コンファレンスレポート

「レーザー材料とレーザー分光に関する
トピカルミーティング」報告

佐々木 孝 友 *

(1988年10月3日 受理)

Report on "Topical Meeting on Laser Materials and
Laser Spectroscopy"

Takatomo SASAKI*

(Received October 3, 1988)

1. まえがき

昭和63年7月25日～27日の間中国上海で開催された「レーザー材料とレーザー分光に関するトピカルミーティング」に参加した。この会議は7月18日～21日の間に東京で開催された量子エレクトロニクス国際会議 (IQEC '88) のサテライトミーティングとして実施されたもので、IQECに参加した各国の研究者をこの機会に中国にも呼び、中国のレーザー研究の現状を認識してもらうことが目的のようであった。

主催は中国光学会 (Chinese Optical Society), 上海精密光学機械研究所 (Shanghai Institute of Optical and Fine Mechanics), 上海レーザー学会 (Shanghai Laser Society) が組織団体であった。また中国物理学会 (Chinese Physical Society), Joint Council on Quantum Electronics, Laser and Electro-Optics Society of IEEE, Optical Society of America, SPIE が共賛となっていた。

名誉委員長は王大桁 (Wang Deheng) また開催委員長は上海光機所の王之江 (Wang Zhijiang) とカリフォルニア大学バークレーのY. R. Shen の二氏であった。

会議はレーザー分光とレーザー材料の2セッションパラレル形式で行なわれた。11頭発表は全部で102件, うち招待講演が30件, またポスターによる発表は77件であった。出席者は合計で250人位, うち外国人は約100人程度であった。日本からは宅間宏 (電通大), 清水忠雄 (東大), 田中敬一 (北大), 佐藤平八 (防衛大), 北島巖 (福井大) の諸先生方と筆者の他学生の方が2, 3名程度参加されていたようである。

発表はIQEC サテライトミーティングの名が示す如く, 東京でのIQEC '88の内容と重複, もしくは今年4月米国アナハイムで開催されたCLEO '88と重複するものが多かった。また筆者の都合ですべて材料関係のセッションに出席していたので, ここでは勝手ながらレーザー材料及び非線形光学材料について筆者が興味を覚

*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, Osaka 565)

えたもののみの報告にとどめさせて載く。

2. 高調波発生用結晶

2.1 BBO 結晶

ベータバリウムボレート(β -BaB₂O₃, BBO) 結晶に関する報告は発表総件数約 180 件のうち 6 件もあり CLEO'88 の時と同様現在極めて注目されている非線形光学結晶であることが分る。BBO の特徴は(1)200 nm を超す超短波長 (VUV 光) 発生が可能である, (2)光パラメトリック発振器 (OPO) として用いた時に広範囲にわたる波長を発生できる, の 2 点である。

2.1.1. 超短波長の発生

光物性関係の研究に現在, 強力な VUV 光で, しかも超短パルス (ピコ秒, フェムト秒) が要求されている。エキシマレーザーの発振で超短パルスを発生させるのはむづかしいため別の方法で作った超短パルス光をエキシマレーザー (KrF レーザーで波長 248nm, ArF レーザーで 193 nm) で増幅して高出力とする方法が盛んになりつつある。

西ドイツ, Lambda Physik 社の P. Lokai は室温で BBO を用い, 波長 $\lambda_1=248$ nm 光と $\lambda_2=780 \sim 880$ nm の波長可変色素レーザー光を和周波混合することにより $\lambda_3=197 \sim 189$ nm の VUV 光を得た。 λ_1 にピコ秒の KrF レーザー光を用いた時には, $\lambda_3=193$ nm において 7 % の変換効率であった。この値は KB₅ 結晶を除く固体の非線形光学材料で得られた最短波長である。KB₅ は非線形光学効果が KDP の 1/10 以下であり, 2000 Å 以下の高出力紫外線発生の実用上の使用は無理である。

BBO 結晶を液体窒素温度まで冷却することによりさらに数 nm ほど短波長側に λ_3 をシフトさせることができる。この波長近辺における吸収について中国天津, Nankai 大学の Zhang Guangyin が報告を行なった。結果を Fig. 1 に示す。低温になるほど吸収係数が急増している。吸収の原因は BBO 中の不純物のためということである。BBO の低温での使用には問題がある。

Fig. 1 Absorption Coefficient of BBO crystal VS. temperature.

2.1.2 OPO による広範囲波長の発生

BBO はレーザー損傷閾値が高い (1 ns パルスに対し約 13.5 GW/cm²), 広い波長範囲にわたり透過率がよく, しかも位相整合が可能である等のことから光パラメトリック発振器 (OPO) への応用が最近の国際会議で数多く発表されている。

中国福建結構研究所の C. Chen 等によると, BBO の Nd: YAG レーザー三倍波 (355 nm) 励起により, Angle Tuning で約 2.0 μm から 0.5 μm (約 20,000 cm⁻¹) の非常に広範囲の光を 1 ケの結晶から得られるとのことであった。Fig. 2 に結果を示す。2 倍高調波発生法を併用すれば 2.0 μm から 0.2 μm 近傍までを一挙にカバーできるという広範囲 Tuning が BBO 結晶により実現できる。

2.2 LBO 結晶

BBO に代る新しい結晶として福建研究所の C. Chen よりリチウムボレート (LiB₃O₅, LBO) の報告があった。

BBO 結晶の実用上の問題として Angular Acceptance Angle が比較的小さい点がある。この値が小さい程高調波発生時に角度 Tuning に対する機械的安定性が要求される。これを改善するため特に, 複屈折率 Δn ($\Delta n = (n_e - n_o)/n_o$, n_e : 異常屈折率, n_o : 常屈折率) が小さくなる

Fig. 2 Angle tuning curve for a BBO type I OPS pumped by a third harmonic of a Nd:YAG laser; the upper curve refers to OPS-SHG combination, all angles refer to internal propagation in the crystal. The dots represent the experimental data.

ように工夫されたのがLBO結晶である。Table 1にBBOとLBOの構造上の特徴を示す。BBOはBとOの結合からなる平面構造の $(B_3O_6)^{-3}$ セルからなりボロンBは3ケとも3価結合をとっている。このセルが積み重なった構造をとるので1軸性結晶である。これに対しLBOは3価のB2ケと4価のB1ケからなる立体構造を有する $(B_3O_7)^{-5}$ セルを単位としてできあがった2軸性結晶で、複屈折率 Δn はTable 1に示すようにBBOの約半分になっている。

Table 2はLBO, BBO結晶のレーザー特性を他の代表的な結晶と共に筆者がまとめたものである。LBOはLiを用いているので透過波長は160nmまで透明である。 Δn を小さくしたのでAngular Acceptance AngleはBBOに較べ格段に大きくなっておりほぼKTPに近い。反面実効非線形光学定数 d_{eff} (KDP Type I

Table 1 Structure of BBO and LBO crystals.

BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$)		LBO (LiB_3O_7)	
● Boron ○ Oxygen			
$(B_3O_6)^{-3}$ planar		$(B_3O_7)^{-5}$ non-planar	
Δn	0.1023		0.0538
Space Group	R3C (Monoaxial)		Pna 21 (Biaxial)
	$a = 12.532 \text{ \AA}$		$a = 8.48 \text{ \AA}$
	$b = 12.532 \text{ \AA}$		$b = 7.38 \text{ \AA}$
	$c = 12.717 \text{ \AA}$		$c = 5.13 \text{ \AA}$

の d_{eff} を1とした)はBBO Type Iの3.4からLBOでは2.5と小さくなっている。また Δn を小さくしたため位相整合可能なスペクトル範囲がどうしても狭くなってしまい、せっかく透過波長が160nmまでであるにも拘わらず、基本波で555nm, 2倍高調波では278nmまでしか整合できない。

LBOに対する屈折率の詳細, 位相整合角, 角度 Tuning 曲線等についてはレーザー研究前号(9月号)に IQEC'88報告として横谷より報告されているので, 参照されたい。

Fig. 3はLBO, BBOに対し2倍高調波発生実験を行なった結果である。大入力時(増幅器を付加した時, 入力120mJ以上)にはLBOの方が変換効率が良くなっている。増幅器を付加すればレーザーの発散角が大きくなる。LBOはBBOよりはるかに Angular Acceptance Angle が大きいので効率がBBOよりよくなるのであるという説明であった。

LBOはBBO同様トップシード式のフラックス法で育成される。まだ開発されたばかりの結晶であり, 今後の新用途が期待される。

Table 2 Laser Properties of Nonlinear Crystals.

		LBO	BBO	KTP	KDP	DLAP
Transparency Range (nm)		160—2600	190—3500	350—4500	200—1500	220—1950
Phase-Matching Range (nm)	Type I	555—	400—3300		517—1500	
	Type II		526—3300	1000—3500	732—1500	440—1950
Angular Acceptance Angle for SHG (mrad·cm)	Type I	$\Delta\theta=57$ $\Delta\phi=15$	0.9		1.1	0.52
	Type II		1.4	$\Delta\theta=57.6\sim73$ $\Delta\phi=82\sim87$	2.2	1.1
d_{eff} at 2ω ($\omega=1.06\ \mu$)	Type I	2.5	3.4	1.0	1.0	2.0
	Type II	1.3	3.3	17.0	1.3	7.4

Fig. 3 Comparison of harmonic generation as a function of fundamental pulse energy in LiB_3O_5 and BBO Crystals.

2.3 KTP 結晶

最近近赤外域の半導体レーザー光をグリーン、ブルーに波長変換する材料として変換効率の良さからKTP(KTiOPO_4), KNbO_3 , MNA 等が注目されている。なかでもKTPは水に溶けず、化学的、機械的に安定、Angular and Temperature Acceptance Angleが大きい等のため大変使いやすく産業応用上極めて有用な非線形光学材料になってきている。この会議においてもKTP関係で3つの講演があった。このうちか

ら2件報告する。

2.3.1 Noncritical Phase Matching

Noncritical Phase Matching (NCPM)が可能ならば Walk off をさけられるので結晶長を長くすることにより大きな変換効率が実現できる。米国フロリダ中央大学の J. T. Lin は室温において NCPM が成立する条件で、和周波混合が可能となる波長 λ_1 , λ_2 の計算を行なった。これを Fig. 4 に示す。KTP の NCPM を利用したダイオードレーザー、YAG レーザーによる和周波混合実験は昨年12月の A. P. L に IBM の Baumert 等がすでに報告しており (Fig. 4 中の①) Lin がオリジナルな提案を行なったのではないが、いろいろな波長の組み合わせを考える上で、Fig. 4 は便利である。SHG が実現できるのは波長にして $1.08\ \mu\text{m}$ (Fig. 4 ②) で YAG $1.06\ \mu\text{m}$ では不可能である。

実際には KTP は Flux 法と水熱法で作ったもので屈折率に差があり、また Flux 法で作った中でも Flux により微妙な差があるようである。このため位相整合条件を決定するには屈折率等の定数に注意が必要である。

2.3.2 光導波路

KTP (KTiOPO_4) 材料に Rb, Cs, Tl 等を拡散させ K とイオン交換することにより光導波路を製作した結果とこれの応用について、米国 du

- ① diode (810 nm) + YAG (1.06 μm) $\rightarrow$ 459 nm
- ② SHG of YAP (1.08 μm) $\rightarrow$ 540 nm
- ③ diode (830 nm) + YLF (1.053 μm) $\rightarrow$ 464 nm
- ④ diode (779 nm) + YAP (1.08 μm) $\rightarrow$ 452 nm

Fig. 4 Noncritically phase-matched SFM in type II KTP crystal at various configurations: II A[bc], II B[ac] with output signal polarizations along b and a-axis, respectively.

Pont 社の J. D. Birlein から報告があった。

製作法についてはすでに昨年の A. P. L. 5 月号に報告がでている。パイレックスガラス容器の中で $\text{MNO}_3(\text{M: Rb, Cs, Tl})$ を 300–500°C とし、この中に KTP を約 4 時間程浸しておくことにより拡散で光導波路を作製する。屈折率差 Δn としては Rb で 0.02, Cs で 0.03, Tl で 0.2 位となる。代表的な光導波路として Rb 置換した $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TP}$ で、幅 6 μm $\times$ 深さ 3 μm 、長さは約数 mm 程度のものが得られている。損失係数は 0.4 dB/m 以下である。彼等は光 IC への応用として、マッハツェンダー干渉計、光変調器等を作製している。

光導波路の長さ方向は 1 ~ 2 cm でも製作可能

ということであった。これを NCPM に利用すれば低パワーレーザーの高効率波長変換が期待できるので今後この方面への応用も大きく進展すると思われる。

3. Photorefractive 材料

Photorefractive 材料を用いた光信号処理、ダイナミックホログラム記録、光位相共役等の研究が国際会議で多数報告されるようになってきている。この会議でも材料セッションで 4 件、分光セッションでは光位相共役等の報告が 4 件程あった。

まず米国、Rockwell 社の Pochi Yeh から Photorefractive 材料を用いた光位相共役に関するレビューがあった。特に最近の新しい手法である 2 波混合法、自己励起型共役等について紹介があった。材料として筆者の興味がかったのは以下の 2 つである。

3.1 BaTiO₃ 結晶

BaTiO₃ 結晶は KNbO₃ 等と同様大きな電気光学定数を有しているので、光位相共役や光画像増幅に極めて有望な材料である。この会議では北京物理研究所の Wu Xing が結晶育成について招待講演を行なった。

この結晶は CZ 法では育成できず、FZ 法がフラックス法で育成される。彼等はトップシード式のフラックス法で育成を行なった。フラックスには 1500°C の TiO₂ を用いた。結晶成長速度は 1 mm/day で 25 mm^φ $\times$ 15 mm^l 程度の良質な結晶が得られている。これより有効 5 $\times$ 5 $\times$ 5 mm³ 程度の結晶が切り出せる。Crucible Acceleration Rotation Technique という方法を採用することにより良質の大型結晶が得られたということである。ポーリングは 2 kV の電圧で行ない完全 Single Domain となっている。また空気中でアニール後の透過最短波長は 0.4 μm である。

3.2 KNSBN 結晶

新しい材料として中国広州の Zhongshan 大

学からNdを添加した $(K_xNa_{1-x})_{0.4}(Sr_yBa_{1-y})_{0.8}Nb_2O_6$ (KNSBN) 強誘電体結晶の報告があった。結晶構造はタングステンブロンズ型でCZ法でわりと容易に育成できるらしい。 x, y の値は $0.5 < x < 0.75$, $y < 0.9$ である。Fig. 5にArレーザー 4880Å 入力に対する誘起複屈折率 $\delta(\Delta n)$ を示す。KNbO₃より大きな値が得られている。Nd添加理由の質問に対しはっきりとは云わなかったが、育成時の光学的特性が良好になるらしい。

4. 希上類イオンを用いた光周波数アップコンバージョンレーザー

結晶中のエネルギー準位を利用し、二段励起により短波長レーザー光を得る方法が米国IBMのR. M. Macfarlane から報告された。昨年77°Kに冷却したEr³⁺:YAlO₃レーザーにおいて、出力200 mWの792.1 nmと839.8 nmの色素レーザー二段励起により約1 mWの549.8 nmの連続発振(変換効率0.25%)を得た報告があったが、今回は20°Kに冷却したNd³⁺:LaF₃, Nd³⁺:YLiF₄に対して二段励起により380 nm, 413 nmの短波長を得た報告があった。Nd³⁺:LaF₃, Nd³⁺:YLiF₄のエネルギー準位をFig. 6に示す。二波長の連続色素レーザー光を同軸とし、レンズで結晶に集光することで励起を行う。結晶は厚さが0.3 cm, 両面球面仕上げで鏡面コートレ、共振器を構成している。いづれの実験も結晶は20°Kのクライオスタツ

Fig. 5 Birefringence of photorefractive materials as a function of laser power density.

Fig. 6 Energy level diagram of Nd³⁺ ion showing upconversion pumping and laser transitions (a), (b); Nd³⁺:LaF₃, (c) Nd³⁺:YLiF₄.

ト内に置かれた。得られた結果をTable 3に示す。Nd³⁺:LaF₃を790 nmと591.2 nmの2波長により励起した時にはTable 3のI(1)に示すごとく、変換効率として最大3%が得られている。I(2)は580 nm光のみを入射、二段励起により380 nm光を得るもので変換効率は0.6%である。IIはNd³⁺:YLiF₄材料に603 nm光を入射、413 nmを得る方法で変換効率としてはずっと低い0.003%になっている。

現在非線形光学材料を用いた半導体レーザー光のグリーン、ブルー化の研究が盛んに行なわれており、波長変換効率1%以上が目標となっている。これから云えば上の3%の結果は非常によい数字である。ただ現状では20°Kという条件付きであるため、今後室温条件においてこの高い変換効率を実現できる材料を見つけることが、実用に向けての次の大きなテーマと云えよう。

5. あとがき

この他発表のあったものとして、

- (1) スタンフォード大学 L. Byer による半導体レーザー励起固体レーザーのレビュー
- (2) MITのD.Jessenによる300 nm～4 μm波長のYLF固体レーザーの現状紹介

Table 3 Frequency upconversion laser.

I. 380 nm generation by $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$

(1) Two step excitation by two wavelength (Refer to Fig. 6(a))

① Input

 λ_1 : 790 nm, 110 mW CW dye laser λ_2 : 591.2 nm, 300 mW CW dye laserEnergy level ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}$ by λ_1 ${}^4\text{F} \rightarrow {}^4\text{D}$ by λ_2

② Output: 380 nm, 12 mW CW

Energy level ${}^4\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$

③ Conversion efficiency : 3 %

(2) Two step excitation by one wavelength (Refer to Fig. 6(b))

① Input : 580 nm, 600 mW CW dye laser

Energy level ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ by λ ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}$ by nonradiative transition ${}^4\text{F} \rightarrow {}^4\text{D}$ by λ

② Output: 380 nm, 3.5 mW CW

Energy level ${}^4\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$

③ Conversion efficiency : 0.6 %

II 413 nm generation by $\text{Nd}^{3+}:\text{YLF}_4$ (Refer to Fig. 6(c))

① Input : 603 nm, 300 mW CW dye laser

Energy level ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F} \rightarrow {}^4\text{D}$ ② Output : 413 nm, 10 μW CWEnergy level ${}^4\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$

③ Conversion efficiency: 0.003 %

(3) 米国 Schwartz Electro-Optics 社の F. Moulton による Al_2O_3 母材を中心とした Ti レーザー, Co: MgF_2 レーザー, Er, Cr: YSGG, Ho, Cr, Tm: YSGG レーザー等の新固体レーザーのレビュー

等があったが, CLEO'88, その他の会議で報告されているものである。

中国は時にレーザー材料, 非線形光学材料に力を入れており, 研究者の数は世界最大と思わ

れる。そして今までにもオリジナルなものもずい分発表している。品質の面ではまだ問題はあろうだが, 最近は経済体制もずい分変わり, 自由主義諸国から新しい分析用機器等もどんどん入れているようで, 高品質化もすすむことと思われる。今回の会議ではこのような中国の大きく変っていつている様子を世界に見てもらう目的も兼ねていたようである。