

レーザー光による光学材料の破壊

Laser-Induced Damage in Optical Materials

伊藤 雅英*・小倉 磐夫*

Masahide ITOH and Iwao OGURA

レーザー光による光学材料の損傷は、現在、大出力レーザーシステムにおいて重要な問題となっている。ここでは、まずレーザー用光学材料を挙げ、その損傷について現時点までわかっていることを概説する。また損傷しきい値の予測法としての吸収係数の測定について述べる。

1. はじめに

近年、レーザー光化学、医用、加工、核融合、エネルギー伝送、通信、計測等の分野において、高平均出力、高ピーク値を持つレーザーの需要が高まってきた。それらのシステムにおいて最終的な出力の限界は、レーザー光による、反射鏡、窓、レンズ等の光学素子の破壊によって決まる。したがって損傷の原因を解明し、損傷しきい値の高い素子の開発が必要となっている。これまでに損傷のメカニズムを論じた多くの報告があるが、データは個々のケースごとにまちまちであり、これらを含む理論が確立されるまでには至っていない。

一般に表面損傷しきい値は内部のそれより低く表面には損傷の核ができやすいと思われる。いずれにしても損

傷は確率的な現象であり、統計的な取り扱いが不可欠である。いわゆる巨視的な破壊をおこす損傷しきい値は材料固有の値としては決まらず、後述の様々な実験条件に依存する。損傷しきい値を材料固有の値としてとらえるには、損傷の要因としての微視的不可逆変化をそのメカニズムと対応させる必要がある。しかしその要因の解析や、巨視的破壊との関連についての研究はいまだ緒に就いたばかりである。

本論文では主に赤外用レーザーとして広く用いられている炭酸ガスレーザー(波長 = 10.6 μm)用の透過光学材料を中心として、その表面、内部損傷しきい値の測定およびそのメカニズムについて述べる。最後に損傷しきい値の非破壊検査法の一つとして我々が開発したレーザー干渉カロリメトリー法について述べる。

表1 parameters in relation to damage threshold of optical materials.

Properties	Constants	Marks (Dimension)	KCl	ZnSe	Ref.
Optical	Absorption Coefficients	α, β (cm^{-1})			
	Index of Refraction	n	1.455	2.403	a
	Thermo-optic Coefficient	γ ($10^{-5}/\text{K}$)	-3.48	6.1	a
	Stress-optic Coefficient	($10^{-12}/\text{Pa}$)	5.42	6.35	b
	Stress-birefringence Coefficient	($10^{-12}/\text{Pa}$)	-1.87	-1.60	b
Mechanical	Young's Modulus	Y (10^9Pa)	19.5	79.9	b
	Poisson's Ratio		0.395	0.32	b
	Yield Stress	(10^7Pa)	2.27	5.16	c
	Knoop Number				
Thermal	Heat Capacity	c ($\text{J/g}\cdot\text{K}$)	0.691	0.127	d
	Density	ρ (g/cm^3)	1.99	5.65	d
	Thermal Conductivity	k ($\text{J}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$)	0.066	0.13	d
	Thermal Expansion Coefficient	a ($10^{-6}/\text{K}$)	37.1	7.3	a

a) A. Feldman *et al.*, : (NBS-TN-993, Washington, 1979)

c) A.T.Glassman, : NBS Spec. Publ., 620 (1981) 144

b) C.A.Klein, : NBS Spec. Publ., 620 (1981) 117

d) T.J.Moravac and E. Bernal, G., : Appl. Opt., 17

(1978)1938

* 東京大学生産技術研究所 第1部

2. 光学材料

大出力レーザー用の光学材料としての必要条件是損傷しきい値が高いことである。損傷しきい値は、光学的、機械的および熱的パラメータで決まる。つまり、吸収係数が小さく十分透明で屈折率の温度および応力依存性が小さいこと、降服応力が高く硬いこと、熱容量が大きく熱抵抗が低いこと、である。表1にそれらのパラメータと欠陥のない理想的な試料の数値例を示す。実際には材料の不均一性、表面状態、欠陥等によってこれらの値が変化し、しきい値は低下する。したがって材料の選定にあたってはこうした損傷核の入りやすさも問題になる。

これらの条件と現在入手可能な大きさおよび価格を考慮すると、現在のところ有望な赤外用材料は、透過用では塩化カリウム (KCl)、セレン化亜鉛 (ZnSe)、沃臭化タリウム (KRS-5) であり、反射用では銅 (Cu)、金 (Au)、タングステン (W) およびその合金となっている。

材料の作成法の進歩もめざましい。KClはP-RAP (Pure Reactive Atmosphere Processing) 法を用いる

ことにより材料固有の吸収レベルのものまで国産化されている。¹⁾

光学素子に薄膜をつけることは、反射によるエネルギーの損失を少なくするとともに表面保護としても重要である。赤外材料の光学薄膜は、基板自身の屈折率が大きい膜材料の選定が困難であることおよび、厚い均質な膜をつけることが難しいこと等の問題がある。²⁾

3. 光学材料の損傷

パルスレーザー光による損傷しきい値は実用上、数Hz~数千kHzで10~1000回照射しても損傷のおこらない最高のパワー密度と、1回の照射で損傷のおこる最低のパワー密度の中間値を用いる。³⁾連続発振レーザー光に対しても同様に、長時間照射しきい値と短時間照射しきい値の平均として得られるが、一般にはパワー密度の関係からパルスレーザー損傷しきい値が問題になる。

ここで述べる損傷とは巨視的なものであり、目視による変質、変形、散乱光の急激な増加、プラズマ光、急激な温度上昇等で検出する。

表2 Damage threshold

materials	wavelength	pulse width	spot size	surface damage threshold	bulk (volume) damage threshold	comments	Ref.
KCl	10.6 μ m	3sec		1kw/cm ²		cw 1000W pulse	a
〃	〃	〃	〃	〃	3.02kW/cm ²	〃	a
〃	1.064 μ m	10ns	〃	〃	4.25MW/cm ²	〃	b
NaCl	10.6 μ m	〃	〃	840MW/cm ²	3.9GW/cm ²	〃	c
〃	〃	〃	〃	〃	15GW/cm ²	〃	c
ZnSe	10.6 μ m	30sec	〃	65kW/cm ²	〃	cw 550W pulse	a
〃	〃	〃	〃	〃	3.76kW/cm ²	〃	a
〃	〃	〃	〃	270MW/cm ²	230MW/cm ²	〃	c
〃	〃	〃	〃	350MW/cm ²	460MW/cm ²	〃	c
Quartz	1.064 μ m	21ns	14.5 μ m	〃	130GW/cm ²	〃	d
〃	0.532 μ m	15ns	7.0 μ m	〃	100GW/cm ²	〃	d
KRS-5	10.6 μ m	〃	〃	〃	0.377kW/cm ²	〃	a
Ge	10.6 μ m	〃	〃	〃	0.149kW/cm ²	〃	a
Cu	10.6 μ m	〃	〃	0.44J/cm ²	〃	cw	a
Suprasil-1	1.064 μ m	21ns	13.8 μ m	〃	110GW/cm ²	pulse	d
〃	0.532 μ m	15ns	6.6 μ m	〃	90GW/cm ²	〃	d
Fused Silica	1.06 μ m	0.125ns	〃	80GW/cm ²	〃	〃	e
〃	〃	〃	〃	〃	110GW/cm ²	〃	f
PMMA	1.06 μ m	12.0ns	〃	16.1GW/cm ²	〃	〃	g
〃	〃	0.125ns	〃	〃	12.8GW/cm ²	〃	e
〃	〃	15-40ns	〃	〃	8.0GW/cm ²	〃	h
LiF	248nm	20ns	〃	26J/cm ²	33J/cm ²	front surface	d

- a) A. K. Ghosh, : RCA Rev., **35** (1974) 291
 b) A. Vaidyanathan *et al.*, : NBS Spec. Publ., **567** (1979) 457
 c) S. C. Varshney and A. A. Gundian, : Appl. Opt., **19** (1980) 455
 d) L. D. Merkle *et al.*, : Opt. Eng., **22** (1983) 405
 e) D. Milam, : Appl. Opt., **16** (1977) 1204
 f) D. W. Fradin *et al.*, : Appl. Phys. Lett., **22** (1973) 635
 g) M. Bass and H. H. Barrett, : J. Quant. Electr., **QE-8** (1972) 338
 h) M. Manenkov and V. S. Nechitailo, : Sov. J. Quant. Electr., **10** (3) (1980) 347

損傷しきい値は入射レーザー光のパワー密度のみで決まるわけではなく、入射角度、周囲温度、レーザー光のスポットサイズ、ピークパワー、パルス幅、くり返し周波数等にも依存する。それらの依存性は実験的に求められている。

スポットサイズが大きいほど、照射領域中に損傷の核となる欠陥の入る確率が高くなるためしきい値は下がる。¹²⁾ ピークパワーと損傷しきい値との関係は実験式として、

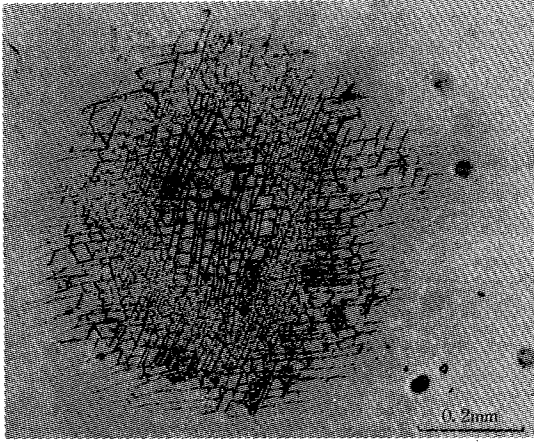


図 1 Damage on the surface of a BaF₂ crystal in (111) plane¹⁹⁾

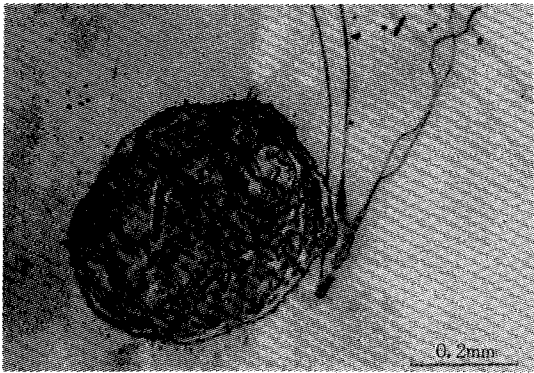


図 2 Damage on the surface of ZnSe¹⁹⁾

$\log(\text{損傷の確率}) \propto \text{ピークパワー}$
として知られている。⁹⁾パルス幅と損傷しきい値は逆比例の関係にある。⁴⁾くり返し周波数が高くなるほど、局所的な温度上昇が大きくなるため損傷しきい値が下がる。⁹⁾また、結晶の方位と入射光の偏光に対するしきい値の依存性も示摘されている。⁵⁾

パルスレーザーによる損傷試験の場合、パルスの再現性は一般によくない。そこで一回ごとに、ピークパワーパルス幅、空間的、時間的波形等のモニタが必要である。⁶⁾

表 2 に代表的な材料の損傷しきい値を示す。

損傷の形態はいくつかに分類することができる。内部損傷は、融解、蒸発、脆性破壊⁷⁾の形態をとり、ほとんど材料によって決まるが、表面損傷は実験条件によって内部損傷と同様な形(図 1)のほかにも様々な形態をとる。具体例をいくつか挙げる。クラック状の損傷は、表面で発生したプラズマによる光吸収による急激な温度上昇による応力破壊と思われる。⁸⁾クレーター状の損傷(図 2)は、入射面より出射面に生じやすい。これは界面による反射波によって出射面直下の試料内部の電場が強調されることにより(図 3)、みかけの吸収係数が低下するためと考えられる。⁹⁾バンドギャップの大きい誘電体ではリップル型の形態をとることがある(図 4)。¹⁰⁾この現象は波長以下の誘電率の不均一と光との相互作用によって生ずる双極子電場と結晶格子との相互作用によって説明される。¹¹⁾光の波長は空気中と試料中でその屈折率の比の割合で異なるので、このリップルの間隔を測定すると、レーザー光と試料の相互作用が試料の内部で起きたのか表面で起きたのかを知ることができる。

最後に挙げたもの以外は純粋に電場のみによる破壊ではなく、最終的にはいずれも熱破壊となる。上記のほかにブリュアン散乱のもたらす音波による破壊もある。⁸⁾表 3 に損傷のメカニズムをまとめる。

4. 損傷しきい値と吸収係数の測定

損傷を予測することは一般に困難である。損傷のおこる確率をポワソン分布とするもの、¹²⁾蓄積効果を考慮し

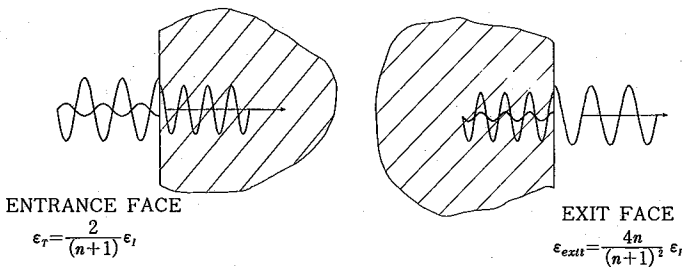


図 3 (a) Incident and reflected light waves at the entrance face of a sample : (b) at the exit face ²⁰⁾

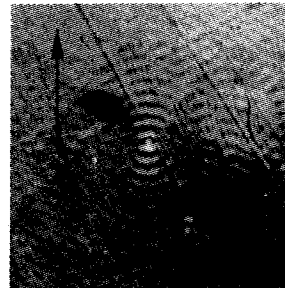


図 4 A ripple pattern on the exit surface of NaCl¹⁰⁾

表3 Damage Mechanisms

Effects	Melting Vaporization Plazma Shielding Self Focusing Stimulated Brillouin Scattering
Absorptions	Intrinsic electronic vibrational vacancy
	Extrinsic free carrier defects

表4 Mechanisms of absorption

Absorption		Data
Vibrational	single phonon	peak : $\lambda=10\text{nm}$ (KCl)
	multi phonon defects	$8 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ (KCl, $\lambda=10.6\mu\text{m}$)
Electronic	free carrier multi photon absorption level	

て損傷しきい値分布関数と生成演算子 (n 回目までに損傷のおこらなかった確率から $n+1$ 目に損傷のおこる確率も導くもの)を用いる方法¹⁹⁾等が提案されているが、それらの関数の独立変数は明確になっていない。

損傷はレーザー光と物質の相互作用であるため、材料の光吸収を測定することにより、損傷しきい値をある程度予測することができる。

一般に透明度のよい光学材料の吸収係数を測定することは容易ではない。たとえば市販の分光光度計の透光度の測定感度は吸収係数にして $5 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ 程度のものが一般的であるが、この程度の感度では透過率のよい光学材料の吸収係数を測定することは不可能である。

材料の光吸収の短波長側の限界は電子遷移による吸収で決まり、長波長側は格子振動エネルギーによる吸収で決まる。表4にその内訳を示す。ここでわかるように実質的に測定すべき吸収係数は $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ ということになり、その測定は従来の方法では不十分であり、新しい微小吸収の測定法の確立が不可欠になってきた。また表面吸収の分離測定も重要である。

こうした点を考慮し、われわれはレーザー干渉カロリメトリー法を開発した。¹⁴⁻¹⁶⁾ この方法は透明度のよい材料であっても強いレーザー光の通過に際し発熱するという現象を逆に利用し、その際に生ずる温度上昇および熱膨張による光路長変化をほかのレーザー光を用いて干渉計で高精度に測定することにより吸収光量を求めるもので、近年開発された吸収係数のカロリメトリー測定法

の一種である。吸収された光による発熱を試料表面に取り付けられた熱電対で測定する熱電対カロリメトリー法¹⁷⁾は、手軽ではあるが、表面温度が外気の影響を受けやすいこと、熱電対の付け方により誤差が生じやすいこと、散乱光によって熱電対が直接加熱されること等により、内部と表面の吸収係数を定量的に分離するのは困難である。

図5にレーザー干渉カロリメトリー法の手続を示す。測定は立方体の試料を用い、試料内に集光された炭酸ガスレーザー光と約 $30 \text{mm}\phi$ の平行光となった He-Ne レーザー光が試料内で直交するようにする。光路長変化と温度上昇は比例関係にあるので、本方法を用いると非接触に試料内部の温度分布を同時に多数の点で測定することができる。試料内の温度変化の時間的経過 (U) が表面を熱源とする熱伝導の解 (U_s) と内部のそれ (U_b) の線型結合で表わせることを利用し、表面吸収係数 (α) と内部吸収係数 (β) を分離測定することができる。すなわち

$$U = \alpha U_s + \beta U_b$$

表5 Absorption Coefficients ($\lambda=10.6\mu\text{m}$)

Materials	Bulk abs. $\beta \times 10^5 \text{cm}^{-1}$	surface abs. $\alpha \times 10^5$	Ref.
KCl	210±20	110±30	a
〃	100±20	110±10	a
〃	9	70	b
〃	150		c
〃	140	380	c
〃	140	200	c
〃	220	1400	d
〃	180	2000	d
〃	240	1500	d
〃	8	90	c
〃	60		e
〃	270		f
ZnSe	100		g
〃	600		f
〃	1910		h
KRS-5	500		i
Ge	2500		i

- a) M. Itoh and I. Ogura, : J. Appl. Phys., **53** (1982) 5140
- b) H. B. Rosenstock, : J. Appl. Phys., **50** (1979) 102
- c) H. B. Rosenstock *et al.*, : Appl. Opt., **15** (1976) 2075
- d) V. B. Artyushenko *et al.*, : Sov. J. Quant. Electr. **8**(5) (1978) 608
- e) M. Hass *et al.*, : J. Appl. Phys., **45** (1974) 3959
- f) B. Bendow and P. D. Gianino, : J. Electro. Mater., **2** (1973) 87
- g) T. F. Deutsch, : J. Electr. Mater., **4** (1975) 663
- h) J. A. Detrio *et al.*, : NBS Spec. Publ., **726** (1979) 73
- i) A. K. Ghosh, : RCA Rev., **35** (1974) 279

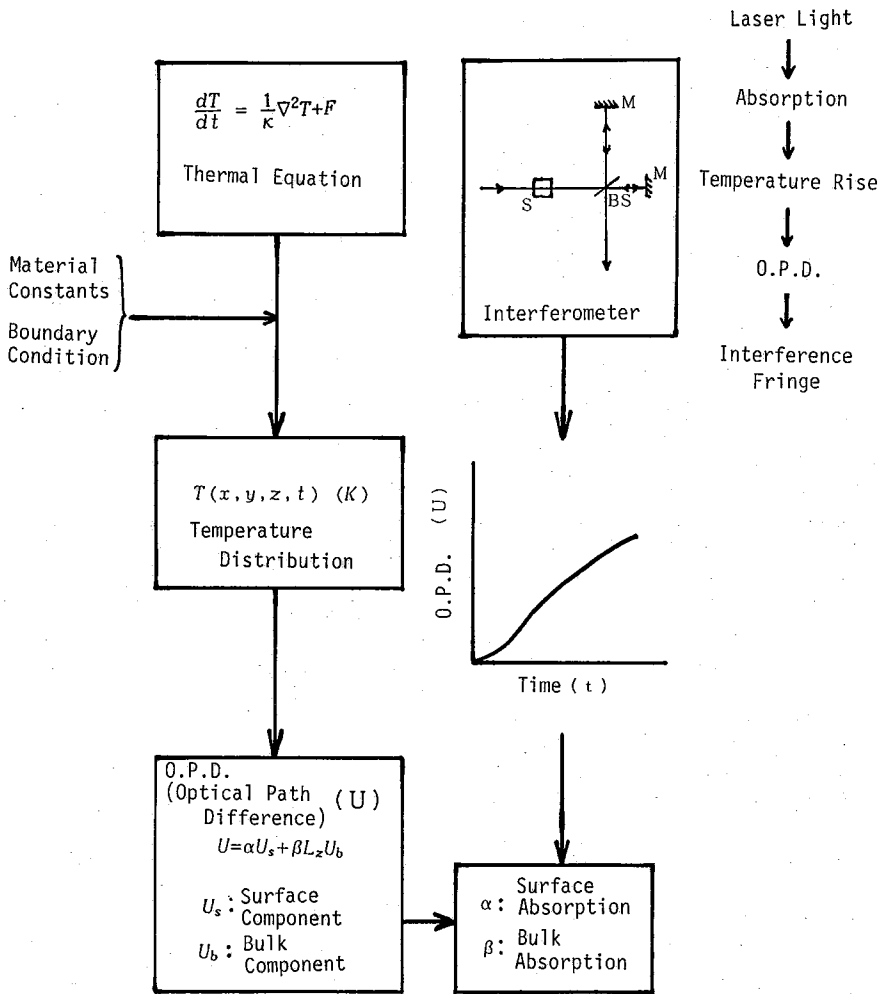


図5 Procedure of the Interferometric laser calorimetry

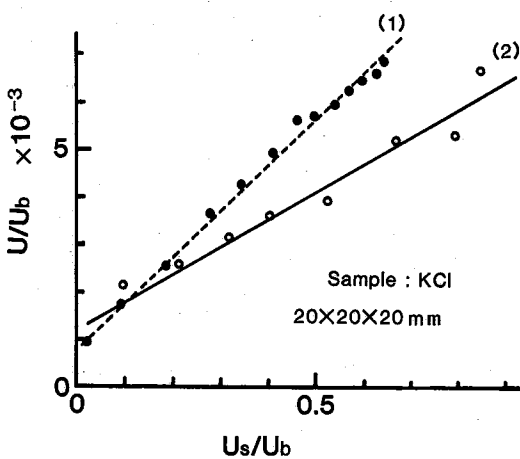


図6 Least square technique to obtain the bulk and surface absorption coefficients of two KCl's.

を变形して

$$U/U_b = \alpha \cdot U_s/U_b + \beta$$

より、図6の直線の傾きが表面吸収、縦軸の切片が内部吸収係数となる。表5に吸収係数の値を示す。

5. ま と め

レーザー光による光学材料の損傷に関する歴史は浅く損傷の概念すらはつきりしていない。本文中にある、多数回照射の損傷と1回照射の損傷は、明らかに異なったメカニズムによって起こると考えられる。したがって、その平均としての損傷しきい値は、実用的な意義はあるにしても物理的には無意味である。損傷しきい値の高い材料を開発するためには、損傷のメカニズムを一つひとつとり上げ解析する必要がある。中でも光吸収は最大の原因と考えられる。吸収係数は、化学式が決まれば決まってしまうというのではなく、結晶構造欠陥や、不純物、

表面処理等の影響を受ける。これまで吸収係数は巨視的なものとしてとらえられてきたが、今後は微視的なものとして、あるいは統計量としてみる必要があると思われる。いずれにしても吸収係数の測定は、大出力レーザー用光学材料の損傷の解析に有力な非破壊検査法となると思われる。

本論をまとめるにあたって、有益な議論と助言をいただいた、東京大学生産技術研究所第1部、黒田和男助教授に感謝いたします。(1984年4月17日受理)

参考文献

- 1) 工業技術院大型プロジェクト, 超高性能レーザー応用複合生産システム, レーザー技術研究成果中間発表会論文集(昭和57年6月)
- 2) S.S.Wiseall: Laser Induced Damage in Ultra-Violet, (to be published in the Proceeding of the 14th Annual Symposium on Optical Materials for High Power Lasers (1982))
- 3) S.R.Fortyne, B.E.Newnam and L.J.Jolin: Laser Damage Results and Analyses for UV Reflectors under Multiple-Shot Irradiation, (to be published in the Proceeding of the 13th Annual Symposium on Optical Materials for High Power Lasers (1981))
- 4) J.H.Batteh: Damage Thresholds in Laser Irradiated Glass, *J. Appl. Phys.*, **53**(11) (1982) 7537
- 5) F.Rainer, W.H.Lowdermilk and D.Milam: Bulk and Surface Damage Thresholds of Crystals and Glasses, *Opt. Eng.*, **22** (1983) 431
- 6) D.Milam: Laser-Induced Damage at 1064 nm, 125 psec, *Appl. Opt.*, **16** (1977) 1204
- 7) J.A.Detrio, G.A.Graves and J.M.Wimmer: Failure Criteria for Laser Window Materials, *NBS Spec. Publ.*, **568** (1979) 151
- 8) K.V.Morachevskii: Optical Breakdown Strength of Materials for High-Power Lasers, *J. Sov. Laser Res.*, **1** (1980) 89
- 9) N. Bloembergen: Role of Cracks, Pores, and Absorbing Inclusions on Laser Induced Damage Threshold at Surfaces of Transparent Dielectrics, *Appl. Opt.*, **12** (1973) 661
- 10) P. A. Temple and M.J.Soileau: Polarization Change Model for Laser-Induced Ripple Patterns in Dielectric Materials, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-17** (1981) 2067
- 11) J.A.Stratton: *Electromagnetic Theory*, (McGraw-Hill, New York, 1941)
- 12) S.R.Fortyne: Spotsizes Effects in Laser Damage Testing, (to be published in the Proceeding of the 14th Annual Symposium on Optical Materials for High Power Lasers (1982))
- 13) A.A.Manenkov, G.A.Matyushin, V.S.Nechitailo, A.M.Porokhorov and A.S.Tsapriliv: On the Nature of Accumulation Effect in the Laser-Induced Damage to Optical Materials, (to be published in the Proceedings of the 14th Annual Symposium on the Optical Materials for High Power Lasers (1982))
- 14) M.Itoh and I.Ogura: Absorption Measurement of the Optical Materials by Realtime Holographic Interferometry, *Opt. Commun.*, **33** (1980) 183
- 15) 伊藤雅英, 小倉馨夫: 干渉カロリメトリーによるレーザー材料の吸収率の測定, *応用物理*, **51** (1982) 705
- 16) M.Itoh and I.Ogura: Absorption Measurements of Laser Optical Materials by Interferometric Calorimetry, *J. Appl. Phys.*, **53** (1983) 5140
- 17) H.B.Rosenstock: Absorption Measurements by Laser Calorimetry, *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 102
- 18) M.Itoh and H. Saito Pulsed Photoacoustic Technique to Measure the Absorption Coefficients of the Highly Transparent Optical Materials, *Opt. Commun.*, **44** (1983) 229
- 19) V.I.Kovalev: Mechanism of Surface Breakdown on Materials for IR Optics by Radiation from a Pulsed CO₂ Laser, *J. Sov. Laser Res.*, **4** (1983) 583
- 20) M.D.Crisp, N.L.Boling and G.Dubé: Importance of Fresnel Reflection in Laser Surface Damage of Transparent Dielectrics, *Appl. Phys. Lett.*, **21** (1972) 364