(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4100733号
(P4100733)

(45)発行日　平成20年6月11日(2008.6.11)　(24)登録日　平成20年3月28日(2008.3.28)

(51)Int.Cl.		F I		
G02F 1/355	(2006.01)	G02F	1/355	501
C30B 27/02	(2006.01)	C30B	27/02	
C30B 29/22	(2006.01)	C30B	29/22	C

請求項の数 3　(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平9-12132
(22)出願日	平成9年1月27日(1997.1.27)
(65)公開番号	特開平10-206916
(43)公開日	平成10年8月7日(1998.8.7)
審査請求日	平成15年8月14日(2003.8.14)
審判番号	不服2006-10565(P2006-10565/J1)
審判請求日	平成18年5月23日(2006.5.23)

(73)特許権者　503360115
独立行政法人科学技術振興機構
埼玉県川口市本町４丁目１番８号
(74)代理人　100093230
弁理士　西澤　利夫
(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

合議体
審判長　小牧　修
審判官　山村　浩
審判官　吉野　公夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高調波発生方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ＹＣａ$_4$Ｏ（ＢＯ$_3$）$_3$で表わされるイットリウム・カルシウム・オキシボレート結晶に波長１０６４ｎｍのレーザ光と、その第２高調波である５３２ｎｍ光とを同時に入射し、和周波混合によって第３高調波（３５５ｎｍ）を発生させることを特徴とする高調波発生方法。

【請求項２】

イットリウム・カルシウム・オキシボレート結晶は、可視域では透明で、波長吸収端は２００ｎｍであり、二倍高調波の発生限界波長が７２０ｎｍである請求項１の高調波発生方法。

【請求項３】

イットリウム・カルシウム・オキシボレート結晶は、チョクラルスキーによりメルトより直接成長させたものである請求項１または２の高調波発生方法。

【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、イットリウム・カルシウム・オキシボレート結晶波長変換素子に関するものである。

【０００２】

【従来の技術とその課題】

光技術の発展にともなって、加工用等の産業への利用においては、より短波長光を発生することのできる波長変換素子の提供が求められている。
このような波長変換素子としての利用のために、無機酸化物系結晶が様々に検討されてきており、たとえば、三酸化ホウ素（BO_3）を基本構造に持つものとして、１９９１年にはT.N.Khamaganova らによって新しい化合物$Ca_8Sm_2O_2(BO_3)_6$が報告され、また、その置換体として、１９９２年には、R.Norrestam らによってＧｄＣＯＢ（$GdCa_4O(BO_3)_3$）が報告されている。
【０００３】
その後、１９９６年G.Aka らによって、このＧｄＣＯＢの非線形光学特性が報告された。しかしながら、この結晶はＮｄ：ＹＡＧレーザーの第２高調波発生用としては優れているが複屈折率が小さいため第３高調波発生は不可能であることがわかった。
三酸化ホウ素（BO_3）を基本構造に持つ化合物の結晶は、このような背景からも注目されるものであったが、残念ながら、現状においてはより短波長まで位相整合が可能であって、Ｎｄ：ＹＡＧレーザーの第３高調波発生をも可能とする結晶素子は実現されていないのが実状である。
【０００４】
そこで、この出願の発明は、以上のような背景を踏まえ、短波長光を発生可能な、三酸化ホウ素（BO_3）を基本構造に持つ新しい結晶素子を提供することを目的としている。
【０００５】
【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、$YCa_4O(BO_3)_3$で表わされるイットリウム・カルシウム・オキシボレート結晶に波長１０６４ｎｍのレーザ光と、その第２高調波である５３２ｎｍ光とを同時に入射し、和周波混合によって第３高調波（３５５ｎｍ）を発生させることを特徴とする高調波発生方法を提供する。
【０００６】
また、この出願の発明は、イットリウム・カルシウム・オキシボレート結晶は、可視域では透明で、波長吸収端は２００ｎｍであり、二倍高調波の発生限界波長が７２０ｎｍである上記の高調波発生方法、並びにイットリウム・カルシウム・オキシボレート結晶は、チョクラルスキー法によりメルトより直接成長させたものである上記の高調波発生方法等をもその態様として提供する。
【０００７】
【発明の実施の形態】
この出願の発明は、従来の三酸化ホウ素（BO_3）を基本構造に持つ化合物結晶について探索を行った結果、$GdCa_4O(BO_3)_3$のガドリニウム（Ｇｄ）をルテチウム（Ｌｕ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、イットリウム（Ｙ）、ネオジウム（Ｎｄ）、サマリウム（Ｓｍ）、ランタン（Ｌａ）で置換した結晶の構造が同じであり、Ｎｄ：ＹＡＧレーザーの第２高調波発生が可能であることがわかったことと、これらのうち、イットリウムで置換した単結晶（$YCa_4O(BO_3)_3$）；略称ＹＣＯＢ）はＧｄＣＯＢよりも短波長まで位相整合可能であり、Ｎｄ：ＹＡＧレーザーの第３高調波発生が可能であることがわかったことを踏まえて完成されている。
【０００８】
$YCa_4O(BO_3)_3$で表わされるこの発明のイットリウム・カルシウム・オキシボレート結晶は、チョクラルスキー法によってメルトより直接成長させることができ、たとえば数時間で直径２ｃｍ、長さ３ｃｍ程度にまで育成することができる。
結晶は、機能的、化学的、そして熱的性質に優れており、たとえば可視域では透明で、その波長吸収端は２００ｎｍである。そして、二倍高調波の発生限界波長は、たとえば７２０ｎｍである。
【０００９】
以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明の波長変換素子について説明する。
【００１０】

【実施例】

ＹＣＯＢ結晶の育成

ＹＣＯＢ（$Ca_4YO(BO_3)_3$）結晶を高周波誘導加熱型チョクラルスキー(Czochralski；Ｃｚ）法で育成を行った。用いたるつぼはイリジウム（Ｉｒ）製で外径５０ｍｍ、高さ５０ｍｍ、肉厚１．５ｍｍの円筒形のものを用いた。用いた原料は純度９９．９９％の炭酸カルシウム（$CaCO_3$），酸化イットリウム（Y_2O_3），９９．９５％の酸化ホウ素（B_2O_3）であり、これらを８：１：３の比で混合し、１１００℃で２４時間焼結したものをるつぼに充填した。イリジウムるつぼは約８００度以上の高温では酸素と反応し、揮発するため、アルゴンガス雰囲気中で育成を行った。引き上げ速度は７ｍｍ／ｈ、回転数は２０ｒｐｍ、育成温度は１４８０℃とした。

【００１１】

クラックの発生の全くないＹＣＯＢ結晶を得た。

光学特性

育成したＹＣＯＢ結晶の線形光学特性として、透過スペクトル、屈折率を測定した。非線形光学特性として、ＱスイッチＮｄ：ＹＡＧレーザーの第二高調波発生を行い、その角度・温度許容幅、実効非線形光学定数の測定を行った。

（ａ）透過率

育成した結晶の透過スペクトルを測定した。測定結果を図１に示した。透過カットオフは約２００ｎｍであったが、紫外領域の吸収線は存在しないことがわかった。Ｎｄ：ＹＡＧレーザーの発振波長である１．０６μｍとその第２高調波の０．５３μｍにおいても吸収がないことがわかった。

（ｂ）屈折率

育成した結晶の屈折率を測定した。測定法は同様にプリズム法によって行った。得られた屈折率分散を図２に示した。複屈折率Δｎ（$=n_z-n_x$）は波長１０６４ｎｍにおいて０．０４１、５３２ｎｍにおいて０．０４３３であり、ＧｄＣＯＢ結晶の０．０３４に比べて大きいことがわかった。これらの屈折率から第二高調波発生限界波長は約７２０ｎｍと、約１２０ｎｍも短波長であることがわかった。また、Ｎｄ：ＹＡＧレーザーの第３高調波発生（ＴＨＧ）が可能であることがわかった。ＳＨＧとＴＨＧの位相整合角の計算値を図３および図４に示した。

（ｃ）第２、第３高調波発生特性

ＱスイッチＮｄ：ＹＡＧレーザーのＳＨＧ実験を行った。用いたレーザー(Spectra Physics社；Model ＧＣＲ－１９０）のビーム径は４ｍｍ、パルス幅７－９ｎＳであった。ＹＣＯＢ結晶はｔｙｐｅ－Ｉの位相整合角にカット、研磨したものを用いた。結晶長は２．８ｍｍであった。ＳＨＧ出力特性を同じ長さのＧｄＣＯＢと比較した。この結果からＹＣＯＢの実効非線形光学定数（d_{eff}）を見積もった。ＹＣＯＢのd_{eff}はＧｄＣＯＢの０．６８倍であることがわかった。ＹＣＯＢのd_{eff}は１．２３ｐｍ／Ｖと見積もることができた。結晶粉末のＳＨＧ強度は全く同じであったことからこれは位相整合角が異なることによるものであると考えられる。d_{eff}にｃｏｓθの項が含まれており、ＧｄＣＯＢの位相整合角がθ＝２０度であるのに対してＹＣＯＢのそれは３０度であることによるものと思われる。ＹＣＯＢ結晶は短波長ほど位相整合角のθが小さくなるため、d_{eff}が大きくなると思われる。

【００１２】

次に角度・温度許容幅の測定を行った。角度許容幅は１．３ｍｒａｄ・ｃｍであった。この値はＴｙｐｅ－II位相整合のＫＤＰ結晶の０．６５倍であった。温度許容幅は６５℃・ｃｍであった。この値はＫＤＰ結晶の５．６倍、ＫＴＰ結晶の２．６倍と非常に大きいことがわかった。これらの線形・非線形光学特性を表１に示した。

【００１３】

同様のレーザーを用いて、ｔｙｐｅ－Ｉの位相整合角にカットしたＹＣＯＢ結晶において、第３高調波発生を確認した。

【００１４】

【表１】

線形･非線形光学特性の比較

	実効非線形光学定数 (pm/V)	角度許容幅 (mrad･cm)	温度許容幅 (℃･cm)	SHG位相整合限界波長 (nm)	透過限界波長 (nm)	複屈折率 Δn (@1.06μm)
$GdCa_4O(BO_3)_3$ (GdCOB)	1.23	1.8	38	840	200	0.034
$YCa_4O(BO_3)_3$ (YCOB)	0.81	1.3	65	720	200	0.041
KH_2PO_4 (KDP)	0.38	2	11.5	520	200	0.042

【００１５】

【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り提供される非線形光学結晶ＹＣＯＢ結晶素子は、メルトからの結晶育成が可能なため、大型結晶が短時間で育成でき、機械的、化学的特性に優れている。そして、このＹＣＯＢ結晶素子はＮｄ：ＹＡＧレーザーの第３高調波発生が可能であるため、短波長光発生用の、紫外光発生用非線形光学結晶として有用なものとなる。

【図面の簡単な説明】

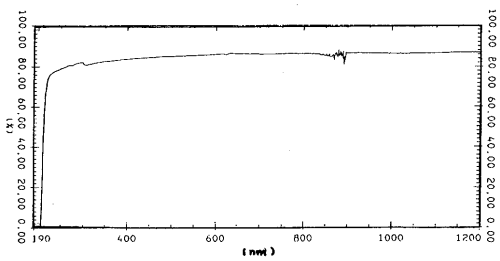
【図１】結晶の透過スペクトルを示した図である。

【図２】結晶の屈折率分散を示した図である。

【図３】Ｎｄ：ＹＡＧレーザーのＳＨＧ位相整合角を示した図である。

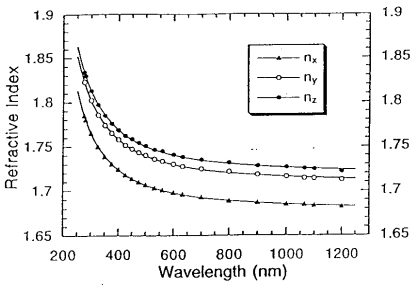
【図４】Ｎｄ：ＹＡＧレーザーのＴＨＧ位相整合角を示した図である。

【図１】



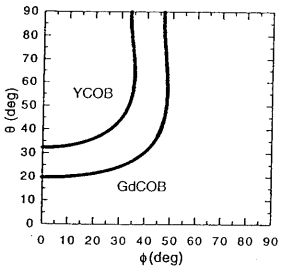
YCOB 結晶の透過スペクトル

【図２】

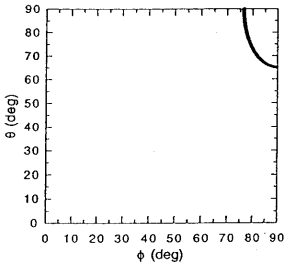


YCOB 結晶の屈折率分散

【図３】



【図４】



フロントページの続き

(56)参考文献　国際公開第９６／２６４６４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G02F 1/35-1/39
JICSTファイル(JOIS)