

技術報告

LiF 結晶の F₃⁺ 色中心による位相共役光発生

坪井 泰住*・顧 洪 恩**

* 京都産業大学工学部 〒603 京都市北区上賀茂本山

** 天津大学物理系 中華人民共和国天津市

(1993年11月26日受付, 1994年3月2日受理)

Generation of Optical Phase Conjugate Wave by F₃⁺
Color Center in LiF Crystal

Taiju Tsuboi* and Hongen Gu**

* Faculty of Engineering, Kyoto Sangyo University,
Kamigamo, Kita-ku, Kyoto 603** Department of Physics, Tianjin University,
Tianjin 300072, China

(Received November 26, 1993; Accepted March 2, 1994)

Nonlinear optical materials produce time-reversed light. The F₃⁺ color centers in LiF crystal are confirmed to generate phase conjugate waves at a wavelength of 460 nm. In addition to the experiment of generation of phase conjugate waves by the F₃⁺ color centers in LiF crystal, we describe the nonlinearity of the F₃⁺ color centers, which is caused by the saturation of optical absorption.

1. はじめに

アルカリハライドなどのイオン結晶をX線, γ線, 電子線などにより照射すると, またはアルカリ金属蒸気中で蒸焼きにすると, 陰イオン空格子に電子が1個捕獲されたF中心が作られる. F中心に加えて, F中心が二つ, 三つまたは四つ隣り合ったF₂(別称M), F₃(R)またはF₄(N)中心などの色中心も作られる場合もある. 陰イオン空格子が電子を捕獲したタイプのいくつかの色中心は, 可視-近赤外領域での波長可変な固体レーザー用のレーザー発振媒質として役立っている^{1,2)}. 色中心は, このような色中心レーザーとしての応用のほかに, レーザー用Q-スイッチ材料としても利用されている^{3,4)}.

縮退四波混合による位相共役光発生の理論が Hellwarth によって1977年に示されて以来⁵⁾, いろいろな非線形媒質を使ってその実験がなされている⁶⁻⁹⁾. 位相共役光発生の材料として色中心も有効であることがBasievらによって1982年に報告された¹⁰⁾. 彼らはLiF結晶

中に作られたF₂, F₂⁺, F₂⁻中心を用いて位相共役光発生実験を行い, その後Zhangら¹¹⁾やRand¹²⁾によっても確認された. これまでの報告は, F₂, F₂⁺, F₂⁻中心というF中心が二つ集まって作られるタイプの色中心を用いての実験であった. 陰イオン空格子が三つ集まって作られる色中心については, F₃⁺(別称R⁺)中心による位相共役光の観測がGuらによって報告された¹³⁾. しかし, 位相共役光発生のための条件や発生機構などについては明らかになっていなかった. 本文では, LiF結晶のF₃⁺色中心が位相共役光を発生させることができること, そのメカニズムについての我々の最近の研究を述べる.

2. F₃⁺ 中心を含む結晶製作

F₃⁺中心は, Fig. 1に示すように立方対称のアルカリハライド結晶中の(111)面で正三角形に並んだ隣り合う三つの陰イオン(LiFの場合, F⁻イオン)空格子点a, b, cによって電子が2個捕獲されたものである.

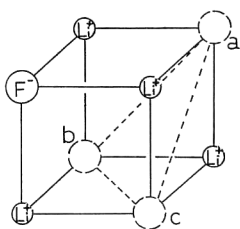


Fig. 1 Geometrical structure of F_3^+ center in LiF crystal. Two electrons are trapped among the three negative-ion vacancies.

その対称性は C_{3v} である。LiF 結晶中の F_3^+ 中心は、458 nm にピーク波長をもつ吸収帯を引き起こし 528 nm にピーク波長をもつ発光帯を生み出す¹⁴⁾。

F_3^+ 中心を多量に作るには、放射線を照射した後いろいろな工夫が必要である。我々は、LiF 結晶 (サイズ: $40 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$) を室温で Co^{60} - γ 線照射した。この段階で F , F_2 , F_3 中心が作られた。この結晶を液体窒素温度まで下げ、その温度に保ったまま窒素レーザーの 337.1 nm 光 (パルスエネルギー: 10 mJ) を照射した。

レーザー照射により、 F 中心はイオン化され F^+ 中心に、 F_2 中心は F_2^+ 中心に、 F_3 中心は F_3^+ 中心に変換された。この結晶を暗室に置いて室温まで上げると、液体窒素温度で作られた F^+ および F_2^+ 中心は結晶中を動きまわり、それぞれ F_2 および F 中心に近づき F_3^+ 中心を作る。結果として、 F_2 や F_3 中心の数は減少し F_3^+ 中心が増大することになる。これらの様子は吸収スペクトル (F , F_2 , R_1 , R_2 吸収帯のピーク波長は、それぞれ 243, 445, 315, 375 nm) の測定や発光スペクトル (F_2 中心の発光帯は 660 nm にピーク波長をもつ) の測定からわかる。

我々は、 F_2 や F_3 などの色中心の数を少なくし F_3^+ 中心をできるだけたくさん作るため、次のような方法も用いた。1.5 MeV の電子線 (電流密度: $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) を液体窒素温度の LiF 結晶に 30 分間照射し、いったん室温に上げ、その後、約 -20°C に結晶温度を下げて窒素レーザーの光を数分間照射した。その結果、吸収スペクトルの測定から、 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の密度の F_3^+ 中心が作られ F_2 や F_3 などの色中心がほとんど消えていることを確認した。

3. 位相共役光発生実験

LiF: F_3^+ 結晶を使つての縮退四波混合実験は、**Fig. 2** の光学配置で行った。 F_3^+ 中心の吸収帯ピーク波長に相当する光を結晶に入射させるため、クマリン 460 を色素とするパルス色素レーザー光 (波長: 460 nm, パルス

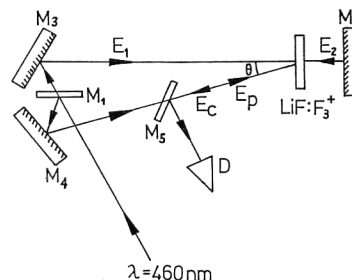


Fig. 2 Experimental setup for observation of phase conjugate wave. E_1 : forward pump beam, E_2 : backward pump beam, E_p : probe beam, E_c : phase conjugate beam.

出力: 3.5 mJ, パルス幅: 4 ns, パルス繰返し周波数: 10 Hz) を光源として使用した。 γ 線照射した結晶を用いても電子線照射した結晶を用いても位相共役光を発生させることができた。発生には、 F_3^+ 中心を作るための放射線の種類には依存せず、 F_3^+ 中心密度が $10^{17}/\text{cm}^3$ 以上になっていることが必要であった。

色素レーザーの 460 nm 光は、半透明鏡 M_1 で二つのビームに分離され反射鏡 M_3 と M_4 に入射する。 M_3 で反射されたその光は、もう一つの鏡 M_2 で再び反射された光とともに結晶中ではそれぞれ前進ポンプ光 E_1 と後進ポンプ光 E_2 として働く。一方、 M_4 で反射された光は、ポンプ光に対し $\theta = 3.4^\circ$ の交差角で結晶に入射しプローブ光 E_p として働く。位相共役光 E_c の取り出しには、 M_4 と結晶との間に置かれた半透明鏡 M_5 を用いて行う。

M_5 で反射された検出器 D に入る光は、プローブ光と同じサイズのスポットを作り出した。 M_3 から入射する前進ポンプ光を遮断するとこのようなスポットは観測されないことや、指向性の悪い放射状に広がりをもつプローブ光を用いると、 M_5 からの反射光は M_5 の位置から遠ざかるにつれてそのスポットのサイズが小さくなることから、 M_5 からの反射光は入射ビームの時間反転した位相共役光であると結論された。

用いる結晶が 1 cm 四方程度のサイズのものでは位相共役光を観測できなかったが、2 cm 四方以上の結晶を用いしかも F_3^+ 中心が一様に分布した結晶を用いると、位相共役光を観測できた。**Fig. 2** において前進ポンプ光 (E_1) とプローブ光 (E_p) との干渉による屈折率の変調縞模様を結晶全体に作るには、 F_3^+ 中心の一様分布が不可欠であった。 F_3^+ 中心を一様に分布させるには、2 で述べた二段階着色法が適しているように思われる。

Fig. 3 に示すように、プローブ光パルスエネルギーの増大とともに、位相共役光の反射効率 (入射プローブ

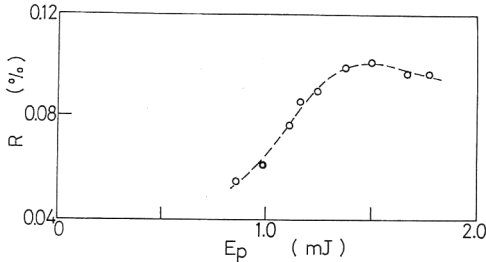


Fig. 3 Probe-beam-power (E_p) dependence of phase conjugation reflectivity (R).

光強度に対する位相共役光強度の比)は高くなり、プローブ光パルスエネルギーが 1.5 mJ を越えると、減少する傾向がみられる。4 ナノ秒のパルス幅をもち 0.37 cm のビーム半径をもつポンプ光を用いているため、この 1.5 mJ のパルスエネルギーは、0.86 MW/cm² の瞬時光強度に相当する。

4. 可飽和吸収

LiF 結晶の F₃⁺ 中心を用いて縮退四波混合法による位相共役光を発生させることができるのは、LiF:F₃⁺ 結晶が 460 nm 光に対し F₃⁺ 中心の可飽和吸収性を示す (Fig. 4) からである。では、なぜ F₃⁺ 中心が可飽和吸収性を示すのか、その原因について考えてみる。

F₃⁺ 中心は、H₃⁺ 分子と同じく、隣り合う三つの正の電荷をもったもの (H₃⁺ の場合三つの陽子、F₃⁺ の場合三つの負イオン空格子) が 2 個の電子を共有している。したがって、F₃⁺ 中心と H₃⁺ 分子との電子構造の類似性から、F₃⁺ 中心のエネルギー準位は H₃⁺ 分子のエネルギー準位を用いて記述される。H₃⁺ 分子の基底状態は ¹A₁ でありエネルギーが高くなるにつれ、³E₁、¹E、³A₂ 励起準位と続く¹⁵⁾。F₃⁺ 中心の 460 nm 吸収は基底状態 ¹A₁ から唯一電子遷移が許される第一励起状態 ¹E への電気双極子遷移によって生じ、528 nm 発光はその逆遷

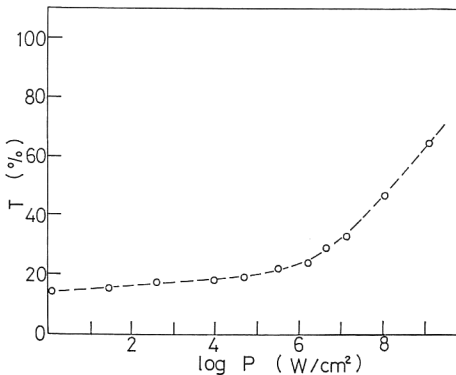


Fig. 4 Absorption saturation of LiF:F₃⁺ crystal.

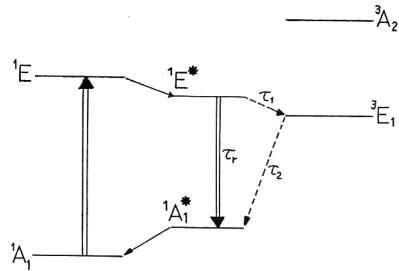


Fig. 5 Energy level diagram of the F₃⁺ center and its absorption and emission process.

移によって生じると考えられる (Fig. 5)。この 528 nm 発光に至るには、次のような電子緩和過程を経るものと思われる。

460 nm 光励起により電子が ¹E 状態の非緩和励起準位に上げられ、続いて緩和励起準位 ¹E* に無輻射遷移する。¹E* 準位に移った電子は 528 nm 光を放って ¹A₁ 状態の非緩和基底準位 ¹A₁* に遷移する (528 nm 発光の寿命は $\tau_R=18 \text{ ns}$ ¹⁶⁾) とともに、エネルギー的に近くにある ³E₁ 状態に無輻射遷移する。三重項 ³E₁ 準位に移った電子はスピン選択則のため一重項基底状態 ¹A₁ への光を放っての遷移は許されず、非緩和基底準位 ¹A₁* に無輻射遷移する。¹A₁* に移った電子は、無輻射遷移により基底準位 ¹A₁ に戻り、光サイクルを終える (Fig. 5)。

528 nm 発光の劣化・回復の時間変化の実験から、¹E* より ³E₁ 準位への緩和時間および ³E₁ より ¹A₁* 準位への緩和時間はそれぞれ $\tau_1=0.5 \text{ s}$ および $\tau_2=5 \text{ s}$ と見積られている¹⁷⁾。このように三重項 ³E₁ 準位が長い寿命をもつため、ポンピング光強度が強くなるとともに、基底準位 ¹A₁ にある F₃⁺ 中心の数が ³E₁ 準位にある F₃⁺ 中心の数に比べ減少し、可飽和吸収の状態に至る。

我々は最近緑色 LiF:F₃⁺ 色中心パルスレーザーを製作したが、安定して発振させるためには 460 nm ポンプ光の繰返し周波数が 1.2 Hz 以下にしなければならないことを見いだした^{18,19)}。これは、繰返し周波数が高くなると、¹E* から ³E₁ 準位への遷移により ³E₁ 準位にある F₃⁺ 中心の数が急激に増え、 τ_1 、 τ_2 の緩和時間が上述のように長いため基底状態に戻るのに時間がかかり、それともない光吸収の割合が減少するからである。このことより、F₃⁺ 中心の吸収・発光の光サイクルに一重項-三重項遷移が関与していることが明らかになった。

上述の位相共役光発生実験で我々は 10 Hz の繰返し周波数の 460 nm パルス光をポンプ光として使用したのは、F₃⁺ 中心の可飽和吸収性を高めるためであった。

LiF 結晶内での二つの光ビームの干渉がこの可飽和吸収のため F_3^+ 中心励起の空間的変調を引き起こし、そのため屈折率の変調(屈折率位相格子)が作られる。この位相格子によって後進ポンプ光 E_2 が反射され、プローブ光 E_p の時間反転した光 E_c が作られたと結論される。

Fig. 4 は、約 1 MW/cm^2 で可飽和吸収が起こっていることを示している。この値は、位相共役光反射効率が最大値 0.1% となる 0.86 MW/cm^2 のプローブ光パルスエネルギー(Fig. 3, 前節参照)に近い。このことから、 F_3^+ 中心による位相共役光発生が可飽和吸収によって引き起こされていることが確かめられる。

既に述べたように、プローブ光パルスエネルギーが 1.5 mJ を越えると反射効率が減少することが見いだされた。プローブ光パルスエネルギーが増すとともに反射効率が飽和し、あるエネルギー以上で減少する現象は、LiF 結晶の F_2^- 中心においても観測されている¹¹⁾。この原因の一つとして、つぎのことが考えられる。プローブ光が強くなることは、ポンプ光の強度が大きくなっていることを意味する(Fig. 2 参照)。ポンプ光パルスエネルギーの増大にともない、その光を吸収する F_3^+ 中心の温度が高くなりそのためまわりの格子の振動が激しくなる。この F_3^+ 中心とその配位子の熱的ゆらぎが屈折率位相格子の空間変調を悪化させ、位相共役光の発生を妨げ、したがって反射効率を減少させたと考えられる。その詳細については、結晶を冷却して実験を行うなど今後の検討課題としたい。

5. ま と め

LiF 結晶中に一様に分布した F_3^+ 色中心を用いて縮退四波混合法により位相共役光を作り出せることが、実験的に確認された。 F_3^+ 中心の光吸収後に起こる F_3^+ 電子の緩和過程において、一重項-三重項遷移にともない可飽和吸収が生じるため、位相共役光の発生が可能となったと解釈される。

文 献

1) W. Gellermann: "Color center lasers," J. Phys. Chem. Solids, **52** (1991) 249-297.

- 2) T. T. Basiev, S. B. Mirov and V. V. Osiko: "Room-temperature color center lasers," IEEE J. Quantum Electron., **24** (1988) 1052-1069.
- 3) G. F. Zhang: "A LiF: F_2^- crystal Q-switched Nd glass laser," Chinese J. Lasers, **10** (1983) 702-705 (in Chinese).
- 4) T. T. Basiev, Yu. K. Voron'ko, S. B. Mirov and A. M. Prokhorov: "Efficient passive LiF: F_2^- Q-switches in neodymium lasers," Sov. J. Quantum Electron., **12** (1982) 530-531.
- 5) B. W. Hellwarth: "Generation of time reversed wave fronts by nonlinear refraction," J. Opt. Soc. Am., **67** (1977) 1-3.
- 6) R. A. Fisher: *Optical Phase Conjugation* (Academic Press, 1983).
- 7) 佐藤拓宋: "位相共役波の発生と応用," 光学, **8** (1989) 132-136.
- 8) 左貝潤一: 位相共役光学(朝倉書店, 1990) pp. 1-203.
- 9) 左貝潤一: "はじめての人への位相共役光学," 応用物理, **62** (1992) 567-574.
- 10) T. T. Basiev, Yu. K. Voron'ko, P. G. Zverev, S. B. Mirov and A. M. Prokhorov: "Four-wave phase conjugation in LiF crystals with F_2^- , F_3^+ and F_2^- color centers," Sov. Tech. Phys. Lett., **8** (1983) 658-659.
- 11) T. Zhang, L. F. Wan and Y. F. Ruan: "Nonlinear optical phase conjugate effect caused by F_2^- color center in LiF crystals," Chinese Phys. Lett., **2** (1985) 369-372.
- 12) S. C. Rand: "Continuous-wave phase conjugation with F-aggregate color centers in LiF," J. Phys. Coll. C7, **46**, Suppl. 10 (1985) 507-510.
- 13) H. E. Gu, L. Qi and L. F. Wan: "Nonlinear optical phase conjugation using F_3^+ centers in LiF crystals," Appl. Phys. Lett., **54** (1989) 1191-1192.
- 14) J. Nahum: "Optical properties and mechanism of formation of some F-aggregate centers in LiF," Phys. Rev., **158** (1967) 814-825.
- 15) J. O. Hirschfelder: "The energy of the triatomic hydrogen molecule and ion, V," J. Chem. Phys., **6** (1938) 795-805.
- 16) L. X. Zheng and L. F. Wan: "Double stimulated emission of mixed color centers in a LiF crystal," Opt. Commun., **55** (1985) 277-279.
- 17) S. Paciornik, R. A. Nunes, J. P. von der Weid, L. C. Scavarda do Carmo and V. S. Kalinov: "Intensity quenching of the F_3^+ colour centre emission in lithium fluoride," J. Phys. D: Appl. Phys., **24** (1991) 1811-1815.
- 18) H. E. Gu, L. Qi and L. F. Wan: "Broadly tunable yellow-green laser using color centers in a LiF crystal," Appl. Phys. Lett., **52** (1988) 1845-1846.
- 19) 坪井泰住, 顧 洪恩: "室温発振する緑色 LiF 色中心レーザー," 光学, **22** (1993) 727-729.