波長変換用BBO単結晶中の光散乱

古宇田 光, 桑野 泰彦

日本電気(株) 材料開発センター (〒 216-0033 神奈川県川崎市宮前区宮崎 4-1-1)

Light Scattering in a Wavelength Conversion BBO Single Crystal

Hikaru KOUTA and Yasuhiko KUWANO

NEC Material Development Center, 4-1-1 Miyazaki, Miyamae-ku, Kawasaki, Kanagawa 216-0033

(Received December 4, 1997)

When visible laser light passes through a β -BaB₂O₄ (BBO) single crystal, the Tyndall phenomenon can be observed along the beam path. BBO samples were prepared in three ways: Czochralski (CZ) grown in the x -axis direction, CZ-BBO grown in the SHG ($\theta = 23^\circ$) direction, and flux grown-BBO. The intensity of scattered light in the first samples was significantly lower than in the other two. Intensity distribution measurements with a polarized He-Ne laser show that the intensity of scattered light is determined by the strength of the dipole vibration along the z -axis. Additionally, when the UV laser light (Kr-F Excimer laser: 248 nm 700 mW) passes through the BBO, heat propagation is also observed, which indicates that the some part of the dipole vibration energy from UV light is exciting thermal phonons.

Key Words: β -BaB₂O₄ (BBO), Light scattering, Tyndall phenomenon, Dipole radiation, Czochralski method

1. はじめに

β -BaB₂O₄ (BBO) 単結晶はNd:YAGレーザーの発振する1064nmのTHG(第3高調波発生, 355nm), FHG(第4高調波発生, 266nm)素子として実用化されている。このBBOは殆どがフラックス法(フラックスBBO)で育成されているが¹⁾, 我々は結晶と同じ組成のBaB₂O₄融液から直接引き上げ育成(CZ-BBO)する方法を開発し, 高純度な結晶が短時間で育成可能になった^{2,4)}。しかしBBOに可視域の波長のレーザー光を透過させるとCZ-BBO, フラックスBBOとも結晶中の光路に沿って散乱光が肉眼で観測される。この散乱光は入射するレーザー光, 素子中で発生した変換光の透過ロスとなるため, 特に共振器内部で波長変換を行う場合は散乱光の少ない素子を用いることが望まれる。非線形光学結晶中の光散乱に関してはS. M. ShaprioらがLiNbO₃⁵⁾, 宮澤らがLiTaO₃⁶⁾について詳細に調べており, 散乱体は強誘電体結晶が持つドメインに起因することを報告している。しかしBBOは常誘電体なのでドメインからの光散乱は考え難い。この報告ではBBOの光散乱の特徴を明らかにすることを目的とし, 散乱光強度と育成方法, レーザー入射, 偏光方向との関連を報告する。また紫外レーザー光による光散乱と熱発生の関連を調べ, 光散乱が紫外波長変換中に結晶に及ぼす影響に関して考察する。

2. 実験および結果

2.1 BBO中光散乱の観測

CZ-BBOを異なった条件で育成した時の光散乱特性が変化するかどうかを調べるために, Nd:YAGレーザーの発振する1064nmのSHG(第2高調波発生)の位相整合方位($z(c)$ 軸から 23° 傾いた方位)と $x(a)$ 軸方位で結晶を育成した。化学沈殿法により作製した β -BaB₂O₄粉末原料を白金坩堝中に充填し, 高周波誘導加熱炉で融解してそれぞれの方位に加工した種結晶を用いて引上げ育成を行った⁴⁾。引上げ速度はSHG育成は1mm/hr, x 軸育成は0.5mm/hrで行った。育成した結晶を引上げ方位に垂直な面および結晶の側面である y 面を光学研磨し, 引上げ方位から無偏光の5mWのHe-Neレーザーを透過させ, y 軸方向に散乱された光をポラロイドカメラで観測した。撮影条件は絞り4.5, 露出時間30秒で行った。結果をFig.1に示す。SHG育成BBO(CZ-BBO-S)と比較して x 軸育成BBO(CZ-BBO-a)は光散乱強度が弱く, 育成条件の違いでCZ-BBO中の光散乱強度は変化することがわかる。CZ-BBO-SではHe-Neレーザー光が複屈折のため2本に分かれて進んでいるのが観測されている。

次に育成したCZ-BBOの散乱光を比較するために, x, y, z 軸に沿って $7 \times 8 \times 6$ mmに加工した素子を $8/\lambda$ ($\lambda = 633$ nm)の面精度で全面研磨した試料を用意した。また比較のためにフラックスBBOも同様の仕様のものを2個購入した。 x 軸に沿って5mWの無偏光He-Neレーザーを透過させ, z 軸方向へ垂直に散乱された光をポラロイドカメラで撮影した。露出時間は全て30秒とした。結果をFig.2に示す。CZ-

Fig.1 Light scattering in as-grown CZ-BBO, with non-polarized He-Ne laser (633 nm) beam. (a) Pulled direction is along the SHG ($\theta = 23^\circ$) phase matching direction. (b) Pulled direction is along the x-axis.

Fig.2 Light scattering observed in BBO, with non-polarized He-Ne laser. Input beam is along the x-axis and observation is along the z-axis. (a) CZ-BBO-S. (b) CZ-BBO-a. (c) Flux BBO (1). (d) Flux BBO (2).

BBO-SおよびフラックスBBOの散乱強度は同程度であるが、CZ-BBO-aは他と比較して非常に弱いことが観測されている。またCZ-BBO中の光散乱体は均一に分散しているが、フラックスBBOは光散乱体が不均一に分散している部分があることがわかる。これらの素子の内部を偏光顕微鏡および脈理検査装置で観察したが、光散乱に対応するグレインバウンダリーや脈理、ドメイン等は観測されなかった。尚、輪郭および光軸以外に観測されている散乱光は結晶の測定面に付着していた塵が原因であり、結晶からの散乱光ではない。

2.2 光散乱の異方性

入射するレーザー光の偏光方向および入射方向と光散

乱強度との関係調べるための実験をCZ-BBO-aとCZ-BBO-Sを用いて行った。測定装置の構成をFig.3に示す。5mWの無偏光He-Neレーザーをポラライザーで偏光方向を回転させてBBOの各x,y,zの方位に入射し、レーザービームと垂直方向に散乱された光を $\phi 5\text{mm}$ のアパーチャーを通して高感度パワーメータで測定した。BBOは三方晶系で一軸性の結晶であり、z(c)軸方向以外に入射した光で各軸から傾いた偏光レーザービームは結晶中で互いに直交する常光線と異常光線に分かれて進むことになる。測定結果をFig.4に示す。入射レーザーの偏光角 θ は水平が $0, 180^\circ$ で垂直が 90° で示してある。縦軸はパワーメータで測定された散乱光強度の相対値を示してある。またHe-Neレーザーの出力安定性は $\pm 1\text{dev.}$ である。CZ-BBO-Sではx軸入射でy軸測定(x-y)の場合 $\theta = 90^\circ$ 、すなわちz軸に偏光した場合に最大散乱強度が得られるきれいな曲線が得られている。またx軸入射でz軸測定(x-z)では(x-y)の1/15、z軸入射でx軸測定(z-x)では1/5の光散乱強度が $\theta = 90^\circ$ 付近で得られている。一方CZ-BBO-aではどの場合も $\theta = 90^\circ$ 付近でCZ-BBO-Sの1/15程度の弱い散乱しか観測されず、顕著な偏光方向依存性は観測されていない。またいずれの結晶の場合も $\theta = 0, 180^\circ$ では散乱光は殆ど観測されていない。他の方位に関して実験を行ったところ、x軸とy軸は散乱光強度

Fig.3 Scattered light measurement system.

Fig.4 Scattered light intensity dependence on input axis and polarized angle. (a) CZ-BBO-S. (b) CZ-BBO-a.

に関して殆ど等価であることがわかった。また散乱光を測定するパワーメータの前にアナライザーを設置して散乱光の偏光方向を調べたところ、全てレーザービームと測定方向を含む面に対して縦偏光していた。またフラックスBBOを用いた場合もCZ-BBO-Sと殆ど同じ光散乱特性を示すことを確認した。

2.3 紫外レーザーによる光散乱と熱発生

紫外レーザーによる散乱光のスペクトル、および光散乱強度と結晶の熱発生の関連を調べるため、Kr-Fエキシマレーザー(248nm)を光源に用いて実験を行った。試料にはHe-Neレーザーの散乱実験と同じCZ-BBOを用いた。エキシマレーザーは800Hzで平均パワー710mW、パルス幅20nmでビーム径2mmφの平行ビームを縦および横偏光とし、x, y, z軸方向に入射した。光散乱の波長は入射面と垂直方向からスペクトルアナライザー(分解能1nm)を用いて測定した。また温度上昇はHgCdTeの検出器を用いた赤外線カメラを用い、レーザー入射面のビームの中心位置約1mmφの部分の平均温度を輻射熱により測定し、照射前後の温度差を上昇温度とした。尚、この装置の温度測定精度は±0.1°Cである。試料の違いで散乱光強度に大きな差が見られたx軸方位にz軸偏光した248nm光を入射した場合のy軸方位への散乱光のスペクトルをFig.5に示す。CZ-BBO-aの散乱強度はCZ-BBO-Sの散乱強度の約1/10である。また散乱光の波長は入射波長と同じ248nmにピークを持つが、ピークの肩は長波長側に裾を引いている。

次に紫外レーザーによる温度上昇を調べた結果をTable 1に示す。x軸入射の場合CZ-BBO-Sで光散乱の強かったz軸偏光では1.5°C、光散乱の弱かったy軸偏光では0.6°Cの温度上昇が見られた。一方いずれの偏光方向でも光散乱が弱かったCZ-BBO-aではz軸偏光で0.9°C、y軸偏光で0.5°Cの温度上昇が見られた。また両結晶とも光散乱の弱かったz軸入射の場合はx, y軸のどちらの偏光でも0.4-0.5°Cの温度上昇が見られ、差が殆ど見られなかった。

3. 考 察

3.1 双極子輻射による光散乱

結晶を構成する原子のように光の波長と比べて充分小さい粒子が規則的に配列している場合散乱光は観測されないが、波長オーダー程度の散乱体を含む物質中を光が透過すると散乱体の電子が光の電場によって強制振動を受け、電子が振動双極子を形成して輻射で散乱光を放射する。光散乱はサイズ因子を $\alpha = 2\pi r/\lambda$ (r : 粒子の半径, λ : 光の波長)とすると $\alpha < 1$ の場合はレーリー散乱, $1 > \alpha$ ではミー散乱を示す。レーリー散乱は光の入射方向によらずに等方的な散乱を示し、ミー散乱は α 値が大きくなるにつれて散乱光強度に異方性が生じ、前方散乱が後方散乱に比べて強くなる⁷⁾。BBO中の散乱体は光学顕微鏡等では観測されないこと、肉眼での観測により前方散乱が後方散乱に比べてわずかに強いことから α が1程度、つまりレーリー散乱とミー散乱の間である $r = 0.1\mu\text{m}$ 程度のオーダーの粒子もしくは結晶欠陥等であることが推測される。レーリー

Fig.5 Scattered light spectra from BBO with 248 nm laser beam. Input beam is along x-axis and measurement is along y-axis. Resolving power of wavelength is 1 nm.

Table 1 Heat propagation in BBO with polarized 248 nm laser beam.

Input axis	Polarized axis	Rised Temp. (°C)	
		CZ-BBO-S	CZ-BBO-a
x	y	0.6	0.5
x	z	1.5	0.9
z	y	0.5	0.4
z	z	0.5	0.4

Note: Input power is 710 mW. The accuracy of temperature measurement is ± 0.1 °C.

散乱の場合、散乱体に波長 λ の光が入射したとき、散乱角 θ (入射光線の進行方向と散乱光の間の角)で散乱体から l の距離における散乱光の放射照度 E_θ は次式で表せる。 H は散乱体の誘電率(ϵ)もしくは屈折率($n = \sqrt{\epsilon}$)である。右辺のカッコの中の1の項は入射光と散乱光を含む平面に直角に偏向した成分, $\cos^2\theta$ は平行に偏向した成分を示す。

$$E_\theta = \left(\pi H / \lambda^4 l^2 \right) (1 + \cos^2 \theta) \quad (1)$$

したがって入射光線の方向およびその反対方向($\theta = 0$ or 180°)に散乱される光は偏光しない光となり、入射光と垂直方向($\theta = 90^\circ$)に散乱される光は入射光-散乱光平面に垂直に偏光することを示している⁷⁾。

CZ-BBO-Sの光散乱はx軸方向にレーザー光を入射した場合、z軸偏光では散乱光はy軸方向に強くz軸方向は観測されなかった。またy軸偏光ではz軸方向に弱くy方向は観測されなかった。さらに散乱光はいずれの場合も縦偏光していたことから、散乱光はz軸方向に大きくy軸方向に小さな双極子モーメント($P = D - \epsilon E$, D : 電束密度, E : 電場)からの輻射で発生していることが推定される。x軸入射でz軸偏光の光で励振された双極子からの輻射によるy-z面内の散乱光強度分布および偏光方向の模式図をFig.6に示す。z軸方向にレーザー光を入射した場合はx-y平面内でx軸, y軸偏光とも散乱特性は等価であったことから、x-y平面では等方的な双極子モーメントを持つと考えられる。一方、CZ-BBO-aの場合はどの軸方向に入射しても等方的な散乱光強度が得られたことからx, y, z軸方向の双極子モーメントは殆ど同じ大きさであることが想定される。これらの考察よりBBOは育成条件の違いでモーメントが変化するz軸方

Fig.6 Intensity distribution on the y-z plane for scattered light resulting from dipole vibration along the z-axis. Scattered lights are polarized in the vertical direction from the radiated direction.

向の双極子と、あまり変化しないz,y軸方向の双極子の2種類を持つことが考えられる。結晶軸方位以外の散乱光強度分布を調べるためには宮澤が行った、結晶をロッド状に加工して散乱光を測定する方法⁶⁾が有効である。

3.2 育成方法と光散乱

CZ-BBO-SとCZ-BBO-aは高純度なBaB₂O₄組成原料から育成されており、不純物濃度は数ppm以下と非常に少ない。しかし散乱光強度の特性は違った結果を示した。このことから双極子を形成する散乱体は不純物には関係しておらず、結晶成長の際に生じる格子欠陥や高温相である α 相等の2次核発生等起因する欠陥と関連している可能性が高い。この欠陥の有無がz軸方位に大きなモーメントを持つ双極子の有無と関連していることが考えられる。引上げ方位や引上げ速度等の育成条件を最適化することで、さらに光散乱体を低減したCZ-BBOを育成できると考えている。一方、フラックスBBOはフラックス成分の結晶への取り込みは避けられない⁹⁾。光散乱強度の不均一部分が存在することからも不純物濃度や不純物の偏析が散乱体と関連している可能性が高く、改良は困難であることが予想される。

3.3 紫外光による熱発生と波長変換素子への影響

BBOを用いてNd:YAGレーザーのFHG(266nm)を行う際、結晶中で発生した紫外光が結晶に吸収されて熱を発生する現象(セルフヒーティング)が報告されている¹⁰⁾。SHG(532nm)ではこの現象は生じないこと、248nm、266nmでは2光子吸収でバンドギャップを越えることができること、またBBOは200-2000nmまではフラットな透過特性を示し線形吸収は殆ど無いことから、2光子吸収が熱発生の主要原因であることが推測される。また光散乱の異方性が殆どなかったCZ-BBO-aではz軸方向に偏光させた光の方がy軸方向に偏光させた場合と比較して温度が上昇したことから、2光子吸収の吸収係数はz軸偏光の方がy軸偏光より高いことが考えられる。

光散乱強度の強かったCZ-BBO-Sでz軸偏光入射の場合には温度上昇がCZ-BBO-aよりも1.7倍高かった。これは光散

乱を誘起する双極子振動が熱の発生と関連している可能性を示唆している。Fig.5の散乱光のスペクトル測定の結果、レーザー光の波長よりも長波長側にシフトした波長が観測されている。これがもしラマン散乱やブリュアン散乱等によるストークス光であり、アンチストークス光は観測されないとなると入射光のエネルギーの一部が無輻射過程で結晶を構成している分子の振動や回転にエネルギーを与え、熱フォノンが励振し熱が発生していることが考えられる。しかし微量な不純物や格子欠陥等による発光の可能性も残されており、散乱光と熱発生の関連を調べるためには波長分解能を向上させた詳細なスペクトル解析が必要である。

710mWの偏光した紫外光を用いたところ温度は最大1.5°C上昇したが、無偏光の248nm光を1.46W入射したところ温度は3.3°C上昇した。実際に波長変換を行う場合はレンズ等で集光する場合が多く、結晶中の焦点近傍では表面よりさらに温度が上昇していることが想定される。素子の不均一な温度上昇は屈折率を変化させて位相整合条件やビームプロファイルを崩すだけでなく、熱膨張等による歪み等が経時的な劣化を引き起こす可能性もある。BBOを用いた紫外光発生レーザー装置の信頼性を向上させるためには、散乱光強度をさらに低減して熱発生を抑制することが有効な手段のひとつであると考えている。

4. まとめ

波長変換素子BBO中に存在する光散乱の特性を調べたところ、x軸方位に引上げたCZ-BBOはSHG方位に引き上げたCZ-BBO、フラックスBBOと比較して光散乱強度が低いことがわかった。He-Neレーザーを用いて光散乱特性を評価したところ、育成条件により低減される光散乱はz軸方向に振動する双極子輻射によるものが主であった。紫外レーザーを透過させた場合に発生する熱は2光子吸収と光散乱強度に関連しており、散乱光強度を低減することで熱発生を抑制できることが示唆された。今後さらに光散乱を低減する技術を開発し、信頼性のある紫外用波長変換素子を開発していく。

参考文献

- 1) A. Jiang, F. Cheng, Q. Lin, Z. Cheng, and Y. Zheng: J. Crystal growth **79** (1986) 963.
- 2) K. Itoh, F. Marumo, and Y. Kuwano: J. Crystal Growth **106** (1990) 728.
- 3) H. Kouta, Y. Kuwano, K. Ito, and F. Marumo: J. Crystal Growth **114** (1991) 676.
- 4) H. Kouta and Y. Kuwano: J. Crystal Growth **166** (1996) 497.
- 5) G. E. Peterson, A. A. Ballman, P. V. Lenzo, and P. M. Bridenbaugh: Appl. Phys. Lett. **5** (1964) 62.
- 6) S. Miyazawa and H. Iwasaki: Mat. Res. Bull. **13** (1978) 511.
- 7) 久保田 広, 浮田 祐吉, 曾田 軍太夫: 光学技術ハンドブック (朝倉書店, 1988) p.1112.
- 8) S. F. Lu, M. Y. Ho, and J. L. Huang: Acta Phys. Sinica **31** (1982) 948.
- 9) L. K. Cheng, W. Bosenberg, and C. L. Tang: J. Crystal Growth **89** (1988) 553.
- 10) 加藤 洸: レーザー研究 **18** (1990) 3.