

波長変換材料 LaBGeO₅ の 2 次非線形光学定数精密測定Accurate measurements of second-order nonlinear-optical coefficients of a wavelength-conversion material LaBGeO₅

電気電子情報通信工学専攻 山野辺 真輝

21N5100076L Masaki YAMANOBE

1. 研究背景・目的

レーザの出現と共に誕生し、今日まで着実に発展してきたのが、本研究の根幹となる非線形光学である。非線形光学が対象とする問題は、光と物質の相互作用に関する基礎的な問題から応用まで幅広い。光学的な非線形現象を発現する材料を非線形光学材料と呼び、この材料を評価、設計するために非線形光学定数(d 定数)の正確な値を把握することは不可欠である。また光第2高調波素子や光パラメトリック発振器といった波長変換素子の性能を決定付ける極めて重要な物理量は d 定数であり、非線形光学材料固有の値である。

近年、紫外光発生用波長変換デバイスのほとんどが複屈折位相整合を用いたデバイスのみ実用化されてきた。これらの材料・デバイスの主な問題点は、潮解性が高いことと、複屈折位相整合に伴うビーム変形による波長変換効率低下が挙げられる。これらを解決する材料として LaBGeO₅ (LBGO)が着目されている。

本研究で測定する LBGO は紫外域まで透明であるのに加え潮解性がなく、電圧印加による周期的分極反転構造の作製が可能である。最近になって高品質な結晶[1]が得られるようになったため、LBGO は新たな紫外光発生用の波長変換デバイスとして期待される。現在既に報告されている LBGO の d 定数を Table. 1 に示す。A.A. Kaminskii 氏らや Y. Uesu 氏らの報告は測定方法が不明であり、結晶の品質も不明である。また同研究室の先行研究である S.Kawasaki 氏の研究は高品質な OXIDE 製 LBGO 試料を用いて、既に確立されている精度の高い測定方法と高度な解析手法[2]を用いているが、2次非線形光学定数は波長に依存するためグリーンレーザから紫外域(波長 266nm)への変換の際の2次非線形光学定数が重要となる。

以上の観点から本研究の目的は、LBGO の基本波波長 532 nm および 1064 nm での2次非線形光学定数 d

の正確な値を決定することである。また、基本波波長 532 nm 測定後、本研究室における 1064 nm での測定値が間違っている可能性が出たため、再度測定する。

Table.1. 過去の報告による LBGO の d 定数 (pm/V)

	A.A. Kaminskii <i>et al.</i> [3]	Y. Uesu <i>et al.</i> [4]	S.Kawasaki <i>et al.</i> [5]
d_{33}	0.36	1.3	0.70
d_{22}	0.24	0.6	0.63
d_{11}	0.47	1.7	0.35
d_{31}	0.42	0.9	0.18

2. 2次非線形光学効果

非線形光学効果は、強い光電場が物質に印加されたときそれに対する応答(分極)の大きさが電場の大きさに非線形に依存する諸現象のことを言う。電場の高次の冪乗に比例する分極によって生じるこの効果は一般には非常に小さいが、レーザのような強い光電場の下では大変大きな効果を示すことがある。

非線形な光学応答を記述するために、物質系の巨視的な分極 $P(t)$ は光電場 $E(t)$ のべき級数を用いて次のように表すことができる。

$$P(t) = \epsilon_0[\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}\{E(t)\}^2 + \dots] \quad (1)$$

$$\equiv \epsilon_0[P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots]$$

第1項が線形応答を表し $\chi^{(1)}$ は線形感受率で2階のテンソルであり、第2項以降が非線形応答で $\chi^{(n)}$ が n 次の非線形感受率で $(n+1)$ 階のテンソルである。ただし、 ϵ_0 は真空の誘電率である。2次非線形光学効果は2次の非線形分極 $P^{(2)}(t)$ によって引き起こされる効果である。

本研究で測定をする LBGO は点群 3 でありその d 定数テンソルは以下の式(2)のようになる。

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & -d_{14} & -d_{11} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (E_x^\omega)^2 \\ (E_y^\omega)^2 \\ (E_z^\omega)^2 \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \\ 2E_z^\omega E_x^\omega \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix} \quad (2)$$

3. 2次非線形光学定数の測定方法

3.1. ウェッジ法

くさび状の試料に基本波を垂直入射し、光路に対して垂直に試料を移動させることによって、発生する第2高調波パワーの試料厚さ依存性(Maker fringes)を測定する方法である。基本波周波数の2倍の第2高調波(SHG: Second Harmonic Generation)パワーはビーム径が透過する試料厚さ l に依存し、以下の式(3)となる。

$$P^{2\omega} = \frac{2\omega^2}{\epsilon_0 c^3} \frac{d^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} \frac{(P^\omega)^2}{\pi w_0^2} l^2 \frac{\sin^2(\Delta k l / 2)}{(\Delta k l / 2)^2} \quad (3)$$

ただし、 $P^{2\omega}$, P^ω :周波数 2ω , ω でのパワー, ϵ_0 :真空の誘電率, w_0 :ビーム半径, n :屈折率, Δk :位相不整合量, ω :基本波の周波数。

式(3)より、第2高調波のパワー $P^{2\omega}$ は l の変化に伴って図1のように変化する。この曲線をMakerフリンジと呼び、試料内で発生する多重反射干渉効果を完全に考慮した解析[2]を行うことによって d 定数を得られる。

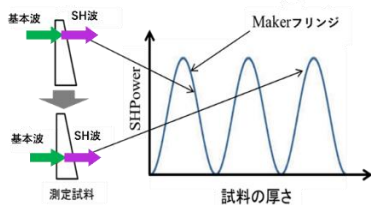


Fig.1. Maker fringes の原理

3.2. 絶対測定

絶対測定は d の絶対値を直接求める方法で、基本波および第2高調波の絶対パワー、基本波のビームプロファイル、パルスであれば強度の時間変化なども正確に測定しなければならない。特に問題なのが、基本波と第2高調波のオーダが大きく異なる点である。基本波に比べ第2高調波は非常に微弱なため、同じ測定器で測定することができない。このため、異なる測定器の間で感度校正を行い、基本波と第2高調波パワーを比較できるようにする必要がある。

3.3. 相対測定

相対測定は試料と参照物質との間で第2高調波パワーのMakerフリンジを測定して、 d の比を得ることに

より間接的に d の値を求める方法である。同一の光学系で試料と参照物質の第2高調波パワーのMakerの測定を行えば、絶対パワーなどを測定する必要なく間接的に d の値を求めることができる。しかしながら、相対測定で求められるのは参照物質と測定物質の d の値の比のみであるため、 d 値の絶対値が確立している参照物質が存在しない場合は行うことができないという欠点がある。

3.4. Maker フリンジ測定系(基本波波長 532 nm)

Fig.2 にウェッジ法を用いた測定系を示す。測定にはOXIDE 製 LBGO 結晶をウェッジ状(ウェッジ角 0.28°)に加工した試料を用いた。また基本波光源には発信波長 532 nm の単一縦モードのグリーンレーザ(Coherent Verdi-V10)を用いた。レーザ光の発射口から結晶や光電子増倍管まで距離があるため、焦点距離 200 mm のレンズと 50mm のレンズ、100mm のレンズと 50mm のレンズを4枚用いてコリメートする。基本波は、偏光板と半波長板を用いることにより、結晶に入射させるレーザ光を適切な直線偏光にする。これにより、成分 d_{33} , d_{32} , d_{22} , d_{11} , d_{24} を測定することができる。LBGOは、光軸(z軸)が地面に対して上を向くように置き、ビームの進行方向と垂直な方向に20-25 μm ずつスライドさせることで試料の厚さを変えていく。そうすることで相互作用長の変化に依存する第2高調波パワー(Maker フリンジ)を検出した。試料にレーザ光が入射し第2高調波が発生するが、基本波も試料を透過するのでバンドパスフィルタと可視光カットフィルタにより基本波を取り除き第2高調波のみを光電子増倍管(PMT)で検出した。PMTで検出した信号は、I-V アンプで増幅した後、ロックインアンプにより光チョッパーにて335Hzに変調されたレーザの値を測定した。この時ロックインアンプの出力は電圧値であるため、絶対パワーへと換算する感度校正が必要となる。得られたLBGO試料のMaker フリンジを屈折率やビーム径、感度校正値を用いて解析することで、2次非線形光学定数の各成分を決定する。

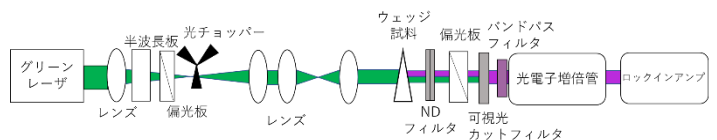


Fig.2. ウェッジ法による測定

4. LBG0の2次非線形光学定数(基本波波長 532 nm)

4.1. ビーム径

試料を配置する位置での基本波のビーム径をスリット法により測定した。まず、20 μm ずつスリットをスライドさせながら、パワーを測定していく。ビーム径が完全な円形とは限らないため水平と鉛直に分けて測定する。測定の一例を Fig.3 に示す。測定結果が赤いプロット、回帰分析による解析結果が青い線である。この時の水平のビーム径は 93 μm となり、鉛直のビーム径は 86 μm であった。

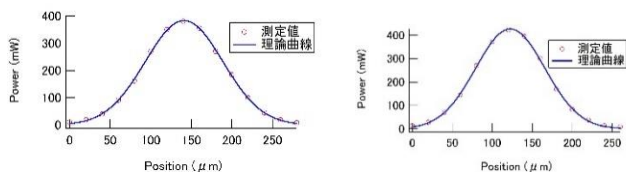


Fig.3. 水平方向(左)と鉛直方向(右)のビーム径

4.2. 感度校正

感度校正の電圧値であるため絶対パワーへと換算する感度校正が必要である。まずパワーメーター(Newport 918D-UV-OD3R)で測定可能な第2高調波パワー出力が得られる位相整合 BBO 結晶を用いて第2高調波パワーを測定する。パワーメーターで測定した後5%のNDフィルタ2枚で第2高調波パワーを小さくしてPMTで測定をする。2つの測定系の両方でNDフィルタを追加していくことでパワーを変化させてパワーメーターと光電子増倍管の2つの値で線形グラフを作り、傾きを求める。この傾きが光電子増倍管から出力される電圧値を絶対パワーに換算する感度校正値である。測定系を Fig.4 に示す。また、測定結果の一例を Fig.5 に示す。測定誤差±5%以内で感度校正値 29.0 fW/mV で決定した。この感度校正値を Maker フリンジの解析に用いる。

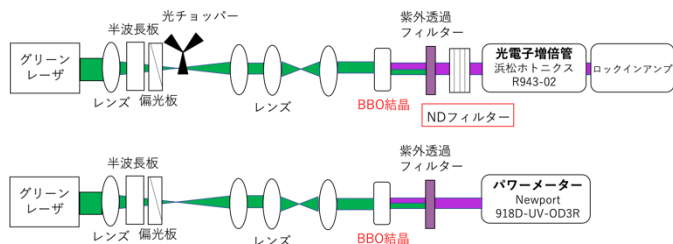


Fig.4.感度校正の測定系

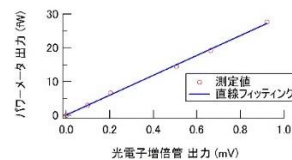


Fig.5. 光電子増倍管とパワーメーターの出力の関係

4.3. d定数の決定

これまでに $d_{33} = 1.15 \text{ pm/V}$, $d_{22} = 1.41 \text{ pm/V}$ を決定している。他の成分については d_{33} を参照する相対測定を行う。 d_{31} , d_{32} , d_{11} それぞれの Maker フリンジ測定グラフの一例を Fig.6, Fig.7, Fig.8 に示す。結晶の対称性から、 d_{31} と d_{32} の絶対値は等しくなる。測定の結果から、 $d_{31} = 0.759 \text{ pm/V}$, $d_{32} = 0.749 \text{ pm/V}$ と同程度となることが確認され、平均から $d_{31} = d_{32} = 0.75 \text{ pm/V}$ と決定した。 $d_{11} = 0.55 \text{ pm/V}$ で決定したが、 d_{11} の Maker フリンジはピーク値のばらつきが大きく、測定誤差は 9% となった。

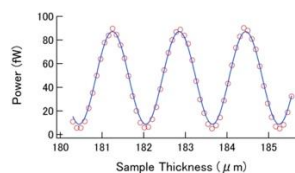


Fig.6. Y-cut LBG0 d_{31}

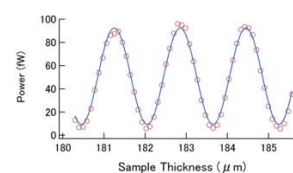


Fig.7. X-cut LBG0 d_{32}

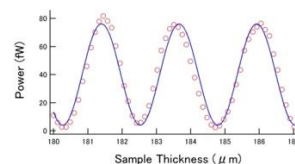


Fig.8. Y-cut LBG0 d_{11}

これらの測定結果を本研究室で以前測定している基本波波長 1064 nm での測定値とともに Table2 に示す。Table2 より d_{33} と d_{22} の大小関係が基本波波長 1064 nm と 532 nm で逆転していることがわかる。これは 1064 nm で相対測定を行った際の基準とした LiNbO_3 の第2高調波パワーは、LBG0 からのパワーよりもはるかに大きいため、測定値にかなり大きな誤差が生じた可能性がある。また、532 nm 測定時に光電子増倍管受光面の感度に場所依存性があることを確認したため、532 nm での測定では考慮していた場所依存性を、1064 nm では考慮していない測定結果であることも考えられる。そのため再度 1064 nm で再測定を行う。

Table.2. 求めた2次非線形光学定数 (pm/V)

d_{ij}	d_{33}	d_{22}	d_{11}	$d_{31}(=d_{32})$
1064 nm	0.70	0.63	0.35	0.18
532 nm	1.15	1.41	0.55	0.75

5. ミラー則

簡単なモデルにおいて、 d 定数と屈折率の関係式(4)が同成分同士で一定であるというミラー則が成り立つ。

$$\text{Miller's } \Delta_{ij} = \frac{d_{ij}(\omega)}{[(n^2\omega)^2 - 1][(n\omega)^2 - 1]^2} \quad (4)$$

実際の材料で必ずしも一定にはならないが、Table.3に示すように、大きく異なっている。

Table.3. Miller's Δ の値 (10^{-14} m/V)

Δ_{ij}	Δ_{33}	Δ_{22}	Δ_{11}	$\Delta_{31}(=\Delta_{32})$
1064 nm	4.9	5.3	3.0	1.4
532 nm	6.3	9.3	3.6	4.6

6. LBG0の2次非線形光学定数(基本波波長532nm)

基本波波長1064nmにおけるMakerフリンジの測定系をFig.9に示す。まず、発振波長1064nmのQスイッチパルスレーザ(DSS1064-Q3 STA)から放出された赤外光が半波長板と偏光板を通過する。その後、焦点距離100mmと50mmのレンズを用いてコリメートを行い、ビーム半径を絞る(ウェッジ試料設置位置にて、水平方向338 μ m, 鉛直方向333 μ m)。コリメートされた赤外光はウェッジ試料に入射し、緑色光(波長532nm)を発生する。ハーモニックセパレータと熱線吸収フィルタで赤外光を低減する。2つ目の偏光板で2次高調波を偏光し、光電子増倍管にて検出する。入射光はパルスであるため、光電子増倍管で検出した光をボックスカー積分・平均器(SRS SR250)で、特定の時間幅だけ信号を積分してその平均値を求めることで、パルス以外のノイズの影響を低減した。ボックスカー装置で平均化した出力をデジタルマルチメータで読むことでMakerフリンジを測定する。

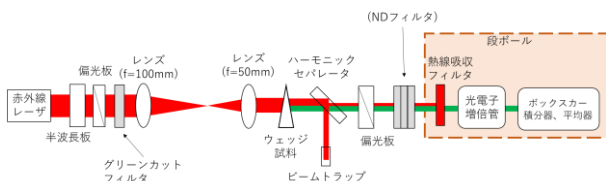
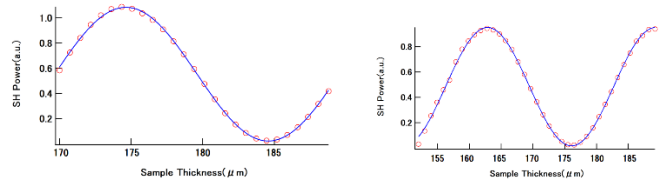
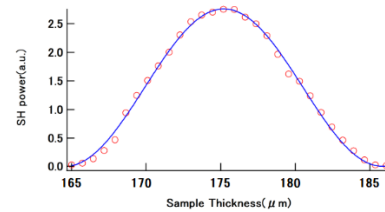
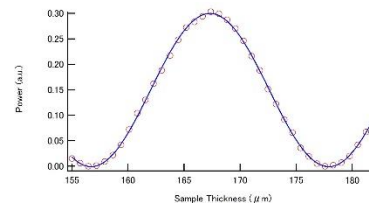


Fig.9. Makerフリンジ測定系(基本波波長532nm)

6.1. d 定数の決定

Makerフリンジの測定はLiNbO₃(LN)との相対測定で行う。 d_{33} , d_{22} , d_{11} それぞれのMakerフリンジ測定グラフの一例をFig.10, Fig.11, Fig.12に示す。 $d_{33} = 0.79$ pm/V, $d_{22} = 1.17$ pm/V, $d_{11} = 0.45$ pm/Vとそれぞれ決定した。Miller's Δ はそれぞれ、 $\Delta_{33} = 5.6$, $\Delta_{22} = 9.9$, $\Delta_{11} = 3.7$ (10^{-14} m/V)であった。過去の1064nmでの測定と比較すると、532nmでの測定値と大小関係が一致し、Miller's Δ が同成分同士でほぼ一定の値を取っていることが分かる。

Fig.10 X-cut LBG0 d_{33} (右)と Y-cut LBG0 d_{33} (左)Fig.11 X-cut LBG0 d_{22} Fig.12 Y-cut LBG0 d_{11}

7. 総括

基本波波長532nmにおけるLBG0の d 定数を正確に測定した。1064nmにおいて d_{33} , d_{22} , d_{11} の再測定を行い、532nmと1064nmにおける大小関係が一致、Miller's Δ の値がほぼ一定となった。

今後は、1064nmにおける残りの成分($d_{31} = d_{32}$)を測定すること、または新規材料・波長域での d 定数測定を行うことが課題である。

8. 参考文献

- [1] J. Hirohashi *et al.*, CLEO 2014, paper SM4I.7.
- [2] I. Shoji *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 2268-2294 (1997).
- [3] A. A. Kaminskii *et al.*, Phy. Stat. Sol. (a) **125**, 671 (1991).
- [4] Y. Uesu *et al.*, Ferroelectrics. **169**, 273-280 (1995).
- [5] I. Shoji *et al.*, Advanced Photonics 2018, paper NoM3J.5.