

新規波長変換材料 LaBGeO₅ の屈折率温度依存性精密測定
**Direct measurements of temperature-dependent refractive indices of
 a wavelength-conversion material: LaBGeO₅**

電気電子情報通信工学専攻 加賀美 侑希
 21N5100016K Yuki KAGAMI

1. はじめに

レーザにおいて、直接得られない波長の光を得るためには波長変換デバイスを使用しなければならない。波長変換デバイスを設計するためには、正確な疑似位相整合 (QPM) 周期や変換効率を決めるうえで重要な二次非線形光学定数の正確な値が必要であり、それには高精度な屈折率が必要となる。

近年レーザ光の高出力化に伴い、波長変換デバイスは、加工、検査、分析、いずれの分野においてもその重要度は増している。その中でも、紫外光発生用の波長変換デバイスは、これまでそのほとんどが、LiB₃O₅ (LBO), β-BaB₂O₄ (BBO), CsLiB₆O₁₀ (CLBO) など複屈折位相整合を用いたデバイスのみが実用化されてきた。これらの材料・デバイスの主な問題点は、潮解性が高く湿気に弱いことと、複屈折位相整合に伴うビーム変形 (Walk-off) があげられる。これらを解決する材料として LaBGeO₅ (以下 LBGO) が着目されている。

LaBGeO₅(LBGO)は最近になって高品質な結晶が得られるようになり[1], 従来の紫外波長変換材料と比較して、潮解性がなく、電圧印加による分極反転構造が作製可能である。したがって、LBGO は次世代の紫外用波長変換材料として期待されている。

LBGO は過去に N.Umemura 氏らによって 22 °C での常光線屈折率 n_o , 異常光線屈折率 n_e の波長分散式(Sellmeier 方程式)および 20-160 °C の温度係数 dn/dT が報告されている[2]. しかしながら、これらは LBGO の波長変換特性から得られた間接的なものであり、直接測定による Sellmeier 方程式はいままで報告されていなかった。そこで本研究では LBGO の屈折率温度依存性を直接測定し、温度依存性を含んだ Sellmeier 方程式の導出を目的とする。

2. 測定方法

本研究では屈折率の絶対値を最も高い精度で得られる最小偏角法で測定した[3]. 測定にはデジタル精密分光計(島津デバイス製造, GM-1D)を使用し、分光計に組み込まれているロータリーエンコーダによって±1 秒の精度で角度を測定できる。

最小偏角法の原理を図 2.1 に示す。プリズムの側面から、コリメータを通した測定光源の光を入射し、反対側の側面から出射した光をテレメータで観測する。ここで入射角 θ_1 と出射角 θ_2 が同じ角度になったとき、偏角 δ は最小値 δ_{\min} をとる。空気の屈折率を n_{air} とするとプリズムの屈折率 n は式(3.1)で示される。式(3.1)より、屈折率の精度はプリズムの頂角と最小偏角の精度で決定する。本研究では、空気の屈折率は 1.00027 として計算している[4].

$$n = n_{\text{air}} \times \frac{\sin\{(\alpha + \delta_{\min}/2)\}}{\sin(\alpha/2)} \quad (3.1)$$

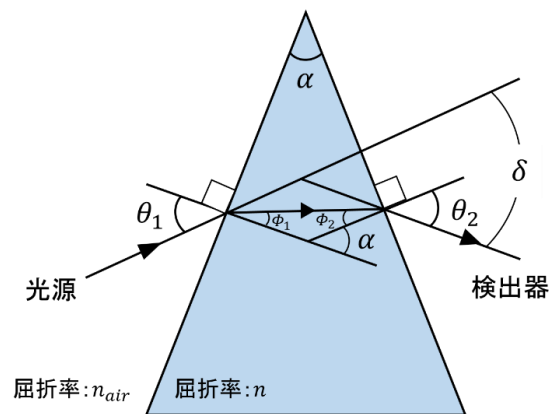


図 2.1 最小偏角法の原理

3. 測定試料

測定試料として、オキサイド社製の LBGO を用いた。試料の設計図を図 3.1 に示す。試料は頂角約 45°, 側面約 8.0 mm × 5.0 mm の二等辺三角形の形状を持

つプリズムに加工されている。LBGOは一軸結晶であるので、p偏光として常光線屈折率 n_o 、s偏光として異常光線屈折率 n_e 両方を測定可能にするため図5.3のように光軸(z軸)を二等辺三角形の面と垂直にとった。頂角と偏角の関係を図5.5に示す。頂角の値は過去に測定されている屈折率のおおよその値が1.8-1.9程度であることから、偏角を確認できる値として頂角を 45° とした。

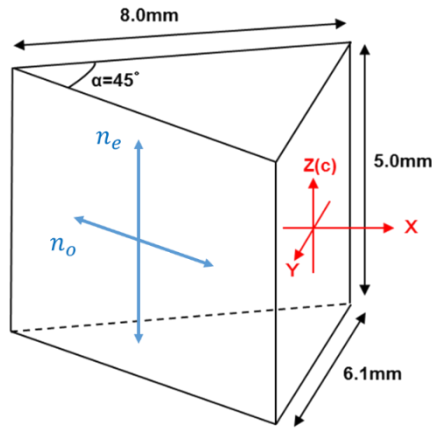


図 3.1 プリズム設計

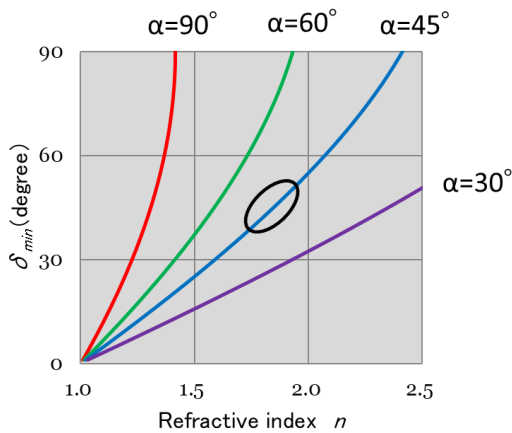


図 3.2 頂角と偏角の関係

4. 屈折率温度依存性の測定

屈折率温度依存性を測定するためには、結晶の温度を測定したい温度で均一に保つために結晶から外気へ熱が逃げることを防ぐ必要がある。そこで図4.1のようなアルミニウム製の結晶ホルダーを用いて屈折率温度依存性の測定を行った。温度センサ①をアルミニウムに差し込み、ホルダーの温度を観測し、温度センサ②はホルダー上部の穴からホルダー内に吊るし、ホルダー内部の空気の温度を観測する。

ホルダー側面にペルチェ素子を固定し、温度センサ①を観測しながらホルダーの温度を調節する。ホルダーの温度を制御することでホルダー内部の空気の温度を制御し、温度センサ②が表示する温度が測定温度になるように調節する。測定光源からの光は、ホルダーの側面にある幅2mmのスリットを通して測定を行う。

測定温度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度で制御した。最小偏角法による屈折率の測定では結晶の頂角の値が重要となるが、結晶の温度変化により、熱膨張が起こり頂角が変化することが考えられる。しかし、今回測定する温度範囲の下端と上端でLBGOの頂角を測定したところ、値に変化が無かった。したがって、温度変化による頂角の熱膨張は無視することにした。

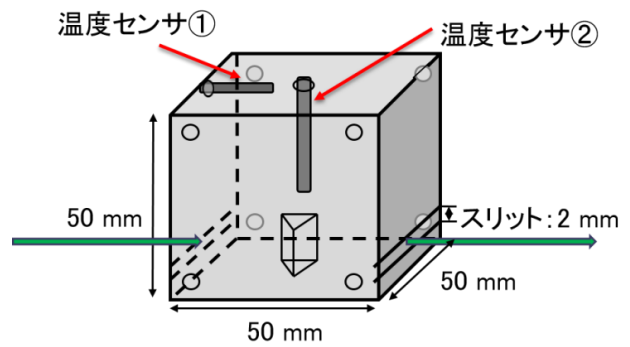


図 4.1 温度依存性測定用ホルダー

5. 測定結果および過去の報告値との比較

本研究ではこれまでLBGOを測定していなかったので、初めに頂角の測定をした。6回測定を行い、平均値が $45^\circ 07' 04''$ なので屈折率の計算にはこの値を使用する。

LBGOの屈折率を $23-70^\circ\text{C}$ の範囲で波長354.7-1310.8nmでの屈折率を 1×10^{-4} 以下の精度で測定した。使用した光源は紫外レーザー(354.7nm)、青紫色半導体レーザー(406.0nm)、グリーンレーザー(532.1nm)、He-Neレーザー(632.8nm)、赤色半導体レーザー(671.1nm, 781.3nm)、近赤外半導体レーザー(820.0nm, 980.3nm, 1310.8nm)、Nd:YAGレーザー(1064.2nm)を用いた。可視光は肉眼で、紫外光は蛍光する特性を用いて肉眼で観測し、赤外光はIRビューアを用

いて観測した。一部測定結果を表 5.1 に示す。測定精度は 1×10^{-4} 以下である。

表 5.1 LBGO の異常光線屈折率 n_e の温度依存性

| 温度(°C) | 354.7 nm | 532.1 nm | 1064.2 nm |
|--------|----------|----------|-----------|
| 23 | 1.91335 | 1.86708 | 1.84030 |
| 30 | 1.91340 | 1.86715 | 1.84030 |
| 40 | 1.91352 | 1.86721 | 1.84038 |
| 50 | 1.91365 | 1.86725 | 1.84043 |
| 60 | 1.91371 | 1.86731 | 1.84051 |
| 70 | 1.91380 | 1.86739 | 1.84058 |

測定値を用いて N.Umemura 氏らの論文と比較を行った。まず屈折率の絶対値とコヒーレンス長(屈折率絶対値の差)について、論文では 22 °C の Sellmeier 方程式が報告されている。そこから屈折率を導出し、温度係数 dn/dT の式を使用して温度 23-70 °C の屈折率を算出し、測定値と比較した。結果、ほとんどの波長で大きな差が生じ、最大で 2×10^{-3} の差が発生したが、コヒーレンス長はよく一致した。また、 dn/dT の比較したグラフを異常光線屈折率 n_e を例として図 5.1 に示す。図 5.1 より、測定値の方が N.Umemura 氏らの値より小さくなり平均して 30%、最大で 43%ほど小さくなった。

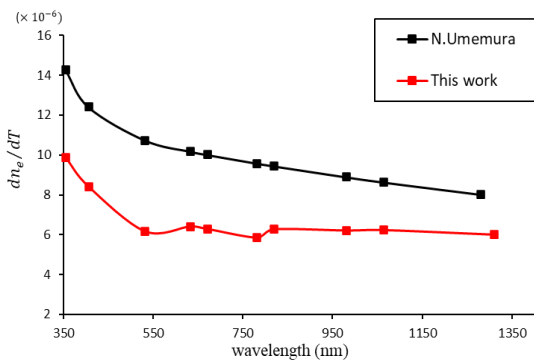


図 5.1 異常光線屈折率 n_e の温度係数 dn/dT の比較

6. Sellmeier 方程式の導出

本研究では測定値より、波長 354.7-1310.8 nm で有効な温度依存性を含む LBGO の Sellmeier 方程式を導出した。導出した式を式(6.1)に示す。ここで $b(T)$ は $b(T)=b \times 10^{-8} \times (T+273.15)^2$ という式である

($c(T), e(T), f(T)$ も同様の式で表せる)。また、 λ は波長 (μm)、 T は温度 ($^{\circ}\text{C}$) を表す。式(6.1)の第二項は短波長側の寄与を表し、第三項、第四項は長波長側の寄与を表している。式中には 10 個の係数 ($A, B, C, D, E, F, b, c, e, f$)があるが、測定値に最小 2 乗 fitting を行うことにより、これらを決定した。係数をまとめた表を表 6.1 に示す。また、導出した Sellmeier 方程式から得られる屈折率と測定値を比較したグラフを異常光線屈折率 n_e を例として図 6.1 に示す。グラフには見づらくなるのを防ぐため 30-70 °C のグラフには 0.01 ずつオフセットをかけている。図 6.1 より、ほとんどの波長、温度では計算値と測定値は 1×10^{-4} で一致したが、一部ではそれ以上の誤差が出てしまった。

$$n^2(\lambda, T) = A + \frac{B+b(T)}{\lambda^2 - [C+c(T)]^2} + \frac{E+e(T)}{\lambda^2 - [F+f(T)]^2} + D\lambda^2 \quad (6.1)$$

表 6.1 Sellmeier 方程式の各係数

| 係数 | n_o | n_e |
|----|-----------|----------|
| A | 3.6614 | 3.7077 |
| B | 0.027703 | 0.030754 |
| C | 0.13805 | 0.13738 |
| D | -0.006386 | -0.00819 |
| E | 33.58 | 30.349 |
| F | 8.8402 | 9.4821 |
| b | -0.090734 | -0.29955 |
| c | 5.1261 | 6.1509 |
| e | -2118.3 | -2306 |
| f | -235.27 | -321.1 |

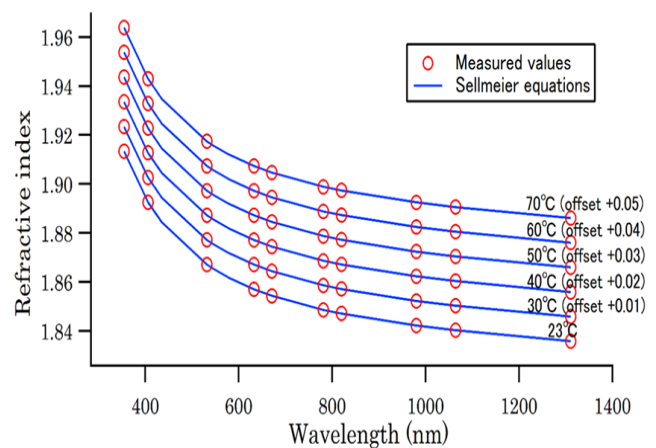


図 6.1 LBGO の異常光線屈折率 n_e の比較

7. 総括

本研究では LBGO について、温度 23-70 °C の範囲で屈折率の絶対値を 1×10^{-4} 以下の精度で測定した。測定方法には屈折率を最も高い精度で測定可能な最小偏角法を採用した。温度制御には研究室で開発したアルミニウム製のホルダーを用いた。温度制御は内部の空気の温度をセンサで観測しながらペルチェ素子により ± 0.1 °C の精度で行った。測定に使用した光源は紫外レーザー(354.7 nm), 青紫色半導体レーザー(406.0 nm), グリーンレーザー(532.1 nm), He-Ne レーザ(632.8 nm), 赤色半導体レーザー(671.1 nm), 赤外半導体レーザー(781.3 nm, 820.0 nm, 980.3 nm, 1310.8 nm), Nd:YAG レーザ(1064.2 nm)を用いた。測定時、可視光は肉眼で、紫外光は蛍光する特性を用いて肉眼で観測し、赤外光は IR ビューアを用いて観測した。

測定値を過去の論文の報告値(屈折率の絶対値, コヒーレンス長, 温度係数 dn/dT)と比較したところ, 屈折率絶対値は最大で 2×10^{-3} の差が存在したが, コヒーレンス長(屈折率絶対値の差)はよく一致した。また, dn/dT は n_o, n_e 両方とも測定値のほうが報告値と比べて小さくなっており, 平均して 30%, 最大で 43% ほど小さくなった。N.Umemura 氏らは LBGO の波長変換特性の測定から Sellmeier 方程式および温度係数を間接的に得ている。そのため, 屈折率の差は正しく求められているものの, 屈折率の絶対値が正しくない可能性があった。対して, 本研究では最小偏角法によって屈折率を直接測定しているため, 屈折率の絶対値, 温度係数が正しく求めたと考えられる。したがって, 本研究では LBGO の屈折率温度依存性を正しく測定できた。

今回測定した値を用いて波長 354.7-1310.8 nm で有効な温度依存性を含む LBGO の Sellmeier 方程式を最小 2 乗 fitting することにより導出した。導出した Sellmeier 方程式と測定値を比較した結果, ほとんどの波長, 温度で 1×10^{-4} の精度で一致した。

今後は LBGO の屈折率温度依存性を引き続き測定する。まず, 研究室に 1544.9 nm 近赤外半導体レーザーがあるので, このレーザーでの測定を終了させる。測定が終わり次第, その波長でも有効な Sellmeier 方

程式を導出する。

Sellmeier 方程式と屈折率が 1×10^{-4} の精度で一致した場合, LBGO の測定を終了し新たな材料での測定を開始する。近年注目されている材料として SrB_4O_7 (SBO)が挙げられる。これは深紫外光(~130 nm)まで透過し, 高い光学非線形性と光損傷耐性を有しており, 最近 SHG デバイスの原理実証に成功した[5]。波長変換デバイスにとって屈折率の測定は不可欠であるため, 本研究では今後, SBO の屈折率温度依存性の測定を考えている。

8. 謝辞

本研究に取り組むにあたり, 指導教官である中央大学庄司一郎教授には, 日々の輪講はもちろん, 研究に対する疑問や測定の設備についてご丁寧にご指導していただきました。深く感謝致します。また, ともに研究を進めた研究室の皆さまには, 誠に感謝しております。

9. 参考文献

- [1] J. Hirohashi, M. Hatori, M. Sakairi, S. Miyazawa, S. Takekawa, T. Taniuchi, and Y. Furukawa, "355nm generation by Fan-out PP-LBGO device," Tech. Dig. CLEO 2015, paper SM4I.7.
- [2] N. Umemura, J. Hirohashi, Y. Nakahara, H. Oda, and Y. Furukawa, "Temperature-dependent quasi phase-matching properties of periodically LaBGeO₅," Optical Materials Express, 9-5, 2159-2164 (2019)
- [3] W.L.Bond : "Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals" J.Appl. Phys. 36, 1674 (1964)
- [4] Bengt Edlen : "The Refractive Index of Air"(1965)
- [5] 南部 誠明, 田中 康教, 森 勇介, 吉村 政志, 市川 修平, 藤原 康文, 石井 良太, 川上 養一, 上向井 正裕, 谷川 智之, 片山 竜二 : "SrB₄O₇ 微小共振器を用いた 234 nm 深紫外第二高調波発生" 第 69 回応用物理学会春季学術講演会 2022 年 3 月