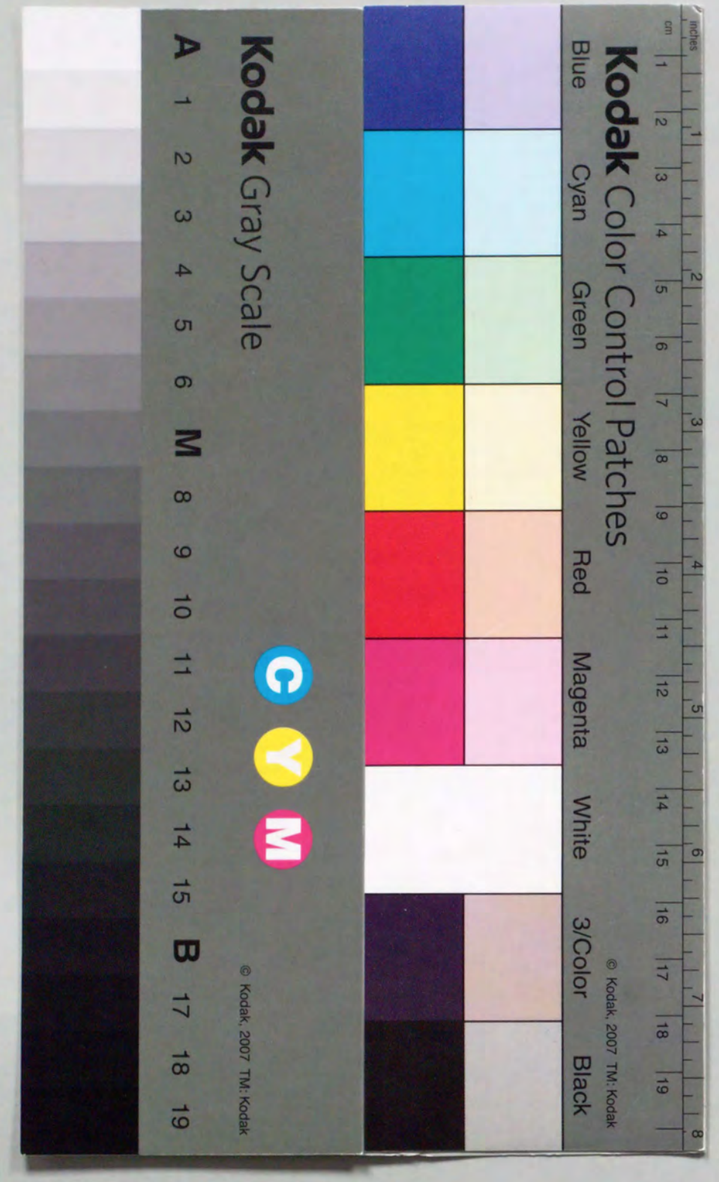
OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ピロ燐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
Author(s)	山本, 和久
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3063619
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka



ピロ燐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

1992年

山 本 和 久

ピロ燐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

1992年

山 本 和 久

概　要

本論文はピロ燐酸を用いたプロトン交換光導波路と第２高調波発生（ＳＨＧ）デバイスへの応用に関する一連の研究結果をまとめたものである。

半導体レーザの高出力化に伴い、導波路型ＳＨＧデバイスは高出力化、超小型化が可能な青色コヒーレント光源方式として有望視されている。導波路型ＳＨＧデバイス用光導波路として、Ti拡散等の導波路に比べ閉じ込め効果および耐光損傷性に優れているプロトン交換光導波路の適用が考えられる。従来、プロトン交換法によってニオブ酸リチウム（$LiNbO_3$）あるいはタンタル酸リチウム（$LiTaO_3$）基板上に光導波路を作製する場合、もっぱら安息香酸が用いられてきた。しかし、得られた光導波路は一般に、伝搬損失が大きく、また、実効屈折率の均一性に問題があり、必ずしも満足できるものではなかった。従って、安息香酸に代わるプロトン交換源を見い出し、低損失で均質な光導波路の形成が可能になれば、ＳＨＧの高効率化が図れ、デバイスの実用化に対して大きな前進となり、光情報処理、医用、バイオ等の幅広い分野への貢献が期待できる。

本研究では、新しいプロトン交換源としてピロ燐酸($H_4P_2O_7$)を提案し、これを用いることによって低損失かつ均質であり、さらに光閉じ込め効果が大きく、耐光損傷性に優れた三次元光導波路が形成できることを明らかにしている。また、この光導波路形成技術を第２高調波発生デバイスへ応用し、高効率波長変換が実現できることを示している。

論文は本文７章と参考文献、謝辞、付録より構成されている。以下に各章の概要を記す。

第１章　序論

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導波路型ＳＨＧデバイスの開発動向を概観し、課題を抽出している。また導波路型ＳＨＧデバイスへの応用を目的とした光導波路形成技術について議論し、本論文の意義と目的を明らかにしている。

第２章　ピロ燐酸を用いたプロトン交換$LiNbO_3$光導波路

プロトン交換法によってニオブ酸リチウム（$LiNbO_3$）基板に良質の高屈折率層を形成することを目的として、従来の安息香酸に代わる新しいプロトン交換源を模索

し、種々考察の結果、ピロ燐酸（$H_4P_2O_7$）の使用を提案するに至った経過について述べている。また、実際にピロ燐酸を用いてプロトン交換層を形成し、屈折率変化量、拡散定数、結晶性等の諸特性を測定し、ピロ燐酸により高屈折率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る三次元光導波路形成法について考察するとともに、ピロ燐酸をプロトン交換源とする、$LiNbO_3$基板への三次元光導波路形成法を確立している。また、従来用いられてきた安息香酸処理によるものに比べて、低い光伝搬損失と高い閉じ込め効果の得られることを示している。

最後に、ピロ燐酸処理による低損失化の原因についても考察を行っている。

第３章　低光損傷プロトン交換光導波路

光損傷の改善を目的として、ピロ燐酸によるプロトン交換法を、材料として耐光損傷性に優れている酸化マグネシウム添加ニオブ酸リチウム（MgO:$LiNbO_3$）およびタンタル酸リチウム（$LiTaO_3$）に適用した結果について述べている。

作製された三次元光導波路の閉じ込め効果、伝搬損失、光損傷等の特性を明らかにし、各基板（$LiNbO_3$、MgO:$LiNbO_3$、$LiTaO_3$）に形成したプロトン交換光導波路の特性比較を行った結果、MgO:$LiNbO_3$基板にプロトン交換光導波路を形成することにより伝搬損失および光損傷特性の改善が図れることを示している。また、プロトン交換$LiTaO_3$光導波路が特に低光損傷であることを明らかにしている。

最後に、プロトン交換光導波路のＳＨＧデバイスへの適用について考察を加えている。

第４章　分極反転構造の形成と第２高調波発生用光導波路への適用

ピロ燐酸を用いたプロトン交換法の、分極反転型ＳＨＧデバイス作製への応用を提案している。$LiNbO_3$および$LiTaO_3$基板への分極反転層および光導波路形成にピロ燐酸によるプロトン交換法を用いるとともに第２高調波発生について論じている。

$LiTaO_3$および$LiNbO_3$基板に作製された素子の導波特性、ならびにＳＨＧ特性を評価し比較した結果、$LiTaO_3$の場合は深い分極反転層および低損失光導波路が形成でき、$LiNbO_3$に比べて高い変換効率が得られることを明らかにしている。

また、$LiTaO_3$では光損傷による出力低下も観測されず（少なくとも数ｍＷまで）、擬似位相整合型ＳＨＧデバイスとして有望であることを示している。

第５章　擬似位相整合型第２高調波発生デバイス

第４章で擬似位相整合型ＳＨＧとして適していることを明らかにした $LiTaO_3$を用いたＳＨＧデバイスの最適設計を行い、光導波路の均一化、低損失化について考察し、試作および実験により、このデバイスが高効率、高出力特性を有することを確かめている。さらに、AlGaAs系高出力半導体レーザ光の第２高調波発生について実験を行い、初めて青色光発生（波長434nm、出力0.4mW）に成功した結果について述べている。

第６章　チェレンコフ型第２高調波発生デバイス

第３章で示唆されているようにプロトン交換MgO:$LiNbO_3$光導波路が光の閉じ込めに優れ、低損失であることを利用し、チェレンコフ型ＳＨＧデバイスへの応用を提案するとともに、デバイスの試作、評価結果について述べている。

チェレンコフ放射位相整合の広い波長許容性を用い、二つの基本波から、それぞれの第２高調波および和周波を発生させ、これによって三原色光（赤、緑、青）を同時に得る方法を提案し、実験によりその動作を確認している。

次に、半導体レーザの緩和振動により発生したパルス光のＳＨＧによる波長変換について考察し、数十ピコ秒の短パルス青色光発生を実験的に確かめている。

第７章　結論

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の展望について述べている。

目　次

主要記号表

主要略号表

第１章　序論　1
　１．１　本研究の背景　1
　１．２　本研究の目的と意義　8
　１．３　本論文の構成と概要　8
　参考文献　11

第２章　ピロ燐酸を用いたプロトン交換$LiNbO_3$光導波路　13
　２．１　はじめに　13
　２．２　プロトン交換　13
　２．３　プロトン交換源としてのピロ燐酸　14
　２．４　プロトン交換層　16
　　２．４．１　化学損傷　16
　　２．４．２　屈折率変化および形状　17
　　２．４．３　モード分散曲線　19
　　２．４．４　拡散定数　22
　　２．４．５　格子定数　24
　２．５　三次元光導波路の形成　26
　　２．５．１　プロトン交換用保護マスクとパターン形成　26
　　２．５．２　光導波路の形成　27
　２．６　三次元光導波路の特性評価　29
　　２．６．１　導波光強度分布　29
　　２．６．２　伝搬損失　30
　２．７　損失原因の究明　32
　　２．７．１　表面散乱の評価　32
　　２．７．２　選択エッチングを用いたプロトン交換層の観察　34

２．８　まとめ　38
　参考文献　39

第３章　低光損傷プロトン交換光導波路　40
　３．１　はじめに　40
　３．２　MgO:$LiNbO_3$および$LiTaO_3$　40
　３．３　MgO:$LiNbO_3$基板へのプロトン交換層の形成　42
　　３．３．１　化学損傷　42
　　３．３．２　屈折率変化　43
　　３．３．３　拡散定数　45
　３．４　$LiTaO_3$基板へのプロトン交換層の形成　45
　　３．４．１　化学損傷　45
　　３．４．２　屈折率変化　45
　　３．４．３　拡散定数　46
　３．５　三次元光導波路の形成と評価　48
　　３．５．１　光導波路の形成　48
　　３．５．２　伝搬損失の測定　48
　　３．５．３　アニール特性　49
　　３．５．４　光損傷特性　51
　３．６　まとめ　53
　参考文献　55

第４章　分極反転構造の形成と第２高調波発生用光導波路への適用　57
　４．１　はじめに　57
　４．２　分極反転構造の形成　57
　　４．２．１　分極反転構造　57
　　４．２．２　$LiTaO_3$基板への分極反転層の形成　61
　　４．２．３　$LiNbO_3$基板への分極反転層の形成　64
　４．３　反転層への光導波路形成　64
　　４．３．１　三次元光導波路の形成　64

4．3．2　伝搬損失の評価　65
4．3．3　光損傷の評価　65
4．4　$LiNbO_3$、$LiTaO_3$光導波路の第2高調波発生特性の比較　67
4．4．1　第2高調波評価系　67
4．4．2　第2高調波特性の比較　67
4．5　まとめ　71
参考文献　73

第5章　擬似位相整合型第2高調波発生デバイス　75
5．1　はじめに　75
5．2　擬似位相整合型第2高調波発生デバイスの構造および設計　75
5．3　$LiTaO_3$第2高調波発生デバイスの作製　79
5．3．1　分極反転層の形成　79
5．3．2　光導波路の形成　79
5．4　第2高調波発生デバイスの評価　81
5．4．1　第2高調波出力特性　81
5．4．2　温度および波長特性　84
5．5　半導体レーザ光の第2高調波発生　86
5．5．1　第2高調波出力特性　86
5．5．2　第2高調波集光特性　88
5．6　まとめ　90
参考文献　91

第6章　チェレンコフ型第2高調波発生デバイス　93
6．1　はじめに　93
6．2　原理および構成　93
6．2．1　チェレンコフ放射位相整合　93
6．2．2　MgO:$LiNbO_3$第2高調波発生デバイスの作製　97
6．3　MgO:$LiNbO_3$プロトン交換光導波路を用いた赤、緑、青色光の同時発生　98
6．3．1　赤、緑、青色光発生実験構成　98

6．3．2　デバイス特性　100
6．4　短パルス青色光の発生　102
6．4．1　短パルス光発生実験構成　102
6．4．2　パルス特性の評価　103
6．5　まとめ　104
参考文献　105
第7章　結論　107
7．1　本研究の結論　107
7．2　将来の展望　109

謝辞　111
本研究に関する発表文献　113

主要記号表

記号	説明	章・節
$D\ (T)$	拡散定数	2．4
$d\ (d_{eff})$	（実効）非線形光学定数	1．1(5.2)
$d_P\ (d_D)$	プロトン交換（分極反転）層の厚み	2．4(4.4)
$E_w\ (E_{2w})$	基本波（高調波）の電界	4．4
I	基本波と高調波の電界の重なり積分	4．4
k_0	自由空間中の伝搬定数	2．4
k_f	交換層のモード分布を表すパラメメータ	2．4
k_c	クラッドのモード分布を表すパラメータ	2．4
k_s	基板のモード分布を表すパラメータ	2．4
L	光導波路長（相互作用長）	1．1
L_P	コヒーレンス長	4．2
m	次数	2．4
N	実効屈折率	2．4
n_c	クラッドの屈折率	2．4
n_f	プロトン交換層の屈折率	2．4
n_s	基板の屈折率	2．4
n_d	実効屈折率差	5．4
$n_w\ (n_{2w})$	基本波（高調波）に対する実効屈折率	4．2
$P_w\ (P_{2w})$	基本波（高調波）出力	1．1
P_1、$P_2\ (P_3)$	基本波（和周波）出力	6．3
Q	活性化エネルギー	2．4

記号	説明	章・節
R	理想気体定数	2．4
S	ビーム断面積	1．1
T	温度	2．4
t	時間	2．4
α	伝搬損失	6．2
$\beta\ (\Delta\beta)$	伝搬定数（差）	1．1
Λ	分極反転層の周期	4．2
Δd	プロトン交換層の厚みばらつき	2．4
Δn_d	実効屈折率の差の変化	4．4
η	変換効率	1．1
θ	基板への放射角	6．2
$\lambda\ (\Delta\lambda)$	基本波の波長（変化量）	4．2(5.4)
ω	角周波数	2．4

主要略号表

略号	説明	章・節
ＣＣＤ	Charge Coupled Device	２．６
ＫＴＰ	Potassium Titanyl Phosphate	１．１
ＳＦＧ	Sum Frequency Generation	６．２
ＳＨＧ	Second Harmonic Generation	１．１
ＳＩＭＳ	Secondary Ion Mass Spectrometory	２．４
ＸＲＣ	X-ray Rocking Curve	２．４
ＹＡＧ	Yttrium Aluminum Garnet	１．１

第１章　序論

１．１　本研究の背景

半導体レーザは小型、軽量、高効率、長寿命、直接変調可能などの優れた特長を持ち光情報処理分野、光通信分野等に大きな技術革新をもたらしている。特に、コンパクト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になっている。

最近、光ディスクの高密度化、レーザプリンターの高精度化、フルカラー化等に対して短波長レーザ光源、特に青色コヒーレント光源が要望されている。また、物質の蛍光分光や寿命測定、その医用、バイオ分野への応用に際しても青色光源に対する要望は強い。

図１．１に短波長レーザ光源の開発経過を示す。半導体レーザの短波長化のアプローチとして、Ⅲ-Ⅴ族であるAlGaInP系化合物半導体を用いた630～680nm帯の赤色半導体レーザの開発が活発に進められているが、ほぼ570nmが短波長化の限界とされている。また、青～緑色光を発生させるためⅡ-Ⅵ族であるZnSe系材料の研究が盛んである。しかし、室温パルスで波長520nmの緑色レーザ発振が得られたところであり[1]、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。

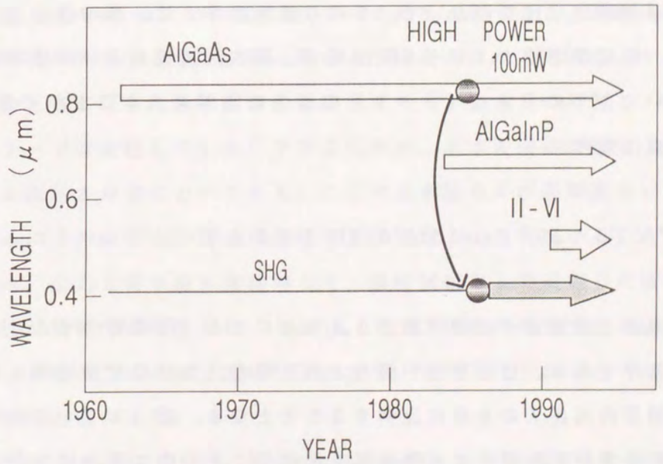


図１．１　短波長レーザ光源の開発経過とＳＨＧの位置付け

一方、非線形光学現象を用いると、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可能となる。そのためさまざまな研究がなされてきたが、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。最近、短波長光源の強い要望、技術的には赤外半導体レーザの高出力化、あるいはYAGレーザ光や半導体レーザ光を基本波とした第２高調波発生（ＳＨＧ：Second Harmonic Generation）デバイスの開発などにより、再び研究が活発化している[2]。

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、２次の非線形光学効果を利用した第２高調波発生（以後ＳＨＧとする）によって波長を1/2に変換することで、青～緑色コヒーレント光源の実現が可能となる。しかし、半導体レーザ出力程度の低いパワーで使用するためには、ＳＨＧデバイスの変換効率の大幅な向上が必要である。1つのアプローチとして、バルク型非線形光学結晶にコーティングを施し共振器構造とし、内部パワーを大幅に向上させる方法がある[3]、[4]。Kozlovsky等は、材料として$KNbO_3$を用いて外部共振器を構成し、出力105ｍＷの半導体レーザ光より40％の変換効率で青色光を取り出すことに成功している[5]。しかし、この方法は精密波長制御および温度制御が必要であること、およびバルク形状のため量産が困難なこともあり、特殊な分野での応用にとどまりそうである。

高効率化の他のアプローチとして光導波路を用いた構成が考えられ、筆者はこれに注目した。導波路型ＳＨＧにおいて、ＳＨＧ変換効率ηは、基本波出力P_w、非線形光学定数d、相互作用長L、ビーム断面積S、基本波波長および屈折率等で決まる定数Cを用いて以下に示す式（１－１）のように簡単に表すことができる[6]。（基本波の減衰は無視）

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

ここで、基本波と高調波の伝搬定数差$\Delta\beta$を０にする（位相整合する）ことが高効率化の基本条件である。位相整合が満たされた場合、ＳＨＧ変換効率ηは非線形光学定数d、相互作用長Lの２乗に比例することとなる。式（１－１）からわかるように、非線形光学材料を用いて光導波路を形成し、その中に基本波を閉じこめる光導波路型ＳＨＧは、以下に示すような特長がある。

・高い光パワー密度（ビーム断面積Sが小さい）を保ったまま大きな相互作用長Lをとることができるので、高効率化が図れる。

・伝搬定数差$\Delta\beta$をある程度自由に設定できるため、バルク型では利用が困難な非線形光学定数（例えばd_{11}、d_{33}など）を、モード分散等を利用した位相整合法により有効に利用できる。

光導波路を利用した位相整合方法は古くから提案されてきた[7]－[9]。以下各種位相整合法を利用した、従来の導波路型ＳＨＧデバイスについて述べる。

導波路型ＳＨＧとして、Ti拡散$LiNbO_3$光導波路を利用した報告が多い[10]、[11]。基本波として1.06～1.15μｍの波長を用い、非線形光学定数d_{31}による温度位相整合を利用しており、バルク型に比べほぼ二桁の高効率化を図っている。位相整合温度は、多少結晶によりばらつくが、1.15μｍの基本波において、170.4℃、1.06μｍにおいて-2℃である。この方法は複屈折特性の関係で青色光の発生は困難である。その上、Ti拡散光導波路が光損傷に弱く、出力が大きくならないといった問題もある。

非線形光学定数のうち対角成分であるd_{33}等は無機材料ではきわめて大きいが、バルク型においては位相整合が困難であるために有効に利用されなかった。そこで光導波路化により、d_{33}の利用を図るアプローチがある。

z-cutのZnO基板に、スパッタ蒸着により形成した厚み0.2μｍのZnS薄膜によるスラブ導波路（厚み4μｍ）の一端にYAGレーザ光を入射すると、基板内に放射モードによる高調波が発生する[12]。Tien等により提案された本方式は、チェレンコフ放射位相整合ともよばれ、基本波は最低次導波モードであるのに対し、高調波は放射モード（モードは連続している）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させることができる。ここで基本波および高調波のいずれも異常光であるために、非線形光学結晶の非線形光学定数d_{33}を利用することができる。波長1.06μｍ、出力２Ｗの基本波に対して、温度制御なしで安定した波長0.53μｍの緑色高調波が基板内に発生した。しかし、スラブ導波路なので閉じ込めが悪く、また、スパッタ膜のため非線形性に問題があり、発生したＳＨＧ出力は18μＷ、変換効率は10^{-5}程度と低かった。

他のアプローチとして、1962年にArmstrong等により提案された擬似位相整合による第２高調波発生がある[13]。周期状分極反転層を利用するもので、コヒーレンス

長ごとに分極を周期的に反転させることにより、非線形分極波を増大させることができる。この方法は周期を変えることで、広範囲な波長域の変換が行えるという特長がある。反面、基板に分極反転層を形成する必要があるうえに、その分極反転層を数～数十μmの周期で形成しなければならないという困難さがある。Lim等は$LiNbO_3$に周期状にTi拡散を行い、部分的にキュリー温度を低下させ分極反転層を形成している[14]。基本波として、15mWの色素レーザ光よりＳＨＧ光（波長410nm）を得ている。しかし、均一な分極反転層および低損失光導波路が得られておらず出力は0.9μWと小さい。

以上のように、従来からいくつかの光導波路を用いた位相整合法が提案され、実際にデバイスも作製されてきたが、いまだ実用に至っていない。これは理想状態とは異なり、実際には高効率化、高出力化が達成されていないためである。高効率化および高出力化を実現するためには、以下に示す要求を満たすような高品質光導波路の実現が望まれる。

・非線形性が大きい
・大きな閉じ込め効果を有する
・低伝搬損失である
・長さ方向に対して伝搬定数が均一である
・低光損傷である

非線形性の大きな光導波路の形成のため、非線形光学効果の大きな材料を基板として選ぶ必要があることは言うまでもない。波長変換用材料として必要な条件として、非線形光学定数が大きいこと以外に使用波長における光透過特性が良いこと、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単結晶が得られることがある。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、かつ大きな非線形性を示す無機材料が現在最も実用に近い。表１．１に波長変換に用いられる主な無機非線形光学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。

$LiNbO_3$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用材料として実用化され、最近は光変調器用基板としても用いられている。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[15]。この結晶の特長は非線形光学定数が大きい（d_{33}は34pm/V）、YAGレーザ光に対する温度位相整合が容易、材料が安価で大きな結晶が入手可能ということがある。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、従来の難点であった光損傷に対しても、MgO添加[16]などによる改良が進んでいる。

$LiTaO_3$は$LiNbO_3$と同様に三方晶系に属する一軸性結晶であり、$LiNbO_3$と同じく直径10cm程度の大型結晶が引き上げられている。その特徴は非線形光学定数（d_{33}）が$LiNbO_3$と同様に大きい（26pm/V）ことおよび吸収端が短波長域（280nm）にあり、紫外までの変換が可能ということがある。しかし、複屈折変化が小さいため位相整合が困難であることから、現在までＳＨＧに関する報告がほとんどない。

KTP（$KTiOPO_4$）はYAGレーザ光のＳＨＧ特性に優れており[17]、緑色コヒーレント光源としての実用化が進んでいる。この結晶の特長は屈折率の温度変化が小さく、位相整合時の温度許容値が大きいこと、および耐レーザ損傷しきい値が高いことである。しかし、$LiNbO_3$、$LiTaO_3$並の大型結晶の育成が困難であり、光導波路用基板としては適さない。

表１．１　非線形光学材料の比較

	$LiNbO_3$	$LiTaO_3$	KTP
Crystal symmetry	3m uniaxial	3m uniaxial	mm2 biaxial
Nonlinear coefficient (pm/V)	$d_{31}=6.5$ $d_{33}=34$	$d_{31}=1.7$ $d_{33}=26$	$d_{31}=6.5$ $d_{32}=5.0$ $d_{33}=14$
Transparent wavelength range (μm)	0.33~4.4	0.28~4.4	0.35~4
Refractive indices (λ:830nm)	$n_o=2.25$ $n_e=2.17$	$n_o=2.15$ $n_e=2.16$	$n_a=1.75$ $n_b=1.76$ $n_c=1.85$

上述したように材料の詳細な比較を行い、$LiNbO_3$および$LiTaO_3$が、目的とする波長域で透明であり、非線形光学定数も大きくなおかつ大型結晶の育成も容易であり、光導波路形成用基板として最適であると判断した。

非線形材料への光導波路の形成方法としては、Ti拡散法[18]、プロトン交換法[19]、イオン注入法[20]、エピタキシャル成長法[21]がある。表１．２に$LiNbO_3$基板への光導波路形成方法の比較を示す。

表１．２　$LiNbO_3$への光導波路形成方法の比較

	Advantages	Disadvantages
Ti-diffusion	Low propagation loss (0.1dB/cm)	Optical damage
Ion implantation	High refractive index change	High propagation loss
Epitaxy	Ability to change composition	Non uniformity of film
Proton-exchange	High refractive index change High resistivity to optical damage	(Propagation loss)

イオン注入法は基本的には、材料を選ばず光導波路が作製できるという特長がある。$LiNbO_3$の場合、２MeVの加速エネルギーでHeイオンを注入して、深さ１μm程度の層にダメージを与え、屈折率を低下させることで、上部の非注入層がコアとなり光導波路が形成される。この方法はイオン損傷のため伝搬損失が大きく、また装置が大がかりであり、実用的な方法とはいえない。また、エピタキシャル成長による光導波路形成は、膜の均一化が困難で、1～10nmの膜厚精度が要求されるＳＨＧには不向きである。

プロトン交換方法は屈折率変化が大きい[19]ために閉じ込めの良い光導波路が形成できることや、Ti拡散法に比べ光損傷に強いという特徴を持つ。この方法は、基

板である$LiNbO_3$中のLi^+と溶液である酸中のH^+を交換し、高屈折率層を形成するものである。プロトン交換源である酸として、Jackel等により安息香酸が提案された。この安息香酸を用いて伝搬損失が3～5dB/cmの三次元光導波路が形成されている[22]。また、$LiTaO_3$基板にも同様にプロトン交換光導波路の形成が可能である[23]。$LiTaO_3$はキュリー温度が低く、拡散法等の高温処理が必要なプロセスにおいて、分極がランダムになり再分極処理が必要である。これに対して、プロトン交換法は、300℃以下の低温で処理できるため有効な方法である。

筆者は各種光導波路形成方法を比較、検討した結果、導波路型ＳＨＧデバイス用光導波路形成プロセスとして、プロトン交換法に着目した。これは上述したように、他の方法に比べ閉じ込め効果、耐光損傷性に優れており、また低温処理が可能なため光導波路形成時に結晶に対して影響を与えないためである。このように、プロトン交換法は最も有望なＳＨＧ用光導波路形成法であるが、まだ以下の様な課題を有している。

・三次元光導波路の伝搬損失が大きい。

・溶液の蒸発量が多く、温度分布が生じ、作製される光導波路の実効屈折率が不均一である。

・Ti拡散光導波路に比べて３桁程度光損傷に強くなるが、ＳＨＧ用として使用可能とは限らない。

また、屈折率変化をさらに大きくすることで、光閉じ込め効果を増大したいという要求もある。

以上の課題が解決され低損失で均質、かつ閉じ込めに優れ、低光損傷な光導波路が形成可能となれば、高効率ＳＨＧ素子の基本要素技術となり、さらにこの技術を用いてＳＨＧデバイスが実現されれば、現在実用域にある高出力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実現でき、ArやHe-Cdレーザなどのガスレーザを置き換えるだけではなく、新たなる市場を喚起し、幅広い応用展開が図れることとなる。

以上本節では短波長レーザ光源、ＳＨＧデバイスおよび光導波路の現状とこの技術における問題点、さらに次への期待について述べた。

1．2　本研究の目的と意義

本研究の主たる目的は、非線形性が大きく、低損失かつ均質であり、さらに光閉じ込め効果が大きく、耐光損傷性に優れた高品質三次元光導波路形成技術を提案し、確立することにある。さらに、確立された技術を用いて、導波路型ＳＨＧデバイスへの応用展開を図ることを目的とするものである。

作製される光導波路の伝搬損失が大きくまた、不均一である従来の安息香酸処理に代わるプロトン交換源を見い出し、高品質光導波路を得ることが可能になれば、ＳＨＧデバイスの高効率化が図れ、デバイスの実用化に対して大きな前進となり、光情報処理、医用、バイオ等の幅広い分野への貢献が期待できる。

1．3　本論文の構成と概要

本論文は、第１章序論も含めて本文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有機的つながりを図式化している。

第２章では、プロトン交換法によってニオブ酸リチウム（$LiNbO_3$）基板に良質の高屈折率層を形成することを目的として、従来の安息香酸に代わる新しいプロトン交換源を模索し、種々考察の結果、ピロ燐酸（$H_4P_2O_7$）の使用を提案するに至った経過について述べている。また、実際にピロ燐酸を用いてプロトン交換層を形成し、屈折率変化量および形状、拡散定数、結晶性等の諸特性を測定し、ピロ燐酸により高屈折率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る三次元光導波路形成法について考察するとともに、ピロ燐酸をプロトン交換源とする、$LiNbO_3$への三次元光導波路形成法を確立している。また、従来用いられてきた安息香酸処理によるものに比べて、低い光伝搬損失と高い閉じ込め効果の得られることを示している。さらに、ピロ燐酸処理による低損失化の原因についても考察を行っている。

第３章では、光損傷の改善を目的として、ピロ燐酸によるプロトン交換法を、材料として耐光損傷性に優れている酸化マグネシウム添加ニオブ酸リチウム（MgO:$LiNbO_3$）およびタンタル酸リチウム（$LiTaO_3$）基板に適用した結果について述べている。

作製された三次元光導波路の閉じ込め効果、伝搬損失、光損傷等の特性を明らかにし、各基板（$LiNbO_3$、MgO:$LiNbO_3$、$LiTaO_3$）に形成したプロトン交換光導波路の

特性比較を行った結果、MgO:$LiNbO_3$基板にプロトン交換光導波路を形成することにより伝搬損失および光損傷特性の改善が図れることを示している。また、プロトン交換$LiTaO_3$光導波路が特に低光損傷であることを明らかにしている。さらに、プロトン交換光導波路のＳＨＧデバイスへの適用について考察を加えている。

第４章では、ピロ燐酸を用いたプロトン交換法の、分極反転型ＳＨＧデバイス作製への応用を提案している。$LiNbO_3$および$LiTaO_3$基板への分極反転層および光導波路形成にピロ燐酸によるプロトン交換法を用いるとともに第２高調波発生について論じている。

$LiTaO_3$および$LiNbO_3$基板に作製された素子の導波特性、ならびにＳＨＧ特性を評価し比較した結果、$LiTaO_3$の場合は深い分極反転層および低損失光導波路が形成でき、$LiNbO_3$に比べて高い変換効率が得られることを明らかにしている。また、$LiTaO_3$では光損傷による出力低下も観測されず（少なくとも数ｍＷまで）、擬似位相整合型ＳＨＧデバイスとして有望であることを示している。

第５章では、前章で擬似位相整合型ＳＨＧとして適していることを明らかにした$LiTaO_3$ＳＨＧデバイスの最適設計を行い、光導波路の均一化、低損失化について考察し、試作および実験により、このデバイスが高効率、高出力特性を有することを確かめている。さらに、AlGaAs系高出力半導体レーザ光の波長変換について実験を行い、初めて0.4mWの青色光（波長434nm）発生に成功した結果について述べている。

第６章では、第３章で示唆されているようにプロトン交換MgO:$LiNbO_3$光導波路が光の閉じ込めに優れ、低損失であることを利用し、チェレンコフ型ＳＨＧデバイスへの応用を提案するとともに、デバイスの試作、評価結果について述べている。

チェレンコフ放射位相整合の広い波長許容性を用い、二つの基本波から、それぞれの第２高調波および和周波を発生させ、これによって三原色光（赤、緑、青）を同時に得る方法を提案し、実験によりその動作を確認している。

次に、半導体レーザの緩和振動により発生したパルス光のＳＨＧによる波長変換について考察し、数十ピコ秒の短パルス青色光発生を実験的に確かめている。

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の展望について述べている。

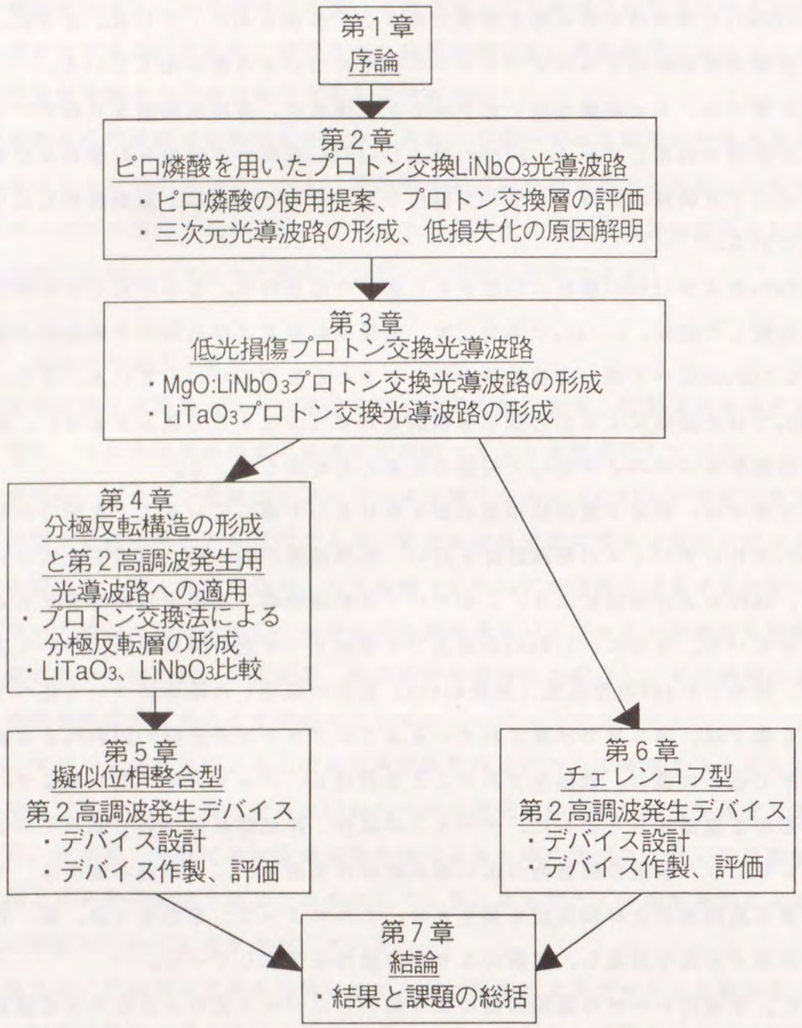


図1．2　本論文の構成

参考文献

(1) M.A.Haase, J.Qiu, J.M.DePuydt, and H.Cheng:"Blue-green laser diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.59, p.1272-1274 (1991)

(2) 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, p.895-903 (1989)

(3) W.P.Risk and W.Lenth:"Room-temperature, continuous-wave, 946-nm Nd:YAG laser pumped by laser-diode arrays and intracavity frequency doubling to 473 nm", *Opt. Lett.*, Vol.12, p.993-995 (1987)

(4) M.Oka and S.Kubota:"Stable intracavity doubling of orthogonal linearly polarized modes in diode-pumped Nd:YAG lasers", *Opt. Lett.*, Vol.13, p.805-807 (1988)

(5) 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 AlGlAs diode laser", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.56, p.2291-2292 (1990)

(6) 上杉直："$LiNbO_3$光導波路を用いた波長変換",応用物理, Vol.49, p.1234-1238 (1980)

(7) D.B.Anderson, R.R.August, and W.A.McDowell:"Enhancement of optical nonlinear interactions by a quasi-microwave technique", *Proc. 4th Intn'l Quantum Electron. Conf.*, Phoenix (1966)

(8) Y.Suematsu:"Tunable parametric oscillator using a guided wave structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.9, p.798-805 (1970)

(9) 井筒雅之、末田正："誘電体導波系における光波パラメトリック相互作用", 信学論, Vol.56-C, p.623-630 (1973)

(10) N.Uesugi and T.Kimura:"Efficient second-harmonic generation in three-dimensional $LiNbO_3$ optical waveguide", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.29, p.572-574 (1976)

(11) W.Sohler, B. Hampel, R.Regener, R.Ricken, H.Suche and R.Volk:"Integrated optical parametric devices", *IEEE J. Lightwave Technol.*, Vol.LT-4, p.772-777 (1986)

(12) P.K.Tien, R.Ulrich, and R.J.Martin:" Optical second harmonic generation in

form of coherent Cerenkov radiation from a thin-film waveguide", *Appl. Phys. Lett.* Vol.17, p.447-450 (1970)

(13) J.A.Armstrong, N.Bloembergen, J.Ducuing, and P.S.Pershan:"Interactions between light waves in a nonlinear dielectric", *Phys. Rev.* Vol.127, p.1918-1939 (1962)

(14) 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, p.731-732 (1989)

(15) G.D.Boyd, R.C.Miller, K.Nassau, W.L.Bond, and A.Savage:"$LiNbO_3$: An efficient phase matchable nonlinear optical material", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.5, p.234-236 (1964)

(16) D.A.Bryan, R.Gerson, and H.E.Tomaschke:"Increased optical damage resistance in lithium niobate", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.44, p.847-849 (1984)

(17) J.D.Bierlein and H.Vanherzeele:"Potassium titanyl phosphate: properties and new applications", *J. Opt. Soc. Am.* Vol.B6, p.622-633 (1989)

(18) R.V.Schmidt and I.P.Kaminow:"Metal-diffused optical waveguides in $LiNbO_3$", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.25, p.458-460 (1974)

(19) J.L.Jackel, C.E.Rice and J.J.Veselka:"Proton exchange for high-index waveguides in $LiNbO_3$", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.41, p.607-608 (1982)

(20) G.L.Destefanis, J.P.Gailliard, E.L.Ligeon, S.Valette, B.W.Farmery, P.D.Townsend, and A.Perez:"The formation of waveguides and modulators in $LiNbO_3$ by ion implantation", *J. Appl. Phys.*, Vol.50, p.7898-7905 (1979)

(21) S.Miyazawa, S.Fushimi, and S.Kondo:"Optical waveguide of $LiNbO_3$ thin film grown by liquid phase epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.26, p.8-10 (1975)

(22) D.F.Clark, A.C.G.Nutt, K.K.Wong, P.J.R.Laybourn, and R.M.De La Rue: "Characterization of proton-exchange slab optical waveguides in z-cut $LiNbO_3$" *J. Appl. Phys.*, Vol.54, p.6218-6220 (1983)

(23) W.B.Spillman,Jr., N.A.Sanford, and R.A.Soref :"Optical waveguides in $LiTaO_3$ formed by proton exchage", *Opt. Lett.*, Vol.8, p.497-498 (1983)

第２章　ピロ燐酸を用いたプロトン交換$LiNbO_3$光導波路

２．１　はじめに

大きな非線形光学効果を有するニオブ酸リチウム（$LiNbO_3$）[1]に光導波路を作製する方法として、プロトン交換法は、Ti拡散法に比べて、光損傷に強く、また光の閉じ込め効果が大きな光導波路が形成できるなどの特徴を有しており、ＳＨＧ用として有望であることを第１章で述べた。

プロトン交換導波路を作製する方法としては、これまで、主として安息香酸(C_6H_5COOH)中で基板を熱処理する方法が用いられてきた[2]-[8]。これは安息香酸溶液中で$LiNbO_3$を熱処理することにより、安息香酸中のH^+と$LiNbO_3$中のLi^+が交換され、$LiNbO_3$表面に高屈折率層（H^+-$LiNbO_3$)を形成するという方法である。この安息香酸を用いたプロトン交換法では、上記のような長所がある一方、三次元化したときの光導波路の伝搬損失が大きいこと(3～5dB/cm)[4],[5]および、安息香酸の蒸発量が多く制御が困難で、作製された光導波路の実効屈折率の面内均一性が悪いことなどの難点がある。

本章では、高品質光導波路形成を目的として、従来の安息香酸に代わる新しいプロトン交換源を模索し、種々考察の結果、ピロ燐酸($H_4P_2O_7$)の使用を提案する。また、ピロ燐酸を用いて$LiNbO_3$基板にプロトン交換層を形成し、屈折率変化量および形状、拡散定数、結晶性等の諸特性を測定し、ピロ燐酸により高屈折率層が形成できることを確かめる。

次に、プロトン交換法による三次元（埋め込み型）光導波路形成法について考察するとともに、ピロ燐酸をプロトン交換源とする$LiNbO_3$基板への三次元光導波路形成法を確立する。また、光導波路の特性（低損失性、閉じ込め効果等）について評価を行い、従来用いられてきた安息香酸処理によるものに比べて、低い伝搬損失と高い閉じ込め効果の得られることを示す。さらに、プロトン交換層の選択エッチングを用いて、ピロ燐酸処理によって光導波路の損失が低減される理由を明らかにする。

２．２　プロトン交換

従来、プロトン交換源として安息香酸(C_6H_5COOH)を用い、200～248℃の温度で基

板を処理し光導波路を作製していた。$LiNbO_3$中のLi^+と安息香酸中のH^+の交換は以下のように生じる。

$$LiNbO_3 + (C_6H_5COO)_x^- + H_x^+ \rightarrow Li_{1-x}H_xNbO_3 + (C_6H_5COOLi)_x$$

交換量xは、Jackel等により、粉末法にて0.3～0.7と測定されている[6]。結晶構造は、三方晶である$LiNbO_3$から完全に$HNbO_3$に置き変わると立方晶となる[7]。また、プロトン交換により、結晶は光学軸であるc軸方向に0.3～0.45%伸びることが確認されている[8]。そのため、異常光線に対して大きな屈折率変化（0.126程度）が生じ、その形状は深さ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℃程度）では蒸発量が多く、光導波路作製時における制御性、作業性が悪いこと、また形成されたプロトン交換層の実効屈折率の面内ばらつき（プロトン交換層厚みばらつきに対応）が大きく問題である。さらに、作製された三次元光導波路の伝搬損失が3～5dB/cmと大きいという難点がある。

2．3　プロトン交換源としてのピロ燐酸

本節では、2．2節で示された課題を解決するために、安息香酸に代わる新しい酸を模索、種々考察、実験した結果について述べる。

プロトン交換により光導波路を形成する場合、200℃以上で熱処理する必要がある。そのため酢酸（CH_3COOH）、塩酸（HCl）、硝酸(HNO_3)は沸点が低く問題であり、実際、酢酸中100℃での熱処理では導波層は形成できなかった。表2．1に各種酸の融点、沸点および解離定数を示す。プロトン交換源として、沸点が高く、解離定数が大きな酸に着目した。沸点が高い酸は、プロトン交換処理温度（230℃程度）で蒸発が少なく、溶液温度および組成が均一であるため、均質で低損失な光導波路形成が期待できる。また、解離定数が大きな酸は、酸濃度が高く、屈折率変化量の大きなプロトン交換層形成の可能性がある。230℃以上に沸点を持つ酸として、ステアリン酸（$CH_3(CH_2)_{16}COOH$）、コハク酸（$HO_2CCH_2CH_2CO_2H$)、ノナン酸（$CH_3(CH_2)_7COOH$）およびオルト燐酸（H_3PO_4）等がある。中でもオルト燐酸は沸点がなく300℃まで液体であり、また解離定数も安息香酸に比べて2桁大きく、高品質光導波路の形成が期待できる。

各酸中で$LiNbO_3$基板に対してプロトン交換（230℃）を行った。各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[9]により求めた。この方法は導波層に光を結合し、導波層に密着させたプリズムより出射される伝搬モードの角度より算出するものである。それぞれの酸においてプロトン交換層が形成でき、0.1以上の屈折率変化量が得られた。表2．1に、各種酸処理により得られた$LiNbO_3$のプロトン交換層の最大屈折率変化の値を示す。最大屈折率変化は酸の解離定数（Ka）と相関があり、解離定数が大きいほど屈折率変化もまた大きくなっている。中でも解離定数の大きなオルト燐酸は屈折率変化量が最も大きく（0.145）、また、表面散乱も他の酸で処理した試料と異なりほとんど見られず、低損失光導波路形成が期待できる。

表2．1　各種酸の融点、沸点、解離定数および得られた$LiNbO_3$プロトン交換層の最大屈折率変化

	Melting point (℃)	Boiling point (℃)	Dissociation constant	Surface index change
C_6H_5COOH	122	249	6.2×10^{-5}	0.128
CH_3COOH	17	118	1.7×10^{-5}	-
HCl	-114	110	10^{7}	-
HNO_3	-42	86	10^{-1}	-
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	72	283	1.7×10^{-6}	0.120
$HO_2CCH_2CH_2CO_2H$	188	235	9.7×10^{-5}	0.133
$CH_3(CH_2)_7COOH$	15	254	1.1×10^{-5}	0.127
H_3PO_4	42	(300)	7.1×10^{-3}	0.145
$H_4P_2O_7$	61	(300)	2.0×10^{-2}	0.145

2．4　プロトン交換層

本節では、2．3節で種々の酸について検討した結果有望となった、燐酸を用いたプロトン交換処理に関する詳細な検討を行う。

オルト燐酸は、以下の化学変化に示されるように、熱を加えると徐々にH_2Oが抜けピロ燐酸（$H_4P_2O_7$）へと変化する。さらに、300℃以上の温度で加熱するとH_2Oが抜けて固体のメタ燐酸（HPO_3）となる。

$$H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 \rightarrow HPO_3$$

そのため、熱処理中水が抜け徐々にピロ燐酸に変化するオルト燐酸よりも、ピロ燐酸を用いたほうが安定な熱処理ができると考えられる。つまり、ピロ燐酸は沸点がなく300℃以下の処理温度では溶液が安定であり、均質な光導波路が形成できる可能性がある。また、解離定数が安息香酸に比べ2～3桁大きく、溶液中のH^+濃度が高いため、オルト燐酸と同じく、基板との屈折率差が大きな光導波路の形成が期待できる。

2．4．1　化学損傷

ピロ燐酸を用いて、安息香酸と同様のプロセスによりプロトン交換層の形成を行った。プロトン交換実験系を図2．1に示す。

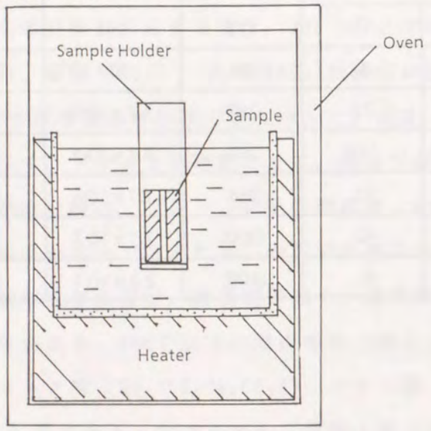


図2．1　プロトン交換処理実験装置

最初に、ピロ燐酸が$LiNbO_3$基板に与える化学損傷を調べた。まず、ピロ燐酸を石英ビーカーに入れヒーターにより加熱を行い、一定温度に保つ。次に、X，Y，Z各面がそれぞれ、光学研磨された10mm角の$LiNbO_3$立方体を、ピロ燐酸中に投入し、処理温度260℃で6時間熱処理を行う。その後、溶液から取り出し、水洗を行う。

実験の結果、最も化学損傷が顕著に表れたのがY面で、表面が荒れのために粗面となった。熱処理中の観察では、数分でY面に化学損傷が入るのが見受けられた。また、X面に対しては、数十分程度で化学損傷を生じることが観察された。これに対して、Z面は6時間のプロトン交換処理においても化学損傷を生じなかった。プロトン交換することにより、結晶のC軸（Z）方向に格子が伸びるため、C軸を面内に持つX，Y面に歪が入ると考えられる。プロトン交換後のY面、Z面の顕微鏡写真（×400）を図2．2に示す。Z面が鏡面であるのに対し、Y面は10μm程度の粒径の荒れが見られる。プリズム結合法による測定ではX，Z面に対して光導波が確認された。このうちX面については導波光の表面散乱が見られた。

以上の結果より、$LiNbO_3$Z板をピロ燐酸中で熱処理することによりX，Y面に比べて低損失な光導波路が得られると考えられる。

2．4．2　屈折率変化および形状

ピロ燐酸中で化学損傷が生じない$LiNbO_3$Z板を、260℃、6時間熱処理しプロトン交換光導波路を形成した。波長633nmでのプリズム結合法による光学測定の結果、異常光線に対する最大屈折率変化量は0.145（厚み6μm、モード数19）であり、安息香酸処理（0.128）に比べて大きな値を示した。これは安息香酸とピロ燐酸の酸の濃度差が影響していると考えられる。また、常光線に対しては安息香酸と同じく0.04程度の低下が見られた。以上のように、ピロ燐酸を用いてZ面上に高屈折率層が形成できることが明らかとなった。

ピロ燐酸を用いたプロトン交換法では、高屈折率層が形成されるということ以外にもいくつかの特徴がある。まず、ピロ燐酸は300℃程度まで液体であり、高温処理が可能である。また、蒸発がなく制御性、作業性が良い。さらに、水に可溶なため試料及び交換系の洗浄が容易という特徴もある。

安息香酸により形成されたプロトン交換層のH濃度深さ方向形状は、ステップ状となることが知られている[10]。ピロ燐酸処理によるプロトン交換層の形状を評価す



(a)



(b)

図2．2　プロトン交換後のLiNbO₃表面の顕微鏡写真
a）Y面、b）Z面

るために、厚み0.5μmの層を形成した。形成条件は処理温度230℃、処理時間12分である。上記試料をSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)により、深さ方向のH濃度分布形状を測定した。SIMSは加速エネルギーを12keVとし、1次イオンとして酸素を用いた。また、測定面積$3\times10^{4}\mu m^{2}$(200μmφ)である。図2．3にSIMSによるH濃度深さ方向分布の測定結果を示す。また、同一条件にて作成した安息香酸処理による試料のSIMS分析も同図に示す。図2．3よりピロ燐酸処理により形成されたプロトン交換層は、深さ0.5μm以上でH濃度分布が急激に減少しており、安息香酸処理のものと同様に形状がステップ状となっていることがわかる。比較のため、図2．4に、グレーデッド分布の典型例である、Ti拡散光導波路のTi拡散形状のSIMSでの測定結果を示す。試料は、厚み20nmのTiを1000℃、6時間、熱拡散して作成した。図2．3と図2．4を比較すると、形状の差は明らかである。また、SIMSによるプロトン交換層の厚み(0.5μm)とプリズム結合法により求めた値(0.5μm)は良く一致している。

次に、厚み0.5μmの試料について、長さ10mmに渡ってプロトン交換層の厚みのばらつきΔdをプリズム結合法を用いて調べた。測定結果を図2．5に示す。安息香酸処理による試料では±15nmのばらつきが見られたのに対して、ピロ燐酸処理では測定限界の±5nm以下であり、交換層が一様であることが示された。ピロ燐酸は蒸発がなく溶液の温度分布が均一であること、また解離定数も大きく酸濃度も充分であるためと考えられる。

安息香酸で処理した光導波路は、プロトン交換直後に屈折率が低下する現象が知られている[11]。ピロ燐酸および安息香酸により形成したプロトン交換層の屈折率経時変化を調べた。図2．6に厚み0.5μmで形成したスラブ層の屈折率時間依存性を示す。1日後に0.005程度の屈折率低下が安息香酸、ピロ燐酸処理ともに見られるが、それ以降は変化がなく、一定であり問題はない。この低下の原因として、プロトン交換部の歪が緩和されたことが考えられる。

2．4．3　モード分散曲線

プロトン交換層の形状がステップであることが明らかになったので、これより固有方程式を用いてスラブ導波路のモード分散曲線（TMモード）が計算できる。プロトン交換層の厚みをd_p、基板の屈折率をn_s、プロトン交換層の屈折率をn_f、ま

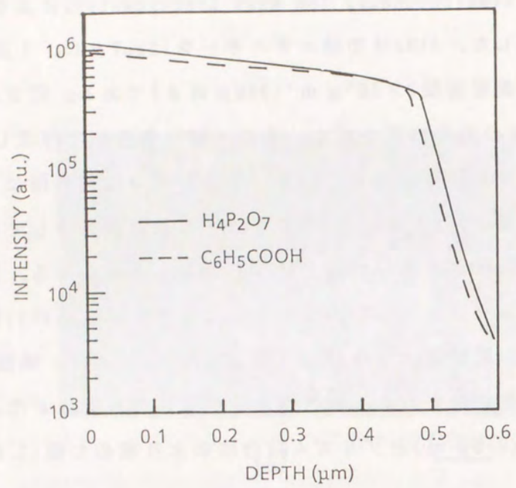


図２．３　ＳＩＭＳによるプロトン交換層のＨ濃度深さ方向プロファイル
（ピロ燐酸処理と安息香酸処理の比較）

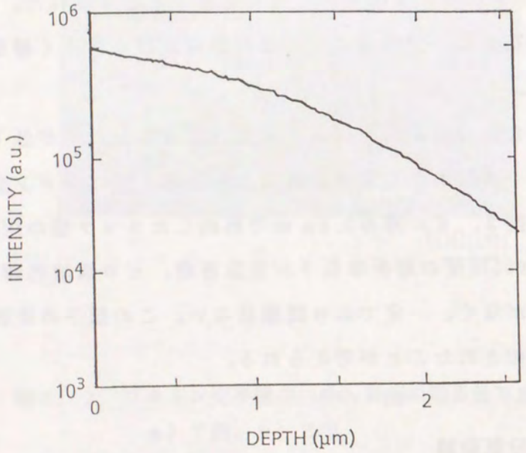


図２．４　ＳＩＭＳによるＴｉ拡散層のＴｉ濃度深さ方向プロファイル

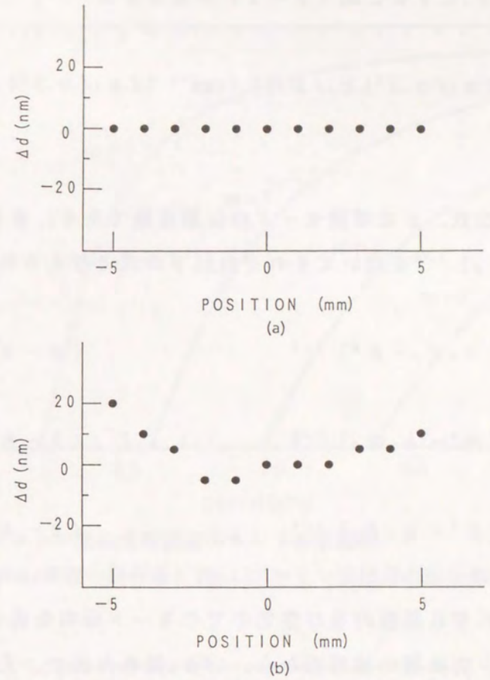


図２．５　プロトン交換層の厚みばらつき（厚み0.5μｍ）
ａ）ピロ燐酸処理、（ｂ）安息香酸処理

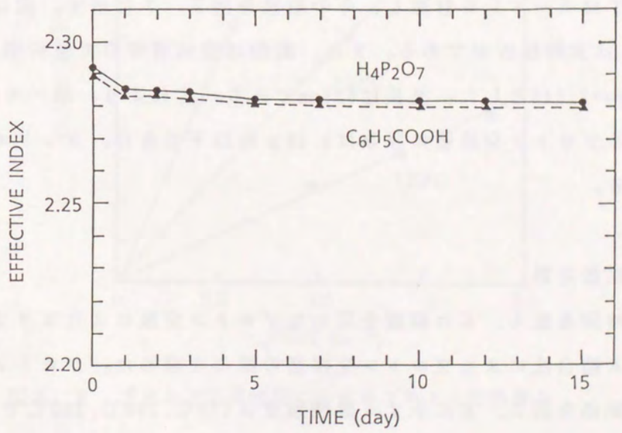


図２．６　プロトン交換層の屈折率経時変化
（プロトン交換層の厚み0.5μｍ）

た空気層の屈折率をn_cとすると式（２－１）が成立する[12]。

$$k_f d_p = \tan^{-1}\left[(n_f/n_s)^2(k_s/k_f)\right] + \tan^{-1}\left[(n_f/n_c)^2(k_c/k_f)\right] + m\pi \qquad (2-1)$$

ただし、mはモード次数、βは導波モードの伝搬定数である。また、k_f、k_s、k_cは$k_0=\omega_0[\mu_0\varepsilon_0]^{1/2}$を用いてそれぞれ以下の式で与えられる。

$$k_f = [n_f k_0 - \beta^2]^{1/2} \qquad (2-2)$$

$$k_s = [\beta^2 - n_s k_0]^{1/2} \qquad (2-3)$$

$$k_c = [\beta^2 - n_c k_0]^{1/2} \qquad (2-4)$$

k_s及びk_cは、それぞれ基板内及び空気中でのモード分布を表すパラメータである。空気層とプロトン交換層の境界面から、$1/k_c$離れた点で、光波の振幅は境界面上の値の1/eとなる。同様に交換層と基板の境界面から、基板中の$1/k_s$離れた点で振幅は1/eとなる。式（２－１）を用いてプロトン交換$LiNbO_3$スラブ光導波路のモード分散曲線（ＴＭモード）を計算し、その結果を図２．７に示す。図において、N（$=\beta/k_0$）は実効屈折率である。また、表面は空気層なので屈折率n_cは１とし、n_s=2.200、n_f=2.345とした。波長は633nmである。これより、単一モード（m=0）のみが伝搬するプロトン交換層の厚みは0.58μｍ以下であり、カットオフ厚みは0.18μｍである。

２．４．４　拡散定数

処理温度、時間を変え、ピロ燐酸を用いたプロトン交換によりスラブ導波路を形成し、プリズム結合法によりプロトン交換層の厚みを求めた。プロトン交換時間に対する厚みの関係を図２．８に示す。処理温度は170℃、200℃、230℃である。図２．８に示されるように、プロトン交換層の厚みd_pはプロトン交換時間tの平方根に比例するという、通常の拡散方程式$d_p=2[D(T)t]^{1/2}$を満たす。230℃での拡散

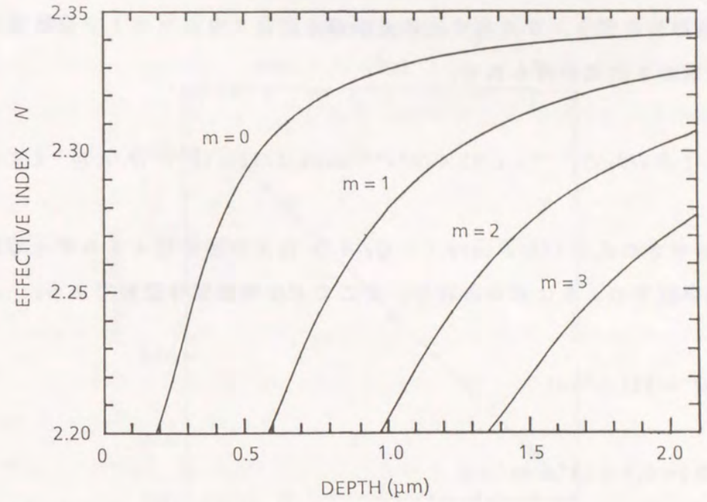


図２．７　プロトン交換光導波路のモード分散曲線
（$LiNbO_3$基板の屈折率2.200、プロトン交換層の屈折率2.345、波長633nm）

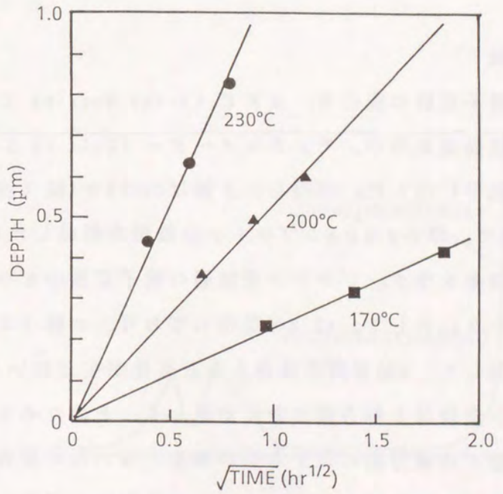


図２．８　プロトン交換時間に対するプロトン交換厚み

定数$D(T)$は、0.33μm^2／hであり、安息香酸処理の値0.33μm^2／hと等しい。拡散定数の温度依存性を図２．９に示す。各点を通る直線より、プロトン交換層の厚みd_P(μm)を求める次式が得られる。

$$d_P = 2\ [D(T)\cdot t]^{1/2} = 1.01\times 10^5 t^{1/2}\exp(-5.72\times 10^3 / T)\ \mu m \quad (2-5)$$

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。

$$Q = 95kJ/mol$$

$$D_0 = 2.5\times 10^9\ \mu m^2/h$$

上記の値は、Clark等による安息香酸処理の値(Q:94kJ／mol、D_0:1.84×10^9 μm^2/h)とほぼ等しい。

２．４．５　格子定数

プロトン交換層の格子定数の変化を、ＸＲＣ（X-ray Rocking Curve)を用いて評価した。ＸＲＣは二結晶法を用い、モノクロメーター（GaAs（４２２）面を用いた）を使用してＸ線を単色平行化した。使用したＸ線はCuのKα1線（波長1.5405Å）である。試料は$LiNbO_3$Z板で、厚み0.5μmのプロトン交換層を形成したものである。図２．１０にＸＲＣの測定結果を示す。プロトン交換層の格子定数のピークは13.912Åであり、$LiNbO_3$基板のピークに対して、+0.3%変化しており、ｃ軸（Ｚ方向）への伸びが見られる。これに対して、a軸方向にはほとんど変化が生じないことがＸ板の測定でわかった。プロトン交換はｃ軸方向の変化が激しく、そのためＸ，Ｙ面で歪による面荒れが生じ、Ｚ面では横方向に対する歪が発生しないため荒れが生じないと考えられる。また、プロトン交換層の格子定数は、ある程度のばらつき（0.09%）が見られる。これは、安息香酸処理とほぼ同様のばらつきであった。

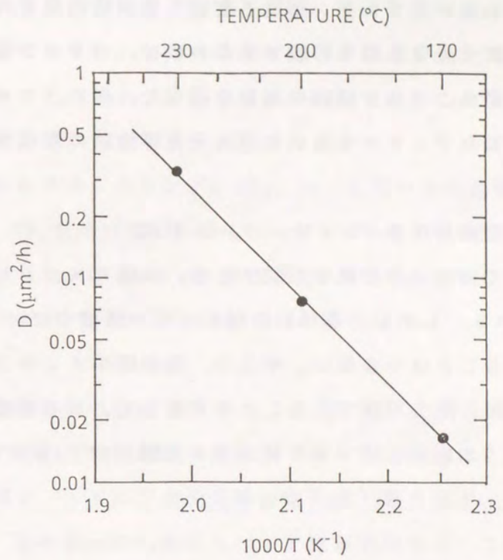


図２．９　プロトン交換層の拡散定数の温度依存性

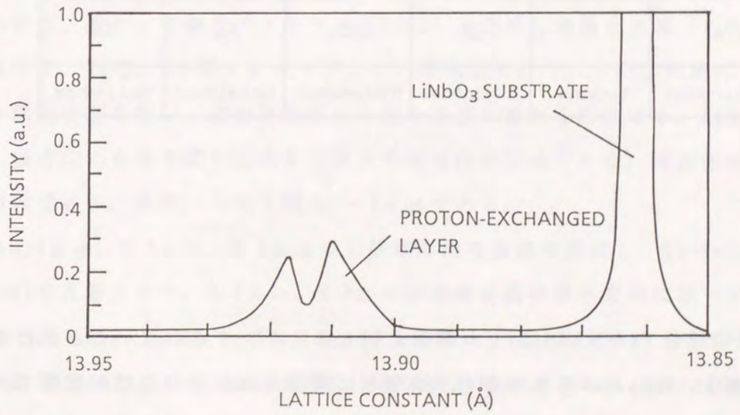


図２．１０　プロトン交換層のＸ線ロッキングカーブ
（プロトン交換層の厚み0.5μm）

2．5　三次元光導波路の形成

本節では、ピロ燐酸を用いたプロトン交換三次元光導波路形成方法について述べる。ピロ燐酸処理で三次元光導波路を形成するためには、パターン化された保護マスクが必要となる。最初に、マスク材料の選定を行った。次に、マスクのパターン化を検討した後、確立したプロセスを用いて三次元光導波路の形成を行った。

2．5．1　プロトン交換用保護マスクとパターン形成

安息香酸処理によって三次元導波路を形成する際、保護マスクとして、Al,Cr,Si_3N_4等が用いられている。しかし、これらの材料はピロ燐酸中でエッチングされ、保護マスクとして用いることはできない。そこで、熱処理中エッチングされないことおよびプロトン交換後に除去可能であることを考慮して、ピロ燐酸に対するマスク選定を行った。表２．２に、各種マスク材のピロ燐酸(230℃)中でのエッチングレートを示す。

表2．2　ピロ燐酸（230℃）中での保護マスク用材料のエッチングレート

Al	Ti	Cr	SiO_2	Au	Ta
10μm/min	5μm/min	0.4μm/min	0.02μm/min	Not etched	Not etched

表２．２より、TaおよびAuがピロ燐酸に対しエッチングされないことがわかる。このうちAuは$LiNbO_3$とは密着が悪く、処理中に膜はがれが生じ使用が困難である。これに対して、Ta は$LiNbO_3$との密着は非常に良い。以上の結果より、プロトン交換用マスクとしてTaを用いることにした。Taは高融点金属（融点：3030℃）のため、通常の抵抗加熱型の蒸着装置では膜形成が困難である。そのため、スパッタ蒸着装置を用いて膜形成を行った。

次に、Taへのパターン形成に関する考察、検討を行った。TaはNaOH、HFなどでエッチングが可能であるが、これらの液を用いた湿式エッチングでは、レジストのはがれを生じ易いこと、および線幅の制御が困難であることなどの問題を生じることがわかった。そこで、Taのパターン形成にイオンエッチングを用いた。エッチングには、Arを用いたイオンミリング、CF_4、CCl_4を用いた反応性エッチングを行い、特性を比較した。CF_4を用いると、最もエッチングレートが速く、かつ表面荒れが生じないことがわかった。CF_4を用い、真空度3×10^{-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。

2．5．2　光導波路の形成

Ta膜をマスクとし、ピロ燐酸を用いたプロトン交換法により三次元光導波路の形成を試みた。図２．１１に三次元光導波路形成工程を示す。光学研磨された$LiNbO_3$の－Ｚ面上に、厚み30nmのTa膜をスパッタ蒸着装置を用いて形成する。次に、Ta膜上にレジスト(AZ1400）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。（以後フォト工程とする）さらに、ＣＦ$_4$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^{-2}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、ピロ燐酸中でプロトン交換を行う。次に、水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液に過酸化水素（H_2O_2）を加えた溶液中で、70℃、2分間エッチングし、Ta膜除去を行う。上記工程後に光結合を行うため端面研磨を行い、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、横方向にも光を閉じ込める三次元光導波路が形成された。導波光の伝搬方向はＹ方向である。また、マスク幅は1～5μｍである。

厚み0.4μｍ、0.5μｍ、0.6μｍの三種類の光導波路を形成し、He-Neレーザ光(波長633nm)を入射させた。0.4μｍ、0.5μｍの光導波路は厚み方向に単一モードのみの伝搬であったが、0.6μｍでは２モードとなった。これはモード分散曲線の計算結果と一致している。また、表面散乱は安息香酸処理によるものと比べて極めて少ない。

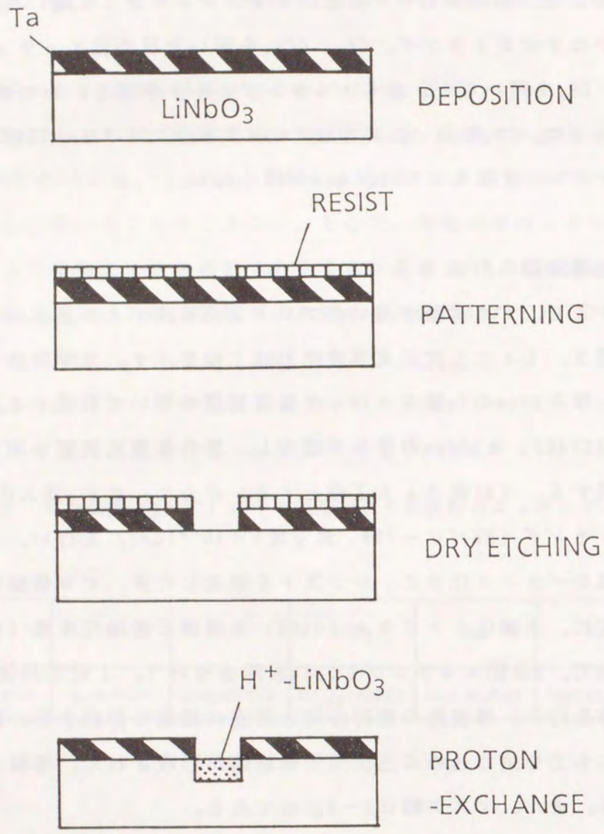


図２．１１　$LiNbO_3$への三次元光導波路形成工程

２．６　三次元光導波路の特性評価

本節では、形成されたプロトン交換三次元光導波路の、閉じ込め効果、および伝搬損失の評価を行った結果について述べる。

２．６．１　導波光強度分布

閉じ込め効果を評価するために、形成した光導波路の出射端面での、導波光の近視野像を観測した。２００倍（開口数：0.95）のレンズで拡大した後、ＣＣＤ（Charge Coupled Device)カメラで受像した。評価した光導波路は、プロトン交換層の厚みが0.5μｍ、マスク幅2μｍである。図２．１２に光導波路の縦方向（厚み方向）および横方向（幅方向）の強度分布を示す。ビームサイズ（強度$1/e^2$となる全幅）は厚み方向に0.7μｍ、幅方向に1.8μｍであった。伝搬モードは単一であり、期待したように閉じ込めの良い光導波路（面積約1μm^2）が形成されていることがわかる。100mWの光波が伝搬した場合、パワー密度は10MW/cm^2という高密度となる。

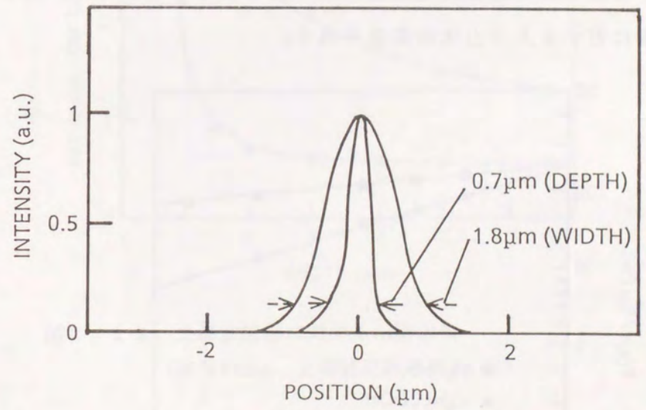


図２．１２　プロトン交換光導波路の伝搬モード強度分布
（厚み方向に対して＋側が空気層）

光導波路の厚み方向の実効ビームサイズSは、プロトン交換層の厚みをd_Pとして、以下の式で求めることができる[12]。

$$S = d_P + 1 / k_s + 1 / k_c$$

$$= d_P + [(N^2 - n_s^2)^{-1/2} + (N^2 - n_c^2)^{-1/2}] / k_0 \quad (2-6)$$

式（2－6）より求めた厚み方向の$1/e^2$のビームサイズSは0.7μmであり、実験値とよく一致していることがわかる。

2．6．2　伝搬損失

Ta膜をマスクとして使用し、ピロ燐酸を用いたプロトン交換法により形成した三次元光導波路の伝搬損失をカットバック法を用いて測定した。形成した光導波路はプロトン交換温度230℃、プロトン交換時間5～19min、光導波路厚み0.3～0.6μm、光導波路幅1～5μmである。測定はHe-Neレーザ光(波長633nm)を用いて行った。安息香酸処理により形成した光導波路も比較のため同じ条件で形成した。図2．13に光導波路の長さに対する入出力比の関係を示す。

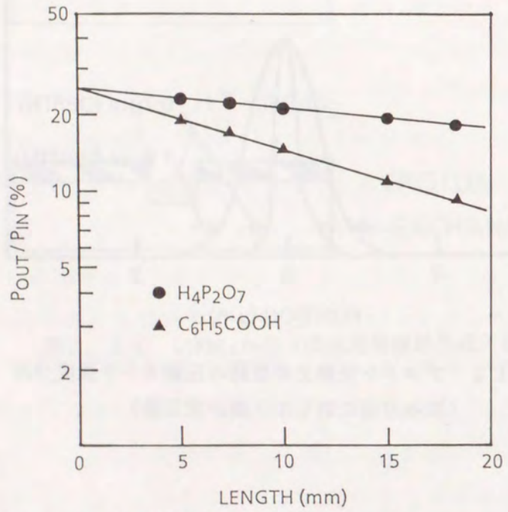


図2．13　光導波路長さと入出力比の関係
（波長633nm、光導波路幅2μm、厚み0.5μm）

この傾きより伝搬損失を求めることができる。図2．14に測定された光導波路幅と伝搬損失の関係を示す。また、図2．15に幅2μmの光導波路のプロトン交換層厚みと伝搬損失の関係を示す。単一モード伝搬である幅2μm、厚み0.5μmにて、ピロ燐酸処理によるプロトン交換光導波路の伝搬損失は0.7dB／cmであり、安息香酸処理によるもの（2.5dB／cm）に比べて低損失な光導波路が得られた。

この実験の際、多モード光導波路にHe-Neレーザ光をmW程度まで入射させると、数分後にモード変化が見られ、光損傷が生じていることが観測された。ＳＨＧへの応用を考えた場合、短波長領域の光を扱うため、この光損傷の低減が課題として残る。

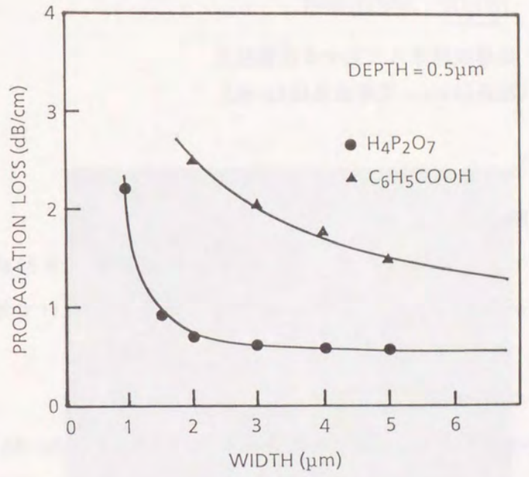


図2．14　光導波路幅に対する伝搬損失
（波長633nm、光導波路厚み0.5μm）

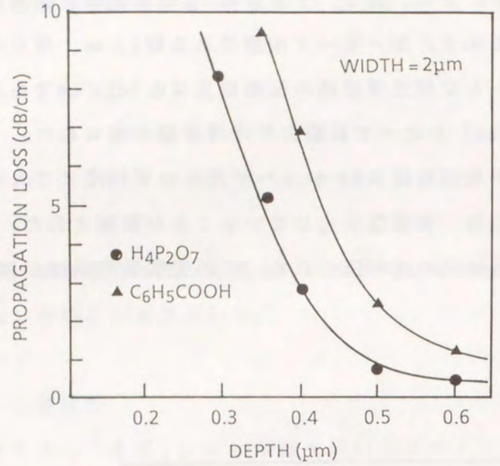


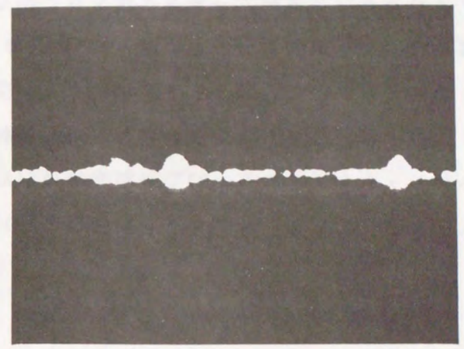
図２．１５　光導波路厚みに対する伝搬損失
（波長633nm、光導波路幅2μｍ）

２．７　損失原因の究明

安息香酸処理に対して、ピロ燐酸を用いたプロトン交換法により形成した光導波路は低損失であることが明らかになった。本節ではこの原因について考察する。

２．７．１　表面散乱の評価

伝搬損失の原因を調べるために、導波光の表面観察を行った。He-Neレーザ光を導波させた試料の基板表面を、４０倍の対物レンズで拡大した写真を図２．１６に示す。発光ラインは光導波路からの散乱光によるものである。図２．１６（ａ）のように安息香酸を用いて形成した三次元光導波路では、導波光の表面散乱が極めて大きい。これに対して、ピロ燐酸により形成したものでは表面散乱は小さい。基板表面の凹凸を表面荒さ計で調べたところ、どちらの試料も1nm以下と小さく、散乱の原因は基板内部にあると考えられる。



(a)

(b)

図２．１６　光導波路での表面散乱（波長633nm、光導波路幅2μｍ、厚み0.5μｍ）
(a)安息香酸処理、(b)ピロ燐酸処理

2．7．2　選択エッチングを用いたプロトン交換層の観察

プロトン交換層の選択エッチングを用いて、プロトン交換層内部の不均一性を観測することを試みた。沸酸（HF）中、室温で$LiNbO_3$はエッチングされず、プロトン交換層のみがエッチングされるという選択エッチング性を見い出し、これに着目したものである。安息香酸処理、ピロ燐酸処理ともに厚み0.5μmのスラブ光導波路を形成し、HFを用いたエッチングを試みた。図２．１７にプロトン交換層の選択エッチングの実験方法を示す。HF中に、プロトン交換された$LiNbO_3$基板を投入することで、プロトン交換層のみがエッチングされる。25℃の温度では$LiNbO_3$基板はほとんどエッチングされない（エッチングレートはプロトン交換層の1/100以下）ためである。

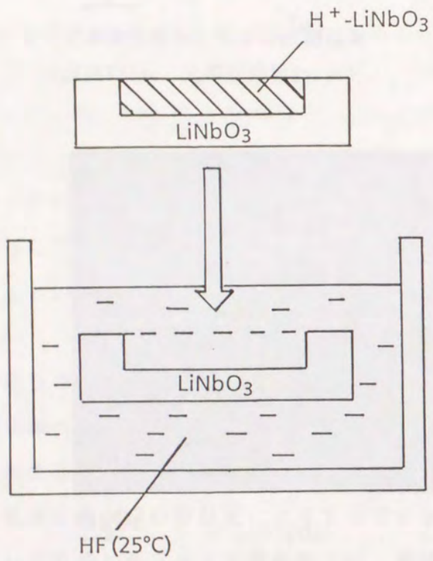


図２．１７　プロトン交換層の選択エッチング

図２．１８に、ピロ燐酸処理により形成したスラブ光導波路のエッチング時間とエッチング厚みの関係を示す。

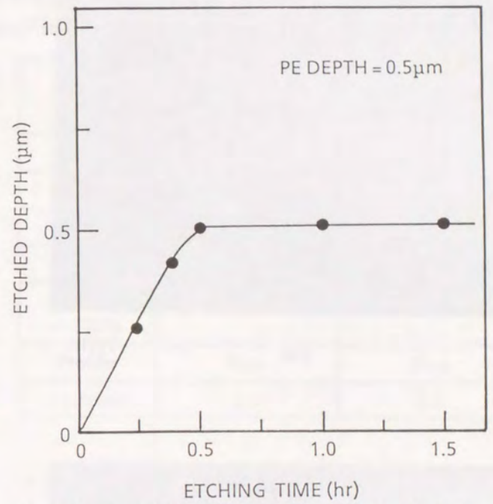
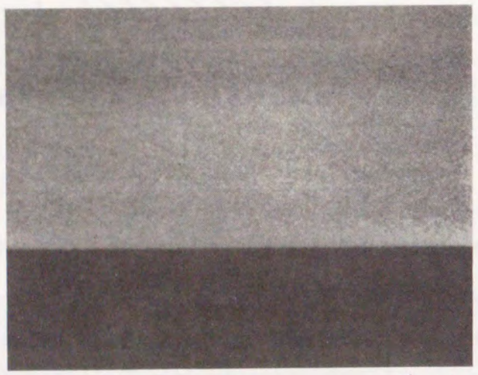


図２．１８　プロトン交換層のエッチング時間に対するエッチング深さ
（プロトン交換層の厚み0.5μm、エッチング液HF）

エッチング厚みが0.5μmとなると、プロトン交換されてない層に達しエッチングは停止する。これは安息香酸処理の試料でも同じ結果である。40分間エッチングし、停止したところでＳＥＭを用いて観察を行った。図２．１９に安息香酸とピロ燐酸処理を行った試料のエッチング面のＳＥＭ写真を示す。安息香酸処理の試料はエッチング面に1～10nm程度の荒れが観測されるが、ピロ燐酸処理により形成したものは鏡面である。この荒れはエッチングを途中で止めた試料においても観察された。安息香酸処理で見られる荒れはプロトン交換層が、微小領域においても不均一であることが原因しており、このプロトン交換が均一に行われないことによる屈折率の不均一性が、散乱となり伝搬損失の増加に影響していると考えられる。



(a)　　1μm



(b)　　1μm

図2．19　エッチング面ＳＥＭ写真
(a)安息香酸処理、(b)ピロ燐酸処理

表2．3にピロ燐酸と安息香酸処理の比較を示す。

表2．3　ピロ燐酸処理と安息香酸処理の比較
（T:処理温度、K_a:解離定数、Δn_e:最大屈折率変化量、
Δd:プロトン交換層の厚みばらつき、D:拡散定数、α:伝搬損失）

	Pyrophosphoric acid	Benzoic acid
T(°C)	$T<300$	$T<249$
Ka	2.0×10^{-2}	6.2×10^{-5}
Δn_e	0.145	0.128
Δd (nm)	$<\pm5$	±15
D (μm²/h) at 230°C	0.33	0.33
Profile	Step	Step
α (dB/cm)	0.7	2.5

ピロ燐酸を用いたプロトン交換法により形成した光導波路は、屈折率変化量が安息香酸処理に比べて大きく、また伝搬損失が極めて小さい。安息香酸で形成したものは表面散乱が大きく、選択エッチングによるプロトン交換層の評価でも不均一であることが確認された。これは安息香酸処理では微小領域で屈折率の不均一化が生じていることを表しているものであり、安息香酸は解離定数が10^{-4}程度と小さく、プロトンの濃度が低いので、均一にプロトン交換されないことが原因と考えられる。図2．20に解離定数と屈折率変化量の関係を示す。10^{-4}程度の小さな解離定数の領域では、形成される屈折率変化量がプロトン濃度に敏感である[8]、[8]。それゆえ安息香酸処理では、プロトン交換中の酸濃度の場所的および時間的変動により、形成されるプロトン交換層の屈折率が部分的に変化する。これに対して、ピロ燐酸処理ではプロトンの濃度に対して屈折率変化は飽和しており、微小な領域での屈折率変動が生じない、均一なプロトン交換層の形成が行われると考えられる。

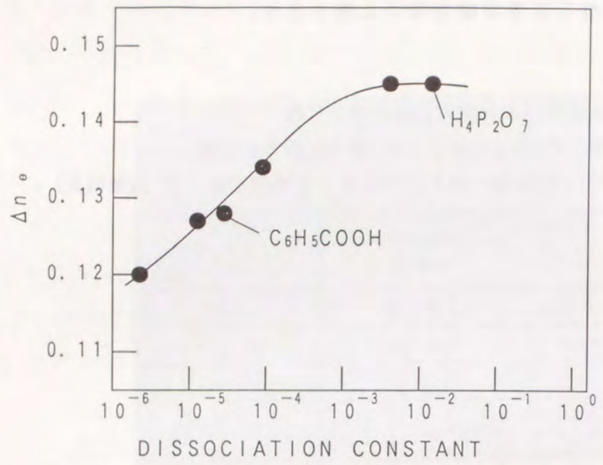


図２．２０　解離定数と屈折率変化量の関係

２．８　まとめ

LiNbO₃基板への低損失で均質、かつ屈折率変化の大きな光導波路形成を目的として、従来の安息香酸に代わるプロトン交換源として、酸濃度が大きく（解離定数大）、かつ蒸発がなく溶液が均一なピロ燐酸の使用を提案し、光導波路の試作、評価を行い、諸特性を明らかにした。以下に得られた結論を示す。

（１）ピロ燐酸を用いたプロトン交換法により、安息香酸処理に比べて大きな屈折率変化量（0.145）を有し、かつ面内の実効屈折率が均一なプロトン交換層が形成できる。プロファイル（ステップ）および拡散定数は安息香酸と変わりがない。

（２）Taを保護マスクとし、ピロ燐酸を用いたプロトン交換法によって、埋め込み型三次元光導波路を形成することができる。これによって、高い閉じ込め効果を有し、かつ低損失（0.7dB/cm）な光導波路が実現できる。

（３）ピロ燐酸処理によって低損失化が可能となる理由は、この酸が蒸発はなく、解離定数も大きいため、安息香酸に比べ微小部分においても均一なプロトン交換層が形成されることによるものと考えられる。

以上、新しく提案したピロ燐酸を用いたプロトン交換法により、閉じ込めが良く、低損失かつ均一な光導波路が形成でき、この方法がＳＨＧデバイス用光導波路形成方法として有望であることを示した。

参考文献

(1) G.D.Boyd, R.C.Miller, K.Nassau, W.L.Bond, and A.Savage:"LiNbO₃: An efficient phase matchable nonlinear optical material", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.5, p.234-236 (1964)

(2) J.L.Jackel, C.E.Rice and J.J.Veselka:"Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.41, p.607-608 (1982)

(3) M De Micheli, J.Botineau, S.Neveu, P.Sibillot, D.B.Ostrowsky, and M.Papuchon :"Independent control of index and profiles in proton-exchanged lithium niobate guides", *Opt. Lett.*, Vol.8, p.114-115 (1983)

(4) D.F.Clark, A.C.G.Nutt, K.K.Wong, P.J.R.Laybourn, and R.M.De La Rue: "Characterization of proton-exchange slab optical waveguides in z-cut LiNbO₃" *J. Appl. Phys.*, Vol.54, p.6218-6220 (1983)

(5) M.Goodwin and C.Stewart:"Proton-exchanged optical waveguides in y-cut lithium niobate", *Electron. Lett.*, Vol.19, p.223-224 (1983)

(6) J.L.Jackel, C.E.Rice, and J.J.Veselka:"Composition control in proton -exchanged LiNbO₃", *Electron. Lett.*, Vol.19, p.387-388 (1983)

(7) C.E.Rice and J.L.Jackel:"HNbO₃ and HTaO₃: New cubic perovskites prepared from LiNbO₃ and LiTaO₃ via ion exchange", *J. Solid State Chem.*, Vol.41, p.308 -314 (1982)

(8) M.Minakata, K.Kumagai, and S.Kawakami:"Lattice constant changes and electro optic effects in proton-exchanged LiNbO₃ optical waveguides", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.49, p.992-995 (1986)

(9) P.K.Tien and R.Ulrich:"Theory of prism-film coupler and thin-film light guides", *J. Opt. Soc. Am.*, Vol.60, p.1325-1337 (1970)

(10) C.Canali, A.Carnera, G.Della, P.Mazzoldi, S.M.Al Shukri, A.C.G.Nutt, and R.M.De La Rue:"Structural characterization of proton exchanged LiNbO₃ optical waveguides", *J. Appl. Phys.*, Vol.59, p.2643-2649 (1986)

(11) A. Yi-Yan:"Index instabilities in proton-exchanged LiNbO₃ waveguides ", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.42, p.633-635 (1983)

(12) T.Tamir:"Integrated optics", *Topics in Applied Physics*, Vol.7, p.45-53, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1979)

第３章　低光損傷プロトン交換光導波路

３．１　はじめに

光導波路型ＳＨＧデバイスにとって高効率変換を実現するためには、高品質光導波路が必要不可欠である。第２章にて、安息香酸に代わるプロトン交換源として、$LiNbO_3$に対してピロ燐酸が使用可能であり、閉じ込めが大きく、かつ均質で低損失な光導波路が形成できることを明らかにした。高出力、安定なＳＨＧを得るためには、さらに導波路が光損傷に強いということが要求される。プロトン交換$LiNbO_3$光導波路は、Ti拡散光導波路に対して遙かに耐光損傷性に優れてはいる[1]、[2]が、第２章で示したように、短波長レーザ光をｍＷ以上導波させた場合、光損傷が生じることが観測された。

この章では、光損傷特性の改善を目的として、ピロ燐酸によるプロトン交換法を、材料自体として耐光損傷性に優れている、酸化マグネシウム添加ニオブ酸リチウム（$MgO:LiNbO_3$）およびタンタル酸リチウム（$LiTaO_3$）基板に適用した結果について述べる。まず、形成された三次元光導波路の閉じ込め効果、伝搬損失、光損傷等の特性を明らかにする。次に、各基板（$LiNbO_3$、$MgO:LiNbO_3$、$LiTaO_3$）に形成したプロトン交換光導波路の特性比較を行い、$MgO:LiNbO_3$にプロトン交換光導波路を形成することにより、伝搬損失および光損傷特性の改善が図れることを明らかにする。また、プロトン交換$LiTaO_3$光導波路が特に低光損傷であることを示す。

最後に、プロトン交換光導波路のＳＨＧデバイスへの適用について考察を加える。

３．２　$MgO:LiNbO_3$および$LiTaO_3$

バルクの$LiNbO_3$において、短波長光に対して光損傷が生じるということが報告されている[3]－[5]。この原因としては、Fe等の不純物、結晶欠陥が光吸収により電子を放出し、局所的電界を発生することによるとされている。発生した局所的電界が電気光学効果による屈折率変化を生み、これが散乱、モード変化を引き起こす。そのため、不純物の低減化や、また欠陥を防ぐためストイキオメトリ組成（LiとNbの比が1:1）での成長が行われたが解決に至っていない。これに対して、$LiNbO_3$の結晶成長の際にMgOを添加した基板（$MgO:LiNbO_3$）[6]や、結晶構造が$LiNbO_3$と同じである$LiTaO_3$基板を用いた光損傷に関する研究が行われている。光損傷に対して、バルクの$MgO:LiNbO_3$は$LiNbO_3$に対して２桁[7]、$LiTaO_3$も$LiNbO_3$に対して同じく２桁程度改善される[8]、[8]ことが報告されている。

$MgO:LiNbO_3$および$LiTaO_3$は、これ以外にも$LiNbO_3$に比べ吸収端が短波長側にあるという特徴がある。そこで、各材料に対する吸収端の測定を最初に行った。$MgO:LiNbO_3$は5mol%MgOを$LiNbO_3$に添加したものを用いた。図３．１に各材料の吸収特性を示す。$LiNbO_3$では335nmに吸収端（50%光量低下）があるのに対して、MgOを添加したものは310nmまで吸収端がシフトしている。また、$LiTaO_3$では280nmに吸収端があり、広い範囲での波長変換が期待できる。

上記材料に対して、安息香酸を用いたプロトン交換が可能であることが報告されている[2]、[9]－[11]。ここでは、ピロ燐酸を用いたプロトン交換処理を試みた。すでに示したように、ピロ燐酸は沸点がなく300℃まで液体であり、そのため蒸発はなく溶液が安定であること、および酸濃度が適当であることのため、$LiNbO_3$に対して均質な光導波路が形成できる。このことはまた、$MgO:LiNbO_3$や$LiTaO_3$にも適用可能と考えられる。

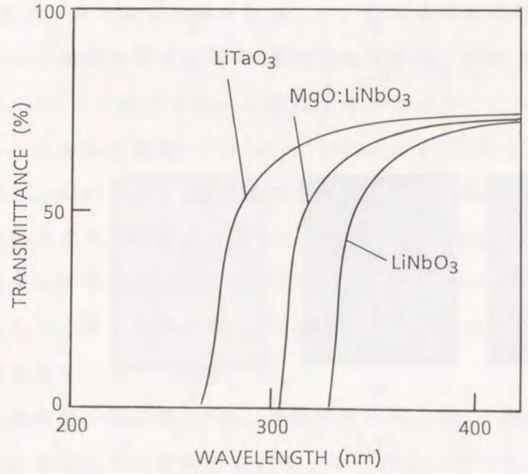


図３．１　$LiNbO_3$、$MgO:LiNbO_3$および$LiTaO_3$基板の吸収特性

3．3　$MgO:LiNbO_3$基板へのプロトン交換層の形成

本節では、ピロ燐酸による、$MgO:LiNbO_3$基板へのプロトン交換層の形成と、その評価について述べる。

3．3．1　化学損傷

プロトン交換中に、$MgO:LiNbO_3$基板に対しピロ燐酸が与える化学損傷を調べた。X、Y、Z各面が、それぞれ光学研磨された10mm角の$MgO:LiNbO_3$立方体を温度260℃で6時間、熱処理を行った。図3．2に$MgO:LiNbO_3$と、比較のため同一処理を行った$LiNbO_3$の顕微鏡写真（400倍）を示す。

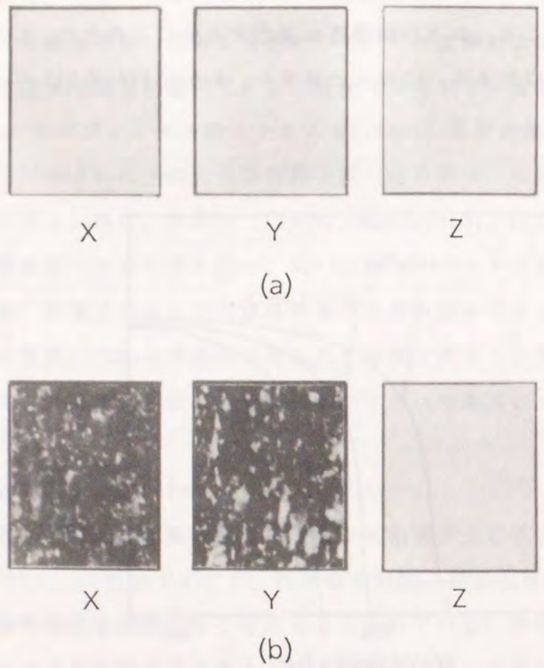


図3．2　ピロ燐酸プロトン交換による表面化学損傷（260℃、6時間）
(a)$MgO:LiNbO_3$、(b)$LiNbO_3$

$LiNbO_3$ではX，Y面に荒れが見られる。$LiNbO_3$で三次元光導波路を形成した場合に生じる伝搬損失は、光導波路の側面であるX面が荒れることにより発生すると考えられる。これに対して、$MgO:LiNbO_3$ではすべての面に荒れが見られなかった。$MgO:LiNbO_3$Z板をピロ燐酸中で熱処理することにより、側面となるX、Y面に荒れがなく、$LiNbO_3$に比べて、さらに伝搬損失の少ない光導波路の形成が期待できる。

3．3．2　屈折率変化

$MgO:LiNbO_3$および$LiNbO_3$基板に対して、ピロ燐酸を用いて形成したプロトン交換層の表面屈折率を評価した。ピロ燐酸中で化学損傷が生じないそれぞれの基板のZ板を260℃，6時間熱処理を行い、プロトン交換層を形成した。プリズム結合法による光学測定の結果、$MgO:LiNbO_3$に対しては屈折率変化量0.136（厚み5μm、モード数14）であり、$LiNbO_3$(0.145)に対してやや小さな値を示した。以上のようにピロ燐酸を用いて、$MgO:LiNbO_3$Z面上に光導波路が形成できることが明らかとなった。

ピロ燐酸により形成された$LiNbO_3$プロトン交換層の深さ方向形状は、ステップ状となることを2章で述べた。$MgO:LiNbO_3$プロトン交換層の形状を検討するために、厚み0.5μmのプロトン交換層を形成した。形成条件は処理温度230℃、処理時間21分である。この基板の深さ方向のH濃度分布形状を、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)により測定した。SIMSは加速エネルギー12keV、1次イオンとして酸素を用いた。また測定面積$3\times10^4\ \mu m^2$(200μmϕ)である。

図3．3に、SIMSによるH濃度深さ方向分布の測定結果を示す。同図よりピロ燐酸処理により形成された試料は、深さ0.5μm以上でH濃度分布が急速に減少しており、$LiNbO_3$と同様に分布がステップ状となっていることがわかる。また、SIMSによる測定で得られたプロトン交換深さ（0.5μm）とプリズム結合法[12]により求めた値（0.5μm)が良く一致している。

プロトン交換層の屈折率2.331、基板の屈折率2.195、波長633nmとして、計算された$MgO:LiNbO_3$のモード分散曲線を図3．4に示す。単一モードのみが伝搬するプロトン交換層の厚みは0.22μm以上、0.60μm以下であることがわかる。

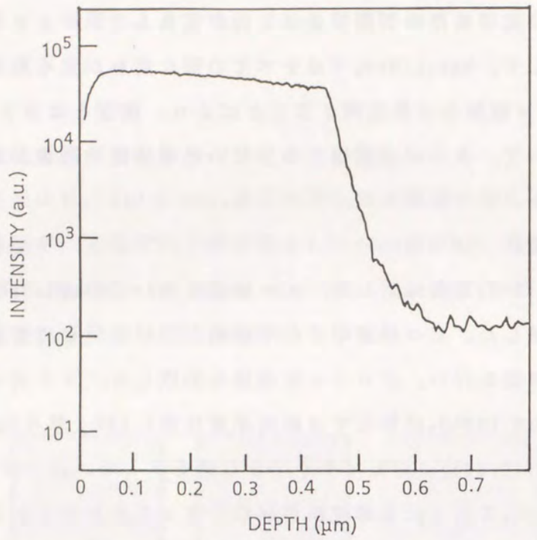


図３．３　ＳＩＭＳによるプロトン交換MgO:$LiNbO_3$のＨ濃度深さ方向分布

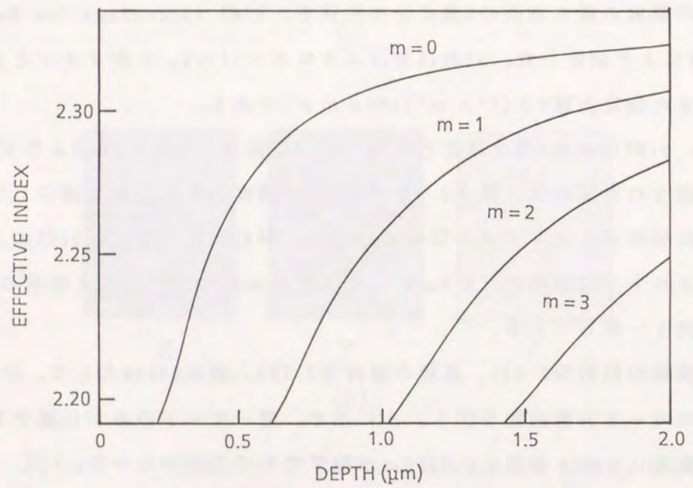


図３．４　プロトン交換MgO:$LiNbO_3$光導波路のモード分散曲線
(MgO:$LiNbO_3$基板の屈折率2.195、プロトン交換層の屈折率2.331、波長633nm)

３．３．３　拡散定数

処理時間を変え、$LiNbO_3$およびMgO:$LiNbO_3$に対してピロ燐酸を用いたプロトン交換によりスラブ導波路を形成し、プリズム結合法によりプロトン交換層の厚みを求めた。処理温度は２３０℃である。プロトン交換層の厚みは、$LiNbO_3$と同様にプロトン交換時間の平方根に比例するという、通常の拡散方程式を満たしている。MgO:$LiNbO_3$での230℃の拡散定数は0.20$\mu m^2/h$であり、$LiNbO_3$に対する値0.33$\mu m^2/h$に比べ小さい。

３．４　$LiTaO_3$基板へのプロトン交換層の形成

本節では、ピロ燐酸による$LiTaO_3$基板への、プロトン交換層の形成とその評価について述べる。

３．４．１　化学損傷

最初に、ピロ燐酸が$LiTaO_3$基板に与える化学損傷を調べた。Ｘ，Ｙ，Ｚ各面が、それぞれ光学研磨された10mm角の$LiTaO_3$立方体を、温度260℃で、6時間熱処理を行った。$LiTaO_3$では$LiNbO_3$同様、Ｘ，Ｙ面で荒れが見られた。また、Ｚ面に対しては$LiNbO_3$同様化学損傷による荒れは見られず、低損失光導波路の形成が期待できる。

３．４．２　屈折率変化

$LiTaO_3$基板に対して、ピロ燐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。ピロ燐酸中で化学損傷が生じない$LiTaO_3$基板のＺ板を、260℃，6時間熱処理しプロトン交換層を形成した。プリズム結合法による光学測定の結果、屈折率変化量は0.017であり、$LiNbO_3$に比べて１桁程度小さい値であった。

次に、SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)により、$LiTaO_3$プロトン交換層の深さ方向の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３．５に示すように、$LiTaO_3$プロトン交換層に対して、$LiNbO_3$と同様にステップ形状の分布が得られた。試料のプロトン交換層の厚みが0.2μｍと薄いが、これ以上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ノイズとなり、分布形状が評価できなくなる。$LiTaO_3$

はLiNbO₃に比べて、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。

基板の屈折率2.180、プロトン交換層の屈折率2.197、波長633nmとして、計算されたLiTaO₃プロトン交換層のモード分散曲線を図３．６に示す。LiTaO₃では、プロトン交換層の基板に対する屈折率変化量が小さいため、0.6μｍ以上の厚みの光導波路を形成しないと、基本モードもカットオフとなり導波しないことがわかる。そのため、閉じ込めの点ではLiTaO₃光導波路は、LiNbO₃に比べて不利となる。

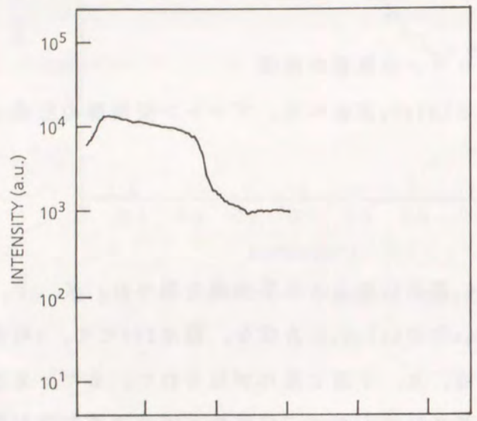


図３．５　ＳＩＭＳによるプロトン交換LiTaO₃のＨ濃度深さ方向分布

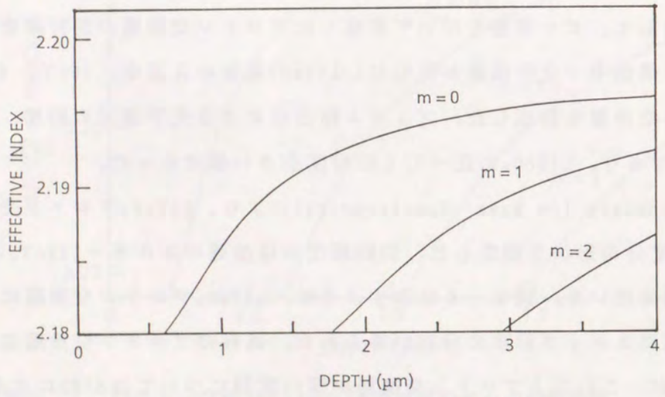


図３．６　プロトン交換LiTaO₃光導波路のモード分散曲線
(LiTaO₃基板の屈折率2.180、プロトン交換層の屈折率2.197、波長633nm)

３．４．３　拡散定数

LiTaO₃基板に対して、ピロ燐酸中での処理時間を変え、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求めた。処理温度は２３０℃である。結果を図３．７に示す。図に示されるようにプロトン交換層の厚みはLiNbO₃と同様に、プロトン交換時間の平方根に比例するという、通常の拡散方程式を満たしている。LiTaO₃の拡散定数は0.08μｍ²/hであり、LiNbO₃に対する値0.33μｍ²/hに比べ、1/4程度と小さい。LiTaO₃はプロトン交換がされにくく、LiNbO₃に比べ高温処理が必要である。

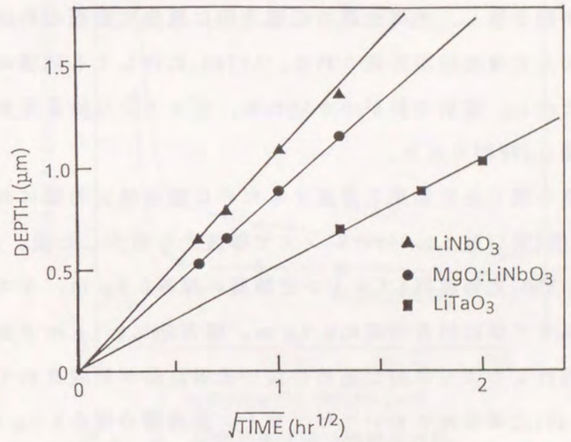


図３．７　ピロ燐酸を用いたプロトン交換LiNbO₃、MgO:LiNbO₃、LiTaO₃におけるプロトン交換時間と厚みの関係

３．５　三次元光導波路の形成と評価

LiNbO₃で用いたTaをプロトン交換用マスクとして、MgO:LiNbO₃およびLiTaO₃基板に三次元光導波路の形成を試みた。Taはピロ燐酸中でエッチングされず良好な保護マスクとなるからである。本節では、三次元光導波路の形成とその評価について述べる。

3．5．1　光導波路の形成

$MgO:LiNbO_3$基板への三次元光導波路形成方法について以下に述べる。基本的には第２章で述べた$LiNbO_3$への光導波路形成手順と同じである。最初に、光学研磨された$MgO:LiNbO_3$Ｚ板上に、蒸着装置を用いてTa膜を30nmスパッタ蒸着する。次に、Ta膜上にレジスト（AZ1400）を塗布し、マスクを用いて露光、現像しパターンを形成する。その後、CF_4ガス中でのドライエッチングにより、レジストをマスクとしてTa膜へスリットを形成する。この際、線幅のばらつきは±0.1μｍ以内に制御できる。次に、ピロ燐酸を用いたプロトン交換を行うため、$MgO:LiNbO_3$基板を、230℃で21分間、熱処理する。次に水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液に過酸化水素（H_2O_2）を加えた溶液中で、基板を70℃、2分間エッチングしTa膜除去を行う。上記工程後に、光結合を行うため端面研磨を施し、光導波路の伝搬方向に垂直に鏡面を形成する。以上の工程により、三次元光導波路が形成された。$LiTaO_3$に対しても同様の方法で光導波路を形成した。ただし、拡散定数が小さいため、プロトン交換温度を260℃とした。プロトン交換時間は2時間である。

形成された光導波路の閉じ込め効果を評価するために導波路出力端における近視野像を観測した。200倍(開口数：0.95)のレンズで導波光を拡大した後、ＣＣＤカメラで受像した。$MgO:LiNbO_3$光導波路(プロトン交換層の厚み0.5μｍ、マスク幅2μｍ)に対して$1/e^2$のビームサイズは厚み方向に0.7μｍ、幅方向に2.1μｍであった。モードは単一であり、期待したように閉じ込めの良い光導波路が形成されていることがわかる。また、$LiTaO_3$光導波路においてはプロトン交換層の厚み2.0μｍ、マスク幅4μｍに対して、厚み2μｍ、幅4μｍの導波モード形状であり、マスク幅と導波モード幅はほぼ一致していた。プロトン交換$LiTaO_3$は$MgO:LiNbO_3$に比べて、屈折率変化量が小さいために、閉じ込めの点で劣っている。

3．5．2　伝搬損失の測定

ピロ燐酸により形成された三次元光導波路の伝搬損失をカットバック法を用いて測定した。$MgO:LiNbO_3$および$LiNbO_3$光導波路のプロトン交換層の厚みは0.5μｍ、幅は1～10μｍである。また、$LiTaO_3$光導波路のプロトン交換層の厚みは2μｍ、幅は1～10μｍである。測定にはHe-Neレーザ光（波長633nm）を用いた。図３．８に、$MgO:LiNbO_3$に対する光導波路幅と伝搬損失の関係を示す。$LiNbO_3$に形成した光導波

路の伝搬損失も同図に示す。単一モード伝搬である幅2μｍ、厚み0.5μｍにて、ピロ燐酸処理による$MgO:LiNbO_3$プロトン交換光導波路の伝搬損失は0.4dB／cmであり、$LiNbO_3$の損失0.7dB／cmに比べて、さらに低損失な光導波路が得られた。これは、$MgO:LiNbO_3$ではプロトン交換によりＸ面に対して化学損傷が生じないため、光導波路の側面（Ｘ面）の凹凸の少ない均質な光導波路が形成されたものと考えられる。また、$LiTaO_3$では幅4μｍ、厚み2μｍに対して1.0dB/cmの伝搬損失であった。

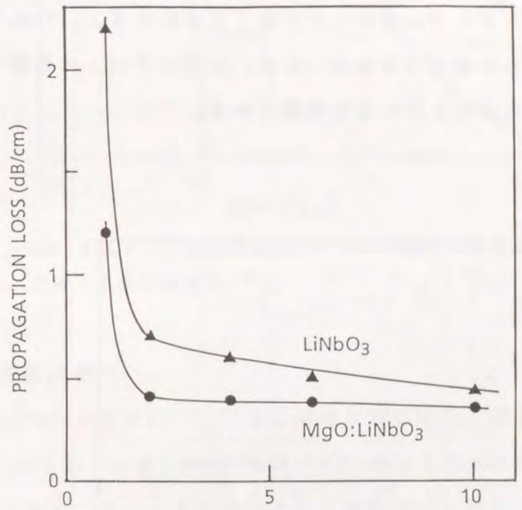


図３．８　伝搬損失光導波路幅依存性
（光導波路厚み0.5μｍ）

3．5．3　アニール特性

$LiTaO_3$三次元光導波路の伝搬損失は1dB/cmと大きく、さらに低損失化する必要がある。そのため、プロトン交換層に対してアニールを試みた[13]-[15]。比較のため、$LiNbO_3$および$MgO:LiNbO_3$プロトン交換光導波路に対してもアニールを行った。

$LiTaO_3$は260℃、16分プロトン交換した後、380℃、10分空気中で熱処理（アニール）した。また、$LiNbO_3$は230℃2分プロトン交換した後、350℃で15分空気中で熱処理した。$MgO:LiNbO_3$は熱処理時間40分とした。光導波路幅は4～10μｍ、厚みはそれぞれ、2μｍである。図３．９に、$LiTaO_3$光導波路における、光導波路幅に対する伝

搬損失のアニール前後の比較を示す。測定波長は633nmである。アニール後の伝搬損失は幅4μmで0.3dB/cmであり、アニール前に対して大幅な損失の低減が見られる。これはアニール処理により、$LiTaO_3$の側面（X面）の凹凸が大幅に低減されたことによると考えられる。$LiNbO_3$、MgO:$LiNbO_3$に対してもアニール処理により、0.25dB/cmの低損失光導波路が得られた。図３．１０に、SIMSにより測定した、$LiNbO_3$プロトン交換層のアニールによる深さ方向のH濃度分布形状変化を示す。アニール前のプロトン交換層の厚みは0.5μmである。アニールすることにより、プロトン交換形状がステップよりグレーデッドに変化していることがわかる。$LiTaO_3$ではチャージアップによるノイズのため測定できなかったが、同様にアニール処理することにより、グレーデッド形状に変化していると推測される。

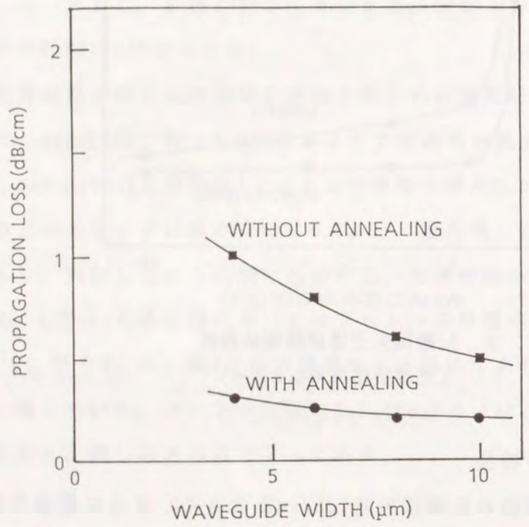


図３．９　$LiTaO_3$プロトン交換光導波路の伝搬損失
（アニール処理有り、無し比較、光導波路厚み2μm）

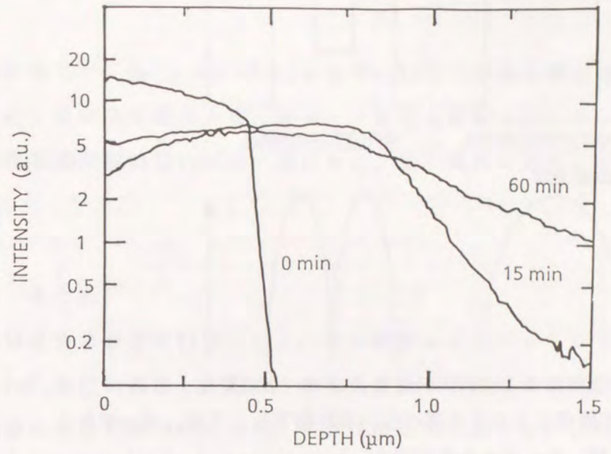


図３．１０　$LiNbO_3$プロトン交換光導波路のアニール処理によるH濃度分布変化
（アニール処理温度350℃）

３．５．４　光損傷特性

光損傷は、$LiNbO_3$および$LiTaO_3$光導波路のＳＨＧ応用に対して最も重要な要素である。He-Cdレーザ光（波長442nm）を用いて、短波長領域の光損傷を観察した。光損傷が生じたときに、モード変化が起きることを利用し評価を行った。評価に用いた$LiNbO_3$および$MgO:LiNbO_3$光導波路の伝搬ビーム幅は２μm、厚みは0.7μmである。この光導波路に対して、波長442nmでは高次モード（TM_{01}）が導波可能である。図３．１１に、光損傷によるモード変化発生過程を示す。最初に、光導波路に基本モード（TM_{00}）を伝搬させる。徐々にパワーを上げていくと、光損傷が生じ、最も強度の強い中心部の屈折率が低下し高次モード（TM_{01}）に変わる。図３．１２に、入射直後と光損傷が生じた後の、$LiNbO_3$光導波路の出射端面の近視野像を示す。$LiNbO_3$光導波路では、50μWのパワーで、5分後にモードが変化し、光損傷が生じることが観測された。このときのパワー密度は4kW/cm²である。MgO：$LiNbO_3$では、100μWのパワーにてモード変化が観測された。これはMgO:$LiNbO_3$が$LiNbO_3$に比べ損傷が２倍改善されたことを表している。バルクでは、MgOを$LiNbO_3$に添加することにより導電性が増加し、耐光損傷性が２桁向上する[7]ことに比べて、導波路では改善

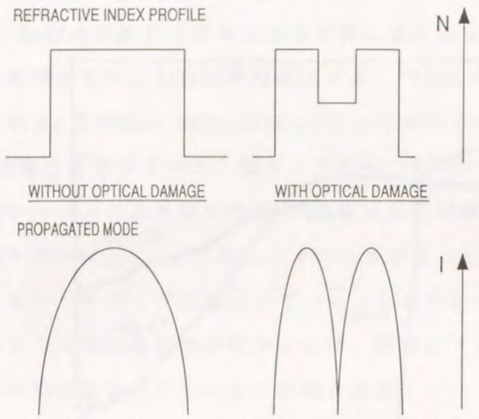
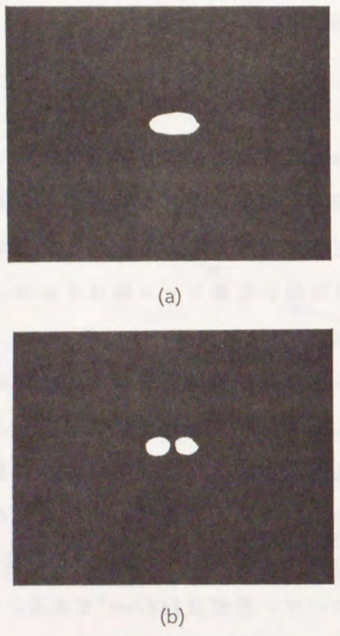


図３．１１　光損傷による屈折率分布およびモードの変化
（光損傷により中央部の屈折率が低下し、TM_{00}モードからTM_{01}モードへと変化する。）



(a)

(b)

図３．１２　$LiNbO_3$光導波路の導波モード近視野像の光損傷による変化（波長：442nm）
(a)入射直後、(b)５分後

効果が少ない。これは、すでにプロトン交換により$LiNbO_3$の導電性が増すことで、バルクに対して光損傷改善が図られており、MgO添加の効果が少ないことが考えられる。

これに対して、幅4μm、厚み2μmの$LiTaO_3$三次元光導波路では1mW（パワー密度13kW/cm²）まで光を導波させたがモード変化は観測されなかった。$LiTaO_3$は$LiNbO_3$に比べ吸収端が短波長(280nm）側にあり、局所電界が発生しにくいためと考えられる。

３．６　まとめ

耐光損傷性の改善を目的として、ピロ燐酸によるプロトン交換法をMgO:$LiNbO_3$および$LiTaO_3$基板に適用し、形成された三次元光導波路の閉じ込め効果、伝搬損失、光損傷等の特性を明らかにした。ピロ燐酸処理に対する、$LiNbO_3$、MgO:$LiNbO_3$および$LiTaO_3$の比較を表３．１に示す。以下に得られた結論を示す。

（１）ピロ燐酸を用いたプロトン交換法により、MgO:$LiNbO_3$は$LiNbO_3$に比べて低光損傷（２倍改善）で、かつ低損失（0.4dB/cm）な光導波路が形成できる。低損失化の原因は、側面であるX面が荒れに強く凹凸のない均一な光導波路が形成されることによると考えられる。

（２）$LiTaO_3$基板に、ピロ燐酸を用いたプロトン交換法とアニール処理により、低損失（0.3dB/cm）でかつ低光損傷（少なくとも$LiNbO_3$の４倍以上）な三次元光導波路が形成できる。

以上、筆者の提案したピロ燐酸を用いたプロトン交換法が、MgO:$LiNbO_3$および$LiTaO_3$にも有効であり、得られた光導波路がＳＨＧデバイス用として有望であることを示した。$LiTaO_3$光導波路では光損傷は観測されず、擬似位相整合型ＳＨＧデバイス等の、導波モード間の位相整合を利用した波長変換デバイスへの応用が考えられる。また、MgO:$LiNbO_3$光導波路は、導波モードＳＨＧデバイスに適用できるだけの低光損傷化は図れなかったが、強い閉じ込め効果を利用して、放射モードＳＨＧへの変換を行うチェレンコフ型ＳＨＧデバイスへの展開が期待できる。

表３．１　ピロ燐酸処理により形成した$LiNbO_3$、MgO:$LiNbO_3$
および$LiTaO_3$のプロトン交換層の比較
（）内はアニール処理有り

	$LiNbO_3$	MgO:$LiNbO_3$	$LiTaO_3$
Chemical damage	X,Y face	No damage	X,Y face
Refractive index change	0.145	0.136	0.017
Diffusion coefficient ($\mu m^2/h$) at 230°C	0.33	0.20	0.08
Profile	Step	Step	Step(Graded)
Propagation loss (dB/cm)	0.7	0.4	1 (0.3)
Optical damage	50 μW	100 μW	>1 mW

参考文献

(1) J.L.Jackel, A.M.Glass, G.E.Peterson, C.E.Rice, D.H.Olson, and J.J.Veselka : "Damage-resistant $LiNbO_3$ waveguides", *J. Appl. Phys.*, Vol.55, p.269-270 (1984)

(2) M.Digonnet, M.Fejer, and R.Byer:"Characterization of proton-exchanged waveguides in MgO:$LiNbO_3$", *Opt. Lett.*, Vol.10, p.235-237 (1985)

(3) A.Ashkin, G.D.Boyd, J.M.Dziedzic, R.G.Smith, A.A.Ballman, J.J.Levinstein, and K.Nassau :"Optically-induced refractive index inhomogeneities in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.9, p.72-74 (1966)

(4) F.S.Chen :"Optically induced change of refractive indices in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$", *J. Appl. Phys.*, Vol.40, p.3389-3393 (1969)

(5) G.E.Peterson, A.M.Glass, A.Carnevale, and P.M.Bridenbaugh:"Control of laser damage in $LiNbO_3$", *J. Am. Cera. Soc.*, Vol.56, p.278-283 (1972)

(6) G.-G.Zhong, J.Jin, and Z.-K Wu:"Measurements of optically induced refractive -index damage of lithium niobate doped with different concentrations of MgO", *Proc. 11th Int. Quantum Electron. Conf.*, IEEE Catalog No. 80, K5 (Optical Society of America, Washington, DC) p.631 (1980)

(7) D.A.Bryan, R.Gerson, and H.E.Tomaschke:"Increased optical damage resistance in lithium niobate", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.44, p.847-849 (1984)

(8) G.L.Tangonan, M.K.Barnoski, J.F.Lotspeich, and A.Lee:"High optical power capabilities of Ti-diffused $LiTaO_3$ waveguide modulator structures", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.30, p.238-239 (1977)

(9) J.L.Jackel: "Proton exchange in MgO-doped $LiNbO_3$" , *Electron. Lett.*, Vol.21, p.509-511 (1985)

(10) W.B.Spillman, Jr., N.A.Sanford, and R.A.Soref :"Optical waveguides in $LiTaO_3$ formed by proton-exchnage", *Opt. Lett.*, Vol.8, p.497-498 (1983)

(11) K.Tada, T.Murai, T.Nakabayashi, T.Iwashima, and T.Ishikawa:"Fabrication of $LiTaO_3$ optical waveguide by H^+ exchange method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.26, p.503-504 (1987)

(12) P.K.Tien and R.Ulrich:"Theory of prism-film coupler and thin-film light guides", *J. Opt. Soc. Am.*, Vol.60, p.1325-1337 (1970)

(13) M De Micheli, J.Botineau, S.Neveu, P.Sibillot, D.B.Ostrowsky, and M.Papuchon:"Independent control of index and profiles in proton-exchanged lithium niobate guides", *Opt. Lett.*, Vol.8, p.114-115 (1983)

(14) Y.S.Li, K.Tada, T.Murai, and T.Yuhara:"Electrooptics coefficient r_{33} in proton-exchanged z-cut $LiTaO_3$ waveguides", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.28, p.L263-265 (1989)

(15) P.G.Suchoski, T.K.Findakly, and F.J.Leonberger:"Stable low-loss proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguide devices with no electro-optics degradation", *Opt. Lett.*, Vol.13, p.1050-1053 (1988)

第４章　分極反転構造の形成と第２高調波発生用光導波路への適用

４．１　はじめに

$LiTaO_3$は$LiNbO_3$に比べて、耐光損傷性に優れた光導波路を形成できることを第３章で述べた。$LiTaO_3$の結晶構造は、$LiNbO_3$と同じペロブスカイト構造の変形であるイルメナイト構造であり、$LiNbO_3$同様に大きな非線形光学効果を持つ。しかし、$LiTaO_3$は常光線と異常光線の屈折率差が小さく、通常の複屈折を用いる方法では位相整合が得られない[1]ため、青色第２高調波発生（ＳＨＧ）は実現されていなかった。

本章では、この$LiTaO_3$に周期状に分極反転層を形成し、擬似位相整合(Quasi phase matching: QPM)[2]、[3]を用いることにより第２高調波の発生が可能であることを示す。まず、非線形光学定数が大きく高効率化が期待できる$LiTaO_3$基板に、ピロ燐酸によるプロトン交換とキュリー温度近傍の熱処理を用いて分極反転構造を形成することを提案し、実際に周期状に分極反転層が形成できることを示す。次に、$LiTaO_3$および$LiNbO_3$基板上に形成された分極反転層上に、プロトン交換法を用いて三次元光導波路を形成し、伝搬損失の比較を行い、$LiTaO_3$光導波路の方が分極反転層の影響が少なく、低損失であることを示す。さらに、ＳＨＧの特性を評価し、$LiTaO_3$が$LiNbO_3$に比べて、擬似位相整合型ＳＨＧ用として優れていることを明らかにする。

４．２　分極反転構造の形成

擬似位相整合型ＳＨＧは、周期を変えるだけで、任意の波長に対する波長変換が可能となること、および複屈折を利用した場合には使えない非線形光学定数d_{11}、d_{22}、d_{33}等も使用でき、$LiNbO_3$、KTPを用いて盛んに研究が進められている[4]－[9]。

$LiNbO_3$では、Ti拡散[10]または外拡散[11]を用いて周期状反転層が形成できる。しかし、同じく大きな非線形性を有する$LiTaO_3$に対しては、スラブ状の分極反転層形成の報告[12]はあるものの、周期構造は得られていない。本節ではプロトン交換を用いた分極反転層形成を、$LiTaO_3$および$LiNbO_3$基板に対して考える。

４．２．１　分極反転構造

擬似位相整合型ＳＨＧ材料として$LiTaO_3$に着目した。表４．１に$LiTaO_3$と$LiNbO_3$の材料特性の比較を示す。$LiTaO_3$は$LiNbO_3$と同じ結晶構造（イルメナイト構造）である。

表４．１　$LiTaO_3$と$LiNbO_3$材料特性等の比較

	$LiTaO_3$	$LiNbO_3$
Nonlinear coefficient (d_{33})	26 pm/V	34.4 pm/V
Refractive indices (λ = 830nm)	n_e = 2.16 n_o = 2.15	n_e = 2.17 n_o = 2.25
Transmission wavelength range	280-4400 nm	330-4400 nm
Curie temperature	604 °C	1140 °C
Diffusion coefficient (proton-exchange at 230°C)	0.08μm^2/h	0.33μm^2/h
Period of domain-inversion (3rd order)	3.6μm (10.8μm)	3μm (9μm)

$LiTaO_3$の非線形光学定数d_{33}は26pm/Vであり、$LiNbO_3$の34pm/Vと同程度に大きく、また吸収端は280nmにあり、短波長(青～紫外)の波長変換材料としても有望である。さらに、キュリー温度は604℃と$LiNbO_3$(1140℃)に比べはるかに低く、低温での分極制御が期待できる。この材料に周期状分極反転層を形成することで、擬似位相整合型ＳＨＧが可能となる。擬似位相整合型ＳＨＧデバイスの構造図を図４．１に示す。$LiTaO_3$基板に光導波路が形成されており、これと直交して周期状分極反転層が形成されている。分極反転層の周期Λはコヒーレンス長L_pを用いて次式で表すことができる[13]。

$$\Lambda = 2\,m\,L_p \qquad (4-1)$$

ここでmは次数で、1,3,5…である。また、コヒーレンス長L_pは基本波の波長λ、高調波および基本波の伝搬モードの実効屈折率n_{2w}、n_wを用いて次式で記述できる。

$$L_p = \lambda / \{4\,(n_{2w} - n_w)\} \qquad (4-2)$$

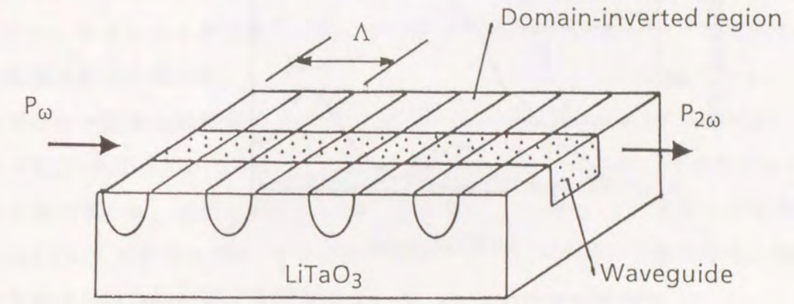


図４．１　擬似位相整合型ＳＨＧデバイス構造図

図４．２に分極反転構造を用いた擬似位相整合型ＳＨＧの原理を示す（図中の点線は位相整合状態:ＳＨＧ出力は長さの２乗に比例して増加）。$LiTaO_3$は、複屈折が小さいために、これを利用した位相整合はできない。そのため、ＳＨＧパワーは光導波路の伝搬方向に対して周期的に増減を繰り返している。これに対して、コヒーレンス長ごとに分極を反転させることで位相の打ち消しを防ぎ、ＳＨＧパワーを増大させることができる。これが１次の擬似位相整合(m＝１)であり、コヒーレンス長の３倍の周期で分極を反転させるのが３次擬似位相整合（m＝３）である。図４．３に、計算により得られた基本波の波長に対する分極反転周期の関係を示す。波長840nmの基本波に対して、１次（m＝１）周期の分極反転構造では$LiTaO_3$における周期が3.6μmであり、３次（m＝３）周期で10.8μmとなる。また、$LiNbO_3$では、それぞれ、3.0μm、9.0μmとなる。$LiTaO_3$の方が$LiNbO_3$に比べて周期が長いのは、材料の屈折率波長分散が小さいことによる。高効率変換を行うためには、形成される光導波路に対して充分深い分極反転層が必要である。そこで、以下では、光導波路に対しての分極反転層の重なりを考え、より深い反転層が得られる３次擬似位相整合の検討を行った。

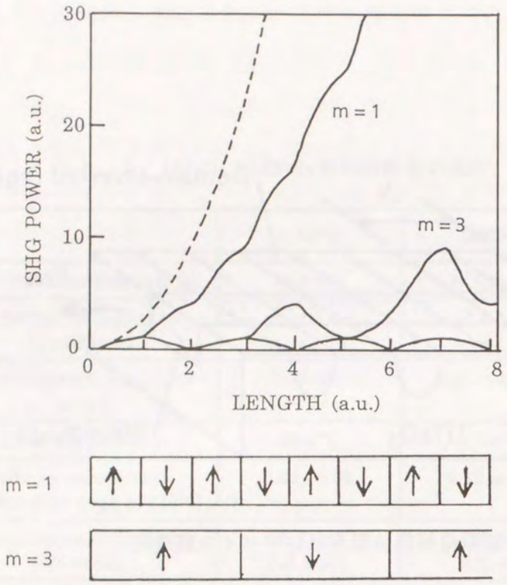


図４．２　分極反転を用いた擬似位相整合原理
$m=1$ は１次の擬次位相整合、$m=3$ は３次の擬次位相整合
点線は位相整合状態

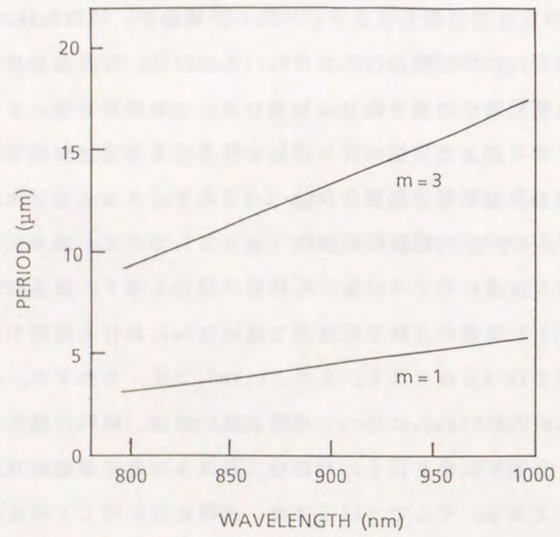


図４．３　$LiTaO_3$における基本波波長に対する分極反転周期依存性

４．２．２　$LiTaO_3$基板への分極反転層の形成

安息香酸を用いたプロトン交換により、$LiTaO_3$基板のLiを低減し表面層にスラブ状の分極反転層を形成することができる[12]。ピロ燐酸を用いて均一なプロトン交換が行え、高屈折率層が形成できることを第２章で述べた。周期状分極反転層を実現するために、よりプロトン交換量が多いピロ燐酸を用いた部分的プロトン交換を行い分極反転層の形成を試みた。

プロトン交換の拡散定数（230℃）は、$LiTaO_3$の場合$0.08\mu m^2/h$であり、$LiNbO_3$に比べて1/4と小さい。これは、$LiTaO_3$では$LiNbO_3$に比べて、同一厚みのプロトン交換層を形成するのに、16倍時間がかかることを意味している。ピロ燐酸は安息香酸（沸点：248℃）とは異なり300℃まで液体であるため、高温処理が可能であり、特に拡散定数の小さな$LiTaO_3$に適している。

まず最初に、プロトン交換法を利用して$LiTaO_3$基板への分極反転層形成を試みた。図４．４にプロトン交換法を用いた分極反転層形成機構の説明図を示す。プロトン交換することにより、$LiTaO_3$基板のLiの濃度を低減することができ、$LiTaO_3$基板に対して、プロトン交換された領域のキュリー温度を低下させることができる。この基板を$LiTaO_3$のキュリー温度 T_c近傍（ただしキュリー温度以下）で熱処理することで、プロトン交換された部分のみ反転が生じる。

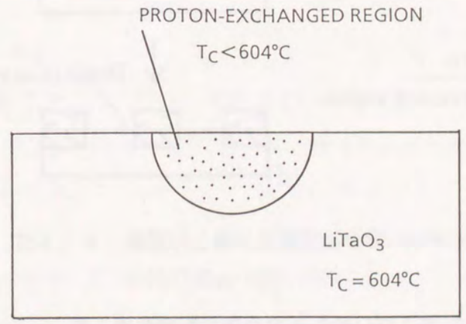


図４．４　プロトン交換を用いた分極反転層の形成

図４．５(a)に$LiTaO_3$基板への分極反転層形成工程を示す。Taマスクの周期状パターンで覆われた$LiTaO_3$の－Ｃ面上に、ピロ燐酸で部分的にプロトン交換処理（260℃、50分間）をした後、600℃で10分間熱処理を行った。ちなみにコングルエント組成での$LiTaO_3$のキュリー温度は604℃である。図４．６（ａ）に、得られた周期状分極反転構造の断面写真を示す。試料は断面形状を観察するために、$HF-HNO_3$にてエッチングを行っている。分極反転周期10μｍで幅6.5μｍ、厚み2.7μｍの半円形状の分極反転層が得られた。$LiTaO_3$の反転層形状が半円となるのは、プロトン交換層の形状（熱処理時に拡散し、Ti拡散形状のように半円状になることが推定される）が影響していると思われる。厚み１μｍのところの分極反転層の幅は５μｍであり、ほぼ１：１の理想的な周期構造が形成されている。

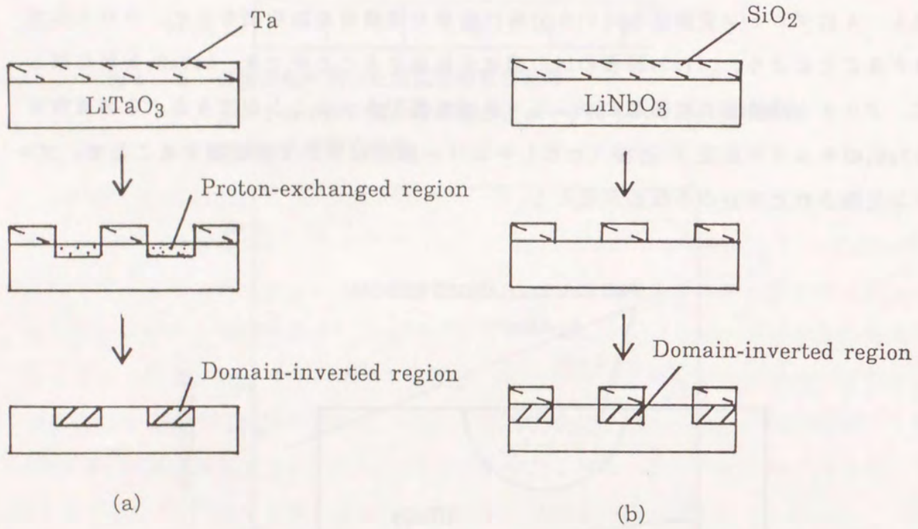
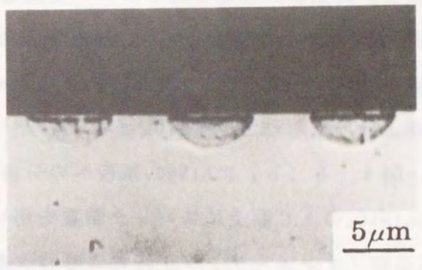


図４．５　$LiTaO_3$および$LiNbO_3$への分極反転層形成工程



(a)



5μm

(b)

図４．６　周期状分極反転層断面形状（HFにてエッチング）
(a)$LiTaO_3$、(b)$LiNbO_3$

4．2．3　$LiNbO_3$基板への分極反転層の形成

プロトン交換を用いた分極反転層形成法を$LiNbO_3$基板に対して試みた。$LiNbO_3$はキュリー温度が高く（1140℃、コングルエント組成にて）、分極反転を行うための処理温度が高温となる。そのため、周期状に形成したプロトン交換層が拡散により互いにつながり、微細な周期パターンは得られなかった。$LiNbO_3$の1000℃でのプロトン交換層の拡散定数は$LiTaO_3$の600℃での定数に比べて約3桁大きいためである。

$LiNbO_3$に対しては、従来より用いられているSiO_2マスク法[11]を用いて、周期状分極反転層の形成を試みた。図4．5（b）に$LiNbO_3$基板への分極反転層形成工程を示す。厚み200ｎｍのSiO_2を$LiNbO_3$の＋C面上にスパッタ装置を用いて蒸着した後、フォト工程およびCF_4による反応性イオンエッチング工程によりパターンを形成した。この基板を1080℃、90分間、熱処理を行った。SiO_2膜中に$LiNbO_3$中のLiが拡散し、キュリー温度が部分的に低下、これによりSiO_2直下が分極反転した。$HF-HNO_3$（25℃）にてエッチングした試料の断面写真を図4．6（b）に示す。分極反転層周期9μｍにて、幅5μｍ、厚み1.5μｍの三角形状の反転層が得られた。基板表面との角度は30度と浅く、これ以上反転層を深くすると横方向でつながってしまう。$LiTaO_3$では基板との角度は45～60度であり、$LiNbO_3$に比べ深い反転層が得られる原因となっている。

4．3　反転層への光導波路形成

分極反転層が形成された$LiTaO_3$および$LiNbO_3$にピロ燐酸を用いたプロトン交換により三次元光導波路の形成を試みた。第3章で述べたように、分極反転構造を持たない光導波路に関しては、ピロ燐酸によるプロトン交換法により低損失光導波路が得られている。ここでは、分極反転層が伝搬損失におよぼす影響を明らかにする。

4．3．1　三次元光導波路の形成

$LiTaO_3$基板に分極反転層を形成するプロセスにおいて、基板に周期的にプロトン交換層を形成したため、部分的に屈折率が変化している領域が存在する。この上に、さらにプロトン交換光導波路を形成すると、部分的な屈折率変化が散乱源となる。そのため、$LiTaO_3$に光導波路を形成する前に、プロトン交換による部分的屈折率変化（分極反転層作製時に形成された）を消失させるため、400℃のアニールを行いプロトン交換層を拡散させ、全体をつなげることにより屈折率変化をなくした。光導波路の形成

方法を以下に述べる。まず、形成された分極反転層上に厚み30nmのTa膜をスパッタ蒸着した。次にフォト工程とイオンエッチング工程によりスリットをTa膜上に形成した。ピロ燐酸中260℃で16分間プロトン交換を行った後、380℃、10分間アニール処理を行った。

分極反転層が形成された$LiNbO_3$上にも同様に、ピロ燐酸を用いてプロトン交換処理（230℃、2分）を行った。その後、350℃で1時間アニール処理を行った。

上述の方法により、$LiTaO_3$および$LiNbO_3$ともに幅5～10μｍ、厚み2.4μｍの三次元光導波路が形成できた。

4．3．2　伝搬損失の評価

分極反転層を持つ$LiNbO_3$および$LiTaO_3$三次元光導波路の伝搬損失を、カットバック法を用いて測定した。測定波長は840nmである。図4．7に光導波路幅に対する伝搬損失を示す。幅5μｍの単一モード光導波路では、$LiTaO_3$が0.9dB/cmと低損失なのに対し、$LiNbO_3$は2.9dB/cmと大きい。反転構造を持たない$LiNbO_3$プロトン交換光導波路の伝搬損失を測定したところ0.3dB/cmであり、反転構造を持つことで$LiNbO_3$では大幅な損失の増加が見られる。これは$LiNbO_3$の場合、分極反転層形成に用いたSiO_2が、熱処理中（反転層形成のための）に硬化し、HF中での除去後においても部分的に残り、伝搬光に対する散乱源となることが原因と考えられる。

4．3．3　光損傷の評価

分極反転構造を有する光導波路では、発生する電荷が打ち消し合い光損傷に強くなるという報告がある[13]、[14]。短波長領域の光損傷を観察するために、幅5μｍ、厚み2.4μｍの光導波路にHe-Cdレーザ光（442nm)を導波させた。800nmの波長では単一横モードのみの伝搬であるが、波長442nmでは横方向に多モードが伝搬可能となる。この光導波路に単一モード（TM_{00}）を励起、He-Cdレーザのパワーを徐々にあげると、光損傷が生じれば屈折率が変化しビームが多モード化する。図4．8に$LiNbO_3$光導波路からの出射光の近視野像を示す。入射直後、および5分後のビーム強度分布である。実験において、分極反転構造を持つ$LiNbO_3$では20μＷまで導波パワーを上げると、幅方向に多モード化（TM_{01}）した。また分極反転構造を持つ光導波路と持たない光導波路の比較では、差が見られなかった。光損傷がなくなるという報告と異なる結果で

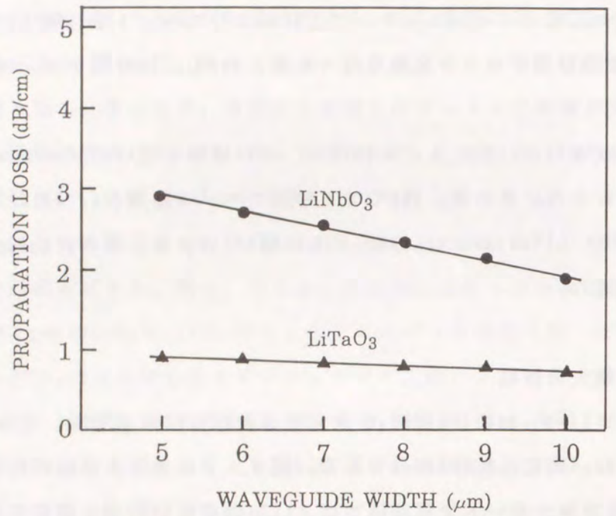


図４．７　分極反転層上に形成された光導波路の伝搬損失
（$LiNbO_3$と$LiTaO_3$の比較、波長840nm、光導波路厚み2.4μｍ）

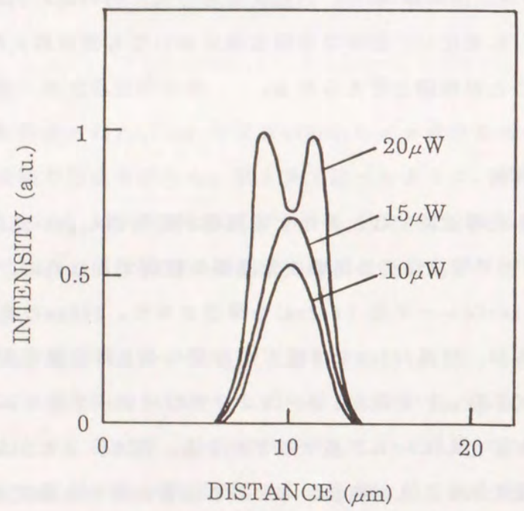


図４．８　分極反転層上に形成された$LiNbO_3$光導波路へのHe-Cdレーザ光（波長:442nm）の入射パワー変化時の導波モード形状の変化

あるが、報告が$LiNbO_3$ファイバーでの分極反転であり、光導波路との構造の違いに起因する可能性がある。

一方、$LiTaO_3$光導波路に１mWまで導波させたが、損傷によるモード変化は見られなかった。

４．４　$LiNbO_3$、$LiTaO_3$光導波路の第２高調波発生特性の比較

分極反転層および光導波路が形成された$LiTaO_3$および$LiNbO_3$のＳＨＧ特性の評価を行った。

４．４．１　第２高調波評価系

詳しい特性評価を行うため、波長が可変できるTiサファイアレーザを光源に用い、測定を行った。図４．９に、Tiサファイアレーザを用いたＳＨＧ評価系を示す。Tiサファイアレーザからの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光と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側にはさらに、赤外吸収フィルター（ＨＯＹＡ製M500）を挿入し、基本波を完全にカットした。分極反転は$LiTaO_3$および$LiNbO_3$ともに３次の擬似位相整合構造であり、$LiTaO_3$は分極反転周期11.1μｍ、$LiNbO_3$では9μｍである。光導波路幅はともに5～10μｍ、厚みは2.4μｍである。またデバイスの長さは9ｍｍ、光導波路の全長にわたって分極反転層が形成されている。光導波路は幅5～7μｍにおいては、基本波に対して単一モードのみの伝搬である。

４．４．２　第２高調波特性の比較

ＳＨＧ出力は、$LiTaO_3$、$LiNbO_3$ともに最も細い幅5μｍの光導波路で最大値が得られた。図４．１０に光導波路への入射基本波パワーに対するＳＨＧ出力の関係を示す。ＳＨＧは$LiNbO_3$では835nm、$LiTaO_3$では848nmにて位相整合ピークが得られた。この実験により得られた位相整合波長は、計算結果とほぼ一致している。$LiTaO_3$の場合、光損傷もなく、ＳＨＧ出力は導波基本波出力の２乗に比例して上昇し、導波基本波出力98mWにおいて2.4mWの青色光が得られた。換算効率[15]は24%/W（29%/W･cm²）である。

$LiNbO_3$の場合、基本波パワー5mWに対して1.5μWのＳＨＧ光が得られた。この時の換

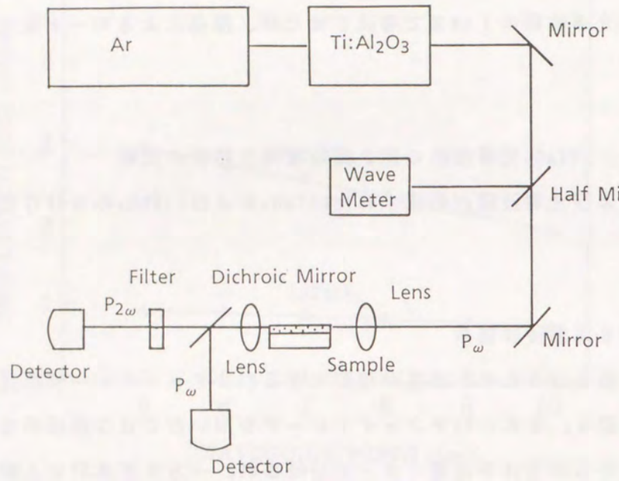


図４．９　Tiサファイアレーザを用いた第２高調波発生実験系

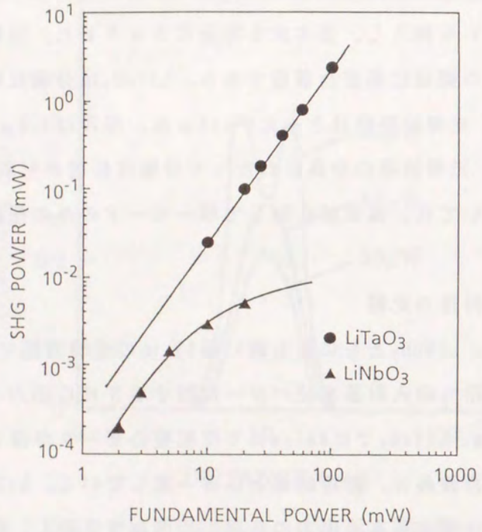


図４．１０　入射基本波に対するＳＨＧ出力の関係
（$LiNbO_3$と$LiTaO_3$の比較、光導波路幅5μｍ、厚み2.4μｍ）

算効率は6%/W（7.4%/W·cm²）である。$LiNbO_3$は、高調波出力が3μＷ以上で飽和が見られた。これは発生した青色ＳＨＧ光による光損傷の影響で屈折率が変化し、位相整合条件からずれるためと考えられる。基本波と高調波の実効屈折率の差の変化Δn_dに対するＳＨＧ出力$P_{2\omega}$は以下の式で示される。

$$P_{2\omega} = C\sin^2[2\pi L\Delta n_d/\lambda] \qquad (4-3)$$

ここでLは光導波路長、Cは非線形性等で決まる定数である。図４．１１にΔn_dの変化に対するＳＨＧ出力の計算結果を示す。実験で得られた3μＷの出力低下に対して、Δn_dとして2×10^{-5}の屈折率変化が生じていることとなる。

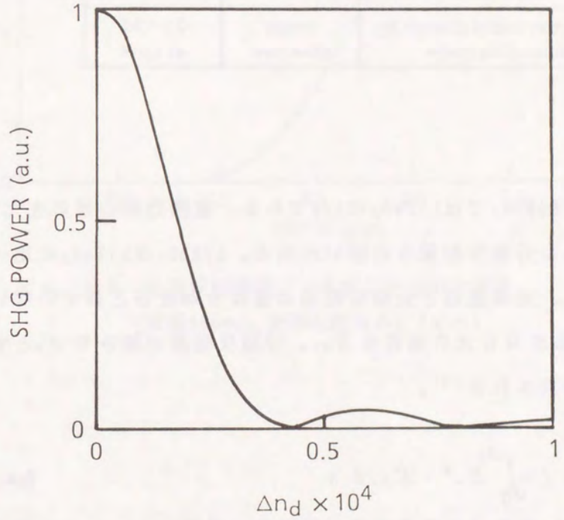


図４．１１　屈折率変化に対するＳＨＧ出力の変化（計算値）
（光導波路長9mm、波長835nm）

次に、$LiNbO_3$と$LiTaO_3$との変換効率の違いについて考察する。表４．２に$LiNbO_3$と$LiTaO_3$への分極反転に関する比較を示す。

表４．２　$LiTaO_3$と$LiNbO_3$の分極反転の比較

	$LiTaO_3$	$LiNbO_3$
Temperature of domain-inversion	600°C	1080°C
Depth of domain-inverted region	2.7μm	1.5μm
Loss of waveguide	0.9dB/cm	2.9dB/cm
Normalized conversion efficiency	24%/W	6%/W
Refractive index change by optical damage	None observed	2×10^{-5} at 3μW

換算変換効率は、$LiNbO_3$では$LiTaO_3$の1/4である。変換効率の差の主たる原因としては、伝搬損失差以外に分極反転深さの違いがある。$LiNbO_3$は$LiTaO_3$に比べ分極反転層の厚みが半分であり、光導波路と分極反転層の重なりが充分とれていない。基本波の電界をE_w、発生するＳＨＧ光の電界をE_{2w}、分極反転層の厚みをd_Dとすると重なり積分Iは以下の式で表される[3]。

$$I=\int_0^{d_D} E_w^2 \cdot E_{2w}\,dx \qquad (4-4)$$

ＳＨＧ出力P_{2w}は、位相整合状態において、比例定数をC'とすると

$$P_{2w}=C' \cdot I^2 \qquad (4-5)$$

となる。

図４．１２に、式（４－４）および（４－５）を用いて計算した（光導波路厚みを

2.4μmとした）分極反転層厚みとＳＨＧ出力の関係を示す。図４．１２より、分極反転層の厚みが光導波路厚みを越えると、完全な重なりがとれていることがわかる。$LiTaO_3$は分極反転層厚み2.7μmであり、光導波路と充分重なりがとれているのに対し、$LiNbO_3$では分極反転層厚みは1.5μmであり、光導波路との重なりも少なく効率低下に大きく影響していることがわかる。重なり改善のため光導波路厚みを薄くすることを試みたが、大幅な伝搬損失の増加が見られた。

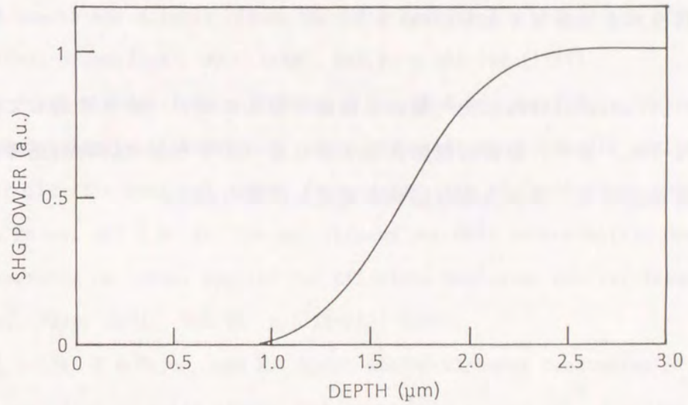


図４．１２　分極反転層深さとＳＨＧ出力の計算値
（波長840nm、光導波路厚み2.4μm）

４．５　まとめ

ピロ燐酸を用いたプロトン交換法の擬似位相整合型ＳＨＧデバイス作製への応用を図り、$LiTaO_3$および$LiNbO_3$基板への分極反転層および光導波路の形成について考察、実験、評価を行い、導波特性、ＳＨＧ特性を明らかにした。その結果、以下の結論を得た。

（１）ピロ燐酸によるプロトン交換法を用いて、$LiTaO_3$基板に深い周期状分極反転層（厚み:2.7μm）および低損失光導波路（0.9dB/cm）が形成できる。

（２）分極反転層が形成された$LiTaO_3$光導波路にTiサファイアレーザ光を入射し、基

本波98mWにおいて2.4mWのＳＨＧ出力を確認、この材料でははじめて、青色光（波長:424nm）発生が実現できることがわかった。

（３）$LiTaO_3$と$LiNbO_3$擬似位相整合ＳＨＧ特性を比較し、$LiTaO_3$は$LiNbO_3$に比べ、４倍程度の変換効率が得られる。これは、$LiTaO_3$では深い分極反転層が形成でき光導波路との重なりが良いこと、および反転用マスク残りがなく伝搬損失が小さい光導波路を形成できることによると考えられる。

（４）$LiNbO_3$では光損傷による屈折率変化が生じ、ＳＨＧ出力数μWで飽和が見られた。$LiTaO_3$は$LiNbO_3$で観測された光損傷も見られず、基本波パワーの２乗に比例してＳＨＧ出力が得られる（少なくとも2.4mWまで）。

このように、$LiTaO_3$は$LiNbO_3$に比べ擬似位相整合型ＳＨＧデバイスに適していることが明らかになった。また、擬似位相整合型ＳＨＧデバイスとして$LiTaO_3$光導波路を用いることにより高効率、高出力化が図れる見通しが得られた。

参考文献

(1) G.D.Boyd, R.C.Miller, K.Nassau, W.L.Bond, and A.Savage:"$LiNbO_3$: An efficient phase matchable nonlinear optical material", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.5, p.234-236 (1964)

(2) J.A.Armstrong, N.Bloembergen, J.Ducuing, and P.S.Pershan:"Interactions between light waves in a nonlinear dielectric", *Phys. Rev.* Vol.127, p.1918-1939 (1962)

(3) S.Somekh and A.Yariv:"Phase matching by periodic modulation of the nonlinear optical properties", *Opt. Comm.*, Vol.6, p.301-304 (1972)

(4) D.Feng, N.Ming, J.Hong, Y.Yang, J.Zhu, Z.Yang, and Y.Wang:"Enhancement of second-harmonic generation in $LiNbO_3$ crystals with periodic laminar ferroelectric domains", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.37, p.607-609 (1980)

(5) A.Feisst and P.Koidl:"Current induced periodic ferroelectric domain structures in $LiNbO_3$ applied for efficient nonlinear optical frequency mixing" *Appl. Phys. Lett.*, Vol.47, p.1125-1127 (1985)

(6) E.J.Lim, M.M.Fejer, and R.L.Byer:"Second-harmonic generation of green light in periodically poled planar lithium niobate waveguide", *Electron. Lett.*, Vol.25, p.174-175 (1989)

(7) Y.Ishigame, T.Suhara, and H.Nishihara:"$LiNbO_3$ waveguide second-harmonic-generation device phase matched with a fan-out domain-inverted grating", *Opt. Lett.*, Vol.16, p.375-377 (1991)

(8) J.Khurgin, S.Colak, and R.N.Bhargava:"Mechanism for efficient blue second-harmonic generation in periodically segmented waveguides", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.57, p.2540-2542 (1990)

(9) C.J. van der Poel, J.D.Bierlein, and J.B.Brown:"Efficient type I blue second-harmonic generation in periodically segmented $KTiOPO_4$ waveguides", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.57, p.2074-2076 (1990)

(10) 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, p.731-732 (1989)

(11) J.Webjorn, F.Laurell, and G.Arvidsson :"Blue light generated by frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol.1, p.316-318 (1989)

(12) K.Nakamura and H.Shimizu:"Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged $LiTaO_3$", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.56, p.1535-1536 (1990)

(13) G.A.Magel, M.M.Fejer, and R.L.Byer:"Quasi-phase-matched second-harmonic generation of blue light in periodically poled $LiNbO_3$", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.56, p.108-110 (1990)

(14) M.M.Fejer, G.A.Magel, and E.J.Lim:"Quasi-phase-matched interactions in lithium niobate", *Proc. SPIE*, Vol.1148, p.213-224 (1989)

(15) 伊藤弘昌:"周期ドメイン反転光導波路による第二高調波発生", 光学, Vol.19 p.373-374 (1990)

５．１　はじめに

光情報処理分野では、光ディスクの高密度化、レーザープリンタの高精度化、フルカラー化に対して、半導体レーザを基本波とした第２高調波発生（ＳＨＧ）デバイスを用いた超小型青色コヒーレント光源の実現が望まれている[1]。特性として、ｍＷ程度の青色光出力、および回折限界までの集光特性が要求される。

第４章で述べたように、$LiTaO_3$による擬似位相整合型ＳＨＧデバイス[2]、[3]は、高効率変換が可能であり、また高出力でかつ集光性に優れた青色コヒーレント光源方式として期待できる。

本章では、$LiTaO_3$光導波路を用いた擬似位相整合型ＳＨＧデバイスの波長変換特性について述べる。擬似位相整合型ＳＨＧデバイスの最適設計を行い、光導波路の均一化、低損失化について考察し、このデバイスが高効率、高出力特性を有することを実験的に明らかにする。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明らかにする。さらに、赤外高出力半導体レーザの波長変換について考察を行い、導波路型ＳＨＧデバイスによる青色コヒーレント光発生、および発生したＳＨＧ光の回折限界までの集光性を実験により検証する。

５．２　擬似位相整合型第２高調波発生デバイスの構造および設計

$LiTaO_3$を用いた擬似位相整合型ＳＨＧデバイスの構造を図５．１に示す。$LiTaO_3$基板に、埋め込み型光導波路と直行して周期的に分極反転層が形成されている。この分極反転層は、第４章で述べたように部分的プロトン交換と熱処理により形成されている。また、光導波路は第３章で述べたようにピロ燐酸を用いたプロトン交換法により形成されている。プロトン交換法は300℃以下の温度で光導波路が形成でき、分極反転構造を破壊することはなく、擬似位相整合型ＳＨＧデバイスへの光導波路形成法として有効な方法である。分極反転周期は３次周期の擬似位相整合を行うため、10.5μｍ～12.0μｍまで変化させた。

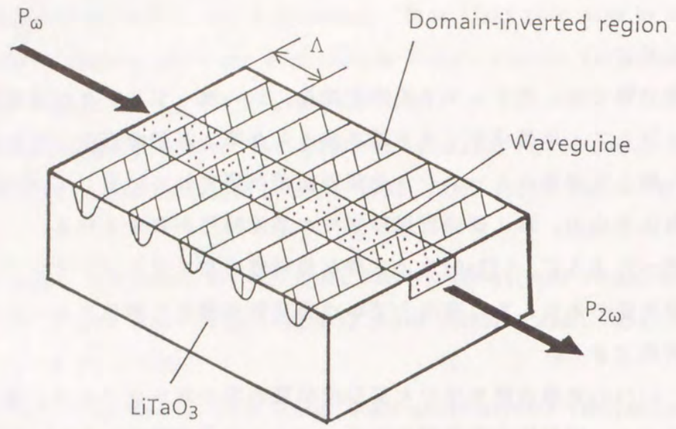


図５．１　擬似位相整合型ＳＨＧデバイスの構造

高効率ＳＨＧを得るには、深い分極反転層および均質な光導波路が必要である。深い分極反転層の形成方法については、すでに４章で述べ、光導波路との重なりの大きなものが得られている。もう１つの条件である、均質な光導波路としては、デバイス全長に渡って位相整合するために、伝搬定数βの揃っていること、いいかえると、光波の伝搬方向に対して実効屈折率のゆらぎがほとんどない光導波路の形成が必要である。以下、屈折率ゆらぎに対するＳＨＧ出力との関係を解析的に調べた。基本波の減衰および光導波路での伝搬損失がないと仮定した場合の、ＳＨＧ出力P_{2w}は光導波路長をLとすると、以下の近似式で表せる[4]。

$$P_{2w}=A\cdot\sin^2(\Delta\beta L/2)/(\Delta\beta L/2)^2 \qquad (5-1)$$

ここでAは

$$A=2(\mu_0/\varepsilon_0)^{3/2}(d_{eff}^2\omega^2L^2P_w^2I^2)/(Sn_wn_{2w}^2) \qquad (5-2)$$

また、伝搬定数差$\Delta\beta$は

$$\Delta\beta=\beta_{2w}-2\beta_w-2\pi/\Lambda$$

$$=2\pi\{2(n_{2w}-n_w)/\lambda-1/\Lambda\} \qquad (5-3)$$

ここでλは基本波の波長、ωは角周波数、n_{2w}およびn_wはそれぞれ高調波、基本波に対する導波モードの実効屈折率、P_wは基本波出力、Iは基本波と高調波の電界の重なり積分、Sはビーム断面積、Λは分極反転層の周期である。また、実効非線形光学定数d_{eff}は非線形光学定数dを用いて以下のように表すことができる。

$$d_{eff}=(2/\pi)\,d \qquad (5-4)$$

不均一な光導波路[5]、[6]の場合、屈折率差$n_s=n_{2w}-n_w$に対する屈折率ゆらぎΔn_sが部分的に存在する。図５．２に式（５－１）、（５－３）より求めた屈折率ゆらぎに対するＳＨＧ出力の関係を示す。用いたパラメータは、基本波波長840nm、屈折率差0.117、周期10.8μm、光導波路長9mmである。Δn_sが０、つまり屈折率ゆらぎがない場合、ＳＨＧは最大出力が得られる。これに対して、屈折率ゆらぎが、2×10^{-5}存在しただけでもＳＨＧ出力は半分に低下することがわかる。

この屈折率ゆらぎは、光導波路の幅及び厚みが変化することにより生じる。素子長9mm、幅2μm、厚み４μmの光導波路に対して、それぞれの許容幅（半値全幅とする）を求めた。表５．１に光導波路構造パラメータに対する許容幅を示す。厚みに対する許容幅は20nm、幅に対しては0.3μmである。つまり、光導波路の厚みに対しては±10nm、幅に対しては±0.15μm以内に作成精度を抑えることが必要である。

伝搬損失が3dB/cmのとき、ＳＨＧ出力は半分に低下する。ＳＨＧ出力を10%以下の損失に抑えるには0.5dB/cm以下の低損失化を図る必要がある[7]。第４章で述べたように、$LiTaO_3$にピロ燐酸（$H_4P_2O_7$）によるプロトン交換法を用いることで、低損失光導波路を形成することが可能である。

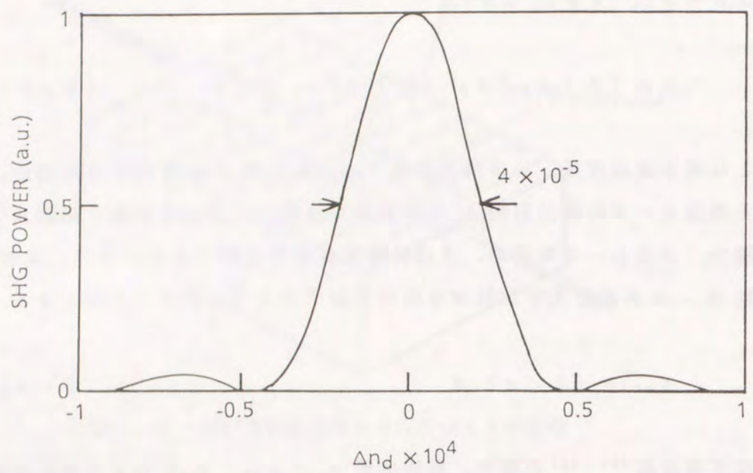


図５．２　屈折率ゆらぎに対するＳＨＧ出力の計算値
（波長840nm、屈折率差0.117、周期10.8μｍ、光導波路長9mm）

表５．１　光導波路構造パラメータに対する許容度

	FWHM acceptance width
Refractive index change	4×10^{-5}
Waveguide depth	20 nm
Waveguide width	0.30 μm
Wavelength	0.1 nm

５．３　$LiTaO_3$第２高調波発生デバイスの作製

分極反転層および光導波路の形成に、ピロ燐酸によるプロトン交換法を用いた。$LiTaO_3$をピロ燐酸中で熱処理することで、Li^+とH^+が交換されH^+-$LiTaO_3$層が表面に形成される。この層は結晶構造が変化しているだけでなく、格子定数、屈折率、キュリー温度等も異なり応用が広い。そのため、第４章で述べたように光導波路が形成できるだけでなく、分極反転層形成にも利用できる。以下擬似位相整合型ＳＨＧデバイスの作製方法について述べる。

５．３．１　分極反転層の形成

分極反転層形成は、プロトン交換と熱処理により行った。部分的にプロトン交換された領域はキュリー温度が低下する。この温度近傍で熱処理することにより、プロトン交換された領域だけに反転が生じる。使用した$LiTaO_3$基板は信越化学製、厚み500μｍ、２″ウエハである。$LiTaO_3$基板の－Ｃ面上に形成された厚み30nmの周期状のTaマスクを用いて、ピロ燐酸中で260℃、50分プロトン交換を行い、部分的にプロトン交換層を形成する。次に、Taマスクを除去した後、600℃で10分熱処理を行う。このようにして厚み2.7μｍの分極反転層が形成された。

５．３．２　光導波路の形成

次に、分極反転層上に光導波路を形成する。均質な光導波路を形成するために、ピロ燐酸によるプロトン交換法を用いた。ピロ燐酸は沸点がなく300℃まで液体である。そのため、溶液の精密温度制御が簡単である。図５．３に分極反転構造を持つ$LiTaO_3$基板への光導波路形成工程図を示す。保護マスクとして、30nmの厚みのTaマスクパターンを形成する。パターン形成にはフォト工程とCF_4ガスによるイオンエッチングを用いて、スリット幅を±0.1μｍ以下の精度で制御できる。この基板をピロ燐酸中で260℃，16分間プロトン交換処理を行った後、380℃，10分間アニールを行う。その後、保護膜として、SiO_2を400nm、スパッタ蒸着装置を用いて蒸着する。このようにして、厚み2.4μｍ、幅2～10μｍの光導波路が分極反転層上に形成できた。カットバック法を用いて、形成した三次元光導波路の伝搬損失を測定した。伝搬損失の光導波路幅依存性を図５．４に示す。幅2μｍ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4μｍで、0.5dB/cmと低損失であ

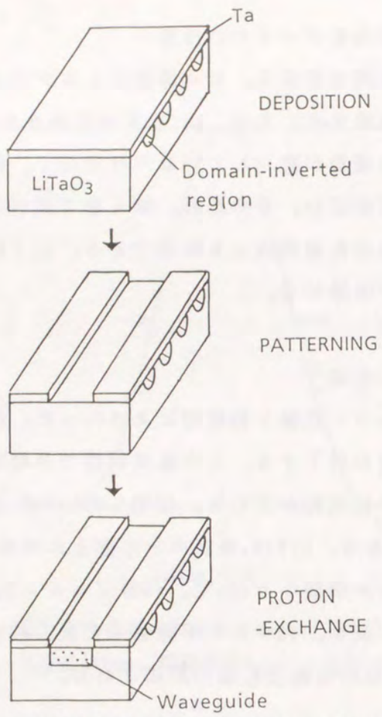


図５．３　$LiTaO_3$擬似位相整合型ＳＨＧデバイス作製工程

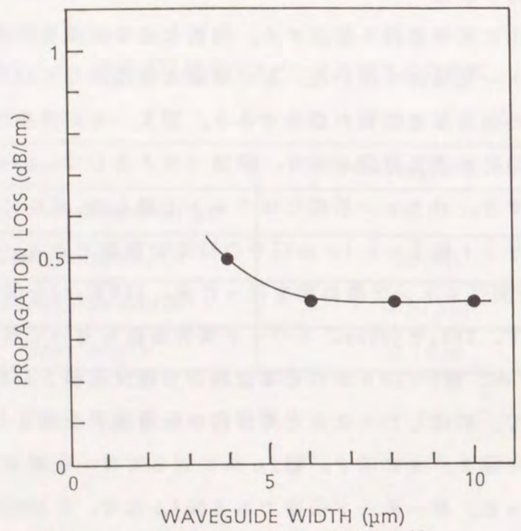


図５．４　伝搬損失の光導波路幅依存性
（波長840nm、光導波路厚み2.4μｍ）

り、分極反転層の影響は少ない。SiO_2保護膜を装荷することにより伝搬損失が減少したが、これはエッチング工程で生じた基板表面の5nm程度の凹凸が、空気層に直接さらされなくなったためと考えられる。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、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。

５．４　第２高調波発生デバイスの評価

デバイスの特性を詳しく調べるために、波長を可変できる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合わせレーザ光を結合した。

５．４．１　第２高調波出力特性

分極反転層の周期11.1μｍに対して、波長848nmでＳＨＧ出力の最大ピークが得られた。図５．５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0.5dB/cmを用いて換算を行った。ＳＨＧ出力（波長424nm）は基本波の２乗に比例して上昇、210ｍＷに対し12ｍＷのＳＨＧ光（変換効率：6%）が得られた。また、換算効率は、30%/W（37%/W·cm^2）である。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。

アニール時間を変化させることで、光導波路厚みを2.4～4μｍまで変化させた。光導波路厚みに対するＳＨＧ特性を図５．６に示す。分極反転厚みは、それぞれの試料で2.7μｍである。光導波路の厚みが増加すると、急激にＳＨＧ出力が減少しており、これは分極反転層と光導波路の重なりが減少すること、および閉じ込めが悪くなりパワー密度が低下するためと考えられる。次にＳＨＧ出力の光導波路幅依存性を図５．７に示す。幅4～10μｍの範囲では、4μｍで最大出力が得られた。幅が狭くなると、パワー密度が向上しＳＨＧ出力が増大すると考えられる。幅2μｍの光導波路も作製したが、カットオフのため導波しなかった。

図５．８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10.5μｍから12μｍまで変化させることで、位相整合波長は835nmから868nmまで変化した。光導波路の屈折率波長分散も、$LiTaO_3$基板の屈折率波長分散に比例す

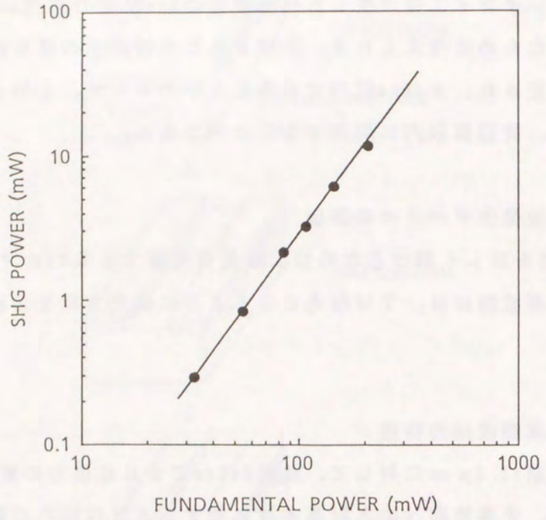


図５．５　基本波パワーに対するＳＨＧ出力の関係
（波長848nm、光導波路幅4μｍ、厚み2.4μｍ）

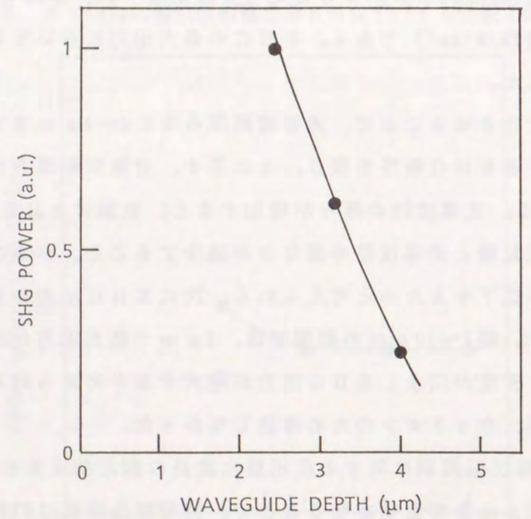


図５．６　ＳＨＧ出力の光導波路厚み依存性
（波長848nm、光導波路幅4μｍ）

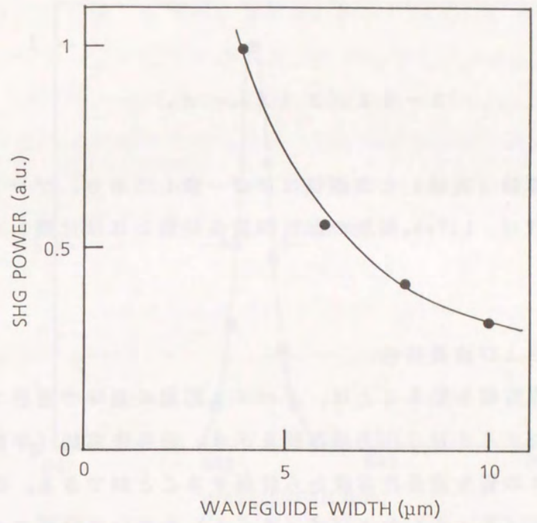


図５．７　ＳＨＧ出力の光導波路幅依存性
（波長848nm、光導波路厚み2.4μｍ）

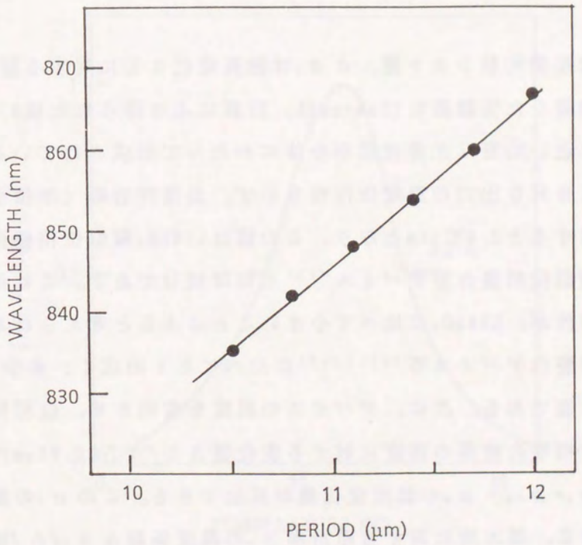


図５．８　分極反転層周期に対する位相整合波長の関係

ると仮定して、周期と位相整合波長の関係を以下に示す式（５－５）[8]を用いて計算した。

$$\Lambda = 3\lambda / 2\ (n_{2w} - n_w) \qquad (5-5)$$

図５．８で、計算値（実線）と実測値はほぼ一致しており、プロトン交換光導波路の屈折率波長分散は、$LiTaO_3$基板の屈折率波長分散にほぼ比例していることがわかる。

５．４．２　温度および波長特性

温度および波長許容幅を知ることは、デバイス応用の意味で重要である。図５．９に基本波波長に対するＳＨＧ出力依存性を示す。波長許容幅（半値全幅）は0.2nmである。デバイスの質を波長許容度から評価することができる。理論的な波長許容度は以下に示す式（５－６）および式（５－１）を用いて計算できる。

$$\delta \Delta \beta = 4\pi\ (\delta n_d \cdot \lambda - \Delta\lambda \cdot n_d) / \lambda^2 \qquad (5-6)$$

ここで$\delta \Delta \beta$は伝搬定数シフト量、δn_dは波長変化$\Delta\lambda$に対する屈折率差の変化量である。長さ換算した実験値0.18nm･cmは、計算により得られた値0.1nm･cmの倍程度であり、目標に近い均質な光導波路が全体にわたって形成されていることがわかる。図５．１０にＳＨＧ出力の温度依存性を示す。温度許容幅（半値全幅）は3.2℃である。長さ換算すると2.9℃･cmとなり、この値は$LiNbO_3$擬似位相整合型デバイス[9]の３倍、KTP擬似位相整合型デバイス[10]とほぼ同じである。これは、$LiTaO_3$の屈折率の温度依存性が、$LiNbO_3$に比べて小さいことによると考えられる。また、$LiNbO_3$の温度位相整合デバイス等[11]、[12]に比べても１桁広く、多少の温度制御を用いれば実用的な値である。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。位相整合波長の温度に対する変化量$\Delta\lambda / \Delta T$は0.06nm/℃であり、これより屈折率差$n_d = n_{2w} - n_w$の温度変化量が算出できる。このn_dの温度変化量は4.6×10^{-5}/℃となる。基本波に対する屈折率n_wの温度係数$\Delta n_w / \Delta T$は、4×10^{-4}/℃程度である[13]ため、屈折率の温度係数波長依存性は極めて小さいと考えられる。

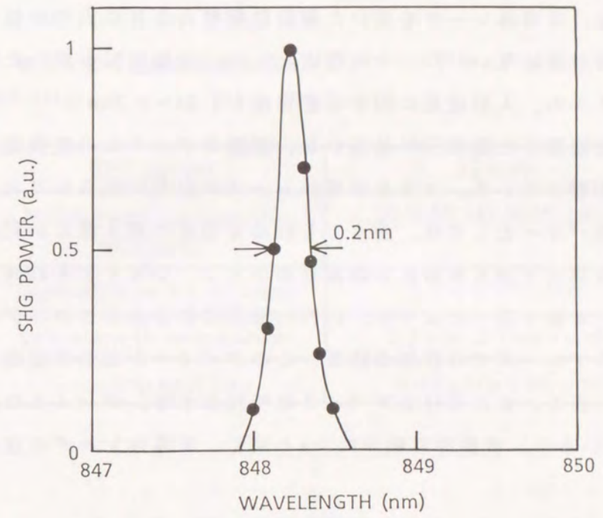


図５．９　ＳＨＧ出力入射基本波波長依存性
（光導波路幅4μｍ、厚み2.4μｍ）

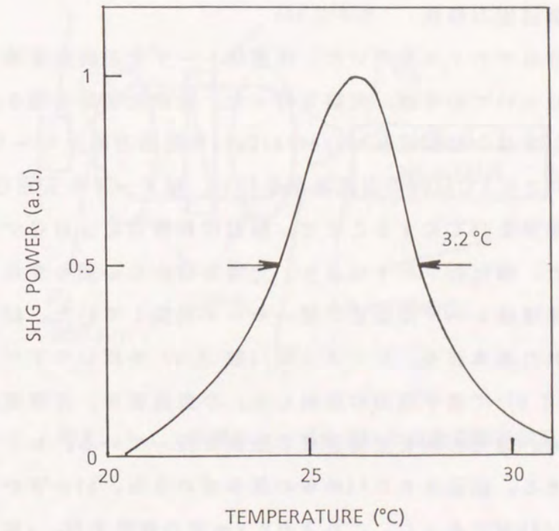


図５．１０　ＳＨＧ出力温度依存性
（波長848nm、光導波路幅4μｍ、厚み2.4μｍ）

5．5　半導体レーザ光の第２高調波発生

従来の報告では、半導体レーザを用いた擬似位相整合ＳＨＧ出力の値としては、大きなものが得られていない[14]。その理由として、分極反転を用いた擬似位相整合型ＳＨＧデバイスの、入射波長に対する許容度が0.05～0.2nm[10]、[15]と狭いこと、および長さで換算した効率[16]は高いが、実際のデバイスの変換効率はあまり高くないことが影響している。つまり半導体レーザの出力が限られており、実際に光導波路への結合パワーとしては、多くても60ｍＷ程度の基本波しか利用できず、ｍＷ以上のＳＨＧ出力を得るためには換算効率として、少なくとも30％／Ｗ以上が必要である。５．４節で述べたように、$LiTaO_3$擬似位相整合型ＳＨＧデバイスを作製し、Tiサファイアレーザでの評価の結果、このデバイスが高効率変換特性を有することを示した。表５．２にＳＨＧデバイスの特性を示す。デバイスの換算効率は30%/Wが得られているが、波長許容幅が0.2nmと狭く、半導体レーザの波長を制御する必要がある。

本節では、$LiTaO_3$光導波路を用いた擬似位相整合型ＳＨＧデバイスによる、半導体レーザ光の波長変換を用いた青色光発生およびその集光について述べる。

5．5．1　第２高調波出力特性

擬似位相整合型ＳＨＧデバイスを用いた、半導体レーザ光の波長変換による青色コヒーレント光発生についての考察、実験を行った。実験光学系を図５．１１に示す。半導体レーザとしては、発振波長868nmのAlGaAs系高出力単一モードレーザを用いた。半導体レーザに±0.5℃以内の温度制御を行い、縦モードを安定化させた。また、半導体レーザの温度を25℃にすることで、擬似位相整合型ＳＨＧデバイスの位相整合波長に合わせた。無反射コートにより、光導波路からの戻り光は大幅に低減されており(＜1%)、半導体レーザは安定に単一モード発振していた。80ｍＷの半導体レーザから出射された基本波を、レンズ（開口数:0.3）を用いて平行光にした後、集光レンズ（開口数:0.6）で素子端面に照射した。半波長板は、光導波路へのＴＭモード結合を行うため、偏光方向を回転させる役割を持っている。レンズ系での基本波の損失は20％である。伝送された64ｍＷの基本波のうち、39ｍＷが光導波路に入射した。結合効率は60％であった。これより0.4ｍＷの青色光が、1％の変換効率

表５．２　擬似位相整合型ＳＨＧデバイス特性（許容幅は半値）

SHG power	12 mW
Normalized Conversion efficiency	30 %/W (37 %/W·cm^2)
Temperature acceptance	3.2°C (2.9°C·cm)
Wavelength acceptance	0.2 nm (0.18nm·cm)
Focusing spot size	0.62 μm × 0.66 μm

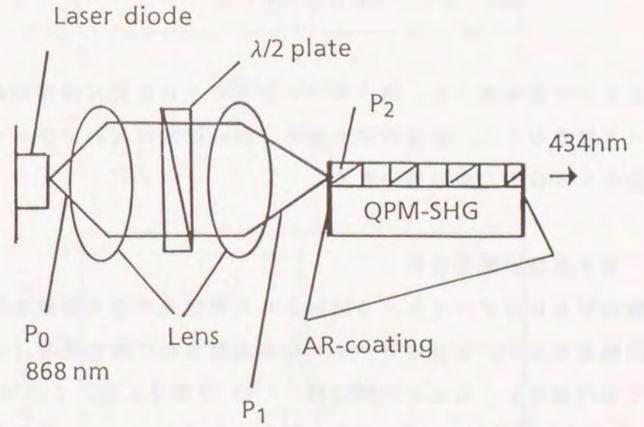


図５．１１　半導体レーザを用いた波長変換実験装置の構成

で得られた。Tiサファイアレーザでの評価に比べて、効率が90％であるのは、半導体レーザの発振波長のピークとＳＨＧデバイスの波長ピークが、完全に重ならなかったため、もしくは半導体レーザの発振波長ゆらぎのためと考えられる。周期をチャープ構造にする等[17]、ＳＨＧの波長許容度を広げることが今後の課題である。図５．１２は発生した第２高調波のスペクトルである。

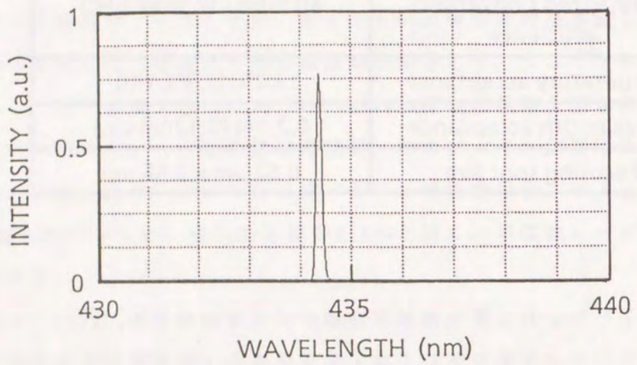


図５．１２　ＳＨＧスペクトル

単一スペクトルの基本波より、単一スペクトルのＳＨＧ光（波長434nm）が得られている。レンズ損をなくし、結合効率を高め、60mW程度の入射パワーを実現することで１mW以上のＳＨＧ出力が期待できる。

５．５．２　第２高調波集光特性

擬似位相整合型ＳＨＧデバイスから出射された青色光の集光実験を行った。図５．１３に集光実験系を示す。ＳＨＧデバイスから出射された青色光を、レンズ（開口数：0.25）で平行光にし、レンズ（開口数：0.6）で集光した。このスポットを200倍（開口数：0.95）の対物レンズで拡大した後、ＣＣＤカメラで受像した。図５．１４に、光導波路に対する厚み方向および幅方向の集光像の強度分布を示す。光導波路の厚み方向に対して、0.62μｍ（1/e²の強度）の集光像であった。また、同じく幅方向に対して0.66μｍであった。どちらも、強度が一様な光波に対する円形開口での理論回折限界0.58μｍに近い値が得られた。出射されたＳＨＧ光が、実際に

はガウス分布をしていることを考慮する[18]と、回折限界までの集光が得られている。

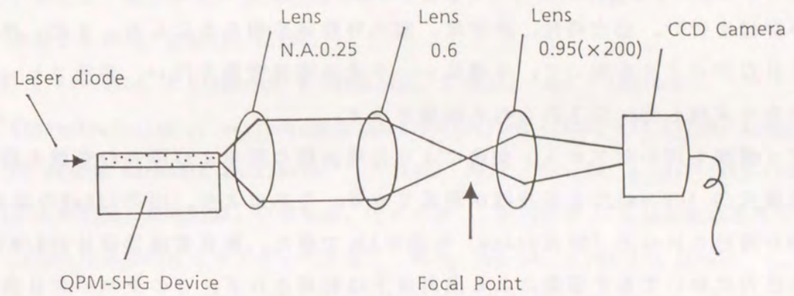
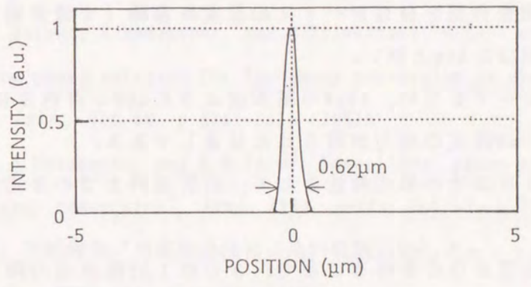
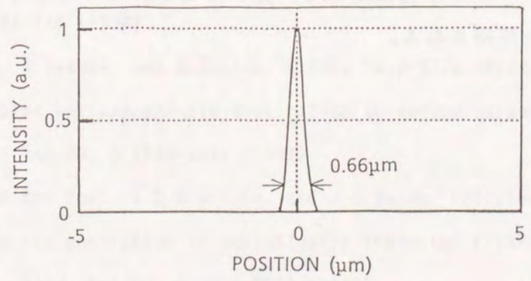


図５．１３　ＳＨＧ光の集光光学系



(a)



(b)

図５．１４　ＳＨＧ光集光スポット強度分布
(a)厚み方向　(b)幅方向

5．6　まとめ

高出力かつ回折限界までの集光が期待できる$LiTaO_3$擬似位相整合型ＳＨＧデバイスの最適設計を行い、光導波路の均一化、低損失化を図るとともに、デバイスの試作および評価を行い、出力特性、許容度、集光特性等を明らかにした。また、作製されたＳＨＧデバイスを用いて、半導体レーザ光の波長変換を行い、青色コヒーレント光発生を実現した。以下得られた結論を示す。

（１）ピロ燐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抑え、均質で低損失(0.5dB/cm)な光導波路が形成できる。これにより、出力210mWの基本波から12mWの青色ＳＨＧ光（波長424nm）を効率6％で得た。換算変換効率は30%/Wである。最大出力においても光損傷による出力低下は観測されず、このデバイスは高出力青色コヒーレント光源方式として有望と考えられる。

（２）$LiTaO_3$擬似位相整合型ＳＨＧデバイスの温度許容幅（半値全幅）は3.2℃とやや広いが、波長許容幅は0.2nmと狭い。

（３）高出力半導体レーザを用い、39mWの基本波より0.4mWの青色ＳＨＧ光を得た。光学系を改善すれば、mW程度の出力が得られる見通しである。

（４）発生した青色ＳＨＧ光の集光特性として、回折限界までの集光が得られる。

１次の擬似位相整合型ＳＨＧを行うことで、さらに１桁程度出力向上が期待できる。これにより、mW以上の青色光が数十mWの半導体レーザ光より発生可能となる。擬似位相整合型ＳＨＧデバイスは、回折限界までの集光も可能で、半導体レーザと組み合わせた青色コヒーレント光源として、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。

参考文献

(1) 例えば、藤堂安人："実用化迫る青色ＳＨＧレーザー"，日経ニューマテリアル８月２０日号，p.60-68 (1990)

(2) K.Yamamoto, K.Mizuuchi, K.Takeshige, Y.Sasai, and T.Taniuchi: "Characteristics of periodically domain-inverted $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ waveguides for second harmonic generation", *J. Appl. Phys.*, Vol.70, p.1947-1951 (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$LiTaO_3$光導波路によるブルー光発生"，光学，Vol.20，p.805-809 (1991)

(4) S.Somekh and A.Yariv:"Phase matching by periodic modulation of the nonlinear optical properties", *Opt. Comm.*, Vol.6, p.301-304 (1972)

(5) X.Cao, J.Natour, R.Ramaswamy, and R.Srivastava:"Effect of waveguide uniformity on phase matching for frequency conversion in channel waveguides", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.58, p.2331-2333 (1991)

(6) E.J.Lim, S.Matsumoto, and M.M.Fejer:"Noncritical phase matching for guided-wave frequency conversion", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.57, p.2294-2296 (1990)

(7) 山田雅哉、宮崎保光："角度整合法によるTi拡散$LiNbO_3$チャンネル導波型ＳＨＧ素子"，信学会研究会，MW87-113，p.23-30 (1987)

(8) G.A.Magel, M.M.Fejer, and R.L.Byer:"Quasi-phase-matched second-harmonic generation of blue light in periodically poled $LiNbO_3$", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.56, p.108-110 (1990)

(9) H.Tamada, A.Yamada, and M.Saitoh:"$LiNbO_3$ thin-film optical waveguide grown by liquid phase epitaxy and its application to second-harmonic generation", *J. Appl. Phys.*, Vol.70, p.2536-2541 (1991)

(10) C.J. van der Poel, J.D.Bierlein, and J.B.Brown:"Efficient type I blue second-harmonic generation in periodically segmented $KTiOPO_4$ waveguides", *Appl. Phys. Lett.* Vol.57, p.2074-2076 (1990)

(11) N.Uesugi and T.Kimura:"Efficient second-harmonic generation in three-dimensional $LiNbO_3$ optical waveguide", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.29, p.572-574 (1976)

(12) R.Regener and W.Sohler:"Efficient second-harmonic generation in Ti:$LiNbO_3$ channel waveguide resonators", *J. Opt. Soc. Am.*, Vol.B5, p.267-277 (1988)

(13) H.Iwasaki, T.Yamada, N.Niizeki, and H.Toyoda:"Refractive indices of $LiTaO_3$ at high temperatures", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.7 , p.185-186 (1968)

(14) J.Webjorn, F.Laurell, and G.Arvidsson :"Blue light generated by frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol.1, p.316-318 (1989)

(15) 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, p.731-732 (1989)

(16) 伊藤弘昌:"周期ドメイン反転光導波路による第二高調波発生", 光学, Vol.19 p.373-374 (1990)

(17) 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, p.1265-1276 (1990)

(18) 裏升吾、栖原敏明、西原浩、小山次郎:"光集積ディスクピックアップ用集光グレーティング", 信学論, Vol.J68-C, p.803-811 (1985)

６．１　はじめに

半導体レーザの発振波長は、電流または温度変動により変化するため、一般的に波長許容幅が狭い第２高調波発生（ＳＨＧ）[1]、[2]による安定な波長変換は容易ではない[3]、[4]。チェレンコフ放射位相整合[5]を利用すると、基本波に対して自動的にある角度で位相整合を採ることができ、許容幅を大幅に広げることができる。そのため、半導体レーザの安定な波長変換が期待できる。また、チェレンコフ放射位相整合は光損傷に対して強い構造となっている。光損傷は短波長である高調波で生じる[6]が、チェレンコフ放射では発生する高調波を光導波路内に閉じ込めることなく、基板中に放射するからである。

本章では、第３章で示したように、光の閉じ込めに優れ、かつ低損失である$MgO:LiNbO_3$プロトン交換光導波路の、チェレンコフ放射による波長変換への応用を提案するとともに、デバイスの試作、評価結果について述べる。チェレンコフ放射位相整合の広い波長許容性を利用し、２つの基本波、波長1.3μｍと0.8μｍの半導体レーザ光を用いた和周波発生による緑色光、および高調波発生による赤、青色光の三原色光発生について提案し、実験で三原色光同時発生を確認する。次に、半導体レーザの電流パルス印加による利得スイッチングにより発生するパルス光の、ＳＨＧデバイスを用いた波長変換について考察し、数十ピコ秒の短パルス青色光発生を実験的に確かめている。

６．２　原理および構成

チェレンコフ位相整合は導波モード間の位相整合ではなく、基本波の導波モードと高調波の放射モードとの非線形相互作用を利用するものである[5]。例えば、基本波を最低次ＴＭ導波モード、高調波をＴＭ放射モードとすることにより、ＴＭ放射モードは連続であるため、自動的に位相整合条件が満たされる。そのため、広い波長範囲にわたり位相整合条件を満足させることができる。

６．２．１　チェレンコフ放射位相整合

図６．１にチェレンコフ型ＳＨＧデバイス[7]、[8]の構成を示す。$MgO:LiNbO_3$基板

上に、プロトン交換により埋め込み型の三次元光導波路が形成されている。図６．２に位相整合原理を示す。

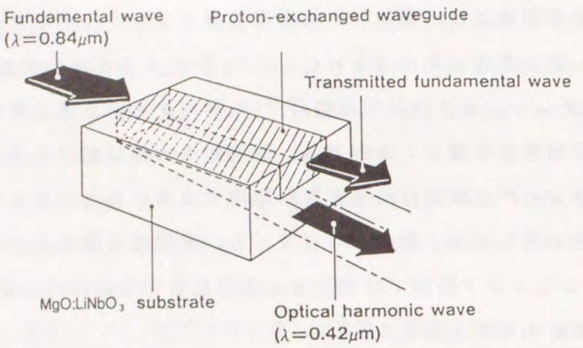
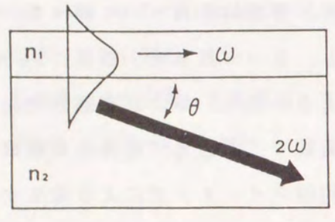


図６．１　チェレンコフ型ＳＨＧデバイス構造図



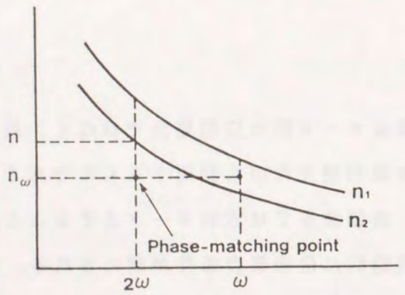


図６．２　チェレンコフ放射位相整合の原理図

基本波が光導波路に入射し導波路内を伝搬すると、次式に従って基板内へ角度θの方向に高調波が放射される[7]。

$$\cos(\theta) = n_w / n \qquad (6-1)$$

ここでn_wは基本波に対する導波モードの実効屈折率、nは高調波に対する基板の屈折率である。この高調波に対する基板の屈折率nは、基板の常光線に対する屈折率n_o、および異常光線に対する屈折率n_eを用いて次のように表すことができる。

$$n = n_o n_e / [\, n_o^2 \cos^2\theta + n_e^2 \sin^2\theta \,]^{1/2} \qquad (6-2)$$

発生するＳＨＧ出力P_{2w}は、基本波P_wの減衰がないと仮定した場合、以下の式で表せる[9]。

$$P_{2w} = C d_{33}^2 I^2 P_w^2 L / (S \sin\theta) \qquad (6-3)$$

ここで、Iは基本波と高調波の電界の重なり積分、Lは光導波路長、Sはビーム断面積、Cは基本波波長、屈折率等で決まる定数である。ＳＨＧ出力P_{2w}は光導波路長Lに比例して増大することがわかる。また、基本波に対する伝搬損失αが存在する場合の出力は

$$P_{2w} = C d_{33}^2 I^2 P_w^2 \,[\, (1-\exp(-2\alpha L))/2\alpha \,] / (S \sin\theta) \qquad (6-4)$$

である。図６．３に伝搬損失をパラメータとした、光導波路長に対するＳＨＧ出力の計算結果を示す。伝搬損失が０dB/cmの時、ＳＨＧ出力は長さLに比例するが、３dB/cmでは大幅な減衰が見られる。そのため、光導波路としては閉じ込めが良いだけではなく、低損失であることが必要であり、ピロ燐酸を用いて形成したプロトン交換光導波路が有効である。半導体レーザ波長840nmでの、MgO:LiNbO$_3$光導波路の伝搬損失は0.4dB/cmであり問題はない。

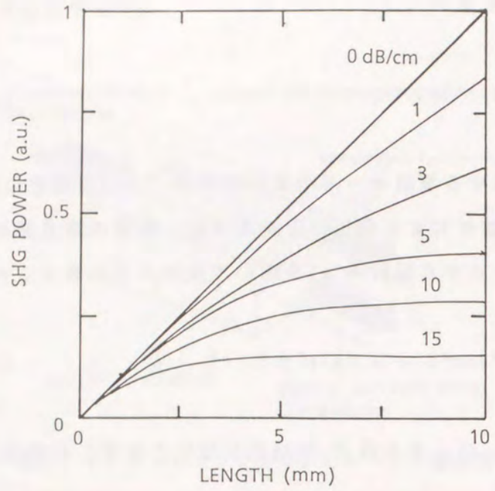


図6．3　伝搬損失をパラメータにした光導波路長とＳＨＧ出力の計算値

チェレンコフ放射位相整合では、ＳＨＧ出力が光導波路長に比例するため、長さの２乗に比例する擬似位相整合型に比べると、高い変換効率は得られないが、位相整合する高調波放射モードが連続的に存在するために、波長許容度が極めて大きくなる[9]、[10]。図６．４に波長840nm用に作製したチェレンコフ型ＳＨＧデバイスの波長特性を示す。

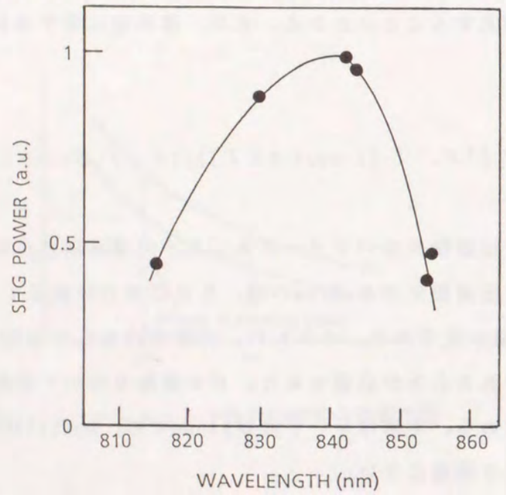


図6．4　チェレンコフ型ＳＨＧデバイスの波長許容度
（光導波路幅2μｍ、厚み0.4μｍ）

波長許容幅（半値全幅）は30nmもあり、擬似位相整合型ＳＨＧデバイスに比べて２桁程度、基本波波長に対する許容幅が広いことがわかる。また、逆に基本波の波長が一定の時、光導波路の厚みに対して、広い許容幅を持つこととなる[11]、[12]。

６．２．２　MgO:$LiNbO_3$第２高調波発生デバイスの作製

三井金属鉱山製のMgO:$LiNbO_3$Ｚ板を用いて、チェレンコフ型ＳＨＧデバイスを作製した。用いた基板は5mol%MgO添加の$LiNbO_3$であり、厚みは2mmである。最初にMgO:$LiNbO_3$基板に、厚み30nmのTa膜をスパッタ蒸着により形成した。次に、フォト工程と反応性イオンエッチング工程によりTaマスクパターンを形成した後、ピロ燐酸を用いてプロトン交換三次元光導波路を形成した。230℃のピロ燐酸中で、８～40分処理し、厚み0.35～0.8μｍの光導波路を形成した。最後に、保護膜となるSiO_2をスパッタ蒸着した後、端面研磨を行い光の入出射部を形成した。光導波路幅は1～10μｍまで変化させた。図６．５に作製したチェレンコフ型ＳＨＧデバイスの写真を示す。デバイスの幅、厚みは2mm、また長さは6mmである。

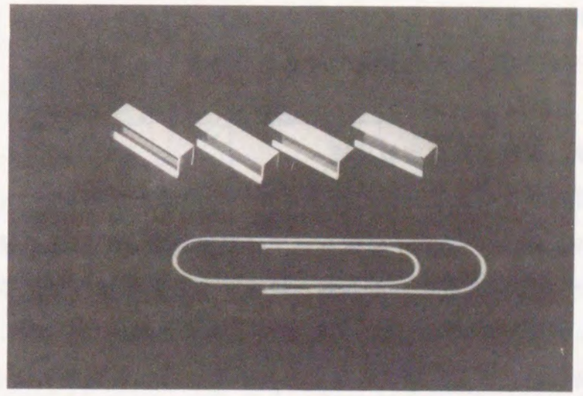


図6．5　チェレンコフ型ＳＨＧデバイス写真

6．3　$MgO:LiNbO_3$プロトン交換光導波路を用いた赤、緑、青色光の同時発生

チェレンコフ放射位相整合を用い、波長1.3μmおよび0.86μmの２つの基本波より赤、緑、青の三原色コヒーレント光の発生について考察した。それぞれの基本波より発生する高調波に合わせて、２つの基本波よりその和周波（Sum frequency generation: ＳＦＧ)を同時発生させることを試みた。２つの基本波の出力をP_1、P_2、非線形性等で決まる定数をC'、それぞれの波長をλ_1、λ_2とすると発生する和周波の出力P_3、波長λ_3は以下の式で表される。

$$\lambda_3 = (\lambda_1 \lambda_2) / (\lambda_1 + \lambda_2) \qquad (6-5)$$

$$P_3 = C' P_1 P_2 \qquad (6-6)$$

図６．６に、式（６－５）を用いて計算した和周波発生波長を示す。基本波波長λ_1を0.86μmとすると、基本波波長λ_2が1.3μmのときに、波長0.52μmの緑色光が発生可能である。このとき、それぞれの第２高調波は0.43μmの青色および0.65μmの赤色となる。この0.86μmおよび1.3μmの波長は、赤外および長波長半導体レーザを用いて簡単に発生可能であるので、許容範囲の広いチェレンコフ放射位相整合を用いれば赤、緑、青、三原色光同時発生の可能性がある。

6．３．１　赤、緑、青色光発生実験構成

図６．７に、和周波および第２高調波評価のための実験光学系を示す。基本波１として発振波長0.86μmのAlGaAs系半導体レーザ、基本波２として発振波長1.30μmのInP系半導体レーザを用いた。それぞれ縦、横モードともに単一である。２つの基本波をレンズを用いて平行光にした後、波長選択ミラーを用いて合波し、光導波路の端面より40倍の対物レンズを用いて入射させた。発生した高調波および和周波は、それぞれ角度をもって基板中に放射される。光パワー測定器及び光スペクトラムアナライザによって、出力光のパワー及び波長を測定した。

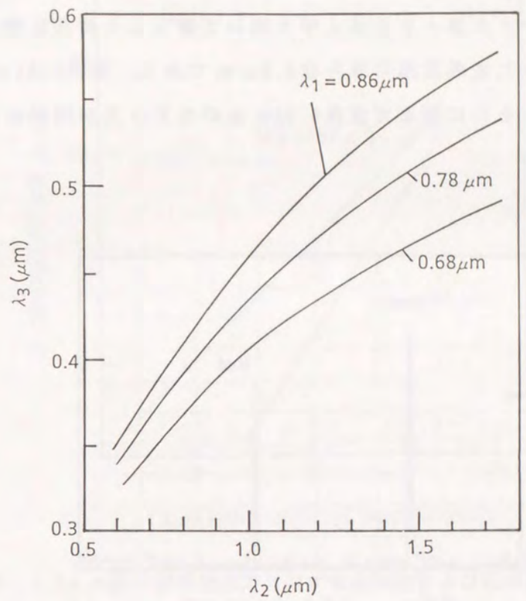


図６．６　第１の基本波の波長λ_1をパラメータとした第２の基本波の波長λ_2と発生する和周波λ_3の関係（計算値）

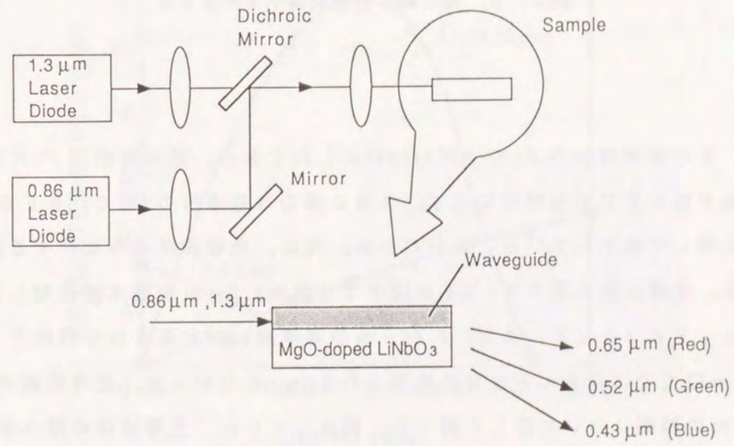


図６．７　赤、緑、青色光発生実験系

6．3．2　デバイス特性

図6．8に、光スペクトラムアナライザを用いて測定した波長変換光のスペクトルを示す。測定に用いた光導波路の厚みは0.6μmである。波長0.65μmおよび波長0.43μmのＳＨＧ光、それに加えて波長0.52μmのＳＦＧ光が同時に発生していることがわかる。

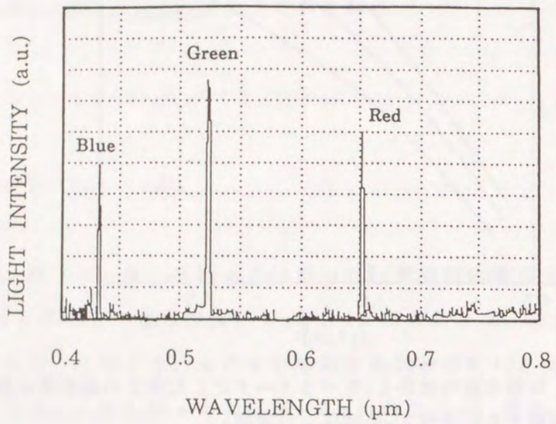


図6．8　赤、緑、青色光発生スペクトル

図6．9に基本波出力P_1を一定(10mW)にしたときの、基本波出力P_2に対するＳＨＧおよびＳＦＧ出力特性を示す。ＳＨＧ出力は基本波の2乗で、ＳＦＧ出力は基本波に比例して増加していることがわかる。次に、光導波路厚みに対する変換特性を調べた。光導波路の厚みが0.5μm以下では波長1.3μmの基本波に対して伝搬モードがカットオフとなる。また、0.86μmの基本波に対するＳＨＧ特性として、厚み0.7μm以上ではほとんどＳＨＧは得られない。したがって、光導波路の厚み0.5～0.7μmの範囲について詳しく調べた。図6．１０に、光導波路の厚みを変化させたときの出力特性を示す。波長1.3μmおよび0.86μmの基本波ともに、光導波路への入射パワーは10mWであった。厚み0.6μm、幅1.5μmにてＳＦＧ出力は10μW、青色ＳＨＧ出力は1μW、赤色ＳＨＧ出力は2μWであった。光導波路の厚みが0.55～

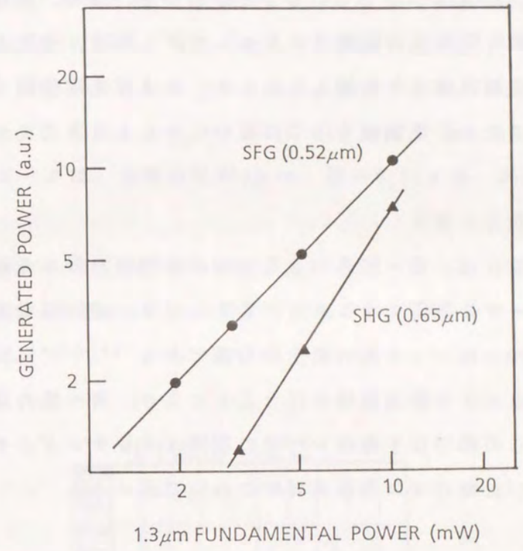


図6．9　1.3μm基本波導波出力に対する高調波および和周波出力依存性

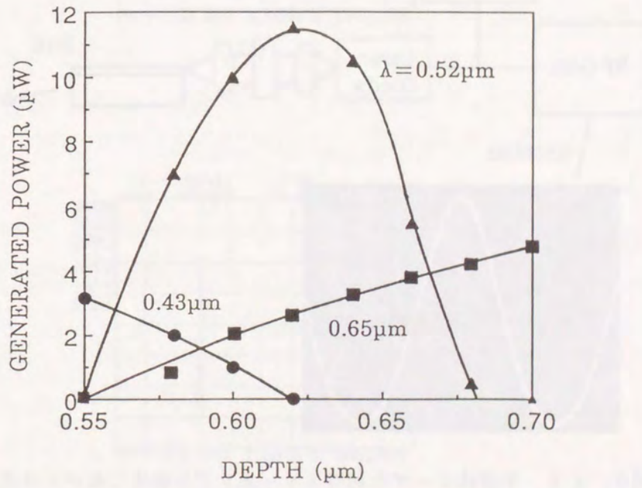


図6．１０　光導波路厚みに対する高調波、和周波出力依存性
（光導波路幅1.5μm、長さ6mm）

0.62μmの領域で、同時発生が生じていることがわかる。また、変換光は安定であり、このパワーにおいて光損傷は観察されなかった。これは、発生した短波長の光が放射モードであり光導波路中を伝搬しないこと、および光導波路を導波する光が長波長の基本波であるため、光損傷を生じにくいことによると考えられる。

6．4　短パルス青色光の発生

材料の蛍光寿命測定には、青～紫外の波長領域の小型短パルス光源が要望されている[13]。半導体レーザを利得スイッチングすることで、緩和振動を利用した数十ピコ秒のパルス幅を持つ短パルス光の発生が可能である[14]、[15]。この短パルス基本光に対して、ＳＨＧによる波長変換を行うことにより、青～紫外領域の短パルス光発生を提案した。この節では半導体レーザの利得スイッチングとチェレンコフ型ＳＨＧデバイスを用いた短パルス青色光発生について述べる。

6．4．1　短パルス光発生実験構成

図6．１１に短パルス青色光発生のための実験系を示す。

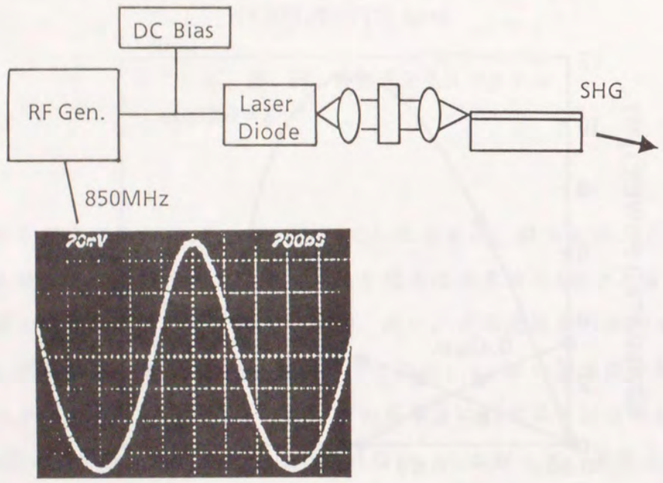
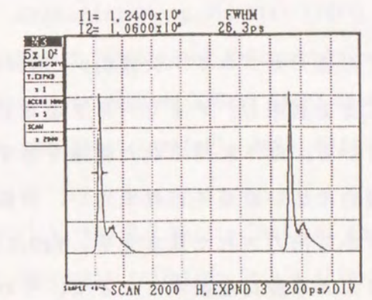


図6．１１　半導体レーザを利得スイッチングし発生したパルス光の波長変換による短パルス青色光発生実験系

発振波長830nmの半導体レーザの利得スイッチングを行い、発生したパルスレーザ光を$MgO:LiNbO_3$基板に形成されたプロトン交換三次元光導波路に入射させる。この光導波路にて、発生したＳＨＧパルス光は、基板中に放射される。光パルス特性は光オシロスコープ（浜松ホトニクス製00S-01）にて評価した。用いたＳＨＧデバイスの構造パラメータは、光導波路幅2μm、厚み0.38μm、長さ18mmである。

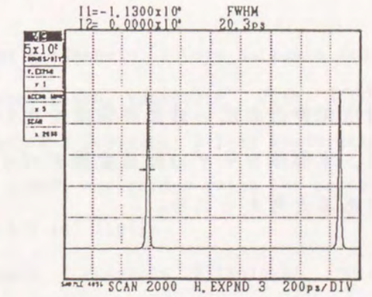
6．4．2　パルス特性の評価

図6．１２に、850MHzの正弦波電圧が印加された半導体レーザの基本波とＳＨＧ光のパルス波形を示す。



FWHM 26.3ps

(a)



FWHM 20.3ps

(b)

図6．１２　光オシロスコープを用いて観測したパルス波形
(a)半導体レーザ出力波形、(b)ＳＨＧ波形

パルス幅は、ＳＨＧデバイスにより強調され、基本波に比べ半値幅が細くなっている。波長415nm、パルス幅20.3psの青色パルス光が得られた。基本波パルス波形で見られるサブピークは、ＳＨＧデバイスが持つ入射パワーに対する二乗変換特性により除去されている。半導体レーザのピーク出力1.2Wに対し、ＳＨＧのピーク出力4ｍＷが得られた。また、ピーク出力は±10%以内と安定であった。半導体レーザの発振スペクトルは10nmと広がっているが、チェレンコフ放射位相整合は許容度が広い（半値幅で30nm）ため、有効にかつ安定に波長変換が行われている。チェレンコフ型ＳＨＧデバイスは温度に対する許容幅も広く[16]、環境温度が変化しても安定に動作していた。

6．5　まとめ

本章では、ピロ燐酸を用いて形成したプロトン交換MgO:$LiNbO_3$光導波路が光の閉じ込めに優れ、低損失であることを利用し、チェレンコフ型ＳＨＧデバイスへの適用を図った結果について述べている。以下に得られた結論を示す。

（１）チェレンコフ放射位相整合の広い波長許容性を用い、発振波長1.3μｍおよび0.86μｍの２つの半導体レーザから出力された基本光を、MgO:$LiNbO_3$基板に形成された光導波路型ＳＨＧデバイスにより波長変換することで、それぞれのＳＨＧによる赤、青色光、そして和周波である緑色光の三原色光同時発生が可能である。

（２）利得スイッチングされた半導体レーザより発生する基本パルス光の波長変換によって、短パルス青色光（波長415nm、パルス幅20ps、ピーク出力4mW）が発生できる。

これらは、チェレンコフ放射位相整合の広い波長許容度を用いて、はじめて発生させることができるものであり、半導体レーザの波長変換デバイスとしてチェレンコフ型ＳＨＧデバイスが有望であると考えられる。

参考文献

(1) M.K.Chun, L.Goldberg, and J.F.Weller:"Second-harmonic generation at 421nm using injection-locked GaAlAs laser array and $KNbO_3$", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.53 p.1170-1171 (1988)

(2) K.Yamamoto, K.Mizuuchi, and T.Taniuchi:"Milliwatt-order blue-light generation in a periodically domain-inverted $LiTaO_3$ waveguide", *Opt. Lett.*, Vol.16, p.1156-1158 (1991)

(3) A.Hemmerich, D.H.Mcintyre, C.Zimmermann, and T.W.Hansch:"Second-harmonic generation and optical stabilization of a diode laser in an external ring resonator", *Opt. Lett.*, Vol.15, p.372-374 (1990)

(4) 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 $KNbO_3$ nonlinear crystal", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.60, p.1172-1174 (1992)

(5) 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, p.447-450 (1970)

(6) T. Fujiwara, S.Sato, and H.Mori:"Wavelength dependence of photorefractive effect in Ti-indiffused $LiNbO_3$ waveguides", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.54, p.975-977 (1989)

(7) T.Taniuchi and K.Yamamoto:"Second harmonic generation with GaAs laser diode in proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguide", *Proc. ECOC'86*, TUC5 (1986)

(8) N.A.Sanford and W.C.Robinson:"Direct measurement of effective indices of guided modes in $LiNbO_3$ waveguides using the Cerenkov second harmonic", *Opt. Lett.* Vol.12, p.445-447 (1987)

(9) J.Ohya, G.Tohmon, K.Yamamoto, T.Taniuchi, and M.Kume:"Generation of picosecond blue light pulse by frequency doubling of a gain switched GaAlAs laser diode having saturable absorber", *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol.27, p.2050-2059 (1991)

(10) T.Fujiwara, M.Izutsu, H.Murata, Y.Tanabe, and T.Sueta:"BPM analysis of SHG in form of Cerenkov radiation", *Proc. IGWO'89*, WBB4-1, p.233-236 (1989)

(11) M.J.Li, M.De Micheli, Q.He, and D.B.Ostrowsky:"Cerenkov configuration second harmonic generation in proton-exchanged lithium niobate guides", *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol.26, p.1384-1393 (1990)

(12) G.Hatakoshi, K.Terashima, and Y.Uematsu:"Analysis of Cerenkov-type SHG by analytical method", *Trans. IEICE*, Vol.E73, p.488-490 (1990)

(13) 小林哲郎、森本朗裕、末田正："超短光パルス"、レーザー研究, Vol.13, p.948-958 (1985)

(14) T.Kobayashi, A.Yoshikawa, A.Morimoto, Y.Aoki, and T.Sueta:"Generation of ultrashort optical pulse by pulse driving of a semiconductor diode laser", *Proc. 11th Internat. Quantum Electron. Conf.* paper W1, p.667-668 (1980)

(15) 小林哲郎、末田正:"半導体レーザーのピコ秒パルス発生"、応用物理, Vol.50 p.951-959 (1981)

(16) 藤原晃男、井筒雅之、村田博司、田辺譲、末田正:"チェレンコフ放射ＳＨＧの解析" 信学会研究会, OQE88-122, p.77-85 (1988)

第７章　結論

７．１　本研究の結論

本論文は、ピロ燐酸を用いたプロトン交換光導波路と第２高調波発生（ＳＨＧ）デバイスへの応用に関するものであり、大きな非線形性を有し、かつ大型結晶の育成が可能な$LiNbO_3$、$LiTaO_3$基板への、高品質光導波路形成技術の確立と導波路型ＳＨＧデバイスへの適用および高効率ＳＨＧデバイスの実現を目的としたものである。本研究の成果を総括して以下に示す。

（１）ニオブ酸リチウム（$LiNbO_3$）への、低損失で均質、かつ屈折率変化の大きな光導波路形成を目的として、従来の安息香酸に代わる新しいプロトン交換源として、酸濃度が大きく、かつ蒸発がなく溶液が均一なピロ燐酸の使用を提案した。このピロ燐酸を用いたプロトン交換法により形成された層は、屈折率変化が0.145と安息香酸処理(0.128)に比べて大きいこと、面内均一性（実効屈折率）に優れていること、および伝搬損失に影響する表面散乱も小さいことを明らかにした。

（２）ピロ燐酸をプロトン交換源とした$LiNbO_3$三次元光導波路形成法について考察し、マスクとしてTaを用いて埋め込み型三次元光導波路形成が可能であることを見い出した。また、ピロ燐酸を用いたプロトン交換により形成された三次元光導波路は高い閉じ込め効果を有し、かつ低損失(0.7dB/cm)であることを明らかにした。さらに、ピロ燐酸処理では安息香酸処理で見られる不均一プロトン交換が生じないことが、低損失化の原因であることを示した。

このように、新しく提案したピロ燐酸を用いたプロトン交換技術により、高品質な光導波路形成が可能となることを明らかにした。

（３）光損傷の改善を目的として、著者が提案したピロ燐酸によるプロトン交換法を、酸化マグネシウム添加ニオブ酸リチウム（MgO:$LiNbO_3$）およびタンタル酸リチウム（$LiTaO_3$）に適用し、形成された三次元光導波路の閉じ込め効果、伝搬損失、光損傷等の特性を明らかにした。各基板に形成したプロトン交換光導波路の比較および考察を行った結果、MgO:$LiNbO_3$では、$LiNbO_3$に比べ光損傷は２倍程度改善されること、および低損失(0.4dB/cm)な光導波路が形成できることを示した。また、$LiTaO_3$の場合、$LiNbO_3$に比べ閉じ込めの点では劣るが、少なくとも４倍以上光損傷に強い光導波路が形成できることを明らかにした。

ピロ燐酸を用いて形成したプロトン交換$LiTaO_3$および$MgO:LiNbO_3$光導波路が第２高調波発生用として適用可能であるという見通しを得た。

（４）ピロ燐酸を用いたプロトン交換法の擬似位相整合型ＳＨＧデバイス作製への応用を図り、分極反転層および分極反転層上への光導波路形成にプロトン交換を用いることができることを示した。作製された素子の比較、考察を行い、以下に示す２項目より、$LiTaO_3$が$LiNbO_3$に比べて優れていることを明らかにした。

・$LiTaO_3$は光損傷がなく入射基本波パワーの２乗に比例してＳＨＧ出力が得られる（少なくとも2.4mWまで）が、$LiNbO_3$では光損傷による屈折率変化が生じ、数μＷにてＳＨＧ出力の飽和が見られる。

・$LiTaO_3$では深い分極反転層および反転層の影響のない低損失光導波路が形成でき、$LiNbO_3$に比べ高効率である。

特に$LiTaO_3$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$LiTaO_3$光導波路が擬似位相整合型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。

（５）高効率変換が期待できる$LiTaO_3$を用いた擬似位相整合型ＳＨＧデバイスの最適設計を行い、光導波路の均一化、低損失化を図り、高効率(換算効率：30%/W)で回折限界までの集光が可能なＳＨＧデバイスが作製できることを明らかにした。また、光損傷もなく12mWの青色光が安定して得られることを示した。さらに、波長868nmの高出力半導体レーザを用い、入射基本波39mWにて0.4mWの青色光（波長434nm）発生に成功した。

半導体レーザと組み合わせた$LiTaO_3$擬似位相整合型ＳＨＧデバイスが、高出力かつ回折限界までの集光が可能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。

（６）$MgO:LiNbO_3$が光の閉じ込めに優れ、低損失であることを利用し、チェレンコフ型ＳＨＧへ適用できることを明らかにした。チェレンコフ放射位相整合の広い波長許容性を用い、発振波長1.3μｍと0.86μｍの２つの半導体レーザより、それぞれの高調波および２つの基本波からの和周波を発生させ、三原色光（赤：波長0.65μｍ、緑：0.52μｍ、青：0.43μｍ）が同時に得られることを示した。また、半導体レーザの緩和振動を利用して発生する短パルス光の波長変換を行い、20psの短パルス青色光の発生に成功した。

チェレンコフ型ＳＨＧデバイスは波長許容幅が広く、半導体レーザおよびＳＨＧデバイスの温度制御を行うことなく、安定かつ簡単に波長変換が行え工業的に有望であることを明らかにした。

以上、大きな非線形性を有し、低損失かつ均質であり、さらに閉じ込め効果が大きく、耐光損傷性に優れた光導波路形成を目的とし、種々考察、試作および実験を行い、上記目的を満たす高品質光導波路を、ピロ燐酸を用いたプロトン交換法により実現できることを示した。

次に、ピロ燐酸を用いたプロトン交換法により形成した高品質光導波路の高調波発生デバイスへの応用を図った。擬似位相整合型ＳＨＧデバイスとして$LiTaO_3$プロトン交換光導波路を用い、高出力で、集光特性に優れたＳＨＧデバイスを実現した。また、閉じ込めの良い$MgO:LiNbO_3$プロトン交換光導波路を用い、チェレンコフ放射位相整合の広い波長許容性を利用して、半導体レーザ光の波長変換により三原色光同時発生および短パルス青色光発生に成功した。

７．２　将来の展望

導波路型ＳＨＧは閉じ込めた光を長い距離にわたって伝搬させることが可能であること、およびバルク型では使用できないd_{33}等の非線形光学定数が使用できることにより高効率であり、かつ変換波長域が広いという特長もあり、青色コヒーレント光源方式として有望である。本研究を通して得られた$MgO:LiNbO_3$光導波路を用いたチェレンコフ型ＳＨＧデバイスは、波長許容幅が広く、半導体レーザ光の波長変換が容易である。このチェレンコフ型ＳＨＧデバイスと半導体レーザを組み合わせた青色コヒーレント光源は、すでに光計測、医用分野への応用が図られつつある。光化学分野における時間分解蛍光分光計測、蛍光寿命計測、光化学反応機構の解析、あるいは半導体材料のキャリア寿命測定などの光計測分野に、今後広く利用されることが予想される。

$LiNbO_3$は、導波モード間の位相整合を行うようなさらなる高効率化をねらうアプローチにおいては、光損傷による限界も見えつつある。一方、従来第２高調波発生が困難であった$LiTaO_3$は、本研究により擬似位相整合ＳＨＧを用いた青色光発生が可能であることが示された。この材料は光損傷に強く、非線形光学定数も大きいう

えに吸収端が紫外(280nm)にあるという特長があり、今後半導体レーザと組み合わせた青色～紫外領域の小型コヒーレント光源の実現が期待される。このような擬似位相整合型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徴を利用し、高密度光ディスク、高精度レーザプリンタ等への応用が考えられる。

ＳＨＧ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としては、以下のことが挙げられる。

・さらに高効率化を図るためのプロセス技術の確立（１次周期の深い分極反転層の形成技術、低損失（0.1dB/cm以下）光導波路の形成技術）
・光源の小型、安定化のためのモジュール化技術の構築（半導体レーザの波長安定化、半導体レーザとの直接結合）

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、今後光計測、医用、バイオだけでなく高密度光メモリ、レーザプリンタ、ディスプレイなどの幅広い応用分野に展開されるであろう。さらに、高品質光導波路を核とし、波長変換器だけでなく光偏向器、光変調器、レンズ等の各種機能を合わせ持つ光集積回路が近い将来実現されていくものと考えている。

謝辞

本論文を完逐するにあたり、終始御懇切な御指導、御激励、御鞭撻を賜りました大阪大学基礎工学部電気工学科 末田正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、御懇切な御指導と御討論を賜りました大阪大学基礎工学部電気工学科 山本錠彦教授、蒲生健次教授、小林哲郎教授に心から感謝の意を表します。さらに、学生時代から今日に至るまで御指導、御鞭撻を頂きました大阪大学 難波進名誉教授に深く感謝の意を表します。

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、取締役 堀内司朗博士、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いただき、終始御懇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、同精密キャパシタ事業部 辻本好伸開発部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、主任研究員 谷内哲夫博士、同半導体研究センター主任技師 佐々井洋一博士に心より感謝いたします。また、常日頃から御指導、後討論頂く松下テクノリサーチ株式会社　佐藤久直博士に深く感謝いたします。

また、本研究に関して、有益な御討論、御助言、御激励頂い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 小倉基次博士、主任研究員 藤田俊弘博士、主任技師伴雄三郎博士、雄谷順技師、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、同半導体研究センター 主任研究員 堀義和博士に深く感謝いたします。

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 大森繁技師、山本博昭技師、水内公典技師および、同半導体研究センター 竹重邦彦氏、同部品デバイス研究センターディスプレイ研究所 大塚玲氏に深く感謝いたします。また、国際的見地より、有

益な御意見、御討論頂いた同半導体研究センター光半導体研究所 東門元二氏に深く感謝いたします。また、光導波路に関して、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 研究員 松田薫博士、北岡康夫氏、ＳＨＧデバイス試作に御協力頂いた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、同半導体研究センター 松井清氏、大西繁喜氏に心から感謝の意を表します。

常に御助言、御配慮をいただ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に心から感謝いたします。

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、御援助、御鞭撻の基に完遂したものであり、ここに深く感謝の意を表します。

本研究に関する発表文献

〔論文〕

1) K.Yamamoto and T.Taniuchi:"Characteristics of pyrophosphoric acid proton-exchanged waveguides in $LiNbO_3$", *J. Appl. Phys.*, Vol.70, p.6663-6668 (Dec. 1991)

2) K.Yamamoto, K.Mizuuchi, and T.Taniuchi:"Low-loss channel waveguides in MgO:$LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ by pyrophosphoric acid proton-exchange", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.31, p.1059-1064 (April 1992)

3) K.Yamamoto, K.Mizuuchi, K.Takeshige, Y.Sasai, and T.Taniuchi:"Characteristics of periodically domain-inverted $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ waveguides for second harmonic generation", *J. Appl. Phys.*, Vol.70, p.1947-1951 (Aug. 1991)

4) 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$LiTaO_3$光導波路によるブルー光発生", 光学, Vol.20, p.805-809 (Dec.1991)

5) K.Yamamoto, K.Mizuuchi, and T.Taniuchi:"Quasi-phase-matched second harmonic generation in a $LiTaO_3$ waveguide", *IEEE J.Quantum Electron.*, Vol.28, p.1909-1914 (Sept. 1992)

6) K.Yamamoto, H.Yamamoto, and T.Taniuchi:"Simultaneous sum-frequency and second-harmonic generation from a proton-exchanged MgO-doped $LiNbO_3$ waveguide", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.58, p.1227-1229 (Mar. 1991)

7) K.Yamamoto, K.Mizuuchi, and T.Taniuchi:"Milliwatt-order blue-light generation in a periodically domain-inverted $LiTaO_3$ waveguide", *Opt. Lett.*, Vol.16, p.1156-1158 (Aug. 1991)

8) K.Yamamoto and K.Mizuuchi:"Blue-light generation by frequency doubling of a laser diode in a periodically domain-inverted $LiTaO_3$ waveguide", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol.4 p.435-437 (May 1992)

〔国際学会〕

1) K.Yamamoto and T.Taniuchi:"Proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguides by new protonic source", in *Technical Digest, First Optoelectronics Conference (OEC'86)* B11-4 (July 1986)

2) K.Yamamoto and T.Taniuchi:"New proton-exchange technique for $LiNbO_3$ waveguide fabrication", in *Technical Digest, Optical Fiber Communication Conference/ Integrated Optics and Optical Fiber Communication (OFC/IOOC'87)* TUH2 (Jan. 1987)

3) K.Yamamoto, K.Mizuuchi, and T.Taniuchi:"High power 12 mW blue light generation in periodically domain-inverted $LiTaO_3$ waveguide", in *Technical Digest, Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO'91)* CPDP23-1 (May 1991)

〔解説〕

1) 山本和久："導波路型ＳＨＧデバイス", レーザ研究, Vol.19, p.403-409 (Apr. 1991)

〔関連論文〕

1) K.Mizuuchi, K.Yamamoto, and T.Taniuchi:"High-efficiency coupling of laser diodes in tapered proton-exchanged waveguides", *Electron. Lett.*, Vol.26, p.1992 -1993 (Nov. 1990)

2) K.Mizuuchi, K.Yamamoto, and T.Taniuchi:"Second-harmonic generation of blue light in a $LiTaO_3$ waveguide", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.58, p.2732-2734 (June 1991)

3) K.Mizuuchi, K.Yamamoto, and T.Taniuchi:"Fabrication of first-order periodically domain-inverted structure in $LiTaO_3$", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.59, p.1538-1540 (Sept. 1991)

4) J.Ohya, G.Tohmon, K.Yamamoto, and T.Taniuchi:"Picosecond blue light pulse generation by frequency doubling of a gain-switched GaAlAs laser diode with saturable absorbers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.56, p.2270-2272 (June 1990)

5) J.Ohya, G.Tohmon, K.Yamamoto, T.Taniuchi, and M.Kume:"Generation of picosecond blue light pulse by frequency doubling of a gain-switched GaAlAs laser diode having saturable absorber", *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol.27, p.2050-2059 (Aug. 1991)

6) G.Tohmon, J.Ohya, K.Yamamoto, and T.Taniuchi:"Generation of ultraviolet picosecond pulses by frequency-doubling of laser diode in proton-exchanged MgO: $LiNbO_3$ waveguide", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol.2, p.629-631 (Sept. 1990)

7) S.Ohmori, K.Yamamoto, and T.Taniuchi:"Low-loss proton-exchanged waveguide in MgO-doped $LiNbO_3$ fabricated with pyrophosphoric acid using Ta_2O_5 protective mask", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol.3 p.1099-1101 (Nov. 1991)

8) K.Mizuuchi and K.Yamamoto:"Highly efficient quasi-phase-matched second-harmonic generation using a first-order periodically domain-inverted $LiTaO_3$ waveguide", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.60, p.1283-1285 (Mar. 1992)

〔関連国際学会〕

1) T.Taniuchi and K.Yamamoto:"Second harmonic generation by Cherenkov radiation in proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguide", in *Technical Digest, Conference on Lasers and Electro-optics (CLEO'86)* WR3 (May 1986)

2) T.Taniuchi and K.Yamamoto:"Second harmonic generation with GaAs laser diode in proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguide", in *Technical Digest, European Conference on Optical Communication (ECOC'86)* TUC5 (Nov. 1986)

3) G.Tohmon, K.Yamamoto , and T.Taniuchi:"Picosecond ultraviolet pulse generation by frequency doubling of laser diode in proton exchanged MgO:$LiNbO_3$ waveguide", in *Technical Digest, Conference of Laser and Electro-Optics (CLEO'90)* CFE5 (May 1990)

4) K.Mizuuchi, K.Yamamoto, and T.Taniuchi:"Blue light generation by quasi-phase -matched second-harmonic generation in $LiTaO_3$ ", in *Technical Digest, Conference of Laser and Electro-Optics (CLEO'91)* CTuV3 (May 1991)