

# 周期分極反転定比組成ニオブ酸リチウムを用いた光パラメトリック発生に関する研究

Periodically Poled Stoichiometric Lithium Niobate  
for Quasi-Phase-Matched Optical Parametric Generation

平成 19 年 3 月

早稲田大学大学院理工学研究科  
物理学及応用物理学専攻 計測制御工学研究

丸山 真幸





# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	研究背景 . . . . .	1
1.2	研究目的 . . . . .	6
<b>第 2 章</b>	<b>擬似位相整合光パラメトリック発振・発生</b>	<b>9</b>
2.1	第二高調波発生 . . . . .	10
2.2	光パラメトリック発振・光パラメトリック発生 . . . . .	11
<b>第 3 章</b>	<b>マグネシウム添加定比組成ニオブ酸リチウムの分極反転特性</b>	<b>19</b>
3.1	分極反転過程 . . . . .	19
3.2	選択的核生成法 . . . . .	22
3.3	分極反転実験系 . . . . .	27
3.4	分極-電界ヒステリシス曲線 . . . . .	29
3.5	分域壁移動速度 . . . . .	33
<b>第 4 章</b>	<b>マグネシウム添加定比組成ニオブ酸リチウムの周期分極反転</b>	<b>37</b>
4.1	低抗電界材料の特徴 . . . . .	37
4.2	周期分極反転実験系 . . . . .	39
4.3	周期分極反転の定性的評価 . . . . .	47
4.4	周期分極反転の定量的評価 . . . . .	50
4.5	周期分極反転素子の長尺化 . . . . .	54
<b>第 5 章</b>	<b>中赤外光波長変換</b>	<b>61</b>
5.1	光パラメトリック発振 . . . . .	61
5.2	光パラメトリック発生 . . . . .	69
<b>第 6 章</b>	<b>低しきい値光パラメトリック発生</b>	<b>73</b>
6.1	光パラメトリック発生しきい値の集光依存性 . . . . .	73
6.2	小型固体レーザ励起光パラメトリック発生 . . . . .	77
6.3	光パラメトリック発生波長 . . . . .	79
6.4	小型固体レーザ励起 光パラメトリック発生の入出力特性 . . . . .	79
<b>第 7 章</b>	<b>総括</b>	<b>91</b>
	謝辞	92
	参考文献	93



# 目 次

1.1	congruent LiTaO <sub>3</sub> における抗電界の温度依存性 . . . . .	3
1.2	LiNbO <sub>3</sub> における相図 . . . . .	3
1.3	ポータブルガス検知装置 . . . . .	5
1.4	ポータブルガス検知装置用光源 . . . . .	5
1.5	3-5 $\mu\text{m}$ 赤外領域における微量ガスや有毒汚染物質の線強度 . . . . .	5
1.6	小型固体レーザ . . . . .	6
1.7	LD 励起固体レーザを励起光源とした光パラメトリック発振 . . . . .	7
1.8	小型固体レーザを励起光源とした光パラメトリック発生 . . . . .	7
1.9	受動 Q スイッチ型マイクロチップレーザ励起光パラメトリック発生モジュール . . . . .	8
1.10	フーリエ変換限界に制限された線幅のパルス幅依存性 . . . . .	8
2.1	第二高調波発生におけるゲインファクタ $h_m$ の集光パラメータ $\xi$ 依存性 . . . . .	16
2.2	光パラメトリック発振におけるゲインファクタ逆数 $1/\bar{h}_m$ の集光パラメータ $\xi$ 依存性 . . . . .	17
2.3	光パラメトリック発振、光パラメトリック発生における非線形光学定数の第二高調波発生における非線形光学定数に対する比 $M$ . . . . .	18
3.1	分極反転過程 . . . . .	21
3.2	バックスイッチの印加電界パルス幅依存性 . . . . .	22
3.3	核生成パルスを伴う congruent LiNbO <sub>3</sub> での周期分極反転パルス波形の報告例 . . . . .	23
3.4	congruent LiNbO <sub>3</sub> での周期分極反転パルス波形の報告例 . . . . .	23
3.5	Mg-doped congruent LiNbO <sub>3</sub> での周期分極反転パルス波形の報告例 . . . . .	24
3.6	分極反転前顕微鏡写真 (マイクロドメイン無し) . . . . .	24
3.7	分極反転後顕微鏡写真 (マイクロドメイン無し) . . . . .	24
3.8	分極反転前顕微鏡写真 (マイクロドメイン有り) . . . . .	25
3.9	分極反転後顕微鏡写真 (マイクロドメイン有り) . . . . .	25
3.10	congruent LiNbO <sub>3</sub> における分域壁移動速度の印加電界依存性 . . . . .	26
3.11	congruent LiNbO <sub>3</sub> におけるマイクロドメインサイズ分布のパルス形状依存性 (電極周期 19 $\mu\text{m}$ ) . . . . .	26
3.12	congruent LiNbO <sub>3</sub> における (a) 液体電極と (b) 金属電極を用いた場合のマイクロドメインサイズ分布のパルス数依存性 (電極周期 6.6 $\mu\text{m}$ ) . . . . .	27
3.13	分極反転実験系 . . . . .	28
3.14	他論文における congruent LiNbO <sub>3</sub> の P-E ヒステリシス曲線 . . . . .	29
3.15	他論文における congruent LiNbO <sub>3</sub> の P-E ヒステリシス曲線 . . . . .	29
3.16	congruent LiNbO <sub>3</sub> における P-E ヒステリシス曲線 . . . . .	30

3.17	Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ における P-E ヒステリシス曲線 . . . . .	30
3.18	他論文における Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ での P-E ヒステリシス曲線 . . . . .	30
3.19	1 mol% Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ における抗電界の分極反転回数依存性 . . .	31
3.20	1 mol% Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ における抗電界の印加電界スロープ依存性	32
3.21	他論文における 1 mol% Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ での抗電界の印加電界ス ロープ依存性 . . . . .	32
3.22	congruent $\text{LiNbO}_3$ における分域壁移動速度の印加電界依存性 . . . . .	33
3.23	Mg-doped congruent $\text{LiNbO}_3$ における分域壁移動速度の印加電界依存性 . . . . .	33
3.24	スイッチングタイムの定義 . . . . .	34
3.25	congruent $\text{LiNbO}_3$ におけるスイッチングタイム逆数の印加電界依存性 . . . . .	35
3.26	1 mol% Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ におけるスイッチング時間の印加電界依存性	35
4.1	分極反転前ウェハでのマイクロドメイン分布 . . . . .	38
4.2	電荷積分による分極反転制御用電気回路 . . . . .	39
4.3	Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ と Mg-doped congruent $\text{LiNbO}_3$ における室温で の屈折率の Mg 添加量依存性 . . . . .	40
4.4	セルマイヤ方程式を用いて計算した光パラメトリック発振・発生のための擬似位相整 合周期 . . . . .	41
4.5	congruent $\text{LiNbO}_3$ 、Mg-doped congruent $\text{LiNbO}_3$ 、1 mol% Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ におけるセルマイヤ方程式による計算結果とプリズムカップラによる 1 mol% Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ 、1.7 mol% Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ の実 験結果 . . . . .	42
4.6	633, 1300, 1550nm での congruent $\text{LiNbO}_3$ 、Mg-doped congruent $\text{LiNbO}_3$ 、1 mol% Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ におけるセルマイヤ方程式による計算結果とプリ ズムカップラによる 1 mol% Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ 、1.7 mol% Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ の実験結果 . . . . .	42
4.7	1 mol% Mg-doped stoichiometric $\text{LiNbO}_3$ における擬似位相整合光パラメトリック発 振波長 . . . . .	43
4.8	5mol% Mg-doped congruent $\text{LiNbO}_3$ におけるセルマイヤ方程式を用いて計算した擬 似位相整合光パラメトリック発振におけるシグナル光波長 . . . . .	43
4.9	5mol% Mg-doped congruent $\text{LiNbO}_3$ における擬似位相整合光パラメトリック発振波長	44
4.10	congruent $\text{LiNbO}_3$ における光パラメトリック発振での擬似位相整合周期シフト . . .	44
4.11	-Z 面周期電極を用いた周期分極反転実時間観察像. . . . .	46
4.12	液体電極を用いた周期分極反転実時間観察像 . . . . .	48
4.13	金属電極を用いた周期分極反転実時間観察像 . . . . .	48
4.14	シングルパルスによる周期分極反転実時間観察像 . . . . .	49
4.15	マルチパルスによる周期分極反転実時間観察像 . . . . .	49
4.16	24 mm 長素子における周期分極反転実時間観察像 . . . . .	49
4.17	24 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (+Z 面) . . . . .	50
4.18	24 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (-Z 面) . . . . .	50
4.19	ゲインファクタの周期分極周期分極反転比依存性 . . . . .	51

4.20	MATLAB を用いた画像解析による周期分極反転比率計測	53
4.21	24 mm 長素子における周期分極反転比分布	53
4.22	1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転実時間観察像	55
4.23	1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転実時間観察像	55
4.24	1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (+Z 面)	56
4.25	1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (-Z 面)	56
4.26	1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (+Z 面)	56
4.27	1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (-Z 面)	56
4.28	70 mm 長 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> 素子における周期分極反転比分布のパルス数依存性 (+Z 面)	57
4.29	70 mm 長 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> 素子における周期分極反転比分布のパルス数依存性 (-Z 面)	57
4.30	70 mm 長素子における周期分極反転比のパルス数依存性	57
4.31	70 mm 長素子における周期分極反転比ゲインファクタの印加パルス数依存性	58
4.32	周期分極反転比とゲインファクタの結晶厚さ方向分布	59
4.33	70 mm 長 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> 素子における周期分極反転構造の安定性 (+Z 面)	60
4.34	70 mm 長 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> 素子における周期分極反転構造の安定性 (-Z 面)	60
5.1	光パラメトリック発振光学系	61
5.2	励起光時間波形	62
5.3	1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> での光パラメトリック発振波長の周期・温度依存性	63
5.4	1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> (Top seeded solution growth) での光パラメトリック発振波長の周期・温度依存性	63
5.5	70 mm 長周期分極反転素子による光パラメトリック発振での入出力特性の素子温度依存性	64
5.6	光起電力の組成・Mg 添加量依存性	65
5.7	光伝導性の組成・Mg 添加量依存性	65
5.8	光励起空間電界の組成・Mg 添加量依存性	66
5.9	光損傷しきい値の組成・Mg 添加量依存性	66
5.10	LiNbO <sub>3</sub> における相図	66
5.11	LiNbO <sub>3</sub> における相図	66
5.12	congruent LiNbO <sub>3</sub> 及び stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> における欠陥構造モデル	67

5.13	赤外域における OH 吸収ピークの Mg 添加量依存性 . . . . .	67
5.14	1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> における赤外吸収 . . . . .	68
5.15	OH 吸収波長の成長方向依存性 . . . . .	68
5.16	光パラメトリック発振における入出力特性 . . . . .	69
5.17	光パラメトリック発振しきい値の素子長依存性 . . . . .	69
5.18	光パラメトリック発生光学系 . . . . .	70
5.19	ポンプカットフィルタ (Ge フィルタ) の透過率波長依存性 . . . . .	70
5.20	シグナル光波長付近におけるポンプカットフィルタ (Ge フィルタ) の透過率波長依存性	70
5.21	1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> での光パラメトリック発生波長の周期・温 度依存性 . . . . .	71
5.22	光パラメトリック発生における入出力特性 . . . . .	72
5.23	光パラメトリック発生しきい値の素子長依存性 . . . . .	72
6.1	Boyd と Kleinman による報告で仮定として用いられている励起光とシグナル光の関係	74
6.2	光パラメトリック発生における励起光とシグナル光のビーム径の関係 . . . . .	74
6.3	ゲインファクタの逆数 $1/h_{sm}$ の集光パラメータ $\xi_p$ 依存性 . . . . .	75
6.4	ゲインファクタの逆数 $1/h_{sm}$ のビームサイズ比 $m$ 及び励起光集光条件 $\xi_p$ 依存性 . . .	76
6.5	小型固体レーザ励起光パラメトリック発生光学系 . . . . .	77
6.6	小型固体レーザの寸法図 . . . . .	78
6.7	小型固体レーザのパルス形状 . . . . .	78
6.8	1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> ・1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> での光パラメトリック発生波長の周期・温度依存性 . . . . .	79
6.9	小型固体レーザ励起光パラメトリック発生の入出力特性 . . . . .	80
6.10	励起光及びシグナル光時間波形の励起光強度依存性 . . . . .	81
6.11	時間領域における励起光減衰 . . . . .	82
6.12	小型固体レーザのビーム径の位置依存性 . . . . .	84
6.13	レンズ挿入後のビーム径理論計算 . . . . .	84
6.14	レンズ挿入後のビーム径の位置依存性 . . . . .	85
6.15	マイクロチップレーザ励起光パラメトリック発生における入出力特性の集光依存性 .	86
6.16	マイクロチップレーザ励起光パラメトリック発生における発生しきい値の集光依存性	86
6.17	ナノ秒オーダー光パラメトリック発生に関する他論文との入出力特性の比較 . . . . .	87
6.18	低しきい値が得られているナノ秒オーダー光パラメトリック発生に関する他論文との 入出力特性の比較 . . . . .	87
6.19	Boyd-Kleinman モデルにおける光パラメトリック発振しきい値パワー及び強度の集 光依存性 . . . . .	88
6.20	Guha モデルにおける光パラメトリック発振しきい値強度の集光依存性 . . . . .	89
6.21	光線中心における光強度の伝搬依存性 . . . . .	90

# はじめに

半導体レーザや固体レーザなど既存のレーザは発振波長が媒質の特性により限定されているために、その波長領域の拡大は応用分野の拡大に直結する。とくに波長  $3\ \mu\text{m}$  付近の中赤外光領域は有力な光源がないために、非線形光学による波長変換が期待されている。本論文は高効率な周期分極反転波長変換素子の作製とこれを用いた低しきい値中赤外光発生に関する論文である。

中赤外光領域は、様々な分子の回転や振動に起因した光吸収があるため、個々の分子を識別できることから“分子の指紋領域”とも呼ばれている。そのため中赤外光源は環境計測や医療・バイオでの利用が期待されており、自動車の排気ガス検知、レーザイオン化質量分析、果実の糖度分析、歯科治療への適用が検討されている。従来、非線形光学波長変換による中赤外光発生にはホウ酸系結晶を用いた複屈折位相整合が利用されてきたが特性指数が小さく効率が低いので、相互作用長を長くするために共振器が、励起光密度を高めるために大型高出力励起光源が必要であった。しかし、周期分極反転を施したニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ ) などを用いた擬似位相整合 (擬似位相整合) による非線形光学波長変換技術により特性指数は大幅に改善されてきた。強誘電体の  $180^\circ$  分域を周期的に配列することにより励起光と変換光との位相整合をとる擬似位相整合は、結晶透過域内であれば周期を変更することで任意の波長に対して変換が可能でなおかつ高い非線形性を利用できるために様々な応用が試みられている。

しかし、中赤外光発生で用いられる下方変換は、非線形光学波長変換としてよく知られている第2高調波発生と比べ、長波長への変換であるために効率を向上させることが難しく、擬似位相整合を利用していても中赤外光発生には共振器構造の利用が必須であった。そのため、安定性が悪く光軸調整に高度な技術が要求されるうえに大型で可搬性に乏しくフィールドへ持ち出すことは困難であった。そこで、長尺な波長変換素子を作製し光学系を検討することで、高効率で中赤外光を発生させる小型光源を実現することを第1の目的とした。

一方、材料の分野に目を向けると、不定比欠陥密度を大幅に減らした定比組成  $\text{LiNbO}_3$  (stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$ ) が、新規擬似位相整合材料として注目されている。この材料は結晶成長が難しいために、かつては小型結晶しか作製できなかった。しかし、1990年代後半になると大型の結晶を安定的に作製できるようになり、より高い結晶成長技術が要求される、光損傷 (強励起で屈折率が変化する現象) に対する耐性が高いマグネシウム添加 stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  (Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$ ) の開発も進んだ。Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  は従来用いられてきた一致溶融組成  $\text{LiNbO}_3$  (congruent  $\text{LiNbO}_3$ ) と比べて分極反転に必要な電界が  $1/6$  に低下するという報告がなされているため低い電界で擬似位相整合素子を作製することが可能であると考えられ、大開口・長尺素子を作製するに適した新しい擬似位相整合材料として期待されているが、周期分極反転構造形成の困難さから波長変換の報告は数少ない。そこで、stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の分極反転特性を明らかにし、周期分極反転方法の確立を第2の目的とした。

本論文の第1章では、本論文の背景と目的を述べ、本論文の構成を示す。冒頭で述べた通り、波長変換によるレーザの波長域拡大は、目的に合わせて波長を選ぶことに繋がり、応用範囲の拡大に有用

であると考えられる。そのために新たな周期分極反転構造作製手法を提案し、高効率波長変換を試みる。

第2章では擬似位相整合による波長変換を概観し、特に光パラメトリック発振・発生について議論する。擬似位相整合の原理を従来手法である複屈折位相整合と比較することで有利な点を説明する。また、非線形光学波長変換の代表例である第2高調波発生と比較し、光パラメトリック発振・発生の特徴を説明する。

第3章から第4章では、Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の強誘電分極反転特性の評価、新たな周期分極反転構造作製手法の概念及びその適用について報告する。従来の周期分極反転を作製する手法の問題点を指摘した上で、新たな指標となる分極反転特性を提案し、それを基に周期分極反転構造作製手法の改良を行い、長尺で均一な周期分極反転構造の作製が実現できることを示す。

第3章では、分極反転過程及び周期分極反転手法について概観し、Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の分極反転特性について報告する。分極反転過程は核生成過程と分域壁移動過程にわけることができる。この2つの過程は現象としては区別されていたが、従来の周期分極反転手法では切り分けが困難なために同時に進行させていた。そのため、分極反転の進行に場所による不均一が生じ、短周期・大口径・長尺といった細かな制御が必要となる素子作製には適していなかった。また、定比組成結晶は一致溶融組成結晶と比べ、不定比欠陥密度が低いために分極反転の進行が速く、精密に制御できる手法が要求される。そこで、本章では均一な周期分極反転構造作製のために新たな指標としてゼロ速度電界という分域壁移動の精密な制御が可能となる分極反転特性を提案する。ゼロ速度電界とは分域壁移動速度の印加電界依存性から求められる、分極壁が移動しない最高電界を現す。最後に congruent  $\text{LiNbO}_3$  と Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  における自発分極と分域壁移動速度の印加電界依存性を明らかにし、各々の材料における抗電界とゼロ速度電界を比較の上、報告する。

第4章では、第3章で提案し、明らかにした分極反転特性を基準とした周期分極反転構造作製手法に関して報告する。提案する手法ではゼロ速度電界と呼ぶ低電界を印加し、分極反転過程を独立に制御することで均一な周期分極反転を実現している。Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  での周期分極反転だけでなく、提案手法の他材料への適用例を紹介し、この手法の意義について説明する。波長変換効率は周期分極反転構造に依存するため、その関係性を説明した後、周期分極反転構造の評価手法について議論する。定性的な評価としては分域壁付近で発生する複屈折を観察することで分極反転の進行を実時間で確認しており、電界印加後にはエッチングした周期分極反転結晶の表面を顕微鏡で詳細に観察している。新たに作成した顕微鏡画像を解析するプログラムによる周期分極反転比率の定量的評価についても報告する。また、より高効率な波長変換を実現すべく、周期分極反転素子の長尺化を行った。長尺化への課題として組成の均一性や電界緩衝領域などについて検討した上で、3インチウェハから 70 mm 長波長変換素子を作製し、周期分極反転の定量的評価を行う。最後に室温動作を実現するために組成・Mg 添加量が異なる結晶を用いた素子作製に関しても報告する。

第5章と第6章では、光パラメトリック発振・発生により波長変換の基本的な特性・性能、及び長尺素子・光学系の最適化による低しきい値光パラメトリック発生に関して記述する。

第5章では、作製した波長変換素子の基礎特性を光パラメトリック発振・発生を通じて確認する。擬似位相整合が達成される周期の導出に必要な屈折率の波長分散が新規材料であるが故に明らかになっていないために、他材料での報告を元に反転周期の検討をし、実際に発振・発生した波長と比較する。室温での波長変換を妨げる光損傷について概観し、入出力特性における光損傷による影響を議論する。

第6章では、長尺波長変換素子の利用に加え、光学系の最適化による効率の改善を検討し、小型励



起光源を用いた低しきい値光パラメトリック発生を行った。光パラメトリック発振における効率の集光依存性に関する理論計算について概観した後、光パラメトリック発生への拡張を行った。また、光パラメトリック発振と発生での最適条件の変化に関して議論する。そして効率の改善による低しきい値での中赤外光発生、及び組成・Mg 添加量の変更により耐光損傷性を改善させた素子を用いた室温での波長変換を実証する。

第7章では、本論文を総括し、結論及び展望を述べる。変換効率と比例関係にある素子長を伸ばすためには均一な結晶成長技術だけではなく、分極反転の精密制御技術が必要となる。そのため、結晶成長技術が確立されている congruent  $\text{LiNbO}_3$  でも 55 mm、今回用いている Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  に至っては 2 mm までしか報告例はなく、本論文において作製された素子はバルク波長変換素子として世界最長である。この分極反転の精密制御技術は材料・周期が変わっても有効であることを例証する。

これまでフェムト、ピコ秒レーザを励起光源とした光パラメトリック発生は数多く報告されている。しかし、分光など狭帯域が要求される用途にはフーリエ変換限界からナノ秒オーダーの励起光源を利用しなければならない。フェムト、ピコ秒レーザと比べて時間領域における光強度が低い上に、フィールド利用・バッテリー駆動が期待される小型固体レーザは低出力であるために、高効率な波長変換素子が望まれていた。本論文で波長変換デバイスの長尺化によって高利得が得られたために、励起光源には小型固体レーザを、波長変換には光パラメトリック発生を採用することができるようになり、可搬性の高い小型中赤外レーザに道が開けたと言える。



# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究背景

#### 擬似位相整合

レーザの発明は二十世紀における偉大な発明の一つである。レーザという輝度の高い光源によって光の電場振幅はそれまで使われてきた光源に比べて飛躍的に大きくなり、物質の光に対する巨視的振動分極が線形応答領域を越えるようになったことで、非線形光学が注目され始めた。1961年に最初の第二高調波発生が実験的に証明されて以来 [1]、非線形光学は新しい光学分野として急速に発展してきている。

非線形光学による波長変換を行うには位相整合が必須だが、その方法は

- 複屈折 (角度整合法)
- 導波路内モード分散
- チェレンコフ放射方式
- 周期構造による擬似位相整合

などが上げられる。従来は複屈折を利用する方法が主であったが、複屈折位相整合では利用できない非線形光学定数の最大成分が利用可能、コリニアな波長変換であるためウォークオフ (入射波と変換波の伝搬方向が異なる現象) がない等、様々な利点がある擬似位相整合が近年盛んに研究されている。

擬似位相整合の幕開けは 1962 年、Armstrong らによって非線形光学定数  $d$  の符号を周期的に反転させることで擬似的に位相を整合させることができるという提案 [2] であった。その後、1964 年には非線形光学定数と自発分極の関連性が指摘され [3]、擬似位相整合が現実味を持つものとなった。

初期の周期分極反転構造形成法としては、Ti 拡散 [4]、 $\text{Li}_2\text{O}$  外拡散 [5]、電子ビーム照射 [6] などがあったが、高温下で行う必要があり、表面近傍にしか周期分極反転構造は形成されなかった。しかし、1991 年に電子ビーム照射によって初めて室温での周期分極反転構造形成に成功した [7, 8]。この報告では厚さ  $500\text{ }\mu\text{m}$  にわたり、分極反転構造が形成されており、室温での周期分極反転と同時にバルクでの周期分極反転構造形成が可能となったのである。その後、室温での電界印加による周期分極反転構造形成 [9, 10] が報告され、近年ではこの電界印加法が主に用いられている。

周期分極反転を用いた擬似位相整合による波長変換では

- 最大成分を含む任意の非線形光学定数が利用できる

- レーザ光のコヒーレンス特性を損なわずに高効率な波長変換ができる
- 分極反転周期を適切に選べば結晶の透過域内で任意の波長に対して変換が可能である
- ウォークオフがないために、素子長を長くしてもビームの質を落とさずに出射光強度を上昇させることができる
- キャリアの実励起がないために変換光の時間遅れが非常に小さい
- フォトリソグラフィによって空間領域、周波数領域、時間領域で位相整合特性を設計できる

などの利点があるために近年著しく研究が進んでいる。

### マグネシウム添加定比組成ニオブ酸リチウム

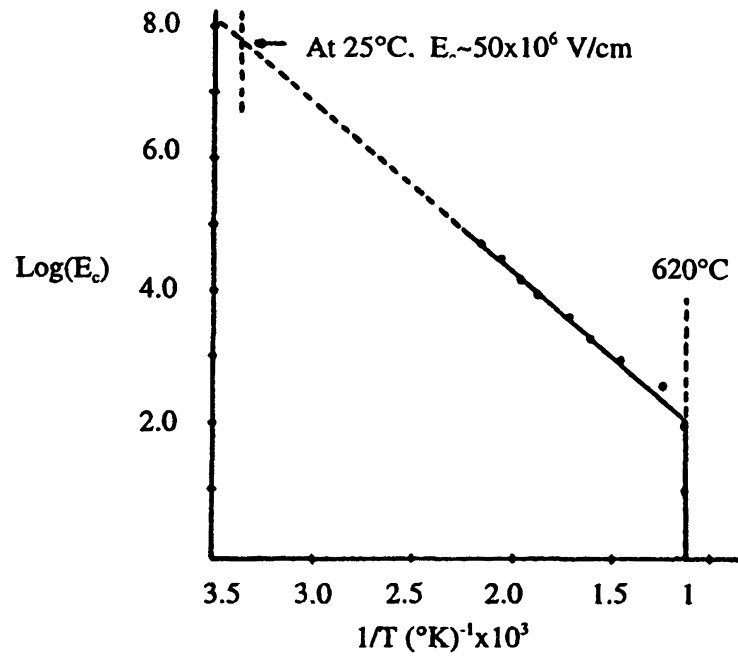
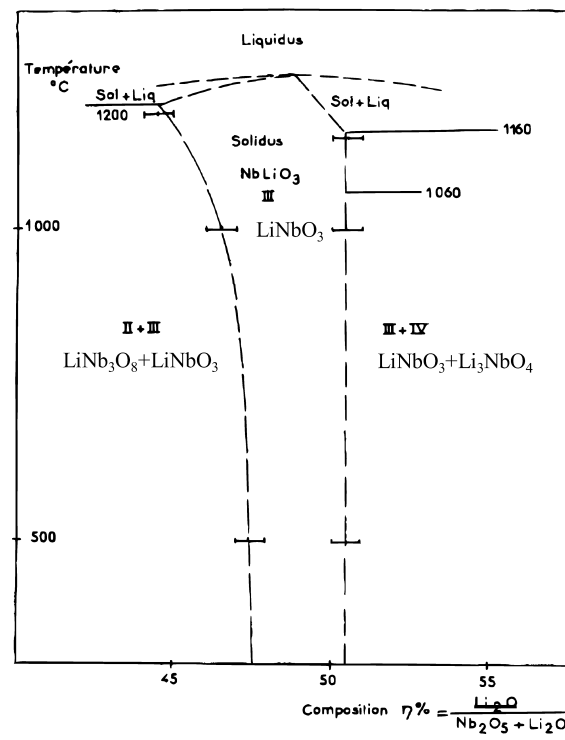
$\text{LiNbO}_3$  結晶はその高い非線形光学定数、電気光学定数のために波長変換や光スイッチ、光変調器などの様々な光応用で用いられている代表的な材料である。その中でも周期分極反転を用いた擬似位相整合による波長変換素子は、前節で挙げたような様々な利点があり、盛んに研究されている。

実は分極反転の研究初期では  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$  は“凍結した強誘電体”と呼ばれ、室温での分極反転は不可能と考えられていた。Fig.1.1 はその当時に報告された  $\text{LiTaO}_3$  における自発分極が反転するために必要な電界 (抗電界) の温度依存性である。高温での抗電界の温度依存性からアレニウスの式に従い外挿すると、室温での抗電界が  $5000 \text{ kV mm}^{-1}$  という非常に高い値が得られ、この電界は絶縁破壊電界を上回っているために、室温での分極反転は不可能と考えられていた。

しかし、実際には  $\text{LiTaO}_3$  の抗電界は約  $20 \text{ kV mm}^{-1}$  で予想された 250 分の 1 であり、絶縁破壊電界よりも低い電界で分極反転が可能であった [10]。そして、前述したように、1993 年に室温での電界印加による周期分極反転構造形成 [9] が報告され、現在では電界印加法による周期分極反転素子を用いた擬似位相整合波長変換が盛んに報告されている。

$\text{LiNbO}_3$  結晶の研究においては Fig.1.2 に示すような相図が 1960 年代後半から 1970 年代前半で数多く報告され [13, 14, 15]、これを基に育成が容易な一致溶融組成をもつ、高品質で均質な大型単結晶が育成され市販されている。しかし、一致溶融組成  $\text{LiNbO}_3$  結晶 (congruent  $\text{LiNbO}_3$ ) は高い不定比欠陥密度を有していることがわかってきたため、光学特性を改善・向上させるために、不定比欠陥密度を低下させた定比組成結晶の成長が、従来の引き上げ単結晶育成法を発展させた二重つぼ単結晶育成法により試みられている [16]。定比組成  $\text{LiNbO}_3$  結晶 (stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$ ) は congruent  $\text{LiNbO}_3$  に比べ、耐光損傷性を改善するために必要な Mg 添加量が少なくすむので均一添加、単分域化などが容易となり結晶成長面からも有利であることが報告されている [17]。

これまで報告されている分極反転構造形成法としては Ti 内拡散法、 $\text{Li}_2\text{O}$  外拡散法、電子ビーム走査法、直接電界印加法などがあるが、基本的には自発分極の向きを電界によって反転させる方法である [18]。自発分極が反転するために必要な電界を抗電界といい、congruent  $\text{LiNbO}_3$ 、congruent  $\text{LiTaO}_3$  では約  $20 \text{ kV mm}^{-1}$  と言われている。これらの結晶ではその高い抗電界により厚い素子を作製することは非常に困難である。しかし、stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$ 、stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  は congruent  $\text{LiNbO}_3$ 、congruent  $\text{LiTaO}_3$  と比べ、抗電界が 5 分の 1 以下であるために [19, 20] より厚い素子が作製できる可能性があり、同じ厚さの結晶を分極反転するにも、より低い電界印加での分極反転が可能となる。

Fig. 1.1 congruent  $\text{LiTaO}_3$  における抗電界の温度依存性 [11, 12]Fig. 1.2  $\text{LiNbO}_3$  における相図 [13]

LiNbO<sub>3</sub> や LiTaO<sub>3</sub> はその高い非線形光学定数 [21]、電気光学定数 [22] のために注目されてきたが、これら光学特性は過剰な Nb、Ta イオンに空位が伴った欠陥 [23] に強く影響されることから、ストイキオメトリ組成結晶の育成が求められていた。これまでの研究ではストイキオメトリ組成結晶は波長変換素子の変換効率を決定づける非線形光学定数  $d_{33}$  が congruent LiNbO<sub>3</sub> に比べて stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> では約 30%、congruent LiTaO<sub>3</sub> に比べて stoichiometric LiTaO<sub>3</sub> では約 15% 向上するという報告 [21] や、Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> に比べて Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> では約 40% 向上するという報告 [24] があるが、最近ではより詳細な報告 [25] があり、現在では同等であると考えられている。

congruent LiNbO<sub>3</sub> では高い光パワーを入射したときに光電場によって局地的に屈折率が変化する光損傷とよばれる現象が顕著におこる。非線形光学応用などの光パワー密度が効率に大きく影響する素子においては、この現象を抑えることが重要な課題となっている。波長変換時に素子を 100 °C 以上に加熱することで光損傷を抑制することができるが、応用面から考えると、装置の小型化、長期安定性、省エネルギーなど多くの面で不利となる。

材料面からのアプローチとしては LiNbO<sub>3</sub> に Mg を 5 mol% 程度以上添加することで耐光損傷性を大幅に改善されることがわかっている [26]、現在盛んに Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> を用いた分極反転素子が研究されている [27, 28]、添加量が大きいため均一に添加すること、育成後に単分域化することが容易ではない [17]。stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> でも光損傷は起こるが、ドーピング量を congruent LiNbO<sub>3</sub> と同じ 5 mol% にしたときに、congruent LiNbO<sub>3</sub> より耐性が高くなるという報告 [29] がある。また実用上、光損傷が問題にならないレベルにするための Mg 添加量は 1 mol% 程度と少なく済むことから [30, 31, 32, 33]、耐光損傷性と高品質が要求される光学応用には大きなアドバンテージがあるといえる。

## 波長可変中赤外光源

LiNbO<sub>3</sub> は波長変換素子として、ガス検知等のリモートセンシングや光情報処理システム、光通信システム、ディスプレイなどの分野での利用が考えられており、第二高調波発生、差周波発生、光パラメトリック増幅、光パラメトリック発振、光パラメトリック発生など様々な方法による応用が提案されてきている。なかでも分光応用をターゲットにした 3-5  $\mu\text{m}$  での中赤外光発生は他に有力な光源がないために注目を集めており、ポータブルなガス検知装置も開発されている [34, 35]。Fig.1.3 に示すガス検知装置ではプロパンガスの漏れを映像化することができ、中の構造は Fig.1.4 に示されるように周期分極反転 LiNbO<sub>3</sub> を用いた光パラメトリック発振となっている。

3-5  $\mu\text{m}$  は様々な分子の回転や振動に起因した光吸収があるため (Fig.1.5)、個々の分子を識別することから“分子の指紋領域”とも呼ばれている。Fig.1.5 に示すように、CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O 等の地球温暖化ガスや、都市ガスに用いられている CH<sub>4</sub>、また排気ガスに含まれる SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 等もこの波長域に強い吸収があり、ガス分光に適した波長域であることがうかがえる。

この中赤外光を発生させるために一般的な手法は代表的な固体レーザーである Nd:YAG レーザ (1.064  $\mu\text{m}$ ) を励起光源とし、ホウ酸系波長変換結晶を用いた複屈折位相整合によって 1.5  $\mu\text{m}$  (シグナル光) と 3  $\mu\text{m}$  (アイドラ光) を発生させる光パラメトリック発振である。しかし、LiNbO<sub>3</sub> を用いた擬似位相整合による光パラメトリック発振 [37] がメインストリームになりつつあり、低しきい値化のために、これまでに、congruent LiNbO<sub>3</sub> では素子長が 55 mm [38] を筆頭に 50 mm [39, 40]、47 mm [41] と数多くの長い素子の報告がなされている。また、Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> でも 0.5 mm 厚では素子

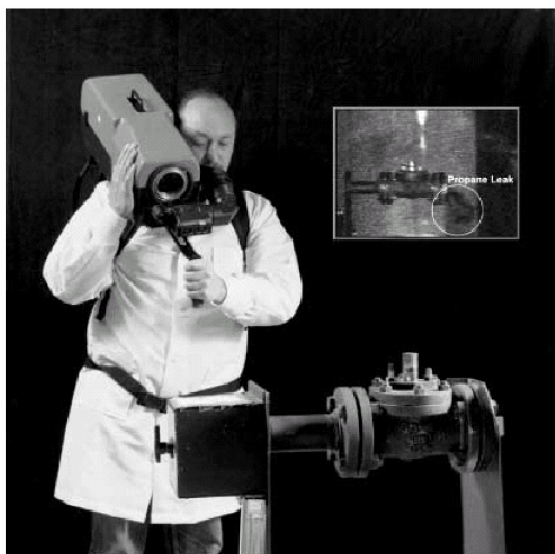


Fig. 1.3 ポータブルガス検知装置 [35]

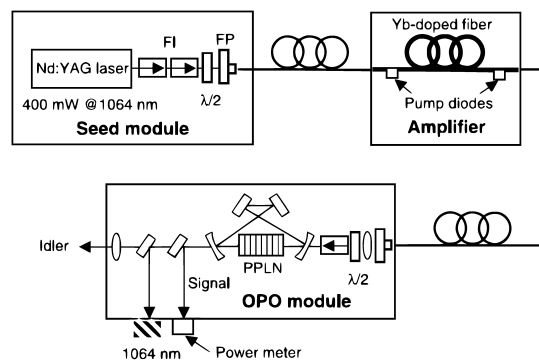
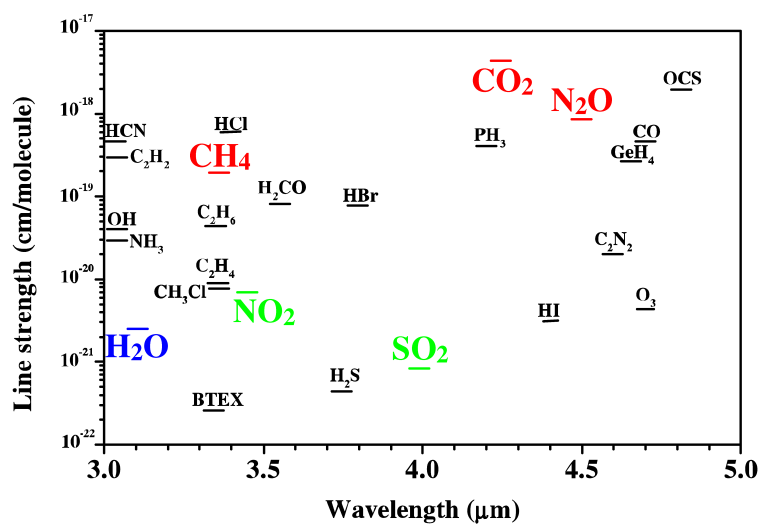


Fig. 1.4 ポータブルガス検知装置用光源 [35]

Fig. 1.5 3-5  $\mu\text{m}$  赤外領域における微量ガスや有毒汚染物質の線強度 [36]

長 30 mm での光パラメトリック発振が複数報告されている [42, 43, 44]。また、1 mm 厚でも素子長 29 mm での光パラメトリック発振が報告されている [45]。一方、Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> を用いた光パラメトリック発振素子は周期分極反転構造の長さ方向均一性が乏しく、素子長が 0.85 mm [24] 及び 2 mm [46] であり、波長変換デバイスとしての特性評価が困難であった。

## 小型固体レーザ

固体レーザの分野でも近年、目覚ましい発展があり、その内の一つにマイクロチップレーザと呼ばれる小型固体レーザがある。Fig.1.6 に代表的なマイクロチップレーザの構成を示す。このレーザの

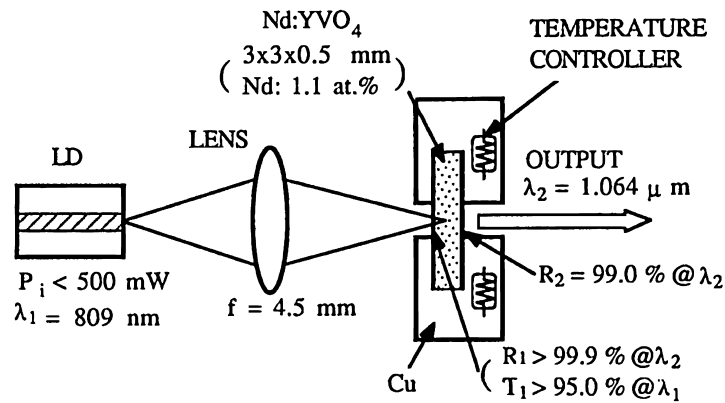


Fig. 1.6 小型固体レーザ [47]

構造上の特徴は数 mm 程度の利得媒質にある。この利得媒質の入出射端面をコーティングすることで共振器とし、励起光源に LD を用いることできわめて小型なレーザシステムの構築が可能となっている。また、共振器長が数 mm 程度と非常に短共振器であるため、エタロンと同様な狭帯域フィルタ効果を持たせることができ、縦モードが少なく、一般的には縦シングルモードである。そして、過飽和吸収体である Cr<sup>4+</sup>:YAG 等を利得媒質に直接貼り付けることで、共振器長をほぼ変えずに受動 Q スイッチ動作も可能である。

## 1.2 研究目的

### マグネシウム添加定比組成ニオブ酸リチウムでの周期分極反転

Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> は前節で述べた通り、分極反転に必要な電界が低く、光損傷を回避するために必要な Mg 添加量も少なくすむため魅力的な擬似位相整合材料である。しかし、前節で引用した通り、Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> を用いた周期分極反転素子の報告は数少なく、congruent LiNbO<sub>3</sub> や Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> に比べて 10 分の 1 以下の素子長しかなく [24, 46]、周期分極反転の作製技術が確立されているとは言い難い。

そこで本論文では代表的な分極反転特性である分極-電界ヒステリシス曲線と、低電界印加による周期分極反転を行うために基準となる分域壁移動速度の印加電界依存性を明らかにする。また、低抗電界であることから絶縁対策が容易なため、長尺な素子の開発が可能である。そこで、congruent



LiNbO<sub>3</sub> で培った周期分極反転の精密制御技術を用い、長尺周期分極反転素子の作製を行った。

### 低しきい値光パラメトリック発生

前節で説明したように、非線形光学波長変換は広い波長可変性が要求される分光応用に適した光源になりうる。しかし従来の非線形光学波長変換の多くは固体レーザ励起光パラメトリック発振 (Fig.1.7) であり、波長変換部で共振器構造が必要なため、熱的・機械的振動に弱く、システム全体も大きくなっ

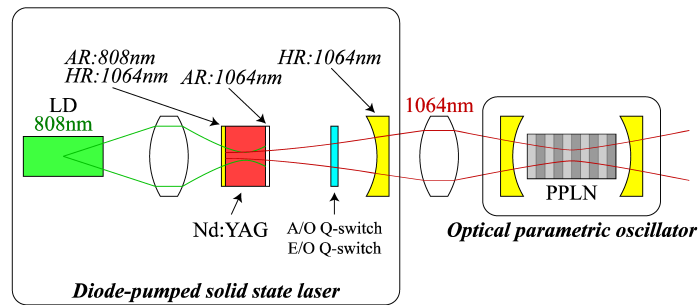


Fig. 1.7 LD 励起固体レーザを励起光源とした光パラメトリック発振

てしまう。

そこで前述の小型固体レーザを励起光源として、波長変換には共振器を用いず、シングルパスである光パラメトリック発生を用いる中赤外光発生を試みる。Fig.1.8 は本論文で用いる光学系を示している。

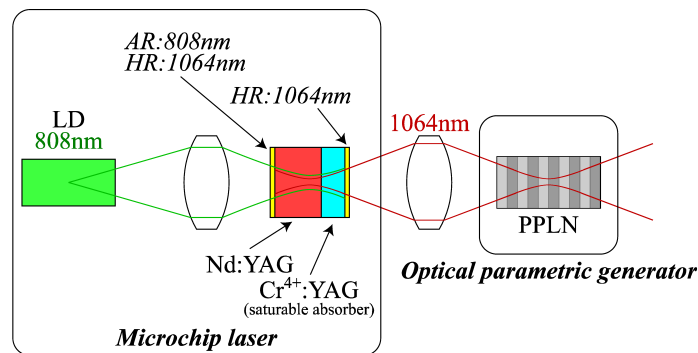


Fig. 1.8 小型固体レーザを励起光源とした光パラメトリック発生

小型固体レーザは利得媒質の端面を共振器ミラーとしているため、小型で安定なレーザとなっている。実際に小型固体レーザと波長変換素子のモジュール化は行われており、手のひら大のモジュールが報告されている [48]。Fig.1.9 に示すモジュールでは 17 mm 長周期分極反転 LiNbO<sub>3</sub> を用い、励起光 100  $\mu$ J に対し、シグナル光 (1.5  $\mu$ m) が 28.5  $\mu$ J、アイドラ光 (3.7  $\mu$ m) が 12.4  $\mu$ J 発生している。

光パラメトリック発生はシングルパスなので、共振器構造をとる光パラメトリック発振に比べ、安定で低コスト化がはかれるが、光パラメトリック発生は原理上、線幅が広く狭い線幅が要求される分光応用には狭帯域化する必要がある。しかし、シグナル光は光通信帯である 1.5  $\mu$ m であるために、狭帯域の半導体レーザが数多く開発されており、種光として用いればアイドラ光 (3  $\mu$ m) が狭帯域化



Fig. 1.9 受動 Q スイッチ型マイクロチップレーザ励起光パラメトリック発生モジュール [48]

され、分光応用へも利用可能となる。但し、光パラメトリック発生では共振器がないために波長変換素子には高い利得が要求され、従来光パラメトリック発振で用いられていたホウ酸系結晶はもちろん、周期分極反転結晶であっても長尺な素子長が必要となり、作製技術が確立されていないために 2 報告しかなかった [49, 50]。

高い利得を得るには長尺化の他に高密度での励起があげられる。但し、パワーを上げると吸収等による不可逆な損傷が発生するため、パルス幅を短くすることでパワーを変えずに密度を上げることがなされている [38]。

Fig.1.9 に示しているモジュールの励起光源は短パルス ( $< 200$  ps) であり、その高いピーク密度から非線形波長変換に適しているが、分光応用を考えると  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  以下の狭線幅が必要となり、フーリエ変換限界 (Fig.1.10) からパルス幅は数 ns 以上である必要があるため、分光には向かないのである。このようにナノ秒オーダーの小型固体レーザ励起光パラメトリック発生は波長変換素子に高い利

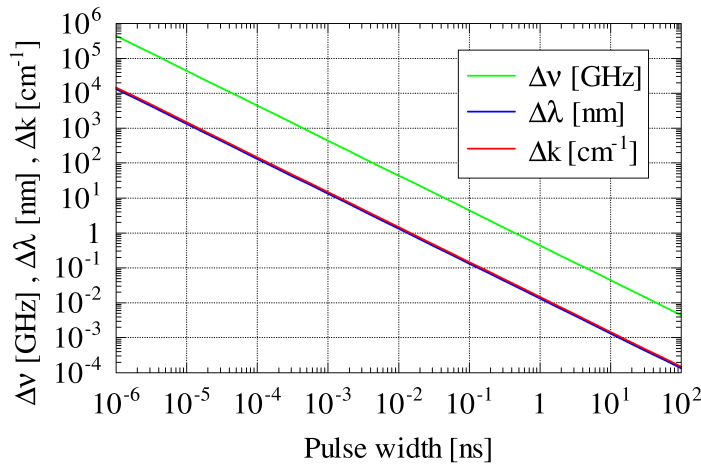


Fig. 1.10 フーリエ変換限界に制限された線幅のパルス幅依存性

得が要求されるため、2 報告しかないのである [49, 50]。

そこで、抗電界低下、耐光損傷性改善などの点から、室温動作が可能で高効率な素子となりうる 1 mm 厚 Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いて、70 mm 長周期分極反転素子を作製し、小型固体レーザを励起光源とした低しきい値光パラメトリック発生を試みることを本研究の目的とした。

## 第 2 章

### 擬似位相整合光パラメトリック発振・発生

光波の放出と媒質中の伝搬においては、光波電界により媒質中の電子が分極化され、しかも媒質の内部電子分極は光波電界の変化に伴って新しい光波放出源となる。線形媒質 (光学的に均質な媒質) の分極強度は光波電界の振幅  $E$  に比例する。しかし非線形媒質におけるその分極強度は  $E$  の線形関係以外に  $E^2, E^3$  などの高次項を伴う。

第二高調波発生に代表されるように、媒質の非線形分極化応答により多くの異なる周波数の光波電界間でエネルギーの交換ができる。第二高調波発生では周波数  $\omega$  の光波が非線形媒質を通過すると、その一部の光エネルギーは周波数  $2\omega$  の光波になる。また、光パラメトリック発振・発生では周波数  $\omega_{pump}$  の光波が非線形媒質を励起すると  $\omega_{pump} = \omega_{signal} + \omega_{idler}$  となるような  $\omega_{signal}$  と  $\omega_{idler}$  の周波数の光が発生する。

具体的な説明としては媒質の二次非線形分極強度は

$$(P_{NL})_i^{(\omega_3)} = \sum_{jk} d_{ijk}^{(\omega_3)} E_j^{(\omega_1)} E_k^{(\omega_2)} \quad (2.1)$$

で表され、 $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$  ( $\omega_1 + \omega_2 \rightarrow \omega_3$ ) の場合は和周波発生となり、特に、 $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  の場合には  $\omega_3 = \omega_1 = \omega_2 = 2\omega$  となり、第二高調波が発生する。 $\omega_1 - \omega_2 = \omega_3$  ( $\omega_1 - \omega_2 \rightarrow \omega_3$ ) の場合は差周波発生となる。また、 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  ( $\omega_3 \rightarrow \omega_1 + \omega_2$ ) の場合には和周波発生と逆過程となり、 $\omega_3$  を励起光として  $\omega_1$  と  $\omega_2$  が発生する光パラメトリック発生が起こる。このときゲイン媒質を共振器内に配置すると光パラメトリック発振となる。

光波電界の非線形光学媒質中の伝搬法則は非線形波動方程式と呼ばれているがこれは電磁波の一般方程式である Maxwell 方程式から導出される。Maxwell-Ampere 方程式 (2.2) と Faraday の電磁誘導の法則 (2.3))

$$\text{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\text{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

に媒質を伝搬する光波は横波であるという仮定を適用すると、非線形波動方程式

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (2.4)$$

を導出することができる。左辺は媒質中にある全電場を表し、右辺第 1 項、第 2 項は吸収、第 3 項は非線形波源を表す。この式は右辺の非線形分極  $\mathbf{P}_{NL}$  が媒質で新しい波を作り出し、その光波電界  $\mathbf{E}$  が非線形波動方程式に従って伝搬するという意味である。

3つの平面光電場の二次の非線形光学相互作用を表した連立方程式である3波結合方程式は非線形波動方程式から導き出される。異方媒質中の非線形分極  $P_{NL}$  と光電場  $E$  は

$$(P_{NL})_{3i}^{(\omega_3)} = d_{ijk}^{(\omega_3)} E_{1j}^{(\omega_1)} E_{2k}^{(\omega_2)} \quad (2.5)$$

のように表されるが、これは  $j$  方向に振動する角周波数  $\omega_1$  の波と  $k$  方向に振動する角周波数  $\omega_2$  の波の非線形相互作用により  $i$  方向に振動する角周波数  $\omega_3$  の非線形分極  $P_{NL}$  が発生するという意味である。媒質内を伝搬する光は全て平面波とする平面波近似、複数の波が媒質で相互作用するときその領域が  $z$  軸上の近傍にあるとする近軸光線近似、光電場  $\mathbf{E}$  と波数ベクトル  $\mathbf{k}$  が直交とする一様性媒質近似を適用した光電場で非線形波動方程式を微小振幅変動近似 (SVEA; Slowly varying envelop approximation) の下で解くと

$$\begin{aligned} \frac{dE_{1i}(z)}{dz} &= -\frac{\sigma}{2n_1\varepsilon_0c} E_{1i} - \frac{i\omega_1}{2n_1c} d_{ijk} E_{3k} E_{2j}^* e^{-i(k_3-k_2-k_1)z} \\ \frac{dE_{2j}^*(z)}{dz} &= -\frac{\sigma}{2n_2\varepsilon_0c} E_{2j}^* - \frac{i\omega_2}{2n_2c} d_{ijk} E_{1i} E_{3k} e^{-i(k_1-k_3+k_2)z} \\ \frac{dE_{3k}(z)}{dz} &= -\frac{\sigma}{2n_3\varepsilon_0c} E_{3k} - \frac{i\omega_3}{2n_3c} d_{ijk} E_{1i} E_{2j} e^{-i(k_1+k_2-k_3)z} \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる。これらを3波結合方程式という。非線形媒質中の光電場の強度が非常に弱い場合は式(2.6)右辺第二の非線形項は無視できるので線形分極項だけが存在する。光電場の強度が強い場合は式(2.6)右辺第二の非線形項は無視できなくなり、伝搬中の3つの電場の相互作用及び相互変換は非線形光学定数  $d^{(2\omega)}$  に比例して大きくなる。

## 2.1 第二高調波発生

第二高調波発生とは(2.6)式において3つの方程式中の二つが同じ周波数の場合(すなわち  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ) である。励起光  $\omega$  の減衰を無視する場合、式中上の二つの式は意味を持たない。そこで三番目の方程式で  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 = 2\omega$  とし、非線形媒質中での吸収損失を無視する場合(右辺第一項を無視)、3番目の式は以下になる。

$$\frac{dE_{3k}^{(2\omega)}(z)}{dz} = -\frac{i\omega}{n_3c} d_{eff}^{(2\omega)} \left[ E_1^{(\omega)}(z) \right]^2 e^{i\Delta k z} \quad (2.7)$$

ここで、 $\Delta k = k_3 - 2k_1 = k^{(2\omega)} - 2k^{(\omega)}$  である。

簡単にするために非線形媒質に入射する基本波電場  $E_1^{(\omega)}$  を定数とし、入射面での第二高調波電場  $E_3^{(2\omega)}(0) = 0$  とすると、式(2.7)を結晶長  $l$  で積分することで出力端でのSH光電場は

$$E_3^{(2\omega)}(l) = -\frac{i\omega}{n_3c} d_{eff}^{(2\omega)} \left[ E_1^{(\omega)}(z) \right]^2 \frac{e^{i\Delta k l} - 1}{i\Delta k} \quad (2.8)$$

と表すことができる。そしてSH光強度は

$$E_3^{(2\omega)}(l) E_3^{(2\omega)*}(l) = \frac{\omega^2}{n_3^2 c^2} d_{eff}^2 \left[ E_1^{(\omega)}(z) \right]^4 l^2 \frac{\sin^2(\Delta k l/2)}{(\Delta k l/2)^2} \quad (2.9)$$

で表される。ビームの断面積を  $A$  とすると単位断面積あたりのパワーと電場強度の関係は

$$I = \frac{P_3^{(2\omega)}}{A} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} n_3 \left| E^{(2\omega)} \right|^2 \quad (2.10)$$

で表されるので、SH 光パワーは

$$I_3 = \frac{8\pi^2 d_{eff}^2 l^2 I_1^2 \sin^2(\Delta k l / 2)}{\varepsilon_0 n_3 n_1^2 c \lambda_3^2 (\Delta k l / 2)^2} \quad (2.11)$$

となる。そして変換効率は

$$\eta = \frac{I_3}{I_1} = \frac{8\pi^2 d_{eff}^2 l^2 I_1 \sin^2(\Delta k l / 2)}{\varepsilon_0 n_3 n_1^2 c \lambda_3^2 (\Delta k l / 2)^2} \quad (2.12)$$

と表される。

一般的には屈折率の波長分散により位相不整合量は 0 にならない。擬似位相整合の場合、非線形光学定数の符号を周期的に反転させて補償しているので位相不整合量は以下のように表される。

$$\Delta k = k^{(2\omega)} - 2k^{(\omega)} - \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.13)$$

$$= 2\pi \left( \frac{n^{(\omega)}}{\lambda^{(\omega)}} - 2\frac{n^{(2\omega)}}{\lambda^{(2\omega)}} - \frac{1}{\Lambda} \right) \quad (2.14)$$

ここで  $\Lambda$  は非線形光学定数の符号を反転させている周期、つまり分極反転の周期である。

## 2.2 光パラメトリック発振・光パラメトリック発生

光パラメトリック発生は光パラメトリック増幅の拡張で、ゲインがとても高く、量子雑音を励起光パワーのオーダーまで増幅できる場合である。つまり、量子雑音である一つのフォトンを入力光として、光パラメトリック増幅を行うと考えればよい [51, 52, 53]。

周波数空間での 3 波 (励起、シグナル、アイドラ) の相互作用は式 (2.15) のように表させる。ここで添え字の  $p$  は励起光、 $s$  はシグナル光、 $i$  はアイドラ光を意味する。

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (2.15)$$

このとき、3 波結合方程式は以下になる。

$$\begin{aligned} \frac{dE_s}{dz} &= i \frac{\omega_s d_{eff}}{n_s c} E_p E_i^* e^{i\Delta k z} \\ \frac{dE_i}{dz} &= i \frac{\omega_i d_{eff}}{n_i c} E_p E_s^* e^{i\Delta k z} \\ \frac{dE_p}{dz} &= i \frac{\omega_p d_{eff}}{n_p c} E_s E_i e^{-i\Delta k z} \end{aligned} \quad (2.16)$$

ここで  $d_{eff}$  は実効非線形光学定数を表す。また、位相不整合量  $\Delta k$  は、

$$\Delta k = k_p - k_s - k_i = 2\pi \left( \frac{n_p}{\lambda_p} - \frac{n_s}{\lambda_s} - \frac{n_i}{\lambda_i} \right) \quad (2.17)$$

で与えられる。

パラメトリックゲインを

$$\Gamma^2 = \frac{\omega_s \omega_i d_{eff}^2 |E_p|^2}{n_s n_i c^2} = \frac{2\omega_s \omega_i d_{eff}^2 I_p}{n_s n_i n_p \varepsilon_0 c^3} = \frac{8\pi^2 d_{eff}^2 I_p}{n_s n_i n_p \varepsilon_0 \lambda_s \lambda_i c} \quad (2.18)$$

と定義すると、トータルゲインは

$$g = \left[ \Gamma^2 - \left( \frac{1}{2} \Delta k \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

で表され、シングルパスパワーゲインは

$$G_s(l) = \frac{|E_s(l)|^2}{|E_s(0)|^2} - 1 = \Gamma^2 l^2 \frac{\sinh^2 gl}{(gl)^2} = \left[ 1 + \left( \frac{\Delta k}{2g} \right)^2 \right] \sinh^2 gl \quad (2.20)$$

となる。 $\Delta k = 0$  とすると、

$$G_s(l) = \frac{|E_s(l)|^2}{|E_s(0)|^2} - 1 = \sinh^2 \Gamma l \quad (2.21)$$

$$\frac{|E_s(l)|^2}{|E_s(0)|^2} = \cosh^2 \Gamma l \quad (2.22)$$

と表せる。

$$E_s(0) = \frac{1}{2} \hbar \omega_s = \frac{hc}{2\lambda_s} \quad (2.23)$$

とすると、

$$|E_s(l)|^2 = \left( \frac{hc}{2\lambda_s} \cosh \Gamma l \right)^2 \quad (2.24)$$

であり、シグナル光パワーは

$$P_s(l) = \frac{1}{2} n_s c \varepsilon_0 |E_s(l)|^2 \frac{1}{2} \pi \omega_{0,s}^2 \quad (2.25)$$

$$= \frac{1}{2} n_s c \varepsilon_0 \frac{1}{2} \pi \omega_{0,s}^2 \left( \frac{hc}{2\lambda_s} \cosh \Gamma l \right)^2 \quad (2.26)$$

と表される。

ゲインが最大の場合 ( $\Delta k/2 < g$ )、式 (2.20) は

$$G_s(l) = \frac{1}{4} \exp 2\Gamma l \quad (2.27)$$

で表される。すなわち

$$\frac{1}{4} \exp 2\Gamma l = \frac{|E_s(l)|^2}{|E_s(0)|^2} - 1 \approx \frac{|E_s(l)|^2}{|E_s(0)|^2} \quad (2.28)$$

と表すことができる。式 (2.28) に式 (2.23) を代入すると

$$\Gamma = \frac{1}{l} \ln \left( \frac{4\lambda_s |E_s(l)|}{hc} \right) \quad (2.29)$$

となり、式 (2.18) と式 (2.25) を代入すると、素子長  $l$  でシグナル光振幅  $E_s(l)$  を得るために必要な励起光強度は

$$I_p = \left( \frac{1}{l} \ln \left( \frac{4\lambda_s |E_s(l)|}{hc} \right) \right)^2 / \frac{\varepsilon_0 c \lambda_s \lambda_i n_s n_i n_p}{8\pi^2 d_{eff}^2} \quad (2.30)$$

となることがわかる。

変換効率が低く、 $\Gamma^2 l^2 < (\Delta k/2)^2$  が成り立つ場合、ゲインは

$$G_s(l) = \Gamma^2 l^2 \text{sinc}^2 \left( \left[ \left( \frac{1}{2} \Delta k \right)^2 - \Gamma^2 \right]^{1/2} l \right) \quad (2.31)$$

と表すことができる。ここで  $\text{sinc}(x) \equiv \frac{\sin(x)}{x}$  である。式(2.20)と式(2.31)はゲインが  $\Gamma^2 l^2 > (\Delta k/2)^2$  から  $\Gamma^2 l^2 < (\Delta k/2)^2$  と変わっていくにつれ、 $\sinh x/x$  は  $\text{sinc} x$  と変わっていくことを示している [54]。

第二高調波発生の場合と同様、屈折率の波長分散の影響で一般的には位相整合条件は満たされない。そこで擬似位相整合では位相不整合量を補償するために非線形光学定数の符号を周期的に反転させる。これは以下のようなフーリエ級数で表される [55]。

$$d(z) = d_{ij} \sum_{m=-\infty}^{\infty} G_m \exp(-ik_m z) \quad (2.32)$$

$k_m = 2\pi m/\Lambda$  は周期ベクトルの  $m$  番目のフーリエ係数で、 $\Lambda$  は擬似位相整合周期である。擬似位相整合を用いた場合、3波結合方程式(2.16)は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{dE_s}{dz} &= i \frac{\omega_s d_{eff}}{n_s c} E_p E_i^* \exp(i\Delta k_Q z) \\ \frac{dE_i}{dz} &= i \frac{\omega_i d_{eff}}{n_i c} E_p E_s^* \exp(i\Delta k_Q z) \\ \frac{dE_p}{dz} &= i \frac{\omega_p d_{eff}}{n_p c} E_s E_i \exp(-i\Delta k_Q z) \end{aligned} \quad (2.33)$$

$d_{eff}$  は擬似位相整合での実効非線形光学係数であり、

$$d_{eff} = d_{ij} G_m \quad (2.34)$$

で表される。

また、擬似位相整合での位相不整合量は

$$\Delta k_Q = k_p - k_s - k_i - k_m \quad (2.35)$$

となる。

擬似位相整合のように非線形光学定数の符号が変調されている場合、フーリエ係数は

$$G_m = \frac{2}{m\pi} \sin(m\pi D) \quad (2.36)$$

と表される。ここで、周期分極反転比率  $D = l/\Lambda$  は反転した分域の長さを擬似位相整合周期で割った比率である。

擬似位相整合における実効非線形光学定数は周期分極反転比 50% で 1 次の擬似位相整合の場合、最大となる。このとき実効非線形光学定数は

$$d_{eff} = \frac{2}{\pi} d_{ij} \quad (2.37)$$

となる。また、1 次の擬似位相整合の場合の位相不整合量は

$$\Delta k_Q = k_p - k_s - k_i - \frac{2\pi}{\Lambda} = 2\pi \left( \frac{n_p}{\lambda_p} - \frac{n_s}{\lambda_s} - \frac{n_i}{\lambda_i} - \frac{1}{\Lambda} \right) \quad (2.38)$$

で表される。 $\Delta k_Q = 0$  となるような  $\Lambda$  を選択することで擬似位相整合は達成される。

### 光パラメトリック発振しきい値の集光依存性

1961年に Franken らによって行われた第二高調波発生 [1] により幕を開けた非線形光学波長変換の歴史だが、その理論的な取扱いは翌年、すぐに J.A. Armstrong らによって提案されている [2]。しかし、その提案は平面波近似を用いたものであった。

光共振器での光の振る舞いは 1961 年、Fox と Li によって解析され [56, 57]、同じ時期に Boyd と Gordon によって共焦点共振器におけるガウシアンビームの振る舞いが報告された [58]。その後、Boyd と Kogelnik によって一般の共振器に拡張され、現在よく知られているスポットサイズとコンフォーカルパラメータが提案されている [59]。

励起光源を集光ガウシアンビームとして扱った理論拡張は第二高調波発生に関しては 1966 年に Bjorkholm [60] や Kleinman ら [61] によって、光パラメトリック発振に関しても同年に Boyd と Ashkin [62] によって報告された。しかし、そのどれもが弱い集光におけるものであり、1968 年に Boyd と Kleinman によって拡張された報告 [63] が波長変換における集光依存性を表す最も代表的な論文となっている。

Boyd と Kleinman による報告を概説する前に、彼らが定義した集光パラメータについて概説する。

通常、共振器から発生したレーザの強度分布は正規分布となっており、このようなレーザ光はガウシアンビームと呼ばれている。ビームの集光を解析する場合は一般的にガウシアンビームの集光を解析するため、ここでガウシアンビームの振る舞いを概観する。

位置  $z$  における  $1/e^2$  半径  $w(z)$ 、波面の曲率半径  $R(z)$  及び位相  $\phi(z)$  は次式で表される。

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left( \frac{\lambda(z - z_0)}{n\pi w_0^2} \right)^2} = w_0 \sqrt{1 + \frac{(z - z_0)^2}{z_R^2}} \quad (2.39)$$

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{n\pi w_0^2}{\lambda(z - z_0)} \right)^2 \right] = z \left[ 1 + \frac{z_R^2}{(z - z_0)^2} \right] \quad (2.40)$$

$$\phi(z) = \tan^{-1} \left( \frac{\lambda(z - z_0)}{n\pi w_0^2} \right) = \tan^{-1} \left( \frac{(z - z_0)^2}{z_R^2} \right) \quad (2.41)$$

式 (2.39) より、 $w$  はビームウエスト ( $z = z_0$ ) で最小値  $w_0$  をとり、レーリー長

$$z_R = \frac{n\pi w_0^2}{\lambda} \quad (2.42)$$

だけ進んだ  $z = z_0 \pm z_R$  で  $w = \sqrt{2}w_0$  となる。

波長変換の際は素子の中心で集光することからレーリー長の 2 倍であるコンフォーカルパラメータ

$$b = 2z_R = \frac{2n\pi w_0^2}{\lambda} \quad (2.43)$$

が集光パラメータとして用いられる場合があるが、非線形光学波長変換の集光依存性を解析する場合にはコンフォーカルパラメータと素子長との比である集光パラメータ [63]

$$\xi = \frac{l}{b} = \frac{l\lambda}{2n\pi w_0^2} \quad (2.44)$$

が集光パラメータとして用いられることが多い。



### Boyd と Kleinman による報告

非線形光学波長変換では励起光源の集光によって効率は変化する。なぜなら変換効率は光強度に比例するからである。励起光をきつく集光すればビームウェストでの光強度が上がるが、同時にビームの発散は大きくなり、ビームウェストから離れた場所での効率が低下し、全体の効率は落ちてしまう。変換効率の集光依存性に関しては Boyd と Kleinman による報告 [63] が弱い集光からきつい集光までをまとめて扱っている最初の論文であり、この後に報告された論文はほとんどが Boyd と Kleinman による報告をベースにした報告となっている [54, 64, 65, 66, 67, 66, 68, 69, 70]。そこで Boyd と Kleinman による報告を概観する。

Boyd と Kleinman による報告ではまず、第二高調波発生における変換効率の集光依存性を解析している。集光を考えない場合、第二高調波のパワーは (2.11) 式で表されるが、集光を考えた場合、第二高調波のパワー  $P_{SH}$  は

$$P_{SH} = \left( \frac{2\omega_F^2 d^2}{\pi n_F^2 n_{SH} \epsilon_0 c^3} \right) P_F^2 l k_F h_m(\xi) \quad (2.45)$$

で表される。ここで  $P_F$  は励起光パワーを表している。 $h_m$  は集光によるゲインファクタを示しており、

$$h_m(\xi) = h(\sigma_m, 0, 0, \xi, 0) \quad (2.46)$$

$$h(\sigma, \beta, \kappa, \xi, \mu) = \frac{\pi^2}{\xi} \exp(\mu \alpha l) F(\sigma, \beta, \kappa, \xi, \mu) \quad (2.47)$$

$$F(\sigma, \beta, \kappa, \xi, \mu) = \frac{1}{4\pi^2} \int \int_{-\xi(1-\mu)}^{\xi(1+\mu)} \frac{\exp[-\kappa(\tau + \tau') + i\sigma(\tau - \tau') - \beta^2(\tau - \tau')^2]}{(1 + i\tau)(1 - i\tau')} \quad (2.48)$$

$$h(\sigma, 0, 0, \xi, 0) = \frac{1}{4\xi} \int \int_{-\xi}^{\xi} \frac{\exp[i\sigma(\tau - \tau')]}{(1 + i\tau)(1 - i\tau')} d\tau d\tau' \quad (2.49)$$

である。ここで  $\sigma = \frac{1}{2}b\Delta k$  は位相不整合量を、 $\beta$  はウォークオフ、 $\kappa$  は吸収、 $\mu$  は集光位置を表している。擬位相整合であるため一般的にウォークオフはなく、吸収は無視し、素子中心に集光したとすると、 $\beta = \kappa = \mu = 0$  とすることができる。 $h_m$  は  $h$  が最大となるように最適化された  $\sigma$  である  $\sigma_m$  での  $h$  である。Fig.2.1 にゲインファクタ  $h_m$  の集光パラメータ  $\xi$  依存性を示す。

集光が緩い場合は光密度は低いために効率は低いが、集光をきつくしていくと光密度は上がり、効率は上がっていく。やがてきつい集光から発散が大きくなり、ビームウェスト付近でしか波長変換が起こらなくなるために効率は下がっていく。最も効率が高くなる集光条件 (最適集光) は  $\xi_m = 2.84$  で、ゲインファクタは  $h_m(2.84) = 1.06772$  となる。素子長とコンフォーカルパラメータが等しい場合、ゲインファクタは  $h_m(1) = 0.776134$  であるので、 $\xi = 2.84$  では  $\xi = 1$  より約 40% 効率が高くなることが分かる。

第二高調波発生効率  $P_{SH}/P_F$  はパラメトリックゲインに等しいため、パラメトリック過程におけるシングルパスパワーゲインは以下のように表せる。

$$G = \Gamma^2 l^2 = \left( \frac{2\omega^2 d^2}{\pi n_0^2 n_3 \epsilon_0 c^3} \right) P_{30} l k_0 (1 - \delta^2)^2 \bar{h}_m(\xi) \quad (2.50)$$

$$\omega_1 = \omega_0 (1 - \delta), \quad \omega_2 = \omega_0 (1 + \delta), \quad \omega_1 \omega_2 = \omega_0^2 (1 - \delta^2) \quad (2.51)$$

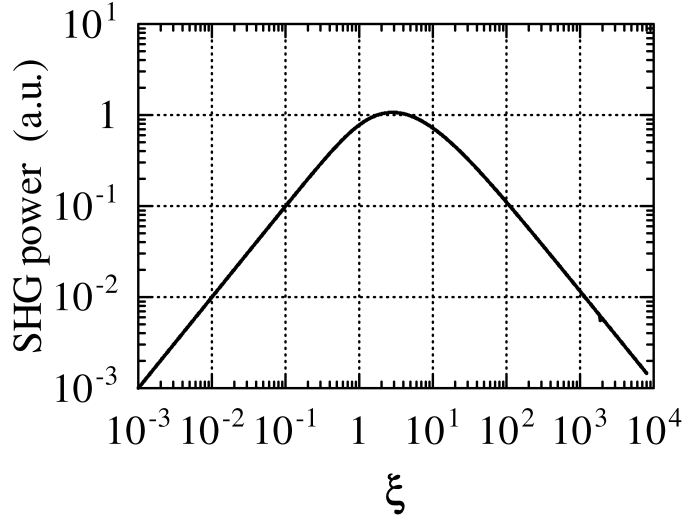


Fig. 2.1 第二高調波発生におけるゲインファクタ  $h_m$  の集光パラメータ  $\xi$  依存性 [63]

$\bar{h}_m(\xi)$  は光パラメトリック発振における集光ゲインファクタ、 $(1 - \delta^2)^2$  は縮退ファクタを表している。

$$\bar{h}_m(\xi) = \bar{h}(\sigma_m, 0, \xi) \quad (2.52)$$

$$\bar{h}(\sigma, \beta, \xi) = \frac{\pi^2}{\xi} |\bar{H}(\sigma, \beta, \xi)|^2 \quad (2.53)$$

$$\bar{H}(\sigma, \beta, \xi) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\xi}^{+\xi} \frac{\exp(i\sigma\tau - \beta^2\tau^2)}{1 + i\tau} d\tau \quad (2.54)$$

第二高調波発生と同様、擬似位相整合ではウォークオフはないため  $\beta = 0$  とすることができる。 $\bar{h}_m$  は  $h$  が最大となるように最適化された  $\sigma$  である  $\sigma_m$  での  $\bar{h}$  である。しきい値は  $P_{th} \propto 1/\bar{h}_m$  で表されるため、Fig.2.2 にゲインファクタの逆数  $1/\bar{h}_m$  の集光パラメータ  $\xi$  依存性を示す。

光パラメトリック発振でも第二高調波発生と同じように、集光が緩い場合ときつい場合は効率は低いためしきい値は高く、集光条件  $\xi = 2.84$  でしきい値は最も低くなる。

この解析はシグナル光とアイドラ光両方を共振させる二重共振光パラメトリック発振での結果だが、シグナル光のみを共振させる単一共振光パラメトリック発振では最も効率が上がる集光条件、及びそのゲインファクタが異なるという報告がある [64, 65]。

### 非線形光学定数の波長依存性

非線形光学定数の波長依存性については、R.C. Miller によって報告された Miller's Delta(式(2.55))[71] が波長に因らず一定 [72] として計算されるのが一般的である。Miller's Delta は吸収端付近では波長に依存するが [73]、非線形光学定数の波長依存性を計算するためには簡単な方法であるために概説する。

Miller's Delta[71] は以下のように定義されている。

$$d_{ijk}^{2\omega} = \chi_{ii}^{2\omega} \chi_{jj}^{\omega} \chi_{kk}^{\omega} \Delta_{ijk}^{2\omega} \quad (2.55)$$

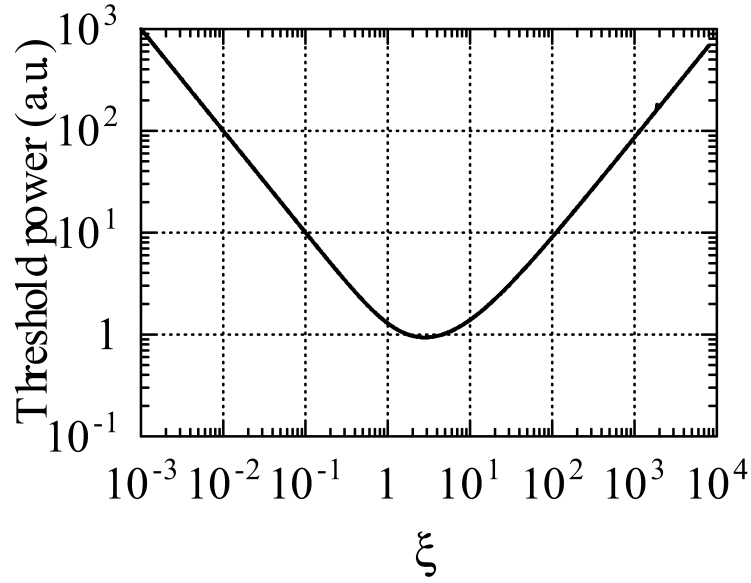


Fig. 2.2 光パラメトリック発振におけるゲインファクタ逆数  $1/\bar{h}_m$  の集光パラメータ  $\xi$  依存性 [63]

その波長依存性は以下のように表される [74]。

$$M = \frac{(n(\lambda_3)^2 - 1) \cdot (n(\lambda_1)^2 - 1) \cdot (n(\lambda_2)^2 - 1)}{(n(\Lambda_3)^2 - 1) \cdot (n(\Lambda_1)^2 - 1) \cdot (n(\Lambda_2)^2 - 1)} \quad (2.56)$$

この式は  $\lambda_{1,2,3}$  での波長分散の影響はリファレンスである  $\Lambda_{1,2,3}$  の  $M$  倍であることを意味している。

Miller's Delta[71, 75] は第二高調波発生の場合

$$\Delta = \frac{\chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega)}{\chi^{(1)}(2\omega)\chi^{(1)}(\omega)\chi^{(1)}(\omega)} = \frac{d^{2\omega}}{\chi^{2\omega}\chi^\omega\chi^\omega} \quad (2.57)$$

また、光パラメトリック発生の場合は

$$\Delta = \frac{\chi^{(2)}(\omega_p - \omega_i, \omega_p, \omega_i)}{\chi^{(1)}(\omega_p - \omega_i)\chi^{(1)}(\omega_p)\chi^{(1)}(\omega_i)} = \frac{d^{\omega_p - \omega_i}}{\chi^{\omega_p - \omega_i}\chi^{\omega_p}\chi^{\omega_i}} \quad (2.58)$$

と表される。

ミラーのデルタが波長によらず一定 [72] だとすると、

$$\frac{d^{2\omega}}{\chi^{2\omega}\chi^\omega\chi^\omega} = \frac{d^{\omega_p - \omega_i}}{\chi^{\omega_p - \omega_i}\chi^{\omega_p}\chi^{\omega_i}} \quad (2.59)$$

$$d^{\omega_p - \omega_i} = \frac{\chi^{\omega_p - \omega_i}\chi^{\omega_p}\chi^{\omega_i}}{\chi^{2\omega}\chi^\omega\chi^\omega} d^{2\omega} \quad (2.60)$$

透明物質の屈折率  $n$  と線形感受率  $\chi^{(1)}$  の間には  $n^2 - 1 = 4\pi\chi^{(1)}$  なる関係が成立する [76, 77] ので、光パラメトリック発振、光パラメトリック発生における非線形光学定数は

$$d^{\omega_p - \omega_i} = \frac{(n_s^2 - 1) \cdot (n_i^2 - 1) \cdot (n_p^2 - 1)}{(n_{2\omega}^2 - 1) \cdot (n_\omega^2 - 1)^2} d^{2\omega} \quad (2.61)$$

となる。

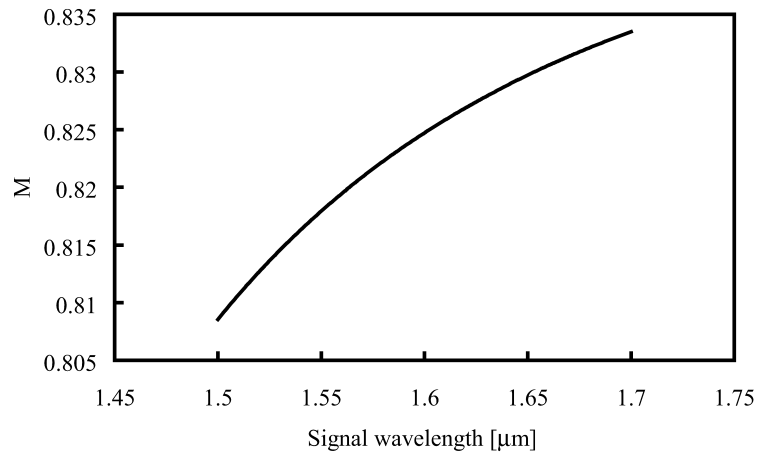


Fig. 2.3 光パラメトリック発振、光パラメトリック発生における非線形光学定数の第二高調波発生における非線形光学定数に対する比  $M$

congruent  $\text{LiNbO}_3$  において光パラメトリック発振、光パラメトリック発生 (励起光:  $1.064 \mu\text{m}$ 、シグナル光:  $1.6 \mu\text{m}$ ) における非線形光学定数は第二高調波発生 (励起光:  $1.064 \mu\text{m}$ ) における非線形光学定数の 5 分の 4 程度となる (Fig.2.3)。

## 第 3 章

# マグネシウム添加定比組成ニオブ酸リチウムの分極反転特性

周期分極反転素子の作製には結晶の分極反転特性の把握が不可避である。しかし、Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  は比較的新しい擬位相整合素子材料であるが故に報告が少ない。そこで本章では Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の分極反転特性を明らかにする。

第 3.1 節 分極反転過程では分極反転の物理的側面を概観する。結晶工学から分極の発生を概説し、分極反転における 2 つの過程について説明する。

第 3.2 節 選択的核生成法では本研究で提案している選択的核生成法について解説する。これまでの周期分極反転構造作製手法と比較し、選択的核生成法の概念と手法を説明する。

第 3.3 節 分極反転実験系では測定に用いた実験系の特徴について説明する。

第 3.4 節 分極-電界ヒステリシス曲線では基本的な分極反転特性である分極-電界ヒステリシス曲線の計測を説明する。まず特性がよく知られている congruent  $\text{LiNbO}_3$  を用いて実験系の検証を行う。続いて Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の分極-電界ヒステリシス曲線計測では、周期分極反転を考慮した分極-電界ヒステリシス曲線の各パラメータ依存性を計測する。

第 3.5 節 分域壁移動速度では本研究で提案している低電界印加による周期分極反転の精密制御を行う上で基準となるゼロ速度電界について説明した後、congruent  $\text{LiNbO}_3$  と Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  における計測結果を示す。

### 3.1 分極反転過程

物質の結晶構造と結晶内部における電気双極子の配向には当然ながら関連性がある。対称性によって 32 に分類される結晶族 (点群) のうち、対称中心をもつ中心対称性結晶は 11 種類あり、これらは極性を有さない。これら結晶に於いては一律な圧力を加えた場合は電荷の位置を変えることができるが、対称性を有する結晶の場合は分極が現れることはない。

一方、電界を印加した場合は正負の電荷の変位方向は逆になるため、結晶は変形をおこす。電気歪みと呼ばれるこの現象は、結晶だけでなく非晶質をも含む全ての固体に見られる現象で、ある一定範囲の電界であれば歪量は電界の二乗に比例する。

中心対称性を有さない残り 21 の結晶族のうち、応力を加えることで電気分極が発生する結晶族は 20 ある。圧電効果と呼ばれるこの現象は一次の効果であるため、圧縮と引っ張りとは逆向きの

分極が発生する。

圧電効果と逆の効果として知られる逆圧電効果は、印加電界に比例した歪みが発生させるが、これも一次の効果である。そのため、電界の向きを変えることで伸長したり、収縮したりするところは電気歪みと異なる点である。

20ある圧電性結晶の中でも10しかない焦電性を有する結晶族の特徴は、キュリー点以下において相転移が起きて中心対称性を失うために、自発分極と呼ばれる電気双極子モーメントが外部からの電界印加無しに現れる点である。表面の電荷は空気中のイオンが付着することで中和されている場合や、結晶内部の電導度によって表面に現れていない場合がある。

しかし、自発分極は温度依存性を有するため、結晶温度を変化させることで表面に電荷を発生させることができ、これは焦電効果と呼ばれている。焦電性結晶の大部分は高電界を印加しても、絶縁破壊を起こすだけで、自発分極の向きが反転することはないが、強誘電体結晶では絶縁破壊電界以下で自発分極の向きが反転する。強誘電体結晶はこれまで説明してきた圧電性・焦電性いずれも有している。

$\text{LiNbO}_3$  は擬イルメナイト (pseudo-ilmenite) 構造だが、この構造の理解にはまずペロウスカイト (perovskite) 構造を理解する必要がある。ペロウスカイト構造は一般に  $\text{ABX}_3$  の組成式をもつ多くの化合物がこの構造を形作るが X は酸素 O が大半であり、 $\text{ABO}_3$  と表記すれば  $\text{BO}_6$  で囲まれた立方かごの中心に A 元素が入った立方晶である。Ti、Nb、Ta などの遷移金属イオン B の周りを 6 配位に酸素 O が取り囲んだ酸素八面体  $\text{BO}_6$  をひとつの構成単位として、頂点酸素を共有して結晶の骨格を形成しているのが特徴である。

アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンは、頂点共有酸素八面体の骨格の隙間を埋めている。このような構造を持つ強誘電体を酸素八面体  $\text{BO}_6$  構造強誘電体といい、電気光学的性質をはじめ非線形光学的性質や圧電的性質においても優れた性質を持つものが多い。

A、B 元素の組み合わせで  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$  がペロウスカイト構造をとるものが多い。 $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$  の代表が  $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  の代表が  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$  の代表が  $\text{BiFeO}_3$  であり、酸素八面体が少し歪むと  $\text{FeTO}_3$  に代表されるようなイルメナイト構造になる。

ペロウスカイト構造では A 元素はイオン半径の比較的大きい 2 価の金属元素が代表的であるが、 $\text{Li}^+$  のような極端に小さい元素イオンを含むと、酸素八面体の頂点共有ネットワークが大きく歪み、イルメナイトに類似した擬イルメナイト構造となる。酸素イオンは歪んだ六方最稠密構造を形作っている。

$\text{LiNbO}_3$  の構造はキュリー温度以下の強誘電相では結晶点群  $\text{C3v}$  の三方晶系で対称中心性はない。また、キュリー温度以上での結晶点群は  $\text{D3d}$  だが、キュリー温度以下では  $\text{C3v}$  となる。陽イオンが一層ごとに異なる場合はイルメナイト構造になり、前述の通り、イオン半径が小さい  $\text{Li}^+$  であるがために頂点共有の酸素八面体がジグザグに配置すると擬イルメナイト構造となる。キュリー温度以上では  $\text{Nb}^{5+}$  が二つの酸素層の真ん中 (酸素八面体の中心) に位置し  $\text{Li}^+$  が酸素層のレベルに入って中心対称性を持つようになる。

しかし、キュリー温度 ( $\text{LiNbO}_3$  では約  $1200^\circ\text{C}$ 、 $\text{LiTaO}_3$  では約  $700^\circ\text{C}$ ) 以下になると、 $\text{Nb}^{5+}$  は酸素八面体の中心から Z 軸方向のいずれかに位置がずれる。そして、 $\text{Li}^+$  は Z 軸に沿って  $\text{Nb}^{5+}$  と同方向に変位し、 $\text{Li}^+$  は酸素層のレベルから酸素八面体内へ移動する。Z 軸に沿って酸素八面体内にあるイオンを見ていくと  $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Li}^+$ 、そして空の順になっており、極性を有するようになっていることがわかる。これが自発分極である。ここで分極方位とは反対に電場を加えると、 $\text{Li}^+$  を隣の酸素八面体内に、そして  $\text{Nb}^{5+}$  を酸素八面体内で反対方向に移動させることができ、これを分極反転と

いう。

強誘電体を Z 軸に垂直な平板と考えると  $\pm P_S$  の電荷が上下の面に生じる。ところが、空気中のイオンが表面に付着していたりするために、表面の電荷による電場 (反電場) が分極と逆方向に生じるが、反電場と分極の相互作用によるエネルギーが高くなるので、分極するのを妨げる。そこで実際の結晶では  $+P_S$  と  $-P_S$  の分極を有する領域が交互に存在する構造をとり、反電場の原因となる表面電荷を一部打ち消す。この領域を分域といい、この構造を分域構造という。また、 $+P_S$  と  $-P_S$  の領域の境界を分域壁という。原子の変位がある面で不連続に変化すると結晶としては弾性エネルギーは上昇して不安定になるから、分域壁では  $\pm P_S$  の両方の領域を連続的につなぐために本来の大きさの  $P_S$  にはとられない  $P_S = 0$  の面も存在する。この壁の存在により結晶本来の弾性的なエネルギーは上昇して不安定になるが、反電場の形成による静電的エネルギーは低下して安定になる。分域の大きさ、壁の厚みはこの両方のエネルギーの和を最小にするように決まっている。

強誘電体結晶の分域構造の形式は主に結晶対称性に支配されるが、雰囲気や外部応力にも依存する。普通、分域境界において分極の連続条件と応力の連続条件とが満たされている。LiNbO<sub>3</sub> のような一軸性強誘電体では 180° 分域だけが存在するが、多軸性強誘電体ではそのほかに、109°、90°、71° 分域などがある。強誘電体の電気分極が外部電界によって反転することを分極反転という。強誘電体結晶は分極の方向が異なる数種類の領域 (多分域状態) からなるが、製品として出まわっているものは結晶成長が終わった段階で単分域化されている。

自発分極と非線形光学定数の関連性が指摘されると [3]、Armstrong らによって提案された擬位相整合 [2] が現実的になり、自発分極の反転が試みられるようになった。初期は Fig.1.1 のように室温での分極反転は不可能であると考えられていた [11, 12]。しかし、室温での電界印加による周期分極反転構造形成 [9] が報告され、現在では電界印加による周期分極反転構造形成が一般的となっている。

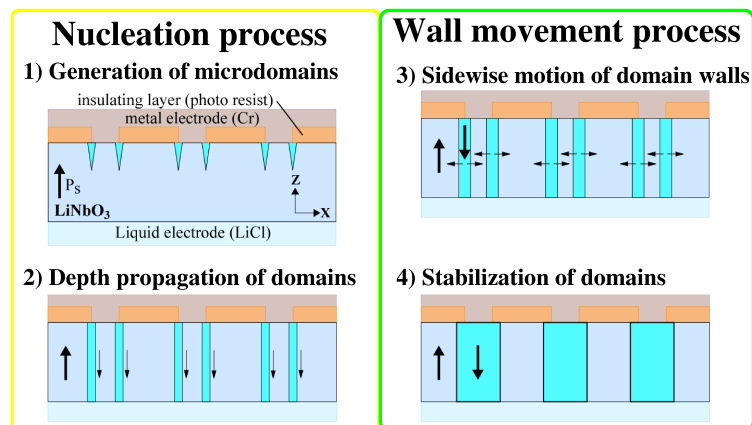


Fig. 3.1 分極反転過程

周期分極反転は一般的に周期電極を用い、電界を印加することで行われる (Fig.3.1)。分極反転領域はまず電界が集中するレジスト端に形成される (Fig.3.1(1))。静電エネルギーの増加を避けるために深さ方向に分極反転領域が伝搬し、分極反転構造は結晶の裏面に達する (Fig.3.1(2))。分極が逆向きになっている境界を分域壁といい、それが横方向に伝搬する状態を分域壁移動という (Fig.3.1(3))。分極反転領域が定着するまで、congruent LiNbO<sub>3</sub> の場合は 30ms ほど、congruent LiTaO<sub>3</sub> の場合は 2 秒ほど、分極反転後も電界を印加し続ける必要がある [78](Fig.3.1(4))。分極反転の定着が行われな

かった場合は反転した分極が安定せずにまた逆転し元の状態に戻る、バックスイッチと呼ばれる現象が起こる。Fig.3.2はバックスイッチの印加電界パルス幅依存性を示しており、バックスイッチを防ぐためにはcongruent  $\text{LiNbO}_3$  の場合 (Fig.3.2(a)) は30msほど、congruent  $\text{LiTaO}_3$  の場合 (Fig.3.2(b)) は2秒ほど電界を印加し続ける必要があることがわかる。

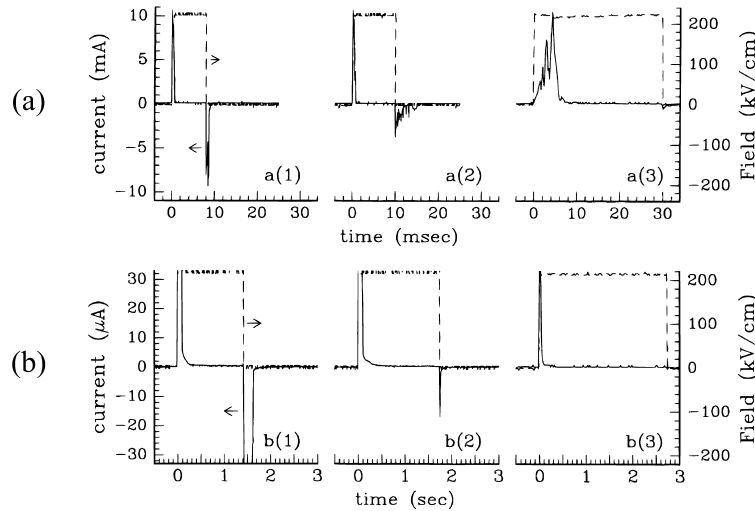


Fig. 3.2 (a) congruent  $\text{LiNbO}_3$  と (b) congruent  $\text{LiTaO}_3$  におけるバックスイッチの印加電界パルス幅依存性 [78]

### 3.2 選択的核生成法

これまでに核生成過程と分域壁移動過程は現象としては別の過程として報告されている [79]。また、均一な周期分極反転構造を得るためには核生成密度が重要であることは多くの報告で指摘されてきている [79, 80, 81]。しかし、これらの各過程を独立して制御し、周期分極反転構造を作製する報告はこれまで見られなかった。そこでこれまでどのように周期分極反転が行われてきたかを概観したい。

周期分極反転構造を作製する際に印加される電界パルスの例として Fig.3.3, 3.4 に周期分極反転素子による擬似位相整合波長変換を行っている代表的な研究グループの一つである stanford 大学 Fejer 教授のグループにおける congruent  $\text{LiNbO}_3$  での周期分極反転パルス波形 [82, 80] を例示する。

Fig.3.3 に代表される印加電界パルスでは単パルスで周期分極反転を完了させている。高電界 ( $23 \sim 24 \text{ kV mm}^{-1}$ ) で短パルス幅のスパイクをパルスの前半部分にて印加することで核生成を促し、その後、印加電界を抗電界付近 ( $22 \text{ kV mm}^{-1}$ ) まで下げ、分域壁を移動させている。

また、Fig.3.4 でも同様に単パルスで周期分極反転を完了させている。Fig.3.3 と異なり核生成のためのスパイクが無いが、電極が工夫されており、分割電極が用いられているため電界が集中する電極端が多く、核生成密度が上がったので均一な周期分極反転構造を得られている。

同グループでは Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  を用いた周期分極反転も試みられている [81]。Fig. 3.5 に印加パルスを示す。抗電界の違いから電界値は異なるが、パルス形状及びそのねらいは同じである。

これらパルスでは1パルス内で核生成と分域壁移動が同時に起こるようにしているため、周期や材料が変わり、パルス前半で印加されているスパイクや電極構造では周期分極反転構造を作製するため



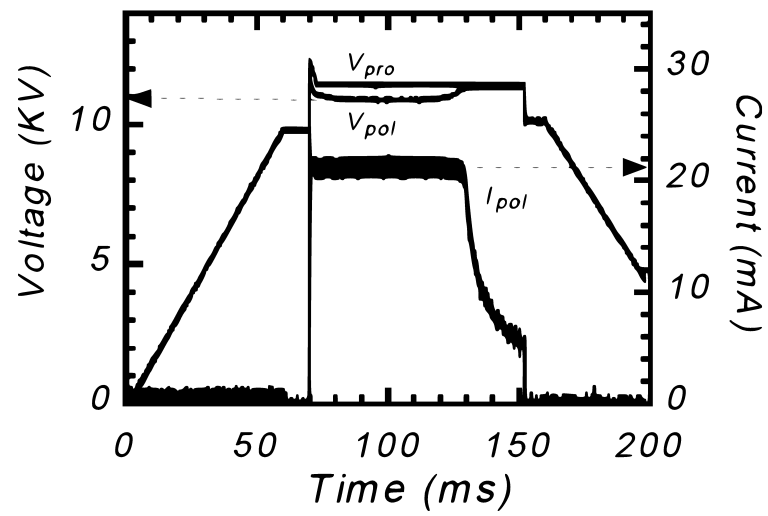


Fig. 3.3 核生成パルスを伴う congruent LiNbO<sub>3</sub> での周期分極反転パルス波形の報告例 [82]

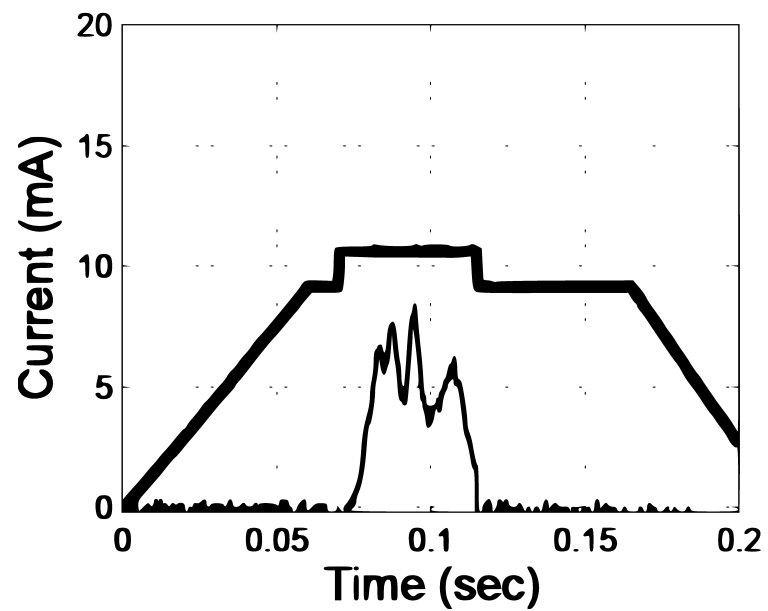


Fig. 3.4 congruent LiNbO<sub>3</sub> での周期分極反転パルス波形の報告例 [80]

に必要な十分高い核生成密度が得られない場合、均一な周期分極反転構造が得られないという問題があり、その例を Fig.3.7 に示す。

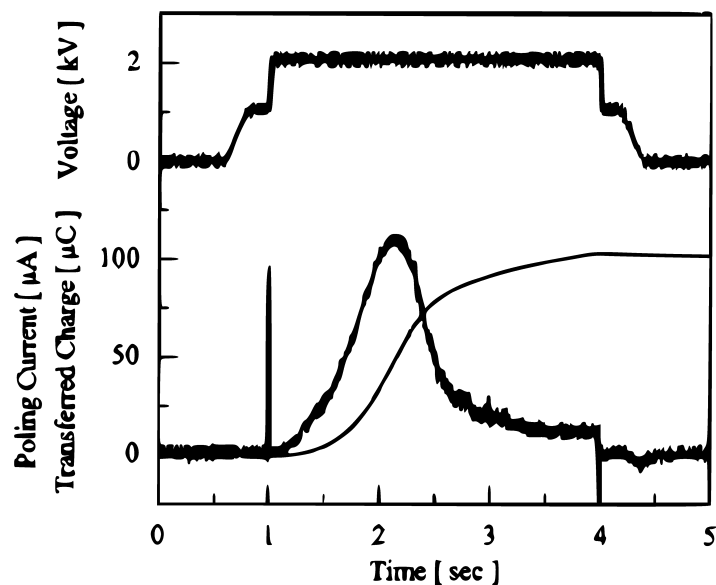


Fig. 3.5 Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  での周期分極反転パルス波形の報告例 [81]

この論文ではパルス印加条件の最適化だけでは高い核成長密度を得ることができなかったために周期分極反転構造は得られなかったと報告している (Fig.3.6, 3.7)。

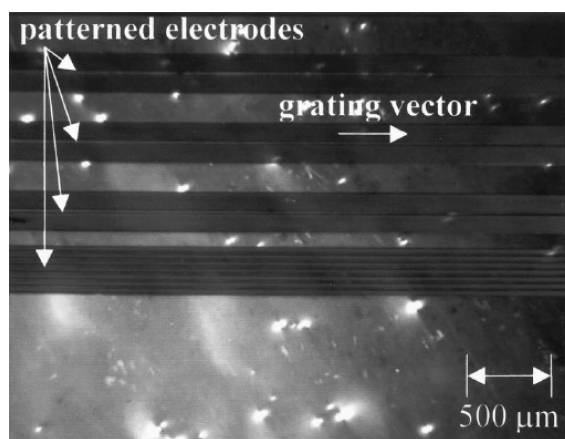


Fig. 3.6 分極反転前顕微鏡写真 (マイクロドメイン無し)[81]

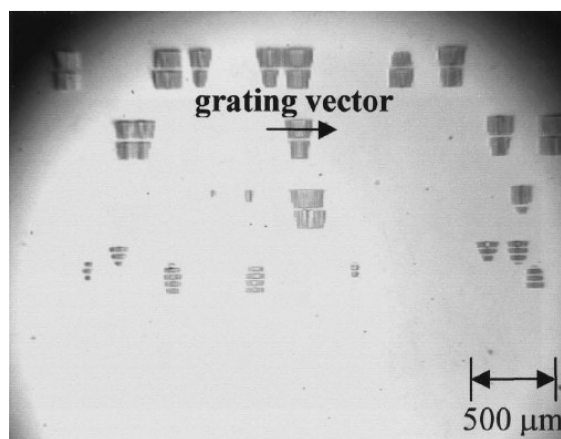


Fig. 3.7 分極反転後顕微鏡写真 (マイクロドメイン無し)[81]

しかし、周期分極反転前に熱的なプロセスによって発生したマイクロドメインを起点にすることで周期分極反転構造が得られていると報告されている (Fig.3.8, 3.9)。

熱的なプロセスにおける焦電効果によって発生するマイクロドメインは低抗電界材料で顕著に見られる現象である。congruent  $\text{LiNbO}_3$  では抗電界が高かったために、このようなマイクロドメインの発生密度は低かったが、Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  を始め、Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  や Mg-doped stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  といった低抗電界材料ではこのような現象が頻繁に見られるよう

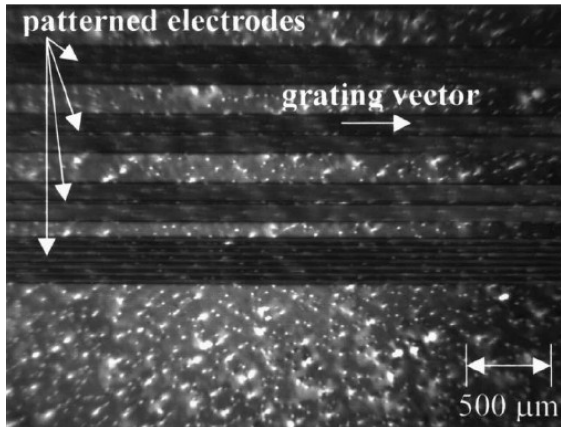


Fig. 3.8 分極反転前顕微鏡写真 (マイクロドメイン有り)[81]

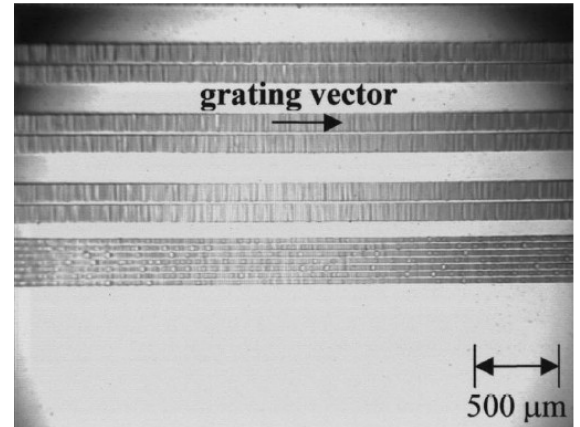


Fig. 3.9 分極反転後顕微鏡写真 (マイクロドメイン有り)[81]

になっている。

しかし、熱的なプロセスによって発生したマイクロドメインを起点に周期分極反転を行うと均一な周期分極反転構造を得ることはできないと考えられる。なぜなら、焦電効果によるマイクロドメインは発生箇所の制御ができないからである。実際にこの論文 [81] では、マイクロドメイン付近では周期分極反転比率が 20%程度大きくなってしまっていることが報告されている。

これらの報告に先駆けて、筆者らは核生成密度が周期分極反転の均一性を決定づけていることに着目し、核生成のみが起こる条件が見つかれば、均一な周期分極反転構造の作製は可能になると考えた。

そこで本研究ではバックスイッチと呼ばれる現象に注目し、核生成過程と分域壁移動過程の分離を試みている。バックスイッチとは Fig.3.1(4) で説明した分極反転の定着が行われなかった場合に起こる現象で、反転した分極が安定せずにまた反転し、元の状態に戻ることをいう。congruent  $\text{LiNbO}_3$  では分極反転が起こった後に 30ms 以内で電界印加が止められた場合にバックスイッチが起こりやすい (Fig.3.2(a))。

バックスイッチによって、分域壁移動を抑制し、核生成過程のみが起こるようにすることで、分域壁移動の起点となるマイクロドメイン (Fig.3.1(1)) を多数生成し、均一な周期分極反転構造が得られやすい状態になることを見いだした。このような核生成過程と分域壁移動過程を分離して周期分極反転構造を作製する手法を選択的核生成法と呼んでおり、次に説明する。

congruent  $\text{LiNbO}_3$  における周期分極反転では“ゼロ速度電界”と呼んでいる低電界を印加することで選択的核生成を実現している。“ゼロ速度電界”とは分域壁が動かない最高電界を表しており、Fig.3.10 に示すように、分域壁移動速度の印加電界依存性から求められる。congruent  $\text{LiNbO}_3$  の抗電界は約  $21 \text{ kV mm}^{-1}$  であり、ゼロ速度電界はそれに比べて 10%程度も低い  $18.7 \text{ kV mm}^{-1}$  であった。抗電界を特定するために計測されるヒステリシスループ (Fig.3.14, 3.16) をみると、 $18.7 \text{ kV mm}^{-1}$  では全く反転しておらず、そのためこれまではこのような低電界での周期分極反転は試みられていなかった。

Fig.3.11, 3.12 は低電界パルス印加によって形成されたマイクロドメインの生成密度とサイズの分布である\*。印加電界にはゼロ速度電界か、それより 1%程度低い電界を用いている。ゼロ速度電界を

\*顕微鏡で観察されるのは生成された核が成長したマイクロドメインであるため、核生成密度ではなくマイクロドメイン密度と表記している。

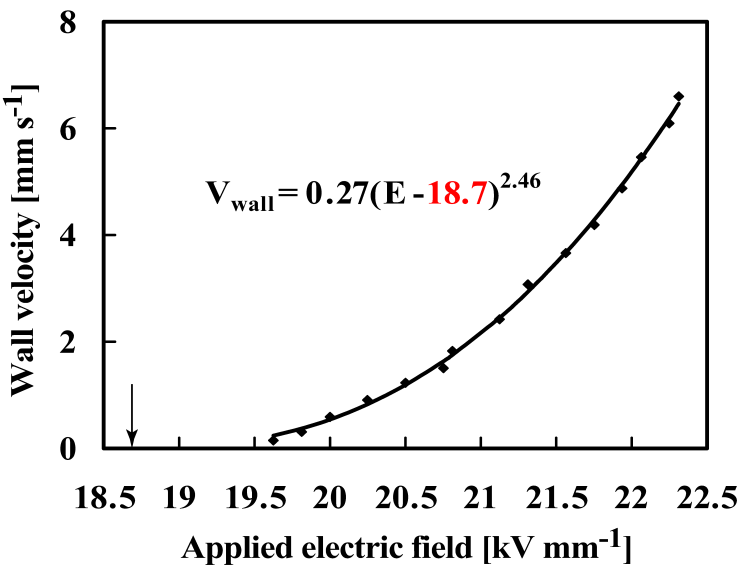


Fig. 3.10 congruent LiNbO<sub>3</sub> における分域壁移動速度の印加電界依存性

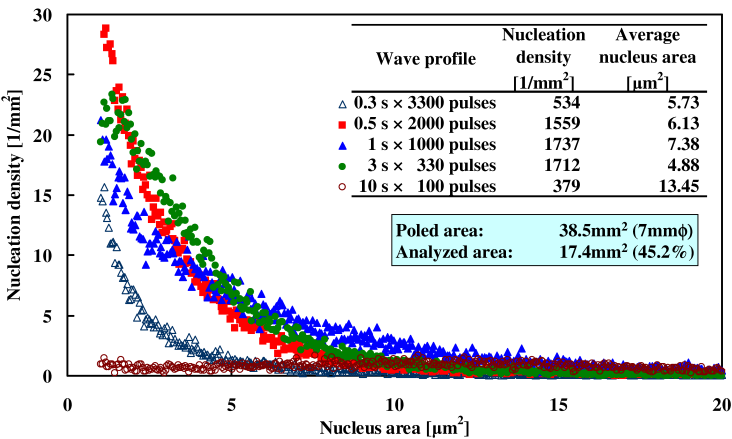


Fig. 3.11 congruent LiNbO<sub>3</sub> におけるマイクロドメインサイズ分布のパルス形状依存性 (電極周期 19 μm). 印加電界は 18.7 kV mm<sup>-1</sup> で波形は台形である.

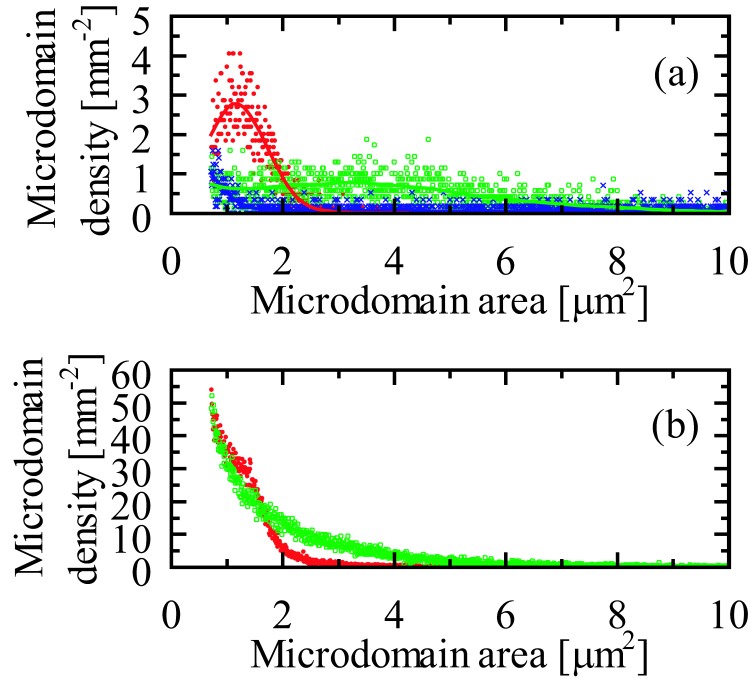


Fig. 3.12 congruent  $\text{LiNbO}_3$  における (a) 液体電極と (b) 金属電極を用いた場合のマイクロドメインサイズ分布のパルス数依存性 (電極周期  $6.6 \mu\text{m}$ ).  $18.5 \text{ kV mm}^{-1}$ ,  $100 \text{ ms}$  幅パルスを 10000 回 (赤), 20000 回 (緑), 30000 回 (青) 印加した場合を示している.

DC で印加した場合は分極反転はほとんど起こらないが、 $100 \text{ ms}$  から数  $\text{s}$  程度の幅を持つパルスを複数回印加することで電極周期が短くなった場合 (Fig.3.12) でも、周期に比べ、十分小さいマイクロドメインが多数形成されることを発見した。また、エッチング後の表面画像を解析することで形成されたマイクロドメインのサイズ・密度を計測し、パルス幅や印加回数依存性を明らかにしたことで、均一な周期分極反転に必要な十分高いマイクロドメイン密度が得られ、均一な高アスペクト比を持つ周期分極反転素子の作製に成功した。

この congruent  $\text{LiNbO}_3$  における周期分極反転構造作製により得られた分極反転の精密制御技術を Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  に応用することで他材料や新規材料においても同技術が有用であることを本章及び次章で実証したい。

### 3.3 分極反転実験系

一般的に分極反転構造は単分域化された結晶に電界を印加することで形成される。Fig.3.13 は本論文で用いられている実時間観察系をもつ分極反転実験系である。この実験系は大きく分けて電界を印加し電流を計測する電界印加系と、分極反転の進行をリアルタイムで観察できる実時間観察系の二つからなる。

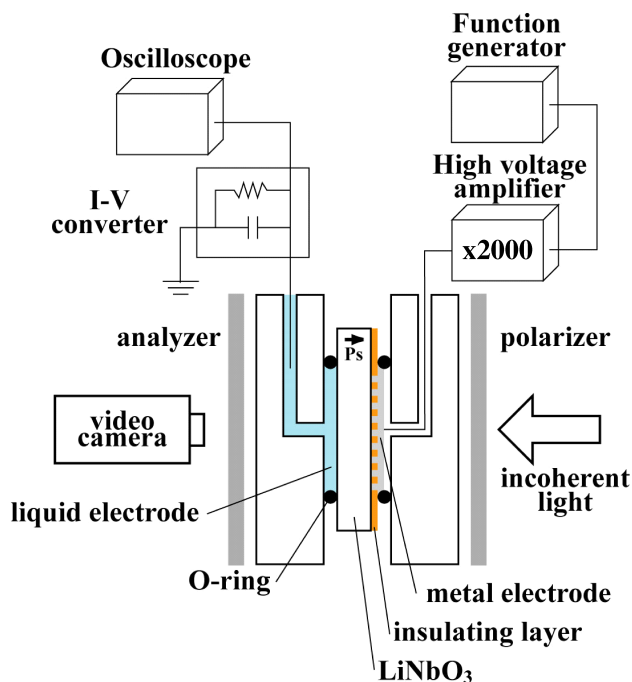


Fig. 3.13 分極反転実験系

### 電界印加系

分極反転させるためには抗電界程度の電界を結晶に印加する必要がある。congruent  $\text{LiNbO}_3$  の抗電界は  $\sim 22 \text{ kV mm}^{-1}$  あり、抗電界の低下が報告されている stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  でも  $\sim 4 \text{ kV mm}^{-1}$  である。擬位相整合素子に使われる結晶は  $0.5 \sim 1 \text{ mm}$  であるために congruent  $\text{LiNbO}_3$  では  $11 \sim 22 \text{ kV}$ 、stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  であっても  $2 \sim 4 \text{ kV}$  という高電圧を印加する必要があるために、高圧アンプによる増幅が必須となる。この電界印加系ではファンクションジェネレータで発生させた電圧パルスを高圧アンプにて 2000 倍に増幅し、アクリルマウントにより O-ring を介して保持された結晶に印加している。

周期分極反転や分域壁移動速度の計測を行う際、反転によって発生する反転電流を観測するためにアースとの間に抵抗を挟み、その抵抗を流れる電流によって発生する電圧をオシロスコープにて観測している。ヒステリシス曲線を計測する際は電荷を計測するために、抵抗とコンデンサを直列に配置し、コンデンサにたまる電荷を計測する。その際、オシロスコープを直接接続すると電荷が流れてしまうので、OP アンプを用いた電圧フォロア回路を経由して電荷量を計測している。

### 実時間観察系

結晶保持には透明アクリルマウントを、電極としては透明液体電極 ( $\text{LiCl}$  水溶液) を用いることで、電界印加中であっても結晶を透過で観察できるようにしている。ウェハは直交状態で配置された偏光子と検光子の間に配置されているため、分極反転前は光が透過することではなく、暗状態が観察される。電界が印加され分域壁が形成されると、Fig.3.13 で右から偏光子を通して結晶に入射する光は、分域壁部では複屈折によって偏光方向が回転し、検光子を通ることができるようになるために、分域壁の位置を観察することができる。本論文ではビデオカメラを設置し、分極反転の経過を記録している。

### 3.4 分極-電界ヒステリシス曲線

分極-電界ヒステリシス曲線 (P-E ヒステリシス曲線) は誘電体の自発分極、抗電界を調べるために広く用いられている。しかし、計測方法 (印加電界パルス、サンプル形状、電極形状・材質など) によって計測値は異なることが知られている。特に抗電界はパルス幅に大きく依存し、パルス幅が短いと高い値が得られるが、長くなるに従って抗電界は小さくなる。これは分極反転の進行が分域壁移動過程に大きく依存しているからであり、パルス幅に対して分域壁移動にかかる時間が十分に短く無視できる場合、つまり、分域壁移動速度が非常に速い場合は抗電界はスロープに依存しないが、実際の分域壁移動速度はそこまで速くないためにスロープが小さくなるほど抗電界は小さくなり、分域壁移動による影響は小さくなる (Fig.3.20, 3.21)。

しかし、実験ではスロープを小さくするほど、つまり、パルス幅が長くなるほど、ノイズの影響が大きくなり、計測される自発分極の値が正確でなくなる。そのため実際には実験系のノイズ量に応じてパルス幅が決められている。

実験系の検証としてまず、congruent  $\text{LiNbO}_3$  における P-E ヒステリシス曲線の結果を他論文と比較する。congruent  $\text{LiNbO}_3$  の P-E ヒステリシス曲線はこれまで数多くの報告があり、自発分極は  $\sim 78 \mu\text{C cm}^{-2}$  [79]、 $80 \pm 5 \mu\text{C cm}^{-2}$  [83, 84]、 $80 \pm 3 \mu\text{C cm}^{-2}$  [85]、 $70 \mu\text{C cm}^{-2}$  [78] といった報告から  $80 \mu\text{C cm}^{-2}$  弱であると考えられる。また抗電界は約  $21 \text{ kV mm}^{-1}$  [78] と報告されている。

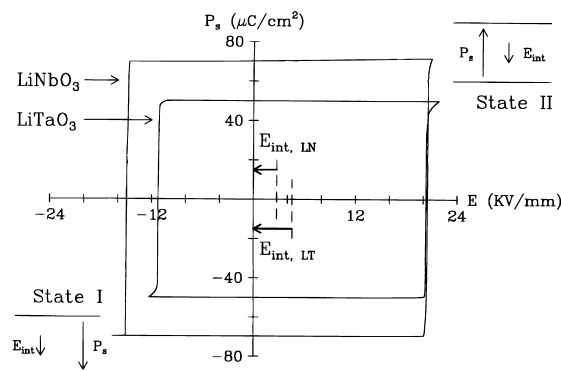


Fig. 3.14 他論文における congruent  $\text{LiNbO}_3$  の P-E ヒステリシス曲線 [78]

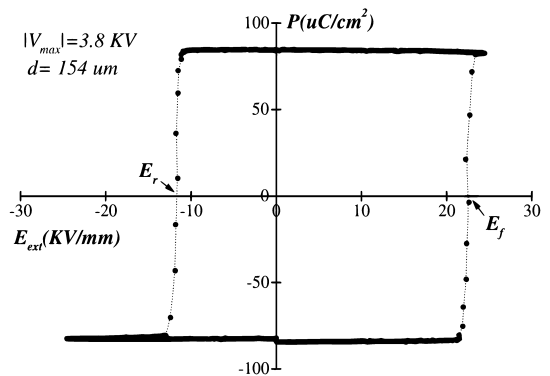


Fig. 3.15 他論文における congruent  $\text{LiNbO}_3$  の P-E ヒステリシス曲線 [84]

Fig.3.16 に 0.5 mm 厚 congruent  $\text{LiNbO}_3$  における P-E ヒステリシス曲線の計測結果を示す。電極は 9.8 mmφ の液体電極で、計測にはあらかじめ 250 回ほど分極反転を行なった結晶を準備し、パルス幅 10 s、最大・最小入力電界は 24, -18  $\text{kV mm}^{-1}$ 、スロープは  $10 \text{ kV mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  とした。

分極反転後、結晶をフッ酸でエッチングを行い、反転面積を計測したところ、自発分極は  $73.8 \pm 2.8 \mu\text{C cm}^{-2}$  で抗電界は  $21.3 \text{ kV mm}^{-1}$  であった。他論文 [78, 79, 83, 84, 85] と比較しても大きく値は変わらず、実験系は十分な精度を持っていると判断し、Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  における P-E ヒステリシス曲線の計測を行なった。

Fig.3.17 は 0.5 mm 厚、1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた室温における P-E ヒステリシス曲線である。計測は 250 回分極反転を行った結晶にパルス幅 2 s、最大・最小入力電界  $\pm 5 \text{ kV mm}^{-1}$ 、スロープ  $10 \text{ kV mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  のパルスを印加して行われた。抗電界は  $3.9 \text{ kV mm}^{-1}$ 、自発分極は  $77.0 \pm 6.9 \mu\text{C cm}^{-2}$  であった。

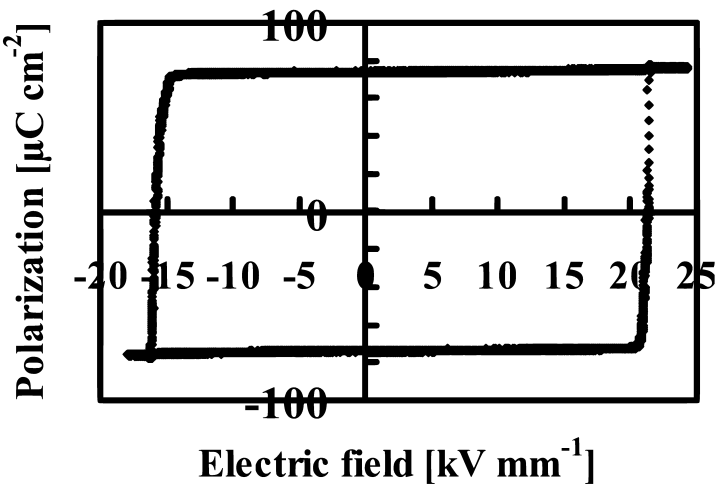


Fig. 3.16 congruent LiNbO<sub>3</sub> における P-E ヒステリシス曲線

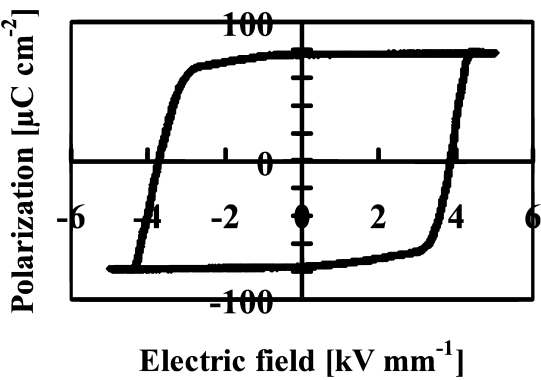


Fig. 3.17 Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> における P-E ヒステリシス曲線

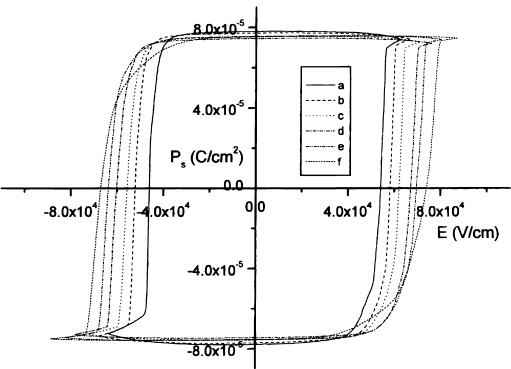


Fig. 3.18 他論文における Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> での P-E ヒステリシス曲線 [86]



他グループによって報告されている Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の自発分極は  $78 \pm 3 \mu\text{C cm}^{-2}$  [86](Fig.3.18) であり、抗電界はスロープが  $10 \text{ kV mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  だと  $4.1 \text{ kV mm}^{-1}$  であった [86](Fig.3.21)。また、Top seeded solution growth 法で作られた Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  結晶での抗電界は  $\sim 3.5 \text{ kV mm}^{-1}$  [46] と報告されている。それぞれが全く同じ方法で計測しているわけではないため、どの値も大きな差はないと考えるべきであろう。

congruent  $\text{LiNbO}_3$  と比較すると自発分極はほぼ変わっていない (+4%)。しかし、抗電界は5分の1以下と大幅に低下している。そのため、Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  での周期分極反転素子作製では、要求される電源容量は小さくなり、次章で議論している絶縁に対する対策も容易であることがわかる。

分極反転は核生成過程で発生した核を起点として分域壁が移動し、反転領域が拡大し進行するが、pinning site [87] と呼ばれる不定比欠陥や物理的欠陥 [88] による影響で分域壁が動いたり止まったりを繰り返し [89, 86]、スムーズに進行しない。

特に結晶を単分域化後、最初に分極反転した際は分域壁がスムーズに進まず抗電界は大きい値となるが、何回も反転を繰り返すに従い分域壁がスムーズに動くようになり、抗電界は一定値になる。つまり、反転の進行がスムーズでないと実際より分域壁移動速度が遅くなったようになり、抗電界やゼロ速度電界が正確に計測できない。そのため、P-E ヒステリシス曲線の計測前にはあらかじめ分極反転を繰り返している。

そこで反転の進行がスムーズになる反転回数を把握するために、抗電界のパルス印加回数依存性を計測した (Fig.3.19)。電極面積は  $4.5 \text{ mm}^2$  としている。P-E ヒステリシス曲線の計測時と電極面積が異なるのは、パルス幅が短くなる急勾配なスロープ条件であっても、面積を小さくして反転にかかる時間 (スイッチングタイム) を短くすることで全面を反転させられるようにするためである。

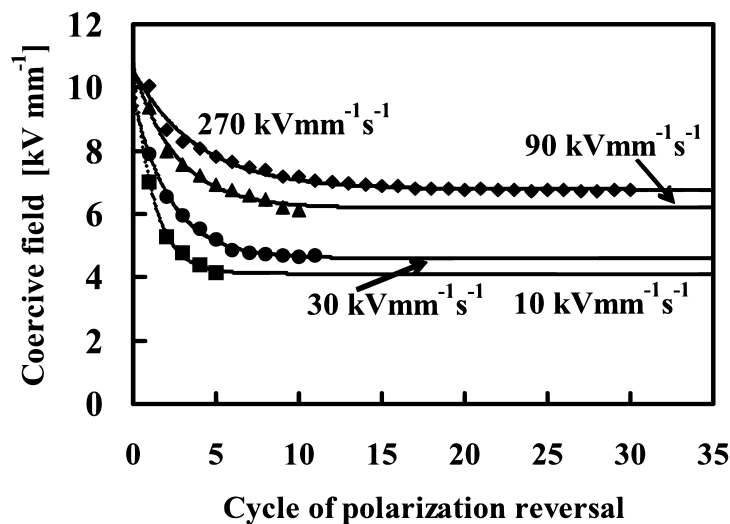


Fig. 3.19 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  における抗電界の分極反転回数依存性

最大入力電界は  $12 \text{ kV mm}^{-1}$  に固定し、スロープはパルス幅を変更することで  $10\text{-}270 \text{ kV mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の範囲で計測を行った。最大電界を  $12 \text{ kV mm}^{-1}$  としたのは、スロープを上げた場合でも全面を反転させるためと、 $12 \text{ kV mm}^{-1}$  よりも高い場合は絶縁破壊が起こりやすかったためである。

抗電界の値が一定になるために必要な回数を求めるため、次式を用いてフィッティングを行った。

$$E_C = \Delta E \exp^{-\frac{N}{N_0}} + E_{C\infty} \quad (3.1)$$

スロープが 10,30,90,270 kV mm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>、それぞれの場合の (3.1) 式によるフィッティングパラメータを Table.3.1 に示す。

Table. 3.1 Fig.3.19 における (3.1) 式によるフィッティングパラメータ

Slope [kV mm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ [kV mm <sup>-1</sup> ]	$N_0$	$E_{C\infty}$ [kV mm <sup>-1</sup> ]
270	3.8	3.9	6.8
90	4.4	2.6	6.2
30	5.1	2.2	4.6
10	6.5	1.2	4.1

式 (3.1) と Table.3.1 より、 $8N_0$  回 (10-31 回) 分極反転を繰り返すと、式 (3.1) の第一項は  $E_{C\infty}$  の 1 万分の 2~5 (0.02-0.05%) となり、 $E_C \simeq E_{C\infty}$  となる。つまり、30 回程度以上、分極反転を繰り返せばどの条件においても抗電界の緩和現象は十分無視できることが分かる。P-E ヒステリシス曲線の計測前は 30 回を大幅に上回る 250 回反転を繰り返しているため、抗電界の緩和現象は完全に無視することができる。

本論文での周期分極反転において用いているパルスのスロープは、P-E ヒステリシス曲線の計測で用いているスロープと比べ非常に急峻となっている。抗電界はスロープに依存するため、周期分極反転条件時の抗電界を把握するために、抗電界の印加電界スロープ依存性を計測した。Fig.3.20, 3.21 に本論文と他論文における抗電界の印加電界スロープ依存性を示す。

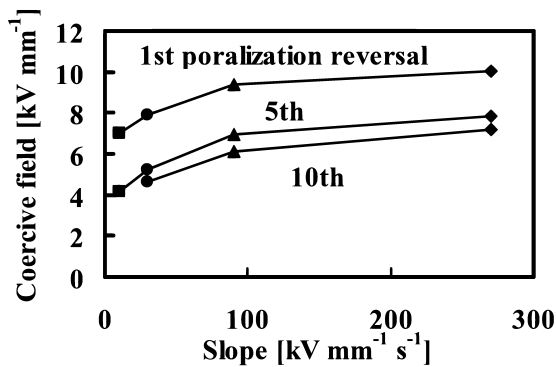


Fig. 3.20 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> における抗電界の印加電界スロープ依存性

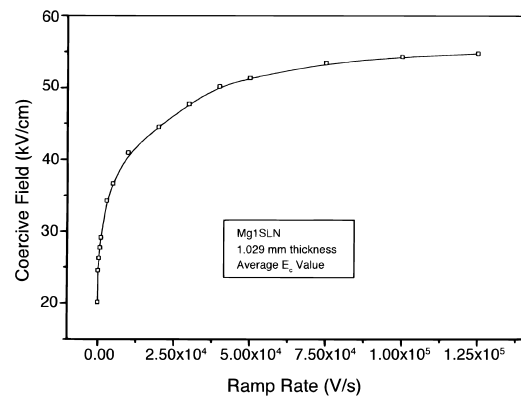


Fig. 3.21 他論文における 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> での抗電界の印加電界スロープ依存性 [86]

スロープが 10 kV mm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> の場合、抗電界は 3.9 kV mm<sup>-1</sup> であったが (Fig.3.17)、他グループによって報告された同じスロープでの抗電界は 4.1 kV mm<sup>-1</sup> [86] と、比較的近い値であった。また、

スロープが  $90 \text{ kV mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  だと抗電界の計測結果は  $6 \text{ kV mm}^{-1}$  であった (Fig.3.20) のに対し、他グループの報告では  $5.4 \text{ kV mm}^{-1}$  [86] と 10% 程度の差があった。但し、電極形状・材質・サイズなどが異なるため直接比較することは難しい。

周期分極反転で用いている印加電界パルスは、最適化の結果  $1.8 \text{ kV mm}^{-1}$ 、10 ms 幅パルスで、スロープにすると  $360 \text{ kV mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  である。最も近い計測結果である  $270 \text{ kV mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  で比較すると、 $E_{C\infty}$  が  $6.8 \text{ kV mm}^{-1}$  であるので、周期分極反転で印加しているパルスは抗電界の約 4 分の 1 以下と非常に低電界であることがわかる。

### 3.5 分域壁移動速度

congruent  $\text{LiNbO}_3$  及び Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  における分域壁移動速度 (もしくはスイッチングタイム) の電界依存性はすでに報告例 [90, 85, 81, 91] がある。Fig.3.22, 3.23 に示す Ro による報告 [85] では、計測には  $0.5 \text{ mm}$  厚の congruent  $\text{LiNbO}_3$  を使い、反転容易化のために複数回全面分極反転を行った後、分域壁が y 軸と並行である条件下で矩形波パルスが印加されている。

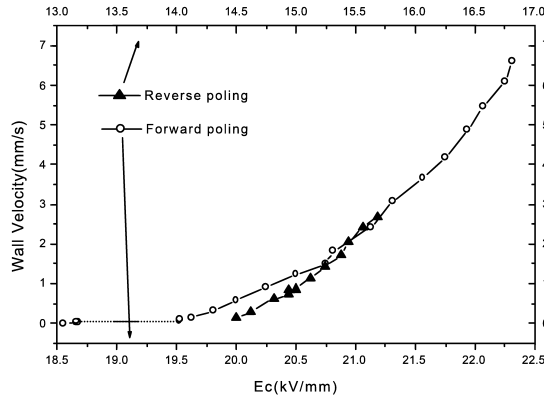


Fig. 3.22 congruent  $\text{LiNbO}_3$  における分域壁移動速度の印加電界依存性 [85]

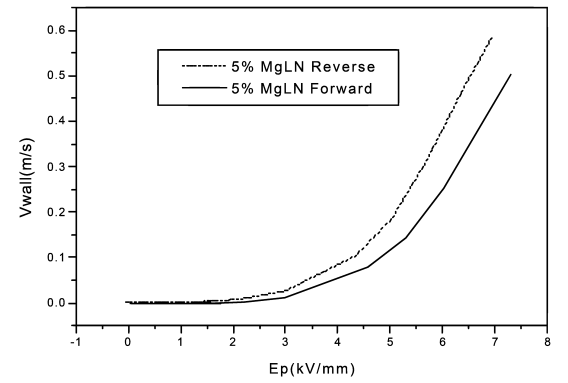


Fig. 3.23 Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  における分域壁移動速度の印加電界依存性 [85]

そしてその実験結果のフィッティングには  $\text{BaTiO}_3$  で経験的に知られている式 (3.2) [92] の変形である式 (3.3) が用いられている。

$$V_{wall} = \alpha (E - E_0)^\beta \quad (3.2)$$

$$\log V_{wall} = \log \alpha + \beta \log (E - E_0) \quad (3.3)$$

$V_{wall}$  は分域壁移動速度、 $E$  は印加電界であり、 $E_0$  がゼロ速度電界 (分域壁移動速度が 0 となる電界) である。この報告では式 (3.3) でフィッティングが行なわれており、 $V_{wall} = 0.49 (E - 19)^{2.15}$  という結果が得られている。

同データを報告者から直接入手し、式 (3.2) で非線形フィッティングを行なったところ (Fig.3.10)、 $V_{wall} = 0.27 (E - 18.7)^{2.46}$  という結果が得られた。この  $18.7 \text{ kV mm}^{-1}$  という値は、異なる計測手法であるが、すでに報告されている値である  $18.74 \text{ kV mm}^{-1}$  [93]、 $18.72 \text{ kV mm}^{-1}$  [78] とかなり整

合している。従って、congruent  $\text{LiNbO}_3$  では  $18.7 \text{ kV mm}^{-1}$  以下の電界を用いることで分域壁移動を抑制することが可能となり、Fig.3.11,3.12 のように選択的に核成長を起こすことができたと考えられる。

分域壁移動速度を計測するには、すでに存在する分域壁が十分に長い距離を1方向にのみ動いていることを確認しながら計測を行う必要がある。しかし、この条件を満たす分域壁を意図的に形成させることは可能ではあるが手間がかかる。そこで分域壁移動速度の印加電界依存性の代用として、分域壁移動速度と同義となるスイッチングタイムの逆数の印加電界依存性の計測が行なわれている[78, 93]。

この場合は毎回同じように分極反転が進行していて、核形成にかかる時間が分域壁移動にかかる時間に比べて十分に短いといった条件が満たされている必要がある。そこで計測には250回以上分極反転を繰り返した前述の条件が満たされた結晶を用い、まず始めに congruent  $\text{LiNbO}_3$  を用いて計測を行なった。なお、スイッチングタイムはFig.3.24のように電界印加開始から、最大反転電流  $i_{max}$  に対し10%以下の電流が流れるまでの時間と定義している。

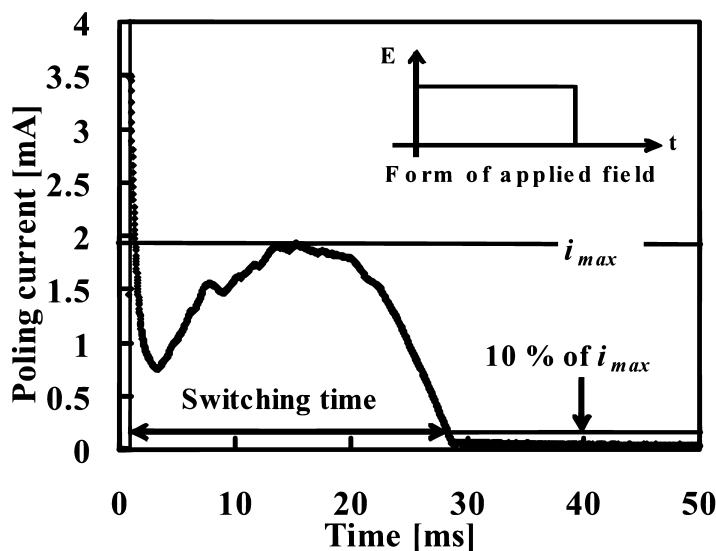


Fig. 3.24 スイッチングタイムの定義

計測の結果、ゼロ速度電界  $E_0 = 19.1 \text{ kV mm}^{-1}$  ( $1/ts = 0.30 (E - 19.1)^{5.09}$ ) という結果が得られた。この値は分域壁移動を正確に計測した、Fig.3.22 での結果に近い値 (+2.1%) であり、電極形状・材料・面積などの周辺環境の影響も大きく受けているため、その差は小さいと考えている。

そこで、Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いスイッチングタイムの印加電界依存性を同様に計測を行なった結果が Fig.3.26 である。

パルス幅 5s、2 ~ 5  $\text{kV mm}^{-1}$  の矩形波パルス印加してスイッチングタイムを計測し、式 (3.2) でフィッティングした結果、ゼロ速度電界は  $0.5 \text{ kV mm}^{-1}$  と計測された。

Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  においてゼロ速度電界は抗電界の7分の1以下で、極めて低い値であった。そこで次章では、congruent  $\text{LiNbO}_3$  の場合と同様、ゼロ速度電界付近の低電界印加での周期分極反転構造形成を試みる。

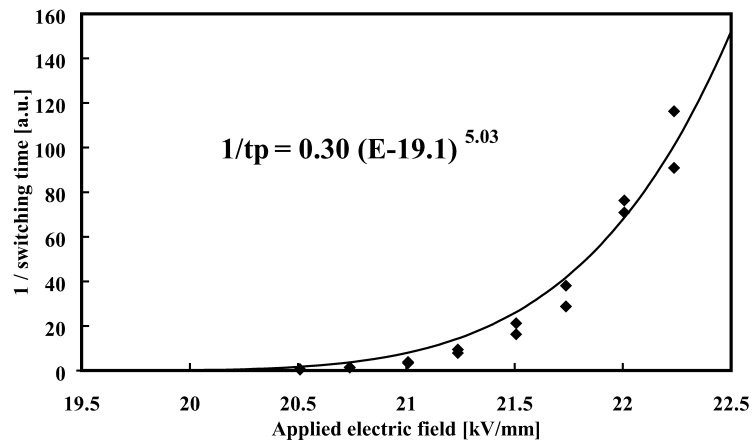


Fig. 3.25 congruent LiNbO<sub>3</sub> におけるスイッチングタイム逆数の印加電界依存性

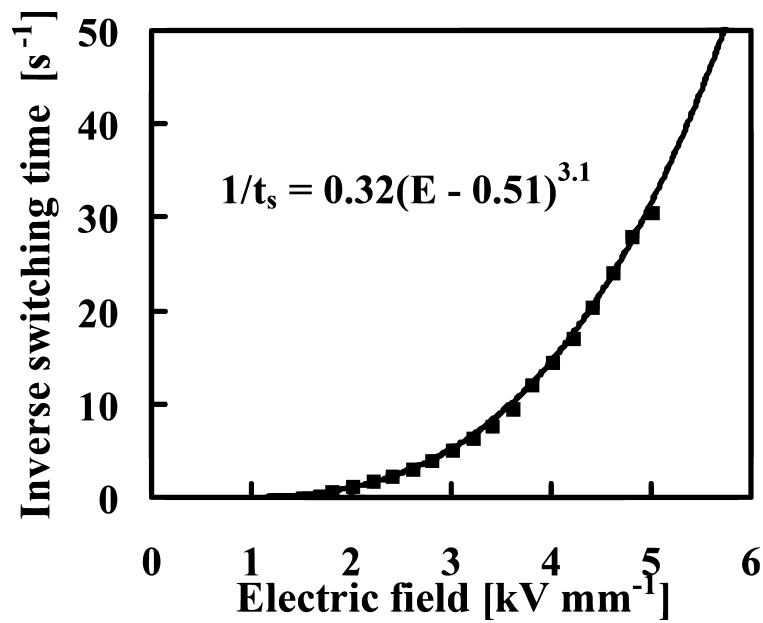


Fig. 3.26 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> におけるスイッチング時間の印加電界依存性



## 第 4 章

# マグネシウム添加定比組成ニオブ酸リチウムの周期分極反転

本章では前章で明らかにした分極反転特性を基に周期分極反転素子の作製を行った。光パラメトリック発生では高い利得が要求されるため、高い利得を持つ長尺で均質な周期分極反転素子の開発を行う。また、周期分極反転素子の定量的評価を行い、周期分極反転比の分布を明らかにする。

第 4.1 節 低抗電界材料の特徴 では本論文で用いている低抗電界材料における焦電効果の影響や反転電流について説明を行う。第 4.2 節 周期分極反転実験系 では周期設計を中心とした周期分極反転実験系の説明を行う。また、電極形成面や電極材質の影響なども説明する。第 4.3 節 周期分極反転の定性的評価 では実時間観察像と顕微鏡像を用いた電極材質や印加電界による比較等を行い、印加電界の最適化について解説する。第 4.4 節 周期分極反転の定量的評価 では顕微鏡画像を解析し、周期分極反転構造を定量的に解析する。周期分極反転比と効率の関係を概説した後、画像解析に関する解説及び適用結果を示す。第 4.5 節 周期分極反転素子の長尺化 では長尺化を妨げる要因として絶縁破壊を取り上げ、周期分極反転素子の長尺化を行った。また、実時間観察像による定性的解析及び顕微鏡画像の定量的解析を行い、周期分極反転構造の時間的・熱的安定性も示す。

### 4.1 低抗電界材料の特徴

#### マイクロドメイン

マイクロドメインは結晶引き上げ後に行われるポーリング、インゴット切断、研磨、輸送などの過程での焦電効果や圧電効果によっても形成される。このようなマイクロドメインは周期分極反転の際に分域併合の原因となる。そこで周期分極反転前にあらかじめマイクロドメインの密度や位置を確認する必要がある。

ウェハの光学的評価としてはオルソスコープ像の観察が簡便な方法である。偏光子と検光子を直交させた状態（クロスニコル; crossed nicols）で配置し、間に観察したいウェハを配置すると黒十字干渉像が得られる。黒十字干渉像の中心部では、屈折率は等方的で複屈折は生じないため、光は検光子を通過できず暗状態となる。結晶の光軸に対し角度をもって入射した光は複屈折により偏光状態が変化し検光子を通過するため明状態となる。しかし、偏光子の偏光方向とその垂直方向から入射した光には複屈折は生じず、十字線状の暗状態として観察される。従って、一軸性結晶のウェハ（Z 板）に垂直に光が入射した場合、つまり結晶の光軸と平行に光が進行した場合のコノスコープ像では、リタデーションに対応した黒十字干渉像が得られ、結晶に歪み等による複屈折の不均一があると、このコ

ノスコープ像は正しい十字形を示さなくなる。

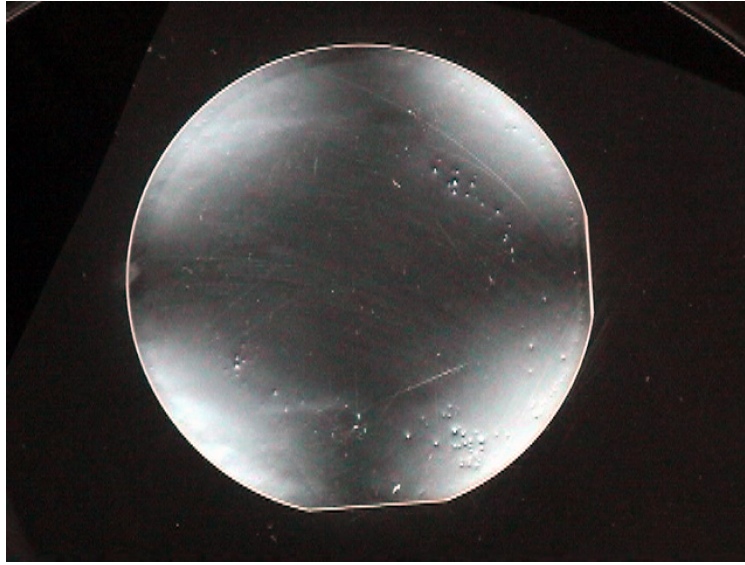


Fig. 4.1 分極反転前ウェハでのマイクロドメイン分布

Fig.4.1 はフォトリソグラフィプロセス前のウェハをクロスニコル状態で観察した写真で、ウェハ周辺部に点状に見えているのがマイクロドメインである。マイクロドメインの分域壁では複屈折が生じるため明状態となり、明るい点として観察されている。マイクロドメインはウェハ毎に入っている箇所、密度などが異なるために、フォトリソグラフィプロセス前に全面写真を撮って分布を確認している。そして、反転後エッチング画像による反転進行を解析する際に、その反転領域が電界印加前に存在していたマイクロドメインに起因したものを評価するために使用する。

## 反転電流

強誘電体の分極反転の進行状況は分極の反転に伴って試料から発生する電荷 (反転電流) を測定することで最もよく調べられている。結晶の自発分極と同じ向きに電圧をかけると最初は過渡電流が流れるだけだが、自発分極と逆方向に電圧をかけると過渡電流の他に流れる電流がある。これが反転電流でその電流値をスイッチング電流  $i_s$ 、反転電流が流れ終わるまでの時間をスイッチングタイム  $t_s$  という。反転電流に関しては

$$Q = \int_0^{t_s} i_s dt = 2A \cdot P_S \quad (4.1)$$

という関係が成り立つ。ここで  $Q$  は分極反転に伴い試料から発生した電荷、 $A$  は反転領域面積である。また、自発分極が  $+P_S$  から  $-P_S$  へ変わるため、その差  $\Delta P_S = 2P_S$  より 2 倍している。

分極反転を行う結晶の自発分極がわかっているならば、分極反転電流をリアルタイムで計測し、電界印加系にフィードバックすることで分極反転面積を制御することができる。Fig.4.2 は OP アンプ等で構成された分極反転面積を制御する回路の例である。 $V_{FG}$  はファンクションジェネレータからの電圧入力、 $V_{ref}$  は分極反転を停止させる電荷量を設定するための電圧入力を示している。サンプルから流れる反転電流をコンデンサに貯め、電荷が  $Q = 2A \cdot P_S$  で計算される望ましい反転面積に応じた電荷量になったところで  $V_{ref}$  とのコンパレータで検出し、入力電圧  $V_{FG}$  から  $V_{sub}$  を引いた電圧を差動



アンプによって出力する。 $V_{sub}$  は入力電圧を 0 にして反転を止めたり、分極反転を安定化させるために分極反転の定着 (Fig.3.1, 3.2) が必要な結晶で抗電界以下の電界を引き続き出力するための設定値である。コンパレータ入力側に電流コンバータ回路、印加電圧出力側に正負対応半波整流回路を配置することで正負電界印加の両方に対応させている。

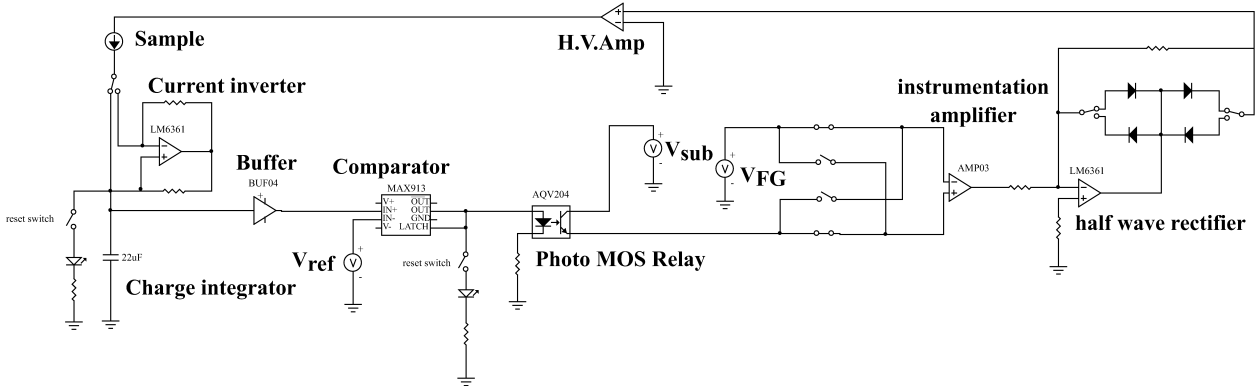


Fig. 4.2 電荷積分による分極反転制御用電気回路

congruent  $\text{LiNbO}_3$  では式 (4.1) によって反転電荷より高精度で再現性よく反転面積が計測でき、リアルタイムでフィードバックをかけることができるため、Fig.4.2 のような反転電荷積分による分極反転面積制御が盛んに行なわれており、このような反転面積制御型電界印加系を用いることで周期分極反転比 50% の周期分極反転構造を形成することが非常に容易になった。反転電流による面積制御と実時間観察を比較すると、反転電流は定量的だが結晶全面の積分値であるのに対し、実時間観察は定性的評価ではあるが、面内分布を確認することができるので、リアルタイムな分極反転の観測においては補完的な関係にあるといえる。

低抗電界材料として知られる Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  では反転電流の他にオーミックな電流が多く流れることが報告されており、従って、電流による制御が難しくなっている [81, 94, 95]。

そこで、熱的過程での焦電効果によって形成されるマイクロドメインを利用したり [81]、紫外線を照射し、部分的に抗電界を下げることで分極反転領域の制御が試みられたり [95]、短パルスを複数回印加することで制御性を向上させることが試みられている [94]。

本論文において Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の反転で反転電荷による制御を試みたが、Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  と同様にオーミックな電流が流れ、うまくいかなかったために低電界印加と実時間観察による精密制御を行なうこととした。

## 4.2 周期分極反転実験系

実時間観察・電界印加実験系に関しては周期電極を使用していること以外は第 3.3 節で解説した分極反転実験系と同じなので説明は割愛する。

素子設計において最も重要なものは擬似位相整合が達成される分極反転周期の計算である。そこで本論文で行った素子設計についてまず始めに解説する。

## 周期設計

擬似位相整合を達成するには式 (2.38) で表される位相不整合量を、適切な周期を選択することで 0 にすればよい。擬似位相整合周期の計算には使用する材料の屈折率波長分散が明らかになっている必要がある。Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> の場合、比較的新しい材料ではあるが、屈折率分散が中村ら [33] によって計測されている (式 (4.2))。

$$n_e^2 = A - \left( \frac{B}{C - \lambda^2} \right) - D\lambda^2 \quad (4.2)$$

Table. 4.1 Fitted parameters for Eq(4.2) [33]

A	4.5409
B	0.09338
C	0.045138
D	0.032163

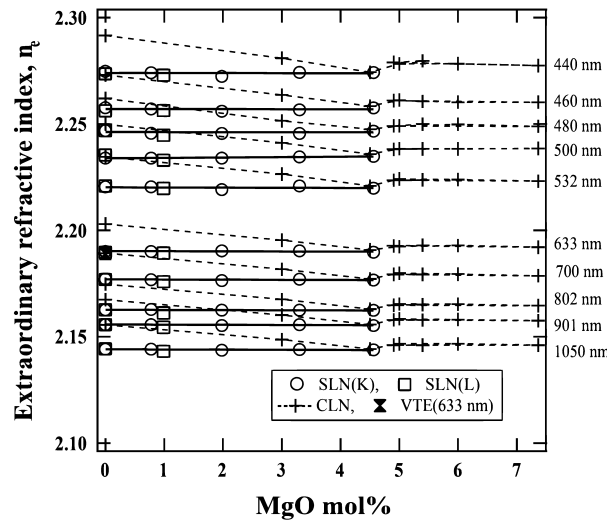


Fig. 4.3 Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> と Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> における室温での屈折率の Mg 添加量依存性 [33]

そこで、congruent LiNbO<sub>3</sub>、Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub>、Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> (stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>)、Mg-doped stoichiometric LiTaO<sub>3</sub> (stoichiometric LiTaO<sub>3</sub>) での光パラメトリック発振・発生における擬似位相整合周期 (式 (4.3)) と発振・発生波長との対応をグラフにしたのが Fig.4.4 である。

$$\Lambda = \frac{1}{\frac{n_p}{\lambda_p} - \frac{n_s}{\lambda_s} - \frac{n_i}{\lambda_i}} \quad (4.3)$$

stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$ 、stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  に関しては Mg 添加量が少ない場合 (stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  では 4.6 mol%以下、stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  では 1.0 mol%以下) は、屈折率は変わらないという報告 [33, 96] があるために、stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  と Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$ 、stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  と Mg-doped stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  はそれぞれ同じ擬位相整合周期となる。本論文では励起光を  $1.064 \mu\text{m}$ 、シグナル光を  $1.55 \sim 1.75 \mu\text{m}$ 、アイドラ光を  $2.7 \sim 3.4 \mu\text{m}$  と想定しており、赤い領域は上がアイドラ光領域、下がシグナル光領域を示している。

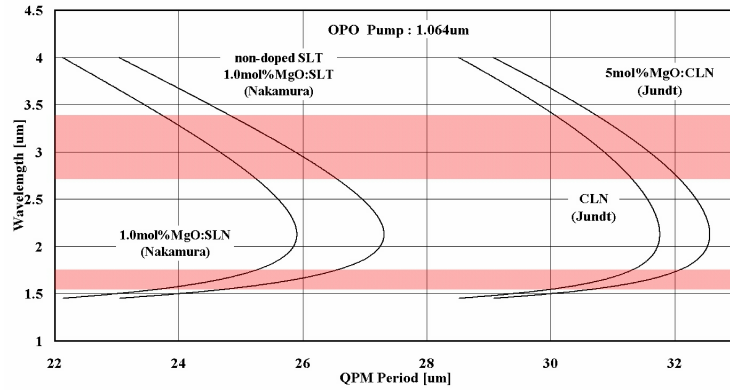


Fig. 4.4 セルマイヤ方程式 [33, 96, 97, 98] を用いて計算した光パラメトリック発振・発生のための擬位相整合周期

セルマイヤ方程式による屈折率の計算で注目して頂きたいのが、屈折率の波長分散が計測された波長域である。stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  の屈折率分散も中村ら [96] によって計測されているが、stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  を用いた光パラメトリック発振実験では計算値と実測値に解離がみられる [99]。これは中村らが屈折率を計測した波長域が  $440 \sim 1050 \text{ nm}$  であるのに対し、光パラメトリック発振では励起光で  $1064 \text{ nm}$ 、シグナル及びアイドラ光は  $1550 \sim 3450 \text{ nm}$  程度と波長域が一致しないことが原因といえる。そして Fig.4.4 より、Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の光パラメトリック発振・発生波長の計算結果は congruent  $\text{LiNbO}_3$  や Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  と比較して、屈折率が多少異なるにしても、離れすぎていると考えられる。Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  に関しても中村らが計測している波長域は  $440 \sim 1050 \text{ nm}$  と本論文で行う光パラメトリック発振・発生で使用する波長域はカバーしていない。そこで実際に実験で使用する結晶をプリズムカップラを用い  $632.8, 1300, 1550 \text{ nm}$  での屈折率を計測した (Fig.4.5, 4.6)。

その結果、屈折率の計算値と実測値を比較すると、 $632.8 \text{ nm}$  では約 0.001、 $1300 \text{ nm}$  では約 0.003、 $1550 \text{ nm}$  では約 0.005 と中村らによる報告 [33] における計測波長域外である長波長になるに従って差が大きくなっていった。これらから、Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  のセルマイヤ方程式 [33] を用いて擬位相整合周期を計算し、作製した場合、光パラメトリック発振・発生での計測結果は計算結果から解離すると考えられる。

一方、Fig.4.5, 4.6 から Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  のセルマイヤ方程式 [98] である式 (4.4) を用いた計算結果と比較すると、比較的一致しているように見える。

$$n^2 - 1 = \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B} + \frac{C\lambda^2}{\lambda^2 - D} + \frac{E\lambda^2}{\lambda^2 - F} \quad (4.4)$$

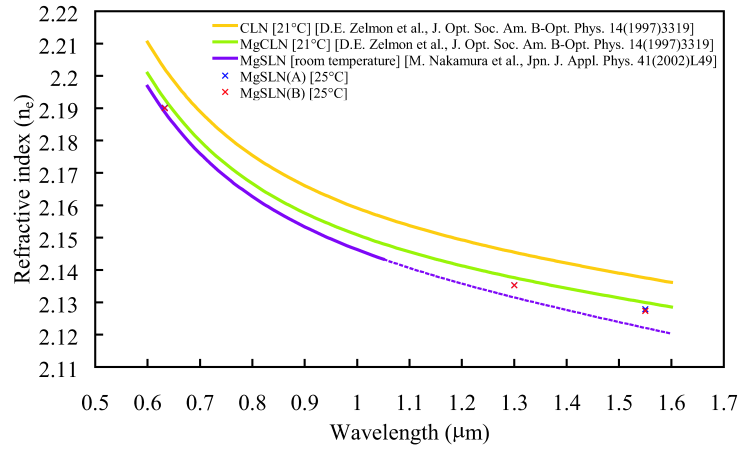


Fig. 4.5 congruent  $\text{LiNbO}_3$ , Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$ , 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  におけるセルマイヤ方程式 [98, 33] による計算結果とプリズムカップラによる 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$ , 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の実験結果

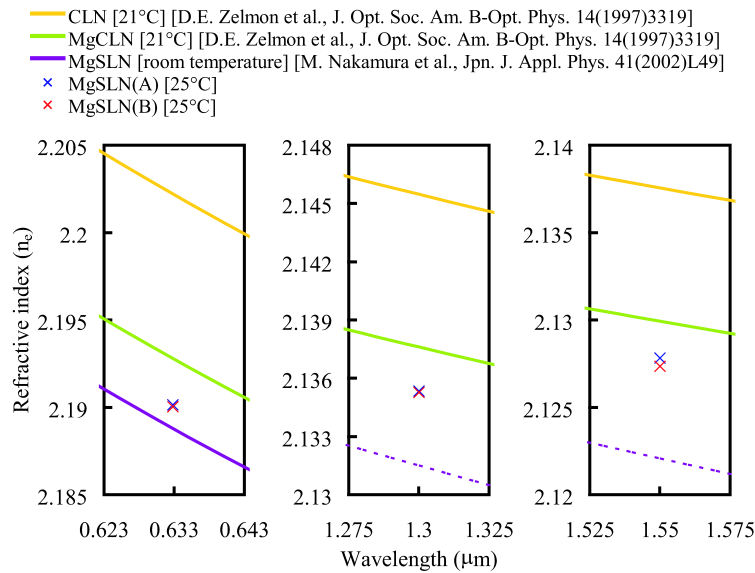


Fig. 4.6 633, 1300, 1550nm での congruent  $\text{LiNbO}_3$ , Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$ , 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  におけるセルマイヤ方程式 [98, 33] による計算結果とプリズムカップラによる 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$ , 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の実験結果

Table. 4.2 Fitted parameters for Eq(4.4) [98]

A	2.2454
B	0.01242
C	1.3005
D	0.05313
E	6.8972
F	331.33

また、Fig.4.7 に示す (TSSG; Top seeded solution growth) という異なる結晶成長技術を用いて作製された 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> での光パラメトリック発振波長 [46] と Fig.4.8 に示す 5 mol% Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> でのセルマイヤ方程式 [98] より導出した擬似位相整合周期の波長依存性を比較すると、1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>(50 °C) の曲線と 5 mol% Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub>(21 °C) の曲線がほぼ一致していることがわかる。

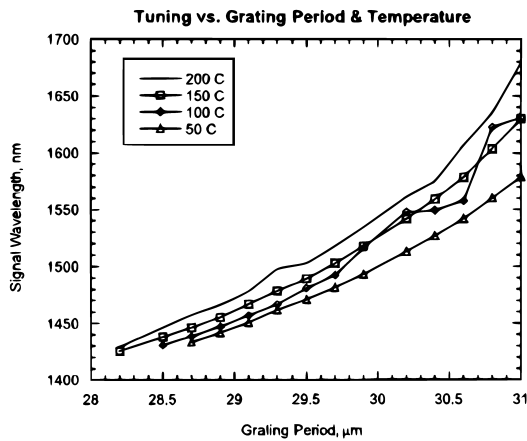


Fig. 4.7 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> における擬似位相整合光パラメトリック発振波長 [46]

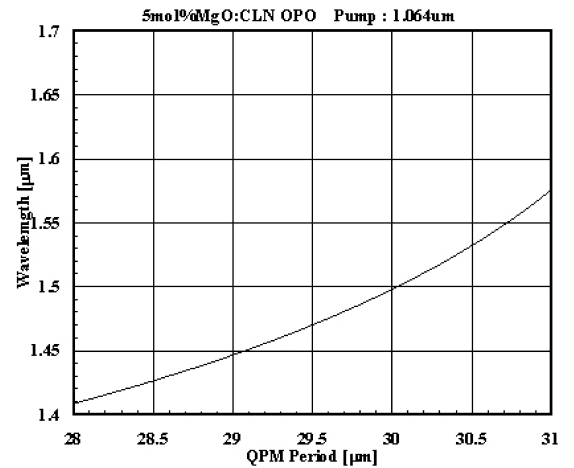


Fig. 4.8 5mol% Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> におけるセルマイヤ方程式 [98] を用いて計算した擬似位相整合光パラメトリック発振におけるシグナル光波長

以上をまとめると、5 mol% Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> のセルマイヤ方程式で計算した屈折率が、実際に計測した Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> の屈折率と近い値を示しており (Fig.4.6)、また 5 mol% Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> のセルマイヤ方程式で計算した発振波長と、異なる結晶成長技術を用いた 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> での発振波長と近い値だったため (Fig.4.7, 4.8)、5 mol% Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> のセルマイヤ方程式 [98] で計算した擬似位相整合周期を用いることにした。

再び、Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> での擬似位相整合周期を Fig.4.9 に示す。シグナル光の対象波

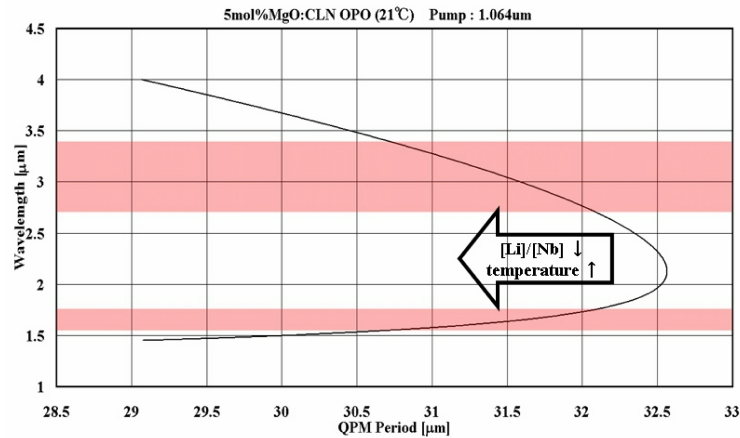


Fig. 4.9 5mol% Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  における擬位相整合光パラメトリック発振波長 [98]

長域 1.55 ~ 1.75  $\mu\text{m}$  での擬位相整合周期は 30.5 ~ 32  $\mu\text{m}$  付近であることがわかる。

位相整合温度のずれ、結晶中の不定比欠陥などが原因となり計算結果と実験結果が一致しない可能性がある。結晶の組成が定比組成から一致熔融組成側にずれていた場合、または位相整合温度が設計より高めだった場合は Fig.4.9 の曲線は左にずれることになる。そこで作製する電極周期は短周期側に余裕をとり、30.0~31.8  $\mu\text{m}$  とした。

### 周期間隔

作製する電極周期の範囲のほかに、周期間隔を定める必要がある。そこで、温度を変化させることで擬位相整合周期をどれだけ変化させることができるかを屈折率の温度依存性が明らかにされている CLN のセルマイヤ方程式 [97] を用いて計算した (Fig.4.10)。

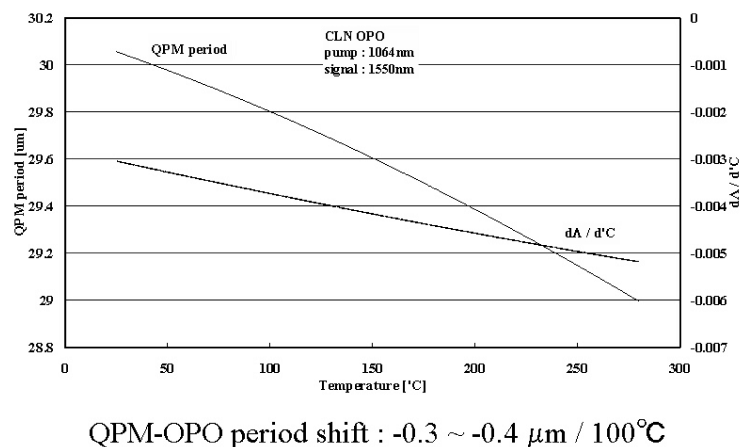


Fig. 4.10 congruent  $\text{LiNbO}_3$  における光パラメトリック発振での擬位相整合周期シフト [97]

その結果、擬位相整合周期のシフト量は  $-0.3 \sim -0.4 \mu\text{m}/100^\circ\text{C}$  であることがわかった。波長変換の際に結晶温度の制御に利用するオーブンは室温から 190  $^\circ\text{C}$  まで対応しており、その幅は約 160  $^\circ\text{C}$  である。目的の波長の発生を室温付近 (30-80  $^\circ\text{C}$ ) で確認するために、電極周期は 0.2  $\mu\text{m}$  毎に

30.0 ~ 31.8  $\mu\text{m}$  の範囲で作製することとした。

### 周期電極作製

素子作製においては、実際に周期分極反転構造を形成するために周期電極構造を材料表面に形成する必要がある。周期電極構造を形成するには一般的に半導体素子の生産のために飛躍的に発展したフォトリソグラフィ技術が用いられている。また、金属電極を用いる場合はフォトリソグラフィによって結晶表面に形成した周期レジスト構造の上に蒸着もしくはスパッタなどで結晶表面に金属を堆積させ、電極として用いる。

フォトリソグラフィによる周期構造作製において、焦電効果によるマイクロドメイン形成を抑制するため、一部手順が一般的ではないので、簡単に説明する。設計に基づいて結晶表面に形成した周期電極の作製プロセスを以下に示す。

1. 洗浄
2. レジスト塗布
3. プリベーク
4. 露光
5. 現像・リンス
6. ポストベーク

1. 洗浄ではアセトン、イソプロピルアルコール、超純水、超純水の順に 10 分ずつ超音波洗浄を行った。このプロセスではアセトンで有機物を除去し、アセトン、水に親和性のあるイソプロピルアルコールでアセトンを除去し、最後に超純水でイソプロピルアルコールを除去している。

2. レジスト塗布にはスピナー法、スプレー法、ロールコーター法、浸透法があるが、本論文では一般的なスピナー法を用いた。

フォトレジストには東京応化工業の OFPR800 50 cp を用いた。このレジストは g 線 (436 nm) 用ポジ型フォトレジストである。50 cp とは液の粘度を表し、膜厚に影響を与える。ポジ型とはアルカリ溶液に露光された部分が未露光部分より早く溶解するレジストで、一般的にネガ型よりもポジ型のほうが分解能がよいとされている。

今回用いた OFPR-800 シリーズは膜厚 1.0  $\mu\text{m}$  において 1.0  $\mu\text{m}$  の解像度を持っている。レジストは液温によって同一回転数であっても若干膜厚が異なる。液温が高いと塗布膜厚は厚く塗布され、液温が低いと膜厚は薄くなる。そのため液温は一定条件で塗布するのが望ましい。OFPR-800 シリーズはフェノール及びクレゾールノボラック樹脂をベースとして用い、光分解剤として  $\alpha$ -キノンジアドとに組み合わせで構成されている。

結晶とレジストの密着性をあげるためにレジスト塗布前に界面活性剤として OAP を塗布している。OAP 塗布時のスピナーの回転数を

1. 500 rpm  $\times$  5 sec (OAP を全体に広げる)
2. 4000 rpm  $\times$  30 sec (膜厚を均一にする)

とし、レジスト塗布時のスピナーの回転数を

1. 500 rpm  $\times$  5 sec (レジストを全体に広げる)

## 2. 2500 rpm × 20 sec (膜厚を均一にする)

とした。その結果、約  $2\ \mu\text{m}$  のレジスト膜が形成された。

3. プリベークではベーク炉を用いて  $90\ ^\circ\text{C}$ 、30 分間加熱し、その後 2 時間かけて室温まで落とした。降温過程に時間をかけたのは焦電効果によるマイクロドメイン形成を抑制するためである。

6. ポストベークではベーク炉を用いて  $100\ ^\circ\text{C}$ 、30 分間加熱し、プリベークと同様、マイクロドメイン形成抑制のために、その後 2 時間かけて室温まで落としている。

## 電極形成面

これまでの  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$  系の分極反転では、周期電極構造を +Z 面に形成している報告、-Z 面に形成している報告どちらもある。どちらの面で核生成が起こるかは組成・添加物・添加量によって異なり、核生成が起こる面に周期電極を形成した方が周期分極反転構造作製に適している。従って周期電極構造を +Z 面、-Z 面どちらに形成するかは大きな要素である。そこで、まず -Z 面に金属周期電極を形成し、電界を印加した。Fig.4.11 は 10 ms、 $2.0\ \text{kV}\ \text{mm}^{-1}$  パルスを複数回印加した後の実時間像である。

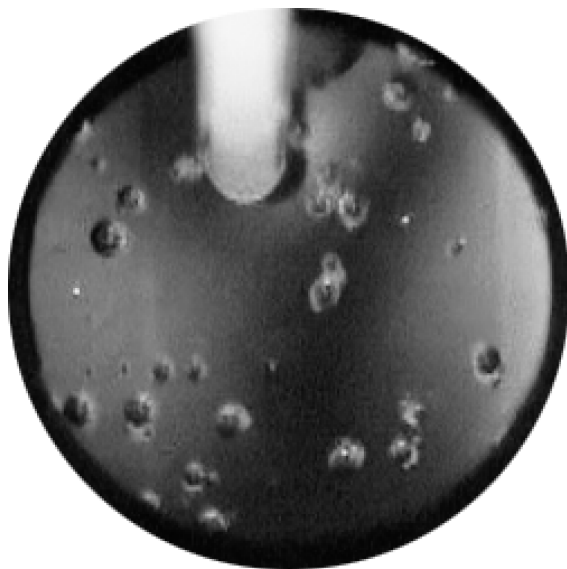


Fig. 4.11 -Z 面周期電極を用いた周期分極反転実時間観察像. 周辺の黒い部分は内径  $8\ \text{mm}\phi$  の O-ring である。

印加した電界は抗電界以下であるが、Fig.4.11 はダメージが入っているかのように見えている。顕微鏡画像ではダメージは確認できなかった。また、点々と分布した、見え方が変化している箇所は +Z 面では反転しているが、-Z 面ではほとんど反転していなかった。

続いて、-Z 面ではなく +Z 面に周期電極構造を形成したところ、正常に分極反転を行うことができたので (Fig.4.12)、核生成面は +Z 面であると判断し、+Z 面に周期電極構造を形成することにした。

## 電極材料

液体電極を使用する利点は



- 液体電極がレジストにしみこむことによって電界分布がレジスト形状の細かい欠損を反映しなくなるため、フォトリソグラフィに要求される精度を落とすことができる。
- 電界のコントラストが小さくなるために高い電界を印加することによる絶縁破壊を抑制することができる。

である。一方金属電極の利点としては

- 電極端での電界コントラストが大きくなるために、核生成密度を上げることができる。

などがあげられる。

### 4.3 周期分極反転の定性的評価

#### 実時間観察像

分極反転における条件出しをするために、内径 8 mm の O-ring を用いて初期実験を行った。Fig.4.12, 4.13 は液体電極と金属電極を用いたときの比較である。いずれも周期電極構造の波数ベクトルは縦方向である。印加電界が各々違う (液体電極:  $3.0 \text{ kV mm}^{-1}$ 、金属電極:  $5.0 \text{ kV mm}^{-1}$ ) ので一概に比較はできないが、液体電極 (Fig.4.12) では明らかに周期電極構造と関係なく矢印で示す方向に分域壁が進行している。一方、金属電極 (Fig.4.13) では若干ではあるが周期電極構造を反映した分極反転構造が形成されている。液体電極ではレジストにしみこむことで電界コントラストが小さくなってしまいが、金属電極ではそのようなことが起こらず、電界コントラストを大きくすることができるためにこのような差が表れたのであろう。Fig.3.12 に示した congruent  $\text{LiNbO}_3$  におけるマイクロドメイン分布の計測でも同様の知見が得られており、Fig.3.12 では金属電極では電界コントラストが大きいためにマイクロドメイン密度は高く、パルス数を増やしてもあまりサイズが大きくならないのに対し、液体電極では電界コントラストが小さいためにマイクロドメイン密度は低く、パルス数を増やすと容易にサイズが大きくなってしまう。

また Fig.4.13 ではこの後電界を印加し続けても、全面反転してしまっている。併合した分域の分域壁移動は併合していない分域の分域壁移動と比べて一桁から二桁ほど速い [100] ために、分域の併合が起こってしまうと他の場所で核生成が起こる前に併合した分域が拡大し、全面反転してしまう。つまり、分域の併合が起こってしまうと併合した分域の拡大を防ぐことが難しく、分域の併合を防ぐことが Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の周期分極反転構造作製において重要であることを物語っている。

congruent  $\text{LiNbO}_3$  では Fig.3.3, 3.4, 3.5 のようにシングルパルスで周期分極反転を作製するのが主流だったが、本研究では制御性・均一性向上のため、Fig.3.11, 3.12 のようにマルチパルスでの周期分極反転を試みている。そして congruent  $\text{LiNbO}_3$  で成功している低電界・長パルス印加による選択的核生成法を適用できれば容易に均一な周期分極反転構造が得られるため、Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  においても低電界・長パルス印加による周期分極反転構造形成を試みた。

しかし、上記の場合には一条件当たりの実験時間が長く、最適化に多くの時間が必要となるのに対し、ゼロ速度電界の 3~4 倍程度で、抗電界の 2 分の 1 程度の電界を複数回印加することで周期分極反転構造が得られると予想されたために短パルス印加による周期分極反転構造形成の最適化に移行した。

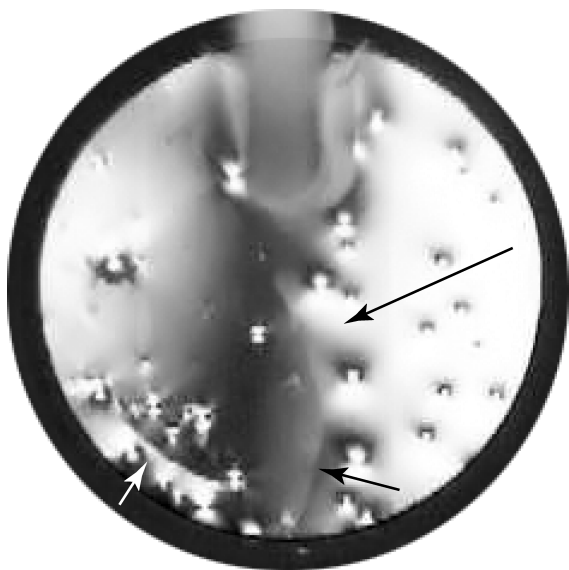


Fig. 4.12 液体電極を用いた周期分極反転実時間観察像. 周辺の黒い部分は内径 8 mm $\phi$  の O-ring である.



Fig. 4.13 金属電極を用いた周期分極反転実時間観察像. 周辺の黒い部分は内径 8 mm $\phi$  の O-ring である.

Fig.4.14, 4.15 はシングルパルス及びマルチパルス印加による周期分極反転実時間観察像である。Fig.4.14 は Fig.4.13 と同じ結晶であり、また Fig.4.15 は印加電界が  $2.0 \text{ kV mm}^{-1}$  で 10 ms 幅の三角波パルスを 30000 回印加した結果である。

Fig.4.15 は比較的周期的な構造を有しており、顕微鏡画像数枚を用いて後述する画像解析による周期分極反転比の計測を行ったところ、+Z 面が 0.624(標準偏差:0.0347)、-Z 面が 0.406(標準偏差:0.0586) と比較的良好な結果が得られた。そこで、電極サイズを 8 mm- $\phi$  から、波長変換素子に使用できる  $30 \times 10 \text{ mm}$  程度に変更し、印加電界パルスの最適化を行った。

Fig.4.16 は 24 mm 長素子における周期分極反転実時間観察像を示している。周期電極構造の波数ベクトル  $K$  の方向は 8 mm $\phi$  での実時間像と同様、縦方向である。

印加電界パルス最適化の結果、印加電界が  $1.8 \text{ kV mm}^{-1}$  で 10 ms 幅の三角波パルスを 70000 回印加した場合に良好な結果が得られた。そこで、周期分極反転を行った結晶をエッチングし、周期分極反転構造の観察を行った。

### 顕微鏡観察像

分極反転を確認する最も簡便な方法の一つとして、フッ酸によりウェットエッチングを行い、+Z 面と-Z 面でのエッチングレート差による段差構造を形成し、微分干渉顕微鏡や位相差顕微鏡で観察する方法がある。周期分極反転の後に結晶表面に導波路を形成するような場合は、段差構造はロスの原因となってしまいが、バルク波長変換では表面状態は変換特性に影響しないためエッチングによる確認が一般的である。

$1.8 \text{ kV mm}^{-1} \cdot 10 \text{ ms}$  幅パルスを 70000 回印加した場合の周期分極反転構造の一部を Fig.4.17, 4.18 に示す。

擬位相整合周期に対する分極反転領域の幅を周期分極反転比といい、波長変換効率が最も高くな



Fig. 4.14 シングルパルスによる周期分極反転  
実時間観察像. 周辺の黒い部分は内径 8 mm $\phi$   
の O-ring である.

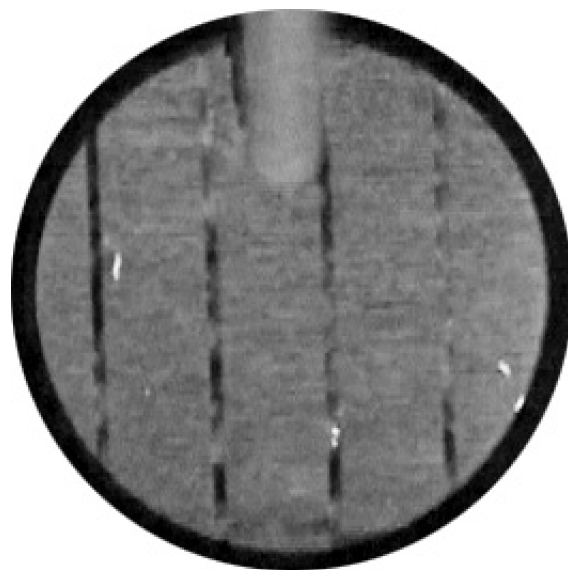


Fig. 4.15 マルチパルスによる周期分極反転  
実時間観察像. 周辺の黒い部分は内径 8 mm $\phi$   
の O-ring である.

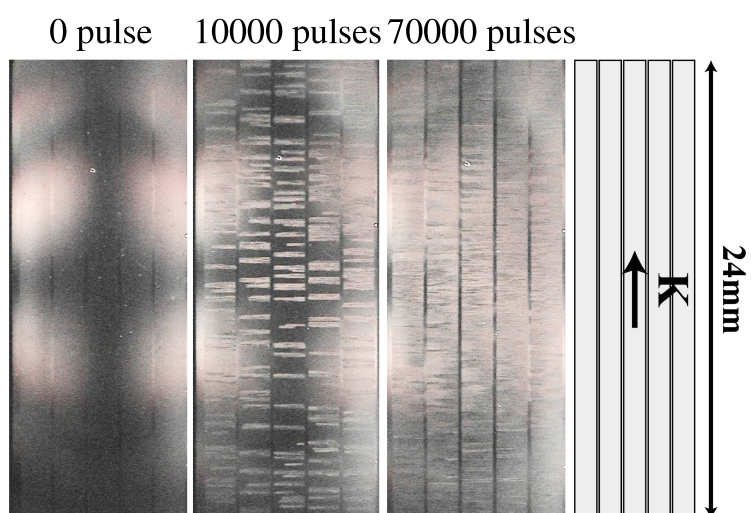


Fig. 4.16 24 mm 長素子における周期分極反転実時間観察像

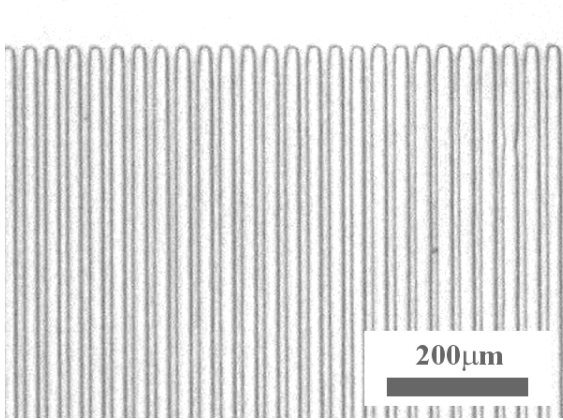


Fig. 4.17 24 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (+Z 面)

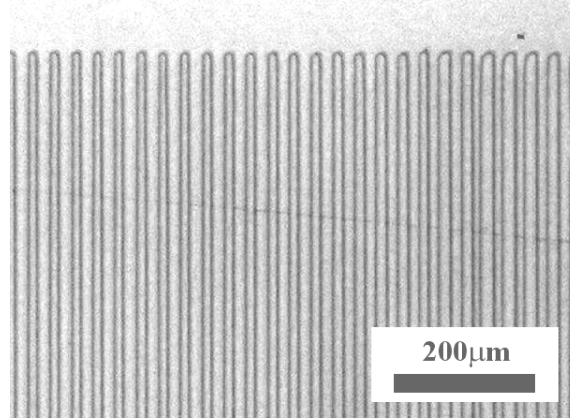


Fig. 4.18 24 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (-Z 面)

るのは、次節で示す通り、周期分極反転比が 0.5 となった状態である。+Z 面 (Fig.4.17) では、周期分極反転比が 0.5 以上になっており、-Z 面 (Fig.4.18) では周期分極反転比は 0.5 以下となっている。一般的に分極反転は Z 方向に楔形に形成されるため、バルク波長変換用の周期分極反転素子の場合是最適化の結果+Z 面で周期分極反転比 0.5 以上、-Z 面で 0.5 以下となる場合が多い。より一層の最適化には+Z 面、-Z 面ともに周期分極反転比を 0.5 に近づけることだが、顕微鏡画像による定性的な評価では、これ以上の最適化は難しい。

そこでより一層の最適化のためにこの表面顕微鏡画像の解析による周期分極反転構造の定量的評価を行った。

#### 4.4 周期分極反転の定量的評価

本節ではまず周期分極反転比と波長変換効率の関係について概説した後、周期分極反転比計測の際に用いた画像解析について説明し、最後に周期分極反転比計測結果を示す。

1 次の擬似位相整合の場合 (Fig.4.19)、周期分極反転比が 0.5 から離れるに従い、また、そのばらつきが大きくなるに従い、波長変換効率は低下し、それらの関係は次式で表される [37]。

$$\eta_d = \sin^2(\pi m D) \left( 1 - \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{\sigma_l}{l_c} \right)^2 \right) \quad (4.5)$$

$\eta_d$  は理想的な周期分極反転素子である周期分極反転比 0.5、標準偏差 0 における波長変換特性に対する比、 $m$  は擬似位相整合の次数、 $D$  は平均周期分極反転比、 $\sigma_l$  は反転領域幅の標準偏差、 $l_c$  はコンストラクション長 (擬似位相整合周期の半分) を示している。正弦関数部は周期分極反転比による影響を表しており、また、 $\sigma_l/l_c$  はコヒーレンス長に対する反転領域幅のばらつきを表している。この関係式を明らかにした論文 [37] では、これらの影響の他に反転領域の相対位置のばらつきも考慮に入れているが、本論文ではマスクアライナを用いたフォトリソグラフィによるはしご電極構造作製を行っているため、フォトマスク作製において十分な精度がとれているとし、その効果は無視している。

周期分極反転比が 0.4 や 0.6 であった場合、理想的な素子と比べ波長変換効率が 10%程度低下することが Fig.4.19 から見てとれる。

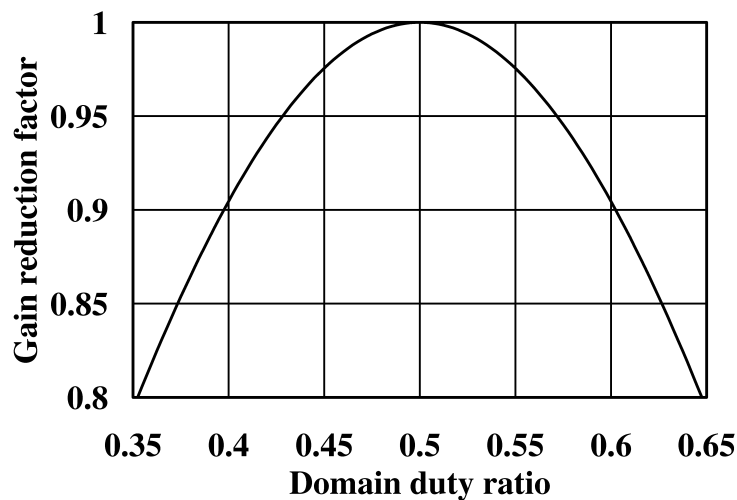


Fig. 4.19 ゲインファクタの周期分極周期分極反転比依存性

### 画像解析

周期分極反転比の計測には素子面積が大きいために多くの時間がかかることが考えられる。そのため、顕微鏡画像を撮影し、その画像をコンピュータプログラムにて解析することで大面積の解析を行った。濃度プロファイルプロット（デンシトグラム）を作成し、ピークの位置を検出することは電気泳動等で良く用いられているため、専用ソフトウェアも存在するようだが、適用が難しかったため、独自にプログラムを作成した。

### ダークフレーム・フラットフィールド補正

正しい粒子解析の結果を得るためには“きれいな”顕微鏡画像が不可欠となる。結晶表面に付着しているほこりやゴミは撮影前に注意することで画像から除去することが可能である。しかし、どんなに細心の注意をはらっても逃れることのできないノイズがある。それが、暗電流（ダークノイズ）と呼ばれるノイズである。このノイズはCCD素子自体が放出する熱等が生み出すノイズで、露光時間、CCD素子の温度によって変わる。しかし、ダークノイズは再現性があることがわかっているために、サンプルを撮影するときと同じ条件（露光時間、温度など）で光のない暗黒下で撮影した画像（ダークフレーム）があればサンプル画像からダークフレームを引き算することでダークノイズを除去することが可能である。

ダークノイズの他に画像解析において精度を落とす要素として画像内のムラがあげられる。このムラはCCD各画素の感度のばらつきや光学系のひずみ（周辺減光による光量ムラなど）・収差、光路上のゴミなどによるものである。そこで、光が画像全体に均一に分散されている状態をサンプルを撮影するときと同じ条件（光学系・ピントなど）で撮影した画像（フラットフィールド）を用意し、サンプル画像をフラットフィールドで割算することでこれらの影響が除去された画像を得ることができる。

実際のダークフレーム・フラットフィールド補正では式(4.6)のような演算を行う。

$$E(x, y) = K \times \frac{S(x, y) - D(x, y)}{F(x, y) - D(x, y)} \quad (4.6)$$

- $E$  : 補正済画像  
 $K$  : 定数 (一般にはフラットフィールド画像の平均値)  
 $S$  : サンプル画像  
 $D$  : ダークフレーム  
 $F$  : フラットフィールド

## 解析限界

画像解析によってどれだけ小さな領域まで解析できるかは、顕微鏡の分解能で決まる。顕微鏡の分解能には一般的にレーリー (Rayleigh) の解像限界が用いられる [101]。

$$\varepsilon_0 = 0.61 \times \frac{\lambda}{NA} \quad (4.7)$$

$\lambda$  は使用波長で  $NA$  は対物レンズの  $NA$  である。使用波長は Green フィルタを使用しているために  $0.55 \mu\text{m}$  で、使用した対物レンズの  $NA$  は 20 倍で 0.40、40 倍では 0.75 となっている。従って、分解能は 20 倍対物レンズの場合は約  $0.84 \mu\text{m}$ 、40 倍対物レンズの場合は約  $0.45 \mu\text{m}$  となる。

## MATLAB を用いた画像解析による周期分極反転比率計測

画像は位置情報 (xy; 2 次元)、および色 (RGB; 3 次元) の 5 次元行列である。そこで周期分極反転比計測における画像解析には行列計算が得意な MATLAB を用いた。以下にそのプログラムの大まかな作業内容 (ファンクション名) を示す。

1. ダークフレーム画像作成 (MakeDarkFrame)
2. フラットフィールド画像作成 (MakeFlatField)
3. 計測画像の補正 (CorrectDFFF)
4. デンシトグラム作成 (DetectPeakScanRange)
5. 分域壁位置画像作成 (EnhanceContrast2, DrawLine, DrawFigure2) (Fig.4.20)
6. 結果出力 (WriteResult2)

Fig.4.20 は検出された分域壁位置を示す画像例である。このような画像を生成し、検出された分域壁位置が正しいかを目視で確認している。

## 周期分極反転比率

画像解析によって得られた、 $1.8\text{kV mm}^{-1} \cdot 10 \text{ ms}$  幅パルス を 70000 回印加した場合の周期分極反転比とそのばらつきの長さ方向に対する分布を Fig.4.21 に、また周期分極反転比とそのばらつき、そしてそれらの変換効率への影響を Table.4.3 に示す。

周期分極反転比に関しては +Z 面が理想的な状態である 0.5 より大きい 0.616、-Z 面では 0.5 より小さい 0.462 となっている。別の印加条件では +Z 面のみに反転領域が形成されている例もあるため、+Z 面から分極反転が進行し、楔形の分極反転領域が形成されていると考えられる。

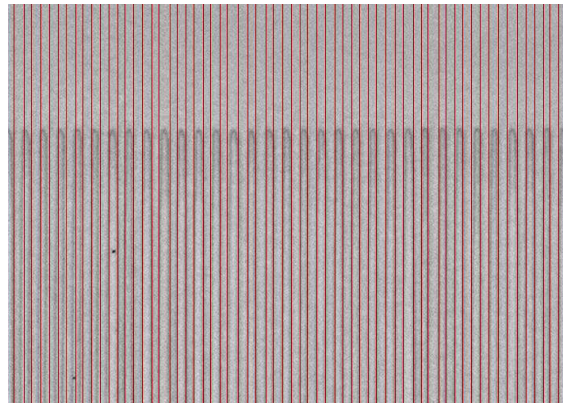


Fig. 4.20 MATLAB を用いた画像解析による周期分極反転比率計測. 赤線は検出された分域壁を表す.

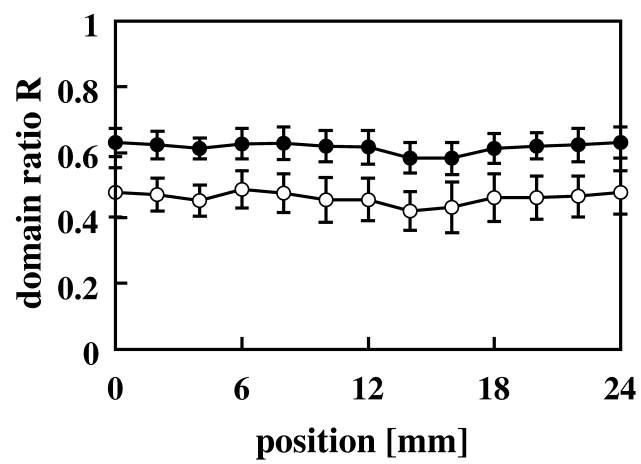


Fig. 4.21 24 mm 長素子における周期分極反転比分布

Table. 4.3 24 mm 長素子における周期分極反転比

surface	average duty ratio	standard deviation	gain reduction factor
+Z	0.616	0.0126	0.874
-Z	0.462	0.0177	0.986

周期のばらつきに関しては+Z面が0.0126であるのに対し、-Z面は0.0177と-Z面の方が若干大きくなっている。この理由としては、+Z面近傍で形成された楔形の分極反転領域が-Z方向に進行する際、欠陥などにより進行が阻害され、周期のばらつきが大きくなっているものと考えられる。

その結果、式(4.5)より理想的な反転状態と比べて、+Z面では13%程度、-Z面では1%程度の効率低下が見込まれる。

## 4.5 周期分極反転素子の長尺化

波長変換効率向上のため、周期分極反転素子の長尺化を行った。長尺化を成功させるためには様々な要素の面内均一性が重要となる。なかでもMg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>は新規材料であるために組成・添加物の結晶内均一性は最も大きな影響があると考えられる[102, 103]。

結果のみを簡単に記述すると、1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>は比較的多くの結晶が引上げられており、結晶成長技術が安定しているため、均一性に多少の乱れはあったが、大きな問題は生じなかった。一方、1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>はより新しい材料であるため、ウェハ周辺部と中心部で抗電界が数%程度異なっているようで、均一な周期分極反転構造を得るのは1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>と比べ困難であった。

### 絶縁破壊

長尺化することにより電極端と結晶端との距離が大幅に狭まるため、表面絶縁破壊を抑制する必要が生じた。そこで、絶縁破壊現象に関して概説する。

表面絶縁破壊は沿面放電によっておこり、印加電界だけでなく表面状態や電極材質・構造、印加電界波形に大きく依存することが知られている。厚い結晶を用いた分極反転では印加電圧は厚さに比例して上がるのに対し、表面絶縁破壊電圧はほとんど変わらないため、厚い結晶を用いた分極反転ほど沿面放電が起こりやすくなる。実際にcongruent LiNbO<sub>3</sub>では0.5 mm厚では55 mmまで[104, 105]報告されているが、1 mm厚では50 mmまで[50, 106]しか長尺化が報告されていない。

一方、低抗電界結晶では印加電圧が低くなるので沿面放電は起こりにくくなる。そのため、低抗電界結晶では沿面放電防止用の緩衝領域がさほど必要ではなくなるため、素子長をのばすことができるようになる。また、本論文ではより沿面放電を抑制するため、また、電極間距離を遠ざけることで抵抗値を上げ、表面絶縁破壊を抑制している。

バルク絶縁破壊は結晶内部に樹状に電氣的チャネルが形成されて破壊に至る現象で、程度が大きいものでは素子が割れてしまうほどだが、割れない程度であっても波長変換時に散乱源となり損失が大きくなる可能性があるため注意が必要である。

バルク絶縁破壊電界の厚さ依存性は次の実験式に従う[107]。

$$E = \frac{V}{T} = AT^N \quad (4.8)$$

$E$ は破壊電界、 $V$ は破壊電圧、 $T$ は結晶厚、 $A$ は定数を表し、 $N$ は材質、電界波形、厚さにより変化するが、 $-0.7 \sim 0$ の値をとる。つまり、厚い結晶ほどバルク絶縁破壊電界は低くなり、バルク絶縁破壊が起こりやすくなる。

LiNbO<sub>3</sub>系材料ではバルク絶縁破壊電圧は組成によらずほぼ一定であると考えられる。定比組成結晶は印加電界が低いのでcongruent LiNbO<sub>3</sub>に比べて絶縁破壊は起こりにくいが、マグネシウム添加



結晶では分極反転に伴い、オーミック電流が多く流れ [94, 81, 95]、絶縁破壊の原因となるので高電界・長パルスによる周期分極反転は難しい。

### 実時間観察像

Fig.4.22, 4.23 に 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  及び 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  における周期分極反転実時間観察像を示す。

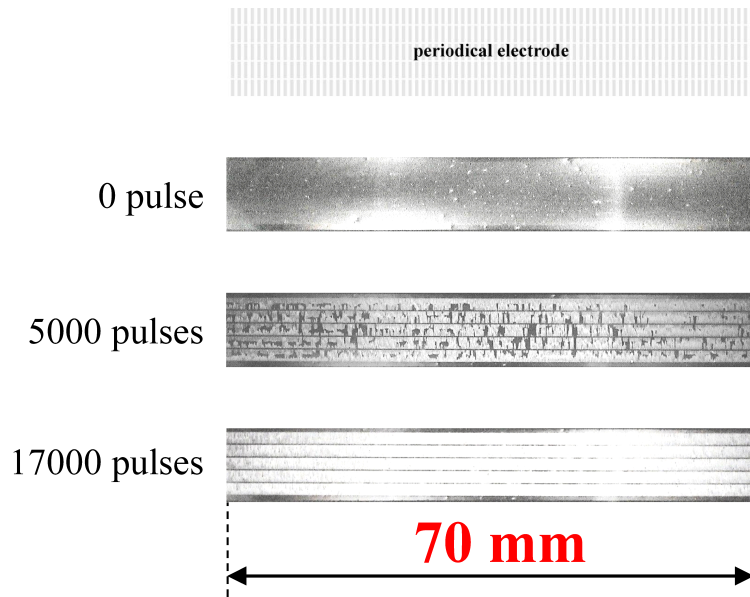


Fig. 4.22 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転実時間観察像



Fig. 4.23 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転実時間観察像

ともに印加電界が  $1.8 \text{ kV mm}^{-1}$ 、パルス幅は 10 ms の三角波パルスを印加しており、1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  では 17000 回、1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  では 190000 回印加することで周期分極反転構造が得られた。1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  では周期分極反転構造作製に必要な印加パルス数が増えているため、1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  に比べ若干、抗電界が高いのではないかとと思われる。

約 3 倍の長尺化に伴い、実時間観察像の解像度は約 3 分の 1 に低下しており、24 mm 長素子作製と比べ実時間観察像の有用性は低下してしまっている。本論文では動画撮影のためビデオカメラを用いているが長尺素子における実時間観察では、より高解像度が望めるデジタルカメラの使用が適しているだろう。

## 顕微鏡観察像

Fig.4.24, 4.25 に 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  における顕微鏡画像を、Fig.4.26, 4.27 に 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  における顕微鏡画像を示す。

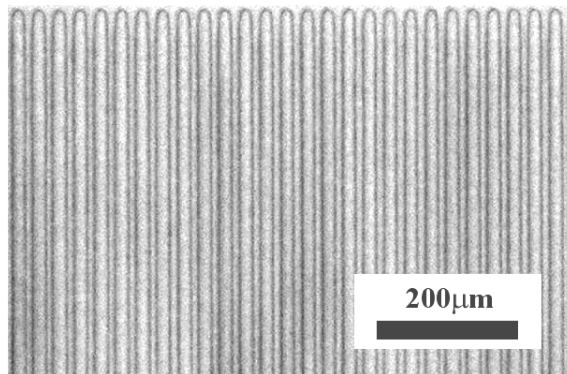


Fig. 4.24 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (+Z 面)

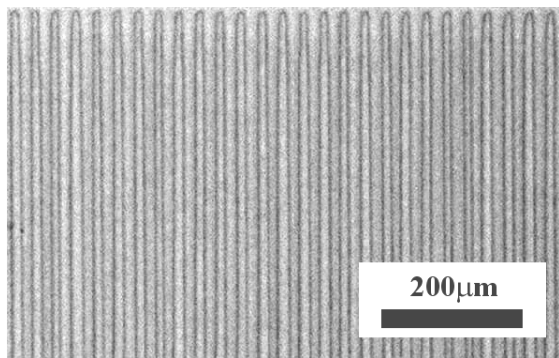


Fig. 4.25 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (-Z 面)

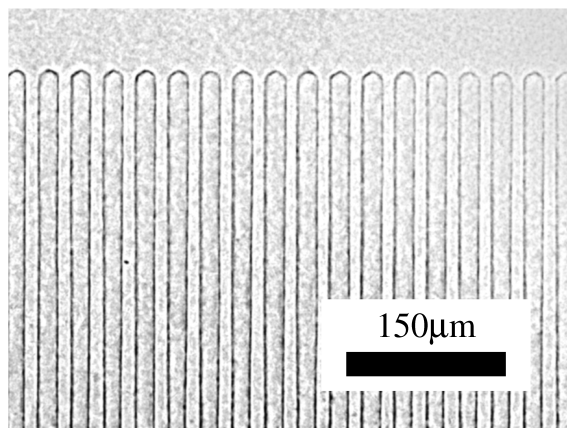


Fig. 4.26 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (+Z 面)

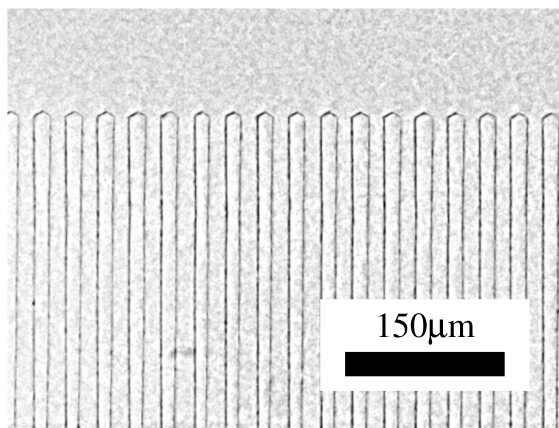


Fig. 4.27 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた 70 mm 長素子における周期分極反転顕微鏡画像 (-Z 面)

ともに 24 mm 長素子と同様、-Z 面の周期分極反転比が+Z 面より小さくなっており、そのばらつきは-Z 面の方が大きくなっているのが見てとれる。顕微鏡にて全体的に均一に反転していることは確認できているが、効率の推定には定量的評価が必要なため、24 mm 素子と同様に、画像解析による周期分極反転比の計測を行った。

## 周期分極反転比率

1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  では 24 mm 長素子と同様、画像解析を行い、周期分極反転比の計測を行った。平均解析面積は素子全体の 89.6%で、各条件においてほぼ全面的な解析ができ

ている。

Fig.4.28, 4.29 は周期分極反転比の長手方向分布を、Fig.4.30 では周期分極反転比の印加パルス数依存性を、また、Table.4.4 では周期分極反転比とそのばらつき、そしてそれらの変換効率への影響を示している。

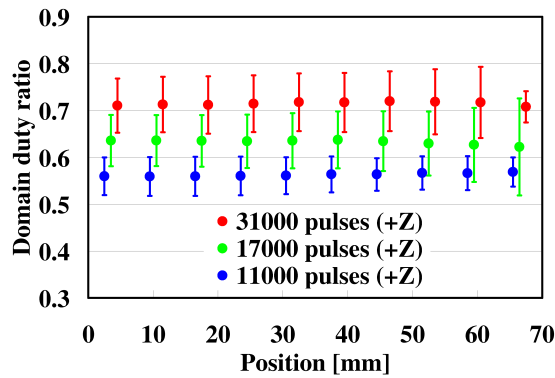


Fig. 4.28 70 mm 長 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  素子における周期分極反転比分布のパルス数依存性 (+Z 面)

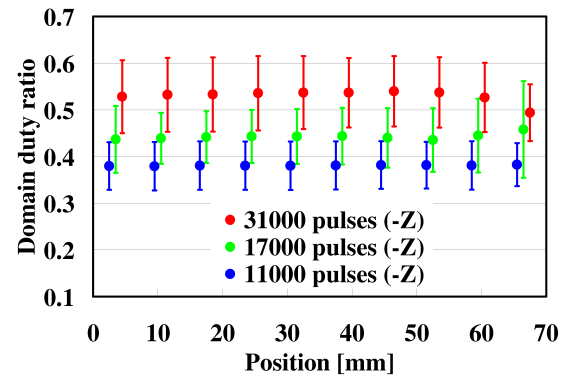


Fig. 4.29 70 mm 長 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  素子における周期分極反転比分布のパルス数依存性 (-Z 面)

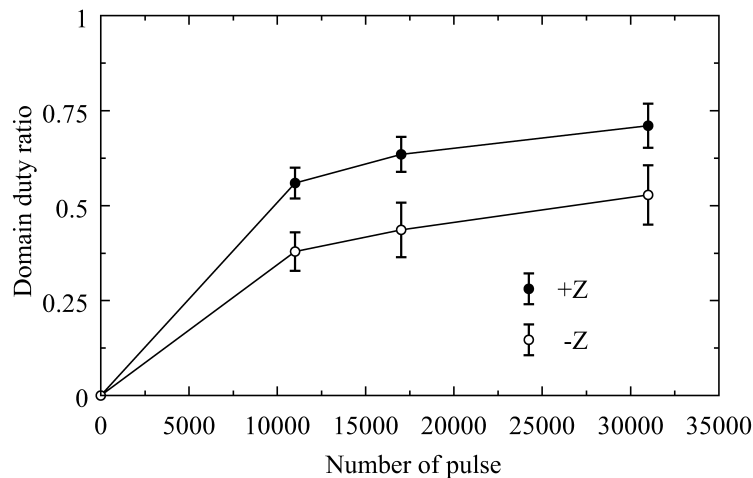


Fig. 4.30 70 mm 長素子における周期分極反転比のパルス数依存性

-Z 面の周期分極反転比が+Z 面に比べて 20%弱小さく、-Z 面のばらつきは+Z 面に比べて大きいことが定量的に解析された。また、長尺化に伴い均一性を保つのは難しく、24 mm 長素子に比べ、周期分極反転比のばらつきは大きくなっていた。Fig.4.28, 4.29 において周辺部で周期分極反転比やそのばらつきが中心部と異なっているのは本節冒頭で議論した組成や添加量の不均一性 [102, 103] に起因するものと考えられる。

Fig.4.31 は周期分極反転比から式 (4.5) で計算される周期分極反転比ゲインファクタ (理想的な周期分極反転素子での波長変換効率に対する比  $\eta_d$ ) の印加パルス数依存性を示している。

+Z 面に関しては 11000 回印加ですでに周期分極反転比 0.5 を越えており、印加パルス数の増加に

Table. 4.4 70 mm 長素子における周期分極反転比のパルス数依存性

number of pulse	surface	average duty ratio	standard deviation	gain reduction factor
11000	+Z	0.560	0.0404	0.965
	-Z	0.380	0.0510	0.864
17000	+Z	0.635	0.0461	0.830
	-Z	0.437	0.0716	0.961
31000	+Z	0.712	0.0577	0.623
	-Z	0.528	0.0783	0.992

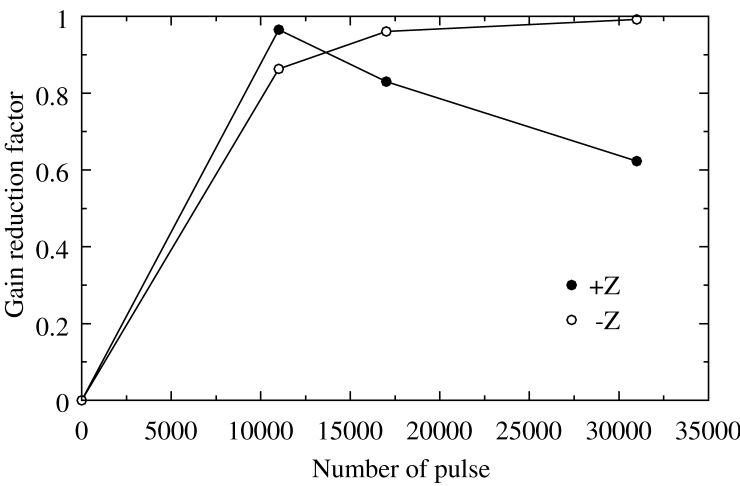


Fig. 4.31 70 mm 長素子における周期分極反転比ゲインファクタの印加パルス数依存性

伴い、変換効率は減少することが予想される。一方、-Z面では31000回印加で周期分極反転比は0.5に達しており、それ以上、印加回数が増えれば、変換効率は下がることが予想される。

以上から11000回印加から17000回印加付近で高い効率が得られることが予想される。そこで波長変換では印加回数が11000回、17000回である素子を用いた。

エッチングによって周期分極反転比が計測できるのは表面だが、波長変換に利用されるのは結晶内部であるため、線形近似を用いて結晶内部での周期分極反転比を予想した。Fig.4.32に17000回印加された結晶における変換効率の厚さ方向依存性を示す。周期分極反転比とそのばらつきが厚さ方向に

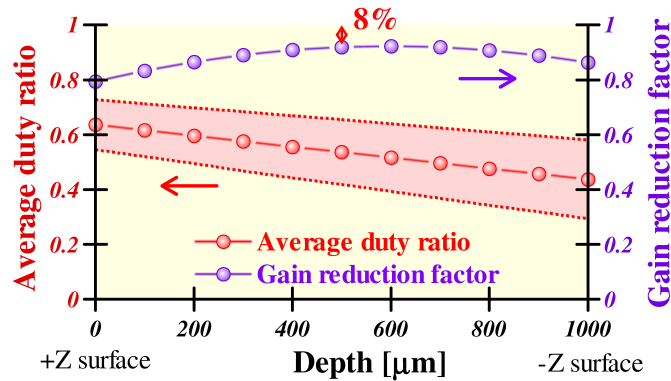


Fig. 4.32 周期分極反転比とゲインファクタの結晶厚さ方向分布

線形に変化すると仮定した場合、波長変換が行われる結晶中心付近では理想的な周期分極反転素子での変換効率に比べて8%程度しか効率の低下が見られず、かなり均一な周期分極反転構造が得られているといえる。

### 周期分極反転構造の安定性

終わりに周期分極反転構造が時間的・熱的に安定して存在するかを確認した。

周期分極反転構造は周期分極反転直後にエッチングにて確認しているが、時間がたった場合、周期分極反転構造がどのようなになっているかは再度エッチングをしないと確認はできない。周期分極反転素子が実際に社会に受け入れられるためには、変換効率が時間的に安定していなければならない。そこで周期分極反転を行ってから1年4ヶ月経っている素子を350℃、7時間のアニールを2回行った後、再度エッチングし、周期分極反転構造の熱的・時間的安定性の観察を行った。Fig.4.33, 4.34が1年4ヶ月後にアニールを行った素子のエッチング画像である。350℃程度のアニールを行っても周期分極反転構造は安定して存在していることが分かる。

薄く見える像が周期分極反転直後の分域壁の位置で、濃く見える像が1年4ヶ月経過後の分域壁の位置を示している。一部の反転領域で+Z面においては10 μm程度、-Z面においても5 μm程度分域壁がY方向 (Fig.4.33, 4.34で縦方向) に後退している。他の場所においても波長変換効率に影響を与えるX方向のバックスイッチは見られず、Y方向のバックスイッチのみが観察された。

この後退は十数周期に一つの割合で発生していた。しかしこの後退量は周期分極反転構造幅 (1.2 mm) に対し1%程度であり、かつY方向であるので、数年程度では波長変換に影響を与える程度には

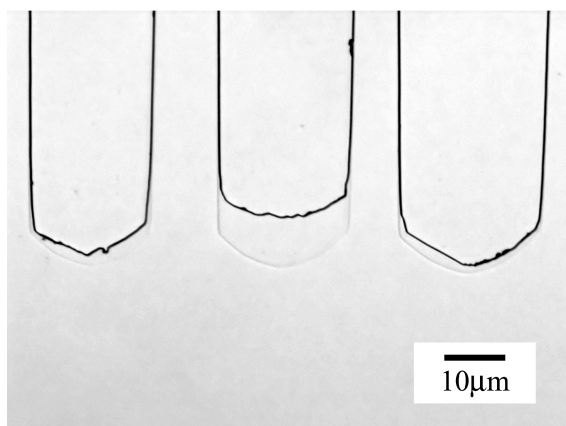


Fig. 4.33 70 mm 長 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  素子における周期分極反転構造の安定性 (+Z 面). 薄い像が分極反転直後、濃い像が分極反転 1 年 4 ヶ月後の分極反転構造を示している.

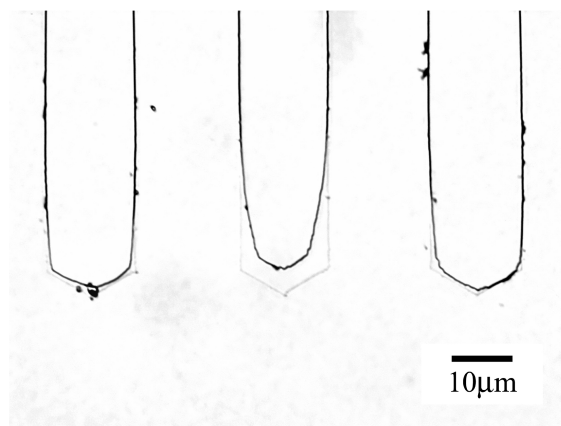


Fig. 4.34 70 mm 長 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  素子における周期分極反転構造の安定性 (-Z 面). 薄い像が分極反転直後、濃い像が分極反転 1 年 4 ヶ月後の分極反転構造を示している.

ならないと考えられる。しかし、数十年という単位では周期分極反転構造幅の再検討が必要になるかもしれない。

## 第 5 章

### 中赤外光波長変換

本章では擬似位相整合による中赤外光への波長変換を行い、1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> を用いて作製した周期分極反転素子の波長変換における基礎特性を明らかにする。光パラメトリック発振・発生による中赤外光への波長変換は量子雑音の増幅であるために効率が低く、光学損失が無視できないためしきい値動作する。そこで第 5.1 節では、実効作用長を長くすることでしきい値を低くすることができる光パラメトリック発振を行った。励起光源・共振器などの光学系について説明した後、光パラメトリック発振における基礎特性を示す。発振波長を示した後、入出力特性の素子長依存性や光損傷の影響を議論する。

光パラメトリック発振で十分に低いしきい値が確認されたために第 5.2 節では波長変換部での共振器を取り外し、光パラメトリック発生を行った。第 5.1 節と同様に光学系について説明した後、光パラメトリック発生における基礎特性を示す。光パラメトリック発生波長を光パラメトリック発振波長と比較し、入出力特性を議論する。

#### 5.1 光パラメトリック発振

##### 光パラメトリック発振光学系

図 5.1 に励起光源、励起光集光レンズ、共振器で構成される光パラメトリック発振光学系を示す。

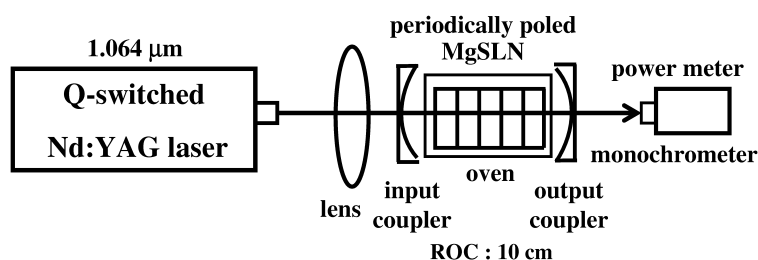


Fig. 5.1 光パラメトリック発振光学系

この光学系はシグナル光のみを共振させる単一共振光パラメトリック発振で、励起光源から出射された 1.064 μm の光はレンズで集光され、AR コートされた共振器入射側ミラーを通り、周期分極反転素子中心付近で集光する。共振器出射側ミラーは HR コートされているため、励起光は反射し、再び素子内で集光した後、共振器入射側ミラーを通り、発散していく。素子内で発生したシグナル光

(約  $1.5\ \mu\text{m}$ ) は HR コートされた共振器ミラー内で共振し、約 4% 程度のシグナル光が出射側共振器ミラーを通じて取り出される。素子内で発生したアイドラ光 (約  $3\ \mu\text{m}$ ) は AR コートされた出射側共振器ミラーを通じて取り出される。

励起光源には Spectra-Physics 社製 Q スイッチ LD 励起 Nd : YAG レーザ (Navigator I J40-X30SC-106Q) を用いた。繰返し周波数は 5 kHz、パルス幅 (1/e) は 35 ns (Fig.5.2)、 $M^2$  は 1.15 以下であった。

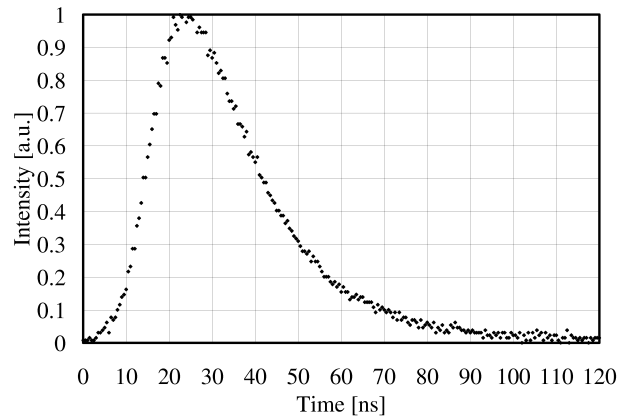


Fig. 5.2 励起光時間波形

共振器は ROC が 10 cm のミラーで構成され、共振器長は 90 mm とした。共振器ミラーは入射、出射側ともに誘電体多層膜コーティングがなされており、入射側は  $1.064\ \mu\text{m}$  で透過率が 99.4%、 $1.55\text{--}1.75\ \mu\text{m}$  で反射率が 99.8%、 $2.9\text{--}3.35\ \mu\text{m}$  では反射率が 97% である。出射側は  $1.064\ \mu\text{m}$  で反射率が 99.5%、 $1.55\text{--}1.75\ \mu\text{m}$  で反射率が 96%、 $2.9\text{--}3.35\ \mu\text{m}$  では透過率が 89.7% である。共振器の構成からシグナル光は約  $300\ \mu\text{m}$ 、アイドラ光は約  $420\ \mu\text{m}$  程度のビーム径を持っていると考えられる。励起光はレンズ ( $f=15\ \text{cm}$ ) で結晶の中心に直径約  $200\ \mu\text{m}$  で集光させた。

## 光パラメトリック発振波長

1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた光パラメトリック発振での発振波長を Fig.5.3 に示す。実験では使用した分光器の波長範囲である  $1.6\ \mu\text{m}$  程度まで計測を行っている。シグナル光のみを計測しており、アイドラ光は  $\lambda_i = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_s}}$  として計算から求めている。

中赤外光である  $3\text{--}4\ \mu\text{m}$  をアイドラ光で発生させるためには今回用いた 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  では擬似位相整合周期  $30.0\text{--}30.8\ \mu\text{m}$ 、素子温度  $30\text{--}170\ ^\circ\text{C}$  でシグナル光として  $1.492\text{--}1.626\ \mu\text{m}$  が発生しているため、アイドラ光は中赤外域である  $3.08\text{--}3.71\ \mu\text{m}$  で発生していると考えられる。

Fig.5.3 内・実線で示される 5 mol% Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  の屈折率分散式 [98] を用いて計算した結果と比較すると、 $30\text{--}70\ ^\circ\text{C}$  付近での 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の結果と  $21\ ^\circ\text{C}$  での 5 mol% Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  が一致していることがわかる。

異なる育成方法 (TSSG; Top seeded solution growth) を用いて作製された 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を作用した場合での光パラメトリック発振波長 [46] を Fig.5.4 に示す。 $150\ ^\circ\text{C}$  での結果を比較するとほぼ同じ波長で発振していることが分かる。参考文献 [33] では  $440\text{--}1050\ \text{nm}$  の屈折率は結晶の成長方法に依存しないことが指摘されている。従って、屈折率を直接測っているわ



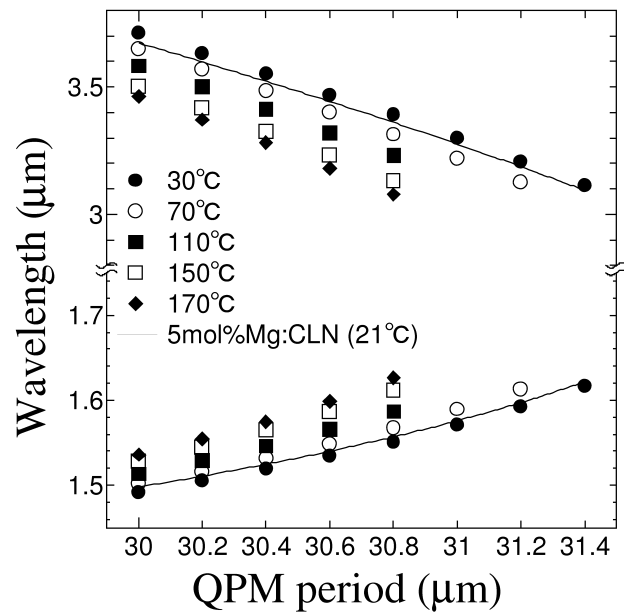


Fig. 5.3 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  での光パラメトリック発振波長の周期・温度依存性

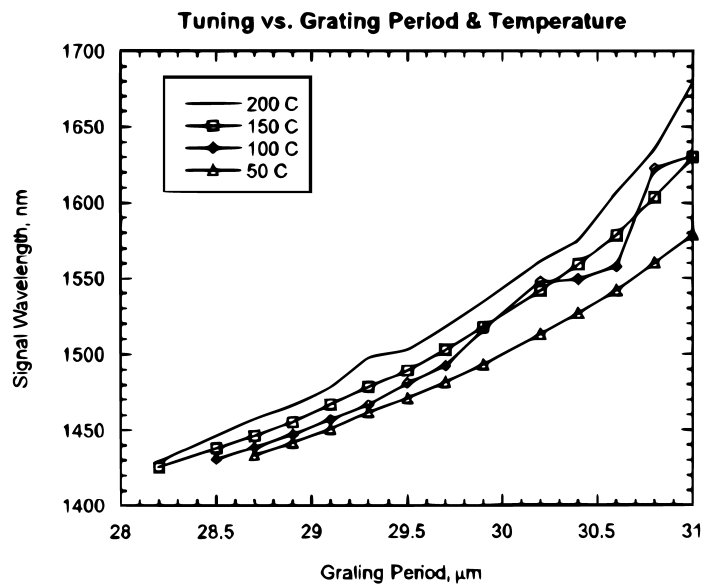


Fig. 5.4 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  (Top seeded solution growth) での光パラメトリック発振波長の周期・温度依存性 [46]

けではないので断定はできないが  $1 \sim 3 \mu\text{m}$  付近までも同様に成長方法に依存しない可能性がある。

### 光パラメトリック発振の入出力特性

Fig.5.5 に 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた 70 mm 長周期分極反転素子による光パラメトリック発振での入出力特性を示す。擬似位相整合周期は  $30.6 \mu\text{m}$ 、励起光はレンズ ( $f=15 \text{ cm}$ ) で結晶の中心に直径約  $200 \mu\text{m}$  で集光されている。得られた入出力特性は次式でフィッティングを行った。

$$P_{out} = \eta_{slope}(P_{in} - P_{th}) \quad (5.1)$$

$P_{in}, P_{out}$  は入力, 出力パワー、 $P_{th}$  はしきい値パワー、 $\eta_{slope}$  はスロープ効率を表す。

入出力特性の計測に用いたパワーメータは使用できる波長範囲が  $0.25\text{-}2.5 \mu\text{m}$  であったために、シグナル光のパワーを計測している。

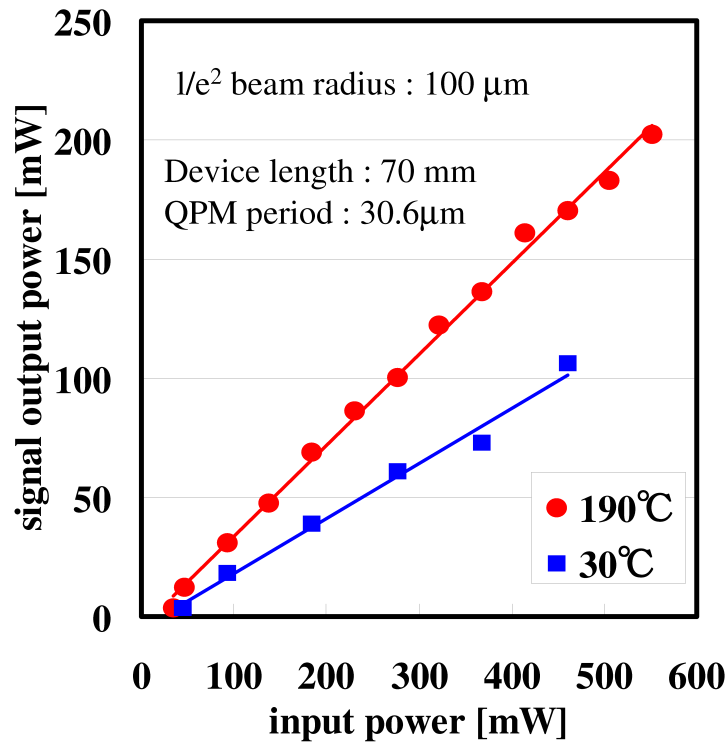


Fig. 5.5 70 mm 長周期分極反転素子による光パラメトリック発振での入出力特性の素子温度依存性

素子温度  $190^\circ\text{C}$  では発振しきい値  $35 \text{ mW}$ 、スロープ効率  $57\%$  が得られたが、素子温度を室温まで下げた場合、発振しきい値はほぼ変わらず  $44 \text{ mW}$  だったのに対し、スロープ効率が  $35\%$  まで低下している。室温での効率低下の原因としては、しきい値はほぼ変わらず、スロープ効率のみが低下しているため、可能性が高いのは光損傷であると考えられる。

Mg が 5 mol% 添加されている congruent  $\text{LiNbO}_3$  を用いると耐光損傷性が改善され [108, 109]、室温で動作させることができるが、何も添加されていない non-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  では室温で

は光損傷が起こってしまうために、一般的に素子温度を  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上にして波長変換が行われている [49, 110, 106, 50, 104, 105]。

今回用いた Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  は光損傷を回避するために、育成された結晶の Mg 添加量が 1 mol% となるよう結晶成長時の育成溶液に MgO が加えてある。なぜなら、stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  においては Mg 添加量 1 mol% で耐光損傷性が 5 mol% Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  並に改善されると報告されている [30, 111, 33] からである。しかし、新規材料であるために結晶成長技術がまだ完全には確立されておらず、組成・添加量の制御が十分でないために光損傷が起こってしまった可能性がある。そこで、congruent  $\text{LiNbO}_3$  及び stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  における光損傷に関する報告を概観し、今回用いた Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  においてなぜ光損傷が起こってしまったかを考察する。

光損傷とは媒質中で光起電力効果 [112] によって励起された電荷の光伝導効果 [113] や拡散 [114] によるマクロな距離の輸送に起因して空間電界が形成されて電気光学効果により局所的な屈折率変化が生じる可逆的な非線形光学効果で、フォトリフラクティブ効果とも呼ばれている [115, 116, 117]。

congruent  $\text{LiNbO}_3$  及び stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  における光起電力効果と光伝導効果は Furukawa らによって計測されており [32]、光起電力は Mg 添加量が増えると減少し (Fig.5.6)、光伝導性は Mg 添加量が増えると増加する (Fig.5.7) と報告されている。

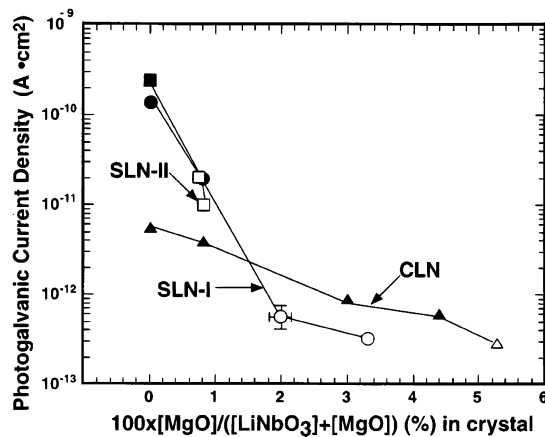


Fig. 5.6 光起電力の組成・Mg 添加量依存性 [32]

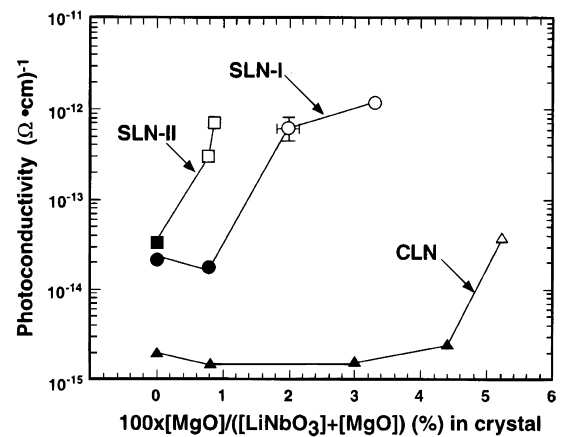


Fig. 5.7 光伝導性の組成・Mg 添加量依存性 [32]

また、光起電力効果と光伝導効果の比で現わされる空間電界 [118] を考えた場合 (Fig.5.8)、約  $100\text{ V cm}^{-1}$  以下になると光損傷が起きにくくなる (Fig.5.9) と報告している [32]。

しかし、光起電力や光伝導性の計測は特別な実験系が必要となるために、congruent  $\text{LiNbO}_3$  では一般的に、OH の伸縮運動による赤外光域での吸収ピークシフトによって耐光損傷性が確認されている [109]。そこで結晶工学の側面から耐光損傷性がどのように考えられているか概観する。

$\text{LiNbO}_3$  を結晶成長させる際、育成溶液における  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の比率 (Li/Nb 比) を 1 とすると、Fig.5.10 で示した相図から、0.96 程度の Li/Nb 比を持つ結晶が育成される。この状態で結晶成長を続けると、育成溶液中の Nb は Li と比べて早く減少するために、育成溶液の Li/Nb 比がだんだん大きくなる。すると結晶の Li/Nb 比も徐々に大きくなってしまい、育成された結晶の組成は均一でなくなってしまう。

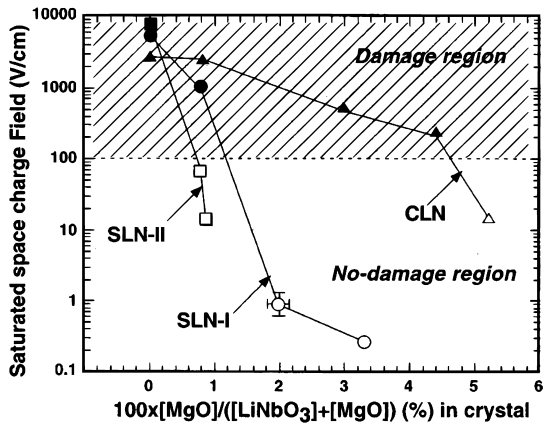


Fig. 5.8 光励起空間電界の組成・Mg 添加量依存性 [32]

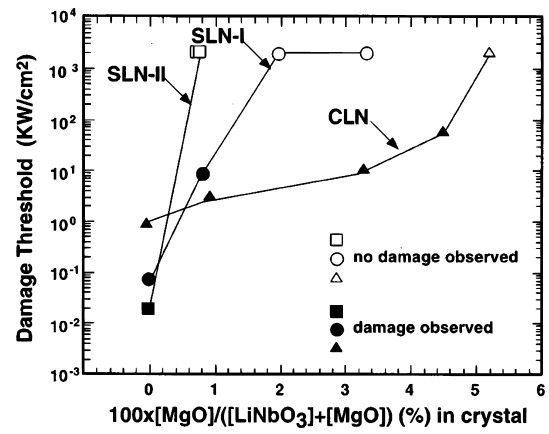


Fig. 5.9 光損傷しきい値の組成・Mg 添加量依存性 [32]

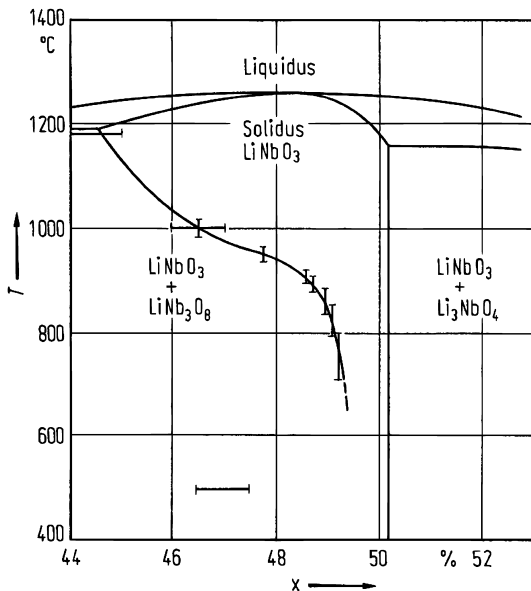


Fig. 5.10 LiNbO<sub>3</sub> における相図 [15]

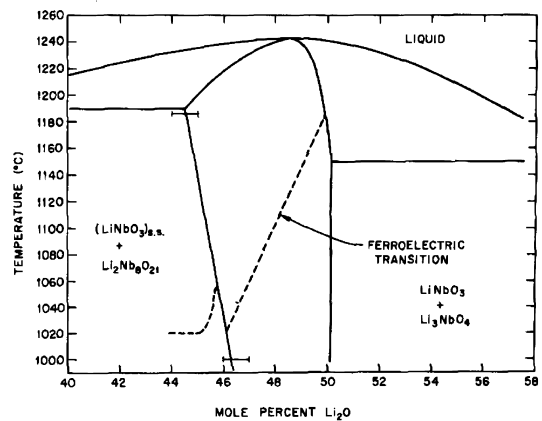


Fig. 5.11 LiNbO<sub>3</sub> における相図 [14]

しかし、液相線と固相線が交わる、 $\text{Li}_2\text{O}$  が 48.5 mol% 付近、 $\text{Li}/\text{Nb}$  比だと 0.94 付近の育成溶液を用いて結晶成長を行うと、育成する結晶と溶液の組成が一致するために、均一な組成を持つ大型結晶の育成が可能となる。

一方、Fig.5.11 で示した相図から、育成溶液における  $\text{Li}_2\text{O}$  を大きくした場合、大体 58 mol% 付近 ( $\text{Li}/\text{Nb}$  比だと 1.38 付近) とすると育成された結晶における  $\text{Li}/\text{Nb}$  比が 1 となり、定比組成結晶が得られることが分かる。しかし、そのまま結晶成長を続けるとやはり Nb が Li に比べ早く減少するため結晶の組成は変わってしまう。そこで、Kitamura らはチョコラルスキー法で結晶成長を行う際に二重つばを用い、結晶成長中に stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の粉末を供給し続けることで大型の定比組成結晶を育成することに成功した [119]。本論文で用いられている Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  もこの二重つばチョコラルスキー法 (DCCZ ; Double Crucible Czochralski method) で結晶成長がなされている。

congruent  $\text{LiNbO}_3$  では  $\text{Li}/\text{Nb}$  比が 0.94 であるために、本来 Li イオンがある箇所 (Li サイト) に数%に達する過剰な Nb イオンが入っており ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ )、また電荷補償のために数%の空位欠陥が存在する [120]。そして  $\text{Li}/\text{Nb}$  比が 1 に近づくに従い、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$  は減少する [121]。Mg を添加した場合は、Li サイトには Nb イオンではなく Mg イオンが入るために  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  は減少し (Fig.5.12)、congruent  $\text{LiNbO}_3$  では 5 mol%、stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  では 1 mol% 添加された結晶において  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  がなくなることが Furukawa らによって明らかにされた [111]。それに伴い赤外域における OH の伸縮運動による吸収ピークがシフトし [111](Fig.5.13)、耐光損傷性が改善されることが確認された [32, 111](Fig.5.9)。

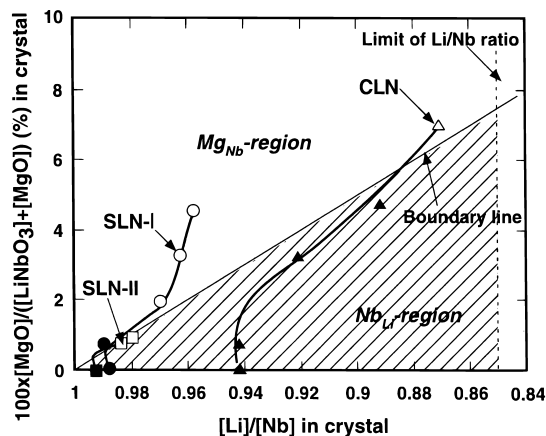


Fig. 5.12 congruent  $\text{LiNbO}_3$  及び stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  における欠陥構造モデル [111]

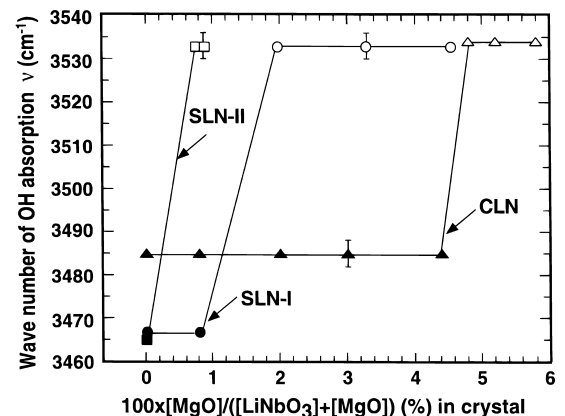


Fig. 5.13 赤外域における OH 吸収ピークの Mg 添加量依存性 [111]

これら報告をふまえ、本論文で光パラメトリック発振に用いた 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  結晶の赤外域吸収を計測したところ (Fig.5.14)、 $2.88 \mu\text{m}$  ( $3472\text{cm}^{-1}$ ) 付近と  $2.83 \mu\text{m}$  ( $3534\text{cm}^{-1}$ ) 付近にピークが見られた。また、この結晶と同時期に育成された結晶では  $2.83 \mu\text{m}$  ( $3534\text{cm}^{-1}$ ) 付近のみにピークがみられているので、本論文で光パラメトリック発振に用いた 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  結晶の Mg 添加量はピークシフトが起こる Fig.5.12 での Boundary line 上であったと考えられる。そのため、光損傷が起こり、室温での効率低下がみられたと結論づけられる。

完全な定比組成結晶は結晶育成が難しいために、近年では  $\text{Li}/\text{Nb}$  比を完全に 1 にせず少し congruent 寄りにし、Mg 添加量を増やすことで耐光損傷性を改善させる Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  の

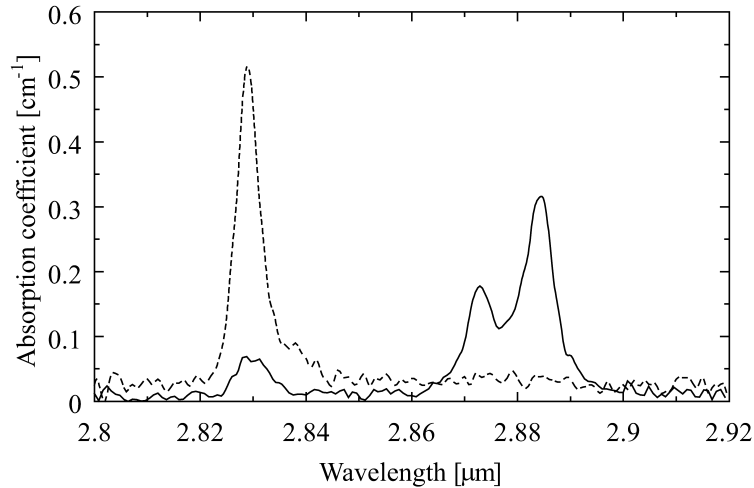


Fig. 5.14 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> における赤外吸収. 実線は波長変換に用いた結晶での結果を現し、破線は同時期に育成された結晶での結果を現す.

結晶育成が試みられている。溶液 Li 濃度を 58 mol% として結晶成長させた場合、Mg 濃度が 1 mol% で耐光損傷性を改善できたが [111]、Miyamoto らは溶液 Li 濃度を 56 mol% とした場合は 1.65 mol% 以上の Mg 濃度で耐光損傷性を改善できることを報告している (Fig.5.15)[122]。

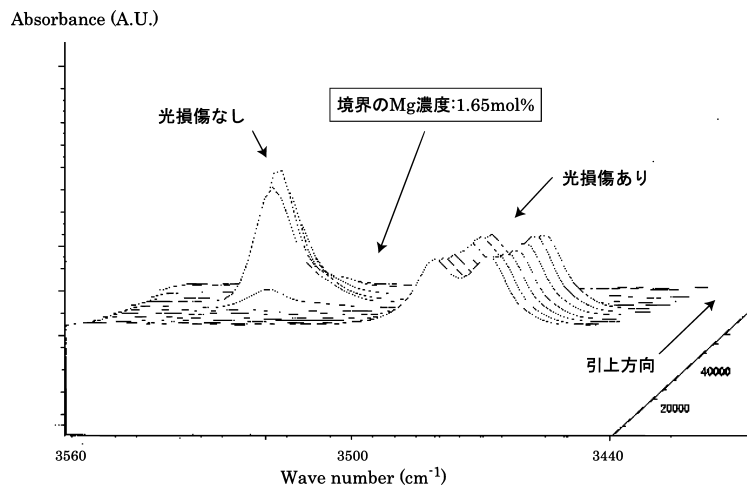


Fig. 5.15 OH 吸収波長の成長方向依存性 [122]

そこで第6章からは第4章第4.5節で作製した 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> と 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> を用いた 70 mm 長周期分極反転素子における波長変換効率の報告を行う。

### 素子長依存性

発振・発生しきい値やスロープ効率は変換効率を表すものだが、光パラメトリック発振・光パラメトリック発生においては励起光、シグナル光、アイドラ光の重なりや、光パラメトリック発振にいたっ

では共振器長などの条件も含んだ様々な要因が入っている波長変換効率なので、光パラメトリック発振・発生における発振・発生しきい値・スロープ効率で結晶の実効非線形定数  $d_{\text{eff}}$  など非線形媒質の性能を評価するのは難しい。従って、本節では素子長依存性の評価にとどめる。

Fig.5.16 に 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた光パラメトリック発振入出力特性を、Table.5.1 に発振しきい値、スロープ効率、最大変換効率の素子長依存性を、Fig.5.17 に発振しきい値の素子長依存性を示す。24, 56.5 mm 長素子は長尺素子開発の過程で作製した素子を用いているため、周期分極反転比が多少異なっているが、Fig.4.21(Table.4.3), Fig.4.30(Table.4.4) で示す通り、波長変換への影響は5%程度である。前節で述べた通り、光損傷を避けるために素子温度  $190^\circ\text{C}$  としている。

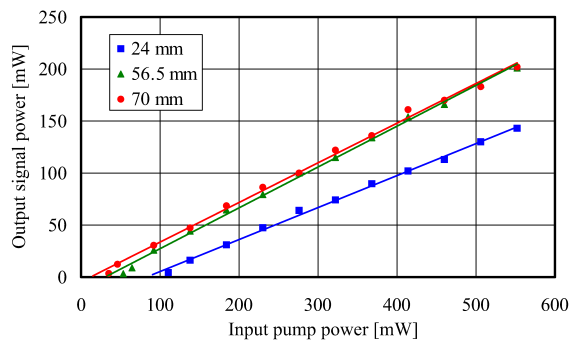


Fig. 5.16 光パラメトリック発振における入出力特性

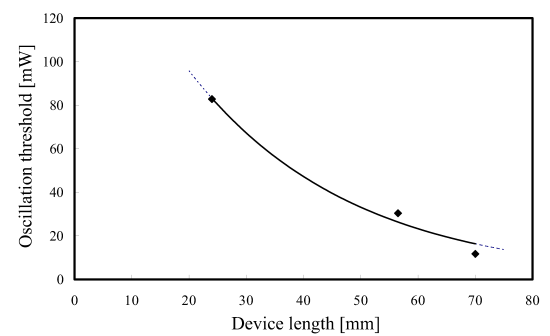


Fig. 5.17 光パラメトリック発振しきい値の素子長依存性

Table. 5.1 光パラメトリック発振における発振しきい値、スロープ効率、最大変換効率の素子長依存性

device length	oscillation threshold	slope efficiency	total conversion efficiency
24 mm	82.8 mW	30.8%	27.7%
56.5 mm	30.4 mW	39.2%	37.1%
70 mm	11.7 mW	38.1%	35.3%

共振器により実効作用長が長くなっているため、波長変換における長尺化の影響は小さくなく、素子長の 24 mm から 70 mm への約 2.9 倍の長尺化に対し、スロープ効率の向上は 7.3%、最大入力パワーでの変換効率の向上は 7.6%に過ぎない。しかし、長尺化によってきわめて低いしきい値が得られることが確認できたので、次節では光パラメトリック発振と比べ、素子長に大きく影響される光パラメトリック発生を行った。

## 5.2 光パラメトリック発生

### 光パラメトリック発生光学系

図 5.18 に励起光源、励起光集光レンズ、波長変換素子で構成される光パラメトリック発生光学系を示す。励起光源から出射された  $1.064 \mu\text{m}$  の光はレンズで集光され、周期分極反転素子中心付近で

集光し、素子を出た後は Ge フィルタで吸収される。素子内で発生したシグナル光 (約  $1.5\ \mu\text{m}$ ) 及びアイドラ光 (約  $3\ \mu\text{m}$ ) は Ge フィルタを透過し、シグナル光のみをパワーメータ及びモノクロメータで計測している。

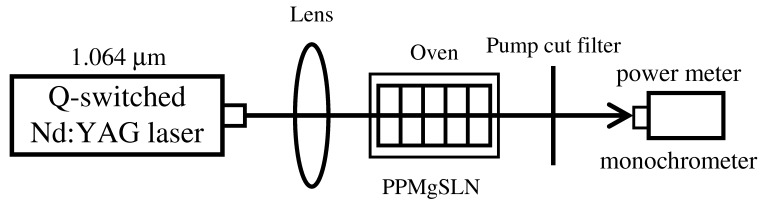


Fig. 5.18 光パラメトリック発生光学系

励起光源には光パラメトリック発振実験と同じ Spectra-Physics 社製 Q スイッチ LD 励起 Nd : YAG レーザ (Navigator I J40-X30SC-106Q) を用いた。繰返し周波数は 5 kHz、パルス幅 ( $1/e$ ) は 35 ns (Fig.5.2)、 $M^2$  は 1.15 以下であった。励起光はレンズ ( $f=15\ \text{cm}$ ) で結晶の中心に直径約  $90\ \mu\text{m}$  で集光されている。

シグナル光のみのパワーを計測するために、励起光のみを吸収する Ge フィルタを 2 枚用いている。その吸収スペクトルの全体を Fig.5.19 に、シグナル光付近を拡大したものを Fig.5.20 に示す。

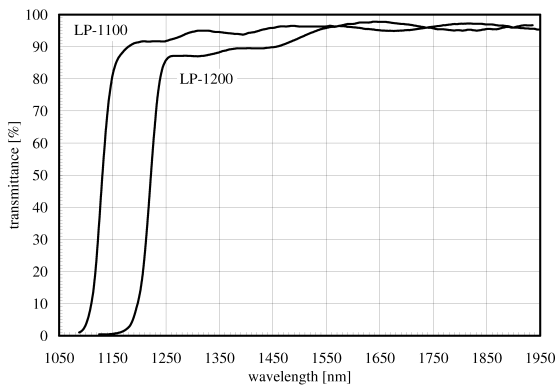


Fig. 5.19 ポンプカットフィルタ (Ge フィルタ) の透過率波長依存性

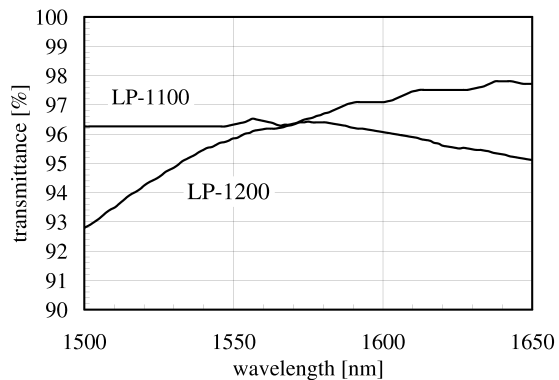


Fig. 5.20 シグナル光波長付近におけるポンプカットフィルタ (Ge フィルタ) の透過率波長依存性

### 光パラメトリック発生波長

1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた光パラメトリック発生での発生波長を Fig.5.21 に示す。シグナル光のみを計測しており、アイドラ光は  $\lambda_i = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_s}}$  として計算から求めている。

今回用いた 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  では擬位相整合周期  $30.0\text{-}30.8\ \mu\text{m}$ 、素子温度  $30\text{-}190\ ^\circ\text{C}$  でシグナル光として  $1.492\text{-}1.642\ \mu\text{m}$  が発生しているため、アイドラ光は中赤外域である  $3.02\text{-}3.71\ \mu\text{m}$  で発生していると考えられる。

実線は 5 mol% Mg-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  の屈折率分散式 [98] を用いて計算した結果である。



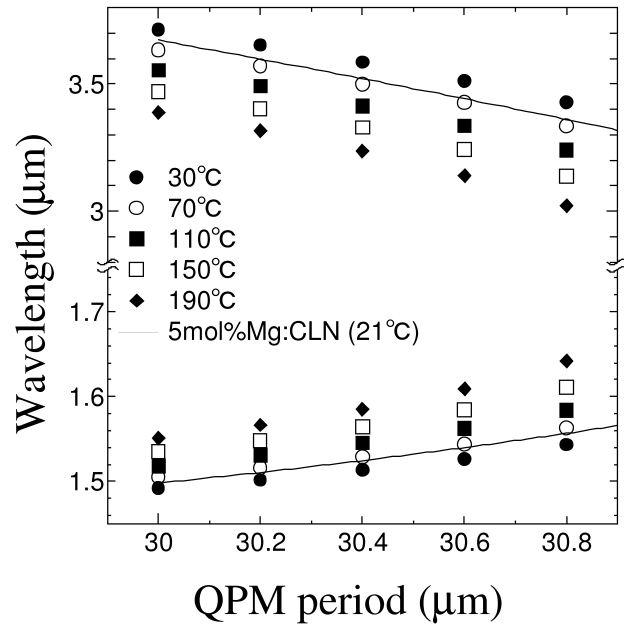


Fig. 5.21 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> での光パラメトリック発生波長の周期・温度依存性

光パラメトリック発振の場合と同様に 30-70 °C 付近での 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> の結果と 21 °C での 5 mol% Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> が一致していることがわかる。光パラメトリック発振での発振波長と少しずれが生じるのは、光パラメトリック発生では  $\omega_p = \omega_s + \omega_i$  で現されるゲインが最も得られる波長が発生するが、光パラメトリック発振では共振器ミラーの反射率にも依存し、ゲインと反射率のバランスで最もしきい値が低くなる波長で発振が起こるため発振波長がずれている。

## 光パラメトリック発生の入出力特性

### 素子長依存性

Fig.5.22 に 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> を用いた光パラメトリック発生入出力特性を、Table.5.2 に発生しきい値、スロープ効率、最大変換効率の素子長依存性を、Fig.5.23 に発生しきい値の素子長依存性を示す。前節で述べた通り、光損傷を避けるために素子温度 190 °C としている。

光パラメトリック発生は長波長への下方変換であるため効率が低い波長変換である。そのため低入力では光学損失が利得を上回っており、光パラメトリック発生も光パラメトリック発振同様、しきい値動作する。また式 (2.21) より、利得が低い条件下は  $\sinh \Gamma l \approx \Gamma l$  となるため、利得は励起光強度に比例し、出力は入力に対し線形となる。そこで式 (5.1) で光パラメトリック発振と同様にフィッティングを行い、しきい値を計算した。

本論文で用いた集光条件における集光点での励起光強度を用いて  $\Gamma l$  を計算すると 10 程度になる。従って、集光点以外も含めた素子全体での利得はより低い値となることが予想される。ここで得られた利得が、利得が低い場合の条件にあてはまるかは議論の余地があり、今後の課題である。

LiNbO<sub>3</sub> を用いた波長変換ではその高い屈折率 ( $\sim 2.2$ ) から入出力端面でそれぞれ 14% 程度のフレ

ネル損が生じている。しかし、実際の応用では効率を稼ぐために入射端面では励起光に対する、出射端面には変換光に対する無反射コートを施すことが考えられる。そこで、今後の入出力特性ではフレネル損を考慮に入れた結晶内部におけるパワーで表すこととする。

入出力特性の計測に用いたパワーメータは使用できる波長範囲が  $0.25\text{--}2.5\ \mu\text{m}$  であったために、シグナル光のパワーを主に計測しているが、アイドラ光も計測できるパワーメータを用いてシグナル光とアイドラ光の合計出力を計測したところ、シグナル光のみの出力と比べ、約 1.5 倍の出力が得られていることを確認している。

光パラメトリック発振・発生ではシグナル光光子が一つ発生すると同時にアイドラ光光子も一つ発生している。光子 1 個のエネルギー  $E$  は、プランク定数を  $h$ 、光子の振動数を  $\nu$  とすると  $E = h\nu$  であるから、アイドラ光のエネルギーは  $E_i = \frac{\nu_i}{\nu_s} E_s = \frac{\lambda_s}{\lambda_i} E_s$  で表される。 $\lambda_s : \lambda_i \approx 1 : 2$  なのでアイドラ光のパワーはシグナル光のパワーの  $\frac{1}{2}$  であり、シグナル光とアイドラ光の合計出力はシグナル光のみの出力と比べ、1.5 倍となる。

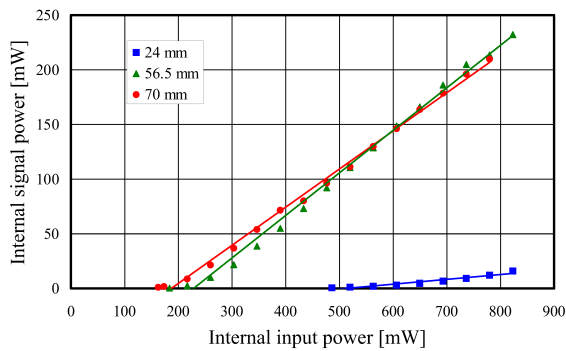


Fig. 5.22 光パラメトリック発生における入出力特性

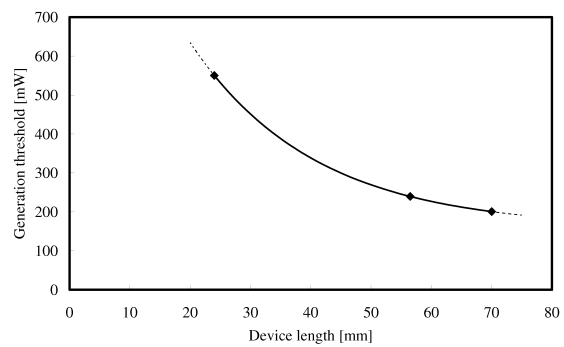


Fig. 5.23 光パラメトリック発生しきい値の素子長依存性

Table. 5.2 光パラメトリック発生における発振しきい値、スロープ効率、最大変換効率の素子長依存性

device length	generation threshold	slope efficiency	total conversion efficiency
24 mm	550.4 mW	5.3%	1.9%
56.5 mm	239.5 mW	40.0%	28.2%
70 mm	200.7 mW	36.1%	26.9%

光パラメトリック発振では実効作用長が共振器によって長くなっていたので、素子長の 24 mm から 70 mm への約 2.9 倍の長尺化に対し、スロープ効率の向上は 7.3%、最大入力パワーでの変換効率の向上は 7.6% に過ぎなかった。しかし、光パラメトリック発生ではスロープ効率の向上は 30.8%、最大入力パワーでの変換効率の向上は 25% と長尺化の効果が色濃く出ている。

そこで、次章では励起光源を小型、低排熱という利点を持っているが低出力である小型固体レーザーに変更し、高効率波長変換素子を用いた低しきい値光パラメトリック発生を試みる。

## 第 6 章

# 低しきい値光パラメトリック発生

本章では前章で高効率性が明らかになった長尺波長変換素子を用いた光パラメトリック発生（光パラメトリック発生）の小型固体レーザ励起・室温動作・低しきい値化を行った。実地での利用を想定し、小型・高安定性・低消費電力・低排熱といった利点を持つ中赤外光波長変換レーザを実現するため、励起光源をマイクロチップレーザと呼ばれる小型固体レーザに変更する。また、耐光損傷性を改善させた 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いることによる室温での光パラメトリック発生、及び光学系の最適化による低しきい値化を行った。

第 6.1 節 光パラメトリック発生しきい値の集光依存性では光パラメトリック発振における波長変換効率の集光依存性に関する理論報告を概観し、光パラメトリック発生への拡張を示す。

第 6.2 節 小型固体レーザ励起光パラメトリック発生では新たな励起光源である小型固体レーザについて概観し、光パラメトリック発生光学系について説明を行う。

第 6.3 節 光パラメトリック発生波長では新たに作製した 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた波長変換素子と 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  を用いた波長変換素子での光パラメトリック発生波長の比較を行なう。

第 6.4 節 小型固体レーザ励起光パラメトリック発生の入出力特性ではまず、室温での光パラメトリック発生における入出力特性を確認する。そして、実験における集光制御について説明した後、波長変換効率の集光依存性を計測し、理論計算との比較を行う。また、1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  と 1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  での波長変換特性、高効率波長変換による励起光減衰、端面反射による共振効果を議論する。

### 6.1 光パラメトリック発生しきい値の集光依存性

光パラメトリック発振におけるしきい値の集光依存性は第 2.2 節で概観したように、Boyd と Kleinman による報告 [63] が最初のまとまった報告であり、多くの論文に引用されている。しかし、Boyd と Kleinman による報告では解析するにあたり、多くの仮定を用いており、光パラメトリック発生への適用は難しく、実験結果とも整合しなかった。そこで、本節ではその理由と新たなモデルを用いた解析結果を示す。

### Boyd と Kleinman による報告における仮定

Fig.6.1 に Boyd と Kleinman による報告 [63] で用いられた仮定を示す。励起光とシグナル光の波面が揃った場合が最も効率が高くなるため、励起光の集光パラメータ  $\xi_p$  とシグナル光の集光パラメータ  $\xi_s$  が等しくなった場合 ( $\xi_p = \xi_s$ ) が最も効率が高くなる。そのため Boyd と Kleinman による報告でも  $\xi_p = \xi_s$  が仮定として用いられている。しかし、励起光とシグナル光は波長が異なるために、Fig.6.1 で示すようにビームウェストでのビーム径は励起光よりシグナル光が大きくなる。

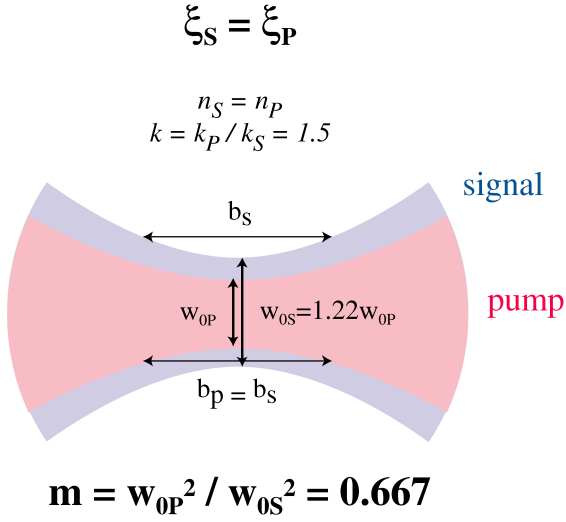


Fig. 6.1 Boyd と Kleinman による報告 [63] で仮定として用いられている励起光とシグナル光のビーム径の関係

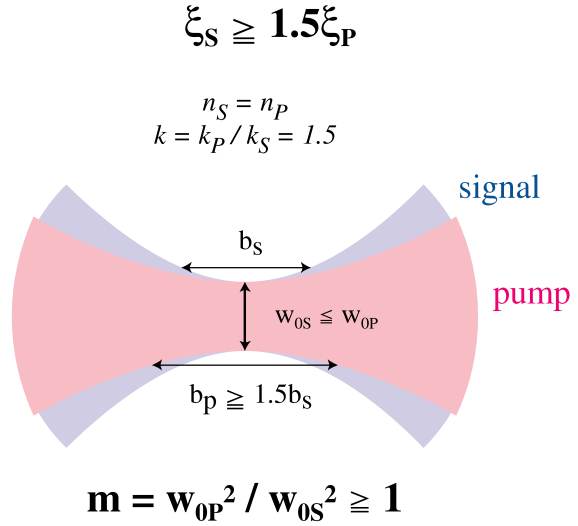


Fig. 6.2 光パラメトリック発生における励起光とシグナル光のビーム径の関係

一方、Fig.6.2 は光パラメトリック発生における励起光とシグナル光の関係である。シグナル光は励起光の励起領域でのみ発生するため、ビームウェストでシグナル光が励起光のビームサイズより大きくなることはなく、 $\xi_s = \xi_p$  は成り立たず、 $k = k_p/k_s = 1.5$  の場合、 $\xi_s \geq 1.5\xi_p$  となる。

ビームウェストでの励起光のビームサイズ  $w_{0p}$  とシグナル光のビームサイズ  $w_{0s}$  の比で表されるビームサイズ比  $m = \frac{w_{0p}^2}{w_{0s}^2} = \frac{1}{k} \frac{\xi_s}{\xi_p}$  を新たに定義すると、 $\xi_s = \xi_p$  では  $m = 2/3 = 0.66\cdots$  であるのに対し、 $\xi_s \geq 1.5\xi_p$  では  $m \geq 1$  となる。因みに光パラメトリック発振では共振器ミラーでシグナル光が折り返してモードを形成するために励起光が通っていない箇所にもシグナル光は存在でき ( $m < 1$ )、 $\xi_s = \xi_p$  を成り立たせることができる。

### Guha らによる報告

前節で明らかにした通り、光パラメトリック発生では  $\xi_s = \xi_p$  という仮定を用いることができないために Boyd と Kleinman による報告 [63] は適用できない。そこで光パラメトリック発生における変換効率の集光依存性を解析するにあたり、1982 年に Guha らによってなされた報告 [66] を参考に解析を行うこととした。以下に Guha らによる報告を概観する。

Guha らは Boyd と Kleinman による報告で  $\xi_s = \xi_p$  と仮定したシグナル光の集光状態に任意の値を選べるモデルを作成した。また、この論文では Boyd と Kleinman が報告したシグナル光とアイドラ

光を共振させる二重共振光パラメトリック発振だけでなく、シグナル光のみを共振させる単一共振光パラメトリック発振におけるしきい値を解析している [66]。

Guha らの報告によると、式 (6.1) に示すように、しきい値  $P_{th}$  は  $h_{sm}$  の逆数に比例する。 $h_{sm}$  は式 (6.3) で示される集光によるゲインファクタである。

$$P_{th} = \frac{\epsilon_s}{K_3 h_{sm}(\xi_p, \xi_s, \Delta k_m)} \quad (6.1)$$

$$K_3 = \frac{128\omega_s\omega_i d^2 \pi^2 l}{n_s n_i n_p c^3} \frac{k_s k_p}{k_s + k_p} \quad (6.2)$$

$$h_{sm}(\xi_p, \xi_s, \Delta k_m) = \frac{1}{4} \frac{1+k}{\xi_p + k\xi_s} \text{Re}[I_1(\xi_p, \xi_s, \Delta k_m)] \quad (6.3)$$

$$I_1 = \int_0^1 \int_0^{z_2} \frac{\exp i\Delta k l(z_1 - z_2)}{(z_1 + A_s)(z_2 + A_s^*) + C_s} dz_1 dz_2 \quad (6.4)$$

$$A_s = -\frac{1}{2} - \frac{i}{4} \left( \frac{1}{\xi_5} - \frac{1}{\xi_6} \right) \quad (6.5)$$

$$C_s = -\frac{1}{16} \left( \frac{1}{\xi_5} - \frac{1}{\xi_6} \right)^2 \quad (6.6)$$

$$\xi_5 = \frac{\xi_p \xi_s (k-1)}{k\xi_p + \xi_s} \quad (6.7)$$

$$\xi_6 = \frac{k\xi_s + \xi_p}{k-1} \quad (6.8)$$

$$k = \frac{k_p}{k_s} \quad (6.9)$$

$h_{sm}$  は Boyd と Kleinman による報告における  $h_m$  と同様に、 $h_s$  が最大となるように最適化された位相不整合量  $\Delta k$  である  $\Delta k_m$  での  $h_s$  である。Fig.6.3 にゲインファクタの逆数  $1/h_{sm}$  の集光パラメータ  $\xi_p$  依存性を示す。本論文で行っている波長変換と同様、 $k = k_p/k_s = 1.5$  としている。

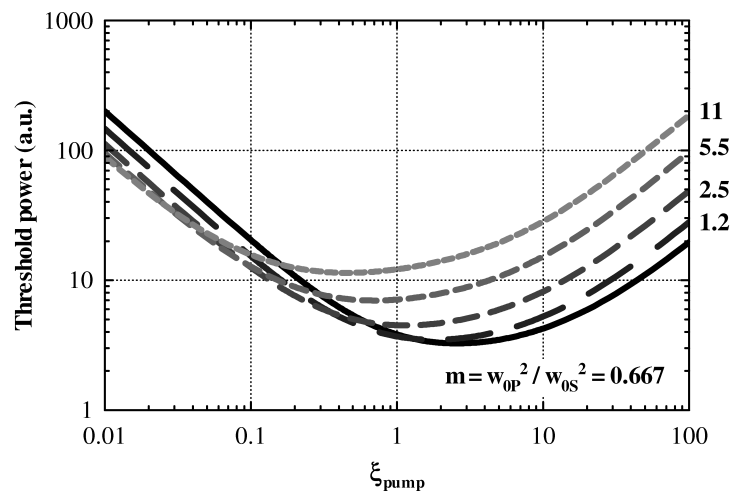


Fig. 6.3 ゲインファクタの逆数  $1/h_{sm}$  の集光パラメータ  $\xi_p$  依存性

Boyd と Kleinman による報告と同条件である  $m = 0.667$  では最適集光  $\xi_{pm} = 2.58$  となり、Boyd

と Kleinman による報告での最適集光に近い。\*

$m$  が大きくなるにつれ、つまりビームウェストでのビームサイズが励起光よりシグナル光の方が小さくなるにつれ、最適集光条件 (しきい値パワーが最も低くなる集光条件) はより緩い集光条件で得られるようになることが分かる。ビームサイズ比  $m = 1.2, 2.5, 5.5, 11$  での最適集光はそれぞれ  $\xi_{pm} = 1.80, 1.14, 0.70, 0.46$  である。これらの結果は差周波発生へそのまま拡張することができることが報告されており [123]、同様に光パラメトリック発生へも拡張可能であると考えられる。

そこで、しきい値パワーに比例するゲインファクタの逆数  $1/h_{sm}$  のビームサイズ比  $m$  と励起光集光条件  $\xi_p$  依存性を Fig.6.4 に示す。

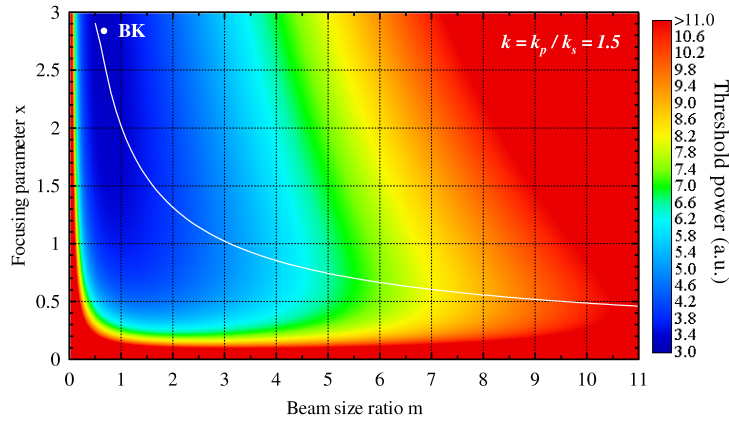


Fig. 6.4 ゲインファクタの逆数  $1/h_{sm}$  のビームサイズ比  $m$  及び励起光集光条件  $\xi_p$  依存性

Fig.6.3 と同様、 $k = k_p/k_s = 1.5$  としている。また、図中の点 (BK) は Boyd と Kleinman による報告での最適集光  $\xi_m = 2.84$  を示している。赤く示した範囲はしきい値パワーが高くなる条件であり、青く示した範囲はしきい値パワーが低くなる条件である。ビームサイズ比が大きい場合、また集光が極端に緩い場合はしきい値パワーが高くなり、ビームサイズ比が  $m = 1/k = 0.667$  で、集光を  $\xi_p = 2.58$  とした場合に最も効率が高く、しきい値パワーが低くなることが明らかになった。

Fig.6.4 白線は各ビームサイズ比における最適集光条件を示している。ビームサイズ比  $m$  が小さいときほど最適集光条件  $\xi_{pm}$  は小さくなる、つまり励起光に対してシグナル光のビームサイズが大きいときほど最適集光条件  $\xi_{pm}$  はきつい集光側にある。ビームウェストでの励起光とシグナル光のビームサイズが等しいとき ( $m = 1$ )、最適集光条件は  $\xi_p \approx 2$  となる。光パラメトリック発生での状況である、励起光に対してシグナル光のビームサイズが小さい場合 ( $m \geq 1$ ) は、緩い集光状態 ( $\xi_p < 2$ ) が最適集光条件となっている。

つまり、光パラメトリック発生においては最適集光は  $\xi_p = 2.84$  ではなく、 $\xi_p < 2$  であることが明らかになった。そこで次節からは実際に光パラメトリック発生を行い、入出力特性の集光依存性を確認する。

\*Boyd と Kleinman による報告での最適集光は  $\xi_m = 2.84$  だが、Fig.6.3 は単一共振光パラメトリック発振に対する解析であるため、 $m = 0.667$  でも最適集光は  $\xi_{pm} = 2.58$  となる。このことは Guha らの報告より前に Sushchik と Freidman、及び Fischer らによって指摘されている [64, 65]。

## 6.2 小型固体レーザ励起光パラメトリック発生

半導体レーザ (LD) の発展に伴い、高効率・長寿命な LD 励起固体レーザが開発されている。また、低出力である LD を並べて利用する LD アレイといった高出力レーザも開発されてきている。しかし、LD はその構造上ビーム品質が悪く、短パルス発振では寿命が短くなるといった困難も抱えている。そこで、LD の小型であるといった利点に加え、固体レーザの高効率・高ビーム品質といった利点を持つマイクロチップレーザと呼ばれる小型固体レーザの開発が進められてきている。

このレーザは数 mm 程度の利得媒質を持つ LD 励起固体レーザで、利得媒質の端面反射を利用することで小型化が可能である、短共振器であるためにエタロン効果を持たせることができ縦モードが少ない (一般的にシングルモード)、過飽和吸収体を用いることで小型さを犠牲にせず短パルス発振できる等という新たな利点がある。

そこで、小型・高安定性・低消費電力・低排熱といった特徴をもつ中赤外光レーザの実現のため、この小型固体レーザを励起光源とした光パラメトリック発生を行った。

### 光学系

Fig.6.5 にに小型固体レーザ、励起光集光レンズ、波長変換素子で構成される光パラメトリック発生光学系を示す。

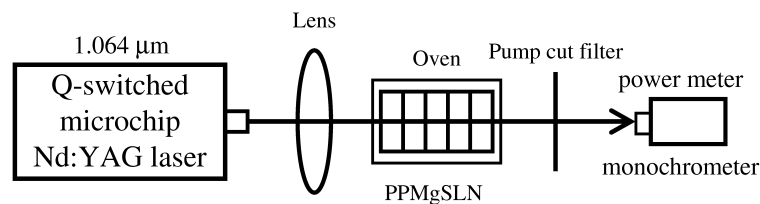


Fig. 6.5 小型固体レーザ励起光パラメトリック発生光学系

励起光源から出射された  $1.064\ \mu\text{m}$  の光はレンズで集光され、周期分極反転素子中心付近で集光し、変換後の励起光は Ge フィルタ (Fig.5.19, 5.20) で吸収する。励起光源には innolight 社製 Mephisto-Q を用いている。排熱機構は後部に設置されているヒートシンクで自然空冷を行っており、Fig.6.6 に示すようにサイズは  $182 \times 107 \times 148\ \text{mm}$  (電源は除く) と小型である。第 5 章 第 5.2 節で使用している固体レーザと比較すると強制空冷式で  $321 \times 113 \times 135\ \text{mm}$  (電源は除く) であり、40% 程度小さいことが分かる。光源である小型固体レーザと波長変換素子のモジュール化を考えた場合、Fig.1.9 に示した通り、手のひら大まで小さくできる可能性がある。

1 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  素子を用いた波長変換時は繰返し周波数は 6.8 kHz、パルス幅 (1/e) は 7.5 ns であった (Fig.6.7)。その後、励起光源の光軸調整を行ったために 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  素子を用いた波長変換時は繰返し周波数は 10.4 kHz、パルス幅 (1/e) は 7.3 ns であった。そのため、入出力特性は励起光密度で比較することとした。

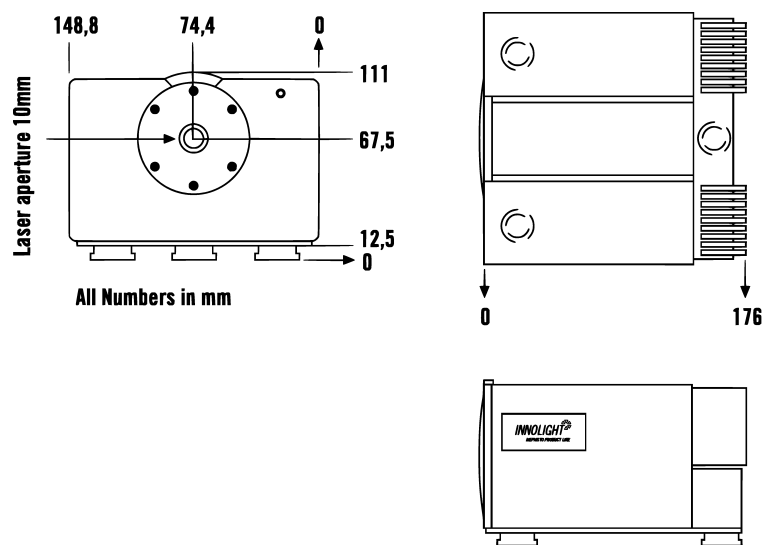


Fig. 6.6 小型固体レーザの寸法図

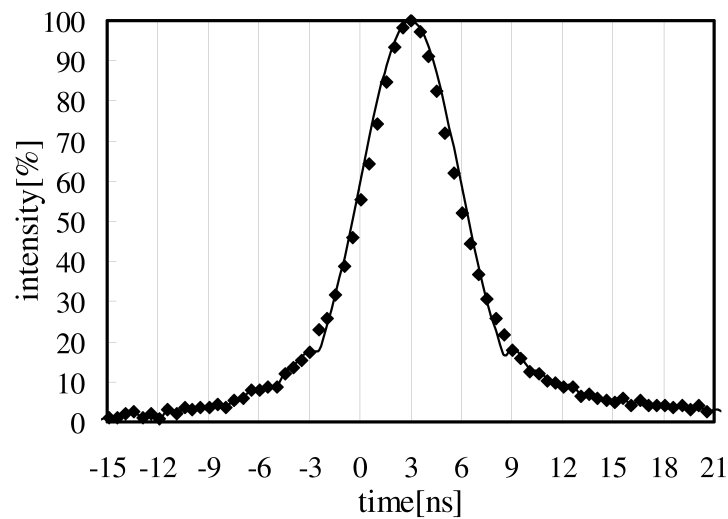


Fig. 6.7 小型固体レーザのパルス形状



### 6.3 光パラメトリック発生波長

第5章第5.2節で長尺化による低しきい値光パラメトリック発生を確認したが、光損傷のために室温で動作させることはかなわなかった。そこで、小型固体レーザ励起に移行する前に、第5章第5.1節で報告した、耐光損傷性改善が確認されている 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> を用いて 70 mm 長周期分極反転素子を作製している。これら素子は組成・Mg 添加量が異なる材料であるため、屈折率とその波長分散が異なり、同じ擬似位相整合周期でも発生波長が異なると予想される。すると、波長変換の特性上、縮退点へ近づく長波長への変換では高い効率が得られ、また、波長が異なると、素子材料での吸収はもちろん励起光カットフィルタやパワーメータの感度が異なってしまうため正しく補正を行わないと公正な比較にならない。そのために同じ波長が発生するように擬似位相整合周期や素子温度を調節する必要がある。

Fig.6.8 に周期分極反転 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>(PPMgSLN(A)) と周期分極反転 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>(PPMgSLN(B)) での光パラメトリック発生波長を示す。

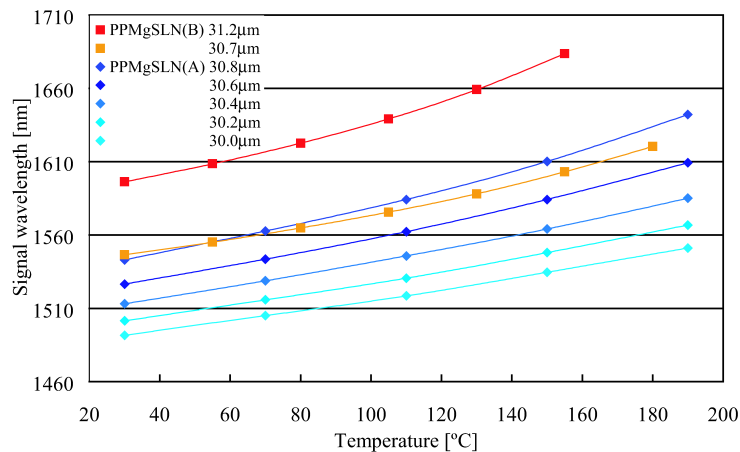


Fig. 6.8 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>・1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> での光パラメトリック発生波長の周期・温度依存性

1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> の擬似位相整合周期を 30.6 μm、素子温度は光損傷を避けるために 190 °C としたところ、光パラメトリック発生波長はシグナル光で 1.61 μm であった。発生波長を 1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> と揃えるため 1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> の擬似位相整合周期は 31.2 μm、素子温度は 55 °C とした。

55 °C は室温というには少し高い温度だが、光損傷を回避するために一般に設定されている温度より数十度低く、また、素子温度を 190 °C と 30 °C とし波長変換を行ったところ、同等の変換効率が得られることを確認しているため、光損傷は起こっておらず、室温動作が可能であるといえる。

### 6.4 小型固体レーザ励起 光パラメトリック発生の入出力特性

前章では用いた結晶における結晶成長時の制御が十分でなかったために、波長変換は高温での動作を余儀なくされた。そこで本節では組成・Mg 添加量が異なる結晶を用いて室温での波長変換を行った。また、前章では一般的に用いられている固体レーザを励起光源としたが、本章では低出力な小型

固体レーザを励起光としているためにより高効率求められる。そこで集光の最適化による高効率化を行い、得られた結果を他論文と比較する。

### 室温における光パラメトリック発生

Fig.6.9に70 mm長1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>(PPMgSLN(A))及び1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>(PPMgSLN(B))を用いた光パラメトリック発生の入出力特性を示す。擬似位相整合周期はそれぞれ30.6、31.2  $\mu\text{m}$ で、励起光はレンズ( $f=15.35\text{ cm}$ )で結晶の中心に直径約130  $\mu\text{m}$ で集光されている。第6.3節で説明した通り、発生波長を揃えるために素子温度はそれぞれ190  $^{\circ}\text{C}$ 、55  $^{\circ}\text{C}$ としている。

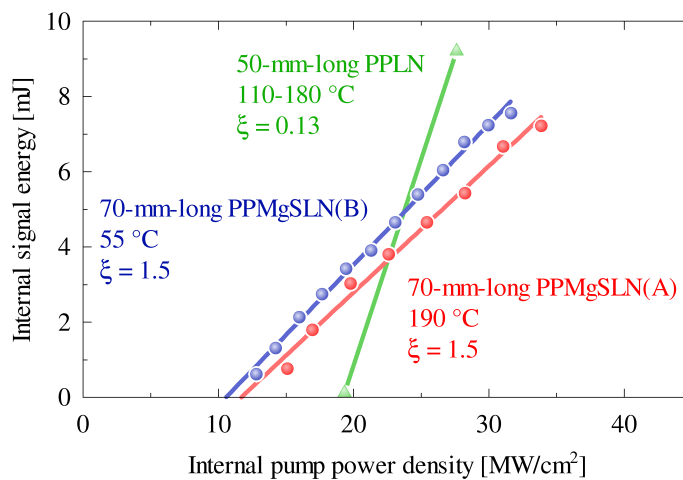


Fig. 6.9 小型固体レーザ励起光パラメトリック発生の入出力特性

第5.1節で示したように、1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>では室温で光損傷による効率低下が見られ、素子温度を100  $^{\circ}\text{C}$ 以上に上げる必要があったが、材料を1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>としたことで室温でも同等の効率が得られるようになった。1 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>、及び1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>における光パラメトリック発生しきい値はそれぞれ11.7 MW/cm<sup>2</sup>、10.6 MW/cm<sup>2</sup>である。なお、1.7 mol% Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>を190  $^{\circ}\text{C}$ まで昇温、もしくは30  $^{\circ}\text{C}$ 程度の室温で波長変換を行っても同等の効率が得られている。

### 励起光減衰

一般的な波長変換では変換効率が低いため波長変換による励起光の減衰を考えることは少ない。しかし、本実験では入射した励起光のうち、約40%がシグナル光及びアイドラ光に変換されている。このように変換効率が高い場合、励起光のパルス波形が崩れていると考えられるため、励起光と変換光のパルス波形を計測した。

なお、励起光とシグナル光波形が同時に計測できるよう、出力を分岐した後、2つの異なる検出器で励起光とシグナル光を計測している。また、励起光とシグナル光の時間的位置関係が比較できるよ

うに、2つの検出器は素子からの距離は等しくなるように配置した。

Fig.6.10は励起光及びシグナル光におけるパルス形状の入射強度依存性である。横軸は時間、縦軸は強度、奥行きは励起光強度を示している。最も強度が高い部分から波長変換が始まり、入射強度が高まるにつれ、変換光パルスは広がりを見せている。

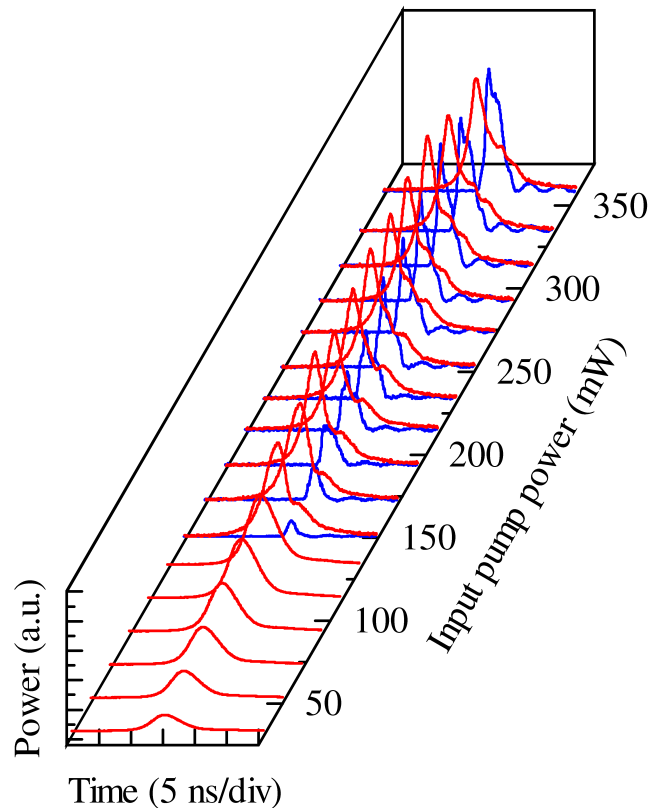


Fig. 6.10 励起光及びシグナル光時間波形の励起光強度依存性

Fig.6.11はFig.6.10における最大入射強度時の励起光と変換光 ( $1.5\ \mu\text{m}$ ) のパルス波形である。点線が入射した励起光、破線が波長変換後の励起光、実線が波長変換されたシグナル光のパルス波形である。励起光はほぼガウス分布でパルス幅 (FWHM) は  $6\ \text{ns}$  であったが、変換光は形状は異なり、パルス幅は  $3\ \text{ns}$  程度になっている。

### 集光制御

第6.1節で励起光の集光状態が入出力特性に影響を及ぼすことを示したが、本節で実験による検証を示す。そこで実際に入出力特性の集光依存性を計測する際、どのように集光制御を行なったかを説明する。

式 (2.39) で示されるビームの伝搬は基本横モード ( $TEM_{00}$ モード) のみであるガウシアンビームの伝搬である。しかし、現実のレーザビーム (リアルビーム) は多少の高次モードを含んでいることが多く、そのような場合は同じビームウェストでのビーム径を持ってもガウシアンビームより発散

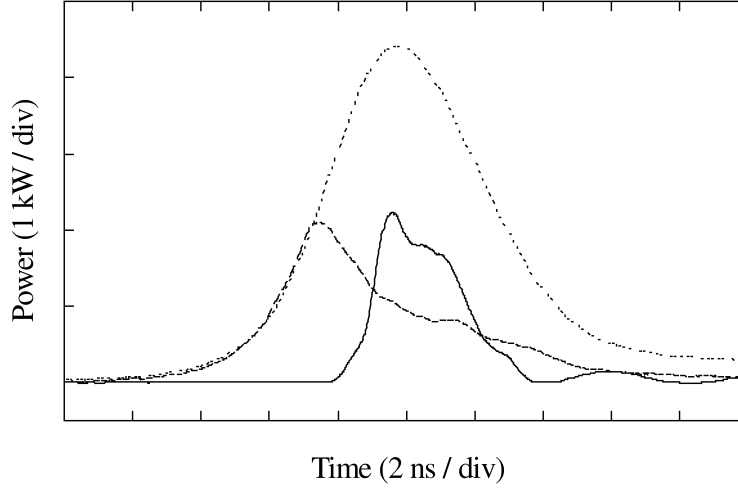


Fig. 6.11 時間領域における励起光減衰

角が大きくなる。そこで、どれだけ基本横モードに近い振る舞いをするかでビーム品質が定義されており、ビームクオリティファクタ  $M^2$  と呼ばれている [124]。基本横モードでは  $M^2 = 1$  となり、高次横モードを含むにつれその値は大きくなる。 $M^2$  はガウシアンビームに対するリアルビームの空間分散とスペクトル分散の積の比、またはガウシアンビームに対するリアルビームのビームウェスト幅と角度広がり幅の積の比で表される。しかし、空間分散やスペクトル分散は計測が難しく、ビーム径や発散角から計測されることが一般的である。

このようにリアルビームの伝搬特性はビームウェスト ( $z = z_0$ ) でのスポットサイズ  $w_0$ 、集光位置  $z_0$  だけではなくビームクオリティ  $M^2$  で表されるため、 $M^2 > 1$  のリアルビームに対して式 (2.39) を適用することはできない。そこで、ビームクオリティファクタ  $M^2$  を考慮に入れたビーム計測手法が提案されている [124, 125, 126]。

その方法では仮想の embedded Gaussian beam というビームを考える。この embedded Gaussian beam はリアルビームに対し、常にビーム径が  $1/M$  となっており、発散角も  $1/M$  である。embedded Gaussian beam はガウシアンビームと伝搬特性が同じであるが故に式 (2.39) を適用することができる。次式がリアルビームに対し embedded Gaussian beam を考えた際のビーム伝搬特性を示す式である。

$$w_e(z) = w_{e0} \left[ 1 + \frac{(z - z_0)^2}{Z_{eR}^2} \right]^{1/2} \quad (6.10)$$

$$w_e \equiv \frac{w}{M}, \quad w_{e0} \equiv \frac{w_0}{M}, \quad z_{eR} \equiv \frac{\pi w_{e0}^2}{\lambda} \quad (6.11)$$

$w$  は任意箇所でのリアルビームのビーム径、 $w_0$  はビームウェストでのリアルビームのビーム径を示し、 $w_e$  は任意箇所での embedded Gaussian beam のビーム径、 $w_{e0}$  はビームウェストでの embedded Gaussian beam のビーム径、 $z_{eR}$  は embedded Gaussian beam のレーリー長を示す。

式 (2.39) や式 (6.10) は一様な屈折率を持つ媒質中での伝搬特性であり、様々な光学素子が入った光学系の伝搬特性を表すことはできない。そこで、レンズなどの光学系を通過する際の伝搬特性には、Kogelnik によって報告された複素ビームパラメータ  $q$  と ABCD マトリックスを用いる [127]。

複素ビームパラメータ  $q$  は

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{R} - j \frac{\lambda}{\pi w^2} \quad (6.12)$$

と表され、光学素子に入射する前と出射した後の複素ビームパラメータ  $q_{in}$  と  $q_{out}$  の関係は

$$q_{out} = \frac{Aq_{in} + B}{Cq_{in} + D} \quad (6.13)$$

と表される。ここで  $ABCD$  で表されているのが光学素子にあたり、例えば、間隔  $d$  の一様な媒質は

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6.14)$$

で表され、焦点距離  $f$  の薄肉凸レンズは

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{bmatrix} \quad (6.15)$$

で表される。

この計算は embedded Gaussian beam に対しても適用できるため、リアルビームが与えられた光学系をどのように伝搬するかを計算することができる。

実際のビーム径の計測には赤外 CCD カメラを用い、ナイフエッジ掃引法を用いた。ガウスビームの一部を剃刀などで遮り、通過してくるパワーを計測することでビーム径を測ることからその名が付いている。

ビームの伝搬特性を知るためにはビームウェスト ( $z = z_0$ ) でのスポットサイズ  $w_0$ 、集光位置  $z_0$  及びビームクオリティ  $M^2$  を計測する必要がある。ビームウェスト ( $z = z_0$ ) でのスポットサイズ  $w_0$  を計測するには短い間隔でビーム径を計測し、最小となる位置をビームウェスト、そこでのスポットサイズを  $w_0$  とすればいいが、手間や時間がかかる上にビームウェストがレーザ装置外にない場合、計測はできない。そこで、複数位置でのビーム径を計測し、式 (6.10) が最も適合するよう最小二乗法を用いてビームウェスト  $z_0$ 、ウェストサイズ  $w_0$  及びビームクオリティファクタ  $M^2$  を決定する。Fig.6.12 は小型固体レーザのビーム径の位置依存性である。 $z = 0 \text{ mm}$  をレーザ装置におけるレーザ出射端としている。

相関比が最大となるよう最小二乗法により  $w_0$ 、 $z_0$  を選択した結果、 $w_0 = 84.0 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $z_0 = -65.6 \text{ mm}$  で相関比が 0.99979 となった。ビームクオリティファクタに関しては、ビームウェストがレーザ装置内にあり、ビームウェスト付近のビーム径計測ができなく、フィッティングでは決定できなかったために、仮に  $M^2 = 1.2$  としている。

続いて複素ビームパラメータを用いてのビーム伝搬特性解析だが、変換効率の集光特性を計測するには集光の細かい制御が必要となるため、レンズ材質の屈折率波長分散による焦点距離の変化を計算した。Newport 社製レンズの焦点距離は水銀アーク、e ライン (546.1 nm) で設計されており、レンズの屈折率分散を考慮に入れると 1064 nm では 2.3% ほど焦点距離は長くなる。そこで補正された焦点距離を用いて複素ビームパラメータの計算を行った。最終的に、今回用いている光学系では焦点でのビーム径が 4.1% 程大きくなり、集光パラメータ  $\xi$  は 8.4% ほど小さくなる。

$w_0 = 84.0 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $z_0 = -65.6 \text{ mm}$ 、 $M^2 = 1.2$  という結果から  $z = 0$  での  $w$  と  $R$  を求め、複素ビームパラメータによるビーム伝搬解析を行なった。レーザ装置におけるレーザ出射端を  $z = 0$  としている

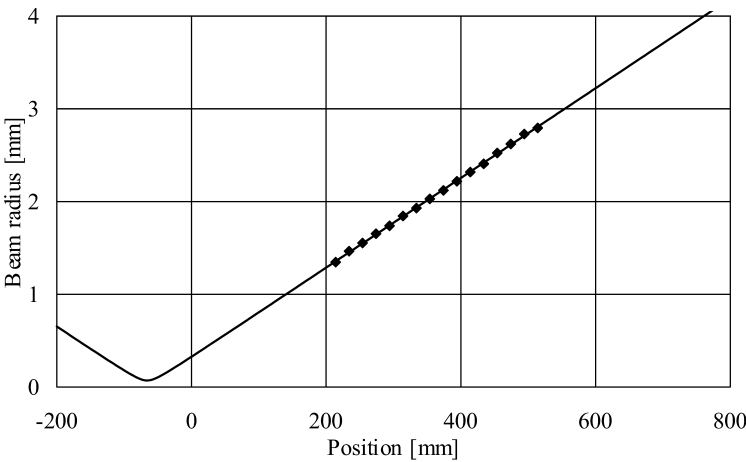


Fig. 6.12 小型固体レーザのビーム径の位置依存性

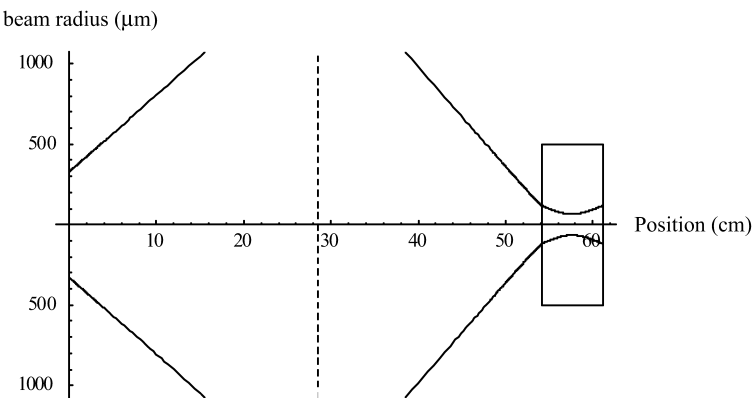


Fig. 6.13 レンズ挿入後のビーム径理論計算

ため、 $z = 0$  でのビーム径  $w = 0.3283 \text{ mm}$ 、 $z = 0$  での曲率半径  $R = 7.022 \text{ cm}$  を  $q_{in}$  とし、そしてレンズは薄レンズとして解析を行なった結果を Fig.6.13 に示す。

レーザ出射端から 28.5 cm 離してレンズを配置した場合、素子内でのウェストサイズが  $65.2 \mu\text{m}$  となり、コンフォーカル長が 45.9 mm、70 mm 長  $\text{LiNbO}_3$  素子を配置した場合の集光パラメータが  $\xi = 1.522$  という計算結果が得られた。

そこでレーザ出射端から 28.5 cm 離れた場所に片凸レンズ ( $f=15.35 \text{ cm}$ ) を配置し、ビーム径の計測を行った (Fig.6.14)。

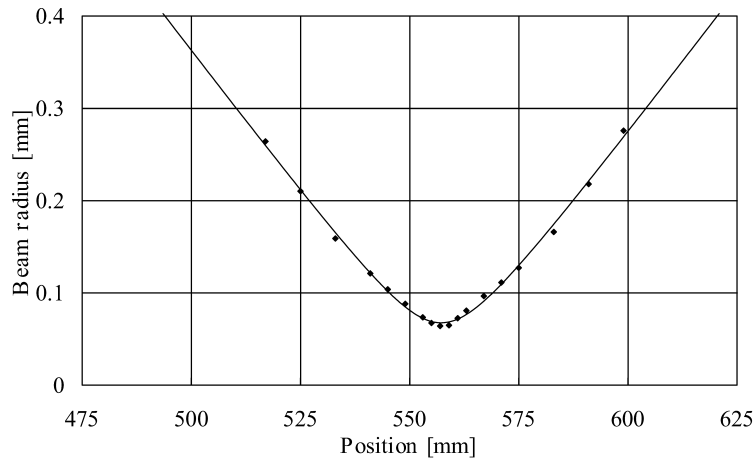


Fig. 6.14 レンズ挿入後のビーム径の位置依存性

相関比が最大となるよう最小二乗法により  $w_0$ 、 $z_0$ 、 $M^2$  を選択した結果、 $w_0 = 67.7 \mu\text{m}$ 、 $z_0 = 557 \text{ mm}$ 、 $M^2 = 1.244$  で相関比が 0.99636 となった。素子に入射した場合もウェストサイズは空気中と変わることはないので、計測結果をそのまま用い、集光パラメータを求めることができる。複素ビームパラメータによる計算では  $M^2 = 1.2$ 、 $\xi = 1.522$  だったのに対し、計測結果は  $M^2 = 1.244$ 、 $\xi = 1.468$  と整合性の高い結果が得られた。

ビームプロファイラを用い、以上のような手順で集光の制御を行なった。

### 入出力特性の集光依存性

マイクロチップレーザは短共振器であるため発散角が大きく、レンズの焦点距離を変えることなく、レンズの位置を変えることのみで集光状態を連続的に大きく変化させることができる。そこで、前述の解析・計測を用いて、集光状態を変化させ、入出力特性を計測した。Fig.6.15 にシグナル光出力の入出力強度依存性を示す。

計測には BK モデルにおける最適集光である  $\xi = 2.84$  付近とその前後  $\xi = 2.84 \pm 1$  付近である  $\xi = 1.5, 2.4, 3.7$  を選んだ。集光がきつくなる ( $\xi$  が大きくなる) につれ、しきい値は上がったがスロープ効率は向上した。なお、 $\xi = 0.7$  では最大入力 (約 200 mW) でも光パラメトリック発生は起こらなかった。

Fig.6.16 に発生しきい値の集光依存性を示す。BK モデルにおいては  $\xi = 2.84$  が最適集光であり、3 条件の中では  $\xi = 2.4$  が最も近いため、最も低いしきい値が得られるはずだが、第 6.1 節及び Fig.6.4 で示した通り、 $\xi < 2$  である  $\xi = 1.5$  で最も低いしきい値が得られた。

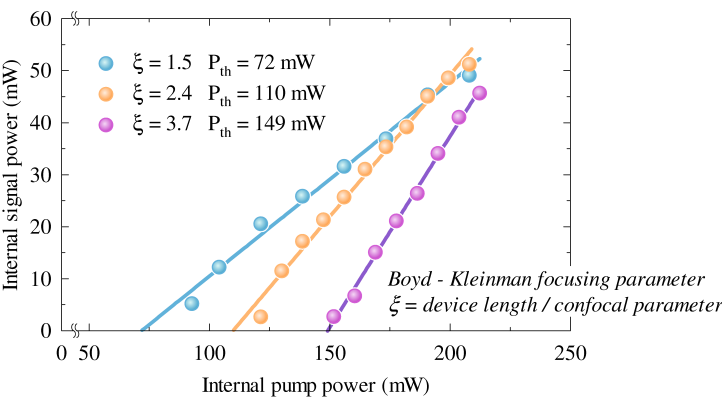


Fig. 6.15 マイクロチップレーザ励起光パラメトリック発生における入出力特性の集光依存性

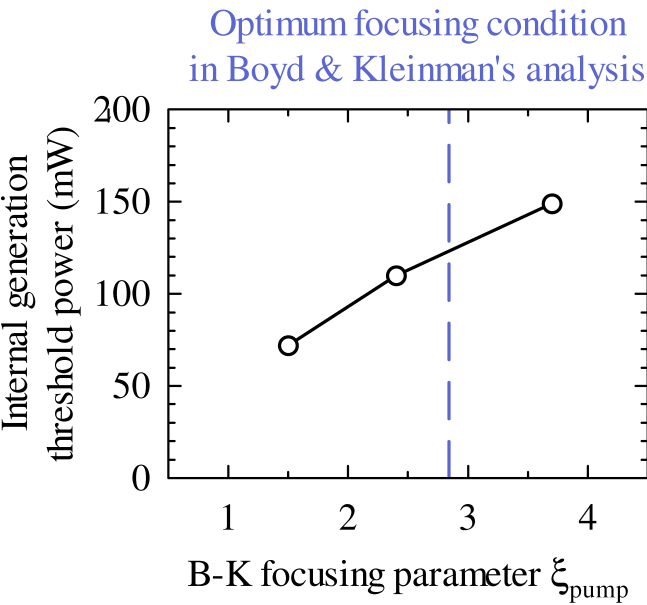


Fig. 6.16 マイクロチップレーザ励起光パラメトリック発生における発生しきい値の集光依存性



## 他論文との比較

本論文とナノ秒オーダー光パラメトリック発生に関する他論文 [49, 110, 106, 50, 104, 105] との入出力特性の比較を行なった。ピコ秒オーダー光パラメトリック発生に関する報告 [38] も多少あったが、ピコ秒オーダーになると群速度整合を考慮に入れなければならない、また、Fig.1.10 に示すようにフーリエ変換限界より分光応用に必要とされる線幅まで狭線化できないため比較対象から除外している。

各報告とも励起光源の繰返し周波数やパルス幅が異なっていたが、効率は励起光強度に依存するので、励起光強度で比較することとした (Fig.6.17, 6.18)。Fig.6.18 は Fig.6.17 を拡大したものである。

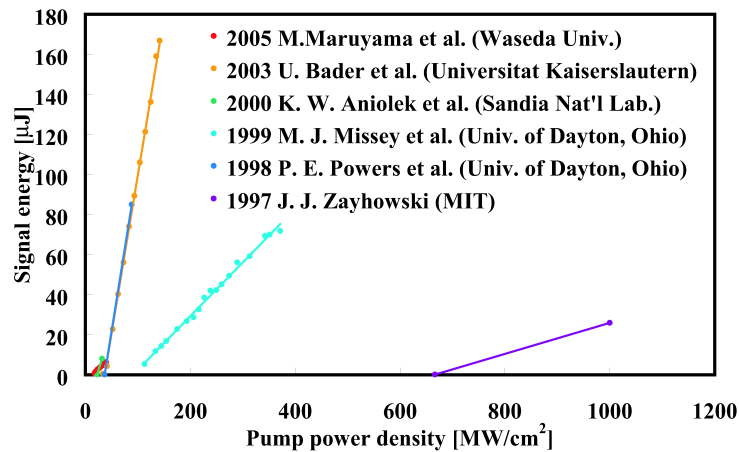


Fig. 6.17 ナノ秒オーダー光パラメトリック発生に関する他論文 [49, 110, 106, 50, 104, 105] との入出力特性の比較

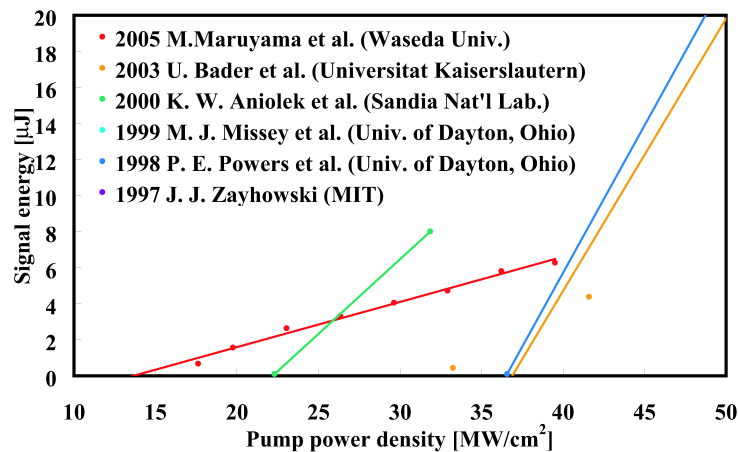


Fig. 6.18 低しきい値が得られているナノ秒オーダー光パラメトリック発生に関する他論文 [110, 50, 105] との入出力特性の比較

Table6.1 に各報告における励起光源の詳細及び集光条件を、また、Table6.2 に波長変換素子の詳細をそれぞれ示す。

他論文 [49, 110, 106, 50, 104, 105] との比較を行なったところ、本論文でのしきい値が最も低かった。本論文と他論文で最もしきい値が低かった報告 [50] での結果を Fig.6.9, 6.18 で比較している。し

Table. 6.1 周期分極反転 LiNbO<sub>3</sub> を用いた光パラメトリック発生における他論文 [49, 110, 106, 50, 104, 105] での励起光源

author(s)	journal	source	rep. rate [Hz]	pulse width (FWHM)[ns]	$\lambda_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\xi_p$
J.J. Zayhowski	Opt. Lett. 22,169(1997)	microchip Q-sw Nd:YAG	2000	0.9	1.064	0.14
P.E. Powers et al.	Opt. Lett. 23,1886(1998)	Q-sw Nd:YAG	1000	15	1.064	0.27
M.J. Missey et al.	Opt.Lett. 24,1227(1999)	Q-sw Nd:YAG	30	3.5	1.064	1.09
K.W. Aniolek et al.	Opt. Lett. 25,557(2000)	microchip Q-sw Nd:YAG	120	2.6	1.064	0.13
U. Bader et al.	Opt. Commun. 217,375(2003)	Q-sw Nd:YVO <sub>4</sub>	10000	8.5	1.064	0.30

Table. 6.2 周期分極反転 LiNbO<sub>3</sub> を用いた光パラメトリック発生における他論文 [49, 110, 106, 50, 104, 105] での素子スペック

author(s)	material	$\Lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	length [mm]	thickness [mm]	width [mm]	temp. [°C]	$\lambda_s$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda_i$ [ $\mu\text{m}$ ]
J.J. Zayhowski	PPLN	-	13	-	-	-	1.59	3.22
P.E. Powers et al.	PPLN	29.75	50	0.5	20	120-160	1.6	3.3
M.J. Missey et al.	PPLN	26-31.5	50	1	1	155	1.375	4.5
K.W. Aniolek et al.	PPLN	28.5-29.9	50	0.5(1)	11	110-180 $\pm$ 0.1	1.47-1.61	3.14-3.88
U. Bader et al.	PPLN	29.75	55	0.5	8	140-250	1.56-1.64	3.34-3.03

きい値は本論文が 40%程度低い、励起光強度が高くなった場合は Aniolek らによる報告 [50] が出力を上回っている。この理由は以下の通りである。

Boyd と Kleinman による報告及び Guha による報告はしきい値パワーの集光依存性を示しているため、しきい値強度で描き直した図を Fig.6.19, 6.20 に示す。

しきい値パワーで考えると Fig.6.19 で示すように最適集光は存在する。しかし、しきい値強度で考えた場合は集光が緩くなるに従いビーム径は大きくなるため、集光が緩くなればなるほどしきい値強度は低くなる。

また、光強度はビームウェストでの最も強度が高い場所での光強度を示しているため、集光が緩い条件ほどビーム内でのゲインエリアは広くなり、出力は大きくなるため、入出力特性における傾きは大きくなる。

Aniolek らによる報告は Table6.1 に示す通り、 $\xi = 0.13$  と、本論文と比べてかなり緩い集光条件を用いており、本論文で同様の条件を用いれば Fig.6.19, 6.20 より、しきい値強度を下げ、傾きを大きくすることが可能である。

しかし、本論文は小型システムを目指し、小型固体レーザーを励起光源としており、励起光パワーに上限があるため、しきい値パワーを最も低くすることを目的としている。

初期の報告 [49, 110] では本研究での素子と同様に端面はコーティング等の特別な加工はなされていない。この場合、LiNbO<sub>3</sub> では端面で約 14%のフレネル反射が起こるために低反射率をもつ共振器と見こともできる。するとしきい値が低くなったり、線幅が狭くなるなど実質的には光パラメトリック発生とはいえなくなる場合がある。そのため近年では AR コートを施したり [106]、角度 (5°) をつけて端面研磨を行い [104, 105] 共振器を構成しないようにされている。そこで本研究での光パラメトリック発生実験において低しきい値に共振器の効果が含まれているかを考察する。

本研究で用いている光学系の特徴は長尺素子を使い、きつく集光していることが上げられる。そこで、光軸付近での励起光強度が伝搬するに従い、どのように変化するかを計算した。Fig.6.21 は励起

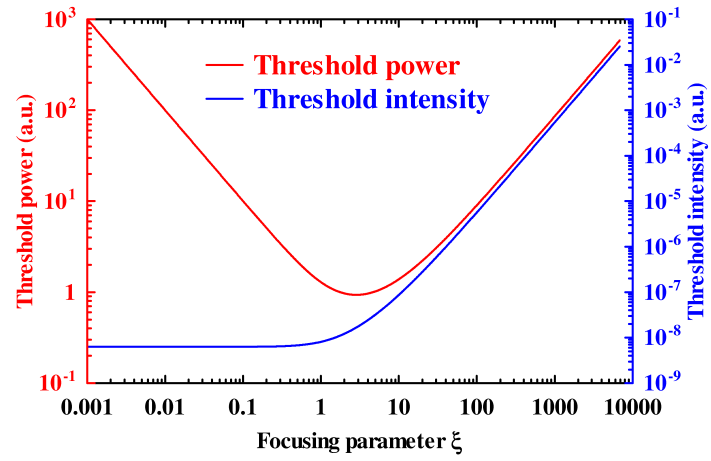


Fig. 6.19 Boyd-Kleinman モデルにおける光パラメトリック発振しきい値パワー及び強度の集光依存性

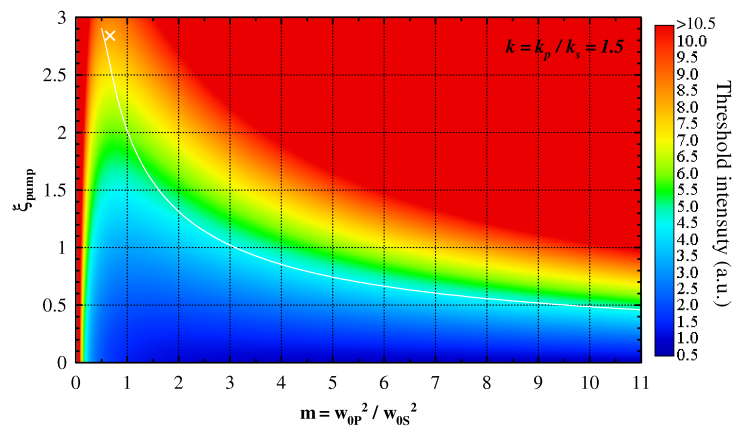


Fig. 6.20 Guha モデルにおける光パラメトリック発振しきい値強度の集光依存性

光のビーム半径 ( $w$ ) と励起光強度の最大強度比 ( $I/I_{\max}$ ) の伝搬距離依存性である。

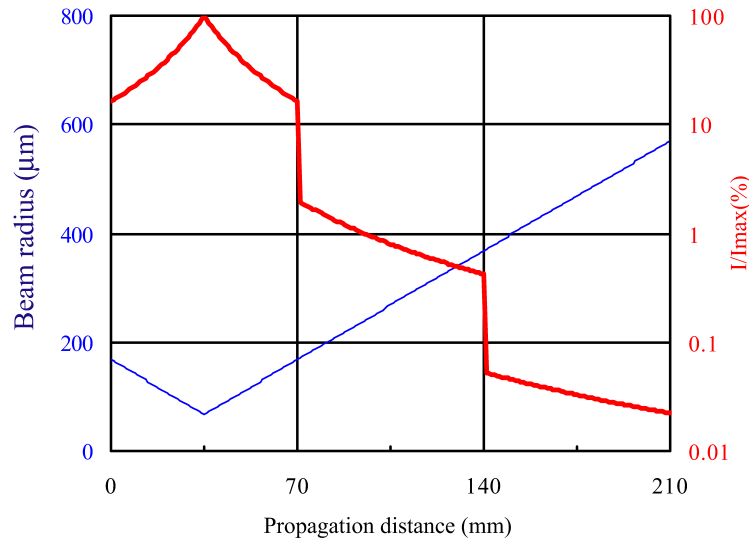


Fig. 6.21 光線中心における光強度の伝搬依存性

素子中心で集光させるために入射した後、素子中心で最も強度が高くなり、出射端面に向かうにつれて強度は低くなる。また、出射端面では13%程度のみ反射するため、大きく強度は落ちる。出射端面での反射の後、回折による強度低下、及び入射端面での反射を経て再び素子中心に至る。この時、励起光強度は最も強度が高いときと比べて0.1%以下まで落ちている。

低しきい値化やスペクトルの狭線化のために行われる種光注入 (injection seeding) では一般的に励起光の1%以上のパワーを持つ種光を入射する。このため、励起光の0.1%以下の反射戻り光は低しきい値化に寄与していないと考えられる。

## 第 7 章

### 総括

本論文は新規材料である Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> を用いて世界最長 70 mm のバルク周期分極反転・波長変換素子を実現し、小型レーザおよび簡易な光学系において世界最小の励起密度での光パラメトリック発生を可能にした報告である。

分極反転特性の計測においては、まず筆者が導入した低電界印加による周期分極反転において新たな基準となる“ゼロ速度電界”を定義した。次に、新規擬似位相整合材料である Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> の P-E ヒステリシス曲線や分域壁移動速度を計測し、自発分極 ( $77.0 \pm 6.9 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) や抗電界 ( $3.9 \text{ kV mm}^{-1}$ )、ゼロ速度電界 ( $0.51 \text{ kV mm}^{-1}$ ) といった分極反転特性を明らかにした。

周期分極反転では Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> に抗電界 ( $3.9 \text{ kV mm}^{-1}$ ) より低く、分域壁が移動しないゼロ速度電界付近 ( $1.8 \text{ kV mm}^{-1}$ ) の 10 ms 幅パルス室温にて複数回印加して周期分極反転構造が作製できることを明らかにした。表面画像を解析することで定量的に評価を行い、バルク素子として世界最長 70 mm に渡る均一な周期分極反転構造の作製に成功した。

波長変換においては変換効率の集光依存性に関して定性的解析を行い、最適集光条件を明らかにした。実験では 70 mm 長擬似位相整合素子を用い、市販の小型固体レーザを励起光源として室温にて光パラメトリック発生を確認した。最適化された集光条件を用い世界最小の励起密度  $10.6 \text{ MW/cm}^2$  ( $72 \text{ mW}$ ) でナノ秒光パラメトリック発生が実現できている。

ゼロ速度電界という低電界を印加することで周期分極反転を精密に制御する手法は congruent LiNbO<sub>3</sub> や Mg-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> だけでなく、Mg-doped stoichiometric LiTaO<sub>3</sub> でも適用され、すでに短周期素子が開発されている。これまで抗電界しか基準がなかった周期分極反転において、ゼロ速度電界という新しい基準を導入することで、核生成過程と分域壁移動過程を分離する選択的核生成法や、低電界印加による周期分極反転の精密制御が材料を問わず可能となった。

これまでの波長変換による中赤外光発生としては固体レーザ励起光パラメトリック発振があげられるが、共振器を有しているために安定性が悪く、光軸調整に高度な技術が要求されるうえに大型で可搬性に乏しくフィールドへ持ち出すことは難しかった。しかし、非常に高効率である 70 mm 長擬似位相整合素子により、低出力な励起光源が利用できるようになり、励起光源の小型化、低排熱化が可能となった。また共振器が不要となったためシステム全体の小型化・簡素化も可能となった。この小型固体レーザ励起シングルパス光パラメトリック発生は小型可搬な中赤外波長可変レーザに道を開くものであり、ポータブルな中赤外光源として電池駆動の野外ガス検知器などへの展開が期待できる極めて有望な成果と考えている。

# 謝辞

本研究を行うにあたり、多大なるご指導ならびにご鞭撻を賜りました早稲田大学理工学部応用物理学 中島啓幾教授に謹んで感謝の意を表します。また、有益なご指導とご助言を賜った物質・材料研究機構 栗村直主任研究員には、心から御礼を申し上げます。

上江洲由晃教授、宇高勝之教授、竹内淳教授には本論文を作成するにあたり、貴重なご指導とご助言を賜りました。深く感謝致します。

本研究は 21 世紀 COE プログラム「多元要素からなる自己組織系の物理」において RA として行ったものであり、拠点リーダー 石渡信一教授、事務局長 松永康博士に厚く御礼申し上げます。

株式会社オキサイドの古川保典様、松倉誠様には中赤外における吸収などのデータを提供して頂き、また、日立金属株式会社 先端エレクトロニクス研究所の佐野博久様、宮本晃男様、松本大成様には貴重な試料を提供して頂き深く感謝致します。

これまで中島研究室で卒論、修論生としてともに研究を行った阿久津剛史さん、関秀一さん、加藤祐嗣さん、程山啓司さん、薄井佑介さん、大久保徹さん、高磊さん、また物質・材料研究機構でともに研究を行い、多大なご討論およびご協力をいただきました Yu Nan Ei 博士、野村善行様、本谷将之様に深く感謝致します。

早稲田大学で学ぶ環境を与えてくれた、父 真之介、母 延子、姉 裕子に深く感謝の意を表します。

終わりに、妻 智子の多大なる協力、支えによって本論文を作成できたことをここに記し、心より感謝の意を表します。

2007 年 3 月

丸山 真幸

## 参考文献

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 7, No. 4, p. 1918, Aug. 1961.
- [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, Sep. 1962.
- [3] Robert C. Miller. Optical harmonic generation in single crystal BaTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev.*, Vol. 134, No. 5A, p. A1313, Jun. 1964.
- [4] 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 wave-guide. *Electron. Lett.*, Vol. 25, p. 731, 1989.
- [5] J. Webjorn, F. Laurell, and G. Arvidsson. Blue-light generated by frequency doubling of laser diode light in a lithium-niobate channel wave-guide. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, Vol. 1, p. 316, 1989.
- [6] R. W. Keys, A. Loni, R. M. Delarue, C. N. Ironside, J. H. Marsh, B. J. Luff, and P. D. Townsend. Fabrication of domain reversed gratings for SHG in LiNbO<sub>3</sub> by electron-beam bombardment. *Electron. Lett.*, Vol. 26, p. 188, 1990.
- [7] M Yamada and K Kishima. Fabrication of periodically reversed domain-structure for shg in LiNbO<sub>3</sub> by direct electron-beam lithography at room-temperature. *Electron. Lett.*, Vol. 27, p. 828, 1991.
- [8] H Ito, C Takyu, and H Inaba. Fabrication of periodic domain grating in LiNbO<sub>3</sub> by electron-beam writing for application of nonlinear optical processes. *Electron. Lett.*, Vol. 27, p. 1221, 1991.
- [9] M Yamada, N Nada, M Saitoh, and K Watanabe. 1st-order quasi-phase matched LiNbO<sub>3</sub> wave-guide periodically poled by applying an external-field for efficient blue 2nd-harmonic generation. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 62, p. 435, 1993.
- [10] 佐脇一平, 三浦道雄, 栗村直. 平成4年秋季 第53回応用物理学学術講演会, 1992. 18a-X-2.
- [11] H. D. Megaw. Ferroelectricity and crystal structure. II. *Acta Crystallographica*, Vol. 7, No. 2, pp. 187–194, Feb 1954.
- [12] A. A. Ballman and H. Brown. Ferroelectric domain reversal in lithium metatantalate. *Ferroelectrics*, Vol. 4, pp. 189–194, 1972.

- [13] P. Lerner, C. Legras, and J.P. Dumas. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium. *J. Cryst. Growth*, Vol. 3-4, p. 231, 1968.
- [14] J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso, and P. M. Bridenbaugh. Nonstoichiometry and crystal growth of lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, Vol. 42, No. 5, pp. 1846–1851, 1971.
- [15] Svaasand L.O, Eriksrud M, Nakken G, and Grande A. P. *J. Cryst. Growth*, Vol. 22, No. Solid-solution range of  $\text{LiNbO}_3$ , p. 230, 1974.
- [16] Yasunori Furukawa, Kenji Kitamura, Eisuke Suzuki, and Kazuo Niwa. Stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  single crystal growth by double crucible czochralski method using automatic powder supply system. *J. Cryst. Growth*, Vol. 197, p. 889, 1999.
- [17] Yasunori Furukawa, Masayoshi Sato, Matthew C. Bashaw, Martin M. Fejer, Nobuo Iyi, and Kenji Kitamura. Investigation of increased photorefractive damage resistance in  $\text{LiNbO}_3$  by two-wave mixing measurements. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, p. 2740, 1996.
- [18] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, and K. Watanabe. First order quasi-phase matched  $\text{LiNbO}_3$  waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 62, No. 5, p. 435, February 1993.
- [19] Venkatraman Gopalan, Terence E. Mitchell, Y. Furukawa, and K. Kitamura. The role of nonstoichiometry in  $180^\circ$  domain switching of  $\text{LiNbO}_3$  crystals. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 16, p. 1981, April 1998.
- [20] Kenji Kitamura, Yasunori Furukawa, Kazuo Niwa, Venkatraman Gopalan, and Terence E. Mitchell. Crystal growth and low coercive field  $180^\circ$  domain switching characteristics of stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$ . *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, No. 21, p. 3073, November 1998.
- [21] T. Fujiwara, A. J. Ikushima, Y. Furukawa, and K. Kitamura. In *Tech. Dig. of Meeting on New Aspects of Nonlinear Optical Materials and Devices*, okazaki, 1999. paper 2.
- [22] T. Fujiwara, M. Takahashi, M. Ohara, A. J. Ikushima, Y. Furukawa, and K. Kitamura. Comparison of electro-optic effect between stoichiometric and congruent  $\text{LiNbO}_3$ . *Electron. Lett.*, Vol. 35, p. 499, 1999.
- [23] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, S. Kimura, and J. K. Yamamoto. Comparative-study of defect structures in lithium-niobate with different compositions. *J. Solid State Chem.*, Vol. 101, p. 340, 1992.
- [24] T Andres, P Haag, S Zelt, JP Meyn, A Borsutzky, R Beigang, and R Wallenstein. Synchronously pumped femtosecond optical parametric oscillator of congruent and stoichiometric MgO-doped periodically poled lithium niobate. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, Vol. 76, p. 241, 2003.



- [25] Ichiro Shoji, Akinori Arai, Makoto Takeda, Satoshi Nakajima, Akinori Neduka, Ryoichi Ito, and Yasunori Furukawa. Accurate measurement of second-order nonlinear-optical coefficients of undoped and MgO-doped near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>. In *Technical Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics 2006*, Long Beach, California, 2006. CThZ1.
- [26] D. A. Bryan, Robert Gerson, and H. E. Tomaschke. Increased optical damage resistance in lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 44, No. 9, p. 847, May 1984.
- [27] Masaru Nakamura, Masahiro Kotoh, Hirokazu Taniguchi, and Kazuyuki Tadatomo. Bulk periodically poled MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> by external electric field application. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, p. 512, 1999.
- [28] Masaru Nakamura, Masahisa Sugihara, Masahiro Kotoh, Hirokazu Taniguchi, and Kazuyuki Tadatomo. Quasi-phase-matched optical parametric oscillator using periodically poled MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> crystal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, p. 1234, 1999.
- [29] J. Wen, L. Wang, Y. Tang, and H. Wang. Enhanced resistance to photorefractive and photovoltaic effect in Li-rich LiNbO<sub>3</sub>:Mg crystals. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 53, No. 4, p. 260, July 1988.
- [30] Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa, and H. Hatano. Stoichiometric Mg:LiNbO<sub>3</sub> as an effective material for nonlinear optics. *Opt. Lett.*, Vol. 23, p. 1892, 1998.
- [31] Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa, Y. Yajima, N. Iyi, I. Mnushkina, P. Guggenheim, and J. M. Martin. The correlation of MgO-doped near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> composition to the defect structure. *J. Cryst. Growth*, Vol. 211, p. 230, 2000.
- [32] Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, A. Miyamoto, M. Terao, and N. Suda. Photorefractive effect in LiNbO<sub>3</sub> as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, p. 2494, 2000.
- [33] Masaru Nakamura, Shinji Higuchi, Shunji Takekawa, Kazuya Terabe, Yasunori Furukawa, and Kenji Kitamura. Optical damage resistance and refractive indices in near-stoichiometric MgO-doped LiNbO<sub>3</sub>. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, p. 49, 2002.
- [34] ST Yang and SP Velsko. Frequency-agile kilohertz repetition-rate optical parametric oscillator based on periodically poled lithium niobate. *Opt. Lett.*, Vol. 24, p. 133, 1999.
- [35] TJ Kulp, SE Bisson, RP Bambha, TA Reichardt, UB Goers, KW Aniolek, DAV Kliner, BA Richman, KM Armstrong, R Sommers, R Schmitt, PE Powers, O Levi, T Pinguet, M Fejer, JP Koplow, L Goldberg, and TG Mcrae. The application of quasi-phase-matched parametric light sources to practical infrared chemical sensing systems. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, Vol. 75, p. 317, 2002.
- [36] Chen W, Mouret G, Boucher D, and Tittel FK. Mid-infrared trace gas detection using continuous-wave difference frequency generation in periodically poled lithium niobate. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, Vol. 72, p. 873, 2001.

- [37] LE Myers and WR Bosenberg. Periodically poled lithium niobate and quasi-phase-matched optical parametric oscillators. *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol. 33, p. 1663, 1997.
- [38] B Kohler, U Bader, A Nebel, JP Meyn, and R Wallenstein. A 9.5-w 82-mhz-repetition-rate picosecond optical parametric generator with cw diode laser injection seeding. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, Vol. 75, p. 31, 2002.
- [39] PE Britton, HL Offerhaus, DJ Richardson, PGR Smith, GW Ross, and DC Hanna. Parametric oscillator directly pumped by a 1.55- $\mu$ m erbium-fiber laser. *Opt. Lett.*, Vol. 24, p. 975, 1999.
- [40] DJM Stothard, M Ebrahimzadeh, and MH Dunn. Low-pump-threshold continuous-wave singly resonant optical parametric oscillator. *Opt. Lett.*, Vol. 23, p. 1895, 1998.
- [41] CW Hoyt, M Sheik-Bahae, and M Ebrahimzadeh. High-power picosecond optical parametric oscillator based on periodically poled lithium niobate. *Opt. Lett.*, Vol. 27, p. 1543, 2002.
- [42] M Nakamura, M Kotoh, H Taniguchi, and K Tadatomo. Bulk periodically poled MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> by external electric field application. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.*, Vol. 38, p. L512, 1999.
- [43] M Nakamura, M Sugihara, M Kotoh, H Taniguchi, and K Tadatomo. Quasi-phase-matched optical parametric oscillator using periodically poled MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> crystal. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.*, Vol. 38, p. L1234, 1999.
- [44] DY Shen, SC Tam, YL Lam, and T Kobayashi. Singly resonant optical parametric oscillator based on periodically poled MgO:LiNbO<sub>3</sub>. *Electron. Lett.*, Vol. 36, p. 1488, 2000.
- [45] 谷口浩一, 山本修平, 平野嘉仁. PPMgLN を用いた光平均出力光パラメトリック発振器の開発. 三菱電線工業時報, Oct. 2001.
- [46] L. Huang, D. Hui, D.J. Bamford, S.J. Field, I. Mnushkina, L.E. Myers, and J.V. Kayser. Periodic poling of magnesium-oxide-doped stoichiometric lithium niobate grown by the top-seeded solution method. *Appl. Phys. B*, Vol. 72, p. 301, 2001.
- [47] T. Taira, A. Mukai, Y. Nozawa, and T. Kobayashi. Single-mode oscillation of laser-diode-pumped Nd : YVO<sub>4</sub> microchip lasers. *Opt. Lett.*, Vol. 16, No. 24, p. 1955, December 1991.
- [48] *Trends in optics and photonics vol.34*. Optical Society of America, 2000.
- [49] Zayhowski JJ. Periodically poled lithium niobate optical parametric amplifiers pumped by high-power passively q-switched microchip lasers. *Opt. Lett.*, Vol. 22, p. 169, 1997.
- [50] Aniolek KW, Schmitt RL, Kulp TJ, Richman BA, Bisson SE, and Powers PE. Microlaser-pumped periodically poled lithium niobate optical parametric generator-optical parametric amplifier. *Opt. Lett.*, Vol. 25, p. 557, 2000.

- [51] R. L. Byer and S. E. Harris. Power and bandwidth of spontaneous parametric emission. *Phys. Rev.*, Vol. 168, No. 3, pp. 1064–1068, Apr 1968.
- [52] D. A. Kleinman. Theory of optical parametric noise. *Phys. Rev.*, Vol. 174, No. 3, pp. 1027–1041, Oct 1968.
- [53] T. G. Giallorenzi and C. L. Tang. Quantum theory of spontaneous parametric scattering of intense light. *Phys. Rev.*, Vol. 166, No. 2, pp. 225–233, Feb 1968.
- [54] S.E. Harris. Tunable optical parametric oscillators. *Proc. IEEE*, Vol. 57, p. 2096, 1969.
- [55] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt, and R. L. byer. Quasi-phase-matched 2nd harmonic-generation - tuning and tolerances. *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol. 28, p. 2631, 1992.
- [56] A. G. Fox and T. Li. Resonant modes in a maser interferometer. *Bell Sys. Tech. J.*, Vol. 40, pp. 453–458, March 1961.
- [57] A. G. Fox and T. Li. Resonant modes in an optical maser. *Proc. IRE*, Vol. 48, pp. 1904–1905, November 1960.
- [58] G. D. Boyd and J. P. Gordon. Confocal multimode resonator for millimeter through optical wavelength masers. *Bell Sys. Tech. J.*, Vol. 40, pp. 489–508, March 1961.
- [59] G. D. Boyd and H. Kogelnik. Generalized confocal resonator theory. *Bell Sys. Tech. J.*, Vol. 41, pp. 1347–1369, July 1962.
- [60] J. E. Bjorkholm. Optical second-harmonic generation using a focused gaussian laser beam. *Phys. Rev.*, Vol. 142, No. 1, pp. 126–136, Feb 1966.
- [61] D. A. Kleinman, A. Ashkin, and G. D. Boyd. Second-harmonic generation of light by focused laser beams. *Phys. Rev.*, Vol. 145, No. 1, pp. 338–379, May 1966.
- [62] G. D. Boyd and A. Ashkin. Theory of parametric oscillator threshold with single-mode optical masers and observation of amplification in  $\text{linbo}_3$ . *Phys. Rev.*, Vol. 146, No. 1, pp. 187–198, Jun 1966.
- [63] G. D. Boyd and D. A. Kleinman. Parametric interaction of focused gaussian light beams. *Journal of Applied Physics*, Vol. 39, No. 8, pp. 3597–3639, 1968.
- [64] M.M. Sushchik and G.I. Freidman. Optimal focusing of the pumping in single-resonator parametric light oscillators. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Radiofizika*, Vol. 16, No. 6, pp. 898–902, June 1973.
- [65] R. Fischer, C. Tran-bá, and L.W. Wiecezorek. Optimal focusing in a singly resonant optical parametric oscillator.
- [66] S. Guha, F.J. Wu, and J. Falk. The effect of focusing on parametric oscillation. *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol. 18, p. 907, 1982.

- [67] S. Guha and J. Falk. The effects of focusing in the tree-frequency parametric upconverter. *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, p. 50, 1980.
- [68] T. B. Chu and M. Broyer. Intracavity cw difference frequency generatuin by mixing three photons and using gaussian laser beams. *J. Physiques*, Vol. 46, p. 532, 1985.
- [69] Terry J. A. C., Cui Y, Yang Y, Sibbett W, and Dunn M. H. Low-threshold operation of an all-solid-state ktp optical parametric oscillator. *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.*, Vol. 11, p. 758, 1994.
- [70] Guha S. Focusing dependence of the efficiency of a singly resonant optical parametric oscil-lator. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, Vol. 66, p. 663, 1998.
- [71] R.C. Miller. Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 5, p. 17, 1964.
- [72] Michael M. Choy and Robert L. Byer. Accurate second-order susceptibility measurements of visible and infrared nonlinear crystals. *Phys. Rev. B*, Vol. 14, No. 4, pp. 1693–1706, Aug 1976.
- [73] Shoji I, Kondo T, Kitamoto A, Shirane M, and Ito R. Absolute scale of second-order nonlinear-optical coefficients. *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.*, Vol. 14, p. 2268, 1997.
- [74] D.A. Roberts. Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinearoptical crystals: a plea for standardization of nomenclature andconventions. *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol. 28, pp. 2057–2074, 1992.
- [75] C. Garrett and F. Robinson. Miller’s phenomenological rule for computing nonlinear suscep-tibilities. *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol. 2, p. 328, 1966.
- [76] 宮沢信太郎. 光学結晶. 培風館, 1995.
- [77] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics second edition*. Academic press, 2003.
- [78] V Gopalan, TE Mitchell, and KE Sicakfus. Switching kinetics of 180 degrees domains in congruent LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> crystals. *Solid State Commun.*, Vol. 109, p. 111, 1999.
- [79] G. D. Miller. *Periodically poled lithiumum niobate : modeling, fabrication, and nonlinear-optical performance*. PhD thesis, Stanford Univ., July 1998.
- [80] Jonathan R. Kurz. *INTEGRATED OPTICAL-FREQUENCY MIXERS*. PhD thesis, Stan-ford Univ., Nov. 2003.
- [81] Nakamura K, Kurz J, Parameswaran K, and Fejer MM. Periodic poling of magnesium-oxide-doped lithium niobate. *J. Appl. Phys.*, Vol. 91, p. 4528, 2002.
- [82] M. H. Chou. *OPTICAL FREQUENCY MIXERS USING THREE-WAVE MIXING FOR OPTICAL FIBER COMMUNICATIONS*. PhD thesis, Stanford Univ., Aug. 1999.

- [83] V Gopalan, TE Mitchell, Y Furukawa, and K Kitamura. The role of nonstoichiometry in 180 degrees domain switching of  $\text{LiNbO}_3$  crystals. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, p. 1981, 1998.
- [84] Hu ML, Hu LJ, and Chang JY. Polarization switching of pure and mgo-doped lithium niobate crystals. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, Vol. 42, p. 7414, 2003.
- [85] J. H. Ro. *Poling Dynamics of Lithium Niobate Crystals for Nonlinear Optical Applications*. PhD thesis, Pusan National Univ., Feb. 2001.
- [86] S. Ganesamoorthy, M. Nakamura, S. Takekawa, S. Kumaragurubaran, K. Terabe, and K. Kitamura. A comparative study on the domain switching characteristics of near stoichiometric lithium niobate and lithium tantalate single crystals. *Materials Science and Engineering B*, Vol. 120, p. 125, 2005.
- [87] Yang TJ, Gopalan V, Swart PJ, and Mohideen U. Direct observation of pinning and bowing of a single ferroelectric domain wall. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 82, p. 4106, 1999.
- [88] Kim S, Gopalan V, Kitamura K, and Furukawa Y. Domain reversal and nonstoichiometry in lithium tantalate. *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, p. 2949, 2001.
- [89] V Gopalan, QX Jia, and TE Mitchell. In situ video observation of 180 degrees domain kinetics in congruent  $\text{LiNbO}_3$  crystals. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 2482, 1999.
- [90] Kuroda A, Kurimura S, and Uesu Y. Domain inversion in ferroelectric  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  by applying electric fields. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, p. 1565, 1996.
- [91] Ishizuki H, Taira T, Kurimura S, Jung HR, and Cha M. Periodic poling in 3-mm-thick  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  crystals. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.*, Vol. 42, p. L108, 2003.
- [92] M. E. Lines and A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [93] LH Peng, YC Fang, and YC Lin. Polarization switching of lithium niobate with giant internal field. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, p. 2070, 1999.
- [94] T Sugita, K Mizuuchi, Y Kitaoka, and K Yamamoto. Ultraviolet light generation in a periodically poled  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  waveguide. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, Vol. 40, p. 1751, 2001.
- [95] 藤村昌寿, 吉本周平, 栖原敏明. 紫外線照射下電圧印加  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  周期分極反転構造作製法の光導電膜装荷による改善. 平成 17 年秋季 第 66 回応用物理学学術講演会, 徳島大学, 2005.
- [96] M Nakamura, S Higuchi, S Takekawa, K Terabe, Y Furukawa, and K Kitamura. Refractive indices in undoped and MgO-doped near-stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  crystals. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.*, Vol. 41, p. L465, 2002.

- [97] DH Jundt. Temperature-dependent sellmeier equation for the index of refraction,  $n_e$ , in congruent lithium niobate. *Opt. Lett.*, Vol. 22, p. 1553, 1997.
- [98] DE Zelmon, DL Small, and D Jundt. Infrared corrected sellmeier coefficients for congruently grown lithium niobate and 5 mol.% magnesium oxide-doped lithium niobate. *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.*, Vol. 14, p. 3319, 1997.
- [99] Nan Ei Yu, Sunao Kurimura, Masaru Nakamura, Yoshiyuki Nomura, Kenji Kitamura, Jun Sakuma, Yoshio Otani, and Akira Shiratori. Periodical poled stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  for optical parametric oscillation. In *Technical Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics 2003*, Baltimore, Maryland, 2003. CMF2.
- [100] Gopalan V, Gerstl SSA, Itagi A, Mitchell TE, Jia QX, Schlesinger TE, and Stancil DD. Mobility of 180 degrees domain walls in congruent  $\text{LiTaO}_3$  measured using real-time electro-optic imaging microscopy. *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, p. 1638, 1999.
- [101] 山岸聖明. 顕微鏡 (1). *Optronics*, Dec. 2002.
- [102] Yu NE, Kurimura S, Nomura Y, Nakamura M, Kitamura K, Sakuma J, Otani Y, and Shiratori A. Periodically poled near-stoichiometric lithium tantalate for optical parametric oscillation. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, p. 1662, 2004.
- [103] Nan Ei Yu, Sunao Kurimura, Yoshiyuki Nomura, Masaru Nakamura, Kenji Kitamura, Yasutoshi Takada, Jun Sakuma, and Tetsumi Sumiyoshi. Efficient optical parametric oscillation based on periodically poled 1.0 mol % mgo-doped stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$ . *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 22, p. 5134, November 2004.
- [104] Rahm M, Bader U, Anstett G, Meyn JP, Wallenstein R, and Borsutzky A. Pulse-to-pulse wavelength tuning of an injection seeded nanosecond optical parametric generator with 10 khz repetition rate. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, Vol. 75, p. 47, 2002.
- [105] Bader U, Mattern T, Bauer T, Bartschke J, Rahm M, Borsutzky A, and Wallenstein R. Pulsed nanosecond optical parametric generator based on periodically poled lithium niobate. *Opt. Commun.*, Vol. 217, p. 375, 2003.
- [106] Missey MJ, Dominic V, Powers PE, and Schepler KL. Periodically poled lithium niobate monolithic nanosecond optical parametric oscillators and generators. *Opt. Lett.*, Vol. 24, p. 1227, 1999.
- [107] 犬石嘉雄. 誘電体現象論. オーム社, 1973.
- [108] Zhong G. G., Jin J, and Wu Z. K. Measurements of optically induced refractive-index damage of lithium-niobate doped with different concentrations of mgo. *Proc. 11th International Quantum Electronic Conf.*, Vol. 70, p. 631, 1980.
- [109] D. A. Bryan, R Gerson, and H. E. Tomaschke. Increased optical-damage resistance in lithium-niobate. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 44, p. 847, 1984.

- [110] Powers PE, Aniolek KW, Kulp TJ, Richman BA, and Bisson SE. Periodically poled lithium niobate optical parametric amplifier seeded with the narrow-band filtered output of an optical parametric generator. *Opt. Lett.*, Vol. 23, p. 1886, 1998.
- [111] Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa, Y. Yajima, N. Iyi, I. Mnushkina, P. Guggenheim, and J.M. Martin. The correlation of MgO-doped near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> composition to the defect structure. *J. Cryst. Growth*, Vol. 211, p. 230, 2000.
- [112] A. M. Glass, D. von der Linde, and T. J. Negran. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, Vol. 25, No. 4, pp. 233–235, 1974.
- [113] J. B. Thaxter. Electrical control of holographic storage in strontium-barium niobate. *Applied Physics Letters*, Vol. 15, No. 7, pp. 210–212, 1969.
- [114] D. L. Staebler and J. J. Amodei. Coupled-wave analysis of holographic storage in LiNbO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, Vol. 43, No. 3, pp. 1042–1049, 1972.
- [115] F. S. Chen. Optically induced change of refractive indices in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, Vol. 40, No. 8, pp. 3389–3396, 1969.
- [116] 吉野勝美, 犬石嘉雄. 強誘電体の光損傷. 固体物理 特集号, 1978.
- [117] 志村努. フォトリフラクティブ効果. *KOGAKU*, Nov. 2001.
- [118] Glass A.M, Von der Linde D, Auston D.H, and Negran T.J. Excited state polarization bulk photovoltaic effect, and the photorefractive effect in electrically polarized media. *J. Electron. Mater.*, Vol. 4, No. 5, p. 915, 1975.
- [119] Kitamura K, Yamamoto J. K., Iyi N, Kimura S, and Hayashi T. Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single-crystal growth by double crucible czochralski method using automatic powder supply-system. *J. Cryst. Growth*, Vol. 116, p. 327, 1992.
- [120] Iyi N, Kitamura K, Izumi F, Yamamoto J. K., Hayashi T, Asano H, and Kimura S. Comparative-study of defect structures in lithium-niobate with different compositions. *J. Solid State Chem.*, Vol. 101, p. 340, 1992.
- [121] Iyi N, Kitamura K, Yajima Y, Kimura S, Furukawa Y, and Sato M. Defect structure model of mgo-doped LiNbO<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.*, Vol. 118, p. 148, 1995.
- [122] 宮本晃男, 小崎力, 山田信行, 松本大成, 諏訪部繁和, Youwen Liu, 中村優, 栗村直, 竹川俊二, 北村健二. Mgo 添加定比 LiNbO<sub>3</sub> 単結晶の開発. 平成 16 年秋季 第 65 回応用物理学学術講演会, 東北学院大学, 2004.
- [123] Tukker TW, Otto C, and Greve J. Elliptical-focusing effect on parametric oscillation and downconversion. *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.*, Vol. 15, p. 2455, 1998.

- 
- [124] A. E. Siegman. How to (maybe) measure laser beam quality. *DPSS Lasers: Applications and Issues*, Vol. 17, pp. 184–199, 1998.
- [125] 小林喬郎. 固体レーザー. 学会出版センター, 1997.
- [126] 根本承次郎. レーザ工学. 培風館, 2001.
- [127] H. Kogelnik. Imaging of optical modes—resonators with internal lenses. *Bell Sys. Tech. J.*, Vol. 44, pp. 455–494, March 1965.



# 研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	Keiji Hodoyama, Masayuki Maruyama, Hirochika Nakajima and Sunao Kurimura, “Ferroelectric Properties in 1 mol% Mg Doped Stoichiometric Lithium Niobate,” <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> , <b>46</b> , no.4A (2007)
論文	Sunao Kurimura, Yuji Kato, Masayuki Maruyama, Utsuke Usui, and Hirochika Nakajima “Quasi-phase-matched adhered ridge waveguide in LiNbO <sub>3</sub> ”, <i>Applied Physics Letters</i> , <b>89</b> , 191123 (2006)
○論文	Masayuki Maruyama, Hirochika Nakajima, Sunao Kurimura, Nan Ei Yu, and Kenji Kitamura, “70-mm-long periodically poled Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> devices for nanosecond optical parametric generation,” <i>Applied Physics Letters</i> , <b>89</b> , 011101 (2006)
○国際会議	Masayuki Maruyama, Hirochika Nakajima, Sunao Kurimura, and Kenji Kitamura, “Optical damage resistant 70-mm-long periodically poled Mg-doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> devices for nanosecond optical parametric generation,” in <i>Conference on Lasers and Electro-Optics 2006</i> , Longbeach, California, USA, 2006 年 5 月, (Optical Society of America, Washington, DC), CMB1
○国際会議	Masayuki Maruyama, Keiji Hodoyama, Hirochika Nakajima, Nan Ei Yu, Sunao Kurimura, and Kenji Kitamura, “A 70 mm-long periodically poled Mg doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> for low-threshold optical parametric generation”, in <i>Conference on Lasers and Electro-Optics 2005</i> , Baltimore, Maryland, USA, 2005 年 5 月, (Optical Society of America, Washington, DC), CThY3
○国際会議	Masayuki Maruyama, Keiji Hodoyama, Hirochika Nakajima, Nan Ei Yu, Sunao Kurimura, and Kenji Kitamura, “A 70 mm-long periodically poled Mg doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> for low-threshold optical parametric generation”, in <i>2004 International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures</i> , National Institute for Materials Science, Tsukuba, 2004 年 8 月, P02-42
国際会議	Keiji Hodoyama, Masayuki Maruyama, Yuji Kato, Hirochika Nakajima, Yoshiyuki Nomura, Sunao Kurimura, and Kenji Kitamura “Ferroelectric properties in Mg doped stoichiometric LiNbO <sub>3</sub> ,” in <i>2004 International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures</i> , National Institute for Materials Science, Tsukuba, 2004 年 8 月, P01-21
国際会議	Yuji Kato, Masayuki Maruyama, Keiji Hodoyama, Hirochika Nakajima, Sunao Kurimura, Yoshiyuki Nomura, Kenji Kitamura, Shoichiro Yamaguchi and Minoru Imaeda “Fabrication of periodically-poled Zn-doped LiNbO <sub>3</sub> for adhered ridge waveguide,” in <i>Conference on Lasers and Electro-Optics 2004</i> , San Francisco, California, USA, 2004 年 5 月, (Optical Society of America, Washington, DC), CThKK7

# 研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
国際会議	Yuji Kato, Masayuki Maruyama, Keiji Hodoyama, Hirochika Nakajima, Sunao Kurimura, Yoshiyuki Nomura, Kenji Kitamura, Shoichiro Yamaguchi and Minoru Imaeda “Fabrication of periodically-poled Zn-doped LiNbO <sub>3</sub> for adhered ridge waveguide,” in <i>Conference on Lasers and Electro-Optics 2004</i> , San Francisco, California, USA, 2004 年 5 月, (Optical Society of America, Washington, DC), CThKK7
国際会議	Yoshiyuki Nomura, Nan Ei Yu, Sunao Kurimura, Kenji Kitamura, Hidekazu Seki, Masayuki Maruyama, Yuji Kato, Hirochika Nakajima, Yoshihiko Gotoh, and Jung Hoon Ro “Nucleation Control For A Uniform Periodically Poled Structure”, in <i>Conference on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim 2003</i> , Taipei, 2003 年 12 月, TU4F-(5)-8
○国際会議	Masayuki Maruyama, Hidekazu Seki, Yuji Kato, Hirochika Nakajima, Sunao Kurimura, Nan Ei Yu, Yoshiyuki Nomura, and Kenji Kitamura, “Periodical poling by selective nucleation for short-period QPM structures”, in <i>Conference on Lasers and Electro-Optics 2003</i> , Baltimore, Maryland, USA, 2003 年 5 月, (Optical Society of America, Washington, DC), CMF7
○国際会議	Masayuki Maruyama, Hidekazu Seki, Yuji Kato, Hirochika Nakajima, Sunao Kurimura, Nan Ei Yu, Yoshiyuki Nomura, and Kenji Kitamura, “Selective nucleation for periodically poled structure in lithium niobate green light generator with high-aspect-ratio domains”, in <i>The 1st NIMS International Conference, Material Solutions for Photonics</i> , National Institute for Materials Science, Tsukuba, 2003 年 3 月, P-18
国際会議	Yoshiyuki Nomura, Nan Ei Yu, Sunao Kurimura, Kenji Kitamura, Hidekazu Seki, Masayuki Maruyama, Yuji Kato, Hirochika Nakajima, Yoshihiko Gotoh, and Jung Hoon Ro “Selective Nucleation for Periodically Poled Structures in Lithium Niobate I Principle and Basic Characteristics” in <i>The 1st NIMS International Conference, Material Solutions for Photonics</i> , National Institute for Materials Science, Tsukuba, 2003 年 3 月, P-19
国際会議	Takeshi Akutsu, Hidekazu Seki, Masayuki Maruyama, Hirochika Nakajima, Sunao Kurimura, Kenji Kitamura, Hideki Ishizuki, and Takunori Taira “Selective nucleation control in periodical poling for quasi-phase-matched wavelength converters,” in <i>Conference on Lasers and Electro-Optics 2002</i> , Longbeach, California, USA, 2002 年 5 月, (Optical Society of America, Washington, DC), CFE4

# 研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○講演	丸山真幸, 中島啓幾, 栗村直, 北村健二, “70mm 長 Mg 添加定比組成 $\text{LiNbO}_3$ を用いた室温における低閾値光パラメトリック発生”, レーザー学会学術講演会 第27回年次大会, 宮崎市, 2007 年1月, 17p-VI-4
○シンポジウム招待講演	丸山真幸, 中島啓幾, 栗村直, “分極反転光デバイスによる低しきい値赤外発生”, (2006 年)平成 18 年春季 第53 回応用物理学関係連合講演会, シンポジウム招待講演 “翼を広げる分極反転光デバイス”, 武蔵工業大学, 2006 年 3 月, 24p-ZK-4 P. 74
○講演奨励賞受賞記念講演	丸山真幸, 中島啓幾, 栗村直, 北村健二, “Mg 添加定比組成 $\text{LiNbO}_3$ を用いた光パラメトリック発生”, (2005 年)平成 17 年秋季 第66 回応用物理学学会学術講演会 講演奨励賞受賞記念講演, 徳島大学, 2005 年9月, 7a-T-2 P. 1022
○講演	丸山真幸, 中島啓幾, ユ・ナンエイ, 栗村直, 北村健二, “70 mm 長 Mg 添加定比組成 $\text{LiNbO}_3$ を用いたマイクロチップ固体レーザー励起光パラメトリック発生”, (2005 年)平成17 年春季 第52 回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学, 2005 年3月, 30a-ZQ-7 P. 1329
○講演	丸山真幸, 中島啓幾, ユ・ナンエイ, 栗村直, 北村健二, “70 mm 長 Mg 添加定比組成 $\text{LiNbO}_3$ を用いた低閾値光パラメトリック発生”, レーザー学会学術講演会第25回年次大会, 京都府, 2005 年1月, 21aI5 P. 176
○講演	丸山真幸, 中島啓幾, ユ・ナンエイ, 栗村直, 北村健二, “70 mm 長 Mg 添加定比組成 $\text{LiNbO}_3$ を用いた低閾値光パラメトリック発生”, (2004 年)平成 16 年秋季 第65 回応用物理学学会学術講演会, 東北学院大学, 2004 年9月, 3a-ZM-11 P. 1058
○講演	丸山真幸, 加藤祐嗣, 程山啓司, 中島啓幾, ユ・ナンエイ, 栗村直, 北村健二, “1mm 厚 Mg ドープ定比組成 $\text{LiNbO}_3$ の周期分極反転構造形成”, (2004 年)平成 16 年春季 第51 回応用物理学関係連合講演会, 東京工科大学, 2004 年3月, 29p-ZC-6 P. 1300
○講演	丸山真幸, 関秀一, 加藤祐嗣, 中島啓幾, 野村善行, ユ・ナンエイ, 栗村直, 北村健二, “ $\text{LiNbO}_3$ の分極反転における選択的核成長法Ⅶ 高アスペクト比短周期分極反転による第2高調波発生”, (2003 年)平成 15 年春季 第50 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川大学, 2003 年3月, 27p-W-5 P. 1262
○講演	丸山真幸, 関秀一, 加藤祐嗣, 中島啓幾, 野村善行, ユ・ナンエイ, 栗村直, 北村健二, “ $\text{LiNbO}_3$ の分極反転における選択的核成長法Ⅴ 短周期分極反転における核成長条件”, (2002 年)平成 14 年秋季 第63 回応用物理学学会学術講演会, 新潟大学, 2002 年9月, 27p-B-3 P. 1051
○講演	丸山真幸, 阿久津剛史, 関秀一, 中島啓幾, 栗村直, 平等拓範, “ $\text{LiNbO}_3$ の分極反転における選択的核成長法Ⅲ ～核成長密度の粒子解析による定量化～”, (2002 年)平成 14 年春季 第49 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2002 年3月, 27a-ZS-11 P. 1164

## 研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
その他	第 18 回 応用物理学会 講演奨励賞 受賞 2005 年 9 月
その他	新聞発表”小型レーザ励起無共振器赤外波長変換に成功”， 科学新聞 1 面トップ他、日経産業新聞、日刊工業新聞、化学新聞、 2005 年 1 月