

最近の技術から

BaTiO₃ 光学単結晶の育成および加工

黒坂 昭人・味村 彰治・中尾 知

(株)フジクラ先端技術研究所 〒135 東京都江東区木場 1-5-1

1. ま え が き

BaTiO₃ 単結晶は優れたフォトリフレクティブ特性を示すが、その作製は他の光学単結晶に比較して難しいと言われている。そのため、従来、BaTiO₃ 単結晶は、入手が容易な光学用材料とはいえなかった。このような状況の中で、筆者らは 1991 年に光学用 BaTiO₃ 単結晶の育成に成功し¹⁾、現在その製造販売を行っている。ここでは、光学用 BaTiO₃ 単結晶の育成方法および加工技術について解説するとともに、そのフォトリフレクティブ特性や形状に対する最近の研究動向についても紹介する。

2. 結 晶 育 成

光学用として使用可能な大型の BaTiO₃ 単結晶は、1965 年に Linz ら²⁾ によって初めて育成された。彼らが用いたのは、TiO₂ 過剰組成の融液を徐冷しながら種結晶上へ BaTiO₃ 結晶を晶出させる方法であり、top seeded solution growth (TSSG) 法と呼ばれている。

通常、光学単結晶の多くは、そのコングルエント融液からチョコラルスキー法によって育成されている。ところが、BaTiO₃ についてはこの方法が適用できない。なぜなら、BaO-TiO₂ 系相平衡状態図³⁾ からわかるように、BaTiO₃ のコングルエント融液から結晶育成を行うと、常誘電体である六方晶が晶出するからである。

Linz らの報告以降、BaTiO₃ 単結晶の育成に関してはそのほとんどが TSSG 法によって試みられており、筆者らも現在この方法で boules を育成している。TSSG 法では、結晶が成長するとともに融液組成、晶出温度および晶出量が同時に変化するため、種付け温度、融液の冷却速度、さらにはシード棒の引き上げ速度などについて厳密な制御が要求される。これらのことが、BaTiO₃ のような高融点材料を TSSG 法によって育成することは難しい、と言われる所以である。

3. 加 工 技 術

TSSG 法によって得られた BaTiO₃ の boules は、他の光学単結晶と同様に、所定のサイズに切断してから研摩加工が施される。続いて、光学材料として用いるためには、BaTiO₃ は強誘電体であるがためにドメイン（微小誘電分域）構造を有しており、この構造を単分域化することが必要となる。単分域化処理について次に述べる。

BaTiO₃ は、その分極が $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ (直交する結晶軸) の六方向に分かれた多くのドメインから構成されている。ドメインの種類には、隣り合う領域が 90° をなすものと、180° をなすものがある。BaTiO₃ 単結晶を光学材料として使用するには、これらのドメインを除去し、単分域構造とすることが要求される。そこで筆者らは、一軸圧縮による機械的な方法で 90° ドメインを、キュリー温度近傍での印加電場による電気的な方法で 180° ドメインを除去し、光学用 BaTiO₃ 単結晶を製造している。

ドメイン構造は、その使い方で非常に有用な機能を示す。図 1 はその事例⁴⁾である。図 1 (a) のようにポンプ光が導波路の中で反射を繰り返す場合、導波路の分極方向 (\vec{C} 軸) が常に同じならば信号光は交互に増幅、減衰される。その結果、図 1 (a) の導波路では信号光が増幅されないことになる。これに対して、図 1 (b)

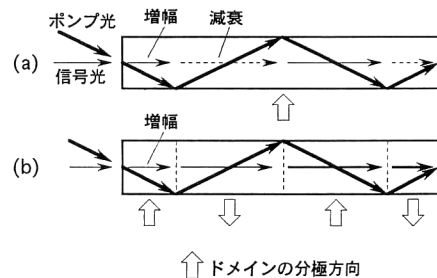


図 1 BaTiO₃ 導波路における光増幅：(a) シングルドメイン、(b) ドメイン周期反転

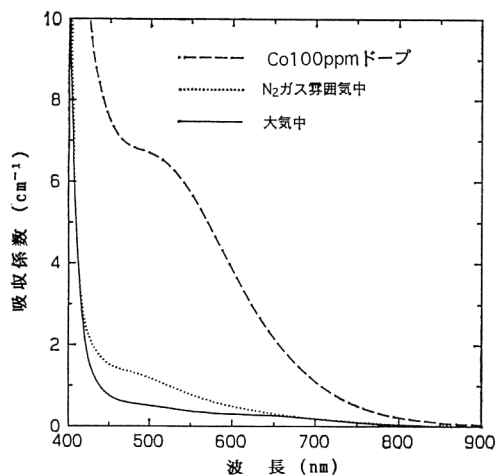


図2 Coドープ、窒素ガスおよび大気中で育成した BaTiO₃ 単結晶の光吸収スペクトル

のように、BaTiO₃ 単結晶の極軸方向を周期的に反転させた導波路においては、信号光は常に増幅されることになる。

4. 最近の動向

BaTiO₃ 単結晶が示すフォトリラクティブ特性の改善を目的として、遷移金属元素のドーピング、不活性雰囲気下での育成など、単結晶中に格子欠陥を導入するための種々の方法が、近年盛んに試みられている。これらの試みの中で、Co をドーピングしたものは近赤外線領域でも大きなフォトリラクティブ効果を示すことが確認⁵⁾されている。図2に、Coドープ結晶と、窒素および大気中で育成した undoped 結晶の光吸収スペクトルを示す。この図からも、BaTiO₃ 単結晶の光学特性がその育成方法によって大きく変化することがわかる。

現在市販されている BaTiO₃ 単結晶は 5 mm 角サイズのものであるが、最近、そのファイバ化や薄膜化の検

討が活発になっている。例えば、Ito ら⁶⁾ はレーザー溶融ペダスタル法によって単結晶ファイバを育成し、また、Lu ら⁷⁾ は化学蒸着法によって BaTiO₃ 薄膜を成長させており、しかもその各々が非線形光学特性を示すことも確認している。

5. むすび

BaTiO₃ 単結晶を光学材料として広く普及させるためには、そのフォトリラクティブ特性と格子欠陥の関係を明らかにすることが重要である。また、用途に応じた形状への加工技術の確立、あるいは安価に製造することも今後の大きな課題として残っている。

文 献

- 1) 黒坂昭人: "BaTiO₃ 単結晶の作製技術", ニューセラミックス, No. 5 (1991) 61-65.
- 2) A. Linz, V. Belruss and C.S. Naiman: "Solution grown perovskites," J. Electron. Chem. Soc., **112** (1965) 60C.
- 3) D.E. Rase and R. Roy: "Phase equilibria in the system BaO-TiO₂," J. Am. Cera., **38** (1955) 102-113.
- 4) F. Ito, K. Kitayama and O. Nakao: "Enhanced two-wave mixing in a photorefractive waveguide having a periodically reversed c-axis by electrical poling technique," Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 793-795.
- 5) D. Rytz, R.R. Stephens, B.A. Wechsler, M.S. Keirstead and T.M. Baer: "Efficient self-pumped phase conjugation at near-infrared wavelengths using cobalt doped BaTiO₃," Opt. Lett., **15** (1990) 1279-1281.
- 6) F. Ito, K. Kitayama and K. Tomomatsu: "Observation of the photorefractive effect in single domain BaTiO₃ fiber," Appl. Phys. Lett., **61** (1992) 2144-2146.
- 7) H.A. Lu, L.A. Wills, B.W. Wessels, W.P. Lin, T. G. Zhang, G.K. Wong, D.A. Neumayer and T.J. Marks: "Secondharmonic generation of poled BaTiO₃ thin films," Appl. Phys. Lett., **62** (1993) 1314-1316.

(1994年3月9日受理)