

周期双晶構造を有する四ホウ酸リチウムの作製と波長変換素子への応用

前田 健作*

1. はじめに

双晶とは2つの結晶粒が対称関係をもって接合したものであり、接合面である双晶界面はランダムな方位関係の結晶粒界よりも低い界面エネルギーを持つ。多結晶組織中に多く観察されるが単結晶成長時に形成されることもある。単結晶を用いてデバイスを作製する際に双晶が存在すると特性に悪影響を及ぼすので双晶を含まない単結晶が高品質とされ、双晶形成を抑制する成長技術の開発が進められてきた。本研究の特徴は、この双晶形成を敢えて積極的に利用して周期的に結晶方位を反転させた周期双晶を作製することであり、非線形光学結晶の周期双晶を作製することでレーザー光の波長変換素子として利用することができる。

次世代の半導体リソグラフィやレーザー加工の微細化に対応するために真空紫外(波長 200 nm 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、非線形光学結晶を用いて固体レーザー光を第二高調波発生(Second Harmonic Generation)により短波長化できれば、光源にガスを用いるエキシマレーザーよりも安定かつメンテナンス負担の小さい、全固体真空紫外レーザー光源が実現できる。しかし、波長変換に用いる非線形光学結晶は真空紫外光を透過する必要があり、この波長領域に用いられる非線形光学結晶として、CsLiB₆O₁₀(CLBO)やBaB₂O₄(BBO)、KBe₂BO₃F₂(KBBF)などのホウ酸塩結晶が知られている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

一般的に結晶材料には屈折率の波長分散があるため入射光と変換光の速さが異なり、強い強度の変換光を得るには光路上の各地点で発生する変換光の位相を整合させる必要がある。この方法の1つとして、非線形光学結晶の極性を周期

反転し、変換光の振幅を繰り返し反転することで位相整合させる、擬似位相整合(Quasi-Phase-Matching)がある⁽⁴⁾。擬似位相整合では、材料の持つ任意成分の非線形光学定数を利用することができ、反転周期を調整することで任意の波長で位相整合が可能である。実用化されている擬似位相整合結晶は、LiNbO₃(LN)やLiTaO₃(LT)などの強誘電体の酸化物結晶に外部電界を印加して自発分極を周期的に反転させることで作製されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかし、これらの強誘電体の酸化物結晶は真空紫外光を吸収するので、真空紫外レーザー光源には利用できない。また、前述したホウ酸塩結晶は非強誘電体のため電界印加では反転構造を作製できない。水晶も同じく非強誘電体であるが、応力を印加することにより双晶形成を制御することができる。水晶に応力を印加して周期双晶を作製し擬似位相整合構造として利用できることが報告されており⁽⁷⁾、電界印加法と同じく均質な単結晶を材料に外場を印加して周期反転構造を作り込んでいる。これらの外場を印加する方法では、結晶の厚みが増すほど微細な加工が困難にな

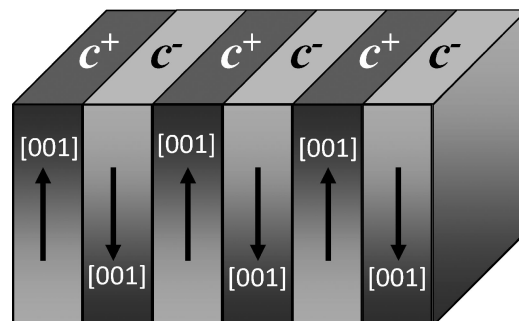


図1 周期双晶構造。

* 東北大学助教；大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1021)
 Fabrication of Periodically-twinned Lithium Tetraborate and Application to Wavelength Conversion Devices; Kensaku Maeda (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
 Keywords: nonlinear optical crystal, crystal growth, borate crystal, twin boundary, structure control, wavelength conversion
 2015年6月29日受理[doi:10.2320/materia.54.633]

る。また、応力印加による双晶制御の可否は結晶の持つ対称性によるので、ホウ酸塩結晶に適用できるとは限らない。

そこで本稿では、ホウ酸塩結晶の1つである四ホウ酸リチウムに着目し、外場印加の代わりに結晶成長過程に形成される双晶を利用して図1に示す周期双晶を作製する。また、これを利用した擬似位相整合による波長変換素子への応用について報告する。

2. 四ホウ酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)の特徴

四ホウ酸リチウムは正方晶系に属するホウ酸塩結晶である(点群 4mm , $a=b=0.95$, $c=1.03\text{ nm}$)⁽⁸⁾。融点は 1187 K であり、化学量論組成と調和融解組成は一致するのでチョクラルスキー法などの融液成長法を用いて大型の単結晶が成長されている⁽⁹⁾。他のホウ酸塩結晶と同じく優れた非線形光学定数($d_{33}=0.93\text{ pm/V}$)⁽¹⁰⁾と広い透過波長領域(波長 $170\text{--}3500\text{ nm}$)⁽¹¹⁾を合わせ持ち、複屈折位相整合による波長 266 nm の第2次高調波発生が報告されているが⁽⁹⁾、非強誘電体であるため擬似位相整合構造は作製できないと考えられてきた。

四ホウ酸リチウムの双晶として、 c 軸を反転させた方位関係の結晶粒が $\{100\}$ または $\{112\}$ を双晶界面として接合したものが報告されている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。本研究では、 $\{112\}$ 双晶界面の形成を抑えて (100) と (010) 双晶界面のどちらか一方を選択的に形成させることで周期双晶を作製する方法について考察する。四ホウ酸リチウムは c 軸周りの四回対称性を有し (100) と (010) は等価な結晶方位であるが、本稿では便宜的に種子結晶中の双晶界面を (010) 双晶界面と呼ぶ。 (010) と (100) を入れ替えても同様の考察が可能である。

3. 融液成長時に形成される双晶界面

四ホウ酸リチウムの融液成長における結晶成長方位と双晶界面の関係を調査した⁽¹⁴⁾。マイクロ引き下げ法を用いて、双晶結晶が一方に融液成長した際に形成される双晶界面を観察した。四ホウ酸リチウム粉末原料を充填した白金坩堝に電流を流して抵抗加熱により原料を融解する。坩堝底面に設置した直径 3 mm のノズルから融液を引き出すことができる。双晶結晶を種子結晶として、下方からノズル中の融液に接触させた後に引き下げることで結晶成長させた。双晶結晶は、成長方向が $[100]$ となる方位から 25° , 45° , 65° 傾斜して用いた。図2に示す通り、傾斜角度 25° の場合は種子結晶中の双晶界面と同じ (010) 双晶界面が形成され、傾斜角度 65° の場合は (010) と直角な方位関係の (100) 双晶界面が形成された。傾斜角度 45° の場合は (010) と (100) 双晶界面が交互に形成された。 (010) と (100) は等価な双晶界面であるが、結晶成長方位との相対的な角度は異なる。種子結晶を 25° 傾斜させた場合は結晶成長界面と (010) 双晶界面のなす角は 65° であるのに対し (100) 双晶界面は 25° であるため、成長した結晶中に形成される双晶界面の面積に大小関係が生じる。つまり、成長した結晶中に (100) 双晶界面を形成するよりも

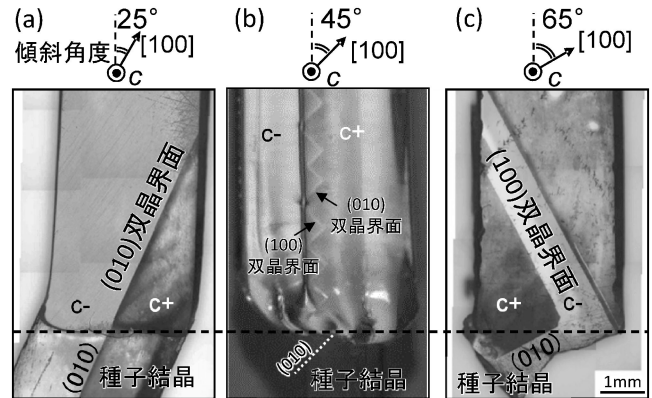


図2 成長した結晶中に形成された双晶界面。結晶成長方位は $[100]$ から (a) 25° , (b) 45° , (c) 65° 傾斜。

(010) 双晶界面を形成する方が面積は小さく、結晶成長時に必要なエネルギーも小さくなるので (010) 双晶界面が形成される。同様の考察は傾斜角度が 45° 未満の場合に成立するが、 45° より大きい場合は反対に (100) 双晶界面が形成される。図2では 65° 傾斜の場合は (100) 双晶界面が形成され、 45° 傾斜の場合は (010) と (100) 双晶界面が交互に形成された。

4. 双晶界面の制御方法

四ホウ酸リチウムの (100) 双晶界面と (010) 双晶界面は互いに直角で等価な界面である。結晶成長時にどちらの双晶界面が形成されるかは、固液界面に依存する。この特徴を応用して双晶界面を制御する方法⁽¹⁵⁾を紹介する。

図3(a)に示すような (010) 双晶界面を有する板状結晶を用意する。一方の結晶粒の上面は c^+ 、他方は c^- である。この板状結晶に垂直に白金線ヒーターを貫通させ、ヒーター周囲の結晶を融解する。ヒーターを十分にゆっくり移動することで、融液部分は円形に保たれながら、結晶は融解および成長する。ここで図3(b)–(d)のように、融液部分を c^+ 結晶から c^- 結晶側へ移動させることで、 c^- 結晶側に c^+ 結晶が形成される。結晶成長時の固液界面はヒーターを中心とした円弧状であり、双晶界面が形成される地点での固液界面の面方位はヒーターの移動に伴って変化する。始めに結晶中に存在した (010) 双晶界面の近くでは (010) 双晶界面が継続して形成される。ヒーターの移動に伴って双晶界面が形成される地点での固液界面の面方位が徐々に傾斜して 45° に到達するまで (010) 双晶界面が形成される(図3(c))。しかし、固液界面が 45° 以上傾斜して成長すると (100) 双晶界面が形成されるため、図3(d)に示すように c^- 結晶側に2つの (100) 双晶界面と c^+ 結晶が形成される。

5. 周期双晶の作製

前節の操作を繰り返すことで周期双晶を作製することができる。図4は c^- 結晶中に c^+ 結晶を繰り返し形成させて作

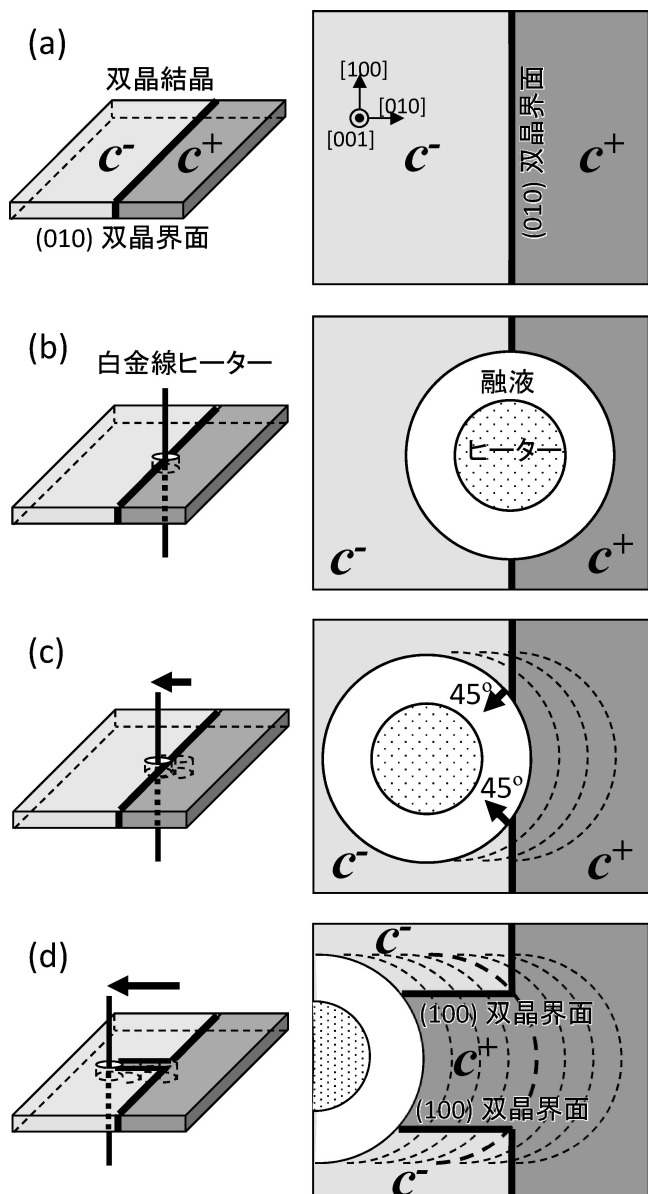


図3 双晶界面の制御方法.

製した周期双晶である。板状結晶の表面には白金線ヒーターが通過した痕跡が残る(図4(a))が、表面を研磨した後にグリセリン水溶液でエッチングすることで双晶形成を確認することができる。このとき、 c^+ 結晶の幅は双晶形成時の融液の径に比例する。 c^+ 結晶の幅が $100\ \mu\text{m}$ となるように融液の径を調整した。200 μm 間隔で繰り返し c^+ 結晶を形成させることで、100 μm 幅の周期構造を実現できる。本研究では、径100 μm の白金線ヒーターを用い、融液の径を直接観察しながら一定に保つようにヒーター出力を調整した。また、1 μm ステップのXY軸自動ステージを用いて白金線ヒーターを移動させた。図4(b)に示すように c^+ 結晶の幅にバラツキがあるが、双晶形成時の熱の揺らぎにより融液の径が変動することに起因する。これに対して、反転周期はヒーターの移動量により制御することができる。

図4に示す周期双晶は板状であり、厚さは300 μm であ

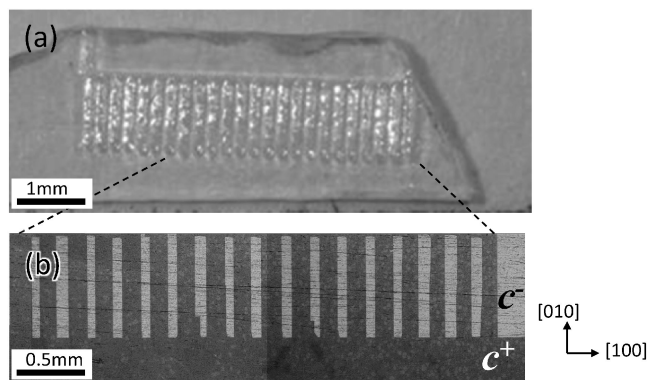


図4 四ホウ酸リチウムの周期双晶。(a) 実体顕微鏡像。(b) 研磨およびエッチングした後の反射顕微鏡像。

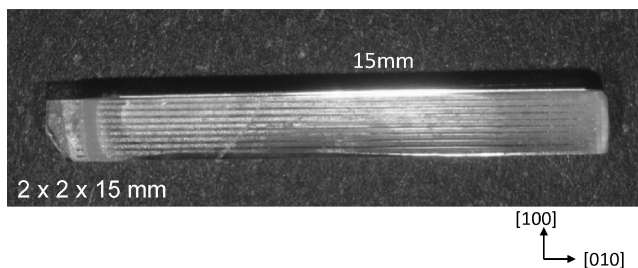


図5 種子結晶から成長させた周期双晶。

る。第二次高調波発生させる際には双晶界面に垂直にレーザー光を入射するので、板状結晶では入射レーザー光の径を大きくすることができない。そこで、板状の周期双晶を種子結晶として用いてマイクロ引き下げ法により一方向成長させ、バルク周期双晶を作製した。図4に示す周期双晶中には(100)周期双晶が形成されており、[010]方向へ一方向成長させると(100)双晶界面が形成される。結果として、成長した結晶中には種子結晶と同じ間隔の周期双晶が形成される。図4の板状周期双晶を種子結晶として用いて、径3 mm 長さ15 mm のバルク周期結晶を成長させ、波長変換素子として用いるために図5のように表面を研磨した。この幅が2 mm のバルク結晶中には100 μm 間隔の周期双晶が形成されている。成長する結晶の大きさは結晶成長装置に依存し、坩堝やノズルのサイズを大きくすることで、より大きな周期双晶の成長が可能と考えられる。

6. 第二次高調波発生

四ホウ酸リチウムの屈折率の波長分散⁽¹¹⁾より、擬似位相整合させるために必要な反転周期を算出することができる。波長1064 nm のレーザー光を入射して波長532 nm へ波長変換する場合、20 μm 間隔の周期双晶が必要であるが、100 μm 間隔の周期双晶は5次の擬似位相整合構造として機能すると考えられる。そこで図6の光学系により第二次高調波発生させた。光源にはQスイッチNd:YAGレーザー(波長

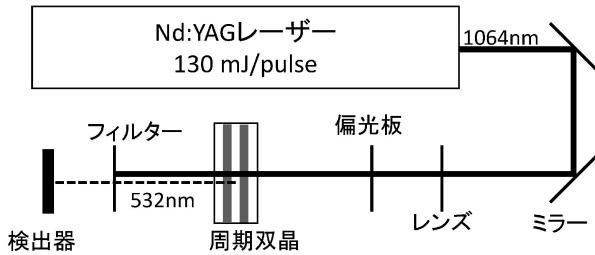


図 6 第二次高調波発生における光学系.

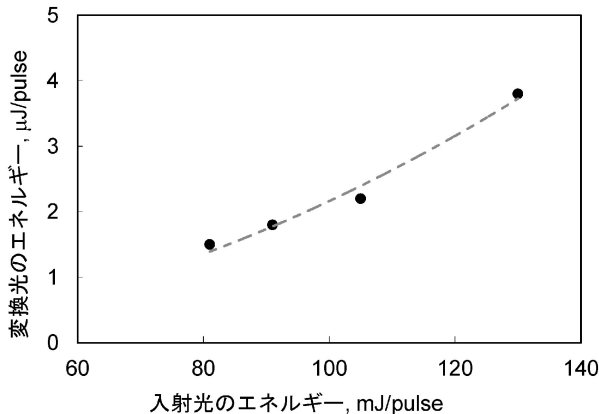


図 7 波長変換特性.

1064 nm, パルス幅 6 ns)を用い, 偏光方向は周期双晶の c 軸方向に一致させ, 径 2 mm のレーザー光を周期双晶に入射した. 検出器を用いて, 入射光と変換光の強度を測定した (図 7). 130 mJ/pulse のレーザー光を入射した時に, 3.8 $\mu\text{J/pulse}$ の変換光が得られた. この時, 入射光の強度は 0.7 GW/cm^2 であるが, 四ホウ酸リチウムのダメージ閾値は, 5.5 GW/cm^2 程度⁽¹⁶⁾と報告されており, より強いレーザー光を入射することも可能である. 波長 1064 nm の入射光は赤外線であるため視認できないが, 波長 532 nm の変換光は緑色光として観察できる. 周期双晶と同じ形状の単結晶を用いた場合, 変換光は弱く, 検出器の限界 ($0.1 \mu\text{J/pulse}$) 以下であり, 周期双晶が擬似位相整合構造として機能したと考えられる.

7. おわりに

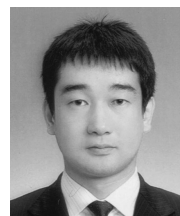
非強誘電体である四ホウ酸リチウムには作製不可能と考えられてきた擬似位相整合構造を, 双晶を利用することで実現した. 四ホウ酸リチウムの双晶界面は結晶成長方向によって決まる. この特性を利用して結晶中に形成される双晶界面を制御して $100 \mu\text{m}$ 間隔の周期双晶を作製し, Nd:YAG レー

ザー (波長 1064 nm) の第二次高調波発生に成功した. 変換効率の向上と位相整合波長の短波長化のために, より微細な周期双晶を作製することが今後の課題である.

本稿で紹介した研究の多くは著者が東北大学金属材料研究所結晶材料化学研究部門宇田研究室在籍時に行い, 宇田 聡教授と藤原航三准教授 (現同研究所教授) から懇切丁寧な御指導と御鞭撻を頂きました. 第二高調波発生の測定においては東北大学多元物質科学研究所 佐藤俊一教授, 小澤祐市助教, 中村貴宏助教に御指導を頂きました.

文 献

- (1) T. Kawamura, Y. Shimizu, M. Yoshimura, Y. Fukushima, M. Nishioka, Y. Kaneda, Y. Kitaoka, Y. Mori and T. Sasaki: J. Appl. Phys., **45**(2010), 065502.
- (2) K. Wu and C. Chen: Appl. Phys. A, **54**(1992), 209-220.
- (3) C. Chen, Z. Xu, D. Deng, J. Zhng and G. Wong: Appl. Phys. Lett., **68**(1996), 2930-2932.
- (4) J. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. Pershan: Phys. Rev., **127**(1962), 1918-1939.
- (5) Y. Chen, W. Yan, J. Guo, S. Chen, G. Zhang and Z. Xia: Appl. Phys. Lett., **87**(2005), 212904.
- (6) S. Stivala, A. Busacca, S. Pasquazi, R. Oliveri, R. Morandotti and G. Assanto: Opt. Lett., **35**(2010), 363-365.
- (7) S. Kurimura, M. Harada, K. Muramatsu, M. Ueda, M. Adachi, T. Yamada and T. Ueno: Opt. Lett., **1**(2010), 1367-1375.
- (8) J. Krogh-Moe: Acta Cryst., **15**(1962), 190-193.
- (9) R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda and K. Yamanouchi: Appl. Phys. Lett., **70**(1997), 3492-3494.
- (10) T. Kwon, J. Ju, H. Kim, D. Kim, J. Cha, J. Kim, S. Yun and M. Cha: Mater. Lett., **30**(1997), 293-297.
- (11) T. Sugawara, R. Komatsu and S. Uda: Solid State Commun., **107**(1998), 233-237.
- (12) Y. Burak: J. Crys. Growth, **186**(1998), 302-304.
- (13) R. Komatsu, T. Sugawara, T. Sugihara and S. Uda: J. Appl. Phys., **34**(1995), 5467-5470.
- (14) K. Maeda, K. Fujiwara, J. Nozawa, H. Koizumi and S. Uda: J. Cryst. Growth, **331**(2011), 78-82.
- (15) K. Maeda, S. Uda, K. Fujiwara, J. Nozawa, H. Koizumi, S. Sato, Y. Kozawa and T. Nakamura: Appl. Phys. Exp., **6**(2013), 015501.
- (16) T. Sugawara, R. Komatsu and S. Uda: Opt. Mater., **13**(1999), 225-229.



前田健作

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2012年 3月 東北大学大学院理学研究科博士課程修了
 2012年 4月 東北大学金属材料研究所教育研究支援者
 2013年10月 現職
 専門分野: 半導体と酸化物の結晶成長
 ◎その場観察法を用いた結晶成長メカニズムの解明とその応用に関する研究に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★