



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。



(別紙様式 3)

(氏名：中山雄太 NO. 1)

論文内容の要旨

氏 名 中山 雄太

専 攻 電気電子工学

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

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

指導教員 喜多 隆

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

人間が火で温度を操作するようになったのは初期旧石器時代(紀元前23~43万年前)といわれる。その一方で、発見されている最古の冷却手法は紀元前2500年頃と最近で、現代に住まう我々が日常的に恩恵を受けている主な冷却技術は産業革命期以降~19世紀に発明されたものばかりである。つまり人類史のスケールで見れば冷却できるようになったのはつい最近で、温度の制御法は進化の途にある。

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に活用され、まさに現代文明を支える要素技術の一つである。環境変化や情報通信技術の利用増等に伴って、その市場規模は年々拡大している。Peltier冷却やStirling冷凍機などの冷却技術は熱を運ぶので所謂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 を取り出すため、冷却過程で熱が発生しない。つまり固体レーザー冷却のデバイスは排熱が不要なためコンパクト化が容易で、既存冷却技術の置き換えや、ユニークな特徴を活かして多彩な冷却需要にも応えることが期待される。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年になって Yb-doped yttrium lithium fluoride が 89 K ま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レーザー冷却デバイス[optical refrigerator (光冷却器)、radiation balanced laser (RBL または自己冷却レーザー)]が実証された。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、一層の高効率化と多様なアプリケーション開拓が待たれる。そうした進歩では、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必須である。

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、ホスト結晶に依存する基礎特性解明とスパッタ膜や PhC による高性能化を目的とした。1~3 章を序論、試料作製、評価手法に割り、4~8 章で本研究の主たる結果について議論し、9 章で本研究を総括した。

(4 章) まず、本研究で主に取り扱った Yb-doped yttrium aluminum garnet [(Yb:Y)AG]の粉末結晶における最適な Yb 添加濃度を明らかにした。(Yb:Y)AG は実冷却および RBL の動作実証が報告されている冷却材料で、フッ化物結晶に比べて高い熱伝導率、化学的に安定で作製が簡易といった特徴がある。発光体の発光中心濃度を高めるとその発光強度が増大される一方、再吸収確率も高まるため、固体レーザー冷却に最適な冷却中心の濃度が存在する。(Y:Yb)AG 結晶粉末では、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 添加濃度と明らかになった。最適励起波長 1030 nm (E3→E5)で (Y:Yb)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、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(Y:Yb)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。

(5 章) 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

(氏名: 中山雄太 NO. 2)

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。

(6章) 高温での冷却性能向上が明らかになった Yb:YAG と構成元素が同じで、似た物性を示す材料が 3 つある。Yb-doped yttrium aluminum perovskite [(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 よりも低温へのレーザー冷却が可能と考えられる。そこで (Yb:Y)AP の anti-Stokes 発光およびレーザー冷却効率、RBL 利得を(Yb:Y)AG と比較し明らかにした。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急激に増強され、その温度特性は(Yb:Y)AG よりも高い増強率を示した。さらに(Yb:Y)AP の高い光吸収係数と固有のエネルギー構造により、(Yb:Y)AG の 3.5 倍という高い小信号利得を実現できる。

(7章) 6 章までに明らかにした基礎特性からは、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。また応用範囲が広い膜での冷却が実証されれば、塗布型固体レーザー冷却などの新しいプラットフォームに向かう展開が期待できる。そこで radio frequency (RF)マグネトロンスパッタリング法を用いて Yb:Y-Al-O を作製した。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)を示した。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。

(8章) 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:Er₂O₃ 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

(氏名: 中山雄太 NO. 3)

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:Er₂O₃ 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:Er₂O₃ 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して、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。

氏名	中山 雄太		
論文 題目	希土類添加材料のレーザー冷却の基礎特性と高性能化		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	喜多 隆
	副査	教授	藤井 稔
	副査	教授	北村 雅季
	副査		
印			
要 旨			
<p>本論文は9章から構成され、各章の概要は以下に示す通りである。</p> <p>第1章は序論として研究背景と本研究の位置づけを述べている。物質の温度制御は、基礎研究から実用にいたらあらゆるシーンで利用されている極めて基本的な制御の一つである。従来の温度制御は、「制御する側」から「制御される側」に熱、すなわち、フォノンの移動である。熱の移動である限りは、系において熱エネルギーは保存される。一方、熱（フォノン）の生成と消滅を自在に制御できれば、系を開放した温度制御が可能になり、その応用は極めて広い。一般に、固体物理では光励起によってフォノンの生成・消滅は可能であり、エネルギーの Stokes（フォノン吸収）と anti-Stokes（フォノン消滅）として知られている。本研究は、レーザー励起による高効率な anti-Stokes 発光を利用してフォノンを消滅させる新しいタイプの固体の冷却を目指した研究を行うことを目的としている。これまでの固体レーザー冷却研究はいかにして極低温を実現するかが目標とされ、2016年に Yb-doped yttrium lithium fluoride で 89 K の極低温冷却が報告された。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、ホスト結晶に依存する基礎特性を明らかにするとともに、薄膜やフォトニック結晶 (PhC) の利用による高性能化を行った。</p> <p>第2章では本研究で使用した希土類添加酸化物の作製方法について述べている。また、第3章は研究で用いた分光学的評価手法について述べている。具体的には、下記の章の内容とともに述べる。</p> <p>第4章では、本研究で主に取り扱った Yb-doped yttrium aluminum garnet [(Yb:Y)AG]の粉末結晶における最適な Yb 添加濃度を明らかにした。(Yb:Y)AG はこれまでに冷却や radiation balanced laser (RBL) の動作実証が報告されている冷却材料で、単結晶材料でレーザー冷却特性が注目されているフッ化物結晶に比べて熱伝導性に優れ、化学的にも安定であり作製が簡易である。希土類添加材量では発光体の発光中心濃度を高めると発光強度が強くなるとともに再吸収効果も顕著になるため、固体レーザー冷却に最適な濃度が存在する。(Y:Yb)AG 結晶粉末では、自己吸収が少なく anti-Stokes シフトと PL 強度が最大化されるのは Yb₂O₃ モル比 x が 0.06 の時であることを明らかにした。励起波長 1030 nm (E3→E5) で (Y:Yb)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、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(Y:Yb)AG の理想冷却効率 2.1% と同等の値である。以降の章ではこの最適な Yb 添加濃度を採用した。</p> <p>5章では、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は強い anti-Stokes 発光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 発光が増強され、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 倍高くなることが明らかになった。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。</p>			

氏名	中山 雄太
<p>6章では、高温での冷却性能向上が明らかになった(Y:Yb)AGと構成元素が同じで、似た物性を示す材料が3つある。Yb-doped yttrium aluminum perovskite [(Yb:Y)AP]はその3つの内で最も低フォノンエネルギーの材料のため、(Yb:Y)APの多フォノン緩和確率は(Yb:Y)AGに比べ6桁程度低く、より低温へのレーザー冷却が可能である。そこで (Yb:Y)AP の anti-Stokes 発光およびレーザー冷却効率と RBL 利得を (Yb:Y)AG と比較した。実験より (Yb:Y)AP は発光再吸収が (Yb:Y)AG よりも強く、その最大理想レーザー冷却効率は (Yb:Y)AG と同等であることが明らかになった。一方、(Yb:Y)AP の anti-Stokes 発光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著しく増強した。さらに、(Yb:Y)AP の高い光吸収係数と固有のエネルギー構造により (Yb:Y)AG の 3.5 倍という高い小信号利得を実現した。</p> <p>7章では実用上非常に重要になる薄膜結晶におけるレーザー冷却特性を調べた。6章までに明らかにした基礎特性より、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 が期待されることが明らかになった。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は薄膜が好ましい。また応用範囲が広い膜での冷却が実証できれば、塗布型固体レーザー冷却などの新しいプラットフォームに向かう展開が期待できる。そこで radio frequency (RF)マグネトロンスパッタリング法を用いて Yb:Y-Al-O 膜を作製した。RF マグネトロンスパッタリング法で c-sapphire 基板上に作製した Yb:Y-Al-O 膜は高い透明性と平坦性(RMS 粗さ nm)を示した。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、むしろ冷却効率を向上させる可能性が明らかになった。また、冷却性能を向上させるために厚膜化を実現するため格子歪を緩和する初期層を導入した多層構造を提案し、膜厚 8.0 μm の透明厚膜作製に成功した。</p> <p>8章では、より冷却性能を向上させるために anti-Stokes 発光のマニピュレーションを目指した。具体的には、PhC を駆使したナノ共振器において光が共振器モードと弱く結合したときにあらわれる Purcell 効果によって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。実験では 2 次元 PhC ナノ共振器を有する GaAs;Er,O を利用した。GaAs;Er,O に対して <100> 直線偏光の 1594 nm の励起光を照射したとき anti-Stokes PL が観測された。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。系の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場合を考慮して、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して、従来の 3~4 倍以上の超高効率になることが明らかになった。さらに冷却されると均一性が小さくなるために Purcell ファクターが増加するとともに、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、正帰還によって冷却性能が極めて高くなる可能性があることを明らかにした。</p> <p>9章では以上の結果を総括している。</p>	
<p>本研究で得られた知見は、固体のレーザー冷却で有望である希土類添加材料における冷却性能の基礎特性を明らかにするとともに、薄膜化あるいは PhC 導入による冷却性能向上に向けた非常に重要な成果を得たものであり、工学的に価値のあるものである。提出された論文は工学研究科学学位論文基準を満たしており、学位申請者の中山雄太は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。</p>	