

附件 -

修正 // 月 / 日

修正

申請日期: 88-3-24

案號: 88104922

類別: G02F1/33

公告本

(以上各欄由本局填註)

476018

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	波長變換結晶與雷射光產生方法以及雷射光產生裝置
	英文	WAVE LENGTH CHANGING CRYSTAL AND METHOD FOR GENERATING A LASER, AND A LASER GENERATING DEVICE
二、發明人	姓名 (中文)	1. 佐々木孝友 2. 森勇介 3. 吉村政志
	姓名 (英文)	1. TAKATOMO SASAKI 2. YUSUKE MORI 3. MASASHI YOSHIMURA
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國大阪府吹田市山田西2-8 2. 日本國大阪府交野市私市8-16-9 3. 日本國廣島縣福山市延廣町2-10
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 科學技術振興事業團
	姓名 (名稱) (英文)	1. JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國埼玉縣川口市本町四丁目1番8號
	代表人 姓名 (中文)	1. 中村守孝
	代表人 姓名 (英文)	1.

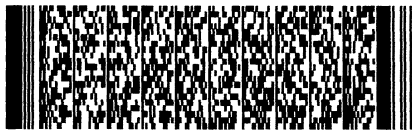


本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	1998/03/27	特願平10-082309	有
日本 JP	1999/01/28	特願平11-020550	有
日本 JP	1999/01/29	特願平11-022969	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
-----------	------	------

無



五、發明說明 (1)

[技術領域]

本發明係有關波長變換結晶與雷射光產生方法以及雷射光產生裝置，更詳細而言，係有關作為非線形光學結晶有用的新波長變換結晶與雷射光產生方法及雷射光產生裝置。

[背景技術]

近年來，隨著雷射技術之急速發展，採用非線形光學結晶將近紅外線之固體雷射光予以波長變換一事即成為大的技術課題。

固體雷射係光譜幅度狹窄、輸出功率穩定、維修容易且可小型化故作為雷射加工或雷射醫療之手段，有在表面改質，光資訊處理等之應用受人注目者，為發揮此種固體雷射之優點，波長變換技術亦日益重要的。

至於此種供波長變換而用之理想的非線形結晶，以具有(1)大的非線形光學常數，(2)較短的吸收端，(3)適度的複折射率即成為其要件，並且，作為結晶，由實用上的觀點以(4)宜具備優異之機械特性。

且，(3)之適度的複折射率，係對欲產生的波長而言，指波長變換以滿足可高效率進行的非臨界位相整合條件之複折射率。複折射率若較理想值更小時則波長變換成為不可能，若較理想值大時則因會自非臨界位相整合條件脫離致變換效率會降低。

至於非線形光學結晶至目前為止亦可經由各種觀點予以檢討，惟其中以氧化鈣硼酸鹽(Calcium Oxide Borate)



五、發明說明 (2)

係之結晶受人矚目的，

例如，由 Aka 氏等人發現 $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$: GdCOB 之非線形性，對其單結晶之生長及光學特性之報告業經提出。關於此 GdCOB 方面，已知具備下列之特性：

- 可利用材氏 (Czochralski) 法生長，需為非水溶性、

- 維氏 (Vickers) 硬度：需為 600 左右 (石英程度)

- d_{eff} (在 1064nm) : 1.3 pm/V (KDP 之約 3.4 倍)

- 位相整合界限波長為 840nm，

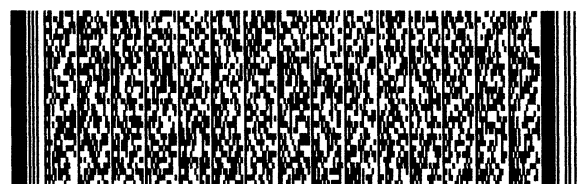
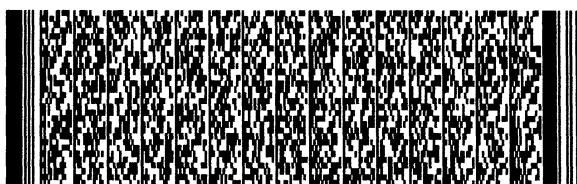
不會產生 Nd : YAG 之第三高諧波。

但是，此 GdCOB 方面因複折射率為小至 0.33，乃成為一大問題。

亦即， $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3(\text{GdCOB})$ 結晶係容易生長且機械特性優越，惟因複折射率較小，可由波長變換所產生之波長變長。因此，本發明人等對為提高複折射率而採的手段進行檢討，發現使 $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3(\text{GdCOB})$ 結晶之 Gd 取代成 Y 時，複折射率會變大。結果、 GdCOB 結晶僅產生 Nd : YAG 雷射之第二高諧波，惟將 Gd 取代成 Y 之 YCOB 則可能產生 Nd : YAG 雷射之第 3 高諧波。

至於此一被新發現的 YCOB 結晶，已由本發明人等提出具體的提案。

然而，至目前為止之 COB 結晶，因對於複折率未能自由的控制，本發明人等乃就供波長變換而用的非線形光學結晶之 COB 進一步進行檢討，以提供對機械性質，及光學



五、發明說明 (3)

特性，尤其供波長變換而用的重要要件之複折射率可作最適當控制之新技術手段作為課題。

並且，對波長變換結晶而言，關於變換至第2高諧波亦成為重要的課題，

何況如此，至於朝向第2高諧波之變換，目前正利用著 $\text{LiBO}(\text{LiB}_3\text{O}_5)$ 結晶作為Nd:YAG雷射之供產生第2高諧波而用的波長變換結晶，惟此 LiBO 結晶因係水溶性的結晶，其壽命或可靠性並不足夠，而且亦須於148度之高溫加熱結晶，生長上有困難，有品質上的問題，又有生長成本亦高的問題所致。因此，取代 LiBO 結晶之能產生Nd:YAG雷射之第二高諧波產生而用的波長變換結晶之開發乃為人所期待的。尤其，即使在非臨界位相整合條件可能的Nd:YAG之第二高諧波之產生至目前為止尚未予實用化，使此成為可能的波長變換結晶乃被強烈期待著。

再者，長久以來，已提供有供波長變換用的各種光學元件，例如，藉由波長變換元件將YAG雷射之紅外線變換作紫外線供用作紫外線雷射光振盪裝置者；但於習用的情形、視作必要的光學元件之數量多，且光學系統變成複雜，即有構成小型的雷射光振盪裝置一事成為困難的問題存在。

並且，例如紅外線雷射振盪之同時，雖已有可以相同元件進行第二高諧波之產生的結晶元件被提出，但長久以來，欲實現能發生至第三高諧波為止的結晶元件一事卻很困難，仍是實際情況。



五、發明說明 (4)

因此，亦期待需能實現具有多功能性、至第二高諧波，甚且至第三高諧波為止可產生，亦可實現小型的紫外雷射光產生裝置的新穎多功能型之雷射光產生裝置作為相同之光元件。

[發明之揭示]

因此，本發明之第一形態，首先係提供以下式(I)



(M^1 及 M^2 係各自表示不同的稀土類元素之一種以上， $0 < x < 1$)表示的波長變換結晶。

本發明，較具體而言亦提供前述之 M^1 及 M^2 為由Gd、Y、La及Lu選出的波長變換結晶。

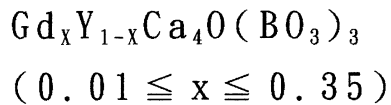
如上所述的本發明，至於以 $GdCa_4O(BO_3)_3$ 表示的GdCOB，並非僅將Gd取代成Y之情形，Lu、La等稀土類元素亦可導入Gd位置，藉由燒結體之X射線繞射觀察確認出可變化格子常數作為線索。格子常數與折射率有關，格子常數變化一事係意指結晶之複折射率變化。在此，再予進行檢討，發現藉由改變Gd、Y、Lu、La之比率，可自由的控制複折射率，以至完成本發明。亦即，複折射率係依例如 $Lu > Y > Gd > La$ 之順序變化。結果，對由Nd:YAG雷射之第三高諧波(355nm)至產生第二高諧波(532nm)為止的任意波長可得最適的複折射率，故經常可實現非臨界位相整合。

因此，本發明之第二形態係提供對COB結晶之複折射率可作最適當控制之新的第二高諧波產生而用的手段以取代向來習用的第二高諧波產生用的LBO結晶。



五、發明說明 (5)

亦即，本發明係提供以下式(II)



表示的第二高諧波產生用非線形光學結晶。

本發明亦係藉由使通過以此式(II)表示的非線形光學結晶變換至第二高諧波為特徵之雷射光產生方法，及具有以此結晶為第二高諧波產生手段之雷射光產生裝置。

再者，亦提供以前述非線形光學結晶為第三高諧波產生用手段之雷射光產生裝置。

因此，本發明之第三形態係利用相同元件，以可產生基本波之雷射振盪，第二高諧波、第三高諧波之波長變換光的新穎雷射光產生裝置具有於含有Gd及Y之氧化鈣硼酸鹽系結晶內摻雜以Yb或Nd之非線形光學結晶元件，設成可以由此元件進行基本波之雷射振盪、與第二高諧波及第三高諧波之產生為特徵的雷射光產生裝置。

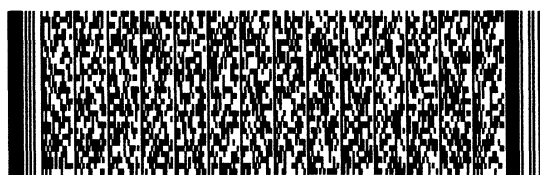
[圖式之簡單說明]

第1圖為於第二高諧波產生之組成(x)與位相整合角度間之關係的例示圖。

第2圖為表示外部角與標準化第二高諧波輸出功間之關係圖。

第3圖為例示出第二高諧波產生方法及其裝置之構成的概要圖。

第4圖為例示出由於半導體雷射激勵引起的紫外線雷射光產生裝置之構成概要圖。



五、發明說明 (6)

第5圖為表示其他的雷射光產生裝置之構成例的概要圖。

第6圖為表示再一其他的雷射光發生裝置之構成例之概要圖。

第7圖為結晶生長之裝置而予例示的局部剖面斜視圖。

第8圖為表示經予成長的結晶之組成分析之部位及Gd/Y之比例圖。

第9圖為表示於Z軸方向之非臨界位相整合波長之計算結果的圖。

第10圖為例示出第三高諧波產生之組成(x)與位相整合角度之關係圖。

且，第3圖中之符號係表示下述者，

1：Nd：YAG紅外線雷射光振盪器

2：近紅外光

3：凸透鏡

4：非線形光學結晶

5：綠色雷射光線

6：凸透鏡

[實施發明而採的最佳形態]

本發明係具有上述的特徵及背景者，惟以下表示實施例，並就發明之實施形態詳細說明。

於以前述式(I)表示的此發明之波長變換結晶， M^1 及 M^2 之稀土類元素各係自不同的，此等為以Gd、Y、La、Lu為



五、發明說明 (7)

首的稀土類元素即可。

至於結晶之成長，其技巧並未予特別限定，惟例如可利用高頻感應體加熱型材式(Czochralski)法予以成長。

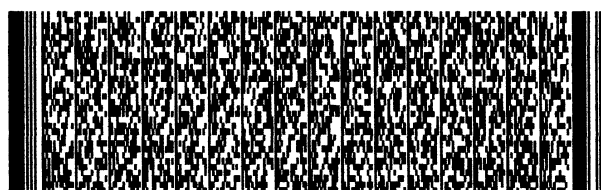
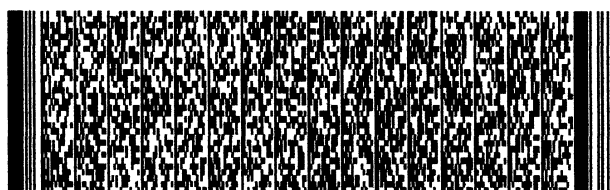
於是，本發明人等，以取代Gd部分之 $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ 結晶於室溫及升溫時在非臨界位置整合條件下雖可實現第三高諧波之產生，惟以前述式(II)組成之非線形光學結晶，在產生第二高諧波(波長：532nm之綠色光)亦使同樣情形成為可能。

在此，式(II)之組成比x係限定成0.01至0.35之範圍一事需予注意。其中，在室溫， $x=0.28$ 或其附近亦予考慮作最適合於產生第二高諧波。

例如Gd之比例在28%($x=0.28$)附近時以非臨界位相整合條件可確實產生第二高諧波。第1圖為例示有該第二高諧波之產生者。

且，宜留意組成比x係需與位相整合角度及結晶保持溫度相關連。藉由溫度控制，可控制位相整合角度及組成比x之關係。例如一般而言，若使結晶保持溫度上升時，則組成比x即使較小亦可。

至目前可實用之程度為僅以加熱LBO結晶至148度之狀態始可產生第二高諧波，惟此發明之結晶之特徵為可藉由改變室溫及組成而使第二高諧波可在各種溫度產生。至於特性，可由第2圖之本發明之結晶數據，又由與習用的情形比較之下表1可得知，對角度之穩定性(角度許可寬幅)與其他結晶相較可顯著提高。角度許可寬幅係對1cm之元



五、發明說明 (8)

件，以輸出功率至減半為止的角度之寬幅表示。

表 1

各積結晶對第二高諧波產生之角度許可寬幅

(單位為 mrad cm，NCPM=非臨界位相整合之時為 mrad cm^{1/2})

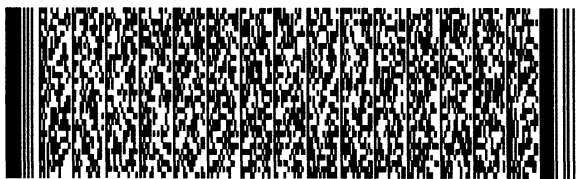
Gd YCOB(x至0.28)	型式 2-NCPM	119
LB0(148℃)	型式 1-NCPM	71.9
LB0	型式 -1	9
CLB0	型式 -2	1.7
KD*P	型式 -2	5.0
KTP	型式 -2	15

又因基本波(紅外線、波長：1064nm)與第二高諧波(綠光)之進行方向完全相同(工作角度為0度)，故相互作用長度變長。並且，其特徵為於下一階段再進行高次的高諧波產生時，入射光會妥善重疊且可入射，故在波長變換上變成有利。

另一重要點為在室溫，Gd之組成在x=0.28附近於與滿足第三高諧波之非臨界位相整合條件的方向相同方向上亦可進行第二高諧波輸出。此為世界上首先經予確認者。雖然未能使由基本波至第三高諧波為止同時直接產生，但若利用此同方向性則可期待下述的應用。

1. 於不期待元件數予變多的振盪器內僅插入此結晶一個，使第二高諧波及第三高諧波產生。

2. 於結晶內摻雜雷射介質(Nd：鈮，Yb：鐿)，再者亦



五、發明說明 (9)

增加雷射振盪之功能，使用單一元件，進行雷射振盪至紫外線之產生為止。

在本發明之綠色雷射光線產生方法所採用的雷射振盪裝置之概要可示於第3圖。例如於此裝置，Nd:YAG紅外線雷射光振盪器(1)輸出的波長1064nm之近紅外線(2)係以凸透鏡(3)微細的聚焦，利用此發明之非線形光學結晶(4)，波長變換成波長532nm之第二高諧波，產生綠色雷射光線(5)，使以凸透鏡(6)控制雷射直徑，且予輸出。

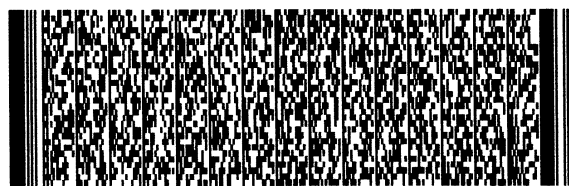
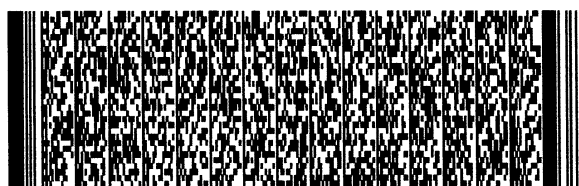
於此第3圖之雷射振盪裝置，加上前述的非線形光學結晶(4)，配置另一個同樣組成之非線形光學結晶，使入射面之平面之角度變化，藉由使1064nm之紅外雷射光及532nm之綠色雷射光補足，可產生355nm之紫外線雷射光(第三高諧波)。

另外，在室溫可能有由於所產生的355nm之紫外線雷射光，在結晶內生成茶褐色模糊狀現象而使變換效率降低之情形，惟隨著時間經過，或使溫度上升即會消失。又邊上升溫度邊使355nm之紫外線雷射光產生則可確認不致會生成此種變換效率之降低。

例如可將具有上述的手段之裝置作為本發明之雷射光產生裝置。

又，至於結晶之成長，其技巧並未予特別限定，惟例如可利用高頻感應體加熱型材式(Czochralski)法予以成長。

本發明與如上述的雷射光產生裝置關連，本發明之用



五、發明說明 (10)

作非線形光學元件之含有Gb及Y之氧化鈣硼酸鹽結晶，具有與滿足第三高諧波之非臨界位相整合條件之方向同方向上約略非臨界位相整合條件下可輸出第二高諧波之特徵，以利用此同方向性，於前述結晶內摻雜以雷射介質(Yb：鐳，或Nd：鈮)，再加上雷射振盪之功能，可使用單一元件進行由雷射振盪至紫外線之產生為止之功能。

並且，利用既有的擴散熔著手段，亦可謀求在無反射損失之狀態下的單晶片化。

例如，於本發明，藉由作成已利用內部共振器構造之第4圖例示的構成，可提供由半導體雷射激勵引起的小型紫外線雷射光產生裝置。

例如在此第4圖之構成，採用含有已摻雜Yb之Gd及Y的氧化鈣硼酸鹽(COB)。激勵用半導體雷射或反射塗膜、波長板則可使用適當者。例如於激勵用半導體雷射可採用振盪波長至900nm者，反射塗膜可採用多層膜構造者。

再者，於本發明可例示出有利用擴散熔著手段而製作的第5圖及第6圖之雷射光產生裝置。

例如將具有以上述的手段之裝置作為本發明之雷射光產生裝置。

且，至於結晶之成長，雖然並未予特別限定，然而可利用高頻感應體加熱型材式(Czochralski)法予以成長。在成長此結晶時Yb或Nd係與含有Gd及Y之COB之原料同時混合並結晶成長而予摻雜。Yb以及Nd之摻雜量，係考慮所需的特性功能，其用途等而決定，例如一般可考慮約0.5至



五、發明說明 (11)

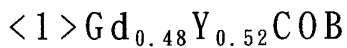
30%，再者2至20%，以下表示實施例，更詳細的說明本發明。

[實施例]

實施例 1

於第7圖例示的構成，利用高頻感應加熱型材式(Czochralski)法使結晶成長。原料係採用 CaCO_3 、 B_2O_3 及稀土類元素之氧化物(RE_2O_3)。

銱(Ir)坩堝之直徑為50mm，在氬(Ar)氣圍下，例如在約1510℃之溫度成長。



以下列條件成長 $\text{Gd}_{0.48}\text{Y}_{0.52}\text{COB}$ 之結晶。

晶種方向：a軸(YCOB結晶)

成長速度：7mm/h

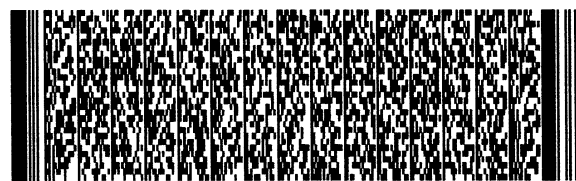
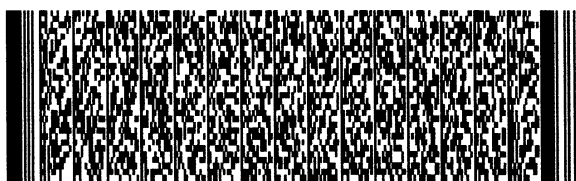
旋轉速度：20rpm

結晶長度：約45mm

對4cm長之成長結晶，以如第8圖所示之方式分割成5份，利用ICP測定上部、中部及下部之組成，結果確認任一者 $\text{Gd}/\text{Y}=0.91$ 均為一定值，而且具有均勻的組成。

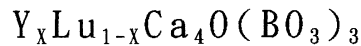
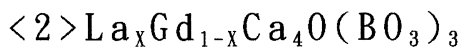
由此事實， $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 之結晶亦可確認成固熔體。

因此，於產生第二高諧波之非臨界位相整合波長係成為GdCOB結晶之970nm及YCOB結晶之840nm之間的920nm。若計算於Z軸方向之非臨界位相整合波長時，即成為第9圖所示。由此事實，顯示出在840nm至970nm之間， $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{COB}$ 結



五、發明說明 (12)

晶在任意的 x ，可成長出均勻組成的結晶，複折射率亦可依 x 之值加以控制。



以與前述同法，除了 Gd 及 Y 之組合以外之情形亦加以檢討。與前述的 $\text{Gd}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ca}_4 \text{O}(\text{BO}_3)_3$ 同時對 $\text{La}_x \text{Gd}_{1-x} \text{Ca}_4 \text{O}(\text{BO}_3)_3$ 、 $\text{Y}_x \text{Lu}_{1-x} \text{Ca}_4 \text{O}(\text{BO}_3)_3$ 亦確認出可期待由 Nd:YAG 雷射之第三高諧波 (355nm) 以至第二高諧波產生 (532nm) 之優越的波長變換特性。

實施例 2

結晶之成長，係利用高頻感應加熱型材式 (Czochralski) 法予以進行。原料可採用 CaCO_3 、 B_2O_3 與 Gd_2O_3 及 Y_2O_3 。

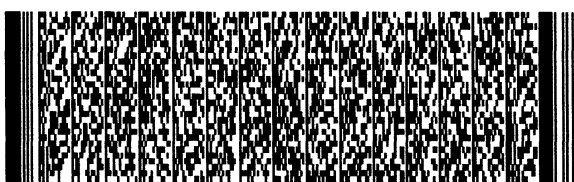
以銥 (Ir) 坩堝，在氬 (Ar) 氣圍中，例如在約 1500°C 之溫度成長。

使 Gd 之比率 (x) 變化並成長 $x=0.30$ 以下的各種組成物之結晶作為 $\text{Gd}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ca}_4 \text{O}(\text{BO}_3)_3$ 。

所得的結晶係可確認出均勻組成的固熔體。

如第 2 圖所示，在此實施例，至於第二高諧波產生 (型式 2)，確認出在室溫滿足在 $x=0.28$ 附近位相整合角度為 90° 之非臨界位相整合條件。

又，在 Gd 之組成 $x=0.28$ 附近之結晶，如第 10 圖所示，確認出產生第三高諧波 (型式 I)，以及以與滿足非臨界位相整合條件之方向相同方向將第二高諧波亦以約略非臨界



五、發明說明 (13)

位相整合條件輸出。

實施例 3

於 $Gd_xY_{1-x}COB$ 結晶內摻雜 Yb 或 Nd。至於摻雜之手段係於 $Gd_xY_{1-x}COB$ 結晶成長原料中混入 Yb 或 Nd 而成長結晶予以進行。組成比 (x) 在 0.15 至 0.30 之範圍，Yb 或 Nd 之摻雜量為 5 至 10%。

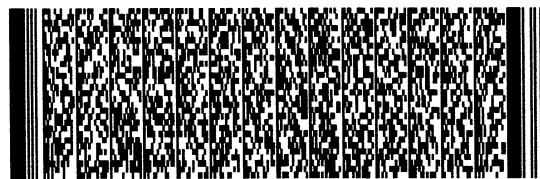
對用作元件之高諧波產生進行評估結果，對含有 Yb 或 Nd 之含 Gd 及 Y 之 COB，確認出於相同方向上有 Nd:YAG 雷射之第二及第三高諧波之產生。 $Nd_{0.12}Gd_{0.16}Y_{0.72}COB$ 結晶亦為其一。

[產業上之可利用性]

如以上詳細說明，依本發明，可提供形成均勻組成之固熔體的 $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ 以外，亦提供多數種之稀土類元素的氧基硼酸鹽，供作具有複折射率可控制的優越光學特性，用於波長變換的非線形光學結晶。

因此，依本發明也可提供新穎第二高諧波產生用之非線形光學結晶，及採用此結晶之第二高諧波產生方法與裝置。

再且，依本發明，可提供構成較簡略化，小型且可產生第二高諧波至紫外線雷射光之多功能型雷射光產生裝置。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：波長變換結晶與雷射光產生方法以及雷射光產生裝置)

本發明提供一種波長變換結晶與雷射光產生方法以及雷射光產生裝置。

本發明之波長變換結晶為可控制複折射率之波長變換結晶，以下式(I)



(M^1 及 M^2 各自表示不同的稀土類元素之一種以上， $0 < x < 1$)表示的結晶；至於新的第二高諧波產生機構，採用以下式(II)



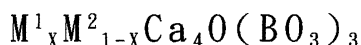
表示的非線形光學結晶，由而使第二高諧波產生。

英文發明摘要 (發明之名稱：WAVE LENGTH CHANGING CRYSTAL AND METHOD FOR GENERATING A LASER, AND A LASER GENERATING DEVICE)



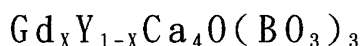
六、申請專利範圍

1. 一種波長變換結晶，係以下式(I)



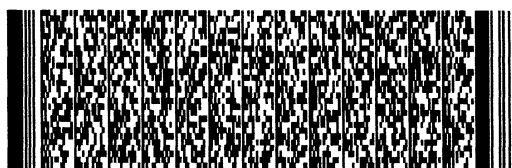
(M^1 及 M^2 各表示不同的稀土類元素之一種以上， $0 < x < 1$)表示者。

2. 如申請專利範圍第1項之波長變換結晶，其中 M^1 及 M^2 係由Gd、Y、La及Lu選出。
3. 一種雷射光產生方法，係利用申請專利範圍第1項或第2項之波長變換結晶將光線變換波長而成。
4. 一種雷射光產生裝置，係具有申請專利範圍第1項或第2項之波長變換結晶。
5. 一種第二高諧波產生用非線形光學結晶，係以下式(II)



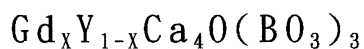
($0.01 \leq x \leq 0.35$)表示者。

6. 一種雷射光產生方法，係利用申請專利範圍第5項之波長變換結晶將光線變換成第二高諧波而進行者。
7. 一種雷射光產生裝置，係具有申請專利範圍第5項之波長變換結晶。
8. 如申請專利範圍第7項之雷射光產生裝置，其中之該非線形光學結晶係指第三高諧波產生用手段。
9. 一種雷射光裝置，其特徵在於含有Gd及Y之氧化鈣硼酸鹽系結晶內具有摻雜有Yb或Nd的非線形光學結晶，設成以此元件可進行基本波之雷射振盪，與第二高諧波及第三高諧波之產生。



六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第9項之雷射光產生裝置，其中含有Gd及Y之氧化鈣硼酸鹽系結晶係以下式(III)



$$(0 < x < 1)$$

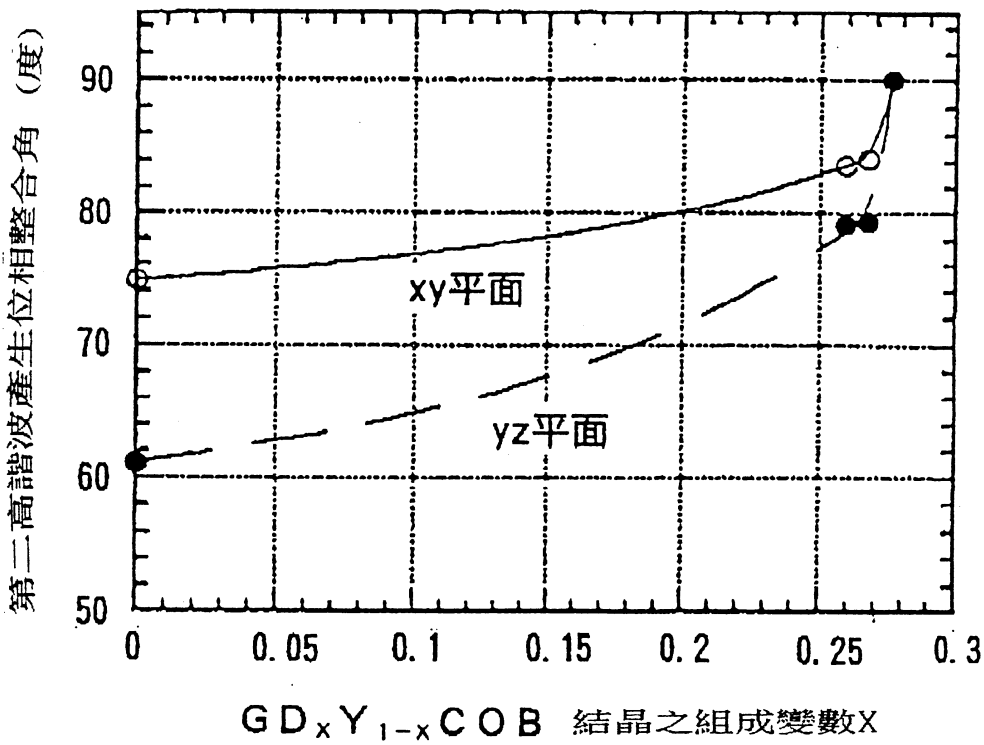
表示者，於此結晶內摻雜以Yb或Nd。

11. 如申請專利範圍第9項或第10項之雷射光產生裝置，其中含有Gd及Y之氧化鈣硼酸鹽系結晶係含有Gd及Y以外的稀土類元素以取代Gd或Y者。

12. 如申請專利範圍第11項之雷射光產生裝置，係具有半導體雷射激勵機構、反射部同時具有波長板。

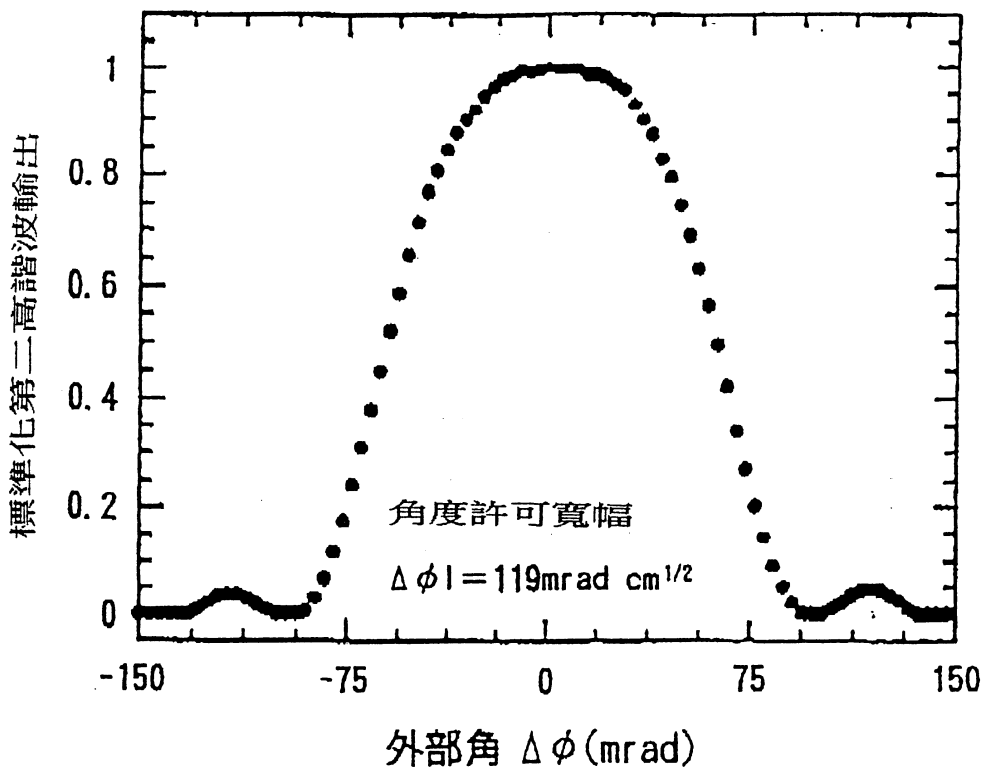


圖式



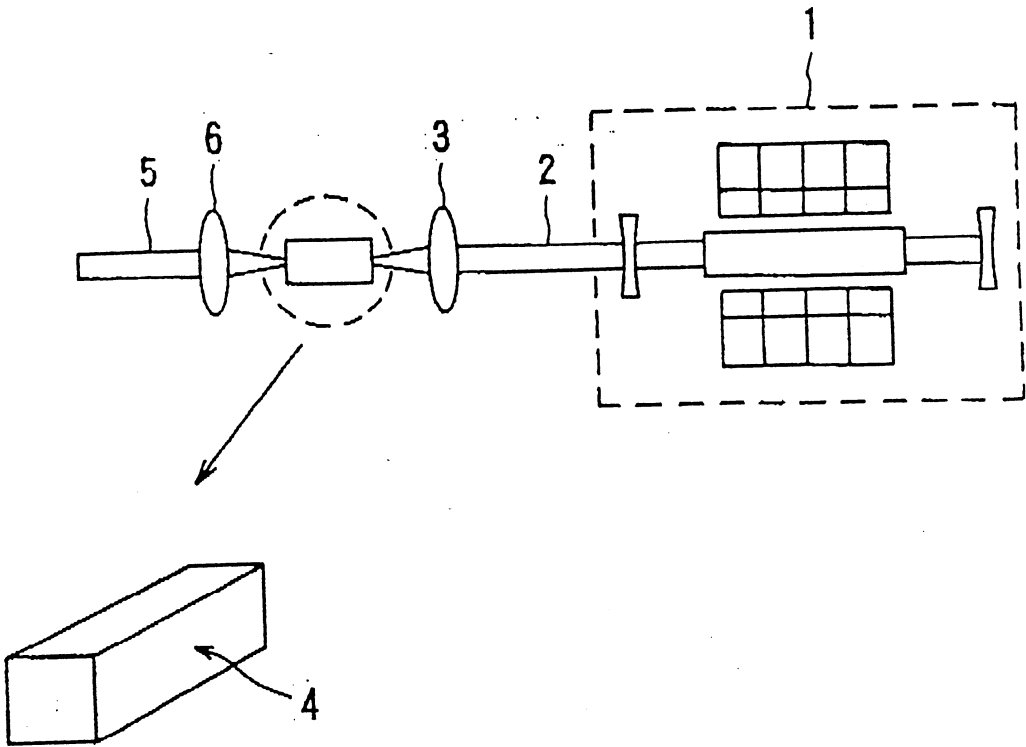
第 1 圖

圖式



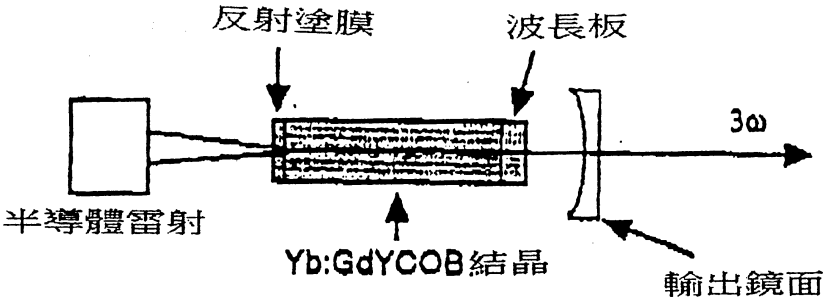
第 2 圖

圖式



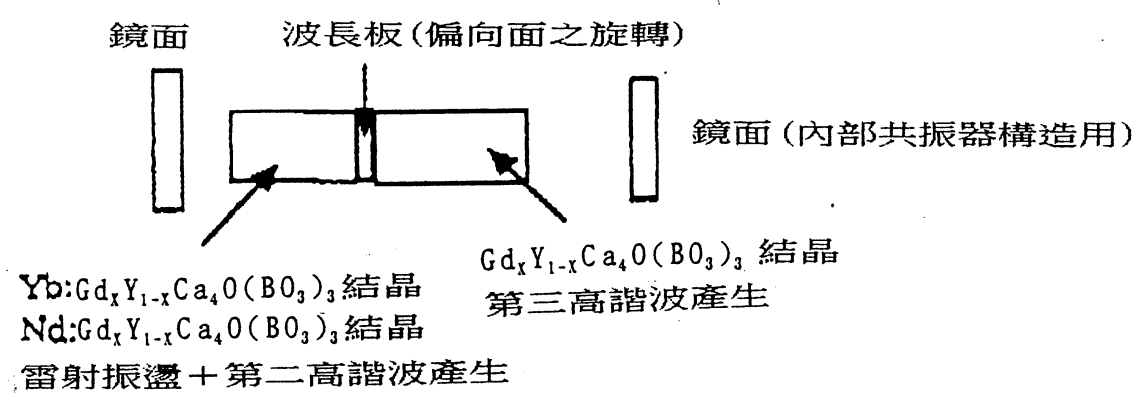
第 3 圖

圖式



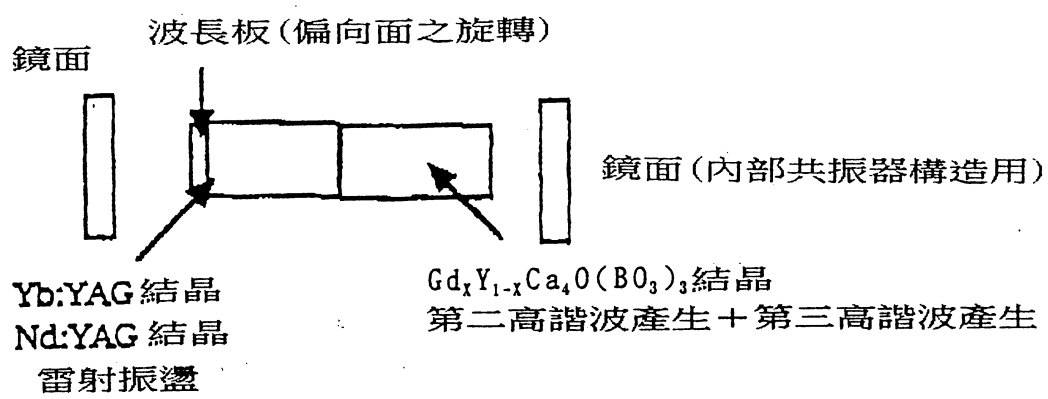
第 4 圖

圖式



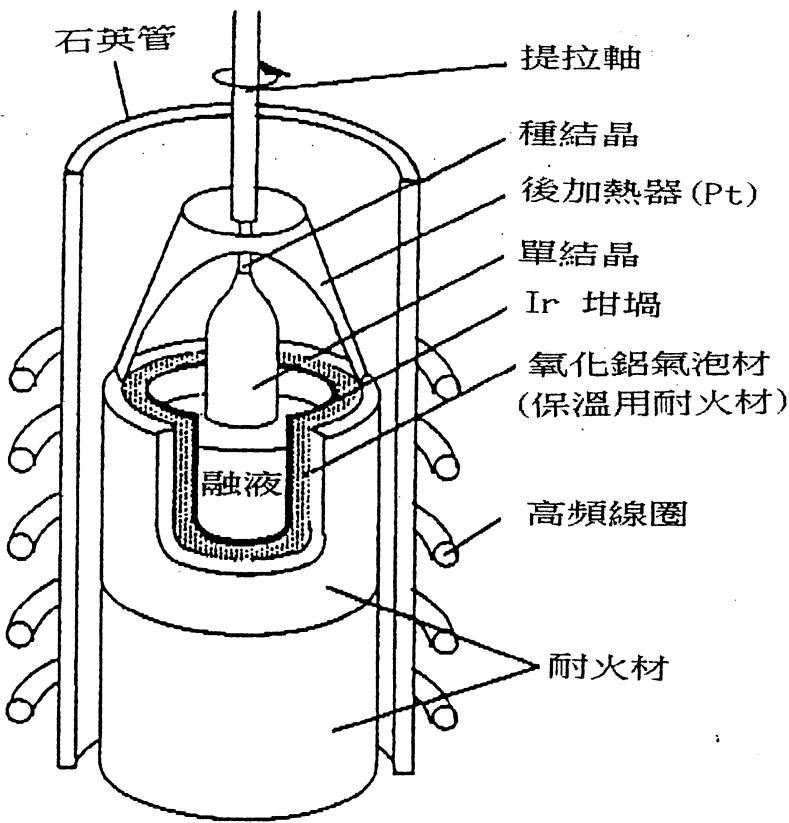
第 5 圖

圖式



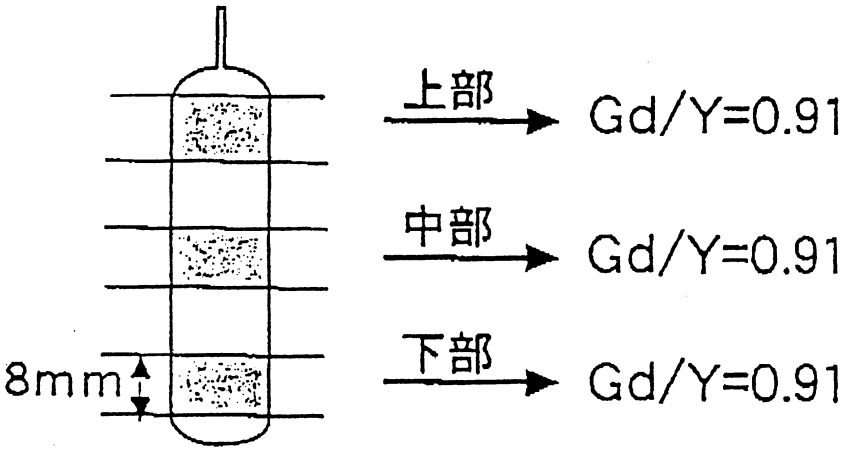
第 6 圖

圖式



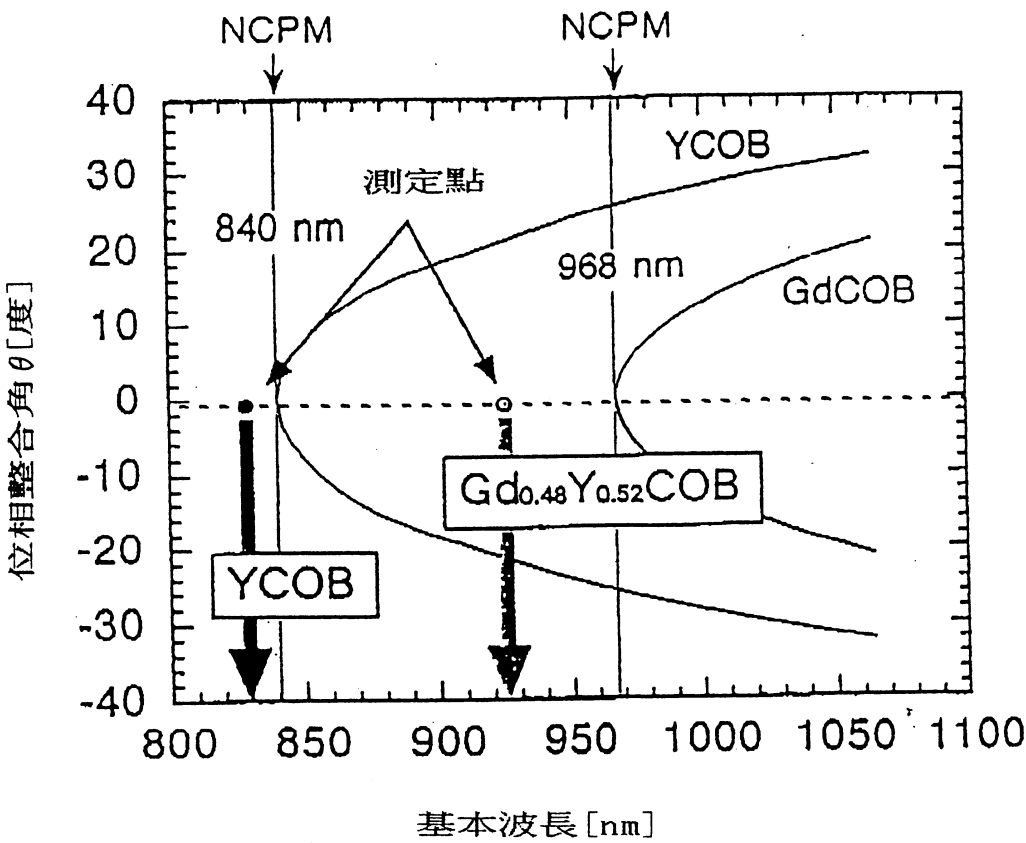
第 7 圖

圖式



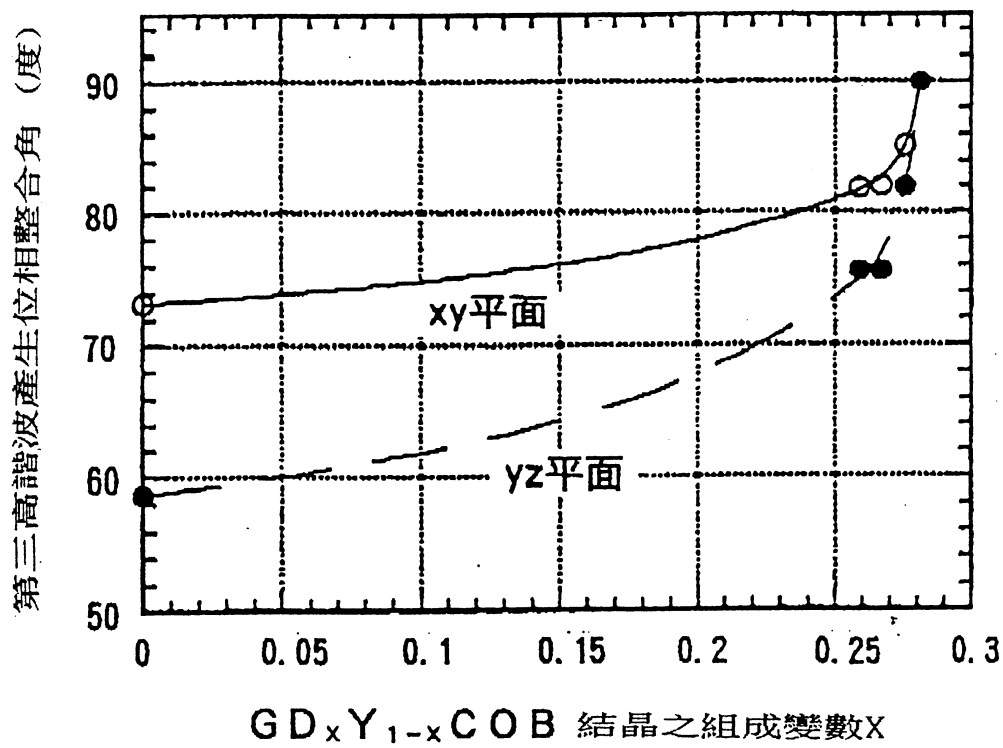
第 8 圖

圖式



第 9 圖

圖式



第10圖