



小特集 誘電体光学材料の損傷

2. レーザーブレイクダウンの基礎

2. Introduction to Laser Breakdown

遠藤 琢磨

ENDO Takuma

広島大学 大学院工学研究科 機械システム工学専攻

(原稿受付：2018年8月14日)

誘電体光学材料損傷メカニズムの理解を念頭に、レーザーブレイクダウンの基礎的な事柄を紹介する。気体誘電体のレーザーブレイクダウンについて知られていることを簡単に述べ、その後、固体誘電体の場合はどのように考え方を変えねばならないかを記述する。特に、気体の場合には通常考えない真性欠陥の形成、インキュベーション効果、および屈折率効果を中心に、知られていることを紹介し、最後にブレイクダウンと固体損傷の関係に触れる。

Keywords:

laser, breakdown, dielectric, solid, defect, incubation, refraction, damage

2.1 はじめに

本章では、誘電体光学材料損傷メカニズムの理解を目的として、レーザーブレイクダウンの基礎的な事項を紹介する。以下、最初に気体誘電体におけるレーザーブレイクダウンの基礎的な事柄を記す。次に、固体誘電体のレーザーブレイクダウンが気体の場合とどのように違うのかを記述する。その後、ブレイクダウンしきい値のパラメータ依存性等について簡単に紹介し、最後にレーザーブレイクダウンと固体損傷の関係に触れる。

2.2 気体におけるレーザーブレイクダウン

ガス状誘電体におけるレーザーブレイクダウンの過程は、概ね、次のように考えられている[1]。

- ①レーザーの多光子吸収によって中性気体中に自由電子(タネ電子)が生成される。
- ②タネ電子と中性粒子の衝突に起因する逆制動放射によってタネ電子がレーザーを吸収し、個々のタネ電子がもつ運動エネルギーが増大する。
- ③中性粒子を電離できるだけの運動エネルギーをもったタネ電子が中性粒子に衝突すると、中性粒子が電離され、新たな自由電子が生まれる(自由電子が増える)。
- ④自由電子密度の雪崩的増大が始まり、ブレイクダウンに至る。

また、自由電子密度の雪崩的増大を阻害するプロセスとして、主に次の2つが考えられている。

- ①自由電子が中性粒子やイオンと非弾性衝突することにより、自由電子のエネルギーが奪われる(自由電子のエネルギーの損失)。

- ②物質拡散により自由電子が電場の強い領域から失われる(自由電子そのものの損失)。

ブレイクダウンを起こすためには、これらの損失に打ち勝って自由電子密度を雪崩的に増大させるだけの電場強度が必要である。すなわち、ブレイクダウンを起こすには、レーザーの電場強度があるしきい値を超えねばならない。これが気体におけるレーザーブレイクダウンの考え方の基本である。

上記のシナリオが成立するためのレーザーパルス幅(τ_L)に対する制約を述べると、次のようになる。自由電子密度(N_e)が雪崩的に増大するためには、 τ_L がタネ電子の(運動量変化に対する)平均衝突時間(τ_c)よりも桁違いに長くなくてはならない。入射レーザーの波長(λ_L)を $0.7\mu\text{m}$ と仮定し、タネ電子の運動エネルギーを入射レーザーの光子エネルギーの半分と仮定すると、タネ電子の速さは $5.6 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$ と評価される。これより、文献[2]の散乱断面積データを使って τ_c を評価すると、常温常圧のほとんどの中性気体に対し、 τ_c は1psのオーダーになる。以上より、上記のシナリオが成立するためには、オーダーとして $\tau_L \gg 1 \text{ ps}$ でなければならない。ガス中で測定された、入射レーザーフルエンス(単位面積あたりのエネルギー)のブレイクダウンしきい値(F_{Lth})の τ_L 依存性は図1のようである[3]。パルス幅が $\tau_L > 1 \text{ ns}$ のときは、 F_{Lth} を τ_L で除した入射レーザーパワー密度のしきい値(S_{Lth})が一定になっており、ブレイクダウンのしきい値がレーザーの電場強度に支配されていることがわかる。また、Williamsら[4]は、波長 $0.53\mu\text{m}$ のレーザーを使い、 τ_L を30~140psの範囲で変化させ、空気中のレーザーブレイクダウン実験を行

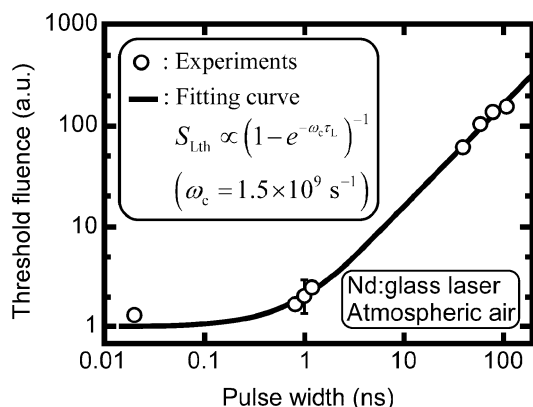


図1 レーザーフルエンスのブレイクダウンしきい値のパルス幅依存性（ガスの場合）[3].

い、 F_{lth} が一定であるという結果を得ている。

図2は、実験で測定された、入射レーザー電場強度のブレイクダウンしきい値 (E_{lth}) のガス初期圧力 (p_1) 依存性である[1]. 初期圧力が低いときは、自由電子と分子の衝突頻度が低く、自由電子の拡散係数が大きいので、自由電子そのものが物質拡散によってレーザー焦点領域から失われること（前記の阻害プロセス②）がブレイクダウンしきい値に支配的な影響を及ぼす。自由電子の拡散については少し注意が必要である。荒っぽいいい方だが、電離気体中における荷電分離はデバイ長程度のスケールよりも小さな領域でしか起こらないから、 N_e が変化するスケール長がデバイ長に比べて小さいときは自由電子の拡散は自由拡散となり、逆に大きいときは自由電子の拡散は両極性拡散となる[5]. いま考えているのはブレイクダウンが起こり始める状況なので、 N_e は非常に小さいと考えて良く、デバイ長はかなり大きいと考えて良い。例えば、電子温度 2 eV, 自由電子密度 10^{10} cm^{-3} のときでもデバイ長は約 100 μm であり、この条件でも通常のレーザー集光直径 (d_{FS}) に比べてまだかなり大きい。したがって、ガス中でレーザーブレイクダウンが起こるための条件を考える場合は、自由電子の拡散は自由拡散と見なして概ね問題ない。自由電子の拡散係数: $D_e = \bar{v}_e^2 / (3\nu_c)$ ($\bar{v}_e$ は自由電子の熱運動の平均速さ, ν_c は自由電子の運動量変化に対する衝突周波数) を使う

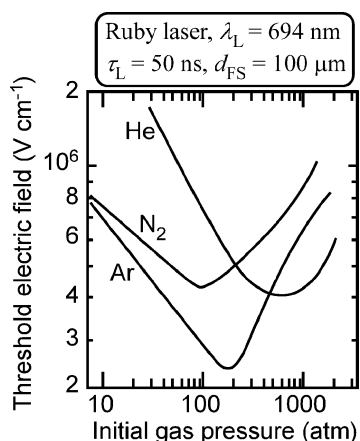


図2 レーザー電場強度のブレイクダウンしきい値のガス初期圧力依存性[1].

と、自由電子の特性的な拡散距離 (Λ) は $\Lambda = \sqrt{D_e \tau_L}$ と書ける。自由電子が拡散によってレーザー焦点領域から失われることを考える場合は、その特性時間 (τ_D) は $\Lambda = d_{FS}$ と置くことによって $\tau_D = d_{FS}^2 / D_e$ と得られる。したがって、自由電子が拡散によってレーザー焦点領域から失われる特性速度 ($\nu_D = \tau_D^{-1}$) は $\nu_D = \bar{v}_e^2 / (3\nu_c d_{FS}^2)$ と書ける。そして、 p_1 が低いときのブレイクダウンしきい値に関する比例則は、電離速度 (ν_i) を使うと、関係式: $\nu_D = \nu_i$ によって評価できる。ここで、 ν_i は次のように評価できる。レーザー電場を $E_0 e^{-i\omega_L t}$ (ω_L はレーザーの角周波数) とし、自由電子の速度を $v_e e^{-i\omega_L t}$ とすると、自由電子に対する運動方程式は

$$m_e \frac{dv_e e^{-i\omega_L t}}{dt} = -eE_0 e^{-i\omega_L t} - m_e v_e e^{-i\omega_L t} \nu_c \quad \text{と書けるから}$$

(m_e , e は、各々、電子の質量と電気素量),

$v_e = -\frac{eE_0 \nu_c + i\omega_L}{m_e \nu_c^2 + \omega_L^2}$ と書ける。これより、レーザー電場が1つの自由電子に対して行う仕事の実効仕事率は、 ε を自由電子の運動エネルギーとして、次のように書ける。

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)_E = \frac{1}{2} \text{Re}(-eE_0 v_e) = \frac{e^2 E_0^2 \nu_c}{2m_e (\nu_c^2 + \omega_L^2)} \quad (1)$$

初期圧力が低いときは、 ν_c は p_1 に比例するから $\nu_c^2 \ll \omega_L^2$ と近似し、さらに非弾性衝突によるエネルギー損失も十分小さいと考えて、電離エネルギー (U_i) を使い、 ν_i を次のように単純化して書く。

$$\nu_i = \frac{1}{U_i} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)_E = \frac{e^2 E_0^2 \nu_c}{2m_e \omega_L^2 U_i} \quad (2)$$

したがって、関係式 $\nu_D = \nu_i$ より、次の比例則を得る。

$$S_{lth} \propto E_{lth}^2 \propto \frac{\bar{v}_e^2 U_i \omega_L^2}{d_{FS}^2 \nu_c^2} \propto \frac{\omega_L^2}{d_{FS}^2 p_1^2} \quad (3)$$

一方、 p_1 が高いときは、自由電子と分子の衝突頻度が高く自由電子の拡散係数が小さいので、自由電子の運動エネルギーが分子との非弾性衝突によって失われること（前記の阻害プロセス①）がブレイクダウンしきい値に支配的な影響を及ぼす。初期圧力が高いときは、 $\nu_c^2 \gg \omega_L^2$ と近似し、

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)_E = \frac{e^2 E_0^2}{2m_e \nu_c} \quad (4)$$

と書く。そして、1つの自由電子の運動エネルギーが分子との非弾性衝突によって失われる速度を、 $\nu_{iec} U_{iec}$ (ν_{iec} は1つの自由電子が分子と非弾性衝突を起こす周波数: $\nu_{iec} \propto p_1$, U_{iec} は1つの自由電子が分子との1回の非弾性衝突で失うエネルギー: U_{iec} は定数と仮定) と単純化して考え、 p_1 が高いときのしきい値に関する比例則を関係式 $(d\varepsilon/dt)_E = \nu_{iec} U_{iec}$ によって評価し、次の比例則を得る。

$$S_{lth} \propto E_{lth}^2 \propto \nu_c \nu_{iec} U_{iec} \propto p_1^2 \quad (5)$$

式(3)(5)の比例則は、図2の測定結果を、定性的に

はあるが表している。また、 p_1 が低いときの実験で、 d_{FS} が小さくなると E_{Lth} が大きくなる実験結果が得られており [1], 式 (3) の比例則と定性的に一致している。したがって、前記のシナリオは、実験結果に概ね支持されていると考えられる。しかし、良くわかっていないことも多い。例えば、前記の過程①のタネ電子生成のシナリオに依れば、波長が $10.6\ \mu\text{m}$ の炭酸ガスレーザーの場合は簡単にブレイクダウンしないはずであるが、実際にはブレイクダウンが起こる。ガス中の塵を取り除くとブレイクダウンしにくくなるという話もあるし [6, 7], 宇宙線の影響等で酸素分子の負イオン (O_2^-) が $10^3\ \text{cm}^{-3}$ のオーダーで大気中に常時存在しているという話もある [1]。酸素分子 (O_2) の電子親和力は $0.45\ \text{eV}$ [8] なので、通常の中性分子に比べれば O_2^- は桁違いに電離しやすい。結局、気体のレーザーブレイクダウンについては、その物理的プロセスは概ね理解されているが、定量的に結果を予測できるレベルには達していない、とまとめることができる。また、オーダーとして $\tau_L < 1\ \text{ns}$ の場合に関しては、研究例が少なく、あまりよく理解されているとは言えない [9]。

2.3 固体におけるレーザーブレイクダウン

固体誘電体に高強度レーザーが入射すると、レーザーの吸収によって価電子帯 (valence band: VB) の電子が伝導帯 (conduction band: CB) に励起され、CB 中の電子と VB 中の正孔が作られ、これらが電気伝導のキャリアとなる。この CB 中の電子 (CB 電子) を電離気体における自由電子と同様であると考えれば通常のパラズマのように考えることができ、「CB 電子の密度がある基準値を超えること」をブレイクダウンとみなすことができる。これが固体誘電体のレーザーブレイクダウンに関する基本的な考え方であるが、ブレイクダウンが起こることと固体誘電体が損傷を受けることが混同されることが多いので、いくらか注意が必要である。そして、固体誘電体におけるレーザーブレイクダウンは、気体の場合とは少し違った考え方で理解せねばならない。以下、その代表的な理由を説明する。

2.3.1 フォノンとの衝突

前記の阻害プロセス①に対応する CB 電子のエネルギー損失機構は、フォノンとの非弾性衝突であると考えられている。CB 電子は、レーザー電場による加速とフォノンによる弾性散乱を受け、レーザーを吸収して運動エネルギーを増大させていくが、フォノンと非弾性衝突を起こすとフォノンにエネルギーを与えて自らは運動エネルギーを失う。レーザー電場が弱く、このエネルギー損失機構に打ち勝てなければ、「CB 電子が衝突によって新たな CB 電子を次々に生み出していく」というアバランシェ機構が働かなくなり、CB 電子密度の雪崩的増大は起こらない。しかし、非弾性衝突による格子の加熱は起こるので、もし格子加熱速度が熱拡散速度を上回るなら、パルス幅が十分に長いと固体損傷に至る [10]。

図 3 に、CB 電子に関する運動量およびエネルギーの緩和速度を示す [11, 12]。CB 電子とフォノンの相互作用を考えると、運動量の緩和速度とエネルギーの緩和速度を

明確に区別し、それらの CB 電子エネルギー依存性を正しく扱うことが重要である [13]。図 3 の緩和速度には、極性光学フォノン散乱、音響フォノン散乱、および衝突電離 (CB 電子が衝突することによる VB から CB への電子励起；以下、本当の意味で電離ではないが、CB への電子励起を電離と呼ぶことがある) の効果が含まれている。CB 電子のエネルギーが $2\ \text{eV}$ 以下のときは、主として縦光学フォノンによる極性光学フォノン散乱が効いている。エネルギーが $2\ \text{eV}$ を超えると、音響フォノン散乱が支配的になる。そしてエネルギーがバンドギャップエネルギー ($9\ \text{eV}$) を超えると、衝突電離が可能になる。

Bloembergen のレビュー論文 [14] によれば、次のように考えられている。CB 電子の運動量緩和時間は、 $10^{-15}\ \text{s}$ のオーダーか、それより短い。CB 電子を散乱するのは主として音響フォノン (格子の変形ポテンシャル) である。エネルギーが $3\text{--}15\ \text{eV}$ の CB 電子の (運動量変化に対する) 平均自由行程は、ほとんどの固体誘電体中において原子間距離と同程度である。また、可視領域に近い光の変動電場の周期は $(1\sim 3)\times 10^{-15}\ \text{s}$ [周波数は $(0.3\sim 1)\times 10^{15}\ \text{s}^{-1}$] なので、CB 電子の運動量緩和時間は光の 1 周期程度か、それより短い。このことは、CB 電子によるレーザー吸収の様子が通常のパラズマの場合とはかなり違っていることを意味している。

CB 電子によるレーザー吸収の特徴をもう少し考える。ほとんどの CB 電子のエネルギーはバンドギャップエネルギー以下で、平均的にはバンドギャップエネルギーの半分程度でしかない [12]。紫外レーザーの場合には、CB 電子のかかなりの割合について、そのエネルギーがレーザーの光子エネルギーと同程度か、それより小さくなってしまふ。Arnold と Cartier [12] は、CB 電子によるレーザー吸収を量子力学的に計算した。彼らは、レーザー吸収の古典的な扱いには「CB 電子の平均エネルギーが光子エネルギーの 5 倍よりも大きい」という条件を要求するのが適切だと述べている。

CB 電子の平均自由行程が非常に短いので、固体誘電体のレーザーブレイクダウンを考えると、前記の阻害プ

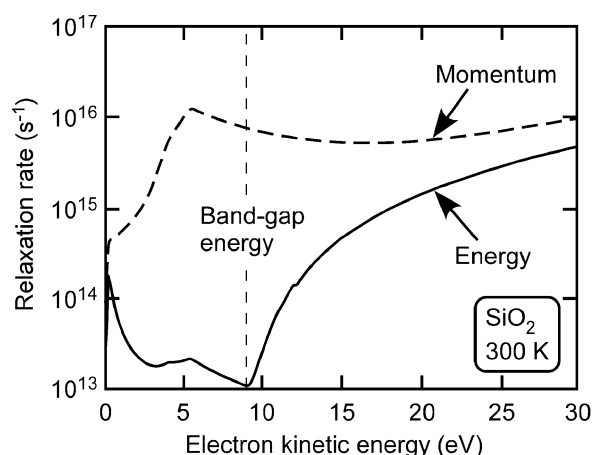


図 3 伝導帯電子に関する運動量およびエネルギーの緩和速度 [11]。

ロセス②「物質拡散により自由電子が電場の強い領域から失われる（自由電子そのものの損失）」を無視することが多い。Epifanov[15]は、 d_{FS} がどれくらい小さくなると拡散による電子消失がブレイクダウンに影響するのかを定量的に見積もった。見積もりの条件は

固体誘電体の温度と密度とバンドギャップエネルギー：300 K と 3.8 g cm^{-3} と 9 eV（サファイアを想定）、レーザーの光子エネルギーとパルス幅と電場強度：1.17 eV と 3 ns と $1 \times 10^7 \text{ V cm}^{-1}$ （YAGレーザーを想定）、CB 電子の平均自由行程：10 nm（CB 電子の拡散係数： $30 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ）、

円柱対称を仮定、

レーザーのパワー密度の半径方向分布： $1/e$ になる直径が d_{FS} のガウス分布、

であり、このとき、 $d_{FS} \ll 20 \mu\text{m}$ になると拡散による電子消失がブレイクダウンに影響するという結果を得た。

2.3.2 固体の格子構造の存在

固体中では、高強度レーザーによって作られた CB 中の電子と VB 中の正孔が固体を形成している格子が作る場と相互作用するため、話が複雑になる。単純に考えれば、原子あるいはイオン同士の結合に寄与していた（VB中の）電子が CB に励起されて動き回るわけであるから、固体中の電荷分布に変化が生じ、キャリア周辺の原子あるいはイオンの安定位置が変化せざるを得ないわけである。キャリアは格子の局所的な変形を引き起こし、キャリアが運動するときにこの変形が作るポテンシャルを重い着物のように引きずって動くため、キャリアの有効質量が大きくなる（ポーラロン効果）。アルカリハライドやシリカ（ SiO_2 ）のようなイオン結合やイオン性の強い共有結合でできている誘電体では、この効果が顕著である。そして、この局所的な格子歪がある程度以上に大きくなると、キャリアは自らが作り出した局所的な格子歪に束縛されて事実上動けなくなる。この現象は自己束縛と呼ばれている。

また、光励起で作られた電子と正孔の間にはクーロン引力が働く。この状態は、水素原子と同様に考えることができる。つまり、電子と陽子がペアを組んだ状態が水素原子であるように、電子と正孔がペアを組んだ状態を一つの粒子として取り扱うことができ、この状態を励起子（Exciton）という。励起子のエネルギー準位は、電子・正孔間の束縛エネルギーの分だけ CB 下端より低い。励起子のエネルギー準位は水素型原子の異なる状態（量子数）に対応して系列化しており、複数のエネルギー準位が密に並んでいて、そこに電子・正孔対の重心の運動エネルギーが加わり、エネルギー準位は幅を持ったバンド状になる。CB 電子が格子との非弾性衝突によってエネルギーを失って励起子レベルに落ち込むこともあれば、VB 中の電子が光を吸収して励起子レベルに直接励起されることもある。励起子になると、電子と正孔が一緒に動くので、電気伝導性を示さない。励起子は、**格子振動**[†] と相互作用する。励起子と格子振動の相互作用が弱いときは、励起子は格子振動によって散乱される。しかし、励起子と格子振動の相互作用が強いときは、励起子が自己束縛されてしまう。つまり、励起子

と格子振動の相互作用によって格子が大きく歪み、励起子の動きが抑え込まれ、励起子が特定の場所に局在するようになってしまう。自己束縛された励起子を自己束縛励起子（self-trapped exciton: STE）と云う。STE ができると、励起電子のエネルギーがその位置に局所化される。STE は、自由な励起子が自己束縛されてできることもあれば、先に自己束縛された正孔が電子を捕捉して（自由な励起子を経ずに）できることもある。後者については次のように説明される。CB 中の電子は自由に動き回るが、VB 中に生じた正孔についてはポーラロン効果が強く、短時間のうちに自らが作り出した格子歪に捕らえられて自己束縛されることが多い。そして、先にできた自己束縛正孔（self-trapped hole: STH）が CB 電子を捕獲すると STE になる。誘電体中の STE に興味をもたれるのは「STE を通じて電子励起が欠陥形成のような原子の過程に変換される」からである。自己束縛は、原子のちょっとした変位がポテンシャルの井戸を深くし、そこにキャリアや励起子が局在することで起こる。熱的な揺らぎは、少なくとも一つの格子サイトに対し、自己束縛が始まるのに十分なくらいの瞬間的変形のエネルギーを供給することが可能である。

光学材料として重要なシリカガラス[16]を例にとって、もう少し詳しく説明する。シリカガラスは真空紫外から近赤外までの広い波長領域にわたって高い透過率を持つため、光学材料、特に紫外光透過材料として広く利用されてきた[17]。理想的なシリカガラスは、基本単位である SiO_4 四面体が頂点の酸素を共有することで三次元的な網目を形成したものであり、Si-O 結合のみで構成されている。理想的なシリカガラスに最も近いのは、蒸留精製したシラン化合物の気相酸化によって得られる高純度合成シリカガラスである。合成条件をうまく調節することで、理想状態に近いシリカガラスも作製されるようになっている[18]。理想的なシリカガラスは Si-O 結合のみで構成されており、シリカガラス中に生じる励起子は、Si-O 結合に影響を与えて自己束縛される。シリカガラスのエネルギー準位は、単純化

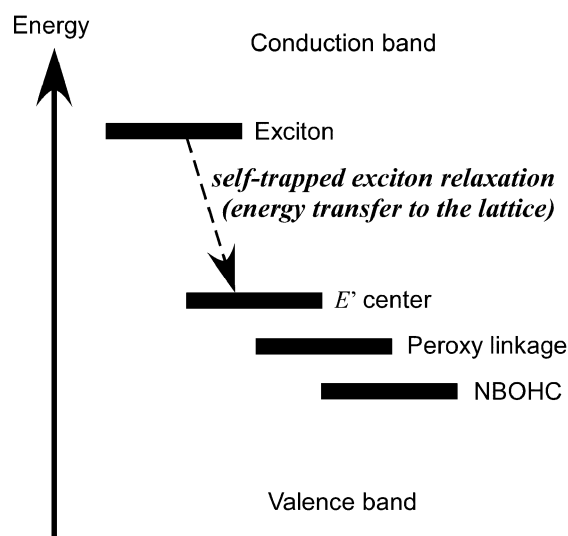


図4 シリカガラスのエネルギー準位の模式図[19]。

すると、図4のようにになっている[19]。分光学的な測定に基づけば、励起子のエネルギーは緩和後のSTEのエネルギーよりも5 eV程度大きく、励起子が自己束縛されてから非放射的に緩和する間に5 eV程度のエネルギーを格子に与えることがわかっている[20]。このエネルギーを使ってSiO₄四面体構造が変形し、緩和したSTEは図5(a)のようになっているものと推定されている[21]。O(1)に正孔が束縛され、励起子のエネルギーが緩和過程で格子に与えられてSi(A)-O(1)-Si(B)結合のO(1)-Si(B)結合が壊され、O(1)はより安定な格子間位置に移動し、元々O(1)があった空格子点の周辺には、負電荷に偏っていたO(1)の代わりに束縛された電子が分布している(電子はSi(B)の近くに局在するという計算結果もある[22])。Si(B)はE'中心(E' center)と呼ばれている点欠陥の形であり、O(1)は非架橋酸素ホール中心(nonbridging oxygen-hole center: NBOHC)と呼ばれている点欠陥の形である。STEが非放射的に緩和していく過程で(緩和で放出されるエネルギーを使って)E'中心と非架橋酸素ホール中心との距離が大きくなって準安定的な状態になると電子と正孔が再結合するまでの時間が長くなり、STEが長寿命の欠陥対として残ることもある。また、STE中の電子と正孔が(主として放射によって)再結合するとき、生じた変位が元に戻らず、図5(b)のような非常に寿命の長い点欠陥(色中心)になることもであると推定されている。O(1)がSi(A)とO(2)の間に入り込み、酸素過剰型欠陥(peroxy linkage)が形成されている。このような点欠陥は、本来のSiO₄四面体構造とは異なっているのでバンド構造を乱し、VB上端の少し上に位置する既に電子で占められているようなエネルギー準位や、バンドギャップ内に位置する電子励起可能な欠陥準

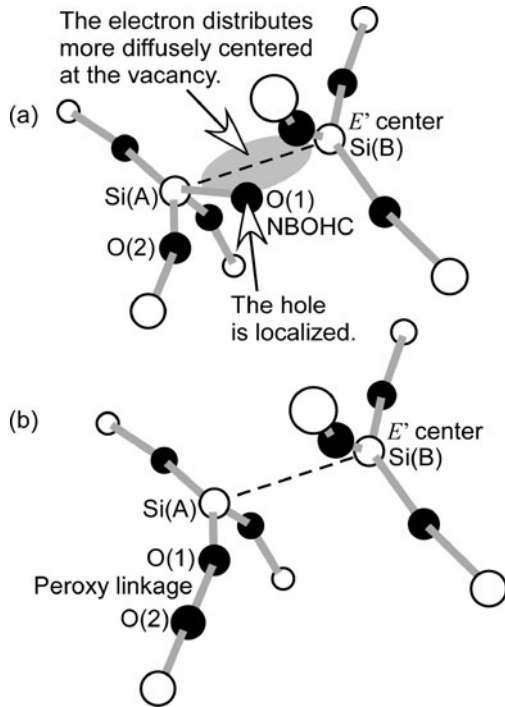


図5 シリカガラスの(a)自己束縛励起子と(b)欠陥対の模式図[21]。

位を新たに作り出す。やや正確さを欠くかもしれないが、次のようにイメージできる。理想的な安定状態の原子配列に対し、少しだけ異なる準安定状態の原子配列があり、それらが通常の温度レベルでは超えられないくらいのポテンシャル障壁で隔てられているとき、そのポテンシャル障壁を乗り越えられるだけのエネルギーがCBに光励起された電子の局所的で非放射的な緩和過程で供給されると、準安定状態に原子配列を変える格子サイトが現れ、そのまま長寿命化してしまうことで点欠陥が残される。

STEやそれに起因する(不純物等に依らない)欠陥(真性欠陥: intrinsic defect)は、レーザーブレイクダウンの開始条件に大きく影響する。つまり、電子拡散の代わりに、STEの形成がCB電子の数を減らす役を担う。これを考慮した、CB電子密度に関するレート方程式は、例えば次のように書ける[23]。

$$\begin{cases} \frac{dN_{CB}}{dt} = \frac{N_{VB} - N_{CB}}{N_{VB}} [w_{PE}(U_g) + N_{CB}w_{IE}(U_g)] \\ \quad + \frac{N_{STE}}{N_A} [w_{PE}(U_{STE}) + N_{CB}w_{IE}(U_{STE})] - \frac{N_{CB}}{\tau_{STE}} \\ \frac{dN_{STE}}{dt} = \frac{N_{CB}}{\tau_{STE}} - \frac{N_{STE}}{N_A} [w_{PE}(U_{STE}) + N_{CB}w_{IE}(U_{STE})] \end{cases} \quad (6)$$

ここで、 N_{CB} はCB中の電子密度、 N_{VB} はVB中の電子密度、 N_{STE} はSTEの電子密度、 N_A は原子密度、 U_g はCB下端とVB上端のエネルギー差、 U_{STE} はCB下端とSTEのエネルギー差、 w_{PE} は光励起速度(単位の例は、 $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)、 w_{IE} は衝突励起速度(単位の例は、 s^{-1})、 τ_{STE} はCB中の電子がSTEに変わる時定数である。シリカガラスの場合は、 $U_g = 9\text{ eV}$ 、 $U_{STE} = 6\text{ eV}$ 、 $\tau_{STE} = 150\text{ fs}$ である[23]。Chimierら[23]は、 w_{PE} については、文献[24]の式(37)を使い、多光子吸収の仮定を使っていない。これは、次のような事情を考慮したものである。

気体のブレイクダウンでは、中性分子が電離するために必要なエネルギーはいわゆる電離エネルギーであり、その大きさは窒素で15.6 eV、酸素で12.1 eVである[25]。一方、固体誘電体では、VB中の電子がCBに励起されて電気伝導のキャリアとなるために必要なエネルギーはいわゆるバンドギャップエネルギーであり、典型的な誘電体光学材料であるシリカ(SiO₂)ガラスで(正確な値については励起子に関連して議論の残るところではあるが)約9 eVであり[26]、また良く研究されているアルカリハライド結晶については、KBrで $7.4 \pm 0.6\text{ eV}$ 、NaClで $8.5 \pm 0.5\text{ eV}$ 、KIで $6.0 \pm 0.3\text{ eV}$ である[27]。これらの例からわかるように、典型的な物質では、固体誘電体中にCB電子を励起するのに必要なエネルギーは、気体中に自由電子を作り出すのに必要なエネルギーよりも小さい。高強度電場による電離は、ケルディッシュ[24]によって解析され、その様相はケルディッシュパラメータ:

$$\gamma = \sqrt{\frac{U_g}{2U_P}} = \frac{\omega_L}{e} \sqrt{\frac{m_e c n \epsilon_0 U_g}{S_L}} \quad (7)$$

$$\left(U_P = \frac{e^2 E_{L0}^2}{4m_e \omega_L^2}, S_L = n \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_{L0}^2 \right)$$

によって変化する．ここで、 U_p はポンデロモータティブエネルギー、 c は真空中の光速、 ϵ_0 は真空の誘電率、 n は屈折率、 S_L 、 E_L は、各々、レーザーのパワー密度と電場の振幅である．図6は、Schafferら[28]による、 w_{PE} と γ の計算例である．詳しい計算で求められた w_{PE} は、 $\gamma < 1.5$ の領域ではトンネル励起速度に近く、 $\gamma > 1.5$ の領域では多光子吸収の励起速度に近い．興味深いのは、固体誘電体中にCB電子を励起するのに必要なエネルギーは気体中に自由電子を作り出すのに必要なエネルギーよりも小さいのだが、屈折率(n)が1.5から2程度なため、 γ は気体でも固体でも大きく変わらないことである．ただし、STE からCB への電子励起を扱うときには、励起に必要なエネルギー U_{STE} が U_g よりも小さくなるので、 $\gamma < 1.5$ になる可能性があり、注意が必要である．また、図6を見るとわかるが、容易に高強度になる超短パルスレーザーの場合は、やはり $\gamma < 1.5$ になる可能性があり、注意が必要である．

Chimierら[23]は、式(6)のレート方程式を使い、パルス幅が7~300 fsのレーザーに対し、ダメージに対するレーザーフルエンスしきい値とアブレーションに対するレーザーフルエンスしきい値を計算で再現した．ただし、計算に必要な各種定数の値が精度よくわかっているわけではなく、各種定数の値をうまく選べば実験結果を説明できる、というのが実際のところである．

2.3.3 インキュベーション効果

真性欠陥の形成は、同じ条件でレーザー照射を何度も繰り返すと、シングルショット実験の場合よりも低い(1パルスあたりの)レーザーフルエンスで固体誘電体のブレイクダウンが生じる、というインキュベーション効果[†]に関係しているものと考えられている[29]．この現象に対し、

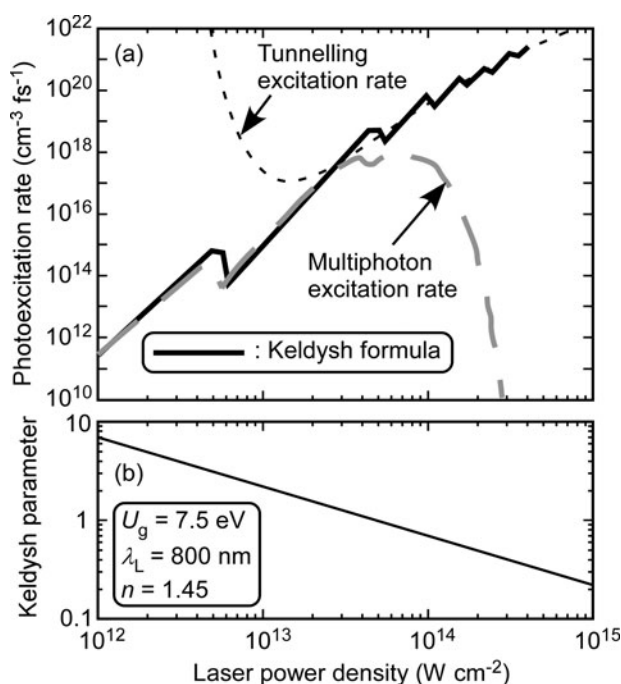


図6 光励起速度とケルディッシュパラメータの計算例[28]．Keldysh formula とは文献[24]の式(37)を、トンネル励起速度とは文献[24]の式(40)を、多光子吸収励起速度とは文献[24]の式(41)を指す．

Meroら[30]は、次のようなレート方程式でデータを解析した．

$$\begin{cases} \frac{dN_{CB}}{dt} = aS_L N_{CB} + \sigma_{VB} \left(\frac{S_L}{\hbar\omega_L} \right)^{m_{VB}} N_{VB} - \frac{N_{CB}}{\tau_{VB}} \\ + \left[\sigma_1 \left(\frac{S_L}{\hbar\omega_L} \right)^{m_1} N_1 - \frac{N_{CB}}{\tau_1} \left(1 - \frac{N_1}{N_{1,max}} \right) \right. \\ \left. + \sigma_2 \left(\frac{S_L}{\hbar\omega_L} \right)^{m_2} N_2 - \frac{N_{CB}}{\tau_2} \left(1 - \frac{N_2}{N_{2,max}} \right) \right] \\ \frac{dN_1}{dt} = -\sigma_1 \left(\frac{S_L}{\hbar\omega_L} \right)^{m_1} N_1 + \frac{N_{CB}}{\tau_1} \left(1 - \frac{N_1}{N_{1,max}} \right) \\ \frac{dN_2}{dt} = -\sigma_2 \left(\frac{S_L}{\hbar\omega_L} \right)^{m_2} N_2 + \frac{N_{CB}}{\tau_2} \left(1 - \frac{N_2}{N_{2,max}} \right) \end{cases} \quad (8)$$

彼らは、図7のように、バンドギャップ内に浅いトラップ準位1と深いトラップ準位2を考え、CBとそれらのトラップ準位との間の遷移を考慮し、さらにCBからVBへの緩和も考慮した．上式において、 a はVBからCBへの衝突励起の定数、 S_L はレーザーのパワー密度、 $\hbar\omega_L$ はレーザーの光子エネルギー、 σ_{VB} 、 m_{VB} はVB電子によるレーザーの多光子吸収の断面積と光子数、 τ_{VB} はCBからVBへの緩和の時定数、 N_1 、 $N_{1,max}$ はトラップ準位1の電子密度とその最大値、 σ_1 、 m_1 はトラップ準位1の電子によるレーザーの多光子吸収の断面積と光子数(実際には $m_1 = 1$)、 τ_1 はCB電子がトラップ準位1に捕獲される時定数、 N_2 、 $N_{2,max}$ はトラップ準位2の電子密度とその最大値、 σ_2 、 m_2 はトラップ準位2の電子によるレーザーの多光子吸収の断面積と光子数、 τ_2 はCB電子がトラップ準位2に捕獲される時定数、である．トラップ準位の電子数に調節可能な最大値を設定し、トラップ準位の飽和の効果をモデル化している．また、 $N_{1,max} \ll N_{2,max} \approx O(N_{VB})$ と設定することで、トラップ準位2にパルスの連続照射による蓄積効果を与えている．彼らは衝突励起によるCB電子の雪崩的増大のタネ電子として多光子吸収で励起されたCB電子を想定している．そして、前のパルスの後にトラップ準位2に残っていた電子が次のパルスでの多光子吸収でCB電子となることで、パル

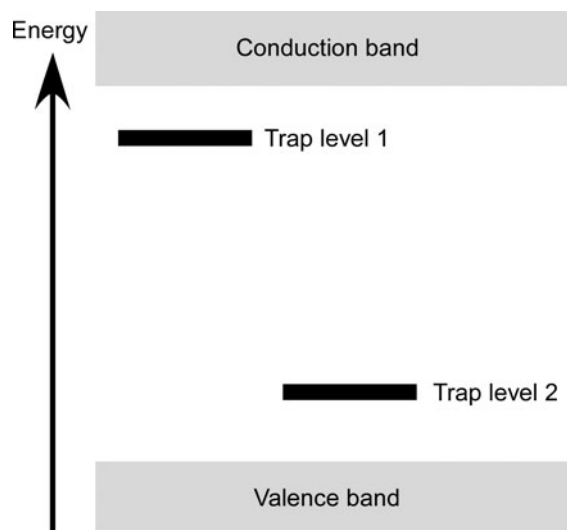


図7 インキュベーション効果を解析するためのモデル[30]．

ス照射を重ねる毎にタネ電子の数が増えていき、ブレイクダウンしやすくなるようにモデル化したのである。また、 $N_{2,\max}$ をうまく調節することで、レーザーブレイクダウンのインキュベーション効果がパルス数の増大と共に飽和する効果もモデル化している。モデル計算の結果は、図8に示すように、パラメータをうまく設定することで、実験結果をかなり良く説明できている。ただし、この場合も、予測するというよりも説明する、という意味でのモデル化と言える。

インキュベーション効果については、同じ場所にレーザー照射を重ねていくとレーザーの集光領域内に点欠陥が増え、点欠陥による膨張の応力が大きくなってレーザー集光領域にダメージが入ると考える研究者もいる[31]。

2.3.4 屈折率効果

常温常圧の気体の屈折率は、ほとんどの場合、近似的に1である。しかし、誘電体光学材料の屈折率は1よりも大きい。このため、固体誘電体と環境気体の境界面でフレネル反射が起こる。実は、気体中に置かれた透明な固体誘電体では、その固体誘電体を高強度レーザーが透過すると、出口面の方が入口面よりも損傷を受けやすい[32]。Bolingら[33]は、この現象をフレネル反射によって生じる干渉で説明した。屈折率 n の透明な固体誘電体が屈折率1の気体中に置かれていて、そこにレーザーが直入射する場合を考える。このとき、入口面の近傍では、入射光とその反射光との干渉で電場が弱まる。そして、入口面近傍における電場強度 E_{ent} は、入射しようとするレーザーの($n \approx 1$ の媒質中における)電場強度 E_0 を使い、次のように書ける。

$$E_{\text{ent}} = \frac{2}{1+n} E_0 \quad (9)$$

もし $n = 1.5$ なら、 $E_{\text{ent}} = 0.8E_0$ であり、 $E_{\text{ent}}^2 = 0.64E_0^2$ である。固体誘電体の中に入った入射光の透過成分は、出口面で再びフレネル反射を受ける。そして、出口面に入射する光と出口面で反射される光とが干渉し、出口面近傍における電場を強める。結果として、出口面近傍における電場強度 E_{exit} は、 E_0 を使い、次のように書ける。

$$E_{\text{exit}} = \frac{4n}{(1+n)^2} E_0 \quad (10)$$

もし $n = 1.5$ なら、 $E_{\text{exit}} = 0.96E_0$ であり、 $E_{\text{exit}}^2 \approx 0.92E_0^2$ である。つまり、出口近傍におけるレーザーのパワー密度は、入口近傍におけるその1.44倍である。

Bolingらの研究[33]は、単に出口面の方がブレイクダウンしやすいことを理論的に示しただけでなく、理論計算と実験結果の比較では「物質中におけるレーザーの電場強度」の正しい評価が必要であることも示している。固体誘電体の屈折率は、レーザーの電場が強いと光カー効果で変化し、CB電子が励起されるとその効果でも変化し、CB電子が自己束縛されてSTEが生成されるとさらに変化する。レーザー照射開始から固体損傷が起きるまでに屈折率が時々刻々変化していくことを考えると、モデル計算による高精度の予測がいかに難しいかわかる。

Bloembergen[34]は、固体誘電体の表面にキズがあると、そこでどれくらいレーザー電場が強くなるかを計算した。Bloembergenの研究[34]によれば、次のようである。細くて深い溝のようなクラックが屈折率 n の固体誘電体の表面にある場合、クラック先端における電場強度 E_C は、固体誘電体内部の様な部分における電場強度 E_{Bulk} を使って、 $E_C = n^2 E_{\text{Bulk}}$ と書ける。このことで、レーザーパワー密度のクラックにおけるブレイクダウンのしきい値は、キズがない場合に比べてファクター n^4 だけ低くなる。もし $n = 1.5$ なら、 $n^4 \approx 5$ となる。また、 $0.01 \mu\text{m}$ 以下のクラック等については、電場が強められる領域がそれくらいにまで小さくなると、CB電子が電場が強められた領域の外に物質拡散で出て行ってしまいうので、ブレイクダウンの発生にはつながらなくなる、と述べている。

屈折率に関しては、もう一つ、レーザーの自己収束の問題がある。光カー効果でレーザーの電場強度の高い部分(通常はビーム中心部分)の屈折率が高くなると、光は屈折率の高い方に曲がるから、レーザービームが自己収束を起こす。ZverevとPashkov[35]は、レーザーのパワー密度が低いときの集光直径を d_0 としたとき、パワー密度が高いときの実効的な集光直径 d が次式で評価できると提案した。

$$d = d_0 \sqrt{1 - \frac{P}{P_1}} \quad (11)$$

ここで、 P はレーザーのパワーであり、 $P_1 = \frac{\lambda_0 c}{32\pi^2 n_2}$ [36]である。ただし、 λ_0 は真空中のレーザー波長で、 n_2 は非線形屈折率であり、電場強度を E としたときに屈折率 n が $n = n_0 + n_2 E^2$ (n_0 は電場強度に依らない分)となる。この関係式によれば、自己収束によって、レーザーのパワー密度が $1/[1 - (P/P_1)]$ 倍になる。また、この補正に対し、Soileauら[37]は、 $1/[1 - (P/P_1)]$ の代わりに $1/[1 - (P/P_2)]$ (ガウス型ビームに対しては $P_2 = 3.77P_1$ [36])を使うべきであると提案している。

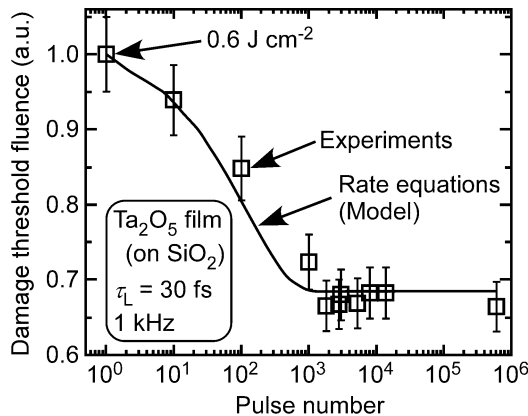


図8 インキュベーション効果に対する実験結果とモデル計算の結果[30]。

2.4 ブレイクダウンしきい値のパラメータ依存性

図9は、 F_{Lth} の τ_L 依存性である[10]。図9からわかるように、 $\tau_L > 20$ ps のときは、概ね $F_{\text{Lth}} \propto \tau_L^{1/2}$ である。Stuartら[10]は、ダメージの形態学的特徴の質的な違いおよび $F_{\text{Lth}} \propto \tau_L^{1/2}$ という比例則に従うか否かに注目し、 $\tau_L \leq 10$ ps では（しきい値付近の条件では）アブレーションによってレーザー照射領域の中のレーザーパワー密度が高い部分にのみダメージが入り、 $\tau_L > 50$ ps では熱拡散に基づき比較的広い領域の溶融（と蒸発）によってダメージが入ると述べている。

上記の $F_{\text{Lth}} \propto \tau_L^{1/2}$ という比例則は、次のように説明できる[38]。パルス幅 τ_L のレーザーが固体誘電体に照射され、面積 A の薄い領域で吸収されるとする。この薄い領域は、固体誘電体の表面だと考えても良いし、内部でブレイクダウンが起こり面積 A の薄いプラズマ層がレーザーを吸収すると考えても良い。このとき、高温の薄い層ができるので、熱はその層に対して垂直な方向に（1次元的に）拡散していくと仮定する。照射レーザーエネルギーを $\mathcal{E}_L$ 、吸収率を η とすると、レーザー照射時間 τ_L の間の熱拡散距離は $\sqrt{\alpha \tau_L}$ (α は固体誘電体の熱拡散率) の程度であるから、エネルギー $\eta \mathcal{E}_L$ が体積 $A \sqrt{\alpha \tau_L}$ に与えられる。この加熱による温度上昇 ΔT は、固体誘電体の質量密度 ρ と比熱 c_p を使って、 $\Delta T = \frac{1}{\rho c_p} \frac{\eta \mathcal{E}_L}{A \sqrt{\alpha \tau_L}}$ と書ける。固体誘電体が損傷を受ける温度上昇のしきい値を $(\Delta T)_{\text{th}}$ とすると、 F_{Lth} は $F_{\text{Lth}} = \left(\frac{\mathcal{E}_L}{A} \right)_{\text{th}} = \frac{\rho c_p (\Delta T)_{\text{th}} \sqrt{\alpha \tau_L}}{\eta} \propto \tau_L^{1/2}$ となる。

図10は、 F_{Lth} の U_g 依存性である[39]。Meroら[39]は、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の5種の酸化物の（厚さ 6.35 mm のシリカガラス上に付着させた）フィルム（屈折率と厚さの積が約 1200 nm）を、波長 800 nm のレーザーで、パルス幅を 25～1300 fs の範囲で変えて照射し、次の経験的な比例則を得た。

$$F_{\text{th}} = (-0.16 + 0.074 U_g) \tau_L^{0.30} \quad (12)$$

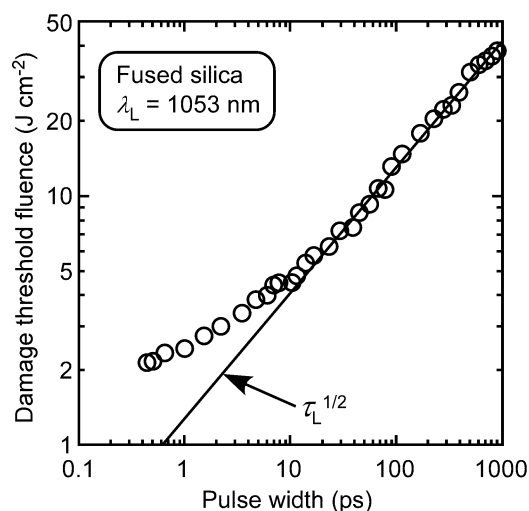


図9 レーザーフルエンスのダメージしきい値のパルス幅依存性[10]。

$$(F_{\text{th}} \text{ in } \text{J cm}^{-2}, U_g \text{ in eV}, \tau_L \text{ in fs})$$

2.5 その他のトピックス

2.5.1 実験結果のバラつき

実験結果を定量的に予測できるモデルの構築が難しい理由の一つは、ブレイクダウンあるいは損傷の実験的判断基準が研究者ごとに微妙に違うことである[29, 30, 40]。また、固体誘電体が非本質的で外因的な (extrinsic) 欠陥や不純物を無視できないレベルで含んでいると、レーザーの集光領域体積との関係で、実験結果が大きくばらつくことも知られている[14, 31, 37]。実際にデータ解析する際は、同じ条件の中でダメージしきい値が最も高かったデータのみを選ぶ研究者もいる[41]。また、アルカリハライド結晶を使ったレーザーダメージ実験の場合であるが、融点近くで熱処理すると、データのばらつきが減ってブレイクダウンしきい値が性能の良いケースに近づくことがある、という報告もある[42]。実験的には、 τ_L が長いと F_{Lth} がばらつくが、いわゆるフェムト秒レーザーの場合にはあまりばらつかないことが知られている[10, 38]。

2.5.2 ダメージ確率という観点

高強度レーザーを固体誘電体に照射すると誘電体が損傷を受けるという現象は、照射レーザーのフルエンスやパワー密度にしきい値が存在する決定論的な現象だとする見方がある一方、本質的に確率的な現象であって、レーザーのフルエンスやパワー密度を上げると「誘電体が損傷を受ける確率が上がるだけなのだ」とする見方もある。Bass と Barrett[43]は、レーザーを1回照射したときに誘電体が損傷を受ける確率を p_s とし、 $p_s \propto \exp(-K/E_L)$ という関係を提案している。ここで、 E_L はレーザーの電場強度であり、 K は E_L 以外で決まる定数である。確率 p_s が1に近いときの K/E_L が大きな値のときは、 $\frac{E_L}{p_s} \frac{\partial p_s}{\partial E_L} = \frac{K}{E_L}$ だから、 E_L が相対的に少し変化するだけで p_s が相対的に大き

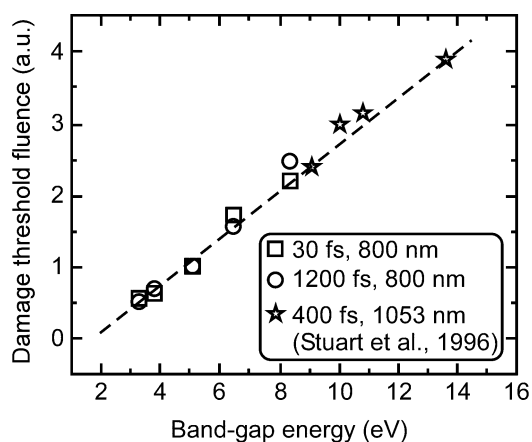


図10 レーザーフルエンスのダメージしきい値のバンドギャップエネルギー依存性（バンドギャップエネルギーが 5.1 eV の場合を 1 に規格化）[39]。400 fs のデータは、文献[10]からの引用で、サンプルは BaF_2 、 CaF_2 、 MgF_2 、 LiF であり、実験では各場所を同じ条件で 600 回（10 Hz）照射し、実験結果を 1.5 J cm^{-2} で除した値をプロットしている。

く変化し、あたかもしきい値を持つ決定論的な現象に見える。また、レーザー強度が低くても p_S が完全に0にはならない点も重要で、レーザー照射を多数回繰り返していると、レーザー強度が安全圏内のはずなのに誘電体が損傷を受けることがあり得ることになる。ちなみに、 M 回目のレーザー照射で誘電体が損傷を受ける確率を p_M とすると、 $p_M = (1 - p_S)^{M-1} p_S$ と書ける[43]。実際、図11に示すように、Bass と Barrett[43]は確率的な解釈に基づいて実験結

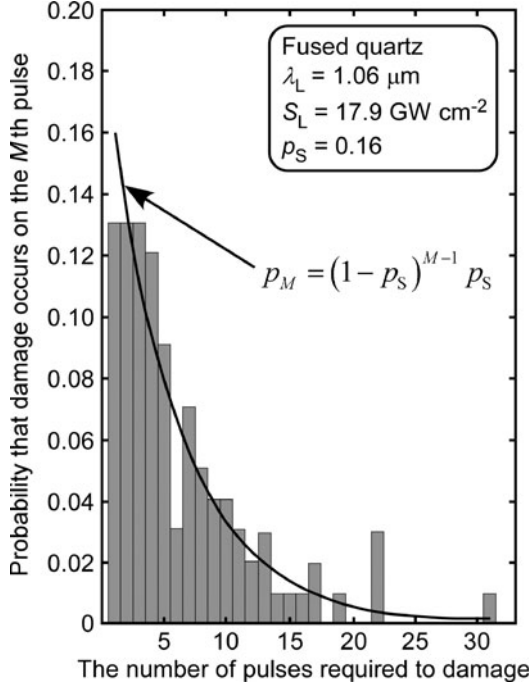


図11 M 回目のレーザー照射で石英が損傷を受ける確率[43].

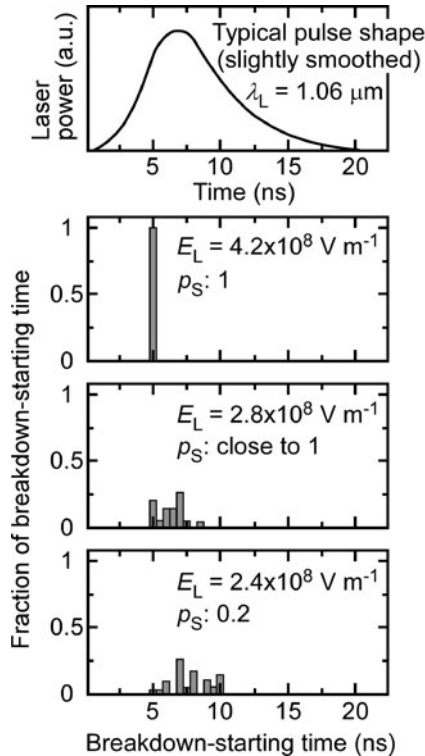


図12 板ガラスにおいて表面ブレイクダウンが始まる時刻の分布 ($K = 9.1 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$) [43].

果をうまく説明している。特に、ブレイクダウンが起こるタイミングを時間分解測定し、図12に示すように、レーザーパルスの強度がピークとなる時刻を過ぎてからブレイクダウンが起こる場合もある、という結果を得ている。この実験結果を決定論的な見方で説明するのは難しい。

確率的な現象になる要因としては、次のような考え方が提案されている[43]。レーザーの電場は周期的に向きを逆転させている。また、CB電子は、フォノンとの衝突によって時々刻々運動の向きを変えている。もし、レーザー電場の向きが逆転するときにちょうど運動方向も逆転して常に電子が電場によって進行方向に加速されるような“ラッキーな衝突”[†]を何度か続けて起こすCB電子があれば、そのようなCB電子は非常に効率よくレーザー電場からエネルギーを受け取り、衝突によってVBからCBに電子を励起し、CB電子密度の雪崩的増大にきっかけを与え、ブレイクダウンに至ると考える。そして、そのような“ラッキーな衝突”が起こりやすい場合に p_S は高くなり、また、少ない回数の“ラッキーな衝突”でブレイクダウンに至る場合にも p_S が高くなるのだと考える。そう考えると、例えば、低周波数（長波長）レーザーの方がハーフサイクルの時間が長いので、少ない回数の“ラッキーな衝突”でVBからCBに電子を衝突励起できるエネルギーとなり、 p_S が高くなる。実際、 $0.69 \mu\text{m}$ レーザーと $1.06 \mu\text{m}$ レーザーの実験結果を比較し、 $1.06 \mu\text{m}$ レーザーの方がブレイクダウンを起こしやすいという結果が示されている。

2.5.3 VB から CB に電子を衝突励起する為の最小エネルギー

CB電子の衝突によってVB中の電子がCBに励起される時、衝突するCB電子の(CB下端を基準とした)エネルギーが最低限どれだけ必要かという値については、必ずしも同じようには扱われていないようである。Keldysh [24]によれば、実効的なバンドギャップエネルギー ($\tilde{U}_g$) は、第二種完全楕円積分 $E(k) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta} d\theta$ を使い、次のように定義されている。

$$\tilde{U}_g = \frac{2}{\pi} U_g \frac{\sqrt{1 + \gamma'^2}}{\gamma'} E\left(\frac{1}{\sqrt{1 + \gamma'^2}}\right) \quad (13)$$

$$\left(\gamma' = \frac{\gamma}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{U_g}{2U_P}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega_L}{e} \sqrt{\frac{m_e c n \epsilon_0 U_g}{S_L}}\right)$$

第二種完全楕円積分 $E(k)$ は、 $E(0) = \pi/2$, $E(1) = 1$ で、1 と $\pi/2$ の間の値をとる。修正されたケルディッシュパラメータ (γ') が $\gamma'^2 \ll 1$ のとき (トンネル励起が起こるとき)

は $\tilde{U}_g \approx \frac{1}{\gamma'} \frac{2}{\pi} U_g > U_g$ となり、 $\gamma'^2 \gg 1$ のとき (多光子吸収が起こるとき) は $\tilde{U}_g \approx U_g$ となる。超短パルスレーザーの場合は、レーザーのパワー密度 (S_L) が高くなりがちなので、 $\tilde{U}_g$ が U_g よりも大きくなる場合があり、注意が必要である。

また、文献[44, 45]によれば、ウムクラップ過程の寄与を無視すると、放物形のバンドに対しては、エネルギーと運動量の両者を保存させるためには、CB電子の衝突でVBからCBに電子を励起する為の最小エネルギーは、バンド

ギャップエネルギーの $\frac{1+2\mu}{1+\mu}$ 倍になる。ここで、 $\mu = \frac{m_c^*}{m_v^*}$ であり、 m_c^* は CB 中の電子の実効質量であり、 m_v^* は VB 中の正孔の実効質量である。もし $\mu \approx 1$ ならば、CB 電子の衝突で VB から CB に電子を励起する為の最小エネルギーはバンドギャップエネルギーの 1.5 倍になる。

2.5.4 アバランシェ機構とブレイクダウンしきい値

気体中のレーザーブレイクダウンは、 $\tau_L > 1$ ns の場合にはあるが、アバランシェ機構がブレイクダウンしきい値を支配しているというアバランシェモデルで理解されてきた。おそらく、その関係で、固体誘電体のレーザーブレイクダウンもアバランシェモデルで理解されてきた。しかし、いわゆるフェムト秒レーザーが出現して診断技術が格段に進歩し、STE の形成による CB 電子の損失などの新しい現象が明らかになってきて、固体誘電体のレーザーブレイクダウンをアバランシェモデルだけで理解しようとする事への批判が生じてきている。短パルスレーザーを使った比較的最近の研究では、「CB 電子の衝突によって VB から CB に電子が励起される効果」と「高強度レーザーによって VB から CB に電子が直接励起される効果」とで「どちらがブレイクダウンしきい値を支配しているか?」というような議論が多くなされている。計算に使用する定数や式が精度よく確定しないと、この問題に決着をつけるのは難しい [31]。例えば、Kaiser ら [46] の研究は、計算精度を追求した研究の一例と言えるだろう。彼らは、現象論的パラメータの使用を避け、波長 500 nm、パルス幅 25~200 fs のレーザーを石英の結晶 (α -SiO₂) に入射させたケースをシミュレーションし、 F_{Lth} を求めた。計算された F_{Lth} は、実験結果に比べ、定性的な特徴は再現でき、値もオーダーは一致した。しかし、定量的には、もちろん実験結果に問題がないとは言えないが、まだ一致しているとは言えない状況である。そして、計算結果を基に、パルス幅が 25 fs のときは「CB 電子の衝突によって VB から CB に電子が励起される効果」は無視できるレベルで、200 fs のときは「CB 電子の衝突によって VB から CB に電子が励起される効果」が「高強度レーザーによって VB から CB に電子が直接励起される効果」と同程度にまで大きくなった、と述べている。こうした結果は、CB 電子の衝突で VB から CB に電子を励起する為の最小エネルギーの評価や、高強度レーザーによって VB から CB に電子が直接励起されるレートの計算式に直接影響され、今後の高精度化によっては結論が変わってくる可能性が残っている。

Jones ら [31] は、アルカリハライド (NaCl) 結晶と 532 nm レーザー (パルス幅については、強度が $1/e$ になる半幅が約 80 ps) を使い、 F_{Lth} をわずかに下回るレーザーフルエンス (S_L は数百 GW cm⁻²) で固体へのレーザーエネルギー付与を測定し、 $U_g \leq 4\hbar\omega_L$ の場合に対し、「CB 電子の衝突によって VB から CB に電子が励起される効果」による CB 電子密度の雪崩的増大がダメージを引き起こすというアバランシェモデルを否定し、多光子吸収だけでダメージ形成に十分な数の CB 電子が生まれると主張した。さらに、NaCl 結晶と熔融石英 (SiO₂) を使い、266 nm レーザーの多

光子吸収で CB 電子を励起し、その励起された CB 電子を 1064 nm レーザーで加熱する実験も行った。その結果、 $U_g \leq 7\hbar\omega_L$ なる条件に対し、ダメージしきい値付近のレーザーフルエンスにおけるアバランシェ機構の重要性を否定した。また、Qu       [47] も、パルス幅 60 fs、波長 800 nm のレーザーを SiO₂、Al₂O₃、MgO に照射する実験を行い、アバランシェ機構の重要性を否定した。このような実験結果を精度良く解析し、さらに実験とは異なる条件 (例えば、 τ_L がオーダーで異なるような条件) の場合についても理解しようとするならば、計算に使うモデルと定数のさらなる高精度化が必要であろう。

2.5.5 通常は考慮されない VB から CB への電子励起過程

通常は考慮されないが、理論的には、衝突アシスト多光子アバランシェ (collision-assisted multiphoton avalanche) や正孔アシスト多光子吸収 (hole-assisted multiphoton absorption) などの過程も研究されている [19]。前者は、次のようである。VB 電子がいくつかの光子を多光子吸収すると同時に CB 電子に衝突されることで、本来ならばエネルギー不足で VB 電子を CB に励起できない CB 電子もアバランシェ機構に寄与するというものである。また、後者は、次のようである。1 つの正孔は、そのクーロン場により、近くに存在しているいくつかの原子の多光子吸収レートを指数関数的に高める。そのため、新しい正孔が生まれると、その正孔の影響で連鎖反応的に多光子吸収が増え、衝突なしにアバランシェが起き得る。

2.5.6 ブレイクダウンと固体損傷の関係

実は、レーザーブレイクダウンは固体誘電体が損傷を受けるための必要条件かと云うと、そうではないらしい [33]。もしかすると、十分条件ですらないかもしれない [32]。この問題は、ある意味答えようがなく、実験的には、「どこまで小さくて温度の低いプラズマを検知できるか (そもそも、ブレイクダウンをどう定義するか)」と「どこまで小さな損傷を検知できるか」で決まる話である。

モデル計算におけるブレイクダウンの判断は、CB 電子密度に基準を設定し、CB 電子密度がその値に達したか否かで行われることが多い。Epifanov [15] は、固体誘電体に損傷が残るほどの加熱が起こるために必要な CB 電子密度を評価し、 4×10^{18} cm⁻³ という結果を得ている。しかし、損傷しきい値に関してモデル計算と実験を定量的に比較するには、本来、格子の温度と CB 電子の温度の計算が不可欠である [23]。ただ、冷たいイオンの電子駆動アブレーション (electron-driven ablation of cold ions) [48] と呼ばれている現象もある。これは、CB 電子のエネルギーがイオンの結合エネルギーを超えると、イオンが CB 電子に引かれるようにして固体表面から飛び出していく現象である。このような現象を考えると、CB 電子密度が上がって、CB 電子にレーザーのエネルギーが十分に供給されれば、格子を温めなくても固体表面が損傷を受けることになる。

様々なことを真面目に考えると、ブレイクダウンと固体損傷の関係は極めて複雑なものに見えてくる。例えば、レーザーのパルス幅が長いときに $F_{\text{Lth}} \propto \tau_L^{1/2}$ という比例則に従うという話があったが、もしこの比例則が際限なく長

いパルスでも成り立つなら、レーザーパワー密度に関しては $S_{\text{Lth}} = F_{\text{Lth}} \tau_{\text{L}}^{-1} \propto \tau_{\text{L}}^{-1/2}$ となるから、際限なく長いパルスでは S_{Lth} が際限なく低くなってしまふ。しかし、あまりに低いレーザーパワー密度では、多光子吸収も起きないし、アバランシェも起きない。したがって、 $F_{\text{Lth}} \propto \tau_{\text{L}}^{1/2}$ という比例則は、あまり長すぎるレーザーパルス幅では成り立たないはずである。つまり、 $F_{\text{Lth}} \propto \tau_{\text{L}}^{1/2}$ という比例則は、レーザーエネルギーが固体誘電体に吸収されるメカニズムが存在することを前提にしているわけで、外因性の不純物や欠陥を持たない固体誘電体では、レーザーフルエンスに対するブレイクダウンしきい値がダメージしきい値よりも低いことが暗黙の了解になっている。あるいは、ブレイクダウン以外の加熱機構が表に現れる可能性もなくはない。Wood と Sharp[49]は、レーザーによって引き起こされる固体損傷をかなり包括的に議論している。内容が少し古いですが、1980年代までの理解の仕方が記述されていて興味深く、ブレイクダウンとは異なる損傷機構も議論されているので、視野を広げるには良い文献であろう。また、光を吸収する不純物が引き起こす損傷については、Danileiko ら[50]によって議論されている。レーザーによって引き起こされる固体損傷に関する比較的新しいレビューとしては Manenkov によるもの[51]がある。

2.6 おわりに

固体誘電体のレーザーブレイクダウンに関し、これまでに知られていることの基礎的な部分を記述した。ブレイクダウンと固体損傷の関係はそれほど単純ではないが、多くの場合には、ブレイクダウンが起きることと固体誘電体が損傷を受けることが同一視されている。この観点は、超短パルスレーザーによる加工技術の基礎研究としては良いと思われるが、光学材料の高耐力化・長寿命化のための基礎研究としてはあまり良いとは言えない。特に、固体誘電体のレーザー損傷において「CB 電子の衝突によって VB から CB に電子が励起される効果」による CB 電子密度の雪崩的増大が重要か、という問題に関しては、レーザーのパルス幅がナノ秒より短い場合に対しては否定的な見方が定着しつつあるが、ナノ秒以上のパルス幅を持つレーザーの場合については、あまり詳しい研究がなされていないようである。今後明らかになっていくことを期待する。

参考文献

[1] Yu.P. Raizer, *Laser-Induced Discharge Phenomena* (Consultants Bureau, New York, 1977).
 [2] R.B. Brode, *Rev. Mod. Phys.* **5**, 257 (1933).
 [3] C.C. Wang and L.I. Davis, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **26**, 822 (1971).
 [4] W.E. Williams *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 352 (1983).
 [5] A.V. Phelps, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **95**, 407 (1990).
 [6] D.E. Lencioni, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 12 (1973).
 [7] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. A* **10**, 1888 (1974).
 [8] M. Šulka *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 2159 (2008).

[9] H.H. Lim and T. Taira, *Opt. Express* **25**, 6302 (2017).
 [10] B.C. Stuart *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 1749 (1996).
 [11] D. Arnold *et al.*, *Phys. Rev. B* **45**, 1477 (1992).
 [12] D. Arnold and E. Cartier, *Phys. Rev. B* **46**, 15102 (1992).
 [13] M. Sparks *et al.*, *Phys. Rev. B* **24**, 3519 (1981).
 [14] N. Bloembergen, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-10**, 375 (1974).
 [15] A.S. Epifanov, *Sov. Phys. JETP* **40**, 897 (1975).
 [16] D.L. Griscom, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99**, 923 (1991).
 [17] 栗津浩一：分光研究 **41**, 81 (1992).
 [18] 梶原浩一：NEW GLASS **25**, 12 (2010).
 [19] S.S. Mao *et al.*, *Appl. Phys. A* **79**, 1695 (2004).
 [20] N. Itoh, *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 194 (1994).
 [21] A. Shluger and E. Stefanovich, *Phys. Rev. B* **42**, 9664 (1990).
 [22] S. Ismail-Beigi and S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 156401 (2005).
 [23] B. Chimier *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 094104 (2011).
 [24] L.V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
 [25] <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (NIST Chemistry WebBook).
 [26] E. Vella *et al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 174201 (2011).
 [27] R.T. Poole *et al.*, *Phys. Rev. B* **11**, 5179 (1975).
 [28] C.B. Schaffer *et al.*, *Meas. Sci. Technol.* **12**, 1784 (2001).
 [29] A. Rosenfeld *et al.*, *Appl. Phys. A* **69**, S373 (1999).
 [30] M. Mero *et al.*, *Opt. Eng.* **44**, 051107 (2005).
 [31] S.C. Jones *et al.*, *Opt. Eng.* **28**, 1039 (1989).
 [32] C.R. Giuliano, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 137 (1964).
 [33] N.L. Boling *et al.*, *Appl. Opt.* **12**, 650 (1973).
 [34] N. Bloembergen, *Appl. Opt.* **12**, 661 (1973).
 [35] G.M. Zverev and V.A. Pashkov, *Sov. Phys. JETP* **30**, 616 (1970).
 [36] J.H. Marburger, *Prog. Quant. Electr.* **4**, 35 (1975).
 [37] M.J. Soileau *et al.*, *Opt. Eng.* **28**, 1133 (1989).
 [38] M. Lenzner and W. Rudolph, *Strong Field Laser Physics* (Springer, New York, 2008, edited by T. Brabec) pp. 243-257.
 [39] M. Mero *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 115109 (2005).
 [40] M. Li *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2394 (1999).
 [41] A.A. Manenkov, *Nat'l. Bureau of Standards Special Publ.* 509, 455, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1977).
 [42] B.G. Gorshkov *et al.*, *Sov. Phys. JETP* **45**, 612 (1977).
 [43] M. Bass and H.H. Barrett, *Appl. Opt.* **12**, 690 (1973).
 [44] B.K. Ridley, *Quantum Processes in Semiconductors*, Fifth Ed. (Oxford University Press, Oxford, 2013) Sec. 6.10.
 [45] A.R. Beattie and P.T. Landsberg, *Proc. R. Soc. A* **249**, 16 (1959).
 [46] A. Kaiser *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 11437 (2000).
 [47] F. Quéré *et al.*, *Europhys. Lett.* **56**, 138 (2001).
 [48] B. Chimier *et al.*, *Phys. Rev. B* **75**, 195124 (2007).
 [49] G.L. Wood and E.J. Sharp, *Technical Report ADA240124, DEFENSE TECHNICAL INFORMATION CENTER* (1991) <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a240124.pdf>
 [50] Yu.K. Danileiko *et al.*, *Sov. Phys. JETP* **36**, 541 (1973).
 [51] A.A. Manenkov, *Opt. Eng.* **53**, 101901 (2014).