

# 鉄添加ニオブ酸リチウム単結晶の2色ホログラム特性の 励起光依存性の研究

多田 紘二\*・中島 秀和\*\*

## Two color holographic properties in near stoichiometric lithium niobate single crystal

Koji Tada and Hidekazu Nakajima

**We examined the basic properties of the holographic optical properties by using a two-colour recording method in near stoichiometric Fe-doped lithium niobate single crystal and confirmed the Fe donor levels as well as polarons formed by antisite intrinsic defects plays an important roles in producing free electron during ecitation to form diffraction index lattice patterns in the crystal in writing process.**

### 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。今回、特に2色法ホログラムの記録・再生過程における使用レーザーの波長および光強度の影響についての結果について報告する。

### 2. $\text{LiNbO}_3$ 単結晶の複合格子欠陥

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  $\text{LiNbO}_3$  の一致溶融組成 ( $\text{Li:48.6mol\%}$ ) においては比較的低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格子欠陥  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  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)、(3)、(4)、(5)

$\text{LiNbO}_3$  単結晶の一致溶融組成では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低準位で約1eV、バイポーラロンは約2.5eVとされている。(1)

図1および図2にはO.F.Shirmersらによる  $\text{LiNbO}_3$  単結晶における格子欠陥の模式図を示した。(3)

図1aは化学量論組成に近いものであり、図1(a)はLiが欠損し、そのサイトに拡散してきたNbが置換

\* 電気電子工学科 \*\* エムケー精工株式会社

しかつ近接した Nb 空孔が生ずる。(図 1 (b)) そして過剰の Nb が空孔部に入り、電子を捕獲し、図 1 (c) のように電子を 2 個捕らえたバイポーラロンと呼ばれる複合欠陥が生成される。

バイポーラロンは室温で安定であるが、波長 400nm~500nm の励起光を照射することにより、光解離し、Nb<sub>Li</sub> に電子が束縛されたスモールポーラロンを形成する。スモールポーラロンは、室温では不安定であるが欠陥の少ない結晶では寿命は比較的長くなる。図 2 a および図 2 b に示すスモールポーラロンおよびバイポーラロンが生成される。スモールポーラロンは Nb<sub>Li</sub><sup>5+</sup> が電子 1 個を捕獲した状態であり、バイポーラロンは Nb<sub>Li</sub> に隣接する Nb<sub>Nb</sub> が捕獲した電子と対になった状態である。図 2 はバイポーラロンの光解離する過程を示している。

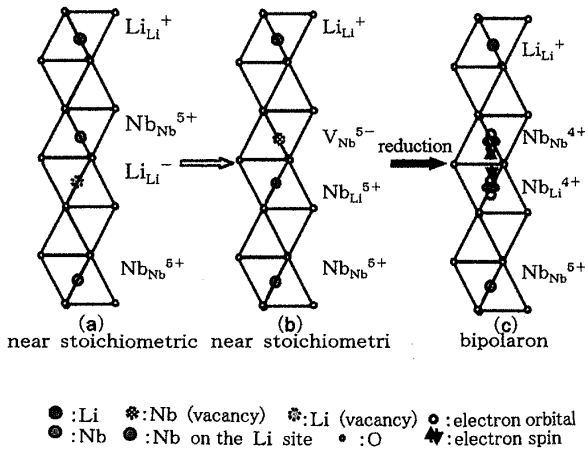


図 1 LiNbO<sub>3</sub> 単結晶の格子欠陥

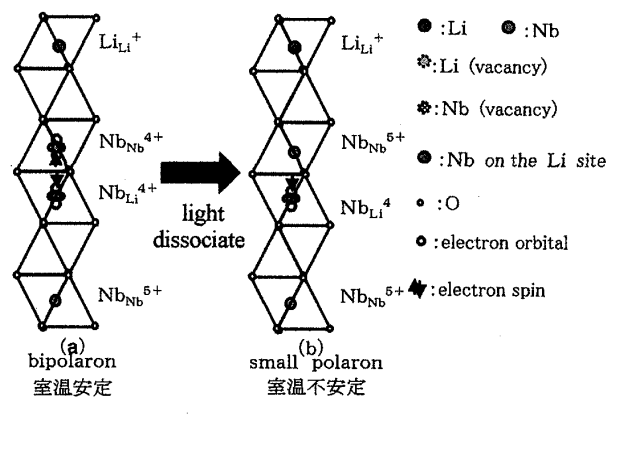


図 2 複合格子欠陥の生成

図 3 には鉄不純物および固有欠陥準位を含む LiNbO<sub>3</sub> のバンドダイアグラムを示す。図には Fe<sup>2+/3+</sup> 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。

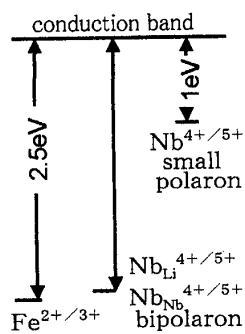


図 3 鉄不純物、固有欠陥を含む LiNbO<sub>3</sub> 結晶のエネルギーバンド

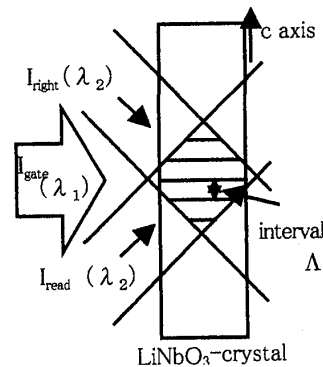


図 4 フォトリフラクティブ効果による屈折率格子の形成法

### 3. フォトリフラクティブ効果による屈折率格子の形成

フォトリフラクティブ効果を利用し、屈折率格子が形成できる。図 4 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。 $\lambda_1$ の励起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、すなわち屈折率格子が形成される。(6)

屈折率格子形成後波長 $\lambda_1$ 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率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。

#### 4. 実験方法・結果

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・クリプトンアルゴン可変波長レーザー(波長

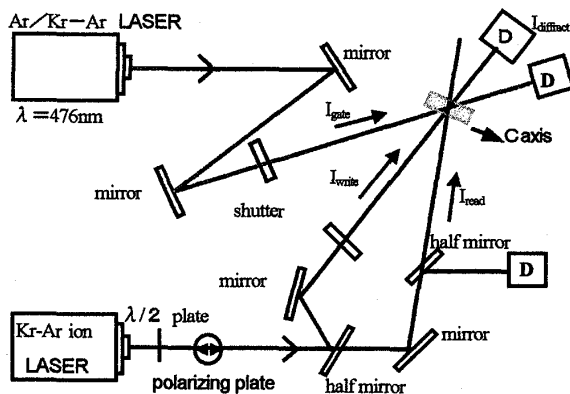


図5 2色ホログラムの光学実験系

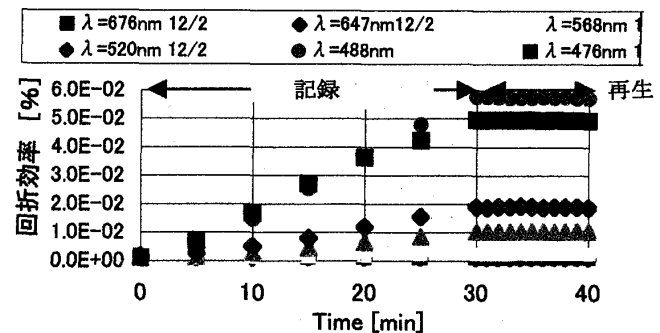


図6 回折光強度比と励起光波長依存

476nm~676nm)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。屈折率格子の記録過程では、約2mmφの励起光を照射すると同時に記録光および再生光(いずれも約2mmφ)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(回折効率)としてその変化を求めた。LiNbO3単結晶は近化学量論組成(Li:49.95mol%)で鉄含有量が25ppmのものを用いた。還元熱処理はされていない。これは既報において

述べたように、未熟処理でも2色ホログラム特性が確認できており、複合格子欠陥は存在していると考えられる。<sup>(7)</sup> 図6には励起光の波長を476nm~676nmの範囲で変化させそれぞれの場合の回折光強度変化を測定した結果を示す。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。いずれも顕著な2色効果がみられ、30分近くでは飽和傾向がある。

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。

励起光強度はいずれも100mW/cm<sup>2</sup>である。図からわかるように波長が488nmのときに回折光強度比が最大となり、波長が476nmではむしろ減少している。このことは電子が励起される準位が波長488nm(2.54eV)に対応しているためであると考えられる。図7には励起光波長を514nmと一定に保ち、光強度を変化させた場合の結果である。励起光としては光束約2mmφとし、記録・再生光は光束約2mmφの波長752nmのレーザー光(2mW)である。図からわかるように、光強度の増大とともに回折効率は増加するが、光強度10mW近辺で飽和傾向にあり15mWではより低下している。このことは励起準位となる、パイポーラロンや鉄イオンの濃度が一定であることおよび浅い準位に分布している電子自体が空間的に一様に励起されていることによるものと推定される。すなわち記録と同時に消去が進むためである。

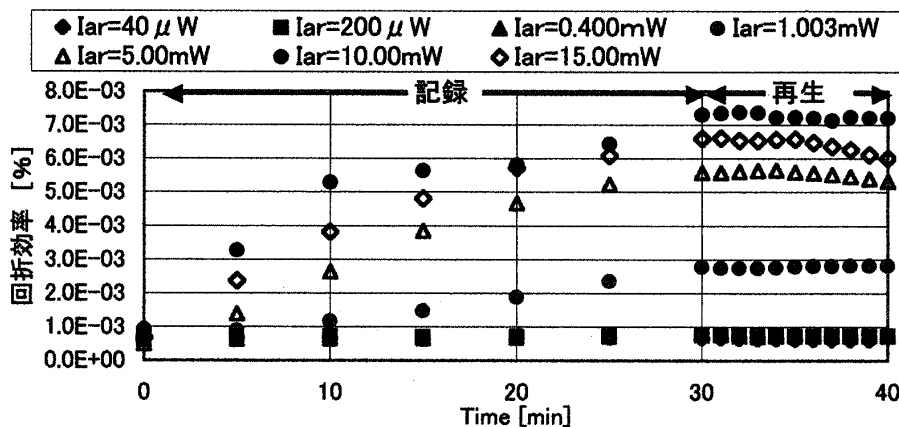


図7 回折光強度比の励起光強度依存性

## 5. 考察

### 5-1 屈折率格子形成と励起光波長

2色ホログラム形成において波長676nm~676nmの範囲で、すべての波長範囲で励起光は3mW、記録・再生光は752nm、2mmφ、出力は3mWである。波長647nm、676nmでは回折光強度はほとんど増加せず、このことは屈折率格子形成に必要な自由電子が不足していたためと考えられる。しかし励起光波長が488nm~647nmでは波長が短くなるに従い回折光強度が増加している。特に488nmではピークとなり、波長がより短い476nmでは減少している。これは波長488nmは2.54eVの深い準位に相当し、丁度鉄イオンおよびパイポーラロンの準位とほぼ合致する。さらに短波長では一般に吸収長が増加するため結晶表面近くしか励起光が侵入しないという効果も除外できない。以上のことから記録・再生光波長752nmに対し

て、励起光波長は488nm近辺が最適であるといえる。

#### 5-2 屈折率格子形成と励起光強度

結晶は未熟処理のもので記録・再生光はすべて波長752nm、光束約2mmφ、出力は3mWである。励起光はアルゴンレーザ(波長514nm)で光束約2mmφ、出力は40μW~15mWまで変化させている。40μW~0.4mWと比較的小さいときは回折光強度はほとんど変化がみられなかった。これは鉄イオンなどの深い準位からの電子の供給が少なくスモールポーラロンで捕獲されてもすぐに深い準位へ遷移してしまい屈折率格子の形成に寄与しないものと考えられる。励起光強度が1mW以上では2色効果が顕著になり、10mWで最高となり、15mWでやや減少する。これは既述したように励起光自体による消去効果が無視できなくなったことによるものと考えられる。ここでは励起光強度は5mW~10mWが適切であるといえる。

#### 6. 結言

化学量論組成に近い組成をもつ鉄添加LiNbO<sub>3</sub>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、励起光の波長および強度に関して、2色ホログラムの特性への影響についての実験的な結果は今後の研究方向を検討する上で重要なものであると考えられる。

なお、本研究は福井工業大学特別研究費助成によって行なわれたものであり、ここに記し謝意を表す。

#### 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 LiNbO<sub>3</sub>-I.Experimental aspects",J.Phys.Chem.Solids,vol.52 185-200 (1991)
- (4)E.Jermain and E.Kratzig,"Charge transport process in LiNbO<sub>3</sub>:Fe at high intensity laser pulses",Appl.Physicsvol.A55 114-118 (1992)
- (5)Z.Sun,H.Liu,"Photorefractive properties of MnO-doped near stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> crystals",J.Phys.and Chem. Of Solids, vol.65 1901-1904(2004)
- (6)Pochi.Yeh,"Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics",Maruzen & Wiley(1993)
- (7)多田 紘二、中島秀和 "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"、福井工業大学研究紀要第36号、33-38 (2006)

(平成19年3月23日受理)