

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小林 健

非線形光学結晶による光の波長変換は、レーザーフォトンクスにおける必須技術であり、第二高調波 (SHG) 発生を用いたレーザー光の短波長化による短波長レーザー光源の実現は、レーザーデバイス工学において特に重要なものとなっている。実用上重要な非線形光学結晶として、 LiNbO_3 や KTiOPO_4 (KTP) などが存在するが、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) は 3500nm から 190nm の紫外域まで透明で、かつ耐光損傷性に優れていることから、紫外域までの高帯域レーザー光源の実現を可能とする結晶として特に注目を集め、結晶の組成変調や薄膜化も含めた材料プロセスに関する多くの研究がなされてきている。本論文は、短波長薄膜レーザー光源開発の観点から、化学溶液法を用いた $\beta\text{-BBO}$ 非線形光学薄膜の合成を目的として、薄膜の合成条件 (溶液組成、膜厚、焼成条件、等) と得られる薄膜の結晶化、微構造との関係について詳細な検討を行った研究を纏めたものであり、全6章よりなる。

第1章は序論である。 $\beta\text{-BBO}$ 結晶の結晶構造とその基本的な光学特性について述べた後、 $\beta\text{-BBO}$ 結晶が示す非線形光学特性の特徴について調べた結果を述べている。また、デバイス応用における薄膜導波路化の重要性を指摘し、その観点からこれまでに行われてきた液相法による $\beta\text{-BBO}$ 薄膜の合成研究における問題点についても言及し、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、2-メトキシエタノール (EGMME) を溶媒として、 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ と $\text{B}(0\text{-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ のアルコキシド溶液を用いた $\beta\text{-BBO}$ 粉体および薄膜の作製について述べている。溶媒量 R_s と加水量 R_w を様々に変えた実験から、 $R_w/R_s=15/20$ と $20/20$ の溶液は 650°C で $\beta\text{-BBO}$ 単相粉体を与えることを見出し、 $650\text{-}750^\circ\text{C}$ で作製した $\beta\text{-BBO}$ 単相粉体に対して $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーを用いた SHG 観測実験を行った。その結果、 300nm 程度の結晶粒子から成る粉体 (750°C 焼成) からは明瞭な SHG が観測されたが、 100nm 程度以下の結晶粒子から成る粉体からはほとんど SHG が観測されず、第二高調波発生には少なくとも $\beta\text{-BBO}$ 結晶子を 300nm 程度以上に成長させる必要があることを明らかにした。また、アルコキシド溶液を用い、 SiO_2/Si 基板上に (001) 優先配向度 0.93 に達する薄膜の合成に成功したが、得られる薄膜特性の再現性が低く、アルコキシド溶液法による薄膜合成における問題点を溶液の不安定性の観点から指摘した。

第3章では、酢酸バリウムとホウ酸を酢酸とエタノールの混合溶媒に溶解した前駆体溶液を用いた $\beta\text{-BBO}$ 薄膜の作製について述べている。この前駆体溶液に適量の EGMME を添加することにより、室温で極めて安定なコート溶液が得られることを見出した。この溶液を用いた薄膜作製において、多数回コートによる膜厚の増大により、(001) 優先配向度が 0.95 に達する $\beta\text{-BBO}$ 薄膜の合成に成功した。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

から、得られた β -BBO 薄膜は $1\mu\text{m}$ サイズレベルの明確な粒子（ドメイン）構造を持つことが判明したが、この薄膜からの SHG は認められなかった。この原因を探るため、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた組織解析を行い、ドメインは (001) 優先配向した 20–30nm 程度の結晶子から成っていることを明らかにした。この結果から、結晶軸の空間反転の可能性も含め、この小さな結晶子のサイズが SHG を与えなかった原因であると結論した。

第 4 章は、第 3 章の実験において見出した、 β -BBO 薄膜におけるドメイン粒子構造の形成過程を明らかにする目的で、熱処理過程での薄膜の結晶性、配向性、ドメイン構造変化、さらに膜厚と結晶性の関係について詳細な検討を行った結果を述べている。実験結果から、薄膜は 500°C から 550°C の間で結晶化し始めるが、形成された個々の結晶子はこの段階で既に基板に対して (001) 優先配向した形態をとっており、それらの結晶子の集合体がドメインを形成し、また、膜の焼成過程において (001) 優先配向度の高いドメインが優先的に成長するというモデルを提出した。このモデルに基づき、厚膜化によりドメインサイズが増大する理由を、膜厚が大きいほどドメインの成長可能領域が広がるためであるとして説明した。さらに、本手法により結晶子の大きな薄膜を作製するには、 β -BBO 薄膜との反応を抑え、かつ結晶成長を促進するバッファ層の導入およびその導入に適した基板の選択が必要であることを示した。

第 5 章では、薄膜の幅をドメイン粒子のサイズと同程度まで小さくした、ライン状 β -BBO 薄膜を作製し、その薄膜中に形成されるドメインの配向性と微構造について述べている。ラインの形成により薄膜の成長領域を制限すると、これまでの β -BBO 薄膜に見られたドメインと共に、これまでの薄膜には見られなかった表面に明確なファセットを持つドメインも形成されることを見出した。このファセットドメインにはファセットに沿った多数の亀裂が見られ、個々のサブドメインは単結晶的な様相を示していることから、薄膜の形態制御により、SHG の発生が可能なマイクロメートルオーダーの結晶子から成る β -BBO 薄膜合成の可能性を示した。

第 6 章は、本論文の総括である。

以上のように、本論文は、化学溶液法を用いた β -BBO 薄膜の合成において、0.95 に達する高配向薄膜の合成に成功し、従来ほとんど不明であった薄膜の結晶化及び微構造形成プロセスを明らかにしたものであり、電子セラミックス材料におけるプロセス研究の進展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。