

## レーザー波長変換用非線形光学材料



研究ノート

佐々木 孝 友\*

## 1. ま え が き

非線形光学材料を用い、2倍、3倍、4倍の周波数を持つ高調波光を出すことにより、実質的にレーザー波長領域を拡大することができる。一般にレーザーを発振器として見た場合短波長領域になるほど、自然放出、誘導放出現象が起こりやすいため、得られる空間パターンがよくない、ノイズ光とシグナル光との比(S/N比)が大きくとれない等の問題点を有している。これに対し赤外領域でのレーザーはこれ等の問題点がほとんどなく、安定なレーザー発振光を得ることができる。従って高い効率で波長変換を行うことができれば、実用上紫外光を得るための有効な手段となり得る。非線形光学結晶はレーザーの出現と共にその開発が進められ、今日に至るまで各種の材料が見い出されてきた。

最近になってX線リソグラフィ、光化学反応、レーザー医用、加工、レーザー核融合等多くの分野で強力な可視ないし紫外光線が必要となってきた。そしてこれ等用途のために高出力レーザー波長変換材料が開発されている。一方こうした高出力レーザーに対して光情報処理、光計測分野または、いわゆるオプトエレクトロニクスといわれる分野において、小型軽量かつ長寿命を有する可視、紫外光の発生装置が強く求められるようになってきている。従来の比較的短寿命でかつ大型の気体放電型レーザーに取って代り、半導体レーザーで固体レーザーを励起発振させ、この光を非線形光学材料で波長変換、可視ないしは紫外光を得ようとするものでこの動きは将来の工業化に向け大きく進展するものと思われる。ここでは、これ等最近話題に

なっている非線形光学材料について、筆者の仕事も交えて以下に紹介する。

## 2. 高出力レーザー用非線形光学材料

高出力レーザーの波長変換を行う場合は、対象とするレーザーのエネルギーが大きくなるため、使用する結晶も大きなものが必要となる。その最も著しいものがレーザー核融合用波長変換素子である。現在開発されている核融合用レーザー装置、たとえば大阪大学レーザー核融合研究センターのガラスレーザー「激光XII号」では、ビーム数12本、ビーム口径35cm、レーザーパワー密度 $2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ にも達する<sup>1)</sup>。このような装置の波長変換には極めて大型の、しかも耐レーザー損傷性の高い結晶が必要となる。レーザーパルスの繰返しは今のところ問題にならない位ゆっくりである。

一方X線リソグラフィ、レーザー加工、医用等の分野では、むしろ高繰返し、高エネルギー(1秒間に10パルス以上、平均出力数10W~1KW)を対象とする。従って熱に強い、丈夫な、しかも変換効率の高い材料が要求される。

2-1 レーザー核融合用大型結晶<sup>2),3)</sup>

レーザー核融合の最近の実験結果によると短波長レーザーほどターゲットへの高吸収率が示されており、強力な短波長光が強く要求されるようになってきている。大出力ガラスレーザーを用い、KDP単結晶による波長変換により短波長光を高効率で得ることができる。KDP結晶が用いられる理由として、(1)大型単結晶を育成することができる、(2)入射レーザーパワーが $1 \sim 3 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ の領域で高い変換効率を得られる(3) $1.3 \mu\text{m}$ から $0.2 \mu\text{m}$ に至る広い波長範囲で使用が可能、(4)レーザー耐損傷性が高い、等の条件が上げられる。一方結晶が水溶性である、温

\*佐々木孝友(Takatomo SASAKI), 大阪大学工学部, 電気工学科, 助教授, 工学博士, レーザー工学

度変化に対し割れやすい、等の問題点もあり使用時には屈折率整合液を満したセルに入れ用いる。

KDP結晶は水溶液から育成される。一般に大型結晶になるほど高速成長が難かしくなり、断面10cmを超えるとc軸の平均成長率は1~2mm/dayといわれている。図1のKDP結晶は筆者等のもとで育成されたもので右端の結晶は断面26cm×26cm、高さ50cmの結晶で約4ヵ月間で育成(高さ方向の平均成長率4mm/day)したものである。金属イオンを微量添加する方法を用いることにより育成を早めることに成功した。

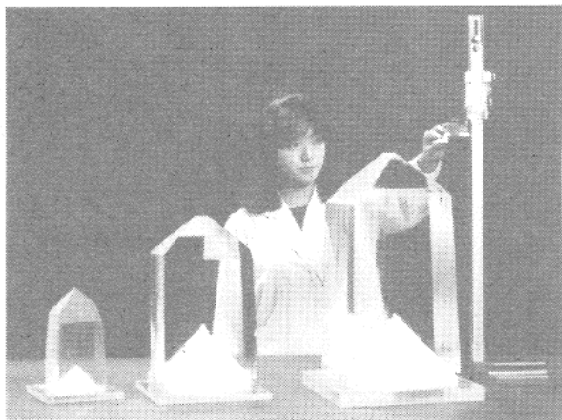


図1 レーザー核融合用大型KDP単結晶  
(右端: 断面26cm×26cm×高さ50cm)

KDP結晶の耐レーザー損傷閾値は、パルス幅1ns、1 $\mu$ m波長のレーザー光に対し通常5~9J/cm<sup>2</sup>と報告されていた。筆者等の最近の研究の結果、育成中に溶液内に発生したバクテリアやその残骸及びその他諸々の有機不純物が結晶内に取り込まれ、これがレーザー光の吸収中心となり、レーザー損傷を生じさせていることが判明した。育成中に紫外線ランプを照射、同時に酸化剤を添加し、photo-chemical reactionを用いて有機物を分解、炭酸ガスにすることにより不純物を除去した結果、レーザー損傷閾値を2倍以上(20J/cm<sup>2</sup>)に上昇できた。この技術はKDPのみならず水溶性結晶一般に適用できるもので耐レーザー損傷性向上に有効な技術である<sup>4),5)</sup>

図2は育成した結晶を加工、セルに入れ「激光XII号」に導入、三倍高調波(波長0.35 $\mu$ m)発生実験を行い得られた紫外光パターンを示す。

変換効率として60%以上が得られている。

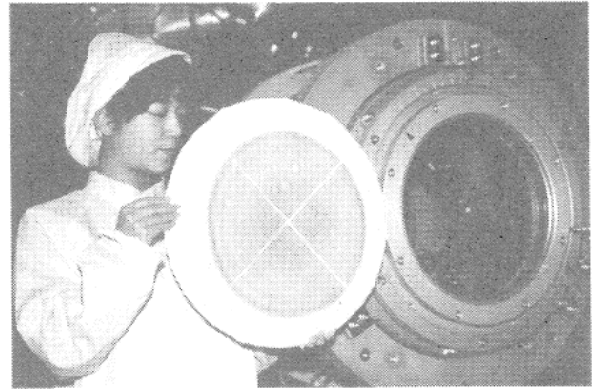


図2 ガラスレーザー「激光XII号」3倍高調波ビームパターン(口径35cm)

## 2-2 高出力、高繰返しレーザー用結晶<sup>6),7)</sup>

この種の高調波発生用結晶に要求される条件は、(1)高効率波長変換が可能なこと、(2)レーザー光に対し低損失であり熱の発生をできるだけ伴わないこと、(3)温度上昇に対し変換効率が変動しにくいこと、(4)レーザー入射許容角がゆるやかであること、等である。現在話題になっている材料について2, 3のべる。

### ① KTP (Potassium Titanyl phosphate: $\text{KTiOPO}_4$ )

KTP結晶はその特性を表1に示すように、極めて変換効率が高い(非線形光学定数 $d_{33}=28 \times 10^{-9}$ esu $=28d_{\text{KDP}}$ )、レーザー損傷閾値が高い、温度許容度、レーザー入射許容角が大きい、非水溶性、材料がかたくて丈夫等いいところづくめであり実用上大変有用な結晶である。透過波長領域は0.35 $\mu$ mまでである。以前は数1,000気圧、650 $^{\circ}$ Cという超高压、高温下での水熱法以外に育成法がなく、数mm角のものを育成するだけでも大変であり、かつ高価であったためあまり使われなかった。所が最近になって1気圧、数100 $^{\circ}$ C下で育成可能なFlux法が発見されて以来急速に育成熟が高まり、現在では数cm角のものが育成できるようになっている。二倍高調波発生例としては、Nd:YAGレーザー発振器内部にKTP結晶を入れる方法で、繰返し25kHzのQスイッチ発振によりピークパワー

表1 KTP結晶の特性

● Nonlinear coefficient
$d_{31} \sim 13d_{KDP}$
$d_{33} \sim 10d_{KDP}$
$d_{33} \sim 28d_{KDP}$
● Conversion efficiency for $2\omega$
$\eta_{2\omega} \sim 30 \sim 40\%$ at $50\text{MW}/\text{cm}^2$ , $1.06\ \mu\text{m}$
$\sim 60\%$ $250\text{MW}/\text{cm}^2$ , $1.06\ \mu\text{m}$
● Crystal structure: orthorhombic (TiO bond has large nonlinearity)
● Melting point: $1150^\circ\text{C}$
● Mohs hardness: $\sim 5$
● Density: $2.945\text{g}/\text{cc}$
● Specific heat: $0.1737\text{cal}/\text{gr}\cdot^\circ\text{C}$
● Absorption: $0.6\%/ \text{cm}$ at $1.06\ \mu\text{m}$
$2.5 \sim 4.5\%/ \text{cm}$ at $2\omega$
● Transparent wavelength: $0.35\ \mu\text{m} \sim 4.5\ \mu\text{m}$
● Thermal expansion coefficient
: $k_x = 11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
$k_y = 8.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
$k_z = 0.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
● Laser damage threshold
: $1 \sim 3\text{J}/\text{cm}^2$ at $1\text{ns}$ , $1.06\ \mu\text{m}$
● Temperature acceptance: $25^\circ\text{C}$
● Angular acceptance: $15 \sim 68\text{mrad}\cdot\text{cm}^{-1}$

17kW, 平均30Wの緑色を得ている報告がある。今後ますます結晶の大型化が行われると思われる。

### ②BBO (Beta-Barium Borate: $\beta\text{-Ba}_2\text{O}_4$ )

この結晶はガラスレーザーの第5高調波( $0.212\ \mu\text{m}$ )までの紫外線を高効率で発生できるということで強力紫外光源を求めている人々には極めて興味深い結晶である。中国がオリジナルで1984年のIQEC国際会議の時に福建物質研究所のChen教授により始めて発表された。特性を表2に示す。今までこのような紫外域までを発生できる結晶は皆無に近く、あっても極めて変換効率が低く使いにくいものであった。この結晶は変換効率が高い( $d_{11} \sim 4 \times d_{KDP}$ )のみならず、温度許容度が高い、非水溶性である等大変優れた材料である。ただ結晶育成が大変むづかしいようで、1cm角程度の結晶が切り出せる程度のもので福建研究所で育成、独占的に販売されているのみであったが最近ようやく他でも

表2  $\beta\text{-Ba}_2\text{O}_4$ 結晶の特性

● Nonlinear coefficient
$d_{11} \sim 4 \times d_{KDP}$
● Transparent wavelength: $0.19\ \mu\text{m} \sim 3.5\ \mu\text{m}$
● High laser damage threshold
: $13.5 \pm 2\text{J}/\text{cm}^2$ ( $1\text{ns}$ , $1.06\ \mu\text{m}$ )
: $7 \pm 1\text{J}/\text{cm}^2$ ( $250\text{ps}$ , $0.532\ \mu\text{m}$ )
● Temperature acceptance: $55^\circ\text{C}$
● Mechanically stable: Mohs hardness $\sim 4$
● High temperature stable
● Melting point: $1025^\circ\text{C}$
● Phase transition
$\alpha$ phase: $T > 925^\circ\text{C}$ (without nonlinearity)
$\beta$ phase: $T < 925^\circ\text{C}$ (with strong nonlinearity)

育成に成功した旨の報告が出始めた。今後さらに育成熟が高まり大型化への研究促進が計られるものと思われる。

### 3. 小パワーレーザー用波長変換材料

光ディスクメモリの高密度化、カラーディスプレイ等への応用としてオプトエレクトロニクス分野では青色領域の小型、長寿命かつ安価な光源が強く求められている。青色領域での発光ダイオード、半導体レーザーの開発が急がれているが実用までにはまだ時間がかかりそうである。このため近赤外領域の半導体レーザーまたは半導体レーザーにより励起した固体レーザーを高効率波長変換素子を用い青色を得ようとする動きが活発になっている。非線形光学効果は2倍高調波発生の場合でレーザー強度の2乗に比例して上昇する。ここで述べる用途ではレーザー光のパワーは1Wまたはそれ以下の低いパワーであるため従来のバルク状結晶にレーザー光を単純に通過させるような方法では強い非線形光学効果を得るのが困難である。波長変換のための開発ポイントは①従来の材料と異なる極端に非線形光学効果の大きい材料を探す、②レーザー光を導波路またはファイバーに閉じ込めできるだけパワー密度を上げて変換効率の上昇を計る、の2点である。

材料開発に関しては非線形光学定数の大きな無機材料が利用される一方で最近では分子設計に基づき有機材料を利用しようとする動きが盛

んである。有機材料は熱変化、経年変化等安定性には若干問題があるが、 $\pi$ 電子を用いた分極による非線形効果を利用することにより無機材料よりはるかに大きな非線形効果が期待できる。すでにmNA (meta-nitroaniline,  $d_{33} \sim 49d_{KDP}$ )<sup>8)</sup> やMNA (2methyl-4 nitroaniline,  $d_{11} \sim 600d_{KDP}$ )<sup>9)</sup> のような大きな非線形光学定数を持つ有機材料が見つかり、実用化が計られているところである<sup>10)</sup>。

高調波発生に導波路を用いる方法は、レーザーパワー密度を上昇できるだけでなく、バルク状では利用できない方向性を持つ大きな非線形光学定数を持つ材料に対しても、たとえばモード分散をうまく使うことにより位相整合がとれる可能性があり高効率波長変換が実現できるという長所がある<sup>11)</sup>。最近プロトン交換LiNbO<sub>3</sub>導波路( $d_{33} \sim 70d_{KDP}$ )を用い20mWの半導体レーザー光(0.84  $\mu$ m)から約1%の効率で0.42  $\mu$ mの青色第二高調波発生に成功した報告がある<sup>12)</sup>。図3にその構成を示す。導波路を用いたこととバルク結晶では位相整合のとれない定数 $d_{33}$ を使うことができたことが高効率化の主要因である。

#### 4. あとがき

以上のように非線形光学材料を用いたレーザー光の可視、紫外化はハイパワー領域のみならず、小パワーレーザーにおいてもその研究が大変アクティブに行われており、次々とその実用化が計られてゆくことと期待される。

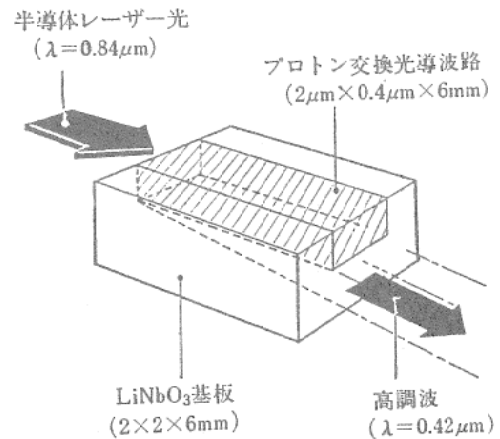


図3 プロトン交換LiNbO<sub>3</sub>光導波路を用いた2倍高調波発生法

#### 参考文献

- 1) 山中; レーザー研究 11 (1983) 586
- 2) 佐々木他; レーザー研究 13 (1985) 500
- 3) 加藤他; レーザー研究 14 (1986) 18
- 4) A. Yokotani et al; Appl. Phys. Letters 48 (1986) 1030
- 5) Y. Nishida et al; Appl. Phys. Letters 52 (1988) 420
- 6) 佐々木; レーザー研究 14 (1986) 923
- 7) 佐々木; レーザー研究 15 (1987) 59
- 8) K. Kato; IEEE J. Quantum Electron. QE-16 (1980) 1288
- 9) B. F. Levine et al; J. Appl. Phys. 50 (1979) 2523
- 10) 梅垣; フィジクス 8 (1987) 79
- 11) 梅垣; オプトロニクス No.10 (1987) 76
- 12) 谷内, 山本; 応用物理 56 (1987) 1637