

研究報告書

「極性ワイドギャップ半導体フォトニックナノ構造の新規光機能」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：片山 竜二

1. 研究のねらい

GaN に代表される極性ワイドギャップ半導体は、近年発光・受光素子として応用されるなかで、イオン結合性が強く、*c*軸方向に誘起される巨大な自発・ピエゾ分極電界に起因して発光効率が低減することから、非極性ないし半極性面を利用するなど、これらの内部電界や分極効果をできるだけ避ける試みが進んできました。ところが、これら分極に誘起される微視的な電荷の偏りは、大きな光学非線形性を有することを示唆しており、実際に窒化物半導体の非線形光学定数は強誘電体のそれに匹敵します。そこで本研究では、この分極効果をむしろ積極的に利用することを狙い、本材料系の非線形光学特性に注目し、波長変換による量子光学応用に向けた、導波路型光学素子の開発を行いました。

そもそも物質中の非線形光学効果を効率よく引き出すためには、第二高調波発生を例にとると、波長変換に関わる二光波の位相速度の整合(位相整合)の実現が必要です。本研究では、図1に示す三種の導波路構造による疑似位相整合(QPM)を提案しました。まず図1(a)に示す縦QPM 構造では、本研究で開発する、GaN 薄膜の結晶方位の表裏($\pm c$ 配向、ひいては非線形分極の符号)をエピタキシャルに制御する技術を用い、導波方向に沿う縦(*y*)方向に周期的分極反転を導入することで、基本波・高調波の最低次導波モード間の位相不整合を補償し、QPM を実現します。一方で、新規に提案する更にシンプルな構造として、図1(b, c)に示す横QPM 構造においては、GaN 導波層中において導波方向に垂直な横(*z*)方向に沿って面内一様に分極反転を導入するか(図1(b))、もしくはアモルファスTiO_xのような非線形光学活性を持たない媒質とGaN からなる二層導波層を形成する(図1(c))ことで、面直方向の界分布の重なり積分を最適化し、基本波最低次モードと高調波1次モード間のQPMを実現します。これらの窒化物半導体の極性を精密制御し作製するフォトニックナノ構造により、高効率な波長変換の実現を狙いました。

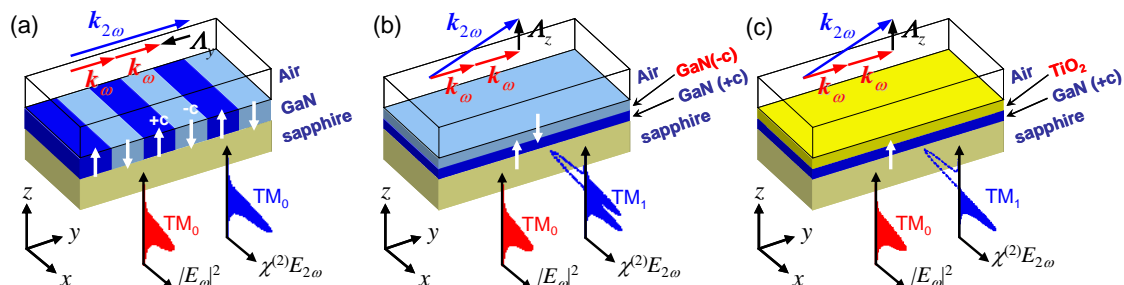


図1 窒化物導波路構造と位相整合法:(a) 縦 QPM、(b) 横 QPM、(c) 線形・非線形横 QPM。

2. 研究成果

上記の狙いのもと、周期的極性反転GaN導波路および、TiO₂/GaN導波路を作製し、それらの導波モード実効屈折率分散測定など線形光学特性の評価により、導波路として機能することを確認するとともに、特に前者の構造では高効率な第二高調波発生を確認しました。

2.1 周期的極性反転 GaN 導波路の作製 図 1(a)に示す構造にあたる、結晶の表裏($\pm c$ 極性)を周期的に反転した GaN 導波路の作製に成功しました。図 2 にそのプロセスフローを示します。結晶成長には、分子線エピタキシー(MBE)装置を用い、まずサファイア(0001)基板表面を 200°Cにおいて 90 分間窒化処理し、厚さ 20 nm の GaN を成長することで、 $-c$ 極性の GaN テンプレートを作製します。続いて、電子線リソグラフィーおよび反応性イオンエッチング装置を用い、このテンプレートを部分的にサファイア基板が露出するよう、図 3(a)に示すような配置で周期 2.0 ~ 20 μm のラインアンドスペース状に加工します。この加工テンプレートを再度成長室に導入し、 $+c$ 極性 GaN を実現する成長条件にて 300 分間再成長します。具体的には、基板温度 700°Cにおいて 45 分間窒化処理し、厚さ 20 nm の Al バッファ層を 700°Cにて成長したうえで GaN を再成長します。このとき、サファイア基板の露出した部分に成長する領域は $+c$ 極性、一方で $-c$ 極性 GaN テンプレート上に成長する領域は下地の極性を引き継ぎ $-c$ 極性になることを狙いました。

極性の反転を確認するために、ケルビン力顕微鏡(KFM)ならびにピエゾ力顕微鏡(PFM)を用いて測定を行ったところ、図 3(b)に示すように、表面電位およびピエゾ応答の位相が周期的に 180° 変調されていることが確認され、つまり周期的に極性反転した GaN 導波路の作製に成功しました。また上記の極性反転導波路の膜厚分布を確認するために、光学反射スペクトルの面内マッピング測定を行い、光学干渉フリンジから膜厚を算出した結果を図 3(d)に示しますが、 $+c$ 極性領域の膜厚は 1225 nm、 $-c$ 極性領域は 1425 nm となりました。

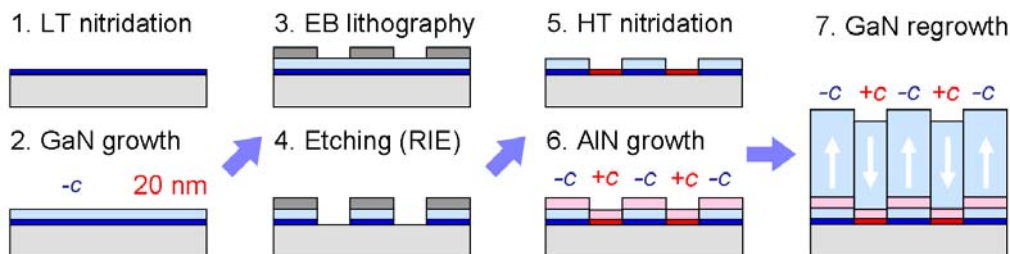


図 2 周期的極性反転 GaN 導波路の作製プロセスフロー。

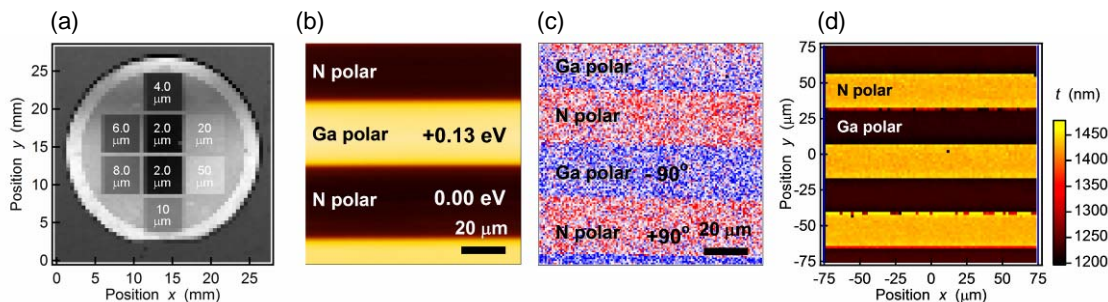


図 3 周期的極性反転 GaN 導波路の(a)パターン、(b) KFM 像、(c) PFM 像、(d)膜厚分布像。

2.2 周期的極性反転 GaN スラブ導波路の線形光学特性

続いて上記構造について、導波路として機能することを確認するために、角度依存光学反射スペクトル測定を行いました。キセノンランプからの白色光を集光し試料表面に照射し、鏡面反射光を再度コリメート・集光し光ファイバにて受光し、CCD 分光器にてスペクトルを得ます。このスペクトル測定を、ゴニオメータにて入射・出射の極角 θ および方位角 ϕ を変化させ繰り返すことで、その角度依存性を評価しました。また入射光の偏光については、グラントムソンプリズムを用いてsまたはp偏光とし、その偏光依存性を評価しました。測定結果のうち、以下では方位角 $\phi=0^\circ$ の結果について報告します。

図 4(a, b)に、極性反転周期 $2.0\ \mu\text{m}$ に加工した領域について測定した角度依存光学反射スペクトルの 2 階微分を示しますが、試料表面と基板・GaN 界面における多重反射にともなう光学干渉フリンジに加えて、 $\pm c$ 極性ドメイン間の膜厚差により試料表面に形成されたグレーティング構造に起因した、特徴的な共鳴ディップが複数観測されました。図 4(c, d)に、膜厚・屈折率をパラメータとして求めた理論的な共鳴条件を示しますが、s・p どちらの偏光についても、実測と理論が良く一致していることがわかります。このうち特に、実線と点線で示した共鳴は、入射光の波数がグレーティング周期に対応した波数により回折を受けて GaN 導波路中の導波モードの波数に一致し共鳴し、導波されることで反射強度が低下していることを示しています。これらの結果から、本研究にて作製した構造が導波路として機能していることが確認できました。

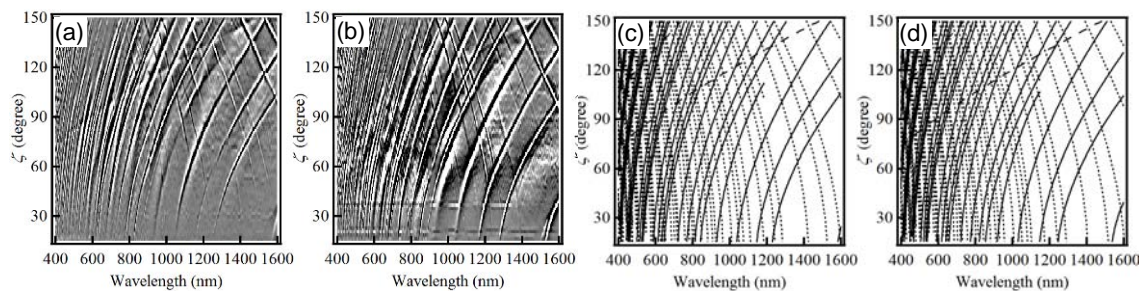


図 4 周期的極性反転 GaN 導波路の(a, b)角度依存反射スペクトルの 2 階微分と(c, d)共鳴条件。反転周期: $2.0\ \mu\text{m}$ 、偏光: (a, c) s 偏光、(b, d) p 偏光。

上記の共鳴条件から、図 5(a)に示す TM 導波モード分散、さらにこれをもとに QPM 条件を検討しました。図 5(b)に、第二高調波発生における QPM を満たす極性反転周期と基本波波長の関係を示しますが、今回作製した極性反転導波路のうち、周期 $2.0\ \mu\text{m}$ のパターン領域において波長 $820\sim 850\ \text{nm}$ の基本波をグレーティング結合により導波させることで、 $410\sim 425\ \text{nm}$ の第二高調波が発生することが予測されました。

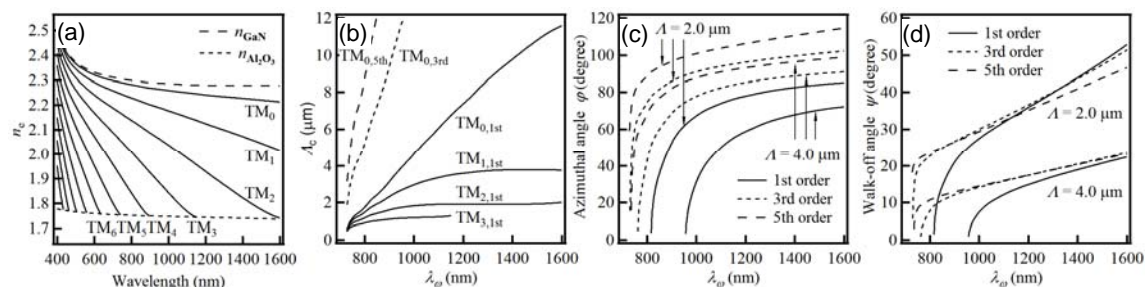


図 5 周期的極性反転 GaN 導波路の(a) TM モードの実効屈折率、(b) QPM 周期の波長分散、(c) QPM を満たす入射光の極角と (d) ウォークオフ角の波長分散。

2.3 周期的極性反転 GaN スラブ導波路からの第二高調波発生

上記の予測をもとに、第二高調波発生の実証実験を行いました。波長可変な基本波光源として Ti:sapphire レーザー（繰り返し周期 81 MHz、パルス幅 80~100 fs、平均パワー 200~400 mW）を用い、 p 偏光を QPM 周期 $2.0\ \mu\text{m}$ の領域に照射し、TM モードを励起しました。発生した光はコリメートし赤外カットフィルタ（3 枚）にて基本波を除去した後集光し、光ファイバにて受光し分散型分光器に導き、光電子増倍管によりロックイン検出しました。まずこの測定を、ゴニオメータにて入射極角 θ および出射極角 ψ を変化させ繰り返すことで、つまり基本波と第二高調波のグレーティング結合条件を独立に変化させ、QPM 条件を求めました。

図 6(a, b)に基本波波長 840、850 nm の場合の高調波強度の角度依存性を示しますが、特に 850 nm の場合に、 $\theta=55^\circ$ ・ $\psi=12^\circ$ において波長 425 nm の発生光強度が最大となり、これは非共鳴の条件に比べておよそ 1000 倍の増強にあたります。この共鳴角度は、入射する基本波はグレーティングの+4 次回折により TM_0 導波モードに結合し、発生した高調波の TM_0 導波モードが+7 次回折により結合し出射する過程にあたり、線形光学測定において求めた共鳴条件と良く一致します。かつ、導波路中に励起された二波の波数差が極性反転のブラッグ波数 $2\pi/\Lambda_{\text{QPM}}$ と一致することから、最も高効率な波長変換が可能な 1 次の QPM 条件を実現していることを示しています。図 6(c)に示すとおり、目視での観察が可能な高調波の発生が確認されました。

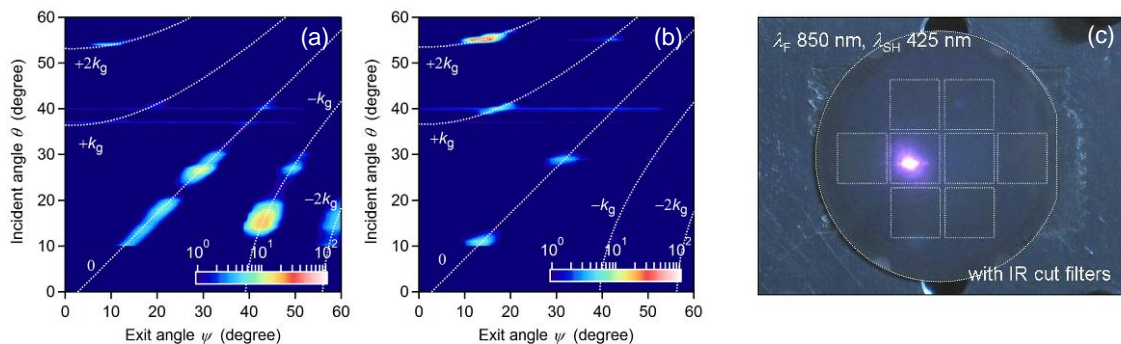


図 6 (a) 基本波波長 840 nm、(b) 850 nm の高調波強度マップ、(c) 第二高調波発生の写真。

続いて、今回確認された高調波発生が二次的非線形光学過程であることの検証として、偏光、基本波のパワー、中心波長を変化させて測定を行いました。まず図 7(a)に示すスペクトルの偏光依存性より、基本波の TM 偏光に対して高調波は TM 偏光であることがわかり、これは最も大きな非線形感受率テンソル成分である d_{33} を用いた過程であることを示しています。また図 7(b)に示すように、高調波は基本波パワーの二乗に比例するため、二次的非線形光学過程であることが確認されました。さらに図 7(c, d)に示すように、基本波に比べて高調波のスペクトルの顕著な狭線化がみとめられます。一方で、基本波の中心波長を変化させて第二高調波強度を測定したところ、図 8(b)のように 850 nm を中心にピークは増強し、疑似位相整合による非線形光学過程に特徴的な振る舞いを呈しており、励起強度の二乗にてこれを規格化することで、図 8(c)の sinc 関数の二乗に従う変換効率（チューニング）曲線が得られました。つまり、第二高調波のスペクトルは、図 8(d)に示す基本波のスペクトルの二乗（赤線）に変換効率曲線を掛け合わせた、黒線で示すような形状となることと考えられ、実際の高調波のスペクトル（青丸）とこれが良く一致することから、その狭線化が非線形光学過程に基づくものと説明できます。

まとめると、GaNの極性を周期的反転することで作製した新規な縦QPM導波路の作製を試み、高効率な第二高調波発生に成功し、本材料系の非線形光学応用の可能性を示しました。特に、偏光・励起パワー・中心波長依存性について全ての評価を行った研究例は、これが初めてです。

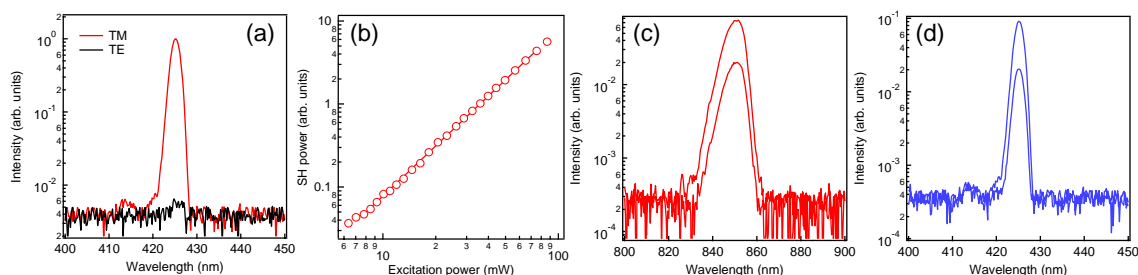


図 7 第二高調波の (a) 偏光依存性、(b) 励起基本波強度依存性、(c) 基本波と (d) 第二高調波のスペクトル。

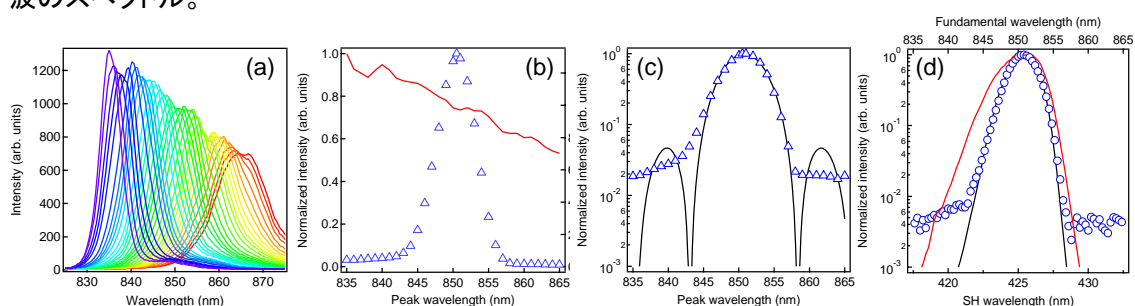


図 8 (a) Ti:sapphire レーザーのスペクトル、(b) 第二高調波強度と (c) 波長変換効率の中心波長依存性、(d) 第二高調波スペクトル形状の実験と理論の比較(基本波波長 850 nm)。

2.4 TiO_x/SiO₂およびTiO_x/GaN導波路の作製と構造特性評価

一方で、図 1(c)に示す線形・非線形導波路についても作製を行いました。まず上部導波層として用いる、反転対称性を持つ非線形光学不活性な材料として、金属Tiターゲットを用いた反応性スパッタリングにより、ガラス基板上にTiO_xの成膜を行いました。このときRF出力は 200 W、成膜時間は 180 分、Ar流量を 10 sccmと一定とし、一方O₂流量を 0.5~5.0 sccm、スパッタリング圧力を 1.75~5.00 Paと変化させました。いずれの膜も厚さはおおよそ 500 nmとなり、また圧力 1.75~2.50 Paの特定のO₂流量の条件において、表面粗さ 2.0 nmの平坦膜が得られることが分かりました。

2.5 TiO_x/SiO₂およびTiO_x/GaN導波路の線形光学特性評価

導波路の実効屈折率、つまり光の進む位相速度はその膜厚と屈折率に大きく依存することから、位相整合ひいては高効率波長変換の実現のためには、これらを正確に評価する必要があります。そこで、ルチルプリズムとゴニオメータを用いた*m*-line法によりこれを評価しました。試料表面にルチルプリズムを押し当てることによって、エバネッセント結合により導波路と入射光を光学結合し、導波モード分散を直接評価します。キセノンランプからの白色光を集光しプリズム底面と試料が光学結合した部位に照射し、反射光を再度コリメートした後光ファイバにて受光し、CCD分光器にてスペクトルを得ます。この測定を、入射・出射の極角 θ 、ひいては両者のなす角 ζ を変化させ繰り返し、角度依存性を評価しました。また、入射光の偏光については、*s*または*p*偏光として、それぞれTE、TMモードを励起する条件とし、偏光依存性を評価しました。図 8(a)に、例として圧力 2.0 Pa、O₂流量 0.5 sccmにて 180 分間成膜したTiO_x薄膜の導波モード分散を示しますが、明確な反射率のディップが確認され、導波モードの存在が示されました。図 8(b)に示すように、屈折率分散はいずれの成膜条件

においても正常分散である一方で、条件によっては応力と形状異方性の効果により、光学異方性が発現することが分かりました。波長 532 nmにおける屈折率と解析により求めた膜厚について、図 8(c, d)にそれぞれ圧力依存性とO₂流量依存性をまとめますが、これらの成膜条件を制御することで、系統的かつ再現性良く屈折率と成膜速度を制御できることが確認されました。

この結果を踏まえて、TiO_x薄膜の成膜条件として圧力 2.0 Pa、O₂流量 1.0 sccmを用い、サファイア基板上的GaN薄膜の上にこれを成膜することで、目的とする線形・非線形横QPM導波路を作製しました。TEおよびTM導波モード分散と、TMモード共鳴角の波長依存性を図 9(a-c)に示しますが、両モードともに導波モードが存在することが確認され、導波路として機能することがわかりました。このうちTMモードの実効屈折率分散をもとに、第二高調波発生逆の過程にあたる光パラメトリック発生におけるQPM条件を求めると、基本波 1400 nmのTM₀モードと第二高調波 700 nmのTM₁モードが位相整合していることが分かり、つまり 700 nmのポンプ光で励起することで、1400 nmを中心とした光パラメトリック発生が実現できることが予測されました。具体的な実証実験としては、図 9(d)に示すように試料表面に半割したルチルプリズムを配置し、ポンプ光の入射角を、実測された共鳴条件に調整し光学結合させることで、ある素子長を導波させたポンプ光により発生するシグナル・アイドラー光を検出することが可能と考えられます。

横QPM構造に関してまとめますと、TiO_x/GaNという線形・非線形媒質からなる新規な横QPM導波路の作製に成功し、これが導波路として機能することを確認しました。また、実測された導波モード分散をもとに、二次非線形光学過程である光パラメトリック発生の実証実験について、実験ジオメトリを検討しました。

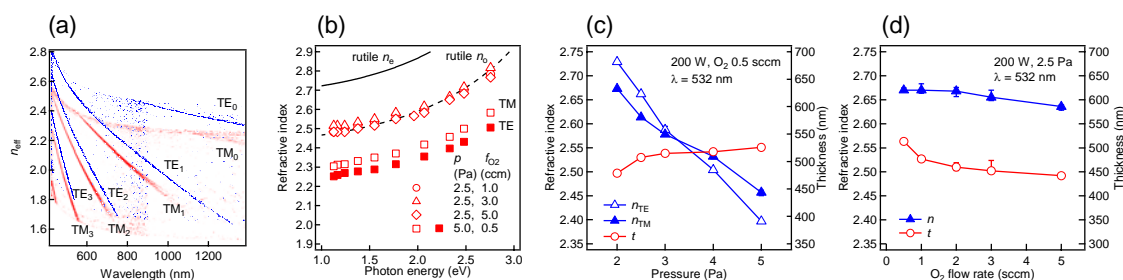


図 8 TiO_x薄膜の*m*-line測定結果:(a) 圧力 2.0 Pa・O₂流量 0.5 sccmにて 180 分間成膜したTiO_x薄膜の導波モード分散、(b) TiO_x薄膜の屈折率分散の成膜条件依存性、波長 532 nmにおける屈折率・膜厚の(c) 成膜圧力依存性、(d) O₂流量依存性。

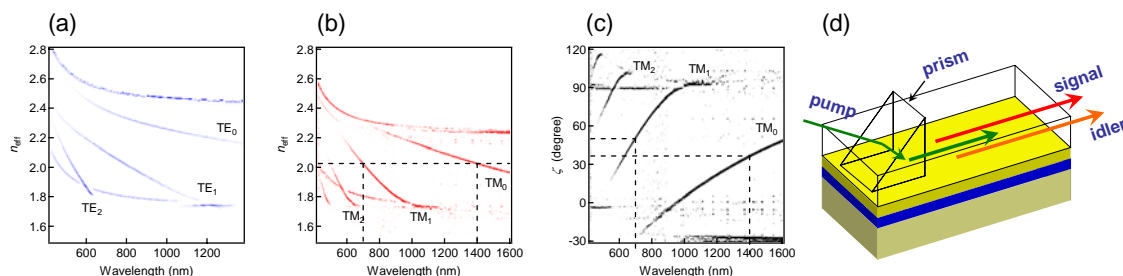


図 9 TiO_x/GaN導波路の*m*-line測定結果:(a) TEモード分散、(b) TMモード分散、(c) TMモード共鳴角の波長依存性、(d) 光パラメトリック発生の実験ジオメトリ。

3, 今後の展開

本研究では、極性ワイドギャップ半導体である GaN を用いた新規導波路型素子を提案し、高効率第二高調波発生を実証しました。本材料はこれまで常誘電体であることから疑似位相整合を実現することが困難であり、非線形光学素子への応用がなされてきませんでした。本研究で提案した素子構造により疑似位相整合を実現することで、同種材料で作製された光源や増幅器と集積するなど、量子光学分野への応用にむけた展開が可能となります。また窒化物半導体に限らず、より光学非線形の強い材料である極性ワイドギャップ酸化物などに本手法を適用することで、さらに高効率な非線形光学素子の実現できるものと考えられます。

4, 自己評価

領域会議にて議論した目標としては、極性ワイドギャップ半導体のうち窒化物半導体による非線形光学素子の実証実験とし、また作製する構造も縦 QPM と横 QPM に絞りました。このうち縦・横 QPM 両構造について、素子構造の作製と線形光学特性評価により、導波路として機能することが確認できました。横 QPM 構造については非線形光学評価が完了していない一方で、縦 QPM 構造については高効率な第二高調波発生を確認し実証実験に成功したことから、窒化物半導体による非線形光学素子の実証という当初目標に対して、一定の成果が得られたものと考えています。ただし、成果公開と特許申請についてはいずれも極めて少ないことから、得られた成果を形としてまとめる作業を、速やかに行う予定です。また本研究でやり残した項目や、得られた成果をもとに、引き続き研究を遂行したいと考えています。

5, 研究総括の見解

これまで、半導体レーザの赤外線を可視光線に波長変換するための非線形光学材料として KTN, BBO など強誘電性酸化物が用いられてきましたが、片山研究者は GaN のような極性をもつワイドギャップ半導体を非線形光学材料として用いることを提案しました。極性ワイドギャップ半導体は、強誘電体と同等の非線形光学定数をもつので酸化物と同程度の波長変換能力をもち、しかも半導体なのでレーザとの一体化を図ることができるという利点があります。片山研究者は、単なる波長変換にとどまらず、量子情報処理にこの技術を使うことを目指しています。

第 2 高調波発生(SHG)や和周波発生(SFG)など非線形光学現象を発現させるためには位相整合が必要です。強誘電体では、互いに逆極性の分極をもつドメインを配列した縦型QPM(疑似位相整合)が使われます。片山研究者は、極性半導体GaNにおいて縦型QPMを実現するため、GaN 薄膜の結晶方位の表裏($\pm c$ 配向、ひいては非線形分極の符号)をエピタキシャルに制御する技術確立しました。この技術を用いて、導波方向に沿う方向に周期的分極反転を導入することで、基本波・高調波の最低次導波モード間の位相不整合を補償し、非常に強い可視光 SHG を実現しました。GaN の周期的分極反転による QPM 実現は、数年前に米国で実験されたものの、弱い赤外 SHG にとどまっており、可視 SHG を実証したのは片山研究者が初めてで、私は高く評価します。権威ある光学の国際学会である SPIE から講演を招待されていることから国際的に評価が高いことが伺えます。片山研究者は、さらに、構造が簡単で実用化の可能性の高い GaN を用いた横型 QPM にも取り組み、そのための要素技術である高品質 TiO_2 膜形成に成功し、SHG の実証実験に取り組んでいますが、まだ結果は出ていません。

プロジェクト途中で所属の移動があり、さらに、東日本大震災の影響で研究がストップする

など難しい面があった中で、よくがんばって所期の成果を出したと思います。今後、成果をきちんと論文にして刊行するなどの努力をお願いするとともに、さらなる研究の進展に期待したいと思います。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Ryuji Katayama, Yujiro Fukuhara, Masahiro Kakuda, Shigeyuki Kuboya, Kentaro Onabe, Syusai Kurokawa, Naoto Fujii and Takashi Matsuoka, “Optical properties of the periodic polarity-inverted GaN waveguides”, SPIE Photonics West, Proceeding **8268**, (2012), in press.
2. Yujiro Fukuhara, Ryuji Katayama and Kentaro Onabe, “Lateral patterning of GaN polarity using wet etching process,” phys. stat. sol. (c) **7** (7), 1922-1924, (2010).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. Ryuji Katayama, Yujiro Fukuhara, Masahiro Kakuda, Shigeyuki Kuboya, Kentaro Onabe, Syusai Kurokawa, Naoto Fujii and Takashi Matsuoka, “Optical properties of the periodic polarity-inverted GaN waveguides”, SPIE Photonics West, San Francisco, USA, Jan. 21-26, 2012. (Invited)
2. Ryuji Katayama, Naoto Fujii, Yujiro Fukuhara, Kentaro Onabe, Yuhai Liu and Takashi Matsuoka, “Piezoelectric and Kelvin force microscopic studies on microstructure of periodic polarity-inverted GaN structures on N-polar GaN template,” 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Berlin, Germany, Aug. 22-27, 2010.
3. Ryuji Katayama, “Modulation spectroscopic investigation on lattice polarity of GaN,” the Asia Core Workshop on Wide Band Gap Semiconductors, Gyeongju, Korea, Oct. 23-25, 2009.
4. Ryuji Katayama, Y. Fukuhara, S. Kuboya and K. Onabe, “Optical properties of polar-domain boundary in lateral polarity-inverted GaN heterostructure,” the 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), Jeju, Korea, Oct. 18-23, 2009.
5. Yujiro Fukuhara, Ryuji Katayama and Kentaro Onabe, “Lateral patterning of GaN polarity using wet etching process,” the 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS- 8), Jeju, Korea, Oct. 18-23, 2009.