レーザーオリジナル 2

CO₂ レーザーカロリメトリーによる赤外窓材の吸収係数の測定田中嗣彦^{*,**}・山中正宣^{*}・三石明善^{*}

(1978年 8月21日 受理)

Measurement of Absorption Coefficients in Infrared Window Materials by CO₂ Laser CalorimetryHidehiko TANAKA^{*,**}, Masanobu YAMANAKA^{*}
and Akiyoshi MITSUISHI^{*}

(Received August 21, 1978)

The infrared absorption in window materials such as NaCl, KBr, and KCl, which are commercially available in Japan, has been studied by means of the calorimetric technique with a step-tunable CW CO₂ laser. The absorption coefficient at 10.6 μm of NaCl is measured to be $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, which is almost twice of the intrinsic multiphonon absorption. KCl material has the 10.6 μm absorption coefficient of $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, which is about one order higher than the intrinsic multiphonon absorption coefficient of $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. For KBr, the absorption coefficient at 10.6 μm is $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, which is about four order higher than the intrinsic multiphonon absorption of $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. One absorption band at 9.29 μm is observed in KBr. Three different techniques are tried to separate out bulk and surface absorption. This calorimetric technique is used to obtain the dependence of absorption coefficient on the sample's position in an NaCl ingot.

1. まえがき

赤外透明物質は、長らく光学窓材や赤外装置の部品要素として使用されてきている。この限りにおいて、2～3%程度の吸収が存在していても装置の性能にさほど有害ではなかった。ところが、最近の大出力赤外レーザーの出現によって、吸収された熱によるビームの歪み(thermal lensing)や熱応力による破損などが生じない、極度に低吸収の赤外窓材の必要性が生じてきた。現在は、10.6 μm CO₂ レーザー、

5.3 μm COレーザー、2.7 μm HF 化学レーザー、3.8 μm DF 化学レーザー、更にUF₆ 同位体分離用16 μm レーザー等の窓材に適した物質に主眼が置かれている。この辺りの波長域は、多くの絶縁体や半導体において、不純物(半導体では更に自由担体)を完全に除去すれば多音子による微少な吸収¹⁾しか残らない領域である。事実、5.3 μm において報告されている CaF₂ および SrF₂ の最小吸収係数はそれぞれ $5.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ²⁾ および $4.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ³⁾ であり、

* 大阪大学工学部応用物理学教室(〒565 吹田市山田上)

* Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Osaka University (Yamadakami, Suita, Osaka 565)

**現在: シャープ株式会社(〒545 大阪市阿倍野区長池町22番22号)

**Present address: Sharp Corporation (22-22 Nagaikecho, Abeno-Ku, Osaka 545)

多音子吸収の極限として推定されている値 $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ および $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ にかなり近い値である。 $10.6 \mu\text{m}$ あるいは $16 \mu\text{m}$ レーザーの窓材として広く使用されているNaClで報告されている最小吸収係数は多音子吸収の極限值である $1.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ にほぼ到達している。このように、かなり低い吸収係数が得られるようになったのは、新しい結晶作成技術や表面処理技術の進歩に依る所が大きい、その陰の力としての微少吸収測定技術の進歩も見逃せない。吸収測定の方法は、基本的に透過測定、分光放射率(emittance)測定、カロリメトリーの三つに分けられる。Table 1に示したように、通常の使用の場合、 10^{-3} cm^{-1} 以下の吸収係数をさほど困難なく検出できるのは分光放射率測定とカロリメトリーに限られる。本論文では、各種カロリメトリーのうち比較的簡単な装置で行なえる熱電対を用いたレーザーカロリメトリー方式について述べ、国内市販の赤外窓材の吸収係数の測定結果を報告する。

2. レーザーカロリメトリーの測定原理

レーザーカロリメトリーとは、パワー P_0 のレーザー光が測定試料に入射した時、それが試料内を通過する際に吸収されたパワー P_A による試料温度の上昇から間接的に測定し、 P_0 と P_A の比から試料の吸収係数 β を求める測定法である³⁾。入口と出口の比から β を求める従来の吸収測定法では、 10^{-3} cm^{-1} 以下の吸収係数の測定は非常に困難であったのに対し、この方法では $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ のような微少吸収を比較的簡便かつ正

確に求めることができる³⁾。更に、試料表面と内部とで吸収係数が異なっている場合にそれらを分離したり、内部における空間分布を決定することもできる⁴⁻⁷⁾。以下では、まず一般的な内部吸収のみ存在する場合を2. 1. で取り扱い、内部吸収と表面吸収の分離法は2. 2. で述べる。内部吸収に空間分布のある場合の取扱いは複雑であるのでここでは省略するが、以下で述べる方法によって分布を平均化した吸収係数を求めることができる。

2. 1. 一般的な内部吸収のみ存在する場合

測定配置を模式的にFig. 1に示す。一定なレーザーパワー P_0 が試料に入射し、試料の2つの端面A, Bの間で多重反射を繰返す間に P_A なるパワーが吸収され、パワー P_T が透過してくる。試料の光入射面は光学的に平坦で平行に仕上げられ、レーザー光がそれらの面に垂直に通過している。試料の長さ l と屈折率をそれぞれ l, n とする。試料の熱膨張は無視できるものとする。Fig. 1においてレーザー光のようなコヒーレント光の干渉効果を考慮すると、試料の吸収係数 β は P_0 よりむしろ P_T を用いた方が簡単な形で表現できて、次のようになる⁸⁾。

$$\beta = \frac{P_A}{l P_T} \cdot \frac{2n}{n^2 + 1} \quad (1)$$

吸収パワー P_A は試料温度の変化から求めることができる。但し、試料によって吸収されたエネルギーはすべて試料の温度上昇に寄与し、蛍光などのような熱的以外の損失は生じないとする。試料表面から周囲への熱散逸を考慮した場合、レーザーパワーONあるいはOFFによる試料温度変化はFig. 2のようになる。

Fig. 2の三領域におけるエネルギー平衡方式は次のように書ける。

Table 1. State-of-the-art of sensitivities of the various measurement techniques. (after Hordvik²⁾)

Measurement Technique	Routine cm^{-1}	Possible cm^{-1}
Transmission	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-5}$
Emittance	$10^{-4} - 10^{-5}$	$10^{-6} - 10^{-7}$
Thermocouple calorimetry	$10^{-4} - 10^{-5}$	10^{-5}
Photoacoustic calorimetry	$10^{-4} - 10^{-5}$	10^{-6}

Fig. 1. Essential apparatus for the laser calorimetric measurement of absorption coefficient.

Fig. 2. Typical temperature rise and decay curves in a calorimetric absorption experiment.

$$mC_p dT_1 + hS(T_1 - T_0) dt = 0 \quad \text{領域 I (2)}$$

$$mC_p dT_2 + hS(T_2 - T_0) dt = P_A dt$$

$$\text{領域 II (3)}$$

$$mC_p dT_3 + hS(T_3 - T_0) dt = 0 \quad \text{領域 III (4)}$$

ここで、 T_0 は周囲温度であり、 m 、 C_p 、 S はそれぞれ試料の質量、定圧比熱、表面積である。吸収が小さい場合、試料の温度上昇は小さいので、試料表面からの散逸熱量は温度差 $T_i - T_0$ ($i=1, 2, 3,$) に比例し (ニュートンの法則⁹⁾)、その比例定数を hS としている。 h は試料表面と周囲との間の heat transfer coefficient である⁹⁾。式(1)~(4)より、 T_0 が未知であつても β は、

$$mC_p \left[\frac{dT_2}{dt} - \frac{dT_1}{dt} - \left(\frac{dT_3}{dt} - \frac{dT_1}{dt} \right) \left(\frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_1} \right) \right] = \beta l P_r \frac{n^2 + 1}{2n} \quad (5)$$

から求めることができる。特に $T_2 = T_3$ の場合、

$$\beta = \frac{mC_p}{lP_r} \left[\left(\frac{dT_2}{dt} \right)_{\text{rise}} - \left(\frac{dT_2}{dt} \right)_{\text{decay}} \right] \times \frac{2n}{n^2 + 1} \quad (6)$$

となり、これを用いると解析が楽になる。

なお、上式において C_p を用いて β を表わすためには、吸収した熱が短時間で試料全域に広

がるという条件が必要である⁴⁾。それは、レーザーパワー ON 後の短い過渡期 (通常数秒内) を過ぎると単に時間当りの温度上昇率が試料中の到る所でほとんど等しくなるため、単位時間当りに吸収した熱量が $mC_p dT/dt$ に等しいと考えても妥当だからである。したがって、そのためには、試料の熱伝導率が大きく、試料長が断面径に比べてかなり長くなければならない¹⁰⁾。

2. 2. 表面吸収も存在する場合

内部吸収が小さい物質では、表面での吸収が特別な寄与をもつ場合がある。したがって、内部吸収と表面吸収を分離する事は、低吸収の材料を研究する場合に重要である。レーザーカロリメトリーでは、Fig. 1 と同じ測定配置によって、その分離も行なうこともできる。同図において、試料端面 (A 面または B 面) で吸収された熱が側面中央点 C に到達する時間は、ビームが通っている試料の中心軸で吸収された熱が到達する時間より長いことが予想され、その時間差が試料の温度上昇曲線における勾配変化に現われると考えられる。それを示したものが、Fig. 3 である。温度曲線の最初の勾配は内部吸収によるもので、10 cm × 1 cm × 1 cm の KCl 試料の場合約 200 秒遅れて表面吸収を表わす一

Fig. 3. Calculated temperature rise curve for a 10cm long rod of KCl having both surface and bulk absorption. Note a change in slope at about 80 sec. (after Rosenstock *et al.*⁷⁾)

定の勾配が加わる。この曲線は、熱伝導方程式を解いて得られたものであり、定常項と過渡項の和として次のような関数で与えられる⁷⁾。

$$T - T_o = \frac{P}{m C_p} \left[\beta L \left(t - \frac{b^2}{8\alpha} \right) + S \left\{ t - \frac{b^2}{4\alpha} - \frac{\left(\frac{L}{2} \right)^2}{6\alpha} \right\} \right]$$

+ (内部吸収による過渡項) + (表面吸収による過渡項) (7)

ここで、 T 、 t はそれぞれ温度と時間である。 T_o は周囲温度、 β は内部吸収係数、 S は二つの端面で吸収する割合、 L 、 b 、 m 、 C_p 、 ρ 、 k はそれぞれ試料長、半径、質量、比熱、密度、熱伝導であり、 α は $\alpha = k / C_p \rho$ で表わされる熱拡散係数 (thermal diffusivity⁹⁾) である。式(7)の過渡項は、定常項の示す一定勾配の領域の間の滑らかな移行を担うものであり、指数関数であるため時間 t が大きくなれば消えてしまう。

したがって、それぞれの過渡状態が過ぎれば、式(7)はそれぞれ

$$T - T_o = \frac{P}{m C_p} \begin{cases} \beta L \left(t - \frac{b^2}{8\alpha} \right), & 0 < t < t_o, \\ \beta L \left(t - \frac{b^2}{8\alpha} \right) + S \left(t - \frac{b^2}{4\alpha} - \frac{\left(\frac{L}{2} \right)^2}{6\alpha} \right), & t > t_o \end{cases} \quad (8)$$

となる。ここで t_o は試料端面からの熱が側面中央にまで到達する時刻である。また、 b^2 は L^2 に比べて小さいとして無視している。これより、初期 ($0 < t < t_o$) の勾配を測定することによって内部吸収を求め、これと次期 ($t > t_o$) の勾配の差から表面吸収を求めることができることがわかる。

3. 実験装置と試料準備

実験配置の全系を Fig. 4 に示す。CO₂ レーザの出力ビームは ZnSe ビームスプリッターによって二光束に分けられ、一方は出力安定性を常時監視するために設置された熱電堆パワー

Fig. 4. Experimental setup for laser calorimetric measurement.

メータで受けられ、他方はシャッター及びARコート付のZnS_e レンズ (f=38.1cm) を通して、カロリメータ内の試料に絞り込んでいる。試料とCO₂ レーザービームのalignmentのために、He-Ne レーザービームを前述のビームスプリッターより反射させてCO₂ レーザービームに一致させている。用いたCO₂ レーザー出力は約2~5 Wで、1時間に数%以内で安定である。

試料を格納するカロリメーターは、内部の温度安定性を良くするためにアクリル板で構成されており、まわりを発泡スチロールで覆っている。試料のalignmentをやりやすいように、これ全体をボルトで上下動できる真鍮製ベンチの上に載せている。カロリメータ内と外部との空気の流通を避けるために、ビームが入出射する部分にはKCl窓をはめ込んである。測定の迅速性を図るために、カロリメータ内は真空にしているが、真空に引いても引かなくても、温度上昇と下降から正しく評価した吸収係数はほぼ同一の値となることが示されている¹¹⁾。試料棒は、カロリメータ内の二つのアクリル台の間に渡した2本のナイロン糸(0.2mm径)の上に載せている。これは、周囲との接触面積をできるだけ小さくするためである。通常の震動の影響はほとんどない。

試料表面の温度を測定するため、微量のシアノアクリレート系接着剤(例えばアロンα等)を熱電対の先に付けて、試料の側面に直接あるいは側面にAlをスポット蒸着した上に接続した。この接着剤は赤外域で透明であり、接着速度が速く、アセトンによって楽に剥すことができて便利である。他にAgペーストでの接着も試したが、接着力が弱く、熱的接触度も劣るようである。Agペーストの方が10~20%温度上昇率が低い場合が多かった。ただ、この問題は接着時の偶発性に依る所も大きく、一概には結論づけられないかもしれない。結局は、何回か接着を変えて測定を行ない、最も温度上昇を大きく測定した結果を採る方法しかないと思われる。試料表面にAl蒸着したのは試料表面及び内部からの散乱光が直接熱電対の先に当たる

のを防ぐためであるが、試料端面が十分に平坦になっている限り必要なかった。なお、KCl窓からの散乱光を防ぐために、試料前後には遮光板を置いておく必要があった。熱電対は0.1mm径の銅-コンスタンタン-銅という順に溶接したものを用い、一方の接点を試料表面に付け、他方の接点(参照接点)は、同じカロリメータ内に置いたグリースの中に埋め込んだ。このグリースは、試料温度に近く、温度安定性の良いものが必要である。この参照接点に対する試料の微小温度変化によって生ずる起電力を低雑音前置増幅器で増幅し、チャートレコーダーで記録している。試料透過後のレーザー出力は、KCl窓を通過した後、Coherent Radiation 201 パワーメーターで測定し、KCl窓での反射を考慮して補正している。このパワーメーターは、我々の試作した水カロリメーターで較正した結果、カタログ値通り、±5%以内の精度を持つことがわかっている¹²⁾。KCl窓はエタロン効果を避けるために楔形に研磨してある。

測定試料は、国内市販のNaCl, KCl, KBrの三種の赤外窓材を断面1cm×1cm、長さ3~5cmの直方体に劈開したものを用いた。レーザー光の通過する端面は、目的に合わせて、劈開面、水とエチルアルコールの混合液での研磨面、HCl化学処理面を用意した。NaCl, KCl表面のHCl化学処理は次のような手順で行なった。まず、劈開によって平行な端面にする。この状態では、大抵の表面にステップが残り、これが吸収測定の誤差原因となるので、これがなくなって平坦になるまで水とアルコールの混合液で研磨し乾燥させる。水を混ぜるのは、アルコールだけでは研磨速度が遅く、研磨中に無理な力をかけがちになるからである。これによって、研磨剤では得られない柔かい研磨が可能となり、表面に対する打撃が少ない。だが、このままでは表面に木目状の縞が残っていることが多く、水の吸着分子もついている。このあと、HCl溶液に試料端面を液面に平行に浸し、2Hz程度の周期で面に垂直に揺り動かしながら約20分間処理する。HCl溶液は、NaClの場合、濃

度28%に薄めて、KClの場合は36%のものを
用いた。薄く劈開した試料での電気マイクロメ
ーターによる実測の結果、上記の条件でそれぞ
れ $3\mu\text{m}/\text{min}$ (NaCl), $5\mu\text{m}/\text{min}$ (KCl)
の速度で溶解することが判明している。HCl
処理後、エチルアルコール中で洗浄し、急速な
温風（ドライヤーを使用）で乾燥させて完了す
る。KBrの場合、劈開面にステップの残る率
が高かったが、良好な表面処理法を見出せな
かったので、比較的良好な劈開面を用いた。

4. 実験結果と考察

4.1 吸収係数のスペクトル

CO₂レーザー波長可変域 $9.2\mu\text{m}\sim 10.8\mu\text{m}$
における吸収係数の測定結果を、NaCl, KBr,
KCl 試料についてそれぞれ Fig. 5, Fig. 6,
Fig. 7 に示す。波長 $10.2\mu\text{m}\sim 9.7\mu\text{m}$ の範囲
はレーザーの発振しない領域である。図中の実
線は、これより長波長域で過去に測定されたデ
ーターから推定され、多音子吸収の理論からも

Fig. 5. Absorption spectrum of NaCl at CO₂ wavelengths. The straight line shows the estimated multiphonon intrinsic absorption.

予想される極限を示したものである。多音子吸
収には $\beta(w) \propto e^{-w/w_0}$ の関係があり、例えば
KClでは $w_0 = 50.8\text{cm}^{-1}$ である¹⁾。測定はすべ
て室温で行なった。

(A) NaCl (Fig. 5)

試料 No. H-1 (端面は劈開面)の吸収係数
は、短波長になるにつれて単調に減少しており、
多音子吸収の傾向に類似している。しかし、短
波長になるにつれて多音子吸収の極限との開き
は大きくなっている。この開きの原因はまだよ
くわからない。また、 1030cm^{-1} あたりにブロー
ドなピークがあるようである。試料 No. H-1
をHCl 化学処理した No. H-1-Pでは、測
定全波長域において値が下っており、特に 1030cm^{-1}
のピークはほとんど姿を消している。このこと
から、 1030cm^{-1} 付近に試料表面に何らかの
外的吸収要因が加わったものと考えられる。
試料 No. H-1の場合、 $9.4\mu\text{m}$ 帯において温
度上昇曲線に表面吸収の存在を暗示する勾配
変化(2.2. 参照)が見られたが、試料
No. H-1-Pの場合は全く見られず、No. H-
1-Pのデータはほとんど内部吸収を示すもの
と考えられる。試料 No. M-1 (端面は劈開面)
の吸収係数は、試料 No. H-1あるいは多音子
吸収極限に比べて非常に大きい。これは、この
試料がレーザー窓として使用中に大出力レーザ
ー光によって破壊された結晶の一部分であり、
内部に大きな外的吸収要因(多分子不純物)
が存在するためと考えられる。この試料の温度
上昇曲線には勾配変化は観測されず、ほとんど
内部吸収を示しているものと考えられる。 $10.6\mu\text{m}$
において報告されている過去の最低値は、
 $1.3 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ であり¹⁾、ほぼ多音子吸収の極
限に達している。No. H-1-Pはこれの2倍、
No. M-1は10倍程度大きい結果となっている。

(B) KBr (Fig. 6)

測定は、試料 No. H-1 と No. H-2 につい
て行なった。KBr は吸湿性が非常に強く、除
湿室(湿度45%以上)でアルコール研磨しても、
大きな表面吸収をもたらす、温度上昇曲線に著
しい二次勾配が表わされた。図中のデータは

Fig. 6. Absorption spectrum of KBr at CO₂ wavelengths. One absorption band at 1076 cm⁻¹ (9.29 μm) was observed.

すべて比較的表面吸収の少ない劈開面に対するものである。どちらの試料の吸収係数も多音子吸収極限より3～4桁大きく、短波長になるほどその開きは大きくなっている。試料 No. H-2 については、9.2～9.6 μm の波長域において日を改めて3回測定を行ない、1076 cm⁻¹ に吸収ピークの存在を発見した。更に、No. H-1 においてそれを再確認した。このピークは NaCl や KCl には存在せず空气中に多く存在する水蒸気の吸収ピークにも一致しないことから、測定条件に依るものではなく、この KBr 試料自身のものであると断定した。ただ、試料 No. H-1 と No. H-2 は同じ環境で作られたものであり、他の環境で作られたものと比較してみなければ KBr 一般に混入しやすい不純物に依るものかどうかは不明である。この点は今後更に解明する必要がある。なお、KBr における 1076 cm⁻¹ のピークは他にこれまで報告されていない。10.6 μm における過去の最低値は 8.9×10^{-5} cm⁻¹ であり、多音子吸収極限と比べると、この結晶の高純度化の困難さをよく物語っている。

る。

(C) KCl (Fig. 7)

試料 No. H-1 (端面は劈開面) と No. H-1-P (HCl 化学処理面) のデータは今回測定したもので、試料 No. B-13 のデータは、米国 NRL において特殊な製法 (Reactive Atmosphere Processing) で作られた高純度のサンプルについて報告されたものである⁴。今回の測定結果は、多音子吸収極限に比べて1桁ないし2桁大きい値になっており、短波長になるにつれてその開きは大きくなっている。吸収の比較的大きなサンプルを spectrophotometer で定した結果、1020 cm⁻¹ 付近にブロードな吸収バンドがあることが報告されており¹¹、今回の結果にもその傾向が見られる。その報告では、この吸収バンドを酸素の含有濃度と関連づけ、質量分析器で測定した酸素濃度と分光器で測定した吸収係数が比例しているというデータをあげているが、明確には結論づけられていない。試料 No. H-1 の劈開面を HCl 化学処理した No. H-1-P では、10.4 μm 帯で 1/2 ～ 1/3

Fig. 7. Absorption spectrum of KCl at CO₂ wavelengths.

に、 $9.4\mu\text{m}$ 帯で約 $1/10$ に値が下った。このことは KCl の吸収には、表面吸収が大きく寄与していることを示しており、 $10.4\mu\text{m}$ 帯より $9.4\mu\text{m}$ 帯の方がその寄与が大きいという結果になっている。試料 No. H-1-P では温度上昇曲線に勾配変化はなく、ほとんど表面吸収はないと考えられる。試料 No. H-1-P と No. B-13 の吸収係数が、 $9.4\mu\text{m}$ 帯においてほぼ一致しているのに対し、 $10.4\mu\text{m}$ 帯では値に開きがある。この二つの試料は結晶成長の環境が全く異なり、混在する不純物が質的にも量的にも違うので、単純な比較はできないが、興味ある現象である。 $10.6\mu\text{m}$ における過去の最低値は $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ であり、ほぼ多音子吸収の極限に達しており、国内製赤外窓材の高純度化が更に望まれる。

4.2 内部吸収と表面吸収の分離

先に述べたように、NaCl および KCl 試料の表面を HCl 化学処理することによって、全吸収係数がかなり減少した。それと同時に、処理前には上昇曲線に二次勾配が現われ、レーザー OFF 後も試料端面から遅れて到達する熱のために温度が上昇し続けるという二つの現象が生じたのに対し、処理後にはその両現象共に消滅した。定性的に言って、この両現象は表面吸収の大きな試料について普遍的であると思われる、この有無は表面吸収の存在を判定する規準として有用である。

内部吸収と表面吸収を更に定量的に分析するため、三つの方法を試みに用いた。まず第一に、試料長 L の関数として吸収係数 β を測定する方法を試みた。内部吸収係数を β_s 、表面吸収を S とすると、全吸収係数は、

$$\beta L = \beta_s L + S \quad (9)$$

と表わされるので、 L の関数として βL をプロットすると、その直線の傾きから β_s が求まり、 $L=0$ における切片から S が求まる。Fig. 8 は、試料 No. H-1-P を 5cm 、 3cm 、 1cm の長さに順次劈開し、それぞれの端面を同じように HCl 化学処理して測定を行なった結果を示

Fig. 8. Fractional power absorbed as a function of length for KCl at wavelengths of 10.70 , 10.55 and $9.52\mu\text{m}$.

している。Fig. 8 のデータを最小二乗法を用いて処理して得られた β_s と S の値を Table 2 に示す。 β_s の値は、約 20% の誤差範囲内で決定され、ほぼ信頼できる値となっている。 $9.4\mu\text{m}$ 帯と $10.4\mu\text{m}$ 帯とでは、ほとんど相違はない。一方、 S の値は約 80~140% も誤差があり非常に不確定である。ただ、 $9.4\mu\text{m}$ 帯での値が $10.4\mu\text{m}$

Table 2. The values of bulk (β_s) and surface (S) absorptions obtained from Fig. 8.

	wavelength	$\beta_s (\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	$S (10^{-4})$
---△	$9.52\mu\text{m}$	5.4 ± 1.4	6.1 ± 4.9
---○	$10.55\mu\text{m}$	6.1 ± 1.3	3.2 ± 4.5
—●	$10.70\mu\text{m}$	5.6 ± 1.3	3.9 ± 4.5

帯での値に比べて大きいという傾向は見られ、9.4 μ m 帯の方が表面吸収の寄与が大きいという前節の結果を裏付けている。S の値にこれほど大きな誤差が生ずる原因は、試料長を変えた場合の表面処理の効果がそれぞれ異なったためと考えられる。HCl 表面処理によって生ずる効果は、現在の所はほとんど受動的でしかなく、これを一定に制御するのは困難である。したがって、この方法は内部吸収のみを定量的に決定する方法として用いることができると考えられる。

次に、同じ一つの試料で β_s と S とを分離する方法として、温度上昇曲線の勾配変化から、2.2. の式(8)を用いて分離する方法(勾配変化法¹¹⁾)と、試料側面の両端と中央における温度上昇の違いから分離する方法(三点温度差法¹²⁾)を試み、その比較を行なった。前者の方法は2.2. を参照して頂きたい。後者の方法は、試料の両端と中央の温度差がレーザー ON した後しばらく増大し、そのうち一定になった時の値 ΔT_1 , ΔT_2 から両端面における吸収を求める方法である。 ΔT_1 , ΔT_2 はそれぞれ入射端、出射端と中央との温度差である。 ΔT_1 , ΔT_2 と両端面における表面吸収エネルギー Q_1 , Q_2 との間には、

$$Q_1 = (3\Delta T_1 + \Delta T_2) kA/L \quad (10)$$

$$Q_2 = (\Delta T_1 + 3\Delta T_2) kA/L \quad (11)$$

の関係があり、 Q_1 , Q_2 との両端面における吸収 S_1 , S_2 との間には、

$$Q_1 = S_1 P_T \frac{n^2 + 1}{2n} \quad (12)$$

$$Q_2 = S_2 P_T n \quad (13)$$

の関係がある¹³⁾。ここで、 k は熱伝導率、 A は試料の断面積であり、それ以外は前出の通りである。これらの関係を用いて、 ΔT_1 , ΔT_2 より S_1 , S_2 を求め、これを全吸収係数 β より β_s を求めることができる。Fig. 9 に、この二つの方法によって得られた β , β_s , S の値を示す。試料は、端面を水とアルコールの混合液で研磨

Fig. 9. The comparison of two methods separating bulk and surface absorption. One (.....) is to estimate the slope change of thermal rise curve. The other (---) is to measure the temperature difference between end surfaces and center of the sample.

したものを用いた。勾配変化法に比べて三点温度差法では S が大きく観測されているが、波長依存性の傾向は 1031cm^{-1} を除いて一致している。即ち、 β_s は $10.4\mu\text{m}$ 帯より $9.4\mu\text{m}$ 帯の方が小さくなり、逆に S は大きくなっている。この傾向は、HCl 化学処理前後における全吸収係数の変化を支持するものである。図中の三点温度差法による β_s のデータに付ける誤差棒は、三回の測定における誤差範囲を示している。測定の毎に通常 S は変化するかもしれないが、 β_s がこれほど変化するとは考えられないので、これは測定誤差によるものであることは明らかである。このように三点温度差法の再現性が悪い理由は次のように考えられる。一つには、この方法ではレーザーを10分間以上照射しておかねば

ΔT_1 , ΔT_2 が一定にならないため, その間に試料の環境が大きく変動しやすく, それが測定ごとに違うためである。また, 1 分間以上の測定では, 試料表面からの熱散逸が無視できないのにもかかわらず, 式(10), (11)はそれを無視した理論から導出されたものであり, その式を適用するのに無理があるためと考えられる。これらの対策は, カロリメーター内を真空にして, 試料の熱伝達係数をできる限り小さくするしか他にないと思われる。一方, 勾配変化法は再現性も良く, かなりの精度で内部吸収と表面吸収との分離が可能であるが, できれば10cm以上の試料長が望ましい。そうすると, 簡単に迅速かつ信頼性の高い値が得られると思われる。5 cmの長さでは二次勾配が現われるのが早すぎて, 一次勾配と分離しにくいという難点がある。

4.3 NaCl インゴット中の吸収係数の空間分布の測定

吸収の小さな材料開発に対する手がかりの一つとして, 同一インゴットにおける吸収係数の空間分布を調べた。測定試料は, 一つのインゴットの8ヶ所から抽出した約5 cm×1 cm×1 cmのNaCl 試料である。試料端面は機械的に鏡面研磨してある。測定はCO₂ レーザーの10.6 μm P(20)分枝と9.6 μm P(20)分枝の二波長において行なった。Fig. 10に実験結果を示す。一つのインゴット中の位置に関して, 吸収係数に著しい差が見られる。インゴットの最下端を除けば, 上になるほど吸収係数が大きくなっている。横方向にはあまり顕著な差異は見られない。これをもっと細分化して実験することによって, 結晶成長における不純物の動向なども探ることができると思われる。また, インゴット全体において, 9.6 μm に比べて10.6 μmの方が吸収が大きいというNaCl の一般的傾向に一致した結果になっている。この測定によってレーザーカロリメトリーを用いてこの程度までの吸収係数の比較が可能だという良い例証が得られた。

10.6 μm CO₂ レーザーパルスによる損傷実験も併わせて行なわれた結果, 表面損傷は吸収係数に無関係にある一定のパワー密度以上になる

18.1 (12.7~13.3)	18.7~19.0 (11.8)	24.0~25.5 (15.0)
6.6 (4.4~4.9)	5.7~5.9 (4.4)	6.2~6.5 (4.5)
2.6~3.2 (1.6~2.2)	(×10 ⁻³ cm ⁻¹)	
7.9~8.6 (8.1)		

Fig. 10. Dependence of absorption coefficient on the sample's position in half of an NaCl ingot at 10.59 μm and at 9.55 μm in parentheses.

と生じ, 吸収係数が約1×10⁻² cm⁻¹以上になると内部損傷も伴うことがわかっている。¹⁴⁾

5. むすび

波長可変CM CO₂ レーザーを用いたレーザーカロリメトリーによって, 国内市販の赤外窓材NaCl, KBr, KCl の9.2 μm~10.8 μmにおける吸収係数を測定した。NaCl の場合, 多音子吸収レベルの上に1~1.5×10⁻³ cm⁻¹ 程度の一様な外的吸収レベルが加わった形になっている。KBr とKCl の場合は, 多音子吸収極限はもとより米国での最小値と比べても1桁程度大きい結果となった。共に結晶作製における改良が望まれる。また, KBr の表面処理の開発が望まれる。NaCl とKCl の表面を化学処理することによって全体の吸収係数が下ることから, 表面吸収の効果を重要視して, 内部吸収と表面吸収の分離を三種類の方法によって試みた。それぞれ問題点をかかえているが, 勾配変

化法が最も再現性が良く、信頼性が高いと思われる。しかし、試料長が10cm以上でないと精度が悪いのが難点である。より改善された分離技術の開発が望まれる。NaCl イングット中の吸収係数の空間分布を調べるのにレーザーカロリメトリーを利用した。その結果、インゴット中の縦方向にかなりの吸収係数の変化が生じていることがわかった。今後の問題点としては、更に低い吸収係数を測定するために、細かい点（例えば、散乱の問題、熱電対の参照接点の温度安定性、熱散逸の問題、熱電対の接触度など）を洗い直す必要があるだろう。

謝 辞

本研究遂行にあたり、試料を提供して下さり、そのうえ種々の御便宜及び御援助をいただいた大阪大学レーザー核融合研究センターの山中千代衛教授・中井貞雄教授・望月孝晏助教授・的場幹史氏に深く感謝いたします。さらに、試料の一部を心よく提供して下さった堀場製作所にもあわせて深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) T. F. Deutsch: J. Elec. Materials 4 (1975) 663; 三石明善: レーザー研究, 6 (1978) 3.
- 2) A. Hordvik: Appl. Opt. 16 (1977) 2827.
- 3) L. Skolnik: in "Optical Properties of Highly Transparent Solid", S. S. Mitra and B. Bendow, Eds. (Plenum, New York, 1975) p. 405.
- 4) M. Hass, J. W. Davisson, P. H. Klein, and L. L. Boyer: J. Appl. Phys. 45 (1974) 3959.
- 5) M. Hass, J. W. Davisson, H. B. Rosenstock, and J. Babiskin: Appl. Opt. 14 (1975) 1128.
- 6) H. B. Rosenstock, D. A. Gregory, and J. A. Harrington: Appl. Opt. 15 (1976) 2075.
- 7) H. B. Rosenstock, D. A. Gregory, and J. A. Harrington: Appl. Opt. 16 (1977) 2837.
- 8) R. Weil: J. Appl. Phys. 41 (1970) 3012.
- 9) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger: "Conduction of Heat in Solids," (Oxford U. P., London, 1975).
- 10) K. I. White and J. E. Midwinter: Opto Electronics 5 (1973) 323.
- 11) E. Bernal G.: Appl. Opt. 14 (1975) 314.
- 12) 田中嗣彦, 山中正直: レーザー研究 6 (1978) 188.
- 13) P. A. Miles: Appl. Opt. 16 (1977) 2897.
- 14) M. Matoba: private communication (1978).