Osaka University Knowledge Archive

Title	複屈折率制御型結晶GdYCOBによる紫外光の発生
Author(s)	古屋, 博之; 吉村, 政志; 森, 勇介 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 1999, 105, p. 12-19
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11373
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

複屈折率制御型結晶GdYCOBによる紫外光の発生

工学研究科　吉村政志、古屋博之、森　勇介(内線7707)
佐々木孝友(内線7706)
E−mail:yoshimura@ssk.pwr.eng.osaka-u.ac.jp

1.はじめに

光の波長は赤色より青色、青色より紫外と短くなり、短波長の光ほどエネルギーが大きくなる。紫外レーザー光は集光性や物質との反応性に優れているため加工等に適しており、近年、産業応用が様々な分野で検討され始めている。これまで主に使用されていた光源は気体レーザーやエキシマレーザーで、低動作効率、短寿命、急速な特性劣下、高電圧動作、大装置サイズ等の多くの欠点を抱えており、運転・メンテナンスに多くの労力と費用・時間を要するという問題があった。これに置き換わる光源として、非線形光学結晶を用いた赤外域固体レーザー光の波長変換を行う方法が考えられる。これは、低電力、空冷式、装置サイズが小さい等の、固体レーザーの特長が生かされるため、産業向けの新しい光源として期待されている。

紫外光発生用の波長変換材料としていくつかの結晶が挙げられるが、現在の主流となっているのは酸素とホウ素の組み合わせを基本構造にもつホウ酸系結晶である。ホウ酸系結晶の多くは紫外光発生に優れているが、水と反応しやすく、反射防止膜作製の難しいものもあり、デバイス化の際に特殊な技術や工夫を必要としている。また、育成自体が難しく、良質な結晶が得られにくい材料もあるため、現在もなお新材料探索が行われている。近年、著者らはイットリウム・カルシウム・オキシボレート($YCa_4O(BO_3)_3$,YCOB)が紫外光発生用結晶として優れていることを見いだした[1,2]。この結晶は化学的、機械的に極めて安定で、融液からの高速成長が可能といった特長をもつ。また、著者らはイットリウム(Y)をガドリニウム(Gd)で部分置換したガドリニウム・イットリウム・カルシウム・オキシボレート($Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$,GdYCOB)を開発し、結晶の複屈折率が組成によって制御できることを明らかにした[3]。複屈折率の大きさは波長変換の自由度を決めるファクターで、高効率で安定した出力光を得るには各波長変換に対して最適な大きさが存在する。従来のアルカリ金属、アルカリ土類金属の陽イオンのみで構成されるホウ酸系結晶では、この複屈折率の大きさを自由に制御することは難しかった。GdYCOBは構成元素に希土類を含むため、結晶組成によって複屈折率の最適化を行うことができる画期的な材料と言える。著者らは、組成の最適化を行い、波長変換能力が飛躍的に向上する非臨界位相整合条件下でNd:YAGレーザーの第3高調波(波長:0.355μm)を発生させることに成功した。本報告では、新しいGdYCOB結晶の育成と紫外光発生特性を中心に述べる。

2.GdYCOB結晶

2.1 歴史的背景

希土類・カルシウム・オキシボレートの研究は、1991年のロシアのKhamaganovaらによる$SmCa_4O(BO_3)_3$が最初の報告[4]で、彼らはPbO溶液を用いて結晶育成を行い、その構造について述べている。1996年、フランスのAkaらは希土類・カルシウム・オキシボレートが非線形光学材料として利用できることを見いだし、引き上げ法による結晶育成と光学特性について発表した[5,6]。ここでは、$GdCa_4O(BO_3)_3$(GdCOB)について調べられており、吸湿性をもたない化学的に安定な結晶で、Nd:YAGレーザー光の第2高調波発生(波長:0.532 μm)素子に適していることなどが報告されている。1997年、著者らは紫外光を発生する新材料の開発を目的とし、GdCOBの希土類サイトをY置換したYCOB結晶の育成を行い、Nd:YAGレーザー光の第3高調波(波長:0.355 μm)を発生することを明らかにした。YCOBがGdCOBに比べて大きな複屈折率をもつため、より短波長まで位相整合ができるようになったことに起因している。これはまた、固溶体としてGdCOBとYCOBが任意に混ざり、混合比によって屈折率が徐々に変化するのであれば、ある混合比においてy軸方向で位相整合(非臨界位相整合)可能な結晶が存在することを意味している。著者らはこの考えのもとに組成を最適化させたGdYCOB結晶を育成し、Nd:YAGレーザー光の第3高調波に対して非臨界位相整合可能な素子開発を行った。

2.2 結晶構造

希土類・カルシウム・オキシボレート結晶の多くは単斜晶の点群m(空間群Cm)に属し、中心対称性を欠くために2次の非線形光学効果を発現する。YCOBの場合、格子定数はa=8.046 Å, b=15.959 Å, c=3.517 Åで、結晶軸は直交系ではなく$\alpha=\gamma=90°$, $\beta=101.19°$となる。単位格子は化学式$YCa_4O(BO_3)_3$ 2つ分の原子で構成される。GdCOB, GdYCOBともに格子定数、角度βが異なるのみで、構造はYCOBとほとんど同一とみなして差し支えない。結晶の対称性は低く、b軸のみが二回対称をもっている。四軸X線回折による構造解析で得られた構造を、図1に示す。ここではGdCOBの結晶構造を示しており、YCOBはGdサイトをYで置き換えた構造をもつ。GdYCOBでは、希土類サイトにGdとYが任意の比率でランダムに分布している。結晶は平面構造のBO_3と、Gd, Caをそれぞれを中心にもつ酸素八面体から構成される。

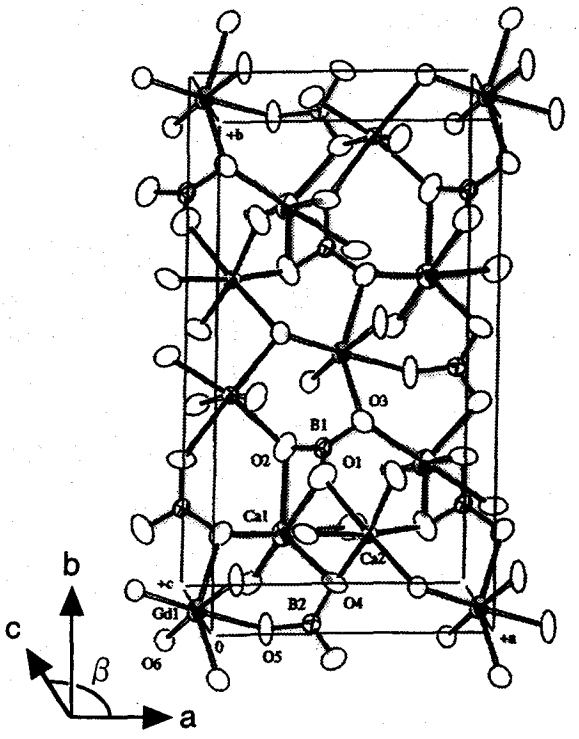

図1　GdCOBの結晶構造

ホウ酸系結晶の非線形性の強さ、バンドギャップ(紫外域での吸収端)などを決定する主要因は、ホウ素と酸素の結合からなるボレート陰イオングループにあることがわかっている[7]。YCOB結晶では三角形の$(BO_3)^{3-}$平面構造をとるため、非線形性は他のホウ酸系結晶と比べてそれほど大きくない。紫外の吸収端も0.18～0.20 μmが期待されるが希土類陽イオンの吸収のために0.21 μmとやや長波長にシフトする。しかしながら、希土類陽イオンをもつ故に組成によって複屈折率の制御が自由に行えることができ、可視から近紫外光の発生において優れた特性をもつことがわかった。

3.結晶育成及び光学特性

3.1 結晶育成

先ず、GdCOBとYCOBを任意に混ぜ合わせた固溶体$Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$(GdYCOB)が安定に存在し、均一組成で結晶成長できるかどうかを調べた。標準的な高周波誘導加熱型の引き上げ法を用い、融液からの結晶成長を試みた。結晶の融点は1480～1500°Cと比較的高温になるため、Ir製のるつぼを用い、るつぼの酸化を防ぐためにAr雰囲気中で育成を行った。当初の育成では細かなクラック(割れ)の発生、バブル(気泡)の混入が問題となっていた。断面内での熱分布・成長機構の対称性が高くなるように結晶の引き上げ方位をb軸に選ぶことで、クラックの発生は抑制できるようになった。また、バブルの混入は高速引き上げによって取り込まれるため、1～3 mm/hの低速引き上げを行うことで改善できた。また、結晶成長時の重量変化をモニタし、直胴結晶が成長するように高周波出力の制御を行った。これら育成条件を検討した結果、図2に示すようなGdYCOB単結晶を得ることに成功した。

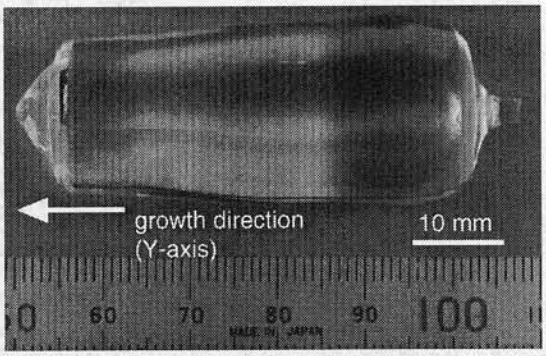

図2　$Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$結晶（x=0.24）

3.2 結晶性の評価

次に、ある組成比で育成した結晶について、成長方向の組成分布を調べた。ICP－AES(誘導結合型プラズマ原子発光分析)によるGd濃度の測定を行い、その値の変化を調べた(図3)。図からもわかるように、成長に従って組成は変化していないと考えられる。

また、組成を変えて育成した結晶の格子定数の比は、図4のように線形に変化する。これらの結果から、任意の混合比で混ぜ合わせたGdYCOBは組成によって決まる固有な格子定数比をもち、その値は成長に従って変化しないと考えられる。

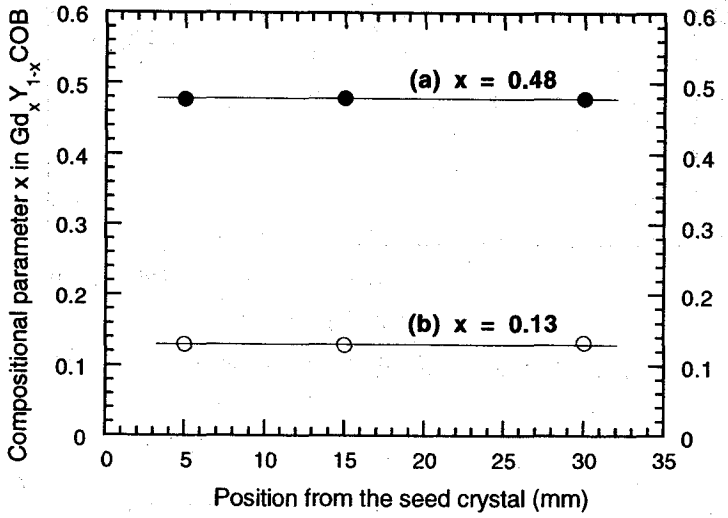

図3　GdYCOB結晶の成長方向の組成分布

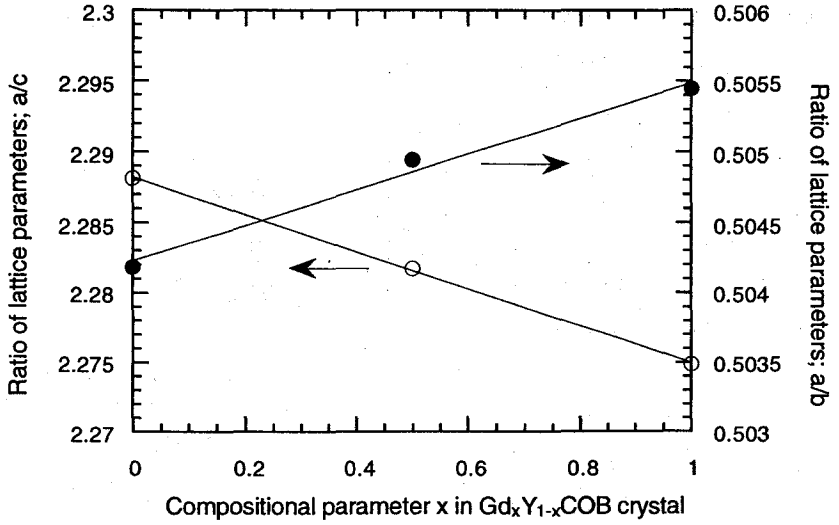

図4　GdYCOBの組成に対する格子定数比変化

3.3　透過特性

分光光度計を用いてGdYCOBの透過スペクトルを測定した(図5)。可視から赤外の2.5 μmまでは透明で、透過が完全になくなる吸収端は0.21 μmであることがわかった。しかし、GdCOB結晶[6]と同様に紫外域の透過スペクトルにGd^{3+}の吸収ピークが現れる。波長変換を行う波長0.355 μmに吸収ピークは見られないが、短波長側の近傍に吸収が存在する。そのため、高出力光を発生させる際にはわずかの吸収によって引き起こされる温度上昇やレーザー内部損傷について調べる必要がある。

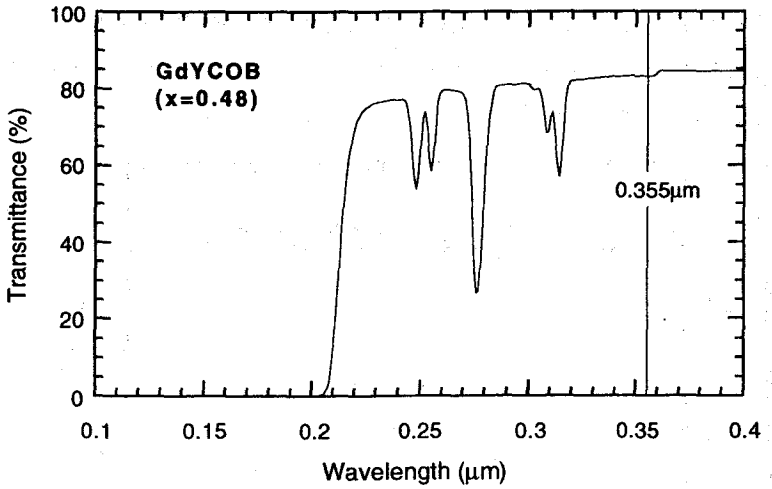

図5　GdYCOB結晶の透過特性（紫外域のみ）

3.4　波長変換特性

レーザーの波長変換は、中心対称性を欠いた非線形媒質であれば常に行えるとは限らない。位相整合と呼ばれる条件が満たされた場合のみ、非線形振動成分は検知できる強さの光となって取り出される。すなわち、媒質中で誘起された非線形分極波に含まれる所望の振動成分波は、減衰しないように位相を揃えて(重なり合って)伝搬する必要がある。通常は、複屈折率(屈折率異方性)をもつ結晶を利用して位相整合条件を満足させる。

和周波発生によってNd:YAGレーザー光の第3高調波(波長:0.355 μm)を作り出す位相整合条件は、運動量の保存則から導かれ、

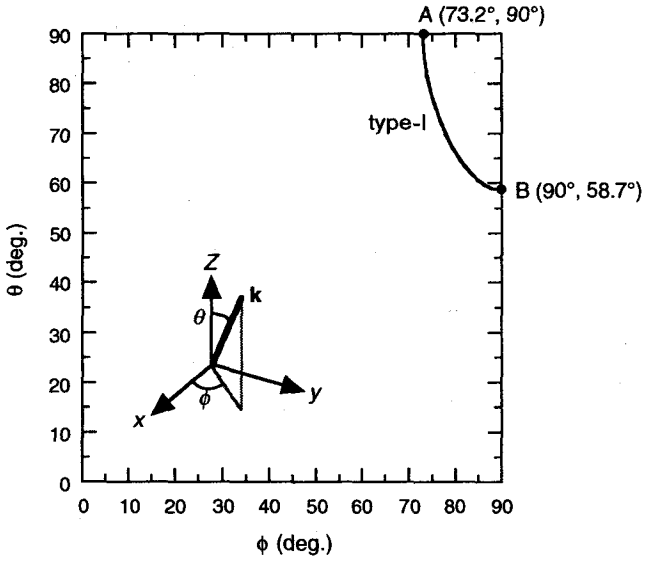

図6　Nd:YAGレーザーの第3高調波発生のtype-I位相整合角

$$\Delta k = k_1^{(3\omega)} - k_2^{(2\omega)} - k_2^{(\omega)} = \frac{2\pi}{\lambda^{(\omega)}}\left(3n_1^{(3\omega)} - 2n_2^{(2\omega)} - n_2^{(\omega)}\right) = 0$$

となる。ここで、k:波数ベクトル、λ:波長、ω:角周波数を表す。結晶の2つの屈折率は$n_2 > n_1$と区別している。YCOBの場合、type-I(2つの入射光の偏光方向が平行の場合)の位相整合のみが可能となる。type-II(2つの入射光の偏光方向が直交する場合)で波長変換を行うためには、さらに大きな複屈折率を必要とする。Sellmeier方程式(屈折率分散式)から計算されたYCOBのtype-I位相整合角のカーブは図6のようになる。点A、Bは実験値で求めた値である。

ここで用いているθ, ϕは3次元極座標系の角度である。θは原点を通る入射方位ベクトルkと極軸zとのなす角度、ϕは赤道面(xy面)へのkの射影とx軸とのなす角度である。

位相整合が(θ, ϕ)=(90°,90°)のy軸方向で行える場合、出力光の角度に対する安定性が著しく向上し、相互作用光の伝搬方向を完全に一致させることができる。これを特に非臨界位相整合(NCPM: noncritical phase matching)条件と呼ぶ。この条件下で波長変換を行った場合、高い変換効率が得られるだけでなく結晶の角度調整が極めて簡単になるといった様々な利点をもつ。著者らは、YCOBのYをGdに少しずつ部分置換した組成の結晶を育成し、その位相整合角(図中の点A、B)の変化を調べた。

$Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$結晶のGdの割合に対して、得られた位相整合角をグラフにすると図7のようになる。

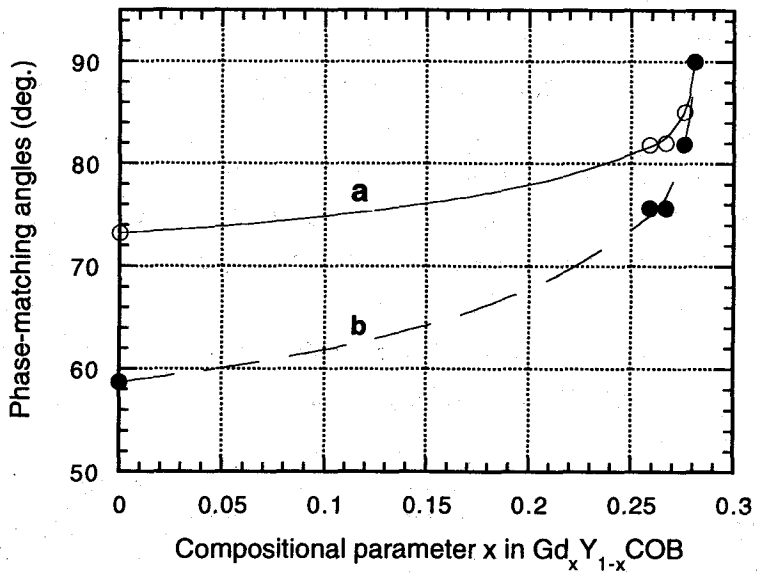

図7　第3高調波発生の位相整合角変化

曲線aが図6の点Aの変化した角度、曲線bは図6の点Bの変化した角度を調べたものである。θ、ϕのどちらかは常に90°である。Gd濃度の増加に伴い位相整合角は、(θ, ϕ)=(90°,90°)のy軸方向に向かって次第に変化している。この結果から、$Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$の組成パラメータx=0.28の結晶において、非臨界位相整合条件下での第3高調波を室温で発生できることがわかった。

4.GdYCOBによる紫外光発生特性

組成x=0.28の結晶から長さ6.1 mmの波長変換素子を切り出し、高調波発生の基本特性を調べた。また、YCOB結晶を各位相整合方向に長さ9.6 mm(xy面)と4.7 mm(yz面)に切り出し、これらの波長変換特性についても測定した。Nd:YAGレーザー(Spectra−Physics,GCR190)からの、繰り返し周波数10 Hz、ビーム径1 mm$^{\phi}$(アパーチャー通過後)の1.064 μm光を基本波とし、第2高調波発生には付属のKD_2PO_4

(KD*P)結晶を用いた。type－I位相整合の第3高調波発生を行うために、2波長波長板を用いて2つの入射光の偏光方向を結晶のz軸に平行になるようにした。信号の検出にはフィルタとフォトダイオードを用いた。実効非線形光学定数d_{eff}の値は参照結晶との強度比較を行うことで計算できる。参照結晶にxy面type－I位相整合のLiB_3O_5(LBO)を用いた。実効非線形光学定数はd_{eff}=0.68 pm/V[8,9]、結晶長は7.5 ㎜である。測定結果より、d_{eff}=0.55 pm/Vとなることがわかった。

次に、温度、角度に対する許容幅を求めた。許容幅は出力が半分になるまでの変動量の幅、半値全幅(FWHM:full width at half maximum)を指し、出力安定性を表す性能指数になる。角度については外部角の許容幅を測定した。この測定結果より、GdYCOBは角度許容幅は$\triangle\theta l^{1/2}$=114 mradcm$^{1/2}$、$\triangle\phi l^{1/2}$=65.6 mradcm$^{1/2}$となることがわかった。非臨界位相整合の場合は、位相不整合量を表す△kの展開項の第1次項が0となるために単位がmradcm$^{1/2}$となる。同様に出力の温度特性を測定し、温度許容幅が6.6℃cmとなることがわかった。

相互作用する光波同士の伝搬方向のずれは、ウォークオフ角と呼ばれ、高効率で波長変換を行うためにはこの値が小さいことが望まれる。通常、Sellmeier方程式から計算を行うが、GdYCOBの場合は位相整合角から0と推測した。

以上、求めたGdYCOB、及びYCOBの特性を表1にまとめる。参考のために、文献から得られたLBO[8－10]、KH_2PO_4(KDP)[11]の値も加えてある。GdYCOBは非臨界位相整合するため、YCOBと比べて極めて広い角度許容幅を有することがわかった。温度許容幅は逆に狭いことが明らかになった。

表1　Nd:YAGレーザーの第3高調波発生特性

Materials (type)	d_{eff}(pm/V)	External angular acceptance bandwidth		Temperature bandwidth (°Ccm)	Walk-off angle (mrad)
		$\Delta\theta l$	$\Delta\phi l$		
YCOB(I,*xy*)	0.52	–	3.2	9.7	8.5
YCOB(I,*yz*)	0.43	5.6	–	8.5	4.7
GdYCOB(I,*y*)	0.55	114 mrad cm$^{1/2}$	65.6 mrad cm$^{1/2}$	6.6	0
LBO(I,*xy*)	0.68	–	1.71	19.0	18.3
LBO(II,*yz*)	0.50	5.02	–	3.7	9.30
KDP(II)	0.35	1.58	–	5.2	26.5

5.おわりに

紫外光発生用結晶として$Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$を開発し、その特性を明らかにした。この結晶は組成により複屈折率が変化し、非臨界位相整合条件でNd:YAGレーザー光の第3高調波を発生させることができる。その条件下では、出力強度の角度変動に対する安定度が増し、ウォークオフ角が0であるため高効率の波長変換が期待できる。今回の報告でGdYCOB結晶の波長変換の基礎特性についてのみを述べてきた。今後はこの結晶を用いた紫外光源の開発、評価を進めていく予定である。

参考文献

1. M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, and T. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L276 (1997).
2. M. Yoshimura, T. Kobayashi, H. Furuya, K. Murase, Y. Mori, and T. Sasaki. OSA TOPS Vol, 19 Advanced Solid State Lasers, 561 (1998).
3. M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, and T. Sasaki, to be published in Opt. Lett.
4. T. N. Khamaganova, V. K. Trunov, and B. F. Dzhurinski, Russ. J. Inorg. Chem., 36, 484 (1991).
5. G, Aka, L. Bloch, J. M. Benitez, P. Crochet, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, and D. Colin, OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers 1996, Vol. 1, S. A. Payne and C. Pollock (eds.), p.336.
6. G. Aka. A. Kahn−Harari, D. Vivien, J. M. Benitez, F. Salin, and J. Godard, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 33, 727 (1996).
7. C. T. Chen, *Development of NewNonljnear Optical Crystals in Borate Series*, Harwood Academic Publishers, Switzerland (1993).
8. D. A. Roberts, IEEE J. Quantum Electron., 28, 2057 (1992).
9. K. Kato, IEEE J. Quantum Electron., 30, 2950 (1994).
10. S. P. Velsko, M. Webb, L. Davis, and C. Huang, IEEE J. Quantum Electron., 27, 2182 (1991).
11. D. Eimerl, Ferroelectrics, 72, 95 (1987).