



有機非線形光学結晶 MMONS (3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene) を用いたマイクロチップレーザー共振器内の第二高調波発生

北岡 康夫・小島 哲夫・佐々木孝友・中井 貞雄

大阪大学工学部電気工学教室 〒565 吹田市山田丘 2-1

(1990年4月20日受付, 1990年5月14日受理)

Second Harmonic Generation Using MMONS in Microchip Laser Cavity

Yasuo KITAOKA, Tetsuo KOJIMA, Takatomo SASAKI and Sadao NAKAI

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University,
2-1, Yamadaoka, Suita 565

(Received April 20, 1990; Accepted May 14, 1990)

The device of second-harmonic generation was constructed by setting an organic nonlinear optical crystal MMONS (3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene) in a cavity of a microchip Nd:YVO₄ laser pumped by a laser diode (LD). The MMONS plate of 1.5 mm thickness, which was cut for the Type II phase-matching, was used in two plates of BK 7 glass. The second-harmonic power of 22 μW was obtained for the LD (input) power of 750 mW.

1. はじめに

最近, 光エレクトロニクスの分野では高密度光メモリー用グリーン, ブルー光を得るための高効率二倍高調波発生用有機非線形光学材料の研究が盛んに行われている¹⁾. 低パワーの半導体レーザー光や半導体レーザー励起固体レーザー光を効率よく高調波変換するにはファイバーや導波路を用い入射電場強度を高める方法以外に, 共振器を用いて電場強度を高める方法がある²⁾. チェレンコフ放射方式や擬位相整合方式と, ファイバーまたは導波路を組み合わせた二倍高調波発生が盛んに研究されている^{3,4)}. 有機結晶では非線形光学定数のテンソル成分のうち, 位相整合には用いることができないが極度に大きな値を有する材料が比較的多い. チェレンコフ放射方式や擬位相整合方式ではこのようなテンソル成分を利用できるので高効率波長変換が期待できる. しかしながら, これらの方式は伝送損失が大きなことや狭い伝送路にレーザー光を入射させるためのカップリング効率が悪いことなどの問題があり, さらに出力光パターンが TEM₀₀ モードの形で得られないことも実用上面倒であ

る.

これらの方式に対し筆者らはバルクの有機結晶を共振器内に入れる方法で高調波発生を行うことを試みた. 有機非線形光学材料は無機材料に比べ一般に角度および温度許容幅が狭く, ウォークオフが大きいことが欠点であるが, 非線形光学定数は大きく, その分結晶を薄くできる. 実質的に KTP 結晶の数倍以上の非線形光学定数を有する材料であれば, 結晶長は数 mm 以下で十分と考えられる. この結果, 角度, 温度許容幅を大きくでき, ウォークオフの効果も実用上差し支えない程度にすることが可能となる. とくに半導体レーザー励起マイクロチップ固体レーザーは, 比較的容易に縦, 横ともにシングルモードにすることができる⁵⁾. このため薄型の有機高調波発生素子をマイクロチップレーザーの組み合わせた単純な構造により超小型で縦, 横ともにシングルモードの高調波発生デバイスを作れるメリットがある. しかし, 内部共振器方式では高調波発生素子の共振器内での挿入損失が変換効率にきわめて大きな影響を与える. とくに有機結晶は柔らかいため⁶⁾, 端面加工を高精度に仕上げるのが難しく, この仕上げ精度が変換効率を大き

く左右する。

われわれは粉末法により第二高調波強度が尿素の1250倍と報告されている MMONS(3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene)^{7,8)}の結晶育成を行い、大きさ $8.5 \times 13 \times 17 \text{ mm}^3$ の結晶を得た。これをガラス板で挟み接着剤で固定する方法により高調波発生素子を作り、Nd:YVO₄ 半導体レーザー励起マイクロチップ固体レーザーの共振器内に入れ、第二高調波発生実験を行った。この結果、波長 $0.53 \mu\text{m}$ 、出力 $22 \mu\text{W}$ 、ほぼガウス分布をした第二高調波を得ることができたので報告する。

2. 結晶育成

有機非線形光学材料 MMONS の構造式を Fig. 1 に示す。結晶構造は斜方晶で点群 mm 2, 空間群 Aba 2 に属し、格子定数はそれぞれ $a=18.584 \text{ \AA}$, $b=13.463$

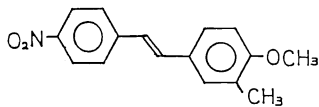
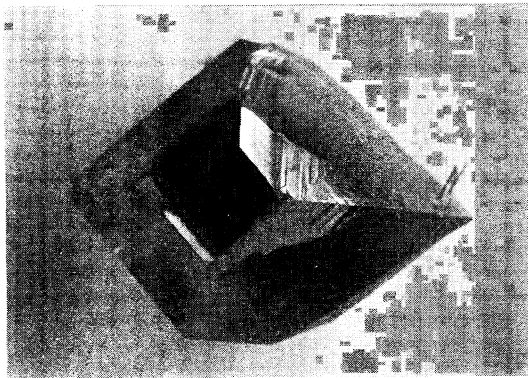
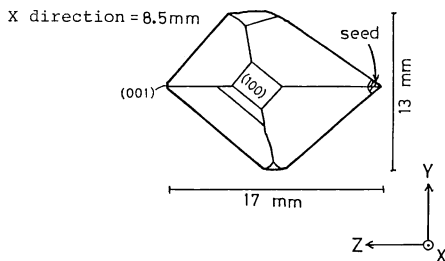


Fig. 1 Structural formula of MMONS.



(a)



(b)

Fig. 2 (a) Single crystal of MMONS. (b) Orientation and size of a MMONS crystal.

\AA , $c=13.299 \text{ \AA}$ である。融点は 110°C である⁷⁾。

結晶育成は溶媒にアセトンを用い蒸発法によって行った。育成温度は 15°C であった。得られた結晶の方位と大きさ ($8.5 \times 13 \times 17 \text{ mm}^3$) を Fig. 2 に示す。この結晶は +Z 方向には成長するが -Z 方向には成長しない。MMONS 結晶の Z 方向は、分子全体の双極子モーメントの方向に一致している。溶媒であるアセトンの極性と関連してこのような成長特性を持つものと考えられる。得られた結晶は‘す’のない良好なものであった。

3. 二倍高調波発生素子の製作

有機非線形光学結晶は、無機の結晶に比べて柔らかい⁶⁾。MMONS 結晶も測定の結果、ビッカース硬度が13程度で無機の非線形光学材料 KDP 結晶の135に比べるとかなり小さい。柔らかく加工しにくいいため研磨を施した結晶をそのまま共振器内に入れて使用するには損入損失が大きすぎた。そこでこの結晶をまず type II の位相整合角 ($\theta=73^\circ$, $\phi=0^\circ$) に 1.5 mm 厚に切り出し、その結晶を手磨きで研磨した後、Fig. 3 のように

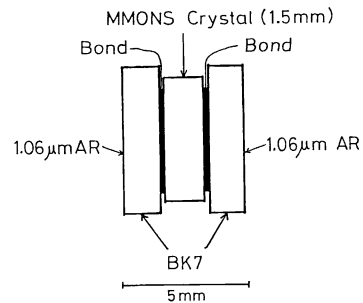


Fig. 3 Schematic diagram of the MMONS element.

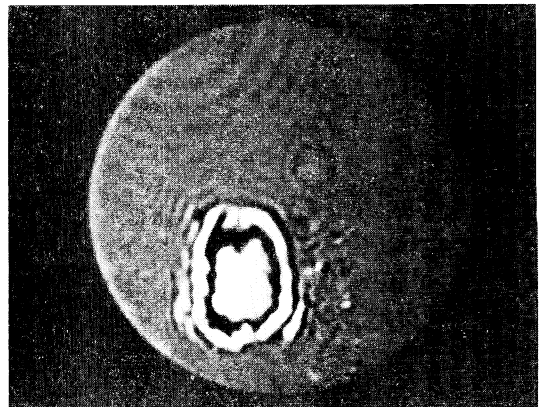


Fig. 4 Transmittance wave front distortion of the MMONS element at 6328 \AA .

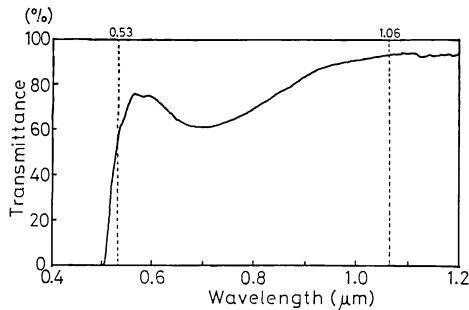


Fig. 5 Transmittance curve of the MMONS element.

片面を波長 $1.064 \mu\text{m}$ に対し無反射 (AR) コートしてあるガラス板 (BK 7) で挟み紫外線硬化用樹脂にて固定した。素子の厚みは 5 mm であった。この素子の He-Ne レーザーによる透過波面干渉パターンを Fig. 4 に示す。中央部分はフリッジなしになっていて共振器内で十分に使えると思われた。また、Fig. 5 にこの素子の透過率曲線を示す。 $0.7 \mu\text{m}$ 近傍で透過率が低下しているのは無反射コーティング膜の影響である。ガラス板で挟み込むことにより $1.064 \mu\text{m}$ における透過率として 90% が得られた。 $0.532 \mu\text{m}$ において 60% 程度の透過率しか得られていないのは結晶自身の吸収によるものである。

4. 内部共振器方式による二倍高調波発生

共振器内にいれる前に素子化した MMONS 結晶を用いて、KTP 結晶 (厚さ 7 mm) と比較して角度チューニングカーブを測定した。光源には Qスイッチモードロックの Nd:YAG レーザー (波長 $1.064 \mu\text{m}$) を用いた。得られたチューニングカーブよりこのデバイス化した MMONS 結晶の実効的非線形光学定数 (d_{eff}) および角度許容幅 (FWHM) を求めた。 d_{eff} は 43 pm/V と KTP 結晶の 10 倍程度であり、FWHM は $0.03 \text{ 度}\cdot\text{cm}$ と 30 分の 1 程度であった。文献 8) では、 $d_{24}=71 \text{ pm/V}$ 、FWHM= $0.035 \text{ 度}\cdot\text{cm}$ 、温度許容幅= $0.17^\circ\text{C}\cdot\text{cm}$ 、ウォークオフ角 $\rho=9.6$ 度が報告されている。レーザービーム径を $250 \mu\text{m}$ としウォークオフ角 $\rho=9.6$ 度を考慮すると、結晶長 1.5 mm 以上は波長変換の上で無駄となる。この高調波発生素子の場合、角度許容幅は約 0.2 度、温度許容幅は約 1°C となり実用上問題とならないくらい許容幅を大きくできる。

Fig. 6 は、半導体レーザー (LD) 励起マイクロチップ固体レーザーの装置の概略図を示す。LD は、出力

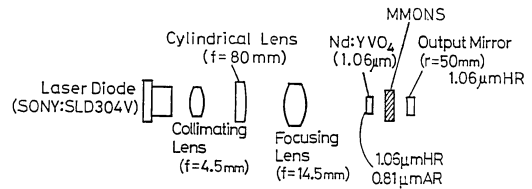


Fig. 6 Schematic diagram of a microchip laser.

1 W 級レーザー (SONY: SLD 304 V) を用い、その集光にはコリメートレンズ (焦点距離: $f=4.5 \text{ mm}$) とシリンドリカルレンズ ($f=80 \text{ mm}$) とフォーシングレンズ ($f=14.5 \text{ mm}$) を用いた。レーザー媒質は 1 mm 厚の Nd:YVO₄ ($1.064 \mu\text{m}$) である。LD 光入射側の端面は固体レーザーの発振波長 $1.064 \mu\text{m}$ に対し高反射 (HR) コーティング、LD の波長 $0.81 \mu\text{m}$ に対し無反射 (AR) コーティングしてある。他端面は $1.064 \mu\text{m}$ の AR コーティングがなされている。出力ミラーには曲率半径 50 mm 、反射率 $R=99.8\%$ のものを用い、共振器長は 10 mm とした。高調波発生素子を共振器内に挿入したときの発振閾値は、LD 入力で 165 mW であった。LD 入力 750 mW のとき、第二高調波の出力 $22 \mu\text{W}$ を得た。この程度の出力に対しては温度上昇の影響もなく、出力は長期間にわたり一定していた。また、得られた第二高調波の空間分布はほぼガウス型であった。また掃査型エタロンで縦モードを調べたところほぼ単一に近いモードで発振していた。このように簡単に縦横ともに単一モードに近い形で発振するのは、共振器長が 10 mm と非常に短いためでありマイクロチップレーザーの大きな特徴といえる。

一般に等価的内部反射率 R と発振閾値 P_{th} との間には

$$-\ln R = 2KP_{\text{th}} - L$$

ここで L は共振器損失、 K は比例定数である。

が成立する⁹⁾。この関係からデバイス化した MMONS の共振器内での等価透過率を求めたところ、 87% となった。この値は、Fig. 5 における $1.06 \mu\text{m}$ での透過率 90% とほぼ一致している。一方、同じ共振器配置で長さ 7 mm の KTP 結晶を用いたときには同じポンピングパワーに対し出力 12 mW の第二高調波が得られた⁵⁾。KTP 結晶の挿入透過率は 99% 以上であった。したがって有機結晶素子の透過率を向上させることにより、数 mW の出力を得ることが可能と思われる。

5. ま と め

MMONS の結晶育成を行い、大きさ $8.5 \times 13 \times 17 \text{ mm}^3$ の単結晶を得た。この結晶を type II の位相整合

角に切り出しガラス板で挟み込むことでデバイス化し、90%の透過率を得た。また、この結晶を半導体レーザー励起マイクロチップ固体レーザーの共振器内に入れ、内部共振器方式で第二高調波 (0.532 μm) であるグリーン光を得た。その出力は LD 入力 750 mW に対し 22 μW で、空間分布はほぼガウス型であった。

このデバイスの共振器内部での挿入等価透過率は 87% であり、分光光度計で得た 90% の値とほぼ一致した。出力向上のポイントは高調波発生素子の透過率を上げることにあると考えられる。結晶の研磨技術の向上とさらに屈折率位相整合のとれた接着剤を用いることにより、この値はさらに向上させることが可能である。また半導体レーザー励起固体レーザーと 400 nm 付近まで透明な結晶を組み合わせることによりブルー光も得られると考えられる。

MMONS の合成は大阪大学工学部の近藤紘一先生によるものである。ここに謝意を表す。

文 献

- 1) 佐々木孝友: オプトロニクス 3 月号, **99** (1990) 119-127.
- 2) 佐々木孝友: “半導体レーザーの波長変換によるブルー化”, 応用物理, **58** (1989) 895.
- 3) 木下岳司, 杉原興浩, 岡部 慎, 国岡 聡, 片桐直哉, 野中 寧, 前田雅光, 佐々木敬介: “MNA を混合した PMMA 膜による第 2 高調波のチェレンコフ放射”, 1990 年春季応用物理学会予稿集, 30p-Q-17 (1990).
- 4) 近藤高志, 橋詰直樹, 三吉靖郎, 阿部 基, 森田隆二, 小笠原長篤, 梅垣真祐, 伊藤良一: “有機非線形チャンネル導波路による半導体レーザー光の第二高調波発生”, 1990 年春季応用物理学会予稿集, 31 a-Q-3 (1990).
- 5) 小島哲夫, 佐々木孝友, 中井貞雄, 桑野泰彦: “半導体レーザー励起 Nd: YVO₄ マイクロチップレーザー”, 応用物理, **59** (1990) 印刷中.
- 6) Y. Kitaoka, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, Y. Goto and M. Nakayama: “Laser properties of new organic nonlinear crystal chalcone derivatives,” Appl. Phys. Lett., **21** (1990) 2074-2076.
- 7) W. Tam, B. Guerin, J. C. Calabrese and S. H. Stevenson: “3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene (MMONS): crystal structure of a high efficient material for second-harmonic generation,” Chem. Phys. Lett., **154** (1989) 93-96.
- 8) J. D. Bierlein, L. K. Cheng, Y. Wang and W. Tam: “Linear and nonlinear optical properties of 3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene single crystal,” Appl. Phys. Lett., **56** (1990) 423-425.
- 9) W. Koechner: *Solid-State Laser Engineering*, 2nd Ed. (Springer-Verlag, 1988) pp. 79-128.