

Title	ピロリン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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

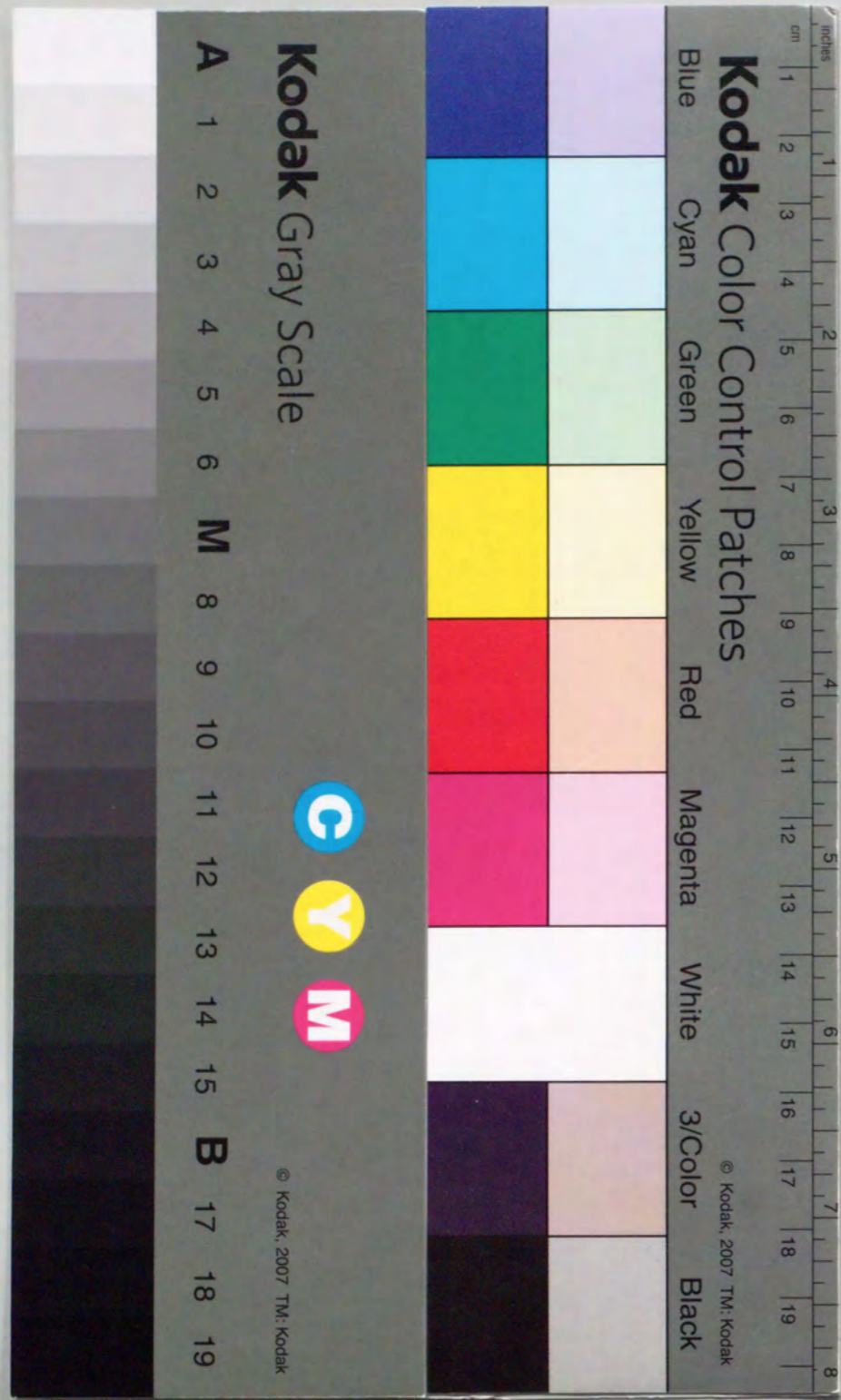
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

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



①

ピロリン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

本論文はピロリン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(LiNbO₃)あるいはタンタル酸リチウム(LiTaO₃)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リン酸(H₄P₂O₇)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 ピロリン酸を用いたプロトン交換LiNbO₃光導波路

プロトン交換法によってニオブ酸リチウム(LiNbO₃)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、ピロ磷酸 ($H_4P_2O_7$) 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、実際にピロ磷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、ピロ磷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、ピロ磷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、ピロ磷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、ピロ磷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

ピロ磷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磷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ー光の第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、半導体レーザー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 ピロ磷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磷酸	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		
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		
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		
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)
$d_p (d_0)$	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_r	交換層のモード分布を表すパラメータ	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_r	プロトン交換層の屈折率	2. 4
n_s	基板の屈折率	2. 4
n_e	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_e	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 Spectrometry	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

半導体レーザーは小型、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、レーザープリンターなどのOA分野、レーザー治療などの医用分野において半導体レーザー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、レーザー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ー光源、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に短波長レーザー光源の開発経過を示す。半導体レーザー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ー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の緑色レーザー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。

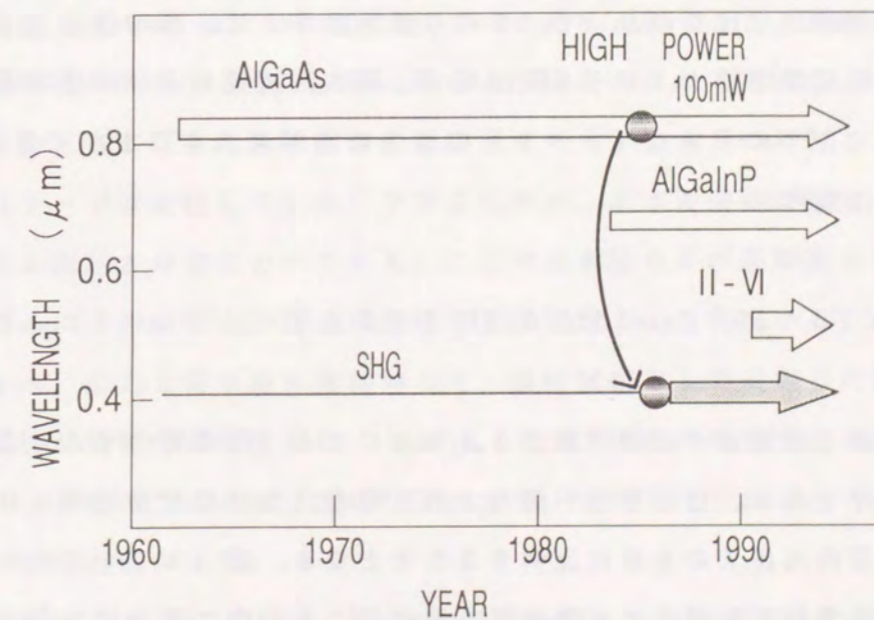


図1. 1 短波長レーザー光源の開発経過とSHGの位置付け

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い。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KNbO₃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)

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

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LiNbO₃光導波路を利用した報告が多い^{(10)、(11)}。基本波として1.06~1.15 μ m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、1.15 μ mの基本波において、170.4°C、1.06 μ mにおいて-2°C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、出力が大きくなれ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。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0.2 μ mのZnS薄膜によるスラブ導波路(厚み4 μ m)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1.06 μ m、出力2Wの基本波に対して、温度制御なしで安定した波長0.53 μ m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18 μ W、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LiNbO₃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の色素レーザー光より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 μW 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。

LiNbO₃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、最近で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。

LiTaO₃はLiNbO₃と同様に三方晶系に属する一軸性結晶であり、LiNbO₃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LiNbO₃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(KTiOPO₄)はYAGレーザー光の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、および耐レーザー損傷しきい値が高いことである。しかし、LiNbO₃、LiTaO₃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 ($\lambda:830\text{nm}$)	$n_o = 2.25$ $n_e = 2.17$	$n_o = 2.15$ $n_e = 2.16$	$n_a = 1.75$ $n_b = 1.76$ $n_c = 1.85$

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、2 MeVの加速エネルギーでHeイオンを注入して、深さ1 μm 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°C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の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ー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レーザーなどのガスレーザーを置き換えるだけでなく、新たな市場を喚起し、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ー光源、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、ピロリン酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 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、実際にピロリン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、ピロリン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、ピロリン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、ピロリン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、ピロリン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 ($\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$) 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 、 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 、 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、 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 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、ピロリン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リン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ー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 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 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、半導体レーザー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。

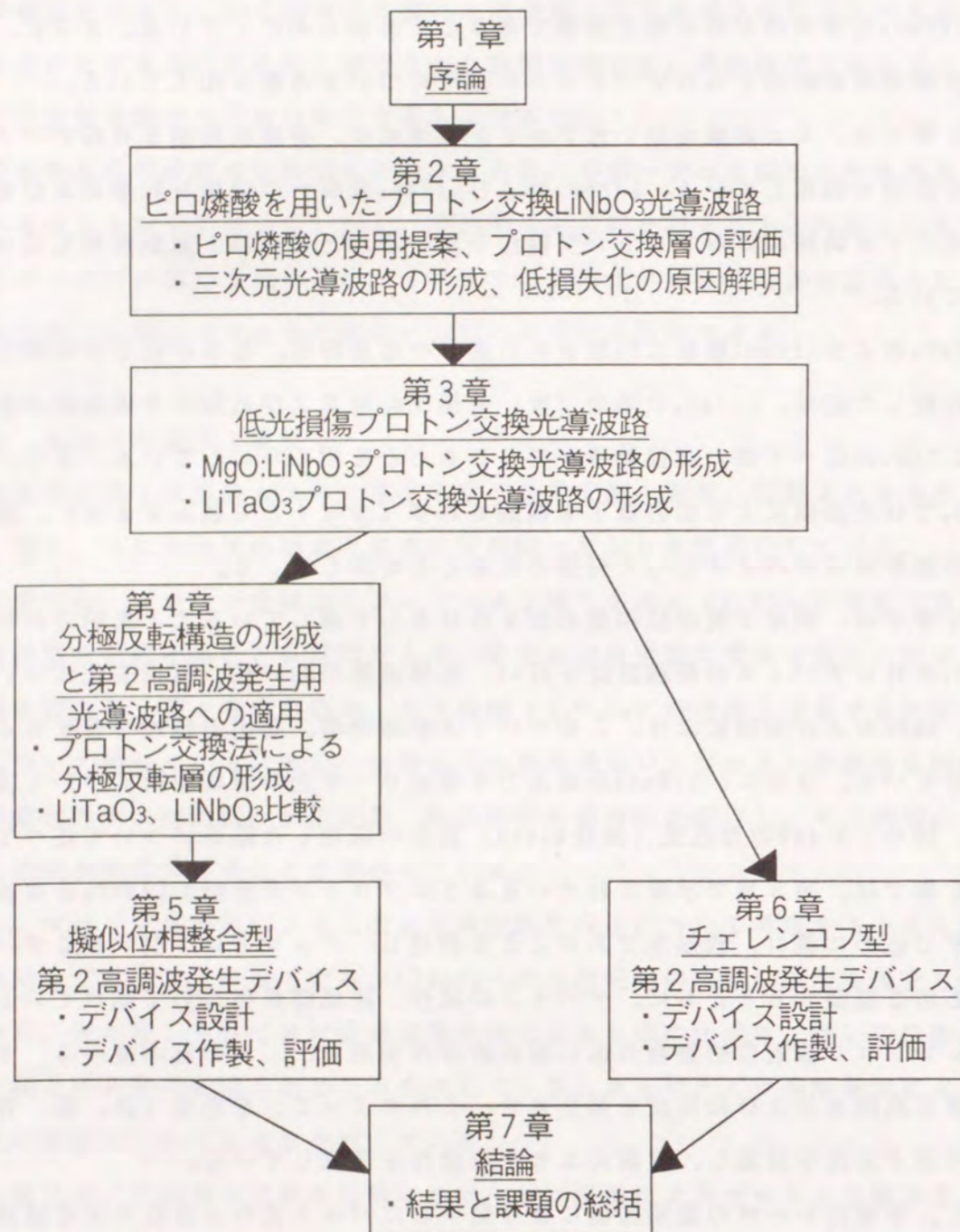


図1. 2 本論文の構成

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 AlG1As diode laser", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 56, p. 2291-2292 (1990)
- (6) 上杉直: "LiNbO3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 LiNbO3 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: "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 LiNbO₃", *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 LiNbO₃ by ion implantation", *J. Appl. Phys.*, Vol. 50, p. 7898-7905 (1979)
- (21) S. Miyazawa, S. Fushimi, and S. Kondo: "Optical waveguide of LiNbO₃ 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 LiNbO₃", *J. Appl. Phys.*, Vol. 54, p. 6218-6220 (1983)
- (23) W. B. Spillman, Jr., N. A. Sanford, and R. A. Soref: "Optical waveguides in LiTaO₃ formed by proton exchange", *Opt. Lett.*, Vol. 8, p. 497-498 (1983)

第2章 ピロリン酸を用いたプロトン交換LiNbO₃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 (LiNbO₃)⁽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 (C₆H₅COOH) 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LiNbO₃を熱処理することにより、安息香酸中のH⁺とLiNbO₃中のLi⁺が交換され、LiNbO₃表面に高屈折率層 (H⁺-LiNbO₃) 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 (3~5 dB/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。

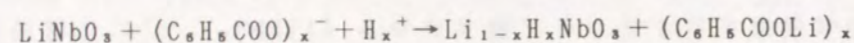
本章では、高品質光導波路形成を目的として、従来の安息香酸に代わる新しいプロトン交換源を模索し、種々考察の結果、ピロリン酸 (H₄P₂O₇) の使用を提案する。また、ピロリン酸を用いてLiNbO₃基板にプロトン交換層を形成し、屈折率変化量および形状、拡散定数、結晶性等の諸特性を測定し、ピロリン酸により高屈折率層が形成できることを確かめる。

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、ピロリン酸をプロトン交換源とするLiNbO₃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、ピロリン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 (C₆H₅COOH) 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。LiNbO₃中のLi⁺と安息香酸中のH⁺の交換は以下のように生じる。



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⁽⁸⁾。結晶構造は、三方晶であるLiNbO₃から完全にHNbO₃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磷酸

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(CH₃COOH)、塩酸(HCl)、硝酸(HNO₃)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(CH₃(CH₂)₁₆COOH)、コハク酸(HO₂CCH₂CH₂CO₂H)、ノナン酸(CH₃(CH₂)₇COOH)およびオルト磷酸(H₃PO₄)等がある。中でもオルト磷酸は沸点がなく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LiNbO₃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LiNbO₃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(K_a)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磷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。

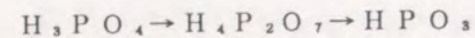
表2. 1 各種酸の融点、沸点、解離定数および得られたLiNbO₃プロトン交換層の最大屈折率変化

	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Dissociation constant	Surface index change
C ₆ H ₅ COOH	122	249	6.2 × 10 ⁻⁵	0.128
CH ₃ COOH	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 ₂ CCH ₂ CH ₂ CO ₂ H	188	235	9.7 × 10 ⁻⁵	0.133
CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	15	254	1.1 × 10 ⁻⁵	0.127
H ₃ PO ₄	42	(300)	7.1 × 10 ⁻³	0.145
H ₄ P ₂ O 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、磷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。

オルト磷酸は、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 が抜けピロ磷酸($H_4P_2O_7$)へと変化する。さらに、 $300^\circ C$ 以上の温度で加熱すると H_2O が抜けて固体のメタ磷酸($HP0_3$)となる。



そのため、熱処理中水が抜け徐々にピロ磷酸に変化するオルト磷酸よりも、ピロ磷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、ピロ磷酸は沸点がなく $300^\circ C$ 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、オルト磷酸と同じく、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

ピロ磷酸を用いて、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。

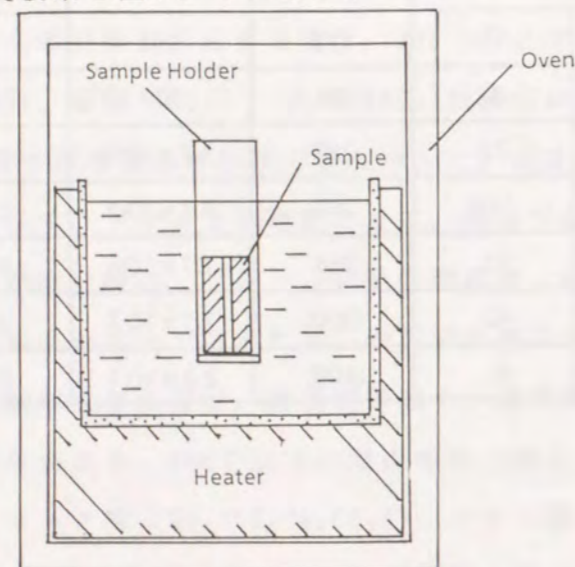


図2. 1 プロトン交換処理実験装置

最初に、ピロ磷酸が $LiNbO_3$ 基板に与える化学損傷を調べた。まず、ピロ磷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、ピロ磷酸中に投入し、処理温度 $260^\circ C$ 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($\times 400$)を図2. 2に示す。Z面が鏡面であるのに対し、Y面は $10\mu m$ 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面に対して光導波路が確認された。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板をピロ磷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

ピロ磷酸中で化学損傷が生じない $LiNbO_3$ Z板を、 $260^\circ C$ 、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 $6\mu m$ 、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磷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、ピロ磷酸を用いて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。

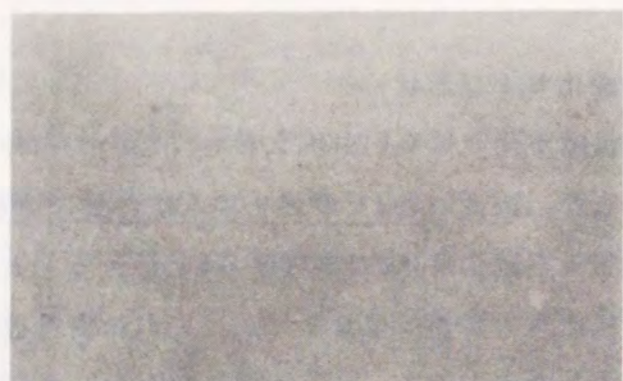
ピロ磷酸を用いたプロトン交換法では、高屈折率層が形成されるということ以外にもいくつかの特徴がある。まず、ピロ磷酸は $300^\circ C$ 程度まで液体であり、高温処理が可能である。また、蒸発がなく制御性、作業性が良い。さらに、水に可溶なため試料及び交換系の洗浄が容易という特徴もある。

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⁾。ピロ磷酸処理によるプロトン交換層の形状を評価す



(a)

100μm



(b)

100μm

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 $0.5\mu\text{m}$ の層を形成した。形成条件は処理温度 230°C 、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 $3\times 10^4\mu\text{m}^2$ ($200\mu\text{m}\phi$)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よりピロリン酸処理により形成されたプロトン交換層は、深さ $0.5\mu\text{m}$ 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°C 、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($0.5\mu\text{m}$)とプリズム結合法により求めた値($0.5\mu\text{m}$)は良く一致している。

次に、厚み $0.5\mu\text{m}$ 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 $\pm 15\text{nm}$ のばらつきが見られたのに対して、ピロリン酸処理では測定限界の $\pm 5\text{nm}$ 以下であり、交換層が一様であることが示された。ピロリン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⁾。ピロリン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 $0.5\mu\text{m}$ 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、ピロリン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_r 、ま

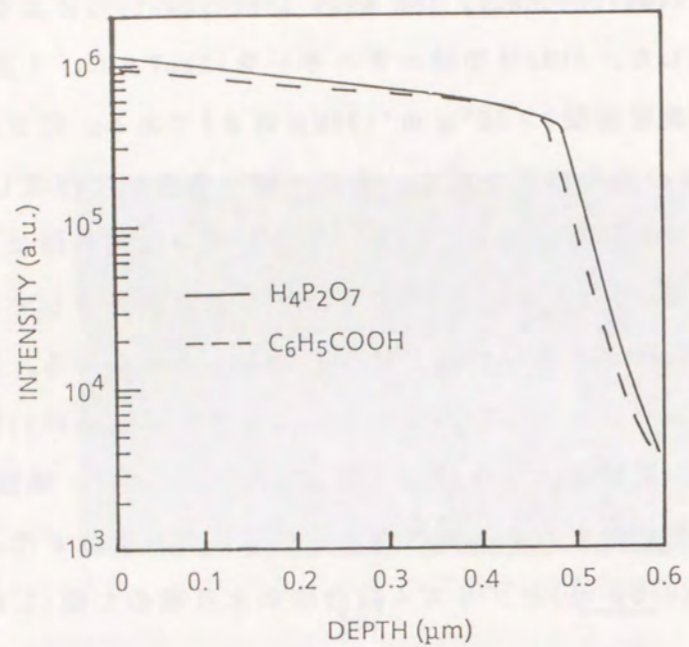


図2.3 SIMSによるプロトン交換層のH濃度深さ方向プロファイル
(ピロリン酸処理と安息香酸処理の比較)

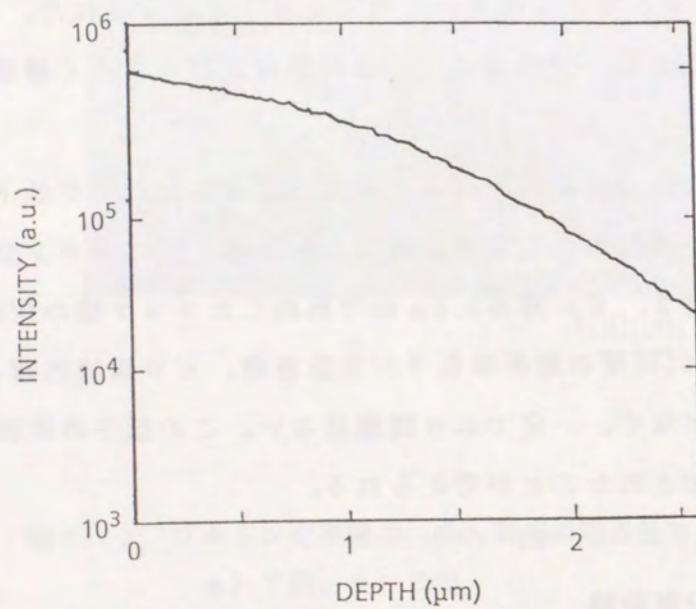


図2.4 SIMSによるTi拡散層のTi濃度深さ方向プロファイル

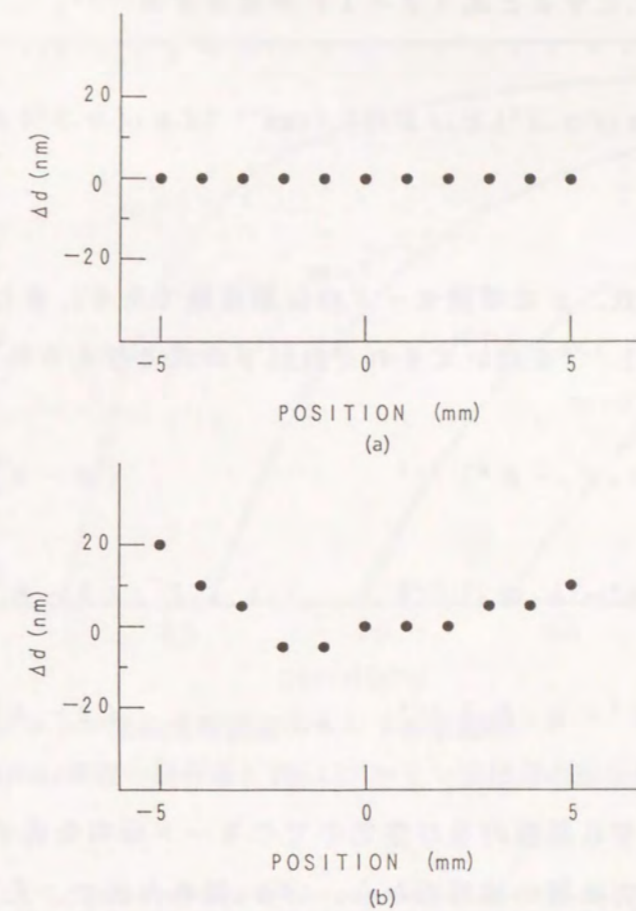


図2.5 プロトン交換層の厚みばらつき (厚み $0.5\mu\text{m}$)
a) ピロリン酸処理、(b) 安息香酸処理

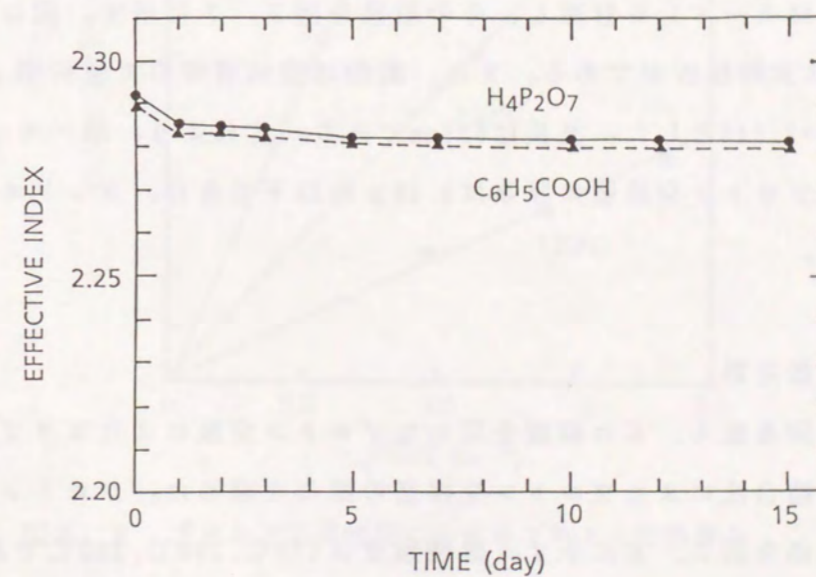


図2.6 プロトン交換層の屈折率経時変化
(プロトン交換層の厚み $0.5\mu\text{m}$)

た空気層の屈折率を n_c とすると式 (2-1) が成立する⁽¹²⁾。

$$k_r d_p = \tan^{-1} [(n_r/n_s)^2 (k_s/k_r)] + \tan^{-1} [(n_r/n_c)^2 (k_c/k_r)] + m\pi \quad (2-1)$$

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_r 、 k_s 、 k_c は $k_0 = \omega_0 [\mu_0 \epsilon_0]^{1/2}$ を用いてそれぞれ以下の式で与えられる。

$$k_r = [n_r k_0 - \beta^2]^{1/2} \quad (2-2)$$

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

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

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、 $n_s = 2.200$ 、 $n_r = 2.345$ 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 $0.58\mu\text{m}$ 以下であり、カットオフ厚みは $0.18\mu\text{m}$ である。

2.4.4 拡散定数

処理温度、時間を変え、ピロ磷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°C 、 200°C 、 230°C 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°C での拡散

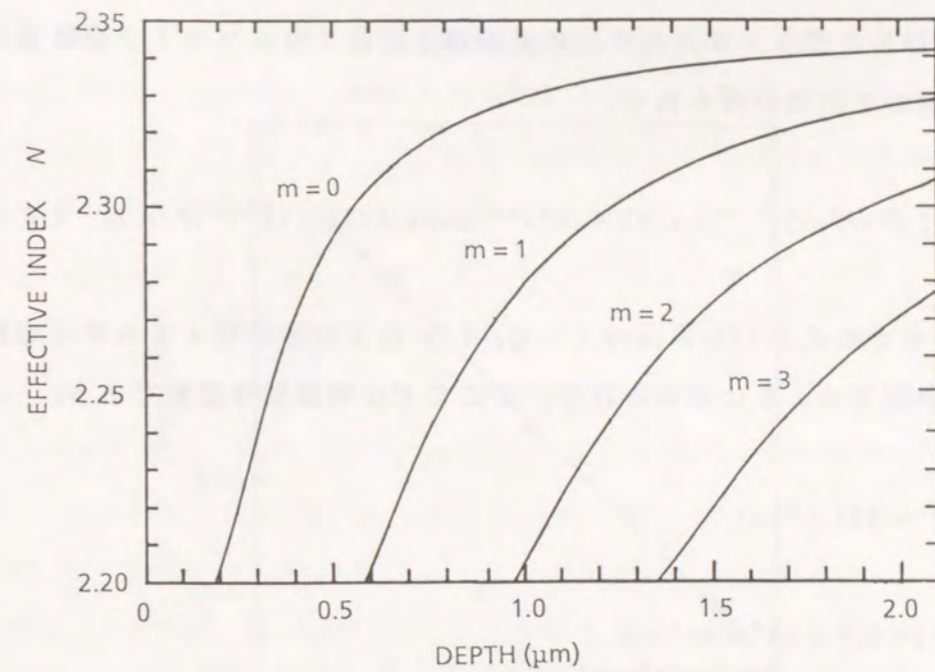


図 2.7 プロトン交換光導波路のモード分散曲線
(LiNbO_3 基板の屈折率 2.200、プロトン交換層の屈折率 2.345、波長 633nm)

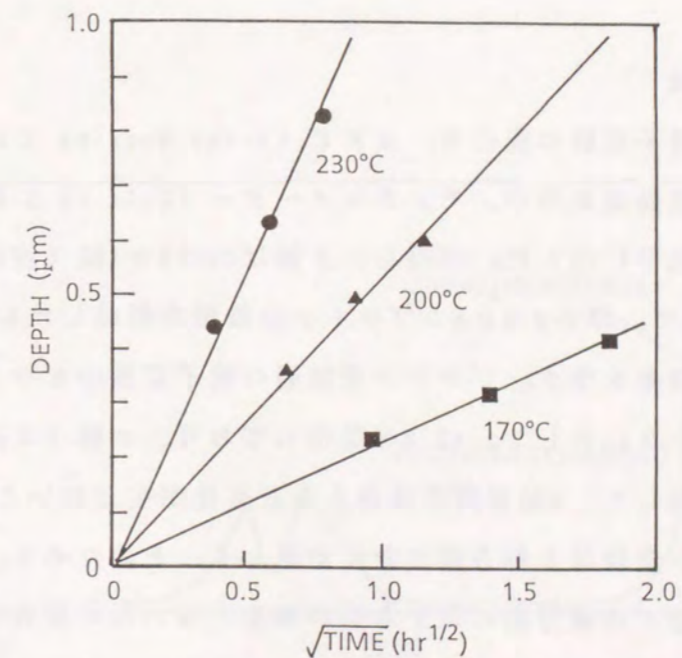


図 2.8 プロトン交換時間に対するプロトン交換厚み

定数 $D(T)$ は、 $0.33 \mu\text{m}^2/\text{h}$ であり、安息香酸処理の値 $0.33 \mu\text{m}^2/\text{h}$ 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 $d_p(\mu\text{m})$ を求める次式が得られる。

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

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。

$$Q = 95 \text{ kJ/mol}$$

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

上記の値は、Clark 等による安息香酸処理の値 ($Q: 94 \text{ kJ/mol}$ 、 $D_0: 1.84 \times 10^9 \mu\text{m}^2/\text{h}$) 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 (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 $K\alpha 1$ 線 (波長 1.5405 \AA) である。試料は LiNbO_3 基板で、厚み $0.5 \mu\text{m}$ 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 13.912 \AA 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 線の測定でわかった。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。

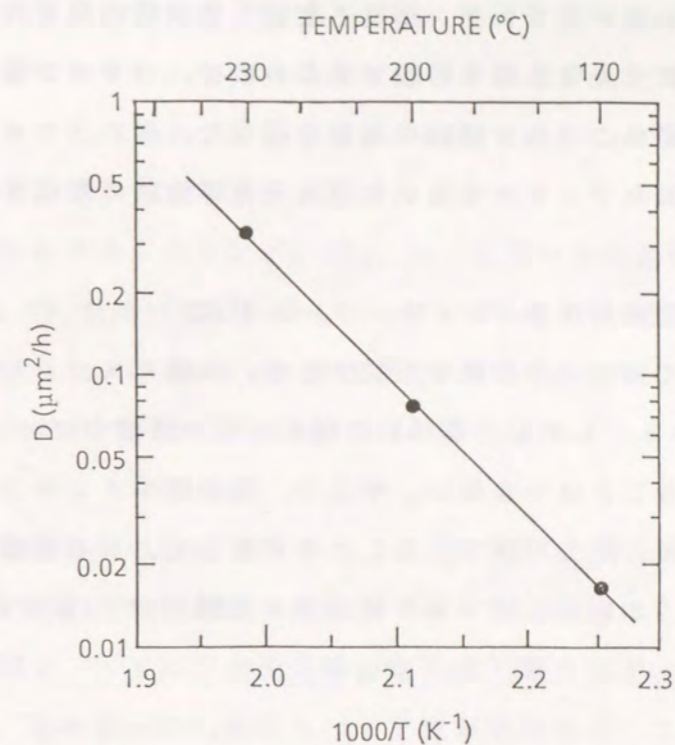


図 2.9 プロトン交換層の拡散定数の温度依存性

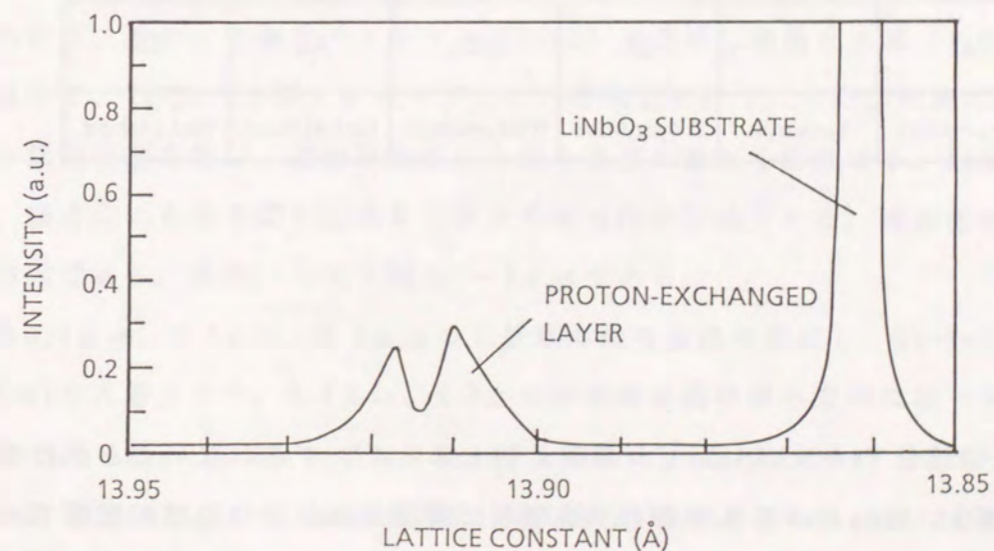


図 2.10 プロトン交換層の X 線ロックンクカーブ (プロトン交換層の厚み $0.5 \mu\text{m}$)

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, Si₃N₄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LiNbO₃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LiNbO₃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、CCl₄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^{-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LiNbO₃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、CF₄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レーザー光(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。

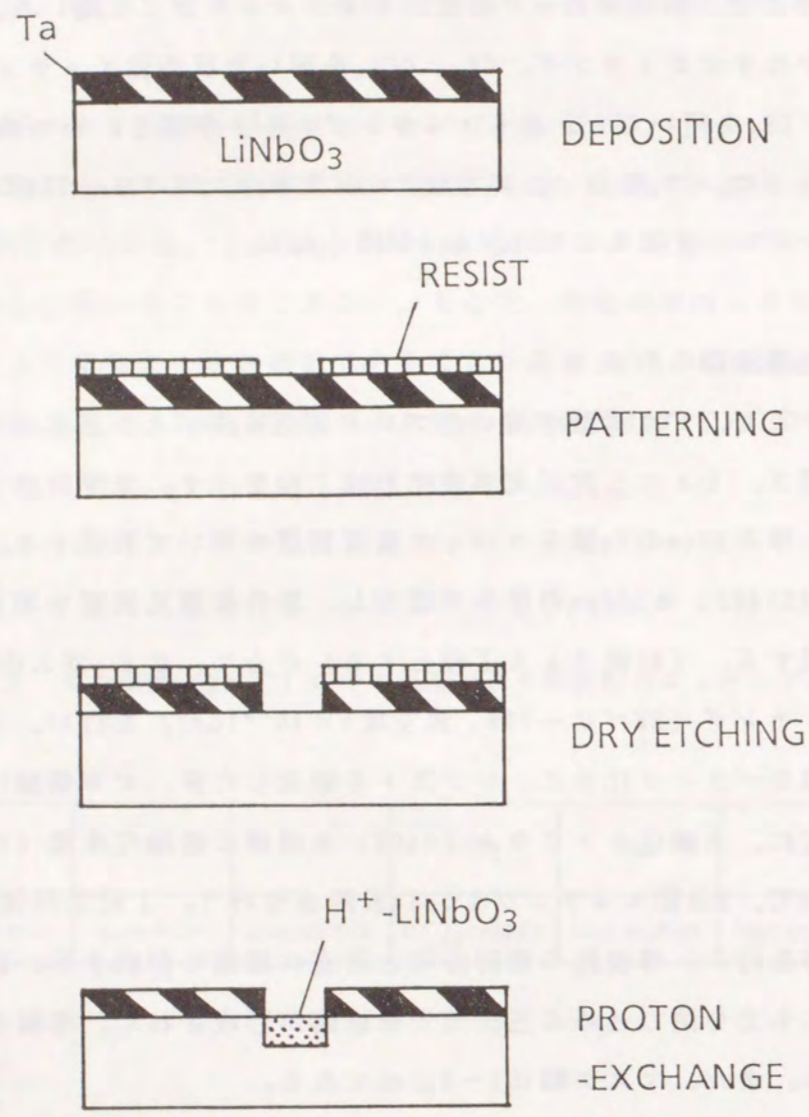


図2.1.1 LiNbO₃への三次元光導波路形成工程

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0.5 μ m、マスク幅2 μ m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/e²となる全幅）は厚み方向に0.7 μ m、幅方向に1.8 μ m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1 μ m²）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/cm²という高密度となる。

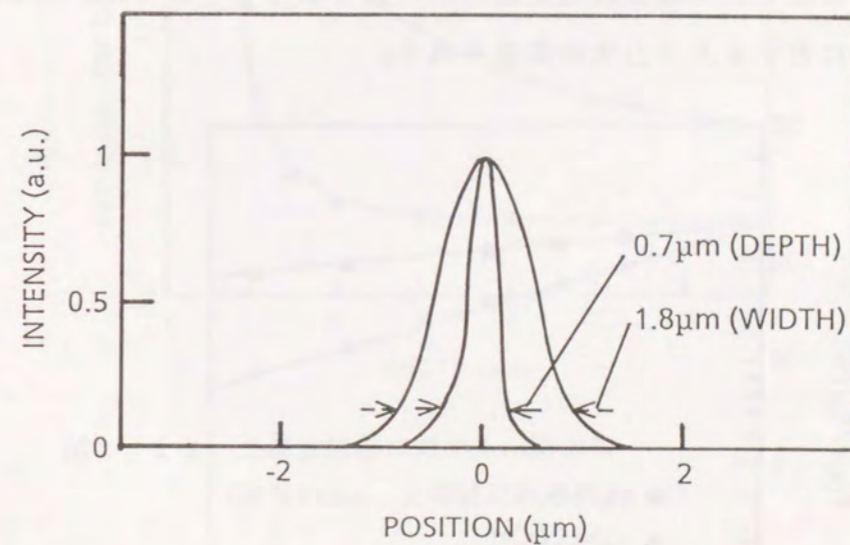


図2.1.2 プロトン交換光導波路の伝搬モード強度分布（厚み方向に対して+側が空気層）

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 $0.7 \mu\text{m}$ 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、ピロリン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°C 、プロトン交換時間 $5 \sim 19 \text{min}$ 、光導波路厚み $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、光導波路幅 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。測定はHe-Neレーザー光(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。

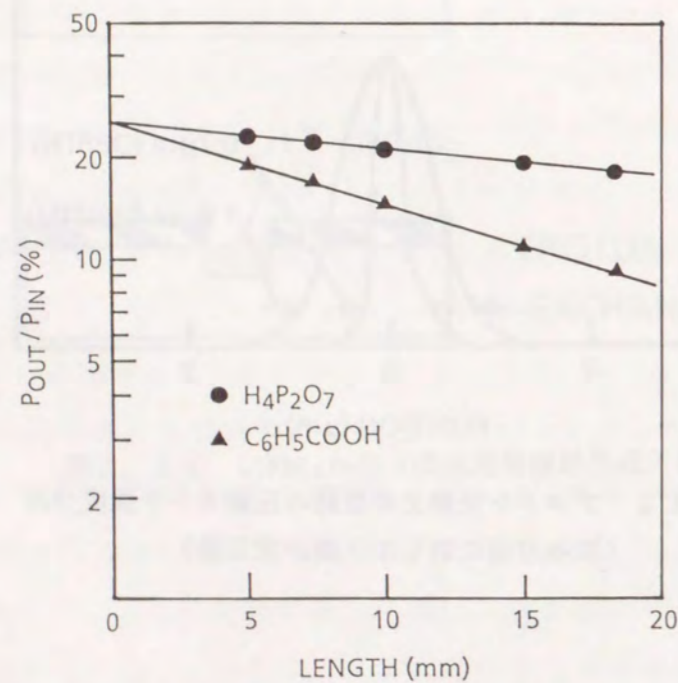


図2. 13 光導波路長さとお出力比の関係
(波長 633nm 、光導波路幅 $2 \mu\text{m}$ 、厚み $0.5 \mu\text{m}$)

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 $2 \mu\text{m}$ 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 $2 \mu\text{m}$ 、厚み $0.5 \mu\text{m}$ にて、ピロリン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レーザー光を 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。

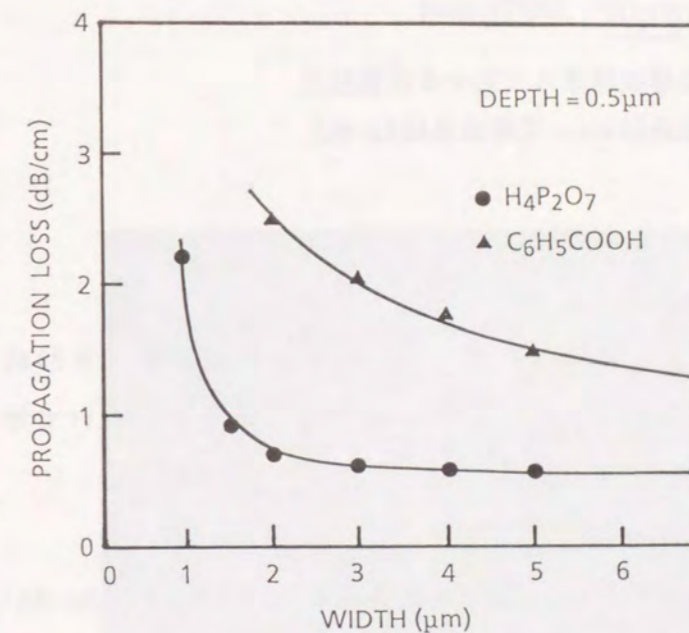


図2. 14 光導波路幅に対する伝搬損失
(波長 633nm 、光導波路厚み $0.5 \mu\text{m}$)

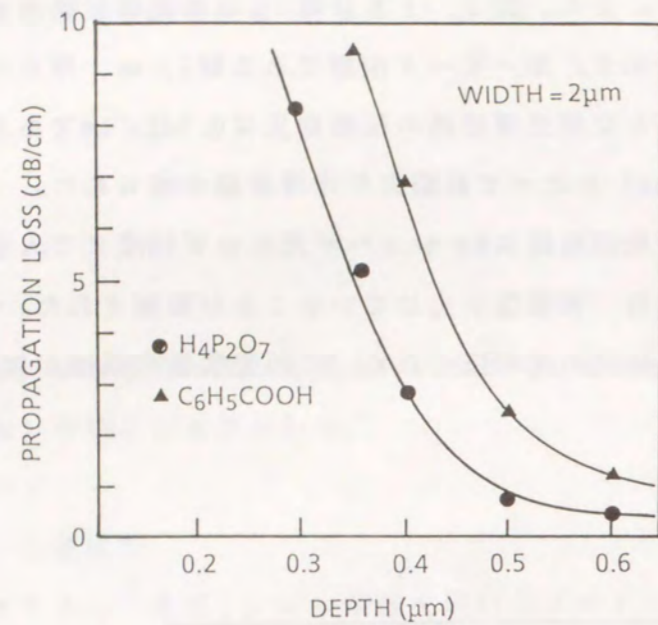


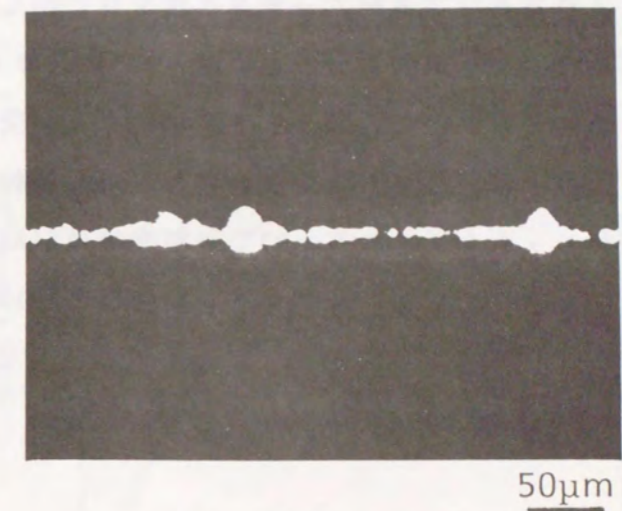
図2. 15 光導波路厚みに対する伝搬損失
(波長633nm、光導波路幅2 μ m)

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レーザー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2 μ m、厚み0.5 μ m)
(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LiNbO₃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出し、これに着目したものである。安息香酸処理、ピロリン酸処理ともに厚み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LiNbO₃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°Cの温度ではLiNbO₃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。

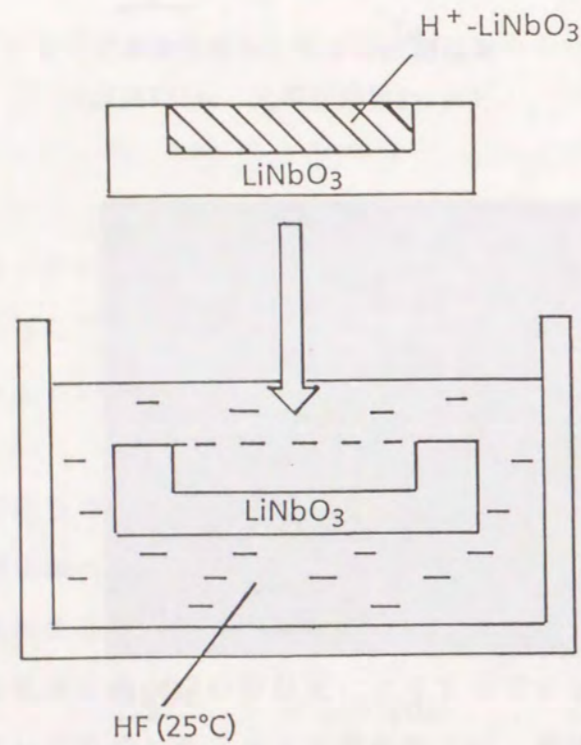


図2. 17 プロトン交換層の選択エッチング

図2. 18に、ピロリン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。

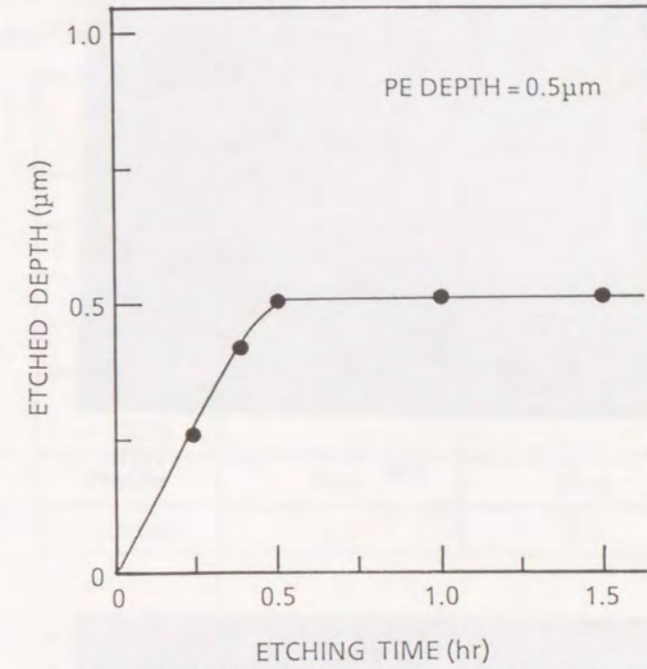
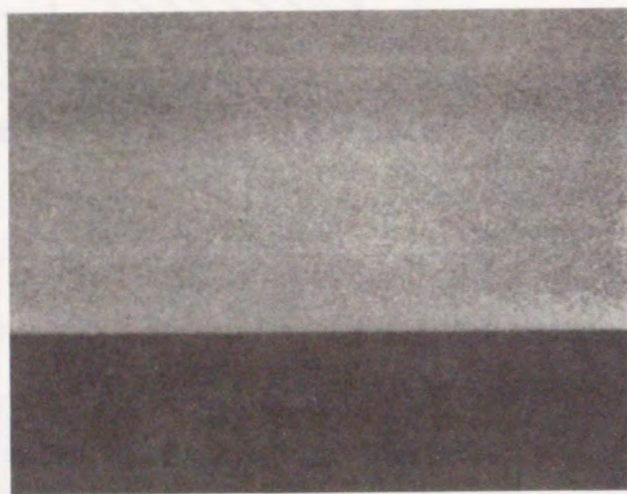


図2. 18 プロトン交換層のエッチング時間に対するエッチング深さ (プロトン交換層の厚み0.5μm、エッチング液HF)

エッチング厚みが0.5μmとなると、プロトン交換されてい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に安息香酸とピロリン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、ピロリン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かった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)ピロリン酸処理

表2.3にピロリン酸と安息香酸処理の比較を示す。

表2.3 ピロリン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
$T(^{\circ}\text{C})$	$T < 300$	$T < 249$
K_a	2.0×10^{-2}	6.2×10^{-5}
Δn_e	0.145	0.128
$\Delta d(\text{nm})$	$< \pm 5$	± 15
$D(\mu\text{m}^2/\text{h})$ at 230°C	0.33	0.33
Profile	Step	Step
$\alpha(\text{dB}/\text{cm})$	0.7	2.5

ピロリン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^{(*)、(**)}。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、ピロリン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。

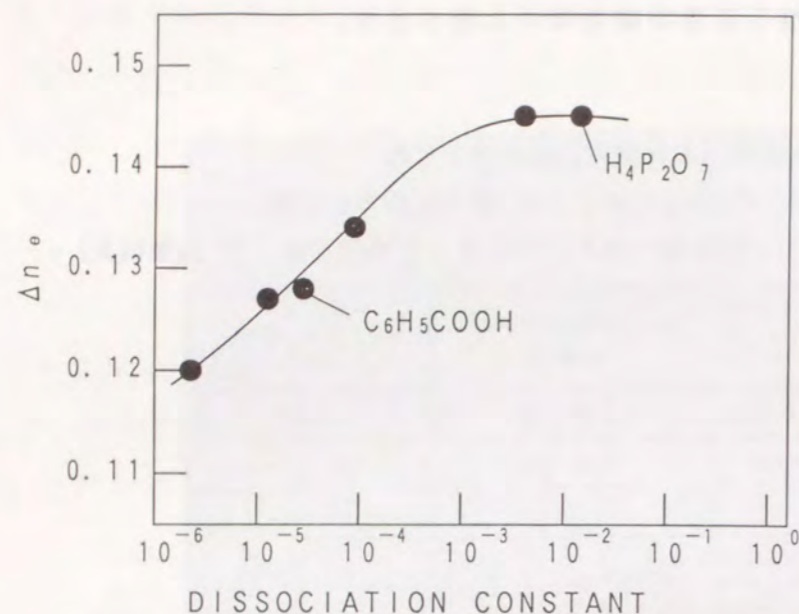


図2. 20 解離定数と屈折率変化量の関係

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らない。

(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)

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 に対してピロリン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いる^{(1)、(2)}が、第2章で示したように、短波長レーザー光を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、ピロリン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 ($\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$) 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 、 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 、 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、 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 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 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 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ことが報告されている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。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 ($\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$)⁽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 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 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^{(2)、(8)}ことが報告されている。

$\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 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。 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ は5mol%MgOを LiNbO_3 に添加したものをを用いた。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、ピロリン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、ピロリン酸は沸点がなく300°C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、 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ や LiTaO_3 にも適用可能と考えられる。

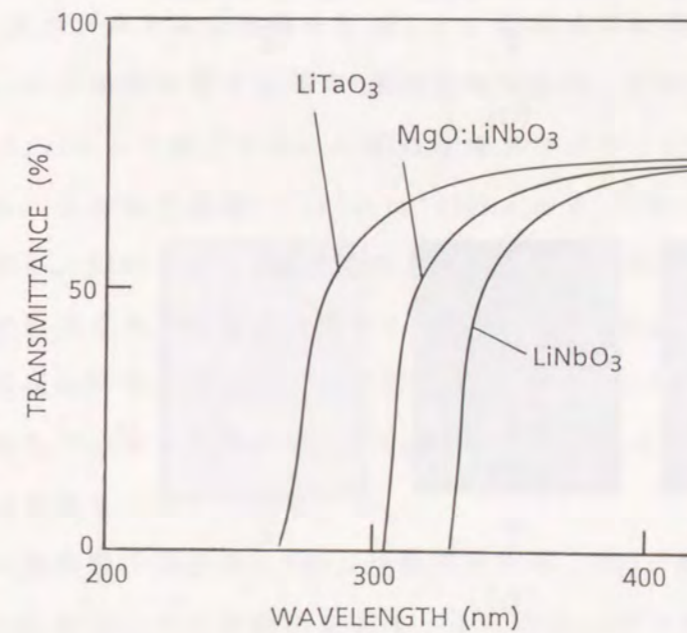


図3.1 LiNbO_3 、 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ および LiTaO_3 基板の吸収特性

3. 3 MgO:LiNbO₃基板へのプロトン交換層の形成

本節では、ピロ磷酸による、MgO:LiNbO₃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:LiNbO₃基板に対しピロ磷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:LiNbO₃立方体を温度260℃で6時間、熱処理を行った。図3. 2にMgO:LiNbO₃と、比較のため同一処理を行ったLiNbO₃の顕微鏡写真(400倍)を示す。

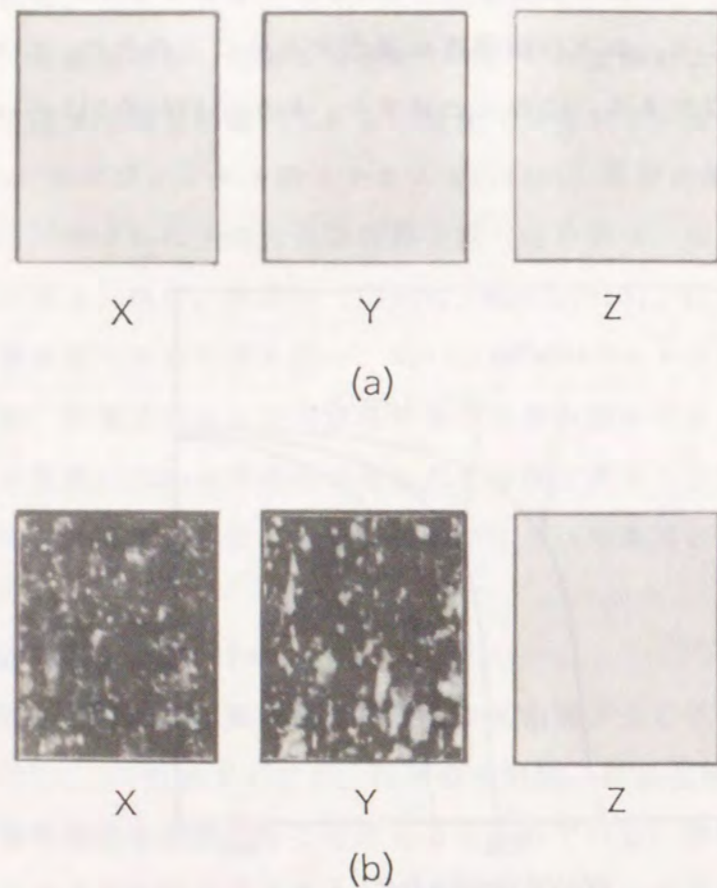


図3. 2 ピロ磷酸プロトン交換による表面化学損傷(260℃、6時間)
(a)MgO:LiNbO₃、(b)LiNbO₃

LiNbO₃ではX、Y面に荒れが見られる。LiNbO₃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:LiNbO₃ではすべての面に荒れが見られなかった。MgO:LiNbO₃Z板をピロ磷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、LiNbO₃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:LiNbO₃およびLiNbO₃基板に対して、ピロ磷酸を用いて形成したプロトン交換層の表面屈折率を評価した。ピロ磷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:LiNbO₃に対しては屈折率変化量0.136(厚み5μm、モード数14)であり、LiNbO₃(0.145)に対してやや小さな値を示した。以上のようにピロ磷酸を用いて、MgO:LiNbO₃Z面上に光導波路が形成できることが明らかとなった。

ピロ磷酸により形成されたLiNbO₃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:LiNbO₃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3×10⁴μm²(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。同図よりピロ磷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、LiNbO₃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:LiNbO₃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。

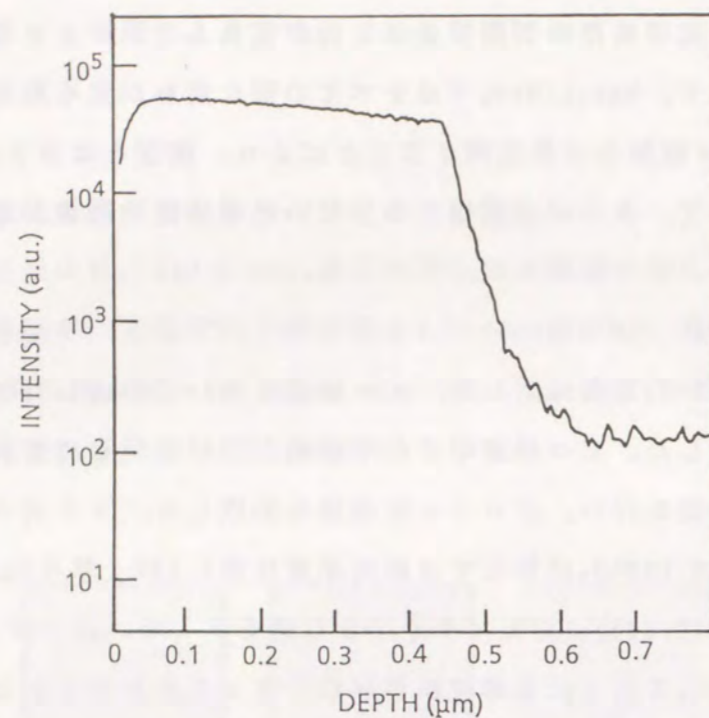


図3.3 SIMSによるプロトン交換MgO:LiNbO₃のH濃度深さ方向分布

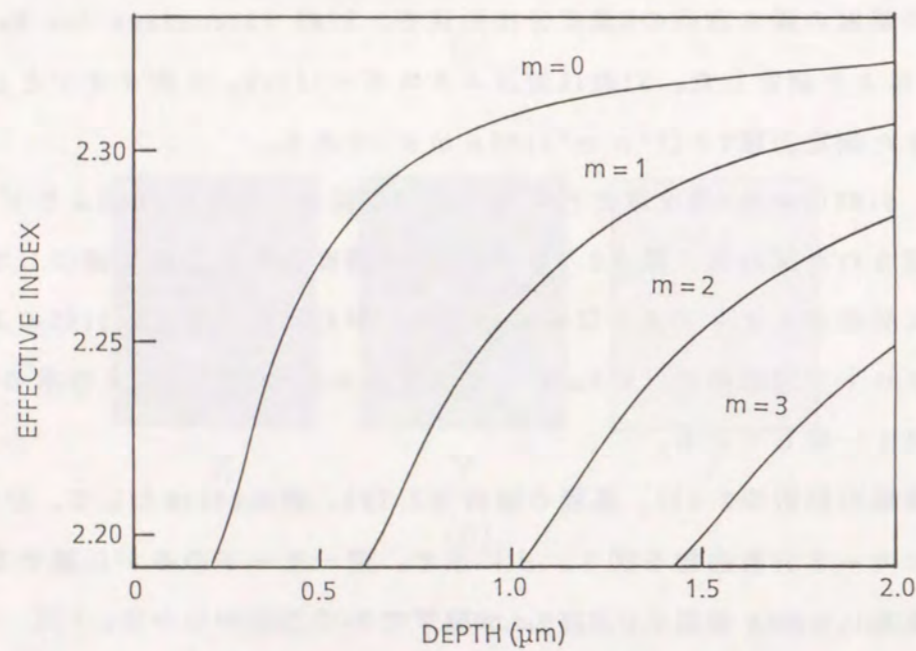


図3.4 プロトン交換MgO:LiNbO₃光導波路のモード分散曲線
(MgO:LiNbO₃基板の屈折率2.195、プロトン交換層の屈折率2.331、波長633nm)

3.3.3 拡散定数

処理時間を変え、LiNbO₃およびMgO:LiNbO₃に対してピロリン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、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。MgO:LiNbO₃での230℃の拡散定数は0.20 μm²/hであり、LiNbO₃に対する値0.33 μm²/hに比べ小さい。

3.4 LiTaO₃基板へのプロトン交換層の形成

本節では、ピロリン酸によるLiTaO₃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、ピロリン酸がLiTaO₃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LiTaO₃立方体を、温度260℃で、6時間熱処理を行った。LiTaO₃ではLiNbO₃同様、X, Y面で荒れが見られた。また、Z面に対してはLiNbO₃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

LiTaO₃基板に対して、ピロリン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。ピロリン酸中で化学損傷が生じないLiTaO₃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、LiNbO₃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、LiTaO₃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、LiTaO₃プロトン交換層に対して、LiNbO₃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0.2 μmと薄い、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。LiTaO₃

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。

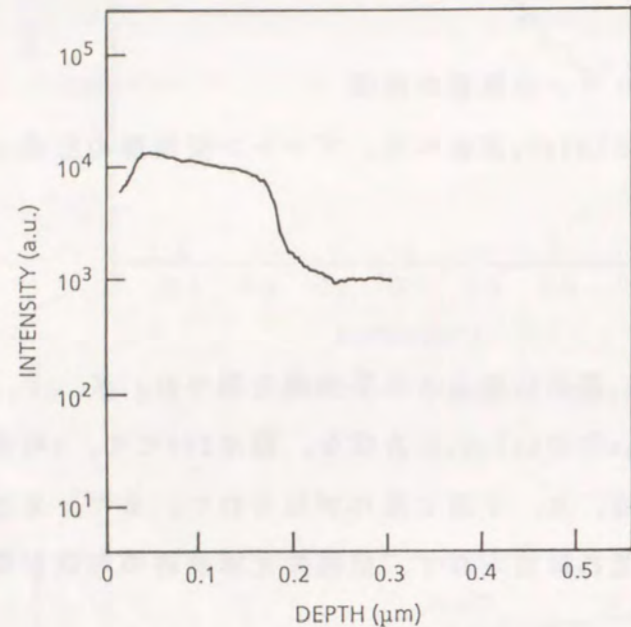


図3.5 SIMSによるプロトン交換LiTaO₃のH濃度深さ方向分布

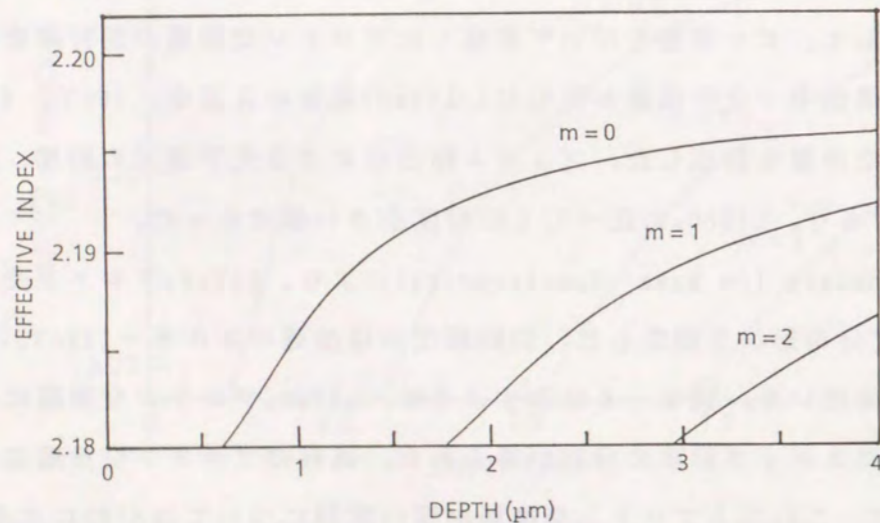


図3.6 プロトン交換LiTaO₃光導波路のモード分散曲線
(LiTaO₃基板の屈折率2.180、プロトン交換層の屈折率2.197、波長633nm)

3.4.3 拡散定数

LiTaO₃基板に対して、ピロ磷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。

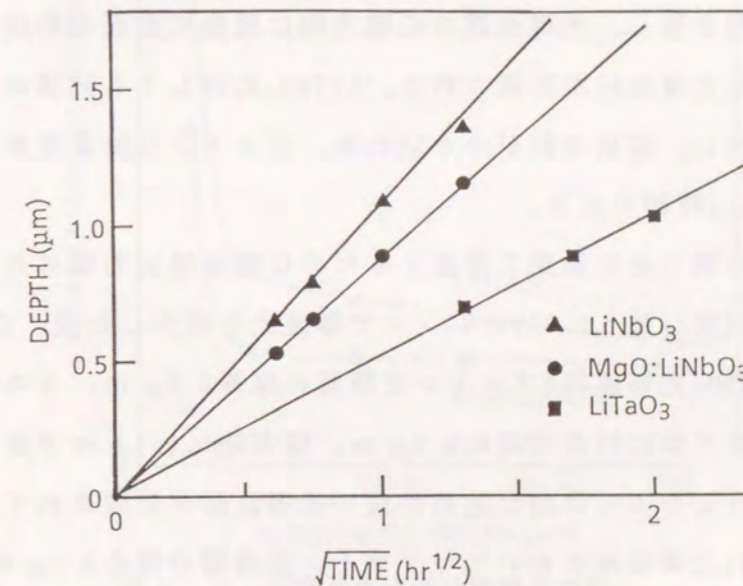


図3.7 ピロ磷酸を用いたプロトン交換LiNbO₃、MgO:LiNbO₃、LiTaO₃におけるプロトン交換時間と厚みの関係

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はピロ磷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:LiNbO₃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LiNbO₃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:LiNbO₃Z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、ピロ磷酸を用いたプロトン交換を行うため、MgO:LiNbO₃基板を、230°C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(H₂O₂)を加えた溶液中で、基板を70°C、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。LiTaO₃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°C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:LiNbO₃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/e²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、LiTaO₃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LiTaO₃はMgO:LiNbO₃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

ピロ磷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:LiNbO₃およびLiNbO₃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、LiTaO₃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レーザー光(波長633nm)を用いた。図3.8に、MgO:LiNbO₃に対する光導波路幅と伝搬損失の関係を示す。LiNbO₃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、ピロ磷酸処理によるMgO:LiNbO₃プロトン交換光導波路の伝搬損失は0.4dB/cmであり、LiNbO₃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:LiNbO₃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、LiTaO₃では幅4μm、厚み2μmに対して1.0dB/cmの伝搬損失であった。

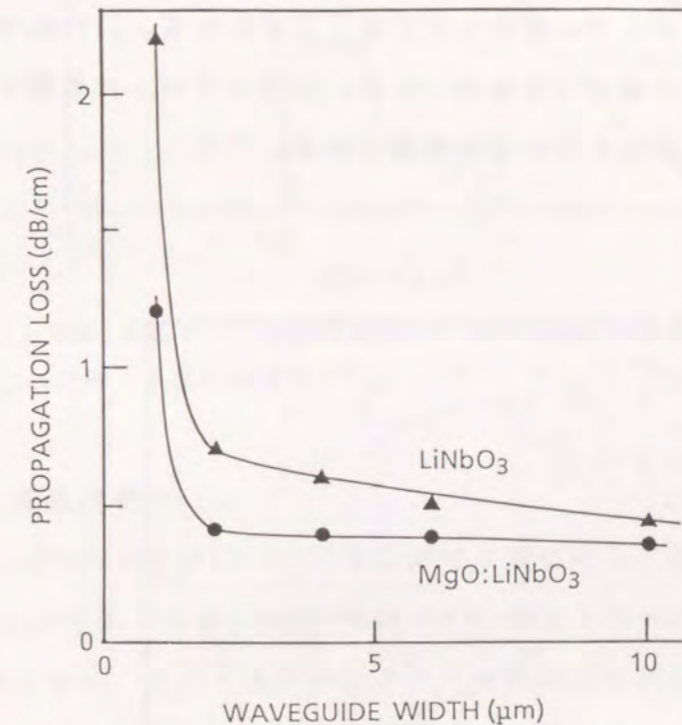


図3.8 伝搬損失光導波路幅依存性
(光導波路厚み0.5μm)

3. 5. 3 アニール特性

LiTaO₃三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、LiNbO₃およびMgO:LiNbO₃プロトン交換光導波路に対してもアニールを行った。

LiTaO₃は260°C、16分プロトン交換した後、380°C、10分空气中で熱処理(アニール)した。また、LiNbO₃は230°C2分プロトン交換した後、350°Cで15分空气中で熱処理した。MgO:LiNbO₃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、LiTaO₃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4 μ m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、LiTaO₃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。LiNbO₃、MgO:LiNbO₃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、LiNbO₃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0.5 μ m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。LiTaO₃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。

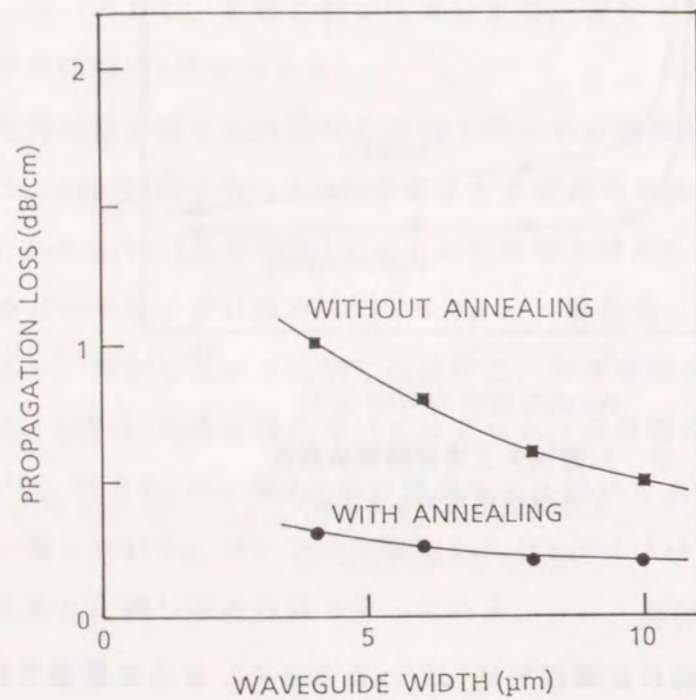


図3. 9 LiTaO₃プロトン交換光導波路の伝搬損失
(アニール処理有り、無し比較、光導波路厚み2 μ m)

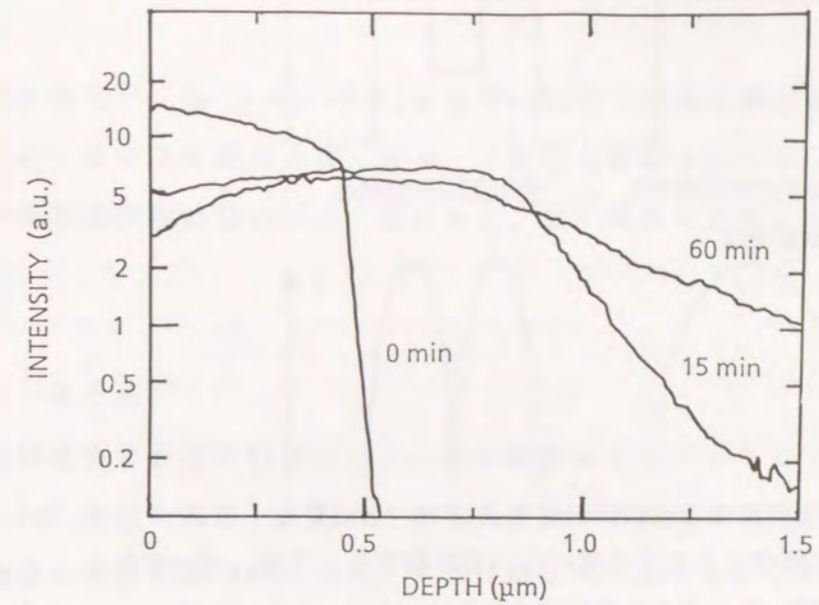


図3. 10 LiNbO₃プロトン交換光導波路のアニール処理によるH濃度分布変化
(アニール処理温度350 $^{\circ}$ C)

3. 5. 4 光損傷特性

光損傷は、LiNbO₃およびLiTaO₃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LiNbO₃およびMgO:LiNbO₃光導波路の伝搬ビーム幅は2 μ m、厚みは0.7 μ mである。この光導波路に対して、波長442nmでは高次モード(TM₀₁)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(TM₀₀)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(TM₀₁)に変わる。図3. 12に、入射直後と光損傷が生じた後の、LiNbO₃光導波路の出射端面の近視野像を示す。LiNbO₃光導波路では、50 μ W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:LiNbO₃では、100 μ Wのパワーにてモード変化が観測された。これはMgO:LiNbO₃がLiNbO₃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LiNbO₃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

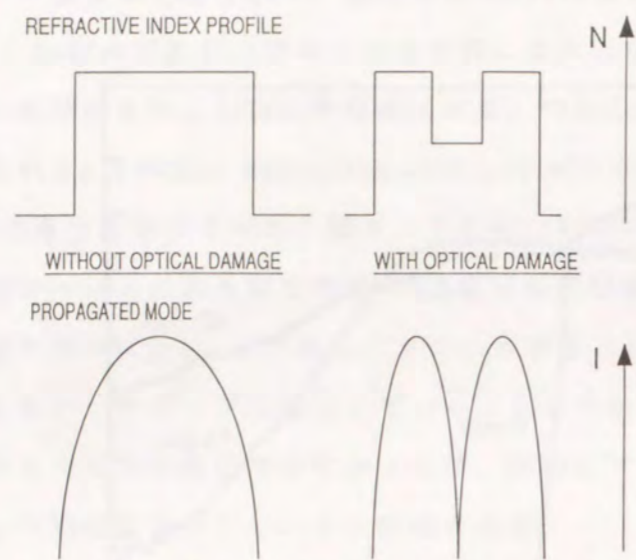
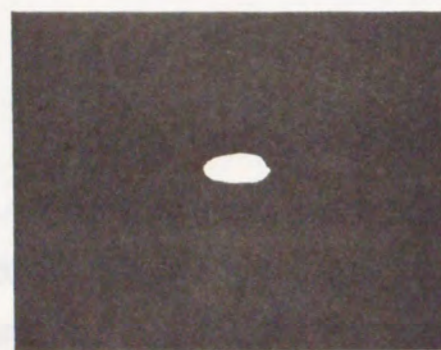
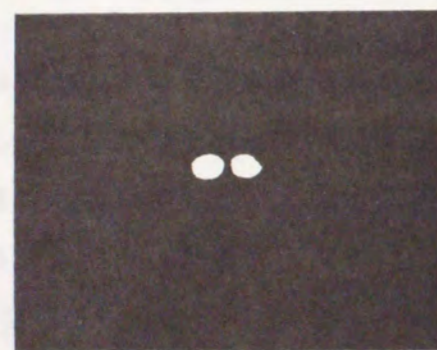


図3. 1.1 光損傷による屈折率分布およびモードの変化
(光損傷により中央部の屈折率が低下し、 TM_{00} モードから TM_{01} モードへと変化する。)



(a)



(b)

図3. 1.2 $LiNbO_3$ 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 $4\mu m$ 、厚み $2\mu m$ の $LiTaO_3$ 三次元光導波路では $1mW$ (パワー密度 $13kW/cm^2$)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、ピロリン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。ピロリン酸処理に対する、 $LiNbO_3$ 、 $MgO:LiNbO_3$ 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) ピロリン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、ピロリン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リン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 ピロ磷酸処理により形成したLiNbO₃、MgO:LiNbO₃、
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 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 (μm 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 LiNbO₃ 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:LiNbO₃", *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 LiNbO₃
and LiTaO₃", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 9, p. 72-74 (1966)
- (4) F. S. Chen: "Optically induced change of refractive indices in LiNbO₃ and
LiTaO₃", *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 LiNbO₃", *J. Am. Ceram. 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 LiTaO₃ waveguide modulator structures", *Appl.
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
LiTaO₃ formed by proton-exchange", *Opt. Lett.*, Vol. 8, p. 497-498 (1983)
- (11) K. Tada, T. Murai, T. Nakabayashi, T. Iwashima, and T. Ishikawa: "Fabrication of
LiTaO₃ 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、ピロ磷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 LiTaO₃とLiNbO₃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 ($\lambda = 830\text{nm}$)	$n_e = 2.16$ $n_o = 2.15$	$n_e = 2.17$ $n_o = 2.25$
Transmission wavelength range	280-4400 nm	330-4400 nm
Curie temperature	604 °C	1140 °C
Diffusion coefficient (proton-exchange at 230°C)	0.08 $\mu\text{m}^2/\text{h}$	0.33 $\mu\text{m}^2/\text{h}$
Period of domain-inversion (3rd order)	3.6 μm (10.8 μm)	3 μm (9 μm)

LiTaO₃の非線形光学定数 d_{33} は26 pm/Vであり、LiNbO₃の34 pm/Vと同程度に大きく、また吸収端は280 nm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 °CとLiNbO₃(1140 °C)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。LiTaO₃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⁾。

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

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 $n_{2\omega}$ 、 n_ω を用いて次式で記述できる。

$$L_p = \lambda / [4 (n_{2\omega} - n_\omega)] \quad (4-2)$$

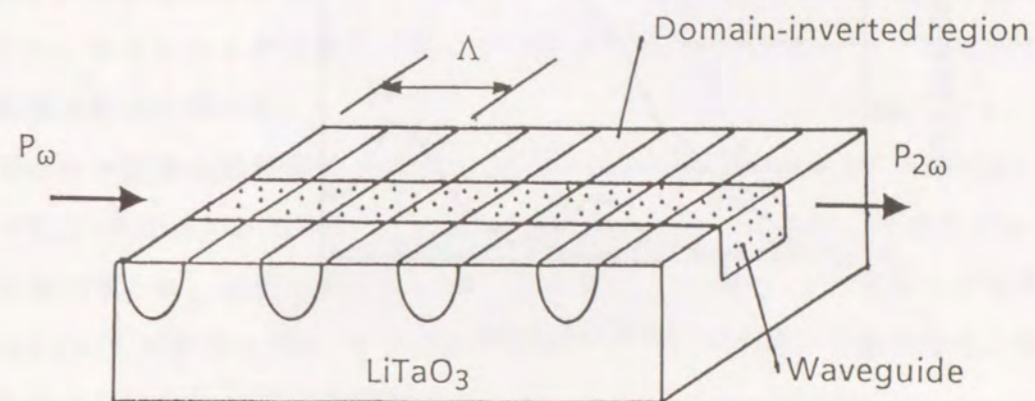


図4.1 擬似位相整合型SHGデバイス構造図

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)。LiTaO₃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840 nmの基本波に対して、1次($m=1$)周期の分極反転構造ではLiTaO₃における周期が3.6 μm であり、3次($m=3$)周期で10.8 μm となる。また、LiNbO₃では、それぞれ、3.0 μm 、9.0 μm となる。LiTaO₃の方がLiNbO₃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。

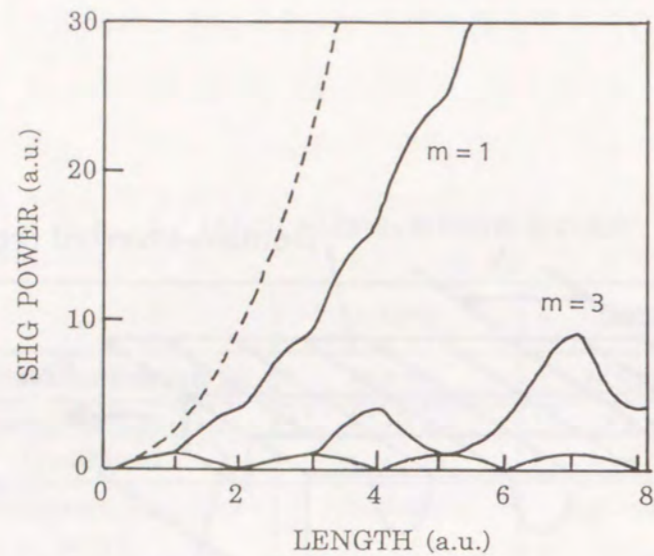


図4.2 分極反転を用いた擬位相整合原理
 $m=1$ は1次の擬位相整合、 $m=3$ は3次の擬位相整合
 点線は位相整合状態

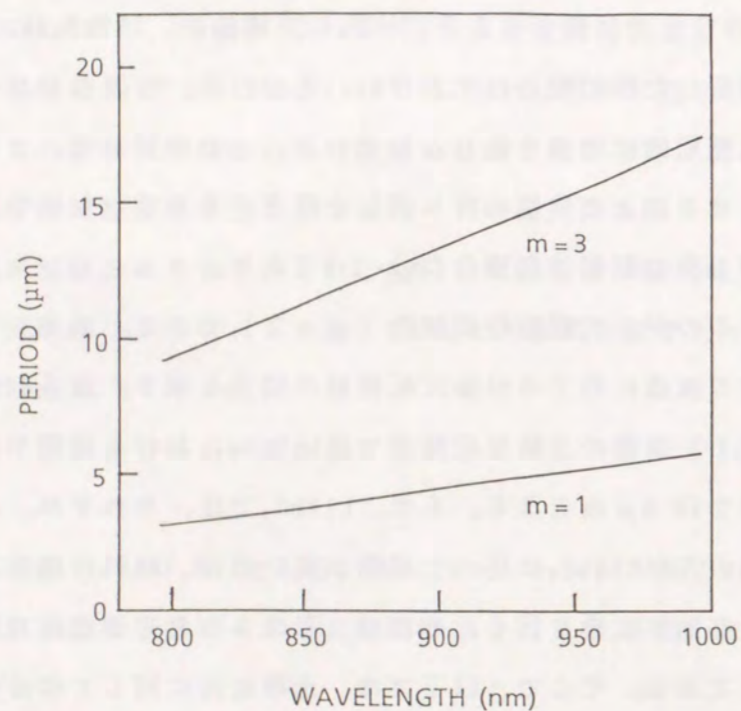


図4.3 LiTaO_3 における基本波波長に対する分極反転周期依存性

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⁾。ピロリン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リン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°C)は、 LiTaO_3 の場合 $0.08 \mu\text{m}^2/\text{h}$ 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。ピロリン酸は安息香酸(沸点: 248°C)とは異なり300°C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。

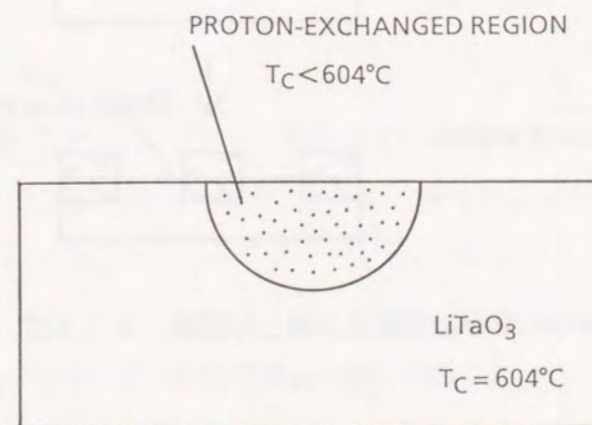


図4.4 プロトン交換を用いた分極反転層の形成

図4. 5 (a)にLiTaO₃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LiTaO₃の-C面上に、ピロリン酸で部分的にプロトン交換処理(260°C、50分間)をした後、600°C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LiTaO₃のキュリー温度は604°C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-HNO₃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。LiTaO₃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。

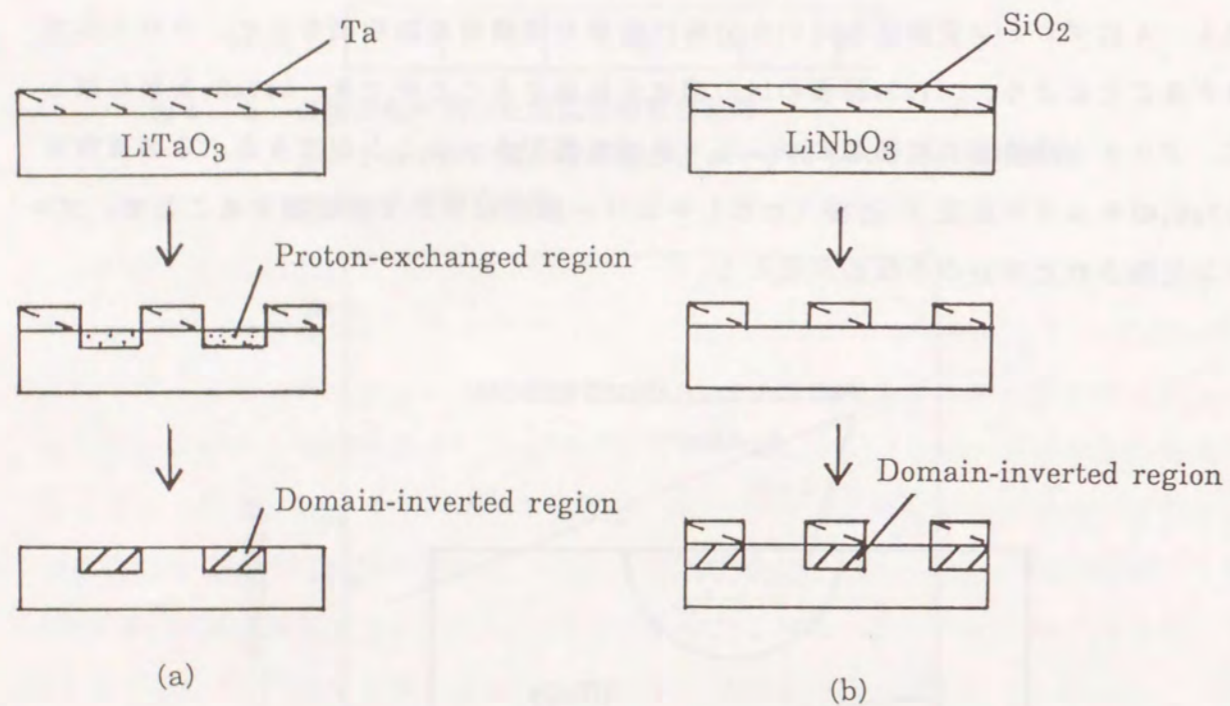
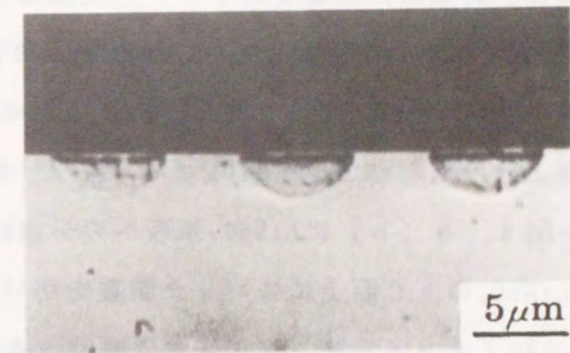
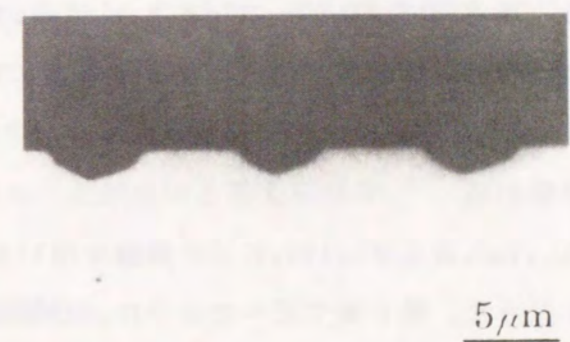


図4. 5 LiTaO₃およびLiNbO₃への分極反転層形成工程



(a)



(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)LiTaO₃、(b)LiNbO₃

4. 2. 3 LiNbO₃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LiNbO₃基板に対して試みた。LiNbO₃はキュリー温度が高く(1140°C、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につながり、微細な周期パターンは得られなかった。LiNbO₃の1000°Cでのプロトン交換層の拡散定数はLiTaO₃の600°Cでの定数に比べて約3桁大きいためである。

LiNbO₃に対しては、従来より用いられているSiO₂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LiNbO₃基板への分極反転層形成工程を示す。厚み200 nmのSiO₂をLiNbO₃の+C面上にスパッタ装置を用いて蒸着した後、フォトリソ工程および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°C、90分間、熱処理を行った。SiO₂膜中にLiNbO₃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SiO₂直下が分極反転した。HF-HNO₃(25°C)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9 μmにて、幅5 μm、厚み1.5 μmの三角形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。LiTaO₃では基板との角度は45~60度であり、LiNbO₃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LiTaO₃およびLiNbO₃にピロリン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、ピロリン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

LiTaO₃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、LiTaO₃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°C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30 nmのTa膜をスパッタ蒸着した。次にフォトリソ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。ピロリン酸中260°Cで16分間プロトン交換を行った後、380°C、10分間アニール処理を行った。

分極反転層が形成されたLiNbO₃上にも同様に、ピロリン酸を用いてプロトン交換処理(230°C、2分)を行った。その後、350°Cで1時間アニール処理を行った。

上述の方法により、LiTaO₃およびLiNbO₃ともに幅5~10 μm、厚み2.4 μm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LiNbO₃およびLiTaO₃三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840 nmである。図4. 7に光導波路幅に対する伝搬損失を示す。幅5 μmの単一モード光導波路では、LiTaO₃が0.9 dB/cmと低損失なのに対し、LiNbO₃は2.9 dB/cmと大きい。反転構造を持たないLiNbO₃プロトン交換光導波路の伝搬損失を測定したところ0.3 dB/cmであり、反転構造を持つことでLiNbO₃では大幅な損失の増加が見られる。これはLiNbO₃の場合、分極反転層形成に用いたSiO₂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が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5 μm、厚み2.4 μmの光導波路にHe-Cdレーザー光(442 nm)を導波させた。800 nmの波長では単一横モードのみの伝搬であるが、波長442 nm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(TM₀₀)を励起、He-Cdレーザー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LiNbO₃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LiNbO₃では20 μWまで導波パワーを上げると、幅方向に多モード化(TM₀₁)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

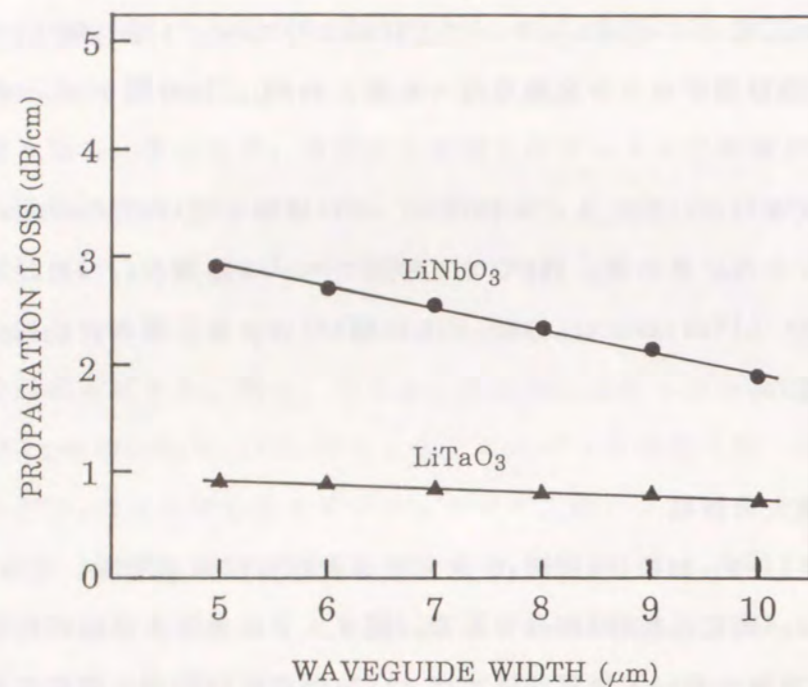


図4.7 分極反転層上に形成された光導波路の伝搬損失
(LiNbO₃とLiTaO₃の比較、波長840nm、光導波路厚み2.4μm)

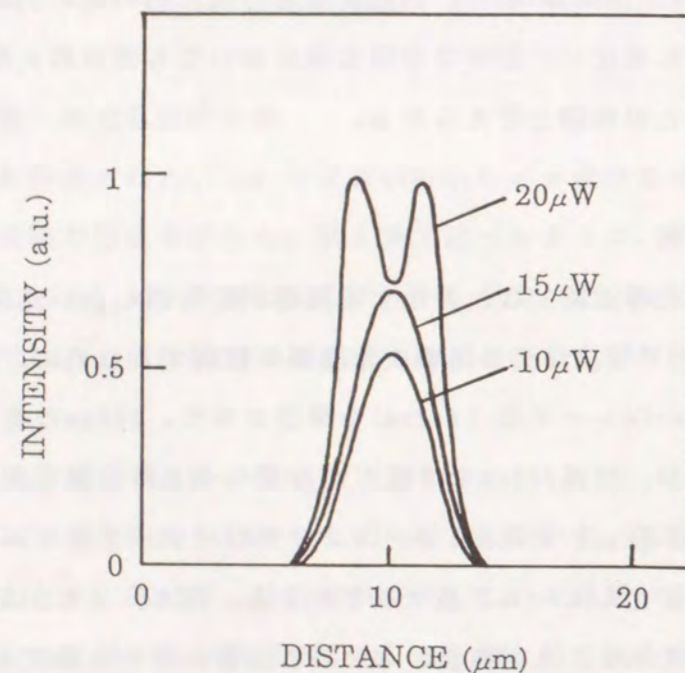


図4.8 分極反転層上に形成されたLiNbO₃光導波路へのHe-Cdレーザー光
(波長:442nm)の入射パワー変化時の導波モード形状の変化

あるが、報告がLiNbO₃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、LiTaO₃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 LiNbO₃、LiTaO₃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LiTaO₃およびLiNbO₃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LiTaO₃およびLiNbO₃ともに3次の擬似位相整合構造であり、LiTaO₃は分極反転周期11.1μm、LiNbO₃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、LiTaO₃、LiNbO₃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LiNbO₃では835nm、LiTaO₃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。LiTaO₃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。

LiNbO₃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

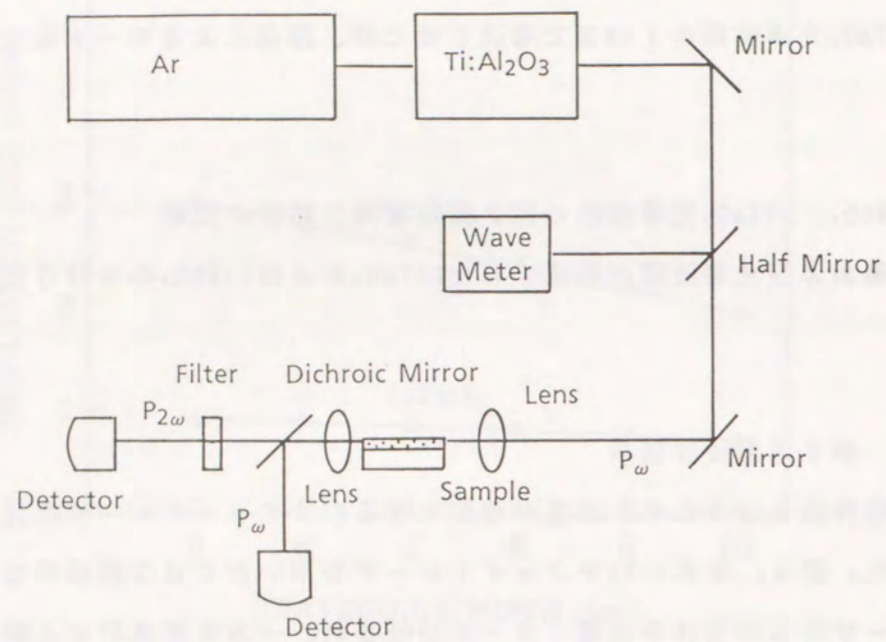


図4.9 Tiサファイアレーザを用いた第2高調波発生実験系

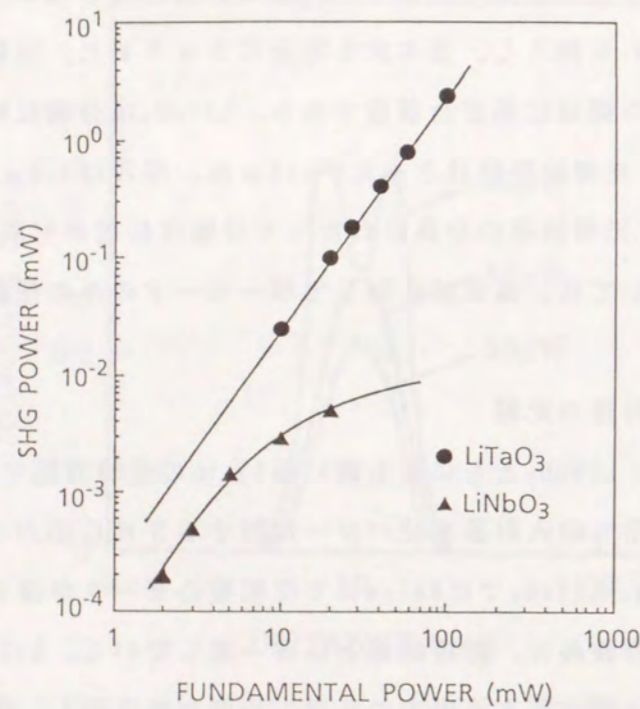


図4.10 入射基本波に対するSHG出力の関係
(LiNbO₃とLiTaO₃の比較、光導波路幅5μm、厚み2.4μm)

算効率は6%/W (7.4%/W·cm²)である。LiNbO₃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_{2ω}は以下の式で示される。

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

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。

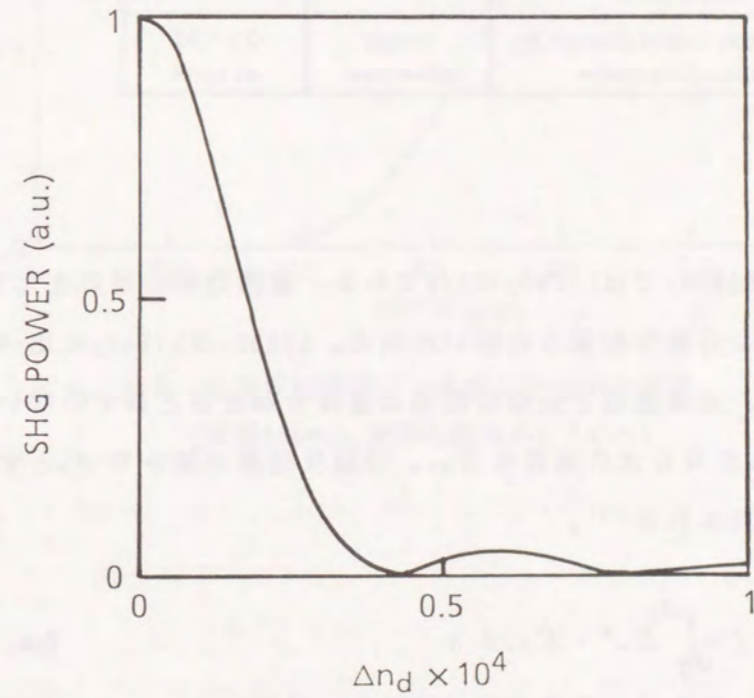


図4.11 屈折率変化に対するSHG出力の変化(計算値)
(光導波路長9mm、波長835nm)

次に、LiNbO₃とLiTaO₃との変換効率の違いについて考察する。表4. 2にLiNbO₃とLiTaO₃への分極反転に関する比較を示す。

表4. 2 LiTaO₃とLiNbO₃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、LiNbO₃ではLiTaO₃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。LiNbO₃はLiTaO₃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⁾。

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

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

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

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。LiTaO₃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、LiNbO₃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。

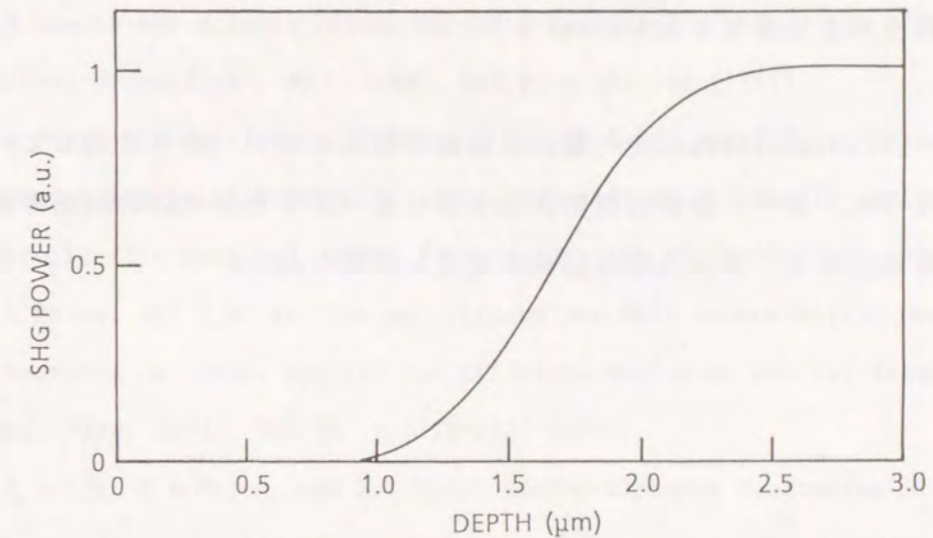


図4. 12 分極反転層深さとSHG出力の計算値
(波長840nm、光導波路厚み2.4μm)

4. 5 まとめ

ピロリン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、LiTaO₃およびLiNbO₃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) ピロリン酸によるプロトン交換法を用いて、LiTaO₃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LiTaO₃光導波路にTiサファイアレーザー光を入射し、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) LiTaO₃とLiNbO₃擬似位相整合SHG特性を比較し、LiTaO₃はLiNbO₃に比べ、4倍程度の変換効率が得られる。これは、LiTaO₃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) LiNbO₃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。LiTaO₃はLiNbO₃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、LiTaO₃はLiNbO₃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LiTaO₃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: "LiNbO₃: 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 LiNbO₃ 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 LiNbO₃ 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: "LiNbO₃ 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 KTiOPO₄ 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 LiTaO₃", *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 LiNbO₃", *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、LiTaO₃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、LiTaO₃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

LiTaO₃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。LiTaO₃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リン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°C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。

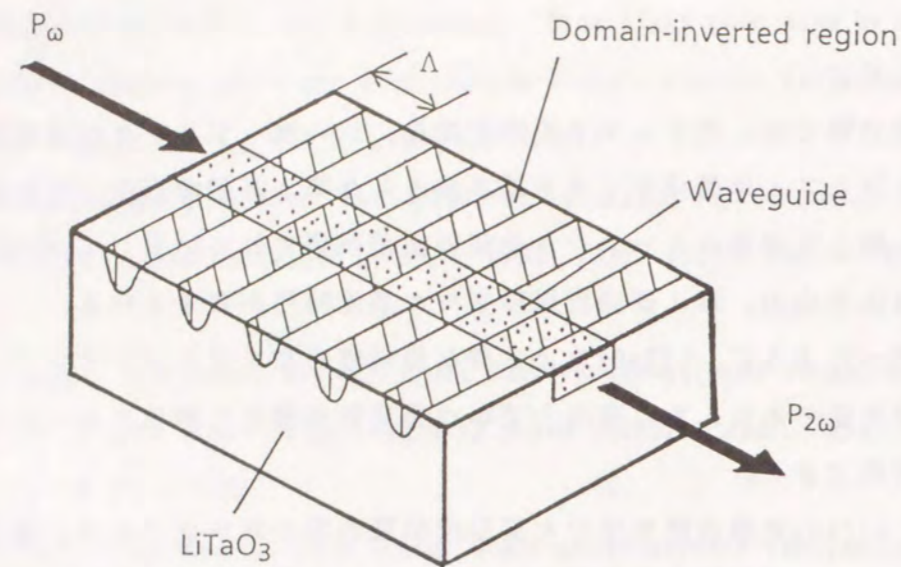


図5.1 擬似位相整合型SHGデバイスの構造

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が大きなものを得られている。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 $P_{2\omega}$ は光導波路長を L とすると、以下の近似式で表せる⁽⁴⁾。

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

ここで A は

$$A = 2(\mu_0/\epsilon_0)^{3/2} (d_{eff}^2 \omega^2 L^2 P_\omega^2 I^2) / (S n_\omega n_{2\omega}^2) \quad (5-2)$$

また、伝搬定数差 $\Delta\beta$ は

$$\begin{aligned} \Delta\beta &= \beta_{2\omega} - 2\beta_\omega - 2\pi/\Lambda \\ &= 2\pi [2(n_{2\omega} - n_\omega)/\lambda - 1/\Lambda] \end{aligned} \quad (5-3)$$

ここで λ は基本波の波長、 ω は角周波数、 $n_{2\omega}$ および n_ω 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_ω 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。

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

不均一な光導波路^{(5)、(6)}の場合、屈折率差 $n_s = n_{2\omega} - n_\omega$ 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10.8 μ m、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増加することにより生じる。素子長9mm、幅2 μ m、厚み4 μ m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0.3 μ mである。つまり、光導波路の厚みに対しては ± 10 nm、幅に対しては $\pm 0.15\mu$ m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、LiTaO₃にピロリン酸(H₄P₂O₇)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。

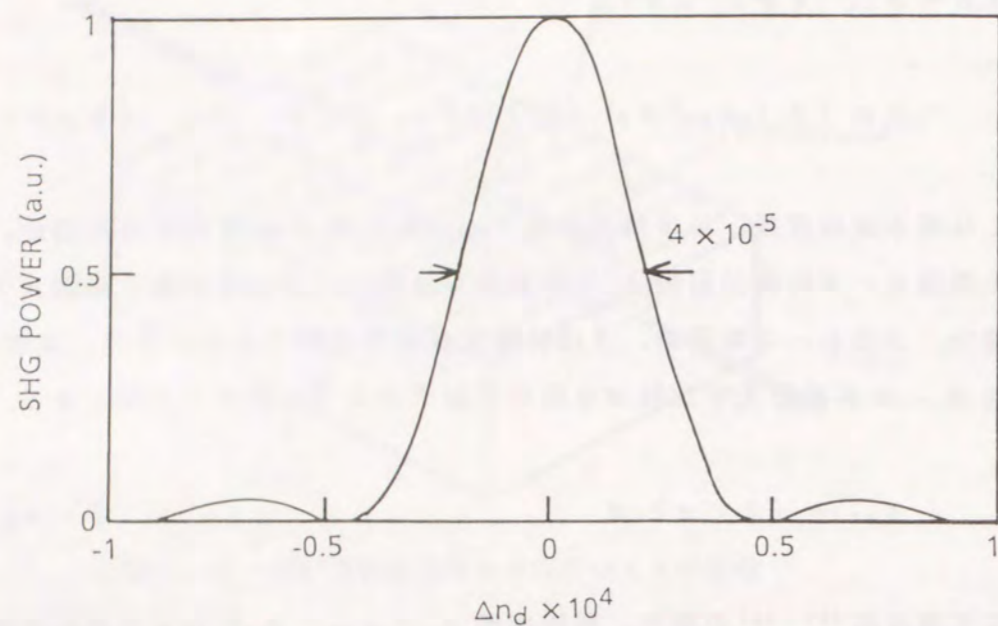


図5.2 屈折率ゆらぎに対するSHG出力の計算値
(波長840nm、屈折率差0.117、周期10.8 μ m、光導波路長9mm)

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 μ m
Wavelength	0.1 nm

5.3 LiTaO₃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、ピロリン酸によるプロトン交換法を用いた。LiTaO₃をピロリン酸中で熱処理することで、Li⁺とH⁺が交換されH⁺-LiTaO₃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LiTaO₃基板は信越化学製、厚み500 μ m、2"ウエハである。LiTaO₃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、ピロリン酸中で260 $^{\circ}$ C、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 $^{\circ}$ Cで10分熱処理を行う。このようにして厚み2.7 μ m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、ピロリン酸によるプロトン交換法を用いた。ピロリン酸は沸点がなく300 $^{\circ}$ C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LiTaO₃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リソとCF₄ガスによるイオンエッチングを用いて、スリット幅を $\pm 0.1 \mu$ m以下の精度で制御できる。この基板をピロリン酸中で260 $^{\circ}$ C、16分間プロトン交換処理を行った後、380 $^{\circ}$ C、10分間アニールを行う。その後、保護膜として、SiO₂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2.4 μ m、幅2~10 μ m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2 μ mに対しては、伝搬モードはカットオフのため導波しなかった。単一モード伝搬である幅4 μ mで、0.5dB/cmと低損失であ

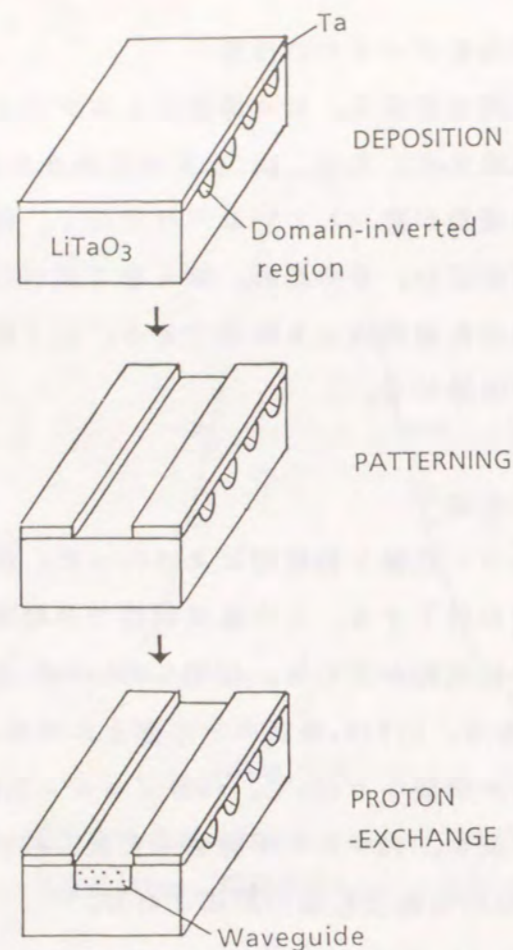


図5.3 LiTaO₃擬似位相整合型SHGデバイス作製工程

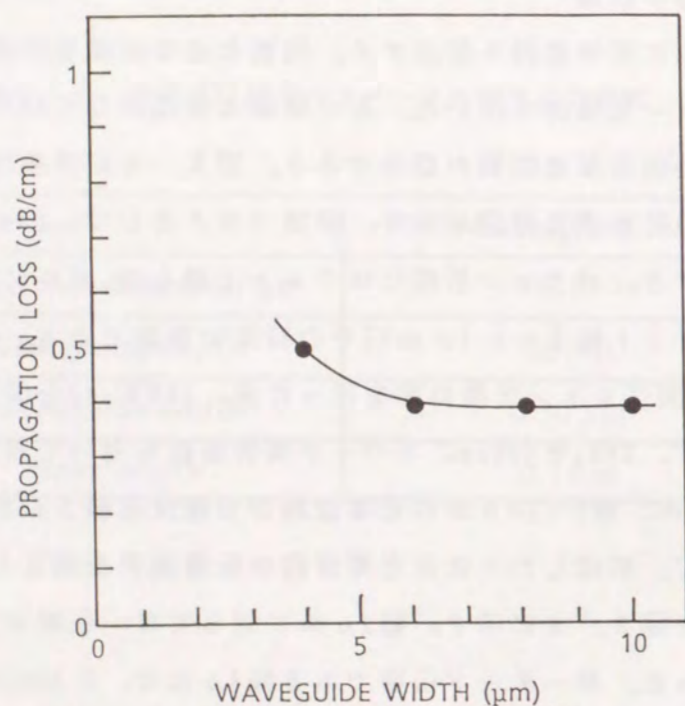


図5.4 伝搬損失の光導波路幅依存性
(波長840nm、光導波路厚み2.4μm)

り、分極反転層の影響は少ない。SiO₂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·cm²)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、LiTaO₃基板の屈折率波長分散に比例す

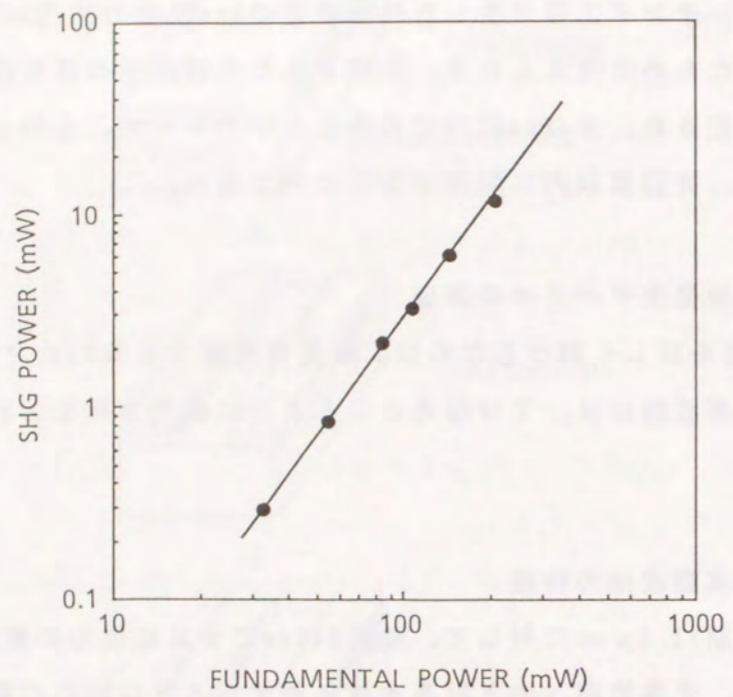


図5.5 基本波パワーに対するSHG出力の関係
(波長848nm、光導波路幅4 μ m、厚み2.4 μ m)

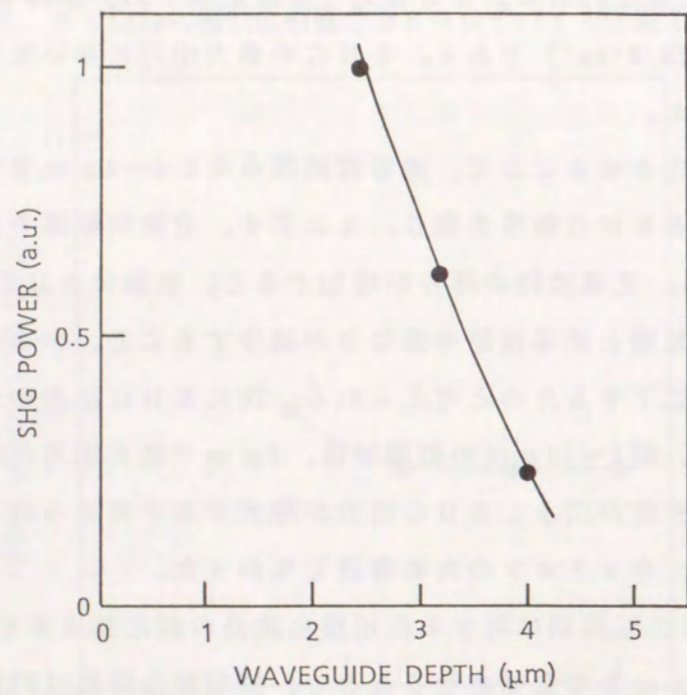


図5.6 SHG出力の光導波路厚み依存性
(波長848nm、光導波路幅4 μ m)

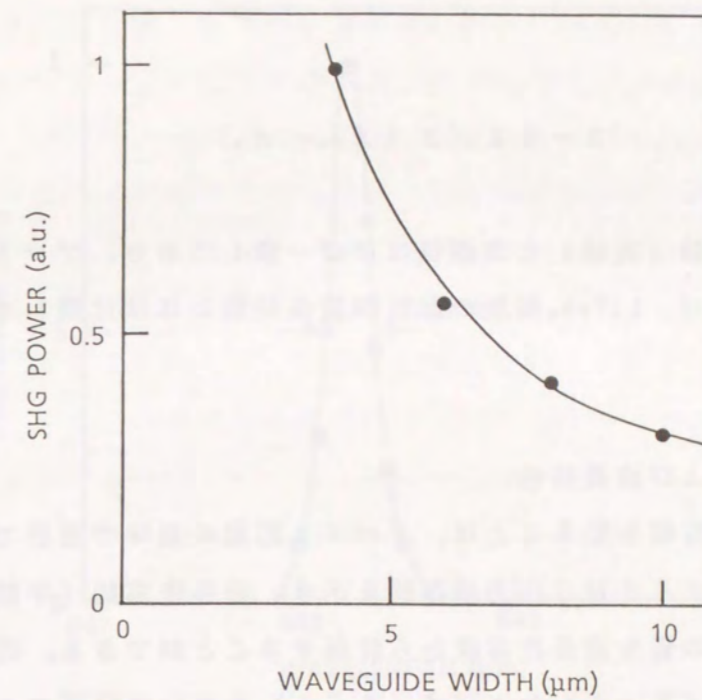


図5.7 SHG出力の光導波路幅依存性
(波長848nm、光導波路厚み2.4 μ m)

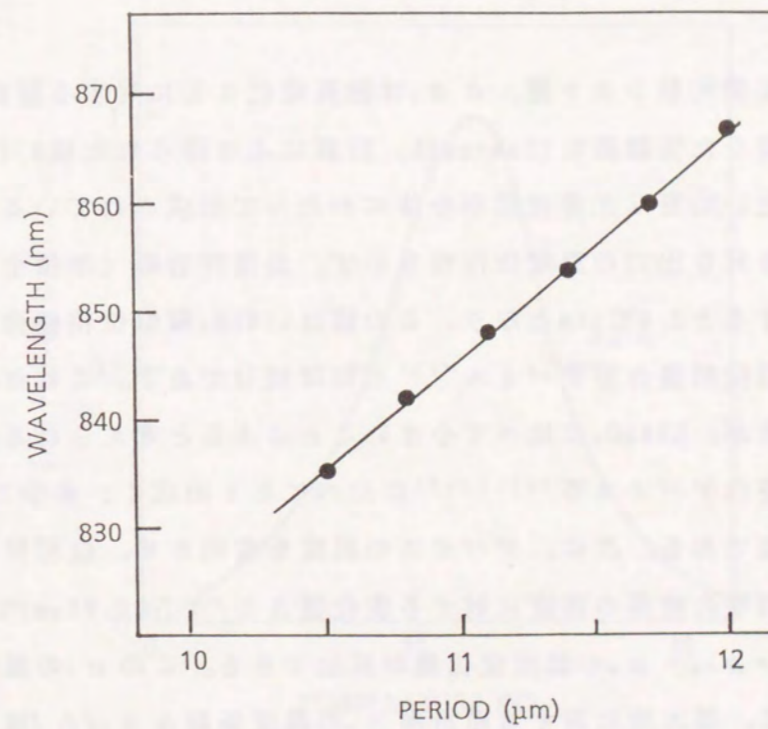


図5.8 分極反転層周期に対する位相整合波長の関係

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)⁽⁹⁾を用いて計算した。

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

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、LiTaO₃基板の屈折率波長分散には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。

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

ここで $\delta\Delta\beta$ は伝搬定数シフト量、 δn_s 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°Cである。長さ換算すると2.9°C·cmとなり、この値はLiNbO₃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⁾とはほぼ同じである。これは、LiTaO₃の屈折率の温度依存性が、LiNbO₃に比べて小さいことによると考えられる。また、LiNbO₃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/°Cであり、これより屈折率差 $n_s = n_{2w} - n_w$ の温度変化量が算出できる。この n_s の温度変化量は $4.6 \times 10^{-6}/°C$ 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、 $4 \times 10^{-4}/°C$ 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。

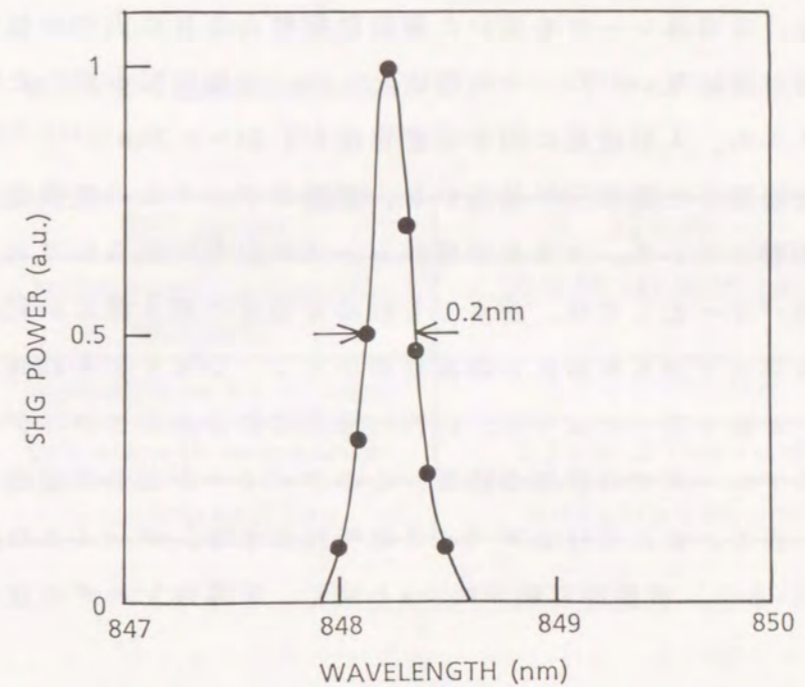


図5.9 SHG出力入射基本波波長依存性
(光導波路幅4μm、厚み2.4μm)

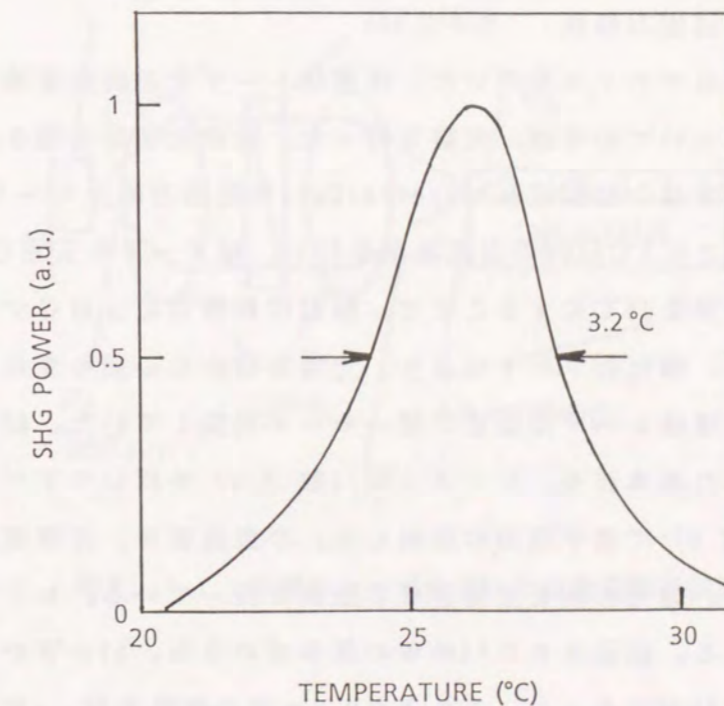


図5.10 SHG出力温度依存性
(波長848nm、光導波路幅4μm、厚み2.4μm)

5. 5 半導体レーザー光の第2高調波発生

従来の報告では、半導体レーザー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 $0.05\sim 0.2\text{nm}$ ⁽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ーの出力に限られており、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、LiTaO₃擬似位相整合型SHGデバイスを製作し、Tiサファイアレーザーでの評価の結果、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、半導体レーザーの波長を制御する必要がある。

本節では、LiTaO₃光導波路を用いた擬似位相整合型SHGデバイスによる、半導体レーザー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、半導体レーザー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。半導体レーザーとしては、発振波長868nmのAlGaAs系高出力単一モードレーザーを用いた。半導体レーザーに $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内の温度制御を行い、縦モードを安定化させた。また、半導体レーザーの温度を 25°C 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%)、半導体レーザーは安定に単一モード発振していた。80mWの半導体レーザー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

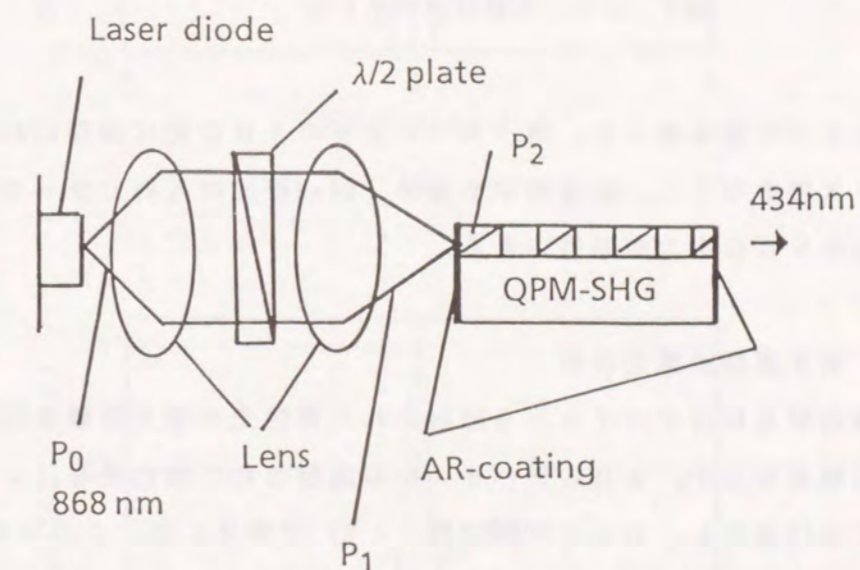


図5.11 半導体レーザーを用いた波長変換実験装置の構成

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。

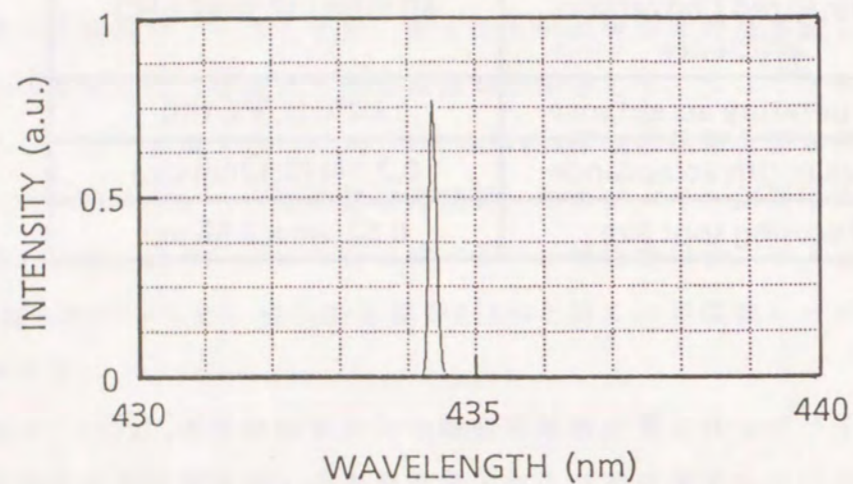


図5. 12 SHGスペクトル

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、 $0.62\mu\text{m}$ ($1/e^2$ の強度)の集光像であった。また、同じく幅方向に対して $0.66\mu\text{m}$ 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 $0.58\mu\text{m}$ 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。

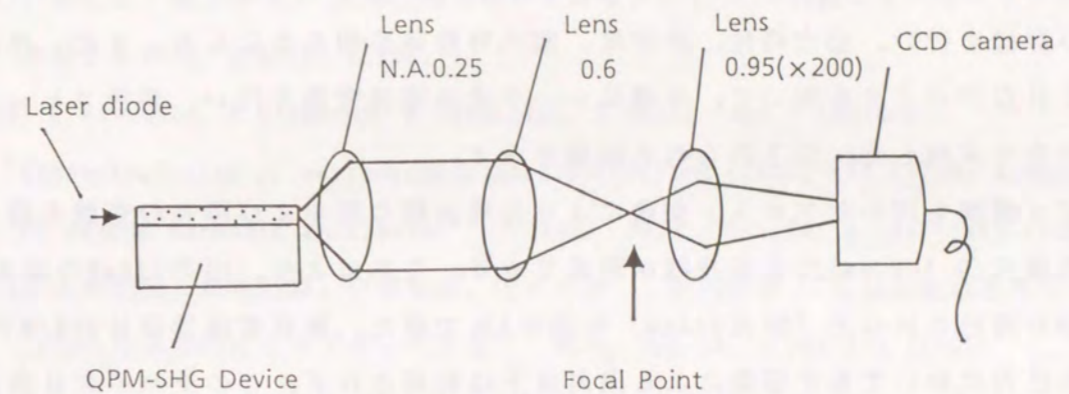


図5. 13 SHG光の集光光学系

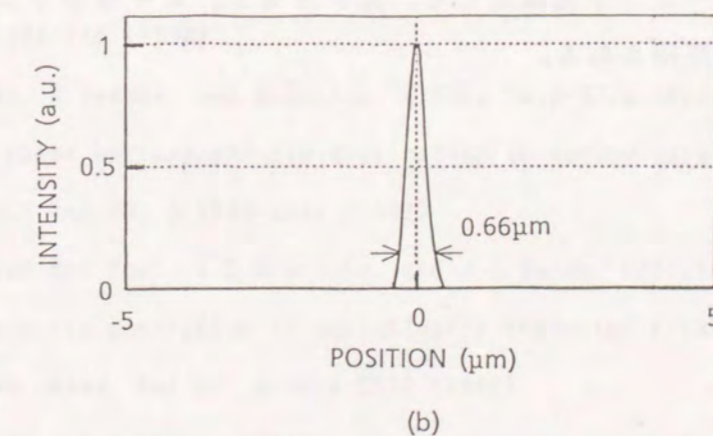
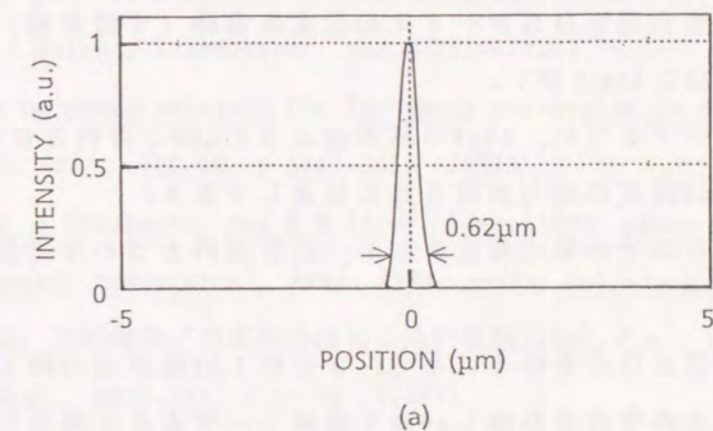


図5. 14 SHG光集光スポット強度分布
(a)厚み方向 (b)幅方向

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LiTaO₃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、半導体レーザー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) ピロ磷酸を用いたプロトン交換により光導波路の幅および厚みの変動を抑え、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) LiTaO₃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°C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ーを用い、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の半導体レーザー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、半導体レーザー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、レーザー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 LiNbO₃ and LiTaO₃ 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LiTaO₃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LiNbO₃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: "LiNbO₃ 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 KTiOPO₄ 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 (1976)

- (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⁽⁶⁾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⁽⁵⁾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:LiNbO₃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⁽⁶⁾。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:LiNbO₃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。

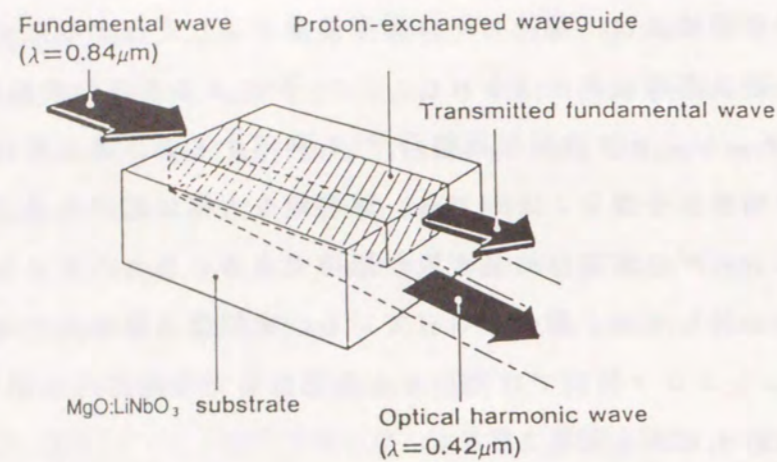


図6.1 チェレンコフ型SHGデバイス構造図

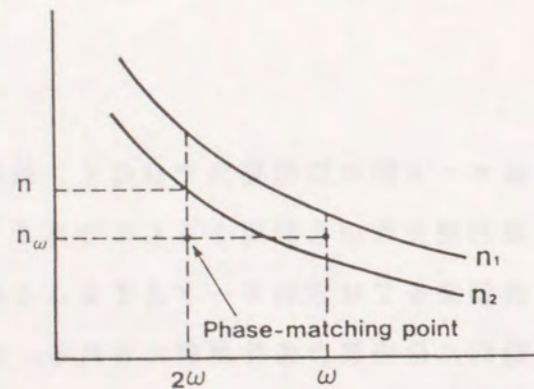
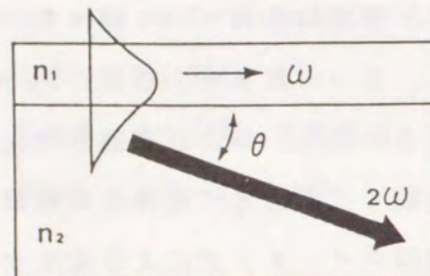


図6.2 チェレンコフ放射位相整合の原理図

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⁾。

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

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。

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

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⁾。

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

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

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

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0 dB/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なく、低損失であることが必要であり、ピロ磷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。半導体レーザー波長840nmでの、MgO:LiNbO₃光導波路の伝搬損失は0.4dB/cmであり問題はない。

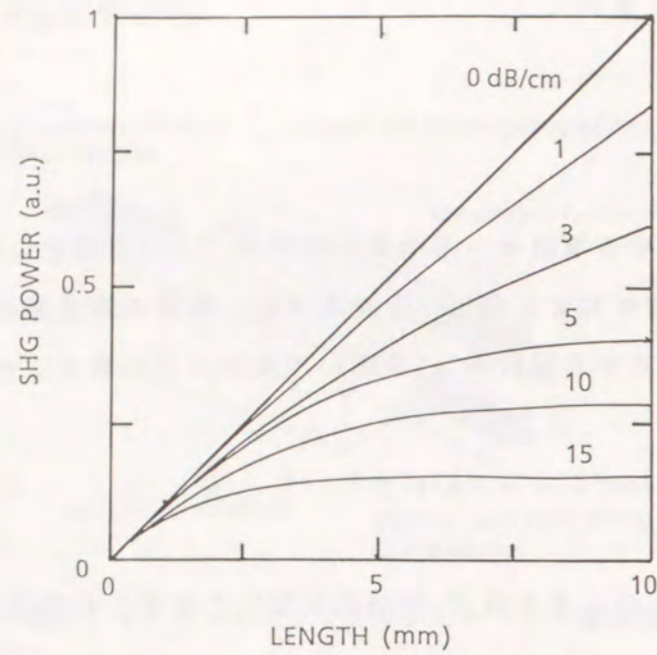


図6.3 伝搬損失をパラメータにした光導波路長とSHG出力の計算値

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。

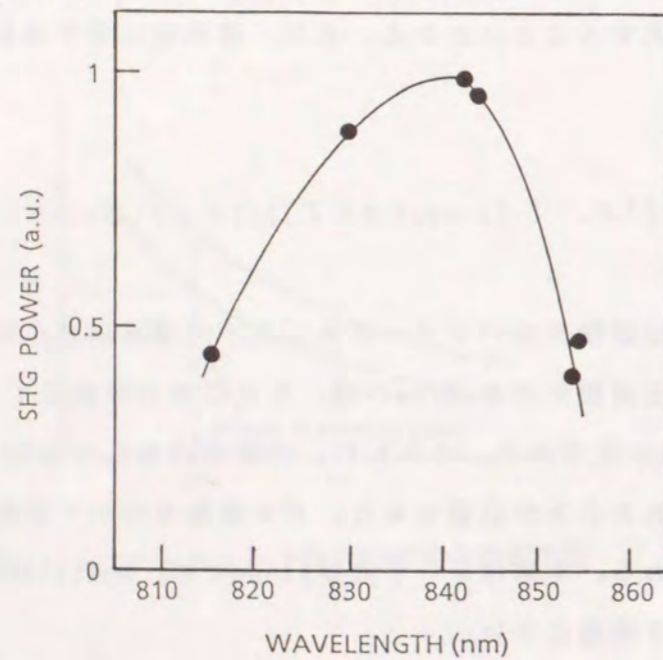


図6.4 チェレンコフ型SHGデバイスの波長許容度
(光導波路幅 $2\mu\text{m}$ 、厚み $0.4\mu\text{m}$)

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:LiNbO₃第2高調波発生デバイスの作製

三井金属鉱山製のMgO:LiNbO₃Z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LiNbO₃であり、厚みは2mmである。最初にMgO:LiNbO₃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、ピロ磷酸を用いてプロトン交換三次元光導波路を形成した。230°Cのピロ磷酸中で、8~40分処理し、厚み $0.35\sim 0.8\mu\text{m}$ の光導波路を形成した。最後に、保護膜となるSiO₂をスパッタ蒸着した後、端面研磨を行い光の入射部を形成した。光導波路幅は $1\sim 10\mu\text{m}$ 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。

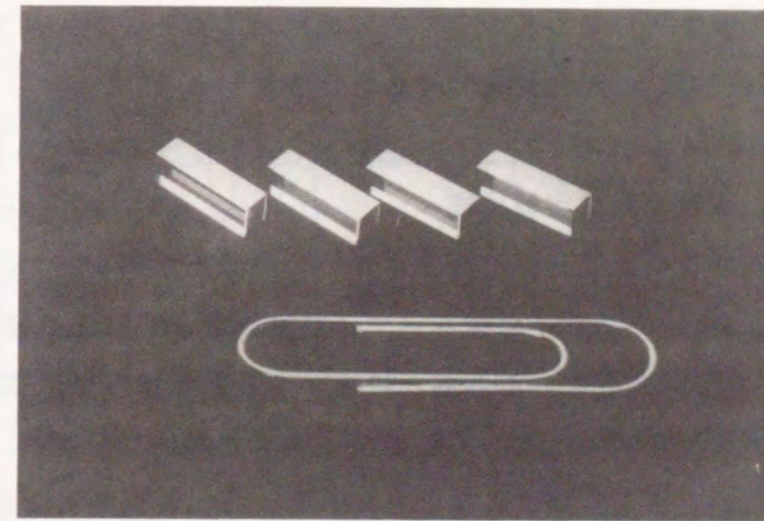


図6.5 チェレンコフ型SHGデバイス写真

6. 3 MgO:LiNbO₃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1.3 μmおよび0.86 μm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P₁、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P₃、波長λ₃は以下の式で表される。

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

$$P_3 = C P_1 P_2 \quad (6-6)$$

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λ₁を0.86 μmとすると、基本波波長λ₂が1.3 μmのときに、波長0.52 μm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0.43 μmの青色および0.65 μmの赤色となる。この0.86 μmおよび1.3 μmの波長は、赤外および長波長半導体レーザー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系半導体レーザー、基本波2として発振波長1.30 μmのInP系半導体レーザーを用いた。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。

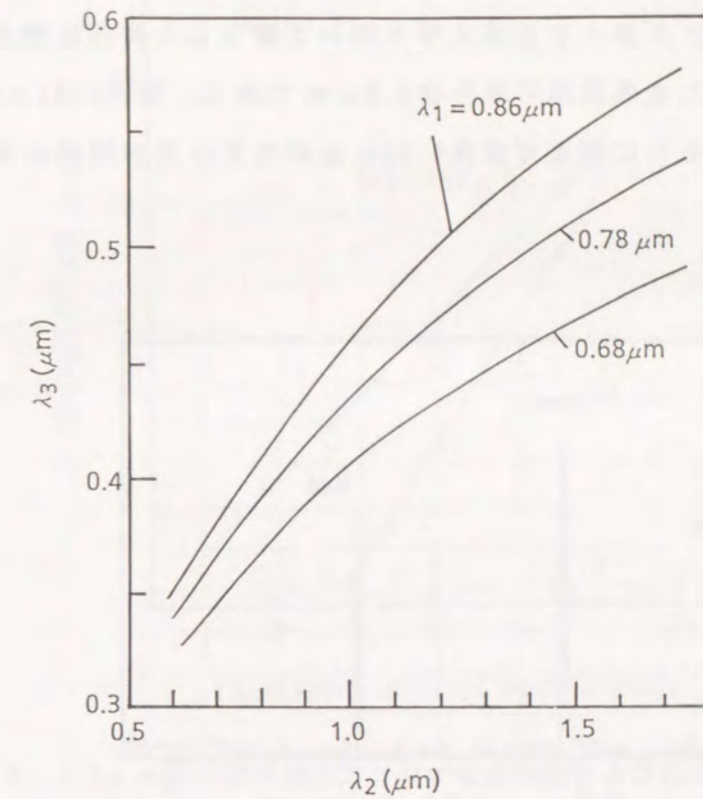


図6. 6 第1の基本波の波長λ₁をパラメータとした第2の基本波の波長λ₂と発生する和周波λ₃の関係(計算値)

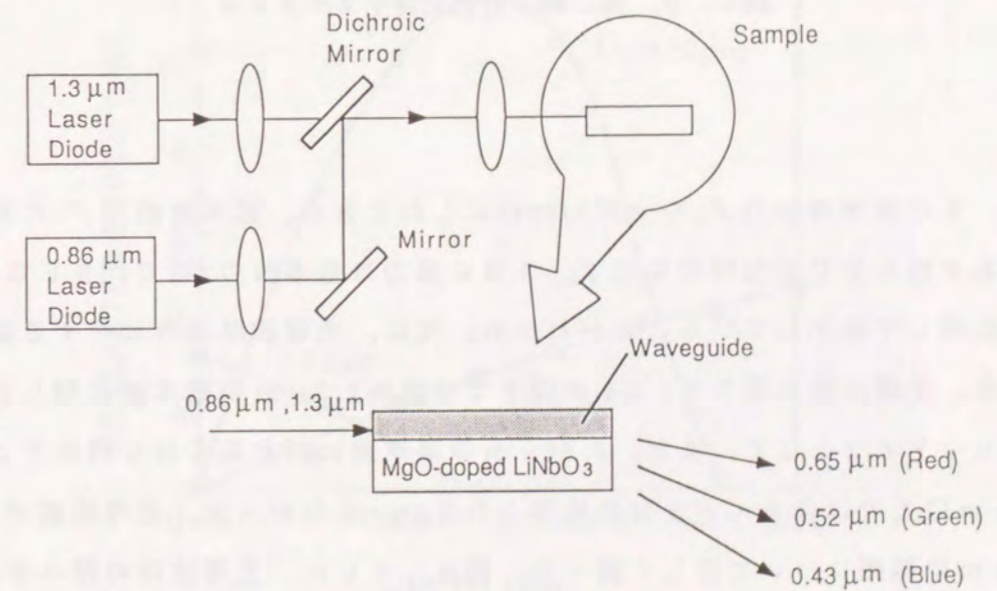


図6. 7 赤、緑、青色光発生実験系

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 $0.6\mu\text{m}$ である。波長 $0.65\mu\text{m}$ および波長 $0.43\mu\text{m}$ のSHG光、それに加えて波長 $0.52\mu\text{m}$ のSFG光が同時に発生していることがわかる。

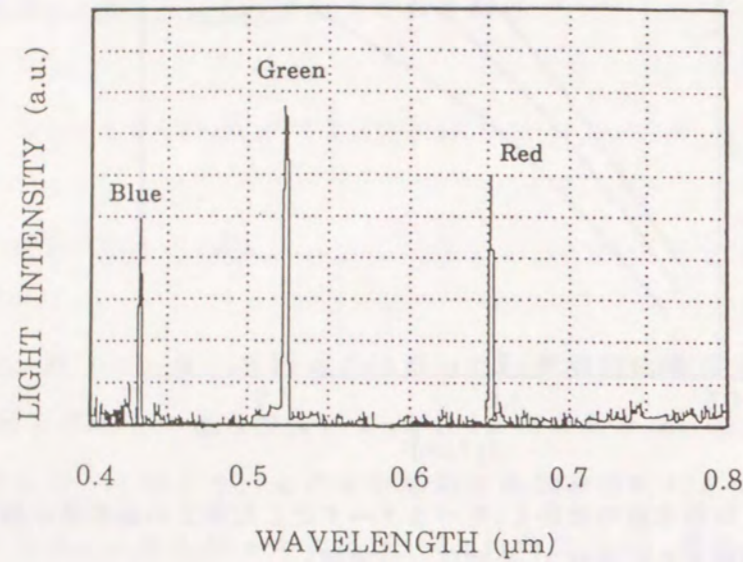


図6. 8 赤、緑、青色光発生スペクトル

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 $0.5\mu\text{m}$ 以下では波長 $1.3\mu\text{m}$ の基本波に対して伝搬モードがカットオフとなる。また、 $0.86\mu\text{m}$ の基本波に対するSHG特性として、厚み $0.7\mu\text{m}$ 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 $0.5\sim 0.7\mu\text{m}$ 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 $1.3\mu\text{m}$ および $0.86\mu\text{m}$ 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 $0.6\mu\text{m}$ 、幅 $1.5\mu\text{m}$ にてSFG出力は $10\mu\text{W}$ 、青色SHG出力は $1\mu\text{W}$ 、赤色SHG出力は $2\mu\text{W}$ であった。光導波路の厚みが $0.55\sim$

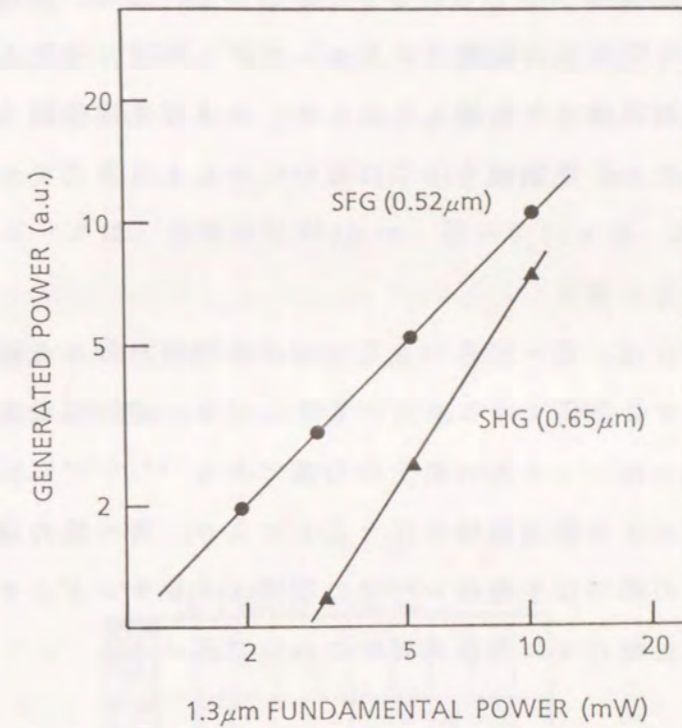


図6. 9 $1.3\mu\text{m}$ 基本波導波出力に対する高調波および和周波出力依存性

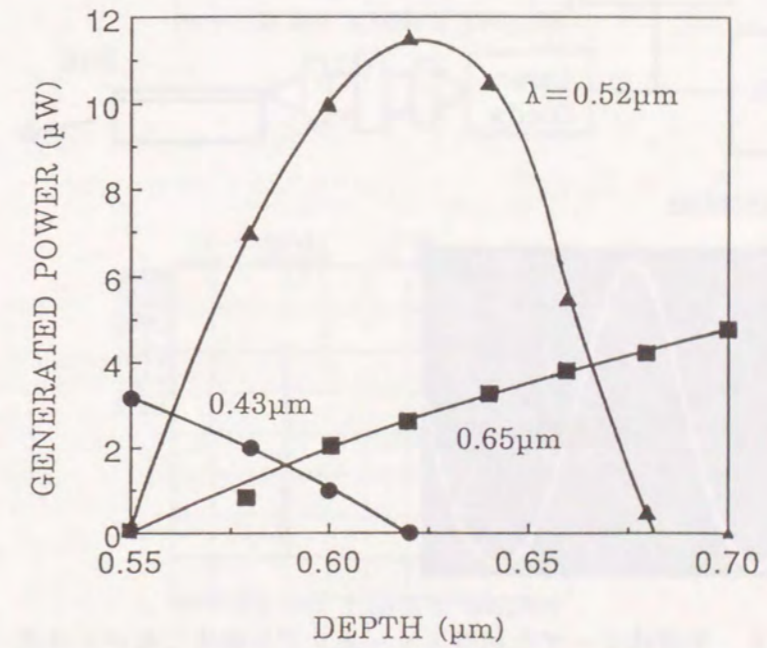


図6. 10 光導波路厚みに対する高調波、和周波出力依存性 (光導波路幅 $1.5\mu\text{m}$ 、長さ 6mm)

0.62 μm 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。

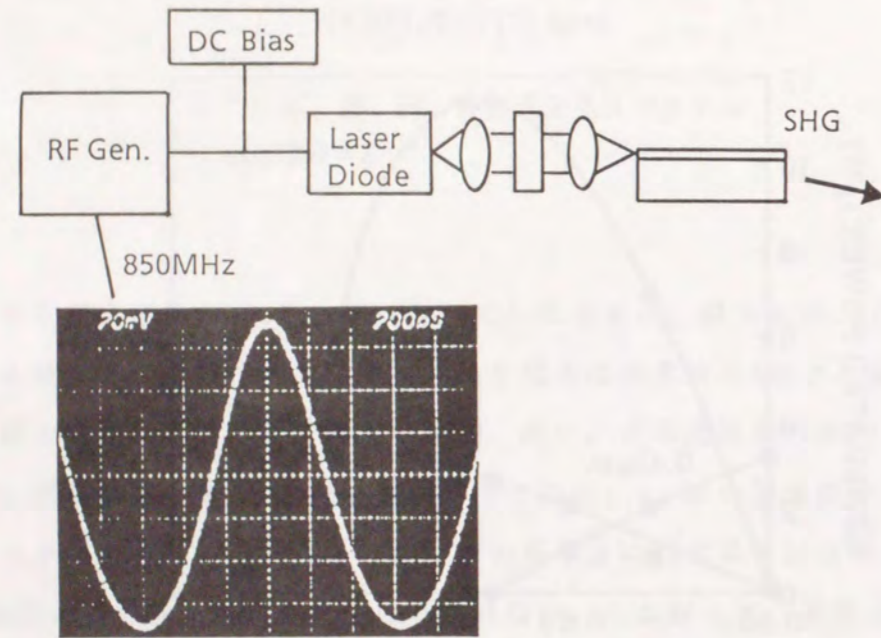
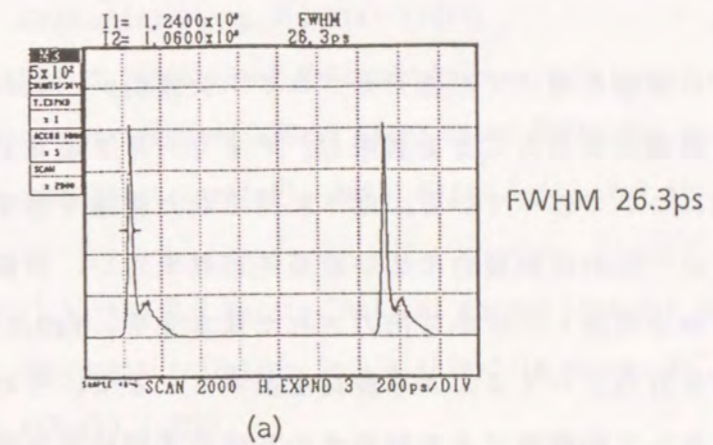


図6. 11 半導体レーザを利得スイッチングし発生したパルス光の波長変換による短パルス青色光発生実験系

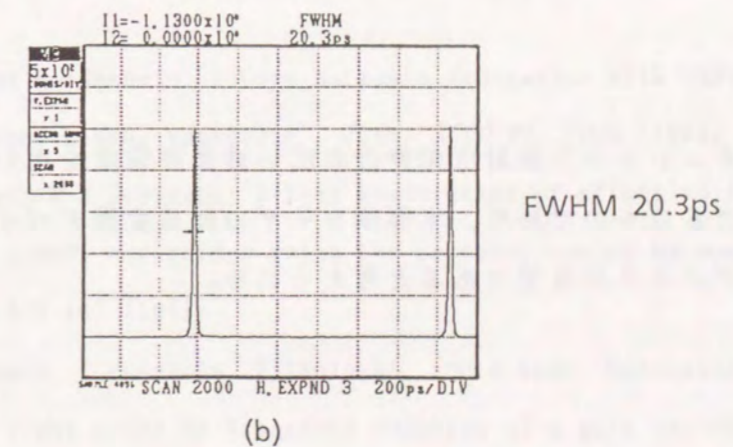
発振波長830nmの半導体レーザの利得スイッチングを行い、発生したパルスレーザ光をMgO:LiNbO₃基板に形成されたプロトン交換三次元光導波路に入射させる。この光導波路にて、発生したSHGパルス光は、基板中に放射される。光パルス特性は光オシロスコープ(浜松ホトニクス製00S-01)にて評価した。用いたSHGデバイスの構造パラメータは、光導波路幅2 μm 、厚み0.38 μm 、長さ18mmである。

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。



(a)



(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、ピロリン酸を用いて形成したプロトン交換MgO:LiNbO₃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:LiNbO₃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 KNbO₃", *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 LiTaO₃ 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 KNbO₃ 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 LiNbO₃ 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 LiNbO₃ waveguides using the Cherenkov 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、ピロリン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LiNbO₃、LiTaO₃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(LiNbO₃)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リン酸の使用を提案した。このピロリン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) ピロリン酸をプロトン交換源としたLiNbO₃三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出した。また、ピロリン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、ピロリン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リン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リン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:LiNbO₃)およびタンタル酸リチウム(LiTaO₃)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:LiNbO₃では、LiNbO₃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、LiTaO₃の場合、LiNbO₃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LiTaO₃およびMgO:LiNbO₃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、LiTaO₃がLiNbO₃に比べて優れていることを明らかにした。

- ・LiTaO₃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、LiNbO₃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。

- ・LiTaO₃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、LiNbO₃に比べ高効率である。

特にLiTaO₃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LiTaO₃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LiTaO₃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ーを用い、入射基本波39mWにて0.4mWの青色光(波長434nm)発生に成功した。

半導体レーザーと組み合わせたLiTaO₃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:LiNbO₃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つの半導体レーザーより、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、半導体レーザー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、半導体レーザーおよび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LiTaO₃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:LiNbO₃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、半導体レーザー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d₃₃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:LiNbO₃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、半導体レーザー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ー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。

LiNbO₃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LiTaO₃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

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

本論文を完遂するにあたり、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心から感謝いたします。

本研究は以上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 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 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 LiNbO₃ 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 LiNbO₃ 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 LiTaO₃ 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 LiTaO₃ 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 LiTaO₃", *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:LiNbO₃ 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 LiNbO₃ fabricated with pyrophosphoric acid using Ta₂O₅ 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 LiTaO₃ 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 LiNbO₃ 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 LiNbO₃ 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:LiNbO₃ 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 LiTaO₃", in *Technical Digest, Conference of Laser and Electro-Optics (CLEO'91)* CTUV3 (May 1991)

