

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14023

研究課題名（和文）種子結晶加工を利用した擬似位相整合結晶の作製と波長変換デバイスへの展開

研究課題名（英文）Fabrication of quasi-phase-matching device of seed crystal using and its application for wavelength conversion device

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：レーザー加工や微細構造の検査における精度向上には、レーザー光源の短波長化や出力の安定性が求められる。本研究では、双晶形成を利用して任意の波長に波長変換できる擬似位相整合結晶を作製することを目的とし、双晶形成と不純物偏析のメカニズムの解明に取り組んだ。
双晶界面は結晶成長時の成長界面の形状に依存する。双晶界面の面方位を低指数面（四ホウ酸リチウムの{100}や半導体シリコンの{111}）に保つには、成長界面におけるジグザグファセットの形成を抑える必要がある。また、四ホウ酸リチウムの融液成長を直接観察し、不純物偏析は成長界面ではなく、凝固後結晶内の温度が低下した領域で生じている事が分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在量産されている擬似位相整合デバイスは、強誘電体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。本研究では双晶の形成メカニズムを解明した。この成果は、非強誘電体結晶においても双晶を制御することで擬似位相整合デバイスが作製可能であることを示すものである。従来、双晶は結晶中の欠陥として捉えられており、発生を抑制する技術が開発されてきた。これに対して本研究は、双晶を積極的に利用することで新たなデバイスの作製方法を実現するものである。

研究成果の概要（英文）：Quasi-phase-matching structure can be achieved in structures where the sign of the nonlinear optical coefficient is periodically reversed. In this study, mechanisms of twin boundary formation and impurity segregation were clarified.

Orientation of twin boundary depends on a shape of growth interface. Growth interface must be flat to keep in low index boundary (ex: {100} in lithium tetraborate and {111} in silicon). In the case of lithium tetraborate melt growth, impurity segregation occurred in solidified crystal, not in growth interface.

研究分野：結晶成長

キーワード：双晶界面 擬似位相整合 融液成長 成長界面 結晶粒界 その場観察 不純物偏析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

レーザー加工や微細加工の光学的な検査における精度向上にはレーザー光源の短波長化や出力安定性が求められている。真空紫外レーザー光源(波長 200nm 以下)としてエキシマレーザーがあるが、光源が気体なので出力安定のためのメンテナンス負担が大きい。固体結晶を光源にすることができれば安定かつ小型化が期待できる。窒化物半導体を用いた LED やレーザー光源の研究は活発であるが深紫外領域(波長 200-400nm)までに限られる。ここで、既存レーザー光の波長を変換する固体結晶の光学素子を用いることで、現状よりも短波長の全固体レーザー光源を実現できる。波長変換の効率を向上する方法として擬似位相整合がある。これは、非線形光学結晶の分極方向を周期的に反転させることで変換光の位相を整合させる方法である。擬似位相整合素子は強誘電体結晶に外部電界を印加することで作製されている。本研究では、非強誘電体結晶においても擬似位相整合素子を作製するため、強誘電体の自発分極の代わりに双晶を利用する方法に注目した。

水晶は、応力を印加されると双晶が生じる。これを利用して周期反転構造を形成させ擬似位相整合させる研究が行われている(S. Kurimura *et al.*, *Opt. Matt. Exp.*, 1 (2011)1367-1375)。この方法では固体状態の結晶構造を強制的に変化させているので、印加した応力を保持する工夫がなされている。

2. 研究の目的

非強誘電体結晶の場合、外部電界を印加しても自発分極を反転させることはできない。そこで本研究では図1のような周期双晶結晶を、固体状態の結晶に外場を印加して強制的に分極反転させる方法ではなく、融液から結晶成長する際に双晶を意図的に形成させて作製する方法の開発に取り組んだ。

双晶形成を制御するためには、融液成長において双晶が形成されるメカニズムを解明する必要がある。また、光学素子として用いるには不純物偏析がない結晶を育成する必要がある。本研究では、融液成長する様子をその場観察することで、双晶形成と不純物偏析のメカニズムを解明することを目的とした。

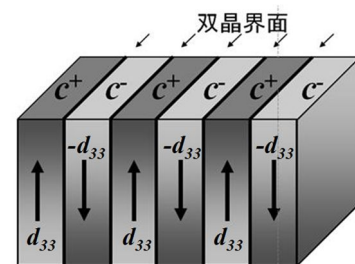


図1 目標とする周期双晶

3. 研究の方法

四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) は正方晶系に属し、真空紫外光を透過する非線形光学結晶である。電界印加により自発分極を反転させることはできないが、c軸を反転させた双晶を形成する。この双晶を周期的に形成させることで図1の周期反転構造を実現できると考えた。まず、融液成長する際にどのように双晶が形成されるかメカニズムを解明するために、四ホウ酸リチウムの融液成長界面をその場観察した。図2は独自に開発したその場観察装置であり、白金ヒーターを移動することで結晶成長を制御しながらマイクロ스코プに取り付けたカメラで観察することができる。また、立方晶系であり、 $\Sigma 3$ 双晶を形成する半導体シリコンの双晶形成との比較を行った。



図2 その場観察装置

不純物の偏析過程については、四ホウ酸リチウムをマイクロ引き下げ法を用いて結晶成長させ、固液界面の様子をマイクロSCOPEを用いてその場観察した。

4. 研究成果

正方晶系に属する四ホウ酸リチウムの単結晶中に形成される双晶界面は{100}であることが報告されている(Y. V. Burak, *J. of Crystal Growth* 186 (1998) 302.)。本研究では、固液界面の形状を変化させて、どのような双晶が成長するか観察した。白金ヒーターの移動速度が $1\mu\text{m}/\text{sec}$ の場合、固液界面は平坦であり、{100}双晶界面が形成された。一方、ヒーターの移動速度が $28\mu\text{m}/\text{sec}$ 以上にした場合、固液界面にジグザグファセットが形成された。図3右のように、成長界面には(100)ファセットと(010)ファセットが交互に現れるジグザグファセットが形成された。(100)ファセットで結晶成長した領域には(010)双晶界面が形成された。(100)ファセットと(010)ファセットに挟まれた双晶では{110}に近い面方位の双晶界面が形成された。これは、双晶界面が形成される際に両側の(100)と(010)ファセットが成長するために界面方位が両者の中間の{110}になったと考えられる。

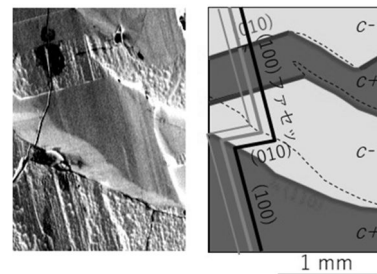


図3 ジグザグファセット成長した際に形成された双晶

立方晶系に属するシリコン結晶中には、 $\{111\}$ 対称の 3 双晶が形成される。ランダムな方位関係の結晶粒界の場合、固液界面に粒界溝が形成されるため、結晶粒界の面方位は粒界溝での成長に依存する。 $\{111\}$ 3 双晶の場合、固液界面に粒界溝が形成されないため粒界エネルギーが小さい $\{111\}$ 双晶界面が保持される。9 双晶は 2 種類の 3 双晶を組み合わせた方位関係の双晶である。9 双晶が成長する際に新たな結晶粒が形成されると、図 4 のように 2 つの 3 双晶が形成される。この時、 $\{111\}$ 3 粒界が形成出来ない場合、 $\{112\}$ 3 双晶が形成されることが分かった。また、 $\{111\}$ 3 双晶では固液界面に粒界溝が形成されないが、 $\{112\}$ 3 双晶の場合は粒界溝が形成された。粒界溝では各々の結晶粒の $\{111\}$ ファセットが形成され、両側の結晶粒が成長した結果として双晶界面が $\{112\}$ となると考えられる。結晶粒界の両側の結晶粒が成長した結果として粒界の面方位が決まるというメカニズムは四ホウ酸リチウムと同様である。シリコンの融液成長をその場観察する際に $\{111\}$ 3 双晶は良く観察されるが、 $\{112\}$ 3 双晶は非常に稀である。しかし、多結晶シリコンインゴット中には $\{112\}$ 3 双晶が存在し、太陽電池として利用する際に悪影響を与える。本研究では、固液界面を制御しながら結晶成長を観察することで、多結晶シリコン中に稀に形成される $\{112\}$ 3 双晶の形成過程を明らかにすることができた。

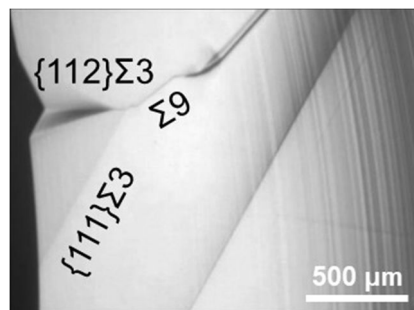


図 4 $\{112\}$ 3 双晶界面

四ホウ酸リチウムは、ホウ酸塩結晶の中では比較的弱い潮解性がある。不純物偏析がない単結晶を得るためには原料中の水分を除くと共に、偏析を抑えた結晶成長技術を開発する必要がある。本研究では、図 5 の様にマイクロ引き下げ法において揮発性成分の不純物が偏析する様子とその場観察した。図 5 上部の白金ノズルから融液を引き下げて結晶成長させるため、上下方向の温度勾配が形成されている。固液界面近傍の結晶中には気泡がなく透明である。凝固した後に温度が低下することで多数の気泡が形成され固液界面がある上方へ移動する。結果として、成長した結晶中には多数の気泡が移動した跡ができ、白濁した結晶となる。本研究では、不純物の偏析は、融液から結晶へ状態変化する際に起こると予想していたが、実際は高温の結晶が冷却する過程に起きていることを明らかにした。結晶中の不純物濃度を抑える方法の一つとして、固液界面付近の融液内での不純物拡散を促進する方法が知られている。本研究により、この他にも固液界面付近の結晶内での不純物の偏析現象と融液側への移動を考慮することが重要であることが分かった。この成果は、単結晶育成における温度勾配を設定する際の参考になると期待される。

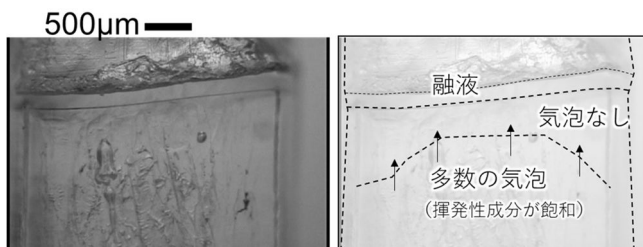


図 5 不純物偏析する様子

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 前田健作、根来仁、志賀敬次、森戸春彦、藤原航三、宇田聡
2. 発表標題 ホウ酸塩結晶成長における包有物の形成過程
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議（JCCG-47）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kensaku Maeda, Kozo Fujiwara, Satoshi Uda
2. 発表標題 Formation mechanism of twin boundary and fabrication of periodically-twinned structure in borate crystal
3. 学会等名 International Symposium on Modeling of Crystal Growth Processes and Devices(MCGPD-2019)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荘履中、前田健作、森戸春彦、藤原航三
2. 発表標題 A {112} 3 boundary grown from the decomposition of a 9 boundary during directional solidification of multicrystalline silicon
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季(第164回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kensaku Maeda, Kozo Fujiwara, Satoshi Uda
2. 発表標題 TWIN BOUNDARY FORMATION DEPENDING ON CRYSTAL/LIQUID INTERFACE MORPHOLOGY IN LITHIUM TETRABORATE
3. 学会等名 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19)（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田健作、藤原航三、宇田聡
2. 発表標題 四ホウ酸リチウムの双晶界面形成過程の直接観察
3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議（JCCG-48）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田健作
2. 発表標題 融液成長におけるマクロな成長界面形状変化の直接観察
3. 学会等名 大阪電気通信大学 エレクトロニクス基礎研究所 ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考