

氏 名 MARILOU MACASIEB CADATAL

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1188 号

学位授与の日付 平成 20 年 9 月 30 日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Vacuum ultraviolet optical properties of micro-pulling
down method-grown Nd³⁺-doped fluoride crystals

論文審査委員	主 査 教授	岡本 裕巳
	准教授	繁政 英治
	准教授	菱川 明栄
	教授	西 信之
	教授	猿倉 信彦（大阪大学）
	教授	横谷 篤至（宮崎大学）

論文内容の要旨

In 1977, Yang and De Luca proposed the feasibility of generating tunable laser sources spanning the wavelength range from 165 to 260 nm by using rare-earth doped wide band gap dielectric hosts. Their proposal that was purely based on spectroscopic data resulted to the first rare-earth doped fluoride laser in the ultraviolet region (250-400nm) using $\text{Ce}^{3+}:\text{YLiF}_4$ in 1979. Succeeding research have resulted to tunable ultraviolet rare-earth doped fluoride lasers such as $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSAF}$ and $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCAF}$. The feasibility of having a tunable vacuum ultraviolet (100-190nm) laser from rare-earth doped fluorides have been confirmed by the first demonstration of 172-nm emission from $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ in 1985 and a second report in 1992 after improvement of the pumping scheme. Over twenty years after the first report, research is still geared towards finding a suitable host for the development of the shortest wavelength solid-state laser. This work aims to identify Nd^{3+} -doped fluoride hosts that could serve as the shortest wavelength solid-state laser material. Among the fluoride hosts that this work considers are YLiF_4 , LaF_3 , and $(\text{La}_{1-x},\text{Ba}_x)\text{F}_{3-x}$. Their optical properties in the vacuum ultraviolet region are characterized in terms of transparency, fluorescence spectra, and lifetime. Although, $\text{Nd}^{3+}:\text{YLiF}_4$ is found to be sufficiently transparent in the vacuum ultraviolet region with a long lifetime (21.7ns), it has a longer wavelength absorption edge and its fluorescence emission at around 181 nm is longer than the reported emission from $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$. Based on this preliminary study, a new material is developed, which is $\text{Nd}^{3+}:(\text{La}_{1-x},\text{Ba}_x)\text{F}_{3-x}$ ($x=0.1$) or $\text{Nd}^{3+}:(\text{La}_{0.9},\text{Ba}_{0.1})\text{F}_{2.9}$. LaF_3 is mixed with BaF_2 in order to shift the absorption edge to a shorter wavelength. For the growth of this new material, the micro-pulling down method was utilized because it is capable of fast and economical crystal growth. Characterization of the vacuum ultraviolet optical properties of $\text{Nd}^{3+}:(\text{La}_{0.9},\text{Ba}_{0.1})\text{F}_{2.9}$ reveals that it has a shorter wavelength absorption edge at 180 nm with better transparency in the vacuum ultraviolet region, a more intense and broader vacuum ultraviolet fluorescence with a bandwidth of 12 nm, thereby enabling better tunability and amplification of as short as 4.3 fs pulses. Its emission wavelength at 178 nm is, however, longer and its fluorescence decay time at 6.1 ns is faster. In this regard, $\text{Nd}^{3+}:(\text{La}_{0.9},\text{Ba}_{0.1})\text{F}_{2.9}$ would be more suitable as a vacuum ultraviolet scintillator because of its high light yield and fast decay time. To investigate the feasibility of a solid-state pump source, a CZ method-grown $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ cut into a cuboid was excited by the third harmonics of a (290 nm) Ti:sapphire regenerative amplifier. Fluorescence characteristics are similar for the femtosecond and nanosecond pumping schemes. However, for the femtosecond case, fluorescence could have been through frequency up-conversion by energy transfer. The effect of doping concentration was also investigated both in the infrared and vacuum ultraviolet regions. The effect of Nd^{3+} concentration needs further study in order to identify whether concentration quenching would play an important role in improving light yield in the vacuum ultraviolet region. By carrying out further work in this direction, the optimum concentration level would be determined. With the improvement of the quality and size of Nd^{3+} -doped fluorides, an efficient and reliable vacuum ultraviolet laser will be realizable.

論文の審査結果の要旨

本論文は, "Vacuum ultraviolet optical properties of micro-pulling down method-grown, Nd³⁺-doped fluoride crystals," と題し, 7章から構成されている。

第1章では研究の動機等の説明がされ, 第2章では固体レーザー用フッ化物. また第3章ではシンチレーターに関する本論文の背景について記述がある。まず深紫外 (DUV) 及び真空紫外 (VUV) 領域のレーザー及びシンチレーターに関する研究の背景と, 本研究の目的が述べられている。あわせて, 希土類を添加したフッ化物の一般的性質についてまとめられている。DUV及びVUV領域のレーザーは研究及び産業応用への有用性から注目を集めているが, 現在の利用可能な光源は, 波長可変性, 出力, システムの簡便性の点で様々な問題点があるのが現状である。希土類を添加したフッ化物からVUV領域の光が放出される例が報告されているが, 様々な理由によりそれに続く研究がなされていない。一方, シンチレーターについては, 様々な材料が開発されてきたが, 現在でも高速かつ高出力のシンチレーターの開発は常に研究, 医療, 産業等様々な分野で求められている。以上を背景に本研究では, 数種のフッ化物材料に対し, DUV及びVUV領域のレーザー材料とシンチレーターとしての特性を調べることを目的としている。また, そのためにMicro-pulling down法を用いて結晶作成したと述べている。

第4章では本論文で用いられた結晶作成技術, 第5章では測定方法に関して説明され, 第6章で結果がまとめて示されている。

まず, Czochralski法で作成されたNd³⁺:LaF₃及びNd³⁺:YLiF₄のDUV及びVUV領域における光学特性に関する結果について述べている。Nd³⁺:LaF₃の発光のピークは172 nmで, 寿命は9.85 nsと求められた。一方, Nd³⁺:YLiF₄の発光のピークは181 nm及び185 nmに見られ, 寿命は21.8 nsであった。両者とも157 nm (F₂レーザー発振波長) 付近に強い吸収を示し, 励起パルス (ナノ秒F₂レーザー) の減衰時間に比べ長い発光寿命を持ち, 照射中のカラーセンターの形成もないことから, F₂レーザー励起によるDUV及びVUVレーザー放出材料の候補としてこの二つが有望であると結論している。

更に望ましい特性を有する結晶を開発すべく, Nd³⁺:(La_{1-x}Ba_x)F_{3-x}結晶の作成に取り組み, フッ化物成長用に改良したmicro-PD法を用いて, Nd³⁺:(La_{1-x}Ba_x)F_{3-x} (x=0.1)結晶の成長に成功している。結晶の成長にあたっては, グラファイトのるつぼを用い, ArおよびCF₄雰囲気で行うなどの工夫がなされた。またNd³⁺:LaF₃についても同様の方法により結晶を作成して比較を行っている。その結果, 両者とも長さ20 mm, 直径2 mmの結晶の作成に成功している。こうして得た結晶の透過・発光スペクトルを実測し, 以下の結果を得ている。

Nd³⁺:(La_{1-x}Ba_x)F_{3-x} (x=0.1)の透過スペクトルの短波長側は164 nmで立ち上がり, ナノ秒F₂レーザー励起による発光スペクトルでは178 nmをピークに幅広い波長領域での発光が観測された。従って, Nd³⁺:(La_{1-x}Ba_x)F_{3-x} (x=0.1)が新しい有望なVUVシンチレーターおよび固体レーザー材料であると結論づけている。また, VUVストリークカメラの分光実験システムをデザインし, 本研究で初めてVUV領域における時間分解発光スペクトルを測定している。このシステムでNd³⁺:(La_{1-x}Ba_x)F_{3-x} (x=0.1)に関して測定を行った結果, その発光寿命は6.2 nsであり, 同じ方法で得られたNd³⁺:LaF₃結晶の発光寿命8.9 nsに比べ短いことを明らかにしている。更に, 励起光源をフェムト秒レーザー光源 (波長290 nm) にしたところ, 多光子

励起によるNd³⁺:LaF₃からの発光が観測されることが明らかとなり、新たな励起スキームの可能性を示唆するものとなった。

第7章では、本研究で得られた結果をまとめ、今後の展望について述べている。

以上、本研究では、VUV 領域における新材料の開発とその光学特性の測定を通して、波長可変の固体レーザー材料、シンチレーターの開発の可能性を切り開いたものであり、提出論文はこの研究分野への貢献するところの大きい独創性あるものである。またその成果は2報が主著論文として国際誌に掲載されている他に、3報の論文が発表されている。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分に価値のあるものと認められる。