

## ニオブ酸リチウム単結晶の2色ホログラムの基礎特性の研究

多田 紘 二\*・中島 秀 和\*\*

## Nondestructive readout two colour holographic memory in near stoichiometric lithium niobate single crystal

Koji Tada and Hidekazu Nakajima

We examined the basic properties of the holographic optical data storage by using a two-colour recording method in near stoichiometric lithium niobate single crystal and confirmed polaron formed by antisite intrinsic defects plays an important roles in two colour holographic processes in Fe-doped near stoichiometric lithium niobate single crystal.

## 1. はじめに

近年、誘電体単結晶を利用した光ホログラムメモリの研究が盛んになってきている。本研究ではニオブ酸リチウム単結晶 ( $\text{LiNbO}_3$ ) の固有欠陥や鉄不純物準位による中間準位を利用した非破壊再生が可能となる2色ホログラムに関する基礎的な評価を行ったのでその結果について報告する。

2.  $\text{LiNbO}_3$  単結晶の固有欠陥

従来、鉄を不純物として含むニオブ酸リチウム単結晶による、フォトリフラクティブ効果を用いたホログラム特性に関しては、特に  $\text{LiNbO}_3$  の一致溶解組成 ( $\text{Li:48.6mol\%}$ ) においては比較的low光強度では鉄不純物の1準位モデルで説明できるが、高強度のレーザー光では説明できない結果が得られている。これは、未知の鉄以外の浅い準位の存在を仮定することによって説明できることが明らかになっている。また、化学量論組成に近い組成をもつ場合、Liサイトを置換するニオブによって生ずる、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$  アンチサイトのスモールポーラロンの浅い準位やバイポーラロンと呼ばれる複合欠陥  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  の深い準位がホログラム特性を支配することが判明している。(1)、(2)

$\text{LiNbO}_3$  単結晶の一致溶解組成ではLiが欠損しており、また化学量論組成に近い組成の単結晶でもLiが49.95mol%のものが得られているがやはりLiは欠損している。通常、過剰のNbは拡散し欠損を置換していると考えられている。このような単結晶を還元処理すると、次式の反応が生ずる。(3)

$\text{LiNbO}_3 + 2(\text{V}_{\text{Nb}}^{5-}\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}) \rightleftharpoons 1.5\text{O}_2 + \text{Li}_{\text{Li}} + 2\text{Nb}_{\text{Nb}} + \text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + 6e^-$ 、ここで  $\text{V}_{\text{Nb}}$  はNbの空孔、 $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  は正規の位置のNb、 $e^-$  は電子である。この反応の結果、スモールポーラロン  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ 、バイポーラロン  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  が生成される。スモールポーラロンは比較的浅い準位で約1eV、バイポーラロンは約2.5eVとされている。(1) 図1には鉄不純物および固有欠陥準位を含む  $\text{LiNbO}_3$  のバンドダイアグラムを示す。図には  $\text{Fe}^{2+/3+}$  準位についても示した。特にスモールポーラロンは室温では不安定であり、電子が捕獲された状態の寿命  $\tau$  は結晶欠陥や不純物によって変わるが、数nSから数10mSである。近化学量論組成の単結晶では  $\tau$  は数mSと長い。

## 3. フォトリフラクティブ効果による屈折格子の形成

\* 電気電子工学科 \*\* 大学院電気工学専攻

フォトリフラクティブ効果を利用し、屈折格子が形成できる。図2のようにLiNbO<sub>3</sub>単結晶にポーラロンの励起に対応する波長 $\lambda_2$ の記録および再生の2本のレーザー光を角度 $\theta$ で結晶中に交差させると

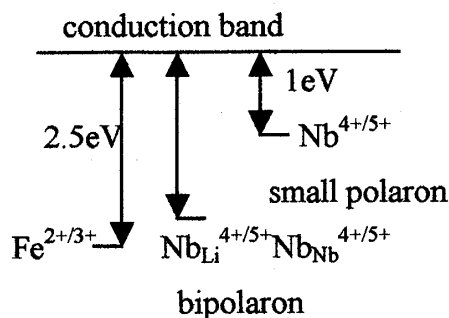


図1 鉄不純物、固有欠陥を含むLiNbO<sub>3</sub>結晶のエネルギーバンド

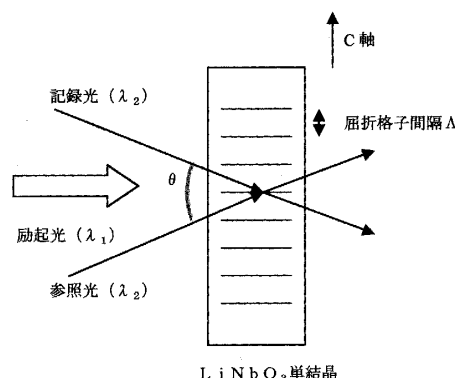


図2 フォトリフラクティブ効果による屈折格子の形成法

周期的な光強度分布が生じ、結晶内部の電子捕獲準位から自由電子が励起される。ただし2色ホログラムの場合、自由電子の励起はより深い準位から試料内で均一に励起する波長 $\lambda_1$ の光を照射する。 $\lambda_1$ の光による自由電子は一旦伝導体に上がり、浅いポーラロンに捕獲される。ポーラロンの捕獲電子は、波長 $\lambda_2$ の周期的な光強度分布によって励起され、周期的な電荷分布となる。ポーラロンの寿命は短いので捕獲電子はより深い空いた準位、3価の鉄イオンまたはバイポーラロンに捕獲される。(図3)このような直接遷移は欠陥準位の濃度が高ければ起こり得る。結果的に深い準位に干渉パターンに対応し電荷分布が生じ、内部電界により電気光学効果を通して屈折率分布、すなわち屈折格子が形成される。屈折格子形成後波長 $\lambda_1$ の再生光の照射によって、記録光が回折される。回折光の強度測定により屈折格子の変調度を評価することができる。

通常、1準位のみを利用するホログラムでは記録時と再生時とで同じ波長光を用いるが、再生時に記録像が消されるという欠点があるが、2色ホログラムでは、記録時は浅い準位、記録後の再生時は深い準位に捕獲されているので、再生光によって励起されることはなく、安定な再生が可能となる特長がある。

#### 4. 実験方法・結果

##### 4-1 LiNbO<sub>3</sub>単結晶の光吸収の測定

用いた試料は化学量論組成に近いLiが49.9mol%のもの(SLNと略記する。)および一致熔融組成のLiが48.6mol%(congruent)の2種類でノンドープおよび鉄不純物が添加されたものである。単結晶はasgrownで特に還元処理は行っていない。試料サイズは約10mmx10mmx2mmのx板で光学研磨が施されている。図4に光吸収と波長の関係を示す。SLNでは鉄添加量25ppmおよびノンドープを比較すると波長310nm付近の基礎吸収端はほぼ一致しているが、鉄不純物によると考えられる310~400nmの範囲でブロードな吸収増がみられる。参考までにノンドープ(鉄<1ppm)の一致熔融組成の同一サイ

ズの試料の吸収特性を示すがSLNに比べ基礎吸収端が長波長側へシフトしていることがわかる。

4-2 2色ホログラムの回折光の測定

図5に2色ホログラムの光学実験系を示す。今回の実験では励起光としてアルゴンレーザー（波長

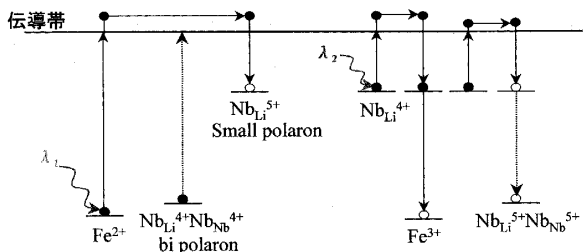


図3 2色ホログラムの記録機構

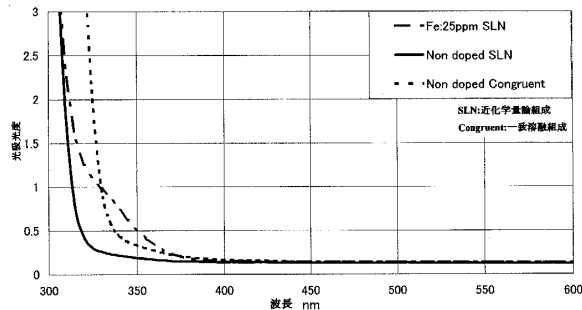


図4 光吸収係数と波長

514nm)を用い、ホログラムの記録・再生光としてクリプトン・アルゴンレーザー（波長752nm）を用いた。記録・再生光は単結晶x面に角度約20度で交差している。入射面はx面に垂直かつz軸に平行である。屈折格子の記録過程では、約2mmφの励起光（光強度約10mW/cm2）を照射すると同時に記録光および再生光（いずれも約2mmφ、100mW/cm2）を入射させ、5分間記録し、その後励起光および記録光を遮蔽し、再生光のみをあて回折光強度を測定する。さらに継続して同様な記録・再生を5分おきに行い試料への入射前後の光強度比を回折光強度比としてその変化を求めた。図6に結果を示す。

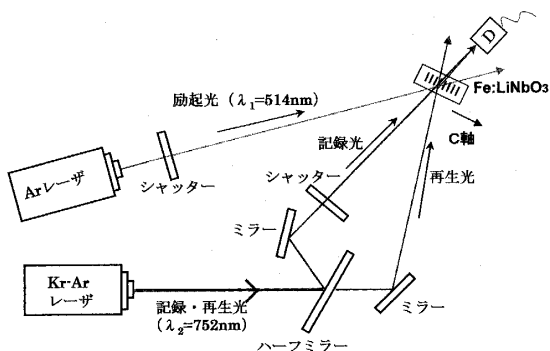


図5 2色ホログラムの光学実験系

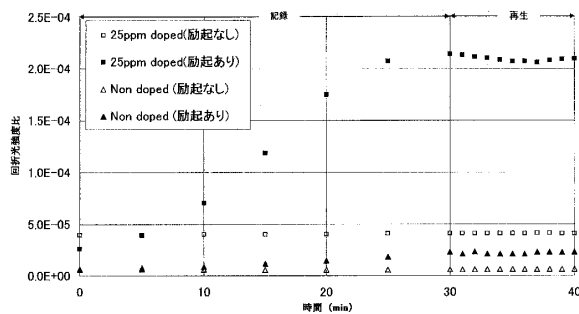


図6 SLN単結晶の回折光強度変化

LiNbO<sub>3</sub>単結晶は近化学量論組成 (Li:49.95mol%) でノンドープおよび鉄含有量が25ppmのものについて

て示した。いずれも5分おきに30分間記録し、回折光強度を測定した30分以降は再生光のみを照射して記録された屈折格子による回折光を測定し、保存安定度を評価した。いずれも励起光の効果はみられるが特に25ppmの場合顕著な2色効果がみられ、30分近くでは飽和傾向がある。ノンドープ結晶においても若干の励起光効果が確認できる。いずれの結晶も還元熱処理はされておらず、ノンドープ結晶での励起光の効果の微増は励起光によって励起される深い準位、すなわちパイポーラロンが少ないためと考えられる。鉄不純物を含む場合は、2価の鉄イオンからの励起が寄与しているためである。

また再生過程では、再生光の照射によって回折光強度は低下せず、ほぼ一定となっていることがわかる。単色光による記録再生では、特に感度の良い波長514nmの単色光では、再生時の記録像の劣化は顕著であるが、このような問題は生じないことを示す結果である。

図7はSLN(鉄含有量が25ppm)結晶についての励起光の波長の影響に関する結果で、特に波長514nmおよび476nmの場合について、回折光強度の比較を示す。励起光強度はいずれも100mW/cm<sup>2</sup>である。

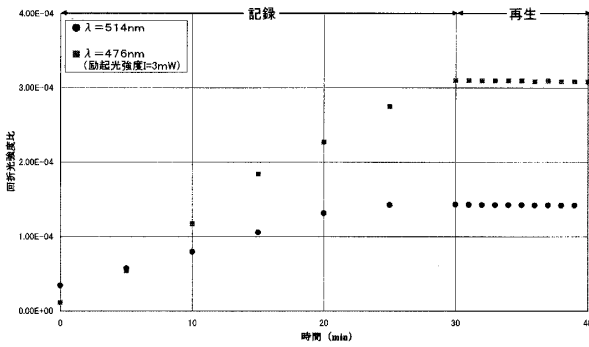


図7 回折光の波長依存性

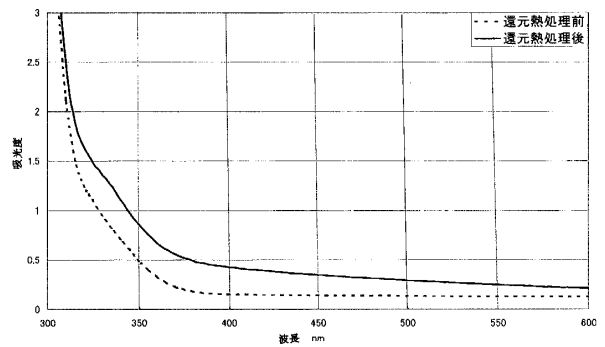


図8 還元熱処理と吸収係数

#### 4-3 還元熱処理および屈折格子の形成

還元熱処理にあたって、雰囲気はアルゴンと水素(5%)の混合気体を用い一定の流量下で熱処理を行った。温度は300℃~900℃を検討したが、高温では過剰な還元が生じ、光透過率が極端に低下するので500℃とし、保持時間は1時間とした。還元熱処理後の単結晶は外観的には、若干の褐色を帯びた状態であった。図8には熱処理前後の光吸収特性を示す。熱処理前に比し、基礎吸収端はほとんど変化せず、330~700nmの広汎な範囲で吸光度が0.1~0.5増大している。

図9には還元熱処理された結晶についてのフォトリフラクティブ効果による屈折格子の形成に関する結果を熱処理前の結果と比較して示した。

図9から明らかなように、還元熱処理によって30分後の回折光強度比は1.7から2.7倍に増大する。また励起光の波長が476nmおよび514nmは既述したように適切な還元処理によって、スモールポーロンおよびパイポーラロンの生成が変化するが、一般に鉄イオンも還元処理によって3価から2価に変化する

ることが知られている。<sup>(4)</sup>

したがって、鉄イオンを含有する結晶においては還元熱処理によって、光吸収や屈折格子の形成が変化するとしてもその要因の解析は容易ではない。回折光強度比が還元熱処理によって増加するとともに図9の結果の特徴的な点は還元熱処理によって励起・記録開始後の回折光の増加速度は大となることである。

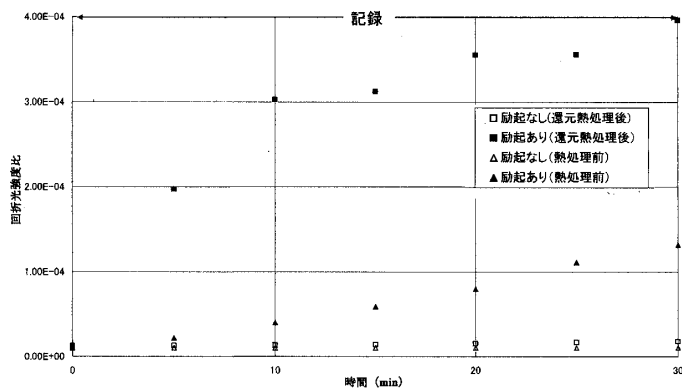


図9 還元熱処理された結晶の屈折格子の形成と回折光強度  
(鉄不純物 25ppm 含有近化学量論組成の  $\text{LiNbO}_3$  単結晶)

## 5. 考察

### 5-1 光吸収特性

光吸収特性の結果において、一致溶融組成の結晶と近化学量論組成の結晶では特に基礎吸収端が異なり、これは前者では Li 空孔が多く、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$  が後者よりも多いため、ニオブイオンがリチウムイオンより分極性が大なるため、吸収端を波長の短い側にシフトさせていることによる。<sup>(5)</sup>

近化学量論組成の結晶でノンドープおよび鉄不純物 25ppm を含む結晶との比較においては、鉄イオンによる吸収が増していることを示す。また鉄不純物 25ppm の近化学量論組成の結晶の比較において、還元熱処理は特に 400nm 以上の波長域での吸収増がみられるが、これはスモールポーラロン増大に起因する可能性を示唆する。波長 400nm 以下の増大はパイポーラロンまたは鉄イオンの還元による 2 価イオンの増加によるものと考えられる。

### 5-2 屈折格子形成プロセス

図9は還元熱処理の効果が顕著に現れた結果であるが、屈折格子の形成は電荷および電界の周期的な分布によって電気光学効果を通して周期的な屈折率分布が形成されていることを示す。

フォトリフラクティブ効果による屈折格子形成プロセスの解析は1準位モデルで明らかのように<sup>(6)</sup>飽和電界  $E_{\text{SC}}$  は電子のデバイ遮蔽半径  $\Lambda_D$  と格子周期  $\Lambda$  の大きさによって変わり、 $\Lambda$  が  $\Lambda_D$  より大きければ  $E_{\text{SC}}$  の最大振幅は  $0.5 (N_{\text{D0i}} k_B T / \epsilon)^{0.5} I / I_0$  で与えられ、 $\Lambda$  が  $\Lambda_D$  より小さければ  $E_{\text{SC}}$  の最大振幅は  $2 \pi k_B T / (q \Lambda)$  で与えられる、屈折格子周期によってきまる。ここで、 $N_{\text{D0i}}$  は未照射時(暗)の電子を捕獲していない準位濃度、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $\epsilon$  は誘電率、 $I$  は記録光強度、 $I_0$  は記録光強度および参照光強度の和、 $q$  は素電荷である。2色ホログラムのように2準位で、記録に関与する浅

い準位が準安定な場合、必ずしも1準位と同様とは云えない。しかし、図9のように回折光強度の飽和値が還元熱処理によって変化するという点は、 $\Lambda$ が $\Lambda_D$ よりも大きいことを示す結果である。図6や図9の結果、記録に関与する準位が鉄イオンではなくスモールポーラロンであることから、 $N_{Dol}$ はスモールポーラロンの濃度に関係するものと判断される。

電荷分布の形成時間は自由電子の励起速度や、捕獲時定数に比べて充分遅いため主として誘電緩和速度に支配されると考えられる。誘電緩和の時定数 $T_0$ は $T_0 = \epsilon / (S f_0 N_T \tau)$ で与えられる。<sup>(7)</sup>ここで、 $S$ は電子捕獲準位の捕獲断面積、 $f_0$ は記録光および参照光の光子束、 $N_T$ は電子を捕獲している準位濃度、 $\tau$ は自由電子の寿命である。

図9の結果から還元熱処理された結晶において、屈折格子による回折光強度の記録時間に対する急速な立ちあがり屈折格子形成にかかわるスモールポーラロン準位が増大したものと考えられる。また誘電緩和時定数も電子捕獲準位が増大することによって短縮されることも上記のことから明らかである。

## 6. 結言

化学量論組成に近い組成をもつ $\text{LiNbO}_3$ 単結晶の2色ホログラムに関する電子光物性の評価を行った。特に、ノンドープおよび微量の鉄不純物を含む単結晶で、asgrownおよび還元熱処理後の鉄不純物を含む単結晶の光吸収スペクトルおよび2色法による屈折格子の記録・再生実験によって、化学量論組成に近い組成の結晶では固有欠陥準位であるスモールポーラロンの存在を示唆する結果が得られた。

## 7. 謝辞

吸光度の測定に関しては、福井工業大学工学部原子力技術応用工学科 砂川武義助教授にご協力頂いた。ここに記し謝意を表します。

## 参考文献

- (1)L.Hesslink,S.S.Orlov,A.Liu,A.Akella,D.Lande,R.R.Neurgonkar,"Photorefractive Mterials for Nonvolatile Volume Holographic Data Storage",science,vol.282 1089-1094(1998)
- (2)H.Guenther,R.Macfarlane,Y.Furukawa,K.Kitamura,and R.Neurgaonkar,"Two-color holography in reduced near-stoichiometric lithium niobate",APPLIED OPTICS,Vol.37 7611-7623(1998)
- (3)O.F.Schirmer,O.Thiemann and M.Wohlecke,"Defects in  $\text{LiNbO}_3$ -I.Experimental aspects",J.Phys.Chem.Solids,vol.52 185-200 (1991)
- (4)E.Jermain and E.Kratzig,"Charge transport process in  $\text{LiNbO}_3$ :Fe at high intensity laser pulses",Appl.Physicsvol.A55 114-118 (1992)
- (5)Z.Sun,H.Liu,"Photorefractive properties of MnO-doped near stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  crystals",J.Phys. and Chem. Of Solids, vol.65 1901-1904(2004)
- (6)Pochi.Yeh,"Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics",Maruzen & Wiley(1993)
- (7)G.A.Alphonse,R.C.Alig,D.L.Staebler,and W.Phillips,"Time-dependent characteristics of photo-induced space-charge field and phasc holograms in lithium niobate and other photorefractive media",RCA Rcvicw,vol.36, 213-229(1975)

(平成17年12月2日受理)