

Observation of Stress Dynamics Inside a CaF_2 Single Crystal Following Photoexcitation by a Focused Femtosecond Laser Pulse

蛍石単結晶内部のフェムト秒レーザー集光誘起構造変化の 応力ダイナミクスの観測

KOHEI YOSHINAGA

吉永公平

Kyoto Prefectural Rakuhoku High School, 59 Shimogamo-Umenokicho, Sakyo-ku, Kyoto, Kyoto 606-0851, Japan

京都府立洛北高等学校（〒606-0851 京都府京都市左京区下鴨梅ノ木町59）

Abstract

In this study, we observed the dynamics inside a calcium fluoride (CaF_2) single crystal following photoexcitation by a tightly focused femtosecond laser pulse. This observation method is based on a pump-probe method and a polarization microscope. The observed dynamics indicated the generation of a stress wave and cracks generated from the photoexcited region. The stress wave had a characteristic shape due to anisotropy of the crystal's elastic properties. The crack propagation occurred along the (110) planes. We determined the time evolution of the stress in a stress wave and estimated the temperature elevation in the photoexcited region by comparing our observed results with the results from a thermo-elastic simulation. The simulation results of the stress at a temperature elevation of 1000 K in the photoexcited region were in good agreement with our experimental results in the $\langle 100 \rangle$ directions, but we obtained lower stress values in the $\langle 110 \rangle$ directions. This discrepancy may be due to the fact that the thermo-elastic simulation did not take the influence of crack generation into consideration. **Key words:** Laser processing, Femtosecond laser, Calcium fluoride, Pump-probe method, Dynamics, Birefringence, Single crystal, Stress wave, Photoexcitation

要旨

本研究では CaF_2 内部にフェムト秒レーザーを集光照射した際のひずみと応力のダイナミクスを観測し、光励起領域での温度変化について評価した。

実験方法としては Pump-Probe 法に基づく時間分解観測と偏光顕微鏡による複屈折検出法を用いて結晶内部のひずみと応力を観測した。また観測結果を弾性力学に基づいた応力緩和過程のシミュレーションと比較することで光励起領域の温度変化を推定した。

光励起領域の温度上昇を 1000 K としてシミュレーションした場合の応力波での応力の大きさを実験値と比較すると、 $\langle 100 \rangle$ 方向ではほぼ値が一致した。このことから光励起領域

での温度上昇は約 1000 K であったと考えられる。一方、亀裂が発生した $\langle 110 \rangle$ 方向では実験値での応力がシミュレーションによる値よりも小さかった。この違いは、シミュレーションでは亀裂による影響を考慮していなかったことに起因すると考えられる。

重要語句：レーザー加工、フェムト秒レーザー、フッ化カルシウム、Pump-Probe 法、ダイナミクス、複屈折、単結晶、応力波、光励起

序論

物質にレーザー光を照射すると光のエネルギーが吸収され、物質の電子状態が高いエネルギー準位（励起状態）に遷移する。電子状態が変化した後、結合距離の変化や熱エネルギーの放出による温度上昇により照射領域に応力が生じ、光励起領域の構造が変化する¹。照射対象が単結晶の場合、照射領域の応力によって特定の方位にへき開による亀裂形成や線状の欠陥である転位の形成などの構造変化が起こる²。照射対象が透明物質の場合、パルス幅が長いレーザー光では物質によって光エネルギーが吸収されないが、非常に短い時間だけ光るフェムト秒（フェムト秒は 10^{-15} 秒）レーザーを用いると、透明物質の集光点のみで電子を励起させることができる³。

本研究では透明物質であるフッ化カルシウム (CaF_2) 単結晶にフェムト秒レーザーを集光照射することで集光点のみで電子励起を起こし、その時の亀裂進展過程の観察とその際に生じたひずみと応力の測定を行った。亀裂進展の観察およびひずみの測定は Pump-Probe 法と観測光の偏光解析によって行った。また、集光点での温度上昇による応力発生過程をシミュレーションし、本実験の測定値と比較することでレーザー照射領域での温度上昇を評価した。

内容に関する連絡先：

三浦清貴（京都大学工学研究科材料化学専攻機能材料設計学講座）
kmiura@func.mc.kyoto-u.ac.jp

Correspondence Researcher:

Miura, K. (kmiura@func.mc.kyoto-u.ac.jp)
Graduate School of Engineering, Kyoto University

方法

Pump-Probe 法

図 1 (a) に Pump-Probe 法の光学系を示す．波長 800 nm, パルス幅 120 fs のレーザーパルス (Pump 光) を, NA=0.80, 50 倍の対物レンズを用いて, CaF₂ 単結晶 (厚さ 1 mm; 表面が (100) 面) 内部の深さ約 100 μ m に集光照射した．パルスエネルギーは 2 μ J であった．Pump 光に 800 nm のフェムト秒レーザーパルス, Probe 光として Pump 光を BBO 結晶に透過させることで 400 nm に変換したレーザーパルスを用いた．Probe 光は試料を透過する前に偏光子と 1/4 波長板を用いて円偏光にし, Pump 光と反対側から試料を透過させた．その後, 対物レンズで拡大し, ダイクロイックミラーで反射させ, レンズ, 検光子, 1/4 波長板を透過した後, その強度分布を CCD カメラで撮影した [図 1 (b)]．

複屈折と応力の計算法

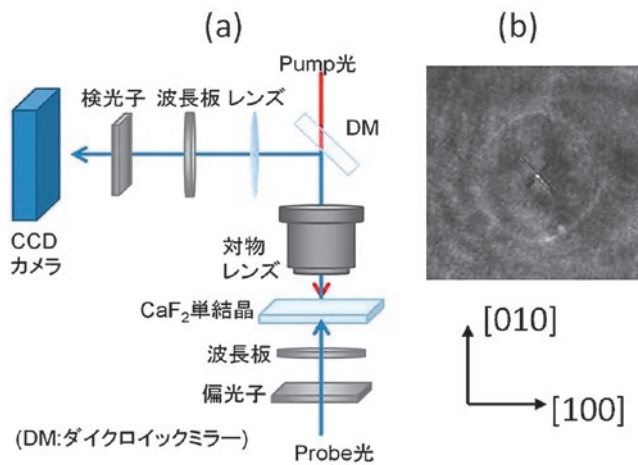


図 1. (a) Pump-probe 法の光学系の概略図, (b) Pump-probe 法で得られた Probe 光の強度分布．

CCD カメラで検出される光強度と試料を透過する前の光強度は試料内に生じた複屈折・ダイクロイックミラーによる複屈折・波長板の方位・検光子の方位に依存し, 次の式で表わされる⁴．

$$I = \left| P(\theta_p) M_{QWP}(\theta_w, \pi/2) M_D M_S(\phi, \delta) E_{input} \right|^2 I_0 \quad (1)$$

I : 検光子を透過後の Probe 光の強度

I_0 : 試料を透過する前の Probe 光の強度

$P(\theta_p)$: 検光子のジョーンズ行列

$M_{QWP}(\theta_w, \pi/2)$: 1/4 波長板のジョーンズ行列

M_D : ダイクロイックミラーのジョーンズ行列

$M_S(\phi, \delta)$: 試料のジョーンズ行列

E_{input} : Probe 光の偏光状態を表すベクトル

この式により, 検光子の角度 θ_p , 1/4 波長板の角度 θ_w を変化させることで, 試料内の複屈折を表す ϕ, δ (複屈折の方位と位相差) を未知数とした方程式を作ることができる．その方程式を解くことにより試料の複屈折を得ることができる．

試料内に生じた複屈折を表す ϕ, δ を用いて主ひずみ $|S_{rr} - S_{\theta\theta}|$ とその方位 θ を以下の式で求めた．

$$|S_{rr} - S_{\theta\theta}| = \delta \frac{\lambda}{n_0^3 \pi l} \left| \left(\frac{\cos 2\phi}{p_{11} - p_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\sin 2\phi}{2p_{44}} \right)^2 \right|^{0.5} \quad (2)$$

$$\tan 2\theta = \tan 2\phi \left(\frac{p_{11} - p_{12}}{p_{44}} \right) \quad (3)$$

ここで, λ は Probe 光の波長, n_0 は試料の複屈折, l は光励起領域の光軸方向の長さ, p_{11}, p_{12}, p_{44} は試料の光弾性係数である．次にその主ひずみと方位から以下の式^{2,5}で主応力を計算した．

$$|P_{rr} - P_{\theta\theta}| = \left| \{ (C_{11} - C_{23})(S_{rr} - S_{\theta\theta}) \cos 2\theta \}^2 + \{ 2C_{44}(S_{rr} - S_{\theta\theta}) \sin 2\theta \}^2 \right|^{0.5} \quad (4)$$

ここで C_{11}, C_{23}, C_{44} は試料の弾性係数である．本研究で用いた CaF₂ 単結晶の物性値を表 1 に示した^{5,6}．

シミュレーション

レーザー集光後の応力発生シミュレーションを三次元のフックの法則とニュートンの運動方程式に基づく弾性体変形の運動方程式を数値計算することにより行った⁷．応力発生によって生じる応力波は集光点での熱膨張によって生じると仮定し,

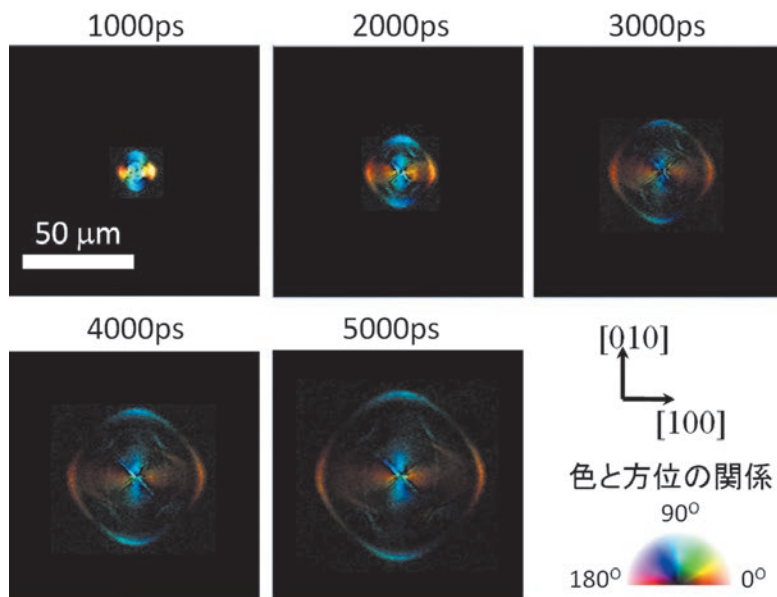


図 2. Pump-probe 法によって得られた複屈折分布の時間変化．

表 1. CaF₂ の物性値 .

p ₁₁ -p ₁₂	p ₄₄	n ₀	Density
-0.164	0.0239	1.43	3.18 g・cm ⁻³
C ₁₁	C ₂₃	C ₄₄	
166 GPa	44.4 GPa	34.2 GPa	

温度上昇から熱膨張によるひずみを計算し、弾性体変形の運動方程式に熱膨張によるひずみを代入して計算を行った。シミュレーションによって得られたひずみの大きさと観測から得られたひずみの大きさを比較することで、集光点での温度上昇を評価した。

結果と考察

CaF₂ 単結晶フェムト秒レーザーを照射した際の複屈折分布の時間変化を図 2 に示す。色は方位を明度は大きさを表す。画像の中央で光励起が起こり、そこから複屈折分布が広がっていく様子が観察された。中心から〈110〉方向に線状に伸びていくのは結晶のへき開による亀裂である。その外側に丸みを帯びた四角形状の複屈折ラインが伝播した。外側の複屈折ラインは伝播方向への屈折率が高くなっており、その伝播速度は弾性理論と物性値から得られる CaF₂ 単結晶の音速とほぼ一致していた (表 2)。したがって、外側の複屈折ラインは光励起領域の応力が緩和することで発生した応力波であると同定できる。

表 2. 複屈折ラインの伝播速度と理論的に得られた CaF₂ 単結晶の音速。音速の計算では次の式を用いた：

$$v_{\langle 100 \rangle}^{(l)} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \cdot v_{\langle 110 \rangle}^{(l)} \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}$$

方向	〈100〉	〈110〉
伝播速度(m/s)	7.4×10 ³	6.6×10 ³
音速(m/s)	7.18×10 ³	6.59×10 ³

応力波による複屈折の大きさ δ と CaF₂ 単結晶の物性値 (表 1) を用いて応力波の〈100〉と〈110〉に伝播する位置での応力を計算した。応力の時間変化を図 3 に示す。応力の大きさは〈110〉に伝播する成分に比べて〈100〉に伝播する成分の方が 3 倍以上大きかった。

次に、レーザー集光後の応力発生のシミュレーションから応力を計算し、実験結果と比較した。図 4 は 1000 K でのシミュレーションで得られた応力の時間変化と実験で得られた応力の時間変化を表したグラフである。図 4 (a) の〈100〉の成分では応力の大きさが実験から得られた値とシミュレーションがほぼ等しかった。このことから〈100〉の成分で比較すると光励起領域の温度が約 1000 K になっていると推測される。一方、図 4 (b) で示した〈110〉の成分で比較すると、実験から得られた値がシミュレーションで得られた値よりも 2 倍以上小さかった。この違いは、亀裂の発生によって〈110〉成分の応力の大きさが小さくなったことに由来すると推測される。したがって、光励起領域での温度上昇を見積もるためには、亀裂の進展も含めたシミュレーションが必要である。

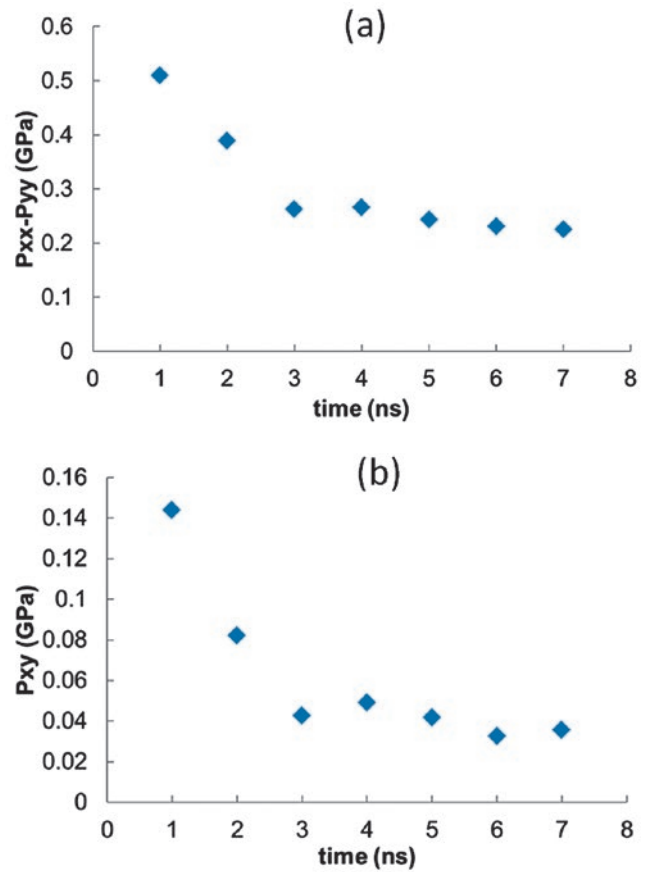


図 3. 応力波の〈100〉での応力 (a) と〈110〉での応力 (b) の時間変化。

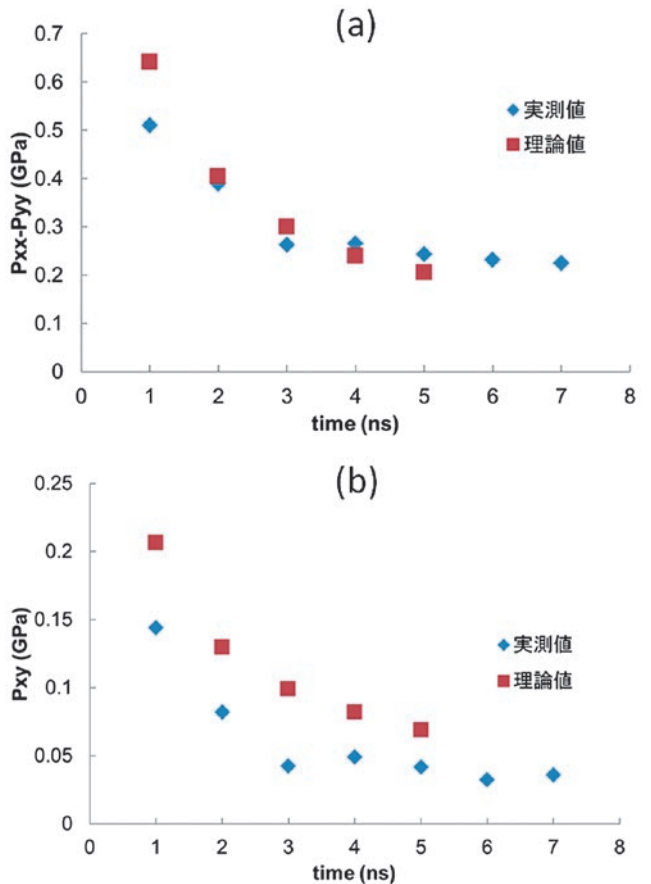


図 4. 実験で得られた応力とシミュレーションで得られた応力の比較。応力波の〈100〉での理論値とシミュレーションの比較 (a) と〈110〉での理論値とシミュレーションの比較 (b)。

謝辞

本研究で、様々な助言をくださった京都大学大学院工学研究科の三浦教授、京都大学産官学連携本部の坂倉特定准教授、京都大学大学院工学研究科修士1回生の岡田氏と、意見をくださった方々に感謝します。また実験の設備なども京都大学大学院工学研究科のものを貸し出していただき感謝します。本研究は ELCAS の事業の一環として行われました。

参考文献

1. Sakakura, M., M. Terajima, K. Miura & K. Hirao. フェムト秒レーザーを用いた透明媒質内部加工における変形過程とエネルギー散逸過程の観測法, レーザー研究 35: 109–115. (2007).
2. Sakakura, M., Y. Shimotsuma, N. Fukuda & K. Miura. Transient strain distributions during femtosecond laser-induced deformation inside LiF and MgO single crystals. J. Appl. Phys. 118: 023106. (2015).
3. Davis, K. M., K. Miura, N. Sugimoto & K. Hirao. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. Opt. Lett. 21: 1729–1731. (1996).
4. Yariv, A. Optical Electronics in Modern Communications. 5th ed. Oxford University Press, New York. (1997).
5. Speziale, S. & T. S. Duffy. Single-crystal elastic constants of fluorite (CaF₂) to 9.3 GPa. Phys. Chem. Miner. 29: 465. (2002).
6. Rao, K. V. & T. S. Narasimhamurthy. Formation and partial recovery of optically induced local dislocations inside CaF₂ single crystal. J. Phys. Chem. Solids 31: 876–878. (1970).
7. 佐野理. 連続体力学. 朝倉書店, 東京. (2002).