

JAERI-Research

2003-023



JP0350702



レーザー結晶の直接接合法に関する研究  
—接合型YVO<sub>4</sub>イットリウムオルソバナデートレーザー結晶の評価—

2003年11月

杉山 僚・奈良 康永

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibarakiken 319-1195, Japan.

レーザー結晶の直接接合法に関する研究  
—接合型  $\text{YVO}_4$  イットリウムオルソバナデートレーザー結晶の評価—

日本原子力研究所関西研究所光量子科学研究センター

杉山 僚・奈良 康永

(2003年10月 1日受理)

高ピーク出力レーザーに用いられている  $\text{Nd:YVO}_4$  結晶に母結晶の  $\text{YVO}_4$  を接合して、熱除去特性の優れた集積型レーザー結晶の作成を行なった。この  $\text{YVO}_4$  結晶の接合法では、これまでの化学処理に代わる新たなドライエッチング処理を適用した。接合時の熱処理では、熱化学反応によって析出するバナジン酸水和物を抑制するため、処理温度の最適化が必要であった。接合後の結晶については、光学特性並びにレーザー発振特性を評価すると共に、TEM(透過型電子顕微鏡)による拡大観察を行なった。その結果、集積化型  $\text{Nd:YVO}_4$  結晶は良好な熱伝達特性を有し、通常の結晶で引き起こされるような熱破壊を生じることなく、出力増加できることを明らかにした。

Feasibility Study of a Direct Bonding Method for Laser Crystals  
- Evaluations of YVO<sub>4</sub> Yttrium Orthovanadate Bonded Laser Crystals -

Akira SUGIYAMA and Yasunaga NARA

Advanced Photon Research Center  
Kansai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Kizu-cho, Souraku-gun, Kyoto

(Received October 1, 2003)

We succeeded in fabrication of an integrated laser crystal with good heat conductivity by bonding two kinds of crystals; one is neodymium-doped YVO<sub>4</sub> crystal (Nd: YVO<sub>4</sub>) which is used for high peak power lasers and another is its host crystal YVO<sub>4</sub>. Instead of conventional chemical etching, dry etching technique using an argon ion beam has been newly developed for the bonding of these crystals. It is essential for the heat treatment of this bonding to optimize the processing temperature for preventing vanadic acid precipitation due to thermo-chemical reaction. Optical characteristics of the bonded crystals were investigated. Bonded interface of the crystal was also observed with a transmission electron microscope (TEM). Through this experimental study, we made it clear that thermal conductivity of the integrated Nd: YVO<sub>4</sub>/YVO<sub>4</sub> crystal is much improved and the crystal possesses good lasing capability of increasing laser output without destruction of crystals due to thermal stress.

Keywords: Direct Bonding, Laser Crystal, Nd : YVO<sub>4</sub>, TEM, EDX

## 目 次

1. はじめに	1
2. 直接接合法	2
2. 1. 接合面析出物測定	3
3. 接合部評価	5
3. 1. 透過波面測定	5
3. 2. 散乱光測定	5
3. 3. レーザー発振試験	7
4. 考察	8
4. 1. 有限要素法による熱解析	8
4. 2. 接合部 TEM 観察及び EDX 分析	11
5. 結論	13
謝辞	13
参考文献	14

Contents

1 . Introduction . . . . . 1

2 . Direct Bonding Method . . . . . 2

    2 . 1 . ESCA Measurements for Precipitated Chemicals . . . . . 3

3 . Evaluations of Bonded Region . . . . . 5

    3 . 1 . Transverse Wavefront Measurements . . . . . 5

    3 . 2 . Optical Scattering Measurements . . . . . 5

    3 . 3 . Laser Oscillation Performances . . . . . 7

4 . Discussion . . . . . 8

    4 . 1 . Thermal Analysis with a Finite Element Method . . . . . 8

    4 . 2 . TEM Observation and EDX Analysis . . . . . 11

5 . Conclusion . . . . . 13

Acknowledgement . . . . . 13

References . . . . . 14

## 1. はじめに

ネオジウムイオンを添加したイットリウムオルソバナデート(Nd:YVO<sub>4</sub>)結晶は、半導体レーザー励起型の固体レーザーとしては最も効率的なレーザー素子の1つとして研究されている。このNd:YVO<sub>4</sub>結晶は、代表的なレーザー結晶のNd:YAGあるいはNd:YLF結晶と比較して、Fig. 1に示すように大きな吸収断面積を有し、またスペクトル幅が広いことから結晶の厚さを薄く出来るだけでなく励起波長 809nm における半導体レーザーの温度制御依存性を低くできる長所がある。母結晶の YVO<sub>4</sub> はジルコン型の結晶構造をもつことから、結晶軸と電場方向の違いによって異なる吸収・発光特性を示し、レーザー発振時の偏光特性は両方向が平行 (E//C) で極大となる。この偏光特性は、レーザー共振器内に非線形結晶を配置した高効率の第2高調波発生を可能にするだけでなく、レーザー光の短パルス化においても望ましい特性である。しかし、マイクロチップレーザーとしてのNd:YVO<sub>4</sub>結晶の致命的な欠点は、熱による破壊が起こりやすいことである。熱除去特性を高めるために薄く加工したYVO<sub>4</sub>結晶の熱伝導率は、YAG結晶に比べて1/2程度と小さく、結晶の周囲からの熱伝導では、十分に励起時の発熱を除去することはできない。

一方、光量子科学研究センターで開発中のYb:YLF結晶を用いたレーザー光の短パルス化では、レーザー発振に強励起が必要である。YLF結晶もYVO<sub>4</sub>結晶に似たシーライト構造を有し、同様な偏光特性を示す。しかし、Ybイオンの高ドープが可能なYb:YLF結晶においても、YVO<sub>4</sub>結晶と同程度の熱伝導率であることから、同様に熱による素子の破壊が生じやすいと考えられる。

これらのレーザー結晶において、熱の除去特性を改善する1つの方法として、我々は直接接合法の研究を行なっている。これまでの酸化物結晶の接合には、光学研磨後の接合面のエッチングに化学処理法を用いてきた<sup>1,2)</sup>。しかしこの化学処理による直接接合法では、接合する結晶ごとに応じたエッチング剤の選定と処理時間の最適化が必須であり、最適な条件だしが煩雑なだけでなく、人体に有害な強酸や強アルカリ性の水溶液を使用することから、危険かつ生産性が悪く、また廃液の処理にコストがかかる。これに加えて、潮解性のある結晶やフッ化物結晶では水溶液をエッチング剤に用いることは出来ない。そこで、化学的に安定な酸化物結晶だけでなく潮解性のある結晶やフッ化物結晶を接合できるエッチング法として、アルゴンイオンビームによるドライエッチングを用いた直接接合法の開発を行ない、YVO<sub>4</sub>結晶の接合に適用を試みた<sup>3)</sup>。作成した接合型結晶を評価するために、光学特性・レーザー

発振特性を測定し、さらに透過型電子顕微鏡による接合部の拡大観察・元素分析を行なった。これらの総合的な評価試験から、接合結晶は熱除去特性の改善によって励起光強度の入力限界を増加できることを明らかにした。この結果、通常の結晶で引き起こされるような熱破壊を生じることなく、レーザー発振出力の増加が可能であり、新たなレーザー素子として十分に使用できることがわかった。

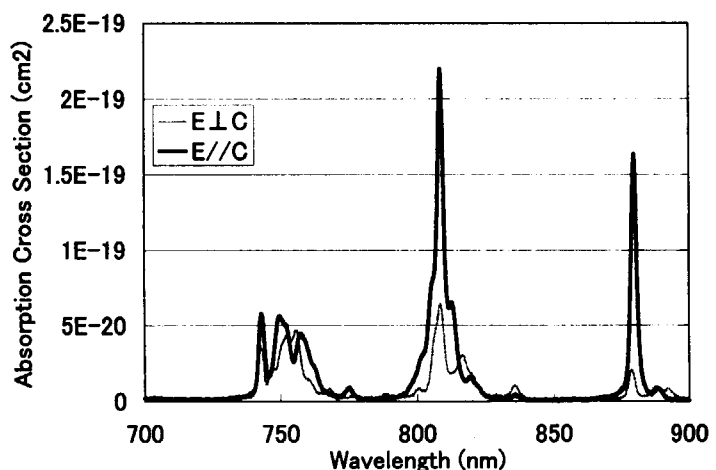
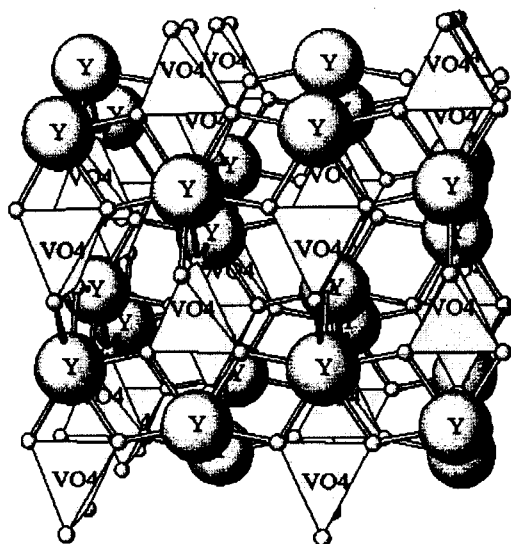


Fig.1 Optical absorption curve of a-cut Nd:YVO<sub>4</sub> crystal.

## 2. 直接接合法

接合実験で用いた  $YVO_4$  結晶の結晶構造を Fig. 2 に示す。当結晶はジルコン型正方晶であり空間群  $D_{19}^{4h}$  に属する。また、光学的には正の一軸性結晶である。硬度は、モース硬度 5 とガラスとほぼ同じ程度であるため、比較的加工が容易である。可視から近赤外領域において屈折率は 1.9~2.1 と高くさらに複屈折があるので、レーザー結晶としてだけでなく偏光光学素子としても幅広く利用されている。



Characteristics	$YVO_4$
Crystal structure	Zircon tetragonal
Space group	$D_{19}^{4h}$ - $I_4/amd$
Unit cell (nm)	$a=0.7123$ $c=0.6292$
Formula units	$Z=4$
Classification	Positive uniaxial
Density ( $g/cm^3$ )	4.23
Melting point	2098K
Thermal conductivity ( $W/[mK]$ )	$K_a=5.10$ $K_c=5.23$
Thermal expansion coefficients ( $K^{-1}$ )	$\Lambda_a=4.43 \times 10^{-6}$ $\Lambda_c=11.4 \times 10^{-6}$
Specific heat ( $J/[gK]$ )	0.59
Poisson ratio	0.33
Young modulus (Pa)	$0.133 \times 10^{12}$

Fig.2 Crystal structure of  $YVO_4$  crystal.

今回開発した直接接合法の概念図を Fig. 3 に示す<sup>4)</sup>。接合法は(a)~(f)の6つのプロセスで構成されている。ノンドープの  $YVO_4$  結晶を  $Nd:YVO_4$  結晶の両面に接合するために、熱処理までの工程を2度に分けて行なった。また、(b)以降の作業は全てクリーンルームで行なった。

(a): 通常の機械研磨法により、接合面を面精度  $\lambda/4$  以下表面粗さ  $8 \text{ r m s } \text{ \AA}$  以下に光学研磨した。

(b)及び(d): Ar イオンビームによるドライエッチングを1時間研磨面に施した。エッチレートは加速電圧 200V、ビーム電流 10mA において 30nm/h であった。 $YVO_4$ 、 $Nd:YVO_4$  結晶いずれの結晶においても、ドライエッチングの前後における面精度及び表面粗さに変化は現れなかった。

(c)及び(e): エッチング後のサンプルを大気中へ取り出し、重ね合わせた際に接合面で生じる干渉縞が1本以下となるように調整した後、接合面に対して垂直な方向に 0.1MPa 程度の圧力を数秒加えることにより、干渉縞は消滅させて光学密着を形成した。エッチング後にサンプルを大気中に取り出すことで接合面に水酸基が形成されると思われる。光学密着は、この水酸基を介した水素結合によるものと推測される。



(f) : 真空加熱処理によって、光学密着を形成する水素結合から酸素を架橋とした直接接合に転嫁させる。光学密着後の結晶を、真空度  $10^{-3}$  Pa 以下の真空加熱炉中において、接合面に圧力荷重がかからないように接合面を保持板に垂直になるように配置し 50 時間加熱した。室温からの昇温速度は 1.7 K/分以下、一定加熱温度から室温までの冷却速度は 0.8K/分以下と緩やかに温度を変化させた。

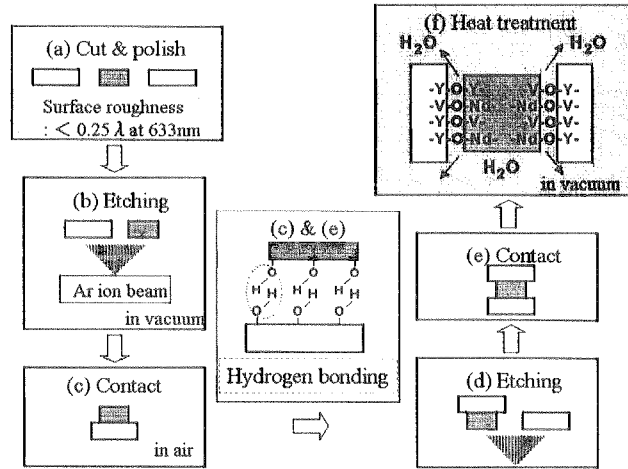
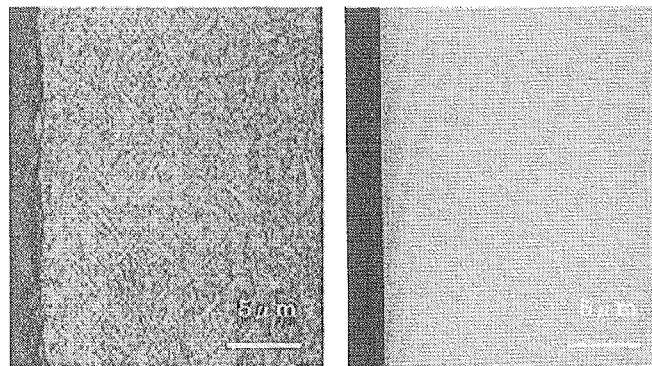


Fig.3 Direct bonding procedure using dry etching processes.

2. 1. 接合面析出物測定

加熱処理の温度設定については、 $YVO_4$  結晶の融点が 2098 K と高いこと及び熱拡散を促進させるために高温での熱処理が望ましいことから、これまでのサファイア結晶の接合試験同様 1373 K で実験を行なった。しかし、この温度で処理したところ Fig. 4(a)に示すように針状の析出物が生じた。

この析出物は、光学散乱の原因となるので熱処理によって析出物が生じない条件を見出すことが必須である。この析出物を同定するために、設定温度が異なる結晶サンプル表面の Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) 測定を行なった。測定に用いた装置は、島津製: ESCA-850 である。Fig. 5 は、573 K で加熱処理した Nd:  $YVO_4$  結晶における各元素の光電子スペクトルである。炭素は結晶の構成元素ではないが、サンプルホルダーの測定前清浄化のためのエタノール拭拭等によって装置内に微量に導入されたものと思われる。この炭素のスペクトルを他元素スペクトルの同定に、レファレンスとして用いた。O、Nd、V 及び Y の各元素化合物について、異なる温度で加熱処理したサンプルのスペクト



(a) Heat treatment at 1373 K (b) Heat treatment at 873 K

Fig.4 Precipitation in the heat treatments for 50 hours.

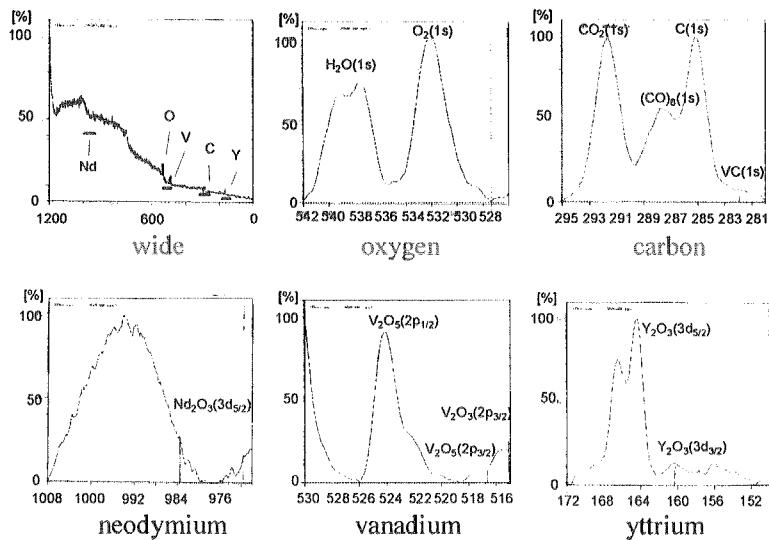
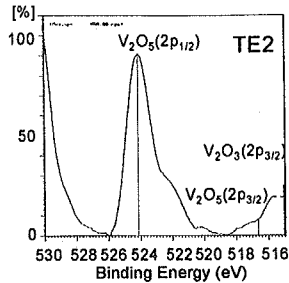


Fig. 5 Photo-electron spectrum measured by ESCA.

ルを比較した結果、酸化バナジウムのスペクトルに変化が見られた。価数の異なる酸化物スペクトルの混在によって、析出物が何であるか確定できないが、 $V_2O_5(2P_{1/2})$ が変化することがわかった (Fig. 6)。析出物が現れない 573 K で熱処理した TE2 サンプルでのスペクトル面積を 100 とすると、析出物の現れる 1173 K で処理したサンプル TE5 及び 6 では、30~40 と低下する。 $V_2O_5$  の融点 963 K 以上の高温処理を行うと、



ratio of $V_2O_5(2p_{1/2})$	
TE2 (573 K):	100
TE5 (1173 K):	30
TE6 (1173 K) IBE:	40

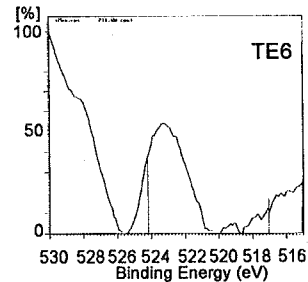
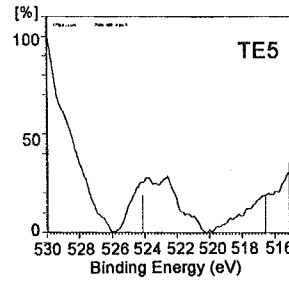


Fig. 6 Vanadium oxide spectrum.

結晶表面近傍で  $V_2O_3$  或いは、 $V_2O_5 \cdot nH_2O$  のバナジン酸水和物に変化し、析出したものと推測される。Fig. 4 (b)に示すように、873 K の熱処理では析出物は現れなかった。

この結果をもとに、873 K での真空加熱を行い、Nd:YVO<sub>4</sub> レーザー結晶の厚さが異なる 3 種類の集積型結晶を作成した。接合に用いたサンプルの各部寸法及び Nd イオンのドーブ濃度等を Fig. 7 に記す。Nd:YVO<sub>4</sub> レーザー結晶を中央に 2 つの YVO<sub>4</sub> 母結晶で挟み込んだサンドイッチ構造の集積型結晶では、中央部で生じる励起時の発熱をレーザー入出射面を介して除去することが出来る。さらに、大きさの異なる母結晶を接合した際の隙間に冷却剤を直接流すことで、従来の単結晶に比べてより効果的な発熱部の冷却が可能である。

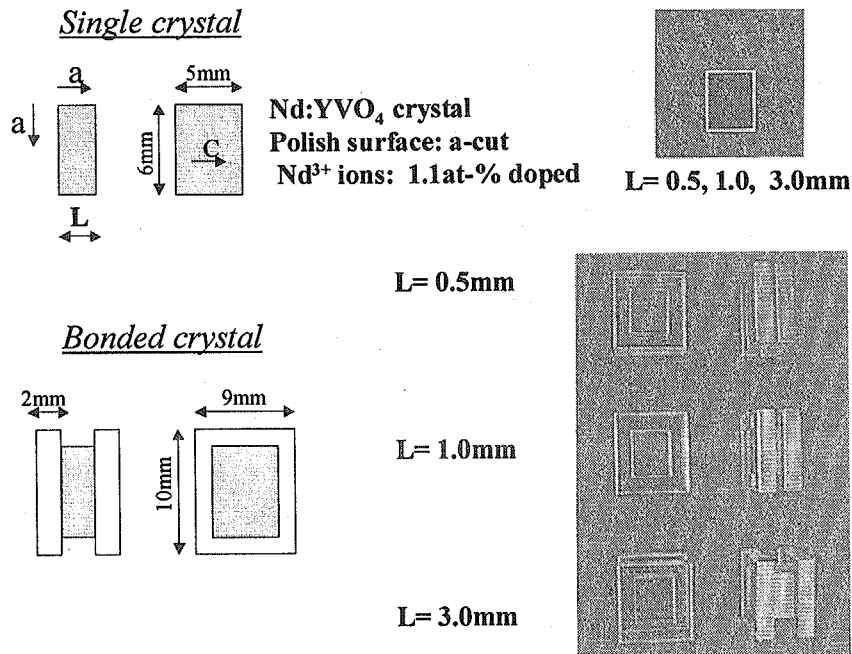


Fig. 7 Integrated laser crystals composed of a Nd:YVO<sub>4</sub> and YVO<sub>4</sub> crystals.

### 3. 接合部評価

作成した集積型結晶をレーザー結晶として用いるためには、その光学特性及びレーザー発振特性について評価する必要がある。接合によって結晶内部に大きな歪が生じると、波面が変化する。また、接合の不良個所にレーザー光が入射すると光学散乱が生じ、その結果レーザー出力が低下する。接合部の状況を把握するために、以下に示す内容について測定を行った。

#### 3. 1. 透過波面測定

フィゾー型レーザー干渉計 (Zigo 社製: GPI-XP) を用いて、接合前後の結晶サンプルの透過波面計測を行った。Table 1 に、測定結果を示す。高精度な測定を行うためには、空気の擾乱による測定波面の変化を出来る限り小さく抑える必要があった。そこで、透過型平面原器と参照平面原器のスペースを可能な限り狭めて、測定サンプルを配置した。干渉計の最大分解能は 633nm 波長で、 $1/100\lambda$  である。表に示す接合前の各結晶光学歪の平均値から、結晶固有の歪は  $0.007\lambda/\text{mm}$ 、また、研磨面による歪は、 $0.028\lambda$  となる。これらの値と接合後の歪  $0.116\lambda$  から、接合による光学歪は、 $0.051\lambda$  と見積られる。

Table 1. Transmitted wavefront distortion through crystals.

	Crystals	Distortion (P-V)
Before Bonding	YVO <sub>4</sub>	0.042 $\lambda$
	Nd:YVO <sub>4</sub>	0.045 $\lambda$
	YVO <sub>4</sub>	0.034 $\lambda$
After Bonding	Integrated Crystal	0.116 $\lambda$
Bonded distortion	0.116 $\lambda$ - (0.028 $\lambda$ + 0.037 $\lambda$ )	

$\lambda=633\text{nm}$

#### 3. 2. 散乱光測定

測定に用いたレーザートモグラフィ装置のレイアウトを Fig. 8 に示す。当装置は、光源及び測定用光学装置からなる光学ユニットと、CCD カメラで計測した画像データを解析するためのデータ解析ユニットから構成される<sup>5)</sup>。半導体素子用シリコン単結晶用に開発された装置 (三井金属製: MO-421) をベースに、ビーム径  $10\mu\text{m}$  の可視光プローブレザーを用いて、種々の光学結晶の微少欠陥が測定できるように光学系及び測定手法に改良を加えている<sup>6)</sup>。光学顕微鏡の対物レンズに、2.5 倍~50 倍のレンズを用いることで、約  $4\text{mm}$  角~ $200\mu\text{m}$  角の観察視野で観察することが可能である。

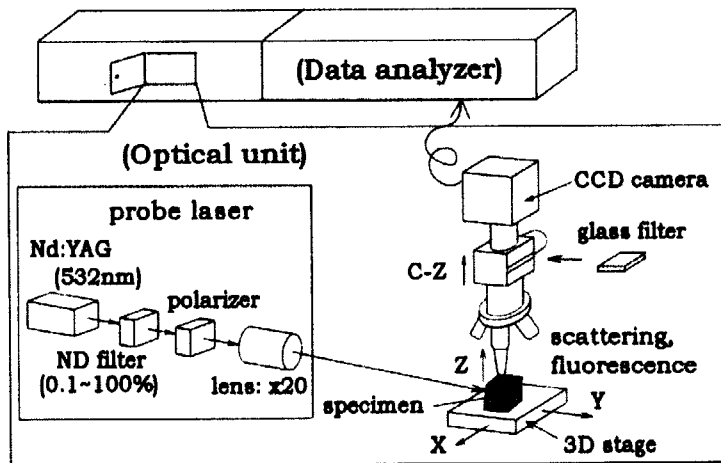


Fig. 8 Layout of our laser tomography system.

Fig. 9 は、異なる設定温度で熱処理した接合サンプルの測定結果である。結晶内に散らばった黒点は、結晶固有の微少欠陥を示す。YVO<sub>4</sub> に比べて Nd:YVO<sub>4</sub> の欠陥密度が大きい理由は、偏析係数が小さいことに起因すると思われる。楕円で示した接合部を観察すると、1373 K の熱処理では、析

出物が接合面に生じた結果、著しく光散乱が起こっている。これに対して、873 Kでの熱処理で作成したサンプルでは、接合面での光散乱は極めて小さい。Table 2に、光散乱から求めた各部の欠陥密度を記す。

Table 2. Micro-defect densities of the bonded specimens.

Bonded specimens	at 873 K	at 1373 K
Defect density at the bonded interface	less than marginal detection*	$1.0 \times 10^{10} / \text{cm}^3$
Intrinsic defect density of $\text{YVO}_4$	$2.3 \times 10^8 / \text{cm}^3$	less than marginal detection*
Intrinsic defect density of Nd: $\text{YVO}_4$	$6.6 \times 10^8 / \text{cm}^3$	$1.2 \times 10^9 / \text{cm}^3$

\* marginal detection =  $4.6 \times 10^6 / \text{cm}^3$

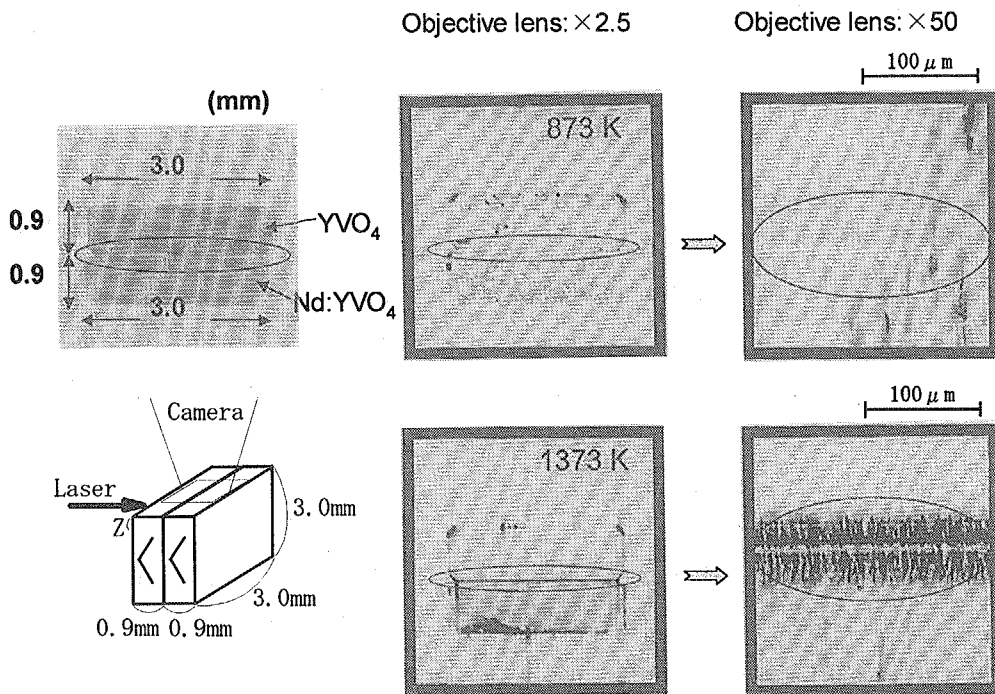


Fig. 9 Optical scattering measurements of the bonded crystals resulted in different thermal treatments.

今回開発したドライエッチングの有無による接合面での光散乱の違いを Fig. 10 に示す。研磨のみの接合サンプルでは楕円で表した接合部に、研磨時に発生する微少欠陥に基づくと思われる散乱が微かに見られる。その後の熱処理による弾性変形によって、欠陥数は減少したものと推測されるが、エッチング後に接合したサンプルでは、このような欠陥は見られない。

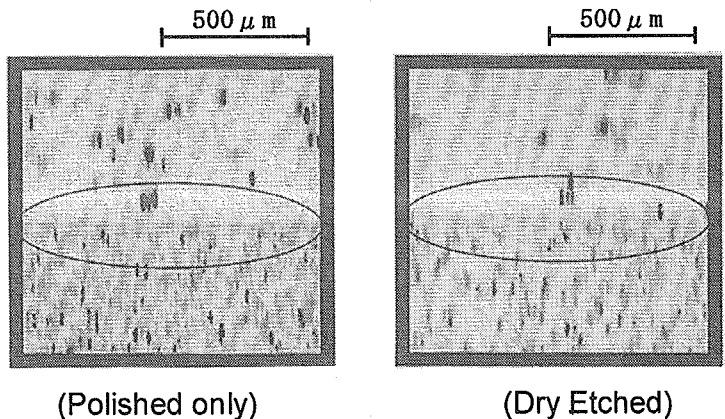


Fig. 10 Difference of the tomography images at the interface.

3. 3. レーザー発振試験

接合結晶の熱除去特性を実際に測定するために、CW 半導体レーザーを用いて通常の Nd:YVO<sub>4</sub> 結晶と接合型結晶のレーザー発振実験を行ない、両者を比較した。実験模式図を Fig. 11 に示す。光学ファイバーで導かれた励起用半導体レーザー(Jenoptik:JOLD-20CPXF-1L) 光を2枚の単レンズでビーム整形後に結晶サンプルの後方から入射させた。結晶の両端面には、それぞれ図中に示すようなコーティングが施されている。励起光入射面と反射率 95 %のフラットな出力カプラーで構成された共振器長は、30 mmである。励起光によるレーザー結晶での発熱を除去するために、銅製の水冷ジャケットを用いて結晶を冷却した。通常結晶の場合には、銅製のマウントを界して熱の除去が行われる。熱の伝達特性を改善するために、熱伝導率が 30~60 W/(mK) と大きなエポキシ系の導電性接着剤を用いて結晶を固定した。集積型結晶の場合にはこれとは異なり、図に示すようにレーザー結晶よりも大きな母結晶を接合することで生じた隙間に直接水を流し、直接結晶を冷却することが可能である。共振器から発生した波長 1.06 μm のレーザー光と波長 809 nm の励起光をプリズムで分離した後にパワーメーター(Ophir: 30A-P) で出力測定を行った。

また、レーザー光の偏光特性は、プリズムとパワーメーターの間に消光比 5 x 10<sup>-5</sup> のグランテーラープリズムを挿入して測定を行った。Nd:YVO<sub>4</sub> 結晶の厚みを変化させた場合の偏光パターン及びレーザー出力を、Fig. 12~15 に各々示す。Fig. 12 から、通常結晶と接合結晶の偏光特性に差異は見られない。YVO<sub>4</sub> 結晶は、正 ( n<sub>o</sub>=n<sub>a</sub>=n<sub>b</sub>, n<sub>c</sub>=n<sub>c</sub>, n<sub>o</sub> < n<sub>c</sub> ) の一軸性結晶であり、s, p の両偏光が入射するような光学系では、厚さ t に依存

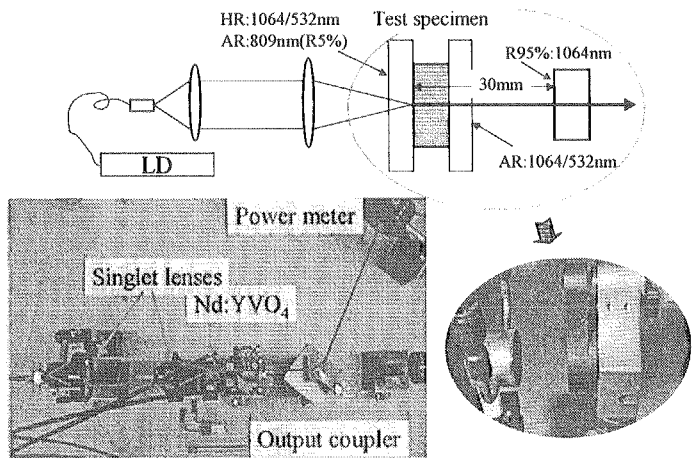


Fig. 11 Test bench of the laser oscillation.

して  $\frac{2\pi}{\lambda} |n_c - n_o| t$  の位相差が生じる。しかし、この Nd:YVO<sub>4</sub> 結晶から発振するレーザー光の主な偏光成分は、Fig. 12 から明らかなように誘導放出断面積が大きな 0↔180° で示される E/C 方向 (p 偏光) になる。従って、複屈折による位相差はほとんど生じないことから、接合結晶と通常結晶の偏光特性に違いが表れなかったと考えられる。

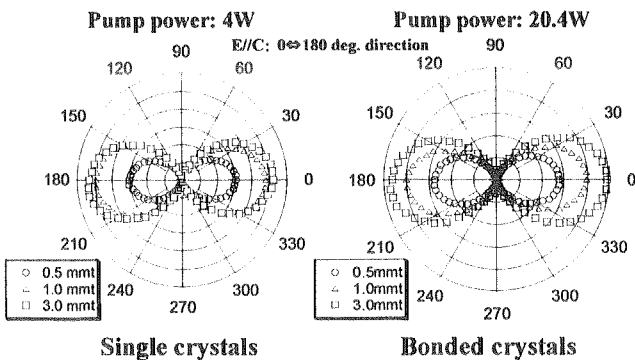


Fig. 12 Polarization patterns.

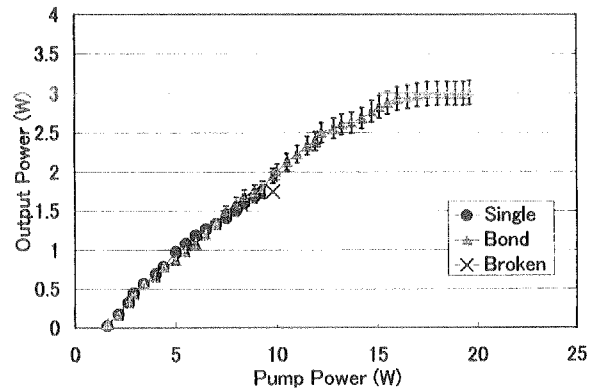


Fig. 13 Thickness of 0.5 mm.

Nd:YVO<sub>4</sub>結晶の厚さが異なる場合のレーザー出力を比較した Fig. 13~15 から、全ての場合において接合型結晶での出力は通常結晶に比べて増加していることがわかる。特に、厚さ1mm以下の通常結晶において励起光強度の増加により引き起こされた熱破壊は、接合型結晶では見られない。接合により、熱除去特性が改善されて耐熱性が向上し、励起光強度の投入レベルを増加出来るようになった結果、レーザー出力を約1.5~2倍に向上させることが可能になった。

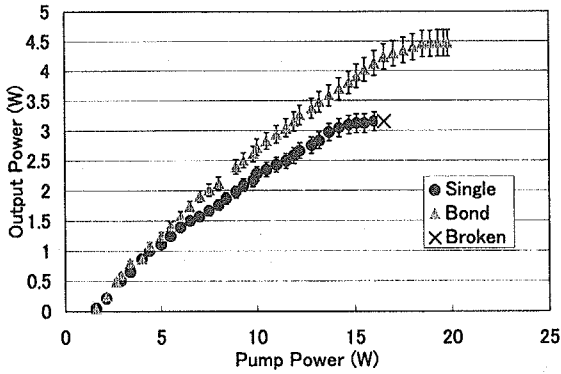


Fig. 14 Thickness of 1.0 mm.

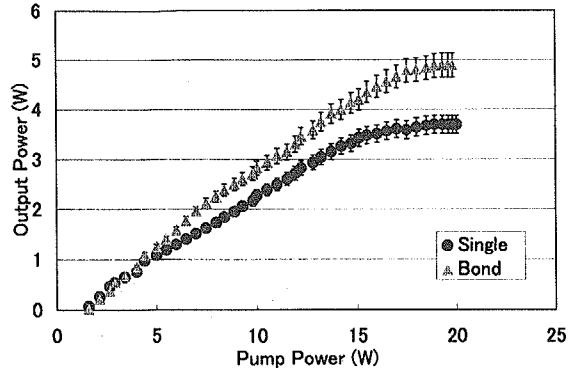


Fig. 15 Thickness of 3.0 mm.

Fig.16 はレーザーの出力変動を測定した結果である。通常結晶に比べて、接合型結晶での変動はやや大きい。接合型結晶は、Fig. 7 に示すように水で直接冷却される構造なので速やかな排熱が期待できる反面、水温の変動が結晶温度にも投影される。これに対して、通常結晶はマウントされた銅を介して熱が伝達されるので、水で直接冷却される場合と比べて熱容量は大きくなり、水温変動が緩和されると思われる。

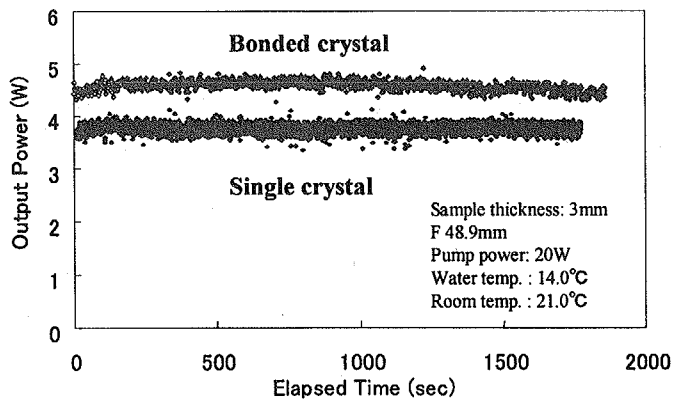


Fig.16 Laser output power stabilities.

#### 4. 考察

##### 4. 1. 有限要素法による熱解析

通常結晶の場合、励起光を吸収するNd:YVO<sub>4</sub>結晶で生じる発熱は、主に結晶の周囲から熱伝導によって銅製の水冷ジャケットに伝わり除去される。一方、熱伝導率が小さい大気に接触している2つのレーザー光発振光軸面からは、熱は除去されにくい。これに対して接合型結晶では、Fig. 7 に示すようにNd:YVO<sub>4</sub>結晶の周囲を水で直接冷却できる。さらに、励起によるレーザー結晶内部の発熱は、接合面を介して母結晶へ熱伝達することで熱は速やかに除去される。この

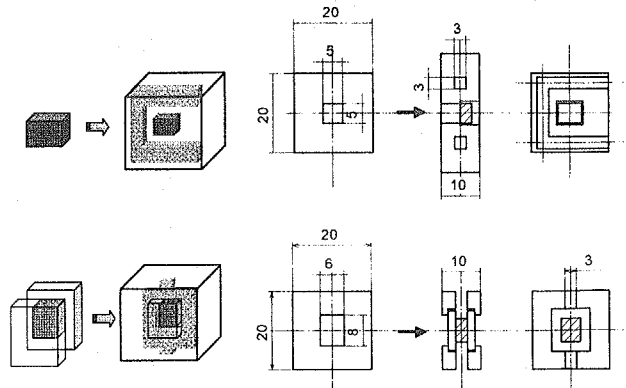


Fig. 17 Calculation models of thermal distribution.

状態を把握するために、有限要素法による熱解析を行った。ポストプロセッシングソフト (EDS:FEMAP) で有限要素モデルを作成した後に、熱解析用ソフト (Photon: Ptotho-Thermo) で計算を行った。今回用いた熱解析用プログラムでは、計算容量を抑えるために、結晶を等方性媒質と仮定しているため、計算された温度分布は実際のもものと異なる。しかし Fig. 2 に示した熱伝導率の非等方性の差は約 2.5% と小さいので、実際のケースとの差異は問題とならず、熱分布の比較は可能であると考えられる。モデル作成に使用した結晶冷却用ホルダーの形状を Fig. 17 に示す。結晶とホルダーの間には、熱伝導性の優れた銀ペースト接着剤(Diemat:DM6030HK)が充填されている。一般的に等方性媒質内での三次元熱伝導に関する熱伝導方程式は、次式で表される。

$$Q = \rho C \frac{\partial T}{\partial \tau} - \text{div } \kappa \cdot \text{grad } T$$

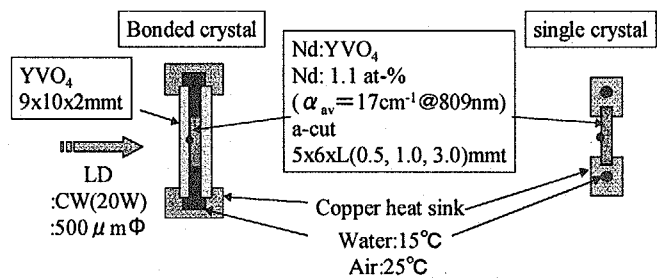
$\rho$  : 密度,  $C$  : 比熱,  $T$  : 温度,  $\tau$  : 時間,  $\kappa$  : 熱伝導率

ここで、 $Q$  は Nd: YVO<sub>4</sub> 結晶で生じる単位体積中の発熱量を示す。結晶の量子効率を 80% と仮定し、励起光の進行方向における発熱量を次式で与えた。

$$Q = -0.2 \times \frac{dI}{dx} = 0.2 \times \alpha I_0 \exp(-\alpha \cdot x) = -0.2 \times \alpha \times \frac{P}{\pi \omega^2} \times \exp(-\alpha \cdot x)$$

$I_0$  : 入射励起光フラックス,  $x$  : 光軸,  $P$  : 励起光出力,  $\alpha$  : 吸収係数,  $\omega$  : 集光径

計算に必要な各材料の物性値及び励起光強度等を Fig. 18 に示す。初期条件として空気以外の初期温度は、水温と同一の熱平衡状態にあると仮定した。また、レーザー結晶の Nd: YVO<sub>4</sub> 結晶と母結晶の YVO<sub>4</sub> 結晶の物性値については、Nd イオンのドーブ濃度が 1.1 at-% と小さく、構造等に与える影響は無視できると思われるので、吸収係数以外の物性値は、同一と仮定した。Nd: YVO<sub>4</sub> 結晶の吸収特性は Fig. 1 の偏光特性を有する。今回の実験では励起光の半導体レーザー光は光ファイバーによって伝送されレンズを介して結晶に集光されるので、その偏光状態はランダムになる。このため、結晶の吸収係数を E//C 及び E ⊥ C の平均値とした。更に、結晶と DM6030HK における熱伝導率の温度依存性については測定値が無いので室温での値を計算に用いた。また、その他の材質についての熱伝導率は、温度依存性を考慮した。計算要素の数は、約 7 万エレメントに分割されている。このうち励起光ビームが吸収される部分については、温度変化が大きくなるのでメッシュサイズを 50 x 50 x 50 μm と細かく区切った。これ以外の領域については計算容量を抑えるためにメッシュサイズを非線形に大きく変更して計算を行った。温度分布の計算結果を、Fig. 19 に示す。左方から入射す



Materials	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thermal conductivity (W/m K)	Specific heat (J/g K)
water	1	0.61 at 300K	4.18
air	1.293	0.027 at 300K	1.01
copper	8.65	402 at 300K	0.38
DM6030HK	4.0	40	0.28
YVO <sub>4</sub> , Nd:YVO <sub>4</sub>	4.23	5.1	0.59

Fig. 18 Initial condition for the thermal calculation.

左方から入射す

る励起LD光により、ホットスポットはレーザー結晶の左面に形成されている。厚さが0.5mmと薄い場合には励起光の吸収長が短いので右面でも吸収が起こることから結晶長全域に高温部が分布する。これに対して、厚さが1.0mm以上になると励起光は入射面である左面付近でほぼ吸収されるので右面の温度は低下し非対称な温度分布になる。

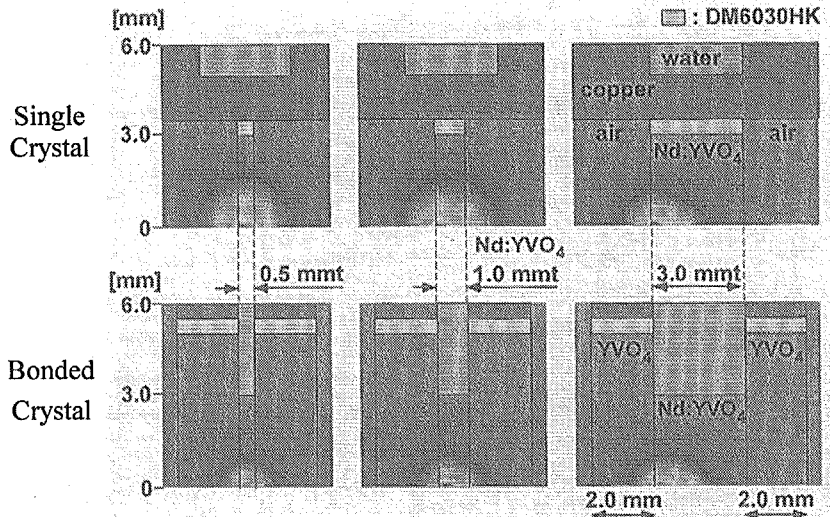


Fig. 19 Calculated temperature distribution of Nd:YVO<sub>4</sub> laser crystals.

Table 3 に、計算によって求めた各励起LD出力における結晶部最大温度を示す。通常結晶では、光の入出射面は熱伝導率の低い空気と接しているの、結晶の外縁部からの熱伝達が支配的になる。従って、結晶が薄い場合には、熱の伝達量は小さくなり、最高温度は上昇する。厚くなると熱が伝達する面積が大きくなるので温度は低下する。これに対して接合結晶の場合には、母結晶を通しての熱伝達が支配的となるので、厚さに関係なくほぼ同様な温度を示す。0.5mmの場合に温度がやや低下している理由は、励起光の一部が結晶に吸収されずに透過することによる。通常結晶と接合結晶それぞれの最高温度を示すフィッティング式の傾きから、接合結晶の冷却効果は通常結晶の1.5~2.5倍程度改善されることが推測できる。

Table 3. The calculated highest temperature at each thickness of Nd:YVO<sub>4</sub> crystal.

Thickness	Type	LD pumping power		Fitting equation
		10 W	20 W	
0.5 mmt	Single crystal	491 K	696 K	Highest Temp (K)≈ 20.4 · LD(W)+water temp.(K)
	Bonded crystal	377 K	466 K	Highest Temp (K)≈ 8.9 · LD(W)+water temp.(K)
1.0 mmt	Single crystal	477 K	666 K	Highest Temp (K)≈ 18.9 · LD(W)+water temp.(K)
	Bonded crystal	390 K	492 K	Highest Temp (K)≈ 10.2 · LD(W)+water temp.(K)
3.0 mmt	Single crystal	451 K	615 K	Highest Temp (K)≈ 16.4 · LD(W)+water temp.(K)
	Bonded crystal	377 K	466 K	Highest Temp (K)≈ 8.9 · LD(W)+water temp.(K)

Fig. 13 に示した厚さ 0.5 mm 結晶でのレーザー発振出力特性の図において、通常結晶の場合には10Wの励起光入力で結晶が熱破壊した。この入力における最大温度は、計算から 491 K となった。この温度から、Nd:YVO<sub>4</sub> 結晶の最大曲げ応力を推測する。

長さ  $l$  の矩形断面 ( $b \times h$ ) をもつ板の中央に集中荷重  $W$  がかかる場合の最大曲げ応力  $\sigma_{max}$  は、

$$\sigma_{max} = \frac{3 W l}{2 b \times h^2}$$



で表される<sup>7)</sup>。また線膨張係数 $\alpha_{th}$ 、ヤング係数 $E$ の材質に温度差 $\Delta T$ が生じた場合の熱応力 $\sigma_{th}$ は、

$$\sigma_{th} = E\alpha_{th}\Delta T$$

となる。ここで、最大曲げ応力が最高温度点において生じる熱応力と等価であると仮定とすれば $\Delta T = 203K$ のNd:YVO<sub>4</sub>結晶では、

$$\sigma_{max} \approx \sigma_{th} = 120MPa$$

となる。

これとは別に、厚さ0.5mmの結晶を用いて破壊試験を行った結果、約1.2±0.3kgfの力で結晶は破壊した。 $b = 0.5cm$ ,  $h = 0.05cm$ ,  $l = 0.6cm$ から、破壊試験による最大曲げ応力 $\sigma_{max}$ は、

$$\sigma_{max} = 82.5 \pm 20MPa$$

となる。これらの結果から、計算から求めた熱応力は破壊試験による最大曲げ応力の実測値とほぼ一致することから、有限要素法による計算結果は妥当な値であると推測される。

#### 4. 2. 接合部TEM観察及びEDX分析

結晶接合界面の知見を得るために、拡大観察及びEnergy Dispersive X-ray(EDX)元素分析を行った。600°C、50時間の熱処理を施した接合試料から界面近傍の組織を切り出した後に、イオンミリング法による薄片化を行い、これを測定用サンプルとして用いた。加速電圧300kVの透過型電子顕微鏡(Hitachi: H-9000NAR)によって総合拡大倍率4百万倍(直接倍率:40万倍、引伸ばし倍率:10倍)の拡大観察を行った後に、加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡(Hitachi: HF-2000)に設置のEDX分析装置(Noran: Voyager III M3100)で、4つの結晶構成元素、Nd、Y、V、Oについて総合拡大倍率4百万倍における元素分析を行った。分析に用いた特性X線のスペクトルは、NdについてはLa線を、これ以外の元素についてはK $\alpha$ 線を主に用いた。特にO元素については軽元素であること、特

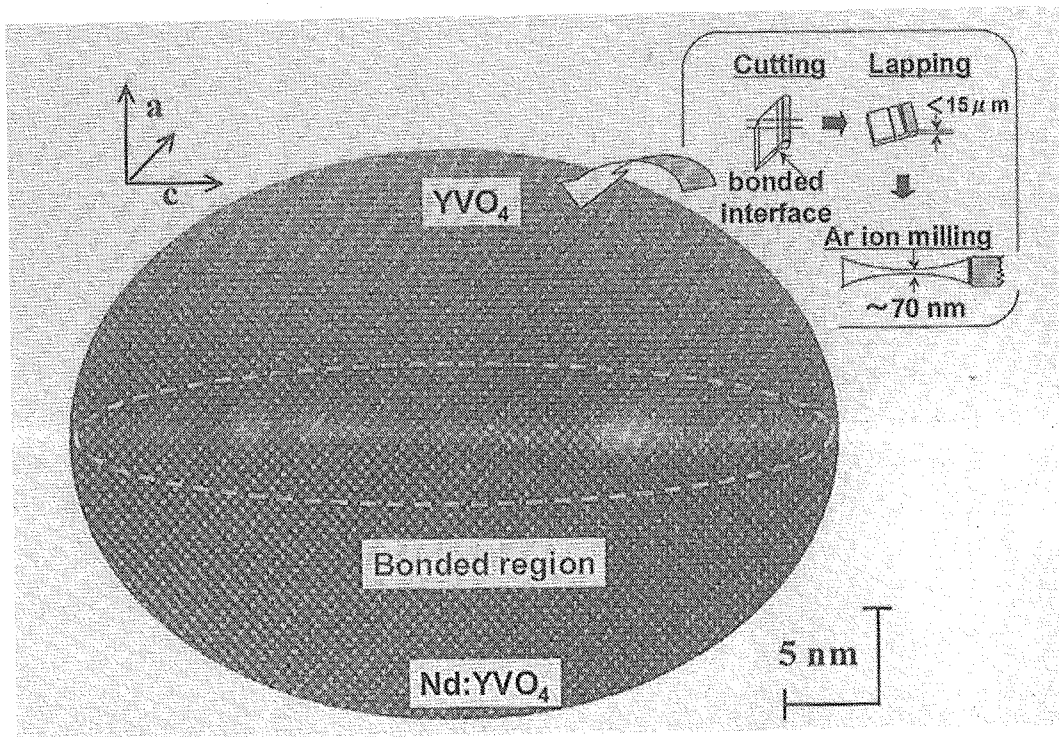


Fig. 20 Magnified image of the bonded region.

性 X 線スペクトルが 0.532keV 及び 0.525keV の 2 本しかなく近接していること、また、これらのスペクトルは V 元素の La 線とオーバーラップしていることから、定量化が困難で誤差を含みやすいので測定結果を除いた。Fig. 20 に TEM 像を示す。結晶の格子定数から接合面は、C 軸に平行であることが確認できる。楕円で示す部分が接合部である。接合部を観察すると、約 2nm の幅にわたって原子配列が不鮮明なところが部分的に見られるが、Nd:YVO<sub>4</sub> レーザー結晶及び母結晶は極めて良好に接合されていることがわかる。これは、Ti:sapphire 結晶同士の接合部について拡大観察した場合と同様なイメージであり、異種の接合においても、原子レベルの接合が可能であることを示唆している。

Fig. 21 は、EDX 分析の結果を示したものである。接合面を中心に、5nm の分解能で 5x3 点の測定を行った。またレファレンスとして、接合面から 50nm 及び 1000nm 離れた位置での測定を併せて行った。図中の右端に示す平均値から、V 元素は接合界面からの距離に関係なくほぼ一定値を示すことがわかる。結晶を構成する 4 つの元素の中で最も小さなイオン半径を持つ V 元素は、熱拡散により移動しやすいと思われる。しかし Fig. 2 に示す YVO<sub>4</sub> の結晶構造から、配位子 4 の V<sup>5+</sup>イオンはイオン半径が最も

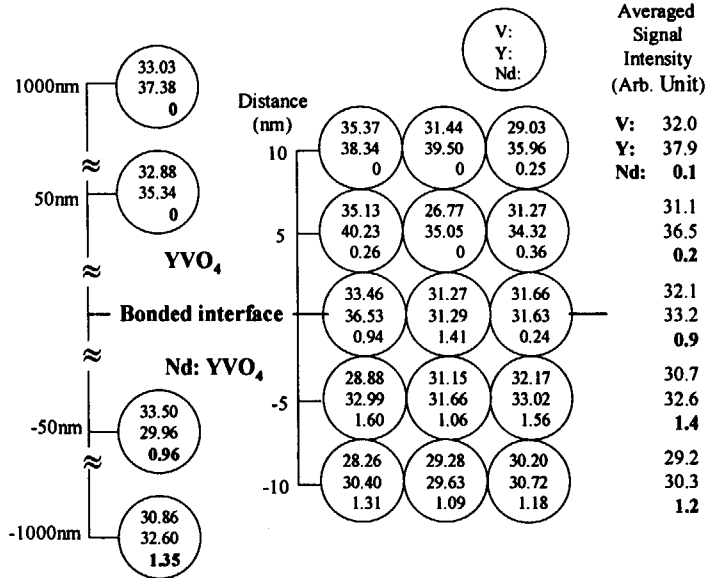


Fig.21 Measured EDX signals of three elements at each point.

大きな O<sup>2-</sup>イオンに囲まれているため、これが障壁となって実際はほとんど移動していないと推測される。また、Y 元素の平均値は一見すると、母結晶からレーザー結晶への方向に減少しているように思われるが、各結晶におけるレファレンスの値を考慮すると、熱拡散による移動について明確な根拠が見られない。これに対して、Nd 元素は、熱拡散に起因した Gorsky 効果によって母結晶側に微かであるが移動しているように見える。この Nd イオンの拡散定数について検討する。

一般的に拡散方程式は、結晶中のイオン濃度を  $c$ 、拡散定数を  $D$  とすると次式で表される<sup>8,9)</sup>。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c$$

等方的な 3 次元の拡散の場合には、この式の解として、

$$c(r,t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp(-r^2/4Dt)$$

が得られる。この解は、時間  $t$  の間に移動したイオンの濃度分布を意味する。この式から、拡散によるイオンの移動量を示す平均 2 乗変位を求めると、次式の関係を得る<sup>8)</sup>。

$$r^2 = 6Dt$$

この関係式を用いた拡散定数の決定法である遅延時間法から、熱処理温度 600°C における Nd イオンの YVO<sub>4</sub> 結晶中の  $D$  を求めると、

$$D_{Nd} = 2.3 \times 10^{-23} [m^2/sec]$$

と見積もられる。この値は大変小さい。これまでに、結晶中の Nd イオン拡散定数が計測されたことはないが、この値は、たとえばサファイア結晶中の Al イオンの拡散定数について 600°C で外挿した値とほぼ同じオーダーになる<sup>10)</sup>。

## 5. 結論

改良型直接接合法による YVO<sub>4</sub> と Nd: YVO<sub>4</sub> レーザー結晶との結晶接合を試みた。従来法での化学処理によるウェットエッチングに代えて、フッ化物や潮解性のある結晶の接合を可能にするアルゴンイオンビームによるドライエッチングを用いた。結晶コンタクト後の水素結合から脱水縮合反応による直接接合化への熱処理過程において、YVO<sub>4</sub> 結晶ではバナジン酸水和物の析出を抑制するために、873K に温度設定する必要が生じた。この接合法によって、厚さの異なる 3 種類の接合型結晶を作成し、接合部を評価するためにフィゾー干渉計を用いた透過波面の測定及びレーザートモグラフィ装置を用いた欠陥部散乱光の測定を行った。透過波面の測定から、接合によって生じる光学歪は 0.051λ であることが、また散乱光測定からは接合界面で生じる散乱光密度は、結晶固有の欠陥部から生じる散乱光密度と比較してはるかに小さく、測定限界値の  $4.6 \times 10^6/cm^3$  以下であることがわかった。これらの光学特性を評価した後に、CW 半導体レーザー励起によるレーザー発振特性を測定し実使用の可能性について評価するために通常結晶で得られる結果と比較した。その結果、発振光の偏光特性は接合の影響を受けないことがわかった。更に、特筆すべきことは接合結晶では励起光による発熱の抑制効果によって、発振出力が増大できることを実証した。レーザー結晶の厚さが 0.5mm の場合には、通常結晶で生じた 10W 励起光入力時の結晶熱破壊は、接合型結晶では起こらなかつただけでなく、励起光入力レベルの増加に伴い発振レーザー出力を約 2 倍に上昇させることができた。この発熱抑制効果は、レーザー結晶の厚さが 1.0mm 及び 3.0mm のケースでも同様に表れることがわかった。この抑制効果を明らかにするために、発熱部の有限要素法による熱解析を行い、通常結晶の場合と比較した。計算結果から、光の入出射面を介する熱伝達が可能な接合型結晶の熱除去効果は通常結晶の 1.5~2.5 倍改善される、例えば、厚さ 0.5mm 結晶の熱破壊時におけるホットスポットの最高温度 491K が接合結晶では 377K に低下することがわかった。さらに、透過型電子顕微鏡による接合部の拡大観察からは、接合界面から約 2nm の範囲において原子の並びが不鮮明な部分が局所的に生じているものの、全体として原子配列は整っている様子がわかった。界面近傍の EDX 分析からは、Nd イオンの熱拡散がかすかに観測された。イオンの移動距離、熱処理温度及び処理時間から拡散定数は  $2.3 \times 10^{-23} m^2/sec$  と非常に小さいことが見積もられた。

以上の測定結果から、接合型結晶は通常結晶の熱除去特性を改善し、レーザー発振出力を向上できることが明らかとなり、固体レーザーの性能向上に有益な光学素子であることを実証した。

## 謝辞

今回の実験に御協力いただいた(株)光学技研製品開発部の勝間田正基研究員に感謝します。

参考文献

- 1) A. Sugiyama, H. Fukuyama, T. Sasuga, T. Arisawa and H. Takuma, "Direct bonding of Ti:sapphire laser crystals," *Appl. Opt.*, **37**, pp. 2407-2410, 1998.
- 2) A. Sugiyama, H. Fukuyama, Y. Kataoka, A. Nishimura and Y. Okada, "Feasibility study of a direct bonding technique for laser crystals," *SPIE.*, **4231**, pp. 261-268, 2000.
- 3) 杉山僚, 勝間田正基, "イオンビームエッチングを用いたレーザ光学結晶の接合法," 特願 2002-215082 号 (平成 14 年 7 月 24 日)
- 4) A. Sugiyama, H. Fukuyama, M. Katsumata and Y. Okada, "Nd:YVO<sub>4</sub> and YVO<sub>4</sub> laser crystal integration by a direct bonding technique," *SPIE.*, **4944**, pp. 361-368, 2003.
- 5) K. Moriya, "Light scattering from defects in crystals: scattering by dislocations," *Philosophical Magazine*, **B64**, pp. 425-445, 1991.
- 6) 福山裕康, 杉山僚, "レーザートモグラフィ装置による光学素子の微少欠陥密度測定," *JAERI-tech.*, **2000-058**, 2000.
- 7) 水野正夫, "材料力学大要," 養賢堂, 東京, 1981.
- 8) 深井有, "拡散現象の物理" 朝倉書店, 東京, 1988.
- 9) 笛木和雄, 北澤宏一共訳, "固体内の拡散," コロナ社, 東京, 1994.
- 10) 日本結晶成長学会編, "結晶成長ハンドブック," pp.881, 共立出版, 東京, 1995.

# 国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10<sup>-19</sup> J  
1 u = 1.66054 × 10<sup>-27</sup> kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バル	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10<sup>-10</sup> m  
1 b = 100 fm<sup>2</sup> = 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>  
1 bar = 0.1 MPa = 10<sup>5</sup> Pa  
1 Gal = 1 cm/s<sup>2</sup> = 10<sup>-2</sup> m/s<sup>2</sup>  
1 Ci = 3.7 × 10<sup>10</sup> Bq  
1 R = 2.58 × 10<sup>-4</sup> C/kg  
1 rad = 1 cGy = 10<sup>-2</sup> Gy  
1 rem = 1 cSv = 10<sup>-2</sup> Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値は CODATA の1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わず場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

## 換 算 表

力	N (=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (=1 N·s/m<sup>2</sup>) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))  
動粘度 1 m<sup>2</sup>/s = 10<sup>4</sup> St (ストークス) (cm<sup>2</sup>/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg (Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>
	6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)  
= 4.184 J (熱化学)  
= 4.1855 J (15 °C)  
= 4.1868 J (国際蒸気表)  
仕事率 1 PS (仏馬力)  
= 75 kgf·m/s  
= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

レーザー結晶の直接接合法に関する研究―接合型K<sub>2</sub>O・Na<sub>2</sub>Oトリウムオルソバナデートレーザー結晶の評価―



古紙配合率100%  
白色度70%の再生紙を使用しています