

擬似位相整合水晶を利用した高輝度紫外パルス光源の研究

理化学研究所 放射光科学研究センター 先端光源開発研究部門

研究員 石月 秀貴

(2020 年度 一般研究開発助成 AF-2020205-B2)

キーワード：水晶，非線形光学波長変換，擬似位相整合

1. 研究の目的と背景

1.1 研究の目的

将来のレーザー出力向上に伴う非線形光学結晶の耐久性限界を見据え、既存の波長変換素子に比べ耐久性や安定性に優れた、新たな波長変換素子の実現が求められている。これに対し本研究では、これまでは波長変換素子には利用されてこなかった水晶 (α 相石英) を用いた、高耐久性と高機能性を併せ持つ新規波長変換素子の実現を目的として、本研究を実施した。

1.2 研究の背景

レーザーと呼ばれるコヒーレント光の発生手法として、所望波長を直接発振させるものと、なんらかの素子等を用いた波長変換によるものがある。Nd:YAG や Ti サファイアに代表される固体レーザーは、限られた波長において高輝度高出力動作が可能であるが、その波長選択性は極めて限定されている。このため、高輝度高出力の固体レーザーを励起光源とした波長変換が利用されている。そこでは LiNbO₃ (LN) などの強誘電体¹⁾、あるいは LiB₃O₅ (LBO) などホウ素系結晶が広く利用されているが、近年のレーザーの性能向上により結晶損傷が顕著な問題となりつつある。図1はLNおよびLBOの損傷写真である。

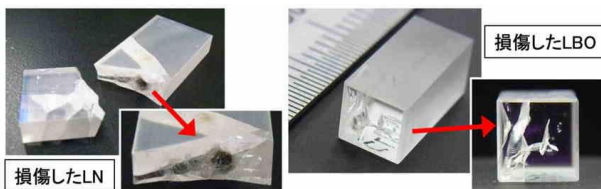


図1 損傷した従来の波長変換結晶

本研究では新たな高耐久波長変換素子用結晶として水晶に着目している。水晶は産業界では圧電性を活かした振動子用途で広く利用されている他、その優れた光学特性を活かし波長板やフィルターなどの光学用途でも利用されており、人工的に育成された大型の高品質結晶が容易に入手可能であるという特長がある。また、レーザーや非線形光学波長変換用途で見た場合、世界で初めての波長変換実験 (1961 年、P.A. Franken 他²⁾) に利用された複屈折性を有する非線形光学材料として知られている。しかしその複屈折性が極小であるため、通常の複屈折位相整合 (BPM、Birefringent Phase Matching) 法では、高効率高出力波長変換への適用は不可能である。

これに対し、近年の擬似位相整合 (QPM、Quasi Phase

Matching) 法の発展が、水晶の波長変換分野における有効利用を可能とすると期待し、本研究を進めている。QPM 法は、結晶固有の非線形光学定数の周期反転構造を人為的に形成することで、水晶など従来の BPM では有効な波長変換が不可能であった材料の利用を可能とする手法である³⁾。さらにこの QPM 法では、周期反転構造の設計により、従来の BPM 法では実現できない機能 (動作波長域拡大、スペクトル受容幅拡大、チャープ動作など) が設計・付与可能であるという特長も併せ持つ。

本研究で検討する、水晶を利用する QPM 素子 (QPM 水晶) は、材料特性である高耐久高安定性、真空紫外やテラヘルツ波長域などでも利用可能な広帯域動作特性、QPM 利用による高機能特性など、従来に無い波長変換素子を実現できる。

1.3 従来の研究概要と QPM スタンプ法

QPM 構造形成の代表的手法として、図2に示すように (a)薄板積層、(b)結晶成長、(c)周期反転などがある。この内で(a)薄板積層は材料を問わず適用可能な一方で短周期 QPM 構造化が困難である。これとは逆に、(b)結晶成長および(c)周期反転は短周期構造化が比較的容易である一方でそれぞれに材料限定がある、という特徴がある。

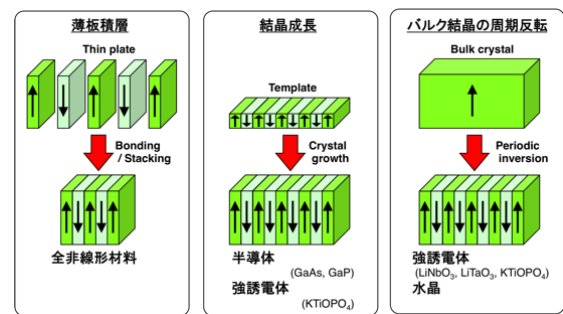


図2 QPM 構造形成手法

これに対し、これまでに QPM 水晶の初期検討として、(a)薄板積層に基づく薄板水晶板の交互積層を用いた QPM 水晶の基礎評価を実施している⁴⁾。この際は最薄で約 120 μm の水晶薄板を積層することで QPM 水晶を形成し、波長 1.064 μm のパルス Nd:YAG レーザー励起により波長 532nm 緑色光や 266nm 紫外光発生を確認し、QPM 水晶の可能性を示した。しかし同時に、この(a)薄板積層では各水晶薄板の厚み制御 (QPM 周期制御) や薄板化 (QPM 短周期化) が困難である点に加え、積層数増大にも難点があるため、特に短波長動作時での変換効率向上が困難であった。

これを解決する手法としては、(c)周期反転の中でも特に、周期的応力印加による水晶の極性反転法（QPM スタンプ法）を提案、実証した。これは必要な QPM 構造周期に応じた凹凸構造を有する応力印加用治具（QPM スタンプ）を用い、高温加熱下でバルク水晶に周期的応力印加することで QPM 水晶を形成する手法である（図 3）⁵⁻⁷⁾。

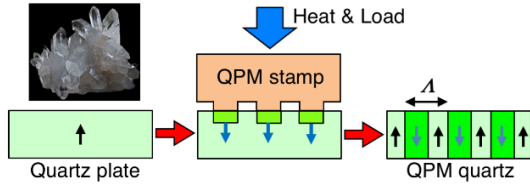


図 3 QPM スタンプ法

以上を踏まえ、本助成研究においては、QPM 水晶の利用による高輝度紫外パルス光源の実現を最終目標として、QPM スタンプ法の基本検討やプロセス条件の改善などを行った。

2. QPM水晶の基本特性

2・1 水晶の非線形光学特性

水晶は点群 32 に属する正の一軸性結晶であり、独立した 2 つの非線形光学定数 d_{11} および d_{14} を有する非線形光学材料である。ここでその非線形分極 \mathbf{P} は、入力励起光 \mathbf{E} に対して以下で表される。

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix}$$

一般に $d_{11} \gg d_{14}$ であるため、以後は d_{11} のみに着目する。このとき、光波伝搬方向が X 軸、Y 軸、Z 軸の場合について、発生する非線形分極はそれぞれ以下ようになる。 θ_x および θ_z は励起光偏光角、 E_0 は励起光電界

X 軸伝搬 ($E_x = 0$):

非線形分極は誘起せず ($P_y = P_z = 0$)

Y 軸伝搬 ($E_x = 0$):

X 軸偏光の分極成分 P_x のみを誘起 ($P_z = 0$)

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} E_0^2 \cos^2 \theta_y \\ 0 \end{pmatrix}$$

Z 軸伝搬 ($E_x = 0$):

偏光角 θ_z に依存した偏光性を有する分極を誘起

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} E_0^2 \cos 2\theta_z \\ -d_{11} E_0^2 \sin 2\theta_z \end{pmatrix}$$

上記特性から、水晶の波長変換利用には Y 軸伝搬か Z 軸伝搬である必要がある。しかし上記非線形光学特性に加え

Z 軸伝搬配置では、水晶の旋光性（光波偏光面が伝搬につれて回転）の影響も同時に受ける。このため直線偏光性を重視する場合は Y 軸伝搬配置が最も好ましい（直線偏光性を重視しない分野では Z 軸伝搬も選択肢となる）。

2・2 水晶の QPM 特性

QPM 水晶の Y 軸伝搬配置を前提とし、例えば第 2 高調波発生（Second Harmonic Generation, SHG）に必要な QPM の反転構造周期 Λ は、その屈折率分散から図 4 のように計算できる。例えば波長 1.064 μm の近赤外光励起で波長 532nm 緑色光発生には $\Lambda = 42 \mu\text{m}$ 、波長 532nm 緑色光励起で 266nm 紫外光発生には 6.0 μm の QPM 反転構造形成が必要である。

なお QPM の特性から、理論 QPM 周期 Λ の奇数倍の構造周期 Λ' （即ち $\Lambda' = m \times \Lambda$ 、 m : 奇数）でも QPM 動作検証が可能である。ただしこの場合の実効的な非線形光学定数 d' は $1/m$ に低下する ($d' = d/m$)。この特性は短周期構造形成が困難な研究初期段階で有利であり、本研究における実際の構造形成で利用している。

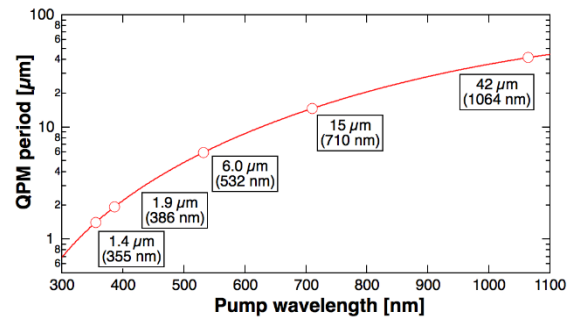


図 4 QPM 周期 Λ (Y 伝搬 SHG 時)

なお、水晶は X 軸のみに正負の極性を示す。即ち、反転構造が形成可能な軸は X 軸のみである。このため、QPM スタンプ処理直後にエッチング等により簡便に反転構造形成が観察可能な結晶方位も限定されている。

3. 実験方法

ここでは、QPM スタンプ法に必要な機器に関する検討内容を簡単に示す。

3・1 QPM スタンプ法

QPM スタンプ法は図 3 で示したように、適切な構造周期 Λ の凹凸構造を有する応力印加用治具 (QPM スタンプ) を利用し、高温加熱下でバルク水晶に周期的応力印加を施すことで周期反転構造を形成する手法である。

3・2 精密加熱加圧 (ヒートプレス)

QPM スタンプ法は本質的には QPM スタンプを利用したバルク水晶の精密加熱加圧 (ヒートプレス) 過程である。水晶は室温付近での α 相から、温度 573°C 以上で β 相へ相変化する。このため基本的には 573°C 未満で加圧プロセスを行う。図 5 にヒートプレス装置を示す。本機は最大温度 400°C まで昇温可能であり、その条件下で最大 15 トン

までの加圧処理が可能である。なお、QPM スタンプ法による水晶の極性反転に必要な最大荷重は、結晶サイズなど幾つかのパラメータに依存する。例えば波長変換素子としては素子長が長いことが好ましいが、大型結晶では面積あたりの加重が低下する。一方で小型結晶では加圧時の並行/平坦性が確保できず均一性が低下する。本助成研究ではヒートプレス装置自体の最適化はできていないが、QPM 水晶の実現や実用化には、装置自体の改修や新規設計も必要と考えている。



図5 ヒートプレス装置（最大 400℃、15 トン）

3・3 QPMスタンプとダイシング加工

QPM スタンプとは、既に述べたように適切な構造周期 A の凹凸構造を有する応力印加用治具である。QPM スタンプ法においては、加熱加圧条件検討に加え、このスタンプ作成が主たる検討項目となる。

とくに水晶の応力印加用 QPM スタンプとして、スタンプの原材料に求められる要素として、例えば以下のような点が上げられる。

- ・微細凹凸加工への対応と加工再現性担保
- ・高温高圧処理への対応
- ・繰り返し利用に堪える強度と安定性

スタンプ原材料選定では、上記の材料自体の特性に加え、加工手法との組み合わせ可否とで検討する必要がある。これらの特性を踏まえ、QPM スタンプ法の初期検討では主に金属あるいはガラス板へのダイシングソーを利用した機械加工を適用した（図6）。

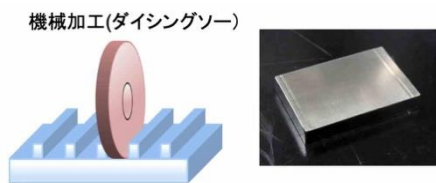


図6 ダイシング加工によるスタンプ作成（右は実際の金属製スタンプ）

図6右には、実際にダイシングソー加工で作成した金属製 QPM スタンプの写真を示す。これは周期 $A=124\ \mu\text{m}$ の凹凸構造を有するスタンプである。本手法は約 $100\ \mu\text{m}$ まで適用可能な手法であった。

3・4 短周期スタンプ加工

前記ダイシング加工による QPM スタンプ作成は、種々のスタンプ材料に適用可能な一方で、短周期化や精度再現性に問題があったことから、特に本研究助成では新たに図7に示すフォトリソグラフィとエッチング処理によるスタンプ作成を行った。

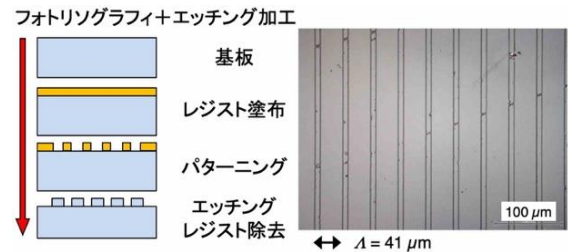


図7 フォトリソグラフィ+エッチング加工によるスタンプ作成（右は作成したスタンプ表面）

図7右には、フォトリソグラフィとエッチング処理で作成した短周期スタンプの表面写真を示す。凹凸構造の周期 $A=41\ \mu\text{m}$ だが、凸部幅 a （細い幅）は $10\ \mu\text{m}$ 以下である。つまり現時点で本手法で $2 \times a = 20\ \mu\text{m}$ 程度までの短周期スタンプが作成可能であることが確認できた。

この短周期スタンプは、繰り返し利用評価を行っており、複数回の利用でも破損なく再利用可能であることを確認した。

4. 実験結果

水晶の反転/非反転構造は $\pm X$ 方向のみに存在し、酸に対するエッチング速度の差を利用することで簡便に可視化できる。QPM スタンプ法におけるヒートプレス装置および各種スタンプで処理した水晶板は、表面をフッ酸によりエッチング処理することで反転/非反転領域を可視化して観察、評価した。

4・1 金属製スタンプによる反転

図8は、ダイシング加工で作成した金属製スタンプ（ $A = 124\ \mu\text{m}$ ）を利用して実現した QPM 構造の一例である。エッチング処理により可視化された周期構造が確認できていることがわかる。

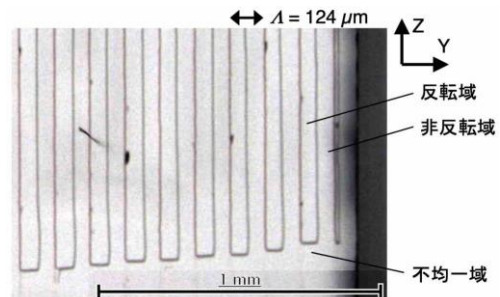


図8 金属製スタンプで実現した QPM 構造

スタンプ処理は現時点では主に X カット水晶板の両面への応力印加により実施している。板厚 1mm、外形サイ

ズ 20mm×30mm 程度の水晶板を、温度約 300°C の条件下で約 5 トンの加圧処理を施すことで、反転構造を形成可能であることを確認した。QPM 構造のグレーティングベクトルは結晶 Y 軸に並行となる配置で作成可能であることを確認しており、水晶の非線形光学特性に適した QPM 構造が形成できた。なお、ここで確認した構造周期 124 μm とは、SHG による波長 532nm 緑色光用基本周期 42 μm の 3 倍 ($m=3$) にあたる 3 次 QPM 構造である。

その一方で金属製スタンプは、より短周期構造への適用が困難であるという結果も得られた。ダイシングソーを利用するため、そのプレート幅より短い構造への対応が不可能であるためである。

本研究での QPM 水晶の目的は紫外光源への適用である。これには短周期 QPM 構造形成が必要不可欠であるため、この後はより短周期構造への対応可能なフォトリソグラフィ+エッチング処理によるスタンプ作成に変更することとした。

なお本研究では実施しないが、例えばテラヘルツ波用 QPM 水晶では必要な QPM 構造も長周期化するため、このダイシング加工によるスタンプ作成も有用であることを明記する。

4・2 短周期スタンプによる反転

図 9 は、フォトリソグラフィ+エッチング処理で作成した短周期スタンプ ($\Lambda = 41 \mu\text{m}$) を利用して実現した QPM 構造の一例である。

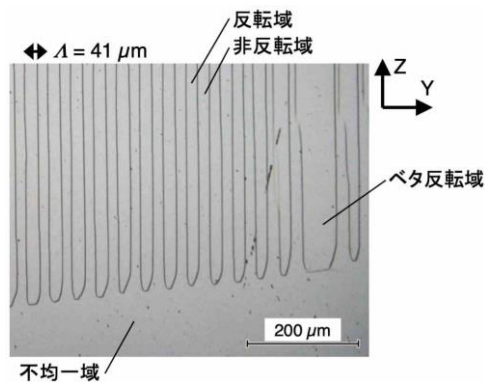


図 9 短周期スタンプで実現した QPM 構造

こちらでも金属製スタンプの場合と同様に、エッチング処理により可視化された QPM 構造が確認でき、その周期は短周期化されたスタンプ構造に応じ 41 μm となっている。その一方で、反転/非反転が整然と並んだ領域に加え、パターンの潰れたベタ領域や、反転できていない不均一領域が存在することもわかる。これらはスタンプ処理の条件検討が不十分な結果であり、QPM 水晶実現にはより詳細な条件探索が必要であることも明白となった。

5. 検討

ここまでは主に QPM スタンプ法に必要な機器やその条件に主眼を置いて結果を示してきた。しかし実際のスタン

プ処理にあたっては、メーカーや用途など、異なる特性を示す水晶材料毎の違いもまた顕著であった。即ち、同一条件でのスタンプ処理であっても、反転の可否特性が異なる水晶が存在するところを確認した。これは原材料である水晶結晶自体に反転容易性の違いがあることを意味している。

現時点でその理由は不明であり、材料特性に立ち戻り評価を行っている。図 10 はその評価の一例として検討している水晶板の透過特性の違いである。異なるメーカーの水晶板で、紫外吸収端透過特性が大きく異なることが分かる。ここでは紫外側吸収端付近の特性のみを示しているが、これと併せて 3 ミクロン帯透過特性なども検討している。これらと反転容易性との関係を今後検討する予定である。

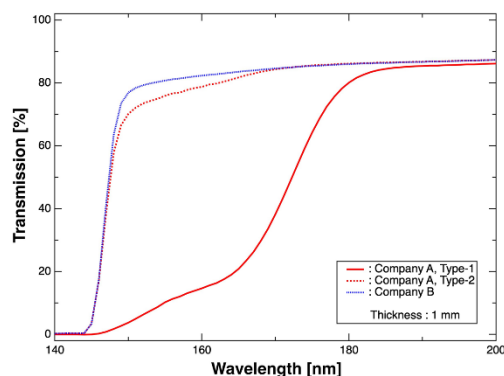


図 10 水晶の紫外域透過特性比較

6. 結論

新たな高耐久性高機能波長変換素子の実現を目的とし、水晶を材料とした擬位相整合素子の研究を実施している。特に本助成研究では、QPM スタンプ法における重要部位である QPM スタンプの短周期化、およびこれによる短周期 QPM 構造形成の実証を行った。

今後は、実際の QPM 素子としての光学実験評価を実施する予定である。これと並行して、材料毎の反転容易性の差異を、材料特性に立ち戻り評価検討する計画である。これらを継続することで、新たな波長変換素子である QPM 水晶の実現と、これを用いた高輝度紫外パルス光源の構築につなげたい。

謝辞

本研究実施にあたり、公益財団法人天田財団より研究開発助成 (AF-2020205-B2) のご支援を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) H. Ishizuki and T. Taira, "Half-joule output optical-parametric oscillation by using 10-mm-thick periodically poled Mg-doped congruent LiNbO₃," Opt. Express, 20, 18, 20002-20010 (2012).

- 2) P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Generation of optical harmonics," *Phys. Rev. Lett.* 7(4), 118-119 (1961).
- 3) J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, "Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric," *Phys. Rev.* 127(6), 1918-1939 (1962).
- 4) H. Ishizuki and T. Taira, "Quasi phase-matched quartz for intense-laser pumped wavelength conversion," *Opt. Express*, 25, 3, 2369-2376 (2017).
- 5) H. Ishizuki and T. Taira, "Polarity inversion of crystal quartz using a quasi-phase matching stamp," *Opt. Express*, vol. 28, no. 5, pp. 6505-6510 (2020).
- 6) 石月秀貴, 平等拓範, "QPM スタンプを用いた水晶の極性反転に関する検討," レーザー学会学術講演会第 40 回年次大会, B07-22a-III-04, 仙台国際センター, 宮城県仙台市 (Jan. 20-22, 2020).
- 7) 石月秀貴, 平等拓範, "QPM 水晶の波長変換特性に関する検討," 応用物理学会, 令和 2 年第 67 回春季学術講演会, 12p-B508-14, 上智大学四谷キャンパス, 東京都千代田区 (Mar. 12-15, 2020).

本研究助成関連文献

- 8) 石月秀貴, 平等拓範, "QPM 素子としての水晶の特性検討," 応用物理学会, 2023 年 (令和 5 年) 第 70 回春季学術講演会, 16p-A305-6, 上智大学四谷キャンパス (Mar. 15-18, 2023).
- 9) H. Ishizuki, and T. Taira, "Study on crystal quartz for QPM device," The 9th Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference 2023 (TILA-LIC2023), TILA-LIC10-02, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan (Apr. 19-21, 2023).