

# 鉄添加ニオブ酸リチウム単結晶の2色ホログラム形成の 基礎課程に関する研究—結晶の温度と過渡的变化—

多田 紘二\*

## Tow colour hologram and fundamental processes in near stoichiometric Fe-doped lithium niobate single crystal

Koji Tada

The basic properties of the holographic optical memory by using a two-colour recording method in near stoichiometric Fe-doped lithium niobate single crystal are examined and the Fe donor levels as well as polarons formed by antisite intrinsic defects are confirmed to play important roles in producing free electron during excitation to form diffraction index lattice patterns in the crystal in writing process under the effect of crystal temperature.

### 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 ( $\text{LiNbO}_3$ ) の固有欠損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。特に、中間準位に捕獲される電子は、記録感度や記録保持の安定性に重要なかわりがある。今回、特に2色ホログラムの記録・再生過程における結晶温度の影響および過渡的現象に関する検討を行ったのでその結果について報告する。

### 2. $\text{LiNbO}_3$ 単結晶における鉄不純物および複合格子欠陥

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  $\text{LiNbO}_3$  の一致溶解組成 ( $\text{Li}:48.6\text{mol}\%$ ) 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、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持つ場合、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  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  の準位がホログラムの特性を支配することが判明している<sup>(1),(2),(3),(4),(5)</sup>。

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<sup>(1)</sup>。スモールポーラロンは  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  が電子1個を捕獲した状態であり、バイポーラロンは  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  に隣接する  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  が捕獲した電子と対になった状態である。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、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$  に電子が束縛されたスモール

---

\*電気電子情報工学科

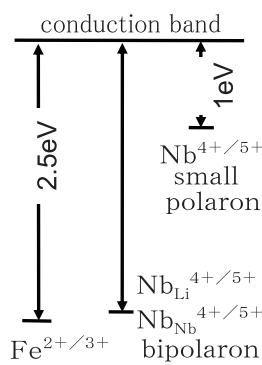


図1 鉄不純物、固有欠陥を含む  
LiNbO<sub>3</sub> 結晶のエネルギーバンド

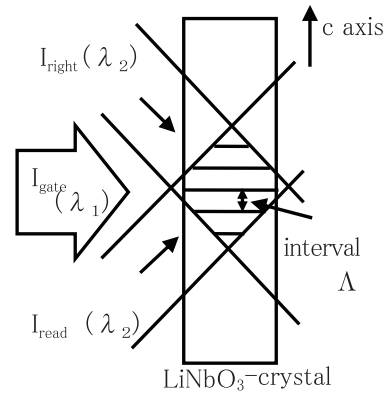


図2 フォトリフラクティブ効果による  
屈折率格子の形成法

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が比較的長くなる。

図1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不安定であり、電子が束縛された状態の寿命  $\tau$  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. 2色光法によるフォトリフラクティブ効果を用いた屈折率格子の形成

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2には LiNbO<sub>3</sub> 単結晶の場合の2色光法による屈折率格子の形成法を示す。図のように 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帯に上がり、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、周期的な電化分布となる。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)。

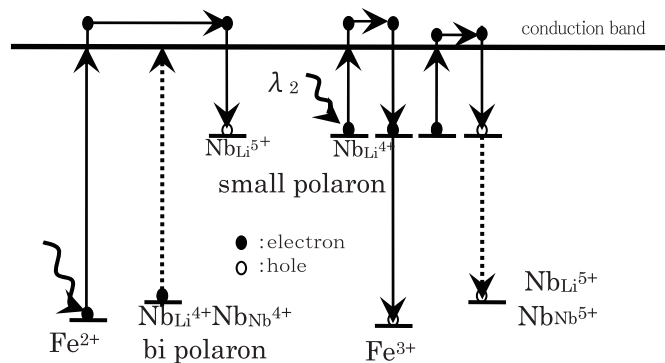


図3 各種準位間の電子遷移過程

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<sup>(6)(7)</sup>。

屈折率格子形成後、波長 $\lambda_2$ 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で同じ波長を用いるので、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、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

##### 4-1 実験方法

図4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調レーザー（波長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・再生光は単結晶の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、数分間記録し、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・再生の一定時間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。LiNbO<sub>3</sub>単結晶は近化学量論組成（Li:49.95mol%）で非添加（ノンドープ）および鉄添加量が25ppmのものを用いた。

回折光強度の過渡的变化の測定においては、APD光検出素子を用いた。また結晶温度を精度よく制御するため、結晶をペルチェ素子の上ののせて行った（図5）。比較的低温での測定においては湿度の影響で結晶上に結露を防止するために、結晶をペルチェ素子とともにガラス容器に入れ、内部に乾燥剤を入れた。

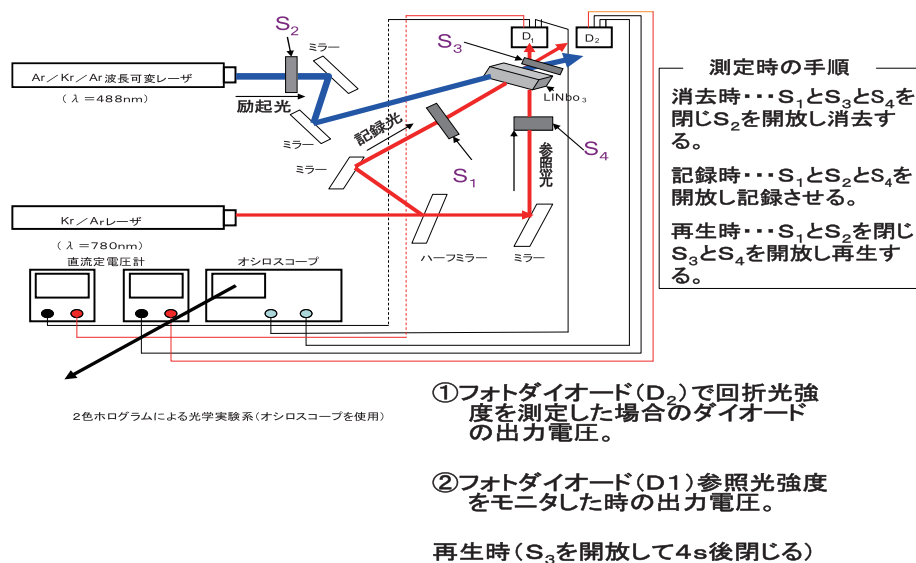


図4 2色ホログラムの光学実験系

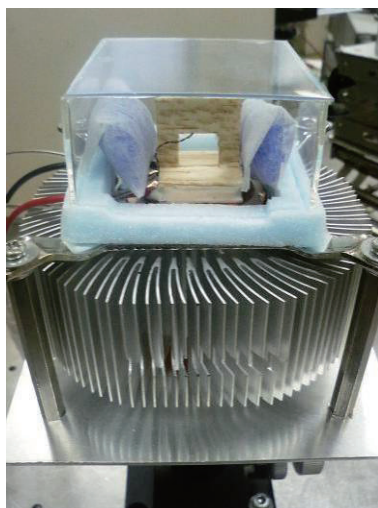


図5 ペルチェ素子による結晶温度制御装置

4-2 結晶温度と記録特性

ノンドープおよび鉄不純物 25ppm を添加した結晶について、記録時の温度の影響を測定した結果を図6に示す。記録時間は1分間である。

各場合において記録直後の計測値をプロットしてあるが、時間の経過とともに回折光強度は若干の低下が見られた。温度の影響は顕著であり、ノンドープおよび鉄添加結晶のいずれも温度の低下とともに回折効率は増大する。また、同一温度においては鉄添加の方がノンドープに対し20～60倍高い値を示す。

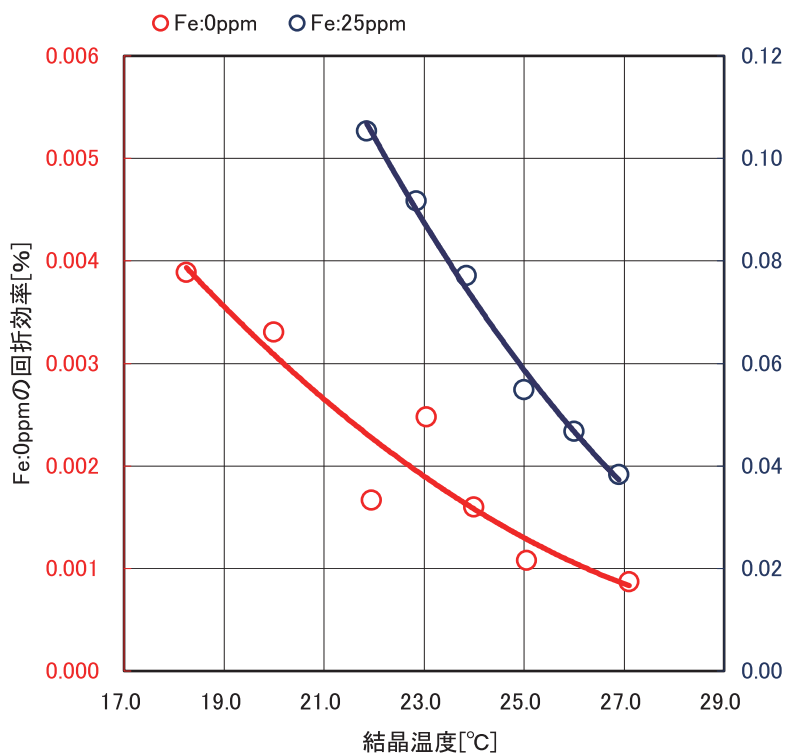


図6 記録時の結晶温度と形成屈折率格子による回折効률

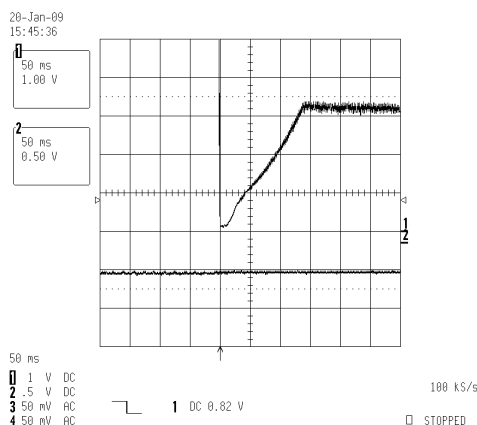


図7 記録直後の回折光の時間変化（鉄 25ppm 添加結晶）

#### 4-3 記録直後の回折光の過渡的現象

記録直後の回折光強度の時間変化を測定した結果を図7に示す。結晶は 25ppm 添加したもので結晶温度は 22.4℃である。記録は励起光（2.83mW）を照射しながら行った。

図7の縦軸は光検出素子の出力（50mV/目盛）であり、横軸は（50ms/目盛）である。記録直後約 150ms で一定となるがこの時点での回折効率は 0.07%である。図からわかるように、記録直後直ちに回折光が一定とはならず、やや遅れて増大し、一定となることがわかる。

### 5. 考察

#### 5-1 記録時の結晶温度と屈折率格子の形成

屈折率格子は浅い準位での電子の光励起、電子の移動および空いた浅い準位での再捕獲という一連の過程で、これらの準位間での電荷分布が形成される。電荷分布の空間的変動が顕著なほど屈折率分布も顕著となるが、この過程で、浅い準位の熱励起は電荷分布を一様に低減させ、屈折率形成を妨げることになる。

また結晶の温度は電子の移動過程に対して影響が考えられるが、通常、拡散移動よりも、photo-voltaic 効果や不純物間の電子のトンネリング効果および同時に照射されている励起光による光伝導が支配的と考えられ、このような効果を通して温度の影響を受ける可能性がある。

図7に示した結晶の温度低下とともに、回折効率が增大することは、浅い準位である、スモールポーラロンからの熱励起過程が支配的であるためと考えられる。

また、鉄添加結晶では、ノンドープ結晶に比し、20～60倍の回折効率がよく出るのは、2色ホログラムにおける、深い準位からの自由電子の励起が前者において、顕著であるためと考えられる。

#### 5-2 屈折率格子による回折光の回折効率と浅い準位の電荷分布

屈折率格子の波数ベクトルを  $K$  とし、波数ベクトルの方向に  $z$  軸をとると、電荷分布  $\rho$  の基本成分は

$$\rho = (\rho_0 / \epsilon K) \cos(Kz)$$

で表わされる。ここで、 $\epsilon$  は誘電率である。また、対応する屈折率分布  $\Delta n = n_1 \sin(Kz)$  とすると、

$$n_1 = (1/2) n^3 r (\rho_0 / \epsilon K)$$

となり、ここで、 $n$ は電界がない場合の屈折率、 $r$ は電気光学係数である。このような屈折率分布がある場合、特に結晶厚 $d$ が小さい場合の回折効率 $\eta$ は

$$\eta = \sin^2 (\pi d n_1 / \lambda \cos \theta) \quad (8)$$

で与えられ、近似的に

$$\begin{aligned} \eta &= (\pi d n_1 / \lambda \cos \theta)^2 \\ &= (\pi d / \lambda \cos \theta)^2 (1/2)^2 (n^3 r / \epsilon K)^2 \rho_0^2 \end{aligned}$$

となる。ここで、 $\theta$ は記録光と再生光の交差角である。

いま、エネルギー準位 $E$ の電子の確率分布 $F(E)$ は

$$F(E) = 1 / \{1 + \exp(E - E_f) / kT\}$$

で与えられるので、電子を捕獲している浅いドナー濃度

$$N_d^0 = N_d / \{1 + \exp(E_d - E_f) / kT\}$$

である。 $E_d$ は浅い準位のエネルギー準位、 $E_f$ はフェルミ準位、 $N_d$ は浅い準位のドナー全濃度、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度である。報告されている $E_d$ の値は伝導帯から約1 eVであり、フェルミ準位が伝導帯下端と $E_d$ の中央近辺にあるとすると、室温近辺では $|E_d - E_f| \gg kT$ であり、近似的に

$$N_d^0 = N_d \exp\{(E_f - E_d) / kT\}$$

となる。

電荷分布の振幅 $\rho_0$ は $N_d^0$ と同様の温度依存性であると考えられるので、回折効率 $\eta$ の温度依存性は

$$\eta \propto (N_d^0)^2 = N_d^2 \exp\{2(E_f - E_d) / kT\}$$

で与えられる。図7で示した鉄添加結晶の回折効率の温度依存性から求まる活性化エネルギー $\Delta E = 2(E_f - E_d)$ は約0.8 eVである。したがって、 $E_f - E_d \cong 0.4$  eVとなる。

したがって、フェルミ準位が伝導帯下端と $E_d$ のほぼ中央にあるとすれば、伝導帯下端からの浅い準位は約0.8 eVであると推定される。

フェルミ準位に関しては、理論的には、伝導帯下端部の電子状態密度や浅い準位の濃度によって決まるがこれらについては使用した結晶については明らかではない。

### 5-3 記録直後の回折光の過渡的現象

図9に示したように記録中では結晶全体に励起光が照射されており、この結果、浅い準位には電荷の空間的分布の形成とともに、深い準位への遷移および励起光や熱による電荷の伝導帯への励起が同時に起こっている。その時点で直ちに励起光および記録光が遮断されれば浅い準位の電荷は、深い準位に再捕獲される。浅い準位の電荷分布は不安定であり、たとえ浅い準位の電荷分布による空間電界があつたとしても直ちに消失し、屈折率格子の回折効率に寄与しない。したがって回折光が遮断後立ち上がっていく過程は深い準位での電荷分布が形成され、屈折率格子を形成していく過程に関与しているものと考えられるが、詳細な検討は今後の課題である。

## 6. 結言

化学量論組成に近い組成をもつ鉄添加  $\text{LiNbO}_3$  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、記録中の結晶温度が屈折率格子の形成および回折効率に与える影響を調べ、浅い準位に関する評価を行った。また、回折光の過渡現象から、深い準位への電子の遷移過程と



推定される新たな知見が得られた。これらは今後の研究を進めていく上で重要な結果であると考えられる。

#### 謝辞

本報告の実験と実験結果のまとめに関し、福井工業大学学生 栗山義雄にご協力頂いた。

また、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>-1.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)
- (8)G.A.Alphonse,R.C.Alig,D.L.Staebler,and W.Phillips,"Time-Dependent characteristics of photo-induced space-charge field and Phase holograms in lithium and other photorefractive media",RCA Review,vol.36,213-229(1975)

(平成 21 年 3 月 31 日受理)