



Title	LiTaO <sub>3</sub> 周期状分極反転構造を用いた光導波路型第2高調波発生デバイスに関する研究
Author(s)	水内, 公典
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3097825">https://doi.org/10.11501/3097825</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

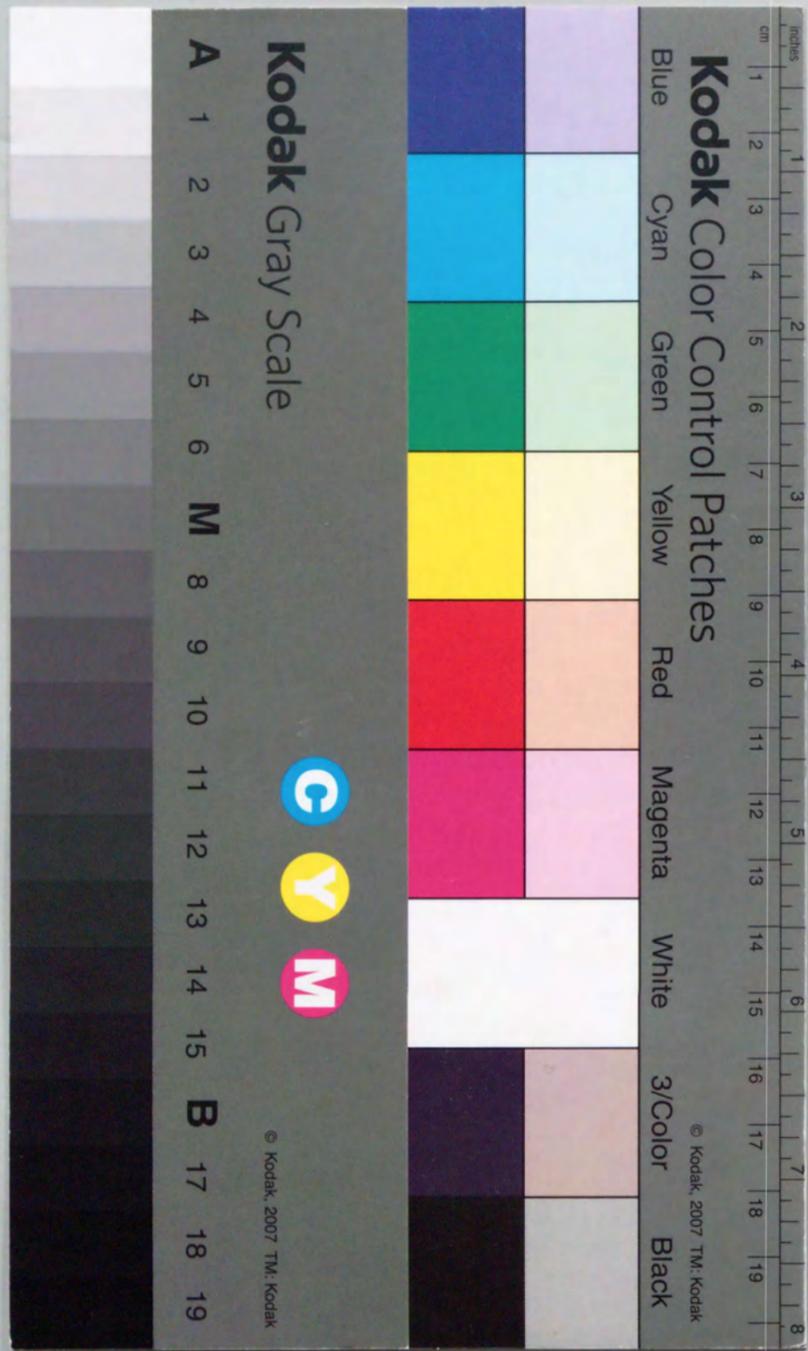
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

LiTaO<sub>3</sub> 周期状分極反転構造を用いた  
光導波路型第2高調波発生デバイスに関する研究

1994年

水内 公典



①

LiTaO<sub>3</sub> 周期状分極反転構造を用いた  
光導波路型第2高調波発生デバイスに関する研究

1994年

水内 公典

## 内容梗概

本論文は、筆者が松下電器産業株式会社半導体研究センターならびに部品デバイス研究センターにおいて行ったLiTaO<sub>3</sub>周期状分極反転構造を用いた光導波路型第2高調波発生デバイスに関する一連の研究をまとめたもので、7章から構成されている。以下、その各章について、内容の梗概を述べる。

### 第1章 序論

小型短波長コヒーレント光源の開発における、第2高調波発生(SHG)デバイスの重要性を示すとともに、高効率変換が可能な光導波路型擬似位相整合(QPM)SHGデバイスが、その有力な候補であることを示している。さらに、光導波路型QPM-SHGデバイスおよび非線形光学材料の開発動向を概観し、LiTaO<sub>3</sub>を用いたQPM-SHGデバイスの重要性を指摘した上で、その作製に必要な周期状分極反転構造形成技術および光導波路型SHGデバイスへの適用について議論し、本論文の意義と目的を明らかにしている。

### 第2章 光導波路型擬似位相整合第2高調波発生デバイスの設計

本論文の基礎を与えるため、QPMの基本的な原理について述べるとともに、デバイス設計を行うための解析手法を確立し、光導波路型QPM-SHGデバイスの高効率化について考察を行っている。さらにLiTaO<sub>3</sub>基板を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスの基本構成要素となる光導波路、分極反転構造がデバイス特性に与える影響を明らかにし、その基本設計を行っている。

### 第3章 3次周期分極反転構造の形成

LiTaO<sub>3</sub>周期状分極反転構造の実現を目的として、新たに提案した選択プロトン交換法について述べるとともに、SHGデバイスへの適用について考察を加えている。

ピロリン酸(H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)を用いたLiTaO<sub>3</sub>プロトン交換特性を明らかにするとともに、プロトン交換法により形成される分極反転部の面内方向拡大を抑制し、周期構造を得るための方法について種々検討を行い、選択マスクを用いたプロトン交換と熱処理により、分極反転部の拡大を抑圧し、周期構造を実現する選択プロトン交換法を提案するに至った経過について述べている。また選択プロトン交換法により形成される周期状分極反転構造

の諸特性を明らかにし、本方式により周期 $11\mu\text{m}$ の3次周期分極反転構造が形成できることを確かめている。さらに、形成された分極反転構造を用いて、 $\text{LiTaO}_3$ により初めて光導波路型SHGデバイスを試作し、青色光の発生に成功している。

#### 第4章 1次周期分極反転構造の形成

第3章で提案した選択プロトン交換法を用いて、1次周期分極反転構造を実現するため、分極反転形成メカニズムについて種々考察を加え、その結果を基に瞬間熱処理法を提案している。また、瞬間熱処理法により $\text{LiTaO}_3$  1次周期分極反転構造を得た結果について述べている。

1次周期分極反転構造を実現するには、周期構造を構成しているストライプ状分極反転部の幅方向の拡大を1次周期内に抑圧すると同時に、分極反転部の厚み方向の拡大を促進して、深い形状を得る必要がある。これを可能にするため、分極反転形成メカニズムについて実験および考察を行い、分極反転部の形状制御がプロトン濃度分布の抑制により可能になることを示すと同時に、プロトン熱拡散を抑制する瞬間熱処理法の提案を行っている。また、瞬間熱処理法を用いた分極反転部形状の制御性について明らかにし、 $\text{LiTaO}_3$ における1次周期分極反転構造の形成方法を確立している。

本研究において開発された瞬間熱処理法により、 $\text{LiTaO}_3$ における1次周期分極反転構造の形成が初めて可能になった。形成された分極反転構造は、短周期で深い形状をとり、高効率SHGデバイスの作製に適していることを示している。

#### 第5章 光導波路型擬似位相整合第2高調波発生デバイスの作製と評価

本章では、形成された1次周期分極反転構造を用いたQPM-SHGデバイスの作製およびその評価を行い、実用化への問題点と可能性を明らかにしている。

得られた分極反転構造を基に、QPM-SHGデバイス作製尤度について解析を行い、設計に基づいたQPM-SHGデバイスの作製について考察を加えている。また、 $\text{LiTaO}_3$ 周期状分極反転構造上への光導波路形成に、ピロ燐酸によるプロトン交換を適用し、光導波路構造の最適化について考察するとともに、第2高調波発生について論じている。さらに、形成された $\text{LiTaO}_3$ 光導波路型QPM-SHGデバイスの特性を評価し、目的としていた高効率の青色光発生に成功した結果について述べている。

$\text{LiTaO}_3$ によるデバイスは高効率、高出力特性を有し、実用的なSHGデバイスとして有

望であることを示している。

#### 第6章 半導体レーザ光波長変換による青色光発生

本章では、 $\text{LiTaO}_3$ 光導波路型QPM-SHGデバイスのAlGaAs系半導体レーザ光波長変換への応用を目的として、QPM-SHGデバイスの位相整合波長許容度の拡大、および半導体レーザ発振波長の安定化について述べている。

QPMの波長許容度の拡大を目的として、新たに分割領域型のQPMを提案するとともに、理論解析を行い、デバイス構造の最適化により波長許容度の拡大が図れることを示している。さらに、 $\text{LiTaO}_3$ を用いたQPM-SHGデバイスにより、分割領域型のSHGデバイスを設計、試作し、波長許容度が4~10倍に拡大できることを実験的に確認している。

次に、半導体レーザの温度制御による波長安定化について考察し、安定化された半導体レーザ光のQPM-SHGデバイスによる波長変換実験を行い1.3mWの青色光(波長434nm)の発生を確認している。

さらに、グレーティングフィードバックを用いて、半導体レーザの発振波長を制御および安定化できることを示し、これをSHG波長変換に応用することにより、広い温度範囲に渡り、安定したSHG出力が得られることを確かめている。

#### 第7章 結論

本章では、第2章から第6章までの研究成果を総括し、本研究で得られた結論と将来展望について述べている。

1. 序論	1
1. 1 本研究の背景	1
1. 2 第2高調波発生デバイス研究の現状	3
1. 2. 1 高効率化技術	3
1. 2. 2 擬似位相整合型第2高調波発生デバイス	7
1. 3 第2高調波発生デバイス研究の問題点	10
1. 4 本研究の目的と課題	11
1. 5 本論文の構成と概要	11
2. 光導波路型擬似位相整合第2高調波発生デバイスの設計	15
2. 1 緒言	15
2. 2 デバイスの構成と原理	15
2. 2. 1 構成	15
2. 2. 2 原理	15
2. 2. 3 変換効率の理論式	17
2. 3 光導波路型デバイスの設計	19
2. 3. 1 結合係数	19
2. 3. 2 位相整合条件	20
2. 3. 3 光導波路構造	22
2. 3. 4 分極反転構造	24
2. 4 結言	27
3. 3次周期分極反転構造の形成	29
3. 1 緒言	29
3. 2 プロトン交換	29
3. 3 ピロ磷酸によるプロトン交換	30
3. 3. 1 屈折率変化および形状	31
3. 3. 2 拡散定数	32
3. 4 LiTaO <sub>3</sub> の分極反転	34
3. 5 層状分極反転の形成	34
3. 5. 1 作製方法	35
3. 5. 2 分極反転の観察	36
3. 5. 3 結晶軸依存性	37
3. 5. 4 面内均一性	38
3. 6 周期状分極反転構造の形成	38

3. 6. 1	プロトン交換用保護マスクとパターン形成	39
3. 6. 2	選択プロトン交換法	39
3. 6. 3	形状特性	40
3. 6. 4	温度特性	42
3. 6. 5	3次周期構造の作製	44
3. 6. 6	選択プロトン交換法の課題	44
3. 7	3次周期擬似位相整合デバイス	45
3. 7. 1	第2高調波評価系	45
3. 7. 2	第2高調波特性	46
3. 8	結言	48
4. 1	1次周期分極反転構造の形成	50
4. 1	緒言	50
4. 2	分極反転メカニズムの究明	50
4. 2. 1	焦電電界による分極反転	50
4. 2. 2	分極反転の形成過程	52
4. 2. 3	内部電界モデル	53
4. 3	瞬間熱処理法の提案	58
4. 3. 1	瞬間熱処理法	58
4. 3. 2	熱処理装置	60
4. 3. 3	作製方法	60
4. 4	分極反転部の拡大特性	61
4. 4. 1	厚み方向(Z軸方向)の拡大	61
4. 4. 2	面内方向の拡大	64
4. 4. 3	分極反転形状の制御	69
4. 5	1次周期分極反転構造	71
4. 6	結言	73
5. 1	光導波路型擬似位相整合第2高調波発生デバイスの作製と評価	74
5. 1	緒言	74
5. 2	デバイス構造	75
5. 3	光導波路の作製と評価	77
5. 3. 1	分極反転部のアニール特性	77
5. 3. 2	三次元光導波路の形成	78
5. 3. 3	光導波路のアニール特性	79
5. 3. 4	光導波路形状とデバイス特性の関係	82
5. 3. 5	伝搬損失の測定	83
5. 4	デバイスの作製	85

5. 5	特性評価	85
5. 5. 1	第2高調波出力特性	85
5. 5. 2	温度および波長特性	87
5. 6	結言	89
6. 1	半導体レーザ光波長変換による青色光発生	91
6. 1	緒言	91
6. 2	擬似位相整合許容度の拡大	91
6. 2. 1	分割領域構造の提案	92
6. 2. 2	理論的解析	94
6. 2. 3	光導波路伝搬定数変調による許容度の拡大	98
6. 2. 4	分極反転周期変調による許容度の拡大	102
6. 3	半導体レーザの波長安定化	107
6. 3. 1	温度制御による位相整合	107
6. 3. 2	第2高調波出力特性	108
6. 4	グレーティングフィードバックによる位相整合	109
6. 4. 1	フィードバック方式の検討	109
6. 4. 2	半導体レーザの波長安定化	111
6. 4. 3	第2高調波出力特性	111
6. 5	結言	113
7. 1	結論	115
7. 1	本研究の結論	115
7. 2	将来の展望	117
謝辞		119
参考文献		121
本研究に関する発表文献		129

## 第1章 序論

### 1.1 本研究の背景

最近、マルチメディアへの応用を目的とした光ディスクの高密度化、およびレーザプリンターの高精度化、フルカラー化等を実現するため、従来の赤外または赤色半導体レーザに代わるコンパクトな短波長レーザ光源、特に青色コヒーレント光源に対する要望が高まっている。また物質の蛍光分光や寿命測定、医用、バイオ分野への応用に際しても青色光源に対する強い要望がある。これらの分野で必要とされているのは、最低条件としてmW以上の出力、回折限界程度の集光特性を有し、さらに、長寿命、小型、低消費電力等の特性を有する光源である。

コンパクトなコヒーレント光源として、半導体レーザは光情報処理分野、光通信分野において大きな技術革新をもたらしてきた。特に小型、軽量、長寿命、直接変調可能などの優れた特長を持つため、デジタルオーディオディスクやビデオディスクなどの光情報処理分野、レーザプリンターなどのOA分野、レーザ治療などの医用分野において、半導体レーザは必要不可欠なデバイスとなっている。このように半導体レーザの実用化が急速に進展した要因としては、半導体レーザの特質に加え、半導体プロセス技術を利用した量産化により低価格化が実現したことが挙げられる。

図1.1に短波長レーザ光源の開発経過を示す。1962年AlGaAs系半導体による $0.8\mu\text{m}$ 帯の発振に始まった半導体レーザの開発は<sup>1)</sup>、高出力化と短波長化を主題に行われてきた。半導体レーザの発振波長は基板材料のエネルギーバンドギャップで決まるため、短波長化を実現するには基板材料の開発が必要となる。現在実用化が進んでいる短波長化のアプローチとしては、AlGaInP系化合物半導体を用いた630~680nm帯の赤色半導体レーザがあるが、材料特性の制約から短波長化は、ほぼ570nmが限界とされている。また青色ないし緑色を発生させるためにII-VI族であるZnSe系材料の研究が盛んに行われている。しかし、波長520nmの青緑色レーザの室温連続発振<sup>2)</sup>、および波長450nmの青色レーザの液体窒素温度での連続発振<sup>3)</sup>がようやく確認されたところであり、青色レーザの室温連続発振、信頼性確保等実用化まで、かなりの時間がかかると考えられる。

一方、非線形光学現象を用いた波長変換に関する研究は、1960年代のレーザの開発とほぼ同時に始まった。代表的なものに非線形光学効果を利用した、高調波の発生、パラメトリック発振等の波長変換によるコヒーレント光発生波長域の拡大、および連続的な波長可

変などがあり、さまざまな研究がなされてきた。なかでも2次の非線形光学効果を利用した第2高調波発生（SHG：Second Harmonic Generation）は、レーザ光を1/2の波長の第2高調波に変換できるため、短波長光の発生には有効な方法である。しかし、変換効率が低く、大出力レーザを用いるような特殊分野でしか実用化がなされていなかった。

1980年後半に入って、短波長光源の強い要望を背景に、技術的には赤外半導体レーザの高出力化が容易になり、第2高調波発生（以下SHGとする）デバイス開発は新しい局面を迎えた。アプローチとして、共振器型SHGによる変換効率の向上<sup>4)</sup>、あるいはプロトン交換LiNbO<sub>3</sub>光導波路を用いた青色光発生<sup>5)</sup>などが示され、材料的にも有機非線形材料の開発が行われる<sup>6)</sup>など、研究が再び活発化した<sup>7)</sup>。この流れは現在に引き継がれ、共振器型SHGは緑色光発生用デバイスとして光ディスク等への応用が検討されている<sup>8)</sup>。また光導波路型SHGデバイスにおいても、高効率化を目的としたアプローチが行われ、KTP(KTiOPO<sub>4</sub>)、LiNbO<sub>3</sub>、および本研究に示すLiTaO<sub>3</sub>を用いた新しいデバイス開発による変換効率の大幅な向上が達成された<sup>9-11)</sup>。さらに、筆者等によって開発されたSHGデバイスを用い、半導体レーザ光の波長変換による高出力青色光の発生<sup>12,13)</sup>などが報告されるに至り、SHGによる波長変換技術は実用化を目的とした新たな段階に入っている<sup>14)</sup>。

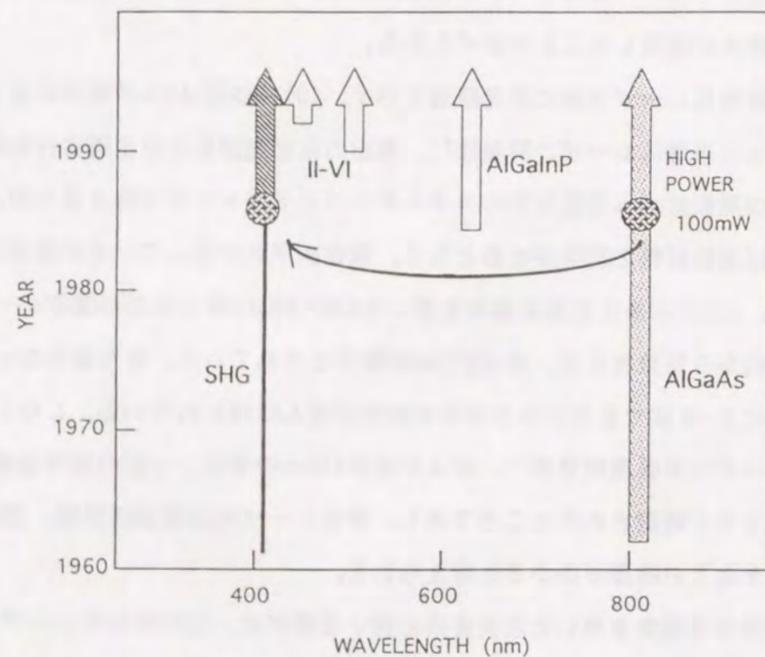


図1.1 短波長レーザ光源の開発経過とSHGの位置付け

## 1.2 第2高調波発生デバイス研究の現状

赤外半導体レーザあるいは半導体レーザ励起YAGレーザを光源とし、SHGデバイスによって波長を変換することで、コンパクトな青ないし緑色コヒーレント光源の実現が可能になる。しかし、半導体レーザが達成したような、広い分野での応用を可能にするには、SHGデバイス変換効率の大幅な向上、および半導体プロセス技術を用いた量産化を可能にすることが必要不可欠な条件となる。そこで、波長変換技術を分析し、SHGデバイス実用化に関する現状を以下に明らかにする。

### 1.2.1 高効率化技術

非線形媒質中に入力P<sub>w</sub>の基本波が入力したときのSHG変換効率ηは、基本波の減衰が無視できると仮定すると、以下の近似式(1.1)で表すことができる<sup>16)</sup>。

$$\eta = Cd^2L^2(P_w/S) \cdot [\sin(\Delta\beta L/2)/(\Delta\beta L/2)]^2 \quad (1-1)$$

ここで、ηは変換効率、dは非線形光学定数、Lは相互作用長、P<sub>w</sub>は基本波の光強度、Sはビーム断面積、Δβは基本波と第2高調波の伝搬定数差、Cは基本波波長および屈折率等できまる定数である。(1.1)式において、Δβを0にする(位相整合する)ことが高効率化の必要条件である。位相整合条件が満足された場合、SHG変換効率の向上には、さらに以下の条件が必要となる。

- ①大きな非線形光学定数d
- ②高い光強度密度(ビーム断面積Sが小さい)
- ③長い相互作用長L

これらの条件のうち②③の条件は、光波を狭い領域内に閉じ込めて長い距離伝搬させる光導波路構造をとることにより達成できる<sup>17)</sup>。また光導波路を利用すると、光導波路設計により伝搬定数差Δβをある程度自由に設計できるため、バルク型では利用が困難な非線形光学定数(例えばd<sub>11</sub>、d<sub>33</sub>など)をモード分散を利用した位相整合法等により有効に利用できる。さらに光導波路型デバイスの特長は、デバイス作製プロセスがウェハ基板を用いた薄膜形成プロセスより構成されるため、半導体プロセス技術を利用した量産化が可能となることである。そこで、光導波路型SHGデバイスを実現するためのSHG技術および非線形光学材料に関する現状分析を行った。

【位相整合】 高効率波長変換を達成するには、前述した位相整合条件を満足する必要がある。位相整合とは、基本波が非線形媒質中を伝搬した際、発生する非線形分極波（SHGの場合は2次の非線形分極波）の位相が、第2高調波の位相と一致することであり、基本波の伝搬定数  $\beta_w$  と第2高調波の伝搬定数  $\beta_{2w}$  の関係が次式(1.2)の条件を満たす必要がある。

$$\Delta\beta = 2\beta_w - \beta_{2w} = 0 \quad (1-2)$$

この条件は、基本波と第2高調波の実効屈折率が等しくなることと等価であり、屈折率の波長分散のため一般的には満たされない。そこで、表1.1に示したように光導波路を利用した位相整合法が提案されている。

表1.1 位相整合方式の比較

	結合モード	位相差補償	長所	短所
複屈折位相整合法	導波モード ↓ 導波モード	複屈折率差	構造が簡単	短波長化：難 許容度：狭い
モード分散位相整合法	導波モード ↓ 導波モード	導波モード間分散特性	構造が簡単	短波長化：難 許容度：狭い
チェレンコフ放射型位相整合法	導波モード ↓ 放射モード	導波モード放射モード間分散特性	構造が簡単 短波長化：容易 許容度：広い	変換効率：低い 集光特性：劣る
擬似位相整合法	導波モード ↓ 導波モード	非線形グレーティング	高効率変換 短波長化：容易	作製：難 許容度：狭い

1) 複屈折位相整合法は光導波路の複屈折性を利用して、偏光の異なる導波モード間で伝搬定数を一致させる方法である<sup>18,19)</sup>。この方法はバルク材料で一般に行われている方法であるが、複屈折の大きな材料でしか利用できない。

2) モード分散位相整合法は光導波路のモード分散を用いて、次数の異なる基本波と第2高調波間で、伝搬定数を一致させる方法である<sup>20,21)</sup>。複屈折位相整合法と組み合わせ

て、位相整合範囲の拡大が図れる。

3) チェレンコフ放射型位相整合法は、光導波路を伝搬する導波モードと、基板内への放射モードとの間で、位相整合をとる方法である<sup>22)</sup>。Tien等によって提案された本方式は、基本波は最低次導波モードであるのに対し、第2高調波は放射モード（モードは連続的に存在している）であるために、基本波波長に対して、位相整合条件を容易に満足することができる。デバイスとしては、筆者の属する研究グループにおいてLiNbO<sub>3</sub>プロトン交換光導波路を利用して、半導体レーザの波長変換に成功している<sup>23),24)</sup>。しかしながら、導波モード-放射モード間の電磁界分布の重なりが小さいため高効率化に限界がある、SHG出力が放射モードのため回折限界までの集光特性を得るのが困難である、等の問題がある。

前述した3種類の位相整合法は、構造が簡単なためデバイスの作製が比較的容易であるが、半導体レーザの限られた出力(150mW程度)を考慮すると、現存する材料を用いて目的とする青色光発生SHGデバイスを実現するのは難しい。それは、変換効率をmWオーダのSHG出力が得られるレベルまで向上させるのが困難である、1)、2)の方式では青色光までの短波長化が可能な材料が限られているため実現が難しい、等の理由による。

4) 擬似位相整合法(QPM: Quasi Phase Matching)は、非線形グレーティングにより位相不整合を補償する方法であり、1962年にArmstrong等により提案された<sup>25)</sup>。他の方法に比べると、非線形グレーティングの周期を変えることで広範囲な波長領域の変換が行える、導波モード間で任意の非線形光学定数成分による変換が行えるため高効率化が期待できる、などの利点を有する。

以上のような光導波路型SHGデバイスにおける位相整合法の詳細な比較、検討に基づき、筆者は、擬似位相整合法（以下QPMとする）が目的とする光導波路型SHGデバイスの位相整合に最適であると判断した。即ち、QPM方式の光導波路型SHGデバイスは設計自由度が大きい、短波長化、高効率化が可能である、またSHG出力が導波モードで得られるため出射光の集光が容易である、などの利点が期待される。

【非線形光学材料】 光導波路型QPM-SHGデバイスを実用化する観点に立って、非線形光学材料を再検討してみると、高効率変換を実現するため、高非線形材料を用いることは言うまでもないが、それ以外に、光によって屈折率等が変化する光損傷が少ないこと、化学的に安定で機械的にも強いこと、光学的に均一で大型の結晶が得られること、等を満足する必要がある。さらに非線形光学材料の特質に加えて、光導波路材料として以下に示す特性が要求される<sup>26)</sup>。

- ・吸収損失が小さい（基本波および第2高調波の波長で透過）
- ・光波の閉じ込めと低伝搬損失を実現する適当な屈折率変化が得られる
- ・伝搬損失が小さい
- ・微細加工が容易
- ・端面研磨ができる
- ・温度、湿度に安定

非線形光学材料には無機、有機、半導体、ガラスがあるが、波長変換用としては安定で透過特性が良く、かつ上述した非線形光学材料および光導波路材料の特質を併せもつ無機材料が、現在最も実用化に近い。表1. 2に高い非線形光学定数を有する無機非線形材料のうち、光導波路化の報告があるものの諸特性を示す。

表1. 2 非線形光学材料の比較

	LiNbO <sub>3</sub>	LiTaO <sub>3</sub>	KTP	KNbO <sub>3</sub>
結晶構造	3m 一軸性	3m 一軸性	mm2 二軸性	mm2 二軸性
非線形光学定数 (pm/V)	d <sub>31</sub> =6.5 d <sub>33</sub> =40	d <sub>31</sub> =1.7 d <sub>33</sub> =26	d <sub>31</sub> =6.5 d <sub>32</sub> =5.0 d <sub>33</sub> =14	d <sub>31</sub> =16 d <sub>32</sub> =18 d <sub>33</sub> =27
透過波長領域 (μm)	0.33~4.4	0.28~4.4	0.35~4	0.35~4
屈折率 (λ=830nm)	n <sub>o</sub> =2.25 n <sub>e</sub> =2.17	n <sub>o</sub> =2.15 n <sub>e</sub> =2.16	n <sub>a</sub> =1.75 n <sub>b</sub> =1.76 n <sub>c</sub> =1.85	n <sub>a</sub> =2.22 n <sub>b</sub> =2.26 n <sub>c</sub> =2.12
結晶成長方法	チョクラルスキー法	チョクラルスキー法	水熱法 フラックス法	カイロポラス法

LiNbO<sub>3</sub>は三方晶系に属する一軸性結晶であり、表面弾性波デバイス、光変調用デバイス等の基板として実用化されている。この材料は大きな複屈折を利用した位相整合が可能であり、従来から波長変換の研究に広く用いられている<sup>27)</sup>。LiNbO<sub>3</sub>の特長は非線形光学定数が高い、Ti拡散またはプロトン交換により低損失の光導波路の形成が可能であることなどがある。またチョクラルスキー法により直径10~12cm程度の大型結晶が引き上げられて

いるため、安価で大きな結晶が入手可能である。しかしながら、光損傷しきい値が低いいため高出力化が難しいという材料的な問題がある。

LiTaO<sub>3</sub>はLiNbO<sub>3</sub>と同じく三方晶系の一軸結晶であり、表面弾性波デバイス用の基板として実用化が進んでいる。また、LiNbO<sub>3</sub>と同様に大型結晶が引き上げられている。その特長は非線形光学定数がLiNbO<sub>3</sub>と同様に大きいこと、吸収端が短波長領域(280nm)にあり、紫外までの変換が可能であること、さらに光損傷が起こりにくいことなどがある<sup>28)</sup>。また、プロトン交換<sup>29)</sup>、Ti、Zn、Nbなどの金属拡散により光導波路の形成が可能である。しかし、複屈折が小さいためバルク状態での位相整合が困難であることから、現在までSHGに関する報告は少ない。

KTPはYAGレーザー光のSHG特性に優れており、緑色コヒーレント光源としての実用化が進んでいる。この結晶の特長は位相整合条件の温度許容度が大きいこと、耐レーザー損傷しきい値が高いことである。また、結晶中のKとRbをイオン交換することにより光導波路の形成が可能である。しかし、大型結晶の育成が困難であり、光導波路型SHGデバイス用基板としては現在のところ適さない。

KNbO<sub>3</sub>は、斜方晶系に属する2軸結晶であり、大きな複屈折を利用して、波長840nm以上の基本波との位相整合が可能である。バルク結晶状態で外部共振器構造を利用した高効率の青色光波長変換も報告されている<sup>30)</sup>。しかし、位相整合には精密な温度制御が必要なこと、また大型結晶の育成が困難であり、光導波路型SHGデバイス用基板としては適さない。

上述したように材料の詳細な比較、検討を行った結果、LiTaO<sub>3</sub>が目的とする波長領域において透明であり、非線形光学定数も大きく、大型結晶の育成も容易であり、光損傷にも強い、なおかつプロトン交換により比較的高品質な光導波路の形成方法が報告されており光導波路型SHGデバイス用基板として最も有力であると考えられる。

### 1. 2. 2 擬位相整合型第2高調波発生デバイス

波長変換技術について詳細な検討を行った結果、目的とするデバイス特性を満足する方式としてはQPM方式が、また非線形材料としてはLiTaO<sub>3</sub>が最適と考察された。そこで、QPM-SHGデバイスの課題を明確化するため、デバイス化の現状について考察を加えるとともに、高効率、高出力特性が期待されるLiTaO<sub>3</sub>によるQPM-SHGデバイス実現の可能性を探索する。

【QPM-SHGデバイス】 QPM-SHGデバイスは、短波長化、高効率化が期待される反面、基板に周期状の分極反転構造を形成する必要があり、高効率化には周期数μmの1次周期構造

が要求されるという技術的な課題がある。そのため、方式が提案された当初には原理の確認にとどまっていた<sup>31,32)</sup>。ところが、微細加工技術の進歩と、いくつかの非線形材料において開発された分極反転技術により、1980年後半に入って再び研究が活発化した。

報告されている光導波路型のQPM-SHGデバイスとしては、LiNbO<sub>3</sub>基板を用いたものが多い。1989年、Lim等はTi拡散<sup>33)</sup>を利用してLiNbO<sub>3</sub>基板に周期状分極反転構造を形成し、光導波路型のQPM-SHGデバイスを初めて実現している<sup>34)</sup>。その後、Li外拡散<sup>35)</sup>、SiO<sub>2</sub>装荷誘起<sup>36)</sup>、電子ビーム直接描画<sup>37,38)</sup>などを利用した分極反転技術が開発され、これらの技術を利用したLiNbO<sub>3</sub>光導波路型QPM-SHGデバイスによる緑ないし青色光の発生に関する報告が行われた。しかしながら、比較的高効率な特性を実現しているにもかかわらず、いずれのデバイスにおいても、期待されているmWオーダーの高出力特性を実現するに至っていない。これは、光損傷による高出力時のSHG出力特性の劣化が原因と考えられる。

KTPを用いた光導波路型QPM-SHGデバイスについても報告されている。1989年Bierlein等はRbによるKTPのイオン交換により、屈折率変化と同時に分極の反転が発生することを報告した<sup>39)</sup>。さらにセグメント状に形成した分極反転構造によりセグメント光導波路型QPM-SHGデバイスを作製し、変換効率100%/W(素子長5mm)を達成した。KTPは光損傷しきい値が高く、高効率、高出力特性を実現しており、Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>レーザを用いて出力28mWの青色光が得られている。

以上述べたように、LiNbO<sub>3</sub>,KTPにおけるデバイス化の検討が行われ、QPM方式が期待されていた高効率の青色光発生方式として有望であることが実証された。しかしながら、現状はデバイス化の可能性を確認する基礎的な段階にとどまっており、目的とする高効率、高出力特性を有し、かつ量産化が可能なデバイスの開発が行われていない。これは、LiNbO<sub>3</sub>においては、光損傷により高出力化が困難なこと、またKTPは大型結晶の作製が難しく量産化に向かない、などの問題を有しているためである。目的とするQPM-SHGデバイスを実現するにはLiTaO<sub>3</sub>によるデバイス化が期待されるが、これに関する検討は現在のところ全く行われていない。

【LiTaO<sub>3</sub>におけるSHG技術】 LiTaO<sub>3</sub>によるSHGデバイス化の検討がほとんど行われていない原因は、複屈折が小さいため、QPM以外の方法では位相整合が不可能であること、またQPMに必要な分極反転技術が開発されていないことに起因する。QPM-SHGデバイスを実現するには、周期状の分極反転構造の形成が必要不可欠であり、加えて高効率変換を達成するための以下の条件が要求される。

- ・ 1次周期を実現するため分極反転構造を3~4μmに短周期化できる
  - ・ 光導波路とのオーバーラップを十分とれる分極反転厚みが得られる
  - ・ 光導波路の伝搬方向に対する周期構造の均一性が得られる
  - ・ 分極反転構造内に低損失の光導波路の形成が可能である
- これらの条件を満足する分極反転方法を探索するため、LiTaO<sub>3</sub>において報告されている分極反転技術の比較を表1.3に示す。

表1.3 LiTaO<sub>3</sub>分極反転技術の比較

	方法	特長	課題
電界印加法	熱処理 + 電界印加		短周期化 高非線形性
RFチョクラルスキー法	結晶引き上げ	深い反転形状	均一性 量産化
電子ビーム法	電子ビーム照射	深い反転形状	均一性 量産化
プロトン交換法	プロトン交換 + 熱処理	均一性 大面積(量産化)	周期構造

1) 電界印加法は1983年に中村等によって報告された<sup>40)</sup>。LiTaO<sub>3</sub>基板上に楕円電極を形成し、基板をキュリー温度以上に加熱した後、電界を印加しながら基板温度を下降させるもので、電極化に単分極部が形成され、周期は数100μmであった。

2) RFチョクラルスキー法は、周期的な分極反転構造を有するLiTaO<sub>3</sub>結晶を引き上げる方法であり、1986年にWang等によって報告された<sup>41)</sup>。結晶を引き上げる際に、高周波加熱による周期的な温度分布をつけ、分極を7.8μm周期で反転させた。パルク状態で、1.06μmのYAGレーザの波長変換により緑色光の発生を確認しているが、変換効率は0.01%/W以下と小さい。本方式はLiTaO<sub>3</sub>を用いたSHGデバイスに関する唯一の報告であるが、QPM-SHGデバイスが必要とする均一な周期構造を長い距離に渡って形成するのが困難であるため高効率化が難しい、また、大型結晶の育成が難しく量産化が困難である、等の問題がある。

3) 1986年にHaycock等は400℃に加熱し、900V/cmの電界を印加した状態で、電子ビームを照射することによりLiTaO<sub>3</sub>の分極が反転することを発見した<sup>37)</sup>。さらに、Wei-Yung等に

より室温でLiTaO<sub>3</sub>に電子ビームを照射することにより分極反転が形成されることも報告されている<sup>42)</sup>。しかし、周期状分極反転構造の形成は検討されておらず、描画面積が小さく描画時間がかかるなどの問題もあり、本方式による実用的なデバイス化は困難と思われる。

4) プロトン交換法によるスラブ状分極反転層の形成が中村等によって報告されている<sup>43)</sup>。LiTaO<sub>3</sub>基板を安息香酸中でプロトン交換し、その後、基板のキュリー温度近傍(570~590°C)で5分~10時間程度熱処理すると、厚み数10μmの分極反転層が形成される。プロトン交換法は、他の方法に比べ大面積処理が可能である、比較的低温(キュリー温度以下)で処理するため結晶に与える影響が少ない、などの利点を有する方法ではあるが、同方法における周期状分極反転構造の形成についての検討は行われていない。

上述したようにLiTaO<sub>3</sub>における、各種分極反転方法について比較、検討を行った結果、これまでLiTaO<sub>3</sub>における分極反転技術は、表面弾性波デバイスまたは緑色光発生用のバルク型QPM-SHGデバイスの作製を目的とした比較的長周期の分極反転構造の形成に関する報告はあるものの、すべて基礎研究の段階にとどまっている。前述したような、青色光発生用の高効率光導波路型QPM-SHGデバイスの作製に必要な、光導波路の伝搬方向に渡って均一な短周期構造を有する分極反転の形成、およびそのデバイスへの応用については全く検討が行われていないのが現状であった。

### 1.3 第2高調波発生デバイス研究の問題点

目的とするSHGデバイスを実現するため方式、材料、作製方法の見地より比較、検討した結果、筆者はLiTaO<sub>3</sub>の光導波路型QPM-SHGデバイスへの適用に初めて着目した。光導波路型QPM-SHGデバイスは、前述したように、高効率、高出力、短波長の波長変換が可能であり、半導体プロセスを利用した量産化が可能な方式である。また、LiTaO<sub>3</sub>は非線形光学定数が大きく高効率化が可能、光損傷に強く高出力化が可能、短波長の透過特性が良い、低損失のプロトン交換光導波路の形成が可能などの特長をもつ。さらに、大型の結晶が入手可能であり量産化にも適している。このようにLiTaO<sub>3</sub>を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスは優れた特性が期待され、目的とするSHGデバイス実現の可能性が最も高いと考えられる。しかしながら、LiTaO<sub>3</sub>を用いた光導波路型SHGデバイスを実現するには、以下の問題の解決が必要であった。

- ・LiTaO<sub>3</sub>における1次周期分極反転構造を形成する技術が開発されていない。
- ・分極反転構造はもとより、高効率変換を達成するためのデバイス構造の設計および作

製に関する検討がなされていない。

- ・LiTaO<sub>3</sub>を用いた導波路型SHGデバイスが存在しないため、青色SHG光発生特有の問題が明らかにされていない。

などの問題である。

### 1.4 本研究の目的と課題

本研究の主たる目的は、LiTaO<sub>3</sub>における、1次周期を有する分極反転構造の形成技術を提案し、確立すること、そして、その確立された技術を用いて、LiTaO<sub>3</sub>を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスを開発することである。

LiTaO<sub>3</sub>を用いた高効率の光導波路型QPM-SHGデバイスを実現するには、基板上に1次周期構造を有する分極反転を形成することが極めて重要である。さらに、分極反転の特性を明らかにした上で、デバイスの最適設計を行い、高効率化を行う必要がある。このような要求を満たすため、本研究を始めるにあたり、次のような課題を挙げることにした。

- 1) QPMに必要な均一な周期構造を有する分極反転構造を形成する技術を開発する。
- 2) 設計に基づくデバイス構造を実現するプロセス技術を確立する。
- 3) SHGデバイスを評価し、実用化への問題点と可能性を明らかにする。

さらに、小型短波長光源を実現するのに必要な半導体レーザの波長変換を行うための課題抽出、およびその解決方法に対する検討を行わねばならない。

以上の課題が解決され、均一な1次周期構造を有し、低損失の分極反転構造がLiTaO<sub>3</sub>光導波路内に形成可能になれば、SHGデバイスの基本構成要素となり、高効率、高出力特性を有するLiTaO<sub>3</sub>を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスが初めて実現される。さらに、この技術を用いて量産化可能なSHGデバイスが作製され、なおかつ半導体レーザの波長変換が可能になれば、現在実用域にある赤外半導体レーザを用いて高出力青色コヒーレント光源が製造でき、ArやHe-Cdレーザなどのガスレーザに置き変わる小型の短波長光源が実現するだけでなく、新たな技術の核となり、光情報処理、印刷製版、医用、バイオ等の広い分野への貢献が図れることとなろう。

### 1.5 本論文の構成と概要

本論文は、第1章序文も含めて本文7章と参考文献、謝辞、付録より構成されている。図1.2に本論文の構成と各章のつながりを図式化している。

第2章では、LiTaO<sub>3</sub>を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスの基本設計について述べる。本論文の基礎を与えるため、QPMの基本的な原理について述べるとともに、デバイス設計を行うための解析手法を確立し、光導波路型QPM-SHGデバイスの高効率化について考察を行っている。さらにLiTaO<sub>3</sub>基板を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスの基本構成要素となる光導波路、分極反転構造がデバイス特性に与える影響を明らかにし、その基本設計を行っている。

第3章では、LiTaO<sub>3</sub>周期状分極反転構造の実現を目的として、新たに提案した選択プロトン交換法について述べるとともに、SHGデバイスへの適用について考察を加えている。

プロトン交換法による周期状分極反転構造の形成について検討するにあたり、分極反転に必要な均質なプロトン交換部の形成を目的としたピロリン酸(H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)によるプロトン交換を行い、その特性を明らかにしている。また、ピロリン酸を用いたプロトン交換法により、厚みの面内均一性に優れた分極反転層が形成できることを確かめている。

次に、プロトン交換法により形成される分極反転部の面内方向拡大を抑制し、周期構造を得るための方法について種々検討を行い、選択マスクを用いたプロトン交換と熱処理により、分極反転部の拡大を抑圧し、周期構造を実現する選択プロトン交換法を提案するに至った経過について述べている。また選択プロトン交換法により形成される周期状分極反転構造の諸特性を明らかにし、本方式により周期11μmの3次周期分極反転構造が形成できることを確かめている。さらに、形成された分極反転構造を用いて、LiTaO<sub>3</sub>により初めて光導波路型SHGデバイスを試作し、青色光の発生に成功している。

第4章では、1次周期分極反転構造を実現するため、分極反転形成メカニズムについて種々考察を加え、その結果を基に瞬間熱処理法を提案している。また、瞬間熱処理法によりLiTaO<sub>3</sub> 1次周期分極反転構造を得た結果について述べている。

1次周期分極反転構造を実現するには、周期構造を構成しているストライプ状分極反転部の幅方向の拡大を1次周期内に抑圧すると同時に、分極反転部の厚み方向の拡大を促進して、深い形状を得る必要がある。これを可能にするため、分極反転形成メカニズムについて実験および考察を行い、プロトン熱拡散と分極反転部拡大との関係を明らかにした内部電界モデルを立案している。

次に、内部電界モデルを基に、分極反転部の拡大特性について考察し、分極反転部の形状制御がプロトン濃度分布の抑制により可能になることを示すと同時に、プロトン熱拡散を抑制する瞬間熱処理法の提案を行っている。また、瞬間熱処理法を用いた分極反転部形状の制御性について明らかにし、LiTaO<sub>3</sub>における1次周期分極反転構造の形成方法を確立

している。

本研究において開発された瞬間熱処理法により、LiTaO<sub>3</sub>における1次周期分極反転構造の形成が初めて可能になった。形成された分極反転構造は、短周期で深い形状をとり、高効率SHGデバイスの作製に適していることを示している。

第5章では、形成された1次周期分極反転構造を用いたQPM-SHGデバイスの作製およびその評価を行い、実用化への問題点と可能性を明らかにしている。

得られた分極反転構造を基に、QPM-SHGデバイス作製尤度について解析を行い、設計に基づいたQPM-SHGデバイスの作製について考察を加えている。また、LiTaO<sub>3</sub>周期状分極反転構造上への光導波路形成に、ピロリン酸によるプロトン交換を適用し、光導波路構造の最適化について考察するとともに、第2高調波発生について論じている。さらに、形成されたLiTaO<sub>3</sub>光導波路型QPM-SHGデバイスの特性を評価し、目的としていた高効率の青色光発生に成功した結果について述べている。

LiTaO<sub>3</sub>によるデバイスは高効率、高出力特性を有し、光損傷による出力低下も観測されず、実用的なSHGデバイスとして有望であることを示している。

第6章では、LiTaO<sub>3</sub>光導波路型QPM-SHGデバイスのAlGaAs系半導体レーザ光波長変換への応用を目的として、QPM-SHGデバイスの位相整合波長許容度の拡大、および半導体レーザ発振波長の安定化について述べている。

QPMの波長許容度の拡大を目的として、新たに分割領域型のQPMを提案するとともに、理論解析を行い、デバイス構造の最適化により波長許容度の拡大が図れることを示している。さらに、LiTaO<sub>3</sub>を用いたQPM-SHGデバイスにより、分割領域型のSHGデバイスを設計、試作し、波長許容度が4~10倍に拡大できることを実験的に確認している。

次に、半導体レーザの温度制御による波長安定化について考察し、安定化された半導体レーザ光のQPM-SHGデバイスによる波長変換実験を行い1.3mWの青色光(波長434nm)の発生を確認している。

さらに、グレーティングフィードバックを用いて、半導体レーザの発振波長を制御および安定化できることを示し、これをSHGデバイスに応用することにより、広い温度範囲に渡り、安定したSHG出力が得られることを確かめている。

第7章では、第2章から第6章までの研究成果を総括し、本研究で得られた結論と将来展望について述べている。

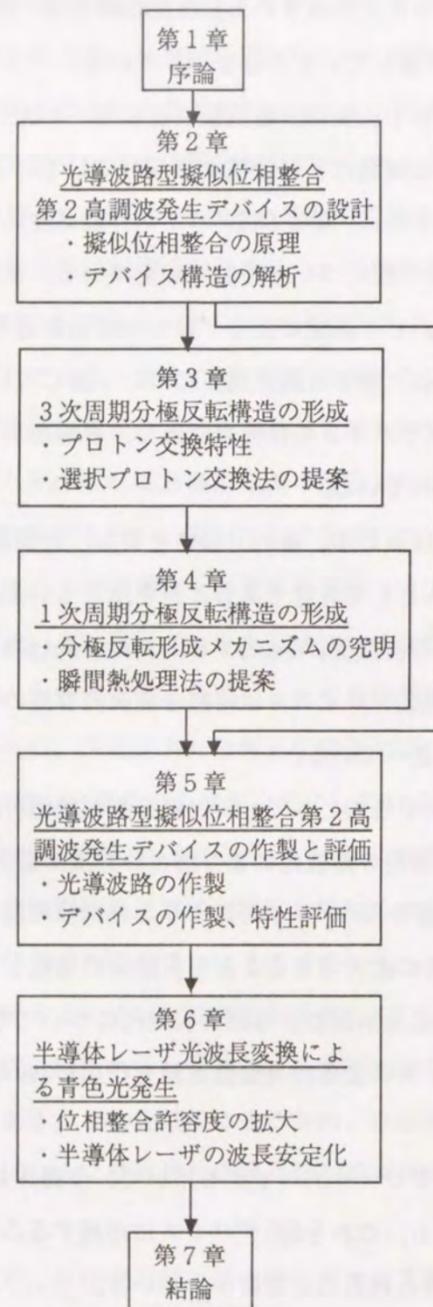


図1.2 本論文の構成

## 第2章 光導波路型擬似位相整合第2高調波発生デバイスの設計

### 2.1 緒言

本章では、擬似位相整合の原理について説明するとともに、理論的な解析を行い、デバイスの設計手法について述べる。擬似位相整合についての一般式は既に報告されているが<sup>44)</sup>、ここでは、フーリエ展開を用いた近似式による簡便な表現式について検討する。得られた式を等価屈折率法により求めた導波モードプロファイルに適用し、光導波路型QPM-SHGデバイスの特性解析を行い、デバイス構造の最適化を図る。本章は次章以下の基礎を与えるものである。

### 2.2 デバイスの構成と原理

#### 2.2.1 構成

図2.1に周期状分極反転構造を用いたQPM-SHGデバイスの構成を示す。ここで、デバイスの座標軸を、光導波路の伝搬方向を $z$ 、基板に垂直方向を $x$ と定める。デバイスは周期 $\Lambda$ 毎に形成された分極反転部と、分極反転部に直交するように形成された光導波路より構成される。光導波路に入力された波長 $\lambda$ の基本波 $P\omega$ は、周期状分極反転構造により光導波路内を伝搬する波長 $\lambda/2$ の第2高調波 $P2\omega$ に変換される。このとき、 $P\omega$ から $P2\omega$ への一方的なパワーの移行が行われる条件を擬似位相整合条件といい、分極反転周期 $\Lambda$ により決定される特定の基本波波長においてのみ成立する。光導波路を利用すると $P\omega$ を狭い領域内に閉じ込めて長い距離伝搬させることができる、光導波路構造により $P\omega$ と $P2\omega$ のモードプロファイルを最適設計できる、などの利点を有し高効率化が図れる。

#### 2.2.2 原理

擬似位相整合の一般的な原理について説明する<sup>45)</sup>。非線形媒質中を基本波(波長 $\lambda_1$ 、周波数 $\omega_1$ )が伝搬すると、媒質の有する2次の非線形感受率により、非線形分極波が発生する。非線形分極波は基本波の伝搬にともない発生し、基本波と同じ伝搬速度(基本波に対する媒質の屈折率 $n_1$ で決定される)を有する。非線形分極波は、屈折率 $n_2$ (第2高調波に対する屈折率)に依存する伝搬速度を持ち、方向性を持たない第2高調波(波長 $\lambda_2 = \lambda_1/2$ 、周波数 $\omega_2 = 2\omega_1$ )が発生する。非線形分極波と第2高調波の位相速度が一致す

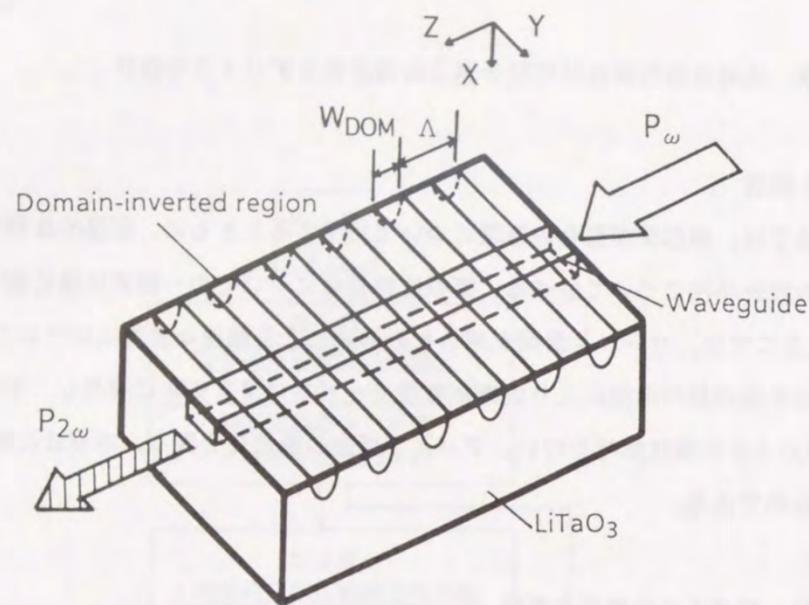


図2.1 光導波路型擬位相整合SHGデバイスの構成図

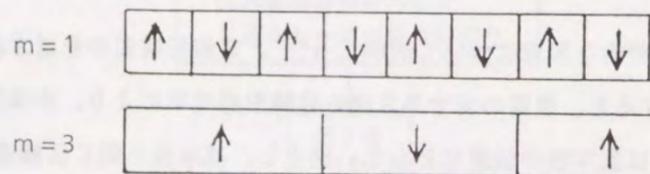
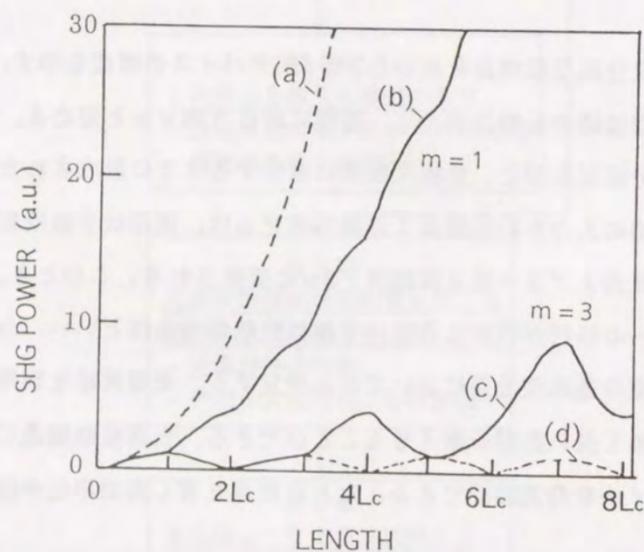


図2.2 分極反転構造を用いた擬位相整合の原理

(a)は位相整合状態、(b)  $m=1$  は1次の擬位相整合状態、  
(c)  $m=3$  は3次の擬位相整合状態、(d)は位相不整合状態

れば、非線形分極反転波によって発生した全ての第2高調波は、共に等しい位相を持った光波となるため、基本波の伝搬方向に沿って増大していく。ところが、物質の持つ分散特性より、 $n_2 > n_1$ の関係が成立し、基本波と第2高調波は異なる位相速度を有するため、第2高調波の増大は発生せず、第2高調波と基本波はパワーの移行を繰り返す。このため、第2高調波のパワーは、図2.2の(d)に示したように $\sin^2$ で振動する。このときの振動の周期は、基本波と第2高調波間の位相速度の相対値より決まり、位相差が $\pi$ ずれる距離をコヒーレント長 $L_c$ とすると、

$$L_c = \lambda_1 / [4(n_2 - n_1)] \quad (2-1)$$

で表される。位相整合とは、上記の基本波と第2高調波の位相速度を一致させることであり、例えば、複屈折位相整合法などにより位相整合条件が満足された場合、第2高調波の強度は図2.2の(a)に示した曲線に従い増加する。

擬位相整合法とは、基本波と第2高調波の位相差を、非線形媒質の分極を周期 $2m \cdot L_c$ ごとに反転させる非線形グレーティングによって補償する方法である。図2.2では $m=1, 3$ の場合を示すが、分極を $2m \cdot L_c$ 周期で反転させると非線形分極の方向が反転するため、基本波と第2高調波の位相のずれが $m \cdot L_c$ ごとに相殺され、基本波から第2高調波へのパワーの移動が、その都度初期状態に移行する。そのため、第2高調波から基本波へのパワーの移動がなくなり、第2高調波の平均的パワーは伝搬距離とともに増大する。つまり非線形光学定数の符号が $2m \cdot L_c$ 周期で反転するため、基本波から第2高調波への一方的なパワーの移動が光波の伝搬方向に渡って行われ、図2.2の(b), (c)に示すように第2高調波が増大する。

### 2.2.3 変換効率の理論式

図2.3に示すような、均一周期 $\Lambda$ の分極反転グレーティング内を伝搬する、基本波と第2高調波は、次のモード結合方程式で記述できる<sup>45)</sup>。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} A^\omega(z) &= -j \kappa d(z) B^{2\omega}(z) A^\omega(z) \exp(-j 2K z) \\ \frac{d}{dz} B^{2\omega}(z) &= -j \kappa d(z) [A^\omega(z)]^2 \exp(+j 2K z) \end{aligned} \quad (2-2)$$

ここで、 $A^\omega(z)$ 、 $B^{2\omega}(z)$  は基本波と第2高調波の電界振幅、 $\kappa$  はSHG結合係数である。Kは基本波と第2高調波の伝搬定数差であり、次式で表される。

$$2K = \beta_{2\omega} - 2\beta_\omega \quad (2-3)$$

ここで、 $\omega$  は基本波の周波数、 $n$  は導波モードの屈折率、 $\beta$  は伝搬定数で、添え字 $\omega$ 、 $2\omega$  はそれぞれ基本波と第2高調波を表す。 $d(z)$  は、周期的に変化するSHG係数である。ここで、SHG変換効率があまり大きくなく、基本波の減衰が小さいと仮定すると、 $P_0 = |A(0)|^2 = |A(z)|^2$  の関係が成立し、式(2-2)より、距離Lにおける第2高調波の電界振幅 $B(L)$  が求まる。 $B(L)$  をKの関数で表すと以下の式で表される。

$$B^{2\omega}(K) = -j\kappa \int_0^L d(z) P_0 \exp(j2Kz) dz \quad (2-4)$$

ここで、Lは相互作用長である。また式(2-4)より第2高調波の光強度は

$$|B^{2\omega}(K, \Lambda)|^2 = \frac{\kappa^2 d_0^2 P_0^2}{K^2} \{1 - \cos(2aK\Lambda) - \cos[2K(1-a)\Lambda] + \cos^2(K\Lambda)\} \frac{\sin^2(NK\Lambda)}{\sin^2(K\Lambda)} \quad (2-5)$$

ここでaはデューティ比である。a=0.5のとき、第2高調波の光強度は $K = \pi/m\Lambda$  ( $m = 1, 3, 5, \dots$ ) において、ピーク値 $P_{SHG}$ をとり擬似位相整合条件が成立する。各ピークの最大値 $P_{SHG}$ および半値全幅 $\Delta K_{1/2}$ は、以下の式で表される。

$$P_{SHG} = (2P_0\kappa d_0 L / m\pi)^2 \quad (m = 1, 3, 5, \dots) \quad (2-6)$$

$$\Delta K_{1/2} = 2.78/L \quad (2-7)$$

式(2-6)からわかるように、SHG変換効率 $\eta$ は $P_{SHG}/P_0$ で表され、 $\eta$ を基本波の光強度で割った値 $\eta/P_0 (= P_{SHG}/P_0^2)$ は各デバイスの固有の値となるので、これを規格化変換効率と呼び、デバイスの特性評価の目安として一般に用いられている。

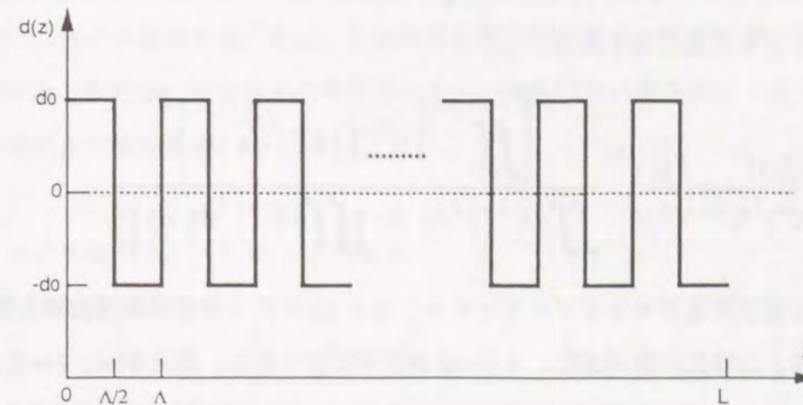


図2.3 非線形光学定数の伝搬距離依存性

## 2.3 光導波路型デバイスの設計

光導波路は、長い相互作用長と高い導波光強度密度を達成することができるため、高効率の波長変換が可能になる。本節では、前節で導出したQPM変換効率の理論式を光導波路型QPM-SHGデバイスに適用し、LiTaO<sub>3</sub>光導波路型SHGデバイスの基本設計を行う。

### 2.3.1 結合係数

前節で述べた擬似位相整合の理論式を光導波路型QPM-SHGデバイスに応用するには、光導波路内における導波光の電界分布を考慮する必要がある。ここでは、等価屈折率法を用いて導波光の電界分布を求め、光導波路型SHGデバイスの解析に適用する。等価屈折率法は2次元光導波路における導波モードの電界分布を波動方程式より求める方法で、3次元光導波路の解析にも利用される。その場合、3次元光導波路における導波光の電界分布を幅方向と厚み方向の各々の2次元光導波路における導波光の電界分布の重なりとして近似する<sup>46)</sup>。ここでは、光導波路の屈折率分布を図2.4に示す様に幅 $W_{wg}$ 、厚み $d_{wg}$ のステップ状と近似し、電界分布を求めた。導波光はTM-likeモードとした。計算結果の一例を図2.4に同時に示すが、基本波と第2高調波では異なる電界分布を有することが分かる。

得られた電界分布により、QPM-SHGデバイスにおける結合係数 $\kappa$ が求まる。基本波と第2高調波は導波路内で異なる電界分布をとるため、結合係数 $\kappa$ を求めるには、基本波と第2高調波のそれぞれの導波モードの電界分布と周期状分極反転構造との重なりを計算する必要がある。ここでは、簡単のため分極反転部の構造を図2.4に示す様に幅 $W_{DOR}$ 、厚み

$d_{\text{DOM}}$ の矩形状と近似すると、光導波路型QPM-SHGデバイスの変換効率 [式(2-6)] における結合係数  $\kappa$  は以下の式で表される<sup>47)</sup>。

$$\kappa^2 = \frac{(2\omega)^2}{2(N^\omega)^2 N^{2\omega}} \left( \frac{\mu}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \frac{\left\{ \iint_0^{d_{\text{DOM}}} [E^{2\omega}]^* [E^\omega]^2 dx dy \right\}^2}{\iint |E^{2\omega}|^2 dx dy \left[ \iint |E^\omega|^2 dx dy \right]^2} \quad (2-8)$$

ここで、 $E$ は導波光電界モードプロファイル、 $\mu$ と $\epsilon_0$ は各々真空中の透磁率と誘電率、 $N$ は実効屈折率、 $\omega$ は光の角周波数、 $d_{\text{DOM}}$ は分極反転部の厚み、添え字 $\omega$ 、 $2\omega$ は各々基本波と第2高調波を表す。また、式(2-5)におけるデューティ比は $W_{\text{DOM}}/\Lambda$ で表される。

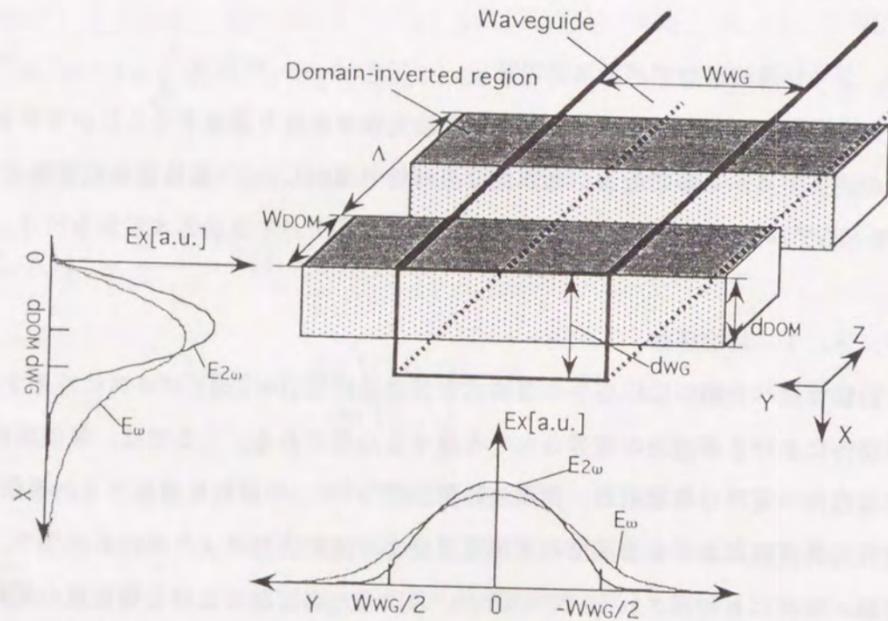


図2.4 デバイス構造とTM-likeモードの電界分布  
( $W_{\text{WG}} = 4 \mu\text{m}$ ,  $d_{\text{WG}} = 1.9 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_\omega = 0.87 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_{2\omega} = 0.435 \mu\text{m}$ ,  $\Delta n = 0.016$ )

### 2.3.2 位相整合条件

デューティ比  $a (=W_{\text{DOM}}/\Lambda) = 0.5$  として、式(2-5)より、伝搬定数差  $K$  と SHG 変換効率の関係を計算し、図2.5に示す。SHG変換効率は  $K = m\pi/\Lambda$  ( $m = 1, 3, 5 \dots$ ) でピーク値をとり、 $m$  次の位相整合条件が成立することを示している。ピーク値の半値全

幅は式(2-7)で表される。1次の位相整合条件で最大の変換効率を得られ、変換効率は式(2-6)より  $1/\text{m}^2$  に比例する。次に、光導波路の実効屈折率の分散特性が、基板の分散特性に比例すると仮定し、位相整合条件を求める。LiTaO<sub>3</sub>基板の屈折率は、以下に示すセルマイヤ方程式より求めた。

$$n_s^2 = A + B / (\lambda^2 - C) - D \lambda^2 \quad (2-9)$$

	A	B	C	D
$n_o$	4.49103	0.0906352	0.0357755	$1.06504 \times 10^{-4}$
$n_e$	4.50812	0.0919225	0.0350875	$1.20626 \times 10^{-4}$

$\lambda$  (nm) は真空中の波長である。この分散関係をもとに、式(2-3)を用いて1次の位相整合条件より求めた分極反転周期と位相整合波長の関係を図2.6に示す。波長  $0.8 \mu\text{m}$  帯の赤外半導体レーザの波長変換を行うには、1次周期で  $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 、3次周期で  $9 \sim 12 \mu\text{m}$  の周期構造が必要となることがわかる。

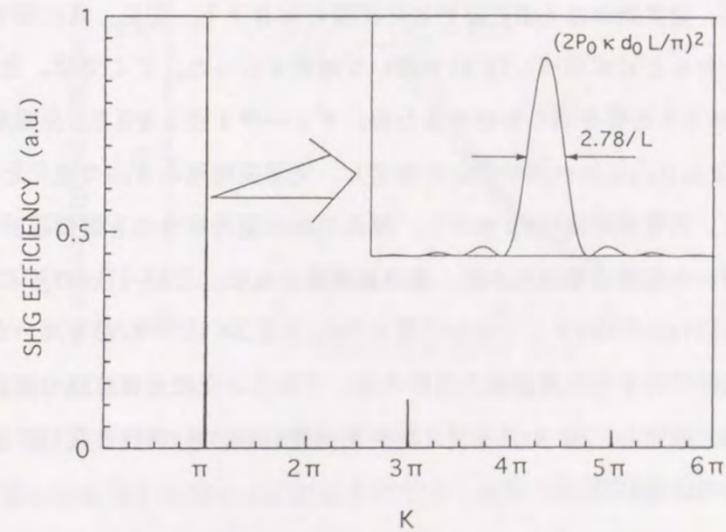


図2.5 擬似位相整合特性

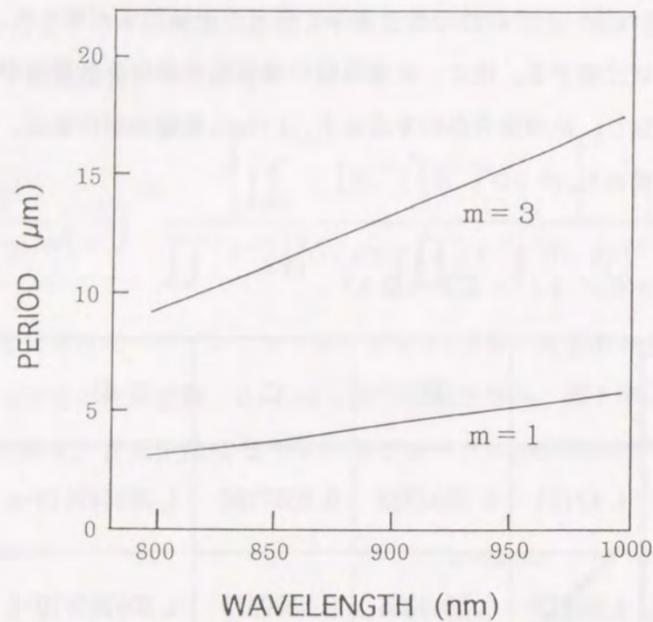


図2.6 位相整合波長の分極反転周期依存性  
( $m=1$ は1次の擬位相整合、 $m=3$ は3次の擬位相整合)

### 2.3.3 光導波路構造

光導波路の構造は、導波光の強度だけでなく、光導波路を伝搬する導波モードプロファイルに変化をもたらすため、式(2-8)で表される $\kappa$ における導波モード間の重なりに影響を与える。このため、変換効率は光導波路形状に顕著に依存する。図2.4に示すデバイスの断面構造モデルをもとに式(2-6)、(2-8)を用いて解析を行った。ここでは、光導波路構造がSHG変換効率に与える影響を明らかにするため、デューティ比 $a$ を0.5、分極反転厚み $d_{\text{DOM}}$ が光導波路厚み $d_{\text{WG}}$ に比べ充分深いと仮定し、光導波路厚み $d_{\text{WG}}$ の変化とSHG変換効率の関係を求めた。光導波路幅は $4\mu\text{m}$ とし、厚み方向の屈折率分布を等価屈折率法により求めた。計算に用いた光導波路は基本波、第2高調波ともに、TM-likeの基本モードとし、非線形光学定数は $\text{LiTaO}_3$ のSHGテンソル中で最大の $d_{33}$ ( $=2.3 \times 10^{-22}\text{F/V}$ )を用いた<sup>48)</sup>。基本波および第2高調波に対する光導波層の屈折率は、プロトン交換光導波路の屈折率増加分が波長に依存すると仮定し、He-Neレーザー(波長: $0.6328\mu\text{m}$ )における屈折率変化 $\Delta n$ を基に以下の式により計算した。

$$n_r = n_s + \Delta n \times 0.6328 / \lambda \quad (2-10)$$

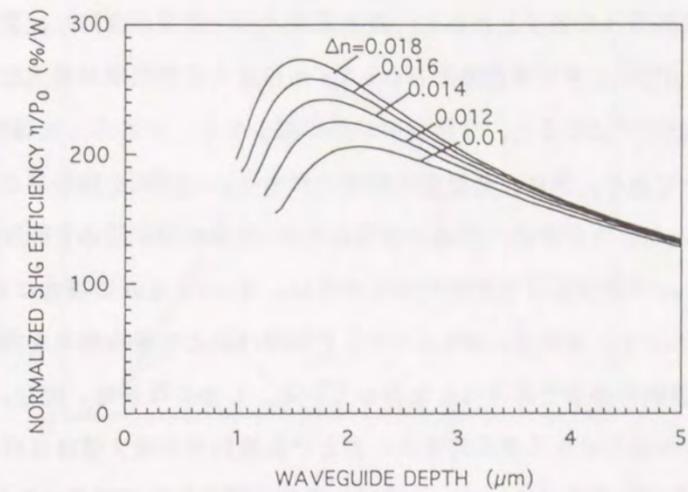


図2.7 SHG変換効率の光導波路厚み依存性 ( $d_{\text{WG}} \ll d_{\text{DOM}}$ )  
( $\Delta n$ は波長 $0.6328\mu\text{m}$ における導波路と基板の屈折率差、 $m=1$ ,  $W_{\text{WG}}=4\mu\text{m}$ ,  
 $\lambda_w=0.87\mu\text{m}$ ,  $\lambda_{2w}=0.435\mu\text{m}$ ,  $\Lambda=4\mu\text{m}$ ,  $L=10\text{mm}$ )

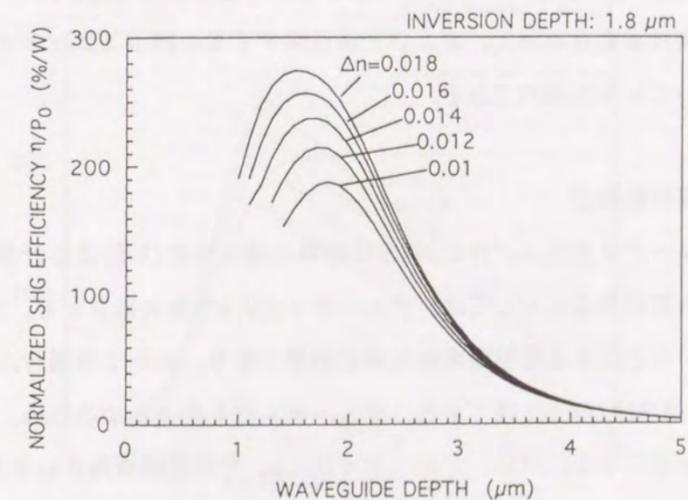


図2.8 SHG変換効率の光導波路厚み依存性 ( $d_{\text{DOM}}=1.8\mu\text{m}$ )  
( $\Delta n$ は波長 $0.6328\mu\text{m}$ における導波路と基板の屈折率差、 $m=1$ ,  $W_{\text{WG}}=4\mu\text{m}$ ,  
 $\lambda_w=0.87\mu\text{m}$ ,  $\lambda_{2w}=0.435\mu\text{m}$ ,  $\Lambda=4\mu\text{m}$ ,  $L=10\text{mm}$ )

基本波の波長を $0.87\mu\text{m}$ とし、光導波路の厚みをパラメータにSHG変換効率を計算して図2.7に示す。光導波路厚みの減少とともに、基本波のパワー密度が増加し、変換効率が大きくなる。 $\Delta n$ が $0.016$ のとき光導波路厚みが $1.8\mu\text{m}$ 程度で変換効率が最大になる。しかし、厚みが $1.5\mu\text{m}$ 付近以下になると、変換効率が急に減少する。これは、光導波路がカットオフに近づいたためである。次に、分極反転構造の厚み $d_{\text{DOM}}$ をSHG変換効率が最大になる光導波路厚み $1.8\mu\text{m}$ としたときの、光導波路厚みとSHG変換効率の関係を同様に計算し、図2.8に示す。 $d_{\text{WG}}$ の増大による変換効率の減少は、 $d_{\text{DOM}} > d_{\text{WG}}$ の場合に比べ、 $d_{\text{DOM}} = 1.8\mu\text{m}$ のほうが大きい。また $\Delta n$ が $0.016$ のとき200%/W以上の変換効率を得るには厚み $2\mu\text{m}$ 以下の光導波路が必要であることを示している。しかしながら、図2.7と図2.8における変換効率が最大になる導波路厚み、および変換効率の最大値はほぼ等しい値を示し、 $1.8\mu\text{m}$ の分極反転厚みに於いても、深い分極反転構造とほぼ同等の高効率化が可能であることを示している。高効率化には導波路厚みの最適化が要求される。

図2.7, 2.8は、 $\Delta n$ が変化した場合の光導波路厚みとSHG変換効率の関係を同時に示している。 $\Delta n$ が増加すると、導波光パワー密度の増大が図れ、同時にカットオフ厚みが減少するため、SHG変換効率が増加する。200%/W以上の変換効率を得るには、最低でも $0.012$ 以上の屈折率変化が必要となる。閉じ込め効果の強化による変換効率の向上を図るには、光導波路の屈折率変化の増大、および光導波路サイズの縮小（カットオフ近傍に近づかない範囲において）が効果的である。

#### 2.3.4 分極反転構造

分極反転のデューティ比 $W_{\text{DOM}}/\Lambda$ とSHG変換効率の関係を式(2-5)より計算し、図2.9に示す。奇数次の周期構造に対しては、デューティ比 $0.5$ で最大値をとる。デューティ比の最適化ができないことによる変換効率の低減は顕著であり、 $m=1$ の場合、デューティ比が $0.2$ のとき変換効率は $1/4$ まで低下する。デューティ比を最適化するため、分極反転部の幅 $W_{\text{DOM}}$ の制御が必要になる。次に、デューティ比 $0.5$ 、光導波路厚み $d_{\text{WG}}$ を $1.9\mu\text{m}$ として、分極反転厚み $d_{\text{DOM}}$ とSHG変換効率の関係を計算した結果を図2.10に示す。分極反転厚みが $1.9\mu\text{m}$ 以下になるとSHG変換効率が減少する。十分な分極反転厚みを得られない場合のSHG変換効率の低下は著しく、 $d_{\text{DOM}}$ が $1.4\mu\text{m}$ になると変換効率は $1/2$ に、 $1\mu\text{m}$ になると $1/4$ 以下に減少してしまい、高効率変換には深い分極反転形状が必要不可欠である。一方、 $d_{\text{DOM}}$ が $2\mu\text{m}$ 以上になると変換効率の増加は飽和し、光導波路と同程度以上の分極反転厚

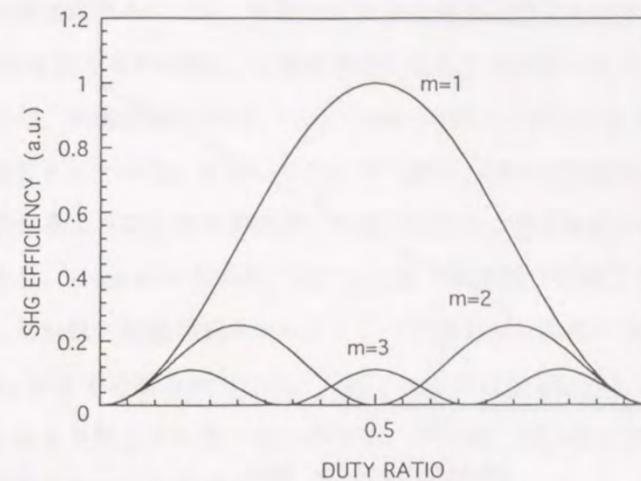


図2.9 SHG変換効率のデューティ比依存性  
( $m$ は擬位相整合の次数)

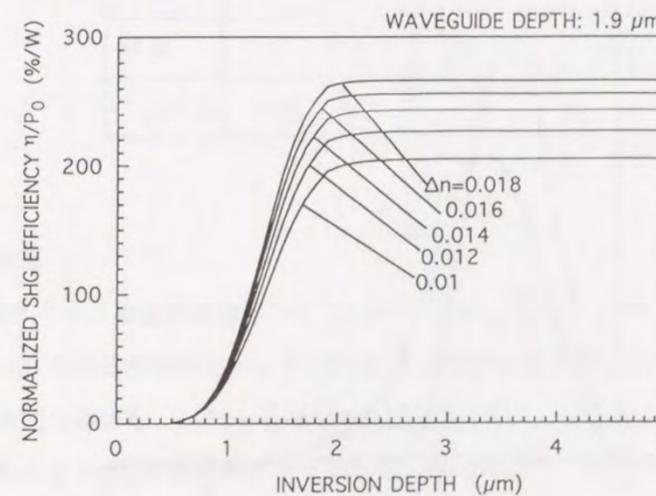


図2.10 SHG変換効率の分極反転厚み依存性  
( $\Delta n$ は波長 $0.6328\mu\text{m}$ における導波路と基板の屈折率差、 $m=1$ ,  $W_{\text{WG}}=4\mu\text{m}$ ,  $\lambda_w=0.87\mu\text{m}$ ,  $\lambda_{2w}=0.435\mu\text{m}$ ,  $\Lambda=4\mu\text{m}$ ,  $L=10\text{mm}$ )

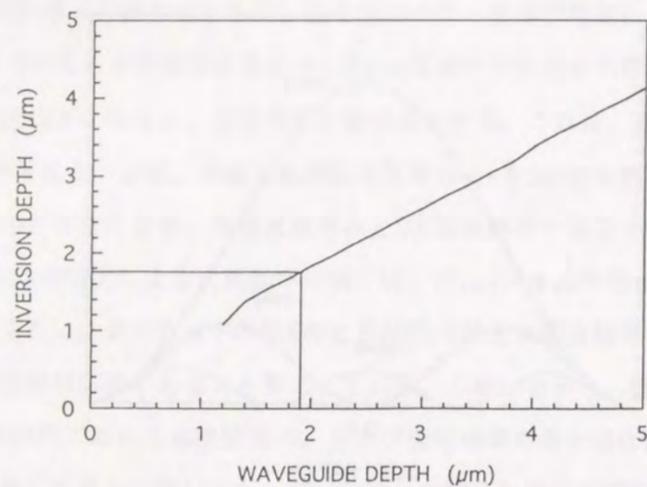


図2.11 分極反転厚みの光導波路厚み依存性

( $W_{WG} = 4 \mu m$ ,  $\lambda_w = 0.87 \mu m$ ,  $\lambda_{2w} = 0.435 \mu m$ ,  $\Delta n = 0.016$ )

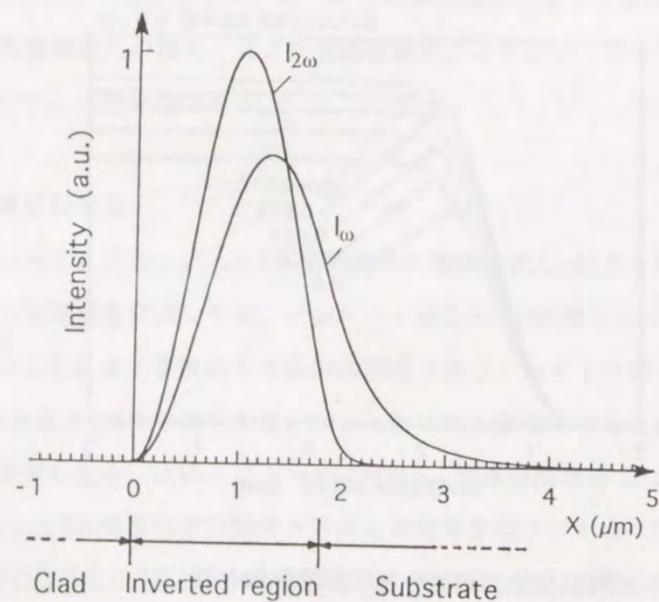


図2.12 導波モードの光強度分布

( $W_{WG} = 4 \mu m$ ,  $d_{WG} = 1.9 \mu m$ ,  $\lambda_w = 0.87 \mu m$ ,  $\lambda_{2w} = 0.435 \mu m$ )

みを得られれば、何れの厚みに対しても、最大のSHG変換効率が得られることを示している。そこで、光導波路厚みに対し、必要とされる分極反転厚みを求めた。光導波路厚みに対して、最大SHG変換効率の90%以上の値が得られる分極反転厚みの値を求め、図2.11に示す。同図より、光導波路厚みが $1.9 \mu m$ においては、必要とされる分極反転厚みは $1.8 \mu m$ 以上であることがわかる。また、このときの厚み方向の光強度分布を図2.12に示す。同図から分かるように、第2高調波の光強度分布は、基板表面から厚み $1.8 \mu m$ 付近にかけてのみ存在し、 $1.8 \mu m$ 以上では、基本波と第2高調波の光強度分布の重なりがほとんど存在しない。これは、分極反転グレーティングが導波光に影響を与えている範囲が、表面から厚み $1.8 \mu m$ までに限られ、これ以上深い分極反転構造を形成しても、変換効率には影響を与えないことを示している。以上の結果より得られたLiTaO<sub>3</sub>光導波路型QPM-SHGデバイス構造の設計値を表2.1に示す。

表2.1 光導波路型擬似位相整合SHGデバイスの設計値

分極反転構造		光導波路	
周期	3~4 μm	厚み	1.8 μm
厚み	>1.8 μm	幅	4 μm
デューティ比	~0.5	Δn	>0.012

#### 2.4 結言

QPM-SHGデバイスの基本原理について説明するとともに、LiTaO<sub>3</sub>を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスの理論解析を行い、光導波路および周期状分極反転構造がデバイス特性に与える影響を明らかにし、LiTaO<sub>3</sub>光導波路型QPM-SHGデバイスの設計を行った。

分極反転形状がSHG変換効率に与える影響は顕著であり、高効率化を達成するには、周期3~4 μmの1次周期構造の実現、デューティ比を最適化(~0.5)するための分極反転部の幅の制御、および導波モードと分極反転部間の十分な重なりを得るための深い分極反転構造(>1.8 μm)の実現が要求される。さらに、光導波路がカットオフ近傍に近づかない範囲においては、光導波路厚みの減少にともなう導波パワー密度の増加により、SHG変換効率の向上が図れるため、屈折率変化の大きな断面積の小さな構造により閉じ込めの良い光導波

路の形成が必要になることが明らかになった。以上の結果より、LiTaO<sub>3</sub>を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスの基本的な設計値が得られた。高効率のSHGデバイスを実現するには、本章で明らかになった光導波路および分極反転構造の実現が必要であり、LiTaO<sub>3</sub>周期状分極反転構造形成技術の開発、および光導波路形成技術の確立が要求される。

本章で行った計算は単一縦モード発振の基本波を仮定して行った。しかしながら、基本波がSHGデバイスの波長許容度内において、多くの縦モード発振を行った場合、各縦モードにおけるSHG光、および各縦モード間に発生する和周波の影響により、デバイスの変換効率が、単一モード発振の基本波における場合より最大で2倍まで増加することが報告されている<sup>49)</sup>。これは、本章で得られた変換効率と実験値とを比較する場合、考慮する必要がある。

項目	単位	値	注
波長	nm	1064	
基板厚	μm	1000	
周期	μm	10	
変換効率	%	10	

### 第3章 3次周期分極反転構造の形成

#### 3.1 緒言

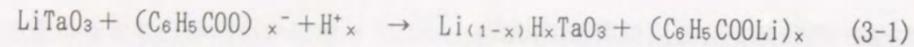
QPM-SHGデバイスを実現するには、均一な構造を有する短周期分極反転の形成が必要である<sup>50)</sup>。しかしながら、現状ではこのような分極反転構造を形成する技術がLiTaO<sub>3</sub>において開発されていないことを第一章で述べた。筆者は、現状の分極反転技術(表1.3)を比較検討した結果、結晶に与える影響が少なく、広い面積に渡り深い分極反転形状が得られるプロトン交換法が有力と判断した。また筆者が属する研究グループにおいて、当時LiNbO<sub>3</sub>光導波路の低損失化、均質化を目的としたピロ燐酸を用いたプロトン交換技術が開発されていたことも本方式を選択した理由の一つであった。しかしながら、プロトン交換法は層状分極反転の形成が確認された基礎的な段階で、短周期分極反転構造を実現するには、数10μmにも達する熱処理中の分極反転部の拡大を抑圧する技術の開発が必要不可欠であった。

本章では、プロトン交換法を検討するにあたり、均一な分極反転構造を得るためのプロトン交換の方法について述べる。従来行われていた安息香酸(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)によるプロトン交換に代わり、面内均一性の高いプロトン交換が可能なピロ燐酸(H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)の適用について検討し、その特性について述べる。さらに、ピロ燐酸を用いたプロトン交換法により、厚みの面内均一性に優れた分極反転層が形成できることを確認している。

次に、QPM-SHGデバイスの実現を目的として、プロトン交換法により形成されるLiTaO<sub>3</sub>分極反転部の特性を種々考察した結果、新に提案した選択プロトン交換法により、分極反転部の面内方向拡大が抑制されることを見いだした。そこで、選択プロトン交換により形成される分極反転部の諸特性を明らかにするとともに、周期状分極反転構造の形成を試み、3次周期構造を有する分極反転構造が形成できることを確認している。さらに、作製した周期状分極反転構造を用いたQPMにより、第2高調波の発生が得られることを示している。

#### 3.2 プロトン交換

従来、光導波路の作製を目的として、プロトン交換が行われていた。プロトン交換源として安息香酸を用い、200~248℃の温度でLiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>基板を熱処理すると酸中のH<sup>+</sup>と基板中のLi<sup>+</sup>が交換され、基板表面に屈折率の高いプロトン交換部が形成される<sup>51)</sup>。LiTaO<sub>3</sub>中のLi<sup>+</sup>と安息香酸中のH<sup>+</sup>の交換は以下のように生じる<sup>52)</sup>。



結晶構造は、3方晶であるLiTaO<sub>3</sub>から完全にHTaO<sub>3</sub>に置き代わると立方晶となる。またプロトン交換により、結晶は光軸方向であるc軸方向に伸びることが確認されている。このため、異常光線に対し屈折率変化(0.014程度)が生じ、その形状は厚み方向にステップとなっている。

安息香酸は沸点が249℃であり、プロトン交換処理温度(230℃以上)では蒸発量が多く、プロトン交換時における制御性、作業性が悪いこと、また形成されたプロトン交換部の実効屈折率の面内ばらつき(プロトン交換部の厚みばらつきに対応)が大きいという難点がある。

### 3.3 ピロ磷酸によるプロトン交換

均質な分極反転の形成には、面内における厚み、およびプロトン交換量の均一性が高いプロトン交換部の形成が必要である。本節では、ピロ磷酸を用いたプロトン交換を行い、プロトン交換の諸特性を測定する。使用したLiTaO<sub>3</sub>基板は信越化学製、厚み500μm、2"ウエハ、キュリー点は604℃であった。

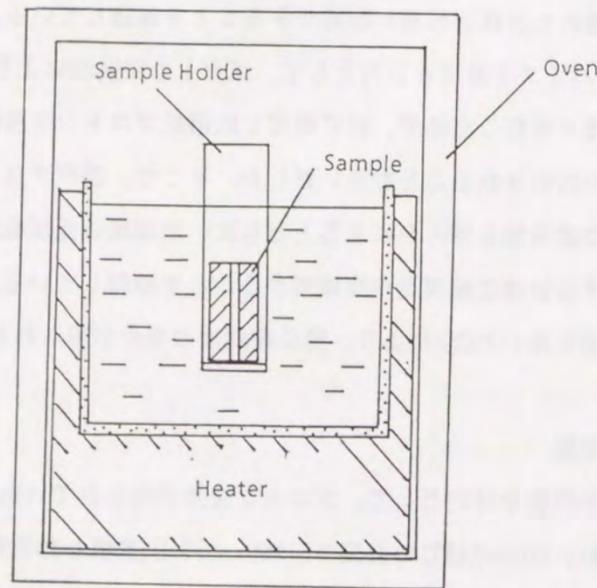


図3.1 プロトン交換処理実験装置

LiNbO<sub>3</sub>における低損失で均質な光導波路を作製する方法として、ピロ磷酸によるプロトン交換が提案されている<sup>53)</sup>。LiTaO<sub>3</sub>のプロトン交換にピロ磷酸を利用することにより均質なプロトン交換部が形成できる<sup>54)</sup>。ピロ磷酸は300℃まで液体であり高温処理が可能である。そのためプロトン交換処理温度で蒸発が少なく、溶液温度および組成が均一であり、均質なプロトン交換部の形成が可能である。また解離定数が安息香酸より3桁大きく、酸濃度の高いプロトン交換により、交換量の大きなプロトン交換部形成の可能性が高い。LiNbO<sub>3</sub>においては、屈折率変化の増大、および化学損傷の低減なども報告されている。特に、拡散定数の小さなLiTaO<sub>3</sub>においては、プロトン交換に高温の熱処理が要求されるため、従来の安息香酸による方法(熱処理温度<240℃)に代わり、ピロ磷酸の適用が有効である。プロトン交換は図3.1に示す実験系を用いて行った。ピロ磷酸を石英ビーカに入れヒータにより加熱を行い一定温度に保つ。次に、ホルダーに固定したサンプルを液中に投入し、処理時間が終われば、溶液から取り出し、水洗を行う。

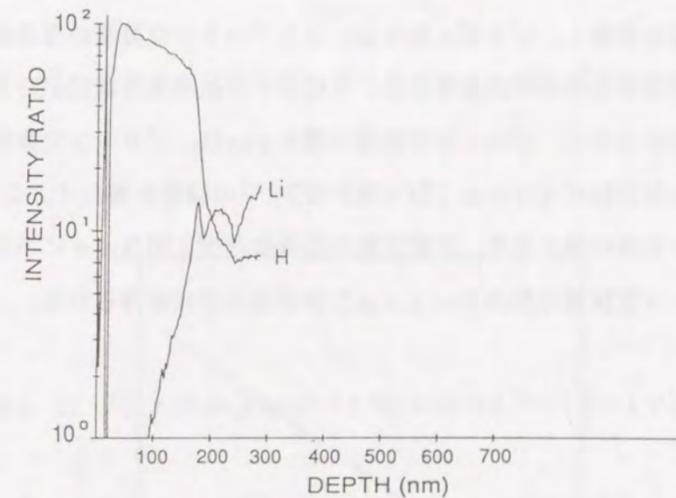


図3.2 SIMSによるプロトン交換層のH濃度およびLi濃度の深さ方向プロファイル

#### 3.3.1 屈折率変化および形状

LiTaO<sub>3</sub>基板に対して、ピロ磷酸を用いて形成したプロトン交換層の屈折率変化量を評価した。分極反転の形成が可能なZ板LiTaO<sub>3</sub>をピロ磷酸中で260℃、6時間熱処理しプロトン交換層を形成した。試料の最大屈折率変化量を通常用いられているプリズム結合法により

求めた<sup>55)</sup>。屈折率変化は0.014程度であり、LiNbO<sub>3</sub>に比べ桁小さい値であった。

次に、SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)により、LiTaO<sub>3</sub>プロトン交換層の厚み方向のH濃度分布形状を測定した。SIMS測定には加速エネルギー12keV、1次イオンとして酸素を用いた。図3.2に示すようにLiTaO<sub>3</sub>のプロトン交換層に対して、ステップ形状の分布が得られた。試料のプロトン交換厚みが0.2μmと薄い、これはプロトン交換層が厚い試料についてはSIMSによる評価が困難となるからである。SIMSにより深いところまでの測定を行うと、基板に生じたチャージアップが蓄積され測定ノイズが増大する。このため分布形状測定が評価できなくなった。LiTaO<sub>3</sub>は焦電性が強く、大きなチャージアップを引き起こすことが原因と考えられる。また、SIMSによるプロトン交換層の厚み(0.2μm)は、プリズム結合法により求めた拡散定数より計算した値と良く一致している。

### 3.3.2 拡散定数

プロトン交換の処理温度、時間を変え、ピロリン酸を用いたプロトン交換によりスラブ状のプロトン交換層を形成し、プリズム結合法によりプロトン交換層の厚みを測定した。プロトン交換時間に対する厚みの関係を図3.3に示す。処理温度は260℃、300℃、330℃である。図3.3に示すように、プロトン交換層の厚み $d_{PE}$ は、プロトン交換時間の平方根に比例し、通常の拡散方程式 $d_{PE} = 2 [D(T) t]^{1/2}$ の関係を満たす。ここでTは絶対温度、tはプロトン交換時間である。拡散定数の温度依存性を図3.4に示す。各点を通る直線より、プロトン交換層の厚み $d_{PE}$ (μm)を求める次式が得られる。

$$d_{PE} = 2 [D(T) \cdot t]^{1/2} = 6.81 \times 10^3 t^{1/2} \exp(-4.73 \times 10^3 / T) \mu\text{m} \quad (3-2)$$

またアレニウスの式 $D(T) = D_0 \exp(-Q/RT)$ により活性化エネルギーQおよび拡散定数 $D_0$ が、以下のように求められる。ここでRは理想気体定数である。

$$\begin{aligned} Q &= 79\text{kJ/mol} \\ D_0 &= 1.2 \times 10^7 \mu\text{m}^2/\text{h} \end{aligned} \quad (3-3)$$

これは、LiNbO<sub>3</sub>における拡散定数(Q:95kJ/mol、 $D_0:2.5 \times 10^9 \mu\text{m}^2/\text{h}$ )<sup>53)</sup>に比べ桁程度

低い値であり、拡散定数の小さなLiTaO<sub>3</sub>において、LiNbO<sub>3</sub>と同等のプロトン交換処理を行うには、高温のプロトン交換処理が必要となることを示している。

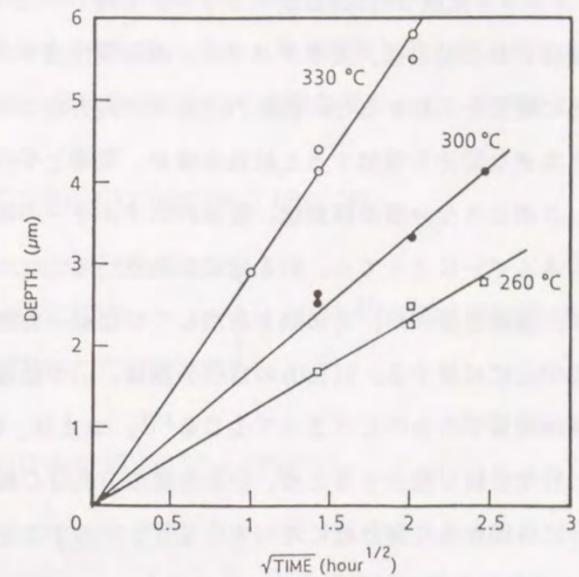


図3.3 プロトン交換時間に対するプロトン交換厚み依存性

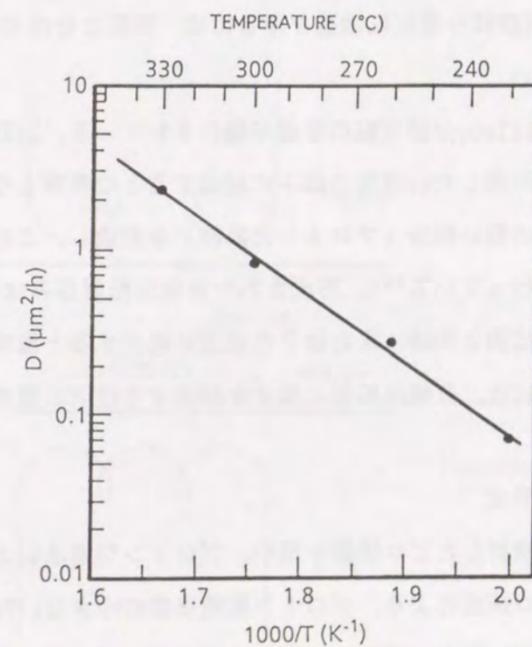


図3.4 プロトン交換拡散定数の温度依存性

### 3.4 LiTaO<sub>3</sub>における分極反転

LiTaO<sub>3</sub>は、三方晶系のペロブスカイト構造を有する強誘電体結晶で、ストイキメトリ組成で約660°C、コングルエント組成で約604°Cにキュリー点を持つ<sup>56)</sup>。結晶のC軸方向に自発分極をもち、単分域化された結晶は、光学デバイス、表面弾性波デバイス等に利用されている。強誘電体結晶に電圧を印加すると、結晶内に電場と同方向の分極を有する分域の体積が増加する。相当大的な電圧を印加すると結晶全体が、電場と平行な自発分極を有する単分域構造となる。このような分極の移動は、電気的エネルギーのみならず、弾性的エネルギーまたは熱的エネルギーによっても、引き起こされる<sup>57)</sup>。

LiTaO<sub>3</sub>の結晶構造は、酸素8面体が、その隅を共用してつながった構造をとり、Li, Taがそれぞれ酸素8面体の中心に位置する。LiTaO<sub>3</sub>の自発分極は、Liの位置が酸素8面体の中心からC軸方向に0.05nm程度ずれることによって生じる<sup>37)</sup>。つまり、Li-O-Li-Oのつながりが歪むことにより、自発分極が発生するため、自発分極の方向はC軸方向にのみ存在する。そのため、LiTaO<sub>3</sub>に外部から自発分極に対向する電界を印加すると、分極は結晶のC軸方向に180度回転し、これを分極の反転という。このように、一般的には、強誘電体における分極の反転は、電界印加により行われ、LiTaO<sub>3</sub>等の強誘電体結晶を引き上げた際にも、結晶を単分域化するために、高電圧を印加するポーリング処理が行われている。しかしながら、QPMに必要とする周期状分極反転構造を得るには、微細な分極の制御が必要となり、電界による方法では難しい。

プロトン交換法によるLiTaO<sub>3</sub>分極反転の形成が報告されている。LiNbO<sub>3</sub>における分極反転の発生が、基板表面に形成したLi濃度の低下に起因するとの考察より、LiTaO<sub>3</sub>表面にプロトン交換によるLi濃度の低い部分（プロトン交換部）を形成し、これを熱処理することにより分極反転の形成を行っている<sup>43)</sup>。形成された分極反転層厚みは数10μmに達し、分極反転層はプロトンの熱拡散と同時、またはそれ以上に拡大すると推察されている。周期状の分極反転構造の形成には、分極反転部の拡大を抑圧する技術の開発が必要である。

### 3.5 層状分極反転の形成

本節では、3.3節で検討したピロリン酸を用い、プロトン交換法による分極反転層の形成について検討する。ピロリン酸により、プロトン拡散係数の小さなLiTaO<sub>3</sub>において高温、高速のプロトン交換が可能になる。また、面内均一性の高いプロトン交換層が形成できるため、均一な厚みを有する分極反転層の形成が期待される。

### 3.5.1 作製方法

ピロリン酸を用いたプロトン交換により分極反転層の形成を行った。層状分極反転の作製方法を図3.5に示す。(a) LiTaO<sub>3</sub>をピロリン酸中で260°Cで熱処理し、プロトン交換層を形成する。(b) 赤外線ヒータでLiTaO<sub>3</sub>のキュリー温度近傍で熱処理することにより分極反転層が形成される。図3.6に熱処理を行う実験装置を示す。赤外線ヒータ内に石英管を固定

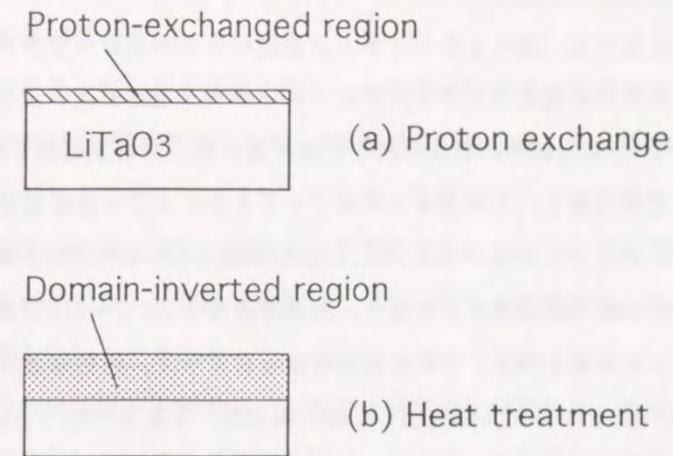


図3.5 プロトン交換法による分極反転層形成工程

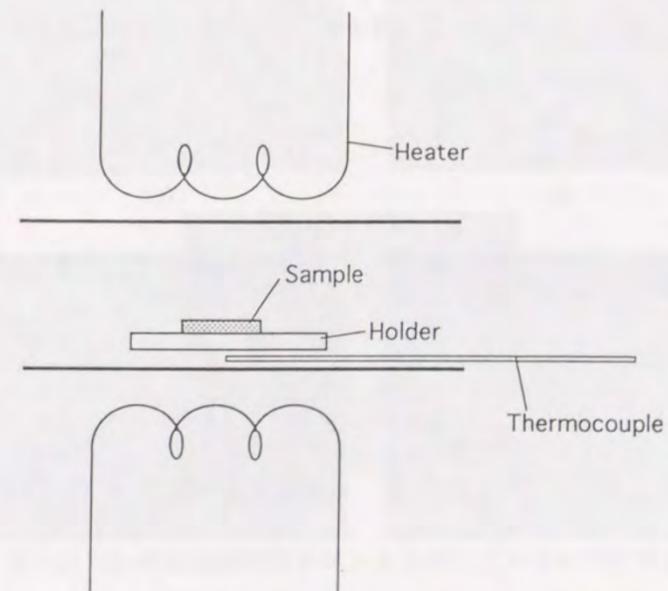


図3.6 熱処理実験装置

し、管内の温度を熱処理温度に設定する。サンプルホルダー上に基板を固定し、室温部分から拡散炉内に挿入する。サンプルの挿入により拡散炉内の温度は200℃程度低下するが、その後約0.8℃/秒で上昇し、5分程度で設定温度に到達する。設定温度に到達後、所望の時間熱処理を行い。その後、室温中でサンプルを自然冷却させた。

### 3.5.2 分極反転形状の観察

LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>における、酸によるエッチング速度が±Zおよび±Y方向で異なる（一面が+面に比べエッチング速度が大きい）ため、エッチング速度の違いより分極反転の有無を確認できる<sup>58)</sup>。分極反転部の断面形状を観測するには、分極反転層を形成した後、基板をY面に沿って光学研磨し、これをエッチングすることにより分極反転形状の観測が可能になる。エッチング液としてはHF:HNO<sub>3</sub>=2:1の混合溶液を用い60℃で6分間処理した。分極反転部の断面形状は顕微鏡観測により行う。熱処理温度を550℃～610℃まで変化させて分極反転層を形成した結果を図3.7の断面顕微鏡写真に示す。熱処理温度(a)550℃、(b)590℃、(c)600℃、(d)610℃で、10分間処理した後、観測は-Y面より行った。熱処理温度に

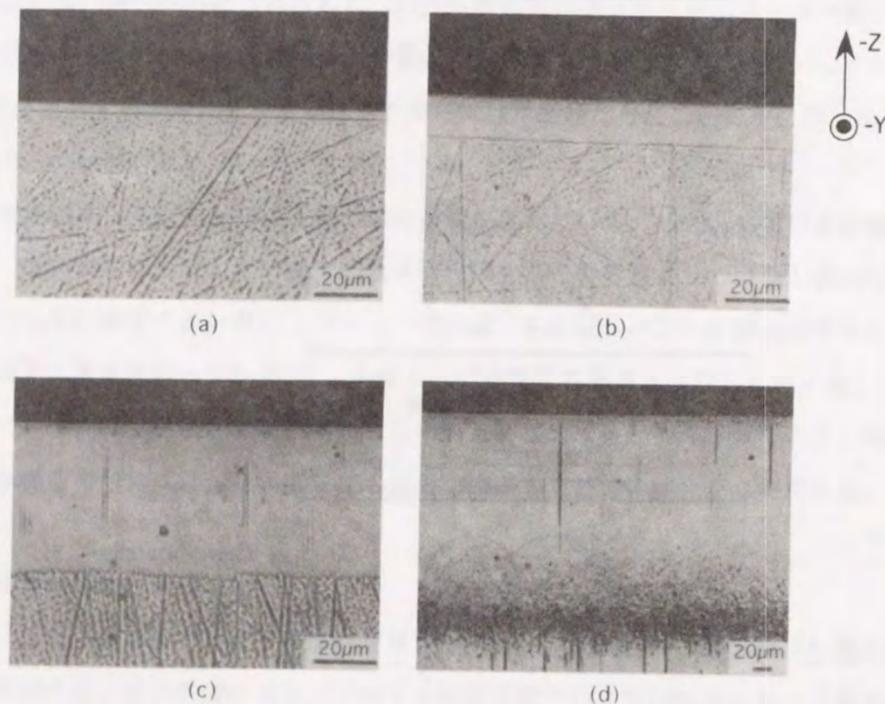


図3.7 分極反転層の熱処理温度依存性（熱処理温度：(a)550、(b)590、(c)600、(d)610℃、プロトン交換：260℃、50分間、熱処理時間：10分間）

より、分極反転層の厚みが増大し、590℃までは均一な厚みを得られている。600℃においては厚みのばらつきが僅かに見られ、610℃になると厚みは基板の半分近くに達し、境界部は幅を持つ。これは熱処理温度がLiTaO<sub>3</sub>のキュリー温度（使用した基板のT<sub>c</sub>:604℃）を越えたためと考えられる。均一な厚みの分極反転形状を得るには590℃以下の熱処理が必要である。

### 3.5.3 結晶軸依存性

プロトン交換法を±X、Y、Z面に施し、分極反転形成の可能性を探索した。各基板をピロリン酸中で260℃20分間熱処理した後、590℃10分間熱処理した。熱処理後、端面を研磨した後エッチングし、Z板はY面より、またX、Y板に関してはZ面より分極反転層の観測を行った。図3.8に+Z面にプロトン交換法を施したLiTaO<sub>3</sub>基板の断面顕微鏡写真を示す。±X、Y板にプロトン交換法を施した場合も同様の結果が得られ、-Z面以外に分極反転が形成されないことがわかった。

次に、-Z板の分極反転を形成し、これを±Y面より観測した。結果を図3.9に示す。-Y面は+Y面に対しエッチング速度が速い、そこで、+Y面では分極反転層がエッチングされ、-Y面では基板がエッチングされているのが分かる。±Y面において分極反転層の厚みは等しいが、+Y面から観測した方が分極反転層内のマイクロドメイン等の形状がより鮮明に観測できる。そこで分極反転部の観測は+Y面から行うことにする。

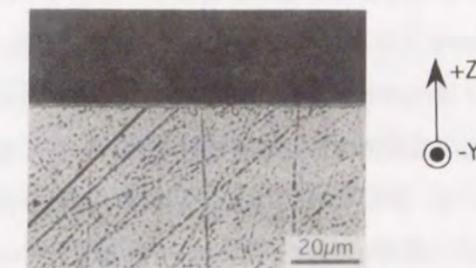


図3.8 LiTaO<sub>3</sub>の断面顕微鏡写真：+Z面にプロトン交換法を施した場合（プロトン交換：260℃、50分間、熱処理時間：600℃、10分間）

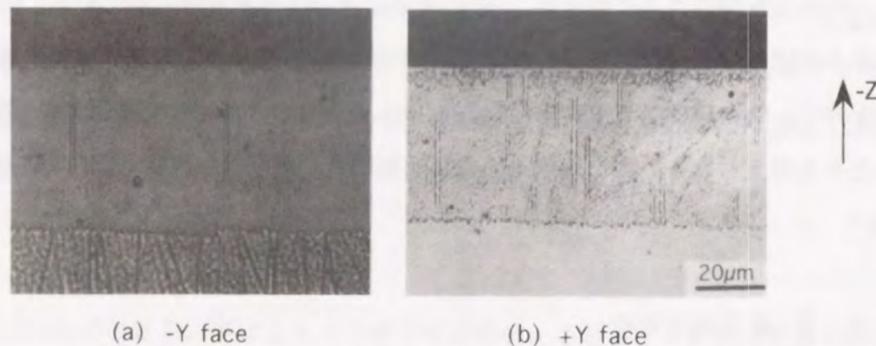


図3.9 分極反転層の断面顕微鏡写真：(a) -Y面から、(b) +Y面からの観測  
(プロトン交換:260°C,50分間、熱処理時間:600°C,10分間)

### 3.5.4 面内均一性

QPMに用いる分極反転構造は、大面積に渡る形状の均一性が要求される。そこでプロトン交換法により形成される分極反転厚みの面内均一性を評価した。20×20×0.5mmのサンプルを、260°C20分間プロトン交換し、590°Cで10分間熱処理した。形成された分極反転層を断面より観測して、面内の分極反転厚みの均一性を測定した。分極反転は基板全体に形成され、厚みのばらつきは $13.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ と面内バラツキの小さな、均一な形状が得られた。ピロ燐酸による均質なプロトン交換を用いることにより、均一な厚みを有する分極反転層の形成が可能になった。

### 3.6 周期状分極反転構造の形成

プロトン交換法により層状の分極反転が形成され、その厚みは数 $10 \mu\text{m}$ に達することが確認された。QPM用の周期状分極反転構造を形成するには、分極反転部の拡大、特に面内方向の拡大を数 $\mu\text{m}$ 以内(周期の半分程度)に抑圧する必要がある。

本節では、周期状分極反転構造の形成を目的として、分極反転部の面内方向拡大を抑圧する方法について検討する。最初に、プロトン交換法と他の分極反転方法を組み合わせることで、分極反転部拡大の抑制を試みた。LiNbO<sub>3</sub>で提案されている分極反転方法(SiO<sub>2</sub>装荷誘起法、電界印加法)、および、これらとプロトン交換法を組み合わせ、分極反転の実験を行った。しかしながら、いずれの方法において短周期分極反転構造の形成は不可能であり、LiNbO<sub>3</sub>と同様の方法を用いた周期状分極反転の形成が困難であることが明らかになった。

そこで、プロトン交換法における分極反転部の拡大が、プロトン濃度および熱拡散に依存すると推測し、プロトン交換面積とプロトン交換量、および熱処理条件を制御し、分極反転部拡大の抑制を試みた。プロトン交換面積を制限するため選択マスクを用いたプロトン交換を行い、分極反転部の形状特性を観測した結果について述べる。

#### 3.6.1 プロトン交換用保護マスクとパターン形成

選択的なプロトン交換を行うため、プロトン交換保護マスクについて検討した。プロトン交換保護マスクに要求されるのは、プロトン遮断効果に優れ、高い選択比がとれること、また保護マスク材料が基板の不純物等になって基板結晶に影響を与えないこと、またプロトン交換後に除去可能であること、などである。ピロ燐酸プロトン交換におけるマスク材料についてはLiNbO<sub>3</sub>におけるプロトン交換光導波路の作製を目的として、すでに検討が行われており、Au、SiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta等がマスク材料として使用可能なことが報告されている<sup>59-61)</sup>。しかしながら、LiTaO<sub>3</sub>におけるプロトン交換は、LiNbO<sub>3</sub>に比べ拡散定数が低いため、高温または長時間のプロトン交換処理を必要とし、SiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の酸化物マスクでは十分な遮断効果が得られないという問題があった。また、AuはLiTaO<sub>3</sub>との密着が悪く、処理中に膜はがれが生じ使用が困難である。そこで、プロトン交換マスクとしてTaを用いることにした。Taは基板との密着性がよく、HF、NaOH等でエッチングが可能である。またLiTaO<sub>3</sub>の構成元素であるため基板に対して不純物になる可能性もない。

また、Taへのパターン形成は基板への影響、パターン制御性等を考慮してCF<sub>4</sub>を用いたイオンエッチングにより行った。真空度 $3 \times 10^{-2}$ Torr、RFパワー70Wの条件においてTa膜のエッチングレートとして10nm/minが得られた。

#### 3.6.2 選択プロトン交換法

分極反転部の拡大はプロトンの熱拡散に依存し、また熱処理中に分極反転部の拡大が停止するのは、熱拡散によるプロトン濃度の低下が原因と考察される。そこでプロトン交換面積を制限し、さらにプロトン交換量および熱処理条件を制御することにより、分極反転部の拡大を抑圧する選択プロトン交換法<sup>62)</sup>を提案した。プロトン交換面積と分極反転形状の関係を調べるため、Ta膜をマスクとして、ピロ燐酸を用いた選択プロトン交換により、幅1~10 $\mu\text{m}$ のストライプ状のプロトン交換部を形成した。これを熱処理することにより、ストライプ状分極反転部の形成を行った。図3.10に分極反転工程を示す。光学研磨さ

れたLiTaO<sub>3</sub>基板の-Z面上に、厚み30nmのTa膜をスパッタ蒸着装置を用いて堆積する。次に、Ta膜上にレジスト(AZ1400-17)を500nmの厚みで塗布し、紫外線露光装置を用いてレジストパターンを形成する。(以降フォトリソ工程とする)さらに、CF<sub>4</sub>ガス中で、3分間反応性イオンエッチング(RFパワー70W、真空度3×10<sup>-2</sup>Torr)を行い、レジストをマスクとしてTa膜をパターン化する。レジストを除去した後、ピロリン酸中でプロトン交換を行う。次に、沸酸(HF)と硝酸(HNO<sub>3</sub>)の混合液中でエッチングしてTa膜を除去する。上記工程後にLiTaO<sub>3</sub>のキュリー温度(604℃)近傍で熱処理し、分極反転を形成する。以上の工程によりストライプ状分極反転部が形成された。断面観測を行うため、分極反転のストライプ方向はY軸方向に形成した。

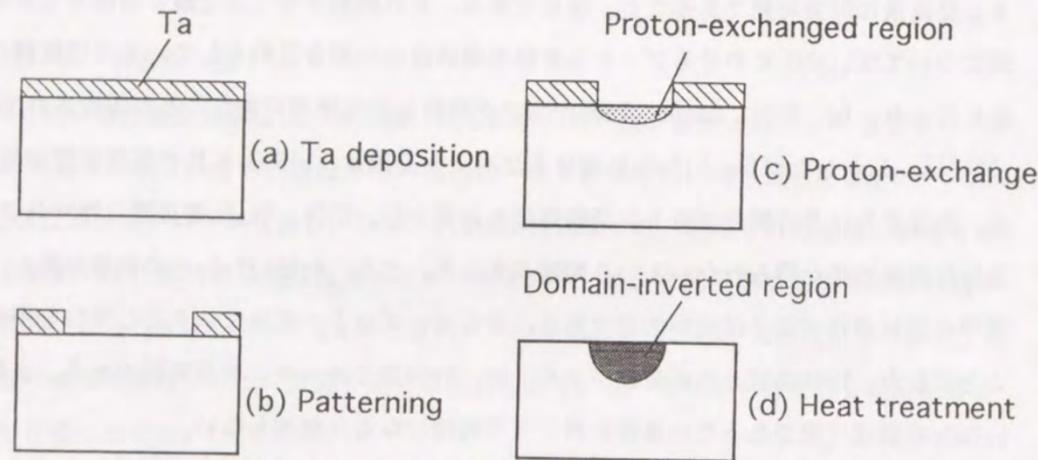


図3.10 選択プロトン交換法による分極反転形成工程

### 3.6.3 形状特性

選択プロトン交換法により形成されたストライプ状分極反転部の断面形状を観測するため、分極反転形成後に、分極反転部に垂直な結晶のY面を光学研磨し、選択エッチングを行った。プロトン交換条件は260℃50分間であり、熱処理条件は590℃10分間であった。

分極反転部断面の光学顕微鏡写真を図3.11に示す。(a)はストライプ幅4μm、(b)は10μmである。分極反転部の拡大がプロトンの熱拡散と同時に起こると考察していたため、層状分極反転の拡大特性(厚み数10μmに拡大)から判断して、ストライプ状分極反転の面内方向拡大を数μm以内に抑圧するのは難しいと推察していた。ところが予想に反し、観測された分極反転部の断面形状は、プロトン交換マスクのスリット幅にほぼ等しい直径をもつ半円形状をとることが発見された。即ち、分極反転部の拡大が異方性を有し、面内

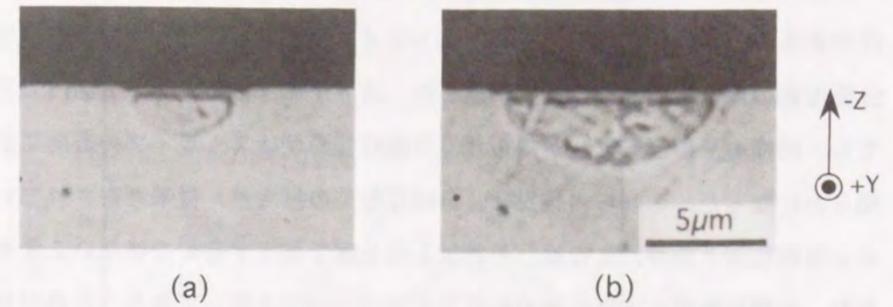


図3.11 選択プロトン交換法により形成された分極反転部の断面顕微鏡写真  
マスク幅(a)4μm、(b)10μm  
(プロトン交換:260℃,50分間、熱処理:590℃,10分間)

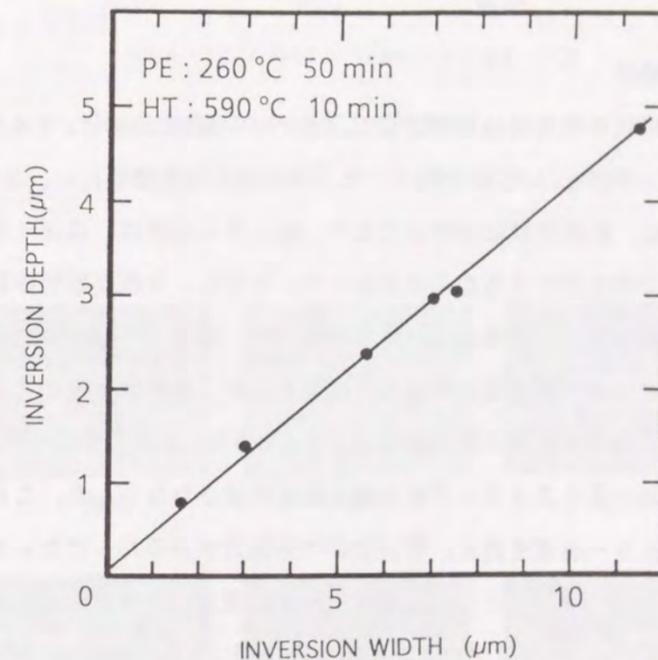


図3.12 分極反転部の形状特性  
(プロトン交換:260℃,50分間、熱処理:590℃,10分間)

方向の拡大が殆ど行われなため、プロトン交換の選択マスク幅により分極反転部の幅が制限されることが見いだされた。分極反転部の幅と厚みの関係を調べると、比較的ストライプ幅が狭い部分では図3.12に示すように比例関係にあり、プロトン交換部のストライプ

イブ幅を小さくすれば分極反転部の厚み、幅とも減少し、幅方向の拡大を $2\mu\text{m}$ 程度まで抑圧できることが確認された。また、ストライプ幅とともに分極反転厚みは増加し、層状の分極反転の厚みと同等の $13\mu\text{m}$ に達した。ストライプの方向を-Z面内でX軸方向にとっても、同様の分極反転形状が得られ、分極反転形状はストライプの方向に依らないことが明らかになった。これらの結果は、分極反転部の拡大が、従来考察されていたようにプロトンの熱拡散と同時、または、それ以上の速度で拡大するのではないことを示唆している。また、分極反転部と非反転部の結晶間で何等かの歪を有しており、これが分極反転部の拡大を抑圧し、分極反転部の断面に半円形状をとらせると考察される。

以上の結果、選択プロトン交換法により、分極反転部の面内方向拡大が抑圧できることが明らかになった。本方式により $\text{LiTaO}_3$ における、周期状分極反転構造の形成が期待される。

### 3.6.4 温度特性

分極反転部断面形状の温度特性を測定した。スリット幅 $10\mu\text{m}$ のTaマスクを用い、ピロ磷酸によるプロトン交換を $260^\circ\text{C}$ 50分間行った。その後、熱処理を行い、分極反転部の断面より形状を観測した。断面形状は半円状であり、幅と厚みの比は、ほぼ一定で、熱処理温度またはプロトン交換時間による変化はなかった。ただし、分極反転部の断面積の大きさは熱処理温度またはプロトン交換条件により変化した。図3.13に熱処理温度と分極反転部の厚みの関係を示す。熱処理時間は10分間であった。熱処理温度およびプロトン交換時間の増加とともに分極反転部の厚みは増加するが、 $600^\circ\text{C}$ 以上の熱処理では、いずれのプロトン交換時間においてもストライプ状分極反転は形成されなかった。これは熱処理温度が $\text{LiTaO}_3$ 基板のキュリー温度を越え、基板全体の分極方向が不均一になったためである。またプロトン交換時間の増加とともに、分極反転が形成される最低温度は低下するが、 $460^\circ\text{C}$ 以下の熱処理では、何れのプロトン交換条件に対しても分極反転は形成されなかった。以上の結果、 $460\sim 600^\circ\text{C}$ の間で分極反転が形成され、その大きさはプロトン交換時間および熱処理温度の増加と共に増大することが明らかになった。また分極反転部の断面顕微鏡写真を図3.14に示す。熱処理温度はそれぞれ(a) $550^\circ\text{C}$ 、(b) $590^\circ\text{C}$ 、(c) $600^\circ\text{C}$ である。熱処理温度により分極反転部断面積の大きさは変化するが、分極反転部の断面形状は熱処理条件に依存せず常に半円形状をとることが明らかになった。

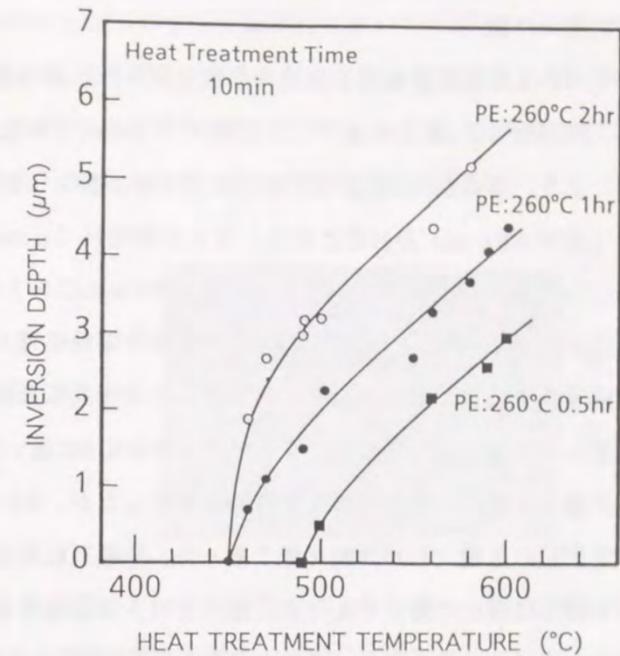


図3.13 分極反転厚みの熱処理温度依存性  
(熱処理時間:10分間、マスク幅: $10\mu\text{m}$ )

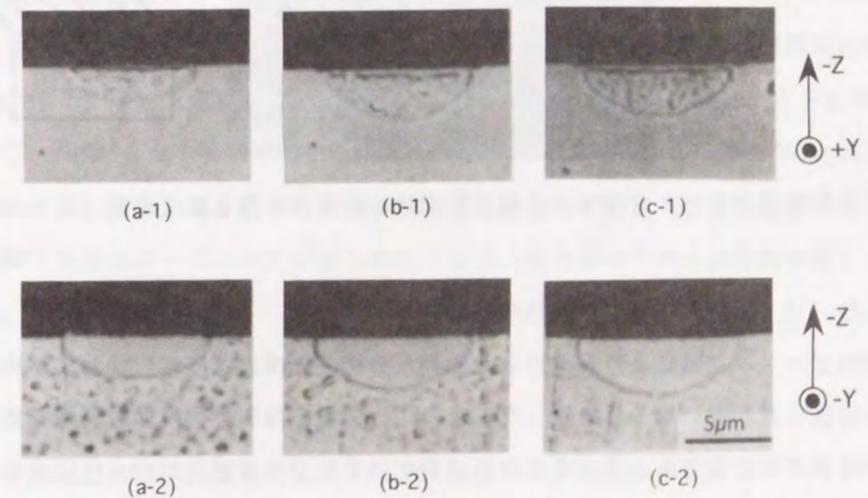


図3.14 分極反転形状の熱処理温度依存性  
熱処理温度:(a) $550^\circ\text{C}$ 、(b) $590^\circ\text{C}$ 、(c) $600^\circ\text{C}$ 、(1)+Y面、(2)-Y面  
(プロトン交換: $260^\circ\text{C}$ 、50分間、熱処理:10分間、マスク幅: $10\mu\text{m}$ )

### 3. 6. 5 3次周期構造の作製

選択プロトン交換法を用いて周期状分極反転構造の形成を試みた。基本波波長850nmに対する分極反転の周期は1次周期で $3.7\mu\text{m}$ であり3次周期は $11.1\mu\text{m}$ である。分極反転部の形状特性(図3.12)より、厚み $2\mu\text{m}$ 程度の光導波路と十分な重なりを得るには、 $4\mu\text{m}$ 以上の分極反転幅(周期 $>8\mu\text{m}$ )が必要となる、そこで周期 $11.1\mu\text{m}$ の周期状分極反転構造の形成を行った。Taマスクにより周期 $11.1\mu\text{m}$ おきに幅 $4\mu\text{m}$ のストライプを形成した後、プロトン交換を $260^\circ\text{C}$ で50分間行った。これを $590^\circ\text{C}$ で10分間熱処理した。作製した分極反転部の断面顕微鏡写真を図3.15に示す。形成された分極反転部は厚み $2.7\mu\text{m}$ で、隣接する分極反転部が互いにつながることなく、デューティ比が0.5に近い周期状の分極反転構造が形成された。分極反転形状の熱処理時間依存性を測定したが、5分から20分の熱処理時間に対し、ほぼ一定形状の分極反転が作製可能であった。分極反転形状および周期構造ともに、作製した長さ10mmに渡って均一であった。選択プロトン交換により $\text{LiTaO}_3$ における周期状分極反転構造の形成が可能になり、高効率SHGデバイス実現の可能性が示された。

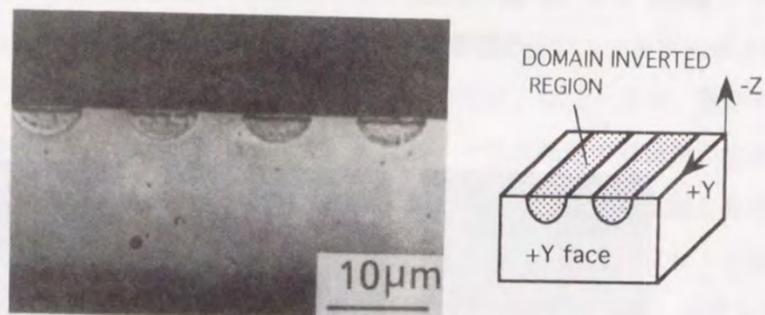


図3.15 3次周期分極反転構造の断面顕微鏡写真(周期: $11.1\mu\text{m}$ )

### 3. 6. 6 選択プロトン交換法の課題

選択プロトン交換により形成された周期状分極反転構造は反転形状および周期構造ともに大面積に渡り高い均一性を示した。また、分極反転作製の再現性も良好であり、安定したプロセスが可能であった。そのため選択プロトン交換法は周期 $10\mu\text{m}$ 程度の3次周期構造に対しては良好な作製方法と考えられる。しかしながら、高効率化に必要な1次周期構造の作製には以下に示す課題を解決する必要がある。

#### 短周期化

プロトン交換法により形成される分極反転部は熱処理中に幅が $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度拡大する。

そのため、周期 $4\mu\text{m}$ 以下の分極反転構造においては図3.16に示すように隣接する反転部が接触し、良好な周期構造が得られないという問題が生じた。熱処理温度を低下させ、熱処理時間を5分以下に短縮すると、周期 $4\mu\text{m}$ 程度の反転構造が形成できる場合もあったが、再現性に乏しく均一な分極反転構造を得るのが難しかった。

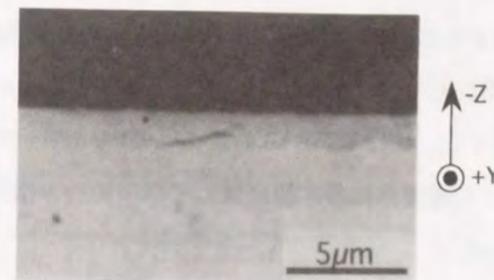


図3.16 選択プロトン交換法により作製した1次周期分極反転構造の断面顕微鏡写真(周期: $4\mu\text{m}$ )

#### 分極反転部の厚み増大

第2章で示したように、高効率の光導波路型QPM-SHGデバイスを作製するには、光導波路と分極反転構造との十分なオーバーラップが必要であり、 $1.8\mu\text{m}$ 以上の厚みの分極反転構造が要求される。ところが選択プロトン交換法により形成される分極反転部の断面形状は作製プロセス条件(プロトン交換条件、熱処理温度・時間)に依存せず、図3.12に示す比例関係を示し、周期 $4\mu\text{m}$ の場合(分極反転部の幅: $2\mu\text{m}$ 程度)反転部の厚みは $1\mu\text{m}$ 以下になってしまった。そのため、第2章で行った解析結果から考察して、分極反転構造と光導波路との間で十分なオーバーラップが得られなくなり、高効率のデバイス作製が難しいと考えられる。

### 3. 7 3次周期擬位相整合デバイス

作製した3次周期分極反転構造の特性を評価するため、分極反転および光導波路が形成された $\text{LiTaO}_3$ のSHG特性の評価を行った。

#### 3. 7. 1 第2高調波評価系

デバイス特性を詳しく調べるため、波長を可変できる連続光出力のTiサファイアレーザ

を光源に用いた。図3.17に、Tiサファイアレーザを用いたSHG評価光学系を示す。用いたTiサファイアレーザはリング共振器型でスペクトル幅は約2GHzである。レーザから出射された光は半透過ミラーで分岐され、一方を波長計に入射させた。もう一方を対物レンズ(40倍)により集光し、光導波路に対してTM偏光で端面入射し結合を行った。出射された導波光を波長分離ミラーにより基本波とSHG光に分離し、それぞれの出力をSi受光器にて測定した。SHG光側はさらに、赤外線吸収フィルター(HOYA製M500)を挿入し、基本波を完全にカットした。分極反転は3次周期の $11.1\mu\text{m}$ 、厚み $2.7\mu\text{m}$ であり、光導波路は幅 $4\mu\text{m}$ 、厚み $2.4\mu\text{m}$ であった。またデバイスの長さは $9\text{mm}$ であり、デバイス全長に渡って分極反転構造を形成した。光導波路は基本波に対して単一モード伝搬であった。

### 3.7.2 第2高調波特性

分極反転の周期構造および光導波路の伝搬方向に対する実効屈折率の変動を調べるため、発生したSHG出力の基本波波長依存性を求めた。図3.18に位相整合特性を示す。波長 $848\text{nm}$ でSHG出力は最大になり、このときの波長許容度(半値全幅)は $0.2\text{nm}$ であった。次に、光導波路および分極反転周期の均質性を波長許容度により評価した。理論的な波長許容度は式(2-7)と光導波路の分散特性より計算でき、素子長 $9\text{mm}$ に対する波長許容度は $0.1\text{nm}$ である。デバイスの波長許容度は分極反転周期の均一性、光導波路の伝搬定数の均一性に依存し、これらの均一性が高いほど波長許容度は理論値に近づく。デバイスの均一性を評価する基準として、波長許容度に対する理論的な素子長を有効作用長としてデバイスの均一性を表している<sup>63)</sup>。実際のグレーティング長と有効作用長とが近いほどデバイスの均質性は高くなる。作製したデバイスの波長許容度より、有効作用長は $4.5\text{mm}$ と計算され、作製したグレーティングの約半分が有効に作用していると考えられる。さらに基本波パワーに対するSHG出力の関係を求め図3.19に示す。基本波パワーは導波光出力を基に、光導波路の伝搬損失( $0.5\text{dB/cm}$ )より入射パワーに換算した。SHG出力(波長 $428\text{nm}$ )は基本波の2乗に比例して増大し、基本波パワー $210\text{mW}$ に対し $12\text{mW}$ のSHG出力が得られた。換算効率は $27\%/W$ であり、第2章で得られた理論効率( $30\sim 60\%/W$ 程度:3次周期において基本波の縦モードマルチ化を考慮した値)に近い値を示し、 $\text{LiTaO}_3$ に周期状の分極反転構造が形成されていることが確認された。また、SHGの最大出力においても、光損傷は見られず安定に動作した。グレーティング構造の均一化を図ることで、さらに高効率化が可能になると考えられる。

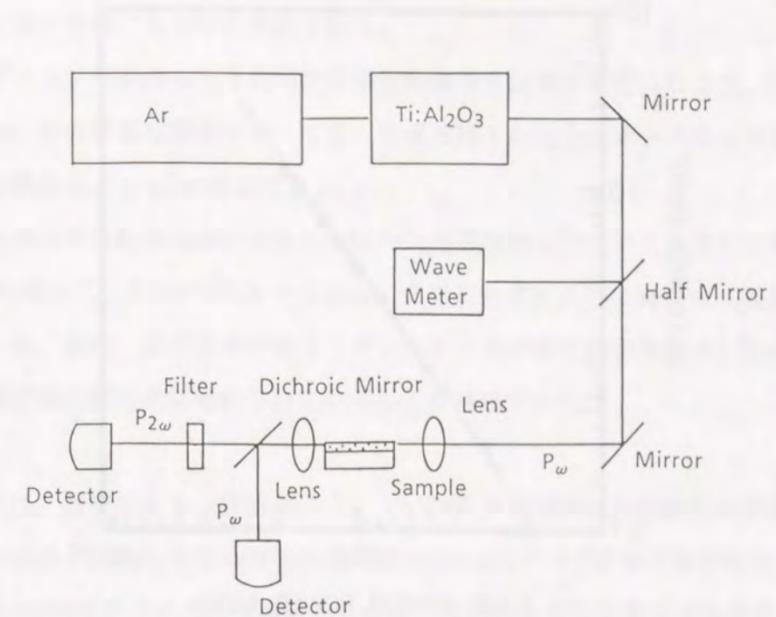


図3.17 Tiサファイアレーザを用いた第2高調波発生実験系

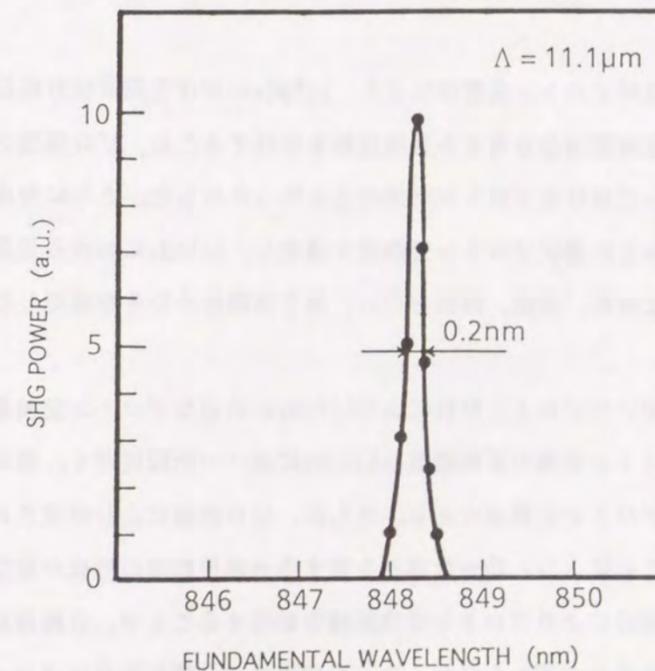


図3.18 位相整合特性(分極反転周期: $11.1\mu\text{m}$ )

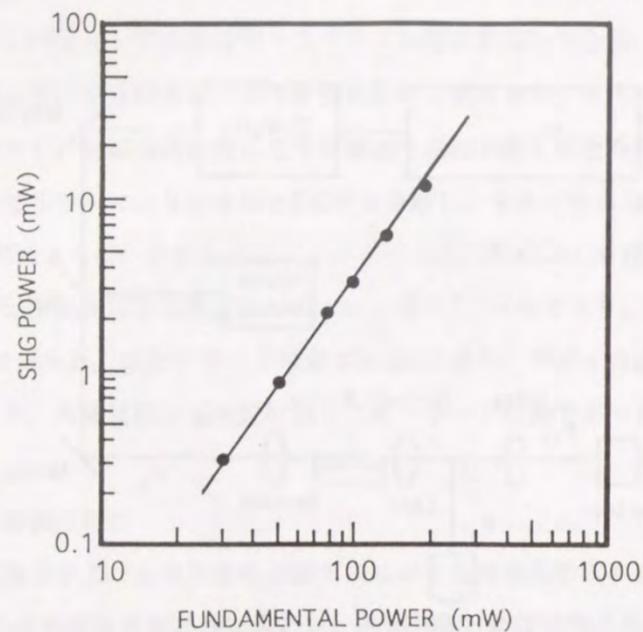


図3.19 第2高調波出力特性  
(波長:848nm、分極反転周期:11.1 $\mu$ m、相互作用長:9mm)

### 3.8 結言

新たに開発した選択プロトン交換法により、LiTaO<sub>3</sub>における周期状分極反転構造の形成に成功した。均一な周期構造を有する分極反転を形成するため、ピロリン酸プロトン交換の適用を図り、LiTaO<sub>3</sub>におけるプロトン交換特性を明らかにした。さらに分極反転の諸特性についての考察をもとに選択プロトン交換法を提案し、LiTaO<sub>3</sub>における周期状分極反転形成の可能性について考察、実験、評価を行い、第2高調波の発生を確認した。以下に得られた結論を示す。

(1) ピロリン酸を用いたプロトン交換によりLiTaO<sub>3</sub>に均質なプロトン交換層が形成できた。LiTaO<sub>3</sub>におけるプロトン交換の拡散速度はLiNbO<sub>3</sub>に比べ一桁程度遅く、高温処理が可能なピロリン酸は有効なプロトン交換源である。さらに、ピロリン酸により形成されたプロトン交換層を熱処理することにより、均一な厚みを有する分極反転層の形成が確認された。

(2) 選択マスク(Ta)によりプロトン交換面積を制限することで、分極反転部の面内方向の拡大が抑圧されることが明らかになった。形成された分極反転部はプロトン交換部の幅にほぼ等しい半円形状をとることが見いだされた。これは、分極反転部の拡大が異方性(

厚み方向の拡大速度が面内方向に比べ十分大きい)を有し、また形成された分極反転部と非反転部間で歪が存在するためと考察される。

(3) 選択プロトン交換法により周期状分極反転構造の形成が可能になった。特に、3次周期(11.1 $\mu$ m)の分極反転構造においては、光導波路との十分なオーバーラップが得られる、深い分極反転構造(2.7 $\mu$ m)が形成できた。

(4) 周期状の分極反転構造が形成されたLiTaO<sub>3</sub>光導波路にTiサファイアレーザを入射し、基本波210mWに対して、12mWのSHG光を確認し、この材料ではじめて青色光(波長424nm)の発生を実現した。また、位相整合特性よりグレーティングの有効作用長が4.5mmであり、周期構造が光導波路伝搬方向に形成されていることが確認された。

以上のように、選択プロトン交換法により、LiTaO<sub>3</sub>周期状分極反転構造の形成が可能になった。その結果、LiTaO<sub>3</sub>を用いた光導波路型のQPM-SHGデバイスの作製が初めて示され、高効率、高出力のSHGデバイス実現の見通しが得られた。分極反転構造の短周期化による1次周期構造の作製が可能になれば、一桁程度の変換効率の向上が期待される。これを達成するには、短周期で深い構造を形成するための分極反転部の形状制御技術の開発が必要となる。

## 第4章 1次周期分極反転構造の形成

### 4.1 緒言

高効率の光導波路型QPM-SHGデバイスを実現するには、光導波路と同程度の厚み ( $>1.8 \mu\text{m}$ ) を有する1次周期 (周期:  $3\sim 4 \mu\text{m}$ ) 分極反転構造が必要不可欠である。第3章にて、選択プロトン交換法により分極反転部の面内方向の拡大が抑制され、3次周期分極反転構造が形成できることを明かにした。高効率なSHGデバイスを得るには、さらに分極反転構造の短周期化を行う必要があり、周期構造を構成しているストライプ状分極反転部の面内方向 (ストライプ幅方向) 拡大の抑制と、深い反転部を得るための厚み方向拡大の促進を同時に達成する必要がある。

本章では1次周期分極反転構造の形成を目的とした、分極反転形成メカニズムの究明と分極反転構造の短周期化について考察する。LiTaO<sub>3</sub>における分極反転の形成特性について考察を行い、分極の反転が、プロトン拡散により形成される内部電界により生じることを明らかにする。さらに、このモデルを基に分極反転形状の制御方法について考察し、プロトン濃度分布の抑制により、分極反転部の拡大を制御する瞬間熱処理法の提案を行うとともに、本方法により形成される分極反転の形状および拡大特性を明らかにし、分極反転形状の制御性および1次周期分極反転構造形成方法について論じている。

### 4.2 分極反転メカニズムの究明

1次周期分極反転構造を形成するには、分極反転部の形状制御技術が必要であり、これを開発するにはLiTaO<sub>3</sub>における分極反転形成メカニズムの解明が重要である。しかしながら、プロトン交換法による分極反転形成メカニズムは、未だ明解にされていない。本節では、従来提案されている焦電電界を用いたモデルについて検証を行う。さらに、LiTaO<sub>3</sub>分極反転特性を基に新たな内部電界モデルを提唱するとともに、その有用性について考察する。

#### 4.2.1 焦電電界による分極反転

プロトン交換法によるLiTaO<sub>3</sub>分極反転メカニズムとして提案されている従来モデルの検証を行う。以下に従来提案されている分極反転メカニズムについて説明する。LiTaO<sub>3</sub>と同様の結晶構造をもつLiNbO<sub>3</sub>においては分極反転の方法および、そのメカニズムが提案され

ており<sup>64)</sup>、LiTaO<sub>3</sub>もこれに準ずると推察されている<sup>43)</sup>。LiNbO<sub>3</sub>における分極反転形成メカニズムとしては焦電効果により発生する電界が分極反転の要因と考えられている。LiNbO<sub>3</sub>における分極反転方法としては、+Z面にTiを熱拡散する方法が行われている<sup>33)</sup>。またSiO<sub>2</sub>を蒸着し、これを熱処理しても同様の現象が起こる<sup>35)</sup>。LiNbO<sub>3</sub>結晶のキュリー温度は、結晶中のLi, Nbの組成比より決定され、Li比の減少とともにキュリー温度が低下することが知られている<sup>65)</sup>。Ti拡散あるいは、LiO<sub>2</sub>の外拡散によりLiNbO<sub>3</sub>のLi濃度が部分的に減少するため、この部分のキュリー温度が低下すると推測される。LiNbO<sub>3</sub>を基板のキュリー温度近傍で熱処理すると、Ti拡散部分のみキュリー温度を越え、分極方向が容易に反転可能な状態になる。この状態で基板を冷却すると、結晶表面に発生した焦電電界により拡散部分の分極が反転する。

プロトン交換法による分極の反転も、同様のメカニズムで発生すると考察されている。プロトン交換を施すと、LiTaO<sub>3</sub>内のLiがプロトンと交換されるためプロトン交換部のLi濃度が低下し、キュリー温度が下がる。プロトン交換LiTaO<sub>3</sub>のキュリー温度より高く、かつLiTaO<sub>3</sub>のキュリー温度より低い温度で熱処理すると、プロトン交換部のみがキュリー温度に達する。この状態で、基板が高温から冷却される際に焦電電界が発生すると、プロトン交換部の分極が反転すると推察されている。

次に、焦電電界モデルの検証実験を行った。最初に、プロトン交換LiTaO<sub>3</sub>のキュリー温度について検討した。LiTaO<sub>3</sub>のキュリー温度は、Ta/Liの組成比のより最大570~660℃変化することが知られている (Ta/Li比0.89~1.22によりキュリー温度は660~570℃変化)<sup>65)</sup>。ところが、分極反転形成の実験では分極反転が460~600℃の間で形成され、Li濃度の減少によるキュリー温度の低下より低い温度で分極反転が形成される。これは、分極を反転させるための応力が働いていることを示している。そこで、焦電効果に着目して考察を行ったところ、焦電電界モデルには以下の2つの実験的矛盾が存在することが明らかになった。

- ・自発分極に対立する電界は、焦電効果により±Z面で同時に発生するため、分極の反転が片面でしか発生しない事実と矛盾する。
- ・LiNbO<sub>3</sub>では+Z面で、LiTaO<sub>3</sub>では-Z面でしか分極の反転が生じない現象を説明できない。

さらに、分極反転の形成における焦電電界の影響について検討した。部分的にプロトン交換を施したLiTaO<sub>3</sub>基板表面全体にPdを蒸着し、結晶表面に発生する焦電電界を短絡した<sup>66)</sup>。この状態で熱処理を行い分極反転の形状を観測した。図4.1に分極反転部の断面

顕微鏡写真を示す。(a)はPdコートをした試料、(b)は通常の熱処理を行った試料である。焦電電界を防止しても分極反転は形成され、焦電電界が分極の反転に関係していないことが判明した。但し焦電電界を防止した試料(a)は、防止しない試料(b)に比べ、わずかに分極反転部の断面形状が小さくなっており、分極反転の形成に焦電電界が影響を与えている可能性はある。

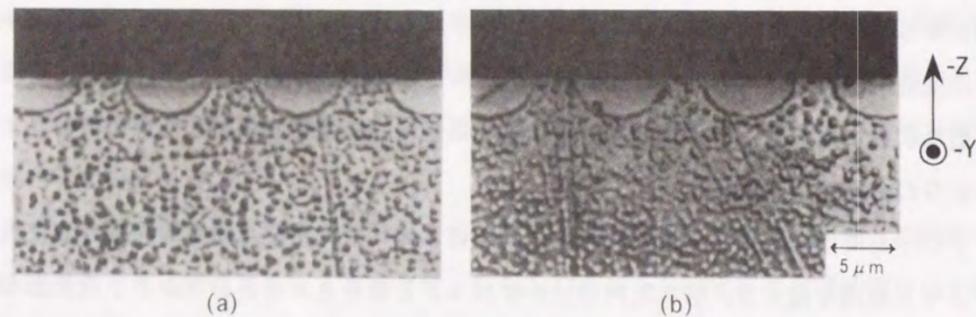


図4.1 焦電電界が分極反転に与える影響

(a)Pdコートにより熱処理中の焦電電界を防止、(b)Pdコートなし

#### 4.2.2 分極反転の形成過程

分極反転の形成メカニズムを解明するため、分極反転形成過程の観測をおこなった。比較的低温で熱処理した分極反転形状の時間依存性を観測した。分極反転の形成方法は第3章で述べた選択プロトン交換法を用いた。分極反転の形成過程観測用にストライプ幅10 μmのTaマスクを形成し、プロトン交換を260℃で40分間行った後、熱処理した。得られた分極反転部の断面顕微鏡写真を図4.2に示す。(a)は熱処理を行わない試料、他は520℃でそれぞれ(b)5, (c)10, (d)30, (e)60, (f)120秒間熱処理を行った試料である。この結果より次のことが明らかになった。(a)で観測されているのはプロトン交換部である。

- ・分極反転はプロトン交換部と基板の境界部分に発生する。(b,c)
- ・分極反転部は最初の反転部分が核となり、その周辺に拡大していく。(d,e)
- ・分極反転部の拡大は120秒程度で停止し、さらに熱処理しても反転部の形状に変化はない。
- ・120秒以上熱処理を続けると分極反転部内に針状のマイクロドメインが発生する。

以上の結果、分極反転の形成は分極反転核の発生と、核を中心とした分極反転部の拡大よ

り構成されており、分極反転核の発生がトリガーになって、その後の分極反転部の拡大が行われると考察される。

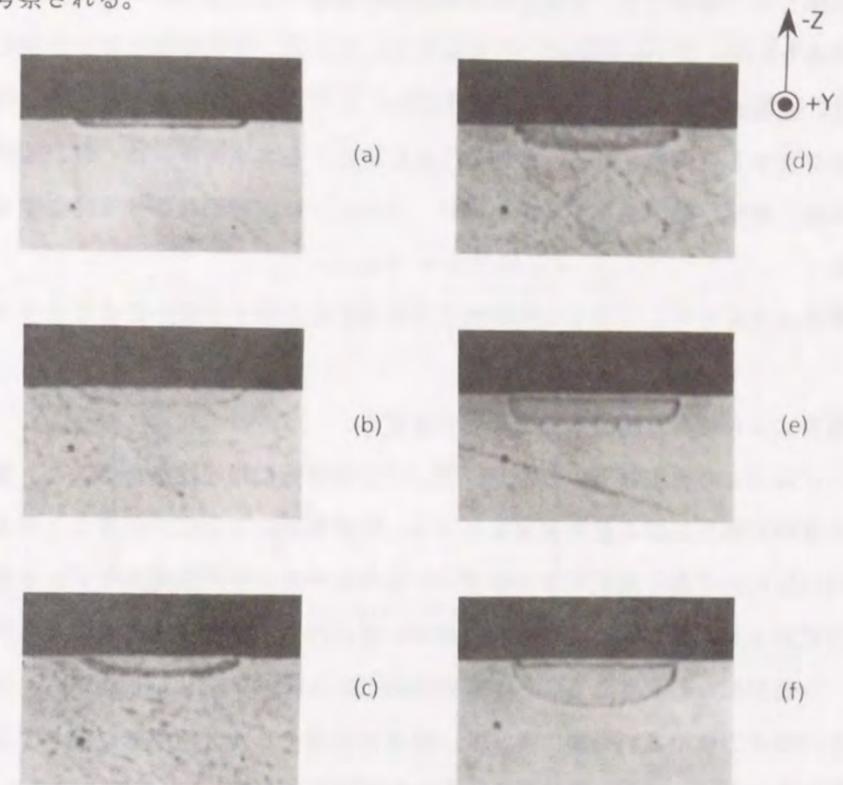


図4.2 分極反転の形成過程

(熱処理時間:(a)熱処理なし、(b)5, (c)10, (d)30, (e)60, (f)120秒、  
プロトン交換:260℃, 40分間、熱処理温度:520℃)

#### 4.2.3 内部電界モデル

分極反転形成過程の観測をもとに、そのメカニズムについて検討した。いままで得られた結果を以下にまとめる。

- ①プロトン交換部と基板の境界近傍に分極反転核が発生する。
- ②-Z面にしか分極反転が形成されない。
- ③表面に発生する焦電電界に関係なく分極反転は形成される。
- ④LiTaO<sub>3</sub>のキュリー温度はLiとTaの比によって変化するが、その範囲は570~660℃であるのに対し、分極反転が形成される温度は460~600℃である。

これらの結果より分極反転形成メカニズムについて考察した。④よりプロトン交換による

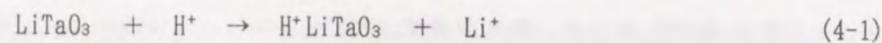
キュリー温度の低下は分極反転の形成には影響しているが、プロトン交換部がキュリー温度に到達しない場合でも、分極反転の形成が観測されることがわかる。これは、分極を反転させるための、応力が働いていることを示している。また①③より、分極を反転させる応力は、基板表面に発生する焦電電界ではなく、プロトン交換部と基板間に発生する内部応力が存在すると考察される。分極の反転に寄与するエネルギーは、3.4節に示したように弾性、電気、熱エネルギーがあるが、①のように、微細な部分で発生する内部応力としては

- ・弾性エネルギー：プロトン交換部と基板間の結晶格子の違いにより発生する歪による応力

- ・電界エネルギー：結晶内部に発生する電界

の2つが有力と考えられる。しかし、②より分極反転に指向性があること、また分極反転核発生後の分極反転部の拡大現象などより、内部電界による応力が有力と考えられる。そこでLiTaO<sub>3</sub>における分極反転メカニズムとして以下に示す内部電界モデルを提案する。

【内部電界モデル】 LiNbO<sub>3</sub>の結晶成長中に結晶内の不純物濃度の差により内部応力が発生し、分極反転が形成されることが報告されている<sup>67,68)</sup>。しかしながら、不純物濃度差による内部応力は小さいため、キュリー温度の近傍でしか分極反転に寄与することはない。そこで、本研究では図4.3に示すような内部電界モデル<sup>69)</sup>を新たに提案した。LiTaO<sub>3</sub>を酸中で熱処理すると



の化学反応が起こり、基板内のLi<sup>+</sup>が酸溶液中のH<sup>+</sup>と交換され、基板表面にH<sup>+</sup>の濃度の高い層が形成される。プロトン交換後にアニール処理すると濃度差によってH<sup>+</sup>とLi<sup>+</sup>がそれぞれ基板内部と基板表面に向かって逆方向に熱拡散する。低温ではこの拡散速度はほぼ等く、交換によってのみ拡散が成立することが分かっている。ここで高温の熱処理によりH<sup>+</sup>とLi<sup>+</sup>の拡散速度に差ができると仮定すると、イオン半径の小さなH<sup>+</sup>の方が拡散速度は速いと考えられる。拡散が起こると、プロトン拡散部の周辺近傍には拡散速度の速いH<sup>+</sup>が存在し、またプロトン拡散部の内部には、H<sup>+</sup>の抜けた後が-電荷となって残る。このため、図4.3に示したようにプロトン拡散部周辺に空間電荷の偏りを生じ、内部電界が発生する。この内部電界が分極を反転させる内部応力になると考察される。電界はプロトン拡散部周辺

近傍で高く、基板表面に向かうに従い低下する。この電界は-Z面では基板の自発分極P<sub>s</sub>と反対方向にあるため、電界強度の最大となるプロトン交換部と基板の境界部で分極反転が発生する。これが分極反転核となり、核の発生を引金に分極反転が形成されると考えられる。また、+Z面では境界部に発生する電界方向は、自発分極と同方向であるため、分極の反転は生じない。

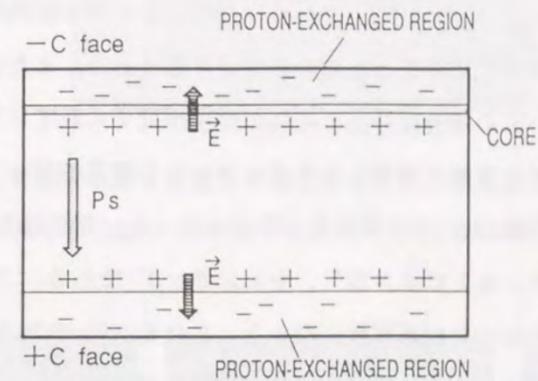


図4.3 Z板LiTaO<sub>3</sub>における分極反転の形成モデル

【内部電界モデルの考察】 内部電界モデルを実証するための実験を行った。内部電界モデルを考察すると、LiTaO<sub>3</sub>のX板においては平面状の分極の発生は生じない。その理由はX板における内部電界の方向は基板平面内にあるので、層状に形成したプロトン交換部を熱処理しても、分極の反転に寄与する内部電界の発生する境界部分が存在しないからである。

次に、図4.4に示したように、X板のLiTaO<sub>3</sub>上にストライプ状のプロトン交換部を形成し、これを熱処理した場合を考える。熱処理によりプロトンはプロトン交換周辺部に拡散していく、そのため内部電界はプロトン拡散部の底面だけでなくストライプの両サイドにも発生する。電界方向は図4.4に示したように、ストライプの両サイドから中心に向かう方向である。ストライプ方向がZ軸方向の場合、内部電界の方向と自発分極P<sub>s</sub>の方向は直交するため、分極の反転に寄与する電界成分は存在しない。ところが図4.4に示したように、プロトン交換ストライプの方向をZ軸に対してθ傾けると、ストライプの右サイドに自発分極P<sub>s</sub>に対立する内部電界成分E・sinθが発生し、左サイドにはP<sub>s</sub>と同方向の内部電界E・sinθが発生する。そのため、分極反転核が右サイドに発生すると予想され

また  $\theta$  を一方向に傾けると逆サイドに分極反転核が発生すると予想される。

この現象を実験的に確かめるため、まず層状に分極反転の形成を行った。X板LiTaO<sub>3</sub>に260℃40分間プロトン交換して、熱処理を530～610℃の間で温度を変えて行った結果を図4.5に示す。微小な分極反転部分は形成されているが層状に分極反転は形成されていないのが分かる。

次に、ストライプ状のプロトン交換を形成し、これを熱処理したものを図4.6に示す。a)は $\theta = 22^\circ$ 、b)  $\theta = 0^\circ$ 、c)  $\theta = -22^\circ$  また1)は10秒、2)は30秒間熱処理したものである。a)は右サイドにc)は左サイドに分極反転核の発生が確認できた。また分極の反転に寄与する電界成分の存在しないb)の場合は分極反転核の発生が抑えられているのがわかる。以上のように、内部電界モデルを基に考察したX板における分極反転核の発生が、実験的にも証明された。さらに、周期10 $\mu\text{m}$ の分極反転の形成を行った。熱処理を590℃で10秒間行った結果を図4.7に示す。a)は $\theta = 22^\circ$ 、b)は $\theta = 0^\circ$ である。ストライプ方向をZ軸より傾けることで分極反転の形成が可能になった。また $\theta = 0^\circ$ の場合は分極反転が形成されなかった。以上の結果より内部電界モデルの有用性を確認できた。

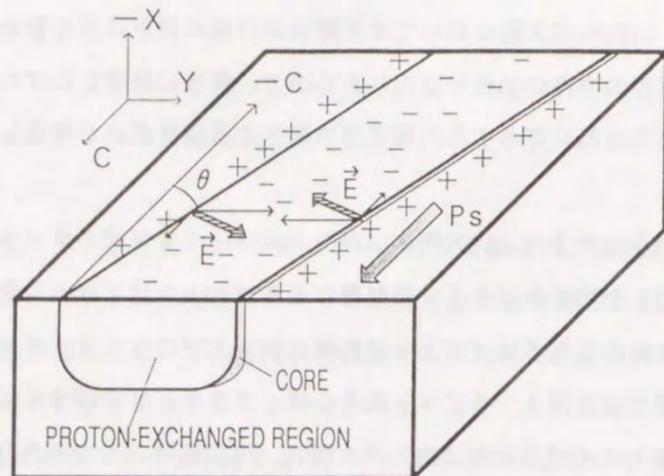


図4.4 X板LiTaO<sub>3</sub>における分極反転の形成モデル

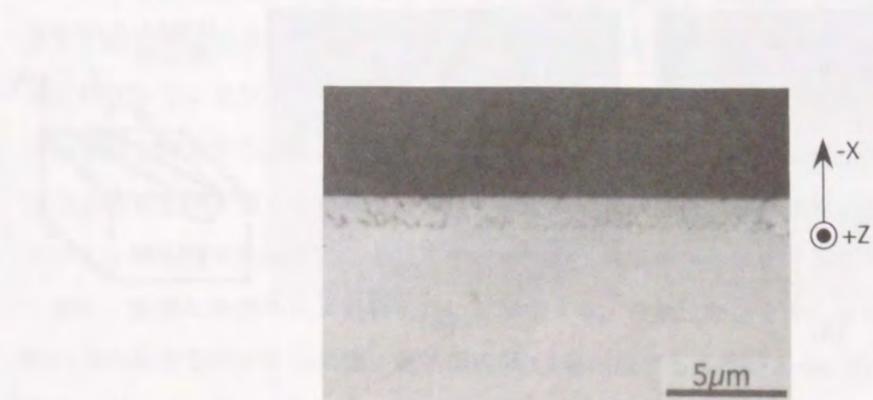


図4.5 X板LiTaO<sub>3</sub>に形成した層状分極反転の断面顕微鏡写真  
(プロトン交換:260℃,20分間、熱処理:580℃,30秒間)

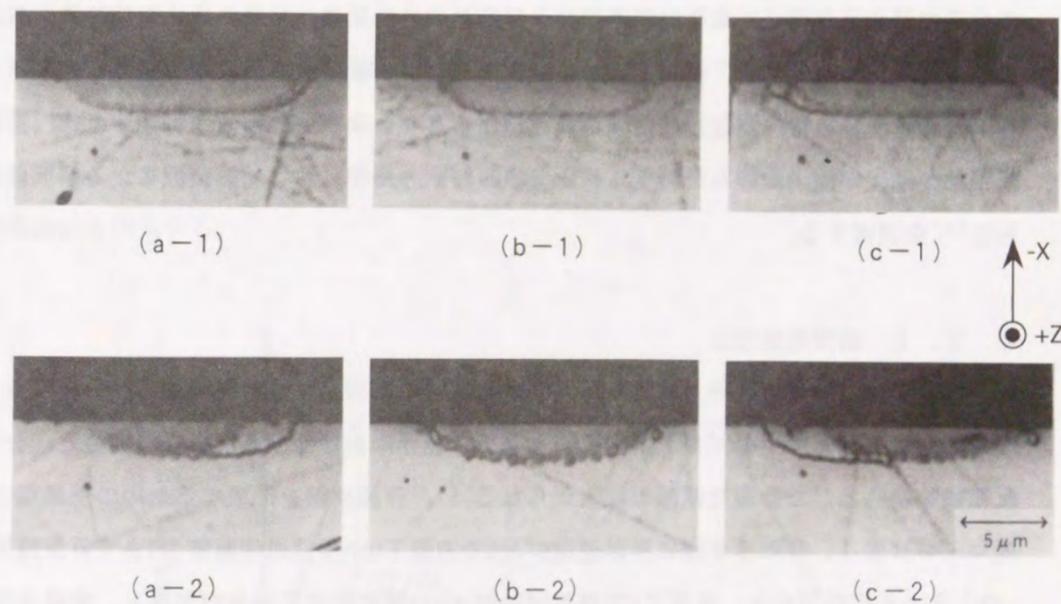


図4.6 X板LiTaO<sub>3</sub>における分極反転形成過程  
(a)  $\theta = 22^\circ$ , (b)  $\theta = 0^\circ$ , (c)  $\theta = -22^\circ$ 、熱処理時間:(1)10秒,(2)30秒  
(プロトン交換:260℃,20分間、熱処理温度:530℃)

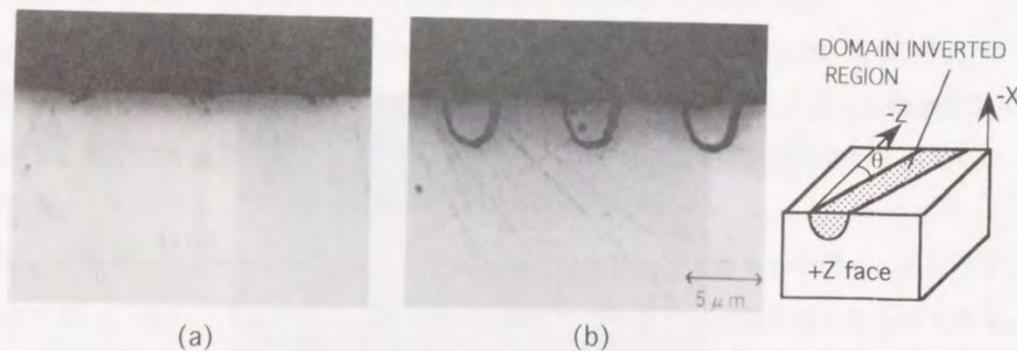


図4.7 X板LiTaO<sub>3</sub>に形成した周期状分極反転構造の断面顕微鏡写真  
(a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 22^\circ$

#### 4.3 瞬間熱処理法の提案

1次周期分極反転構造の形成には、分極反転部の形状制御が必要である。本節では、分極反転構造の短周期化、および厚み増加を目的とした瞬間熱処理法について述べる。内部電界モデルを考察すると、分極反転部の拡大はプロトン濃度分布および拡散に依存すると推測される。従って、高速、短時間の熱処理によりプロトンの熱拡散を抑制すれば、分極反転部の拡大が制御できると考えられる。そこで、赤外線ランプ加熱装置による瞬間熱処理法<sup>7a)</sup>を提案する。

##### 4.3.1 瞬間熱処理法

分極反転部の形状制御を目的とした瞬間熱処理法の原理について説明する。分極反転の形成過程は、熱処理中のプロトン交換部と基板の境界における分極反転核の発生と、分極反転核を中心とした分極反転部の拡大からなる<sup>71)</sup>。分極反転を形成するための熱処理の温度カーブは図4.8に示す様に昇温速度 $dT/dt$ で室温 $T_0$ から熱処理温度 $T_1$ まで昇温時間 $t_1$ で上昇する昇温部分と、温度 $T_1$ で熱処理時間 $t_2$ の間処理する熱処理部分と、室温中で温度 $T_1$ から $T_0$ まで冷却する降温部分からなる。分極反転構造の短周期化には、それぞれの部分において分極反転部の面内方向の拡大を最小限に抑圧する必要がある。

第一に、分極反転核の形成過程について考察する。分極反転部は分極反転核を中心に拡大するため、分極反転部の面内方向の広がりを抑えて短周期化を図るには、分極反転核の幅をできる限り小さくする必要がある。第3章で述べたように分極反転の発生は460℃以上の熱処理で可能になる、即ち分極反転核は460℃以上の温度で発生すると推測される。一方、

プロトンは熱処理中に拡散するため、分極反転核が発生する温度に達するまでに広がるプロトン拡散領域が分極反転核の形状に影響を与えられられる。従って、分極反転核の幅を抑圧するには熱処理の昇温速度 $dT/dt$ を上げて、分極反転核が発生するまでのプロトンの熱拡散を抑圧する必要がある。また分極反転部の形状を制御するには内部電界の強度および分布の制御が要求される。内部電界はプロトン濃度分布に依存するため、高速昇温でプロトン熱拡散を抑制することにより内部電界の強度分布を制御することが可能になる。

次に、分極反転部の拡大過程について考察する。分極反転核を中心とした分極反転部の面内方向拡大を抑圧するには、熱処理時間 $t_2$ を短縮する必要がある。熱処理時間を短い時間の範囲で調整することにより、分極反転部の形状を制御することが可能になる。また分極反転部の拡大は、プロトン熱拡散に依存するため、熱処理温度 $T_1$ に大きく依存する。従って熱処理の温度制御は精密に行う必要がある。

以上のように、分極反転の形成メカニズムを考察すると、分極反転構造の短周期化には、分極反転核の幅を最小限にし、また熱処理中の分極反転部の拡大を抑圧する必要があり、分極反転形状の制御には、熱処理中のプロトン濃度分布を制御することによる内部電界の強度、および分布の最適化が有効と考えられる。さらに熱処理温度の精密な制御も必要となる。そこで本研究では、高速昇温、短時間熱処理および精密な温度制御を実現する瞬間熱処理法を提案する。

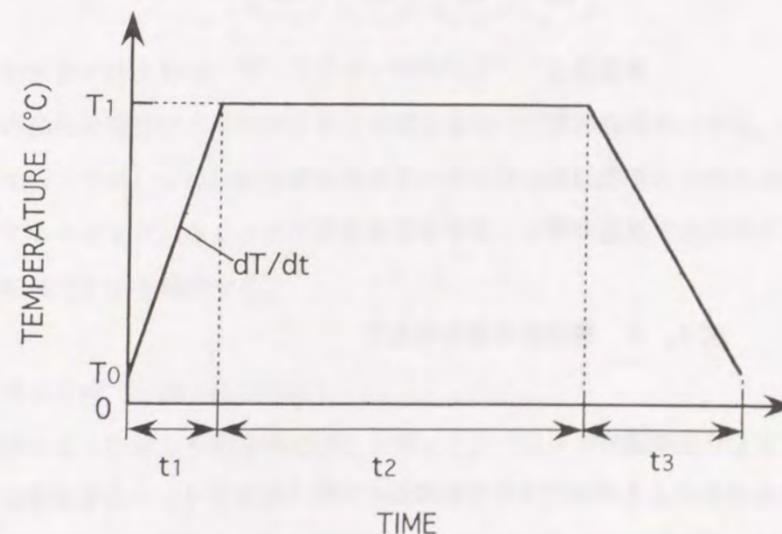
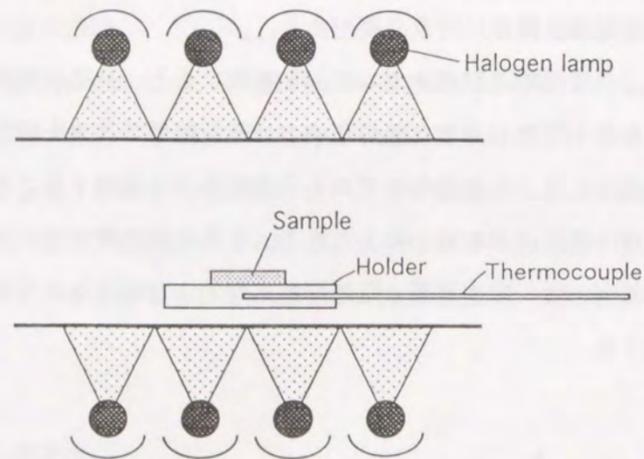


図4.8 熱処理の温度曲線

#### 4.3.2 熱処理装置

瞬間熱処理法の実現を目的として開発した熱処理装置の構成について説明する。従来のヒータによる加熱方式(図3.6)では、十分な昇温速度が得られない。そこで、赤外線ランプによる高速熱処理装置を導入し、高速、短時間の熱処理を可能にした。用いた赤外線加熱装置の概略を図4.9に示す。高速加熱を実現するため、ハロゲンランプを用いたランプ加熱を利用する。また昇温速度、加熱温度、加熱時間を精密にコントロールするため、サンプルホルダー中に固定した熱電対により温度をモニターし、ランプ電流の値を調整する。また、冷却速度を $1^{\circ}\text{C}/\text{秒}\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の間で変化させても、分極反転の形状が変化しなかったため、熱処理後は、室温で自然冷却した。



昇温速度:  $1^{\circ}\text{C}/\text{時間}\sim 80^{\circ}\text{C}/\text{秒}$   
 加熱時間:  $> 1$  秒  
 加熱温度:  $50^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$   
 温度制御:  $600^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$

図4.9 瞬間熱処理実験装置

#### 4.3.3 作製方法

瞬間熱処理法による周期状分極反転構造の作製方法を図4.10に示す。LiTaO<sub>3</sub>基板の-Z面上に、厚み30nmのTa膜をスパッタ蒸着装置を用いて堆積する。次に、フォトリソとCF<sub>4</sub>ガスを用いた反応性イオンエッチングによりTa膜をパターン化する。レジストを除去し

た後、ピロリン酸中でプロトン交換を行う。上記工程後に瞬間熱処理法により分極反転を形成する。分極反転部のストライプ方向はY軸方向であった。

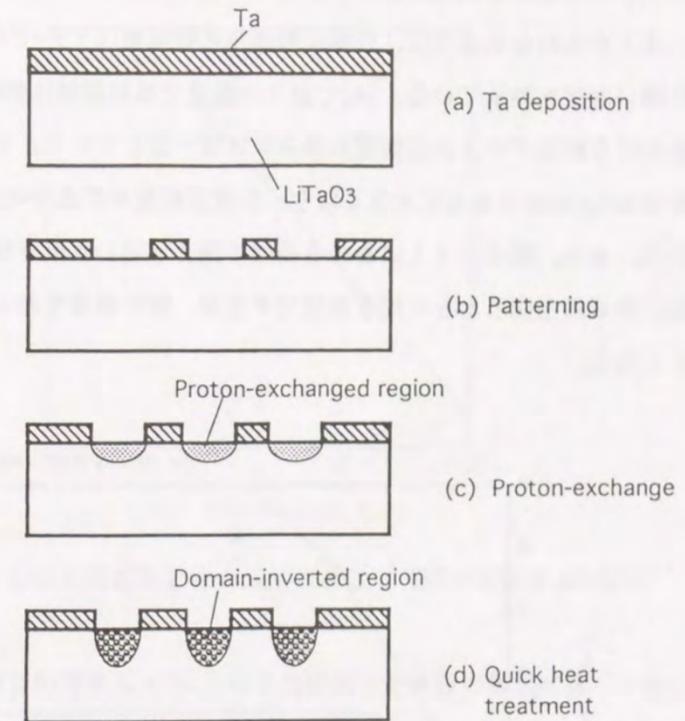


図4.10 瞬間熱処理法による分極反転形成工程

#### 4.4 分極反転部の拡大特性

本節では、瞬間熱処理法により形成される分極反転部の形状特性を測定する。分極反転部の形状制御を行うため、分極反転部の面内および厚み方向の拡大特性の熱処理条件依存性を明らかにするとともに、そのメカニズムを考察する。さらに、1次周期構造を実現するため分極反転形成方法を確立する。

##### 4.4.1 厚み方向(Z軸方向)の拡大

瞬間熱処理法により形成した層状分極反転の厚み方向の拡大特性について述べる。

##### 【熱処理時間依存性】

LiTaO<sub>3</sub>の-Z面に層状のプロトン交換部(260 $^{\circ}\text{C}$ 40分間)を形成し、熱処理温度、時間を変えて分極反転層の厚みを求めた結果を図4.11に示す。昇温速度 $80^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ であった。

分極反転層厚みの増大は、熱処理時間の平方根に比例するが、長時間熱処理すると一定の厚みに到達し、熱処理をさらに行っても分極反転厚みは変化しない。分極反転厚み増加の割合、および到達厚みは熱処理温度とともに増加する。

図4. 11からわかるように、分極反転厚みの初期値 ( $T=0$ のときの値) が540~560℃の間に閾値温度を持っている。540℃以下の温度では初期値は約0.5μmとなり、この値は熱処理を行う前のプロトン交換層の厚みにほぼ一致している。ところが560℃以上になると初期値は0.5μmよりさらに大きくなり、分極反転層が昇温中に既に広がっていることを示している。また、図4. 11における曲線の傾きも閾値温度を境に変化する。閾値温度以下では、熱処理温度とともに傾きが増加するが、閾値温度を越えると温度に対する依存性が小さくなる。

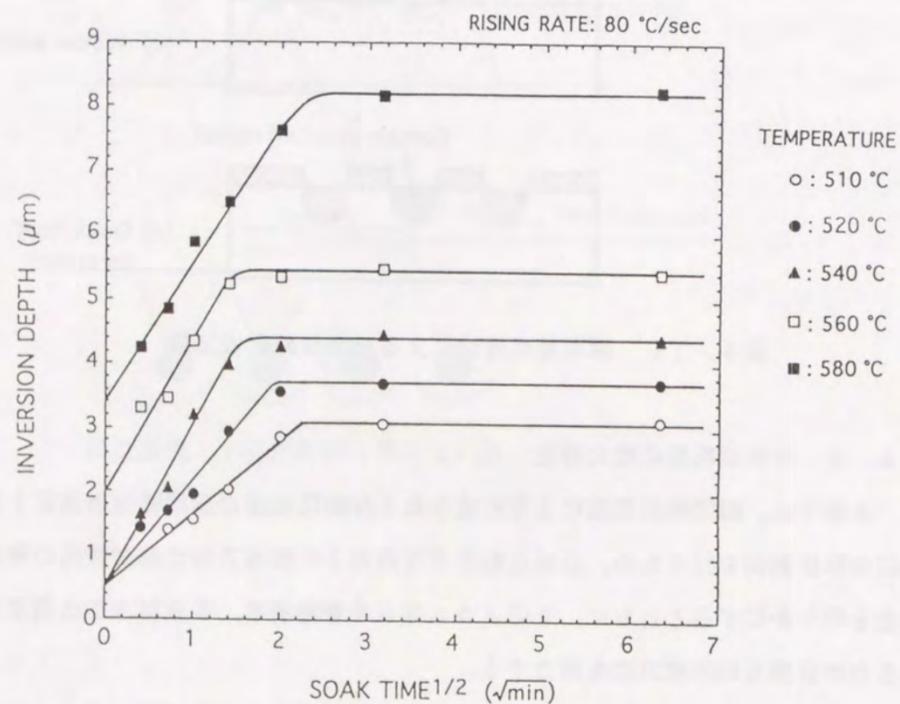


図4. 11 分極反転厚みの熱処理時間依存性

【活性化エネルギー】

分極反転層の厚みと熱処理時間の関係より、飽和値に達するまでの分極反転層厚み  $d_{DOM}$  は熱処理時間  $t$  の平方根に比例することが明らかになった。そこで、分極反転層の拡

大を拡散現象と仮定し、その拡散定数および活性化エネルギーを求めた。

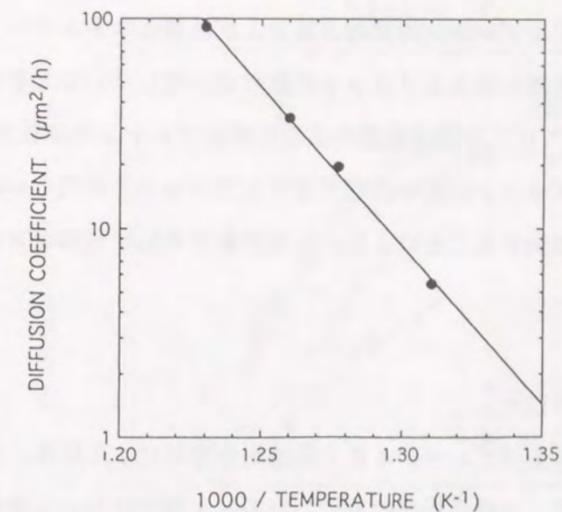


図4. 12 分極反転拡散定数の温度依存性 (熱処理温度 ≤ 540℃)

図4. 11に示した分極反転層厚み  $d_{DOM}$  と熱処理時間  $t$  を拡散方程式にあてはめると、熱処理温度が540℃以下の場合、以下の(4-2)式で表される。

$$d_{DOM} = 2 [t \cdot D(T)]^{1/2} + d_0 \quad (4-2)$$

但し、 $t$  は熱処理時間、 $T$  は熱処理温度、 $D(T)$  は拡散定数、 $d_0$  は分極反転厚みの初期値であり、 $T \leq 540^\circ\text{C}$  の場合、プロトン交換厚みとはほぼ一致する。拡散定数の温度依存性を図4. 12に示す。各点を通る直線より、分極反転層の厚み  $d_{DOM}$  を求める次式(4-3)が得られる。

$$d_{DOM} = 4.27 \times 10^{10} t^{1/2} \exp(-1.75 \times 10^4 / T) + 0.5 \text{ } \mu\text{m} \quad (4-3)$$

また、アレニウスの式  $D(T) = D_0 \exp(-Q/RT)$  により活性化エネルギーと拡散定数  $D_0$  が以下のように求められる。ここで  $R$  は理想気体定数である。

$$Q = 290 \text{ kJ/mol}$$

$$D_0 = 4.6 \times 10^{20} \text{ } \mu\text{m}^2/\text{h} \quad (4-4)$$

上記の値は前節で求めたプロトンの拡散係数および活性化エネルギー [式(3-3)] とは異なる値であり、分極反転部の拡大とプロトンの拡散が一致しないことを示す。また熱処理温度が540℃以下においては、分極反転部の拡散定数はプロトンの拡散定数に比べ小さな値をとり、分極反転部がプロトン拡散の内部で拡大していることが明らかになった。これは内部電界の強度分布を制御することにより、分極反転部の形状制御が可能になることを示唆している。

#### 4. 4. 2 面内方向の拡大

短周期構造の実現、およびデューティ比の最適化を可能にするには、分極反転部幅の制御が必要である。そこで、分極反転部の面内方向の拡大特性について考察する。XまたはY板LiTaO<sub>3</sub>における層状の分極反転が形成されない、プロトン交換面積により分極反転部の面内方向の拡大特性が変化する等の理由により、分極反転部の面内方向の拡大特性を評価することは難しい。そこで、周期状分極反転構造の形状特性より、分極反転部の面内方向拡大特性を調べた。選択プロトン交換のマスク幅を1μm~10μmまで変化させて、分極反転部の形状特性の変化を断面より顕微鏡で観測した。

##### 【昇温速度依存性】

熱処理の昇温速度と分極反転形状の関係を調べた。昇温速度を0.5℃/秒から80℃/秒まで変化させて、それぞれの昇温速度における、分極反転部の幅と厚みの関係を調べ、図4.13に示す。但し、プロトン交換は260℃、20分間、熱処理温度は550℃、熱処理時間は10秒であり、隣接する分極反転部の間隔は10μm以上とした。昇温速度が上昇するに従い、 $W_{\text{DOM}} < 4 \mu\text{m}$ における反転部の厚みが増加する。一方、 $W_{\text{DOM}} > 6 \mu\text{m}$ においては、低速昇温の方が深い形状が形成できる。従って、1次周期(幅2μm程度)の作製には、高速昇温が有効であることが明らかになった。そこで、分極反転部の周期を4μmとし、分極反転部の幅と厚みの関係を各昇温速度に対して測定した。結果を図4.14に示す。周期状分極反転構造は1℃/秒以下では形成されなかったが、分極反転部の厚みは昇温速度とともに増加し、50℃/秒程度で飽和する。また図4.13と4.14の反転部の幅と厚みの関係が僅かに異なり、隣接する分極反転部の距離が近づくにつれ、互いに影響することがわかった。

これは、分極反転部の間隔により内部電界の分布が異なるためと考察される。

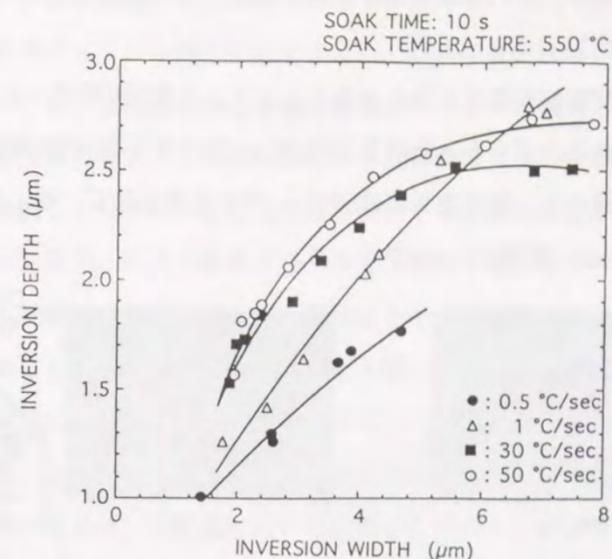


図4.13 分極反転形状の昇温速度依存性(周期)分極反転部幅  
(プロトン交換:260℃,20分間、熱処理:550℃,10秒間)

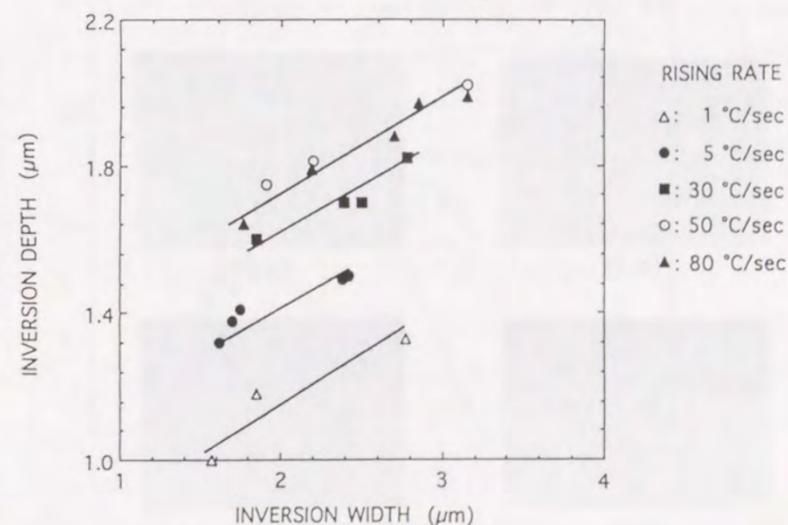


図4.14 分極反転形状の昇温速度依存性(周期=4μm)  
(プロトン交換:260℃,20分間、熱処理:550℃,10秒間)

以上の結果、高速昇温により、分極反転部の形状制御が可能になり、分極反転部の短周期化および厚み増加が同時に達成されることが明らかになった。1次周期構造の作製には1℃/秒以上の熱処理が、深い構造を得るためには50℃/秒以上の熱処理が必要であった。

【熱処理時間依存性】

熱処理中に分極反転部の拡大が発生することより、分極反転形状は熱処理時間に顕著に依存すると考えられる。プロトン交換を260℃で(a)20分間と(b)40分間行ったサンプルの熱処理時間依存性を調べた。熱処理温度は540℃、昇温速度は80℃/秒、選択プロトン交換のストライプ幅は1μm、間隔は4μmであった。

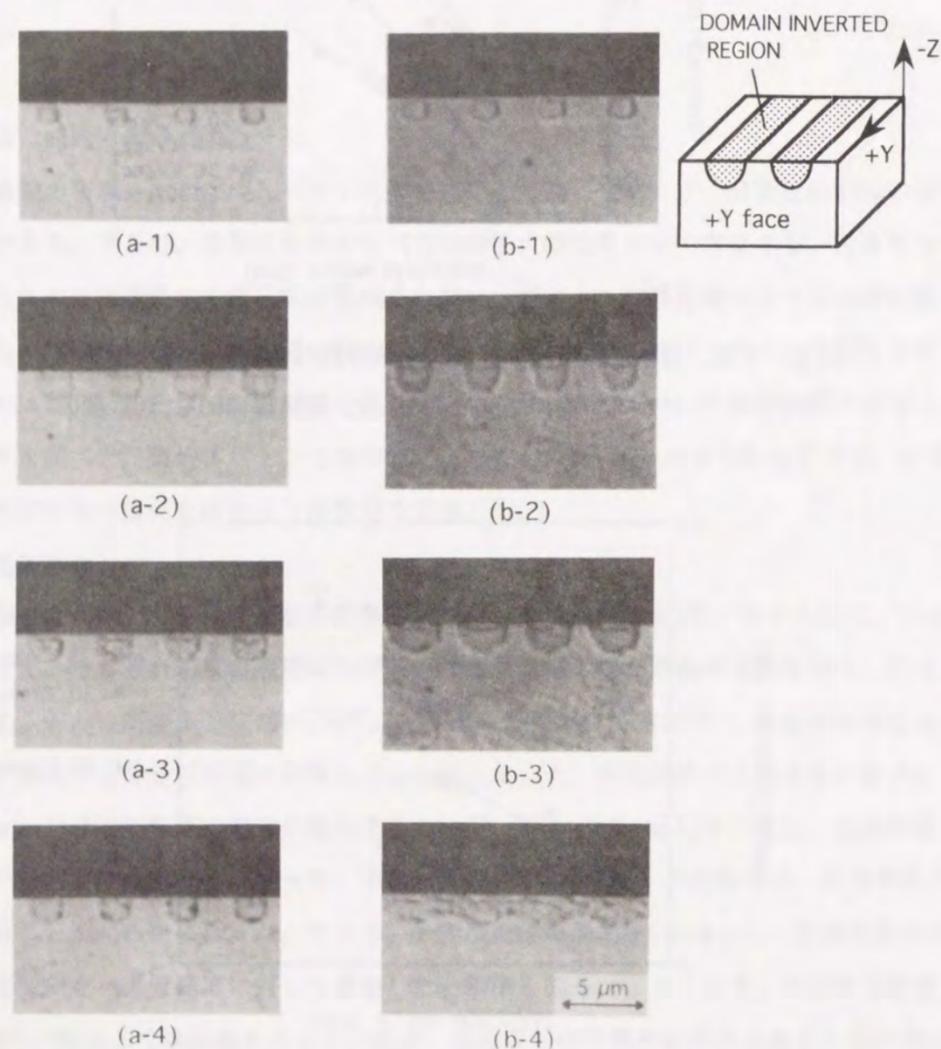


図4.25 分極反転形状の熱処理時間依存性 (断面顕微鏡写真)  
(プロトン交換:260℃, (a)20, (b)40分間、熱処理:540℃, (1)5, (2)10, (3)30, (4),60秒間)

図4.15に各熱処理時間における分極反転部の断面顕微鏡写真を示す。図4.15において、熱処理時間は、それぞれ(1)5秒、(2)10秒、(3)30秒、(4)60秒である。プロトン交換時間が20分間の場合、分極反転部の拡大は約10秒間で停止する(a-2)。30秒熱処理すると、分極反転部内のマイクロドメインが僅かに増加するが、形状の変化はない(a-3)。しかし、60秒の熱処理においては、分極反転形状が僅かに縮んでいるのが観測された(a-4)。またプロトン交換時間が40分間の場合、分極反転部の厚み方向の拡大は10秒程度で停止するが、面内方向の拡大は継続し、60秒間の熱処理では、隣接する分極反転部が接触するため、周期構造が維持できなくなる。以上の結果より、分極反転部の拡大はプロトン濃度に依存し、熱拡散によるプロトン濃度の低下により拡大が停止すると考察される。そのため、プロトン交換時間を長くすると、熱処理時間の制御がより難しくなる傾向があり、260℃20分間程度のプロトン交換時間により、安定な熱処理プロセスが行えることが明らかになった。またプロトン交換時間にかかわらず、60秒以上の熱処理は分極反転部の形状を劣化させる。プロトン交換量が多い場合は、反転部が互いに接触し、プロトン交換量が少ない場合は分極反転部が縮小する。

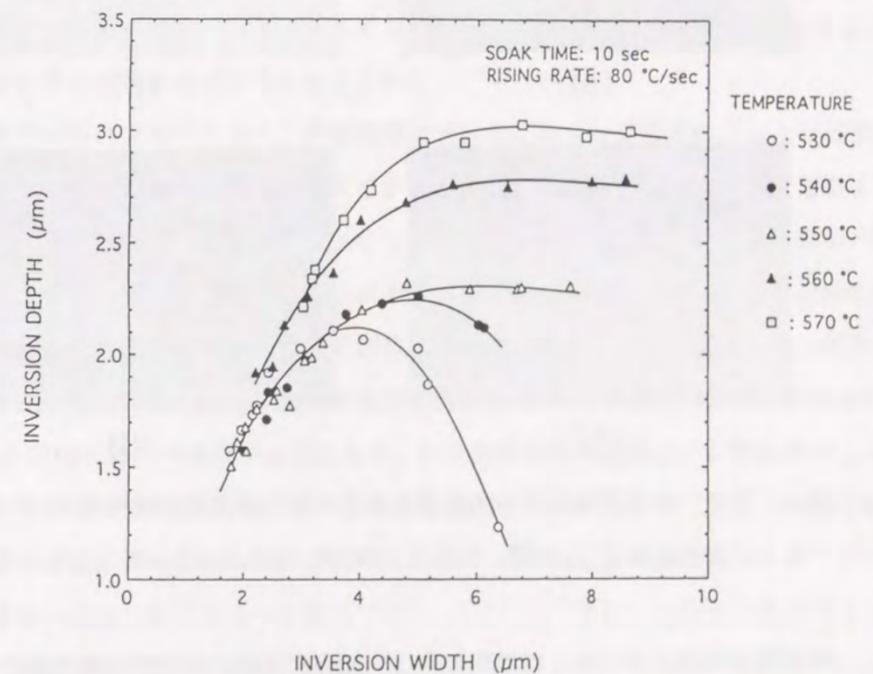


図4.16 分極反転形状の熱処理温度依存性  
(プロトン交換:260℃, 20分間、熱処理時間:10秒)

### 【温度依存性】

分極反転形状の熱処理温度依存性を求めた。図4.16に各熱処理温度における分極反転部の幅と厚みの関係を示す。但し、プロトン交換は260℃、20分間、昇温速度は80℃/秒、熱処理時間は10秒とした。熱処理温度が600℃以上では、周期状分極反転が観測されなかった。一方、520℃以下では、分極反転部の厚みは1μm以下になった。W<sub>DOM</sub>>4μmでは反転部の厚みは、熱処理温度とともに増加するが、熱処理温度が530-550℃において、W<sub>DOM</sub><3μmにおける分極反転部の幅と厚みの関係は温度に依存せず一定であった。また、熱処理温度が540℃以下のとき、W<sub>DOM</sub>>4μmにおいて、分極反転部の幅の増加とともに厚みが減少した。従って、1次周期分極反転構造を形成するには530-550℃の温度が最適と判断された。

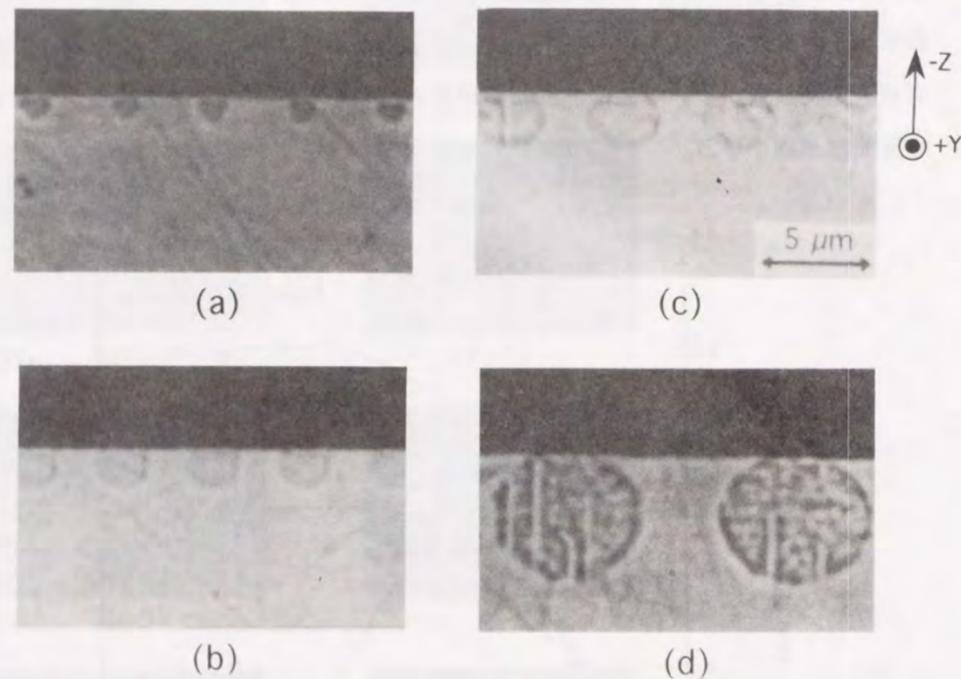


図4.17 分極反転形状の熱処理温度依存性（断面顕微鏡写真）  
（プロトン交換：260℃、20分間、熱処理：10秒間、(a)520、(b)540、(c)560、(d)580℃）

次に、熱処理温度による分極反転形状の変化を観測するため断面より観測を行った。図4.17に断面顕微鏡写真を示す。熱処理温度は(a)520℃、(b)540℃、(c)560℃、(d)590℃である。540℃以下では分極反転部は主に厚み方向に拡大しているが、560℃を越えると面内

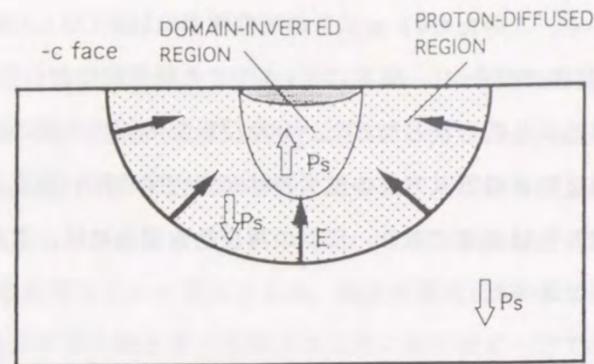
方向にも拡大していく、このため4μm以下の周期構造は560℃以上の熱処理では形成されなかった。さらにLiTaO<sub>3</sub>のキュリー温度に近い590℃の熱処理においては分極反転部は幅、厚み方向に等方的に拡大し円形状となった。分極反転部の面内方向の拡大が560℃近傍で始まるが、この温度は反転部の厚み方向の拡大特性が変化する閾値温度と一致する。また分極反転形状の温度依存性は顕著であり、形状の再現性を得るには、温度制御を±3℃以下に制御することが必要であった。

### 4.4.3 分極反転形状の制御

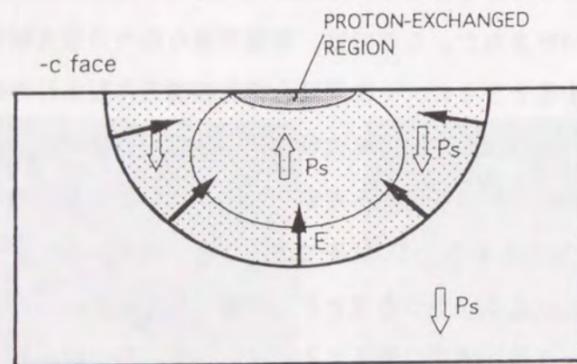
瞬間熱処理法によりLiTaO<sub>3</sub>分極反転の形状制御が可能となり、1次周期分極反転構造が形成されることが見いだされた。ここでは、実験で得られた分極反転特性について内部電界モデルを基に考察するとともに、1次周期分極反転構造作製条件の確立を図る。

分極反転部の厚みおよび面内方向の拡大特性は、熱処理温度540~560℃で特性が変化する。この閾値温度は拡大特性の変化から考察して、プロトン交換LiTaO<sub>3</sub>のキュリー温度(T<sub>c</sub>)に相当すると推測される。T<sub>c</sub>以下では、分極の反転エネルギーの値が高いため、分極反転部の拡大速度は遅く、かつ温度とともに増大していく。一方、T<sub>c</sub>以上の温度では、分極の反転エネルギーの値は極端に低下する。そのため、熱処理温度がT<sub>c</sub>を越えるとともに、分極反転部は急速に拡大すると考えられる。

分極反転部の面内方向の拡大も、内部電界モデルとプロトン交換部のキュリー温度が540~560℃に存在するとの仮定より説明できる。分極反転部の厚み方向の拡散定数より、分極反転部はプロトン拡散の内部で発生していることが明らかになった。そのため分極反転部の拡大も内部電界の影響を受けると考えられる。図4.18にプロトン交換部の周辺に発生する内部電界の分布を示す。内部電界は図4.18に示すようにプロトン拡散部分の周辺より内部に向かって発生する。熱処理温度がT<sub>c</sub>以下の場合、分極の反転には自発分極(P<sub>s</sub>)に対向する内部電界が必要になる。内部電界の分布は図に示した分布をとるため、プロトン拡散部の底でP<sub>s</sub>に対向するベクトルは最大になる。従って、分極反転部は電界ベクトルが最大となる厚み方向に拡大していく。また、520℃以下の熱処理で、深い周期構造が形成できない理由も以下のように説明できる。520℃以下では、分極反転部とプロトンの拡散速度の差が大きくなり、分極反転部が拡大する前に、プロトン濃度の低下により分極反転部の拡大が停止し、深い分極反転の形成を困難にすると考えられる。次に、560℃以上で顕著になる分極反転部の面内方向の拡大について考察する。熱処理温度がT<sub>c</sub>近傍、



(a)  $T < T_c$



(b)  $T \approx \text{or} > T_c$

図4. 18 内部電界による分極反転部拡大モデル

または、それ以上になると分極の反転エネルギーは極端に低下するため、プロトン拡散の周辺部に発生した全方向の内部電界により容易に分極の反転が起こり、分極反転部は等方的に拡大する。このため分極反転部は円形状となる。以上の考察より分極反転部の面内方向の拡大を抑え、短周期構造を得るには、530~550℃の熱処理温度が最適と考えられる。

次に、昇温速度に対する分極反転形状の依存性について考察する。昇温速度の上昇は、分極反転構造の短周期化に有効であり、分極反転部の面内方向の拡大を抑圧すると同時に、厚みを増大させる効果があることが実験によって明らかになった。これは、高速熱処理によりプロトンの拡散を抑圧することにより、分極反転部の拡大時においてもプロトン濃度をある程度高い値に維持することができる。このため、プロトン拡散部に、強い内部電界が発生することになり、深い分極反転構造の形成が可能になると考察される。以上の考察および実験結果より、1次周期分極反転構造の作製条件を決定し、表4. 1に示す。

表4. 1 1次周期分極反転構造の作製条件

作製条件		分極反転構造	
昇温速度	80℃/秒 (>50℃/秒)	周期	4 μm
熱処理時間	30秒 (10~60秒)	厚み	1.8 μm
温度	540±3℃ (530~550℃)	デューティ比	~0.5

( ) 内は作製条件の許容範囲

#### 4. 5 1次周期分極反転構造

表4. 1の条件をもとに、瞬間熱処理法による分極反転の形成を行った。作製した分極反転構造の周期依存性を図4. 19に示す。3次周期(10 μm程度)の領域においては、従来の選択プロトン交換法との差はほとんどないが、1次周期(3~4 μm程度)においては、分極反転部の厚みが、従来の方法の2倍以上に増加していることがわかる。分極反転部の厚みは1次周期の3~4 μmにおいて1.7 μm以上の値を示し、深い反転構造が形成された。これは第2章で行ったデバイス構造の設計値をほぼ満足する値( $d_{\text{DOM}} \geq 1.8 \mu\text{m}$ )であり、光導波路の閉じ込めを強化することにより、分極反転構造と導波光間の十分な重なりが可能となる。図4. 20に1次周期構造の断面顕微鏡写真を示す。選択プロトン交換法により形成した半円状の分極反転部とは異なり、矩形に近い分極反転部から成るデューティ比が約0.5の均一な周期構造が形成された。周期構造および分極反転形状は、作製した10mmの長さに渡って均一なものが得られ、高効率SHGデバイスの作製が期待される。

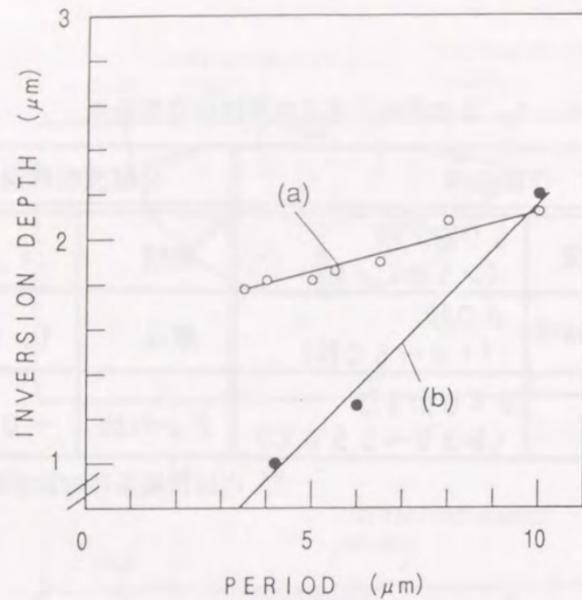
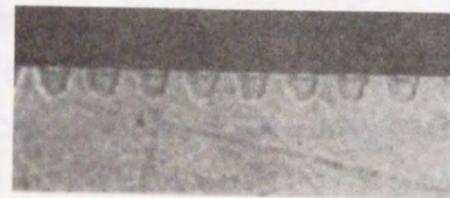
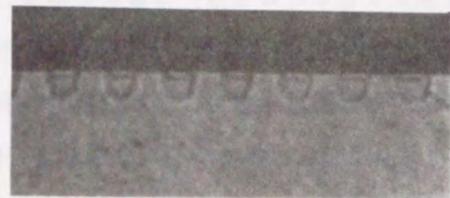


図4.19 分極反転周期と分極反転厚みの関係  
(a)瞬間熱処理法、(b)従来の熱処理法



(a)



(b)



(c)

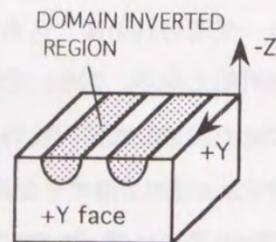


図4.20 1次周期分極反転構造の断面顕微鏡写真(周期:(a)3, (b)3.5, (c)4 μm)

#### 4.6 結言

LiTaO<sub>3</sub>への1次周期分極反転構造の形成を目的として、分極反転の形成メカニズムについて検討し、内部電界による分極反転形成モデルを提案するとともに、実験的考察を行った。さらに、このモデルに基づき、分極反転部の形状制御を可能にする新たな瞬間熱処理法を提案し、1次周期分極反転構造の形成に初めて成功した。以下に得られた結論を示す。

(1) プロトン交換法による分極反転の形成メカニズムとして、H<sup>+</sup>とLi<sup>+</sup>の熱拡散により誘起される空間電荷による内部電界モデルを提案するとともに、X板LiTaO<sub>3</sub>における分極反転の形成特性を基に内部電界モデルについて実験的考察を行い、その有効性を明らかにした。

(2) 内部電界モデルより、プロトンの熱拡散を抑圧し、熱処理中のプロトン濃度分布を制御することにより、分極反転部の形状制御が可能になると考察される。そこで、高速昇温、短時間熱処理、精密温度制御を特長とする瞬間熱処理法を提案した。

(3) 赤外線ランプ加熱により瞬間熱処理法を実現し、分極反転形状の制御性を評価した。分極反転形状は高速昇温により制御可能になり、50℃/秒以上の昇温速度で530~550℃間で熱処理することにより、厚みの増大が図れる。また、周期4 μm以下の1次周期構造を得るためには、540±3℃の温度制御、および30秒以下の熱処理が必要になったことが明らかになった。その結果、LiTaO<sub>3</sub>において、はじめて青色光発生用の1次周期分極反転構造の形成が可能になった。形成された分極反転構造は長さ10mm以上に渡り均一な周期構造を有し、厚みは1.8 μmに達するため光導波路との大きなオーバーラップが期待される。

以上、新しく提案した瞬間熱処理法により、分極反転の形状制御が可能になった。面内方向の拡大を抑制することにより、1次周期構造の作製が可能になり、厚み方向の拡大を促進して深い形状が実現した。さらに、大面積に渡る周期構造の均一性も得られ、この方法が光導波路型QPM-SHGデバイス用の分極反転形成方法として有望であることを示した。分極反転構造内への低損失で閉じ込めの良い光導波路の作製が可能になれば、高効率SHGデバイスの実現が期待される。

5.1 緒言

光情報処理分野では、光ディスクの高密度化、レーザープリンターの高精度化に対して、半導体レーザを基本波とするSHGデバイスを用いた小型青色光源が要望されている。特性としては、mW以上の青色光出力特性が要求される。しかし、半導体レーザの限られた出力を考慮すると、高効率のSHGデバイスが必要となる。図5.1に半導体レーザ出力と、そのとき得られるSHG出力の関係を示す。現状の市販のシングルモード発振の半導体レーザの出力(150mW程度)および半導体レーザ出力の利用効率(50%程度)を考慮すると、SHGデバイスの変換効率は最低でも100%/W以上の特性が要求されることが分かる。

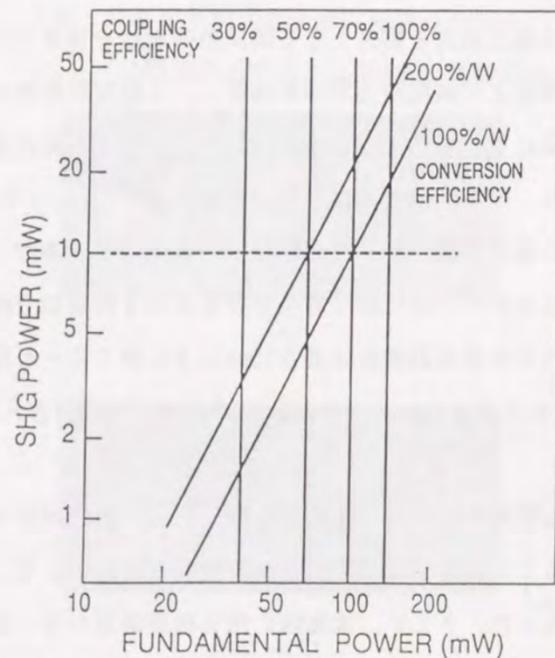


図5.1 利用効率、変換効率とSHG出力の関係

第4章で述べたように、高効率QPM-SHGデバイスに必要な1次周期分極反転構造の形成が瞬間熱処理法により可能になった。分極反転構造内に光導波路の作製が可能になれば、LiTaO<sub>3</sub>を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスが実現し、高効率変換が可能であり、高出力かつ集光特性に優れた青色光コヒーレント光源方式として期待できる。

本章では、分極反転構造内への光導波路の形成、および1次周期分極反転構造を用いたLiTaO<sub>3</sub>光導波路によるQPM-SHGデバイスの作製および特性評価について述べる。QPM-SHGデバイスの作製尤度について検討を行い、デバイス構造、伝搬定数および分極反転周期構造に要求される均一性を求める。さらに、高効率化に必要な分極反転構造との十分なオーバーラップを得るための閉じ込めの強い光導波路の作製について検討するとともに、1次周期分極反転構造内への低損失な光導波路の作製について考察を加える。以上の考察に基づき作製された1次周期QPM-SHGデバイスの特性評価を行い、目的とする高効率、高出力特性を有することを明らかにする。またデバイスの温度特性、波長特性について評価を行い、デバイスの温度および波長に対する許容幅を示す。

5.2 デバイス構造

1次周期分極反転構造を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスの構造について述べる。第2章で行ったデバイスの基本設計と、第4章で得られた1次周期分極反転構造を基に、デバイス作製尤度を含めた設計を行い、デバイスを作製するためのパラメータを導出する。

高効率のデバイスを実現するには、1次周期分極反転構造の実現および光導波路と分極反転構造との十分なオーバーラップが必要であることを第2章で述べた。もう一つの条件として、デバイス構造の均一性が要求される<sup>50,72)</sup>、言い替えると、光波の伝搬方向に対して、実効屈折率の揺らぎがほとんどない光導波路の形成、および分極反転周期構造の均一性が必要である。以下、光導波路の屈折率揺らぎに対するSHG出力との関係を解析的に調べた。不均一な光導波路の場合、実効屈折率差 $N_d = N_{2\omega} - N_\omega$ に対する屈折率揺らぎ $\Delta N_d$ が部分的に存在する。図5.2に式(2-3), (2-5)より求めた $\Delta N_d$ の変化とSHG出力の関係を示す。ここでは分極反転周期は均一で、 $N_d$ が全体的に $\Delta N_d$ 変化すると仮定し計算を行った。用いたパラメータは、基本波波長870nm、実効屈折率差0.116、周期4 $\mu$ m、素子長10mmである。 $\Delta N_d$ が0のとき、つまり屈折率に揺らぎがない場合、SHGは最大出力が得られる。これに対し、屈折率揺らぎが $2 \times 10^{-5}$ 存在しただけで、SHG出力は半分になってしまう。これを $K = \pi / \Lambda$ の関係より分極反転構造の周期 $\Lambda$ が $\Delta \Lambda$ 変動するとして計算すると0.05nmに相当する。光導波路の実効屈折率のゆらぎは光導波路の幅または厚みが増えることにより生じる。光導波路厚み1.9 $\mu$ m、幅4 $\mu$ mに対して、それぞれの許容度(半値全幅とする)を求めた。図5.3にQPM-SHGデバイスの構造パラメータに対する尤度を示す。光導波路および分極反転の作製には高い作製精度を必要とすることがわかる。

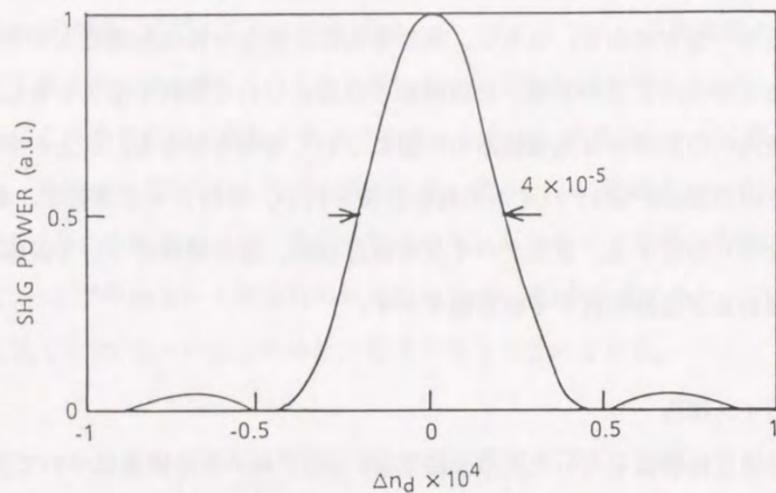


図5.2 屈折率揺らぎに対するSHG出力変動(計算値)  
( $\lambda_w = 0.87 \mu\text{m}$ ,  $\Delta n = 0.016$ ,  $\Lambda = 4 \mu\text{m}$ ,  $L = 10\text{mm}$ )

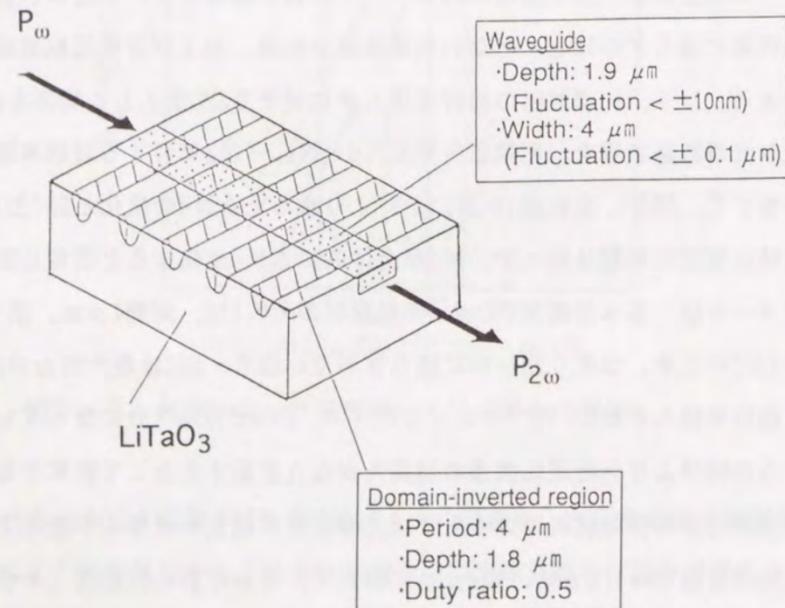


図5.3 光導波路型QPM-SHGデバイスの構成図

### 5.3 光導波路の作製と評価

第4章で得られた周期状分極反転構造内への光導波路の作製について検討する。光導波路型QPM-SHGデバイスに要求される光導波路には、閉じ込め効果が強い、伝搬損失が少ない、伝搬方向において伝搬定数の揺らぎがない、などの特性に加え、光導波路の作製プロセスは分極反転部への影響を与えない温度範囲内で行わなければならない。現在のところLiTaO<sub>3</sub>において、これらの条件を満足するのはプロトン交換光導波路以外にはない。そこで低損失で、均一性の高いプロトン交換光導波路の作製が可能な、ピロ磷酸を用いたプロトン交換<sup>54)</sup>による光導波路の形成を試みた。

#### 5.3.1 分極反転部のアニール特性

分極反転部は、周期状に形成されたプロトン交換部を熱処理することにより作製される。プロトン交換はLiTaO<sub>3</sub>基板に0.014程度の屈折率変化をもたらす<sup>73)</sup>。熱処理によるプロトンの熱拡散により屈折率変化は減少するが、わずかな屈折率変化が残留する。プロトン交換により分極反転構造内に光導波路を形成する際、分極反転部におけるプロトンの残留は光導波路と基板間の屈折率差を減少させ、光導波路の閉じ込め効果を劣化させる。また周期状に屈折率変化が存在すると光導波路の放射損失を増大させることになり、伝搬ロス増大の原因となる。従って光導波路形成前に、残留するプロトンをアニール処理により拡散させる必要がある。そこで分極反転部のアニール特性について考察を行った。分極反転を形成した後、酸素雰囲気中で1時間アニール処理を行った結果を図5.4に示す。熱処理温度が450℃以下では分極反転形状に変化はないが、500℃になると分極反転部内のマイクロドメインが増加し、550℃では反転形状に変化をもたらすことが分かる。分極反転形状に影響を与えないアニール処理を行うには、450℃以下の熱処理が必要ながことが判明した。

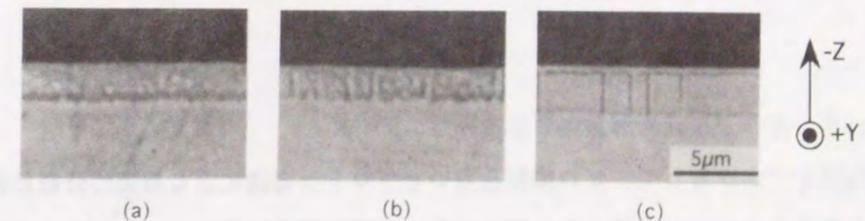


図5.4 分極反転層のアニール特性  
(アニール処理:温度(a)545, (b)550, (c)560℃、1時間)

次に、アニール温度を450℃に固定し、アニール時間に対する分極反転形状の変化を調べた。6時間以上アニールを行っても分極反転形状に変化がなく、分極反転の安定性が確認できた。

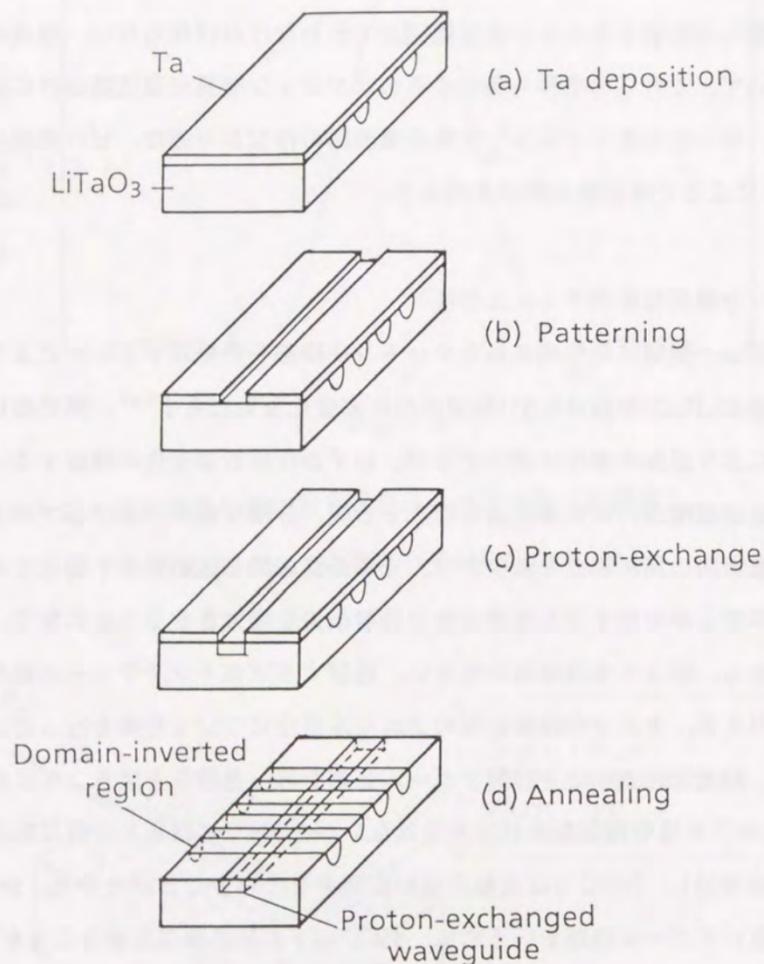


図5.5 光導波路形成工程

### 5.3.2 三次元光導波路の形成

Ta膜をマスクとして、ピロ燐酸を用いたプロトン交換により周期状分極反転構造内に三次元光導波路の形成を試みた。図5.5に三次元光導波路形成工程を示す。(a)1次周期分極反転構造を形成した後、酸素雰囲気中で420℃6時間アニール処理したLiTaO<sub>3</sub>基板の-Z面上に、厚み30nmのTa膜をスパッタ蒸着装置を用いて堆積する。(b)フォト工程によりレジ

ストパターンを形成する。その後、CF<sub>4</sub>ガス中で、3分間反応性イオンエッチング(RFパワー70W、真空度3×10<sup>-2</sup>Torr)を行い、レジストをマスクとしてTa膜をパターン化する。形成されたパターンは、スリット幅を±0.1μm以下の精度で制御できる。(c)レジストを除去した後、ピロ燐酸中でプロトン交換を行う。(d)沸酸(HF)と硝酸(HNO<sub>3</sub>)の混合液中でエッチングしてTa膜を除去し、アニールを行う。その後、保護膜として、SiO<sub>2</sub>を400nm、スパッタ蒸着装置を用いて蒸着する。さらに、光結合を行うため端面研磨を行い、光導波路の進行方向と垂直に鏡面を形成する。以上の工程により三次元の光導波路が形成された。導波光の伝搬方向はX軸方向であり、マスク幅は2~10μmであった。

### 5.3.3 光導波路のアニール特性

プロトン交換により、LiTaO<sub>3</sub>基板にステップ状の屈折率分布を有する埋め込み型の光導波路が、形成できる。しかしながら、プロトン交換部分の非線形性が劣化する<sup>73)</sup>ため、SHGデバイス用の光導波路としては使用できない。そこで、プロトン交換光導波路をアニール処理して、非線形性の高い光導波路の形成<sup>74)</sup>を試みた。

アニールしたプロトン交換層のHおよびLi濃度分布の測定をおこなった。光学研磨した-Z板LiTaO<sub>3</sub>に厚み0.2μmのプロトン交換層を形成した後、380℃で5分間アニール処理した基板の深さ方向のHおよびLi濃度をSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)により測定した。

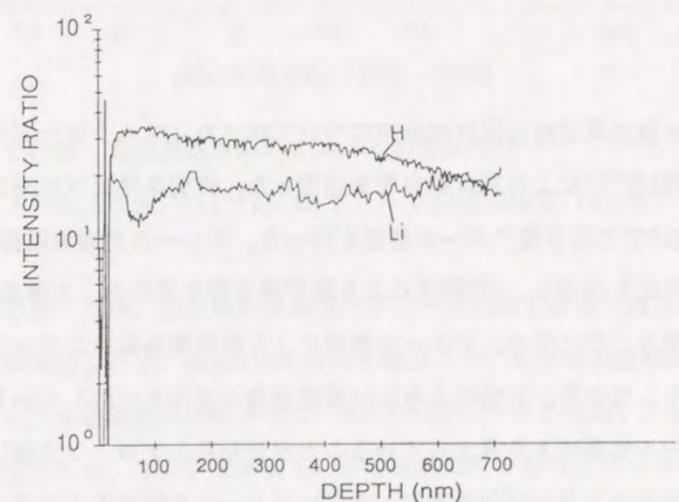


図5.6 アニール処理したプロトン交換層のH, Li濃度プロファイル

SIMSは加速エネルギー12keV、1次イオンとして酸素を用いた。図5.6に、SIMSで測定したH, Liの濃度分布を示す。SIMSによる測定は、表面近傍(深さ<20nm)での測定誤差が大きくなる、このため図5.6における表面近傍の値は大きく変動しているが、この部分の値は無視して差し支えない。アニール前にはステップ状の濃度分布を有していたH, Li濃度分布(図3.2に示す)が、アニールにより厚み0.6 $\mu\text{m}$ まで拡大し、かつグレーディッドな濃度分布に変化している<sup>75)</sup>。

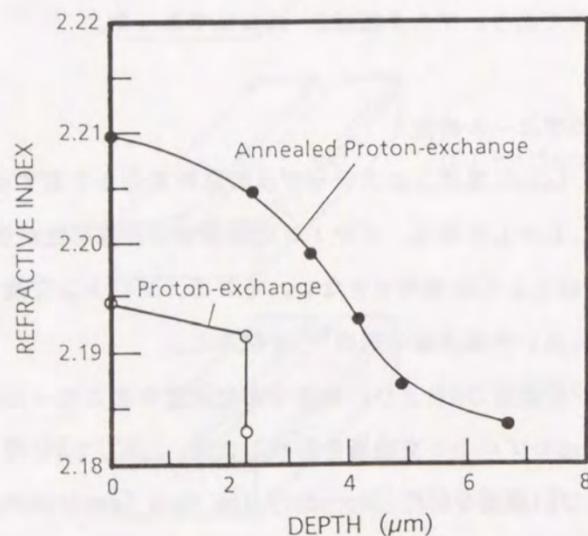


図5.7 光導波路屈折率分布のアニール処理による変化

次にプロトン交換光導波路の屈折率分布について調べた。マルチモードのプロトン交換部を形成し、逆WKB法<sup>76)</sup>により屈折率分布を測定した。作製条件はプロトン交換を260°Cで4時間行った後、400°Cで30分間アニール処理を行った。アニール処理の前後でプリズム結合法による屈折率変化を測定し、逆WKB法により屈折率分布を求めた。光導波路厚みと屈折率変化量の関係を図5.7に示す。アニール処理により屈折率分布はステップ状からグレーディッド状に変化しており、SIMSによるH, Li濃度分布の変化と一致している。しかし、屈折率変化はアニール処理により増大していることが分かる。プロトン交換LiTaO<sub>3</sub>の屈折率変化は、アニールにより最初増加するが、さらにアニールを続けることにより減少することが明らかになった。この原因は、SIMSの測定よりアニール処理によりH濃度は減少するこ

とが確認されているため、アニール処理がプロトン交換LiTaO<sub>3</sub>の結晶構造に変化を与えることが原因と考えられている<sup>77)</sup>。

以上のように、プロトン交換部をアニール処理すると非線形性の回復だけでなく、屈折率変化の増大が図れ、閉じ込めの強い光導波路の形成が可能となる。しかし、屈折率変化をもたらすプロトン交換部のアニールには高温の熱処理が必要であり、アニール処理中のプロトンの熱拡散が、浅い形状の光導波路の形成を困難にする。そこで光導波路のアニール処理に瞬間熱処理法を利用して、高速短時間の熱処理により導波光の閉じ込め効果の大きな光導波路の形成を試みた<sup>78)</sup>。

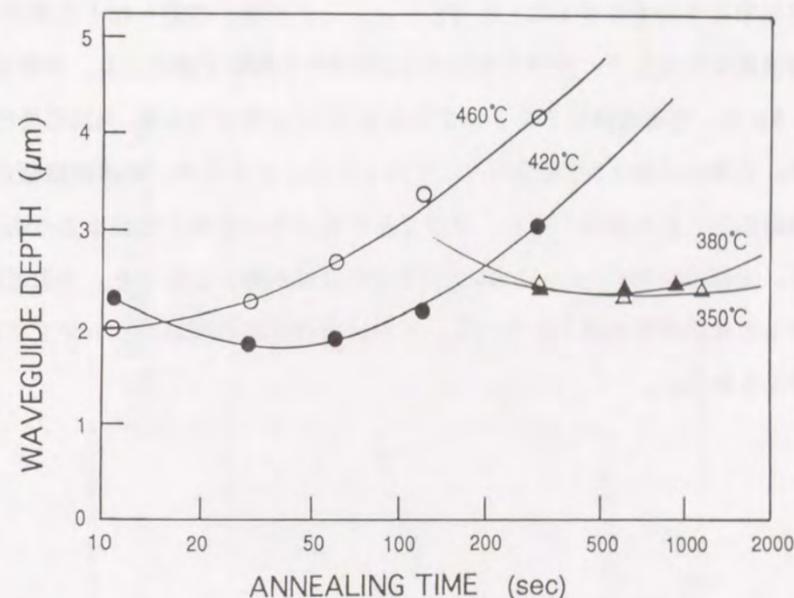


図5.8 光導波路厚みのアニール処理依存性

(波長:870nm,  $W_{wg}=4\mu\text{m}$ , プロトン交換:260°C, 14分間)

プロトン交換を施した後、赤外線加熱装置でアニール処理し光導波路を形成した。光導波路の端面を光学研磨した後、波長840nmの光を導波させ、導波光の近視野像より光導波路の厚みを測定した。光導波路の作製条件は、幅4 $\mu\text{m}$ のTaマスクを用い、ピロ磷酸中で260°C、14分間熱処理した後、マスクを除去し、昇温速度40°C/秒でアニール処理した。それぞれのアニール温度における、アニール時間と光導波路厚みの関係を図5.8に示す。380°C以下では光導波路厚みは最小値2.4 $\mu\text{m}$ であるが、400°C以上になると最小値が1.9

$\mu\text{m}$ になり閉じ込めの強い、浅い光導波路が形成できる。これによって、分極反転部と導波モード間の大きなオーバーラップが可能となる。アニール温度は $400^\circ\text{C}$ 以上にする必要があるが、アニール時間の制御性を考慮してアニール条件は $420^\circ\text{C}$  60秒に決定した。アニール温度が $400^\circ\text{C}$ 以上で、最小導波路厚みが浅くなることは $400^\circ\text{C}$ 以上で屈折率変化の大きな光導波路が形成されていることを示している。

### 5.3.4 光導波路形状とデバイス特性の関係

光導波路の形状がSHGデバイス特性に与える影響を調べた。第2章で、閉じ込めよい光導波路は、導波光のパワー密度を増大させ、分極反転部とのオーバーラップを達成するため、デバイスの高効率化を可能にすることを解析した。ここでは、作製した1次周期分極反転構造内に光導波路を形成して、光導波路形状とSHG特性の関係を測定した。作製条件は、分極反転周期 $3.8\mu\text{m}$ 、光導波路はプロトン交換を $260^\circ\text{C}$  14分間行った後、 $420^\circ\text{C}$ で60秒間アニール処理した。光導波路幅とSHG変換効率の関係を図5.9に示す。光導波路幅の減少とともに、光導波路の閉じ込めが強くなり、導波光の内部パワー密度が増加するため、変換効率が增大する。光導波路幅約 $4\mu\text{m}$ においてSHG変換効率が最大になった。光導波路幅が $4\mu\text{m}$ 以下になると変換効率が低下している。これは光導波路の幅がカットオフに近づいているためと考えられる。

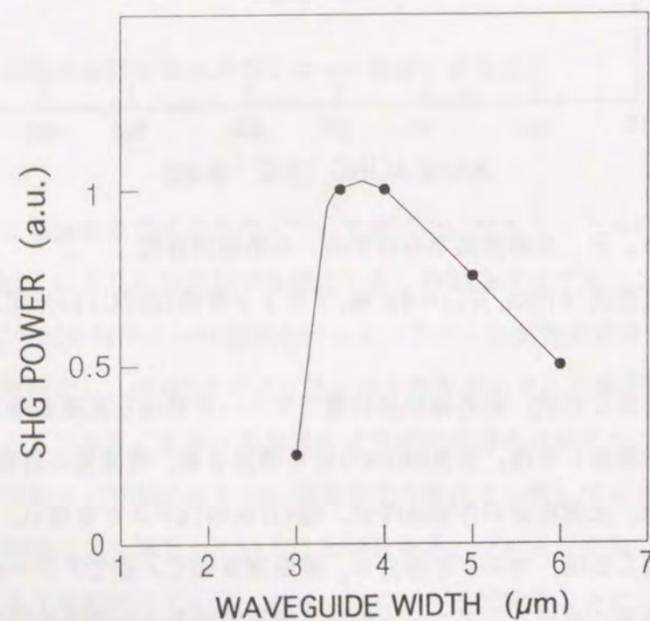


図5.9 SHG出力の光導波路幅依存性 ( $\Lambda=3.8\mu\text{m}$ ,  $d_{\text{WG}}=1.9\mu\text{m}$ )

次に、光導波路厚み依存性について測定した結果を図5.10に示す。アニールにより光導波路厚みを変えて、SHG変換効率を測定した。光導波路厚みが減少するとともに、変換効率が增大しているのがわかる。これは、導波光パワー密度の増大および、導波光モードと分極反転部の重なり増加によるものであると考えられる。また、この結果は、図2.8に示した計算結果 ( $\Delta n:0.014\sim0.016$ 程度) とほぼ一致している。さらに浅い光導波路の形成も試みたが、カットオフに近づくため導波損失の著しい増加が観測された。以上の結果より、幅 $4\mu\text{m}$ 、厚み $1.9\mu\text{m}$ の光導波路により、最大のSHG出力が得られることが明らかになった。

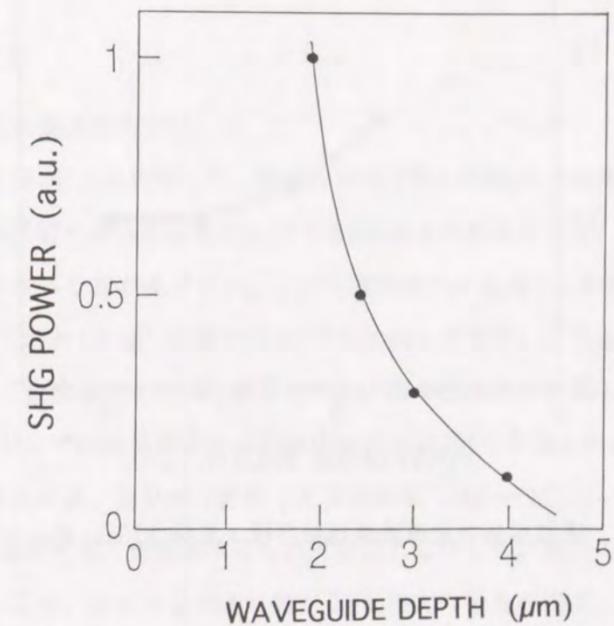


図5.10 SHG出力の光導波路厚み依存性 ( $\Lambda=3.8\mu\text{m}$ ,  $W_{\text{WG}}=4\mu\text{m}$ )

### 5.3.5 伝搬損失の測定

作製した光導波路の伝搬損失をカットバック法<sup>79)</sup>により測定した。光導波路の作製条件は前節と同じである。伝搬損失の光導波路幅依存性を図5.11に示す。幅 $2\mu\text{m}$ に対しては、伝搬モードはカットオフのため導波しなかった。単一モード伝搬である幅 $4\mu\text{m}$ で、導波損失 $0.8\text{dB/cm}$ であり、分極反転構造を有さない基板上に形成した光導波路の伝搬損失 $0.3\text{dB/cm}$ に対し、導波損失は増えているが、比較的低損失な光導波路が形成できている。

導波損失の原因としては分極反転の影響も考えられるが、SiO<sub>2</sub>保護膜を装荷することにより伝搬損失が減少したことより、エッチング工程で生じた基板表面の5nm程度の凹凸が主な原因と考えられる。形成された光導波路の厚み変動は、プリズム結合法により測定され、±10nm以内であることがわかった。このように、光導波路の厚みおよび幅変動ともに、許容値以内に制御することができた。以上の結果、得られた光導波路の作製条件および特性を表5.1に示す。

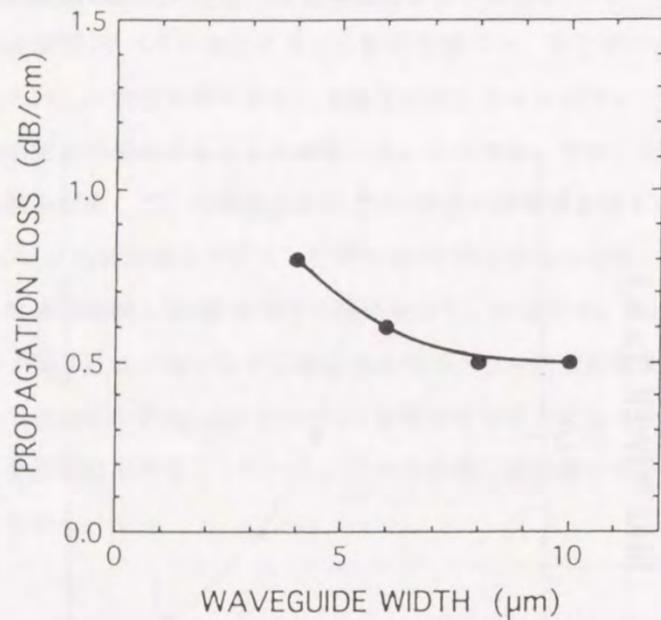


図5.1.1 導波損失の光導波路幅依存性 (波長:870nm,  $d_{wg}=1.9\mu m$ )

表5.1 光導波路の作製条件

作製条件		光導波路	
昇温速度	40°C/秒	厚み	1.9 μm
アニール時間	60秒	幅	4 μm
温度	420°C	導波損失	0.8 dB/cm

#### 5.4 デバイスの作製

LiTaO<sub>3</sub>を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスを作製した。LiTaO<sub>3</sub>基板の-C面にピロ磷酸を用いた選択プロトン交換と瞬間熱処理法により周期4μmの分極反転構造を形成する。基板を酸素雰囲気中で420°C6時間アニール処理した後、ピロ磷酸プロトン交換により光導波路を形成する。

#### 5.5 特性評価

デバイス特性を詳しく調べるため、波長を可変できる連続光出力のTiサファイアレーザを光源に用いた。光導波路にはTM偏光となるように偏光方向をあわせてレーザ光を結合した。

##### 5.5.1 第2高調波出力特性

分極反転構造の周期4μmに対して、基本波波長870nmでSHG出力の最大ピークが得られた。図5.1.2に光導波路への入射基本波に対するSHG出力の関係を示す。入射基本波パワーは、光導波路から出射される基本波パワーより、光導波路の伝搬損失0.8dB/cmを用いて換算を行った。SHG出力(波長435nm)は基本波の2乗に比例して増大し、基本波パワー115mWに対し23mWのSHG出力(変換効率:20%)が得られた。基本波減衰を無視した換算効率は200%/Wであり、半導体レーザの波長変換によりmWオーダのSHG出力を得るのに十分な効率が得られた。また、変換効率は、第2章で計算した理論効率(250~500%/W)に近い値を示した。SHGの最大出力においても、光損傷は見られず安定に動作した。高出力時にSHG出力が2乗曲線から外れているが、これは基本波に対するSHG出力の割合が増大し、SHG光への変換による基本光パワーの減少が無視できなくなったためである。

図5.1.3に、分極反転周期に対する位相整合波長の測定結果を示す。分極反転周期を3.6μmから4μmまで変化させることで、位相整合波長は845nmから870nmまで変化した。プロトン交換光導波路とLiTaO<sub>3</sub>基板の波長分散が等しいと仮定し、LiTaO<sub>3</sub>のセルマイヤー方程式より計算した屈折率波長分散の関係より、式(2-1)を用いて計算した結果を図5.1.3に実線で示す。計算値と実験値はほぼ一致しており、プロトン交換光導波路とLiTaO<sub>3</sub>基板の波長分散の関係は、ほぼ比例していると考えられる。

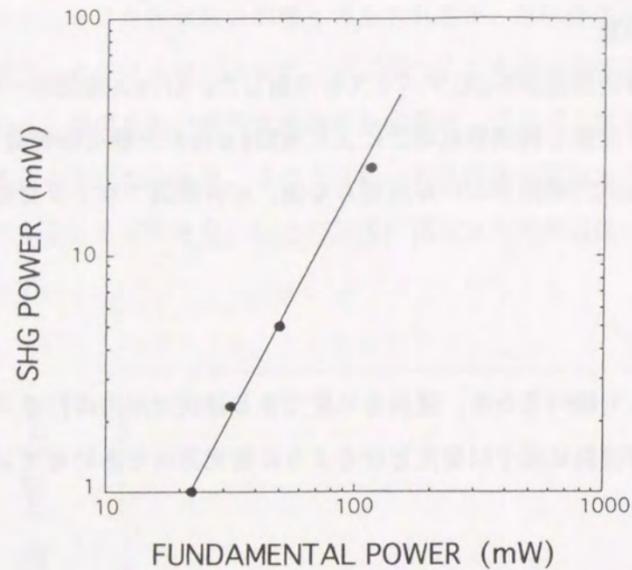


図5.12 SHG出力特性 (波長:870nm)

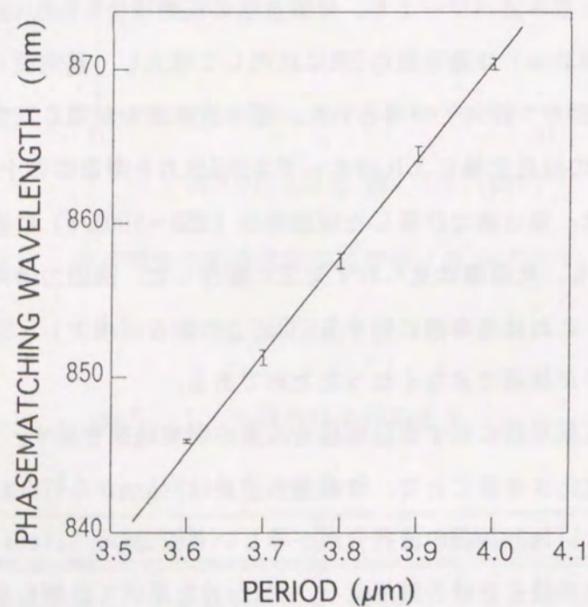


図5.13 位相整合波長の分極反転周期依存性  
( $W_{WG}=4\mu m$ ,  $d_{WG}=1.9\mu m$ )

### 5.5.2 温度および波長特性

温度および波長許容度を知ることは、デバイス応用、特に半導体レーザの波長変換を実現するために重要である。図5.14に基本波波長に対するSHG出力依存性を示す。波長許容度幅(半値全幅)は0.13nmであり、有効作用長は7mmである。理論的な波長許容度は、式(2-8)と光導波路の分散特性(式(2-10))より計算でき、素子長10mmに対する波長許容度は、0.09nmである。この結果より、均質性の高い分極反転構造および光導波路が、デバイス全体に渡って形成されていることがわかる。安定したSHG出力を得るには、半導体レーザ発振波長の精密な制御が必要である。図5.15にSHG出力の温度依存性を示す。温度許容度幅(半値全幅)は2.5℃である。この値はLiNbO<sub>3</sub>:QPM-SHGデバイスの2倍<sup>8)</sup>、KTP:QPM-SHGデバイスとほぼ同じである<sup>9)</sup>。これはLiTaO<sub>3</sub>の屈折率の温度依存性がLiNbO<sub>3</sub>に比べて小さいことによると考えられる。また簡単な温度制御を用いれば、実用化が可能な値である。次にデバイスの温度を変化させ、位相整合波長との関係を調べた結果を図5.16に示す。位相整合波長の温度依存性 $\Delta\lambda/\Delta T$ は0.05nm/℃であり、デバイスの温度制御により、精密な位相整合波長の制御が可能であることを示している。

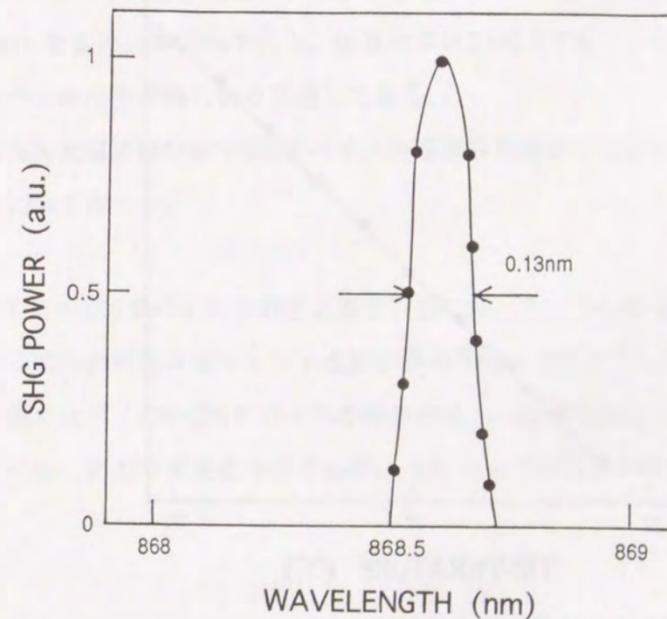


図5.14 位相整合特性  
( $\Lambda=4\mu m$ , 相互作用長:10mm)

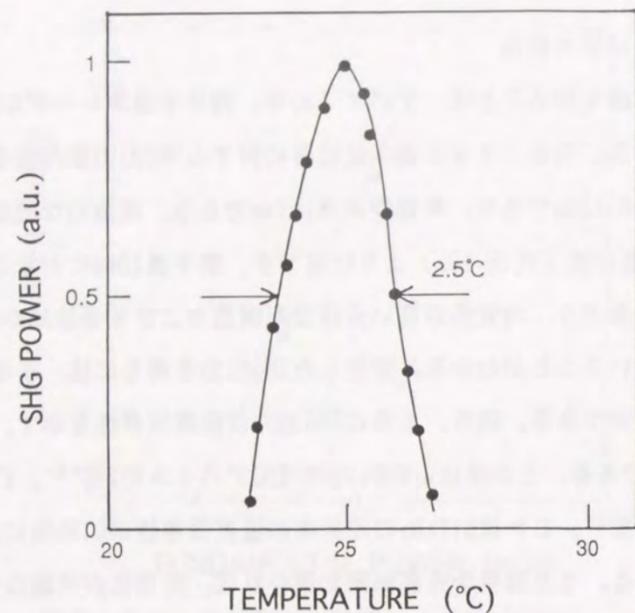


図5.15 SHG出力温度依存性  
( $\Lambda = 4\mu\text{m}$ , 相互作用長: 10mm, 波長870nm)

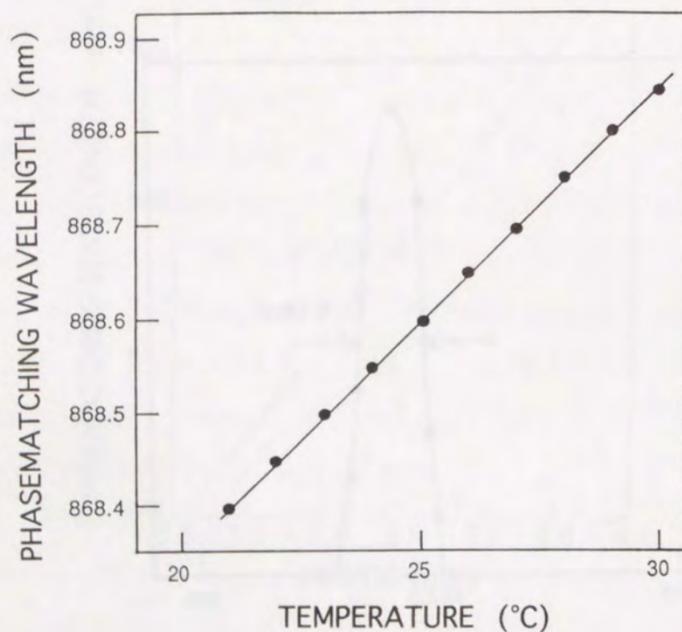


図5.16 位相整合波長の温度依存性  
( $\Lambda = 4\mu\text{m}$ , 相互作用長: 10mm)

## 5.6 結言

瞬間熱処理法により得られたLiTaO<sub>3</sub> 1次周期分極反転構造を用いて、光導波路型QPM-SHGデバイスの作製を行った。低損失光導波路作製を目的とした分極反転部のアニール特性を評価するとともに、プロトン交換光導波路の均一化、低損失化、および導波光の閉じ込めの強化を図りデバイスに適用した。その結果、LiTaO<sub>3</sub>による1次QPM-SHGデバイスの作製に成功し、20%の変換効率で青色光の発生を確認した。この値は、導波路型SHGデバイスにおける最高の値であり、目的としていた高効率、高出力特性が実現できた。以下に得られた結論を示す。

(1) 瞬間熱処理法により形成された1次周期構造の分極反転部は、450°C以下のアニール処理において形状の変化がなく、長時間のアニール処理に対しても安定な特性を有すること、また分極反転構造内に低ロス的光導波路の形成が可能であることが明らかになった。

(2) ピロ磷酸を用いたプロトン交換により、光導波路の幅および厚みの変動を押さえ、均質な光導波路を形成できた。また、光導波路のアニール処理に瞬間熱処理法を利用することにより、低損失(0.8dB/cm)で閉じ込めの強い(厚み1.9 $\mu\text{m}$ )光導波路の形成が可能となり、分極反転部と導波光の間で十分なオーバーラップが得られた。その結果、作製可能となったSHGデバイスの特性を表5.2にまとめる。115mWの基本波入力より23mWの青色SHG光(波長435nm)を変換効率20%で得た。換算効率は200%/Wであり、半導体レーザーの波長変換によりmWオーダーの出力が得られる見通しである。

(3) LiTaO<sub>3</sub>光導波路型QPM-SHGデバイスの温度許容度幅(半値全幅)は2.5°C、波長許容度幅は0.13nmであった。

作製したQPM-SHGデバイスの特性は表5.2に示したように高効率、高出力特性を示し、目的とする高出力青色コヒーレント光源実現の見通しを得た。しかし、半導体レーザー発振波長の変動に比べ、QPM-SHGデバイスの波長許容度の範囲は狭く、青色コヒーレント光源を実現するには、出力の安定化を図る必要があるという問題点が明らかになった。

表5.2 デバイス特性

分極反転構造	$\Lambda=4\mu\text{m}, D=1.8\mu\text{m}, L=10\text{mm}$
光導波路	$W=4\mu\text{m}, D=1.9\mu\text{m}, \text{Loss}=0.8\text{dB/cm}$
SHG出力/入射パワー	23mW/115mW
換算効率	200%/W
位相整合波長	869nm
温度許容度	FWHM=2.5°C
波長許容度	FWHM=0.13nm

第6章 半導体レーザー光波長変換による青色光発生

6.1 緒言

小型青色光源を実用化するには、半導体レーザーの発振波長およびSHGデバイス特性のパラツキ、作製誤差、周囲の環境変化、等に対する出力の安定性が要求され、広い温度範囲において安定な出力を得ることが必要条件となる。第5章で述べたように、LiTaO<sub>3</sub>による光導波路型QPM-SHGデバイスは、高効率変換が可能であり、また高出力で集光特性に優れた青色コヒーレント方式として期待できる。しかしながら、SHGデバイスの波長許容度は一般的に狭く<sup>81)</sup>、LiTaO<sub>3</sub>:QPM-SHGデバイスの場合も、前節で示したように半値で0.13nmしかない。一方、半導体レーザーの発振波長は、注入電流または環境温度により0.1nmから数nm変化するため、波長許容度が狭いQPM-SHGデバイスによる半導体レーザーの安定な波長変換は容易ではない<sup>82,83)</sup>。

本章では、SHGデバイスを用いた小型青色光源の実用化に必要な出力の安定化を目的として行った2つのアプローチについて述べる。第1に、QPMにおける波長許容度の拡大について考察する。QPM-SHGデバイスは、周期状分極反転構造による非線形グレーティングと基本波波長の間で厳密な位相整合条件を満足する必要がある、これがデバイスの波長許容度幅を狭くしている。そこで、非線形グレーティングをいくつかの領域に分割し、各領域間に位相整合差を設けることにより、デバイス全体の許容度の拡大を図る分割領域型のQPMを提案する。さらに、デバイス構造の理論解析、設計、試作を行い、波長許容度が3~10倍に拡大できることを明らかにしている。

第2に、半導体レーザーの波長安定化について考察する。温度制御と光導波路からの戻り光防止による発振波長変動の抑制について検討し、安定化された半導体レーザー光のQPM-SHGデバイスによる波長変換実験を行った<sup>74)</sup>。その結果、1.3mWの青色光(波長434nm)の発生を確認している。さらに、グレーティングフィードバックによる、半導体レーザー発振波長のチューニングおよび安定化を利用し<sup>84)</sup>、広い温度範囲に渡り、安定したSHG出力が得られることを確かめている。

6.2 擬似位相整合許容度の拡大

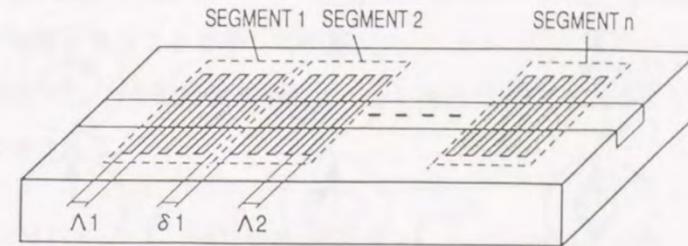
SHG出力の安定化を図るため、QPMの位相整合許容度の拡大について検討する。本節では、第2章で述べたQPMの解析式を基に、分極反転の周期変調による位相整合許容の拡大につい

て解析する。さらに、その結果をもとにデバイスを設計、試作し、QPMにおける許容度拡大が可能であることを示している。

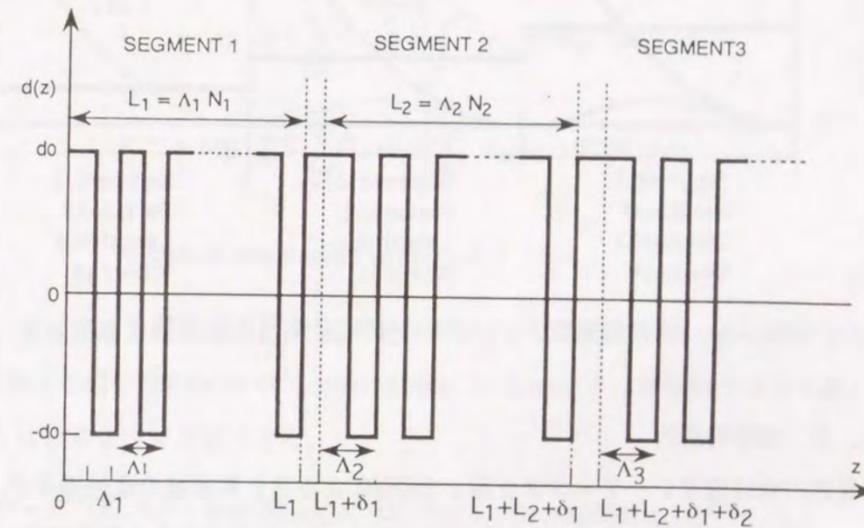
### 6. 2. 1 分割領域構造の提案

一般的に、周期構造を利用したグレーティングデバイスは、波長依存性が強く、特定波長にのみ有効に作用する。このような波長依存性を緩和する方法として、周期をチャープ構造またはランダム構造にすることによって、波長許容度が拡大されることが知られている<sup>85-87)</sup>。同様に、QPMにおいても、グレーティング構造に線形チャープ構造またはランダム構造を取入れ、位相整合許容度の拡大が可能であることが解析的に示されている<sup>44, 50)</sup>。しかしながら、提案されているグレーティング構造を実現するには、グレーティングの周期をサブミクロン以下の精度で変化させる必要があり、現在のフォトリソグラフィ技術では実現するのが困難である。

そこで、QPMの波長許容度を拡大する、簡便で実現的な方法として、図6. 1に示す分割領域型の周期構造<sup>88)</sup>を提案する。図6. 1(a)はデバイス構造を示したもので、(b)はデバイスの非線形グレーティングを表したものである。チャープ構造を近似的に実現するため、分極反転周期を領域に分割し、各領域における位相整合波長に差をもたせる<sup>89)</sup>。さらに、領域間に設けた空間 $\delta$ により、各領域で発生する第2高調波の位相差を制御する。この構造により、領域間の位相整合波長の差と各領域で発生する第2高調波の位相差関係をそれぞれ制御し、QPMの許容度の拡大が図れる。図6. 2を用いて、分割領域構造による、擬似位相整合の許容度拡大の原理を基本波と第2高調波の位相関係より説明する。簡単のため、3分割構造とし、各領域間の位相整合差 $K_1 L_1 - K_2 L_2 = K_2 L_2 - K_3 L_3 = \pi$ 、領域間隔は0とした。このような分割領域構造内に、式(2-3)で表される伝搬定数差 $K$ を有する基本波が入射すると仮定する。例えば、 $K = K_1$ のとき、位相整合条件は領域1で成立する。一方、領域2、3における位相不整合量 $2(K - \pi/\Lambda_n)z$ の値は $\pi$ の整数倍となり、領域1で発生した第2高調波に、領域2、3で発生した第2高調波は影響を与えない。同様に、 $K = K_2, K_3$ の場合でも、 $z = L_1 + L_2 + L_3$ におけるSHG出力の値は等しくなり、 $K = K_1 \sim K_3$ にかけてほぼ等しいSHG出力が得られることになる。この結果、擬似位相整合の波長許容度が拡大できる。領域間隔を調整することは、基本波と第2高調波の位相関係を調整することとなり、領域間の位相整合差および領域間隔を最適化することにより、必要とする位相整合特性が実現できる。



(a) 分割領域型QPM-SHGデバイスの構成図



(b) 非線形光学定数の伝搬距離依存性

図6. 1 分割領域型QPM-SHGデバイスと非線形グレーティング構造

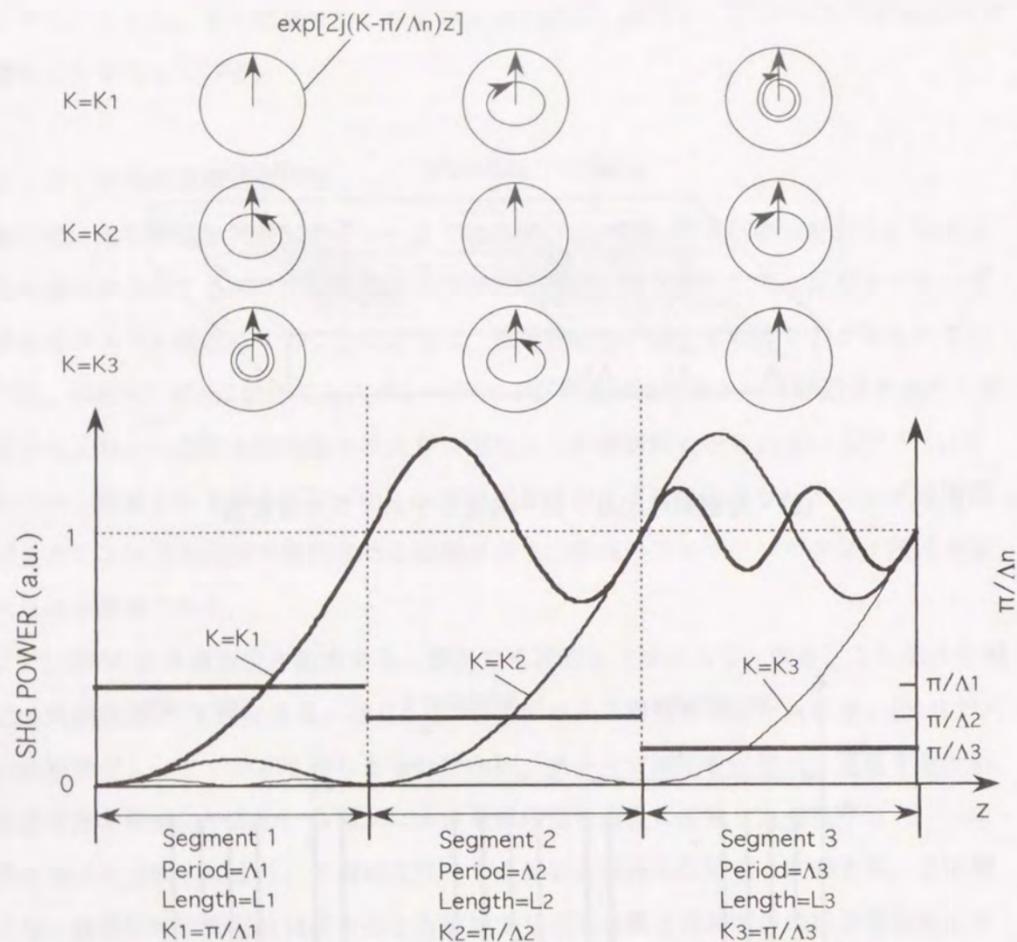


図6.2 分割領域型グレーティングによる擬似位相整合

### 6.2.2 理論的解析

単一周期の非線形グレーティングを用いたQPMによる第2高調波の変換効率が、式(2-5)によって表される。素子長をLとすると式(2-6), (2-7)より位相整合の許容幅は $1/L$ に、SHG出力は $L^2$ に比例する。従って、許容度を拡大するため素子長を短くすると、変換効率を大幅に低下させてしまう。例えば、グレーティングの長さを半分にすれば、QPMの許容度は2倍に増加するが、同時に変換効率は $1/4$ に減少する。そこで、同一長のグレーティングにより、広い波長許容度を得る方法について、検討する。式(2-4)に示したように、第2高調波の電界振幅 $B^{2\omega}(K)$ は非線形光学定数の分布 $d(z)$ のフーリエ積分として得られる。従って、パーセバルの公式より

$$\int |B^{2\omega}(K)|^2 dK = \text{constant} \quad (6-1)$$

の関係が成り立つ。これは、グレーティング長一定の条件において、変換効率と波長許容度が反比例の関係にあることを示している。

図6.1(b)に示した非線形光学定数 $d(z)$ を式(2-7)に代入すると、QPMの変換効率はは次のように表される。

$$\begin{aligned} B^{2\omega}(K) / (-j P_0 \kappa) &= \int_0^{L_1} d_1(z) \exp(2jKz) dz + \int_{L_1}^{L_1+\delta_1} d_0 \exp(2jKz) dz \\ &+ \int_{L_1+\delta_1}^{L_1+L_2+\delta_1} d_2(z) \exp(2jKz) dz + \int_{L_1+L_2+\delta_1}^{L_1+L_2+\delta_1+\delta_2} d_0 \exp(2jKz) dz + \dots \\ &= \int_0^{L_1} d_1(z) \exp(2jKz) dz + \exp[2jK(L_1+\delta_1)] \int_0^{L_2} d_2(z) \exp(2jKz) dz \\ &+ \dots + \exp \left[ 2jK \sum_{i=1}^{m-1} (L_i + \delta_i) \right] \int_0^{L_m} d_m(z) \exp(2jKz) dz \\ &+ \dots + \exp \left[ 2jK \sum_{i=1}^{n-1} (L_i + \delta_i) \right] \int_0^{L_n} d_n(z) \exp(2jKz) dz \\ &+ (\text{sum of integrations in space } \delta_i) \end{aligned} \quad (6-2)$$

ここで、領域間隔 $\delta$ が領域長 $L_i$ に比べ充分小さく、また領域の数 $n$ が小さいとき、領域間隔 $\delta_i$ における積分の和(sum of integrations in space  $\delta_i$ )は無視できるため、 $B^{2\omega}(K)$ は次のように近似できる。

$$B^{2\omega}(K) \approx B^{2\omega}(K, \Lambda_1) + \exp(2jK\varphi_2) B^{2\omega}(K, \Lambda_2) + \dots + \exp(2jK\varphi_n) B^{2\omega}(K, \Lambda_n) \quad (6-3)$$

但し、 $B^{2\omega}(K, \Lambda_i)$ は式(2-5)で示され、

$$\sum_{i=1}^{m-1} (L_i + \delta_i) = \varphi_m \quad (m \geq 2), \quad \varphi_1 = 0 \quad (6-4)$$

である。従って、変換効率は

$$|B^{2\omega}(K)|^2 = \left[ \sum_{i=1}^n |B^{2\omega}(K, \Lambda_i)|^2 + \sum_{i \neq j} |B_{ij}|^2 \right] \quad (6-5)$$

で表される。但し、

$$|B_{ij}|^2 = \exp[2jK(\varphi_i - \varphi_j)] B^{2\omega}(K, \Lambda_i) B^{2\omega}(K, \Lambda_j) + c.c. \quad (6-6)$$

SHG出力は、各領域で発生する第2高調波  $|B^{2\omega}(K, \Lambda_i)|^2$  の和と、各領域間で発生する第2高調波の干渉項  $|B_{ij}|^2$  の和によって表される。各領域間隔  $\delta$  は干渉項に影響を与える。

次に、得られた解析式を用いて、分割数2のQPM-SHGの設計を行う。式(6-5)より、第2高調波は、 $B^{2\omega}(K, \Lambda_1)$  と  $B^{2\omega}(K, \Lambda_2)$  より表される。 $K_1 = \pi/\Lambda_1$ 、 $K_2 = \pi/\Lambda_2$  とし、位相整合差  $r = |K_1 - K_2|$  に対するSHG出力の位相不整合量 ( $\Delta$ ) 依存性を図6.3に示す。但し、領域間隔  $\delta = 0$  とし、領域長  $\bar{L} = L_1 = L_2$  とした。位相不整合量  $\Delta$  は、 $\bar{K}$  ( $K_1$  と  $K_2$  の平均値) を用いて以下の式で表される。

$$K = \bar{K} + \Delta \quad (6-7)$$

またSHG出力は  $\eta_{pm}$  を用いて規格化した。

$$\eta_{pm} = (2P_0 \kappa d_0 \bar{L} / \pi)^2 \quad (6-8)$$

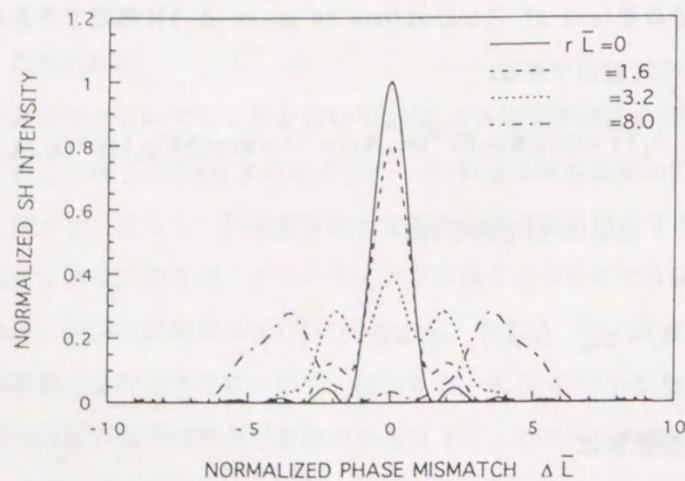


図6.3 位相整合特性 (分割数:2,  $\delta = 0$ )

許容度は位相整合差  $r$  とともに増加するが、位相不整合量  $\Delta$  に対するSHG出力は最大値近傍で変動する。そこで  $r$  の変動の大きさを以下の式で示す  $\xi$  で表現する。 $\xi$  は最大値近傍でのSHG出力の変動を積分したもので、 $r$  の最適値は  $\xi$  が最小になる値である。

$$\begin{aligned} \xi &= (a_2 - a_1)^{-1} \int_{a_1}^{a_2} |B^{2\omega}(K) - B_{av}|^2 / B_{av}^2 dK \\ B_{av}^2 &= (a_2 - a_1)^{-1} \int_{a_1}^{a_2} |B^{2\omega}(K)|^2 dK, \\ a_1 &= K_1 - \bar{K} - r/4 \\ a_2 &= K_2 - \bar{K} + r/4. \end{aligned} \quad (6-9)$$

$r$  と  $\xi$  の関係を計算した結果を図6.4に示す。 $r$  の最適値はSHG出力変動  $\xi$  が最小になる値で分割数が2の場合、

$$r\bar{L} = 3.4 \quad (6-10)$$

となった。

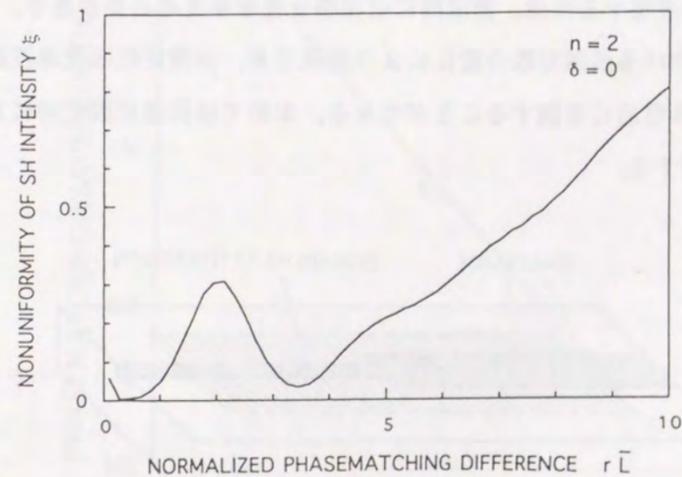


図6.4 SHG出力変動量  $\xi$  の領域間位相整合差  $r\bar{L}$  依存性 (分割数:2,  $\delta = 0$ )

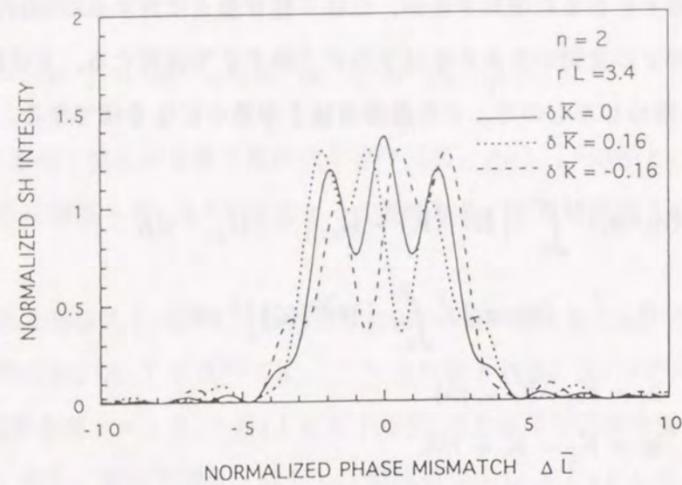


図6.5 位相整合特性の領域間距離 $\delta$ 依存性

さらに、領域間隔 $\delta$ についても検討する。 $rL=3.4$ に固定し、各 $\delta$ に対するSHG出力と $\Delta$ の関係を式(6-5)より計算して、図6.5に示す。 $\delta$ により、SHG出力の $\Delta$ 依存性が変化するを示している。2分割領域の場合、 $\xi$ が最小になる $\delta$ を計算したところ、 $\delta=0$ で最適値をとることがわかった。

### 6.2.3 光導波路伝搬定数変調による許容度の拡大

分割領域型のQPMを実現するには、領域間に位相整合差を与える必要がある。領域間の位相整合差は各領域における伝搬定数の変化により実現でき、伝搬定数は光導波路構造またはクラッド層等により容易に変調することができる。本節では伝搬定数変調による分割領域型QPMについて検討する。

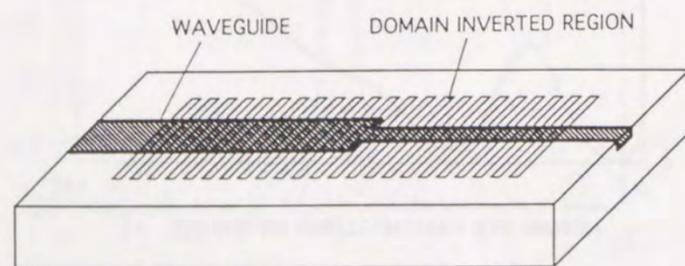


図6.6 光導波路伝搬定数変調による分割領域型QPM-SHGデバイスの構成図

### 【デバイス構造】

式(6-10)より、素子長が数mmの場合、領域間の位相整合差 $r$ は小さな値になる。光導波路の伝搬定数は光導波路サイズ、屈折率、構造等に依存するが、光導波路幅を変調することにより、高い精度で伝搬定数を制御することが可能になる。そこで、図6.6に示すデバイス構造により位相整合の許容度拡大を検討する。グレーティング構造は単一周期で、光導波路を長さ方向に2分割し、各領域に異なる光導波路幅を与える。

### 【デバイス設計】

前節で行った解析結果をもとに、分割領域型QPM-SHGデバイスの設計、試作を行う。位相整合差 $r$ を光導波路幅変調により実現するため、QPM-SHGを試作し位相整合特性を測定した。図6.7に格子ベクトル $K(=\pi/\Lambda)$ と位相整合波長の関係を示す。デバイス長10mmとし2分割構造をとる場合、式(6-10)より $r=6.8 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$ となる。この $r$ を実現するには、図6.7より $K=0.83 \mu\text{m}^{-1}$ ( $\Lambda=3.8 \mu\text{m}$ )における、位相整合波長の差 $\Delta\lambda_{\text{ph}}=0.2\text{nm}$ に相当することが分かる。図6.8に単一周期 $3.8 \mu\text{m}$ の光導波路型QPM-SHGにおける、導波路幅に対する位相整合波長とSHG出力の関係を示す。光導波路幅 $3.4$ と $4.4 \mu\text{m}$ において、SHG出力はほぼ最大値をとり、かつ位相整合波長差 $\Delta\lambda_{\text{ph}}=0.2\text{nm}$ が実現できることがわかる。この設計のもとデバイスを作製した。

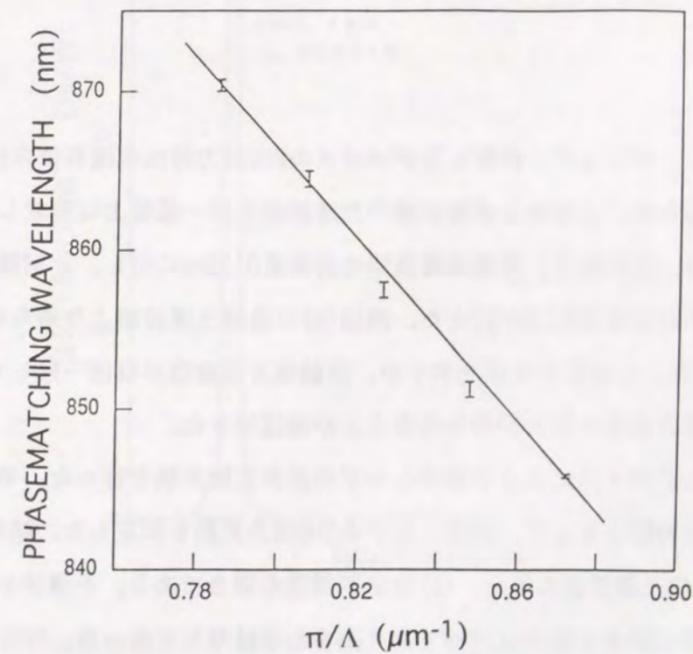


図6.7 位相整合波長のグレーティングベクトル依存性

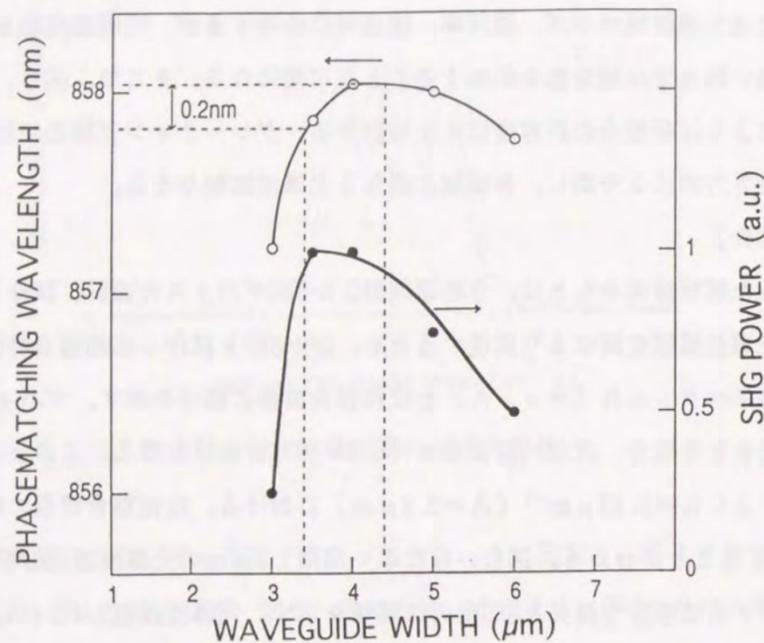


図6.8 位相整合波長およびSHG出力の光導波路幅依存性

【特性評価】

Tiサファイアレーザにより、作製したデバイスのSHG出力特性の波長依存性を測定した。作製誤差を避けるため、直線および幅変調の光導波路を同一基板上に形成し、特性を比較した。結果を図6.9に示す。直線光導波路の許容度0.12nmに対し、分割構造にすることにより0.35nmまで許容度の拡大が行えた。同図(b)に直線光導波路より得られた効率をもとに式(6-5)より計算した結果を破線で示すが、実験値と理論値がほぼ一致しており、分割領域構造により波長許容度の拡大が得られることが確認できた。

次に、作製したデバイスによる半導体レーザの波長変換実験を行った。半導体レーザの温度制御により位相整合をとり、時間に対するSHG出力変動を測定した。結果を図6.10に示す。(a)は直線光導波路の場合、(b)は分割構造の場合である。半導体レーザ出力77mWに対し、光導波路に結合したのは37mWであり結合効率は48%であった。SHG出力0.3mWで、1時間以上、安定な半導体レーザの波長変換が行えた。図6.10におけるSHG出力の

変動は、分割領域型QPM-SHGデバイスの位相整合特性(図6.9(b))に起因するもので、半導体レーザの波長揺らぎにより、SHG出力が変動したものと考えられる。また、半導体レーザのモードホップが発生した場合、発振波長が0.2nm近く変動したため半導体レーザの発振波長を位相整合許容度内(0.35nm)に抑えることが難しく、この実験においても、SHG出力は50%以上低下した。

さらに許容度の拡大を行うには、導波路幅をより広い範囲で変化させる必要がある。ところが、図6.8に示すように、導波路幅は、基本波のパワー密度に影響を与え、変換効率の低下を招くため、光導波路幅変調では、許容度の拡大が0.5nm以上は効率よく拡大できないことが明らかになった。変換効率の低下を抑え、広範囲における許容度の拡大を実現するには、分極反転周期構造の変調が必要である。

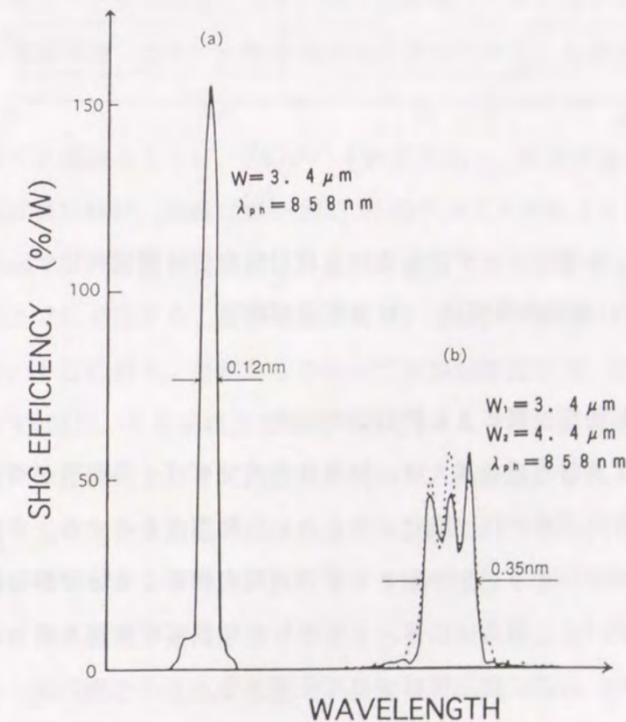
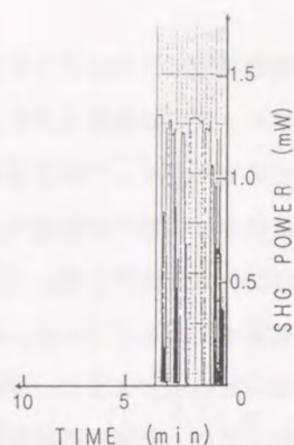
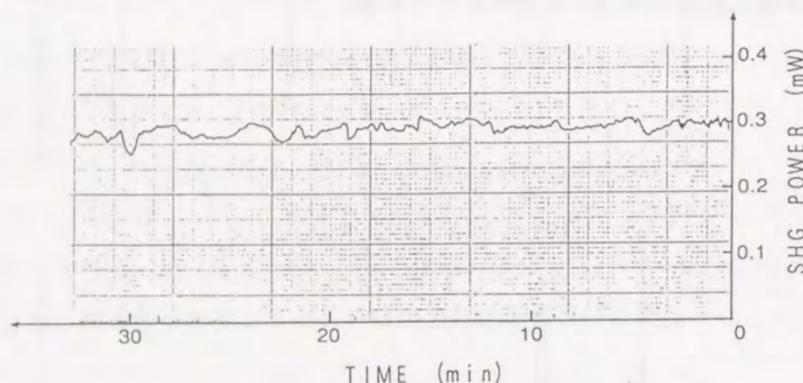


図6.9 分割領域型QPM-SHGデバイスの位相整合特性

(a)直線光導波路、(b)分割領域構造 (実線は実験値、破線は計算値)



(a)



(b)

図6.10 半導体レーザ波長変換SHG出力の時間依存性  
(a)直線光導波路, (b)分割領域構造

#### 6.2.4 分極反転周期変調による許容度の拡大

光導波路幅変調による許容度の拡大は、簡単な方式でデバイス実現が可能であった。しかしながら、有効な許容度拡大幅が限定されるという問題点を有する。本節では、広い範囲で波長許容度の制御が行えるグレーティングの周期変調による位相整合許容度の拡大について検討を行う。デバイス構造は図6.1に示した分割領域構造を用い、デバイス設計、試作、特性評価により、方式の有用性について考察する。

##### 【デバイス設計】

式(6-5), (6-9)を用いて、分割数3および4の場合のデバイス設計を行った。各分割領域の長さ $L_i$ が等しいとして、2分割のときと同様に、式(6-9)を用いて $\xi$ の値が最小になる

ように、各領域間の位相整合差 $r_i$ および領域間隔 $\delta_i$ を計算した。分割構造によるSHG変換効率の低下を緩和するため、デバイス長を15mmとした。光導波路は幅 $4\mu\text{m}$ 、厚み $1.9\mu\text{m}$ の直線光導波路である。第2高調波の出力特性の計算結果を図6.11に示す。実線は $\delta=0$ の場合、破線は適当な $\delta_i$ を与えた場合である。計算に用いた他のパラメータは表6.1に示す。第2高調波の出力変動が $\delta_i$ により低減できることがわかる。しかしながら、デバイス長15mm、分割数3のとき、領域間の周期差は $\Delta\Lambda/\Lambda=8\times 10^{-4}$ となり、通常のフォトマスク作製精度(電子ビーム描画装置により最小精度は $0.1\sim 0.01\mu\text{m}$ )では実現不可能な値となった。これを解決するため、図6.12に示す平均周期構造<sup>90)</sup>を用いることを提案した。これは分極反転周期を $\Lambda$ と $\Lambda+\epsilon$ を混在させ、平均周期で必要となる領域間の位相整合差を実現するものである。 $\epsilon$ を $0.1\mu\text{m}$ 以下にすれば、平均周期構造による変換効率の減少が1%以下に抑えることができる。平均周期構造を用いた場合と用いない場合の位相整合特性の計算結果を図6.13に示す。実線は周期差を実際に与えた場合、破線は $\epsilon=0.1\mu\text{m}$ とした平均周期構造を用いた場合である。平均周期構造により、ほぼ理想的な位相整合特性が得られることがわかる。また、表1の結果より求めたデバイスの設計値を表6.2に示す。平均周期構造により、分割領域構造が実現できることが確認された。

##### 【特性評価】

設計したデバイス構造をもとに、SHGデバイスを作製し、特性評価を行った。結果を図6.14に示す。実線は実験値、破線は単一周期のSHGデバイス特性をもとに計算した計算値である。素子長15mmで、理論値と実験値は、ほぼ一致しており、許容度は3分割で $0.45\text{nm}$ 、4分割で $1.12\text{nm}$ まで拡大できることが確認できた。また、分割数に対する変換効率と許容度の関係を図6.15に示す。分割なしのもので変換効率280%/W、最大出力40mWを得た。また3分割構造で50%/W、4分割構造の場合で29%/Wであった。許容度と変換効率は反比例の関係にあるため、分割数とともに許容度は広がり、変換効率は低下する。実験値は計算結果とほぼ一致しており、分割領域構造により、QPM-SHGデバイスの許容度を自由に設計できることが明らかになった。さらに、作製した分割領域型のQPM-SHGデバイスの温度特性を測定した。デバイスの温度を変化させて、そのとき得られるSHG出力を測定した結果を図6.16に示す。単一周期構造の温度許容度(半値全幅) $2.5^\circ\text{C}$ に対して、4分割の周期構造により温度許容度を $22^\circ\text{C}$ まで拡大できた。以上の結果、素子環境温度に対し、SHG出力の安定化が図れる見通しを得られた。

分割領域構造によりQPM許容度の拡大が図れることが明らかになったが、図6.15に示

すように、波長許容度の拡大に比例した変換効率の減少は、原理的に回避できないため、許容度を大幅に拡大することは難しい。従って、半導体レーザの波長変動によるSHG出力の低下をQPM波長許容度の拡大だけで解決するのは困難であり、実用的なデバイスを実現するには、半導体レーザの発振波長の制御および安定化を実現し、QPMの波長許容度の拡大範囲を最小限にとどめて高効率特性を確保する必要がある。

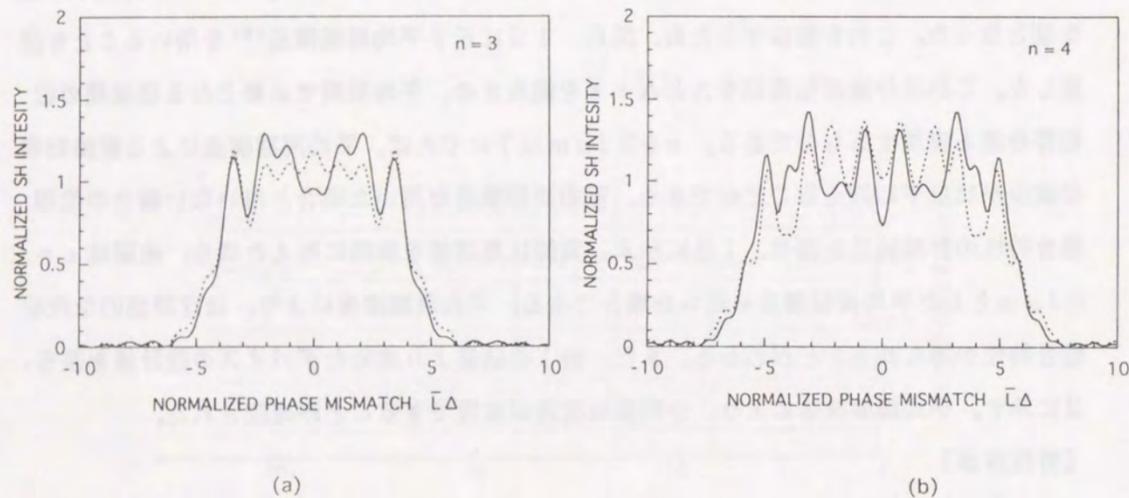


図6.11 領域間隔 $\delta$ による位相整合特性の変化

(a)分割数:3、(b)分割数:4 (実線: $\delta=0$ 、破線: $\delta$ を最適化)

表6.1 図6.11の計算に用いたパラメータ

n	$\bar{L}r$	$\delta_1 \bar{K}$	$\delta_2 \bar{K}$	$\delta_3 \bar{K}$
3	3.3	-0.97	0.97	
4	3.14	-3.1	0	3.1

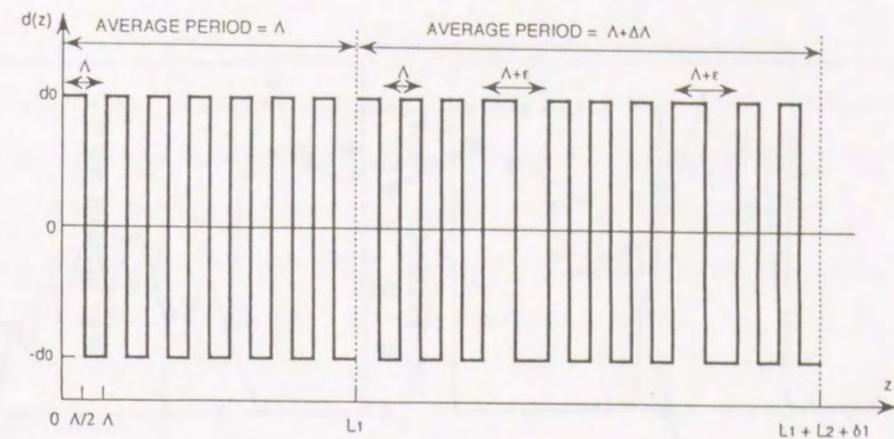


図6.12 平均周期構造を用いた分割領域型グレーティング構造

表6.2 分割領域型QPM-SHGデバイスの設計値 ( $L=15\text{mm}$ ,  $\epsilon=0.1\mu\text{m}$ ) (unit:  $\mu\text{m}$ )

n	$\Lambda_1$	$\Lambda_2$	$\Lambda_3$	$\Lambda_4$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$
3	4.0	4.0033	4.0066		3.9	0.1	
4	4.0	4.0042	4.0084	4.0126	3.6	0	0.4

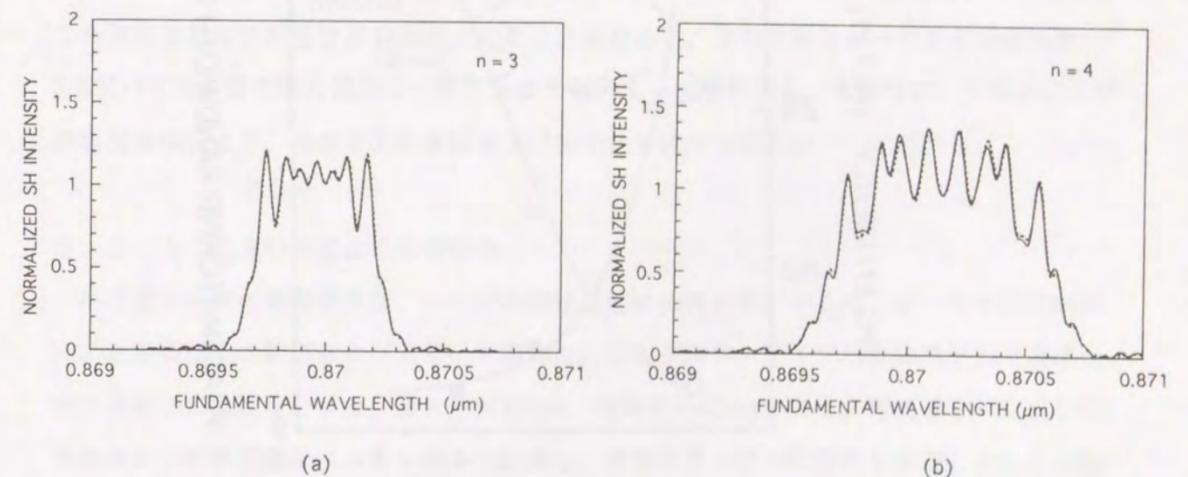


図6.13 平均周期構造を用いた分割領域型QPM-SHGデバイスの位相整合特性

(a)分割数:3、(b)分割数:4

(実線:平均周期構造を用いた場合、破線:平均周期構造を用いない場合)

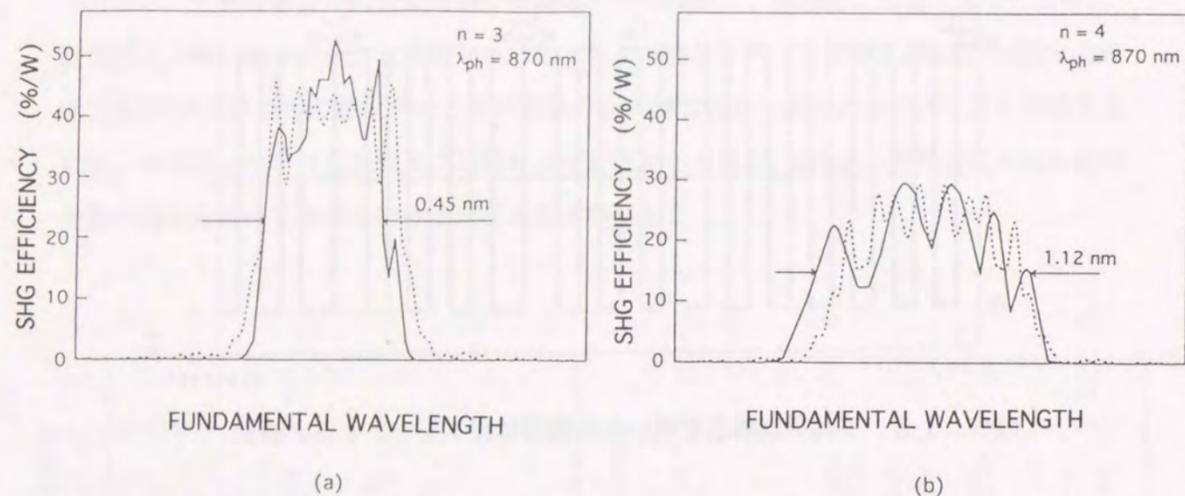


図6.14 分割領域型QPM-SHGデバイスの位相整合特性  
(a)分割数:3, (b)分割数:4 (実線:実験値、破線:計算値)

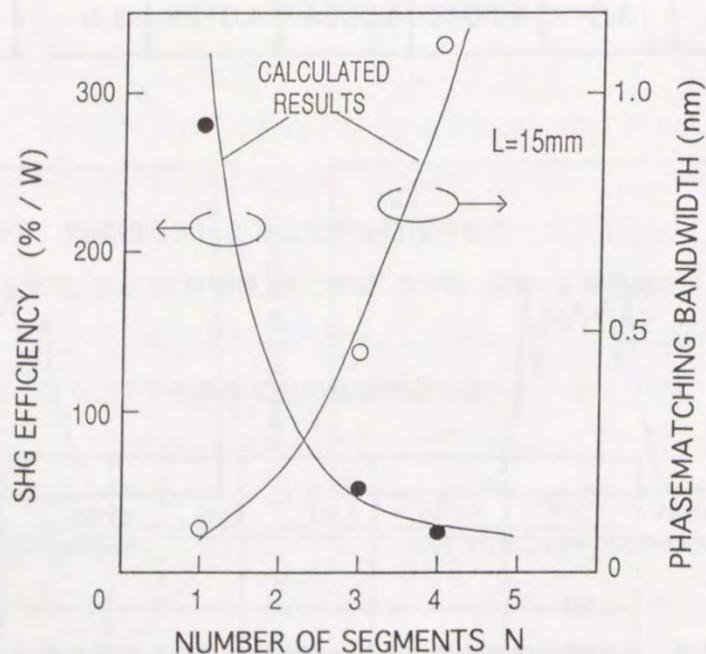


図6.15 分割数と位相整合波長許容度およびSHG変換効率の関係

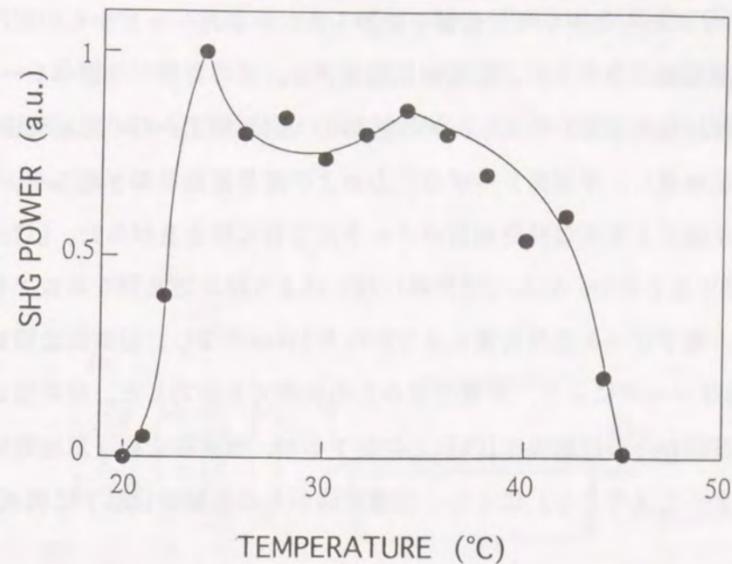


図6.16 SHG出力の温度特性(分割数:4)

### 6.3 半導体レーザーの波長安定化

SHG素子の波長許容度は0.1nm程度と小さいため、基本波の波長制御が必要となる。半導体レーザーは小型、高効率な特性を有する反面、発振波長が、0.2nm程度のモードホップを伴いながら、0.1ないし0.2nm/℃で変動する。また注入電流、半導体レーザーへの戻り光によっても、同様のモードホップが発生する。SHGデバイスで半導体レーザーの波長変換を行うには、この波長変動を位相整合許容度内に抑える必要がある。また半導体レーザーの発振波長をSHGデバイスの位相整合波長に一致するように制御する必要がある。本節では、半導体レーザーの温度制御により、発振波長の制御および安定化を図った結果について述べる。

#### 6.3.1 温度制御による位相整合

半導体レーザーの発振波長は、レーザーの環境温度に依存する。そこで、レーザーの温度制御による発振波長の制御および安定化を図った。シングルストライプAlGaAs高出力半導体レーザーを用いて検討を行った。最大出力100mW、発振波長869nmである。電流値を一定にして、半導体レーザーの温度をペルチェ素子で制御し、発振波長と温度の関係を測定した。その結果、発振波長は半導体レーザーの温度が1℃変化するごとにモードホップにより0.2nm程度変化した。安定なSHG出力を得るには、モードホップの抑圧が要求され、半導体レーザーを±0.5℃以下で温度制御する必要がある。

次に、SHGデバイスからの戻り光の影響を検討した。半導体レーザーからの光は、集光光学系により光導波路端面に集光され、導波光と結合する。そのため、半導体レーザーの出射面と光導波路端面は結像光学系を形成し、光導波路の入出射端面からの反射光は直接半導体レーザーの活性層に帰還し、半導体レーザーの出力および波長変動を引き起こす。これを避けるため、反射防止膜による光導波路端面のフレネル反射の防止を試みた。LiTaO<sub>3</sub>基板の屈折率が2.155程度であるため、SiO<sub>2</sub>（屈折率1.46）により反射防止膜を形成できる。光導波路の入出射面に、電子ビーム蒸着装置によりSiO<sub>2</sub>を146nm堆積し、反射防止膜を形成した。波長870nmの半導体レーザーにより、光導波路からの反射光を測定した。反射防止膜を形成しない場合、光導波路からの反射光は10%以上存在するが、反射防止膜（原理的には、フレネル反射を0.14%まで低減できる）により、光導波路からの反射は1%以下に低減することが可能になった。

QPM-SHGデバイスによる半導体レーザーの波長変換を行うため、図6.17に示す光学系により実験を行った。半導体レーザーはペルチェ素子により温度制御されている。SHGデバイスの入出射端面は反射防止膜が形成され、半導体レーザーへの戻り光を1%以下に抑えてある。NA0.3のレンズによりコリメートされた光の偏光は、λ/2板により光導波路の偏光方向に回転される。NA0.6のレンズにより集光された光は光導波路に結合する。レンズおよびλ/2による光の損失は20%であった。光の結合効率（P<sub>2</sub>/P<sub>1</sub>）は55%であり、半導体レーザー光の利用効率（P<sub>2</sub>/P<sub>0</sub>）は44%であった。半導体レーザーの温度を制御し、半導体レーザーの発振波長とSHGデバイスの位相整合を行った。半導体レーザーの温度を25±0.5℃に制御したとき位相整合が成立し、安定な単一モード発振が得られた。

### 6.3.2 第2高調波出力特性

半導体レーザーによるSHG発生の実験を行った。半導体レーザー光は図6.17の光学系により安定に発振し、第2高調波が得られた。光導波路に入力した光（P<sub>2</sub>）とSHG出力の関係を測定し、図6.18に示す。35mWの入射光パワーに対し、SHG出力1.3mWを得た。変換効率は4%（換算効率:110%/W）であった。図6.18同時に、Tiサファイアレーザーによる実験結果を示す。半導体レーザーの波長変換の効率は、Tiサファイアレーザーを用いた場合の効率（換算効率:200%/W）に比べ低い値を示している。これは、離散的に存在する半導体レーザーの発振波長と位相整合波長の間、波長のズレが存在していること、および半導体レーザーとTiサファイアレーザーの縦モードの数の違い（半導体レーザーは縦モードシングル、Tiサフ

ァイアレーザーはマルチ）が原因と考えられる。また、温度および電流の変動により半導体レーザーのモードホップが発生すると、発振波長が位相整合条件（波長許容度:0.13nm）から外れSHG出力は著しく減少した。安定な出力を得るには、半導体レーザーの温度および電流量の厳密な制御が必要となる。

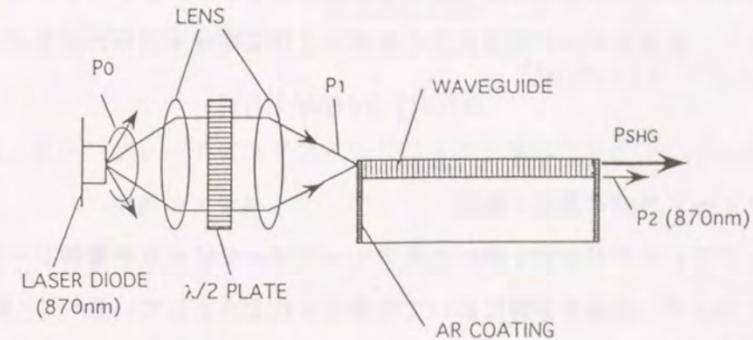


図6.17 半導体レーザー波長変換の実験光学系

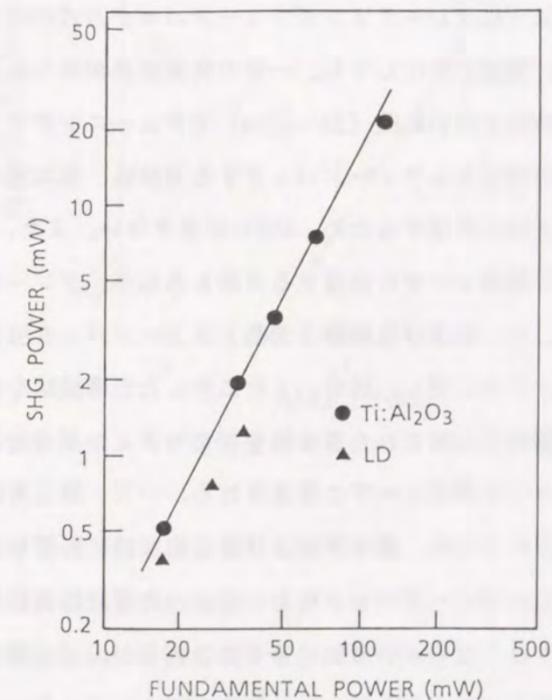


図6.18 SHG出力特性

#### 6.4 グレーティングフィードバックによる位相整合

半導体レーザーの温度制御と反射防止膜による戻り光の低減により、半導体レーザーの発振波長を制御し、SHG素子との位相整合が可能になることを前節で示した。そのためには、半導体レーザーの使用温度範囲を $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以下の精度で制御する必要があり、ペルチェコントローラが必要であるうえ、位相整合波長近傍の発振波長を有する半導体レーザーが要求される。本節では、半導体レーザー発振波長のより安定な制御を行うため、グレーティングフィードバック法を利用し、半導体レーザー発振波長の制御および安定化を図った結果について述べる。

##### 6.4.1 フィードバック方式の検討

グレーティングフィードバックを用いた光フィードバックにより半導体レーザーの縦モードをロックする方法が、光通信分野において実用化されようとしている<sup>91)</sup>。グレーティングの周期 $\Lambda$ 、グレーティング角度 $\theta$ とするとフィードバック波長 $\lambda$ は以下の式で表される。

$$\lambda = 2\Lambda \sin\theta \quad (6-11)$$

$\theta$ を変化させると、フィードバック光により半導体レーザーのゲイン内における発振波長 $\lambda$ を変えることができる。以下にグレーティングフィードバック方式の特徴を述べる。

- ・半導体レーザーの温度、電流が変化しても、一定の発振波長が得られる。
- ・半導体レーザーの発振波長を広い範囲(20~30nm)でチューニングできる。

しかし、半導体レーザーの後面からフィードバックする方法は、基本波の損失を生じるため半導体レーザーの出力を大幅に低減するため、SHGには適さない。また、光導波路上にグレーティングを集積化し、半導体レーザーに帰還する方法もあるが、グレーティングによる第2高調波の損失が生じること、および位相整合波長とフィードバック波長の整合が困難である、という問題がある。これに対し、図6.19に示した光導波路を介した光フィードバックの方法は、光導波路から出射された基本波をグレーティングで光導波路に戻すことで、光はもとの経路を通過して半導体レーザーに帰還される。一方、第2高調波は波長選択ミラーにより外部に取り出されるため、基本波および第2高調波に影響を与えないという特長を持つ。光導波路を介したフィードバックにおいては、光導波路の伝搬損失により半導体レーザーへの帰還光量が少なくなるという問題も予想されるが、ピロ磷酸プロトン交換を用いて形成された光導波路は低損失であり、この目的に適合している。

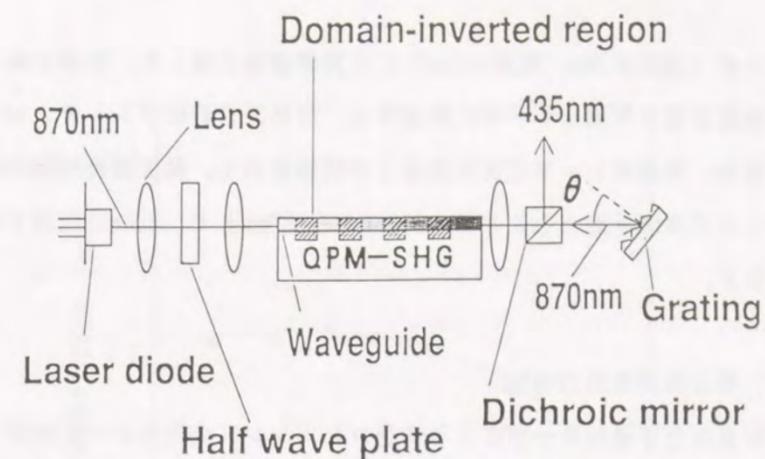


図6.19 グレーティングフィードバックを用いた半導体レーザー波長変換実験の光学系

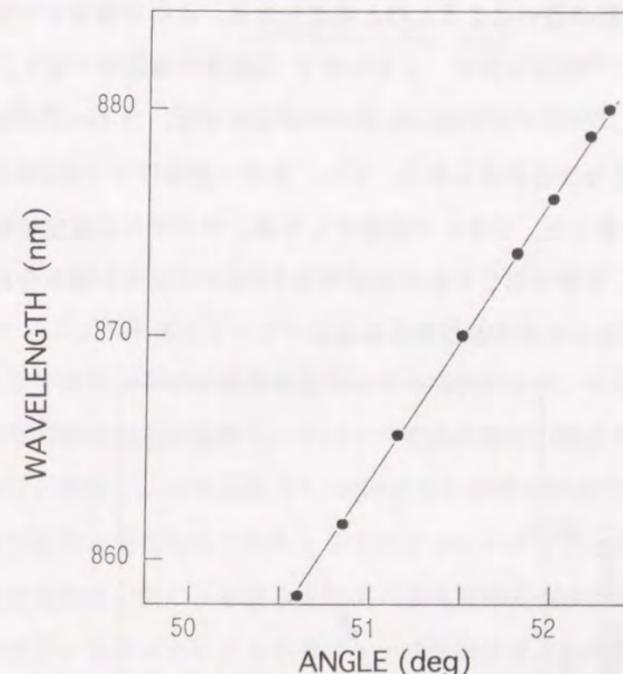


図6.20 半導体レーザー発振波長のグレーティング角度 $\theta$ 依存性

##### 6.4.2 半導体レーザーの波長安定化

実験にはシングルストライプAlGaAsレーザーを用いた。140mWの半導体レーザーをNA0.55のレンズを用いて平行化した後、NA0.45の集光レンズで素子端面に照射した。レンズ系での基本波の損失は20%であった。伝送された114mWの基本波のうち72mWが光導波路に入射した。結合効率は63%であった。光導波路から出射された基本波をNA0.65のレンズで平行化した後、

グレーティング (1800本/mm、周期556nm) にて光導波路に返した。光導波路に入射した基本波は同じ光路を通り半導体レーザに帰還する。図6. 20にグレーティングの角度を変化させたときの、半導体レーザの発振波長との関係を示す。発振波長865nmの半導体レーザをグレーティング角度を変えることで、858nmから880nmまで、22nmの範囲で波長を走査することができた。

#### 6. 4. 3 第2高調波出力特性

波長安定化された半導体レーザによる青色コヒーレント光発生について検討を行った。図6. 21に基本波パワーに対するSHG出力の関係を示す。入射パワー72mWに対して8mWのSHG光が得られ、変換効率は11% (換算効率:154%/W) であった。Tiサファイアレーザとの効率の違いは縦モードの数の違いによるものと考えられる。次に半導体レーザの温度を変化させた場合のSHG出力との関係を図6. 22に示す (SHG素子温度は一定)。温度を17°Cから35°Cまで変化させた。少なくとも18°C以上の半値幅を有し、フィードバックがない場合 ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) に比べ大幅な改善が得られる。また、温度一定条件下でのSHG出力の時間変動は $\pm 1.5\%$ 以下と安定であった。残された課題としては、デバイスの温度特性 (半値幅2.5°C) があるが、6. 2節で示した分割領域構造のSHGデバイスと組み合わせることで環境温度変化に対する出力の安定化が期待される。

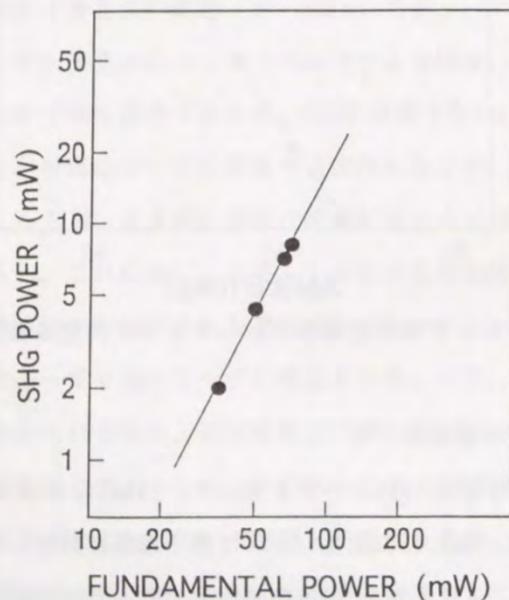


図6. 21 SHG出力特性

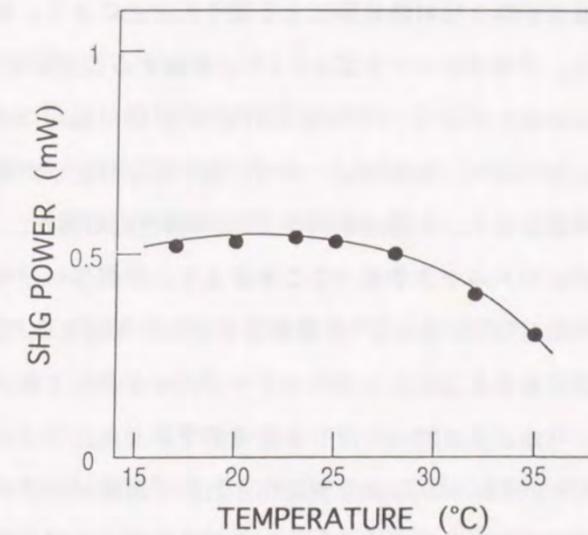


図6. 22 SHG出力の半導体レーザ温度依存性

#### 6. 5 結言

QPM-SHGデバイスによる半導体レーザの波長変換を目的として、デバイスの位相整合許容度の拡大、および半導体レーザの波長安定化について検討した。位相整合許容度を拡大するため、新たに分割領域構造を提案し、デバイス構造の解析、設計を行った。設計に基づきデバイスを試作、評価し、ほぼ理論通りにQPM波長許容度を制御できることを示した。また半導体レーザの波長安定化を行うため、2つのアプローチを行った。第1に、半導体レーザの温度制御と反射防止膜による戻り光防止による発振波長の安定化を図った。第2に、グレーティングフィードバックによる半導体レーザ発振波長の制御および安定化について検討を行った。以下に得られた結論を示す。

(1) フーリエ変換を用いた分極反転周期構造の解析より、分割領域構造によるQPM位相整合許容度の拡大が図れることが明らかになった。分割領域構造は最小精度が $0.1\mu\text{m}$ と現実的な値であり、通常のフォトリソプロセスにより作製が可能となる。解析結果を基に、 $\text{LiTaO}_3$ を用いたSHGデバイスを作製し、波長許容度が0.09nmから1.12nmに、また温度許容度も2.5°Cから22°Cまで約10倍に拡大することができた。得られた位相整合特性は理論値とほぼ一致し、設計により波長許容度を自由に制御できることより、分割領域構造がQPM波長許容度

拡大の方法として有効であると考えられる。

(2) 半導体レーザの温度制御と反射防止膜による戻り光防止により、半導体レーザの発振波長の安定化が図れる。半導体レーザを $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に制御することにより、半導体レーザの発振波長を素子長10mmのQPM-SHGデバイスの波長許容度内(0.13nm)に固定することができた。さらに、反射防止膜により、半導体レーザへの戻り光を防止した結果、半導体レーザの波長変動の抑制が可能となり、変換効率4%で1.3mWの青色光を得た。

(3) グレーティングフィードバックを用いることにより、半導体レーザの波長安定化および発振波長の制御が可能となる。またQPM光導波路を介した構成を取り入れることにより、基本波、第2高調波に損失を与えることなく、フィードバックが行える。グレーティングにより、半導体レーザの発振波長は22nmに渡り走査可能であった。

(4) グレーティングフィードバックにより安定化された半導体レーザの波長変換を行った結果、出力8mW変換効率11%の青色光が得られた。また温度変化に対しても $18^\circ\text{C}$ 以上の半値全幅を有し、時間安定性は $\pm 1.5\%$ 以下であった。

以上、新たに提案した分割領域構造により、QPM-SHGデバイス位相整合特性の設計が可能になり、SHGデバイスの波長および温度許容度の拡大が得られることを示した。また、半導体レーザの安定化および広い範囲に渡る波長制御が、グレーティングフィードバックにより可能になり、半導体レーザの高効率で安定な波長変換に成功した。今後、小型青色光源として、光ディスク、レーザプリンタ等の光情報処理分野での応用が期待される。

## 第7章 結論

### 7.1 本研究の結論

本論文は、 $\text{LiTaO}_3$ における周期状分極反転構造の形成と、それを用いた光導波路型第2高調波発生(SHG)デバイスに関する研究についてまとめたものである。優れた非線形光学材料特性を有し、かつ大型結晶の育成が可能な $\text{LiTaO}_3$ は、これまで殆ど第2高調波発生デバイスに関する報告がないのが現状であるが、これらの成果は、 $\text{LiTaO}_3$ への短周期分極反転構造形成技術を開発し、光導波路型QPM-SHGデバイスへの適用および高効率SHGデバイスの実現を可能にするもので、新しい応用分野を開拓し、同技術の普及啓発に寄与すると思われる。本研究の成果を総括して以下に示す。

(1)  $\text{LiTaO}_3$ によるQPM-SHGデバイスの実現において最も重要な課題と考えられる周期状分極反転構造の形成方法を提供するため、短周期で均質、かつ結晶に与える影響が少ない周期状分極反転構造の形成について考察を行い、選択プロトン交換法を開発した。従来プロトン交換 $\text{LiTaO}_3$ の熱処理によりスラブ状の分極反転が形成されることが知られていたが、選択プロトン交換法により分極反転部の面内方向の拡大が抑制され、半円状の分極反転部が形成されることを見だし、分極反転部の幅を数 $\mu\text{m}$ まで抑制できることを明らかにした。選択プロトン交換法による分極反転部拡大の抑制は、分極反転部の拡大速度が異方向性を有し、分極反転部と非反転部の間に歪応力が働いていることに起因するものと考えられる。

このように、新たに提案した選択プロトン交換法により、 $\text{LiTaO}_3$ における周期状分極反転構造の形成が可能になり、 $\text{LiTaO}_3$ のQPM-SHGデバイス応用の可能性が得られた。

(2) 選択プロトン交換法を利用したQPM-SHGデバイスの作製を図り、3次周期分極反転構造(周期 $11\mu\text{m}$ )が9mm以上に渡り形成できることを示した。プロトン交換源としてピロ燐酸を用いることにより、均質な周期状分極反転構造が大面積に渡り形成されることを明らかにした。さらに、分極反転構造内への光導波路作製にプロトン交換適用の可能性を示し、作製されたSHGデバイスにより、青色光(波長430nm)の発生を確認した。 $\text{LiTaO}_3$ 光導波路による第2高調波発生は初めてのものであり、この $\text{LiTaO}_3$ 周期状分極反転構造がQPM-SHGデバイスに適用できるだけでなく、これにより高効率化および高出力化が図れる見通しを得た。

(3) プロトン交換法による分極反転形成メカニズムを解明するため、分極反転形成過程

の観測を行い、分極反転がプロトン交換部と基板の境界における分極反転核の発生に始まり、分極反転核を中心とした分極反転領域の拡大により形成されることを明らかにした。得られた分極反転形成過程およびその特性を考察し、新たな内部電荷モデルを提案するとともに、X板LiTaO<sub>3</sub>における分極反転特性に基づく考察によりモデルの有用性を実証した。

内部電界モデルより分極反転部の拡大には、プロトン濃度分布および熱拡散特性が関与すると推察され、プロトン熱拡散の抑制により分極反転部の形状制御が可能になると考えられる。

(4) 高効率変換を達成するのに必要不可欠な1次周期分極反転構造の形成を目的として、分極反転部の拡大特性について内部電界モデルに基づく考察を行い、熱処理中のプロトン濃度分布の抑制による分極反転部の形状制御の可能性を見いだした。そこで、高速で短時間の熱処理、および精密な温度制御を実現するため、赤外線ランプ加熱装置を用いた瞬間熱処理法を開発した。瞬間熱処理法により、分極反転部の形状制御が可能になり、50℃/秒以上の昇温速度で熱処理を行うことにより、深い分極反転形状が得られることが明らかになった。さらに、熱処理時間の短縮(<30秒)および精密な温度制御(540±3℃)により、周期4μm以下の1次周期構造の作製が可能になり、選択プロトン交換法の約2倍の厚みを有する形状が得られることを示した。

瞬間熱処理法の開発により、LiTaO<sub>3</sub>における1次周期分極反転構造の形成が初めて可能になった。得られた分極反転構造は深い形状を有し、高効率SHGデバイス作製に有効な方法と考えられる。

(5) 1次周期分極反転構造を有するLiTaO<sub>3</sub>を用いた光導波路型QPM-SHGデバイスの最適設計に基づき、分極反転構造内に形成するプロトン交換光導波路の均一化、低損失化、閉じ込めの強化を図るため、ピロ磷酸によるプロトン交換と瞬間熱処理法を利用したアニール処理を行い、高効率(換算効率:200%/W)のSHGデバイスの作製に成功した。作製したSHGデバイスは、変換効率20%で23mWの青色光が得られることを示した。

LiTaO<sub>3</sub>を用いた1次QPM-SHGデバイスの作製が可能になり、光導波路型SHGデバイスとして最高の変換効率(20%)を達成した。目的としていた高効率、高出力特性を示し、かつ量産化の可能性を有する青色光発生デバイス実現の見通しが得られた。

(6) QPM-SHGデバイスによる半導体レーザーの安定な波長変換を達成するため、疑似位相整合の波長許容度拡大について検討を行った。フーリエ変換を用いた分極反転周期構造の解析を行い、分割領域構造によりQPMの許容度を拡大できることを明らかにした。分割領域構

造は、必要とする最小精度が0.1μmと実現可能な値であり、QPM-SHGデバイスの作製を行った結果、波長許容度が4~10倍まで、ほぼ理論通りに拡大できることを示した。

分割領域構造による位相整合許容度の拡大により、SHGデバイスの温度、波長変動に対する出力の安定化が可能になり、実用化可能なデバイス特性が得られる見通しを得た。

(7) LiTaO<sub>3</sub>を用いたQPM-SHGデバイスが、低損失で高効率変換可能であることを利用し、半導体レーザーの波長変換に適用できることを明らかにした。位相整合条件を満足するための、半導体レーザー発振波長の制御に、温度制御またはグレーティングフィードバックが利用できることを示した。特にグレーティングフィードバックによる方法は、広い波長範囲(20nm程度)において、精密な波長制御が可能であり、半導体レーザーの温度変化に対しても発振波長の変動が見られないことを明らかにした。これにより、高出力半導体レーザーを用い、入射パワー72mWにて8mWの青色光(波長435nm)発生に成功した。

半導体レーザーと組み合わせたLiTaO<sub>3</sub>:QPM-SHGデバイスが、高出力な青色コヒーレント光源として有望であることを示した。

以上、高効率、高出力特性を有するSHGデバイスとして最も有望と考えられるLiTaO<sub>3</sub>によるQPM-SHGデバイスを実現するため、短周期で深い分極反転構造作製技術の開発について考察を行った。LiTaO<sub>3</sub>における分極反転方法について種々考察および実験を行い、分極反転形成メカニズムの解明、選択プロトン交換法および瞬間熱処理法の開発により、上記目的を満足する1次周期分極反転構造を実現できることを示した。さらに、分極反転構造内における、均質で、低損失、閉じ込めの良い光導波路を作製するため、ピロ磷酸を用いたプロトン交換と瞬間熱処理法によるアニール処理により、光導波路の形成を試みた。その結果、高効率、高出力特性を有する光導波路型QPM-SHGデバイスの作製に成功し、23mWの青色SHG光を変換効率20%で得られることを示した。また、SHGデバイスによる半導体レーザーの波長変換を行うため、位相整合許容度の拡大および半導体レーザーの波長安定化を図り、半導体レーザーの波長変換により8mWの青色光発生に成功した。

## 7.2 将来の展望

QPM-SHGデバイスは、広い波長範囲における位相整合が可能である、バルク型では利用できないd<sub>33</sub>等の非線形光学定数が利用できる、光導波路と組み合わせることにより、長い相互作用長と強い光の閉じ込めが可能となり、高効率の波長変換が行える、などの特長を

もち、青色コヒーレント光源方式として有望である。さらに、従来、第2高調波の発生が困難であったLiTaO<sub>3</sub>は、本研究によりQPM-SHGを用いた高効率、高出力の青色光発生が可能であることが示された。LiTaO<sub>3</sub>は光損傷に強く、非線形光学定数が大きいうえ吸収端が紫外にあり、また光導波路の形成も可能であり、QPM-SHGデバイスを実現するアプローチにおいては、優れた材料特性を有する。また、大型結晶の入手可能であるうえ、本研究により、薄膜プロセスによるSHGデバイス作製の可能性が示され、将来の量産化技術の開発が期待される。このようなLiTaO<sub>3</sub>光導波路型QPM-SHGデバイスを基本要素とした小型コヒーレント光源は、高出力かつ集光特性に優れているという特長を利用し、高密度光ディスク、高精度レーザープリンタ等への応用が考えられる。

SHGデバイスを用いた青色コヒーレント光源の実用化に際しての課題は、以下のことが挙げられる。

・SHGデバイスの量産化技術の確立

本研究で示された選択プロトン交換法、瞬間熱処理法は、ともに薄膜形成プロセスにより構成され、量産化プロセスへの展開が期待される。作製プロセスの安定化、歩留まりの向上による量産化プロセスの確立が今後の課題である。

・光源の小型、安定化のためのモジュール技術の構築（半導体レーザーとの直接結合、グレーティングの小型化、集積化）

SHGデバイスの実用化に向けて上記課題が解決されていけば、高密度光メモリ、レーザープリンタ、ディスプレイをはじめ、光計測、バイオなどの広い分野に渡る応用が展開されるであろう。さらに、本研究で開発された分極反転技術は、光偏光器、光変調器、表面弾性波デバイス等の光デバイスへの応用も可能であり、光導波路技術を利用した、これら光デバイスとSHGデバイスの集積化技術により、各種機能を合わせ持つ光集積回路が将来的に実現されて行くものと考えられる。

謝辞

本論文を完遂するにあたり、終始御親切な御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学工学部電子工学科 西原浩教授に謹んで感謝の意を表します。

また、本論文をまとめるにあたり、御親切な御指導と御討論を賜りました大阪大学工学部電子工学科 吉野勝美教授、電気工学科 佐々木孝友教授に心から感謝の意を表します。

さらに、本論文の作成にあたり、御指導を頂くとともに種々の御高配を賜った、大阪大学工学部電子工学科 浜口智尋教授、尾浦憲次郎教授、児玉慎三教授に厚く御礼申し上げます。

筆者が大阪大学在学中から、つねづね御指導、御教示頂いている元大阪大学工学部電子工学科 小山次郎教授（現在芝浦工業大学教授）、裏克己教授（現在大阪産業大学教授）、元大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻 張吉夫助教授（現在大阪府立大学教授）に心から感謝の意を表します。本研究の遂行にあたり終始懇切なる御指導と御助言を頂いた、大阪大学工学部電子工学科 春名正光助教授、栖原敏明助教授、裏升吾助手に深く感謝致します。

本研究の遂行の機会を与えて頂きました松下電器産業株式会社 副社長 水野博之博士、常務取締役 堀内司郎博士、取締役 長澤雅浩博士、松下冷機株式会社 梶原孝生専務取締役に心から感謝の意を表します。

本研究の遂行と発表の機会を与えて頂き、終始御親切な御指導を賜りました松下電器産業株式会社部品デバイス研究センター光デバイス研究所所長 竹永睦生博士、同半導体研究センター光半導体研究所 小沼毅所長、同ネットワーク開発推進センター 芹澤皓元所長に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行および本論文をまとめるにあたり、終始御激励、御指導、御討論頂いた松下電器産業株式会社部品デバイス研究センター光デバイス研究所主幹研究員 加藤誠博士に心より感謝致します。本研究の理論的考察の御教示、ならびに終始御親切な御指導を賜りました佐藤久直博士に深く感謝致します。本研究の共同研究者として、終始一貫して御指導、御鞭撻、御討論を頂きました同主任技師 山本和久博士に心より感謝致します。本研究の開始当初より、非線形光学に関して有意義な御討論、御意見を頂いた東北大学金属材料研究所 谷内哲夫助教授に深く感謝致します。また、本研究の遂行に

において、種々の御協力と御指導を頂きました松下電器産業株式会社半導体研究センター  
光半導体研究所主任技師 佐々井洋一博士、雄谷順技師、同半導体研究センター主任技師  
伴雄三郎博士に心より感謝致します。

また、本研究に関して、有益な御討論、御助言頂いた松下電器産業株式会社半導体研  
究センター超LSI技術研究所主任研究員 堀義和博士、同部品デバイス研究センター光  
デバイス研究所 西野清治主任技師、研究員 松田薫博士に深く感謝致します。

また、本研究の遂行において、有益な御討論および御協力頂いた松下電器産業株式会  
社部品デバイス研究センター光デバイス研究所 山本博昭技師、同半導体研究センター  
竹重邦彦技師に深く感謝致します。また、国際的見地より、日頃から御指導、御協力頂  
く同半導体研究センター光半導体研究所 東門元二技師に深く感謝致します。また、非  
線形デバイスに関して、有益な御討論を頂いた同部品デバイス研究センター光デバイス  
研究所 北岡康夫氏、原比佐子氏、日頃からSHGデバイス試作への御協力および作製  
プロセスに関する有益な御意見、御討論を頂いている同デバイス工法開発研究所 大西  
繁喜氏、同半導体研究センター 松井清氏、同部品デバイス研究センター光デバイス研  
究所 川端陽美氏に心から感謝の意を表します。

常に御助言、御配慮を頂いた松下電器産業株式会社部品デバイス研究センター光デバ  
イス研究所および半導体研究センター光半導体研究所の皆様心から感謝致します。

本研究は以上に書ききれなかった方々を含め多くの方々の御協力、御指導、御鞭撻に  
より達成されたものであり、ここに心より厚く御礼申し上げます。

参考文献)

- 1) H. C. Casey, M. B. Panish: "Heterostructure lasers," Academic Press (1978)
- 2) N. Nakaya, S. Itoh, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda, and Y. Mori: "Room temperature continuous operation of blue-green laser diodes," Electron. Lett., vol. 29, pp. 1488-1489 (1993)
- 3) H. Okuyama, T. Miyajima, Y. Morinaga, F. Hiei, M. Ozawa, and K. Akimoto: "ZnSe/ZnMgSSe blue laser diode," Electron. Lett., vol. 28, pp. 1798-1799 (1992)
- 4) W. J. Kozlovsky, C. D. Nabors, and R. L. Byer: "Efficient second harmonic generation of a diode-laser-pumped CW Nd:YAG laser using monolithic MgO:LiNbO<sub>3</sub> external resonant cavities," IEEE J. Quantum Electron., QE-24, vol. 16, pp. 913-919 (1988)
- 5) 谷内哲夫、山本和久: "半導体レーザーの第2高調波発生," 応用物理, vol. 56, pp. 1637-1641 (1987)
- 6) 近藤高志, 伊藤良一: "有機非線形光学結晶を用い導波路型波長変換素子," レーザ研究 vol. 20, pp. 214-222 (1992)
- 7) 佐々木孝友: "半導体レーザーの波長変換によるブルー化," 応用物理, vol. 58, pp. 895-903 (1989)
- 8) 増田久, 江口直哉, 前田史貞, 宇田川俊樹, 田附幸一, Werner Wiechmann, 杉浦美奈, 久保田重夫: "小型集積SHGグリーンレーザを用いた高密度光ディスク再生," 光メモリシンポジウム'92, 論文集 pp. 5-6 (1992)
- 9) C. J. van der Poel, J. D. Bierlein, J. B. Brown, and S. Colak: "Efficient type I blue second-harmonic generation in periodically segmented KTiOPO<sub>4</sub> waveguides," Appl. Phys. Lett., vol. 57, pp. 2074-2076 (1990)
- 10) M. Fujimura, K. Kintaka, T. Suhara, and H. Nishihara: "LiNbO<sub>3</sub> waveguide quasi-phase-matching second harmonic generation devices with ferroelectric-domain-inverted gratings formed by electron-beam scanning," IEEE J. Lightwave Technol. vol. 11, pp. 1360-1368 (1993)
- 11) K. Mizuuchi and K. Yamamoto: "Highly efficient quasi-phase-matched second-harmonic generation using a first-order periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide," Appl. Phys. Lett., vol. 60, pp. 1283-1285 (1992)
- 12) K. Yamamoto and K. Mizuuchi: "Blue-light generation by frequency doubling of a

- laser diode in a periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide," IEEE Photon. Technol. Lett., vol. pp.435-437 (May 1992)
- 13) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, Y. Kitaoka, and M. Kato: "Frequency doubling of laser diode using periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub>," in Technical Digest, Topical Meeting of Compact Blue-Green Lasers, CThA5 (1993)
- 14) 藤堂: "実用化迫る青色SHGレーザー," 日経ニューマテリアル, 1990年8月20日号, pp.60-68(1990)
- 16) 上杉直: "LiNbO<sub>3</sub>光導波路を用いた波長変換," 応用物理, vol.49, pp.1234-1238 (1980)
- 17) 西原浩, 春名正光, 栖原敏明: "光集積回路," 第5章, オーム社(1985)
- 18) N. Uesugi and T. Kimura: "Efficient second-harmonic generation in tree-dimensional LiNbO<sub>3</sub> optical waveguide," Appl. Phys. Lett., vol.29, pp.572-574 (1976)
- 19) W. Sohler and H. Suche: "Second-harmonic generation in Ti-diffused LiNbO<sub>3</sub> optical waveguide with 25% conversion efficiency," Appl. Phys. Lett., vol.33, pp.518-520(1978)
- 20) R. Regener and W. Sohler: "Efficient second-harmonic generation in Ti:LiNbO<sub>3</sub> channel waveguide resonator," J. Opt. Soc. Am. B, vol.5, pp.267-277 (1988)
- 21) M. DeMicheli, J. Botineau, S. Neveu, P. Sibilot, D. B. Ostrowsky, and M. Papuchon: "Extension of second-harmonic phase-matching range in lithium niobate guides," Opt. Lett., vol.8, pp.116-118 (1983)
- 22) P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin: "Optical second harmonic generation in form of coherent Cherenkov radiation from a thin-film waveguide," Appl. Phys. Lett., vol.17, pp.447-450 (1970)
- 23) G. Tohmom, K. Yamamoto, and T. Taniuch: "Blue light source using guided-wave frequency doubler with a diode laser" Proc. SPIE, 898, pp.70-75 (1988)
- 24) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and T. Taniuch: "High-efficiency coupling of laser diodes in tapered proton-exchanged waveguides," Electron. Lett., vol.26, pp.1992-1993 (1990)
- 25) J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan: "Interactions

- between light waves in a nonlinear dielectric," Phys. Rev., vol.127, pp.1918-1939 (1962)
- 26) 西原浩: "非線形光学導波路デバイスの展望," レーザー学会, 第6回非線形光学効果デバイス研究会, 公開研究資料, pp.47-52 (1993)
- 27) G. D. Boyd, R. C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond, and A. Savage: "LiNbO<sub>3</sub>: An efficient phase matchable nonlinear optical material," Appl. Phys. Lett., vol.5, pp.234-236 (1964)
- 28) G. L. Tangonan, M. K. Barnoski, J. F. Lotspeich, and A. Lee: "High optical power capabilities of Ti-diffused LiTaO<sub>3</sub> waveguide modulator structures," Appl. Phys. Lett., vol.30, pp.238-239 (1977)
- 29) K. Tada, T. Murai, T. Nakabayashi, T. Iwashima, and T. Ishikawa: "Fabrication of LiTaO<sub>3</sub> optical waveguide by H<sup>+</sup> exchanged method," Jpn. J. Appl. Phys., vol.26, pp.503-504 (1987)
- 30) W. J. Kozlovsky, W. Lenth, E. E. Latta, A. Moser, and G. L. Bona: "Generation of 41mW of blue radiation by frequency doubling of a AlGaAs diode laser," Appl. Phys. Lett., vol.56, pp.2291-2292 (1990)
- 31) B. U. Chen, C. C. Ghizoni, and C. L. Tang: "Phase-matched second-harmonic generation in solid thin films using modulation of the nonlinear susceptibilities," Appl. Phys. Lett., vol.28, pp.651-653 (1976)
- 32) J. P. van der Ziel, M. Ilegens, P. W. Foy, and R. M. Mikulyak: "Phase-matched second harmonic generation in a periodic GaAs waveguide," Appl. Phys. Lett., vol.29, pp.775-777 (1976)
- 33) S. Miyazawa: "Ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO<sub>3</sub> optical waveguide," J. Appl. Phys., vol.50, pp.4599-4603 (1979)
- 34) E. J. Lim, M. M. Fejer, R. L. Byer, and W. J. Kozlovsky: "Blue light generation by frequency doubling in periodically poled lithium niobate channel waveguide," Electron. Lett., vol.25, pp.731-732 (1989)
- 35) J. Webjorn, F. Laurell, and G. Arvidsson: "Blue light generation by frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide," IEEE Photon. Technol. Lett., vol.1, pp.316-318 (1989)

- 36) M. Fujimura, T. Suhara, and H. Nishihara: "Ferroelectric-domain inversion induced by SiO<sub>2</sub> cladding for LiNbO<sub>3</sub> waveguide SHG," *Electron. Lett.*, vol. 27, pp. 1207-1208 (1991)
- 37) P. W. Haycock and P. D. Townsend: "A method of poling LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> below T<sub>c</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, pp. 698-700 (1986)
- 38) M. Fujimura, T. Suhara, and H. Nishihara: "LiNbO<sub>3</sub> waveguide SHG devices with ferroelectric-domain-inversion grating formed by electron-beam scanning," *Electron. Lett.*, vol. 28, pp. 721-722 (1992)
- 39) J. D. Bierlein, C. J. van der Poel, and J. Brian Brown: "Fabrication and characterization of segmented KTiOPO<sub>4</sub> waveguide," in *Technical Digest, Conference of Laser and Electro-Optics (CLEO'91) CMH3* (May 1991)
- 40) K. Nakamura and H. Shimizu: "Poling of ferroelectric crystals by using interdigital electrodes and its application to bulk-wave transducers," *IEEE Ultrasonics Symp. Proc.*, pp. 527-530 (1983)
- 41) Wang Wenshan, Zou Qun, Geng Zhaohua, and Feng Duan, "Study of LiTaO<sub>3</sub> crystals grown with a modulated structure," *J. Crystal Growth*, vol. 79, pp. 706-709 (1986)
- 42) Wei-Yung Hsu and Mool C. Gupta: "Domain inversion in LiTaO<sub>3</sub> by electron beam," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 1-3 (1992)
- 43) K. Nakamura and H. Shimizu: "Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO<sub>3</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, pp. 1535-1536 (1990)
- 44) T. Suhara and H. Nishihara: "Theoretical analysis of waveguide second-harmonic generation phase matched with uniform and chirped gratings," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 26, pp. 1265-1276 (1990)
- 45) 小山次郎, 西原浩: "光波電子光学" 第9章, コロナ社(1978)
- 46) 西原浩, 春名正光, 栖原敏明: "光集積回路" 第2章, オーム社(1985)
- 47) B. Jaskorzynska, G. Arvidsson, and F. Laurell: "Periodic structures for phase-matching in second harmonic generation in titanium lithium niobate waveguides," *Proc. SPIE.*, vol. 651, pp. 221-228 (1986)
- 48) R. C. Miller and W. A. Norland: "Absolute signs of second-harmonic generation

- coefficients of piezoelectric crystals," *Phys. Rev.*, vol. 2, pp. 4896-4902 (1970)
- 49) S. Helmfrid and G. Arvidsson: "Second-harmonic generation in quasi-phase-matching waveguides with a multimode pump," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 8, pp. 2326-2330 (1991)
- 50) M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt, and R. L. Byer: "Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 28, pp. 2631-2654 (1992)
- 51) J. L. Jackel, C. E. Rice and J. J. Veselka: "Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO<sub>3</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, pp. 607-608 (1982)
- 52) C. E. Rice and J. L. Jackel: "HNbO<sub>3</sub> and HTaO<sub>3</sub>: new cubic perovskites prepared from LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> via ion exchange," *J. Solid State Chem.*, vol. 41, pp. 308-314 (1983)
- 53) K. Yamamoto and T. Taniuchi: "Characteristics of pyrophosphoric acid proton-exchanged waveguide in LiNbO<sub>3</sub>," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, pp. 6663-6668 (1991)
- 54) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, and T. Taniuchi: "Low-loss channel waveguide in MgO:LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> by pyrophosphoric acid proton-exchange," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, pp. 1059-1064 (1992)
- 55) P. K. Tien and R. Ulrich: "Theory of prism-film coupler and thin-film light guides," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 60, pp. 1325-1337 (1970)
- 56) 岩崎裕, 山田智秋, 内田直也, 新関暢一, 豊田博夫: "LiTaO<sub>3</sub>単結晶の育成および誘電的光学性質," *通研実報*, vol. 3, pp. 772-783 (1969)
- 57) 三井利夫, 達崎達, 中村英二: "強誘電体," 第1章, 槇書店(1969)
- 58) 李玉善, 多田邦雄, 油原敏哉, "プロトン交換LiTaO<sub>3</sub>のエッチング特性と分域の観察," 第50回応用物理学学会学術講演会, 29a-ZH-4 (1989)
- 59) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and T. Taniuchi: "High-efficiency coupling of laser diodes in tapered proton-exchanged waveguides," *Electron. Lett.*, vol. 26, pp. 1992-1993 (1990)
- 60) 山本和久: "ピロ磷酸を用いたプロトン交換光導波路と第2高調波発生デバイスへの応用" 大阪大学基礎光学部学位論文 (1992)

- 61) S. Ohmori, K. Yamamoto, and T. Taniuchi: "Low-loss proton-exchanged waveguide in MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> fabricated with pyrophosphoric acid using Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> protective mask," IEEE Photon. Technol. Lett., vol. 3, pp. 1099-1101 (1991)
- 62) K. Mizuuchi and K. Yamamoto: "Characteristics of periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub>," J. Appl. Phys., vol. 72, pp. 5061-5069 (Dec. 1992)
- 63) M. M. Fejer, G. A. Magel, and E. J. Lim: "Quasi-phase-matched interactions in lithium niobate," Proc. SPIE vol. 1148, pp. 213-224 (1989)
- 64) K. Nakamura, H. Ando, and H. Shimizu: "Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO<sub>3</sub> plates by heat treatment," Appl. Phys. Lett., vol. 50, pp. 1413-1414 (1987)
- 65) T. Yamada, N. Nizeki, and H. Toyoda: "Curie point and lattice constants of lithium tantalate," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 7, pp. 298-299 (1968)
- 66) 細矢雅彦, 中村嬉良, 清水洋: "LiTaO<sub>3</sub>板の熱処理に生じる分極反転現象とその圧電共振レスポンスによる観測," 電子情報通信学会超音波技術研究報告, US88-5 (1989)
- 67) N. Ming, J. Hong, D. Feng, "The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO<sub>3</sub> single crystals," J. Mater. Sci., vol. 17, pp. 1663-1670 (1982)
- 68) J. C. Peuzin: "Comment on Domain inversion effects in Ti-LiNbO<sub>3</sub> integrated optical devices," Appl. Phys. Lett., vol. 48, pp. 1104-1105 (1986)
- 69) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and H. Sato: "Fabrication of periodic domain inversion in an x-cut LiTaO<sub>3</sub>," Appl. Phys. Lett. vol. 62, pp. 1860-1862 (1993)
- 70) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and T. Taniuchi: "Fabrication of first-order periodically domain-inverted structure in LiTaO<sub>3</sub>," Appl. Phys. Lett., vol. 59, pp. 1538-1540 (1991)
- 71) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and H. Sato: "Domain inversion in LiTaO<sub>3</sub> using proton-exchange followed by heat treatment," to be published in J. Appl. Phys. (Feb. 1994)
- 72) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, and T. Taniuchi: "Quasi-phase matching second harmonic generation in LiTaO<sub>3</sub> waveguide", IEEE J. Quantum Electron., vol. 28, pp. 1909-1914 (1992)

- 73) Y. Li, K. Tada, T. Murai, and T. Yuhara: "Electrooptic coefficient  $r_{33}$  in proton-exchanged z-cut LiTaO<sub>3</sub> waveguides," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 28, pp. L263-L265 (1989)
- 74) K. Mizuuchi, K. Yamamoto: "First-order quasi-phases-matched second-harmonic generation in LiTaO<sub>3</sub> waveguide," to be published in Appl. Optics
- 75) P. J. Matthews and A. R. Mickelson: "Properties of proton exchange waveguides in lithium tantalate," J. Appl. Phys., vol. 72, pp. 2562-2574 (1992)
- 76) M. While and P. F. Heidrich: "Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis," Appl. Opt., vol. 15, pp. 151-155 (1976)
- 77) C. C. Ziling, V. V. Atuchin, I. Savatinova, and M. Kuneva: "Proton exchanged and post-exchange annealed LiTaO<sub>3</sub> waveguides," International J. Optoelectron., vol. 4, pp. 519-532 (1992)
- 78) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, and T. Taniuchi: "Milliwatt-order blue-light generation in a periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide," Opt. Lett., vol. 16, pp. 1156-1158 (1991)
- 79) I. P. Kaminow and L. W. Stulz, "Loss in deaved Ti-diffused LiNbO<sub>3</sub> waveguide," Appl. Phys. Lett., vol. 33, pp. 62-64 (1978)
- 80) G. A. Magel, M. M. Fejer, and R. L. Byer: "Quasi-phase-matched second-harmonic generation of blue light in periodically poled LiNbO<sub>3</sub>," Appl. Phys. Lett., vol. 56, pp. 108-110 (1990)
- 81) M. K. Chun, L. Goldberg, and J. F. Weller: "Second-harmonic generation at 421nm using injection-locked GaAlAs laser array and KNbO<sub>3</sub>," Appl. Phys. Lett., vol. 53, pp. 1170-1171 (1988)
- 82) A. Hemmerich, D. H. McIntyre, C. Zinnermann, and T. W. Hansch: "Second-harmonic generation and optical stabilization of a diode laser in an external ring resonator," Opt. Lett., vol. 15, pp. 372-374 (1990)
- 83) T. Senoh, Y. Fujino, Y. Tanabe, and M. Hirano: "Direct modulation of blue radiation from frequency-doubled AlGaAs laser diode using the electro-optic effect in a KNbO<sub>3</sub> nonlinear crystal," Appl. Phys. Lett., vol. 60, pp. 1172-1174

(1992)

84) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, Y. Kitaoka, and M. Kato: "High power and stable blue light generation by frequency doubling of laser diode in periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide," Appl. Phys. Lett., vol. 62, pp. 2599-2601

(1993)

85) H. Kogelnik, "Filter response of nonuniform almost-periodic structures," Bell Syst. Tech. J., vol. 55, pp. 109-126 (1976)

86) C. S. Hong, J. B. Shellan, A. C. Livanos, A. Yariv, and A. Katzier: "Broad-band grating filters for thin-film optical waveguides," Appl. Phys. Lett., vol. 31, pp. 276-278, (1977)

87) T. Suhara and H. Nishihara: "Integrated optics components and devices using periodic structures," IEEE J. Quantum Electron., vol. QE-22, pp. 845-867 (1986)

88) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, M. Kato, and H. Sato: "Broadening of phasematching bandwidth in quasi-phasematched second-harmonic generation," to be published in IEEE J. Quantum Electron.

89) F. R. Nash, G. D. Boyd, M. Sargent III, and P. M. Bridenbaugh: "Effect of optical inhomogeneities on phase matching in nonlinear crystals," vol. 41, pp. 2564-2576 (1970)

90) S. Helmfrid and G. Arvidsson: "Influence of randomly varying domain lengths and nonuniformity effective index on second-harmonic generation in quasi-phase-matching waveguides," J. Opt. Soc. Am. B, vol. 8, pp. 797-804 (1991)

91) P. Gavrilovic, V. B. Smirnitskii, J. Bisberg, and M. O'Neill: "High-power tunable operation of AlGaAs/GaAs quantum well lasers in an external grating cavity," Appl. Phys. Lett., vol. 58, pp. 1140-1142 (1991)

#### 本研究に関する発表文献

[論文]

- 1) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and T. Taniuchi: "High-efficiency coupling of laser diodes in tapered proton-exchanged waveguides," Electron. Lett., vol. 26, pp. 1992-1993 (Nov. 1990)
- 2) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and T. Taniuchi: "Second-harmonic generation of blue light in a LiTaO<sub>3</sub> waveguide," Appl. Phys. Lett., vol. 58, pp. 2732-2734 (June 1991)
- 3) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and T. Taniuchi: "Fabrication of first-order periodically domain-inverted structure in LiTaO<sub>3</sub>," Appl. Phys. Lett., vol. 59, pp. 1538-1540 (Sept. 1991)
- 4) K. Mizuuchi and K. Yamamoto: "Highly efficient quasi-phase matched second harmonic generation using a first-order periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide," Appl. Phys. Lett., vol. 60, pp. 1283-1285 (March 1992)
- 5) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and H. Sato: "Fabrication of periodic domain inversion in an x-cut LiTaO<sub>3</sub>," Appl. Phys. Lett., vol. 62, pp. 1860-1862 (Apr. 1993)
- 6) K. Mizuuchi and K. Yamamoto: "Domain inversion in LiTaO<sub>3</sub> using an ion beam," Electron. Lett., vol. 29, pp. 2064-2066 (Nov. 1993)
- 7) K. Mizuuchi and K. Yamamoto: "Characteristics of periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub>," J. Appl. Phys., vol. 72, pp. 5061-5069 (Dec. 1992)
- 8) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and H. Sato: "Domain inversion in LiTaO<sub>3</sub> using proton exchange followed by heat treatment," J. Appl. Phys., vol. 75, pp. 1311-1318 (Feb. 1994)
- 9) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, M. Kato, and H. Sato: "Broadening of phasematching bandwidth in quasi-phasematched second-harmonic generation," to be published in IEEE J. Quantum Electron.
- 10) K. Mizuuchi and K. Yamamoto: "First-order quasi-phasematched second-harmonic generation in LiTaO<sub>3</sub> waveguide," to be published in Appl. Optics

[国際学会]

- 1) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and T. Taniuchi: "Blue light generation in periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide," in Technical Digest, Conference of Laser and Electro-Optics (CLEO'91) CTuV3 (May 1991)
- 2) K. Mizuuchi and K. Yamamoto: "Generation of Blue light generation by quasiphase matching SHG in LiTaO<sub>3</sub>," in Technical Digest, Conference of Laser and Electro-Optics (CLEO'92) CThA1 (May 1992)

[解説]

- 1) 水内公典: "CLEO/QELS'92報告," レーザ研究, vol.20, pp.78-81 (Sept. 1992)
- 2) 水内公典: "波長変換技術," レーザ研究, vol.21, pp.110-112 (Jan. 1993)

[特許]

- 1) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and T. Taniuchi: "Tapered light wave guide and wavelength converting element using the same," USP 5,142,596, USA (Aug.1992)
- 2) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, T. Taniuchi, and Y. Sasai: "Method of manufacturing wavelength conversion device," USP 5,221,310, USA (June 1993)

[関連論文]

- 1) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, and T. Taniuchi: "Low-loss channel waveguides in MgO:LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> by pyrophosphoric acid proton-exchanged," Jpn. J. Appl. Phys., vol.31, pp.1059-1064 (April 1992)
- 2) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, K. Takeshige, Y. Sasai, and T. Taniuchi: "Characteristics of periodically domain-inverted LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> waveguides for second harmonic generation," J. Appl. Phys., vol.70, pp.1947-1951 (Aug. 1991)
- 3) 山本和久, 水内公典, 竹重邦彦, 佐々井洋一, 谷内哲夫: "分極反転構造を持つLiTaO<sub>3</sub>光導波路によるブルー光発生," 光学, vol.20, pp.805-809 (Dec.1991)
- 4) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, and T. Taniuchi: "Quasi-phase matching second harmonic generation in LiTaO<sub>3</sub> waveguide", IEEE J. Quantum Electron., vol.28, pp.1909-1914

(Sept. 1992)

- 5) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, and T. Taniuchi: "Milliwatt-order blue-light generation in a periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide," Opt. Lett., vol.16, pp.1156-1158 (Aug. 1991)
- 6) K. Yamamoto and K. Mizuuchi: "Blue-light generation by frequency doubling of a laser diode in a periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide," IEEE Photon. Technol. Lett., vol.4, pp.435-437 (May 1992)
- 7) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, Y. Kitaoka, and M. Kato: "High power and stable blue light generation by frequency doubling of laser diode in periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide," Appl. Phys. Lett., vol.62, pp.2599-2601 (May 1993)

[関連国際学会]

- 1) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, and T. Taniuchi: "High power 12 mW blue light generation in periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide," in Technical Digest Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO'91) CPDP23-1 (May 1991)
- 2) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, Y. Kitaoka, and M. Kato: "Frequency doubling of laser diode using periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub>," in Technical Digest, Topical Meeting of Compact Blue-Green Lasers CThA5 (Feb. 1993)

