

無機非線形光学結晶

松下電器産業(株)光半導体研究所 谷内哲夫

Inorganic nonlinear-optic crystals

Tetsuo Taniuchi

Optoelectronics Laboratory

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd

1. はじめに

非線形光学効果を利用した波長変換技術によりレーザの波長域を大幅に拡大することができ、レーザの工業化の観点から実用性の高い無機非線形光学結晶に対する期待が大きい。1961年に水晶におけるルビーレーザのSHGが確認されて以来、多くの非線形光学結晶の発見、合成が行われてきたが、長い間研究フェーズの域を出ることができず、一部の研究に使用される程度であった。ところが最近、KTP (KTiOPO₄) やBBO (β -BaB₂O₄) 等の無機結晶の開発が進んだ結果、実用化が大きく進展し、既にKTPのSHGによるグリーンYAGレーザ、BBOのSHGによる0.2 μ m Arレーザなどの製品化が行われている。

非線形光学に期待するのは、SHG、光ミキシング、光パラメトリック変換などの波長変換のほか、最近位相共役や光論理演算などの新しい光機能素子への応用も期待されている。

ここでは、最近進展がめざましいBBO、KTP、LiNbO₃などの波長変換用の無機非線形光学結晶、あるいは単結晶ファイバーや光導波路を利用したSHG素子などの現状を紹介する。

2. 非線形光学結晶

2.1 BBO (Beta Barium Borate)

X線リソグラフィ、光化学反応、レーザ医用、加工等の分野で0.2~0.3 μ m帯の高出力紫外レーザ光源が必要となっている。これらの用途に対して期待される結晶として、BBO、LBOが注目されている。

BBOは、1984年に発表されたもので以下に示す特長を有している。

- (1) 紫外域まで広い透過特性をもつ (0.189~3.5 μ m)
- (2) 比較的大きな非線形光学定数をもつ (KDPのほぼ4倍)
- (3) レーザ損傷しきい値が高い (14 J/cm²)
- (4) 位相整合に必要な温度許容値が大きい (半値幅が55°C·cm)
- (5) 吸湿性がなく、加工が容易である

結晶育成はBaB₂O₄-Na₂B₂O₄系の材料を用いたTop seeding CZ法(融点1053°C)により行われており、30×10 mm程度の単結晶が作製されている。

Fig. 1はBBOのSHG特性であり、破壊しきい値が大きいため高出力の紫外光が得られることがわかる。また最近発表されたLBO (LiB₃O₆)²⁾は、BBOの改良を図ったものであり、Baの代わりにLiを用いることにより複屈折が小さく以下に示す特長がある。

- (1) 160 nmまで透明である
- (2) 非線形光学定数はKDPの2.5倍
- (3) 許容角度がBBOのほぼ100倍

2.2 KTP (Potassium Titanyl Phosphate)

KTP³⁾はYAGレーザ用SHG結晶としてはほぼ実用レベルにあり、結晶育成も従来の水熱法からフラックス法⁴⁾に改良され、比較的大きな結晶(数センチ角)が容易に得られるようになった。Table 1は主なSHG結晶の特性であり、KTPは以下の

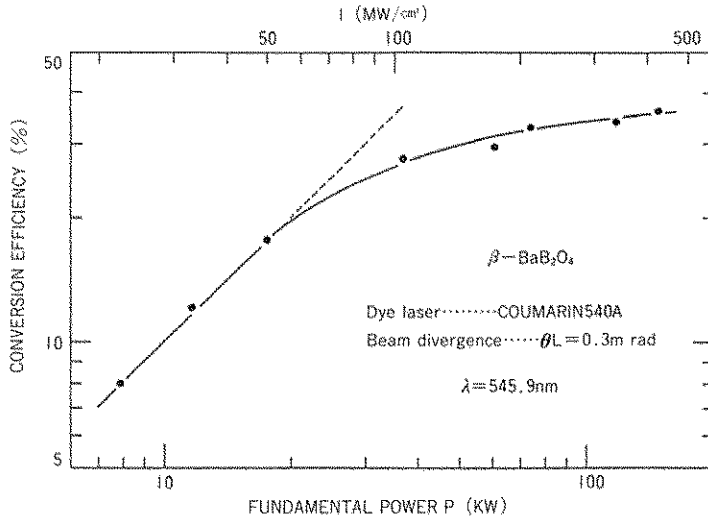


Fig. 1 BBOのSHG特性

Table 1 主な無機非線形光学結晶の特性

CRYSTAL	NONLINEAR COEFFICIENT ($\times 10^{-12}\text{m/v}$)	REFRACTIVE INDEX ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$)
LiNbO ₃	$d_{31} = -6.5$ $d_{32} = -34.4$ $d_{22} = 4.0$	$n_o = 2.232$ $n_e = 2.156$
KTiOPO ₄ (KTP)	$d_{31} = 6.5$ $d_{32} = 5.0$ $d_{33} = 13.7$	$n_a = 1.739$ $n_b = 1.747$ $n_c = 1.828$
KNbO ₃	$d_{31} = 15$ $d_{32} = 18$ $d_{33} = 27$	$n_x = 2.120$ $n_y = 2.220$ $n_z = 2.257$
HfO ₂	$d_{14} = 5.8$	$n_o = 1.939$
LiIO ₃	$d_{15} = 6.6$	$n_o = 1.8570$ $n_e = 1.7167$
KDP	$d_{36} = 0.5$	$n_o = 1.4938$ $n_e = 1.4601$

特長がある。

- (1) 非線形光学定数が大きい (KDPのほぼ10倍)
- (2) YAGレーザの基本波で角度位相整合が可能
- (3) レーザ入射許容角が大きい (15 mrad ·

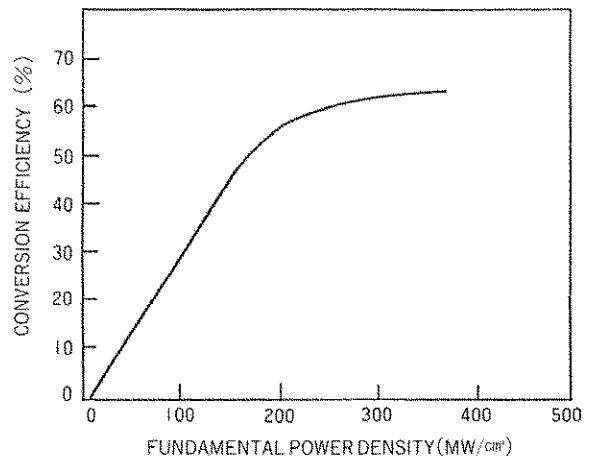


Fig. 2 KTPのSHG特性

cm)

- (4) 屈折率の温度変化が小さく、温度許容度が大きい (25°C · cm)
- (5) 非水溶性で硬い (モース硬度5)

Fig. 2はKTPのSHG特性であり、200 MW/cm²の入力パワー密度で50%の変換効率が得られている。また、KTPは半導体レーザ励起YAGレーザ用SHG素子として広い応用が期待されている。

2.3 KNbO₃

KNbO₃は0.8~0.9 μmの波長帯で90°位相整合が可能であり、半導体レーザー用SHG結晶として注目されており、次のような特長がある。

- (1) 非線形光学定数大きい(KDPの36倍)
- (2) 温度チューニングにより90°位相整合が

可能(1.06 μmに対しては180°C, 0.84 μmに対しては-40°C)

結晶育成はカイロポーラス法(融点1050°C)によるが、成長速度が小さい、屈折率変動を伴う成長縞が入りやすいなどの難点がある。

Fig. 3は波長0.86 μmの半導体レーザーのSHG

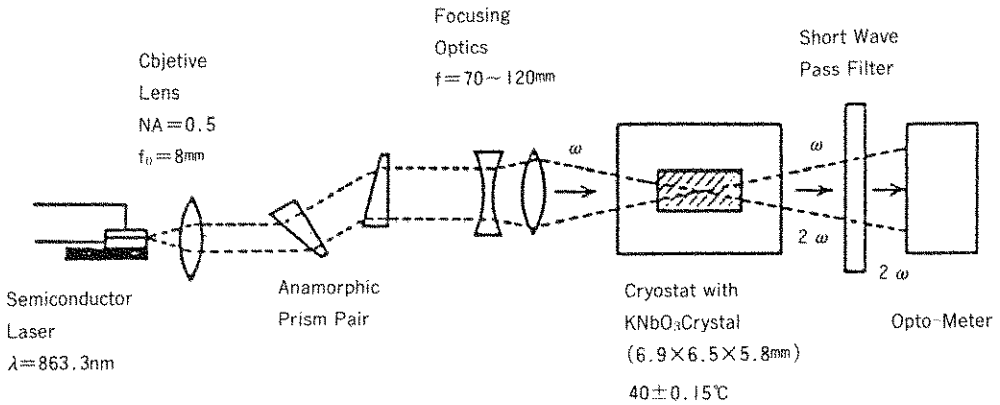


Fig. 3 KNbO₃による半導体レーザーのSHG⁵⁾

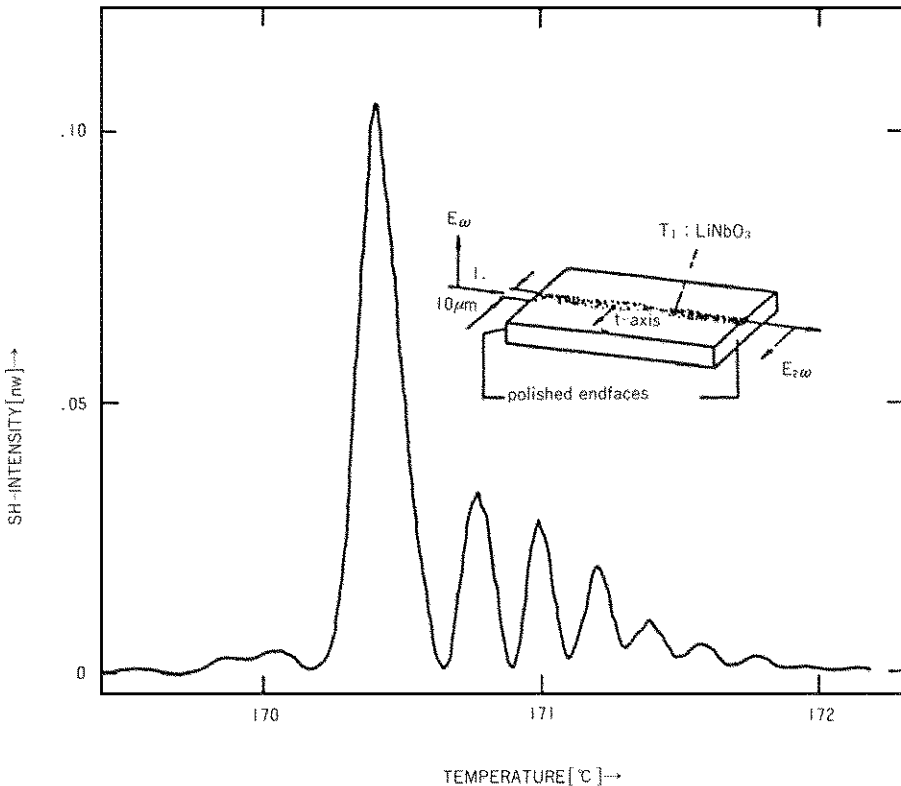


Fig. 4 Ti 拡散 LiNbO₃導波路のSHG特性⁷⁾

の実験系⁹⁾を示し、長さ6.9 mmのKNbO₃結晶(40±0.1°Cの温度制御)を用いて14.3 mWの基本波から0.9 μWのSHG出力が得られている。(変換効率0.006%)

3. 光導波路形 SHG 素子

非線形光学結晶に光導波路を形成し、その中に光を閉じ込めることにより、高パワー密度を保ったまま大きな相互作用長をとることができるために高効率化が図れる。また、光導波路のモード分散を利用した位相整合をとることができるために、動作波長範囲の拡大や、バルク結晶では位相整合が困難な立方晶系の材料(GaAs, ZnSe など)の応用が可能となる特長がある。

このようなアプローチとしては、光導波路の形

成方法が確立しているLiNbO₃を用いたSHG⁹⁾の研究が最も進んでいる。

Fig. 4はTi拡散LiNbO₃導波路を利用したSHG⁷⁾であり、温度チューニング(170.4°C)により1.15 μmの赤外He-Neレーザー光をほぼ1%(100 mW入力換算)の変換効率で0.58 μmに変換しており、バルク形に比べ100倍以上の高効率化が図られている。

Fig. 5はプロトン交換LiNbO₃導波路を利用した0.8 μm半導体レーザーのSHG⁸⁾であり、高調波を放射モードで取り出す方法により室温で温度制御なしで0.4 μmブルー光を発生させている。本方式はLiNbO₃最大の非線形光学定数d₃₃を利用することによりほぼ1%(40 mW入力)の高効率化が図られている。

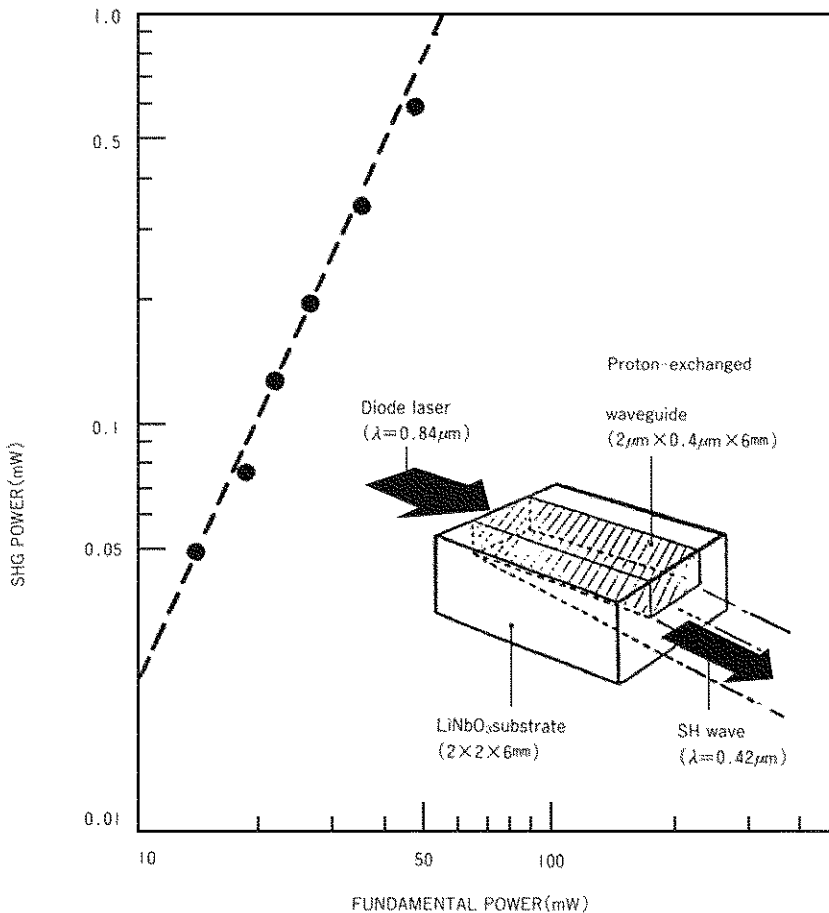


Fig. 5 プロトン交換LiNbO₃導波路のSHG特性⁸⁾

また、最近 KTP の導波路形成法⁹⁾の研究も行われており、SHG 素子への応用が期待される。

4. 非線形単結晶ファイバー

波長変換の高効率化のために非線形光学結晶のファイバー化の研究が進められている。メリットとしては、石英系ファイバーとの整合性が良い、量産性、省材料などがある。

現在のところ、レーザペダスタル法¹⁰⁾やマイクロ CZ 法¹¹⁾などにより LiNbO₃, BBN, BBO についてファイバー化が試みられているが、その非線形光学特性のデータは明らかではない。

レーザペダスタル法は CO₂レーザで原料の微小領域を熔融し、マイクロな引き上げを行うものであり、融点の制約やルツボからの汚染がなく利用範囲の広い方法である。レーザの均一化と原料母材の細径化などが多少難しい。

マイクロ CZ 法はヒーター表面を融液でぬらし、種結晶を用いて引き上げる方法である。50~100 μm 径、100 mm 長程度の LiNbO₃, BBO, BBN などが作製されている。

いずれにおいても、単一分極化、組成と径の均一化などの課題も多いが、ファイバー通信系におけるパラメトリック増幅・発振などへの応用が考えられ、今後の進展が期待される。

5. むすび

KTP や BBO に代表される優れた SHG 結晶の登場により、非線形光学の実用化が急速に進展している。材料からみると、無機非線形結晶は古くて新しい分野であり、最近再燃している固体レーザの開発も含め、中国を中心として新材料の開発競争が活発化している。

最近の最も大きな関心は、高出力化と低コスト化が進んでいる半導体レーザの SHG と考えられ、短波長化が進むほど青~紫外光の発生が容易になり、広く光情報処理分野に利用されることになる。

今後非線形光学技術は、材料だけではなくデバイスおよびシステムとしてのアプローチが不可欠と考えられ、単独のレーザだけでは実現できない新しい機能を有したレーザ装置の実現のためにま

すます大きな役割が期待される。

参考文献

- 1) C. Chen et al., Sci. Sinica, B28, 235 (1985)
- 2) C. Chen, IQEC'88, TH11 (1988)
- 3) J. D. Bierlein et al., J. Appl. Phys., 47, 4980 (1976)
- 4) A. A. Ballman et al., CLEO'86, FA4 (1986)
- 5) H. Looser et al., CLEO'87, THA4 (1987)
- 6) N. Uesugi et al., Appl. Phys. Lett., 29, 572 (1976)
- 7) W. Sohler et al., IEEE, LT-4, 7, 772 (1986)
- 8) 谷内他, :応用物理, 56, 1637 (1987)
- 9) J. D. Bierlein et al., Appl. Phys. Lett., 50, 1216 (1987)
- 10) M. M. Fejer et al., Proc. SPIE, 320 (1982)
- 11) 大西, 第 89 回応物学会結晶光学分科会研究会 (1988)

〔筆者紹介〕



谷内 哲夫 (たにうち てつお)
昭和 48 年 東北大学工学部卒業
昭和 53 年 東北大学大学院博士課程修了 (工学博士)
昭和 53 年 松下電器産業(株)入社
以来、光ファイバセンサ、非線形光学デバイス等の研究開発に従事
現在 光半導体研究所、主任研究員

Abstract

The recently developed nonlinear optical materials, potassium titanyl phosphate (KTiOPO₄; KTP), and beta-barium borate (β -BaB₂O₄; BBO) have demonstrated those desired properties for efficient second harmonic generation (SHG). Compact green YAG lasers at 532 nm have been developed by intracavity SHG using KTP crystals. For SHG of GaAlAs diode lasers, KNbO₃ is a promising crystal because of its high nonlinearity and noncritical phase-matching characteristics.

In order to increase the nonlinear effect, guided-wave devices have been used to confine the fundamental wave to increase the power density. In this approach, proton-exchanged LiNbO₃ waveguides are attractive for highly efficient SHG of 0.8 μm diode lasers, and Ti:

LiNbO₃ waveguides can be used for 1.06 μm YAG lasers. Single crystal fibers of nonlinear material such as LiNbO₃, BBO, and BBN have been developed by laser-heated pedestal growth and by the micro-CZ growth techniques.