



Title	ホウ酸系非線形光学結晶を用いた紫外光源開発に関する研究
Author(s)	吉村, 政志
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155402
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

ホウ酸系非線形光学結晶を用いた 紫外光源開発に関する研究

1999年1月

吉 村 政 志

ホウ酸系非線形光学結晶を用いた
紫外光源開発に関する研究

1999年1月

吉村 政志

内容梗概

本論文は、著者が大阪大学工学研究科電気工学専攻電気材料・物性工学講座電気物性工学領域において実施した研究結果をまとめたものである。ホウ酸系結晶を用いて産業応用可能なコヒーレント紫外光源を構築することを目的として、材料開発から基礎物性の評価、光源の開発とレーザーによる材料加工までの広範囲にわたって検討した。論文は6章より構成される。

第1章は序論であり、本論文に関連する研究分野について概観し、本研究の背景と目的を明らかにした。

第2章では、1997年に大阪大学で特性評価が行われた新材料、イットリウム・カルシウム・オキシボレート： $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ について、今回新たに得られた知見をまとめた。育成条件を最適化することで、結晶の割れの発生、気泡混入の問題を解決し、大型単結晶の育成に成功した。また、初めて近紫外光のNd:YAGレーザーの第3高調波（波長： $0.355\mu\text{m}$ ）発生に関する諸特性（位相整合角、実効非線形光学定数、角度・温度許容幅、ウォークオフ角）を調べた。この結晶は育成・加工が容易で、優れた紫外光発生特性を持つことがわかり、紫外光の発生に有望な材料であることが明らかになった。

第3章では、ガドリニウムをイットリウムと部分置換した新材料ガドリニウム・イットリウム・カルシウム・オキシボレート： $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ の開発を行った結果について述べた。混合時の置換比率を変化させることで、結晶の複屈折率を制御することに成功した。良質な単結晶を育成し、優れた波長変換特性を持つ非臨界位相整合条件下でNd:YAGレーザーの第2高調波（波長： $0.532\mu\text{m}$ ）及び第3高調波を発生させることに成功した。室温でこれらの高調波発生に対して非臨界位相整合させたのは、本研究が初めてである。それぞれの位相整合に対して第2章と同様の特性を調べた結果、近紫外光の発生では $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ よりさらに優れた特性を持つことが明らかになった。

第4章では、産業用高繰り返しコヒーレント紫外光源（波長： $0.266\mu\text{m}$ ）の開発を目的に、深紫外光発生用結晶セシウム・リチウム・ボレート： $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ の内部レーザー損傷閾値を明らかにした。次に、高繰り返しNd:YAGレーザーから第4高調波を発生させ、従来の結晶と比べて優れた変換特性を示すことを明らかにした。また、変換効率の理論計算を行い、実験結果との比較を行った。

第5章では、基本波レーザーのビーム品質を向上させる位相共役鏡の開発を目的に、初めて有機イオン性結晶DLAPの誘導Brillouin散乱特性を調べた。DLAP結晶からの誘導Brillouin散乱反射率、レーザーの波面再生を行い、固体材料の位相共役鏡として有望なことを明らかにした。

第6章では、研究全体の総括を行い結論とした。

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景と目的.	1
1.2 論文の構成.	2
第2章 $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ の育成と紫外光の発生	3
2.1 はじめに.	3
2.2 波長変換の基本原理.	4
2.2.1 非線形光学効果.	4
2.2.2 位相整合.	4
2.2.3 高調波強度.	6
2.3 希土類・カルシウム・オキシボレート.	6
2.3.1 歴史的背景.	6
2.3.2 結晶構造.	7
2.4 YCOBの結晶育成.	8
2.5 結晶の評価.	9
2.5.1 結晶軸, 誘電主軸座標系.	9
2.5.2 その他の特性.	10
2.5.2.1 透過特性.	10
2.5.2.2 内部レーザー損傷閾値.	11
2.5.2.3 結晶の化学的・機械的特性等.	11
2.6 Nd:YAGレーザー光の第3高調波発生.	12
2.6.1 位相整合角.	12
2.6.2 波長変換特性.	13
2.6.3 高繰り返し紫外光の発生.	16
2.7 まとめ.	17
第3章 複屈折率制御型結晶GdYCOBの開発と波長変換特性	19
3.1 はじめに.	19
3.2 複屈折率制御型結晶GdYCOBについて.	19
3.2.1 非臨界位相整合.	19
3.2.2 複屈折率制御型結晶GdYCOB.	20
3.3 GdYCOBの結晶性評価.	21
3.3.1 結晶育成および組成に関する評価.	21
3.3.2 光学評価.	23
3.4 非臨界位相整合条件下でのNd:YAGレーザー光の第3高調波発生.	25

3.4.1	位相整合角.	25
3.4.2	波長変換特性.	26
3.5	非臨界位相整合条件下でのNd:YAGレーザー光の第2高調波発生.	28
3.5.1	位相整合角.	28
3.5.2	波長変換特性.	30
3.6	非臨界位相整合条件下での青色光発生.	32
3.4	まとめ.	33

第4章 CsLiB₆O₁₀を用いた高繰り返し紫外レーザーの開発 35

4.1	はじめに.	35
4.2	CLBOの内部レーザー損傷評価.	35
4.2.1	CLBO結晶.	35
4.2.2	内部レーザー損傷閾値.	36
4.2.2.1	測定系.	36
4.2.2.2	損傷閾値.	37
4.2.2.3	方位依存性とダメージパターン.	37
4.2.2.4	結晶構造との関連性.	39
4.3	CLBOを用いた高繰り返し紫外レーザー.	39
4.3.1	集光ガウシアンビームの波長変換.	40
4.3.2	第2高調波発生.	40
4.3.3	第4高調波発生.	41
4.3.4	紫外レーザーによる材料の穴開け加工.	43
4.4	まとめ.	45

第5章 誘導Brillouin散乱位相共役鏡による基本波レーザービーム品質の改善 47

5.1	はじめに.	47
5.2	誘導Brillouin散乱位相共役鏡の基本原理.	47
5.2.1	誘導Brillouin散乱.	47
5.2.2	位相共役鏡と波面再生.	48
5.3	有機イオン性結晶LAP, DLAP.	49
5.4	誘導Brillouin散乱測定.	50
5.4.1	測定系.	50
5.4.2	方向依存性と結晶構造.	51
5.4.3	誘導Brillouin散乱反射率.	52
5.4.4	繰り返しレーザーによるSBS反射特性.	54
5.5	DLAP位相共役鏡による波面の再生.	55
5.6	まとめ.	57

第6章 結論	59
付録	63
参考文献	65
謝辞	69
研究業績リスト	71

第1章

序論

1.1 研究の背景と目的

高度に発展した今日の通信・電子産業、医療技術を支えているレーザーの歴史は、1960年にMaiman[1]が発振させたルビーレーザーをその起源としている。Frankenら[2]は翌年、水晶でルビーレーザー光の第2高調波発生に成功し、以来、レーザーの開発と共に波長変換の技術が発展してきた。波長変換は、非線形媒質中で生じる2次の非線形光学効果を利用して行うことができる。この手法によってコヒーレント光源の周波数領域は飛躍的に広がり、各方面の最先端技術において大きな役割を担っている。

近年、非線形光学結晶から発生するNd:YAGレーザーや半導体レーザー光の高調波は、緑色・青色、さらに短波長の真空紫外領域にまで及んでいる[3]。これらの波長変換によって得られる全固体光源は、直接可視光や紫外光を発振するArイオンレーザー、He-Cdレーザー、エキシマレーザーのような従来の気体レーザーに比べて装置の小型化が可能で、取り扱いが容易、維持費が安いといった利点を有している。そのため、情報処理やレーザー医療、半導体材料の加工や検査等の分野で積極的に利用され始めている。また、半導体レーザーによる短波長光源は、GaNをベースとしたIII-V族窒化物の室温レーザー発振[4]を契機に青色・近紫外領域まで急速に進歩してきているが、素子の寿命、ノイズなどのレーザービーム品質に課題を残している。現状ではまだまだ多くの青色・紫外光応用分野において、波長変換及びパラメトリック増幅用結晶を用いた全固体光源が期待されている。

これまで数多くの有機・無機材料からの非線形光学効果の報告がなされてきた[5, 6]。ホウ酸系（ボレート）非線形光学材料は、1985年に中国のChenら[7]によって β -BaB₂O₄ (BBO) が発表されて以来、紫外光発生を念頭においた材料探索、特性評価、理論計算等が世界中で進められてきた。ホウ酸系結晶はバンドギャップの広いものが多く、他のリン酸系結晶のKH₂PO₄ (KDP) やKTiOPO₄ (KTP)、ニオブ酸系結晶のLiNbO₃ (LN) やKNbO₃ (KN) に比べて紫外域まで透明、レーザー損傷に強いといった特長を持つ。そのため、特に紫外光発生に適した材料と言える。代表的なホウ酸系結晶として、LiB₃O₅ (LBO) [8]、CsB₃O₅ (CBO) [9]、KBe₂BO₃F₂ (KBBF) [10]、Sr₂Be₂B₂O₇ (SBBO) [11]などが開発されてきた。LBOは可視光の発生にも優れた性能を有しているため、紫外光発生に限らず幅広く利用されている[12]。

また、BBOは大きな屈折率異方性を利用し、広いスペクトルを持つ白色光発生にも応用されている[13]。しかしながら、これらホウ酸系結晶の多くは水と反応しやすく、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。さらに、結晶成長が難しく、適当な大きさの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。現在のところ、可視から真空紫外域までの波長変換に優れた特性を有し、かつ加工性・量産性に秀でたような万能な結晶は存在していない。汎用のNd:YAGレーザーの高調波を中心に考えるならば、可視から近紫外の第2、第3高調波（0.532, 0.355 μm ）、第4、第5高調波の深紫外光（0.266, 0.213 μm ）、真空紫外域の第6高調波（0.177 μm ）やArFエキシマレーザー波長に相当する0.193 μm のように大まかに波長域を分類し、それぞれに適した材料を探索、検討する方が得策のように思われる。現在までに開発された結晶の結晶性、光学特性から判断すると、短波長用結晶になるほど育成が難しくなる感がある。

本論文では、ホウ酸系結晶を用いた産業用紫外光源の開発を最終目標に定め、材料開発からレーザーの構築までを対象として行ってきた研究結果をまとめる。具体的には、1993年に大阪大学で発見されたCsLiB₆O₁₀（CLBO）[14]を利用した産業用高繰り返し深紫外（波長：0.266 μm ）光源の構築、及びNd:YAGレーザー光の第2高調波（波長：0.532 μm ）、第3高調波（波長：0.355 μm ）発生に適した新型結晶GdYCOBの開発・育成・特性評価までを検討した。その他に、結晶の内部レーザー損傷評価やビーム品質を向上させる誘導Brillouin散乱位相共役鏡についての誘導散乱特性、物性的な考察も加える。

1.2 論文の構成

本論文は、以下のように構成される。

第2章では、新しい非線形光学結晶イットリウム・カルシウム・オキシボレート、YCa₄O(BO₃)₃の結晶育成、結晶構造について述べる。この結晶は1997年、大阪大学の岩井らによって初めて非線形特性の評価[15]が行われたが、本章ではその後に得られた新たな知見をまとめる。特に、近紫外光であるNd:YAGレーザーの第3高調波発生特性を中心に調べた。

第3章では、2つの結晶を混ぜ合わせることで、波長変換特性の向上を目的として新材料の開発を行った。これにより得られた複屈折率制御型結晶ガドリニウム・イットリウム・カルシウム・オキシボレート、Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃を用いて、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2、第3高調波を発生させたので、その諸特性について明らかにする。

第4章では、産業用高繰り返し紫外レーザーの開発を目的に、深紫外光発生用結晶として期待されているセシウム・リチウム・ボレート、CsLiB₆O₁₀について、波長変換特性、レーザー損傷に関して行った研究結果を記す。

第5章では、レーザーの増幅時に生じる熱歪みを補正し、ビーム品質を改善させる誘導Brillouin散乱位相共役鏡の新材料の検討を行った。有機非線形光学結晶のLAP、DLAP（L-arginine phosphate monohydrate, deuterated LAP）について散乱特性を調べ、結晶構造に関する考察も加えた。

第6章では、研究全体の総括を行い、結論としている。

第2章

YCa₄O(BO₃)₃の育成と紫外光の発生

2.1 はじめに

現在、紫外レーザーの産業利用が様々な分野で検討されているが、中でも近紫外光を用いた光造形は製造業の商品開発プロセスに大きな変革をもたらす方法として注目を集めている[1, 2]。1988年に米3Dシステムズ社より第1号機が上市された光造形システムは、光硬化性の液体表面にレーザービームを走査し、任意の立体形状を金型レスで高速成形する。ビームを走査させる都合上、ここで使用されるレーザー光源は連続あるいはkHzオーダーの高繰り返し動作が求められている。これまで、気体レーザーのArイオンレーザー（波長：0.351, 0.364 μm ）、He-Cdレーザー（波長：0.325 μm ）が用いられ、それらの発振波長に高感度なウレタンアクリレート系やエポキシ系の硬化樹脂材料が開発されてきた。近年、高出力の半導体レーザー・励起固体レーザーの出現に伴って、低電力、空冷式、メンテナンスフリーなコンパクト全固体コヒーレント紫外光源が商業化され始めてきた。

精力的に研究が進められている固体レーザーは、Nd:Y₃Al₅O₁₂（Nd:YAG）やNd:YVO₄などの発振波長1.064 μm 光であり、基本波から光造形用の近紫外光を得るためには次の2つの波長変換を行う必要がある。（1）基本波から第2高調波の緑色光（0.532 μm ）発生、（2）第2高調波と透過残留基本波との合成による和周波成分（第3高調波、0.355 μm ）の発生である。本章では従来の気体レーザーの代替光源として特に第3高調波発生に注目する。

紫外用波長変換材料の候補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結晶はLiB₃O₅（LBO）[3]と呼ばれるボレート系材料である。1989年に中国のChenらによって開発された非線形光学結晶で、大きな非線形性と真空紫外域まで透明といった優れた光学特性を有している。しかしながら、異方性の強い熱膨張係数を持ち、結晶が大気中の水分とも反応するため、信頼性の高い光学薄膜の作製を困難にさせている[4]。

本研究で取り扱うYCa₄O(BO₃)₃（YCOB）は、希土類・カルシウム・オキシボレートグループに属する結晶で、1997年に大阪大学の岩井らによってNd:YAGレーザー光の第3高調波を発生することが確認された[5, 6]。本章では、この新しい非線形光学結晶の育成と紫外光発生特性を明らかにすることを目的とし

ている。この新しいボレートグループについて述べた後、結晶育成や結晶構造などに関して新しく得られた知見等をまとめる。次に、紫外光発生に関する基本特性、従来の結晶との性能比較等について述べる。

2.2 波長変換の基本原理

本研究の基礎となる非線形光学の詳細については、いくつかの成書[7-11]を参考にされたい。ここでは本論文を読み進める際に必要と思われる基礎的事項についてのみ取り上げる。

また、本論文中で変換特性の計算に用いた屈折率分散式（Sellmeier方程式）は、付録において結晶ごとにまとめておく。

2.2.1 非線形光学効果

光学的に透明な物質に入射した光は、分極波を誘起して媒質中を伝搬する。レーザーのようにコヒーレントで強い電界の光を入射させると、分極波は線形振動の他に高調波などの非線形振動成分を含むようになる（非線形光学効果）。本研究で扱う波長変換は、このときに生じる入射電界の2乗に比例する振動成分、2次の非線形振動を利用して行う。1つの入射光からは第2高調波発生（SHG：second-harmonic generation）を、2つの入射光からは和周波発生（SFG：sum frequency generation）や差周波発生（DFG：difference frequency generation）を行うことができる。ただし、それら非線形成分を取り出すためには伝搬媒質に中心対称性が欠けている必要がある。

発生する非線形振動の強さは非線形項の係数（非線形感受率）によって決まる。2次の非線形感受率は非線形光学定数とも呼ばれ、3階のテンソルとなる。結晶のもつ対称性からテンソル成分のいくつかは0や同値、異符号になり、それらは結晶の点群ごとに分類されている。実際の非線形光学定数は、テンソル成分だけではなく、入射・出射電界の方向を考慮して得られる。これを特に実効非線形光学定数（ d_{eff} ）と呼び、波長変換出力に影響を及ぼすため、値の大きい材料の選択が重要となる。

2.2.2 位相整合

波長変換は、中心対称性を欠いた非線形媒質で常年实现するとは限らない。位相整合と呼ばれる条件が満たされた場合のみ、検知できる強さの光となって取り出される。媒質中の各所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、位相を揃えて（重なり合って）伝搬できる必要がある。これを位相整合と呼び、その条件は波長と屈折率の関係式で表現される。適度な大きさの屈折率異方性（複屈折率）をもつ材料では上記の位相整合条件を満足させることができる。異方性媒質への入射方向を適切に選ぶことで波長変換を行う方法を特に角度位相整合と呼び、多くの波長変換はこの方式で行われている。

一軸性結晶のtype-I第2高調波発生が最もわかりやすいので、これを用いて位相整合の説明を行う。通常、複屈折率結晶に入射した光は、互いに直交する2つの直線偏光の分極波で伝搬し、それぞれの屈折率が異なる。ここでは2つの屈折率を $n_2 > n_1$ と区別する。結晶への入射方向に対する屈折率の大きさを表

現したのが、図2.1に示す屈折率面^{注1}である。

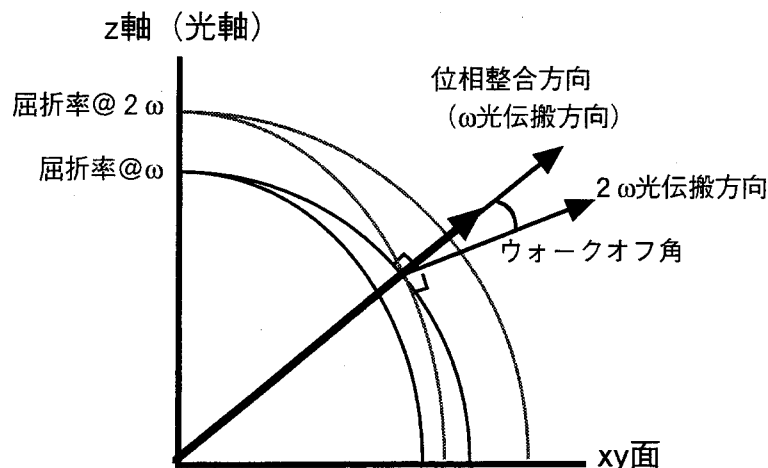


図2.1 一軸性結晶における第2高調波発生のtype-I位相整合条件。

座標軸は結晶の誘電主軸を示し、屈折率の大きさを原点からの距離で表す。 ω は基本波、 2ω は第2高調波を意味し、それぞれの波長に対して2つの屈折率をもつ。1つは方向によって値の変化しない（円に対応する）常屈折率と呼ばれるものである。もう1つは方向によって屈折率が異なる（楕円に対応する）異常屈折率と呼ばれるものである。 z 軸方向の光に対しては2つの屈折率の値は一致し、異方性を示さない。そのような方向を光軸と呼び、1つあるものを一軸性結晶、 xz 面内に2つ（ $+\theta$ 方向、 $-\theta$ 方向にそれぞれ1つ存在）あるものを二軸性結晶と分類する。一軸性結晶の屈折率面は球と回転楕円体になり、二軸性結晶は図2.2のような二重曲面になる。

運動量の保存則から導かれるtype-Iの位相整合条件は、

$$\text{type-I: } \Delta k = k_1^{(2\omega)} - k_2^{(\omega)} - k_2^{(\omega)} = \frac{4\pi}{\lambda^{(\omega)}} (n_1^{(2\omega)} - n_2^{(\omega)}) = 0$$

となる。ここで、 k : 波数ベクトル、 λ : 波長、 ω : 角周波数を表す。常屈折率と異常屈折率の差（複屈折率）が大きい場合、図に示すように第2高調波と基本波との屈折率が等しくなる方向が存在する。この方向に光を入射させたとき、上記の位相整合条件が満たされる。ただし、光は屈折率面の法線方向に伝搬するため、基本波と第2高調波の伝搬方向にずれが生じる（ウォークオフ角）。また、上式の2つの基本波ベクトルが互いに直交する分極波（ k_1 , k_2 ）の場合、type-IIの位相整合と呼ぶ。このとき、位相整合条件は次のようになる。

$$\text{type-II: } \Delta k = k_1^{(2\omega)} - k_1^{(\omega)} - k_2^{(\omega)} = \frac{4\pi}{\lambda^{(\omega)}} \left\{ n_1^{(2\omega)} - \frac{(n_1^{(\omega)} + n_2^{(\omega)})}{2} \right\} = 0$$

これらどちらかの条件を満足するとき、コヒーレントな強い第2高調波が発生する。

^{注1} 同じ曲面に対して、法線速度面、 k ベクトル面、または屈折率楕円体といった呼び方が存在するが、ここでは屈折率面で統一する。

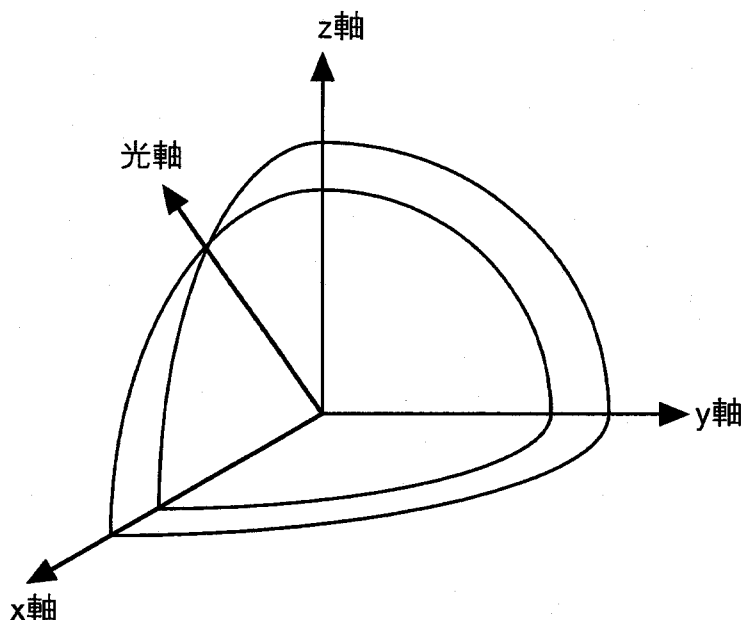


図2.2 二軸性結晶の屈折率面.

2.2.3 高調波強度

引き続きtype-I第2高調波の場合を例にとり，出力強度とその安定性（許容幅）について説明する．

Maxwell方程式から導かれる第2高調波の強度式は

$$P^{(2\omega)} = 8 \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \frac{\omega^2 d_{\text{eff}}^2 L^2}{n^3} \frac{(P^{(\omega)})^2}{A} \frac{\sin^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)^2}$$

となる．ここで， μ_0 ：真空の透磁率， ϵ_0 ：真空の誘電率， L ：結晶長， A ：ビーム断面積， P ：ビーム強度である．前述の実効非線形光学定数 (d_{eff}) は，出力に対して2乗のファクターとなっている．また，ビーム断面積を小さくすると，出力は増加することがわかる．最後の $(\sin x / x)^2$ の形で表されている部分は，一般にsinc関数と呼ばれる．位相整合条件はこの値に影響し，完全に位相整合している場合 ($\Delta k = 0$)， $(\sin x / x)^2 = 1$ の最大値をとる．角度，温度，波長などの変化に対する出力の許容幅は，いずれも各変化に対する $\Delta k = 0$ からのずれで考える．許容幅の計算は Δk を各変数に対して級数展開を行って求めることができる．

2.3 希土類・カルシウム・オキシボレート

2.3.1 歴史的背景

本章および次章の研究対象である希土類・カルシウム・オキシボレートシリーズの研究は，1991年のロシアのKhamaganovaらによるSmCa₄O(BO₃)₃が最初の報告[12]で，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．続く翌年，スウェーデンのNorrestamらによって，ReCa₄O(BO₃)₃ (Re=La³⁺，

Nd³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, E³⁺, Y³⁺) が新しいホウ酸系材料のグループとして紹介された[13]^{注2}。

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[14, 15]。ここでは、GdCa₄O(BO₃)₃ (GdCOB) について調べられており、吸湿性の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: 0.532μm) 材料に適していることなどが報告されている。

1997年、大阪大学の岩井らは紫外光発生が可能な新材料開発を目的とし、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: 0.355μm) を発生させることに成功した[5, 6]。YCOBがGdCOBに比べて大きな複屈折率をもち、より短波長まで位相整合ができるようになったためである。

現在、フランスのグループはGdCOBにNdやYbなどのレーザー媒質をドーピングすることで自己周波数逓倍型結晶^{注3} (self-frequency doubling crystal) を開発している[17, 18]。また、米国のChaiらはYCOBを母材として同様の研究を行っている[19, 20]。

2.3.2 結晶構造

YCOB, GdCOB等、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[13, 21], 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 $a=8.046\text{\AA}$, $b=15.959\text{\AA}$, $c=3.517\text{\AA}$ で、結晶軸は直交系ではなく、 $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=101.19^\circ$ となる。単位格子は化学式YCa₄O(BO₃)₃ 2つ分の原子で構成される。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2.3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。結晶は平面構造のBO₃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。ただし、図中のCa2を取り囲む酸素は正八面体に近い構造をとるが、GdとCa1は最近接酸素から少し離れた2つの酸素とも弱い結合をしているため歪んだ八面体となっている。

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[22, 23]。これは、Chenによって詳しい研究がなされ、陰イオングループ理論(anionic group theory)として体系化されている[22]。YCOB結晶では三角形の(BO₃)³⁻平面構造をとるため、他のホウ酸系結晶と比べて非線形性はそれほど大きくなく、紫外の吸収端も0.18~0.20μmが期待されるが、希土類陽イオンの吸収のために0.21μmとやや長波長にシフトする。しかしながら、第3章で述べるように希土類イオンを構造にもつがために、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示すことになる。

^{注0} これらの結晶はCa₄Re₂O₂(BO₃)₆やCa₄ReO(BO₃)₃と表記される場合があるが、本論文ではReCa₄O(BO₃)₃で統一している。また、構造中にホウ素と直接結合しない酸素が存在するため、他のボレートと区別してオキシボレートと呼ばれる。

^{注2} レーザー発振と波長変換を同一素子で行うことができる結晶で、Nd_xY_{1-x}Al₃(BO₃)₄が最初の報告例[16]。

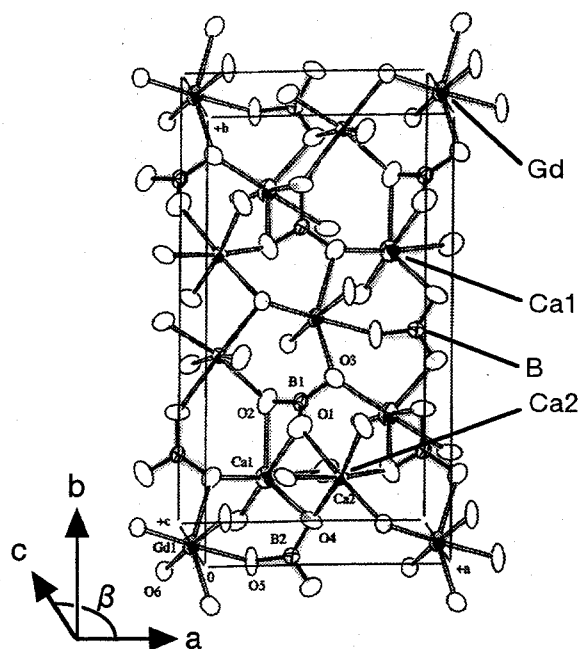


図2.3 GdCOBの結晶構造.

2.4 YCOBの結晶育成

YCOBは融液からの結晶成長が可能のため、標準的な高周波誘導加熱型の融液引き上げ法（Cz法^{注4}）を用いて育成を行った。化学量論比で混合した材料を1200°Cで24時間加熱し、含有CO₂の除去を行って焼結体を作製した。結晶の融点はGdCOBで1480°C、YCOBで1500°Cと比較的高温になるため、Ir製のるつぽを用いている。なお、るつぽの酸化を防ぐためにAr雰囲気中で育成を行った。育成条件を表2.1にまとめる。

表2.1 結晶育成条件.

育成温度	1480～1510°C
育成雰囲気	Ar
育成方向	b軸
引き上げ速度	3mm/h
回転数	20～35rpm
育成／冷却時間	18／30時間

文献5で述べられているように、当初の育成では細かなクラック（割れ）の発生、バブル（気泡）の混入が大きな問題となっていた。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軸に選んだ。これにより、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

^{注4} Czochralski法の略。1816年の鉛の表面張力を測定する技術[24]，を応用した結晶育成方法。

速引き上げによって取り込まれるため、1~3mm/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2.4に示すようなYCOB単結晶を得ることに成功した。

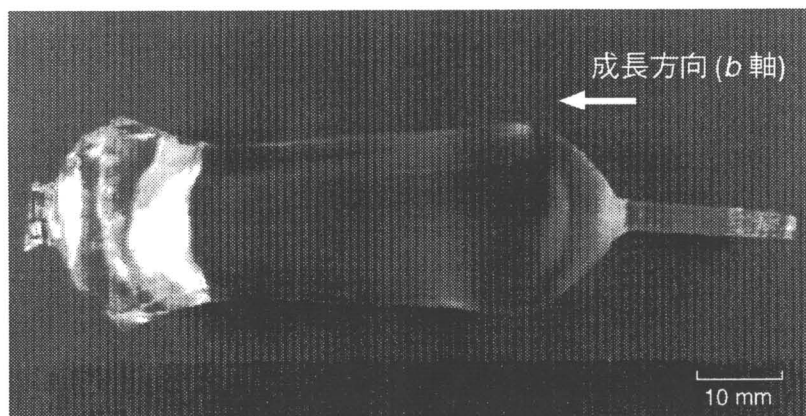


図2.4 YCOB結晶.

2.5 結晶の評価

2.5.1 結晶軸，誘電主軸座標系

光学結晶の波長変換は、直交系の誘電主軸 (x , y , z) を座標軸にとった屈折率面で考えると理解しやすい。結晶の複屈折率がレーザー光の入射方向を決定するため、使用の際には屈折率の大きさ、軸方位を知っておく必要がある。対称性の高い斜方晶や正方晶に属する結晶は結晶軸と誘電主軸が一致するので、X線回折を利用して誘電主軸の方位を決定し屈折率の測定を行う。一方、YCOBのような単斜晶に属する結晶は、結晶軸と一致する誘電主軸は y 軸 (b 軸) のみとなり、別の方法で x , z 軸方位を決めてやらなければならない。

本節では、背面反射Laue法^{注5}によって y 軸方位を、クロスニコル (クロスポライザー)^{注6}を用いて誘電主軸の方位を決定し、結晶軸と結晶外形、誘電主軸の関係を明らかにする。YCOB, GdCOBの構造 (格子定数) はほぼ同一と考える。以下に述べる結果は次章で扱う固溶体GdYCOB結晶について調べたものである。

X線回折装置を用いてLaue斑点を撮影し、結晶の b 面 (ac 面) の面出し・研磨を行った。Mo線源 ($K\alpha$ 線波長[25]: 0.70926Å) のような重い元素からは強い連続X線が得られ、線状に連なったLaue斑点が現れる。これを利用すると b 軸を決定するまでの作業がCu線源 ($K\alpha$ 線波長[25]: 1.54050Å) に比べて簡単に行えるため、軸決めにはMoを用いている。

a , c 軸方位, x , z 軸方位の決定には、図2.5のプリセッションパターン (Laueと同様のX線回折像の一

^{注5} 単結晶からのX線回折像 (Laue斑点) を撮影する方法の1つで、結晶の配向を調べるのに利用される[25, 26].

^{注6} 直交する2枚の偏光子の間に結晶を置き、誘電主軸の方向を決定する方法。

種)をもとにしている。これはGdCOBをb軸からみたもので、四軸X線構造解析から得られる逆格子の像である。図2.6は最終的に得られた、結晶の外形、結晶軸、誘電主軸の関係を示している。

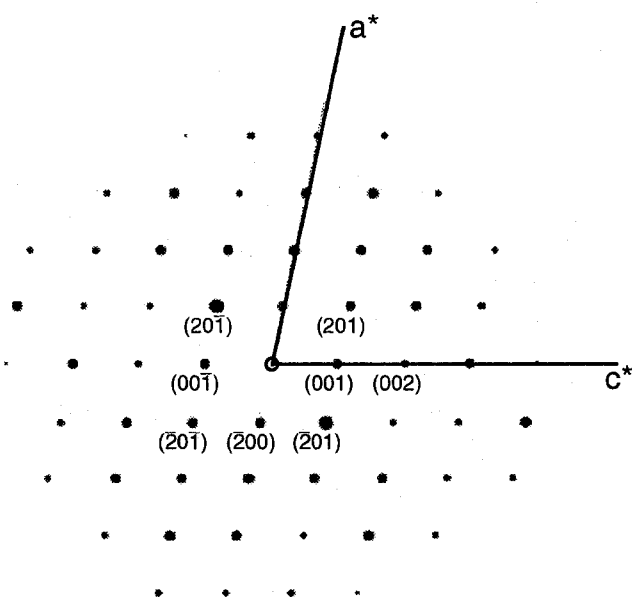
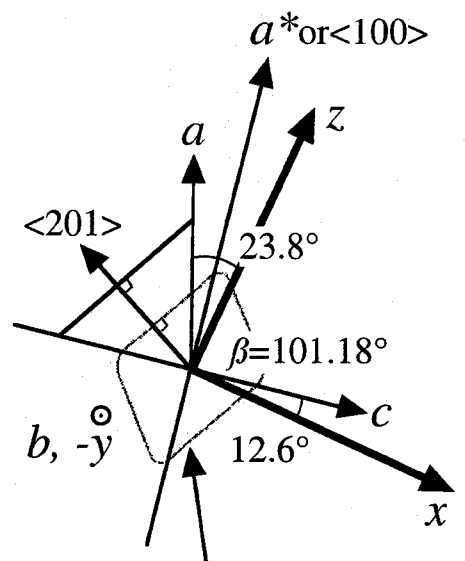


図2.5 GdCOBのプリセッションパターン (ac面)。



A schematic outline of usual habit

図2.6 GdYCOB結晶の軸と外形の関係。

b軸方向に引き上げたGdYCOB結晶の断面は図に示すような平行四辺形となる。自然面と考えられる側面の平行四辺形断面のX線回折を調べたところ、強いX線の反射が観測された。これは(201)面の反射ピークと一致することがわかった。また、(200)、(400)回折ピークの得られる方向を求め、逆格子の結晶軸a*軸(<100>)を決定した。これらの結果から、図に示すような結晶外形と結晶軸の関係が明らかになった。

次に、クロスニコルによって誘電主軸の方向を決め、結晶軸との間の角度を決定した。クロスニコルの際の光源はHe-Neレーザー(0.633μm)を用いた。x, z軸の判別は次に述べる第3高調波発生時の入射光の偏光方向から判断し、右手直交系となるように決定した。しかし、いくつかの文献[7, 27, 28]に見られるように、一般に単斜晶の誘電主軸方向と結晶軸の間の角度は波長分散をもち、特に吸収端付近では大きく変化することが予想される。そのため、本研究で得られた結果は、波長分散を考慮した厳密なx, z軸方位ではないことに留意されたい。

2.5.2 その他の特性

2.5.2.1 透過特性

分光光度計を用いて透過スペクトルの測定を行った。厚みが1.9mmのYCOB試料の分光透過スペクトルを図2.7に示す。透明領域は0.25-2.5μmで、透過が完全になくなる吸収端は0.21μmであることがわかった。

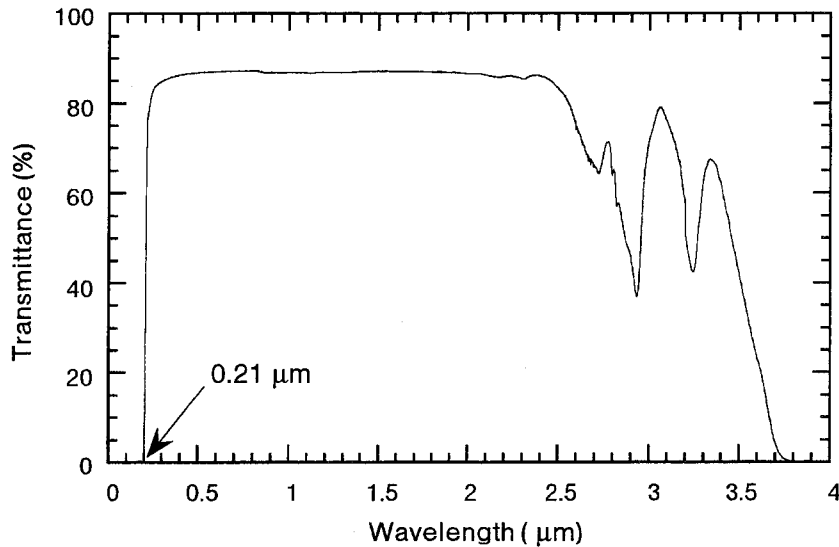


図2.7 YCOB結晶の透過特性.

2.5.2.2 内部レーザー損傷閾値

次に、シングルショットのQスイッチNd:YAGレーザーを用いて内部レーザー損傷閾値を調べた。測定法に関しては第4章の4.2節で詳しく述べるので、ここでは結果について簡単に述べる。参照試料には溶融石英（損傷閾値： $25\text{GW}/\text{cm}^2$ ）を用いた。YCOB結晶は、y軸入射、z軸偏光の $1.064\mu\text{m}$ 光（パルス幅： 1.1ns ）に対して、損傷閾値は $18.4\text{GW}/\text{cm}^2$ であった。これは以前に同一のレーザーで測定された、BBO[29]（損傷閾値： $14\text{GW}/\text{cm}^2$ ）、KDP[29]（損傷閾値： $16\text{GW}/\text{cm}^2$ ）の値よりも大きいことがわかった。

2.5.2.3 結晶の化学的・機械的特性等

GdCOBと同様、YCOBは他のホウ酸系結晶のような吸湿性がなく、極めて安定な結晶である。結晶を1年以上水に浸しておいても表面が変化しないことを確認している。また、YCOBの機械的強度をVickers硬度^{注7}の測定により調べた。得られた硬さはYCOBで646.1、GdCOBで639.7、KDPで144.2であることがわかり、KDPの4倍以上の値をもつことがわかった。この値は水晶程度なので、通常のガラス製光学素子と同様な切り出し、研磨が行えるといった利点がある。

また、GdCOBの熱伝導率、熱膨張係数等の基礎特性がMougelらによって調べられている[30]。参考のために文献値を表2.2にまとめる。

⁷ある加重で正四角錐のダイヤモンド圧子を結晶に押し込み、生じたくぼみの表面積から硬さを判断する方法。

表2.2 GdCOB結晶の特性.

density	3.70 g cm ⁻³
specific heat	0.601 J g ⁻¹ K ⁻¹ (at 28°C)
thermal conductivity	k _x =2.18 W m ⁻¹ K ⁻¹ (at 18°C) k _y =1.32 W m ⁻¹ K ⁻¹ k _z =2.40 W m ⁻¹ K ⁻¹
thermal expansion coefficients	α _a =10.5 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (below 900°C) α _b =8.3 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹ α _c =14.7 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
temperature derivative of refractive indices (λ=1.064 μm)	dn _x /dT=2.0 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹ dn _y /dT=2.5 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹ dn _z /dT=1.2 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹

2.6 Nd:YAGレーザー光の第3高調波発生

ここでは、YCOBからNd:YAGレーザー光の第3高調波 (0.355μm) を発生させ、その変換特性について調べた結果をまとめる。実際の実験は岩井らによって求められたSellmeier方程式から位相整合角を予測して行っているが、本論文では最近新たに発表されたMougelらの式 (付録参照) [31]を採用している。これは、Mougelらの式からの計算結果の方が著者の実験値とよく一致するためである。

2.6.1 位相整合角

単斜晶に属するYCOBは二軸性結晶で、3つの異なる主屈折率 (n_x , n_y , n_z) をもつ。位相整合の限界波長の目安となる屈折率異方性の大きさは、複屈折率 $\Delta n=n_z-n_x$ で考えることができる。YCOBの複屈折率0.041はGdCOBの値0.033に比べて大きく、Nd:YAGレーザー光の第3高調波発生が可能となる。また、位相整合可能な第2高調波の短波長限界は基本波で0.723μmとなり、GdCOBの0.831μmに比べて0.108μm短波長側にシフトしている。

和周波発生によって第3高調波を作り出す位相整合条件は、

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

となる。YCOBではtype-Iの位相整合のみが可能である。type-II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方程式から計算されたtype-I位相整合角のカーブは図2.8のようになる。図中にも示すように、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。実験で得た第3高調波発生位相整合角は

xy 面 (θ, ϕ) : 実験値 (90°, 73.2°), 計算値 (90°, 73.1°)

yz 面 (θ, ϕ) : 実験値 (58.7°, 90°), 計算値 (58.7°, 90°)

となる。これより、著者が求めた実験値は計算値とよく一致していることがわかる。一般に、二軸性結

結晶の波長変換は主平面以外の位相整合角においても行うことができるが、切り出し方位・角度、および入射光の偏光方向が定めにくいといった多くの不都合を生じるので実際に用いられることは少ない。ここでも、YCOBのxy, yz面内の位相整合のみを扱う。

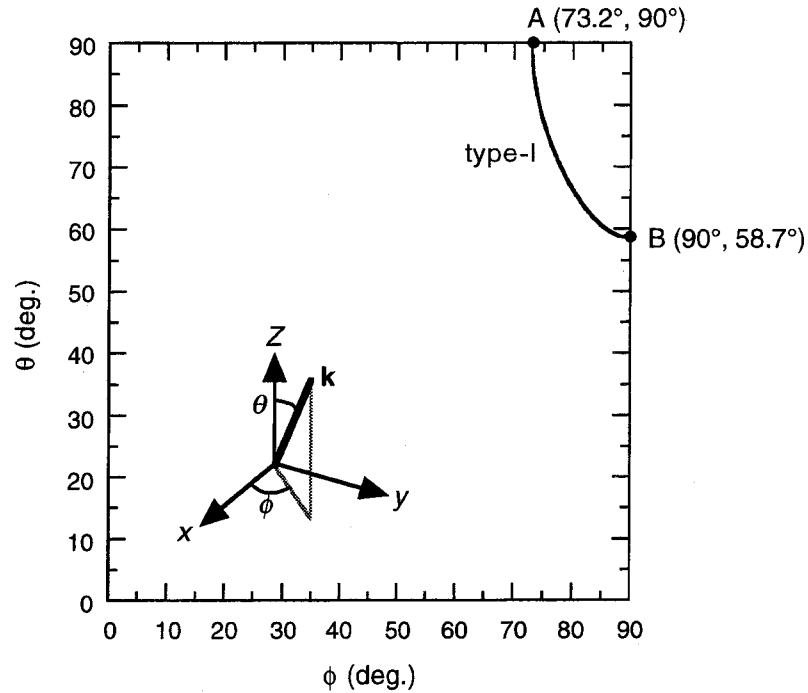


図2.8 Nd:YAGレーザーの第3高調波発生のtype-I位相整合角。

2.6.2 波長変換特性

各位相整合方向に長さ $\ell=9.6\text{mm}$ (xy面) と 4.7mm (yz面) のYCOB試料を切り出し、これらの波長変換に対する諸特性を調べた。計測にはNd:YAGレーザー (Spectra-Physics, GCR190) からの10Hzの繰り返し動作、ビーム径 1mm° (アパーチャ通過後) のビームを基本波とし、第2高調波発生にはレーザー装置に付属のKD*Pを用いた。type-Iの位相整合を行うために、2波長波長板^{注8}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。信号の検出には各種フィルターとpin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。参照結晶としてLBO (type-I(xy), $d_{\text{eff}}=0.68\text{pm/V}$ [32-34], $\ell=7.5\text{mm}$) ^{注9}を用いて測定を行った。これにより、xy面試料で 0.52pm/V , yz面試料で 0.43pm/V となることがわかった。KDP (type-II, $d_{\text{eff}}=0.3507\text{pm/V}$ [36], $\ell=8.7\text{mm}$) を参照結晶とした場合にも近い値の結果が得られている。点群mに属する結晶の実効非線形光学定数は

$$d_{\text{eff}}(\text{type-I}, xy) = d_{13} \sin \phi$$

$$d_{\text{eff}}(\text{type-I}, yz) = d_{13} \sin^2 \theta + d_{12} \cos^2 \theta$$

で表すことができる[7]。実験結果から非線形光学定数の成分 $|d_{13}|$ が求められる。d成分は±の符号をもつため d_{12} はこの実験結果からのみでは求まらない。

^{注8} 基本波に対して $\lambda/2$ 板 (偏光状態を変化させない), 第2高調波に対して $\lambda/2$ 板 (直線偏光の偏光面の回転を行う) の機能をもつ光学素子。

^{注9} 本研究では非線形定数の波長分散の補正因子 (Miller's Δ [35]) を考慮していない。

次に、温度、角度に対する許容幅を求めた。ただし、許容幅は位相整合条件より温度、角度を変化させたときに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、各変動に対する出力安定性を表す性能指数になる。出力のチューニングカーブはどちらもsinc関数の形になる。

結晶をパルスモータ駆動の回転ステージ（ $0.002^\circ/\text{パルス}$ ）にセットし、外部角許容幅を測定した。主平面上の位相整合試料を用いた場合、 θ 、 ϕ のどちらかは非臨界位相整合（第3章、3.2.1節）となる。実際に使用する場合は狭帯許容幅が支配的になるため、測定は狭帯値のみを測定している。求めた出力特性を図2.9に示す。出力の半値全幅は、 θ 方向、 ϕ 方向にそれぞれ11.9、3.23mradとなり、これから角度許容幅は5.6、3.1mrad cmが得られる。

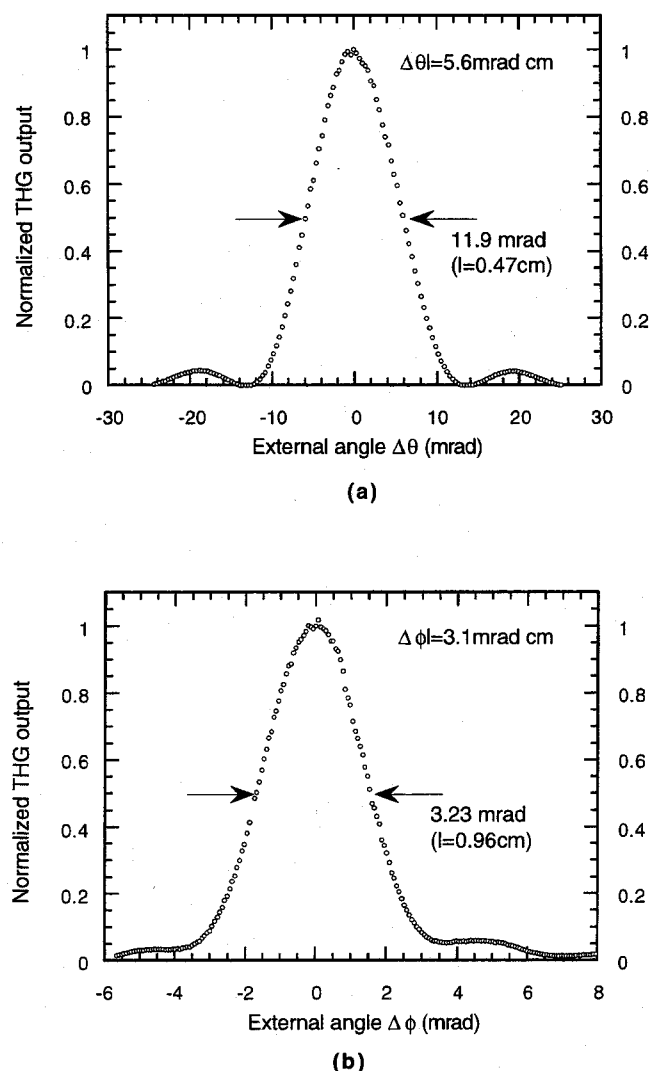


図2.9 YCOBの第3高調波出力角度特性 (a) yz面位相整合, (b) xy面位相整合。

次に、出力の温度特性を測定し、許容幅を求めた。結晶は真鍮製のブロックの内部に挿入し、外側に巻いたヒーター線で温度を制御した。結晶の入射・出射表面が大気にさらされていると、レーザー伝搬方向に温度分布が発生し、温度特性のカーブが広がる[37]。そのため、結晶とブロックの間にはアル

ミホイルを詰め、入射面を覆って露出面積を最小限にした。測定した温度依存性を図2.10に示す。

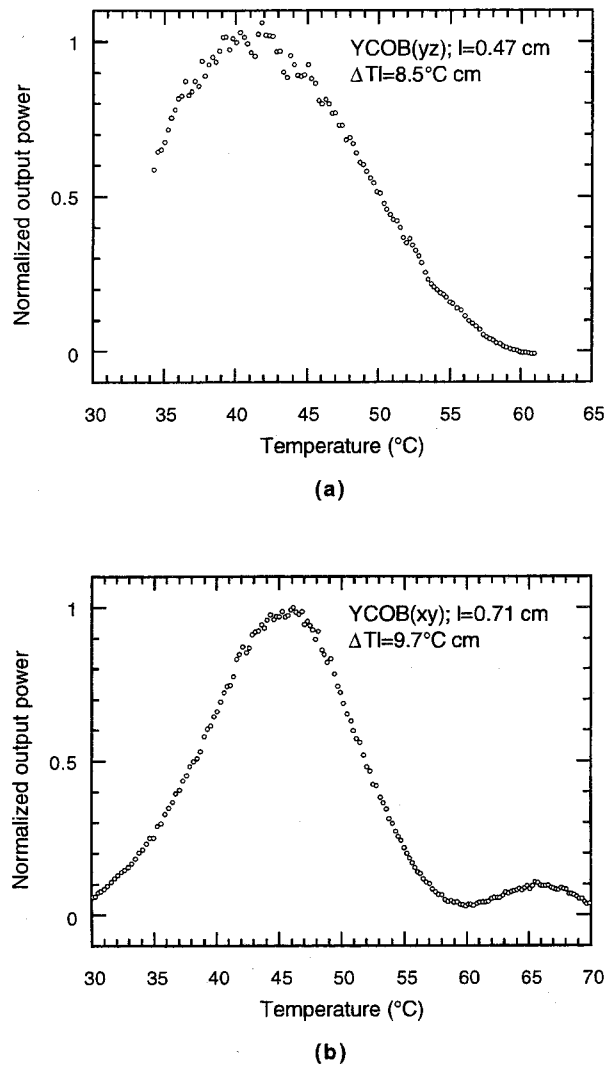


図2.10 YCOBの第3高調波出力温度特性 (a) yz面位相整合, (b) xy面位相整合。

測定の際には、室温の位相整合方向から結晶の角度をずらし、加熱を行った。これより41.3, 45.9°Cにおける半値半幅は9.0, 6.9°Cとなり、FWHMでの温度許容幅は8.5, 9.7°Ccmと計算できる。相互作用光同士の伝搬方向のずれを表すウォークオフ角は、Sellmeier方程式から計算により求めた。

以上の測定・計算により得られた値を表2.3にまとめる。比較のためにLBO, KDPの値も加えてあるが、これらの値は全て文献値を直接引用するか、計算することで得ている。

表2.3 Nd:YAGレーザーの第3高調波発生特性.

	d_{eff} (pm/V)	External angular acceptance bandwidth (mrad cm)		Temperature bandwidth (°C cm)	Walk-off angle (mrad)
		$\Delta\theta \ell$	$\Delta\phi \ell$		
YCOB (I, xy)	0.52	-	3.2	9.7	8.5
YCOB (I, yz)	0.43	5.6	-	8.5	4.7
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

2.6.3 高繰り返し紫外光の発生

次に, YCOBのxy面素子を用いて, 高繰り返しNd:YAGレーザー光の第3高調波発生を行った. ここでは, 比較の結晶としてKDPを用いている.

基本波光源として, 産業用に開発された半導体レーザー励起Nd:YAGレーザー (Spectra-Physics, T40-X30-106Q) を用いた. パルス当たりのピーク強度を増加させるため, 集光レンズを用いて結晶内に集光した. ここでは, 焦点距離75mmの集光レンズを1枚使用し, 焦点近辺に第2高調波発生結晶, 波長板, 第3高調波発生結晶を配置した. 第2高調波の発生にはLBO (CASIX, type-I, $d_{\text{eff}}=0.83\text{pm/V}$ [32], $\ell=12\text{mm}$) を使った. LBOは温度を148°Cにすることで, x軸方向の非臨界位相整合が可能となる[37]. 通常の位相整合に比べて変換効率が向上し, 透過基本波と第2高調波との伝搬方向のずれもなくなる. それゆえ, 第3高調波の結晶に基本波, 第2高調波が入射される際, 2つの入射光の重なりがよくなり十分な相互作用が可能となる.

実際, 第2高調波発生にtype-IIのKTP ($d_{\text{eff}}=2.5\text{pm/V}$ [38, 39], $\ell=13\text{mm}$) を使用した場合, 第2高調波の出力はLBOと比べて高い値が得られるが, 第3高調波の出力になると逆に低くなる. この結果は, 低ピークパワーの高繰り返しレーザーを用いて第3高調波までの波長変換を行う場合, 第2高調波発生には実効非線形光学定数よりもウォークオフなどのパラメーターの方が重要となることを示している. 得られた出力特性を図2.11に示す. 基本波入力のパワーは4.8W (繰り返し周波数: 4kHz, パルス幅: 25ns) で, 縦軸は発生した第3高調波の平均出力, 横軸はQスイッチの繰り返し周波数を表す. 基本波の最大ピークパワーは繰り返し2kHzにおいてであるが, 平均パワーで出力を考えると4kHzで最も高い値が得られた.

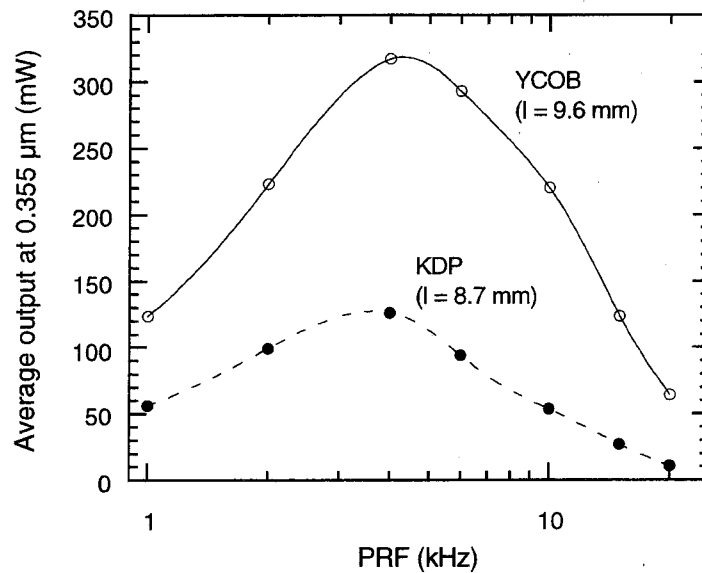


図2.11 YCOB結晶による高繰り返し紫外光の発生（PRF：繰り返し周波数）。

また、図よりYCOBではKDPに比べて高い出力が得られることがわかる。基本波からの変換効率は6%と低い値であるが、集光系の最適化により変換効率の向上が期待できる。特に、Cz育成が可能で非水溶性であることは、実際のデバイスを作製する上で非常に有利な点となる。また、GdCOBの熱膨張係数は異方性が小さいことが分かっている[30]。それゆえ、このシリーズの結晶は他の材料に比べて容易に反射防止膜等の作製ができると期待される。

2.7 まとめ

本章ではYCOB結晶の育成、光学的・機械的な諸特性を調べた。さらに、Nd:YAGレーザー光の第3高調波（0.355μm）である近紫外光発生用結晶としての性能を明らかにした。以下に新しく得られた結果を述べる。

- ・b軸方向の種結晶を用い、育成条件を最適化することで、結晶のクラック発生、バブル混入の問題を解決し、直胴のYCOB単結晶育成に成功した。
- ・X線回折ピーク、Laue斑点により結晶軸方位を、クロスニコルによって誘電主軸方位を決定し、これらの軸関係と結晶外形との関係を明らかにした。
- ・レーザー損傷の評価を行い、報告されているKDP、BBOなどの結晶と比べて高い損傷閾値をもつことがわかった。
- ・第3高調波発生に関する諸特性（位相整合角、非線形光学定数、角度許容幅、温度許容幅）を調べ、紫外光発生素子として有望なことを明らかにした。

- ・高繰り返しNd:YAGレーザー光の第3高調波を発生させ、従来用いられてきたKDPより波長変換特性が優れていることを示した。

第3章

複屈折率制御型結晶GdYCOBの開発と波長変換特性

3.1 はじめに

次に、著者はGdCOBとYCOBの複屈折率の違いに着目し、これらの結晶を任意に混合して位相整合条件を自由に制御させることを試みた。最初に、固溶体 $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdYCOB) が安定に存在し、均一組成で結晶成長できるかどうかの確認を行った。次に、異なる混合組成比の結晶育成を行い、位相整合角の変化を調べた。また、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最適な組成比の探索を行った。同様に第2高調波に対して非臨界位相整合する結晶の開発も行った。大きな特徴は、結晶の温度制御を必要とせず、室温で波長変換可能という点である。本章では主に、非臨界位相整合条件下で発生させたNd:YAGレーザー光の第2、第3高調波の特性について述べる。

3.2 複屈折率制御型結晶GdYCOBについて

3.2.1 非臨界位相整合

ここでは、本章の主題となる非臨界位相整合について簡単な説明を加えておく。

非線形光学結晶においては、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が完全に一致する誘電主軸方向で波長変換が可能になる場合がある。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。

例として、図3.1に示す一軸性結晶の場合を取り上げる。これは第2高調波発生型のtype-I非臨界位相整合を示している。2.2.2節同様、結晶の屈折率は屈折率面を使って表現しているため、図2.1の通常の角度位相整合の場合と比べると理解しやすい。ここではxy面上で2波長の屈折率が等しくなり、位相整合条件が満たされる。2つの曲面が接するところを利用するため、角度変動に対する屈折率差、すなわち Δk は小さく、角度許容幅が大きくなる。一軸性結晶はxy面位相整合した場合に、非臨界位相整合となる。二

軸性結晶がxy面などの主平面内で位相整合した場合、 θ 、 ϕ 方向のどちらかは通常の位相整合となり、大きな許容幅は得られない。そのため、x、y、z軸方向の場合のみにおいて厳密な非臨界位相整合となる。

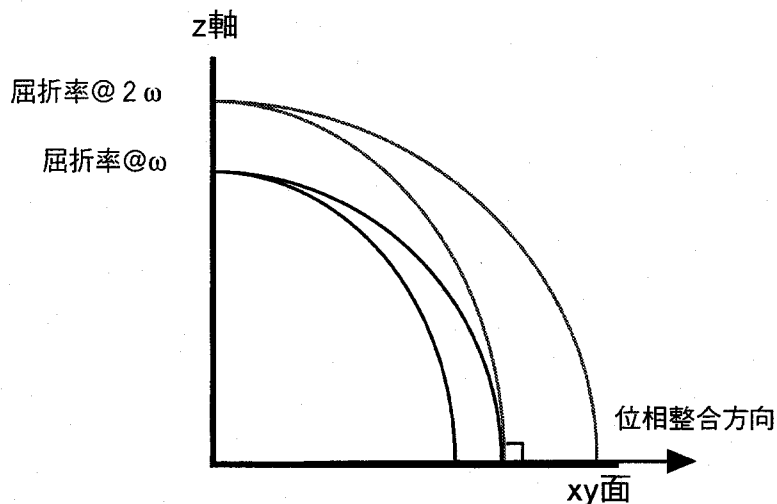


図3.1 一軸性結晶におけるtype-I非臨界位相整合での第2高調波発生。

非臨界位相整合を利用した波長変換の代表例は、LBOによるNd:YAGレーザー光の第2高調波発生である[1]。LBOの屈折率は温度に対して敏感に変化し、結晶温度を148°Cまで上げることでx軸非臨界位相整合が可能となる。全ての非線形光学結晶は、ある波長に対して必ず非臨界位相整合している。しかし、Nd:YAGレーザーのように、ある決まった波長の基本波に対して非臨界位相整合条件で高調波を発生させる場合、LBOで温度を上げたように屈折率を調整しなければならない。実際に、結晶の屈折率を自由自在に調整して非臨界位相整合を達成し、なおかつその方向での実効非線形光学定数がある程度の大きさをもつことは非常に希で、ほとんどの場合は通常の位相整合を行う。

3.2.2 複屈折率制御型結晶GdYCOB

第2章までの研究によって、GdCOBの希土類サイトをY置換したYCOB結晶は複屈折率が大きくなり、より短波長まで波長変換できるようになった。その結果、GdCOBでは発生できなかったNd:YAGレーザー光の第3高調波に対してtype-Iの位相整合が可能になることがわかった。ここで注目すべき特徴は、(1) ボレート陰イオングループと呼ばれる非中心対称性の BO_3 を構造に持つため比較的大きな非線形性を有する、(2) 希土類サイトを他の原子で置換することで複屈折率が変化することである。アルカリ金属やアルカリ土類金属の組み合わせで構成される他のホウ酸系結晶の場合、同価数で近いイオン半径の原子がないためにこのような置換を行うことができない。

YCOBはNd:YAGレーザー光の第3高調波発生に対して位相整合できるが、GdCOBではこれが不可能である。そこで、GdCOBとYCOBが任意の比で混合でき、その屈折率が連続的に変化するのであれば、ある混合比において非臨界位相整合する結晶の育成が可能である。

文献[2]でも指摘されているが、希土類のイオン半径と結晶の格子定数には図3.2のような相関がある。イオン半径、格子定数はそれぞれ文献[2-4]から引用している。さらに、次節で述べるように Gd^{3+} (イオン半径[4]: 0.938Å) と Y^{3+} (イオン半径[4]: 0.900Å) の固溶体の間には複屈折率と格子定数比の間に線形

な関係があることがわかった。しかし、現時点でGdと他の希土類、特にランタノイドの間で線形に複屈折率が変化するかどうかについては、慎重な検討が必要と思われる。なぜなら、原子番号39のYは周期律表の第5列に位置する元素である。すなわち、内部の電子状態は他のランタノイド元素（原子番号57～71）と比べて大きく違っているため、Gdとの置換によって大きな屈折率変化が生じていると考えるべきである。Yのイオン半径がGdと近いのは、単にGdがランタノイド収縮[5]によって小さなイオン半径をもち、Yの値に近くになっているに過ぎない。

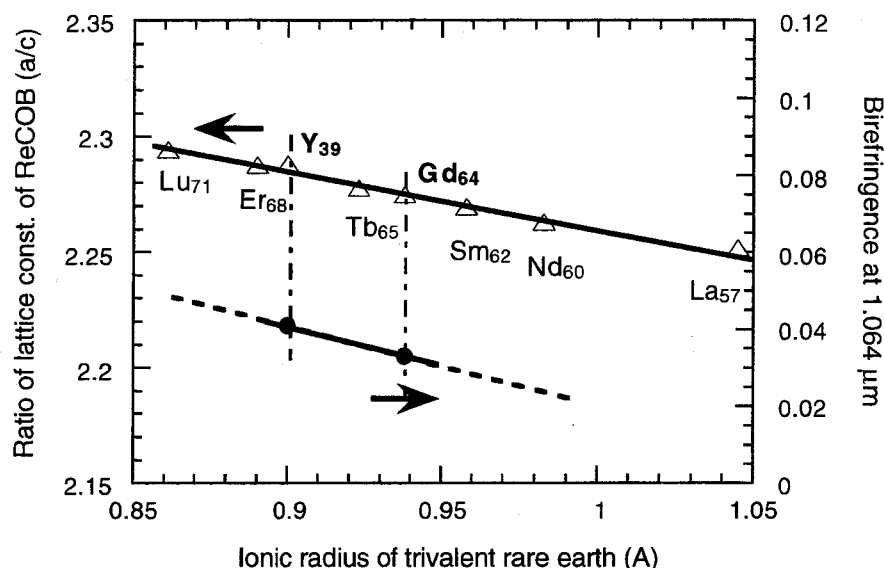


図3.2 イオン半径と格子定数比 (a/c) .

3.3 GdYCOBの結晶性評価

3.3.1 結晶育成および組成に関する評価

先ず最初に、GdCOBとYCOBを混合した材料が固溶体として安定に存在するかどうかを調べる必要がある。任意の比で混ぜた原料からの単結晶引き上げを試みたところ、これまでのGdCOB、YCOB同様に結晶育成することができた。例として図3.3に示すような結晶を得ることに成功した。結晶の化学的・機械的特性はYCOBとほぼ同じである。

次に、ある組成比で成長させた結晶について、成長方向の組成変化を調べた。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、組成分布を評価した。測定結果を図3.4に示す。成長軸に沿って組成が変化する現象は確認されない。

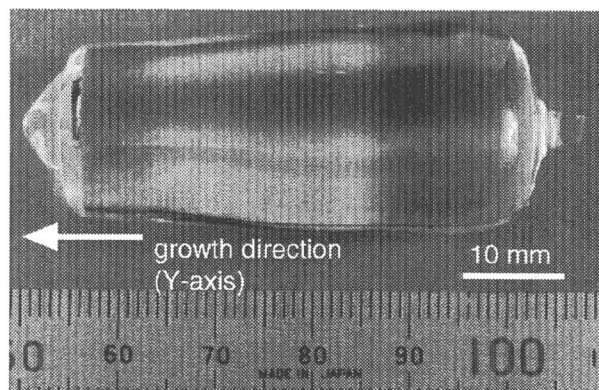
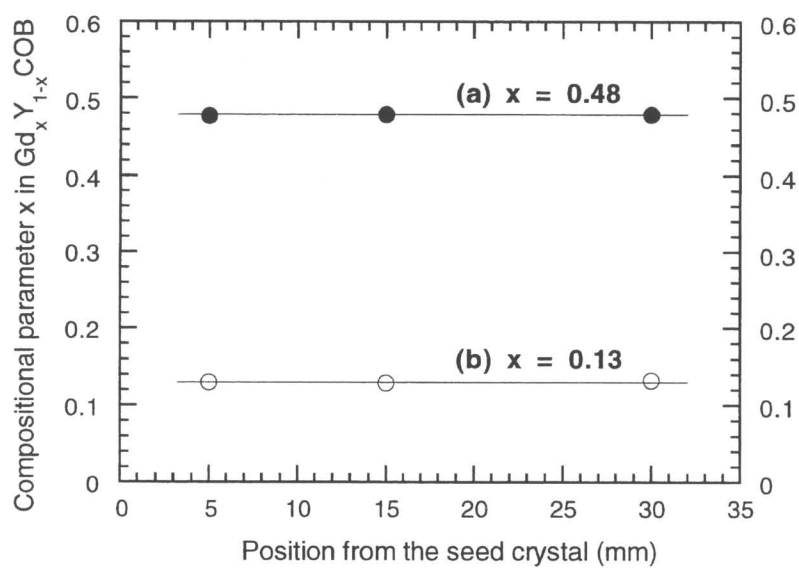
図3.3 $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 結晶 ($x=0.24$) .

図3.4 GdYCOB結晶の成長方向の組成分布.

また、組成を変えて育成した結晶の格子定数の比は、図3.5のように線形に変化する。以上のことから、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有し、その値は成長に従って変化しないと考えられる。

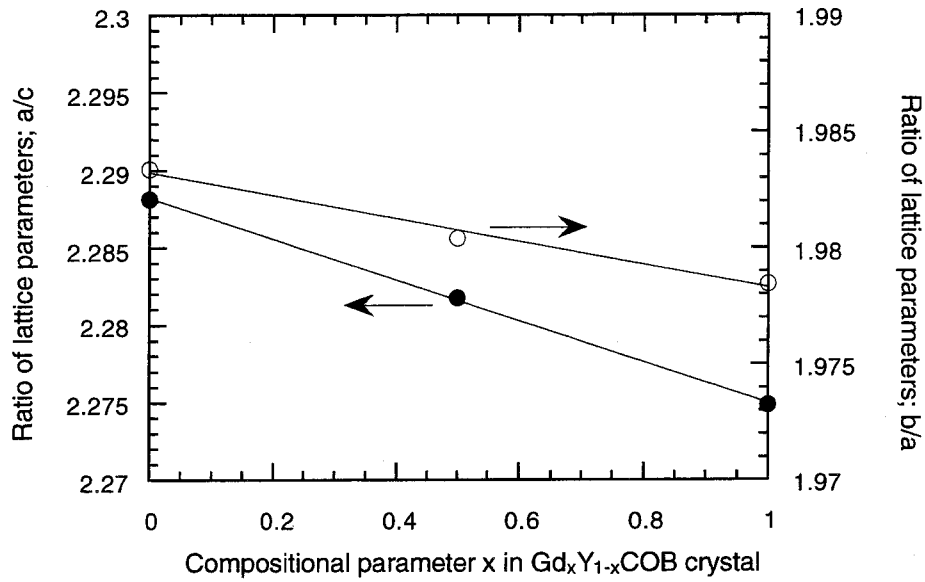


図3.5 GdYCOBの組成に対する格子定数比変化.

3.3.2 光学評価

ここでは結晶の光学特性について述べる．YCOBにGdを加えると，GdCOB結晶の場合[6]と同様に紫外域の透過スペクトルにGd³⁺の吸収ピークが現れる（図3.6）．期待される第3高調波の0.355μmに吸収ピークは見られないが，近辺に吸収があるため，今後高出力レーザーで使用する際には紫外光の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損傷についての検討を行う必要があると思われる．

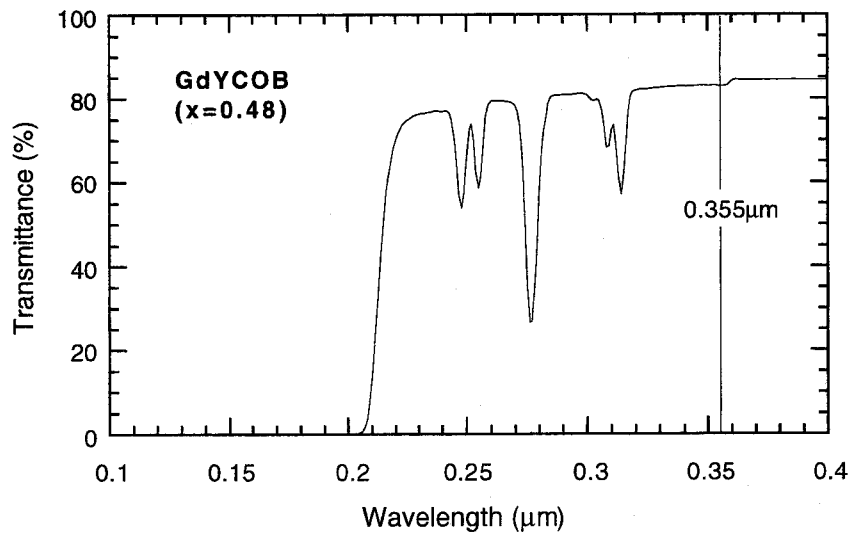


図3.6 GdYCOB結晶の透過特性.

次に、干渉計を用いてGdYCOB結晶の透過波面（結晶内部の屈折率分布）を調べた。光源にはHe-Neレーザー（波長： $0.633\mu\text{m}$ ）を使用した。通常、各試料の表面は光学研磨されなければならないが、平面度の良い光学ガラスプレート（平面度： $\lambda/10$ ）の間にマッシングオイル（CARGILLE, 屈折率：1.70）を使って挟み込み、結晶表面の研磨粗さに関係なく測定できるようにした。得られた透過波面を図3.7に示す。（a）は成長軸の横から観察したもので、（b）は成長断面を調べたものである。

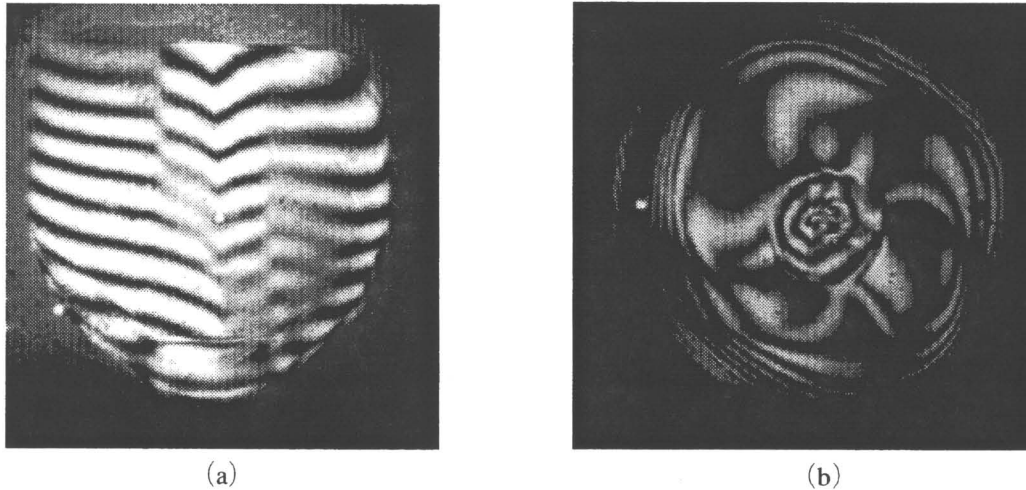


図3.7 GdYCOBの透過波面 (a) 上下がb軸方向, (b) 紙面方向がb軸。

結晶の成長方向に対しては、干渉縞の間隔がほぼ一定で、屈折率変化は生じてないと考えられるが、中心部に屈折率異常の部分を見いださすことができる。これは、YAG[7]やBSO[8]などのCz法で育成した結晶でしばしば見られる屈折率異常の領域（コア）で、育成中の固液界面形状と密接な関係がある[9]。成長界面が下（融液側）に凸な場合、中央部で結晶の低指数面の成長が起こる。この結晶の低指数面、すなわち（010）面は、周辺部のラフ面成長と成長機構（偏析係数）が異なると考えられる。GdYCOB結晶ではコア部の方がGdの割合が数パーセント大きいことがわかった。通常、他の結晶では対流によって成長界面形状を変化させ、コアの発生を抑制している。

ここでは、界面形状に影響するパラメータの1つである結晶回転数を変化させて、コアの形成を調べた。結晶の成長速度は引き上げ速度で決まり、YCOBと同様に1~3mm/hで育成を行った。1つの結晶の育成途中で、回転数を20rpmから35rpmへと変化させ、それぞれの直胴部の長さが約20mmになるようにした。得られた結晶から、各回転数で成長した部分を輪切りに切り出し、コアの領域を調べた。得られた透過波面を図3.8に示す。得られた透過波面には面の平行度から生じる干渉縞、加工中に生じたクラック（（b）の場合）が含まれているが、回転数を35rpmにすると明らかにコア領域が小さくなっていることが確認できる。これは、回転速度の増加に伴って、るつぼの中央下部から上に向かう融液の対流が支配的になり、界面の凸状態が平面に近づいたためと考えられる。実際、育成の途中で液面から結晶を引き離し、界面形状が回転速度の増加とともに、平坦に変化することを確認している。すなわち、ある直径のるつぼと引き上げる結晶の径に対し、最適な回転速度を選んでやれば、結晶のコア領域は最小限に抑制できると考えられる。今回の実験では回転数を35rpmに変化させた時にコアが小さくなる傾向を得ているが、現時点でこのコア領域を完全に除去するには至っていない。実際には中心部を除いた部分か

ら素子を切り出すことになる。

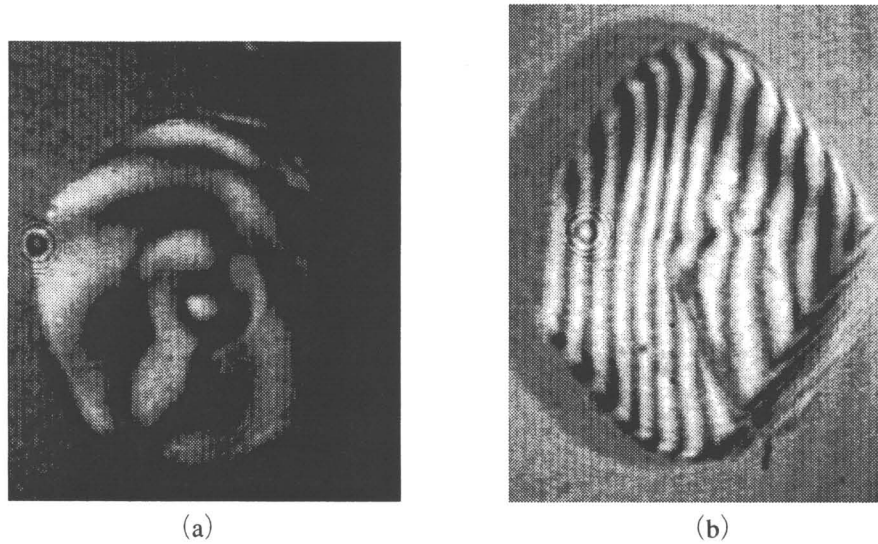


図3.8 GdYCOBのコア領域. それぞれ回転数 (a) 20rpm, (b) 35rpmで育成した結晶断面.

3.4 非臨界位相整合条件下でのNd:YAGレーザー光の第3高調波発生

3.4.1 位相整合角

YCOBの第3高調波に対する位相整合角, 波長変換特性の測定については第2章で述べている. 同様の測定方法で, 任意の組成で混合したGdYCOBの第3高調波発生の位相整合角を求めた. 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3.9のようになる. 曲線a, bがそれぞれxy面, yz面の位相整合角の変化を表しており, 図中の角度は ϕ , θ に対応している.

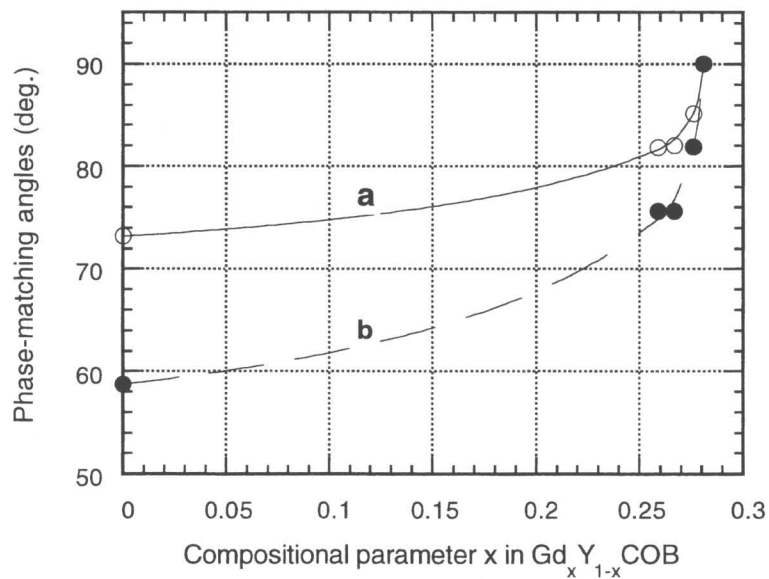


図3.9 第3高調波発生の位相整合角変化.

Gd濃度の増加に伴い位相整合角が、 $(\theta, \phi) = (90^\circ, 90^\circ)$ のy軸に向かって変化する。二軸性結晶は、複屈折率が大きくなるにつれて結晶内で一番複屈折率が高い $(\theta, \phi) = (90^\circ, 90^\circ)$ から波長変換の位相整合角が生じる。そのため、Gd置換による複屈折率の減少は、位相整合角をy軸方向にシフトさせることになる。Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃の組成パラメータ $x=0.28$ の結晶において、室温非臨界位相整合条件で第3高調波を発生することがわかった。

3.4.2 波長変換特性

次に、組成 $x=0.28$ の結晶から長さ6.1mm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。実効非線形光学定数 d_{eff} の測定には第2章と同じ参照結晶を用いて測定し、屈折率はYCOBとGdYCOBの値から推定した。これより、 $d_{\text{eff}}=0.55\text{pm/V}$ となることがわかった。

角度の許容幅は θ, ϕ 方向の値を求めた。それぞれの角度変化に対して得られた出力特性を図3.10に示す。これから、角度許容幅は $\Delta\theta^{1/2}=114\text{mradcm}^{1/2}$ 、 $\Delta\phi^{1/2}=65.6\text{mradcm}^{1/2}$ となることがわかった。非臨界位相整合では位相不整合の第1次項が0となるため、単位が $\text{mradcm}^{1/2}$ となることに注意されたい[10]。第2章のYCOBの値 3.2mrad cm と比べても、広い許容幅 $65.6\text{mradcm}^{1/2}$ をもつことがわかる。

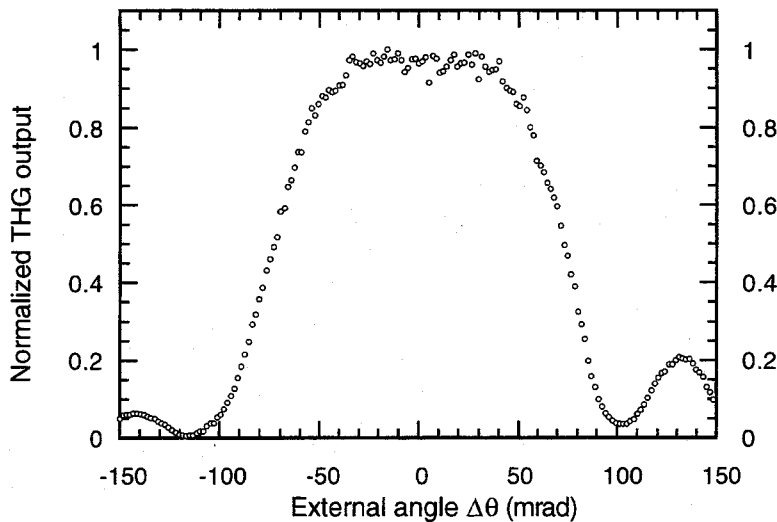


図3.10 (a) GdYCOBの第3高調波出力角度特性 (θ 方向依存性)。

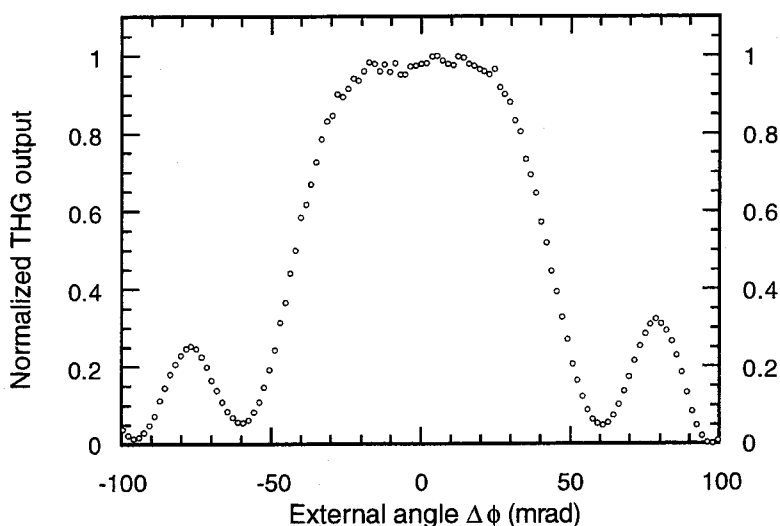


図3.10 (b) GdYCOBの第3高調波出力角度特性 (ϕ 方向依存性)。

同様に温度特性を測定し、図3.11の温度チューニングカーブが得られた。

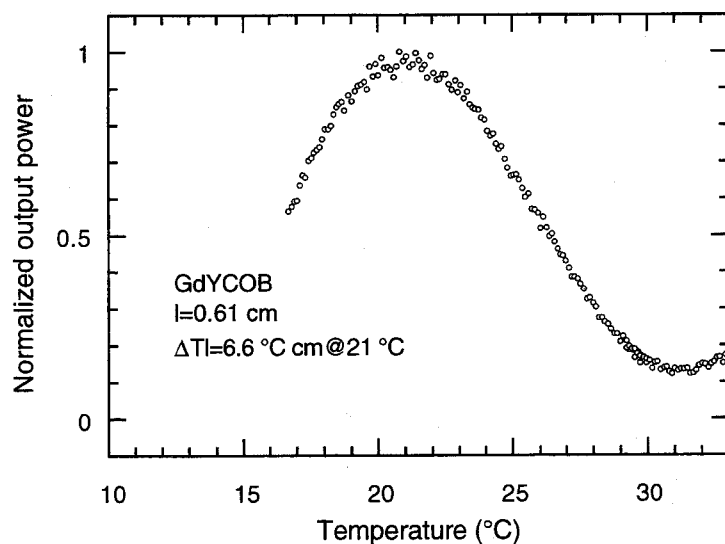


図3.11 第3高調波出力の温度特性。

これより温度許容幅は 6.6°C cm となることがわかった。この値はYCOBの値よりも小さい。角度の非臨界位相整合時に波長や温度の許容幅も広くなると誤認されることがある。非臨界位相整合の方向は、屈折率面の誘電主軸方向になるため、角度変動に対しての屈折率のずれ、ウォークオフ角が0になることは図3.1からも容易に理解できる。一方、波長、温度変動に対する許容幅は、それぞれ、相互作用する光の屈折率波長分散の変化の度合い、屈折率の温度変化の度合いが主要因となるため、単純に角度の非臨界位相整合条件と同一に議論すべきではない。例えば、Nd:YAGレーザー光の第2高調波発生に対し、温度

制御によってx軸非臨界位相整合するLBO結晶の温度許容幅を考えてみる．LBOの場合は非臨界位相整合のときの方がむしろ温度許容幅が小さくなっている．xy面位相整合で $5.8^{\circ}\text{Ccm}[11]$ ，x軸非臨界位相整合で $4.8^{\circ}\text{Ccm}[12]$ である．

以上，測定したGdYCOBの特性を表3.1にまとめる．参考のために第2章で求めたYCOB（xy面）の値も付記してある．GdYCOBのウォークオフ角は推測値である．YCOBと比較して実効非線形光学定数が少し大きいのは2.6.2節の実効非線形光学定数の式にある $\cos\phi$ の因子が1になったためと考えられる．これらの結果より，YCOBの小さい角度許容幅やウォークオフ特性を改善し，さらに第3高調波発生に適した材料を開発できたものと考えられる．

表3.1 Nd:YAGレーザーの第3高調波発生特性．

	d_{eff} (pm/V)	External angular acceptance bandwidth (mrad cm)		Temperature bandwidth ($^{\circ}\text{C cm}$)	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

3.5 非臨界位相整合条件下でのNd:YAGレーザー光の第2高調波発生

次に，Nd:YAGレーザーの第2高調波発生についても同じように非臨界位相整合が可能かどうかを検討した．基本特性の測定にはこれまでと同様，繰り返し周波数10HzのNd:YAGレーザー（Spectra-Physics, GCR190）を基本波を用いている．

3.5.1 位相整合角

2.2.2節でも触れたが，第2高調波に対する位相整合条件は

$$\text{type-I} : \Delta k = k_1^{(2\omega)} - k_2^{(\omega)} - k_2^{(\omega)} = \frac{4\pi}{\lambda^{(\omega)}}(n_1^{(2\omega)} - n_2^{(\omega)}) = 0$$

$$\text{type-II} : \Delta k = k_1^{(2\omega)} - k_1^{(\omega)} - k_2^{(\omega)} = \frac{4\pi}{\lambda^{(\omega)}} \left\{ n_1^{(2\omega)} - \frac{(n_1^{(\omega)} + n_2^{(\omega)})}{2} \right\} = 0$$

で表される。YCOB, GdCOBの各Sellmeier方程式（付録）から上記の位相整合条件を満たす角度を求めた。図3.12に位相整合角のカーブを示す。

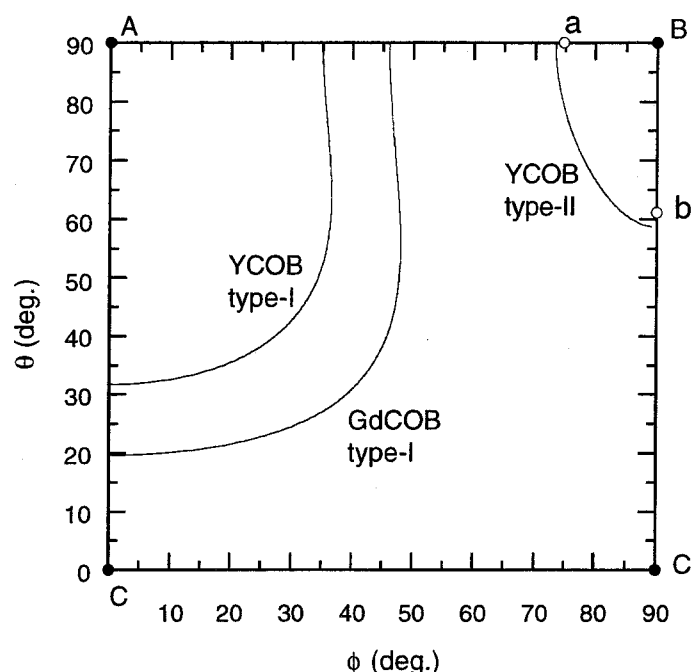


図3.12 Nd:YAGレーザーの第2高調波発生有位相整合角。

YCOBは複屈折率が大きいためtype-IIの位相整合も可能になっている。点a, bは実験によって得られたtype-IIの位相整合角である。非臨界位相整合は、図の点A (x軸), B (y軸), C (z軸)の角度が考えられる。点Aはカーブから離れすぎているため、実際に位相整合角を変化させるのは難しいと考えられる。点CではGdCOBに複屈折率が小さくなるような希土類を混ぜてやる必要がある。著者は前節の第3高調波と同様な調整が行えるtype-II位相整合条件に着目した。Mougelらの式からの計算では、YCOBのtype-IIの位相整合角は第2章のtype-Iの第3高調波発生有位相整合角とはほぼ一致している。しかし、著者の測定結果では第2高調波の位相整合方向は計算値からずれており、実際同一方向で第2高調波と第3高調波を生じることではない。これはSellmeier方程式の誤差から生じたものと考えられる。著者らが得た測定結果は次のようになる（図中の点a, b）。

xy面 (θ, φ) : 実験値 (90°, 74.8°), 計算値 (90°, 73.5°)

yz面 (θ, φ) : 実験値 (61.1°, 90°), 計算値 (58.7°, 90°)

次に、3.4.1節と同様に組成の異なる結晶の位相整合角をそれぞれ測定した。組成に対する位相整合角の変化は図3.13のようになる。曲線a, bがそれぞれxy面, yz面の位相整合角の変化を表しており、図中の角度はφ, θに対応している。

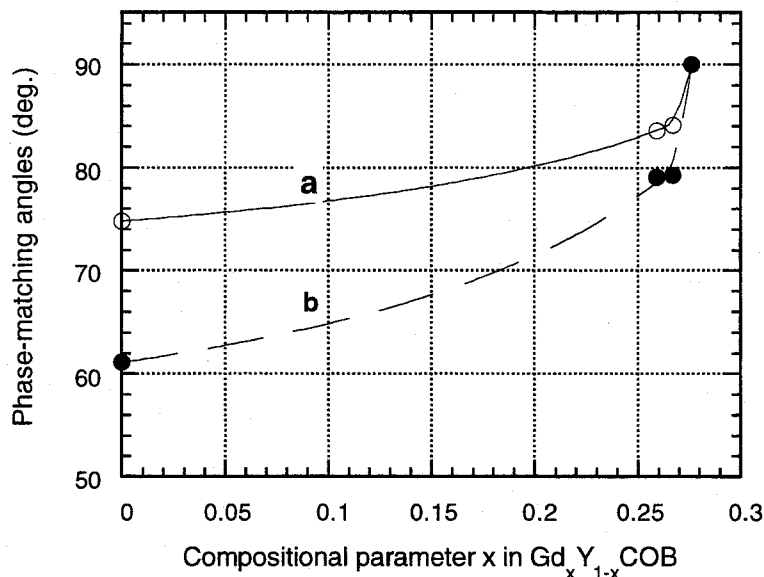


図3.13 第2高調波発生時の位相整合角変化。

第3高調波と同じように、Gd濃度の増加に伴い位相整合角は $(\theta, \phi) = (90^\circ, 90^\circ)$ のy軸に向かって次第に変化している。Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃の組成パラメータ $x=0.275$ の結晶において、室温非臨界位相整合条件で第2高調波を発生することがわかった。すなわち、第3高調波よりも少ないGd置換で非臨界位相整合に達する。後述するように、type-IIの非臨界位相整合であるため、角度許容幅が極めて広い。それゆえ、Gd組成を混ぜすぎた結晶においても同方向で第2高調波を発生する。 $x=0.32$ の組成においても第2高調波が発生していることを確認した。ただし、出力強度はGd組成が大きくなるにつれて次第に弱くなった。 $x=0.28$ の組成においては第2高調波と第3高調波が同一方向で発生できることが理解できる。この結果を利用すると、内部共振器内に挿入した1つの結晶で第2、第3高調波発生を行うことが原理的に可能になる。また、Ndなどを添加することでレーザー発振を加えたマルチ機能素子が開発されることが期待できる。

3.5.2 波長変換特性

次に、組成 $x=0.275$ の結晶から長さ9.3mmの波長変換素子を切り出し、第2高調波発生の基本特性を測定した。実効非線形光学定数 d_{eff} の測定には148°Cに加熱したtype-I非臨界位相整合するLBO($d_{\text{eff}}=0.83\text{pm/V}$, $l=12\text{mm}$)を参照結晶に用いている。測定装置は第3高調波の場合と同じものを用いた。どちらの結晶も角度に対する許容幅が著しく広いため、 θ , ϕ 方向にそれぞれ0.2°ごとに角度を変化させて最大値を求め、 $d_{\text{eff}}=0.35\text{pm/V}$ であることが明らかになった。この値はLBOより小さく、KDPと同程度である。

また、これまでと同様に角度許容幅の測定も行った。ただし、許容幅が広いので文献[1]に見られるように、 θ (又は ϕ) 方向の値は ϕ (又は θ) 方向の調整の影響を強く受ける。そのため、狭い許容幅を求めたり、2つのピークのチューニングカーブが得られたりする。最小0.2°で角度を変化させながら許容幅を求めた。調整ずれによる角度特性への影響を図3.14に示す。これは、 θ と ϕ 方向で異なる角度許容幅を持

つことが原因で生じる．特に，狭帯許容幅方向の調整が 90° からずれたときに，中心の強度が下がり，2つのピークが現れやすい（図の右側）．非臨界位相整合の角度許容幅は，中心部にへこみが生じないで，強度が最も強くなる時の値を指す．

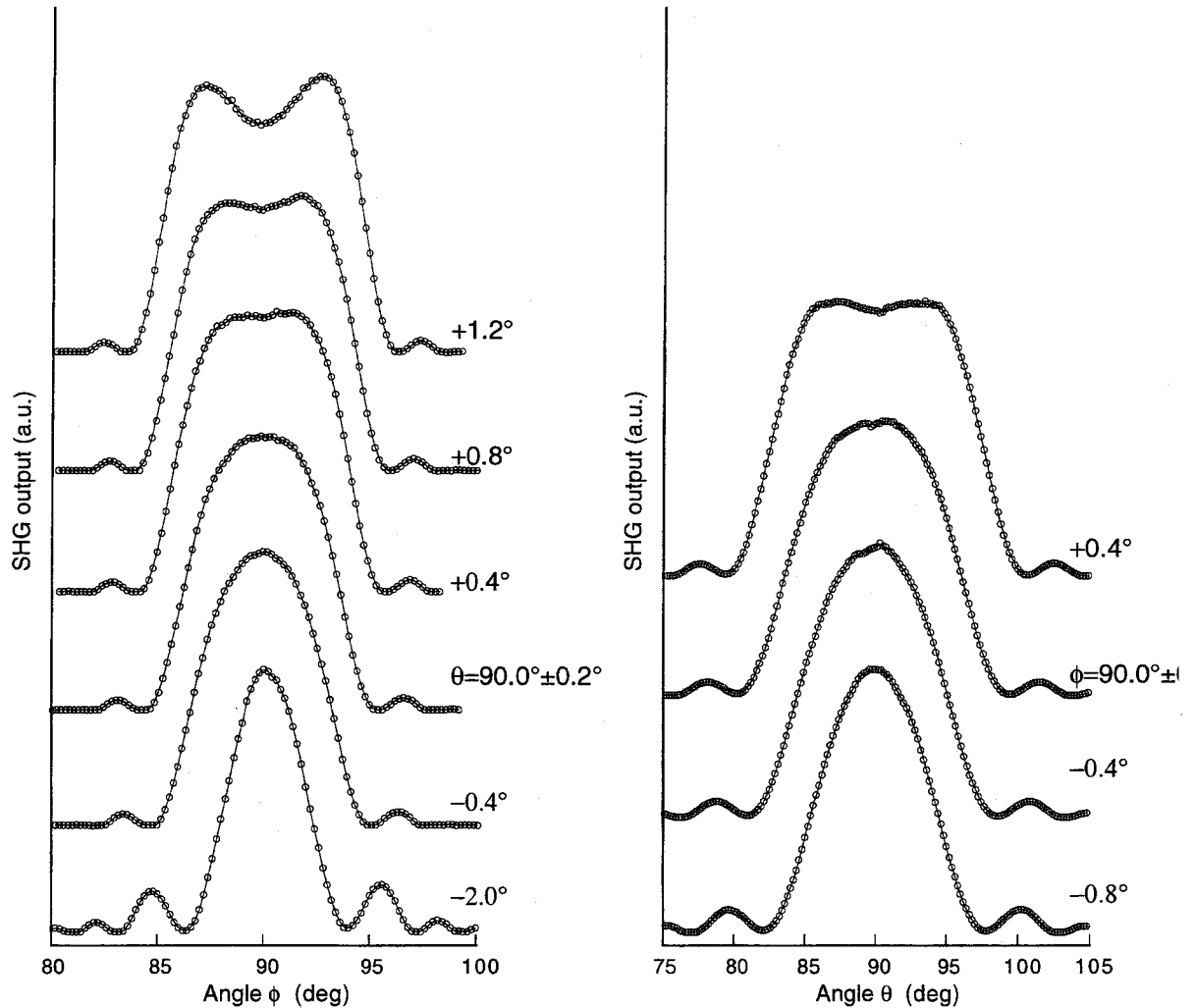


図3.14 結晶の調整ずれによるtype-II非臨界位相整合での第2高調波出力の角度特性変化．

図のカーブはそれぞれ規格化を行っているが，出力が最大になるのはどちらも $(\theta, \phi) = (90^\circ, 90^\circ)$ に近いところである．これより，角度許容幅は $\Delta\theta^{1/2} = 11.5 \text{ deg cm}^{1/2}$ ， $\Delta\phi^{1/2} = 6.8 \text{ deg cm}^{1/2}$ となることがわかった．

これまでと同様なやり方で温度許容幅を測定し，図3.15の温度チューニングカーブが得られた．これより， 27°C において 32.4°C cm の許容幅をもつことがわかった．

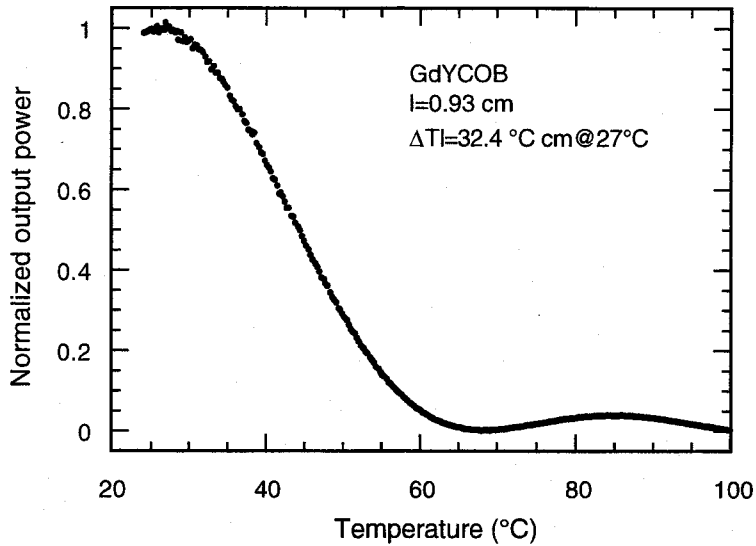


図3.15 第2高調波出力の温度特性.

以上、測定したGdYCOBの結果を表3.2にまとめる。ただし、GdYCOBのウォークオフ角は推測値である。他の結晶の値は全て文献[1,12-14]からの引用である。実効非線形定数がLBOに比べて小さいものの、角度、温度に対して広い許容幅を示すことがわかった。

表3.2 Nd:YAGレーザーの第2高調波発生の位相整合特性.

	d_{eff} (pm/V)	External angular acceptance bandwidth (deg cm ^{1/2})		Temperature bandwidth (°C cm)	Walk-off angle (mrad)
		$\Delta\theta l^{1/2}$	$\Delta\phi l^{1/2}$		
GdYCOB (II, y)	0.35	11.5	6.8	32.4@27°C	0
KDP (II)	0.35	0.2 deg cm	-	18.3@25°C	24.5
LBO (I, x, 148 °C)	0.85	4.1	5.7	4.8@149°C	0

3.6 非臨界位相整合条件下での青色光発生

これまではNd:YAGレーザー光からの第2，第3高調波の発生を扱ってきたが，GdCOB，YCOBはある波長に対してそれぞれの誘電主軸上で非臨界位相整合が可能になる。本研究では短波長コヒーレント光源の開発を主眼としているので，青色から近紫外光を発生させる条件についても調べる。Sellmeier方程式からGdCOB，YCOBの誘電主軸上のtype-Iの第2高調波発生に対する位相整合波長の計算を行った。

得られた第2高調波の波長を表3.3にまとめる。

表3.3 type-I非臨界位相整合の第2高調波波長（Sellmeir方程式からの計算値）。

	Phase-matched second-harmonic wavelength (μm)	
	y-axis	z-axis
YCOB	0.360	0.414
GdCOB	0.420	0.483

これまでの流れで、固溶体GdYCOBはその組成を選択することで、上記波長間の任意波長を自由に非臨界位相整合条件下で発生できると期待される。著者はパルスTi:サファイヤレーザーと、 z 軸に切り出した結晶を用いて青色から近紫外の第2高調波発生を試みた。組成に対して、得られた第2高調波波長は図3.12のようになった。GdCOBの波長は実験で求めているが、組成パラメータを選択することで0.414~0.483 μm の第2高調波光を非臨界位相整合条件下で発生できると考えられる。 y 軸試料についても同様の現象が期待できる。なお、実効非線形光学定数は、2.6.2節で求めた第3高調波のテンソル成分から判断して、 y 軸位相整合の場合で0.5pm/V程度と見込まれる。

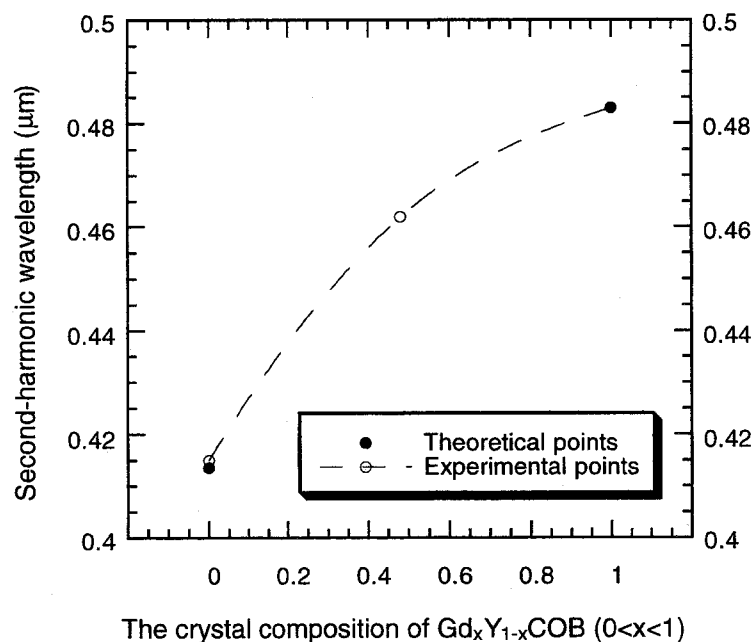


図3.12 GdYCOBのtype-I非臨界位相整合する第2高調波波長。

3.7 まとめ

本章では、GdCOBとYCOBを任意に混ぜ合わせた新型結晶 $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ （GdYCOB）を使って、Nd:YAGレーザー光の第2、第3高調波を非臨界位相整合条件下で発生させることを試みた。以下に得られ

た結果を簡単にまとめる。

- ・ GdYCOBが固溶体として存在し、YCOBやGdCOBと同じように融液から育成できること、成長方向に対して組成が均一であることなどが明らかになった。
- ・ 干渉計を使って内部の屈折率分布を調べ、中央部に屈折率が異なるコア部が存在することを見出した。また、育成時の固液界面形状を変化させることでコア領域を抑制できるという方向性を明らかにした。本研究では回転数の増加によって下に凸な界面形状を平坦に近づけ、コア領域を小さくできることがわかった。
- ・ $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{COB}$ は組成パラメータ x を変化させることで、位相整合角が変化し、 $x=0.28$ の結晶においてy軸 type-I非臨界位相整合条件でNd:YAGレーザーの第3高調波が発生することが明らかになった。
- ・ 非臨界位相整合条件で発生する第3高調波の諸特性（位相整合角、非線形光学定数、角度許容幅、温度許容幅、YCOBとの出力の比較等）を調べ、YCOBよりも優れた結晶であることを明らかにした。
- ・ 第3高調波と同様に、type-IIの第2高調波の位相整合角も組成パラメータ x によって変化し、 $x=0.275$ の結晶において非臨界位相整合でNd:YAGレーザーの第2高調波が発生することがわかった。さらに、この結晶の第2高調波の諸特性（位相整合角、非線形光学定数、角度許容幅、温度許容幅等）を明らかにした。

第4章

CsLiB₆O₁₀を用いた高繰り返し紫外レーザーの開発

4.1 はじめに

近年、半導体素子のさらなる集積化を進めていくために、素子化に伴う様々な周辺技術が性能向上をせまられている。集積回路の基板となる銅・ポリイミド積層板に作製する端子用の穴についても、直径数十ミクロンのものが要求されるようになってきた。現在、高繰り返し紫外レーザーが穴開け加工ツールとして有力視され、世界中で開発が進められている[1, 2]。半導体レーザー励起Nd:YAGレーザーの第3高調波（波長：0.355μm）が主流で、さらにエネルギーの高い第4高調波（波長：0.266μm）を使用しないのは、信頼性が高く、効率の良い波長変換結晶が欠如していたためである。

CsLiB₆O₁₀（CLBO）は発見から5年が経過し、現実的に産業用波長変換素子としての真価が問われる段階にきている。本研究では、これまでの研究で明らかになった波長変換性能[3]、結晶の取り扱い技術[4]等の実績を踏まえた上で、上記の穴開け加工用紫外光源を構築することを最終目的としている。

まず、CLBOの基本特性の一つであるレーザー光に対する結晶内部の損傷閾値測定の結果を述べる。次に、高繰り返しNd:YAGレーザーを用いて、LBOによる第2高調波発生、CLBOによる第4高調波発生を行った。理化学用に用いられる一般的な低繰り返し（10Hz）レーザーに比べてピークパワーが低いいため、高出力を得るには入射光を集光させ、高密度化させる必要がある。過度の絞り込みによる損傷の発生や、出力光のパターン観測、集光系の波長変換の理論計算と実験値とを比較し、波長変換の特性を評価した。また、実際の加工装置を構築し、アルミ箔やステンレス板、半導体基板に対して穴開け加工を施した。

4.2 CLBOの内部レーザー損傷評価

4.2.1 CLBO結晶

CsLiB₆O₁₀（CLBO）は1993年に大阪大学で発見された正方晶（点群： $\bar{4}2m$ ，空間群： $\bar{I}42d$ ）に属する負

の一軸性結晶である[5]。結晶はB₃O₃のボレート陰イオングループから構成され、強い非線形性の発現、大きなバンドギャップに寄与している。融液からの成長も可能であるが、通常は溶液から2週間程度の期間で育成される。0.180~2.75μmの広い透明波長領域、大きな複屈折率 $\Delta n=0.05028$ (1.064μm)を持つためNd:YAGレーザー光の第4高調波(0.266μm)、第5高調波(0.213μm)の発生が可能になる。これまで深紫外光発生用結晶として有力視されていたBBOを凌駕する波長変換特性を示すことから、現在多くの研究者の関心を集めている材料である。ただし、潮解性が原因で結晶が割れるため[4]、100°C以上に加熱したり、Arガス等を封入したセル中での使用が求められる。

4.2.2 内部レーザー損傷閾値

これまでCLBOの内部レーザー損傷については文献[6]で簡単な報告がされているのみで、他の非線形光学結晶LBOやBBO等のような詳しい検討[7, 8]が行われていなかった。ここでは内部損傷閾値を調べ、CLBOの損傷に対する基本的な物性を明らかにする。

4.2.2.1 測定系

損傷閾値の測定には"1-on-1"と呼ばれる方法を用いた。これは、結晶のある箇所に1パルスのレーザー光を集光させて損傷の有無を判断し、順次場所を移動させて損傷評価を行う方法である[7]。同一箇所にたくさんのパルスを絞り込んだ場合、レーザーコンディショニング[9]や吸収による残留熱効果等を考慮しなければならず、材料自身の基本特性を判断することが難しくなるためである。波長、入射方向、偏光方向を変えた場合の損傷特性についても測定した。また、ダメージのパターンについて結晶構造と関連づけて考察する。

大阪大学で育成したCLBO結晶から切り出し・研磨を行った試料を用いている。損傷閾値の測定は波長変換の方位ではなく、結晶軸(誘電主軸)方向で調べた。測定試料は10mm×10mm×10mm程度の大きさのものを1つの結晶からいくつか切り出し、入射面の研磨を行った。レーザーの光源は縦・横シングルモードのQスイッチNd:YAGレーザー(大阪大学レーザー核融合研究センター)を用いている。実験は、発振波長1.064μmの他に第4高調波である0.266μm光に対しても行った。パルス幅はそれぞれの波長で1.1, 0.75nsである。直径8mmの光を焦点距離100mmのレンズにより集光させた。ここでは、焦点部が入射表面から5mmになるように結晶の位置を調整し、1ショットごとに結晶を移動させた。本実験の集光条件では入射表面に損傷が生じていないことを確認している。Nd:YAGレーザーと同軸上に連続光のHe-Neレーザーを通し、移動ごとにレーザー照射部に散乱点がないかどうかを確認している。ショット後に新しく散乱点が発生するかどうかを目視によって調べ、損傷の有無を判断している。入射エネルギーが損傷閾値に比べて高い場合、集光部ではプラズマが観察される。閾値付近では散乱点の発生が確認されるだけである。レーザーパルスの強度はλ/2板(偏光回転子)とポラライザの組み合わせにより変化させた。入射エネルギーはカロリーメータで較正を行ったパイプナフォトチューブ(浜松ホトニクス, R1193)とオシロスコープ(Tektronix, 7104)によりモニタしている。参照試料として熔融石英(損傷閾値: 25GW/cm²)を用いた。実験ではエネルギー較正時の誤差が最も大きく、絶対値誤差が±10%になる。

4.2.2.2 損傷閾値

図4.1にCLBOのレーザー損傷閾値を示す。レーザーの入射，偏光方向がそれぞれc軸，a軸に平行な場合の値を示しており，その閾値は29GW/cm²となる。参考のために，同一のレーザーを用いて以前に測定されていた他の非線形光学結晶の損傷閾値[10]も加えてある。CLBOの値は熔融石英やBBOやKDPと比較して高いことがわかる。

物質のレーザー損傷はいくつかのメカニズムによって引き起こされる[11]。強い吸収のある媒質では，焦点部の温度上昇によって歪みが誘起されたり，溶解したりすることで損傷閾値が決まる。一方，熔融石英やCLBOのような透明な媒質では，電子なだれ（avalanche ionization）や多光子吸収が損傷の主要因となる。それらは焦点部にプラズマを発生させ，プラズマの光吸収とそれに伴う結晶の加熱により損傷を発生させる。ここでは，シングルショットのレーザー（パルス幅：1.1ns）を用いて，広いバンドギャップのCLBO（～6.9eV）のレーザー損傷を調べている。従って，1.064μm光での損傷は電子なだれによる破壊が支配的と考えられる。LBOは他の結晶と比べて高い損傷閾値をもつ。この結晶は内部の結合が強く，B₃O₃が3次元に密につながった螺旋形状で構成され，その隙間にイオン半径の小さいLi⁺が占められている[12]。そのため，バンドギャップは～8.0eVと大きな値をもち，イオン化によるプラズマの発生には大きなエネルギーを要すると考えられる。

紫外光（0.266μm）での損傷閾値低下は2光子吸収による破壊が支配的になったと解釈できる。紫外域で，CLBOと熔融石英の閾値の関係が変わることについては，現在のところまだ明らかになっていない。

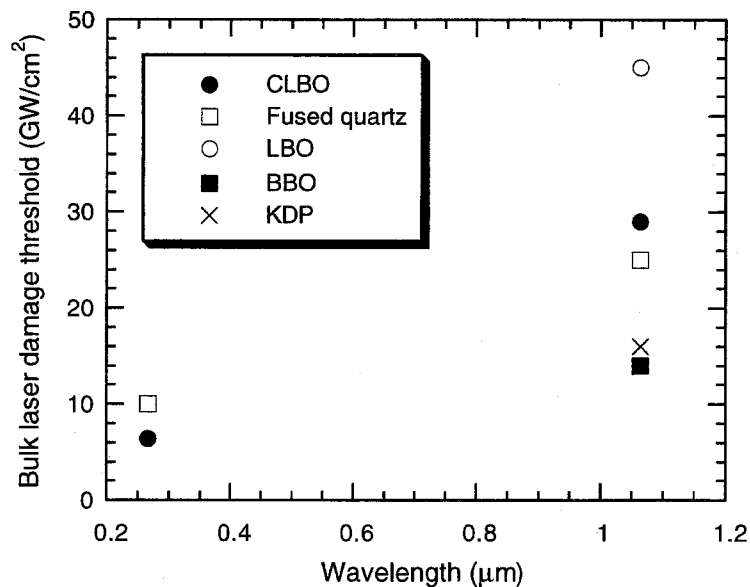


図4.1 内部レーザー損傷閾値.

4.2.2.3 方位依存性とダメージパターン

表4.1は1.064μmレーザーの入射，偏光方向を変えたときのCLBOの損傷閾値をまとめたもので，強い方向依存性をもつことがわかる。これらの値は同一の素子を使って測定しているため，素子によるばらつ

きではなく、CLBO自身の物性として考えることができる。ここでは、結晶組成のCLBO材料を融解、急冷させて得られるCLBOガラスについて測定した値も示している。a軸入射、c軸偏光の損傷閾値はアモルファスのCLBOガラスよりも損傷閾値が低く、c軸方向が電場に対して弱いことを示している。この結果は以下に述べるようにCLBOの特異な結晶構造を反映していると考えられる。これに反して、LBO結晶は構造が密になっており、構造的な異方性も小さい。その故、損傷閾値は方位依存性を示さない。

表4.1 CLBO結晶のレーザー損傷閾値の方位依存.

Damage threshold (GW/cm ²)				
CLBO crystal			CLBO glass	Fused quartz
(a, a)*	(a, c)	(c, a)		
19	16	29	18	25

() * : (レーザー入射方向, 偏光方向)

損傷閾値測定終了後、顕微鏡により結晶中のダメージパターンの観察を行った。図4.2に1.064 μ m光により生じたダメージ部の写真を示す。図(b)は左から右にレーザーが伝搬している。

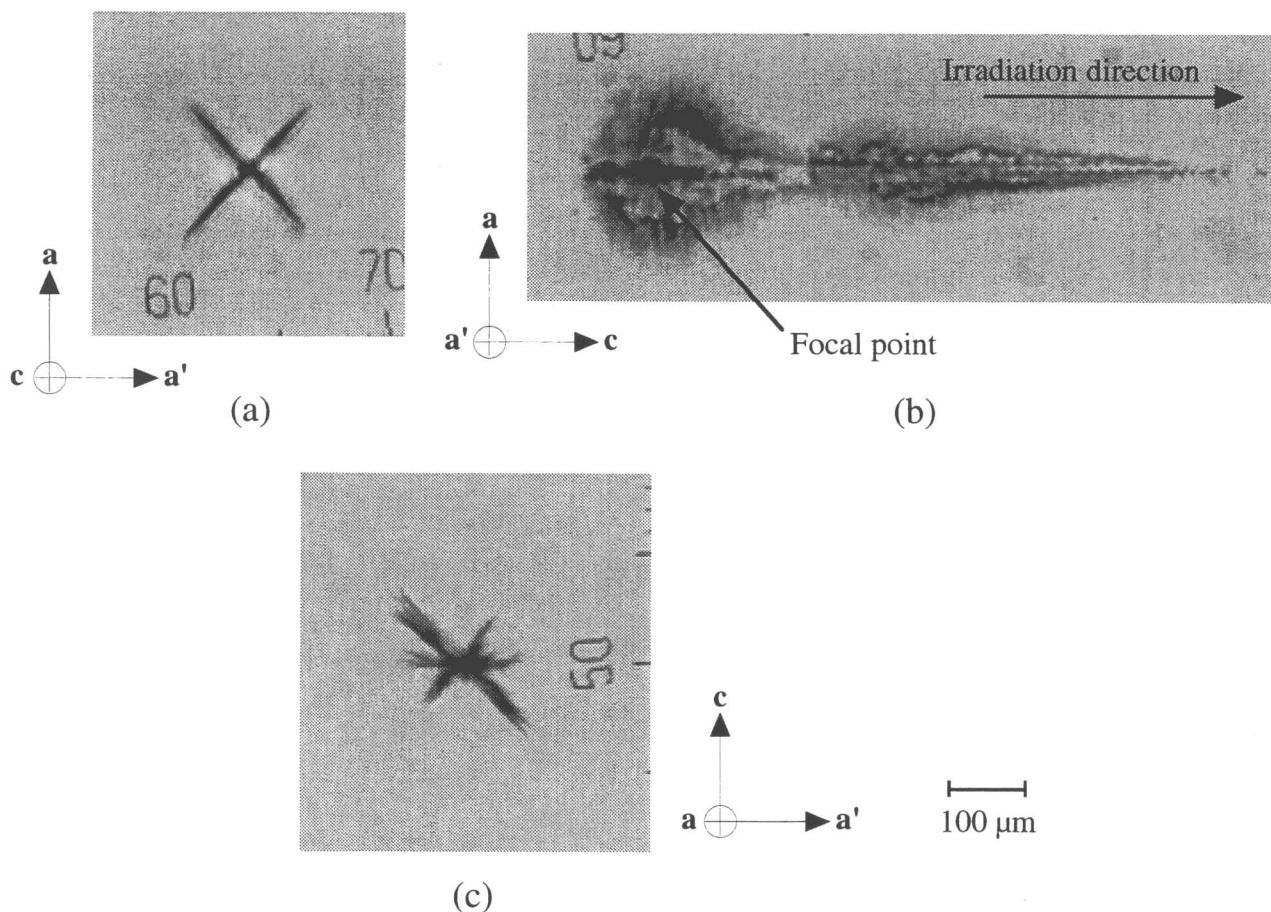


図4.2 CLBO結晶のバルクレーザーダメージパターン.

図4.2(a)のダメージパターンは、中心から延びる2つのクラックから構成されている。クラックは互いに直交し、正方晶の四回対称を反映している。図4.2(c)は2つのクラックの他に、もう1つのa'軸に平行なクラックが生じている。ac面内で観察されるダメージパターンには、レーザー強度、偏光方向に関係なく常にこの3つ目のクラックを生じている。すなわち、c軸方向が構造的に弱いことを反映していると考えられる。このことは、CLBOのVickers硬度測定より得られた機械的強度の結果と矛盾しない。ビッカース硬度の値はa軸方向で230~260、c軸方向で140~170であった。

4.2.2.4 結晶構造との関連性

図4.3に結晶構造の(100)投影図を示す。2つの孤立したCsイオンの周囲には大きな空間が存在していることがわかる。ボレートリングがパンタグラフのような菱形状の連結をしており、a軸、c軸方向では格子に対して反対に伸び縮みすると予測できる。実際、結晶の温度上昇に伴って格子はa軸方向に伸び、c軸方向に対して縮むことが確認されている[13]。このようなc軸方向への縮みやすさは、この方向の機械的強度が弱いということを意味する。また、c軸方向の隙間の領域はa軸に比べて大きく、電荷の移動、すなわちプラズマの発生が起りやすいと考えられる。従って、CLBOはこの方向に対して、機械的な強度だけでなく、電界に対する結晶の結合エネルギーも弱いと解釈できる。

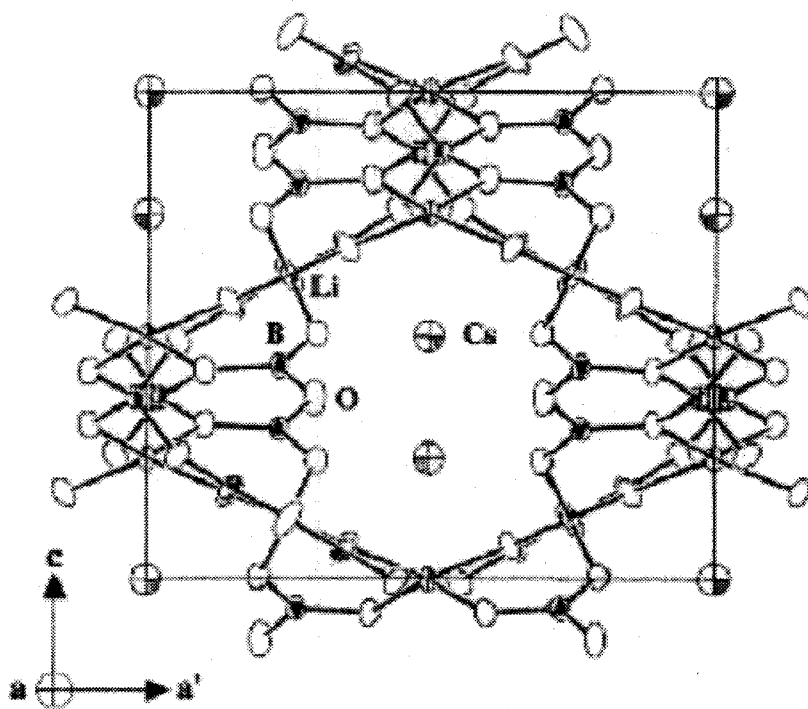


図4.3 CLBOの(100)投影面。

4.3 CLBOを用いた高繰り返し紫外レーザー

ここではCLBOを用いて産業用、特に穴開け加工(via-hole drilling)用の高繰り返し紫外レーザーを開発することを目的としている。基本波光源には第2章でも用いた半導体レーザー励起Nd:YAGレーザー

(Spectra-Physics, T40-X30-106Q) を使っている。レーザーの仕様を表4.2にまとめる。変換効率は繰り返し周波数4kHzにおいて最大となる。第2高調波発生にはtype-I非臨界位相整合のLBOを、第4高調波発生にはtype-I位相整合のCLBOを用いた。

表4.2 Nd:YAGレーザー (Spectra-Physics, T40-X30-106Q) 光源の仕様。

Wavelength	1.064μm
Ave. Power @4kHz	4.8W
Pulse duration	25ns
M ²	1.03
Beam diameter	0.5mm

4.3.1 集光ガウシアンビームの波長変換

使用したレーザー光のピークパワーは低いため、波長変換の効率を向上させるにはビームを集光してパワー密度を高くする必要がある。それぞれの波長変換結晶にビームを集光入射させるため、ガウシアンビームの光線追跡によるスポット径、焦点位置の計算が必要になる。式の記載はここでは省略するが、文献[14]に見られるような基本ガウシアンビームのABCD則を用いてスポット径の計算を行った。

変換効率の計算にはBoydとKleinman[15]の集光ビームの波長変換解析をもとに行う。ただし、連続光の低い変換効率の場合に限定されるため、Eckardtら[16]が導入したパルスレーザーで入射基本波の減衰を考慮した計算式を利用した。波長変換の式は

$$\eta_{cal} = 2u_{\omega}\omega^2 d_{eff}^2 \frac{\Delta t_{2\omega}}{\Delta t_{\omega}^2} \frac{lk h(B, \xi)}{\pi n^3 \epsilon_0 c^3}$$

$$\eta_{cal} = \eta_{observed} / (1 - \eta_{observed})$$

である。h(B,ξ)は集光パラメータで、結晶のウォークオフ角、結晶長によって変化する。ウォークオフが0の場合に最大値をとる。u_ωは入射エネルギーを表し、Δtの部分パルスレーザーへの拡張に必要な因子である。第2式は入射波の減衰を考慮した式で、これらから $\eta_{observed}$ を求めている。

4.3.2 第2高調波発生

高調波発生にはtype-I非臨界位相整合LBO (CASIX, d_{eff}=0.83pm/V, l=12mm)を用いた。表面には基本波、第2高調波に対する反射防止膜が施されている。

入射基本波光の集光条件を変化させたときの焦点のビーム径と第2高調波出力の関係を求めた。図4.4に実験値と計算値を示す。実験値は計算結果とよく一致していることがわかる。平均入力パワーは4.3Wで一定させている。これにより、焦点距離50mmのレンズで集光させた場合、最大2.5W (変換効率: 58%) の第2高調波出力が得られた。KTPを同一の集光条件 (平均入力パワー: 4.3W, ビームウエスト: 150μm²) で用いた場合、内部に損傷を生じている。LBOは内部に損傷を発生しないものの、出射側の反射防止膜に損傷を生じるため、研磨により光学薄膜を除去して使用している。

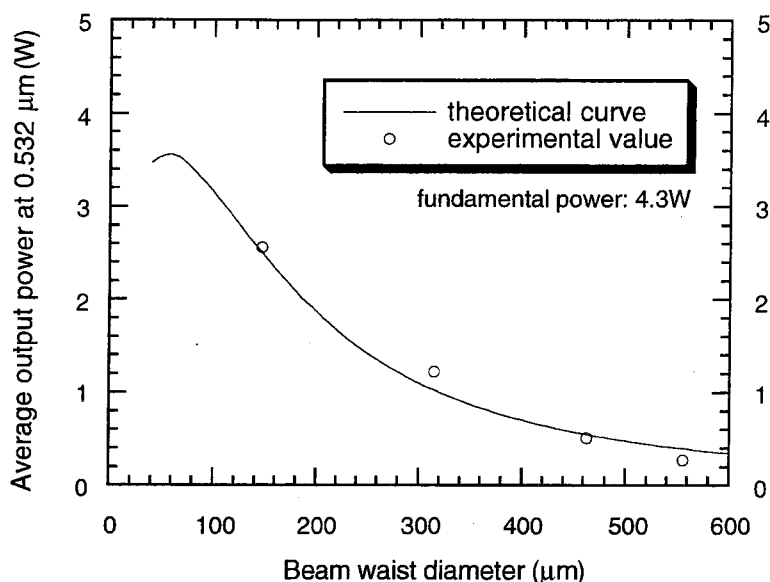


図4.4 LBO結晶による第2高調波発生時の基本波のビームウエスト直径と出力の関係。

4.3.3 第4高調波発生

次に、CLBOと比較用にBBOを用いて第2高調波から第4高調波（0.266μm）の紫外光発生を行った。CLBO結晶は大気中の水分と反応して水和物を形成し、結晶に歪みを与えてクラック発生の原因となる。ここでは、CLBOのクラック発生を避けるため、結晶を150°Cまで加熱した。CLBO、BBOはどちらもtype-I位相整合で、結晶の長さはそれぞれ10、8mmである。BBO結晶は表面に第2、第4高調波に対する反射防止膜が施されている。CLBOの表面には反射防止膜を作製していない。

図4.5は同じ集光条件におけるCLBOとBBOからの変換効率を示したものである。繰り返し周波数を変化させたときは、4kHzにおいて変換効率は最も高くなる。BBOでは入力光が強い領域で変換効率の飽和、低下が見られる。集光条件が同じことから、BBO結晶が吸収により温度上昇し、位相整合条件からずれたためと考えられる。CLBOはこの入力領域においては吸収による大きな影響がないと判断できる。

次に、集光条件を変化させたときの出力特性を調べた。LBO結晶から第4高調波用のレンズまでの距離をパラメータとして変化させた。第2高調波はガウシアンビームとして取り扱え、レンズ（焦点距離：50mm）の位置を変化させることでビームウエスト、焦点距離を変化させた。変換効率の計算では次の仮定を行っている。第2高調波ガウシアンビームウエストはLBOの中心から始まり、その直径は基本波と同じ値。第2高調波のビーム品質 M^2 も基本波と同じ値をもつ。

ビーム径に対する波長変換の効率を図4.6に示す。ただし、CLBOの変換効率はフレネルロスを考慮していない。レーザーの繰り返し周波数は4kHzである。

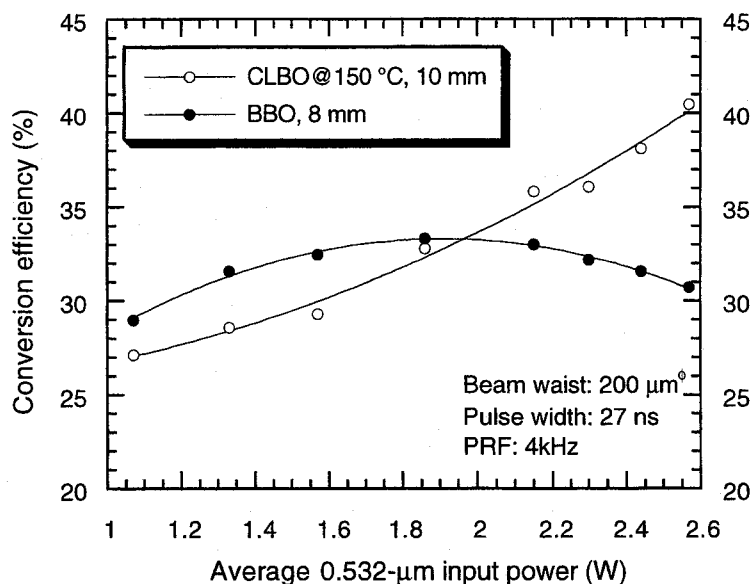


図4.5 第4高調波発生特性の比較（PRF：繰り返し周波数）。

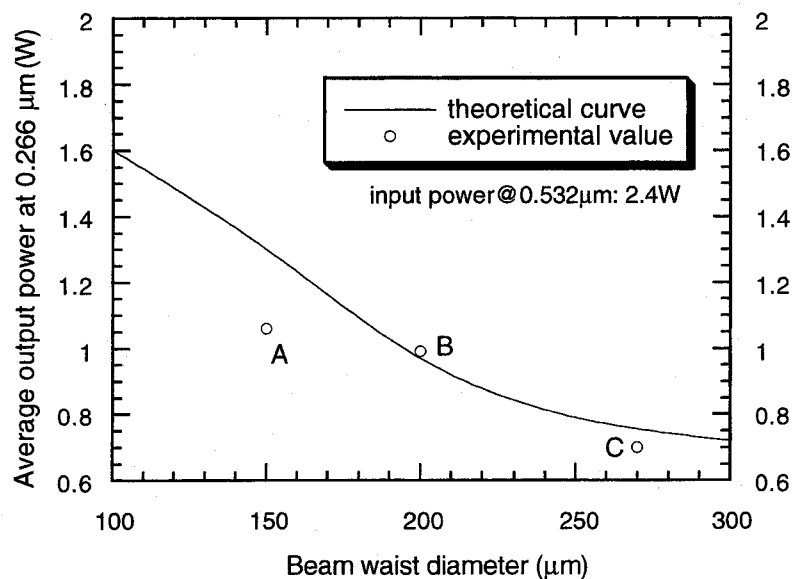


図4.6 CLBO結晶による第4高調波発生時の入射波（0.532μm）のビームウエスト直径と出力の関係。

得られる平均出力は最大で1.1W（図中の点A），変換効率は46%が得られている．ビーム径が大きい方から200μmまでは計算値と一致することがわかる．集光条件はBの辺りまではウォークオフの影響が小さく，出力パターンがTEM₀₀に近い．すなわち，点Cの辺りからウォークオフによるフリンジが観察されるが，理論変換値とのずれは小さい．それよりも強い集光条件では熱が原因と考えられる理論値からのずれが生じる．しかしながら，点Aの集光では出射側表面での損傷が生じるため（ $\sim 3\text{kW/cm}^2$ ），実用的には点B付近の集光条件にしておく必要がある．なお，結晶長は常に共焦点パラメータよりも小さい．

次に、点C付近の集光条件での第4高調波の出力変動特性を示す。出力は±3%の安定度で、700mWのパワーを24時間以上維持することまで確認している（図4.7）。

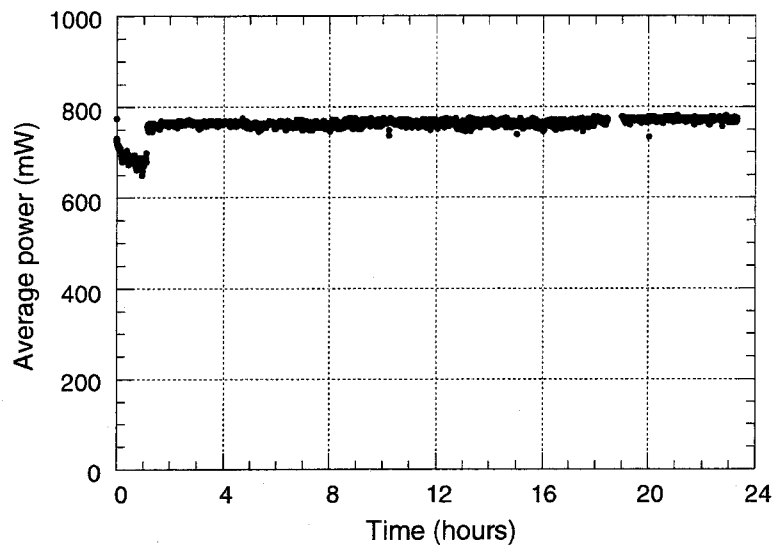
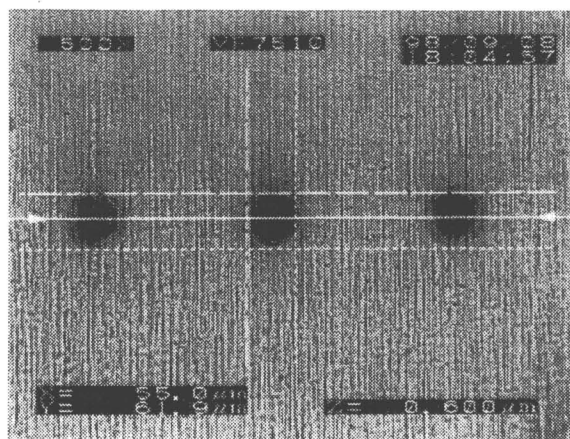


図4.7 第4高調波の出力安定性.

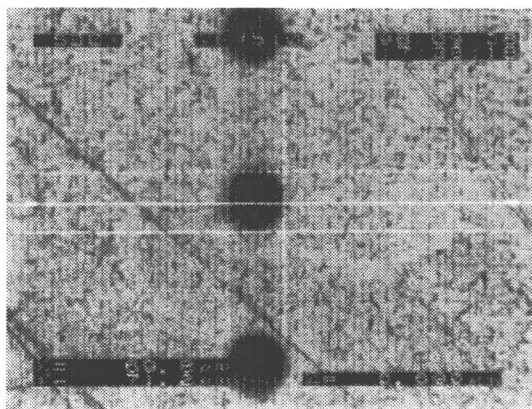
4.3.4 紫外レーザーによる材料の穴開け加工

H社との共同研究で、前節で得られた紫外光源の後にコリメート・集光レンズ系、レーザー制御装置を取り付け、穴開け（via-hole drilling）加工機を試作した。材料に入射する平均強度は300mWである。これを用いて材料の加工を試みた。

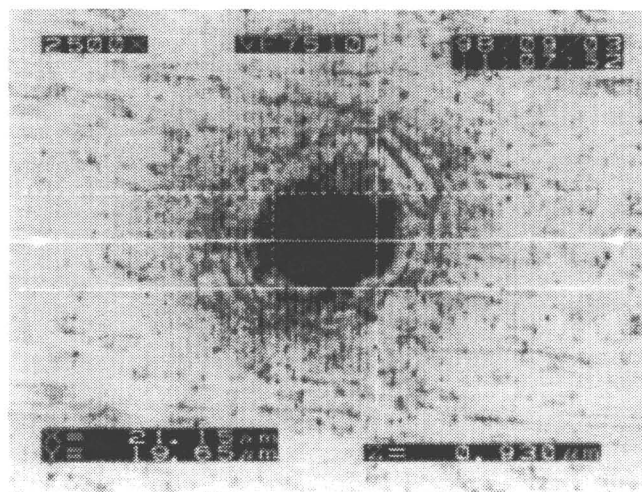
対象材料として（a）アルミホイル、（b）SUS板（厚さ：50μmのステンレス）、（c）銅・ポリイミドの積層基板（厚さ：330μm）を選んだ。穴開け加工の例を図4.8に示す。（c）の場合、22holes/sec程度の加工速度が得られている。紫外光に対して感度が悪いアルミニウムやステンレスのような金属の場合、加工穴はきれいな円になる。しかし、ポリイミド材質では紫外光に対する吸収感度がよく、レーザー光の回折の影響が顕著に現れることがわかった。また、実際の加工速度は少なくとも50holes/sec以上が望まれる。今後、これらの課題を克服するためにはCLBOのウォークオフによる出力低下を抑制するような集光系と、出力光の最適なコリメート等を検討する必要があると考えられる。



(a) アルミホイル 100μm



(b) SUS板 100μm



(c) Cu/polyimide積層基板 10μm

図4.8 紫外レーザーによる穴開け加工の例.

4.4 まとめ

本章で得られた結果を次に挙げる。

- ・ CLBOのシングルショット内部レーザー損傷閾値を明らかにした。
29GW/cm² @1.064μm
6.4GW/cm² @0.266μm
- ・ CLBOのダメージ部では結晶の対称性，弱い結合方向を反映したパターンが観測された。また，損傷閾値は強い異方性を示すことがわかり，機械的強度や結晶構造と関連づけた考察を行った。
- ・ CLBOを用いて4kHzの高繰り返しNd:YAGレーザーから1W（2倍波からの変換効率40%）の第4高調波を発生させ，波長変換の理論計算結果と比較した。これを元に，出力ビームの品質，損傷や熱発生による効率の飽和について検討した。BBO結晶では，高出力領域において熱が原因と思われる変換効率の低下が確認できた。
- ・ 加工用レーザーシステムを構築し，アルミ箔やステンレス板，実際の半導体基板などに穴開け加工を施し，その実用性を評価した。

第5章

誘導Brillouin散乱位相共役鏡による 基本波レーザービーム品質の改善

5.1 はじめに

高出力なNd:YAGレーザーにおいては、発振器からの出力を増幅する際に増幅ロッド内で熱歪みが発生し易く、ビームの横モードを劣化させることが以前から指摘されてきた[1]。基本波のビーム品質低下は高調波発生効率を下げたり、スパイク状の強度分布が生じた時は光学部品に損傷を与える要因となる。そのため、高品質なビームを維持し、高出力光を得ることは紫外光の発生にとっても重要な課題となる。一部の装置で実用化されている高品質化技術に、誘導Brillouin散乱（SBS：stimulated Brillouin scattering）を使った位相共役鏡（PC mirror：phase-conjugate mirror）がある。この位相共役鏡を使うと、熱により生じたレーザー媒質内の波面歪みを打ち消した、高品質・高出力な光を発生させることができる[2-4]。これまで研究されてきた誘導Brillouin散乱位相共役鏡材料は、気体・液体が中心で、固体材料での研究報告例は少ない[5]。

大阪大学の吉田らは、有機非線形光学材料の一つであるL-arginine phosphate monohydrate（LAP）が極めて大きなレーザー損傷閾値を示す[6]ことに着目し、詳しい損傷の検討を行った。その結果、LAPの結晶内部では強いSBSが発生しており、入射光の大部分が焦点に達する前に逆向きに反射されることを確認した[7]。この散乱は波長変換素子として致命的な問題となるが、積極的に用いるのであれば位相共役鏡としての利用が可能となる。著者はLAPの他に重水素置換型のLAP（DLAP：deuterated LAP）の誘導散乱特性についても調べ、入射光の吸収が散乱特性に及ぼす影響について検討した。また、DLAPを用いて実際に波面を乱したNd:YAGレーザー光の波面再生を行い、有機固体位相共役鏡の可能性について検討した。

5.2 誘導Brillouin散乱位相共役鏡の基本原理

この節はいくつかの解説書[4, 8-11]をもとに基礎的な事項をまとめたものである。

5.2.1 誘導Brillouin散乱

1922年、Brillouinによって媒質中の熱励起された音響波から光波が散乱される現象が考えられた[12]. 入射光自身が音響波（音響フォノン）を励起し、そこから誘導散乱する現象は1964年にChiaoらによって発見された[13]. これまで発見されたいくつかの誘導散乱は、その散乱源によって誘導Raman散乱、誘導Brillouin散乱（SBS：stimulated Brillouin scattering）、誘導Rayleigh散乱等に分類されている。SBSは音響フォノンによる光波の散乱で、入射フォトンエネルギーの一部は音響フォノンに与えられ、散乱光は $0.01\sim 1\text{cm}^{-1}$ の周波数シフトをする。

ここではSBSの発生メカニズムについて簡単に述べる。媒質中に入射した光の一部は、媒質中に存在する格子振動によって任意の方向に自然散乱される。ここでの散乱は非常に弱く、インコヒーレントな光である。ここで、入射方向に平行な散乱光は入射光の後半部と干渉しあい、少しずつ移動する定在波を形成する。次に、媒質中の電子が定在波の電界強度の勾配から生じる電歪力（electrostriction force）の影響を受けて、高電界の方向に引きずられる。これにより生じる直流電界によってイオンも変位し、結果的に定在波の周期に対応した密度変化（屈折率変化）、すなわち音響フォノンが現れる。一般に、この現象は電歪効果と呼ばれる。立ち上がった屈折率の周期分布は回折格子として機能し、入射光の後半部をコヒーレントに反射させることになる。反射の際に入射光は格子にエネルギーを与え、誘導現象が引き起こされる。

誘導散乱の立ち上がりには、媒質の物性で決まる利得係数、入射電界強度、相互作用長の積が25～30の値を越えなければならないという経験則がある。そのため、相互作用長の制限から誘導散乱は入射方向に対して前方、または後方に発生する。SBSの場合、前方の誘導散乱が立ち上がりに時間を要するため、後方散乱のみが発生する。

5.2.2 位相共役鏡と波面再生

位相共役光の概念は、1972年にZel'dovichらによって明らかにされた[2]. 彼らはメタンガスを用いたSBS実験で、光ビームを同一の収差物体に2回通過させると、回折広がりやの少ない細いビームスポットが得られるという実験事実を得た。これはSBS光が位相共役の性質を有するために可能となる。この波面補正効果を利用した光学素子を位相共役鏡（phase-conjugate mirror）と呼ぶ。

位相共役について、図5.1に示す球面波を用いた場合で説明をする。通常の鏡を用いた場合、球面波は反射の法則に従い（a）のように反射される。一方、SBSによる位相共役鏡の場合は、反射源（回折格子）が入射光自身によって形成される。そのため、伝搬方向、位相歪みの情報を持つ回折格子が作られ、位相共役鏡での反射は図（b）のように元の光路をたどる。すなわち、収差物体で生じた位相歪みは、光がそのまま反射されることで打ち消し合うようになる。これが位相共役鏡による空間的な位相補正作用で、高出力な固体レーザー等のビーム品質改善に用いられる。

このような位相共役の光は、誘導散乱の他にフォトリフラクティブ結晶の四光波混合などを用いて発生することが可能である。SBSの場合は反射光がわずかに周波数シフトし、その方向が完全な時間反転波（ 180° 反転）でないため、厳密な意味においては位相共役とならない。しかしながら、これらは実際に波面補正を行う上で無視できる程度のものである。これまで多くの材料で位相共役鏡の検討がなされてきたが、主に気体・液体が中心で、固体材料の報告例は数少ない。固体材料は、高圧気体やガラスセ

ルに封入する液体に比べて小型化が可能で取り扱いが容易であるが、一般に誘導散乱の閾値が高く、回折格子の立ち上がりに時間がかかるため1ns以下のパルス幅のレーザーでの使用は難しい。著者が調べた有機非線形光学結晶LAP, DLAPはSBSの閾値が極めて低く、汎用のレーザーに対して実際に波面補正が行うことができる。以下では、この新しい固体位相共役鏡の可能性について検討を行う。

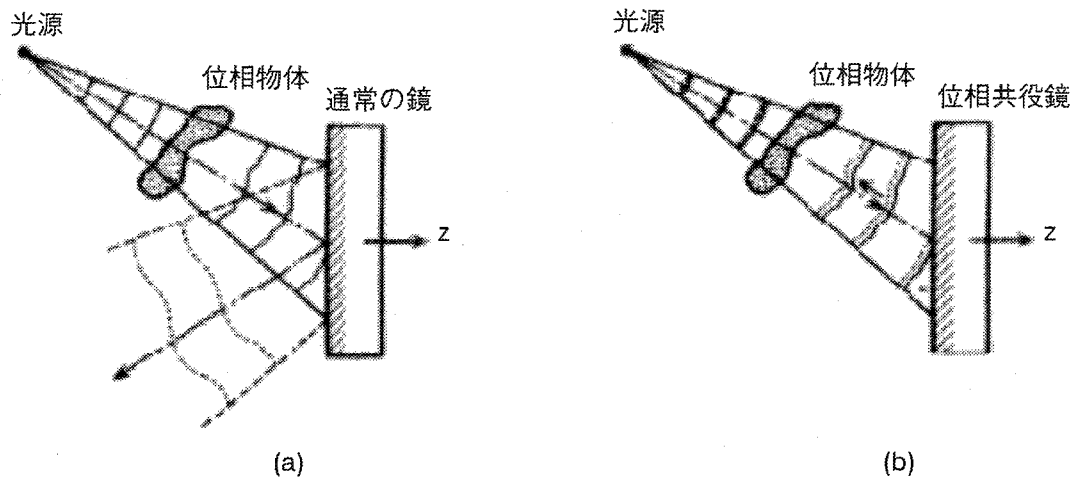


図5.1 位相物体を通過した球面波の波面変化。(a) 通常の鏡での反射, (b) 位相共役鏡での反射。

5.3 有機イオン性結晶LAP, DLAP

1983年、中国のXuらによって開発されたL-arginine phosphate monohydrate (LAP) 結晶は、従来よく用いられていたKDPとの置き換えが期待された非線形光学結晶である[14]。構成式を図5.2に示す。結晶は単斜晶(空間群: $P2_1$)に属するため、二軸性結晶となる。結晶の大型化が容易で、KDPの1.9倍の実効非線形光学定数をもつ。また、紫外の吸収端が $0.26\mu\text{m}$ と短く、適度な複屈折率をもつためNd:YAGレーザーの第2, 3高調波の発生が可能である[15]。しかしながら、図中の太字のH原子と結合している官能基の振動のため、基本波が吸収されるという致命的な問題を抱えている。これらのHを重水素置換すると、吸収が長波長にシフトするため基本波吸収の問題が解決できる。LAPの吸収係数は 0.09cm^{-1} であるのに対し、この重水素置換型LAP (DLAP: deuterated LAP) の吸収係数は 0.02cm^{-1} となる[15]。大阪大学の横谷らはこれら結晶の育成を行い、その内部レーザー損傷閾値を調べた[6]。彼らの報告では損傷閾値が極めて高いことが明らかになっているが、その後の吉田らの研究により結晶内部で強い誘導散乱が起きており、入射光の全エネルギーが焦点にまで達していないことがわかった[7]。また、この散乱光は入射波(波長: $0.532\mu\text{m}$)から周波数が19.5GHzシフトしており、誘導Brillouin散乱であることが判明した。本章ではLAP, DLAPの誘導散乱特性を調べ、これを利用した位相共役鏡を検討することを目的としている。

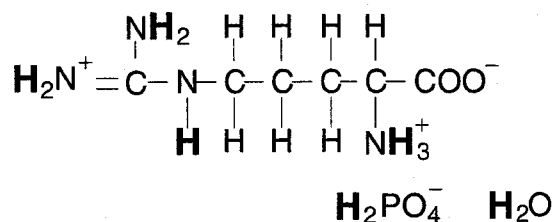


図5.2 LAP結晶の構成式

5.4 誘導Brillouin散乱測定

5.4.1 測定系

測定には、結晶軸^{注1}で切り出したDLAP (13mm×20mm×20mm), LAP (14mm×20mm×20mm), 参照材料として熔融石英 (40mm×25mm×25mm) の試料を準備した。DLAP結晶 (重水素置換率: 98%) はロシア科学アカデミーのIsaenkoらが育成したもの, LAP結晶は大阪大学で育成したものをを用いた。それぞれ入射に使用する面は光学研磨を行った。

誘導散乱実験の配置図を図5.3に示す。

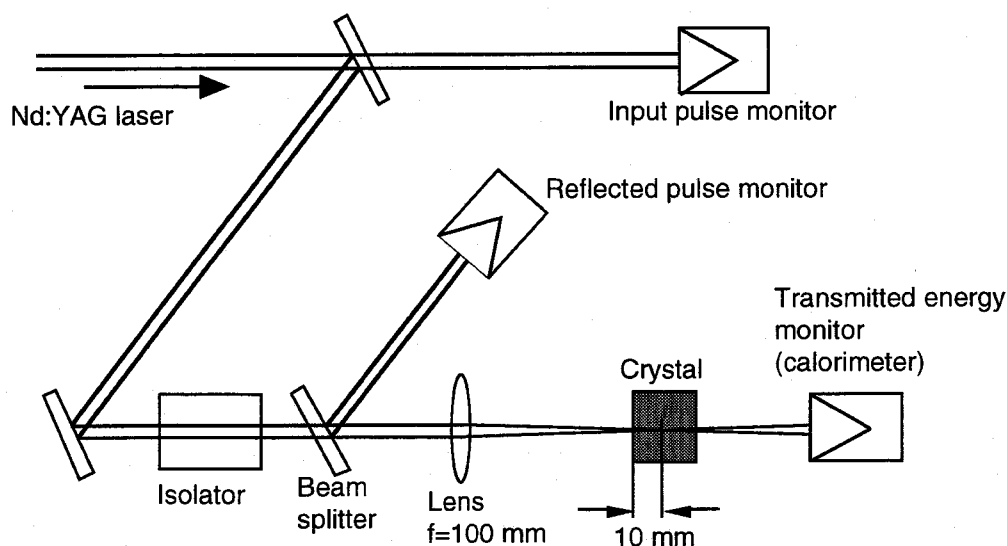


図5.3 誘導散乱実験の光学系

光源にはシングルショットのQスイッチNd:YAGレーザー (大阪大学レーザー核融合研究センター) を用いた。シングルショットのレーザーは、結晶内部の深刻な損傷を避けることができ、SBS反射の基本特性評価に適している。波長1.064μm, パルス幅13-15ns, 擬似ガウシアン波面の縦・横シングルモードのビームを用いた。ビーム品質は $M^2=2.3$ である。入射エネルギーの強度はλ/2板 (偏光回転子) とポラライザの組み合わせにより調整した。強く増幅されたSBS反射光が共振器内部に戻ると光学素子に損傷を与

^{注1} 厳密にはa軸ではなく劈開面 (100) とb軸を基準にした直方体。

えるため、アイソレータ（Faraday回転子）を使用した。入射光（0-100mJ）は焦点距離100mmのレンズを用い、表面損傷を避けるために入射面から内側10mmの位置に集光させた。バイプラナフォトチューブ（浜松ホトニクス, R1193）とオシロスコープ（Tektronix, 7104）を用いて入射・反射光の波形をモニタし、カロリメーターにより結晶を透過したエネルギーを測定した。SBS反射率は反射・透過の両方のデータから求めた。反射パルス波形、エネルギーを全反射ミラーからの反射と比較することで反射率が計算できる。入射モニタ用のフォトチューブはカロリメーターでエネルギー較正を行っている。Nd:YAGレーザー光の第2高調波（0.532 μ m）についてもSBS反射特性を調べている。その際には、上記の実験系でミラー等を変更した。第2高調波発生にはtype-IIのKDPを用いた。最大入射エネルギーは約10mJであり、そのパルス幅は10-11nsであった。

5.4.2 方向依存性と結晶構造

DLAPのSBS反射率を $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ の異なる入射方向で調べたところ、 $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ 方向では低い入射エネルギーで損傷が生じ、反射率も $\langle 100 \rangle$ に比べて低いことがわかった。つまり、後述するように $\langle 001 \rangle$ は極めて高いSBS反射率を示す。この結果について、LAPの結晶構造から次のような考察ができる。c軸（ $\langle 001 \rangle$ ）からみた結晶構造を図5.4に示す[16]。N原子は灰色の円、Oは二重の円、H₂OはWのラベルで表されている。破線は水素結合を示す。b軸方向にL-arginineの長い分子は並び、H₂O分子の層とは水素結合のみで結合している。それゆえ $\langle 100 \rangle$ 方向の結合が弱くなり、劈開性を示す。

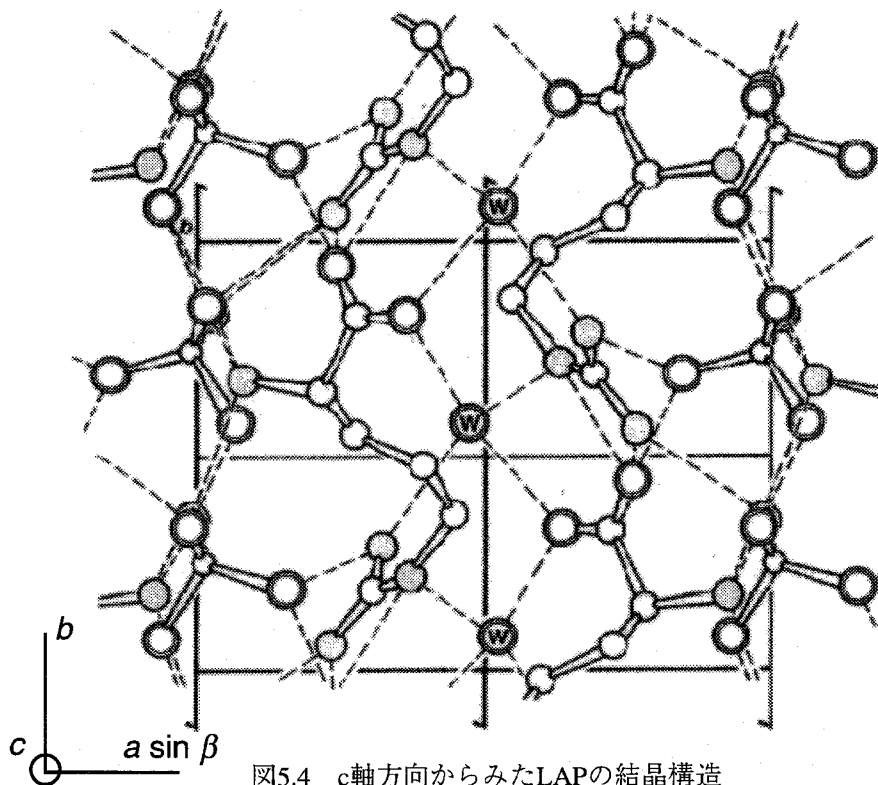


図5.4 c軸方向からみたLAPの結晶構造

5.2.1節でSBSの発生メカニズムについて述べたが、回折格子をつくるためには最終的には原子の移動、それによる周期的な密度分布を必要とする。すなわち、水素結合のような弱い結合をもつ方向では

電荷移動が生じやすく、誘導散乱が立ち上がりやすいと考えられる。それゆえ<100>方向でSBS閾値が小さくなる。この結果から、以下のDLAP実験は入射方向を全て<100>とした。これは、劈開面に垂直な方向である。偏光方向は<001>に平行にした。<010>に平行にした場合とほとんど差がないことを確認している。

5.4.3 誘導Brillouin散乱反射率

SBS反射率の測定を行った。測定した透過エネルギーに表面反射、線形吸収ロスを考慮して得られる反射率は、反射パルスから求めた結果とよく一致した。すなわち、これらのエネルギー領域では他の損失機構、例えば非線形吸収や高調波の発生などは無視できることがわかる。図5.5に1.064 μm の入射エネルギーに対するSBS反射率を示す。

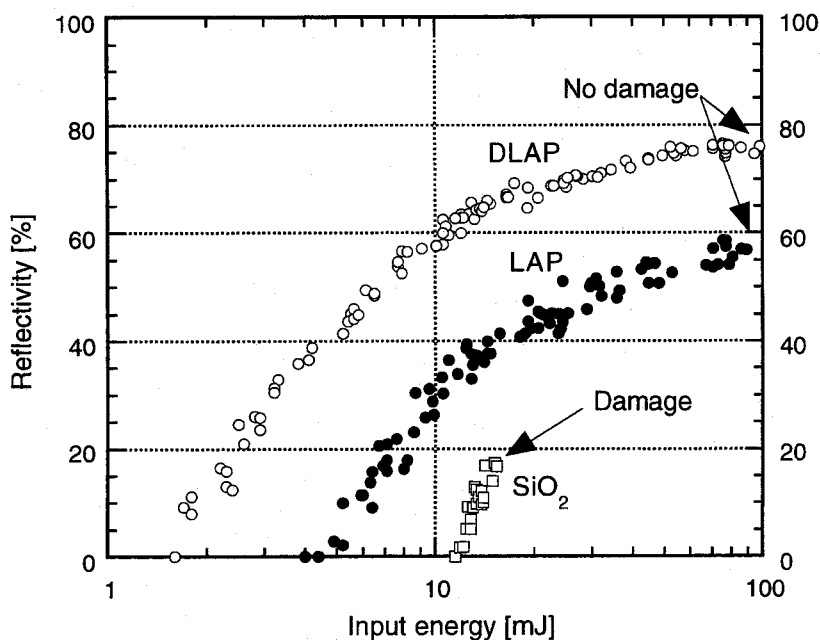


図5.5 1.064 μm 光に対するSBS反射率

熔融石英では反射率17%の時点で焦点部に損傷を生じることが確認された。LAPとDLAPは損傷を発生することなくそれぞれ59, 78%まで反射率が単調に増加する。この値は表面の反射損失を考慮していない。反射損失を考慮した場合、DLAPでの理論的な最大反射率は90%程度になる。しかし、SBSを引き起こす回折格子形成等にエネルギーを要するので、現実には90%にならなかった。

ここで、SBSの利得係数 G は次の関係を満足することが知られている[4]。

$$I_{th} G l = C$$

I_{th} は定常状態のSBS閾値強度、 l は有効相互作用長、 C は25～30の定数となる。本実験で用いたレーザーのパルス幅は回折格子の立ち上がり時間比べて広いと考えられ、定常状態に近いとみなせる[17]。ここで行った実験は全て同一の集光条件で行っているため、有効相互作用長は定数と考えることができる。具体的には、焦点距離100mmのレンズを使って直径8mmのビームを集光した。ガウシアン共焦点パラメ

ータ $z_0 = f^2 \lambda / d^2 \pi$ を用いると相互作用長は0.2mmと近似することができる。ただし、入射面での屈折の効果は考慮していない。従って、SBS利得係数はSBS閾値を比べることで、大まかな検討が行える。図よりLAPとDLAPのSBS閾値は4.2, 1.6mJとなることわかる。これらの入力値は表面、内部吸収のロスを考慮していない。上述のようにLAPは1.064 μm の光に対して強い吸収をもつ。そこで、入力エネルギーのロスを見積もるために、分光光度計で吸収係数を測定した。LAPとDLAP素子の吸収係数はそれぞれ0.11, 0.01 cm^{-1} であった。ロスを考慮したSBS閾値はそれぞれ3.6, 1.5mJとなり、LAPはDLAPの2倍以上高い閾値をもつことがわかった。

次に、入射表面から焦点までの距離を変化させ、それぞれのSBS閾値を測定した。図5.6に結果を示す。

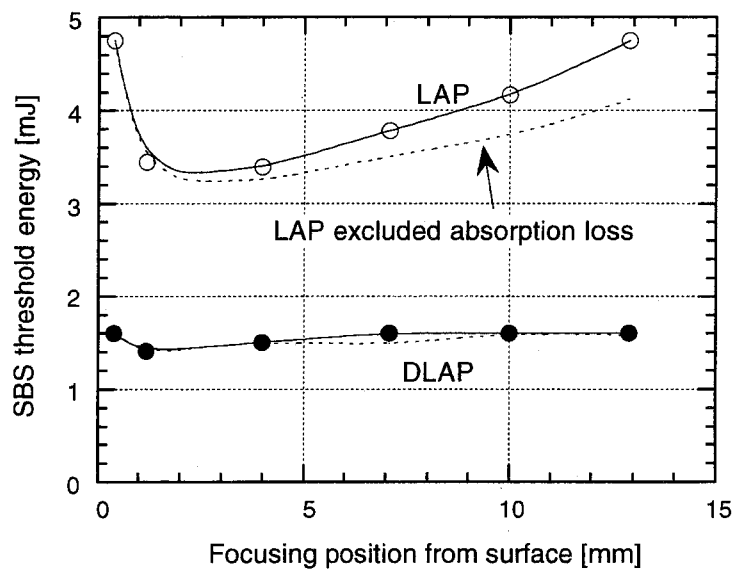


図5.6 焦点位置に対するSBS閾値

焦点位置が1.2mm以下になると、閾値が高くなることが確認された。これは有効相互作用長の減少に関係していると考えられる。上で求めた相互作用長0.2mmより値が大きいのは、入射面で屈折が生じ、焦点の位置が後方にシフトしたためと推測できる。ビームウエストの手前0.2mmの位置に結晶の入射面があり、空気中と同程度まで集光できると仮定した場合、相互作用長は1.5mmとなり、実験結果と整合性が取れる。内部吸収を考慮した閾値エネルギーは波線のようなになる。ここでもはっきりとLAPとDLAPのSBS閾値が異なることが確認できる。すなわち、本質的にDLAPのSBSゲインはLAPの2倍以上高いと考えられる。LAPの場合に、吸収によるエネルギーの損失を考慮しても焦点位置が表面から遠ざかるとSBS閾値が上昇している。これについては次のような理由が考えられる。後述するように、吸収のある媒質ではSBSに利用する音響フォノンが選択的に励起されることが妨げられる。結晶内部での焦点位置が後方にシフトした場合、吸収されるエネルギー量が大きくなり、さらにSBSモードの選択的励起が抑制されたと考えられる。

DLAPは1.064 μm の波長に対してLAPよりも吸収が少ないが、0.532 μm では同じ吸収係数0.01 cm^{-1} をもつ。そこで、1.064 μm 光の線形吸収がSBS閾値に影響を及ぼすのかどうかを確認するために、0.532 μm の

波長に対して同様のSBS反射を測定した。図5.7に入力エネルギーに対する反射特性を示す。これより、LAP、DLAPは同じ反射特性を示し、ロスを考慮したSBS閾値は0.4mJになる。一般に、SBS閾値は短波長になると減少する[4]。最大の反射率はどちらの結晶についても70%となった。同じ吸収特性の周波数においてSBS特性に差が見られないという結果は、1.064 μm においてLAPの閾値が高いことが吸収による何らかの影響と考えられる。この点については、次のように考えることができる。5.2.1節でも述べたが、SBSは焦点で生じた定在波の電界によって音響フォノン（回折格子）が立ち上がり、それによって入射光が後方に散乱される。効率よくSBSを発生させるにはSBSのフォノンモードのみを励起する必要がある。入射光吸収による熱振動（ノイズモード）の発生はSBSの選択的な立ち上がりを抑制する。そのため、LAPのような吸収媒質でSBSを発生させるには大きなエネルギー入射が必要になると考えられる。

実用上、1.064 μm 光のSBS応用にはDLAP結晶が望ましく、0.532 μm 波長のように吸収特性が同じ領域においてはどちらの結晶も適用できると考えられる。

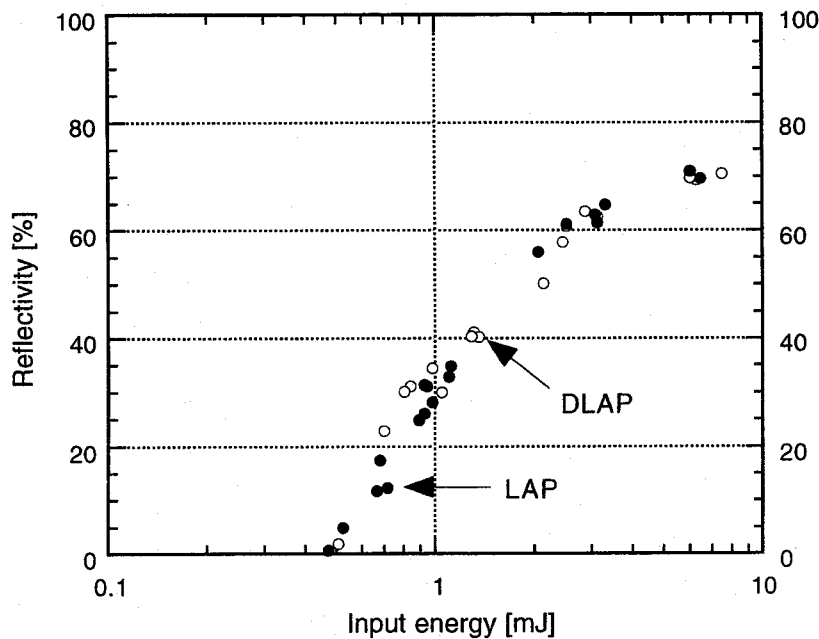


図5.7 0.532 μm 光に対するSBS反射率

5.4.4 繰り返しレーザーによるSBS反射特性

次に、繰り返しレーザーにおいても同様のSBS反射特性を示すことを確認した。光源はNd:YAGレーザー（Continuum, SI500）を用いた。波長は1.064 μm 、パルス幅は12-13ns、ビーム品質は回折限界の1.5倍である。平均出力は0-500mW（0-50mJ）まで変化させた。シングルショットのレーザーと同様の光学配置を用いたが、信号の検出にはフォトダイオード（EG&G, DT-110, rise time 10ns）とコンピュータによる取り込みを行った。測定結果を図5.8に示す。ここでの反射率は戻り光のデータから計算している。シングルショットの反射率との若干の相違は、補正や計算の際に生じた誤差と考えられる。いずれの結果においても、高入力時には反射率80%程度が得られることがわかる。反射防止膜によって入射面の反射ロスを少なくしてやれば、90%近くの反射率になると期待できる。また、反射率の飽和が見られないこと、シングルショットでの入力エネルギーを合わせて考えれば、繰り返しレーザーにおいて少なくとも1W程

度の平均入力までロスや損傷を発生しないで使用できると考えられる。

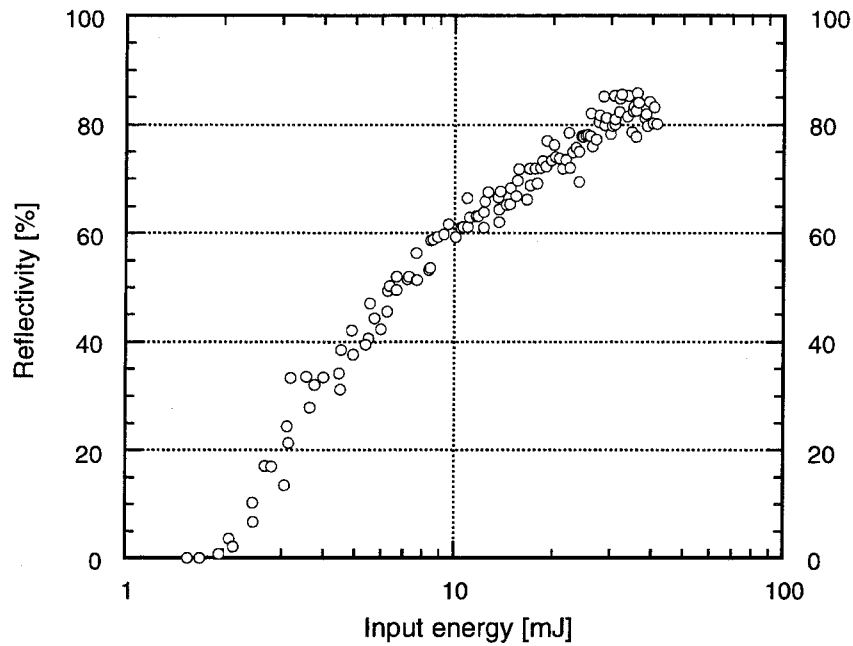


図5.8 繰り返し周波数10Hzのレーザーに対するDLAPからのSBS反射率

5.5 DLAP位相共役鏡による波面の再生

前節の結果より汎用のレーザーにおいてもDLAPから80%程度のSBS反射が生じることが確認できたので、ここでは繰り返しレーザーに対するSBS位相共役鏡の評価を行った。光源は5.3.3節と同一のものを使用している。図5.9に実験のレイアウトを示す。

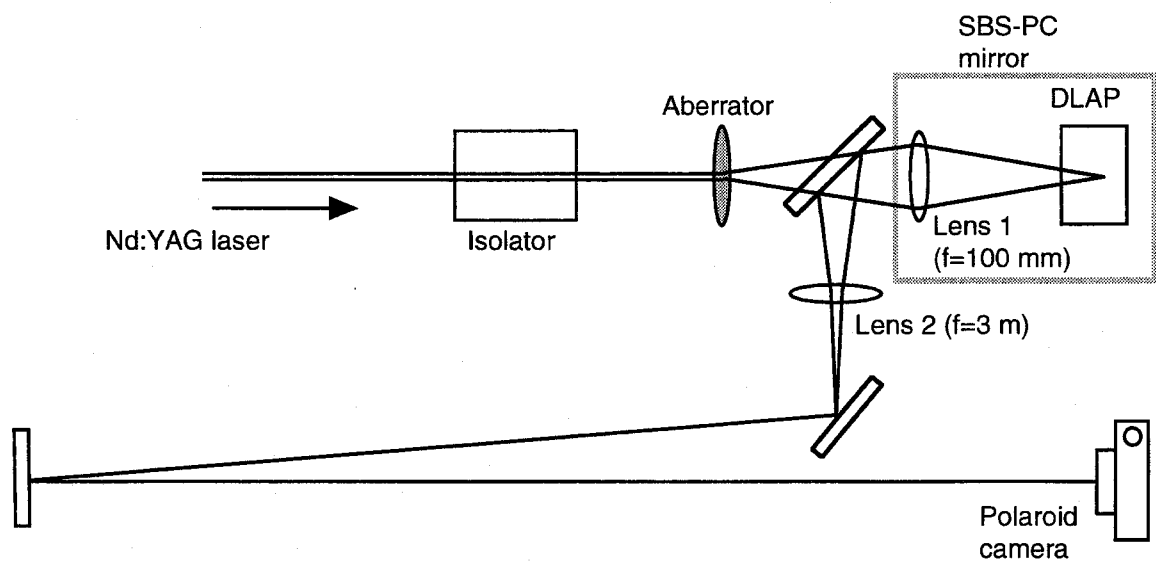


図5.9 波面再生実験の光学系

レーザー光は収差板（磨りガラス）を通過した後に6mradのビーム広がりをもつ。その後、通常のミラーまたはDLAP位相共役鏡によってビームを反射させる。位相共役の光は波面がそのまま逆向きに進むため、収差板からDLAPまでの距離だけでもどる（この場合、ガラス板で光を分岐させている）と元の波面にもどることになる。図5.9ではレンズ2の位置が、ちょうど収差板まで戻る距離に設定している。ここで長焦点のレンズに入射した光は、通常のビーム品質であればポラロイドカメラの位置で焦点を結ぶ。しかし、ビームが広がった状態でレンズに入射されると収差が強すぎるため、レンズで集光できなくなり、ポラロイドの位置で像を結ばなくなる。この現象を利用して、DLAP位相共役鏡の波面再生能力を評価した。

図5.10はポラロイドカメラで撮影したビーム断面である。図5.10Aは収差板のない状態で、通常の高反射ミラーから反射させた光を集光させた像である。スポットの直径は0.5mmで、これが波面補正を行う際の目安となる。像のスポットが2重になっているのは、ビームを分岐するときに用いたガラス板の表・裏2面の反射を分離できていないために生じている。図5.10Bは通常のミラーから反射させた光の像である。この場合、収差が強いためにビームが集光できていないことがはっきりとわかる。反対に、図5.10CはDLAP結晶から得られた反射光を集光させたもので、図5.10Aとほとんど同じ像が得られたことがわかる。ビームの露光時間は2分で、ビームの戻り位置のばらつきもほとんどないこともわかる。これにより、DLAPのSBS位相共役鏡が波面再生を行えたことがわかる。収差をもった入射光に対するSBS閾値は、通常のビームの場合に比べて高くなる。これは、ガウシアンビームの集光に比べて、スポットのサイズ、入射面での散乱、相互作用長などが大きく異なるからである。図5.10CはSBS閾値をわずかに越えた入力エネルギーの光に対して行った実験で、SBSが発生するまでにガウシアンビームに比べて約10倍のエネルギーを必要としている。これは、極端に波面を歪ませた実験なので、現実のレーザーはこまでのエネルギーを必要としないと考えられる。また、ビームスポットの直径を比較することで位相共役の忠実度^{注2}を大ざっぱに求めることができる。図5.10Cの場合、ビーム直径は0.53mmで忠実度は0.94となる。この一連の実験では0.7～1.0の忠実度が得られた。それゆえ、DLAPのSBS位相共役鏡は波面の歪んだビームの品質改善に用いることができ、上記の入射エネルギー領域では安定に動作することが確認できた。

^{注2} 入射波に対してどれだけ波面の再生ができたかを表すパラメータ。

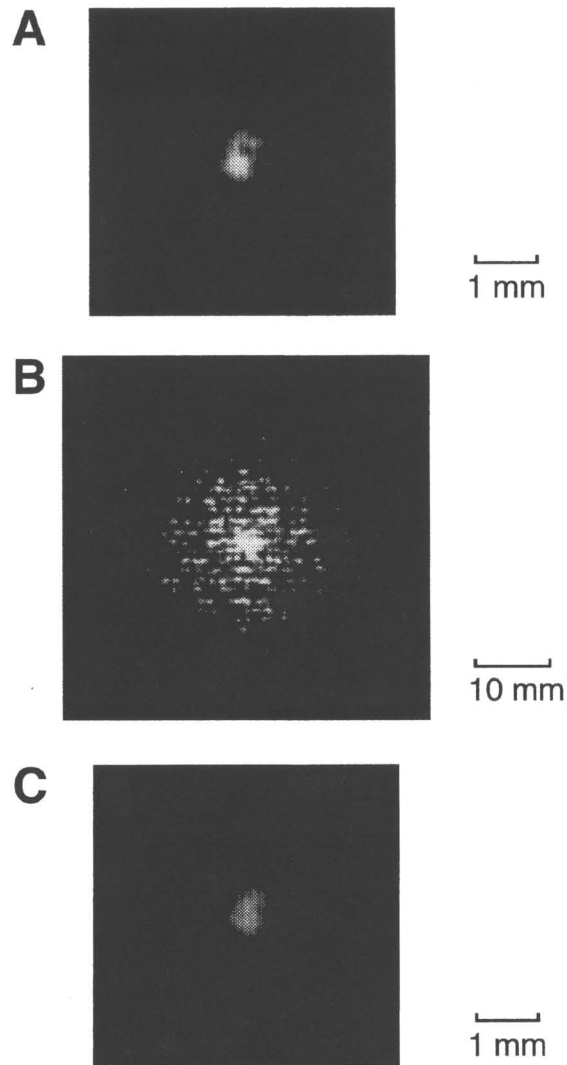


図5.10 DLAP位相共役鏡による波面再生．A：基準光，B：通常のミラーによる反射，C：再生波面．

5.6 まとめ

本章では有機イオン性結晶のDLAPの誘導Brillouin散乱の特性，位相共役鏡への検討を行った結果について述べてきた．以下に得られた主な結果を挙げる．

- ・ 有機イオン性結晶LAP，DLAPから誘導Brillouin散乱による入射光（ $1.064\mu\text{m}$ 光）の高反射，78%（DLAP），59%（LAP）を観測した．これらは熔融石英で損傷の入る入射パワー領域で使用できる．
- ・ LAPの結晶構造と測定した誘導散乱の閾値の関連性について検討し，材料開発の指針となる考察を与えた．
- ・ $0.532\mu\text{m}$ 光のSBS閾値を測定し，入射光の吸収により誘導Brillouin散乱の発生が大きく抑制されることを見出した．

- ・DLAPを10Hzの低繰り返しNd:YAGレーザーの波面再生に用い、磨りガラスで乱れた波面を70%以上の忠実度で元の光に再現することに成功した。

第6章

結論

本論文は、ホウ酸系結晶を用いて産業応用可能なコヒーレント紫外光源を構築することを目的として、材料開発から基礎物性の評価、光源の開発とレーザーによる材料加工までの広範囲にわたって検討した結果をまとめたものである。得られた成果を以下に要約する。

第2章ではYCOB結晶の育成、光学的・機械的な諸特性を調べた。さらに、Nd:YAGレーザー光の第3高調波（0.355 μm ）である近紫外光発生用結晶としての性能を明らかにした。以下に新しく得られた結果を述べる。

- ・b軸方向の種結晶を用い、育成条件を最適化することで、結晶のクラック発生、バブル混入の問題を解決し、直胴のYCOB単結晶育成に成功した。
- ・X線回折ピーク、Laue斑点により結晶軸方位を、クロスニコルによって誘電主軸方位を決定し、これらの軸関係と結晶外形との関係を明らかにした。
- ・レーザー損傷の評価を行い、以前に調べられたKDP、BBOなどの結晶と比べて損傷閾値が高いことがわかった。
- ・第3高調波発生に関する諸特性（位相整合角、実効非線形光学定数、角度許容幅、温度許容幅）を調べ、紫外光発生素子として有望なことを明らかにした。
- ・高繰り返しNd:YAGレーザー光の第3高調波を発生させ、従来用いられてきたKDPより波長変換特性が優れていることを示した。

第3章では、GdCOBとYCOBを任意に混ぜ合わせた新型結晶 $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ （GdYCOB）を使って、Nd:YAGレーザー光の第2、第3高調波を非臨界位相整合条件で発生させることを試みた。以下に得られた結果を簡単にまとめる。

- ・GdYCOBが固溶体として存在し、YCOBやGdCOBと同じように融液から育成できること、成長方向に対して組成が均一であることなどが明らかになった。
- ・干渉計を使って内部の屈折率分布を調べ、中央部に屈折率が異なるコア部が存在することを見出した。また、育成時の固液界面形状を変化させることでコア領域を抑制できるという方向性を明らかに

した。本研究では回転数の増加によって下に凸な界面形状を平坦に近づけ、コア領域を小さくできることがわかった。

- ・ $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{COB}$ は組成パラメータ x を変化させることで、位相整合角が変化し、 $x=0.28$ の結晶において y 軸 type-I 非臨界位相整合条件で Nd:YAG レーザーの第3高調波が発生することが明らかになった。
- ・ 非臨界位相整合条件で発生する第3高調波の諸特性（位相整合角、実効非線形光学定数、角度許容幅、温度許容幅、YCOB との出力の比較等）を調べ、YCOB よりも優れた結晶であることを明らかにした。
- ・ 第3高調波と同様に、type-II の第2高調波の位相整合角も組成パラメータ x によって変化し、 $x=0.275$ の結晶において非臨界位相整合で Nd:YAG レーザーの第2高調波が発生することがわかった。さらに、この結晶の第2高調波発生の位相整合特性（位相整合角、実効非線形光学定数、角度許容幅、温度許容幅等）を明らかにした。

第4章で得られた結果を次に挙げる。

- ・ CLBO のシングルショット内部レーザー損傷閾値を明らかにした。
 $29\text{GW}/\text{cm}^2 @ 1.064\mu\text{m}$
 $6.4\text{GW}/\text{cm}^2 @ 0.266\mu\text{m}$
- ・ CLBO のダメージ部では結晶の対称性、弱い結合方向を反映したパターンが観測された。また、損傷閾値は強い異方性を示すことがわかり、機械的強度や結晶構造と関連づけた考察を行った。
- ・ CLBO を用いて 4kHz の高繰り返し Nd:YAG レーザーから 1W（2 倍波からの変換効率 40%）の第4高調波を発生させ、波長変換の理論計算結果と比較した。これを元に、出力ビームの品質、損傷や熱発生による効率の飽和について検討した。BBO 結晶では、高出力領域において熱が原因と思われる変換効率の低下が確認できた。
- ・ 加工用レーザーシステムを構築し、アルミ箔やステンレス板、実際の半導体基板などに穴開け加工を施し、その実用性を評価した。

第5章ではレーザーのビーム品質を向上させることを目的に、有機イオン性結晶 DLAP の誘導 Brillouin 散乱位相共役鏡としての評価を行った。以下に得られた主な結果を挙げる。

- ・ 有機イオン性結晶 LAP, DLAP から誘導 Brillouin 散乱による入射光の高反射、78%（DLAP）、59%（LAP）を観測した。
- ・ 有機イオン性結晶 LAP, DLAP から誘導 Brillouin 散乱による入射光（ $1.064\mu\text{m}$ 光）の高反射、78%（DLAP）、59%（LAP）を観測した。これらは熔融石英で損傷の入る入射パワー領域で使用できる。
- ・ LAP の結晶構造と測定した誘導散乱の閾値の関連性について検討し、材料開発の指針となる考察を与えた。
- ・ $0.532\mu\text{m}$ 光の SBS 閾値を測定し、入射光の吸収により誘導 Brillouin 散乱の発生が大きく抑制されることを見出した。
- ・ DLAP を 10Hz の低繰り返し Nd:YAG レーザーの波面再生に用い、磨りガラスで乱れた波面を 70% 以上の忠実度で元の光に再現することに成功した。

本研究によって新しい近紫外光発生用結晶YCOBの特性が明らかになった他，これを応用した新型結晶GdYCOBを開発し，今後の産業用紫外レーザーの一候補として提案することができた．レーザー損傷閾値と結晶構造，結晶構造と誘導Brillouin散乱との関係について物理的な考察を与えた．また，CLBO結晶を用いて穴開け加工用レーザーを構築し，材料の加工を行った．他に，有機非線形光学結晶LAPを用いてレーザーの波面再生を行った．

これらの研究の中で，特に新結晶GdYCOBは今後の紫外レーザー産業に大きく貢献をするものと考えられる．

付録

本論文で用いた屈折率の分散式（Sellmeier方程式）を結晶ごとにまとめる．ただし，式中の λ の単位は μm である．

・ $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB)

Ref. F. Mougél, G. Aka, J. M. Benitez, A. Kahn-Harari, F. Salin, and D. Pelenc, Oral communication at CLEO/Europe-EQEC'98, 14-18 September, Glasgow, Scotland, EQEC Technical digest QME5, (1998).

$$n_x^2 = 2.7673 + \frac{0.02047}{\lambda^2 - 0.01863} - 0.00625\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.8730 + \frac{0.02259}{\lambda^2 - 0.01710} - 0.00921\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.9113 + \frac{0.02242}{\lambda^2 - 0.01873} - 0.01235\lambda^2.$$

・ $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB)

Ref. G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougél, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, and J. P. Damelet, J. Opt. Soc. Am. B, 14, 2238 (1997).

$$n_x^2 = 2.8065 + \frac{0.02347}{\lambda^2 - 0.01300} - 0.00356\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.8957 + \frac{0.02402}{\lambda^2 - 0.01395} - 0.01039\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.9222 + \frac{0.02471}{\lambda^2 - 0.01279} - 0.00820\lambda^2.$$

・ $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO)

Ref. N. Umemura and K. Kato, Appl. Optics, 36, 6794 (1997).

$$n_o^2 = 2.2145 + \frac{0.00890}{\lambda^2 - 0.02051} - 0.01413\lambda^2,$$

$$n_e^2 = 2.0588 + \frac{0.00866}{\lambda^2 - 0.01202} - 0.00607\lambda^2.$$

・ LiB_3O_5 (LBO)

Ref. K. Kato, IEEE J. Quantum Electron., 30, 2950 (1994).

$$n_x^2 = 2.4542 + \frac{0.01125}{\lambda^2 - 0.01135} - 0.01388\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.5390 + \frac{0.01277}{\lambda^2 - 0.01189} - 0.01849\lambda^2 + 4.3025 \times 10^{-5}\lambda^4 - 2.9131 \times 10^{-5}\lambda^6,$$

$$n_z^2 = 2.5865 + \frac{0.01310}{\lambda^2 - 0.01223} - 0.01862\lambda^2 + 4.5778 \times 10^{-5}\lambda^4 - 3.2526 \times 10^{-5}\lambda^6.$$

参考文献

第 1 章

- [1] T. H. Maiman, *Nature*, **187**, 493 (1960).
- [2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 118 (1961).
- [3] 佐々木孝友, *分光研究*, **45**, 45 (1996).
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).
- [5] V. G. Dimitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Second, Revised and Updated Edition, Vol. 64 of Springer Series in Optical Science (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [6] P. Becker, *Adv. Mater.*, **10**, 979 (1998).
- [7] C. Chen, B. Wu, A. Jiang, and G. You, *Sci. Sin. Ser. B* **28**, 235 (1985).
- [8] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, and S. Lin, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 616 (1989).
- [9] Y. Wu, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, and C. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2614 (1993).
- [10] L. Mei, Y. Wang, C. Chen, and B. Wu, *J. Appl. Phys.*, **74**, 7014 (1993).
- [11] C. Chen, B. Wu, Y. Wang, W. Zeng, and L. Yu, *Tech. Digest of QELS' 95, QWA7*, p.105 (1995).
- [12] T. Ukachi, R. J. Lane, W. R. Bosenberg, and C. L. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 980 (1990).
- [13] B. A. Richman, S. E. Bisson, R. Trebino, M. G. Mitchell, E. Sidick, and A. Jacobson, *Opt. Lett.* **22**, 1223 (1997).
- [14] 山口琴子：大阪大学工学部，卒業論文 (1994).
- [15] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, and T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L276 (1997).

第 2 章

- [1] 高田憲一, *NIKKEI NEW MATERIALS*, 6月5日号, 45 (1989).
- [2] 渡邊毅, 山村哲也, 高瀬英明, 宇加地孝志, *高分子加工*, **47**, 290 (1998).
- [3] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, and S. Lin, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 616 (1989).
- [4] 宮本晃男, 猪野久夫, 牧尾諭, 佐藤正純, 第59回応用物理学会学術講演会, 15p-YN-9, 1998.
- [5] 岩井真：大阪大学工学研究科，博士論文 (1997).
- [6] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, and T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L276 (1997).
- [7] F. Zernike and J. E. Midwinter, *Applied Nonlinear Optics* (John Wiley & Sons, New York, 1973).
- [8] A. Yariv, *Quantum Electronics*, third edition (John Wiley & Sons, New York, 1989).
- [9] A. Yariv 著, 多田邦雄, 神谷武志共訳, *光エレクトロニクスの基礎*, 丸善株式会社 (1988).
- [10] 山中千代衛 監著, *レーザー工学*, コロナ社 (1981).
- [11] 浅海勝征, 織戸敏弘, *OPTRONICS*, No.4, 179 (1992).
- [12] T. N. Khamaganova, V. K. Trunov, and B. F. Dzhurinski, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **36**, 484 (1991).
- [13] R. Norrestam, M. Nygren, and J.-O. Bovin, *Chem. Mater.*, **4**, 737 (1992).
- [14] 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.
- [15] G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, J. M. Benitez, F. Salin, and J. Godard, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 727 (1996).
- [16] B.-S. Lu, J. Wang, H.-F. Pan, and M. -H. Jiang, *J. Appl. Phys.*, **66**, 6052 (1989).
- [17] F. Mougél, G. Aka, A. Kahn-Harari, H. Hubert, J. M. Benitez, and D. Vivien, *Opt. Mater.*, **8**, 161 (1997).
- [18] D. Martrou, F. Mougél, K. Dardenne, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, and B. Viana, *OSA TOPS Vol. 19 Advanced Solid State Lasers 454* (1998).

- [19] B. H. T. Chai, J. M. Eichenholz, Q. Ye, D. A. Hammons, W. K. Jang, L. Shah, G. M. Luntz, and M. Richardson, OSA TOPS Vol. 19 Advanced Solid State Lasers, 56 (1998).
- [20] B. H. T. Chai, D. A. Hammons, J. M. Eichenholz, Q. Ye, W. K. Jang, L. Shah, G. M. Luntz, M. Richardson, and H. Qiu, OSA TOPS Vol. 19 Advanced Solid State Lasers 59 (1998).
- [21] A. B. Ilyukhin and B. F. Dzhurinskii, Russ. J. Inorg. Chem., 38, 847 (1993).
- [22] C. T. Chen, *Development of New Nonlinear Optical Crystals in Borate Series*, Harwood Academic Publishers, Switzerland (1993).
- [23] 佐々木孝友, 分光研究, 45, 45 (1996).
- [24] J. Czochralski, Z. Phys. Chem., 92, 219 (1918).
- [25] X線回折ハンドブック, 理学電機株式会社, 1998年.
- [26] カリティ新版X線回折要論, 松村源太郎訳, 株式会社アグネB.D. Cullity, 1980年初版
- [27] 近藤高志: 東京大学工学部, 博士論文 (1995).
- [28] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, S. M. G. Guthrie, B. J. McArdle, H. Morrison, D. Pugh, E. A. Shepherd, J. N. Sherwood, C. S. Yoon, R. Kashyap, B. K. Nayar, and K. I. White, J. Modern Optics, 35, 511 (1988).
- [29] Y. Furukawa, S. Makio, T. Miyai, T. Ando, and M. Sato, Proc. SPIE, 2700, 48 (1996).
- [30] F. Mougél, A. Kahn-Harari, G. Aka, and D. Pelenc, J. Mater. Chem., 8, 1619 (1998).
- [31] F. Mougél, G. Aka, J. M. Benitez, A. Kahn-Harari, F. Salin, and D. Pelenc, Oral communication at CLEO/Europe-EQEC'98, 14-18 September, Glasgow, Scotland, EQEC Technical digest QME5, (1998).
- [32] S. P. Velsko, M. Webb, L. Davis, and C. Huang, IEEE J. Quantum Electron., 27, 2182 (1991).
- [33] D. A. Roberts, IEEE J. Quantum Electron., 28, 2057 (1992).
- [34] K. Kato, IEEE J. Quantum Electron., 30, 2950 (1994).
- [35] R. C. Miller, Appl. Phys. Lett., 5, 17 (1964).
- [36] D. Eimerl, Ferroelectrics, 72, 95 (1987).
- [37] T. Ukachi, R. J. Lane, W. R. Bosenberg, and C. L. Tang, J. Opt. Soc. Am. B, 9, 1128 (1992).
- [38] K. Kato, IEEE J., 27, 1137 (1991).
- [39] B. Boulanger, J. P. Feve, G. Marnier, B. Menaert, X. Cabirol, P. Villeval, C. Bonnin, J. Opt. Soc. Am. B, 11, 750 (1994).

第3章

- [1] T. Ukachi, R. J. Lane, W. R. Bosenberg, and C. L. Tang, J. Opt. Soc. Am. B, 9, 1128 (1992).
- [2] R. Norrestam, M. Nygren, and J.-O. Bovin, Chem. Mater., 4, 737 (1992).
- [3] A. B. Ilyukhin and B. F. Dzhurinskii, Russ. J. Inorg. Chem., 38, 847 (1993).
- [4] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A 32, 751 (1976).
- [5] 近角聰信, 木越邦彦, 田沼静一, "改訂最新元素知識," 東京書籍, (1976).
- [6] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougél, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, and J. P. Damelet, J. Opt. Soc. Am. B, 14, 2238 (1997).
- [7] K. Kitamura, S. Kimura, Y. Miyazawa, Y. Mori, and O. Kamada, J. Cryst. Growth 62, 351 (1983).
- [8] 多田紘二, 龍見雅美, 住友電気, 125, 158 (1984).
- [9] 日本結晶成長学会, 結晶成長ハンドブック, 共立出版, (1995).
- [10] 浅海勝征, 織戸敏弘, OPTRONICS, No.4, 179 (1992).
- [11] K. Kato, IEEE J. Quantum Electron., 26, 1173 (1990).
- [12] K. Kato, IEEE J. Quantum Electron., 30, 2950 (1994).
- [13] S. P. Velsko, M. Webb, L. Davis, and C. Huang, IEEE J. Quantum Electron., 27, 2182 (1991).
- [14] D. Eimerl, Ferroelectrics, 72, 95 (1987).

第4章

- [1] レーザー熱加工研究会, 第45回 レーザー熱加工研究会論文集 (1998).
- [2] International Optoelectronics Exhibition '98, 出展社セミナー (1998).
- [3] Y. K. Yap: 大阪大学工学研究科, 博士論文 (1999).
- [4] A. Taguchi, A. Miyamoto, Y. Mori, S. Haramura, T. Inoue, K. Nishijima, Y. Kagebayashi, H. Sakai, Y. K. Yap, and T. Sasaki, OSA TOPS Vol. 10 Advanced Solid State Lasers, 1997, p.19.
- [5] 山口琴子: 大阪大学工学部, 卒業論文 (1994).
- [6] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai, Jpn. J. Appl. Phys., 34, L296 (1995).
- [7] Y. Furukawa, S. A. Markgraf, M. Sato, H. Yoshida, T. Sasaki, H. Fujita, T. Yamanaka, and S. Nakai, Appl. Phys. Lett., 65, 1480 (1994).
- [8] H. Nakatani, W. R. Bosenberg, L. K. Cheng, and C. L. Tang, Appl. Phys. Lett., 53, 2587 (1988).
- [9] L. J. Atherton, F. Rainer, J. J. De Yoreo, I. M. Thomas, N. Zaitseva, and F. De Marco, Proc. SPIE, 2114, 36 (1993).
- [10] Y. Furukawa, S. Makio, T. Miyai, T. Ando, and M. Sato, Proc. SPIE, 2700, 48 (1996).
- [11] W. L. Smith, Opt. Eng., 17, 489 (1978).
- [12] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, and S. Lin, J. Opt. Soc. Am. B 6, 616 (1989).
- [13] H. Takei, T. Suzuki, M. Mamiya, F. Sakai, M. Koike, Y. Mori, and T. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 36, 126 (1997).
- [14] A. Yariv, *Quantum Electronics*, third edition (John Wiley & Sons, New York, 1989).
- [15] G. D. Boyd and D. A. Kleinman, J. Appl. Phys., 39, 3597 (1968).
- [16] R. C. Eckardt, H. Masuda, Y. X. Fan, and R. L. Byer, IEEE J. Quantum Electron., 26, 922 (1990).

第5章

- [1] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, Second Completel Revised and Updated Edition, Vol. 1 of Springer Series in Optical Science (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [2] B. Ya. Zel'dovich, V. I. Popovichev, V. V. Ragulskii, and F. S. Faisullov, Sov. Phys. -JETP, 15, 109 (1972).
- [3] A. Yariv, IEEE J. Quantum Electron., 14, 650 (1978).
- [4] B. Ya. Zel'dovich, N. F. Pilipetsky, and V. V. Shkunov, *Principles of Phase Conjugation*, Vol. 42 of Springer Series in Optical Science (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [5] 吉田英次, 吉田国雄, レーザー研究, 22, 689 (1994).
- [6] A. Yokotani, T. Sasaki, K. Yoshida, and S. Nakai, Appl. Phys. Lett., 55, 2692 (1989).
- [7] H. Yoshida, M. Nakatsuka, H. Fujita, T. Sasaki, and K. Yoshida, Appl. Optics, 36, 7783 (1997).
- [8] A. Yariv, "*Quantum Electronics*," 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1988).
- [9] 山中千代衛 監著, レーザー工学 コロナ社 (1981).
- [10] 内田岱二郎 訳, プラズマ物理入門, 丸善株式会社 (1977).
- [11] 左貝潤一, 位相共役光学, 朝倉書店, (1990).
- [12] L. Brillouin, Ann. Phys., 17, 88 (1922).
- [13] R. Y. Chiao, C. H. Townes, and B. P. Stoicheff, Phys. Rev. Lett., 12, 592 (1964).
- [14] D. Xu, M. Jiang, and Z. Tan, Acta Chim. Sin. 41, 570 (1983).
- [15] 佐々木孝友, 中井貞雄, 日本結晶成長学会誌, 16, 34 (1989).
- [16] K. Aoki, K. Nagano, and Y. Iitaka, Acta Cryst. B, 27, 11 (1971).
- [17] G. W. Faris, L. E. Jusinski, and A. P. Hickman, J. Opt. Soc. Am. B, 10, 587 (1993).

謝辞

本研究は大阪大学工学研究科電気工学専攻電気材料・物性工学講座電気物性工学領域において行われたものであります。終始、ご指導およびご鞭撻を賜りました佐々木孝友教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本論文の作成にあたり、貴重な時間を割いて直接のご指導を賜りましたレーザー核融合研究センター山中龍彦教授、中塚正大教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、適切かつ有益なご指導、ご助言を賜りました森勇介助手、伊藤利道助教授に感謝の意を表します。

大学院在学中にご指導賜りました松浦虔士教授、熊谷貞俊教授、辻毅一郎教授、平尾孝教授、谷野哲三教授、黒田英三教授に感謝の意を表します。

本研究の推進にあたり、ご協力いただいたレーザー核融合研究センターの吉田英次技官、(株)光学技研の岡田幸勝氏、(株)ハイパー・フォトン・システムの松本有史氏に感謝申し上げます。

本研究の実験を遂行するにあたり、多大なご助力をいただきました、古屋博之氏、村瀬幸紀氏、山田逸成氏、小林泰輔氏(現日本鋼管(株))、神村共住氏、中尾日六士氏、山寄正隆氏に深く感謝いたします。

学位論文執筆の苦楽を共にした葉玉牽氏、部谷学氏、北條昌秀氏、全炯敏氏、莊司洋三氏に深く感謝いたします。

本研究の遂行に際し、ご助力いただきました周望龍博士、岩井真博士(現日本ガイシ(株))、小川哲也博士(現三菱電機(株))、宮本晃男博士(現日立金属(株))、八木弘雅博士(現三洋電機(株))、尾花隆博氏(現シャープ(株))、黒田育央氏(現関西電力(株))、稲垣勝人氏(現(株)島津製作所)、中島聡司氏(現シャープ(株))、西川英肖氏(現(株)サンケイコーポレーション)、山口琴子さん(現関西電力(株))、梅村信弘氏、藪崎純子さん、田口彰氏(現九州電力(株))、西島啓介氏(現シャープ(株))、原村章司氏(現三菱電機(株))、松原未央氏(現大阪ガス(株))、岡本光央氏、影林由郎氏、小島哲夫氏、胡章貴氏、安達宏昭氏(現日本ガイシ(株))、井上輝哉氏(現キャノン(株))、園部裕之氏(現三菱重工業(株))、青山俊洋氏、貴田真二郎氏、高場芳朗氏、高橋義典氏、中井一人氏、東山哲治氏、三上祐史氏、矢野雅一氏、和田由宇子さん、伊賀大介氏、岩井敬氏、澤田浩明氏、山岡正拓氏、酒井博氏(浜松ホトニクス(株))、山寄一郎氏(シャープ(株))に感謝いたします。

研究に際し、ご助力、ご助言をいただきました大阪大学工学部電気系諸先生方に感謝の意を表します。

研究遂行や論文作成に際し、ご協力いただきました秘書の白井宏子さん、粕川久美子さんをはじめ、電気物性工学講座諸氏に感謝します。

最後に両親、祖母、兄弟に厚く御礼申し上げます。

1999年1月

吉村 政志

吉村政志

研究業績リスト

学術論文

- [1] M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, H. Yoshida, and M. Nakatsuka, "Efficient stimulated Brillouin scattering in the organic crystal deuterated L-arginine phosphate monohydrate," J. Opt. Soc. Am. B, **15**, 446 (1998).
- [2] M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, and T. Sasaki, "Noncritically phase-matched frequency conversion in $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal," to be published in Opt. Lett.
- [3] M. Yoshimura, T. Kamimura, K. Murase, Y. Mori, H. Yoshida, M. Nakatsuka, and T. Sasaki, "Bulk laser damage in $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal and its dependence on crystal structure," to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- [4] M. Yoshimura, H. Furuya, I. Yamada, K. Murase, H. Nakao, M. Yamazaki, Y. Mori, and T. Sasaki, "Noncritically phase-matched frequency conversion in $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal: Second harmonic generation of a Nd:YAG laser," submitted to Opt. Lett.
- [5] 吉村政志, 古屋博之, 山田逸成, 村瀬幸紀, 中尾日六士, 山寄正隆, 森勇介, 佐々木孝友, " $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{COB}$ 結晶を用いた非臨界位相整合条件での緑色, 紫外光発生," レーザー研究, 投稿中.
- [6] 吉田英次, 藤田尚徳, 中塚正大, 吉村政志, 佐々木孝友, 吉田国雄, "有機結晶LAP位相共役鏡による固体レーザーの高性能化," レーザー研究, **25**, 232 (1997).
- [7] H. Furuya, M. Yoshimura, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, and T. Sasaki, "Crystal growth and characterization of $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal," to be published in J. Crystal Growth.
- [8] 古屋博之, 吉村政志, 山田逸成, 中尾日六士, 森勇介, 佐々木孝友, "複屈折率制御可能な新しい非線形光学結晶 GdYCOB 結晶の開発," 日本結晶成長学会誌, **25**, 193 (1998).

Proceedings

- [1] M. Yoshimura, H. Yoshida, H. Adachi, Y. Mori, M. Nakatsuka, and T. Sasaki, "Effective solid-state stimulated Brillouin scattering mirror by organic crystals LAP, DLAP," OSA TOPS Vol. 10 Advanced Solid State Lasers, 356 (1997).
- [2] M. Yoshimura, T. Kobayashi, H. Furuya, K. Murase, Y. Mori, and T. Sasaki, "Crystal growth and optical properties of yttrium calcium oxyborate $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$," OSA TOPS Vol. 19 Advanced Solid State Lasers, 561 (1998).

- [3] M. Yoshimura, T. Kamimura, K. Murase, T. Inoue, Y. Mori, T. Sasaki, H. Yoshida, and M. Nakatsuka, "Investigation of bulk laser damage in $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal," Proc. SPIE **3244**, 106 (1998).
- [4] M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kobayashi, K. Murase, I. Yamada, Y. Mori, and T. Sasaki, "Noncritically phase-matched frequency conversion in $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal," Proc. SPIE **3556**, 210 (1998).
- [5] M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, "New nonlinear optical crystals CLBO and YCOB for UV generation," to be published in Proc. SPIE "XVI International Conference on Coherent and Nonlinear Optics".
- [6] M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kobayashi, K. Murase, I. Yamada, Y. Mori, and T. Sasaki, "A nonlinear optical crystal for near ultra-violet generation: gadolinium yttrium calcium oxyborate $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$," to be published in Proc. SPIE "Third Annual International Conference on Solid State Lasers for Application to Inertial Confinement Fusion: 1998".
- [7] T. Kobayashi, H. Furuya, M. Yoshimura, H. Sakai, Y. Mori, T. Sasaki, and S. Nakai, "Crystal growth and optical characterization of yttrium calcium oxyborate," Proc. of Int. Symp. on Laser and Nonlinear Optical Materials, 317 (1997).

その他の学術論文, 報告書等

- [1] 吉村政志, 古屋博之, 小林泰輔, 酒井博, 森勇介, 佐々木孝友, "希土類・カルシウム・オキシボレート結晶 $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (Re=Y or Gd)の育成と非線形光学特性," 信学技報, **LQE 97-75**, 47 (1997).
- [2] Y. Mori, T. Sasaki, T. Obana, M. Yoshimura, N. Ohnishi, and T. Fukuda, "Growth of KLN fiber crystals and its application for blue-violet light generation," Opt. Rev., **1**, 241 (1994).
- [3] T. Sasaki, Y. Mori, T. Obana, M. Yoshimura, N. Ohnishi, and T. Fukuda, "Generation of blue light by using potassium lithium niobate crystal," Nonlinear Optics, **14**, 291 (1995).
- [4] 吉田英次, 藤田尚徳, 中塚正大, 吉村政志, 佐々木孝友, "LAP結晶によるSBS位相共役鏡を用いた固体レーザーの高性能化," レーザー学会研究会報告, **RTM 96-30**, 35 (1996).
- [5] T. Kamimura, M. Yoshimura, T. Inoue, Y. Mori, T. Sasaki, H. Yoshida, M. Nakatsuka, K. Yoshida, K. Deki, and M. Horiguchi, "Improvement of laser-induced surface damage in $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal by ion etching," Proc. SPIE **3244**, 400 (1998).
- [6] 緑川克美, 中田芳樹, 藤田雅之, 伊沢孝男, 斎藤徳人, 小山二三夫, 吉村政志, 森勇介, 山川考一, 猿倉信彦, 玉木裕介, 迫田和彰, "CLEO/IQEC'98 報告 (担当; 波長変換素子)," レーザー研究, **26**, 631 (1998).
- [7] Z. Hu, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y. K. Yap, Y. Mori, and T. Sasaki, "A new nonlinear optical borate crystal $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (KAB)," Jpn. J. Appl. Phys., **37**, L1093 (1998).
- [8] T. Kamimura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, and K. Yoshida, "The effect of rf plasma etching on surface damage in $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal," submitted to Jpn. J. Appl. Phys.

国際学会発表（著者登壇分）

- [1] M. Yoshimura, H. Yoshida, H. Adachi, Y. Mori, and T. Sasaki, "Efficient stimulated Brillouin scattering in organic crystal DLAP," Third International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO'3), December 1996, Florida, USA.
- [2] M. Yoshimura, H. Yoshida, H. Adachi, Y. Mori, M. Nakatsuka, and T. Sasaki, "Effective solid-state stimulated Brillouin scattering mirror by organic crystals LAP, DLAP," Advanced Solid-State Lasers Topical Meeting (ASSL'97), January 1997, Orlando, USA.
- [3] M. Yoshimura, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, and T. Sasaki, "Crystal growth & optical characterization of rare-earth calcium oxyborate as nonlinear optical material," The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/Pacific Rim'97), July 1997, Chiba, Japan.
- [4] M. Yoshimura, T. Kamimura, K. Murase, T. Inoue, Y. Mori, and T. Sasaki, "Investigation of bulk laser damage in $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal," 29th Annual Boulder Damage Symposium, October 1997, Colorado, USA.
- [5] M. Yoshimura, T. Kobayashi, H. Furuya, H. Sakai, Y. Mori, and T. Sasaki, "Crystal growth and optical properties of yttrium calcium oxyborate $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$," Advanced Solid-State Lasers Topical Meeting (ASSL'98), February 1998, Idaho, USA.
- [6] M. Yoshimura, T. Kobayashi, H. Furuya, K. Murase, Y. Mori, and T. Sasaki, "Nonlinear optical crystal $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ for higher harmonic generation of a Nd:YAG laser radiation," International Workshop on Current Topics of Laser Technology, March 1998, Kobe, Japan.
- [7] M. Yoshimura, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki, "Yttrium calcium oxyborate $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ for blue and UV generation," Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO'98), May 1998, San Francisco, USA.
- [8] M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki (invited), "Recent advances in GdCOB and YCOB NLO crystals," International Symposium on Lasers, Optoelectronics, and Microphotonics (Photonics China), September 1998, Beijing, China.
- [9] M. Yoshimura, H. Furuya, K. Murase, I. Yamada, H. Nakao, Y. Mori, and T. Sasaki, "Noncritically phase-matched ultra-violet generation in $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$," Advanced Solid-State Lasers Topical Meeting (ASSL'99), January 1999, Boston, USA (scheduled).
- [10] M. Yoshimura, K. Murase, T. Kamimura, K. Nakai, Y. K. Yap, Y. Mori, T. Sasaki, Y. Matsumoto, and Y. Okada, "All-solid-state ultra-violet laser and its application for materials processing," Advanced Solid-State Lasers Topical Meeting (ASSL'99), January 1999, Boston, USA (scheduled).
- [11] M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki (invited), "Recent advances of YCOB family nonlinear optical crystals," The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/Pacific Rim'99), August 1999, Seoul, Korea (scheduled).

