レーザー解説

大型KTP結晶育成と波長変換

佐々木 孝友*

(1992年3月9日 受理)

Growth of Large KTP Crystal and Wavelength Conversion

Takatomo SASAKI*

(Received March 9, 1992)

We report the fabrication and the characterization of large KTP crystals. The crystals were grown for approximately forty days by a top-seeded solution method using a $K_6P_4O_3$ flux. The size was $32 \times 42 \times 87 \text{ mm}^3$ in $a \times b \times c$ axes. A very high level of structural perfection was observed by synchrotron x-ray topography. But large changes of the refractive index were observed between growth sectors and successive changes of the index from the initial part of the growth near the seed to the final part were observed inside individual growth sectors. This may explain the different values of the phase matching angle reported in many laboratories.

Key Words: Potassium titanyl phosphate, Top-seeded solution growth, X-ray topograph, Nonuniformity of refractive index, Large KTP growth.

1. はじめに

最近、光メモリー、ディスプレイ等の光情報処理分野でグリーンないしブルー光が強く求められるようになってきた。半導体レーザーは小型、長寿命、メンテナンスフリーなので光源としては最も適している。その開発の勢いはめざましく、現在630nm近辺の赤色光までは室温連続発振で出力5mWのものが市販されるに至っている。また昨年にはアメリカの3M社からCdZnSeの単一量子井戸を発光層としたⅡ-VI族化合物半導体レーザーの88K冷却連続発振の成功が報告されている。このため今まで盛んに研究が行われてきた波長変換技術はその実用化

においてここ数年の間、半導体レーザー開発との過酷な競争状態になると思われる。

しかしながらUVリソグラフィや紫外線加工技術への応用には半導体レーザーではとても無理で、エネルギー蓄積が可能な固体レーザーを用いた波長変換技術が重要である。

波長変換では材料の良否が最も重要である。グリーン光発生に限れば実用上最も活用されている材料はKTP(KTiOPO_4)結晶である。大型結晶は高出力レーザー用に重要であるのみならず小型レーザーにおいてもその単価を下げるために大切である。ここでは特に大型のKTP結晶の育成技術、および結晶のレーザー評価に関して筆者らが研究してきた結果を中心にその現状に

*大阪大学工学部電気工学科(〒565吹田市山田丘2-1)

*Department of Electrical Engineering, Osaka University (2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565)

ついて解説する。

2. KTP結晶の育成

2.1 KTP結晶

KTPは MTiOXO_4 族に属する。ここでMはK, Rb, Tl, NH_4 , Csのいずれかを, またXはPかAsであり, この場合M=K, X=Pに相当する。この族はすべてオルソロンビク(斜方晶)構造で点群 $\text{mm}2$ (空間群 $\text{Pn}2_1$)に属する。KTP結晶に関する育成および物性については多くの解説がでている¹⁾⁻¹⁵⁾。KTPの強い非線形光学効果はO-Ti-O結合に由来している。約1150℃で分解しながら溶解するためメルト法では育成できず, 水熱法かフラックス法で育成される。

水熱法⁹⁾で育成する場合には高温高压(350~500℃, 約1000気圧)の極めて厳しい条件下で育成する必要がある, 爆発の危険性を伴うため手軽には育成できない。寸法としては $20 \times 20 \times 60\text{mm}$ までのものが報告されている¹⁶⁾。

フラックス法は温度約1000℃近傍, 1気圧のもとで育成できるため手軽である。結晶寸法としては $30 \times 55 \times 60\text{mm}$ や²⁾ $18 \times 25 \times 65\text{mm}$ ¹⁴⁾のものが報告されている。最近筆者らのもとでは $32 \times 42 \times 87\text{mm}$ のものが育成できている¹⁷⁾。Fig.1にKTP結晶の形態を示す。

2.2 フラックス法による育成

2.2.1 フラックスの合成

フラックスにはリン酸系^{3), 8), 10), 13)}とタンゲ

Fig.1 Ideal morphology of KTP.

ステン酸系^{4), 11), 12)}, モリブデン酸系¹¹⁾の3種が用いられている。KTP育成に用いられるフラックスには多くの特許が申請されており, コマーシャルベースで生産するには検討をしておく必要がある¹⁸⁾。フラックス育成での問題は育成中にフラックスが取り込まれることで, リン酸系フラックスの場合はKTP結晶とフラックスの組成が似ているため(自己フラックスと称する)温度じょう乱により育成時に生じる成長縞(striation)が強く出ないが, タングステン酸系では比較的是っきりと成長縞が見られる¹⁹⁾。さらに筆者らの経験では高出力レーザーに用いたときにはタンゲステン酸系ではGray Trace²⁰⁾発生が起りやすい傾向がある。筆者らは高出力レーザーの波長変換も目的としているのでリン酸系フラックスを主として育成に用いている。

リン酸系フラックスを用いる場合, KTPは $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ の三元系相図において, Fig.2の網目で示した領域で自然核生成の形で結晶化する⁸⁾。

フラックスは K_2O と P_2O_5 の混合比を変えることにより, KPO_3 ($\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5=0.5:0.5$) から $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ ($0.6:0.4$), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($0.67:0.33$), K_3PO_4 ($0.75:0.25$) など種々のものが提案されている。育成を行う上では溶液の粘性ができる

Fig.2 Concentration region of spontaneous crystallization of KTiOPO_4 in a $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ system⁸⁾.

Table I Properties of KTP solutions in different solvents composed of K_2O and P_2O_5 . T_n is the temperature of spontaneous crystallization⁸⁾.

Solution property	K ₂ O : P ₂ O ₅ molar ratio in solvent		
	0.5:0.5	0.6:0.4	0.7:0.3
Maximum KTP concentration (mol%)	48	65	75
Corresponding T_n (°C)	1030	1100	1100
Minimum KTP concentration (mol%)	6	18	33
Corresponding T_n (°C)	800	740	760
KTP concentration at $T_n = 900^\circ\text{C}$ (mol%)	20	37	53
Mean supersaturation degree per 100g solution in range 1050-850°C (gK^{-1})	0.195	0.175	0.210
Dynamic viscosity at $T_n = 1050^\circ\text{C}$ (cP)	80	65	55
Dynamic viscosity at $T_n = 850^\circ\text{C}$ (cP)	240	170	160
Mean density within temperature range 850-1050°C ($g\text{ cm}^{-3}$)	2.30 ± 0.05	2.35 ± 0.05	2.50 ± 0.05
Volumetric expansion coefficient (K^{-1})	$(2.8 \pm 0.2) \times 10$	$(2.8 \pm 0.2) \times 10$	$(2.8 \pm 0.2) \times 10$
Volatility at T_n (%)	4.2	1.8	1.0

だけ小さく、かつ分解蒸発量が少ない混合比を選ぶことが重要であり、一方混合比を変えると結晶の形態が変化する。Table I は混合比を変えた時の粘性、分解蒸発量の程度を示す⁸⁾。これからすると $K_2O:P_2O_5$ の比は大きい程よく、0.7:0.3 が最もよいと言える。一方文献¹⁰⁾ では混合比を変えた時の結晶形態について報告している。成長した結晶の $a:b:c$ 軸長が $K_6P_4O_{13}$ (0.6:0.4) で 1:2:3, $K_8P_6O_{19}$ (0.57:0.43), $K_{15}P_{13}O_{40}$ (0.54:0.46) で 1:1:3 程度なのに対し, $K_4P_2O_7$ (0.67:0.33) では 1:18:17 とかなり a 軸方向に薄い平板的な形状になる。バルキーな結晶を得るには混合比は 1:1 に近い方がよいと言える。これらのことからフラックスとしては K_6 が一般的によく用いられているようである。 K_4 , K_6 , K_8 , K_{15} に対する KTP の溶解度曲線を Fig. 3 に示す¹⁰⁾。温度変化に対する溶解度にはあまり差がない。筆者らもおもに K_6 を用いて育成を行っている。

K_6 フラックスおよび KTP は次の反応式により合成される³⁾。

Fig. 3 Solubility of $KTiOPO_4$ in polyphosphate solvents. The solubility is given as the mole fraction of KTP¹⁰⁾.

2.2.2 結晶育成装置

育成装置には縦型の5段分割円筒抵抗加熱炉を用いた。概略構造をFig. 4に示す。ヒーター

Fig.4 Schematic sketch of the resistance-heated five-zone furnace for crystal growth.

Fig.5 Photograph of a KTP crystal ($32 \times 42 \times 87 \text{ mm}^3$, $a \times b \times c$) grown for 40 days.

とるつぼの間は温度を一定に保つため石英管を設けている。るつぼは白金製で直径150mm、高さ150mm、内容量は約2ℓである。溶液の上下の温度差は1℃以内に保つことができる。育成には種結晶を溶液表面に設置、回転させながら育成するTSSG法(Top Seeded Solution Growth)を用いた。結晶の引き上げは行っていない。従って成長するにつれて結晶は液の中心部へと伸び

てゆく。育成温度が950℃～850℃の間であり高温のため、のぞき窓からは溶液表面の状態しか観測できない。このためロードセルを用いて育成中の結晶の重量をモニターしながら温度低下率をコントロールし、「す」の発生を防止した。育成の詳細に関してはレーザー研究の2月号を参照して欲しい¹⁷⁾。育成した結晶の一例をFig.5に示す。育成期間は約40日、結晶寸法は $32 \times 42 \times 87 \text{ mm}^3$ ($a \times b \times c$)である。

KTPの大型を育成する際の問題点としては、以前筆者らが断面45cmの超大型KDP²¹⁾を育成した場合と本質的には異なる所はないように思われる。ポイントは育成槽内の温度分布をできるだけ一定にし、十分な溶液の攪拌により「す」の発生を防止することと、溶液中の雑晶発生を防止することにつきる。

3. KTP結晶の評価

3.1 X線トポグラフによる内部観察

KTPは比較的X線を透過しにくい材料であるため、通常のトポグラフ装置での内部観察は難しい。ここでは波長0.5 Åの白色シンクロトロン光を用いた観測結果を示す²²⁾。Fig.6(a)はc軸方向に厚さ0.7mmにスライス、研磨したKTP結晶のトポグラフを示す。この図に対応する成長面(Growth Sector)をFig.6(b)に示す。ここで用いたサンプルは $17 \times 23 \times 50 \text{ mm}^3$ のサイズのものであるが、上述の大型結晶と同様の方法で育成したものである。

特徴として、①成長領域の転移が極めて少ない、特にキャッピング領域Cから全く転移が生じてない。KDP結晶の場合では通常キャッピング部より多くの転移線が出ている。②転移Dの発生原因はおもにInclusion(I)である。③成長面同士の境界、たとえば{100}と{210}の境界には極めて強い回折が見られ、大きい屈折率の飛びがあると思われる。④成長縞Sは、ほとんど観測できないぐらい弱い。

以上のX線トポグラフの観測結果からでは、育成したKTP結晶はかなり良好(Perfect)なものであるといえる。

(a)

(b)

Fig.6 (a) White radiation synchrotron topograph of a (001) KTP slice. (b) Schematic diagram of the topograph indicating the location of growth sectors²²⁾.

3.2 光干渉計による屈折率均一性の観測

育成したKTPを適当な厚みにスライス, 光学

研磨してHe-Neレーザー光干渉計により干渉縞を測定, 屈折率の均一性について調べた結果を以下に示す。ここでは円偏光のレーザー光を用いた測定結果について示す。円偏光の場合にはKTP内部の複屈折効果によりHe-Neレーザー光が2本に分離する。これらのビームが干渉を起こすことを利用して屈折率の場所的均一性を観測するものである。a, b, c軸それぞれの方向の屈折率変動を測定する場合には直線偏光のレーザー光を用いる必要がある。詳細な結果については近々報告する予定である。

Fig.7 (a) はKTP結晶を $13 \times 5 \times 44 \text{ mm}$ ($a \times b \times c$)の厚みに切り出しb軸方向(厚み5mm)にHe-Neレーザー光を通し干渉縞を測定した写真で,これに対応する各成長面をFig.7 (b)に示す。明らかに各 $\{011\}$, $\{100\}$, $\{110\}$ 面間の屈折率が異なることが分かる。このような各面間の屈折率の飛びはX線トポグラフでは分からなかった。

(a)

(b)

Fig.7 (a) b-slice of KTP observed by birefringence He-Ne laser interferometry. Sample size is $44 \times 13 \times 5 \text{ mm}^3$, (b) Schematic diagram of the b-slice of KTP indicating growth sectors.

このような屈折率の変動が二倍高調波にどのような影響を与えるのかを調べるため、結晶をType IIの位相整合角($\theta = 90^\circ$, $\phi = 24^\circ$)に切り出した結晶について調べた結果がFig.8である。サンプルサイズは横(c軸)方向55mm、高さ(ab面内)方向45mm、厚み7mmである。Fig.8(a)中央下部のほぼ四角形の干渉パターンの近傍が種結晶の部分でこれより外側に向って結晶は成長した。写真では下部が溶液の表面方向、上部がほぼ下部方向に対応する。種結晶を中心として外部に成長するにつれ屈折率が変化している様子を示している。つまり育成初期と育成終了時での屈折率が異なっていることを示している。実際の屈折率の変動を直線偏光を使って調べた結果では屈折率変動は主にc軸方向(写真で横方向)に生じているようで、その変

(a)

(b)

Fig.8 (a) Birefringence interferometry of a KTP slice cut for second harmonic generation, (b)

(a)

(b)

Fig.9 Phase matching angle ϕ as a function of position. (a) A direction and (b) B direction in Fig. 8(b).

化分は最高 10^{-4} 程度であった。

また各成長面内でも成長するにつれ屈折率が一方に変化していることが分かる。この変化の様子は通常、温度じょう乱等で不純物の取り込み方が変動することにより生じる成長縞(Fig.6(a)のS)などとは異なるものである。今の所、筆者は屈折率変動が主にc軸方向に生じていることから、原因はこの結晶がc軸方向にKイオンが移動しやすいイオン導伝性結晶であること²³⁾と関係があるのではないかと考えている。

3.3 波長変換の場所的不均一性

上述のような屈折率の場所的不均一性が観測されたため、実際の二倍高調波発生の位相整合角にどのように影響があるかを調べた。

ビームの太さが直径1mmのQスイッチNd:YAGレーザー光を用い、Fig.8 (b) に示した切り出しサンプルに対し、それぞれAおよびB方向に走査し最大の二倍高調波光が発生する時の位相整合角をプロットしたものをFig.9に示す。A方向に走査した場合(Fig.9 (a))での位相整合角度の最大のずれは約 0.7° 位である。B方向に走査した場合(Fig.9 (b))には左右対称の位相角のずれが観測される。Fig.9 (a), (b) いずれ共、Fig.8 (a) の屈折率の場所的变化によく対応している。また実測された ϕ 方向の位相角のずれはc軸方向の変動分から計算される整合角のずれとはほぼ一致していた。

4. あとがき

以上大型KTPの結晶育成についてと、育成された結晶の屈折率一様性ならびに波長変換について述べた。今までKTP結晶についてはサンプル毎に位相整合角が異なる報告があったり、また結晶の内部に多くの脈理や欠陥のあるものが報告されていた。これらはフラックス法で育成した結晶の屈折率は成長面毎に異なり、しかも同一成長面内でも成長時期により屈折率が異なるという上述の事実に起因しているのではないと思われる。特に異なる成長面を含むような形で二倍高調波素子を切り出した時には透過波面やレーザー特性が悪くなることになる。今後は屈折率変化がなぜ生じてゆくのか原因究明を計ることと、できれば屈折率変化をどのようにすればなくせるのかを検討したい。

参 考 文 献

- 1) F. C. Zumsteg, J. D. Biernlein and T. E. Gier: J. Appl. Phys. 47 (1976) 4980.
- 2) J. D. Biernlein and H. Vanherzeel: J. Opt. Soc. Am. B6 (1989) 622.
- 3) J. C. Jacco, G. M. Loiacono, M. Jaso, G. Mizell and B. Greenberg: J. Crystal Growth 70 (1984) 484.
- 4) A. A. Ballman, H. Brown and D. H. Olson: J. Crystal Growth 75 (1986) 390.
- 5) P. F. Bordui, J. C. Jacco, G. M. Loiacono, R. A. Stolzenberger and J. J. Zola: J. Crystal Growth 84 (1987) 403.
- 6) P. F. Bordui and J. C. Jacco: J. Crystal Growth 82 (1987) 351.
- 7) P. F. Bordui and S. Matakaf: J. Crystal Growth 96 (1989) 405.
- 8) K. Iliev, P. Pesheev, V. Nikolov and I. Koseva: J. Crystal Growth 100 (1990) 219.
- 9) R. A. Laudise and W. A. Sunder: J. Crystal Growth 102 (1990) 427.
- 10) G. M. Loiacono, T. F. McGee and G. Kosteky: J. Crystal Growth 104 (1990) 389.
- 11) L. K. Cheng, J. D. Biernlein and A. A. Ballmann: J. Crystal Growth 110 (1990) 697.
- 12) G. C. Cheng, Z. Q. Qian, G. K. Tang, W. B. Song and H. G. Tang: J. Crystal Growth 112 (1991) 294.
- 13) R. J. Bolt, M. H. van der Moeren and H. de Haas: J. Crystal Growth 114 (1991) 141.
- 14) 岸本俊樹, 伊東雅宏: 固体物理 25 (1990) 51.
- 15) 佐々木孝友: 機能性結晶材料と人工鉱物, 人工鉱物工学会編 p.77 (1991) 講談社サイエンスティフィク.
- 16) R. F. Belt, G. Gashurov and R. A. Laudise: Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 967 (1988) 100.
- 17) 宮本晃男, 佐々木孝友, 中井貞雄: レーザ研究 20 (1992) 86.
- 18) ASGAL CRYSTAL NEWS No.3 (1991) (アスカ社).
- 19) A. Yokotani, A. Miyamoto, T. Sasaki and S. Nakai: J. Crystal Growth 110 (1991) 963.
- 20) J. C. Jacco, D. R. Rockafellow and E. A. Teppe: Opt. Letters 16 (1991) 1307.
- 21) T. Sasaki and A. Yokotani: J. Crystal Growth 99 (1990) 820.
- 22) P. H. Halfpenny, L. O'Neill, J. N. Sherwood, G. S. Simpson, A. Yokotani, A. Miyamoto, T. Sasaki and S. Nakai: J. Crystal Growth 113 (1991) 722.
- 23) P. A. Morris et al: Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 152 (1989) 95, and ibid 172 (1990) 283.