

# フォトリフラクティブ効果

志 村 努

## Photorefractive Effects

Tsutomu SHIMURA

Formation of the space charge field in photorefractive crystals based on the band transport model is described. Basic characteristics of photorefractive effect are made clear in the process of derivation of the formalism for photorefractive space charge field. First, the outline of band transport model is explained. Next, a set of equations containing the processes of carrier generation, recombination, carrier migration, and formation of charge distribution and space charge field are introduced. Then the charge distribution and the space charge field under the illumination of interference fringe are derived. Some properties of the photorefractive effect, such as time constant of formation of the space charge field, saturated value of that, and dependence on the pitch of the interference fringe and applied field.

**Key words:** photorefractive effect, space charge field, photovoltaic effect, band transport model, charge migration, photorefractive center

フォトリフラクティブ効果とは、読んで字のごとくに考えれば光が当たって屈折率が変化する効果だが、通常はもう少し狭い意味で使われることが多い。光によって物質中の電荷の移動が起こり、空間的な光の強度分布に応じた電荷の再分布が起こり、その結果生じた内部電場によって光の明暗に対応した屈折率変化が生じる現象が、狭義のフォトリフラクティブ効果である。これ以外に、光による化学反応により直接的に物質が変化して屈折率が変化するような現象も多く存在し、広い意味ではフォトリフラクティブ効果とよばれることもあるが、電荷移動がなかったり、また不可逆的であるような屈折率変化は、狭義のフォトリフラクティブ効果には含まれないのが普通である。本稿ではこの意味に限定してその屈折率変化の過程について解説する。

フォトリフラクティブ効果の主な特徴としては以下のよう  
な点が挙げられる。

- (1) 屈折率変化が光強度に依存せず、干渉縞の変調度(可視度)のみに依存する

- (2) 屈折率変化の時定数は光強度に反比例する

- (3) 干渉縞と書き込まれた屈折率変化に位相ずれが生じる

これらの特徴により、さまざまな特異な現象が起こり、また種々の応用が可能となる。

フォトリフラクティブ効果は、そもそも非線形光学結晶中での光学損傷(optical damage)として認識された現象で<sup>1)</sup>、ある材料に光を当て続けていると次第に内部の微小な散乱によって生じた光強度の不均一に応じて屈折率が変化し、散乱が強くなっていくことから発見された。現在でもニオブ酸リチウムなどを波長変換素子や導波路として使用する場合にはフォトリフラクティブ損傷は忌み嫌われており、この影響をいかにして低減するかが実用デバイスとしてのひとつの課題となっている。

一方、光強度に応じて屈折率が変化するということは、実時間ホログラフィーが記録できるということであり、幅広い応用が可能な大変有益な効果である。ホログラフィックメモリーへの応用に関する研究は古くから行われてお

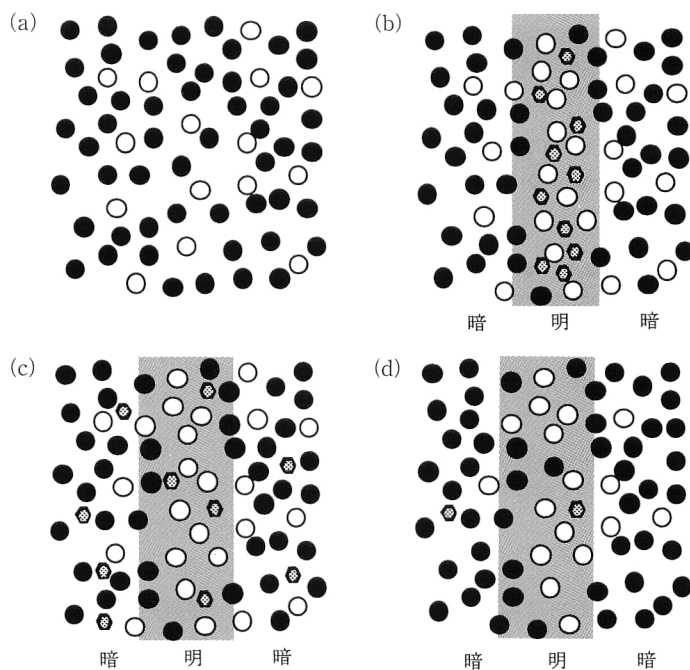


図1 フォトリフラクティブ効果における電荷移動の模式図。●：中性のドナー，○：イオン化されたドナー，⊖：キャリアー（電子）。(a) 初期状態，(b) 光照射によるキャリアー発生，(c) キャリアーの移動，(d) 再結合。

り<sup>2)</sup>，コンピューター開発のごく初期には外部メモリーだけでなく内部メモリーとしても半導体メモリーと同列に考えられていた時期があったようである。これが1970年代のことで，これを第1期のメモリー応用研究ブームとすると，1990年代に第2期のブームが米国を中心として起こった。これは制御系としてのコンピューター，画像入力装置としての液晶ディスプレイ，記録の読み出しのためのCCD (charge-coupled device) カメラ等の発達により復活したもので，基本原理は第1期のものとなんら変わっていない。メモリー以外にも，ホログラフィー干渉などホログラフィーを使った応用系には一通り適用することができる。中でも位相共役波の発生は，四光波混合が1 mW/cm<sup>2</sup>程度の微弱光でしかも実時間で行えるという点で，実用的に非常にすぐれている。

フォトリフラクティブ効果特有の性質としては，光の増幅作用がある。なぜ増幅が可能かということに関しては，誌面の都合上ここでは詳しくは触れられないが，これにより光波のエネルギー増幅や新奇性フィルター (novelty filter) などの系に応用できる。またこの増幅作用のおかげで，単一のレーザービームをフォトリフラクティブ結晶に入射させただけでも，外部励起光なしに結晶内部で自動的に四光波混合を起こすこともできる。これは自己励起型位相共役鏡とよばれる。これらの応用に関する研究は，1980年代後半に大型（といっても5 mm角程度だが）のチタン酸バリウム単結晶が作られるようになったことから，著し

く進展した。

このようにさまざまな応用が可能なフォトリフラクティブ効果だが，応用システムについての解説は他に多くあるので，そちらに譲ることとして<sup>3-6)</sup>，本稿ではフォトリフラクティブ効果における，光の照射から屈折率変化に至る一連の過程について少し詳しく考え，この効果のもつ一般的な性質について理解するための基礎について解説したい。そのために結晶におけるフォトリフラクティブ効果発現のメカニズムとして広く受け入れられているバンド輸送モデルを中心に取り上げる。

## 1. バンド輸送モデルの考え方

結晶におけるフォトリフラクティブ効果発現のしくみとしては，Kukhtarevら<sup>7,8)</sup>によって提唱されたバンド輸送モデルが現在広く受け入れられている。

バンド輸送モデルの基本的な考え方は，以下の通りである。結晶の中に，価数の変わり得る不純物がある濃度でちりばめられていたとする（図1(a)）。図で黒丸は中性の不純物イオン，白丸はプラス1価の不純物イオンであるとする。フォトリフラクティブ結晶に含まれる最もポピュラーな不純物はFe<sup>2+/3+</sup>だが，これを例にとると，Fe<sup>2+</sup>が黒丸，Fe<sup>3+</sup>が白丸ということになる。ここに干渉縞のような，空間的に強度分布をもつ光が当たると，明るい部分では光励起により自由電子（またはホール）が発生しキャリアーとなる（図1(b)）。図では灰色の六角形が自由電子を表して

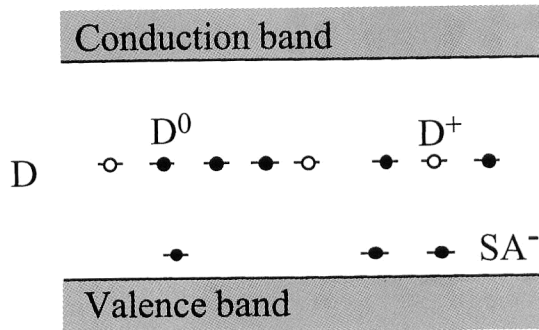


図2 バンド輸送モデルで仮定している不純物準位、伝導帯(conduction band)と価電子帯(valence band)の中ほどに深いドナー準位Dが存在している。イオン化していないドナー準位をD<sup>0</sup>、イオン化しているドナー準位をD<sup>+</sup>、イオン化した浅いアクセプター準位をSA<sup>-</sup>と表す。自由電子(キャリアー)が存在しない状態では、D<sup>+</sup>とSA<sup>-</sup>の密度は等しい。

おり、発生した電子と同数の中性のイオン(黒丸)がプラス1価のイオン(白丸)に変化している。キャリアーは結晶中を熱運動(拡散)などで動き回り(図1(c))、ある確率でプラス1価のイオン(白丸)と再結合する(図1(d))。この結果結晶内部にイオンの分布による電荷分布ができていくことが図1(d)から見て取れる。電荷分布があればその勾配から電場が生じ、さらに電気光学効果を介して屈折率が変化し、フォトリフレクティブ効果が完結する。

## 2. バンド輸送モデルの定式化

以上がバンド輸送モデルの概要であるが、ここからもう少し詳しく、ある程度定量的にフォトリフレクティブ効果を考えてみよう。光の照射によって電荷が移動してできた結晶内の電場(空間電場, space charge field)を求めると、その求めた式が前述のフォトリフレクティブ効果の基本的性質(1)~(3)をはっきりと示していることが明らかになる。

### 2.1 考慮する不純物準位

定式化を始める前に、考え方の前提となる結晶のバンドの様子を図2に示す。不純物や欠陥などによる深い準位がバンドギャップの中ほどに存在しており、これがフォトリフレクティブセンターとして結晶中に散在している。光が当たらず、かつ十分低温の状態では、フリーキャリアーは存在していない。簡単のため以下ではキャリアーが電子のみの場合を考え、上記の深い準位はドナー(図2のD)であるとす。さらに浅いアクセプター準位SAが存在しており、これはドナーDから電子をもらってすべてイオン化されており、その密度は一定であると考え。深いドナーDのうち電子を浅いアクセプターSAに渡したものはイオン化されD<sup>+</sup>となっている。イオン化されていない中性の

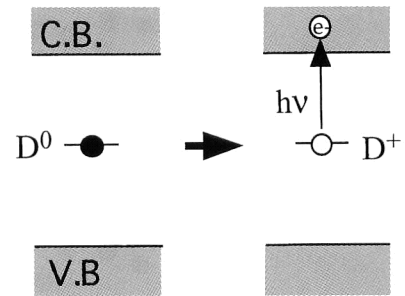


図3 深いドナーによる光の吸収と電子の放出。中性のドナーD<sup>0</sup>が光子を1個吸って電子を放出し、自らはD<sup>+</sup>になる。

深いドナーはD<sup>0</sup>と表すことにする。先に例を挙げたFe<sup>2+/3+</sup>の場合、Fe<sup>2+</sup>がD<sup>0</sup>に、Fe<sup>3+</sup>がD<sup>+</sup>に対応する。

このモデルで重要なことは、フォトリフレクティブセンターとなる深いドナーDが、浅いアクセプターSAの存在のために一部分イオン化されているという点である。これにより結晶内の電荷の空間分布の変化が可能になる。もし深いドナー準位が全部同じ価数だとすると、光励起によりキャリアーを放出することはできるが、再結合でキャリアーがなくなれば、また結晶全体が電氣的に中性になり、電場分布も作られない。イオンの分布として全体の電荷分布を残すためには深いドナー準位が一部分イオン化されていることが不可欠なのである。

### 2.2 キャリヤー密度の時間変化

さてここから、結晶に光を当てたときに結晶内部で起こる変化について、順次式で表現してみよう。

まず、キャリアー(ここでは電子)密度の時間変化を考える。キャリアー密度の変化の要因は光励起、熱励起、再結合およびキャリアーの移動(電流)の4つになる。これらを考え合わせると、キャリアー密度 $N_e$ [m<sup>-3</sup>]の時間変化は、

$$\frac{dN_e}{dt} = sIN_b^0 + \beta N_b^0 - \gamma N_e N_b^+ + \nabla \cdot \mathbf{j}_e \quad (1)$$

と書ける。ここで時間を $t$ [s]、電子の電荷を $-e$ [C]、深いドナーの光イオン化係数を $s$ [m<sup>2</sup>W<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>]、光強度を $I$ [Wm<sup>-2</sup>]、深いドナーのうちイオン化されていない(中性なもの)の密度を $N_b^0$ [m<sup>-3</sup>]、熱励起のレートを $\beta$ [s<sup>-1</sup>]、キャリアーと深いドナーの再結合のレートを $\gamma$ [m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>]、イオン化されたドナー密度を $N_b^+$ [m<sup>-3</sup>]、電流密度を $\mathbf{j}_e$ [Am<sup>-2</sup>]とした。

右辺第1項は光励起による中性の深いドナーD<sup>0</sup>からのキャリアーの生成を表している。結晶に光を当てるとD<sup>0</sup>が光を吸収して電子を放出し、光キャリアーが発生する(図3)。ただし、ここでは価電子帯から伝導帯へのバンド間遷移は起こらない波長の光を考えている。単位時間あた

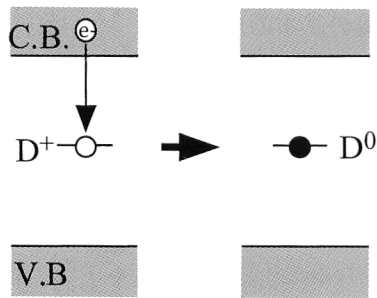


図4 電子とイオン化されたドナーの再結合。図2と逆の過程が起こる。

り、 $sIN_b^0$ だけキャリア密度  $N_e$ が増加し、同じ量だけ深いドナーがイオン化される。ここで一般には  $I$  と  $N_b^0$  は結晶中の位置  $r$  と時刻  $t$  の関数である。

第2項はキャリアの熱励起による寄与である。光が当たっていても、有限温度では熱によるキャリアの励起が起こる。単位時間単位体積あたりに励起されるキャリアの数は  $\beta N_b^0$  となる。

第3項はキャリアの再結合による寄与である。自由キャリアが存在するとイオン化されたドナーとキャリアの再結合が起こる(図4)。単位時間あたり  $\gamma N_e N_b^+$  だけキャリア密度が減少し、同量だけイオン化されたドナーが中性に戻る。

第4項は電流密度  $j_e$  の空間的不均一によるキャリアの流れだしの項であり、微小領域を考えたとき境界でのキャリアの出と入りにアンバランスがあれば、その分電荷密度が変化する。キャリアが電子と正孔の両方ある場合にも、ここでは電子の増減を考えているので、この項は電流のうち電子のみの寄与を考えねばならない。その意味で添字  $e$  をつけてある。

### 2.3 不純物イオンの密度

次にイオン化された不純物準位の密度を考える。キャリア密度の時間変化と同様の過程を考えると、

$$\frac{dN_b^+}{dt} = sIN_b^0 + \beta N_b^0 - \gamma N_e N_b^+ \quad (2)$$

となる。右辺はキャリア密度の時間変化の式(1)から電流の項を除いたものになっている。光励起、熱励起で中性の不純物がイオン化されると、生成されたキャリア1個につきイオン化された不純物も1個増えることを、右辺第1項、第2項で表し、さらにキャリアの再結合でイオン化された不純物が中性に戻るということを、右辺第3項で表している。不純物は動けないので、その移動に関する電流の項は付かない。

中性の不純物の密度とイオン化された不純物密度の和、すなわち不純物の全密度、

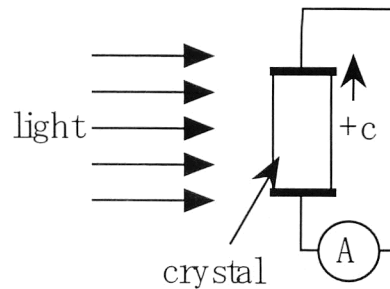


図5 光起電力効果の測定例。

$$N_b = N_b^0 + N_b^+ \quad (3)$$

は空間的にも時間的にも一定である。

### 2.4 キャリヤーの動き：電流密度

さて次にキャリアの空間的な動きを考えよう。結晶中のキャリアの動きは、マクロには電流密度  $j_e$  で表現できる。電子の動きを生み出すのは、電場によるドリフト、拡散、そして光起電力電流であり、それらをまとめると、電流密度は、

$$j_e = -e\mu N_e E + k_B T \mu \nabla N_e + j_{PV} \quad (4)$$

と書ける。ここで、 $\mu$  [ $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ ] は電子の移動度、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $j_{PV}$  は後述する光起電力電流 (photovoltaic current) である。

右辺第1項はドリフトの項である。ドリフト電流は電場によりキャリアが一方向に動かされるもので、その大きさは電場  $E$  と移動度、キャリア密度  $N_e$  に比例する。

第2項が拡散電流で、これはキャリアどうしの衝突による密度勾配の減少、すなわち拡散を電流として表現したものである。拡散電流は密度勾配に比例し、また衝突はキャリアの熱運動により起こるため、温度にも比例する。

第3項が一般にはなじみの薄い光起電力電流で、マクロには光強度に比例して特定方向に電流が流れる現象である。この効果はニオブ酸リチウム  $\text{LiNbO}_3$  やタンタル酸リチウム  $\text{LiTaO}_3$  などの単結晶で顕著に観測される。光起電力電流は単独では図5に示すような実験配置で測定することができる。結晶に電極を付け、結晶全体に光を当てると、回路に電流が流れるのが観測される。流れる電流の向きは結晶の方位によって決まり、上記の2種類の結晶の場合  $+c$  軸方向になる。流れる電流の大きさは、光起電力係数を  $p$  [ $\text{m}^3 \text{W}^{-2} \text{Cs}^{-2}$ ] とし、

$$|j_{PV}| = p N_b^0 I \quad (5)$$

のように表現される。一般には光起電力による電流密度ベクトルは吸収する光の偏光に対して依存性があり、光起電力係数は3階のテンソルとなるので、正しくは  $u_j, u_k$  を光の電場ベクトル方向の単位ベクトルとして、光起電力電流ベクトル  $j_{PV}$  の  $i$  成分は、

$$j_{PVi} = p_{ijk} N_D^0 I u_j u_k \quad (6)$$

と書かなければならない。あらかじめ当てる光の偏光と結晶の方位を決めておけば、式(5)のスカラーとしての取り扱いが可能である。次章で式を解くときにもそのように取り扱う。

光起電力効果は、名称に惑わされて、光が当たって電位差が生じる現象と誤解しやすいが、光強度に比例するのはあくまで電流である。また太陽電池に代表される p-n 接合による光起電力とは似て非なる現象である。

## 2.5 全電荷密度と空間電場

結晶内の全電荷密度  $N$  は、

$$N = -N_e + N_D^+ - N_{SA}^- \quad (7)$$

となる。ここで、 $N_{SA}^-$  は浅いアクセプターの濃度で、空間的には一様であり、またキャリアの放出や再結合には関与せず、時間的にも一定であるとする。また結晶全体では電氣的に中性なので、全電荷密度の DC 成分(空間平均値)はゼロである。

光照射によって作られた  $N$  の空間分布から電場が誘起される。この電場を特に空間電場(space charge field)とよぶ。この関係はポアソンの式により表され、

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon} N \quad (8)$$

となる。電荷の空間分布によりできた電場は式(4)に示されたようにキャリアのドリフトを引き起こし、式(1)に従って再び電荷分布自身を変化させるという循環関係をもつ。また電場の微分が電荷分布になるので、電荷密度分布からは電場の DC 成分は作り出されない。結晶内に DC 電場を作るには外部から電場を印加する必要がある。

## 2.6 バンド輸送モデルの基本方程式セット

以上の式(1)~(4), (7), (8)で、バンド輸送モデルの基本となる微分方程式が出そろった。これらを連立させて解けば、ある強度の光  $I(r, t)$  を照射したときに結晶内部にできる電荷分布および電場分布を求めることができる。

ここではフォトリフラクティブセンターが1種類、キャリアが電子のみの1センター1キャリアーの場合を考えしたが、2センター以上(ドナー/アクセプターどちらもあり得る)の場合や電子とホールの両方がキャリアーとして存在するような場合にも、これと同じ考え方で、逐一微分方程式を立てていくことができる<sup>6,9)</sup>。ただし、必要に応じてイオン化されたドナーやアクセプター密度の時間変化の式も考えなければならない。現実には単純な1センター1キャリアーモデルでは説明のつかない振る舞いをする結晶も多く、それぞれに応じた準位や遷移を考えたモデルが提唱され、実験結果の説明に使われている。

## 3. 空間電場の基本的性質

さて次に、フォトリフラクティブ材料に空間的な強度分布をもつ光が当たったときに、電荷分布によって生じる空間電場を求めよう。基本的には式(1)~(4), (7), (8)を連立させて解けばよいのだが、いくつかの条件を課して解析的に解ける形にし、フォトリフラクティブ効果の基本的性質が式に現れることを示す。

まずはじめに、照射する光は変調度の小さい単一ピッチの干渉縞であるとする。この光の強度を、

$$I = I_0 + I_1 \cos Kx = I_0 + \frac{I_1}{2} (\exp iKx + \text{c.c.}) \quad (9)$$

と表す。干渉縞のピッチは  $\Lambda = 2\pi/K$  である。ここで、干渉縞の変調度  $m$  は、

$$m \equiv \frac{I_1}{I_0} \ll 1 \quad (10)$$

であるとする。さらに、解くべき式に含まれるすべての変数も干渉縞と同じピッチで正弦的に変調されており、これらの変数を  $A$  で代表させると、

$$A = A_0 + |A_1| \cos(Kx + \delta_A) = A_0 + \frac{1}{2} (A_1 \exp iKx + \text{c.c.})$$

$$A_1 = |A_1| e^{i\delta_A} \quad (11)$$

という形の関数で表され、高次の項は無視できるものとする。実はこの近似を成り立たせるために  $m \ll 1$  という条件を課しているのである。添字の0と1はそれぞれ各変数の DC 成分と AC 成分を表していることになる。

干渉縞の方向を  $x$  軸に取ったことにより、 $y$  方向と  $z$  方向にはすべての変数は依存性をもたないものとし、1次元の問題に帰着させることができる。光起電力電流も流れる方向を  $x$  軸の正方向とし、スカラーで  $pIN_D^0$  と表す。その上で式(9)と(11)を式(1)~(4), (7), (8)に代入し、複素指数関数について0次と1次の項別に整理し、それらを連立させて逐一変数を消去すると、後述する6つの特性レートを導入することにより定数の置き換えを経て

$$\frac{d}{dt} N_{e0} = (sI_0 + \beta) (N_D - N_{SA}^-) - \Gamma_{Re} N_{e0} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_{e1} = & sI_1 \left( 1 + i \frac{K}{e} \frac{p}{s} \right) (N_D - N_{SA}^-) \\ & - \Gamma_{Re} + \Gamma_{le} + \Gamma_{de} - i\Gamma_{Ee} + i\Gamma_{Pv} N_{e1} \\ & - (\Gamma_{le} - \Gamma_{die} + i\Gamma_{Pv}) N_1 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_1 = & -i \frac{K}{e} p (N_D - N_{SA}^-) I_1 \\ & + (\Gamma_{de} - i\Gamma_{Ee} + i\Gamma_{Pv}) N_{e1} \\ & - (\Gamma_{die} - i\Gamma_{Pv}) N_1 \end{aligned} \quad (14)$$

という、自由電子密度と全電荷密度の3つの式に集約させることができる。本来式は4本なのだが、全電荷密度の0次成分  $N_0$  は結晶全体が中性であるから常にゼロとなり1

つ式が消えている。また式の導出に当たり  $(N_D - N_{SA}^-) \gg N_{e0}$  かつ  $N_{SA}^- \gg N_{e0}$  という条件が成り立っているものとした。つまり、中性あるいはイオン化された深いドナー準位のどちらの密度に比べても、光励起により発生したキャリアの密度は十分に小さい、という条件である。図1でいうと、灰色の六角形で示したキャリアはごくまばらにしかなく状態になる。具体的な結晶の定数を代入した数値計算からも、強力なパルスレーザーを当てない限りこれがよい近似であることは保証されている。

### 3.1 5つの特性レート

さて式 (12)~(14) を導くにあたって導入した6つの特性レートの定義を示し<sup>9-11)</sup>、その物理的意味を考えてみよう。これらは式 (1)~(11) で表される各過程のうち、どれから導かれた項であるかを考えることにより意味が明らかになる。

- 誘電緩和のレート (dielectric relaxation rate)

$$\Gamma_{die} = \frac{e\mu N_{e0}}{\epsilon} \quad (15)$$

誘電緩和とは、全電荷の空間分布によって作られる電場によってキャリアが移動して電荷の AC 成分を消していく現象である。図6からわかるように、電場ベクトルは全電荷密度の山から谷に向かっていて、電子は山に向かって動き、全電荷密度の AC 成分は逆符号の電荷により減衰する。

- イオン再結合のレート (ion recombination rate)

$$\Gamma_{re} = \gamma N_{SA}^- \quad (16)$$

これはキャリアとイオン化された深いドナー  $D^+$  の再結合によりキャリア密度が減衰するレートである。

- 遷移のレート (transition rate)

$$\Gamma_{te} = sI_0 + \beta + \gamma N_{e0} \quad (17)$$

これは励起と再結合による深いドナーの密度変化のレートである。

- 拡散のレート (diffusion rate)

$$\Gamma_{de} = \frac{\mu K^2 k_B T}{e} \quad (18)$$

これは拡散によるキャリア密度の AC 成分の減衰のレート、すなわち拡散の時定数の逆数を表す。

- ドリフトのレート (drift rate)

$$\Gamma_{ee} = \mu K E_0 \quad (19)$$

- 光起電力電流のレート (photovoltaic rate)

$$\Gamma_{pv} = \frac{K}{e} \rho I_0 \quad (20)$$

最後の2つは式の中で虚数単位  $i$  がなかった形で現れており、キャリア密度および全電荷密度に位相が  $\pi/2$  ずれた成分を加えていくことになる。結果としてこれら2つの密

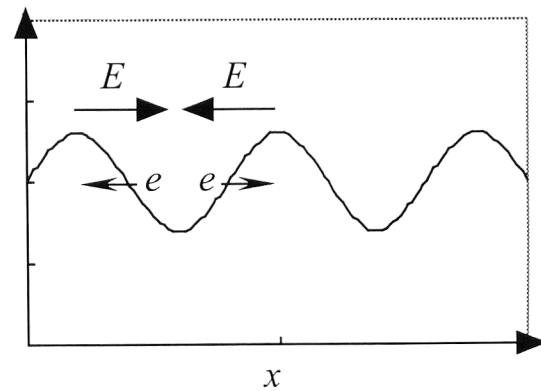


図6 誘電緩和の説明図。全電荷密度  $N$  の空間分布から作られる空間電場  $E$  によりキャリアが動いて、電荷分布をキャンセルする方向に働く。キャリアの DC 成分  $N_{e0}$  が電荷の谷を埋めることになる。

度の AC 成分を横方向にずらしていく効果をもたらす。また空間電場からは電場の DC 成分は生まれないので、外部電場をかけなければ  $E_0$  はゼロである。

この連立微分方程式に基づいて、フォトリフラクティブ結晶の内部での電荷の移動について考えていく。

### 3.2 キャリヤー密度の DC 成分の立ち上がり

初期状態として、光が当たっておらず、電荷分布もまったくない状態を考え、そこから自由電子と全電荷密度がどう変化するかを考える。初期状態では  $N_{e0} = N_{e1} = 0$ 、であるから、イオン化されたドナー密度は、 $N_D^+ = N_{SA}^-$  という関係にある。

ここで時刻  $t=0$  から光を当てはじめたとして、式 (12) から電子密度の DC 成分の立ち上がりの様子を求める。式 (12) は  $N_{e0}$  の単独の線形常微分方程式なので、その解は、

$$N_{e0} = \frac{(sI_0 + \beta)(N_D - N_{SA}^-)}{\Gamma_{re}} [1 - \exp(-\Gamma_{re}t)] \quad (21)$$

となる。式 (1), (16) より、 $\Gamma_{re}$  の逆数はキャリアの平均寿命 (carrier life time) であることがわかるから、結局電子密度の DC 成分はキャリアの平均寿命程度 (通常のフォトリフラクティブ結晶ではピコ秒からナノ秒のオーダー) で定常値に達する。

### 3.3 キャリヤー密度と全電荷密度の式からわかること

さて、全電荷密度の AC 成分  $N_1$  は  $N_{e0}$  が定常状態に達した後、ゆっくりと立ち上がる。このことは6つの特性レートの大小関係からわかる。通常の結晶で光強度が極端に大きくない限りは、5つの中で  $\Gamma_{re}$  が他のレートに比べて桁違いに大きいのが普通である。全電荷密度  $N_1$  の時間変化を表す式 (14) をみると、これには  $\Gamma_{de}$ ,  $\Gamma_{ee}$ ,  $\Gamma_{die}$ ,  $\Gamma_{pv}$  しか現れていないので、式 (12) と (13) のどちらと比べ

ても、密度の変化率ははるかに小さい、すなわち時定数が遅いということになる。

では、なぜ式 (14) には遷移によるキャリア放出と再結合にかかわる項が出てこないのか。それはこの2つの過程では、正負の電荷が必ず1対で生成あるいは消滅するので、それだけでは全電荷密度は変わらないからである。言い換えると、拡散かドリフト、または光起電力効果によるキャリアの移動がなければ全電荷密度は変化しない。光によるキャリアの励起と再結合が非常に速い過程であるにもかかわらず、フォトリラクティブ効果自体は速くてもミリ秒オーダーのゆっくりした現象となる原因がここにある。

ということは、3章2節で求めた  $N_{e0}$  は、 $N$  の変化の時間スケールでみれば一瞬で定常値に達しており、はじめから一定値であったと考えても差し支えないことになる。したがって、 $N$  の時間変化を考える際には、 $N_{e0}$  は、

$$N_{e0} = \frac{(sI_0 + \beta)(N_D - N_{SA}^-)}{\Gamma_{Re}} \quad (22)$$

という定数として扱うことにする。

さらにもう少し式 (14) の意味するところを考えてみる。右辺は実数の項と虚数の項に分けられる。虚数の項は外部電場と光起電力効果により電荷が横ずらしされていく効果を示す。実数のほうは  $+\Gamma_{De}N_{e1}$  と  $-\Gamma_{die}N_1$  の項がそれぞれ全電荷密度のキャリアの拡散による増加と誘電緩和による減少を表している。外部電場および光起電力効果がなければ、拡散と誘電緩和が釣り合ったところで定常値に達することがわかる。

### 3.4 全電荷密度の立ち上がりの時定数

さていよいよ式 (13), (14) を具体的に解いて、フォトリラクティブ効果の基本的な性質 (1)~(3) を明らかにしていこう。これは線形な1階の連立微分方程式だから、面倒だが機械的な操作で解くことができる。2本の連立方程式だから時定数は2つ求まり、一般解は各時定数に対応する2つの指数関数の線形結合で表される。前述のように、 $N_1$  の立ち上がり時定数  $\tau$  を決めるのは遅いほうであるので、そちらを取って、

$$\tau = \frac{\Gamma_{die} + \Gamma_{le} + \Gamma_{De} + \Gamma_{Re} - i\Gamma_{Ee}}{\Gamma_{die}\Gamma_{le} + \Gamma_{die}\Gamma_{Re} + \Gamma_{De}\Gamma_{le} - i\Gamma_{Ee}\Gamma_{le} - i\Gamma_{PV}\Gamma_{Re}} \quad (23)$$

となる。

式 (15)~(20) と (22) からわかることだが、光の平均強度  $I_0$  が十分大きく、熱励起が無視でき  $(sI_0 + \beta) \approx sI_0$  とおける場合には、 $\Gamma_{PV}$  と  $N_{e0}$  を含む  $\Gamma_{die}$  と  $\Gamma_{le}$  は  $I_0$  に比例し、残り3つの  $\Gamma$  は  $N_{e0}$  を含まず光強度依存性がないため、

式 (23) の分母は光強度の平均値  $I_0$  に比例する。分子はほぼ  $\Gamma_{Re}$  に等しいとすれば、結局時定数  $\tau$  は  $I_0$  に反比例することになる。これが前述のフォトリラクティブ効果の性質 (2) を表している。

このことは次のように考えることができる。最終的な電荷分布の大きさが光強度に依存しないとすると、定常値に到達するまでに移動する電荷量は光強度によらず一定となるが、光励起によって単位時間あたりに供給されるキャリアは光子数つまり光量に比例する。したがって時定数は光量に反比例することになる。

また6つの  $\Gamma$  の中で  $\Gamma_{Re}$  が他より圧倒的に大きく、かつ光起電力効果がないとすると、式 (23) は、

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_{die}} \quad (24)$$

と近似でき、全電荷密度の立ち上がり時間を決める主たる要因が誘電緩和時間であることがわかる。また、DC電場  $E_0$  がかかっている場合または、光起電力効果をもつ結晶の場合には、時定数は複素数となり、全電荷密度は振動を伴って立ち上がっていくこともわかる。

### 3.5 全電荷密度の定常値と空間電場

さて式 (13), (14) の時間微分をゼロとおくと定常解が求まり、全電荷密度は、

$$N_1 = \frac{\left( s(\Gamma_{De} - i\Gamma_{Ee} + i\Gamma_{PV}) - (\Gamma_{le} + \Gamma_{Re}) \left( i\frac{\Gamma_{PV}}{I_0} \right) \right) (N_D - N_{SA}^-) I_1}{\Gamma_{le}\Gamma_{De} + \Gamma_{die}\Gamma_{Re} + \Gamma_{die}\Gamma_{le} - i\Gamma_{le}\Gamma_{Ee} - i\Gamma_{PV}\Gamma_{Re}} \quad (25)$$

となるが、本当に知りたいのは空間電場であるから、ポアソンの式 (8) を介してこれを空間電場に換算する。ただしここで式を見やすくするために、新たに以下の3つの特性電場を定義して定数の置き換えを行う。

- ・拡散電場 (diffusion field)

$$E_D = \frac{|k_B T \mu \nabla N_e|}{e \mu N_{e1}} = \frac{k_B T K}{e} \quad (26)$$

これは拡散電流の絶対値を電場に換算したものである。干渉縞のピッチが大きいと電荷分布の勾配は小さくなるため、拡散の効果は小さくなり、拡散電場も小さくなる。

- ・限界電場 (saturation field)

$$E_q = \frac{e}{\epsilon K} \frac{N_{SA}^- (N_D - N_{SA}^-)}{N_D} \quad (27)$$

これは、フォトリラクティブ結晶内部に作られる空間電場の絶対的な最大値を与えるもので、中性またはイオン化された深いドナー準位の密度が、干渉縞の強度の山または谷の位置ですっかりからになるまで電荷を移動させたときの内部電場になる。

$$N_{\text{eff}} = \frac{N_{\text{SA}}^-(N_{\text{D}} - N_{\text{SA}}^-)}{N_{\text{D}}} \quad (28)$$

は有効トラップ密度とよばれる。

・光起電力電場 (photovoltaic field)  
光起電力電流の DC 成分を電場に換算したもので、

$$E_{\text{PV}} = \frac{pI_0(N_{\text{D}} - N_{\text{SA}}^-)}{e\mu N_{\text{e0}}} \quad (29)$$

で与えられる。

以上 (26)~(29) と外部電場  $E_0$  を用い、さらに熱励起を無視する近似を行うと、式 (25) から空間電場は、

$$E_1 = -i \frac{I_1}{I_0} E_q \frac{E_0 - iE_0 - iE_{\text{PV}}}{E_0 + E_q - iE_0 - i \frac{N_{\text{SA}}^-}{N_{\text{D}}} E_{\text{PV}}} \quad (30)$$

と求められる。これについて、与えられた干渉縞の光強度から、空間電場の式にまでたどり着いた。この式をじっと眺めると、フォトリフレクティブ効果の重要な性質のいくつかがみえてくる。

式 (30) をみると、空間電場は光強度には依存せず、干渉縞の変調度  $m = I_1/I_0$  のみに依存する、というフォトリフレクティブ効果の基本性質 (1) が一目瞭然である。

またポアソンの式から、電場分布  $E_1$  は電荷分布  $N_1$  に虚数単位  $i$  がかった形になるので、干渉縞の波長  $\Lambda$  の  $1/4$  だけ位相がずれている。式 (30) からわかるように DC 電場も光起電力効果も存在しないときには光強度分布と電場分布はちょうど  $\pi/2$  だけ位相がずれる。DC 電場があるときには位相ずれは  $0$  と  $\pi/2$  の中間になる。これがフォトリフレクティブ効果の基本性質 (3) である。

### 3.6 空間電場の干渉縞ピッチ依存性

次に干渉縞ピッチに対する依存性を考える。DC 電場と光起電力効果がない場合の空間電場の式 (30) を  $K$  ベクトルの大きさの関数としてプロットすると、図 7 の実線のようにになる。干渉縞のピッチが大きい  $K \rightarrow 0$  の極限で、DC 電場が存在しないときには、

$$E_1 = -i \frac{I_1}{I_0} E_0 = -i \frac{I_1}{I_0} \frac{k_{\text{B}} T K}{e} \quad (31)$$

となり、 $E_1$  は  $K$  に比例する。拡散が小さく限界電場にはほど遠いときには、限界電場は無関係になり、拡散電場のみが効くことになる。

逆に、干渉縞のピッチが小さい  $K \rightarrow \infty$  の極限で、同じく DC 電場が存在しないときには、

$$E_1 = -i \frac{I_1}{I_0} E_q = -i \frac{I_1}{I_0} \frac{e}{\epsilon K} N_{\text{eff}} \quad (32)$$

となり、 $E_1$  は  $1/K$  に比例する。今度は空間電場は限界電場に比例する。十分に拡散が起こると、有効トラップがからになるまで電荷の移動が起きる、ということになる。

外部電場なしで  $E_1$  が極大値をとる  $K$  は、

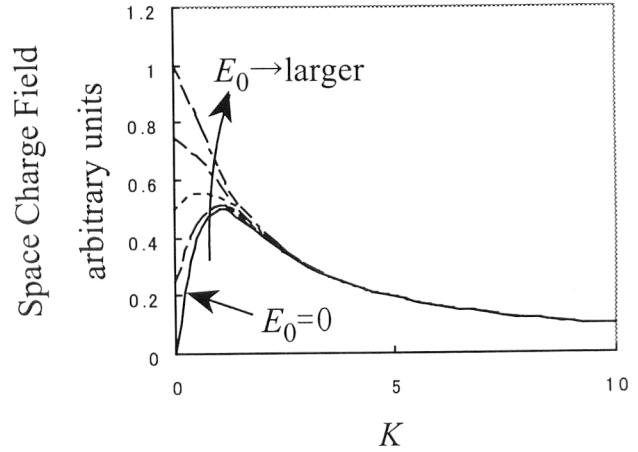


図 7 空間電場の干渉縞波数依存性。電場がゼロの場合 (実線) と電場をかけた場合の両方を示している。干渉縞の波数  $K$  はデバイ波数 ( $=2\pi/\text{デバイの遮蔽長}$ ) で規格化してある。

$$K_{\text{MAX}}^2 = \frac{e^2 N_{\text{eff}}}{k_{\text{B}} T \epsilon} \quad (33)$$

と求められる。このときの干渉縞のピッチ  $\Lambda$  は実はプラズマ物理でいうところのデバイ (Debye) の遮蔽長に等しい。

### 3.7 外部電場の存在するときの空間電場

次に DC 電場をかけた場合を考える。電荷の移動からは DC 電場は生じないので外部から電場を加える必要がある。DC 電場  $E_0$  をゼロから次第に増やしていくと、空間電場  $E_1$  が最大となる  $K$  は次第に小さいほうにずれてくる (図 7)。同時にすべての  $K$  に対して DC 電場  $E_0$  が大きいほど  $E_1$  も大きくなる。また大きな値の  $K$  に対しては、外部電場を加える効果がないことも図 7 からみて取れる。

## 4. 空間電場による屈折率の変化

さて、以上で空間電場が求まった。この電場に比例して屈折率が変わってフォトリフレクティブ効果は完結する。電場によって屈折率が変わる効果はいろいろあるが、代表的なものは以下の通りである。

1. 1 次の電気光学効果 (ポッケルス効果)
  2. 圧電効果を介した光弾性効果<sup>12)</sup>
  3. 分極率の異方性をもった分子の回転<sup>13)</sup> (有機分子、液晶)
  4. 励起子吸収の電場依存性に伴う屈折率変化<sup>14)</sup>
3. と 4. は電場の 2 乗に比例する効果なので、

$$\Delta n \propto (E_0 + E_1 \cos Kx)^2 \quad (34)$$

から DC の外部電場がないと、屈折率格子のピッチが干渉縞の半分になってしまい、格子は干渉縞のレプリカにならないという点に注意する必要がある。

これ以外にも空間電場を屈折率変化に変換する効果はある。



り得るが、電荷移動の過程が共通であれば、フォトリフラクティブ効果全体の性質には大きな違いは出ない。その意味でも空間電場の形成過程を理解することは重要である。

以上、フォトリフラクティブ効果による空間電場の形成過程について、その基礎的な部分についてやや詳しく説明した。フォトリフラクティブ効果の性質について、文章で定性的にいわれていることを、干渉縞の変調度がごく小さいという限定された条件の下ではあるが、式の形で定量的に示した。実際のフォトリフラクティブ結晶では2種類以上の深い準位、あるいはキャリアーとして電子と正孔の両方が存在する場合など、複雑なレート方程式を解かなければならない場面も多い。ホログラフィックメモリーで近年注目されている、読み出し光による記録の消去を避けるための二波長書き込みはその代表例である。複雑ではあるが、これらの場合もここで説明した単純な場合とまったく同じ考え方に基づいて、同様の手順で式をたてることができる。ただし解は数値的に求める必要があるが、その場合でも基本的な式の意味がわかっていれば、現象のおおよその流れは理解でき、計算結果の解釈も容易になるはずである。本稿がその際の一助になれば、幸いである。

## 文 献

- 1) A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein and K. Nassau: "Optically-induced refractive inhomogeneities in  $\text{LiNbO}_3$ , and  $\text{LiTaO}_3$ ," *Appl. Phys. Lett.*, **9** (1966) 72-74.
- 2) F. S. Chen, R. T. Denton, K. Nassau and A. A. Ballman: "Optical memory planes using  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ ," *Proc. IEEE*, **56** (1968) 782-783.
- 3) P. Günter and J. -P. Huignard eds.: *Photorefractive Materials and Their Applications, I* (Springer, Berlin, 1988).
- 4) P. Günter and J. -P. Huignard eds.: *Photorefractive Materials and Their Applications, II* (Springer, Berlin, 1989).
- 5) P. Yeh: "Wave mixing in photorefractive media," *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics* (John Wiley & Sons, New York, 1993) pp. 118-134.
- 6) L. Solymar, D. J. Webb and A. Grunnet-Jepsen: *The Physics and Applications of Photorefractive Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1996).
- 7) N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odoulov, M. S. Soskin and V. L. Vinetskii: "Holographic storage in electrooptic crystals. I. Steady state," *Ferroelectrics*, **22** (1979) 949-960.
- 8) N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odoulov, M. S. Soskin and V. L. Vinetskii: "Holographic storage in electrooptic crystals. II. Beam coupling—light amplification," *Ferroelectrics*, **22** (1979) 961-964.
- 9) G. C. Valley and J. F. Lam: "Theory of photorefractive effects in electro-optic crystals," *Photorefractive Materials and Their Applications, I*, eds. P. Günter and J. -P. Huignard (Springer, Berlin, 1988) pp. 75-98.
- 10) A. M. Glass, D. von der Linde and T. J. Negran: "High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in  $\text{LiNbO}_3$ ," *Appl. Phys. Lett.*, **25** (1974) 233-235.
- 11) D. D. Nolte, ed.: *Photorefractive Effects and Materials* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995).
- 12) G. Pauliat, P. Mathey and G. Roosen: "Influence of piezoelectricity on the photorefractive effect," *J. Opt. Soc. Am. B*, **8** (1991) 1942-1946.
- 13) K. Meerholz, B. L. Volodin, M. Sandalphon, B. Kippelen and N. Peyghambarian: "A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%," *Nature*, **371** (1994) 497-500.
- 14) D. D. Nolte, D. H. Olson, G. E. Doran, W. H. Knox and A. M. Glass: "Resonant photorefractive effect in semi-insulating multiple quantum wells," *J. Opt. Soc. Am. B*, **7** (1990) 2217-2225.

(2001年8月7日受理)