

氏名・(本籍)	まえ だ けん さく 前 田 健 作
学位の種類	博 士(理 学)
学位記番号	理博第2703号
学位授与年月日	平成24年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	四ホウ酸リチウムの融液成長における双晶形成メカニズムの解明と周期双晶による擬似位相整合結晶の作製
論文審査委員	(主査) 教授 宇 田 聡 教授 小 林 長 夫 教授 山 下 正 廣 准教授 藤 原 航 三

論 文 目 次

第1章 序論	
1.1 研究背景	3
1.2 本研究の概要	9
第2章 四ホウ酸リチウムの双晶界面形成メカニズム	
2.1 四ホウ酸リチウムのファセット面	11
2.2 結晶成長方位と双晶界面の関係	15
2.3 結晶成長界面の形状と双晶界面形成の関係	21
2.4 種子結晶中の双晶界面と成長した結晶中の双晶界面の関係	31
2.5 まとめ	48
第3章 四ホウ酸リチウムの周期双晶の作製	
3.1 双晶界面の制御方法	49
3.2 結晶成長方位の操作方法と双晶界面制御	52
3.3 ズグザグ双晶界面を利用した周期双晶の作製方法	56
3.4 スポット融解による周期双晶作製	58
3.5 双晶間隔の微細化	65
3.6 バルク周期双晶の作製方法と周期双晶の複製方法	67
3.7 まとめ	71
第4章 四ホウ酸リチウムの周期双晶による擬似位相整合	
4.1 双晶界面間隔と位相整合波長の関係	73
4.2 本研究において作製した周期双晶結晶	76
4.3 擬似位相整合による第2高調波発生	78

4.4 まとめ	81
第5章 総括	
5.1 双晶界面形成メカニズム	83
5.2 周期双晶の作製方法	84
5.3 周期双晶による擬似位相整合	85
5.4 今後の展望	85
参考文献、研究業績、謝辞	87

論文内容要旨

第1章 序論

双晶は2つの結晶が対称関係をもって接合したものであり、単結晶中の欠陥として扱われてきた。本研究では、この双晶を積極的に利用することで、従来不可能と考えられてきた常誘電体のホウ酸塩結晶における擬似位相整合結晶の作製を目指す。半導体リソグラフィなどのレーザー加工の分解能はレーザー光の波長に依存するため、加工精度の極微細化に伴い波長の短いレーザー光源の開発が求められている。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もち反転周期を調整することで、必要な位相整合波長で最適な非線形光学定数による第2高調波を発生させることができる。この擬似位相整合結晶は強誘電体結晶の周期分極反転によって作製されているが、強誘電体の酸化物結晶は波長300nm以上の光しか透過することができない。四ホウ酸リチウムは、波長170nm以上の光を透過するが常誘電体結晶なので分極操作することができない。そこで、四ホウ酸リチウムの双晶形成に着目し、周期双晶を作製することで擬似位相整合結晶を作製することにした。

- 【研究目的】**
- ・四ホウ酸リチウムの双晶界面形成メカニズムの解明
 - ・双晶界面形成を制御した周期双晶結晶の作製方法の開発

第2章 四ホウ酸リチウムの双晶界面形成メカニズム

本章では四ホウ酸リチウムの周期双晶を作製するために必要な双晶界面形成メカニズムについて記す。双晶界面はファセット面の方位と平行な方位に形成されるので、まず初めに四ホウ酸リチウムのファセット面を調べた。結晶成長界面の特性は、その結晶方位と形状によって決まる。また、成長した結晶中の双晶界面は、種子結晶中の双晶界面が伝播したものであるため、種子結晶中の双晶界面も考慮する必要がある。そこで本研究では、この3つの成長条件、すなわち、結晶成長方位、成長界面の形状、種子結晶中の双晶界面、に着目し双晶界面の形成メカニズムについて議論する。

種子結晶中に(010)双晶界面が存在する場合、成長方位が $\langle 100 \rangle$ から $\langle 110 \rangle$ の間では(010)双晶界面が形成され、成長方向が $\langle 110 \rangle$ から $\langle 010 \rangle$ の間では(100)双晶界面が形成される。(010)と(100)双晶界面は等価な双晶界面であるが、成長方向により、形成される双晶界面の面積が異なる。成長方位により形成される双晶界面の方位が異なるのは、双晶界面の形成エネルギーが小さくなる方位の双晶界面が形成されるためと考えられる。

一方向成長させる際に、成長速度を速くする、または温度勾配を小さくすると、成長界面に潜熱が溜まり、ジグザグなファセット成長界面が形成される。この時、結晶成長方位は成長界面の各地点で異なり、

一方向成長させるために形成した温度勾配の方位と一致しない。成長界面の各地点における成長方位により、形成される双晶界面が決まる。ここで、ファセット成長界面に挟まれた谷底に双晶界面が存在する場合、双晶界面の両側の結晶がファセット成長することで、双晶界面はファセット成長界面に挟まれた谷底の軌跡に沿って形成される。

種子結晶中に (010) 双晶界面が存在し $\langle 110 \rangle$ 成長する場合、(010) と (100) 双晶界面のどちらも等価に形成することができる。両方の双晶界面が同時に形成されると、その間に生じる隙間には (112) 双晶界面が形成される。

$\langle 001 \rangle$ 結晶を $\langle 100 \rangle$ を回転軸に傾斜させて成長させる場合、傾斜角度が 50° の場合は (100) と (010) 双晶界面が形成されるが、傾斜角度が 60° の場合は (010) 双晶界面は形成されず (100) と (112) 双晶界面が形成される。これは種子結晶の傾斜に伴い成長した結晶中に形成される (010) 双晶界面の面積が増加して、双晶界面の形成エネルギーが (010) 双晶界面を形成するよりも (112) 双晶界面を形成する方が小さくなるためと考えられる。この関係から (010) 双晶界面と (112) 双晶界面の大小関係を求めた。

これらの結晶成長条件と双晶界面形成の関係から、結晶成長条件を操作することで双晶界面を制御できる。

第3章 四ホウ酸リチウムの周期双晶の作製

双晶界面は結晶の成長方位により、 $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ の間の成長方位では (010) 双晶界面となり、 $\langle 110 \rangle$ と $\langle 010 \rangle$ の間の成長方位では (100) 双晶界面となる。この特徴から、成長界面の方位を変化させることで、(010) と (100) 双晶界面形成を制御することができる。ここで意図する双晶界面を形成させるには、成長界面にファセット成長界面を形成させないように、また、成長方向が $\langle 100 \rangle$ を回転軸とした方向へ傾斜しないように成長条件を調整する必要がある。

本研究における周期双晶の作製方法を以下に示す。

- 1) ズグザグ双晶界面の作製方法とこれを利用した周期双晶作製方法
- 2) 1つの双晶界面を有する板状の結晶を用いて周期双晶を作製する方法
- 3) 周期双晶の双晶界面の間隔を微細化する方法
- 4) 板状の周期双晶から、バルク状の周期双晶を作製する方法

本研究では、直径 3 mm の結晶中に $100 \mu\text{m}$ 間隔の双晶界面を形成させることに成功した。

第4章 四ホウ酸リチウムの周期双晶による擬似位相整合

本研究において作製した $100 \mu\text{m}$ 間隔の双晶界面を有する周期双晶が擬似位相整合結晶として機能することを実証した。

擬似位相整合結晶の位相整合波長は、非線形光学定数の符号を反転させる周期によって決まり、周期双晶の場合は双晶界面の間隔が非線形光学定数の符号の反転周期である。屈折率の波長分散から位相整合波長と双晶界面間隔の関係を計算し、 $100 \mu\text{m}$ 間隔の周期双晶界面は5次の擬似位相整合結晶として機能して波長 1064 nm のレーザー光を波長 532 nm へ変換することを求めた。実際に、Nd:YAGレーザー（波長 1064 nm ）を光源に用い、波長 532 nm の緑色光を発生させた。

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 200 nm 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、双晶界面の間隔の微細化が今後の課題である。

第5章 総括

四ホウ酸リチウムの双晶界面形成メカニズムを解明し、これを利用して周期双晶を作製した。Nd:YAGレーザーの第2高調波を発生させることで、作製した周期双晶が擬似位相整合結晶として機能することを実証した。本研究により、従来不可能と考えられてきた常誘電体のホウ酸塩結晶において擬似位相整合結晶の作製に成功した。

今後の課題は、位相整合波長の短波長化と変換効率の向上のために、双晶界面の間隔を狭くすることである。このためには、周期双晶作成時における部分融解領域を微細化するように加熱方法を工夫することが必要である。

論文審査の結果の要旨

本研究は、非線形光学結晶として優れた特性を持つ四ホウ酸リチウム単結晶の融液成長過程における双晶形成メカニズムを解明し、同結晶に周期双晶を形成することにより、従来、常誘電体結晶には作製不可能とされていた擬似位相整合構造を作製するものである。

擬似位相整合構造を非線形光学結晶に作製することにより、3階テンソル量である非線形光学定数の最大値が利用でき、透過波長領域内において位相整合波長を選ぶことが可能となる。現在実用化されている擬似位相整合構造は強誘電体結晶を電場印加により分極反転することにより作製されるが、同方法は、常誘電体である四ホウ酸リチウムなどのホウ酸塩結晶には利用できない。ホウ酸塩結晶は、深紫外光領域で非線形性に優れた物質が多いが、擬似位相整合構造の作製が不可能であるため波長変換において最大変換効率が発揮できない。もし同構造のホウ酸塩結晶への作製が可能となれば、最大変換効率により深紫外光を発生する全固体レーザーのシステムが可能となる。そこで本研究では、非強誘電体材料において分極反転以外の方法で非線形光学定数の符号を反転させる方法として四ホウ酸リチウム結晶に周期双晶を作製し、これを擬似位相整合構造として利用することを試みた。

本研究の第一の意義は、双晶界面形成メカニズムとして、3つの結晶成長条件、すなわち、結晶成長方位、成長界面の形状、種子結晶中の双晶界面と、成長する結晶中に形成される双晶界面の関係を明らかにしたことである。このメカニズムにより、形成される双晶界面の方位、形成長および幅を制御し、100 μm 間隔の周期双晶を作製した。

本研究の第二の意義は、この周期構造を擬似位相整合として有する四ホウ酸リチウム結晶を利用し、Nd:YAG レーザーの第2高調波を発生させることに成功したことである。これにより非線形光学用ホウ酸塩結晶を最大効率を用いて使用することが可能となった。実応用面を考えると変換効率の向上と位相整合波長の短波長化には双晶界面間隔の微細化が課題であるが、その改善案はすでに本論文に示されている。

以上の研究成果は、論文提出者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、前田健作君提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。