット組成とスパッタ薄膜の組成がずれる原因として、スパッタ効率の元素依存性がよく知られている。今回の場合、Y と Yb は Al よりも重いためにスパッタレートが低く、堆積物の組成がターゲット組成からずれる可能性がある。ただ、Fig. 7.1 の XRD パターンでは RE:Al 比が真逆な $(Yb:Y)AG$ と $(Yb:Y)AM$ の両方に由来する強い回折ピークがみられ、これは一見するとスパッタ効率の元素依存性と矛盾する。

1 そこで各相の重量比の膜厚依存性を調べた。XRD パターンを異なる膜厚(0.2~6.9 μm)の試料
2 で測定し、各試料中の(Yb:Y)AG(G 相)、(Yb:Y)AM(M 相)と(Yb:Y)AP(P 相)の重量比を Rietveld
3 定量解析で求め、Table 7.1 にまとめた。(Table 7.1 中の試料作製においては、スパッタレート
4 を高めるために TS 距離を 35 mm とした。スパッタ中の基板温度は TS 距離 35 mm のとき
5 ~140°C、50 mm のとき~110°Cになる。スパッタレートは TS 距離 35 mm で 450 nm/h、50 mm
6 で 50 nm/h である。以降、7.3.3 までは TS=50 mm で作製された試料について述べる。) Rietveld
7 解析の結果より、膜が薄いと G 相と M 相の比はおおよそ 4:5 程度だが、膜厚が増えるにつれて
8 G 相が支配的になっていく傾向にある。また、膜厚が大きな試料になるほど P 相の重量比が
9 わずかに高くなる。これらの結果とスパッタレートの元素依存性を踏まえ、次のような堆積・
10 結晶成長プロセスが考えられる。

11 1. スパッタ時、スパッタレートの元素依存性のために Yb と Y は Al よりも低いスパッタ
12 レートで堆積される。またスパッタが非平衡プロセスであるために、基板近傍に G、
13 M、P 相のクラスタが形成される。

14 2. 焼成時に基板近傍の G、M、P 相クラスタは成長する。しかし、それと同時に基板-膜
15 界面から堆積方向に離れた点でクラスタが形成され、これも成長する。

16 2. について、堆積膜中の各元素量の関係が Yb < Y < Al のため、焼成中に形成されて成長する
17 クラスタの結晶相は G 相が多い。以上に基つけば、膜厚が大きい試料ほど焼成時に生成され
18 る G 相のクラスタが全体を占める割合が増えるから、厚い試料では G 相が支配的になると考
19 えられる。

20 Figure 7.1 中の挿入図は c-sapphire および熔融石英上に作製した Yb:Y-Al-O 薄膜の実体光学
21 顕微鏡像である。各基板上に作製された膜を比べると、c-sapphire 上に作製した薄膜は高い透
22 明性を示す。高倍率で観察した像の差は明らかで、熔融石英基板上の薄膜は全体に渡って亀
23 裂が認められるが c-sapphire 基板上に堆積・焼成した薄膜ではそのような亀裂がない。この亀
24 裂は as-sputtered 膜にはなく焼成後に現れることから、堆積した基板による結晶膜の亀裂は焼
25 成工程で発生する。膜物質および基板の室温における熱膨張係数は、(Yb:Y)AG: $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [76]、
26 (Yb:Y)AP: $8.21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [77]、熔融石英: $\sim 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 、c-sapphire で $\sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [78,79]である。膜を
27 構成する結晶と基板材料の熱膨張係数差に注目すると、c-sapphire のほうが熔融石英よりも結
28 晶との熱膨張係数差が小さい。これらのことから、熔融石英基板上の膜の亀裂は結晶膜-基板
29 における熱応力に起因すると考えられる。則ち、焼成工程の冷却過程で膜にはその熱膨張係
30 数差により膜面内方向の熱応力が加わるが、熔融石英基板上の膜は室温でその強い応力に耐
31 えられず部分的に破断してしまう。一方の c-sapphire では熱応力が比較的小さく破断が起きな
32 いため、膜全体で高い透明性を示す。固体レーザー冷却では不純物や格子欠陥が熱生成源と
33 なって致命的な影響を及ぼす[37]ことから、c-sapphire 基板が固体レーザー冷却用 Yb:Y-Al-O
34 膜の作製に適した基板と考えられる。

35

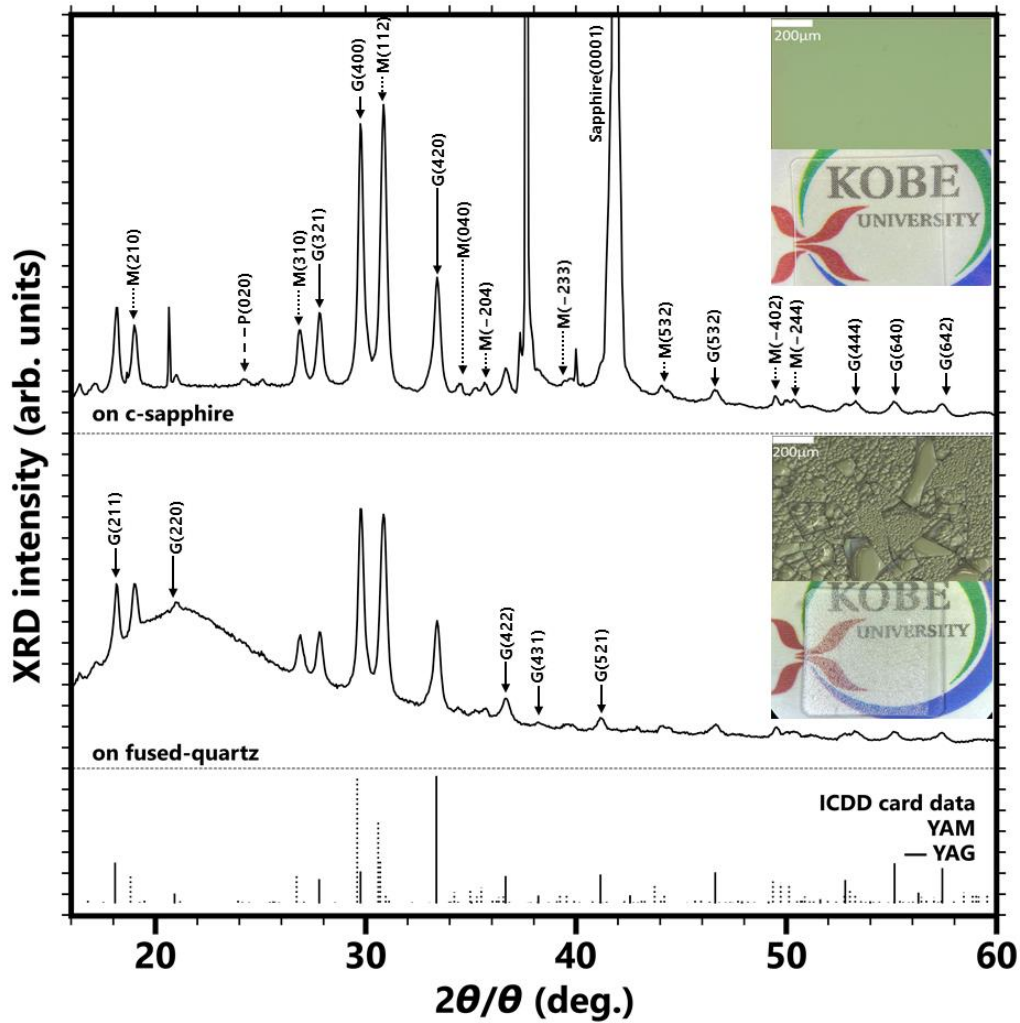


Figure 7.1 XRD patterns of 1.0 μm -thick annealed thin films prepared on c-sapphire (top panel) and fused-quartz substrates (middle panel). The gray and black arrows labelled with “M” and “G” indicate the XRD peaks of the monoclinic and garnet phases, respectively. The gray and black lines in the bottom panel indicate the relative diffraction intensities of polycrystalline YAM and YAG powders recorded in the JCPDS database. The insets show the optical microscope images and the macroscopic appearances of the samples.

Table 1 Film-thickness dependences of the weight ratios of YAG, YAM, and YAP estimated by Rietveld refinement for Yb:Y–Al–O on c-sapphire. G, M, and P indicate the garnet, monoclinic, and perovskite phases, respectively.

Yb:Y–Al–O film thickness (μm)	Ratio G:M:P (wt%)
0.2	42:51:7
1.4	47:42:11
3.0	67:22:10
5.0	61:24:15
6.9	74:12:14

1 膜のモフォロジーはその膜の成長過程の痕跡である。物理気相成長法で作製された膜の構
 2 造モデルは、まず Movchan と Demchishin らにより基板温度 T と膜物質の融点 T_m の比を使っ
 3 て説明された[80]。その後、Thornton は基板温度 T と膜物質の融点 T_m の比に加えてスパッタ
 4 ガス圧 P も変数として高圧の場合もまとめ、さらに構造の分類を細分化し、as-sputtered 膜が
 5 有する構造と成長のモデルを確立した(Fig. 7.2)[81,82]。Thornton による分類ではスパッタ膜の
 6 構造が zone 1~3 に分けられ、zone 1 から zone 3 にかけて密になる。また zone 1 と zone 2 の間
 7 には遷移領域として zone-T があり、zone T は zone 1 にみられるような空隙がない緻密な膜で
 8 ある。いずれの zone であっても成長は基板表面でのクラスタから始まり、as-grown 膜は柱状
 9 構造を示す。

10 試料中央で割った Yb:Y-Al-O/c-sapphire を斜めおよび上から観察した FE-SEM 像を Fig. 7.3(a,
 11 b)に示す。Figure 7.3(a)下部の c 軸方向に伸びた柱状構造は c-sapphire の断面である。そして c-
 12 sapphire 基板の直上に成長した Yb:Y-Al-O 多結晶膜の断面は割れ目なく緻密である。しかし、
 13 柱状構造もみられない。Fig. 7.2(b)は Os のみをコートした同試料の表面 SEM 像で、直径 100
 14 nm 以下の背の低いドーム構造がある。白色光を用いた光干渉型 3 次元形状観察によると、こ
 15 のドーム構造は as-sputtered の膜では見られず、焼成工程を経ると現れる。なお、Fig. 7.3 (a)で
 16 も膜表面に粒のような凸構造がみられるが、この中には凝集した Pt も含まれている可能性が
 17 ある。

18 Figure 7.3 から得た Yb:Y-Al-O/c-sapphire のモフォロジーを Thornton による zone モデル[82]
 19 と比較すると、その緻密さから Yb:Y-Al-O の as-sputtered 膜は zone-T に分類できる。Yb:Y-Al-
 20 O 膜と堆積条件 (Y-Al-O 系結晶の融点 T_m 1800~2100°C、スパッタ中の基板温度 200°C) より
 21 求まる $T/T_m=0.95\sim 0.11$ は小さく、zone 1~zone T にあたる。

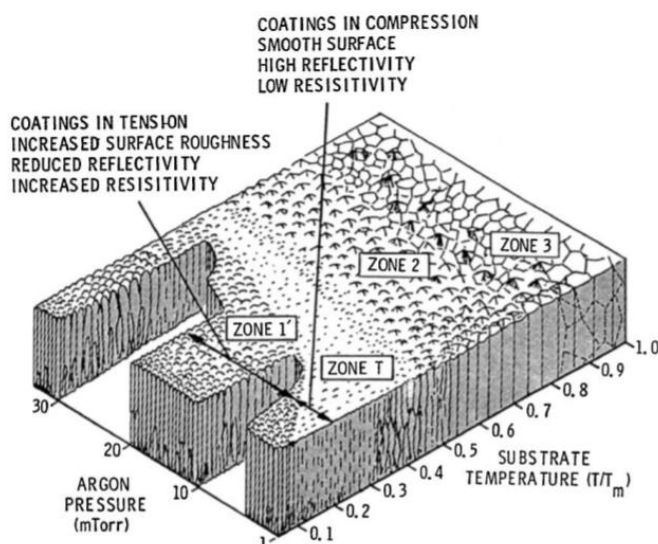


Figure 7.2 Schematic representation of dependence of coating structure on substrate temperature and argon pressure.
 [81]

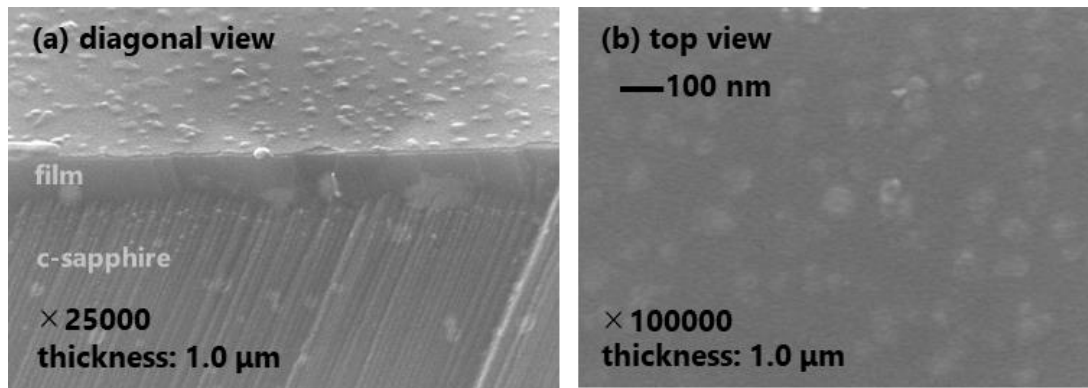


Figure 7.3 SEM images of Yb:Y-Al-O films grown on c-sapphire substrates. (a) The top view of a 1.0- μm -thick Yb:Y-Al-O film. (b) The cross-sectional view of 0.2- μm -thick Yb:Y-Al-O film/c-sapphire.

1 Yb:Y-Al-O 膜の断面に柱状構造がみられず、膜表面にドーム構造があるのは Thornton のモ
 2 デルおよび zone T の特徴と矛盾するようでもある。しかし、これらは Thornton の zone T モデ
 3 ルで扱うのは as-sputtered の試料であり、焼成を前提としていないためである。すなわち焼成
 4 工程での表面エネルギー最小化の結果として粒界がなくなり、再構成の結果生じた歪みがド
 5 ーム構造を形成すると考えられる。これは歪の大きな厚膜においてドームが剥離の起点にな
 6 ることとも一貫性がある (7.3.4 参照)。

7 7.3.2 Yb:Y-Al-O 透明薄膜の Stokes PL と単相(Yb:Y)AM の発光励起特性

8 近年、エネルギー移動を利用した画期的なアプローチにより従来の単結晶よりも高い冷
 9 却効率が達成された[83]。この新たな試みでは、高純度な Yb:YLF に Tm を希薄添加したこ
 10 とで Yb-Tm 間でのエネルギー移動が起き、実効的な無輻射緩和レートが低減され、冷却効
 11 率が向上した。その結果は、冷却材料の性能限界をエネルギー移動によって底上げするとい
 12 う新たな方針を与えた。7.3.1 で見られたように、作製されたスパッタ薄膜は緻密だが相分
 13 離する。相分離した膜は一見するとレーザー冷却に適さないが、むしろエネルギー構造の近
 14 い結晶が高い密度で敷き詰められていることから、共添加と同じく、エネルギー移動が起き
 15 てレーザー冷却効率が向上する可能性もある。そこで、Yb:Y-Al-O 薄膜における相間エネ
 16 ルギー移動についてその anti-Stokes PL の励起特性から検討する。その準備として、本節では
 17 参照として必要な発光、励起特性を明らかにする。

18 希土類添加材料における Stokes PL、anti-Stokes PL およびその励起特性はホスト固有のス
 19 ペクトルを示し、遮蔽効果のためにそのピーク波長の温度依存性は極めて小さい。相分離し
 20 た薄膜の PL であっても、各相の参照データがあれば発光ピークの起源をある程度同定でき、
 21 励起特性を解析して相分離が anti-Stokes PL およびレーザー冷却に及ぼす影響を考察できる。
 22 つまり、Yb:Y-Al-O 薄膜の基本的な発光(間接励起 PL)と薄膜を構成する(Yb:Y)AG、(Yb:Y)AP
 23 と(Yb:Y)AM の発光励起特性は既知である必要がある。しかしながら、相分離した薄膜につ
 24 いては前例がなく、(Yb:Y)AM は情報が極めて少ない。前述のように YAM は 3 つある yttrium

1 aluminum oxides の 1 つだが、6 章までに扱ってきた YAG と YAP ほど光学結晶として研究さ
 2 れていない。Yb を添加した(Yb:Y)AM に至っては殆ど報告がない。

3 Figure 7.4 は、 $\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$ で間接励起した膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ の Yb:Y-Al-O/c-sapphire の室温 PL
 4 スペクトルである。黒い実線は Yb:Y-Al-O/c-sapphire の PL スペクトルである。参照データ
 5 として、(Yb:Y)AG (青の破線) と(Yb:Y)AM の単相セラミックス (オレンジの破線) におけ
 6 る室温 PL スペクトルも示した。すべての PL スペクトルはそれぞれ最大値で規格化した。
 7 Figure 7.4 において、Yb:Y-Al-O/c-sapphire 中の(Yb:Y)AG および(Yb:Y)AM 相からの PL ピー
 8 クが観測された。各ピークの起源を矢印とシンボルで示した。青色と"G"は(Yb:Y)AG、橙色
 9 と"M"は(Yb:Y)AM を表す。Yb:Y-Al-O 膜の 913、940、968、1048 nm の PL ピークはそれぞ
 10 れ(Yb:Y)AG の共鳴遷移 $E7 \rightarrow E1$ 、 $E6 \rightarrow E1$ 、 $E5 \rightarrow E1$ 、 $E5 \rightarrow E4$ に起因する。974nm のピークは
 11 (Yb:Y)AM の B、C サイトに入った Yb^{3+} イオンの強い発光ピークに起因する[29]。よって、
 12 XRD パターンからも同定されたように薄膜の結晶相は主にガーネットと単斜晶に相分離し
 13 ており、 Yb^{3+} が各構造の希土類サイトを置換した(Yb:Y)AG と(Yb:Y)AM が重畳した発光ス
 14 ぺクトルを示す。

15 薄膜中に存在する(Yb:Y)AM は (Yb:Y)AG や(Yb:Y)AP のように希土類サイトが 1 種類で
 16 はなく 4 種類あるために、各サイトの結晶場を反映したスペクトルが重なって観測される。
 17 Yb :YAM の発光特性に関する唯一の先行研究では YAM の 4 つの希土類サイトを便宜的に

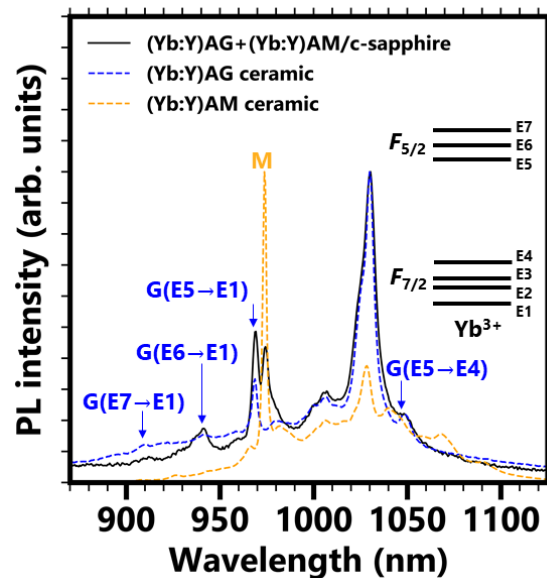


Figure 7.4 PL spectra at room temperature obtained under indirect excitation of Yb^{3+} (excitation wavelength $\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$): the spectra of an Yb:Y-Al-O film on c-sapphire (black solid curve), an (Yb:Y)AG ceramic (blue dashed curve), and an (Yb:Y)AM ceramic (orange dashed curve), at room temperature. All spectra are normalized to their respective maximum. "G" and "M" denote peaks of (Yb:Y)AG and (Yb:Y)AM, respectively. Diagram of seven-separated Stark levels of Yb^{3+} is shown in the insert figure.

- 1 A~D と名づけ、観測された発光スペクトルと各希土類サイトの対応を推定した[84] :
- 2 • 6つの酸素に囲まれた2つの8面体サイトはB[以下 M(B)]とC [以下 M(C)]で、非常に
- 3 よく似た発光スペクトルを示す。
- 4 • 7つの酸素に囲まれ、わずかに反転対称性が崩れた多面体サイト A[以下 M(A)]とD [以
- 5 下 M(D)]はM(B)とM(C)とは違って全く異なる発光を示す。これは、片方のサイトの近
- 6 くに8つ目の酸素があるためである。(どちらがAかDかは不明である。)
- 7 他の(Y:Y)AG や(Yb:Y)AP と大きく異なる特徴として、(Yb:Y)AM ではその対称性が異なる
- 8 サイト間、具体的にはM(D)から他のサイトへのエネルギー移動が観測されている。前章ま
- 9 での結果・考察で述べてきたように、エネルギー移動のレートは希土類元素の *ff* 内殻光学
- 10 遷移よりも桁で高く、*anti-Stokes* PLの生成過程でもエネルギー移動は重要な役割を果たす。
- 11 YAM 中の4つの異なる希土類サイトに入った Yb^{3+} の発光励起特性を明らかにするため、
- 12 (Yb:Y)AM をサイト選択的に励起して PLE イメージを測定した。Figure 7.5(a)は7.2 Kにお
- 13 ける(Yb:Y)AM の PLE イメージである。300 K ではフォノン散乱によって各サイト由来の発
- 14 光ピークが鈍って判別が難しくなるため、7.2 K で測定した。励起波長 $\lambda_{\text{exc}} = 972.41$ 、
- 15 と 975.43 nm のとき、1000~1080 nm にかけて狭線ピークが 1027、1045 や 1031 nm にみられ
- 16 た。M(B)、M(C)、および M(D)の3種の Yb^{3+} による共鳴的な特性が励起波長 $\lambda_{\text{exc}} = 972.41$ 、
- 17 973.87 、と 975.43 nm に観測された[84]。M(A)の発光励起特性はまったく異なる波長に現れ

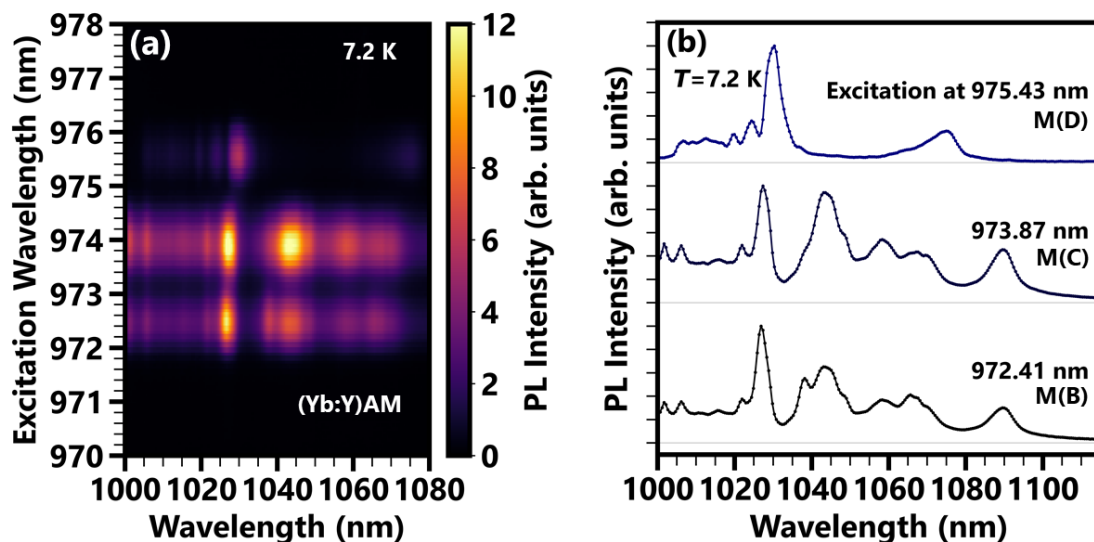


Figure 7.5 (a) The PLE image of an (Yb:Y)AM single-phase ceramic at 7.2 K. The selective excitation of the Yb^{3+} ions at the different sites, that is M(B), M(C), and M(D), results in three PLE peaks due to resonant excitation. (b) The PL spectra of M(B), M(C), and M(D) obtained under resonant excitation at 972.41 nm, 973.87 nm, and 975.43 nm, respectively.

1 るが、他のサイトと比べて 10 倍以上も吸収・発光強度が弱いためここでは特に触れない。

2 Figure 7.5(b)は、上述の M(B)、M(C)および M(D)を選択的に励起したときの PL スペクトル
3 である。7.2K における M(B)の PL スペクトルは、M(C)の PL スペクトルと類似している。
4 この類似性は、M(B)と M(C)の双子のような局所構造[M(B,C)]を反映した結果である。また
5 M(D)の 7.2 K での PL スペクトルは、1030 nm に比較的強い PL ピークがあり、長波長側に
6 裾が見られる。3 価の希土類イオンの $f-f$ 遷移における発光と吸収の相互関係から、この PL
7 ピークは 1030~1035 nm 付近に M(D)による共鳴吸収があることを示す。実際に、300 K の
8 (Yb:Y)AM 単相セラミックスにおいて $\lambda_{exc}=1031$ nm で M(D)の anti-Stokes PL は最大となる
9 (Fig. 7.6)。

10 Figure 7.7 の青色の逆三角形と橙色の円は、それぞれ 973 nm と 976 nm の 2 つの anti-Stokes
11 PL ピークの積分値の温度依存性を示している。(Yb:Y)AM は M(D)に共鳴的な波長 $\lambda_{exc}=1031$
12 nm で励起した。300 K まではフォノン集団の増加により、温度とともに積分された anti-
13 Stokes PL ピーク強度が増大する。しかし、300 K 以上では、M(D)のシグナルは飽和する傾
14 向にあり、その一方で M(B,C)のシグナルは 470 K まで増加した。これらの結果について、
15 M(D)から(Yb:Y)AM の他のサイトの Yb^{3+} イオンへのエネルギー移動を示唆するとされた
16 [84]。

17 以上の結果をもとに、次節では相分離した薄膜と単相試料における anti-Stokes PL の励起

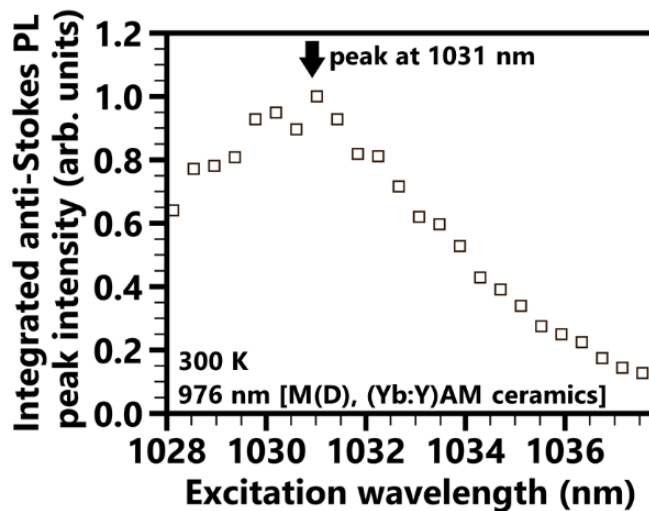


Figure 7.6 The excitation wavelength dependence of the integrated anti-Stokes PL intensity of the peak near 976 nm for an (Yb:Y)AM single-phase ceramic at 300 K. The origin of the probed anti-Stokes PL peak near 976 nm is the Yb^{3+} ion at M(D).

18 特性を比較する測定・解析を行い、結果から結晶相間エネルギー移動について議論する。

19

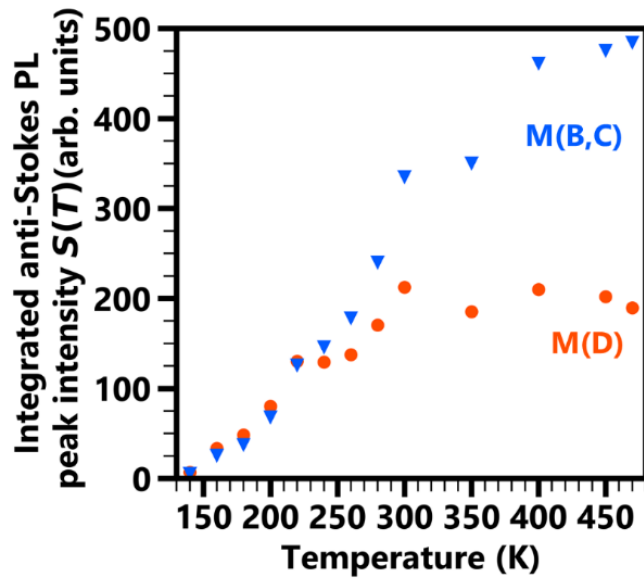


Figure 7.7 Temperature dependences of integrated anti-Stokes PL peak intensities of Yb^{3+} ions at different sites for the (Yb:Y)AM single-phase ceramic ($\lambda_{\text{exc}} = 1031 \text{ nm}$). The orange closed circles and blue upside-down triangles indicate the signals of Yb^{3+} ions at M(B,C) and M(D), respectively.

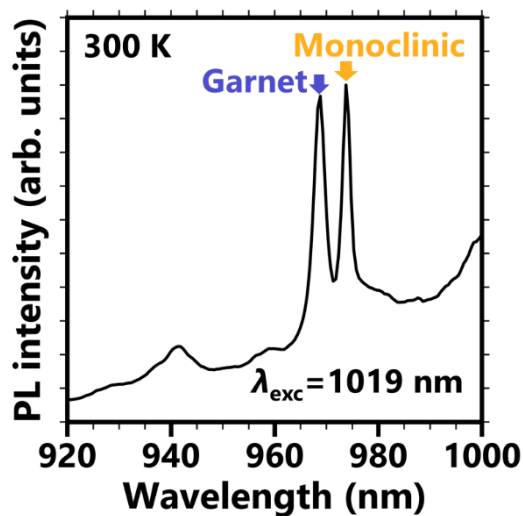


Figure 7.8 Anti-Stokes PL spectrum of a 1.0- μm -thick Yb:Y-Al-O film on c-sapphire at 300 K for $\lambda_{\text{exc}} = 1019 \text{ nm}$. The origins of the anti-Stokes PL peaks at 968 and 974 nm are the $\text{E}_5 \rightarrow \text{E}_1$ transitions in the (Yb:Y)AG and (Yb:Y)AM crystals in the film, respectively.

1 7.3.3 Yb:Y-Al-O 透明薄膜の anti-Stokes PL 特性と冷却効率

- 2 Figure 7.8 は 300 K の Yb:Y-Al-O/c-sapphire (厚さ 1.0 μm) を 1019 nm で直接励起したときの
- 3 anti-Stokes PL スペクトルである。968 nm と 974 nm の 2 つの anti-Stokes PL ピークはそれぞ
- 4 れ(Yb:Y)AG と(Yb:Y)AM の共鳴 anti-Stokes PL で、Fig. 7.4 の Stokes PL スペクトルと同じ波

1 長に現れる。しかし、それらピークの相対強度は間接励起下で観測される Stokes PL の場合
 2 とは異なる。この相対強度は励起波長に依存し、Fig. 7.9(a)にその anti-Stokes PL スペクトル
 3 の励起波長依存性を示した。968 nm の anti-Stokes PL は 1030 nm 付近で最大となり、974 nm
 4 の anti-Stokes PL は 1027 nm 付近にピークを示す。Figure 7.9(a)の結果より、968 nm と 974 nm
 5 に観測される(Yb:Y)AG および(Yb:Y)AM 由来のピーク強度の励起特性を解析した。各ピー
 6 クの解析は 6 章と同様の手法で行い、その結果を Fig. 7.9(b)に示した。相分離した薄膜と単
 7 相を比較するため、単相(Yb:Y)AG および(Yb:Y)AM セラミックスの励起特性も描いた。
 8 Figure 7.9(b)上段は(Yb:Y)AG の 968 nm の anti-Stokes PL ピークについて Yb:Y-Al-O/c-sapphire
 9 (○) と(Yb:Y)AG セラミックス (青☆) を比較した。下段でも同様に(Yb:Y)AM の 974 nm
 10 のピークについて Yb:Y-Al-O/c-sapphire (○) と(Yb:Y)AM セラミックス (橙色◆)における
 11 励起特性を並べた。これらの anti-Stokes PLE スペクトルは各々の最大値で規格化した。

12 Figure 7.9(b)より、励起波長 $\lambda_{exc} = 1030-1035$ nm における Yb:Y-Al-O/c-sapphire の規格化
 13 anti-Stokes PLE 強度は単相(Yb:Y)AM セラミックスよりも高い。一般的に固有の結晶場にお
 14 ける Yb^{3+} イオンの $f-f$ 遷移に起因する PLE スペクトルは作製方法に影響されない。Yb:Y-Al-
 15 O/c-sapphire の anti-Stokes PLE スペクトルが広がる理由の一つとして、近接する Yb^{3+} イオン
 16 間のエネルギー移動を示唆する。(Yb:Y)AG は 1030 nm 以上の波長領域に大きな光吸収がな
 17 いため、(Yb:Y)AG による吸収とは考えにくい。エネルギー移動があるとなれば、 $\lambda_{exc} = 1030-$
 18 -1035 nm を吸収する(Yb:Y)AM 中の M(D)がエネルギードナーの候補である。すなわち、

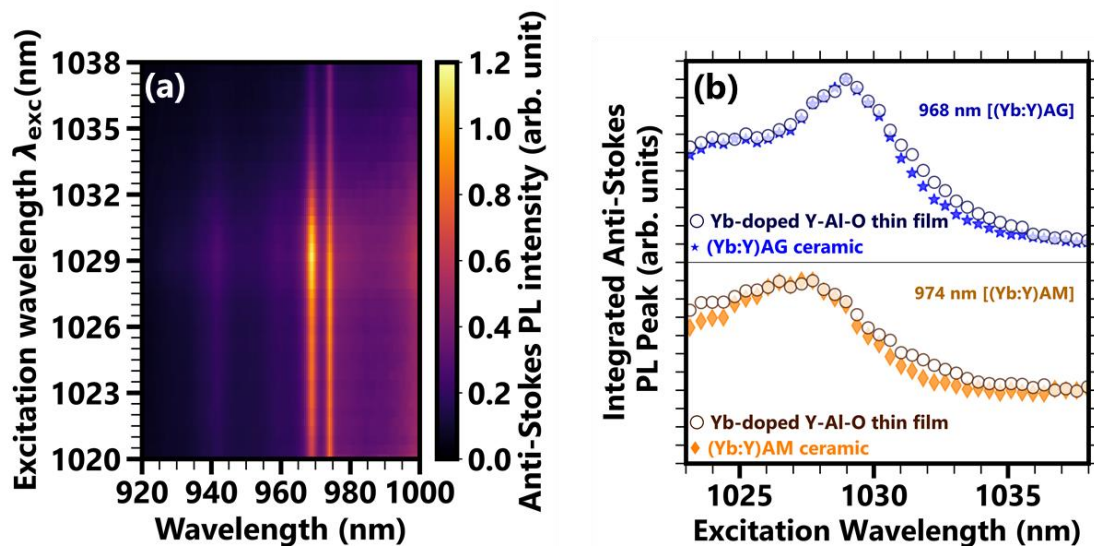


Figure 7.9 (a) PLE image for the 1.0- μ m-thick Yb:Y-Al-O film on c-sapphire at 300 K. The anti-Stokes PL peaks at 968 and 974 nm are from the (Yb:Y)AG and (Yb:Y)AM crystals in the film, respectively. (b) The excitation wavelength dependences of the integrated anti-Stokes PL intensities of the peaks at 968 nm and 974 nm for the Yb:Y-Al-O/c-sapphire sample (open circles), an (Yb:Y)AG ceramic (blue stars), and an (Yb:Y)AM ceramic (orange diamonds). These anti-Stokes PLE spectra are normalized to their respective maximum.

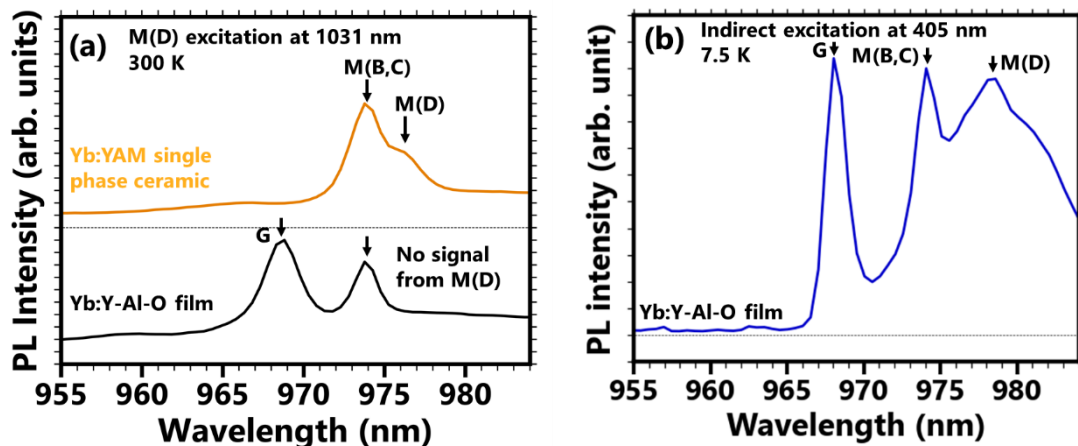


Figure 7.10(a) The anti-Stokes PL spectra of an (Yb:Y)AM single-phase ceramic (orange curve) and an Yb:Y-Al-O film on c-sapphire (black curve) at 300 K for $\lambda_{exc} = 1031$ nm. (b) PL spectrum of Yb:Y-Al-O/c-sapphire at 7.5 K for $\lambda_{exc} = 405$ nm.

1 M(D)が共鳴励起されたとき、そのエネルギー移動がガーネット構造の12面体サイトに配位
 2 した Yb^{3+} や他の Yb^{3+} イオンにフォノン吸収を介して移される。ここで考えた M(D)と他の
 3 Yb^{3+} イオンのサイトの発光エネルギーの差は 10 meV (84.7 cm^{-1})以下で、光学フォノンのエ
 4 ネルギーよりも十分に小さい。そのため、ここでのエネルギー移動過程は音響フォノン吸収
 5 を伴う。単相(Yb:Y)AMセラミックスと Yb:Y-Al-O/c-sapphire を 300 K において励起波長
 6 $\lambda_{exc}=1031 \text{ nm}$ で励起したときの anti-Stokes PL スペクトルを Fig. 7.10(a)に示す。1031 nm は
 7 M(D)の共鳴励起波長である。単相(Yb:Y)AMセラミックスでは、974 nm [M(B)と M(C)]と 976
 8 nm [M(D)]に anti-Stokes PL ピークが観測される。しかし、Yb:Y-Al-O/c-sapphire は M(B)およ
 9 び M(C)による 974 nm のピークは観測されるものの、M(D)の anti-Stokes PL ピークは示さな
 10 い。なお、Yb:Y-Al-O/c-sapphire には M(D)が存在しない可能性も考慮して極低温 7.2 K にお
 11 いて閏節励起発光スペクトルを測定した。その結果は Fig. 7.10(b)に示した。300 K の場合と
 12 は異なり M(D)の anti-Stokes PL ピークが現れた。すなわち、Yb:Y-Al-O 薄膜中にも M(D)は
 13 存在するが、300 K では共鳴励起してもその anti-Stokes PL は他の発光に比べて観測できな
 14 いほどに弱い。Figure 7.10(a)の Yb:Y-Al-O 薄膜の anti-Stokes PL スペクトルに M(D)の anti-
 15 Stokes PL ピークが存在しない理由として、M(D)から他の Yb^{3+} イオンへの速いエネルギー移
 16 動プロセスが考えられる。つまり、共鳴励起された M(D)のエネルギーは、M(D)の輻射緩和
 17 が起こる前に音響フォノンの吸収・生成を介して隣接する柱状結晶中の Yb^{3+} イオンに伝達
 18 される。その結果、M(D)の anti-Stokes PL は非常に弱くなり、Yb:Y-Al-O/c-sapphire では
 19 (Yb:Y)AG の anti-Stokes PLE スペクトル (Fig. 7.10(b)上段)と M(B,C)の anti-Stokes PLE スペ
 20 クトル(Fig.10(b)下段)が拡がると思われる。
 21

7.3.4 実冷却観測に向けた Yb:Y-Al-O 高品質透明厚膜の作製

冷却材料の厚膜化は冷却の性能を向上させる単純な方法である。厚膜化すれば光路が伸びて冷却中心の光吸収量が増える(励起光の透過損失が減る)ため、冷却パワーが向上する。冷却中心の濃度を高めても透過損失は低減できるが、厚膜化では冷却材料の熱容量が増えるため、冷却デバイスとしての性能も改善される。

厚膜は薄膜~バルクの間位置する。厚膜と薄膜の境は明確ではなく、1 μm 以上とする場合もあるが、3~5 μm 以上とすることもある[85]。同じくしてバルクと厚膜もサイズを基準とした境がなく、基板程度の厚みがある数百 μm の試料を成膜して厚膜ということもある。この膜厚による厚膜の定義は各々の便宜的なものであり、また性能の本質ではない。一般的な慣習としては成長方法で言い分けられるため、本研究でもこれに従う。また以降では 5.0 μm 以上の膜を厚膜とよぶこととする。結晶材料のバルクというと Czochralski 法、floating zone 法や liquid phase epitaxy 法などで成長したものを指し、厚膜は任意の基材に成膜される。よって、バルク結晶と厚膜の異なる点として、厚膜はコーティングできることが挙げられる。また厚膜では膜厚制御により光取り出し効率を単結晶よりも高く出来るため、単結晶よりも高濃度に冷却中心を添加できる。つまり、熱容量と冷却パワーを稼ぎながらも単結晶よりフレキシブルに対応できるのが厚膜である。

厚膜で膜厚の上限を決めるのは一般的に剥離だが、固体レーザー冷却では再吸収も考慮する必要がある。Lambert-Beer 則を用いて試料内部で吸収される光強度(最大 1 W)を吸収係数と光路長に対して計算した結果を Fig. 7.11 を示した。吸収係数の範囲は(Yb:Y)AG[54]および YbAG[86]の 900–1100 nm における吸収係数 ($\sim 90 \text{ cm}^{-1}$ at 938 nm) を参考にした。厚さ 1 μm の薄膜では、最も高い吸収係数 100 cm^{-1} においても 0.8%しか光は吸収されない。一方、同じ吸収係数 100 cm^{-1} でも、厚み 100 μm の厚膜では 63%の光が吸収されると予測できる。6 章にて添加濃度 $x=0.06$ の(Yb:Y)AP セラミックス($\text{Y}_{0.94}\text{Yb}_{0.06}\text{AlO}_3$ 、厚さ $\sim 2 \text{ mm}$)では強

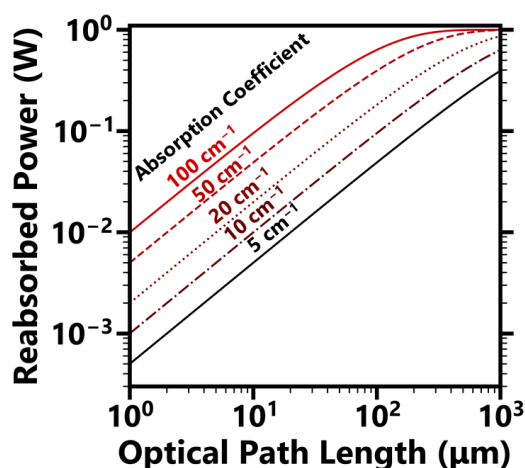


Figure 7.11 Optical path length dependence of the reabsorbed power with different absorption coefficient of 100 (grey solid curve), 50 (grey dashed curve), 20 (grey dotted curve), 10 (black dashdot curve), and 1 cm^{-1} (black solid curve). The Lambert-Beer law was used for this calculation.

1 い発光再吸収が観測された。その吸収係数は 979 nm で $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ で、100 μm まで薄層化する
 2 と再吸収が抑制されて希薄添加した単結晶とスペクトル形状が一致した。Figure 7.11 より、
 3 10 cm^{-1} の吸収係数があるとき 100 μm の試料では 10%の光が吸収される。すなわち、10%以
 4 下であれば強い再吸収を抑制できる。これをもとに、Yb:Y-Al-O 厚膜の再吸収が起きない厚
 5 みを見積もる。ターゲットの Yb 添加濃度 $x=0.06$ より、Yb:Y-Al-O 膜の吸収係数は大きくと
 6 も 10 cm^{-1} である。セラミックスでは 100 μm の薄層化で再吸収が抑えられたため、100 μm
 7 以下の厚みであれば実験に及ぼす再吸収の影響は小さい。また Fig. 7.11 より厚みを 1/10 に
 8 すれば再吸収強度も 1/10 に低減するため、10 μm の Yb:Y-Al-O 厚膜では再吸収率が 1%にな
 9 る。

10 剥離は膜厚が増えるごとに蓄積する歪みによって起きる。一般的には、スパッタ膜の場合
 11 は 5.0 μm 以上の膜厚で剥離が顕著となる[85]。本研究で作製した Yb:Y-Al-O/c-sapphire は 6.9
 12 μm 以上の膜を焼成すると膜の殆どが剥離し、飛散する。しかし、Yb:Y-Al-O 薄膜のシード
 13 層(SL)挿入によって焼成後の剥離が改善される。Figure 7.12 に Yb:Y-Al-O/c-sapphire および
 14 Yb:Y-Al-O/SL(1.4 μm)/c-sapphire の光学顕微鏡像の膜厚依存性を示した。いずれも堆積時の
 15 TS 距離は 35 mm である。SL を挿れて作製した厚膜の膜厚は SL を含めた合計膜厚と定義し
 16 た。Figure 7.12 の上段は厚さ 1.4 μm の SL あり、下段は SL なしの厚膜試料表面の光学顕微
 17 鏡像である。

18 SL がない Yb:Y-Al-O/c-sapphire において、膜厚 5.0 μm で直径 $\sim 20 \mu\text{m}$ の円形剥離が ~ 500

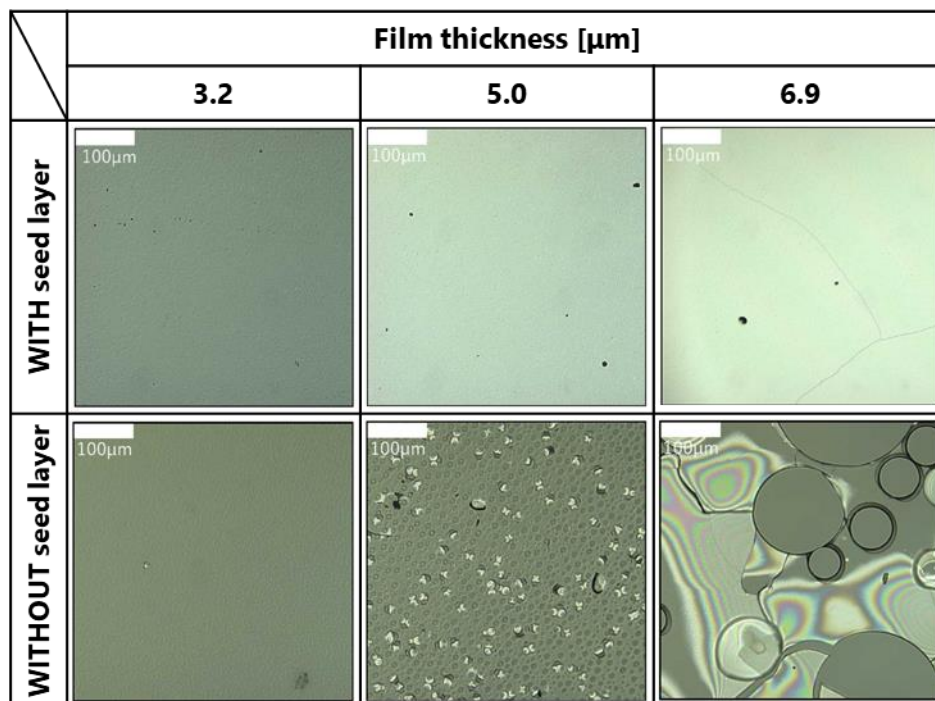


Figure 7.12 Optical microscope image of Yb:Y-Al-O films grown on c-sapphire w/ and w/o SL with different film thicknesses.

1 mm²生じる。この剥離は膜厚 6.9 μm で直径数十~200 μm に大きくなり、剥離は膜全面に渡
 2 る。Yb:Y-Al-O/c-sapphire における発光再吸収は膜厚 10 μm でも十分小さいが、この剥離が
 3 実質的な膜厚のボトルネックになる。そこで、c-sapphire 基板上に SL を挿入して格子不整
 4 合歪を低減すれば剥離を抑制できると考え、1.4 μm の SL を挿入した厚膜を作製した。Figure
 5 7.12 下段より、5.0 μm でも剥離がなく、6.9 μm の Yb:Y-Al-O/SL/c-sapphire の光学顕微鏡像
 6 では細かいクラックがあるものの、剥離がみられない。格子整合が良い SL 直上に作製するこ
 7 とで焼成工程にて加わる歪が小さくなるため、剥離を抑えられたと考えられる。

8 厚さ 1.4 μm の SL を挿入した Yb:Y-Al-O/SL/c-sapphire の膜厚 6.9 μm は再吸収が小さな膜
 9 厚 10 μm よりもまだ薄い。しかし、厚さ 1.4 μm の SL を使った膜厚 10 μm のスパッタ膜で
 10 は焼成後に激しい剥離が起きてしまう。そこで、より剥離が少なく分厚い膜の作製に適した
 11 SL の厚みを検討した。SL と厚膜の表面構造が似ることを利用して、SL の SEM 像を参考に
 12 した。膜表面のモフォロジーはその膜が受ける歪のバランスを反映するため、その傾向を定
 13 性的には議論できる。Figure 7.13 に示した Yb:Y-Al-O 膜における SEM 像の膜厚依存性より、
 14 膜厚ごとに表面の構造が明らかに異なる。30000 倍の観察像において、1.4 μm では径が数十
 15 nm 程度の細かな凹凸が一面にみられ、5.0 μm では明確に粒界が観察される。しかし、3.0 μm
 16 の膜は極めて平坦で、粒界などが見えない。500 倍の SEM 像についても、5.0 μm では直径
 17 数~10 μm のドーム構造が現れるが、3.0 μm ではそのような構造がない。5.0、6.9 μm のク
 18 ラックと剥離は、光学顕微鏡像でも観察されたものと同様である。焼成工程では熱膨張と格
 19 子不整合による歪が加わる。膜厚 5.0 μm の膜ではその歪のためドーム構造が形成される。
 20 このドーム構造は膜厚を増やしたときに端から真っ先に剥がれる。一方の膜厚 1.4 μm の膜
 21 表面にみられる細かな構造は、5.0 μm の場合と逆の応力に起因する。膜厚 3.0 μm ではこの
 22 相反する 2 方向の歪が平衡した結果、粒界や表面構造が減少して極めて平たい表面になる

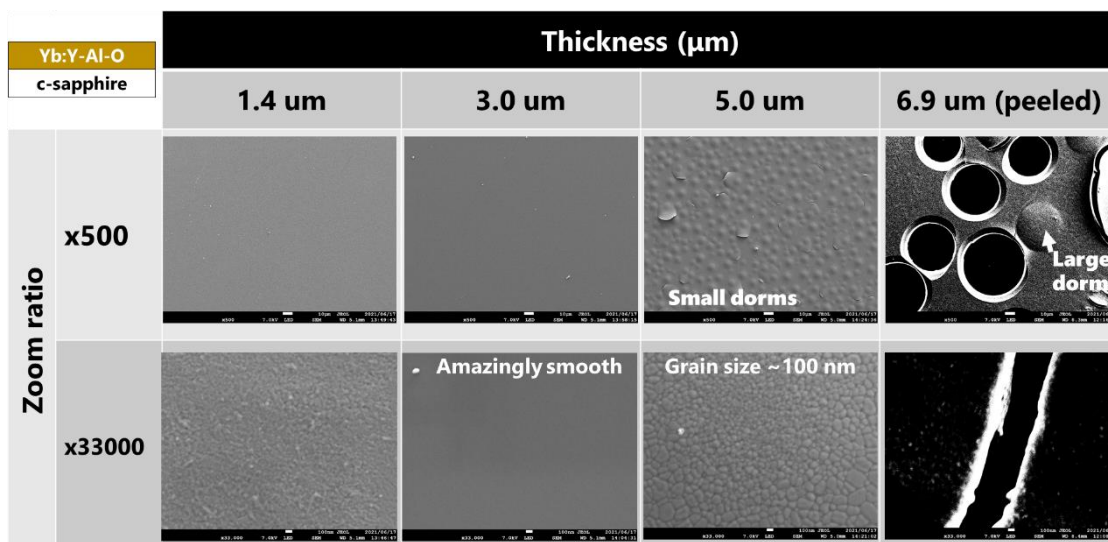


Figure 7.13 Scanning electron microscope (SEM) image of Yb:Y-Al-O films grown on c-sapphire with different thicknesses.

1 と考えられる。

2 SL が受ける歪はその上に作製される結晶膜に影響する。Figure 7.14 に膜厚 1.4 μm の SL

3 直上に作製した厚膜における膜表面 SEM 像の 2 層目膜厚依存性を示す。膜厚は合計膜厚で

4 ある。参照のため、膜厚 1.4 μm の SL の表面 SEM 像も Fig. 7.14 の左下に示した。SEM 像は

5 倍率 500、33000 倍で観察した。6.9 μm の膜は基板ホルダーと接する端に剥離があるが、SEM

6 像は剥離のない中心部を撮影した。33000 倍の像において、膜厚に関係なく細かな構造がみ

7 られる。この細かな構造は 1.4 μm の SL と同様である。SL 上に成長した膜表面の構造に SL

8 と共通する特徴があることから、表面が平らかな SL 上に成長させれば同じくフラットな厚

9 膜が得られると考えられる。

10 膜厚 3.0 μm の膜を 500 倍で観察した SEM 像 (Fig. 7.14) には直径 2 μm 程度の円錐があ

11 る。円錐の数は 2 層目の膜厚が増えた 5.0 μm の厚膜で少なくなり、6.9 μm の場合には観察

12 されなかった。その厚み依存性から、c-sapphire 基板上に作製した厚さ 1.4 μm の薄膜の SEM

13 像にもみられた細かな凸凹表面と同様な歪起因の円錐構造と考えられる。5.0 μm の厚膜に

14 みられる 100 nm 程度のクラックの発生原因は究明中である。

15 以上の結果より、2 種類の歪応力が打ち消し合う膜厚 3.0 μm を SL として直上に厚膜を成

16 長させれば、剥離が少なく平坦な分厚い Yb:Y-Al-O 厚膜が得られると考えた。そこで膜厚

17 3.0 μm の SL を用いて合計膜厚 8.0、10.0 μm の Yb:Y-Al-O/SL/c-sapphire を作製した。Figure

18 7.15 に膜厚 10.0 μm の Yb:Y-Al-O 厚膜の取り出し直後の外観と 9 日後の状態を示した。いず

19 れの膜厚でも焼成工程直後は試料の目立った剥離がなく、透明な膜が得られた。ただし、取

20 り出してから経時的に剥離が進行した。これによって 10.0 μm の厚膜は試料の殆どが基板か

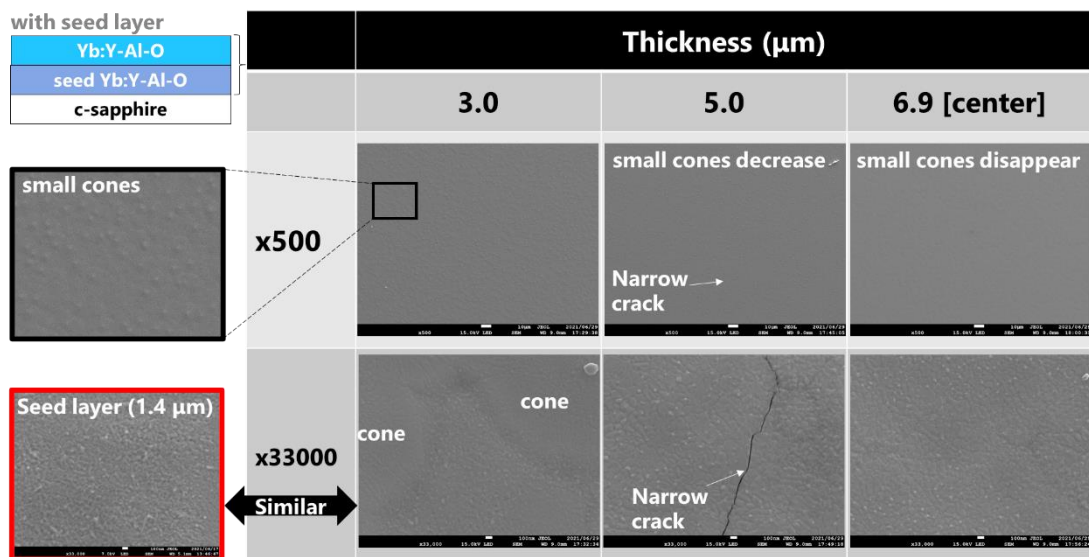


Figure 7.14 SEM images of Yb:Y-Al-O films grown on c-sapphire w/ and w/o SL with different 2nd layer thicknesses. The thickness of seed layer was fixed at 1.4 μm . At the left bottom of this figure, SEM image of seed layer is shown as a reference.

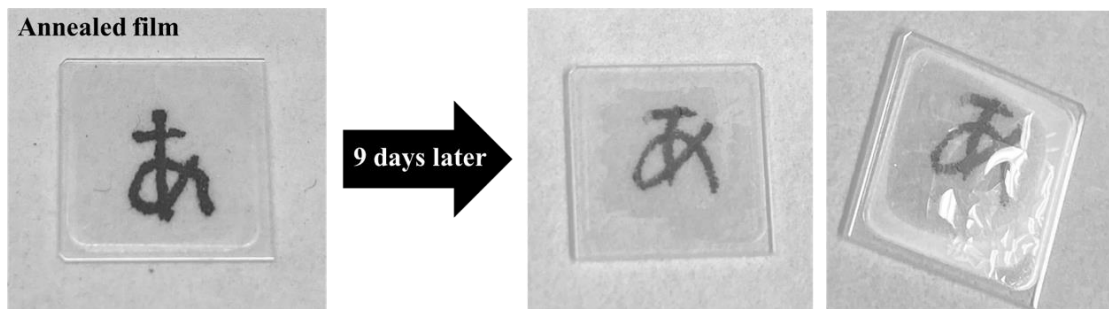


Figure 7.15 Yb:Y-Al-O/SL/c-sapphire with 10.0 μm thick. After annealing process, the thick film was gradually peeled for 9 days.

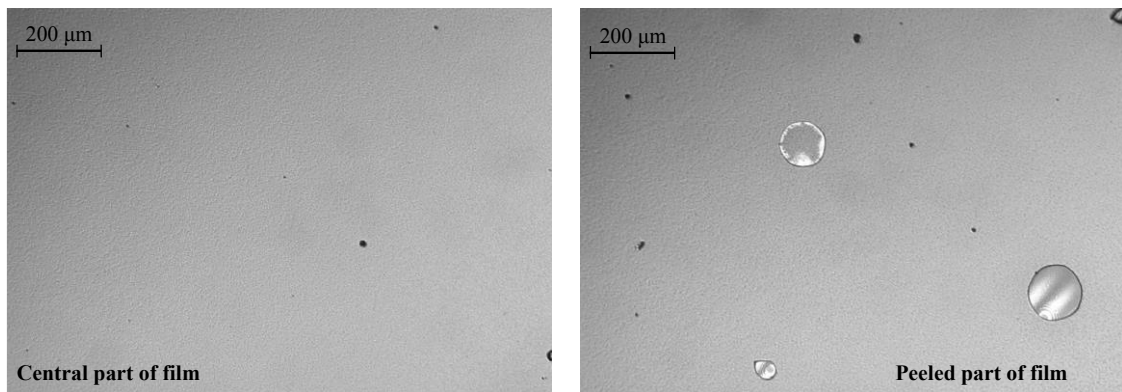


Figure 7.16 Optical microscope images of Yb:Y-Al-O/SL/c-sapphire with 8.0 μm thick. There is no large delamination as found in 10.0 μm thick film. Central part of 8.0 μm thick film is flat and show few peelings. On the other hand, small delaminations present at edge parts of 2nd layer.

- 1 ら剥がれてしまったが、8.0 μm の厚膜は端部の剥離のみにとどまった。Figure 7.16 に示した
- 2 8.0 μm の Yb:Y-Al-O/SL/c-sapphire の光学顕微鏡像では、試料中央部に剥離はみられない。剥
- 3 離がある端部はスパッタ時に基板ホルダーと接触し、さらに2層目とSLとでは成膜位置の
- 4 ズレが数百 μm あるため、2層目の端には面外の応力もかかり剥がれやすいと考えられる。
- 5 作製した膜厚 8.0 μm の Yb:Y-Al-O 厚膜の PL スペクトルを 405 nm の間接励起下で測定し、
- 6 Fig. 7.17 に示した。黒線が厚膜、青線が膜厚 2.0 μm の薄膜試料の PL スペクトルである。相
- 7 対強度を比べるため、各 PL スペクトルは 1030 nm のピークで規格化した。厚膜では 940
- 8 ((Yb:Y)AG E6→E1 遷移)、974 nm (M(B,C))の発光がそれぞれ薄膜よりも弱い。960 と 968
- 9 nm のピーク強度および 980~1027 と 1070 nm 以上での背景信号の強度は高い。また 977 nm
- 10 に、薄膜では観測されない発光ピークが観測された。
- 11 厚膜でのみ観測された 977 nm 付近の発光ピークと厚膜で強い 960 nm の発光ピークが M(D)
- 12 の発光特性と一致することから[84]、977 nm 付近の発光は M(D)の $f-f$ 輻射遷移による発光ピ
- 13 ークと考えられる。Table 7.1 に示した XRD の膜厚依存性とその解析より、膜厚が大きくな
- 14 るにつれて(Yb:Y)AG の割合が高くなる。すなわち厚膜において(Yb:Y)AG の存在比が高く

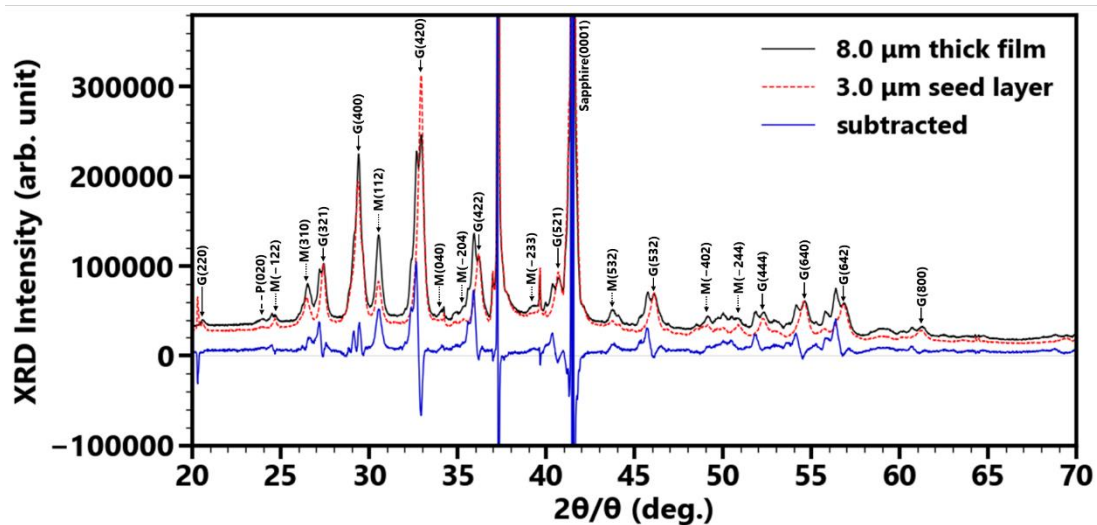


Figure 7.18 XRD patterns of Yb:Y-Al-O/SL/c-sapphire with total thickness of 8.0 μm and SL/c-sapphire with thickness of 3.0 μm .

- 1 なるため、(Yb:Y)AM に起因する 974 nm の発光ピーク強度が厚膜で相対的に弱くなる。ま
- 2 た M(D)の発光の増強は、M(B)および M(C)と M(D)間の実効的な距離が(Yb:Y)AG の割合増
- 3 加に伴い長くなり、エネルギー移動レートが低く(輻射緩和確率が高く)なったためと考えら
- 4 れる。
- 5 (Yb:Y)AG の 968 nm のピーク強度が厚膜で増大する原因の一つとして、スパッタ膜にか
- 6 かる歪が考えられる。Figure 7.18 に膜厚 8.0 μm の Yb:Y-Al-O/SL/c-sapphire と膜厚 3.0 μm の
- 7 SL/c-sapphire における XRD パターン(2θ - θ)およびそれらの差分をそれぞれ黒線、赤破線、青
- 8 線で示す。厚膜と SL を比べると、厚膜では(Yb:Y)AM のピーク強度は高くなり、また
- 9 (Yb:Y)AG のピークが別の SL よりも低角度側に現れる。(Yb:Y)AM の回折強度増大は結晶
- 10 量の増加に対応する。一方で低角度側に現れる(Yb:Y)AG のピークは、厚膜において
- 11 (Yb:Y)AG 相は SL よりも強い引張り応力を受け、その格子定数が SL の(Yb:Y)AG 相よりも
- 12 大きいことを示す。このことから、厚膜では引張り応力がかかっており、Yb³⁺の周囲環境が
- 13 SL と厚膜で異なるため、厚膜において(Yb:Y)AG の E5→E1 遷移の発光が強くなると考えら
- 14 れる。本研究で作製された単相(Yb:Y)AG セラミックスにおける PL スペクトルの相対ピー
- 15 ク強度は単結晶の場合とはよく一致するが、スパッタ膜では 968 nm のピーク強度が単相セ
- 16 ラミックスやバルク単結晶にくらべて強くなる傾向にある。(Yb:Y)AG の E5→E3 遷移(1030
- 17 nm)で PL スペクトルを規格化して相対強度を比較したとき、厚膜(8.0 μm)における 968 nm
- 18 のピーク強度は単結晶および 1 μm の薄膜に比べてそれぞれ 3 倍および 1.5 倍ずつ高くなる。
- 19 これも同様に、スパッタ膜において YAG 中の Yb が歪を受けてその作用を受け、E5→E1 の
- 20 発光強度が高くなったと考えられる。
- 21

1 7.4 7章まとめ

2 スパッタ膜は真空プロセスで作製されるため不純物の混入が少なく、また透明で表面が
3 平坦な結晶膜を得られる。冷却膜での冷却が実証されれば、固体レーザー冷却研究の新しい
4 プラットフォームへの展開も期待できる。本章では RF マグネトロンスパッタリング法によ
5 り Yb:Y-Al-O 膜を作製し、その結晶性と anti-Stokes PL 特性を評価した。

6 得られた Yb:Y-Al-O 薄膜の結晶相はガーネット相、単斜晶相、ペロブスカイト相への相
7 分離を示した。相分離は膜の透明性には影響せず、c-sapphire 基板上に成長した薄膜は透明
8 かつ平坦(RMS~数 nm)である。SEM 像と Thornton のスパッタ膜の構造モデル[76]より、こ
9 の相分離した Yb:Y-Al-O 膜は柱状構造を有する緻密な膜であると考えられる。他方、発光・
10 励起特性は、その相分離で生じた(Yb:Y)AG と(Yb:Y)AM 間でのエネルギー移動が冷却効率
11 をわずかに向上させる可能性を示唆した。最後に固体レーザー冷却膜としての性能を向上
12 させるため、剥離のない透明膜の厚膜化を試みた。格子歪を緩和する SL の導入により、通
13 常のスパッタでは困難とされる膜厚 8.0 μm の透明厚膜作製に成功した。

14

1 第8章 フォトニック結晶共振器のレーザー冷却

2 8.1 序論

3 レーザー冷却はフォノン吸収を介した anti-Stokes PL の取り出しによって物体を冷やす。冷却
4 材料から anti-Stokes PL を取り出さなければならないため、光の閉じ込めと再吸収による red-shift
5 をもたらす高屈折率材料の冷却は難しいとされる[19]。現在までに実冷却された材料は半導体よ
6 りも屈折率の低い希土類添加冷却材料がほとんどであり[26,87]、2020 年に報告された鉛ハライ
7 ド系ペロブスカイトは core-shell 型のナノ結晶で光取り出し効率を 99%近くにまで高められてい
8 た[21]。また、屈折率の高い GaAs は半導体冷却材料の候補として古くから理論と実験の両面か
9 ら研究されてきたが[12,13,18,88]、実冷却されたことはない。CdS はナノリボンにおいて 1 度は
10 冷却が報告されたものの[89]、再現性がないことを指摘されている[90]。以上の経験的事実は、
11 高屈折率が固体レーザー冷却にとって好ましくないことを示唆する。他方、Si や GaAs といった
12 高屈折材料はフォトニック結晶(PhC)¹²の典型的な母材であり、光子場の制御には有用である。例
13 えば Er と O を共添加した GaAs (GaAs:Er,O)において、三角格子 PhC 中の L3 型 PhC ナノ共振器
14 と Er³⁺が結合したとき、Purcell 効果[91]で Er³⁺の発光が増幅される[92]。GaAs:Er,O に形成した
15 PhC ナノ共振器における Purcell 効果で増強された発光はピーク強度が 18 倍に増幅され、発光中
16 心と共振器が強く結合した状態で~5000 の高い Q 値を示す[92]。

17 バルク材料におけるレーザー冷却効率はその広がったスペクトルのために高々数%で、熱力
18 学的限界効率よりも非常に低い(Tm³⁺添加フッ化物ガラスでは室温において 20%[93])。そこで
19 PhC により光子状態密度を操作し、Purcell 効果により anti-Stokes PL の自然放出確率を増幅すれ
20 ば、バルクよりも高効率にナノスケールの物体を冷却できると考えられる。このような PhC ナ
21 ノ共振器のレーザー冷却はナノ冷却器、ナノ RBL、ナノ光変調素子などナノフォトニクスを始
22 めとした広範な領域に応用できる。本章では GaAs:Er,O のバルク状態における anti-Stokes PL 特
23 性を明らかにし、次に Purcell 効果がもたらすレーザー冷却効率の増幅について、GaAs:Er,O に形
24 成した L3 型 PhC を用いた実験結果と理論的解析から議論し、定式化した。

25 8.2 実験方法

26 半絶縁性 GaAs(001)基板の上に減圧 organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE)法でエピタキシャ
27 ル成長した GaAs:Er,O (Er³⁺添加濃度~10¹⁹ cm⁻³[92])の anti-Stokes PL を Figure 8.1 の配置で測定し

¹² PhC は屈折率の周期構造で、PhC 中では光の伝搬が周期構造のないバルク状態とは異なる。フォトニック”結晶”というように、PhC の特性は固体結晶のアナロジーがある程度成立する。アナロジーが成り立つのは、電子の運動を記述する Schrödinger 方程式と電磁波に対する Maxwell 方程式の形式的な類似性に過ぎない[101]。だが、よく成り立つので固体物理学を理解した人にとって便利である。固体結晶に Brillouin zone があって電子励起を電子波として解析したように、任意の PhC にも Brillouin zone に対応する概念が成立し、そこから光の伝搬特性が得られる。解析の結果として、電子波におけるエネルギーバンド図のように、電磁波の伝搬特性を表すフォトニックバンド図が描かれる。そして半導体に電子の禁制帯があるように、特定の構造を有する PhC には光の禁制帯-フォトニックバンドギャップがある。禁制の光は PhC の深くには入れず、直ちに減衰してしまう。最も単純な PhC の例は積層方向に屈折率の周期構造がある Bragg 反射鏡である。これらのアナロジーは「井戸型ポテンシャル」と「コア・クラッド構造」、更にはそこでの離散的電子状態と離散的伝搬モードといったところでも成り立つ。

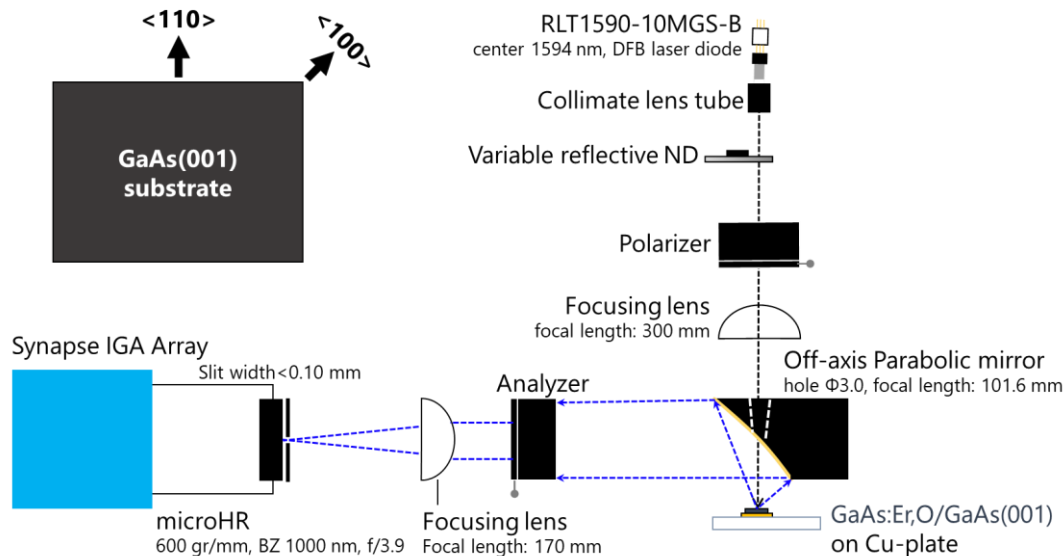


Figure 8.1 Optical setup for anti-Stokes PL measurement of GaAs:Er,O with a vertical excitation. The directions of crystallographic planes in sample are depicted in upper-left.

1 た。GaAs(001)基板の各結晶面方向を Fig. 8.1 の左上に示した。Er³⁺の直接励起には 1594 nm の単
 2 一縦モードを出力する分布帰還型レーザーを用いた。直線偏光の励起光を試料に照射した。発光
 3 を焦点距離 140 mm の分光器で分光して InGaAs ダイオードアレイで検出した。励起光の散乱光
 4 を低減するため、励起側と検出側に偏光子・検光子を cross-Nicole 配置した。

5 PhC ナノ共振器は 2D-PhC スラブ中に形成し、プロセスでは GaInP 犠牲層と電子線リソグラフィ
 6 ーを用いた。GaAs:Er,O(250 nm)/GaInP を GaAs(001)基板の上に減圧 OMVPE 法でエピタキシャル
 7 成長し、電子線リソグラフィで三角格子の 2D-PhC (45 周期)と L3 ナノ共振器を形成した。そ
 8 の後、PhC と基板の間を中空のスラブ構造にするため、GaInP を塩酸で選択除去した¹³。

9 GaAs:Er,O/GaAs(001)および PhC ナノ共振器からの発光は Fig. 8.2 の顕微 PL 系で測定した。励
 10 起には He-Ne レーザーの 633 nm (Ne の 3s²→2p⁴ 遷移)を利用した。He-Ne レーザーに含まれる
 11 633 nm 以外の成分は干渉型ローパスフィルタで除去した。対物レンズには倍率 50 倍、NA=0.42
 12 の M-Plan APO NIR (Mitsutoyo,)を用いた。フリップミラーで対物レンズの観察像をカメラシス
 13 テムへ送り、カメラで観察しながら励起スポットの位置を PhC ナノ共振器に合わせた。発光は
 14 長さ 0.75-m のシングルモノクロメータ(SPEX1702)で分光し、液体窒素冷却した InGaAs ダイオ
 15 ードアレイで検出した。

16

17

¹³ GaAs:Er,O および PhC 試料は大阪大学マテリアル生産科学専攻 藤原研究室により作製された。

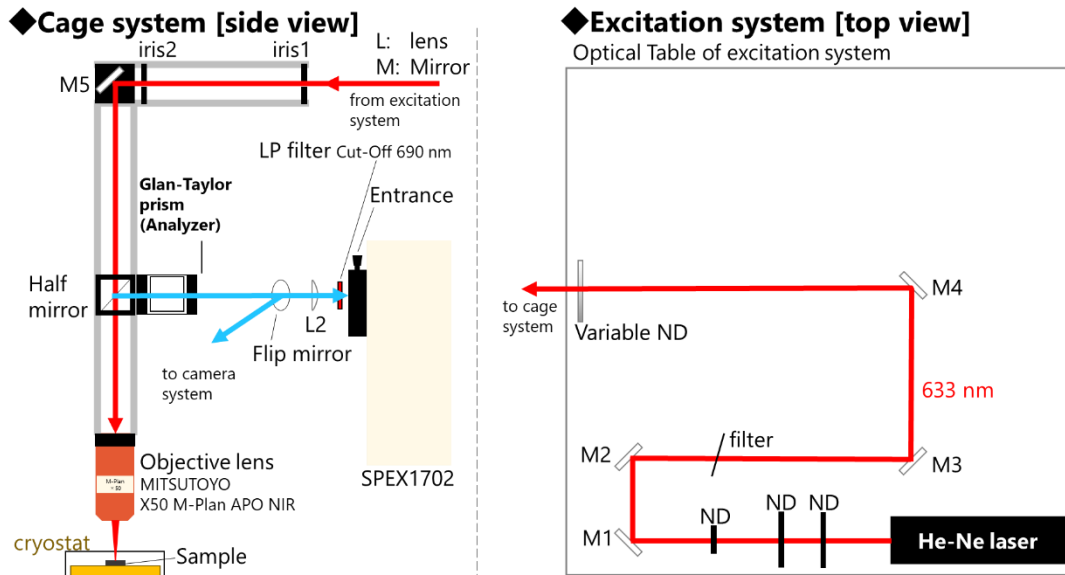


Figure 8.2 Micro-PL system used for characterization of luminescence from PhC nano-cavity embedded with GaAs:Er,O. The system is separately shown as two parts; cage system for vertical irradiation and detection of luminescence, and excitation system controlling excitation light.

1 8.3 結果・考察

2 8.3.1 GaAs:Er,O の anti-Stokes PL

3 OMVPE 法で成長した GaAs:Er,O は GaAs の Ga 位置に Er が、As 位置に O が配位して Er-
 4 nO ペアを形成し、鋭い発光スペクトルを示す。その励起発光過程は特殊で、GaAs が励起さ
 5 れたときホストから欠陥準位および欠陥準位から Er- nO ペアへの速いエネルギー移動が起
 6 き、Er- nO ペアが発光する。先行研究において GaAs:Er,O の発光の偏光特性と Er 周辺の局
 7 所構造が調べられており、偏光特性の対称性とカチオン-アニオンの結合距離から、
 8 GaAs:Er,O では主に Er-2O ペアが発光すると結論づけられている[94-96]。また、序論で述べ
 9 たように PhC ナノ共振器の母材である。GaAs を 405 nm で励起したときの Er-2O ペアによる
 10 発光を Fig. 8.3 に示した。1460~1630 nm に Er-2O ペアの発光が観測され、最も強い発光ピ
 11 ークは 1538 nm に現れる。GaAs:Er,O はホストが半導体で冷却中心は希土類元素というこれ
 12 ままでにない材料で、冷却材料としての有用性が明らかではない。冷却材料としては、フォノ
 13 ン吸収を介した anti-Stokes PL を取り出せなければならない。そこで、GaAs:Er,O における
 14 フォノン吸収を介した anti-Stokes PL の観測を試みた。

15 25 μW で Er- nO が直接励起された GaAs:Er,O の室温における anti-Stokes PL スペクトルを
 16 Fig. 8.4(a)に示した。青と赤のスペクトルはそれぞれ直線偏光の励起光の偏光方向が GaAs の
 17 $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ に並行なときの発光スペクトルである。偏光角度が $\langle 100 \rangle$ に並行な励起光
 18 を照射したとき、1370~1570 nm にかけて anti-Stokes PL が観測された。この anti-Stokes PL
 19 スペクトルの形状はホスト励起した場合の発光スペクトル(Fig. 8.3)と明らかに異なる。(100)

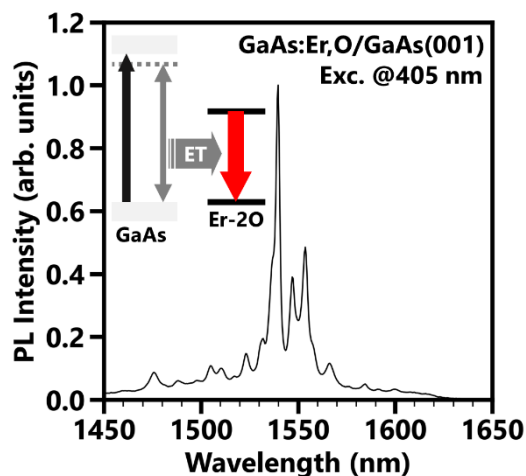


Figure 8.3 Luminescence of Er-2O pair in GaAs:Er,O indirectly excited at 405 nm. The Er-2O pair is excited via the energy transfer from defect state of GaAs host crystal.

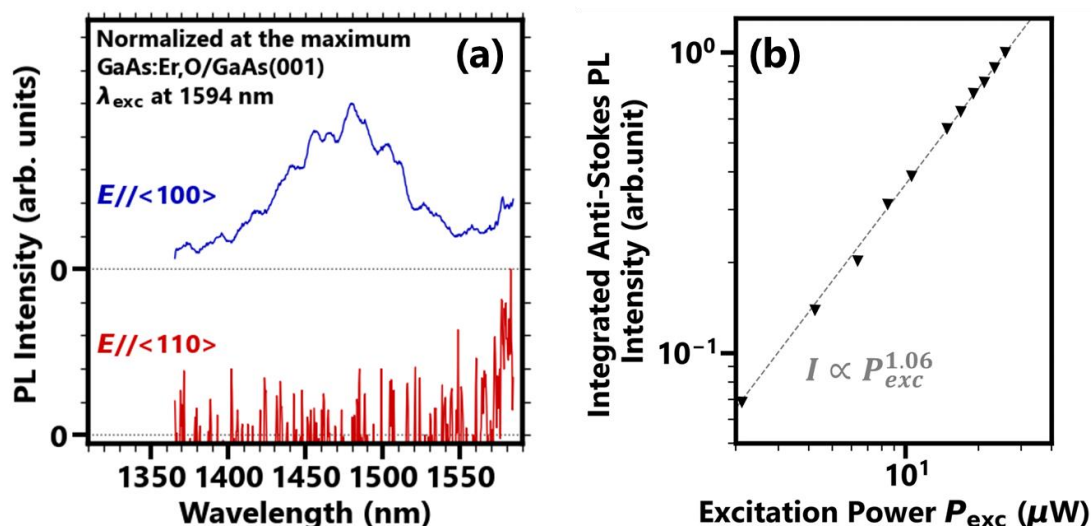


Figure 8.4 (a)Anti-PL spectra of GaAs:Er,O excited with different polarization along normal of <110> and <100>. (b)Excitation power dependence of the anti-Stokes PL intensity in GaAs:Er,O.

- 1 の C_{4v} 対称性より、Er-2O 以外の Er- m O ($m=1$ or/and 4)ペアが励起されたと考えられる。一方
- 2 で偏光角度が<110>に並行な励起光を照射したとき、発光は観測されなかった。1580 nm 付
- 3 近にみられる裾状の信号は、検光子で切りきれなかった励起光成分である。
- 4 フォノン吸収を介した anti-Stokes PL は基本的に 1 光子過程である。そのため、観測され
- 5 た anti-Stokes PL 強度が多光子過程であるか調べれば、フォノン吸収を介した発光が明らか
- 6 にできる。そこで Fig. 8.4(a)で得られた anti-Stokes PL について、<100>に並行な励起光の強
- 7 度を変えて測定し、その強度のパワー依存性をパワー P の冪関数 P^N を用いてフィッティン
- 8 グした。Figure 8.4(b)に anti-Stokes PL 強度のパワー依存性(黒▼)とフィッティング結果を示

1 した。解析結果 $N=1.06$ より、この anti-Stokes PL は 1 光子過程で、エネルギーはフォノンの
2 吸収によって保存される。

3 以上の結果より、 $\langle 100 \rangle$ に並行な 1594 nm の直線偏光光を GaAs:Er,O に照射したとき、Er-
4 mO ($m=1$ or/and 4) ペアが励起され、anti-Stokes PL が取り出されて系のフォノン は減少する。
5 よって、Er-O ペアの発光を高効率に取り出せれば GaAs:Er,O を冷却材料として利用できる。

6 8.3.2 PhC 共振器の光励起熱変調

7 共振器モードが共振器の大きさに依存することは Maxwell 方程式のスケール性から予想
8 される。実際、PhC の格子定数 a を変えたときに PhC ナノ共振器モードはシフトし、発光中心
9 との結合状態を通じてパーセルファクターに影響する[91,92]。これと似た効果は PhC ナノ共振
10 器周辺のみが寸法変化するときにも起こると考えられる。例として、対流と熱輻射による熱移動
11 がある場合において、PhC ナノ共振器を光励起して生じる温度変化がもたらす結果を考える。

12 PhC ナノ共振器が選択的に励起されるため、熱膨張は PhC 全体の寸法で起きるのではなく、共
13 振器およびその周辺のみが伸縮する。熱膨張によって共振器長が長くなるため、共振器モードが
14 変調される。光で励起した熱による共振器の変調は、格子定数 a を変えたときと同様にパーセル
15 ファクターに影響すると考えられる。PhC 共振器レーザー冷却においては、共振器ピークのシフ
16 トは励起光エネルギー E_{exc} からのシフト量が変調されることにあたり、光励起された熱による変
17 調はその冷却性能に関わる。そのような光励起による共振器周辺の温度変化が PhC 共振器やレ
18 ーザー冷却の特性に与える影響は明らかにされていない。そこで本節では、GaAs:Er,O 中 L3 型
19 PhC ナノ共振器と結合した Stokes PL の光励起加熱特性を明らかにすることにした。L3 型 PhC
20 ナノ共振器($a=408.75$ nm) を 633 nm で間接的に励起し、共振器と結合した Er^{3+} の Stokes PL の励
21 起強度依存性を測定・解析した。

22 Figure 8.5(a) に GaAs:Er,O/GaInP/GaAs(001) 中に形成した L3 型 PhC ナノ共振器($a=408.75$ nm) に
23 おける PL ピークの励起強度依存性を示す。励起強度 100 μW のとき、1465.8 nm に Purcell 効果
24 で増強された Stokes PL ピークが観測された。このピークは励起強度を 100~630 μW と高くする
25 につれて長波長側へシフトした。長波長シフトは、励起された GaAs、欠陥準位のキャリアおよ
26 び Er- nO ペアの無輻射緩和による加熱で共振器長が熱膨張したためと考えられる。Figure 8.5(b)
27 はピーク波長 λ_c のパワー依存性である。ピーク波長 λ_c のシフトはパワーに対して非線形的に大
28 きくなる。ピークシフト量 $\Delta\lambda$ の増加は、Bose-Einstein 分布に従って指数関数的に確率が増加す
29 る多フォノン生成過程(式(1.1))および熱膨張による Stokes シフト量 E_S 増大が考えられる。

30 多フォノン生成過程と Stokes シフト量増大が共振器モードのシフトにもたらす影響を解析す
31 るため、共振器モードを式で表して実験結果と照らし合わせた。温度変化 ΔT があるとき、共振
32 器モードは熱膨張だけではなく屈折率変化の影響も受ける。初期温度 T_0 の状態は $|0, n(T_0)\rangle$ で
33 $E_c(T_0)$ が固有エネルギー、ある温度 $T=T_0+\Delta T$ での状態は $|C_{TE}\Delta T, n(T_0+\Delta T)\rangle$ で $E_c(T)$
34 が固有エネルギーである。ここで温度 T における変調 $d\lambda$ を、初期温度 T_0 からの変化量 ΔT の 1
35 次の摂動として導入した(式(8.1))。

$$36 \quad d\lambda = C_{TE}\Delta T \quad (8.1)$$

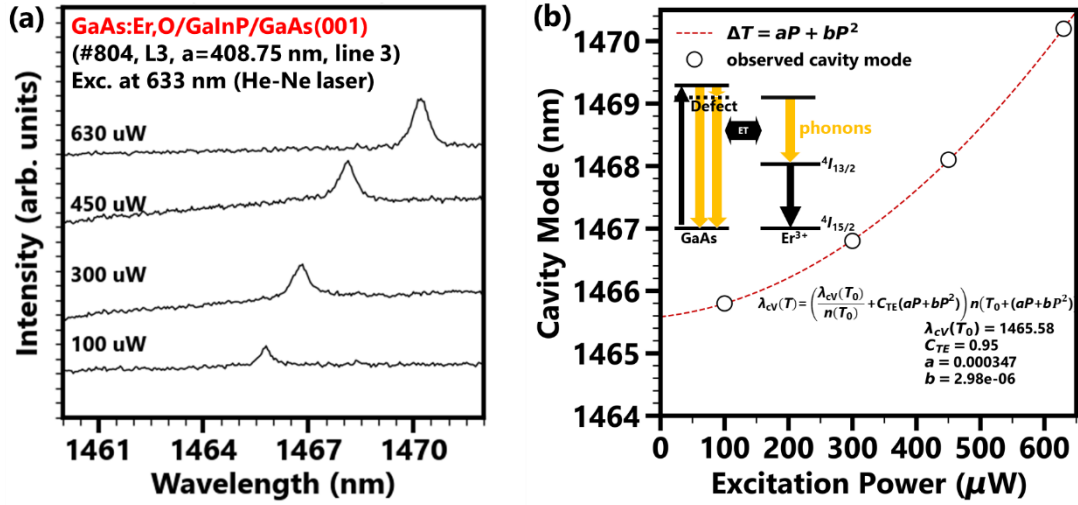


Figure 8.5 Shift of cavity mode coupled with photoluminescence as a function of excitation power. (a) Observed PL peak enhanced by Purcell effect. The origin of these peak is considered to be an inhomogeneously doped Er^{3+} in GaAs. (b) White circle indicates the cavity mode. The excitation power dependence of cavity mode was fitted by equation 8.6 and red dashed curve is the result.

- 1 C_{TE} は単位温度あたりの熱膨張シフトを表す1次の摂動係数である。なお、式8.1は共振器中の
- 2 波長の変化であるから、PhC外(真空或いは大気中)で観測される共振波長 λ_{cV} になおすため屈折
- 3 率 $n(T)$ をかけて

$$6 \quad \lambda_{cV}(T) = (\lambda_{c0} + C_{TE}\Delta T)n(T) \quad (8.2)$$

$$7 \quad \lambda_{c0} = \frac{\lambda_{cV}(T_0)}{n(T_0)}$$

- 4 と表される。 λ_{c0} は初期状態 $T=T_0$ におけるPhC共振器中での共振波長である。 $T=T_0$ (則ち $\Delta T=0$)の
- 5 ときに式(8.2)の右辺と左辺は一致する。式(8.2)から温度 T における共振器のエネルギー E_C は

$$8 \quad E_C(T) = \frac{hc}{(\lambda_{c0} + C_{TE}\Delta T)n(T)} \quad (8.4)$$

- 9 励起条件より $E_{exc} > E_C(T)$ で、Stokesシフト量 E_S は

$$10 \quad E_S = E_{exc} - E_C(T)$$

$$11 \quad = E_{exc} - \frac{hc}{(\lambda_{c0} + C_{TE}\Delta T)n(T)} \quad (8.5)$$

- 12 であるから、 ΔT が増えるにつれてStokesシフト量が増加する。 P を変数とする $\Delta T(P)$ をレート方
- 13 程式と微分方程式から求めようとする、式(1.1)とキャリア数とエネルギーの積に受動冷却を加

1 えて積分をとると、その結果として不完全ガンマ関数が現れるため、解析的にその関数 $\Delta T(P)$ を
 2 得られない。代わりに ΔT を励起パワー P の多項式(式(8.6))で表して Fig. 8.5(b)のピークシフトを
 3 フィッティングし、 $\lambda_{cv}(T_0=293\text{ K})$ や C_{TE} などのパラメータを求めた。

$$4 \quad \lambda_{cv}(T) = \left(\frac{\lambda_{cv}(T_0)}{n(T_0)} + C_{TE}(aP + bP^2) \right) n(T_0 + (aP + bP^2)) \quad (8.6)$$

5 フィッティング曲線を Fig. 8.5(b)に赤破線で示した。屈折率の温度依存性には GaAs における 1.52
 6 μm のデータを引用した[97]。励起パワー P の単位は μW とした。結果より、 $\lambda_{cv}(T_0)=1465.58\text{ nm}$ 、
 7 $C_{TE}=0.95\text{ nm/K}$ 、 $a=3.47 \times 10^{-4}$ 、 $b=2.98 \times 10^{-6}$ を得た。

8 温度変化 1 K あたりの PhC 共振器長伸長 ΔL [nm/K]は、GaAs の熱膨張係数 $5.7 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ と 293
 9 K での PhC の共振器長 $408.75\text{ nm} \times 4 = 1635\text{ nm}$ から、おおよそ 0.0091 nm/K と求まる。熱膨張シフ
 10 トを表す 1 次の摂動係数 $C_{TE}=0.95\text{ nm/K}$ は ΔL にくらべて 2 桁も大きいことから、熱膨張による
 11 実寸法の僅かな変化が共振器モードに非常に大きな変調をもたらす。

12 $a=3.47 \times 10^{-4}$ と $b=2.98 \times 10^{-6}$ より、 $P > 116\ \mu\text{W}$ において $aP < bP^2$ であるから、測定範囲 100~630
 13 μW のほぼ全域において励起パワーの 2 次の項が支配的である。GaAs:Er,O のホスト励起では
 14 $E_{exc} \approx 2E_{PL}$ でホストや欠陥準位から基底準位への緩和、及び Er のエネルギーアクセプター準位
 15 からその第 1 励起準位への Stokes シフトといった無輻射緩和過程のパスがある。これらの無輻
 16 射緩和確率、言い換えれば光による熱生成レートが式(1.1)に従って温度上昇とともに非線形的に
 17 高くなるため、温度変化 ΔT とピークシフトが非線形な傾向を示すと考えられる。

18 すなわち、発光中心に比べて高い励起光子エネルギーは Er-2O ペアを励起すると同時に多くの
 19 熱を生成し、その加熱による熱膨張で PhC 共振器が伸び、共振器モードは低エネルギー側に
 20 シフトする。GaAs:Er,O をホスト励起したとき、共振器モードのシフトの励起パワーに対する非
 21 線形性は無輻射緩和レートが Bose-Einstein 分布に従うことに由来し、共振器モードシフトの加
 22 熱への寄与は無視できる程度と考えられる。

23 8.3.3 PhC 共振器におけるレーザー冷却の増幅

24 8.3.2 では、共振器が加熱されるとき温度変化と共振器モードのシフトについて解析した。
 25 その結果より、GaAs:Er,O のホスト励起下では励起エネルギーよりも発光エネルギーがかなり小
 26 さく、共振器モード変調による Stokes シフト増加は殆ど影響がないとみなせた。このことから
 27 反対に、吸収された励起光子のエネルギーが高い効率で発光に変わる場合においては、共振器モ
 28 ードのシフトは無視できない寄与を及ぼすと考えられる。低エネルギーで冷却中心を直接励起
 29 する PhC 共振器のレーザー冷却はその一つである。その励起エネルギーから共振器モードへの
 30 anti-Stokes シフトの量は式(8.5)と符号が逆になり、その温度依存性は式(8.7)で表される。

$$31 \quad E_{AS} = E_C - E_{exc}$$

$$32 \quad = \frac{hc}{(\lambda_{c0} + C_{TE}\Delta T)n(T_0 + \Delta T)} - E_{exc}. \quad (8.7)$$

1 冷却であれば $\Delta T < 0$ であるから、PhC 共振器のレーザー冷却では温度変化 ΔT が anti-Stokes シフ
 2 ト E_{AS} を増大させる¹⁴。つまり、低温になるほど熱収縮で共振器長が短くなり、anti-Stokes シフ
 3 トが大きくなるため、冷却パワーが温度変化 ΔT に対して正帰還で増幅される可能性がある。た
 4 だ、PhC 共振器によって増強される冷却パワーを考えると、熱収縮の効果に加えて Purcell 効
 5 果も考慮しなければならない。以下では、まず Purcell 効果により増強されるレーザー冷却につ
 6 いて定式化する。そして Purcell 効果の温度依存性について検討し、実験にむけた示唆を与える。

7 ある材料のバルク状態における 1 光子過程の発光スペクトル $F(E)$ が与えられたとき、その発
 8 光パワー P_{PL} は

$$11 \quad P_{PL} = \int_0^{\infty} F(E)E dE. \quad (8.8)$$

9 Purcell 効果で発光が増幅される時、そのときの発光パワーは式(8.8)の被積分関数にファクタ
 10 ー Γ を入れて書き換えられる。

$$16 \quad P_{PL} = \int_0^{\infty} F(E)(r + \Gamma(E))E dE \quad (8.9)$$

12 r はバックグラウンド発光の量を反映し、共振器からの発光のみが得られるとき $r=0$ である。 Γ
 13 は発光の増強(禁制)率を表す Purcell ファクターで、 E_C を中心エネルギーとする Lorentzian 型ピ
 14 ークを有する。励起エネルギー E_{exc} で冷却中心を直接励起するとき、anti-Stokes および Stokes PL
 15 のパワー P_{ASPL} 、 P_{SPL} はそれぞれ

$$17 \quad P_{ASPL} = \int_{E_{exc}}^{\infty} F(E)(r + \Gamma(E))E dE, \quad (8.11)$$

$$18 \quad P_{SPL} = \int_0^{E_{exc}} F(E)(r + \Gamma(E))E dE. \quad (8.12)$$

19 共振器モードを anti-Stokes PL に合わせたとき、必ず $E_C > E_{exc}$ であるから式(8.12)の被積分関数の
 20 第 2 項は 0 になり

$$21 \quad P_{SPL} = \int_0^{E_{exc}} rF(E)E dE. \quad (8.13)$$

22 ところで冷却効率 η_c は冷却パワー P_c と吸収パワー P_{abs} の比で、また冷却パワーは発光・吸収パワー
 23 の差なので

$$24 \quad \eta_c = \frac{P_c}{P_{abs}}$$

¹⁴ 一般的な半導体ホストの分散特性 $n(T_0 + \Delta T) < n(T_0)$ を仮定した。

$$\begin{aligned}
&= \frac{P_{PL} - P_{abs}}{P_{abs}} \\
&= \frac{P_{PL}}{P_{abs}} - 1.
\end{aligned} \tag{8.14}$$

吸収パワーのうち無輻射で失われる分を P_{mis} として、また系から取り出されるフォノンエネルギー分を P_{pho} とすれば、吸収パワー P_{abs} は P_{PL} を含めたそれらの足し引きで表せられる。

$$P_{abs} = P_{PL} + P_{mis} - P_{pho} \tag{8.15}$$

すなわち冷却効率 η_c は

$$\begin{aligned}
\eta_c &= \frac{P_{PL}}{P_{PL} + P_{mis} - P_{pho}} - 1 \\
&= \frac{P_{ASPL} + P_{SPL}}{P_{ASPL} + P_{SPL} + P_{mis} - P_{pho}} - 1.
\end{aligned} \tag{8.16}$$

$P_{mis}=0$ のとき理想冷却効率 η_c^{ideal} が得られる。

$$\eta_c^{ideal} = \frac{P_{ASPL} + P_{SPL}}{P_{ASPL} + P_{SPL} - P_{pho}} - 1 \tag{8.17}$$

P_{pho} は発光と励起光のエネルギー差とスペクトルの積を用いて書けて

$$P_{pho} = \int_{E_{exc}}^{\infty} (E - E_{exc})F(E)(r + \Gamma(E))dE - \int_0^{E_{exc}} r(E_{exc} - E)F(E)dE. \tag{8.18}$$

式(8.17)に式(8.11)、(8.12)および(8.18)を代入すると Purcell 効果で増強された固体レーザー冷却の理想冷却効率もとまる。

$$\eta_c^{ideal} = \frac{\int_{E_{exc}}^{\infty} F(E)(r + \Gamma(E))EdE + \int_0^{E_{exc}} rF(E)EdE}{E_{exc} \left(\int_{E_{exc}}^{\infty} F(E)(r + \Gamma(E))dE + \int_0^{E_{exc}} rF(E)dE \right)} - 1. \tag{8.19}$$

r がエネルギーに対して無依存で、且つ発光エネルギー領域内で $\Gamma=0$ (すなわちバルク状態)のとき、式(8.19)は式(3.5)と一致する。共振器モードの理想冷却効率 $\eta_{c,cav}^{ideal}$ は式(8.19)の $r=0$ 或いは $r \ll \Gamma$ に相当する。

$$\begin{aligned}
\eta_{c,cav}^{ideal} &= \frac{\int_{E_{exc}}^{\infty} F(E)\Gamma(E)EdE}{E_{exc} \int_{E_{exc}}^{\infty} F(E)\Gamma(E)dE} - 1 \\
&= \frac{E_C}{E_{exc}} - 1.
\end{aligned} \tag{8.20}$$

すなわち、共振器の理想レーザー冷却効率はその共振器モードのエネルギーと励起エネルギーの比で決まる。例えば、冷却中心として代表的な希土類元素 Yb、Er、Tm、Ho (第1励起準位への励起エネルギーがおおよそ 1.24、0.82、0.74、0.62 eV) を冷却中心に持つ冷却材料が E_{exc} で励起され、 $E_{AS}=100$ meV だけ anti-Stokes シフトした発光があつて共振器と結合させたときを考える。 $(E_{AS}=100$ meV は現実的な anti-Stokes シフト量で、実際には 200 meV 程度の anti-Stokes シフトも観測される。本研究で扱ってきた(Yb:Y)AG では 1.18 eV (1048 nm) で励起して 1.38 eV (900 nm) の発光が観測される。) このとき、 $\eta_{c,cav}^{ideal}$ はそれぞれ 8.06、12.2、13.5、16.1% となり、いずれも PhC 共振器によってバルクにおける最大理想冷却効率の 3~4 倍の効率が得られる。また PhC 共振器の恩恵はもう一つあり、それは無輻射緩和の抑制である。発光以外の過程で失われるエネルギー P_{mis} は、多フォノン緩和と背景(不純物)吸収で発熱に費やされるパワー P_{nr} および P_{bg} の和で

$$P_{mis} = P_{nr} + P_{bg}. \quad (8.21)$$

P_{bg} は不純物濃度が極めて低い場合に 0 とみなせる。一方の P_{nr} は

$$P_{nr} \propto \frac{w_{nr}}{\Gamma w_r + w_{nr}} \quad (8.22)$$

であり、すなわち Purcell ファクターが高いほど無輻射緩和が抑制されて理想冷却効率に近づく。

次に、Purcell 効果の温度依存性を考える。Purcell 効果による自然放出確率の増大率 Γ (Purcell ファクター) が温度に依存するとき、その増大率は式(8.23)になる。

$$\Gamma(E, T) = \left(\frac{3Q(E, T)}{4\pi^2 V(T)} \left(\frac{\lambda_{cv}(T)}{n(T)} \right)^3 \right) \frac{|\vec{d} \cdot \vec{f}(\vec{r}_e)|}{|\vec{d}|} \frac{\gamma_c(T)^2}{4(E - E_c(T))^2 + \gamma_c(T)^2} \quad (8.23)$$

\vec{d} は光学遷移に関する電気双極子、 $\vec{f}(\vec{r}_e)$ は空間変数 \vec{r}_e をもつ共振器の偏光電界(複素ベクトル)、 $E(T)$ は発光エネルギーである。 Q 値($Q(T)$) は発光中心の線幅 $\gamma_e(T)$ と共振器モード線幅 $\gamma_c(T)$ の大小関係によって 3 つの場合に分けられる[98]。

$$\frac{1}{Q} = \frac{\gamma_e}{E_c} \quad (\gamma_e \gg \gamma_c)$$

$$\frac{1}{Q} \rightarrow \frac{1}{2Q_c} \quad (\gamma_e = \gamma_c)$$

$$\frac{1}{Q} \rightarrow \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_{em}(E, T)} \quad (\text{それ以外の一般的な場合})$$

Q_{em} は発光の Q 値である。モード体積 $V(T)$ は電磁波エネルギー密度 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ による定義[99]を用いて次のように再定義した。

$$V(T) = \frac{\int \mathbf{P}(\mathbf{r}, T) d\mathbf{r}}{P_{max}(T)} \quad (8.24)$$

1 P_{\max} は $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ の最大値で、共振器中の電場の局在性が高いときにモード体積 $V(T)$ は小さくなる。式
 2 (8.21)の第 1、2、3 因子はそれぞれ(i)共振器固有のパラメータ、(ii)共振器の電界に対する双極子
 3 の方向、および(iii)共振器モードに関する発光体の離調である。このうち第 1 因子が Purcell 効果
 4 の最大限界を決める。大抵の場合、第 2 因子と第 3 因子は理想化されて、共振器の性能は第 1 因
 5 子の Q/V で議論される。第 1 因子のみの増強率は Purcell が提案したファクターと一致する[100]。
 6 しかし、熱膨張を考える場合、第 3 因子は理想化出来ない。このため、通常とは異なり式(8.23)
 7 は第 2 因子のみを 1 と置ける。よって、

$$8 \quad \Gamma(E, T) = \left(\frac{3Q(E, T)}{4\pi^2 V(T)} \left(\frac{\lambda_{cv}(T)}{n(T)} \right)^3 \right) \frac{\gamma_c^2}{4(E - E_c(T))^2 + \gamma_c^2}. \quad (8.25)$$

9 が温度変調を考慮した理想 Purcell ファクターである。

10 例として希土類添加材料の 2D-PhC 中に形成した L3 型共振器を選び、式(8.25)を元にその
 11 Purcell 効果の温度依存性を考察する。希土類元素の f - f 内殻遷移に由来する発光が共振器と結合
 12 する場合、発光エネルギーは温度にほとんど依存しないとみなせる¹⁵。またその遮蔽効果によっ
 13 てその発光均一性は小さく、ホストや作製方法によっては希土類元素と共振器が強結合して Rabi
 14 振動を示す[101–103]。ただし、弱結合の範囲でなければ Purcell 効果を得られないから[104]、弱
 15 結合の範囲[105]で制御した小さな線幅 $\gamma_e(T) > \gamma_c + 4g$ を与える。 g は共振器と発光中心の結合強さ
 16 である。 $\gamma_e(T) > \gamma_c + 4g$ から Q 値は式(8.26)になる。

$$17 \quad \frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_{em}} \quad (8.26)$$

18 $Q_c > Q_{em}$ であるから、 Q_{em} が高いほど Q は高くなって $Q_c/2$ に近づく。低温になるほど発光の均一
 19 性が小さくなって Q_{em} が上昇する。

20 Purcell ファクターは第 1 因子の Q/V が最大性能を決めるから、モード体積 $V(T)$ も重要なパラ
 21 メータである。熱膨張・収縮があるときモード体積 $V(T)$ 、真空共振器波長 $\lambda_{cv}(T)$ 、屈折率 $n(T)$ が
 22 変化する。共振器中の電場プロファイルが包絡ガウシアンになるように PhC 共振器近傍の孔が
 23 調節されているとき、そのモード体積は非常に小さく $V \sim 0.69(\lambda/n)^3$ になる[106]。共振器の寸法と
 24 その固有モードが変調されたとしても、そのときの寸法変化が等方的であれば PhC のスケーリ
 25 ング性から共振モードの電場プロファイルは影響を受けない。よって、ある温度で $V \sim 0.69(\lambda/n)^3$
 26 の共振器が等方的に熱膨張・収縮するとき、モード体積 V の温度依存性はそのままの形で

$$27 \quad V(T) \sim 0.69 \left(\frac{\lambda_{cv}(T)}{n(T)} \right)^3 \quad (8.27)$$

28 である。すなわち、以上の条件においての Purcell ファクターの温度依存性は式(8.28)になる。

¹⁵ 例えば Figure 5.5 の 100–470 K における(Yb:Y)AG の anti-Stokes PL ピークの温度によるシフトは~1 nm である。

$$\Gamma(E, T) = \left(\frac{3Q_c Q_{em}(E, T)}{2.76\pi^2(Q_c + Q_{em}(E, T))} \right) \frac{\gamma_c^2}{4(E - E_c(T))^2 + \gamma_c^2} \quad (8.28)$$

式(8.28)より、その最大性能は発光体の Q_{em} によって決まる。その温度依存性は、低温になるほど Q_{em} が高くなって最大性能が向上する一方、離調があるとその性能を制限する。このことから、Purcell 効果を広い温度帯で最大限に活かすには離調を抑制する必要がある。温度に関わらず $E=E_c$ を満たして高い Purcell ファクターを保つ理想的な発光体の特性は $d\lambda \neq 0$ と $d\lambda = 0$ の場合で2つ考えられる。1 つは、シフトする共振器モードと常に結合するモードのある発光特性(エネルギー的に僅かに分裂したピークが分布したスペクトル)である。例えば、狭い均一幅を示し第1励起準位と基底準位のレベルの組み合わせが56個ある Er^{3+} を利用して実現できる可能性がある。もしこれが実現された場合、冷却($\Delta T < 0$)されて低温になるほど取り出されるフォノンエネルギー E_{AS} が増える。もう1つの特性は共振器中でピークシフトがない屈折率・熱膨張特性である。つまり式(8.2)の T に関する微分が

$$\frac{d\lambda_{cv}(T)}{dT} = C_{TE}n(T) + (\lambda_0 + C_{TE}\Delta T) \frac{dn(T)}{dT} = 0 \quad (8.29)$$

を満たす屈折率、熱膨張特性であればよい。式(8.29)を満たすには、熱膨張や屈折率変化が極めて小さいか、各々の効果が相殺する場合が考えられる。 $d\lambda \neq 0$ と $d\lambda = 0$ いずれの場合でも、低温でのフォノン吸収レート低下を Purcell ファクターの増加が上回れば冷却効率が温度変化 $\Delta T < 0$ に対して正帰還で増幅される。

以上より、高い Q/V の共振器と適した発光体の選択によって低温になるほど Purcell ファクターと冷却効率が増幅され、従来の3~4倍以上の超高効率固体レーザー冷却が実現できる。

8.4 8章まとめ

発光体が微小共振器と弱く結合したとき、Purcell 効果によってその自然放出確率が増大する。Purcell 効果による自然放出確率増大を anti-Stokes PL に適用すれば冷却が増幅され、その高い冷却パワーによりバルク状態よりも高効率かつ、より低い極低温までナノスケールの物体を冷却できると期待される。この PhC ナノ共振器のレーザー冷却はナノ冷却器、ナノ RBL、ナノ光変調素子などナノフォトニクスを始めとした広範な領域に応用できる。

本章では、まず PhC 材料 GaAs:Er,O のバルク状態での anti-Stokes PL 特性を明らかにした。 $\langle 100 \rangle$ に並行な 1594 nm の直線偏光光を GaAs:Er,O に照射したとき、 $Er-mO$ ($m=1$ or/and 4) ペアが励起され、anti-Stokes PL が取り出されて系のフォノンは減少する。このことから、 $Er-O$ ペアの発光を高効率に取り出せれば GaAs:Er,O を冷却材料として利用できる。次に、GaAs:Er,O に形成した L3 型 PhC を光で加熱したときの実験結果を解析し、Purcell 効果もたらすレーザー冷却効率の増幅を定式化した。発光中心に比べて高い励起光子エネルギーは $Er-2O$ ペアを励起すると同時に多くの熱を生成し、その加熱による熱膨張で PhC 共振器が伸び、共振器モードは低エネルギー側にシフトする。温度変化によるモードシフトを1次

1 の摂動として導入し、ホスト励起で加熱したときの実験結果を解析した。ホスト励起の場合、
2 共振器モードのシフトは励起パワーに対して非線形性を示した。その非線形性は無輻射緩
3 和レートが Bose-Einstein 分布に従うことに由来し、このとき共振器モードシフトの加熱へ
4 の寄与は無視できる程度と考えられる。一方で、冷却中心を低エネルギーで直接励起すると
5 き、高い Purcell ファクターであれば共振器が温度変化を左右する。Purcell 効果の導入によ
6 って冷却効率が再定義され、適切な共振器と発光体の組み合わせではモードシフトと Purcell
7 効果が冷却効率を大幅に増幅される。その結果、固体レーザー冷却効率は従来の 3~4 倍以
8 上になり、低温で更に増大する場合がある。
9

1 第9章 総括

2 固体レーザー冷却研究・技術は極低温までの冷却とその原始的デバイスの実証まで至り、今
3 まさに大きな発展の只中にある。明らかにされてこなかった物性の理解や新たに持ち込ま
4 れた概念との融合は、一層の高効率化と多様なアプリケーション開拓の萌芽となってその
5 発展を持続的に支える。希土類添加材料を用いたレーザー冷却における基礎物性の解明と
6 高性能化を目的として研究を遂行し、以下の知見が得られた。まず4~6章で希土類を用い
7 た固体レーザー冷却における基礎的な特性を明らかにした。

8 4章

9 冷却中心濃度の向上がその発光強度を増大させる一方、濃度消光は冷却性能の低減につな
10 がるため、固体レーザー冷却に最適な冷却中心の濃度が存在する。(Yb:Y)AG 結晶粉末では、
11 自己吸収が少なく anti-Stokes シフトと PL 強度が最大化される $x=0.06$ が最適な Yb 添加濃度
12 と明らかになった。最適励起波長 1030 nm (E3→E5)で Yb 添加濃度 $x=0.06$ の (Yb:Y)AG 結
13 晶粉末を励起したとき、Stokes 発光よりも anti-Stokes 発光が支配的となり、理想冷却効率
14 1.9%が得られた。これは室温における単結晶(Yb:Y)AG の理想冷却効率 2.1%と同等の値で、
15 十分に再吸収が抑えられた結果と考えられる。

16 5章

17 これまでのレーザー冷却研究では室温から極低温にかけての特性が注目されてきた。一方、
18 フォノン吸収確率は Bose-Einstein 分布に従うフォノン数に依存し、温度上昇に伴って指数
19 関数的に高くなる。このことから高温での強い anti-Stokes PL と高いレーザー冷却効率が
20 期待できる。実験より、高温では不均一に添加された希土類元素に由来する anti-Stokes PL
21 が増強され、このため 470 K の(Yb:Y)AG における理想冷却効率(2.2%)は 300 K での冷却
22 効率(1.3%)よりも 1.7 倍高く、同じく冷却パワーは 1.8 倍高いと明らかになった。また冷
23 却中心を Yb から Er に変えても同様に anti-Stokes PL 及び冷却効率・パワーが増強された。

24 6章

25 (Yb:Y)AP はよく知られた冷却材料である(Yb:Y)AG と構成元素が同じで、似た物性を示す。
26 大きな違いはフォノンエネルギーが(Yb:Y)AG よりも小さいことで、このため(Yb:Y)AP は
27 多フォノン緩和確率が(Yb:Y)AG よりも 6 桁低く、(Yb:Y)AG よりも低温へのレーザー冷却
28 が可能と考えられる。実験より(Yb:Y)AP は発光再吸収が(Yb:Y)AG よりも強く、その最大
29 理想レーザー冷却効率は(Yb:Y)AG と同等とわかった。他方、(Yb:Y)AP の anti-Stokes PL は
30 高エネルギーフォノンを吸収するため高温で急激に増強され、その温度特性は(Yb:Y)AG
31 よりも高い増強率を示した。さらに(Yb:Y)AP は高い光吸収係数と固有のエネルギー構造
32 により、既存の RBL 媒質である(Yb:Y)AG の 3.5 倍という高い小信号利得を実現できると
33 明らかになった。

34
35

7、8章では、冷却材料の透明スパッタ膜化及び PhC との融合による高性能化を提案した。

7章

光取り出し効率は固体レーザー冷却の成否に関わる重要なパラメータで、希土類添加材料の膜では極めて高い光取り出し効率が望める。その上、膜での冷却が実証されれば塗布型デバイスなど固体レーザー冷却の新しいプラットフォーム展開が期待できる。RF マグネトロンスパッタリング法で c-sapphire 基板上に作製された Yb:Y-Al-O 膜は高い透明性と平坦性(RMS~数 nm)を示す。その結晶相はガーネット相、単斜晶相、ペロブスカイト相に相分離するが、膜の透明性には影響せず、むしろ冷却効率をわずかに向上させる可能性が示唆された。その冷却性能を向上させるために厚膜化を試みたところ、格子歪を緩和する SL を導入した構造において、通常スパッタでは困難とされる膜厚 8.0 μm の透明厚膜作製に成功した。

8章

発光体が PhC ナノ共振器と弱く結合したとき、Purcell 効果によってその自然放出確率が增大する。これを anti-Stokes PL に適用すれば、高いレーザー冷却効率が達成されると考えられる。PhC ナノ共振器の母材に用いられる GaAs:Er,O に直線偏光が<100>に並行な 1594 nm の励起光を照射したとき、フォノン吸収を介した anti-Stokes PL が観測された。このことから、GaAs:Er,O は冷却材料として利用でき、anti-Stokes 発光を増大させる PhC ナノ共振器の母材候補である。次に GaAs:Er,O に形成された L3 型 PhC 共振器をホストの光励起で加熱し、熱膨張による変調を観測・解析した。温度上昇に伴って増える無輻射緩和による加熱が熱膨張を生じさせ、伸びた共振器のモードは低エネルギー側にシフトした。これとは逆に、加熱ではなく光によって冷却したときについて考え、anti-Stokes 発光およびレーザー冷却の増幅を定式化した。適切な共振器と発光体の組み合わせではモードシフトと Purcell 効果が冷却効率を大幅に増幅する。その結果、理想固体レーザー冷却効率は低く見積もって従来の 3~4 倍以上の超高効率になる。さらに低温では、均一幅が小さくなるために Purcell ファクターが、またモードが高エネルギー側にシフトするため anti-Stokes シフトが増大する。すなわち、冷却によって冷却性能が高くなる場合があり、それは共振器と母材の適切なペアがあれば達成できる。

最後に今後の展望と課題を記す。

室温よりも高温における anti-Stokes 発光増強とレーザー冷却効率向上は、その増強メカニズムの全容解明と併せて、高温に注目した新たなレーザー冷却のコンセプトとして受け入れられつつある。高温固体レーザー冷却デバイス、特に挙げるとすれば既に動作実証されている RBL については、(Yb:Y)AG を(Yb:Y)AP で置き換えれば直ちに世界最高出力且つ高温での安定動作が実現すると期待する。また RBL に限らず、固体レーザー冷却の広範な応用に向けては簡便かつ加工・適用性の高い材料作製手法が確立されるとよい。その観点では、スパッタ膜の実冷却が大きなブレイクスルーになり得る。実冷却に向けては本研究で作製できた透明厚膜の冷却実験を試みた上で、プロセスの清浄化、原料の高純度化或いは材料の

- 1 高効率化、大面積化、簡便化等を図るのがよいと考えられる。また PhC ナノ共振器を用い
- 2 た超高効率レーザー冷却は大変興味深いが実現までに様々な課題がある。例えば、
- 3 ➤ 共振器を励起したときの温度変化が及ぼす小さな寸法、電場プロファイル、モードシ
- 4 フト含むフォトニックバンド構造などの正確な変化
- 5 ➤ 都合の良い特性を有する発光体候補の探索・作製、共振器モードの温度依存性を考慮
- 6 した共振器設計・加工
- 7 などである。しかし、上記の課題が達成されたのであれば、前例のない高効率での光冷却に
- 8 成功する。
- 9

参考文献

- 1 [1] Y. Kimura, 人類誕生の考古学 (同成社, 2001).
- 2 [2] W. Rakang and L. Shenglong, *Sci. Am.* **248** (6), pp.86-94 (1983).
- 3 [3] 井上宇市, 日本冷凍空調設備工業連合会 (1993).
- 4 [4] 吉信中野 and 晃弘森本, *トランジスタ技術* **11**, 203–204 (2013).
- 5 [5] G.G.Stokes, *Philos.Trans.R.Soc.London* **142**, 463–562 (1852).
- 6 [6] P. Pringsheim, *Zeitschrift Für Phys.* **57** (11–12), 739–746 (1929).
- 7 [7] V.S. I., *J. Phys. USSR* **9**, 68–73 (1945).
- 8 [8] V.S. I., *J. Phys. USSR* **10**, 499–501 (1946).
- 9 [9] L. Landau, *J. Phys. USSR* **10**, 25–34 (1946).
- 10 [10] M. Sheik-Bahae and R.I. Epstein, *Laser Photonics Rev.* **3** (1–2), 67–84 (2009).
- 11 [11] H. Gauck, T.H. Gfroerer, M.J. Renn, E.A. Cornell, and K.A. Bertness, *Appl. Phys. A Mater. Sci.*
12 *Process.* **64** (2), 143–147 (1997).
- 13 [12] E. Finkeiß, M. Potemski, P. Wyder, L. Viña, and G. Weimann, *Appl. Phys. Lett.* **75** (9), 1258–
14 1260 (1999).
- 15 [13] M. Sheik-Bahae and R.I. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **92** (24), 247403 (2004).
- 16 [14] L.A. Rivlin and A.A. Zadernovsky, *Opt. Commun.* **139** (4–6), 219–222 (1997).
- 17 [15] G. Rupper, N.H. Kwong, and R. Binder, *Phys. Status Solidi* **3** (7), 2489–2493 (2006).
- 18 [16] G. Rupper, N.H. Kwong, and R. Binder, *Phys. Rev. B* **76** (24), 245203 (2007).
- 19 [17] R.I. Epstein and S. Kurtz, *Appl. Phys. Lett.* **86** (8), 081104 (2013).
- 20 [18] D.A. Bender, J.G. Cederberg, C. Wang, and M. Sheik-Bahae, *Appl. Phys. Lett.* **102** (25)(2013).
- 21 [19] S. Zhang, M. Zhukovskiy, B. Jankó, and M. Kuno, *NPG Asia Mater.* **11**, 54 (2019).
- 22 [20] B.J. Roman and M. Sheldon, *Chem. Commun.* **54** (50), 6851–6854 (2018).
- 23 [21] B.J. Roman, N.M. Villegas, K. Lytle, and M. Sheldon, *Nano Lett.* **20** (12), 8874–8879 (2020).
- 24 [22] R.I. Epstein, M.I. Buchwald, B.C. Edwards, T.R. Gosnell, and C.E. Mungan, *Nature* **377**, 500–503
25 (1995).
- 26 [23] A. Kastler, *J. Phys. Le Radium* **11** (6), 255–265 (1950).
- 27 [24] S. Yatsiv, in *Adv. Quantum Electron.*, edited by J.R. Singer (Columbia Univ., New York, 1961), pp.
28 200–213.
- 29 [25] T. Kushida and J.E. Geusic, *Phys. Rev. Lett.* **21** (16), 1172–1175 (1968).
- 30 [26] M.P. Hehlen, *Proc. SPIE* **7228**, 72280E (2008).
- 31 [27] G.H. Dieke and H.M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **2** (7), 675–686 (1963).
- 32 [28] X.X. Zhang, A. Schulte, and B.H.T. Chai, *Solid State Commun.* **89** (2), 181–184 (1994).
- 33 [29] F. Auzel, *Phys. Rev. B* **13** (7), 2809–2817 (1976).
- 34 [30] R.I. Epstein, J.J. Brown, B.C. Edwards, and A. Gibbs, *J. Appl. Phys.* **90** (9), 4815–4819 (2001).
- 35

- 1 [31] S.R. Bowman and C.E. Mungan, *Appl. Phys. B* **71**, 807–811 (2000).
- 2 [32] G. Nemova and R. Kashyap, *J. Lumin.* **164**, 99–104 (2015).
- 3 [33] G. Nemova and R. Kashyap, *J. Opt. Soc. Am. B* **31** (2), 340–348 (2014).
- 4 [34] E.S.D.L. Filho, G. Nemova, S. Loranger, and R. Kashyap, *Opt. Express* **21** (21), 24711–24720
- 5 (2013).
- 6 [35] J. Thiede, J. Distel, S.R. Greenfield, and R.I. Epstein, *Appl. Phys. Lett.* **86** (15), 154107 (2005).
- 7 [36] J. Fernández, A. Mendioroz, A. García, R. Balda, and J. Adam, *Phys. Rev. B* **62** (5), 3213–3217
- 8 (2000).
- 9 [37] S. Melgaard, D. Seletskiy, V. Polyak, Y. Asmerom, and M. Sheik-Bahae, *Opt. Express* **22** (7), 7756–
- 10 7764 (2014).
- 11 [38] S.D. Melgaard, A.R. Albrecht, M.P. Hehlen, and M. Sheik-Bahae, *Sci. Rep.* **6**, 20380 (2016).
- 12 [39] M.P. Hehlen, J. Meng, A.R. Albrecht, E.R. Lee, A. Gragossian, S.P. Love, C.E. Hamilton, R.I.
- 13 Epstein, and M. Sheik-Bahae, *Light Sci. Appl.* **7**, 15 (2018).
- 14 [40] S. Bigotta, D. Parisi, L. Bonelli, A. Toncelli, M. Tonelli, and A. Di Lieto, *J. Appl. Phys.* **100** (1),
- 15 013109 (2006).
- 16 [41] J. Fernandez, A.J. Garcia-Adeva, and R. Balda, *Phys. Rev. Lett.* **97** (3), 033001 (2006).
- 17 [42] C.W. Hoyt, M.P. Hasselbeck, M. Sheik-Bahae, R.I. Epstein, S. Greenfield, J. Thiede, J. Distel, and J.
- 18 Valencia, *J. Opt. Soc. Am. B* **20** (5), 1066 (2003).
- 19 [43] W. Patterson, B. Stefano, M. Sheik-Bahae, D. Parisi, M. Tonelli, and R. Epstein, *Opt. Express* **16**
- 20 (3), 873–881 (2011).
- 21 [44] B.C. Edwards, M.I. Buchwald, R.I. Epstein, T.R. Gosnell, and C.E. Mungan, in *Proc. 9th Annu.*
- 22 *AIAA/Utah State Univ. Conf. Small Satell.*, edited by F. Redd (Utah State University, Logan, 1995), pp.
- 23 1–9.
- 24 [45] B.C. Edwards, M.I. Buchwald, and R.I. Epstein, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (5), 2050–2055 (1998).
- 25 [46] R. Vicente, G. Nogues, J. Niot, T. Wiertz, P. Contini, and A. Gardelein, *Cryogenics (Guildf)*. **105**,
- 26 103000 (2020).
- 27 [47] S.R. Bowman, *IEEE J. Quantum Electron.* **35** (1), 115–122 (1999).
- 28 [48] Z. Yang, J. Meng, A.R. Albrecht, and M. Sheik-Bahae, *Opt. Express* **27** (2), 1392–1400 (2019).
- 29 [49] MarketsandMarkets, *Data Center Cooling Market by Solution (Air Conditioning, Chilling Unit,*
- 30 *Cooling Tower, Economizer System, Liquid Cooling System, Control System & Others), Service, Type of*
- 31 *Cooling, Data Center Type, Industry & Region - Global Forecast to 2025* (2021).
- 32 [50] K.V. Krishnaiah, E.S. De Lima Filho, Y. Ledemi, G. Nemova, Y. Messaddeq, and R. Kashyap, *Sci.*
- 33 *Rep.* **6**, 21905 (2016).
- 34 [51] M.P. Hehlen, R.I. Epstein, and H. Inoue, *Phys. Rev. B* **75** (14), 144302 (2007).
- 35 [52] X. Wang, X. Xu, Z. Zhao, B. Jiang, J. Xu, G. Zhao, P. Deng, G. Bourdet, and J.C. Chanteloup, *Opt.*
- 36 *Mater. (Amst)*. **29** (12), 1662–1666 (2007).

- 1 [53] F.D. Patel, E.C. Honea, J. Speth, S.A. Payne, R. Hutcheson, and R. Equall, *IEEE J. Quantum*
2 *Electron.* **37** (1), 135–144 (2001).
- 3 [54] X. Zeng, G. Zhao, X. Xu, H. Li, J. Xu, Z. Zhao, X. He, H. Pang, M. Jie, and C. Yan, *J. Cryst.*
4 *Growth* **274**, 106–112 (2005).
- 5 [55] Y.F. Chen, P.K. Lim, S.J. Lim, Y.J. Yang, L.J. Hu, H.P. Chiang, and W.S. Tse, *J. Raman Spectrosc.*
6 **34** (11), 882–885 (2003).
- 7 [56] Y. Iida, A. Towata, T. Tsugoshi, and M. Furukawa, *Vib. Spectrosc.* **19** (2), 399–405 (1999).
- 8 [57] J. Arvanitidis, K. Papagelis, D. Christofilos, H. Kimura, G.A. Kourouklis, and S. Ves, *Phys. Status*
9 *Solidi Basic Res.* **241** (14), 3149–3154 (2004).
- 10 [58] N. Yamada, S. Shionoya, and T. Kushida, *J. Phys. Soc. Japan* **32** (6), 1577–1586 (1972).
- 11 [59] T. Kushida, *J. Phys. Soc. Japan* **34** (5), 1327–1333 (1973).
- 12 [60] P. Goel, R. Mittal, N. Choudhury, and S.L. Chaplot, *J. Phys. Condens. Matter* **22** (6), 065401 (2010).
- 13 [61] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (5), 751–767 (1976).
- 14 [62] J. Suda, O. Kamishima, K. Hamaoka, I. Matsubara, T. Hattori, and T. Sato, *J. Phys. Soc. Japan* **72**
15 (6), 1418–1422 (2003).
- 16 [63] Y. Wang, R. Hrubiak, S. Turczyński, D.A. Pawlak, M. Malinowski, D. Włodarczyk, K.M. Kosyl, W.
17 Paszkowicz, H. Przybylińska, A. Wittlin, A. Kaminska, Y. Zhydachevskyy, M.G. Brik, L. Li, C.G. Ma,
18 and A. Suchocki, *Acta Mater.* **165**, 346–361 (2019).
- 19 [64] X. Zhan, Z. Li, B. Liu, J. Wang, Y. Zhou, and Z. Hu, *J. Am. Ceram. Soc.* **95** (4), 1429–1434 (2012).
- 20 [65] D.E. McCumber, *Phys. Rev.* **136** (4A), 16–19 (1964).
- 21 [66] E. Balliu, A. Thontakudi, J.M. Knall, and M.J.F. Digonnet, *Proc. SPIE* **10936**, 109360J (2019).
- 22 [67] Y. Nakayama, Y. Harada, and T. Kita, *Opt. Express* **27** (24), 34961–34973 (2019).
- 23 [68] T. Miyakawa and D.L. Dexter, *Phys. Rev. B* **1** (7), 2961–2969 (1970).
- 24 [69] T. Kushida, *J. Phys. Soc. Japan* **34** (5), 1318–1326 (1973).
- 25 [70] G. Boulon, Y. Guyot, H. Canibano, S. Hraiech, and A. Yoshikawa, *J. Opt. Soc. Am. B* **25** (5), 884
26 (2008).
- 27 [71] D. V. Seletskiy, S.D. Melgaard, S. Bigotta, A. Di Lieto, M. Tonelli, and M. Sheik-Bahae, *Nat.*
28 *Photonics* **4**, 161–164 (2010).
- 29 [72] S. Rostami, A.R. Albrecht, A. Volpi, and M. Sheik-Bahae, *Photonics Res.* **7** (4), 445–451 (2019).
- 30 [73] A.T.M.A. Rahman and P.F. Barker, *Nat. Photonics* **11**, 634–638 (2017).
- 31 [74] J. Knall, P.-B. Vigneron, M. Engholm, P.D. Dragic, N. Yu, J. Ballato, M. Bernier, and M.J.F.
32 Digonnet, *Opt. Lett.* **45** (5), 1092–1095 (2020).
- 33 [75] J. Knall, M. Engholm, T. Boilard, M. Bernier, P.-B. Vigneron, N. Yu, P.D. Dragic, J. Ballato, and
34 M.J.F. Digonnet, *Optica* **8** (6), 830 (2021).
- 35 [76] X. Xu, Z. Zhao, J. Xu, and P. Deng, *Solid State Commun.* **130** (8), 529–532 (2004).
- 36 [77] Y. Song, N. Zong, K. Liu, Z. Wang, X. Wang, Y. Bo, Q. Peng, and Z. Xu, *Opt. Mater. Express* **10**

- 1 (7), 1522 (2020).
- 2 [78] Y. Shi, D. Ma, A.P. Song, B. Wheaton, M. Bauchy, and S.R. Elliott, *J. Non. Cryst. Solids* **528**,
3 119760 (2020).
- 4 [79] W.M. Yim and R.J. Paff, *J. Appl. Phys.* **45** (3), 1456–1457 (1974).
- 5 [80] B.A. Movchan and A.V. Demchishin, *Fiz. Met. Met.* **28**, 653–660 (1969).
- 6 [81] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **11** (4), 666–670 (1974).
- 7 [82] J.A. Thornton, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239–260 (1977).
- 8 [83] A. Volpi, A. Di Lieto, and M. Tonelli, *Opt. Express* **23** (7), 8216 (2015).
- 9 [84] M. Kaczkan, M. Malinowski, A. Suchocki, D.A. Pawlak, and S. Turczyński, *J. Alloys Compd.* **842**,
10 155893 (2020).
- 11 [85] K. SHINODA and J. AKEDO, *J. Surf. Finish. Soc. Japan* **69** (11), 478–484 (2018).
- 12 [86] X. Xu, Z. Zhao, J. Xu, and P. Deng, *J. Cryst. Growth* **257** (3–4), 272–275 (2003).
- 13 [87] M.P. Hehlen, M. Sheik-Bahae, R.I. Epstein, S.D. Melgaard, and D. V. Seletskiy, *J. Mater. Chem. C* **1**
14 (45), 7471–7478 (2013).
- 15 [88] G. Rupper, N.H. Kwong, and R. Binder, *Phys. Rev. Lett.* **97** (11), 117401 (2006).
- 16 [89] J. Zhang, D. Li, R. Chen, and Q. Xiong, *Nature* **493** (7433), 504–508 (2013).
- 17 [90] Y. V. Morozov, S. Zhang, A. Pant, B. Jankó, S.D. Melgaard, D.A. Bender, P.J. Pauzauskie, and M.
18 Kuno, *Nature* **570** (7762), E60–E61 (2019).
- 19 [91] E.M. Purcell, H.C. Torrey, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **69**, 37–38 (1946).
- 20 [92] M. Ogawa, J. Tatebayashi, N. Fujioka, R. Higashi, M. Fujita, S. Noda, D. Timmerman, S. Ichikawa,
21 and Y. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* **116** (18), 181102 (2020).
- 22 [93] X.L. Ruan and M. Kaviany, *J. Heat Transfer* **129** (1), 3–10 (2007).
- 23 [94] R.A. Hogg, K. Takahei, A. Taguchi, and Y. Horikoshi, in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (1996), pp.
24 167–172.
- 25 [95] K. Takahei, A. Taguchi, Y. Horikoshi, and J. Nakata, *J. Appl. Phys.* **76** (7), 4332–4339 (1994).
- 26 [96] R.A. Hogg, K. Takahei, A. Taguchi, and Y. Horikoshi, *Appl. Phys. Lett.* **68** (23), 3317–3319 (1996).
- 27 [97] J.A. Mccauley, V.M. Donnelly, M. Vernon, I. Taha, T.B. Laboratories, M. Avenue, and M. Hill,
28 *Phys. Rev. B* **49** (11), 7408–7417 (1994).
- 29 [98] J.-M. Lourtioz, H. Benisty, V. Berger, J.-M. Gerard, D. Maystre, A. Tchelnokov, and D. Pagnoux,
30 *Photonic Crystals: Towards Nanoscale Photonic Devices*, 2nd ed. (Springer Berlin Heidelberg, 2008).
- 31 [99] J.S. Foresi and L.C. Kimerling, *Nature* **390**, 143–145 (1997).
- 32 [100] E.M. Purcell, in *Proc. Am. Phys. Soc.* (1946), p. 681.
- 33 [101] A. Perrot, P. Goldner, D. Giaume, M. Lovrić, C. Andriamiadamanana, R.R. Gonçalves, and A.
34 Ferrier, *Phys. Rev. Lett.* **111** (20), 203601 (2013).
- 35 [102] J.G. Bartholomew, K. De Oliveira Lima, A. Ferrier, and P. Goldner, *Nano Lett.* **17** (2), 778–787
36 (2017).

1 [103] T. Zhong, J.M. Kindem, E. Miyazono, and A. Faraon, *Nat. Commun.* **6** (May), 1–6 (2015).
2 [104] J. Gérard and G. Panzarini, *Phys. Rev. B* **60** (19), 13276–13279 (1999).
3 [105] D. Press, S. Götzinger, S. Reitzenstein, C. Hofmann, A. Löffler, M. Kamp, A. Forchel, and Y.
4 Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **98** (11), 117402 (2007).
5 [106] Y. Akahane, T. Asano, B.S. Song, and S. Noda, *Nature* **425**, 944–947 (2003).
6 [107] P. Kisliuk and C.A. Moore, *Phys. Rev.* **160** (2), 307–312 (1967).
7 [108] M.J. Weber, *Phys. Rev. B* **8** (1), 54–64 (1973).
8 [109] F. Auzel, *J. Lumin.* **66–67**, 224–227 (2000).
9 [110] F. Auzel, *Chem. Rev.* **104** (1), 139–173 (2004).
10
11

付録 A Anti-Stokes PL の高温特性の熱分布との比較

本論文 5 章では、anti-Stokes PL の高温における増強をフォノン数増加による anti-Stokes レート向上とエネルギー移動で説明した。それらは Yb:YAP や Er:YAG における anti-Stokes 発光の温度特性と今のところ矛盾しない。ここでは、さらなる検証として、電子の熱分布を anti-Stokes 発光増強の起源として一旦仮定し、実験値と熱分布を比較する。

フェルミエネルギー E_f の系でエネルギー E_i の電子の分布数 n_i は $E_i - E_f \gg k_B T$ (Boltzmann 近似) が成り立つとき Boltzmann 分布関数で与えられる。

$$n_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i - E_f}{k_B T}\right)}{Z}. \quad (\text{A.1})$$

Z は規格化定数である。(A.1) より、エネルギー $E_j > E_i$ を有する電子の分布数との比は

$$\frac{n_j}{n_i} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{A.2})$$

である。ところで、発光強度 $F(E_i)$ は n_i と発光遷移レート A_i の積である。

$$F(E_i) = A_i n_i. \quad (\text{A.3})$$

以上の(A.2)と(A.3)より、発光強度 $F(E_j)$ および $F(E_i)$ の比 r と電子分布数の比は

$$r = \frac{F(E_j)}{F(E_i)} = \frac{A_j}{A_i} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ji}}{k_B T}\right) \quad (\text{A.4})$$

の関係がある。ここで遷移エネルギーの差 $\Delta E_{ji} = E_j - E_i$ を定義した。希土類元素の遮蔽された 4f 軌道電子の場合のように発光遷移レート A が試料温度 T に無依存なとき、電子が熱分布するのであれば、 ΔE_{ji} は既知なため直ちに r の概形が得られる。すなわち、Yb:YAG における anti-Stokes PL の高温での増強が、輻射緩和よりも十分に速い電子-フォノン相互作用のみによるのであれば、測定スペクトルから得られる r と式(A.4)右辺が一致するはずである。

1030 nm ($E_3 \rightarrow E_5$) で共鳴励起された Yb:YAG 中 Yb_{ideal} の $E_5 \rightarrow E_1$ (968 nm; 1.2808 eV)、 $E_6 \rightarrow E_1$ (940 nm; 1.3189 eV) および $E_7 \rightarrow E_1$ (913 nm, 1.3579 eV) 遷移に起因する anti-Stokes PL ピーク強度の比 r と式(A.4)による各々のフィッティング結果(破線)を Fig. A.1(a) に示した。 Yb_{ideal} の $E_7 \rightarrow E_1$ 遷移と $E_5 \rightarrow E_1$ 遷移の発光の比 r を $r_{75,\text{ideal}}$ とし、他も同様に定義した。各遷移のピークは実験で得られた PL スペクトルを 5 章の手法で解析して求められた。また解析で同時に得られる Yb_{inh} の成分も異なる遷移エネルギー間で比 r をとり、それらは Fig. A.1(b) に示した。Figure A.1(b) は片対数プロットであることに注意されたい。 $r_{76,\text{inh}}$ は $E_7 \rightarrow E_1$ 遷移の背

1 景発光と E6→E1 遷移の背景発光強度の比で、他も同じである。なお、E6→E1 遷移の発光
 2 が単峰性でなく Lorentzian 型関数では解析が困難なため、式(5.1)の第 1 項を Gaussian に置
 3 き換えて解析した。

4 Figure A.1(a)より、Yb:YAG 中 Yb_{ideal} の anti-Stokes 発光強度比について $r_{75,ideal}$ は熱分布と
 5 よく一致するが、 $r_{65,ideal}$ は 300 K 以上でも加速度的に増加し、フィッティングカーブとは概
 6 形すら異なる。一方の Yb_{ih} による発光について $r_{76,ih}$ は 210~470 K において殆ど一定だが、
 7 $r_{75,ih}$ および $r_{65,ih}$ (Fig. A.1(b))は 240 K 以上で温度上昇に伴い急激に減衰する。これらは Yb_{ideal}
 8 の E5→E1 遷移発光が高温になるにつれて減衰する一方、968 nm 近辺の Yb_{ih} による anti-
 9 Stokes 発光が 940 と 913 nm 近辺の anti-Stokes 発光と比べて劇的に強くなることに当たる。

10 式(A.4)と観測された anti-Stokes PL 強度比 r_{65} では概形すら異なることから、anti-Stokes PL
 11 増強の起源は Yb_{ideal} における電子の熱分布のみではないと考えられる。むしろ、 r_{65} の増加
 12 と Yb_{ih} の発光強度比 $r_{75,ih}$ および $r_{65,ih}$ の急激な減衰と符合することから、E5 から不均一中心
 13 Yb_{ih} への速いエネルギー移動が示唆される。つまり 250 K 以上の高温において、Yb_{ideal} の E3
 14 の電子が E5 へ共鳴励起され、その一部が高次励起準位へフォノン吸収を介してアップコン
 15 バージョンされた後、E5 から基底準位へ輻射緩和するよりも速くそのエネルギーが Yb_{ih} へ
 16 と輸送される。

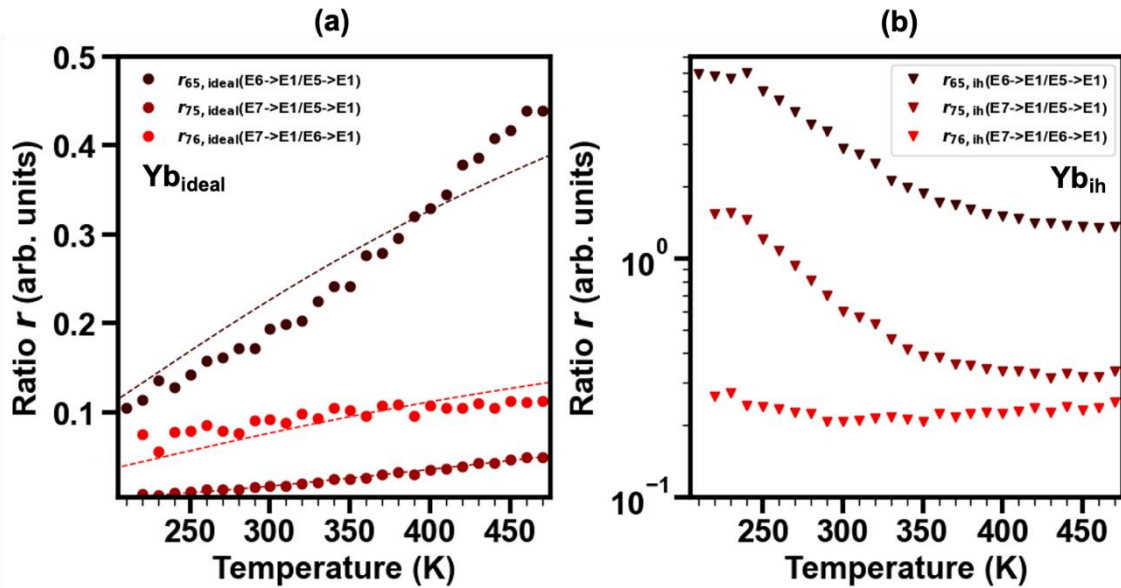


Figure A.1 Temperature dependence of PL intensity ratio r and analysis by the equation (A.4). (a) Comparison between the ratio $r_{ji,ideal}$ of integrated PL peak intensity and Boltzmann distribution function (dashed) as a function of temperature. (b) The ratio $r_{ji,ih}$ of PL originated from inhomogeneously distributed Yb ions (Yb_{ih}) plotted as same manner with (a).

17

18

1 発表論文リスト

2 発表論文

- 3 1. **Yuta Nakayama**, Nozomu Nakagawa, Yuji Matsuo, Toshiyuki Kaizu, Yukihiro Harada, Tsuguo Ishihara, and
4 Takashi Kita " Yb-doped Y–Al–O thin films with a self-organized columnar structure and their anti-Stokes
5 photoluminescence properties", *AIP Adv.*, accepted (2022)
- 6 2. **Yuta Nakayama**, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Yb-doped yttrium aluminum perovskite for radiation
7 balanced laser application"*Proceedings of SPIE* **11702**,117020K(2021)
- 8 3. **Yuta Nakayama**, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "An energy transfer accompanied by phonon absorption in
9 ytterbium-doped yttrium aluminum perovskite for optical refrigeration", *Applied Physics Letter* **117**(4),
10 041104(2020)
- 11 4. **Yuta Nakayama**, Nozomu Nakagawa, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Properties of Anti-Stokes
12 Photoluminescence and Ideal Laser Cooling Performance in Yb-Doped Yttrium Aluminum Garnet Thin Film",
13 *Journal of the Society of Material Science Japan* **69**(10), pp.727-732 (2020)
- 14 5. **Yuta Nakayama**, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Enhancement of laser cooling efficiency in rare-earth-
15 doped oxide at elevated high temperature", *Proceedings of SPIE* **11298**, 112980B(2020)
- 16 6. **Yuta Nakayama**, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Improving laser cooling efficiencies of Yb-doped yttrium
17 aluminum garnet by utilizing non-resonant anti-Stokes emission at high temperatures", *Optics Express* **27**(24),
18 pp. 34961-34973 (2019)
- 19 7. **Yuta Nakayama**, Kota Terada, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Ideal laser cooling efficiency utilizing anti-
20 Stokes luminescence in yb-doped yttrium aluminum garnet powder crystals", *Journal of the Society of Material
21 Science Japan* **68**(10), pp.762-766 (2019)

22 国際学会発表

- 23 1. **Yuta Nakayama**, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Yb-doped yttrium aluminum perovskite for
24 radiation-balanced laser application", *SPIE. Photonics West 2021* (2021) **Oral Presentation**
- 25 2. Takashi Kita and **Yuta Nakayama** "Laser cooling efficiency of Yb-doped yttrium aluminum oxide
26 crystals", *SPIE. Photonics West 2021* (2021) **Invited Oral Presentation**
- 27 3. **Yuta Nakayama**, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Enhancement of laser cooling efficiency in rare-
28 earth-doped oxide at elevated high temperature", *SPIE. Photonics West 2020* (2020) **Invited Oral
29 Presentation**
- 30 4. **Yuta Nakayama**, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Laser cooling utilizing anti-Stokes
31 photoluminescence in yb-doped yttrium aluminum garnet", *SemiconNano2019* (2019)
- 32 5. **Yuta Nakayama**, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Optical refrigeration in Yb-doped oxides", *Strategic
33 Partner Forum* (2018)
- 34 6. **Yuta Nakayama**, "Laser cooling in Yb-doped oxides using anti-Stokes luminescence", *3rd Bilateral
35 Workshop on Research Exchange between Kobe University and National Taiwan University* (2018)

- 1 7. **Yuta Nakayama**, Kota Terada, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Laser cooling in Y3Al5O12 using
2 anti-Stokes luminescence" *EXCON2018* (2018)

3
4 国内学会発表

- 5 1. **中山雄太**, 薩井篤, 松尾裕治, 原田幸弘, 喜多隆 "エピタキシャル成長を利用した固体レーザー冷却用
6 高品質 Yb:Y-Al-O 厚膜の作製" 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (2021)
- 7 2. **Yuta Nakayama**, Masayuki Ogawa, Yukihiro Harada, Jun Tatebayashi, Yasufumi Fujiwara, and Takashi
8 Kita "Anti-Stokes Photoluminescence of GaAs:Er,O for Laser Cooling in Photonic Crystal Nano-Cavity"
9 第40回電子材料シンポジウム(40th EMS) (2021)
- 10 3. **中山雄太**, 原田幸弘, 石原嗣生, 喜多隆 "相分離した Yb 添加 Y-Al-O 透明薄膜における結晶相間エ
11 ネルギー移動" 第68回応用物理学会春季学術講演会 (2021)
- 12 4. **中山雄太**, 原田幸弘, 石原嗣生, 喜多隆 "固体レーザー冷却用 Yb 添加 YAIO 透明薄膜の作製と評
13 価" 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会 2020 年度第3回研究会 (2021)
- 14 5. **中山雄太** "Anti-Stokes PL 過程を介したレーザー冷却の歴史" 応用物理学会 *KOSEN SC* 第2回 VR
15 学術講演会 (2020)
- 16 6. **Yuta Nakayama**, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Anti-Stokes PL via energy transfer accompanying a
17 phonon absorption in ytterbium doped yttrium aluminum perovskite" 第39回電子材料シンポジウム(39th
18 EMS) (2020)
- 19 7. **中山雄太**, 中川望夢, 原田幸弘, 喜多隆 "Yb 添加 YAG-YAM 共晶透明薄膜における anti-Stokes PL
20 過程と理想レーザー冷却効率" 第67回応用物理学会春季学術講演会 (2020)
- 21 8. **中山雄太**, 原田幸弘, 喜多隆 "(Yb:Y)AG セラミックスにおける Anti-Stokes PL 過程" 第30回光物性研
22 究会 (2019)
- 23 9. 中川望夢, **中山雄太**, 原田幸弘, 喜多隆 "(Yb:Y)AG 薄膜からの強い Anti-Stokes PL とレーザー冷却
24 特性" 第30回光物性研究会 (2019)
- 25 10. **Yuta Nakayama**, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Efficient laser cooling in rare-earth doped oxides at
26 high temperature" 第38回電子材料シンポジウム(38th EMS) (2019)
- 27 11. **中山雄太**, 原田幸弘, 喜多隆 "(Yb:Y)AG における高温での anti-Stokes PL 増強メカニズム" 第80回
28 応用物理学会秋季学術講演会 (2019)
- 29 12. **中山雄太**, 安藤達人, 寺田康太, 原田幸弘, 喜多隆 "(Yb:Y)AG おける高温での Anti-Stokes PL 増強"
30 第66回応用物理学会春季学術講演会 (2019)
- 31 13. **中山雄太**, 寺田康太, 海津利行, 原田幸弘, 喜多隆 "Yb 添加 Y-Al-O 化合物における固体レーザー冷
32 却" 若手フロンティア研究会 2018 (2018)
- 33 14. **Yuta Nakayama**, Tatsuhito Ando, Kota Terada, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Laser cooling in Yb-
34 doped yttrium aluminum compounds" 第37回電子材料シンポジウム(37th EMS) (2018)

- 1 15. 中山雄太、寺田康太、原田幸弘、喜多隆 "Yb 添加 Yttrium-Aluminum 化合物による固体レーザー冷却
2 " 日本材料学会 平成 30 年度半導体エレクトロニクス部門委員会 第 1 回研究会 (2018)
3 16. 中山雄太、寺田康太、原田幸弘、喜多隆 "YAG:Yb における anti-Stokes PL の励起波長依存性" 第 65
4 回応用物理学会春季学術講演会 (2017)
5 17. 中山雄太、原田幸弘、喜多隆 "YAG:Yb におけるアンチストークス発光" 第 28 回光物性研究会 (2017)
6 18. Yuta Nakayama, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Anti-Stokes photoluminescence in yb-doped yttrium
7 aluminum garnet" 第 36 回電子材料シンポジウム(36th EMS) (2017)
8 19. 中山雄太、尾崎勝也、石原嗣生、原田幸弘、喜多隆 "レーザー冷却に向けた Yb 添加 YAG の作製"
9 応用物理学会関西支部 平成 29 年度第 1 回講演会 (2017)

10

11 受賞歴

- 12 1. [EMS Award] Yuta Nakayama, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Efficient laser cooling in rare-earth
13 doped oxides at high temperature" 第 38 回電子材料シンポジウム(38th EMS) (2019)
14 2. [Best Poster Award] Yuta Nakayama, Yukihiro Harada, and Takashi Kita "Laser cooling utilizing anti-
15 Stokes photoluminescence in yb-doped yttrium aluminum garnet", *SemiconNano2019* (2019)
16 3. [学生優秀講演賞] 中山雄太、寺田康太、原田幸弘、喜多隆 "Yb 添加 Yttrium-Aluminum 化合物による固
17 体レーザー冷却" 日本材料学会 平成 30 年度半導体エレクトロニクス部門委員会 第 1 回研究会 (2018)
18

1 謝辞

2 本研究を行うにあたり、数多くの挑戦の機会を与えて頂き、また実験結果の考察から学会発表、論文執筆に至るまで多大なるご指導を賜りました神戸大学工学研究科教授、喜多隆先生に心より感謝致します。

4 日頃のディスカッション、学会発表、論文執筆、博士後期課程への進路決定等々において多くのご助言と指導を頂き、また機会が合ったときには素敵なお食事会にも度々招待して下さいなど、充実した研究室生活を送る上で必要不可欠な存在であった神戸大学工学研究科助教、原田幸弘先生に心より感謝致します。

7 研究基盤センターにおける XRD 装置、RAMAN、FE-SEM の使用方法をご指導頂き、私のリクエストにも度々応えて頂いた神戸大学研究基盤センター助教、海津利行先生に心より感謝致します。

9 研究室に配属された直後の右も左もわからない私にどこになにかがあるか、どのように使えばよいかを丁寧に教えてくださった、神戸大学工学研究科特任助教、朝日重雄先生に深く感謝致します。

11 学会参加や出張、RA の手続きなど、まるで研究室の母のように手厚く研究生生活をサポートして下さいった事務補佐員の鶴佳代子さんに深く感謝致します。

14 フォトニック結晶と固体レーザー冷却の融合的研究は大阪大学マテリアル生産科学専攻教授 藤原康文先生の研究室との共同研究であり、博士後期課程最後の2年間では大変お世話になりました。

16 高品質なエピタキシャル試料を快くお貸し下さった大阪大学教授 藤原康文先生、

17 顕微 PL 測定系の感度について活発に議論いただいた同准教授 館林潤先生、

18 光学系の創造的なアレンジで沢山の刺激を頂いた特別研究員(当時) 小川雅之様

19 にこの場を借りて心より深く御礼申し上げます。

21 セラミックス試料の作製、XRD 測定、断面 SEM 像撮影でお世話になり、それらの結果に関する議論して頂いた兵庫工業技術センター、石原嗣生様に深く感謝致します。

24 私の博士学生としての生活は 2/3 がコロナ禍に見舞われ、米国留学が叶わなかったことなどは大変に残念でした。それでも新たな人と出会い、非常に有意義な博士学生生活を送れたのは、応用物理学会 KOSEN SC のメンバー、ご支援くださった公益財団法人 応用物理学会、および KOSEN SC 設立時に背中を押してくださった先生方のお陰です。応用物理学会 KOSEN SC のメンバーのうちでは特に立ち上げから一緒だった東京大学 D3 福澤亮太君、九州大学 D3 中村健太郎君、北海道大学 D2 蒲生浩憲君、東京大学 D1 金田真悟君、神戸大学 M2 野尻佑生君には厚く御礼を申し上げます。

33 神戸大学博士論文

34 「希土類添加材料における固体レーザー冷却の基礎特性と高性能化」全97頁

35 提出日 2022年01月20日

36 本博士論文が神戸大学機関リポジトリ Kernel にて掲載される場合、掲載登録日(公開日)はりポジトリの該当ページ上に掲載されます。

38 ©中山雄太

39 本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。