

1. はじめに

屈折率と吸収係数は光学定数として物質の光学的性質を決める基本的な量であり、光学ができた時から常に測定対象とされてきた。そのために、この2つの光学定数を決めるためにユニークで素晴らしいさまざまな方法が現在まで考案され、昔から数多くの測定試料において屈折率のデータが測定されてきた。我々は、この光学が始まった時から集められた屈折率データを利用し、さまざまな光学設計を行っている。しかしながら、最近の目覚ましい進歩により、これまでの屈折率分散のデータだけでは不十分となり、幅広い波長・温度領域による屈折率分散のデータベースが望まれるようになってきた。これは新しく開発された光学結晶に対する光学定数を求める必要性や、レーザーや非線形光学結晶を吸収端近傍まで使用したり、極低温もしくは高出力化にともなう高温で使用する等、波長・温度に対して、これまでの予想を越えた領域で使用することが増えてきたからである。一般的に光学素子の屈折率分散測定法で用いられる光源はレーザーや水銀ランプ等の輝線などであるが、特に光学結晶の使用波長領域が吸収端近傍である場合、これまでの屈折率分散データベースでは吸収端より離れた透過波長領域での実測データによる fitting によって求められていることから、上記のような使用条件で位相整合条件や最短発生波長がデータとズレを生じてきた[1]。たとえば、リソグラフィーに用いられる ArF エキシマレーザー波長を高調波発生により可能とする非線形光学結晶が注目を集めているが、吸収端近傍での複素屈折率特性の再現ができないため、真空紫外の吸収端近傍から赤外の広い波長範囲で使用できる新たな fitting formula によるデータベース化が必要である。そこで本研究では複屈折性を持つ非線形光学結晶に注目し、吸収端近傍の透過率測定及び深紫外から赤外までの屈折率分散・温度係数測定を行い、測定結果からバンド間遷移エネルギー変化など物理モデルを含ませた fitting formula を作成し解析を行った。

具体的方法として、複素屈折率分散 $n(\mathbf{I}) = n^*(\mathbf{I}) - ik(\mathbf{I})$ を温度・波長の広範囲で測定するため、吸収 $k(\mathbf{I})$ は真空紫外領域での吸収端近傍の透過率測定、屈折率分散 $n^*(\mathbf{I})$ は真空紫外～紫外、可視～赤外にわたって使用可能な2台の白色光干渉計による測定を行った。この干渉計を構築する際に真空紫外領域での新しい偏光分解型干渉計の提案も行い、その成果を確かめている。

2. 実験系

図 1 白色光干渉計

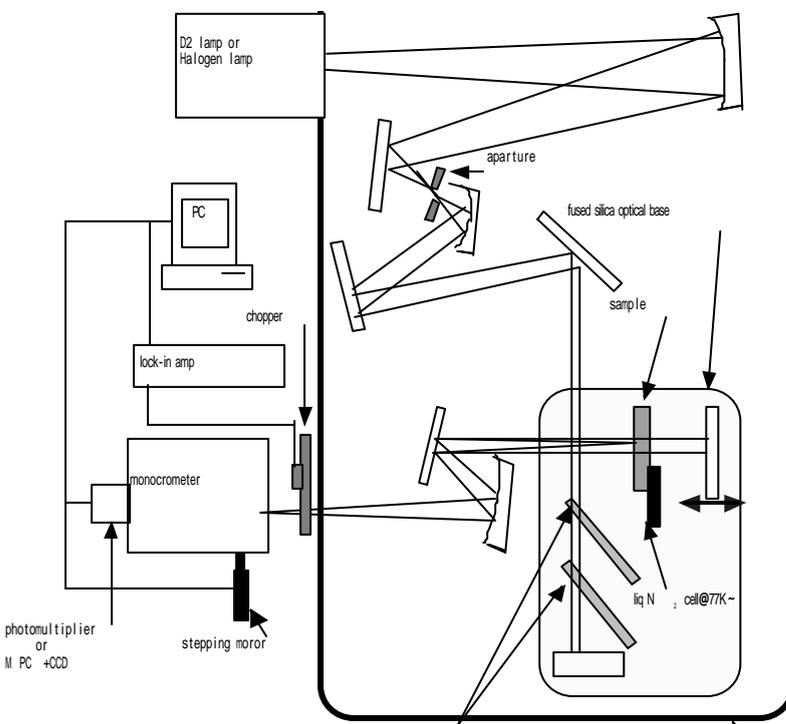


図 1 に白色光干渉計を示す。装置は真空紫外～紫外用及び可視～赤外用の2つの装置を用いたが基本的な構成は同じである。広い波長範囲での連続スペクトルで測定するため光源には発光波長が紫外領域の115nm～400nmの重水素ランプと可視・赤外領域は400nm～1800nmの赤外線コーティングを施していないハロゲンランプを用いている。ランプの光強度分布を一様にするため光源から出た光はコリメートされている。空気による擾乱及び空気の屈折率変化の影響・酸素分子による吸収による光強度を低下させないため、さらに試料ホルダを冷却することにより干渉計への影響を低減させるため干渉計部は真空チャンバー内に入れている。干渉計に用いているビームスプリッターと補償基

板として真空紫外領域を透過する CaF₂を用いている。また測定試料ホルダにはクライオデュアが取り付けられてあり試料を冷却することが可能になっている。また干渉計からの出射光は分光器のスリット上に像転送されるように凹面鏡を用いている。この計測で用いているミラーは真空紫外領域での光強度を稼ぐためにすべてアルミコートしたミラーを使っている。干渉縞が分光器のスリット上にきれいに入るようにアライメントするためマイクロチャンネルプレートと CCD カメラを用い、その後光電子増倍管とロックインアンプによるロックイン検出を行っている。また分光器の絶対波長は水銀ランプの輝線を用いて校正している。また偏光分解するため可視～赤外用の装置では方解石の偏光子を用い、真空紫外～紫外用の装置では新たな分解法を開発した。

図 2 simulation of BBO (t=567micron)

3. 偏光子を用いない偏光分解

測定対象の非線形光学結晶は複屈折率をもっているため軸方向に分解しなければならない。しかし一般的によく用いられる方解石の偏光子では方解石の吸収端が216nmにあるため、真空紫外領域では精度の良い偏光子が存在しない。そのため合成石英製の平行平板型偏光子を開発したが、

どの波長に対して角度を最適化するか

偏光度を向上させるために合成石英板の枚数を増やすと光強度が低下

このような欠点を改善するため偏光子を用いない軸分解を開発した。

偏光子を用いずに軸分解を可能かどうかを決定するパラメータは

屈折率分散の差

結晶の厚み

複屈折率差

分光器の分解能

このパラメータから右図のように分離可能であることがわかった。

また実際に測定された干渉縞（図3）を見ると n_o, n_e で分離されていることがわかる。

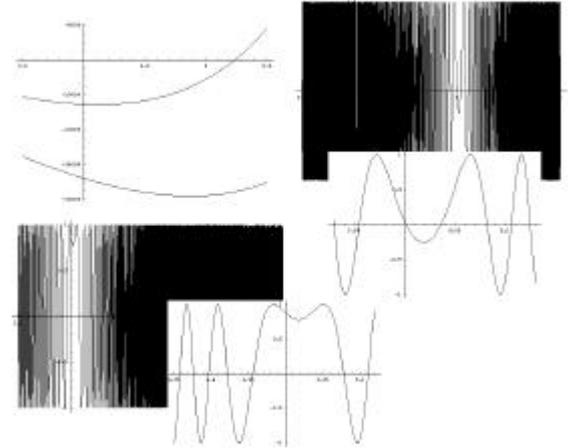
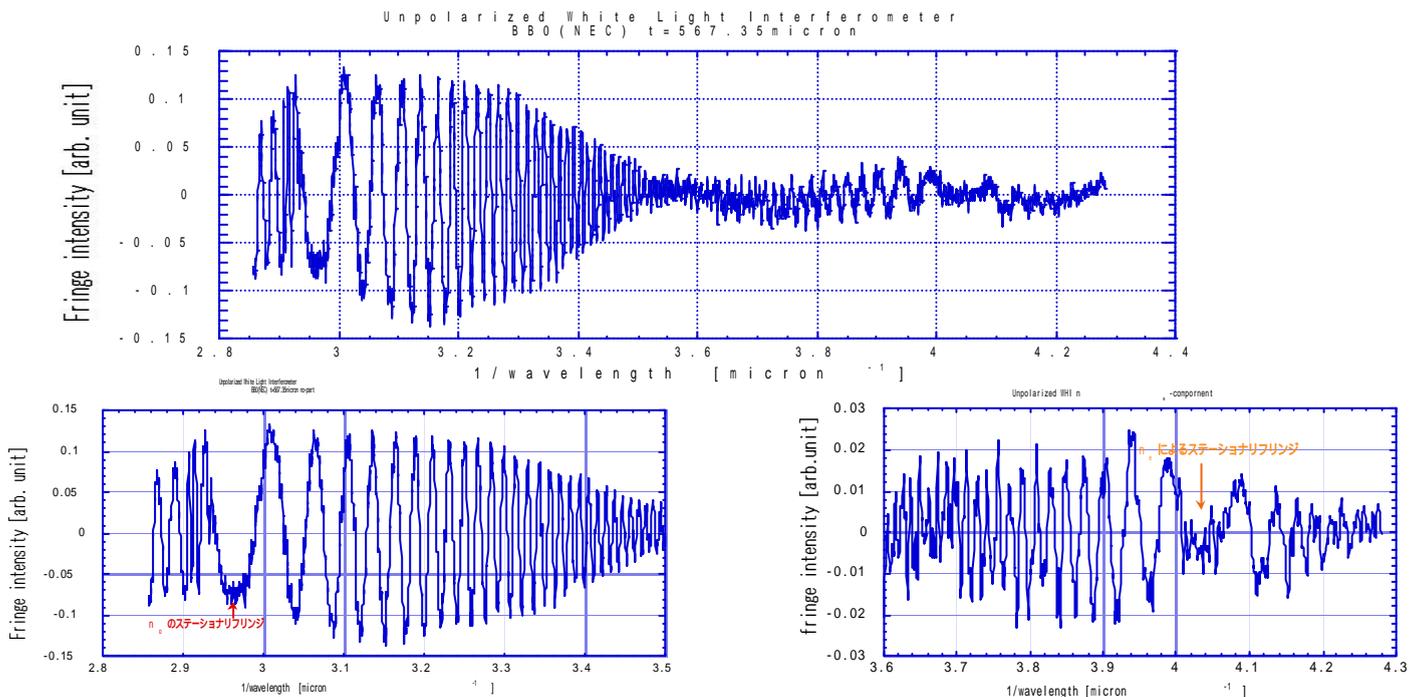


図 3 BBO の干渉縞



4. 透過率測定結果

物質の光学的性質を示す基本的なパラメータは屈折率分散と吸収定数であり、この2つの光学定数は複素屈折率分散の理論的定義により切れない関係にある。この吸収と分散の関係は特に吸収端近傍で顕著に表れることから、吸収端近傍での吸収の測定は必要不可欠である。ここで非線形光学結晶の吸収端近傍での透過率の温度変化を図4に示す。非線形光学結晶を液体窒素温度(77 K)まで冷却することにより、すべての結晶において吸収端が短波長側へシフトすることがわかる。また、そのシフト量は数 nm 程度であった。

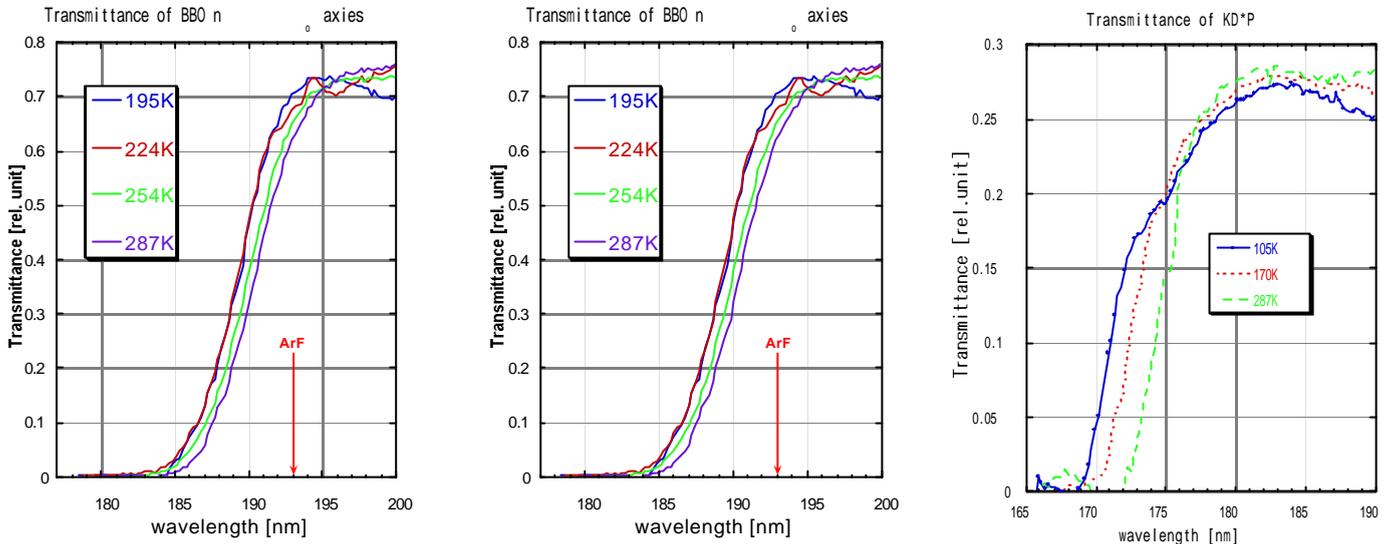


図4 透過率測定結果

この吸収端のシフトが何に起因するか調べるために、本研究ではバンドギャップエネルギーの温度変化を求めた。その結果を BBO を代表として示し、他の非線形光学結晶についても表にまとめる。

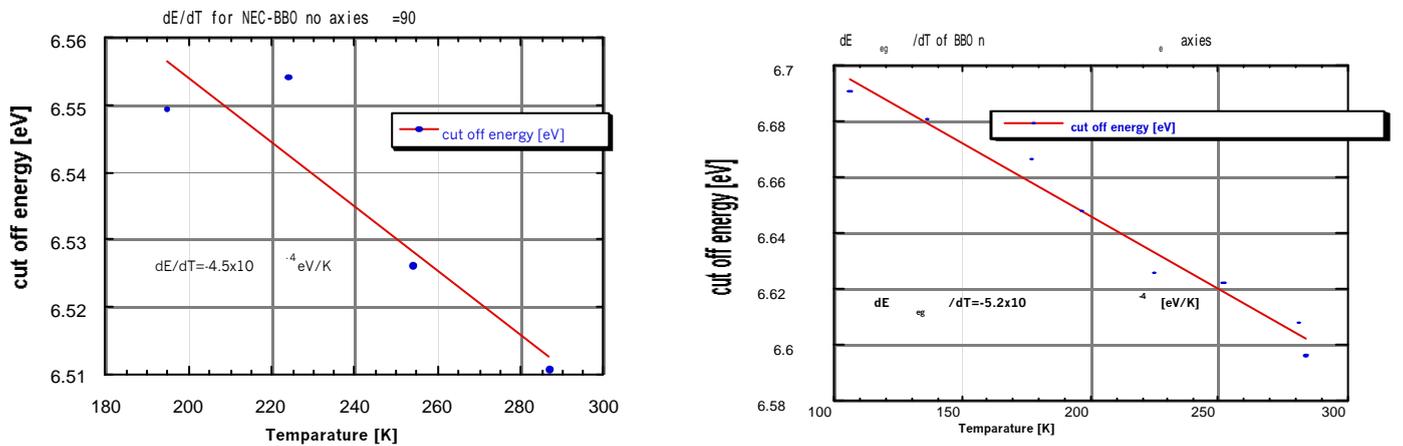


図5 BBO のバンドギャップエネルギー-温度変化

このことからすべての非線形結晶で数 10^{-4} eV/K 程度の変化であった。すなわち非線形光学結晶のバンドギャップに起因する吸収端のシフト量は数 nm/K であった。これはすべての非線形結晶において冷却による吸収端のシフトはボルツマン分布に関係するフェルミ準位の傾きが冷却により大きくなり、バンドギャップが大きくなることを示している。

LTO		-9.7×10^{-4} eV/K
BBO	n_o	-4.5×10^{-4} eV/K
	n_e	-5.2×10^{-4} eV/K
KD*P		-7.2×10^{-4} eV/K
		-13.0×10^{-4} eV/K

表2 非線形光学結晶のバンドギャップエネルギー-温度変化

図6 LTO の透過率 温度特性

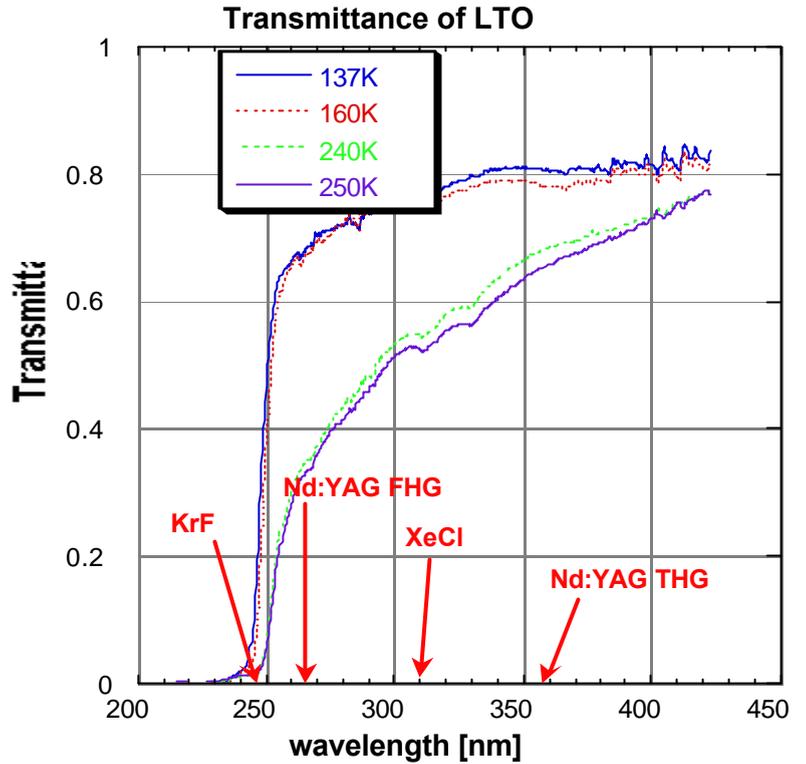
しかし、LTO では吸収端のシフト量は他の非線形結晶と同じ程度の変化であるが吸収端近傍での透過率が大幅に改善されることがわかった(図6)。この原因を調べるために、この透過率結果に対し 137K 及び 250K での Lorentzian model での fitting を行った。

$$\alpha(\omega) = \sum_i \frac{(Na)_i}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_i}$$

ここで α : 電気感受率 ω_i : 共鳴周波数 (N) γ_i : 吸収密度 γ_i ; 幅 を表す。

LTO は吸収端近傍に二種類の共鳴波長をもつことがわかった。さらにこの二つの吸収波長 ω_1 、 ω_2 において、バンドギャップエネルギー E_{eg} は温度に対する変化は他の結晶と同じように数 nm、もしくはほとんど変化しないが、 ω_2 の N の値が 4.6 倍もの変化を示した。これは透過率に対して N は大きな影響を持つことが分かった。つまり、吸収端

近傍では吸収定数の温度に対する変化はバンドギャップ変化 dE_{eg}/dT のみではなく、吸収密度変化 $d(N)/dT$ や幅の変化 $d\gamma/dT$ といった他の影響も考慮しなければならない。また、この吸収密度の変化はフォノン等によるものと考えられる。



Temperature		E_{eg}		N
132K	1	243.8nm	3nm	2.4
	2	264nm	46nm	0.14
250K	1	250nm	6nm	1.4
	2	264nm	71nm	0.64

表3 Lorentzian model fitting の結果

また、これまで LTO は光周波数変調器として 400nm まで使用されてきているが、冷却によりより短波長側でも使用可能であるとされる。

5. 屈折率分散および温度係数測定結果

新たなデータベース作成のために非線形結晶の屈折率分散・温度係数の測定を行った。具体的な手法は2で示した実験系を用い、3で示した規格化した干渉縞のフリンジ数により求めた phase から屈折率分散を求め、また、phase の温度変化により温度係数を求めた。

5.1 Sellmeier 方程式との比較

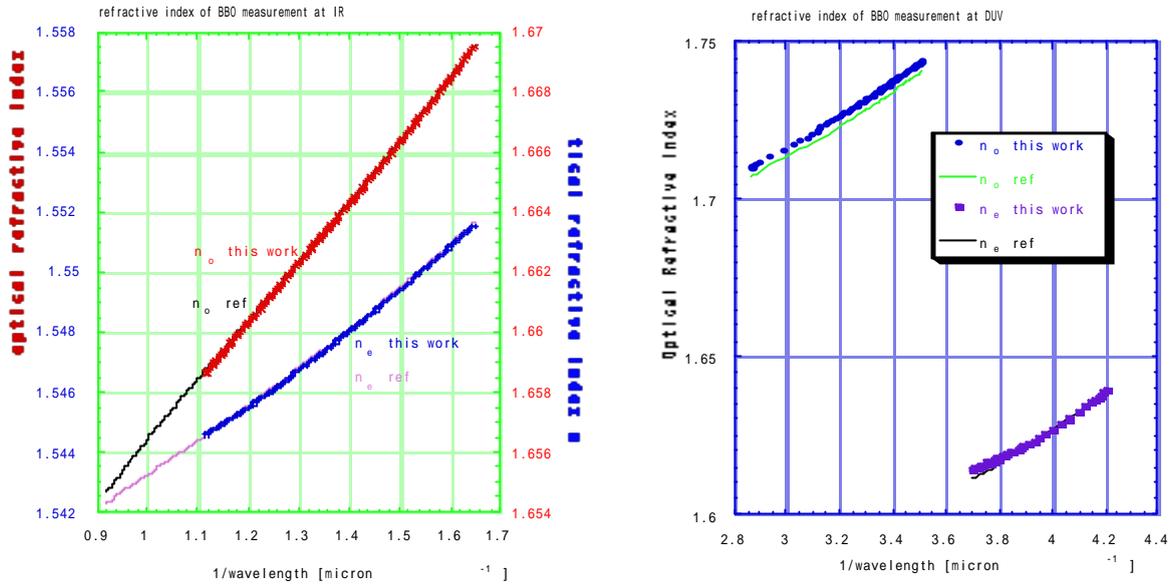
現在よく用いられている Sellmeier 方程式と本研究での測定結果の BBO での比較を行った(図7)。これにより可視から赤外領域においての屈折率分散の測定値とリファレンス値は非常に一致。

白色光干渉計による測定は4桁の精度まで確かである。

深紫外から紫外領域での n_e の分散値は波長に対する dependence が一致しない。

これまでのデータベースでは吸収端近傍の屈折率分散は再現できない。

図7 Sellmeier 方程式との比較



5.2 温度係数測定

BBO の温度係数の測定法を図 8 に示す。このように 293K から 226K に冷却を行ったときの位相変化を測定し、温度係数を求めた。 $T = 60$ の変化で温度係数が 6 桁の精度で求めることが可能であることがわかる。

6. 新たなデータベース化について

本研究で測定した透過率及び屈折率分散測定とその温度依存を用いて、本研究の目的であるデータベース作成に用いる新たな fitting formula について考察した。今までのデータベースは透過帯域の数点のデータを Sellmeier 方程式による fitting で得られていることから真空紫外波長などの領域では複素屈折率分散を再現できない。ここで広い波長・温度範囲で新しく屈折率分散値や温度係数を求め、さまざまな使用波長・環境で使用できるデータベースを作成するためにバンド間遷移エネルギー変化など物理モデルを含ませた屈折率分散と温度係数を 1 つの式で表す Ghosh らによる式

$$2n \frac{dn}{dT} = GR + HR^2 + LR_{ip}^2, \quad R = \frac{I^2}{I^2 - I_{eg}^2}, \quad R_{ip} = \frac{I^2}{I^2 - I_{ip}^2}$$

$$G = -3\alpha K^2 \quad H = -\frac{1}{E_{eg}} \frac{dE_{eg}}{dT} \quad L = -\frac{1}{E_{ip}} \frac{dE_{ip}}{dT} K^2 \quad K^2 = n_{\infty}^2 - 1$$

それぞれGは熱膨張による係数、Hはバンドギャップの温度変化による係数、Lはフォノンギャップの温度変化による係数である。その fitting 結果を図 9 に示す。

測定された屈折率分散は吸収端近傍であったためフォノンの項、すなわちLの項を入れなかったとき(図9左)良好な fitting を得ることが出来なかった。そこで吸収端近傍でもフォノンの項を入れた fitting を図9右に示す。ここでフォノンのバンドギャップ $I_{ip} = 10 \mu\text{m}$ とした。その結果 fitting がかった。このことから吸収端近傍でもフォノンの影響は考えなければならないことが分かった。

バンドギャップの項 H に関して透過率測定から得られた値(図5参照)と比較を行った結果透過率測定による値は $H = 6.9 \times 10^{-5} [\text{k}^{-1}]$ 、fitting による値 $H = 2.02 \times 10^{-5} [\text{k}^{-1}]$ と 5 桁の精度で初めて一致した。

図8 BBO の温度係数

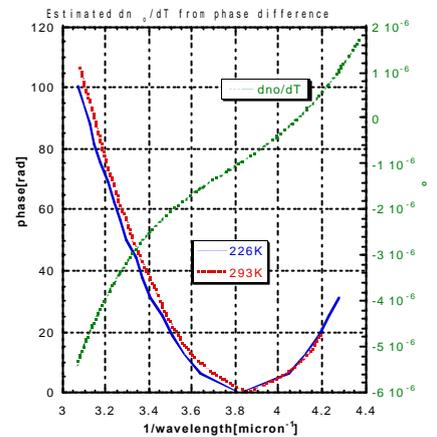
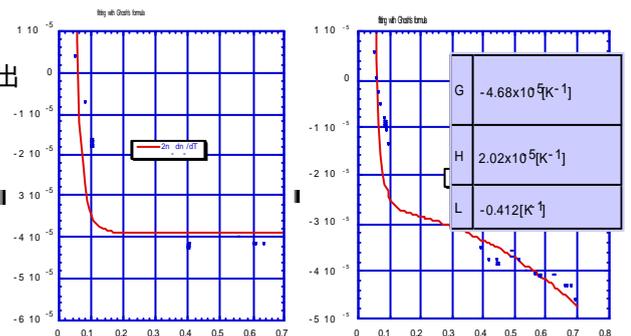


図9 Ghosh's formula による fitting



7. まとめ

吸収端近傍まで含めた屈折率分散をデータベース化するために、液体窒素温度まで冷却された非線形光学結晶の透過率特性変化の測定を行った。また冷却による吸収端の短波長側へのシフトがどのようなエネルギーバンド構造に起因するのかを知るためにバンドギャップの温度特性 dE_{eg}/dT を求めた。その結果特に LTO のように吸収端近傍にエネルギーバンド構造がある場合、冷却によって使用可能波長は大幅に広がることが分かった。このことから透過率特性変化はバンドギャップ変化のみでは 10^{-4}eV/K 、すなわち数 nm 程度の変化であることからフォノン吸収密度の変化や幅の変化も考慮しなければならないことがわかった。

いままでの実験データによる屈折率分散データベースではなく、結晶物性に起因する屈折率分散データベースを作成するために2つの白色光干渉計を用いた深紫外から赤外波長領域の屈折率分散と温度係数の測定を行った。また、偏光子を用いない非線形結晶の各軸方向の屈折率分散測定法も示した。その結果、これまでのプリズム法などによる屈折率分散測定よりもよい測定法を確立した。この測定法により、これまでのデータベースとの比較を行い、これまでのデータベースを見直さなければならないことが分かった。

これまでのデータベースでは再現できない様々な使用波長・環境による屈折率分散・温度係数を簡単に求められる形でデータベース化するために、エネルギーバンド構造に起因する Ghosh らによる屈折率分散と温度係数が1つになったモデルでの屈折率分散の解析を行った。これにより深紫外領域での屈折率分散を考える際にも赤外領域に存在するフォノン吸収密度を考慮した良好な fitting formula を作成した。この formula によって求められたバンド間遷移エネルギー変化は吸収端より求められた値とほぼ一致し、formula の信頼性を示した。また -BBO では温度係数が高温側と低温側でまったく異なることがわかり、さらに広い波長・温度領域で屈折率分散及び温度係数を測定することにより結晶内のエネルギーバンド構造の変化も知る事が可能であることが分かった。

本研究により、あらゆる種類の光学結晶の屈折率分散を白色光干渉計を用いて高精度の測定することにより、その光学結晶のエネルギーバンド構造の変化を知ることが可能になった。このエネルギーバンド構造に起因する係数をデータベース化することにより、このデータベースは結晶設計にも応用することが可能になると考えている。光学の最前線の分野で望まれている、いままで考えられてこなかった使用波長や環境での屈折率の再現には、結晶物性も踏まえた上でデータベース化していかなければならないだろう。