

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G02F 1/35	505	G02F 1/35 505
1/37		1/37

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全5頁)

(21)出願番号	特願平10 - 82309	(71)出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22)出願日	平成10年(1998)3月27日	(72)発明者	佐々木 孝友 大阪府吹田市山田西2 - 8 A - 9 - 310
		(72)発明者	森 勇介 大阪府交野市私市8 - 16 - 9
		(74)代理人	弁理士 西澤 利夫

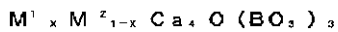
(54) 【発明の名称】 波長変換結晶

(57) 【要約】

【課題】 複屈折率の制御可能な波長変換結晶を提供する。

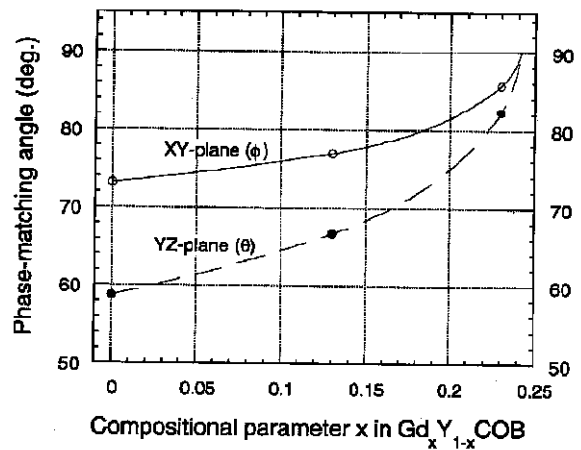
【解決手段】 次式

【化1】



(M¹ およびM² は、各々、異なる希土類元素の1種以上を示し、0 < x < 1を示す)

で表わされる結晶とする。



【特許請求の範囲】

【化 1】

【請求項 1】 次式

(M¹ および M² は、各々、異なる希土類元素の 1 種以上を示し、

0 < X < 1 を示す)

で表わされる波長変換結晶。

【請求項 2】 M¹ および M² が、Gd、Y、La および Lu から選択された請求項 1 の波長変換結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

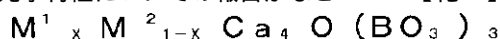
【発明の属する技術分野】この出願の発明は、波長変換結晶に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、非線形光学結晶として有用な、新しい波長変換結晶に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明の課題】近年、レーザー技術の急速の発展にともなって、近赤外の固体レーザー光を非線形光学結晶を用いて波長変換することが大きな技術課題になってきている。固体レーザーは、スペクトル幅が狭く、出力が安定しており、メンテナンスが容易で小型化が可能であることから、レーザー加工やレーザー医療の手段として、そして表面改質、光情報処理への応用として注目されているものであり、このような固体レーザーの長所を生かすためにも波長変換技術が重要になってい

る。【0003】このような波長変換のための理想的な非線形結晶については、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、を持つことがその要件となる。また、結晶としては、④機械的な特性に優れていることが実用上の観点より必要となる。なお、③の適度な複屈折率とは、発生させたい波長に対して、最も波長変換が高効率で行われる非臨界位相整合条件を満たすような複屈折率のことである。複屈折率が理想値よりも小さいと波長変換が不可能になり、大きいと非臨界位相整合条件から離れるため変換効率が低下する。

【0004】非線形光学結晶についてはこれまでも様々な試みがなされてきているが、その一つとしてカルシウムオキシボレート (COB) 系の結晶が注目されるものとしてある。たとえば、Akara によって GdCaO (BO₃)₃ : GdCOB の非線形性が見出されており、その単結晶の育成と光学特性についての報告がなさ

(M¹ および M² は、各々、異なる希土類元素の 1 種以上を示し、

0 < X < 1 を示す)

【0009】で表わされる波長変換結晶を提供する。また、この出願の発明は、より具体例として、前記式中の M¹ および M² が、Gd、Y、La および Lu から選択された波長変換結晶も提供する。以上のとおりのこの出

10 10 20 20 30 30 40 40 50

れている (1996 年)。この GdCOB については、
 ・ Cz 法により育成可能であって、非水溶性であること
 ・ ビッカース硬度：600 程度 (水晶程度) であること
 ・ d_{eff} (at 1064 nm) : 1.3 pm/V (KDP の約 3.4 倍)
 ・ 位相整合限界波長 840 nm であって、Nd : YAG の第三高調波発生が不可能であることが明らかにされている。

【0005】しかしながら、この GdCOB については、複屈折率が 0.033 と小さいことが大きな問題であった。すなわち、GdCa₄O(BO₃)₃ (GdCOB) 結晶は育成が容易で機械的特性に優れているが、複屈折率が小さいため波長変換で発生できる波長が長くなる。そこで、この出願の発明者らは、複屈折率を大きくするための手段について検討を行い、GdCa₄O(BO₃)₃ (GdCOB) 結晶の Gd を Y と置換させると複屈折率が大きくなることを見出した。その結果、GdCOB 結晶は Nd : YAG レーザーの第 2 高調波しか発生できないが、Gd を Y と置換した YCOB では Nd : YAG レーザーの第 3 高調波発生が可能になった。

【0006】この新たに見出された YCOB 結晶については、この出願の発明者らによってすでに具体的に提案がなされているところである。ただ、これまでの COB 結晶については、複屈折率について自在に制御することは可能とされていないことから、この出願の発明者らは、波長変換のための非線形光学結晶としての COB についてさらに検討を進め、機械的性質とともに光学特性、特に波長変換のための重要な要件としての複屈折率について最適化制御を可能とする新しい技術手段を提供することを課題としてきた。

【0007】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、次式

【0008】

【化 2】

願の発明は、GdCa₄O(BO₃)₃ の GdCOB について、Gd を Y に置換する場合だけでなく、Lu、La などの希土類元素も Gd サイトに導入することができ、格子定数を変化することができることを焼結体の X

線回折観察により確認したことを手がかりとしている。格子定数と屈折率とは相関があるので、格子定数が変化するという事は結晶の複屈折率が変化していることを意味する。そこで、さらに検討を進め、Gd、Y、Lu、Laの比率を変えることにより、複屈折率を自由に制御することができることを見出し、この発明を完成した。すなわち、複屈折率は、たとえば $Lu > Y > Gd > La$ の順で変化する。その結果、Nd : YAGレーザーの第3高調波(355nm)から第2高調波発生(532nm)までの任意の波長に対して最適な複屈折率を得ることができるため、常に非臨界位相整合が実現される。

【0010】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、以上のとおりの特徴と背景をもつものであるが、以下に実施例を示し、詳しく発明の実施の形態について説明する。前記の式で表わされるこの発明の波長変換結晶においては、 M^1 および M^2 の希土類元素は各々相違したものである。Gd、Y、La、Luをはじめとする希土類元素であってよい。

【0011】結晶の育成については、その手法は特に限定されることはないが、たとえば高周波誘導加熱型Cz法により育成することができる。

【0012】

【実施例】結晶の育成は、図1に例示した構成において高周波誘導加熱型Cz法により行った。原料としては、 $CaCO_3$ 、 B_2O_3 とともに、希土類元素の酸化物(RE_2O_3)を用いた。Ir(イリジウム)坩堝の径は50mmで、Ar(アルゴン)雰囲気中において、たとえば約1510の温度において育成した。

$\langle 1 \rangle Gd_{0.48}Y_{0.52}COB$
 $Gd_{0.48}Y_{0.52}COB$ の結晶を次の条件において育成した。

【0013】

シード方向 : a軸(YCOB結晶)

育成スピード : 7mm/h

回転速度 : 20rpm

結晶長 : 約45mm

4cm長の育成結晶について、図2のように5分割し、上部、中部および下部の組成をICPにより測定したところ、いずれもGd/Y = 0.91と一定で、均一な組成であることが確認された。

【0014】このことから、 $Gd_x Y_{1-x} CaO(B$

$O_3)_3$ の結晶は固溶体であることが確認された。そして、第2高調波発生における非臨界位相整合波長がGdCOB結晶の970nmとYCOB結晶の840nmとの間である920nmとなった。Z軸方向における非臨界位相整合波長を計算すると図3のとおりとなる。このことから、840nm~970nmの間で、 $Gd_x Y_{1-x} COB$ 結晶は任意のxにおいて、均一な組成の結晶が育成可能で、複屈折率もxの値によって制御できることを示している。

10 $\langle 2 \rangle Gd_x Y_{1-x} COB$

そこで、前記xの値を変更し、位相整合角度について検討した。その結果を図4に示した。Gdが24%付近において位相整合角度が90°の非臨界位相整合条件を室温において満たすことになると判明した。

【0015】なお、この場合でも、結晶の温度の変更により、最適なGdの割合を変化させることが考慮される。

$\langle 3 \rangle La_x Gd_{1-x} CaO(BO_3)_3$, $Y_x Lu_{1-x} CaO(BO_3)_3$

20 前記と同様にして、GdとYの組み合わせ以外にも検討した。前記の $Gd_x Y_{1-x} CaO(BO_3)_3$ とともに、 $La_x Gd_{1-x} CaO(BO_3)_3$, $Y_x Lu_{1-x} CaO(BO_3)_3$ についても、Nd : YAGレーザーの第3高調波(355nm)から第2高調波発生(532nm)についての優れた波長変換特性が期待できることが確認された。

【0016】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、均一な組成の固溶体を形成する $Gd_x Y_{1-x} CaO(BO_3)_3$ だけでなく、複数種の希土類元素のオキシボレート結晶が、複屈折率の制御が可能な、優れた光学特性を持つ、波長変換のための非線形光学結晶として提供される。

【図面の簡単な説明】

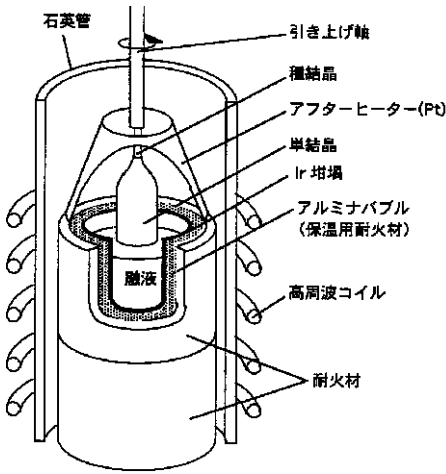
【図1】結晶育成の装置について例示した一部切欠き斜視図である。

【図2】育成された結晶の組成分析の部位とGd/Yの比を示した図である。

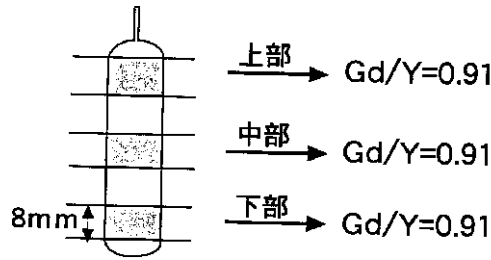
40 【図3】Z軸方向における非臨界位相整合波長の計算の結果を示した図である。

【図4】 $Gd_x Y_{1-x} COB$ の位相整合角度を示した図である。

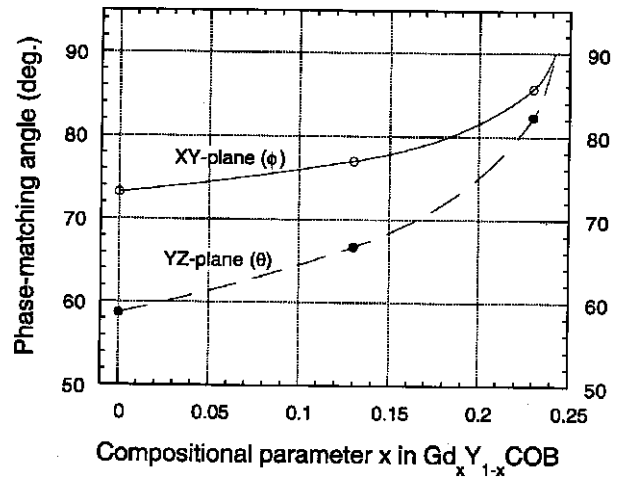
【 図 1 】



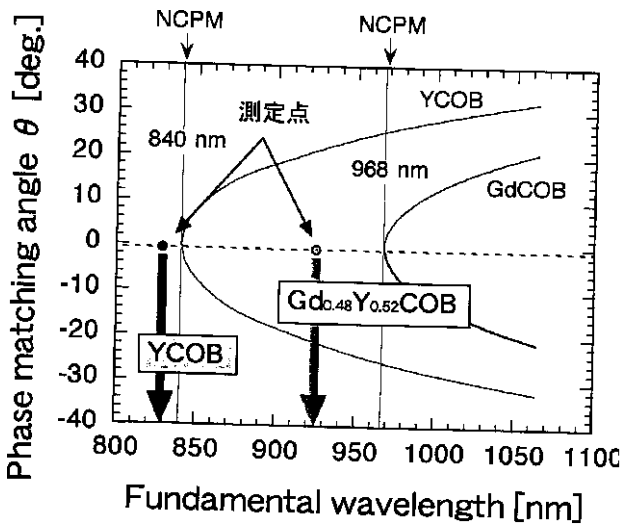
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 3 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成 1 1 年 2 月 2 日

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 0 4

【 補正方法 】 変更

【 補正内容 】

【 0 0 0 4 】 非線形光学結晶についてはこれまでも様々な試みがなされてきているが、その一つとしてカルシウムオキシボレート (COB) 系の結晶が注目されるものとしてある。たとえば、Akaraによって $GdCa_4O(BO_3)_3$: GdCOB の非線形性が見出されており、その単結晶の育成と光学特性についての報告がなされている (1996 年)。この GdCOB については、

- ・ Cz 法により育成可能であって、非水溶性であること
- ・ ピッカース硬度 : 600 程度 (水晶程度) であること

- ・ d_{eff} (at 1064 nm) : 1.3 pm/V (KDP の約 3.4 倍)

- ・ 位相整合限界波長 840 nm であって、Nd : YAG の第三高調波発生が不可能であることが明らかにされている。

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 1 4

【 補正方法 】 変更

【 補正内容 】

【 0 0 1 4 】 このことから、 $Gd_x Y_{1-x} Ca_4 O(BO_3)_3$ の結晶は固溶体であることが確認された。そして、第 2 高調波発生における非臨界位相整合波長が GdCOB 結晶の 970 nm と YCOB 結晶の 840 nm との間である 920 nm となった。Z 軸方向における

非臨界位相整合波長を計算すると図 3 のとおりとなる。このことから、840 nm ~ 970 nm の間で、 $Gd_x Y_{1-x} COB$ 結晶は任意の x において、均一な組成の結晶が育成可能で、複屈折率も x の値によって制御できることを示している。

< 2 > $Gd_x Y_{1-x} COB$

そこで、前記 x の値を変更し、位相整合角度について検討した。その結果を図 4 に示した。 Gd が 24% 付近において位相整合角度が 90° の非臨界位相整合条件を室温において満たすことになると判明した。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】なお、この場合でも、結晶の温度の変更により、最適な Gd の割合を変化させることが考慮される。

< 3 > $La_x Gd_{1-x} Ca_4 O (BO_3)_3$, $Y_x Lu$

$_{1-x} Ca_4 O (BO_3)_3$ 前記と同様にして、 Gd と Y の組み合わせ以外にも検討した。前記の $Gd_x Y_{1-x} Ca_4 O (BO_3)_3$ とともに、 $La_x Gd_{1-x} Ca_4 O (BO_3)_3$, $Y_x Lu_{1-x} Ca_4 O (BO_3)_3$ についても、Nd:YAG レーザーの第 3 高調波 (355 nm) から第 2 高調波発生 (532 nm) についての優れた波長変換特性が期待できることが確認された。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、均一な組成の固溶体を形成する $Gd_x Y_{1-x} Ca_4 O (BO_3)_3$ だけでなく、複数種の希土類元素のオキシボレート結晶が、複屈折率の制御が可能で、優れた光学特性を持つ、波長変換のための非線形光学結晶として提供される。