紫外レーザー照射に対する石英材料内部損傷しきい値の温度依存性

三上 勝大¹, 本越 伸二², 藤田 雅之^{1,2}, 實野 孝久¹, 高井 正憲³, 宰原 健二⁴, 堀越 秀春⁴

¹大阪大学 レーザーエネルギー学研究センター (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-6)

²(財)レーザー技術総合研究所 (〒550-0004 大阪市西区鞠本町1-8-4)

³東ソー(株) (〒105-8623 東京都港区芝3丁目8番2号)

⁴東ソー・エスジーエム(株) (〒746-0006 山口県周南市開成町4555)

Temperature Dependence of Damage Thresholds in Silica Glasses with UV Laser

Katsuhiro MIKAMI,¹ Shinji MOTOKOSHI,² Masayuki FUJITA,^{1,2}

Takahisa JITSUNO,¹ Masanori TAKAI,³ Kenji SAIHARA,⁴ and Hideharu HORIKOSHI⁴

¹Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

²Institute for Laser Technology, 1-8-4 Utsubo-honmachi, Nishi-ku, Osaka 550-0004

³Tosoh Corporation, 3-8-2 Shiba, Minato-ku, Tokyo 105-8623

⁴Tosho SGM Corporation, 4555 Kaiseicho, Syunanshi, Yamaguchi 746-0006

(Received April 16, 2010)

Laser-induced damage thresholds (LIDTs) in silica glasses at temperature from 123 K to 473 K were measured with a 355-nm wavelength at a 4-ns pulse duration. As the result, LIDT increased with decreasing temperature and the change rates ($\Delta D.T.$) of the LIDT on temperature were almost constant for five samples with different concentrations of impurities.

Key Words: Laser-induced damage, Silica glass, Temperature dependence, Contamination

1. はじめに

高出力レーザーシステムにおける光学素子のレーザー損傷しきい値は、レーザーの出力を制限する極めて重要なパラメータの1つである。レーザー媒質としてのYb:YAGは、100 K以下に冷却することにより4準位として動作し、熱伝導率などの物性が向上する点が着目されている。近年、このレーザー媒質を用いた次世代高出力レーザーシステムの開発が進められている¹⁾。しかし冷却Yb:YAGレーザーのように、光学素子の温度を変化させた場合のレーザー損傷しきい値に対する研究は数少ない。A. A. ManekovはNaCl結晶の内部レーザー損傷しきい値を77 Kから800 Kの温度範囲でNd:YAGレーザー基本波、第二高調波、第三高調波、ルビーレーザーそしてCO₂レーザーを用いて評価を行った²⁾。L. D. Merkleらは石英ガラスとBK7光学ガラスの内部レーザー損傷しきい値を、室温と液体窒素温度においてマルチモードNd:YAGレーザー基本波および第二高調波を用いて評価した³⁾。H. R. Plantanakらは、半導体材料である結晶シリコンのレーザー損傷しきい値の温度依存性をNd:YAGレーザー基本波を用いて298 Kから773 Kの温度範囲で評価している⁴⁾。いずれの研究においても、常温におけるレーザー損傷しきい値より低温では増加し、高温では減少する傾向が報告されているが、完全な機構の解明には

至っていない。

本研究では、試料温度がレーザー損傷機構に与える影響を解明することを目的とする。我々はこれまでに123 Kから473 Kの温度範囲で、石英バルク材料の内部レーザー損傷しきい値をNd:YAGレーザー基本波(波長1064 nm, パルス幅4 ns)により評価を行った⁵⁾。その結果、冷却するに従ってレーザー損傷しきい値は直線的に増加した。また、含有不純物濃度が高いものほどレーザー損傷しきい値は減少するが、顕著な温度依存性を示し、低温では高純度材料と同等のレーザー損傷しきい値を得た。本研究では、これまで評価のなされていなかった紫外レーザー(波長355 nm, パルス幅4 ns)による石英バルク材料の内部レーザー損傷しきい値温度依存性を123 Kから473 Kの温度範囲で評価した。

2. 実験方法

実験配置図をFig. 1に示す。入射するQスイッチNd:YAGレーザーパルス(縦単一モード, TEM₀₀)はλ/2板とポラライザーを使用してエネルギーの調整を行った。入射レーザーエネルギーのモニターは、ビームスプリッターを用いて入射レーザー光の一部を取り出し、予め校正されたバイプラナー光電管を用いてレーザーパルスのピーク電圧値を計測することで行った。第三高調波は2

Fig. 1 Experimental layout of LIDT measurement.

つのKDP波長変換結晶を用いて発生させた。測定サンプルおよび集光レンズ($f=30$ mm)は、冷却時の結露を防ぐために真空チャンバー(真空到達度 ~ 50 mTorr)内に設置した。集光点のレーザースポットサイズはガウス分布 $1/e^2$ で定義し、空气中で測定すると直径 $30\ \mu\text{m}$ であった。測定サンプルは銅製のサンプルホルダーに取り付けた。サンプル表面とサンプルホルダー間に白金測温抵抗体を取り付け温度計測し、液体窒素とシーズヒーターを用いてサンプルホルダーを測定温度で保持することで温度調整を行った。保持する時間は一定とし、熱伝導の式より試料中心部の温度は、測定温度の ± 5 K以内であると見積られた。

本実験でのレーザー損傷しきい値は“N-on-1”テストを用いて決定した。この方式は、照射位置を変えずに入射エネルギーを徐々に上げレーザーを照射するものである。照射毎にレーザー損傷の有無を確認し、レーザー損傷が生じたレーザーエネルギー密度をレーザー損傷しきい値として採用した。レーザー損傷の検出には、(1)プラズマ発光、(2)透過Nd:YAGレーザーエネルギー変化、(3)同軸に通したHe-Neレーザー透過パターン変化の3種類を併用した(Fig. 2)。

測定サンプルには、市販の異なる含有不純物濃度を持つ5種類の石英バルク材料(東ソー・クォーツ(株)製)を用意した⁶⁾。これらのOH基および金属不純物の含有濃度(公称値)をTable 1に示す。ED-A、ED-BおよびESグレードは合成石英である。ED-A、ED-Bグレードは高純

Fig. 2 Example of N-on-1 measurement and damage detections.

Table 1 Concentration of impure materials in silica glass samples.⁷⁾

	Grade	Al	Ca	Cu	Fe	Na	K	Li	Mg	OH
Synthetic silica	ED-A	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<200
	ED-B	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<10
	ES	0.1	0.1	0.01	0.05	0.05	0.05	0.05	<0.01	1000
Fused silica	S	0.7	<0.01	<0.01	0.05	0.3	<0.01	<0.01	<0.01	160
	N	8	0.6	<0.01	0.2	0.6	0.1	<0.01	0.04	200

[ppm]

度であり双方の違いはOH基のみである。ESグレードは紫外域の透過率を向上させるために大量のOH基を有している。SおよびNグレードは熔融石英であり、Sグレードは合成材を熔融したものであり、Nグレードは天然水晶を熔融したものであるため、最も純度の悪い材料である。各サンプルのサイズは $30 \times 30 \times 30\ \text{mm}^3$ であり、対向2面に光学研磨を施した。(平面度 λ , 表面粗さ $< 3\ \text{nm}$)

3. 評価結果および考察

評価結果をFig. 3に示す。各プロットはN-on-1テストを3回行った平均値であり、最大値と最小値をエラーバーで表した。含有不純物濃度の高いサンプルほど、常温におけるレーザー損傷しきい値は低下した。また、冷却するに従って、レーザー損傷しきい値は増加した。この傾向は1064 nm光に対する石英材料内部損傷しきい値の場合と同じである⁵⁾。また、Fig. 3における各直線の傾きを $\Delta D.T.$ とする。この値が大きいほど、Fig. 3の直線の傾きが大きく温度依存性が強いことを示す。Fig. 4は横軸に(a)アルミニウム、(b)ナトリウム、(c)鉄、(d)水酸基の含有不純物濃度、縦軸に $\Delta D.T.$ をとった。Sグレードを除く全てのサンプルで直線の傾きはほぼ同じであっ

Fig. 3 Dependences of laser-induced damage thresholds on temperature in silica glasses. ●ED-A grade, ■ED-B grade, ◆ES grade, ▲S grade and, ▼N grade.

Fig. 4 Relationships between temperature dependence of LIDT and impurities. (a), (b), (c), and (d) are aluminum, sodium, iron, and hydroxyl, respectively.

た. Sグレードのみ違うΔD.T.を示した原因は分かっていない. ΔD.T.が不純物濃度に依らない結果は1064 nm光の場合と異なり, 支配的な損傷機構が異なることを示唆している.

レーザー損傷機構は, レーザーが入射することにより誘電体中に自由電子が生成する過程と, その自由電子がレーザーの光電場で加速され電子雪崩(雪崩イオン化)となる過程に分けられる. 自由電子の生成する過程は, 本研究では波長355 nmの紫外光を用いていることから, 多光子吸収が重要である. P. BraunlichらはNaCl結晶の内部レーザー損傷しきい値をルビーレーザー基本波および第二高調波を用いて測定し, その結果を用いて短パルス・短波長になるほど多光子吸収過程が初期の自由電子生成で重要であることを理論的に説明している⁷⁾. 多光子吸収における自由電子生成量は基底準位の数密度と遷移確率の積で示される⁷⁾. 量子光学において, 単位時間当たりの遷移確率 w_{12} は(1)式で示される⁸⁾.

$$w_{12} = \frac{\pi |\mu_{21}|^2 U_{(\omega_0)}}{3\epsilon_0 \hbar^2} \quad (1)$$

ここで μ は電気双極子モーメント, U は共鳴角周波数 ω_0 の電磁波エネルギー密度, ϵ_0 は真空の誘電率である. 従って, 遷移確率は入射電磁波の共鳴角周波数成分(ω_0)

のエネルギー密度と電気双極子モーメントの2乗に比例する. また, 電気双極子モーメントは電荷量と空間座標で定義されることから, 遷移確率は温度に独立である. 一方, 各準位の電子数密度はボルツマン分布により温度の関数であるが, 石英材料は約9 eVの幅広いバンドギャップを持つことから, 350 °C程度の変化で価電子帯から伝導帯への熱励起はほとんど生じない. 数密度の変化は, 含有不純物が半導体におけるドナーやアクセプタのように振る舞い, 電子の数密度を変化させると考えられる. そのため含有不純物濃度の高い材料ほど温度変化に対して敏感に自由電子生成量が変化するものと考えられる. 事実, 1064 nm光に対する石英材料の損傷しきい値温度依存性では含有不純物が多いものほど急激なΔD.T.の変化を示している⁵⁾. このことを踏まえて考えると, 355 nm光では含有不純物濃度に依らず, ΔD.T.が一定であるという結果が得られたことから, 材料温度がレーザーによる自由電子生成過程へ及ぼす影響は小さく, 電子雪崩の成長過程への影響が大きいと考えることができる.

M. Sparksらは, 理論的にNaCl結晶中のレーザーによる電気絶縁破壊を説明している⁹⁾. その中で, (2)式の電子の輸送方程式と, (3)式の電子の増加が指数関数的であるという仮定が用いられている.

$$\frac{\partial n_{(x,t)}}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

$$n_{(x,t)} = n_{(x)} \exp(\beta t) \quad (3)$$

ここで $n_{(x,t)}$ は空間 x , 時間 t における電子密度, J は電流密度, β は電子雪崩による電子増倍係数である. (2) 式と (3) 式より (4) 式が示される.

$$\frac{dJ_{(x)}}{dx} = \beta n_{(x)} \quad (4)$$

この式より, 微小空間の電流密度の変化は, 電子密度と電子雪崩による電子増倍係数の積であることが表わされる. また, (4) 式の妥当性は Holstein らによってボルツマン方程式より検討されている¹⁰⁾. ここで示されている電流密度は (5) 式で一般に示される.

$$J = n_{(x)} u E + D \frac{dn_{(x)}}{dx} \quad (5)$$

(5) 式の右辺第一項は移動度 u と電場 E で決定されるドリフト電流であり, 第二項は拡散係数 D と電子密度勾配で決定される拡散電流である. (4) 式と (5) 式より, (6) 式が得られる.

$$n_{(x)} u E + D \frac{dn_{(x)}}{dx} = \int \beta n_{(x)} dx \quad (6)$$

この式は, 任意の空間で電子雪崩によって増倍される電子の総数は, ドリフト電流や拡散電流が増えることにより増加することを意味する. Sparks らの報告でも電子の拡散が議論されている⁹⁾. 電子の拡散については (7) 式に示されるアインシュタインの関係式より, 拡散係数は温度に比例して増加することが知られている¹¹⁾.

$$D = \frac{ukT}{e} \quad (7)$$

従って, 温度が増加することによって線形に拡散電流が増加し, 電子雪崩が生じやすくなり, レーザー損傷しき

い値が減少したと定性的に理解することができる. 拡散係数 D 以外の因子の関係は明らかでない. 自由電子密度 $n_{(x)}$, 移動度 u , 電子増倍係数 β に対する, 不純物濃度や温度が与える影響について実験的, また理論的研究を行うことにより, レーザー損傷機構の理解を深めることが必要である.

4. まとめ

本研究では含有不純物濃度が異なる5種類の石英バルク材料に対して, $-150^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ($123\text{ K} \sim 473\text{ K}$) までの温度範囲における内部レーザー損傷しきい値温度依存性を Nd:YAG レーザー第三高調波を用いて評価した. その結果, 低温になるに従いレーザー損傷しきい値は上昇し, ほとんどのサンプルでその変化はサンプルの含有不純物濃度に依らないことを明らかにした. 低温になるに従いレーザー損傷しきい値が増加する温度依存性は, 電子雪崩過程の温度依存性に起因する可能性がある. これは, レーザー損傷機構を解明していく上で重要な結果である.

参考文献

- 1) 河仲 準二, 吉田 陽, 安原 亮, 川嶋 利幸, 菅 博文: レーザー研究 **36** (2008) 549.
- 2) A. A. Manenkov: Natl. Bur. Stand. (U. S.) Spec. Publ. **541** (1978) 455.
- 3) L. D. Merkle and D. Kitritotis: Phys. Rev. B **38** (1988) 1473.
- 4) J. R. Platenak, R. M. Walser, and M. F. Becker: *Damage in Laser materials: 1986*, NIST (U. S.) Spec. Publ. **752** (1987) 216.
- 5) K. Mikami, S. Motokoshi, M. Fujita, T. Jitsuno, J. Kawanaka, and R. Yasuhara: *Proc. SPIE 41th ANNUAL LASER DAMAGE SYMPOSIUM*, Colorado, 2009, **7504** (2010) 75041R-1-5.
- 6) Production Catalog (Tosoh corporation, Ltd., Tokyo, Japan 2008).
- 7) P. Braunlich and A. Schmid: Appl. Phys. Lett. **26** (1975) 150.
- 8) 櫛田 孝司: 量子光学 (朝倉書店, 1981) p. 68.
- 9) M. Sparks, D. L. Mills, R. Warren, T. Holstein, A. A. Maradudin, L. J. Sham, E. Loh, Jr., and D. K. King: Phys. Rev. B **24** (1981) 3519.
- 10) L. H. Holway Jr. and D. W. Frandini: J. Appl. Phys. **46** (1975) 279.
- 11) 電気学会: 誘電体現象論 (オーム社, 1973) p. 211.