

# 真空紫外発生をめざす水晶波長変換デバイス

原田 昌樹<sup>\*1,\*2</sup>・栗村 直<sup>\*1</sup>・山田 毅<sup>\*1,\*3</sup>・足立 宗之<sup>\*1,\*3</sup>

## Wavelength Converter in Crystal Quartz for Deep Ultraviolet Generation

Masaki HARADA<sup>\*1,\*2</sup>, Sunao KURIMURA<sup>\*1</sup>, Tsuyoshi YAMADA<sup>\*1,\*3</sup> and Muneyuki ADACHI<sup>\*1,\*3</sup>

A wavelength converter in crystal quartz that utilizes a domain structure called twin has been extensively developed in these years. The stress-induced QPM structure and the wavelength conversion were realized beyond the restriction of electric field poling in ferroelectrics. In this report, we will discuss the potential for the second harmonic generation in the deep ultraviolet region and review the fabrication method and the characteristic of the device.

**Key words:** quasi phase matching, twin, domain, wavelength conversion, deep ultraviolet, second harmonic generation, stress, QPM, SHG, DUV

真空紫外領域の単一波長光源は、波長 193.4 nm の ArF エキシマレーザーに代表されるように科学技術において非常に重要な役割を担っている。IC 等の微細加工や検査、医療等の光源として研究開発、実用化が進んでいる。このような光源を全固体素子で実現する波長変換デバイスの候補のひとつとして、水晶中に人為的にツインの周期構造を作製したデバイスが 1998 年に提案され<sup>1,2)</sup>、その後の研究開発の進展により、2003 年に Nd:YAG レーザーにおける最初の波長変換が報告された<sup>3)</sup>。本稿では、近年急速に発展しているこの波長変換デバイスの研究の開発経緯について解説し、筆者らの最新の研究結果を紹介する。

### 1. 真空紫外光発生固体素子

波長 200 nm 以下の真空紫外光源には、ArF エキシマレーザー（波長 193.4 nm）が幅広く使用されている。その代表的な応用例として、半導体リソグラフィに用いる縮小投影露光装置（ステッパー）がある。最近では高解像化が進み L/S < 65 nm などの最先端の加工ができるようになり、現在の高度情報化社会の IC 基盤を支えている。また、アメリカで盛んに行われている視力矯正（LASIK: laser-

assisted *in situ* keratomileusis) にも光源として用いられている。ArF エキシマレーザーは、出力は大きいものの、腐食性ガスを用いており煩雑なガス交換が必要とされる。またガスレーザー固有の小型化が困難という問題もある。従来の可視ガスレーザー（アルゴン、クリプトン）が固体レーザーに置き換わってきたように、真空紫外光源も全固体化によりメンテナンスフリー、小型、低コスト、高効率の実現が望まれている。

全固体化の光源の候補として、大別して直接発光方式と波長変換方式が挙げられる。前者では発光ダイオード(LED)の研究が盛んであり、窒化アルミニウムで最短波長 210 nm の発光が確認されている<sup>4)</sup>。しかしながら、200 nm 以下の真空紫外光の発生となると材料すら見出されていない状況である。

一方、後者は Nd:YAG レーザーに代表されるような近赤外領域で発光するレーザー光から非線形光学素子を用いた可視光領域への波長変換の研究開発、実用化が進んでおり、さらに短い波長の真空紫外光を発生させるためには、非線形光学材料の探索が鍵となってくる。

\*1 独立行政法人物質・材料共同研究機構（〒305-0044 つくば市並木 1-1）

\*2 (株)ニコン（〒228-0828 相模原市麻溝台 1-10-1） E-mail: haradam@nikon.co.jp

\*3 (株)ニデック（〒443-0038 蒲郡市拾石町前浜 34-14）

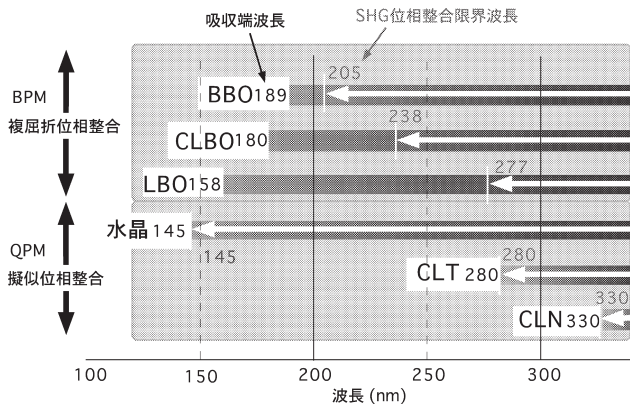


図1 紫外～真空紫外波長変換結晶の比較. LBO=LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.

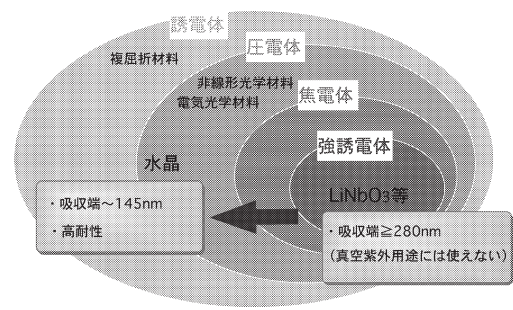


図2 機能別にみた誘電体材料.

## 2. 水晶と真空紫外光発生

### 2.1 真空紫外光発生のための非線形光学材料探索

複屈折位相整合 (BPM: birefringent phase matching) 材料の中で真空紫外光発生ができる非線形光学材料として CLBO (CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>), β-BBO (BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) が挙げられ<sup>5)</sup>, 前者を用いた真空紫外光発生も報告されている<sup>6)</sup>. しかしながら, 周波数の異なる2つの入射光  $\omega_1, \omega_2$  から真空紫外光  $\omega_3$  ( $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ) を和周波発生するのでなければ位相整合ができない制約がある. その場合, 2つの入射光間の時間的/空間的オーバーラップが難しく, 装置全体は複雑になってしまう. 一方, 仮に  $\omega_1 = \omega_2$  の第二高調波発生 (SHG: second harmonic generation) で位相整合が可能ならば, 装置全体の小型化が実現でき, その結果, 和周波発生に比べてさらに高効率, 小型, 低コストなどの大きなメリットを得ることができる. 図1に紫外領域で用いられるおなじみの非線形光学結晶の透明領域と, 位相整合が可能な波長領域を示す<sup>7,8)</sup>.

真空紫外領域の光を SHG で得ることが可能な非線形光学結晶のひとつとして, KBBF (KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>) が挙げられている<sup>9)</sup>. しかしながら KBBF は層状の結晶構造をもち, 相互作用長の長い結晶を育成するのが困難とされており, 実用化には問題がある.

一方, 擬似位相整合 (QPM: quasi phase matching) は, 周期的な非線形光学定数  $d$  の変調構造を要求するものの, 透明領域内すべての波長で位相整合が可能で, ウォークオフのない波長変換を実現できる. QPM 材料は, 強誘電体である LN (LiNbO<sub>3</sub>), LT (LiTaO<sub>3</sub>) を中心に近年プロセス開発が大きく発展してきた<sup>10)</sup>. しかし, 図1に示すように両材料ともに真空紫外は吸収領域に入るため, 本稿の目的には適さない. また近年, 波長 140 nm 以下まで透明なフッ化物強誘電体材料 BaMgF<sub>4</sub> が報告されているが, 非線形光学定数が  $d = 0.06$  pm/V と低く, 効率のよい波

長変換は困難と思われる<sup>11)</sup>. 本稿では, 真空紫外光を SHG で得ることのできる有望な材料として QPM 水晶波長変換デバイスを紹介する.

### 2.2 水晶

水晶 SiO<sub>2</sub> は古くは宝石のアメジスト (紫水晶) として知られ, 化学的安定性に優れ, 容易に研磨ができ十分な硬度 (Mohs 硬度 7) をもっている. 水熱合成法が確立され振動子の市場で量産されているため, 低コストで調達できる. また, レーザー光に対する損傷閾値が高い (400 GW/cm<sup>2</sup> @ 1064 nm, 31 ns pulse<sup>12)</sup>) ことでも知られ, 赤外域から真空紫外域まで透明である. 人工水晶は不純物濃度の低減により吸収端波長 145 nm 近傍での透過特性の向上が報告されており, 真空紫外用光学材料として優れた特性を有している<sup>13)</sup>. また歴史的には最初の SHG 実験に利用され, 非線形光学定数  $d_{11}$  は 0.3 pm/V (@ 1064 nm → 532 nm) である (以下  $d_{ijk}$  を  $d_{11}$  と縮約する). しかしその後は, 複屈折が小さく位相整合がとれないため, BPM 波長変換材料としては用いられてこなかった. また, 自発分極をもたないため電界による分極反転法が適用できず, QPM 波長変換材料として検討されてこなかった.

### 2.3 ツインを利用した水晶波長変換デバイス

図2は誘電体材料をその機能別に表した集合図である. 従来の QPM 波長変換デバイスは, 誘電体の中のごく一部の強誘電体で発展してきた. 真空紫外波長変換デバイスを実現するために従来の QPM 材料の枠組みを超えた材料探索が 1998 年に栗村らにより行われ, 自発分極をもたない系で周期的な  $d$  定数変調構造を導入する提案がなされた<sup>1,2,10)</sup>.

これは真空紫外まで透明領域をもつ水晶のツインを利用するものである. ツインとは「同一種結晶における規則的対称的共生である対称操作によって一方を他方に合致させることができる」ものであり, ツインは原理的に界面散乱がなく, 強誘電ドメインと類似の熱力学が利用できる.

水晶は室温で  $\alpha$  相 (三方晶系) に属し, 点群 32 の対称

表1 紫外波長変換結晶の比較.

Crystal	$d_{\text{eff}}$ (pm/V)	$\Delta\lambda$ (nm cm)	$\Delta T$ (deg cm)	walk off angle (deg)	$\kappa$ (W/mK)
QPM-SiO <sub>2</sub>	0.19	0.22	10.7	0	11.7
BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.54	0.07	6.0	4.9	0.8~1.6 (//c)
CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	0.84	0.13	8.3	1.8	—

ただし、波長 532 nm 光から波長 266 nm 光への SHG の場合.

性をもつ。高温相は点群 622 の  $\beta$  相 (六方晶系) であり、573°C に  $\alpha$ - $\beta$  相転移点を有する。相転移点をもつため高温下では低い外力でツインの制御を行える。水晶には多くの結晶学的ツインが知られているが、ここで扱うのはドフィーネツインと呼ばれるツインである。このツイン間は Z 軸周りの 2 回回転軸で結びつけられるため、 $X \rightarrow -X$ ,  $Y \rightarrow -Y$ ,  $Z \rightarrow Z$  の座標変換をする。ツイン間で極性軸 (X 軸) が反転し非線形光学定数  $d_{11}$  の符号が変わるため、ツインの周期配列で波長変換デバイスが可能となる。ツイン間では弾性コンプライアンス  $S_{1123}$  の符号も異なるため、適切な結晶方位を選び十分な応力を加えることで、弾性エネルギー差を生じさせることができ極性の反転が可能になる<sup>10,14,15</sup>。水晶は自発分極をもたないので、分極反転デバイスというよりも、極性反転デバイスという呼称が正確であろう。ツインを利用した水晶波長変換デバイスの最大のメリットは、真空紫外まで透明であり、所望の周期構造を作製できれば真空紫外での実用的な SHG が可能となることである。耐光性も良好な上、従来の CLBO, BBO のような潮解性がなく通常の大気中で使える。また、熱伝導率が大きく高出力の波長変換に耐えうる。さらに、波長許容幅、温度許容幅も大きく、例えば紫外光領域 (波長 266 nm) での SH 発生においても、表 1 に示すように優れた特性を備えている<sup>10</sup>。

QPM 水晶波長変換デバイスに要求される 1 次の周期  $\Lambda^{(1)}$  は、入射波波長  $\lambda_F$ 、入射波に対する屈折率  $n_F$ 、第二高調波に対する屈折率  $n_{SH}$  を用いて  $\Lambda^{(1)} = \lambda_F / 2(n_{SH} - n_F)$  と表される。図 3 に QPM 水晶の SHG におけるツイン周期の波長依存性を示す<sup>16</sup>。たとえば 1064 nm を 532 nm に波長変換する場合のツイン周期は、計算によると  $\Lambda^{(1)} = 41.8 \mu\text{m}$  である。所望の波長での波長変換デバイスを得るためには、対応した周期のツイン構造を作製することが課題となる。ArF エキシマレーザーと同じ波長 193.4 nm の光を SHG にて得るためには、約  $1.9 \mu\text{m}$  の周期が必要とされる。ただし、水晶の吸収端は約 145 nm に存在し、その近傍での屈折率分散特性は材料の品質に大きく影響されるので、正確な屈折率の決定も今後の課題である。

周期ツインの作製には周期的に外力を空間変調する必要

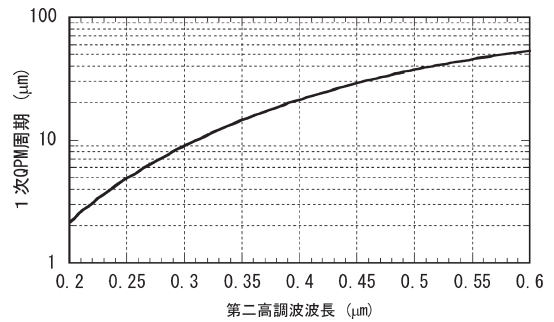


図3 QPM 水晶の第二高調波発生におけるツイン周期の波長依存性.

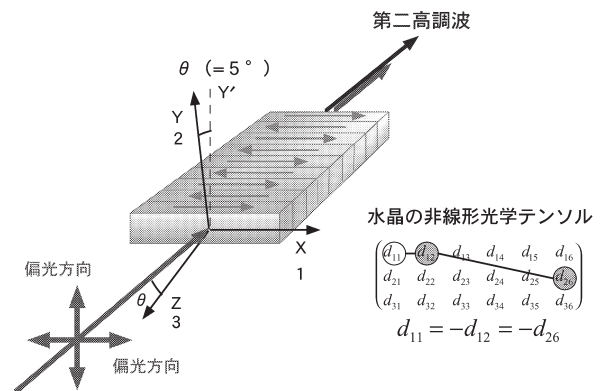


図4 基本波, 第二高調波と結晶方位.

がある。開発初期は水晶表面に熱膨張係数の異なる Cr 膜で周期パターンを作製し、熱応力を利用した周期ツインが実現されたが<sup>1)</sup>、熱応力が表面付近に局在するため高いアスペクト比 (深さ/幅) が困難であった。垂直応力印加においてアスペクト比改善の可能性が報告されており<sup>15)</sup>、その後周期ツインの形成には水晶表面に周期的段差を形成し、垂直応力を印加する方法がとられている。

水晶において独立な非線形光学定数は、 $d_{11} (= -d_{12}, -d_{26})$  のみであり、結晶方位と入射光進行方向、偏光方向との関係は図 4 に示すようになる。水晶のカット角  $\theta$  は、現在デバイス作製にも用いられている  $\theta = 5^\circ$  Y カットである。後述するように筆者らのグループの研究では、おもに  $d_{11}$ ,  $d_{12}$  を用いた波長変換実験が行われてきた。 $d_{12}$  を用いた配置での有効非線形定数  $d_{\text{eff}}$  は  $d_{\text{eff}} \propto \cos^2 \theta$  と書けるため、 $d_{11}$  を用いた配置でのそれに比べて 0.8% ほど不利になるが、その影響はほとんど無視できるほど小さい。

### 3. 水晶波長変換デバイスの作製方法の開発

#### 3.1 垂直応力印加プロセスと装置の開発

筆者らのグループがこれまで開発を行ってきた垂直応力印加による QPM 水晶作製プロセスと専用の応力印加装置

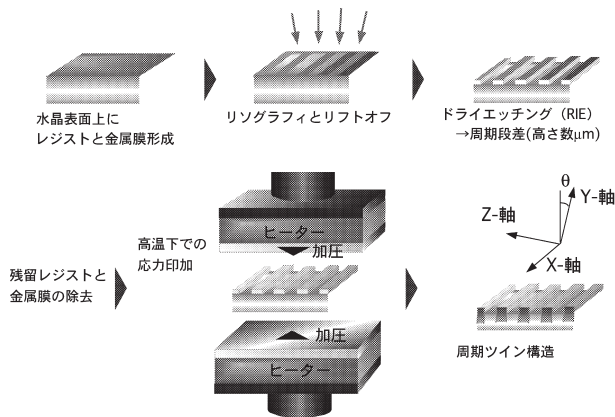


図5 周期ツインの作製プロセス。

について説明する<sup>17,18,19</sup>。前述したように、高温下での応力印加により周期ツインを発生させてデバイスを作製する。図5に示すように、まずリソグラフィと反応性ドライエッチング加工 (RIE: reactive ion etching) により水晶表面に周期的な段差構造を作製する。この段差構造の周期は必要とされる QPM 周期と同じであり、その段差は高さ数  $\mu\text{m}$ 、傾斜角  $85^\circ$  以上をもつ。この加工面に対して精密研磨された平面部材で様な応力を高温化で印加する結果、周期段差の直下にてツインが形成される。ツイン形成に必要な応力は弾性エネルギーにより求められ、結晶方位に強く依存する<sup>10</sup>。

本手法と強誘電体における電界印加法との比較を行うと、印加電界が印加応力、周期電極が周期段差に対応しており、応力値、応力波形、温度などのパラメーターの制御により周期ツイン生成の制御を行える。また、本手法の理論的な妥当性も検討が行われている。分極反転法を用いる強誘電体においては電界が集中する電極端でドメインの核生成が起り、分極反転が進行するメカニズムが一般的とされているが<sup>10</sup>、水晶における周期ツイン形成においても段差端で応力が集中し、そこでツインの核が発生し成長するというメカニズムが考察されている<sup>22</sup>。また、プロセス確立と同時に、専用の応力印加装置の開発も筆者らのグループで行った。動力源は空気圧で、ヒーターブロックによる加熱機構を備えており、指示電圧に対応した任意波形の応力を数百ミリ秒の立ち上がり時間でフィードバック制御しながら印加できる。

### 3.2 実時間観察法の開発とツイン異方成長方向の発見

次に、筆者らのグループで開発を行った、非破壊、実時間でツイン形成を観察する手段について説明する。ツイン境界を観察する従来の手段は、フッ酸 (HF) によるエッチングレートの違いで発生する微小段差を顕微鏡で観察する破壊検査であった。図6に水晶の光弾性効果を利用した

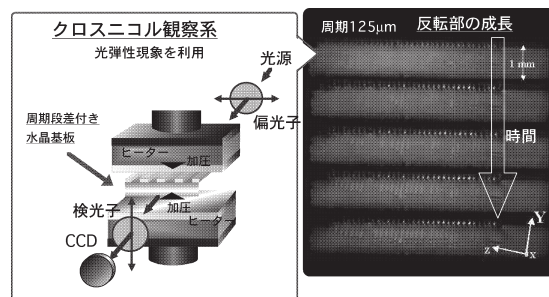


図6 ツイン形成の実時間観察法。

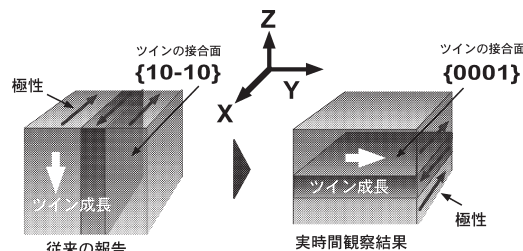


図7 ツインの異方性成長。

クロスニコル法によるツイン境界観察手法を示す<sup>20</sup>。偏光子を通過した直線偏光の LED 光は、ツイン形成部分とそうでない部分を通過する際にそれぞれ主軸の向きが異なる楕円偏光となる。検光子を通過する光量を拡大レンズ光学系を用いて CCD カメラでモニターすることにより、数十  $\mu\text{m}$  以下の微細な周期ツインの観察が可能で、応力印加時のツイン成長の様子 (数秒程度) が詳細に観察できる。

実時間でツインの成長を観察できるようになり、後のバルク波長変換へと繋がる新しい知見が得られた。 $300^\circ\text{C}$  以下で Z 軸方向にツインの異方性成長が起こるとされていたが、筆者らのグループが実時間観察を行った結果、ツインは Y 軸方向に異方性成長することが明らかになった<sup>3</sup>。これは、図7に示すようにツインの接合面が従来報告の  $\{10-10\}$  面とは異なり  $\{0001\}$  面にある事実を示している。この知見に基づいて、水晶のカット角がそれまでの  $13^\circ$  Z カットから現在の  $5^\circ$  Y カットへと変更された。なお、波長変換デバイスの効率という観点からは Y カット基板が望ましいが、 $\theta=0$  ではツイン形成に要する外力が無限大となってしまうため、わずかに傾きがある  $\theta=5^\circ$  カット基板を用いている。

## 4. 波長変換デバイス開発の進展

### 4.1 最初の SHG

応力印加による QPM 水晶デバイスの提案、垂直応力印加プロセスと装置の開発、実時間観察法の開発と新規なツイン異方性成長方向の発見と研究が進展した結果、水晶で

初めてモノリシック構造の波長変換デバイスによる波長変換に成功した<sup>3,21,22,23</sup>。Nd:YAG レーザーの三次 QPM-SHG を目標として、段差周期 125  $\mu\text{m}$  の 5° Y カット基板をもちいて、段差面温度  $T_1=375^\circ\text{C}$ 、下面温度  $T_2=200^\circ\text{C}$  にて約 0.2 GPa の応力を数秒間印加させて周期ツインを作製した。入出力特性から計算される水晶の  $d$  定数は 0.29 pm/V でこれまでの報告とよく一致し<sup>24</sup>、また SHG の最大効率が設計した入射波長 1064 nm 付近で観察された<sup>22,23</sup>。

#### 4.2 緑色光発生

その後進展した発振波長 1064 nm の Nd:YAG レーザーの SHG である緑色光発生について述べる。筆者らのグループは、相互作用長 8 mm の三次 QPM デバイス (周期 125  $\mu\text{m}$ ) の作製を行った。集光条件 Boyd-Kleinman パラメーターを考慮した SHG 実験が行われ、図 8 に示すように基本波 4.1 W 入力で出力 50 mW が得られている<sup>25</sup>。入力に対して出力は理論通り 2 乗で増加しており、本デバイスでは 20 W 入力で 1.2 W 出力が期待できる。一次 QPM 周期が実現できれば 20 W から 11 W が得られる劇的な特性改善が期待され、その耐光性の高さからも高出力用の波長変換デバイスとしても有望である<sup>26</sup>。また、周期 82  $\mu\text{m}$  (Nd:YAG の二次 QPM-SHG)、周期 125, 127  $\mu\text{m}$  (同三

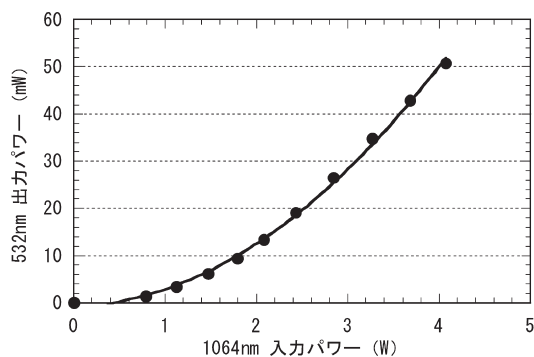


図 8 第二高調波 (532 nm) の基本波入力依存性。

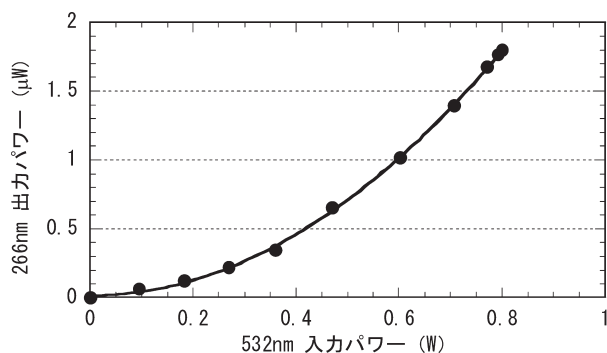
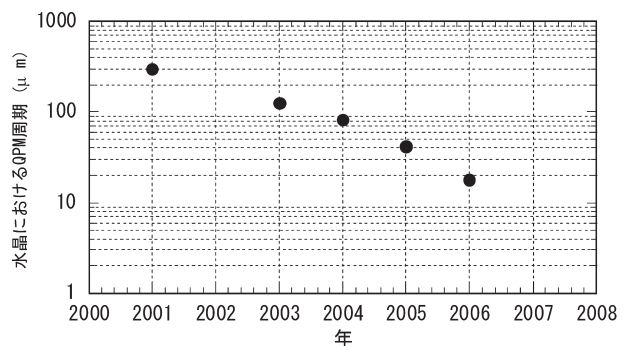


図 9 (a) 第二高調波 (266 nm) の基本波入力依存性, (b) QPM 水晶における短周期化。

次 QPM-SHG) のデバイスの作製を行い、波長変換効率を Sinc 関数でフィッティングしたところ、室温における一次 QPM 周期が 41.8  $\mu\text{m}$  と求められた<sup>24</sup>。一次 QPM デバイスにても緑色光発生に成功しており、入力 4.3 W から出力 10.7 mW が得られている<sup>27</sup>。水晶波長変換デバイスは温度許容幅が広いこと、これまでの波長変換実験は室温で行われ温度コントロールを必要としないという特徴もある。今後は、周期ツインの短周期化に追従していく形でデバイス中の周期ツインの反転比の均一化がなされ、相互作用長の長尺化については波長変換効率の向上も期待される。

#### 4.3 青色～紫外光発生

擬位相整合では周期ツインの短周期化により短波長での SHG が可能となる。上下ヒーターの温度、応力波形 (最大値、時間幅) などをデバイス作製パラメーターとして、精密な制御により短周期化が進展している。緑色光発生のための周期よりも短い周期 31.1  $\mu\text{m}$  のデバイス作製も成功している。波長可変 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> レーザー (繰り返し 76 MHz, パルス時間幅 2 ps) を基本波とした 1 次の QPM-SHG 実験を行い、基本波波長 936 nm のとき、室温で入力 583 mW から出力 187  $\mu\text{W}$  の青色光 (468 nm) が得られている。また、同レーザーからの波長を 700 nm とし、前述した周期 42  $\mu\text{m}$  の波長変換デバイスを用いた三次 QPM-SHG 実験では、波長 350 nm の紫外光発生を確認している<sup>27-29</sup>。最新成果では、Nd:YAG レーザーの第二高調波 532 nm を入力として、周期 17.8  $\mu\text{m}$  のデバイスにて 3 次の QPM-SHG 実験により入力 0.8 W のとき、1.8  $\mu\text{W}$  の 266 nm 光が得られている。図 9 (a) に示すように紫外領域でも入力に対して出力は 2 乗で増加しており、変換効率は小さいものの理論通り入力に対して出力は 2 乗で増加する良好な変換特性を維持している<sup>29</sup>。デバイスの短周期化につれて、強誘電体 QPM におけるドメインと同様の、隣接するツインを融合するマージやツインが消失するバックスイッチングなどの現象も観察される。これまで述



べてきたようにツイン形成は、核形成と成長などの点で分極反転と熱力学的類似点が多いため、筆者らのグループは強誘電体における分極反転で成功した選択的核生成法<sup>10)</sup>などのプロセスを参考にしながら、周期ツイン形成の開発を進めている。図9(b)に示すように短周期化への開発は加速しており、真空紫外光領域への展開が視野に入ってきている<sup>30)</sup>。

水晶のツインを利用した波長変換デバイスについて筆者らの研究成果の一部を紹介した。SHGによる緑色、青色、紫外光発生、そして波長266 nmのSHGも着実に実現されている。さらに微細な周期ツインを導入する技術を開発することにより、真空紫外領域で光学特性が優れている水晶を用いた波長変換デバイスの実現が可能となるであろう。

本研究に関して議論いただいた株式会社ニデックの林健一氏、株式会社ニコンの村松研一氏、上田基氏に感謝いたします。また、研究初期の段階から積極的な支援と助言をいただきましたスタンフォード大学のM. M. Fejer博士、分子科学研究所の平等拓範助教授に感謝いたします。

## 文 献

- S. Kurimura, R. Batchko, J. Mansell, R. Route, M. Fejer and R. Byer: "Twinned quartz for quasi-phase matched ultraviolet generation," *Stanford University CNOM Annual Report* (1998) A4.
- 栗村 直, M. M. Fejer, 平等拓範, 上江洲由晃, 中島啓幾: "紫外波長変換をめざした擬似位相整合水晶", *応用物理*, **69** (2000) 548-552.
- S. Kurimura, N. E. Yu, K. Kitamura, T. Yamada, K. Hayashi, T. Taira and M. M. Fejer: "Periodical twinning for quasi-phase-matched quartz," *Conference on Lasers and Electro-Optics*, CMF3 (2003).
- Y. Taniyasu, M. Kasu and T. Makimoto: "An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres," *Nature*, **441** (2006) 325-328.
- 宮澤信太郎: *光学結晶* (培風館, 1995).
- A. Finch, J. Sakuma, Y. Ohsako, K. Deki, M. Horiguchi and T. Yokota: "All-solid-state, tunable, high power UV generation by sum-frequency-mixing in CLBO," *OSA Trends in Optics and Photonics*, **26** (1999) 70-73.
- C. Chen, Z. Lin and Z. Wang: "The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals," *Appl. Phys. B*, **80** (2005) 1-25.
- S. Kase and K. Ohi: "Optical absorption and interband faraday rotation in LiTaO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub>," *Ferroelectrics*, **8** (1974) 419-420.
- C. Chen, J. Liu, T. Togashi, T. Saganuma, T. Sekikawa, S. Watanabe, Z. Xu and J. Wang: "Second-harmonic generation from a KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> crystal in the deep ultraviolet," *Opt. Lett.*, **27** (2002) 637-639.
- 宮澤信太郎, 栗村 直監修: *分極反転デバイスの基礎と応用* (オプトロニクス社, 2005).
- S. Buchter, T. Y. Fan, V. Liberman, J. J. Zayhowski, M. Rothschild, E. J. Mason, A. Cassanho, H. P. Jenssen and J. H. Burnett: "Periodically poled BaMgF<sub>4</sub> for ultraviolet frequency generation," *Opt. Lett.*, **26** (2001) 1693-1695.
- M. J. Soileau and M. Bass: "Laser-induced breakdown in crystalline and amorphous SiO<sub>2</sub>," *IEEE J. Quantum Electron.*, **16** (1980) 814.
- 宇佐美洋子, 若林小太郎, 大場健司: "人工水晶の育成と光学評価", *圧電材料・デバイスシンポジウム* (2006) 107-108.
- M. V. Klassen-Neklyudova: *Mechanical Twinning of Crystals* (Consultant Bureau, New York, 1964).
- S. M. Shiau, T. L. Anderson, R. E. Newnham and L. E. Cross: "Temperature dependence of ferroelastic switching in quartz," *Mat. Res. Bull.*, **19** (1984) 831-836.
- Optical Society of America: *Handbook of Optics* (McGraw-Hill, 2000) 33.66.
- M. Harada, K. Muramatsu, Y. Iwasaki, S. Kurimura and T. Taira: "Periodic twinning in crystal quartz for optical quasi-phase matched secondary harmonic conversion," *J. Mater. Res.*, **19** (2004) 969-972.
- 山田 毅, 林 健一, N. Yu, 栗村 直, 北村健二, 平等拓範, M. Fejer: "擬似位相整合水晶における周期ツインの短周期化と Nd: YAG レーザーの第二高調波発生", 第64回応用物理学学会学術講演会 (2003) 30a-YK-1 p. 1066.
- 原田昌樹, 村松研一, 栗村 直, 北村健二: "擬似位相整合水晶の生成メカニズムの解明と SHG 実験", 第64回応用物理学学会学術講演会, 30a-YK-3 (2003) p. 1066.
- K. Aizu: "Second-order ferroic state shifts," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **34** (1973) 121-128.
- T. Yamada, K. Hayashi, S. Kurimura, N. E. Yu, K. Hayashi and K. Kitamura: "High-aspect-ratio periodical twin structure for QPM SHG in quartz," *Conference on Lasers and Electro-Optics*, CThKK1 (2004).
- M. Harada, K. Muramatsu and S. Kurimura: "Second harmonic generation by quasi-phase matching in 8 mm-long periodically-twinned quartz," *Conference on Lasers and Electro-Optics*, CThKK6 (2004).
- M. Harada, K. Muramatsu and S. Kurimura: "Quasi-phase-matched second harmonic generation in crystal quartz," *Proc. SPIE*, **5633** (2005) 40-54.
- 山田 毅, 栗村 直, 林 健一: "分極反転光デバイスの枠を越えて一水晶波長変換デバイス", 第52回応用物理学関係連合講演会, 29p-ZR-10 (2005) p. 32.
- M. Harada, K. Muramatsu, S. Kurimura, N. E. Yu and K. Kitamura: "Efficient quasi-phase matching in periodically-twinned quartz," *Conference on Lasers and Electro-Optics*, CMW6 (2005).
- 栗村 直: "微細周期ツインを有する高出力レーザー用水晶波長変換デバイス", *工業材料* (2005年7月号) 64-67.
- 山田 毅, 栗村 直, 林 健一, 北村健二: "QPM水晶における周期ツインの短周期化と1次擬似位相整合第二高調波発生", 第66回応用物理学学会学術講演会, 7a-T-11 (2005) p. 1025.
- T. Yamada, K. Hayashi, S. Kurimura, N. E. Yu and K. Kitamura: "Harmonic generation characteristic of QPM quartz in visible-to-UV region," *Conference on Lasers and Electro-Optics*, JTuC38 (2005).
- 山田 毅, 足立宗之, 栗村 直, 林 健一, 北村健二: "擬似位相整合水晶波長変換デバイスによる266 nm光の発生", 第67回応用物理学学会学術講演会, 30p-ZX-20 (2006) p. 1086.
- 栗村 直, 山田 毅, 原田昌樹: "全固体真空紫外レーザーをめざす水晶波長変換デバイス", *光アライアンス* (2006年3月号) 27-31.

(2007年1月17日受理)