

「定比ニオブ酸リチウム・タンタル酸リチウム」
に関する研究

Study on Stoichiometric LiNbO_3 and LiTaO_3 Crystals

2003

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第5号

AML/NIMS Reports No. 5

目 次

アブストラクト (英文)

第1章 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究の概要	1
1.3 本報告書の構成	2
1.4 グループ研究の構成員	3
1.5 結晶成長研究会	3
1.6 執筆分担	4
第2章 不定比欠陥制御によるニオブ酸リチウム・タンタル酸リチウムの特性改善 (総論)	6
2.1 はじめに	6
2.2 不定比欠陥制御単結晶育成法	6
2.3 紫外吸収端と屈折率における不定比組成依存性	7
2.4 電気光学効果と非線形光学効果における不定比組成依存性	8
2.5 LN 耐光損傷性の改善	9
2.6 LN への MgO 添加濃度と耐光損傷性	9
2.7 分極反転特性の改善	10
2.8 新しい光機能デバイス用材料として	11
2.9 おわりに	12
参考文献	12
第3章 ニオブ酸リチウムの電気光学特性予測	14
3.1 Introduction	14
3.2 Optical properties of LiNbO ₃ crystals and their temperature dependences	14
3.3 Dielectric properties of LiNbO ₃ crystals	15
3.4 Charge distribution of LiNbO ₃ crystals and its temperature dependence	16
3.5 Conclusion	18
References	19
第4章 定比 LiNbO ₃ および LiTaO ₃ 結晶における屈折率測定	20
4.1 定比 LiNbO ₃ および MgO 添加定比 LiNbO ₃ 結晶における屈折率測定	20
4.1.1 はじめに	20
4.1.2 実験	20
4.1.3 結果と考察	21
4.1.4 まとめ	23
4.2 定比 LiTaO ₃ および MgO 添加定比 LiTaO ₃ 結晶における屈折率測定	23
4.2.1 はじめに	23
4.2.2 実験	24
4.2.3 結果と考察	24
4.2.4 まとめ	26
参考文献	26
第5章 定比ニオブ酸リチウムの単結晶育成	27
5.1 はじめに	27

5.2	高精度 ADC システムの試作	27
5.2.1	高精度 ADC システムの必要性	27
5.2.2	高精度 ADC システム仕様の設定	27
5.2.3	結晶外形の設定と制御プログラムのアルゴリズム	29
5.2.4	ロードセルの感度	32
5.2.5	ADC システムの評価	32
5.3	まとめ	34
	参考文献	34
第6章	走査型フォース顕微鏡による分極観察と反転に関する研究	35
6.1	はじめに	35
6.2	SFM による分域観察	35
6.2.1	圧電応答モードによる観察方法	35
6.2.2	周期反転した LN 分域構造の観察	36
6.3	SFM による分域加工	36
6.3.1	SFM による分域反転法	36
6.3.2	分域構造の加工	37
6.4	まとめ	38
	参考文献	39
第7章	擬似位相整合波長変換デバイスにおけるニオブ酸リチウム系材料	40
7.1	はじめに	40
7.2	非線形光学による波長変換	40
7.3	波長変換効率化手法	40
7.4	QPM 波長変換デバイス作成法	41
7.5	定比組成 LT の分極反転	42
7.6	SLT を用いた QPM の OPO 波長変換	44
7.7	まとめ	45
	参考文献	45
第8章	ホログラフィック光メモリーの現状と記憶媒体としての定比ニオブ酸リチウム	46
8.1	はじめに	46
8.2	ホログラフィックメモリーの基本概念	46
8.2.1	ホログラフィックメモリーの動作	46
8.2.2	記録密度とデータ転送レート	46
8.2.3	多重記録	47
8.2.4	重要な評価パラメータ	47
8.2.5	トレードオフ	48
8.3	メモリーシステム開発の動向	48
8.3.1	システムの構成	48
8.3.2	光学プラットフォームの設計	48
8.3.3	チャンネル設計	48
8.3.4	システムデモンストレーション	49
8.4	記録材料の現状	49
8.4.1	ホログラフィックメモリー用記録材料	49
8.4.2	定比組成 LiNbO_3 による性能改善	49

8.4.3	メモリー不揮発化の開発	50
8.5	まとめと今後の展望	51
	参考文献	51
第9章	光機能性複合体の評価に関する研究	53
9.1	はじめに	53
9.2	評価方法と原理－偏光分光法	53
9.3	レーザー色素複合体の評価	54
9.3.1	合成フッ素マイカ層間でのレーザー色素の配向	54
9.3.2	結果と考察	54
9.4	光応答性アゾベンゼン複合体の評価	56
9.4.1	研究の概略	56
9.4.2	試料および実験	56
9.4.3	結果と考察	57
	参考文献	58
第10章	国研発ベンチャー企業 株式会社オキサイド設立背景	59
10.1	はじめに	59
10.2	基礎研究からのスタート	59
10.3	基礎研究成果から実用化へ	60
10.4	実用化プログラムからベンチャー起業まで	61
10.5	株式会社オキサイド	62
10.6	おわりに	63
	参考文献	63
第11章	残された問題と将来への展望	65
	謝辞	66
第12章	研究成果	67
12.1	誌上発表	67
12.2	特許出願および実施許諾	73

Study on Stoichiometric LiNbO₃ and LiTaO₃ Crystals

Abstract

In National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIN: the former institute of NIMS), a research group focusing on stoichiometric LiNbO₃ and LiTaO₃ started in April 1998. This group research project for 5 years terminated in March 2003. This report summarizes the research activities performed by the group during it.

Lithium niobate (LiNbO₃:LN for short) and lithium tantalate (LiTaO₃:LT) single crystals are the most excellent and useful ferroelectric materials for piezo-electric, linear electro-optic and nonlinear optical device applications. In recent years there has been increasing interest in the use of quasi-phase-matched (QPM) nonlinear crystals for a variety of frequency conversion applications. However, there are still some fundamental problems in the conventional materials for fabricating optical devices. High electric field (above 20 kV/mm) required for domain switching at room temperature and large internal field in both cases of conventional LN and LT pose limitations on the sample thickness and the ability to control domain periodicity. High power operation using QPM devices has been limited by material issues such as photorefractive beam distortion and green-induced infrared absorption (GRIIRA). Recently, it has been revealed that all these undesirable problems are closely related with intrinsic nonstoichiometric defects of LN and LT.

LiNbO₃ and LiTaO₃ are well known as an inter-mediate compound which exhibits considerably wide nonstoichiometric solid solubility in respect to [Li]/[Nb] and [Li]/[Ta] ratios, respectively. The commercially available LN and LT crystals are grown by the conventional CZ method from the congruent melting compositions, which are deficient in Li-component and contain large number of nonstoichiometric defects. In this group, near stoichiometric LiNbO₃ (SLN) and LiTaO₃ (SLT) crystals were grown from Li-rich melts by developing a novel double crucible Czochralski method, and compared various properties between stoichiometric and conventional congruent crystals (CLN and CLT).

First, the linear EO constant of SLN at the extra-ordinary polarization, r_{33} , was about 30% larger than that of CLN. The measured nonlinear coefficient, d_{33} , of SLN was appreciably larger than that of CLN, and d_{33} of SLT was estimated to be 17.5pm/V, which is about 27% larger than that of CLT. Moreover, it turned out that the coercive fields required for domain switching in SLN and SLT were about one order of magnitude lower than those for conventional congruent ones. In case of LT, the extending domain shape under the electric field at room temperature strongly depended on the densities of nonstoichiometric defects. The domain shape in SLT is basically hexagonal while it is triangular in CLT. Concerning the photorefractive damage and light-induced absorption, even low level doping such as 1 mol % MgO doping to SLN can sufficiently suppress these undesirable effects.

Based on the research outcome, stoichiometric LiNbO₃ and LiTaO₃ single crystals have been commercialized by several companies including a spin-off company from the group called "Oxide Corporation" established in October 2000.

All properties of SLN and SLT mentioned above are greatly favorable for fabricating periodically poled grating and other structures such as lenses and prisms. Actually, these enabled fabrication of bulk QPM-OPO devices (thicker than a few mm) with higher performances than those reported by using the conventional materials. The group research has been confirming that stoichiometry control in LN and LT has a key importance for designing optical devices.

Kenji Kitamura, Shunji Takekawa, Taketoshi Fujita, Nobuo Iyi, Tsutomu Sawada, Yasunori Furukawa,
Masaru Nakamura and Sunao Kurimura

Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science

1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-00444, Japan

Correspondence to: KITAMURA Kenji@nims.go.jp

tel:+81-29-858-5653

fax:+81-29-851-6159

第1章 研究の概要および構成

1. 1 はじめに

本書は、「定比ニオブ酸リチウム・タンタル酸リチウムに関する研究」と題して、旧無機材質研究所第13研究グループの研究テーマとして平成10年4月に開始され、途中平成13年4月旧無機材質研究所と旧金属材技術研究所が統合され独立行政法人物質・材料研究機構と改組されてからも光学単結晶グループとして、平成15年3月まで継続された研究の報告である。

本グループテーマは、幅の広い不定比性を有する LiNbO_3 (略称LN) および LiTaO_3 (略称LT) の定比組成単結晶を中心的な研究対象物質とし、不定比組成を制御した光学用酸化物単結晶育成技術の開発、不定比欠陥の構造解析と制御、さらに光誘起屈折率特性（フォトリフラクティブ特性）等の評価を通して、不定比欠陥の光学的・電氣的性質への影響を材料科学の基本的な現象として明らかにする事を目的とした。さらに、当該材料の基礎的な研究を基に、光機能、特にフォトリフラクティブ効果を利用した光・光増幅素子、高速転送・大容量ホログラフィック光メモリー等の素子として優れた特性を有する材料の開発、逆に、フォトリフラクティブ効果を抑制して光変調や波長変換素子として優れた材料の開発等を目指した。

1. 2 研究の概要

LNおよびLTは、 Li/Nb 比または Li/Ta 比において幅広い不定比性を示す材料としてよく知られている。両材料とも表面弾性波による周波数選択機能素子としてビデオコーダー、携帯電話、コードレス電話、ポケットベル等に広く使用されており、すでに単結晶育成における大型化も進み、3〜4インチ径のウエファーが手頃な価格で市販されている。圧電材料としては、すでに確立された材料に見られるが、光学用途としての利用を目指すとは依然多くの問題がある。それは、これらの材料が単結晶育成における便宜上、一致溶融組成を用いた回転引上げ法で育成されるため、育成された単結晶が高い不定比欠陥密度を有しているからである。

本グループの研究成果から、不定比欠陥が光学特性や素子の加工特性へ強く影響している事が明らかになり、これらの欠陥構造や密度を制御することが光機能材料への応用において重要な課題となってきた。

LNおよびLTの不定比は主として陽イオンサイトにおけるアンチサイト欠陥と空位欠陥からなり、一致溶融組成ではそれらの密度は数%にもおよぶ。従来、LN等の結晶特性はこれら高濃度の欠陥を含んだ一致溶融組成結晶を用いて計測しており、本来の定比LNおよびLT結晶の特性とは異なる。しかし、良質の定比組成結晶が育成困難であることから、定比結晶の屈折率、電気光学係数、電気機械結合係数といった基本的な材料特性すら正確には求められていない状態であった。定比組成結晶は従来的一致溶融組成結晶とは種々の特性において大きな差を示し、応用においても新材料とみなせる可能性を持っている。

近年、通信や情報機器のある分野ではフォトニックスの発展も目覚ましく、エレクトロニクスと肩を並べるまで成長してきた。光と電子の差が縮まる傾向のある中で、光で光を制御できる非線形光学材料やデバイスの開発が必要とされている。なかでも、光に対する物質の非線形な応答を利用し、物質の吸収や屈折率を変化させたりあるいは回折格子を形成させて、光空間変調機能、ホログラフィックメモリー、光位相供役などの機能素子を用いた新しい光技術が今後の光情報技術の発展を支えると予想される。このような分野で、材料としてはLN・LTが当面重要な役割を果たすと考えられている。特に本グループ課題では、これらの材料における不定比組成制御が特性改善のキーであることを強調し、不定比組成を制御した高特性材料の開発を通して新しい光技術の発展を目指してきた。

なかでも、LN・LT結晶で現われるフォトリフラクティブ（PRと略称）効果は、光損傷とも呼ばれ、大きな電気光学効果を持ち、かつ光活性な不純物レベルが存在する結晶中に、不均一な光照射をあてると、時間変化を伴う屈折率変化

として現われる効果である。この効果は、光励起によるキャリアの生成、キャリアの輸送、暗部におけるキャリアの再結合などといった素過程を経る。したがって、結晶の光学的性質、電氣的性質、さらに機械的性質などが総合して機能として現われるため、結晶中の各種欠陥の密度や構造、マクロな結晶品位に特性がまともに影響される。LN・LT の PR 効果を抑制あるいは増大させる要素として、結晶中の陽イオン比、効果を抑制する Mg 等の添加濃度、逆に増大させる Fe 等の添加濃度および Fe^{2+}/Fe^{3+} 比、さらに酸素欠損濃度、プロトン濃度、強誘電体分域構造、光散乱等多数ある。むしろ多数あるがために、再現性の高い特性評価を困難にさえしている面があるが、逆に、特性が種々の要素に鋭敏であることは、それらの要素と特性の関係を明らかにし制御することにより、大幅な特性の改善が期待できる。本グループで行ってきたホログラム材料としての基盤的な材料設計が、結果として様々な応用機能と欠陥の関係を明らかにするために大いに役立ってきた。

1. 3 本報告書の構成

以上の背景から、本グループで行われてきた研究内容の詳細を、本報告では以下のような構成で記述されている。

本章に引き続いて、第2章では、当グループが開発してきた定比結晶が、従来の市販されている結晶とどのように異なるかを簡単にレビューしている。LN や LT の不定比欠陥制御により、電気光学効果や非線形光学効果が増大して見える。特に注目するのは、定比組成になるとキュリー温度が上昇して自発分極も大きくなるように見える。しかし分極反転電圧（抗電界）は著しく小さくなることを発見している。抗電界が、材料固有というよりも、欠陥密度に依存したカイネティックな特性であることが明らかになった。この発見は、応用において非常に重要であり、世界的に注目されるに至った。

第3章では、化学結合法に基づきニオブ酸リチウムの結晶構造解析データから、誘電率や非線形光学効果などの不定比組成依存性、温度依存性に関する計算結果と報告している。

第4章では、光学デバイスとしての応用にもっとも重要である屈折率の不定比組成依存、さらに MgO 添加量の依存性を測定した結果をまとめた。新材料の応用における設計には欠かせないデータとして使われている。

第5章では、本グループで開発してきた単結晶育成技術の開発を記述している。開発してきた2重るつぼ法による定比結晶育成では、育成速度をかなり遅くする必要がある。従って育成している単結晶の単位時間当たりの重量増はわずかである。また、このわずかな重量増に対応して原料粉末を自動で連続供給している。ここでは、より精密な育成結晶の自動直径制御(ADC)システムが必要であり、本章では開発した精密ADCシステムの詳細を記述している。

前述したように、不定比欠陥密度を制御すると、大幅に分極反転電圧を下げることができる。これにより、導電性カンチレバーを通して走査プローブ顕微鏡下で分極を反転させる技術を開発してきた。強誘電体単結晶のナノスケール微細加工への通を開いた基盤技術を第6章で記述している。

分極反転特性の改善は、周期的分極反転構造を利用した波長変換素子の開発にも、ブレークスルーをもたらした。これらの素子開発と材料に関して第7章で記述している。

第8章では、フォトリフラクティブ効果を応用したホログラム記憶法と、これに適した材料開発として定比ニオブ酸リチウムの特性改善を目指した経緯を紹介する。

本グループが開始する際には、定比ニオブ酸リチウム・タンタル酸リチウムだけでなく、将来的な光機能材料を開発する目的で、粘土鉱物のような無機層状化合物の層中に、光機能有機化合物を包接させる技術と特性の改善を行ってきた。これを第9章で紹介している。

本グループの研究成果を活用する目的で、平成12年10月にベンチャー企業「株式会社オキサイド」が設立された。これは、12年7月に人事院の制度が改正され、国研の研究者が研究成果の活用を目的として退職し、ベンチャー会社の代表取締役役に就いた最初の例であった。その設立背景を第10章では紹介している。

第11章では、本グループの研究を通して問題と今後の展望を述べる。

最後に第12章では、本グループの研究期間に公表された原著論文、プロシーディング、報告・著書、特許出願、実施許諾等をまとめている。

1.4 研究グループの構成員

本グループは、無機材質研究所第13研究グループとして平成10年4月に発足した。平成12年には番号によるグループ名を廃止し、単結晶グループと改名した。平成13年4月に独立行政法人物質・材料研究機構に改組されると、構成員の職名が変わった。また、平成14年4月には、再度職名が改められると同時に、グループの名前も光学単結晶グループと変えた。グループの研究を遂行した構成員は以下のものであるが、職名の推移も示している。最終の職名がグループ解散時（平成15年3月）の職名である。機構職員以外に、特別研究員、STAやJSPSフェロー、客員研究員、外来研究員が本グループ研究遂行に従事あるいは協力していただいた。（尊称略）

総合研究官→主幹研究員→ディレクター

北村健二（平成10年4月～15年3月）

主任研究官→主任研究員→主席研究員

竹川俊二（平成10年4月～15年3月）

主任研究官→主任研究員→主幹研究員

古川保典（平成10年4月～12年10月）

休職（株式会社オキサイド代表取締役）

主任研究官→主任研究員

中村 優（平成12年4月～15年3月）

主任研究員

栗村 直（平成13年9月～15年3月）

主任研究員→独立主任研究員→独立主席研究員

藤田武敏（平成10年4月～12年3月）

井伊伸夫（平成10年4月～12年3月）

沢田 勉（平成10年4月～12年3月）

特別研究員

金子晋久（平成10年4月～10年8月）

寺部一弥（平成12年7月～15年3月）

Liu Youwen（平成13年9月～15年3月）

Jayavel Ramasamy

（平成13年9月～15年3月）

Kumaragurubaran Somu

（平成14年1月～15年3月）

Yu NanEi（平成14年3月～15年3月）

STA、JSPS フェロー

S. Moothy Babu

（平成10年4月～11年1月）

Xue Dongfeng

（平成13年9月～15年3月）

Ganesan Ravi

（平成14年3月～15年3月）

客員研究員

伊藤弘昌 東北大学電気通信研究所教授

（平成10年4月～平成15年3月）

森永健次 九州大学総合理工学府教授

（平成10年4月～平成14年10月）

藤原 巧 長岡科学技術大学助教授

（平成10年4月～平成15年3月）

外来研究員 平成10年4月～15年3月の期間内

畑野秀樹（パイオニア 総合研究所）

寺尾雅樹（多木化学株式会社）

宮本晃男（日立金属株式会社）

須田 昇（京セラ株式会社）

熊取谷誠人（株式会社村田製作所）

秋葉 崇（株式会社フルヤ金属）

宮澤智明（株式会社フルヤ金属）

山田 毅（株式会社ニデック）

小西寛行（九州大学総合理工学府院生）

樋口慎二（東京理科大学院生）

野村善行（東京理科大学院生）

1.5 結晶成長研究会

定比ニオブ酸リチウム・タンタル酸リチウムの研究は前述しているように、結晶成長が重要な柱となっていることから、結晶成長研究会という名称で外部から講師を招聘、あるいは当グループの成果を外部に紹介する目的で次のように研究会を開催してきた。また、独立法人化してからは、光デバイス材料のプロジェクトも推

進することから、結晶成長／光デバイス材料研究会という名称として継続している。

第73回結晶成長研究会

開催日 平成10年10月16日
テーマ「非線形光学結晶の応用と将来」
ETH-Zürich Prof. P. Günter 他

第74回結晶成長研究会

開催日 平成11年1月13日
テーマ「圧電結晶：その歴史と展望」
東京大学 尾上守夫名誉教授 他

第75回結晶成長研究会

開催日 平成11年4月22日
テーマ「誘電体材料を用いた光源の多様化」
分子科学研究所 平等拓範助教授 他

第76回結晶成長研究会

開催日 平成11年6月17日
テーマ「定比LN・LT単結晶開発に関する検討
-シリコン単結晶育成から学ぶ-」
三菱マテリアル 小野直樹氏
九州大学機能物質研究所 柿本浩一助教授

第78回結晶成長研究会

開催日 平成12年3月24日
テーマ「21世紀の強誘電体光機能素子」
ソニー(株) 山田 正裕氏
パイオニア(株) 総合研究所 畑野 秀樹氏 他

第79回結晶成長研究会

開催日 平成12年7月18日
テーマ「21世紀の光通信用強誘電体機能素子
開発に向けて」
早稲田大学理工学部 中島啓幾教授
通総研光情報処理研究室 井筒雅之室長 他

第80回結晶成長研究会

開催日 平成12年9月22日
テーマ「今後のLN/LTデバイス開発について」
Lucent Technology Dr Vincent Fratello
(ACCG 会長) 他

第81回結晶成長研究会

開催日 平成12年10月30日
テーマ「強誘電体ドメインエンジニアリング」
中国南京大学 Y. Y. Zhu 教授

東北大学電気通信研究所 長康雄助教授 他
第82回結晶成長研究会

開催日 平成13年2月21日
テーマ「光通信分野におけるLN/LTデバイス」

早稲田大学理工学部 中島啓幾教授他

第83回結晶成長研究会

開催日 平成13年3月27日
テーマ「強誘電体単結晶デバイスの展望」
神戸大学工学部 峯本 工教授
大阪大学工学部 栖原敏明 教授 他

第84回結晶成長研究会

開催日 平成13年11月27日
テーマ「2001年報告会(育成・プロセスに
おける問題点)」

九州大学機能物質研究所 柿本浩一助教授

早稲田大学理工学部 中島啓幾教授

大阪大学工学部 藤村昌寿氏 他

第85回結晶成長／光デバイス材料研究会

開催日 平成14年2月13日

テーマ「光デバイス開発動向」

Univ. Southampton, UK Dr. Peter G. Smith

第86回結晶成長／光デバイス材料研究会

開催日 平成14年7月30日

テーマ「次世代光デバイスとその材料」

住友大阪セメント 市川潤一郎氏

日本ガイシ 今枝美能留氏

立命館大学 森本朗裕教授

大阪大学工学部 村田博司講師 他

1.6 執筆担当

本報告は特別研究員も含めたグループ構成員の分担執筆により作成した。ただし、研究内容はいうまでもなく執筆者以外の研究構成員、外部の共同研究者等の寄与を含んでいる。また、各章は個別に理解できるよう、それぞれ導入部が記述されている。導入部や一部において他の章と重複する部分があるのはそのためである。

担当区分は次の通りである。

第1章	北村健二
第2章	北村健二、古川保典
第3章	Dongfeng Xue

第4章	中村 優
第5章	竹川俊二
第6章	寺部一弥
第7章	栗村 直
第8章	北村健二、畑野秀樹
第9章	藤田武敏
第10章	古川保典、北村健二
第11章	北村健二
第12章	北村健二

第2章 不定比欠陥制御によるニオブ酸リチウム・タンタル酸リチウムの特性改善（総論）

2.1 はじめに

強誘電体光学単結晶の代表的な材料はニオブ酸リチウム（化学式 LiNbO_3 : LN と略称）、タンタル酸リチウム（ LiTaO_3 : LT）である。どちらも擬イルメナイト構造を持ち、室温では空間群 $R3c$ の三方晶で対称中心のない強誘電相である。LN と LT はともに、Ballman らにより回転引上げ法で大形単結晶が育成されてから¹⁾、急速にそれらの諸物性、相図が調べられてきた。ともに優れた圧電特性、電気光学特性、非線形光学特性を有し、これほど多分野にわたり数多く研究されてきた酸化物単結晶も少ない。酸化物単結晶の代表中の代表であるが、光学用途よりも先に、表面弾性波（SAW）フィルター用材料として確固たる基盤を築いてきた。LN はテレビ、ビデオの周波数フィルター素子として依然中心的材料だが、現在では米国のクリスタルテクノロジー社（CTI）が最大の供給元となっている。

LN の需要が一定化しているのに対し、世界的な移動体通信市場の拡大に伴い、LT ウエハの需要は予想を上回る驚異的な伸びを示してきた。ここにきて SAW フィルターでは LT が主役となっていると言える。現在、LT ウエハの供給元は日本がほぼ独占しているが、米国や韓国でも、供給元に参入しようとしている動きが見られる。2001 年以降、やや供給過多から調整段階にあり、材料や部品の需要は以前程ではない。しかし、移動体通信の応用や広がりには、まだまだ未知の可能性もあり、やがて新たな波が来る事は間違いない。これら SAW 用 LN・LT の供給能力および需給関係は、光学用 LN・LT の将来的な（潜在的な）供給能力と無関係ではないと思える。

優れた素質をもつこれらの材料を光機能素子（光変調、光スイッチ、波長変換、体積ホログラム）へ応用する研究も、長い歴史と膨大な蓄積がある。LN を用いた光デバイスはいくつか実用化されきたが、近年の光情報技術における発達は、材料へ求める性能もますます高まり、材料の開発はその要求に追い付いていけない状態である。光変調素子でも 10GHz 以上の高周波数仕様に現状の LN は苦しい。周期的分極構造による擬位相整合(QPM)波長変換素子への応用

も大きな期待の割には、分極反転電圧が高すぎるため厚い素子あるいは微細な反転構造の作製が困難であること、光損傷の問題等で開発が足踏み状態である。ホログラムへの応用でも結晶材料の高感度化が難しく、長い歴史のわりには日の目を見ていない。材料自身は、35 年前に Ballman が引き上げてから本質的にはあまり進歩していない。光学グレード用に高純度化を進めたこと、あるいは MgO を添加することにより耐光損傷性を向上させた事、またフォトリフラクティブ用には鉄を添加して感度を上げたことなどが挙げられる。しかし、育成方法の基本はほとんど変わっていない。

これに対し、LN や LT の不定比欠陥と光学特性の関係が 10 年程前から研究され、ここ数年、定比に近い組成の LN・LT に光学用として優れた面のあることが明らかになってきた。Ballman が大形単結晶を育成して以来、LN と LT は高温において $[\text{Li}/\text{Nb}]$ 比や $[\text{Li}/\text{Ta}]$ 比で幅広い不定比性を示すことがわかり、相図の研究も盛んに行われた²⁻⁵⁾。従来の引上げ単結晶育成法（チョクラスキー法：略して CZ 法）では、一致溶融組成から結晶を育成する必要があるため、その組成は Nb あるいは Ta 成分が過剰で、Li : Nb 比あるいは Li : Ta 比がおおよそ 48.5 : 51.5 ぐらいにある。本組成では、数%に達する Nb あるいは Ta 過剰イオンが Li イオンを置き換えている（アンチサイト欠陥）し、Li イオンサイトに、やはり数%の空位欠陥をもたらししている⁶⁾。この影響は、SAW フィルターとしては深刻でないとしても、光機能の特性には無視することができない。

本報告では、これらの欠陥密度と光学特性の関連で明らかになってきたこと、さらに応用へ向けての今後の展開について記述する。

2.2 不定比欠陥制御単結晶育成法

高温における LN、LT の不定比性は、おもに Nb 成分過剰側あるいは Ta 成分過剰側に伸びており、Li 成分過剰側に伸びていない（Fig.2.1 参照）。したがって、コングルメント組成は Nb あるいは Ta 成分過剰側にある。これに対し、ストイキオメトリに近い組成の LN、LT は Li 過剰

組成の融液と共存する。したがって、適当な Li 過剰の融液（たとえば Li : Nb や Li : Ta が 60 : 40 ぐらい）を用いれば、そこからストイキオメトリに近い組成の結晶は得られるはずである。しかし、従来の CZ 法では、このような Li 過剰の融液から均質の大形結晶を育成することは不可能である。そこで、原料供給を伴う二重つぼ法の開発がすすめられている。ここでは、

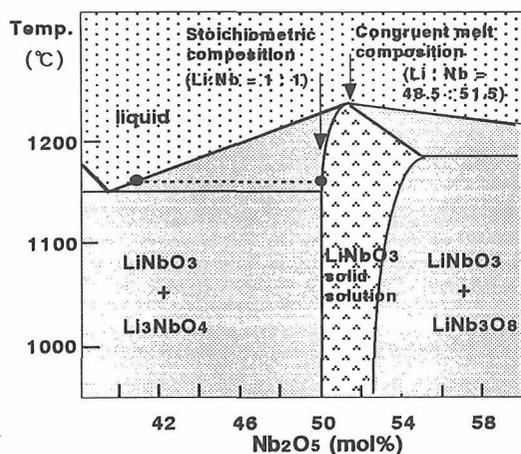


Fig. 2.1: Phase diagram of LiNbO_3 in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system

Fig.2.2 に示すように、単結晶は内側融液から育成され、同量のストイキオメトリ組成粉末が外側融液に全自動原料供給装置から供給される。これによって、るつぼ内の融液量は一定に保たれ、育成される結晶と融液の組成が異なっていない

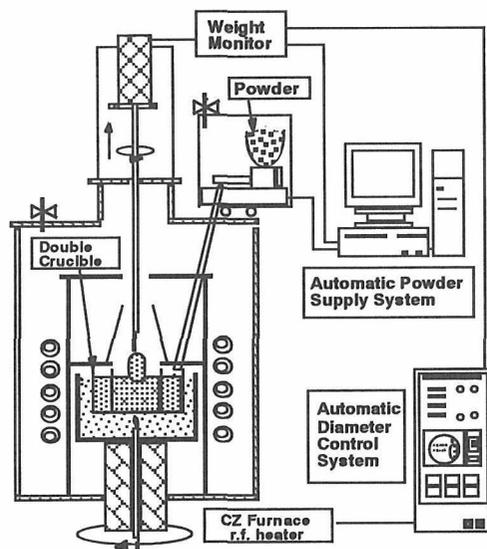


Fig. 2.2 : Schematic diagram of double crucible CZ method with full automatic powder supply system.

ても組成が均一の単結晶が育成される^{7,8)}。

育成された LN、LT 結晶がどれほどストイキオメトリに近いかは、キュリー温度からある程度推定することができる⁹⁾。Li : Nb が 1 : 1 (ストイキオメトリ) の焼結体は、1204°C ぐらいのキュリー温度を示すのに対し、市販されているコングルエント組成 LN (CLN と略称) のキュリー温度は、およそ 1140°C 前後である。二重つぼ法で Li 過剰融液から育成された LN (SLN) のキュリー温度は、1200°C に近い。一方、ストイキオメトリ組成 LT 焼結体のキュリー温度は 695°C であるのに対し、市販されているコングルエント LT (CLT) のそれは 600°C 前後である。ここで Li 成分過剰の融液から育成された LT (SLT) のキュリー温度は 690°C にも達する。このキュリー温度差が LN や LT の欠陥密度と比例すると仮定すれば¹⁰⁾、二重つぼ法で育成された LN、LT 単結晶の欠陥密度は、従来結晶の欠陥密度よりも 1 桁から 1.5 桁低いと言える。結晶中の Li_2O mol% は SLN、SLT ともに 49.9% 程度となり極めてストイキオメトリに近い結晶が育成できている。(Fig.2.3 参照)

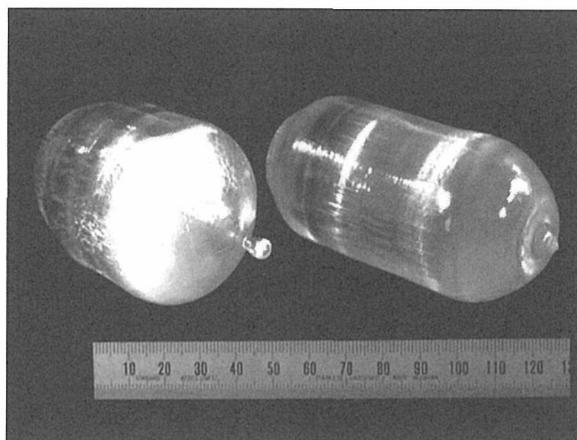


Fig. 2.3: Sotiometric LiTaO_3 single crystals grown along the Z and X directions by the double crucible CZ method.

2. 3 紫外吸収端と屈折率における不定比組成依存性

吸収端近傍のスペクトルと屈折率を比較する。市販の CLN は 320-325 nm あたりに吸収端があるのに対し、SLN の吸収端は 303-305 nm で 20 nm 程度の短波長化がみられる (Fig.2.4 参照)¹¹⁾。CLT の吸収端は 280 nm あたりであ

るが、SLT のそれは 260 nm で、やはり 20 nm 程短波長化することが分かる^{8,12)}。LT の吸収端はもともと他の強誘電体結晶に較べると短く (KNbO₃ で 380 nm、KTP で 350 nm)、更に短波長化することは、この紫外領域の光機能素子用として好材料となる (Fig. 2.5 参照)。

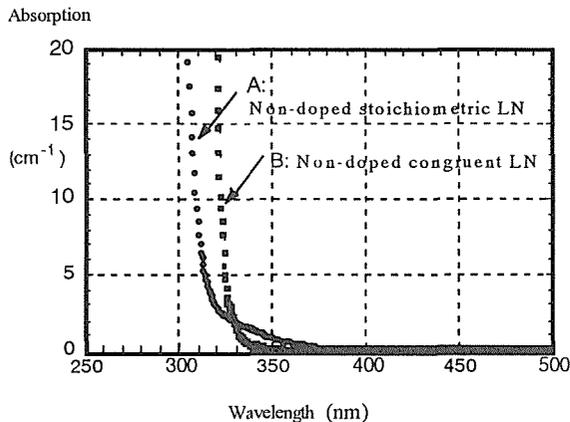


Fig.2.4: Absorption spectra of non-doped stoichiometric (A) and congruent (B) LN crystals in the vicinity of the absorption edge

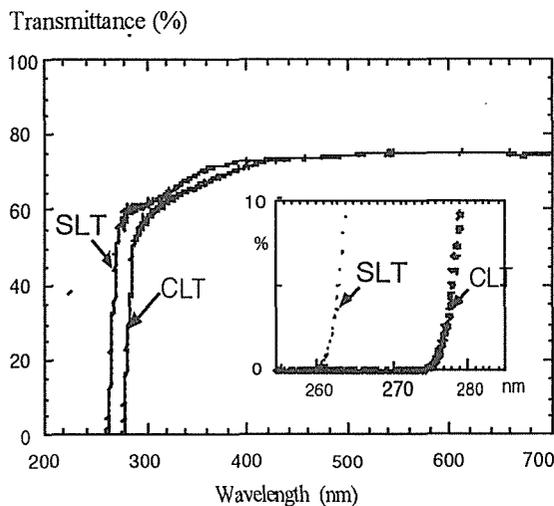


Fig.2.5: Transmittance spectra of non-doped stoichiometric and congruent LT (SLT and CLT) crystals in the vicinity of the absorption edge

屈折率の変化では、LN と LT のどちらにおいても、常光による屈折率 (n_o) の不定比組成依存はきわめて小さい。これに対し、異常光による屈折率 (n_e) は強い不定比組成依存性を示し、どちらもストイキオメトリに近付くと、 n_e が減少する。ところが、LN は光学一軸性負 ($n_o > n_e$)

であるから、ストイキオメトリに近づくにしたがい、複屈折が大きくなる。一方、LT は光学一軸性正 ($n_o < n_e$) であるから、ストイキオメトリに近づくに従い、複屈折はかなり小さくなる。LT の複屈折は波長 500 nm 近傍で、CLT は 0.0055 で、SLT では 0.002 程度まで減少する¹⁰⁾。これに対し、SLN の複屈折は 0.097 と約 50 倍大きい。複屈折を嫌うデバイスの設計では、この SLT の低複屈折が有効である。(屈折率の詳細については第 4 章参照)

最近、SLN における n_e の減少がプロトン交換導波路形成に適していることが報告されている。 n_e が減少することにより、プロトン交換した導波路と SLN 基板の屈折率差が大きくなるため、後述する MgO 添加 SLN が導波路形成においても、また耐光損傷性においても有望である¹³⁾。

2. 4 電気光学効果と非線形光学効果における不定比組成依存性

光機能の中心である電気光学定数における CLN と SLN の比較が Fujiwara らによって調べられている¹⁴⁾。市販の無添加 CLN と無添加 SLN の電気光学定数をマッハツエンダー干渉法 (波長 633nm) を用いて計測され、結果が表 1 に示してある。常光での電気光学定数 (r_{13}) は、CLN と SLN の間には誤差以上の違いは現れない。これに対し、異常光での定数 (r_{33}) では SLN で 20% 以上大きくなっている。電気光学効果を応用している光変調や、ホログラムには適した傾向である。

Table 2.1: Linear electro-optical constants of LN depending on stoichiometry. (at wavelength of 633nm)¹⁴⁾

	r_{33} (pm/V)	r_{31} (pm/V)
Stoichiometric LN (T_c : ~1200°C)	38.3 ± 1.4	10.4 ± 0.8
Congruent LN (T_c : ~1140°C)	31.5 ± 1.4	10.0 ± 0.8

同様に 2 次の光非線形性についても SHG メイカープリングパターンから計測して比較された¹⁵⁾。Table 2.2 からわかるように、 d_{31} は LN においても LT においてもほとんど変化しない。これに対し、 d_{33} は LN で特に強い不定比組成依存性を示している。約 30% も SLN で d_{33} が増大し

ている。性能指数は非線形定数の2乗に比例するから、30%の定数増大は、性能指数で約2倍の向上となる。 d_{33} は、特にLNやLTの擬似位相整合(QPM)で使える非線形定数であるから、この、で使える非線形定数であるから、この変化は应用到に大きなメリットをもたらす。LTに関しては、 d_{33} の増大はLNほど顕著に現れていない。それでも約10%程度の増大はありそうである。

Table 2.2: Nonlinear optical constants of LN and LT depending on stoichiometry. (SHG Maker-Fringe method, Wavelength of fundamental beam: 1064 nm)¹⁵⁾

	d_{33} (pm/V)	d_{31} (pm/V)
Stoichiometric LN (Tc: ~1200°C)	44.3 ± 3.6	6.3 ± 0.6
Congruent LN (Tc: ~1140°C)	34.1 ± 2.5	6.1 ± 0.6
Stoichiometric LT (Tc: ~680°C)	30.4 ± 3.2	2.5 ± 0.2
Congruent LT (Tc: ~600°C)	26.2 ± 2.2	2.3 ± 0.3

2.5 LN 耐光損傷性の改善

強誘電体 LN、LT のフォトリフレクティブ光損傷は、不均一照射により生じる空間電場が結晶中に電気光学効果をおこし、その結果屈折率変動として現れる。この空間電場の大きさは、不均一に光を照射した時に流れる、光起電力電流とそれを補償する光伝導度によって次式のように評価できる¹⁶⁾。

$E_{sp} = K\alpha I / \sigma_{ph}$ ここで、K は光起電力定数 (Glass constant)、 α は吸収、I は光強度、 σ_{ph} は光伝導度である。したがって、光起電力電流が大きく、光伝導度が小さくなると光損傷は強くなる。

LN の場合には、ストイキオメトリに近付くと光損傷が大きくなる。ストイキオメトリに近づく光伝導度の増加することが以前から報告されており、一見矛盾するようだが、光伝導度の増加以上に光起電力効果はかなり大きくなっていることがわかった¹⁷⁾。結果として光損傷が大きくなっているが、不純物 (特に Fe) の濃度に強く依存している。

LT の光損傷については、LN より強いあるいは弱いと、はっきりした解析はされていない。結果にまだばらつきがあるものの、代表的な傾

向をあらわすものとして表3のような結果を得ている。LN と比較して興味あることは、LT ではストイキオメトリに近付くと、光伝導度が増大し、光起電力効果が減少する。この傾向は直接的な電氣的計測だけではなく、二光波混合実験の結果とも一致している¹⁸⁾。したがって、LT では LN とは逆にストイキオメトリに近づく光損傷は起こりにくくなる傾向が見られるが、これは光起電力効果の不定比組成依存性に LN と LT で違いがあるためである。SLT における光起電力効果の減少は、現在考えられている波長変換、ドメインを利用した EO デバイス等への応用には大変適している。

Table 2.3: Comparison in photovoltaic current density, photoconductivity and space charge field. (wavelength: 532 nm Intensity: 10.5 W)

	Photovoltaic current density I_{pg} [A/cm ²]	Photoconductivity σ_{ph} [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	Space charge field E_{sp} [kV/cm]
Stoichiometric LT (Tc: 687°C)	2.0 E-12	4.0 E-14	0.05
Congruent LT (Tc: 603°C)	4.0 E-11	6.9 E-15	6.0

2.6 LN への MgO 添加濃度と耐光損傷性

前節では、SLN において光損傷が強く現れると述べた。これはフォトリフレクティブ効果の応用には適しているが、光変調、波長変換素子には不向きである。従来材料では、耐光損傷性を増大させる目的で、MgO を 5 mol %程度添加している。5 mol %という添加量はかなり大きく、均一に添加すること、育成後に単一分域化することも容易ではない¹⁹⁾。Furukawa らは、[Li]/[Nb]比及び MgO 添加量の異なる種々の組成の LN 単結晶を育成し、[Li]/[Nb]比と耐光損傷性を増大させるに必要な MgO 添加量の関係を調べた^{20,21)}。Fi. 2.6 は各種組成の LN 結晶について耐光損傷閾値を評価した結果である。光損傷閾値は、連続発振の Nd:YAG-SHG レーザーを LN 結晶の光軸と垂直方向から入射し、ビームファンニングが発生する光強度として定義している。無添加の場合には、SLN 結晶は無添加 CLN 結晶に比べて1桁程度光損傷閾値は低いが、わずかの量の MgO を添加することで耐損傷閾値は約 5 桁以上向上しており、実用上光損傷の発生が問題とならないレベルにまで材料特性の改

善が可能である。また、ストイキオメトリに近い組成を持つ結晶ほど、耐光損傷性向上のために必要とされる添加 MgO 量は少なくてよい (1 mol % 程度) ことがわかる。結晶品質性を損なわない微量の MgO 添加で空間電場を最小値まで低減できる SLN 結晶は、耐光損傷性と高品質とが要求される光学応用にとって大きなメリットを持つと考えられる。

Fig. 2.6 中 Li/Nb は、無添加の時に育成される結晶中の成分比。各シリーズは、上記の結晶が育成される融液に MgO を添加して育成された結晶のシリーズである。

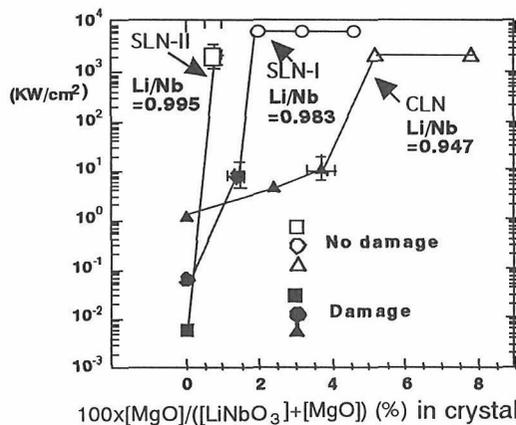


Fig. 2.6: Optical damage threshold and MgO dopant concentration in LN depending on stoichiometry of crystals

2.7 分極反転特性の改善

強誘電体分極を周期的に反転することにより、擬似位相整合 (QPM) から波長を変換する技術は、原理上、材料の透明波長領域のすべての波長を発振することができるため、実用化が高く期待されている。特に前述したように、LN や LT では異常光を使うことにより、他の無機材料よりも大きな非線形光学効果 (d_{33}) を使うことができ、高効率発振が期待できる。ところが、CLN や CLT では分極反転に必要な印加電圧 (抗電界) が非常に高い。通常、22 kV/mm という高い抗電界が必要であるため、厚い試料で分極反転することができない。一般的に電場をかけて反転する方法²²⁾では、現在のところ 0.5 mm 厚程度の QPM 素子しか得られない。

これに関して、無機材質研究所とロスアラモス国立研究所のグループは、LN と LT における抗電界が不定比欠陥密度により、大きく変わる

という画期的なことを発見した^{23,24)}。LT の場合、CLT では分極反転に 20~22 kV/mm という高い電圧が必要であったのに、SLT では、2 kV/mm 以下で分極反転できることが判明した (Table 2.4)²³⁾。LT 同様、LN においてもストイキオメトリに近づくと反転電圧はかなり低下する。ただし、今までのところ LT ほど低い抗電界値は得られていない。4 kV/mm 程度であるが、それでも CLN の 5 分の 1 以下である²⁴⁾。

Table 2.4: Ferroelectric domain switching properties of LT depending on stoichiometry.²⁴⁾

	Congruent LT	Stoichiometric LT
Curie Temp (°C)	601 ± 2	685 ± 1
Melt composition (Li ₂ O mol %)	48.5	60.0
Coercive field (kV/mm)	20	1.7
Internal field (kV/mm)	4	0.1
Spontaneous polarization (C/cm ²)	60 ± 3	55 ± 3

従来、単結晶の抗電界などは、材料固有の値であると考えられていたが、分極反転メカニズムそのものが欠陥密度に強く依存していることが分かった。MgO 添加で抗電界が下がること

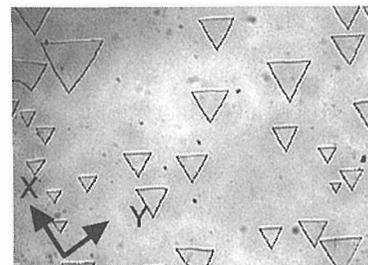


Fig. 2.7: Triangular domain shape of congruent LT switched by an electric field at room temperature.

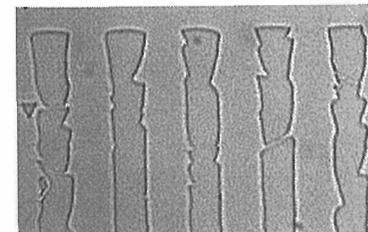


Fig. 2.8: Periodically poled LT (congruent) showing a notching domain wall. (period: 30 μm)

は知られていたが、不定比欠陥制御で抗電界が 1 桁も下がることは予想されていなかった。これにより、厚く、耐光損傷性にすぐれた分極反転デバイスの作製が可能となる。

LT の場合には、抗電界が高いだけでなく、分極反転している分域壁の平坦性にも問題があった。Fig. 2.7 で示されるように、CLT の分域は辺と角が Y 方位をむいている三角形を示している。この分域が三角形で発達することは、厚い試料で周期分極構造を形成するとき、分域壁がノッチングする原因となる (Fig. 2.8 参照)。

これに対し、SLT では室温で電場をかけて分極反転する際に分域が六角形を示すことがわかった²⁵⁾。分域壁は X 面に囲まれている。Fig. 2.9 のように SLT の分域が六角形を示すことは、平坦な周期的分極構造を形成することに役立つ (Fig. 2.10 参照)。

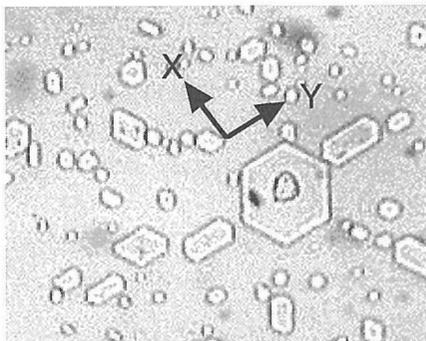


Fig.2.9:Hexagonal domain shape of stoichiometric LT switched by an electric field at room temperature.Each domain is surrounded with

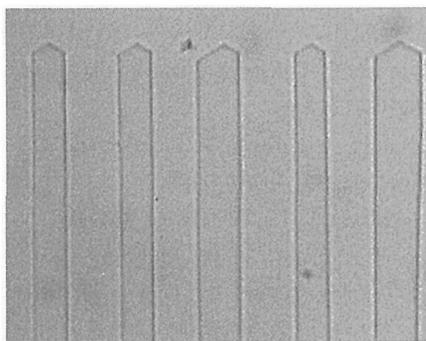


Fig.2.10:Periodically poled stoichiometric LT. (period: 30 μ m, thickness: 1mm)

また、前述したように、抗電界が低いので、従来よりもはるかに低い印加電圧 (6 kV 程度) のもとでオプティカルパラメトリック発振 (OPO) 用に 2 mm 厚の QPM デバイスが作製されている。実際に、Q スイッチ Nd:YAG レーザーを当て、シグナル光 (1.552 ミクロン) 出力を CLT (素子厚 0.5 mm) と SLT で比較したところ、CLT での発振しきい値は 300mW であるのに対し、SLT では 120mW で発振している。また、発振効率は SLT で CLT の約 2 倍あることも認められた²⁵⁾。現状では、3~5 mm 厚の SLT 試料で、分極の周期反転が可能である²⁶⁾。(波長変換の詳細は第 7 章参照)

2. 8 新しい光機能デバイス用材料として

分極反転を利用した、光デバイスは QPM による波長変換だけではない。局部的に分極反転した構造のデバイスに均一に電場をかけると、反転している領域とマトリックスで大きな屈折率変化 ($\Delta n = n^3 r E_{sp}$) をもたらすことができる。これにより、高周波で駆動する微細なレンズやリフレクタを作製したり、これらを集積した新しい光機能デバイスがドメインエンジニアリングから考案される^{27,28)}。しかし、従来の CLN や CLT では、QPM-OPO への応用ですら、ブレイクスルーが必要な状況であった。不定比欠陥を制御することにより、応用に優れた特性が次々と明らかになっており、LN や LT を使った光機能デバイス開発にあらたな展開が期待できる。

LN や LT のホログラムへの応用に関しても、地味であるが研究は続けられている。LN の光損傷をホログラムへ応用するアイデアが提案されたのはすでに 30 年以上前のことである²⁹⁾。この間、単結晶材料のゆっくりとした開発に較べると、デジタルレコーディング技術やコヒーレント光源の小型化が急速に進み、周辺技術は一変している。最近では、Lucent を中心として有機光非線形材料を用いた ROM の実用化を目指しており、無機材料の影は薄くなりつつある。しかし、特定の添加物を加えた定比 LN を用い、短波長のゲート光と書き込み用に近赤外光を使う 2 色ホログラムの研究に興味深い進展が得られている。2 色ホログラムも基本的なアイデアは古く、すでに Linde らにより 1974 年には提案されている³⁰⁾が、現在では全く異なる環境で研究が進められている。ここでも、LN の不定比欠陥制御は極めて重要な役割を担っている。幾つかの不純物レベルを使い、また準安定レベルのエネルギーレベルや寿命を設計するのに、従来のように不定比欠陥密度が高い材料ではまったく不向きである。不定比欠陥密度を制御し、特定成分を微量に添加したり、あるいは熱および光処理によって前処理することにより、かなり感度がよく、また読み出しに対し不揮発なメモリーを書き込めるようになってきている^{31~36)}。これは大変ファンタジックな応用で、次世代記憶メディアを目指したあらたな展開が起こりう

るかもしれない。

2.9 おわりに

ここ数年のグループ研究成果をもとに、無機材質研究所（現、物質・材料研究機構）では光学用定比 LN、LT を実用レベルの材料へ展開する所内大型プロジェクトが平成 12 年度よりスタートした。これは、独法化になった機構でも継続されている。ここでは、二重つぼ法を用い 3~4 インチ径の定比 LN、LT 単結晶を育成する技術開発、光機能特性評価法の標準化などを企業・大学との連携を強めて推進している。LN、LT が光機能素子材料として広く応用されるためには、特性におけるブレイクスルーが求められている状況で、不定比欠陥の制御はもっとも基本的な役割を果たすと思われる。言い換えれば、光学用 LN・LT（現在、そう呼ばれるべき材料があるとも思えないが）は、SLN あるいは SLT にとってかわられる可能性が充分ある。冒頭で述べたように、SAW 用 LT の増産体制が進んでいるが、数年後には供給側に過当競争も予想される。その際、育成法のわずかな改善により付加価値の高い光学用材料が生産できれば、現在の SAW フィルター用だけでなく更に大きな市場が LN や LT に期待できる。

参考文献

- 1) A.A.Ballman: J.Amer.Ceram. Soc., **48**, 112 (1995).
- 2) P.Lerner, C.Legras and J.P.Duman: J.Crystal Growth, **3/4**, 231 (1968).
- 3) L.O. Svaased, M.Eriksrun, G.Nakken and A.P. Grande: J. Crystal Growth, **22**, 230 (1974).
- 4) R.J.Esdaille: J.Appl.Phys. **58**, 1070 (1985).
- 5) S.Miyazawa and H.Iwasaki: J.Crystal Growth, **10**, 276 (1971).
- 6) N.Iyi, K. Kitamura, F.Izumi, S.Kimura, J.K. Yamamoto: J. Solid State Chem. **101**, 340 (1992).
- 7) K.Kitamura, Y.Furukawa, N.Iyi: Ferroelectric **202**, 21 (1997).
- 8) Y. Furukawa, K. Kitamura, E. Suzuki and K.Niwa: J.Crystal Growth, **197**, 889 (1999).
- 9) H.M.O'Bryan, P.K.Gallagher and C.D.Brandle, J. Am. Ceram. Soc., **68**, 493 (1985).
- 10) D.P. Barnie, III: J. Am. Ceram. Soc. **74**, 988 (1991).
- 11) K.Kitamura, Y.Furukawa, Y.Ji, M.Zgonik, C.Medrano, G.Montemezzani and P.Günter, J. Appl. Phys. **82**, 1006(1997).
- 12) G.Montemezzani, P.Bernasconi, P.Guenther, Y. Furukawa and K.Kitamura: OSA TOPS, vol.**27** 18 (1999).
- 13) 杉田知也、水内公典、山本和久、竹川俊二、古川保典、北村健二、第 47 回応用物理学会関係連合講演会、予稿集、(2000)
- 14) T. Fujiwara, M. Takahashi, M. Ohama, A. J. Ikushima, Y. Furukawa and K. Kitamura: Electron. Lett., **35**, 499 (1999).
- 15) T. Fujiwara, A. J. Ikushima, Y. Furukawa and K. Kitamura: Tech. Dig. of meeting on New Aspects of Nonlinear Optical Materials and Devices (Okazaki, JAPAN) paper 2, (1999).
- 16) 吉野勝美、犬石嘉雄: 固体物理 **13**, 720 (1975).
- 17) K. Kitamura, Y. Furukawa, S. Tanaka, T. Yamaji and H. Hatano, Proceedings SPIE vol. **3291**, 151 (1998).
- 18) P.Bernasconi, G.Montemezzani, P.Guenther, Y. Furukawa and K.Kitamura, Ferroelectrics, **223**, 373 (1999).
- 19) Y.Furukawa, M.Sato, M.C.Bashaw, M.M.Fejer, N.Iyi and K. Kitamura: Jpn. J. Appl. Phys **35**, 2740 (1995) 2740.
- 20) Y.Furukawa, K.Kitamura, S.Takekawa, K.Niwa and H.Hatano: Opt. Lett. **23**, 1982 (1998).
- 21) Y.Furukawa, K.Kitamura, S.Takekawa, K.Niwa, Y.Yajima, N.Iyi, I.Mnushkina, P.Guggenheim and J.M. Martin: J. Crystal Growth **211**, 210 (2000).
- 22) M.Yamada, N.Nada, M. Saitoh and K.Watanabe, Appl. Phys. Lett. **62**, 435 (1993).
- 23) V. Gopalan, T.E. Mitchell, K. Kitamura and Y. Furukawa, Appl.Phys.Lett. **72**, 1981 (1998).
- 24) K. Kitamura, Y. Furukawa, K.Niwa, V. Gopalan and T.E. Mitchell, Appl.Phys.Lett., **73**, 3073 (1998).
- 25) T. Hatanaka, K. Nakamura, T. Taniuchi, H.Ito, Y. Furukawa and K. Kitamura: Opt. Lett. **25**, 651 (2000).
- 26) 中村孝一郎、畑中孝明、谷内哲夫、伊藤弘昌、北村健二、古川保典、第 47 回応用物理学会関係連合講演会、予稿集第 3 分冊 p.1105 (2000)
- 27) M.Yamada, M.Saito and H.Ooki: Appl. Phys. Lett, **69**, 3659 (1996).
- 28) M.Kawas, T.E.Schlesinger, D.D.Stancil and V. Gopalan: J. Lightwave Technology, **15**, 1716 (1997).
- 29) F.S.Chen, J.T.LaMacchia and D.B.Fraser, Appl. Phys. Lett. **13**, 223 (1968),
- 30) D. von der Linde, A.M. Glass and K.F. Rodgers, Appl. Phys. Lett. **25**, 217 (1974).
- 31) L. Hesselink, S.S. Orlov, A. Liu, A. Akella, D. Lande, R. Neurgaonkar, Science **282**, 1089 (1998).
- 32) H. Guenther, R.M.Macfarlane, Y. Furukawa, K.Kitamura and R.R. Neurgaonkar, Appl. Opt., **37**, 7611 (1998).
- 33) H.Hatano, T.Yamaji, S.Tanaka, Y.Furukawa and K.

Kitamura:Jpn.J. Appl. Phys. **38**, 1820 (1999).

- 34) M.Lee, S.Takekawa, Y.Furukawa, K.Kitamura, and H.Hatano, Phys. Rev. Lett., **84**, 875 (2000)
- 35) M.Lee, S.Takekawa, Y. Furukawa, K.Kitamura, and H. Hatano, J. Appl. Phys. **87**, 1291 (2000)
- 36) M.Lee, S.Takekawa, Y.Furukawa, K.Kitamura, H. Hatano, and S.Tanaka, Appl. Phys. Lett., **76**, (2000)

第3章 ニオブ酸リチウムの電気光学特性予測 Prediction of opto-electric properties of lithium niobate crystal

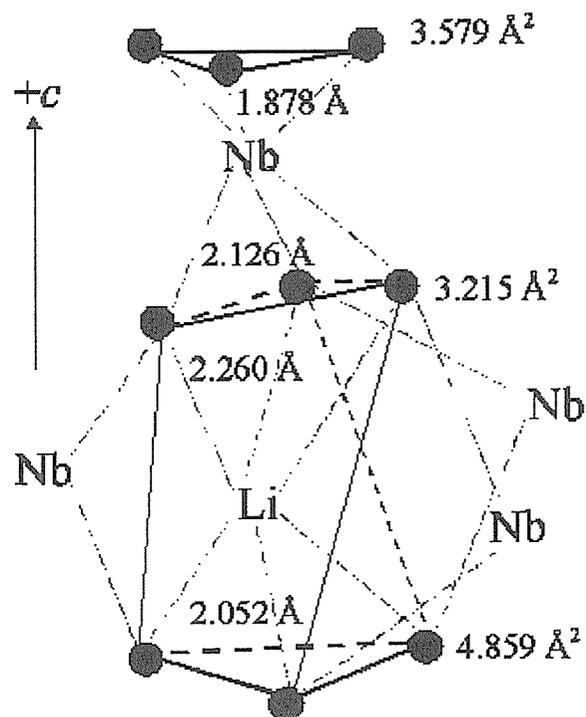
3.1 Introduction

The opto-electric properties of lithium niobate (written as a typical formula LiNbO_3) single crystals including refractive indices, second-order nonlinear optical coefficients, dielectric constants, and the charge distribution, are quantitatively studied by the crystallographic structure. On the basis of structural characteristics of LiNbO_3 crystals at different conditions (e.g., variations of the crystal composition and temperature), the chemical bond method [1] is employed to quantitatively understand the opto-electric properties of crystals. With the aim to effectively realize the defect control (i.e., improving the required crystal quality for various applications of LiNbO_3 crystals, we in this work study important effects of the crystal temperature and composition on the opto-electric properties of crystals.

Ferroelectric LiNbO_3 crystallizes into the space group $R3c$, in which the ideal cation stacking sequence along the trigonal axis (c -axis) is $\cdots\text{Li-Nb-}\square\text{-Li-Nb-}\square\cdots$, where \square represents a structural vacancy. The crystallographic structure of LiNbO_3 crystals can be regarded as a frame that is made up of oxygen octahedral units, which are centered by Li and Nb cations. The oxygen octahedra in the LiNbO_3 structure are significantly distorted due to the fact that each octahedron shares its common oxygen planes with two neighboring ones along the c -axis, while in the ab plane (perpendicular to the c -axis), each octahedron shares its common oxygen edges with six neighboring ones [2] (see Fig. 3.1).

3.2 Optical properties of LiNbO_3 crystals and their temperature dependences

The optical properties of LiNbO_3 single crystals are quantitatively calculated at different temperatures. The chemical bond method is used to predict the temperature dependence of the refractive index and nonlinear optical coefficient variations. Employing the chemical bond method, both the refractive index



● represents oxygen, the dashed slim line represents M -O chemical bond ($M = \text{Li}$ and Nb)

Fig. 3.1 Chemical bonding behaviors of fundamental constituent octahedra, LiO_6 and NbO_6 , in LiNbO_3 crystal. There are two types of constituent M -O bonds ($M = \text{Li}$ and Nb), the longer and shorter ones, respectively. Bond length is in the unit of Å and the oxygen triangle area in Å^2 . In the same plane each octahedron is surrounded by other six octahedra by sharing their edges, the case for a LiO_6 octahedron is described, there are three NbO_6 octahedra and three vacant octahedra around it. Similarly, for a NbO_6 octahedron there are three LiO_6 octahedra and three vacant octahedra around it.

and nonlinear optical coefficients of LiNbO_3 are theoretically derived from the corresponding crystallographic structure [2]. A thorough study of the influence of temperature on the crystallographic structure and optical response of LiNbO_3 crystals should therefore be of interest for the microscopic modeling of LiNbO_3 single crystals. As shown in Figs. 3.2-5, the selected parameter –the tolerance factor t ($t = \langle r_{\text{A-O}} \rangle / \sqrt{2} \langle r_{\text{B-O}} \rangle$, where $\langle r_{\text{A-O}} \rangle$ and $\langle r_{\text{B-O}} \rangle$ refer to the average bond length of constituent chemical bonds in ABO_3 -type compounds, A-O and B-O, respectively)– can clearly express the temperature-dependent variations of the crystallo-

graphic structure, chemical bonding behaviors of constituent atoms, the principal refractive index n_o and independent second order NLO tensor coefficients d_{22} , d_{31} and d_{33} of LiNbO₃ crystals at 1.064 μm .

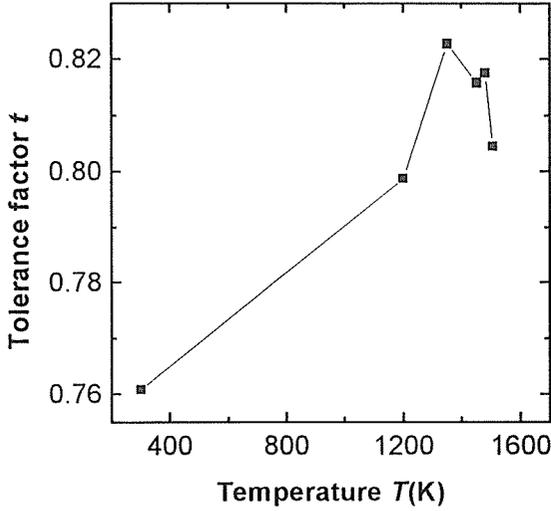


Fig. 3.2 Temperature dependence of the tolerance factor t of lithium niobate.

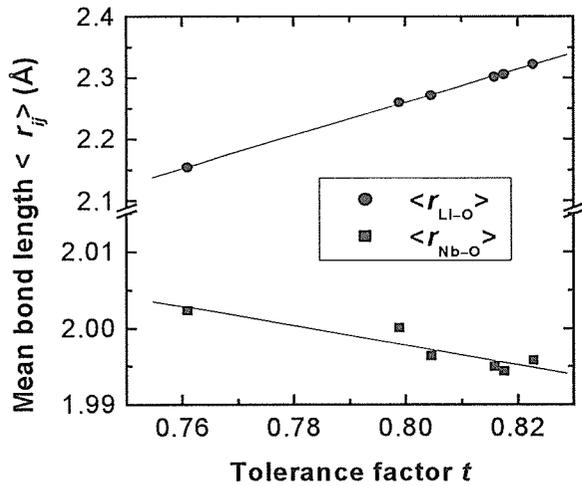


Fig. 3.3 The mean bond length $\langle r_{ij} \rangle$ of constituent chemical bonds in LiO₆ and NbO₆ octahedra as a function of the tolerance factor.

The temperature dependence of the refractive index and NLO coefficients of LiNbO₃ crystals predicted by the chemical bond method, in a sense, can agree with experimental measurements in literature [3]. The

originally vacant sites in LiNbO₃ crystallographic structure may be partially available for Li atoms at higher temperatures, which provides a high local effect on valence electrons of constituent ions and finally leads to an increasing optical response of LiNbO₃ crystal with increasing temperature. As pointed out in our publication [3], further work on temperature dependence of optical properties of LiNbO₃ single crystals is still necessary.

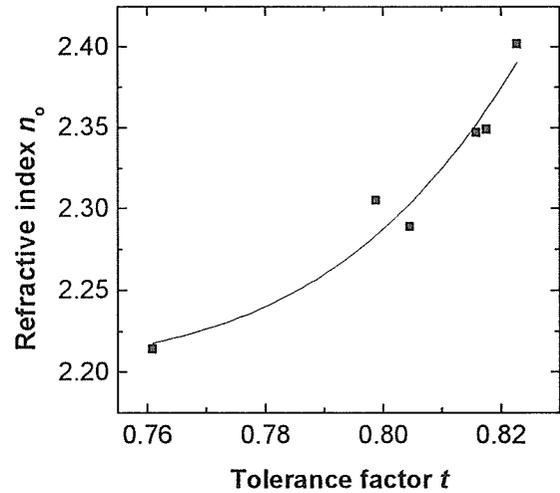


Fig. 3.4 The plot of the principal refractive index n_o of lithium niobate as a function of corresponding tolerance factor t , at 1.064 μm .

3.3 Dielectric properties of LiNbO₃ crystals

Chemical bond analysis of LiNbO₃ crystals shows that LiNbO₃ crystal is a typical ionic crystal [4], therefore, we may theoretically study the macroscopic properties of LiNbO₃ crystals by employing microscopically ionic behaviors of constituent atoms. In this work, the relationship between the dielectric constant and corresponding defect concentration of LiNbO₃ crystals is studied with the aim to implore a new quality-characterization way of LiNbO₃ crystals. An ion polarizability additivity rule of dielectric constants of complex substances [5] and the Li-site vacancy model [6] are employed in the present work.

For complex oxides the total polarizability of a complex substance may be expressed as the oxide additivity rule or the ion additivity rule [5,7],

$$\begin{aligned}\alpha(\text{complex oxide}) &= \sum \alpha(\text{simple oxide}) \\ &= \sum \alpha(\text{ion}),\end{aligned}\quad (3.1)$$

and for LiNbO_3 crystals which can be rewritten as the following equation,

$$\alpha(\text{LiNbO}_3) = \alpha(\text{Li}^+) + \alpha(\text{Nb}^{5+}) + \alpha(\text{O}^{2-}). \quad (3.2)$$

According to Eq. 3.2 we calculate dielectric constants of various LiNbO_3 crystals with the different crystal compositions, in Table 3.1 we list some calculation results in this regard.

In order to further verify our present results, we also calculate values of dielectric constants of LiNbO_3 crystals whose crystal structures were experimentally reported by other groups [8]. As shown in Fig. 3.5, the obtained linear correlation between the dielectric constant and corresponding defect concentration of LiNbO_3 crystals presents a novel method to quantitatively characterize the optical quality of the obtained single crystals. The working formula and curve for LiNbO_3 crystal samples [7] give us a quantitative scale to characterize the defect concentration of the obtained LiNbO_3 single crystals. Here we also find that defects in LiNbO_3 crystals may be effectively controlled if their dielectric constants can be successfully modified as what we expect, as shown in Fig. 3.6.

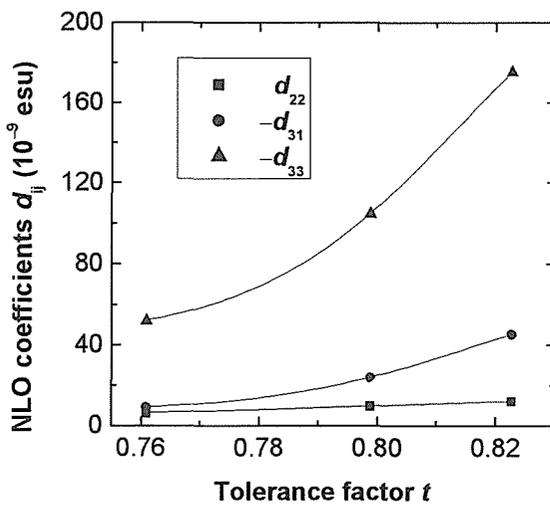


Fig. 3.5 The plot of NLO coefficients d_{ij} of lithium niobate as a function of corresponding tolerance factor t , at $1.064 \mu\text{m}$.

Table 3.1 Calculated dielectric constants of lithium niobate crystals with different compositions.

Crystal formula ^a	c_{Li} ^b	c_{VLi} ^c	ϵ^d
LiNbO_3	0.500	0.000	24.14
$\text{Li}_{0.994}\text{Nb}_{0.0013}\square_{0.004}\text{NbO}_3^e$	0.498	0.080	24.05
$\text{Li}_{0.951}\text{Nb}_{0.0098}\square_{0.039}\text{NbO}_3$	0.485	0.780	23.52
$\text{Li}_{0.919}\text{Nb}_{0.0161}\square_{0.065}\text{NbO}_3$	0.475	1.300	23.05
$\text{Li}_{0.904}\text{Nb}_{0.0192}\square_{0.077}\text{NbO}_3$	0.470	1.540	22.88

^aTaken from Iyi *et al.* [6].

^b c_{Li} represents the lithium concentration of LiNbO_3 crystals, $c_{\text{Li}} = N_{\text{Li}} / (N_{\text{Li}} + N_{\text{Nb}})$, where N_{Li} is the atomic number of lithium in the crystal formula.

^c c_{VLi} (at. %) represents the lithium-site vacancy concentration in LiNbO_3 crystals.

^d ϵ is the dielectric constant of the crystal.

^e \square represents a vacant location at lithium sites in the LiNbO_3 crystallographic frame.

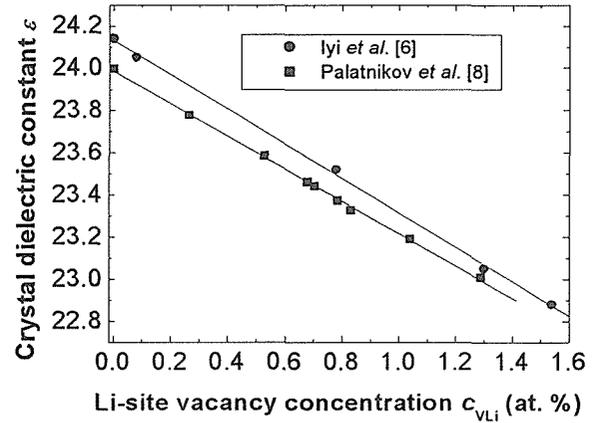


Fig. 3.6 The linear fit of the relationship between the crystal dielectric constant and its corresponding Li-site vacancy concentration in LiNbO_3 single crystals.

3.4 Charge distribution of LiNbO_3 crystals and its temperature dependence

The bond valence model (BVM) [9] provides a useful and quantitative description of inorganic bonding, which makes the charge distribution analysis possible. In the BVM, all atoms are considered to be cations or anions according to the sign of the oxidation state. All neighboring cation-anion distances (i.e., bond lengths) are considered to be

bonds although not all are of equal strength. Each bond between atoms i and j is associated with the bond valence (or bond strength), s_{ij} , which may be related to the length d_{ij} of a given bond (over the limited distance ranges observed for most bonds) by the function form of an inverse exponential or negative power,

$$s_{ij} = \exp((d_0 - d_{ij})/B), \quad (3.3)$$

where the parameters d_0 and B are constants fitted empirically. B has frequently been taken as a fixed constant 0.37 [9]. Based on the above expression, the oxidation state contributions are quantitatively apportioned between the metal centers according to the BVS values. The sum of the nearest integers to each BVS value for a structure is equal to the total of the metal oxidation states, V_i , i.e.,

$$V_i = \sum_j s_{ij}. \quad (3.4)$$

The oxidation state or ionic charge, and bond valence are measured in valence units, v.u., which formally correspond to units of electronic charge, though the actual charges may be smaller. Eq. 3.4 necessarily holds for sums around both the anions and cations.

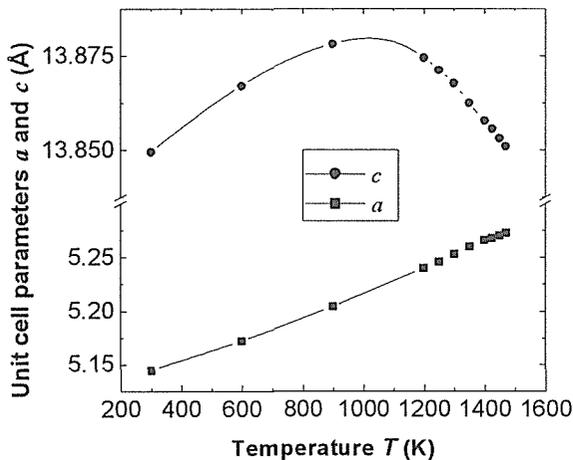


Fig. 3.7 Variations of unit cell parameters as a function of temperature. The dots are experimental data, which are taken from the reference.

The definition and determination of oxidation states or atomic valences of constituent atoms or ions of

compounds are an attractive topic for basic research with potential applications in the search for new compounds, which has been well summarized by Shields *et al.* [10]. The BVM is the most widely used means of utilizing bond length data for quantitative oxidation states analysis. This model is based on the concept of bond valence sums (BVS), i.e., the sum of valences of individual bonds is equal to the atomic valence (i.e., the formal ionic charge), and has its origins in Pauling's second rule [11].

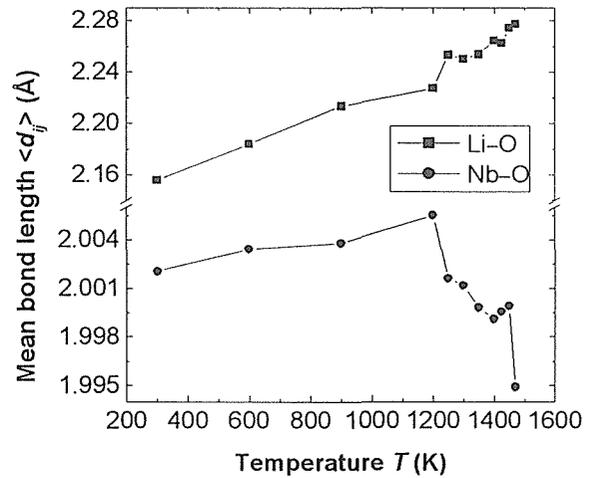


Fig. 3.8 Mean bond length $\langle d_{ij} \rangle$ of constituent chemical bonds in the LiO_6 and NbO_6 octahedra as a function of temperature.

The structural distortion and charge distribution of LiNbO_3 single crystals have been investigated at different temperatures, from the viewpoint of constituent chemical bonds [12]. Chemical bonding behaviors of constituent atoms in LiNbO_3 crystallographic frame are quantitatively described on the basis of crystal structure data obtained at different temperatures [13]. The crystal structure and charge distribution of LiNbO_3 crystal are strongly dependent on temperature; this dependence is given in detail in the current work.

Structural characteristics of LiNbO_3 and its constituent octahedra are described on the basis of temperature-dependent bond length variations, which are derived from corresponding crystallographic data at different temperatures [13]. As shown in Figs. 3.7-9, we can see that structural characteristics of LiNbO_3

crystals may be expressed as a function of temperature. In Fig. 3.8 we can find that the distortion degree of LiO_6 octahedra is much larger than that of NbO_6 octahedra. As shown in Figs. 3.10-12, the oxidation states of all constituent atoms decrease with the increasing temperature, which shows us that all kinds of constituent chemical bonds tend to get weaker, which agrees well with the experimental results [12]. The present work quantitatively expresses various dependences of the structure and charge distribution of LiNbO_3 crystals on temperature, and gives a detailed description of chemical bonding behaviors of constituent ions showing that some related parameters have a linear correlation with temperature, which others have a non-linear correlation.

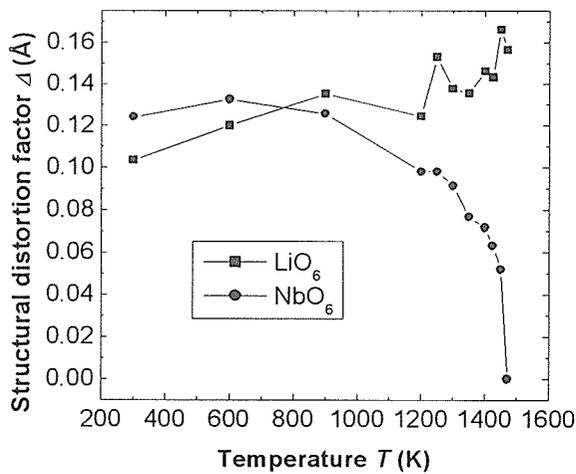


Fig. 3.9 Variations of the structural distortion factor Δ of constituent LiO_6 and NbO_6 octahedra as a function of temperature. Δ may be simply defined as $\Delta = \langle |d_{ij} - \langle d_{ij} \rangle| \rangle$, where d_{ij} is the bond length of two bonded ions i and j .

3.5 Conclusion

Chemical bond and related parameters of constituent atoms of LiNbO_3 crystals are found to be useful in quantitatively characterizing the opto-electric properties of the crystal. Opto-electric properties of LiNbO_3 crystals are strongly dependent on the crystal composition and temperature, which provide us some new ideas in realizing the defect control of LiNbO_3 .

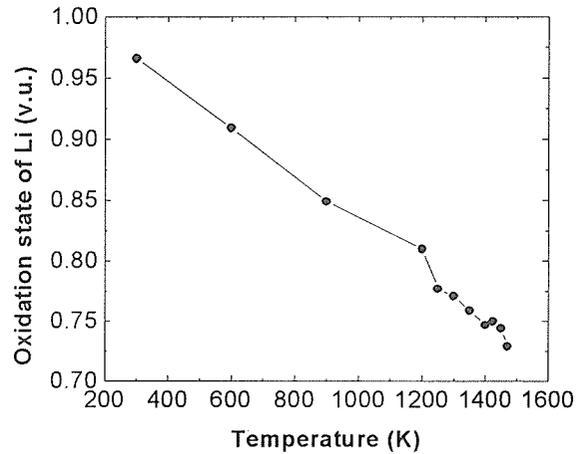


Fig. 3.10 Oxidation state of Li atoms in LiNbO_3 crystal at different temperatures, estimated by the BVS method.

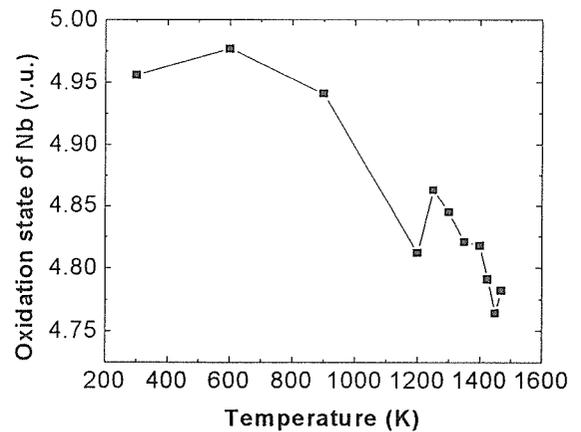


Fig. 3.11 Oxidation state of Nb atoms in LiNbO_3 crystal at different temperatures, estimated by the BVS method.

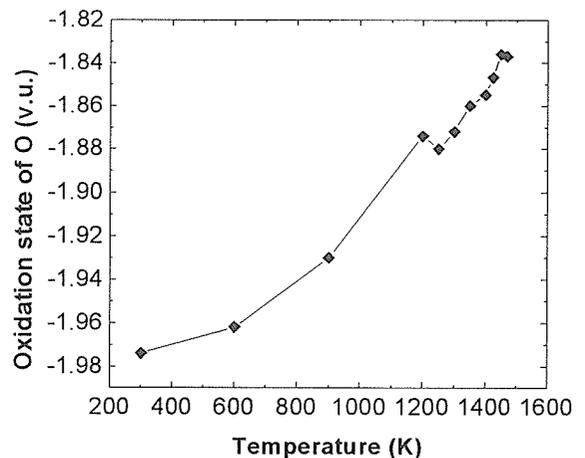


Fig. 3.12 Oxidation state of O atoms in LiNbO_3 crystal at different temperatures, estimated by the BVS method.

crystals. The origin of the defect control is to remove those Nb⁵⁺ ions occupying at Li⁺ sites, our work clearly shows that the Li⁺ site is an important sublattice in the LiNbO₃ crystallographic frame. The destination of the defect control is to improve some practical parameters, the present study shows that the opto-electric properties may be effectively modified by temperature. With increasing temperature, Li⁺ sites are pushed down along the *c*-axis, which can also be realized by the defect control, i.e., changing the composition from the congruent to stoichiometric.

References

- 1) D. Xue and S. Zhang, *Physica B* 262, 78 (1999).
- 2) H. Boysen and F. Altorfer, *Acta Crystallogr. B* 50, 405 (1994).
- 3) D. Xue, N. Iyi, and K. Kitamura, *J. Appl. Phys.* 92, 4638 (2002).
- 4) D. Xue and S. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 7515 (1997).
- 5) R. D. Shannon, *J. Appl. Phys.* 73, 348 (1993).
- 6) N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, and S. Kimura. *J. Solid State Chem.* 101, 340 (1992).
- 7) D. Xue and K. Kitamura, *Solid State Commun.* 122, 537 (2002).
- 8) M. N. Palatnikov, N. V. Sidorov, V. I. Skiba, D. V. Makarov, I. V. Biryukova, Yu. A. Serebryakov, O. E. Kravchenko, Yu. I. Balabanov, and V. T. Kalinnikov, *Inorg. Mater.* 36, 489 (2000).
- 9) I. D. Brown and D. Altermatt: *Acta Crystallogr. B* 41, 244 (1985).
- 10) G. P. Shields, P. R. Raithby, F. H. Allen and W. D. S. Motherwell: *Acta Crystallogr. B* 56, 455 (2000).
- 11) L. Pauling: *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1010 (1929).
- 12) D. Xue, N. Iyi, and K. Kitamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 7029 (2002).
- 13) H. Lehnert, H. Boysen, F. Frey, A. Hewat and P. Radaelli: *Z. Kristallogr.* 212, 712 (1997).

第4章 定比 LiNbO₃ および LiTaO₃ 結晶における屈折率測定

4.1 定比 LiNbO₃ および MgO 添加定比 LiNbO₃ 結晶における屈折率測定

4.1.1 はじめに

LiNbO₃ (LN) 結晶は様々なデバイス：表面弾性波デバイス、音響光学デバイス、光変調デバイス、波長変換デバイス等に広く利用可能な強誘電体結晶である。波長変換デバイスの中でも特に、周期分極反転構造を有した LN (Periodically-Poled LN: PPLN) 結晶は、設計性に優れた擬似位相整合 (Quasi-Phase-match: QPM) による波長変換デバイスとして、リモート・センシング、インフォメーション・プロセッシング、光通信システム等の幅広い分野での利用が検討されている。

さらに近年、LN 結晶を用いて、分極反転技術、エッチング技術により、マイクロさらにナノ・サイズのドメイン構造を作製し、このドメイン構造を利用した新規の光集積デバイスあるいは MEMS (Micro-Electro Mechanical System) デバイス等が提案されている¹⁻³⁾。

従来、商業的に入手可能な LN 結晶は、コングルエント組成 (Li:Nb=48.5:51.5) の融液からチョクラスキー法によって育成された結晶である⁴⁾。コングルエント組成の融液から育成された結晶の組成は Li:Nb=48.5:51.5 であり、定比組成 (Li:Nb=50:50) からずれていることが良く知られている。このコングルエント組成の融液から育成された LN (CLN) 結晶は、レーザー光を入射した時、光損傷⁵⁾と呼ばれる屈折率変化が見られ、ほとんどの光デバイスにおいて大きな問題となっている (例外として、ホログラム・ストレージ機能を利用したデバイスでは、この光損傷の現象を積極的に利用している)。この光損傷を抑制するためには、100℃程度の結晶加熱を行って用いる必要があるが、この結晶加熱を行っての動作は光学系の安定上好ましくない。また、光損傷を抑制するためには、MgO を 5mol% 以上添加することが有効であることも知られて

おり⁵⁾、現在、光損傷を嫌う光デバイスにおいては、MgO を添加した CLN (MgCLN) 結晶の利用も進んでいる。

近年、定比組成に近い LN (SLN) 結晶が育成されるようになり、CLN 結晶に比べ、電気光学定数、非線形光学定数が大きいこと^{6, 7)}、また反対に、分極反転電圧が 1/5 程度に低下すること⁸⁾等の優れた種々の特性が明らかにされた。SLN 結晶のこれらの優れた特性が知られるようになり、SLN 結晶を用いたデバイスの開発、研究が開始された。しかしながら、SLN 結晶に関しては、光デバイスの設計において必要不可欠な屈折率の情報が不明であった。したがって、本報告において、SLN 結晶および MgO を添加した SLN 結晶 (MgSLN) の屈折率分散を調べ、さらにセルマイヤー方程式を導出した。また、光デバイス応用における最も重要な情報の一つである耐光損傷性についても調べた。

4.1.2 実験

SLN、MgSLN 結晶は通常のトップシード溶液引上げ法 (以下略：トップシード法)⁹⁾および原料連続自動供給式二重坩堝引上げ法 (以下略：二重坩堝法)¹⁰⁾により育成した。トップシード法を用いた育成においては、溶液中の Li/Nb を Li/Nb=1.0 とし、フラックスとして 10 mol% K₂O を使用した。二重坩堝法を用いた育成では、溶液中の Li/Nb 比を Li/Nb=1.38 の Li-rich な溶液組成とした。育成した MgSLN 結晶の Mg 濃度は誘導結合プラズマ分光分析 (ICP-AES) により決定した。

耐光損傷性の測定においては、X 板または Y 板を切り出し、表面を光学研磨した試料を用い、波長 532 nm での耐光損傷性について調べた。光損傷閾値としては、結晶にレーザー光を入射し、結晶を透過した光が光損傷によるビーム形の変形が観察された時、このレーザー強度を光損傷閾値と定義した。波長 532 nm の入射用グリーンレーザー光は、LiB₃O₅ 結晶にダイオード励起の

Nd:YVO₄ レーザーを入射し、発生する 2 倍波である。このレーザービームを集光レンズにより、約 10 μm (計算上) のビーム径まで絞り、結晶に入射した。

常光および異常光の屈折率 (n_o , n_e) はプリズム・カプラー法¹⁾により室温にて測定した。屈折率の測定においては、試料厚約 1 mm の Z 板を切り出し、表面を光学研磨した試料を用いた。測定波長は 440-1050 nm の範囲で測定を行い、波長 633nm の光源は He-Ne レーザーを用い、その他の光源は、Xe ランプ光から波長選択フィルターにより特定の波長光のみを取り出し、光源とした。

4.1.3 結果と考察

はじめに、SLN 結晶における光損傷閾値と MgO 濃度の関係を Fig. 4.1 に示す。この図中の SLN(K) は K₂O フラックスを用いてトップシード法により育成した SLN 結晶を表し、SLN(L)は二重坩堝法により育成した SLN 結晶を表す。比較のため CLN 結晶および MgCLN 結晶のデータも記載した。この図より無添加の SLN 結晶と CLN 結晶を比べた場合、耐光損傷性は SLN 結晶の方が低い分かる。しかし、MgO を添加した場合、MgSLN 結晶における光損傷を抑制するために必要な

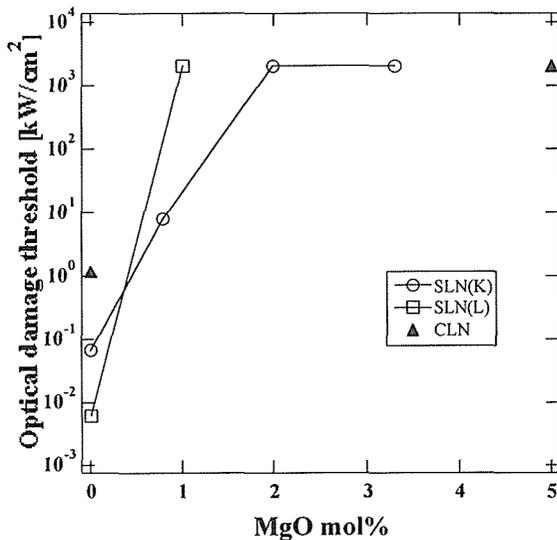


Fig. 4.1 Optical damage threshold as a function of the MgO concentration in SLN crystals. SLN(K) and SLN(L) represent the data for MgO-doped SLN crystals grown by TSSG and DCCZ methods, respectively; CLN represents the data for MgO-doped CLN crystals grown by the CZ method

MgO 濃度は、MgCLN 結晶に比べて、少量でよいことが分かる。二重坩堝法によって育成した MgO 濃度 1mol% の MgSLN 結晶は、最大入射強度 2 MW/cm² においても光損傷は観察されなかった。このことから、MgSLN 結晶は、MgCLN 結晶に比べて光損傷を抑制するための MgO 濃度が 1/5 程度で十分であることが判明した。結晶育成においては、MgO 濃度が増加するにつれて、高品質の結晶を育成することが困難となる。したがって、結晶育成の観点から、少量の MgO 添加によって、十分耐光損傷性が改善されることは、大きな利点である。

実際にデバイス作製を行う場合、事前に非破壊にて耐光損傷性についての情報を知ることは、実用上非常に重要なことである。その耐光損傷性について、非破壊にて容易に調べることが可能な方法として、MgCLN 結晶においては、OH-の伸縮振動による赤外吸収のピーク位置を調べることによって、判定可能であることが報告されている⁵⁾。すなわち、OH-赤外吸収のピーク位置が 2.87 μm の場合、耐光損傷性が低く、ピーク位置が 2.83 μm の場合、耐光損傷性に優れていることが知られている。そこで、MgSLN 結晶において、この OH-赤外吸収のピーク位置について調べた。

SLN 結晶における OH-赤外吸収のピーク位置と MgO 濃度の関係を Fig. 4.2 に示す。ここでも

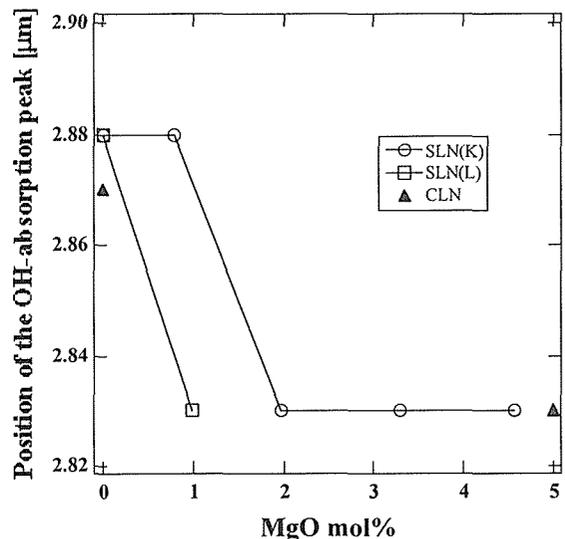
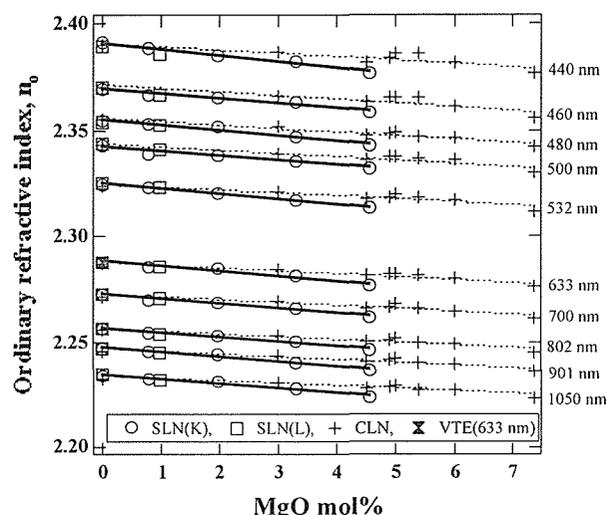


Fig. 4.2 Position of the OH-stretching absorption peak as a function of the MgO concentration in SLN crystals.

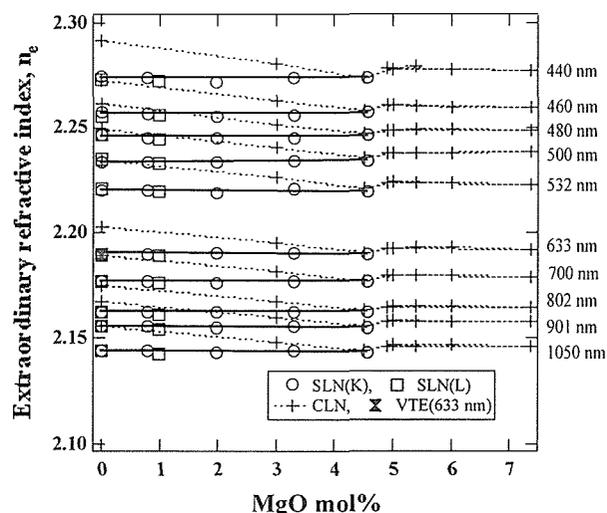
比較のために CLN 結晶および MgCLN 結晶のデータも記載した。この図より MgSLN 結晶においても、MgO 濃度が増加するにつれ OH-赤外吸収のピーク位置が短波長側へシフトしていることが分かる。また、この図と Fig. 4.1 とを比較することにより、OH-赤外吸収のピーク位置が短波長側へシフトしている SLN 結晶は、耐光損傷性に優れていることが分かる。この結果、OH-赤外吸収のピーク位置を調べることによる耐光損傷性についての判定方法は、MgCLN 結晶同様、MgSLN 結晶においても有効であることが明らかになった。

Fig. 4.3(a), (b)に CLN 結晶、SLN 結晶における常光および異常光の屈折率 (n_o , n_e) と MgO 濃度の関係を示す。まず、この二つの図より、SLN 結晶においては、耐光損傷性は育成方法に依存していたが、屈折率に関しては育成方法には依存しないことが分かる。Fig. 4.3(a)より、常光の屈折率 (n_o) に関しては、SLN 結晶、CLN 結晶ともに、MgO 量の増加とともに屈折率は減少しており、また、屈折率における MgSLN 結晶と MgCLN 結晶の差は小さいことが分かる。一方、Fig. 4.3(b)より、異常光の屈折率 (n_e) においては、SLN 結晶と CLN 結晶とは大きな違いがあることが分かる。すなわち、CLN 結晶の場合、異常光の屈折率 (n_e) は、MgO 濃度約 5mol%までは、MgO 濃度の増加とともに減少するが、その後、MgO 濃度 5mol%以上の範囲においては、MgO 濃度に依存せず、ほぼ一定であることが分かる。一方、SLN 結晶の場合、異常光の屈折率 (n_e) は MgO 濃度に依存せず、ほぼ一定であることが分かる。このことはデバイス設計を行う上で、許容範囲が広く実用的な特性である。すなわち、多少 MgSLN 結晶中の MgO 濃度が異なっても屈折率においては変化がないため、設計の変更を必要がないためである。また、1mol%MgSLN 結晶の屈折率は 5mol%MgCLN 結晶の屈折率とほぼ同じであることから、5mol%MgCLN 結晶を用いたデバイスから、設計変更なしに、1mol%MgSLN 結晶へシフトすることが可能である。

無添加 LN 結晶の屈折率に関しては、常光の屈



(a)



(b)

Fig. 4.3 Dependence of refractive indices of MgO-doped SLN and MgO-doped CLN crystals on the MgO concentration for different wavelengths at room temperature: (a) ordinary refractive index (n_o). (b) extraordinary refractive index (n_e). VTE (633 nm) represents the data measured at a wavelength of 633 nm for SLN crystal prepared by the VTE method.¹²⁾

折率 (n_o) は LN 結晶中の Li 量に依存しないが、異常光の屈折率 (n_e) は Li 量に依存することが知られている¹³⁾。すなわち、常光の屈折率 (n_o) は不定比欠陥量に依存しないが、異常光の屈折率 (n_e) は不定比欠陥量に依存すると考えられる。このことと今回の結果から、MgLN 結晶の屈折

率に関しては、常光の屈折率 (n_o) は不定比欠陥量よりも MgO 濃度の影響の方が大きく、一方、異常光の屈折率 (n_e) は MgO 濃度よりも不定比欠陥量の影響が大きいと考えられる。

光デバイス、例えば擬似位相整合デバイスを設計するためには、屈折率分散の情報が必要不可欠である。そこで最後に、測定した屈折率のデータから MgSLN 結晶のセルマイヤー方程式を導出した。今回用いたセルマイヤー方程式は

$$n^2 = A + B/(\lambda^2 - C) - D\lambda^2$$

である。ここで n は屈折率、 λ は波長で単位は μm 、 A 、 B 、 C 、 D は定数である。これらの定数をパラメーター・フィッティングにより決定した。決定した定数を Table 4.1 に示す。この結果は、デバイス設計に役立つことが期待される。

Table 4.1 Constants A , B , C and D of Sellmeier's equations ($n^2 = A - \{B/(C - \lambda^2)\} - D\lambda^2$) for MgO-doped (0 - 4.6 mol%) SLN crystals, derived from the measured refractive indices by curve fitting.

	A	B	C	D
n_o				
SLN(K)	4.9401	0.10814	0.055109	0.046797
SLN(L)	4.9135	0.11836	0.045328	0.027871
Mg0.78SLN(K)	4.9307	0.10787	0.054736	0.043303
Mg0.99SLN(L)	4.9069	0.11552	0.046563	0.033963
Mg1.98SLN(K)	4.9067	0.11554	0.046574	0.033764
Mg3.3SLN(K)	4.9150	0.10747	0.053838	0.049056
Mg4.5SLN(K)	4.8676	0.11712	0.044846	0.027157
n_e				
SLN(K)	4.5562	0.088992	0.051018	0.038441
SLN(L)	4.5214	0.10298	0.03453	0.016218
Mg0.78SLN(K)	4.5563	0.089272	0.049674	0.038631
Mg1.0SLN(L)	4.5409	0.09338	0.045138	0.032163
Mg1.98SLN(K)	4.5491	0.092552	0.044366	0.036329
Mg3.3SLN(K)	4.5524	0.09153	0.046705	0.037500
Mg4.5SLN(K)	4.5429	0.093399	0.046272	0.030588

4.1.4 まとめ

MgSLN 結晶における波長 632 nm での耐光損傷性について調べた。また、波長範囲 440-1050 nm において MgSLN 結晶の屈折率を測定し、さらにセルマイヤー方程式を導出した。その結果、CLN 結晶の場合、光損傷を抑制するための MgO 濃度は 5 mol%以上必要であるが、SLN 結晶の場合は光損傷を抑制するための MgO 濃度は 1 mol%と

少なくてもよく、MgO 1 mol%を添加した SLN 結晶は、最大レーザー入射強度 2 MW/cm²においても光損傷は観察されなかった。MgSLN 結晶の屈折率については、常光の屈折率 (n_o) は、MgCLN 結晶同様、MgO 濃度の増加とともに減少したが、異常光の屈折率 (n_e) は、ほとんど MgO 濃度に依存しないことが明らかになった。この MgO 濃度に依存しないことは、異常光の屈折率 (n_e) を利用するデバイス設計において、許容範囲が広く実用上利点となると考えられる。

4.2 定比 LiTaO₃ および MgO ドープ定比 LiTaO₃ 結晶における屈折率測定

4.2.1 はじめに

LiTaO₃ (LT) 結晶も LiNbO₃ (LN) 結晶同様、様々のデバイス：表面弾性波デバイス、音響光学デバイス、光変調デバイス、波長変換デバイス等の光集積デバイスに広く利用可能な強誘電体材料である。しかし、LT 結晶は LN 結晶に比べ、大型で高品質の結晶の入手が困難であったこと、LN 結晶とは異なりバルクでの位相整合がとれないこと、耐光損傷性についての情報が少なかったこと、非線形光学定数が LN 結晶に比べ小さいこと等の理由により、波長変換等の光デバイスに関する研究が LN 結晶に比べて遅れていた。しかし、LT 結晶は LN 結晶よりも短い波長まで透過することから、LN 結晶では発生が不可能な、より短い波長の発生も可能であり、LN 結晶とは異なる用途も考えられる。

近年、定比組成に近い LN (SLN) 結晶同様、定比組成に近い LT (SLT) 結晶が二重坩堝法により育成され、CLT 結晶に比べ、電気光学定数、非線形光学定数が大きいこと⁹⁾が分かったが、SLN 結晶に比べると、その増加率は小さい。しかし、分極反転電圧に関しては、CLN 結晶の 1/10 以下にまで劇的に低下すること¹⁴⁾が明らかになり、にわかに注目されるようになった。この分極反転電圧の劇的な低下により、二つの新たな可能性が開かれた。第一は、この分極反転電圧の低下により、より試料厚が厚い結晶の分極反

転が可能になる。分極反転デバイスの厚さが厚くなると、よりビーム径の大きなレーザー光を入射することができるため、より高出力用途での擬似位相整合を用いた波長変換デバイスへの道が開ける。第二は、この分極反転電圧の低下により、走査プローブ顕微鏡による分極反転が可能となり、今までのフォトリソグラフ技術では実現できなかったナノ・サイズのドメイン構造の作製が可能となる。この技術により、新たなデバイスの提案が期待される。この走査プローブ顕微鏡によるナノ・ドメイン・エンジニアリングについては第6章に詳細な報告がされている。

擬似位相整合を用いた波長変換デバイスを作製するためには、擬似位相整合するための周期分極反転構造が必要である。この周期を決定するためには屈折率の情報が必要不可欠である。よって、本報告では、SLT 結晶および MgO を添加した SLT (MgSLT) 結晶の屈折率分散を測定し、さらにセルマイヤー方程式を導出した。

4.2.2 実験

SLT 結晶および MgSLT 結晶は、原料連続自動供給式二重坩堝引上げ法 (二重坩堝法) により、Li-rich な液相組成 (Li/Ta=60/40) から育成した¹⁵⁾。育成後の SLT 結晶および MgSLT 結晶は、CLT 結晶同様、マルチ・ドメイン構造であった。そこで、キュリー温度以上に結晶を加熱し、電圧を印加しながら徐冷する通常のフィールド・クール法によりシングル・ドメイン構造とした。

常光および異常光の屈折率 (n_o , n_e) は、プリズム・カプラー法¹¹⁾により室温にて測定した。屈折率の測定においては、試料厚約 1 mm の Z 板を切り出し、表面を光学研磨した試料を用いた。測定波長は 440-1050 nm の範囲で測定を行い、波長 633nm の光源は He-Ne レーザーを用い、それ以外の光源は、Xe ランプ光から波長選択フィルターにより、特定の波長光を取り出し、それぞれの光源とした。

一般的な化学分析法により、LT 結晶中の Li/Ta 比を精密に決定することは困難である。そこで今回は、Li/Ta 比が既知である焼結体を作製し、

その焼結体のキュリー温度と育成した SLT 結晶のキュリー温度とを比較することにより、育成した SLT 結晶の Li/Ta 比を見積もった。キュリー温度は示差走査熱分析 (DSC) 装置を用いて決定した。通常の焼結法では、焼結中に Li₂O が抜けやすく、仕込み組成と同じ組成の焼結体を作製することは困難である。そこで今回、焼結中の Li₂O 抜けを抑制するため、CO₂ を取り除く熱処理を 800°C、12 時間行った後、静水圧等方プレス (CIP) 成形を行い、白金容器に封入して 1350°Cにて 12 時間の焼結を行った¹⁶⁾。

4.2.3 結果と考察

Table 4.2 に育成した SLT 結晶、MgSLT 結晶、および、Li/Ta 比が既知である焼結体のキュリー温度を示す。これより、育成した SLT 結晶中の Li 量は、49.9 mol%以上であることが分かる。また、LN 結晶同様^{17, 18)}、MgO を添加することにより、キュリー温度が上昇することが分かる。

Fig. 4.4 に SLT 結晶と CLT 結晶の常光および異常光の屈折率 (n_o , n_e) の波長依存性 (屈折率分散) を示す。まず、常光の屈折率 (n_o) について SLT 結晶と CLT 結晶を比較した場合、ほぼ同じ屈折率であることが分かる。一方、異常光の屈折率 (n_e) については、これまで報告されていた結果と大きく異なっている。すなわち、CLT 結晶に関しては、これまでの報告同様¹⁹⁾、複屈折 ($\Delta n=n_o-n_e$) が正 ($\Delta n>0$) である正の一軸性結晶であることが分かる。一方、SLT 結晶に関しては、複屈折 ($\Delta n=n_o-n_e$) が負 ($\Delta n<0$) である負の一軸性結晶であることを示していることが分かる。これまで LT 結晶の物性として、正の一軸性結晶であると信じられていたが、今回

Table 4.2 Curie temperatures of the undoped and MgO (0.5 and 1-mol%)-doped SLT crystals, CLT crystal and ceramics of known Li/Ta ratio.

Sample	Curie temperature [°C]
SLT	688
MgO 0.5 mol% SLT	694
MgO 1.0 mol% SLT	695
CLT	604
Ceramics (Li/Ta=49.9/50.1)	686
Ceramics (Li/Ta=50/50)	694

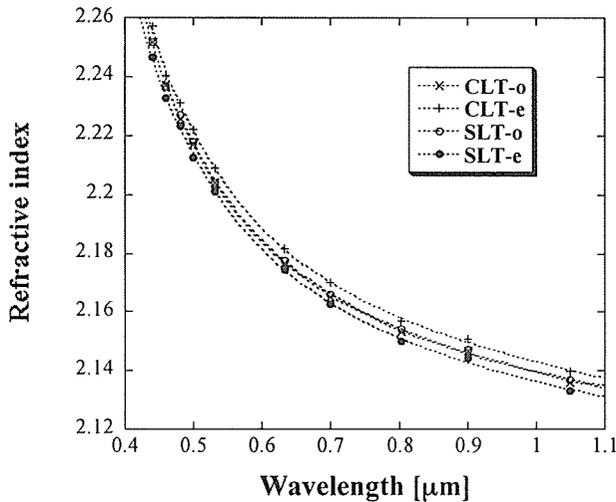


Fig. 4.4 Wavelength dependences of n_o and n_e for the undoped SLT and CLT crystals. SLT represents the data for the SLT crystal grown by the DCCZ method. CLN represents the data for the CLN crystal grown by the conventional CZ method. The dashed curves were calculated using the temperature-independent Sellmeir equation ($n^2=A+\{B/(\lambda^2-C)\}-D\lambda^2$).

新たに、定比性に大きく依存することが明らかになった。LT 結晶においても、LN 結晶同様¹³⁾、常光の屈折率 (n_o) は不定比欠陥量に依存しないが、異常光の屈折率 (n_e) は不定比欠陥量に大いに依存しており、複屈折 (Δn) が正から負まで変化することが分かった。この結果から、複屈折 (Δn) が $\Delta n=0$ である LT 結晶の存在が示唆される。

光デバイス、例えば擬位相整合デバイスを設計するためには、屈折率分散の情報が必要不可欠である。そこで、測定した屈折率データから SLT 結晶のセルマイヤー方程式を導出した。今回用いたセルマイヤー方程式は

$$n^2=A+B/(\lambda^2-C)-D\lambda^2$$

である。ここで n は屈折率、 λ は波長で単位は μm 、 A 、 B 、 C 、 D は定数である。この定数をパラメーター・フィッティングすることにより決定した。決定した定数を Table 4.3 に示す。この結果は、デバイス設計に役立つことが期待される。

SLN 結晶は、耐光損傷性において CLN 結晶よりも低いことが報告されている。しかし、近年、SLT 結晶においては、MgO を添加しなくても、耐光損傷性に優れているが、MgO を添加することによって確実に光損傷を抑制することができ

Table 4.3 Constants A , B , C and D in the temperature-independent Sellmeier equation ($n^2=A+\{B/(\lambda^2-C)\}-D\lambda^2$) for undoped SLT crystal, derived from the measured refractive indices by curve fitting.

	A	B	C	D
n_o	4.5281	0.079841	0.047857	0.032690
n_e	4.5096	0.082712	0.041306	0.031587

ることが報告された²⁰⁾。したがって、ここで、MgO の屈折率に及ぼす影響を調べるために、MgSLT 結晶の屈折率について調べた。MgSLT 結晶における常光および異常光の屈折率 (n_o , n_e) と MgO 量の関係を Fig. 4.5(a), (b)にそれぞれ示す。これらの図より、この MgO 濃度の範囲においては、MgSLT 結晶の屈折率は、MgO が添加されて

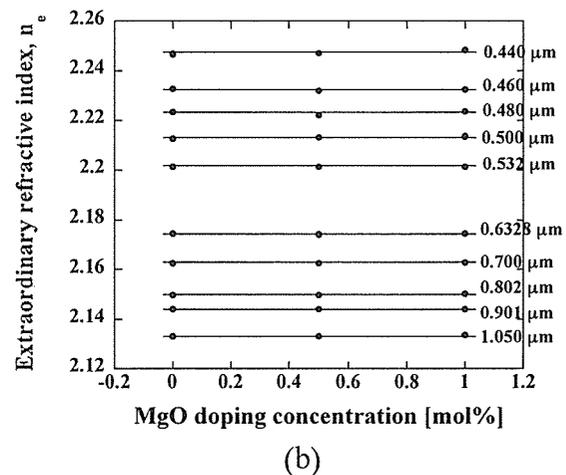
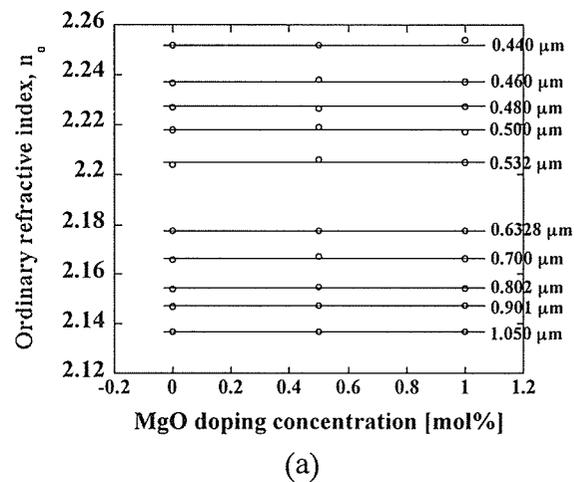


Fig. 4.5 Dependences of refractive indices of MgO-doped SLT crystals on MgO doping concentration for different wavelengths at room temperature. (a) Ordinary refractive index (n_o). (b) Extraordinary refractive index (n_e).

も常光および異常光の屈折率 (n_o , n_e) とともに、変化しないことが分かる。このことは光デバイス設計を行う上で、SLT 結晶または MgSLT 結晶のどちらの結晶を用いてもデバイス設計の変更する必要がないため、実用上の利点であると思われる。

4.2.4 まとめ

二重増埒法により SLT 結晶および MgSLT 結晶を育成し、これらの結晶の室温での屈折率を 440-1050 nm の波長範囲において、プリズム・カップラー法により測定し、さらにセルマイヤー方程式を導出した。その結果、常光の屈折率 (n_o) について SLT 結晶と CLT 結晶を比較した場合、ほぼ同じ屈折率であることが分かった。一方、異常光の屈折率 (n_e) については、これまで報告されていた結果と大きく異なっていることが明らかになった。CLT 結晶に関しては、これまでの報告同様、複屈折 ($\Delta n = n_o - n_e$) が正 ($\Delta n > 0$) である正の一軸性結晶であることが確認されたが、SLT 結晶に関しては、複屈折 ($\Delta n = n_o - n_e$) が負 ($\Delta n < 0$) である負の一軸性結晶であることが今回、明らかになった。これまで LT 結晶の物性として、正の一軸性結晶であると信じられていたが、今回新たに、定比性に大きく依存することが明らかになった。LT 結晶においても、LN 結晶同様、常光の屈折率 (n_o) は不定比欠陥量に依存しないが、異常光の屈折率 (n_e) は不定比欠陥量に大いに依存しており、複屈折 (Δn) が正から負まで変化することが分かった。この結果から、複屈折 (Δn) が $\Delta n = 0$ である LT 結晶の存在が示唆される。また、今回測定した MgO 1 mol% までの濃度範囲においては、MgSLT 結晶の屈折率は SLT 結晶と変わらないことが分かった。このことは光デバイス設計を行う上で、SLT 結晶または MgSLT 結晶のどちらの結晶を用いてもデバイス設計の変更する必要がないため、実用上、大変優れていると思われる。

参考文献

1) M. Yamada, M. Saitoh and H. Ooki, Appl. Phys. Lett., **69**,

- 3659 (1996).
- 2) R. W. Eason, I. E. Barry, G. W. Ross, P. G. R. Smith and C. B. E. Gawith, Proc. SPIE, **4075**, 124 (2000).
- 3) I. E. Barry, A. J. Boyland, P. T. Brown, S. Mailis and P. G. R. Smith, Proc. SPIE, **4397**, 261 (2000).
- 4) P. F. Bordui, R. G. Norwood, C. D. Bird and G. D. Calvert, J. Cryst. Growth, **113**, 61 (1991).
- 5) D. A. Bryan, R. Gerson and H. E. Tomaschke, Appl. Phys. Lett., **44**, 847 (1984).
- 6) T. Fujiwara, M. Takahashi, M. Ohama, A. J. Ikushima, Y. Furukawa and K. Kitamura, Electron. Lett., **35**, 499 (1999).
- 7) T. Fujiwara, A. J. Ikushima, Y. Furukawa and K. Kitamura, Tech. Dig. Meet. New Aspects of Nonlinear Optical Materials and Devices, Okazaki, 1999, paper 2.
- 8) V. Gopalan, T. E. Mitchell, Y. Furukawa and K. Kitamura, Appl. Phys. Lett., **72**, 1981 (1998).
- 9) K. Niwa, Y. Furukawa, S. Takekawa and K. Kitamura, J. Cryst. Growth, **208**, 493 (2000).
- 10) K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura and T. Hayashi, J. Cryst. Growth, **116**, 327 (1992).
- 11) P. K. Tien, R. Ulrich and R. J. Martin, Appl. Phys. Lett., **14**, 291 (1969).
- 12) D. H. Junt, M. M. Fejer and R. L. Byer, IEEE J. Quantum Electron., **26**, 135 (1990).
- 13) U. Schlarb and K. Betzler, Phys. Rev. B, **50**, 751 (1994).
- 14) K. Kitamura, Y. Furukawa, K. Niwa, V. Gopalan and T. E. Mitchell, Appl. Phys. Lett., **73**, 3073 (1998).
- 15) Y. Furukawa, K. Kitamura, E. Suzuki and K. Niwa, J. Cryst. Growth, **116**, 327 (1992).
- 16) M. Nakamura, S. Takekawa, Y. Furukawa and K. Kitamura, J. Cryst. Growth, **245**, 267 (2002).
- 17) J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso and P. M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys., **42**, 1846 (1971).
- 18) Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa, Y. Yajima, N. Iyi, I. Mnushkina, P. Guggenheim and J. M. Martin, J. Cryst. Growth, **211**, 230 (2000).
- 19) W. L. Bond, J. Appl. Phys., **36**, 1674 (1965).
- 20) K. Kitamura, Y. Furukawa, S. Takekawa, T. Hatanaka, H. Ito and V. Gopalan, Ferroelectrics, **257**, 235 (2001).

第5章 定比ニオブ酸リチウムの単結晶育成

5.1 はじめに

ニオブ酸リチウム (LN)、タンタル酸リチウム (LT) は工業的に利用されている強誘電体単結晶の中では最も多量に利用されているものである。一致溶融ニオブ酸リチウム (CLN)、一致溶融タンタル酸リチウム (CLT) は表面弾性波フィルターとしてテレビ、移動体通信装置などに盛んに利用されている。一方、定比ニオブ酸リチウム (SLN) や定比タンタル酸リチウム (SLT) は CLN、CLT 中の構造的な欠陥を十分の一程度に少なくした、低欠陥材料である。例えば SLN は CLN と比較して、電気光学定数は約 20%、非線形光学定数は約 30% 大きい新しい材料である。この優れた特性から、SLN は光学的な用途への利用が見込まれ、多くの研究が進められている。

LN、LT が多量に利用される最大の要因は、この化合物の優れた特性に加えて、高品質結晶が比較的容易に得られることにより、工業製品に必要な製品の均質性が得られやすいことである。CLN は一致溶融であり、比較的高速に (5mm/h) 単結晶の育成が可能である。ところが、SLN の場合、 Li_2O が 58% 含まれる溶液から育成される。そのため、育成速度が遅くなる、成長双晶が入りやすいなどの育成上の問題が存在する。これらの育成上の問題を解決することは、SLN の光学的利用を進めるためには不可欠である。

本章では上述のことを念頭に置き、SLN 単結晶の育成のルーチン化を図るため高精度のロードセル及びそれを用いた自動直径制御 (Automatic Diameter Control、以下 ADC と略記) システムを開発した。以後、このシステムを用いて単結晶育成を行っている。

5.2 高精度 ADC システムの試作

5.2.1 高精度 ADC システムの必要性

フローティングゾーン法やステパノフ法のように、結晶の直径が自動的に決定される育成法はともかく、坩堝から単結晶を引き上げる時に

は、直径を制御するために自動直径制御システムを使用する。そうすることにより、育成パラメーターさえ適切であれば、

- ・単結晶育成の無人運転が可能になる。
- ・試料の形状が一定になり、育成した結晶からの試料採取率が上がる。
- ・育成した単結晶の品質が安定する。

等の利点がある ADC システムは半導体単結晶育成の現場で導入・改良されて酸化物単結晶の育成にも適用されるようになった。従来、チョクラルスキー (CZ) 法では CLN などの一致溶融する化合物の単結晶育成に利用されてきた。ところが、SLN は分解溶融組成の化合物であり、SLN を晶出する溶液の組成と結晶の組成は異なる。従って、SLN の単結晶育成には Top Seeded Solution Growth method (以下 TSSG 法と略記) を適用することになる。この場合、SLN の育成速度は、CLN の一般的な育成速度、5mm/h、と比較して 1 桁程度遅くなる。そのうえ、結晶の特性を改善するために種々の元素を添加すると育成速度は更に遅くなる。従って、育成は長時間に及び ADC システムは不可欠であるので、高精度 ADC システムを試作する。

5.2.2 高精度 ADC システム仕様の設定

実験室規模の育成実験で使用されるルツボは直径 5cm、高さ 5cm 程度が一般的であるが、本研究では直径 8cm、高さ 8cm と約 4 倍の体積のルツボを使用しており、育成最初と最後の結晶組成のずれが少なくなるようにしている。直径 8cm のルツボからは直径 4cm 程度の結晶が育成できる。一般に結晶はネック、ショルダー、ボディ、テイルの 4 つの部分からなるので、それぞれの部分について育成速度、重量などについて計算する。育成する結晶のネックの直径は 0.3cm、ボディの直径は 4cm、SLN のネッキング時の育成速度を 0.1cm/h、また、ボディのそれは 0.01 ~ 0.05cm/h 程度とする。これらの値を基に、必要とする ADC システムに必要な仕様を考察する。

Table 5.1. The weight of each part in a crystal.

		Neck	Shoulder	Body	Tail
Pulling rate[cm/h]		0.1~0.2	0.01~0.05	0.01~0.05	0.1~0.2
Diameter[cm]		0.3	0.3~4	4	4~2
Length[cm]		0.5	2	6.5	1
Weight increasing rate [g/h]	SLN	0.032~0.064	0.003~2.83	0.565~2.83	1.41~11.3
	CLN	0.16	0.16~28.3	28.3	7.07~28.3
Weight of each part [g]		0.159	37.683	367.566	32.986

結晶の各部に対応する育成速度、結晶直径などの計算ベースになるパラメーターを表に示す。SLN、CLN の比重は 4.5g/cm^3 として計算している。育成結晶の重量は約 440g になる。単位時間当たりの育成重量は、0.032~11.31g/h の間で変化する。尚、計算の時、ショルダー部の頂角は 90 度とした。

重量データから結晶半径を計算し、その値に応じて電気炉に制御出力をフィードバックする周期を 300sec とする。SLN のように高温溶液から育成する系は CLN のように同じ組成のメルトから育成する系に比べて遅く、300sec でも十分に制御できることが従来装置の制御結果から分かっている。従って、育成結晶の重量増加速度は 1 周期の間に $0.003\sim 0.943\text{g}/300\text{sec}$ となる。従来、ネック部の育成に ADC システムを利用することはできなかったが、それを実現するためには、0.003g 以上の感度を持つロードセルが必要である。

従来、ADC システムで使用されている重量センサーは、殆どの場合にはセンサーの歪みを検知し、それを電気信号に変換するストレインゲージ式のロードセルが使用されており、小型のものでフルスケールが 1~3kg、感度がその 10000 分の 1 程度であるから、検知できる最低重量は 0.1g 程度であり、感度不足により、本目的には使用できない。一方、電子天秤を使用して結晶重量を測定することも一部では行われている。電子天秤は 1kg 程度のフルスケールで、0.001 g (1,000,000 分の 1) の感度を持つものが市販されているので、それを使用する。天秤は、上皿式のものを使用する。天秤の多くのは通信用に RS-232C インターフェイスを装備している

ので、制御用コンピュータとの通信は RS-232C を使用することにする。また、重量の表示はコンピュータ以外に表示装置を用意して、常に表示する。

従来、結晶重量を測定する場合、結晶重量を直接測定する方式と、溶液入りのルツボの重量を測定して、それから育成した結晶重量を計算する方式が用いられている。前者は結晶回転に伴うノイズが入りやすいが、フルスケールの小さい天秤を使用することができる。後者では回転ノイズは入らないが、溶液、ルツボ、ルツボ保持具等も同時に計量しなければならず、フルスケールの大きく、感度の高い天秤が必要になる。我々の育成では、ルツボの重量は 520 g、溶液は約 1200g、ルツボ保持具は約 2kg となり、ルツボ重量測定方式は現実的でない。従って、結晶重量を直接測定する方式を採用する。

SLN 単結晶の育成雰囲気は空気であるので、育成雰囲気を保持できるような気密機構は取り付けない。TSSG 法による SLN 単結晶育成では、結晶の回転は不可欠であるので、回転用モーターを取り付ける。

電子天秤の重量検知部は衝撃に対して非常に敏感であるので、その保護機構を取り付ける。ロードセルを壊す事故は、ロードセルを下から突き上げて敏感な重量検知部を壊す、または、溶液が固化した後で回転、あるいは、引き上げにより過度の負荷を重量検知部に掛けるなどが多い。従って、上記 3 つの原因による過大な負荷に対する備えが必要となる。下からの突き上げと溶液固化時の回転に対する備えは、フォースパーの一部を玉鎖で置き換えることにより行う。直径 5mm の玉鎖が約 40mm で、約 10mm の

突き上げに対処することができる。また、溶液凝固時の回転に対しても、玉鎖が空転することで重量検知部を保護することができる。電子天秤に対する過度の負荷に対しては、コンピュータを用いて、天秤の指示値が一定重量以上になったときに警告を出すことで対応する。

育成軸回転用モーター、回転機構、育成軸は一繋がり装置として作成し、天秤底のフックに取り付けることとする。

モーターとして、小型・軽量で制御の容易な DC モーターを使用する。結晶育成軸の回転数は 1~45rpm と遅く、減速ギヤ付きのモーターを使用して、モーターの回転数を下げなければならない。一般に、減速ギヤのスラスト方向の加重は小さく、育成軸や結晶の重量を支えきれない。従って、その重量を受けるためにスラストベアリングを使用した。こうすることで、10kg 程度の加重には十分耐えられる強度を持つことができた。

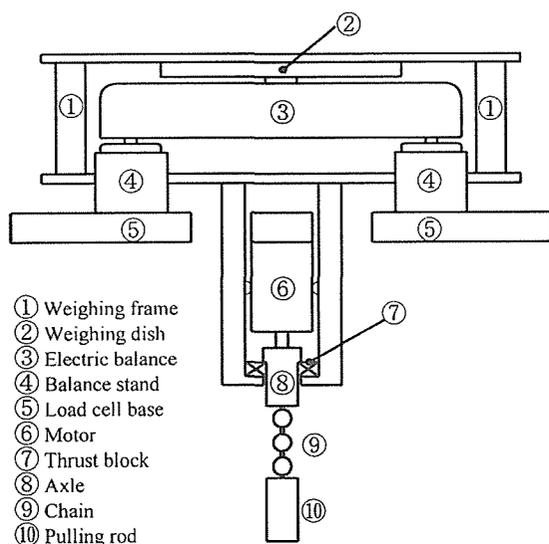


Fig. 5.1. The structure of high precision load cell.

回転機構を含んだフォースパー部を Fig.5.1 に示す。ユニバーサルジョイントでモーターと育成軸を連結する。モーターで育成軸を回転させ、その下の玉鎖は育成軸を鉛直方向に合わせると同時に、育成軸突き上げ、突然の溶液固化時の回転に対する安全機構として働く。玉鎖を使用した安全機構は簡便で、結晶の心出しも容易である特徴を持つが、回転数を上げると回転軸の心ぶれを起し易い欠点も持つ。従って、図に

は描いていないが、結晶の心ぶれを制限するためのリングを引き上げ軸のアルミナ部分に設置している。

5.2.3 結晶外形の設定と制御プログラムのアルゴリズム

結晶の外形を計算するために必要なパラメーターを Table5.2 に示す。また、表中の外形を決定するパラメーターについて Fig.5.2 を用いて

Table5.2. Parameters for determining the shape of SLN crystal.

Parameter	Symbol	Default value
Diameter of the crystal	$D=2r_b$	-
Length of the body	l	-
Gradient of the shoulder	G_s	1
Gradient of the tail	G_t	2
Length from beginning of rod	L	0.5cm
Density of the crystal	ρ_s	4.5g/cm ³
Density of the solution	ρ_L	3.5g/cm ³
Inner radius of the crucible	$2r_c$	7.8cm
Pulling rate	s	0.05cm

説明する。図において、縦軸は結晶半径、横軸は結晶長さである。ADC では結晶直径をパラメーターとして設定する。結晶外形はネック、ショルダー、ボディ、テイルの 4 つの部分から構成される。ショルダーは 2 つの部分からなり、図の $l_0 \sim l_1$ では勾配 G_s (勾配 1~2 程度) の直線に沿って結晶半径を大きくする。 $l_1 \sim l_2$ の部分の長さは L (既定値 0.5cm) である。この範囲では、 l_1 で上記直線と接し、且つ l_2 でボディと接する円に沿って半径を計算する。 $l_1 \sim l_2$ の範囲でこのような半径の設定方法を選択した理由は以下のようなものである。この円形の部分を省くと、結晶外形は 2 本の直線が数十度の角度で

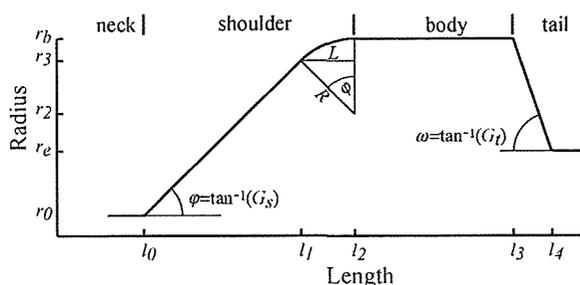


Fig.5.2. The shape of crystal and related parameters.

交わる形で与えられる。すると、シヨルダールとボディーの境界で結晶半径の増加率が急激に変化するために外形のオーバーシュートが生じ易くなり、結晶育成炉の出力が大きく変化し、成長双晶や多結晶化あるいはクラックが生じ易いことが知られている。従って、この部分では半径の増加率を出来るだけ均一に変化させて、結晶育成炉出力の大きな変動を抑える必要がある。シヨルダールの頂角を 2φ 、接する円の半径を R とすると、それぞれ、

$$\varphi = \tan^{-1}(G_s), \quad R = L / \sin\varphi$$

となる。

ボディは半径 r_b と長さ l_b で規定する、そして、テイル部は切り離し時の結晶半径 r_e とボディ半径からそれに至るまでの勾配 G_t (勾配 1~2) で規定する。

また、ADC は動作開始時の結晶半径 r_0 を初値として結晶直径制御を開始する。従って、結晶外形を決めるために必要なパラメーターと直径計算に必要なパラメーターは以下ようになる。

結晶と溶液の界面の部分の形状を Fig.5.3 に示す。結晶の側面は溶液面に対して垂直で、結晶と溶液のインターフェースは平行であると仮定する。また、結晶の半径を r 、メニスカスの高さを h 、メニスカスと垂線の成す角度を θ とする。データ収集・制御の間隔を l [h] とし、その間に結晶が l [mm] 成長したとする。また、結晶育成速度が一定なら、ここに働く力 F は W. Bardsley ら[1]を参考にとると、

$$F = m_0 g + \pi r^2 \rho_s g l + \pi r^2 \rho_L g h + 2\pi r \sigma \cos\theta \quad (1)$$

となる。 $m_0 g$ はこれまでに成長していた結晶の重量、 $\pi r^2 \rho_s g l$ は l 時間に成長した結晶重量による力である。また、 $\pi r^2 \rho_L g h$ は Fig.3.2 の meniscus の部分に対応した力、 $2\pi r \sigma \cos\theta$ は表面張力の垂直

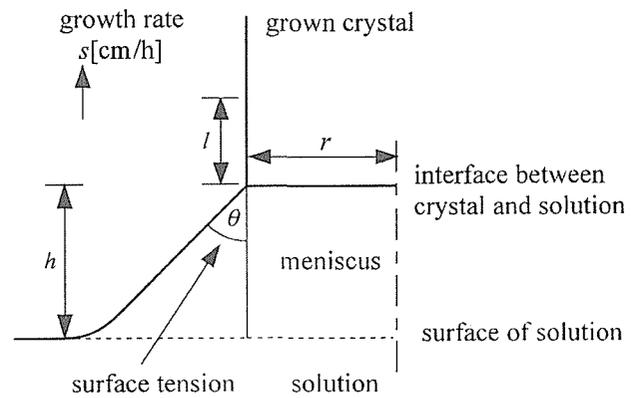


Fig.5.3. Symbols round meniscus.

成分である。これらの力をロードセルで測定することになる。

Tsivinski[2]および Gaule and Pastore[3]によると、メニスカスの厚さ h は

$$h = \sqrt{\beta(1 - \sin\theta) + \left(\frac{\beta \cos\theta}{4r}\right)^2} - \frac{\beta \cos\theta}{4r} \quad (2)$$

と表される。ここで、 $\beta = 2\sigma / \rho_L g$ である。小西[4]

によると、表面張力は溶液組成が $L_2O:Nb_2O_5 = 60:40$ 、1443K (育成温度付近) で 326.6 erg/cm^2 である。また、 θ は測定されていないので、12度と仮定して計算を進める。以上のデータを基にいくつかのパラメーターについて計算した結果を Table5.3 に示す。左の列から、半径 r 、メニスカス高さ h 、表面張力項 $2\pi r \sigma \cos\theta$ 、メニスカス項 $\pi r^2 \rho_L g h$ 、結晶重量増加分 $\pi r^2 \rho_s g l$ である。この表では $l = st$ であり、溶液面低下分は考慮していない。表の範囲では、 h はそれほど大きく変化せず、 r が 1.25 以上では殆ど変化しない。 $2\pi r \sigma \cos\theta$ のロードセル重量への寄与は、 r が小さいところで大きく、直径が大きくなるに従って小さくなる。 $\pi r^2 \rho_L g h$ は r が小さいところでは小

Table5.3. The values of r , h and some of the terms in equation (1).

*) Control interval is 300sec.

***) fraction = $\pi r^2 \rho_s g l / (2\pi r \sigma \cos\theta + \pi r^2 \rho_L g h + \pi r^2 \rho_s g l)$.

r	h	$2\pi r \sigma \cos\theta$	$\pi r^2 \rho_L g h$	$\pi r^2 \rho_s g l$ *)	fraction***)
0.15	0.184	276.4	44.5	1.3	0.004
1.25	0.340	2303.6	5715.0	89.8	0.011
2.50	0.356	4607.2	23932.7	359.2	0.012
3.75	0.361	6920.8	54679.4	808.1	0.013
5.00	0.364	9214.4	97955.2	1436.7	0.013

さいが、 r に従い急激に大きくなり、1.25 以上では最大の因子になる。ところが、結晶重量増加分のロードセルにかかる力への寄与は非常に小さく、半径 0.15cm では 0.4%、5cm でも 1.3%程度である。従って、表面張力項やメニスカス項を考慮して結晶直径を評価しないと計算結果に大きな誤差を含むことが考えられる。半径 0.15、2.50 と 5.00cm の結晶で半径が 0.01cm 変化した場合について計算した結果を表 3.4 に示す。 r は真の半径、 r_1 は表面張力とメニスカス重量を考慮しなかった場合、 r_2 は表面張力を考慮しなかった場合についての計算結果である。

Table 3.4. The effects of surface tension and the weight of meniscus on the radius of crystal.

r	r_1	r_2
0.16	0.70	0.59
2.51	3.67	2.57
5.01	5.68	5.04

表面張力とメニスカス重量を考慮しないと実際の半径と計算値はかなり異なり、最低でも 10%以上の誤差を伴うことになる。ところが、メニスカス重量を考慮すると、結晶のボディ部分での誤差は 3%以下になる。半径の計算に、3種類の力全てを考慮するのは理想であるが、以下の理由により表面張力項は考慮しない式で半径を計算し、ADC システムを構築する。

- 1) 単結晶を育成する多くの系で、表面張力項の計算に必要な σ と θ の測定値がない。
- 2) h は単結晶育成時に実測できる。
- 3) 結晶の直胴部においては十分な精度で半径計算が可能である。

原料供給無しの結晶育成では、結晶の成長

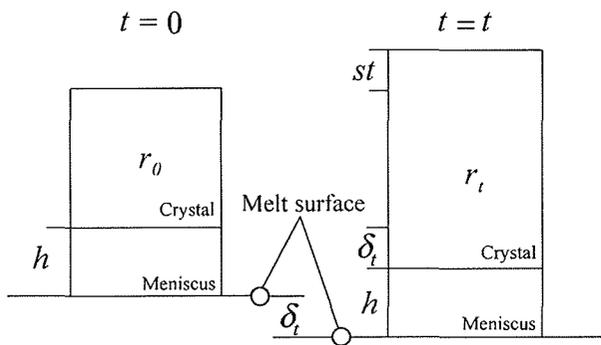


Fig.5.4. Length of the grown crystal at $t=0$ and $t=t$.

に従いそれに対応した量の溶液が消費され液面は徐々に低下し、結晶もその分長くなる。時間 t の間の低下量を δ とすると、結晶はその分長くなる。メニスカスの半径は結晶半径に等しく、この間の結晶成長量を Δw とすると、Fig.5.4 のようになる。

従って、

$$\begin{aligned} \Delta w &= \pi r_c^2 \rho_L \delta \\ \pi r_0^2 h \rho_L + \pi r_c^2 \delta \rho_L &= \pi r^2 h \rho_s + \pi r^2 h \rho_L \\ l &= st + \delta \end{aligned}$$

これを整理すると

$$r = \sqrt{(r_0^2 h + r_c^2 \delta) / (\rho l + h)}$$

ただし、 $\rho = \rho_s / \rho_L$ と置き、 h は r に依らない数とした。実際には 0.3~0.4cm 程度の値にし、後にボディ部分で測定した値を代入する。SLN の育成では $r=2.5\text{cm}$ で、 h は 0.3~0.4cm 程度の値になる。

従来、ロードセル信号の誤差の影響を少なくするために、最小自乗法を適用し結晶外形の勾配計算し、その設定値、プロセス値の差を誤差信号として制御するなどの工夫がされていた[5]。この ADC システムでは、ロードセルの感度が、従来品と比較して 100 倍ほどよいこと、メニスカス重量を考慮することにより結晶ボディでは数%程度の誤差で計算可能であることから、計算が簡単である直径の直接比較を行う。また、制御方法としては、広く工業的に利用されている PID 制御法を採用する。川越[6]によると、速度型の PID 演算式は以下ようになる。

$$\begin{aligned} O_n &= O_{n-1} + \Delta O_n \\ \Delta O_n &= G \left\{ e_n - e_{n-1} + \frac{t}{T_i} e_n + \frac{T_D}{t} (2r_{n-1} - r_n - r_{n-2}) \right\} \\ e_n &= r_{s,n} - r_n \end{aligned}$$

O_n は操作量、 ΔO_n は変化量、 e_n は誤差信号、 t は制御間隔、 $r_{s,n}$ は半径の設定値、 T_i は積分時間で T_D は微分時間である。 O_n を 0.00~100.00 の間で変化させ、結晶育成炉のサイリスタや発振機に入力する。通常使用している電力制御装置の出力精度は 3 桁であり、結晶育成炉の制御用の最小制御値としては大きすぎる。従って、出力時に 3 秒を 3 に時分割して、異なる値を出力し 4

桁の出力を生成している。例えば、56.44%を出力するとき、56.50%を0.3*4秒出力し、56.40%を0.3*6秒出力し、平均値として56.44%を出力している。

このようにして制作した高精度ADCシステムの構成をFig.5.5に示す。電子天秤を使用したHigh precision load cell

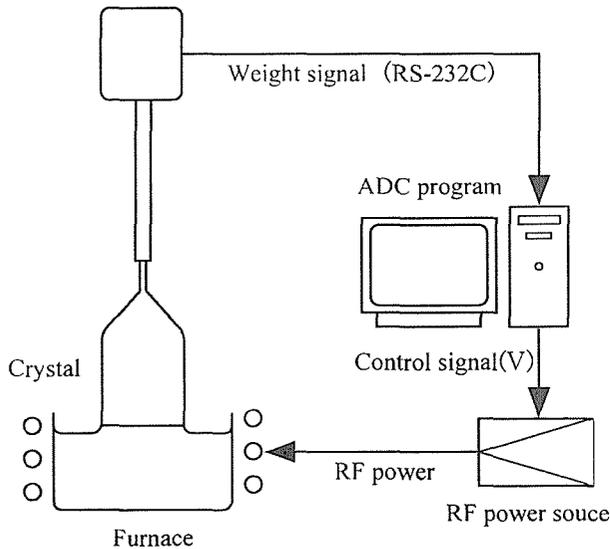


Fig.5.5. The schematic representation of ADC system developed in this study.

高精度ロードセルで結晶重量をコンピュータに取り込む。コンピュータでは、前述した式を用いて直径、直径偏差、電力操作量を計算し、電力制御装置へ出力し、結晶育成炉（高周波または抵抗炉）をコントロールして結晶直径を制御する。

5.2.4 ロードセルの感度

本ロードセルの重量検出部には感度1mgの電子天秤を使用した。実際にどの程度の感度を持つかは不明である。それを評価するために実際に結晶育成炉に実装し、測定を行った。重量を時間に対してプロットしたのがFig.5.6である。モーターにフックを付け、天秤床下フックに吊り下げる構造のロードセルで採取したデータである。図の周期は結晶回転数(48rpm)と同期している。重量の振幅は20~30mg程度である。これは結晶回転に対する溶液からの応力が、モーターフックと天秤下フックの接触部に作用し、重量誤差を生じさせているためである。Fig.5.1のようにモーターと天秤の結合部分を完

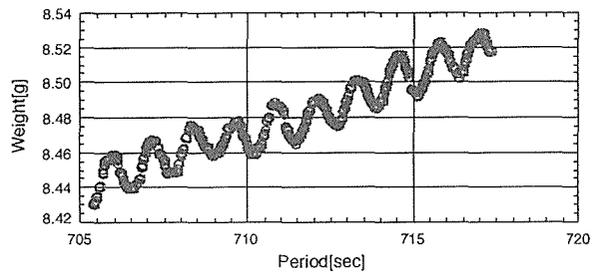


Fig.5.6. The influence of crystal rotation on the crystal weight.

全に固定すると、この振幅は目立たなくなるが、結晶の中心と坩堝中心がずれると重量振幅は大きくなる。従って、結晶回転周期の倍数時間測定して重量の平均値を計算した。なお、重量測定周期は2~3回/秒、回転させないときの結晶重量測定精度は±1mg程度であり、回転させると±3mg程度である。

5.2.5 ADCシステムの評価

今回採用したアルゴリズムが結晶の直径計算にどの程度有効であるかを検討する。従来の算法での結果と比較するために、既存のADCシステムの制御結果と、既存ADCシステムのロードセル部以外の部分を開発したADCシステムと置き換えたシステムの結果を比較した。単結晶育成装置に付属するロードセルの公称感度は300mgである。既存ADCシステムで育成した結果をFig.5.7に示す。縦軸は結晶直径、横軸は結

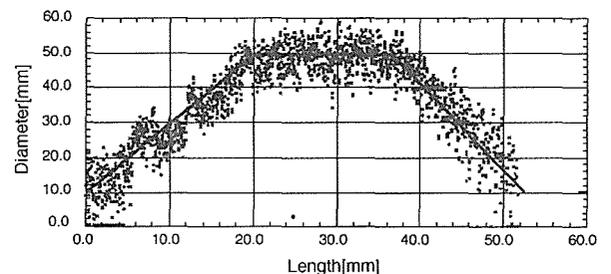


Fig. 5.7. The relationship between the set values and the process values of crystal diameter. The calculation of the diameter is performed without taking the weight of meniscus into account.

晶長さである。ショルダーの勾配は1、直径50mmのボディーを18mm育成後、テイルの勾配を1で育成した。育成した結晶ボディーの実測値は約43mmとなっている。計算した直径の変動は設定値に対して±10mm程度である。育成した結晶の表面には、図に見られるような大きな直径変動は無く、直径は比較的滑らかに推移して

いる。ボディー直径の最大、最小の差は 3mm である。最大値は常に、ボディーの最初の部分にあり、それより数センチして徐々に一定値に収まり、それが最小値になる。

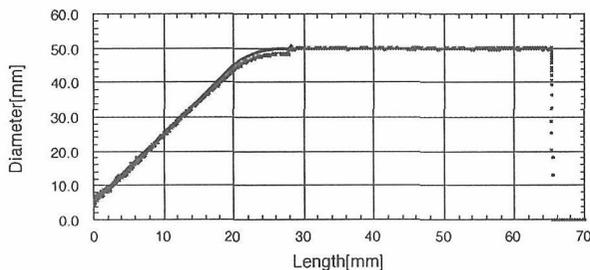


Fig. 5.8. The relationship between the set values and the process values of crystal diameter. The calculation of the diameter is performed with taking the weight of meniscus into account.

一方、メニスカス部重量を組み入れた直径計算法で直径制御した例を、Fig.5.8 に示す。図で2.8cm付近で制御値が設定値より小さいのは、この部分では P 制御を行い、オフセットが生じたためである。PI 制御に変更後すぐにオフセットは消滅している。ボディーでの表示誤差は±0.03cm であり、メニスカス部の影響を計算に組み入れると、直径計算精度が劇的に改善される。

この結晶の実際の直径は 4.6cm であり、設定値 5cm より幾分短い。これは、計算に使用した、結晶・溶液比重、結晶引き上げ部の速度などの誤差が累積することにより生じる。特に溶液比重は結晶引き上げにつれて変化するが、今回の計算ではそれらの値は一定値として処理している。一般に、この種の誤差は直径の設定値を大きくすることで調整できるので大きな問題ではない。

今回開発した高精度 ADC システムを SLT 単結晶の育成に適用した例を以下に示す。Fig.5.9 は SLT の結晶直径設定値を直線で示し、その上にプロセス値をプロットしている。両者はよく一致しており、直線はプロットに隠れており識別できない。テイルの直径 2.8cm のところで、直径の計算ができなくなり、プロセス値が表示されていない。前述したように、結晶直径が小さくなると表面張力項が全体に占める割合が大きくなり、且つ、直径を急勾配で小さくすると各表面張力項の差が大きくなり直径が負になる。

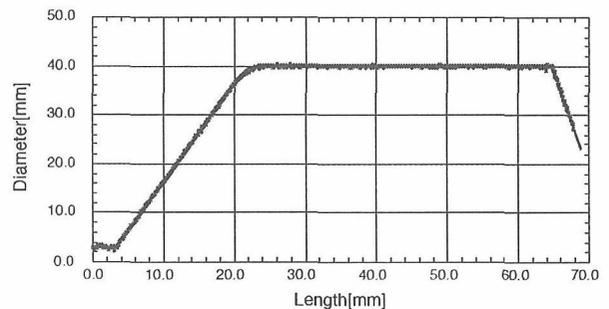


Fig. 5.9. The diameter and the length of crystal grown by the newly developed ADC system in this study.

これを改善するには表面張力項を組み入れた計算を行う必要があるが、今後の課題である。

Fig.5.9 に示すデータの最初（ネックからシヨルダーへの 0.6cm を拡大したのが、Fig.5.10 である。0.3cm までは ADC システムを用いて直径 3mm で育成した結果である。直径は 0.3 ± 0.06 cm 以内に収まっており、ADC によりネッキ

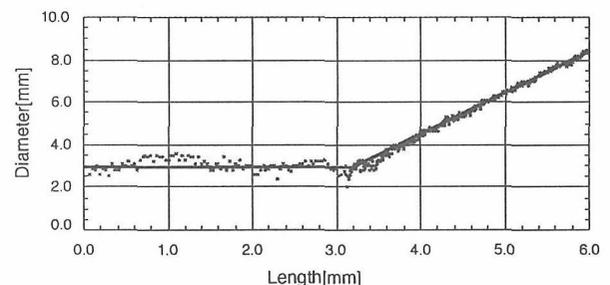


Fig. 5.10. The neck of crystal automatically formed by the ADC system.

ングが可能であることを示している。ネッキングには 1 日程度の時間を費やすのが普通であり、この部分が自動化できることは結晶育成の省力化に非常に大きな貢献をすることになる。SLT 単結晶の育成ではネックの自動育成が再現性良くできる。しかし、SLN 単結晶育成では ADC 育成を開始する時の結晶直径が 0.3cm から大きくずれると失敗する可能性が高くなる。これは

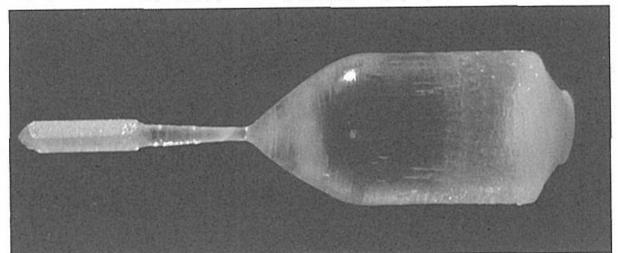


Fig. 5.11. The SLT single crystal grown by the newly developed ADC system.

SLN と SLT の比重の差が原因である。SLN と SLT の比重はそれぞれ 4.5、7.5g/cm³ である。実際に

ネック部育成を高精度 ADC システムで行った SLT 単結晶を Fig.5.11 に示す。直径は 3.7cm である。

5.3 まとめ

本章では SLN、SLT 単結晶を育成するために、高精度 ADC システムが必要となる背景を説明し、そのシステムに必要な高精度ロードセル、直径計算アルゴリズムについて記述した。ロードセルは従来の 100 倍の精度を持つものを開発することが出来た。また、直径計算のアルゴリズムでも、メニスカス部の重量を考慮することにより計算精度を 300 倍に高めることが出来た。使用した PID の制御アルゴリズムは、ごく普通の物を用いた。従って、結晶育成のように遅い系では不都合が生じた。即ち、D を調整しようとする、非常に過敏に反応し、制御が著しく不安定になる。この点を改良するためには、遅い系に適したアルゴリズムを適用する必要がある。これは今後の課題である。

参考文献

- [1] W. Bardsley, D. T. J. Hurlle and G. C. Joyce, *J. Cryst. Growth*, 40(1977)13.
- [2] S. V. Tsivinskii, *Inzh. Fiz. Zh.*5(1962)9.
- [3] G. K. Gaule and J. R. Pastore, *Met. Soc. Conf.* 12(1961)201.
- [4] 小西寛行、九州大学修士論文、2001
- [5] A. E. Zinnes, B. E. Nevis and C. D. Brandle, *J. Cryst. Growth*, 19(1973)187.
- [6] 川越靖、インターフェース 21 (5)(1995)92

第6章 走査型フォース顕微鏡による分極観察と反転に関する研究

6. 1 はじめに

LiNbO₃ (略称:LN) などの強誘電体結晶は、優れた電気光学性、非線形光学性、圧電性、焦電性、フォトリフラクティブ効果などを有している。そのため、これら強誘電体結晶の優れた特性を利用した波長変換、光変調、光スイッチ、ホログラムメモリーなどの光機能性素子や表面弾性波フィルターの開発研究が長年行われてきた。しかし、極微細加工技術を使って材料の素質を最大限に引き出そうとする半導体素子の開発現状と比べると、これらの強誘電体材料素子の多くは結晶基板に電極を取り付けた比較的簡単な構造のものであり、強誘電体材料の多種多様な素質を応用した素子の開発研究が十分に行われているとは言い難い。

近年、マイクロからナノスケールで強誘電体分極構造を結晶内に人工的に構築することによって発現する機能や性質を巧みに利用した機能性素子が注目されてきた。これまでに、マイクロスケールで周期反転分極構造を構築することによって発現する疑似位相整合を利用して[1]、波長変換機能を有する第二高調波発生素子[2]や光パラメトリック発振素子[3, 4]などが作成されている。これらの素子を作成するために、マイクロスケールで分極構造を加工するための技術として、Ti 拡散法[5]や電界印加法[6]などが開発されている。今後、さらに新たな機能を有する強誘電体素子を創製するために、分極構造をマイクロスケールからナノスケールの極微細で加工することが可能な技術の開発が期待されている。

我々は、マイクロスケールからナノスケールで分極構造を任意に加工する技術の開発研究を行ってきた[7-9]。もし分極構造の極微細加工技術が確立されれば、単にこれまでの素子の集積化を可能にするだけでなく、極微細分極構造から新規に発現する電氣的、光学的、機械的性質を利用した機能性素子の創製が期待される。この極微細加工技術を開発するためには、(a)分極の分極方

向を局部的に反転処理する加工技術、(b)加工された極微細な分極構造を観察する技術の確立が重要な要素である。我々は、分極の分極方向を局部的に反転処理する手段、および加工された極微細な分極構造を観察する手段として、走査型フォース顕微鏡 (略称: SFM, 装置的には原子間力顕微鏡 (AFM) とほぼ同じ) を用いた。本稿では、SFM を用いた分極の分極方向の反転、および微細分極構造の観察について、これまでに得られた実験結果をもとに記述する。

6. 2 SFM による分極観察

6.2.1 圧電応答モードによる観察方法

分極構造を観察するための SFM 装置の概略を Fig. 6.1 に示す。基本的な構成は、市販の AFM 装置とほぼ同じであるが、試料に交流電界を印加

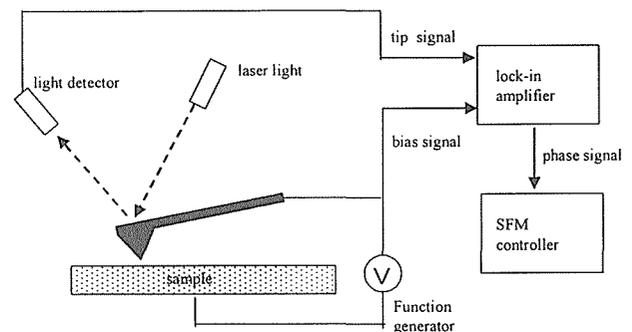


Fig.6.1 Scanning force microscope system for imaging a ferroelectric structure

させるためのファンクションジェネレータ、およびカンチレバーの振幅と交流電界の位相差を測定するためのロックインアンプが増設されている。カンチレバーの振幅は、カンチレバーの表面で反射されるレーザー光の位置変化から測定される。Fig. 6.2にSFMの圧電応答モードによる分極構造の観察法の概略図を示す(10-12)。導電性カンチレバーと導電性試料台を用いて、ファンクションジェネレータから発生させた交流電界を試料に印加することにより、強誘電体結晶の圧電特性によって結晶表面が延びたり縮んだりする。例えば、Fig. 6.2(a)に示す様に、分極の表面が負

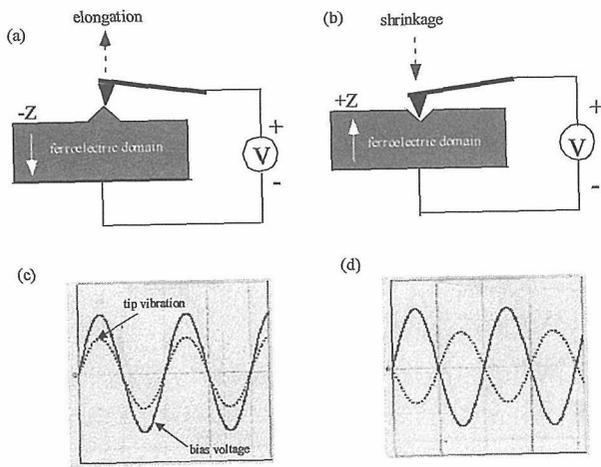


Fig. 6.2 Principle of SFM-piezoresopnse mode

に分極している場合には、カンチレバーから正の電位を印加すると結晶表面が延びる。そのため、試料に交流電界を印加した場合には、Fig. 6.2(c)に示すように交流電界とカンチレバーの振幅の位相差は現われない。一方、Fig. 6.2(b)に示す様に、分域の表面が正に分極している場合には、カンチレバーから正の電位を印加すると結晶表面が縮む。そのため、試料に交流電界を印加した場合には、Fig. 6.2(d)に示すように交流電界とカンチレバーの振幅の位相差が現われ、その差は180度である。実際の分域構造の観察では、交流電界を印加しながら、カンチレバーを試料表面上で走査した。この時、交流電界とカンチレバーの位相差をロックインアンプで随時測定して、その差をディスプレイ中に色コントラストで表示することにより分域構造を画像化した。

6.2.2 周期反転したLN分域構造の観察

LN分域構造の観察するためのサンプルとして、リソグラフィ技術により作成した電極を用いた電界印加法によって、LN結晶に分極方向を周期的に反転させた分域構造を構築した[6]。LNの分域面(分極方向はZ軸に平行)は、フッ化水素水溶液中に浸すことにより、分極の極性に依存して選択エッチングされることが知られている。すなわち、負に分極した分域の表面はエッチングされるが、正に分極した表面はエッチングされない。そのため、構築した周期反転分域構造を有するLN結晶をフッ化水素水溶液中でエッチング処

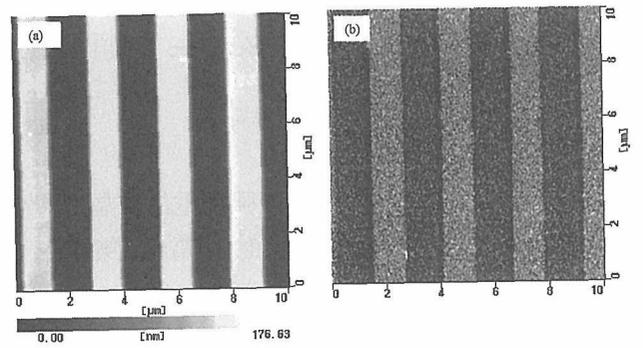


Fig.6.3 SFM topographic (a) and piezoresponse (b) images of periodically-inverted domain structure in a LN crystal.

理すれば、その周期間隔に対応した凸凹の表面形状が形成される。我々は、このエッチング処理した周期反転分域をSFMのトポグラフィックモードおよび圧電応答モードで観察した。得られた像を比較することによって、SFMの圧電応答モードによってドメイン構造が実際に観察することが可能であるかどうかを調べた。Fig. 6.3(a), (b)は、それぞれトポグラフィックモードおよび圧電応答モードによって観察したLNの周期反転分域像である。負に分極した分域面(略称:-Z面)はエッチングされ、正に分極した分域面(略称:+Z面)はエッチングされないために、トポグラフィック像では周期分極反転に対応した凸凹の表面形状が観察された。同様に、カンチレバーの振幅と印加された交流電界の位相差を白黒コントラストで現した圧電応答像でも、周期的なコントラスト像が得られた。これらの像は良く対応していた。このことから、SFMを用いた圧電応答モードによって、LN分域構造を観察することが可能であることがわかった。このことは、SFMの圧電応答モードを用いれば、分域構造を非エッチング(非破壊)で観察することができることを示す。

6.3 SFMによる分域加工

6.3.1 SFMによる分極反転法

分域反転加工のための試料は、近年我々のグループによって開発された結晶育成法によって育成した定比LN単結晶を用いた[13]。コングルエント組成の融液を用いた従来法で育成したLN結晶に比べて、本法で育成したLN単結晶は定比(Li/Nb=1)に近い組成を有しており、そのため

結晶内の含まれる不定比欠陥量が著しく少なく、優れた光学的特性を有することが明らかになってきた[14-16]。更に、分域の分極方向を反転させるに必要な印加電圧（抗電界）が5分の1以下に減少することが見出された[17]。この抗電界の減少は、比較的小さな印加電界でも分極反転を可能にするため、導電性 SFM カンチレバーを用いて極微細な分域加工を行う上で非常に好都合である。

そこで、定比組成LN単結晶（1%MgO添加）を我々のグループで開発した原料供給システムを備えた二重つば法によって育成した。このLN結晶は、単一の180°分域（分極方向はZ軸に平行である）構造を有していた。LN結晶をZ軸方向に対して垂直にカットして薄板状LNを得た。次に、薄板状LN結晶を金属板上に銀ペーストを用いて貼り合わせた後、アルミナ粒子とシリカコロイド水溶液を用いて厚さ約5 μm になるまで研磨した。そして、SFMを用いて、白金コートしたシリコンから作られている導電性カンチレバー（探針先端の曲率半径は25 nm以下）に適当なバイアス電圧を印加することによって局所的に分域の分極方向を反転した。この時、適切なバイアス電圧の極性、大きさ、印加時間の条件下で、カンチレバーを試料表面上で走査することによって任意パターンの分域構造を構築した。この加工方法の概略図をFig. 6.4に示す。構築された分域構造は、SFMを用いた圧電応答モードによって観察した。

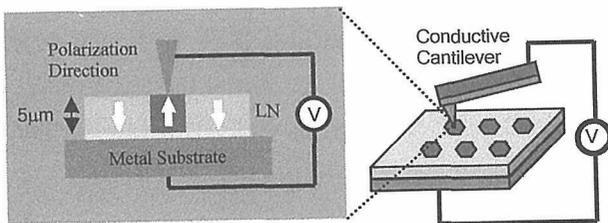


Fig.6.4 Domain engineering method by using SFM. Polarization directions of domains were locally switched by applying bias voltage using a conductive SFM cantilever.

6.3.2 分域構造の加工

導電性カンチレバーからLN試料に印加するバイアス電圧(V)の大きさとその処理時間の長さによって、どんな形状の分域がLN結晶内に構築

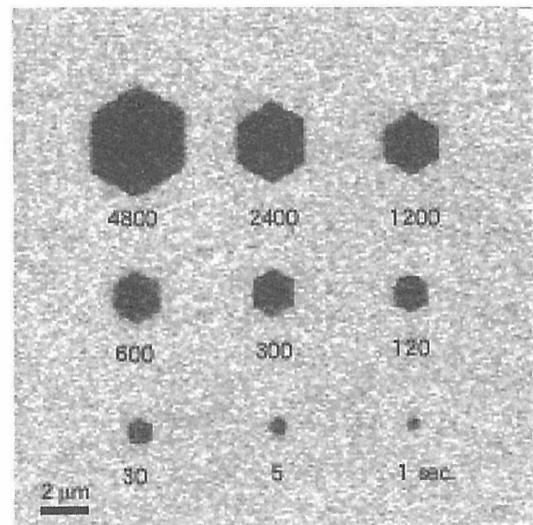


Fig.6.5 SFM piezoresponse image of ferroelectric domains inverted by applying a bias voltage of $V = -40 \text{ V}$ for various treatment times. The black area and gray area correspond to the +Z and -Z surfaces of polarized domains, respectively.

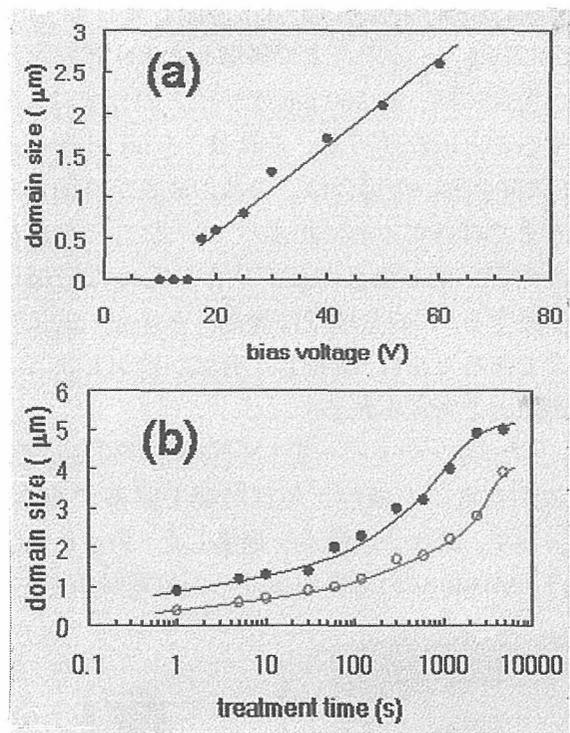


Fig.6.6 Relationship between domain size and applied voltage where the treatment time was 120 sec (a), and relationship between domain size and treatment time where the bias voltage were $V = -40$ and -60 V .

されるかを調べた。この電圧を試料に印加する実験では、LN試料を乗せた台を接地した。Fig. 6.5は、 $V = -40 \text{ V}$ で1~4800秒の各時間試料に電圧を

印加することにより、分極方向を反転させて構築した分域の形状を示す。構築された分域（黒色で示されている）は六角形の形状をしており、処理時間の増加とともに、六角形の形状を保ったまま分域が一様に成長することがわかった。この分域の分極方向は試料の底面から表面に向かっており、すなわちこの分域面は+Z面であることを示す。また、処理時間を120秒間と一定にして、印加電圧の大きさを変化させた場合でも、電圧の増加とともに六角形の分域が一様に成長した。Fig. 6.6(a), (b)に、分域サイズと印加電圧の大きさの関係、および分域サイズと処理時間の関係をそれぞれ示す。これらの結果は、印加電圧の大きさや処理時間を制御することにより、任意の大きさの分域を構築することができることを示している。処理時間を1秒より更に短くした場合には、500 nm以下のサイズの分域が構築されたが、その分域は時間の経過とともに消滅してしまっただ。しかし約3 μm の厚さまで研磨したLN試料を用いた場合には、約300 nmのサイズの分域でも消滅することはなかった。これは、5 μm の厚みのLN試料を用いた場合は、分域の成長が底面から表面まで貫通する前に止まってしまい、そのため結晶内部に同じ極性の面が向かい合った分域壁が生成する。この分域壁は静電エネルギー的に不安定であるために、成長した分域が消失してしまうことが原因と考えられる。

また、カンチレバーをLN試料上で固定して、印加する電圧の極性と処理時間を制御することによって、環状分域構造を構築した。Fig. 6.7(a)には、 $V=\pm 40$ Vの電圧を異なった処理時間で交互

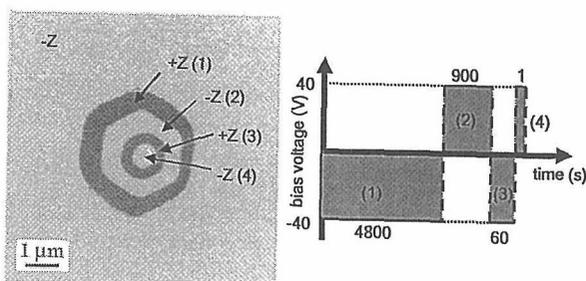


Fig.6.7 SFM piezoresponse image of triple ring pattern made of periodically poled domains (a), and the condition of bias voltage application for creating the structure (b).

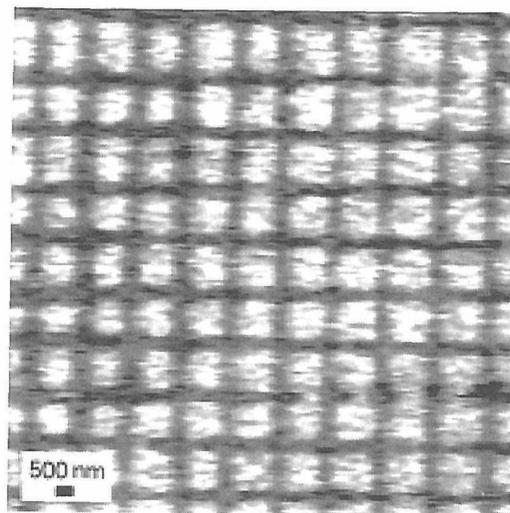


Fig.6.8 SFM piezoresponse image of a lattice pattern made of inverted linear domains

に印加することによって、異なる大きさの分域から成る三重環分域構造を構築した例を示す。このパターンを構築するための電圧の印加条件をFig. 6.7 (b)に示す。ここでは、始めに、 $V=-40$ Vの電圧を4800秒間印加することにより、Fig. 6.7 (a)中の1に示した約3.5 μm の大きさの分域を構築した。次に、 $V=+40$ Vで900秒間、 $V=-40$ Vで60秒間、 $V=+40$ Vで1秒間と、順々に試料に電圧を印加することによって、異なるサイズと分極面を持つ分域(2~4)を構築した。

更に、電圧を印加しながらカンチレバーをLN結晶の表面上で走査することによって、ドット・アレイや格子パターンの分域構造も構築することができた。その一例として、 $V=-60$ Vの電圧を試料に印加しながら、カンチレバーを速度5 nm/secで走査して構築した格子パターンの分域構造をFig. 6.8に示す。分極反転によって構築した格子パターンの線(表面は+Z面)幅は約500 nmであった。

6.4 まとめ

定比LN単結晶を用いて、SFMによる極微細分域加工について検討した。導電性カンチレバーを走査しながら、LN試料に印加する電圧の大きさ、極性や処理時間を制御することによって、マイクロからナノスケールで様々なパターン形状の分域構造を構築することが可能であった。このSFMによる強誘電体結晶の分域構造の極微細加

工技術は、今後、新規な機能性デバイスを開発研究するための有望な手段に成り得ると考えられる。

参考文献

1. J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, *Phys. Rev.*, **127**, 1918 (1962)
2. K. Yamamoto, K. Mizuuchi, K. Takeshige, Y. Sasai, and T. Taniuchi, *J. Appl. Phys.*, **70**, 1947 (1991)
3. R. W. Wallace, *Appl. Phys. Lett.*, **17**, 497 (1970)
4. R. L. Herbest, R. N. Fleming, and R. L. Byer, *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 520 (1974)
5. S. Miyazawa, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4599 (1979)
6. M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, and K. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 435 (1992)
7. K. Terabe, S. Takekawa, M. Nakamura, K. Kitamura, S. Higuchi, Y. Gotoh, and Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 433 (2003)
8. Y. Cho, K. Fujimoto, Y. Hiranaga, Y. Wagatsuma, A. Onoe, K. Terabe and K. Kitamura, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4401 (2003)
9. K. Terabe, S. Takekawa, M. Nakamura, K. Kitamura, S. Higuchi, Y. Gotoh, and A. Gruverman, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2044 (2002)
10. A. Gruverman, O. Auciello, and H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3191 (1996)
11. Y. G. Wang, W. Kleemann, T. Woike, and R. Pankrath, *Phys. Rev. B*, **61**, 3333 (2000)
12. A. Gruverman, O. Auciello, J. Hatano and H. Tokumoto, *Ferroelectrics* **184**, 11 (1996)
13. K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura, and T. Hayashi, *J. Cryst. Growth* **116**, 327 (1992)
14. K. Kitamura, Y. Furukawa, Y. Ji, M. Zgonik, C. Medrano, G. Montemezzani, and P. Gunter, *J. Appl. Phys.*, **82**, 1006 (1997)
15. T. Fujiwara, A. Ikushima, Y. Furukawa, and K. Kitamura, *Tech. Dig. Of Meeting on New Aspects of Nonlinear Optical Materials and Devices, Okazaki*, 1999, paper 2
16. T. Fujiwara, M. Takahashi, M. Ohma, A. Ikushima, Y. Furukawa, and K. Kitamura, *Electron Lett.*, **35**, 499 (1999)
17. V. Gopalan, T. E. Michell, K. Kitamura, and Y. Furukawa, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1981 (1998)

第7章 擬似位相整合波長変換デバイスにおけるニオブ酸リチウム系材料

7.1 はじめに

2001年9月より光学単結晶グループでは、擬似位相整合波長変換デバイスの研究を開始した。新たに高電圧印加による分極反転システムおよび波長変換光学系の立ち上げを行い、波長変換デバイスの特性評価ができるまでに到った。本章では、波長変換デバイスの基本概念から、現在までに得られてきた研究の結果を報告する。

7.2 非線形光学による波長変換

非線形光学の基本原則から紹介しておく。光の振動数領域ではイオンの動きが光電場に追従できないため、電子の応答が支配的になる。このとき入射電場 $E(\omega)$ によって振動する電子分極を P とすると、入射電場の弱い場合には、

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$$

と線形の関係でかける。

これに対し、入射電場の強度が上昇すると分極の非線形振動部が無視できなくなり、この時は、

$$\begin{aligned} P &= \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 d : E E \\ &\quad + \epsilon_0 \chi^{(3)} : E E E + \dots \\ &= P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} \dots \end{aligned}$$

となる。右辺第2項以降が非線形振動部であり、第二高調波発生 (SHG) や和周波発生、差周波発生には主に第2項が用いられる。分極波 $P^{(2)}$ は入射光の積に比例する項であるが、この第2次項 (分極波 P を入射電場 E でテイラー展開したときの第2項) がここでの波長変換に寄与する。SHG の場合には入射光の2倍振動をもつ分極が2倍の振動数をもつ光を発生させる。また異なる二つの振動数を持つ光を入射した場合には、この積の項から和周波発生、差周波発生が実現できる。なお、光パラメトリック発生・発振は。このような電子振動の非線形性を利用する場合には、前節の半導体波長変換やアップコンバージョンと異なりキャリアの実励起を伴わないため、高速かつ低ノイズの波長変換が可能になる。一般に2次の展開係数 d は2次の非線形光学定数と呼ばれており、3階のテンソルで表される。ここでは慣例に従い添字を縮約し d_{ij}

と表す。高い変換効率を実現するためには d_{ij} が大きい材料が望ましく、無機材料では、結晶成長技術が成熟して均一・安価な結晶が得られることから、 LiNbO_3 (LN)、 LiTaO_3 (LT)、 KTiOPO_4 (KTP)、 KNbO_3 (KN) などが主な波長変換材料となっている。 d の値は過去において KDP の d_{36} を基準として相対測定されており、KDP の $d_{36}=0.39\text{pm/V}$ として計算している [1-3]。無機材料では LN の d_{33} がもっとも大きい (Table 7.1: 各材料の波長 $1.06\mu\text{m}$ での d_{ij} の絶対値)。なお、緑・青色領域への波長変換を考えた場合、LN、LT ではいわゆる光損傷 (Photorefractive 効果) が問題になっていたが、Mg 添加を行うと高い非線形性と高い耐光損傷性 [4,5] を両立できる。

Table 7.1 Nonlinear optical constants of typical inorganic materials.

Crystal	Nonlinear coefficient (pm/V) @1064nm
LN (LiNbO_3)	$d_{33} = 25$
LT (LiTaO_3)	$d_{33} = 14$
KTP (KTiOPO_4)	$d_{33} = 15$
KN (KNbO_3)	$d_{33} = 20$
BT (BaTiO_3)	$d_{31} = 15, d_{15} = 14$
BNN ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$)	$d_{33} = 17, d_{31} = 12$
Quartz ($\alpha\text{-SiO}_2$)	$d_{11} = 0.30$
BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$)	$d_{22} = 2.2$
LBO ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	$d_{33} = 0.93, d_{31} = 0.12$
LBO (LiB_3O_5)	$d_{32} = 0.85$
CLBO ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$)	$d_{36} = 0.86$
KDP (KH_2PO_4)	$d_{33} = 0.39$

7.3 波長変換効率化手法

通常、上記波長変換材料にレーザー光を入射した場合、(入射レーザー光のパワーにもよるが) その変換効率は $10^{-11} \sim 10^{-6}$ 程度しか得られない。十分な変換効率を得るために、一般的に以下の手法が用いられる。

- (1) 変換波の位相を整合させる (位相整合)
- (2) 入射レーザー光のパワー密度を高める

(1) 位相整合

一般に材料の屈折率分散のため入射波と変換波の屈折率は一致せず、その伝搬速度は一致しない。このため結晶内の各点で出射した変換波の位相は一致せず、合成強度は伝播距離と共に大小を繰り返す。これはいわゆる Maker フリンジと呼ばれ、位相ずれによる干渉の結果生じる。この位相ずれを補償する方法として複屈折を用いる方法（複屈折整合：Birefringent Phase Matching）と非線形光学定数を変調する方法（擬似位相整合：Quasi Phase Matching）がとられている。

複屈折整合は入射波と変換波の屈折率差を材料の複屈折を利用して補償する方法である。これは入射波と変換波に異なる偏光を用いて、入射角度を選ぶことで達成される。古くから波長変換に用いられている方法であり、材料の切断・研磨面を適当に選ぶことで実現できる。しかし材料の複屈折の大きさで変換波長・非線形光学定数が限定される。また一般には Walk-off（複屈折により入射波と変換波の伝搬方向が異なる現象）のため、ビーム形状が楕円になる、相互作用長が限られる、などのデメリットがある。緑領域への SHG では KTP、LBO が、青色領域では KN、LBO が主に用いられる。特に KTP は波長許容幅、温度許容幅が広いため盛んに利用されているが、複屈折の大きさから青色領域では使用できない。

擬似位相整合は非線形光学定数 d を周期的に変調させることにより、ブロック単位で入射波と変換波の位相整合をとる方法である[6,7]。 d の符号を反転させる $\pm d$ の変調が最も高い効率を与える。(i)非線形光学定数の変調周期を変えることで任意の波長に対応できる、(ii)あらゆる非線形光学定数が利用でき最大の成分を選択できる、(iii)Walk-off がないため集光特性がよく、相互作用長の制約がない等のメリットをもつ。変換波長の設計においても変換効率の点でも有利であるため、近年注目されている技術である。緑・青色領域では LN、LT、KTP が主に用いられ、分極反転デバイスは PPLN（Periodically-Poled LN：周期分極化 LN）、PPKTP 等と呼ばれる。一般的には波長許容幅・温度許容幅が狭

いといったデメリットがある。

BPMでは結晶固有の屈折率分散で波長変換特性がきめられていたが、QPMではフォトリソグラフィによるパターンニングで波長変換の特性をエンジニアリング的に設計できるため、光デバイスの特性に精密加工が生かせる。これが近年QPMが盛んに利用されている理由の一つである。将来性も考慮して、物質研での研究テーマとしてはQPMを採用することにする。

(2) パワー密度の増強

例として SHG をみると、出射光パワー密度 $I^{2\omega}$ は 2 次の非線形光学効果であることに対応して、入射光パワー密度 I^ω の 2 乗に比例する。すなわち入射光パワー P^ω 、出射光パワー $P^{2\omega}$ 、断面積を A 、変換効率 η としたときに以下の関係がある。

$$P^{2\omega} = I^{2\omega} \times A \propto (I^\omega)^2 \times A = (P^\omega / A)^2 \times A$$
$$\eta = P^{2\omega} / P^\omega \propto P^\omega / A$$

このため入射光のパワーをあげる、もしくは断面積を小さくすることで変換効率の向上が可能である。同じ平均入射パワーで高い効率を得るために、(i)共振器内に入射光を閉じこめてパワー密度をあげる、(ii)導波路を作製して狭い領域に閉じこめる、(iii)パルス発振を利用して高いピークパワーを得る、の方法がある。

7.4 QPM波長変換デバイス作製法

QPMデバイスの作製法について少し詳しく述べておく。非線形光学定数 d は電子が感じる（イオンの）ポテンシャルの非線形性を表すので、イオンの配置を空間的に反転させることで d の符号を反転させることができる。LN、LT は強誘電体であるため自発分極をもち外部からの電界によってこれを反転させられることが 1992 年に報告されている[8]。すなわち電極構造を周期パターンとし電界を印加することで、 d の周期変調構造を作製できる[6,7]。これらの結晶では自発分極が Z 軸方向であるため、印加電界は Z 軸成分をもつ必要がある。また CLN、CLT の分極反転は +Z 面より始まるため +Z 側の電極のみをパターンニングすれば十分である。通常は Z-cut の基板を用いて、(i)フォトリソグラフ

イによる金属電極もしくは絶縁膜のパターニング、(ii)電界印加の手順で行われる。LN、LT では分極反転に必要な電界は 21kV/mm と高く(空気の絶縁破壊電界が 0.5kV/mm)、試料自身の破壊を防ぐためおよび作製精度を上げるため通常はパルス電源を用いる。反転周期 Λ は運動量保存則より決まり(つまり屈折率分散からきまり)、異なる周期をパターニングすることで様々な発生波長に対応できる。例えばポンプ光波長を YAG レーザーの $1.06\mu\text{m}$ とすると、医療、分光応用のための中赤外域発生には周期約 $30\mu\text{m}$ 、SHG による緑色発生のためには $6\text{-}7\mu\text{m}$ の微細な周期が求められる。微細周期のためには絶縁膜や真空を利用して、電極間の絶縁性を十分確保することが必要である。分極反転後に発生する屈折率変化は光学ロスの原因となるため、アニールを行って除去する。

光学単結晶グループでは電界印加法を発展させた分極反転実時間観察系を立ち上げた。Fig. 7.1 は我々が開発した実時間分極反転観察システムである。電極には LiCl 溶液の液体電極を用い透明なマウントを使用することで実時間観察を実現している[9]。LN 結晶は o-ring を介してマウントに挟まれ、o-ring 内を液体電極が満たしている。ファンクションジェネレータで発生した任意波形を高圧アンプで 3000 倍に増幅し、液体電極経由で LN に印加する。LN 結晶表面には絶縁層としてフォトリジストを周期パターニングし、分極反転パターンに転写している。分極反転の進展は直交ニコル下の偏光子で観察しビデオに記録する。

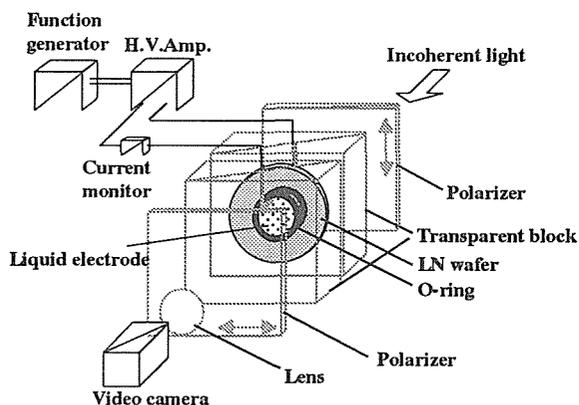


Fig.7.1: Real-time observation system of domain inversion under electric field

分極反転は Fig. 7.2 のような過程を経て進行していくことがわかっている。

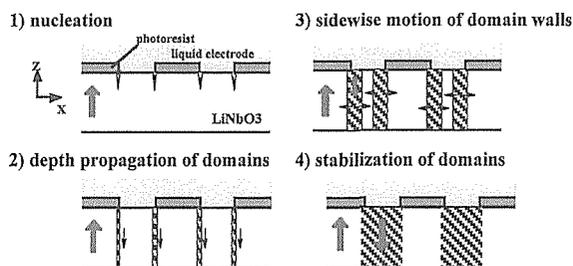


Fig.7.2: Procedures of domain inversion under applied electric field.

- 1) 液体電極の端部に核成長が起こる。
- 2) ドメインが深さ方向に貫通する。
- 3) 横方向に広がり液体電極下を埋める。
- 4) 電界印加継続により安定化する。

電界印加法では分極反転のアスペクト比が非常に高いことが特徴的であるが、これは自発分極の向き合う領域では静電エネルギーが上昇し不安定になるため貫通するドメインがエネルギー的に有利であることに対応する。すなわち LN 系材料の自発分極の大きさがここでも有利に働いている。

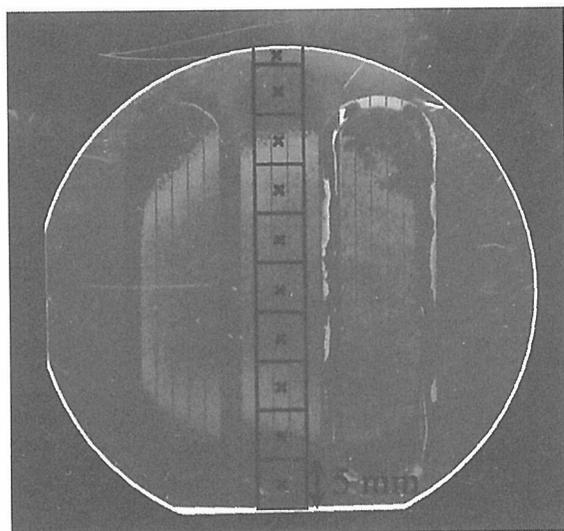
7.5 定比組成 LT の分極反転

LN・LT 系材料では室温で分極反転に要求される電界が 21kV/mm と非常に高い。これは分極反転技術を困難にしている原因のひとつであり、厚さ 0.5mm の標準ウェハでも 10.5kV と高電圧が要求される。このため絶縁対策にノウハウと経験が必要となる。また $20\text{-}30\text{kV}$ といった高電圧源は高価で取り扱いが困難であるため、実質的に分極反転する結晶の厚さを制限している要因となっている。またバルクの電気伝導度が比較的高い LN では 21kV/mm の高電界は絶縁破壊電界に近いため、電極構造などによっては電界集中による絶縁破壊を引き起こすことになる。

これに対し、光学単結晶グループでは定比組成 LN・LT という解を提示してきた。すなわち市販の LN において $48.5\text{mol}\%$ とされている結晶中 $\text{Li}_2\text{O mol}$ 濃度を、 $50.0\text{mol}\%$ と化学量論比に

近づけることで分極反転電界を低減しようとする解決策である。LN において約 1/5、LT において約 1/13 の低減がはかられており、分極反転用結晶として非常に魅力的である[10,11]。そこで本研究では SLT の分極反転による QPM デバイスの作製に取り組んだ。なおここでは慣例に倣い調和溶融組成 (Congruent) LN を CLN、定比組成 (Stoichiometric) LN を SLN と記述する。

SLT ウェハは (株)オキサイドより入手し、光損傷低減をめざして MgO を 0.5mol% 添加した結晶を用いた。このウェハの端部で測定したキュリー点 T_c は 688°C とされており、 Li_2O mol 濃度は約 49.8mol% と推察される。この厚さ 0.5mm のウェハに周期 30 μm でフォトレジストをパターンニングし、電界印加の際の絶縁層として用いた。予備実験



5 mm

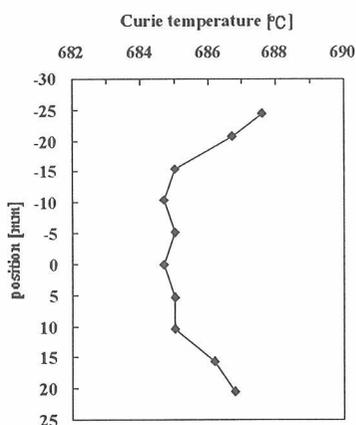


Fig.7.3a (upper): 2" SLT Z-wafer after periodically poling..

Fig.7.3b (left): Variation of Curie temperature (T_c) in SLT wafer of Fig. 7.3a .

の結果、CLN と異なり分極反転の核成長密度は-Z面の方が高いことが判明したため、レジストパターンニングは-Z面に施した。

分極反転電界 4.0kV/mm の場合の分極反転写真

が Fig. 7.3a に示されている。ウェハ外径は 2 インチであり、3カ所に液体電極を接触させて分極反転を行っている。分極反転時に流れた電流を積分して分極反転領域をコントロールしているが、3カ所それぞれ異なる電荷条件で分極反転したにもかかわらず、周期分極反転が形成された領域は中央部分のみに限られており、ウェハ面内の不均一が疑われた。そこでウェハ内中心を 5 mm 角に切断し、示差熱分析により T_c の分布を測定した。これにより周辺部では T_c が上昇しており周辺部で測定した T_c と中央部の T_c には最大 3°C の開きがあることがわかった (Fig.7.3b)。

ここから以下の仮定をもとに抗電界の分布を推測した。ノンドーパ LT のキュリー温度と抗電界の関係から、中心部と外側との抗電界の変化量を算出する。ここでは仮定として次の二つが成り立っているものとする。

- (1) 抗電界の値は組成(キュリー温度)に対して線形近似できる
- (2) 傾き dE_c/dT_c が nondoped SLT と等しい

このときの結晶位置と抗電界変化量の関係を Fig. 7.4 に示す。ここで、抗電界は結晶の中心付近の

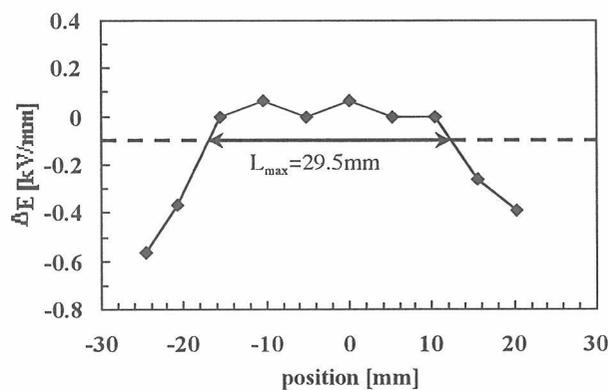


Fig. 7.4: Variation of E_c in SLT wafer.

温度である $T_c = 685^\circ\text{C}$ を基準にして計算されている。なお、この試料のキュリー温度はオキサイドにより $T_c = 688^\circ\text{C}$ と報告されている。このサンプルでは、長さ 29.5mm の領域が $\Delta E < 0.1$ kV/mm の範囲に入っている。

この同一ロットから切り出したウェハを用いて光パラメトリック発振 (OPO) 用デバイスの作製に取り組んだ。分極反転電界は o-ring 端

の電界集中を避けるため 2.4 kV/mm とし単一パルス電界を用いた。全積分電荷を最適化したところ 0.22 s の印加時間に対して、デバイス長 35 mm が得られた (Fig. 7.5)。これは我々の知る限り SLN・SLT 系で最長のデバイスである[12,13]。高効率波長変換が期待された。

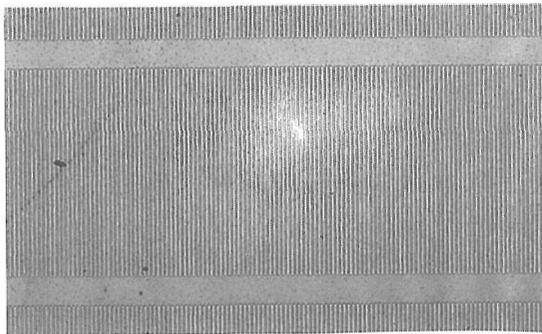


Fig. 7.5. Periodically poled MgO:SLT. (QPM period $30\mu\text{m}$)

また得られたデバイスに対して分極反転比の長さ方向分布を測定したのが Fig. 7.6 である。抗電界の低下を反映して周辺部分では分極反転比が上昇する傾向にある。今後ウエハ内の組成均一性を改善していく必要がある。また土 Z 面で分極反転比がほぼ一致することから、周期 $30\mu\text{m}$ 領域ではドメインの深さ方向伝搬に伴う拡がり小さいものと考えられる。

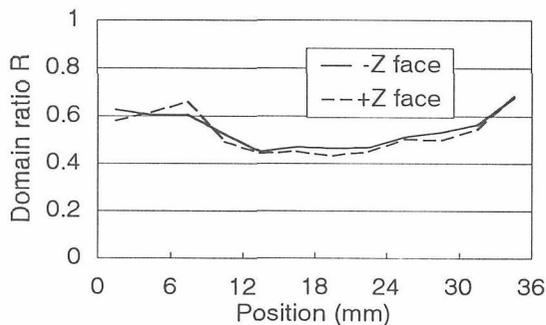


Fig. 7.6: Variation of duty cycle in periodically poled MgO:SLT

7.5 SLT を用いた QPM の OPO 波長変換

作製した OPO デバイスを用いて、波長 1064 nm の YAG レーザーの波長変換実験を行った。共振器の構成を Fig. 7.7 に示す。入射側、出射側共に曲面ミラーで構成し、共振器長は 75 mm である。シグナル光のみを共振させる SRO (Singly Resonant OPO) を採用している。

シグナル光の共振器内モードに対応して、ポンプ光のビーム径を約 $200\mu\text{m}$ で設定した。

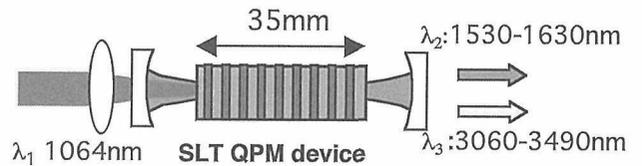


Fig. 7.7: Optics of OPO frequency conversion

測定した波長可変特性を Fig. 7.8 に示す。分極反転周期とシグナル光発振波長の関係をデバイス温度をパラメータとして表示してある。 $100\text{--}175\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で、波長 $1.54\text{--}1.64\mu\text{m}$ の可変範囲が得られた。これは光ファイバ通信の C

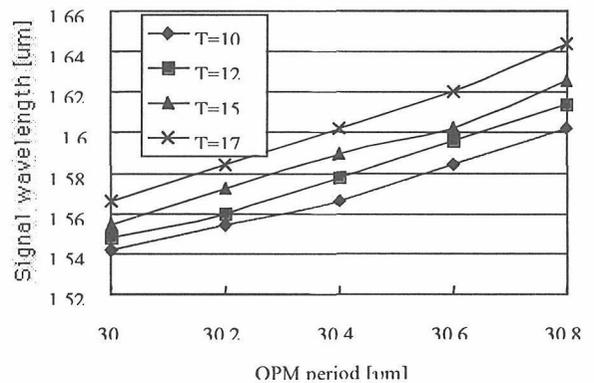


Fig. 7.8: Output wavelength depending on QPM period and temperature. $d=0.5\text{ mm}$, PPSLT

バンドから L バンドをカバーし、波長多重通信デバイスの評価用光源としての利用が可能である。またこれに対応してアイドラ波長の可変領域は $3.06\text{--}3.49\mu\text{m}$ となり、メタンガスのモニタリングなどに有効である。

波長変換の入出力特性を Fig. 7.9 に示す。横軸は YAG レーザーの入射強度、縦軸はシグナル、アイドラの合計出力を示している。デバイス温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 以上ではスロープ効率 65% が得られており、高い変換効率が得られていることがわかる。室温ではスロープ効率は 40% 程度まで低下し、光損傷が原因と思われる効率低下が観測されている。OPO 出力の温度依存性を示したのが Fig. 7.10 である。高い入射光強度では出力低下が顕著に観測され、低温ではより顕著である。今後 MgO の添加量最適化など、室温での特性向

上が望まれる。

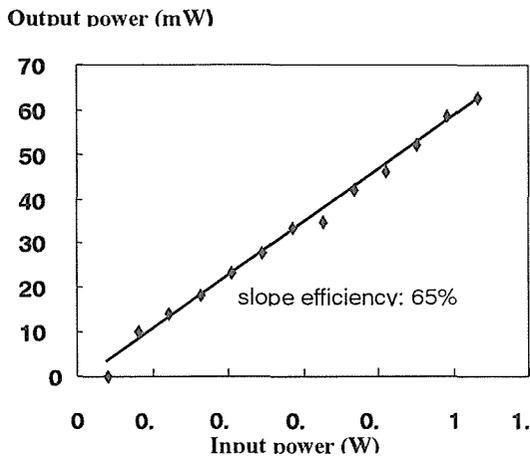


Fig.7.9: Frequency conversion efficiency of QPM PPSLT 0.5mol% MgO-doped SLT, device length 35 mm.

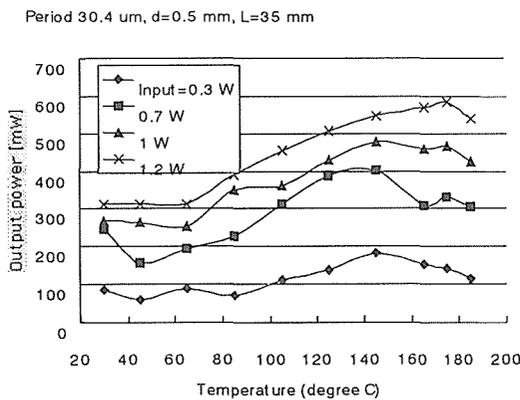


Fig. 7.10: Temperature dependence of signal output power.

7. 6 まとめ

光学単結晶グループとして、新たに波長変換チームを立ち上げ分極反転システムを構築した。このシステムにより物質・材料研究機構発の新規材料 SLT を用いた QPM 波長変換デバイスを作製し、本材料系で最長の 35mm デバイスが実現できた。ウェハ面内の組成均一性の改善により更なる長尺化が可能と思われる。OPO 波長変換特性を評価したところスロープ変換効率 65% が達成され、波長可変領域として光通信の波長帯である 1.54-1.64 μm およびガス分光に有用な 3.06-3.49 μm が得られた。今後は MgO 添加量の最適化などにより、室温での波長変換特性を改善することが課題といえる。

参考文献：

- [1] D.Eimerl, *Ferroelectrics*, **72**(1987)95.
- [2] I.Shoji, T.Kondo, A.Kitamoto M.Shirane, and R.Ito, *J. Opt. Soc. Amer. B* **14**(1997)2268
- [3] R.C.Eckardt, H.Masuda, Y.X.Fan, and R.L.Byer, *IEEE J.Quantum Electron.*, **26**(1990)922.
- [4] D.A.Bryan, R.Gerson, and H.E.Tomaschke, *Appl. Phys.Lett.* **44**(1984)847.
- [5] H.Wang, J.K.Wen, J.Li, H.F.Wang, and J.Jing, *Appl. Phys.Lett.* **57**(1990)344.
- [6] 栗村直、*固体物理*、**1**(1994)75.
- [7] 栗村直他、*光デバイス精密加工ハンドブック*、(1998)490.
- [8] 佐脇一平、三浦道雄、栗村直、1992 年秋応用物理学会予稿 18a-X-2.
- [9] S.Kurimura, I. Shoji, T.Taira, J.H.Ro, and M.Cha, *CLEO 2001, BaL Timore, CTu13* (2001).
- [10] V.Gopalan, T.E.Mitchell, K.Kitamura, Y. Furukawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**(1998)1981
- [11] K.Kitamura, Y.Furukawa, K. Niwa, V.Gopalan, T. E. Mitchell, *Appl. Phys. Lett.* **73**(1998)3073
- [12] T Hatanaka, K.Nakamura, T.Taniuchi, H.Ito, Y. Furukawa, K.Kitamura, *Opt. Lett.* **25** (2000).651
- [13] L.Huang, D.Hui, D.Bamford, S. Field, I.Mnushkina, L.Myers and J.Kayser, *Appl. Phys. B* **72** (2001)301.

第8章 ホログラフィック光メモリーの現状と媒体としてのニオブ酸リチウム

8.1 はじめに

体積ホログラムに情報を保存するという3次元ストレージの概念は、1963年にPolaroid社のHeerdenによって提案された^{1,2)}。その後フォトリフラクティブ効果の発見が契機となり、Bell研やThomson-CSFなどで精力的な研究が行われた。磁気メモリー、光ディスクメモリーの進展とともに一時衰退した時期があったが、1990年代に入り、ホログラフィックメモリーはデジタル技術と融合し、汎用入出力に対応したデジタルホログラフィックメモリーとして期待されるようになった。特に米国では1994-95年から5年間、DARPA（国防総省）の支援の基に設立された2つのコンソーシアム（PRISM：Photorefractive Information Storage Materials project とHDSS：Holographic Data Storage System project）のなかで、容量100GByte、転送レート1Gbits/sのホログラフィックメモリーシステムの構築とそれに用いる記録材料の開発を目的とした大規模な研究開発が行われた。

本章では、まずホログラフィック光メモリーの基本概念と要素技術を解説したのち、米国のコンソーシアムでの研究成果などを取り上げてホログラフィックメモリーシステム開発の動向をサーベイし、最後に本グループで開発したニオブ酸リチウムを中心とした記録材料開発の現状について述べることにしよう。ホログラフィック光メモリーに関しては、関連書籍³⁾や日本語の解説記事等が数多く発表されている。あわせて参照されたい⁴⁻⁶⁾。

8.2 ホログラフィック光メモリーの基本概念

8.2.1 ホログラフィックメモリーの動作

ホログラフィックメモリーとは、レーザー光を使って体積ホログラムの形式で3次元的に情報を多重記録する光学メモリー方式である。Fig.8.1を使って、記録再生の原理を説明する。データは記録媒体中に、2つの光（信号光と参照光と呼ぶことにする）の光学的干渉パターンとして記録される。まずデータはチェスパターンのような白黒の2次元画像（記録ページと呼ぶ）に変換されて空間光変調器（SLM）に送り込まれる。SLMを通った信号光ともう一方の参照光を記録媒体中で混合させることによって3次元の干渉パターンが

できる。この干渉パターンの強度変化を屈折率の変化として媒体に記録したものがホログラムである。記録媒体には書き換え型ではフォトリフラクティブ単結晶が、追記型ではフォトポリマーが通常用いられる。

再生時には、参照光のみを照射すると、記録したデータに対応した回折光がホログラムから発生する。その画像をCCD等の2次元センサで電気信号化してデジタル情報としてコンピュータに送る。

ホログラフィックメモリーを構築するための主要なコンポーネントはこの10年間で飛躍的な進歩をとげた。レーザーの高出力化と小型化はいうまでもなく、画像入力機器であるSLMと画像出力機器であるCCDやMOS型センサの高密度化と高速化が進んだ。すでにメガピクセル（1000×1000画素）でフレームレート1kHz程度での動作が可能なデバイスが開発されており、後述のように毎秒1Gビットの入出力が可能なデモンストラータに実際に使われている。

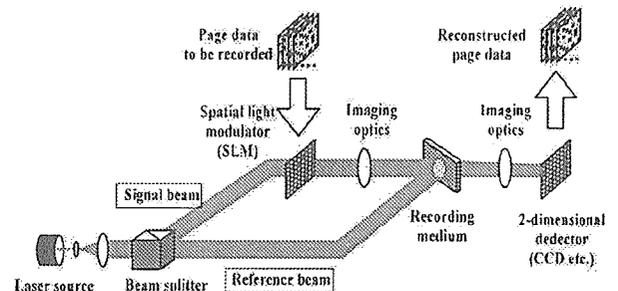


Fig. 8.1 Architecture of holographic optical memory.

8.2.2 記録密度とデータ転送レート

ホログラフィックメモリーにどの程度の容量が記録可能であろうか。Heerdenの論文には V/λ^3 （ V は体積、 λ は光の波長）で表される巨大な容量の可能性が指摘されているが、現実的には記録容量は再生される画像の信号対ノイズ比（SNR）に依存する。SNR=1においては1Tbits/cm³が上限となるが、SNR=10ではその10分の1の100Gbits/cm³となる。この程度が現実的な値と考えられる⁷⁾。実際には光学システムによる制限、ページ間クロストークノイズによる制限などを考

慮する必要がある⁷⁾。

2次元のページ単位での入出力に基づいた高速データ転送はホログラフィックメモリの長所である。転送レート（単位は bits/s）は、式(1)のように表される。

$$B = N_{pixels} \cdot P_{frame} \cdot N_{bit} \cdot \beta \quad \text{式(1)}$$

ここで、 N_{pixels} は1ページの画素数、 P_{frame} は1秒間の処理ページ数である。 N_{bit} は1画素単位で表すビット数で、通常は1以下であるが、階調を利用する多値記録も検討されている^{8,9)}（たとえば8階調の濃淡の違いを識別できれば、 $N_{bit} = 3$ となる）。 β は、エラー訂正符号（ECC）付加や変調符号化のために生じるユーザビットの有効利用率である。

転送レートは入出力機器の性能とページアクセスの方式などに依存する。また記録時の転送レートは、1秒間の記録ページ枚数が記録材料の感度で決まるため、材料が律速となることが多い。後述のように光感度の高いフォトポリマを用いて、1Gbits/sのオーダのデータ転送レートでの記録再生の報告例がある。

8.2.3 多重記録

ホログラフィックメモリにおいては、同じ媒体に異なるデータからつくられる、異なるホログラムを数多く詰め込むことによって大容量と高速転送を実現する。こうして多重記録される情報は、信号光と参照光の角度、レーザーの波長などを変えることで識別できる（それぞれ、角度多重法、波長多重法と呼ぶ）。その識別には Bragg の選択性を利用する。これ以外にも空間多重法、シフト多重法、位相多重法などさまざまな多重方法が提案されており、これらの併用も可能である^{8,10)}。

記録媒体内の同一空間に均一な強度の M 個の透過型ホログラムを多重した場合、回折される各ホログラムの回折効率（参照光強度に対する回折光の強度比）は、各ホログラムの平均屈折率変化 Δn_i を用いて、式(2)のように表される。

$$\eta = e^{-\alpha L} \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot \Delta n_i \cdot L}{\lambda \cdot \cos \theta} \right) \quad \text{式(2)}$$

ここで、 α は記録媒体の光吸収係数、 L は相互作用長（通常は記録媒体の厚さ）、 λ は光の波長、 θ は Bragg 角である。多重された各ホログラムの屈折率変化 Δn_i は、フォトリフラクティブ結晶などの書き換え型の場合には式(3)のように媒体の最大屈折率変化 Δn_{max} を M 個のホログラムで分割す

る形式で表される¹¹⁾。

$$\Delta n_i \approx \frac{\Delta n_{max} \tau_e}{M \tau_w} \quad \text{式(3)}$$

ここで、 τ_w 、 τ_e はそれぞれ、記録の時定数（ホログラムの形成速度）、消去の時定数（すでに記録されたホログラムに追加記録を行うときに時に消去される速度）であり、記録材料に依存する。フォトリフラクティブ結晶では、 τ_w と τ_e は等しいのが通常であるが、フォトリフラクティブ過程において光起電力効果が支配的である LiNbO_3 では τ_e が τ_w より大きくなるため多重記録には適している。

8.2.4 重要な評価パラメータ

ホログラフィックメモリシステムの性能を表すためによく用いられる性能指標を紹介する。光感度つまり記録速度を表すには、式(4) $S_{\eta 2}$ が用いられる¹²⁾。

$$S_{\eta 2} = \frac{\sqrt{\eta}}{t_{rec} \cdot I \cdot L} \quad \text{式(4)}$$

ここで、 η は回折効率、 t_{rec} は記録時間、 I は記録光（信号光と参照光の和）の強度、 L は相互作用長（通常はサンプルの厚さ）をあらわす。 Δn_i は干渉縞の変調度、

$$m = 2(I_o I_r)^{1/2} / (I_o + I_r) \quad \text{式(5)}$$

（ I_o は参照光の平均強度、 I_r は信号光の平均強度）に比例するので、光吸収が無視できかつホログラムの回折効率が低い場合には、式(2)は概略、

$$\eta = \left(m \cdot S_{\eta 20} \cdot I \cdot L \cdot t_{rec} \right)^2 \quad \text{式(6)}$$

のように表せる。ただし、上式右辺の $S_{\eta 20}$ は $m=1$ のときの $S_{\eta 2}$ である。

簡単な試算を試みることにしよう。仮に $L=1\text{cm}$ 、 $m=0.25$ を仮定し、 $I=1\text{W/cm}^2$ の光強度で $t_{rec}=1\text{ms}$ の露光により、検出に十分な回折効率、たとえば 3×10^{-5} を達成したいと考えた場合、 $S_{\eta 20}$ は約 22cm/J という値になる。記録ホログラムのサイズを 0.1cm^2 とする（約 $3\text{mm} \phi$ ）と約 100mW のレーザーで記録できる。 22cm/J という光感度は、現在よく使われている記録媒体である、Fe 添加ニオブ酸リチウム（ LiNbO_3 、略して LN）単結晶の値からは、2桁ほど大きな値である。

システムのダイナミックレンジすなわち多重記録性能を表すパラメータとして次式で定義される $M/\#$ が用いられる¹³⁾。

$$M/\# = \sum_{i=1}^M \sqrt{\eta_i} \quad \text{式(7)}$$

吸収が少ない場合、 $M/\#$ は媒体の厚さにほぼ比例する。 M ページ多重された均一強度のホログラムからの回折効率は、 $M/\#$ を用いると次式のように表される。

$$\eta = \left(\frac{M/\#}{M} \right)^2 \quad \text{式(8)}$$

前と同じく簡単な試算をしてみる。 1000×1000 ピクセルのホログラムを 0.1 cm^2 の空間に、記録密度 $100 \text{ bits}/\mu\text{m}^2$ (約 $60 \text{ Gbits}/\text{inch}^2$) で多重記録する場合に必要な $M/\#$ は、回折効率を 3×10^{-5} と想定すると約 5 という値になる。

8.2.5 トレードオフ

システムの最適化にはさまざまなトレードオフ要因が関与する。特に容量と転送速度のトレードオフはホログラフィックメモリー特有の問題である。 M ページを多重記録した場合の各ホログラムの回折効率は $1/M^2$ に比例して低減するため (式(2), (3)), 検出器の 1 画素に入射する光子数は次式のように表される。

$$n_{\text{photons}} \propto \left(\frac{M/\#}{M} \right)^2 \frac{P_{\text{readout}} \cdot t_{\text{readout}}}{N_{\text{pixels}}} \quad \text{式(9)}$$

ここで、 M は多重するページ数、 P_{readout} は再生光パワー、 t_{readout} は再生露光時間、 N_{pixels} は検出器の画素数である。検出に必要な光子数を p_{min} とすると、多重可能なページ数は以下のように表されることになる。

$$M_{\text{max}} \propto M/\# \sqrt{\frac{P_{\text{readout}} \cdot t_{\text{readout}}}{p_{\text{min}} \cdot N_{\text{pixels}}}} \quad \text{式(10)}$$

つまり容量が増えれば各ホログラムからの信号強度が低下し SNR が低減するため、ビット誤り率 (BER) が低減する。したがってエラー訂正限界以上の信号強度を確保するために、検出器の積分時間 (t_{readout}) を増加させることになり、これは転送レートを低下させることに等しい。光子数のトレードオフから逃れるためには、再生光パワーを増大すれば多くの情報を記録できることになるが、強い光強度で再生劣化が生じないように媒体の不揮発性が要求される。系のノイズ低減をはかることは本質的に有効である。

8.3 メモリーシステム開発の動向

8.3.1 システムの構成

実際のホログラフィックメモリーシステムは

Fig.2 に示すような構成要素からなる。最近の研究では、チャンネル (入力から出力までのデータの伝送経路) の特性解析の手法が導入され、符号間干渉、ノイズ等システムを劣化させる要因の評価に基づいて、許容可能なビットエラー率を高記録密度の条件下で確保するための変復調技術、ECC 符号化技術等が開発されている。

8.3.2 光学プラットフォームの設計

Fig.8.1 の基本アーキテクチャーを実際のプラットフォームにおいて実現するためには、最適なコンポーネントの選択と光学系の最適化が必要である。通常フーリエ変換ホログラムが使われる。フーリエ面の最適設計の手法として空間フィルタリングやランダム位相板や Axicon レンズ等によるビーム整形などが用いられる¹⁴⁾。SLM と 2 次元センサ間の画素整合は重要である。位相共役再生法の導入により光学系が簡素化される¹⁵⁾。

8.3.3 チャンネル設計

実際のチャンネル設計においては、許容されるビットエラー率 (BER : bit-error rate; 再生されたデータの中にビットエラーが存在する割合) の範囲で最大限のストレージ情報を確保しようとする¹⁶⁾。BER は符号間干渉とノイズにより劣化する。符号間干渉は SLM と CCD の間のミスアライメント、フーリエ面で使用されるアパーチャ、媒体のダイナミックレンジの制限と画像系の伝達関数などのさまざまな要因に依存する。ノイズには電気的なノイズと光学的なノイズ、媒体からの散乱ノイズがある。

BER を低減させるためのデータの符号化 (変調/復調) やデータ検出方式を最適に設計することが必要である。変調コードの役割は、再生ページ内でのピクセル間強度変動の影響を低減してビットの“1”, “0” 判定を正確に行うことである。たとえば 8 ビットを用いて 6 ビットの情報を表現

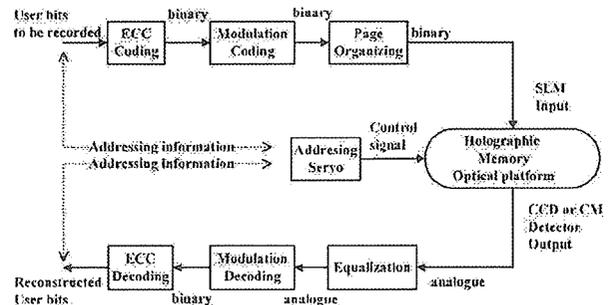


Fig.2 Diagram of holographic memory system.

する 6:8 balanced code などが検討されている¹⁷⁾。復調にはソーティング法または相関に基づいた検出などが適用できる。

ECC (Error Correction Coding) は 10^{-3} か 10^{-4} のオーダの raw BER (補正前の BER) を実用的に問題のない 10^{-14} 程度の CBER (補正後の BER) に変換する¹⁸⁻¹⁹⁾。DVD などで使用されている Reed-Solomon (RS) コードを HDS にも適用できる。たとえば、DVD においては十分な BER の性能をもった 4.7GB の容量を約 15% の冗長度で実現している。ホログラフィックメモリーシステムにおいても約 20% の冗長度で BER の目標を達成できるという見込みがある。

8.3.4 システムデモンストレーション

ホログラフィックメモリーの重要な機能や材料の性能を確認するために作られた最近のデモンストレータの例を紹介する。

IBM 社は PRISM のメンバとしてメディアの評価システムを開発するとともに、システム性能確認のためのデモンストレータ (DEMON) を開発した¹⁴⁾。DEMON では Fe 添加 LN 単結晶を用いて $250\text{bits}/\mu\text{m}^2$ の高密度記録をアピールした。

一方 Rockwell 社は、AO (音響光学) 素子を用いて、 $50\mu\text{s}$ という高速でアクセスできることをアピールした²⁰⁾。航空機内での利用を目的としており、媒体は熱定着により ROM 化した LN が用いられている。

Stanford 大学は HDSS のメンバとして、エレクトロニクス (ハードウェア) による高速記録再生機能をデモンストレートするシステムを開発した。当初 LN を用いて $1\text{Gbits}/\text{s}$ の高速再生を実際に行った²¹⁾。しかし LN は光感度が小さく、記録速度が数 MB/sec 程度しか得られなかったため、アクセス性と消去再記録性を捨てて、メディアをフォトポリマに変更し、記録再生ともに $1\text{Gbits}/\text{sec}$ の転送速度を実現したものである。本システムにおいては、空間光変調器および光検出器は 1024×1024 画素を有し、毎秒 1000 フレームの動作が可能である。そのため強誘電液晶デバイスや 64 チャンネルを有する高速 CCD が開発された。また回転するディスクメディアにホログラムをリアルタイムで記録再生するために Nd:YAG の 2 倍波である波長 532nm のパルスレーザー ($500\mu\text{J}/\text{pulse}$, パルス幅 25nsec) が使用された²²⁾。

8.4 記録材料の現状

8.4.1 ホログラフィックメモリー用記録材料

ホログラフィックメモリー用記録材料開発は永遠の課題のように思われる。記録材料に求められる機能としては、(a)高い光感度、(b)不揮発再生、(c)保存安定性などがあり、基本特性として、光学的均一性や散乱性ノイズが少ないことが求められる。記録媒体としては当然、量産性やコストが重要である。これらの要件はトレードオフ関係にある場合が多く、すべてを同時に満足する完全な記録材料はいまのところ存在しない。

フォトリフラクティブ材料は消去、再書き込みが可能な媒体として、ホログラムメモリーの開発当初からもっとも期待されてきた。これまで様々なフォトリフラクティブ材料が試みられたが、現在システムの評価に用いられているのはほとんどが LN 単結晶である。LN は大きなダイナミックレンジ、長いストレージ時間と高い量産性が特徴であるが感度が低いという欠点があり、破壊読み出しというやっかいな問題を抱えている。通常厚い結晶 (数 mm ~ cm) を用い、一カ所に多くのページを多重する使い方をする。現在の結晶の実力として一カ所に多重できる容量は数 GByte から数 10GByte にとどまり、さらに容量を上げるためには空間多重を併用する。LN における最近の展開に関しては次節で紹介する。

最近有機高分子記録材料のフォトポリマの性能が大幅に改善された。フォトポリマはディスクに適した追記型メディアである。Polaroid 社と Lucent 社が各々独自の材料を開発し、厚さ数 $100\mu\text{m}$ で光学特性に優れ、記録に伴う収縮を低減することに成功した^{23, 24)}。その結果高い光感度と高い記録密度が両立できた。現在約 $70\text{bits}/\mu\text{m}^2$ の面記録密度が得られている。ただし厚み、光散乱、光学品質、収縮などトレードオフ関係にある多くの課題が完全に解決してはいない。

8.4.2 定比組成 LiNbO_3 による性能改善

フォトリフラクティブ効果^{25, 26)}は、光励起、光キャリアの輸送、キャリア再結合、Pockels 効果、光起電力効果など多くのプロセスが複合して生じる現象であるため、本質的に材料の構造や固有の欠陥に依存する。これまでホログラムの評価用に使われてきた一致溶融組成 LN 単結晶 (Li/Nb ~ 48.5/51.5, CLN と略記、通常は Fe 添加) は数%におよぶ不定比欠陥を含んでいるものの、フォトリフラクティブ効果と不定比欠陥との関係は最近まで明らかにされなかった。当グループの研究成果をもとに、2 重るつぼ法など不定比

組成を制御して単結晶を育成するための新技術が開発されることにより、定比に近い組成の LN (Li/Nb~49.7/50.3, SLN と略記) の評価が可能となり、SLN においては CLN と比較して高いフォトリフラクティブゲインを示すこと²⁷⁾、電気光学係数 (r_{33}) をはじめさまざまな物性が改善すること^{28, 29)} がわかってきた。

Fe 添加 SLN における Fe イオン化状態の最適化が検討された。結晶内の欠陥が大幅に低減した結果、キャリアの移動度が増加し、記録速度の速く、多重性に優れたホログラムが得られた (532nm の単色記録で $S_{\eta 2}=0.6\text{cm}^2/\text{J}$, $M/\# = 10$, 厚さ 2mm)³⁰⁾。しかしながら再生時に情報が揮発する破壊読み出しの問題は残った。

また不定比欠陥が低減した SLN においては、結晶の物性が格子欠陥や添加不純物の種類や量など「ミクロな構造の微細な変化に非常に敏感に変化する」性質 (構造敏感性) を有するようになる。その結果、複数のエネルギー準位をバンド間に形成しその準位のキャリア寿命などを制御することが容易になった³¹⁾。SLN のこのような特性を用いたメモリ不揮発化などへの取り組みについては次節で紹介する。

8.4.3 メモリー不揮発化の開発

記録した情報を読み出す際に、情報が揮発する問題はフォトリフラクティブ結晶を用いたホログラム記録における本質的な課題である。Fe 添加 CLN における破壊読み出しは、Fe に由来する単一のフォトリフラクティブセンタを用いた単色ホログラム記録を行っていた点に原因がある。ホログラムの不揮発化に関しては、熱定着法^{32, 33)}、電界定着法^{34, 35)}などが試みられてきた。これらの方法では、リアルタイムでの処理が困難なばかりか、熱あるいは高電界の印可等を必要とし必ずしも実用的とはいえない。

フォトンゲート 2 色記録法は情報の不揮発化に関する画期的な方法である。本方式は、1974-76 年に Linde ら^{36, 37)}によって提案された 2 フォトン記録にその原型をみることができ、最近は新規な手法で実現されている。2 色ホログラムは Fig.3 に示すように、記録時に記録光に加えてエネルギーの大きなゲート光を同時に照射する (2 色記録の由来)。ゲート光はフォトリフラクティブ効果に関与するチャージを生成する増感作用を行う。ゲート光照射下で形成されるホログラムは再生時にはゲート光がないため不揮発となる。面倒な熱定着を行わずとも不揮発性の高いホログラム

が得られる。

Busse ら³⁸⁾は、Mn と Fe を添加した CLN において、2 フォトン不揮発記録を行った。Fe は LN においてほぼバンド中央、Mn は Fe よりさらに深い VB 寄りの準位を形成する。記録時に、ゲート光と記録光を同時に照射すると、Mn 準位から励起された電子がフォトリフラクティブプロセスの

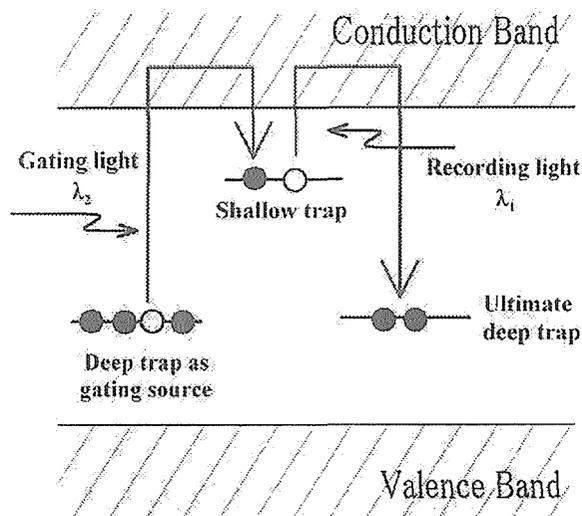


Fig.8.3 Schematic charge transfer model for two-color non-volatile holography

後、Mn と Fe の両方のトラップ準位にトラップされてホログラムを形成する。記録後、記録光の一方の光 (参照光) を当てて再生すると、Fe のトラップにストアされた電子が、徐々に励起され、CB を経由して Mn 準位においてトラップと再結合による電子の再配列をおこないながら徐々に電子濃度が減衰し、Fe の準位が空になった時点で Mn 準位に残った電子が不揮発格子を形成する。再生光は Mn 準位からは電子を励起できないため不揮発再生が実現するものである。最近の研究ではゲート光に波長 404nm、記録光に波長 514nm を用いて、 $S_{\eta 2}=0.2\text{cm}^2/\text{J}$, $M/\# = 1.1$ (厚さ 1mm 換算) が得られている³⁹⁾。

Bai ら⁴⁰⁾、Hesselink ら⁴¹⁾、Guenther ら⁴²⁾により、ゲート源となる深いトラップとしてバイポーラロンを用い、一時的な浅いトラップ準位としてスモールポーラロン準位を用いた 2 色ホログラム記録方式が検討された。ゲート光は 400~532nm 程度の光、記録光は 780~850nm の波長のレーザーが用いられる。記録材料として還元処理を行った SLN を用いることにより、結果的にスモールポーラロン準位における電子の寿命を数 10~数 100ms まで増大させることができ、連続光記録での感度向上がはかられた。感度は Fe 添加 LN に

おける単色記録の記録感度に近い $0.01 \sim 0.02 \text{ cm}^2/\text{J}$ が得られるようになった。ただしバイポーラロンを用いた 2 色ホログラム記録は還元熱処理の条件に敏感であること、また還元しすぎて導電率の上昇に起因して保存寿命が低下することなどの問題がある。

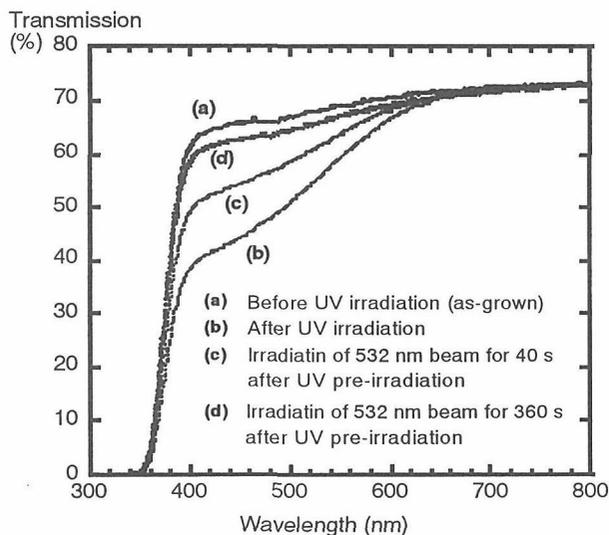


Fig.8.4: Photochromism of Tb,Fe doped stoichiometric LN

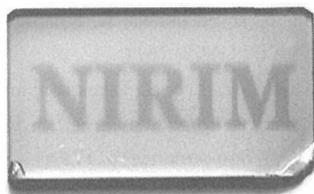


Fig. 8.5: Tb,Fe dop-ed stoichiometric LN crystal partially colored by UV irradiation.

当グループでは、Tb と Fe を添加した SLN を用いた新たな不揮発記録の可能性を見いだした³¹⁾。これは、本結晶が、UV 光、とくに 313 nm 波長光、に対して強いフォトクロミズムを示すことを利用している。Fig.8.4 に示されるように、UV 照射前 (a)に較べると、UV 光照射により強い着色性(b)があらわれる。これはほんの数秒で着色する。これに対して、532 nm 緑光を照射すると、脱色がおこる(c)(d)。しかし、脱色に要する時間は、着色に較べて遙かに長い。この結晶においては、バンド間に 3 種類のエネルギー準位 (荷電子帯に近い UV 吸収中心, Fe に起因した深いトラップ準位, およびスモールポーラロン準位) が存在することがわかった。記録の前に、UV 光プリ照射を行うことで UV 中心から電子を励起し、伝導体を経由して深いトラップ準位に電子を蓄積する (フォトクロミズム)。この状態から一時的な浅いトラップ準位としてスモールポーラロン準位を用いた 2 色

ホログラム記録を行うことが可能である。ゲート光波長を最適に選ぶことで、Fe に起因した深いトラップ準位に記録された電子が、次のホログラムの多重記録時にゲート光で消去されにくくできるため、多重記録性が上がるのが特徴である⁴³⁾。UV 光プリ照射により選択的に記録エリアを設定することができ空間多重が効果的に行えるという特徴もある。

2 色記録によって、破壊読み出しの対策ができたが、実用化に必要な光感度は得られていないのが現状である。

8.5 まとめと今後の展望

ホログラフィックメモリの基本アーキテクチャーと開発の現状を概説した。システム構築のためのインフラは確実に整備され、デモンストレータが設計できる状態となった。しかし競合ストレージメディア (磁気ディスクなど) 性能の伸長は著しい。高速ネットワーク時代が現実のものとなり、今後情報はますます肥大化し、これらの情報の貯蔵庫としての大容量ストレージに対する期待はますます高まっていくであろう。ホログラフィック光メモリがその役目の一端を担える時代がくるかどうかは予断を許さない。少なくとも不揮発性と高速記録 (できれば 1Gbits/s) を兼ね備えた効率的な記録材料開発が必要である。

参考文献

- 1) P. J. van Heerden : Appl. Opt. **2**, (1963) 382.
- 2) P. J. van Heerden : Appl. Opt. **2**, (1963) 393.
- 3) *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis, and G. T. Sincerbox (Springer-Verlag, 2000).
- 4) 黒田和夫 : 応用物理 **64** (1995) 480.
- 5) 八木生剛 : 光学 **26** (1997) 362.
- 6) 黒田和夫 : 光技術コンタクト **36** (1998) 138.
- 7) M. Duelli, G. Montemezzani, M. Zgonik, and P. Günter : in *Nonlinear Optical Effects and Materials* eds. P. Günter (Springer-Verlag, 1999) Ch. 5.
- 8) J. H. Hong, I. McMichael, T. Y. Chang, W. Christian, and E. G. Paek : Opt. Eng. **34** (1995) 2193.
- 9) G. W. Burr, G. Barking, H. Coufal, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, and M. A. Neifeld : Opt. Lett. **23** (1998) 1218.
- 10) G. Barbastathis and D. Psaltis in *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis, and G. T. Sincerbox (Springer-Verlag, 2000) p.21.
- 11) E. S. Maniloff and K. M. Johnson : J. Appl. Phys. **70** (1991) 4702.
- 12) P. Günter and J. -P. Huignard : *Photorefractive Materials and Their Applications I*, eds. P. Günter and J. -P. Huignard (Springer-Verlag, 1988) p. 7.
- 13) F. H. Mok, G. W. Burr, and D. Psaltis : Opt. Lett. **21** (1996)

- 14) J. Ashley, M. -P. Bernal, H. Coufal, H. Guenther, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, B. Marcus, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, and Q. T. Sincero : IBM J. Res. Develop. 44 (2000) 341.
- 15) F. Zhao and K. Sayano : Opt. Lett. 21 (1996) 1295.
- 16) G. W. Burr, W-C. Chou, A. Neifeld, H. Coufal, J. A. Hoffnagle, and M. Jefferson : Appl. Opt. 37 (1998) 5431.
- 17) G. W. Burr, J. Ashley, H. Coufal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, and B. Marcus : Opt. Lett. 22 (1997) 639.
- 18) M. A. Neifeld and J. D. Hayes : Appl. Opt. 34 (1995) 8183.
- 19) W-C. Chou and M. A. Neifeld : Appl. Opt. 37 (1998) 6951.
- 20) I. McMichael, W. Christian, D. Pletcher, T. Y. Vhang, and J. H. Hong : Appl. Opt. 35 (1996) 2375.
- 21) L. Hesselink : in *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis, and G. T. Sincero (Springer-Verlag, 2000) p. 384.
- 22) S. S. Orlov : Communication of the ACM 43 No.11(2000) 47.
- 23) L. Dhar, K. Curtis, M. Tackitt, M. Schilling, S. Campbell, W. Wilson, A. Hill, C. Boyd, N. Levinos, and A. Harris : Opt. Lett. 23 (1998) 1710.
- 24) M. G. Schnoes, L. Dhar, M. L. Schilling, S. S. Pater, and P. Wiltzius : Opt. Lett. 24 (1999) 658.
- 25) 富田康生 : 応用物理 59 (1990) 1154.
- 26) P. Yeh : フォトリフレクティブ非線形光学 (富田康生、北山研一訳) (丸善, 1995).
- 27) K. Kitamura, Y. Furukawa, Y. Ji, M. Zgonik, C. Medrano, G. Montemezzani and P. Günter : J. Appl. Phys. 82 (1997) , 1006.25)
- 28) 北村健二 : 応用物理 69 (2000) 511.
- 29) Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa, and H. Hatano : J. Intelligent Material System and Structures 10 (2000) 470.
- 30) H. Hatano, T. Yamaji, S. Tanaka, Y. Furukawa and K. Kitamura : Japan. J. Appl. Phys. Pt. 1, 38 (1999) 1820.
- 31) M. Lee, S. Takekawa, Y. Furukawa, Y. Uchida, K. Kitamura, H. Hatano and S. Tanaka : J. Appl. Phys. 88 (2000) 4476.
- 32) J. J. Amodei and D. L. Staebler : Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 540.
- 33) H. Vormann, G. Weber, S. Kapphan, and E. Krätzig : Solid State Commun. 40 (1981) 543.
- 34) F. Micheron, C. Mayeux, and J. C. Trotier : Appl. Opt. 13 (1974) 784.
- 35) J. Ma, T. Chang, J. Hong, R. Neurgaonkar, G. Barbastathis, and D. Psaltis : Opt. Lett. 22 (1997) 1116.
- 36) D. von der Linde, A. M. Glass, and K. F. Rodgers : Appl. Phys Lett. 25 (1974) 155.
- 37) D. von der Linde, A. M. Glass and K. F. Rodgers : J. Appl. Phys. 47 (1976) 217.
- 38) K. Buse, A. Adibi, and D. Psaltis : Nature 393 (1998) 665.
- 39) A. Adibi, K. Buse, and D. Psaltis : in *Photorefractive effects, materials, and devices* (OSA TOPS Vol. 62, Opt. Soc. America) p. 113.
- 40) Y. S. Bai and R. Kachru, Phys. Rev. Lett. 78 (1977) 2944
- 41) L. Hesselink, S. S. Orlov, A. Liu, A. Akella, D. Lande, and R. Neurgaonkar : Science 282 (1998) 1089.
- 42) H. Guenther, R. M. Macfarlane, Y. Furukawa, K. Kitamura, and R. Neurgaonkar : Appl. Opt. 37 (1998) 7611.
- 43) H. Hatano, S. Tanaka, T. Yamaji, M. Lee, S. Takekawa, and K. Kitamura : in *Photorefractive effects, materials, and devices* (OSA TOPS Vol. 62, Opt. Soc. America) p. 171.

第9章 光機能性複合体の評価に関する研究

9.1 はじめに

粘土鉱物層間への有機色素の包接は、イオン交換などの比較的簡単な方法で行うことが可能なため、無機有機複合体の合成法の1つとして注目されている¹⁾。これまで、多くの種類の光機能性有機化合物が粘土鉱物の層間に包接され、光機能性有機無機複合体の合成が行われてきた¹⁻⁶⁾。

包接された分子の配向は、その光機能性に大きな影響を持つ。しかしながらこれらの包接された分子の配向性については、ほとんどの場合、粉末X線測定により得られる底面間隔だけで推定されてきた。粘土鉱物のような無機層状化合物の層中での包接分子の配向性や会合状態を決定することは、その複合体の機能性や特性を評価する上で重要である。底面間隔は、大きな手がかりとなるが、特定の間隔を満足するような分子の並びは、いくつもの可能であるため、底面間隔からだけではその配向を一義的に決定することは困難であり、他の測定方法と併用する必要がある。その1つとして分光的な手法が有力である⁷⁻¹³⁾。

配向した分子の光学的遷移モーメントが入射光の電気ベクトルとある角度をなす場合、光学的遷移モーメントの入射光の電気ベクトルと平行な成分のみが吸収強度に寄与する。したがって、入射光に直線偏光を用いることにより得られる分子の特性吸収の異方性から、膜内での分子の平均的な配向構造を決定することが出来る。

我々はこれまで偏光可視紫外分光とX線回折を併用し、合成フッ素マイカや粘土鉱物層間でのレーザー色素の配向性と会合状態を調べ、テニオライト(TN)などの層間でローダミン6G(R6G)やオキサジン4(Ox4)などのレーザー色素の配向性と会合状態について、各会合体についての配向性の詳細な情報が得られることがわかった。

本章では、最初に偏光分光法の原理⁹⁻¹³⁾を解説し、次に、偏光可視紫外分光とX線回折を併用して調べた無機有機複合体中の色素状態につ

いて、これまで行った研究から2つの例を取り上げ、得られた知見を述べる。

9.2 評価方法と原理—偏光分光法

この項では、入射された直線偏光と透過した光強度との関係から配向性を推定する手法について記述する。粘土鉱物のような層状無機化合物は、平板状の形態を持ち、c面が基板平面に並行に並び易く、容易に配向膜を形成できる。そのため、薄膜中に配向している分子の配向角を求める手法は、そのまま適用することができ、基板面すなわち層面であるため、層面に対する分子の配向角を求めることが可能になる。

一般的な場合として配向分子の分子軸がZ軸(膜面の法線)と角度 ϕ をなしている場合を考える。垂直入射(Z軸に並行)で、膜面の法線であるZ軸からX軸またはY軸に平行な直線偏光を入射した場合、吸収強度 A_x および A_y は次式で与えられる。

$$A_x = A_y = \pi^* M^2 \sin^2 \phi$$

ここで、Mは、光学的遷移モーメントである。この場合、二色比 $R (=A_y/A_x) = 1$ となり、異方性をもった配向膜であっても膜面内で異方性を観測することは出来ない。

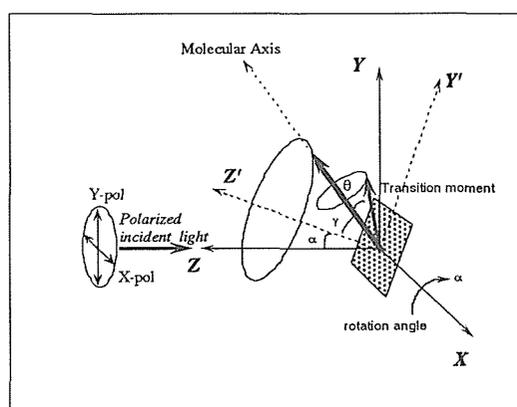


Fig. 9.1

基板をX軸周りに角度 α だけ回転させると、吸収強度は、次のようになる(Fig.9.1)。

$$A_x = \pi * M^2 [2\sin^2\theta + (2 - 3\sin^2\theta) \sin^2\gamma]$$

$$A_y = \pi * M^2 \{2[\sin^2\theta + \sin^2\alpha (3\cos^2\theta - 1)] - (3\sin^2\alpha - 1)(3\cos^2\theta - 1)\sin^2\gamma\}$$

したがって、二色比は次式で与えられる。

$$R = \frac{2[\sin^2\theta + \sin^2\alpha (3\cos^2\theta - 1)] - (3\sin^2\alpha - 1)(3\cos^2\theta - 1)\sin^2\gamma}{[2\sin^2\theta + (2 - 3\sin^2\theta)\sin^2\gamma]}$$

実験では、 α を変化させ測定を行い、二色比の α 依存性を調べる。その結果にこの式を適用し、最小自乗法により、角度 γ を求めることが出来る。ここで、角度 γ を求めるためには、分子軸と光学的遷移モーメントとのなす角 θ が必要となる。偏光紫外・可視吸収スペクトル測定の場合、吸収を示す発色団の光学的遷移モーメントを決定する具体的な手法としては、ZINDO/Sのような半経験的分子軌道計算を利用する方法がある。

以上述べてきたように分子が基板に対して一軸配向しているような場合には、偏光分光測定を行うことにより比較的簡単に基板に対する分子の配向構造を決定することが出来る。このようにして得られた配向角とX線測定より得られる層の間隔から、層状化合物に包接された色素の配向構造、会合状態をより正確に推定することができる。

9.3 レーザー色素複合体の評価

9.3.1 合成フッ素マイカ層間でのレーザー色素の配向

合成フッ素マイカであるリチウムテニオライト (LiTN、トピー製) をホストとした。陽イオン交換容量は、105 meq/100g であった。ゲストのレーザー色素として R6G、および Ox4 (Exciton 社製) を使用した (Fig.9.2)。ホストの粘土鉱物は、スピコーティングにより、石英板上に配向膜を作製し、これをレーザー色素の水溶液中 1 mmol/L で2時間、浸漬させ試料とした。この試料について、透過による偏光可視紫外分光、粉末X線回折、および、CHN分析で評価した。

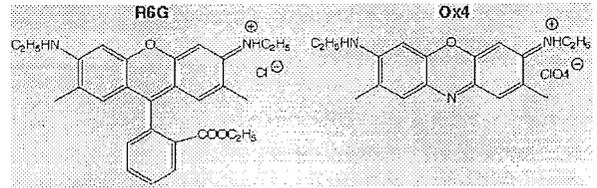


Fig. 9.2

9.3.2 結果と考察

R6G について、偏光分光測定の結果を以下に示す。測定には基板および LiTN の見かけの吸収が解析結果に大きく影響を与える。測定で得られる吸光度 (A_{obs}) は以下の式に示すように、R6G の吸光度 (A_{6G}) と基板と LiTN の見かけの吸光度 (A_{app}) の和として表される。

$$A_{obs} = A_{6G} + A_{app}$$

したがって、R6G の配向構造を吸光度変化から決定するためには、見かけの吸光度 (A_{app}) を見積もる必要がある。そこで Rhodamine 6G を層間にインターカレートしていない配向膜に関して、偏光分光測定を同様に行った。得られた見かけの吸収スペクトルを Rhodamine 6G 複合配向膜の吸収スペクトルから差し引くことにより、層間に取り込まれた Rhodamine 6G の

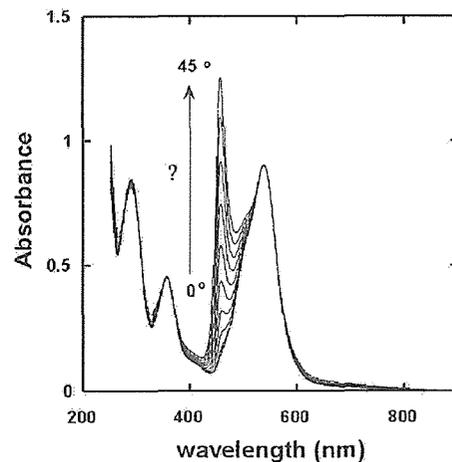


Fig. 9.3

吸収スペクトルを得た。差し引く場合、Rhodamine 6G の吸収のない $\lambda=700\text{nm}$ での吸光度になるように、LiTN 配向膜の $\lambda=700\text{nm}$

での吸光度を定数倍した。

Fig.9.3 に Y 偏光入射の場合の入射角(α)に対する吸収スペクトル変化を示す。吸収バンドの帰属は、エキシトン理論¹⁴⁾、およびこれまでの分光研究の結果^{15,16)}を参照して行った。入射角の増加に伴い、Rhodamine 6G の高次の H 会合体の特性吸収と考えられる鋭い吸収の増加が $\lambda=457\text{nm}$ に観測された。この吸収は、 $\alpha=0$ の垂直入射では全く現れず、入射角を垂直から傾けたときにのみ現れることから、この吸収に起因する光学的遷移モーメントが基板に対してほぼ垂直に配向していることが推測される。ZIND/S の計算結果より、R6G 分子の光学的遷移モーメントは、分子の長軸に並行であることがわかっている。この場合、 $\theta=\alpha$ となる。基板上で LiTN 層は基板に平行に配向していることから、H 会合体を形成している Rhodamine 6G 分子は、LiTN 層にほぼ垂直に配向していることが明らかである。それに対して $\lambda=538\text{nm}$ に観測された Rhodamine 6G の吸収バンドは、モノマー（単量体）もしくは、ダイマー（二量体）の吸収と考えられる。この吸収は入射角依存性をほとんど示さなかった。このことは、水平に近い配向もしくは、ランダムな配列と推定される。

一方、X 偏光に対する入射角依存性は、Y 偏光入射の場合と異なり、 $\lambda=457, 538\text{nm}$ ともにほとんど入射角(α)依存性が観測されなかった。 $\lambda=457\text{nm}$ に関しては、基板に平行な方向に振幅方向をもつ X 偏光では検出できないことから、この波長の吸収に起因する光学的遷移モーメントが基板にほぼ垂直に配向していることを支持するものである。 $\lambda=538\text{nm}$ に関しては、X・Y どちらの偏光に関しても入射角依存性がほとんど観測できないことから、マイカの外表面に吸着している Rhodamine 6G モノマーもしくは、ダイマーに起因する吸収の可能性が考えられる。しかし使用した LiTN 表面積を BET 法で測定し、内部と外部の表面積の割合を推定した結果では、外部表面積は、高々 1~2% 程度であった。そのため、外部表面に吸着した分

子だけでなく、層間の H 会合体の間にも存在していると考えている。

Figure 9.4 に $\lambda=457\text{nm}$ の吸光度から算出した二色比(R)と入射角(α)の依存性を示す。二色比(R)は入射角 $\alpha=0^\circ$ に極小をもつ下に凸の放物線を描いた。このことから、 $\lambda=457\text{nm}$ の吸収に起因する光学的遷移モーメントは基板、すなわち LiTN 層に対して規則正しく並んでいることが明らかである。ここで、二色比(R)が、入射角(α)と以下のような関係式を満たすことを利用する。

$$R = \frac{\{2[\sin^2\theta + \sin^2\alpha(3\cos^2\theta - 1)] - (3\sin^2\alpha - 1)(3\cos^2\theta - 1)\sin^2\gamma\}}{\{2\sin^2\theta + (2 - 3\sin^2\theta)\sin^2\gamma\}}$$

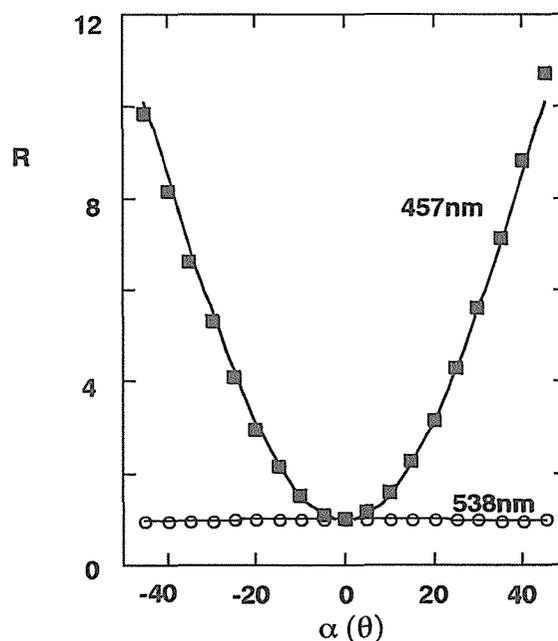


Fig. 9.4

ここで、 θ は、分子軸と光学的遷移モーメントとのなす角で、本実験の系では、Fig.9.1 に示す Rhodamine 6G の分子軸と $\lambda=457\text{nm}$ の吸収に起因する光学的遷移モーメントとのなす角であり、 $\theta=0^\circ$ となる。 γ は、基板の法線すなわち、本実験の系では、LiTN 層の法線と Rhodamine 6G の分子軸とのなす角である。

結局、式は、

$$R = \{2\sin^2\alpha - (3\sin^2\alpha - 1)\sin^2\gamma\} \sin^2\gamma$$

と書き換えることができる。そして、LiTN 層と Rhodamine 6G とのなす角、すなわち配向角(Θ_T)は、 $90^\circ - \gamma$ から算出することができる。

この式を用いて、実測データをフィッティングした結果、よい一致を示した。このフィッティングから、 γ は 12° とまた、 Θ_T は 78° と見積もることができた。したがって、層間で H 会合体を形成している Rhodamine 6G 分子は、LiTN 層に対して約 80° その分子軸を傾けて吸着・配向している。

粉末 X 線回折の結果、底面間隔は、LiTN が 1.35nm であり、Rhodamine 6G に浸漬して合成した試料は、 2.31nm であった。このことより、Rhodamine 6G が、LiTN 層間に包接（インターカレート）されていることは確かである。すでに粉末 X 線の結果からフーリエ合成によって電子密度分布を計算しているが¹⁷⁾、インターカレートされた Rhodamine 6G は、層間で無秩序な構造をとっているのではなく、ある規則的な配向構造を形成していることも明らかで、X 線の結果と分光的な解析の結果が良く一致している。

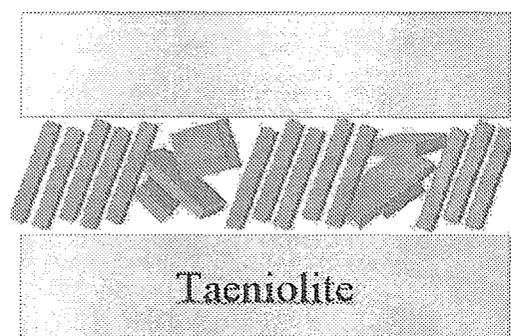


Fig.9.5

分光的手法で得られた結果と X 線回折による結果をもとにして推定した Rhodamine 6G の LiTN 層間での配向・会合構造のモデルを Fig.9.5 に示す。モデルに示したように、層間では、Rhodamine 6G 分子は、非常に密にパッキングし、H 会合体を形成していると考えられ

る。さらに、Rhodamine 6G 分子の配向角は、層に対して約 78° であった。また、それらの H 会合体の間にモノマーもしくは、ダイマーが低い配向角で存在していると考えられる。

9.4 光応答性アゾベンゼン複合体の評価

9.4.1 研究の概略

分子形状の光異性化に伴う形状変化を利用し SRF(Surface Relief Grating) などのへの応用を目指した研究の多くが、全て有機物で構成される系で行われている¹⁸⁻²²⁾。これに対し我々は光異性化を起こすアゾベンゼン系化合物を無機層状ホストと組み合わせた系についての探索を次の二つのアプローチで行ってきた。即ち、(a) 親油化合成雲母へのアゾベンゼンの気相包接^{23,34)}、(b) 親水性ホストヘイオン交換法による陽イオン型アゾベンゼン誘導体の包接²⁵⁾、によってアゾベンゼン官能基を含む複合体を作製、その光応答性を検討した。紫外線照射と可視光照射により、前者では最大で 0.4nm （複合体底面間隔に対し約 10%）程の可逆的変化が認められたものの、後者ではこれまでのところ 0.1nm （複合体底面間隔に対し約 4%）であり明確な可逆変化は観測されなかった。

複合体のモデルとして(a)では、XRD データからアゾベンゼン分子が親油性ホストの層間に垂直に包接するものを提案した。このモデルでは、有機分子のミクロな光異性化が複合体の形状変化というマクロな変化と対応することに加え、底面間隔の変化量が吸収スペクトルから推算された異性化の割合とも一致した。

しかし、複合体中のアゾベンゼンの配向は、XRD から求めた複合体の底面間隔とアゾベンゼン分子のサイズから幾何学的に推定したのもで、配向に関する直接的な証拠はない。そこで、これまで述べた偏光可視・紫外吸収スペクトルの解析法を用い複合体中のアゾベンゼンの配向状態についてより詳しい情報を得た。

9.4.2 試料および実験

合成四珪素雲母 ($\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$:

CEC=85.6, 83.5 それぞれ酢酸アンモニウム法、銅錯体法による。以下、TSM) の水懸濁液を調整し、スピコートにより石英基板にフィルムを作製した。層間のイオンをアルキルアンモニウム (東京化成、 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+Br^-$, $n=14, 16$: 以下、TMAA) とイオン交換 (60°C, 3 時間) しアゾベンゼンの包接に好適な親油性を付与した。交換反応後のフィルムは水-エタノール混合溶液およびエタノールにて洗浄し過剰の TMAA を除去した。なお、アゾベンゼン (Merck, トランス型) の包接はこれまでと同様に密閉容器を用い気相包接法 (100°C, 10 時間) で行った。

このようにして得たフィルム試料について、X線回折測定 (リガク: RINT 1200) および可視・紫外分光測定 (日本分光: Jasco V-550) を行った。アゾベンゼン包接試料については紫外光と可視光を照射下での測定も行った。紫外・可視光は 200W Hg-Xe ランプ (HamaPhoto L2570-01L) を光源とする UVF-203 SC (三永電機製作所) で、フィルターにより照射光を変えた。分光測定では互いに直交する2つの偏光入射光を用い、これに対する試料の角度を変

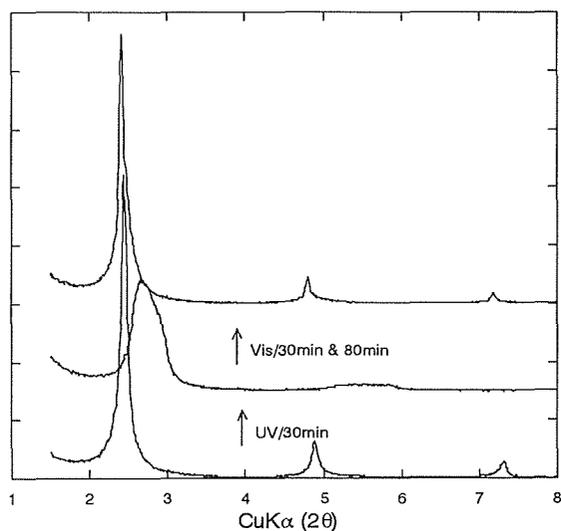


Fig. 9.6 Photo induced XRD pattern change of AzBz/ o-TSM Complex

えることにより二色比測定を行った。アゾベンゼンの光学的遷移モーメントは HyperChem の ZINDO/S により求めた。

9.4.3 結果と考察

作製した試料の底面間隔は TSM, TSM/ TMAA 共にこれまでの粉末試料の結果と同じである。TMAA 包接による底面間隔の増加はそれぞれ 0.94, 1.02nm であった。また、アゾベンゼン包接後の底面間隔は C14, C16 でそれぞれ 3.60 (+1.42)nm, 3.68 (+1.46)nm となった。この増加量からはアゾベンゼンはこれまでのモデルと同じく長軸 (1.34nm) をホストの *ab* 面に垂直に包接していると推定される。アゾベンゼン複合体の光学測定前に、同じ試料の光照射に対する応答性を確認するために光照射下での XRD 測定を行った。30 分の紫外線照射後の底面間隔の減少は 0.44(C14), 0.37(C16)nm であった。C14 の結果を Fig.9.6 に示す。底面間隔は可視光照射の後 80 分後には元の値に戻り可逆的变化であることを示す。

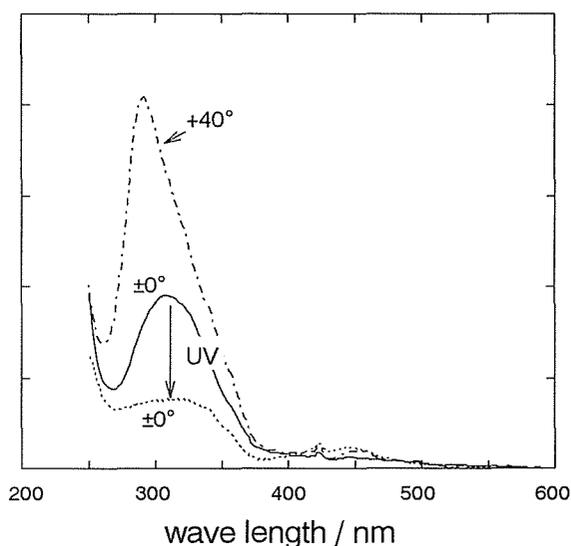


Fig. 9.7 Variation of absorption spectrum by angle between incident beam and sample, and by UV irradiation

x 偏光 (入射面に垂直な偏光)、試料板の傾斜角が 0°, 40° および紫外線照射試料で傾斜角が 0° の可視・紫外スペクトルを Fig.9.7 に示した (C14)。吸光度の最大値は 0° での 308nm が傾斜角の増大につれ急激に短波長側へ移動し 40° では 291nm となる。モノマーによる 308nm からブルーシフトした 291nm はH会合

体と同定される。シフト量は大きくはないので会合体はせいぜい2または3分子の集まりであろう。y偏光（入射面に並行な偏光）との比から求めた二色比から得られたアゾベンゼン分子の光学的遷移モーメントのホスト ab 面に対する配向角はH会合体とモノマーについて、それぞれ約 58° と約 48° であり、C16 でも殆ど同じ値が得られた。なお、計算により求められた光学遷移モーメントはトランス型の芳香環の作る面と同一面上にあるが、その方向はパラ位置の炭素-水素共有結合の方向に対し約 15° 傾いている。従って、光学的遷移モーメントがどの方向に傾いているかにより分子の配向角は異なるが複合体の底面間隔と最もよく合うものは 73° である。会合体は柱のように配置して底面間隔を決め、傾きが大きいモノマーは周辺を埋めているのであろう。

紫外線照射によりトランス型による 310nm の π - π 吸収がほぼ3分の1に減少しシス型に起因する450nm付近の ν π 吸収が増加することも確認された。 π - π 吸収位置は溶液中（315-320nm）と比べブルーシフトしており、分子周辺との相互作用を示唆する。合体は柱のように配置して底面間隔を決め、傾きが大きいモノマーは周辺を埋めているのであろう。

紫外線照射によりトランス型による 310nm の π - π 吸収がほぼ3分の1に減少しシス型に起因する450nm付近の ν π 吸収が増加することも確認された。 π - π 吸収位置は溶液中（315-320nm）と比べブルーシフトしており、分子周辺との相互作用を示唆する。

参考文献

- 1) M. Ogawa, K. Kuroda, Chem. Rev. 95, 399-438, (1995).
- 2) T. Endo, T., Sato, M. Shimada, J. Phys. Chem. Solids 47, 799-804, (1986)
- 3) T. Endo, Nakada, T., Sato, M. Shimada, J. Phys. Chem. Solids 49, 1423-1428, (1988)
- 4) K. Bergmann, C.T. O'Konski, J. Phys. Chem. 67, 2169-2177, (1963).
- 5) Z. Grauer, D. Avnir, S. Yariv, Can. J. Chem. 62, 1889-1894, (1984).
- 6) J. Bujdák, M. Janek, J. Madejová, P. Komadel, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 3487 - 3492, (1998).
- 7) V.C. Farmer, Mineral. Mag., 31, 829-845, (1958)
- 8) V.C. Farmer, J.D. Russell, Spectrochim. Acta 20, 1149-1173, .
- 9) 笹井亮 : 私信
- 10) R. Sasai, N. Shin'ya, K. Takagi, K. Gekko, Langmuir 15, 413-418, (1999).
- 11) R. Sasai, H. Ogiso, I. Shindachi, T. Shichi, K. Takagi, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 345, 39-44, (2000).
- 12) J. Michl, E.W. Thulstrup, "Spectroscopy with Polarized Light", VHC, New York. (1986).
- 13) K. Sonobe, K. Kikuta, K. Takagi, Chem. Mater. 11, 1089-1093, (1999).
- 14) M. Kasha, Radiat. Res. 20, 55-71, (1963).
- 15) F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, I. López Arbeloa, Trends in Chemical Physics 4, 191-213, (1996).
- 16) F. López Arbeloa, M.J. Tapia Estévez, T. López Arbeloa, I. López Arbeloa, Clay Miner. 32, 97-106, (1997).
- 17) T. Fujita, N. Iyi, T. Kosugi, A. Ando, T. Deguchi, T. Sota., Clays Clay Miner. 45, 77-84, (1997).
- 18) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki, Langmuir 4(5), 1214-1216, (1998).
- 19) N. Yoshimoto, S. Morino, A. Kaiho, K. Ichimura, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 359, 361-371, (2001).
- 20) P. Rochon, E. Batalla, A. Natanson, Appl. Phys. Lett. 66(2), 136-138. (1995).
- 21) D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, Appl. Phys. Lett. 66(2), 1166-1168, (1995).
- 22) T. Yamamoto, M. Hasegawa, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, J. Phys. Chem., B1999, 9873-9878 (1999).
- 23) T. Fujita, N. Iyi and Z. Klapyta, Mat. Res. Bull., 33, 1693-1701, (1998).
- 24) T. Fujita, N. Iyi and Z. Klapyta, Mat. Res. Bull., 36, 557-571, (2001).
- 25) N. Iyi, T. Fujita, C.V. Yelamaggad, F. Lopez Arbeloa and I. Lopez Arbeloa, Appl. Clay Sci., 19, 47-58 (2001).

第 10 章 国研発ベンチャー企業 株式会社オキサイド設立背景

10.1 はじめに

旧無機材質研究所（現：独立行政法人物質・材料研究機構）から、2000 年 10 月に研究成果の活用を目的として定比ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム単結晶の製造販売するベンチャー企業、株式会社オキサイドが誕生した。代表取締役社長には主任研究官をしていた古川保典が研究所を休職して就いた。これは、国立研究所の研究員が休職し、自らの研究成果活用を目的として起業し、代表取締役になる最初の例であった。また、同無機材質研究所で総合研究官をしていた北村健二が兼業として同会社の非常勤取締役になることも人事院で認められた。

研究成果をもとにしたベンチャー起業あるいは技術移転といっても、それぞれのケースは千差万別である。本例も、単結晶育成を主とした研究の素朴な疑問から始めたもので、研究を始めた 10 年前の時点で、将来ベンチャー起業に結びつくとは、1%も考えていなかった。実際に起業する半年前でもまだ可能性は低かった。ここでは、当グループで行われた基礎研究の内容と実用化を目指した経緯、さらにベンチャー起業の背景を紹介する。

10.2 基礎研究からのスタート

旧無機材質研究所における定比ニオブ酸リチウムの研究開始は、1986 年にまでさかのぼる。科学技術振興調整費総合研究「レアメタルの高純度化等による新機能創製のための基盤技術に関する研究」を 1987 年に立ち上げる調査研究の中で、多成分系酸化物単結晶の高純度化による材料の高品質化は、不定比欠陥を制御しない限り高純度化の目的は達成できないことを提言した。当時、幅広い不定比組成を示す代表的な酸化物単結晶材料として、希土類ガーネット

とニオブ酸リチウムが挙げられた。希土類ガーネットの場合は 3 価の陽イオン間の置換による不定比であり、格子歪み等には影響しても電氣的、光学的影響は少ない。これに対し、ニオブ酸リチウムの不定比は、過剰な Nb イオンに空位が伴った欠陥を形成し、様々な特性に影響していると考えられた。この観点から、定比ニオブ酸リチウム単結晶の育成技術開発と、欠陥と特性の関係を明らかにする研究課題を提案してプロジェクトに参加した¹⁾。

ニオブ酸リチウム化学式 LiNbO_3 （略称 LN）はプロジェクトの始まる 1980 年後半までには表面弾性波デバイス材料として市販され、最もよく知られた酸化物単結晶材料の一つであった。LN の強誘電体特性は Matthias らによって 1949 年に報告され²⁾、1965 年には Ballman らによって引き上げ法による大型単結晶育成が報告されている³⁾。それに引き続いて、不定比固溶領域（相図）⁴⁾、不定比欠陥構造、さらに圧電素子、光変調素子、体積ホログラムへの応用に関する報告も数千の単位で存在していた。Fig.1 は $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 擬 2 成分

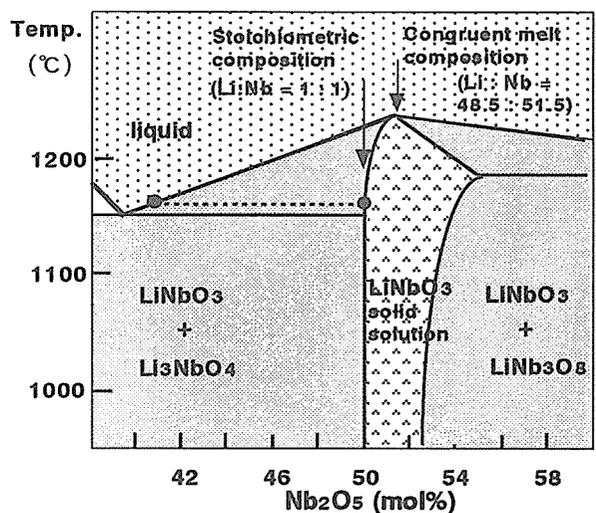


Fig. 10.1: Phase diagram of LiNbO_3 in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system

系における LN の相関係を表している⁵⁾。本図から、LN は高温において [Li]/[Nb] 比で幅広い不定比性を示すことがわかる。しかも、不定比固溶領域が Nb 成分過剰側にだけ延びている。このように一方向に固溶領域が延びていると、融液と固相が同一組成で平衡共存する一致溶融組成もやはり Nb 成分過剰となっている。その組成は Li : Nb 比がおおよそ 48.5 : 51.5 ぐらいにある。

従来の引上げ単結晶育成法（チョコラルスキー法：略して CZ 法）では、一致溶融組成から結晶を育成する必要があるため、市販されている単結晶の組成は常に一致溶融組成であった。これは、材料の特性にとって最適な組成というものではなく、単に育成上の便宜から使われる組成である。このような組成では、数%に達する過剰 Nb イオンが Li イオンを置き換えている（アンチサイト欠陥）し、Li イオンサイトに、やはり数%の空位欠陥をもたらしている⁶⁾。

一方、Fig.10.1 からわかるように定比（ストイキオメトリ）に近い組成の LN 相は Li 過剰組成の融液と共存する。したがって、適当な Li 過剰の融液を用いれば、そこから定比に近い組成の結晶が得られるはずである。しかし、従来の CZ 法では、

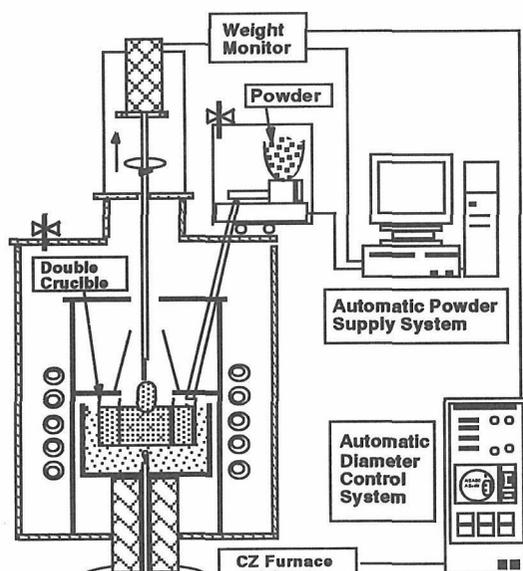


Fig. 10.2 (left): Schematic diagram of double crucible CZ method with full automatic powder supply system.

このような Li 過剰の融液から結晶を育成すると、融液組成はますます Li 過剰となり共晶点を越えてしまい、単結晶育成の継続は不可能となる。そこで、原料供給を伴う二重るつぼ法が開発された。ここでは、図 10.2 に示すような、通常の高周波加熱の単結晶育成炉に二重構造のるつぼを用いる。単結晶は内側融液から育成され、同量のストイキオメトリ組成粉末が外側融液に全自動で供給される。これによって、るつぼ内の融液量は一定に保たれ、育成される結晶と融液の組成が異なっても組成が均一な単結晶が育成される^{7,8)}。従来の CZ 法はシリコンを始め多くの単結晶育成に応用され、あたかも確立した単結晶育成技術のようであるが、非一致溶融組成からは均一組成の大型単結晶は育成できない。研究のスタートは、不定比欠陥と光学特性の関係を明らかにするため、いかに非一致溶融組成から評価に耐える均質な単結晶を育成するかという極めて基礎的なテーマであった。

10.3 基礎研究成果から実用化へ

研究のスタート段階では、定比 LN 単結晶をフローティングゾーン法で育成し、基本的な結晶構造等を解析した。この時点で、すでに従来の定説となっていた不定比欠陥構造が不適切であることを報告した⁶⁾。さらに、原料供給システムを備えた引上げ法により 2 インチ径程度の定比 LN、LT (タ

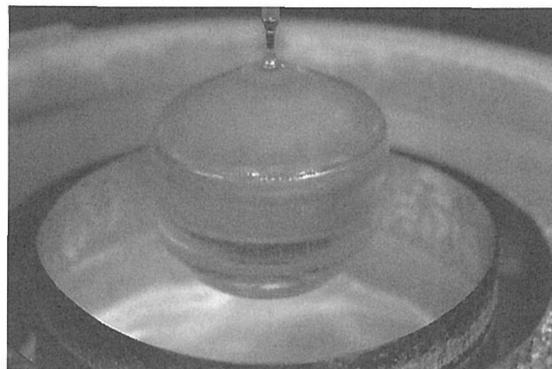


Fig. 10.3 Stoichiometric lithium tantalate single crystal grown by the double crucible CZ method.

ンタル酸リチウム)単結晶が育成できるようになると (Fig.10.3 参照)、これらの結晶が従来材料と様々な特性において違いのあることが分かってきた。予想される事ではあったが、紫外域における吸収端波長が定比結晶で 20nm 程短くなり、透明領域が拡大した。さらに、定比結晶では電気光学効果や非線形光学効果も 20%~30%ほど増大することが認められた⁹⁾。桁違いとまでいかななくても、光変調デバイスの加工が限界に近付いている現状で、電気光学効果が 30%でも増大することは大いに役立つ。また波長変換効率は非線形光学定数のほぼ 2 乗に比例するから、30%の定数増加はほぼ 2 倍の変換効率が期待できることになる (Table 10.1) 参照)。しかし、これらの特性改善だけでは、実用化に向けて企業を説得するには不十分であった。

Table 10.1: Comparisons of properties between congruent and stoichiometric LN & LT crystals

	Congruent LiNbO ₃ (CLN)	Stoichiometric LiNbO ₃ (SLN)	Congruent LiTaO ₃ (CLT)	Stoichiometric LiTaO ₃ (SLT)
• Curie temperature: T _c (K)	~1418	~1473	~873	~963
• [Li ₂ O]{Nb ₂ O ₅ or Ta ₂ O ₅ } mol ratio (cal. From T _c)	48.5 : 51.5	49.9 : 50.1	48.5 : 51.5	49.95 : 50.05
• Linear EO constants @ λ = 633 nm (pm/V)	10.0 31.5	10.4 38.3	8.0 32.2	8.1 35.5
		→ 22% up		→ 10% up
• Nonlinear optical constants @ λ = 1064 nm (pm ² /V)	6.1 34.1	6.3 44.3	2.3 26.2	2.5 30.4
		→ 30% up		→ 15% up
• Electric field for P ₃ switching (Coercive field) kV/mm	~22	< 4	~22	< 1.7
		→ 20% down		→ 1 order down

しかし、1997 年秋に、LN、LT の分極反転に関する研究をしていたロスアラモス国立研究所の V.Gopalan 氏と共同研究を始めた。ここで分極反転電圧 (抗電界) が欠陥密度を制御することにより著しく低下する事を偶然発見した^{10,11)}。すでに強誘電体の分極を電界で反転し、周期的な分域構造を利用した擬似位相整合による波長変換が注目されていたが、従来材料の抗電界が 21kV/mm と非常に大きい事からくるプロセスの難しさや、材料の光損傷の問題から実用化が遅れていた。とはいえ分極反転を利用して様々なデバイスが考案され始めた折でもあり、分極反転を基本とした技術

は将来的に益々重要になると考えていた。欠陥密度制御で抗電界を大幅に減少させることができ、デバイス化がより容易に、より精密にできる事から、定比結晶が広く使われる可能性がある、この時点で判断した。

10.4 実用化プログラムからベンチャー起業まで

更に、不定比欠陥密度を制御すると従来よりも遥かに少ない量の MgO 添加で光損傷性を抑制できることも分かった¹²⁾。しかし、これらの結果は、後から考えればごく自然な傾向とも考えられる。欠陥密度を制御すれば、双極子に関連する光学特性は影響されるであろうし、分極反転のように分域壁移動というカイネティックな現象に欠陥はピン留めの役を果たすであろうし、また添加による効果も欠陥密度が低ければ少ない量で顕著に現れることも当然である。しかし、これらの事は定比単結晶を育成して始めて確認できた。これらの研究成果をもとに平成 10 年から育成技術、材料およびデバイス特許の申請を進めてきた。最初から実用化を考えていたわけではなかったため、特許の拒絶理由のほとんどが自らが公表した公知の事実であった。これは、実用化への大きな反省点となっている。

材料屋として、これらの特性改善は当然であり、また欠陥の少ない材料は必ず欠陥の多い材料にとって代わるであろうという信念を抱き、材料の実用化を早急に進めるべく、平成 11 年春から実用化プログラムを企業数社に提案した。これは、原料供給システムを備えた 2 重るつぼ法の実用レベル開発を中心に、研究機構所有の育成法および材料に関する特許実施を前提とした 2 年計画のプログラムである。最終的には、2 年後の 2001 年春に国内 5 社と特許実施契約を交わした。

この間、研究機構内で定比ニオブ酸リチウムの実用化にむけたプロジェクトが予算化されたことは、実用化プログラム推進お

よび後述するベンチャー起業の際の融資に極めて好材料となった。さらに本材料のデバイス化に向けて本格的に始動するには、材料の供給体制に拍車をかける必要が生じた。また、材料は「なま物」と表現できるように、タイミングが重要である。次世代光通信や波長変換して光源に使われるデバイス開発に乗り遅れたら、次に注目される時はいつになるかわからない。ここ2～3年の間が、材料として発展できるかの正念場と考えていた。このことから、自らも会社を設立することにより、この実用化を促進すべきという判断を持ちはじめた。

とはいえ、国立研究所からスピノフして起業するには、大きなバリアがあった。ところが、幸い平成12年春に、国立大学教員および国立研究所研究員が休職（3年間までを原則として）をして自らの成果を活用する企業の代表取締役となれる人事院制度の改正が行われた。このような改正の最初の例として取り組む価値を、研究所が認め、管理部門からの支援を受けた。主任研究官をしていた古川はベンチャー起業の盛んなスタンフォード大学で研究を経験しており、同じ研究室の卒業生がベンチャー起業で成功した例も目の当たりに見ている。米国での技術移転や起業なども検討していたが、旧無機材質研究所を18年前にスピノフした株式会社クリスタルシステムの進藤社長のバックアップを得て、クリスタルシステムと同地の山梨県小淵沢長町で株式会社オキサイドを設立する決意をした。休職できるとは言え、代表取締役として起業すれば、責任とリスクは並みの物ではない。結局起業するかどうかは、代表取締役となる個人の決断が最も大きかったと言える。ただし、決意してからの展開は管理部門の協力も得て、かなり速やかであった。

10.5 株式会社オキサイド

株式会社オキサイドは2000年10月に設立された。ネットワークビジネスの異常な加熱がさめ、「ものづくり」に再び目が

注がれた事、付加価値の大きい光情報技術等に関連した材料であること、また国立研究所の研究成果活用として企業化され研究所と連携した開発が期待できる事などから、起業として非常に高い評価を受けた。このことから、評価基準の厳しい東京中小企業投資育成株式会社から資金提供を受けることができ、山梨中銀キャピタル等からもスムーズな資金調達ができた。これにより資本金5,000万円でスタートする体制が整った。

しかし、タンタル酸リチウム単結晶のようにイリジウムつぼを使用する単結晶育成装置は高価であり、最初から数台の装置を設備投資する資金的余裕はない。ここで株式会社クリスタルシステムの社屋と装置をリースできたことは始動として好条件となっている。なによりも、クリスタルシステムは単結晶育成装置会社であり、装置の改造などは極めて迅速に対処できる。定比ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウムといっても、無添加、添加、育成軸の違いとバラエティがあり、それぞれの育成最適条件は異なる。育成条件の最適化に向けた問題は徐々に解決してきた。

クリスタルシステムの社屋を借りて、山梨県小淵沢に設立したことで、山梨県から助成を受ける恩恵を得ている。もともと、山梨県は水晶という結晶の採掘・加工に縁



Fig. 10.4 The first exhibition at an international conference (CLEO) sharing a booth with a venture company from ETH-Zuerich.

のある地であるが、新たな地場産業の活性化に大きな期待がかかっている。そこに、国立研究所から休職した代表取締役が設立する結晶のベンチャー企業を誘致できたことで、最初から並々ならぬ期待を県の関係者から受けている。特に山梨県工業振興課や、やまなし産業支援機構からは補助金、設備貸与等で貴重な支援を受けている。

2001年5月には米国最大級のレーザーに関する会議であるCLEOに展示ブースを小さなレーザー会社とシェアすることができた(Fig.4)。これまで、当グループでは世界各地の学術講演会で定比LN、LTの光デバイス材料としての高いポテンシャルを繰り返し発表してきたことから、世界的には認知されている。限定的に発注を受けると知らせた段階で、海外からだけでも30以上の企業、大学、研究機関から注文を受けている。しかし、これはまだ好奇心によるところが大きく、数量的にもまだ少ない。今後、企業等からの発注リピートがすべての命運をきめることとなる。また、そこでは、企業のR&Dへの投資意欲に大きく依存している。

幸い、2002年4月には、優秀技術・製品として中小企業長官賞を受賞することができた。オリジナルな技術で、オリジナルな材料の将来性を認められたと思える。

(Fig.10.5)

10.6 おわりに

現在、日本企業の廃業数は起業数を大きく上回っている。産業のパイロットとなるベンチャー企業と、安定生産を担う大企業の両輪がうまく噛み合うことが経済の活性を蘇らせるとも言われている。ここからベンチャー起業が重用視されており、様々な支援策が検討されている。一方、日本経済の低迷を打破するものは、やはり科学技術しかないという見地から、科学技術政策を予算面からも補強しようとしている。今後これらの投資効果が、かなり短い期間で目に見える形となって現れることを期待され、

研究成果の活用という意味でのベンチャー起業も選択の一つとして評価されていく。

ベンチャー起業があたかもマネーゲームのようにとらえる傾向もあるが、それは大きな過ちで、起業には持つべき理念があると思える。如何に新しい価値を社会に提供できるかが問われる。だからこそ産業のパイロットとなりうる。研究においても自らの研究が社会にどのような価値をもたらす可能性があるかを常に明確にしておくことが、社会への還元の前道にもなると自らの反省も込めて考えている。



Fig.10.5 In April 2002, Oxide Corporation received an award from the minister of Japanese Small and Medium Enterprises Agency.

参考文献

- 1) 科学技術振興調整費「レアメタルの高純度化等による新機能創製に関する調査報告書」科学技術庁研究開発局(1987.3) p. 139.
- 2) B.Y.Matthias, J.P.Remeika, Phys. Rev., **76**, 1886 (1949).
- 3) A.A.Ballman, J. Amer. Ceram. Soc., **48**, 112 (1965).
- 4) P.Lerner, C.Legras, J.P.Duman, J.Crystal Growth, **3/4**, 231 (1968).
- 5) L.O. Svaased, M.Eriksrun, G.Nakken, A.P. Grande, J.Crystal Growth, **22**, 230 (1974).
- 6) N.Iyi, K.Kitamura, F.Izumi, S. Kimura, J.K. Yamamoto, J. Solid State Chem. **101**, 340 (1992).
- 7) K.Kitamura, Y.Furukawa, N.Iyi, Ferroelectric **202**, 21 (1997).
- 8) Y. Furukawa, K.Kitamura, E Suzuki, K.Niwa, J.

Crystal Growth, **197**, 889 (1999).

- 9) T.Fujiwara, M.Takahashi, M.Ohama, A.J.Ikushima, Y.Furukawa, K.Kitamura, Electron. Lett., **35**, 499 (1999).
- 10) V. Gopalan, T.E. Mitchell, K. Kitamura, Y. Furukawa, Appl. Phys. Lett. **72**, 1981 (1998).
- 11) K.Kitamura, Y.Furukawa, K.Niwa, V.Gopalan, T.E.Mitchell, Appl. Phys. Lett., **73**, 3073 (1998).
- 12) Y.Furukawa, K.Kitamura, S.Takekawa, K.Niwa, Y.Yajima, N.Iyi, I.Mnushkina, P.Guggenheim, J.M. Martin, J. Crystal Growth **211**, 230 (2000).

第11章 残された問題と将来への展望

強誘電体は圧電効果、焦電効果、電気光学効果、非線形光学効果といった様々な機能を備えている材料であり、実用としてもトランスデューサやアクチュエーターとして古くから使われてきた。典型的なペロブスカイト型強誘電体であるチタン酸バリウムは約60年前に発見された。その後、チタン酸系の強誘電体は、セラミックスや薄膜の形状として応用されることから、それらの形状における材料特性が盛んに研究された。しかし、材料形状によらない特性の評価は良質単結晶が育成されてはじめて計測可能となるが、これらの強誘電体の単結晶育成は非常に難しく、未だに特定の特性に関する報告のバラツキは大きい。

本グループでは、強誘電体の代表的な材料であるニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウムを研究対象としてきた。これらも、50年前に強誘電体として報告されたものであり、決して新しい材料ではない。ただ、これらは1960年後半から比較的容易に大型単結晶として育成できることから、表面弾性波素子や光変調素子の単結晶基板として応用されてきた。相転移温度も高温で、 180° 分極しか存在せず、室温付近では極めて安定した物質であることも応用に優れた点といえる。ここで単結晶としての材料特性は、材料固有の値として長いこと信じられてきた。しかし、本グループでは、従来のニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム単結晶には、育成技術の制約から不定比欠陥が多量に含まれていることに注目し（市販されている従来単結晶では、5%ものリチウム格子点が過剰のNbイオンあるいは空位欠陥で占められている）、欠陥の制御方法とそれによる特性の変化に焦点をあてて研究を進めてきた。すなわち、単結晶でも更に点欠陥密度を低減させることにより特性がどのように変化するかを主たるテーマとした。

ここでは、原料供給を伴う二重るつぼ法を開発することにより、従来単結晶育成技術では、一致熔融組成からのみ均質の単結晶が育成できるという組成の制約から脱した。これにより、リチウム成分過剰の融液から、不定比欠陥密度を約2桁低減した定比ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム結晶を育成できるようになった。この2桁近い欠陥密度の低減により、キュリー

温度、光吸収特性、誘電率、屈折率、電気光学効果、非線形光学効果などのバルクとしての材料特性が欠陥密度とどのように関連しているかを明らかにしてきた。

これらの結果から、欠陥制御によって特性が予想以上に大きく改善できることを示し、実用化に向けたプロジェクトもスタートさせた。理論的にも、欠陥密度に依存した平均的な結晶構造変化から、どのように 180° 分極構造が変化していくかを計算し、これらの特性変化の解釈も進んできた。

一方、本グループでは、従来、材料固有の値と考えられていた分極反転電圧や分域の形状、分域壁の移動速度が、結晶中の不定比欠陥密度や転位欠陥などに非常に強く依存していることを発見した。特に、室温で印可電界により分極反転する電圧が定比結晶では1桁も下がることを見出し、材料科学あるいはデバイス加工の両面において非常に重要な発見であった。これにより、パターン化した分域構造を使う光機能デバイスや機能テンプレートの開発に拍車がかかった。

更に、これらの単結晶材料を光機能デバイスとして応用するには、分極構造制御、拡散による導波路形成、エッチング等による表面制御が基盤技術として必要である。従来の分極制御は結晶全体を単分域にすることであり、エッチングは分域構造を観察する手段に過ぎなかった。しかし、これらをプロセスとしてデバイス化に使うと、定量的な取り扱いが必要であり、そこから欠陥構造や密度と、これらのカイネティックな要素がどのように関連しているかという材料科学の基本に立ち返る必要がある。

特に、方法としては本グループで使用を試みてきた走査フォース顕微法、走査非線形誘電率顕微法、SIMS分析、中性粒子後方散乱等のナノテクノロジーが重要となる。分極反転電圧が低くなったことで可能となったSPM下での微細分極反転は、カイネティックな反転プロセスの素過程を明らかにすることができ、いままで静的にのみ捕らえてきた分極構造にあらたな理解を深めることができる。選択エッチング（エッチングの特定方位依存性）とSPMの組み合わせは、エッチングの定量化、エッチング面のナノスケ

ール観察を可能とし、分極構造の化学的な特長を明らかにできる。また、その際、最表面の構造解析は極めて重要である

強誘電体単結晶材料を用いて機能性素子を作成する際、単結晶の界面構造、表面構造、強誘電体ドメイン構造を任意に制御する技術開発には基盤的な重要性を持っている。そこでは、これらの材料における拡散、分極反転、エッチングというカイネティックなプロセスをナノスケールで観察し制御する研究を行う。“拡散”は界面構造の制御、“分極反転”はドメイン構造の制御、“エッチング”は表面構造を制御する技術で、デバイス加工のキーテクノロジーとなる。

拡散やエッチング技術は、シリコン半導体の加工において先攻している技術といってもよい。しかし、これはシリコン単結晶の高品質化があっはじめて再現性のある技術として確立されてきた。そのなかで、材料科学の基礎となる発見も多くなされてきた。強誘電体も従来のように欠陥の多い材料では、微細観察、微細加工の定量化は不可能であった。本グループによる欠陥密度を低減した材料で、はじめてこれらの定量的な扱いが可能になると言える。これらの技術開発からは、あらたな材料科学の基礎を生む可能性が十分ある。

物質・材料研究機構では、欠陥密度を制御した単結晶で、光機能特性、デバイス加工特性が大きく改善されることを示し、世界的にも注目されてきた。すでに、米国、中国、台湾で開発プロジェクトが進められようとしている。国内では本材料の実用化に向けて、2000年秋には、機構から研究成果活用としてベンチャー企業（株式会社オキサイド）も設立し、国内数社に技術移転も進めており、他国よりも一歩先んじている。更に、本格的な実用化に向けたデバイス開発において、ここで提案している拡散、分極反転、エッチングプロセスは基盤的技術であり、これらのカイネティックなプロセスと欠陥との関係は、材料の基礎研究として強誘電体のさらなる深い理解をもたらし、本材料の実用化を加速推進できると思える。と同時に、他国の追従をかわして国内企業の優位性を確保し、光関連産業における日本の『もの作り』として役割を果たすと考える。

謝 辞

本グループ課題がスタートする直前、1998年3月にニオブ酸リチウムの分極反転電圧（抗電界）が、不定比組成に強く依存していることを発見した。キュリー温度が高くなり、あたかも自発分極が大きくなる定比結晶で、分極反転電圧が1桁も低減することは全く予想していなかった。当時、分極反転技術を利用したデバイスの開発が注目されていたものの、非常に高い抗電界は、プロセスや応用に厳しい限界をもたらしていた。この抗電界が不定比欠陥密度に依存して低減できるという発見は、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウムの分極反転エンジニアリングに大きなブレークスルーをもたらした。これにより、定比ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウムを実用化するプログラムをグループ研究と並行して進めた。その経過から、研究成果を活用したベンチャー会社を設立するにまで至った。

このような背景のなかで、材料の実用化開発に協力して頂いてきた、日立金属株式会社、多木化学株式会社、株式会社村田製作所、株式会社フルヤ金属、株式会社クリスタルシステム各社には、厚く感謝の意を表したい。

また、米国のロスアラモス国立研究所との共同研究および特許の共同出願では、関係各位の協力により、すみやかに特許が成立でき、日米両研究所の関係各位に感謝したい。

さらに、ベンチャー企業の設立では、旧無機材質研究所木村所長をはじめ、研究所の管理部門に積極的に協力していただき、いち早く実現できたことに、あらためて感謝の意を表したい。

第12章 研究成果

12.1 誌上発表

(原著論文)

- Y.Furukawa, K.Kitamura and S.Takekawa, K.Niwa and H.Hatano;"Stoichiometric LiNbO₃:Mg as an effective material for nonlinear optics", *Opt. Lett.* 23 (1998) 1892-1894.
- K.Kitamura, Y.Furukawa, K.Niwa, V.Gopalan and T.E. Mitchell;"Crystal growth and lowcoercive field 180° domain switching characteristics of stoichiometric LiTaO₃", *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 3073-3075.
- B.M.Park, K.Kitamura, K.Terabe, Y.Furukawa;"A model structure of the mechanical twin in stoichiometric lithium niobate single crystal", *Phil. Mag. Lett.* 77 (1998) 17-21.
- V.Gopalan, T.E.Mitchell, K.Kitamura and Y.Furukawa;"The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO₃ crystals", *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1981-1983.
- H.Guenther, R.Macfarlane, Y.Furukawa, K.Kitamura and R.Neurgaonkar;"Two-color holography in reduced near stoichiometric lithium niobate", *Appl. Opt.*, 37 (1998) 7611-7623.
- T.Fujita, N.Iyi and Z.Klapyta;"Preparation of azobenzene-mica complex and its photoresponse to ultraviolet irradiation", *Mat. Res. Bull.*, 33 (1998) 1693.
- T.Sawada, K.Takemura, K.Shigematsu, S.Yoda, K.Kawasaki;"Effect of gravity on a free dendrite of NH₄Cl grown by dynamic pressure-control", *J.Cryst. Growth* 191 (1998) 225-233.
- Y.Suzuki, T.Sawada, S.Miyashita, H.Komatsu;" In situ measurements of the solubility of crystals under high pressure by an interferometric method", *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 2720-2724.
- N. Iyi, M. Goebbels, and S.Kimura "The Al-rich Part of the System BaO-Al₂O₃-MgO, Part II: Crystal Structure of the γ -Alumina-related Compound, Ba₂Mg₆Al₂₈O₅₀" *J. Solid State Chem.* 136 (1998) 258-262.
- P.Bernasconi, G.Montemessani, P.Günter, Y.Furukawa and K.Kitamura;"Stoichiometric LiTaO₃ for ultraviolet photorefractive", *Ferroelectrics* 223 (1999) 373.
- Y.Furukawa, K.Kitamura, E.Suzuki and K.Niwa; "Stoichiometric LiTaO₃ single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system", *J. Crystal Growth* 197 (1999) 889.
- N.Kaneko, Y.Hidaka, S.Hosoya, K.Yamada, Y.Endoh, S. Takekawa and K.Kitamura; Optimum crucible material for growth of Pr_{2-x}Ce_xCuO₃ crystal", *J.Crystal Growth* 197 (1999) 817.
- S.M.Babu, S.Takekawa, K.Kitamura, K.Watanabe, T. Shimizu and H.Okushi;"Interband transitions in bismuth germanate crystals grown from the melts of different [Ge]/[Bi] ratios", *J. Opt. Soc. Amer. B*16 (1999) 1243.
- H.Hatano, T.Yamaji, S.Tanaka, Y.Furukawa and K.Kitamura;"Investigation of oxidation state of Fe in stoichiometric Fe:LiNbO₃ for digital holographic recording", *Jp. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 1820.
- Y.Furukawa, K.Kitamura, H.Hatano, P.Bernasconi, G. Montemezzani and P.Günter; "Stoichiometric LiTaO₃ as digital holographic data storage material", *Jp. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 4122.
- S.Higuchi, Y.Furukawa, S.Takekawa, O.Kamada and K. Kitamura;"Large faraday rotation of Ce substituted yttrium iron garnet grown by traveling solvent floating zone method" *Jp. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 4122.
- T.Fujiwara, M.Takahashi, Y.Furukawa and K.Kitamura, "Comparison of electro-optic effect between stoichiometric and congruent LiNbO₃" *Electronics Lett.* 35 (1999) 1.
- K.Shigematsu, T.Sawada, Y.Takahashi, S.Gomi, "Cyclic crystal growth and dissolution in a closed system", *Jpn. J. App. Phys.* 38 (1999) L1124-L1127.
- T.Sawada, K.Takemura;"Pressure-induced faceting in an ammonium chloride crystal", *J. Cryst. Growth* 212 (2000) 512-515.
- Y. Takahashi, K. Shigematsu, T. Sawada, "Pressure effect on the crystal forms of RbCl and RbBr in aqueous solution", *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 6397-6403.
- K.Niwa, Y.Furukawa, S.Takekawa and K.Kitamura; "Growth and characterization of MgO doped stoichiometric LiNbO₃ crystals as new nonlinear optical material", *J. Crystal Growth*, 208 (2000) 493.

- Y.Furukawa, K.Kitamura, S.Takekawa, K.Niwa, Y. Yajima, N.Iyi, I. Mnushkina, P. Guggenheim and J.M.Martin;"The correlation of MgO-doped near-stoichiometric LiNbO₃ composition to the defect structure", *J.Crystal Growth* 211(2000) 210.
- Y.Furukawa, K.Kitamura, S.Takekawa, A.Miyamoto, M. Terao, and N. Suda;"Photorefractive in LiNbO₃ as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations", *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 2494.
- T.Hatanaka, K.Nakamura, T.Taniuchi, H.Ito, Y.Furukawa and K.Kitamura; "Quasi-phase matched optical parametric oscillation with periodically poled stoichiometric LiTaO₃", *Opt. Lett.* 25 (2000) 651.
- Y.Suzuki, S.Miyashita, G.Sazaki, T.Nakada, T.Sawada and H.Komatsu;"Effects of pressure on growth kinetics of tetragonal lysozyme crystals", *J. Cryst. Growth*, 208 (2000) 638.
- Y.Suzuki, T.Sawada, S. Miyashita, H. Komatsu, G.Sazaki, T.Nakada;"An interferometric study of the solubility of lysozyme crystals under high pressure",*J. Cryst. Growth*, 209 (2000) 1018.
- I.G.Kim, M.Lee, S.Takekawa, Y.Furukawa, K.Kitamura, L. Galanbos, and L. Hesselink; " Volume holographic storage in near-stoichiometric LiNbO₃ : Ce,Mn.", *Jpn..J.Appl. Phys.* 39 (2000) 1094
- M.Lee, S.Takekawa, Y.Furukawa, K.Kitamura, H.Hatano and S.Tao; "Angle-Multiplexed hologram storage in LiNbO₃: Fe, Tb", *Opt. Lett.*, 25 (2000) 1334
- Y.Furukawa, K.Kitamura, S.Takekawa, K.Niwa, and H. Hatano;"Improved properties of stoichiometric LiNbO₃ for Electro-optic applications", *J. Intelligent Material System and Structures*, 10 (2000) 470.
- M.Lee, S.Takekawa, Y.Furukawa, K.Kitamura and H. Hatano; "Quasinondestructive Holographic recording in Photochromic LiNbO₃", *Physical Review Letters*, 84 (2000) 875.
- M.Lee, S.Takekawa, Y.Furukawa, K.Kitamura and H. Hatano;"Photoinduced Charge Transfer in Near-Stoichiometric LiNbO₃", *J. Appl. Phys.* , 87 (2000) 1291.
- M.Lee, S.Takekawa, Y.Furukawa, K.Kitamura, H.Hatano and S.Tanaka;"Nonvolatile Two-color Holographic Recording in Tb-doped LiNbO₃", *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 1653.
- Y.Kondo, T.Fukuda, Y.Yamashita, K.Yokoyama, K.Arita, M.Watanabe, Y.Furukawa, K. Kitamura, H.Nakajima;"An Increase of more than 30% in the electrooptic coefficients of Fe-doped and Ce-doped stoichiometric LiNbO₃ crystals" *Jp. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 1477.
- K.Kitamura, Y.Furukawa, S.Takekawa, H.Ito, and V. Gopalan; " Non-Stoichiometric control of LiNbO₃ and LiTaO₃ in ferroelectric domain engineering for optical device", *Ferroelectrics*, 253 (2001) 462.
- M.Lee, I.G.Kim, S.Takekawa, Y.Furukawa, Y.Uchida, K. Kitamura and H.Hatano; "Electron Paramagnetic Resonance Investigation of the Photochromic Effect in Near-Stoichiometric LiNbO₃ with Applications to Holographic Storage", *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5311.
- M.Lee, S.Takekawa, Y.Furukawa, K.Kitamura and H. Hatano;"Nonvolatile and quasi-nonvolatile holographic recording in near-stoichiometric lithium niobate doubly doped with Tb and Fe" *Optical Materials* 18 (2001) 53.
- Y.Furukawa, K.Kitamura, A.Alexandrovski, R.K.Route, M.M.Fejer and G.Foulon; "Green induced infrared absorption in Mg:LiNbO₃", *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1790
- I.G.Kim, S.Takekawa, Y.Furukawa, M.Lee, and K. Kitamura; "Growth of Li(x)Ta(1-x)O(3) single crystals and their optical properties" *J. Crystal Growth* 229 (2001) 243.
- I.G.Kim, T. H.Yeom, Y. M.Yu, H.W.Shin, S. H.Choh, and K.Kitamura;"Electron paramagnetic resonance study of Fe³⁺ in beta-Ga₂O₃ single crystal" *J. Crystal Growth* 229 (2001) 438.
- L.Galanbos, S.S.Orlov, L.Hesselink, S.Takekawa, Y. Furukawa, Y.Kaneko, K.Kitamura, "Doubly Doped Stoichiometric and Congruent Lithium Niobate for Holographic Data Storage", *J. Crystal Growth* 229 (2001) 228.
- S.Takekawa, Y.Furukawa, N.Kaneko and K.Kitamura, "Single Crystal Growth of SBN by the Floating Zone Method" *J. Crystal Growth* 229 (2001) 212.
- S.Takekawa, Y.Furukawa, M.Lee and K.Kitamura; " Double crucible Stepanov technique for the growth of striation-free SBN single crystal", *J. Crystal*

- Growth 229 (2001) 238.
- S.Kumaragurubaran, S.M.Babu, K.Kitamura, S.Takekawa, C.Subramanian "Defect analysis in Czochralski grown Bi_2SiO_5 crystals" J. Crystal Growth 229 (2001) 233.
- R.Ryf, G.Montemezzani, P.Guenther, Y.Furukawa and K. Kitamura; "Photorefractive multichannel correlator based on stoichiometric LiTaO_3 " Appl. Phys. B 72 (2001). 737.
- N. Iyi, T. Fujita, C. V. Yelamaggad, and F. Lopez Arbeloa "Intercalation of cationic azobenzene derivatives in a synthetic mica and their photoresponse" Appl. Clay Sci. 19 (2001) 47-58.
- T.Fujita, N.Iyi and Z.Klapyta, "Optimum conditions for photo-response of azobenzene-organophilic tetrasilic mica complexes", Mat. Res. Bull.,36 (2001) 557-571.
- Z.Klapyta, T.Fujita and N.Iyi,"Adsorption of quaternary alkylammonium ions on smectite and synthetic micas", Appl. Clay Science, 19 (2001) 5-10.
- V.Ya.Shur, E.V.Nikolaeva, E.I.Shishkin, V.L.Kozhevnikov, A.P.Chernykh, K.Terabe and K.Kitamura, "Polarization Reversal in Congruent and Stoichiometric Lithium Tantalate" Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 3146.
- V.Ya.Shur, E.V.Nikolaeva, E.I.Shishkin, A.P.Chernykh, K. Terabe, K. Kitamura, H.Ito, and K.Nakamura, Domain Shape in Congruent and Stoichiometric Lithium Tantalate, Ferroelectrics, 269 (2002) pp.195-200.
- N.Iyi, R.Sasai, T.Fujita, T.Deguchi, T.Sota, F.Lopez Arbeloa, and K. Kitamura "Orientation and aggregation of cationic laser dyes in fluor-taeniolite: polarized spectrometry studies" Appl. Clay Sci.22, 125-136 (2002).
- G.Chen, N.Iyi, R.Sasai, T.Fujita and K.Kitamura, "Intercalation of rhodamine 6G and oxazine 4 into oriented clay films and their alignment" J. Mater. Res., 17, 1035-1040 (2002).
- M.Lee, H.Hatano, S.Tanaka, T.Yamaji, K.Kitamura and S. Takekawa, "Two-Color Hologram Multiplexing from the Colored State in Stoichiometric $\text{LiNbO}_3:\text{Tb,Fe}$ " , Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4511-4513.
- Yasuo Cho, Kenjiro Fujimoto, Yoshiomi Hiranaga, Yasuo Wagatsuma, Atsushi Onoe, Kazuya Terabe and Kenji Kitamura:"Tbit/inch² Ferroelectric Data Storage Based on Scanning Nonlinear Dielectric Micro-scopy" Appl. Phys. Lett., Vol.81,No.23 (2002) pp.4401-4403.
- D. Xue, N. Iyi, K. Kitamura: "Predicting temperature dependence of the refractive index and nonlinear optical coefficients in lithium niobate" J. Appl. Phys. 92(8), p. 4638-4643 (2002)
- D. Xue, N. Iyi, K. Kitamura: "Influence of temperature on the structure and charge distribution of lithium niobate single crystals International Joint Conference on the Applications of Ferroelectrics" Jpn. J. Appl. Phys. 41(11B), p. 7029-7032 (2002)
- D.Xue and K.Kitamura:"Dielectric characterization of the defect concentration in lithium niobate single crystals" Solid State Commun. 122(10), p.537-541 (2002)
- N. Iyi, K. Kurashima, and T. Fujita, "Orientation of an Organic Anion and Second-Staging Structure in Layered Double-Hydroxide Intercalates" Chem. Mater. 14, 583-589 (2002).
- N. Iyi, R. Sasai, T.Fujita, T.Deguchi, T.Sota, F.Lopez Arbeloa, and K. Kitamura, "Orientation and aggregation of cationic laser dyes in fluor-taeniolite: polarized spectrometry studies" Appl. Clay Sci. 22, 125-136 (2002).
- R.Sasai, T.Fujita N.Iyi, H.Itoh and K.Takagi, "Aggregated structures of rhodamine 6G intercalated in a fluor-taeniolite thin film", Langmuir 18 (2002) 6578-6583
- C.V.Yelamaggad, S.Anita Nagamani, T.Fujita and N.Iyi, "Organometallic chiral liquid crystals:bis{4-[w-(cholest-5-en-3-yloxy)alkoxy]phenylethynyl}mercury complexes, Liquid Crystals,29, 11 (2002) 1393-1399
- D.Xue, S.Wu, R.Jayavel, K.Terabe, S.Kurimura, K. Kitamura:"Temperature dependant domain structures of lithium niobate single crystals" To be published in IEEE Trans. (2002)
- D.Xue, K.Kurimura, K.Kitamura: "Linear and second-order nonlinear optical dielectric behaviors of lithium niobate single crystals at high temperatures" To be published in IEEE Trans. (2002)

- M.Nakamura, S.Takekawa, Y.Furukawa and K. Kitamura, "Influence of powder supply on radio-frequency power stability and compositional uniformity in near-stoichiometric LiTaO₃ crystal grown by double-crucible Czochralski method", *J. Cryst. Growth* 245 (2002) 267-272.
- Y.Liu, R.Jayavel, M.,Nakamura,K.Kitamura, T.Yamaji, H. Hatano."Suppression of beam fanning in near-stoichiometric LiNbO₃ crystal by UV light irradiation" *J. Appl. Phys.*, 92, (2002) 5578-5580
- Y.Liu, K.Kitamura, S.Takekawa, G.Ravi, M.Nakamura, H. Hatano, T.Yamaji."Nonvolatile two-color holography in Mn-doped near-stoichiometric lithium niobate" *Appl. Phys. Lett.*, 81, (2002), 2686-2688
- K.Terabe, S.Takekawa, M.Nakamura, K.Kitamura, S. Higuchi, Y.Gotoh and A.Gruverman, "Imaging and engineering the nanoscale-domain structure of a Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆ crystal using a scanning force microscope", *Applied Physics Letters* 81, 2044 (2002)
- M.Nakamura, S.Higuchi, S.Takekawa, K.Terabe, Y.Furukawa and K.Kitamura,"Optical damage resistance and refractive indices in near-stoichiometric MgO-doped LiNbO₃", *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) L49-51.
- M.Nakamura, S.Higuchi, S.Takekawa, K.Terabe, Y. Furukawa and K. Kitamura,"Refractive indices in undoped and MgO-doped near-stoichiometric LiTaO₃ crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) L465-467.
- M.Nakamura, S.Takekawa, K.Terabe, K.Kitamura, T. Usami, K. Nakamura, H. Ito and Y. Furukawa "Near-stoichiometric LiTaO₃ for bulk quasi-phase-matched devices", *Ferroelectrics* 273 (2002) 199-204.
- D. Xue and K. Kitamura."Dielectric characterization of the defect concentration in lithium niobate single crystals" *Solid State Commun.* 122(10) (2002) 537-541
- J.Bujdák, N.Iyi, J.Hrobáriková and T. Fujita "Aggregation and decomposition of a pseudoisocyanine dye in dispersions of layered silicates" *J. Colloid and Interf. Sci.* 247 (2002) 494-503.
- J. Bujdák, N. Iyi, and T. Fujita, "The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions" *Clay Minerals*, 37, 121-133 (2002).
- J. Bujdák, N.Iyi, and T.Fujita, "Aggregation and stability of 1,1'-diethyl-4,4'-cyanine dye on the surface of layered silicates with different charge densities" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, in press (2002).
- G.Chen, N.Iyi, R. Sasai, T.Fujita and K.Kitamura, "Intercalation of rhodamine 6G and oxazine 4 into oriented clay films and their alignment" *J. Mater. Res.*, in press (2003).
- J.Bujdák and N.Iyi, "Visible spectroscopy of cationic dyes in dispersions with reduced-charge mmontmorillonites" *Clays and Clay Minerals.* in press (2003).
- K.Terabe, M.Nakamura, S.Takekawa, K.Kitamura, S. Higuchi, Y.Gotoh and Y.Cho, "Microscale to nanoscale ferroelectric-domain and surface engineering of a near-stoichiometric LiNbO₃ crystal", *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) in press
- G.Ravi, R.Jayavel, S.Takekawa, M.Nakamura and K. Kitamura: "Effect of niobium substitution in stoichiometric lithium tantalite single crystals" *J.Crystal Growth* (to be published in January 2003)
- (プロシーディング)
- K.Kitamura, Y.Furukawa, S.Tanaka, T.Yamaji and H. Hatano;"Imporved properties of stoichiometric lithium niobate for holographic data storage materials", *Proceedings of SPIE*, vol. 3291 (1998) 115-119.
- Y.Furukawa, K.Kitamura, H.Hatano, S.Tanaka, T. Yamaji;"Stoichiometric LiNbO₃ for high-performance holographic data storage", *OSA 1998 Technical Digest Series, Volume 6 (CLEO)* (1998) 22-23.
- H.Guenther, R.M.Macfarlane, Y.Furukawa, K.Kitamura;"Two-color plane wave holography in reduced stoichiometric lithium niobate", *OSA 1998 Technical Digest Series, Volume 6 (CLEO)* (1998) 23.
- Y.Furukawa, K.Kitamura;"Enhanced Optical Properties in LiNbO₃ with Stoichiometric Control" *Proc. of CIMTEC '98* (1999)
- Y.Furukawa,K.Kitamura, S.Takekawa, K.Niwa, H.

- Hatano, V.Gopalan and T.Mitchell; "Stoichiometric LiNbO₃ as the effective nonlinear material for quasi-phase matching" Proceedings of Advanced Solid State Laser Topical Meeting (1999) MD2
- Y.Furukawa, K.Kitamura, S.Takekawa, K.Niwa, H. Hatano, V.Gopalan and T.E.Mitchell; "Stoichiometric LiNbO₃ as the effective nonlinear material for quasi-phase matching", OSA TOPS vol.26 Advanced Solid State Laser, (1999) 681.
- Y.Furukawa, K.Kitamura, V.Gopalan, T.E.Mitchell, G.Foulon, A.Alexandrovski, R.K.Route and M.M. Fejer, "Stoichiometric LiNbO₃ as new nonlinear material for bulk quasi-phase matching", OSA Technical Digest Series: CLEO'99 (1999) 167.
- K.Kitamura, Y.Furukawa, S.Takekawa, K.Niwa and H.Hatano, "High optical damage resistance of near stoichiometric LiNbO₃ crystals with low level MgO doping", OSA Technical Digest Series: CLEO'99 (1999) 446.
- Y.Furukawa and K.Kitamura; "Enhanced Optical Properties in LiNbO₃ with Stoichiometric Control" Advances in Science and Technology 17, Proc. 9th Ceramic World Ceramics Congress (1999) 469.
- G.Montemezzani, P.Bernasconi, P.Guenther, Y.Furukawa and K.Kitamura; "Improvement of ultra-violet photorefractive effects in stoichiometric LiTaO₃", OSA TOPS vol. 27 Advanced on Photorefractive Materials, Effects and Devices, (1999) 18.
- Y.Kondo, Y.Yamashita, T.Fukuda, K.Arita, H.Nakajima, Y.Furukawa and K.Kitamura; "An increase of more than 30% in the electrooptic coefficients of Ce-doped stoichiometric LiNbO₃ crystals", Tech. Dig. Of Microoptics Conference (MOC'99), (1999) 14.
- K.Kitamura, Y.Furukawa, M.Lee, H.Hatano and R.Macfarlane; "Two color hologram storage using stoichiometric lithium niobate", Technical Digest: IEEE Catalog No. 99TH8464, (1999) 169.
- T.Fujiwara, A.J.Ikushima, Y.Furukawa and K.Kitamura; "Enhancement of electro-optic effect in stoichiometric LiNbO₃", Tech. Dig. of OSA Topical Meeting on Integrated Photonics Research '99 (1999) 278.
- T.Fujiwara, A.J.Ikushima, Y.Furukawa and K.Kitamura; "Second-order nonlinearity in stoichiometric LiNbO₃ and LiTaO₃", Tech. Dig. of meeting on New Aspects of Nonlinear Optical Materials and Devices (1999) 2.
- K.Kitamura and Y.Furukawa; "Crystal Growth under Nonstoichiometry control", International School on Crystal Growth Methods and Processes, School Lecture Book Ed. by P.Lamasamy (2000) p.239
- K.Kitamura and Y.Furukawa; "Material Potential of Nonstoichiometry Controlled Lithium Niobate and Lithium Tantalate", International School on Crystal Growth Methods and Processes, School Lecture Book Ed. by P.Lamasamy (2000) p.244.
- K.Kitamura, Y.Furukawa, S.Takekawa, T.Hatanaka, H.Ito and V.Gopalan; "Domain switching performance of stoichiometric LiTaO₃ for bulk quasi-phase matching devices" OSA 2000 Technical Digest, Advanced Solid-State Laser (2000) p.42.
- Y.Furukawa, K.Kitamura, S.Takekawa, A.Alexandrovski, G.Foulon, R.K.Route, M.M.Fejer "Elimination of Photorefraction and green-induced-infrared absorption in MgO-doped near stoichiometric LiNbO₃", OSA 2000 Technical Digest, Advanced Solid-State Laser (2000) p.177..
- K.Kitamura, M.Lee, S.Takekawa, Y.Furukawa, H. Hatano, and S.Tanaka; "Two-color holography In Tb-doped nearstoichiometric LiNbO₃", OSA Conference Edition 2000 Technical Digest Series, (CLEO 2000) 8.
- T.Hatanaka, K.Nakamura, T.Taniuchi, Y.Furukawa, K.Kitamura and H.Ito; "Quasi-phase-matched optical parametric oscillator with periodically poled stoichiometric LiNbO₃", OSA Conference Edition 2000 Technical Digest Series, (CLEO 2000) 12.
- V.Gopalan, S.Kim, K.Kitamura, Y.Furukawa, "Realtime video study of domain micro-engineering In ferroelectric LiNbO₃ and LiTaO₃ for Integrated optics", OSA Conference Edition 2000 Technical Digest Series, (CLEO 2000) 210.
- Y.Furukawa, K.Kitamura, S.Takekawa, A.Alexandrovski and R.K.Route; "Improved material properties In MgO-doped near-stoichiometric LiNbO₃ for nonlinear optical applications", OSA Conference Edition 2000 Technical Digest Series, (CLEO 2000) 386.
- S.Tao, M.Lee, K.Kitamura, H. Hatano, L.Galambos and L. Hesselink; "Holographic properties of doped

- stoichiometric LiNbO₃ crystals. ", SPIE (2000)
- K.Kitamura, Y.Furukaswa, S.Takekawa, M.Nakamura, A.Alexandrovski and M.M.Fejer:"Optical damage and ligh-induced absorption in near-stoichiometric LiTaO₃ crystal" OSA CLEO 2001 Technical Digest, p.138
- K.Kitamura, Y.Furukaswa, S.Takekawa, M.Nakamura, A.Alexandrovski and M.M. Fejer:"Optical damage in near-stoichiometric LiNbO₃ crystal" OSA CLEO 2001 Technical Digest, p.255.
- M.Lee, S.Takekawa, Y.Furukawa, K.Kitamura and H.Hatano:"Holographic memory using photochromic LiNbO₃:Tb,Fe Crystals" OSA CLEO 2001 Technical Digest, p.470.
- S.Kurimura, I.Shoji, T.Taira, J.H.Ro, M.Cha:"Coer-cive field dependence on Mg con^centration in MgO:LiNbO₃," Conference on Lasers and Electro-Optics 2001 Technical Digest, p.478
- H.Hatano, S.Tanaka, T.Yamaji, M.Lee, S.Takekawa, K.Kitamura: "Nonvolatile hologram storage in near-stoichiometric LiNbO₃:Tb,Fe ", OSA TOPS Vol. 62, Advances in Photorefractive Materials, Effects and Devices, D. Nolte, G. Salamo, A. Siahmakoun, and S. Stepanov, eds., OSA, (2001) p.171.
- K.Kitamura, S.Takekawa, M.Nakamura and Y. Furukawa:"Commercialization of stoichiometric LiNbO₃ and LiTaO₃ for optical devices"Tech. Dig. 4th Pacific Rim Conf. Lasers and Electro-Optics, Chiba, 2001 (Institute of Electrical and Electronic Engineers, 2001) p. II-446
- S.Tanaka, H.Hatano, T.Yamaji, M.Lee, S.Takekawa, and K.Kitamura: "Angle-Multiplexed Two-Color Hologram Storage in LiNbO₃:Tb,Fe" , Tech. Dig. 4th Pacific Rim Conf. Lasers and Electro-Optics, Chiba, 2001 (Institute of Electrical and Electronic Engineers, 2001) p. II-758.
- Y.Cho, S.Kazuta and H.Odagawa, K.Terabe and K. Kitamura: "Small inverted domain formation in stoichiometric LiTaO₃ single crystal using scanning nonlinear dielectric microscopy" Extended Abstracts of the 10th International Meeting on Ferroelectricity, p.183
- Y.Cho, Y.Hiranaga, S.Kazuta, K.Terabe and K.Kitamura : "Small Inverted Domain Dot For-mation in Stoichiometric LiTaO₃ Single Crystal Using Scanning Nonlinear Dielectric Micro-scopy" ,MRS 2001 Fall Meeting ABSTRACTS, p.77. (2001)
- Y.Hiranaga, S.Kazuta, Y.Cho, K.Terabe and K.Kitamura:" Small Inverted Domain Dot Formation in Ferroelectric Single Crystal Using Scanning Non-linear Dielectric Microscopy" , Extended Ab-stracts of IstInternational Meeting on Ferroelectric Random Access Memories, p.146-147 (2001).
- I.Shoji, Y.Sato, S.Kurimura, V. Lupei, T. Taira, A. Ikesue, and K. Yoshida:"Thermal birefringence in Nd:YAG ceramics," OSA Trends in Optics and Photonics, vol.50, pp.417-421 (2001)
- Y.Sato, I.Shoji, S.Kurimura, T.Taira, and A. Ikesue, "Optical absorption and emission spectroscopy of Nd:Bi₄Si₃O₁₂ grown by Bridgman method," OSA Trends in Optics and Photonics, vol.50, pp.67-71 (2001)
- R.Jayavel, Y.Liu, M.Nakamura, K.Kitamura, H.Hatano, M. Jazbinsek and M. Zgonik:" Recovery of optical damage in near-stoichiometric LiTaO₃ crystal by UV light irradiation" OSA Conference Edition 2002 Technical Digrst Series CLEO 2002, (2002) 212
- T.Akutsu, H.Seki, M.Maruyama, H.Nakajima, S. Kurimura, K.Kitamura, H.Ishizuki, T.Taira: "Selective Nucleation Control in Periodical poling for Quasi-phase-matched wavelength Converters," OSA Conference Edition 2002 Technical Digrst Series CLEO 2002,(2002) 643-644
- T.Sudmeyer, E.Brunner, R.Pachotta, U.Keller, T.Usami, H.Ito, M.Nakamura, K.Kitamura:"Femtosecond optical parametric generation in periodicalloy poled stoichiometric LiTaO₃ with > 1W average power" OSA Conference Edition 2002 Technical Digrst Series CLEO 2002, Longbeach, (2002) 260
- K.Kitamura, Y.Liu, R.Jayavel, M.Nakamura, S.Kurimura and H.Hatano:"UV light irradiation for optical damage control in near-stoichiometric lithium niobate crysta" OSA Conference Edition 2002 Technical Digrst Series CLEO 2002, (2002) 230-231

(解説)

宮下哲、佐崎元、永利由紀子、鈴木良尚、沢田勉、中田俊隆、小松啓、中嶋一雄、「リゾチームの結

- 晶化に及ぼす圧力の効果」、日本結晶成長学会誌、Vol.26, No.4 (1999) 192-202
- 北村健二、竹川俊二、中村 優「21 世紀通信情報技術を支える光機能単結晶」、マテリアルインテグレーション、Vol.13, No.8 (2000) 3.
- 井伊伸夫、藤田武敏「環境にตอบสนองする無機有機複合体」マテリアルインテグレーション、Vol.13, No.8 (2000) 63.
- 北村健二「強誘電体光学単結晶のブレークスルー」応用物理 68 (2000) 511
- 長 康雄、松浦かおり、数田 聡、北村健二：「非線形誘電率顕微鏡法を用いた強誘電体記録に関する基礎的検討」電子情報通信学会技術研究報告、MR2001-8 (2001.6) pp.49-56.
- 北村健二、古川保典：「国研からのセラミックスベンチャー起業の背景」セラミックス 36 (2001) 778.
- 畑野秀樹、北村健二：「ホログラフィック光メモリーの最近の動向—フォトリフラクティブ記録材料を中心に—」, レーザ研究, 第 30 巻, 第 4 号 (2002).
- 北村健二、寺部一弥：「ナノテクの世界-ナノドメイン・エンジニアリング (1)」Science & Technology Journal, Oct 2002 70-73
- 北村健二、寺部一弥：「ナノテクの世界-ナノドメイン・エンジニアリング (2)」Science & Technology Journal, Nov.70-73 2002 70-73
- Y. Suzuki, G. Sazaki, S. Miyashita, T. Sawada, K. Tamura, H. Komatsu, Protein crystallization under high pressure, Biochimica et Biophysica Acta (BBA Special Issue "New trend in high pressure bioscience"), 1595 (2002) 345-356
- (著書)
- R.Macfarlane, H.Guenther, Y.Furukawa and K. Kitamura;"Two-Color Holography in Lithium Niobate, "Holographic Data Storage" edited by Coufal, Psaltis and Sincerbox, Springer Verlag, (July, 2000) 149.
- V.Gopalan, N.Sanford, J.A.Aust, K.Kitamura and Y.Furukawa; " Recent Advances in the Crystal Growth Characterization and Domain studies in Lithium Niobate and Lithium Tantalate Ferroelectrics" in "Handbook of advanced electronic and photonic Materials" ed. by Hari Singh Nalwa, Academic Press (Oct. 2000) 57.
- K.Kitamura, Y.Furukawa, H.Hatano, R.M.Macfarlane and H.Guenther;"Stoichiometric LiNbO₃: Material Potential for Holographic Data Storage", Progress in Photorefractive Nonlinear Optics, in "Progress in Photorefractive Nonlinear Optics" edited by K. Kuroda, Taylor & Francis, (2002) 97-112
- 澤田勉「2 . 2 圧力の印加効果」、溶液成長のダイナミクス 6 溶液からの結晶成長・構造と形のデザイン、佐藤清隆編、共立出版、57~66 頁、2002.9.1
- 大谷茂樹、北村健二 “ゾーンメルティング” 実験物理学講座 4 「試料作製技術」、丸善 (2000) p.55-
- 12.2 特許出願および実施許諾 (国内特許出願)
- 特願平 10-274047 「ニオブ酸リチウム単結晶と光機能素子」北村健二、古川保典、ロスアラモス研究所 (1998.9.28) 特許第 3213907 号
- 特願平 11-138330 「光機能素子」古川保典、北村健二 (1999.5.21)
- 特願平 11-178665 「フォトリフラクティブ材料」北村健二、古川保典、竹川俊二、李明奎、畑野秀樹 (1999.6.24) .
- 特願平 11-178666 「2 色ホログラフィック記録装置」李明奎、北村健二、古川保典、竹川俊二、畑野秀樹 (1999.6.24) .
- 特願平 11-244296 「ホログラム記録装置及びその方法」李明奎、北村健二、古川保典、竹川俊二、畑野秀樹 (1999.8.31)
- 特願平 11-244297 「2 色ホログラム記録再生装置」北村健二、古川保典、竹川俊二、李明奎、畑野秀樹 (1999.8.31)
- 特願 2000-017873 「引上げ法による単結晶の製造装置」北村健二、古川保典、井伊伸夫、木村茂行 (2000.1.24) 特開 2000-233997
- 特願 2000-017870 「光誘起屈折率特性を改良したニオブ酸リチウム単結晶からなるホログラムメモリおよび該メモリを用いた光増幅装置」北村健二、古川保典、井伊伸夫、木村茂行 (2000.1.24) 特開 2000-191397
- 特願 2000-490008 「陽イオン性アゾベンゼン誘導体を包接した層状無機有機複合化合物および

- その製造法」井伊伸夫、藤田武敏 (2000.3.7)
- 特願 2000-75318「光学素子」北村健二、古川保典、竹川俊二、山本和久 (2000.3.17)
- 特願 2000-083448「酸化物単結晶の製造方法および装置」北村健二、古川保典、竹川俊二、木村茂行 (2000.3.26) 特開 2000-34459
- 特願 2000-213240「ニオブ酸リチウム単結晶」北村健二、古川保典、ロスアラモス研究所 (2000.7.13) 特願平 10-274047 の分割出願。
- 特願 2000-250292「単結晶製造用つぼおよび単結晶製造装置ならびにこれを用いた単結晶の製造方法」北村健二、古川保典、竹川俊二、進藤勇 (2000.8.21)
- 特願 2000-250327「単結晶製造装置ならびにこれを用いた単結晶の製造方法」北村健二、古川保典、竹川俊二、進藤勇 (2000.8.23)
- 特願 2000-255102「タンタル酸リチウム単結晶の強誘電体分極反転を利用した光機能素子」古川保典、北村健二、竹川俊二 (2000.8.25)
- 特願 2000-255253「光機能素子、該素子用単結晶基板およびその使用方法」古川保典、北村健二、竹川俊二、中村優 (2000.8.25)
- 特願 2000-281878「光機能素子、該素子用単結晶基板、およびその使用方法」北村健二、古川保典、竹川俊二、中村優 (2000.9.18) 特開 2002-090785
- 特願 2000-341132「ニオブ酸リチウム単結晶および波長変換素子」北村健二、古川保典、竹川俊二、宮本晃男、寺尾雅樹、須田昇 (1999.11.9)
- 特願 2000-341130「タンタル酸リチウム単結晶および波長変換素子」北村健二、古川保典、竹川俊二、宮本晃男、寺尾雅樹、須田昇 (1999.11.9) 特開 2001-287999
- 特願 2000-363531 タンタル酸リチウム単結晶、およびその光機能素子」古川保典、竹川俊二、北村健二、宮本晃男 (2000.11.29)
- 特願 2000-363632「単結晶の育成方法」古川保典、竹川俊二、北村健二、宮本晃男 (2000.11.29)
- 特願 2000-391214「光波長変換素子およびその製造方法」北村健二、古川保典、竹川俊二、中村優、松下電器産業 (2000.12.22)
- 特願 2001-272499「ホログラム記録媒体の前処理方法」北村健二、中村優、パイオニア (2001.9.7)
- 特願 2001-376441「光学素子」中島啓幾、幸雅洋、岡孝裕、山内大歴史、北村健二、栗村直 (2001.12.10)
- 特願 2001-273079「紫外光による光素子耐光損傷処理方法及び耐光損傷光波長変換素子」北村健二、竹川俊二、中村優、栗村直 (2001.9.10)
- 特願 2001-365912「大型高品質酸化物単結晶育成法」北村健二、竹川俊二、中村優、古川保典、柿本浩一 (2001.11.30)
- 特願 2002-138385「強誘電体単結晶の単分域化方法」北村健二、竹川俊二、中村大成(2002.5.14)
- 特願 2002-105356「無機層状化合物にレーザー色素を包接して合成した蛍光発光性の層状無機有機複合体およびその製造法」(2002.4.8)
- 特願 2002-272333「熱可塑性層状アルキルシロキサンとその製造方法」藤井和子、小玉博志、井伊伸夫、藤田武敏、林繁信(2002.9.14)
- (国外特許出願)
- 米国特許 6,195,197 “Lithium Niobate single crystal and photo-functional devices” 北村健二、古川保典、ロスアラモス国立研究所 (1998.8.28) 米国特許 6,195,197
- 米国特許 6,211,999 “Lithium Tantalate single crystal and photo-functional devices” 北村健二、古川保典、ロスアラモス研究所 (1998.10.30) 米国特許 6,211,999
- 米国出願 09/521899 “Singlecrystal of lithium niobate or tantalate and its optical element, and process and apparatus for producing an oxide single crystal” 北村健二、古川保典、竹川俊二、木村茂行 (2000.3.9)
- 米国出願 09/598222 “Two-color holographic recording apparatus” 北村健二、古川保典、竹川俊二、李明圭、パイオニア (2000.6.21)
- 米国出願 09/598382 “Holographic recording apparatus and method” 北村健二、古川保典、竹川俊二、李明圭、パイオニア (2000.6.21)
- 米国出願 09/631646 “Two-color recording/reproducing apparatus 2-color holographic recording apparatus” 北村健二、古川保典、竹川俊二、李明圭、パイオニア (2000.8.2)
- 米国出願 09/360763 “Photorefractive material” 北村健二、古川保典、竹川俊二、李明圭、パイオニア (2000.8.2)

(特許実施許諾)

株式会社村田製作所

実施特許名 「酸化物単結晶の製造方法および装置」 特願 2000-083448 「ニオブ酸リチウム単結晶およびその光素子、およびその製造方法」
特願 2000-341130 「タンタル酸リチウム単結晶、およびその光素子、およびその製造方法」 特願 2000-341132

日立金属株式会社

実施特許名 「酸化物単結晶の製造方法および装置」 特願 2000-083448 「ニオブ酸リチウム単結晶およびその光素子、およびその製造方法」
特願 2000-341130 「タンタル酸リチウム単結晶、およびその光素子、およびその製造方法」 特願 2000-341132

株式会社クリスタルシステム

実施特許名 「酸化物単結晶の製造方法および装置」 特願 2000-083448 「ニオブ酸リチウム単結晶およびその光素子、およびその製造方法」
特願 2000-341130 「タンタル酸リチウム単結晶、およびその光素子、およびその製造方法」 特願 2000-341132

株式会社フルヤ金属

実施特許名 「酸化物単結晶の製造方法および装置」 特願 2000-083448

株式会社多木化学

実施特許名 「酸化物単結晶の製造方法および装置」 特願 2000-083448 「ニオブ酸リチウム単結晶およびその光素子、およびその製造方法」
特願 2000-341130 「タンタル酸リチウム単結晶、およびその光素子、およびその製造方法」 特願 2000-341132

株式会社オキサイド

実施特許名 「酸化物単結晶の製造方法および装置」 特願 2000-083448 「ニオブ酸リチウム単結晶およびその光素子、およびその製造方法」
特願 2000-341130 「タンタル酸リチウム単結晶、およびその光素子、およびその製造方法」 特願 2000-341132

発行日 平成15年3月31日

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第5号

「定比ニオブ酸リチウム・タンタル酸リチウム」に関する研究

編集・発行 独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所

〒305-0044

茨城県つくば市並木1-1

電話 029-859-2000

FAX 029-852-7449
