

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14174

研究課題名(和文) 四ホウ酸ストロンチウムの双晶形成機構の解明と真空紫外レーザー光源の開発

研究課題名(英文) Twin formation mechanism of strontium tetraborate and development of vacuum-UV laser light source

研究代表者

前田 健作 (Maeda, Kensaku)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40634564

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：四ホウ酸ストロンチウムと四ホウ酸リチウムは真空紫外光を透過する非線形光学結晶である。これを用いて周期反転構造を作製できれば真空紫外レーザー光を発生させる擬似位相整合結晶として利用できる。従来の擬似位相整合結晶は外部電界を用いて作製されているが、これらのホウ酸塩結晶は非強誘電体なので自発分極を利用できない。本研究では、強誘電体の自発分極の代わりに非強誘電体のホウ酸塩結晶の双晶を利用して周期双晶を作製することで擬似位相整合結晶を実現することに取り組んだ。また、正方晶系の四ホウ酸リチウムについて双晶界面が形成されるメカニズムを解明し、斜方晶系の四ホウ酸ストロンチウムと比較して検討した。

研究成果の概要(英文)：Strontium tetraborate and lithium tetraborate are nonlinear optical crystals and transparent to vacuum-UV light. When periodically-poled structure of those crystals is realized, it will function as a quasi-phase-matching device for vacuum-UV light source. Conventional quasi-phase-matching structure is fabricated by applying external electric field to ferroelectric crystal, however, ferroelectric oxide crystals are opaque to vacuum-UV. In this research, instead of polarization of ferroelectric, twin formation of non-ferroelectric borate crystal is used. Periodically-twinning borate crystals are also expected to work as a quasi-phase-matching device. Especially, I reviewed twin formation mechanism of strontium tetraborate and lithium tetraborate.

研究分野：結晶成長

キーワード：双晶境界 ホウ酸塩結晶 分極反転 擬似位相整合 結晶成長 固液界面

## 1. 研究開始当初の背景

レーザー加工の極微細化や微細組織の検査精度の向上のため、波長が短い真空紫外(波長 200nm 以下)レーザー光源の開発が求められている。この光源として、レーザー光の波長を半波長に変換する擬似位相整合が考えられる。擬似位相整合では、非線形光学定数の符号を周期的に反転させることで発生する半波長の光の位相を揃えることができ、強力な変換光を得ることができる。このためには反転周期を意図的に調整した周期反転構造を作製する必要がある。現在実用化されている擬似位相整合結晶は、強誘電体酸化物結晶に外部電界を印加して自発分極を周期反転させることで作製されているが、ニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)やタンタル酸リチウム(LiTaO<sub>3</sub>)などの強誘電体酸化物結晶は波長 300nm 以下の光を吸収するため変換光を取り出すことができない。真空紫外光を透過する非線形光学結晶としてホウ酸塩結晶があるが、多くのホウ酸塩結晶は非強誘電体であり、外部電界により自発分極を反転させることはできない。このため真空紫外光を発生させる擬似位相整合結晶は作製できないと考えられてきた。

真空紫外光源として、水晶に応力を印加することで周期双晶を作製する研究が進められている(Kurimura et al., *Opt. Matt. Exp.*, 1(2011)1367-1375)。水晶は、単結晶に応力を印加することで双晶を形成することができる。この特徴を利用して、局所的に応力を印加して周期反転構造を作ることが出来る。しかし、周期反転構造の作製後に双晶が消滅したり新たに発生したりすることがあるので、これを抑制して安定した周期反転構造を維持する技術についても研究が行われている。

四ホウ酸ストロンチウム(SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)や四ホウ酸リチウム(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)は、非強誘電体のホウ酸塩結晶であり、周期分極反転構造を持つ擬似位相整合結晶は作製できないと考えられていた。研究代表者はこれまでの研究(Maeda et al., *Appl. Phys. Exp.*, 6(2013)015501)により、図 1 に示す四ホウ酸リチウムの周期双晶を作製することに成功した。四ホウ酸リチウムは結晶成長中に偶発的に双晶形成することはあるが、水晶のように単結晶に応力を加えても双晶を形成させることができない。そこで、双晶結晶を部分的に融解した後、結晶成長させることで周期双晶構造を作製することができる。

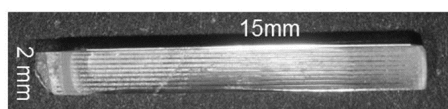


図 1 四ホウ酸リチウムの周期双晶

## 2. 研究の目的

四ホウ酸ストロンチウムは、四ホウ酸リチウムと同様に、非強誘電体のホウ酸塩結晶であり、真空紫外光を透過する非線形光学結晶である。また、単結晶成長中にランダムな間隔の多数の双晶が形成されることが報告されている(Kirensky et al., *J. Crst. Growth*, 310(2008)1)。そこで、このランダムな双晶の間隔を意図的に等間隔に整列させることができれば、擬似位相整合結晶として利用できると考えた。本研究では、このために必要な四ホウ酸ストロンチウムと四ホウ酸リチウムの双晶界面形成メカニズムを解明して、周期双晶結晶を作製する方法を開発することを目的とした。

本研究で目標とする、四ホウ酸ストロンチウム周期双晶の模式図を図 2 に示す。双晶界面の間隔を等間隔に整列させ、双晶界面を挟んで両側の結晶は c 軸方向が反転した方位関係を持つ。

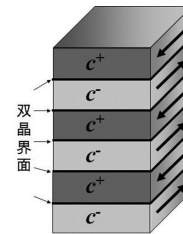


図 2 四ホウ酸ストロンチウムの周期双晶

ニオブ酸リチウムやタンタル酸リチウムなどの強誘電体結晶の外部電界印加による周期分極反転構造の作製方法では、図 3 のように、単結晶を育成した後、結晶を成形し、電極を作り、分極反転させるといったプロセスが必要である。水晶の応力印加による周期双晶作製方法でも同様なプロセスが必要となる。

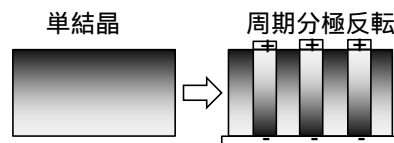


図 3 電界印加法

これに対して本研究では、図 4 に示すように周期反転構造を持つ種子結晶を結晶成長させる方法であることが特徴である。周期双晶種子結晶の作製が必要であるが、1つの周期双晶結晶を作製できれば、同じ反転周期をもつ擬似位相整合結晶を繰り返し生産することができる。

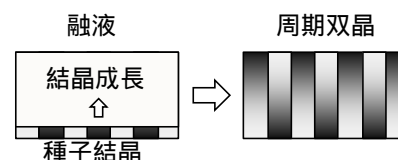


図 4 周期双晶成長法

### 3. 研究の方法

#### (1) 「結晶成長条件と双晶形成頻度の相関と双晶形成頻度の制御」

ホウ酸塩結晶の場合、双晶は結晶成長時に形成される。双晶は、定常的な結晶成長時に形成されることもあるが、多くは成長初期の融液と種子結晶を接触させる瞬間に形成される。融液と種子結晶の温度差、結晶方位、融液と結晶の組成、などのパラメータが考えられる。これらの相関を調べて、双晶形成頻度を制御する。

#### (2) 「結晶成長方位と双晶界面方位の関係」

ランダムな間隔の双晶を等間隔に整列させる方法として、本研究では結晶を局所的に融解した後に等間隔な双晶を成長させる方法を提案する。その為には、結晶成長方位と成長した結晶中に形成される双晶界面の面方位の関係を調べる必要がある。双晶結晶を一方向成長させる場合、1度の実験で1つの結晶成長方位における双晶形成しか確認することはできない。そこで、円筒状の融液部分を形成して結晶成長させることで連続的に結晶成長方位を変化させて双晶形成を確認することができる。板状結晶に白金ワイヤーヒーターを貫通させることで、結晶とヒーターの接触部分に円筒状の融液を形成させることができる。

#### (3) 「双晶間隔を調整した周期双晶の作製と光学特性評価」

前項で説明したワイヤーヒーターを用いる場合、融液部分は円筒状になり、結晶成長界面を一定に保つことはできない。代わりに板状結晶と白金リボンヒーターを接触させて融解させることで、線状の融液部分を形成させることができる。線状の融液部分を平行移動して結晶成長することで、結晶を部分的に融解させながら結晶成長界面方位を保持して結晶成長させることができる。前項で解明した「結晶成長方位と双晶界面方位の関係」を考慮して、線状の融液部分を移動させて結晶成長させることで双晶界面の間隔を調整した周期双晶を作製する。

作製した周期双晶の光学特性については、Nd:YAG レーザー(波長 1064nm)を用いることで、波長 532nm(2倍波)、266nm(2倍波→2倍波)、177nm(3倍波→2倍波)のように第二次高調波を発生させて評価する。

### 4. 研究成果

#### (1) 「結晶成長条件と双晶形成頻度の相関と双晶形成頻度の制御」

マイクロ引き下げ法を用いて、四ホウ酸リチウム結晶を成長させた。マイクロ引き下げ法では、白金るつぼの底に径 3mm のノズルを取り付け、白金るつぼに電流を流すことで抵抗加熱により原料の四ホウ酸リチウムを融解させる。種子結晶をるつぼ下方からノズル内の融液に接触させた後に引き下げること

とで結晶成長させる。このときの結晶成長界面は凝固点の等温線に平行に位置するが、等温面は白金るつぼの底面にほぼ平行になるので、結晶成長界面を平坦に保つことができる。*a* 軸成長させた場合には双晶形成が見られなかったが、*c* 軸成長させた場合は図 5(左上)のように多数の双晶が形成された。そこで、この双晶形成頻度を制御するために融液の組成を変化させて結晶成長を試みた。四ホウ酸リチウムは  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{B}_2\text{O}_3$  の化合物であり、化学量論組成では  $\text{B}_2\text{O}_3$  は 66.67 at% である。この四ホウ酸リチウム原料に、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を 0, 3, 4.5, 6 at% 添加してマイクロ引き下げ法により結晶成長させた試料を図 5 に示す。成長させた結晶は *c* 軸伸長した円筒状であり、断面をエッチングすることで双晶の有無を確認することができる。図 5 に示す結晶の暗い領域は *c*+方向の結晶粒であり、明るい領域は *c*-方向の結晶粒である。 $\text{B}_2\text{O}_3$  添加量が 3 at% 以下では平行な多数の双晶が形成されているが、無添加よりも 3 at% の方が双晶の数密度は少ない。また、4.5 at% 以上では平行な双晶はほぼ形成されなかった。双晶の形成頻度は、種子結晶の結晶方位と融液の組成によって変化する。この性質を利用することで双晶形成頻度を制御することが可能である。

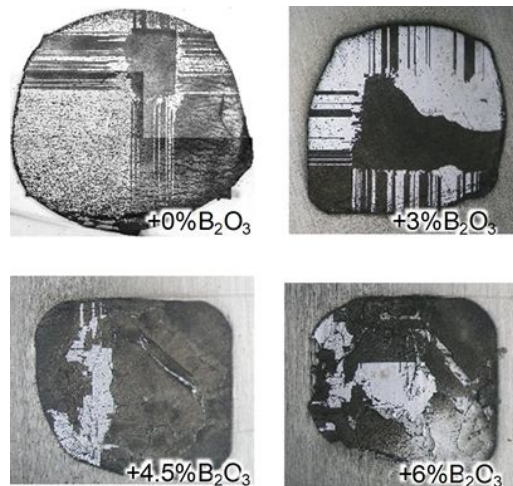


図 5  $\text{B}_2\text{O}_3$  添加による双晶形成変化

#### (2) 「結晶成長方位と双晶界面方位の関係」

図 6(a) に示すように板状結晶と白金ワイヤーヒーターを用いて、結晶中の円筒状の領域を融解させた。固液界面は、曲面なので面方位は連続的に変化している。更に、白金ワイヤーを傾斜させることで固液界面の面方位を立体的に変化させることも可能である。白金ワイヤーを  $\theta$  傾斜させた時の固液界面の面方位を図 6(b) に示す。 $\theta$  を変化させることであらゆる結晶成長方向における双晶界面形成を確認することができる。板状結晶には 1 つの(100)双晶界面を有する四ホウ酸リチウム結晶を用いた。ワイヤーヒーターを用いて双晶界面近傍の結晶を融解させ、ワイヤーヒ

ーターを移動することで結晶成長させた。成長した結晶中には必然的に双晶界面が形成される。この双晶界面の面方位を調べた。

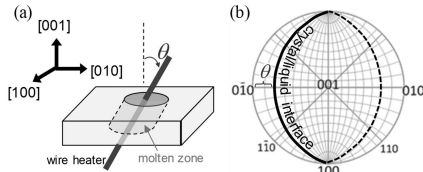


図6 円筒状融液の制御と固液界面の面方位

各結晶成長方位において、成長した結晶中に形成される双晶界面の面方位を図7に示す。図7の三角ダイアグラムの各頂点は[001]、[010]、[100]成長であり、図中の座標は結晶成長方位を表す。成長方位が[010]に近い時は(100)双晶界面が形成され、[010]と直角に近い成長方位では(010)双晶界面が形成された。(100)と(010)双晶界面が形成される臨界の結晶成長方位は、「[001]と[110]の間の方角」または、「[010]から約65°傾斜した方位」であることが分かった。(100)双晶界面と(010)双晶界面は等価な界面であるため、(010)双晶界面を有する板状の結晶を用いても同様の結果が得られる。結晶中における両者の双晶界面エネルギーは等しいが、結晶成長時では成長方位により界面形成に必要なエネルギーは異なる。このエネルギーが小さい方の双晶界面が形成されやすい。また、[001]成長へ近づくと(100)と(001)双晶界面の両方とも成長界面に垂直に近づくので、どちらの双晶界面も形成可能になると考えられる。一方、斜方晶系の四ホウ酸ストロンチウムの場合は直角で等価な位置関係の双晶界面が無いので四ホウ酸リチウムとは異なるメカニズムが支配していると考えられる。

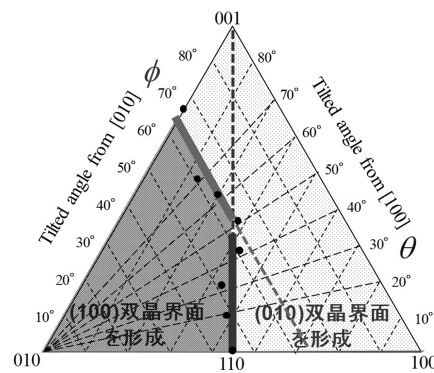


図7 各結晶成長方位において形成される双晶界面の方位

(3) 「双晶間隔を調整した周期双晶の作製と光学特性評価」

(2)項で解明した双晶界面の形成メカニズムを応用して周期双晶の双晶間隔を調整する方法を考案した。図6では板状結晶と白金ワイヤーヒーターを用いているが、本項では、

線状の融解領域を作るために、周期双晶の板状結晶と白金リボンヒーターを用いた。等間隔な周期双晶の場合、図8(左)の様に、線状の融解領域を斜め方向へ平行移動させると成長した領域には間隔が狭い周期双晶が形成される。この時に新たに形成された周期双晶の間隔 $\lambda'$ は、元の周期双晶の間隔 $\lambda$ と線状の融解部分の移動方向を $\theta$ とすると、

$$\lambda' = \lambda \cdot \tan \theta$$

と表せられる。つまり、融解部分の移動方向を操作することで、双晶界面間隔を狭くすることが可能である。等間隔な周期双晶の場合は融解部分を一定方向へ平行移動させればよいが、(1)項で示したランダムな間隔の周期双晶の場合は図8(右)に示すように、双晶界面の間隔に対応した方向へ蛇行するように融解部分を平行移動することで、等間隔に整列させた周期双晶を得ることが出来ると考えられる。

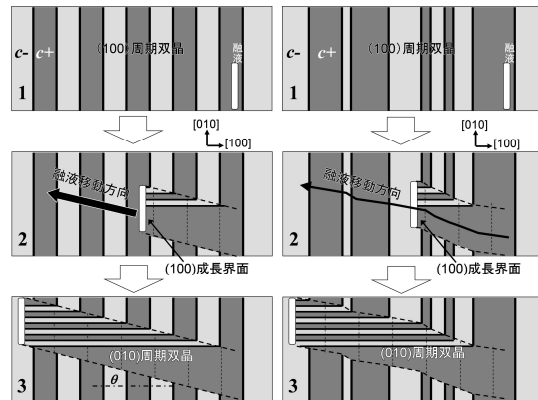


図8 双晶間隔の制御方法

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計6件)

Kensaku Maeda, Tsuyoshi Kaji, Satoshi Uda, Kozo Fujiwara, Yutaka Oyama, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18) (国際会議), 2016年8月3日, 名古屋国際会議場, 愛知県名古屋市.

Kensaku Maeda, Kozo Fujiwara, Satoshi Uda, "Fabrication of periodically-twinned borate crystal for quasi-phase-matching", The 10th Asia-Pacific Laser Symposium (APLS 2016) (招待講演)(国際会議), 2016年5月11日 Seogwipo, KAL Hotel, Jeju, Korea.

前田健作, 宇田聡, 藤原航三, 小山裕, "四ホウ酸リチウム周期双晶による擬似位

相整合”，レーザー学会学術講演会第 36 回年次大会（招待講演），2016 年 1 月 11 日，名城大学天白キャンパス，愛知県名古屋市中区。

**前田健作**、加地剛史、宇田聡、藤原航三、小山裕，“四ホウ酸リチウムの双晶界面形成過程”，第 45 回結晶成長国内会議（NCCG-45），2015 年 10 月 17 日，北海道大学学術交流会館，北海道札幌市。

**前田健作**、加地剛史、宇田聡、藤原航三、小山裕，“四ホウ酸リチウム双晶結晶の融液成長過程”，日本金属学会 2015 年秋季講演大会，2015 年 9 月 17 日，九州大学伊都キャンパス，福岡県福岡市。

**前田健作**、加地剛史、宇田聡、藤原航三、小山裕，“四ホウ酸リチウムの種子結晶加工による周期双晶の作製”，レーザー学会第 476 回研究会「高機能固体レーザーとその応用」，2015 年 7 月 17 日，ホテル阪急エキスポパーク，大阪府吹田市。

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.xtalphys.imr.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

前田 健作（MAEDA, KENSAKU）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40634564