

可視域における遷移金属添加酸化物の可飽和吸収特性

Transition-metal-doped oxides as saturable absorbers in the visible region

田中 裕樹 (D3)

Hiroki Tanaka

Abstract

Detailed characterization of various transition-metal-doped crystals as saturable absorbers in the visible region is presented. We experimentally examine recovery time, ground- and excited-state absorption cross section of Cr^{4+} or Co^{2+} -doped oxide crystals.

1 はじめに

近年、窒化インジウムガリウム (InGaN : indium gallium nitride) による青色半導体レーザー (LD) や光励起半導体レーザーの共振器内第二高調波 (2ω -OPSL : optically pumped semiconductor laser) といった新たな青色レーザーが発展してきた。特に青色 LD の出力の進歩は目覚ましく、初めて室温での連続波 (CW: continuous-wave) 動作が報告された 1996 年 [1]からおよそ 20 年経過した現在、単一エミッタから 5 W の出力が得られるまでとなった。既にこの青色 LD を空間的に重畳し、ファイバに結合したレーザー装置も開発・販売されており、銅など可視波長域で比較的大きな吸収を示す材料の加工への応用が期待されている[2]。これらの青色レーザーの登場によって、新たな可視域で直接発振するレーザーが開発されてきた[3]。その代表格であるのが、希土類であるプラセオジウム (Pr: praseodymium) を利得としたレーザーである。 Pr^{3+} イオンは~440 及び~480 nm に吸収を持っており、それぞれ青色 LD と 2ω -OPSL によって励起出来、これまで多くの発振実験が報告されている。Figure 1 に Pr^{3+} のエネルギー準位図を示す。この図の点線で示すのが起こりうる交差緩和過程である。この交差緩和によって極めて大きな濃

度消光が確認されている。また、フォノンエネルギーの大きな酸化物中では、上準位 $^3\text{P}_0$ からのマルチフォノン緩和が顕著となり、寿命が短くなることが報告されている。従って、 Pr^{3+} の高効率動作はこれまで主にフッ化物によって達成されてきた。LiLuF₄ (LiLF) や LiYF₄ (YLF) 結晶母材を用いた際の発光寿命はおおよそ 40 μs 程度である。Figure 1 に示すエネルギー準位図の通り、 Pr^{3+} は可視域で多くの発光を有しており、520 から 720 nm にかけて可視全域での発振が可能であり、特に~520、~610、~640 nm において数 W の連続波出力が達成されている[4, 5]。

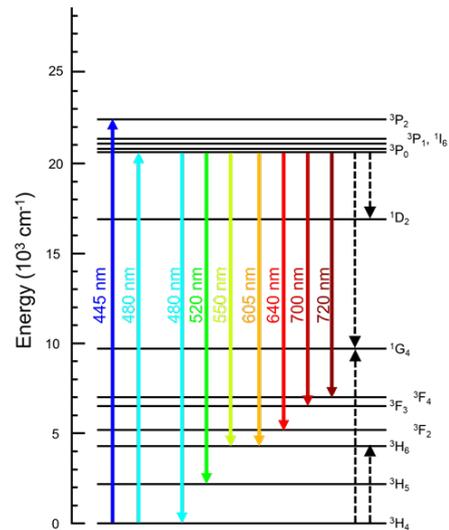


Fig. 1 Energy diagram of Pr^{3+} .

連続波動作に留まらず、可視直接発振固体レーザーの受動 Q スイッチ動作も多数報告されている[]。これまで見出されてきた可飽和吸収体の殆どが波長 1 μm で利用出来るものであり、可視域で飽和が確認された材料は非常に限られている。Table 1 にこれまで報告された可飽和吸収体とその特性をまとめた[6-12]。

Table 1. Summary of visible saturable absorbers.

	Cr ⁴⁺ :Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	Co ²⁺ :MgAl ₂ O ₄ (spinel)	SESAM	Graphene	2D-materials (WS ₂ , MoS ₂ etc.)	CdTe/CdS QD	Gold nanoparticle
Saturation intensity/fluence	~20 kW/cm ²	~MW/cm ²	~100 mJ/cm ²	>GW/cm ²	~mJ/cm ²	-	-
Recovery time	~4 μs	>450 ns	<10 ps	sub-ps	~5 ps@635 nm	sub-ps	-
Damage threshold	High	High	Low	High	Low	Low	-
@640 nm	○	○	○	○	○	○	○
@607 nm	○	○	-	○	○	○	-
@523 nm	-	○	-	○	○	-	-
Reference	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]

固体媒質は、半導体や二次元材料と比較し、損傷閾値が非常に高く、また媒質厚或いはドーパ濃度によって初期透過率を変化させることが容易であり、*Q*スイッチレーザの最適化が可能であることが大きな利点である。しかしながら、これまでの報告の中で、固体の可飽和吸収体はCr⁴⁺:YAG (Y₃Al₅O₁₂) [6] 及び Co²⁺:MALO [7]の2つに留まる。Cr⁴⁺:YAG は従来波長 1 μm のネオジウム (Nd: neodymium) 及びイッテルビウム (Yb: ytterbium) レーザの受動 *Q* スwitch に用いられてきた。これまで我々はこの Cr⁴⁺:YAG が 600-680 nm の波長において可飽和吸収を示すことを見出し、これを用いた Pr³⁺:YLF レーザの 607 nm、640 nm の受動 *Q* スwitch 動作を実現している。Co²⁺: MALO (スピネル) は、1.5 μm 帯で可飽和吸収を示すことが知られており、エルビウム (Er: erbium) レーザの受動 *Q* スwitch が報告されている[13,14]。Demesh らはこの結晶の可視の吸収が飽和を示すことを見出し、波長 523、607、640 nm の受動 *Q* スwitch を報告した [7]。

遷移金属の吸収・発光は 3d 電子の遷移によるものである。最外殻軌道であるためそのエネルギー準位は結晶場の影響を大きく受ける。そのため他の母材中の Cr⁴⁺ 及び Co²⁺ の特性は大きく異なり、より良い可飽和吸収体が存在することが期待される。そこで今回、複数の Cr⁴⁺ 及び Co²⁺ 添加材料の可飽和吸収特性について実験的に調査した。結果、新たに Co²⁺:Gd₃Ga₅O₁₂ が優れた可飽和吸収特性を示すことを見出し、これを用いた Pr³⁺:YLF レーザの受動 *Q* スwitch 動作を実現した。

2 可飽和吸収体の定量的な評価・実験方法

可飽和吸収体が Fig. 2 に示す 4 準位系で表現されるとした場合、可飽和吸収特性を決定付けるパラメータは以下の 3 つである。

- 吸収回復時間：τ
- 基底準位吸収断面積：σ_{gs}
- 励起準位吸収断面積：σ_{es}

この 4 準位系は、励起準位からの緩和が他の中間準位を経ずに一つの時定数で記述できる場合のものであり、他の準位を介して基底準位へと緩和する場合は他のモデルを仮定する必要がある。

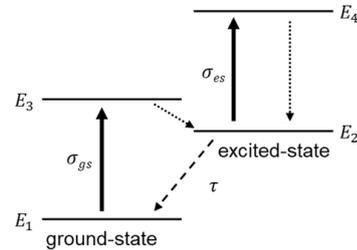


Fig. 2 four-level model for saturable absorber.

吸収回復時間は、ポンプ・プローブ法によって計測した。実験系を Fig. 3 に示す。ポンプレーザとして波長 355 nm の *Q* スwitch Nd:YAG レーザを励起光とした光パラメトリック発振器 (OPO: optical parametric oscillator) (versaScan, SpectraPhysics) を用いた。206 から 2550 nm まで波長可変である。パルスエネルギーは 400-700 nm において >10 mJ であり、その時間幅は ~5 ns である。繰り返し周波数は 10 Hz である。プローブレーザは出力 5 mW の HeNe レーザである。ポンプ光とプローブ光をそれぞれ試料中

に集光し、透過するプローブ光をフォトディテクタによって受光し、その時間変化を観測した。

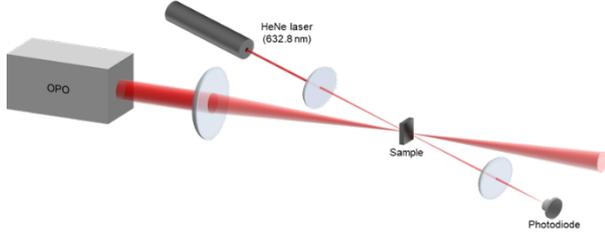


Fig. 3 Experimental setup of pump-probe measurement to estimate recovery time.

Figure 2 に示した 4 準位系を仮定した場合、可飽和吸収体の時間依存透過率は以下の(1)式によって記述される。

$$T(t) = \exp \left\{ \left[-\sigma_{gs} \left(n_{tot} - n_{es} \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right) - \sigma_{es} n_{es} \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right] l_{SA} \right\} \quad (1)$$

ここで、 n_{tot} 、 n_{es} はそれぞれ吸収中心の総密度、励起状態密度であり、 l_{SA} は可飽和吸収体の厚さである。この時間依存透過率を初期透過率 T_0 で規格化し、自然対数を 2 回取ると、(2)式を得る。

$$\ln \left[\ln \left(\frac{T(t)}{T_0} \right) \right] = -\frac{t}{\tau} + \ln [(\sigma_{gs} - \sigma_{es}) n_{es} l_{SA}] \quad (2)$$

フォトディテクタの線形性を示す場合、透過率 $T(t)$ とフォトディテクタの出力電圧 $V(t)$ は比例するため、(2)式の $T(t)$ 、 T_0 をそれぞれ $V(t)$ 、 V_0 に置き換えても良い。従って、フォトディテクタで検出した信号 $V(t)$ を初期透過率に対応する出力電圧 V_0 で規格化し自然対数を 2 回取ると傾き $-1/\tau$ の直線を得る。この傾きから吸収回復時間 τ を見積もること出来る。

基底準位・励起準位吸収断面積は Z スキャン計測とそれに対する数値モデルフィッティングによって推定した。Z スキャン計測の Fig. 4 に示す。

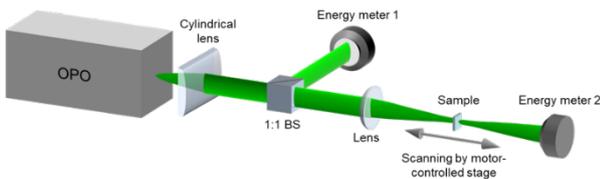


Fig. 4 Experimental setup of Z-scan measurement.

上で述べたポンプ・プローブ法と同じく、波長可変 OPO を用いた。ビームを 1:1 のビームスプリッタ (BS) で分岐し、一方を参照光として焦電エネルギーセンサ (PE25-C, Ophir) でパルスエネルギーを計測した。もう一方はレンズによって対象試料に集光し、その透過光を同じく焦電エネルギーセンサ (PE25-C, Ophir) で計測した。ステッピングモーター駆動ステージによって対象試料を集光点付近で走査し、光軸方向の座標 (Z 座標) に対する透過率を取得した。ステージの駆動とパルスエネルギーの読み取りは、LabVIEW (National Instrument) によって自動化した。

この Z 座標に対する透過率 (以下、Z スキャン曲線) を数値モデルによってフィッティングすることによって基底準位及び励起準位吸収断面積を推定した。用いた数値モデルは以下の(3)式である[15]。

$$\frac{\partial E_p}{\partial z} = -(1 - f_p) F_{sa} \alpha_{p0} \int \int [1 - \exp(-E_p \Phi_p / F_{sa})] dx dy - \alpha_{p0} f_p E_p \quad (3)$$

この式は媒質を透過するパルスのエネルギー E_p を記述したものである。式中の α_{p0} は小信号吸収係数、 F_{sa} は飽和フルエンス、 $f_p (= \sigma_{es} / \sigma_{gs})$ は励起準位吸収断面積と基底準位吸収断面積の比であり、小さいほど良い。 Φ_p は励起ビームのプロファイル関数である。OPO のビームは集光点から十分離れた点ではトップハット型に違いが、集光点付近ではガウス型に近いビームプロファイルであった為、今回はプロファイル関数をガウス型としてフィッティングを行った。ガウス型のプロファイル関数は(4)式によって与えられる。

$$\Phi_p = \frac{2}{\pi w_p^2} \exp \left(-\frac{2r^2}{w_p^2} \right) \quad (4)$$

ビームのプロファイルをトップハット型と仮定した場合、常に励起準位吸収断面積が大きく見積もられることが報告されている[15]。Figure 5 に仮定した可飽和吸収体について、ビームプロファイルがト

トップハット型・ガウス型の場合の入力エネルギーに対する透過率の計算結果を示す。この図から見て取れるように、入力エネルギーが小さい領域ではほぼ2つの曲線は一致しているが、飽和領域において、2つは大きく乖離する。トップハット型ビームに対しては、透過率は早い段階で飽和時透過率に収束するが、ガウス型ビームの場合では、ビームの裾にフルエンスの小さな成分が存在することで、飽和時透過率に収束するまで緩やかではあるが線形に透過率が上昇していく様子が確認出来る。Figure 5 から見て取れるように、トップハット型のビームを仮定すると、飽和領域でより透過率が高いため、モデルにおいてガウス型よりも大きな励起準位断面積でフィッティングがなされる。

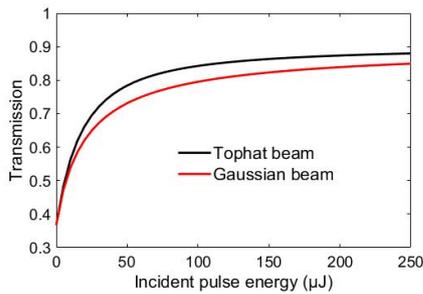


Fig. 5 Calculated result of a hypothetical saturable absorber.

今回使用した数値モデルは、媒質中でのビーム径の変化も考慮している。しかし、用いたビームのレイリー領域は計測したすべての結晶の厚さよりも十分長く、結果的にそのビーム径変化は十分無視出来た為、フィッティング結果に一切影響を及ぼさなかった。以下、実験結果中のフルエンスは、結晶表面でのビーム面積でパルスエネルギーを割った値である。

実験結果への数値モデルへのフィッティングによる最適なパラメータ対（基底準位吸収断面積・励起準位吸収断面積）は以下の(5)式で定義するフィッティングエラー ϵ を最小にするものを採用するものとした。

$$\epsilon = \sum_{k=1}^n |T_{\text{exp}}^k - T_{\text{fit}}^k| \quad (5)$$

しかしながら、フィッティングが可能な基底準位・励起準位吸収断面積の対は完全に一意に決定すること出来ない。最も良いフィッティング結果を示すパラメータ対は基底準位・励起準位吸収断面積の二次元パラメータ空間において幾らか広がっている。基底準位をわずかに大きくした場合には、励起準位吸収断面積を大きくすることでほぼ変化のない計算結果が得られる。フィッティングの不確かさは、Z スキャン計測においてどれだけ広いレンジで入射フルエンスを変化させて計測出来たかどうかにも強く依存する。例えば、非常に低いフルエンスのみの実験結果しかなく、フルエンスに対する透過率の変化がほぼ線形である領域ではあらゆる基底準位吸収断面積に対し、励起準位吸収断面積を適切に調整することで良好なフィッティングが得られる。従って、Z スキャン計測において出来る限り広い範囲のフルエンスに対する透過率を取得する必要がある。

3 実験結果：Cr⁴⁺添加酸化物

上で述べた通り、Cr⁴⁺を添加した酸化物材料は、波長 1 μm 付近での可飽和吸収体として用いられており、その代表が Cr⁴⁺:YAG 結晶である。また、この他にも、1.2 μm でのレーザ材料としても知られる Cr⁴⁺:Mg₂SiO₄ (forsterite) も同じく波長 1 μm での可飽和吸収体として知られ、Nd レーザの受動 Q スイッチが報告されている。

今回、可視波長域における Cr⁴⁺:YAG 及び Cr⁴⁺:forsterite の可飽和吸収特性について実験的に評価した。

3.1. Cr⁴⁺:Y₃Al₅O₁₂ (YAG)

YAG 結晶において、添加された Cr イオンは Al³⁺に置換される。YAG 結晶中の Al³⁺サイトは一つではなく、八面体配位と四面体配位の Al³⁺が 2:3 の割合で存在している。YAG の結晶構造を Fig. 6 に示す。

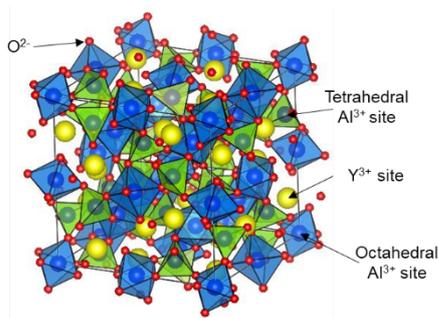


Fig. 6 Crystal structure of Y₃Al₅O₁₂.

CrはAl³⁺に置換するため、他のドーパント・欠陥がなければCr³⁺としてしか結晶中に存在出来ない。そのため、Cr⁴⁺を生じさせるには電荷補償が必要となる。一般的に、Mg²⁺或いはCa²⁺が共添加され、それぞれAl³⁺、Y³⁺に置換する。今回の計測には2つの<111>カットCr⁴⁺:YAG結晶を用いた。Fig. 7にその吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルの計測は、ダブルビーム分光光度計 (Perkin Elmer Lambda1050) を使用した。サンプル1、2の1064 nmにおける吸収係数はそれぞれxxx、xxx/cmであった。

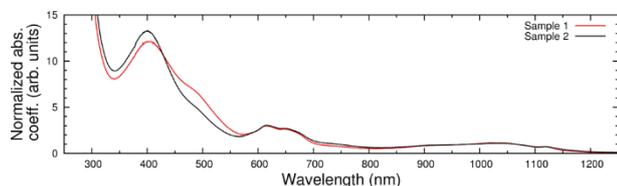


Fig. 7 Absorption spectrum of Cr⁴⁺:YAG crystals.

Absorption coefficients were normalized at 1064 nm.

同じCr⁴⁺:YAG結晶であっても、その吸収スペクトルは一般に一致しない。その理由は、結晶中の四面体配位Cr⁴⁺、八面体配位Cr⁴⁺及びCr³⁺の割合が異なる為である。Fig. 8にYAG結晶中Crイオンのエネルギー準位図を示す。四面体CrO₄⁴⁺の対称性はS₄であるが、最も近い配位子のみを考慮すると近似的にD_{2d}とみなせる。600-680 nmの吸収は四面体配位Cr⁴⁺の遷移³B₁(³A_{2g})→³E(³T_{1g})に対応すると考えられている[]。YAG結晶の単位格子は立方体であるが、四面体CrO₄⁴⁺は歪んでいるため、可飽和吸収が偏光依存性を示すことが知られている[x]。四面体CrO₄⁴⁺

は等しい割合で[100]、[010]、[001]方向に伸びており、例えば[100]方向に平行な偏光に対し、³B₁(³A_{2g})→³E(³T_{1g})の吸収を示すのは[010]、[001]方向に伸びた四面体配位のCr⁴⁺である。従って、600-680 nmの吸収は全体のCr⁴⁺の内2/3のみによって生じていることになる。

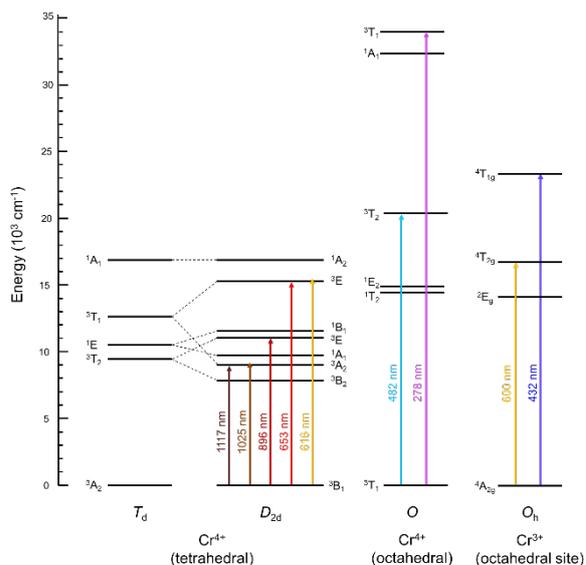


Fig. 8 Energy diagram of tetrahedral Cr⁴⁺, octahedral Cr⁴⁺ and octahedral Cr³⁺ in YAG crystal.

Figure 8のエネルギー準位図に示した通り、波長600 nmを中心にCr³⁺の吸収が存在しており、これが非飽和損失の要因となる。また、ピークが480 nmにある八面体配位のCr⁴⁺の吸収は非常に広く、600-680 nmにおいてもその吸収係数はゼロではない。600-680 nmにおける吸収のうち、どれだけが四面体配位Cr⁴⁺によるものかを定量的に見積もるため、Feldmanら[]によって示されたCr⁴⁺の吸収ピーク及びその幅を用い、サンプル1、2の吸収スペクトルに対してフィッティングを行った。

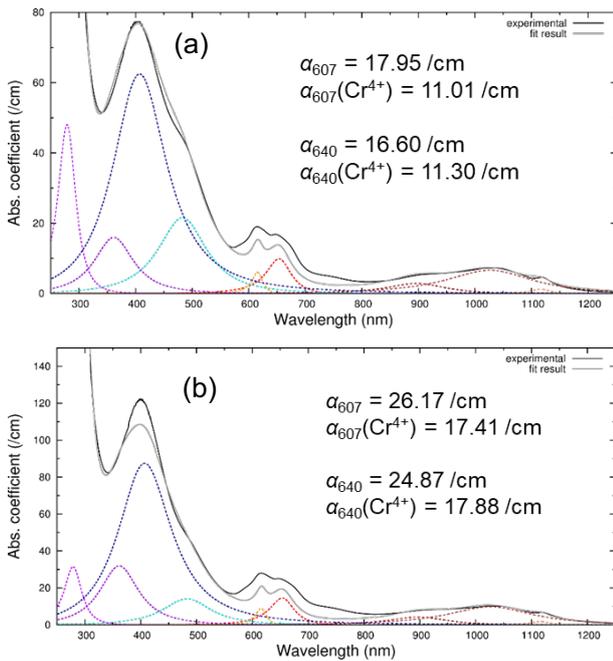


Fig. 9 Resolved absorption spectrum of Cr⁴⁺:YAG crystals. (a) Sample 1 and (b) Sample 2.

その結果を Fig. 9 に示す。波長 1 μm 帯において四面体配位 Cr⁴⁺以外の吸収はないため、この近赤外域でフィッティングすることで、結晶中の四面体配位 Cr⁴⁺のみに起因する吸収スペクトルが得られると考えた。波長 607 及び 640 nm における吸収係数、推定された Cr⁴⁺による吸収係数を Fig. 9 中に示した。

ポンプ・プローブ計測の結果を Fig. 10 に示す。このときの励起パルスのエネルギーは 3 mJ である。プローブ光の透過率 $T(t)$ を初期透過率 T_0 で規格化している。

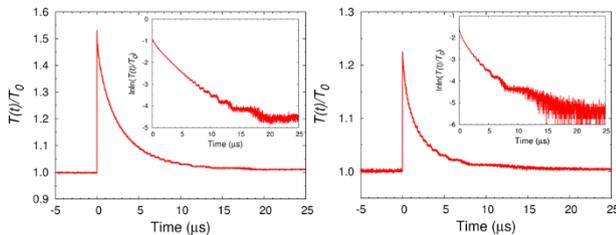


Fig. 10 Normalized transmission of Cr⁴⁺:YAG crystals pumped by 640-nm pulse. The insets are obtained by calculating according to Eq. (2).

サンプル 1、2 ともに濃度が高いため、ポンプ光通過直後濃度消光による早い緩和が見られた。Figure 10 中の挿入図は(2)式に則って自然対数を 2 回とったものである。挿入図の直線の傾きから、その吸収回復時間はサンプル 1、2 についてそれぞれ 4.2、3.8 μs と推定された。

607 nm より短波長で励起した場合においても、吸収の飽和は観測された。しかし、580 nm 付近から吸収の飽和と同時に吸収の増加が観測された。波長 550 nm より短波長の励起では、励起直後の透過率が既に初期透過率よりも低くなった。本実験では、波長においてパルスエネルギーは 3 mJ に固定し、結晶でのビーム直径は ~1 mm であった。この吸収の増加は、母材結晶の伝導帯への励起準位吸収に伴うカラーセンターによるものであると考えられる。波長 500 nm で励起したときの 25 ミリ秒に渡っての時間依存透過率を Fig. 11 に示す。

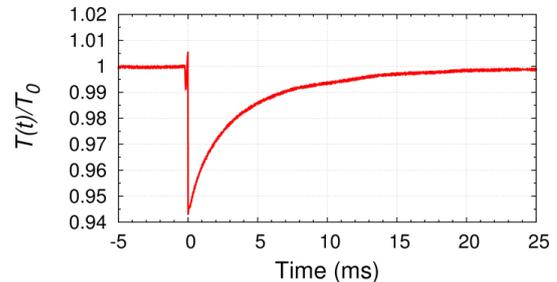


Fig. 11 Transient transmission of Cr⁴⁺:YAG crystal after excited by 500-nm pulse.

カラーセンターの緩和が一つの寿命で決定づけられると仮定した場合、その寿命は ~7 ms と見積もられ、これはカラーセンターの寿命として妥当な時間スケールである。

吸収の飽和は、波長 520-530 nm においてほぼ無視できる程小さくなり、より短波長では再度大きくなった。Kuck らによって示された Cr⁴⁺:YAG の励起スペクトル (Ref. xx Fig. 4) においても、520 nm 付近で最小値を取っている。Pr³⁺:YLF レーザの緑域の発振波長は 523 nm であり、Cr⁴⁺:YAG 結晶はこのレ

一ザの Q スイッチ動作には適さないとと言える。

基底準位・励起準位吸収断面積を推定するため、 Z スキャン計測及びそれに対する数値フィッティングを行った。励起レーザーの波長を 607、640 nm としたときの結果を Fig. 12 に示す。

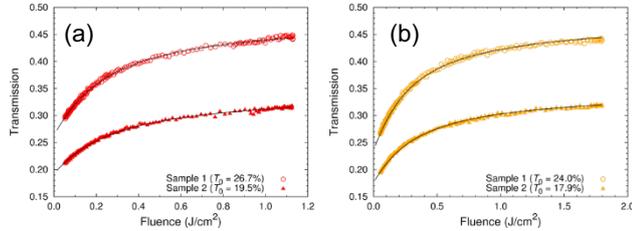


Fig. 12 Transmission as a function of incident pulse fluence of Cr^{4+} :YAG crystals pumped at (a) 640 nm and (b) 607 nm.

図中の実線はそれぞれの計測結果に対する数値モデルによるフィッティング結果である。以下の Table 2 にフィッティングによって推定された吸収断面積を含むパラメータをまとめた。

Table 2 Summary of parameters of Cr^{4+} :YAG crystals.

Wavelength (nm)	Sample 1		Sample 2	
	607	640	607	640
T_0	0.240	0.267	0.179	0.195
α_0 (cm^{-1})	17.95	16.60	26.17	24.87
$\alpha_0(\text{Cr}^{4+})$ (cm^{-1})	11.01	11.30	17.41	17.88
$\alpha_0(\text{Cr}^{3+})$ (cm^{-1})	6.94	5.30	8.76	6.99
σ_a (10^{-18} cm^2)	4.4	4.7	4.4	4.7
$f_p (= \sigma_{\text{esa}}/\sigma_a)$	0.260	0.325	0.460	0.500
σ_{esa} (10^{-18} cm^2)	1.14	1.53	2.02	2.35
n (10^{18} cm^2)	2.50	2.40	3.96	3.80
$\alpha_{\text{sat}}(\text{Cr}^{4+})$ (cm^{-1})	2.86	3.67	8.01	8.94
T_{sat}	0.459	0.555	0.332	0.351

サンプル 1、2 どちらについても、基底準位吸収断面積は 607、640 nm において ~ 4.4 、 $4.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ と推定された。しかしながら、推定された励起準位吸収断面積は大きく異なった。1064 nm での吸収係数で規格化した吸収スペクトル (Fig. 7) は 600-680 nm においてほぼ一致しているが、その内分げが大きく異なっていることが原因と考えられる。Figure 9 から、サンプル 1 の方がより多くの八面体配位 Cr^{4+} を含んでいることが 482 nm 中心の吸収の大きさから

見て取れる。一方、サンプル 2 は 406 nm 中心の吸収 (どの吸収中心に起因するものか特定されていない) がサンプル 1 と比較して非常に大きい。これらの要因によって、可視域における Cr^{4+} :YAG 結晶の励起準位吸収断面積はサンプル毎に大きく異なる。

Cr^{4+} :YAG 結晶の 607/640 nm における飽和フルエンス、飽和強度はそれぞれ $\sim 74/66 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $\sim 19/16 \text{ kW/cm}^2$ と見積もられた。

3.2. Cr^{4+} : Mg_2SiO_4 (forsterite)

Cr^{4+} :forsterite は波長 1.2 μm を中心に広い発光を示し、数少ない 1.2 μm のレーザー材料として知られている。その広い利得スペクトルによって、優れた波長可変性を示し[]、モード同期による超短パルスの発生も可能である[]。 Cr^{4+} :forsterite レーザの励起波長として一般に波長 1 μm の Nd 或いは Yb レーザが用いられる。この励起波長での吸収が飽和を示すことが見出されたことから、1 μm レーザの可飽和吸収体としても使用されてきた[]。YAG 結晶中の四面体配位の Cr^{4+} イオンが可飽和吸収を示したことから、他の母材中においても同様の可飽和吸収が観測されることが期待される。既に述べた通り、 Cr^{4+} :YAG の問題点として、八面体配位の Cr^{4+} 及び Cr^{3+} が存在することが、可視域における大きな非飽和損失の要因となる。Forsterite 結晶の構造を Fig. 13 に示す。

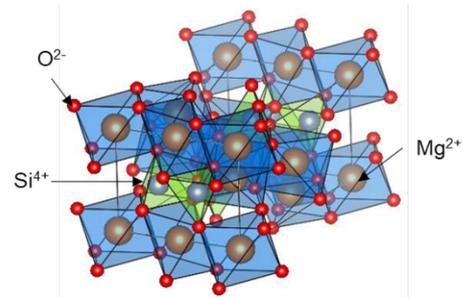


Fig. 13 Crystal structure of Mg_2SiO_4 (forsterite).

Forsterite 結晶は空間群 $Pbnm$ に分類され、八面体配位の Mg^{2+} 及び四面体配位の Si^{4+} の 2 つのサイトの

み存在する。添加される Cr イオンは主に、 Cr^{3+} として Mg^{2+} に置換するか、 Cr^{4+} として Si^{4+} に置換する。Cr:forsterite の吸収・発光スペクトルは Cr^{4+} によって良く説明できる。Forsterite 結晶における Cr^{4+} イオンのエネルギー準位図を Fig. 14 に示す。Forsterite 結晶中の Si^{4+} 四面体は結晶の a 軸方向に歪んでおり (C_{3v})、さらに c 軸方向に伸びているため、その対称性は C_s まで低下する。Figure 14 に示したエネルギー準位中の矢印は、群論によって導かれた電気双極子許容遷移である。基底準位からの ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$ 遷移は偏光依存性を示し、 a 、 b 、 c 軸に平行な偏光に対して 3 つに分裂する。

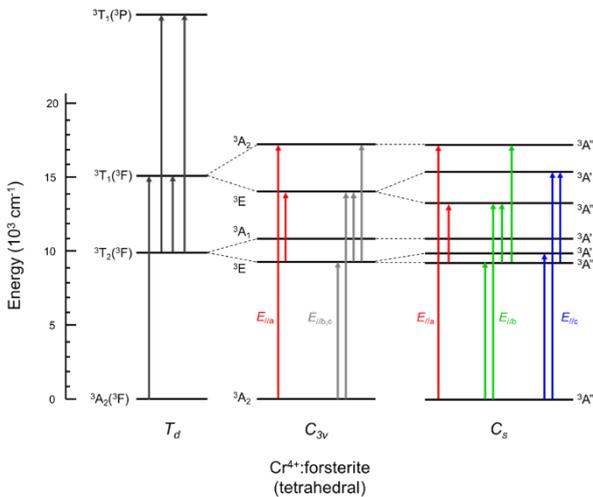


Fig. 14 Energy diagram of Cr^{4+} in forsterite crystal.

今回用いたものは c 軸に垂直にカットした厚さ 1.08 mm の Cr^{4+} :forsterite 結晶である。その吸収スペクトルを Fig. 15 に示す。

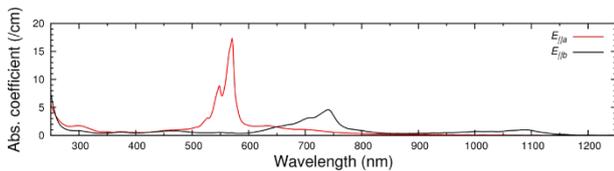


Fig. 15 Polarization-resolved absorption spectrum of c -cut Cr^{4+} :forsterite.

a 軸に水平な偏光に対し、波長 570 nm にピークを持つ強い吸収が存在し、これが Fig. 14 中の赤い矢

印 (${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{F})$) に対応する。 b 軸に水平な偏光に対して 600 から 800 nm までの広い吸収が存在し、そのピークは 740 nm に位置する。今回用いた結晶が c カットであった為ここでは示していないが、エネルギー準位図によって示された通り、 c 軸に水平な偏光に対する吸収ピークは 650 nm に位置することが知られている[]。

まず、 a 軸に水平な偏光について、ポンプ・プローブ実験を行った。Figure 16 は波長 570 nm のポンプ光で励起した場合の実験結果である。このとき、633 nm のプローブ光は無偏光である。

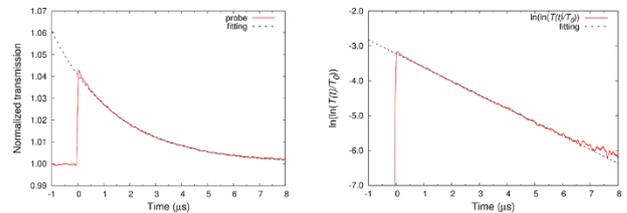


Fig. 16 Normalized transient transmission of Cr^{4+} :forsterite pumped by 570-nm pulses (left). Calculated $\ln(T(t)/T_0)$ according to Eq. (2).

ポンプ光による透過率の上昇が明確に観測された。(2)式に則って自然対数を 2 回とったものが右図であり、その傾きから吸収回復時間は $\sim 2.5 \mu\text{s}$ と推定された。この値は報告されている $1.2 \mu\text{m}$ における発光寿命と同等である。

Figure 17 に a 軸に水平な偏光についての波長 523、545、570 nm における Z スキャン計測の結果を示した。

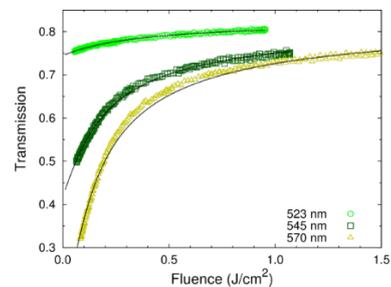


Fig. 17 Transmission of Cr:forsterite as a function of incident pulse fluence at 523, 545 and 570 nm for polarization parallel to crystal's a -axis.

図中の実線は各々の波長での結果に対する数値フィッティング曲線である。吸収ピークである 570 nm において、非常に大きな吸収飽和が観測され、初期透過率 15.8% に対し、飽和時透過率は~83%と推定された。計測結果を Table 3 にまとめた。

Table 3 Summary of parameters of Cr⁴⁺:forsterite for polarization parallel to crystal's *a*-axis.

Wavelength (nm)	523	545	570
T_0	0.746	0.423	0.158
α_0 (cm ⁻¹)	2.72	7.99	17.12
σ_a (10 ⁻¹⁸ cm ²)	1.8 – 2.6	5.5 – 5.8	11.0 – 11.4
f_p	0.620 – 0.645	0.215 – 0.225	0.095 – 0.100
$\sigma_{es\alpha}$ (10 ⁻¹⁸ cm ²)	1.12 – 1.68	1.18 – 1.31	1.05 – 1.14
n (10 ¹⁸ cm ⁻²)	1.05 – 1.51	1.38 – 1.45	1.50 – 1.56
T_{sat}	0.829 - 0.830	0.827	0.834 - 0.836

同じく結晶の *a* 軸に水平な偏光について、607、640 nm での Z スキャン計測を行ったが透過率変化は見られなかった。また、607 nm については、*b* 軸に水平な偏光についても同様であった。

波長 570 nm に対しては、非常に精度の良いフィッティングが出来、最小のフィッティングエラーが得られたパラメータ範囲は非常に小さい。より短波長の領域、特に 523 nm では、その初期透過率が非常に高く、透過率の変化が小さいかったため、広い範囲で最小のフィッティングエラーが得られた。表中の n は吸収中心 (Cr⁴⁺) の密度であり、小信号吸収係数 a_0 を推定した基底準位吸収断面積で割ることで求めた。この 3 つの波長において、励起準位吸収断面積及びそれによって決定づけられる飽和時透過率がほぼ等しいという結果となった。吸収スペクトル (Fig. 15) から、³T₁(³P)準位は基底準位から 40,000 cm⁻¹ (250 nm) 以上離れていると考えられ、実験的に推定された非飽和損失は ³T₁(³F)からの励起準位吸収によるものではないと考えられる。特に、この偏光に対し、吸収がゼロではない 607、640 nm において可飽和吸収が観測されなかったことから、

吸収スペクトルに見られる 400 から 800 nm に渡って広がる吸収は、飽和しない四面体配位 Cr⁴⁺以外の吸収であると考えられる。この広帯域な吸収が非飽和損失の要因となっていることが示唆され、Cr⁴⁺:YAG と同様に Cr⁴⁺:forsterite の可視域での可飽和吸収特性も、その結晶成長の条件によって変化すると考えられる。

Figure 18 に結晶の *b* 軸に水平な偏光な 640 nm の励起光を用いたときの Z スキャン計測の結果を示す。

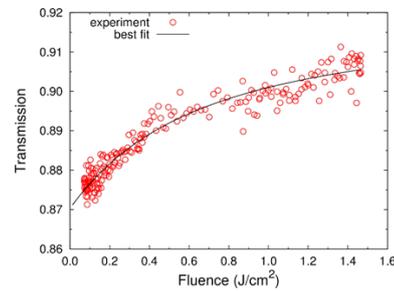


Fig. 18 Transmission of Cr:forsterite as a function of incident pump fluence at 640 nm. Pump pulse is polarized parallel to crystal's *b*-axis.

607 nm では見られなかったが、640 nm においては吸収の飽和が観測された。先と同様図中の実線は数値フィッティングによる結果であり、以下の範囲のパラメータで最小のフィッティングエラーが得られた。

$$\sigma_{gs} = 0.8 - 1.1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

$$f_p = 0.57 - 0.62$$

また、ここでは示さないが、より長波長の 720 nm においてはより大きな透過率変化が観測された。しかしながら、今回用いたレンズ等の光学素子は 400-680 nm の可視域で非反射コートされたものであったため、光学素子間の多重反射によって 2 つの集光スポットが生じた。そのため正しく吸収断面積の推定を行うことは出来なかった。この波長で非反射コートされた素子を用いることで正しい計測が可能である。

以上より、Cr:forsterite 結晶が可視域での可飽和吸

収体として機能することが実験的に示された。 b 軸
 あるいは c 軸に垂直にカットした Cr:forsterite は
 Cr⁴⁺:YAG が可飽和吸収を示さない緑波長域の受動
 Q スイッチを可能とする新たな可飽和吸収体であ
 り、これによって波長 523 nm の Pr³⁺:YLF レーザの
 受動 Q スイッチが実現できる。また、 b 軸に水平な
 偏光に対する吸収も飽和することが確認され、吸収
 ピークに近い 720 nm において大きな透過率変化が
 観測された。今回用いた c カットの Cr:forsterite は
 607 nm では偏光に依らず可飽和吸収を示さなかつ
 た。しかし、 c 軸に水平な偏光における 650 nm 中
 心の吸収も同じく可飽和吸収を示すと考えられ、 a
 軸あるいは b 軸カットの Cr:forsterite によってオレン
 ジ波長域での受動 Q スイッチも可能であると考え
 られる。また、640 nm においても大きな吸収をも
 つことから Fig. 18 に示した b 軸に水平な偏光に対
 するものより優れた特性を示すことが期待される。

4 実験結果：Co²⁺添加酸化物

Co²⁺:MgAl₂O₄ (MALO)スピネルを中心とする Co²⁺
 添加酸化物は 1.5 μm 付近において吸収を持つこと
 から、Er レーザの受動 Q スイッチに用いられてき
 た[]。2017年、DemeshらはCo²⁺:MALOの可視の吸
 収も同様に飽和を示すことを実験的に確認し、2ω-
 OPSL 励起 Pr³⁺:YLF レーザの受動 Q スイッチ動作
 を 523、607、640 nm において実現した[]。我々の知
 る限り他の Co²⁺酸化物を可視の可飽和吸収体とし
 て用いた例はなく、より優れた Co²⁺可飽和吸収体も
 存在することが期待される。そこで今回、以下の 6
 つの Co²⁺添加酸化物について、可視域における可飽
 和吸収特性を実験的に評価した。

- Co²⁺:MgAl₂O₄ (MALO, spinel)
- Co²⁺:LiGa₅O₈
- Co²⁺:Y₃Al₅O₁₂ (YAG)
- Co²⁺:Gd₃Ga₅O₁₂ (GGG)
- Co²⁺:LiAlO₂

4.1. Co²⁺:MgAl₂O₄ (MALO)

MALO は立方晶のスピネル型結晶の典型である。
 その結晶構造を Fig. 19 に示す。添加される Co イオ
 ンは四面体配位の Mg²⁺に置換し、Co²⁺として結晶
 中に存在する。従来、この四面体配位 Co²⁺の近赤外
 域の吸収が飽和を示すことが知られていた。上で述
 べたとおり、近年可視の吸収も同じくよい可飽和特
 性を示すことが初めて見出された。Demesh らは
 523.5、607、640 nm における吸収断面積を実験的に
 推定している。しかし、フィッティングに用いた数
 値モデルはビームのプロファイルを考慮しておら
 ず、励起準位吸収断面積が大きく見積もられてい
 ると考えられる。

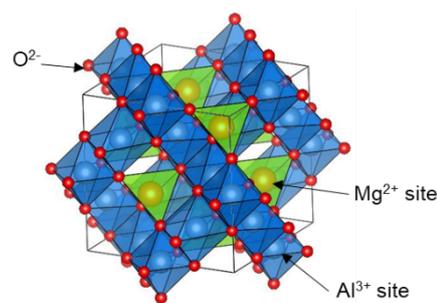


Fig. 19 Crystal structure of MgAl₂O₄ spinel.

今回計測に用いた Co²⁺:MALO 結晶 (Northrop
 Grumman) は厚さ 2.98 mm である。ダブルビーム分
 光光度計を用いて計測した吸収スペクトルを Fig.
 20 に示す。

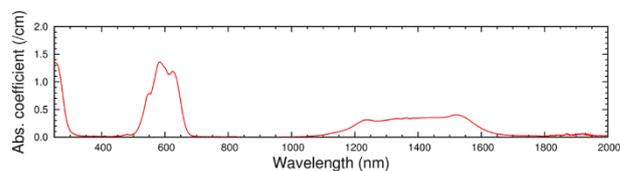


Fig. 20 Absorption spectrum of Co²⁺:MALO crystal.

波長 600 nm を中心に広がる可視の吸収は遷移
⁴A₂(⁴F)→⁴T₁(⁴P)に対応する。準位 ⁴T₁(⁴P)からの緩和
 が複数存在することはその発光スペクトルから明
 らかである[]。四面体配位 Co²⁺のエネルギー準位図
 を Fig. 21 に示す。この図に示したように、励起準

位 ${}^4T_1(4P)$ からの緩和は3つ存在しており、Fig. 2に示した4準位系は成立しない。

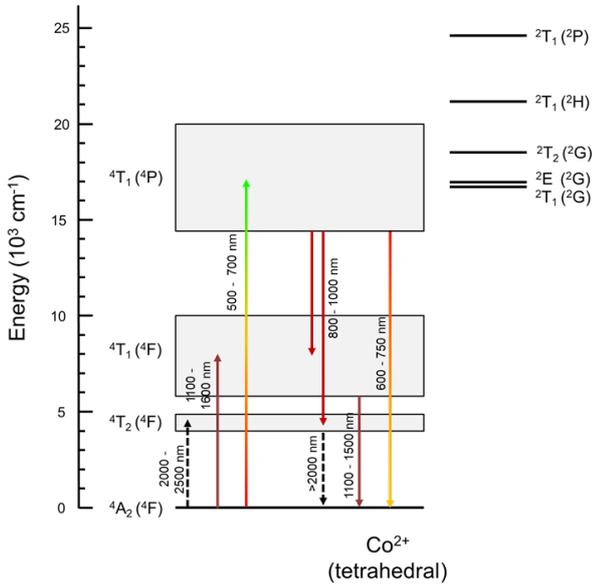


Fig. 21 Energy diagram of Co^{2+} in tetrahedral site.

ポンプ・プローブ計測の結果を Fig. 22 に示す。この時のポンプ光の波長は 640 nm である。一見指数関数的緩和に見えるが、自然対数を二回取ったもの（挿入図）は直線にはならないことから、4準位系による表現が適切でないことが分かる。その実効的な吸収回復時間は、励起直後で挿入図の傾きから ~ 450 ns であり、その傾きは徐々に緩やかになっており、より長い緩和の存在が確認出来る。

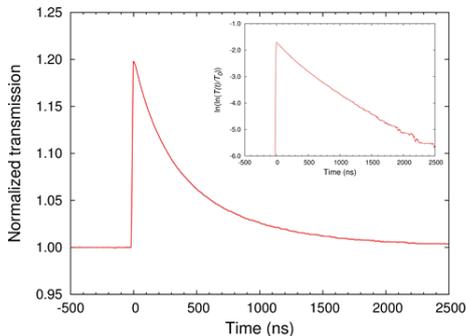


Fig. 22 Transient transmission of Co^{2+} :MALO pumped at 640 nm and probed at 633 nm.

波長 640、607、545 nm における Z スキャン計測結果を Fig. 23 に示す。545 nm 以下の短波長域にお

いて、透過率が減少する様子が見られた。

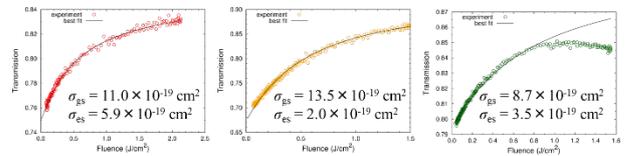


Fig. 23 Transmission of Co^{2+} :MALO at 640, 607 and 545 nm as a function of incident pump fluence.

図中の実線は数値フィッティングの結果であり、それぞれ図中のパラメータで得られた。545 nm での結果に対しては、他の2つの波長で推定された基底準位吸収断面積と吸収スペクトル (Fig. 20) を用いて 545 nm での基底準位吸収断面積を推定し、低フルエンス域で良いフィッティングが得られるよう励起準位吸収断面積を決定した。

今回見られた高いフルエンスでの透過率の減少は、 Cr^{4+} :YAG と同様、母材伝導帯への励起準位吸収と考えられる。事実、励起準位 ${}^4T_1(4P)$ より高いスピルン4重項準位は存在しない。また、パルス幅 250 ns、波長 527 nm の光源を励起に用いた場合には、この透過率の減少は観測されなかった。

4.2. Co^{2+} :LiGa₅O₈

LiGa_5O_8 (LGO) は逆スピネル構造をとっており、MALO と同様に低結晶場の結晶である。LGO の結晶構造を Fig. 24 に示す。結晶中の Ga^{3+} は四面体配位、八面体配位に 1:1 の割合で存在しており、添加される Co イオンは、 Co^{2+} として四面体配位の Ga^{3+} に置換することが知られている。四面体 GaO_4^{4-} の対称性は C_3 である。

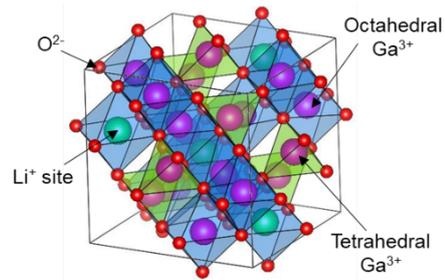


Fig. 24 Structure of LiGa₅O₈ crystal.

今回計測に用いた Co^{2+} :LGO 結晶の吸収スペクトルを Fig. 25 に示す。非常にドープ濃度が高く、可視での吸収ピークである 600 nm において、その吸収係数はおよそ 40/cm である。結晶厚さは 1.1 mm であった。可視・近赤外の吸収共に Co^{2+} :MALO に対して長波長側へシフトしている。

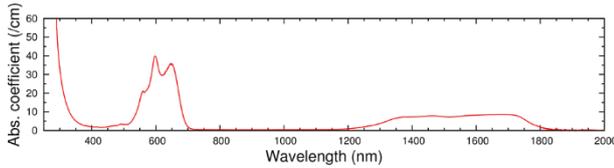


Fig. 25 Absorption spectrum of Co^{2+} :LGO.

ポンプ・プローブ計測の結果を Fig. 26 に示した。この時の励起波長は 640 nm であった。波長 633 nm のプローブ光に対する透過率が~3%と非常に低かったため、~1 μs 以降では緩和を正しく計測出来ていない。その為、自然対数を2回とった結果がほぼ直線となっており、~200 ns の吸収回復時間に対応する。

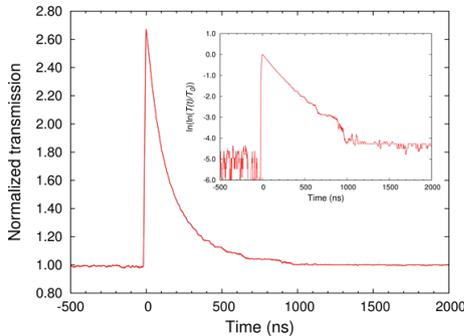


Fig. 26 Transient transmission of Co^{2+} :LGO pumped at 640 nm and probed at 633 nm.

しかしながら、 Co^{2+} :MALO と同様に、690、900、1300 nm を中心とした3つの発光遷移が観測されたことから、4準位系が適用出来ないことが推測される。今回はその低い透過率故に長い緩和が観測されなかったが、200 ns 以上の長い緩和が存在すると思われる。

今回用いた結晶の大きさが 1.3×6 mm と非常に小さかったため、Z スキャン計測は実施していない。

4.3. Co^{2+} :garnet (YAG, GGG)

YAG を代表とするガーネットはレーザ結晶として最も良く用いられるものの一つである。本節では、 Co^{2+} :YAG 及び GGG の実験結果を示す。YAG 及び GGG 中において、添加される Co は Cr と同様、 Al^{3+} 或いは Ga^{3+} に置換し、 Co^{3+} として結晶中に存在する。 Co^{2+} として存在する為には、 Si^{4+} といった4価のイオンを共添加することによる電荷補償が必要である[]。今回計測に用いた結晶は以下の3つである。どれも電荷補償のため Si^{4+} が共添加されている。

- 1 wt.% Co,Si:YAG ($t = 3.05$ mm)
- 1.5 wt.% Co, Si:YAG ($t = 1.80$ mm)
- 0.1 wt.% Co,Si:GGG ($t = 0.60$ mm)

計測した吸収スペクトルを Fig. 27 に示す。

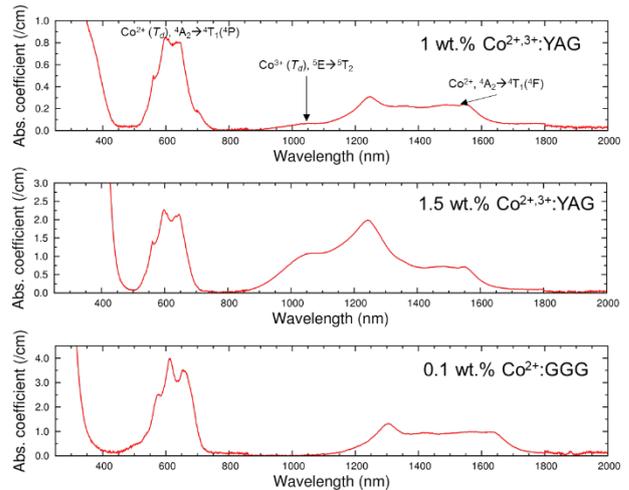


Fig. 27 Absorption spectrum of $\text{Co}^{2+,3+}$:YAG and Co^{2+} :GGG.

図中に示した通り、Co:YAG における~1050 nm の吸収は四面体配位の Co^{3+} によるものと考えられており[], 1%Co:YAG 及び Co:GGG では Co^{3+} が電荷補償によって殆ど残っていないことが分かる。一方、1.5%Co:YAG 中には依然 Co が3価として残っていることが吸収スペクトルから見て取れる。また、計測範囲の都合上 Fig. 27 には示されていないが、2.2 μm 付近に ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_2(4F)$ の吸収があることが確認されている[]。

1%Co:YAG のポンプ・プローブ計測の結果を Fig. 28(a)に示す。このときの励起波長は 607 nm である。励起準位 ${}^4T_2({}^4P)$ から基底準位 ${}^4A_2({}^4F)$ への緩和は極めて早く、励起パルスの時間幅(~5 ns)と同程度と見積もられた。また、Co²⁺:MALO で観測された発光が 600 nm から 1.3 μm の範囲で一切検出されなかったことから、熱的な緩和であることが示唆される。1.5%Co:YAG 結晶を用いた場合も同様であった。また、より短波長での励起によって、Cr:YAG と同様、透過率が低下する減少が見られた。波長 523 nm で励起した場合の結果を Fig. 28(b)に示す。Cr:YAG と同様、母材伝導帯への遷移に伴って生成されたカラーセンターの吸収であると考えられる。

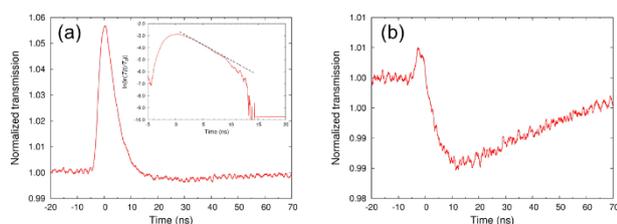


Fig. 28 Transient transmission of 1%Co:YAG crystal pumped at (a) 607 nm and (b) 523 nm. The inset in (a) is calculated $\ln\ln(T(t)/T_0)$.

用いた Co:YAG 結晶はどちらもドープ濃度が不均一であり、正しく Z スキャン計測を行うことが出来なかった。但し、Fig. 28 に示した通り、可飽和吸収を示す事実は確認されている。しかし、その極めて短い緩和時間によって、飽和強度は極めて大きいことが考えられ、可視レーザーの受動 Q スイッチには適さないと言える。

Co²⁺:GGG のポンプ・プローブ計測結果を Fig. 29 に示す。Co:YAG と同様に緩和は非常に早く、吸収回復時間は~12 ns と推定された。この時の励起波長は 607 nm であった。523、545、640 nm においても同様に飽和が観測され、回復時間に変化はなかった。Co:YAG と同じく、600 nm から 1.3 μm の間で発光は観測されなかった。

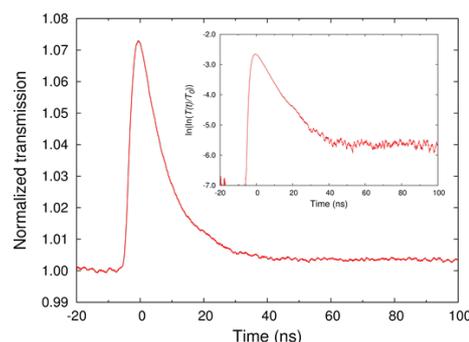


Fig. 29 Transient transmission of Co²⁺:GGG pumped at 607 nm and probed at 633 nm. The inset is calculated $\ln\ln(T(t)/T_0)$.

波長 545、607、640 nm での Co:GGG の Z スキャン計測の結果を Fig. 30 に示す。545 nm の結果のように、短波長での励起では、吸収の飽和は観測されず、逆に透過率の減少のみが見られた。しかし、波長 527 nm、パルス幅 250 ns のパルスを励起に用いた場合には、吸収の飽和が観測され、ここで見られた透過率の減少は生じなかった。

607、640 nm において、その飽和時透過率は~99、98%と非常に高く、非飽和損失が小さいことが確認出来る。また、これらの波長においても高い入力フルエンスでは透過率が減少する減少が観測された。これまで用いた数値モデル ((3)式) は、可飽和吸収体の緩和に対し、励起パルスが十分短い場合にのみ用いられるものであった。しかしながら、Co:GGG の緩和時間は 12 ns と短く、これは励起パルスの時間幅~5 ns と同程度である。これらの結果に対し吸収断面積を決定するには、空間的だけでなく、時間的な透過率も考慮したレート方程式を解く必要がある。

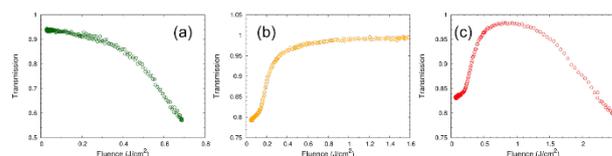


Fig. 30 Transmission of Co:GGG as a function of incident pulse fluence at (a) 545 nm, (b) 607 nm, and (c) 640 nm.

4.4. $\text{Co}^{2+}:\text{LiAlO}_2$

LiAlO_2 ($\gamma\text{-LiAlO}_2$)は四面体配位 Li^+ 、 Al^{3+} によって構成された酸化物であり、一軸性結晶であるため偏光依存性を示す。添加される Co イオンは Al^{3+} に置換し Co^{3+} となるため、ガーネットと同様に Si^{4+} を共添加し、電荷補償を要する。今回用いた結晶は a 軸に垂直にカットした Co, Si 添加 LiAlO_2 であり、その厚さは 3.7 mm であった。偏光依存吸収スペクトルを Fig. 31 に示す。

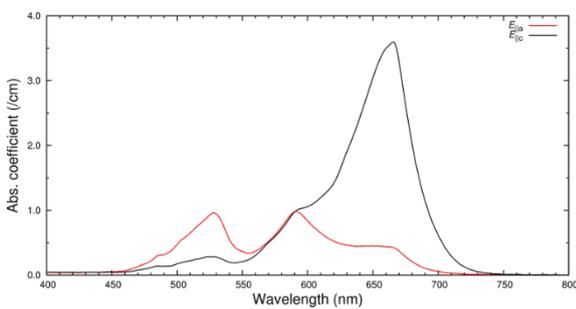


Fig. 31 Polarization resolved visible absorption spectrum of $\text{Co}^{2+}:\text{LiAlO}_2$ crystal.

ポンプ・プローブ計測では、緑から赤の波長にかけて透過率変化は観測されなかった。また、Z スキャン計測において、 523 nm ($E_{||a}$)、 607 nm ($E_{||a}$)、 640 nm ($E_{||c}$)で若干の透過率の変化は得られたが、極めて小さく、励起準位吸収断面積が極めて大きいと考えられる。以上から、 $\text{Co}^{2+}:\text{LiAlO}_2$ は可視レーザーの受動 Q スイッチには適さないと結論付けられる。

5 $\text{Co}^{2+}:\text{GGG}$ 可飽和吸収体を用いた $\text{Pr}^{3+}:\text{YLF}$ レーザの受動 Q スイッチ動作

今回新たな可飽和吸収体として見出された $\text{Co}:\text{GGG}$ 結晶を用い、波長 640 nm の $\text{Pr}^{3+}:\text{YLF}$ レーザの受動 Q スイッチ動作実験を行った。ポンプ・プローブ計測によって推定された $\text{Co}:\text{GGG}$ の吸収回復時間は非常に短く、飽和強度が極めて大きいと考えられる。 Q スイッチ動作には、可飽和吸収体が利得媒質よりも早く飽和する必要がある。従って、利得媒質と可飽和吸収体での共振器モード径を適

切に設計する必要がある。 Q スイッチレーザのセットアップを Fig. 32 に示す。励起源は波長 479.05 nm の $2\omega\text{-OPSL}$ (Coherent Inc.) であり、出力は 5 W であった。

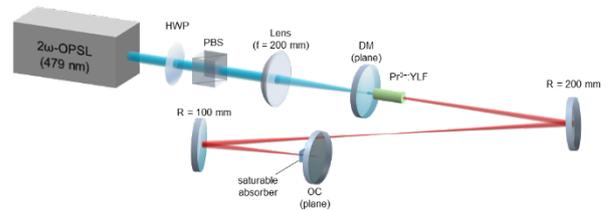


Fig. 32 Experimental setup of passively Q -switched $\text{Pr}^{3+}:\text{YLF}$ laser pumped by $2\omega\text{-OPSL}$.

用いた利得結晶は a 軸に垂直カットされた長さ 15 mm の $0.5 \text{ at.}\% \text{Pr}^{3+}$ 添加 YLF (AC materials Inc.) である。Figure 32 に示した V 字共振器の 2 つのエンドミラー上にビームが集光され、それぞれの集光点に利得結晶、可飽和吸収体を配置している。それぞれの結晶中でのモード径はそれぞれ xxxxx と計算された。用いた出力鏡の透過率 2% であった。用いた $\text{Co}:\text{GGG}$ 結晶の初期透過率は 640 nm において 83% であった。

$\text{Co}:\text{GGG}$ を共振器に挿入する前の連続波動作では、吸収パワー 4.2 W において出力 2.1 W が得られた。 $\text{Co}:\text{GGG}$ を共振器に挿入すると、その平均出力は 12 mW まで下がったが、安定な受動 Q スイッチ動作が得られた。このとき得られたパルス の時間幅はおよそ 300 ns であり、繰り返し周波数は 140 kHz であった。パルス列及びパルス形状を Fig. 33 に示す。

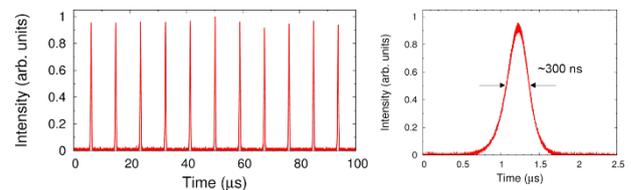


Fig. 33 Q -switch pulse train (left) and single pulse shape (right).

今回用いた $\text{Co}:\text{GGG}$ はコーティングされておらず、

かつその両面の平行度が乏しく、これが、出力が顕著に低下した要因であり、平行度が優れた、或いは非反射コートを施した結晶を用いれば改善すると考えられる。

6 総括

Cr⁴⁺及び Co²⁺添加酸化物の可視域における可飽和吸収特性について実験的に調べた。今回新たに Cr:forsterite が可視レーザの Q スイッチ動作に用いることが出来ることを見出した。特に a 軸に水平な偏光に対し、緑域の可飽和吸収体として機能することが分かった。また、b 軸に水平な偏光に対し、620-800 nm に広い吸収を持ち、これも同じく飽和を示した。607 nm ではどちらの偏光に対しても可飽和吸収が観測されなかったが、c 軸に水平な偏光に対する~650 nm 中心の吸収も同様に飽和することが期待され、赤・オレンジ波長域の可飽和吸収体として機能することが考えられる。従って、Cr:forsterite は 520 から 750 nm にかけての広帯域可視可飽和吸収体として利用できる。

Co²⁺:MALO に続き、今回新たに Co²⁺:LGO、GGG が良い可飽和吸収体であることが実験的に見出された。四面体配位 Co²⁺による吸収スペクトルは母材に依らず類似しているにも関わらず、弱結晶場である MALO、LGO で観測された緩和に伴う発光は、GGG、YAG、LiAlO₂ では検出されず、四面体配位 Co²⁺は強結晶場下において非輻射遷移によって非常に短い吸収回復時間を示すことが分かった。Co:GGG の吸収回復時間は~12 ns と非常に短く、その飽和強度は非常に高いと考えられる一方、Z スキャン計測の結果から、その励起準位吸収断面積が小さく、大きな透過率変化を示す可飽和吸収体であることが確認された。今回、初めてこの Co:GGG を可飽和吸収体として用い、波長 640 nm の Pr:YLF レーザの受動 Q スイッチを達成した。

今回の可飽和吸収体の計測結果を Table 4 にまと

めた。

Table 4 Summary of investigated Cr⁴⁺ and Co²⁺-doped crystals as saturable absorbers in the visible region.

Sample	Recovery time	Saturable absorption			
		523nm	545nm	607nm	640nm
Cr ⁴⁺ :YAG	3-4 us	×	×	○	○
Cr ⁴⁺ :forsterite (c-cut)	~2.5 us	○	○	× [†]	○
Co ²⁺ :MALO	>450 ns	○	○	○	○
Co ²⁺ :GGG	~12 ns	△	△	○	○
Co ²⁺ :YAG	<5 ns	△	△	△	△
Co ²⁺ :LGO	>200 ns	○	○	○	○
Co ²⁺ :LiAlO ₂	-	△	-	△	△
Co ²⁺ :Akermanite	~10 ns	-	-	△	△
Ni ²⁺ :Akermanite	-	×	×	×	×
Co ⁴⁺ :forsterite	-	×	×	×	×

References

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, and T. Yamada, "InGaN-Based Mutli-Quantum-Well-Structure Laser Diodes," Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 74–76 (1996).
- [2] H. Wang, Y. Kawahito, R. Yoshida, Y. Nakashima, and K. Shiokawa, "Development of a high-power blue laser (445 nm) for material processing," Opt. Lett. **42**, 2251 (2017).
- [3] C. Kränkel, D.-T. Marzahl, F. Moglia, G. Huber, and P. W. Metz, "Out of the blue: semiconductor laser pumped visible rare-earth doped lasers," Laser Photon. Rev. **21**, 1–21 (2016).
- [4] P. W. Metz, F. Reichert, F. Moglia, S. Müller, D.-T. Marzahl, C. Kränkel, and G. Huber, "High-power red, orange, and green Pr³⁺:LiYF₄ lasers," Opt. Lett. **39**, 3193–3196 (2014).