The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	希土類・カルシウム・オキシボレート結晶の育成と応用に関する研究
Author(s)	中尾, 日六士
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43445
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、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

【71】

氏　　名	中尾日六士（なかお ひろし）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　17044　号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科電気工学専攻
学位論文名	**希土類・カルシウム・オキシボレート結晶の育成と応用に関する研究**
論文審査委員	（主査） 教　授　佐々木孝友 （副査） 教　授　熊谷　貞俊　　教　授　辻　毅一郎　　教　授　伊藤　利道 教　授　平尾　　孝　　教　授　山中　龍彦　　教　授　中塚　正大 教　授　斗内　政吉

論文内容の要旨

本論文では、筆者が大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻と堺化学工業株式会社中央研究所において実施した、希土類・カルシウム・オキシボレート結晶の育成とその産業応用として目指した紫外光発生用光学素子および弾性表面波素子に関する研究成果をまとめたものである。論文は、以下の5章から構成される。

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、本研究で取り上げる希土類・カルシウム・オキシボレート結晶：（ReCOB）（Reは希土類元素）の育成についてまとめた。希土類サイトが単成分系であるYCOB、GdCOB、NdCOB、DyCOB結晶、および、2成分系結晶であるGdYCOB、LaGdCOB、LuYCOBをチョクラルスキー法にて育成し、その評価を行った。特にGdYCOB結晶については、結晶中のGdの組成変動と結晶育成条件との関係、目的組成の結晶育成に必要なGdCOB-YCOB系の相図を明らかにし、さらに新たな置換型結晶の探索について述べた。

第3章では、GdとYの固溶比率により複屈折を制御できるGdYCOB結晶による非臨界位相整合条件下での青色光（430nm）および近紫外光（355nm）の発生について述べた。また、高出力な近紫外光の発生を行った際、発生した光により光損傷と結晶の自己加熱による位相不整合が生じ、近紫外レーザー出力が飽和することが分かった。さらにその改善方法に関する知見についてまとめた。特に、光損傷は結晶中の欠陥と関係があると考え、電子スピン共鳴（ESR）を用いて結晶の育成条件と欠陥との関係について検討した。

第4章では、ReCOB結晶の弾性表面波素子用圧電材料としての可能性について述べた。本結晶系について、同種の報告はなく本報告が初めてである。具体的には、希土類元素の異なった単成分系結晶（YCOB、GdCOB、NdCOB、DyCOB）のX,Y,Z面カット基板上に櫛形電極を形成することにより弾性表面波フィルタを作製し、その特性を評価した。

第5章では、研究全体の統括を行い、結論とした。

論文審査の結果の要旨

希土類・カルシウム・オキシボレート結晶は、結晶構造に対称中心がなく、非水溶性で水晶とほぼ同等の機械的特

性を有するため、赤外の固体レーザーを紫外光に変換する波長変換用非線形光学結晶として注目され、実用化を目指した研究が行われている。また、本結晶系は圧電性も有するため、弾性表面波素子としての応用も期待できる。

本論文は、希土類・カルシウム・オキシボレート結晶の育成とその波長変換特性の向上、および弾性表面波特性を明らかにすることを目的として行った研究成果をまとめている。新しい知見を以下に要約する。

(1)希土類サイトが単成分系の結晶の育成を試み、GdCOB および YCOB 結晶に加えて、これまで育成されていなかった NdCOB および DyCOB 結晶の育成に成功している。また、それらの透過スペクトルおよび融点を測定している。

(2)希土類サイトが 2 成分系の結晶の育成を試み、$Gd_xY_{1-x}COB$ 結晶に加えて、新たに $La_xGd_{1-x}COB$ 結晶および $Lu_xY_{1-x}COB$ 結晶を育成に成功しており、それらの透過スペクトルおよび波長変換特性を測定している。また、$Gd_xY_{1-x}COB$ 結晶については、結晶中の Gd の組成変動と育成条件との関係および結晶の相図を明らかにしている。

(3)$Gd_xY_{1-x}COB$ 結晶を用いて、非臨界位相整合条件下での青色光（430nm）および近紫外光（355nm）を発生させるとともに、高出力な紫外光発生時に観測される出力低下の原因が発生した紫外光による結晶の自己加熱による位相不整合と光損傷によるものであることを明らかにしている。さらに、結晶の自己加熱による位相不整合は Gd 濃度勾配の大きな $Gd_xY_{1-x}COB$ 結晶を用いることで低減することができ、光損傷は結晶の加熱により低減できることを明らかにしている。またその結果、従来用いられているリチウムボレート（LBO）結晶と同等の出力が得られることを明らかにしている。

(4)光損傷は結晶中の酸素欠陥と関係があることを明らかにするとともに、酸素欠陥を低減する方法として大気中で結晶育成すること、または原料作製プロセスを改善することにより、光損傷のしきい値を従来の方法に比べて約 3 倍程度向上させることに成功している。

(5)希土類・カルシウム・オキシボレート結晶の圧電性に着目し、単成分系結晶（YCOB、GdCOB、NdCOB、DyCOB）について弾性表面波特性の評価を行い、特に NdCOB 結晶は現在使われている $LiTaO_3$結晶と競合し得る特性を有していることを明らかにしている。

以上のように、本論文は種々の希土類・カルシウム・オキシボレート結晶を育成しその諸物性を明らかにし、紫外光発生用光学素子としての実用化を考える上で重要な高出力化時の問題点の原因と具体的な解決法を与えている。本研究の成果によって、この結晶はレーザーメーカーから注目され、既に低出力領域においては、新しい全固体紫外光源として製品化済みであり、さらなる高出力化へ向けての開発が進んでいる。また、初めて希土類・カルシウム・オキシボレート結晶の弾性表面波素子への応用を考え、その特性を明らかにしており、本研究の成果は非線形光学だけでなく弾性表面波工学の発展にも貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。