The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	非線形光学結晶Li_2B_4O_7及びβ-BaB_2O_4のQスイッチパルスレーザーの波長変換における非線吸収及び遠紫外光発生に関する研究
Author(s)	髙橋, 正訓
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24738
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

非線形光学結晶$Li_2B_4O_7$及びβ-BaB_2O_4のQスイッチパルスレーザーの波長変換における非線形吸収及び遠紫外光発生に関する研究

平成24年

髙橋　正訓

概要

工業技術の進歩に伴い、様々な工業製品においてその高機能化のために、微細さ、精密さが際限なく追求されている。高性能化を様々な製造の側面で支える技術として、300nm以下の遠紫外線レーザー光の利用が期待されている。工業的利用の観点で遠紫外線レーザー光源として最も有力なのは、Qスイッチ固体レーザーの発振するパルス化された赤外線レーザー光を非線形光学結晶によって波長変換する高調波レーザーである。高調波レーザーは、Ndイオンをドープした結晶を発振媒体としたレーザーの発する1μm帯のレーザー光を、非線形光学結晶により可視光のグリーン光に変換し、さらにもう一度非線形光学結晶を用いて遠紫外線を発生するのが主なものである。遠紫外線を得るのに多段の変換工程を経て出力を減衰するため、効率のよい波長変換が望まれる。出力の減衰を律速しているのが、グリーン光から遠紫外線に変換する際、非線形光学結晶自身が発生する遠紫外線の非線形吸収である。非線形吸収の影響の低減のために、著者は、三菱マテリアルと理化学研究所が遠紫外線領域での波長変換能力を見出した非線形光学結晶$Li_2B_4O_7$(以下LB4)及び広く遠紫外線発生用の非線形光学結晶として使われているβ-BaB_2O_4(以下BBO)の遠紫外線吸収に関する温度、繰り返し周波数に対する影響を明らかにし、これらの影響を低減した変換効率改善の方法を開発した。

本論文は、上述の研究成果について纏めているもので、以下の四章で構成した。

第一章では、本研究の背景として、非線形光学結晶によるレーザー波長変換および非線形吸収に関する理論的基礎及び非線形光学結晶を用いた遠紫外線発生における非線形吸収低減による高変換効率化の重要性について述べ、さらに遠紫外線レーザー光応用の工業的意義について述べた。

第二章では、非線形光学結晶LB4の温度及びパルス化された262nmの遠紫外レーザー光の繰り返し周波数に対する非線形吸収特性を測定し、非線形吸収を低減し変換効率を向上させる遠紫外線の波長変換方法を開発したことについて述べた。LB4結晶は、コングルエントで化学量論組成であるため、結晶育成時に取り込まれる不純物が極めて少ない。262nmの線形吸収は0.001cm^{-1}以下であり、電子常磁性共鳴においても有意な測定信号は得られず、その活性種の結晶中の含有量は、10^{-14}〜$10^{-15}cm^{-1}$と見積もられたが、これまで明らかにされてこなかった262nmの非線形吸収係数が、室温でのz-scan法による測定において、2〜4cm/GWと非線形光学結晶の中では大きな値で、波長変換の際、高強度の遠紫外光を結晶自身が吸収することが明らかになった。繰返し周波数10kHzから30kHzでの非線形吸収係数は、繰返し周波数の増加につれて大きくなる一方、結晶の温度を200℃まで増加させることによって10〜

20分の1に低減させることを定量的に明らかにした。高い繰返し周波数における結晶を高温に制御すること及び結晶中を遠紫外線が伝播する際の発熱による屈折率分布の発生を抑制するためにウォークオフ面に対して垂直且つ楕円形に集光する波長変換方法を開発した。60mmのLB4結晶を270℃に加熱することで、有効非線形定数が0.16pm/Vと低いながらも、30kHzで4.5Wの262nmを変換効率15%で安定に発生させた。

第三章では、非線形光学結晶BBOの温度及びパルス化された262nmの遠紫外レーザー光の繰り返し周波数に対する非線形吸収特性を測定し、非線形吸収を低減し変換効率を向上させる遠紫外線の波長変換方法を開発したことについて述べた。BBO結晶の温度を室温から151℃の範囲で、また繰返し周波数を1kHz及び10kHzで262nmの非線形吸収係数を測定したところ、入射偏光によって結晶温度、繰返し周波数の影響が著しく異なることが明らかになった。$E\perp c$偏光に対しては、温度、繰返し周波数の影響を受けないものの、$E//c$偏光に対しては、結晶温度の増加と共に非線形吸収係数も増加し、10kHzで室温と151℃で2倍となること、$E\perp c$偏光と$E//c$偏光の異方性については、1.5〜2倍π偏光の方が大きいことを明らかにした。BBO結晶は、遠紫外線の波長変換では大きなウォークオフ角を持つことが知られており、遠紫外線が伝播する際の発熱による屈折率分布の発生を抑制するのにこの大きなウォークオフ角を積極的に利用するウォークオフ面に対して垂直且つ楕円形に集光する波長変換方法が最良であることが、円形ビームによる集光法及びウォークオフ面に対して水平に集光する方法と比較することで明らかになった。結晶温度50℃、繰返し周波数10kHzで5Wのシングルモードの262nmを変換効率25％で出力し、さらに12kHzで3Wの出力では、300時間以上0.5%以下の出力変動と安定した波長変換方法を開発した。

第四章では、本論文を総括した。

目次

第一章　序論　1

第一節　研究の背景　1

第二節　非線形光学結晶を用いた屈折率位相整合式波長変換方法　4

第一項　非線形光学効果　4

第二項　位相整合　5

第三項　有効非線形定数　6

第四項　変換効率　7

第五項　walk-off 角　8

第六項　許容幅　10

第七項　LB4 結晶の位相整合角及び他の非線形光学結晶との walk-off 角の比較　11

第三節　非線形吸収特性を測定するための Z-scan 法　16

第二章　非線形光学結晶 $Li_2B_4O_7$ の Q スイッチパルスレーザーの波長変換における非線形吸収及び遠紫外光発生　23

第一節　$Li_2B_4O_7$結晶の線形及び非線形吸収の評価　23

第一項　諸言　23

第二項　$Li_2B_4O_7$結晶の線形吸収の測定　24

第三項　$Li_2B_4O_7$結晶の非線形吸収特性の測定方法　28

第四項　$Li_2B_4O_7$結晶の非線形吸収特性の測定結果　32

第五項　$Li_2B_4O_7$結晶の非線形屈折率の測定　36

第六項　非線形吸収測定結果に対する考察　38

第七項　266nmレーザー光による励起における$Li_2B_4O_7$結晶の蛍光測定　40

第八項　まとめ　44

第二節　照射による$Li_2B_4O_7$結晶の誘導吸収と電子常磁性共鳴によるEPRセンターの評価　46

第一項　諸言　46

第二項　$Li_2B_4O_7$結晶への照射による誘導吸収の評価　48

第三項　$Li_2B_4O_7$結晶の電子常磁性共鳴の評価　52

第四項 考察　59

第五項 まとめ　62

第三節　$Li_2B_4O_7$結晶の遠紫外線光の非線形吸収の温度、繰返し周波数の依存性と波長変換の改善　67

第三章　非線形光学結晶β-BaB_2O_4の非線形吸収及びQスイッチパルスレーザーの波長変換における遠紫外光発生　76
第一節　β-BaB_2O_4結晶におけるレーザー光の非線形吸収特性評価　76
第一項　緒言　76
第二項　実験方法　77
第三項　実験結果　80
第四項　まとめと考察　93
第五項　結論　94
第二節　β-BaB_2O_4結晶を用いた波長変換の改善　95
第一項　緒言　95
第二項　実験方法　96
第三項　実験結果　101
第四項　考察　115
第五項　結論　119

第四章　結論　122

謝辞

業績目録

第一章　序論

第一節　研究の背景

工業製品の軽薄短小化が進む中、材料プロセスにおいては、高収率、高スループットそして高品位が要求され続け、従来の力学的、熱的な手法から光を用いた非熱的手法が将来その割合を拡大することは確実である。我々は、こうしたプロセス技術への要求に応え続ける技術としてレーザーに着目し、レーザーそのものの開発及びその応用技術に取り組んでいる。レーザー光は、波長が短いほど回折限界が小さくなるため、集光性が増すことで精密加工に好適であり、また光子エネルギーも波長に反比例して増大するため、材料への吸収率が増大し熱影響の小さな加工を可能にする。そのため加工に用いるレーザーとしては、高出力、高繰り返しで短波長のものが望まれている。しかしながら、ほとんどの材料が吸収を示す遠紫外線領域になると、システム中の光学部品も自己吸収を示すため、この領域の波長の直接発振はおろか、非線形光学結晶を用いたによる波長変換による長時間安定の発生も極端に困難になる。高繰り返しのレーザー発振が可能な固体レーザーにおいては、非線形光学結晶による短波長化のアプローチが盛んであるが、非線形光学結晶の自己損傷の問題からNd:YAGレーザー(波長1064nm)の第四高調波(4倍波、波長266nm)は工業的にほとんど採用されていない。現在においても、スループットの高い精密加工プロセスの要求に応えるための、高繰り返しでマルチワットの第四高調波の発生技術の確立が切望されている。

我々は、これまで波長変換によって工業的に利用可能なNd:YAGレーザーの第四高調波相当の波長を発生させる技術を確立することを目指し、そのアプローチの一つとして、独自

の結晶である四ほう酸リチウム($Li_2B_4O_7$ ： LB4)を用いてこの波長変換技術の開発を行ってきた。このLB4は、特徴として、吸収端が非常に短い(160nm)[1]、欠陥、転位が少ない(<~10^2個/cm^2)、非線形光学結晶としては大型の結晶(φ72mm)が育成可能[2]、潮解性が他の非線形光学結晶に比して小さいためハンドリングがよい、さらに和周波発生によりNd:YAGレーザーの第五高調波(5倍波、波長213nm)を発生できる[3]ことなど多くの長所を持つ。しかしながら非線形光学定数が小さい[1]ことから波長変換効率を大きく出来ないため、安定的に第四高調波を出力できるのは1W(10-50KHz)レベルであった。そのためLB4を用いて高出力の第四高調波を発生させるには、高出力の基本波光源が必要であった。励起用の高出力半導体レーザー、Nd:YAG結晶は年々廉価になってきており、さらに安価な基本波光源が実現された際には、工業的な安定度を持った波長変換結晶としてLB4は非常に魅力的である。

ところで我々は、これまで単純に独自のLB4結晶を用いることだけでなく、普遍的な高効率波長変換方法の模索も行ってきた。低繰り返しのレーザーを用いて非線形吸収を低減させる方法[4]や臨界位相整合させる際、ウォークオフ(Walk-off)効果によって水平面に広がる高調波と基本波を極力オーバーラップさせない方法[5,6]などがそうである。低繰り返しのレーザーを用いて非線形吸収を低減させる波長変換方法は、変換効率をスタンダードな技術よりも向上させることが出来るが、そのレベルまで繰り返しを低減させると、材料プロセスへ応用する際にスループットを低下させざるを得なかった。一方高調波と基本波を極力オーバーラップさせない方法は、LB4で安定な第四高調波への波長変換を行うのに功を奏してきた。汎用的なシステムにするためには遠紫外光のマルチワット化が必要である。本論文では、このLB4結晶を使った遠紫外光のマルチワット化について記述している。

さらに本論文では、非線形光学定数の大きなベータほう酸バリウム結晶(β-BaB_2O_4 ： BBO)[7]についても、これを用いた高調波と基本波を極力オーバーラップさせない方法での長時間安定出力が可能なマルチワットの第四高調波発生方法の開発について述べている。BBO結晶は、1980年代に中国で開発された非線形光学結晶で、吸収端が短く(~180nm)、複屈

折が大きいことから遠紫外線発生用の結晶として広く知られている。しかしながらウォークオフが大きすぎることと、自己吸収の強さにより、結果として出力される遠紫外線のモードの悪化があり、工業的に使われる第四高調波発生用としてはこれまで課題を残していた。

我々は、非線形光学結晶の特性を最大限に引き出すことによって、最大限の高出力遠紫外光を発生させようとしている。このような状況下では、非線形光学結晶と遠紫外光との相互作用の影響が一層複雑になると考えられる。つまり、第四高調波のような紫外線を発生する波長変換においては、紫外線の波長変換結晶への吸収を制御することが安定した波長変換を行うための鍵である。本論文では、LB4、BBO結晶それぞれの遠紫外光に対する非線形吸収について評価を行い、この特性に基づいた波長変換方法を開発し、最も効果的な波長変換について試験を実施、その結果の評価を行っている。

第二節　非線形光学結晶を用いた屈折率位相整合式波長変換方法

非線形光学結晶を用いてレーザー光の波長変換を行う場合の重要な特性として、波長変換の条件を決定する位相整合角、変換効率を決める有効非線形光学定数など様々な物性値[8]を検討することが必要である。これらの様々な波長変換特性値について説明する。

第一項　非線形光学効果[9,10]

誘電体材料に電場が加わることによって、印加電場強度に比例した分極が生じる。誘電体材料の結晶構造および種々の条件にもよるが、レーザー光のような強電場が加わると電場強度に比例した分極成分(線形成分)だけでなく、電場強度の 2 次以降の高次の効果が発生することがある。分極および電場ベクトルをそれぞれ p,E とするとその関係は、

$$p(E)=\kappa_0 E+\chi^{(2)} E^2+\chi^{(3)} E^3+\ldots\ldots \qquad (1.2.1)$$

となる。ここでκ_0は線形電気感受率、$\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ はそれぞれ非線形電気感受率である。本報の波長変換に関する第二高調波発生(SHG: Second Harmonic Generation)および和周波発生(SFG: Sum Frequency Generation)は(1.2.1)式における 2 次の非線形効果である。2 次の非線形効果による分極は次の式によって表される。

$$p(E)=\sum_{i,j,k=x,y,z} d_{ijk} E_j \cdot E_k \qquad (1.2.2)$$

ここでd_{ijk}は2次の非線形光学定数であり、3階テンソルである。もし誘電体結晶がその結晶構造において中心対称を持つのであれば、d_{ijk}はすべての成分において0になる。このような結晶においては、2次の非線形効果は起こらない。したがって2次の非線形効果が起こる、すなわち波長変換を起こしうる結晶は非中心対称性の結晶構造でなければならない。この式は異なる周波数の光が、結晶内において相互に作用することによって新たな周波数の光が発生することを意味している。すなわちE_j、E_kが同じ周波数の場合、その2倍の周波数の光が発生し(SHG)、 E_j、E_kが異なる周波数の場合、各々の和および差の周波数の光が発生する(SFG,DFG)。ただし、このような光が発生するためには次項で示す位相整合条件を満たさなければならない。

第二項　位相整合

非線形光学効果に基づく波長変換は、単に結晶にレーザー光を入力しただけでは起こらない。波長変換は結晶のある方位から入力した場合のみに起こる。波数ベクトル$\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$の2つの光波から$\mathbf{k}_3$の光波が発生する場合、運動量保存の法則($\hbar\mathbf{k}_3 = \hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2$)から以下の式を満たさなければならない。

$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \qquad (1.2.3)$$

波数ベクトルは、その周波数における屈折率と関係があり($k=(\omega/c)n$)、屈折率の周波数分散において(1.2.3)を満たすことができる範囲が波長変換の可能な範囲である。正常分散性の物質中では、通常光線(ordinary-ray)および異常光線(extraordinary-ray)の屈折率は波長の減少とともに増大する。それ故、$\mathbf{k}_3$と$\mathbf{k}_1$および $\mathbf{k}_2$が同種の場合、すなわちともに通常

光線または異常光線の場合、(1.2.3)を満たすことができない。しかし、ある結晶学的方位からk_1および k_2を入力した場合、 k_3とk_1および k_2を異種に選ぶことによって(1.2.3)を満たすことができる。(1.2.3)の条件を満たすことを位相整合するという。負の一軸結晶の場合(3 回、4 回、6 回対称軸が一つの方向だけにある結晶)、 k_3が異常光線でk_1および k_2の位相整合をType Ⅰ (ooe)といい、k_3が異常光線でk_1と k_2が異種の位相整合をType Ⅱ (oee, eoe)という。

第三項　有効非線形光学定数

(1.2.2)式から非線形光学定数d_{ijk}が大きいほど、結晶によって変換される光のエネルギーは大きくなることが容易に分かる。ただしd_{ijk}は結晶構造によって 0 または負の成分を持つことがあり単純に各成分の大小だけで変換の効率を論じることはできない。したがって、結果として発生する変換光に有効にはたらく係数(d_{eff})で結晶のもつ本質的な変換能力を比較する必要がある。

ここで再び、四ほう酸リチウム($Li_2B_4O_7$:LB4)結晶も含まれる一軸性結晶について考える。極座標表示を用いて、規格化された通常光と異常光の電場成分はそれぞれ以下のようになる。

$$
\begin{aligned}
p^o_x &= -\sin\phi, & p^e_x &= \cos\theta\cos\phi \\
p^o_y &= \cos\phi, & p^e_y &= \cos\theta\sin\phi \qquad (1.2.4) \\
p^o_z &= 0, & p^e_z &= -\sin\theta
\end{aligned}
$$

ここでθおよびϕは、それぞれ、光軸(Z軸)およびそれに垂直な軸(X,Y軸)となす角である。

すると有効非線形光学定数d_{eff}は以下のように表される。

$$d_{eff} = p_{\omega 3,i} \cdot d_{ijk} \cdot p_{\omega 1,j} \cdot p_{\omega 2,k} \qquad (1.2.5)$$

ここで$p_{\omega 1,j}$，$p_{\omega 2,k}$は入力光の電場成分、$p_{\omega 3,i}$は発生光の電場成分である。これらは組み合わせによって(1.2.4)式の通常光線、異常光線の成分をとることができる。

第四項　変換効率

“理想的な場合”の、結晶による変換効率について述べる。“理想的な場合”とは、入力光および発生光について結晶による吸収がない、波長変換による入力光の減衰がない、walk-off(後述)がない、CW 光である等である。このような場合の変換効率は以下のように表すことができる。

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\pi^2 d_{eff}^2 L^2 P_1}{\varepsilon_0 c n_1^2 n_2 \lambda_2^2 A} \sin c^2\left(\frac{|\Delta k| L}{2}\right) \qquad (1.2.6)$$

$$2\omega_1 = \omega_2, \quad \Delta k = 2k_1 - k_2$$

$$\frac{P_3}{P_1} = \frac{2^3 \pi^2 d_{eff}^2 L^2 P_2}{\varepsilon_0 c n_1 n_2 n_3 \lambda_3^2 A} \sin c^2\left(\frac{|\Delta k| L}{2}\right) \qquad (1.2.7)$$

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3, \quad \Delta k = k_1 + k_2 - k_3$$

(1.2.6)はSHGの変換効率、(1.2.7)はSFGの変換効率である。ここでPはレーザー光のパワー、ε_0は真空中の誘電率、λは波長、nは屈折率、Aはビーム断面積、cは光速、Lは結晶長、Δkは位相不整合量である。(1.2.6)および(1.2.7)式より変換効率は、(a)入力エネルギーに比

例、(b)入力ビーム断面積に反比例、(c)結晶長の2乗に比例することが分かる。ただしこれらのことは、あくまでも先に述べたような”理想的な場合”のときである。また、入力ビームが同一の条件の場合(入力光のエネルギーが同じ、入力ビーム断面積が同じ、結晶長が同じ)、結晶の持つ本質的な変換能力は以下の式で決まることがわかる。

$$\frac{d_{eff}^{2}}{n_1 n_2 n_3} \qquad (1.2.8)$$

以上から結晶の変換効率は、d_{eff}に大きく依存していることがわかるが、それだけでは波長変換結晶としての扱い易さは決まらない。まず、複屈折に起因するwalk-off角の大きさ、その他に角度、波長、温度に対する許容幅などがそうである。

第五項　walk-off 角

walk-off 角とは、複屈折に起因する入力光と変換光それぞれの通常光線と異常光線との分離角のことである。Type Ⅰの位相整合の場合 walk-off 角 ρ は、入力光の通常光線のポインティングベクトルの方向、

$$S^{o}_{\omega 1 \text{ or } \omega 2}=(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta) \qquad (1.2.9)$$

と変換光の異常光線のポインティングベクトルの方向

$$S^{e}_{\omega 3}=((n^{o}_{\omega 3})^{2}\sin\theta\cos\phi,\ (n^{o}_{\omega 3})^{2}\sin\theta\sin\phi,\ (n^{e}_{\omega 3})^{2}\cos\theta) \qquad (1.2.10)$$

とのなす角[10]であり、以下の式で求められる。

$$\cos\rho = \left|\frac{\mathbf{S}^{o}_{w1}\cdot\mathbf{S}^{e}_{w3}}{\left|\mathbf{S}^{o}_{w1}\right|\left|\mathbf{S}^{e}_{w3}\right|}\right| = \left|\frac{n^{o}_{\omega1}{}^{2}\sin^{2}\theta + n^{e}_{\omega1}{}^{2}\cos^{2}\theta}{\sqrt{n^{o}_{\omega1}{}^{4}\sin^{2}\theta + n^{e}_{\omega1}{}^{4}\cos^{2}\theta}}\right| \quad (1.2.11)$$

ここで用いられているθ、ϕは(1.2.4)式のものと同じである。TypeⅡの場合は、入力光の通常光線(1.2.9)および入力光の異常光線のポインティングベクトルの方向

$$\mathbf{S}^{e}_{\omega1}=((n^{o}_{\omega1})^{2}\sin\theta\cos\phi,\ (n^{o}_{\omega1})^{2}\sin\theta\sin\phi,\ (n^{e}_{\omega1})^{2}\cos\theta) \quad (1.2.12)$$

および変換光の異常光線のポインティングベクトルの方向(1.2.10)の三者のなす角として次の式で与えられる。

$$\cos\rho = \left|\frac{\mathbf{S}^{o}_{w1}\cdot\mathbf{S}^{e}_{w3}}{\left|\mathbf{S}^{o}_{w1}\right|\left|\mathbf{S}^{e}_{w3}\right|} - \frac{\mathbf{S}^{o}_{w1}\cdot\mathbf{S}^{e}_{w1}}{\left|\mathbf{S}^{o}_{w1}\right|\left|\mathbf{S}^{e}_{w1}\right|}\right| = \left|\frac{n^{o}_{\omega3}{}^{2}\sin^{2}\theta + n^{e}_{\omega3}{}^{2}\cos^{2}\theta}{\sqrt{n^{o}_{\omega3}{}^{4}\sin^{2}\theta + n^{e}_{\omega3}{}^{4}\cos^{2}\theta}} - \frac{n^{o}_{\omega1}{}^{2}\sin^{2}\theta + n^{e}_{\omega1}{}^{2}\cos^{2}\theta}{\sqrt{n^{o}_{\omega1}{}^{4}\sin^{2}\theta + n^{e}_{\omega1}{}^{4}\cos^{2}\theta}}\right|$$

(1.2.13)

walk-off 角は、入力光のビーム品質を引き継いでビーム品質を維持する際は小さい方がよいが、本研究では変換効率を重視するためにwalk-offを積極的に利用した波長変換を行っている。

第六項　許容幅

変換光の強度は、(1.2.6),(1.2.7)式を見て分かるように sinc2 乗関数に比例し、位相整合のミスマッチ量Δk に敏感である。ミスマッチ量Δk は以下のように与えられる[3]。

$$\Delta k = k_3 - k_1 - k_2 = 2\pi\left(\frac{n_3(\theta,\lambda,T)}{\lambda_3} - \frac{n_1(\lambda,T)}{\lambda_1} - \frac{n_2(\theta,\lambda,T)}{\lambda_2}\right) \quad (1.2.14)$$

一般には、この sinc2 乗関数を変数の 1 つにして角度、波長および温度に対してプロットし、その半値幅(FWHM)として許容幅が求められる。解析的に許容幅を求めるには以下の手順を行う。ミスマッチ量Δk を角度、波長、温度について Taylor 展開し、近似として一次の項だけをとると、

$$\Delta k \cong \Delta k(0) + \frac{\partial(\Delta k)}{\partial(\delta\theta)}\Delta\theta + \frac{\partial(\Delta k)}{\partial\lambda}\Delta\lambda + \frac{\partial(\Delta k)}{\partial T}\Delta T \qquad (1.2.15)$$

で表される。ここでΔk(0)は、位相整合が成立しているときの値であるから 0 である。$\mathrm{sinc}^2 x$ の半値を示すときのxの値x_hは±1.39148 で、このとき

$$\Delta k_h = \frac{2x_h}{L} \qquad (1.2.16)$$

となる。

角度許容幅は(1.2.15),(1.2.16)式より、半値幅であるからΔθを 2 倍したものをあらたにΔθと置き換えると

$$\Delta\theta L = 4x_h\left(\frac{\partial(\Delta k)}{\partial(\delta\theta)}\right)^{-1}_{\theta=\theta pm} \qquad (1.2.17)$$

また、異常光線の角度依存性は以下の式で与えられる。

$$\frac{1}{n^{e^2}(\theta)} = \frac{\cos^2\theta}{n^{o^2}} + \frac{\sin^2\theta}{n^{e^2}} \qquad (1.2.18)$$

(1.2.18)式を(1.2.14)に代入し、微分係数を求め(1.2.17)に再び代入することによってから角度許容幅Δθ L が求められる。

波長許容幅および温度許容幅に関しても同様に、(1.2.18)式を代入した(1.2.14)式を波長および温度で微分して再び(1.2.17)式に代入することによって得られる。ただし、これらを求めるにはあらかじめ、非線形光学結晶の屈折率の波長分散式(Sellmeier)および一次の温度微分係数の波長依存式が分かっていることが必要である。

第七項　LB4 結晶の位相整合角及び他の非線形光学結晶との walk-off 角の比較

これまで説明した、非線形光学結晶による波長変換及び種々の波長変換特性値について LB4 結晶を例に挙げ計算を行い、他の非線形光学結晶と比較を行う。

波長変換特性値を見積もる上で、光の波長に対する屈折率の分散を知ることが非常に重要である。正常分散の屈折率に対する波長分散の方程式は、一般に Sellmeier の式の形で

近似される。LB4 結晶の場合の Sellmeier の式は、通常光線および異常光線について各々以下の通りである。

$$n^{o^2}(\lambda) = A_1 + \frac{B_1}{\lambda^2 - C_1{}^2} + D_1\lambda^2 \qquad (1.2.19)$$

$$n^{e^2}(\lambda) = A_2 + \frac{B_2}{\lambda^2 - C_2{}^2} + D_2\lambda^2 \qquad (1.2.20)$$

ここで、

A_1=2.564310, B_1=0.012337, C_1=0.114467, D_1=−0.019075

A_2=2.386510, B_2=0.010664, C_2=0.113483, D_2=−0.012813

λ［μm］

この波長分散の式の正確さが、計算値と実験値を一致させる鍵になっている。位相整合角は、位相整合条件(1.2.3)式、異常光線の角度依存(1.2.18)式および(1.2.19),(1.2.20)式から計算できる。負の一軸結晶(LB4 結晶は点群 4mm に属する負の一軸性結晶である)の Type Ⅰの位相整合の式は以下の様になる。

$$\theta_m = \arctan\sqrt{\frac{1-U}{W-1}} \qquad (1.2.21)$$

ただし、

$$U = \left(\frac{A+B}{C}\right)^2, \quad W = \left(\frac{A+B}{F}\right)^2$$

$$A = \frac{n^o(\lambda_1)}{\lambda_1}, \quad B = \frac{n^o(\lambda_2)}{\lambda_2}, \quad C = \frac{n^o(\lambda_3)}{\lambda_3}, \quad F = \frac{n^e(\lambda_3)}{\lambda_3}$$

Type Ⅱの位相整合の場合は、

$$\theta_m = \arctan\sqrt{\frac{1-U}{W-R}} \qquad (1.2.22)$$

ただし、

$$R = \left(\frac{A+B}{D+B}\right)^2, \quad D = \frac{n^e(\lambda_1)}{\lambda_1}$$

ところが、点群 4mm に属する結晶(含 LB4)の非線形光学定数は、

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{xxz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{yyz} & 0 & 0 \\ d_{zxx} & d_{zyy} & d_{zzz} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (1.2.23)$$

となる。また、点群 4mmに属する結晶の非線形光学テンソルの性質とKleinmanの対称則より d_{zzz}以外の定数は等しくなり、独立な成分は 2 つだけになる。これより(1.2.5)式に(1.2.23)を代入して整理すると、有効非線形光学定数d_{eff}は 0 になる。従ってTypeⅡの場合、仮に(1.2.22)式において位相整合を満たす解があっても変換光の強度は 0 になる。つまり、LB4 結晶は、Type Ⅰ のみにおいて位相整合可能である。以下に主な波長に対する、Type Ⅰ 位相整合角を挙げる。

Nd:YAG レーザーの第 2,3,4,5 高調波位相整合角

1064.2nm(o)+ 1064.2nm(o)⇒532.1nm(e)

θ_m=31.0 deg.

1064.2nm(o)+ 532.1nm(o) ⇒354.73nm(e)

θ_m=40.3 deg.

532.1nm(o)+ 532.1nm(o) ⇒266.05nm(e)

θ_m=65.0 deg.

1064.2nm (o)+ 266.05nm (o) ⇒212.84nm(e)

θ_m=73.8 deg.

アルゴンイオンレーザーの第 2 高調波位相整合角

514.5nm (o)+ 514.5nm (o) ⇒257.25nm(e)

θ_m=70.2 deg.

488.0nm (o)+ 488.0nm (o) ⇒244.0nm(e)

θ_m=88.2 deg.

Nd:YLF レーザーの第 5 高調波位相整合角

1047nm (o)+ 261.75nm (o) ⇒209.4nm(e)

θ_m=78.6 deg.

主要波長についての walk-off 角を、LB4 結晶と他の非線形光学結晶とで比較してみる。ウォークオフ角の比較を表 1-1 に、LB4、BBO 及び CLBO の非線形光学特性の比較を表 2-2 に示す。計算方法は、前項までに示した通りである。LB4 以外の非線形光学結晶は、Nd:YAG レーザーの第 4,5 高調波を発生可能なものを選んでいる。

表 1-1　非線形光学結晶の walk-off 角の比較

位相整合波長 [nm]	非線形光学結晶	位相整合 Type	位相整合角 [deg.]	walk-off角 [deg.]
532.1 (1064+1064)	LB4	Ⅰ	31	1.86
	KDP	Ⅱ	59	0.26
	BBO	Ⅰ	22.9	3.19
	CLBO	Ⅱ	42.3	1.78
266.05 (532+532)	LB4	Ⅰ	65	1.66
	KDP	Ⅰ	76.6	0.81
	BBO	Ⅰ	47.5	4.8
	CLBO	Ⅰ	61.6	1.83
212.84 (1064+266)	LB4	Ⅰ	73.8	1.21
	BBO	Ⅰ	51.1	5.34
	CLBO	Ⅰ	67.3	1.69

表 1-2　LB4、BBO 及び CLBO の非線形光学特性の比較

波長(mm)	結晶	吸収端 (nm)	位相整合角 (deg.)	有効非線形常数(pm/V)	角度許容幅 (degree・cm)	波長許容幅 (nm・cm)	Walk-off 角(degree)
532→266	BBO	180	48	1.32	0.010	0,07	4.80
	CLBO	180	62	0.85	0.028	0.13	1.83
	LB4	170	65	0.16	0.029	0.12	1.66

KDP ： KH_2PO_4 ，　BBO ： β-BaB_2O_4，　CLBO ： $CsLiB_6O_{10}$

第三節　非線形吸収特性を測定するための Z-scan 法

非線形光学結晶を用いて高効率の波長変換を行うためには、結晶自体の変換定数が大きい等だけではなく、結晶自らが発生した変換光の結晶自身への吸収がなされないことが重要である。特に遠紫外線領域においては、発生したエネルギーが大きくなると、多光子の吸収が起こるようになり、発熱などで位相整合を乱す可能性がある。このような特性をあらかじめ把握するためにも、非線形吸収の把握が重要である。

次の式のように、屈折率 n と媒質の吸収が入射光 I（または電場 E）の関数として変化するとき、3 次の非線形光学効果を生じる。

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2}|E|^2 = n_0 + \gamma I \tag{1.3.1}$$

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2, \tag{1.3.2}$$

ここで α は、線形吸収係数で、n_0 は線形屈折率、β は、光の伝播方向z における 2 光子吸収過程に対する非線形吸収係数に相当する。材料の 3 次の非線形光学特性は、n_2(or γ) と β の２つのパラメータによって特徴づけられる。n_2の値はesu単位で、γはSI単位であり、これらの関係は次の式によって変換できる。

$$n_2(esu) = \frac{cn_0}{40}\gamma\left(\frac{m^2}{W}\right), \tag{1.3.3}$$

ここで c(m/s)は、光の速度である。幾つかの出版物において esu 単位の $\tilde{n}_2$ の値は、次の式によって記述できることが報告されている。

$$n = n_0 + \tilde{n}_2 |E|^2 \tag{1.3.4}$$

ガウシアン分布の場合、非線形媒質での透過率は、次の式によって記述できる。

$$T(I_0) = \frac{Ln(1 + zI_0\beta)}{zI_0\beta} \tag{1.3.5}$$

この式を考慮に入れて、１つのパルスの時間波形 $f(t)$での正規化された透過率は次のように導かれる。

$$T = \frac{\int T(I) I_0 f(t) dt}{\int I_0 f(t) dt} = \frac{1}{zI_0\beta} \frac{\int Ln(1 + f(t) zI_0\beta) dt}{\int f(t) dt} \tag{1.3.6}$$

指数関数的な表記の単純化、利便化のため、Z-scan 法は 3 次の非線形光学特性を評価する上で、最も知られた特性評価方法の一つである[11]。基本的な Z-Scan 法の実験配置図を図 1-1 に示す。

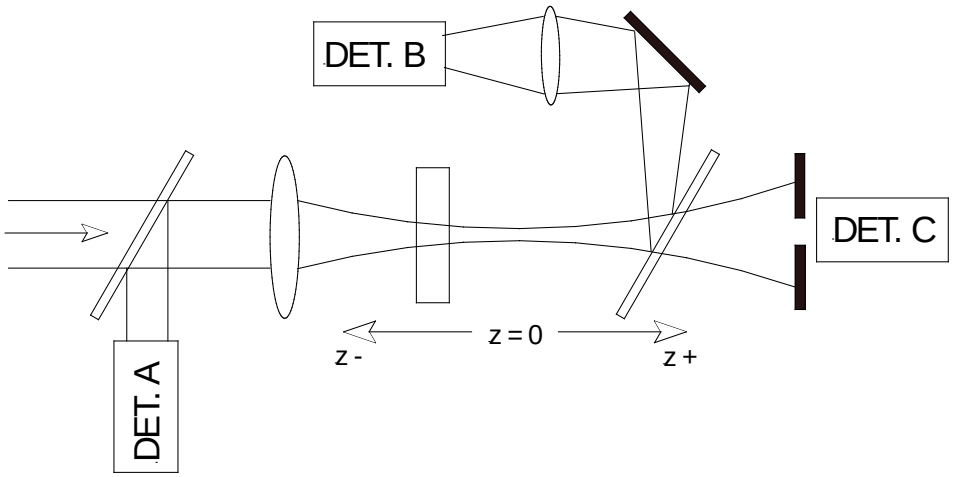


図 1-1　基本的な Z-scan 法の配置図

ガウシアンレーザービームの伝播はz軸に沿って行われ、レンズによって集光される。非線形光学試料がz軸に沿って動くとき、self–focusing/defocusingの効果がフォーカル領域で生じ、屈折率変化の強度依存性の空間変化のため、フォーカル領域ではビーム強度がより強くなる。遠視野にアパーチャーを配置することによって、部分的に透過する強度をアパーチャーの後に配置したフォトディテクタ(DET.C)を使うことによって測定することが出来る。この透過率は図 1-2 に示すように、n_2 が負または正かに依存して、ピークから谷または谷からピークの変化を持つ。ビームスプリッターを、非線形吸収を測定する別のフォトディテクタ(DET.B)に対して透過光をガイドするアパーチャーの前に置く。この場合、部分的に光を透過さるためのアパーチャーがないため、DET.Bは、アパーチャーを全く設置していない時と等価的に全体の透過光を測定する。レーザー光源のパルスエネルギーの変動によって計測値の不確かさを最小化するために、各々のディテクタからの読み値は参照ディテクタDET.Aの検出値によって除算される。

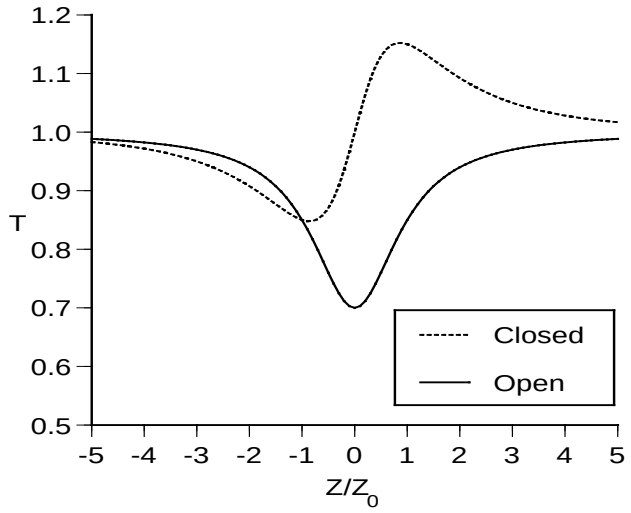


図 1-2　　典型的な Z-scan 法の測定による結果

$z_0 = \dfrac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ は レイリー長で、ω_0 は集光点におけるビーム半径である。

ガウシアンビームの時間的なプロファイルを$f(t)=exp(-t^2)$、入射強度を$I(z)=I/[1+(z/z_0)^2]$ (ここで $z_0 = \dfrac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ における ω_0は、集光点における最大照度の $1/e^2$としたスポット半径である。) と仮定すると、正規化されたアパーチャーなしの透過率は、非線形吸収係数と下記の式の関係がある[11]。

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{(1+z^2/z_0^2)^m (m+1)^{3/2}}, \qquad (1.3.7)$$

ここで、$q_0 = \beta I_0 L_{eff}$ 、$L_{eff} = (1-e^{-\alpha L})/\alpha$ 、I_0は集光点(z = 0)におけるピーク強度(r = 0)である。q_oが 1 よりも遥かに小さければ、上記の項の表現は、次のように最初の項でうまく表せる。

$$T(z) = 1 - \frac{q_0}{2\sqrt{2}\left(1 + z^2 / z_0^2\right)} \qquad (1.3.8)$$

アパーチャーなしで測定した透過率は正規化され、上記の表現にフィッティングすると、フィッティングパラメータとして、z_0の他にq_0もパラメータとして加えることが出来る。このような方法において、集光点におけるビーム径は、より現実的且つより正確に見積もられ、I_0が導かれる。空間的、時間的にガウシアンビームを捉えると、伝播軸上の強度I_0は、次のように導かれる。

レーザーのパルスエネルギーを E とすると、

$$E = 2\pi I_0(r=0)\int e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} dt \int_0^\infty e^{-\frac{2r^2}{\omega^2}} r dr, \qquad (1.3.9)$$

ここで、$\tau = T / 2\sqrt{\ln 2}$、T は半値半幅をとったパルス幅である。この表現はI_0について解け、次のように表せる。

$$I_0 = \frac{4}{\pi}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{E}{T\omega_0^2} = 0.6\frac{E}{T\omega_0^2} \qquad (1.3.10)$$

アパーチャーなしのフィッティングの後、透過率が分かり、透過率は、アパーチャーありの非線形屈折率によるのみの透過率を解くために、この非線形吸収結果を使うことが出来る。実験測定値は正規化された T(z)と z の関係を導くために使われる(図 1-2)。

$$T(z) = normalized\left(\frac{Det.C}{Det.A}\right) \Bigg/ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{\left(1+z^2/z_0^2\right)^m (m+1)^{3/2}} \qquad (1.3.11)$$

上記の表現異おける多項式展開項は、アパーチャーなしの非線形吸収フィッティングの

結果から来ている。この実験データのセットは、伝播軸上の遠視野の正規化された透過率に対してフィッティングされる。

$$T(z,\Delta\Phi_0)=1-\frac{4\Delta\Phi_0\xi}{(\xi^2+9)(\xi^2+1)}$$ アパーチャーが非常に小さいとき (S<<1),

(1.3.12)

ここで、$\xi = z/z_0$ で $\Delta\Phi_0$ は フィッティングパラメータ($\Delta\Phi_0=\frac{2\pi}{\lambda}n_2 I_0 L_{eff}$)。$\Delta\Phi_0$ は、データのピークと谷の透過率の変化を得ることから計算することが出来る。ΔT_{p-v}は、$\Delta\Phi_0$ と関連していて、次のように表される。

$$\Delta T_{p-v}=0.406\Delta\Phi_0 \qquad (1.3.13)$$

アパーチャーが非常に小さすぎないとき（10%の透過率以上のとき)、上記の表現はアパーチャーサイズのいかなる影響を含んだ表現にしなければならない。これは上記の表現に対して、実験的に得られたアパーチャーの依存関数$(1\text{-}S)^{0.25}$を乗じた単純化によって次のように表現できる。

$$\Delta T_{p-v}=0.406(1-S)^{0.25}\Delta\Phi_0, \qquad (1.3.14)$$

ここで S = 1 はアパーチャーなし（解放した状態）で S = 0 は完全にアパーチャーを閉じた状態である。

第一章の参考文献

[1] 小松隆一, 菅原保, 渡邉紀子, 宇田聡, Valentin Petrov, “光学用四ほう酸リチウム単結晶(Li2B4O7)の育成とその紫外非線形特性”, レーザー研究, 27, 8, 541-546(1999)

[2] 小松隆一, “大口径$Li_2B_4O_7$単結晶の育成とその応用に関する研究”, 博士論文（1995）

[3] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, and K. Yamanouchi: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 3492.

[4] M. Takahashi, G. Masada, I. Sekine, M. Cadatal, T. Shimizu, N. Sarukura, C. Byeon, V. Fedorov, S. Mirov, A. Dergachev, and P. F. Moulton: Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 112502.

[5] P. F. Moulton, A. Dergachev, G. Masada, I. Sekine, and M. Takahashi: U.S. Patent 7,113,325 B1 (2006).

[6] Masakuni Takahashi, Akira Osada, Alex Dergachev, Peter F. Moulton, Marilou Cadatal-Raduban, Toshihiko Shimizu, and Nobuhiko Sarukura “Improved Fourth Harmonic Generation in β-BaB_2O_4 by Tight Elliptical Focusing Perpendicular to Walk-off Plane”, Journal of Crystal Growth. 318 (2011) 606-609

[7] C. T. Chen, G. L. Wang, X. Y. Wang and Z. Y. Xu: Appl. Phys. B **97** (2009) 9.

[8] V. G. Dmitrev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, “Handbook of Nonlinear Optical”, Second Edition, Springer (1997)

[9] A.Yariv 著, 多田 邦雄, 神谷 武志 共訳, “光エレクトロニクスの基礎” , 原書 3 版, 丸善 (1989)

[10] 浅海 勝征, 田中 佑一, 古城 健司, OPTRONICS, No.12 , 151-155, (1993)

[11] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland “Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam”, IEEE J. QE-26, 760-769 (1990)

第二章　非線形光学結晶$Li_2B_4O_7$のQスイッチパルスレーザーの波長変換における非線形吸収及び深紫外光発生

我々は、非線形光学結晶の特性を最大限に引き出すことによって、最大限の高出力遠紫外光を発生させようとしている。このような状況下では、非線形光学結晶と遠紫外光との相互作用の影響が一層複雑になると考えられる。つまり、Nd レーザーの第四高調波のような遠紫外線を発生する波長変換においては、遠紫外線の波長変換結晶への吸収を制御することが安定した波長変換を行うための鍵である。特に遠紫外線領域においては、発生したエネルギーが大きくなると、多光子の吸収が起こるようになり、発熱などで位相整合を乱す可能性がある。このような特性をあらかじめ把握し、それに対処するために、非線形吸収の把握が重要である。

第一節　非線形光学結晶$Li_2B_4O_7$の非線形吸収特性

第一項　緒言

LB4 結晶を使った高出力遠紫外レーザー光発生のための特性評価を行った。特に高ピークパワー密度の遠紫外光(266nm)励起における 2 光子吸収係数の測定及び蛍光についての評価に注力している。これらの評価は、下記の項目に沿って取り組んでいる。

1: Z-scan 法を用い、LB4 結晶の Nd:YAG レーザーの第四高調波である 266nm の線形吸収係数とともに 2 光子吸収係数を測定した。Z-scan 法で評価を行ったことで結果的に得られた光損傷閾値も計測している。

2: Nd:YAG レーザーの第四高調波である 266nm により LB4 結晶を励起し、その際の励起パワーの関数としての蛍光スペクトル及び蛍光寿命を測定した。

LB4 使用した結晶

全ての評価は、10×10×3 mm の LB4 結晶を用いて行った。図 2-1 に結晶のカットを示す。

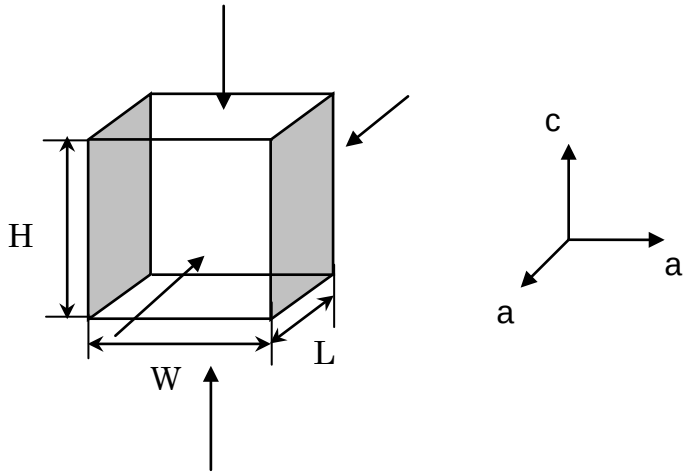


図 2-1　LB4 結晶のカット

10×10 mm の 2 面はレーザーグレードで研磨されており、3×10 mm の上下面の２面は観察用に研磨されている。矢印は、研磨されている面を示している。側面の残りの 2 面は、梨地面である。

第二項　$Li_2B_4O_7$結晶の線形吸収の測定

線形吸収係数の測定は、島津 3401UVPC 分光光度計を用いて行った。アパーチャーは、5×1.5 mmの矩形で、試料設置空間において、結晶の研磨面より入射ビームが小さくなるようにしている。図 2-2 に試料の透過スペクトルを示す。Fresnel損失を考慮した試料の透過率T_oは、下記の低屈折率材料の式を用いて計算することができる。

$$T_o = \frac{8n}{(1+n)^2}, \tag{2.1.1}$$

屈折率nの波長分散は、通常光線の屈折率n_oと異常光線の屈折率n_eについてそれぞれ、下記のSellmeier方程式によって見積もられる[1]。(下記の式は、それぞれ第一章の(1.2.19),(1.2.20)と同じ)

$$n_0^2 = 2.564310 + \frac{0.012337}{\lambda^2 - 0.114467^2} - \lambda^2 0.019075 \tag{2.1.2}$$

$$n_e^2 = 2.386510 + \frac{0.010664}{\lambda^2 - 0.113483^2} - \lambda^2 0.012813, \tag{2.1.3}$$

ここで、λは波長であり、単位はμmを用いている。通常光線と異常光線のFresnel損失の波長分散については、図2-2の破線で示している。UVグレードの偏光子を使用していなかったものの、分光光度計のグレーティング屈折率の強い偏光依存性によって、２つ結晶方位の擬似的な偏光透過スペクトルを測定することが出来た。curve1は、c軸を水平方向に配置しながら、*E//a*として測定したものである。curve2は、c軸を垂直方向に配置しながら、*E//a*として測定したものである。図2-2から分かるように、これらの透過スペクトルはFresnel反射限の内側であり、透過率スペクトルにおいて顕著な異方性は見られなかった。

遠紫外線領域における線形吸収係数を見積もるために、別のc軸に沿った(*E//c*)ビームの透過スペクトルを測定した。結晶の厚さ*d(L)*=10 mmのこのスペクトルは、図2-2のcurve3として示している。励起光に関するLB4結晶のこの方位は、通常光線に相当する。

LB4結晶の線形吸収スペクトルを図2-3に示す。線形吸収係数αは、下記の式を用いて波長依存性を計算している。

$$\alpha = \frac{-\ln T/T_o}{d}, \qquad (2.1.4)$$

ここでT_o は、式(2.1.1)に従ってFresnel損失を考慮して計算した試料の通常光線の透過率であり、結晶厚さd=10 mmで、T は測定した結晶の透過率である。図 2-3 から分かるように、波長 266nmにおける線形吸収係数は、α=0.001 cm^{-1}以下となる。また、表 2-2 からも分かるように、この値はBBO結晶の線形吸収係数に非常に近い値であり、さらに結晶が遠紫外線領域での高出力用に使われている際のことであることを考慮しておく必要がある。

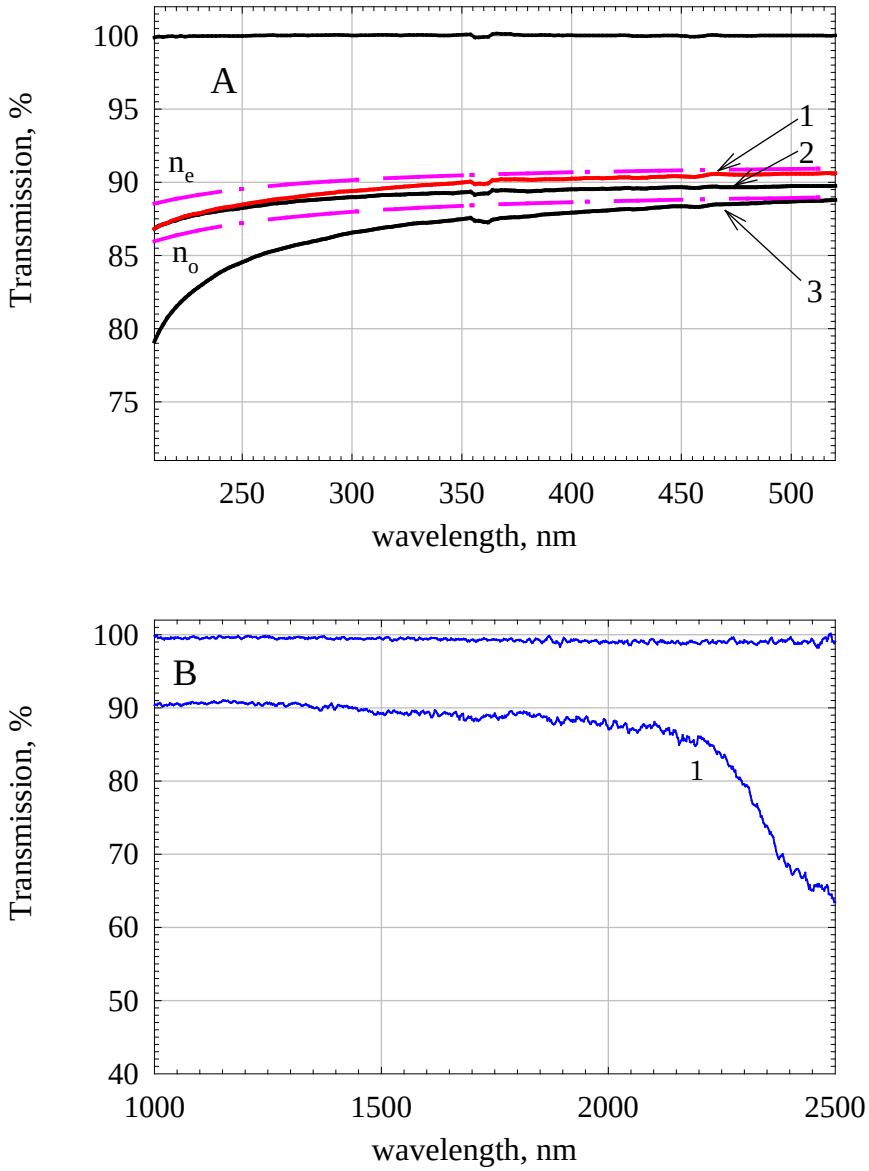


図 2-2　LB4 結晶の透過スペクトル

curve1,2 - d=3 mm, curve3 -d=10 mm

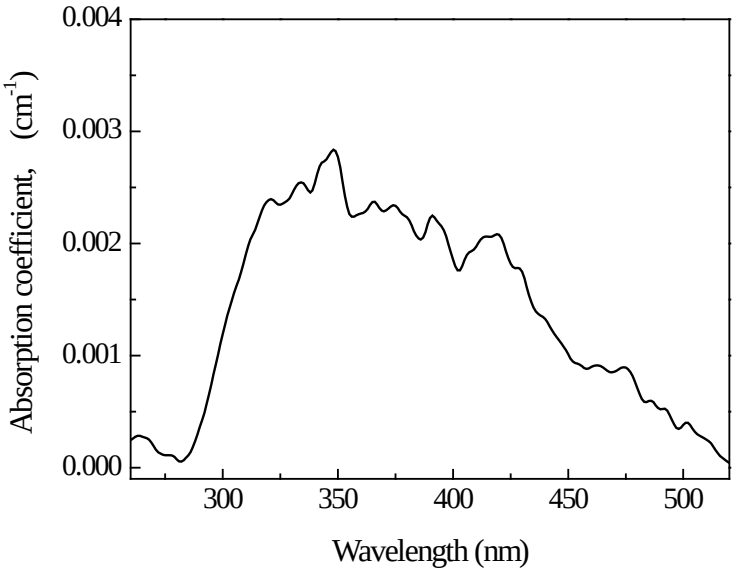


図 2-3　LB4 結晶の線形吸収スペクトル

第三項　$Li_2B_4O_7$結晶の非線形吸収特性の測定方法

532nm 及び 266nm の第二及び第四高調波は、Spectra Physics 製のインジェクションシーダー付き Q スイッチ Nd:YAG レーザー (Quanta-Ray GCR-230)を用いた。このレーザーのパルス幅は 5ns で、繰り返し周波数は 10Hz である。ポンプパルスの時間測定は、Si ディテクター(ET-2030A:応答時間<400 ps)を用い、デジタルオシロスコープ(Tektronix TDS-380 :350 MHz bandwidth)に信号を取り込んだ。LB4 結晶は、コンピューター制御されたアクチュエーターを用いて z 方向に並進移動出来るようにした。これらのアクチュエーター及びディテクター全ては、ソフトウェア上で同期している。パルスエネルギーの測定においては、Molectron 社のサーモパイロ式のジュールメーター(J409)及び Si フォトディテクター(J3S10)を用いている。ポンプ光については、Glan プリズムとλ/2 波長板を用いて分岐測定し、連続的に出力の調整を行った。2 つの集光レンズ(f =18cm と 45cm)を各々Z-scan 評

価において用いている。集光レンズを用いた際の第四高調波の空間エネルギー分布は、標準の knife-edge 法を用いて測定しており、測定誤差については、Z-scan のデータをフィッティングすることによって計算したビーム径を使うことで相殺している。

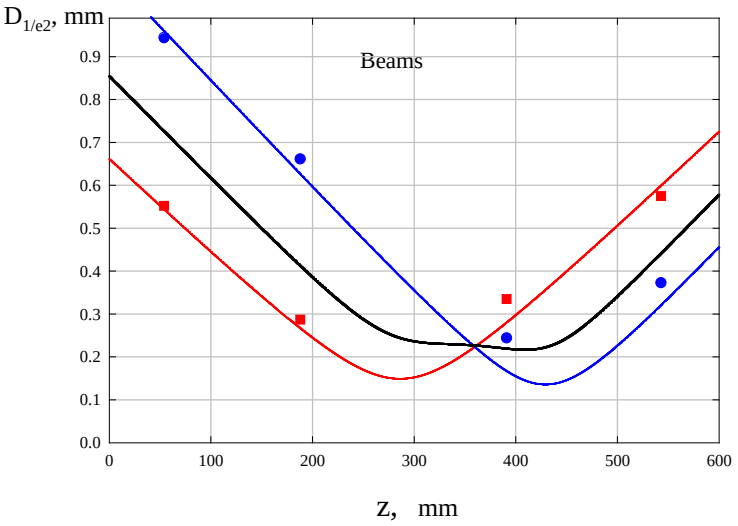
以下に、1W のポンプパワーの下での 2 光子吸収に関する実験データのフィッティング方法について示す。次項以降の非線形吸収パラメータ測定結果は、以下の手続きを使って求めている。

ビームウェイストにおけるビーム径の見積り

ビーム半径は、よく知られている下記の式を用いて計算している。

$$D_{1/e^2} = 2 \times \sqrt{\left[w_0^2 + \left(\frac{z\lambda}{\pi \omega_0} \right)^2 \right]}, \qquad (2.1.5)$$

ここでDは、$1/e^2$ の強度の以上の範囲をとったビーム径であり、ω_0は $1/e^2$ の強度の以上の範囲をとったビームウェイストにおけるビーム半径である。フィッティングされた実験結果を図 2-4 に示す。



z=data(0,600,0.1)
x0=429
pi=3.1415
l=0.262e-3
x=x0-z
w=66e-3
W2=w^2+(l*x/pi/w)^2

Dy=2*sqrt(W2)
Dx=col(6)
Deff=sqrt(Dx*Dy)

col(5)=z
col(7)=Dy
col(8)=Deff

fit: D=2*sqrt(w0^2+(X 2.626e-4/3.1415/w0)^2)
x: X0=286mm w0=0.074 mm Dx=0.148 mm
y: X0=429 mm w0=0.066 mm Dy=0.132 mm
Deff=sqrt(DxDy)

図 2-4　レンズからの距離におけるビーム径測定の実験結果と理論計算

図 2-4 から分かるように、ビームウェイストにおける半径は、x（水平方向）、y（鉛直方向）方向でそれぞれ異なり、x 方向、y 方向でそれぞれ 74μm と 66μm を示す。有効最小半径を次のように見積もっている。

$$\omega_{eff} = \sqrt{\omega_x \omega_y} = 100\mu m$$

ビームウェイストにおける有効ビーム強度は、式(1.3.10)を用いて次のように表すことが出来る。

$$I_0 = \tfrac{4}{\pi}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{E}{T\omega_{eff}^2} \approx 0.6\frac{E}{T\omega_{eff}^2} \quad ,$$

ここで、 $E=10^{-4}J$ はパルスエネルギーで、パルスの半値半幅としてのパルス幅Tは、$T=45\ ns$

である。

最終的に有効ビーム強度は、下記の式(2.1.6)になる。

$$I_0 = 0.6\frac{10^{-4}}{45\times10^{-9}\times10^{-4}}\frac{W}{cm^2} = 1.3\times10^7\frac{W}{cm^2} \qquad (2.1.6)$$

Fresnel損失を考慮した後のLB4結晶における最小の透過率T_{min}は、$T_{min}\approx 0.87$と測定されている。これらの理論表記から分かるように、この透過率は、$q=I_0\beta L_{cr}\approx 0.4$に相当する。 結果として、2光子吸収係数は、次の式(2.1.7)のように見積もられる。

$$\beta = \frac{q}{L_{cr}I_0} = \frac{0.4}{1.3\times10^7}\frac{cm}{W} = 31\times10^{-9}\frac{cm}{W} \qquad (2.1.7)$$

Z-scanフィッティング

幾つか測定したZ-scanの実験データの一つのフィッティング結果を図2-5に示す。

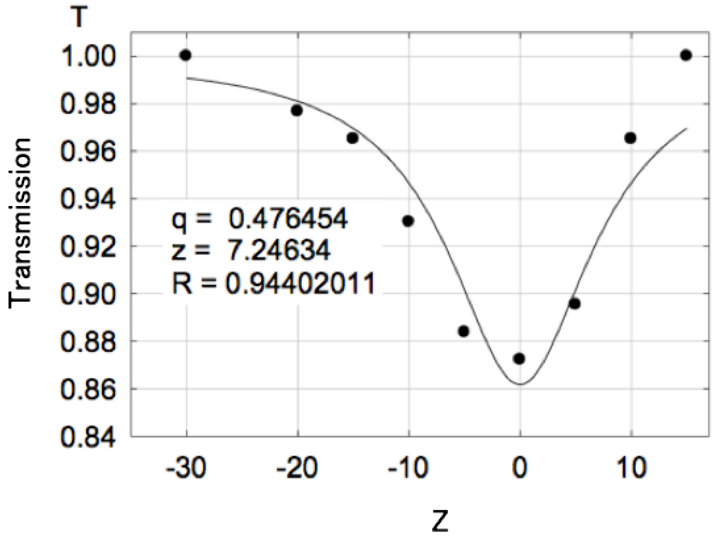


図2-5 1Wのポンプパワーにおける Z-scanデータのフィッティング結果

これは、式(1.3.7)の理論式の 4 項をとってフィッティングを行っている。これによると、ビームウェイストにおけるビーム半径は、次の(2.1.8)として与えられる。

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda z_0}{\pi}} = 78\mu m. \qquad (2.1.8)$$

ビームウェイストにおけるビーム半径は、Z-scan データのフィッティングにより得られ、これは図 2-4 で得られた x 方向、y 方向のビーム半径 74μm と 66μm にきわめて近い値が得られている。この場合において、最大のビーム強度は、次の(2.1.9)のように見積もられる。

$$I_0 = 0.6\frac{10^{-4}}{45\times10^{-9}\times0.61\times10^{-4}}\frac{W}{cm^2} = 2.1\times10^7\frac{W}{cm^2} \qquad (2.1.9)$$

同様にして、2 光子吸収係数もまた、次のように求められる。

$$\beta = \frac{q}{L_{cr}I_0} = \frac{0.476}{2.1\times10^7}\frac{cm}{W} = 23\times10^{-9}\frac{cm}{W} \qquad (2.1.10)$$

第四項　$Li_2B_4O_7$結晶の非線形吸収特性の測定結果

波長 266nmにおいてアパーチャーなしで 2 つの異なる集光レンズにおいてZ-scan法による測定を行った。入射光の強度と偏光の関係を図 2-6 に示す。全ての実験は、結晶厚みd=3mmで行われており、ビームの伝播方向はc軸に対して垂直(*E//a*)としている。図 2-6 Bのcurve 3、4 は、結晶の異なるポジションで同じ条件で測定されており、両者の差は、測定の誤差以下である。図 2-4 のcurve5、6 から、LB4 結晶は、2 光子吸収の異方性を持っていることが分かる。全ての実験データの曲線は、2 光子吸収の非線形回帰曲線の第 4 項までを用いて

フィッティングした。非線形吸収係数(β) と ビーム半径(ω_0)は、フィッティングしたパラメータを用いている。これらの計算結果を表 2-1 に示す。

表 2-1　Z-scan 法によって測定した LB4 結晶の 2 光子吸収パラメータ

F cm	E μJ	β [m/W]x10^{11}	I_0 GW/cm^2	ω_0 μm	ΔT %	Pol	Curve
18	11.7	1.8	1.1	11.04	17	*E//a*	2
18	25	2.1	2.2	11.07	55	*E//a*	1
45	72	2.9	0.8	33	20	*E//a*	5
18	11.6	3.0	1.3	10.84	30	*E//c*	3
18	11.6	2.8	1.3	10.48	30	*E//c*	4
45	72	4.0	0.9	35	30	*E//c*	6

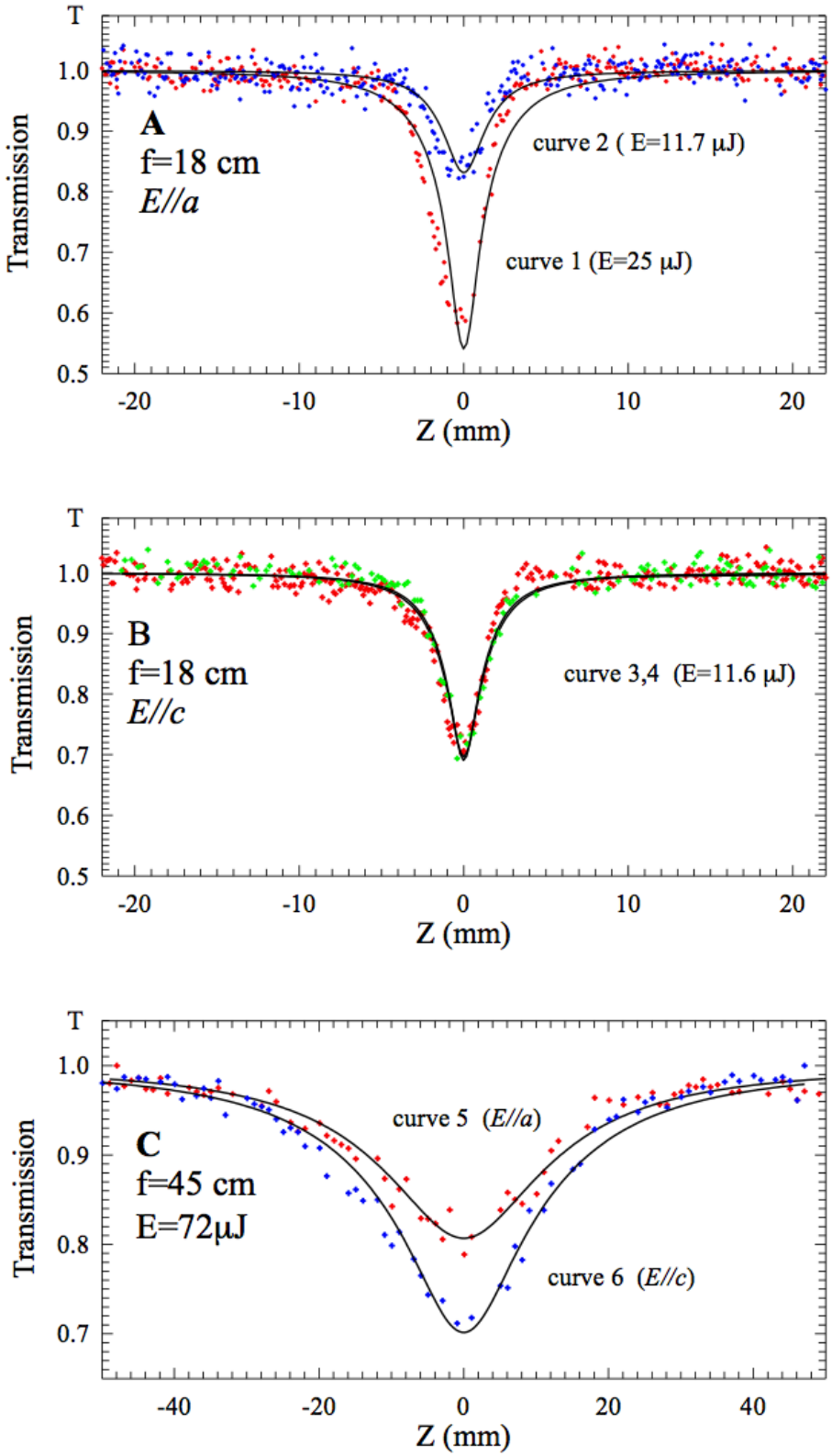


図 2-6　アパーチャーなしでの 266 nm 入射の Z-scan 測定の結果

フィッティングデータより見積もられたビーム半径は、集光したビーム半径を直接計ったものに近く、18cmの集光レンズにおいてω_0=11μmであった。表 2-1 から分かるように、ビームの偏光が$E//a$で、その 2 光子吸収係数は 2-3×10^{-11} m/Wとなり、ビームの偏光が$E//c$, で、その 2 光子吸収係数は 3-4×10^{-11} m/Wとなっている。

264nmにおけるBBO結晶の 2 光子吸収係数の異方性が、文献[2]に報告されている。この報告では、通常光線と異常光線の 2 光子吸収係数は、それぞれ 0.7×10^{-11} と 0.5×10^{-11} m/Wになるとされている。

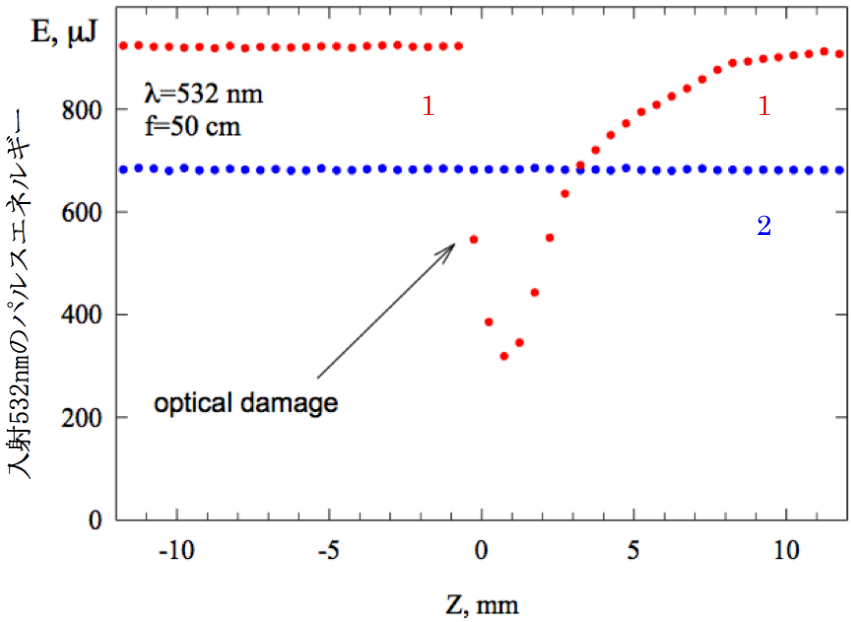


図 2-7　　アパーチャーなしでの 532nm 入射の Z-scan 測定の結果

532nm入射のLB4 結晶のZ-scan測定においては、2 光子吸収に関する計測はされなかった。図 2-7 は、結晶の並進移動方向のz軸の値とLB4 結晶を透過してくる 532nmの出力の関係を示している。図 2-7 のcurve1 に示すものは、900μJの 532nmのエネルギーを投入した際に光損傷を示したものである。図 2-7 のcurve2 に示すように、同じ時に、結晶の透過率の変化は、光損傷レベルの 70%に相当するエネルギーを検出するまで全くなかった。この結果は、532nmのBBO結晶とLB4 結晶に関する特性ついて報告されている文献[3,4]と一致する。

結晶中の光損傷は、励起光の減少が起こった後に透過が回復しなくなるパワー密度として見積もった。1000 パルス照射後に蓄積されるLB4 結晶の光損傷は、266nmおよび 532nmでそれぞれ 2 及び 3 GW/cm^{2}と見積もられた。

第五項　$Li_2B_4O_7$結晶の非線形屈折率の測定

非線形屈折率の測定において、ディテクターCの前にアパーチャーを設置した。アパーチャーを設置したZ-scan では、非線形吸収と非線形屈折率の両方に対して感度が高くなる。このような理由で、アパーチャーなしとありのZ-scan 法のデータについて分けて考えることとしている。波長 266nmと 532nmで励起したアパーチャーありのZ-scanの規格化された透過率を図 2-8 に示す。比較のために、LB4 結晶と同じ実験条件下でBBO結晶のZ-scan理論曲線を同じ図 2-8 中に示す。これから分かるように、実験誤差は、波長 266nmと 532 nm両方における信号値より大きくなっている。入力光のパワーを増加することでLB4 結晶の光損傷を生じている。式(1.3.14)を使った実験誤差から見積もった非線形屈折率の値の上限(n_2<6×10^{-20} m^2/W)は、532nmにおけるBBO結晶の値により近い。

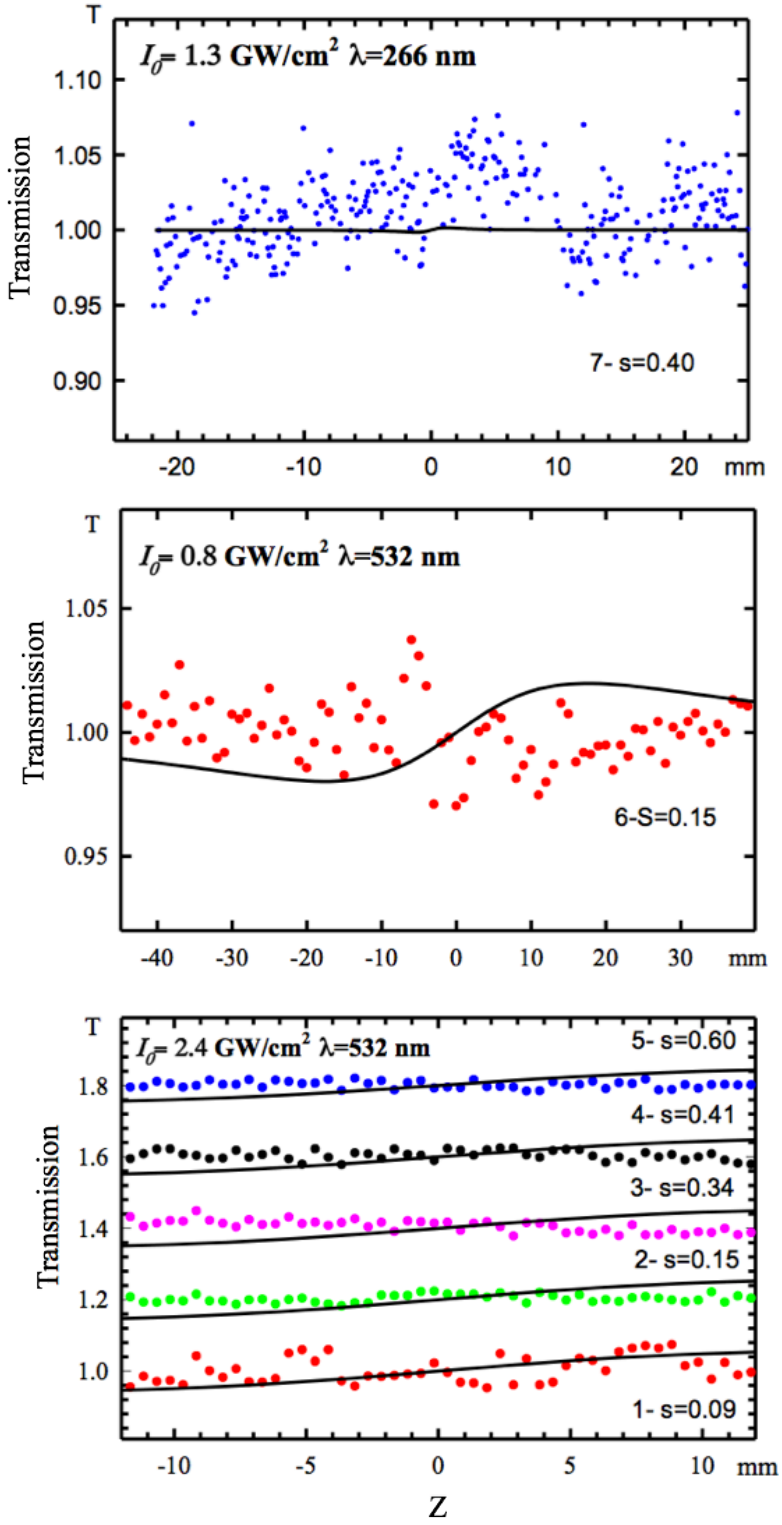


図 2-8　LB4 結晶の 266nm と 532nm 励起での Z-scan 測定

curve1-5 は、結晶位値を相対的に 0.2、0.4、0.6、0.8mm シフトさせて同じ条件で測定したもの。

第六項　非線形吸収測定結果に対する考察

Z-scan 測定において、LB4 結晶及び BBO 結晶における 266nm の非線形吸収測定の比較を行った。BBO 結晶は、結晶厚みが 7 mm で、結晶のカット方位は、Nd;YAG レーザーの第四高調波発生用に c 軸に対して 49° になっているものを用いた。各結晶の透過率と偏光方向を *E//c* とした入射光のパルスエネルギーとの関係を図 2-9 に示す。

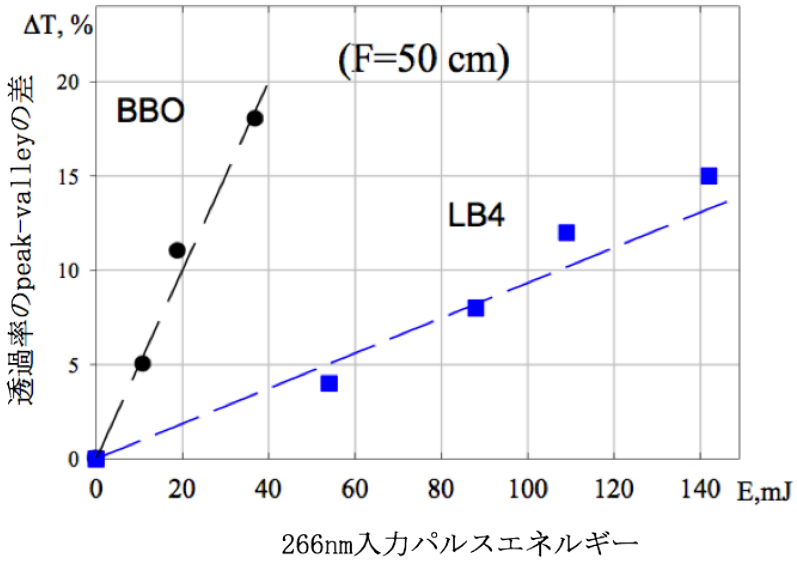


図 2-9　266nm(*E*//c)における LB4 結晶及び BBO 結晶の ΔT の入力エネルギーに対する変化率の比較

式(1.3.8)より、Z-scan により測定した透過率の peak-valley の差を $\Delta T \approx \frac{L_0\beta}{2\sqrt{2}}$ としている。従って、 LB4 結晶と BBO 結晶の非線形吸収係数の比は、次のように計算される。ここで ΔT/E は、図 2-9 より求めている。

$$\frac{\beta_{BBO}}{\beta_{LB4}} \approx \frac{(\Delta T/E)_{BBO}}{(\Delta T/E)_{LB4}} \frac{L_{LB4}}{L_{BBO}} = \frac{0.5}{0.093} \times \frac{3}{7} = 2.3 \qquad (2.1.11)$$

この式(2.1.11)から分かるように、BBO 結晶の非線形吸収係数は、LB4 結晶のそれよりも

2.3 倍大きいことを示している。

この評価においては、BBO 結晶の 2 光子吸収に関する異方性も測定している。図 2-10 に示すように、Z-scan データでは、E // z と $E \perp z$ の異なる偏光の入射において、透過率の違いを示している。全ての異なる集光レンズおよび異なる BBO 結晶を用いた全ての実験において、BBO 結晶の異常光線の２光子吸収係数は、通常光線の２光子吸収係数より大きくなり、その比は$\beta e/\beta o \approx 1.1$-$1.4$ であった。264 nm のフェムト秒レーザーを使った際、異常光線の２光子吸収係数は、通常光線の２光子吸収係数より小さくなるという文献[2]で報告されている結果とこれは相反する。これらの結果は、入射光のパルス幅において、ナノ秒とフェムト秒では異なる 2 光子吸収の過程が起こっていることを示している。

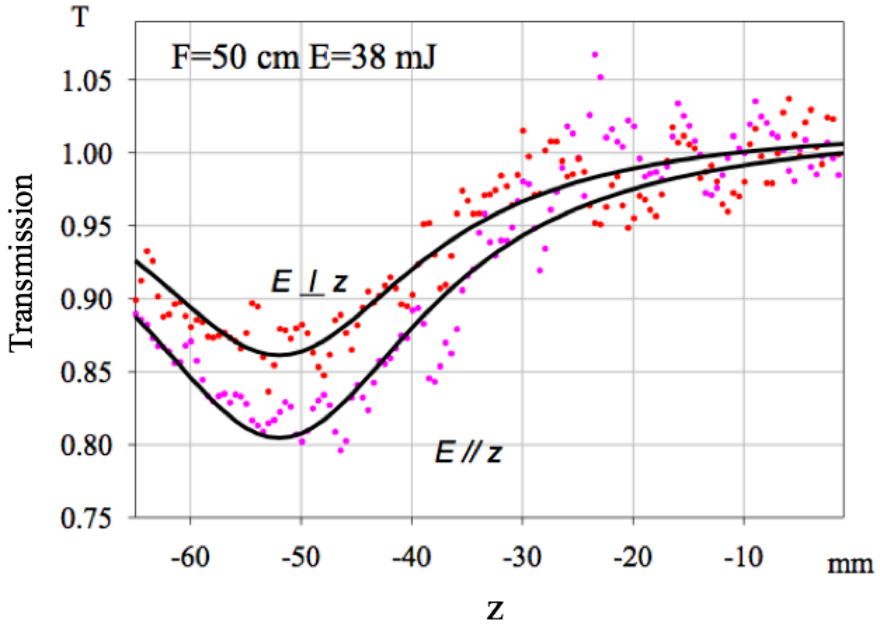


図 2-10 異なる偏光の入力における Z-scan 測定結果(E // z 及び $E \perp$ z)

第七項　266nmレーザー光による励起における$Li_2B_4O_7$結晶の蛍光測定

・実験系のセットアップと測定方法

LB4 結晶の蛍光測定用の 266nm ポンプ光源として、これまでの評価に使用したものと同じ Spectra Physics 製の Q スイッチ Nd:YAG レーザー(Quanta-Ray GCR-230)の第四高調波を用いた。蛍光の計測には、分光光度計 ARC-750 及び浜松ホトニクス製光電子増倍管 R928（検知範囲：185-900 nm）を使用した。信号の取得、取得データの記録及び処理は、Tektronix 製デジタルオシロスコープ(350 MHz)及び Stanford Research System の Boxcar 積分器 SR250 を PC にリンクすることで行った。

実験のレイアウトを図 2-11 に示す。この実験においては、LB4 結晶から分光器のスリットまでの光学倍率は、結晶表面からの蛍光を取りこまないように最適化した。この図からわかるように、検知系の光学倍率は 3.2 に設定している。d=10mm の結晶高さに対して、像の高さを 30mm 以上にした。分光器の入力スリットは、4mm の高さに設定しているので、検知系は試料の中心部位からの蛍光のみを検知している。

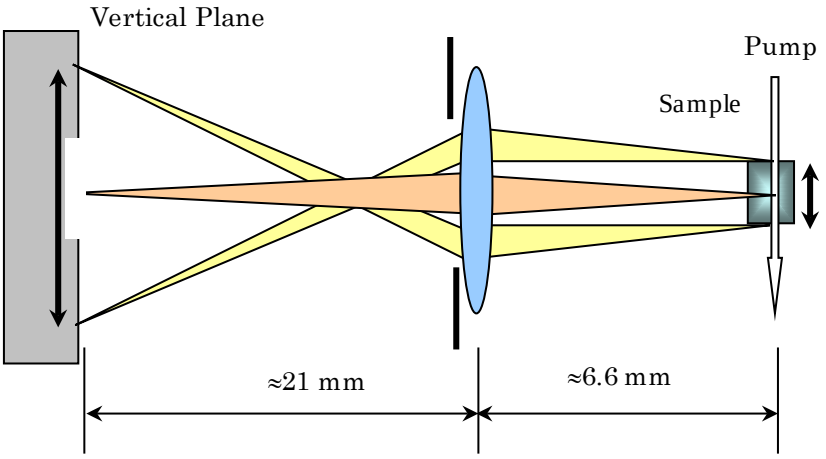


図 2-11 266nm ポンプ光による励起における LB4 結晶の蛍光測定レイアウト

・実験結果及び考察

#0-#4 の 5 つの LB4 結晶の蛍光スペクトルを図 2-12 に示している。図 2-12 から分かるように、全ての LB4 結晶試料の蛍光スペクトルは、似た形をしているだけでなく、重なりを示している。空間的なフィルタリングにより、全ての試料からの蛍光は、その表面からもものでなく、結晶の内部からのものを示しており、且つ全ての蛍光スペクトルが相似であることから、検知した蛍光は、結晶内部に取り込まれた不純物であると結論付けられる。

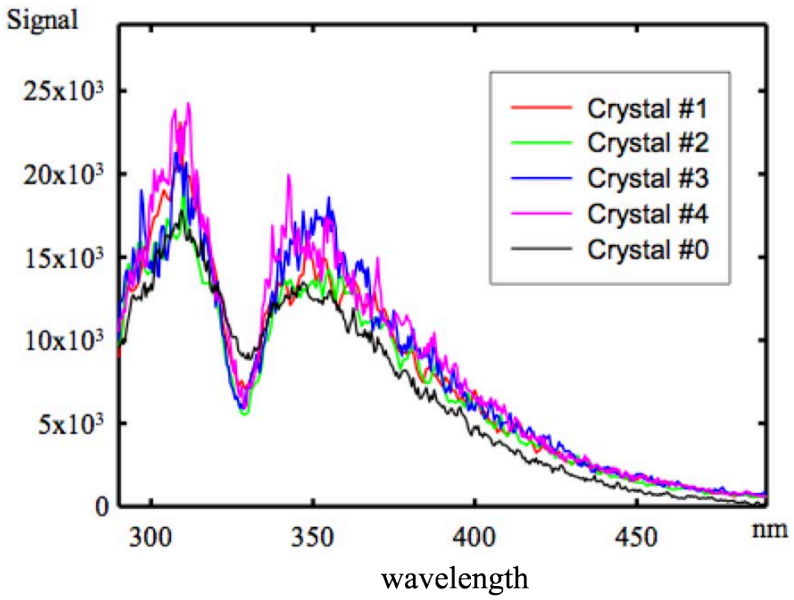


図 2-12　異なる 5 つの LB4 結晶における蛍光スペクトル

Nd:YAG レーザーの第四高調波(λ_{ex}=266 nm)による光励起で、310 nm と 350 nmにそれぞれピークを持つブロードな蛍光が計測されている。LB4 結晶からの蛍光スペクトルを図 2-13Aに示す。それぞれ直交する偏光(E//a及びE//c)のポンプビームで励起した際に得られた蛍光スペクトルは、実質的に一致している。図 2-13Bから分かるように、310nmと 350 nmにおける蛍光強度は、ポンプパワーに直線的に依存し、結晶の光損傷に相当するポンプパワー（本試験においては、~30mWのポンプパワーに相当する）までこのような傾向を示す。図 2-13C に示すように、310nmと 350nmそれぞれのピークにおける室温での蛍光寿命の測定結果によ

ると、その蛍光寿命はそれぞれτ=780-800nsに一致していた。カラーセンターの遷移もしくは無機材料の遷移の典型的な寿命は 100nmより短く、この測定により得られた蛍光寿命は、この種の遷移としては長すぎる。このような長い蛍光寿命は、希土類イオンの蛍光寿命により近い。蛍光スペクトルはまた、励起パルスとBoxcar積分器のゲート位置の間の遅延時間に依存していなかった(この遅延時間は蛍光寿命より短い)。

310nmと 350nmの蛍光寿命が一致していることは、測定したスペクトルが単一のカラーセンターから生じていると言える。このカラーセンターは 266nmの励起光によって誘導されたものではないと考えられる。それは、10Hzにおいて数時間の励起光照射でカラーセンターの蓄積が見られないことと、ポンプパワーに対する蛍光強度が直線的な依存関係にあることから分かる。LB4 結晶の 266nmにおける線形吸収係数が 0.001cm^{-1}以下であったことを考慮に入れると、この蛍光は結晶中に意図的に含ませていない不純物と関係していると考えられる。さらに、LB4 結晶の蛍光スペクトルにおけるピークの位置及びその特徴は、フッ化物やガラス媒質にドープされたCe^{3+} の蛍光スペクトルに著しく似ており[5]、結晶育成の過程で混在したCe^{3+} の可能性が高い。

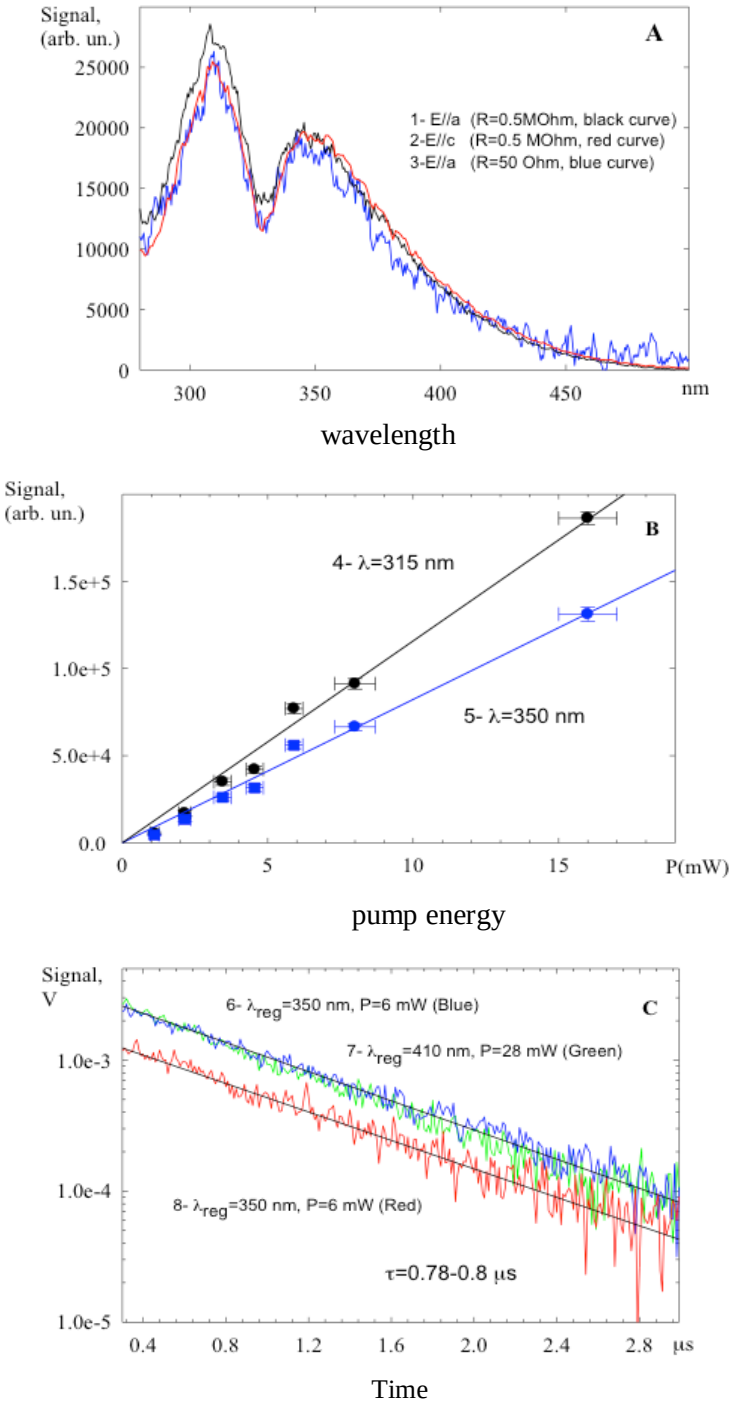


図 2-13　A- Nd:YAG レーザーの第四高調波 266nm のそれぞれ直交する偏光ビーム(E//a と E//c)で LB4 結晶を励起した際の蛍光スペクトル

B- 310 nm と 350 nm の 2 つの蛍光ピークのポンプパワーと蛍光強度の依存性

C- 室温における LB4 結晶の蛍光寿命

第八項　まとめ

表2-2に本研究で評価したLB4結晶の光学特性と他のボレート系の非線形光学結晶の光学特性を示す。本研究において得られた線形吸収係数α、2 光子吸収係数β及び光損傷閾値GのLB4 結晶の主要な光学特性をBBO結晶のそれと比較できるように示している。LB4 結晶と他のボレート系の非線形光学結晶との比較は、有効な情報が不足しているため困難な面もある。その中で、LB4結晶のエネルギーギャップは、BBO結晶のそれよりも広い。これはLB4結晶の透過端がλ=160 nmに対し、BBO結晶ではλ=180 nmとなっていたことからも明らかである。266nmにおける線形吸収係数においては、LB4 結晶及びBBO結晶のどちらも非常に近く、その値は$\alpha \approx 0.005\ cm^{-1}$以下であった。2光子吸収係数においては、同じナノ秒パルスの266nmの光源を使って比較すると、その値はBBO結晶の方がLB4 結晶に対して 2 倍程度の値を示した。これは、two-parabolicバンドモデル[4]とよく一致している。このtwo-parabolicバンドモデルによると、3 次の非線形光学感受性は、エネルギーギャップの逆格子に比例する。LB4結晶における2光子吸収係数の異方性もまた、BBO結晶における2光子吸収係数の異方性と比較でき、LB4 結晶の異方性はほとんどないが、BBO結晶については顕著な異方性を示すことが分かった。

300-400nmの蛍光が、266nmでのLB4結晶の励起によって検出されたが、これは意図的に導入していない不純物によるものと考えられる。この不純物は、蛍光の波長、寿命の特性より、Ce^{3+} と考える。また、LB4結晶自体の真性の蛍光は、ナノ秒の266nmパルスで励起する本研究では検知されなかった。

表 2-2 ボレート系非線形光学結晶の光学特性

	n_o	n_e	n2 (γ) [m^2/W] x10^{20}	α [cm^{-1}]	β [cm/GW]	G [GW/cm^2]
BBO	1.76 266nm 1.67 532nm	1.61 266nm 1.55 532nm	0.25 (266 nm, 15ps [4]) 3.6 (355 nm, 17ps [4]) 5.5 (532 nm, 22ps [4]) 4-4.8 (532 nm, 25ps, [3]) 4-3 (740 nm, 150fs [6]) 2.9 (1064 nm, 30ps [4])	0.04-0.01 (266nm [7]) 0.01 (532nm [7])	0.5-0.7 (264 nm, 205fs [2]) 0.9 (266 nm , 15ps [4]) 0.01 (355 nm, 17ps [4]) ≈0 (532 nm, 30ps [4]) ≈0 (532 nm, 25ps [3])	>0.12 (266nm, 8 ns [7]) 5-25 (355nm 8-10ns [7]) 7-48 (532nm 1-8ns [7]) 5-50 (1064 nm, 10-14ns) [7]
LBO	1.63 266nm n(x) 1.58 532nm n(x)	1.68 266nm n(z) 1.62 532nm n(z)	2.8-1.8 (532 nm, 25 ps [3]) 3-2 (740 nm, 150fs [5])	$T_{0.5}$ (3 mm) 160-2300 nm [7] >0.005 cm^{-1} 0.2-2.5 μm [9] >5%/cm 210-2300 nm [10]	≈0 (532 nm, 25ps) [3]	>0.04 (266nm, 12 ns [7]) >0.22 (532nm, 10 ns [7]) >0.5-19 (1064nm, 18-1.3ns) [7] 10 (1064nm, 10ns) [9]
CBO	1.56 (1.63)	1.59 (1.68)	NA	T(0%) 167-3000 nm	NA	26 (1053 nm, 1ns [7])
CLBO	1.50 (1.55)	1.44 (1.49)	NA	180-2750 nm [7]	NA	10-22 (266 nm, 0.75 ns [8]) 24-26 (1064 ns, 1.1 ns [7])
LB4	1.67 254nm [1] 1.61 546nm [1]	1.61 254nm [1] 1.56 546nm [1]		<0.001* (266 nm)	2-3* (E//a) 3-4* (E//c) (266 nm, 5ns) ≈0* (532 nm)	2/3* (266/532 nm, 5 ns accumulated after > 1000 pulses)

LBO:LiB_3O_5、 CBO:CsB_3O_5、 *は、本研究で測定した値。

第二節　照射による$Li_2B_4O_7$結晶の誘導吸収と電子常磁性共鳴(EPR)によるEPRセンターの評価

第一項　諸言

$Li_2B_4O_7$(LB4)結晶を用いて高出力の遠紫外光を発生させる際に、LB4 結晶中で自らが発生する遠紫外光によって誘導されるカラーセンターが存在する場合、それによって出力が制限される可能性がある。本評価では、LB4 結晶が電磁波で誘導された場合、どのようなカラーセンター（EPRセンター：ここでは、EPR活性なセンターはカラーセンターと同質なものと考えている。）が存在するかを評価するものである。

γ線の放射量を変え、結晶の温度を変えることによって as-grown の LB4 結晶の吸収スペクトルを測定するとともに、高出力、高繰返しの Nd レーザーによって損傷した LB4 及びγ線照射後の LB4 結晶の電子常磁性共鳴(Electron Paramagnetic Resonance: EPR)スペクトル解析を行っている。

評価の項目としては下記の通りである。

1) EPR 法を用い、as-grown の LB4 結晶及び高出力、高繰返しの Nd レーザーの第二高調波によって損傷した LB4 結晶の EPR スペクトル解析を行っている。
2) 室温及び 77KにおけるCo^{60}または Cs^{137} の線源を使って、様々な放射線量の暴露(e.g. 10, 10^2, 10^2 Gy)でのLB4 結晶へのγ線照射を行っている。室温及び 77K における吸収スペクトルを測定している。266nm近傍を吸収するEPRセンターを同定し、室温での熱破壊を観察している。
3) 室温と 350℃において、γ線照射後の LB4 結晶及び高出力、高繰返しの Nd レーザーの第二高調波によって損傷した LB4 結晶の EPR スペクトルを比較している。

γ線照射後のLB4結晶及び高出力、高繰返しのNdレーザーの第二高調波(532nm)によって損傷したLB4結晶にあるEPRセンターを同定している。

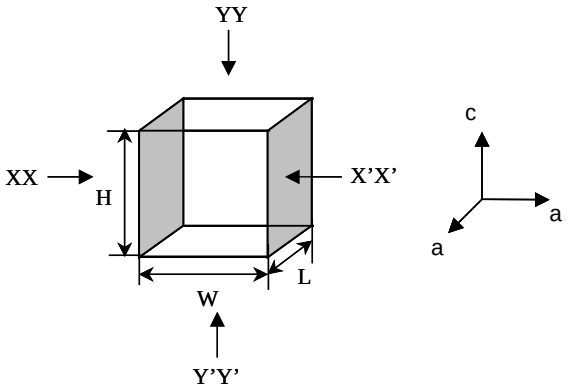
4) 異なる放射線量のγ線を暴露したLB4結晶のEPR及び吸収特性の比較を行っている。EPRセンターに対する吸収の増加とEPR信号の増加に直接的な関係があるかを計測によって検証した。

使用したLB4 結晶試料

結晶は全て三菱マテリアル㈱で育成したもので、試料の方位と研磨面の関係を表 2-3 に示す。

表 2-3　LB4結晶試料の方位と研磨面の関係

Sample	H (mm)	W (mm)	L (mm)	Polishing planes
A	15	3.5	3.5	XX, X'X'
B	8	3.5	3.5	XX, X'X'
C	30	6	6	YY, Y'Y', XX, X'X'
D	0.5	6	6	YY, Y'Y'



第二項　$Li_2B_4O_7$結晶への照射による誘導吸収の評価

LB4 結晶は室温での放射線耐性の高い材料であることが幾つかの論文で報告されている[11]。例えば、室温でのγ線照射(<10^3Gy)及び電子線照射(<10^2Gy)において、吸収及びEPR信号の変化は検出されていない。より大きなエネルギーの中性子照射を行った場合に、紫外線領域で最大になる広い範囲の吸収帯を示している(図 2-14)。4MeVと照射線量D≈10^2Gyの電子線照射によるLB4 結晶の吸収スペクトルからは、4 つの吸収帯(λ_1=235nm, λ_2=285nm, λ_3=321nm, λ_4=352nm)が検出されている[12]。文献 11 において、λ=238nmと 303nmの２つの最大の吸収帯が 1.3 MeVの電子線照射の下で報告されている。

中性子を照射された LB4 結晶に関する 300-444K の温度における研究が文献[11,13]に報告されている。中性子を照射された際の LB4 結晶の吸収スペクトルの例を図 2-14 に示す。

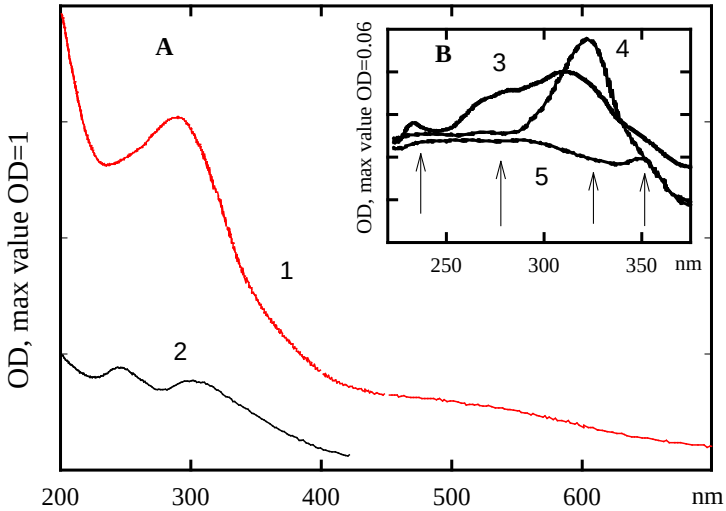


図 2-14　LB4 結晶における誘導吸収

A- フルエンス 2.5×10^{16} の中性子照射による誘導吸収(1)、線量 10^7 Gyで 1.3 MeVの電子エネルギーの電子線照射後の誘導吸収(2)

B- 室温での 4MeV のβ線照射(3)、414K でアニールした後(4)、565K でアニールした後(5)[3]

本研究において用いた放射線量は、D≈10-10^4 Gyの範囲である。室温で照射された結晶に

おいて、吸収スペクトルの変化は、結晶長 30mmで 10^4 Gyの最大の放射線量でも見られなかった。文献の報告のLB4 結晶には、Mn、Cu、希土類元素などが不純物としてドープされており、有効な熱蛍光線量計と成り得ることから研究者の注目を集めている。特にTmイオンがドープされているLB4 結晶を使った線量計は、10^{-4}-10^4 Gyの放射線量において、熱蛍光が線形応答を示す[15]。同時に、LB4 単結晶においては、確かな欠陥は低い放射線量においても観察されていなかった。幾つかの出版物において、誘導された蛍光及び吸収スペクトルの緩和時間が、電子及びシンクロトロン放射の励起パルスを使って研究されている。参照文献[16]において、LB4 結晶の欠陥は、パルス幅τ=20 ns のE=250KeVの電子線の室温における照射をした後の結晶において誘導されている。異なる偏光光のt=1.25 μsの遅延の後の誘導吸収スペクトルを図 2-15 に示す。図 2-15 から分かるように、吸収スペクトルは 300nm付近で極大値を持ち、600nmまで長く緩やかなスロープを持つ複雑なものである。吸収帯の多段の減衰は、全ての波長において同時に生じている。室温における光密度は、100 μsの間に半分に減衰し、1s後に結晶は元の透明性を回復する。330Kから 660Kに加熱した結晶は、誘導吸収の減衰を減少させる。

本研究において、77Kにおけるγ線照射によるLB4 結晶の誘導吸収を評価している。この結果として誘導吸収は、最大のγ線量 10^4 Gyのときのみ検知されている。図 2-15 (curve3) に 77Kで測定した吸収スペクトルを示している。77Kにおける照射でのLB4 結晶の誘導吸収スペクトルは、室温で照射された結晶の不安定な欠陥の吸収スペクトルと同じ波長範囲に表れている。

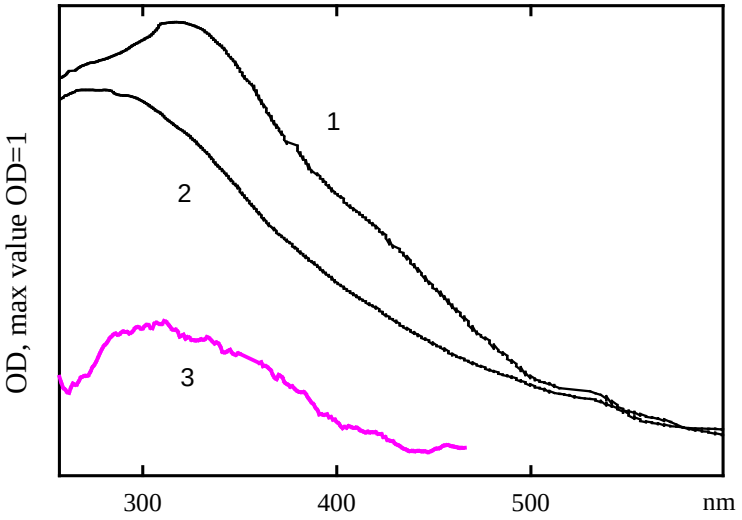


図 2-15　LB4 結晶の誘導吸収

1,2-室温で電子ビームを照射の下での異なる偏光の t=1.25 μs の遅延のかかった誘導吸収スペクトル［16］

3- 77K でγ線照射した際の LB4 結晶の誘導吸収

図 2-16 に示すように、電子線[16]、シンクロトロン放射[17]、Nd:YAG レーザーの第四高調波を照射したときの誘導吸収を示している。電子線パルス(τ=20 ns, E=250keV[4])を照射した後、100ns の遅延で蛍光の最大値を計測し、それぞれの曲線(curve B と C)は、0.26eV ほど僅かにシフトしている。

電子線照射の下での蛍光は、~100ns と~340nm との典型的な時間で多段階減衰を示している。シンクロトロン放射の下での蛍光は、~10ns と~150nm の指数関数的な減衰を示している。蛍光の強度は、結晶を 80K まで冷却することで 20%の減衰を示す[17]。励起放射の繰返し周波数を減少させることで蛍光寿命の速い要素の強度を減衰させる[18]。蛍光寿命の遅い要素の励起スペクトルを図 2-17 に示す。励起バンドは、149nm とバンド幅~1.5eV で最大値を持つ[18]。LB4 及び LBO 結晶におけるイオン化放射の下での誘導吸収と蛍光バンドを表 2-4 にまとめた。

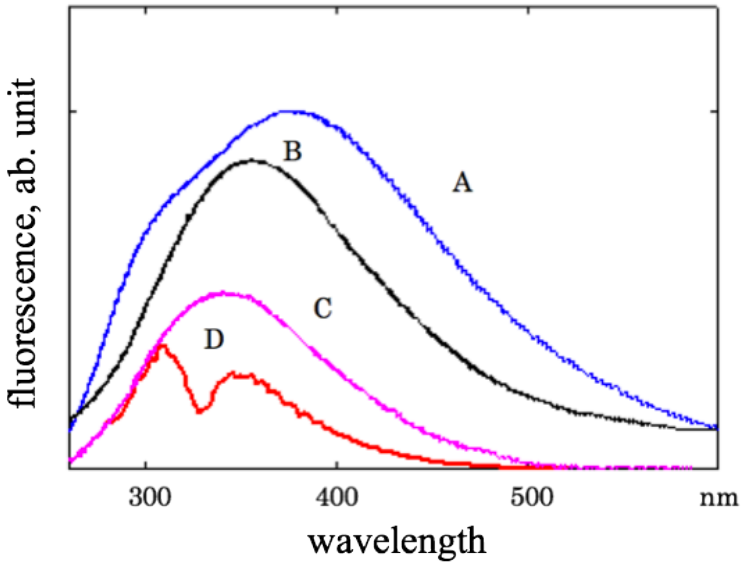


図 2-16　電子線照射による LB4 結晶の誘導蛍光(A)、シンクロトロン放射による LB4 結晶の誘導蛍光(B,C) 、Nd:YAG レーザーの第五高調波(213nm)による LB4 結晶の誘導蛍光(D)

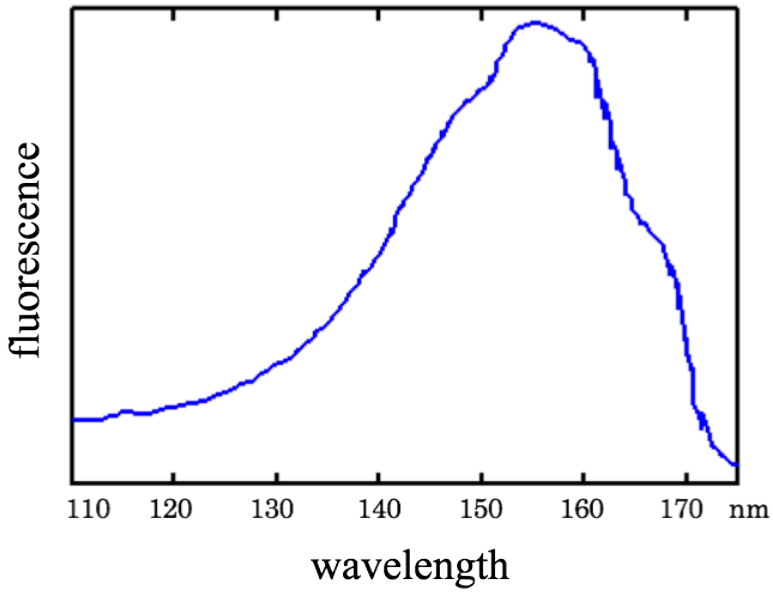


図 2-17　シンクロトロン放射における遅い要素の励起スペクトル[18]

第三項　$Li_2B_4O_7$結晶の電子常磁性共鳴の評価

5つのLB4結晶(A1-A4, B18)を用いてEPRの測定・評価を行った。試料サイズは、3.5×3.5×15mm(A1-A4)と3.5×3.5×8 mm(B18)を用いた。EPR測定は、Bruker EPR分光器のX-バンド(9.5GHz)で行っている。EPRスペクトルは、温度の変化によって変わるEPR信号をより高い感度で取得するために温度 4 K (液体ヘリウムの温度)で行われている。EPR信号の強度は、室温から液体ヘリウムの温度まで下げると、75倍に増加する。4つの試料は、室温(A1, A3)と77K(A2, A4)で^{60}Co 及び ^{137}Cs の異なる放射線量のγ線を照射している。レーザー光によって1つのすじ状の損傷をあらかじめ与えているB18については、室温で高強度のレーザー光を照射させている。

1. 測定した試料について

図2-18と図2-19は、4 Kでのγ線照射前の試料A1とA3のEPRスペクトルを示している。EPRのマイクロ波の出力で異なった飽和を示す異なるEPRセンターを区別するために、EPRスペクトルは幾つかの異なるマイクロ波出力で測定した。γ線照射を行っていない全てのLB4結晶において、EPRシグナルの強度は極端に低く、ノイズレベルの僅か上程度で、これよりEPRセンターの濃度を見積もると、≦ 10^{14}-10^{15} 個・cm^{-3}であった。

図2-18dと図2-19dに示すように、低いパワーで観察された比較的鋭い中央のピークV1が、γ線照射前の結晶において唯一の確かなEPRセンターであった。このピークがどんなセンター種に関係しているのかは、特定できていない。A1におけるEPR強度は、A3の2倍強くなっている。高出力での測定したバックグランドノイズを含んだA1及びA3のEPRスペクトルは、ノイズの強度レベルで無視できるようなものであった。

2. 室温でのγ線照射におけるEPR測定

試料A1とA4に対して室温においてγ線を照射した。A1は^{137}Cs線源から10^2 Gyの照射をし、A4は同じく10^2 Gyと10^3 Gyの^{137}Cs線源と1.2×10^6 Gyの^{60}Co線源を用いて連続的に照射を行った。EPRスペクトルは、0.1～2hrと数日の照射の後に速やかに記録した。異なるマイクロ波出力におけるEPR信号の測定をすることで、EPRセンターの種類を区別できる。スピン緩和時間によって決まるEPRセンターの異なる飽和の振舞いによってEPRセンター種の識別が出来る。室温での^{137}Cs線源を用いた10^2 Gyの照射では、新たなEPRセンターを生じなかった。しかしながら、^{137}Csを用いた10^3 Gyでの照射で、低い強度の図2-20に示す、V2とV3のEPRセンターを生じた。V2は図2-20bに示す高出力の幅の広いピークで、V3は図2-20dに示す低い出力の4つの狭いピークである。高出力のマイクロ波でのEPRスペクトルの放射線量の依存性を図2-21に示す。室温における^{60}Co線源を用いた1.2×10^4 Gyの照射においては、新たなEPR信号を生じなかった。

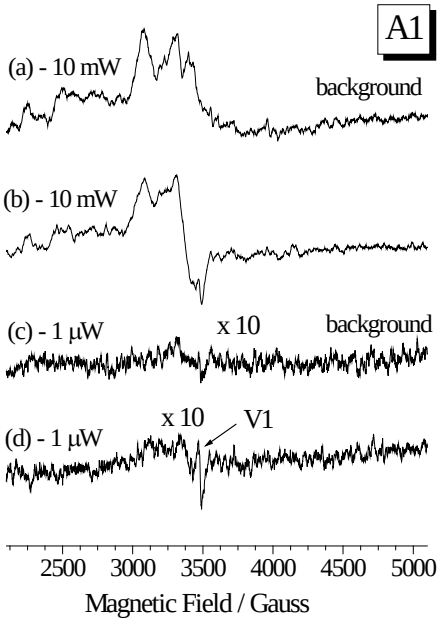


図2-18　4Kで異なるマイクロ波出力(10mW(a,b), 1μW(c,d))で測定したEPRのバックグランドスペクトル(a,c)とγ線照射を行っていない試料A1の信号(b,d)

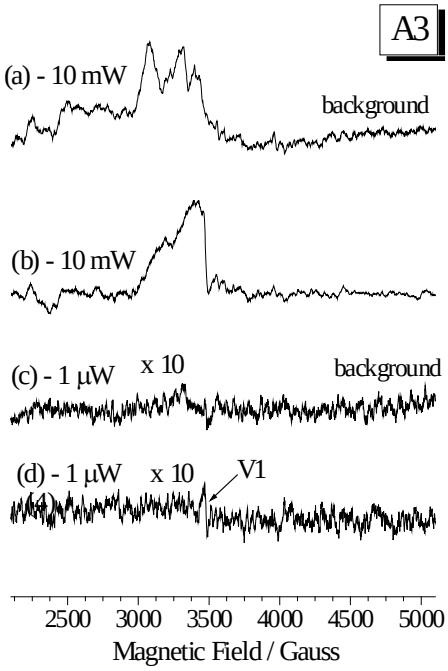


図 2-19　4K で異なるマイクロ波出力(10mW(a, b), 1μW(c, d))で測定した EPR のバックグランドスペクトル(a, c)とγ線照射を行っていない試料 A3 の信号(b, d)

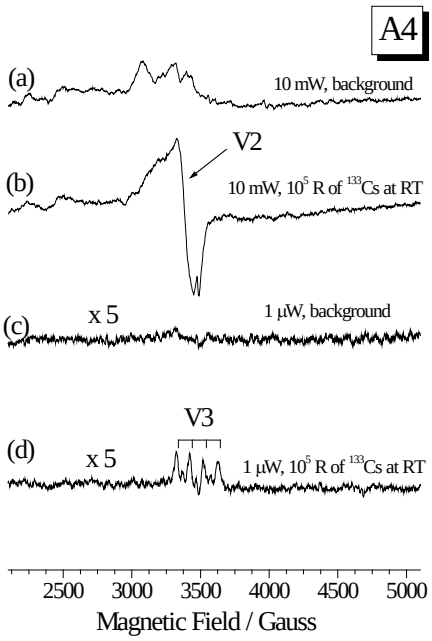


図 2-20　4Kで異なるマイクロ波出力(10mW(a, b), 1μW(c, d))で測定したEPRのバックグランドスペクトル(a, c)と室温で^{137}Cs線源から 10^3 Gyのγ線を照射した試料A3 の信号(b, d)

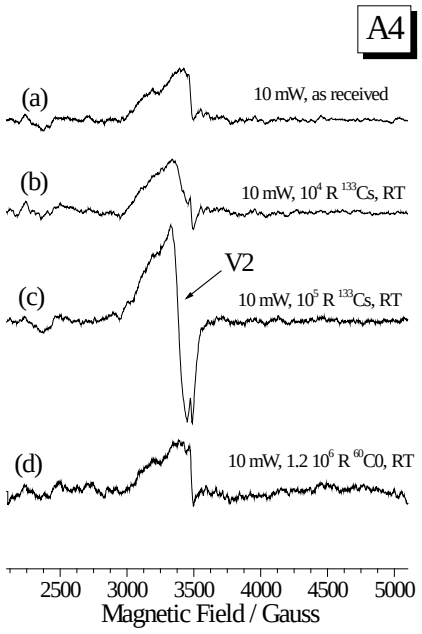


図 2-21　室温で異なる線量を照射した試料A4 のEPRスペクトル:（a）γ線照射なし，（b）^{137}Cs線源からの照射を 10^2 Gy，（c）^{137}Cs線源からの照射を 10^3，（d）^{60}Co線源からの照射を 1.2×10^4 Gy　※EPRスペクトルは、温度 4Kで 10mW のマイクロ波出力で測定した。

3. 77K における γ 線照

試料A2 とA3 に液体窒素の 77Kでγ線を照射した。試料A3 にA1 と同時に^{137}Cs線源から 10^2 Gy の線量の照射を行った。A2 にA4 と同時に^{160}Co線源から 1.2×10^4 Gyの線量の照射を行った。照射の後、試料は液体窒素中に保持され、1-2hr後にEPRスペクトルを測定した。~10 Kに冷却しているEPRキャビティでの試料の遷移中の温度は、90K以下のままである。図 2-22 に^{137}Cs線源から 10^2 Gyの照射をした後のEPRスペクトルを示す。高出力マイクロ波でのEPRスペクトルには、室温での照射を行った後に見られたV2 を示すピークが現れない。低いマイクロ波出力で測定したEPRスペクトルは、V3 センター(4 つの小さなピーク)の存在を示し、その中心に強く鋭いV4 センターを示す。^{60}Co線源からの 1.2×10^4 Gyの線量の照射の後のEPRスペクトルを図 2-23 と図 2-24 に示す。これらもまた、V3 とV4 センターを示すが、低線量の照射よりも 15-20 倍のピーク強度を示す。さらに、自由水素原子のEPRスペクトルが高い線量

照射で検出された(図 2-24, 525G離れて 1 対の小さなピークが見えている。)。図 2-24、図 2-25 の比較的高温の測定においては、V4 センターの超微細構造が分解できる。比較的高温では狭く鋭いEPRピークが見られるからである。図 2-25 に示すように、超微細構造は、異なる強度で 9 つのピークを示している。これは、m_I = 3/2 を持つ 2 つのほとんど等価なほう素の磁気核によるものとしてフィッティングできる。

77 K でのγ線の照射によって生じた EPR 信号は、温度に関して不安定である。図 2-26 は、V3、V4 、H(自由水素原子)の信号が 100K より高温で消えることを示している。ここで、V3 及び V4 センターは同時に減衰し、H による信号は、V3、V4 より速く減衰する。試料 A2 を解凍し、室温で 3 日間保持した後に EPR スペクトルを図 2-27c に示す。図 2-27c は幅の広い V2 センターの存在を示しており、これは室温でγ線照射した後に検知されている。

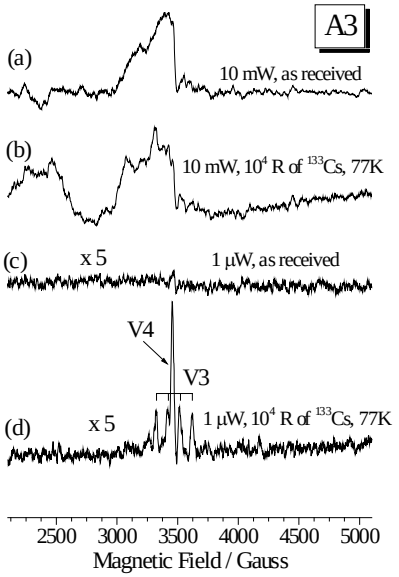


図 2-22　4 K で異なるマイクロ波出力で測定した、77 Kで^{137}Csからの 10^2 Gyの線量を照射した試料A3 のEPRスペクトル (a) 10 mWのマイクロ波出力でのバックグランド, (b) γ線照射、10 mW, (c) 1μWのマイクロ波出力でのバックグランド, (d) γ線照射、10 mW

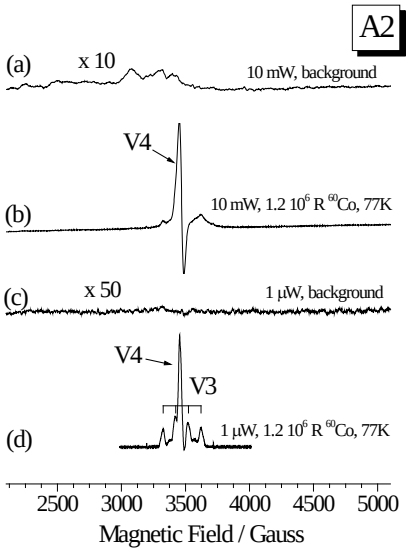


図 2-23　4 K で異なるマイクロ波出力で測定した、77 Kで^{60}Coからの 1.2×10^{4} Gyの線量を照射した試料A2 のEPRスペクトル（a）10 mWのマイクロ波出力でのバックグランド,（b） γ線照射、10 mW,（c）1μWのマイクロ波出力でのバックグランド,（d） γ線照射、10 mW

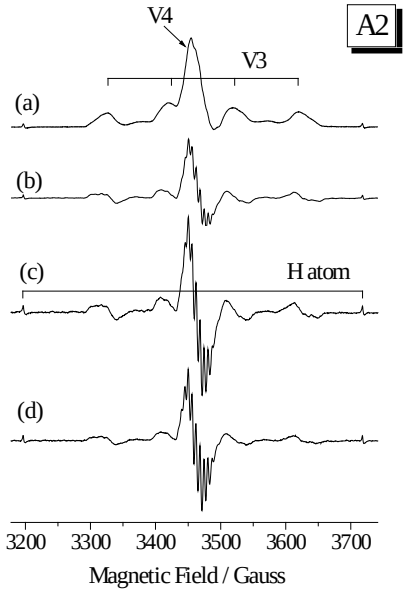


図 2-24　異なる温度で 1μWのマイクロ波出力で測定した、77 Kで^{60}Coからの 1.2×10^{4} Gyの線量を照射した試料A2 のEPRスペクトル　（a）4 K,（b）20 K,（c）30 K,（d）50 K.

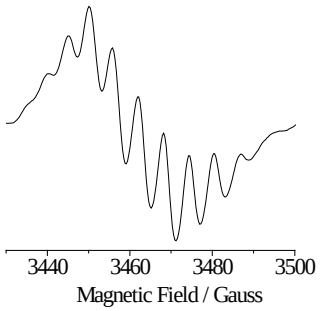


図 2-25　50K における図 2-24(d)の EPR スペクトル中心部の拡大

4. 室温におけるレーザー損傷

レーザーによる損傷を与えた後の試料 B18 の EPR スペクトルを図 2-27(d)に示す。このスペクトルは、非常に小さい強度でのレーザー誘導によるセンターの存在を示している。これらの EPR センターは、広い線幅の V2 センターとγ線照射をしなかった試料で見られた V1 センターに似た狭い線幅を持つセンターである。

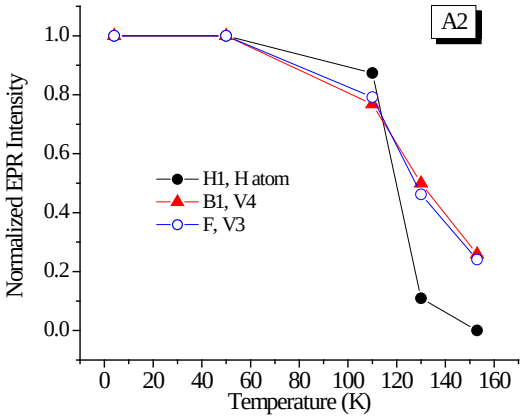


図 2-26　77K で^{60}Co線源からの 1.2×10^{4} Gyのγ線照射後のEPRセンター信号の温度依存性

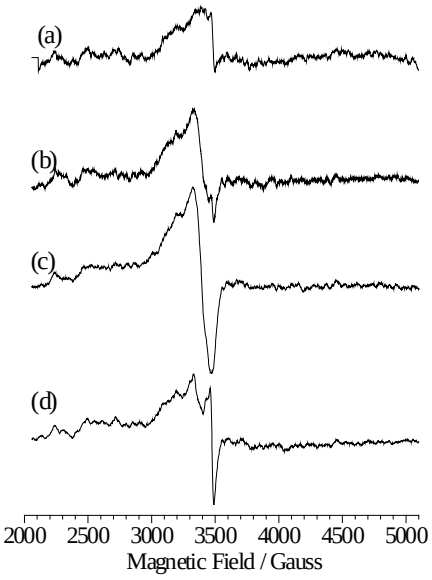


図 2-27　77Kで^{60}Co線源からの 1.2×10^4 Gyのγ線照射後の試料及びレーザー損傷を与えた試料のEPRスペクトル (a) A4, ^{60}Co線照射後、室温で 5 hr保持後, (b) A4, ^{60}Co, 線照射後、室温で 3 日間保持後, (c) A2, ^{60}Co線照射後、77Kで 3 日間保持後, (d) レーザー損傷導入
※スペクトルは、4K で 10mW のマイクロ波出力で測定した。

第四項　考察

何も照射していないLB4 結晶のEPR測定においては、常磁性(EPR)センターがないことが分かった。例外としては、試料の表面の何らかの損傷に起因すると考えられる特定できない非常に小さい信号のV1 センターが検知されたことである。それ故、何も照射していないLB4 結晶は、非常に清浄であり、EPR活性な不純物及び欠陥はV 1 の信号レベルから、10^{15} 個・cm^{-3}以下と考える。しかしながら、何らかのEPRには不活性な不純物の存在の可能性はある。

^{60}Co 及び^{137}Cs線源を使った室温でのγ線照射は、僅かながらLB4 結晶に影響を与えた。^{137}Cs線源を使った 10^2 Gyの線量の照射で、広い線幅のV2 センターを生じた。これは、γ線、電子線、中性子線を照射した後のLB4 結晶及びLBO結晶で観察され、$(O_2)^-$ センターに

相当する[19]。これは、酸素原子の対によるホールの捕捉によって生じるホールセンターである。この酸素原子対は、近隣の別の格子の酸素イオンを安定させる侵入型の酸素原子からなる[14]。^{137}Cs線源を使った 10^3 Gyの線量の照射でもまた、4 つの狭い線幅のピークからなるV3 センターを生じた。このV3 センターは、いわゆる“boron electron center”（m_I = 3/2 スピンを持つ^{11}Bの磁気核の超微細構造)、またはアルカリボレートガラスでEPRにより多く検知されているB^{2+}[20]に似ており、主に酸素空孔サイトにおいて非結合性ホウ素電子軌道で局所化される電子を表している。光学においては、このような電子センターは、F^+センターと言われている。従って、室温におけるγ線照射は、初めに酸素空孔と侵入型の酸素原子を生じさせると考える。酸素空孔は電子を捕捉し、侵入型酸素原子は熱的に安定な電子―ホール欠陥対を生成しながらホールを捕捉する。大多数の主要な電子とホールセンターは再結合し、安定な状態を作らない。検知されるこのような対は非常に低いレベルで 10^{14}-10^{15} 個・cm^{-3}であり、主要な再結合を生き抜いたごく一部の電子、ホールを表している。^{37}Csより 2 倍も強力なγ線を発する ^{60}Co線源を使った非常に高い線量の照射で何のEPR信号を発せずに、そして^{137}Cs線源を使った 10^5 Radの線量の照射によって生成されていたV2ホールセンターでさえも生じなかった。

液体窒素中の 77Kでのγ線照射において、最も低い線量の^{137}Cs線源を使った 10^2 GyでもEPR信号が検知出来た。これらの信号は、V3 及びV4 センターと中性H原子に属するものである。図 2-26 よりV3 及びV4 センターの濃度は、非常に近いと見積もられ、比較的高温において同時に減衰する。従って、明らかな結論としては、V3 が電子センターでV4 がホールセンターである。似たような対になっている電子-ホールセンターは、放射線を照射されたアルカリボレートガラスで確認されている[20]。Griscomらはホウ素-酸素間のπ結合にある、対をなしていないスピンとしてホールセンターを報告している。(酸素は 3 配位のホウ素と 4 配位のホウ素の間で共有されている。）またγ線照射の下で、侵入型の自由水素原子が、水素化された試料で生じる水素イオンから形成される。低温において電子は酸素空孔によっ

て捕捉され、ホールは 3 配位のホウ素と 4 配位のホウ素の間の酸素によって捕捉される。より高温において、ホールはこの捕捉から解放される。これらの多くは、電子センターと再結合し、ごく一部の生き残りが侵入型酸素原子によって捕捉される。

V3 及びV4 センターの別のモデルが光学測定によって提案されている[16]。このモデルは、LB4 結晶中のLi副格子が非常に動きやすく、そしてLi^+イオンはγ線またはレーザー光の照射中に容易に取り除かれるとの仮定に基づいている。そして侵入型のLi^+イオンは、V3 電子センターを形成する電子を捕捉し、Li空孔はV4 センターを形成するホールを捕捉する。この 2 番目のモデルは酸素空孔の存在を必要としない。3 番目のモデルとして、アルカリボレートガラスを研究している研究者の間で知られている 1 番目と 2 番目のモデルの混合モデルが考えられる。酸素空孔及び侵入型酸素原子サイトにおける電子センターとホールセンターは、侵入型のLi^+イオンとLi空孔によって安定化されなければならないと言う考えである。

本研究において、イオン化照射と紫外線レーザーにより導入された光学欠陥は、非常に類似している。それ故に、イオン化処理は、紫外線レーザーによる長時間の結晶への照射の素早いモデリングに使うことが出来る。イオン化または紫外線レーザー処理の下での欠陥形成の機構は、幾つかの段階からなる。最初の段階として、ホスト材料の単一もしくは 2 光子によるイオン化により、固有の電子-ホールセンターが、お互い離れずに局在化されながら形成される。このセンターの寿命は、速いもの(1-10 ns)、中程度のもの(~100 ns)、遅いもの(>~100μs)とが存在する。これらの主要な光学センターの寿命は温度依存性を持ち、試料の加熱によって減少する。しかしながら、LB4 結晶における Li 副格子が非常に動きやすいとの仮定を基礎とするモデルに従えば、Li 副格子が凍結されたときに温度窓が出来、主要な欠陥の形成が著しく抑制される。

欠陥形成の次の段階として、主要な欠陥が、それらの結晶中の移動によって、空間的に分離される。これは、高い線量でのイオン化処理、または Li 副格子の動きを刺激する強力

なレーザー光の照射によって起こる。この段階は、室温での安定な欠陥形成になる。

第五項　まとめ

1. LB4 結晶は、外面的にも内部の構造においても非常に清浄である。表面損傷のあるサ試料からのみ、僅かなEPR信号を検出した。EPRセンターの濃度は、10^{14}-10^{15} 個・cm^{-3}以下であると見積もられる。EPR不活性な不純物を含んでいる可能性は考えられる。

2. 本研究より、イオン化照射と紫外線レーザーの照射による光学欠陥の形成は、非常に似ている。従って、イオン化処理は、紫外線レーザーによる長時間の結晶への照射の素早いモデリングに使うことが可能である。

3. ^{137}Cs及び^{60}Co線源によるγ線照射で、唯一 77Kで 10^4 Gy以上の線量を試料に照射した際に、紫外線領域での吸収が検知された。

4. 室温における照射によって、秒オーダーの減衰をもつ不安定な光学欠陥が形成される。

5. 室温での^{137}Cs及び^{60}Coのγ線照射において、10^2 Gyより高い線量においてEPR信号検知された。EPR信号は、室温で安定で、2つのセンターによるものと考えられる。1つ目は、V2 ホールセンターで、O_2^-起源である。これは近接格子の酸素によって安定化された侵入型酸素$(O\text{-}O_{int})^-$を表している。2 つ目は、V3 電子センターで、“boron electron center”と呼ばれるもの、またはB^{2+}でF^+ センターと呼ばれるものである。B^{2+} は、主に酸素空孔において単一のホウ素原子の非結合性軌道上に局在化した電子を表している。

6. 77Kでの^{137}Cs及び^{60}Coのγ線照射において、10^2 Gyからそれ以上の高い線量においてEPR信号検知された。EPR信号は、2つの主要なセンターであるV3とV4で表される。V4はホールセンターである可能性が高く、ホウ素-酸素のπ結合での対をなさないスピンから起因している。ホウ素と対をなす酸素は、3配位ホウ素と4配位ホウ素の間で共有されている。低温では、低温において電子は酸素空孔によって捕捉され、ホールは3配位のホウ素と4配位のホウ素の間の酸素によって捕捉される。より高温において、ホールはこの捕捉から解放される。これらの多くは、電子センターと再結合し、ごく一部の生き残りが侵入型酸素原子によって捕捉される。

7. γ線照射により生じる損傷の3つのモデルを提案する。最初のモデルによれば、酸素空孔と侵入型酸素原子の形成を通じて進行する。熱的に安定な電子-ホール欠陥対を形成しながら、成酸素空孔はホールを捕捉し、侵入型酸素原子は電子を捕捉する。別なモデルは、Li 空孔と侵入型 Li の形成を仮定したものである。3番目のモデルは、最初のモデルと次のモデルを組み合わせたものである。電子センターとホールセンターは酸素空孔サイトにあると仮定しているが、このモデルは侵入型Liと Li 空孔によって安定化される。

8. 77Kでの^{60}Coのγ線の高い線量照射において、100Kまで安定な中性水素原子が形成される。おそらく、侵入型の水素原子は元々水素化されていた試料に照射によって誘導された水素イオンより形成されるものである。

9. 77Kにおけるγ線照射によって生じるEPRセンターは、熱的に不安定である。これらは100K以上の温度で減衰する。これらの室温での寿命はミリ秒の範囲である。

表 2-4　LB4 及び LBO 結晶へのイオン化照射の下での誘導吸収と蛍光バンド［11-18］

結晶	照射	誘導吸収				誘導放射			
		バンド	ν	Δν	寿命	バンド	ν	Δν	寿命
LB4	*e* 250 keV, 20 ns, 10-100 A/cm^{-2} RT	G1	1.80eV	0.30 eV	Total decay <1s ~0.1 ms (0.5 level) at RT	Gf	3.36 eV	1.00 eV	30 ns ~340 ns
		G'2	2.25eV	1.20 eV		Gs	3.62 eV	0.99 eV	
		G2	2.97eV	0.64 eV		Gt	3.50 eV	1.05 eV	
		G3	3.70eV	0.64 eV					
		G4	4.52eV	2.20 eV					
LB4	γ 3ev-62kEV 430 ps, *rr*　4MHz 300K,80 K					G1	3.3	0.8	10 ns 150 ns
						G2	4.2	1.2	
LB4	*n* 0.1Mev 10^{14}-10^{17} cm^{-2} +γ 1.1 Mev 0.33 Dy		2.5 eV						
			4.1 eV						
			5.2 eV						
LBO	*e* 250 keV, 20 ns, 10-100 A/cm^{-2} RT	G0	2.24 eV	0.9 eV	Total decay <1s ~1 ms (0.5 level) at RT	G1	3.28	0.93	Rise time 1-10 μs Decay 12ns 200ns 6.3μs 40 μs
		G1	3.75 eV	1.4 eV		G2	3.66	0.53	
		G2	4.82 eV	2.0 eV		G3	4.22	0.57	
						G4	4.75	0.33	

結晶	照射	誘導吸収				誘導放射			
		バンド	ν	Δν	寿命	バンド	ν	Δν	寿命
LBO	*e* 150 keV, 7 ns, 5×10^{15} cm^{-2} 80K	G1	2.18 eV	0.82 eV	2-3h at 77K, 10% stable at RT				
		G2	3.67 eV	1.25 eV					
		G3	4.76eV	1.76 eV					
		G4	6.20eV	1.32 eV					
LBO	γ 3ev-62kEV 430 ps, *rr* 4MHz 300K, 80K					G0	2.58	0.8	~ ns ~100 ns ~ μs
						G1	3.34	0.86	
						G3	4.21	0.92	
						G4	509	0.40	

第三節　$Li_2B_4O_7$結晶の遠紫外線光の非線形吸収の温度、繰返し周波数の依存性と波長変換の改善

LB4 結晶の非線形吸収係数の室温から 200℃までの温度依存性について、異なる繰返し周波数で評価を行った。図 2-28 に、LB4 結晶における繰返し周波数と非線形吸収係数の依存性を示す。非線形吸収係数の測定は、Z-scan 法を用いており、光源の波長は 10Hz と 100Hz においては Nd:YAG レーザーの第四高調波の 266nm で、10kHz 及び 30ｋHz では Nd:YLF レーザーの第四高調波 262nm を用いている。

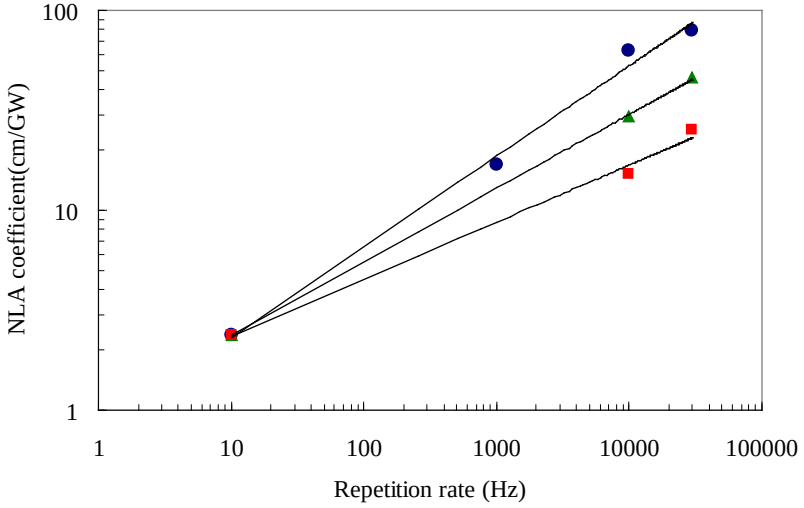
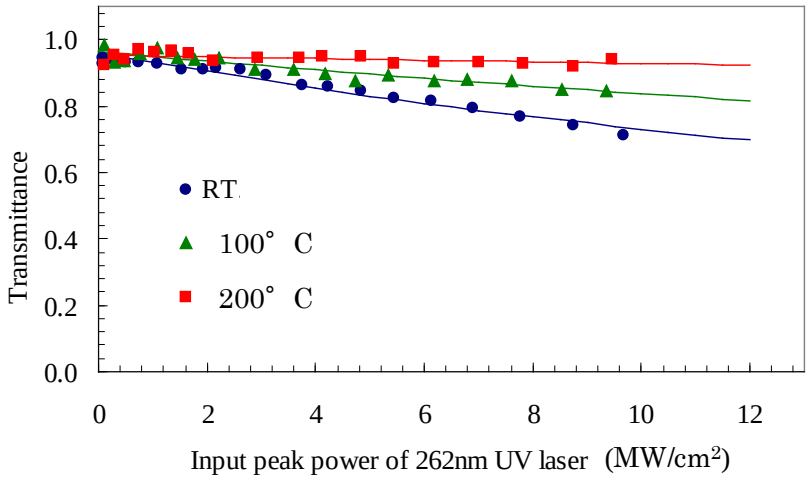


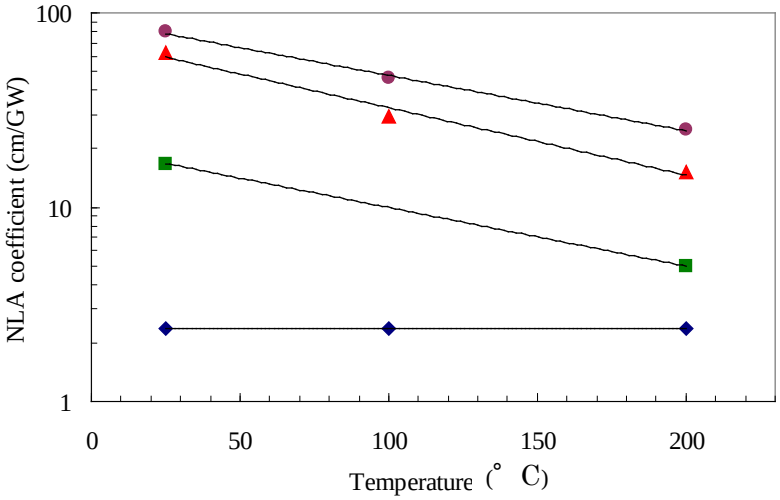
図 2-28　LB4 結晶の異なる繰返し周波数、結晶温度における非線形吸収係数の依存性
■は 200℃、▲は 100℃、●は室温での値

これから分かるように、繰返し周波数が 10Hz のときには温度の影響は見られていない。LB4 結晶は、532nm 及び 266nm で無視できるほどの線形吸収係数しか持っていないので、遷移欠陥もしくはカラーセンターの生成は、2 光子吸収係数によるものである。これらの欠陥は、赤外から紫外領域における 1 光子の吸収によって誘導される可能性がある。仮にパルス間隔が、μｓオーダーの遷移欠陥の寿命に近くなるように繰返し周波数が増加すれば、欠

陥の数は蓄積され、増大し得る[21,22]。図 2-28 を見ると、まさに非線形吸収係数は、繰返し周波数の増加に伴って増加している。真の 2 光子吸収係数は、100Hz 以下の比較的低い繰返し周波数のみで観察されるので、繰返し周波数がより高い範囲での吸収は、誘導されたものを含み複雑であり、一般化された非線形吸収と考えられる。



(a)



(b)

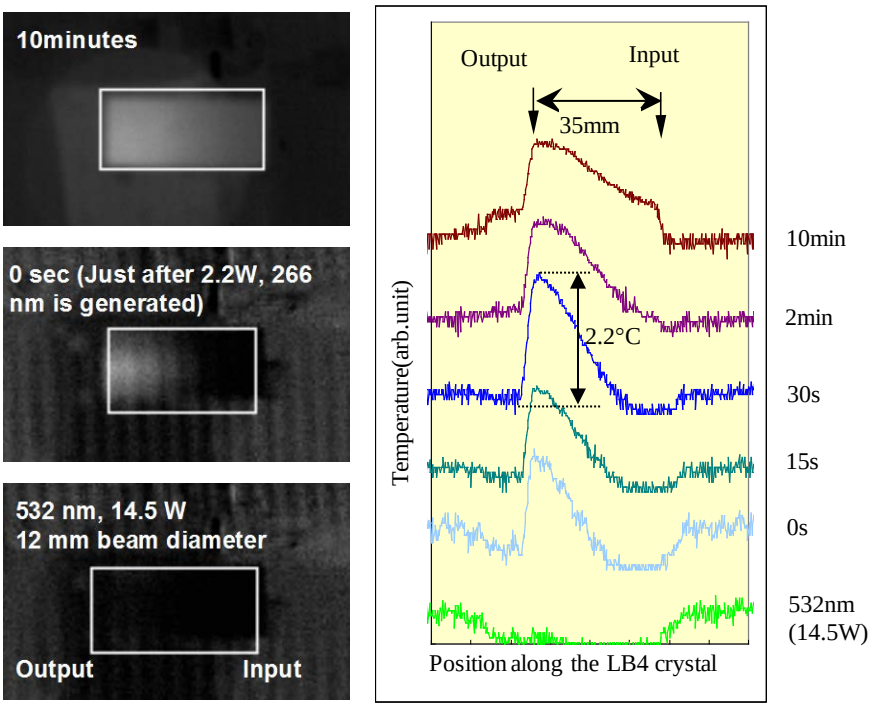
図 2-29　(a)262nm(10 k Hz, 25ns) レーザーによる 3 つの異なる温度での LB4 結晶の透過率と入力パワーとの関係　(b)異なる繰返し周波数での LB 4 結晶における非線形吸収係数の温度依存性：◆-10Hz, ■-1kHz, ▲-10kHz, ●-30kHz

図 2-29(a)と図 2-29(b)は、数 10kHz の高繰返し周波数において、吸収は大きく結晶温度の影響を受けることを示している。図 2-29 から分かるように、結晶温度の増加は、非線形吸収係数を 3 倍程度も著しく低下させている。非線形光学結晶においては、熱位相不整合が起こることによって、レーザー波長変換の効率を制限することが知られている[23]。強いレーザーパルスの線形吸収と非線形の多光子吸収によって、レーザービームの伝播方向、垂直方向の結晶内部に不均一な温度分布を生じる。このような温度プロファイルは、レーザービームの位相速度を変化させる不均一な屈折率分布を誘導する。これが熱的に誘導された位相の不整合である。この問題を緩和するために、ビームを走査しながらの高調波発生と N-plate デザインを用いた波長変換が提案されている[24,25]。最初の方法はレーザービームを動かすかもしくは結晶ホルダーを動かすことによって結晶全体に熱を分散させる方法で、後者は複数の薄い結晶を一定の間隔を空けて平行に配列した変換素子を使うものである。どちらの技術も空気やガスに暴露するエリアを増加することによって結晶から熱を散逸させるものである。これら複雑な方法より、光吸収によって生じた不均一な温度プロファイルを相殺する単純なアプローチが好ましい。単純なアプローチの一つとして、発生した温度勾配に対して反対のプロファイルを空間的にオーバーラップすることができれば、均一な温度プロファイルが出来、よりよい位相整合がいつも出来るようになる。これに近い状況は、結晶を均一なプロファイルに近くなるまで高温で加熱することで達成することが出来る。

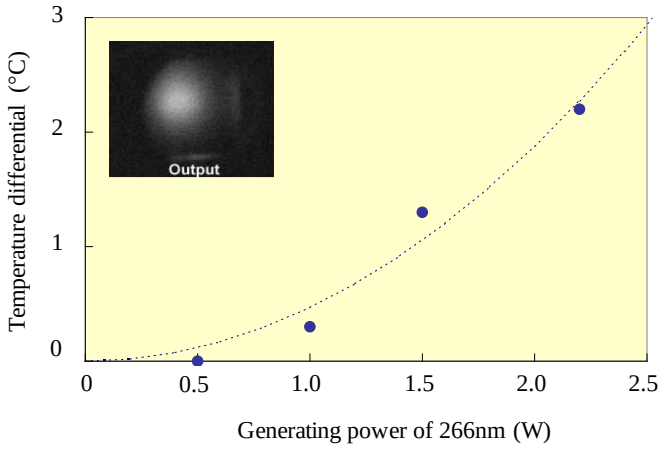
さらに LB4 結晶に使って 10kHz の高繰り返し周波数の Nd:YLF レーザーの第四高調波を発生させた実験で、結晶を最も高温の 200℃にしたときに非線形吸収係数だけでなく遠紫外線の透過率も改善されていることは、図 2-29 から分かる。

532nm の入力による SHG で 266nm を LB4 結晶によって発生させている時の熱イメージを中赤外線カメラを使って測定した。図 2-30 にこの時の結晶の長さ方向の温度勾配を示している。ビームの伝播方向は、図の左から右である。結晶中の温度の上昇が、遠紫外線の出射

側に明白に観察されている。この不均一な温度分布が、第四高調波の遠紫外線の吸収によるものであることを示している。非線形吸収によって生じたこの温度差は、~2.2℃であると測定された。



(a)



(b)

図 2-30（a）室温における 2W の 266nm レーザー光発生中における LB4 結晶の発熱イメージ
曲線は結晶の長さ方向の温度勾配を示している。特に遠紫外線の出射端面の発熱が著しい。
（b）発生 266nm レーザー光と結晶の入射-出射端の温度差の関係
写真は LB4 結晶出射端の発熱イメージ

LB4 結晶における遠紫外線発生中の結晶の発熱が引き起こす温度不均一分布は、結晶の温度変化に伴う屈折率変化で位相整合条件に影響を与える重大な問題である。しかしながら、これらの実験による事実から、結晶をあらかじめ高い温度で加熱することで改善出来ることが予想される。

これまでの評価を基にした LB4 結晶を用いた SHG による高繰り返し周波数の遠紫外線発生の改善を試みた。まず、LB4 結晶は他のボレート系の非線形光学結晶に比べて大型の結晶を高品質で育成することが出来るため、Nd:YLF レーザーの第四高調波を発生する方位に加工した結晶長 60mm の波長変換素子を作製、用意した。図 2-29 に示されるように、結晶温度が高いほど非線形吸収係数の低減効果が顕著であることと、結晶中に吸収による発熱を生じた際に温度分布を均一化するように、設定できる範囲で最大の 270℃に結晶ホルダーの温度を設定した。さらに紫外線のビーム伝播の領域がなるべく均一な温度分布になるように、ビームを walk-off 面に対して平行方向に楕円形で集光するようにした（集光点でビーム径が水平方向で 1.55mm、垂直方向で 0.18mm）。ビーム伝播の効果を比較するために、比較的円形に集光した条件(集光点でビーム径が水平方向で 0.34mm、垂直方向で 0.23mm)での波長変換も行っている。この時の入力光は、繰り返し周波数は 30kHz で、パルス幅は~8ns の 523.5nm レーザー光である。この結果を図 2-31 に示す。円形にビームを集光した方では、523.5nm の入力に比例して 262nm が出力し、30W で 262nm の出力が 4.5W に達した。一方、ビーム伝播の領域がなるべく均一な温度分布になるように考慮した楕円集光のビームでは、523.5nm の入力が 25W になった付近から変換効率が低下し、30W の入力では~2W レベルの 262nm の出力であった。このことから、LB4 結晶中での入力 523.5nm と発生する 262nm の空間的オーバーラップの割合が関係していると考えられ[26]、極力入力光と変換光の空間的オーバーラップの割合が少ない方が、高効率の波長変換を行えることが実験的に示された。

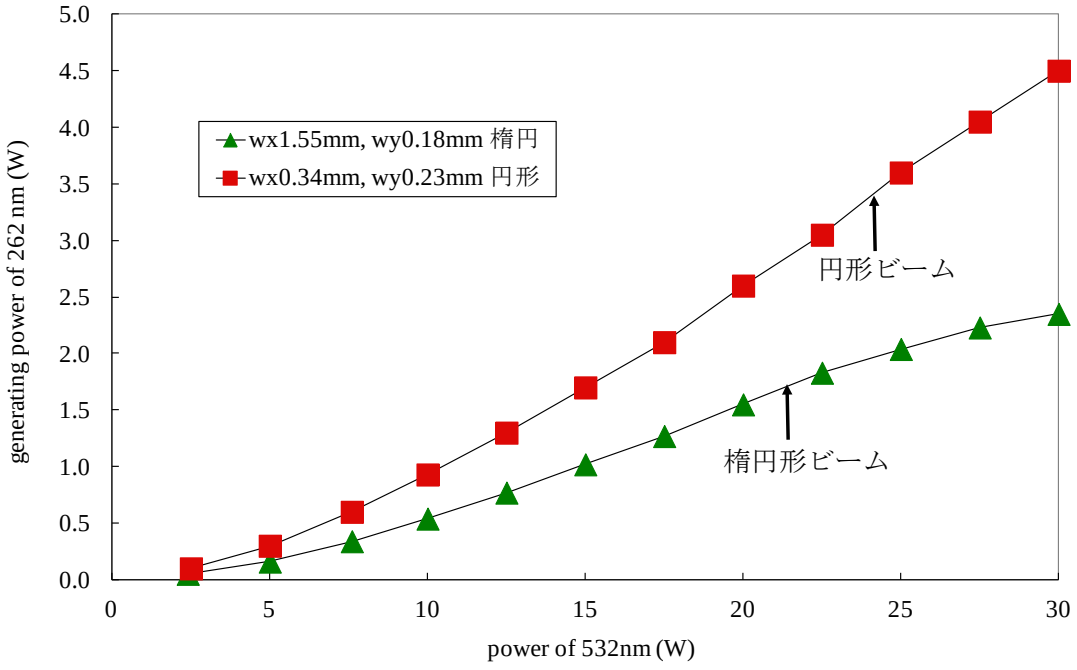


図 2-31　非線形吸収による発熱の影響を改善した LB4 結晶による 262nm 光の発生

▲は walk-off 面に平行に楕円形集光、■は円形集光

第二章の参考文献

[1] Tamotsu Sugawara, Ryuichi Komatsu, Satoshi Uda, “Linear and nonlinear optical properties of lithium tetraborate” Solid State Commun. V. 107, pp233-237 (1998)

[2] L. I. Isaenko, A. Dragomir, J. G. McInerney and D. N. Nikogosyan “Anisotropy of two-photon absorption in BBO at 264 nm”, Opt. Comm. V. 19 p 433-438 (2001)

[3] Li Heping, Zhou Feng, Zhang Xuejun and Ji Wei “Bound electronic Kerr effect and self-focusing induced damage in second-harmonic-generation crystals”, Opt. Comm. V. 144 p 75-81(1997)

[4] DeSalvo, Richard, Said, Ali A.;Hagan, David J.;Van Stryland, Eric W.;Sheik-Bahae, Mansoor,”Infrared to ultraviolet measurements of two-photon absorption and n2 in wide bandgap solids”IEEE Journal of Quantum Electronics, v32, n8, Aug, 1996, p 1324-1333

[5] A. Yu. Dergachev, S.B.Mirov, W. A. Sibley, L. Esterowitz, V.B.Sigachev, A. G. Papashvili, “Investigation of Luminescent Properties of Sc:CaF_2 and Sc,Ce:CaF_2 Crystals as promising New Media for UV Tunable Lasers”, OSA Trends in Optics and Photonics on Advanced Solid State Lasers, S. Payne and C. Pollock, Eds. (Optical Society of America, Washington, DC 1996) Vol. 1, pp. 482-487.

[6] H. P. Li, C. H. Kam, Y. L. Lam and W. Ji “Femtosecond Z-scan measurements of nonlinear refraction in nonlinear optical crystals”, Opt. Mater. V. 15 Pages 237-242 (2001)

[7] D. N. Nikogosyan, **“**Properties of Optical and Laser-Related Materials.” A Handbook. (John Wiley & Sons Ltd.: Chichester 1997), pp.1-594.

[8] R. Ono, T. Kamimura, S. Fukumoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki and K. Yoshida “Effect of crystallinity on the bulk laser damage and UV absorption of CLBO crystals”, Journal of Crystal Growth, In Press, Uncorrected Proof, Available online 5 December 2001

[9] N. A. Pylneva, N. G. Kononova, A. M. Yurkin, G. G. Bazarova and V. I. Danilov "Growth and non-linear optical properties of lithium triborate crystals", Journal of Crystal Growth, Volumes 198-199, Part 1, March 1999, Pages 546-550

[10] Cleveland Crystals, Inc web site - http://www.clevelandcrystals.com/BBOLBO.shtml

[11] A. Matkovskii, D. Yu Sudak, Ya. V.Burak, G. I Nalovichko, G. I. Grachev " Radiation defects formation in lithium tetraborate (LTB) single crystals", Radiation Effects and defects in solids, vool132 pp371-376 (1994)

[12] E. F. Dolzhenkova, M. F. Dubovik, A. V. Tolmachev, V. N. Baumer, L. A. Grin', and V. A. Tarasov "Radiation-stimulated point defects in $Li_2B_4O_7$ single crystals" Technical Physics Letters--V 25, Issue 9 pp. 709-711(1999)

[13] I. N. Ogorodnikov, A. V. Kruzhalov, A. V. Porotnikov and V. Yu. Yakovlev "Dynamics of electronic excitations and localized states in LiB_3O_5" Journal of Luminescence Volumes 76-77 Pages 464-466 (1998)

[14] V. Yu. Ivanov, A. Yu. Kuznetsov, I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov and A. V. Kruzhalov "Luminescence of lithium triborate crystals under high intensity synchrotron radiation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 359, Issues 1-2, 1 May 1995, Pages 339-341

[15] Thrtmoluminescent Materials/ El.D.R. Vij, PRRT Prentice-Hall, Inc. 1993 p452

[16] I. N. Ogorodnikov, V. Yu. Yakovlev, A. V. Kruzhalov, and L. I. Isaenko, "Transient Optical Absorption and Luminescence in $Li_2B_4O_7$ Lithium Tetraborate" Physics of the Solid State, Volume 44, Issue 6, pp. 1085-1092 (2002)

[17] I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, L. I. Isaenko, É. I. Zinin and A. V. Kruzhalov"Kinetics of non-equilibrium processes in non-linear crystals of lithium borates excited with synchrotron

radiation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 448, Issues 1-2, 21 June 2000, Pages 467-470

[18] I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, A. V. Kruzhalov, L. I. Isaenko, M. Kirm, and G. Zimmerer "Self-Trapped Excitons in LiB_3O_5 and $Li_2B_4O_7$ Lithium Borates: Time-Resolved Low-Temperature Luminescence VUV Spectroscopy" Physics of the Solid State , Volume 42, Issue 3, pp. 464-472 (2000)

[19] Ya.V. Burak, B.V.Padlyak, V.M. Shevel, "Radiatio-induced centers in the LBO single crystals",Nuclear instruments and Methods in Physics Research B 191, 633-637 (2002).

[20] D.L.Griscom, "ESR and optical studies of alkali- associated trapped- electron centers in alkali borate glasses irradiated at 77//0K", *J Non-Cryst Solids*, v 6, n 4, Nov-Dec, 1971, p 275-282.

[21] I. N. Ogorodnikov, V. Yu. Yakovlev, and L. I. Isaenko: Radiat. Meas. **38** (2004) 659.

[22] I. N. Ogorodnikov and V. Yu. Yakovlev: Phys. Status Solidi C **2** (2005) 641.

[23] Y. K. Yap, M. Inagaki, S. Nakajima, Y. Mori, and T. Sasaki: Opt. Lett. **21** (1996) 1348.

[24] D. T. Hon and H. Bruesselbach: IEEE J. Quantum Electron. **16** (1980) 1356.

[25] D. Eimerl: IEEE J. Quantum Electron. **23** (1987) 575.

[26] P. F. Moulton, A. Dergachev, G. Masada, I. Sekine, and M. Takahashi, "Wavelength conversion method with improved conversion efficiency", United States Patent, US7,113,325 B1, Sept. 26, 2006.

第三章　非線形光学結晶β-BaB_2O_4の非線形吸収及びQスイッチパルスレーザーの波長変換における遠紫外光発生

第一節　β-BaB_2O_4結晶におけるレーザー光の非線形吸収特性評価

第一項　緒言

BBO 結晶[1,2]においては、遠紫外域の高平均出力下で強い非線形吸収(Non-Linear absorption ： NLA)を示すことがよく知られている[3]。いわゆる 2 光子吸収(２段階吸収)により結晶内で加熱が起こり、それによって結晶内の屈折率の勾配が生じることで位相整合条件を乱し、第四高調波の発生出力を低下させ[7-9]、さらにビームプロファイルをも乱すことにつながる。本試験では、高平均出力の紫外域下での BBO 結晶における線形吸収(Linear absorption ： LA)及び NLA を下記の観点で調査している。LB4 結晶と同様に、これらを調査することで遠紫外線の Nd レーザーの第四高調波を安定に発生させる最適な条件を見出し得る。

1: 262nm における BBO 結晶の LA の調査

flux 法と CZ 法で育成した BBO 結晶各々についてと入射偏光($E \perp c$ および $E//c$)の違いについてまとめている。

2: 262nm における BBO 結晶の NLA の調査

flux 法と CZ 法で育成した BBO 結晶各々について、結晶の温度、入射偏光($E \perp c$ および $E//c$)、繰り返しの違いについてまとめている。

flux 法と CZ 法で育成した BBO 結晶を比較している理由は、内部の不純物量が非線形吸収特性に影響を与える可能性を考慮している。文献[4]には、flux 法で育成した BBO 結晶は、CZ 法で育成した BBO 結晶よりも散乱体が多いとの報告があり、評価において有意な差があれば、良好な特性のものを使う考えである。

第二項　実験方法

・使用した紫外レーザー光源

レーザー光源としては、Nd:YLF レーザーの第二高調波(Green 523.5nm)を使って外部で CLBO($CsLiB_6O_{10}$)結晶によって発生させた第四高調波(262nm)を使っている。この主要なレーザー光パラメータは表 3-１に示す通りである。繰返し周波数を 1kHz、10kHz で動作させているが、これらは１パルス当たりのエネルギーが同じになるようにしている。

表 3-１　使用した 262nm レーザーの主なパラメータ

繰り返し周波数 (kHz)	平均出力 (W)	ビーム横モード	パルス幅 (ns)
10	1	TEM_{00}	~44
1	0.1	TEM_{00}	~35

・実験のレイアウト

実験のレイアウトを図 3-1 に示す。レンズによってGreenビームをCLBO結晶の内部に集光

するように調整し、このCLBO結晶によって波長変換し第四高調波を発生させる。第四高調波はGreenビームとほぼ同軸に伝播し、これをPellin-Brocaプリズムによって空間的に分離する。分離した第四高調波のみをBBO結晶に通過させ、その透過率を測定する。 BBO結晶に第四高調波を通過させる際は、焦点距離f=30cmのレンズを使用し結晶内で集光させている。また透過率測定の際は、BBO結晶をビーム伝播方向に沿って走査させ、BBO結晶内でのパワー密度を変化させている [5]。

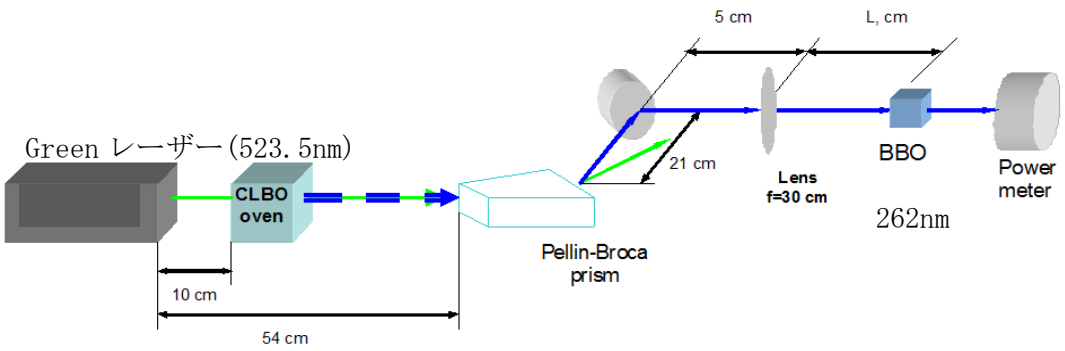


図 3-1　実験のレイアウト

262nm ビームは 30cm のレンズで集光され、262nm ビームのみが BBO 結晶に入射される。

非線形吸収およびパワー密度の公式

線形および非線形吸収を考慮すると、媒質の中での光の伝播は次の式で記述される。

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I,t)I - \beta_{TPA}I^2, \qquad (3.1.1)$$

ここで $\alpha(I, t)$は線形吸収係数、β_{TPA}は２光子吸収(two-photon absorption ： TPA)に伴う非線形吸収係である。これらはz方向１軸にのみ伝播すると仮定している。また線形吸収係

数は、パルス光によって強く励起された際には入力強度と時間の関数となり、Taylor級数形式で次のように表される。

$$\alpha(I,t) = \alpha_0 + \alpha_1 I + \ldots \qquad t \to \infty \tag{3.1.2}$$

(2)を第二項までとり(1)に代入すると次のように表され、

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - (\alpha_1 + \beta_{TPA}) I^2 = -\alpha_0 I - \beta_{NLA} I^2 \tag{3.1.3}$$

二次の係数をβ_{NLA}□$\alpha_1 + \beta_{TPA}$と置き換えると(3.1.1)と似た形式になる。α_0は入力強度依存をしないような弱いピークパワー密度(<300kW/cm^2)での線形吸収係数である。

もしBBO結晶における線形吸収を無視することができれば、ガウシアン分布のビームの非線形透過率は次の式で表すことができる。

$$T(I_0) = \frac{\ln(1 + zI_0\beta_{NLA})}{zI_0\beta_{NLA}}, \tag{3.1.4}$$

ここでzは結晶長で、I_0はピークパワー密度である。

第四高調波のパワー密度については、全ての実験において次式を使っている。

$$I = 4\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{E}{\pi\omega^2 \cdot t_p} \approx 1.88 \cdot \frac{E}{\pi\omega^2 \cdot t_p}, \tag{3.1.5}$$

ここでEはパルス当たりのエネルギー、ωはビーム半径、t_pはパルス時間幅(FWHM)である。

この公式は、ビームがガウシアン空間分布をしていることと、パルスの時間形態もガウシ

アン分布をしているとの仮定の下に導かれている。

BBO 結晶

本実験で評価した BBO 結晶は下記の通りである。結晶の入射面、出射面にはコーティングは施されていない。

① 3 × 3 × 8 mm　FHG cut　1ヶ　flux-grown (uncoated)

② 3 × 3 × 8 mm　FHG cut　1ヶ　CZ-grown (uncoated)

これらの結晶は、以下の温度環境で評価した。

BBO 結晶の設定温度	
記号	℃
RT	~22
T1	58
T2	98
T3	151

第三項　実験結果

・第四高調波のビーム伝播解析

光源として使用した第四高調波は、繰返し周波数を 10kHz と 1kHz とで動作させている。第四高調波のビームサイズは、水平方向と垂直方向で 6-7 点距離を変えた箇所で knife-edge 法によって測定している。ビーム測定の結果を図 3-2 に示す。

ガウシアンビームを記述する以下の式を用いて、曲線フィッティングを行っている。

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \cdot (1 + ((z - z_s)/z_0)^2), \quad z_0 = \pi \cdot \omega_0^2 / M^2 \lambda \qquad (3.1.6)$$

ここで z_sは、ビームウェイストにおける座標であり、ω_0はその時のビーム半径である。

10kHz と 1kHz における flux- と CZ-grown BBO 結晶の透過率と BBO 結晶と集光レンズの距離の関係を図 3-3～10 に示す。

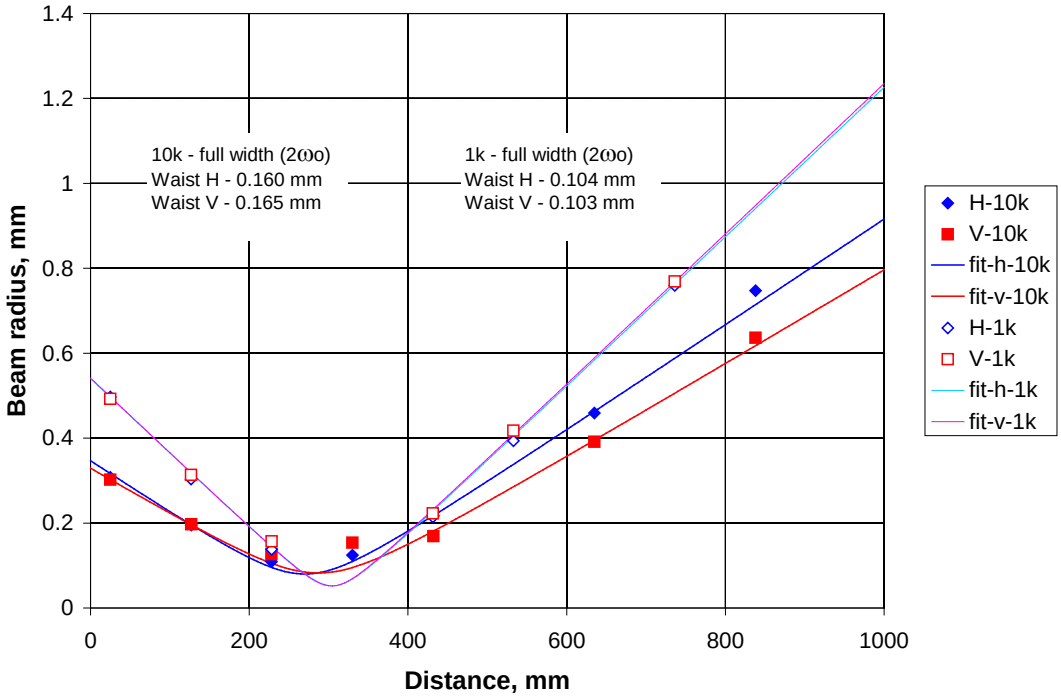


図 3-2　　262nm ビームの伝播解析

・第四高調波における線形吸収の評価

NLA の影響を除外するために、図 3-2 における最大のビーム径で得た透過率の値を用いて、線形吸収と温度、BBO 結晶の違いについて評価している。ここでは 20℃から 150℃の間の屈折率の変化については無視出来ると仮定している。測定精度の範疇では、結晶の違いによる屈折率の差も見られていない。

吸収係数は、多重反射を無視した次の式によって評価出来る。

$$\frac{P_{out}}{P_{in}} = T = (1-R)^2 \cdot e^{-\alpha L}, \qquad (3.1.7)$$

ここで R は界面当たりの反射損失、α は線形吸収係数、L は結晶長である。常光および異常光の界面当たりの反射損失は、次の Fresnel の式より計算できる。

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \qquad (3.1.8)$$

ここでn は、通常光屈折率n_o または異常光屈折率 n_eである。

σおよびπ 偏光における入力強度依存をしないような弱いピークパワー密度(<300 kW/cm^2)での線形吸収係数を表 3-2 に示す。

表 3-2 BBO 結晶における線形吸収係数

結晶	吸収係数(cm^{-1})	
	$E \perp c$	$E//c$
Flux	0.005	0.008
CZ	0.005	0.008

これより、平均の線形吸収係数は~ 0.009 cm^{-1}を上回ることがないことが分かり、これは長さ 0.8cmのBBO結晶においてはシングルパスで≤1.0 %の吸収損失であると言える。また、このとき出力の測定精度は+/-1 %である。

この結果より、BBO 結晶の吸収に関するデータ解析において、線形吸収の効果は無視出来ると判断し、計算において考慮しないこととした。

・透過率測定データ

図 3-3～10 に BBO 結晶をビーム伝播方向に沿って走査させ、BBO 結晶内でのパワー密度を変化させさがら取得した透過率データを示す。用いた結晶毎に、偏光($E \perp c$, $E//c$)、温度(RT, 58, 98, 151℃)、繰り返し(1kHz, 10kHz)を変えて測定を行っている。

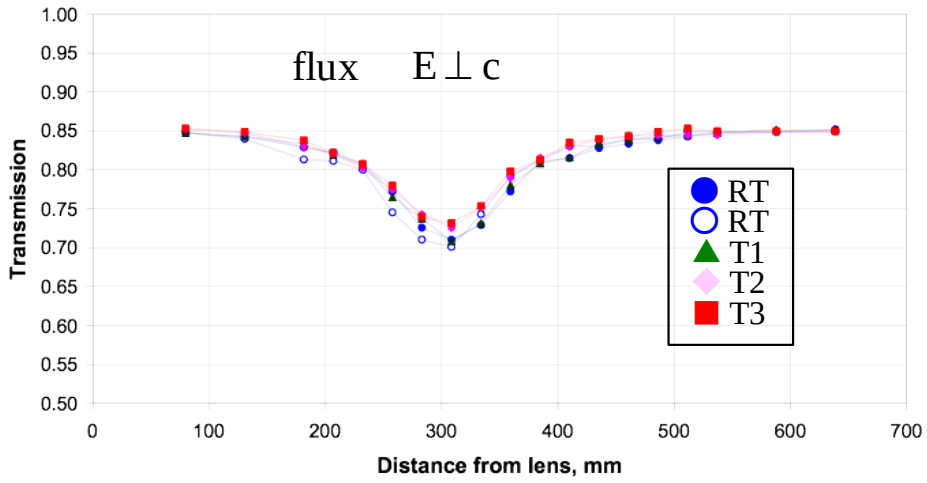


図 3-3　10kHz、4 つの異なる温度における flux-grown BBO 結晶の *E*⊥*c* 偏光(o)262nmUV の透過率

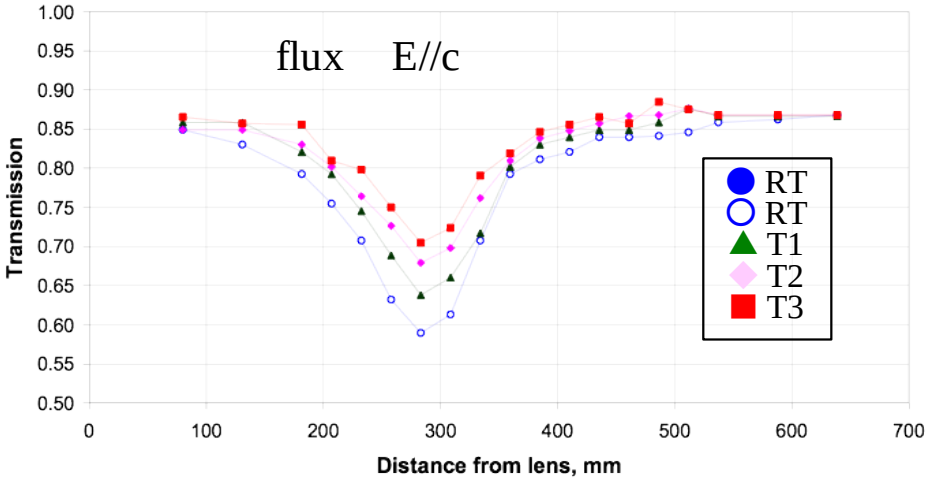


図 3-4　10kHz、4 つの異なる温度における flux-grown BBO 結晶の *E*//*c* 偏光(e)262nmUV の透過率

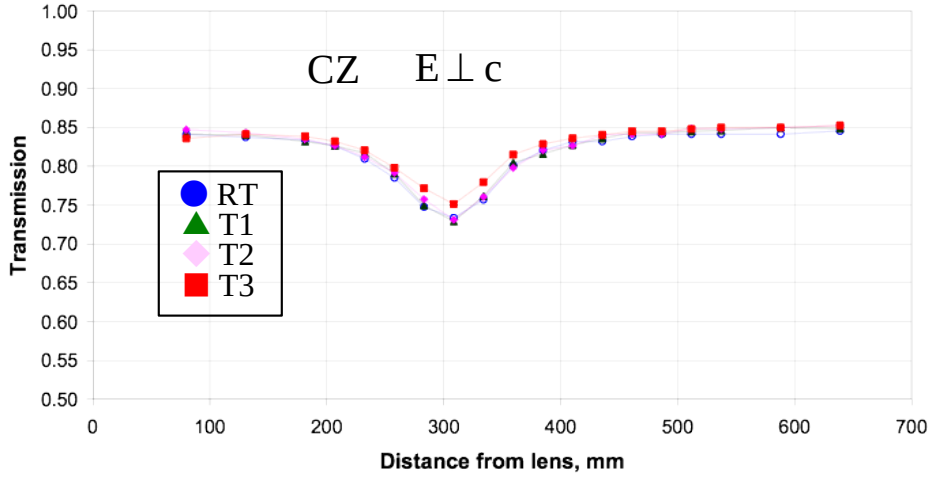


図 3-5　10kHz、4 つの異なる温度における CZ-grown BBO 結晶の *E*⊥*c* 偏光(o)262nmUV の透過率

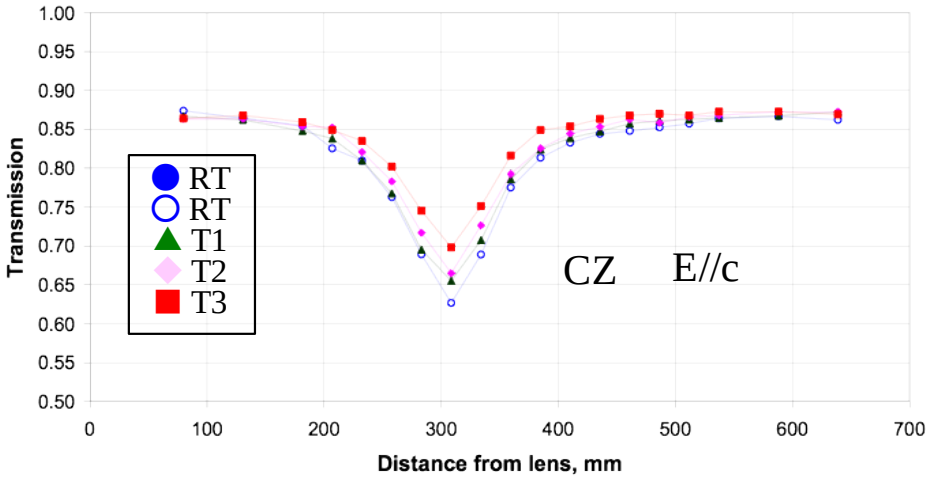


図 3-6　10kHz、4 つの異なる温度における CZ-grown BBO 結晶の *E*//*c* 偏光(e)262nmUV の透過率

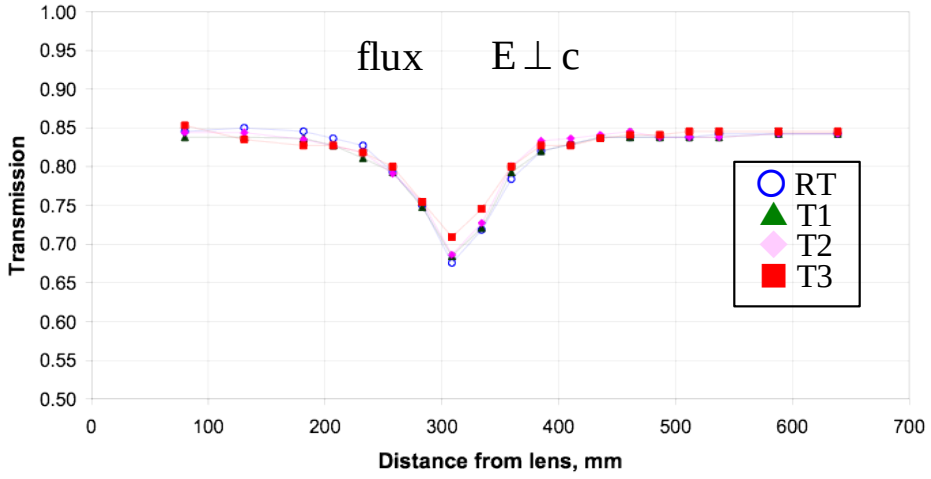


図 3-7　1kHz、4つの異なる温度における flux-grown BBO 結晶の $E \perp c$ 偏光(o)262nmUV の透過率

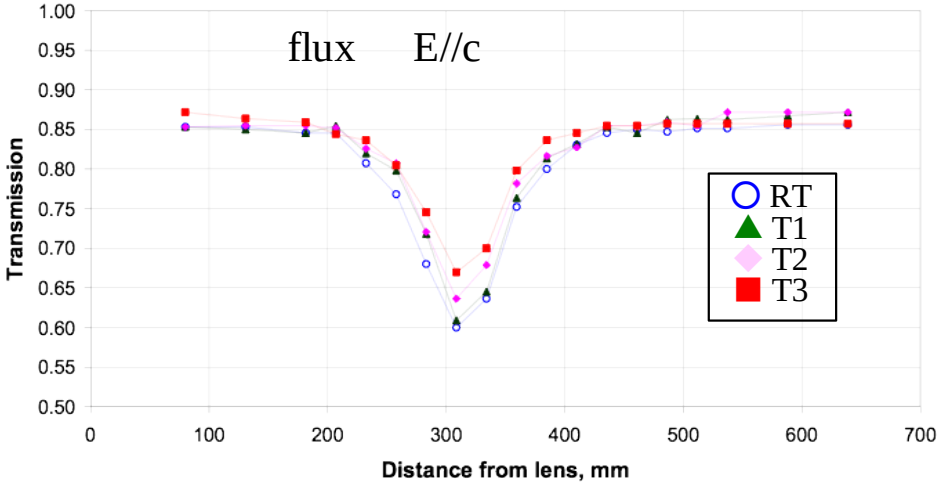


図 3-8　1kHz、4つの異なる温度における flux-grown BBO 結晶の $E//c$ 偏光(e)262nmUV の透過率

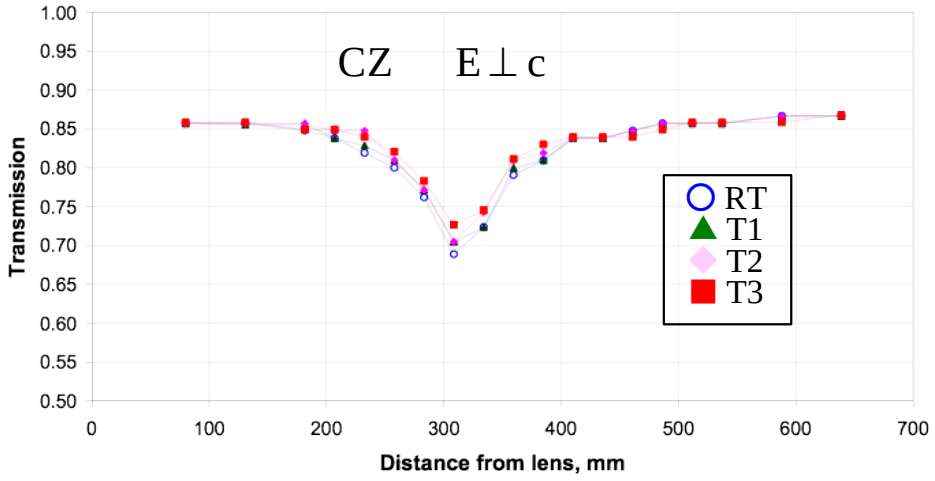


図 3-9　1kHz、4 つの異なる温度における CZ-grown BBO 結晶の $E \perp c$ 偏光(o)262nmUV の透過率

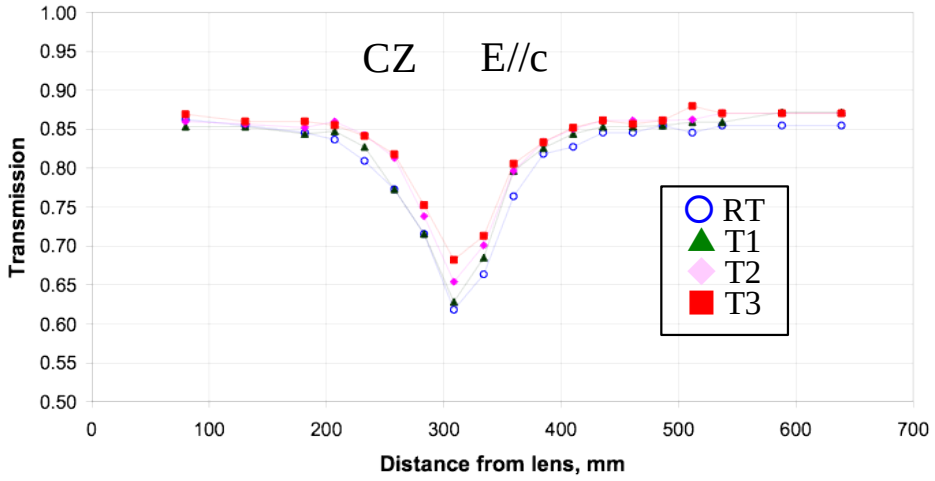


図 3-10　1kHz、4 つの異なる温度における CZ-grown BBO 結晶の $E//c$ 偏光(e)262nmUV の透過率

図 3-11～14 に 10kHz における BBO 結晶の第四高調波に対する透過率とピークパワー密度の関係を示す。この関係を理論式にフィッティングし、NLA 係数を求めている。これらの結果をまとめたものを表 3-3 と表 3-4 に示す。

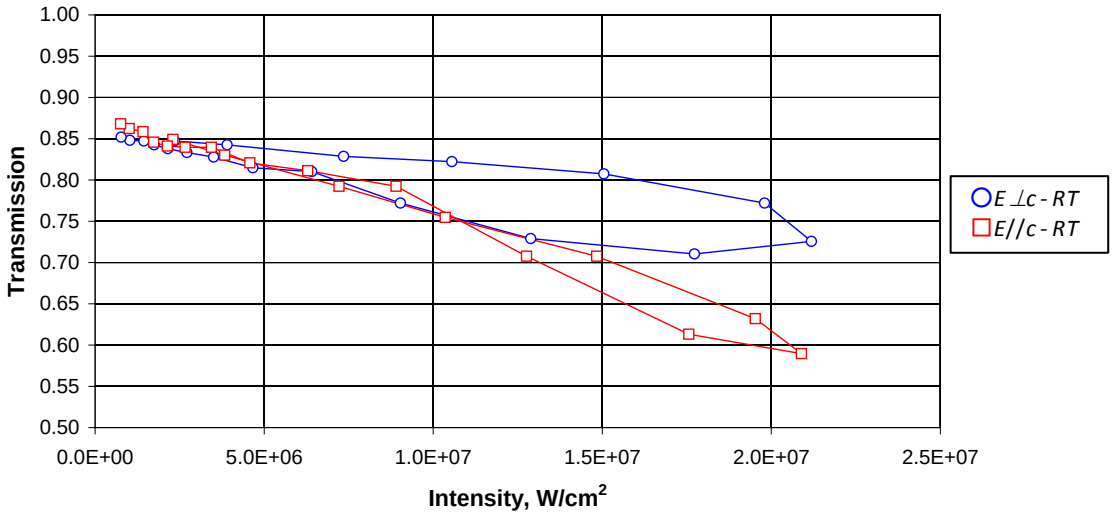


図 3-11　10kHz、室温における *E* ⊥*c* 偏光及び *E*//*c* 偏光の flux-grown BBO 結晶の 262nm 透過率とピークパワー密度との関係

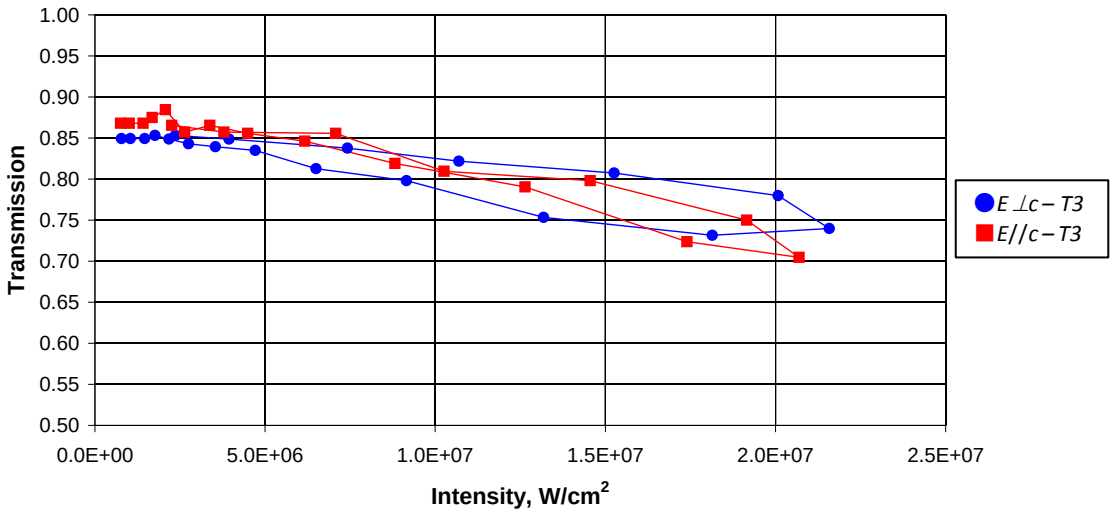


図 3-12　10kHz、151℃における $E\perp c$ 偏光及び $E//c$ 偏光の flux-grown BBO 結晶の 262nm 透過率とピークパワー密度との関係

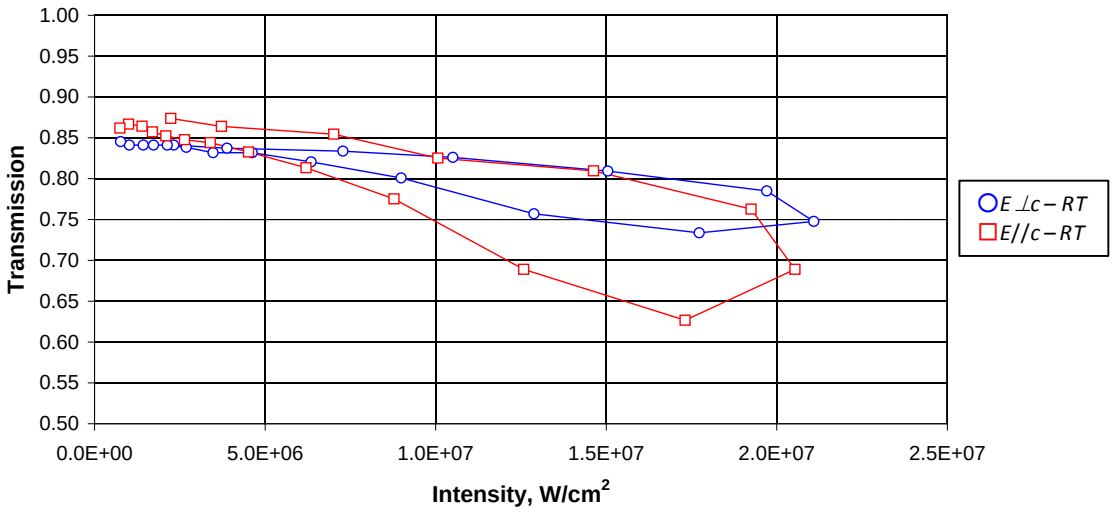


図 3-13　10kHz、室温における $E\perp c$ 偏光及び $E//c$ 偏光の CZ-grown BBO 結晶の 262nm 透過率とピークパワー密度との関係

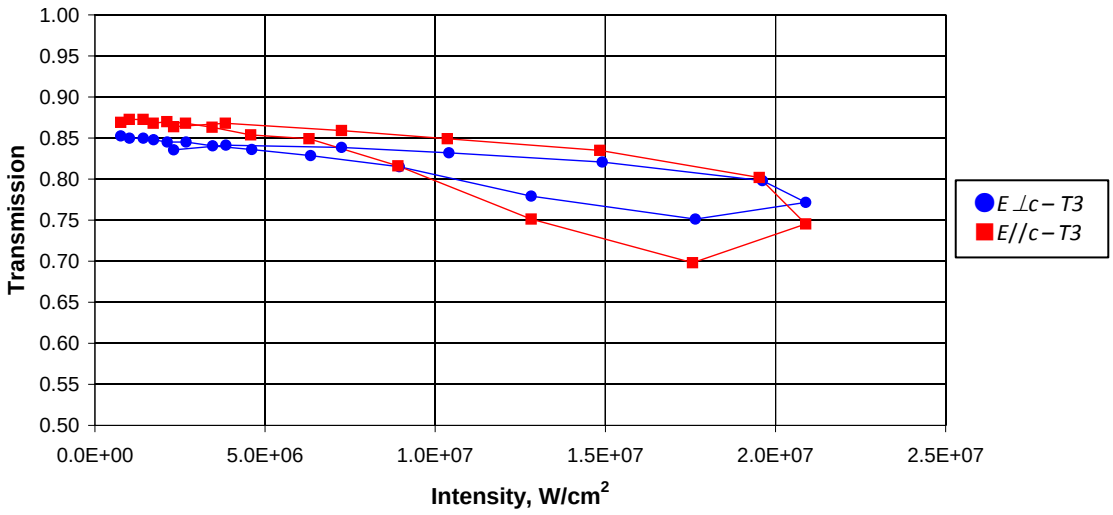


図 3-14　　10kHz、51 ℃における $E\perp c$ 偏光及び $E//c$ 偏光の flux-grown BBO 結晶の 262nm 透過率とピークパワー密度との関係

表 3-3　BBO 結晶における 10 kHz、262nm の NLA 係数(cm/GW)

	Flux		CZ	
温度	$E \perp c$	$E//c$	$E \perp c$	$E//c$
RT	25	40	16	30
58	25	33	15	30
98	23	30	15	22
151	22	26	13	15

表 3-4　BBO 結晶における 1 kHz、262nm の NLA 係数(cm/GW)

	Flux		CZ	
温度	$E \perp c$	$E//c$	$E \perp c$	$E//c$
RT	12	22	12	18
58	11	20	11	18
98	10.5	17	10	16
151	9	14	8	13

以下の図 3-15、3-16 にBBO結晶のNLA係数(β_{NLA})と温度の依存性を偏光、結晶の違いについてそれぞれまとめている。

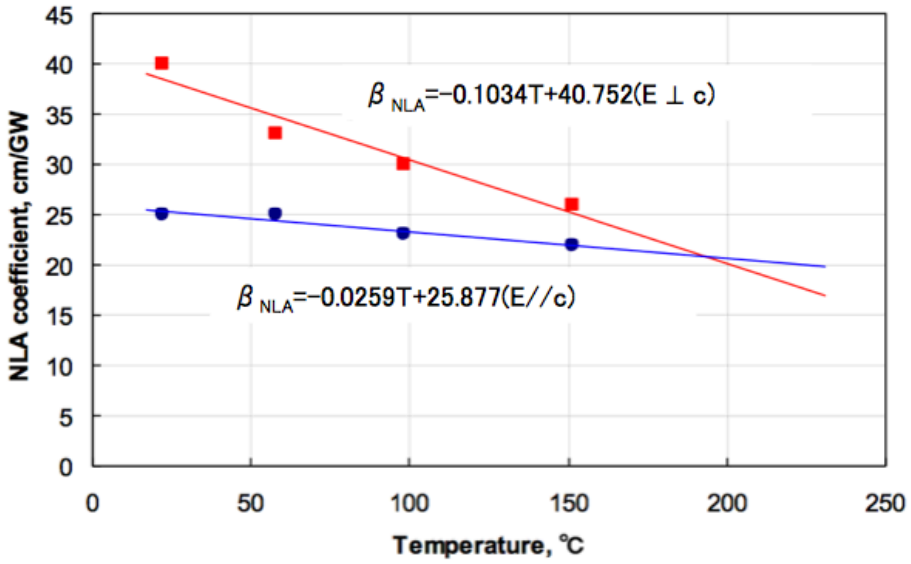


図 3-15　*E* ⊥*c* 偏光及び *E*//*c* 偏光の flux-grown BBO 結晶の 10kHz、262nm における温度と NLA との関係

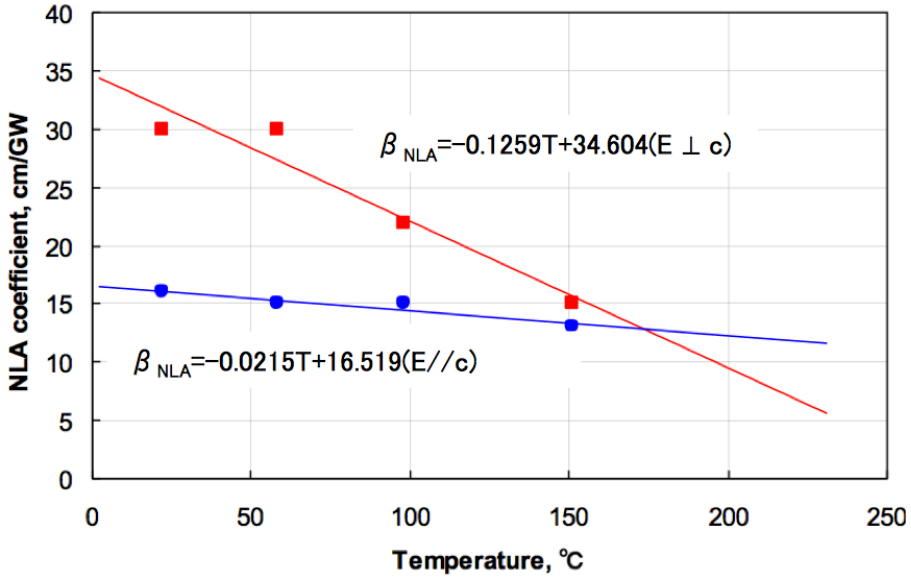


図 3-16　*E* ⊥*c* 偏光及び *E*//*c* 偏光の CZ-grown BBO 結晶の 10kHz、262nm における温度と NLA との関係

第四項　まとめと考察

実験結果を下記にまとめる。

- BBO 結晶における非線形吸収(NLA) は異方性を持つ。$E \perp c$ 偏光より $E//c$ 偏光の方が、~1.5-2 倍高い値を示す。
- BBO 結晶における非線形吸収は、結晶温度の増加に伴い低減される。室温から~150 ℃で $E \perp c$ 偏光においては 1.1-1.5 倍の違いがあり、$E//c$ 偏光において 1.4-2 倍の違いがある。また、$E//c$ 偏光の方が、NLA の減少が急峻に起こる。
- flux と CZ-grown BBO 結晶の間には、測定可能な NLA の差が見られた。これは、第四高調波の入力を強くするとより顕著に見られ、CZ-grown BBO 結晶より flux-grown BBO 結晶の方が 1.3-1.7 倍 NLA 大きい。一方低い第四高調波の入力においては（~0.1 W）、その差は顕著でなく、ほとんど無視できる。
- BBO 結晶における非線形吸収は、第四高調波の入力を 1 kHz から 10 kHz に上昇させると２倍に増大する。

第四高調波のパルス照射をしている際に生ずる２光子吸収によりBBO結晶中に高い平均出力、短いパルスの第四高調波が遷移的カラーセンターを引き起こすということを仮定すると現象の論理的な説明がしやすい。これらの遷移的カラーセンターは、相対的に長いミリ秒から秒のスケールの寿命を持つ。カラーセンターの数は1パルスの励起の後、小さくなるが、繰り返しが増加するにつれて蓄積の効果を生ずる。

繰り返しが 10 -100Hz 程度に低く抑えていれば、パルス照射の間のカラーセンターは十分長い減衰時間を持つことができる。1kHz から 10kHz の繰り返しの増加によって NLA 係数が

10～20 倍に増加する LB4 結晶ほど急峻ではないものの、BBO 結晶中でも NLA 係数は 2 倍になる。結晶温度の増加に伴い NLA 係数が減少することは、純粋な 2 光子吸収だけが結晶内で起こっているのであれば説明のつきにくい現象である。しかし、第四高調波の吸収が遷移的カラーセンターによって生じているならば、結晶を高温にすることによってカラーセンターが駆逐され、NLA 係数は温度の上昇につれ減じられると考えられる。

第五項　結論

本試験を行った結論として、BBO結晶を使って波長変換を行う際の条件判断は下記の通り。

1）結晶温度：LB4結晶では上述の通り、温度上昇によるNLA係数の低減効果が大きく、200℃以上に加熱していた。しかしながらBBO結晶はLB4結晶程のNLA係数の低減効果もない。さらに$E \perp c$偏光では温度依存性も大きくないため、100℃以下で加熱するだけでよいと考える。

2）繰り返し： 繰り返しが高いほどアプリケーションとしては有用であるが、実験結果より非線形吸収を高めることが分かっている。NLA増加と実用の妥協から、10kHz前後が適当であると考える。

3）結晶品質：CZ-grown BBO 結晶が flux-grown BBO 結晶よりよい。ただし、劇的な NLA 低減効果はないと見る。

第二節　β-BaB_2O_4結晶を用いた波長変換の改善

第一項 緒言

BBO結晶を使った高出力、高繰り返しの第四高調波発生調査を実施した。BBO結晶自体は非線形光学結晶としてよく知られている結晶であるが、高繰り返しのマルチワットのUV発生用としては非線形吸収の問題からあまり使われてこなかった。この調査では、BBO結晶を使った第四高調波発生において、第四高調波の発生し得る出力の限界を知り、所望の波長変換が行われ得るかを確認している。波長変換試験の基本パラメータは、第一節で調査した内容を踏まえて決定した。

・取り組み内容

1) ブレッドボード上でパルス幅~25ns、10kHz、20WのGreen(523.5nm)光源を使ってBBO結晶による第四高調波発生試験を実施。

2) 上記のGreen光源を用いて3-5 Wの第四高調波(262nm)が発生可能か調査する。第四高調波出力とその変換効率を高めるために様々なビーム成形のアプローチを行った。

3) flux-grownとCZ-grownの２つのBBO結晶を用い、それらに有意差があるか検討した。

4) 調査の中で出力できた最大限の第四高調波出力で100時間超の経時安定性評価試験を行った。

第二項 実験方法

・光源用Greenレーザー

Green光源については、Nd:YLFのMOPA(Master Oscillator Power Amplifier)レーザーシステムからLBO(LiB_3O_5)結晶を用いた波長変換によって523.5nmを出力している。MOPAシステムは、図3-17に示すように、ブレッドボード上で構築した。

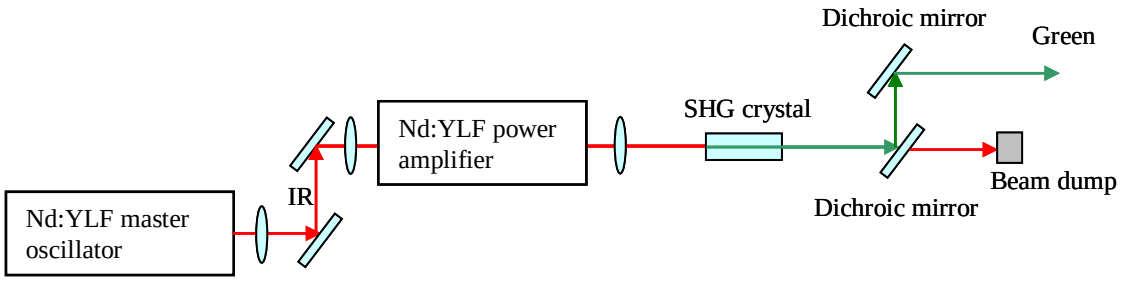


図3-17 Green MOPAシステムの模式図

マスターオッシレーターからは、1047 nm、10 kHz、21 W のIR(Infra-red)の出力が出来る。ここから発振した10kHzのIRを~>40 W までアンプリファイアーで増幅させる。アンプリファイアーの後には1/2λ板(波長板)を設置しており、IRの偏光を垂直方向から水平方向に90°回転させるものである(P偏光→S偏光)。これはBBO結晶によって第四高調波を発生させた際、Greenと第四高調波を分離するPellin-Brocaプリズムにおける反射損失を極小にするために用いている。

増幅されたIRは20mm長のLBO結晶を使って非臨界位相整合によって最大21 WのGreen(523.5 nm)に変換される。マスターオッシレーターは、常に同じ繰り返し(10kHz)、出力(17.5W)で動作させている。出力調整をアンプリファイアーのゲインモジュールに流す直流電流値を変えることによって行い、出力毎に3つのregimeを設定した。表3-5に各regimeにおける出

力の詳細を示す。

表3-5 Greenの各Regimeにおけるビーム特性

	Wavelength, nm	Nominal av. power, W	Beam quality	Rep.rate, kHz	Pulsewidth, ns
Regime 1	523.5	***14***	TEM_{00}	10	***29***
Regime 2	523.5	***17***	TEM_{00}	10	***30***
Regime 3	523.5	***21***	TEM_{00}	10	***31***

オッシレーター、アンプリファイアー、SHG(Second Harmonic Generation)ユニット、FHG(Fourth Harmonic Generation)ユニット、全てのミラー、レンズマウントなどは、1つのブレッドボード上で固定されているが、それぞれは共通の機械部品等による結合はない。よって、それぞれのモジュールは温度精密に温度コントロールされているが、MOPAのビーム指示方向安定性および出力については、実験室の環境温度変化の影響を受けやすくなっている。Greenの平均出力とアンプリファイアーの励起ダイオードレーザー出力の関係を図3-18に示す。このとき、マスターオッシレーターの各regimeでの出力は10kHz, 17.5Wで全て一定である。

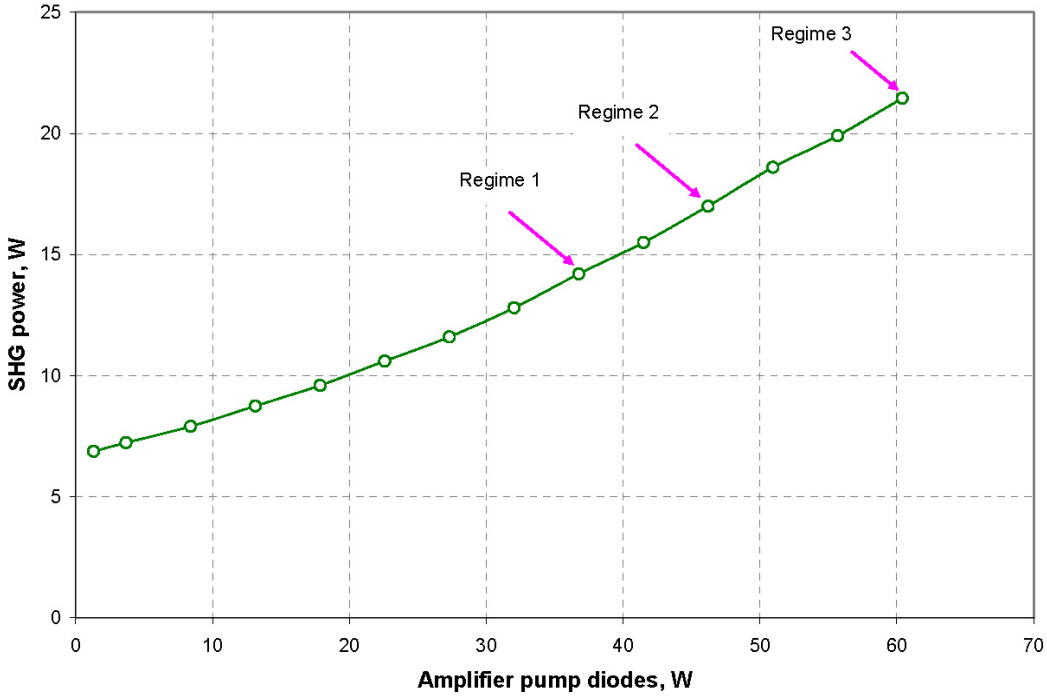
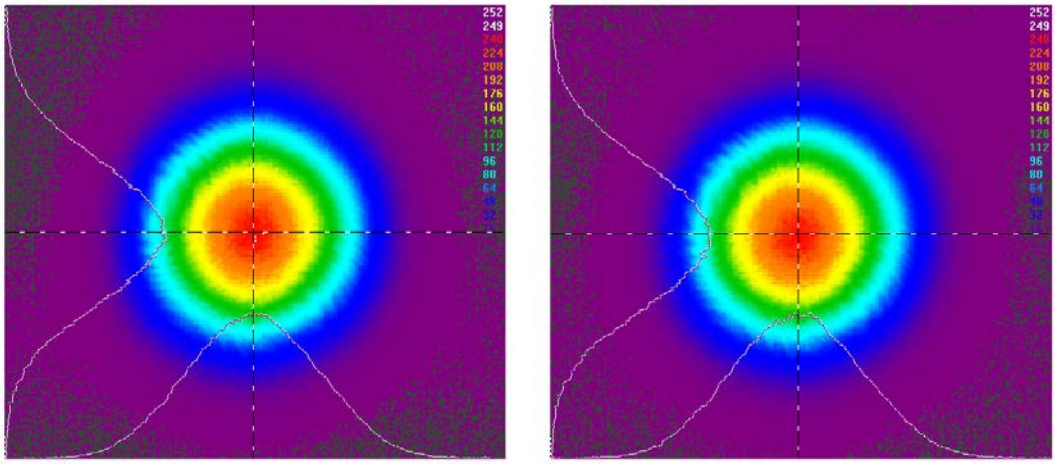


図3-18　SHG(Green)平均出力とアンプリファイアーの励起ダイオードレーザーの出力の関係

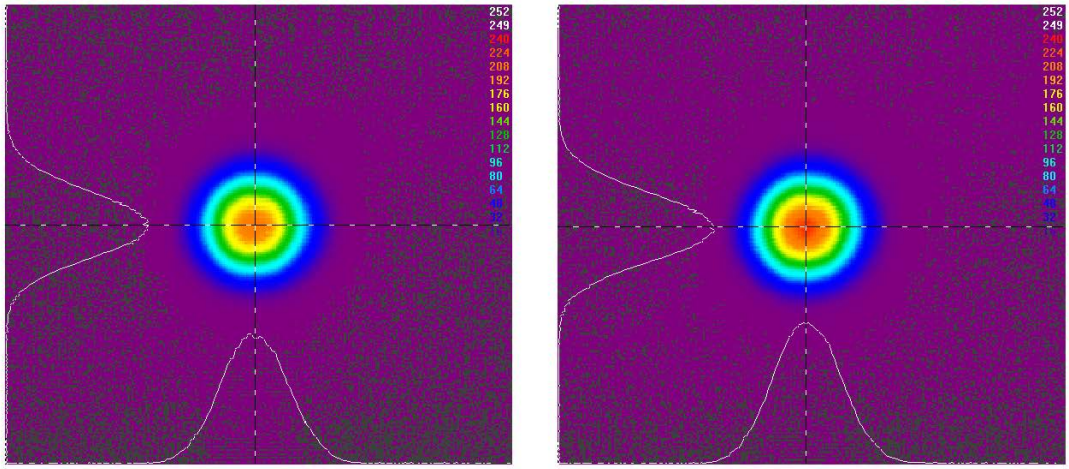
図3-19および図3-20に、それぞれSHG結晶から62 cm離れた位置でのRegime1,2の、Greenの自然伝播プロファイル、レンズを使ってコリメートされたビームプロファイルを示す。



a) Regime 1 (SHG 14 W)
Gauss fit diameter (at $1/e^2$):
Hor.: 1.86 mm
Vert.: 2.00 mm

b) Regime 2 (SHG 17 W)
Gauss fit diameter (at $1/e^2$):
Hor.: 1.85 mm
Vert.: 1.98 mm

図3-19　SHG結晶から62cm離れた位置でのGreenの自然伝播モードプロファイル



a) Regime 1 (SHG 14 W)
Gauss fit diameter (at $1/e^2$):
Hor.: 0.931 mm
Vert.: 0.914 mm

b) Regime 2 (SHG 17 W)
Gauss fit diameter (at $1/e^2$):
Hor.: 0.936 mm
Vert.: 0.925 mm

図3-20 SHG結晶から62cm離れた位置でのGreenのコリメートされたモードプロファイル

・BBO結晶による第四高調波発生実験方法

BBO結晶を使った第四高調波発生実験の模式図を図3-21に示す。LBO結晶を通って発生

したGreenは、1対のハーモニックセパレーターを用いてIRと分離されて伝播する。SHG結晶とFHG結晶の間の距離は、62cmに固定されている。FHG結晶は、水平面でwalk-offが起こるように配置されている。また各ビームの偏光は次のようになっている。

1) SHG結晶に入射するIR - horizontal

2) FHG結晶に入射するGreen - vertical

3) FHG結晶から出力する第四高調波 - horizontal

BBO結晶にGreenをコリメートまたは集光するレンズは、図3-21に示すように2番目のハーモニックセパレーターの後に配置されている。BBO結晶の中心位置は、コリメート/集光レンズの焦点距離の位置になるようにしている。本実験のGreenビームの整形は、極端な場合を素早く試験出来るようアレンジした。

この極端なビーム整形の場合とは、次の3ケースに分類される。

1) コリメートビーム（緩やかに集光したビーム）

2) walk-off面に対して垂直な方向への集光されたビーム（水平集光）

3) walk-off面に対して平行方向に集光されたビーム（垂直集光）

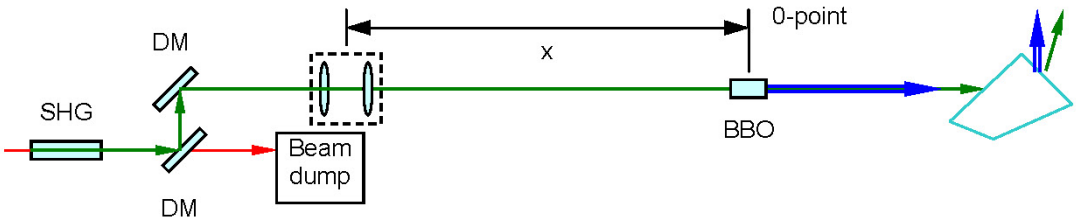


図3-21 第四高調波発生の試験レイアウト

・BBO結晶

以下の2種のBBO結晶を本実験において使用した。

① flux-grown (uncoated)　3 × 3 × 8 mm　　FHG cut（θ= 47.7deg.）

② CZ-grown (uncoated)　3 × 3 × 8 mm　　FHG cut（θ= 47.7deg.）

BBO結晶は、温度制御ホルダーにマウントされ、 結晶ホルダーの温度は室温近傍の35 ℃に<0.05℃の精度で保持されている。すべての実験においてBBO結晶の温度は35℃とした。

第三項 実験結果

実験結果 1: コリメートビーム

集光レイアウトを図3-22に示す。焦点距離300mmの平凸単レンズをBBO結晶から320mmの位置に配置している。これはSHG結晶から~300mmの距離に相当する。この時のBBO結晶中でのGreenのビームサイズは、~0.93mm であり(図3-19参照)、またGreenが21Wの時、最大のピークパワー密度の~10MW/cm^2 (0.31J/cm^2)に相当する。この試験では、CZ-grown BBO結晶を用いている。

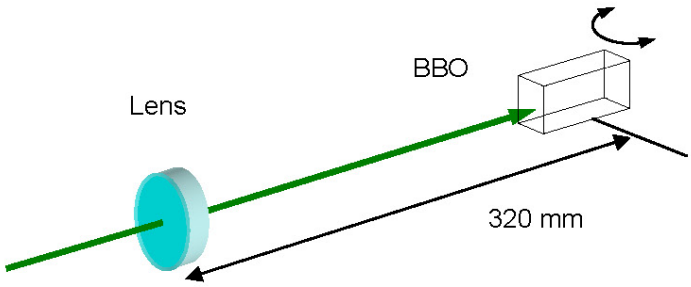


図3-22 コリメーとビーム入射のレイアウト

図3-23に本試験における変換された第四高調波出力と入力Greenの関係(青丸)と、さらに理想状態での理論出力曲線(紫線)を示す。第四高調波出力は、~ 2Wに達するまで入力Greenの増加に伴い単調に増加する。さらにGreenの入力を強めると第四高調波の上昇の割合は小さくなるが、21WのGreen入力で3Wに達する。実験による結果は、第四高調波出力が~1.5-1.75Wで理想曲線より離れ逸れ始める。第四高調波出力は1.5W以上になると、短時間での出力変動が顕著になる。

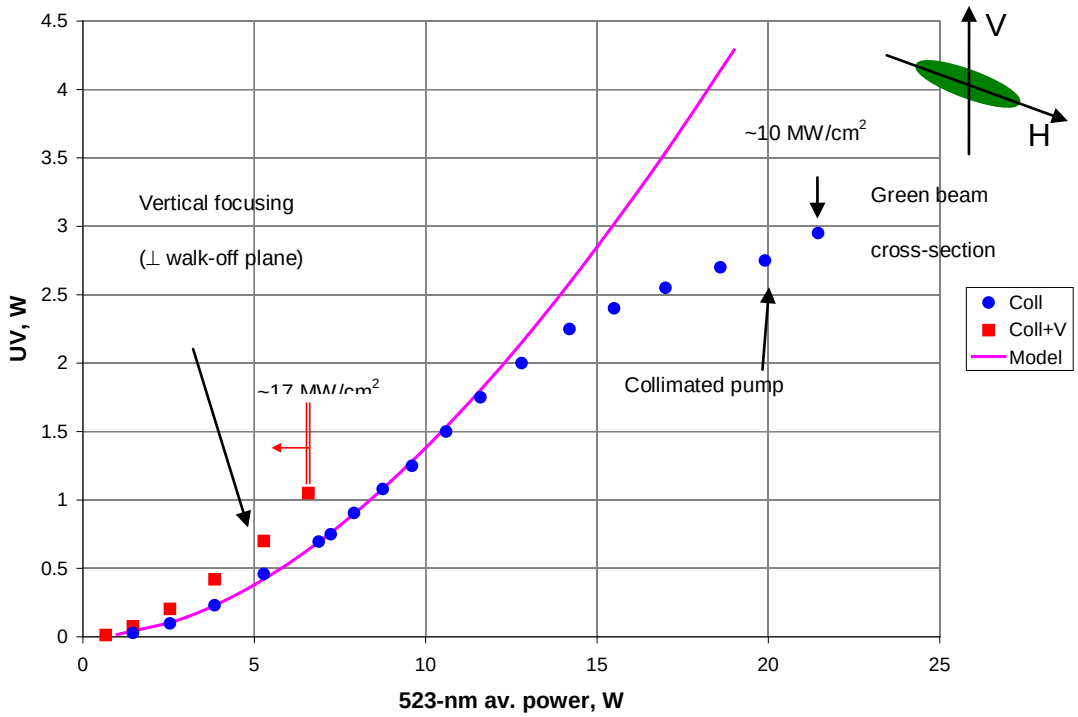


図3-23 CZ-grown BBO結晶における入力Greenと262nmの出力との関係(実験1及び実験2)

実験結果　2:　walk-off面に対して垂直な方向へ集光されたビーム

この試験においてもBBO結晶は、walk-off面が水平方向と一致するように配置している。第四高調波への変換効率を高めるためには、位相整合の感受性の高いwalk-off方向をでき

るだけコリメートし、その垂直方向をできるだけ集光した楕円形のビーム整形をBBO結晶中で実現することが論理的に有効と考えられる。walk-off方向をコリメートするとこの方向ではビーム径を極小に絞ることが出来ず、ピークパワー密度を上昇させるには垂直方向を極力集光することが必要である。このアプローチを行うための実験模式図を図3-24に示す。

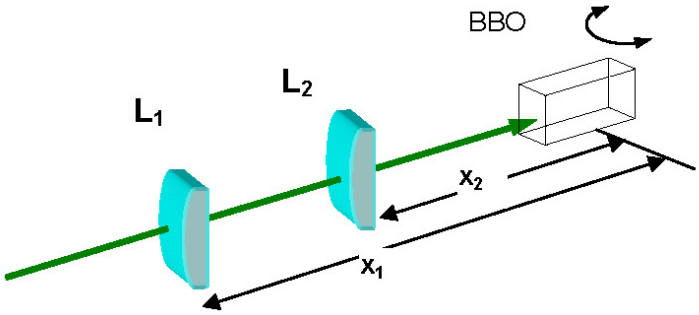


図3-24 Greenの垂直方向集光のレイアウト

第一のコリメート用の平凸シリンドリカルレンズ(焦点距離~300mm)をBBO結晶から320mmの位置に配置し(これはSHG結晶から~300mmの距離に相当する)、第二の集光用の平凸シリンドリカルレンズ(焦点距離~113mm)をBBO結晶から~115mmの位置に配置した。この際、水平方向(walk-off方向)のビーム整形は行っていない。

このときBBO結晶中のGreenビームサイズは、水平方向で~1.82 mm、垂直方向で~0.09 mmであった。これは、21WのGreenを入力したときにピークパワー密度が~54MW/cm^2 (1.63J/cm^2)になっていることに相当する。

波長変換された第四高調波出力と入力Greenの関係は図3-23の赤丸で示されている。第四高調波出力は、~1Wまで入力Greenの増加に伴って増加するが、~6.6W以上にGreen入力を増加

させると第四高調波の出力は極めて不安定になるとともに出力の上昇も起こらなかった。この集光方法において利用できる最大のGreen出力より遥かに低い入力で第四高調波出力は飽和した。6.6WのGreenは~17MW/cm^2 (0.5J/cm^2)のピークパワー密度に相当する。

本試験のwalk-off方向をコリメートしてその垂直方向を集光する方法は、結論としてBBO結晶から第四高調波を発生することにおいてうまく機能しなかった。本方法では、入力するGreenと波長変換された第四高調波がBBO結晶内で空間的に強く重なるため、結晶の加熱を引き起こし位相整合がずれるために第四高調波が不安定になると共に出力の上昇が見られなかったと考えられる。

実験結果 3:　walk-off面に対して平行方向に集光されたビームによる波長変換

本試験においては、入力Greenをwalk-off面で集光し、その垂直方向でコリメートした楕円形のビームをBBO結晶の中で実現し波長変換を行っている。これは実験結果2と逆の波長変換方法である。この試験のレイアウトを図3-25に示す。第一の平凸シリンドリカルレンズ(焦点距離~300mm)を20mmの位置に配置し(これはSHG結晶から~300mmの距離に相当する)、第二の平凸シリンドリカルレンズ(焦点距離~113mm)をBBO結晶から~140mmの位置に配置している。

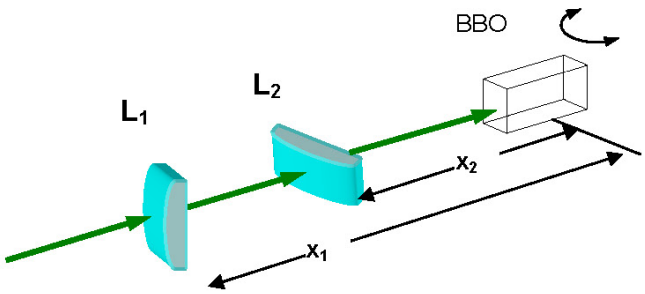


図3-25 Greenの水平方向集光のレイアウト

BBO結晶中でのビームサイズは、垂直方向が~1.02mm水平方向が~0.095mmである。これは21WのGreenを入力したときに、ピークパワー密度が~91.5MW/cm^2 (2.75J/cm^2)になることに相当する。図3-26に第四高調波出力と入力Greenの関係を示す。第四高調波の出力は、最大のGreen入力の21Wの時に ~4.9Wを記録した。

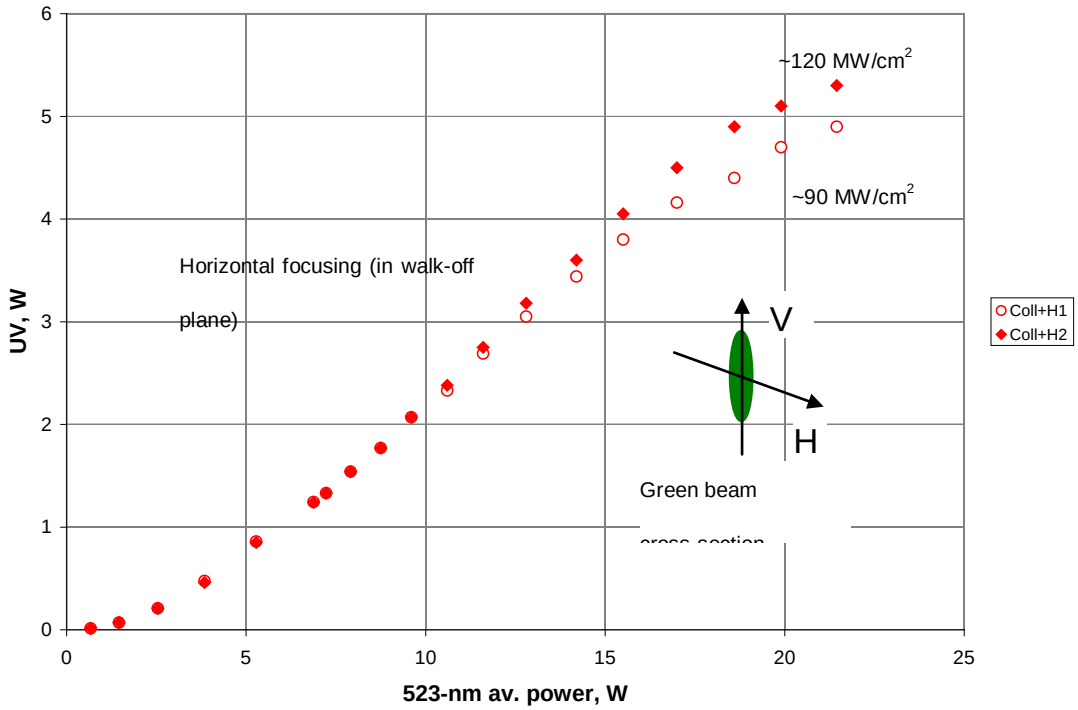


図3-26 CZ-grown BBO結晶における入力Greenと262nmの出力との関係(実験3)

この試験によって、walk-off方向では発生する第四高調波のwalk-offに比べて入力するGreenを十分小さくすることがBBO結晶を使った第四高調波発生において良好な結果をもたらすことが言える。最小限の入力Greenと波長変換された第四高調波の重なりをBBO結晶内で実現することで、入力Greenと波長変換された第四高調波の重なる部分での熱発生による位相整合のずれを減少させることができるはずである。この概念を試すためにwalk-off方向を集光する115mmのシリンドリカルレンズを85mmのものに置き換えて波長変換試験を行

った。この時の発生第四高調波と入力Greenの関係は図3-26中の“solid diamond”でプロットされている。第四高調波出力は、21WのGreen入力で~5.3Wに到達した。図3-26を見てわかるように、発生第四高調波と入力Greenの関係のプロットは、焦点距離の違いに関係なく2.7Wまでの第四高調波発生(~12Wの入力Green)においてほとんど重なっているが、これ以降徐々に乖離する。

・第四高調波経時安定性評価結果

CZ-grownおよびflux-grown BBO結晶による第四高調波出力の経時安定性を評価した。以降の全ての経時安定性評価においては、図3-25の水平方向の集光レイアウトでL1に焦点距離~300 mm、L2に焦点距離~ 85mmのレンズを用いて試験を行っている。

安定性評価 1

最初にCZ-grown BBO結晶を用いて発生第四高調波の初期値が3Wになるようにして経時出力を測定した。この時のGreen入力は14 Wである。この経時安定性評価の結果を図3-27に示す。

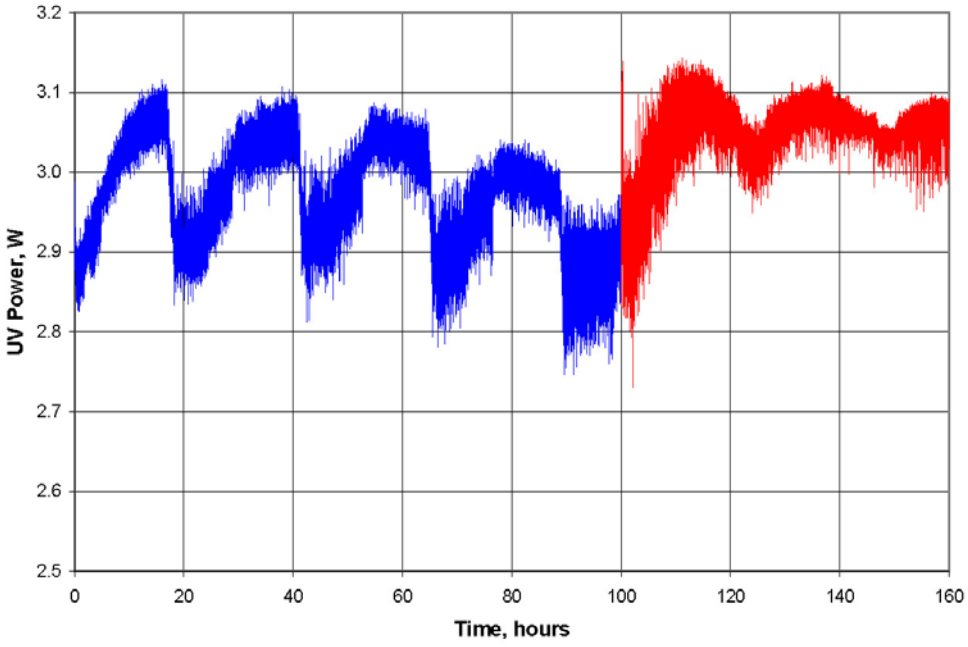


図3-27 結晶長8mmのCZ-grown BBO結晶での262nm出力(~3W)の経時安定性

測定開始から100時間まで連続で計測した(青線)、その後100時間連続使用した部位重ならないようにBBO結晶をシフトさせ、さらに60時間連続で計測した。第四高調波の出力は、実験室の空調の変動により~24時間周期で+/- 0.15Wの振幅を示している。100時間の連続出力によって、~50-100mWの認識できる第四高調波の出力低下が見られた。BBO結晶のシフト後、第四高調波の出力は元の値に回復している。

本試験の後、BBO結晶を取り出して第四高調波、Greenは通過した部位を光学顕微鏡で観察した。Greenの入力側の結晶表面には何も観察されなかったが、第四高調波とGreenの出力側の表面には第四高調波によるものと思われるパターンの痕跡が見られた。この痕跡は表面近傍に存在する結晶の変化であると思われ、内部には深く浸透していない様子である。

これはアセトンを用いた拭き取りでは除去出来ない。LB4結晶の場合、高ピークパワー密度で第四高調波を発生させると、出力側の表面に同様な痕跡が見られ、さらに結晶内部にマイクロトラックと我々が称している変質を生じることが詳細な分析により分かっている。BBO結晶に関しては、詳細な分析を実施していないが、同様の現象であると考えられる。

安定性評価 2

次に同じCZ-grown BBO結晶を用いて、初期において4.4Wの第四高調波を発生するようにして経時出力を測定した。入力Greenは17Wである。結果を図3-28に示す。

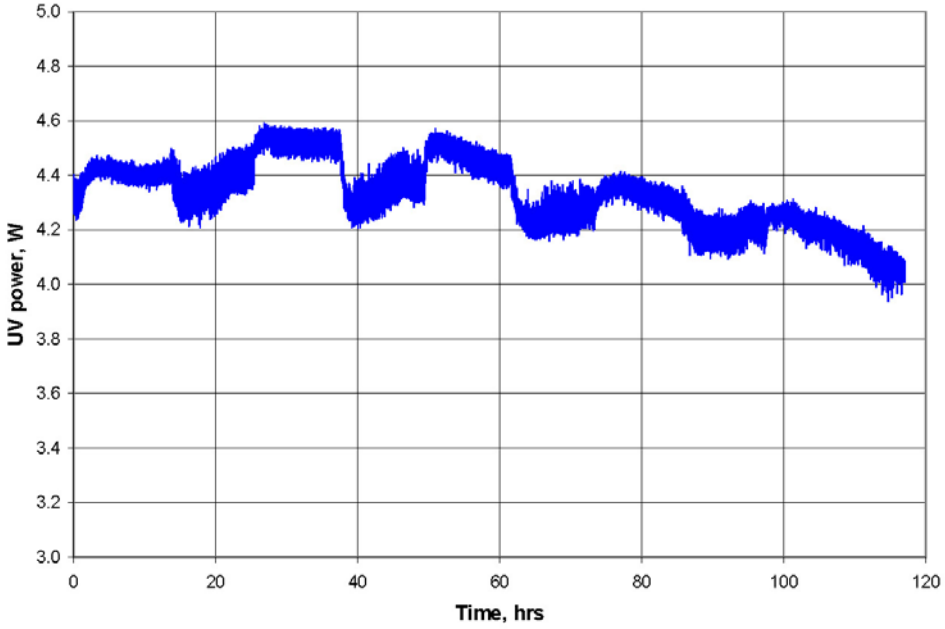


図3-28　結晶長8mmのCZ-grown BBO結晶での262nm出力(~4.4W)の経時安定性(安定性評価2)

第四高調波出力は120時間連続で測定した。安定性評価1でも示されたように、第四高調波出力は実験室の空調温度の変動により24時間の周期で +/- 0.15 Wの振幅をしている。ここでも~200-300 mWの認識できる第四高調波出力の低下が120時間の動作の後確認された。

試験後のBBO結晶の出力側の表面には、安定性評価1と同様な第四高調波によると思われるパターンの痕跡が残った。入力側には何も変化が起こっていない。

安定性評価 3

3番目にflux-grown BBO結晶を用いて、初期に4.4 W(Green 17 W)の第四高調波を発生させて経時出力を測定した。図3-29に第四高調波の経時出力を示す。

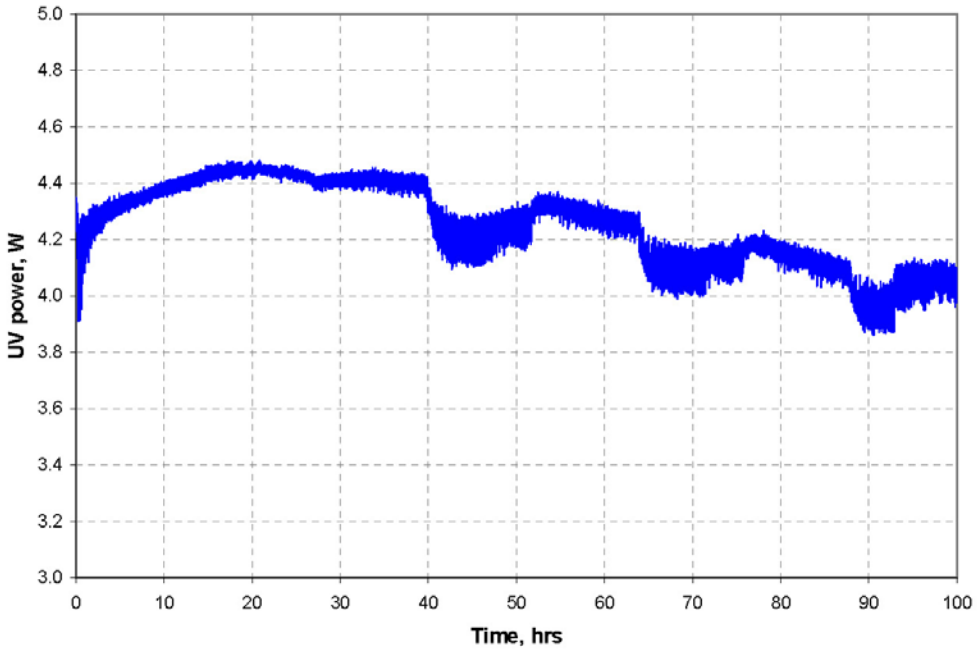


図3-29　結晶長8mmのCZ-grown BBO結晶での262nm出力(~4.4W)の経時安定性(安定性評価3)

第四高調波出力は100時間連続で測定した。安定性評価1,2でも示されたように、第四高調波出力は実験室の空調温度の変動により24時間の周期で +/- 0.15 Wの振幅をしている。ここでも~200-300mWの認識できる第四高調波出力の低下が100時間の動作の後確認された。安定性評価2のCZ-grown BBO結晶と比べ、100時間経過後の出力低下は大きい。

試験後のBBO結晶の出力側の表面には、安定性評価1,2と同様な第四高調波によると思われるパターンの痕跡が残った。入力側には何も変化が起こっていない。

安定性評価 4

4番目に100 時間以上の連続出力で、2 %(標準偏差/平均値)未満の第四高調波を発生出来るピークパワー密度を調査するための経時安定性評価を実施している。出力安定性評価3と同じflux-grown BBO結晶を用いた。第四高調波発生のレイアウトは、図3-26で使用していたwalk-off面に対して垂直に集光するコリメーションレンズを除いてGreenビームを入力している。この時のBBO結晶中のGreenビームサイズは、水平方向で~0.095 mm、垂直方向で~1.9 mmで、ピークパワー密度は49.4 MW/cm^2(1.2J/cm^2)に相当する。このGreenで変換された初期の第四高調波出力は1.5 Wであり、この経時出力を図3-30に示す。ここでも、第四高調波出力は実験室の空調温度の変動により24時間の周期で +/- 0.15 Wの振幅が見られる。しかしながら本試験においては、認識できる第四高調波出力の低下は140時間の間見られていない。

※　淡い水色でハッチングされている領域は空調機の通気をしている時間であり、このとき室温変動が激しいため、第四高調波出力のモニターに影響が出ている。

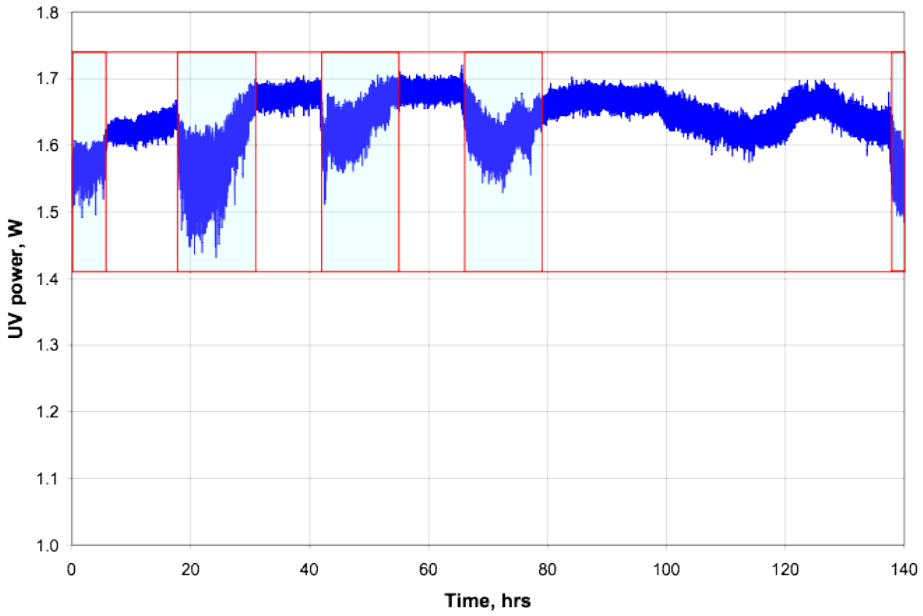


図3-30 結晶長8mmのflux-grown BBO結晶での262nm出力(~1.6 W)の経時安定性(安定性評価4)

試験の後、BBO結晶を取り出し、他の試験同様光学顕微鏡によって入出力表面を観察した。これまで同様入力側の表面には何も観察されておらず、出力側にわずかに第四高調波のビームパターンの痕跡が残っている。これは他の試験で見られた痕跡よりも遥かに弱いものである。

さらに、この最も出力の経時変化がないこの集光方法で入力光を増加させて~3 W (12 kHz)の第四高調波出力で経時出力を測定した。ブレッドボード上に配置した実験系では、周辺温度の影響を受けたため、外部を定温になるカバーを設置している。

出力の測定は、分岐した第四高調波をセンサーによってモニターしつつ、Green発生ユニットでLBO結晶を通過した後の未変換のIRもモニターし、定温に制御しているカバーの温度もモニターしている。

図3-31にLBO結晶を通過した後の未変換のIRの300 hr経時出力変化を示す。これを見ると出力経時安定性は、<0.5％(σ/平均値となっており、十分な安定性を示している。210 - 220 hr付近でデータが途切れているのは計測機の停止があったためである。

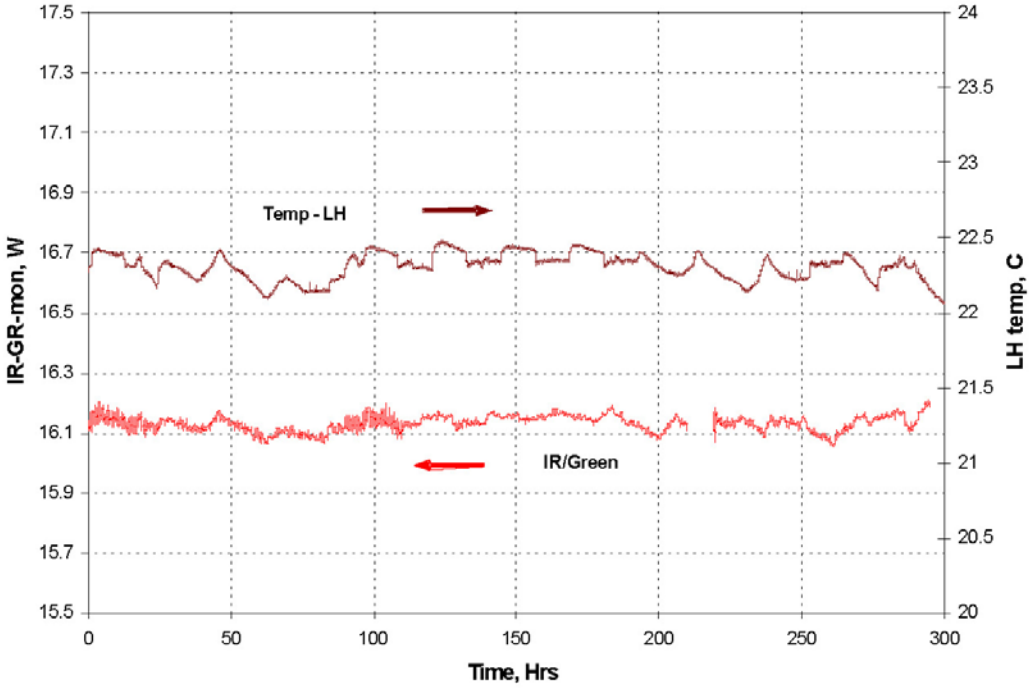


図3-31 LBO結晶を通過した未変換のIR出力と環境温度

次に図3-32に発生した第四高調波を分岐してセンサーで測定した第四高調波の300 hr経時出力を示す。紫色の曲線が第四高調波出力で、これを見ると出力経時安定性は、<0.5％(σ/平均値)となっており、十分な安定性を示している。また、カバーの温度は+/-0.25 ℃で制御できており、第四高調波出力は温度変動に追従せず安定を保っている。

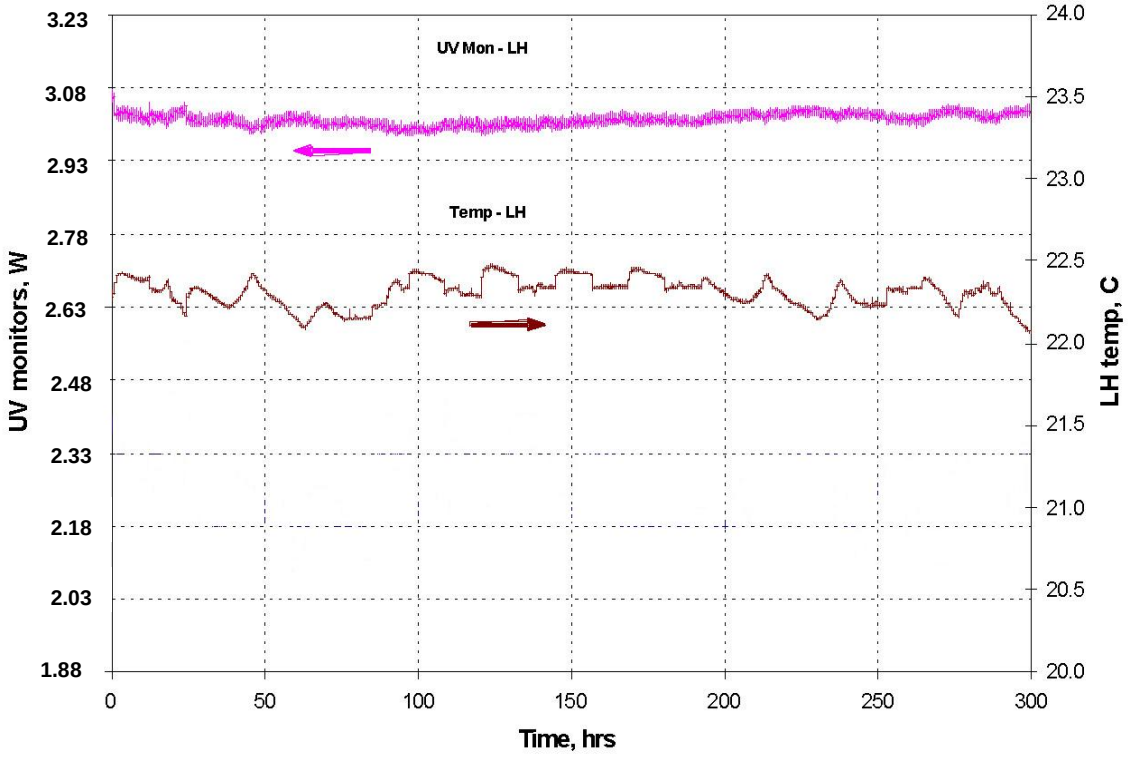


図3-32 262nm, 12kHzの300-hr経時出力安定性

また図3-32の第四高調波の経時出力の測定において測定開始時の第四高調波のビームプロファイルと300 hr経過後のビームプロファイルをそれぞれ図3-33、34に示す。第四高調波出力は300 hrの間一定であったが、ビームプロファイルにおいては変化が見られている。測定開始時の第四高調波ビームプロファイルはVertical、Horizontalともガウシアン分布をしているが、300 hr経過後のそれは、やや湾曲し、Horizontal方向にはサイドローブが現れて品質の悪化を示している。これは、BBO結晶が長時間第四高調波の照射を受け、屈折率の変動を示したためと考えられる。BBO結晶をシフトするとプロファイルは元の形態に回復した。

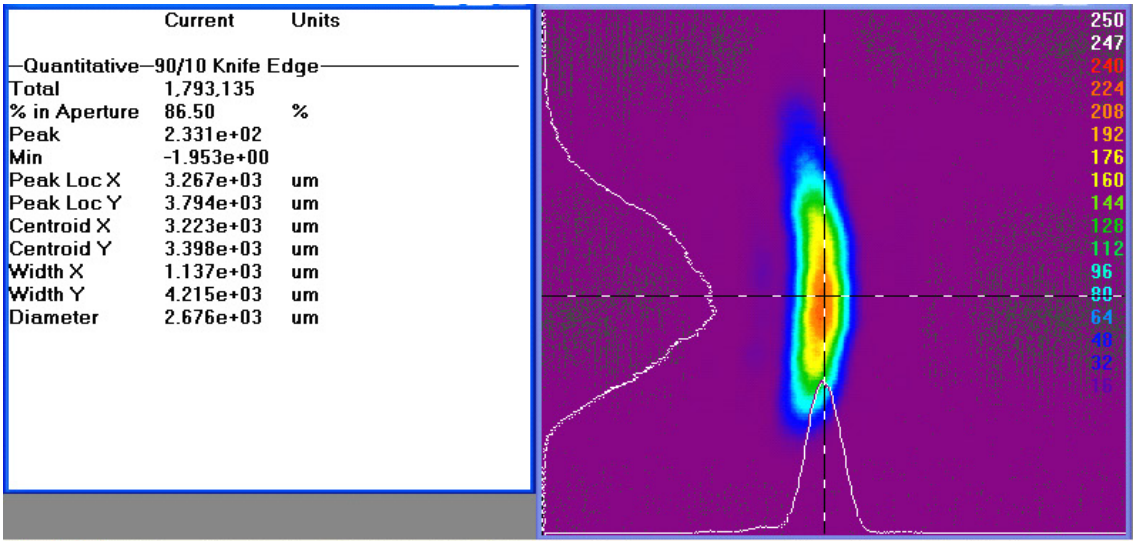


図3-33 BBO結晶から1mでの初期の第四高調波ビームプロファイル

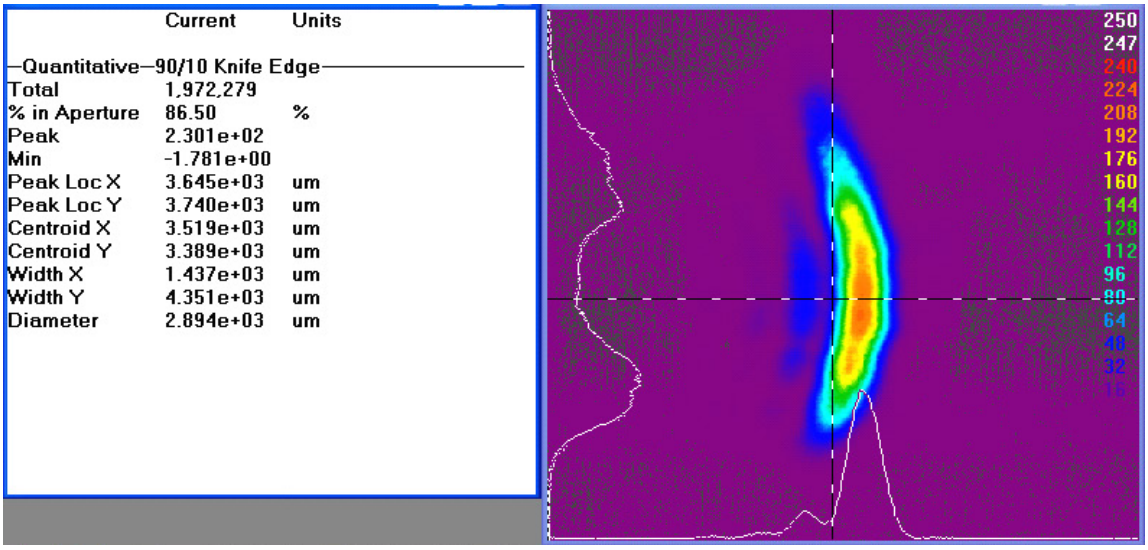


図3-34 BBO結晶から1mでの300時間後の第四高調波ビームプロファイル

第四項 考察

BBO結晶によるNd:YLFレーザーの第四高調波の基本特性についてまとめる。

θ = 47.7° にｶｯﾄされたBBO結晶による第四高調波発生は、次の相互作用によって起こる。

Type Ⅰ (*ooe*): 523.5 nm (*o*:*ordinary*) + 523.5 nm (*o*) => 261.8 nm (*e*:*extra-ordinary*)

BBO結晶に外部から(1) Green (*o*)、(2) 第四高調波(*e*)の2つのビームを入射させたと仮定する。

図3-31にこれらがBBO結晶を伝播する模式図を示す。この図は紙面に平行にwalk-off面があり、2波が伝播する様子を垂直上方から見たものである。Greenは等方的な屈折率をもつためwalk-offを生じないが、第四高調波は入射方向に対して~85.3 mradのwalk-offを生じる。今回の調査で使用したBBO結晶は8 mm長であるから、~0.68 mmのオフセットを生じることになる。

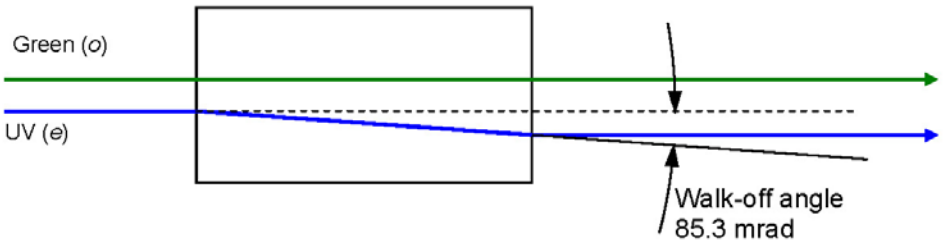


図3-35 BBO結晶中での通常光線(green)と異常光(262nm)のビーム伝播の関係

ここで次の極端な2つのケースを考えてみる。

1) walk-offによるオフセットよりはるかに大きな水平方向のビーム径を持たせながら垂直方向を集光するケース(図3-36)

2）水平方向を集光するケース(図3-37)

上記の２つのケースとも第四高調波はBBO結晶から波長変換によって発生したものとする。1)の場合、walk-offによるオフセットよりもはるかに大きな水平方向のビーム径をGreenは持つから、Greenと第四高調波は強く重なり合う。この方法は、Greenおよび第四高調波に対して非線形吸収もしくは2光子吸収がなければ、今回実施した試験の中で最も波長変換光率が良いはずである。しかしながら、この手法での波長変換は最もうまく行かなかった。これは２章で検討した2光子吸収および2光子吸収が誘起する線形吸収の存在によるものと考えられる。

ボレート系の非線形光学結晶による第四高調波発生の特別な場合において、第四高調波とGreenの線形吸収を無視することができる。しかしながら下記のような２段階の機構によれば、線形吸収を考慮しなければならない。

① 第四高調波励起の高いピークパワー密度の存在において(nsecでmJレベルの第四高調波)、第四高調波の2光子吸収によって欠陥（カラーセンター数）が生成される。このような欠陥はmsecの相対的に短い寿命(τ)を持つ。励起レーザーの繰り返しが低い場合、このような寿命の短い欠陥はパルスの間に完全に減衰される。しかしながら、繰り返しが≥ ~1/τを越えるような値になると、カラーセンターは完全に減衰しないため、その存在は、それ自身の蓄積によって増加し始める。

② ①で生じたカラーセンターは結晶内で局在加熱を引き起こしながら第四高調波及びGreenの線形吸収を生じ得る。また局在加熱が引き起こされる領域は第四高調波とGreenがオーバーラップする領域で決定される。この局在加熱は第四高調波の出力に依存する。

2光子吸収誘起線形吸収のため、第四高調波とGreenが強くオーバーラップする垂直方向の

集光方法は発生する第四高調波の出力に極めて敏感である。

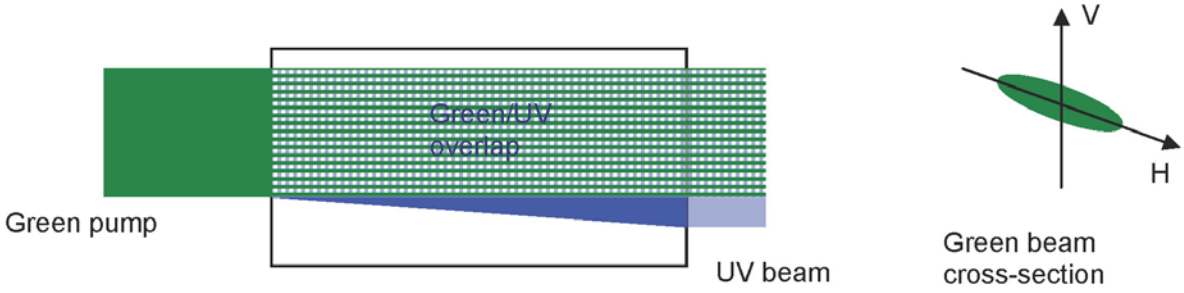


図3-36 BBO結晶におけるWalk-off面に対して平行方向への集光

強い水平方向の集光を行う場合、水平方向のビームサイズは、第四高調波とGreenのオーバーラップを極小にするためにwalk-offにより生じるオフセットよりずっと小さくし続けなければならない。（このオフセット量は、BBO結晶の場合、8 mmの結晶長で0.68 mmである。）このとき垂直方向のビームサイズは望むパワー密度を生じさせるための調整代となる。この方法の最も重要な特徴は、Greenの占める結晶中の体積が第四高調波の占める結晶中の体積に対してずっと小さくなければならない。これを実現することで位相不整合の効果を極小にしながら、Greenと第四高調波がオーバーラップする領域における第四高調波のパワー密度を大きく減じることができる[6]。

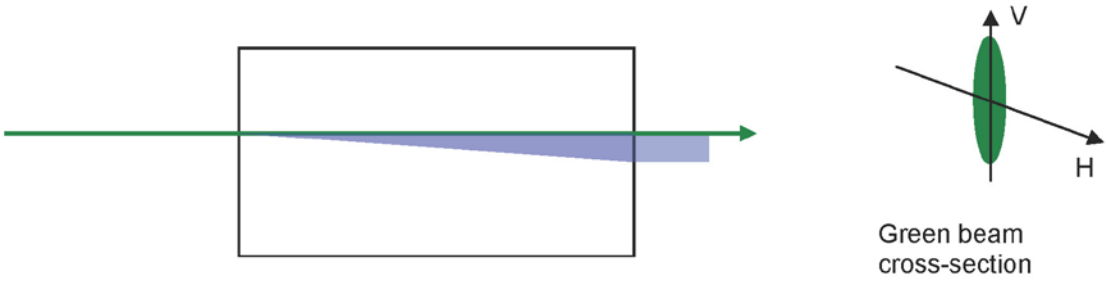


図3-37 BBO結晶におけるWalk-off面に対して垂直方向への集光

このような水平方向の集光方法において第四高調波の出力はほとんど結晶長に比例する。しかしながら不利な点もあり、この方法の不利な点を以下に述べる。

- 発生した第四高調波は非点収差を持つ
- 長い結晶を使って発生した第四高調波は水平方向のM^2が大きくなる

原理的には、結晶中でGreenがコリメートされていれば、より大きな第四高調波出力を得るために非線形光学結晶を長くすることができ、ビーム伝播方向に沿った温度勾配もなくなる。例えば、Greenの水平方向におけるビーム径($1/e^2$)が~100 umであったとすると、そのレイリー領域は~50 mmとなる。BBO結晶中のGreenのビーム径が0.1 mmから10%以上変化しないのであれば、結晶長は~23 mmにすることが出来る。しかしながら第四高調波出力を増大出来る代わりに、水平方向のビーム品質を劣化せざるを得ない(M^2の増大)。

第五項 結論

BBO結晶を使った3-5 Wの第四高調波を発生させるための主な目的を本調査によって果たした。

1) 第四高調波出力および変換効率の向上において、水平方向集光法によって最も良好な波長変換が出来ることが分かった。これを使うことによって出力~5 W、変換効率24 %の第四高調波を得ることが出来る。

ただし、50 時間程度の連続出力で出力の低下が徐々に起こる。

2) 第四高調波出力の飽和を回避する唯一の方法は、BBO結晶の中でGreenと発生した第四高調波のオーバーラップを極小にすることである。

3) 第四高調波出力の経時測定によって以下のことが分かった。

①140時間においては、~1.5-2 Wレベルの第四高調波のビーム品質、出力の劣化がない

②少なくとも100 時間においては、3-4 Wレベルの第四高調波の出力低下は<10 %である。

①の条件を拡張することで100 時間で経時出力低下のない3 W、10 kHzレベルのシステム化が可能と考える。

4) ≧3 W の第四高調波を発生させた際に生じる出力の低下は、BBO結晶の出力側の表面の損傷によるものである。

第三章の参考文献

[1] C. T. Chen, B. C. Wu, A. D. Jiang, and G. M. You: Sci. Sin. B **28** (1985) 235

[2] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. K. Graham, A. Zalkin, “Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate”, J. Appl. Phys. 62, 5 (1987) 1968-1983

[3] L.I. Isaenko, A. Dragomir, J.G. McInerney and D.N. Nikogosyan “Anisotropy of two-photon absorption in BBO at 264 nm”, Opt. Comm. V. 198 p 433-438(2001)

[4] 古宇田光, 桑野康彦, “波長変換用 BBO 単結晶中の光散乱”, レーザー研究, 26, 3 (1998) 261-264

[5] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland: IEEE J. Quantum Electron. **26** (1990) 760

[6] P. F. Moulton, A. Dergachev, G. Masada, I. Sekine, and M. Takahashi, “Wavelength conversion method with improved conversion efficiency”, United States Patent, US7,113,325 B1, Sept. 26, 2006.

[7] M. Takahashi, G. Masada, I. Sekine, M. Cadatal, T. Shimizu, N. Sarukura, C. Byeon, V. Fedorov, S. Mirov, A. Dergachev, and P. F. Moulton: Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 112502.

[8] A. Finch, Y. Ohsako, J. Sakuma, K. Deki, M. Horiguchi, Y. Mori, T. Sasaki, K. Wall, J. Harrison, P. F. Moulton, and J. Manni: in *Advanced Solid State Lasers*, ed. W. R. Bosenberg and M. M. Fejer (Optical Society of America, Washington, D.C., 1998) OSA Trends in Optics and Photonics Series

Vol. 19, p. 16.

[9] U. Stamm, W. Zschocke, T. Schroder, N. Deutsch, and D. Basting: in *Advanced Solid State Lasers*, ed. C. R. Pollock and W. R. Bosenberg (Optical Society of America, Washington, D. C., 1997) OSA Trends in Optics and Photonics Series Vol. 10, p. 7.

第四章　結論

本論文では、$Li_2B_4O_7$結晶及β-BaB_2O_4結晶を用いた安定且つ効率のよい遠紫外線発生に関係する温度、繰り返し周波数に対する影響を明らかにし、これらの影響を低減した波長変換改善の方法をについて述べた。本論文は、以下の四章から構成されている。

第一章では、本研究の背景として、非線形光学結晶によるレーザー波長変換および非線形吸収に関する理論的基礎及び非線形光学結晶を用いた遠紫外線発生における非線形吸収低減による高変換効率化の重要性について述べ、さらに遠紫外線レーザー光応用の工業的意義について述べた。

第二章では、非線形光学結晶LB4の温度及びパルス化された262nmの遠紫外レーザー光の繰り返し周波数に対する非線形吸収特性を測定し、非線形吸収を低減し変換効率を向上させる遠紫外線の波長変換方法を開発したことについて述べた。LB4結晶は、コングルエントで化学量論組成であるため、結晶育成時に取り込まれる不純物が極めて少ない。262nmの線形吸収は0.001cm^{-1}以下であり、電子常磁性共鳴においても有意な測定信号は得られず、その活性種の結晶中の含有量は、10^{-14}～$10^{-15}cm^{-1}$と見積もられたが、これまで明らかにされてこなかった262nmの非線形吸収係数が、室温でのZ-scan法による測定において、2～4cm/GWと非線形光学結晶の中では大きな値で、波長変換の際、高強度の遠紫外光を結晶自身が吸収することが明らかになった。繰返し周波数10kHzから30kHzでの非線形吸収係数は、繰返し周波数の増加につれて大きくなる一方、結晶の温度を200℃まで増加させることによって10～20分の1に低減させることを定量的に明らかにした。高い繰返し周波数における結晶を高温に制御すること及び結晶中を遠紫外線が伝播する際の発熱による屈折率分布の発生を抑制するためにウォークオフ面に対して垂直且つ楕円形に集光する波長変換方法を開発した。60mmのLB4結晶を270℃に加熱することで、有効非線形定数が0.16pm/Vと低いながらも、

30kHzで4.5Wの262nmを変換効率15%で安定に発生させた。

第三章では、非線形光学結晶BBOの温度及びパルス化された262nmの遠紫外レーザー光の繰り返し周波数に対する非線形吸収特性を測定し、非線形吸収を低減し変換効率を向上させる遠紫外線の波長変換方法を開発したことについて述べた。BBO結晶の温度を室温から151℃の範囲で、また繰返し周波数を1kHz及び10kHzで262nmの非線形吸収係数を測定したところ、入射偏光によって結晶温度、繰返し周波数の影響が著しく異なることが明らかになった。$E \perp c$偏光に対しては、温度、繰返し周波数の影響を受けないものの、$E//c$偏光に対しては、結晶温度の増加と共に非線形吸収係数も増加し、10kHzで室温と151℃で2倍となること、$E \perp c$偏光と$E//c$偏光の異方性については、1.5～2倍π偏光の方が大きいことを明らかにした。BBO結晶は、遠紫外線の波長変換では大きなウォークオフ角を持つことが知られており、遠紫外線が伝播する際の発熱による屈折率分布の発生を抑制するのにこの大きなウォークオフ角を積極的に利用するウォークオフ面に対して垂直且つ楕円形に集光する波長変換方法が最良であることが、円形ビームによる集光法及びウォークオフ面に対して水平に集光する方法と比較することで明らかになった。結晶温度50℃、繰返し周波数10kHzで5Wのシングルモードの262nmを変換効率25％で出力し、さらに12kHzで3Wの出力では、300時間以上0.5%以下の出力変動と安定した波長変換方法を開発した。

第四章では、本論文を総括した。

謝辞

本論文に関する研究の遂行および論文の作成にあたり、多くの方々の御指導、御助言を賜りましたことを心より御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、終始御懇切な御指導と御鞭撻を賜りました、大阪大学レーザーエネルギー学センター　猿倉信彦教授に深甚なる謝意を表します。

本論文をまとめる機会を与えて下さり、また御指導と多くの有益な御助言を賜りました、三菱マテリアル株式会社中央研究所所長　黒光祥郎博士、同　副所長　横山隆史氏、同　元副所長　関根一郎氏、同　薄膜材料研究部部長　長田晃博士に深く感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、終始御懇切な御指導と御鞭撻を賜りました、大阪大学大学院工学研究科環境･エネルギー工学専攻専攻長　中村隆夫教授、同　堀池寛教授、大阪大学レーザーエネルギー学センターセンター長　疇地宏教授、同　乗松孝好教授、同　中井光男教授に深く感謝致します。

また、本論文に対し、数々の適切な御教示と御鞭撻を賜りました、Q-Peak Incorporated CTO Peter F. Moulton 博士、同　Alex Dergachev 博士、The University of Alabama at Birmingham Sergey Mirov 教授、Massey University　Marilou Cadatal-Raduban 博士に心より感謝申し上げます。

日頃から終始かわらぬ御指導と御鞭撻を賜っております、大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻　安田秀幸教授、三菱マテリアル株式会社　顧問　木村敏郎氏に心から感謝の意を表します。

本論文執筆手続きにあたり、多大な御尽力を賜りました、大阪大学レーザーエネルギー学センター　瀬戸純子秘書、梅村泰史技術補佐員に心より感謝致します。

日々の研究開発活動に多くの御協力をいただいた、三菱マテリアル株式会社　中央研究所副主任研究員　日向野哲氏、同　中央研究所研究員　久保拓矢博士、その他 OB の方々をはじめ、中央研究所の方々に対して御礼を申し上げます。

最後に両親、妹、普段から私の活動を支えてくれた、妻　久美子に感謝します。

研究業績目録

学術誌発表論文

(1) Masakuni Takahashi, Genta Masada, Ichiro Sekine, Marilou Cadatal, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Clare Byeon, Vladimir Fedorov, Sergey Mirov, Alex Dergachev, and Peter F. Moulton "Reduction of Nonlinear Absorption in $Li_2B_4O_7$ by Temperature- and Repetition Rate-Control", Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 112502

(2) Masakuni Takahashi, Akira Osada, Alex Dergachev, Peter F. Moulton, Marilou Cadatal-Raduban, Toshihiko Shimizu, and Nobuhiko Sarukura "Effect of Pulse Rate and Temperature on Nonlinear Absorption of Pulsed 262-nm Laser Light in β-BaB_2O_4", Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 080211

(3) Masakuni Takahashi, Akira Osada, Alex Dergachev, Peter F. Moulton, Marilou Cadatal-Raduban, Toshihiko Shimizu, and Nobuhiko Sarukura "Improved Fourth Harmonic Generation in β-BaB_2O_4 by Tight Elliptical Focusing Perpendicular to Walk-off Plane", Journal of Crystal Growth. 318 (2011) 606-609

(4) Masakuni Takahashi, Ichiro Sekine, Marilou Cadatal, Nobuhiko Sarukura, Peter F. Moulton, Alex Dergachev, "Reduction of Non-Linear Absorption in Li2B4O7 by Controlling Temperature and Repetition Rate", Advanced Solid-State Photonics 2008, Technical Digest, MC32 (2008)

(5) Masakuni Takahashi, Akira Osada, Alex Dergachev, Peter F. Moulton, Marilou Cadatal-Raduban, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, "Reduction of Thermal Dephasing by Tight Elliptical Focusing Perpendicular to Walk-off Plane Leading to Improved Fourth Harmonic Generation in β-BaB2O4", Conference on Lasers and Electro-Optics 2010, Technical Digest, JWA106(2010)

(6) Masakuni Takahashi, Akira Osada, Alex Dergachev, Peter F. Moulton, Marilou Cadatal-Raduban, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, "Improved Fourth Harmonic Generation in β-BaB2O4 by Tight Elliptical Focusing Perpendicular to Walk-off Plane", The 16th International Conference on Crystal Growth, Technical Digest

学会発表

(1) Masakuni Takahashi, Ichiro Sekine, Marilou Cadatal, Nobuhiko Sarukura, Peter F. Moulton, Alex Dergachev, "Reduction of Non-Linear Absorption in $Li_2B_4O_7$ by Controlling Temperature and Repetition Rate" Advanced Solid-State Photonics 2008, Nara-ken New Public Hall, Nara, Japan, January 2008

(2) Masakuni Takahashi, Akira Osada, Marilou Cadatal, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Alex Dergachev, Peter F. Moulton, "Reduction of Thermal Dephasing by Tight Elliptical Focusing Perpendicular to Walk-off Plane Leading to Improved Fourth Harmonic Generation in β-BaB_2O_4" Conference on Lasers and Electro-Optics 2010, San Jose McEnery Convention Center, San Jose, California, USA, May-19 2010

(3) Masakuni Takahashi, Akira Osada, Marilou Cadatal, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Alex Dergachev, Peter F. Moulton, "Improved Fourth Harmonic Generation in β-BaB_2O_4 by Tight Elliptical Focusing Perpendicular to Walk-off Plane" The 16th International Conference on Crystal Growth, Beijing International Convention Center, Beijing, China, August-9 2010

(4) 矢野雅大、高橋正訓、長田晃、"CZ 法による任意方位における光学用四ほう酸リチウム単結晶の作製と評価"、2007 年春季第 54 回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学相模原キャンパス、2007 年 3 月 27 日

(5) 矢野雅大、高橋正訓、長田晃、“ＣＺ法により作製したＬｉ２Ｂ４Ｏ７単結晶のＸ線トポグラフによる転位評価”、2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会、日本大学理工学部 船橋キャンパス、2008 年 3 月 28 日

特許

登録特許

(1) Ryuichi Komatsu, Tamotsu Sugawara, Masakuni Takahashi, “Single-crystal lithium tetraborate and method making the same, optical converting method and converter device using the single-crystal lithium tetraborate, and optical apparatus using the optical converter device” United States Patent, 5805626A, September-8, 1998

(2) Ryuichi Komatsu, Tamotsu Sugawara, Masakuni Takahashi, “Single-crystal lithium tetraborate and method making the same, optical converting method and converter device using the single-crystal lithium tetraborate, and optical apparatus using the optical converter device” European Patent, 767396, June-18, 2003

(3) Peter F. Moulton, Alex Dergachev, Genta Masada, Ichiro Sekine, Masakuni Takahashi, “Wavelength conversion method with improved conversion efficiency” United States Patent, 7113325 B1, September-26, 2006

(4) 小松隆一、菅原保、高橋正訓、“偏光子の製造方法”、 特許第 003346176 号、2002 年 9 月 6 日登録

(5) 菅原保、小松隆一、高橋正訓、“リソグラフィ用レーザ装置”、 特許第 003617864 号、2004 年 11 月 19 日登録

(6) 小松隆一、菅原保、高橋正訓、“紫外レーザ光用光学材の製造方法”、特許第 003649283 号、2005 年 2 月 25 日登録

(7) 小松隆一、菅原保、高橋正訓、“偏光子とそれを用いたプリズム”、 特許第 003858776

号、2006 年 9 月 29 日登録

(8) 関根一郎、白石浩之、高橋正訓、“波長変換素子および基本波処理方法”、特許第 004211399 号、2008 年 11 月 7 日登録

(9) 小松隆一、菅原保、高橋正訓、“プリズム”、特許第 004211811 号、2008 年 11 月 7 日登録

公開特許公報

(1) 高橋正訓、“半導体レーザ駆動装置及び固体レーザ駆動装置”、特開 2008-172109、2007 年 1 月 13 日公開

(2) 高橋正訓、“ネオジム磁石の加工方法”、特開 2009-000732、2007 年 6 月 25 日公開

(3) 高橋正訓、猪狩俊一、早崎浩、“加工工具の製造方法及び加工工具”、特開 2009-006436、2007 年 6 月 27 日公開

(4) 高橋正訓、猪狩俊一、吉村元仁、“研削砥石の加工装置及び加工方法”、特開 2009-255280、2009 年 3 月 10 日公開

(5) 高橋正訓、日向野哲、“レーザ加工装置およびこれを用いた工具のレーザ加工方法”、特開 2011-121093、2009 年 12 月 10 日公開

(6) 高橋正訓、日向野哲、“レーザ加工装置およびレーザ加工方法”、特開 2011-121094、2009 年 12 月 10 日公開

(7) 高橋正訓、日向野哲、社藤康弘、“チップ型サージアブソーバおよびその製造方法”、特開 2011-124102、2009 年 12 月 10 日公開

(8) 高橋正訓、日向野哲、“レーザ加工装置”、特開 2011-161483、2010 年 2 月 9 日公開

(9) 高橋正訓、日向野哲、“レーザ加工装置およびレーザ加工方法”、特開 2011-177738、2010 年 2 月 26 日公開

(10) 高橋正訓、日向野哲、“レーザ加工装置およびレーザ加工方法”、特開 2011-177781、

2010 年 3 月 4 日公開

(11) 高橋正訓、日向野哲、“レーザ加工方法”、特開 2011-177782、2010 年 3 月 4 日公開

(12) 高橋正訓、日向野哲、“レーザ加工装置およびレーザ加工方法”、特開 2011-189362、2010 年 3 月 12 日公開

(13) 高橋正訓、日向野哲、木村良彦、松本元基、“エンドミルおよびその製造方法”、特開 2012-006134、2010 年 6 月 28 日公開

(14) 高橋正訓、日向野哲、木村良彦、松本元基、“エンドミルおよびその製造方法”、特開 2012-006135、2010 年 6 月 28 日公開

(15) 高橋正訓、日向野哲、木村良彦、松本元基、“レーザ加工装置およびレーザ加工方法”、特開 2012-016735、2010 年 7 月 9 日公開

(16) 高橋正訓、日向野哲、柳田一也、成毛康一郎、猪狩俊一、“炭素膜被覆切削工具およびその製造方法”、特開 2012-091239、2010 年 10 月 23 日公開