

フォトリフラクティブ材料：酸化物材料の特性

八木 生剛・今井 欽之

フォトリフラクティブ (photorefractive; PR) 材料¹⁻³⁾は、ホログラフィー⁴⁻⁶⁾や位相共役光学^{7,8)}をはじめとした光の干渉を利用する光学の各分野で、光の干渉縞を記憶する機能材料として用いられている。PR 材料には、LiNbO₃(LN)、BaTiO₃(BT)、KNbO₃(KN)、Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆(SBN)、Bi₁₂SiO₂₀(BSO) などの酸化物、InP、GaP、ZnTe、GaAs 等の半導体、PVK : FDEANST : TNF^{*1}等のポリマーなど様々な種類が存在するが、本稿では酸化物を中心に話を進める。

PR 効果の原理は Kukhtarev ら¹⁰⁾によるバンド輸送モデルによって次のように説明されている。不純物イオンなどの格子欠陥から光励起された電子 (正孔) は、伝導帯 (価電子帯) を拡散/ドリフト/光起電力効果によって移動し、再結合する。移動後の電子 (正孔) の空間分布は光の干渉縞と同じパターンをもち、電気光学効果^{11)*2}を通じて、空間電荷分布パターンと同じ屈折率分布が形成される。結局、屈折率分布は干渉縞と同じパターンをもち、外部から光を照射すると光の回折が生じる。形成された屈折率分布は、電荷分布が熱拡散や光照射によって消されるまで保持され、長いものでは室温暗

所で10年以上の寿命が確認されている¹²⁾。

ここで、屈折率変化はせいぜい 10^{-4} 程度と小さいので、回折効率を大きくするためには長距離 (数 mm) にわたって回折光を成長させねばならず、ポッケルス効果を用いる PR 材料は単結晶でなければならない。したがって、PR 効果を用いた様々な応用に至るには、まず単結晶育成技術を確立しなければならない。

一方、PR 効果をもたらす電荷の供給源 (PR センター) である格子欠陥のエネルギー準位は使用レーザーの波長や屈折率分布の保存寿命を決定し、その密度は干渉縞のピッチと屈折率変化の振幅との関係を決定する。したがって、結晶にドーピングする不純物元素の種類や密度の決定、そのイオンの酸化/還元処理も、重要なテーマである。

以上の観点から、本稿では PR 材料の“性能”を決定する電気光学効果、単結晶育成および PR センターについて解説する。

1. 電気光学効果

屈折率変化は、電場 E あるいは分極 P (自発分極を含む) を用いて、

$$\delta(1/n^2)_{ij} = \sum_k r_{ijk} E_k + \sum_{k,l} s_{ijkl} E_k E_l + O(E^3) \\ = \sum_{k,l} g_{ijkl} P_k P_l + O(P^3) \quad (1)$$

と表現される。電気光学定数 (r, s)^{*3}の各成分は、結晶系の対称性からゼロ/ノンゼロや共通成分の判定が可能

^{*3} r_{ijk}, s_{ijkl} は、それぞれ3階と4階のテンソルであるが、 i と j 、および k と l の交換に対し同値をもつので、 (ij) と (kl) の組 (11), (22), (33), (23), (13), (12) に、それぞれ 1, 2, 3, 4, 5, 6 の番号を付与し、通常、添字 2 個 r_{hk}, s_{hlm} で簡略表現される。 g_{ijkl} も同様。

Photorefractive materials: oxides (1996年3月4日受理)
Shogo YAGI, Tadayuki IMAI NTT 境界領域研究所機能材料研究部 (〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根 162)

^{*1} PVK (poly(*N*-vinylcarbazole)) ポリマー中に、TNF (trinitro fluorenone) を 1.3 wt% と FDEANST (3-fluoro-4-*N*, *N* diethylamino- β -nitrostyrene) を 33 wt% を混ぜたもの⁹⁾。

^{*2} 一次の電気光学効果 (ポッケルス効果) を有する強誘電体を用いるのが一般的であるが、外部電場を印加することで空間電場と外部電場の積に比例する屈折率変化をもたらす二次の電気光学効果 (カー効果) を利用する場合¹³⁾や、電荷を供給するイオン周辺の周期的ヤーンテラー歪を利用する結晶 (マクロ歪みを有する立方晶 Cu; KTa_{1-x}Nb_xO₃, Ca₃Mn₂Ge₃O₁₂ 等) も報告されている^{14,15)}。

表1 酸化物PR結晶の電気光学定数。構造は、1:ペロブスカイト, 2:タングステンブロンズ, 3:イルメナイト, 4:シレナイト。

構造	物質	電気光学定数 (pm/V)	$ g $ (m ⁴ C ⁻²)	分極 (μC/cm ²)
1	BaTiO ₃	$r_{13}=24, r_{33}=80, r_{42}=1640$	$g_{13}=0.04, g_{33}=0.13, g_{44}=0.10$	25
1	KTa _{0.65} Nb _{0.35} O ₃	$r_{33}=1100, @E=5$ kV/cm	$g_{13}=0.038, g_{33}=0.136, g_{44}=0.147$	0
2	Sr _{0.61} Ba _{0.39} Nb ₂ O ₆	$r_{13}=55, r_{33}=460, r_{42}=80$	$g_{13}=0.012, g_{33}=0.10, g_{44}=0.065$	28.5
3	LiNbO ₃	$r_{13}=11, r_{33}=32.2, r_{42}=32$	$g_{13}=0.03, g_{33}=0.09, g_{44}=0.03$	71
3	LiTaO ₃	$r_{13}=7.9, r_{33}=35.8$	$g_{13}=0.02, g_{33}=0.094$	50
4	Bi ₁₂ SiO ₂₀	$r_{41}=5$	—	—

である¹¹⁾。例えば、反転対称性をもつ結晶では r のすべての成分はゼロである。また、 g テンソル²⁾は誘電率、温度、周波数によらず、また、ほとんどの酸素八面体をもつPR材料(ペロブスカイト、タングステンブロンズ、イルメナイト構造)で同程度の値をとることが知られている(表1)。BTでの電子構造解析¹⁶⁾によれば、伝導帯/価電子帯ともにTiO₆⁻⁸クラスターからの寄与であり、上記の3構造でBサイトを囲む酸素八面体が光学特性を決定するという基本構造が同じであるからと推測される。

ここで、 $P=P_s+\epsilon_0(\epsilon-1)E\sim P_s+\epsilon_0\epsilon E$ であるから、式(1)の E に比例する成分を比較すると、 r は自発分極と誘電率の積に比例する**ことがわかる。自発分極がない場合には、二次の電気光学効果が最低次で s は誘電率の二乗に比例する。電気光学定数の温度依存性は、(強誘電-常誘電)相転移温度を T_c として、相転移の現象論¹⁷⁾($P_s=A\sqrt{T_0-T}$, $\epsilon=B/(T_0-T)$)から推定できる。ここで A, B は比例定数で、誘電率の温度依存性(Curie-Weiss 則)は自発分極を示す方向の成分についてである。また、 T_c 以上では $\epsilon=2B/(T-T_0)$ であり、cubic KTN(KTN; KTa_{1-x}Nb_xO₃)は、相転移温度に近い温度で用いれば、二次の電気光学効果を用いるにもかかわらず非常に大きなPR効果を示す。

さて、PR材料の性能を示す指標として、最大屈折率変調度を支配する性能指数、

$$Q = \begin{cases} n^3 r_{\text{eff}} \\ n^3 r_{\text{eff}} / \epsilon \end{cases} \quad (2)$$

がよく用いられる。ここで、式(2)の上の表式は拡散支配の場合、下の表式はドリフト支配の場合に対応する。 r_{eff} は、グレーティングの向きや光の偏光方向によって決定される有効電気光学定数である。拡散支配の場合(外部電場を印加せず、グレーティングピッチが広い場合)の性能は材料によって大きく異なるが、ドリフト支配の場合は材料によって大きく異なるのは、 g テンソルの材料依存性の小ささの反映である。

**例えば、 P_s を C 軸向きだととして、 $r_{33}=2g_{33}P_s\epsilon_0\epsilon_{33}$, $r_{13}=2g_{13}P_s\epsilon_0\epsilon_{33}$, $r_{42}=g_{41}P_s\epsilon_0\epsilon_{22}$ 等。

2. 結晶成長

光学的に均質な単結晶を育成する条件を決定する作業には時間と労力がかかる。新しい材料が見つかったからといって、すぐに実験や実用化に都合のよい単結晶が手にはいるわけではない。この単結晶入手の難しさがPR効果の応用への大きな障害となっている。ここでは、おそらく最も広く使われているPR結晶であるBTと、筆者らが実際に成長を行っているSr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆(SBN₆₁)とKTa_{0.65}Nb_{0.35}O₃(KTN)の特徴と結晶成長についてごく簡単に紹介する。なお、LNはCZ(Czochralski)法によって大型の単結晶が工業的に量産されており、最も入手しやすいPR結晶である。

2.1 BaTiO₃

PR材料として用いられるBTはペロブスカイト型の構造をもち、1432~130°Cでは立方晶であるが、130~7°Cで正方晶(4mm, $a=3.992\text{Å}$, $c=4.036\text{Å}$)となり、強誘電性を示す。7°Cで、正方晶から斜方晶への構造相転移を示すが、このとき結晶にクラックを生じるので、冬季の保管等、取扱いに気をつけなければならない。

図1に、BaO-TiO₂系の相平衡図¹⁸⁾を示す。BTはcongruent*⁵な物質である。しかし、融点直下で形成される固相は六方晶であり、六方晶から立方晶への転移は無数のクラックを生じ、破壊的である。そこで、BT単結晶を育成するためには、TSSG(top seeded solution growth)法で、TiO₂過剰の溶液から1432°C以下で六方晶を経ずに直接立方晶BTを析出させる。例えば、TiO₂が66.7mol%の初期組成からだすと、約1380°CでBTの成長が始まり、成長するにつれて溶液中のTiO₂が過剰となるので、徐々に温度を下げていく。成長したBTは、温度が1332°Cの共融点に達する前に溶液から引き抜く。TSSG法では一般に成長速度は遅く(~0.数mm/h)、溶液の組成が変化するので、大型の結晶を得にくいのが欠点である。そこで、Srを添加し析出相を正方晶にすることで、congruent組成で成長さ

*⁵溶液と析出する結晶の組成が等しいこと。

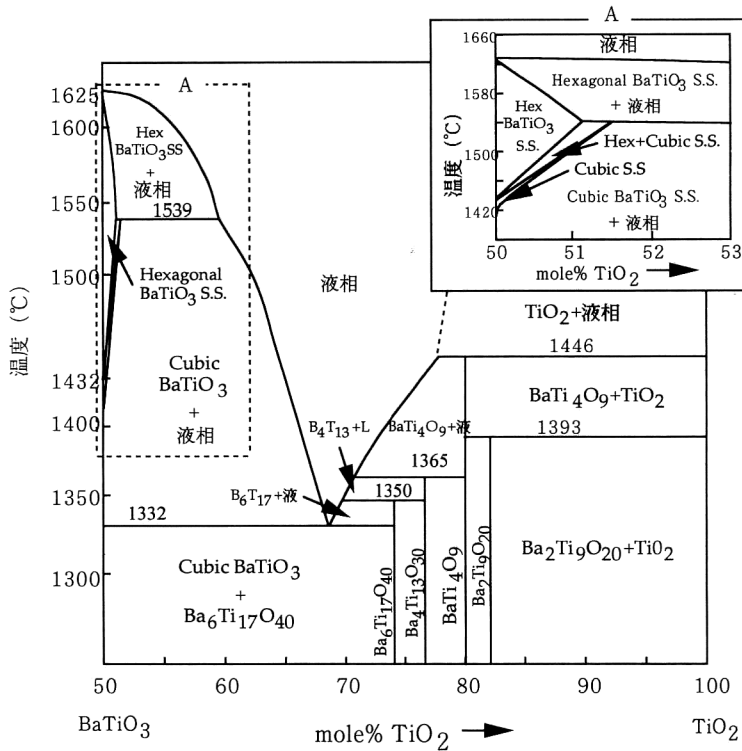


図1 BaO-TiO₂の相平衡図¹⁸⁾.

せる試みもなされている¹⁹⁾.

2.2 SBN

Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆は、タングステンブロンズ構造（正方晶，4 mm）をもつ²¹⁾。特に $x=0.61$ (SBN₆₁) のとき congruent*⁶となる。格子定数は $a=12.467 \text{ \AA}$ ， $c=3.937 \text{ \AA}$ であり，結晶成長が容易である。SBN₆₁は分極が一軸性であること，クラッキングを生じないこと，かつCeをドーパしたとき光感度が高いことから，筆者らはホログラムメモリ媒体として用いている。筆者らは，この結晶をCZ法とLHPG (laser heated pedestal growth) 法^{22,23)}の2通りの成長法で得ている。CZ法は大きなバルク単結晶を得るために用いる一方，LHPG法は単結晶ファイバーを得るために用いている。LHPG法はドーパント制御に優れており，かつ結晶成長速度が速い（ $\sim 1 \text{ mm/min}$ ）ため，最適ドーパント探索に用いている¹²⁾。ここではLHPG法での成長を説明する。

図2にドーパント制御とLHPG法の概要を示す。直径1 mm程度の母材の先端に炭酸ガスレーザー光を集光

し，溶融する。上方から種結晶を溶融部に浸し，馴染ませた後，種結晶を引き上げるとともに母材（直径 D_s ）を押し上げる。このとき，母材の速度 (V_s) と種結晶の速度 (V_c) を調節し，単結晶ファイバーの直径 ($D_c = D_s \sqrt{(V_s/V_c)}$) を制御する。母材の周りにあらかじめドーパントを蒸着しておく，ファイバーの成長中にドーパントが結晶に取り込まれる。母材が次々に供給される方法なので，ドーパント濃度は仕込み組成に近くなる。

2.3 KTN

KTNは，高温から低温に下げるに従って立方晶→正方晶→斜方晶→三方晶と次々に構造相転移を示す。 x が大きいほど各々の転移温度が高く， $x > 0.35$ では構造相転移時にクラックを生じやすい。通常，立方晶系で用いられ，BSO同様，外部電場を印加して用いる。ただし，電荷分布は拡散支配で生じ，“記録”時には外部電圧印加を必要としないが，電圧を印加しないと回折は起こらない。つまり，外部電圧の強弱によって（再生時には電荷の移動を必要としないので）高速で回折効率を変調できる材料である¹³⁾。筆者らは，LHPG法とTSSG法の2通りの成長法で得ている²⁴⁾が，LHPG法で光学測定に耐える単結晶ファイバーを得るのは難しく，ここでは

*6 正確には $(\text{Sr}_{0.61} \text{Ba}_{0.39} \text{O})_{0.5007} (\text{Nb}_2 \text{O}_6)_{0.4993}$ と報告されている²⁰⁾。

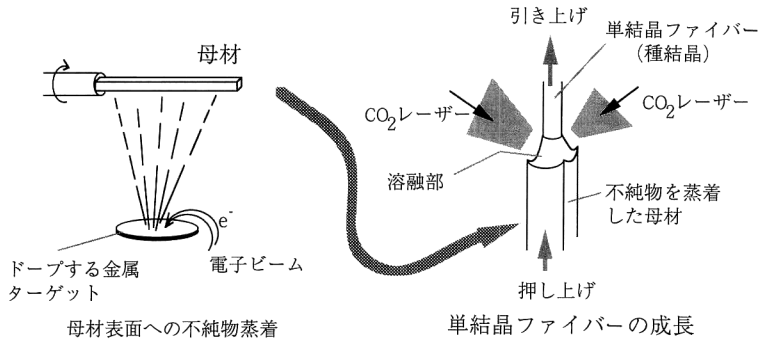


図2 LHPG法による単結晶ファイバーの育成と不純物ドーピング。

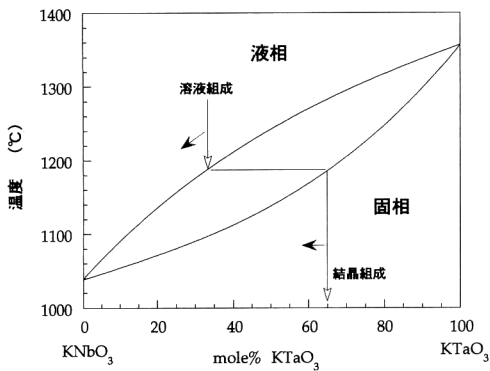


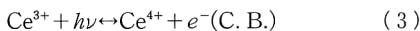
図3 KTaO₃-KNbO₃の相平衡図²⁵⁾。白抜き矢印は、溶液組成と対応する結晶組成。黒塗り矢印は、成長に従って組成の変化する方向を示す。

TSSG法での成長について説明する。

図3にKTaO₃-KNbO₃の相平衡図²⁵⁾を示す。全領域にわたってincongruentである。所望の組成よりもNb richな溶液から成長を始め、徐々に温度を下げていくが、BTの場合と異なり、成長するにつれて溶液のみではなく結晶も徐々にNb richとなる。したがって、所望の組成をもつ部分を切り出して使う必要がある。

3. PRセンター

PRセンターは、電荷の供給源と吸収源の二役をこなすため、結晶の中で2種類以上の価数で安定である必要がある^{*7)}。例えば、SBNにCeを不純物としてドーピングした場合、



のように、Ce³⁺は電子のドナー、Ce⁴⁺はアクセプター

としてはたらく。PR効果が発現するためには、光学活性な両方のイオンが結晶中になければならない。両者の光学活性な成分の密度を、[Ce³⁺], [Ce⁴⁺]として、有効トラップ密度(N_{eff})は、

$$N_{\text{eff}} = [\text{Ce}^{3+}][\text{Ce}^{4+}] / ([\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}]) \quad (4)$$

と表され、Ce³⁺、Ce⁴⁺の濃度が等しいとき、最も“有効に”ドーパントがPR効果に寄与する。ここで、 N_{eff} はグレーティングベクトル(K)が大きいときの空間電場(限界電場： E_q)を決定し($E_q = eN_{\text{eff}} / (\epsilon\epsilon_0 K)$, e :電気素量)、特に、反射型グレーティングを形成するときに重要なパラメーターである。また、体積多重ホログラフィーの多重度も、 N_{eff} が大きいほど記録時の他ページ消去が小さくなり、結果として回折効果率を大きくできる。なお、結晶成長時の酸素雰囲気制御や雰囲気中アニールによって、アクセプター/ドナー比率を制御できるので、最適雰囲気条件を決定する努力もなされている^{2,26,27)}。

上記の例、SBNとCeの組合せでは、500 nm近辺の波長に対して感度が高いが、感度の高い光の波長は、イオンと結晶の組合せによって変わる。酸化物PR材料の場合、可視域で感度が高い組合せが多いが、SBN:Cr, KNSBN:Cr, BaTiO₃:(Ph or Co), BSO:Cr等、半導体レーザーの使用を意図して赤外域に感度をもつ材料^{*8)}の開発も進められている^{28,29)}。

強誘電性PR材料を中心に概説した。PR材料は、小さい光強度で大きな非線形効果を発現する面白い材料であるが、光学グレードの単結晶を必要とするところが難点である。大型で均質な結晶育成技術やドーパント制御

*7ここでは、1種類のPRセンターと1種類の電荷(電子)を仮定して説明している。複数のPRセンター、電子と正孔の競合については文献1), 2)を参照されたい。

*8半導体PR材料^{1,2)}は、赤外域に感度をもつ。応答速度も強誘電体酸化物よりも速い(～数十μs at 1 W/cm²)が、ゲインが1～2桁小さい。

技術の確立が、PR効果を用いた実用デバイスの成否の鍵を握っている。事実、単結晶育成技術の進んでいるLNは、ゲインや応答速度の点で、BT、KN、SBN等、他の強誘電体PR材料に劣っているにもかかわらず、ホログラフィーや波長フィルター等への応用が進んでいる。なお、ここで述べなかった重要なテーマのひとつに、fixingがある。これは、PR材料に記録されたグレーティングを非破壊にする技術で、電子のグレーティングをプロトン等のイオンに置き換える方法と、分極反転に置き換える方法の2種類がある。ホログラフィックメモリーや波長フィルター等の応用を考える上で重要な技術であり、進展が期待される。

文 献

- 1) P. Günter and J.-P. Huignard ed.: *Photorefractive Materials and Their Applications I, II: Fundamental Phenomena, Topics in Applied Physics*, Vol. 61, 62 (Springer, Berlin, 1988).
- 2) D. D. Nolte ed.: *Photorefractive Effects and Materials* (Kluwer Academic, The Netherlands, 1995).
- 3) P. Yeh: *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1993).
- 4) J. F. Heanue, M. C. Bashaw and L. Hesselink: "Volume holographic storage and retrieval of digital data," *Science*, **265** (1994) 749-752.
- 5) J. H. Hong, I. MacMichael, T. Y. Chang, W. Christian and E. G. Paek: "Volume holographic memory systems: techniques and architectures," *Opt. Eng.*, **34** (1995) 2193-2203.
- 6) F. H. Mok: "Angle-multiplexed storage of 5000 holograms in lithium niobate," *Opt. Lett.*, **8** (1993) 915-917.
- 7) J. Feinberg: "Self-pumped, continuous-wave phase conjugator using internal reflector," *Opt. Lett.*, **7** (1982) 486-488.
- 8) 左貝潤一: 位相共役光学 (朝倉書店, 1990).
- 9) M. C. J. M. Donckers, S. M. Silence, C. A. Walsh, F. Hache, D. M. Burland, W. E. Moerner and R. J. Zweig: "Net two-beam-coupling gain in a polymeric photorefractive materials," *Opt. Lett.*, **8** (1993) 1044-1046.
- 10) N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin and V. L. Vinetskii: "Holographic storage in electrooptic crystals, I. Steady state," *Ferroelectrics*, **22** (1979) 949-960.
- 11) 応用物理学会光学懇話会: 結晶光学 (森北出版, 1975).
- 12) S. Yagi, H. Yamazaki and M. Ono: "Lifetime of holograms in photorefractive SBN crystals," *Proceedings of International Symposium on Optical Memories '95*, PD2 (1995).
- 13) A. Agranat, V. Levya and A. Yariv: "Voltage-controlled photorefractive effect in paraelectric $KTa_{1-x}Nb_xO_3$: Cu, V," *Opt. Lett.*, **14** (1989) 1017-1019.
- 14) R. Hofmeister, A. Yariv, S. Yagi and A. Agranat: "New photorefractive mechanism in centrosymmetric crystals: a strain-coordinated Jahn-Teller relaxation," *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 1459-1462.
- 15) S. L. Gnatchenko, N. F. Kharchenko, V. A. Bedarev, V. V. Eremenko, M. Artinyan, D. M. Devin and A. I. Galle: "Photoinduced linear birefringence and cooperative Jahn-Teller effect in manganese-germanium garnets," *Sov. J. Low Temp. Phys.*, **15** (1989) 353-356.
- 16) L. Castet-Mejen and F. M. Michel-Calendini: "Cubic to tetragonal phase-transition effects in barium titanate ($BaTiO_3$) from tight-binding and $X\alpha$ electronic structures," *Ferroelectrics*, **37** (1981) 503-506.
- 17) 徳永正晴: 誘電体 (培風館, 1991).
- 18) K. W. Kirby and B. A. Wechsler: "Phase relations in the barium-titanium oxide system," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 1841-1847.
- 19) K. Buse, F. Baller, R. Pankrath, H. Hesse and E. Kratzig: "Photorefractive and related properties of barium strontium titanate ($Ba_{0.98}Sr_{0.016}TiO_3$) crystals," *Sol. State. Commun.*, **88** (1993) 587-591.
- 20) K. Megumi, N. Nagatsuma, Y. Kashiwada and Y. Furuhata: "The congruent melting composition of strontium barium niobate," *J. Mater. Sci.*, **11** (1976) 1583-1592.
- 21) R. R. Neurgaonkar and W. K. Cory: "Progress in photorefractive tungsten bronze crystals," *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, **3** (1986) 274-282.
- 22) R. S. Feigelson: "Pulling optical fibers," *J. Cryst. Growth*, **79** (1986) 669-680.
- 23) Y. Sugiyama, I. Hatakeyama and I. Yokohama: "Growth of a-axis strontium barium niobate single crystal fibers," *J. Cryst. Growth*, **34** (1993) 255-265.
- 24) T. Imai, S. Yagi, Y. Sugiyama and I. Hatakeyama: "Growth of potassium tantalate niobate single crystal fibers by the laser-heated pedestal growth method assisted by a crystal cooling technique," *J. Cryst. Growth*, **147** (1995) 350-354.
- 25) A. Reisman, S. Triebwasser and F. Holzberg: "Phase diagram of the system $KNbO_3$ - $KTaO_3$ by the methods of differential thermal and resistance analysis," *Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 4228-4230.
- 26) S. Yagi, T. Imai and H. Yamazaki: "Measurement of carrier density in Ce doped SBN single crystals and its annealing effect," *Proceedings of Japan-U.S. Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics* (1994) pp. 126-129.
- 27) P. G. Schunemann, T. M. Pollak, Y.-Y. Teng and C. Wong: "Effects of feed material and annealing atmosphere on the properties of photorefractive barium titanate crystals," *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, **5** (1988) 1702-1710.
- 28) B. A. Wechsler, M. B. Klein, C. C. Nelson and R. N. Schwartz: "Spectroscopic and photorefractive properties of infrared-sensitive rhodium-doped barium titanate," *Opt. Lett.*, **19** (1994) 536-538.
- 29) Y. Tomita, J. Bergquist and M. Shibata: "Photorefractive properties of undoped, chromium-doped, and copper-doped potassium sodium strontium barium niobate crystals," *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, **3** (1993) 94-99.