

フォトリフラクティブ (photorefractive: PR) 効果とは、入射した光の空間的強度分布に応じて結晶内に屈折率変化が誘起される現象です。三次の非線形光学効果であるカー効果とは異なり CW 光などの低強度の光でも大きな屈折率変化を誘起できることが特徴で、発見以来ホログラフィックメモリーをはじめとしてさまざまな興味深い応用が提案されています。ここではこの PR 効果の材料と応用について、今月と来月の 2 回にわたり紹介します。

1. フォトリフラクティブ効果

PR 効果では、図 1 のように不純物や欠陥に由来した深いドナー準位 (PR 中心) から、光によって電子が伝導帯へと励起され空間的に移動して別の PR 中心と再結合する電荷移動のプロセスが基本となっています。たとえば干渉縞のような空間的強度分布をもつ光を結晶に照射すると、伝導帯には明部と暗部の励起レートの差からキャリアの濃度勾配が生じ、電子が明部から暗部へと拡散して再び別のイオン化したドナーと再結合します。この過程が繰り返されると、明部では実効的に励起される電子数が多いためイオン化ドナー密度が増加して正に帯電し、暗部では逆に再結合する電子数が多いためイオン化ドナー密度が減少して負に帯電します。つまり強度分布に応じた電荷の分布が深いトラップ準位に形成されます。この電荷分布は空間的に変調された静電場 (空間電場) を形成し、結晶がもつポッケルス効果などの電気光学効果を経て、最終的に結晶内部に屈折率変化が誘起されます。このような発現のプロセスを考えると、PR 効果は「非局所的」な「蓄積型」の効果であるといえます。つまり、ある位置における屈折率変化量は、その場所の局所的な強度で決まるのではなく、キャリアの濃度勾配を生じさせる原因となった周囲との強度の差、つまり強度の変調度 (干渉縞の可視度など) で決まります。またある屈折率変化量を得るためには、ある一定量の電荷を空間的に移動しなければなりません、その移動の速さはキャリアの励起量を決め

る強度に依存しています。これは強い光を用いることによって、速く屈折率格子を形成できることを意味しますが、逆に弱い光でも徐々に電荷の移動が行われていって、最終的には高い強度の場合と同じ大きさの屈折率変化を得ることができることを意味しています。

2. フォトリフラクティブ材料

PR 効果を発現するためには、(i) 暗伝導度が低く、(ii) 光伝導性があり、(iii) バンド間に深いトラップ準位が存在して、(iv) 電気光学効果を示せばよく、これまでさまざまな材料で PR 効果が観測されてきました。以下では代表的なフォトリフラクティブ材料の特徴を紹介します。

[LiNbO₃, LiTaO₃]

初めて PR 効果が発見された材料で、光起電力効果 (bulk photovoltaic effect)¹⁾ が大きく、 $\Delta n = 10^{-3} \sim 10^{-4}$ という大きな屈折率変化を引き起こせるのが特徴です。また結晶がもつ高い抵抗率 (低い暗伝導度) から暗所での屈折率変化の保持時間が非常に長く、年のオーダーでホログラムを保持することができます。このような特徴から LiNbO₃ は書き換え可能なホログラフィックメモリーの記録媒体として研究が盛んに行われてきました。ただし、応答速度は入射強度 1 W/cm^2 で数秒から数分のオーダーと遅いのが欠点です。これは LiNbO₃ がもつ移動度の低さとキャリア寿命の短さが原因と考えられます。添加する不純物としては Fe が有名で、感度波長域は通常可視領域にあり、青から緑領域で高い感度を示します。

[BaTiO₃]

自己励起型の位相共役波発生²⁾ が可能な結晶として有名です。45 度カット結晶を用いることで、大きな電気光学成分である r_{42} を利用することができます。また還元処理を施すことでキャリアがホールから電子へと変化して応答速度が改善され、Co 添加結晶では数十ミリ秒という比較的速い応答時間を得ることができます。また Rh を添加することで近赤外域に感度をもたせることも可能です。

表1 おもなフォトリフラクティブ材料.

| 材 料 | 感度波長域 | 屈折率変化量 | 応答速度 | メモリー性 | その他 |
|-----------------------------------------|----------|--------|-----------|-------|------------|
| LiNbO ₃ , LiTaO ₃ | 可視 (青~緑) | 大 | 数秒~数分 | 高 | 光起電力効果 |
| BaTiO ₃ | 可視~近赤 | 大 | 数十ミリ秒~秒 | 中 | 自己励起型位相共役鏡 |
| 化合物半導体 | 赤~近赤外 | 小 | ミリ秒~マイクロ秒 | 低 | |
| シレナイト化合物 | 可視 | 中 | ミリ秒 | 低 | 旋光性 |
| 有機ポリマー | 赤 | 大 | 数百ミリ秒~ミリ秒 | 中 | 分子配向効果 |

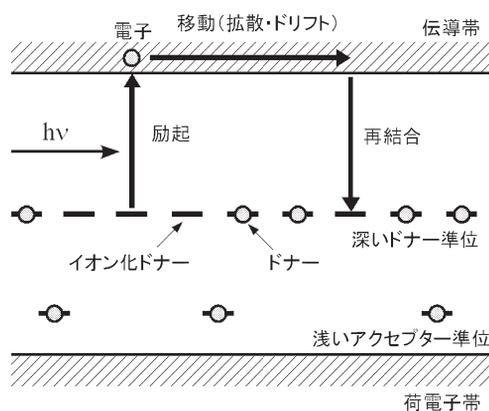


図1 PR効果における電荷輸送プロセス.

[化合物半導体材料]

GaAs, InP, GaPなどに代表される化合物半導体は高いキャリア移動度に起因して応答速度が速く、光強度1 W/cm²で数ミリ秒から数十マイクロ秒程度の応答時間を示します。一方で、ポッケルス効果が小さいことから屈折率変化量は小さいのが特徴です。感度波長域はバンドギャップの狭い結晶が多いことから近赤外から赤色領域にかけて存在します。また一般的に暗伝導度が高いため、メモリー性は低く、屈折率格子は暗所でもミリ秒オーダーで消失してしまいます。

[シレナイト化合物]

Bi₁₂SiO₂₀, Bi₁₂GeO₂₀などに代表されるシレナイト化合物は、化合物半導体材料よりも大きな屈折率変化と、強誘電体材料よりも速い応答速度を示し、これら2つの材料のちょうど中間的な性能を示す材料です。感度波長域は強誘電体材料と同じく、可視領域にあるものがほとんどです。そのため動作波長が可視域で、かつ高速性を必要とするような応用に

向いています。

[有機ポリマー材料]

有機ポリマー材料では、PR効果発現のための個々のプロセス（電荷の発生、電荷輸送、電気光学効果など）をそれぞれ別の分子が担っています。そのため他の材料と比べて材料開発の自由度が大きいことが特徴です。また極性をもった分子が電場を感じて回転し、屈折率変化が生じる分子配向効果³⁾によって非常に大きな屈折率変化を得ることが出来ます。一方で、原理的に外部電場が必要となることや、微結晶化によって試料が劣化していくといった課題もあります。感度波長域はおもに赤色で動作するものが多いようですが、近赤外領域に感度を有するものや、通信波長帯に感度をもたせることも可能です。

今回はフォトリフラクティブ効果の発現原理と代表的なフォトリフラクティブ材料についてご紹介しました。次回はこれらの材料を用いた応用例について紹介したいと思います。

(東大生研 藤村隆史)

文 献

- 1) A. M. Glass, D. von der Linde, and T. J. Negran: "High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO₃," Appl. Phys. Lett., **25** (1974) 233-235.
- 2) J. Feinberg: "Self-pumped, continuous-wave phase conjugator using internal reflection," Opt. Lett., **7** (1982) 486-488.
- 3) W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache and G. C. Bjorklund: "Orientationally enhanced photorefractive effect in polymers," J. Opt. Soc. Am. B, **11** (1994) 320-330.