

セラミックスレーザー材料の光学特性の研究

米田研究室：寺島 功 (9912080)

はじめに

最近、セラミックスレーザー材料が注目されている。この方式の材料では単結晶成長時の不均質性によるサイズの制約を回避でき、マイクロなサイズでしか結晶成長し得ない新しい材料でも、実用化サイズのレーザー媒質を得ることができる。開発当初、不純物濃度や結晶粒界の影響等が問題であったが、近年それも改善されてきている。しかし、未だ単結晶と多結晶セラミックスとの光学特性比較、特に粒界散乱の影響等については定量的な評価があまり行われていない。そこで本実験では複素屈折率分散 $n(\omega) = n'(\omega) + ik(\omega)$ を赤外吸収端から真空紫外吸収端に至る幅広い範囲で測定し、それぞれの光学特性の違いについて評価した。良く知られているように屈折率実部と虚部には Kramers-Kronig の関係がある、また例えば Nd:YAG レーザーの場合、使用する波長は吸収係数 500~800nm で発振波長は 1~1.3 μm に限られるが、そこでの光学特性はローレンツ-ローレンツのモデルより紫外域でのバンド間吸収、赤外域での振動吸収によることが多い、したがって本研究では広範囲の複素屈折率データを K-K 関係式などを用いて結合し、さらにその要因となる物理過程も明らかになる様にデータの整理を行った。

理論： 複素屈折率と Subtractive Kramers-Kronig の関係式

複素屈折率表示として

$$n(\omega) = n_0(\omega) + ik(\omega)$$

という表記の仕方がある。n と k は

Kramers-Kronig の関係式

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' = 1 + \frac{c}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad k(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{n(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

によってむすびつけられている、n が異常分散の時 k はピークをむかえていることがわかる。これよりどちらか一方を測定することができれば両方の値を知ることができる。しかし k-k の関係式は式 1.1 を見れば分かる通りに 0 から無限まで積分を行っている、これは現実問題不可能なことであり、これにより精度が落ちてしまう。そこで最近 k-k の関係式の改良式として Subtractive Kramers-Kronig の関係式というものが論文等で紹介されている。

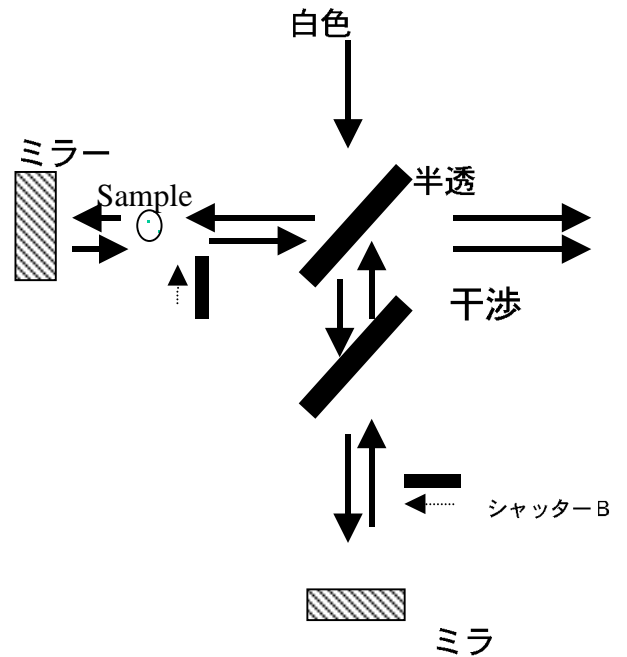
$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad n(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega_0^2} d\omega'$$

$$n(\omega) - n(\omega_0) = (\omega_0^2 - \omega^2) \frac{2}{\pi} \int_{\omega_2}^{\omega_1} \frac{\omega' k(\omega')}{(\omega' - \omega_0^2)(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'$$

これは k-k 関係式と違い 0 から無限まで積分せずある点 ω_0 を使用することにより有限の範囲で積分でき、精度をあげることができる。本実験ではこの skk の関係式を採用して n と k の解析を行った。

測定方法

今回用いた測定試料はホスト材料としての違いとドーピングの影響を調べるために、ノンドープのセラミックス YAG 多結晶（神島化学）と YAG 単結晶（CASIX 社製）、そして Nd イオンを 1%、2% ドーピングしたものを測定した。透過帯域の屈折率の実部 $n(\omega)$ 測定としては波長において連続的な屈折率を知ることができる波長掃引型の白色光干渉計、結晶表面の反射光から求めるブリュスター角測定、結晶表面と裏面の反射光の作る干渉縞から求めるフィゾー干渉計、を用い、虚部の $k(\omega)$ 測定には赤外、近赤外 + 紫外、真空紫外の 3 つの分光光度計を使用した、特に白色干渉計と真空紫外分光光度計は自ら光学系を開発した。虚部の値の評価には屈折率から求められる表面のフレネル反射の成分は計算により除き値を算出している。さらに、吸収端以下の波長領域の特性は、真空紫外領域での反射率測定、また 1150℃、48 時間のアニールも行い、評価に加えた。



・波長掃引型白色光干渉計

光源に白色光を用い光線をビームスプリッターで 2 つに分離し、また重ね合わせて干渉させるというマイケルソン干渉計を使用した。場所は室温を常に 20° に温度設定されたクリーンルームで行った。干渉計からの出射光はチョッパーでノイズを消し、レンズによって試料の像を波長掃引する分光器のスリットにあわせ、ロックインアンプで検出を行い、コンピュータで取り込むようにした。実験操作もほぼクリーンルームの外から遠隔操作できるようにした

・ブリュスター干渉計

結晶を θ ステージの上に設置して He-Ne レーザーを偏光板で平行成分だけにしてから照射して一番反射光が小さい（ない）場所をブリュスター角として測定した。その角度では Fresnel の公式とスネルの法則より $\tan \theta = n$ が成り立つ。ゆえに波長 632.8 nm における屈折率 n を測定することになる、

・フィゾー干渉計

θ ステージの上に結晶を設置してレーザを照射する。回転させると角度により表面の反射光と裏面の反射光が角度によって強めあったり弱めあったりする。結晶を回転して得られる干渉縞の位相は $\delta = \frac{4\pi h}{\lambda} \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} \pm \pi$

で表すことができる。計測した干渉縞の位相とこの式を fitting をかければ照射した He-Ne レーザーの波長における屈折率を求めることができる。

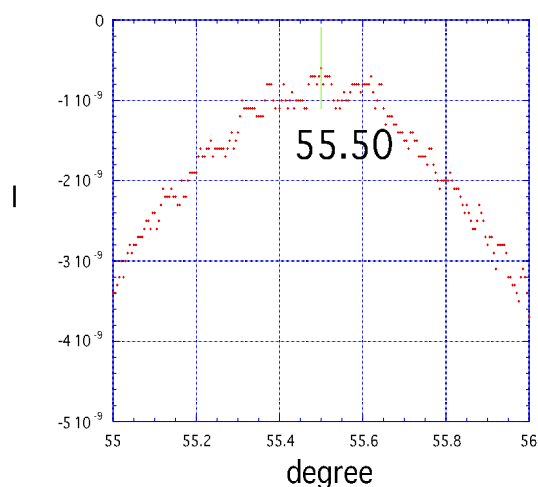


図 1 ブリュスター角の測定データ

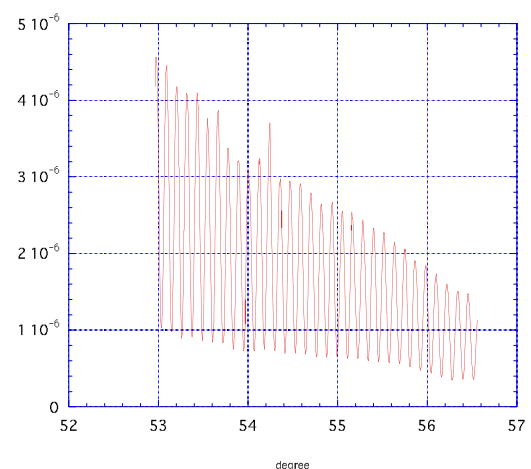


図 2 フィゾー干渉計のデータ

図3のデータはバンド間遷移吸収端の単結晶とセラミックスの比較を行ったものである。右側のデータはkを、左側のデータは反射率を表している。波長260nm付近の単結晶のkのピークがあることがわかる。別の製造元の単結晶も測定したがこのピークは存在した。これは不純物によるものだと考えられる、ゆえに今回使用したものに関しては多結晶セラミックスの方が不純物濃度が低いと考えられる。また、ここで注目したいのは190nm付近のkの変化の違いである。セラミックスの方がなだらかに変化していることがわかる。このことより粒界の影響によりバンドエッジがぼやけているということが考えられる。

空気や液体中に粒子があると光の散乱が起こるこれはレイリー散乱と呼ばれる現象である。多結晶セラミックスの方には粒界の影響よりこの散乱がおこる。このレイリー散乱は波長の -4 乗パワーに比例する。その影響がでている場所を図4のデータより探すと黒い直線部分であることが分かる。しかしレーザー材料としての使用範囲で考えると可視から近赤外ということでその範囲の散乱成分の影響を調べるとkにおいて 10^{-7} 以下であることが分かる。ゆえに散乱による影響も大きくないことが分かった。

常温時の192nm付近の単結晶とセラミックスのkの構造の違いは grain boundary によるものだと考えられる。ここでは低温化を行った。方法として液体窒素を思いだしたい100K程度まで冷やした。図5より吸収端が変化してことがわかる。しかし、吸収端手前にある吸収構造は変化していない。もし多結晶セラミックスの吸収端付近のなだらかな変化が不純物準位によるものとしたらボルツマン分布よりその準位は下がり影響はなくなるはずである。しかしデータより変化はなかった。ゆえに多結晶セラミックスのバンド構造はバンドエッジ自体がゆがんでいると考えられる。

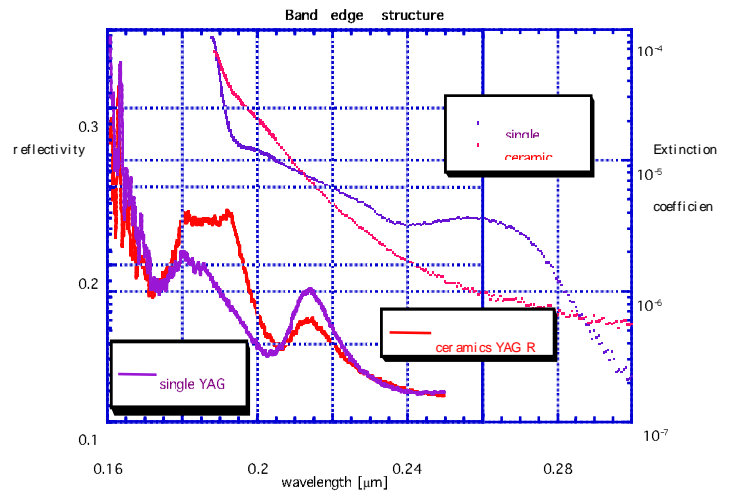


図3 バンド間遷移吸収端の比較

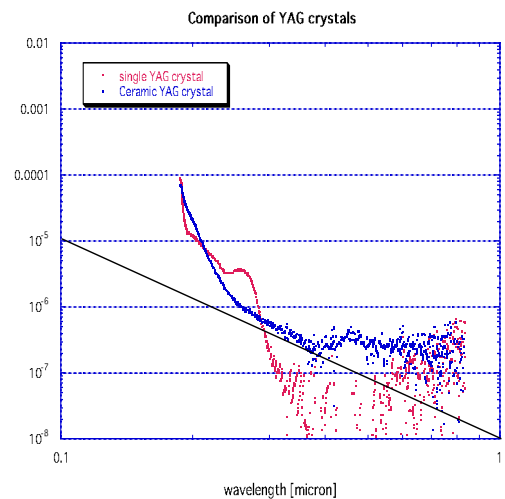


図4 散乱の影響

YAG absorbance

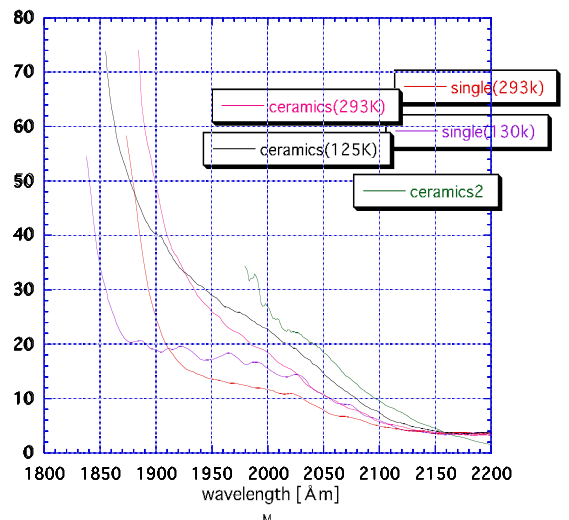


図5 温度変化

non doped crystal での広範囲にわたる k と dn のデータを図 6 に示す。このデータより今まで着目していた紫外吸収端付近にのみに k に大きな違いが見られることがわかる。赤外領域ではほぼ一致していることがわかる。skk より n になおしたデータも同時にのせた、 n 程度の違いがでていいることがわかる。

図 7 のデータは波長掃引型白色光干渉計、プリスター角、薄膜干渉計からだした YAG の実部の屈折率分散のデータである。これまで調べてきた、単結晶と多結晶セラミックスの違いは屈折率にこれだけの影響を与えていることがわかる。ノンドープ時における二つの違いは 10^{-3} 程度であり、多結晶セラミックスのほうが小さいことがわかる。この結果は多結晶セラミックスの方が不純物濃度が低いという要因から生まれたと考えられる。また Nd ドープ後のデータよりドープによる影響も程度であり、また単結晶と多結晶セラミックスの屈折率の大小関係は変わらないということがわかった。

図 8 のデータは単結晶とセラミックスでネオジウムをドープした時その影響に差がでるか調べたものである。下の方のデータが k を表している。 k のピークはイオンの吸収スペクトルによるものである。データから分かる通り 2 つの k のピークの値の違いはほとんどないことが分かる。唯一短波長領域に違いがみられるが、先ほどと同様の方法より n になおすとさらに差は小さくなった、そのデータは図の上のプロットである、違いは 10^{-7} 以下になる。この結果よりドープによる影響の差は小さいということが分かる。

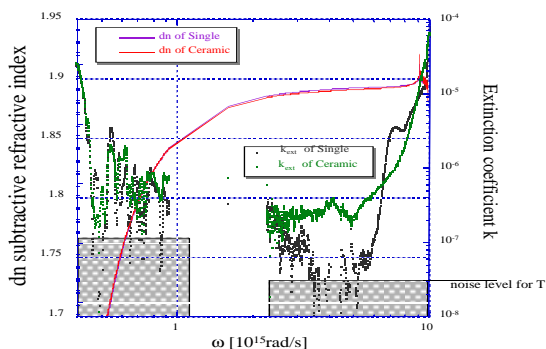


図 6 広範囲の k の比較

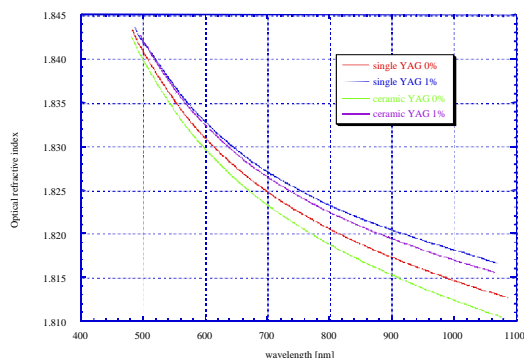


図 7 屈折率分散

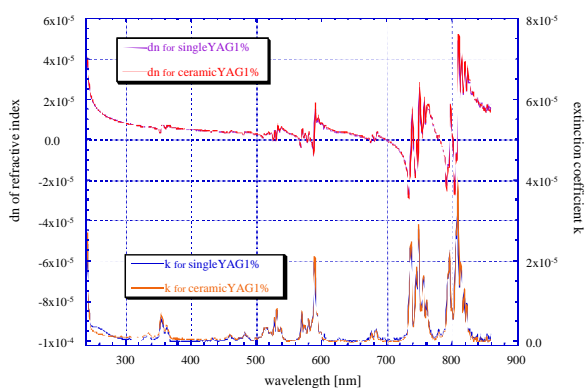


図 8 ドープ時の比較

これまでのデータをまとめ grain boundary の影響を調べると 1.ドープイオンによる影響の大きさは小さく、単結晶と多結晶セラミックスで影響の差はほとんどなくエネルギー準位の違いは k において 10^{-6} 以下であった。2.粒界の散乱の影響はレーザー材料としての使用波長領域で k に対して 10^{-7} 以下であり小さかった。3.バンドエッジ構造は grain boundary の影響をうけかなり変わった。4.バンドエッジ構造をゆがめている影響は温度に対して安定であった。等のことがわかった。