コンファレンスレポート

「1986年レーザーと光学結晶に関する国際シンポジウム」報告
ならびに「中国における光学結晶の現状」

佐々木 孝友

Reports on "1986 International Symposium on Laser
and Optical Crystals" and "Development of Optical Crystals
in China"

Takatomo SASAKI

1. まえがき

昭和61年10月9日～12日の間中国上海で開催された「1986年レーザーと光学結晶に関する国際シンポジウム」に参加した。また上海、福州等のレーザー用結晶、非線形光学結晶を製作している研究所を訪問し、中国における光学結晶開発の現状を視察した。

一言で云って非常に結晶作りの盛んな国である。YAG ロッドなら国内で50ヶ所以上で作っているという話である。このように熱心な理由として、レーザーが国家推進主要研究テーマの一つになっていることが上げられよう。また結晶育成は高価な最新式測定器をずらりと並べる訳でなく割と安い予算でできることと、育成には常時人間の観測が必要であり、人的資源が豊富なことから、非常に都合のよい研究テーマになったと思われる。新製品を開発した場合には、国や市からの表彰の対象になると同時に予算獲得ができるようになっており、各研究所が競って結晶づくりに励んでいる状況である。このため結構オリジナルな仕事も多い。最近話題の紫外線発生用バリウムボレート結晶、有機のLAP 結晶等は中国が生み出した結晶である。

また米国では育成がむずかしいと云うことで殆んどやめてしまっている尿素結晶も数cm角のものを作っている研究所が二、三ある。YAG レーザーの二倍高調波発生用高効率 KTP 結晶も米国より大きなものができているということである。その他新しいレーザー素材の研究も大変活発に行なわれている。

以下ではまず国際シンポジウムの状況をのべたあと、学会で興味のある発表について、研究所の紹介を兼ねながら報告する。

2. 国際シンポジウム概要

会議の主催は中国硅酸塩学会、中国光学会、Chairman は上海光学精密機械研究所の干福熹 (Gan Fuxi) 教授であった。また会議のテーマはレーザー用結晶成長技術、結晶評価、新レーザー材料、レーザー技術他である。中国国内においてはレーザー結晶の研究者が多数おり、この関係の国際会議を中国々内で行えるということで第1回の会議を企画したものらしいが、外国への宣伝が不十分なことと、準備時間不足のために、外国人出席者はわずか13名であった。内訳は日本6、米国3、ソ連2、西独1、英国1である。日本人の内訳は無機材研の木村茂行先

*大阪大学工学部電気工学教室 (〒565 吹田市山田丘2-1)

*Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita City)

Table I Main Chinese institutes which attended on the symposium.

(上海)

- 上海光学精密机械研究所
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics
- 上海硅酸盐研究所
Shanghai Institute of Ceramics
- 上海激光技术研究所
Shanghai Institute of Laser and Technology

(北京)

- 物理研究所
Institute of Physics
- 华北光电研究所
North China Research Institute of Electro-Optics
- 人工晶体研究所
Research Institute of Synthetic Crystals

(济南)

- 山东大学晶体材料研究所
Shandong University, Institute of Crystal Materials

(福州)

- 福建物质结构研究所
Fujian Institute of Research and the Structure of Matter

(南京)

- 南京大学固体物理研究所
Nanjing University, Institute of Solid State Physics

(合肥)

- 安徽光学精密机械研究所
Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics

(长春)

- 长春光学精密机械研究所
Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics
- 长春应用化学研究所
Changchun Institute of Applied Chemistry

生、筆者を含め阪大より2名他は企業の方々であった。中国国内からの出席者を含めると合計100名程度の会議であった。会議の規模としては小さく国内会議の英語版発表という印象はあったが、内容的にはずいぶん新しい報告があった。Table I に中国々内の主要参加研究所のリストを示す。

会議と併行して展示会が催され、育成、製作したレーザー結晶、非線形結晶を販売すべく各研究所が製品の展示を行っていた。Fig.1に

展示会の様子を示す。展示品の中には驚くほど大きな結晶も出されていた。Fig.1 (b) は直径18cmの巨大 LiNbO_3 単結晶である。学会で報告のあった新材料も製品として展示されていた。製品説明は会議の発表者が行っていた。

3. 学会報告

3.1 上海光机所

この研究所は1964年長春光机所から独立したレーザー研究所で、全体で1400名、うちResearcher は600名、Technician 400名である。レーザー核融合、レーザー同位体分離、各種レーザー、レーザー材料開発を行なっている。レーザー結晶関係は研究者数約50名、(1) YAG, (2) New YAG, (3) Alexandrite, (4) Fiber, (5) Characterization, (6) Chemistryの6グル

(a)

(b)

Fig.1 Exhibition of laser crystals

(a) Ruby rods and Ti doped sapphire rods
(10 mm $\times$ 200 mm 2)

(b) LiNbO_3 crystals (diameter 18 cm) and LiTaO_3 crystals.

ープに分れている。

3.1.1 Coreless YAG

YAG 結晶は 高繰返し高出力を得るためのスラブ型レーザー用に極めてすぐれた特性を有しているが通常、育成時結晶中心にコアと称する欠陥部が生じるため大口径のものを得るのが困難である。そこでコアのない結晶を育成し大口径のものを得る研究が開始されている。上海光機所では New YAG のグループがこれを担当しており、今回発表を行なった。詳しい製法に関しては秘密であるが、大略は以下の通りである。

育成法は“Static temperature gradient technique”と名づけられており、従来のチェコラフスキー法による育成に比し極めてゆっくり育成するもので、約1ヶ月かけ直径60~75mm、長さ130mm位いのものを得ていた。育成方位は通常の方位と同じ〈111〉でモリブデン炉を用い1826℃あたりで育成するとのことであった。Nd³⁺は0.7~2.3 wt %の高濃度まで添加でき、スラブ型レーザーに適している。育成の歩留りは現在の所50%位いということで、失敗すると大きなクラックが入ってしまう。Fig. 2 はHe-Neレーザーによる育成結晶の径方向透過干渉波面(a)とスラブ状に切り出した板の干渉波面(b)を示す。周辺3ヶ所に欠陥が見られるが中心部は欠陥がないことが分る。Fig. 3 は結晶内の Nd³⁺ 量の分布を示す。育成ロッドが長くなるにつれNd³⁺量が減少してゆく傾向にある。

Fig. 2 Interferograms of coreless YAG rod
(a) as-grown crystal (diameter ~60 mm)
(b) slab plate.

Fig. 3 Distribution of Nd³⁺ in grown crystal

3.1.2 新チューニング材料(BHA:Cr³⁺)

固体チューニングレーザーとして、最下、Alexandrite, Emerald が盛んに研究されているが、これに代る新チューニング材料として BHA:Cr³⁺ (Beryllium Hexa-Aluminate, BeAl_{6(1-x)}Cr_xO₁₀)を育成、その特性が報告された。融点1910℃でチェコラフスキー法により直径2 cm、長さ数cm程度の結晶を得ている。Alexandrite よりもチューニング幅が広い、熱伝導が大きいという特長を持つ。Fig. 4 に Alexandrite と比較した蛍光スペクトルを示す。まだ発振作用は得ていないようだが、新材料として注目される。

3.1.3 その他

上海光機所では YAG ロッド製作と共に Alexandrite (Cr³⁺:BeAl₂O₄)にも力を入れている。現在直径3 cm、長さ10cmの大型結晶が育成できている。

光学ファイバーとして炭酸ガスレーザー伝播

Fig. 4 Emission spectrum of BHA:Cr³⁺ crystal

用のKRS5の報告があった。タテ型ブリッジマン法で1.5~2.5 mm/1時間の割で引き抜く。直径0.5~1 mm, 長さ最大5 mのポリクリスタルファイバーが製作できる。 OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- 等の陰イオン混入を時に少なくしており, 10.6 μm での減衰量は0.5dB/mということである。応用に医用メス, レーザー加工を目指している。

3.2 福建物質結構研究所

福建省福州にあるこの研究所は1960年設立で, 現在全体で540名, うち370名がResearcherとTechnicianである。化学関係の研究者が多く, 結晶に関する理論, 解析から育成製作まで一貫して研究を行なっている。2年前のIQEC (Santa Ana)でChen教授により発表された紫外線発生用 BaB_2O_4 結晶を生み出した研究所である。

彼等ははこの成果に対し中国科学院より「科技成果一等奖」の表彰を受けている。筆者が訪問した時には国内外にこの結晶を販売するための大量生産用建物を建設中であり, 大変活気に満ちていた。今回福建研究所からの学会報告は一件と少なかったが, 熔融結晶から無機, 有機水溶性結晶に至る各種の新結晶を活潑に研究していた。

3.2.1 新Ndレーザー材料 (NAB)

Nd^{3+} 添加のAluminium Borate [$\text{Nd}^{3+}:\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$]をNABと呼んでおり, Flux法で育成 $20\times 20\times 45\text{mm}^3$ の結晶を得ている。結晶の対称性がR32のものは以前にATTベル研究所が報告しており, 基本波と二倍高調波を同時に発生させる, いわゆるMulti-function用結晶の可能性を有するものであったが, 今回開発したものはC2C構造で基本波発振用のみであるが, YAGよりも高出力を得ることができた。直径3.2 mm×長さ23.7 mmのロッドを用い小型フラッシュランプ励起により, 波長1.063 μm で出力1.2 Jを得ている。

3.2.2 Ytterium Aluminium Perovskite (Nd:YAP)

この結晶は発振波長1.079 μm のYAGに似た Nd^{3+} 添加レーザー材料である。今回新たに開発されたものではなく以前からあるものだが, 特長としてYAGの3~6倍のスピードで育成でき3日で30cm位の長さのものを引き上げることができる長所を有している。しかし粘性がYAGよりも高いため光学的特性が悪くアメリカでは実用化されなかった。この研究所では粘性の改良を行ない良質のものを得るのに成功している。彼等はこれにより「科技成果二等奖」を受けた。直径5.8 mm×長さ111 mmのロッドで連続出力80W (波長1.34 μm)が得られている。また直径9 mm×150 mmのロッドでは連続300 W (波長1.079 μm)は出せるとのことであった。

3.2.3 その他

紫外線発生用 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 結晶は5 mm角程度のものが販売のため量産体制に入っている。さらに大型の結晶を得る研究が行なわれているようであるが, まだ成果の報告はない。

有機結晶では $29\times 13\times 71\text{mm}^3$ の大型尿素結晶を見ることができた。この結晶も潮解性はあるが紫外線発生には大変魅力的な結晶である。研究所の話しではこの4倍の大きさのものでも製作可能であるとの事であった。この他DDS, p-MHB等の新しい有機結晶の研究も行なわれている。X線回折用結晶としては10cm角近いKAP, PET, TAM等を製作していた。

無機結晶のKDPは20 cm角×高さ40 cm位のものが最大のものであった。主として上海光機所のレーザー核融合部門へ波長変換素子用として製作, 販売している。DKDPは10 cm角のものが作られていた。

3.3 山東大学晶体材料研究所

この研究所も結晶製作に関しては極めてActiveで, 特に非線形光学結晶を対象に, 熔融引き上げ結晶, Flux結晶, 有機, 無機結晶のあらゆる結晶を手がけている。

3.3.1 有機非線形光学結晶 (LAP)

この結晶は1981年に山東大学で始めて発表されたもので, LAPは L-Arginine Phosphate monohydrate の略, 構造式は $(\text{NH}_2)_2^+\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3)^+\text{COO}^-\cdot\text{H}_2\text{PO}_4^-$ である。諸特性を Table II に示す。

- (1) 水溶液から育成するので大型のものが作れる見込みがある。
- (2) 結晶が化学的に安定かつ湿気に強い
- (3) レーザー損傷閾値が高い
- (4) 紫外線発生が可能
- (5) KDP より波長変換効率が低い

等の点からレーザー核融合波長変換用に都合が良いということで米国リバーモア研究所も研究を開始している。('86 CLEO San Franciscoで発表) 結晶育成サイズは現在の所最大 $40\times40\times50\text{mm}^3$ である。今回は紫外域へのレーザー波長変換実験の結果を報告した。Table III に位相整合角, 変換効率等をまとめたものを示す。Mode-locked YAG Laser を用いた時には 2ω から 4ω への変換効率として $\eta=38.9\%$ の高効率を得られている。この結晶はレーザー光の入射方向を工夫することにより1ヶの結晶を用いるだけで, $2\omega, 3\omega, 4\omega$ の高調波光を取り出すことができる。この様子を Fig. 5 に示す。

Table II Properties of LAP crystal.

○ Structure	: $(\text{NH}_2)_2\text{CHN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3)^+\text{COO}^-\cdot\text{H}_2\text{PO}_4^-$
○ Lattice Constant	: $a=10.85\text{ \AA}, b=7.91\text{ \AA}, c=7.32\text{ \AA}$
○ Chemically inert	
○ Moisture free	
○ Growth from solution	
○ Melting point	: 140°C
○ Transmission region	: $220\text{ nm}\sim1940\text{ nm}$
○ High nonlinear coefficient: $d_{33}=1.91\text{ d}_{36}(\text{KDP})$	$d_{22}=1.45\text{ d}_{36}(\text{KDP})$
○ Laser damage threshold	: $>1\text{ GW/cm}^2$ (10 ns, Q-switched YAG)

Table III Phase matching angles and wavelength conversion efficiency of LAP crystal.

(Q-switched YAG laser, 6 ns, 200 mJ)

Harmonics	Phase matching angle	Crystal thickness	Conversion efficiency
2ω	$\theta=52^\circ\ \varphi=30^\circ$	1.3 cm	12 %
3ω	$\theta=32^\circ\ \varphi=0^\circ$	2.6 cm	16 %
4ω	$\theta=62^\circ\ \varphi=49^\circ$	0.65 cm	18 %

(Mode-locked YAG laser, 0.2 ns, 80 mJ)

4ω	$\theta=62^\circ\ \varphi=49^\circ$	0.65 cm	38.9 %
-----------	-------------------------------------	---------	--------

Fig. 5 Multi-frequency conversion devices

(a) Two frequencies, $\theta=67^\circ, \varphi=56.5^\circ$

(b) Three frequencies, $\theta=118^\circ, \varphi=132^\circ$

3.3.2 高出力紫外線発生用有機金属結晶

高出力紫外線発生用有機結晶 LAP の次の新結晶の開発が精力的に行なわれている。非線形光学結晶としては非対称性を有する多面体構造を持つ物質が有望である。この種の構造を持つものとして有機金属結晶 (Organo metallic complex crystal) が極めてすぐれているという。今回報告された結晶は $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2\text{Cl}_2$ (略して BTCC) でその特性を Table IV に示す。 $10\times10\times20\text{cm}^3$ のサイズの結晶育成に成功している。レーザー特性はまだ計測されていない。

3.3.3 Multi-function Crystal (NYAB)

基本波発生と同時に二倍高調波発生を同一の結晶で実現する (Multi-function) 試みは以前からあったが, 今回世界で始めて実験に成功した。NYABは $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ の略である。育成パラメータを Table V に示す。Quantel社の色素レーザー (波長 587.5 nm) を用い, 断

Table IV Properties of BTCC crystal.

○ Structure	: $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2\text{Cl}_2$
○ Nonlinear coefficient	: $d_{\text{eff}} = 2.75 d_{36}(\text{KDP})$
○ Transmission region	: 285 nm ~ 500 nm
○ Growth method	: Solution
○ Gravity	: 2.32 g/cc
○ Size	: Max $10 \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$

Table V Properties of NYAB crystal.

○ Structure	: $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$
○ Growth method	: Flux
○ Flux	: $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, B_2O_3
○ Melting point	: $1180 \pm 10^\circ\text{C}$
○ Saturation temperature	: $1040^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$
○ Temperature fall rate	: $2 \sim 5^\circ\text{C/day}$
○ Nonlinear coefficient	: $d_{11} = 3.9 d_{36}(\text{KDP})$
○ Size	: $15 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$

面 $5 \times 3 \text{ mm}^2$, 厚さ 3 mm の NYAB を励起, 2 ω (green light) 出力 5 mJ, 変換効率 10% を得ている。

3.3.4 その他

この研究所ではこの他 KTP 結晶の量産を行っている。結晶寸法は断面 $8 \times 8 \text{ mm}^2$, 厚み 3 ~ 5 mm, 育成法は Flux 法で 20 ~ 30 台の装置を用いているとのことである。

KDP 結晶もレーザー核融合研究が進展して来たので断面 20 cm 以上のものを育成開始することである。尿素結晶も数 cm 角のものができ

3.4 北京物理研究所

今回はレーザー結晶 GGG: Nd: Cr (Gd·Ga·Garnet) の組成改造について報告があった。GSGG (Gd·Sc·Ga·Garnet) は GGG に比しレーザー結晶としては優れているが, Sc が極めて高価かつ入手困難という問題がある。そこで GGG の組成に Ca, Mg, Zr を添加し GSGG のレーザー作用に近い, 安価な材料を得ようとするものである。チェコラフスキー法で直径 50 mm × 長さ 60 mm のものを引き上げレーザー特性

を調べている。

今回報告はなかったが, この研究所は直径 20 ~ 30 mm の KTP 結晶を最近製作できるようになった事で注目されている。育成に水熱法を採用しているが従来の方法では 3,000 気圧, 数 100 $^\circ\text{C}$ 以上の条件が必要であった。最近 1,000 気圧以下で育成できる方法が見つかったため大型 KTP 結晶が作れるようになったとの事である。ただし新技術自体は米国で開発されたものらしい。

他に大型 LiIO_3 結晶も製作している。

3.5 华北光電研究所

この研究所は全体で 1,500 名, うち結晶関係の研究者は 70 名である。(1) YLF, (2) YAG (40 名), (3) GSGG, (4) LiNbO_3 , (5) バナナ, (6) KDP, (7) $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, (8) Laser device and application の 8 つのグループに分かれている。

GSGG グループからは物理研究所と同じように Ca, Mg, Zr を添加した GGG 結晶の報告があった。

バナナ結晶は直径 10 ~ 20 mm × 長さ 50 mm の大型のものが育成されている。

また最近 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 結晶の育成を福建研究所について開始しており, 直径 15 mm × 厚さ 7 mm のものができるとのことである。

3.6 安徽光机所

チューニングレーザー用 Alexandrite (BeAl_2O_4 : (Cr^{3+}) 結晶) の発表があった。結晶特性, レーザー特性を Table 6 に示す。直径 18 mm × 長さ 90 mm の良質の結晶が得られている。この他 Alexandrite は Be_2O_3 が猛毒, または GSGG は Sc が高価ということで, その代替品として新素材 YGG ($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$: Cr^{3+}) 結晶を Flux 法で開発中であり, このスペクトル特性の報告があった。

3.7 その他の研究所

上海硅酸盐研究所には約 1,000 名のメンバーがあり, New inorganic non-metallic 材料の研究

Table VI Properties of Alexandrite crystal.

○ Structure	: $B_6Al_2O_4:Cr^{3+}$
○ Lattice constant	: $a=5.4756 \text{ \AA}$, $b=9.404 \text{ \AA}$, $c=4.4267 \text{ \AA}$
○ Growth rate	: $[100]>[010]>[001]$
○ Cr^{3+} content	: 0.02~0.2 at%
○ Crucible	: Ir metal (Induction heater + inert atmosphere)
○ Crystal rotation	: 15~50 rpm
○ Crystal pull speed	: 2.5 cm/H
○ Size	: $18 \text{ mm}^\phi \times 90 \text{ mm}^l$
○ Interference fringe	: 0.1~1 fringe/inch
○ Scattering loss	: 0.2 %/cm
○ Cr^{3+} life time	: $260 \mu s$
○ Osc. slope efficiency	: 0.4 %
○ Output power	: 400 mJ

究を行なっている。シンチレータ用BGO(Bismuth Germanate), 電気光学用 $LiNbO_3$, 音響用 $LiTaO_3$, TeO_2 , $PbMoO_4$ 等は大型のものが供給できる。また二倍高調波発生用バナナ結晶として直径25mm×長さ60 mm の超大型のものが

展示してあった。

長春光機所は CaF_2 , LiF , BaF_2 , $CaCO_3$, $NaCl$, BF_3 等の結晶を製作している。 BF_3 は直径20cmのものが供給できる。

4. あとがき

今回筆者が訪問したのは上海の研究所と福建研究所のみであるので、報告に不十分な所があるかも知れないことをお断りしておく。また会議での中国以外の発表はここでは省略した。

中国におけるこの分野の研究のパラエティー、層の厚さは大したもので、採算が常に問題となる米国、日本等と異なり独自の方針で研究開発を行なってきた所に結晶作りに成功しているカギがあると思われた。

中国出張の機会を与えて載いた大阪大学の山中千代衛先生に感謝の意を表します。