

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



と第2高調

# 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



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

0

1992年

山本和久

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<sub>3</sub>) あるいはタンタル酸リチウム (LiTaO<sub>3</sub>) 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(H4P207)を提案し、これを用

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LiNb0<sub>3</sub>光導波路 プロトン交換法によってニオブ酸リチウム (LiNbOs) 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

- i -

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

し、種々考察の結果、ピロ燐酸(H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)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、LiNbOs 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:LiNbOa) および タンタル酸リチウム(LiTaOs)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 (LiNbOs、MgO:LiNbOs、LiTaOs) 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、Mg0:LiNb0。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LiTaOa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

ビ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。LiNb0,およびLiTa0,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。

LiTa0sおよびLiNb0s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。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、LiNbOs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、LiTa0,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,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: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 **客するとともに、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

について述べている。

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

日次		2 8 ± L W	0.0
ни		2.0 aco	3 0
主要記号書		参与 X 积	3 9
主要戰爭主			
工女唱与衣		第3章 低光損傷フロトン父換光導波路	4 0
	a few states	3.1 はじめに	4 0
另Ⅰ早 予诫 Ⅰ Ⅰ Ⅰ 古田碑 ○北目	1	3. 2 MgO:LiNbOsおよびLiTaOs	4 0
1.1 本研究の背景	1	3. 3 MgO:LiNbO:基板へのプロトン交換層の形成	4 2
1. 2 本研究の目的と意義	8	3.3.1 化学損傷	4 2
1.3 本論文の構成と概要	8	3. 3. 2 屈折率変化	4 3
参考文献	1 1	3.3.3 拡散定数	4 5
		3. 4 LiTaOs基板へのプロトン交換層の形成	4 5
第2章 ピロ燐酸を用いたプロトン交換LiNbO <sub>3</sub> 光導波路	1 3	3.4.1 化学損傷	4 5
2.1 はじめに	1 3	3. 4. 2 屈折率変化	4 5
2.2 プロトン交換	1 3	3.4.3 拡散定数	4 6
2.3 プロトン交換源としてのピロ燐酸	14	3.5 三次元光導波路の形成と評価	4 8
2. 4 プロトン交換層	1 6	3.5.1 光導波路の形成	4 8
2.4.1 化学損傷	1 6	3.5.2 伝搬損失の測定	4 8
2. 4. 2 屈折率変化および形状	1 7	3.5.3 アニール特性	4 9
2. 4. 3 モード分散曲線	1 9	3. 5. 4 光損傷特性	5 1
2.4.4 拡散定数	2 2	3.6 まとめ	5 3
2.4.5 格子定数	2 4	参考文献	5 5
2.5 三次元光導波路の形成	2 6		
2.5.1 プロトン交換用保護マスクとパターン形成	2 6	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	5 7
2.5.2 光導波路の形成	2 7	4.1 はじめに	5 7
2.6 三次元光導波路の特性評価	2 9	4.2 分極反転構造の形成	5 7
2.6.1 導波光強度分布	2 9	4 2 1 分極反転構造	5 7
2.6.2 伝搬損失	3 0	4 2 2 LiTa0-基板への分極反転層の形成	6 1
<ol> <li>7 損失原因の究明</li> </ol>	3 2	4         2         3         LiNb0-其板への分極反転層の形成	6.4
2.7.1 表面散乱の評価	3 2	4.2. 反転展への光道波敗形成	6 /
2. 7. 2. 選択エッチングを田いたプロトン交換層の組密	3.4		6
こ、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	0 4	4.3.1 二 (八 元 元 导 仮 哈 の 形 成	0 4

- iv -

- v -

- v --

		4		3		2	伝	搬	損失	この	評价	Б															6	5
		4		3		3	光	損	傷の	評	価																6	5
	4		4		Li	Nb0	3 、	Li	Ta0	3 光	導油	支路	0	第2	2 高	調	皮発	生	特性	の出	上載	ž					6	7
		4		4		1	第	2	高調	周波	評价	而系															6	7
		4		4		2	第	2	高課	周波	特性	ŧの	比	較													6	7
	4		5		ま	とめ	)																				7	1
	参	考	文	献																							7	3
第	5	章		擬	似	位相	整	合	型第	52	高副	周波	発生	生う	ドバ	1	Z										7	5
	5		1		は	じめ	っに																				7	5
	5		2		擬	似位	相	整	合型	则第	2	高調	波	発生	ヒテ	12.	イス	0	構造	およ	: 7	設	計				7	5
	5		3		Li	Ta0:	第第	2	高調	制波	発生	ヒデ	12.	17	20	作	製										7	9
		5		3		1	分	極	反斬	后層	の刑	5成															7	9
		5		3		2	光	導	波路	ちの	形质	戈															7	9
	5		4		第	2 高	訪調	波	発生	ミデ	13 1	イス	0	評佔	Ш												8	1
		5		4		1	第	2	高調	周波	出ナ	り特	性														8	1
		5		4		2	温	度	およ	: 25	波县	長特	性														8	4
	5		5		半	導体	i V	-	ザナ	亡の	第2	2 高	調	波多	<sup>後</sup> 生												8	6
		5		5		1	第	2	高調	周波	出ナ	力特	性														8	6
		5		5		2	第	2	高調	哥波	集;	七特	性														8	8
	5		6		ŧ	とめ	>																				9	0
	参	考	文	献																							9	1
第	6	章		チ	I	レン	1	フ	型第	52	高調	周波	発生	生う	デバ	1	ス										9	3
	6		1		は	じめ	っに																				9	3
	6		2		原	理お	らよ	U	構成	X																	9	3
		6		2		1	Ŧ	x	レン	17	フ方	<b> </b>	位才	相素	<b>整</b> 合	ì											9	3
		6		2		2	Mg	0:	LiN	b0 3	第二	2 高	調	波多	卷生	デ	ドイ	ス	の作	製							9	7
	6		3		Mg	0:L	iNb	0 3	プロ	1 1	ンろ	を換	光	導加	皮路	子をり	用い	た	赤、	緑、	青	行色	光の	同日	<b> 寿 発</b>	生	9	8
		6		3		1	赤		緑、	書	色;	七発	生生	実見	<b>食</b> 樟	成											9	8

		6		3		2		デ	13	イ	ス	特	性		
	6		4		短	18	ル	ス	青	色	光	0	発	生	
		6		4		1		短	18	ル	ス	光	発	生	実馴
		6		4		2		18	ル	ス	特	性	0	評	価
	6	•	5		ま	2	め								
	参	考	文	献											
第	7	章		結	論										
	7		1		本	研	究	0	結	論					
	7		2		将	来	0	展	望						
	謝	辞													
	本	研	究	に	関	す	る	発	表	文	献				

	1	0	0	
	1	0	2	
黄構成	1	0	2	
	1	0	3	
	1	0	4	
	1	0	5	
	1	0	7	
	1	0	7	
	1	0	9	
	1	1	1	
	1	1	3	

主要記号表

記号	説明	章・節
D (T)	拡散定数	2.4
d (deff)	(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 * ( E 2*)	基本波(高調波)の電界	4.4
Ι	基本波と高調波の電界の重なり積分	4.4
k o	自由空間中の伝搬定数	2.4
K +	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
Пс	クラッドの屈折率	2.4
Пт	プロトン交換層の屈折率	2.4
Пз	基板の屈折率	2.4
П в	実効屈折率差	5.4
П w (П 2 w)	基本波(高調波)に対する実効屈折率	4.2
P w ( P 2 w)	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
Т	温度	2.4
t	時間	2.4
α	伝搬損失	6.2
β (Δβ)	伝搬定数 (差)	1. 1
Λ	分極反転層の周期	4.2
$\Delta d$	プロトン交換層の厚みばらつき	2.4
ΔΠσ	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
λ (Δλ)	基本波の波長(変化量)	4.2(5.4)
ω	角周波数	2.4

— vī —

	主要略号表	
略号	説明	章・節
CCD	Charge Coupled Device	2.6
КТР	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

-1-

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<sup>(2)</sup>。

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<sup>(3)、(4)</sup>。 Kozlovsky等は、材料としてKNbO<sub>3</sub>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<sup>(5)</sup>。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\*、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<sup>(6)</sup>。 (基本波の減衰は無視)

 $\eta = C d^{2} L^{2} (P_{w} / S) \cdot [\sin(\Delta \beta L/2) / (\Delta \beta L/2)]^{2} (1-1)$ 

ここで、基本波と高調波の伝搬定数差 Δ β 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 Δ β 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<sup>(γ)-(ψ)</sup>。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<sub>3</sub>光導波路を利用した報告が多い<sup>(ψ)、(ψ)</sup>。 基本波として1.06~1.15μmの波長を用い、非線形光学定数d<sub>31</sub>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 2n0基板に、スパッタ蒸着により形成した厚み0.2µmの 2nS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<sup>(12)</sup>。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<sup>-8</sup>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<sup>(13)</sup>。周期状分極反転層を利用するもので、コヒーレンス

- 3 -

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 LiNbOs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<sup>(14)</sup>。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0.9 µ W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。

LiNbOa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(18)。この結晶の特長は非線形光学定数が大きい(d33は34pm/V)、YAGレー LiTa0,はLiNb0,と同様に三方晶系に属する一軸性結晶であり、LiNb0,と同じく直 KTP (KTiOPO<sub>4</sub>) 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

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、Mg0添加(16)などによる改良が進んでいる。 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(d33) がLiNbOx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。

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、LiNbOa、LiTaOa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。

Crystal symmetry Nonlinear coefficient (pm/V)Transparent wavelength range (µm) Refractive indices (*\lambda*:830nm)

表1.1 非線形光学材料の比較

LiNbO <sub>3</sub>	LiTaO3	КТР
3m uniaxial	3m uniaxial	mm2 biaxial
d <sub>31</sub> = 6.5 d <sub>33</sub> = 34	d <sub>31</sub> = 1.7 d <sub>33</sub> = 26	$d_{31} = 6.5$ $d_{32} = 5.0$ $d_{33} = 14$
0.33~4.4	0.28~4.4	0.35~4
n <sub>o</sub> = 2.25 n <sub>e</sub> = 2.17	n <sub>o</sub> = 2.15 n <sub>e</sub> = 2.16	$n_a = 1.75$ $n_b = 1.76$ $n_c = 1.85$

上述したように材料の詳細な比較を行い、LiNb0,およびLiTa0,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<sup>(18)</sup>、プロトン交換法 (10)、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,基 板への光導波路形成方法の比較を示す。

	Advantages	Disadvantages
Ti-diffusion	Low propagation loss (0.1dB/cm)	Optical damage
lon 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)

表1. 2 LiNb03へ	)光導波路形成方法の比較	
---------------	--------------	--

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。LiNbOs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(1%)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<sub>s</sub>中のLi<sup>+</sup>と溶液である酸中のH<sup>+</sup>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 <sup>(22)</sup>。また、LiTa0\*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<sup>(23)</sup>。 LiTaOa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。

#### 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 (LiNbOa) 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<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)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、LiNbOs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: LiNbOa) およびタンタル酸リチウム (LiTaOa) 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<sub>s</sub>、MgO:LiNbO<sub>s</sub>、LiTaO<sub>s</sub>) 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、Mg0:LiNb0,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<sub>3</sub>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,およびLiTaO,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。

LiTa0.およびLiNb0.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、LiTa0,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<sub>3</sub>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、 LiTa0.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 LiTa0.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Mg0:LiNb0,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。

- 8 -

- 9 -



図1.2 本論文の構成

- *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)

- *Opt. Lett.*, Vol. 12, p. 993-995 (1987)
- (1988)
- Lett., Vol. 56, p. 2291-2292 (1990)
- (6) 上杉直: "LiNbO<sub>3</sub>光導波路を用いた波長変換",応用物理, Vol. 49, p. 1234-1238 (1980)
- Electron. Conf., Phoenix (1966)
- 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 (1976)
- (1986)

(1) M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng: "Blue-green laser diodes", Appl.

(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",

(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

(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.

(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

(8) Y. Suematsu: "Tunable parametric oscillator using a guided wave structure".

-dimensional LiNbOs optical waveguide", Appl. Phys. Lett., Vol. 29, p. 572-574

(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

(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: "LiNbO3: 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 LiNbO3", 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 LiNbOs", 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<sub>a</sub> by ion implantation", J. Appl. Phys., Vol. 50, p. 7898-7905 (1979)
- (21) S. Miyazawa, S. Fushimi, and S. Kondo: "Optical waveguide of LiNbOs 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 LiNb0<sub>3</sub>" 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<sub>s</sub> formed by proton exchage", Opt. Lett., Vol. 8, p. 497-498 (1983)

#### 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<sub>a</sub>)<sup>(1)</sup>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<sub>sHs</sub>COOH)中で基板を熱処理する方法が用いられてきた<sup>(2)-(8)</sup>。これは安息香酸溶 液中でLiNb0,を熱処理することにより、安息香酸中のH<sup>+</sup>とLiNb0,中のLi<sup>+</sup>が交換され、 LiNbO<sub>3</sub>表面に高屈折率層 (H<sup>+</sup>-LiNbO<sub>3</sub>)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,P207)の使用を提案する。ま た、ピロ燐酸を用いてLiNbO3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LiNb0,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 3.

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。H。COOH)を用い、200~248℃の温度で基

-13-

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

 $LiNbO_{s} + (C_{s}H_{s}COO)_{x}^{-} + H_{x}^{+} \rightarrow Li_{1-x}H_{x}NbO_{s} + (C_{s}H_{s}COOLi)_{x}$ 

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<sup>(8)</sup>。結晶構 造は、三方晶であるLiNbO<sub>3</sub>から完全にHNbO<sub>3</sub>に置き変わると立方晶となる<sup>(7)</sup>。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<sup>(8)</sup>。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<sub>a</sub>COOH)、塩酸(HC1)、硝酸(HNO<sub>a</sub>)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<sub>a</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>1,6</sub>COOH)、コハク酸(HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)、ノナン酸(CH<sub>a</sub>(CH<sub>2</sub>),COOH)お よびオルト燐酸(H<sub>a</sub>PO<sub>4</sub>)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LiNb0,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<sup>(\*)</sup>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LiNb0,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、 の最大屈折率変化

	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Dissociation constant	Surface index change
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	122	249	6.2 × 10-5	0.128
СН3СООН	17	118	1.7 × 10-5	-
HCI	-114	110	107	-
HNO <sub>3</sub>	-42	86	10-1	-
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	72	283	1.7 × 10-6	0.120
HO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	188	235	9.7 × 10-5	0.133
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	15	254	1.1 × 10-5	0.127
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	42	(300)	7.1 × 10-3	0.145
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	61	(300)	2.0 × 10-2	0.145

表2.1 各種酸の融点、沸点、解離定数および得られたLiNbO。プロトン交換層

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H20が抜け ピロ燐酸(H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)へと変化する。さらに、300℃以上の温度で加熱するとH<sub>2</sub>Oが抜け て固体のメタ燐酸(HPOs)となる。

## $H_3 P O_4 \rightarrow H_4 P_2 O_7 \rightarrow H P O_3$

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。

Oven



図2.1 プロトン交換処理実験装置

最初に、ピロ燐酸がLiNb0a基板に与える化学損傷を調べた。まず、ピロ燐酸を石 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 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

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,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。 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、2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 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、LiNb0xZ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LiNb0,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、ピロ燐酸を用いて乙面上に高屈折率層 が形成できることが明らかとなった。

試料及び交換系の洗浄が容易という特徴もある。

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

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



図2.2 プロトン交換後のLiNb0s表面の顕微鏡写真a) Y面、b) Z面

るために、厚み0.5 $\mu$ m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3×10<sup>4</sup> $\mu$ m<sup>2</sup>(200 $\mu$ m $\phi$ )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よりビロ燐酸処理により形成された プロトン交換層は、深さ0.5 $\mu$ m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(0.5 $\mu$ m)とプリズム結合法により求めた値(0.5 $\mu$ m)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Δ d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<sup>(11)</sup>。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<sub>P</sub>、基板の屈折率を n<sub>s</sub>、プロトン交換層の屈折率を n<sub>t</sub>、ま



-20-

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。とすると式(2-1)が成立する(12)。

$$k_{f} d_{P} = \tan^{-1} \left[ \left( n_{f} / n_{s} \right)^{2} \left( k_{s} / k_{f} \right) \right] + \tan^{-1} \left[ \left( n_{f} / n_{c} \right)^{2} \left( k_{c} / k_{f} \right) \right] + m \pi$$

$$(2 - 1)$$

ただし、  $m は モ - ド 次数、 \beta は 導 波 モ - ド の 伝 搬 定 数 で あ る 。 ま た 、 k * 、 k * 、 k * 、 k * い k * 0 = <math>\omega_0 [\mu_0 \varepsilon_0]^{1/2}$ を用いてそれぞれ以下の式で与えられる。

$$k_{f} = \left[ n_{f} k_{0} - \beta^{2} \right]^{1/2} \qquad (2 - 2)$$

$$k_{s} = \left[ \beta^{2} - n_{s} k_{0} \right]^{1/2} \qquad (2 - 3)$$

$$k_{c} = \left[ \beta^{2} - n_{c} k_{0} \right]^{1/2} \qquad (2 - 4)$$

 $k_s$ 及び $k_s$ 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、 $1/k_s$ 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LiNb0s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(= $\beta \neq k_0$ )は実効屈折率である。また、表面は空気層なので屈折率 $n_s$ は1とし、  $n_s=2.200$ 、 $n_t=2.345$ 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0.58 $\mu$  m以下であり、カットオフ厚みは 0.18 $\mu$  m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*<sub>P</sub>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*<sub>P</sub>=2[*D(T)t*]<sup>1/2</sup>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 (LiNb0<sub>s</sub>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

DEPTH (µm)

定数 D (T)は、0.33 µ m<sup>2</sup>/hであり、安息香酸処理の値0.33 µ m<sup>2</sup>/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。

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

またアレニウスの式D(T)=Doexp(-Q/RT)により活性化エネルギーQおよび, 拡散定数 Do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 = 95 kJ / mol

 $D_n = 2.5 \times 10^9 \,\mu \,\mathrm{m}^2 / \mathrm{h}$ 

上記の値は、Clark等による安息香酸処理の値(Q:94kJ/mol、 Do:1.84×10° μ m<sup>2</sup>/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。 X R C は二結晶法を用い、モノクロメーター (GaAs (4 2 2) 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,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13.912Aであ り、LiNbO3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、乙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

2.5 三次元光導波路の形成

本節では、ビ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。ビ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、A1,Cr, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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

AI	Ti	Cr	SiO <sub>2</sub>	Au	Та
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LiNbOs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LiNbOs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、CF4、CC14を用いた反応性エッチングを行い、特 性を比較した。CF4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。CF4を用い、真空度3×10<sup>-2</sup>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LiNb0, 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、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(H2O2)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 610

-27-







DEPOSITION





PROTON

-EXCHANGE



図2.11 LiNb0,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、ССО (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<sup>2</sup>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<sup>2</sup>)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<sup>2</sup>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deとして、 以下の式で求めることができる(12)。

 $S = d_{P} + 1 / k_{s} + 1 / k_{c}$ 

 $= d_{P} + \left[ \left( N^{2} - n_{s}^{2} \right)^{-1/2} + \left( N^{2} - n_{c}^{2} \right)^{-1/2} \right] / k_{0} \qquad (2 - 6)$ 

式(2-6)より求めた厚み方向の1/e<sup>2</sup>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。



(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 30





(波長633nm、光導波路厚み0.5µm)





#### 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。





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

50µm

(a)

(b)

50µm

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。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,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,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 30



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。



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。

(プロトン交換層の厚み0.5µm、エッチング液IF)

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、Ka:解離定数、Δ no:最大屈折率変化量、

	Pyrophosphoric acid	Benzoic acid
<i>T</i> (°C)	T<300	T<249
Ka	2.0 × 10-2	6.2 × 10-5
Δn <sub>e</sub>	0.145	0.128
∆d (nm)	< ± 5	± 15
D (μm²/h) at 230°C	0.33	0.33
Profile	Step	Step
$\alpha$ (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(3)、(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2.19 エッチング面SEM写真 (a)安息香酸処理、(b)ピロ燐酸処理

Δ *d*: プロトン交換層の厚みばらつき、*D*: 拡散定数、*α*: 伝搬損失)

-37-



#### 2. 8 まとめ

LiNb0, 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

- Vol. 5, p. 234-236 (1964)
- niobate guides", Opt. Lett., Vol.8, p. 114-115 (1983)
- J. Appl. Phys., Vol. 54, p. 6218-6220 (1983)
- -exchanged LiNbO<sub>3</sub>", *Electron. Lett.*, Vol. 19, p. 387-388 (1983)
- -314 (1982)
- 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) waveguides", J. Appl. Phys., Vol. 59, p. 2643-2649 (1986) Appl. Phys. Lett., Vol. 42, p. 633-635 (1983) Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1979)

(1) G. D. Boyd, R. C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond, and A. Savage: "LiNbOs: An efficient phase matchable nonlinear optical material", Appl. Phys. Lett.,

(2) J.L. Jackel, C.E. Rice and J.J. Veselka: "Proton exchange for high-index waveguides in LiNbOs", 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 (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" (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 (7) C. E. Rice and J. L. Jackel: "HNbO<sub>3</sub> and HTaO<sub>3</sub>: New cubic perovskites prepared from LiNbO3 and LiTaO3 via ion exchange", J. Solid State Chem., Vol. 41, p. 308

(8) M. Minakata, K. Kumagai, and S. Kawakami: "Lattice constant changes and electro optic effects in proton-exchanged LiNbOs optical waveguides", Appl. Phys.

(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 LiNbO<sub>3</sub> optical (11) A. Yi-Yan:"Index instabilities in proton-exchanged LiNbO<sub>3</sub> waveguides", (12) T. Tamir: "Integrated optics", Topics in Applied Physics, Vol. 7, p. 45-53,

-39-

#### 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、 LiNbOs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LiNbOs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<sup>(1)、(2)</sup>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:LiNbOs) およびタンタル酸リチウム(LiTaOs) 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(LiNbOs、MgO:LiNbOs、LiTaOs) に形成したプ ロトン交換光導波路の特性比較を行い、MgO:LiNbOs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LiTaOs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:LiNbOsおよびLiTaOs

バルクのLiNb0。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<sup>(3)-(5)</sup>。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、LiNb0,の結晶 成長の際にMg0を添加した基板(Mg0:LiNb0,)<sup>(6)</sup>や、結晶構造がLiNb0,と同じであ るLiTa0,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Mg0:LiNb0,はLiNb0,に対して2桁<sup>(7)</sup>、LiTa0,もLiNb0,に対して同じく2桁程度 改善される<sup>(3)</sup>、<sup>(9)</sup>ことが報告されている。 Mg0:LiNb0,およびLiTa0,は、これ以外にもLiNb0,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。Mg0: LiNb0,は5mol%Mg0をLiNb0,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。LiNb0,では335nmに吸収端(50%光量低下)があるのに対して、Mg0を添加し たものは310nmまで吸収端がシフトしている。また、LiTa0,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<sup>(2)、(\*)-(11)</sup>。ここでは、ビ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、ビ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、LiNb0,に対して 均質な光導波路が形成できる。このことはまた、Mg0:LiNb0,やLiTa0,にも適用可能 と考えられる。



図3.1 LiNbOa、MgO:LiNbOaおよびLiTaOa基板の吸収特性

3. 3 Mg0:LiNb0s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:LiNbOs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,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Mg0:LiNb0,立方体を温度260 ℃で6時間、熱処理を行った。図3.2にMgO:LiNbOsと、比較のため同一処理を行っ たLiNb0,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<sub>3</sub>, (b)LiNbO<sub>3</sub>

LiNbOsでは X, Y面に荒れが見られる。 LiNbOs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:LiNbOsではすべての面に荒れが見られなかった。 Mg0:LiNb0,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、LiNbOs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:LiNbOsおよびLiNbOs基板に対して、ピロ燐酸を用いて形成したプロトン交換 ピロ燐酸により形成されたLiNbO。プロトン交換層の深さ方向形状は、ステップ状

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、Mg0:LiNb0<sub>3</sub>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<sub>4</sub>(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、Mg0:LiNb0,Z面上に光導波路が形成できることが明らかとなった。 となることを2章で述べた。Mg0:LiNb03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3×10<sup>4</sup>μm<sup>2</sup>(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、 LiNbOs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<sup>(12)</sup>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:LiNbOs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Mg0:LiNb0,のH濃度深さ方向分布



図3.4 プロトン交換MgO:LiNbO,光導波路のモード分散曲線 (MgO:LiNbO,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、LiNbOsおよびMgO:LiNbOs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、LiNb0、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: LiNb0, での230℃の拡散定数は0.20µm<sup>2</sup>/hであり、LiNb0, に対する値0.33µm<sup>2</sup>/hに 比べ小さい。

3. 4 LiTa0, 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LiTa0,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LiTa0,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。立方体を、温度260℃で、6時間熱処理を行 った。LiTaOsではLiNbOs同様、X, Y面で荒れが見られた。また、Z面に対しては LiNb0\*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

LiTa0<sub>3</sub>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LiTa0,基板の乙板を、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、LiNb0a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。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。プロトン交換層に対し て、LiNb0s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:

-45-

はLiNbOs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LiTa0。プロトン交換層のモード分散曲線を図3.6に示す。LiTa0。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LiTaOa光導波路は、LiNbOaに比べて不利となる。









3. 4. 3 拡散定数

LiTa0,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LiNbOs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。LiTa0,の拡散定数は0.08µm²/hであり、LiNb0,に対する値0.33µm²/hに比べ、 1/4程度と小さい。LiTaO。はプロトン交換がされにくく、LiNbO。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LiNbOs、MgO:LiNbOs、LiTaOs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 LiNb0,で用いたTaをプロトン交換用マスクとして、Mg0:LiNb0,およびLiTa0,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

Mg0:LiNb0\*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LiNb0a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Mg0:LiNb0\*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、CF4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:LiNbOs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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)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<sub>s</sub>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<sub>3</sub>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<sup>2</sup>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、LiTaOs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LiTaOaはMgO:LiNbOa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。Mg0:LiNb0,およびLiNb0,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、LiTaOs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、 Mg0: LiNbOaに対する光導波路幅と伝搬損失の関係を示す。LiNbOa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Mg0:LiNb0,プロトン交換光導波路の伝搬損失は0.4dB/cmであり、 LiNbOa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、 Mg0:LiNb0,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、LiTaOsでは幅4μm、厚み2μmに対して1.0dB/cmの伝搬損失であった。



3. 5. 3 アニール特性 LiTaO<sub>a</sub>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、 LiNbOsおよびMgO:LiNbOsプロトン交換光導波路に対してもアニールを行った。 LiTa0,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<sub>3</sub>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。Mg0:LiNb0,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、LiTaOs光導波路における、光導波路幅に対する伝

(光導波路厚み0.5µm)

-49-

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,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。LiNbOs、MgO:LiNbOsに対してもアニール処理により、0.25 dB/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,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\*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。







(アニール処理温度350℃)

3. 5. 4 光損傷特性

光損傷は、LiNbOaおよびLiTaOa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LiNbOaおよびMgO:LiNbOa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(TMon)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(TMoo)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(TMon)に変わる。図3.12に、 入射直後と光損傷が生じた後の、LiNbO。光導波路の出射端面の近視野像を示す。 LiNbOs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/cm<sup>2</sup>である。MgO:LiNbO<sub>3</sub>では、 100µWのパワーにてモード変化が観測された。これはMg0:LiNbOsがLiNbOs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、Mg0をLiNb0\*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<sub>00</sub>モードから TM<sub>01</sub>モードへと変化する。)





図3.12 LiNbO<sub>a</sub>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<sub>3</sub>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4 $\mu$ m、厚み2 $\mu$ mのLiTaOs三次元光導波路では1mW(パワー密度 13kW/cm<sup>2</sup>)まで光を導波させたがモード変化は観測されなかった。LiTaOsはLiNbOs 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,お よびLiTaO。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。、MgO:LiNbO。およ びLiTaO。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。はLiNbO。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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>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。および LiTaO。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。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。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<sub>3</sub>、MgO:LiNbO<sub>3</sub>、 およびLiTaO3のプロトン交換層の比較 ()内はアニール処理有り

	LiNbO <sub>3</sub>	MgO:LiNbO3	LiTaO3
Chemical damage	X,Y face	No damage	X,Y face
Refractive index change	0.145	0.136	0.017
Diffusion coefficient (µm²/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

- (1984)
- waveguides in MgO:LiNbOs", Opt. Lett., Vol. 10, p. 235-237 (1985)
- and LiTaO<sub>3</sub>", Appl. Phys. Lett., Vol. 9, p. 72-74 (1966)
- LiTaO<sub>3</sub>", J. Appl. Phys., Vol. 40, p. 3389-3393 (1969)
- damage in LiNbO3", J. Am. Cera. Soc., Vol. 56, p. 278-283 (1972)
- Society of America, Washington, DC) p.631 (1980) in lithium niobate", Appl. Phys. Lett., Vol. 44, p. 847-849 (1984)
- Phys. Lett., Vol. 30, p. 238-239 (1977) (9) J.L.Jackel: "Proton exchange in MgO-doped LiNbO3", Electron. Lett., Vol. 21, p. 509-511 (1985)
- (10) W. B. Spillman, Jr., N. A. Sanford, and R. A. Soref :"Optical waveguides in p. 503-504 (1987)

(1) J.L.Jackel, A.M.Glass, G.E.Peterson, C.E.Rice, D.H.Olson, and J.J.Veselka : "Damage-resistant LiNbO<sub>3</sub> waveguides", J. Appl. Phys., Vol. 55, p. 269-270

(2) M. Digonnet, M. Fejer, and R. Byer: "Characterization of proton-exchanged (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<sub>3</sub> (4) F.S.Chen :"Optically induced change of refractive indices in LiNbO<sub>3</sub> and (5) G. E. Peterson, A. M. Glass, A. Carnevale, and P. M. Bridenbaugh: "Control of laser (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 (7) D. A. Bryan, R. Gerson, and H. E. Tomaschke:"Increased optical damage resistance (8) G.L. Tangonan, M.K. Barnoski, J.F. Lotspeich, and A. Lee:"High optical power capabilities of Ti-diffused LiTaO<sub>3</sub> waveguide modulator structures", Appl.

LiTaO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> optical waveguide by H<sup>+</sup> exchange method", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 26,

- (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 ras in proton-exchanged z-cut LiTaOs 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, waveguide devices with no electro-optics degradation", Opt. Lett., Vol. 13, p. 1050-1053 (1988)

#### 4.1 はじめに

LiTaO,はLiNbO,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<sub>3</sub>の結晶構造は、LiNbO<sub>3</sub>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、LiNb0a同様に大きな非線形光学効果を持つ。しかし、LiTa0a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LiTaOaに周期状に分極反転層を形成し、擬似位相整合(Quasi phase matching: QPM) <sup>(2)、(3)</sup>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LiTa0,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、LiTa0,および LiNb0a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、LiTa0<sub>3</sub>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,がLiNbO,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 d11、 d22、 d 33等も使用でき、LiNbOa、KTPを用いて盛んに研究が進められている (4)-(9)。 LiNb0 \*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LiTa0。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。およびLiNbO。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LiTaOsに着目した。表4.1にLiTaOsとLiNbOsの 材料特性の比較を示す。LiTaOsはLiNbOsと同じ結晶構造(イルメナイト構造)である。

	LiTaO3	LiNbO3
Nonlinear coefficient (d <sub>33</sub> )	26 pm/V	34.4 pm/V
Refractive indices $(\lambda = 830 \text{ nm})$	$n_e = 2.16$ $n_o = 2.15$	n <sub>e</sub> = 2.17 n <sub>o</sub> = 2.25
Transmission wavelength range	280-4400 nm	330-4400 nm
Curie temperature	604 °C	1140 °C
Diffusion coefficient (proton-exchange at 230°C)	0.08µm²/h	0.33µm²/h
Period of domain-inversion (3rd order)	3.6μm (10.8μm)	3μm (9μm)

## 表4.1 LiTaOaとLiNbOa材料特性等の比較

LiTa0,の非線形光学定数d33は26pm/Vであり、LiNb0,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LiNb0<sub>3</sub>(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。LiTaOa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*<sub>P</sub>を用いて次式で表すことができる<sup>(13)</sup>。

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

ここでπは次数で、1,3,5…である。また、コヒーレンス長し。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 new、nw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)。LiTa0,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LiTaOaにおける周期が3.6µmであり、 3次(m=3)周期で10.8 $\mu$ mとなる。また、LiNb0<sub>3</sub>では、それぞれ、3.0 $\mu$ m、9.0 μmとなる。LiTa0<sub>3</sub>の方がLiNb0<sub>3</sub>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。









4. 2. 2 LiTa0s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、LiTaOa 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、LiTaOsの場合0.08µm<sup>2</sup>/hであり、LiNbOsに 比べて1/4と小さい。これは、LiTaOsではLiNbOs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LiTaOaに適している。

まず最初に、プロトン交換法を利用してLiTaOa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、LiTaOs 基板のLiの濃度を低減することができ、LiTaOs 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 LiTa0、のキュリー温度 To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

PROTON-EXCHANGED REGION

LiTaO<sub>3</sub>  $T_C = 604^{\circ}C$ 

図4.5(a)にLiTa0,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LiTa0,の-C面上に、ビ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 LiTa0,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,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。LiTa0,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<sub>s</sub>およびLiNbO<sub>s</sub>への分極反転層形成工程

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<sub>s</sub>、(b)LiNbO<sub>s</sub>



(a)



5/1m

(b)

4. 2. 3 LiNbOs 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LiNb0,基板に対して試みた。LiNb0,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。LiNb0,の1000℃でのプロトン交換 層の拡散定数はLiTa0,の600℃での定数に比べて約3桁大きいためである。

LiNb0。に対しては、従来より用いられているSi02マスク法<sup>(11)</sup>を用いて、周期状分 種反転層の形成を試みた。図4.5(b)にLiNb0。基板への分種反転層形成工程を示 す。厚み200nmのSi02をLiNb0。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CF4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。Si02膜中にLiNb0。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Si02直下が分種反転した。HF-HNO。(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。分種反転層周期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。LiTa0。では基板との角度は 45~60度であり、LiNb0。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<sub>3</sub>およびLiNbO<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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LiNb0,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、LiTa0,およびLiNb0,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<sub>s</sub>およびLiTaO<sub>s</sub>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<sub>s</sub>がO.9dB/cmと低損失なのに対し、 LiNbO<sub>s</sub>は2.9dB/cmと大きい。反転構造を持たないLiNbO<sub>s</sub>プロトン交換光導波路の伝搬 損失を測定したところO.3dB/cmであり、反転構造を持つことでLiNbO<sub>s</sub>では大幅な損失 の増加が見られる。これはLiNbO<sub>s</sub>の場合、分極反転層形成に用いたSiO<sub>2</sub>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<sup>(13)、(14)</sup>。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<sub>00</sub>)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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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<sub>01</sub>)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

-65-









あるが、報告がLiNbOs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。

かった。

4. 4 LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>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LiTa0,およびLiNb0,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LiTa0, およびLiNb0xともに3次の擬似位相整合構造であり、LiTa0xは分極反転周期11.1µm、 LiNbOs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<sub>3</sub>、LiNbO<sub>3</sub>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LiNbOsでは835nm、LiTaOs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。LiTa0,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<sup>(15)</sup>は24%/W(29%/W·cm<sup>2</sup>)である。 LiNbOs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

-66 -

一方、LiTaOs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

-67-



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





-68-

算効率は6%/W(7.4%/W·cm<sup>2</sup>)である。LiNbOs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△n<sub>4</sub>に 対するSHG出力 Р г は以下の式で示される。

 $P_{2w} = C \sin^2 \left[ 2 \pi L \Delta n_d / \lambda \right]$ 

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Δ n.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、 Δ n<sub>4</sub>として2×10<sup>-5</sup>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)

(4 - 3)

0.5

 $\Delta n_d \times 10^4$ 

次に、LiNbOsとLiTaOsとの変換効率の違いについて考察する。表4.2にLiNbOsと LiTa0sへの分極反転に関する比較を示す。

	LiTaO <sub>3</sub>	LiNbO <sub>3</sub>
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 x 10-5 at 3μW

#### 表4.2 LiTa0aとLiNb0aの分極反転の比較

換算変換効率は、LiNbOaではLiTaOa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<sub>3</sub>はLiTaO<sub>3</sub>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Ew、発生するSHG光の電界をEew、分極反転層の厚みをdoとすると重なり 積分 / 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  $P_{2*}$ は、位相整合状態において、比例定数をC とすると

$$P_{2w} = C \cdot I^2$$
 (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。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、 LiNbOs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、LiTa0,およびLiNb0,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、LiTa0,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<sub>3</sub>光導波路にTiサファイアレーザ光を入射し、基

-70-

-71-

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, とLiNbO, 擬似位相整合SHG特性を比較し、LiTaO, はLiNbO, に比べ、4 倍程度の変換効率が得られる。これは、LiTa0a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,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。 LiTa0,はLiNb0,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。はLiNbO。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LiTa0,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

- Vol. 5, p. 234-236 (1964)
- -1939 (1962)

- Appl. Phys. Lett., Vol. 47, p. 1125-1127 (1985)
- Vol. 25, p. 174-175 (1989)
- Lett., Vol. 16, p. 375-377 (1991)
- Vol. 57, p. 2540-2542 (1990)
- 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

(1) G. D. Boyd, R. C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond, and A. Savage: "LiNbO<sub>a</sub>: An efficient phase matchable nonlinear optical material", Appl. Phys. Lett.,

(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

(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<sub>3</sub> 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 LiNbOs applied for efficient nonlinear optical frequency mixing" (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.,

(7) Y. Ishigame, T. Suhara, and H. Nishihara: "LiNbOs waveguide second-harmonic -generation device phase matched with a fan-out domain-inverted grating", Opt.

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

(9) C. J. van der Poel, J. D. Bierlein, and J. B. Brown: "Efficient type I blue second-harmonic generation in periodically segmented KTiOPO, waveguides",

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 LiTaOs", 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<sub>3</sub>", 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)

第5章 擬似位相整合型第2高調波発生デバイス

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、LiTa0a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<sub>3</sub>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 LiTa0s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。LiTa0s 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 P2wは光導波路長をLとすると、以下の近似式で表せる(4)。

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

ここでAは

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

-76-

また、伝搬定数差△ B は

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

 $= 2 \pi \left[ 2 \left( n_{2w} - n_{w} \right) / \lambda - 1 / \Lambda \right]$  (5 - 3)

ここでλは基本波の波長、ωは角周波数、 Π2\*および Π\*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\*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、Aは分極反転層の周期である。また、実効非線 形光学定数 dett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。

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

不均一な光導波路(5)、(6)の場合、屈折率差 Д = Д 2 - Д к に対する屈折率ゆらぎ Δ n 。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,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<sup>-5</sup>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 3.

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、LiTaOaにピロ燐酸(H,P2O7)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。





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 <sup>-5</sup>
Waveguide depth	20 nm
Waveguide width	0.30 µm
Wavelength	0.1 nm

5.3 LiTa0,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。 LiTa0,をピロ燐酸中で熱処理することで、Li<sup>+</sup>とH<sup>+</sup>が交換されH<sup>+</sup>-LiTa0,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,基板は信越化学製、厚 み500μm、2\* ウェハである。LiTaO,基板の一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、 ビロ燐酸によるプロトン交換法を用いた。ビ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,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,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。この基板をビロ 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<sub>2</sub>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



り、分極反転層の影響は少ない。Si02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<sup>2</sup>)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、LiTa0。基板の屈折率波長分散に比例す



-82-

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)(\*)を用いて計 算した。

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

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、LiTa0,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0.2 nm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。

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

ここで $\delta \Delta \beta$ は伝搬定数シフト量、 $\delta n_{\ell}$ 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LiNb0,擬似位相整合型デバイス (\*)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、LiTa0aの 屈折率の温度依存性が、LiNbO<sub>3</sub>に比べて小さいことによると考えられる。また、 LiNb0,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△ λ / Δ 7は0.06nm/℃であり、こ れより屈折率差 п = п = п = の温度変化量が算出できる。この п の温度変化量は 4.6×10<sup>-5</sup>/℃となる。基本波に対する屈折率 n "の温度係数 Δ n "/ Δ Tは、4×10<sup>-4</sup>/ ℃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。



-84-

## 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<sup>(10)、(15)</sup>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。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、LiTa0,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

SHG power	12 mW 30 %/W (37 %/W⋅cm²)	
Normalized Conversion efficiency		
Temperature acceptance	3.2°C (2.9°C⋅cm)	
Wavelength acceptance	0.2 nm (0.18nm·cm)	
Focusing spot size	0.62 μm x 0.66 μm	

Laser diode



図5.11 半導体レーザを用いた波長変換実験装置の構成

- 86 -

表5.2 擬似位相整合型SHGデバイス特性(許容幅は半値)

 $\lambda/2$  plate

-87-

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<sup>(17)</sup>、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。



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/e<sup>2</sup>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



30



(a)厚み方向 (b)幅方向

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

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LiTa0。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) LiTa0a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

(1976)

(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<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> 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<sub>8</sub>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LiNbOa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 LiNbO3", Appl. Phys. Lett., Vol. 56, p. 108-110 (1990) (9) H. Tamada, A. Yamada, and M. Saitoh: "LiNbOs 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, waveguides", Appl. Phys. Lett. Vol. 57, p. 2074-2076 (1990) (11) N. Uesugi and T. Kimura: "Efficient second-harmonic generation in three -dimensional LiNbO3 optical waveguide", Appl. Phys. Lett., Vol. 29, p. 572-574

-90 -

(12) R. Regener and W. Sohler: "Efficient second-harmonic generation in Ti:LiNbO3 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 LiTaO3

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)

第6章 チェレンコフ型第2高調波発生デバイス

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: LiNb0\*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 - 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<sup>(7)、(8)</sup>の構成を示す。MgO:LiNbOs基板

-93 -

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)。

 $c \circ s (\theta) = n / n$ 

ここで п.,は基本波に対する導波モードの実効屈折率、 п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のは、基板の常光線に対する屈折 率 n。、および異常光線に対する屈折率 n。を用いて次のように表すことができる。

 $n = n_{e} n_{e} / \left[ n_{e}^{2} \cos^{2} \theta + n_{e}^{2} \sin^{2} \theta \right]^{1/2}$  (6-2)

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、「は基本波と高調波の電界の重なり積分、」しは光導波路長、「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 P2+は光導波 路長し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

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、3 dB/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:LiNbOs光導波路の伝搬 損失は0.4dB/cmであり問題はない。

(6 - 1)

発生するSHG出力 P₂wは、基本波 Pwの減衰がないと仮定した場合、以下の式で

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





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(\*)、(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



(光導波路幅2µm、厚み0.4µm)

-96-

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 Mg0:LiNb0,第2高調波発生デバイスの作製 三井金属鉱山製のMgO:LiNb0,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LiNbOsであり、厚みは2mmである。最初にMgO :LiNbOx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Si0₂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。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PI、 P2、非線形性等で決まる定数をC、それぞれの波長をλ1、λ2とすると発生する 和周波の出力 P<sub>3</sub>、波長入,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,を0.86μmとすると、基本波波長λ,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0.65 μm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0.86 µmのAlGaAs系半導体レーザ、基本波2として発振波長1.30 µm 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。

-98-



# と発生する和周波入3の関係(計算値)



図6.6 第1の基本波の波長入」をパラメータとした第2の基本波の波長入2

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 P1を一定(10mW)にしたときの、基本波出力 P2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~





0.55

8

6

2



DEPTH (µm)

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<sup>(13)</sup>。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<sup>(14)、(15)</sup>。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,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。





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

FWHM 26.3ps

-103 -

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(18)、環境温度が変化しても安定 に動作していた。

6.5 *z z b* 

本章では、ピロ燐酸を用いて形成したプロトン交換Mg0:LiNb0,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 0.86 µ m の 2 つ の 半 導体 レーザから出力された 基本 光を、 Mg0: LiNb0, 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

p. 1170-1171 (1988)

(2) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, and T. Taniuchi:"Milliwatt-order blue-light generation in a periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide", Opt. Lett., Vol. 16, 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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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 LiNbO3 waveguide", Proc. ECOC'86, TUC5 (1986) (8) N. A. Sanford and W. C. Robinson: "Direct measurement of effective indices of guided modes in LiNbO<sub>3</sub> 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)

(1) M.K.Chun, L.Goldberg, and J.F.Weller: Second-harmonic generation at 421nm using injection-locked GaAlAs laser array and KNbO<sub>3</sub>", Appl. Phys. Lett., Vol. 53 (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, 0QE88-122, 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LiNbOa、LiTaOa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(LiNbOs)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LiNb0,三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:LiNbOs) およびタンタル酸リチ ウム(LiTa0a)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:LiNbOaでは、LiNbOa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、 LiTa0,の場合、LiNb0,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。

-107 -

ピロ燐酸を用いて形成したプロトン交換LiTaOsおよびMgO:LiNbOs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<sub>s</sub>がLiNbO<sub>s</sub>に比べて優れていることを明らかにした。

・LiTaO。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。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。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。に比べ高効率である。

特にLiTaOs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LiTaOs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<sub>3</sub>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LiTaOs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) Mg0:LiNb0,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0.65 µm、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。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。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 \*\*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\*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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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。 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 芹澤晧元所長、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

謝辞

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 - 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 撻の基に完逐したものであり、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 LiNbOs", 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<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> 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 LiNbOs and LiTaOs 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LiTaOa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<sub>a</sub> waveguide", *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol. 28, p. 1909-1914 (Sept. 1992)

Phys. Lett., Vol. 58, p. 1227-1229 (Mar. 1991) -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<sub>3</sub> waveguide", *IEEE Photon*. Technol. Lett., Vol. 4 p. 435-437 (May 1992)

6) K. Yamamoto, H. Yamamoto, and T. Taniuchi: "Simultaneous sum-frequency and second -harmonic generation from a proton-exchanged MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> waveguide", Appl.

7) K. Yamamoto, K. Mizuuchi, and T. Taniuchi:"Milliwatt-order blue-light generation in a periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide", Opt. Lett., Vol. 16, p. 1156 [国際学会]

 K. Yamamoto and T. Taniuchi: "Proton-exchanged LiNbO<sub>3</sub> waveguides by new protonic source", in *Technical Digest, First Optoelectronics Conference (OEC'86)* B11-4 (July 1986)

2) <u>K. Yamamoto</u> and T. Taniuchi: "New proton-exchange technique for LiNbO<sub>3</sub> waveguide fabrication", in *Technical Digest, Optical Fiber Communication Conference/ Integrated Optics and Optical Fiber Communication (OFC/IOOC'87)* TUH2 (Jan. 1987)
3) <u>K. Yamamoto</u>, K. Mizuuchi, and T. Taniuchi: "High power 12 mW blue light generation in periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide", in *Technical Digest, Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO'91)* CPDP23-1 (May 1991)

〔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]

 K. Mizuuchi, <u>K. Yamamoto</u>, 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, <u>K. Yamamoto</u>, and T. Taniuchi: "Second-harmonic generation of blue light in a LiTaO<sub>3</sub> waveguide", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 58, p. 2732-2734 (June 1991)

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

4) J. Ohya, G. Tohmon, <u>K. Yamamoto</u>, 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, <u>K. Yamamoto</u>, 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, <u>K. Yamamoto</u>, and T. Taniuchi: "Generation of ultraviolet picosecond pulses by frequency-doubling of laser diode in proton-exchanged MgO: LiNbO<sub>s</sub> waveguide", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol. 2, p. 629-631 (Sept. 1990)
7) S. Ohmori, <u>K. Yamamoto</u>, and T. Taniuchi: "Low-loss proton-exchanged waveguide in MgO-doped LiNbO<sub>s</sub> fabricated with pyrophosphoric acid using Ta<sub>2</sub>O<sub>s</sub> protective mask", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol. 3 p. 1099-1101 (Nov. 1991)
8) K. Mizuuchi and <u>K. Yamamoto</u>: "Highly efficient quasi-phase-matched second-harmonic generation using a first-order periodically domain-inverted LiTaO<sub>s</sub> waveguide", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 60, p. 1283-1285 (Mar. 1992)

#### 〔関連国際学会〕

 T. Taniuchi and <u>K. Yamamoto</u>: "Second harmonic generation by Cherenkov radiation in proton-exchanged LiNbO<sub>s</sub> waveguide", in *Technical Digest, Conference on Lasers and Electro-optics (CLEO'86)* WR3 (May 1986)
 T. Taniuchi and <u>K. Yamamoto</u>: "Second harmonic generation with GaAs laser diode in proton-exchanged LiNbO<sub>s</sub> waveguide", in *Technical Digest, European Conference on Optical Communication (ECOC'86)* TUC5 (Nov. 1986)
 G. Tohmon, <u>K. Yamamoto</u>, and T. Taniuchi: "Picosecond ultraviolet pulse generation by frequency doubling of laser diode in proton exchanged MgO:LiNbO<sub>s</sub> waveguide", in *Technical Digest, Conference of Laser and Electro-Optics* (*CLEO'90*) CFE5 (May 1990)

 4) K. Mizuuchi, <u>K. Yamamoto</u>, and T. Taniuchi: "Blue light generation by quasi-phase -matched second-harmonic generation in LiTaO<sub>3</sub>", in *Technical Digest, Conference* of Laser and Electro-Optics (CLEO'91) CTuV3 (May 1991)

