

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820366

研究課題名(和文)ホウ酸塩結晶による真空紫外用擬似位相整合結晶の作製

研究課題名(英文)Fabrication of Quasi-Phase-Matching Borate Crystal for Vacuum-UV Generation

## 研究代表者

前田 健作(MAEDA, KENSAKU)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・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)：擬似位相整合結晶は非線形光学定数の符号を周期的に反転させた構造を持ち、強誘電体結晶の自発分極を周期反転させて作製されている。しかし、強誘電体の酸化物結晶は真空紫外光を透過できないため、この光源には利用できない。本研究では、非強誘電体であるが真空紫外光を透過する四ホウ酸リチウムにおいて自発分極の代わりに双晶を利用して擬似位相整合結晶を作製することを目的として、「スポット状融解による周期双晶作製方法の改良」、「ライン状融解による周期双晶の微細化」、「立体的な成長方位変化における双晶形成メカニズムの解明」、「表面加工した種子結晶による周期双晶の作製」に取り組んだ。

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; it is made from ferroelectrics by the external electric field. Ferroelectric oxide crystals could not be used for vacuum-UV light source since they are opaque to VUV. Lithium tetraborate is transparent to VUV and non-ferroelectric. In this research, we focused on periodically-twinned lithium tetraborate instead of periodically-poled ferroelectrics. Specifically, we tried followings “improvement of the spot melt method”, “short-period twinned crystal formation by line-shaped melt”, “relationship between crystal growth direction and twin boundary orientation”, “periodic twin formation by using surface manufactured seed crystal”.

研究分野：結晶成長

キーワード：結晶成長 ホウ酸塩結晶 真空紫外光源 擬似位相整合 双晶境界 融液成長 その場観察 結晶粒界

## 1. 研究開始当初の背景

レーザー加工やフォトリソグラフィの極微細化に伴い、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、入射光を半波長の第2高調波へ変換する擬似位相整合が考えられる。擬似位相整合とは、非線形光学定数の符号を周期的に反転して位相を整合させる方法である。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、ニオブ酸リチウムやタンタル酸リチウムなどの強誘電体酸化物結晶は波長300nm以下の光を透過しない。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知られているが、多くのホウ酸塩結晶は非強誘電体であり、自発分極を利用できない。このため、波長200nm以下の真空紫外光を発生させる擬似位相整合結晶は作製不可能と考えられてきた。

非強誘電体結晶の擬似位相整合結晶として、水晶に応力を印加することで双晶を形成させて分極反転する方法が研究されている。(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

四ホウ酸リチウム( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; 以降LB4と記す)は、正方晶系(点群 $4mm$ )に属し、真空紫外光を透過する非線形光学結晶であるが、非強誘電体であるため電界を印加しても自発分極を反転できない。薄板状に切断して交互に反転させて接合する方法は、微細化には限度があり、接合面にてレーザー光が吸収されるため、実用的ではない。また、LB4は水晶のように応力を印加して双晶を形成することも不可能である。その代わりに、 $\{100\}$ または $\{112\}$ 双晶界面を挟んで、 $c$ 軸を反転させた方位関係の双晶を形成する。図1に示す周期双晶を作製することができれば、非線形光学定数 $d_{33}$ を周期的に反転させることができると考えられる。そこで申請者は双晶形成を制御して周期双晶を作製する結晶成長技術を開発することを目的とした。

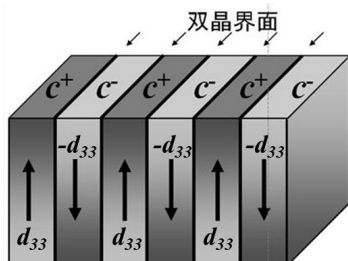


図1 LB4周期双晶による擬似位相整合結晶。

## 3. 研究の方法

### (1) スポット状融液による周期双晶の作製

方法を改良する。申請者のこれまでの研究で解明した「 $c$ 軸と垂直方向に成長する時に形成される双晶界面の形成メカニズム(K. Maeda et al., *J. Crst. Growth*, **331** (2011) 78-82)」を応用することで周期双晶を作製することができる。この方法で作製した周期双晶の双晶界面の間隔は、スポット状に融解させる融液の大きさに依存する。また、安定した周期にするには融液の大きさを一定に保つ必要がある。本研究課題の開始当初は板状結晶に白金線ヒーターを垂直に貫通させて加熱することで微小な領域の融液を形成させていた。この微小な領域の融液を、小さくかつ安定させる方法を開発する。

(2) ライン状融液を用いて周期双晶を微細化する。(1)にて記したスポット状融液を用いる方法で作製した周期双晶の間隔を狭める方法を開発する。板状結晶に白金線ヒーターを貫通させることでスポット状融液を形成させることができるが、白金線ヒーターの代わりに白金帯ヒーターを用いることでライン状融液を形成させることができる。ライン状融液の平坦な固液界面を利用することで、結晶成長方向を制御して双晶間隔を微細化する方法を開発する。

(3) 立体的に結晶成長方位を変化させて成長することで、双晶界面が形成されるメカニズムを大域的に解明する。申請者のこれまでの研究により $c$ 軸と垂直方向に成長した場合の双晶界面形成は観察されているが、その他の方向へ成長した場合は不明である。 $c$ 面の板状結晶に垂直に白金線ヒーターを貫通させた場合の固液界面の面方位は $c$ 軸と垂直方向であるが、板状結晶の結晶方位と白金線ヒーターを傾斜させることで固液界面の面方位を変化させることができる。この方法で立体的に成長方位を変化させて、双晶界面が形成される様子を観察する。

(4) 表面加工した種子結晶を用いて周期双晶を作製する方法を開発する。双晶結晶の表面を切削することで、結晶表面に双晶関係の結晶粒を交互に出現させることができる。これを種子結晶として用い、(3)にて解明した「立体的な成長方位変化における双晶界面の形成メカニズム」を考慮して、結晶成長させることで種子結晶の表面に現れた各々の双晶結晶粒を成長させることで周期双晶を作製する。

## 4. 研究成果

強誘電体結晶に電界を印加する、または、水晶に応力を印加するといった従来の擬似位相整合結晶の製造方法では、固体状態の単結晶に外場を印加して結晶構造を強制的に変化させている。このため、構造変化に伴う歪みが発生するおそれがある。また、固体状態では結晶構造が変化しないホウ酸塩結晶では擬似位相整合構造は作製できないと考えられてきた。本研究では、結晶を局所的に加熱して融解と凝固を制御することで、固体

状態のままでは作り込むことができない構造を実現させることができた。この方法では融液から反転構造を持つ結晶を成長させるので、結晶成長後の反転構造を形成するプロセスが不要である。また、固体状態での構造変化がないので歪み発生を抑えられると考えられる。

### (1) スポット状融液による周期双晶作製

2mm幅に100 $\mu$ m間隔の周期双晶を作り込んだLB4周期双晶を図2に示す。径100 $\mu$ mの白金線ヒーターを用いて、100 $\mu$ m間隔の周期双晶を含む板状結晶を作製した後、これを種子結晶として径3mmの円柱形の周期双晶を成長した。これを表面研磨した後エッチングして双晶の存在を確認した。

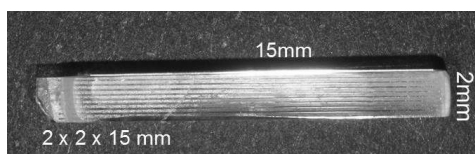


図2 LB4 周期双晶。

この方法における双晶界面の間隔は融解する領域の直径に依存するので、一定間隔の周期双晶を精度よく作製するためには融液サイズを一定に保つ必要がある。周期双晶作製装置に雰囲気制御機構を組み込むことで試料周辺の空気の対流を抑制して高精度に温度管理することを可能にした。

### (2) ライン状融液による双晶周期の微細化

白金線ヒーターを用いてスポット状の融液を形成させる場合、ヒーターの径よりも小さい融液を形成させることはできないので、微細な間隔の周期双晶を形成するには限度がある。そこで図3(上)に示す双晶周期の

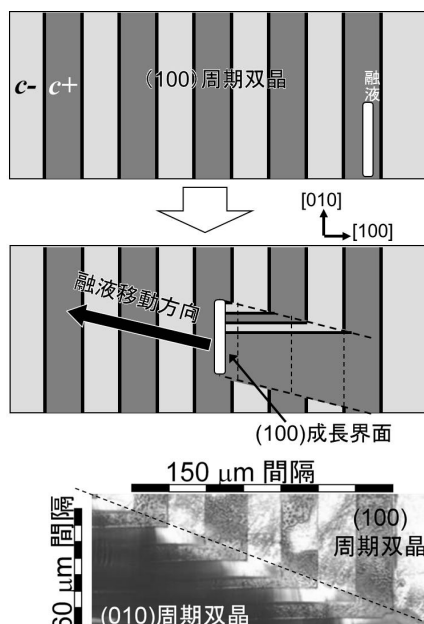


図3 ライン状融液による双晶周期の微細化。

微細化方法を考案した。(100)周期双晶の一部をライン状に融解して融液部分を平行移動させる。成長界面の面方位を(100)にすることで成長した領域には(010)双晶界面が形成され、融液の移動方向を変えることで(010)双晶界面の間隔を調整できる。図3(下)は150 $\mu$ m間隔の周期双晶から、微細化させて60 $\mu$ m間隔の周期双晶を形成させた様子である。

### (3) 結晶成長方位と双晶界面の関係

板状結晶と白金線ヒーターが垂直な状態を傾斜角度 $0^\circ$ として、ヒーターを徐々に傾斜させて実験を行った。(100)双晶界面の一部を融解して、そこに(010)双晶界面が形成される過程を観察した。傾斜角度 $0^\circ$ の場合、成長界面が(010)から $45^\circ$ 傾いた地点から(010)双晶界面が形成される。図4はヒーターを $40^\circ$ 傾斜させた時に形成された(010)双晶界面である。(100)双晶界面から(010)双晶界面に切り替わる地点の成長界面は(010)から $60^\circ$ 傾いていた。これはヒーターの傾斜に伴って、結晶成長界面の面方位が変化したことによると考えられる。LB4は正方晶系に属するため、(100)双晶界面と(010)双晶界面は等価な界面であるが、成長界面となす角は異なる。ヒーターの傾斜角度が $0^\circ$ の場合は、成長界面が(010)から $45^\circ$ 傾いた時に(100)双晶界面と(010)双晶界面の傾斜は等しくなる。ヒーターの傾斜角度を $40^\circ$ にした場合は、成長界面が(010)から $58^\circ$ 傾いた時に(100)双晶界面と(010)双晶界面の傾斜が等しくなるが、これと実験結果の $60^\circ$ は近い値である。これらの結果を基に双晶界面形成メカニズムを考案した。

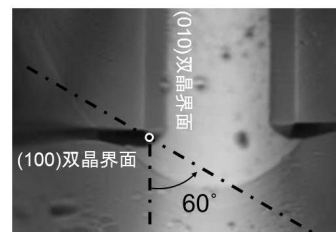


図4 (010)双晶界面の形成過程。

### (4) 種子結晶加工による周期双晶の作製

(3)において考案した双晶界面形成メカニズムから「(010)双晶界面よりも(100)双晶界面が優先的に形成される」結晶成長方位を計算により求めることができる。この特性を利用することで(010)双晶界面を有する種子結晶から(100)双晶界面を有する結晶を成長させることができる。図5は双晶を有する種子結晶を $50^\circ$ 傾斜させて成長させた結晶中に形成された周期双晶である。数 $\mu$ mオーダーの双晶が多数形成されているがその間隔はランダムである。このランダムな間隔の周期双晶を等間隔に整列させることができれば、真空紫外レーザー光を発生させることができると考えられる。そのためには、種子結晶表面の加工技術の開発を進める、もしくは、(2)において開発した双晶周期の微細化方法を

発展させて各々の双晶界面間隔を制御する技術の開発が有効であると考えられる。



図5 種子結晶から成長させた周期双晶。

#### 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)

**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, 学習院大学, 東京.

**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, 学習院大学, 東京.

**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 パルク成長分科会第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.

**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.

**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, 石川県金沢市.

**Kensaku Maeda**, Kozo Fujiwara, Satoshi Uda, “Fabrication of quasi-phase-matching structure in lithium tetraborate”, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), 14th August, 2013, Warsaw Poland.

[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.material.tohoku.ac.jp/~denko/>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

前田 健作 (MAEDA, KENSAKU)  
東北大学・工学研究科・助教  
研究者番号: 40634564