

Low Temperature Liquid Phase Growth and Nonlinear Optical Applications of III-VI Van der Waals Crystal

著者	唐 超
号	65
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5914号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00136093

氏名	唐 超 (TANG CHAO)
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	令和3年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学位論文題目	Low Temperature Liquid Phase Growth and Nonlinear Optical Applications of III-VI Van der Waals Crystal(III-VIファンデルワールス結晶の低温液相成長及び非線形光学応用)
指導教員	東北大学教授 小山 裕
論文審査委員	主査 東北大学教授 小山 裕 東北大学教授 佐藤 俊一 東北大学教授 津田 健治 教授 田邊 匡生 (芝浦工業大学)

論文内容要旨

III-Chalcogenide materials have been attracting increasing attention owing to their favorable properties. Because of the special anisotropic structure, where atoms combine with each other by interlayer Van der Waals interaction, III-Chalcogenides are also called the Van der Waals crystals. This novel structure makes coaxial phase matching possible in nonlinear optical processes. On the other hand, the terahertz (THz) wave, which can be generated via nonlinear optical processes such as difference frequency generation (DFG), has both the straightness of the lightwave and the transparency of the electric wave. THz wave is safe for human tissue and sensitive to intermolecular interaction, so it is widely applied in medical diagnose and non-destructive detection. Indium selenide and gallium selenide compounds are typical Van der Waals crystals and prospective nonlinear optical materials.

In this research, indium monoselenide (InSe) single crystals have been grown for a low-temperature solution using the temperature difference method under controlled vapor pressure (TDM-CVP). The selenium vapor pressure can be controlled during the crystal growth process, so the composition of crystals has less deviation from the stoichiometric ratio. GaSe single crystals have also been grown using the TDM-CVP. Because the growth is conducted in a low-temperature solution, the as-grown crystal is ϵ -GaSe single crystal without the coexistence of γ polytype, which is a high temperature GaSe polytype and useless in the DFG process. Moreover, TDM-CVP has been improved in this study. In this method, selenium vapor at a pressure higher than the saturated vapor pressure is applied to molten indium, such that the selenium

continuously dissolves into the indium solution until the solubility at the growth temperature is reached; then a slow cooling process results in crystallization. One can prepare the target crystal just by controlling the temperature without the need to consider the chemical composition of the solution in the crucible. The growth speed is increased seven times by inducing a gradual cooling process to the previous method. The In₂Se₃ and InSe single crystals have been prepared using the improved growth process. Furthermore, the selenium. By adding fluxes into the solution, the growth temperature can be further decreased. The ϵ -GaSe crystals have been grown from Sn, Bi, Sb, In fluxes, and the crystal thickness is over ten times the thickness of the TDM-CVP grown sample.

The crystallinity of the as-grown sample has been measured using characterizations like x-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy (TEM). The as-grown crystals have been confirmed as GaSe and InSe single crystals. Besides, there is no coexistence of polytypes in these samples, and their thickness is about 10 mm, so they are able to be applied in any nonlinear optical experiments and the fabrication of thin film devices. The Van der Waals interactions in crystals have been quantitatively measured using a set of constructed experiment system. It is confirmed that the Van der Waals force of InSe is stronger than that of GaSe. The author also suggested a theory to explain the phenomenon based on London's model. The second-order susceptibility of the as-grown crystals has been theoretically and experimentally investigated. A second harmonic generation (SHG) optics system was constructed, and the wavelength-dependent SHG efficiency has been measured. The results have been compared with the second-order susceptibility calculated using the density functional theory (DFT) method. The second-order nonlinear properties of the Sn flux-grown sample are most favorable compared with other fluxes. A DFG optics system has been constructed to generate THz using our as-grown sample. In this DFG system, two Cr:forsterite laser beams, pumped by a two-channel YAG laser, were used as the pump and signal beam. It is confirmed the phase matching condition is changed in the flux-grown GaSe crystal. The new phase matching condition is related to the amount of the flux that remained in the crystal. By applying the new phase matching condition, the DFG optical system, with over 20 times generation efficiency larger than the present crystal, has been developed. The THz waves generated via a nonlinear optical process have been used in the non-destructive detection of some composite woven fiber samples. The silk and nylon fibers are periodically arranged in the sample. In the THz transparent spectra, the diffraction of THz waves in the periodic structure with a micrometer-order period has been observed. Besides, the absorptions of intermolecular vibration of the macromolecule in nylon and silk have also been observed. So, not only the structure but also the composition of the composite material sample can be investigated simultaneously

using our nonlinear optical system.

In summary, the crystal growth method and condition, optical properties, and application of III-VI Van der Waals crystal, including gallium selenide and indium selenide compounds, have been systematically investigated in this study. We believe this study will benefit other research related to two-dimensional material and pave the way for the nonlinear optical application of III-VI Van der Waals crystals.

論文審査結果の要旨

差周波混合テラヘルツ波発生や第二次高調波発生などの非線形光学分野において、InSe や GaSe と呼ばれた III-VI 族間化合物半導体結晶が、その極端な非対称性に起因する大きな非線形光学特性により有望視されている。これらは、層内結合は共有結合で強固であるが、層間結合は極めて弱いファンデルワールス結合であることから、積層欠陥等が生じやすく、高品位な結晶を得ることが極めて困難であった。本研究は、従来の高温融液成長法と全く異なる新しい低温液相成長法を提案し、熱平衡点欠陥濃度を低減して、高品位結晶育成を達成するとともに、それらの結晶学的・電気的評価を行い、非線形光学特性を評価して、それらをテラヘルツ光源として、繊維状材料の周期性評価といった実用応用まで展開した内容である。

本論文は8章からなる。

第1章は序論である。序論では、ファンデルワールス結晶の結晶構造と特徴について述べ、テラヘルツ波の特徴と主要な応用例について概観している。また、III-VI 族ファンデルワールス結晶の非線形光学現象について理論的に俯瞰し、これら結晶のこれまでの成長法を紹介するとともに、その問題点について検討している。それらをもとに、本研究の目的を、従来と異なる低温で結晶成長すべきであると捉え、更に結晶育成を基盤としその非線形光学現象の実現そして実用応用まで行うことを述べている。

第2章は、非線形光学現象、液相成長法及びファンデルワールス結晶の基礎的性質についての考察である。非線形光学現象特に二次の非線形性に起因する光学現象について、その基礎を概観している。液相成長法の中で従来の徐冷法と今回採用する温度差液相成長法について詳述し、温度差液相成長法では一定の成長温度で機械的振動が無く予期しない核形成の危険性が少ない特徴を示すとともに、高蒸気成分元素による化学量論組成制御について述べる。高い結晶成長速度を得るための各種フラックスによる溶質の溶解度についての考察を行っている。また、ファンデルワールス結晶の詳細な結晶構造解析とその結合エネルギーについての考察を紹介している。

第3章は、ファンデルワールス結晶の低温液相結晶成長結果について述べている。その中で、初めに InSe 及び GaSe のセルフフラックスによる温度差液相成長での結晶成長結果を述べる。融点より 100乃至200℃程度低温で結晶成長を行うことが出来るため、高温のブリッジマン法による結晶と異なり単相の結晶が育成出来ることが示されている。さらに、本研究で新たに開発された Se 蒸気供給による過飽和溶液からの結晶成長と温度差と徐冷を組み合わせる方法により 10倍以上高速に結晶成長できることを示した。加えて、成長速度を律速している Se 飽和溶解度が高いフラックスを各種調査し、最適なフラックスの選定を示した。

第4章は、液相成長された結晶の表面モフォロジー、X線回折による構造解析そしてラマン分光法による成長相評価結果である。表面モフォロジーは六回対称のヘキサゴナル特有の形状を示し、禁制帯を特徴づける赤色を示していた。X線回折及びラマン分光測定結果は、単相であることを示していた。

第5章は、テラヘルツ時間分解分光法(THz-TDS)、フォトルミネッセンス及びホール効果による電気・光学特性評価である。フォトルミネッセンスでは In フラックスの GaSe にて In の混合による禁制帯幅の狭隘がみられたが、他のフラックスではディープレベルの大きな発生も観察されず、特筆すべきは、励起子発光が室温付近まで観測されたことである。励起子は電子とホールが弱い結合により近接しているため、ほんのわずかなポテンシャルの変化、例えば点欠陥の存在による電界によっても容易に引き離される為、励起子発光は高い結晶性の証となるものであるが、それが室温付近まで観測される結果は特筆すべきものである。更に THz-TDS による THz 帯域での電気的特性を明らかにした。

第6章は、ファンデルワールス結晶の層間結合力評価について述べている。ファンデルワールス結合の理論は、古く 1937年の著名なフリッツロンドン方程式で示されたものであるが、爾来、実際に測定されたことは無かった。それを 2018年、我々が独自の測定装置を自作しファンデルワールス結晶の層間結合力を実測し、その結果、米国物理学会 AIP から 70年ぶりの特筆すべき論文 featured article としてプレスリリースされたものであるが、本論文でも同装置を用いて層間結合力を評価した。その結果、GaSe に比べ InSe は各段に高い層間結合力を有することが示され、ブリュースターカットなどの発生周波数域の拡張等光学的に有利な加工が可能となる可能性を示した。

第7章は、これらの結晶を用いた非線形光学現象の実装とその応用である。InSe系ファンデルワールス結晶を用いた第二次高調波発生(SHG)について、その発生波長依存性を計測した結果と、計算結果との考察を示しており、発生強度の強弱による検討は必要であるが、概ね妥当な結果を得たとの結論である。また、GaSe系の結晶による差周波混合のテラヘルツ波発生(DFG)について、その位相整合条件の検討を行い、ほぼ、理論通りの結果が得られた結果を示した。更に、DFGによるテラヘルツ波光源を適用して、周期的繊維材料の周期性を評価し、特有の周期の乱れを評価できることを示した。

第8章は結論である。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。