

MgO:LiNbO₃への短周期分極反転形成と高効率紫外光発生

森川 顕洋, 杉田 知也, 水内 公典, 山本 和久

松下電器産業(株)メディア制御システム開発センター(〒570-8501 大阪府守口市八雲中町3-1-1)

Fabrication of First-Order Periodically Poled MgO: LiNbO₃ Bulks for Ultraviolet Light Generation

Akihiro MORIKAWA, Tomoya SUGITA, Kiminori MIZUUCHI, and Kazuhisa YAMAMOTO

Storage Media Systems Development Center, Matsushita Electric Industrial Co. Ltd.

3-1-1, Yagumo-Nakamachi, Moriguchi, Osaka 570-8501

(Received September 12, 2003)

We propose a novel method for controlling the shape of a short period domain-inverted structure utilizing a multi-pulse poling method. Using this technique, periodically domain-inverted structures with periods of 1.4-2.4 μm were fabricated for over 10 mm interaction length in 2 mm thick Z-cut MgO: LiNbO₃ crystal. We have demonstrated highly efficient ultraviolet light generation (340-390 nm) using bulk QPM-SHG devices with these structures. Continuous wave 72 mW at wavelength of 372 nm was generated with conversion efficiency of 17 %.

Key Words: QPM, SHG, Domain inversion, MgO: LiNbO₃, Ultraviolet light

1. はじめに

近年, 光源の短波長化により光ディスクの高密度化が加速され, 2003年には青紫色レーザーを用いたブルーレイディスクが20 GB以上の大容量で商品化された. 次世代の高密度記録用光源として, さらなる短波長光源が要望されている. また, DNA鑑定, 蛋白質等の構造解析をはじめとするバイオ分野に関する研究においても, 高い光子エネルギーと高分解能を有する紫外レーザーがキーデバイスとして注目されている. さらに, 露光, ホログラム記録, 加工, 計測等の幅広い分野においても紫外レーザーは必要とされている.

全固体型紫外レーザーを実現する手法として, 非線形光学効果を利用した高調波発生がある. 固体レーザーや半導体レーザーを基本波光源に用い, 第二高調波発生あるいは第三高調波発生により短波長光発生を実現し, 高効率変換はQスイッチパルスを利用した擬似CW光源により達成される. しかしながら, 紫外光発生領域における高効率な波長変換素子の実存しないため, 高出力の紫外CW光源を実現するには高出力かつ大型の基本波光源を必要としていた. 小型かつ高出力の紫外CWレーザーを実現するには, 高効率紫外光変換が可能な非線形材料が必要となるが, 紫外光領域で位相整合可能な非線形材料は非常に限られている. 一方, 可視短波長光への高効率変換を実現する方法として, LiNbO₃ (LN), LiTaO₃ (LT), KTiOPO₄ (KTP)などの強誘電体材料を用いた擬似位相整合

(Quasi-Phase Matching : QPM)による第二高調波発生(Second Harmonic Generation : SHG)素子(以下, QPM-SHG素子と略す)が開発されている. QPMは非線形グレーティング周期を選ぶことで任意の波長におけるノンクリティカル位相整合が可能であり, 高い非線形定数である d_{33} を利用することができるため, 高効率化に有利である. LN, LT, KTPを用いた, 導波路型あるいはバルク型の波長変換素子により, 青紫色から赤色の可視および赤外領域においては, 高効率かつ高出力の波長変換が報告されている¹⁾. さらに, QPM-SHG素子による紫外光発生も検討されており, LTでは2次および1次のQPMを用いた波長340nmの紫外光発生^{2,3)}, LN, KTPによるバルク型, あるいは導波路型の紫外光発生の報告^{4,6)}がなされている. しかしながら, 従来のQPM-SHG素子による紫外光発生では, 短波長領域での光損傷, グレートラック等の材料的な問題と, 紫外光発生に必要な短周期分極反転形成という技術的な問題があったため, 出力は1 mW程度に限られ, 高効率, 高出力に限界があった.

我々はこれまでに上述した課題を解決するために, 2 mm厚Z板MgO:LiNbO₃(以下, MgLN)を用いた多重パルス電界印加法を提案し, 紫外光用の高効率非線形材料であるMgLNにおけるサブミクロンオーダの分極反転形成に成功した^{7,8)}. これにより, 高効率な紫外光発生用のバルク型QPM-SHG素子を実現した. 今回, MgLNの分極反転特性を明らかにし, それを基に分極反転形成モデルを提案する. さらにこのモデルに基づき, 短周期分極反転にお

いて問題となる分極反転部の不均一な成長を抑圧する短周期分極反転形成方法を述べる。本方法を用いてサブミクロンオーダー(0.8~1.2 μm)の分極反転形状制御に成功し、MgLNの周期分極反転形成としては最短周期となる1.4 μm周期を実現した。このようにして形成した周期分極反転構造を用いてバルク型QPM-SHG素子を作製し、広い波長領域(波長340~390 nm)において高効率な紫外光発生を確認した。また、紫外光領域において理論値に近い実効非線形定数をQPMで初めて達成した。

2. Z板MgO:LiNbO₃の分極反転特性

MgLNは非線形定数が大きく⁹⁾、短波長(~320nm)まで透過し、高い耐光損傷強度を有する¹⁰⁾、優れた紫外用非線形光学材料である。さらに、分極反転しきい値電界(抗電界)が低い¹¹⁾ため、低電圧での分極反転形成が可能である。しかしながら、Z板MgLNを用いた短周期分極反転形成はノンドープLNやLTに比べて難しく、パターン電極を利用した通常の電界印加方法での最短周期は3.7 μm¹²⁾、コロナポーリングを用いた場合でも4.8 μm程度¹³⁾であり、Z板MgLNにおける均一な短周期分極反転形成は難しかった。

我々は、パターン電極による電界印加方法におけるノンドープLNとMgLNの分極反転特性を比較することでその問題解決を図った。Fig. 1にZ板5 mol%MgLN(0.5 mm厚)に周期3.5 μmのパターン電極を形成し、電界印加方法を用いて形成した分極反転の写真を示す。写真は分極反転した+Z面をウェットエッチングした結果である。報告されているノンドープLNの分極反転¹⁴⁾と比較して、分極反転部が不均一に拡大し、周期状の分極反転構造は得られなかった。分極反転特性の違いを明らかにするために、電界印加分極反転時の電流電圧特性の違いをノンドープLNとMgLNで比較した。電極面積1 mm²程度の平面電極をZ板ノンドープLN(0.15 mm厚)、およびZ板5 mol%MgLN(0.4 mm厚)の±Z面に形成し、自発分極に対向する電界(ノンドープLN: 20 kV/mm, MgLN: 6 kV/mm)を絶縁液中

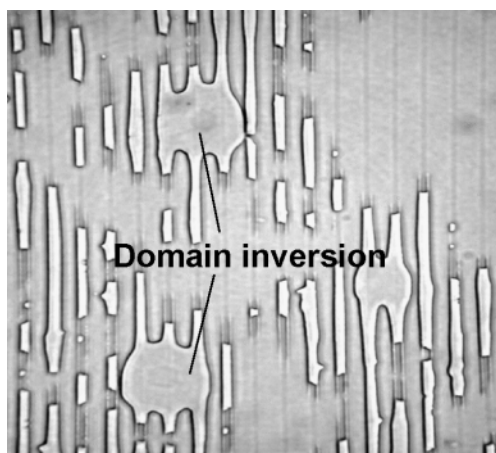


Fig. 1 Micro-photograph of domain inversion of +Z surface in MgO:LiNbO₃ fabricated by conventional method.

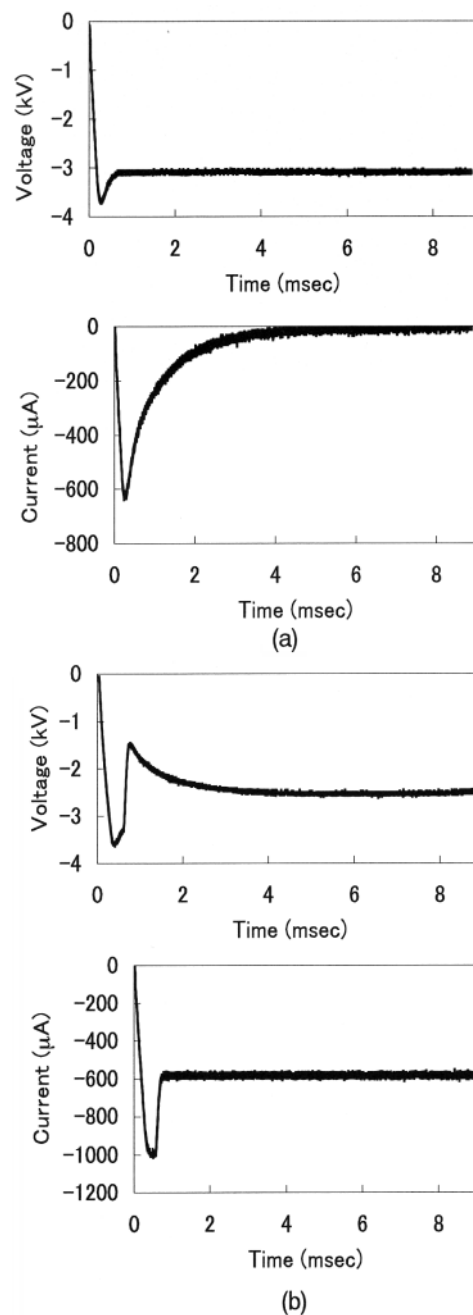


Fig. 2 Voltage and current waveforms for poling (a) non-doped LiNbO₃ and (b) 5 mol% MgO:LiNbO₃ at room temperature.

(室温)で印加した。Fig. 2に印加電圧と分極反転時に流れる反転電流の測定結果を示す。(a)はノンドープLN、(b)は5 mol%MgLNの場合である。ノンドープLNの場合、印加直後に電流が流れるがその後電流値は減少し、電極下の分極反転形成が終了する約4 msecで電流値は0になった。一方、MgLNは電界印加と同時に電流が流れはじめ、観測中(数分間)、電流の減少は見られなかった。強誘電体における分極反転による電荷の移動は内部電荷と表面電荷の合計で表され、分極反転した面積をSとすると移動電荷量Qは、 $Q = 2Ps \times S$ (Psは自発分極の値)の関係が成り立つ¹⁵⁾。(a)の場合、ノンドープLNの $P_s = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ⁵⁾から計算して、約1 mm²の分極反転部を形成するための電荷

量は $Q=0.7\ \mu\text{C}$ であり、電流波形から得られた電荷量と一致した。一方、(b)の場合、MgLNの $P_s=80\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ¹¹⁾に対しては、電極面積の10倍以上の分極反転領域が形成可能な電荷量を供給したことになる。しかしながら、形成された分極反転面積は電極とほぼ同程度であった。

以上の実験結果はMgLNの分極反転特性が通常の強誘電体結晶における特性とは異なり、分極反転形成に伴った電気特性の変化が生じていることが推測される。そこで、1 mm厚Z板MgLNの±Z面に面積1 mm²の電極を形成し、分極反転形成前後におけるZ板MgLNの電気抵抗の変化を測定した。測定は分極反転しきい値電界以下の-400~+400 V/mmの範囲で行った。分極反転形成前、MgLNは絶縁体特性を示し、電流は観測されなかった(Fig. 3(a))。一方、分極反転形成直後はFig. 3(b)に示すように、電圧に比例する電流が流れ、電気抵抗が700 kΩ程度に大幅に低下していることがわかった。抵抗測定による分極反転面積の増大がないこと、正負方向どちらの電界に対しても電流が流れることより、電流は分極反転形成に伴う電荷の移動とは無関係であり、分極反転部自体の電気抵抗が変化していることを示している。また、分極反転形成直後の抵抗率は $7\times 10^5\ \Omega\cdot\text{mm}$ であった。X板MgLNでは分極反転形成後に整流特性(ダイオード特性)が確認されているが¹⁶⁾、Z板MgLNではその特性とは異なり、分極反転形成によってMgLNが絶縁体から半導体に近い抵抗率を有する特性に変化していることが明らかになった。この分極反転形成に伴う抵抗率の変化については、原理的に明らかにされていないが、分極反転部自体が抵抗率の変化を誘起する結晶構造の変化を伴わないことから、向きの異なる分極が隣接する分極壁における結晶構造の変化が起因しているものと考察される。

さらに、分極反転形成後のMgLNにおける抵抗率の時間特性を評価した。Fig. 4は分極反転形成直後の抵抗率の変化を示したものである。分極反転直後大きく低下していた抵抗率は時間とともに増加していく。分極反転形成に伴うMgLNの抵抗率の変化は、比較的不安定な現象であり、時間とともに緩和されることがわかった。均一分極反転を形成するには、電気特性の時間的な変化は好ましくない。安定な分極反転条件を確立するには、短時間で分極反転形成プロセスを終了するのが望ましい。

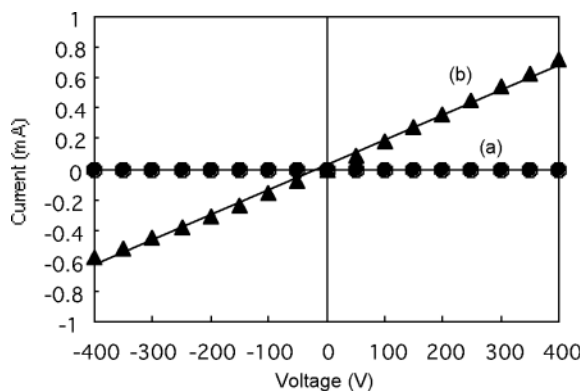


Fig. 3 Electric property of (a) as grown MgO: LiNbO₃ and (b) selectively poled MgO: LiNbO₃.

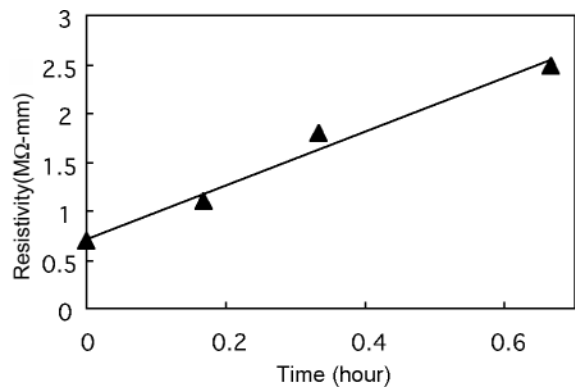


Fig. 4 Time dependence of resistivity in Z-cut MgO: LiNbO₃ after forming the domain inversion by the electric poling method.

3. MgO:LiNbO₃での短周期分極反転形成方法

前章の実験結果より明らかになった分極反転にともなう抵抗率の変化を基にMgLNの分極反転特性のメカニズムを提案する。抵抗率の変化を考慮すると、パターン電極による電界印加時に発生する不均一分極反転特性が説明できる。Fig. 5に、提案したMgLNにおける分極反転形成のメカニズムを示す。パターン電極に印加する電界強度が分極反転しきい値電界強度を上回ると分極反転核が+Z面電極下にランダムに発生する。さらに電界印加を継続するとランダムに発生した分極反転核から-Z方向に分極反転領域が成長し、-Z面(基板裏面)へ貫通する。分極反転部分は抵抗値が極端に低下するため、貫通した分極反転部分に電流が集中し、電流集中部分において局所的に分極反転が拡大する。貫通した分極反転部分により電圧降下が発生するため、分極反転の成長が遅れた部分は成長

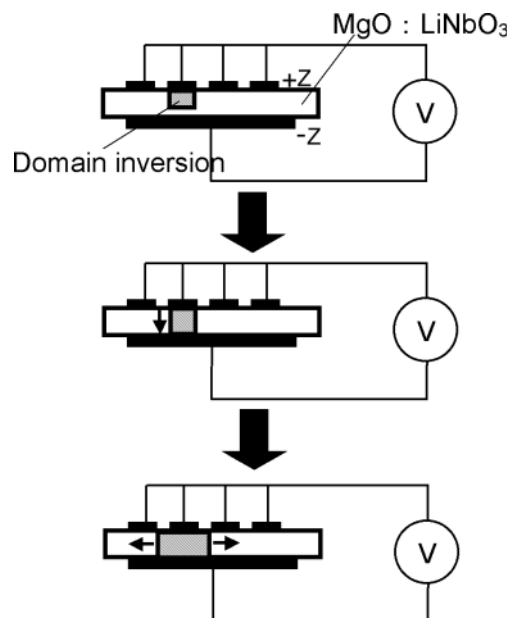


Fig. 5 Formation process of non-uniform periodically poled MgO: LiNbO₃ caused by local penetration of domain inversion.

が停止する。以上の結果、電極下に局所的に発生する分極反転の成長は、電極下全体にわたり均一な分極反転が形成されるのを困難にする。すなわち、局所的に発生する貫通分極反転部分が、パターン電極を用いた電界印加法における均一な分極反転形成を困難にしていると考えられる。

我々は分極反転の裏面への貫通を回避する電界印加分極反転形成方法を提案する。新しいアプローチは、二つの方法からなる。第一は、MgLN基板の厚板化である。通常のLN、LTでは短周期分極反転構造形成には基板の薄板化が有効であった^{3-5,17)}。しかし、MgLNでは分極反転部の裏面への貫通を防止するために、厚板MgLNを用いることが有効である。MgLNは分極反転しきい値電界が低いため、厚板への高電界印加が容易である。第二は、多重パルス印加法の適用である。多重パルス印加法はオフカット基板で提案されているが¹⁸⁾、短パルス列を印加することで、厚み方向の分極反転成長を抑制し、多重パルス化により、横方向、厚み方向の分極反転領域を制御することが可能である。横方向、厚み方向の分極反転領域の制御は、ノンドープLNでは電荷量による制御で行うことが可能であるが、MgLNでは分極反転形成に伴い抵抗率が著しく低下するため、電荷量によって制御することができない。よって、分極反転領域の制御は、印加パルス回数を最適化し、最適パルス回数を決定することでおこなった。

以上の提案した手法を用い、短周期分極反転形成を試みた。Fig. 6に、短周期分極反転形成の作製プロセスを示す。基板は2 mm厚Z板5 mol%MgO : LiNbO₃結晶を使用した。まず、MgLNの+Z面にTa膜を100 nm成膜する。次に、フォトリソグラフィ、CF₄ドライエッチングにより、周期状パターン電極を+Z面に形成する (Fig. 6 (a))。+Z面に電極カバーとしてSiO₂膜を300 nm成膜し、裏面電極として-Z面にTa膜を100 nm成膜する (Fig. 6 (b))。分極反転形成は前述した多重パルス印加法を用いた (Fig. 6 (c))。電界印加条件は印加電圧10 kV、パルス幅1 msecとした。電

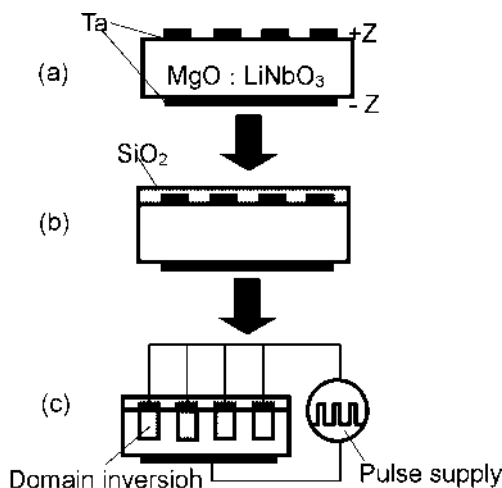


Fig. 6 Fabrication process utilizing multi-pulse poling method in a thick substrate for short periodically poled MgO: LiNbO₃.

界印加中の基板温度を上げることで、分極反転しきい値電界を5 kV/mm以下に低減し、厚板の結晶においても高電圧印加による結晶損傷を回避できる¹⁹⁾。絶縁液(フッ素系不活性液体(フッリナー))を加熱することで基板温度を100 °Cとした。

以上の条件で作製した周期1.4 μmの短周期分極反転の断面写真をFig. 7に示す。分極反転部の形状観察は結晶断面を鏡面研磨後、60 °Cフッ硝酸液(HF : HNO₃=2 : 1)により5~10分間エッチングすることで可視化した。Fig. 7で示されるように+Z面から深さ0.2 mm付近まで均一な分極反転が得られている。また、深さ方向の分極反転成長は0.2~0.5 mmに抑制され、裏面への分極反転の貫通は確認されなかった。周期方向の分極反転部の幅は0.8 μm程度であり、Z板MgLNにおいて初めてサブミクロンオーダーの分極反転部の形成に成功した。提案した分極反転形成方法を用いることで、裏面への分極反転の貫通を防止し、MgLNの最短周期(1.4 μm)の分極反転を10 mm以上の長さによって均一に形成することが可能となった。

この技術は、分極反転構造を利用した擬位相整合デ

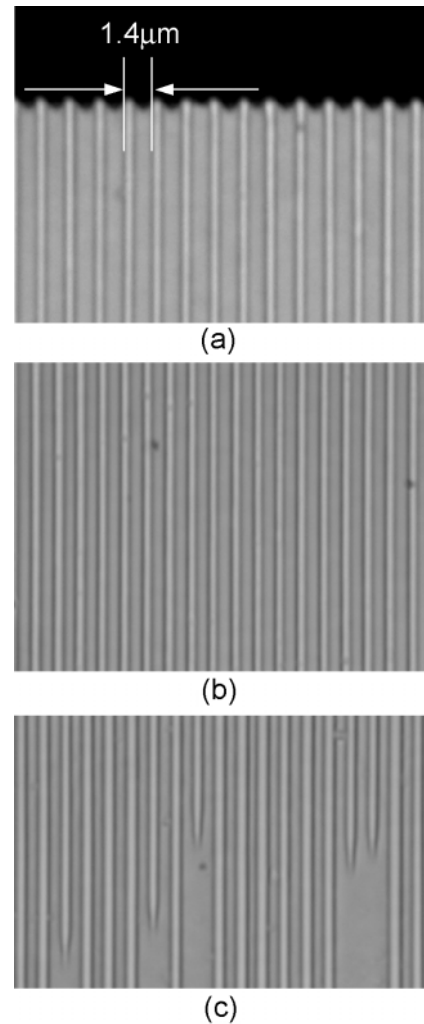


Fig. 7 Cross-sectional micro-photographs of a first-order periodically poled MgO: LiNbO₃ with 1.4 μm period (a) near the surface, (b) at the depth of 0.15 mm, and (c) at the depth of 0.2 mm, as seen on y-face.

バイス等への応用に限らず、電気光学デバイス、強誘電体メモリ等の新たな展開を可能にするものである。

4. 高効率紫外光発生

前述した分極反転形成方法を用い、周期1.4~2.4 μm 、作用長10 mmの周期分極反転構造を有する紫外用バルクQPM-SHG素子を作製し、その特性を評価した。

基本波に連続発振のTi:Al₂O₃レーザーを用いて、シングルパス波長変換により、QPM-SHG素子の特性を室温で評価した(Fig. 8)。集光レンズの焦点距離は48 mmであり、この時のビームウエストは半値全幅で約20 $\mu\text{m}\phi$ であった。最短周期1.4 μm のバルクQPM-SHG素子では、波長685 nmの基本波に対しピーク出力が得られた。最大出力は3.5 mW、このときの基本波の出力は192 mW、フレネル反射を考慮する変換効率は8.6%/W、変換効率から計算した実効非線形定数 d_{eff} は13 pm/Vで、バルク型MgLNにおける高効率342 nm紫外光発生に成功した。

周期1.4~2.4 μm のバルクQPM-SHG素子における紫外光出力はTi:Al₂O₃レーザーの最大入力パワーに依存しており、基本波入力パワーが最も高い基本波波長744 nmにおいて紫外SH出力(波長372 nm)はシングルパス発生で72 mW、このときの基本波出力は622 mW、変換効率は16.7%/Wであった。また、実効非線形定数 d_{eff} は20.6 pm/V(理

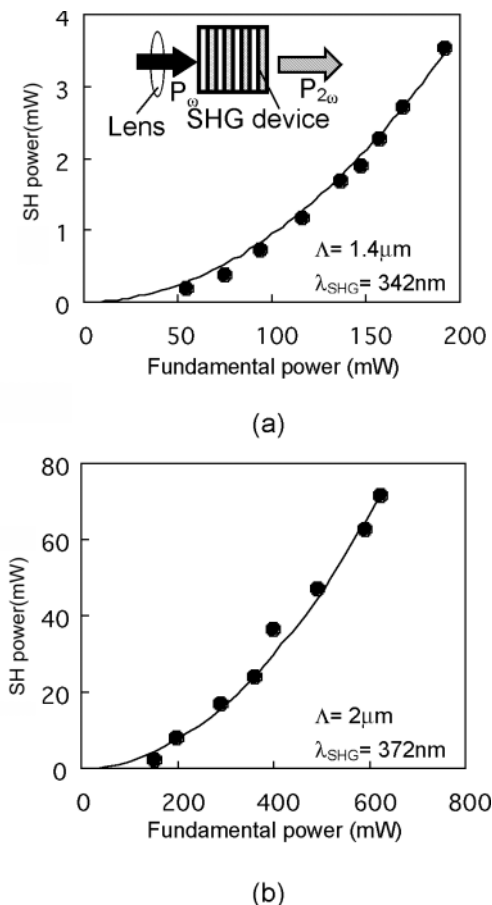


Fig. 8 Measured SH power plotted against the fundamental power in a single pass through the bulk QPM-SHG devices. The line shows the quadratic relation.

論値 $d_{\text{eff}} = 21.6 \text{ pm/V}$; $d_{\text{eff}} = 2/\pi \times d_{33}$, $d_{33} = 34 \text{ pm/V}$)は、紫外光領域において、今までに非線形材料で得られた最大の値であり、理想的な周期分極反転構造が素子全体に渡り均一に形成されていることを示している。

SH出力は基本波出力の二乗に比例し、光損傷のない安定かつ高効率な紫外光発生を確認した。得られた変換効率は従来の紫外用波長変換素子の効率に対し二桁高い値であり、紫外域で初めて高効率な波長変換に成功した。Fig. 9は波長と変換効率の関係をプロットしたものである。実線は $d_{\text{eff}} = 21.6 \text{ pm/V}$ としたときの変換効率の理論値である。波長362 nm以上では、ほぼ理論値に近い値を示しており、分極反転周期1.8 μm 以上(波長362 nm以上)では理想的な周期分極反転構造が実現されている。波長355 nm以下では実験値は理論値に比べ低下している。これは、短周期分極反転構造におけるデューティ比が50%からずれてきていること、および結晶の吸収端に近づくため結晶内での高調波の吸収ロスが増大していることが原因と考えられる。

5. まとめ

高効率な紫外用波長変換素子の実現を目的として、新たな高効率非線形光学デバイスを開発した。従来困難であった高非線形光学材料への紫外用周期分極反転を実現するために、MgLNにおける電界印加分極反転の課題を明らかにし、分極反転時の不均一化の要因となる分極反転形成モデルを提案した。さらに、このモデルを基に短周期分極反転形成方法を考案した。2 mm厚Z板MgLNの導入と多重パルス印加方法を用いることで基板裏面への分極反転の貫通を防止し、MgLNで初めてサブミクロンオーダ(分極反転領域幅: 約0.8 μm)の分極反転形成に成功した。この方法を用いて、周期1.4~2.4 μm 、相互作用長10 mmの均一な短周期分極反転構造を有する波長340~390 nmに対応するバルクQPM-SHG素子を作製し、最大出力72 mW、効率16.7%/W(波長372 nm、分極反転周期2 μm)の高効率な紫外光発生を確認した。

これらの結果は、MgLNを用いたバルクQPM-SHG素子が、高い非線形光学定数を持った新しい紫外光源用結晶

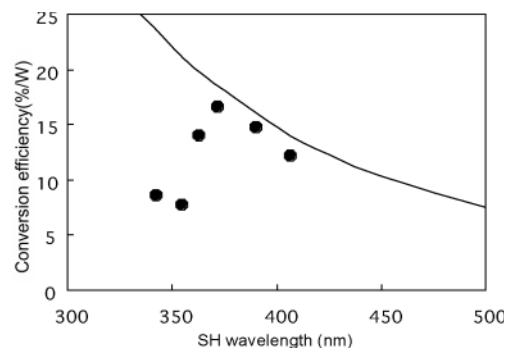


Fig. 9 Measured normalized conversion efficiency as a function of the SH wavelength. The dots show the experimental result of normalized conversion efficiency. Solid line shows theoretical curve calculated using d_{eff} of 21.6 pm/V.

として、光源の小型化、高効率化の可能性を有することを示している。赤色半導体レーザーと組み合わせることで、従来困難であった小型計測用光源をはじめ、光記録用光源への展開が可能である。さらに、優れた耐光損傷性を利用した高出力化への応用も可能であり、高出力固体レーザーの波長変換により、画像表示装置、露光、加工等、多くの分野への応用が期待できる。

参考文献

- 1) D. H. Jundt, G. A. Magel, M. M. Fejer, and R. L. Byer: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 2657.
- 2) K. Mizuuchi and K. Yamamoto: Opt. Lett. **21** (1996) 107.
- 3) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and M. Kato: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 1201.
- 4) M. Fujimura, T. Suhara, and H. Nishihara: Bull. Mater. Sci. **22** (1999) 413.
- 5) K. Kintaka, M. Fujimura, T. Suhara, and H. Nishihara: Electron. Lett. **32** (1996) 2237.
- 6) S. Wang, V. Pasiskevicius, J. Hellstrom, F. Laurell, and H. Karlsson: Opt. Lett. **24** (1999) 978.
- 7) K. Mizuuchi, A. Morikawa, T. Sugita, and K. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L90.
- 8) K. Mizuuchi, A. Morikawa, T. Sugita, and K. Yamamoto: Opt. Lett. **28** (2003) 935.
- 9) W. J. Kozlovsky, E. K. Gustafson, R. C. Eckardt, and R. L. Byer: Opt. Lett. **13** (1988) 1102.
- 10) Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa, and H. Hatano: Opt. Lett. **23** (1998) 1892.
- 11) A. Kuroda, S. Kurimura, and Y. Uesu: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1565.
- 12) K. Mizuuchi, K. Yamamoto, and M. Kato: Electron. Lett. **32** (1996) 2091.
- 13) A. Harada, Y. Nihei, Y. Okazaki, and H. Hyuga: Opt. Lett. **22** (1997) 805.
- 14) M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, and K. Watanabe: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 435.
- 15) K. Kintaka, M. Fujimura, T. Suhara, and H. Nishihara: J. Lightwave Technol. **14** (1996) 462.
- 16) S. Sonoda, I. Tsuruma, and M. Hatori: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 3078.
- 17) K. Mizuuchi and K. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 2943.
- 18) T. Sugita, K. Mizuuchi, Y. Kitaoka, and K. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 1751.
- 19) H. Ishizuki, T. Taira, S. Kurimura, J. H. Ro, and M. Cha: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L108.