

Title	シガイ ハッセイ ヨウ シン ヒセンケイ コウガク ケツショウ CsLiB6010
Author(s)	モリ, ユウスケ
Citation	大阪大学低温センターだより. 93 p17-p.20
Issue Date	1996-01
oaire:version	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10760
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

紫外発生用新非線形光学結晶CsLiB₆O₁₀

工学部 森 勇介、佐々木孝友 (内線7707)
E-mail: mori @ pwr.eng.osaka-u.ac.jp,

1. はじめに

近年、気体レーザーや液体レーザーを固体レーザーに置き換えるための研究が盛んになってきている。これは固体レーザーへ転換することで高効率化、小型化、長寿命化を達成しようとするものである。特に、半導体リソグラフィ、超精密加工、光計測や医療等、様々な分野において需要が急増している紫外領域のレーザー光源に関しては、フッ素系ガスを使用するエキシマレーザーが現在一般的で、寿命、経済性、安全性に問題があることから、YAGレーザーやTi:sapphireレーザー等の固体レーザーと非線形光学結晶を組み合わせた全固体紫外レーザー光源の実現が囑望されている¹⁾。このとき、非線形光学結晶の特性で紫外光出力特性が決定されるのだが、KH₂PO₄(KDP)、β-BaB₂O₄(BBO)やLiB₃O₅(LBO)等の既存の紫外発生用非線形結晶ではその波長変換特性や結晶の生産性が十分でないという問題がある。そこで、優れた波長変換特性を有し、結晶育成が容易な新結晶を開発することが必要となる。

新結晶開発には、①従来から存在する材料の中から特性が優れているものを探す、②全く新しい材料を合成する、という2つの方法がある。これまでに中国の陳らは分子軌道法による計算によって既存のボレート系材料の中からBBO²⁾、LBO³⁾が非線形光学結晶として優れていることを理論的に見出した。勿論、この方法は構造が分かっている結晶にしか適用できない。一方、②の全く新しい材料を合成する場合、どのような構造が新結晶として存在するかを理論的に判断することは殆ど不可能なので、実際に合成してみるしかない。これは、どのDNA構成を持つ生物体が生き残ることができるかという事と全く同じであり、たとえ新材料が発見できたとしてもその特性が優れていて、将来的に実用化されてゆく、つまり生き残れるという保証はない。最近、筆者らは②の方法で新結晶CsLiB₆O₁₀(CLBO)⁴⁾を発見することに成功したので紹介させていただく。

2. 新結晶発見の経緯

紫外光発生用波長変換材料に要求される条件としては、波長透過範囲が200nmより短波長であること、変換効率の目安となる非線形光学定数が大きいこと、そして位相整合条件(発生した高調波が干渉によって強めあう条件)を満たすための適度な大きさの複屈折率を有していること、などがあげられる。その条件を満たすものとしてボレート系材料が上げられる。ボレート系材料はホウ素と酸素が結合した網目状の基本構造にその他の元素がプラスされたもので昔から主にガラス材料として研究されていたが、BBO、LBO結晶が紫外光発生用非線形光学材料として優れていることが陳らによって示されて以来、その研究が盛んになってきた。ところが、BBOは大きな非線形光学定数を有するが、吸収端が長波長側(190nm)にあり、さらに複屈折率が0.12と大きすぎるためにウォークオフ角が大きく、角度許容幅が小さくなるといった問題点がある。育成に関しても、高温相と低温相とが存在するので容易ではない。

一方、LBOは吸収端が短波長（160nm）にあるものの、複屈折率が0.026と小さすぎるのでYAGレーザーの4倍高調波を発生することができない。また、LBOは非調和溶融結晶なので、育成速度が遅く、大型結晶を得るのは簡単でない、というようにBBO、LBOは固体紫外レーザーを実現するには十分でなかった。

BBO、LBOを超える新結晶を開発するために、まず、LBOのアルカリ金属をCsに置換したCsB₃O₅（CBO）結晶の研究を開始した。CBOは、既存の結晶であるが波長変換特性や結晶成長についてはまだ研究されていなかった。CBOは結晶育成という観点からは、メルトから育成できるため大型化が可能という長所を示した。しかし、Csを含んでいるためか吸湿性が強く、空气中に放置していると白濁するという欠点があり、さらに複屈折率がLBOと同程度と小さいのでNd:YAGレーザーの4倍、5倍高調波発生ができないことが明らかになってCBOの研究は止めることにした。

次に、既知のボレート系材料の中から良いものを探すのではなく、全く新しいボレート系材料の開発を開始した。無論、新結晶探索のガイドラインとなる基本原理は殆どなかった。新結晶探索は単純、複雑の差こそあれ生物における新DNA探索と同じで、理論的予測は困難であり、やってみないと分からないという難しさがある。そこで、BBO、LBOやCBOは皆1種類のアルカリ金属かアルカリ土類金属を含んでいるが、2種類以上のアルカリ金属が混ざっている例はないので、2種類のアルカリ金属を含むボレート結晶の作製を試みることにした。その結果、CsとLiを混ぜることにより新結晶を見つけることができた。組成をCsLiB₆O₁₀（CLBO）と定し、セシウム・リチウムボレートと命名した。CLBOは、8配位のCs原子と4配位のLi原子を3次元のB₃O₇リングのネットワークが囲ったような構造を持つ正方晶の一軸性結晶であり、KDPと同じ対称性I42dを持つ。これはLBO、及びCBOとは異なる結晶構造である。図1に示すように、C軸から見たB₃O₇リングネットワークのチャンネルにはCs原子（大きな白抜き丸）とLi原子（小さな白抜き丸）が交互に並んでいる。一方、a軸から見たチャンネルにはCs原子だけが見えるような配置になっている。

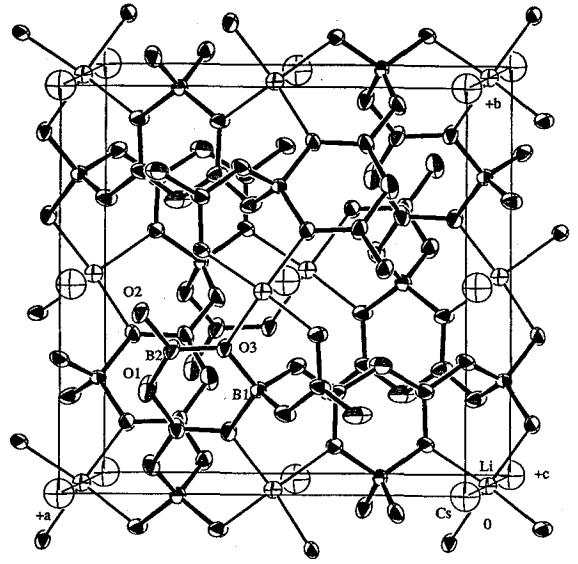


図1. CsLiB₆O₁₀結晶の3次元構造図。

3. 結晶育成

育成の容易さはその結晶が実用化されるための要因の一つである。CLBOはシリコン等と同じようにメルトからの育成が可能であるので、短期間で大型化が期待できる。結晶育成で最も重要な要因の一つに良い種結晶の使用が上げられる。結晶も生物と同様に種と成長環境ですべてが決まるからである。ところが、CLBOは新結晶であるから種がない。そこで、まず白金線を種代わりに用いて多結晶を成長さ

せ、そこから良い部分を切り出しては次の種とする手順を繰り返し種の品質を高める、という作業を繰り返した。ところが、この結晶は脆いという欠点を持っているため、結晶性が悪いと単結晶を育成しても直ぐにクラックが発生し割れてしまうという問題があった。このため当初、CLBOは実用化は不可能ではないか、と思われたほどだが、結晶性が向上するにつれ、クラックの発生はほぼ起こらなくなった。現在では、Top Seeded Solution Growth法と呼ばれる育成法により、育成温度 $\sim 845^{\circ}\text{C}$ 、育成期間3週間でサイズ $14 \times 11 \times 11$ センチ、重さ 1.8kg という従来のボレート系結晶とは比較にならない超大型結晶を得ることに成功している(図2)。



図2. 大型 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 結晶。サイズ $14 \times 11 \times 11$ センチ。育成期間3週間。

4. 波長変換特性

波長変換に影響するパラメータとして波長、角度及び温度許容幅、そしてウォークオフ角がある。基本的にこれらの許容幅は小さいほど位相整合条件が厳しくなり、変換効率が低下する。BBOを用いたYAGレーザーの4倍、5倍高調波発生はこれまで盛んに研究されているが、BBOは紫外吸収があることに加え温度、角度などの許容幅が小さいため高平均パワーYAGレーザーの4倍、5倍高調波発生に対して位相整合条件が厳しいという報告がある。⁹⁾表1はCLBOとBBOの紫外発生特性をまとめたもの

であるが、波長、角度及び温度許容幅は全般的にCLBOの方が大きく、ウォークオフ角も小さいことから、YAGレーザーの4倍、5倍高調波発生ではCLBOの方が適していると考えられる。実際にCLBO結晶によりNd:YAGレーザーの5倍高調波を発生させた結果を図3に示す。第2高調波にはタイプII位相整合のDKDP結晶、4倍高調波発生には長さ 10mm のCLBO結晶、5倍高調波発生には長さ 5mm のCLBO結晶が用いられている。ビーム径は 8mm を用いた。基本波入力 790mJ において5倍高調波出力 80mJ が得られた。基本波からの変換効率は 10% 以上で、これは同程度の入力エネルギーにおいてBBOで報告されている値よりも優れている。

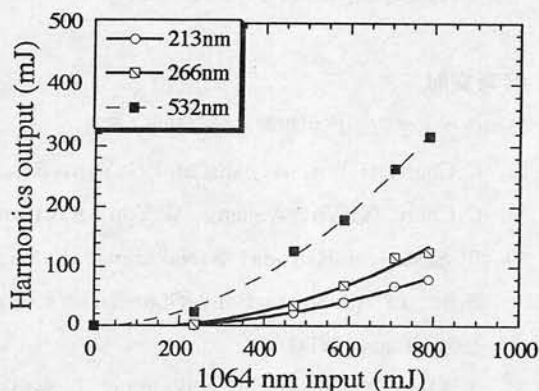


図3. $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ によるYAGレーザーの5倍高調波発生特性。

表1. CLBO、BBOの非線形光学特性。

Fundamental wavelength (nm)	Crystal	PM angle (deg.)	d_{eff} (pm/V)	Angular bandwidth (mrad·cm)	Spectral bandwidth (nm·cm)	Temperature bandwidth ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}$)	Walk-off angle (deg)
532+532 =266	CLBO	62	0.85	0.49	0.13	8.3	1.83
	BBO	48	1.32	0.17	0.07	4.5	4.80
1064+266 =213	CLBO	67	0.88	0.42	0.16	5.1	1.69
	BBO	51	1.26	0.11	0.08	3.1	5.34

Laser damage threshold at 1064 μm with 1.1 ns: CLBO 26 GW/cm^2 , BBO 13.5 GW/cm^2

5. まとめ

新しい紫外光発生用非線形光学結晶としてCLBOを開発した。CLBOはNd:YAGレーザーの4倍、及び5倍高調波発生に最も適した結晶であり、大型結晶育成が可能という特長を示している。また、機械的に脆いという短所も、結晶性の向上と加工条件の最適化によって、最近ではかなり低減されている。今後、耐久性や劣下等の問題が発生しなければ、エキシマレーザーに置き換わる固体紫外レーザーとして近い将来に実用化されるであろう。

参考文献

- 1) 佐々木孝友、応用物理 64 (1995) 878.
- 2) C.Chen, B.Wu, A.Jiang and G.You, Sci. Sin. B7, 579 (1984).
- 3) C.Chen, Y.Wu, A.Jiang, G.You, R.Li and S.Lin, J. Opt. Soc. Am. B6, 616 (1989).
- 4) T.Sasaki, I.Kuroda, S.Nakajima, K.Yamaguchi, S.Watanabe, Y.Mori and S.Nakai: Proc. of Advanced Solid-State Lasers Conf., Memphis, Tennessee, Jan. 30 - Feb. 2, 1995 (Paper WD3).
- 5) Y.Mori, I.Kuroda, S.Nakajima, T.Sasaki and S.Nakai: Appl. Phys. Lett. 67, 1818 (1995).
- 6) Y.Mori, I.Kuroda, S.Nakajima, T.Sasaki and S.Nakai: Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) L296.
- 7) Y.Mori, I.Kuroda, S.Nakajima, A.Taguchi, T.Sasaki and S.Nakai, J. Cryst. Growth 156, 307 (1995).
- 8) T.Sasaki, Y.Mori, I.Kuroda, S.Nakajima, K.Yamaguchi and S.Nakai: Acta Crystallographica C51, 2222 (1995)
- 9) 加藤冽、レーザー研究, 18 (1990) 3.