



Title	新規有機非線形光学結晶の育成と第2高調波発生素子への応用
Author(s)	峯本, 尚
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40463
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	みね もと 尚 ^{ひまし}
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 6 2 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 5 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	新規有機非線形光学結晶の育成と第 2 高調波発生素子への応用
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中塚 正大 (副査) 教 授 佐々木孝友 教 授 井澤 靖和 教 授 三間 罔興 教 授 桂 正宏 教 授 権田 俊一 教 授 中井 貞夫 教 授 西原 功修 教 授 西川 雅弘 教 授 岡田 成文 教 授 青木 亮三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は新規有機非線形光学結晶、4-ニトロフェノールナトリウム・2水和物 (NPNa)、4-ニトロフェノールナトリウム・2重水和物 (DNPNa)、およびイミノジアセトニトリル (IDAN) の結晶育成、非線形光学特性の評価およびそれを用いた第 2 高調波発生 (SHG) 素子に関する研究についてまとめたものである。以下に、各章の概要を記す。

第 1 章は序論であり、有機非線形光学材料と SHG 素子の重要性を示すとともに、材料および素子開発の動向を概観し、本研究の意義と目的を明らかにしている。

第 2 章では新しい材料探索および材料合成に関して述べている。紫外光発生用と緑色・青色光発生用非線形光学材料を分離して考え、主に有機イオン結晶を用いた非線形光学材料の探索、材料合成の方針を示している。紫外光用材料としては IDAN が、また緑色・青色光用材料では NPNa が粉末 SHG 性能および結晶性に優れる事を明らかにしている。

第 3 章では IDAN および NPNa の結晶育成および結晶構造解析を行っている。IDAN 結晶では非線形分子分極の有効な方向への分子の配列を明らかにし、一方 NPNa の結晶育成において良好な外形と透明な結晶の育成可能性を示している。NPNa 中の結晶水を重水で置換する方法を新たに確立し、新規有機非線形光学材料 DNPNa 結晶の育成に成功した事を示している。

第 4 章では、基本特性である線形・非線形光学特性、機械的、熱的性質を詳細に調べている。IDAN の吸収端波長、誘電主軸、屈折率波長分散、有効非線形光学定数、融点、ビッカース硬度、熱伝導率の測定などを行っている。

第 5 章では Nd:YVO₄ レーザーを用い第 2 高調波発生実験を実施し、NPNa および DNPNa 結晶で有機イオン結晶を用いた内部共振器型 SHG を初めて実現し、その結果を述べている。さらに、レーザー共振器を用いて結晶の基本波損失を測定する方法を提案し、主な損失が結晶のバルクの性質、特に分子振動の高次モードによる光吸収と結晶欠陥による散乱による事を明らかにしている。

第 6 章では内部共振器型第 2 高調波発生の解析を行い、共振器内光損失と共振器内基本波パワーおよび第 2 高調波パワーの関係を定量的に導く事に成功している。第 2 高調波パワーの結晶厚み依存性を解析し、パワー低下原因への

基本波損失とウォークオフの影響を明らかにしている。

第7章では有機非線形光学結晶を用いた高効率内部共振器型第2高調波発生の可能性を検討している。非線形光学材料の吸収損失を材料合成前に予め予測する方法を新たに提案している。その方法により基本波波長で吸収損失の少ない分子骨格を決定している。代表的な無機結晶 KTP 以上の変換効率での小型素子の実現条件を示している。

第8章は結論で、第2章から第7章までの研究成果を総括し、本研究で得られた結論と将来の展望について総括している。

論文審査の結果の要旨

レーザー光の短波長化は光技術の産業応用研究の主たる動向の一つである。有機非線形光学結晶は無機結晶に比べ、大きな非線形光学定数を持つが、第2高調波 (SHG) 変換効率 (特に内部共振器形 SHG で) は小さいのが現状であった。本論文は新規有機非線形光学結晶の結晶育成、非線形光学特性の評価、および SHG 素子に関する研究についてまとめたものであり、以下に本研究の成果を総括して示す。

- (1) 有機分子間にイオン結合性を導入している有機イオン結晶が、従来のファンデルワールス結合や水素結合を持った分子結晶に比べ、結晶育成の容易性、加工性、熱伝導特性に優れるとの予測のもと、種々の有機イオン結晶を合成し、その粉末 SHG 性能を評価している。緑色光発生用有機非線形光学材料として4-ニトロフェノールナトリウム・2水和物 (NPNa) が、また紫外光発生用 SHG 材料としては、分子結晶ではあるが、新規有機非線形結晶イミノジアセトニトリル (IDAN) が優れた粉末 SHG 特性を示す事を明らかにしている。
- (2) IDAN および NPNa, DNPNa の結晶育成条件を検討し、紫外光用分子結晶 IDAN は板状結晶としては透明性の良好な結晶を育成可能であり、結晶内で分子の非線形分極を有効に利用できる配向方向に分子が配列していることを明らかにしている。

有機イオン結晶 NPNa は分子間イオン結合性を反映して結晶育成が非常に容易である事を示している。この結晶は、分子の配向方向の制御により、非常に大きな非線形光学特性が期待できる事を示している。波長1064 nm での基本波光吸収の低減のため、結晶水を重水で置換し、置換率が96%に達する DNPNa 結晶の育成に初めて成功している。

- (3) 紫外光用結晶 IDAN は吸収端波長が230 nm と短波長で、有効非線形光学定数は代表的な紫外光用結晶 KDP (KH_2PO_4) の1.7倍、かつ角度許容幅も1.2倍であり、有望な紫外光発生用 SHG 材料となる可能性がある事を示している。

緑色光用結晶 NPNa, DNPNa は吸収端波長が515 nm であり、有効非線形光学定数はそれぞれ5.0 pm/V と5.5 pm/V で、KTP (KTiOPO_4) 結晶の1.2~1.3倍の有効非線形光学定数を有し、大きな温度許容幅 (3.2, 2.8°C・cm) を持つ事を明らかにしている。さらに、NPNa 結晶のビッカース硬度 (34) および熱伝導率 ($0.63 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) が通常の分子結晶の2~3倍で、当初の予測通り、結晶育成容易性、結晶加工性、熱伝導性に優れる事を明らかにしている。

- (4) 半導体レーザー励起 Nd:YVO₄ レーザーを作製し、NPNa, DNPNa 結晶内部共振器型 SHG を実現している。DNPNa 結晶を用い、基本波損失の低減化と SHG の最適化で、有機非線形結晶を用いた SHG としては、従来の報告の中で最高の4.4 mW の連続第2高調波パワーを得ることに成功している。
- (5) 従来困難であった SHG 素子の光損失計測法として、光共振器内の基本波パワー値評価で素子の光損失評価が可能である事を提案している。DNPNa 結晶を用いた SHG 素子の基本波損失は、結晶のバルクの性質 (結晶分子の分子振動の高次モードによる光吸収と結晶内部欠陥による光散乱) が主要因であることを初めて示し、DNPNa の基本波損失は0.15 dB/cm および NPNa のそれは1.3 dB/cm である事を明らかにしている。
- (6) 第2高調波パワーの結晶厚み依存性を解析する事に成功している。DNPNa 結晶では第2高調波パワーの結晶厚

み依存性は結晶の基本波損失とワークオフにより説明できる事を示している。上記の解析結果は、SHG 素子として他の結晶を用いた実験結果とも一致し、解析方法の妥当性を確認している。

- (7) 有機光学結晶の基本波損失の主要因である光吸収を予測する方法を新たに提案している。結晶の構成分子と類似骨格、あるいは同一置換基を持つ液体試料の光吸収測定により、結晶材料の損失が予測可能である。この方法で得られた NPNa および DNPNa 結晶の基本波損失は、係数 2 の誤差範囲内で実測値と一致する事を示している。

ベンゼン環結合置換基の波長1064 nm での光吸収の大きさは $\text{Cl} < \text{NO}_2 < \text{CH}_3 = \text{OCH}_3 < \text{OC}_2\text{H}_5 < \text{NH}_2$ の順に大きくなり、置換基効果が非常に大きい事を示している。波長依存性をも検討し、基本波波長が短いほうが内部共振器型 SHG の高効率化が期待出来る事を示している。

- (8) 各種材料の損失予想値をもとに、内部共振器型 SHG の変換効率を求め、有機結晶を用いた高効率内部共振器型 SHG の可能性を検討し、実現条件を定量的に明らかにしている。

以上のように本論文は、高効率波長変換に関して、有機分子にイオン結合性を導入する発案から有機結晶を設計、育成、試験し、新規な有機非線形光学結晶の実現に成功している。応用例とした SHG 素子では、従来の報告では最高の連続緑色第 2 高調波パワーを得ている。これらの解析結果はレーザー工学において物理的、工学的に新しい知見を与え、研究の将来動向に方向性を示しており、これらの成果はレーザー工学、電磁エネルギー工学に寄与するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。