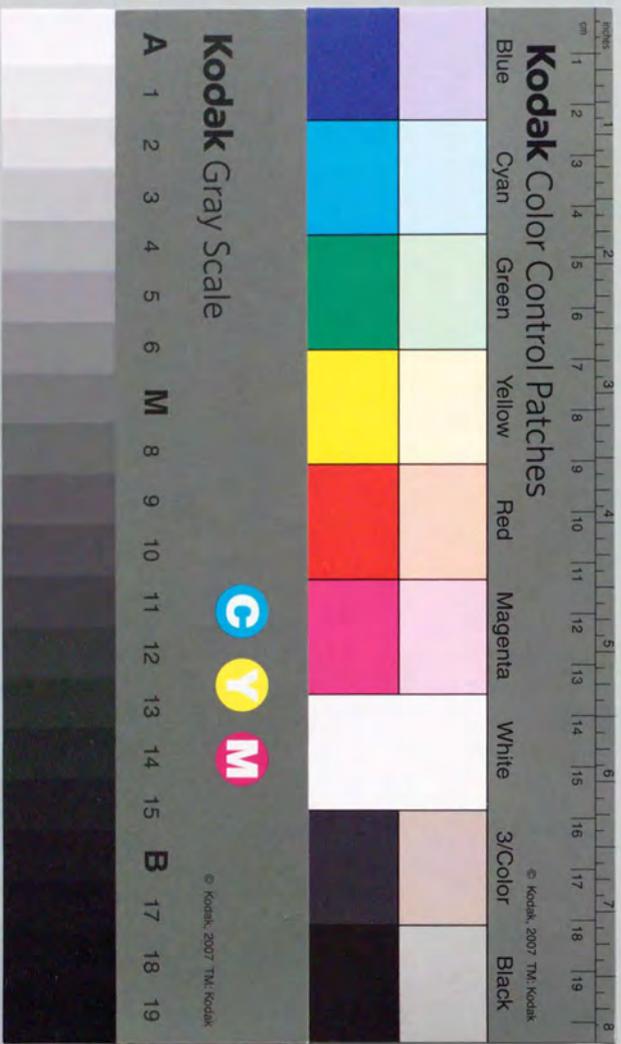


有機結晶の非線形光学特性と  
その波長変換素子への応用

近藤 高志



①

有機結晶の非線形光学特性とその波長変換素子への応用

東京大学 工学部 物理工学科  
近藤高志

1995 年 1 月

## 謝 辞

本研究は東京大学工学部物理工学科伊藤良一研究室においておこなわれたものであります。終始、ご指導いただき激励を与えてくださいました伊藤良一教授に心から御礼申し上げます。また、貴重な時間を割いて本論文を審査してくださいました花村榮一教授、清水富士夫教授、宮野健次郎教授、黒田和男教授、尾鍋研太郎助教授に厚く御礼申し上げます。

慶応義塾大学理工学部・梅垣真祐教授と電気通信大学電気通信学部・小笠原長篤助教授、北海道大学工学部・森田隆二講師は、この研究を始めるきっかけを与えてくださり、その後も常にご協力くださいました。ここに深く感謝申し上げます。

工学部合成化学科・干鯛真信教授、村田隆技官、棚瀬知明博士、石田勝明博士と干鯛研究室の皆様、工学部総合試験所強力 X 線実験室・小野勝男助手には、有機合成や X 線結晶構造解析などに関してご指導いただきました。また、工学部工業化学科・北澤宏一教授には干鯛研究室での研究の機会を与えていただきました。ここに深謝申し上げます。

(土)MBANP に関する共同研究者であり、伊藤研究室に研究員として在籍された株式会社ジャパンエナジー・新材料研究所の赤瀬文彰氏のご協力に感謝申し上げます。

伊藤研究室に大学院生・学部卒業研究生として在籍された方々、特に本研究に直接関係された熊田清志氏、阿部基氏、津田敬治氏、橋詰直樹氏、三吉靖郎氏、帯刀恭彦氏のご協力に対し感謝の意を表します。

常に支えとなってくれた妻・文子と多くの友人達に深く感謝致します。

# 目次

---

<b>第 1 章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 本論文の構成	2
<b>第 2 章 有機非線形光学結晶の評価</b>	<b>3</b>
2.1 はじめに	3
2.2 有機非線形光学結晶の総合的評価法	3
2.3 理論計算による性能予測	4
2.3.1 理論計算の戦略	4
2.3.2 半経験的分子軌道法による分子非線形分極率の計算	6
2.3.2.1 半経験的分子軌道計算の概略	7
2.3.2.2 非線形分極率の計算	9
2.3.3 配向ガスモデルによる結晶の非線形光学定数の計算	10
2.3.4 まとめ	11
2.4 有機非線形光学結晶 MBANP	11
2.4.1 合成	12
2.4.2 分子の吸収スペクトル	12
2.4.3 分子非線形分極率	12
2.4.4 結晶成長	13
2.4.5 結晶構造	15
2.4.6 理論計算による性能予測	17
2.4.7 単結晶の線形光学特性	17
2.4.7.1 透過スペクトル	19
2.4.7.2 吸収スペクトル	19
2.4.7.3 屈折率	19
2.4.8 非線形光学定数	22
2.4.9 まとめ	24
2.5 まとめ	26

<b>第 3 章 導波路型 SHG 素子の高効率化</b>	<b>29</b>
3.1 はじめに	29
3.2 導波路における波長変換の基本原理	29
3.2.1 SHG と位相整合	29
3.2.2 光導波路素子における SHG	30
3.2.2.1 光導波路における (狭義の) 位相整合	31
3.2.2.2 導波-導波型 SHG	32
3.2.2.3 Cerenkov 放射型 SHG	34
3.2.3 まとめ—広義の位相整合	35
3.3 高効率化の指針	36
3.3.1 導波-導波型 SHG	36
3.3.1.1 複屈折位相整合	36
3.3.1.2 疑似位相整合	38
3.3.1.3 横方向疑似位相整合	38
3.3.2 Cerenkov 放射型 SHG	39
3.3.2.1 複屈折位相整合	39
3.3.2.2 疑似位相整合	41
3.3.2.3 横方向疑似位相整合	41
3.3.3 最適な有機結晶とは?	42
3.4 まとめ	44
<b>第 4 章 有機結晶を用いた導波路型 SHG 素子</b>	<b>45</b>
4.1 はじめに	45
4.2 有機単結晶導波路の作製	45
4.2.1 単結晶スラブ導波路の作製	46
4.2.2 単結晶チャンネル導波路の作製	48
4.2.2.1 リブ型導波路	48
4.2.2.2 拡散層装荷型導波路	48
4.2.2.3 ストリップ導波路	48
4.2.2.4 誘電体装荷型導波路	51
4.3 単結晶導波路における Cerenkov 放射型 SHG	51
4.3.1 (-)MBANP スラブ導波路での SHG	51
4.3.2 (-)MBANP リブ型導波路での SHG	53
4.3.3 考察	54
4.4 まとめ	55

<b>第 5 章 総括</b>	<b>57</b>
<b>参考文献</b>	<b>59</b>
<b>研究業績リスト</b>	<b>65</b>
原著論文	65
本論文に関連した研究論文	65
その他の研究論文	66
解説論文等	67
学会発表等	68

## 序 論

## 1.1 研究の背景と目的

高度に発達したフォトニクスやエレクトロニクス技術の発展は数多くの材料開発の成果に支えられてきた。半導体や誘電体・金属・超伝導体などの多くの無機材料や、各種の有機高分子など、膨大な数の材料が様々な分野で実用に供せられている。これに対して、有機分子結晶は幾つかの分野で活発な基礎的研究がおこなわれているものの、現在までのところ、本格的に実用に供せられるには至っていない。

非線形光学の分野での有機分子結晶の登場は、多くの研究者らに大きなインパクトを与えた[1-3]。ある種の有機結晶が従来の無機強誘電体結晶と比較して桁違いに高い2次非線形光学定数を有していることがあきらかとなり、実用化を意識した研究がスタートしたのである。1970年代の前半から本格化した有機非線形光学結晶に関する研究は、その当初から導波路素子化による半導体レーザー光の高効率波長変換の実現を常に念頭に置いて進められて来た。光をその波長程度のサイズの領域に閉じ込めて導波させることのできる光導波路構造を利用すれば、極めて高い基本波パワー密度を容易に実現でき、高い波長変換効率を得ることができる。特に、高い性能を有する有機非線形光学結晶を用いて導波路型素子を作製することができれば、従来のものよりもはるかに小型で簡便な高効率波長変換素子が実現できるにちがいない。

こうした有機非線形光学結晶を用いた導波路型波長変換素子の研究は、常に、先行してきた無機強誘電体による素子の研究成果を意識しつつ進められてきたといえよう。無機強誘電体結晶、特に $\text{LiNbO}_3$ と $\text{LiTaO}_3$ を用いた導波路型波長変換素子の研究はここ数年の間に飛躍的な進展を遂げ、現在では実用化の一手手前の段階に迫る勢いを見せている[4-6]。しかしながら、高い変換効率と高い動作安定性を両立することが意外に困難であることが次第にあきらかとなり、実用化への最後の一步を踏み出せずにいるのが現状である。

波長変換の性能指数の点では圧倒的に優位な立場にある有機結晶は、この問題点に対するもっとも直接的な解決策の一つであるといえる。高い非線形光学定数を利用することで素子長を格段に短縮できれば、結果的に位相整合の許容幅が広がり、複雑な安定化の機構を導入する必要がなくなるはずである。Stevensonら[7]やNayarら[8]の先駆的な研究に端を発した有機単結晶導波路素子の研究は、その後、筆者らを含めた日本の研究者らを中心に精力的に進められ、ついにmWオーダーの青色・緑色の出力が得られるに至った[9,10]。ファイバー型導波路を用いたCerenkov放射型の素子によるこれらの成果は、有機非線形光学材料の研究における一つのハイライトであっ

たといえよう。ところが、集光特性を確保するための素子温度の制御 [11] や高出力動作時の材料の安定性 [12] などの問題点が同時にあきらかとなり、実用化への大きな障害を乗り越えることができずにいる。有機非線形光学材料による波長変換の研究はその戦略を練り直すべき局面に来ており、我々は再出発を図って次の新たな一歩を踏み出さねばならない。

有機非線形光学結晶を用いた導波路型波長変換素子の開発には、分子レベルから結晶レベルにわたる評価、さらには素子設計と素子作製やその特性評価まで、極めて広範な多くの研究を積み重ねていかねばならない。分子レベルで研究をおこなっている有機化学者・結晶の評価をおこなっている光物性の専門家・素子開発をおこなっているデバイス技術者らの間の連携が必ずしもうまくいっていなかったのが、これまでの研究で当初期待されたほどの成果が得られなかった原因の一つであろう。本研究では、有機結晶を用いて実用的な波長変換素子を実現することを目標として、有機分子・結晶の非線形光学特性とその波長変換素子への応用の可能性について、分子レベルから結晶レベル、さらにはデバイスレベルまで幅広く視野に入れて検討をおこなった。

この研究ですべてが解決したとはもちろん思わないが、有機結晶の持つ極めて高い潜在能力を引き出して高性能素子を実現するための研究の基礎を築き、今後の開発の指針をある程度示すことができたと考えている。

## 1.2 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。

まず、新たに確立した有機非線形光学分子・結晶の総合的評価法について第2章で述べる。ここでは、分子レベルでの評価と結晶レベルでの評価の橋渡し役として新たに提案したスクリーニングの手法の有効性を示した後、このスクリーニング法を活用した有機非線形光学結晶の総合的評価法を新規材料 MBANP の二種類の結晶に適用した結果を述べる。第3章では光導波路を用いた波長変換の基本原則をあきらかにし、それを念頭に置いて導波路型 SHG 素子の高効率化の指針を示す。さらに、高効率波長変換素子の材料として最適な有機結晶の特性についても考察をおこなう。第4章では、有機単結晶を用いたスラブ型・チャンネル型導波路の作製と、それを用いて半導体レーザー光・Nd:YAG レーザ光の波長変換の実験をおこなった結果について記す。最後に第5章で研究全体の総括をおこなう。

## 第2章

# 有機非線形光学結晶の評価

### 2.1 はじめに

非線形光学材料としての有機結晶の最大の利点は、もちろん、極めて高い光学的非線形性を示すものが存在するという点である。そして、これ以外に、数百万にも及ぶ多彩な化合物からの自由な材料選択が可能であることも有機材料の大きな強みであるとしばしば言われてきた。しかしながら、これまでの有機非線形光学結晶の研究の経緯を見てみるとこの「材料の多彩さ」が利点として活用されてきたとは言い難い。多くの有機化学系の研究者らによって膨大な数の新規材料が合成され、粉末 SHG 法による評価がおこなわれてきたが、結晶レベルでのきちんとした性能評価がなされたものの数は決して多くはない。さらに、最終的に実用的な素子研究に堪え得る特性を有することが確認されたものはそのうちのほんの一部にすぎない。分子レベルでの評価によって得られた情報が、残念ながら、結晶レベルでの評価に十分に活かされていないように思われるのである。このような現状を背景に、本研究では、実用的な波長変換素子への応用を視野に入れた有機非線形光学結晶の評価法を確立し、分子レベルから結晶レベルまでの広い範囲をカバーする総合的な材料評価をおこなうことを目的とした。

### 2.2 有機非線形光学結晶の総合的評価法

分子レベルの評価から結晶レベルでの評価へのスムーズな連携を阻害している最大の障害は試料作成の困難さである。非線形光学結晶としての特性評価には良質な大型単結晶が不可欠のだが、その成長には一般に多くの労力と時間が必要となる。また、単結晶成長ができた場合でも、屈折率や非線形光学定数の測定に必要な適切な方位の試料を得るためには結晶の切削・研磨が必要で、これにも多大な労力をつぎ込まねばならない。多くの材料の評価が結晶レベルにまで至ることなく頓挫してしまったのは、このことを考えるとむしろ当然のことと言わねばならない。

すべての有機化合物に対して同じ様な手間をかけるのは不可能であり、また不合理でもある。大型単結晶の成長を試みる前の段階で、何らかのスクリーニングをおこなう必要があるということは自明であろう。これまでは粉末 SHG 法 [13] がこのスクリーニングの手段として用いられてきた。だが、粉末 SHG 法にはバルク状態で位相整合不能な係数が過小評価されるという致命的な欠陥があり、導波路素子などへの応用を前提にした材料開発には利用できない。ここでは、理

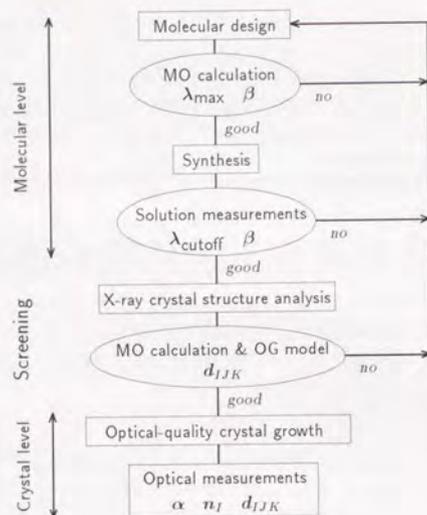


図 2.1 有機非線形光学材料の評価手順

論計算による性能予測をこの段階でのスクリーニングの手段として確立することを第一の目標とした。

実験から得られた結晶構造<sup>1</sup>だけを出発点としてその結晶の非線形光学定数を理論計算によって予測することができれば、材料評価の手間を大幅に低減することができ、見通しの良い材料開発がおこなえるはずである。図 2.1 にこの性能予測法を柱とした新しい材料評価の手順を示す。次の 2.3 節で、半経験的分子軌道計算と配向ガスモデルに基づいた性能予測法について詳しく検討しその有用性を示す [14]。また、この評価法を実際に適用して非線形光学特性の評価をおこなった例を 2.4 節で述べる [15-17]。

## 2.3 理論計算による性能予測

### 2.3.1 理論計算の戦略

有機分子性結晶では各有機分子が互いに van der Waals 力で結合しており、その相互作用エネルギーは分子内の結合エネルギーに比べて 2 桁程度も小さいので、ここでは分子単体の性質が結晶状態でもある程度保存されていると考えてよい。したがって有機結晶では、結晶の巨視的非線形性が分子の持つ微視的非線形性の足し合わせで表せるとする配向ガスモデル [18, 19] がかなり良い近似となることが期待できる。実際、結晶の非線形光学定数の異方性が構成分子の次元性を

<sup>1</sup> これにはもちろん単結晶が必要となるが、通常、結晶構造解析には 0.2 mm 角程度の小さな単結晶があれば十分で、その成長はさして困難ではない。また、その程度の結晶の成長も困難なようでは結晶材料としての応用は不可能と考えてもよからう。

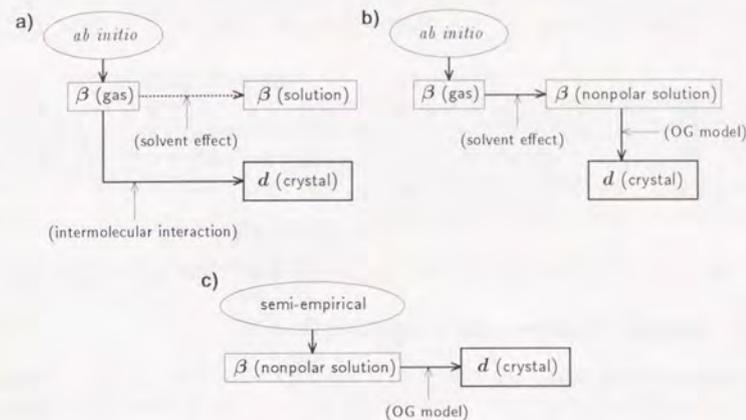


図 2.2 非線形光学定数の理論計算のアプローチ。  
(OG model: Oriented-Gas model, 配向ガスモデル)

よく反映していることがいくつかの有機非線形光学結晶について確かめられている [20]。

そこで、結晶の非線形光学定数を定量的に予測するためには分子軌道計算によって分子の非線形分極率を正確に計算できればよいということになりそうだが、残念ながら実際はそれほど単純ではない。結晶中での分子の非線形分極率の大きさは孤立分子のそれとは決して同じではないからである。当然、それらはまた、溶液状態でのものとも大きく異なっているはずである。結晶あるいは溶液状態でも  $\pi$  電子系は孤立分子と同じように強い二次元 (ないしは擬一次元) 性を保持しており、その非線形分極率テンソルもそうした次元性を反映した異方性を示すものの、その各成分の絶対値が異なってくるのである。このことは、気体・液体・固体状態でその励起エネルギーが変化してしまうことを考えればむしろ当然の結果といえよう。非極性溶媒中で測定した非線形分極率は希薄気体状態のものよりかなり大きく、また、極性溶媒中での測定値は非極性溶媒のものよりもさらに大きくなることが知られている。結晶中での非線形分極率は、この中では非極性溶媒中のものに最も近いと考えてよいようである。

ではどのような方針で計算を進めればよいのかを考えてみよう。分子軌道計算に基づいて非線形光学定数を予測する手段としては図 2.2 に示した 3 種類のアプローチが考えられる。

- これは最も厳密性を重んじたアプローチである。孤立分子の電子状態を正確に計算し、次にこれに分子間相互作用の効果をなんらかの形で取り入れて結晶中での分子非線形分極率を、さらには結晶の非線形光学定数を求めるのである。分子の電子状態の計算には *ab initio* 法を用いるのが理想的であろう。ただし残念ながら、このアプローチは現実的な選択とは現状ではなり得ない。結晶中での分子間相互作用を十分な精度で取り扱う方法がまだ見いだされていないからである。
- これは折衷的なアプローチで、*ab initio* 法などで求めた孤立分子の電子状態に溶媒効果を取り入れて非極性溶媒中での分子非線形分極率を求め、それをもとに配向ガスモデルから結

晶の非線形光学定数を計算する。溶液状態での溶媒効果は(厳密さは欠けるものの)結晶中の分子間相互作用と比較するとはるかに扱いやすいので、上述の a) よりも格段に現実的な方法である。

- c) さらに簡略化を進めて実用性を高めたのがこのアプローチである。適当なパラメータの最適化を施した半経験的分子軌道計算によって非極性溶媒中の分子非線形分極率を直接計算できるようにしておいて、配向ガスモデルから結晶の非線形光学定数を求める。ここで用いる分子軌道法は、非極性溶媒中での分子の励起エネルギー・振動子強度と双極子モーメントが再現できるように最適化されていることが望まれる。

以下では、この c) のアプローチに従っておこなった理論計算の手法と結果について述べる。

### 2.3.2 半経験的分子軌道法による分子非線形分極率の計算

分子非線形分極率を理論的に計算する方法はいくつかあるが、ここでは SOS (Sum-over-States) 法 [21-23] と呼ばれる方法を用いる。時間依存摂動計算によると非線形分極率は次の表式で与えられる。

$$\beta_{ijk} = -\frac{e^3}{8\hbar^2\epsilon_0} \times \sum_{n,n'} \left[ \left( r_{gn}^i r_{n'n'}^j r_{n'g}^k + r_{gn}^k r_{n'n'}^j r_{n'g}^i \right) \left\{ \frac{1}{(\omega_{ng} + 2\omega)(\omega_{n'g} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{n'g} - \omega)} \right\} \right. \\ \left. + \left( r_{gn}^j r_{n'n'}^k r_{n'g}^i + r_{gn}^i r_{n'n'}^k r_{n'g}^j \right) \left\{ \frac{1}{(\omega_{ng} - \omega)(\omega_{n'g} - 2\omega)} + \frac{1}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{n'g} + 2\omega)} \right\} \right. \\ \left. + \left( r_{gn}^j r_{n'n'}^i r_{n'g}^k + r_{gn}^k r_{n'n'}^i r_{n'g}^j \right) \left\{ \frac{1}{(\omega_{ng} - \omega)(\omega_{n'g} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{n'g} - \omega)} \right\} \right] \quad (2.1)$$

ここで  $r_{gn}^i = \langle g|r^i|n \rangle$ ,  $g$  は基底状態,  $n, n'$  は中間状態,  $\omega_{ng} = (E_n - E_g)/\hbar$  は振動数で表した励起エネルギーで、和は基底状態とすべての励起状態にわたってとるものとする。分子軌道計算によって基底状態と励起状態の波動関数と励起エネルギーを正確に求めることができれば、式(2.1)を用いて(波長依存性まで含めて)  $\beta$  の値を計算することができる。どのような分子軌道計算法を用いればよいのかがここで問題となるのだが、振動子強度・双極子モーメントと励起エネルギーのすべてについて実験結果を再現できるような方法は現状では残念ながら存在しない<sup>2</sup>。したがって、すべての波長域で正確な非線形分極率を求めることはあきらめざるを得ない。

そこでここでは、非線形光学材料の評価過程における理論計算予測法として“必要最小限の労力でも十分有用”な手段を確立することを目指した。非線形分極率の計算には最も単純な半経験的分子軌道法である PPP 法<sup>3</sup> がしばしば用いられてきたが、結晶中の分子構造から出発して計算をおこなう場合には不向きである<sup>4</sup>。そこで、ここでは全価電子を考慮する半経験的分子軌道

<sup>2</sup> 溶液状態ではもちろんのこと、希薄気体(孤立分子)状態での値でもすべてを正確に再現できる方法は存在しない。非経験的と称する *ab initio* 法ですら満足できる結果は現状では得られない。

<sup>3</sup> Pariser-Parr-Pople 法の略。 $\pi$  電子のみを対象とした反対称化分子軌道 SCF 計算法で、 $\pi$  電子系の電子スペクトルの解釈によく用いられた。

<sup>4</sup> 結晶中での分子は若干歪んだ構造をとるため(たとえば、ベンゼン環が完全な平面構造とならない)、 $\pi$  電子と  $\sigma$  電子の区別が曖昧になってしまう。

法 CNDO/S 法<sup>5</sup> に修正を加えて用いることにした。以下では、ここで用いた計算法の概略を述べる。

#### 2.3.2.1 半経験的分子軌道計算の概略

基本的には Lipari と Duke による CNDO/S3 法 [24-26] の手法を踏襲し、 $p$ NA の非線形分極率の計算で実績のある Lalama と Garito のパラメータ [23] を一部導入して分子軌道計算をおこなった。ここでは、各種の原子積分値の計算に用いた仮定と近似を簡単にまとめておく。

- 1) すべての価電子の原子軌道を考慮する。
- 2) 重なり積分  $S_{rs}$  の値は、スレーター型軌道

$$\begin{aligned} \phi_{1s} &\sim \exp(-\zeta_1 r) \\ \phi_{2s} &\sim r \exp(-\zeta_2 r) \\ \phi_{2p} &\sim (x, y, z) \exp(-\zeta_2 r) \end{aligned} \quad (2.2)$$

を用いて計算する。

- 3) Fock の行列要素  $F_{rs}$  の計算に必要な各積分値は次のように半経験的に決定したものをを用いる。

- a) 微分重なりを無視 (Complete Neglect of Differential Overlap) し、2 中心電子反発積分は

$$(rt|su) = (rr|ss) \delta_{rt} \delta_{su} \quad (2.3)$$

とする。

- b) 1 中心電子反発積分  $(rr|rr)$  は

$$(rr|rr) = \gamma_{rr} = \gamma_{AA} \quad (\text{orbital } r \text{ on atom } A) \quad (2.4)$$

として経験的に決定した原子内クーロン反発積分  $\gamma_{AA}$  の値を用いる。

- c) 2 中心電子反発積分  $(rr|ss)$  は、西本・又賀の式

$$(rr|ss) = \gamma_{rs} = \gamma_{AB} = \frac{e^2}{r_{AB} + \frac{2e^2}{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}}} \quad (2.5)$$

で評価する。

- d) コア積分  $H_{rs}(r \neq s)$  は次の式で決定する。

$$H_{rs} = \frac{1}{2}(\beta_r + \beta_s) S_{rs} \quad (2.6)$$

ここで、 $\beta_r$  は hopping 積分と呼ばれる量で、これも経験的に決定した値を使用する。

<sup>5</sup> Complete Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy 法の略。 $\sigma$  電子も含めた全価電子を対象とするが、各種積分値の評価は基本的に PPP 法のもの踏襲している。各種分子の気体状態での電子スペクトルを再現することを目的として開発された。

表 2.1 修正 CNDO/S 分子軌道計算に用いた経験的パラメータ値。  
 $N_{\pi}$  はピリジン環内の窒素原子。

Atom	$\zeta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\gamma$ (eV)	$\beta_s$ (eV)	$\beta_p$ (eV)	$I_s$ (eV)	$I_p$ (eV)
H	2.30	12.85	10.0		13.60	
C	3.78	10.63	20.0	17.0	21.34	11.54
N	3.03	11.66	24.0	19.0	27.51	14.34
$N_{\pi}$	4.54	11.66	24.0	19.0	27.51	14.34
O	4.10	13.10	25.0	20.0	35.50	17.61

e) コア積分  $H_{rr}$  は

$$H_{rr} = U_{rr} - \sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB} \quad (2.7)$$

とする。ここで、 $Z_B$  は原子  $B$  の価電子数で、

$$U_{rr} = \langle \phi_r(1) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + U_A(1) | \phi_r(1) \rangle \quad (2.8)$$

は  $H_{rr}$  から自分自身の属する原子殻  $A$  のポテンシャル  $U_A$  の寄与を取り出したもので、イオン化エネルギー  $I_r$  を用いて

$$U_{rr} = -I_r - (Z_A - 1) \gamma_{AA} \quad (2.9)$$

とする。 $I_r$  の値は原子スペクトルの測定をもとに決定する。

以上の近似の結果をまとめると、

$$F_{rr} = -I_r + \left\{ P_{AA} - \frac{p_{rr}}{2} - (Z_A - 1) \right\} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (2.10)$$

$$F_{rs} = \frac{1}{2} \{ (\beta_r + \beta_s) S_{rs} - p_{rs} \gamma_{AB} \} \quad (2.11)$$

となる。ここで、

$$p_{rs} = 2 \sum_i^{\text{occupied}} C_{ir} C_{is} \quad (2.12)$$

は bond order,

$$P_{AA} = \sum_r^{\text{on } A} p_{rr} \quad (2.13)$$

は atomic population と呼ばれる。

結局、スレーター軌道の exponent 因子  $\zeta$ 、原子内クーロン反発積分  $\gamma$ 、hopping 積分  $\beta$ 、イオン化エネルギー  $I$  の4つのパラメータを計算に先立って決定しておかねばならないことになる。今回の計算で用いたパラメータの値を表 2.1 にまとめる。

表 2.2 非線形分極率  $\beta$  と  $\pi$ - $\pi^*$  励起エネルギー  $E$  の実験値と計算値。測定は 1,4-dioxane 溶液中でおこなった。非線形分極率はいずれも基本波長 1.064  $\mu\text{m}$  での値。

Compound	Experiment		Calculation	
	$\beta$ ( $10^{-30}$ esu)	$E$ (eV)	$\beta$ ( $10^{-30}$ esu)	$E$ (eV)
nitrobenzene	1.2	4.82	2.5	5.14
pNA	7.6	3.51	7.8	4.43
MNA	8.5	3.46	9.0	4.34
MBANP	9.0	3.52	7.7	4.57
PNP	10.4	3.50	7.2	4.47
DAN	16.6	3.48	12.8	4.00

### 2.3.2.2 非線形分極率の計算

上述の手法によって分子の固有状態を導き、それをもとに式 (2.1) から各分子の非線形分極率  $\beta$  の計算をおこなった。励起状態の計算の際には、9個の一電子励起配置までを考慮して CI (Configuration Interaction, 電子配置間相互作用) 計算をおこなった。計算プログラムは、東京大学大型計算機センターのライブラリプログラム「閉殻分子について全原子価電子を含めた半経験的分子軌道法」<sup>6</sup> を大幅に修正・拡張して用いた。

代表的な非線形光学分子である nitrobenzene, pNA (*p*-nitroaniline), MNA (2-methyl-4-nitroaniline), MBANP (2-( $\alpha$ -methylbenzylamino)-5-nitropyridine), PNP (2-(*N*-prolinol)-5-nitropyridine), DAN (4-(*N,N*-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene) の六種類について実際に計算をおこなった。このうち、nitrobenzene, pNA, MNA については標準的な結合長・結合角から計算した原子座標を、MBANP [15], PNP [27], DAN [28] は各々の X 線結晶構造解析で得られた結晶内での原子座標を用いた。これらの分子はいずれも、梅垣らが、非極性溶媒である 1,4-dioxane 溶液を用いた改良型 EFISH (Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation, 電場誘起第2高調波発生) 法によって基本波長 1.064  $\mu\text{m}$  での  $\beta$  値を測定している [29,30]。

EFISH 法で測定することのできる非線形分極率テンソルのベクトルパート

$$\beta = \beta_{xxx} + \frac{1}{3} (\beta_{yyy} + \beta_{zzz} + 2\beta_{yyx} + 2\beta_{zzx}) \quad (2.14)$$

( $x$  は分子の永久双極子モーメントの向きと平行に選んだ分子座標軸) の実験値と計算値とを表 2.2 にまとめる。 $\pi$ - $\pi^*$  の最低遷移エネルギーの実測値と計算値もあわせて示した。非線形分極率の計算値は実験値とかなりよく一致しており、この計算法が十分に有効であることがわかる。

ただし、これはある意味で偶然の結果であることは注意しておかねばなるまい。CNDO/S 法は既に述べたように気体状分子の電子スペクトルを再現するように設計されているので、溶媒効果で低エネルギー側にシフトした溶液のスペクトルとは当然大きな食い違いが生じ、遷移エネルギーについては実測値よりもかなり大きな値が出てきてしまう。一方、双極子モーメントについては、CNDO/S 法では実際よりも大きな値が得られることが知られている [31]。これらの2つの欠点がちょうど相殺しあって、結果的に比較的もともらしい非線形分極率が得られているのである。遷移エネルギーの大きな (すなわち共鳴増大効果が効きにくい) nitrobenzene では計算値実験値よりも大きく、遷移エネルギーの小さい (共鳴効果が顕著な) DAN では計算値が逆に

<sup>6</sup> ライブラリ番号 Y4/TC/CB03。木原寛、森尾和彦 両氏による CNDO/2・MNDO 法による分子軌道計算用のプログラムである。なお、このオリジナルプログラムの CI 計算のルーチンには重大なバグがあるので注意が必要。

実験値よりも小さくなっているのは、その相殺効果がそれほどうまく働かなかった結果とみることができる。

しかしそれでも、実験値と計算値は定量的にもよく一致しているうえに、以下の非線形光学定数の予測に必要な  $\beta$  テンソルの各成分の値がこの計算によってほぼ自動的に得られるのは重要な点である。“必要最小限の労力でしかも十分有用”な計算手段という当初の目標を十分に満足する結果であるといえよう。

### 2.3.3 配向ガスモデルによる結晶の非線形光学定数の計算

巨視的非線形性が微視的非線形性の足し合わせで表せるとするのが配向ガスモデルの精神である。すなわち、結晶の非線形光学定数テンソル  $d$  は構成分子の非線形分極率  $\beta$  を用いて次式のように表される。

$$d_{IJK} = \frac{1}{V} f_I^{\omega} f_J^{\omega} f_K^{\omega} \sum_{s=1}^n \sum_{i,j,k} C_{Li}^{(s)} C_{Lj}^{(s)} C_{Lk}^{(s)} \beta_{ijk}^{(s)} \quad (2.15)$$

ここで、 $i, j, k$  は分子座標軸、結晶軸  $I, J, K$  は結晶の誘電主軸、 $V$  は単位胞の体積、 $C_{Li}^{(s)}$  は単位胞内の  $s$  番目の分子の分子軸  $l(s)$  と結晶軸  $L$  との方向余弦、和 ( $\sum_{s=1}^n$ ) は単位胞中の  $n$  個の分子にわたってとるものとする。また、 $f_L^{\omega}$  は結晶軸  $L$  に平行な偏光で角振動数  $\nu$  の入射光に対する局所場補正因子である。非局在化した  $\pi$  電子系に対する局所場補正は実はかなり複雑な問題になりかねないのだが、実用上は最も単純な Lorentz の補正因子

$$f_L^{\nu} = \frac{(n_L^{\nu})^2 + 2}{3} \quad (2.16)$$

( $n_L$  は結晶の主屈折率) を用いれば十分であろう。

ここでは、結晶構造の知られた以下の11種の有機非線形光学定数についてその非線形光学定数を計算し、実験値との比較をおこなった。

MNA [32-35]:	$d_{11}$
NPP [ <i>N</i> -(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol] [36-38]:	$d_{\text{eff}}$
PNP [27,39]:	$d_{21}, d_{22}$
(-)-MBANP [15,16,40]:	$d_{22}$
(±)MBANP [17]:	$d_{31}, d_{32}, d_{33}$
DAN [28,41,42]:	$d_{21}, d_{22}, d_{23}$
mNA ( <i>m</i> -nitroaniline) [43,44]:	$d_{31}, d_{32}, d_{33}$
$\alpha$ -resorcinol [45,46]:	$d_{31}, d_{32}, d_{33}$
POM (3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide) [47,48]:	$d_{14}$
MAP (methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate) [49,50]:	$d_{21}, d_{22}, d_{23}$
mAP ( <i>m</i> -aminophenol) [43,51]:	$d_{31}, d_{32}, d_{33}$

計算値・実験値はともに基本波波長 1.064  $\mu\text{m}$  における値である。 $\beta_{ijk}$  は結晶中の原子座標をそのまま使用して計算し、式 (2.15) から  $d_{IJK}$  を求めた。また、局所場補正因子の計算には屈折率の実測値を使用した<sup>7</sup>。図 2.3 に計算結果と実測値との相関を示す。約3桁にも及ぶ広い範囲で良

<sup>7</sup> ここでは配向ガスモデルの妥当性を検証するために屈折率の実測値を用いた。材料の性能予測をおこなう場合にはその時点では屈折率はもちろん未知のはずだが、その際は適当な値 (例えば 1.7) を用いれば実用上は十分であろう。

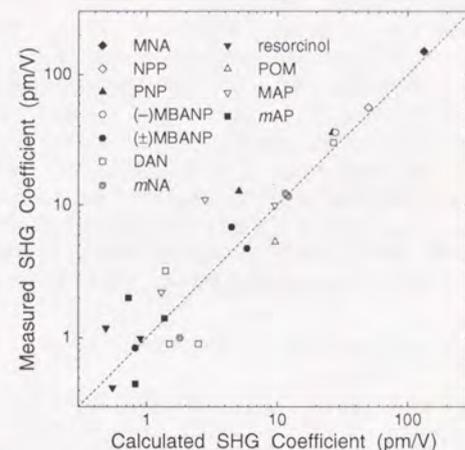


図 2.3 非線形光学定数の計算値と実測値。基本波波長 1.064  $\mu\text{m}$ 。

好な計算結果が得られている。特に 10 pm/V 以上では極めて精度良く実測値を再現することに成功しており、大きな非線形性を有する非線形光学結晶の性能予測の手段としてこの計算法が十分に有用であることがわかる。

### 2.3.4 まとめ

半経験的分子軌道法 (改良型 CNDO/S 法) と配向ガスモデルとに基礎を置いた非線形光学定数の計算予測法を提案し、その手法が材料探索・評価の一環として有用であることを示した。適当なパラメータの最適化を施した半経験的分子軌道法は、その適用法を誤らなければ大変貴重な道具であるといえる。物理的な厳密性を犠牲にしているにもかかわらず、この手法によって実用上十分な精度での結晶材料の性能予測が可能である。これによって、大型単結晶を用いた材料評価の前に、結晶構造データのみから材料の性能予測をおこなうことができるようになった。

## 2.4 有機非線形光学結晶 MBANP

MBANP (2-( $\alpha$ -methylbenzylamino)-5-nitropyridine, IUPAC の推奨する命名法では 5-nitro-2-[(1-phenylethyl)amino]pyridine) は IBM の R. Twieg らによって初めて非線形光学材料として研究された。*p*-nitroaniline と 2-amino-5-nitropyridine の一連の置換体について系統的に探索をおこなう中で、MBANP が比較的短波長側まで透明であるにもかかわらず強い光学的非線形性を有することが見いだされた。MBANP は methylbenzylamino 基というキラルハンドルを有する光学活性な分子であり、その純粋なエナンチオマーは必然的に反転対称性を欠いた構造に結晶化する

るものと期待される。実際、MBANP の (-) 体エナンチオマー ((-)MBANP) の結晶がかなり強い SHG 活性を示すことが彼らの粉末 SHG 測定によって示されたのである [52]。(-)MBANP の粉末 SHG 強度は尿素のその 25 倍であると報告されて多くの研究者の注目を集め、筆者らを含めた幾つかのグループによって独立に研究が進められた [15, 16, 53-57]。

一方、互いに光学異性の関係にある 2 種類の分子から構成されるラセミ体結晶は多くの場合、対称中心を有する SHG 不活性な結晶となると考えられている。しかしながら、MBANP のラセミ体結晶 ((±)MBANP) が弱いながらも SHG 活性を示すことが Twieg らのグループによって報告されている [58]。この報告は最近まで他の研究者の注意を集めることなく眠っていたのだが、(-)MBANP との対比などの観点からみると興味深い研究対象であるといえよう。

本研究は、(-)MBANP と (±)MBANP の双方について、分子レベルから結晶レベルまでの広い範囲のおたつてその性質を初めて詳細に調べ、非線形光学材料としての評価を総合的にこなすことを目的としたものである。また、これは 2.2 節で述べた評価手順に沿っておこなったものである。

#### 2.4.1 合成

MBANP の合成は基本的には Bettoni らの方法 [59] に従っておこなった。その合成スキームを 図 2.4 に示す。(-)MBANP の合成には (-)phenethylamine を、(±)MBANP ではラセミ体 (±)phenethylamine を出発原料として用いた。カラムクロマトグラフィーや活性炭処理などによって精製した反応物に対して、<sup>1</sup>H NMR と IR 測定によって同定をおこなった。

#### 2.4.2 分子の吸収スペクトル

MBANP のエタノール溶液の吸収スペクトルを 図 2.5 に示す。当然のことながら、(-)MBANP と (±)MBANP の吸収スペクトルは完全に同じであった。ピリジン環での分子内電荷移動に起因する強い吸収 ( $\lambda_{\max} = 0.359 \mu\text{m}$ ,  $\epsilon_{\max} = 21200$ ) が見られるが、これは典型的な非線形光学分子である *p*-nitroaniline と比較して約 10 nm 短波長側にシフトしており、ニトロ基のメタ位を窒素で置換した効果が Twieg らが当初期待したとおりに現れているものと考えられる。

#### 2.4.3 分子非線形分極率

改良型 EFISH 法によって MBANP の 2 次非線形分極率  $\beta$  を測定した。溶媒としては 1,4-dioxane を使用し、Q-スイッチ Nd:YAG レーザ (発振波長 1.064  $\mu\text{m}$ ) を基本波光源として測定をおこなった [29, 30]。nitrobenzene を参照物質として相対測定から  $\beta$  値を決定した結果を 表 2.3 に示す (比較のために同時に測定した *p*-nitroaniline (*p*NA) と MNA の測定値も含めた)。

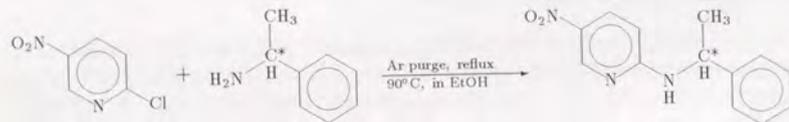


図 2.4 MBANP の合成スキーム

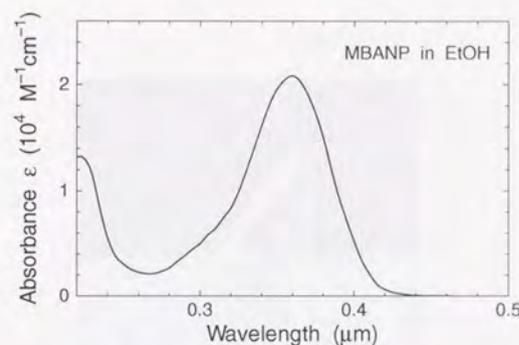


図 2.5 MBANP のエタノール溶液の吸収スペクトル

MBANP は *p*-nitroaniline や MNA よりも  $\lambda_{\max}$  が短波長シフトしているのにもかかわらず、その  $\beta$  値はほぼ同程度かむしろ若干大きくなっており、波長変換素子の材料として望ましい性質を有していることがわかる。

#### 2.4.4 結晶成長

(-)MBANP, (±)MBANP はいずれもいったん融解するとガラス状になり結晶化しなくなるために、融液からの結晶成長は不可能である。また、蒸気圧がかなり低いようで、気相からの成長も困難である。そこで、単結晶の成長はいずれも溶液からおこなった。

#### (-)MBANP

ノルマルヘキサンと塩化メチレンの混合溶液に試料を溶解して溶媒を蒸発させると、自然核形成によって 1 mm<sup>3</sup> 程度の単結晶が得られる。これを種結晶として、トルエン溶液から温度降下法によって大型の良質な単結晶が成長できる。15°C から 1 日に 0.2°C の速度で温度を降下させたところ 2 週間ほどで 15 × 15 × 5 mm<sup>3</sup> 程度の大きさの単結晶が得られた。自然成長面は (100) 面で、これは容易劈開面と一致していた。成長した (-)MBANP 単結晶から剃刀を用いて劈開して取り出した試料の写真を 図 2.6 に示す。この結晶は、かなり低融点でしかも非常にやわらかく、分子間結合の弱い分子性結晶に特徴的な性格を有している (融点は 83°C、ビッカース硬度は 9)。

表 2.3 MBANP などの吸収極大波長  $\lambda_{\max}$  と永久双極子モーメント  $\mu$ 、非線形分極率  $\beta$

Compound	$\lambda_{\max}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\mu$ (debye)	$\beta$ ( $10^{-30}$ esu)
nitrobenzene	0.255	4.07	1.2
MBANP	0.359	6.07	9.0
<i>p</i> NA	0.368	5.50	7.6
MNA	0.373	5.63	8.5

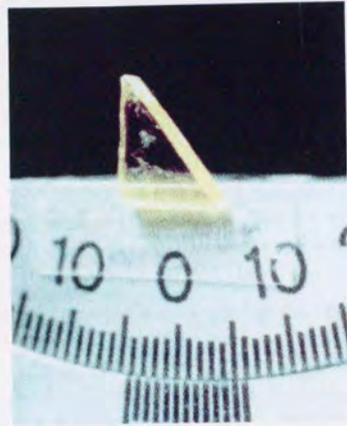


図 2.6 トルエン溶液から成長した (-)MBANP の単結晶。15 × 15 × 5 mm<sup>3</sup> 程度の大きさの単結晶から剃刀をつかって劈開して作製した光学測定用の試料。



図 2.7 ジクロロメタン溶液から成長した (+)MBANP 単結晶

表 2.4 MBANP の結晶データ、測定条件と精密化パラメータ

	(-)MBANP	(±)MBANP
Formula	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Molecular Weight	243.27	243.27
Crystal System	Monoclinic	Orthorhombic
Point Group	2 (C <sub>2</sub> )	mm2 (C <sub>2v</sub> )
Space Group	P2 <sub>1</sub> (C <sub>2</sub> <sup>2</sup> , # 4)	Aba2 (C <sub>2v</sub> <sup>17</sup> , # 41)
a (Å)	17.945(4)	17.149(3)
b (Å)	6.372(1)	18.665(3)
c (Å)	5.401(2)	7.936(2)
β (°)	94.70(2)	90.0
V (Å <sup>3</sup> )	615.5(3)	2540.2(8)
Z	2	8
D <sub>x</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.313	1.272
D <sub>m</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.31	
μ (cm <sup>-1</sup> )	0.854	0.828
F(000)	256	1024
Scan Mode	ω-2θ (2° < 2θ < 30°) θ-2θ (30° < 2θ < 60°)	ω-2θ (2° < 2θ < 30°) θ-2θ (30° < 2θ < 60°)
Scan Speed (°/min)	4	4
Standard Reflections	3 every 100 reflections (4 1 0, 1 1 2, 0 4 0)	3 every 100 reflections (3 2 0, 0 0 4, 0 10 2)
# of Data Measured	1643 (-22 < h < 22, 0 < k < 8, 0 < l < 6)	1991 (0 < h < 22, 0 < k < 28, 0 < l < 12)
# of Data Used	770 (F <sub>0</sub> > 3σ(F <sub>0</sub> ))	1323 (F <sub>0</sub> > 3σ(F <sub>0</sub> ))
R	0.065	0.045
wR	0.065	0.037
S	0.769	0.972
(Δρ) <sub>max</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	0.24	0.17
(Δ/σ) <sub>max</sub>	0.1	0.3

#### (±)MBANP

メタノール溶液あるいはジクロロメタン溶液から、溶媒蒸発法・温度降下法のいずれの方法によっても良質の大型単結晶の成長が可能である。3週間程度で 40 × 30 × 10 mm<sup>3</sup> の単結晶が得られる。ジクロロメタン溶液から成長した (+)MBANP 単結晶の写真を図 2.7 に示す。自然成長面と容易劈開面はいずれも (010) 面である。融点は 124 °C で (-)MBANP よりも高くなっている。また、ピッカース硬度は 27 とやはり (-)MBANP よりもかなり高く、有機結晶の中では非常に硬い部類に入る。(±)MBANP は (-)MBANP と比較すると安定性の高い結晶であり、分子間結合がより強固であることをうかがわせる。

#### 2.4.5 結晶構造

(-)MBANP, (±)MBANP についてそれぞれ X 線結晶構造解析をおこなった。工学部総合試験所の強力 X 線実験室に設置されている四軸型自動回折計 (理学電機製 AFC-5R) を用いて MoKα 線 (波長 0.71069 Å) に対する反射強度を測定した。MULTAN ((±)MBANP では MULTAN78) [60] を用いて直接法によって初期位相を決定し、ブロック近似最小二乗法で構造の最適化をおこなった。計算に際しては、東京大学大型計算機センターで HITAC M-682H 上の結晶構造解析ユニバー

表 2.5 (-)MBANP と (±)MBANP の (相対) 原子座標  $x, y, z$  と等価温度因子  $B_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ )。括弧内は最終桁の標準偏差を示す。

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_{ij} B_{ij} (a_i \cdot a_j)$$

Atom	(-)MBANP				(±)MBANP			
	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$
O1	0.0323(3)	0.7818(13)	0.3637(12)	6.4	0.2281(2)	0.1740(1)	0.2353(6)	10.0
O2	0.1120(3)	0.7539(13)	0.6805(12)	7.0	0.1410(2)	0.1116(2)	0.3582(8)	13.9
N1	0.0835(4)	0.6907(12)	0.4812(13)	4.7	0.2074(2)	0.1220(2)	0.3154(6)	8.2
N2	0.1988(3)	0.2175(13)	0.4237(12)	4.4	0.3989(1)	0.0341(1)	0.3645(4)	4.3
N3	0.2006(4)	-0.0312(12)	0.1139(13)	4.7	0.4353(1)	-0.0763(1)	0.4625(4)	3.9
C1	0.1101(4)	0.4967(16)	0.3802(15)	4.1	0.2654(2)	0.0685(2)	0.3609(6)	5.2
C2	0.0771(4)	0.4137(17)	0.1588(16)	4.5	0.3433(2)	0.0807(2)	0.3281(5)	4.8
C3	0.1067(4)	0.2336(16)	0.0710(14)	4.2	0.2988(2)	-0.0436(2)	0.4778(5)	4.3
C4	0.1693(5)	0.3956(16)	0.5098(15)	4.4	0.2430(2)	0.0052(2)	0.4387(5)	5.1
C5	0.1693(4)	0.1423(15)	0.2060(15)	3.8	0.3771(2)	-0.0289(1)	0.4364(4)	3.5
C6	0.2720(4)	-0.1178(15)	0.2201(15)	4.0	0.4238(2)	-0.1478(2)	0.5336(4)	3.7
C7	0.2833(5)	-0.3280(16)	0.0856(19)	5.7	0.4967(2)	-0.1928(2)	0.4977(5)	5.5
C8	0.3374(4)	0.0280(14)	0.1866(15)	3.7	0.4064(2)	-0.1464(2)	0.7197(4)	3.5
C9	0.3419(5)	0.1471(16)	-0.0283(16)	4.6	0.3516(2)	-0.1927(2)	0.7866(5)	4.4
C10	0.4060(5)	0.2653(19)	-0.0493(17)	5.4	0.3371(2)	-0.1957(2)	0.9573(5)	5.8
C11	0.4639(5)	0.2662(20)	0.1275(18)	5.8	0.3781(3)	-0.1512(2)	1.0633(5)	6.6
C12	0.4611(5)	0.1433(19)	0.3366(17)	5.7	0.4317(2)	-0.1047(2)	1.0035(5)	6.0
C13	0.3968(5)	0.0223(17)	0.3620(15)	4.8	0.4472(2)	-0.1023(2)	0.8299(5)	4.8

サブプログラム UNICS III [61] を利用した。表 2.4 に、測定条件と精密化パラメータ、得られた結晶データを、表 2.5 に非水素原子の原子座標と等価温度因子の値をまとめた。

図 2.8 には (-)MBANP と (±)MBANP のそれぞれの分子の ORTEP 図 [62] を示した。ピリジン環の向きがほぼ  $180^\circ$  回転して裏返ったようになっている点を除いて、両者は極めて良く似た構造となっている。ピリジン環とそれに付加されたニトロ基とアミノ基の全体の平面性はいずれの結晶中でもかなりよく保たれており、分子の持つ大きな光学的非線形性は結晶状態でも失われていないと考えられる。

ところが (当然のことながら)、両者の結晶構造は大きく異なっている。図 2.9 に両者の結晶構造を示す。図には示していないが、(-)MBANP ではニトロ基の酸素とアミノ基の窒素との間で水素結合しており、一方 (±)MBANP ではピリジン環内の窒素とアミノ基の窒素間の水素結合が存在し、この水素結合の差が結晶構造の違いに大きく影響しているように見受けられる。

非線形光学特性を念頭に置いて見ると両者の結晶構造の違いは劇的である。MBANP 分子の非線形性はもちろんピリジン環の部分に担っており、ドナーであるアミノ基からアクセプターであるニトロ基の方向 (分子内電荷移動軸) へ強い一次元的な性格を示す。この分子内電荷移動軸の配向の度合いが両者で大きく異なっているのである。(-)MBANP では、結晶の極性軸である  $b$  軸と分子内電荷移動軸のなす角が  $33.2^\circ$  と比較的小さく、結晶全体で分子内電荷移動軸が  $b$  軸方向に良く配向しており、その結果として極めて大きな非線形光学定数を有するものと期待できる。それに対して、(±)MBANP の極性軸である  $c$  軸と分子内電荷移動軸のなす角は  $77.2^\circ$  と非常に

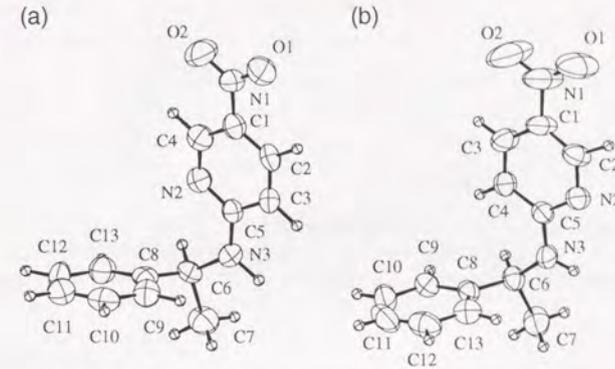


図 2.8 (-)MBANP (a) と (±)MBANP (b) の分子の ORTEP 図。それぞれ非水素原子の原子番号と共に示す。

大きく、分子内電荷移動軸が  $ab$  面に寝たような構造となっている。その結果、分子の持つ非線形性のほとんどが互いに相殺してしまい、非線形光学定数は (-)MBANP と比較すると小さくなってしまふものと予想される。

#### 2.4.6 理論計算による性能予測

X 線結晶構造解析によって求められた分子・結晶構造をもとに、2.3 節で述べた手法を用いて、(-)MBANP と (±)MBANP の非線形光学定数の理論計算をおこなった。いずれの結晶についても、局所場補正因子の見積もりには 2.4.7 節で述べる屈折率の実測値と Lorentz の局所場補正式 (2.16) を用いた。基本波波長  $1.064 \mu\text{m}$  での計算結果は以下のようになった<sup>8</sup>。

$$d((-)MBANP) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & +6 & 0 & -11 \\ -11 & -28 & -5 & 0 & +6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -5 & 0 & +6 \end{pmatrix} \text{ pm/V} \quad (2.17)$$

$$d((\pm)MBANP) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & +4.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +5.9 & 0 & 0 \\ +4.5 & +5.9 & +0.8 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ pm/V} \quad (2.18)$$

(-)MBANP では分子内電荷移動軸が  $b$  軸方向にそろって配向していることを反映して  $d_{22}$  が最大成分となり、その計算値が非常に大きくなっている。一方 (±)MBANP では、極性軸方向の対角成分  $d_{33}$  はかなり小さく、その他の成分が中程度の大きさとなることがわかる。

#### 2.4.7 単結晶の線形光学特性

それぞれの結晶について、透過スペクトル・吸収スペクトル・屈折率の測定をおこなった。いずれの測定も、容易劈開面 ((-)MBANP では (100) 面、(±)MBANP では (010) 面) を利用し

<sup>8</sup> 座標系の設定については、2.4.8 節を参照。

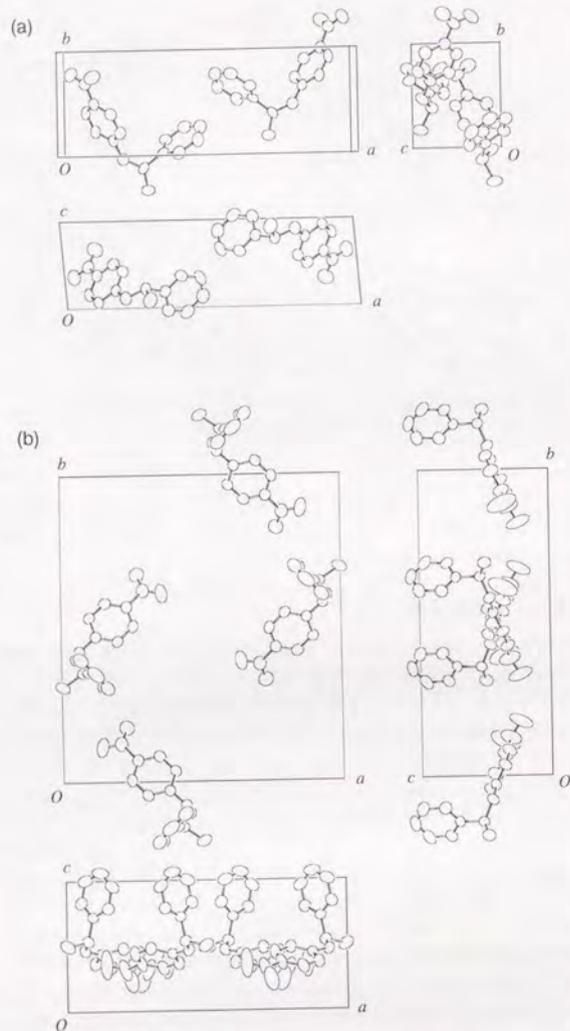


図 2.9 (-)MBANP (a) と (+)MBANP (b) の結晶構造。(+)MBANP については煩雑になるのを避けるために単位格子中の 8 分子のうち 4 分子のみを示した。残りの 4 分子は図中の各分子を  $(b+c)/2$  だけ移動した位置にある。

ておこなった。

#### 2.4.7.1 透過スペクトル

図 2.10 に (-)MBANP 単結晶 (厚さ 0.6 mm) の偏光透過スペクトルを示す。波長 1.5  $\mu\text{m}$  にアミノ基の N-H 結合の伸縮振動の倍音に相当する強い吸収が見られる。また、波長 1.1  $\mu\text{m}$  付近に現れる弱い吸収帯は N-H と C-H 結合の三倍音に起因するものである。可視域での吸収端は 0.46  $\mu\text{m}$  であり、これは MNA などの大部分のニトロアニリン誘導体結晶と比較してかなり短波長側にシフトしている。

興味深いことに、(±)MBANP では吸収端がさらに短波長側にシフトする。可視域での偏光透過スペクトルを図 2.11 に示す。 $E \parallel c$  に対する吸収端は 0.43  $\mu\text{m}$ 、 $E \parallel a$  に対する吸収端は 0.44  $\mu\text{m}$  程度で、ニトロアニリン・ニトロピリジン誘導体の中では最も短波長透過性の良いものの 1 つといえる。

#### 2.4.7.2 吸収スペクトル

分子内電荷移動型励起に伴う吸収の振動子強度は一般に非常に大きく、吸収スペクトルを単結晶薄膜の透過率測定から直接求めるのは極めて困難である。そこで、単結晶試料の偏光反射率を波長 0.2 ~ 0.9  $\mu\text{m}$  の範囲で測定し、そのスペクトルを Kramers-Kronig 変換することによって吸収スペクトルを計算した。

図 2.12 に (-)MBANP と (+)MBANP の単結晶の偏光吸収スペクトルを示す。分子内電荷移動に由来する非常に強い吸収がどのスペクトルにも現れ、その吸収係数のピーク値は  $10^5 \text{cm}^{-1}$  にも達する。分子内電荷移動軸の結晶内での配向を反映して、どちらの結晶でも吸収係数の強い異方性が見られる。図中の細点線で示したスペクトルは、溶液の吸収スペクトルと結晶の密度とから求めた“仮想的な等方性結晶”の吸収スペクトルであるが、これと比較すると分子の配向が極めて強い異方性をもたらしていることがわかる。また、溶液の吸収スペクトルと比較すると、吸収ピーク波長がわずかながら低エネルギー側にシフトしていることがわかる。(-)MBANP での吸収ピーク波長は  $E \parallel b$  に対して 0.369  $\mu\text{m}$ 、 $E \parallel c$  に対して 0.376  $\mu\text{m}$ 、(±)MBANP では  $E \parallel b$ 、 $E \parallel c$  ともに 0.366  $\mu\text{m}$  である。また、(-)MBANP では波長 0.4  $\mu\text{m}$  付近に新しい構造が現れてきており、この吸収帯の裾のために吸収端が (±)MBANP と比較して長波長シフトしているものと考えられる。

#### 2.4.7.3 屈折率

(-)MBANP は単斜晶系に属するので光学的には二軸性で、3本の誘電主軸のうち 1本 ( $Y$ ) は二回対称軸である  $b$  軸と一致する。残りの 2本 ( $X, Z$ ) は  $ac$  面内にあり、その方位は著しい波長分散を示す [54, 55]。ここでは最も重要な屈折率  $n_Y$  の値を以下の手順で測定した。まず  $n_e$  の値を液浸法 [63] より 0.5 ~ 0.7  $\mu\text{m}$  の波長範囲で求めた。屈折率測定用の浸液としては Cargille Laboratories 社の屈折率測定用溶液を用い、その屈折率の波長分散は Leitz-Jelley の屈折率計を利用して測定した。次に  $bc$  面内での複屈折  $\Delta n = n_Y - n_e$  を測定して、その結果から  $n_Y$  を決定した。 $\Delta n$  は厚さ 0.93  $\mu\text{m}$  の  $a$  板結晶の透過光のリターデーションの測定から決定した (結晶の厚さは触針法で測定した)。その結果を図 2.13 (a) に示す。 $n_Y$  は次の Sellmeier の式でよくフィッティングできる。

$$n_Y^2 = 2.364 + \frac{0.608}{1 - (0.371/\lambda)^2} \quad (\lambda \text{ in } \mu\text{m}) \quad (2.19)$$

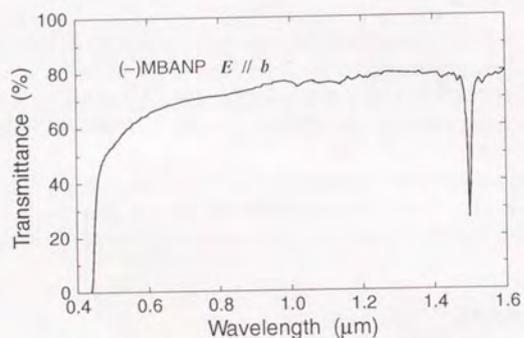


図 2.10 (-)MBANP 単結晶 (0.6 mm 厚) の  $b$  軸に平行に偏光した入射光に対する透過スペクトル

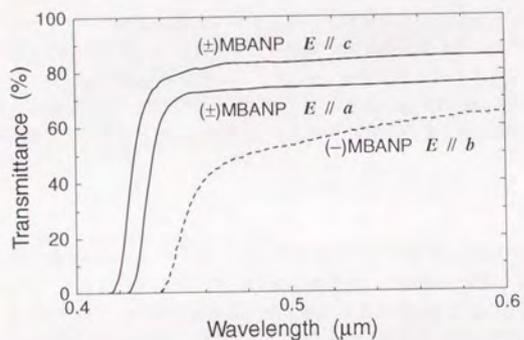


図 2.11 (+)MBANP 単結晶 (0.6 mm 厚) の偏光透過スペクトル。比較のために (-)MBANP の  $E // b$  に対する透過スペクトルを破線で示した。

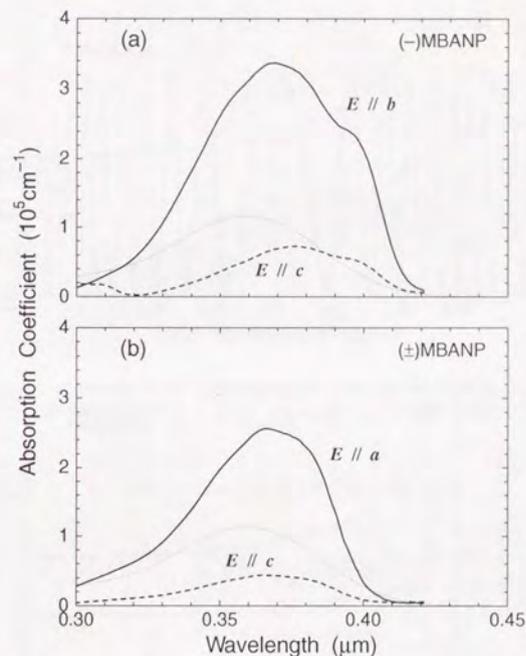


図 2.12 (-)MBANP (a) と (+)MBANP (b) 単結晶の偏光吸収スペクトル。溶液の吸収から算出した“等方的な仮想結晶”の吸収スペクトルを比較のために細点線で示した。

ここで得られた発散点  $\lambda = 0.371 \mu\text{m}$  は結晶の吸収ピークの波長  $\lambda = 0.369 \mu\text{m}$  (図 2.12) と極めてよく一致している。

一方、(±)MBANP は斜方晶系なので光学的には二軸性で、その誘電主軸はすべて結晶軸と一致している。主屈折率の測定は以下の手順でおこなった。まず  $b$  板結晶を用いて、液浸法によって波長  $0.47 \sim 0.70 \mu\text{m}$  の範囲で  $n_a$  と  $n_c$  を測定した。さらに、 $1.064 \mu\text{m}$  における  $n_a, n_b, n_c$  と  $0.532 \mu\text{m}$  での  $n_b$  を Maker フリンジの周期から決定した。また、コノスコープ像の観察をおこない、光軸の方位から主屈折率の大小関係を確認した。測定結果を図 2.13 (b) に示す。 $n_a$  と  $n_c$  の波長分散は Sellmeier の式を用いて次のように表される。

$$n_a^2 = 2.260 + \frac{0.550}{1 - (0.339/\lambda)^2} \quad (\lambda \text{ in } \mu\text{m}) \quad (2.20)$$

$$n_c^2 = 1.998 + \frac{0.488}{1 - (0.265/\lambda)^2} \quad (\lambda \text{ in } \mu\text{m}) \quad (2.21)$$

これらの Sellmeier の式の発散点の波長は  $n_a, n_c$  のいずれに対しても、結晶の吸収ピーク波長

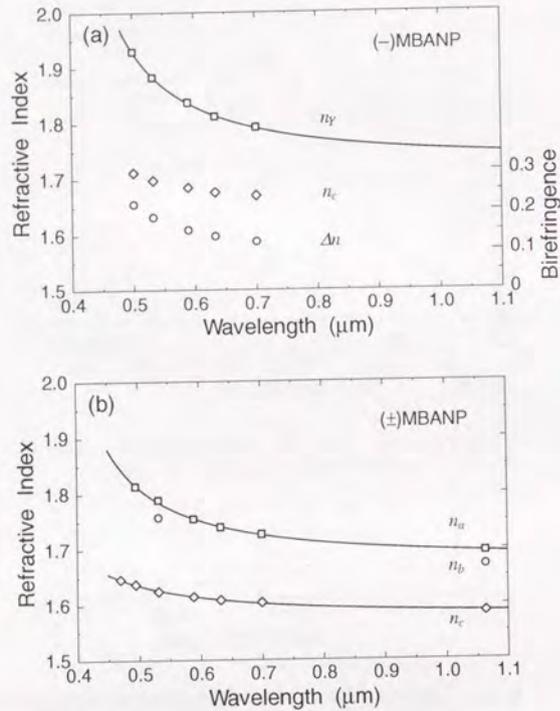


図 2.13 (a) (-)MBANP の屈折率  $n_y$ ,  $n_c$  と複屈折  $\Delta n = n_y - n_c$  の波長分散。実線は Sellmeier の式 (2.19) によるフィッティングを表す。  
(b) (+)MBANP の主屈折率  $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_c$  の波長分散。実線は Sellmeier の式 (2.20), (2.21) によるフィッティング。

$\lambda = 0.366 \mu\text{m}$  と比較するとかなり短くなっており、さらに短波長側に現れるベンゼン環の  $\pi-\pi^*$  遷移に起因する吸収帯が (+)MBANP の屈折率には強く影響していることを示している。

#### 2.4.8 非線形光学定数

Q-スイッチ Nd:YAG レーザを使用して基本波波長  $1.064 \mu\text{m}$  での非線形光学定数を回転型 Maker フリンジ法によって測定した。(-)MBANP では congruent  $\text{LiNbO}_3$  ( $d_{33} = 25.9 \text{ pm/V}$ ) を、(+ )MBANP では quartz ( $d_{11} = 0.30 \text{ pm/V}$ ) を参照物質として用いて、相対測定から非線形光学定数の値を決定した。

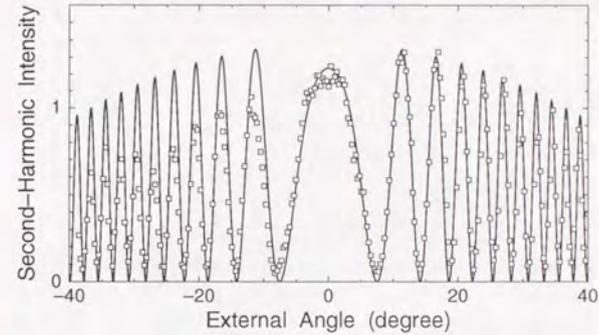


図 2.14 (-)MBANP の  $d_{22}$  に対する Maker フリンジ (結晶厚  $0.6 \text{ mm}$ )。第 2 高調波強度は congruent  $\text{LiNbO}_3$  の  $d_{33}$  の出力で規格化した。

(-)MBANP は点群 2 に属するので、その非線形光学定数テンソルは、

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^{\omega} \\ E_y^{\omega} \\ E_z^{\omega} \\ E_x^{\omega} E_y^{\omega} \\ E_x^{\omega} E_z^{\omega} \\ E_y^{\omega} E_z^{\omega} \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

となる。直交座標系 ( $x, y, z$ ) は結晶の誘電主軸と一致するように選ぶのが通常を取り方だが、前述のように (-)MBANP は軸分散があるので、ここでは以下のように座標系を設定した。まず、対称性のみから方向が固定されてしまう誘電主軸  $Y$  ( $\parallel b$ ) を  $y$  軸とし、結晶軸  $a$  と平行に  $x$  軸を取り、 $x, y$  と右手直交系をなすように  $z$  軸を選んだ<sup>9</sup>。

厚さ  $0.6 \text{ mm}$  の  $a$  板結晶を用いて (-)MBANP の非線形光学定数テンソルの最大成分  $d_{22}$  の測定をおこなった。結晶の  $b$  軸を回転軸として回転させ、基本波・第 2 高調波がともに  $s$  偏光となるような配置で測定をおこなった。図 2.14 に得られた Maker フリンジを示す。この結果をもとに解析をおこない、

$$|d_{22}|((-)MBANP) = (1.38 \pm 0.20) \times |d_{33}|(\text{LiNbO}_3) \quad (2.23)$$

という結果を得た。参照物質の絶対値として  $|d_{33}|(\text{LiNbO}_3) = 25.9 \text{ pm/V}$  の値 [64] を採用し、理論計算の結果 (式 (2.17)) から符号を決めると、

$$d_{22}((-)MBANP) = -36 \pm 4 \text{ pm/V} \quad (2.24)$$

となる。実測値は、2.4.6 節で理論計算から求めた値 (式 (2.17)) と極めてよく一致している。また、この値は有機結晶の中でもかなり大きな部類に入る。

<sup>9</sup> 式 (2.17) はこの座標系で計算したものである。

一方, (±)MBANP は点群  $mm2$  に属し, その非線形光学テンソルは,

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^\omega \\ E_y^\omega \\ E_z^\omega \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \\ 2E_z^\omega E_x^\omega \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

と表される。ここでは  $x \parallel a, y \parallel b, z \parallel c$  となるように座標系を選んだ。

測定は厚さ 0.6 mm の  $b$  板結晶を用いておこなった。4 種類の配置での測定から  $d_{31}, d_{32}, d_{33}$  の値と符号を決定した。得られた Maker フリンジを 図 2.15 に示す。これらの Maker フリンジから, それぞれの成分の大きさは

$$|d_{31}|((\pm)\text{MBANP}) = 22.8 \times |d_{11}|(\text{quartz}) \quad (2.26)$$

$$|d_{32}|((\pm)\text{MBANP}) = 15.8 \times |d_{11}|(\text{quartz}) \quad (2.27)$$

$$|d_{33}|((\pm)\text{MBANP}) = 2.8 \times |d_{11}|(\text{quartz}) \quad (2.28)$$

であること, また, 図 2.15 (c), (d) の形状からそれぞれ  $d_{31} \cdot d_{32} > 0, d_{32} \cdot (d_{32} + 2d_{24}) > 0$  であることがわかる。この結果と 2.4.6 節の計算結果, 参照物質の非線形光学定数  $d_{11}(\text{quartz}) = 0.30 \text{ pm/V}$  [64, 65] とを考えあわせると, 誤差の見積もりまで含めて, 次のような結果が得られた。

$$d_{31}((\pm)\text{MBANP}) = +6.8 \pm 0.7 \text{ pm/V} \quad (2.29)$$

$$d_{32}((\pm)\text{MBANP}) = +4.7 \pm 0.5 \text{ pm/V} \quad (2.30)$$

$$d_{33}((\pm)\text{MBANP}) = +0.84 \pm 0.08 \text{ pm/V} \quad (2.31)$$

これらの結果は 2.4.6 節で理論計算から求めた値 (式 (2.18)) とよく一致している。

#### 2.4.9 まとめ

キラルな分子である 2-( $\alpha$ -methylbenzylamino)-5-nitropyridine を構成要素とするの 2 種類の非線形光学結晶—(−)MBANP と (±)MBANP—について, その特性を分子レベルから結晶レベルまでの広い範囲にわたって総合的に評価した。(−)MBANP は当時世界的に関心が集まっていた材料の 1 つで, 本研究はその非線形光学特性の評価を初めて正確におこなったものである。一方, 筆者の知る限りでは, (±)MBANP の評価はラセミ混合物結晶についておこなわれた唯一の例である。また, 当然のことながら, 同一の分子からなるエナンチオマー結晶とラセミ混合物結晶との比較をおこなったのは本研究が初めてである。

MBANP 分子は典型的な pNA 型分子と同程度の大きな分子非線形分極率を有しながら, その吸収端は pNA 型分子のものよりも短波長シフトしており, 優れた非線形光学分子である。

その (−) 体エナンチオマーの結晶 (−)MBANP は, MBANP 分子の分子内電荷移動軸が  $b$  軸方向に配向した結晶構造を有しており, その結果その非線形光学定数テンソルの最大成分  $d_{22}$  の値は  $36 \text{ pm/V}$  にも達する。有機非線形光学結晶の中でもかなり高い性能を持った結晶ということができる。また, その吸収端は他の高性能有機非線形光学結晶よりも約  $20 \sim 30 \text{ nm}$  も短波長化している。理論計算の結果から見てバルク状態で位相整合可能な成分は残念ながらあまり大き

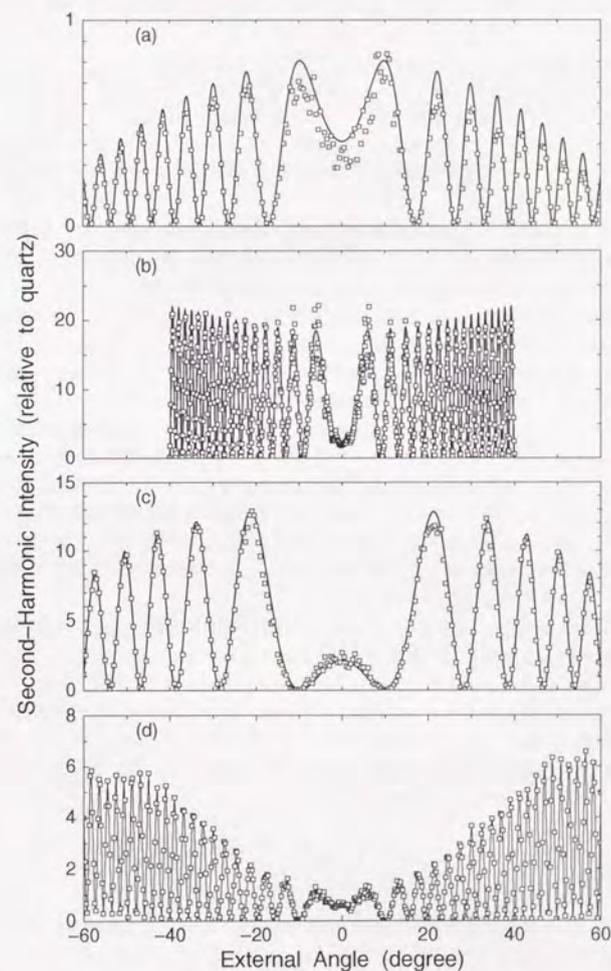


図 2.15 (±)MBANP の Maker フリンジ (結晶厚 0.6 mm)。  
第 2 高調波強度は quartz の  $d_{11}$  のもので規格化した。  
(a)  $d_{33}$  の測定。回転軸は  $c$  軸で, 基本波・第 2 高調波は  $s$  偏光。  
(b)  $d_{31}$  の測定。回転軸は  $a$  軸で, 基本波は  $s$  偏光, 第 2 高調波は  $p$  偏光。  
(c)  $d_{31}, d_{32}$  の測定。回転軸は  $c$  軸で, 基本波は  $p$  偏光, 第 2 高調波は  $s$  偏光。  
(d)  $d_{32}, d_{33}, d_{24}$  の測定。回転軸は  $a$  軸で, 基本波・第 2 高調波は  $p$  偏光。

くないが、大きな  $d_{22}$  を導波路化などの方法で有効に活かすことができれば、緑・青色領域への波長変換素子の材料として有望といえよう。

一方、ラセミ混合物結晶 (±)MBANP は反転対称に近い結晶構造となっており、分子内電荷移動軸はその非線形性を互いに打ち消しあうような配列をしている。そのため、結晶の非線形光学定数はあまり大きくならず、非線形光学定数テンソルの最大成分である  $d_{31}$  でもその値は 6.8 pm/V にすぎない。また、その屈折率の異方性と波長分散とからわかるように、非線形光学定数テンソルのどの成分に対しても位相整合は達成できないので、(±)MBANP は実用的な非線形光学結晶とは言いがたい。

次に、非線形光学結晶としての実用性という観点から離れ、2つの結晶の様々な特性を比較してみよう。これら2つの結晶は、同一の分子が異なる結晶構造・環境の下に置かれたときにどのような特性の差が現れるのかを比較することができる絶好の舞台である。

どちらの結晶でも MBANP 分子の構造はほとんど同じだが、結晶中でのバックキングの様子や水素結合ネットワークの様式などは大きく異なっており、融点や硬度から判断すると、(-)MBANP と比較すると (±)MBANP の方が安定な結晶となっている。双極子モーメントが一方にそろった (-)MBANP が若干不安定であるのは妥当な結果と思われる。

透過・吸収スペクトルには両者の違いがはっきりと現れているが、その原因は現時点では明らかではない。(±)MBANP よりも (-)MBANP の方が分子内電荷移動遷移に対応する吸収が長波長シフトしている上に、波長 400  $\mu\text{m}$  付近に新たな吸収が現れるために吸収端波長がかなり長くなっている。また、(-)MBANP の透過スペクトルで可視域での透過率が端波長側に向かって減少していく傾向が顕著に見られるのもこの新しい吸収と関連しているのかもしれない。このような差はもちろん結晶構造の違いだけでは説明できない。これはおそらく分子間相互作用の影響と考えられるが、その具体的な起源は不明である。

非線形光学特性に関しては、既に述べたように、両者の差は決定的である。分子内電荷移動軸の配向の違いをそのまま反映して、非線形光学定数の大きさに著しい差が生じている。ここで重要なのは、いずれの結晶でも、配向ガスモデルに基づいた理論予測と実測値とが極めてよく一致していることである。配向ガスモデルが前提としている「分子単体の非線形光学特性は結晶中でも変化せずに保存される」という条件がかなりよく成り立っていることをこのことは意味している。すなわち、分子性結晶の2次非線形光学特性を考える場合には、第一近似としては分子間相互作用を無視してかまわないことがはっきりとわかる。

## 2.5 まとめ

理論計算に基づいた性能予測を柱とした有機非線形光学材料の総合的評価法を確立し、その手法を用いて新規材料 MBANP の評価をおこなった。主な内容は以下のとおりである。

- 1) 分子レベルから結晶レベルまでの広い範囲にわたって新規材料の評価をおこなうために、有機非線形光学結晶の総合的評価法を新たに提案した。そこでは理論計算による結晶の性能予測がスクリーニングの際に重要な役割を果たす。
- 2) 粉末法に替わるスクリーニングの手段として、半経験的分子軌道計算と配向ガスモデルに基づく理論計算による性能予測法を確立した。多くの有機非線形光学結晶にその手法を適用し、十分な精度で結晶の非線形光学定数の大きさを予測できることを示した。

3) 上記の手法を2つの MBANP 結晶—(-)MBANP と (±)MBANP—に適用し、その特性の総合的評価をおこなった。

- a) (-)MBANP は比較的短波長側まで透明で、しかもその非線形光学定数テンソルの最大成分  $d_{22}$  の値は 36 pm/V にも達し、半導体レーザーの波長変換素子の材料として有望である。
- b) (±)MBANP は (-)MBANP よりもさらに短波長透過性に優れているが、非線形光学定数はあまり大きくなく、実用的な波長変換材料とは言い難い。
- c) 両者の比較から、分子間相互作用が非線形光学特性に及ぼす影響が小さいことが再確認できた。

## 導波路型 SHG 素子の高効率化

## 3.1 はじめに

位相整合条件や変換効率など、波長変換素子として重要な各種の性能はもっぱら非線形媒質の屈折率によって決定されるので、屈折率の波長分散や異方性は極めて重要な材料パラメータとなる。したがって、有機非線形光学結晶を実用的な波長変換素子に用いることを考える場合に、光学的非線形性の大きさばかりをいたずらに追求するのではなく、材料の屈折率を考慮したうえで素子の最適設計も同時におこなわなければならない。

この章では、導波路型波長変換素子の高効率化の指針を与え、どのような有機結晶を用いてどのような構成の素子を作製すればよいのかを論じる。まず最初に 3.2 節で光導波路における波長変換がどのような基本原理に支配されているのかについて議論し、次に 3.3 節で導波路型 SHG 素子（特に Cerenkov 放射型素子）の最適化について議論したうえで、有機非線形光学結晶を用いた素子の効率向上の指針を与え、材料に求められる特性と導波路素子の最適な形態とをあきらかにする。

## 3.2 導波路における波長変換の基本原理解

まず、導波路型波長変換素子の高効率化・最適設計をおこなうための前段階として、光導波路を用いた波長変換の効率を決定する基本原理 [66] について議論する。各種の導波路波長変換方式をできるだけ統一的に取り扱い、すべてに共通な基本原理が存在することを示す。

## 3.2.1 SHG と位相整合

まず最初に、バルク結晶での SHG についてみてみよう。長さ  $L$  の非線形媒質に基本波が平面波として入射した場合に発生する第 2 高調波パワーは次の式で与えられる。

$$P^{2\omega} = \frac{2\omega^2}{c_0 c^3} \frac{d_{\text{eff}}^2}{n^{2\omega} (n^\omega)^2} \frac{(P^\omega)^2}{A} L^2 \frac{\sin^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)^2} \quad (3.1)$$

ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $c$  は光速、 $\omega$  は基本波の角振動数、 $P^\omega$ 、 $P^{2\omega}$  はそれぞれ基本波と第 2 高調波の光パワー、 $d_{\text{eff}}$  は非線形相互作用に寄与する実効非線形光学定数、 $n^\omega$ 、 $n^{2\omega}$  は基本波と

第2高調波に対する屈折率,  $A$  は基本波のビーム断面積,  $\Delta k = k^{2\omega} - 2k^\omega = (2\omega/c)(n^{2\omega} - n^\omega)$  は第2高調波(波数  $k^{2\omega}$ )と非線形分極波(波数  $2k^\omega$ )の間の波数不整合量である。いわゆる位相整合条件とは「非線形媒質中に誘起された非線形分極から放射される第2高調波がすべて位相を揃えて重なり合う」ための条件のことである。平面波の基本波に対する位相整合条件は式(3.1)からあきらかなように  $\Delta k = 0$ , すなわち非線形分極波と第2高調波の波長と位相速度が等しくなればよいということになる。

実は導波路素子の場合でもまったく同じように、「非線形分極から放射された第2高調波がすべて同位相で足し合わされる」ようにすればよいこと, すなわち“広義の位相整合”を達成すればよいというのがこの節の結論である。そのことは次の3.2.2節でみていくことにしよう。

その前に, 以下で計算する導波路素子との比較のために, バルク結晶を用いた SHG の効率について簡単に触れておこう。バルク素子で効率をあげるためには, 基本波ビームを集光してなおかつ相互作用長を長くすればよいわけであるが, この2つは当然同時には達成できない。ビーム断面積を小さくするために集光をきつくすると, 光の回折効果が顕著に現れて, 実効的な相互作用長の減少をきたすからである。結果的に, 与えられた結晶長  $L$  に対して最適な集光条件が存在することになる。ガウスビームに対する厳密な解析[67]によると, ノンクリティカル位相整合の場合での最適集光条件下で得られる第2高調波パワーは

$$P^{2\omega} = 1.068 \frac{2\omega^3}{\pi \epsilon_0 c^4} \frac{d_{\text{eff}}^2}{n^2} (P^\omega)^2 L \quad (3.2)$$

で与えられることが知られている。基本波波長  $1.064 \mu\text{m}$ ,  $n = 1.8$ ,  $L = 10 \text{ mm}$  とすると,  $P^\omega = 100 \text{ mW}$  の基本波から5%の効率で波長変換をおこなうためには約  $50 \text{ pm/V}$  という非常に大きな非線形光学定数が必要であることがこの式から導かれる。これよりもさらに大きな非線形定数を有する非線形光学材料も有機結晶の中からいくつか見いだされてはいるが, それらは必ずしも望みの波長で位相整合可能なわけではない。ましてやノンクリティカル位相整合となると, 特定の波長・特定の温度でしか達成できないために, 半導体レーザーの波長域で動作する材料に課される条件は極めて厳しいと言わざるを得ない。実際, こうした条件を満足する高性能材料は, 現状では皆無である。これが, 多くの研究者の関心を導波路素子へと向けさせてきた原因の1つなのである。

### 3.2.2 光導波路素子における SHG

光導波路では, 光をその波長程度のサイズの導波層に閉じ込めて伝搬させることができるので, 高い光パワー密度と長い相互作用長とを両立させることが可能となる。そのことを利用して高い変換効率を実現することができるという点が, 導波路型波長変換素子の最大の利点である[68]。また, 異方性媒質を使用してもウォークオフが生じないことも重要な特徴と言えよう。さらに, 導波路のモード分散を利用した位相整合法を採用することによって, バルク結晶では利用できない非線形光学定数テンソル成分を活用できることも, しばしば, 導波路型波長変換素子の利点とされるが, この点に関しては事態はそれほど単純ではない。これについては3.3節で, 横方向位相整合と関連して議論する。

以下では, 光導波路における SHG の基本原理をあきらかにしよう。数式が無用に煩雑になるのを避けるために, ここでは, 本質を失わない範囲で最も単純な構造の導波路を想定して議論を進めることにする。図3.1に示したような, 厚さ  $D$  の非線形導波層が線形クラッドと線形基板とに挟まれた, 長さ  $L$  の3層スラブ型導波路における SHG を考える。なお, ここでは非線形導波

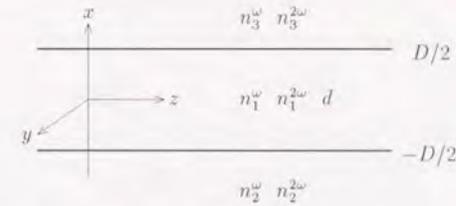


図 3.1 3層スラブ導波路構造。厚さ  $D$  の導波層のみが非線形媒質(非線形光学定数  $d$ )となっている場合を中心に考察する。 $n^\omega, n^{2\omega}$  はそれぞれ基本波・第2高調波に対する屈折率。 $y$  方向には無限に広がっていると仮定して, 幅  $W$  の部分から放射されるパワーを計算した。

層・基板・クラッドの屈折率  $n_1, n_2, n_3$  の間には  $n_1 > n_2 \geq n_3$  の大小関係が成り立っていると

#### 3.2.2.1 光導波路における(狭義の)位相整合

光導波路中を進行する光は特定の伝搬定数を持った固有モードとなり, その伝搬モードの伝搬定数は導波路のサイズに依存して変化する[69,70]。このことを利用して位相整合を達成することが可能で, バルク結晶の場合と比較して格段に位相整合の自由度を拡大することができる。たとえば, バルク結晶では満足に利用することができない非線形光学定数( $d_{11}$ などの対角成分や屈折率の関係で位相整合不可能な成分)が導波路素子とすることで利用可能になるのである。

導波路での(狭義の)位相整合は, 非線形分極波の伝搬定数  $2\beta_\omega$  と第2高調波の伝搬定数  $\beta_{2\omega}$  とを一致させることで達成される。すなわち,

$$\Delta\beta = \beta_{2\omega} - 2\beta_\omega = 0 \quad (3.3)$$

が位相整合条件である。この条件は, 波数の  $z$  成分のみが一致すればよいということの意味しており, このことが導波路素子での位相整合の自由度を拡大しているのである。しかし, 本来の位相整合条件とはベクトル量である波数(運動量)の保存則であったことを考えると, この条件だけでは不十分ではなからうかという気がしてくる。このことについては次節以降で議論していくことにしよう。

さて, 式(3.3)を実効屈折率を用いて表すと,

$$n_{\text{eff}}^\omega = n_{\text{eff}}^{2\omega} \quad (3.4)$$

となる。ここで,  $n_{\text{eff}}^\omega = \beta_\omega/k_0$ ,  $n_{\text{eff}}^{2\omega} = \beta_{2\omega}/2k_0$  はそれぞれ基本波と第2高調波モードの実効屈折率,  $k_0 = \omega/c$  は基本波の真空中の波数である。3層スラブ導波路のモード分散曲線の一例を図3.2に示す(簡単のために TE モードのみを示した)。第2高調波導波モード( $\text{TE}_1^{2\omega}$  や  $\text{TE}_2^{2\omega}$ )を利用した導波-導波型の位相整合と, 第2高調波放射モード(基板放射モードや基板・クラッド放射モード)を励振する Cerenkov 放射型位相整合[71]が可能であることがわかる。また, 導波層の非線形光学定数や屈折率などに対して  $A = \lambda/2(n_{\text{eff}}^{2\omega} - n_{\text{eff}}^\omega)$  ( $\lambda$  は基本波波長)の周期で変調を加えることによって, 非線形分極波の伝搬定数を第2高調波モードのそれに一致させて, 位相整

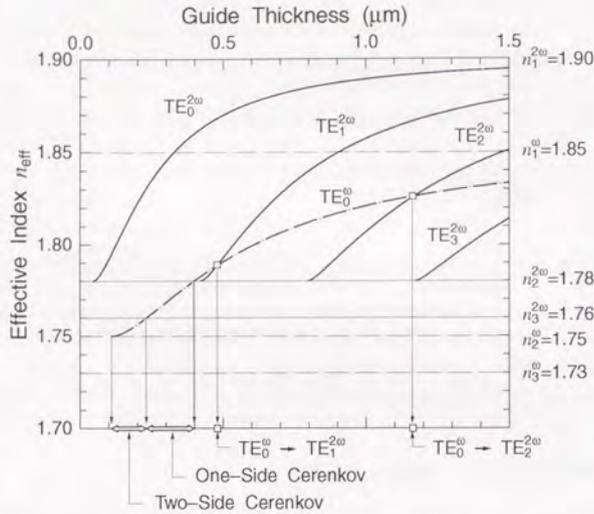


図 3.2 3層スラブ導波路のモード分散曲線の一部。基本波波長  $\lambda = 1.0 \mu\text{m}$  で、各層の屈折率は縦軸に記した値を仮定した。TMモードと高次の基本波モードは簡単のために省略した。

合を達成することも可能である。これが、疑似位相整合 (QPM: Quasi Phase Matching) [72, 73] である。

3.2.2.2 導波-導波型 SHG

導波-導波型の SHG は既に多くの研究者らによって解析がおこなわれており、ここではその結果をもとに議論をおこなう。

スラブ導波路の場合、基本波  $n$  次 TE 導波モード  $TE_n^\omega$  から第2高調波  $m$  次 TE 導波モード  $TE_m^{2\omega}$  への変換で (幅  $W$  の部分から) 得られる第2高調波パワーは次式で与えられる [74, 75]。

$$P^{2\omega} = \frac{2\omega^2}{\epsilon_0 c^3} \frac{d_{\text{eff}}^2}{n_{\text{eff}}^{2\omega} (n_{\text{eff}}^\omega)^2} \frac{(P^\omega)^2}{W} \frac{S_{nm}^2}{(D_{\text{eff}}^\omega)^2 D_{\text{eff}}^{2\omega}} L^2 \frac{\sin^2(\Delta\beta L/2)}{(\Delta\beta L/2)^2} \quad (3.5)$$

ここで、 $D_{\text{eff}}^\omega, D_{\text{eff}}^{2\omega}$  はそれぞれ基本波と第2高調波導波モードに対する実効導波層厚 [69]、

$$S_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{d}(x) \{f_n^\omega(x)\}^2 f_m^{2\omega}(x) dx \quad (3.6)$$

は重なり積分あるいは空間結合係数と呼ばれる量である。 $f_n^\omega(x), f_m^{2\omega}(x)$  はそれぞれ基本波・第2高調波導波モードの規格化モード分布関数で、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \{f(x)\}^2 dx = D_{\text{eff}} \quad (3.7)$$

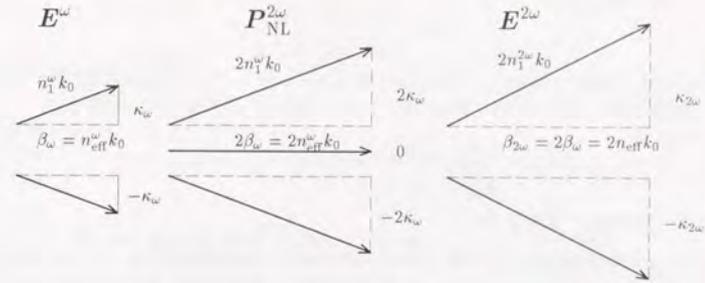


図 3.3 基本波  $E^\omega$ ・非線形分極波  $P_{NL}^{2\omega}$ ・第2高調波  $E^{2\omega}$  モードを構成する平面波成分の波数ベクトル

となるように規格化されている。また、 $\bar{d}(x)$  は規格化した非線形光学定数である。

高効率化を実現するためには位相整合を達成するだけでなく、重なり積分  $S_{nm}$  を最適化して大きくしなければならない。ここで、簡単のために、対称3層スラブ導波路における偶モード ( $f_n^\omega = \sqrt{2} \cos(\kappa_\omega x), f_m^{2\omega} = \sqrt{2} \cos(\kappa_{2\omega} x)$ ;  $\kappa_\omega = \sqrt{k_0^2 (n_2^\omega)^2 - \beta_\omega^2}, \kappa_{2\omega} = \sqrt{4k_0^2 (n_2^{2\omega})^2 - \beta_{2\omega}^2}$ ) 間での波長変換を考えてそのときの重なり積分を計算すると、(3.8) 式のように  $S_{nm}$  は3つの sinc 関数の和で表されることがただちにわかる。

$$S_{nm} = \frac{D}{\sqrt{2}} \left[ \frac{\sin\{(\kappa_{2\omega} - 2\kappa_\omega)D/2\}}{(\kappa_{2\omega} - 2\kappa_\omega)D/2} + \frac{\sin\{(\kappa_{2\omega} + 2\kappa_\omega)D/2\}}{(\kappa_{2\omega} + 2\kappa_\omega)D/2} + 2 \frac{\sin\{\kappa_{2\omega}D/2\}}{\kappa_{2\omega}D/2} \right] \quad (3.8)$$

重なり積分が実は  $x$  方向 (伝搬方向に垂直な方向) の位相整合因子となっていることはこの式からあきらかであろう。基本波導波モードは、導波層内では、斜め上方と斜め下方に伝搬する2つの平面波 (波数の  $x$  成分が  $\kappa_\omega$  と  $-\kappa_\omega$ ) の重ね合わせとみなすことができる。したがって、基本波電場の二乗に比例する非線形分極波は、 $x$  方向の波数がそれぞれ  $\kappa_\omega + \kappa_\omega = 2\kappa_\omega, -\kappa_\omega - \kappa_\omega = -2\kappa_\omega, \kappa_\omega - \kappa_\omega = 0$  となる3つの平面波から構成されていることになる (図 3.3 参照)。一方、導波層内の第2高調波モードは  $x$  方向波数  $\kappa_{2\omega}, -\kappa_{2\omega}$  の2つの平面波から構成されているので、結局、 $\kappa_{2\omega} - 2\kappa_\omega, \kappa_{2\omega} + 2\kappa_\omega, \kappa_{2\omega}$  の3成分の横方向位相不整合に対応した3項の sinc 関数が現れるのである。導波路 SHG の (狭義の) 位相整合条件  $2\beta_\omega = \beta_{2\omega}$  が成り立っていても、通常は  $n_1^\omega \neq n_1^{2\omega}$  なので  $2\kappa_\omega \neq \kappa_{2\omega}$  となって横方向位相不整合が残ってしまうことになる。

導波-導波型 SHG の最適化には狭義の位相整合 (いわば縦方向の位相整合) に加えて、バルク素子の場合には見られなかった重なり積分の最適化という新しい要素が加わってくるのだが、実はここに横方向の位相整合の因子が隠されていたわけである。物理的には、図 3.1 の  $x = \text{constant}$  面上の非線形分極から放射されたすべての第2高調波が同位相で足し合わされるための条件が縦方向位相整合、 $z = \text{constant}$  面上の非線形分極から放射されたすべての第2高調波が同位相で足し合わされるための条件が横方向位相整合で、両者が同時に成り立ったときに非線形導波層内のすべての非線形分極からの寄与が同位相で足し合わされることになる。これら2つの要素から、ベクトル量である波数 (運動量) の保存則としての位相整合が完成するのである。

さて、仮に横方向位相整合が達成されたとするときの程度の効率が期待できるのかを見積もっておこう。重なり積分は理想的な場合で  $D$  の程度まで大きくできるので、そのときの第2高調波

パワーは式(3.5)より、

$$P^{2\omega} \approx \frac{2\omega^2 d_{\text{eff}}^2 (P^\omega)^2}{\epsilon_0 c^3 n_{\text{eff}}^3 W D_{\text{eff}}} L^2 \quad (3.9)$$

となる。バルク結晶の SHG (式(3.2)) と比較すると、最適化された導波-導波型 SHG の効率はだいたい  $L/\lambda$  程度、すなわち  $10^3$  倍以上の高効率化が実現できることがわかる。例えば、 $\lambda = 1 \mu\text{m}$ 、 $L = 1 \text{ mm}$ 、 $W = 5 \mu\text{m}$ 、 $D = 1 \mu\text{m}$ 、 $n_{\text{eff}} = 1.8$  とすると、 $d_{\text{eff}} = 10 \text{ pm/V}$  で  $100 \text{ mW}$  の基本波に対して約 5% の変換効率が得られることになる。

### 3.2.2.3 Cerenkov 放射型 SHG

Cerenkov 放射型 SHG の場合は第 2 高調波は放射モードとして取り出され、 $\alpha = \cos^{-1}(n_{\text{eff}}^\omega/n_2^{2\omega})$  の角度で基板中へ放射される。Cerenkov 放射型 SHG についても様々な手法を用いて解析をおこなった結果が報告されている [76-84]。ここでは、スラブ導波路についておこなった我々の理論解析の結果 [53, 84] を用いて、その基本原理について議論していこう。

簡単のために対称 3 層スラブ導波路の偶モードのみを考える。その場合、得られる第 2 高調波パワーは

$$P^{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{\text{eff}}^2 (P^\omega)^2 T S^2}{\epsilon_0 c^3 n_{2\omega}^2 (n_{\text{eff}}^\omega)^2 W (D_{\text{eff}}^2 \sin^2 \alpha)} L \quad (3.10)$$

で与えられる。 $S$  は式(3.8)で表される重なり積分、 $T$  は

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(\kappa_{2\omega}^2 - \rho_{2\omega}^2)^2}{4\kappa_{2\omega}^2 \rho_{2\omega}^2} \sin^2(\kappa_{2\omega} D)} \times \left[ 1 - \frac{\kappa_{2\omega}^2 - \rho_{2\omega}^2}{\kappa_{2\omega}^2} \sin^2(\kappa_{2\omega} D/2) \right] \quad (3.11)$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{\kappa_{2\omega}^2 - \rho_{2\omega}^2}{\rho_{2\omega}^2} \sin^2(\kappa_{2\omega} D/2)} \quad (3.12)$$

で与えられる。ここで、

$$\rho_{2\omega} = \sqrt{4k_0^2 (n_2^{2\omega})^2 - \beta_{2\omega}^2} \quad (3.13)$$

である。Cerenkov 放射型 SHG では発生した第 2 高調波が放射モードとして導波層外へ取り出されるために、その変換効率は導波路長  $L$  に比例する。 $TS^2/(D_{\text{eff}}^2 \sin^2 \alpha) \approx 1$  とすると、Cerenkov 放射型 SHG 素子の効率は導波-導波型 SHG 素子と比較してだいたい  $D/L \approx 10^{-3}$  程度小さく、バルク結晶の値と同程度であることがわかる。Cerenkov 放射型 SHG 素子の利点は高効率性というよりはむしろその位相整合の自由度にあるというべきであろう。

式(3.10)に現れる重なり積分  $S$  はもちろん、導波-導波型と同様、横方向位相整合を表している。チェレンコフ放射型特有の因子は  $\sin \alpha$  と  $T$  である。以下で、この因子の物理的意味を考察しよう。

まず  $1/\sin \alpha$  は、Cerenkov 放射角  $\alpha$  が小さくなるにつれて第 2 高調波が非線形媒質内を伝搬する距離が長くなることを反映していると考えられる。ただし、 $\alpha$  を小さくすることが必ずしも高効率化につながるわけではないことには注意しなければならない。 $\alpha$  を小さくすれば、たしかに実効的な相互作用長は長くなるのだが、同時に、非線形媒質から基板へ放射される際の入射角が大きくなってしまい、導波層と基板との境界での反射率が高くなって、結果的にはむしろ効率の低下を招くことになってしまうのである。

一方、 $T$  は発生した第 2 高調波の導波層内での多重反射効果を表している。図 3.4 に示すよう

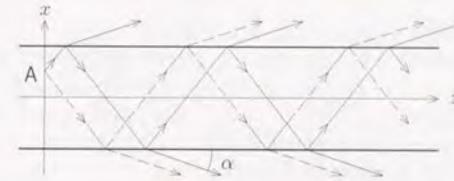


図 3.4 導波層内での第 2 高調波の多重反射の様子。点 A から発生した第 2 高調波が多重反射を繰り返した後も互いに同位相でなければ高効率化は実現できない。 $\alpha$  は Cerenkov 放射角。

に、導波層内の点 A で発生した第 2 高調波は多重反射を繰り返しつつ外部へと放射されていく。式(3.11)第 1 項は、A から斜め上方へ放射されて多重反射を繰り返した後に取り出された第 2 高調波 (図 3.4 では実線で示した) 同士の間干渉効果を表しており、良く知られたファブリー・ペロー共振器の透過率と形式的にはまったく同型の式となっている。一方、第 2 項は、斜め上方へ放射された第 2 高調波と斜め下方へ放射された第 2 高調波 (図 3.4 の破線) の干渉効果をあらわしている。第 2 高調波は点 A から上方と下方に放射され、導波層と基板・クラッド層との界面で反射を繰り返した後に外部に取り出されるのだが、それらが互いに同位相でないと効率は高くできないことになる。 $T$  は一言でいえば導波層内での第 2 高調波の定在波条件なのである。

一見したところでは、導波-導波型ではこれに対応した因子が現れていないように見えるが、実はそうではない。 $T$  が第 2 高調波に対する導波層内での定在波条件であることを考えれば、これが第 2 高調波の導波条件に対応していることは自明である。第 2 高調波が導波モードの場合には、導波層と基板の境界での反射は全反射となるので、 $T$  に相当する因子は導波条件が満たされる場合にのみ 1 となり、それ以外ではいたるところで 0 という値をとるのである。

### 3.2.3 まとめ—広義の位相整合

導波路型波長変換素子の最適化について多くの研究がおこなわれてきたが、各種の方式ごとに (あるいは研究者ごとに) まちまちの術語を用いてその最適化の指針が記述されてきたために、それらは一見まったく別な原理に支配されているかのごとき誤解があったように感じられる。導波路を用いた波長変換で高効率化を実現するためには、結局のところ“**広義の位相整合**”を達成すればよい、というのが波長変換の基本原則のすべてである。すなわち、非線形分極波から放射された第 2 高調波がすべて同位相で足し合わされるようにする必要があるという、いかにも当然の要請がここでの結論である。ここでいう“**広義の位相整合**”とは、次の 3 つの要素から構成される。

- 1) 縦方向位相整合: 通常の位相整合条件  $\Delta\beta = 0$  である。
- 2) 横方向位相整合: 重なり積分の最適化に対応する。これと縦方向位相整合とで、ベクトル量である運動量の保存則としての位相整合条件が完成する。
- 3) ファブリー・ペロー共振: 第 2 高調波は伝搬方向に垂直な方向に導波層内で定在波条件を満たす必要がある。これは、第 2 高調波が導波モードの場合には導波条件に、第 2 高調波が放射モードの場合には  $T = 1$  の条件に他ならない。

## 3.3 高効率化の指針

この節では、上述の基本原理を念頭に置いて、導波路型 SHG 素子の高効率化の指針をあきらかにしよう。非線形導波層の材料としては、代表的な高性能有機非線形光学結晶である MNA ( $d_{11} = 140 \text{ pm/V}$ ) [33] と PNP ( $d_{21} = 35 \text{ pm/V}$ ) [39] とを数値計算例として用いた。

まず最初の横方向位相整合について考えてみよう。前節の議論からあきらかなように、横方向位相整合を達成するという事は重なり積分を大きくすることと等価で、そのためには式 (3.8) の第1項と第3項を大きくすればよい。すなわち、

$$(\kappa_{2\omega} - 2\kappa_{\omega})D/2 \lesssim \pi/2 \quad (3.14)$$

$$\kappa_{2\omega}D/2 \lesssim \pi/2 \quad (3.15)$$

が成り立つような第2高調波モードを選択すればよいことになる。ここで、波数ベクトルの  $x$  成分の大きさを特徴づける無次元パラメータとして、新たに、「横方向実効屈折率」なる量を導入しよう。

$$n_{tr}^{\omega} = \kappa_{\omega}/k_0 \quad (3.16)$$

$$n_{tr}^{2\omega} = \kappa_{2\omega}/2k_0$$

当然、 $n_{\text{eff}}^2 + n_{tr}^2 = n_1^2$  である。これを用いて式 (3.14), (3.15) を書きかえると、

$$n_{tr}^{2\omega} - n_{tr}^{\omega} \lesssim \lambda/4D \quad (3.17)$$

$$n_{tr}^{\omega} \lesssim \lambda/4D \quad (3.18)$$

となる。3.3.1.2 節で一例を示すが、この条件を満たすのは基本モードだけである。つまり、基本波・第2高調波の基本モード同士で位相整合を達成しなければ、横方向位相整合は達成されないことになる。

## 3.3.1 導波-導波型 SHG

前節で述べたように高効率化には広義の位相整合を達成しなければならないのだが、そのうちの第3項目 (ファブリー・ペロー共振条件) は導波-導波型の場合には自動的に満足されている (というよりもむしろこの条件を満たすモードだけしか選択できない) ので、横方向位相整合の達成のみを考慮すればよい。

## 3.3.1.1 複屈折位相整合

横方向位相整合を達成する最も直接的な手段は、バルク結晶の位相整合法にならって、非線形媒質の複屈折性を利用して屈折率の波長分散を補償する方法である。図 3.3 からすぐわかるように、縦方向・横方向位相整合を同時に達成するためには  $n_1^{\omega} \approx n_1^{2\omega}$  でなければならない。すなわち、バルク結晶の状態では位相整合可能な非線形光学定数成分を利用すればよいことになる。

一例として PNP の  $d_{21} (= 35 \text{ pm/V})$  を介した  $TE_0^{\omega} \rightarrow TM_0^{2\omega}$  変換をみてみよう。図 3.5 (a) に PNP/SFL6 対称3層スラブ導波路のモード分散曲線を示す。PNP では  $n_x^{\omega} \approx n_y^{2\omega}$  なので、 $D = 0.878 \mu\text{m}$  で  $d_{21}$  を介した位相整合が可能である。このときの基本波・第2高調波のモード分布関数  $f_0^{\omega}$ ,  $f_0^{2\omega}$  を図 3.5 (b) に示す。基本波・第2高調波の波数の  $x$  成分は、 $\kappa_{\omega} = 2.15 \mu\text{m}^{-1}$ 、 $\kappa_{2\omega} = 2.33 \mu\text{m}^{-1}$  で、 $(\kappa_{2\omega} - \kappa_{\omega})D/2 = -0.862$ 、 $\kappa_{2\omega}D/2 = 1.023$  と横方向位相不整合が十分に小さくなっている結果、重なり積分の値は  $S_{00} = 1.63 \mu\text{m}$  と非常に大きくなっている。このとき、

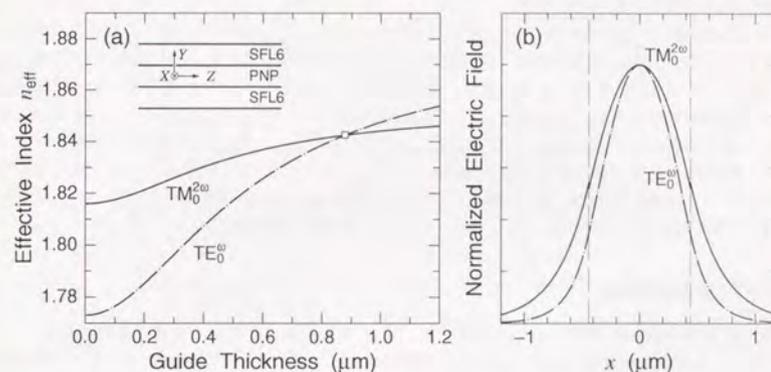


図 3.5 (a) PNP/SFL6 対称スラブ導波路のモード分散曲線。図中に示したような結晶方位を仮定した (紙面内水平方向が伝搬方向)。 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ ,  $n_1^{\omega} = 1.878$ ,  $n_1^{2\omega} = 1.853$ ,  $n_2^{\omega} = 1.773$ ,  $n_2^{2\omega} = 1.816$ 。(b) 位相整合条件下 ( $D = 0.878 \mu\text{m}$ ) でのモード分布関数。

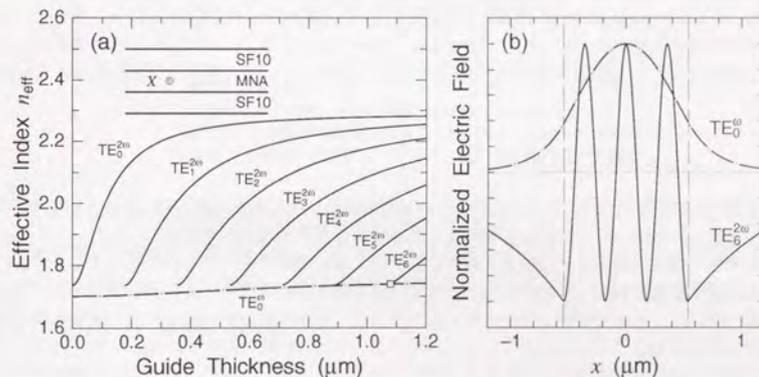


図 3.6 (a) MNA/SF10 対称3層スラブ導波路のモード分散曲線。図中に示したような結晶方位を仮定した (紙面内水平方向が伝搬方向)。 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ ,  $n_1^{\omega} = 1.763$ ,  $n_1^{2\omega} = 2.291$ ,  $n_2^{\omega} = 1.702$ ,  $n_2^{2\omega} = 1.737$ 。(b) 位相整合条件下 ( $D = 1.079 \mu\text{m}$ ) でのモード分布関数。



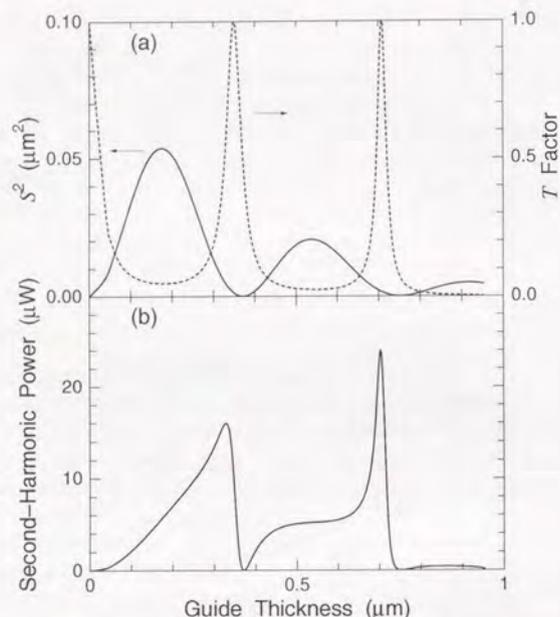


図 3.8 MNA/SF10 対称3層スラブ導波路の Cerenkov 放射型 SHG のパラメータ。(a) 重なり積分の二乗  $S^2$ 、 $T$  と (b) 第2高調波パワー  $P^{2\omega}$  を導波層厚  $D$  の関数としてプロットした。 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ ,  $L = 10 \text{ mm}$ ,  $W = 2.0 \mu\text{m}$ ,  $P^\omega = 100 \text{ mW}$ 。

る。PNP/SF03 対称3層スラブ導波路の場合、 $D = 0.981 \mu\text{m}$  で効率が最大となるが、このとき  $S = 2.12 \mu\text{m}$ ,  $T \approx 1$  となって、 $L = 10 \text{ mm}$ ,  $W = 2.0 \mu\text{m}$  とすると  $P^\omega = 100 \text{ mW}$  の基本波に対して  $4.6 \text{ mW}$  のかなり高い第2高調波出力が得られる。

それに対して MNA の場合にはそのままでは横方向位相不整合が著しく大きく効率が上がらない。MNA/SF10 対称3層スラブ導波路の場合、図 3.7 からわかるように  $0 \leq D \leq 0.96 \mu\text{m}$  の範囲で Cerenkov 放射型位相整合が達成される。Cerenkov 放射型 SHG の効率をこの範囲で導波層厚  $D$  の関数として計算した結果を図 3.8 に示す。重なり積分の二乗  $S^2$  と  $T$  の値も同時に示した。 $T$  の振る舞いが効率に大きな影響を及ぼしていることがわかる。 $T = 1$  となる導波層厚以外ではまったく高効率化は望めない<sup>1</sup>。さらに、 $T = 1$  の場合ですら効率が上がらないのは、横方向位相不整合が大きく重なり積分の値がどの導波層厚に対しても小さいうえに、 $T$  がピークとなる導波層厚では  $S^2$  がほとんど極小になってしまっているからである。 $T = 1$  となる  $D = 2n\pi/\kappa_{2\omega}$  ( $n$  は整数) では式(3.8)の第3項が0となってしまうのである。最大変換効率は  $D = 0.705 \mu\text{m}$

<sup>1</sup>  $T = 1$  の条件が導波-導波型 SHG の場合の第2高調波の導波条件に対応していることを考えると、Cerenkov 放射型位相整合といえども、第2高調波モードの選択の問題と完全に無縁ではないということがわかる。

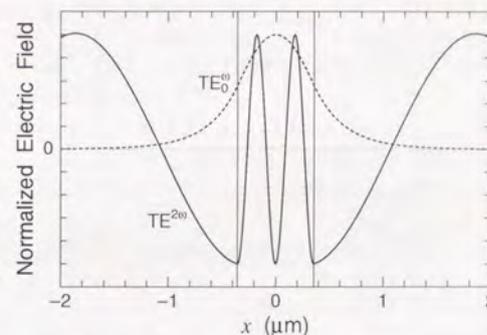


図 3.9 MNA/SF10 対称3層スラブ導波路の基本波導波モード  $TE_0^\omega$  と第2高調波放射モード  $TE_{20}^{2\omega}$  のモード分布関数 ( $D = 0.710 \mu\text{m}$ )。  $T = 1$  となっているので横方向疑似位相整合によって高効率化が可能である。

で得られるが、このときの重なり積分は  $S = 0.041 \mu\text{m}$  に過ぎず、上述の PNP/SF03 対称3層スラブ導波路と同じ条件で得られる第2高調波パワーはわずか  $24 \mu\text{W}$  である。

### 3.3.2.2 疑似位相整合

では、Cerenkov 放射型 SHG の場合にも、導波-導波型 SHG と同じ様に、疑似位相整合によって高効率化を実現することは可能であろうか？

残念ながら、疑似位相整合を用いてもこの場合には格段の性能向上は望めないのである。横方向位相不整合の小さな第2高調波放射モードは図 3.7 (b) のハッチを施した部分なのだが、ここでは  $T$  が小さい上に導波層厚が非常に薄く  $D_{\text{eff}}$  が大きくなってしまふ (すなわち基本波の閉じ込めが悪くなる) ので、結局、効率を高くすることができない<sup>2</sup>。

### 3.3.2.3 横方向疑似位相整合

Cerenkov 放射型 SHG の場合にも横方向疑似位相整合の効果は絶大である。

前述の MNA/SF10 対称3層スラブ導波路の場合を例にとりて考えてみよう。まず最初に  $T = 1$  となる条件を選びださなければならない。図 3.8 (a) からわかるように、 $\kappa_{2\omega} D = 2\pi$  となる  $D = 0.350 \mu\text{m}$  と  $\kappa_{2\omega} D = 4\pi$  となる  $D = 0.710 \mu\text{m}$  とがこの条件を満たしている。ここでは、より基本波の閉じ込めが強く高効率化が可能となる  $D = 0.710 \mu\text{m}$  の場合についてみてみよう。図 3.9 にこのときの基本波導波モード  $TE_0^\omega$  と第2高調波放射モード  $TE_{20}^{2\omega}$  のモード分布関数を示す。横方向実効屈折率が  $n_{\text{eff}}^{2\omega} = 1.50$  と極端に大きく、導波層内で第2高調波放射モードの分布関数が激しく振動しているために、重なり積分の値は  $S = 0.035 \mu\text{m}$  にしかならない。ここで

<sup>2</sup> ここでの議論は、線形導波層/非線形基板の素子にはそのままてはまらない。基板中の基本波モードは平面波の足し合わせで表すことができないので、横方向位相整合の概念が適用できないのである。プロトン交換 LiNbO<sub>3</sub> 導波路 (導波層の非線形性がプロトン交換によって減少している [87]) で縦方向疑似位相整合によって Cerenkov 放射型 SHG の効率を改善できるとの報告がなされている [82, 88]。

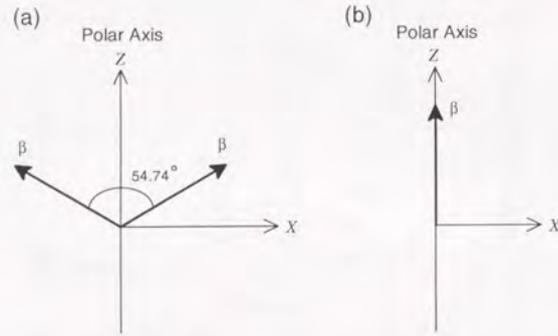


図 3.10 非線形光学定数を最大化する最適分子配向。位相整合可能な  $d$  テンソルの非対角成分 (この図では  $d_{ZXX}$ ) を最適化する配置 (a) と位相整合不可能な  $d$  テンソルの対角成分 ( $d_{ZZZ}$ ) を最適化する配置 (b)。分子は一次元性が強く、非線形分子分極率は単一の対角成分 ( $\beta$ ) のみが支配的であると仮定している。

$\pi/\kappa_{2\omega} = \lambda/4n_{\text{TE}}^{2\omega} = D/4 = 0.177 \mu\text{m}$  の厚さの周期分極反転多層構造を導入すれば  $\text{TE}_0^{\omega} \rightarrow \text{TE}_0^{2\omega}$  の横方向疑似位相整合が達成され、 $S = 1.15 \mu\text{m}$  とすることができる。これによって3桁もの効率改善が実現し、20 mW の第2高調波出力が得られることになる。

### 3.3.3 最適な有機結晶とは？

広義の位相整合を達成するためには次の2つの戦略があり得ることが以上の議論からあきらかとなった。

- 1) バルク状態で位相整合可能な結晶を用いて、その複屈折性を利用して位相整合を達成する。
- 2) バルク状態で位相整合のとれない (横方向位相不整合の大きな) 結晶を用いて、縦方向、あるいは横方向の疑似位相整合を達成する。

ここでは、有機非線形光学結晶を用いる場合にどちらが本質的に有利な選択となるのかをおおざっぱな見積もりから考えてみよう。

まず、pNA 型分子のように一次元性の強い非線形光学分子を出発点として、その分子が結晶内でどのような配向をとれば理想的かを考えよう。2.3 節であきらかにしたように、分子性結晶の場合には配向ガスモデルがよい近似となっており、ここでの議論も式 (2.15) をもとに Zyss らの議論 [20] に沿って進める。

非線形光学定数をもっとも大きくなるのは、言うまでもなく、すべての分子の分子内電荷移動軸が同じ方向 ( $Z$ ) に配向している場合 (図 3.10 (b) 参照) で、このとき非線形光学定数テンソルの対角成分の大きさは  $d_{ZZZ} \propto N\beta$  ( $N$  は分子数密度) となる。もちろんこの非線形光学定数はバルク状態で位相整合不能である。

位相整合可能な非線形光学定数の最大にする配向も単純な計算から求めることができる。すべての分子の分子内電荷移動軸が結晶の極性軸 ( $Z$ ) を含む面内 ( $ZX$  面) にあり、分子内電荷移動

軸が極性軸から  $54.74^\circ$  傾いて配向しているときに  $d_{ZXX}$  が最大となり (図 3.10 (a) 参照)。その値は  $d_{ZXX} \propto (2/3\sqrt{3})N\beta$  である。どちらの配向でも分子数密度や局所場補正の効果が変わらないと仮定すると、位相整合可能な非線形光学定数の最適値は位相整合不能な対角成分の最適値の  $2/3\sqrt{3}$  倍、すなわち 38.5% となるのである。

つぎにこの最適化された非線形光学定数がどの程度有効に SHG に利用できるのかを考えよう。導波-導波型であろうと Cerenkov 放射型であろうと、基本波に対する屈折率が同じだと仮定すると、複屈折位相整合と疑似位相整合の効率はともに  $d_{\text{eff}} S$  の二乗でほぼ決定されると考えてよからう。

疑似位相整合での  $d_{\text{eff}} S$  を、最も理想的な分極反転を導入した場合についてみてみよう。縦方向疑似位相整合では、既に述べたように、 $d_{\text{eff}} = (2/\pi)d_{ZZZ}$  となる<sup>3</sup>。一方、横方向疑似位相整合の場合には  $d_{\text{eff}} = d_{ZZZ}$  とすることができるが、重なり積分の値が理想的な複屈折位相整合の場合の重なり積分  $S_0$  と比較してだいたい  $2/\pi$  だけ小さくなり、 $S \simeq (2/\pi)S_0$  となる<sup>4</sup>。したがって、最適化された  $d_{ZZZ} \propto N\beta$  を利用して周期分極反転構造によって疑似位相整合を達成した場合の SHG の効率は、縦方向・横方向のいずれの疑似位相整合の場合にも  $(2/\pi)d_{ZZZ}S_0 \propto (2/\pi)\beta S_0$  の二乗に比例することになる。

一方、複屈折位相整合が可能な場合には、理想的には最適化された  $d_{ZXX} \propto (2/3\sqrt{3})N\beta$  が 100% 利用できるもので、その効率は  $d_{ZXX}S_0 \propto (2/3\sqrt{3})\beta S_0$  の二乗に比例することになる。

両者を比較すると、分極反転構造を利用した疑似位相整合の方が複屈折位相整合よりも  $27/\pi^2 = 2.7$  倍だけ効率が上がることがわかる。すなわち、分極反転疑似位相整合 SHG の方が、分子の持つ非線形性をより有効に活用できるのである。ただしこれは、有機結晶で周期分極反転構造が作製できたと仮定した場合の計算結果である。もちろん、現状では有機結晶の分極反転構造は実現されていない。もう少し現実的な構造として、例えば、有機結晶と線形な誘電体 (例えば有機高分子) の周期構造を用いた疑似位相整合の場合を考えると、上記の  $2/\pi$  という因子が  $1/\pi$  に置きかわるのでその効率は複屈折位相整合の場合とほぼ同じになってしまう。

したがって、現状では、バルク結晶で位相整合可能な非線形光学定数が最適化された結晶を用いて複屈折位相整合を達成するのがベストであるが、究極的には有機非線形光学分子の能力を最大限に活用するためには、非線形光学定数テンソルの対角成分が最適化された結晶に周期分極反転構造を導入して疑似位相整合を達成する必要がある。

<sup>3</sup>  $2/\pi$  という因子は、矩形波

$$f(z) = \begin{cases} -1 & \frac{2n-1}{2}A < z < nA \\ 1 & nA < z < \frac{2n+1}{2}A \end{cases}$$

に含まれる基本周期波  $\exp(i\frac{2\pi}{\Lambda}z)$  の Fourier 振幅である。

<sup>4</sup> 基本波導モードが最低次モードならば  $\kappa_\omega < \pi/D$  なので、横方向位相不整合が大きい場合には  $\kappa_{2\omega} \gg 2\kappa_\omega$  で、横方向位相整合が達成されている場合 ( $\kappa_{2\omega} = 0$ ) と比較すると重なり積分は、ほぼ

$$\frac{1}{D} \int_{-D/2}^{D/2} \left| \cos\left(\frac{2n\pi}{D}x\right) \right| dx = \frac{2}{\pi}$$

倍だけ小さくなる。これが、縦方向疑似位相整合で現れる Fourier 振幅

$$\left| \frac{1}{\Lambda} \int_{-A/2}^{A/2} f(z) \exp\left(\frac{2\pi}{\Lambda}z\right) dz \right| = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |\sin(z)| dz = \frac{2}{\pi}$$

と一致するのは自然である。

### 3.4 まとめ

導波路型波長変換素子における基本原理をあきらかにし、導波-導波型・Cerenkov 放射型 SHG 素子の高効率化の指針を与えた。その結果をまとめる。

- 1) 導波路型波長変換で高効率化を実現するためには“**広義の位相整合**”を達成しなければならない。
- 2) 広義の位相整合を達成するためには、i) バルク位相整合可能な結晶を用いて複屈折位相整合を達成するか、ii) バルク位相整合不能な結晶になんらかの周期構造を導入して縦方向あるいは横方向の疑似位相整合を達成するか、の2種類の選択があり得る。
- 3) 導波-導波型素子では、複屈折位相整合・縦方向疑似位相整合・横方向疑似位相整合のいずれも有効である。それに対して Cerenkov 放射型素子では、複屈折位相整合・横方向疑似位相整合は有効だが、縦方向疑似位相整合の効果はあまり大きくない。
- 4) 有機非線形光学結晶を用いる場合には、現状では、非線形光学定数テンソルの非対角成分が最適化されたバルク位相整合可能な結晶を用いて複屈折位相整合を達成する方が高効率化には望ましい。ただし、有機非線形光学分子の能力を最大限に引き出して波長変換に利用するためには、非線形光学定数テンソルの対角成分が最適化された結晶を用いて、周期分極反転構造を導入して疑似位相整合を達成しなければならない。

## 第4章

### 有機結晶を用いた導波路型 SHG 素子

#### 4.1 はじめに

有機非線形光学結晶の持つ高い潜在能力を引き出して実用に供するためには、適切な素子の作製を可能にする高度な素子作製技術が不可欠である。しかしながら、有機分子性結晶である有機非線形光学結晶の素子作製はまったく手のつけられていない未開拓の分野である。

有機非線形光学結晶を用いた導波路型波長変換素子としてこれまで主に研究対象となってきたのは、特別な素子作製技術を必要としないファイバー型導波路であった [7,8,89-91]。DAN や DMNP (3,5-dimethyl-1-(4-nitrophenyl)pyrazole) [10] などの良質な単結晶をブリッジマン法によってガラス中空ファイバー中に成長することができ [9,10,92-94]、Cerenkov 放射型 SHG 素子としてかなりの変換効率が得られることが示されている [9,10]。

一方、薄膜単結晶をベースとしたチャンネル導波路は、結晶方位の制御や素子構成の多様性など多くの利点があるにもかかわらず、その作製はまったくと言ってよいほど試みられたことがなかった。わずかに、CO<sub>2</sub> レーザ光を用いた zone melting 工程によって、幅 100 μm 程度の単結晶導波路が作製されているのみである [95,96]。3.3 節で述べたように、有機分子の高い潜在能力を活用するためにはなんらかの形で疑似位相整合を達成しなければならないのだが、これはチャンネル型導波路技術なくして実現は不可能であろう。

そこで、有機結晶に適したチャンネル導波路の作製技術を新たに開発し、有機単結晶導波路素子を作製することを目的として研究をおこなった。この章では有機非線形光学結晶 (-)MBANP を用いたチャンネル型導波路の作製と、実際に作製した導波路素子についておこなった SHG 実験の結果について述べる。

#### 4.2 有機単結晶導波路の作製

有機分子性結晶である多くの有機非線形光学結晶は、機械的な強度が低く、低融点である上にほとんどの極性溶媒に対して可溶であるという、無機材料では考えられないような特徴を有する。そのため、半導体や無機誘電体結晶の素子作製に用いられてきた従来の加工技術をそのまま有機結晶に適用するには多くの困難がつかまとう。

図 4.1 に有機非線形光学結晶 (-)MBANP を用いて作製したチャンネル型導波路の断面図を模式的に示した。これらはいずれも、薄膜単結晶をベースとしてプレーナプロセスを用いて作製可

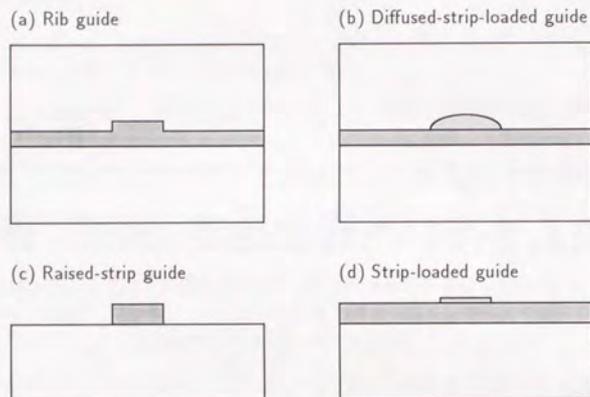


図 4.1 有機非線形光学結晶を用いたチャンネル型導波路の断面図。  
(a) リブ型導波路, (b) 拡散層装荷型導波路, (c) ストリップ導波路, (d) 誘電体装荷型導波路。濃い網掛け部分が有機非線形光学結晶で、薄い網掛け部分は屈折率の異なる装荷層。

能である。そこで、まず最初に (-)MBANP 薄膜単結晶の成長法、すなわちスラブ導波路の作製法について検討をおこなった。

#### 4.2.1 単結晶スラブ導波路の作製

2枚のガラス基板間の微小間隙に単結晶を成長することによって (-)MBANP 単結晶薄膜を成長し、単結晶スラブ導波路を作製した [16]。2.4.4 節 で述べたように、(-)MBANP はいったん融解すると正常に結晶化しなくなるので、ここでもバルク単結晶の成長の場合と同様に、溶液からの成長法を採用した。クリップではすでに密着させた2枚のオプティカル・フラットなガラス基板間の微小間隙に (-)MBANP の溶液を毛細管現象により注入し、これを 20°C の定温条件下で静置して、溶媒をゆっくりと蒸発させて結晶成長をおこなった。

薄膜結晶の成長癖は使用する溶媒の種類によって大きく異なる。いくつかの有機溶媒について結晶の大きさ・品質や成長方位を比較したところ、アセトンが最も良い結果を与えることがわかった。

濃度 0.4 mol/l のアセトン溶液を用いると、1日程度で結晶が基板端面から成長しはじめ、約1週間で長さ 3 mm ( $\parallel c$ )、幅 1 mm ( $\parallel b$ )、厚さ 1  $\mu\text{m}$  ( $\parallel [100]$ ) 程度のサイズの薄膜単結晶が得られる。こうして得られた薄膜単結晶の一例を図 4.2 (a) に示す。極めて良質で均質な薄膜単結晶が得られていることがわかる。また、溶媒としてアセトンを使用したもう1つの理由は結晶方位である。劈開面である  $bc$  面が基板面と完全に平行に、そして  $b$  軸が基板端面にほぼ平行に成長する。この結晶方位の再現性はかなり高く、アセトンを溶媒として用いることによって成長方位の制御がある程度可能であることを意味している。 $b$  軸が基板端面に平行になっているので、基本波を端面から TE 波として入射して  $c$  軸方向に伝搬させれば (-)MBANP の非線形光学定数テンソルの最大成分  $d_{22}$  を 100% 利用することができることになり大変に都合がよい。

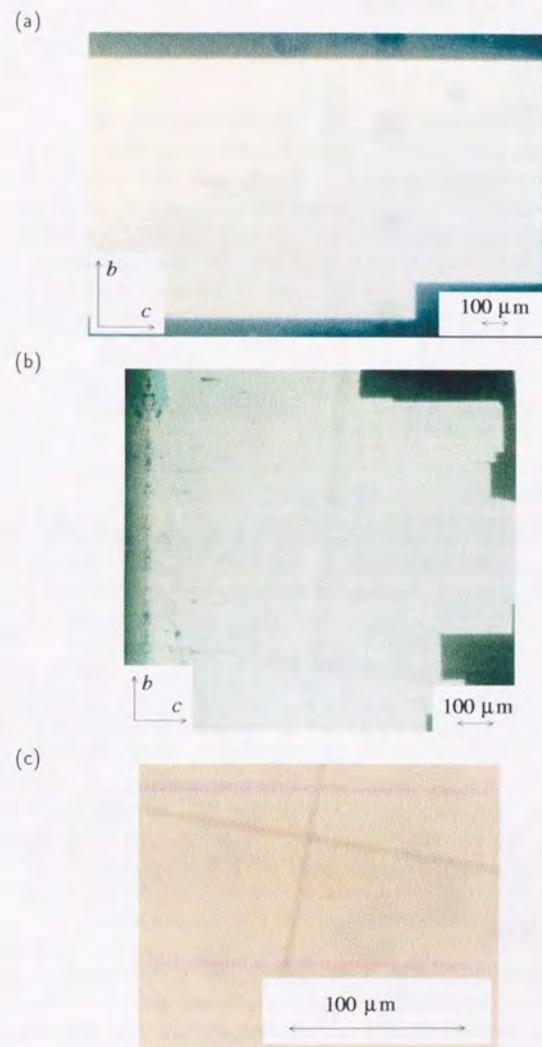


図 4.2 アセトン溶液から成長した (-)MBANP 単結晶導波路の顕微鏡写真。スラブ導波路を (a) に、リブ型導波路 (チャンネル幅 6  $\mu\text{m}$ ) を (b), (c) に示す。

## 4.2.2 単結晶チャンネル導波路の作製

(-)MBANP 薄膜単結晶を用いた各種のチャンネル導波路の作製法を以下で簡単に説明する。

### 4.2.2.1 リブ型導波路

あらかじめ溝を形成したガラス基板を用いて上述の薄膜単結晶成長をおこなうことによって (-)MBANP 単結晶リブ型導波路を作製することができる [53]。通常のフォトリソグラフィの手法でオプティカル・フラットのガラス基板の表面に幅  $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、深さ  $0.3 \mu\text{m}$  の溝を形成し、これと平坦なもう 1 枚のガラス基板との間の微小間隙に溶媒蒸発法によって薄膜単結晶を成長すると、(-)MBANP 単結晶は溝を埋めるような形で成長しリブ型導波路が完成する。この溝は結晶の方位や形状などの成長癖にまったく影響しないので、基板端面と垂直に溝を形成したガラス基板を用いてアセトン溶液から成長をおこなうことによって望ましい方位の単結晶リブ型導波路を作製することができることになる。

ガラス基板上の溝の作製に際しては、フォトレジストとしてシブレイ社製の AZ1350 を用い HF/NH<sub>4</sub>F 緩衝溶液でエッチングをおこなった。エッチング時間は  $10 \sim 20 \text{ sec.}$  である。図 4.2 (b), (c) に作製したリブ型導波路の顕微鏡写真を示す。

### 4.2.2.2 拡散層装荷型導波路

イオン交換によって細い高屈折率層を表面に形成したガラス基板と通常のガラス基板との間に薄膜単結晶を成長させれば拡散層装荷型導波路が作製できる [97]。珪酸ガラス基板を K<sup>+</sup> あるいは Tl<sup>+</sup> の溶融塩 (KNO<sub>3</sub>, TlNO<sub>3</sub>) 中に浸しガラス中の Na<sup>+</sup> とイオン交換をおこなうことによって高屈折率層が形成される。イオン半径の違いのためにイオン交換部は膨張するので、その突起部を研磨によって取り除いたものを用いて導波路を作製した。

この方法では、上記のリブ型導波路と異なり、単結晶成長を完全なプレーナプロセスとすることができるので結晶性や光学的均質性などの点でより有利であると考えられる。ただし、横方向の光閉じ込め効率を高くして適切な導波条件を実現するのはあまり容易ではない。珪酸ガラスの屈折率は 1.5 程度で、イオン交換による屈折率上昇は K<sup>+</sup> イオンの場合でわずか 0.009、最も効果の大きい Tl<sup>+</sup> イオンでも 0.1 にしかならないのに対して、(-)MBANP の  $n_y$  は 1.75 と極めて大きいため、イオン交換部が装荷層として有効に機能しないのである。実際、この導波路で横方向の光閉じ込めを確認することはできたものの、その閉じ込め幅は  $20 \mu\text{m}$  程度と極めて大きく、波長変換素子への応用の観点からは満足できるものとはならなかった。

### 4.2.2.3 ストリップ導波路

ストリップ導波路は最も単純な構造のチャンネル導波路で、各種の形態の導波路素子の基本となる重要な構造であるが、有機結晶を用いて作製するのは極めて難しい。このタイプの導波路を作製するためには、まず薄膜単結晶を成長したうえで有機結晶に直接加工を施さねばならないが、半導体や無機誘電体結晶のリソグラフィ工程をそのまま有機結晶に適用することができないのである。(-)MBANP を含めた有機分子性結晶の大部分は通常のフォトレジスト材料に用いられている有機溶剤に可溶であることが最大の問題点となってきた。また、レジスト材料は  $100^\circ\text{C}$  以上の温度でベーキングをおこなうのが普通で、この点も融点が低いという有機結晶の性質と相容れない。

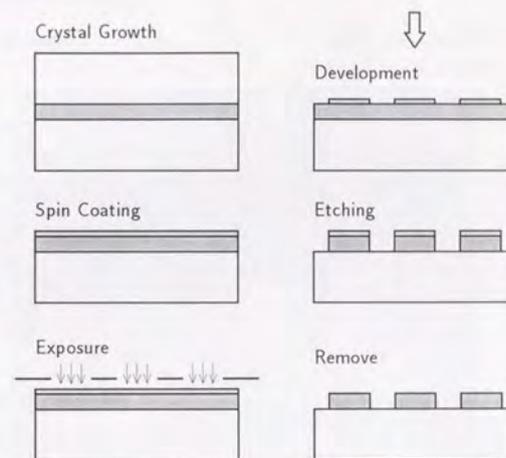


図 4.3 HPA を用いた (-)MBANP ストリップ導波路作製の工程。濃い網掛け部分は (-)MBANP 単結晶で、薄い網掛け部分は HPA。

これらの難点は HPA [98] と呼ばれる特殊なレジスト材料を用いることで克服できる [99]。HPA は本来シリコンの VLSI 用の 2 層プロセスのために開発された無機レジスト材料で、その組成は  $\text{CO}_2 \cdot 12(\text{W}, \text{Nb})\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  である。HPA は水溶性で、その水溶液をスピニングするだけで均質な薄膜を得ることができるので、(-)MBANP の直接加工に最適である。図 4.3 にリソグラフィ工程の概略を示す。溶媒蒸発法で (-)MBANP 単結晶薄膜を成長し、1 枚の基板を剥離して加工をおこなう。まず HPA の水溶液 (HPA : H<sub>2</sub>O = 0.3 g : 1 ml) を結晶表面にスピニング (3000 rpm, 60 sec.) して約  $0.1 \mu\text{m}$  厚のレジスト膜を形成する。結晶の損傷とクラックの発生を避けるためにプリバーク・ポストバークはおこなわなかった。Deep UV ランプ光で密着露光 ( $17 \text{ mW/cm}^2$ , 60 sec.) し、 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  の混合溶液 (pH 5) で現像した。

基本的にはウエットエッチング、ドライエッチングの両方が可能である。ウエットエッチングではメタノールと水の 2 : 1 混合溶液を使用したところかなり良好な結果が得られた。室温でのエッチングレートは  $2.8 \mu\text{m/min.}$  であった。ただし、 $1 \mu\text{m}$  よりも厚い結晶の場合にはエッチング中に結晶が基板から剥離してしまうという問題点が見られた。一方、酸素プラズマを用いた反応性イオンエッチング (O<sub>2</sub>-RIE: Reactive Ion Etching) では満足すべき結果が得られた。酸素ガス圧 2.5 mTorr、プラズマパワー 100 W の条件下では HPA と (-)MBANP のエッチングレートはそれぞれ  $0.03 \mu\text{m/h}$  と  $1.5 \mu\text{m/h}$  で、十分に高い選択性がある。この場合には厚い結晶でも剥離することなく微細加工が可能であった。エッチング後、KOH 水溶液で HPA を剥離する。図 4.4 にこのドライプロセスによって作製した (-)MBANP 単結晶ストリップ導波路の顕微鏡写真を示す。HPA と O<sub>2</sub>-RIE を用いることによって、幅  $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、厚さ  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 、長さ 1 mm 以上の単結晶ストリップ導波路の作製が可能となった。

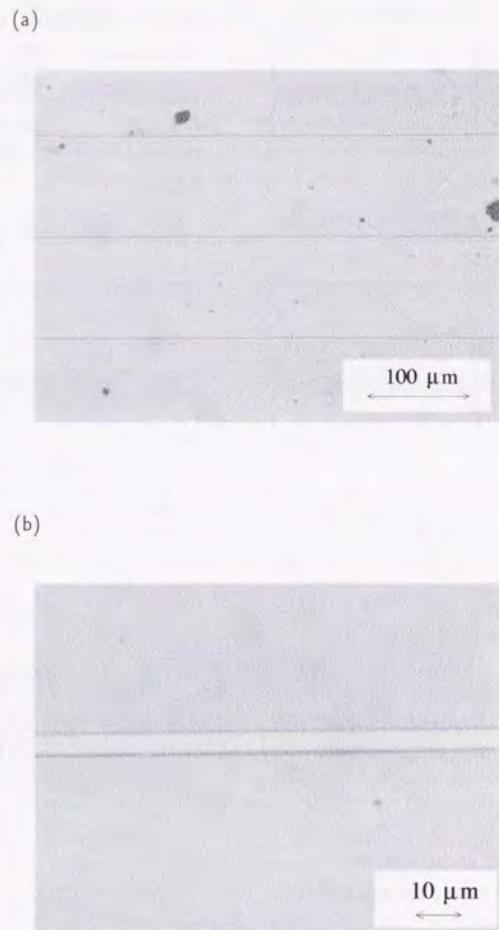


図 4.4 水溶性無機レジスト HPA と酸素プラズマ反応性イオンエッチング ( $O_2$ -RIE) を用いて作製した (-)MBANP 単結晶ストリップ導波路 (導波路幅  $5 \mu\text{m}$ ) の顕微鏡写真。導波方向が  $c$  軸に平行になっている。

#### 4.2.2.4 誘電体装荷型導波路

導波層となる有機結晶の上に誘電体のストリップ状の薄膜を装荷した構造のチャンネル導波路である。このタイプの導波路を作製するためには、まず誘電体薄膜を有機結晶上に形成した後、その微細加工をおこなう必要がある。誘電体薄膜の形成と微細加工の工程はともに有機結晶に損傷を与えないものでなければならない。

誘電体薄膜の形成に通常用いられるスパッタリングは有機結晶には適していない。(-)MBANP 薄膜結晶上にスパッタリングによって ZnO 薄膜の形成を試みたが、基板温度をあまり高くできないなどの問題があり、良好な薄膜を形成することができなかった。

一方、上述の HPA はレジスト材料としてだけでなく、装荷用誘電体材料として用いることも可能である。実際、上記のリソグラフィ工程を現像の時点で停止してしまえばそのまま誘電体装荷型導波路とすることができる。HPA の屈折率は波長  $0.8 \mu\text{m}$  で 1.78 程度で (-)MBANP の  $n_T$  と同程度なので誘電体装荷層として機能する。

### 4.3 単結晶導波路における Cerenkov 放射型 SHG

半導体レーザーと Nd:YAG レーザを基本波光源として用いて、(-)MBANP 単結晶スラブ導波路とリブ型導波路での波長変換の実験をおこなった [16, 53, 100]。ここでは、適切な屈折率の基板と導波層厚を選択することによって、Cerenkov 放射型の位相整合を達成して SHG の測定をおこなった。

#### 4.3.1 (-)MBANP スラブ導波路での SHG

2種類の (-)MBANP 単結晶対称3層スラブ導波路を作製し、半導体レーザーと Nd:YAG レーザとを基本波光源として用いて SHG の測定をおこなった。

発振波長  $0.870 \mu\text{m}$  の半導体レーザー (CSP AlGaAs/GaAs レーザ, 日立 HL8314A) に対しては、Cerenkov 放射型位相整合条件を満足するために高屈折率ガラス SF10 (Schott Glass 製) をクラッドとして採用した。導波層厚は  $1.0 \mu\text{m}$ 、導波路長は約  $2 \text{mm}$  である。成長時の基板端面をそのまま導波路の入射端とした。基本波は TE モードとして伝搬させたので、その電場ベクトルは (-)MBANP の  $b$  ( $Y$ ) 軸と平行で非線形光学定数テンソルの最大成分  $d_{22}$  を介して  $TE^{\omega} \rightarrow TE^{2\omega}$  の位相整合が達成できる。上下のクラッド層内に放射された後に基板の出射端面から取り出された第2高調波の遠視野像を図 4.5 (a) に示す。このときの第2高調波出力は、 $16 \text{mW}$  の基本波入力に対して、わずか  $140 \text{pW}$  であった。スラブ導波路では横方向の光閉じこめ機構が存在しないために、基本波光パワー密度をあまり高くできないことが、この低出力の原因と考えられる。

一方、発振波長  $1.064 \mu\text{m}$  の Q-スイッチ Nd:YAG レーザの SHG には、高屈折率ガラス SF114 (Schott Glass 製) をクラッドとした対称3層スラブ導波路を使用した。やはり、導波層厚は  $1.0 \mu\text{m}$ 、導波路長は約  $2 \text{mm}$  である。このとき得られた第2高調波の遠視野像を図 4.5 (b) に示す。Nd:YAG レーザは半導体レーザーと比較するとはるかに高出力なので基本波をあまり集光せずに導波させたために、その第2高調波の遠視野像は、半導体レーザーの場合と対照的に、円形に近いものとなっている。

同じ導波路を用いて観測した発振波長  $1.30 \mu\text{m}$  の半導体レーザーに対して得られた第2高調波の遠視野像を図 4.5 (c) に示す。

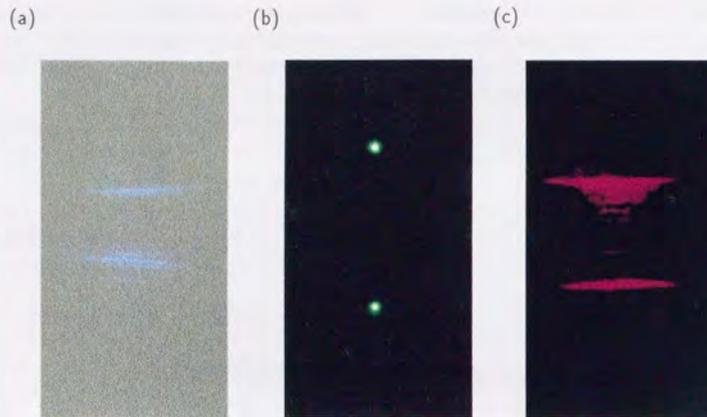


図 4.5 (-)MBANP 単結晶スラブ導波路での Cerenkov 放射型 SHG で得られた第 2 高調波放射モードの遠視野像。(a) 基本波波長  $0.870 \mu\text{m}$ 、第 2 高調波波長  $0.435 \mu\text{m}$ 。(b) 基本波波長  $1.064 \mu\text{m}$ 、第 2 高調波波長  $0.532 \mu\text{m}$ 。(c) 基本波波長  $1.30 \mu\text{m}$ 、第 2 高調波波長  $0.65 \mu\text{m}$ 。

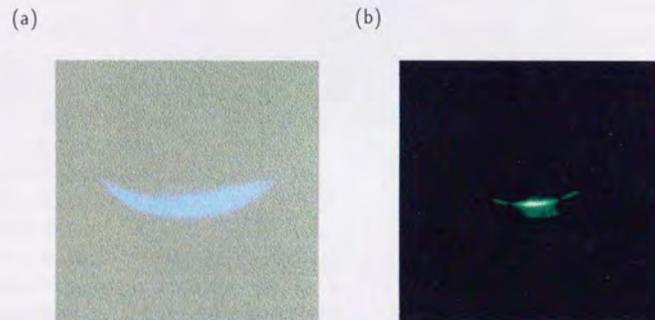


図 4.6 (-)MBANP 単結晶リブ型導波路での Cerenkov 放射型 SHG で得られた第 2 高調波放射モードの遠視野像。(a) 基本波波長  $0.870 \mu\text{m}$ 、第 2 高調波波長  $0.435 \mu\text{m}$ 。(b) 基本波波長  $1.064 \mu\text{m}$ 、第 2 高調波波長  $0.532 \mu\text{m}$ 。

#### 4.3.2 (-)MBANP リブ型導波路での SHG

波長  $0.870 \mu\text{m}$  の半導体レーザーの基本波に対して Cerenkov 放射型位相整合を達成するために、高屈折率ガラス SF10 (Schott Glass 製) を基板、スライドガラス (マツナミ製 白ガラス) を上部クラッドとしたリブ型導波路を 4.2.2.1 節に述べた方法で作製した。(-)MBANP とそれぞれのガラスの基本波・第 2 高調波に対する屈折率は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} (-)\text{MBANP: } & n_1^{\omega} = 1.763 \quad n_1^{2\omega} = 2.147 \\ \text{SF10: } & n_2^{\omega} = 1.708 \quad n_2^{2\omega} = 1.762 \\ \text{slide glass: } & n_3^{\omega} = 1.515 \quad n_3^{2\omega} = 1.525 \end{aligned}$$

導波路厚が  $0.36 \mu\text{m}$  より厚ければ  $n_3^{2\omega} < n_{\text{eff}}^{\omega} < n_2^{2\omega}$  となるので、基本波 TE 最低次導波モードと第 2 高調波 TE 基板放射モードとの間で位相整合が達成され、片面 Cerenkov 放射型 SHG が実現できる。作製したリブ型導波路の導波路厚は  $1 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅は  $5 \mu\text{m}$ 、長さは  $2 \text{mm}$  である。基板端の導波路入射端面では (-)MBANP 結晶がきれいに露出していたので、入射端面の処理は特におこなわなかった。

SHG の実験では単一縦モード発振で発振波長  $0.870 \mu\text{m}$  の CSP AlGaAs/GaAs レーザ (日立 HL8314A) を基本波光源として使用した。基本波は  $\text{NA} = 0.5$ 、 $f = 8.0 \text{mm}$  の LD 用フォーカシングレンズ (メレスグリオ 06GLC002) と  $f = 100 \text{mm}$  の単レンズとでコリメートした後、 $\text{NA} = 0.615$ 、 $f = 6.5 \text{mm}$  の LD 用フォーカシングレンズ (メレスグリオ 06GLC001) で導波路端面上にフォーカスした。ビームウェストでの基本波ビームのサイズは  $5 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  で、このリブ型導波路の基本波最低次モードとほぼ完全にモードマッチングしている。

得られた第 2 高調波出力光の遠視野像を図 4.6 (a) に示す。二次元的な基本波光閉じ込めが有効に機能していることを反映して、チャンネル型導波路特有の三日月状の遠視野像が得られている。

図 4.7 は、入射基本波パワーに対する第 2 高調波パワーの変化の測定結果を示したものである。第 2 高調波パワーは基本波パワーの二乗に比例して増加し、 $15 \text{mW}$  の基本波入力に対して  $6 \text{nW}$

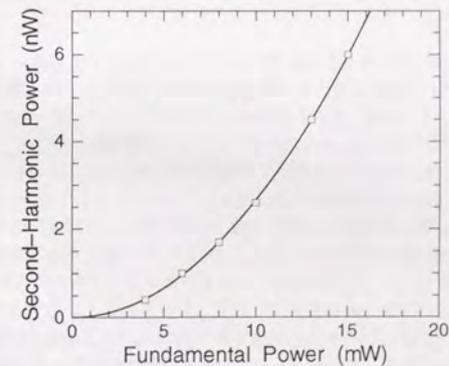


図 4.7 (-)MBANP リブ型導波路で得られた第 2 高調波パワーの基本波パワー依存性。□ が測定データで実線は二乗依存性を示す。

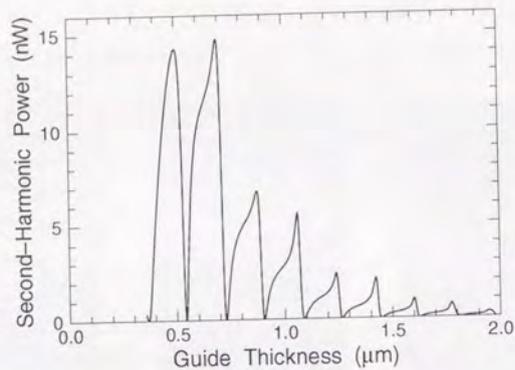


図 4.8 Slide glass/(-)MBANP/SF10 3層スラブ導波路の Cerenkov 放射型 SHG の第 2 高調波出力の計算値。 $\lambda^w = 0.870 \mu\text{m}$ ,  $P^w = 15 \text{ mW}$ ,  $d_{22} = 54 \text{ pm/V}$ ,  $W = 5.0 \mu\text{m}$ ,  $L = 2.0 \text{ mm}$ . 屈折率値は本文中を参照。

の第 2 高調波出力が得られている。これはスラブ導波路で得られたものよりはるかに大きく、横方向の光閉じ込めの効果が顕著に現れたものである。

同様にして、slide glass/(-)MBANP/SFL14 3層リブ型導波路を用いて Nd:YAG レーザ光の SHG を観測した。その第 2 高調波の遠視野像を図 4.6 (b) に示した。やはり、2 次元的な基本波の閉じ込めの結果、三日月状のパターンとなっている。

#### 4.3.3 考察

ここで、リブ型導波路において実験的に得られた第 2 高調波出力を理論計算値と比較してみよう。Slide glass/(-)MBANP/SF10 3層スラブ導波路について計算した第 2 高調波出力パワーの導波層厚依存性を図 4.8 に示す。実験で用いた導波路と同じパラメータ ( $W = 5.0 \mu\text{m}$ ,  $L = 2.0 \text{ mm}$ ) を使用し、非線形光学定数の値は  $d_{22} = 54 \text{ pm/V}$  として<sup>1</sup> 計算をおこなった。導波層厚  $D = 1.0 \mu\text{m}$  での第 2 高調波出力の計算値は約 3 nW で、実験値 (6 nW) よりも小さいという一見奇妙な結果となっているが、これは決して不自然なことではない。ここで示したのは、横方向に無限に広がったスラブ導波路からの第 2 高調波出力のうち幅  $W$  の部分から放射されるパワーを計算したもののだが、Cerenkov 放射型 SHG の場合には、これが幅  $W$  のチャンネル導波路から得られる第 2 高調波パワーと等しくならないことがいくつかの数値計算によって確かめられている [77, 81]。スラブ導波路に対する解析では第 2 高調波がコーン状に放射されるというチャンネル導波路特有の効果を取り入れることができないために、実際の第 2 高調波出力よりも 1 桁程度小さい値しか得られないとされているのである。このことと、基本波の結合効率が数十 % 程度であろうということを考え合わせると、理論的に予想される効率とほぼ同程度の変換効率が実験で得られているものと考えてよさそうである。

<sup>1</sup> 基本波波長  $1.064 \mu\text{m}$  での測定値  $d_{22} = 36 \text{ pm/V}$  から、Miller の  $\Delta$  が波長によらず一定であると仮定して基本波波長  $0.870 \mu\text{m}$  での  $d_{22}$  の値を求めた。

#### 4.4 まとめ

分子性結晶である有機非線形光学結晶を用いたチャンネル型導波路の作製法について検討をおこなった。リブ型・拡散層装荷型・ストリップ・誘電体装荷型のチャンネル導波路の作製法を開発し、(-)MBANP を用いた各種の単結晶チャンネル導波路の作製に成功した。これらは、 $\mu\text{m}$  オーダーのサイズの有機物単結晶導波路としては初めて作製されたものである。

また、(-)MBANP 単結晶リブ型導波路を用いて、有機単結晶チャンネル導波路としては初めて、半導体レーザー光の SHG の実験をおこなった。Cerenkov 放射型位相整合方式を採用して、15 mW の基本波 (波長  $0.870 \mu\text{m}$ ) 入力に対して 6 nW の第 2 高調波出力が得られた。得られた変換効率は理論値とほぼ同程度で、かなり品質の高い単結晶導波路素子が作製できていることを示している。

変換効率が低くなっているのは、3.3 節での議論からわかるように、(-)MBANP の  $d_{22}$  を用いた波長変換では横方向位相整合が達成されていないからである。したがって、なんらかの方法で疑似位相整合機構を素子に組み込むか、あるいはバルク状態で位相整合可能な高性能有機非線形光学結晶を用いて素子を作製することによって格段の高効率化が実現できるものと考えられる。

## 総 括

本論文は、有機結晶を用いて実用的な波長変換素子を実現することを目的として、有機非線形光学結晶の基礎物性の評価からその導波路型波長変換素子への応用までの広範囲にわたって検討をおこなった結果をまとめたものである。得られた成果を以下に要約する。

### ● 有機非線形光学結晶の総合的評価法

- 1) 分子レベルから結晶レベルまでの広い範囲にわたって新規材料の評価をおこなうための有機非線形光学結晶の総合的評価法を提案し確立した。
- 2) 分子レベルでの評価と結晶レベルでの評価の間の橋渡しの役割を果たすスクリーニングの手段として、半経験的分子軌道計算と配向ガスモデルの基づく理論計算による性能予測法を新たに考案し、それを多くの有機結晶に適用して、結晶の非線形光学定数の大きさを十分な精度で予測できることを示した。

### ● 有機非線形光学結晶 MBANP の評価

上記の総合的評価法を新規材料 MBANP (2-( $\alpha$ -methylbenzylamino)-5-nitropyridine) に適用し、二種類の MBANP 結晶 ((-) 体エナンチオマーの結晶 (-)MBANP とラセミ混合物の結晶 (±)MBANP) の特性評価をおこなった。

- 1) (-)MBANP は、比較的短波長側まで透明で、しかもその非線形光学定数テンソルの最大成分  $d_{22}$  の値は 36 pm/V にも達する。これは、無機強誘電体結晶中で最大の光学的非線形性を示す LiNbO<sub>3</sub> の  $d_{33}$  と性能指数で比較して約 3.5 倍にもなる大きな値である。
- 2) (±)MBANP は (-)MBANP よりもさらに短波長域の透過性に優れているが、有機結晶としては非線形光学定数が小さく、実用的な非線形光学結晶とはいえない。
- 3) 同じ分子から構成されている両者の非線形光学特性の差は結晶中での分子の配向の違いで説明できる。このことから逆に、非線形光学特性に及ぼす分子間相互作用の影響が小さいことが再確認できた。

### ● 導波路型 SHG 素子の高効率化

光導波路における波長変換の基本原則をあきらかにし、導波路型波長変換素子の構成と用いるべき有機材料の特性に関する指針を与えた。

- 1) 導波路型波長変換素子で高効率化を実現するための条件を再検討し、それらが広義の位相整合として統一的に理解できることを示した。
- 2) 広義の位相整合を達成して高効率化を実現するための手段について詳細に検討し、複屈折位相整合・縦方向疑似位相整合・横方向疑似位相整合のいずれかの手法が必要であることを示した。
- 3) 波長変換素子に最適な有機結晶の特性について配向ガスモデルを念頭に置いて検討を加えた。現状では、バルク位相整合可能な非線形光学定数テンソルの非対角成分が最適化された結晶を用いて複屈折位相整合を達成するのが最善であるが、有機分子の持つ非線形性を最大限に活用するためには、非線形光学定数テンソルの対角成分が最適化された結晶に分極反転構造を導入して疑似位相整合を達成する必要があることがわかった。

### ● 有機単結晶導波路型 SHG 素子

(-)MBANP 単結晶チャンネル導波路を作製し、半導体レーザを基本波光源として Cerenkov 放射型 SHG の実験をおこない青色光の発生を確認した。

- 1) 有機非線形光学結晶 (-)MBANP を用いたチャンネル型導波路の作製法について検討をおこない、リップ型・拡散層装荷型・ストリップ型・誘電体装荷型などの導波路の作製に成功した。
- 2) 作製した (-)MBANP 単結晶リップ型導波路を用いて半導体レーザ光 (波長  $0.870 \mu\text{m}$ ) を基本波として Cerenkov 放射型 SHG の実験をおこない、ほぼ理論値に近い効率を得られていることを確認した。

以上のように、有機分子・結晶の非線形光学特性とその波長変換素子への応用の可能性について、分子レベルから結晶レベル、さらにはデバイスレベルまで幅広く視野に入れて研究をおこなった。最終的な素子の特性という点では、残念ながら、従来の無機誘電体結晶を用いた各種の素子のレベルにまで達することはできなかったが、有機結晶の持つ高い潜在能力を引き出して高性能素子を実現するための今後の研究の基礎を築き、開発の指針を示すことができたと考えている。

## 参考文献

- [1] D. J. Williams Ed.: "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials", Am. Chem. Soc. Symp. Ser., **233** (1983).
- [2] D. S. Chemla and J. Zyss Eds.: "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Academic Press, Orlando (1987).
- [3] J. Zyss Ed.: "Molecular Nonlinear Optics — Materials, Physics, and Devices", Academic Press, San Diego (1994).
- [4] E. J. Lim, M. M. Fejer, R. L. Byer and W. J. Kozlovsky: Electron. Lett., **25**, 731 (1989).
- [5] J. Webjorn, F. Laurell and G. Arvidsson: IEEE Photon. Technol. Lett., **1**, 316 (1989).
- [6] K. Yamamoto and K. Mizuuchi: IEEE Photon. Technol. Lett., **4**, 435 (1992).
- [7] J. L. Stevenson and R. B. Dyott: Electron. Lett., **10**, 449 (1974).
- [8] B. K. Nayar: ACS Symp. Ser., **233**, 153 (1983).
- [9] T. Uemiyama, N. Uenishi, S. Okamoto, K. Chikuma, K. Kumata, T. Kondo, R. Ito and S. Umegaki: Appl. Opt., **20**, 7581 (1992).
- [10] A. Harada, Y. Okazaki, K. Kamiyama and S. Umegaki: Appl. Phys. Lett., **59**, 1535 (1991).
- [11] 後藤千秋, 神山宏二, 梅垣真祐: 第 38 回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 1042 (1991).
- [12] 土宮崇文: 大阪大学基礎工学部, 博士論文 (1993).
- [13] S. K. Kurtz and T. T. Perry: J. Appl. Phys., **39**, 3798 (1968).
- [14] 近藤高志, 小笠原長篤, 伊藤良一: 新・有機非線形光学材料 II, シーエムシー, 29 (1982).
- [15] T. Kondo, N. Ogasawara, R. Ito, K. Ishida, T. Tanase, T. Murata and M. Hidai: Acta Cryst., **C44**, 102 (1988).
- [16] T. Kondo, R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: Jpn. J. Appl. Phys., **28**, 1622 (1989).
- [17] T. Kondo, F. Akase, M. Kumagai and R. Ito: Opt. Rev., **1**, to be published (1994).
- [18] B. F. Levine: Phys. Rev., **B7**, 2600 (1973).

- [19] D. S. Chemla, J. L. Oudar and J. Jerphagnon: *Phys. Rev. Lett.*, **B12**, 4534 (1975).
- [20] J. Zyss and J. L. Oudar: *Phys. Rev.*, **A26**, 2028 (1982).
- [21] D. Pugh and J. O. Morley: in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Eds. by D. S. Chemla and J. Zyss), Academic Press, Orlando, Chapter II-2, pp. 193-225 (1987).
- [22] J. A. Morrel and A. C. Albrecht: *Chem. Phys. Lett.*, **64**, 46 (1979).
- [23] S. J. Lalama and A. F. Garito: *Phys. Rev.*, **A20**, 1179 (1979).
- [24] J. del Bene and H. H. Jaffe: *J. Chem. Phys.*, **48**, 1807 (1968).
- [25] N. O. Lipari and C. B. Duke: *Chem. Phys. Lett.*, **63**, 1748 (1975).
- [26] C. B. Duke, N. O. Lipari, W. R. Salaneck and L. B. Schein: *Chem. Phys. Lett.*, **63**, 1758 (1975).
- [27] R. J. Twieg and C. W. Dirk: *J. Chem. Phys.*, **85**, 3537 (1986).
- [28] 熊田清志: 東京大学工学系研究科, 修士論文 (1989).
- [29] 山田哲生: 東京大学工学系研究科, 修士論文 (1987).
- [30] T. Uemiyama, N. Uenishi and S. Umegaki: *J. Appl. Phys.*, **73**, 12 (1993).
- [31] 米澤貞次郎, 永田親義, 今村詮, 加藤博史, 諸熊圭治: “量子化学入門”, 化学同人 (1983).
- [32] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and J. L. Bernstein: *J. Appl. Phys.*, **50**, 2523 (1979).
- [33] G. F. Lipscomb, A. F. Garito and R. S. Narang: *J. Chem. Phys.*, **75**, 1509 (1981).
- [34] R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1711 (1987).
- [35] R. Morita, T. Kondo, Y. Kaneda, A. Sugihashi, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1131 (1988).
- [36] J. Zyss, J. F. Nicoud and M. Coquillay: *J. Chem. Phys.*, **81**, 4160 (1984).
- [37] I. Ledoux, D. Josse, P. Vidaković and J. Zyss: *Opt. Eng.*, **25**, 202 (1986).
- [38] I. Ledoux, C. Lepers, A. Périgaud, J. Badan and J. Zyss: *Opt. Commun.*, **80**, 149 (1990).
- [39] K. Sutter, C. Bosshard, W. S. Wang, G. Sürmely and P. Günter: *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1779 (1988).
- [40] R. J. Twieg and C. W. Dirk: IBM Report, **RJ5237**, 54077 (1986).
- [41] J.-C. Baumert, R. J. Twieg, G. C. Bjorklund, J. A. Logan and C. W. Dirk: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1484 (1987).

- [42] P. Kerkoc, M. Zgonik, K. Sutter, C. Bosshard and P. Günter: *J. Opt. Soc. Am.*, **B7**, 313 (1990).
- [43] A. Carenco, J. Jerphagnon and A. Perigaud: *J. Chem. Phys.*, **66**, 3806 (1977).
- [44] A. C. Skapski and J. L. Stevenson: *J. Chem. Soc. Perkin*, **2**, 1197 (1973).
- [45] P. D. Southgate and D. S. Hall: *J. Appl. Phys.*, **43**, 2765 (1972).
- [46] G. E. Bacon and R. J. Jude: *Z. Kristallogr.*, **138**, 19 (1973).
- [47] J. Zyss, D. S. Chemla and J. F. Nicoud: *J. Chem. Phys.*, **74**, 4800 (1981).
- [48] M. Shiro, M. Yamakawa and T. Kubota: *Acta Cryst.*, **B33**, 1549 (1977).
- [49] J. L. Oudar and R. Hierle: *J. Appl. Phys.*, **48**, 2699 (1977).
- [50] M. Knossow, Y. Mauguén and C. de Rango: *Cryst. Struct. Commun.*, **5**, 719 (1976).
- [51] C. de Rango, S. Brunie, G. Tsoucaris, J. P. Declercq and G. Germain: *Cryst. Struct. Commun.*, **3**, 1197 (1974).
- [52] R. Twieg, A. Azema, K. Jain and Y. Y. Cheng: *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 208 (1982).
- [53] T. Kondo, N. Hashizume, K. Tsuda, R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: *Int. J. Nonlin. Opt. Phys.*, **1**, 367 (1992).
- [54] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, S. M. G. Guthrie, B. J. McArdle, H. Morrison, D. Pugh, E. A. Shepherd, J. N. Sherwood, C. S. Yoon, R. Kashyap, B. K. Nayar and K. I. White: *Opt. Commun.*, **65**, 229 (1988).
- [55] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, S. M. G. Guthrie, B. J. McArdle, H. Morrison, D. Pugh, E. A. Shepherd, J. N. Sherwood, C. S. Yoon, R. Kashyap, B. K. Nayar and K. I. White: *J. Mod. Opt.*, **35**, 511 (1988).
- [56] S. Nitti, H. M. Tan, G. Banfi, V. Degiorgio, R. T. Bailey, F. Cruickshank, D. Pugh, E. A. Shepherd, J. N. Sherwood and G. S. Simpson: *J. Phys D: Appl. Phys.*, **26**, B225 (1993).
- [57] S. Nitti, H. M. Tan, G. P. Banfi and V. Degiorgio: *Opt. Commun.*, **106**, 263 (1994).
- [58] Y. Y. Cheng, J. J. Crowley, K. Jain and R. J. Twieg: *IBM Tech. Discl. Bull.*, **25**, 1625 (1982).
- [59] G. Bettoni, S. Catsiotis, R. Perrone and V. Tortorella: *Gazz. Chim. Ital.*, **107**, 111 (1977).
- [60] P. Main, M. M. Woolfson and G. Germain: “*MULTAN: A System of Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*”, University of York, England and Louvain, Belgium.
- [61] T. Sakurai and K. Kobayashi: *Rikagaku Kenkyusho Houkoku*, **55**, 69 (1979).
- [62] C. K. Jonson: “*ORTEP Report*”, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).

- [63] H. N. Hartshorne and A. Stuart: "Crystals and Polarizing Microscope", Arnold, London (1960).
- [64] T. Kondo, I. Shoji and R. Ito: in preparation.
- [65] D. A. Roberts: IEEE J. Quantum Electron., **28**, 2057 (1992).
- [66] 近藤高志, 伊藤良一: 応用物理, **61**, 910 (1992).
- [67] G. D. Boyd and D. A. Kleinman: J. Appl. Phys., **39**, 3597 (1968).
- [68] W. Sohler: in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena* (Eds. by H.-E. Ponath and G. I. Stegeman), North-Holland, Amsterdam, Chapter 1, pp. 1-71 (1991).
- [69] M. J. Adams: "An Introduction to Optical Waveguides", John Wiley and Sons, Chichester (1981).
- [70] D. Marcuse: "Theory of Dielectric Optical Waveguides", Academic Press, San Diego, 2nd edition (1991).
- [71] P. K. Tien, R. Ulrich and R. J. Martin: Appl. Phys. Lett., **17**, 447 (1970).
- [72] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. S. Pershan: Phys. Rev., **127**, 171 (1962).
- [73] S. Somekh and A. Yariv: Opt. Commun., **6**, 301 (1972).
- [74] E. M. Conwell: IEEE J. Quantum Electron., **QE-9**, 867 (1973).
- [75] A. Yariv: IEEE J. Quantum Electron., **QE-9**, 919 (1973).
- [76] N. A. Sanford and J. M. Conners: J. Appl. Phys., **65**, 1429 (1989).
- [77] M. J. Li, M. de Micheli, Q. He and D. B. Ostrowski: IEEE J. Quantum Electron., **26**, 1384 (1990).
- [78] K. Hayata, K. Yanagawa and M. Koshiba: Appl. Phys. Lett., **56**, 206 (1990).
- [79] G. Hatakoshi, K. Terashima and Y. Uematsu: Trans. IEICE Jpn., **E 73**, 488 (1990).
- [80] K. Chikuma and S. Umegaki: J. Opt. Soc. Am., **B 7**, 768 (1990).
- [81] H. Tamada: IEEE J. Quantum Electron., **26**, 1821 (1990).
- [82] H. Tamada: IEEE J. Quantum Electron., **27**, 502 (1991).
- [83] T. Onda and R. Ito: Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 597 (1991).
- [84] N. Hashizume, T. Kondo, T. Onda, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: IEEE J. Quantum Electron., **28**, 1798 (1992).
- [85] H. Ito and H. Inaba: Opt. Lett., **2**, 139 (1972).

- [86] N. N. Akhmediev and V. R. Novaki: Opt. & Spectrosc., **58**, 913 (1985).
- [87] T. Suhara, H. Tasaki and H. Nishihara: Electron. Lett., **25**, 1326 (1989).
- [88] 藤原歳樹, 伊藤弘昌, 田久長一, 稲葉文男: 第 37 回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 892 (1990).
- [89] J. L. Stevenson: J. Cryst. Growth, **37**, 116 (1977).
- [90] S. Umegaki, Y. Takahashi, A. Manabe and S. Tanaka: Proc. MRS Nonlin. Opt. Mater., **97** (1985).
- [91] P. Vidakovic, M. Coquillay and F. Salin: J. Opt. Soc. Phys., **B 4**, 998 (1987).
- [92] S. Tomaru and S. Zembutsu: Preprints SPSJ Int. Polym. Conf., **2**, 145 (1986).
- [93] J. D. Rush, G. E. Holdcroft and P. L. Dunn: Proc. SPIE, **1017**, 135 (1988).
- [94] P. Kerkoc, C. Bosshard, H. Arend and P. Günter: Appl. Phys. Lett., **54**, 487 (1989).
- [95] S. Tomaru, M. Kawachi and M. Kobayashi: Opt. Commun., **50**, 154 (1984).
- [96] P. Vidakovic, J. Badan, R. Hierle and J. Zyss: Proc. IQEC, PD-C5-1 (1984).
- [97] 帯刀恭彦: 東京大学工学部, 卒業論文 (1991).
- [98] T. Kudo, A. Ishikawa, H. Okamoto, K. Miyauchi, F. Murai, K. Mochiji and H. Umezaki: J. Electrochem. Soc., **134**, 2607 (1987).
- [99] K. Tsuda, T. Kondo, F. Saito, T. Kudo and R. Ito: Jpn. J. Appl. Phys., **31**, L134 (1992).
- [100] 橋詰直樹, 三吉靖郎: 東京大学工学部, 卒業論文 (1990).

## 研究業績リスト

---

### 原著論文

#### 本論文に関連した研究論文

- [1] T. Kondo, N. Ogasawara, R. Ito, K. Ishida, T. Tanase, T. Murata and M. Hidai: "Structure of 5-Nitro-2- $\{[(S)-1\text{-phenylethyl}]\text{amino}\}$ pyridine," *Acta Cryst.* **C44** (1988) 102.
- [2] R. Morita, T. Kondo, Y. Kaneda, A. Sugihashi, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: "Dispersion of Second-Order Nonlinear Optical Coefficient  $d_{11}$  of 2-Methyl-4-Nitroaniline (MNA)," *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1131.
- [3] R. Morita, T. Kondo, Y. Kaneda, A. Sugihashi, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: "Multiple-Reflection Effects in Optical Second-Harmonic Generation," *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1134.
- [4] T. Kondo, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: "Linear and Nonlinear Optical Properties of 2-( $\alpha$ -Methylbenzylamino)-5-Nitropyridine," *Proc. SPIE* **971** (1988) 83.
- [5] T. Kondo, R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: "A Nonlinear Optical Organic Crystal for Waveguiding SHG Devices: (-)-2-( $\alpha$ -Methylbenzylamino)-5-Nitropyridine (MBANP)," *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 1622.
- [6] T. Kondo, N. Hashizume, S. Miyoshi, R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: "Frequency Doubling of Laser Diode Light in Organic Channel Waveguides," *Proc. SPIE* **1337** (1990) 53.
- [7] S. Umegaki, T. Kondo, R. Morita, N. Ogasawara and R. Ito: "Frequency Conversion and Modulation of Lasers," *Nonlinear Opt.* **1** (1991) 253.
- [8] T. Kondo, N. Hashizume, K. Tsuda, R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: "Cerenkov-Type Optical Second-Harmonic Generation in Organic-Crystalline Channel Waveguides," *Int. J. Nonlinear Opt. Phys.* **1** (1992) 367.
- [9] K. Tsuda, T. Kondo, F. Saito, T. Kudo and R. Ito: "New Fabrication Method of Channel Optical Waveguides of Organic Crystals Using an Inorganic Photoresist," *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L134.
- [10] N. Hashizume, T. Kondo, T. Onda, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: "Theoretical Analysis of the Cerenkov-Type Optical Second-Harmonic Generation in Slab Waveguides," *IEEE J. Quantum Electron.* **28** (1992) 1798.

- [11] T. Uemiyama, N. Uenishi, S. Okamoto, K. Chikuma, K. Kumata, T. Kondo, R. Ito and S. Umegaki: "Frequency Doubling of a Nd:YAG Laser Using a Crystal-Cored Fiber of an Organic 4-(*N,N*-Dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene," *Appl. Opt.* **31** (1992) 7581.
- [12] T. Kondo, F. Akase, M. Kumagai and R. Ito: "Linear and Nonlinear Optical Properties of Racemic ( $\pm$ )-2-( $\alpha$ -Methylbenzylamino)-5-Nitropyridine Single Crystals," to be published in *Opt. Rev.*

## その他の研究論文

- [1] C.-Q. Xu, S. Fukuta, H. Sakakura, T. Kondo, R. Ito, Y. Takahashi and K. Kumata: "Anomalous Electro-Absorption in the Low-Temperature Phase of  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ ," *Solid State Commun.* **77** (1991) 923.
- [2] C.-Q. Xu, T. Kondo, H. Sakakura, K. Kumata, Y. Takahashi and R. Ito: "Optical Third-Harmonic Generation in Layered Perovskite-Type Material  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ ," *Solid State Commun.* **79** (1991) 245.
- [3] C.-Q. Xu, H. Sakakura, T. Kondo, S. Takeyama, N. Miura, Y. Takahashi, K. Kumata and R. Ito: "Magneto-Optical Effects of Excitons in  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  under High Magnetic Fields up to 40 T," *Solid State Commun.* **79** (1991) 249.
- [4] 近藤高志, 小川英之, 佐藤庸一, 伊藤良一: "層状ペロブスカイト型結晶  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  の構造相転移," 東京大学総合試験所強力 X 線研究室レポート **6** (1991) 6.
- [5] T. Kondo, C.-Q. Xu and R. Ito: "Linear and Nonlinear Optical Properties of a natural Quantum-Well Material  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ ," *Nonlinear Optics* (S. Miyata ed., Elsevier, 1992) 323.
- [6] M. Ohashi, T. Kondo, K. Kumata, S. Fukatsu, S.S. Kano, Y. Shiraki and R. Ito: "Non-linear Optical Coefficients in AlAs Thin Film on GaAs Substrate," *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L843.
- [7] Y. Hase, K. Kumata, S.S. Kano, M. Ohashi, T. Kondo, R. Ito and Y. Shiraki: "A New Method for Determining the Nonlinear Optical Coefficients of Thin Films," *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 145.
- [8] T. Kataoka, T. Kondo, R. Ito, S. Sasaki, K. Uchida and N. Miura: "Magneto-Optical Study on Excitonic Spectra in  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ ," *Phys. Rev.* **B47** (1993) 2010.
- [9] T. Kataoka, T. Kondo, R. Ito, S. Sasaki, K. Uchida and N. Miura: "Magneto-Optical Study on Excitonic Spectra of  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ ," *Physica B* **184** (1993) 132.
- [10] M. Ohashi, T. Kondo, K. Kumata, S. Fukatsu, S.S. Kano, Y. Shiraki and R. Ito: "Determination of Quadratic Nonlinear Optical Coefficient of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  System by the Method of Reflected Second Harmonics," *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 596.
- [11] J. Wu, T. Kondo and R. Ito: "Design of Waveguide Grating Based on Simulated Annealing and Narrow-Band Modulation," *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4973.

- [12] J. Wu, T. Kondo and R. Ito: "Computer-Aided Design of Waveguide Gratings Having Asymmetric Reflectivity Spectra," *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 5576.
- [13] M. Ohashi, T. Kondo, S. Fukatsu, S.S. Kano, Y. Shiraki and R. Ito: "Harmonic Generation from Multilayered Semiconductor Structures," *Proc. SPIE* **1983** (1993) 836.
- [14] T. Kataoka, T. Kondo, R. Ito, S. Sasaki, K. Uchida and N. Miura: "Magneto-Optical Effects of Excitons in the Layered Perovskite-Type Material  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ ," *Physica B*, **201** (1994) 423.
- [15] J. Wu, C.Q. Xu, H. Okayama, M. Kawahara, T. Kondo and R. Ito: "Broad-Band Second-Harmonic Generation in  $\text{LiNbO}_3$  Waveguide Using Optimized Domain-Inverted Grating," *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L1163.
- [16] H. Takahashi, M. Ohashi, T. Kondo, N. Ogasawara, Y. Shiraki and R. Ito: "New Semiconductor Second-Harmonic Generator Based on Quasi-Phase-Matching for Cavity-Enhanced Fundamental Standing Wave," *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L1456.
- [17] J. Wu, T. Kondo and R. Ito: "Optimal Design for Broadband Quasi-Phase-Matched Second-Harmonic Generation Using Simulated Annealing," to be published in *IEEE Lightwave Tech.*
- [18] N. Hashizume, M. Ohashi, T. Kondo and R. Ito: "Optical Harmonic Generation in Multilayered Structures: A New Formalism," submitted to *J. Opt. Soc. Am.*
- [19] A. Kitamoto, T. Kondo and R. Ito: "Absolute Measurement of Second-Order Nonlinear Optical Coefficients by Parametric Processes," in preparation.
- [20] T. Kondo, I. Shoji and R. Ito: "Absolute Measurement of Nonlinear Optical Coefficients Using Single-Mode Laser Diodes," in preparation.

## 解説論文等

- [1] 森田隆二, 近藤高志, 小笠原長篤, 梅垣真祐, 伊藤良一: "技術ノート (新材料開発過程における非線形光学材料の評価) 有機材料 — 結晶状態での評価," *応用物理* **57** (1988) 1431.
- [2] 近藤高志, 森田隆二, 小笠原長篤, 梅垣真祐, 伊藤良一: " (非線形光学材料) (測定) 二次非線形光学定数," *固体物理* **24** (1989) 899.
- [3] 梅垣真祐, 近藤高志, 森田隆二, 小笠原長篤, 伊藤良一: " (非線形光学材料) (デバイスへのアプローチ) 波長変換・光変調," *固体物理* **24** (1989) 953.
- [4] 近藤高志, 小笠原長篤, 伊藤良一: "非線形光学材料とその応用「波長変換への応用」," *オプトロニクス* **9** (1990) 132.
- [5] 近藤高志, 伊藤良一: "有機結晶の2次非線形光学定数の計算予測," *新・有機非線形光学材料II* (シーエムシー, 1992) 29.

- [6] 近藤高志, 伊藤良一: “半導体レーザーを用いた非線形光学定数の評価,” 新・有機非線形光学材料 II (シーエムシー, 1992) 54.
- [7] 近藤高志, 伊藤良一: “有機非線形光学結晶を用いた導波路型波長変換素子,” レーザー研究 20 (1992) 214.
- [8] 近藤高志, 伊藤良一: “非線形光導波路における波長変換の基本原理解,” 応用物理 61 (1992) 910.
- [9] T. Kondo and R. Ito: “Quadratic Nonlinear Optical Effects in Crystalline Waveguiding Structures,” in *Molecular Nonlinear Optics* (J. Zyss ed., Academic Press, 1994), Chapter 5 (pp. 201 - 243).

### 学会発表等

- [1] 近藤高志, 村田隆, 棚瀬知明, 石田勝昭, 小笠原長篤, 伊藤良一: “有機非線形光学材料 MBA-NP,” 応用物理学会第 34 回連合講演会, 1987 年 3 月, 東京 (30a-ZG-2).
- [2] 近藤高志, 村田隆, 棚瀬知明, 石田勝昭, 小笠原長篤, 伊藤良一: “MBA-NP の結晶構造と非線形光学特性,” 繊維学会第 4 回オプティクスとエレクトロニクス有機材料に関するシンポジウム, 1987 年 6 月, 東京 (3B17).
- [3] 近藤高志, 小笠原長篤, 伊藤良一, 梅垣真祐: “MBA-NP の非線形光学特性,” 電子情報通信学会量子エレクトロニクス研究会, 1987 年 9 月, 東京 (CPM87-21).
- [4] 近藤高志, 梅垣真祐, 小笠原長篤, 伊藤良一: “MBANP の非線形光学特性,” 応用物理学会第 48 回講演会, 1987 年 10 月, 名古屋 (17p-ZC-10).
- [5] 近藤高志, 熊田清志, 梅垣真祐, 小笠原長篤, 伊藤良一: “CNDO/S 法による二次分子分極率の理論計算,” 応用物理学会第 35 回連合講演会, 1988 年 3 月, 東京 (30a-A-3).
- [6] T. Kondo, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: “Nonlinear Optical Properties of 2-( $\alpha$ -Methylbenzylamino)-5-nitropyridine,” Symposium on Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors, July 1988, Tokyo.
- [7] T. Kondo, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: “Linear and Nonlinear Optical Properties of 2-( $\alpha$ -Methylbenzylamino)-5-nitropyridine,” SPIE's 32nd Annual International Technological Symposium, August 1988, San Diego.
- [8] 近藤高志, 森田隆二, 小笠原長篤, 梅垣真祐, 伊藤良一: “有機非線形光学材料 MBANP の単結晶薄膜,” 応用物理学会第 49 回講演会, 1988 年 10 月, 東京 (6a-ZG-3).
- [9] 近藤高志: “NLO 特性の評価 — 分子および結晶状態,” 第 3 回高分子エレクトロニクス研究会講座, 1989 年 1 月, 東京.
- [10] 近藤高志, 熊田清志, 森田隆二, 小笠原長篤, 梅垣真祐, 伊藤良一: “有機非線形光学結晶,” 第 31 回微小光学特別研究会, 1989 年 2 月, 東京.
- [11] 近藤高志, 熊田清志, 森田隆二, 小笠原長篤, 梅垣真祐, 伊藤良一: “2 次の非線形光学定数の評価,” 応用物理学会第 36 回連合講演会, 1989 年 4 月, 千葉 (1p-C-2).
- [12] 近藤高志, 三吉靖郎, 橋詰直樹, 阿部基, 森田隆二, 小笠原長篤, 梅垣真祐, 伊藤良一: “有機非線形光学材料を用いたチャンネル型光導波路,” 応用物理学会第 50 回講演会, 1989 年 9 月, 福岡 (28p-ZP-14).
- [13] 近藤高志, 橋詰直樹, 三吉靖郎, 阿部基, 森田隆二, 小笠原長篤, 梅垣真祐, 伊藤良一: “有機非線形チャンネル導波路による半導体レーザー光の第二高調波発生,” 応用物理学会第 37 回連合講演会, 1990 年 3 月, 埼玉 (31a-Q-3).
- [14] T. Kondo, N. Hashizume, S. Miyoshi, R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: “Frequency Doubling of Laser Diode Light in Organic Channel Waveguides,” SPIE's 34th Annual International Technological Symposium, July 1990, San Diego.
- [15] T. Kondo, N. Hashizume, S. Miyoshi, R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: “Second-Harmonic Generation with Laser Diodes and Organic Channel Waveguides,” Nonlinear Optics: Materials, Phenomena and Devices (NLO'90), July 1990, Hawaii.
- [16] 近藤高志, 中西八郎: “有機非線形光学材料,” 日本光学会第 17 回冬季講習会 (「レーザー光の波長変換」), 1991 年 1 月, 東京大学.
- [17] T. Kondo and R. Ito: “Optical Second-Harmonic Generation in Organic-Crystalline Channel Waveguides,” 微小光学研究会, 1991 年 2 月, 東京.
- [18] 近藤高志: “屈折率の測定法,” 有機フォトニクス研究会, 1991 年 7 月, 東京農工大.
- [19] T. Kondo and R. Ito: “Optical Second-Harmonic Generation in Organic-Crystalline Waveguides,” International Workshop on Solid State Materials, August 1991, Kuala Lumpur.
- [20] 近藤高志, 徐長青, 坂倉宏, 熊田清志, 大和壮一, 高橋豊, 伊藤良一: “自然量子井戸物質 ( $C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$  の  $\chi^{(3)}$  の波長分散,” 応用物理学会第 52 回講演会, 1991 年 10 月, 岡山 (11p-T-10).
- [21] 近藤高志, 橋詰直樹, 帯刀恭彦, 恩田智彦, 伊藤良一: “有機非線形導波路におけるチェレンコフ放射型第 2 高調波発生,” 第 40 回高分子討論会, 1991 年 11 月, 岡山理科大 (3G 18).
- [22] 近藤高志: “光導波路における光第 2 高調波発生,” 応用物理学会 M&BE 研究会シンポジウム (「光非線形性を閉じ込める」), 1991 年 11 月, 東京大学.
- [23] T. Kondo, C.-Q. Xu and R. Ito: “Linear and Nonlinear Optical Properties of a Natural Quantum-Well Material ( $C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$ ,” The 5th Toyota Conference on Nonlinear Optical Materials, December 1991, Nisshin.
- [24] 近藤高志, 徐長青, 坂倉宏, 熊田清志, 大和壮一, 高橋豊, 伊藤良一: “無機有機層状物質 ( $C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$  の光第 3 高調波発生,” 日本物理学会第 46 回年会, 1992 年 3 月, 札幌 (30a H 11).

- [25] T. Kondo, I. Shoji, K. Yashiki and R. Ito: "Absolute Nonlinear Optical Coefficient Measurement of Lithium Niobate Using a Laser Diode," XVIII International Quantum Electronics Conference (IQEC'92), June 1992, Vienna.
- [26] T. Kondo, I. Shoji, K. Yashiki and R. Ito: "Absolute Measurements of Second-Harmonic Generation Coefficients Using a Laser Diode," Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals, and Applications (NLO'92), August 1992, Hawaii.
- [27] 近藤高志, 庄司一郎, 屋敷健一郎, 津田敬治, 小笠原長篤, 伊藤良一: "半導体レーザーを用いた非線形光学定数の絶対測定," 応用物理学会第53回講演会, 1992年9月, 大阪 (18a-X-4).
- [28] 近藤高志, 片岡健, 伊藤良一, 佐々木智, 内田和人, 三浦登: " $(C_6H_{13}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ における励起子の磁気光学効果," 日本物理学会第48回年会, 1993年4月, 仙台 (1p Q 4).
- [29] M. Ohashi, T. Kondo, R. Ito, S. Fukatsu, Y. Shiraki and S.S. Kano: "Harmonic Generation from Multilayered Semiconductor Structures," 16th Congress of the International Commission for Optics (ICO-16), August 1993, Budapest.
- [30] T. Kondo, Y. Taito, R. Ito and T. Kudo: "Microfabrication of Nonlinear Optical Organic Crystals Using an Inorganic Photoresist," The 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM-93), September 1993, Tokyo.
- [31] 近藤高志, 片岡健, 伊藤良一, 竹田康彦, 元廣友美: "無機・有機層状物質  $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$  の縮退4光波混合," 日本物理学会1993年秋の分科会, 1993年10月, 岡山 (12p DD 6).
- [32] T. Kondo and R. Ito: "Microfabrication of Nonlinear Optical Organic Crystals for Second-Harmonic Generation," International Symposium on Polymers (POLYMEX'93), November 1993, Cancún.
- [33] T. Kondo, T. Kataoka, R. Ito, S. Sasaki, K. Uchida and N. Miura: "Magneto-optical Effects of Excitons in the Layered Perovskite-Type Material  $(C_6H_{13}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ ," Frontiers in High Magnetic Fields (FHMF'93), November 1993, Tokyo.
- [34] T. Kondo, S. Koh, T. Tsunoda, A. Ohkubo, Y. Shiraki and R. Ito: "Reflected Second-Harmonic Ellipsometry—A New Tool for Determining the Nonlinear Optical Coefficients of Thin Films," European Quantum Electronics Conference (EQEC'94), September 1994, Amsterdam.
- [35] 近藤高志, 黄晋二, 津野田賢伸, 伊藤良一: "反射第2高調波エリプソメトリ," 応用物理学会第55回講演会, 1994年10月, 名古屋 (20p-R-2).
- [36] 近藤高志, 小笠原長篤, 伊藤良一: "波長変換素子の設計指針と素子作製技術," 応用物理学会第42回連合講演会, 1995年3月, 神奈川 (31a-W-4).

