

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年1月9日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/006879 A1

- (51) 国際特許分類:
H01S 3/16 (2006.01) H01S 3/091 (2006.01)
C30B 29/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/004090
- (22) 国際出願日: 2013年7月2日(02.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-148655 2012年7月2日(02.07.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP). 独立行政法人理化学研究所(RIKEN) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 樋口 幹雄(HIGUCHI, Mikio). 山田 大貴(YAMADA, Daiki). 小川 貴代(OGAWA, Takayo). 和田 智之(WADA, Satoshi). 並木 翔(NAMIKI, Sho).
- (74) 代理人: 鷺田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウェスト8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

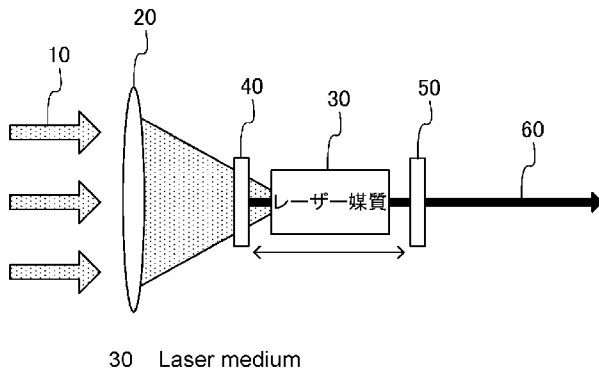
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LASER MEDIUM, LASER OSCILLATION DEVICE AND LASER OSCILLATION METHOD

(54) 発明の名称: レーザー媒質、レーザー発振装置およびレーザー発振方法

[図1]



(57) Abstract: This laser medium is a single crystal or ceramic which is formed of $M_1RM_2O_4$ (wherein M_1 represents one or more alkaline earth metal elements selected from the group consisting of Ca, Sr and Ba; R represents one or more rare earth elements selected from the group consisting of Y, La, Gd and Lu; and M_2 represents one or two group 13 elements selected from the group consisting of Al and Ga) that is doped with Cr^{3+} and Nd^{3+} . This laser medium is capable of performing laser oscillation by means of sunlight excitation.

(57) 要約: 本発明に係るレーザー媒質は、 Cr^{3+} および Nd^{3+} をドーピングした $M_1RM_2O_4$ (ただし、 M_1 : Ca、SrおよびBaからなる群から選択される1種または2種以上のアルカリ土類金属元素、R: Y、La、GdおよびLuからなる群から選択される1種または2種以上の希土類元素、 M_2 : AlおよびGaからなる群から選択される1種または2種の13族元素) からなる単結晶またはセラミックスである。本発明に係るレーザー媒質は、太陽光励起によりレーザー発振を行うことができる。

WO 2014/006879 A1

明 細 書

発明の名称：

レーザー媒質、レーザー発振装置およびレーザー発振方法

技術分野

[0001] 本発明は、レーザー媒質、レーザー発振装置およびレーザー発振方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、マグネシウムをリサイクル可能なエネルギー貯蔵媒体として利用する、マグネシウム循環型エネルギーシステムが提案されている。このシステムでは、マグネシウムを水と反応させることで、1モルあたり86kcalの熱エネルギーと、燃料として使用可能な水素ガスを発生させることができる。反応生成物である酸化マグネシウムは、太陽光から変換されたレーザー光によって元のマグネシウムに還元される。このようなサイクルによって、太陽光のエネルギーをマグネシウムに貯蔵することができる。

[0003] 上記のマグネシウム循環型エネルギーシステムを実現するためには、高効率でレーザー発振できる太陽光励起レーザー発振装置が必要である。そこで、近年、太陽光励起によりレーザー発振を行うことができるレーザー媒質の開発が積極的に行われている。現時点では、代表的な固体レーザー媒質であるNd:YAGに、増感剤としてCr³⁺を共ドープしたCr, Nd:YAGの単結晶またはセラミックスを用いた研究が先行している（例えば、非特許文献1～3参照）。Cr, Nd:YAGを用いた研究では、太陽光励起によるレーザー発振も成功している。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1: Ohkubo T., et al., "Solar-pumped 80 W laser irradiated by a Fresnel lens", Optics Letters, Vol.34, pp.175-177.

非特許文献2: Liang D. and Almeida J., "Highly efficient solar-pumped

Nd:YAG laser”, Optics Express, Vol.19, pp.26399-26405.

非特許文献3: Endo M., ”Optical characteristics of Cr³⁺ and Nd³⁺ codoped Y₃Al₅O₁₂ ceramics”, Optics & Laser Technology, Vol.42, pp.610-616.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 太陽光の放射スペクトルは、紫外領域から赤外領域に亘っているが、太陽光のエネルギーの大部分は、波長約500nmをピークとする可視領域にある。しかしながら、Cr, Nd:YAGは、500nmにおける吸収がほとんどなく、その他の波長領域においても吸収断面積が小さい。このため、Cr, Nd:YAGからなるレーザー媒質は、太陽光のエネルギーを高効率でレーザー光に変化することができない。

[0006] 本発明の目的は、太陽光のピーク波長に大きな吸収係数を有するレーザー媒質を提供することである。また、本発明の別の目的は、このレーザー媒質を有するレーザー発振装置およびこのレーザー媒質を使用するレーザー発振方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、CaYAlO₄を母結晶とし、Cr³⁺およびNd³⁺を共ドープした、Cr, Nd:CaYAlO₄単結晶をレーザー媒質とすることで上記課題を解決できることを見出し、さらに検討を加えて本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、以下のレーザー媒質に関する。

[1] Cr³⁺およびNd³⁺をドープしたM₁RM₂O₄ (ただし、M₁: Ca、SrおよびBaからなる群から選択される1種または2種以上のアルカリ土類金属元素、R: Y、La、GdおよびLuからなる群から選択される1種または2種以上の希土類元素、M₂: AlおよびGaからなる群から選択される1種または2種の13族元素) からなる単結晶またはセラミックスからなるレーザー媒質。

[2] 前記単結晶またはセラミックスは、Cr³⁺およびNd³⁺をドープしたCaYAlO₄である、[1]に記載のレーザー媒質。

[3] 前記単結晶またはセラミックス中の Cr^{3+} 濃度は、 M_2 に対して0.01～1.0原子%である、[1]または[2]に記載のレーザー媒質。

[4] 前記単結晶またはセラミックス中の Nd^{3+} 濃度は、Rに対して0.1～5.0原子%である、[1]～[3]のいずれか一項に記載のレーザー媒質。

[0009] また、本発明は、以下のレーザー発振装置に関する。

[5] [1]～[4]のいずれか一項に記載のレーザー媒質を有するレーザー発振装置。

[6] 励起光として太陽光を前記レーザー媒質に集光照射する、[5]に記載のレーザー発振装置。

[0010] また、本発明は、以下のレーザー発振方法に関する。

[7] [1]～[4]のいずれか一項に記載のレーザー媒質に太陽光を集光照射して、レーザー発振させる工程を含む、レーザー発振方法。

発明の効果

[0011] 本発明のレーザー媒質は、太陽光のピーク波長に大きな吸収係数を有する。したがって、本発明のレーザー媒質を使用することで、太陽光励起による高効率なレーザー発振を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]太陽光励起によるレーザー発振を説明するための模式図である。

[図2]太陽光励起によるレーザー発振装置の一例を示す模式図である。

[図3] Cr, Nd : CaYAlO_4 単結晶の写真である。

[図4] Cr, Nd : CaYAlO_4 単結晶の断面の偏光顕微鏡像である。

[図5] Cr, Nd : CaYAlO_4 単結晶の吸収スペクトルを示すグラフである。

[図6]波長420nmの光で励起した Cr, Nd : CaYAlO_4 単結晶の発光スペクトルを示すグラフである。

[図7]波長400nmの光で励起した Cr, Nd : CaYAlO_4 単結晶の発光スペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0013] 本発明のレーザー媒質は、 Cr^{3+} および Nd^{3+} をドープした $\text{M}_1\text{RM}_2\text{O}_4$ （ただし、 M_1 ： Ca 、 Sr および Ba からなる群から選択される1種または2種以上のアルカリ土類金属元素、 R ： Y 、 La 、 Gd および Lu からなる群から選択される1種または2種以上の希土類元素、 M_2 ： Al および Ga からなる群から選択される1種または2種の13族元素）からなる単結晶または透光性セラミックスからなる。
- [0014] 以下の説明では、 Cr^{3+} および Nd^{3+} をドープした $\text{M}_1\text{RM}_2\text{O}_4$ からなる単結晶またはセラミックスの代表例として、 Cr^{3+} および Nd^{3+} をドープした CaYAlO_4 からなる単結晶（以下「 Cr 、 $\text{Nd}:\text{CaYAlO}_4$ 単結晶」という）について説明するが、母結晶である CaYAlO_4 において、 Ca を他のアルカリ土類金属元素（ Sr または Ba ）に置換したり、 Y を他の希土類元素（ La 、 Gd または Lu ）に置換したり、 Al を Ga で置換したりしても、同様の効果を得られる。
- [0015] 本発明者らは、母結晶として CaYAlO_4 に着目し、この母結晶に Cr^{3+} および Nd^{3+} を共ドープすることで、紫外領域から波長600nmに亘る非常に幅広い吸収帯域を有する単結晶を得られるのではないかと考えた。
- [0016] Cr^{3+} は、 YAG にドープされると緑色を呈し、青色から緑色帯を吸収することができないが、ルビーやアレキサンドライトなどのように赤色を呈することもあり、青色から緑色帯を吸収することができる可能性がある。一方、 Nd^{3+} は、4準位で動作するレーザー活性イオンとして、 $\text{Nd}:\text{YAG}$ や $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ などで実用化されている。 Nd^{3+} は、低閾値でのレーザー発振を可能にするという特徴を有している。そこで、本発明者らは、 YAG や YVO_4 などとは異なる母結晶に Cr^{3+} および Nd^{3+} を共ドープすることで、紫外領域から波長600nmに亘る非常に幅広い吸収帯域を有する単結晶を得られるのではないかと考えた。
- [0017] 一方、母結晶については、 YAG は、 Cr^{3+} および Nd^{3+} を同時に置換固溶することが可能であり、 Cr 、 $\text{Nd}:\text{YAG}$ からなる単結晶またはセラミ

ックスの作製技術が確立されている。しかしながら、Cr, Nd:YAGには、上記吸収に関する問題点に加えて、Nd³⁺の発光帯(1.06 μm)にCr³⁺による自己吸収が出やすいという問題もある。これは、YAGの構造中に4配位サイトがあるためである。本発明者らの予備実験によれば、Cr, Nd:YVO₄にも同様の問題がある。このような理由により、本発明者らは、構造中に4配位サイトがなく、かつCr³⁺およびNd³⁺を同時に置換固溶できる結晶を探索した結果、これらの条件を満たす候補としてCaYAIO₄に着目した。

[0018] このように、本発明者らは、母結晶としてCaYAIO₄に着目し、この母結晶に所定量のCr³⁺およびNd³⁺を共ドーピングすることで、紫外領域から波長600 nmに亘る非常に幅広い吸収帯域を有するCr, Nd:CaYAIO₄単結晶を得られることを見出した(図5参照)。前述のとおり、Cr, Nd:YAGやCr, Nd:YVO₄などでは、波長500 nmにおける吸収はほとんど見られないことから、Cr, Nd:CaYAIO₄は、太陽光励起によるレーザー発振においてはCr, Nd:YAGやCr, Nd:YVO₄などよりもレーザー媒質として優れているといえる。

[0019] また、以下の表1に示されるように、Cr, Nd:YAGの吸収ピーク波長である430 nmと比較しても、Cr, Nd:CaYAIO₄の吸収断面積は、Cr, Nd:YAGの吸収断面積よりも約30倍大きい。

[0020] [表1]

吸収断面積の比較 (430nm)		
	Cr, Nd:CaYAIO ₄	Cr, Nd:YAG
Cr濃度 (mol%)	0.1	3.0
吸収係数 (cm ⁻¹)	68.3	29
吸収断面積 (10 ⁻²⁰ cm ²)	543	7.0

[0021] また、Cr³⁺の吸収帯に含まれる波長420 nmの励起光をCr, Nd:

CaYAlO_4 単結晶に照射すると、 Cr^{3+} による発光もわずかに認められるが、 Nd^{3+} によるより強い発光が認められる（図6，7参照）。このことから、 Cr^{3+} により吸収されたエネルギーの大部分は、 Nd^{3+} に効率的に移動していることがわかる。

[0022] Cr ， $\text{Nd} : \text{M}_1\text{RM}_2\text{O}_4$ (M_1 ：アルカリ土類金属元素、 R ：希土類元素、 M_2 ：13族元素)の単結晶またはセラミックス中の Cr^{3+} 濃度は、 M_2 に対して0.01～1.0原子%の範囲内が好ましい。 Cr^{3+} 濃度が0.01原子%未満の場合、可視領域で太陽光を十分に吸収することができない。一方、 Cr^{3+} 濃度が1.0原子%を超える場合、濃度消光が起こりやすくなるため、 Nd^{3+} のレーザー発振に寄与するエネルギー準位への効率的なエネルギーの移行が行われず、レーザーの発振効率が低下するおそれがある。

[0023] Cr ， $\text{Nd} : \text{M}_1\text{RM}_2\text{O}_4$ の単結晶またはセラミックス中の Nd^{3+} 濃度は、 R に対して0.1～5.0原子%の範囲内が好ましい。 Nd^{3+} 濃度が0.1原子%未満の場合、励起光を十分に吸収することができないため、レーザー発振に十分な蛍光を得ることができない（レーザー遷移の上準位にレーザー発振に十分なイオンが溜まらない）。一方、 Nd^{3+} 濃度が5.0原子%を超える場合、濃度消光が起こりやすくなるため、レーザーの発振効率が低下するおそれがある。また、 Nd^{3+} の濃度が高い場合、高品質な単結晶を調製することが難しいという問題もある。

[0024] Cr ， $\text{Nd} : \text{M}_1\text{RM}_2\text{O}_4$ 単結晶の調製方法は、特に限定されない。たとえば、後述する実施例において説明するように、浮遊帯溶融法により Cr ， $\text{Nd} : \text{M}_1\text{RM}_2\text{O}_4$ 単結晶を調製することができる。また、チョクラルスキー法でも Cr ， $\text{Nd} : \text{M}_1\text{RM}_2\text{O}_4$ 単結晶を調製することができる。

[0025] Cr ， $\text{Nd} : \text{M}_1\text{RM}_2\text{O}_4$ セラミックスの調製方法も、特に限定されない。たとえば、磁場配向プロセス（磁場中成形および焼結）により、透光性セラミックスを調製することができる。

[0026] 本発明のレーザー媒質は、太陽光のピーク波長（約500nm）に大きい吸収を有するため、太陽光励起によるレーザー発振に好適である。たとえば

、レーザー媒質としてCr, Nd : M₁RM₂O₄単結晶またはセラミックスを有する本発明のレーザー発振装置は、励起光として太陽光をCr, Nd : M₁RM₂O₄単結晶またはセラミックスに集光照射することで、高効率でレーザー発振を行うことができる。もちろん、本発明のレーザー発振装置は、太陽光以外の励起光であってもレーザー発振を行うことも可能である。

[0027] 図1は、太陽光励起によるレーザー発振を説明するための模式図である。図1に示されるように、太陽光10をレンズ20（例えばフレネルレンズなど）で集光し、第1ミラー40を透過させてレーザー媒質30（レーザー結晶）に入射させる。レーザー媒質30の両端面には、発振波長帯（例えば、波長1000～1100nm）の光の反射を防止するための反射防止膜が形成されている。また、レーザー媒質30は、第1ミラー40および第2ミラー50からなる光共振器の中に配置されている。第1ミラー40のレンズ20側の面には、励起光の反射を防止するための反射防止膜（例えば誘電体多層膜など）が形成されており、第1ミラー40のレーザー媒質30側の面には、レーザー発振波長の光を全反射させるための全反射膜（例えば誘電体多層膜など）が形成されている。一方、第2ミラー50のレーザー媒質30側の面には、レーザー発振波長の光をわずかに透過させる部分反射膜（例えば、反射率が90～99%の誘電体多層膜など）が形成されている。太陽光10により励起されたレーザー媒質30から発生した蛍光は、光共振器内で増幅され、レーザー光60として出射される。

[0028] 図2は、太陽光励起によるレーザー発振装置の一例を示す模式図である。図2に示されるように、レーザー発振装置100は、レンズ20（例えばフレネルレンズ）を取り付けられた太陽追尾式レーザー架台110を有する。レーザー架台110内には、レーザー媒質30、第1ミラー40'および第2ミラー50を配置されたレーザー筐体120が設置されている。太陽光10は、レンズ20により集光され、レーザー媒質30に入射する。太陽光10により励起されたレーザー媒質30から発生した蛍光は、第1ミラー40'および第2ミラー50からなる光共振器内で増幅され、レーザー光60と

して出射される。この態様では、第1ミラー40'には、励起光の反射を防止するための反射防止膜が形成されていなくてよい。

[0029] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。

実施例

[0030] 本実施例では、 Cr, Nd : CaYAlO_4 単結晶の調製方法と、その分光学的特性を示す。

[0031] [実施例1]

原料として、 CaCO_3 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 および Nd_2O_3 の各粉末（純度は3Nまたは4N）を準備した。これらの原料を化学量論組成で湿式混合し、 1000°C で10時間仮焼した。Crの濃度は、Alに対して0.1原子%、0.2原子%、0.3原子%、0.4原子%または0.5原子%とした。Ndの濃度は、Yに対して1.0原子%とした。仮焼された混合物を粉砕した後、ラバープレス法により棒状に成形した。得られた成形体を 1500°C で10時間焼成して、棒状の焼結体（原料棒）を得た。

[0032] 原料棒を赤外線集中加熱型のイメージ炉にセットし、空気雰囲気下において浮遊帯熔融法により単結晶を育成させて、赤色透明の Cr, Nd : CaYAlO_4 単結晶を得た。育成速度は、 2.5 mm/時間 、 5.0 mm/時間 または 10.0 mm/時間 とした。原料棒の回転速度は 5 rpm とし、結晶の回転速度は 30 rpm とした。図3は、 Cr, Nd : CaYAlO_4 単結晶（Cr : Alに対して0.1原子%、Nd : Yに対して1.0原子%、育成速度： 2.5 mm/時間 ）の写真である。

[0033] 得られた各結晶の両端を育成方向に直交する方向に切断した後、両断面を研磨した。研磨後の各結晶について、偏光顕微鏡による観察、吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定を行った。

[0034] 図4は、 Cr, Nd : CaYAlO_4 単結晶（Cr : Alに対して0.1原子%、Nd : Yに対して1.0原子%、育成速度： 2.5 mm/時間 または 5.0 mm/時間 ）の断面の偏光顕微鏡像である。

- [0035] 得られた各結晶はすべて赤色透明であったが、育成速度が5.0 mm/時間以上の場合は、結晶の先端側の部位において包有物が観察された。一方、育成速度が2.5 mm/時間の場合は、包有物の取り込みは観察されず、巨視的欠陥のない光学的に均質な単結晶を得ることができた。この結果から、浮遊帯溶融法によりCr, Nd:CaYAlO₄単結晶を調製する場合は、育成速度を5.0 mm/時間未満にすることが好ましいと考えられる。
- [0036] 図5は、Cr, Nd:CaYAlO₄単結晶(Cr:Alに対して0.1原子%、Nd:Yに対して1.0原子%、育成速度:2.5 mm/時間)の吸収スペクトルを示すグラフである。実線は、種結晶側の部位の吸収スペクトルを示し、破線は、先端側の部位の吸収スペクトルを示す。また、一点鎖線は、Crをドーピングしていない、Nd:CaYAlO₄単結晶の吸収スペクトルを示す。
- [0037] Cr, Nd:YAG単結晶と同様に、Cr³⁺による吸収ピーク波長は約420 nmであり、太陽光のピーク波長とは一致していない。しかしながら、Cr, Nd:CaYAlO₄単結晶の吸収帯域は非常に広く、波長500 nmにおいても吸収係数は約30 cm⁻¹と非常に大きい値であった。また、種結晶側の部位の吸収スペクトルと先端側の部位の吸収スペクトルとを比較すると、Cr³⁺による吸収にほとんど差が見られないことから、偏析係数は1に近いことが示唆される。
- [0038] 図6は、波長420 nmの光で励起したCr, Nd:CaYAlO₄単結晶(Cr:Alに対して0.1原子%、Nd:Yに対して1.0原子%、育成速度:2.5 mm/時間)の発光スペクトルを示すグラフである。
- [0039] 波長900 nmおよび1080 nm付近に、Nd³⁺による発光帯が観察された。1080 nm帯の発光強度が弱いのは、検出器の感度によるものである。実際は、900 nm帯よりも1080 nm帯の方が、発光強度が強いと考えられる。
- [0040] 以上の結果から、Cr, Nd:CaYAlO₄単結晶は、太陽光のピーク波長に大きい吸収係数を有し、かつCr³⁺による吸収波長域での励起によりN

d^{3+} が発光することから、太陽光励起によるレーザー発振に好適であることがわかる。なお、Crの濃度がAlに対して0.2~0.5原子%のCr, Nd : CaYAlO₄単結晶においても、ほぼ同様の結果であった。

[0041] [実施例2]

実施例1で調製したCr, Nd : CaYAlO₄単結晶に、パルス動作のチタンサファイアレーザーの第2高調波（波長400nm）を照射した。発生した蛍光を分光器に導入し、光電子増倍管を用いて検出した。

[0042] 図7は、波長400nmの光で励起したCr, Nd : CaYAlO₄単結晶（Cr : Alに対して0.1原子%、Nd : Yに対して1.0原子%、育成速度 : 2.5mm/時間）の発光スペクトルを示すグラフである。

[0043] 波長420nmの光で励起した場合（図6）と同様に、波長900nmおよび1080nm付近に、Nd³⁺による発光帯が観察された。1080nm帯の発光強度が弱いのは、検出器の感度によるものである。実際は、900nm帯よりも1080nm帯の方が、発光強度が強いと考えられる。なお、Crをドーピングしていない、Nd : CaYAlO₄単結晶は、波長400nmの励起光を照射しても発光しなかった。

[0044] 以上の結果から、Cr, Nd : CaYAlO₄単結晶は、太陽光のピーク波長に大きい吸収係数を有し、かつCr³⁺による吸収波長域での励起によりNd³⁺が発光することから、太陽光励起によるレーザー発振に好適であることがわかる。なお、Crの濃度がAlに対して0.2~0.5原子%のCr, Nd : CaYAlO₄単結晶においても、ほぼ同様の結果であった。

[0045] 本出願は、2012年7月2日出願の特願2012-148655に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明のレーザー媒質は、太陽光のピーク波長に大きい吸収係数を有するため、太陽光励起によるレーザー発振に好適である。たとえば、本発明のレーザー媒質およびレーザー発振装置は、マグネシウム循環型エネルギーシス

テムや水素生成、エタノール生成などの創エネルギー分野や、海水の淡水化や照明、レーザー加工などの産業分野などの幅広い分野において有用である。

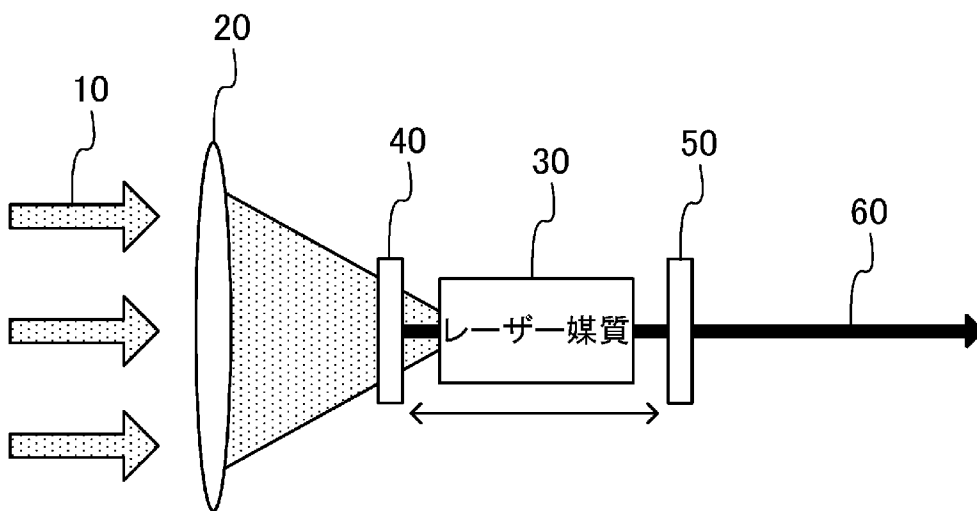
符号の説明

- [0047] 10 太陽光
20 レンズ
30 レーザー媒質（レーザー結晶）
40, 40' 第1ミラー
50 第2ミラー
60 レーザー光
100 レーザー発振装置
110 太陽追尾式レーザー架台
120 レーザー筐体

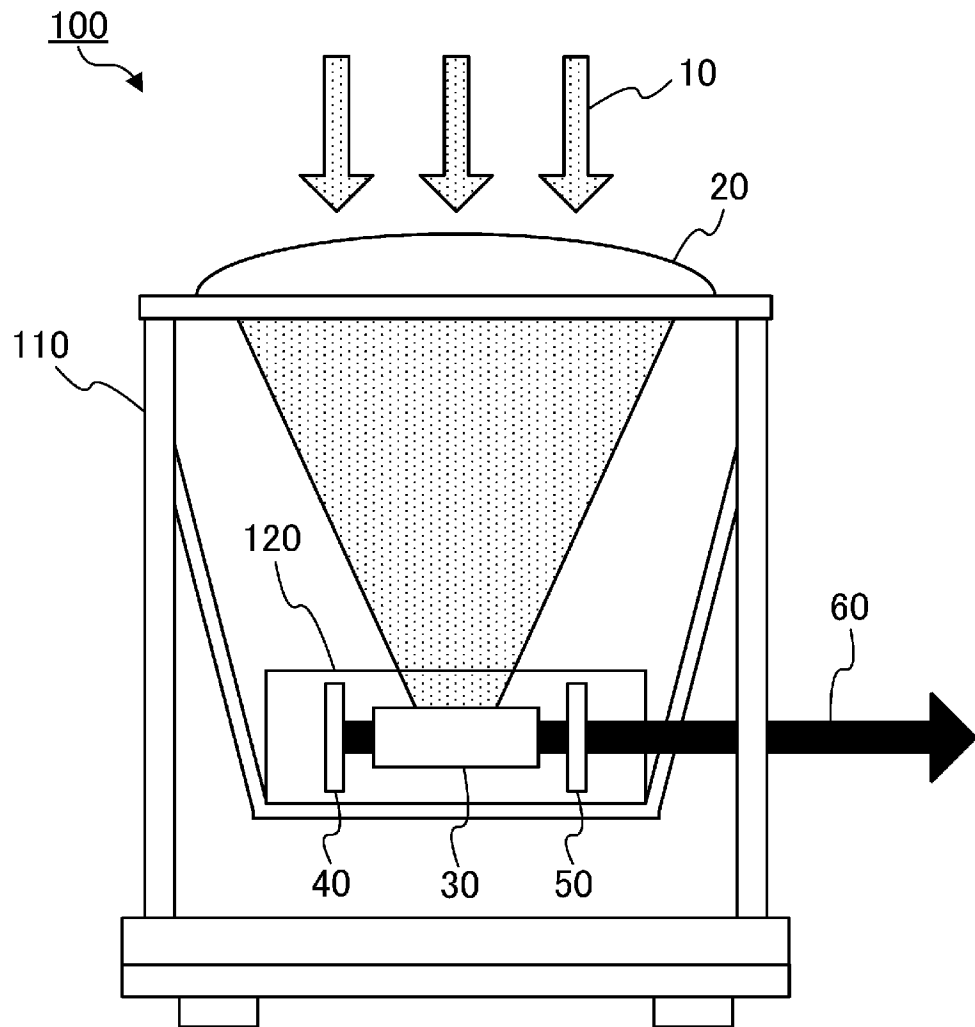
請求の範囲

- [請求項1] Cr^{3+} および Nd^{3+} をドープした $\text{M}_1\text{RM}_2\text{O}_4$ （ただし、 M_1 ： Ca 、 Sr および Ba からなる群から選択される1種または2種以上のアルカリ土類金属元素、 R ： Y 、 La 、 Gd および Lu からなる群から選択される1種または2種以上の希土類元素、 M_2 ： Al および Ga からなる群から選択される1種または2種の13族元素）からなる単結晶またはセラミックスからなるレーザー媒質。
- [請求項2] 前記単結晶またはセラミックスは、 Cr^{3+} および Nd^{3+} をドープした CaYAlO_4 である、請求項1に記載のレーザー媒質。
- [請求項3] 前記単結晶またはセラミックス中の Cr^{3+} 濃度は、 M_2 に対して0.01～1.0原子%である、請求項1に記載のレーザー媒質。
- [請求項4] 前記単結晶またはセラミックス中の Nd^{3+} 濃度は、 R に対して0.1～5.0原子%である、請求項1に記載のレーザー媒質。
- [請求項5] 請求項1に記載のレーザー媒質を有するレーザー発振装置。
- [請求項6] 励起光として太陽光を前記レーザー媒質に集光照射する、請求項5に記載のレーザー発振装置。
- [請求項7] 請求項1に記載のレーザー媒質に太陽光を集光照射して、レーザー発振させる工程を含む、レーザー発振方法。

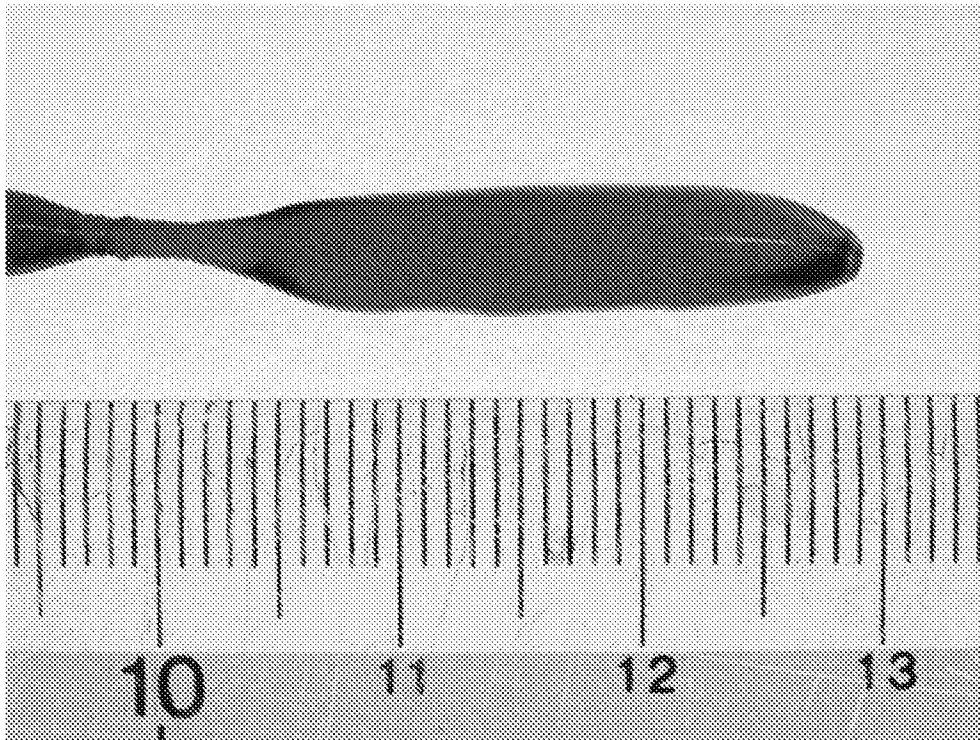
[図1]



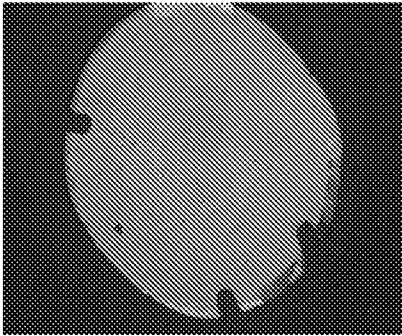
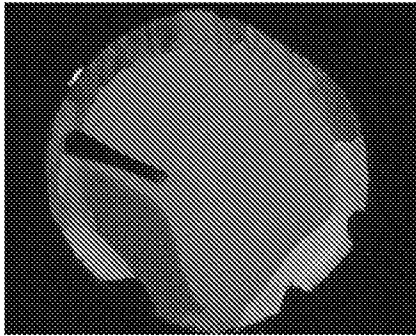
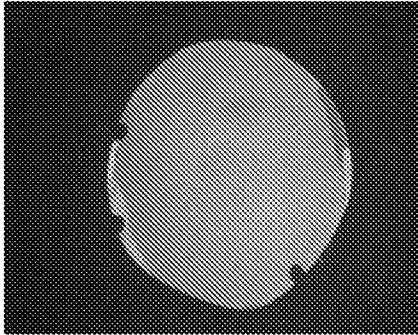
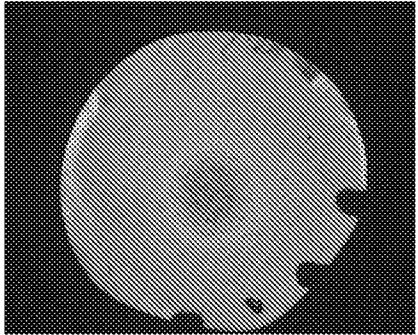
[図2]



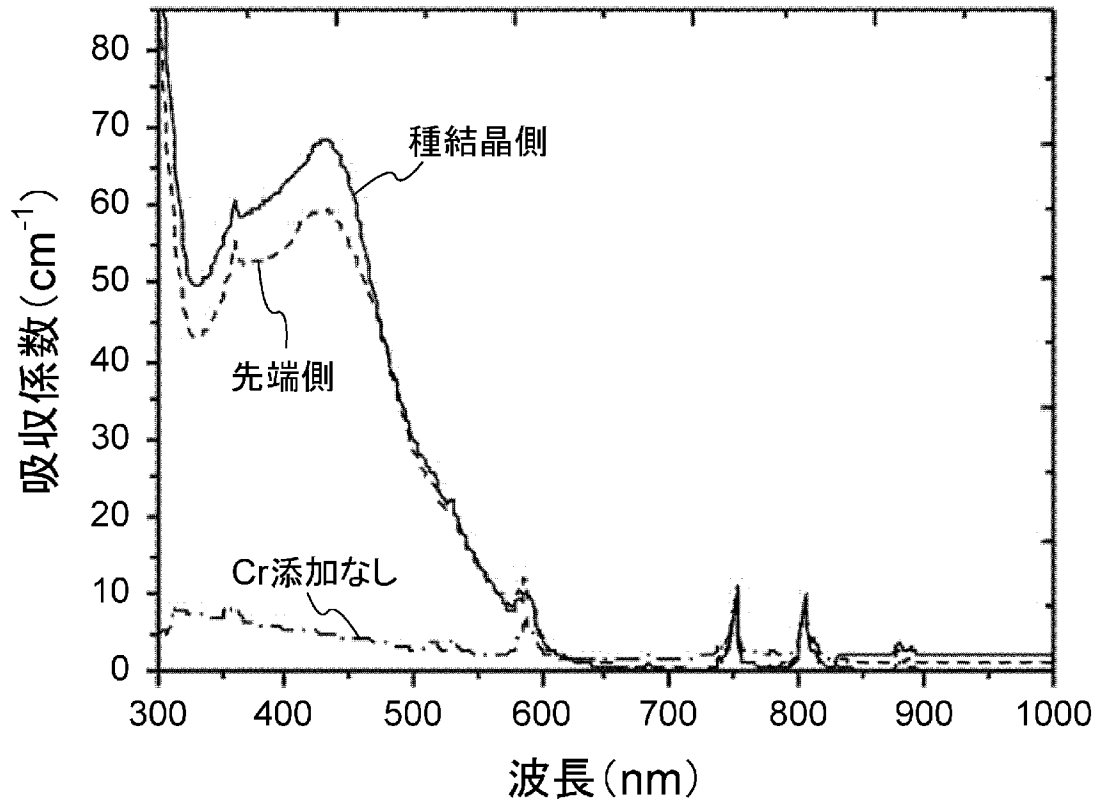
[図3]



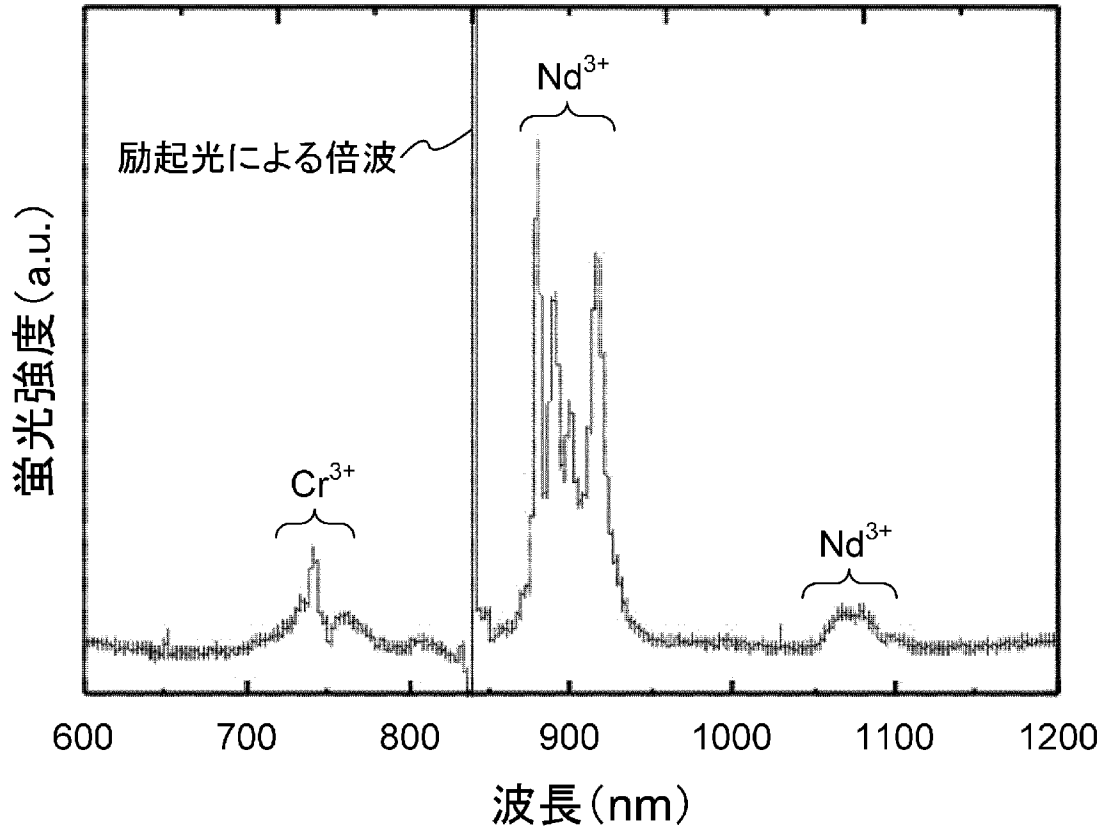
[図4]

		育成速度	
		2.5 mm/h	5.0 mm/h
断面の位置	種結晶側		
	先端側		

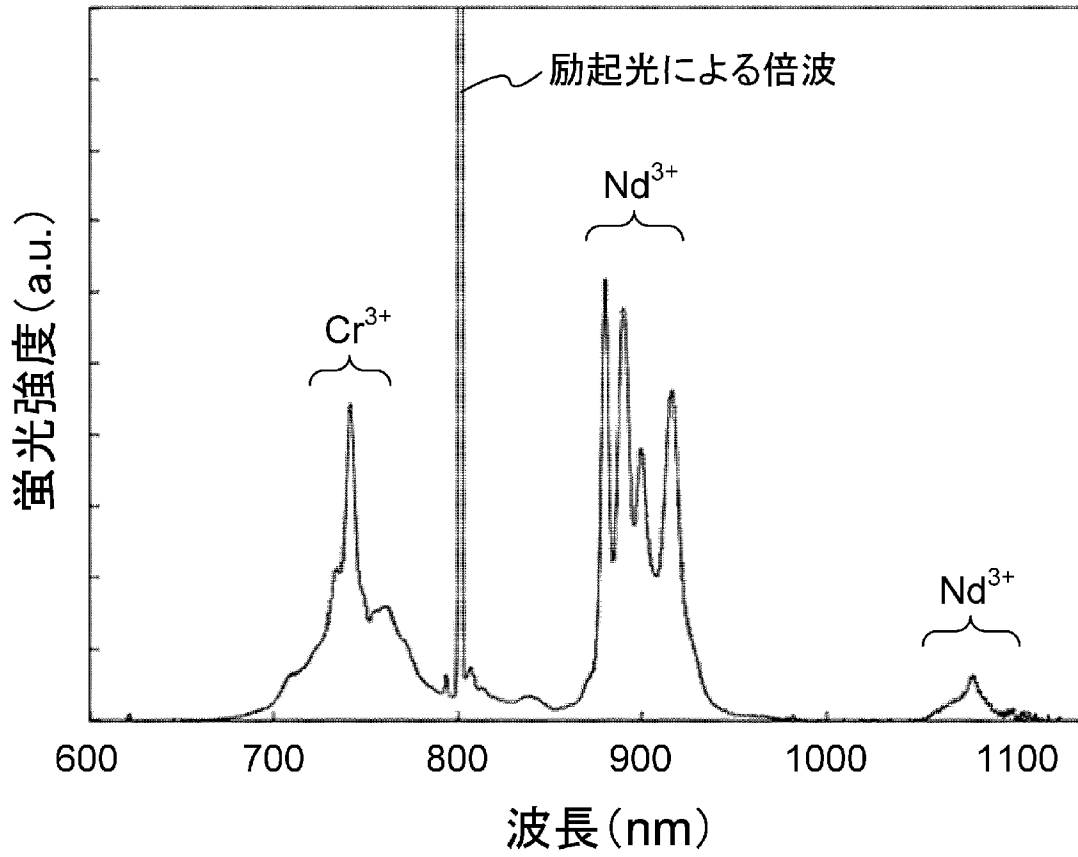
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/004090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01S3/16(2006.01) i, C30B29/22(2006.01) i, H01S3/091(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01S3/00-3/30, C30B29/22-29/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPlus(JDreamIII), SPIE Digital Library

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-209135 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 26 July 1994 (26.07.1994), paragraph [0092] & US 5430754 A & EP 596714 A1 & DE 69304865 T2 & KR 10-0133835 B & CA 2102440 A1	1, 3-5 2, 6-7
A	JP 6-128090 A (Tosoh Corp.), 10 May 1994 (10.05.1994), claim 1; paragraphs [0029] to [0034] (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 August, 2013 (08.08.13)	Date of mailing of the international search report 20 August, 2013 (20.08.13)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004090

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/050258 A2 (PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY & STA NDARDS GMBH), 02 May 2008 (02.05.2008), entire text; all drawings & JP 2010-507920 A & US 2010/0316073 A1 & EP 2084792 A2 & CN 101529672 A & TW 200830652 A	1-7
A	Witold Ryba-Romanowski et al., Growth and characterization of new disordered crystals for the design of all solid state lasers, Proceedings of SPIE, 1996, Vol.2780, p.371-374	1-7
A	Horacio R. Verdu'n et al., Nd:CaYAlO ₄ -a new crystal for solid-state lasers emitting at 1.08 μm, Applied Physics Letters, 1990.02.12, Vol.56 No.7, p.608-610	1-7
P,A	CN 102560661 A (FUJIAN INSTITUTE OF RESEARCH ON THE STRUCTURE OF MATTER, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 11 July 2012 (11.07.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
P,A	CN 102560657 A (FUJIAN INSTITUTE OF RESEARCH ON THE STRUCTURE OF MATTER, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 11 July 2012 (11.07.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
P,A	CN 102560658 A (FUJIAN INSTITUTE OF RESEARCH ON THE STRUCTURE OF MATTER, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 11 July 2012 (11.07.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
P,X	Tomoyuki WADA et al., "Taiyoko Reiki Nd,Cr Kyotenka Laser no Kaihatsu", O plus E, 25 January 2013 (25.01.2013), vol.35, no.2, pages 183 to 186	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01S3/16(2006.01)i, C30B29/22(2006.01)i, H01S3/091(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01S3/00-3/30, C30B29/22-29/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAplus/REGISTRY(STN), JSTplus (JDreamIII), SPIE Digital Library

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 6-209135 A (三井石油化学工業株式会社) 1994.07.26, 【0092】 & US 5430754 A & EP 596714 A1 & DE 69304865 T2 & KR 10-0133835 B & CA 2102440 A1	1,3-5 2,6-7
A	JP 6-128090 A (東ソー株式会社) 1994.05.10, 請求項 1, 【0029】 - 【0034】 (ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 08.08.2013	国際調査報告の発送日 20.08.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 日夏 貴史 電話番号 03-3581-1101 内線 3294

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/050258 A2 (PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY & STANDARDS GMBH) 2008.05.02, 全文, 全図 & JP 2010-507920 A & US 2010/0316073 A1 & EP 2084792 A2 & CN 101529672 A & TW 200830652 A	1-7
A	Witold Ryba-Romanowski et al., Growth and characterization of new disordered crystals for the design of all solid state lasers, Proceedings of SPIE, 1996, Vol.2780, p.371-374	1-7
A	Horacio R. Verdu'n et al., Nd:CaYAlO ₄ —a new crystal for solid - state lasers emitting at 1.08 μm, Applied Physics Letters, 1990.02.12, Vol.56 No.7, p.608-610	1-7
P,A	CN 102560661 A (FUJIAN INSTITUTE OF RESEARCH ON THE STRUCTURE OF MATTER, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2012.07.11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
P,A	CN 102560657 A (FUJIAN INSTITUTE OF RESEARCH ON THE STRUCTURE OF MATTER, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2012.07.11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
P,A	CN 102560658 A (FUJIAN INSTITUTE OF RESEARCH ON THE STRUCTURE OF MATTER, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2012.07.11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
P,X	和田智之 et al., 太陽光励起Nd, Cr共添加レーザーの開発, Optics Express, 2013.01.25, Vol.35 No.2, p.183-186	1-7