

# 解説

## 光非線形材料の最近の進展

大西 紀 男

電子技術総合研究所 〒305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4

(1987年2月14日受理)

### Recent Progress in Nonlinear Optical Materials

Norio OHNISHI

Electrotechnical Laboratory,

1-1-4 Umezono, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

#### 1. はじめに

非線形光学は入射光に対する物質の非線形な応答を対象としており、その発展のなかに「光源」と「材料」両面の進歩をうかがうことができる。とくに光源についてはレーザーの成功により、可干渉で単色性の高い、強い強度の光源が得られるようになり、非線形光学の研究は一気に開花した。以来、レーザーの高出力化に伴って、より微弱な現象も研究対象となり、今日では非線形光学現象は物質に普遍的な現象であることが認知されるに至っている。

こうしたなかであって、現在研究されている非線形光学効果は多岐にわたり、扱われている物質もまた多種多様である。

本稿では、近年実用化一步手前まで進展してきた光通信材料を念頭に置いて最近の代表的な光非線形材料を眺め、筆者らが進めている単結晶ファイバーの育成法<sup>1-3)</sup>について簡単に紹介したいと思う。

#### 2. 最近の光非線形材料

##### 2.1 有機系材料

光非線形材料の最近の大きな進展は、何といたっても有望な有機系材料の登場であろう。

ほとんどの無機系結晶では、入射光により誘起される分極は格子を構成する電子によるが、共役  $\pi$  電子をもつ有機結晶では、これら格子に影響されない  $\pi$  電子が分極に寄与し、そのためフェムト秒もの速い応答速度や  $\text{GW/cm}^2$  もの高い光損傷閾値が期待できる<sup>4)</sup>。

有機材料の研究はすでにレーザーの開発の初期から始められており<sup>5,6)</sup>、尿素<sup>7,8)</sup>、5-nitrouracil<sup>9)</sup>、*m*-nitroaniline (*m*-NA)<sup>10)</sup> などが光非線形材料として知られ、とくに *m*-NA は、 $\text{LiNbO}_3$  に匹敵する定数をもつことが明らかにされていた。しかし1979年、Levine らは *p*-nitroaniline の大きな超分子分極に着目し、これを保存しながら SHG 活性をもたせるためドナー基  $\text{CH}_3$  を付加し、methyl-nitroaniline (MNA) を得ることに成功した<sup>11)</sup>。MNA は  $d_{12}$  が  $\text{LiNbO}_3$  の  $d_{31}$  の 5.8 倍、 $d_{11}$  が 40 倍と大きな定数を持ち、位相整合の性能指数  $d^2/m^3$  は  $\text{LiNbO}_3$  の 45 倍、変換性能指数  $\delta^2$  は約 2,000 倍以上と、数値の上では非線形光学結晶の代表である  $\text{LiNbO}_3$  を完全に凌駕し、有機系材料の優秀さを再確認させることとなった。

有機系材料の魅力は、光学特性の大きさに加えて、置換や付加により誘導体が容易につくれ、非線形光学定数や次数、吸収波長域、異方性などが操作でき、より性能の高い新しい材料の開拓が期待できる点にある。そのうえ、バルク単結晶のほか、薄膜やファイバーなどの形態<sup>12)</sup>や、他種ポリマー、LB 膜<sup>13)</sup>への組み込みも可能で、多面的な使い方に対応できる。現在は主に材料開発に重点が置かれ、MAP<sup>14)</sup>、NPP<sup>15)</sup>、POM<sup>16)</sup>、MNT<sup>17)</sup> などの新しい材料がつつぎと見いだされているが、すでに benzil<sup>18)</sup>、*m*-NA<sup>18)</sup>、MNA<sup>19-22)</sup> などでは、ファイバーやスラブ型導波路を用いて位相整合した SHG も報告され、注目を集めている。

有機光非線形材料については梅垣をはじめいくつか解説されており<sup>23-25)</sup>、加藤、中西らにより成書<sup>26)</sup>もまとめ

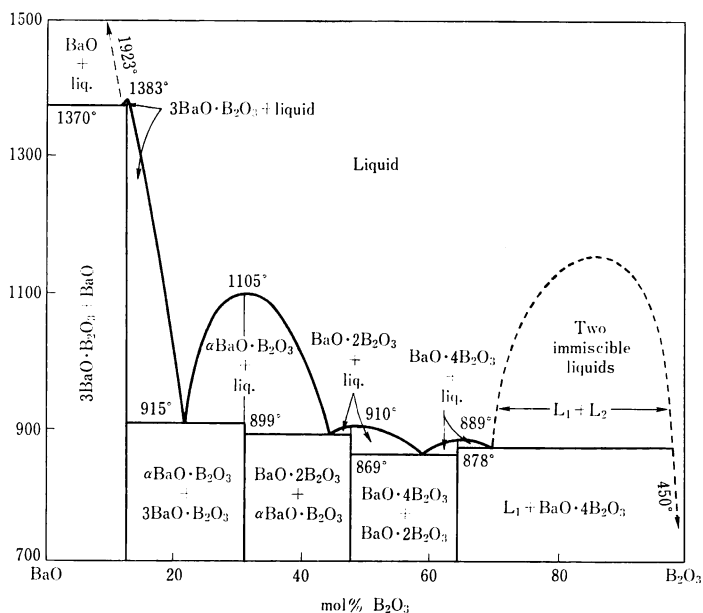


図 1 BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の相図

られている。

2.2 無機系材料

2.2.1 β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

今日馴染みの深い無機系材料のほとんどが 1980 年以前に見いだされているが、最近久々に新しい光非線形結晶 β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が登場してきた<sup>27)</sup>。この結晶は平坦な共役 π 電子軌道をもつ (B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sup>-3</sup> イオンを含み、大きな非線形光学定数が理論的に予想されたものである。925±5°C に構造相転移点を持ち、高温相 (α 相) は R $\bar{3}c$ -D<sub>3d</sub><sup>5</sup>, 低温相 (β 相) は R $\bar{3}c$  で、β 相構造のみ SHG 活性である<sup>28)</sup>。紫外域で透明な透過波長域 190~2,500 nm をもち、非線形定数も大きく ( $d_{eff}=4.3 \times 10^{-12}$  m/V), レーザー損傷にも強い (2 GW/cm<sup>2</sup>, 150 Jm, 7.5 ns), 400~2,500 nm の基本波に対して位相整合が可能である。現在 200 nm をきる効率の良い波長変換素子がないことから、とくに紫外域の高調波発生が期待され、その有用性も確かめられている<sup>29,30)</sup>。

BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は融点 1,053°C で、相図的<sup>31,32)</sup>には BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1 : 1 の組成で congruent に溶解して BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を生成する (図 1)。しかしこれを CZ 法で引き上げようとしても、相転移の際高温相がクエンチされて低温相に持ち込まれ、純粋な β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 結晶を得ることは難しい。このため BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系<sup>33)</sup> の、β 相が直接析出する組成で、top seeding CZ 法を使って結晶を直接育成している (図 2)。30φ×10 mm 程度の大型結晶が得られており、光学的にも均一なうえ、加工も容易で、

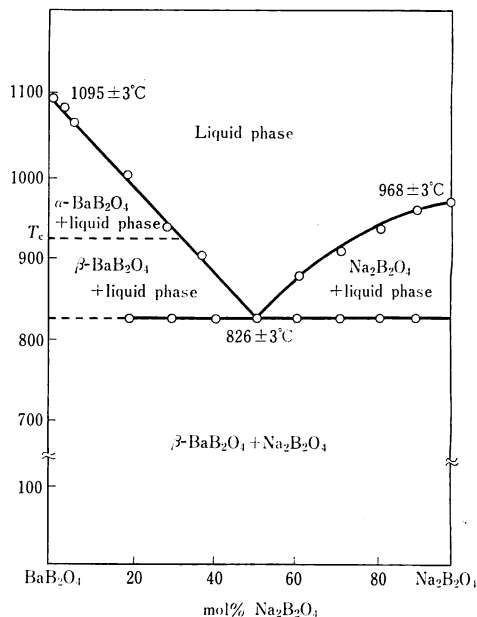


図 2 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の相図

潮解性はない。

2.2.2 KTiOPO<sub>4</sub>

1980 年以前にすでに報告された結晶であるが<sup>34)</sup>、新しい結晶育成法も発表され<sup>35,36)</sup>、最近目立って使われてきた。透過波長域は 350~4,500 nm, Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>3</sub>O<sub>15</sub><sup>37,38)</sup> と同等の非線形光学定数をもち (~13×10<sup>-12</sup>m/V), 耐レーザー損傷閾値も大きく (~150NW/cm<sup>2</sup>), 吸湿性はない。

熱的には900°Cまで安定であるが、融点手前で分解してガラスに変わるため、CZ法で直接に育成することはできない。

育成<sup>34)</sup>は水熱合成法を用いて3,000気圧下で行なわれる。金製の内筒容器に溶媒のKPO<sub>3</sub>水溶液と原料のTiO<sub>2</sub>を入れ、温度勾配(4°C/cm)を設けて、溶けたTiO<sub>2</sub>を低温部(500~700°C)へ輸送し析出させる(輸送法)か、同様の溶媒に原料のTiO<sub>2</sub>を均一に溶解し、850から650°Cへ1週間かけて降温して結晶を得る(降温法)。商業的には<sup>39)</sup>、金または銀製の内筒容器をもつオートクレイブ(外径76,内径38,53mm)を用い、圧力1,700~1,900 kg/cm<sup>2</sup>,600°C,5~6週間で10×10×30mm程度の結晶が得られており、市販されている。

しかし最近、フラックス法に進展が見られ<sup>35,36)</sup>、K<sub>2</sub>Oを過剰に添加したKPO<sub>3</sub>などのフラックスを用いて9×12×15mm程度の高品質の結晶が育成できるようになった。フラックス育成の結晶は、水熱合成結晶に見られる2,800nmのOH<sup>-</sup>の吸収ピークやH<sub>2</sub>Oによる3,800nm近傍の吸収もなく、光学的に品質が良い。

### 2.3 光非線形材料の導波路構造

光学材料の導波路構造化はまさに今日のオプトエレクトロニクスの基盤技術となっており、従来光学実験台の上に組み上げられていた光学回路を光IC化させ、小型軽量、高効率、高信頼性、無調節など数々の利点をもつ新しい光機能デバイスへと変身させている。

光非線形材料の導波路化も早くから注目され、それを旨とした材料の薄膜化やファイバー化が試みられてきた<sup>12)</sup>。光非線形材料の導波路化には主に二つの重要な意味がある。一つは、光パワー密度の増加による高効率化で、これは低い光入力での大きな光非線形効果を意味し、光源の幅広い選択を可能とする。他の一つは、媒質、構造、導波モードなどによる分散を利用した、導波路構造に特有な位相整合法が可能な点で、しかもモード制御によりバルクでは使えない定数を利用することもでき、導波路化はきわめて有益な技術といえる。

有機系の光非線形材料では穴径数~数十μmのキャピラリーを用いたファイバー導波路<sup>40-42)</sup>が多く試みられている。有機結晶をコア、ガラスをクラッドとする構造で、*m*-NA<sup>43)</sup>、*m*-dinitrobenzene<sup>42)</sup>、acetamide<sup>18)</sup>、benzil<sup>18)</sup>、MNA<sup>19,20)</sup>などの融液を毛細管現象によりキャピラリーに満たした後、急峻な温度勾配中をゆっくり通して単結晶化させる。最近ではボイドの問題なども解決されて<sup>18,43)</sup>、位相整合のとれたSHGも観察されている<sup>18-20)</sup>。

ファイバー以外では、ガラス基板へ真空蒸着した *p*-chlorophenylurea の薄膜導波路<sup>44)</sup>やガラス基板の溝にレーザーゾーンメルトで結晶化した *m*-NA チャンネル<sup>45)</sup>なども試みられており、またスラブ型導波路上にMNA単結晶を重ねて光学的結合をとったり<sup>19)</sup>、厚さを変えたMNA薄膜結晶導波路の波長分散を利用する位相整合<sup>22)</sup>も報告されている。有機結晶のエピタキシャル成長<sup>46)</sup>やLB膜への組込みも始まっており、薄膜構造の導波路の今後の期待される。とくに有機系材料は加工や研磨に問題があり、それを補ううえでも導波路化は有利であると思われる。

無機系材料の導波路についてはZnS/ZnO薄膜導波路でのCerenkov放射によるSHG<sup>47)</sup>以来、多くの研究がなされてきた<sup>48-50)</sup>。Ti:LiNbO<sub>3</sub>導波路<sup>51)</sup>では波長1.08μm、ピークパワー45Wの基本波に対して、17mmの導波路長で25%以上の変換効率が達成されており、また最近、谷内らにより、プロトン交換したLiNbO<sub>3</sub>導波路で、半導体レーザー800nmを光源としたCerenkov型SHGが成功し、1W入射で25%の変換効率が得られている<sup>52)</sup>。

導波路構造を利用した位相整合については佐々木の解説がある<sup>53)</sup>。

### 3. μ-CZ法による光単結晶ファイバーの育成

無機系光非線形材料の単結晶ファイバーはFejer<sup>54)</sup>らによるLiNbO<sub>3</sub>が最初で、まだ始まったばかりである。無機系材料は一般に酸化物で融点が高く、しかもファイバー径は数μm、拡散を考慮してもせいぜい100μm以下が要求されるため、育成はかなり難しい。

普通、レーザーベDESTAL法で育成され、CO<sub>2</sub>レーザーで原料の微小域を熔融し、そこからマイクロな引上げを行なう。この方法は融点の制約やルツボからの汚染がなく利用範囲の広い有用な方法であるが、反面、ファイバー径を一定にするために、レーザー光を均一に照射したりレーザー出力を安定化させる対策が必要で、しかも均一径の細棒を原料とし、それを数段階に分けて細径化する必要もあるなど技術的にかなり難しい。

目的の単結晶を融液から直接育成する方法にCZ法がある。この方法で単結晶ファイバーを引き上げるには融液の対流に原因する、場所的・時間的に不規則な熱変動が問題となる。これを抑えるため、われわれは融液を極微量に制限しかつそれを熱源に密着させることを考え、その方策としては、ヒーター表面を濡らす融液を利用した。

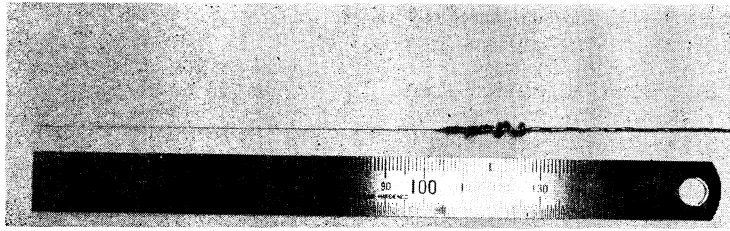


図 3 LiNbO<sub>3</sub> 単結晶ファイバー ( $x \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ , 100  $\mu\text{m}$  径)

ヒーターは、0.6 mm $\phi$  の白金線 2 本の撚線を縦型のコイル (5 mm $\phi$ , 5 T) に巻き、その上端部に 400  $\mu\text{m}$  程度の突起を設けたもので、LiNbO<sub>3</sub> の原料 (1 $\times$ 1 $\times$ 10 mm の結晶) をヒーター上端に接触、融解させて融液で濡らし、種結晶を用いて、突起部において速度 0.1~0.7 mm/min で引き上げた。結晶の回転は行っていない。表面張力の関係で融液は突起部分に引き寄せられると同時に引上げ点が突起部に固定され、比較的簡単に単結晶ファイバーが育成できる (図 3)。

拡散による導波路化を想定して、LiNbO<sub>3</sub> ファイバーは径 100  $\mu\text{m}$ , 引上げ軸  $x \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$  で育成しているが、今のところ最小径は 30  $\mu\text{m}$ , 最大長は 120 mm (装置限界) が可能で、あとは引上げ機構の機械的性能の問題である。

育成されたファイバーは径のわりに成長稜が顕著なほかは色、外観とも通常の as-grown 結晶<sup>55)</sup> とほぼ同じである。ファイバー周囲は多分域であるが中心部分は単分域で、レーザーベダスタル結晶の分域構造<sup>56)</sup> と比べると、結晶育成時の温度分布は、 $\mu$ -CZ 法のほうが緩やかなことがわかる。

相転移の際に単一相に変わるかどうかは分域壁エネルギーの損得勘定で決まり<sup>57)</sup>、サイズの微小な結晶では単分域化するほうがエネルギー的に得する場合があることが知られている<sup>58)</sup>。

そこで BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶をファイバー状に育成した場合相転移がスムーズに起こることを予想して、 $\mu$ -CZ 法を用いて単結晶ファイバーの育成を試みた。

育成ではとくに出発原料が大切で、別途準備した BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 結晶を原料に用いた。LiNbO<sub>3</sub> の場合と比較すると、育成時の融液の制御が難しく径の均一性も悪い。現在まだ 50  $\mu\text{m}\phi \times 7$  mm 程度のものしか得られていないが、ファイバーは透明で、軸方位によっては顕著な晶癖を示す場合もある。引上げ速度は 0.1 mm/min 以下で、それより速い引上げでは相転移が不完全になるためか不透明化する。

BaTiO<sub>3</sub> 単結晶でも、ファイバー化により低温相構造

の斜方晶系が直接得られることが報告されている<sup>59)</sup>。

無機系光非線形材料のファイバー化の狙いはファイバー導波路の作製にある。半導体レーザーと組み合わせた小型の波長変換素子への応用を当面の目的と考えたとき、ファイバー導波路構造のメリットとして、(1)ビームの性質が良い、(2)量産性がある、(3)オプティカルファイバーとの結合性が良い、(4)省材料、などを挙げることができる。とくに(4)は、高価な材料を採用できるという点で意味があり、材料の超高純度化の問題と絡んで今後重要になると思われる。

#### 4. おわりに

新しい材料追究の一方で、レーザー核融合用の大型 KDP 結晶の育成<sup>60)</sup> や光損傷を改善した Mg:LiNbO<sub>3</sub> など<sup>61)</sup>、従来の材料に対する努力も忘れるわけにはいかない。

一方、ここでは触れなかったが位相共役や多波混合などに、光誘起屈折率効果をもつ BaTiO<sub>3</sub>, Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>, Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> などのなじみの深い酸化物結晶も使われ始めている。光誘起屈折率効果では結晶中の光電子が大きな役割を果たすことが知られており、転位や不純物など、電子のトラップに効く結晶欠陥もやがて問題となることも予想され、今後精度の高い材料開発が要求されてこよう。

光非線形材料は今や光技術を支える基幹材料となっており、材料技術は今後ますます広く、ますます深く進展するものと思われる。

#### 文 献

- 1) 大西紀男: "LiNbO<sub>3</sub> 単結晶ファイバーの育成 I", 第 33 回応用物理学会 (1986) p. 97.
- 2) 大西紀男: "LiNbO<sub>3</sub> 単結晶ファイバーの育成 II", 第 47 回応用物理学会 (1986) p. 721.
- 3) 大西紀男: "単結晶光ファイバー", O plus E, No. 85 (1986) 95-99.
- 4) A. F. Garito, K. D. Singer and C. C. Teng: "Molecular optics: nonlinear optical properties of organic and polymeric crystals," ACS Symp., Ser. 233 (1983) pp. 1-26.

- 5) P. M. Retzepis and Y. R. Shen: "Laser-induced optical second harmonic generation in organic crystals," *Appl. Phys. Lett.*, **5** (1964) 156-158.
- 6) G. H. Heilmeyer, N. Ockman, R. Brannstein and D. A. Kramer: "Relationship between optical second harmonic generation and the electro-optic effect in the molecular crystal hexamine," *Appl. Phys. Lett.*, **11** (1964) 229-230.
- 7) J. Halbout, B.S. Bit, W. Donaldson and C. L. Tang: "Efficient phase-matched second-harmonic generation and sum-frequency mixing in urea," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-15** (1979) 1176-1180.
- 8) M. J. Rosker, K. Cheng and C. L. Tang: "Practical urea optical parametric oscillator for tunable generation throughout the visible and near-infrared," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-21** (1985) 1600-1606.
- 9) J. G. Bergman, G. R. Crane, B. F. Levine and C. G. Bethea: "Nonlinear optical susceptibility of 5-nitroureacil," *Appl. Phys. Lett.*, **20** (1972) 21-23.
- 10) A. Carencio, J. Jerphagnon and A. Perigand: "Nonlinear optical properties of some *m*-disubstituted benzene derivatives," *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 3806-3813.
- 11) B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and J. L. Bernstein: "An organic crystal with an exceptionally large optical second-harmonic coefficient: 2-methyl-4-nitroaniline," *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 2523-2527.
- 12) J. Zyss: "Nonlinear organic materials for integrated optics: a review," *J. Mol. Electron.*, **1** (1985) 25-45.
- 13) C. W. Pitt and L. M. Walpita: "Lightguiding in Langmuir-Blodgett films," *Thin Solid Films*, **68** (1980) 101-127.
- 14) S. L. Oudar and J. Zyss: "Structural dependence of nonlinear-optical properties of methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate crystals," *Phys. Rev. A*, **26** (1982) 2016-2027.
- 15) J. Zyss, J. F. Nicould and M. Coquillay: "Chirality and hydrogen bonding in molecular crystals for phase-matched second-harmonic generation: *N*-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP)," *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 4160-4167.
- 16) J. Zyss, D. S. Chemla and J. F. Nicould: "Demonstration of efficient nonlinear optical crystals with vanishing molecular dipole moment: Second-harmonic generation in 3-methyl-4-nitropyridine-1 oxide," *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 4800-4811.
- 17) 栗原 隆, 松元史朗, 戒能俊邦, 田部井久男: "トラン系材料の合成と高調波発生の評価", 第53回日本化学会, 3 G 05 (1986) p. 626.
- 18) B. K. Nayer: "Nonlinear optical interactions in organic crystal cored fibers," *ACS Symp. Ser.* **233** (1983) pp. 153-166.
- 19) K. Sasaki, T. Kinoshita and N. Karasawa: "Second harmonic generation of 2-methyl-4-nitroaniline by a neodymium: yttrium aluminum garnet laser with a tapered slab-type optical waveguide," *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984) 333-334.
- 20) 平松 淳, 梅垣真祐, 田中俊一: "MNA 結晶ファイバによる光第二高調波発生 II", 第46回応用物理学会 (1985) p. 150.
- 21) 山田哲生, 平松 淳, 田中俊一, 梅垣真祐: "MNA 単結晶ファイバによる光第二高調波発生 III", 第33回応用物理学会 (1986) p. 198.
- 22) 伊東 寛, 堀田和嗣, 高良秀彦, 佐々木敬介: "MNA 単結晶薄膜導波路による位相整合した SHG", 第33回応用物理学会 (1986) p. 195.
- 23) 梅垣真祐: "有機非線形光学材料", *応用物理*, **54** (1985) 137-142.
- 24) 加藤政雄, 中西八郎: "有機系非線形光学材料とその応用", *オプトエレクトロニクス*, No. 1 (1986) 53-60.
- 25) 岡田修司, 中西八郎: "有機非線形光学材料", *化学工業*, 5月号 (1985) 364-370.
- 26) 加藤政雄, 中西八郎: "有機非線形光学材料", *OCM* (1985).
- 27) C. Chen, B. Wu, A. Jiang and G. You: "A new-type ultra violet SHG crystal- $\beta$  BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Sci. Sinica*, **B 28** (1985) 235-243.
- 28) S. Lu, M. Ho and J. Huang: "Crystal structure of the low temperature form of barium borate Ba-(B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>," *Acta Phys. Sinica*, **31** (1982) 948-955.
- 29) K. Kato: "Second-harmonic generation to 2048 Å in  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-22** (1986) 1013-1014.
- 30) K. Miyazaki, H. Sakai and T. Sato: "Efficient deep-ultraviolet generation by frequency doubling in  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals," *Opt. Lett.*, **11** (1986) 797-799.
- 31) E. M. Levin and H. F. McMurdie: "The system BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *NBS Res. Pap.*, RP1956, **49** (1949) 131-138.
- 32) E. M. Levin and G. M. Ugrinic: "The system barium oxide-Broc oxide-silica," *J. Res. NBS*, **51** (1953) 37-56.
- 33) Q. Huang and J. Liang: "The crystal growth of BaB<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, low temperature phase and the study of phase diagrams of related system," *Acta Phys. Sinica*, **30** (1981) 559-564.
- 34) F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein and T. E. Gier: "K<sub>2</sub>Rb<sub>1-x</sub>TiOPO<sub>4</sub>: A new nonlinear optical material," *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 4980-4985.
- 35) A. L. Aleksandrovskii, S. A. Akhmanov, V. A. D'yakov, N. I. Zheludev and V. I. Pryalkin: "Efficient nonlinear optical converters made of potassium titanyl phosphate crystals," *Sov. J. Quantum Electron.*, **15** (1985) 885-886.
- 36) A. A. Ballman, H. Brown, A. M. Glass, D. H. Olson, A. M. Johnson and W. Simpson: "Properties and potential of flux-growth KTP crystals and epitaxial layers," *Proc. IQEC and CLEO '86* (1986) p. 334.
- 37) J. E. Gensic, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, S. Singh and L. G. van Uiter: "The nonlinear optical properties of Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, **11** (1968) 269-271.
- 38) J. E. Gensic, H. J. Levinstein, S. Singh, R. G. Smith and L. G. van Uiter: "Continuous 0.532- $\mu$  solid-state source using Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, **12** (1968) 306-308.
- 39) R. F. Belt, G. Gashurov and Y. S. Liu: "KTP as a harmonic generator for Nd: YAG lasers," *Laser Focus*, **21** (1985) 110-124.
- 40) J. L. Stevenson and R. B. Dyott: "Optical-fiber waveguide with a single-crystal core," *Electron. Lett.*, **10** (1974) 449-450.
- 41) D. W. G. Ballentyne and S. M. Al-Shukri: "The growth of electro-optic organic crystals in monomode optical fibers," *J. Cryst. Growth*, **48** (1980) 491-492.
- 42) F. N. Babai and E. A. D. White: "The growth of void-free crystal cored fibers of organic materials," *J. Cryst. Growth*, **49** (1980) 245-252.

- 43) J. E. Stevenson: "Growth and characterization of single crystal optical fiber waveguides-meta-nitro-aniline," *J. Cryst. Growth*, **37** (1977) 116-128.
- 44) C. H. Hewig and K. Jain: "Frequency doubling in an organic waveguide," *Opt. Commun.*, **47** (1983) 347-350.
- 45) S. Tomaru, M. Kawachi and M. Kobayashi: "Organic crystals growth for optical channel waveguides," *Opt. Commun.*, **50** (1984) 154-156.
- 46) S. E. Rickert, J. B. Lando and S. Ching: "Epitaxial growth of polydiacetylene," *ACS Symp., Ser. 233* (1983) pp. 229-303.
- 47) P. K. Tien, R. Ulrich and R. J. Nartin: "Optical second harmonic generation in form of coherent Cerenkov radiation from a thin-film waveguide," *Appl. Phys. Lett.*, **17** (1970) 447-450.
- 48) Y. Suematsu, Y. Sasaki and K. Shibata: "Second-harmonic generation due to a guided wave structure consisting of quartz coated with a glass film," *Appl. Phys. Lett.*, **23** (1973) 137-138.
- 49) B. U. Chen, C. L. Tang and M. Telle: "CW harmonic generation in the UV using a thin-film waveguide on a nonlinear substrate," *Appl. Phys. Lett.*, **25** (1974) 495-498.
- 50) K. Jian and G. H. Hewig: "Phase-matched second-harmonic generation at 440 nm in a LiNbO<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguide with a tunable stimulated Raman source," *Opt. Commun.*, **36** (1981) 483-486.
- 51) W. Sohler and H. Suche: "Second-harmonic generation in Ti-diffused LiNbO<sub>3</sub> optical waveguides with 25% conversion efficiency," *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978) 518-520.
- 52) T. Taniuchi and K. Yamamoto: "Second harmonic generation with GaAs laser diode in proton-exchanged LiNbO<sub>3</sub> waveguides," *Proc. ECOC, Tu-C5* (1986).
- 53) 佐々木敬介: "非線形光学効果の測定", 有機非線形光学材料 (MOC, 1986) pp. 16-31.
- 54) M. M. Fejer, J. L. Nightingale, G. A. Magel and R. L. Bayer: "Laser-heated miniature pedestal growth apparatus for single-crystal optical fibers," *Rev. Sci. Instrum.*, **55** (1984) 1791-1796.
- 55) K. Nassau, H. J. Levinstein and G. M. Loiacono: "Ferroelectric lithium niobate 1. Growth, domain-structure, dislocations and etching," *J. Phys. Chem. Solids*, **27** (1966) 983-988.
- 56) Y. S. Luh, R. S. Feigelson, M. M. Fejer and R. L. Byer: "Ferroelectric domain structures in LiNbO<sub>3</sub> single crystal fibers," *J. Cryst. Growth*, **78** (1986) 135-143.
- 57) W. Kaenzig: "Ferroelectrics and antiferroelectrics," *Solid State Physics*, Vol. 4, ed. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press., New York, 1957) pp. 5-197.
- 58) 岡 邦彦, 鷗木博海, 作道恒太郎: "NaNbO<sub>3</sub> の結晶成長", 電総研集報, **36** (1972) 851-859.
- 59) M. Saifi, B. Dubois, E. M. Vogel and F. A. Thiel: "Growth of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> single crystal fibers," *J. Mater. Res.*, **1** (1986) 452-456.
- 60) 佐々木孝友, 横谷篤至, 山中龍彦, 山中千代衛: "三倍高調波発生用大口径アレー式 KDP セルの製作", レーザ-研究, **13** (1985) 500-510.
- 61) D. A. Byan, R. Gerson and H. E. Tomaschke: "Increased optical damage resistance in lithium niobate," *Appl. Phys. Lett.*, **44** (1984) 847-849.