

## 新波長変換結晶

森 勇介・佐々木孝友

近年、波長変換技術を用いた短波長・波長可変レーザー光の開発が盛んになってきている。その方法としては、①可視領域の波長可変レーザー光を波長変換する、②紫外光をポンプ光に用いて OPO (optical parametric oscillation) により発生させる、という2通りが考えられる。いずれの場合にも、波長変換結晶の特性が紫外光出力特性を決定するのだが、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) や  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) 等の既存の紫外発生用波長変換結晶だけではその波長変換特性や結晶の生産性が十分でないという問題がある。そこで、優れた波長変換特性を有し、結晶育成が容易な新結晶を開発することが必要となる。

新結晶開発には、①従来から存在する材料の中から特性が優れているものを探す、②まったく新しい材料を合成する、という2つの方法がある。中国の陳らは分子軌道法による計算によって既存のボレート系材料の中から BBO, LBO,  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) が非線形光学結晶として優れていることを理論的に見いだした。一方②の場合、どのような構造が新結晶として存在するかを理論的に判断することは不可能なので、実際に合成してみるしかない。これまでに発見された新結晶としては、陳らによる  $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (SBBO)<sup>1)</sup> と筆者らによる  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (CLBO)<sup>2)</sup> とがある。本稿では、CLBO 結晶を中心に新ボレート系波長変換結晶の最近の研究について述べる。

### 1. 様々なボレート系結晶

ボレート系結晶とは酸素とホウ素の結合による基本構造 (ボレートリング) とそのなかにアルカリ金属やアルカリ土類金属を含んだ材料のことで、紫外光発生用非線形光学結晶として注目されているものを表1に示す。理想的な紫外光発生用非線形結晶となるには、①大きな非線形光学定数、②短い吸収端、③適度な複屈折率、をもつことが条件である。さらに、実用化には、この①~③の他に④結晶育成が容易、⑤機械的・化学的・熱的に安

定、ということが重要となってくる。これらの条件を満たし得るボレートリングとしては  $\text{B}_3\text{O}_6$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{B}_3\text{O}_7$  リングがある。ボレートリングの種類と結晶構造から、ボレート系結晶の非線形光学定数 (2次感受率  $\chi^{(2)}$ ), 吸収端 (禁制帯幅  $\Delta E_g$ ), 複屈折率  $\Delta n$  を計算することができる<sup>3)</sup>。一般的に、2次感受率は  $\chi^{(2)}(\text{B}_3\text{O}_6) \sim \chi^{(2)}(\text{B}_3\text{O}_7) > \chi^{(2)}(\text{BO}_3)$ , 吸収端は  $\Delta E_g(\text{B}_3\text{O}_7) \sim \Delta E_g(\text{BO}_3) > \Delta E_g(\text{B}_3\text{O}_6)$ , 複屈折率は  $\Delta n(\text{B}_3\text{O}_6) > \Delta n(\text{BO}_3) > \Delta n(\text{B}_3\text{O}_7)$  という順になる。

BBO は  $\text{B}_3\text{O}_6$  リングから構成され、大きな  $\chi^{(2)}$  を有するが、 $\Delta E_g$  が小さく、 $\Delta n$  が 0.12 と大きすぎるという短所をもつ。


KBBF と SBBO は  $\text{BO}_3$  リングを基本構造にもつ。これらの結晶は  $\Delta E_g$  が小さく大きく、 $\Delta n$  が  $\sim 0.07$  と適当であることから YAG レーザーの 6 倍高調波を発生できるという優れた特長を示す。しかしながら結晶の ( $\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9$ ) の層構造が強いへき開性を示すので、機械的に弱く結晶育成も困難になるという問題が存在する。KBBF の欠点を解決するために開発された新結晶 SBBO は大きな  $\Delta E_g$  と  $\chi^{(2)}$ , そして機械的・化学的な安定という優れた特長を示す。しかし、育成速度が極めて遅く、数か月の育成でも  $7 \times 7 \times 3$  mm 程度のサイズの結晶しか得られていない。

### 2. LBO, CBO そして CLBO 結晶

$\text{B}_3\text{O}_7$  リングを基本構造にもつボレート系結晶としては、LBO と  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  (CBO) がある。これらは  $\Delta E_g$  は大きい、 $\Delta n$  が小さく、YAG レーザーの 4 倍、5 倍高調波発生はできない。また、LBO は育成速度が遅く、大型結晶を得るのは簡単でないという問題がある。そこで筆者らは、新しい組み合わせとして複数のアルカリ金属を混合することを試みた結果、新結晶 CLBO を見いだすことに成功した。CLBO は LBO, CBO とは構造が異なり、 $\Delta n$  が少し大きいので、LBO, CBO では不可能であった YAG レーザーの 4 倍、5 倍高調波発生が可能となる。そして、結晶の対称性から有効非線形光学定数も短波長領域ほど大きくなることより、短波長紫外光

New nonlinear optical crystal (1996年5月13日受理)  
Yusuke MORI, Takatomo SASAKI 大阪大学工学部電気工学科 (〒565 吹田市山田丘 2-1)

表1 種々のボレート系結晶の特徴.

結晶名	結晶構造	透過波長域 (nm)	非線形光学定数 (pm/V)	複屈折率 $\Delta n$	最短SHG波長 (nm)	融点 (°C)	基本ボレートリング
$\beta$ -BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (BBO)	R3c	190-3300	$d_{11}=1.844$	0.12	205	1105	 B306
LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (LBO)	Pna2 <sub>1</sub>	160-2600	$d_{11}=0.94$ $d_{21}=1.13$	0.028 (n <sub>y</sub> -n <sub>x</sub> )	277	834	 B307
CsB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (CBO)	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	170-3000	$d_{14}=0.863$	-	-270	842	 B307
KBe <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> F <sub>2</sub> (KBBF)	R32	155-	$d_{11}=0.8$	-0.07	185	825 (分解温度)	 BO3
Sr <sub>2</sub> Be <sub>2</sub> BO <sub>7</sub> (SBBO)	P6 <sub>3</sub>	155-3800	$d_{15}=-2$	-0.07	200	-1500	 BO3
CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> (CLBO)	I42d	180-2750	$d_{16}=0.95$	0.052	236	848	 B307

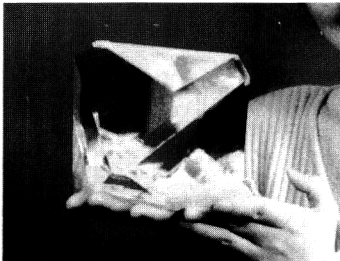


図1 大型CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>結晶. サイズ14×11×11 cm, 育成期間3週間.

発生に適している. さらに, CLBOは結晶育成が他のボレート系結晶よりもはるかに速く容易であるといった特長を示すことがわかった. これまでに, 21日間の育成で14×11×11 cm, 重さ1.8 kgの大型結晶が得られている(図1).

CLBOは波長, 角度および温度許容幅が大きく, ウォークオフ角も小さいことから, 紫外光発生特性に適していると考えられる. 図2にCLBO結晶によるNd:YAGレーザーの5倍高調波発生特性を示す. 第2高調波にはDKDP結晶, 4倍高調波発生には長さ10 mmのCLBO結晶, 5倍高調波発生には長さ5 mmのCLBO結晶が用いられている. 基本波入力2.2 Jにおいて5倍高調波出力230 mJが得られた. 基本波からの変換効率は10%以上で, これは筆者の知る限りでは最も優れた5倍高調波発生特性である.

CLBO結晶は, 大型結晶化が容易で, YAGレーザー

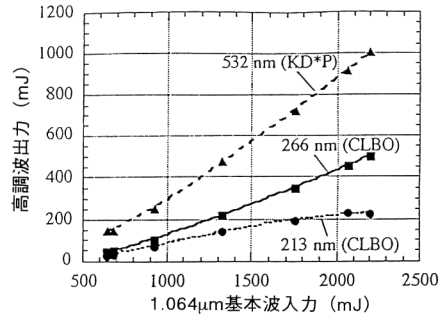


図2 CLBOによるYAGレーザーの5倍高調波発生特性.

の4倍および5倍高調波発生が高効率で可能という大変優れた特徴を示しているため, 産業応用上KrFエキシマレーザーにかわる小型・長寿命の全固体レーザー用波長変換結晶として期待できる. 今後耐久性や劣下等の問題が発生しなければ, 短波長領域の波長可変レーザー光発生用の波長変換結晶としても実用化されるであろう.

## 文献

- 1) C. T. Chen, Y. Wang, B. Wu, K. Wu, W. Zeng and L. Yu: "Design and synthesis of an UV-transparent NLO crystal SBBO," *Nature*, **373** (1995) 322.
- 2) Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki and S. Nakai: "New NLO crystal CLBO," *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 1818.
- 3) C. T. Chen: *Development of New Nonlinear Optical Crystals in the Borate Series*, Laser Science and Technology (Harwood Academic Publ., Malaysia, 1993).