

# Cr<sup>2+</sup>添加カルコゲン化物を用いた中赤外レーザーの開発と展望

湯本 正樹

国立研究開発法人理化学研究所 (〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1)

## Development and prospect of mid-IR solid-state laser with Cr<sup>2+</sup> doped chalcogenide

Masaki YUMOTO

RIKEN, 2-14 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198

**Abstract:** Cr<sup>2+</sup> doped II-VI chalcogenides are attractive laser media for direct access to the mid-infrared (IR) region. They possess a broad fluorescence spectrum and a large stimulated-emission cross section. Using them as laser media allows us to obtain superb tunable laser and femtosecond laser capabilities in the mid-IR region. This paper reviews the optical properties of Cr<sup>2+</sup> doped II-VI chalcogenides, pump sources, the recent progress of Cr<sup>2+</sup> doped II-VI chalcogenide lasers, and our mid-IR lasers using Cr:ZnSe and Cr:CdSe.

**Key Words:** Solid-state laser, Mid-IR pulse laser, Tunable laser, Cr<sup>2+</sup> doped chalcogenide

### 1. はじめに

中赤外領域 (2-20 μm) は、分子の指紋領域の異名を持つ。これは、分子固有の振動・回転準位に起因する吸収スペクトルが中赤外領域に無数に存在しているためであり、この波長領域で発振するレーザー光源は、環境計測、医療応用、レーザープロセッシング等の様々な応用研究への利用が期待されている。中赤外レーザー光源には、小型な量子カスケードレーザーをはじめ、Er<sup>3+</sup>や Tm<sup>3+</sup>添加ファイバーレーザー、差周波発生や光パラメトリック発振を利用した非線形波長変換システム等、様々な光源が開発されている。中でも、近年、遷移金属イオン添加カルコゲン化物をレーザー材料に用いた中赤外固体レーザーの研究開発の進展が目覚ましい。遷移金属イオン添加カルコゲン化物には、Cr:ZnSe, Fe:ZnS, Fe:CdTe など 10 種類以上の材料がこれまでに報告されている<sup>1)</sup>。これらの材料は、中赤外領域で広帯域な蛍光スペクトルと大きな誘導放出断面積を併せ持つため、非線形波長変換法を利用せずに、波長可変レーザーや超短パルスレーザーが実現できる<sup>2)</sup>。

本研究では、近年、高出力化、高強度化が進んでいる Cr<sup>2+</sup>添加カルコゲン化物をレーザー媒質とする中赤外レーザーを中心に、材料の光学特性や光源の開発動向、また著者らの光源開発の実例と将来展望について紹介する。

### 2. 光学特性と励起光源

Cr<sup>2+</sup>を ZnSe や ZnS 等のカルコゲン化物に添加すると、ホスト材料の結晶場と Cr<sup>2+</sup>の間に働くクーロン場の強い相互作用により、レーザー上準位が広いエネルギーバンド構造を形成する<sup>3)</sup>。これにより、ブロードな吸収・発光スペクトルが得られ、波長可変レーザー材料となる。また Cr<sup>2+</sup>は四面体サイトに存在し、反転対称性がないことから、大きな誘導放出断面積と数 μs の短い上準位寿命を有する。表 1 に、Cr<sup>2+</sup>添加カルコゲン化物の基本的な光学特性を示す。いずれの材料も、吸収スペクトルと蛍光スペクトルは、それぞれ 1.5~2 μm と 2~3.5 μm の広い中赤外領域に現れる。また誘導放出断面積が 1.0×10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup>を超える材料

表 1 Cr<sup>2+</sup>添加カルコゲン化物の光学特性

	Cr:ZnSe	Cr:ZnS	Cr:CdS	Cr:CdSe	Cr:ZnTe
Peak absorption cross section $\sigma$ ( $\times 10^{-18}$ cm <sup>2</sup> )	1.1	1.0	1.5	1.9	1.2
Peak absorption wavelength $\lambda$ (μm)	1.77	1.69	1.85	1.92	1.79
Bandwidth $\Delta\lambda_{\text{abs}}$ (μm)	0.35	0.32	0.41	0.44	0.34
Peak emission cross section $\sigma$ ( $\times 10^{-18}$ cm <sup>2</sup> )	1.3	1.4	1.3	1.1	1.9
Peak emission wavelength $\lambda$ (μm)	2.45	2.35	2.6	2.75	2.4
Bandwidth $\Delta\lambda_{\text{em}}$ (μm)	0.86	0.82	1.1	1.2	0.87
Lifetime at 300 K (μs)	5.5	4.3	1.2	3.7	3

も多い。この値は、近赤外領域の代表的な波長可変レーザー材料である  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  の誘導放出断面積に比べて3倍以上も大きな値である。

図1に  $\text{Cr:ZnSe}$ ,  $\text{Cr:ZnS}$ ,  $\text{Cr:CdSe}$  の吸収スペクトルと励起光源の発振領域を示す。これらのレーザー材料は、吸収スペクトル領域が約  $1.5\sim 2.0\ \mu\text{m}$  と広帯域なため、様々な励起光源が利用できる。ナノ秒パルス動作では、 $\text{Tm:YAG}$  レーザー、 $\text{Ho:YAG}$  レーザー、 $\text{Tm:YALO}$  レーザー等の  $2\ \mu\text{m}$  固体パルスレーザーがよく利用されている。また CW やモードロック動作の場合、 $1.9\ \mu\text{m-Tm}$  ファイバーレーザーや  $1.5\ \mu\text{m-Er}$  ファイバーレーザーが用いられる。また最近では半導体レーザー (Laser diode : LD) 技術の進展に伴い、 $1.5\ \mu\text{m-LD}$  励起方式の導入も進んでいる。

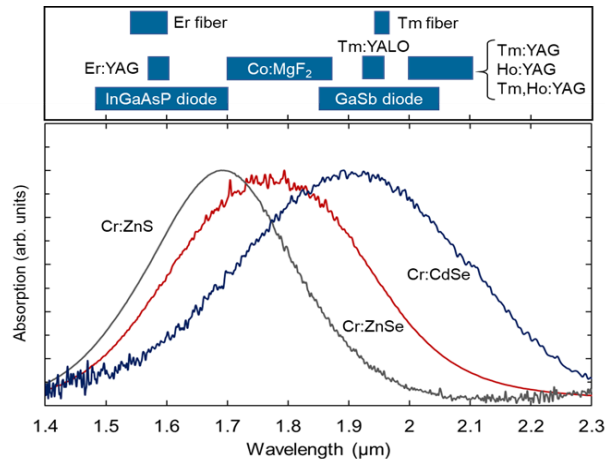


図1  $\text{Cr}^{2+}$ 添加カルコゲン化物の吸収スペクトルと励起光源

### 3. 電子波長可変 $\text{Cr:ZnSe}$ レーザー

我々は、音響光学波長可変フィルター (Acousto-Optic Tunable Filter: AOTF) を波長選択素子として  $\text{Cr:ZnSe}$  レーザーに利用した電子波長可変  $\text{Cr:ZnSe}$  レーザーを開発した<sup>4)</sup>。  $\text{Cr:ZnSe}$  レーザーの共振器は、出力ミラー、凹面ミラー、全反射ミラー、 $\text{Cr:ZnSe}$  をそして AOTF で構成される。  $\text{Cr:ZnSe}$  の励起光源には LD 端面励起型  $\text{Tm:YAG}$  パルスレーザーを用いた<sup>5)</sup>。波長選択に AOTF を利用する電子波長制御法は、音響光学媒質内の音響波による光の回折現象を利用している。 AOTF に印加する高周波 (Radio frequency: RF) の周波数とパワーを、独立制御することで、レーザーの発振波長と出力を任意に制御できる。ここでは、電子波長制御法の詳細な説明は参考文献4に譲る。電子波長可変  $\text{Cr:ZnSe}$  レーザーの波長可変域を図2に示す。 AOTF に印加する RF を  $36.2\sim 46.8\ \text{MHz}$  の間で変化させると、  $\text{Cr:ZnSe}$  レーザーの発振波長が  $2.12\sim 2.70\ \mu\text{m}$  の領域で制御できることが確認された。  $\text{Cr:ZnSe}$  の中心利得近傍の  $2.41\ \mu\text{m}$  で最大出力エネルギーは  $7.9\ \text{mJ}$  が得られた。このときのエネルギー変換効率は約  $33\%$  に達し、空間プロファイルは  $\text{TEM}_{00}$  であった。また  $2.4\ \mu\text{m}$  以外の波長領域においても  $\text{TEM}_{00}$  のビームプロファイルが得られた。

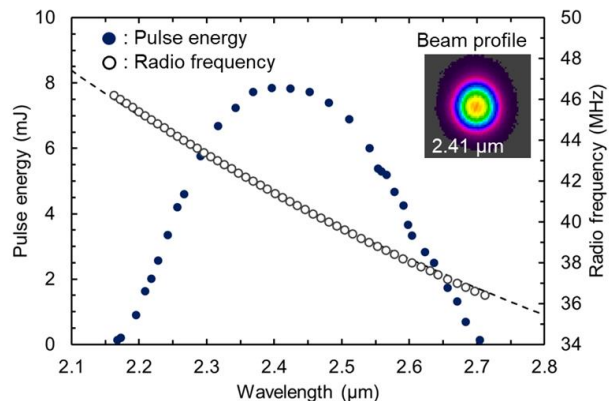
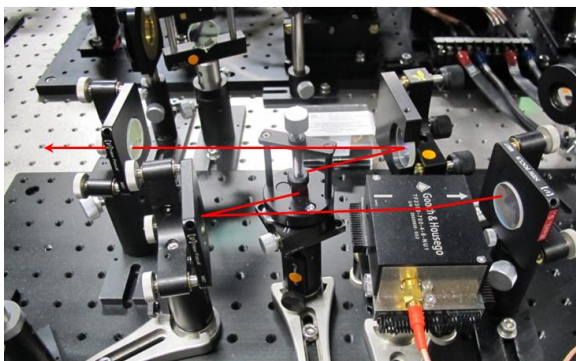


図2 電子波長可変  $\text{Cr:ZnSe}$  レーザーと波長可変領域

#### 4. Cr:ZnSe/Cr:CdSe 複合材料によるレーザー発振

Cr<sup>2+</sup>添加カルコゲン化物の吸収・蛍光スペクトル領域は、ホスト材料によって異なる。例えば Cr:ZnSe と Cr:CdSe の蛍光スペクトルは、それぞれ 2.1~3.0 μm と 2.2~3.4 μm に現れる。また図 1 から分かるように、Cr:ZnSe と Cr:CdSe の吸収スペクトルは、それぞれ 1.6~2.0 μm と 1.7~2.2 μm に現れ、1.7~2.0 μm の帯域では吸収スペクトルが重なる。この波長域で発振するレーザーは、Cr:ZnSe と Cr:CdSe の励起光源として利用でき、それらを一つの共振器内で用いれば両方の特性をレーザー発振に活せる。すなわち、Cr:ZnSe と Cr:CdSe を同時に利用することで、より広い中赤外領域でレーザー発振が可能になる。このような複数のレーザー材料を利用する手法は、1968 年に Kaminskii らによって、近赤外領域で報告されているが、中赤外領域においては本研究で初めて実証された。

本実験では 2 μm-Q スイッチ動作 Tm:YAG レーザーを励起光源に用いた。またレーザー共振器は、出力ミラー、2 枚の凹面ミラー、波長選択用反射型回折格子を用いて Z 字型のレーザー共振器を構成した。2 枚の凹面ミラー間に、Cr:ZnSe と Cr:CdSe を配置した。図 3 に Cr:ZnSe と Cr:CdSe を、それぞれ単体で、レーザー共振器内で利用した場合と、同時に利用した場合の波長可変領域を示す。Cr:ZnSe、Cr:CdSe を単体で用いた場合の波長可変領域は、それぞれ 2.12~2.80 μm、2.19~3.0 μm であった。一方、Cr:ZnSe と Cr:CdSe を同時にレーザー材料として利用すると 2.12~2.91 μm の波長変域が得られた。これは Cr:ZnSe に加えて Cr:CdSe を共振器内に配置したことにより、長波長側へ波長可変領域が拡張されたことを示す。

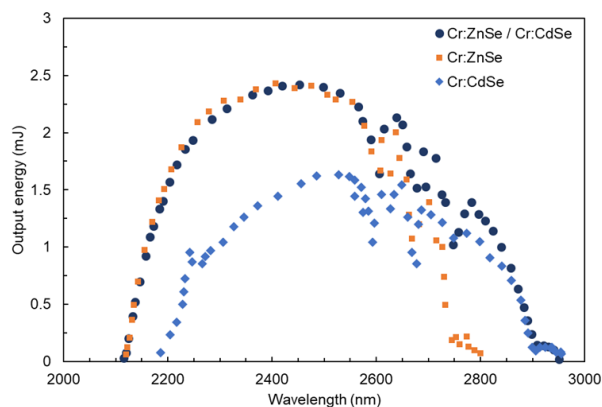


図 3 Cr:ZnSe/Cr:CdSe による複合材料を用いた場合の波長可変領域

#### 5. まとめと今後の展望

Cr<sup>2+</sup>添加カルコゲン化物を中心に、光学特性、励起光源について述べ、著者らが開発した電子波長可変 Cr:ZnSe レーザー、Cr:ZnSe と Cr:CdSe を同時に利用した中赤外レーザーの出力特性や波長可変領域について紹介した。現在、Cr<sup>2+</sup>カルコゲン化物の特性を生かして、様々な時間領域の中赤外パルスレーザーや、高出力中赤外レーザーの研究が進んでいる。今後、光源の発展に伴い、環境計測や微量ガス検出、そして高次高調波発生の励起光源といった応用分野に、これらの中赤外レーザーが活用されるであろう。また Cr<sup>2+</sup>だけでなく Fe<sup>2+</sup>をカルコゲン材料に添加した中赤外レーザー材料の研究も進んでおり、今後も中赤外レーザーの光源研究のさらなる発展が期待される。

#### 謝 辞

本研究は、国立研究開発法人理化学研究所 量子制御技術開発チームの和田智之チームリーダー、斎藤徳人上級研究員、この場をお借りして感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) S. B. Mirov, V. V. Fedorov, D. V. Martyshkin, I. S. Moskalev, M. S. Mirov, and V. P. Gapontsev: Opt. Express. **1** 898 (2011).
- 2) S. B. Mirov, I. S. Moskalev, S. Vasilyev, V. Smolski, V. V. Fedorov, D. Martyshkin, J. Peppers, M. Mirov, A. Dergachev, and V. Gapontsev: IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **24**, 1601829 (2018).
- 3) B. Henderson and G. Imbusch: *Electronic Centres in a Vibrating Crystalline Environment*, in *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 1989, Clarendon Press: Oxford. p. 184-257.
- 4) M. Yumoto, N. Saito, U. Takagi and S. Wada: Opt. Express **23**, 25009 (2015).
- 5) Y. Okabayashi, Y. Tomihari, S. Imai, M. Yumoto, S. Wada, and Y. Furukawa, Proc. SPIE LASE, paper 11664-2 (2021).