

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600083

研究課題名(和文)成長中に電流を印加し周期双晶構造を構築した深紫外光発光用四ホウ酸リチウム単結晶

研究課題名(英文)Growth of lithium tetraborate with periodic twin structure formed by applying an electric current during growth for the use of deep-ultraviolet light laser

研究代表者

宇田 聡 (UDA, Satoshi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90361170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、結晶成長中に周期双晶構造を作製し、同構造を非線形光学用の擬似位相整合構造として機能させることにより深紫外光が最大変換効率で得られる四ホウ酸リチウム単結晶を作製した。同結晶は、非強誘電体なので非線形光学効果に有効な擬似位相整合構造の作製は、従来、不可能と考えられてきた。そこで、生成する双晶の種類が双晶界面と結晶の成長方向に支配されるというメカニズムを解明し、結晶成長中に電流印加や、双晶の発達方向を結晶の育成方向に対して傾けることで間隔の小さな周期双晶構造を作製し擬似位相整合構造として用いることでNd:YAG光を波長変換し緑色光を得た。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in the growth of lithium tetraborate with periodic twin structure forming during growth by applying an electric field or manipulating a growth orientation relative to the twin boundary. Since lithium tetraborate is not ferroelectric, the conventional method for the formation of the quasi-phase matching structure (QPM) is not possible. By revealing the formation mechanism of (100) and (010) twins, we managed alternative twin formation with these orientations, which made the periodic twin structure with small period. This structure can be served as a QPM structure and the secondary harmonic generation of Nd:YAG laser was successfully obtained. It is a remarkable result that the QPM formation is possible for non-ferroelectric material.

研究分野：結晶成長

キーワード：四ホウ酸リチウム 双晶 周期双晶構造 擬似位相整合構造 深紫外光

1. 研究開始当初の背景

四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 以下 LB4) は、高い非線形光学定数 ($d_{33} = 0.93\text{pm/V}$) を持ち、波長 160nm 以上の深紫外光を透過する非線形光学結晶である。しかし、非強誘電体なので非線形光学効果に有効な擬似位相整合 (QPM) 構造の作製においてニオブ酸リチウム結晶のような分極反転を利用することができず、QPM 構造の作製は不可能と考えられてきた。一方、LB4 結晶は、その特徴として (100)、または、これと等価な (010) の双晶を形成する (Burak, *J. Cryst. Growth* (1998))。そこで、結晶成長中に周期的に双晶を形成させ、結晶方位を反転させれば、非強誘電体結晶に世界で初めて QPM 構造を持つ結晶が育成できると考えられる。

QPM 構造作製において外部電場による分極処理は自発分極双極子モーメントが存在する強誘電体でのみ可能で、常誘電体では不可能とされてきた。強誘電体と非強誘電体の違いは結晶対称性を表す点群により区別される。これまで物質の物性はその対称性により固有に決定づけられ、物性は操作できるものでないと考えられてきた。これに対し、我々は対称性による物性への固有の束縛を結晶成長という動的な方法で解き放ち、従来不可能とされてきた機能性を発現できる新方法を提案する。例えば、ボレート結晶は深紫外までの透過域を持つ優れた光学材料であるが、QPM 構造の作製は不可能とされてきた。これに対し、本提案によれば結晶成長中に動的に LB4 結晶の c 軸の極性を反転させ、周期双晶という複合構造を作製し QPM 構造が得られる。この例で示すように結晶の対称性に支配される固有の物性を動的な手段によりその束縛から開放し、不可能とされてきた機能を発現させる本方法は、材料に固有とされている特性を超えたところで材料の真の潜在能力を引き出すという点で新しい材料開発の原理になると考える。

これまで水晶の応力印加による双晶形成の研究 (栗村、*光学材料*(2005)) がある。しかし、この方法では、歪みの導入は避けられず、応力開放時に周期構造が消滅するという問題がある。そこで、我々は LB4 の結晶成長中に双晶を形成させるため、歪みの無い安定な QPM 結晶を得る方法を提案する。

2. 研究の目的

本研究では、結晶成長中に周期双晶構造を作製し、同構造を非線形光学用の擬似位相整合構造として機能させることにより、深紫外光が最大変換効率で得られる四ホウ酸リチウム結晶を作製する。双晶面には (100) とこれに垂直な (010) の 2 種あるが、双晶面の発達方位は結晶成長界面の方位との角度で決定される。融液からの結晶育成において、成長界面に平行に融液にパルス電流を印加すると、界面近傍融液に局所的な組成分布が発生し、界面形状とその方位が変化する。このメカニ

ズムにより、双晶面方位を任意のパルス周期で操作し、周期双晶構造を作製する。すなわち、従来は欠陥として回避してきた双晶を積極的に導入し、周期双晶構造を作製し、擬似位相整合構造として機能させることにより、ホウ酸塩結晶による深紫外光発生全固体レーザーの作製を可能とする。

3. 研究の方法

(1) (010) 双晶を成長方向に含む板状結晶の安定成長：端部に結晶成長方位と平行な (010) 双晶を含有する種子結晶を用い、マイクロ引き下げ法により $5 \times 2\text{mm}$ 板状の LB4 結晶を [100] 方位に成長させる。電流印加により融液組成を変えるため、使用する初期融液組成は、一致溶融組成から B_2O_3 側にずれた組成を用いる。LB4 は、ほぼ固液体領域を持たないので、この組成からでも化学量論組成の結晶が成長する。育成のポイントは (010) 双晶が種子結晶から成長結晶にスムーズに伝搬するよう界面近傍温度分布を適正化し、成長界面をフラットにすることである。

(2) 界面融液への直流電流注入による (010) 双晶と (100) 双晶の同時成長：双晶種を変換するには、成長界面方位を変化させれば良い。直流電流 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$) を界面に平行に融液に印加するとマイナス側の電力近傍に Li イオン種が引き寄せられ、 Li_2O 成分が濃集する。すると平衡融点温度が上昇し、成長の駆動力である過冷却が大きくなり、成長速度が局所的に増大する。その結果、界面形状が変化し (010) 双晶方位と界面方位の角度が変化する。角度が 45 度となると (010) 双晶と同時に (100) 双晶も発生する。(100) 双晶が界面に水平方向に伸張した後、電流をオフにすると、界面はフラット状態に戻り、(010) 双晶のみが発達する。一定の距離を成長させた後、再度電流を印加する。この繰り返し操作により目的周期を持つ周期双晶構造が作製できる。

(3) 周期双晶構造の構築：(1)、(2) で求めたメカニズムにより、直流電流印加のオン・オフを周期的に繰り返して周期双晶構造を作製する。正確な周期達成のため引下げ駆動部に 10nm/ステップの精度の圧電アクチュエータを使用する。

① Nd:YAG 1064nm を基本波とし、1 次の第 2 高調波 532nm (緑色光) を発生する 40 ミクロン周期構造の作製。

② ① で得られた 532nm を基本波とし、1 次の第 2 高調波 266nm (紫外光) を発生する 5.4 ミクロン周期構造の作製。

③ 波長可変レーザーによる 400nm を基本波とし、3 次の第 2 高調波 200nm (深紫外光) を発生する 6 ミクロン周期構造の作製。

(4) 周期双晶構造の擬似位相構造としての機能の発現：(3) で作製した周期双晶構造を持つ四ホウ酸リチウム結晶を用いて、① 532nm、② 266nm、③ 200nm の第 2 高調波を発生させ、周期双晶構造が QPM 構造として機能することを実験で証明する。

以上が、当初の研究計画である。

4. 研究成果

結晶育成システムに電流を注入して周期双晶構造を作製し、同構造を非線形光学用の擬似位相整合構造として機能させることにより深紫外光が最大変換効率で得られる四ホウ酸リチウム(LB4)単結晶を作製することを試みた。前述したように双晶面には(100)とこれに垂直な(010)の2種あるが、双晶面の発達方位は結晶成長界面の方位との角度で決定される。融液からの結晶育成において成長界面に平行に融液にパルス電流を印加すると界面近傍融液に局所的な組成分布が発生し界面形状とその方位が変化する。このメカニズムにより双晶面方位を任意のパルス周期で操作し周期双晶構造を作製する。すなわち、従来は欠陥として回避してきた双晶を積極的に導入し、周期双晶構造を作製し擬似位相整合構造として機能させることによりホウ酸塩結晶による深紫外光発生全固体レーザーの作製が可能となる。

まず、(010)双晶を成長方向に含む板状結晶の作製を行った。結晶成長方位と平行な(010)双晶を含有する種子結晶を用い、マイクロ引き下げ法により5×2mm板状のLB4結晶を[100]方位に成長させた。電流印加により融液組成を変えるため、初期融液組成は一致溶融組成からB₂O₃側にずれた組成を用いた。結晶化したLB4は、常に化学量論組成を持つ。次に、界面融液へ直流電流を注入し、ルツボ壁融液にLi₂O成分の偏りを持たせ、この部分の成長速度を増大させて界面形状を制御し、(010)双晶と(100)双晶の同時成長を試みた。最初の電流注入では、(100)双晶の発生が見られたが、電流注入のON-OFFの繰り返しでは、Liイオンの拡散移動速度変化が界面形状変化を起こす界面速度変化には追いつかず、短周期の周期双晶は形成できなかった。そこで電流の利用の代わりに双晶の発達方向を結晶の育成方向に対して傾けることで周期双晶の間隔を縮小する方法に研究方針を変更した。電流は使用しないが、生成する双晶が双晶界面と結晶の成長方向に支配されるという原理を応用する点では同じである。

異なる方位を持つ双晶の作製であるが、<100>成長を傾斜0°として<001>を軸に成長方向を変化させた場合、傾斜角度45°以下では(010)双晶界面のみが形成され、45°以上では(100)双晶界面のみが形成される。また、<001>成長を傾斜0°として<100>を軸に成長方向を変化させた場合、傾斜角度50°以下では(010)双晶界面のみが形成され、50°以上になると(100)双晶界面と(112)双晶界面が形成される。

擬似位相整合における位相整合波長は、非線形光学定数の符号を反転させる周期によって決まる。周期双晶による擬似位相整合で

は、双晶界面の間隔により位相整合波長が決まる為、位相整合するように双晶界面の間隔を調整する必要がある。特に、位相整合波長の短波長化と変換効率の改善には、双晶界面の間隔を微細化する必要がある。そこで、予め作製した周期双晶板を部分融解して凝固させることにより双晶間隔を微細化する方法を試みた。実験装置には、周期双晶作製装置の白金線ヒーターの替わりに白金リボンヒーターを設置したものをを用いる。

双晶界面は結晶成長方向により決まり、<010>成長するときには(100)双晶界面を形成する。これを利用して、<010>方向の線状の融液を形成させ、双晶界面をまたぐように斜めに移動させることで、周期双晶の間隔を制御できる。あらかじめ作製した周期双晶に白金リボンヒーターを用いて線状の融液を形成する。このヒーターの移動により結晶成長した領域では、成長方向が<010>なので(100)双晶界面を形成する。ヒーターを斜め方向へ移動させることで(100)双晶界面が形成される地点を制御することができる。形成される双晶界面の間隔 $\lambda_{(100)}$ は、元の双晶界面の間隔 $\lambda_{(010)}$ とヒーターの移動方向と<010>のなす角 θ を用いて、

$$\lambda_{(010)} = \lambda_{(100)} \cdot \tan \theta$$

と表わせられる。つまりヒーターの移動方向を調整することで、双晶界面の間隔を広くすることも狭くすることも可能である。

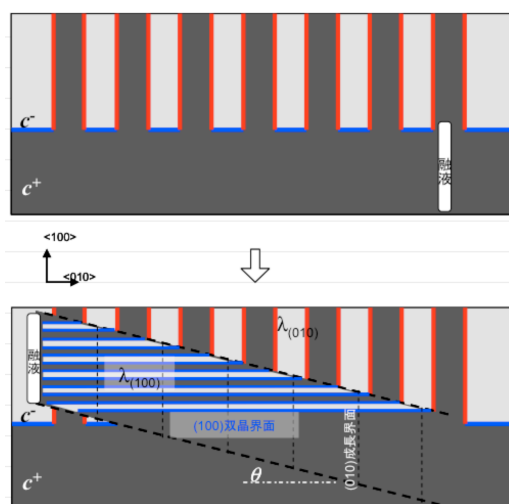


図1 傾斜融解—凝固法による短周期双晶構造の作製モデル。

(010)の周期双晶(図1上)を作製したのちに、 θ の角度で再融解—凝固を行うと(100)の周期双晶が作製できる(図1下)。図2に $\theta=20^\circ$ に選び、150 μm 間隔の周期双晶から60 μm 間

隔の周期を持つ双晶を作製した周期双晶構造を示す。

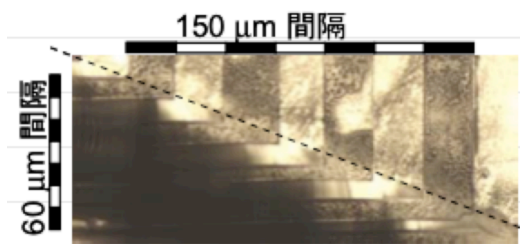


図2 傾斜融解—凝固法による短周期双晶構造の作製。

しかしながら、白金ヒーターによる融解の技術的限界などから、本方法による良質な周期双晶の間隔は $30\mu\text{m}$ が限界であった。

ここでハンドリングが良く、良質な周期構造が作製できる双晶間隔として $100\mu\text{m}$ を選び、周期双晶構造板を作製し、これを種結晶として直径 2mm 長さ 13mm の周期構造を持つ単結晶を育成した。育成した単結晶には $100\mu\text{m}$ 間隔の双晶界面が存在している。 $100\mu\text{m}$ 間隔の双晶界面では、1次の擬似位相整合はできない。3次の擬似位相整合は可能であるが、光源に Nd:YAG レーザーを用いることができる5次の擬似位相整合における第2高調波発生の実験を行った。 $100\mu\text{m}$ 間隔の周期双晶界面を有する結晶に、 1064nm の基本波を入射させると5次の擬似位相整合により、半波長の 532nm の第2高調波が発生する。

第2高調波発生の光学系を図3に示す。光源には Q スイッチ Nd:YAG レーザー (波長 1064nm 、繰り返し周波数 10Hz 、パルス幅 6ns) を用いた。周期双晶に入射するレーザー光の径が 2mm になるようにレンズを用いて集光し、偏光板を用いて偏光方向を c 軸と平行にした。基本波である波長 1064nm の光は赤外光であり目視できないが、変換光である波長 532nm のレーザー光は緑色光として観察できる (図4)。

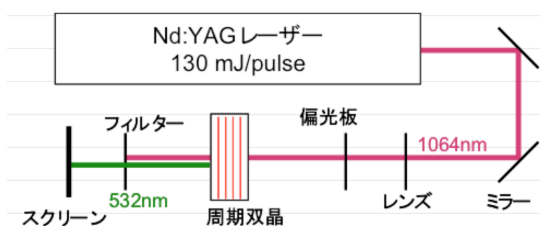


図3 第2高調波発生の光学系

このことから作製した四ホウ酸リチウムの周期双晶結晶が QPM 結晶として機能していることがわかる。

作製した $100\mu\text{m}$ 間隔の周期双晶結晶の変換効率は 2.9×10^{-5} であり、とても小さい。 $20\mu\text{m}$ 間隔の周期双晶界面ができれば1次の擬似位相整合として機能し、変換効率は現状の25倍になると考えられる。また、波長 200nm

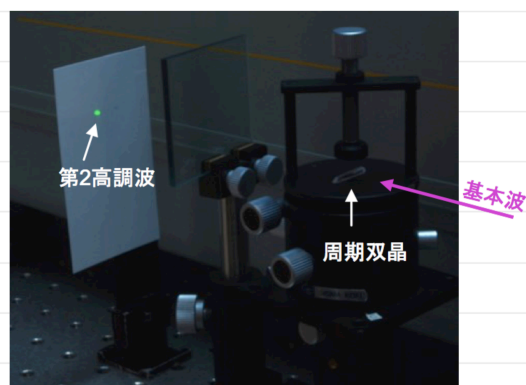


図4 周期双晶構造を持つ四ホウ酸リチウムによる Nd:YAG レーザー第2高調波発生。

の深紫外光を発生させる1次の擬似位相整合では $1\mu\text{m}$ 間隔の双晶界面が必要であり、今後は、双晶界面の間隔の微細化が今後の課題である。本研究で明らかにした双晶形成のメカニズムに立脚したリソグラフによる新しい技術を開拓する必要があると考える。

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8件)

- ①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、2015年7月17日(予定)、ホテル阪急エキスポパーク(大阪府吹田市)
- ②前田健作、藤原航三、宇田聡、四ホウ酸リチウムの双晶界面形成メカニズムの解明と周期双晶の作製、第3回結晶工学未来塾、2014年11月13日、学習院創立百周年記念会館(東京都豊島区)
- ③前田健作、藤原航三、宇田聡、四ホウ酸リチウムの融液成長における幾何学的な双晶界面形成メカニズム、第44回結晶成長国内会議、2014年11月6日、学習院創立百周年記念会館(東京都豊島区)
- ④前田健作、藤原航三、宇田聡、四ホウ酸リチウム周期双晶による擬似位相整合、日本結晶成長学会バルク成長分科会第92回研究会、2014年7月18日、ホテル阪急エキスポパーク(大阪府吹田市)
- ⑤Kensaku Maeda, Kozo Fujiwara, Satoshi Uda, Fabrication of periodic twin structure in lithium tetraborate, 10th Materials Science School for Young Scientists (KINKEN-WAKATE 2013), 2013年11月22日、トラストシティカンファレンス・仙台(宮城県仙台市)
- ⑥前田健作、藤原航三、宇田聡、四ホウ酸リチウムの融液成長における成長界面と双晶界面の関係、第43回結晶成長国内会議、2013年11月6日、長野市生涯学習センタ

ー (長野県長野市)

⑦前田健作、藤原航三、宇田聡、四ホウ酸リチウムの融液成長における立体的な双晶界面形成過程、日本金属学会 2013 年秋期(第 153 回)講演大会、2013 年 9 月 18 日、金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市)

⑧Kensaku Maeda, Kozo Fujiwara, Satoshi Uda, Fabrication of quasi-phase-matching structure in lithium tetraborate, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), 2013 年 8 月 14 日, ワルシャワ (ポーランド)

[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.uda-lab.imr.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

宇田 聡 (UDA, SATOSHI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号 : 90361170

(2)連携研究者

庄司 一郎 (SHOJI, ICHIRO)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号 : 90272385

野澤 純 (NOZAWA, JUN)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号 : 60569317

前田 健作 (KENSAKU, MAEDA)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 40634564