

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ニオブ酸リチウム単結晶の育成とその電気光学メモリ特性
Title(English)	
著者(和文)	山崎陽太郎
Author(English)	YOHTARO YAMAZAKI
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第677号, 授与年月日:1974年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第677号, Conferred date:1974/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ニオブ酸リチウム単結晶の育成と
その電気光学メモリ特性

山崎陽太郎

ニオブ酸リチウム単結晶の育成と その電気光学メモリ特性

第1章	緒論	1
1.1	序	1
1.2	従来の研究	4
1.2.1	光損傷	4
1.2.2	メモリ材料への応用	7
1.3	本研究の目的と概要	9
第2章	LiNbO_3 単結晶の育成と加工	13
2.1	序	13
2.2	LiNbO_3 単結晶の育成	15
2.2.1	単結晶引上装置	15
2.2.2	結晶引上操作	24
2.3	結晶の加工	32
2.3.1	方位決定	32
2.3.2	ポーリング	35
2.3.3	結晶の切断と研磨	39
2.3.4	熱処理	41

2.4	育成結晶の検討	42
2.4.1	クラックの状態	42
2.4.2	光学的均一性	49
2.4.3	結晶の着色と吸収スペクトル	50
2.4.4	電界アニールによる着色の偏り	57
2.4.5	格子定数変化	60
第3章	顕微干涉計による屈折率変化の測定	64
3.1	序	64
3.2	測定法	65
3.3	集束光による屈折率変化	68
3.4	直線縁を持った照射パターンによる屈折率変化	70
3.5	加熱による屈折率変化の消去	77
第4章	複屈折変化の測定	79
4.1	序	79
4.2	測定法	81
4.3	書込特性	89
4.3.1	照射強度と書込速度	89

4.3.2	光感度の測定	92
4.3.3	鉄およびモリブデンと 光感度との関係	94
4.3.4	熱処理酸素分圧と光感度との 関係	99
4.3.5	書込速度の波長依存性	102
4.3.6	書込速度の温度依存性	104
4.4	屈折率変化の飽和	106
4.5	保持特性	112
4.5.1	序	112
4.5.2	保持特性の温度依存性	115
4.5.3	鉄およびモリブデンと 保持特性	118
4.5.4	熱処理における酸素分圧と 保持特性	121
4.6	定着効果	123
4.7	屈折率変化のまとめ	127
第5章	ホログラム特性	132
5.1	序	132
5.2	回折効率の測定	134
5.3	テストチャートの書込	142

第6章	光誘起屈折率変化の発生機構	149
6.1	序	149
6.2	屈折率変化の発生機構	150
6.3	電気光学効果	153
6.4	内部電場	162
6.5	捕獲中心	170
6.5.1	序	170
6.5.2	酸素欠陥と電気伝導度	172
6.5.3	不純物ドーピングと捕獲中心	178
6.5.3.1	LiNbO_3 の結晶構造	178
6.5.3.2	鉄およびモリブデンイオンの置換位置	184
6.5.3.3	不純物添加と酸素欠陥	186
第7章	電気光学メモリ	188
7.1	序	188
7.2	メモリの概要	190
7.2.1	I.Cメモリ	190
7.2.2	磁気メモリ	193
7.2.2.1	磁気ヘッドを用いる方式	193

7.2.2.2	磁気光学および磁気バブルメモリ	195
7.2.3	光メモリ	197
7.2.3.1	直接書込	197
7.2.3.2	ホログラム書込	199
7.3	L:NbO ₃ 単結晶を使った電気光学メモリ料の総合的な検討	201
7.3.1	序	201
7.3.2	記録密度とアクセスタイム	203
7.3.3	保持特性	206
7.3.4	ビーム書込	208
7.3.5	板状結晶の育成法	211
第8章	結 論	216
	謝 辞	223
	参考文献	224
	発表論文および講演	229

第1章 緒論

1.1 序

エレクトロニクスにおける基礎技術の確立によって、情報処理技術は近年急速に発展を遂げ、その適用範囲も多岐にわたり拡大を続けている。

一方従来の電子回路を使った情報処理技術に光を導入することによって、画像を含めたさらに広範囲な応用分野を開拓しようとする試みが今日注目を浴びている。

中でも情報記録の分野においては、光を使うことによって、記録密度と読出速度の向上の外に画像の記録とこれにともなう機能メモリ効果が期待できるので現在その基礎研究が活発に行なわれている。

本研究は光記録体材料の開発に関するもので、電気光学結晶として知られている LiNbO_3 単結晶内に発生する、光誘起による屈折率変化を、可逆不揮発なメモリ効果としてとらえ検討したものである。

不可逆な光情報記録法は、いわゆるマイクロフィルムとして知られているが、これを今日の処理速度の速いシステムと有効に組合せることは不可能であり、高速で消去再書込のできる光記録体材料の出現が強く望まれている。一方消去再書込ができるという条件と、書込情報が長期間安定に保持されるという条件を両立させることは難解な問題であり、これに要する可逆不揮発な感光材料の開発には材料科学的な立場に立った見通しと、基礎的な実験データの集積が不可欠であると思われる。

LiNbO_3 単結晶は 1 次^{1,2)}の強い電気光学効果を示し、非線形光学材料^{3~6)}としても優秀な特性を示し、物性的にも融点近くまで強誘電性^{7~9)}を示すなど興味ある性質を備えた結晶であり、発見とともに活発な開発研究^{10~14)}が進められたが、強いレーザー光を照射すると結晶内部に屈折率の変化を生ずるため、光制御素子としての利用には大幅な制限を受けている。^{15,16)}

この光誘起屈折率変化を積極的に高密度の画像メモリーに

利用しようとする試みが1968年に提案され、その後いくつかの実用を目的とした実験がなされたが、記録体結晶の作成法およびそのメモリ特性の総合的な報告はなされていない。

本研究はこれらの総合的なメモリ特性を明らかにし、高性能画像メモリ材料開発における基礎的な知見を得るために、増感剤をドーピングした LiNbO_3 単結晶を引上法により育成し、その基本的なメモリ特性を測定し解析を行なったものである。

1.2 従来の研究

1.2.1 光損傷

光誘起屈折率変化は1966年 Ashikim¹⁷⁾等によって始めて明確に報告された。彼らは引上法で作った LiNbO_3 , LiTaO_3 , BaTiO_3 単結晶をC軸を含む面で切出し、これに集束したアルゴンイオンレーザー光を照射し、そのビームが拡散することから結晶中に屈折率の局所的な変化が発生していることを認めた。Ashikim等はまた同時に、以下に述べる観察結果を認めた。

- 1) 屈折率変化は異常光についてのみ発生し、常光では発生しない。
- 2) 屈折率変化は入射ビームをC軸方向へ拡げたように発生する。
- 3) 屈折率変化は入射ビームの波長に依存し、赤外光では発生しない。
- 4) 屈折率変化は光照射を止めた後1ヶ月以上にわたって残るが、結晶を 170°C 以上に加熱すると急速に消失した。

5) 結晶をアルゴン気流中で 1100°C でアールすると褐色に着色し、この着色した結晶は酸素中で育成した無色なものより容易に屈折率変化を発生するが、消えやすくなった。

Ashikim等はこれらの観察結果についての理由づけは行なっていないが、電気光学効果、光電離、色中心、電荷移動とトラッピングなどの現象が屈折率変化に関係しているはずであると述べ、また結晶のユニットセルを単位とした Nb あるいは Li イオンの移動を仮定して屈折率が変わるプロセスを提案した。

光誘起屈折率変化の発生過程に関する明快な説明は 1967年 F.S. Chen¹⁸⁾ によって行なわれた。Chen は、室温で常誘電体である電気光学結晶の KTN ($\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$) においては、外部から電界を印加した場合にのみ光誘起屈折率変化が発生することに着目して、トランプキヤリヤが光励起され、常誘電体では印加電界によって、また強誘電体では内部電場によってこれがドリフトし、暗部で再びトラップされ、結晶内に光照

射パターンに対応した電荷分布が形成され、このために発生した電界によって、電気光学効果を介して屈折率が変るといふ説明を行なった。

この説明はその後新しく見出された実験事実¹⁹⁾もうまく説明でき、今日広く認められていたが、強誘電体内部に存在する電界の発生原因およびキャリアのトラップ準位についての正確な知見はまだ得られていない。

内部電場の見積りは最近²⁰⁾ハト島等によって光電流の測定から行なわれ、電場の方向は自発分極と反対方向で 45 kV/cm の値を得ている。

キャリアのトラップ準位に関しては有効な解析は少く、最近^{21, 22)} A. Hondvik 等によって可視光で励起した際に 8000 \AA に中心を持つバンドなルミネッセンスが見出され、その強さが 175°C 以上で急速に減少することから、光誘起屈折率変化における再トラップと関連があると予想され、大森等²³⁾によって熱刺激発光による追試がなされている。

1.2.2 メモリ材料への応用

F. S. Chen は前述の光誘起屈折率変化の説明を提示した時に、この効果がホログラムメモリデバイスに利用できることを示唆し、続いて回折効率の値が大きいのことを示した。

40%以上の回折効率を得られ、さらに可逆書込²⁴⁾ができることから、 LiNbO_3 単結晶はホログラム材料として大きな注目を浴びたが、 $100\text{J}/\text{cm}^2$ という極端に大きな書込エネルギーを必要とすることおよびわすかではあるが、室温で書込んだ情報が崩壊していくこと、大型の結晶の作成が困難で、大面積の単結晶記録板は得られそうにもないことなどの問題点が指摘されている。

1971年に J. Amodèi^{25, 26)}等は無ドーパの LiNbO_3 と Fe 360ppm, Mn 20ppm ドーパした BNN ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) とについて書込んだホログラムを長期間定着する手法を示した。定着されたホログラムは、結晶を 300°C 以上に加熱するか γ 線を照射することによって、

消去することができると言われている。定着法についてはその後詳細な報告はなされていない。定着を行なわな²⁷⁾場合でも10年以上書込情報を保持できる1-2種の報告がごく最近なされたが、書込感度を同時に改善することは困難であると思われる。

1.3 本研究の目的と概要

本研究は、電気光学結晶において発生する光誘起屈折率変化を、可逆なメモリ特性としてとらえ、電気光学結晶である LiNbO_3 単結晶を育成し、これを使って光メモリ特性に関する実験データを集積し、メモリ材料としての総合的な評価を行なうことを目的としている。

本論文は8章から成っており、 LiNbO_3 単結晶の育成と加工について第2章に示し、その光メモリ特性の測定法と結果を第3章、第4章、第5章に示し、実験結果の考察を第6章、第7章で述べている。

第1章では本研究の目的と概要および従来の研究報告について述べる。

第2章では、抵抗線加熱方式を用いた単結晶育成用引上炉の検討と作成を行ない、これを使った LiNbO_3 単結晶の育成法とその結果を鉄およびモリブデンをドーパした場合について示す。

次に得られた各単結晶について、結晶方位の決定

ポーリングによる単一分域化について説明し、結晶の切断と研磨および熱処理について述べる。

得られた測定用単結晶板について吸収スペクトル、格子定数、光学的均一性、クラックの状態について検討し考察を行なう。

第3章では光誘起屈折率変化の分布に関する知見を得ることを目的としている。

試料結晶にレーザー光を照射し、発生した屈折率変化を顕微干涉計により常光と異常光とにより観察し、その差および照射パターンとの関連を結晶の異方性をも考慮に入れて求める。

第4章では光誘起屈折率変化の時間的な変化の測定を行ない、これにもとづいた光感度の測定と、書込特性および保持特性を中心にメモリ特性に関する知見を得ることを目的としている。特に鉄イオンによる増感効果と還元アールによる増感との比較を行ない保持特性との関連を検討する。また書込画像の長期保存のための定着操作についてその方法と、

得られた結果を示す。

第5章ではホログラム特性として回折効率の測定を行ない、その立上り速度と前章で得られた直接書込における書込速度との比較を行なう。

さらに、テストカートを使った画像の書込実験を行ない、再生画像と書込方法についての検討を行なう。

第6章では前章までに得られた実験結果をまとめ、従来の研究成果との関連を述べ、光誘起屈折率変化の発生機構を中心に、電気光学効果、内部電場、捕獲中心について考察を行なう。

第7章では本実験で得られた結果をもとに、 LiNbO_3 単結晶を使ったメモリ材料の総合的な評価を行なう。すなわち、現在報告されている可逆メモリのまとめを行ない、電気光学メモリ材料の位置づけと、その発展性を検討する。また電気光学メモリ材料のビームメモリへの適用を提案し、その書込読出し実験を行ない、従来の磁性膜メモリと比較しながら検討を行なう。さらにメモリ材料として必要な板状単結晶の育成法を提示する。

第8章では本研究によって得られた知見を要約している。

第2章 LiNbO_3 単結晶の 育成と加工

2.1 序

現在 LiNbO_3 単結晶は国内でもわずかに生産されているがこれらは無ドーパの結晶であり、主に非線形光学素子への応用を目的としており、光誘起屈折率変化の発生を防ぐために特に高純度の原料から育成したものである。このため本研究で必要な屈折率変化の発生を促すことを目的として不純物をドーパした結晶を入手することは不可能であった。

また電気光学結晶のような比較的新しく、実用化を目的として開発研究が進められている材料については、その作成法あるいは加工法に関する詳細な条件および手法が発表される場合が少ない。一方本研究のような単結晶における物性を工学的に応用する場合には結晶育成中のわずかの条件の差あるいは

育成方式の差が工学的に重要な特性を大きく変えることが予想される。

さらに本研究のように材料の作成法とその利用法がともに新しい課題の場合には、材料を作る際の技術的な難易の程度をつかんでおくことが、工学的な立場からメモリ特性を見る場合に特に重要であると思われる。

以上の理由から、本研究では結晶の育成およびその加工も含めた一連の実験を行なった。

2.2 単結晶の育成

2.2.1 単結晶引上装置

LiNbO_3 単結晶は従来主に高周波誘導加熱方式による炉を使って引上法によって育成が行なわれてきた²⁸⁾ (図1)。高周波誘導加熱方式は、抵抗線加熱方式²⁹⁾にくらべて入力電力に対する温度の応答が速く結晶引上の際の温度コントロールが楽であり、透明石英管を使うことができるためこれを通して融液の液面を横方向から直接観察できる利点があるが、10KW以上の大規模な高周波発生器が必要であり、使用する白金ルツボはヒーターを兼ねるために肉厚が少くとも1mm以上は必要である。

一方抵抗加熱方式は通常炉心管を通してルツボを加熱するため、融液の液面状態を横方向から観察することができない。引上法では結晶と液面の接触状態を見ながら結晶育成時の温度コントロールを行なう必要がある。通常の抵抗加熱炉のように上部から液面をのぞき込む方法ではこの接触状態が非常に観

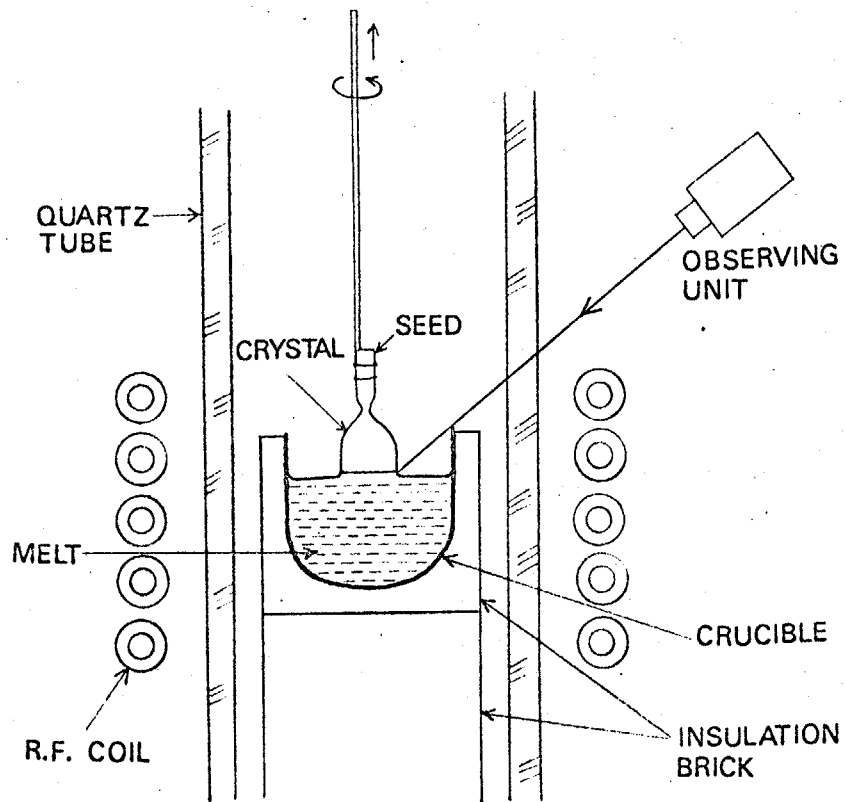


Fig. 1. Czochralski growth with RF induction heating.

察しにくいのが、電源部の構成が簡単であり、ルツホも
0.1mm厚の分析用のものが利用できることなど装置を
簡略に作る事ができる点か
ら後者を採用することにした。

LiNbO_3 の融点は 1270°C ³⁰⁾であり炉心管を通して加熱を
行なうので、ヒーターの温度は 1500°C 程度まで耐える必
要がある。ヒーターの材料は、巻直しが容易であること
ルツホ周辺の温度勾配の調節が容易であること安価で
あることを考慮して1mmφのモリブデン線を使うこと
にした。結晶引上は酸素雰囲気中で行ない、ヒーター
を還元雰囲気に保つためにルツホとヒーターとの間に気
密性の炉心管を入れ、ヒーター側にアルゴンと水素(0.05%)
の混合ガスを通した。

結晶引上装置の炉心部を図2に示す。炉の内部を気
密性の炉心管と「グロース」とによって分割し、それぞれ
酸素とアルゴンガスを 100 ml/min および 500 ml/min 流し
ている。グロースは温度上昇にともなって炉心管が変
形した場合の応力を逃がすためのものである。融液の

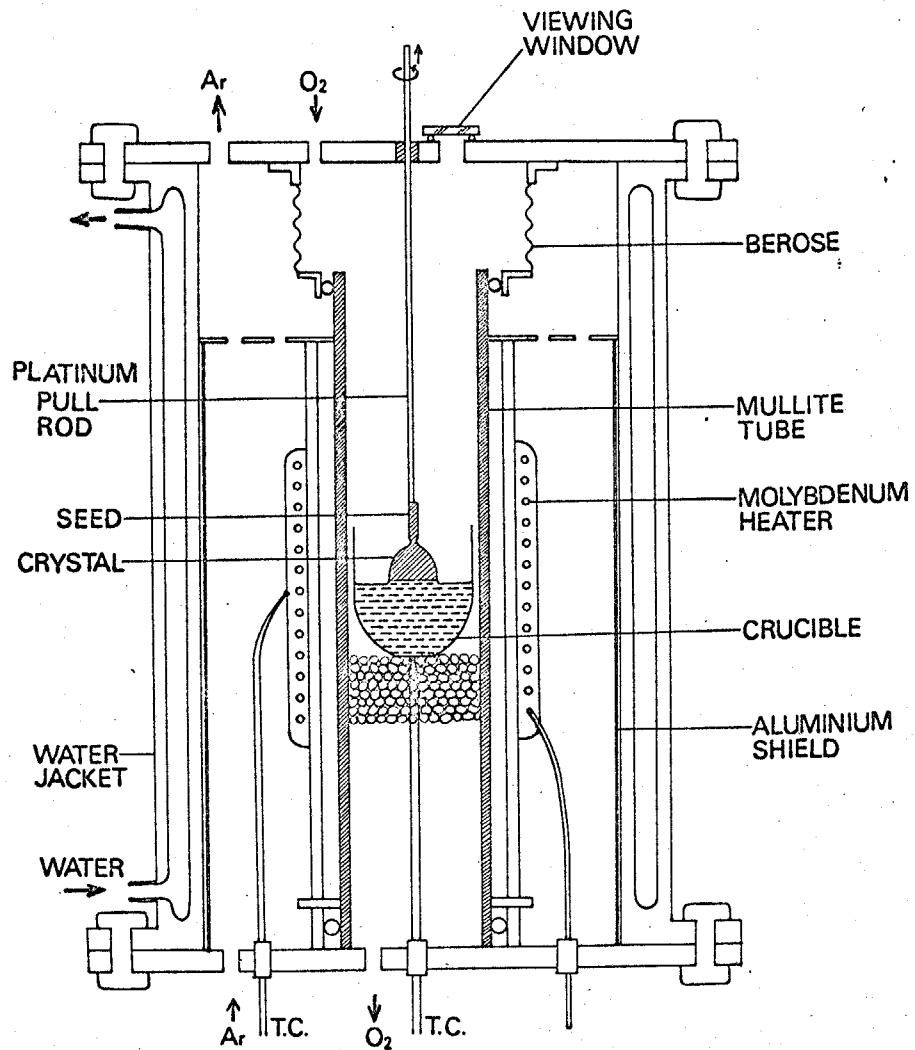


Fig. 2. Resistance-heated crystal pulling apparatus.

面は炉の上蓋にあけた窓を通して観察した。

ルツボ周辺の温度勾配特に液面直上の温度勾配は、上げた結晶内部に残る応力と、これにともなう格子陥およびクラックの発生に大きく関係してくるので、ターの位置およびこれを巻く際のピッチを調節し最適の条件を求めた。0.3mmφの白金熱電対を使って測定した液面直上の温度分布を図3に示す。

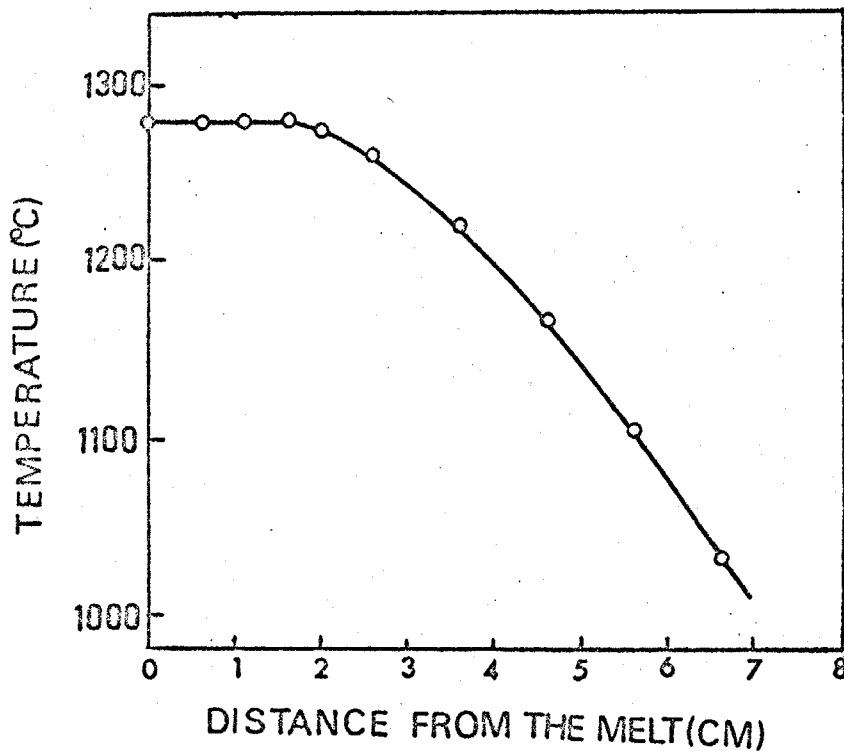


Fig. 3. Temperature profile of the furnace.

温度コントロールは特に精密に行なう必要があるため、ヒーターのごく近傍に温度制御用の熱電対を埋め込み系の応答速度を上げた。融液の温度はルツボの底に接触させた別の熱電対で読取った。

温度コントロールは、プログラム式温度調節器を使ってサイリスタ点弧回路を駆動し、ヒーター電流をコントロールする方式によった。一般に結晶を引上げる際結晶の径はわずかの温度変動によって非常に大きく変わり、結晶の径がルツボの径の $\frac{1}{2}$ と越えると、急激に結晶にクラックが入りやすくなるので、温度コントロールには細心の注意が必要である。また結晶育成中の温度の急激な変化は絶対に避けなければならない。

これらの温度条件を満足するためには、市販のプログラムコントロールに帰還量および時定数を変える調節器を付加する必要があった。融液の温度は熱電対の出力をバイアス電圧発生器のついたマイクロホルトメータで読取り記録した。融液の温度は結晶

引上中 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内の精度で制御することができた。

図4に温度制御装置のブロック図を示す。

引上法では液面で結晶を回転しながら成長させ、これを上方に引上げていくので、このための回転引上機構が必要である。引上軸の急激な動きは、液面に温度勾配があるときには急激な温度変化に相当するので、極力カタのないう振動の伝わらない機構を考える必要がある。本装置では引上軸の回転伝達にはゴムベルトを使い、上下動には糸で回転軸を引上げる方式を用いた。

回転速度はほぼ1回転/secであり、リレーとコンテンプンサを用いて反転を行なった。引上速度はギヤの交換とモーターの電源を断続する方法とによって 2mm/hr から 50mm/hr まで変えられるように設計した。引上軸の先に $2\text{mm}\phi$ の白金棒を接続し、これに $0.2\text{mm}\phi$ の白金線で、 2mm 角、長さ 15mm の方位の決まった結晶を縛りつけて種結晶とした。引上機構部および炉の外観を図5に示す。

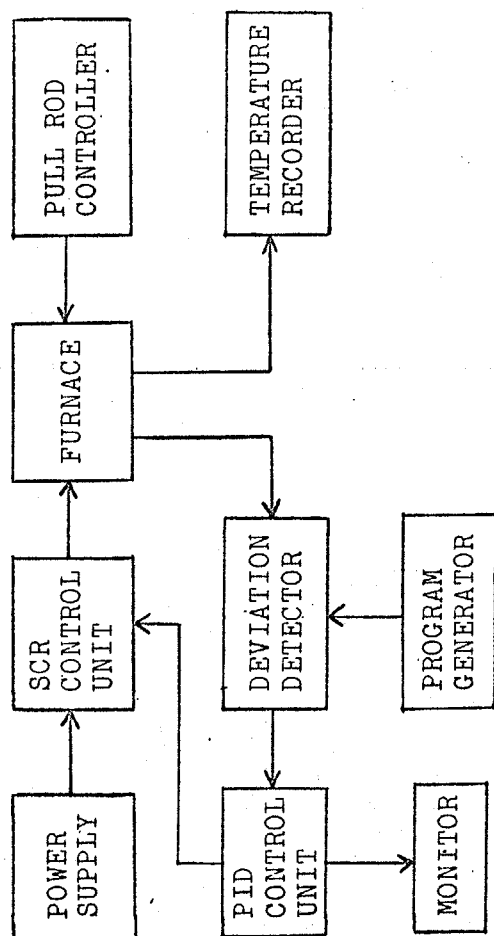


Fig. 4. Block diagram of the crystal pulling furnace.

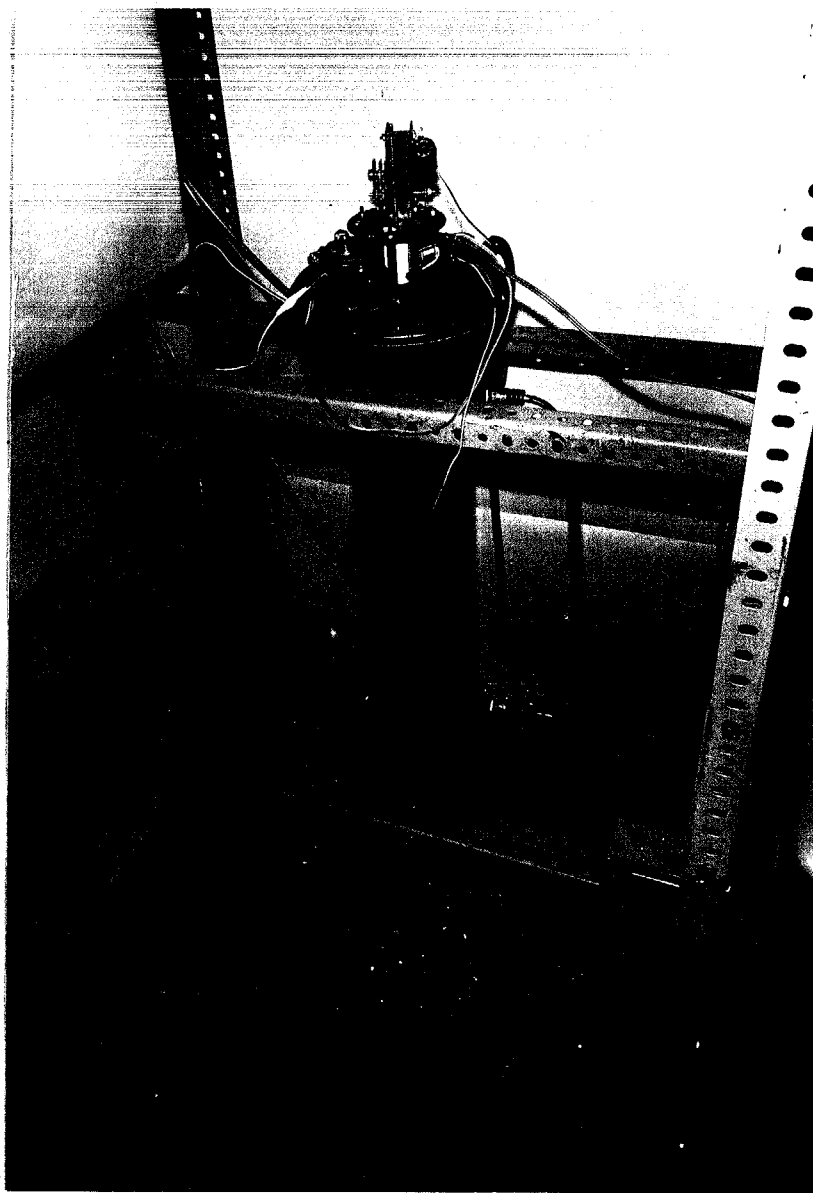
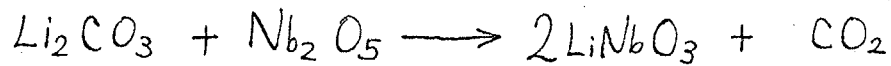


Fig. 5. Resistance-heated crystal pulling furnace.

2.2.2 結晶引上操作

原料となる粉末状の LiNbO_3 は、炭酸リチウム Li_2CO_3 と五酸化ニオブ Nb_2O_5 粉末をコングリエント組成 ($\text{Li}_2\text{CO}_3 / (\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5) = 0.485$) に混合し、 1100°C で2時間加熱し次式の反応により合成した。



コングリエント組成が化学量論値からずれている点は1968年に Lerner³¹⁾ によって発表され、 Li と Nb の等量組成を持った結晶にくらべて均一な結晶が得られることがわかった^{32,33)}。その後はほとんどコングリエント組成のものが作られている^{34~37)}。コングリエント組成を持つ結晶は光学的には均一であるが化学量論比からずれている以上、原子の尺度での欠陥の集合体であると思われるが、欠陥の構造に関しては正確な知見は得られていない。

原料の Nb_2O_5 は三井金属鉱業製の4N試薬を使用し、 Li_2CO_3 は分析用特級試薬を使用した。 LiNbO_3

単結晶の育成には、ごく微量のSiがクラックの原因となり、後述するように鉄の混入が光誘起屈折率変化の発生に大きく関係してくる。表1, 2 に原料試薬の分析表を示す。

Table 1
Impurities in Nb₂O₅

Impurities	Contents(%)
Ta ₂ O ₅	<0.01
Fe ₂ O ₃	0.002
SiO ₂	0.003
Assay minim.	99.99

Table 2
Impurities in Li₂CO₃

Impurities	Contents(%)
Na ₂ O	0.003
K ₂ O	0.005
SO ₄ ²⁻	0.02
Fe ₂ O ₃	0.0005
Cl ⁻	0.001
Assay minim.	99.7

結晶は無ドーパのもの、 Fe_2O_3 をモル比で100, 300, 1000, 3000, 10000 ppm 原料に加えた場合、および Mn_2O_3 を同じく100, 1000, 10000 ppm 加えた場合とについて9種類のを育成した。分析表1によれば、無ドーパの場合にも原料にすでに20 ppmの Fe_2O_3 が含まれている。

白金ルツボ(25ml)に、粉末原料を20g入れ、白金線で作ったかごを使い炉の中心部へ落とし、種結晶を引上方向へC軸を向けて引上軸に固定する。温度を $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ で上昇させ、融点近くでは融解状態を監視しながら $20^\circ\text{C}/\text{hr}$ で昇温を行なう。融液の表面に残った固体が完全に消失すると融液の温度が急上昇するから、温度を下げ固体が消失したときの温度よりほぼ 5°C 低い温度に融液を保ち、種結晶を下ろし液面に接触させ、わずかに引上げて引上軸を回転引上機構に固定する。液面は表面張力で種結晶につり上げられた形状をしていると思われる。この際の温度の選択は非常に重要で、高すぎると液面から結晶

が離れてしまい、温度が低すぎると種結晶の先に新たな結晶が急速に成長するので、最適温度を注意深く探す。結晶引上開始までの融液の温度変化の様子を図6に示す。

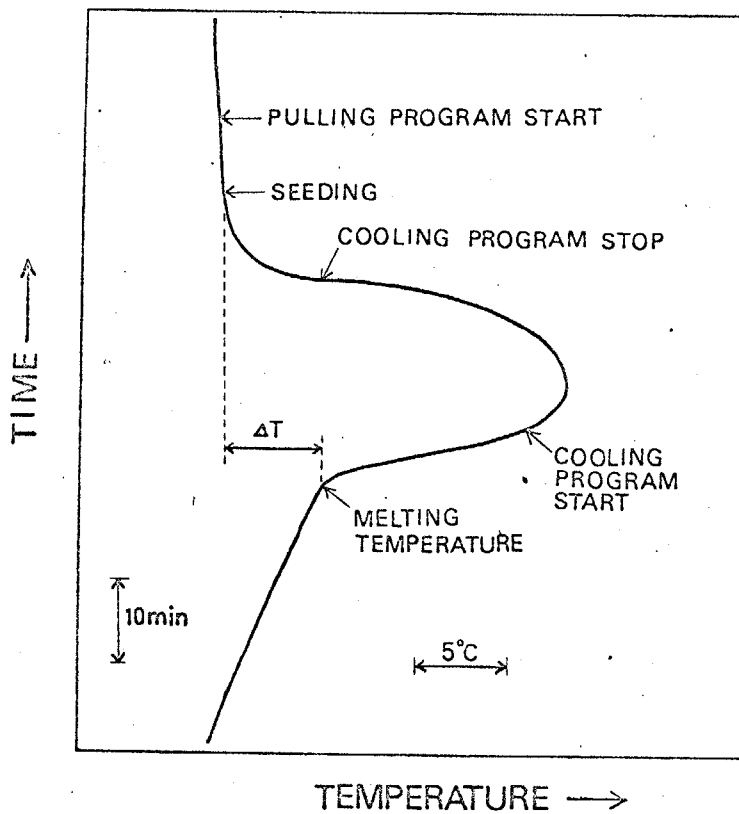
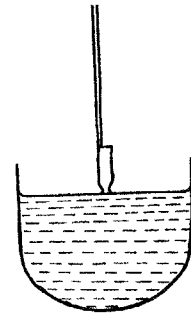


Fig. 6. Temperature control in the seeding.

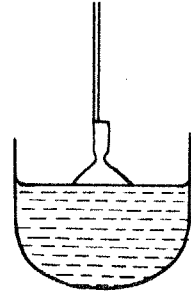
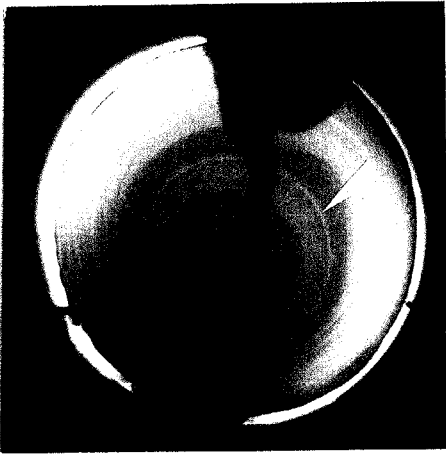
結晶が種の方からわすか成長して止まるような温度が得られたら、引上を開始する。引上速度は 4mm/hr とした。始めはごくわすかづつ温度を下げ、結晶が広がり、ルツボの径の $1/3$ 程度になったら温度を一定にして引上を続ける。結晶引上を開始するときの温度と、結晶の径を一定にするいわゆる“肩作り”の温度の選み方で結晶の外径がほぼ決まるようである。電源電圧の変動が少ない日は、結晶が一定の太さになった後は炉から離れることができるが、通常は5分おきに液面を監視する必要があった。

図7に結晶引上の各段階における液面と結晶の写真を示す。写真は炉の上蓋にあけた覗き窓から撮ったものでコントラストを上げるためにミコピイフィルムを使っている。写真に矢印で示したルツボの縁の像から、液面の曲がりぐあいを知ることができるので、これを見ながら温度調節を行なうと良好な結果が得られた。図 (b), (c) において結晶に3個のものがあつた部分が表われているが、これは成長稜(ridge)

a)



b)



(c)

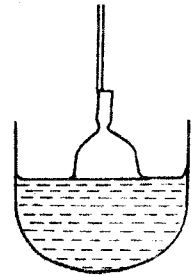
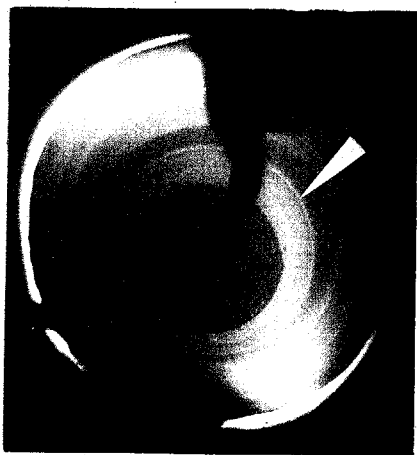


Fig. 7. Growing crystal.

と呼ばれ、新関らによって結晶成長速度の異方性を
使って説明がなされている。³⁸⁾

結晶の引上を続け、融液が引上開始時の $\frac{1}{3}$ になっ
たら引上速度を増して液面から結晶を引離し、室温
まで 150°C/hr で徐冷する。炉から取出した結晶の写
真を図8に示す。結晶は無トーフのもので、炉から
出した直後はごく淡い黄緑色をしているが、室内の
光にさらすと1日で淡い茶褐色に変わる。結晶の引
上は予備実験として25回行ない、引上の最適条件
をつかんでから測定用のトーフ量の異なった9個の
結晶を引上げた。

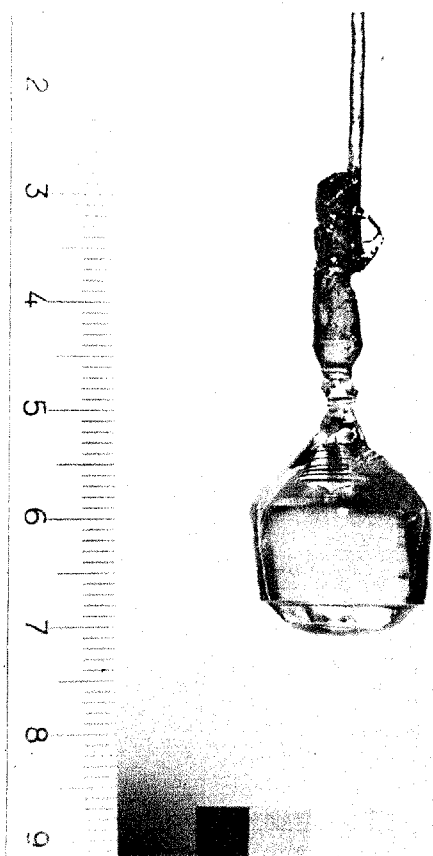


Fig. 8. As grown crystal (undoped LiNbO_3).

2.3 結晶の加工

2.3.1 方位決定

引上法では結晶は種結晶の方位を受けついで成長するので、種結晶の方位が確定していれば引上結晶の軸方向の概略を知ることが出来る。C軸方向に結晶を引上げた際のリッジの出方をもとにした方位の決定法を、結晶の写真とともに図9に示す。

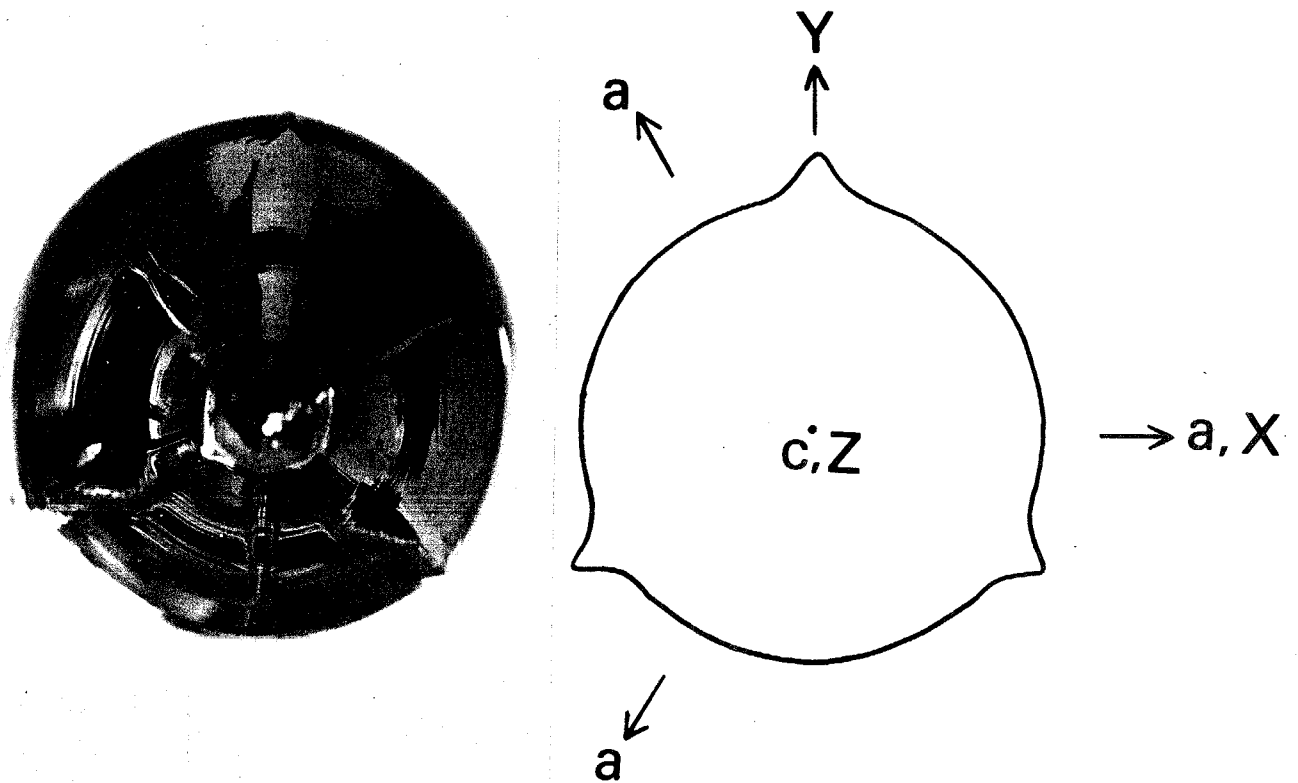


Fig. 9. Crystal axis and the ridges of LiNbO_3 .

LiNbO_3 においては結晶学的な記述には通常 R_h 格子表示の (a_1, a_2, c) が使われるが、工学的な分野では直交座標 (X, Y, Z) 表示がよく使われる。ホーリングの際の方向を決めるような精度を必要としない場合には上記の方法で十分であるが、最終的な精度の必要とする方位の決定は背面ラウエ法によった。背面ラウエパターンは c 軸 $[001]$ 方向と $[202]$ 方向とが非常によく似ているので注意を要する。判定が困難な場合には光学的な手段を併用するとよい。クロスニコルの間で結晶を回転してみて、明るさが変わらないときの回転軸が c 軸である。 c 軸方向の背面ラウエパターンを図10に示す。

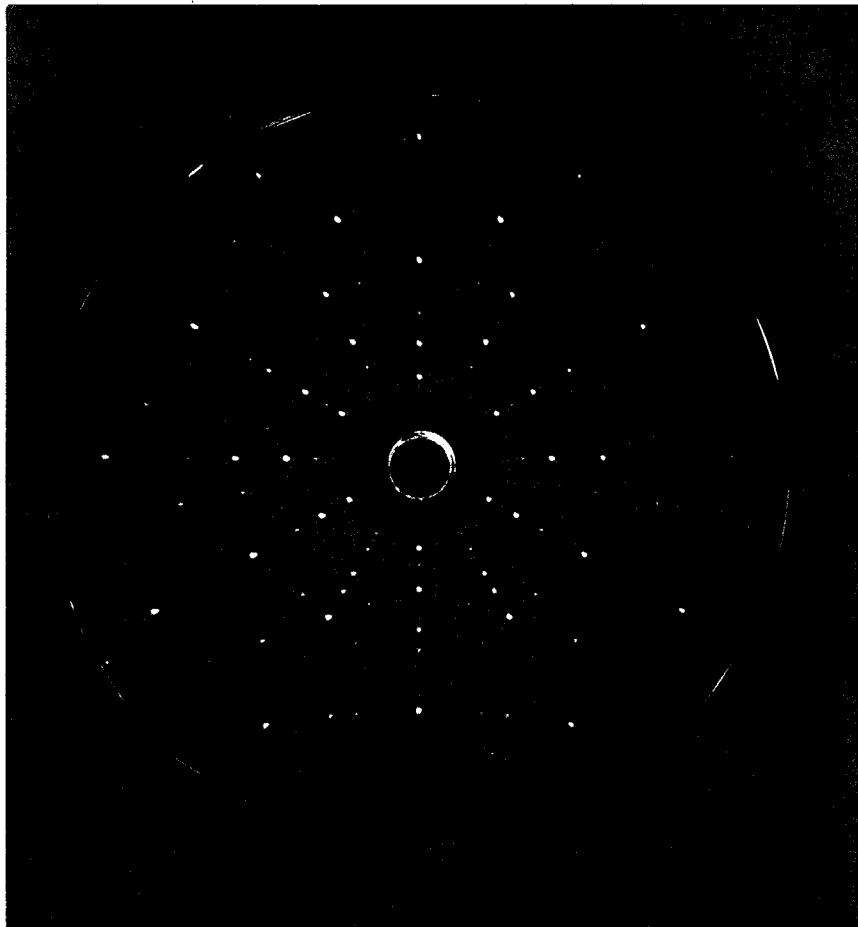


Fig. 10. Laue pattern (c-axis).

2.3.2 ポーリング

LiNbO_3 は変位型の強誘電体でありキュリー温度 (1210°C) 以下では結晶はC軸に平行に分極している。引上げた結晶は、通常強誘電ドメインの方向が場所によって正あるいは負の方向を向いているいわゆるマルチドメイン構造をとっている。図11にこの状態を示した。ドメイン構造は結晶表面を鏡面研磨し、フッ酸と硝酸の等量混合液でエッチすることによって見ることが出来る。図11で明るく見える部分が、強くエッチされた部分で負のドメインを表わしている。正負のドメインの境界には、分極の急変にともなう局所的な電場が存在し、電気光学効果によってこの部分の屈折率が変わるために、マルチドメインの結晶は完全に透明にならずゆずか濁って見える(図12)。

結晶を光学的な用途に用いる場合には、ドメインの方向を結晶全体にわたって同一方向へそろえなくてはならない。このための操作をポーリングと呼んでいる。

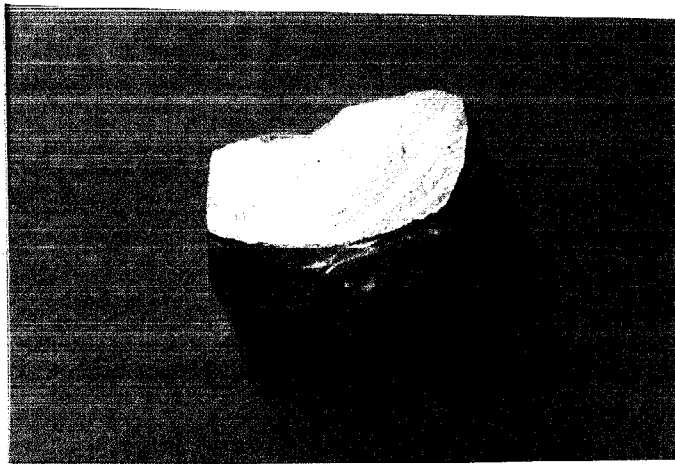


Fig. 11. Multi domain structure.



Fig. 12. Scattering by the domain boundaries.

ポーリングには各種の方法があるが本研究ではキュリー温度近くで、結晶に電流を流す方法によつた。C軸方向に切出した結晶の両面を LiNbO_3 の焼結板ではさみ、これを白金電極板ではさむ(図13)。結晶を白金電極に直接接触させると高温で通電中に陽極から白金イオンが結晶中に注入されるおそれ³⁹⁾があるので結晶と同一原料を円板状に形成、焼結したセラミクス板を向に入れた。印加電界はほぼ 1 V/cm で 1190°C で1時間半保ち、電界をかけた状態で 900°C まで徐冷し電界を切って放冷した。

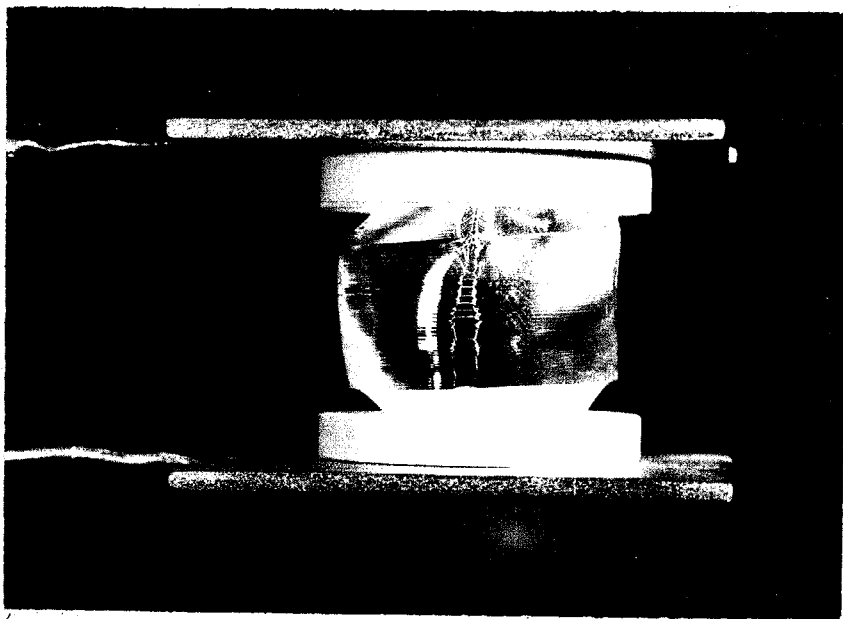


Fig. 13. Poling of LiNbO_3 .

2.3.3 結晶の切断と研磨

ポーリングを行なった結晶は、三軸回転式クランプに固定し、カーボランダム製のブレードを使って所定の方位を持った板に切断した。光誘起屈折率変化測定用の試料はすべてX軸に垂直な板(X板)を使用した。切出した板はガラス板の上で#2000のカーボランダムでカッターの切断キズが消えるまで研磨したのち3X5cmの鉱物標本用ガラス板にセメントで接着し、結晶の周囲に面のダレを防ぐためにガラス板のヤトイをはりつけ研磨を行なった(図14)。

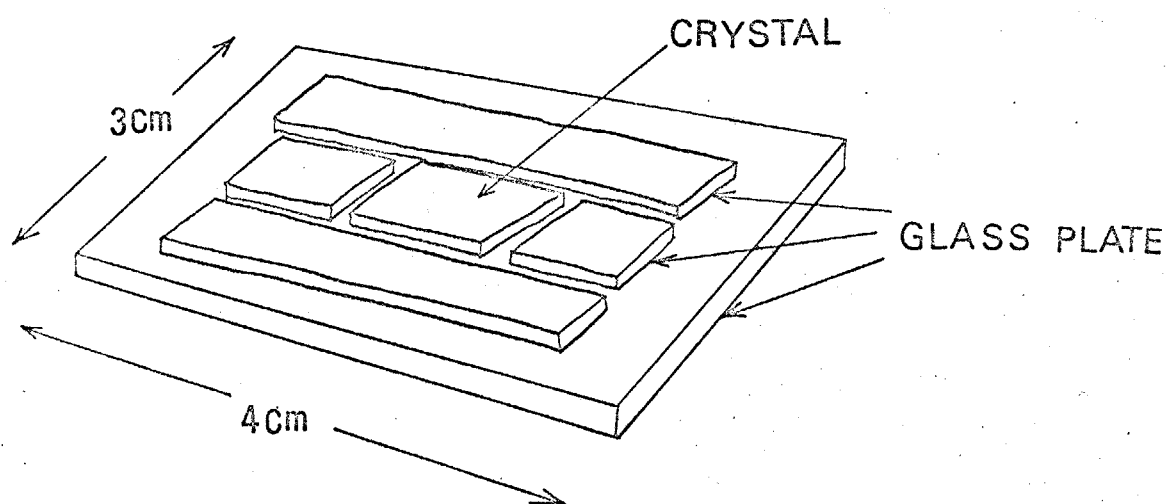


Fig. 14. Lapping plate.

研磨は始め#800のカーボランダムで結晶が所定の厚さ近くになるまでけずり、#2000で厚みを測定しながら研磨し所定の厚さに調節した。結晶の表面は鏡面に仕上げる必要があるので、ピツ4板を使った鏡面研磨を行なった。

試料についているカーボランダムを完全に洗い落したのちに、酸化セリウムを水にといた研磨液を使って $20\text{g}/\text{cm}^2$ の圧力で片面約10時間研磨を行なった。鏡面研磨の最終段階では研磨液のうわすみだけを循環させ結晶にすりきずが入るのを防いだ。得られた結晶表面の干渉縞を図15に示す。結晶の表面は $2\times 2\text{mm}$ にわたって凹凸が 0.5μ 以下であることがわかる。この平滑度は本研究の試料としては十分であった。

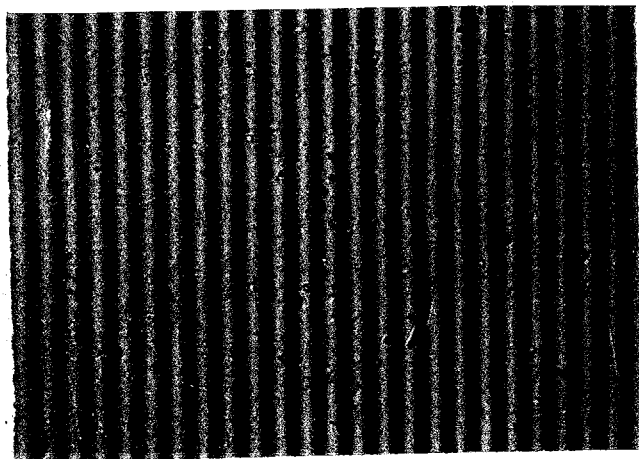


Fig. 15. Flatness of the polished crystal.

2.3.4 熱処理

鏡面研磨の終わった結晶は、所定の酸素雰囲気中で熱処理を行ない測定用試料とした。一定酸素分圧における結晶中の平衡酸素欠陥の量は、温度に依存するので熱処理温度から室温まで急冷し平衡状態を凍結して試料を作ることが望ましいが、逆に試料結晶に歪が入ったり割れたりする危険があり、かつすべての試料が再現性のより冷却曲線をたどることが望ましいので熱処理温度から室温まで炉中で放冷した。熱処理温度と冷却曲線を図16に示す。

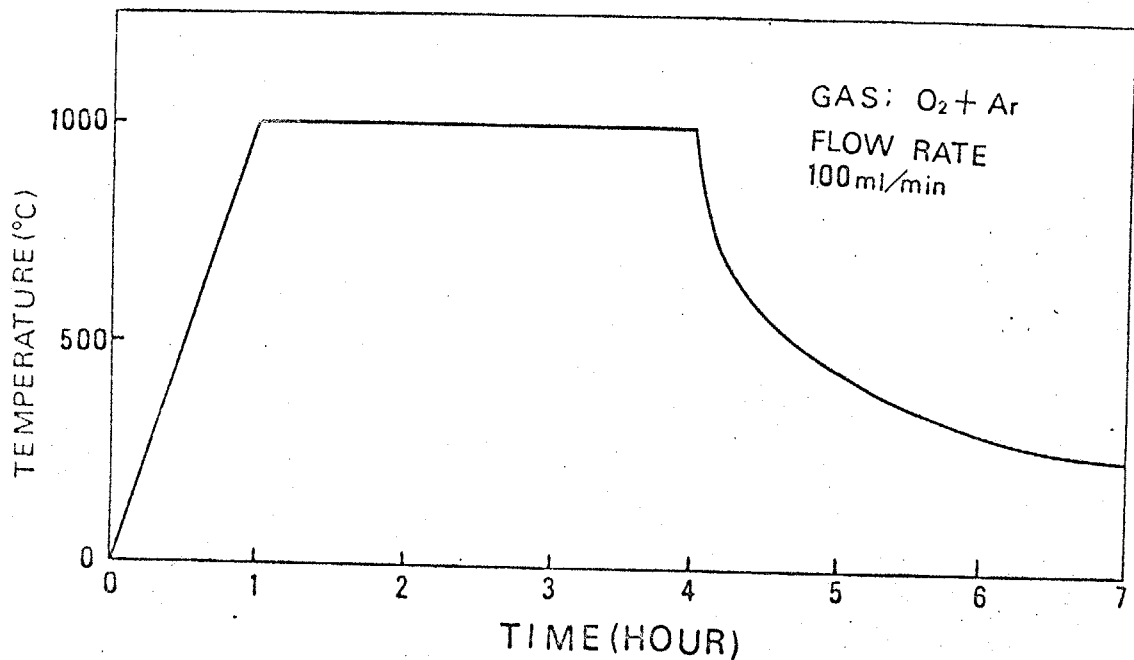


Fig. 16. Annealing temperature.

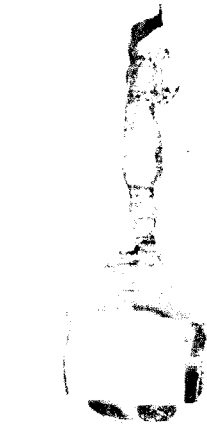
2.4 単結晶試料の検討

2.4.1 クラック

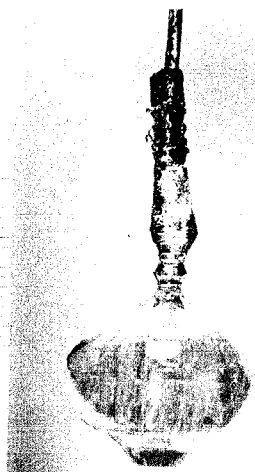
引上た結晶は、本来すべて同一の径と高さを持ち、クラックの存在しないことが理想であるが、本実験では同一の原料を使ってほぼ同一の温度コントロールを行なっても同一の形状のものが得られるとはかぎらなかつた。図17に育成した試料用単結晶を示す。

結晶は無ドーパのもの、粉末原料に Fe_2O_3 を100, 300, 1000, 3000, 10000 ppm (E11比) および MoO_3 を100, 1000, 10000 ppm加えたものについて育成した。以後これらの試料結晶をLN-00, LN-Fe100, LN-Fe300, LN-Fe1000, LN-Fe3000, LN-Fe10000 およびLN-Mo100, LN-Mo1000, LN-Mo10000と表わすことにする。

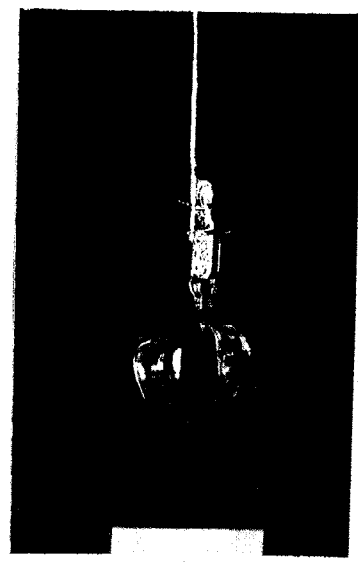
モリブデンを1000 ppm以上添加した原料から育成した結晶にはいずれも多数のクラックが入った。特に10000 ppmのものは結晶の側面にリッジがなくなり、表面に多数の凹凸ができ、結晶引上時の温度と



LN-00



LN-Fe 100



LN-Fe 300



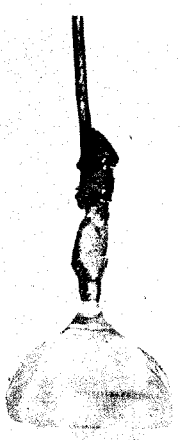
LN-Fe 1000



LN-Fe 3000



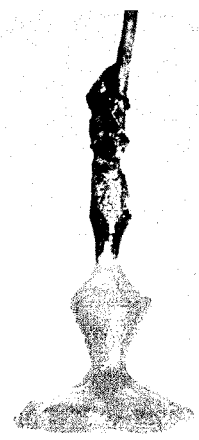
LN-Fe 10000



LN-Mo 100



LN-Mo 1000

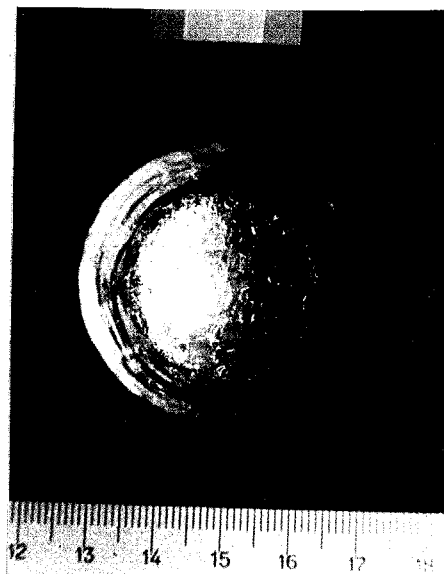


LN-Mo 10000

Fig. 17. As grown crystals.

結晶の径との関係が他の結晶の場合と異なるようであった。また通常結晶を引上げた残りの融液が、徐冷の途中で過冷却の後に結晶化し、この際の発熱がルツボの温度変化となり観察されるか、モリブデンを10000 ppm 加えた場合だけこの発熱ピークが表われなかった。これはモリブデンを入れたことにより、結晶化の際の核発生のための活性化エネルギーが下り、過冷却状態が出現せず温度降下につれて徐々に融液の結晶化が行なわれたためと思われる。

この点については結晶をとり出した後ルツボの中で結晶化した多数の結晶を観察した際にも予想された。すなわち図18 に示すように無ドーパの場合には比較的細かい結晶がランダムな方向を向いており、急速かつ均一に結晶化が行なわれた形跡を示しているが、モリブデンを添加した場合にはルツボ内の結晶が比較的大きく、しかも多くの結晶の表面が液面に平行であることから、結晶化は液面上の数箇所から液面に特定の結晶面を向けて比較的ゆっくり行な



Undoped



Mo 100

Fig. 18. Orientation of the crystals.

われたと思われる。

鉄をドーピングした場合には結晶がしだいに赤褐色に着色してゆくが、モリブデンを加えたときのように引上結晶の外形およびクラックの状態が大きく変わることはなかった。鉄を10000ppm加えた原料から育成した場合には、引上結晶の側面に直径1mm以下の半球状の粒が多数表われた(図19)。この粒の表面には結晶の軸方向と一致するピットが多数認められた。

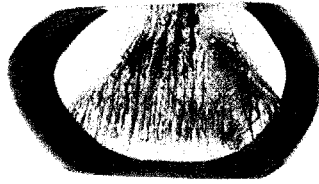


Fig. 19. Surface of the LiNbO_3 crystal (Fe10000).

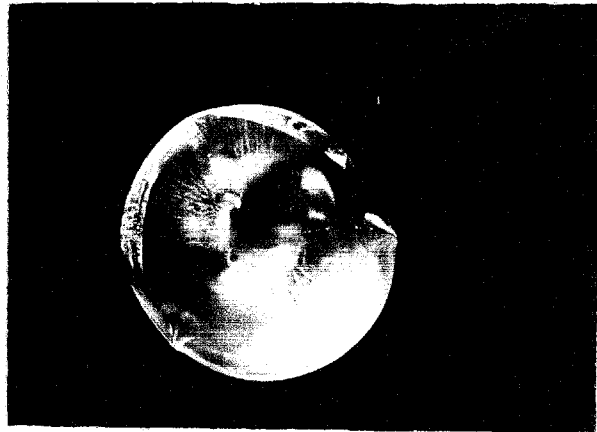
LN-M₀1000, LN-M₀10000 以外の結晶については、クラックの状態はほとんど引上条件のわずかな差によって決まるようであった。図17に示した結晶には、いずれにも何らかのクラックが存在し、全くクラックのない結晶は直径を5mmまで小さくして始めて引上げる事ができた。

最もよく表われるクラックの状態を図20(a)に示した。この場合はネックダウンの後に温度を下げたにもかかわらず結晶の成長が連続して起らず、かなり温度が下がったところで急に成長が始まり、比較的速い速度で肩までの成長が行なわれたもので細かいクラックが結晶の上方中心部から下方に向かって走っている。

図20(b)は結晶の径を大きくしすぎたために入ったクラックの例で、図上で①と示したものが劈開面 $\{10\bar{2}\}$ に沿ったクラックで②の矢印で示したものが結晶の内部に入ったものでクラックの面は不明であるが、方向が3回対称を示しているので発生原因が熱応力の異方性にもとづいていることが予想される。



(a)



(b)

Fig. 20. Cracks in the pulled crystals.

2.4.2 光学的均一性

育成された電気光学結晶の品質は、通常光学的均一性⁴⁰⁾で評価される。光学的均一性は屈折率の変動によって表わされる場合が多い。電気光学結晶を光変調器あるいは非線形光学デバイスに用いる場合に光学的な均一性が特に問題となる。本研究で得られた結晶は、第3章で述べる顕微干渉計を使って屈折率の変動を測定した結果 $2 \times 2 \text{ mm}$ にわたって常光、異常光ともに 10^{-5} 以下であった。図21にその干渉パターンを示す。



e-ray

Fig. 21. Uniformity of the refractive indexes.

2.4.3 結晶の着色と吸収スペクトル

LiNbO_3 結晶に鉄をドーピングすると結晶が赤褐色に着色することは知られているが、ドーピング量と吸収係数の関係を始め、定量的な報告はなされていなり。本実験では鉄濃度を広範囲に変えた原料から結晶を育成したので、その吸収スペクトルを $340 \sim 700 \text{ m}\mu$ にわたって測定した。

また熱処理における酸素分圧を下げることによって、結晶中に酸素欠陥が導入されることが予想されるので、アルゴン、酸素混合気流中で熱処理を行なった試料についても吸収スペクトルを測定した。各結晶の色と吸収スペクトルデータを図 22, 23, 24, 27 に示す。無ドーピングの結晶は可視域ではほとんど吸収がなく、 $380 \text{ m}\mu$ 以下で吸収が始まりこれより短波長側で吸収量が単調に増加している。鉄のドーピング量を増していくと $370 \text{ m}\mu$ 以下での吸収量が増加し、 $400 \text{ m}\mu$ から $500 \text{ m}\mu$ までの間に比較的フラットな吸収が表われ、 $482 \text{ m}\mu$ の点に小さな吸収ピークが表われた。

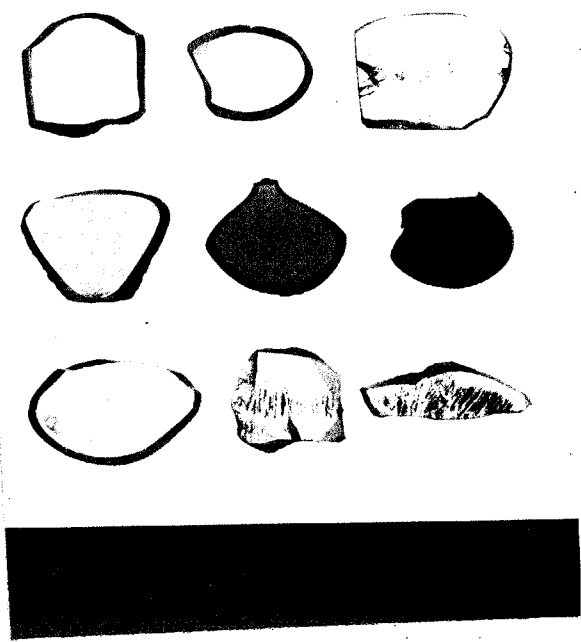


Fig. 22. Color of the doped LiNbO_3 crystals (Po_2 1 atm).

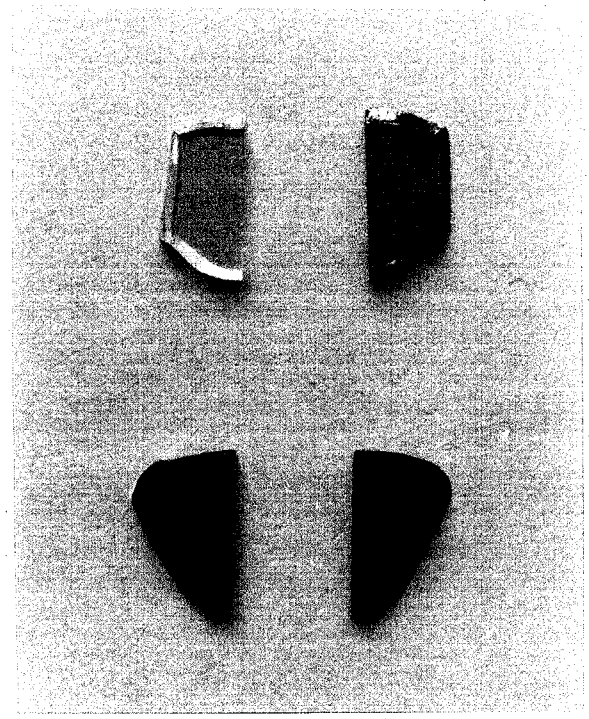


Fig. 23. Color of the reduced LiNbO_3 crystals.

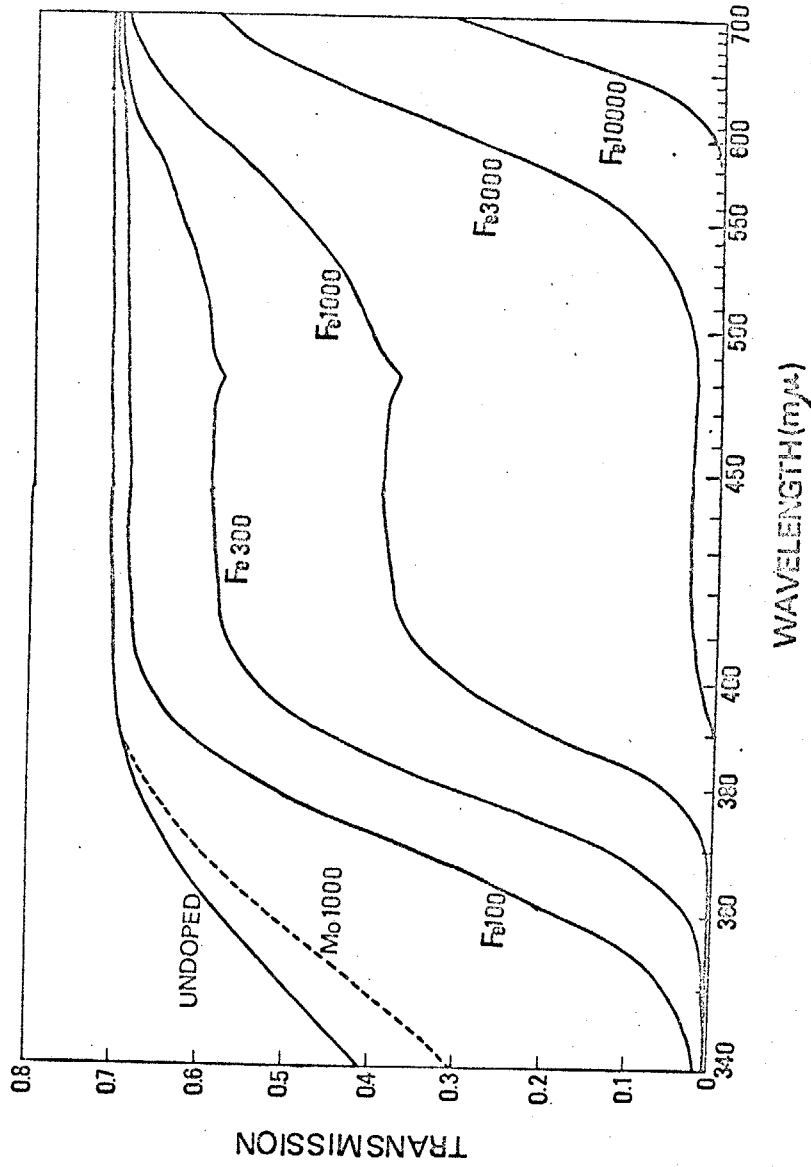


Fig. 24. Absorption spectra of the doped LiNbO₃.

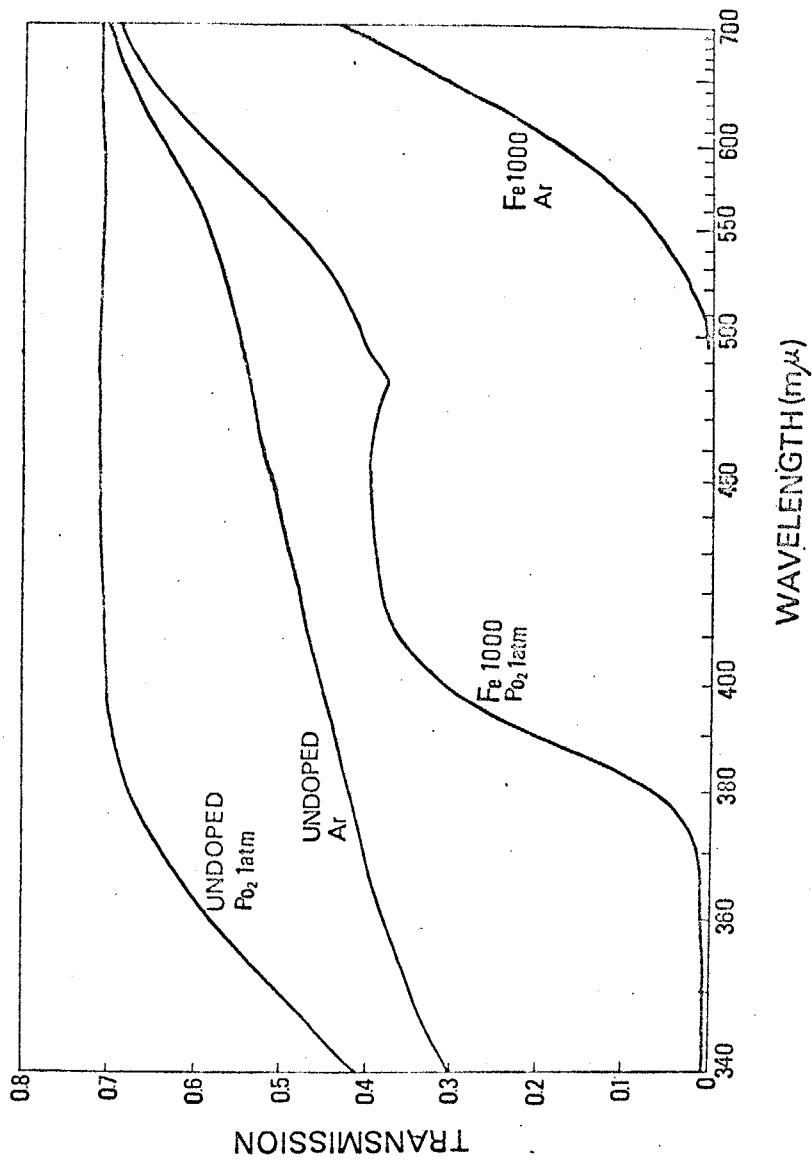


Fig. 27. Absorption spectra of reduced LiNbO_3 .

この吸収ピークは異常光に対する吸収スペクトルで特に明確に表われた(図25)。LN-Fe 3000, LN-Fe 10000では550 μ m以下の波長の光は非常に強く吸収し、800~2000 μ mの領域ではすべての結晶でほぼ完全に透過するようであった。

鉄ドーパ量と吸収係数の関係を各波長について図26に示した。632 μ mにおける低濃度での値がずれているが、他はほぼドーパ量に比例した値を示した。モリブデンドーパの場合は短波長側で吸収量が増加した以外は無ドーパの場合と同一であった。図27に酸素分圧を下げて熱処理した試料の吸収スペクトルを示す。無ドーパの結晶に酸素欠陥を導入したものは、吸収量が波長の減少とともに単調に増加する傾向を示した。

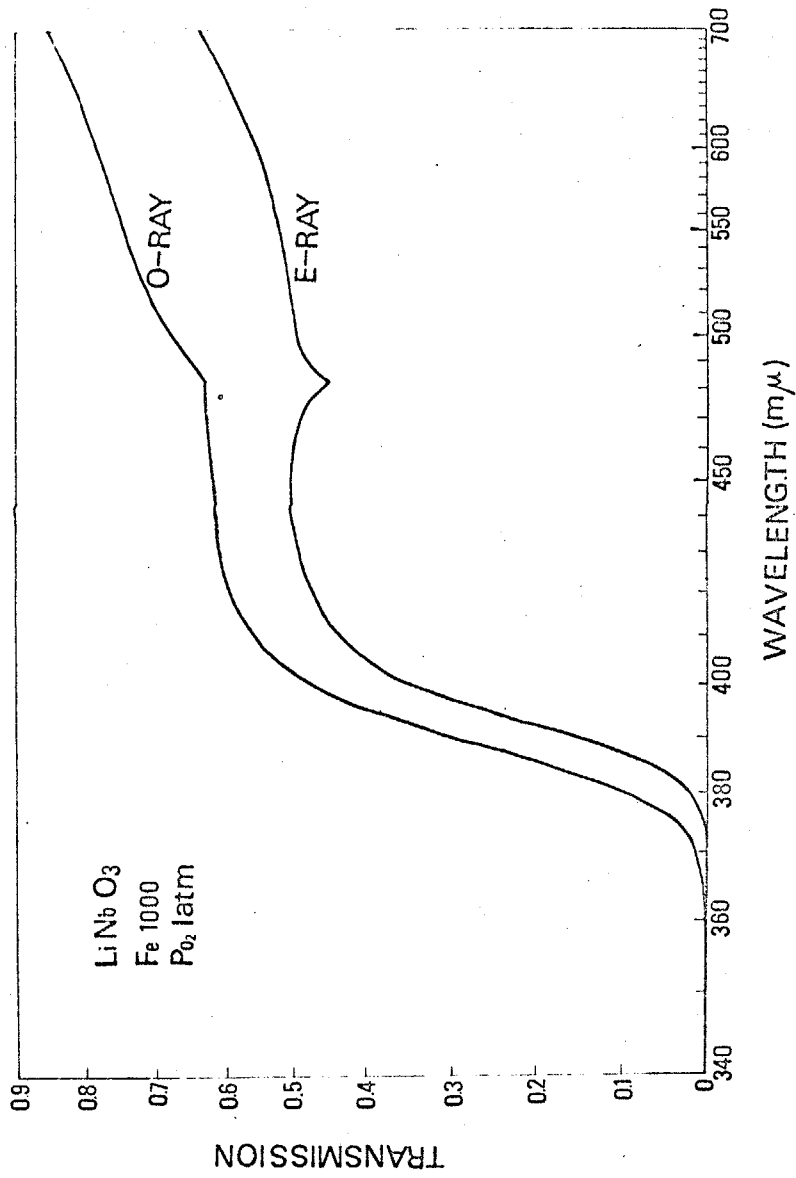


Fig. 25. Absorption spectra with polarized light.

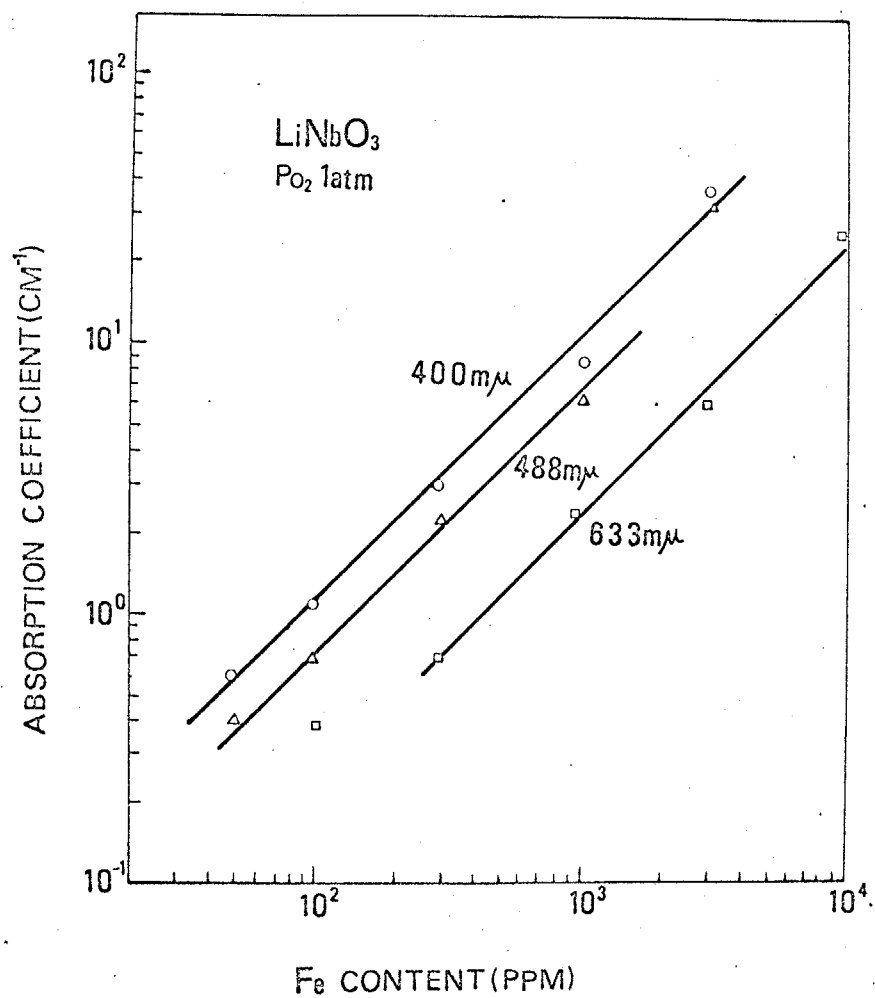


Fig. 26. Absorption coefficient versus Fe content.

2.4.4 電界アニールによる着色の偏り

前章でも触れたが、鉄をドーピングしたために結晶が赤褐色に着色する原因は、鉄イオンが直接光を吸収している場合と、鉄イオン導入によって結晶中に二次的に発生した酸素欠陥あるいはトラップキャリアによる場合とが考えられる。

ホーリングの際に結晶を 1190°C で 1V/cm 程度の電界を印加した後電界を切らずに室温まで冷却した結晶では、鉄ドーピングにより着色した結晶で、この際に着色の濃度勾配が発生することが明らかになった。図28にその状態を示す。濃く着色している部分は、+側の電極に近い部分であり、この部分では光誘起屈折率変化が発生しやすくまた消失速度も速い興味ある結果が得られた。高温で光吸収の中心が+側へ移動し凍結されたものと考えられ、この濃度勾配は結晶を再び 1000°C で2時間アニールすると完全に消失した。

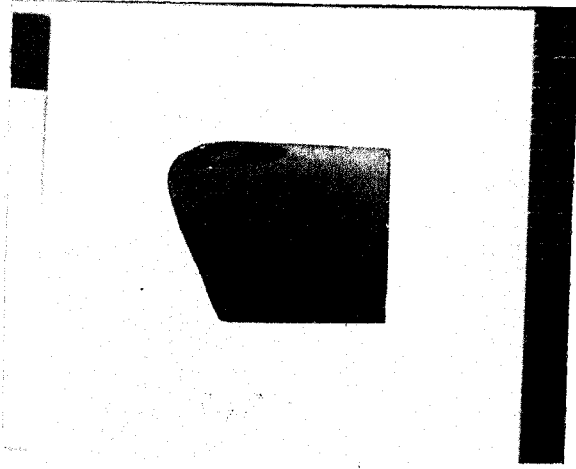
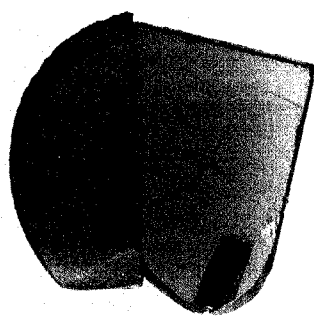


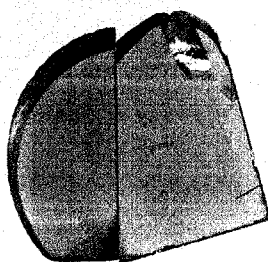
Fig. 28. Drift of the color centers.

この着色の偏りは鉄イオンの移動によるものか否かを確認するために、結晶を色の濃い部分と薄い部分に切離して接触させずにアニールを行なった。図29にアニール前後の状態を示す。図から、切離してアニールを行なっても同一の濃度にもどることがわかる。この結果から、電場によって光誘起屈折率変化に関係のある光吸収中心が移動した場合に、鉄イオンは動いていないことがわかる。またこの光吸収中心は比較的容易に結晶中を移動できることが予

想される。また濃度勾配の方向から、光誘起屈折率変化に関与する光吸収中心は結晶中で負に帯電しているなどの有効な知見が得られた。



Poled



After annealed

Fig. 29. Annealing of the poled crystals.

2.4.5 格子定数変化

無ドーパの結晶を粉碎した試料のX線回折図を図30に示す。ピーク的位置および強度比はASTMカード(20-631)の値と非常によく一致している。引上げた結晶はすべて LiNbO_3 の回折ピークのみを示し、第2相の析出あるいは結晶構造の変化を示すピークは表われなかった。

ドーパによる格子定数の変化を見るために回折ピーク角度の変化を表3に示した。鉄、モリブデンいずれの場合もドーパによって面間隔が減少していることがわかるが、特に(012)面の面間隔が他の面と比較して大きく減少している点が注目される。

格子定数が減少していることから、鉄およびモリブデンイオンは格子内に *interstitial* に入っているのではないことが予想される。 Li^+ , Nb^{5+} , Fe^{3+} , Mo^{6+} の6配位におけるイオン半径は

Li^+	0.68 Å,	Nb^{5+}	0.69 Å
Fe^{3+}	0.64 Å,	Mo^{6+}	0.62 Å

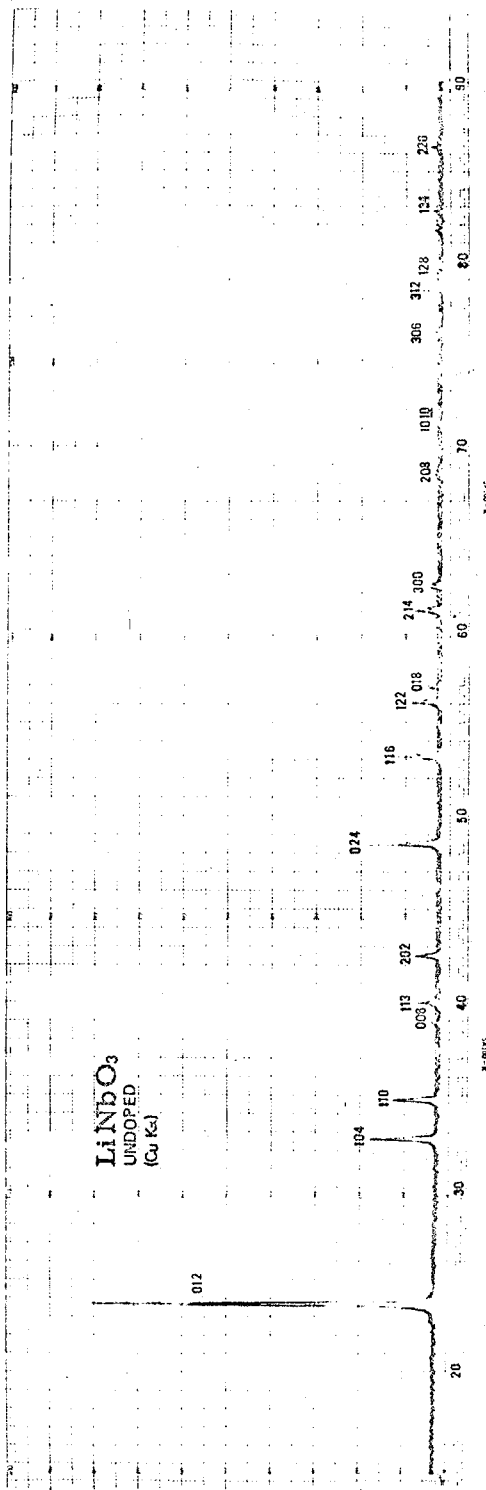


Fig. 30. X-ray diffraction pattern of undoped LiNbO_3 .

Table 3
Plane distances of doped LiNbO_3

Planes	Undoped d	Fe 10000		Mo 10000	
		d_{Fe}	d_{Fe}/d	d_{Mo}	d_{Mo}/d
(012)	3.749	3.734	0.9959	3.731	0.9951
(104)	2.735	2.730	0.9979	2.729	0.9977
(110)	2.573	2.568	0.9978	2.567	0.9975
(113)	2.249	2.245	0.9981	2.244	0.9976
(202)	2.123	2.119	0.9980	2.118	0.9976

であるため、イオン半径が近くしかもわずかに小さいことから、ドーパは置換によって行なわれたと考えられる。鉄およびモリブデンイオンの置換位置については第6章で考察を行なう。

第3章 顕微干涉計による 屈折率変化の測定

3.1 序

前章では、反およびM₀をドーピングしたLiNbO₃単結晶試料の作成について述べ、得られた試料結晶について結晶工学的な検討を行なった。

本章以後第5章までにわたって、上記の試料結晶についての光誘起屈折率変化に関する測定を行なう。

本章では、試料結晶板にレーザー光を照射し、屈折率変化を発生させ、その照射パターンと屈折率変化分布との相互関係を中心に測定を行なう。

第4章では、集束レーザー光照射に対する光照射量と屈折率変化量との関係を中心に、各試料について測定を行なう。

第5章では、ホログラム特性に関する知見を得るために回折効率の測定とテストカードを使った画像書込実験を行なう。

3.2 測定法

LiNbO_3 は光学的に一軸性の結晶であり、その屈折率は c 軸 (光学軸) に並行な電気ベクトルを持った直線偏光 (異常光) と、 c 軸に垂直な電気ベクトルを持った直線偏光 (常光) とに対する 2 種の屈折率で表現することができ、通常これらの屈折率を n_e, n_o と表示する。

c 軸に対して垂直な方向から自然光を結晶に照射すると、照射光は常光と異常光とに分れて結晶中を進み、透過後再びベクトル的に合成される。純粋な LiNbO_3 では室温で 6328\AA の波長の光に対して $n_e = 2.2082$, $n_o = 2.2967$ ⁴¹⁾ である。

光誘起屈折率変化の検出には後で述べる複屈折率変化 $\Delta(n_e - n_o)$ を測定する方法が^{通常}利用されているが、⁴²⁾この方法では、 $\Delta n_e, \Delta n_o$ の値を独立に求めることができない。本研究ではできるかぎり直接屈折率変化を測定することが望ましいので、新たにトワイマン・グリーン型の顕微干涉計を使って $\Delta n_e, \Delta n_o$ の直接測

定を試みた。

図 31 に屈折率変化測定用の光学系を示す。光源からの光は、コリメーター、フィルター、偏光板を通り、ハーフミラーによつて測定光と参照光とに分割され、各々平面鏡 M_1 , M_2 によつて反射し、干渉縞を形成する。干渉縞のコントラストを上げるために、平面鏡 M_2 の前に置いたガラス板の厚みを変えて、試料結晶の裏面と干渉縞とが同一の焦点にくるように調節を行なった。常光と異常光の選択は偏光板を回転することによつて行なった。

測定光が試料結晶を通過する際に屈折率変化に対応した位相の変化を生じるので、フラットな面で反射された参照光との干渉縞が曲がり、その変位から次式によつて屈折率変化を求めた。

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta x}{2d} \quad (1)$$

ここで Δn は屈折率変化量、 λ は測定光の波長、 d は試料結晶の厚さ、 Δx は干渉縞の変位量を縞の本数で表わしたものである。

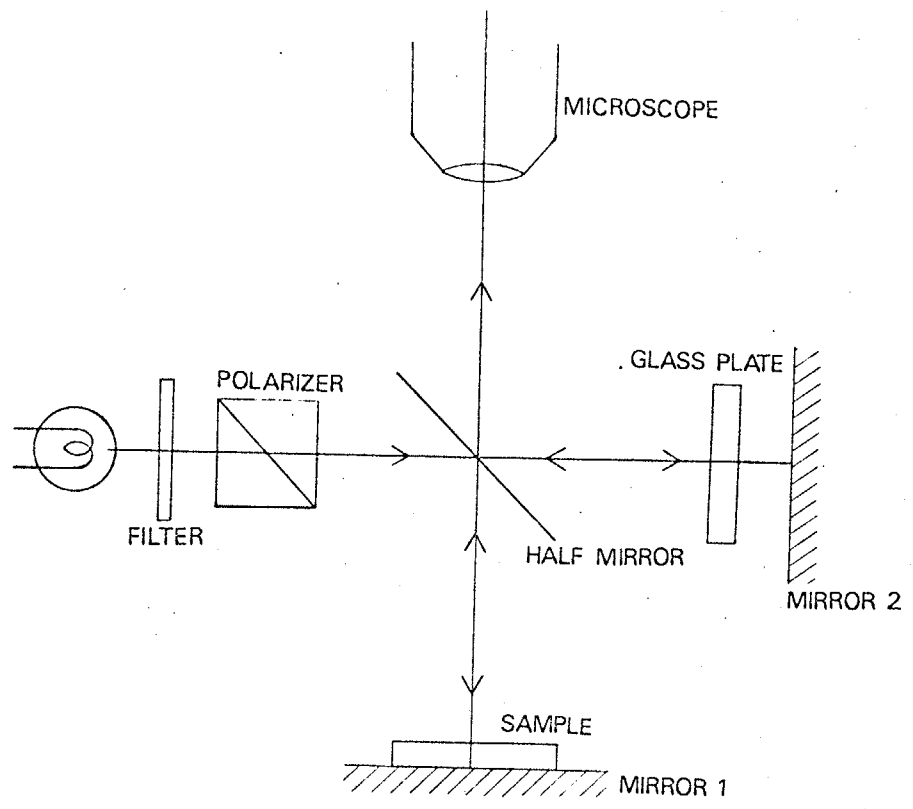


Fig. 31. Measurement of refractive-index changes.

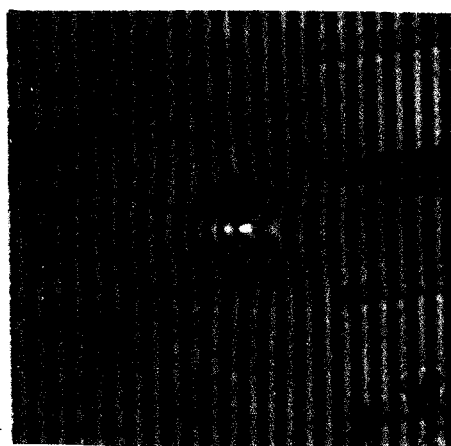
3.3 集束光による屈折率変化

集束レーザー光照射により発生した屈折率変化を図32に示す。試料は鉄を1000ppmドーピングし、酸素中で熱処理を行なったもので、厚さ0.5mmのX板結晶に6.8mWのHe-Neレーザービームを $f=100\text{mm}$ のレンズで集束し10秒間照射を行なったものである。

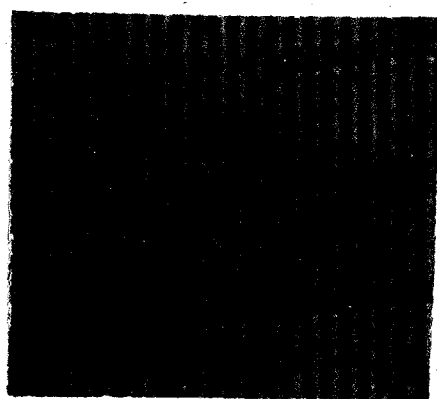
干渉縞が右に変位している部分は屈折率の増加を、左へ変位している部分は減少を表わしている。従来常光に対しては屈折率変化が発生しない¹⁷⁾と言われてきたが、この測定法によって Δn_e の約 $\frac{1}{3}$ の屈折率変化が常光で観測できた(図32(b))。

屈折率変化の分布には強い異方性が表われている。光照射を受けた中心部分の屈折率が下り、C軸方向へ進むにつれて屈折率は急激に上昇し、最大値を過ぎて正常な値へ漸近している。一方これと垂直な方向すなわちY軸方向に向っては屈折率は比較的ゆるやかに上昇し、正常な値を越えて屈折率が増加することはない(図32(a))。

図32において干渉縞の1段の変位に相当する屈折率変化は 5×10^{-4} に相当するので、異常光における最大屈折率減少量は $\Delta n_e = 5.2 \times 10^{-4}$ 、増加量は $\Delta n_e = 2.0 \times 10^{-4}$ であり常光に対しては各々 2.0×10^{-4} および $< 10^{-5}$ であった。



(a) e-ray



(b) o-ray

Fig. 32. Refractive-index changes induced by focused laser beam.

3.4 直線縁を有する照射パターンによる屈折率変化

図32における屈折率変化分布において結晶方位に対する強い異方性が観察されたので、さらにこの異方性に関する定量的な測定を行なった。以下これについて述べる。

特定方向にステップ状のコントラストをつけた照射パターンを形成し、これに対する屈折率変化の応答を見て異方性の検討を行なった。図33はこの照射パターンの形成法を示したものである。測定用試料結晶の表面にナイフエッジをはりつけ、エッジの部分に集束したレーザー光を照射して"D"型の照射パターンを形成した。ナイフエッジと結晶のc軸とのなす角度 θ を変えて光照射を行ない発生した屈折率変化の測定を行なった。

試料結晶の裏面で透過光の一部が反射すると、結晶内部に入射光との干渉パターンが発生するので、これを防ぐために試料結晶の裏面をヨウ化メチレンに接触させ反射をおさえた。

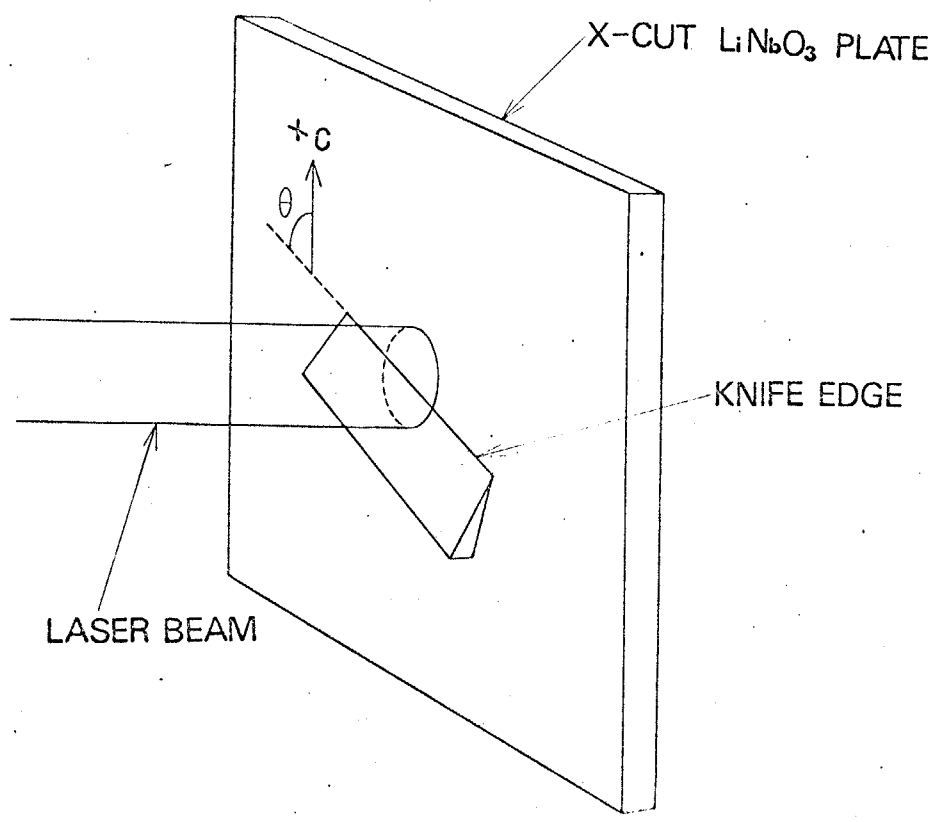
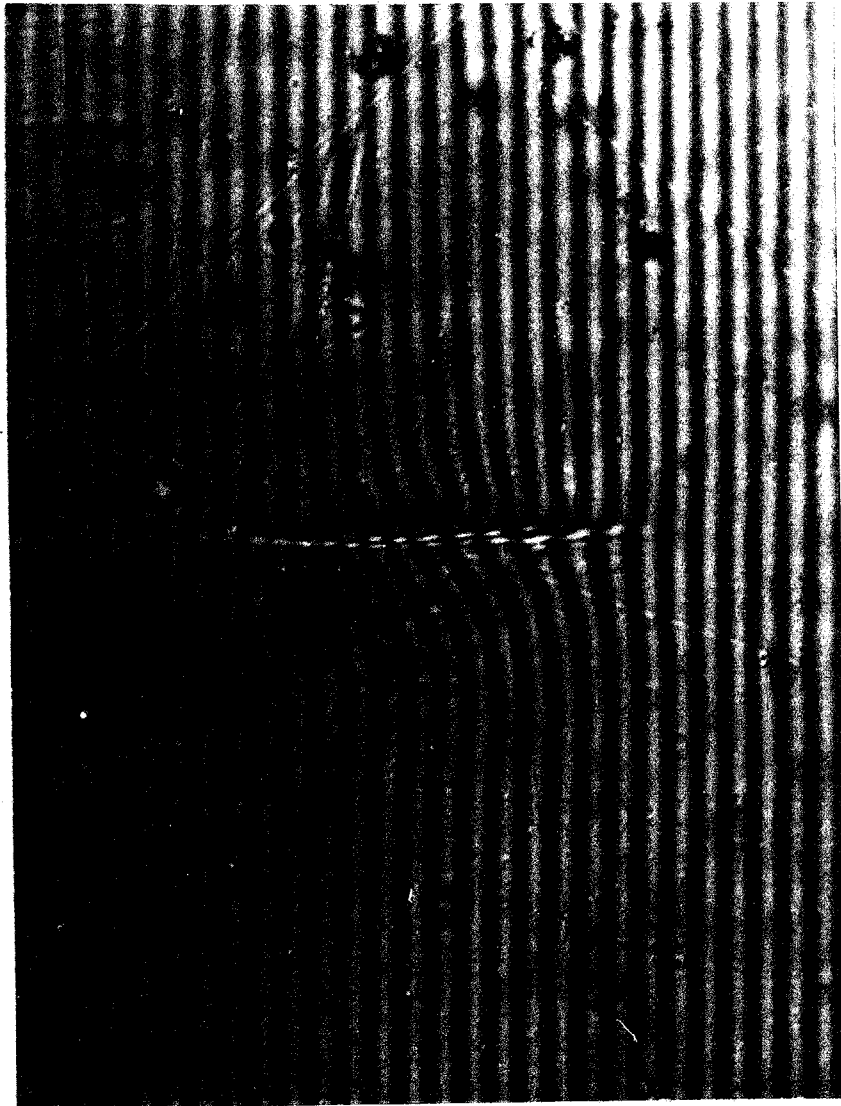


Fig. 33. Masking with a knife edge.

$\theta = 90^\circ$ のときに発生した屈折率変化分布を図 34 示す。図 35 はナイフエッジを置かずに同一の光照射をなつた場合で、照射パターンにシャープな縁を入れることによって屈折率変化がほぼ 7 倍に増加しているとかかわかる。エッジに垂直な方向に沿って屈折率変化を見ると、屈折率はエッジと反対側の照射部分へりでわずかに上り、エッジに近づくにつれて明らに比例して減少し、エッジの部分で急激に増加し、大値を通過して正常な値へ漸近している。屈折率変化はマスクの縁から内側へ向って 100μ 程度にわたって表われている。

θ と屈折率変化との関係を図 36 に示す。 θ が 90° のとき屈折率変化は最も大きく、 θ の減少とともに減し $\theta = 0^\circ$ ではマスクを置かない場合と同様の変化が発生しなかった。屈折率変化分布の形状は θ によってあまり変わらないようである。

各角度における屈折率変化の最大値と θ との関係図 37 に示した。実線は $\sin^2 \theta$ を示しており、ほぼ



g. 34. Refractive-index changes induced with masked illumination.

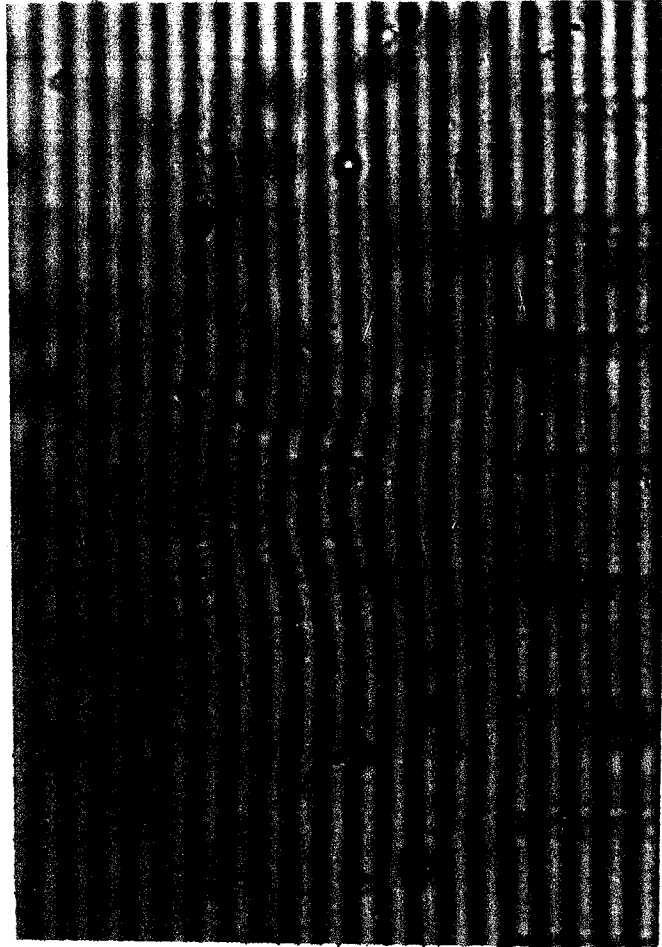


Fig. 35. Refractive-index changes without masking.

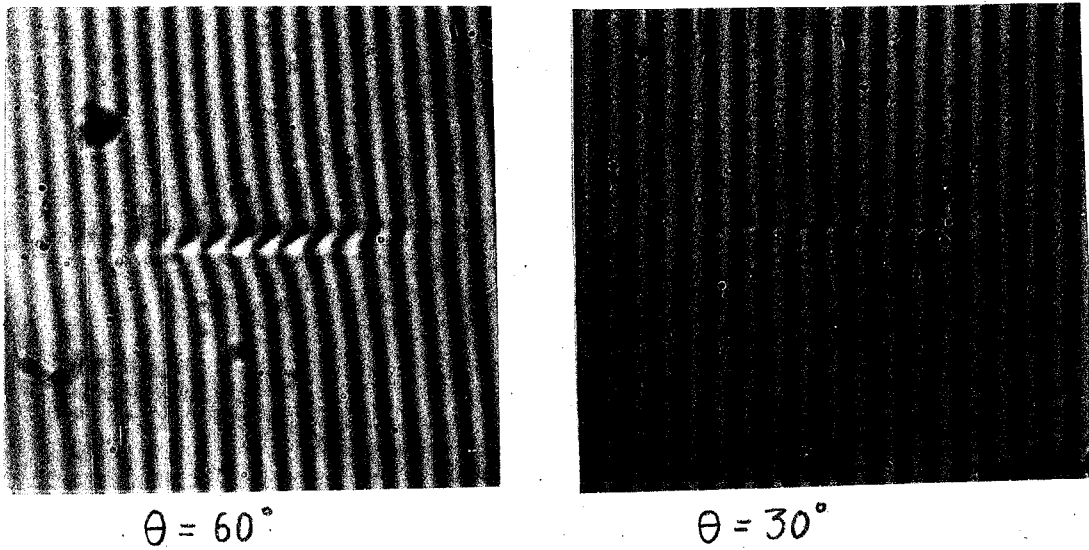


Fig. 36. Anisotropy of refractive-index changes.

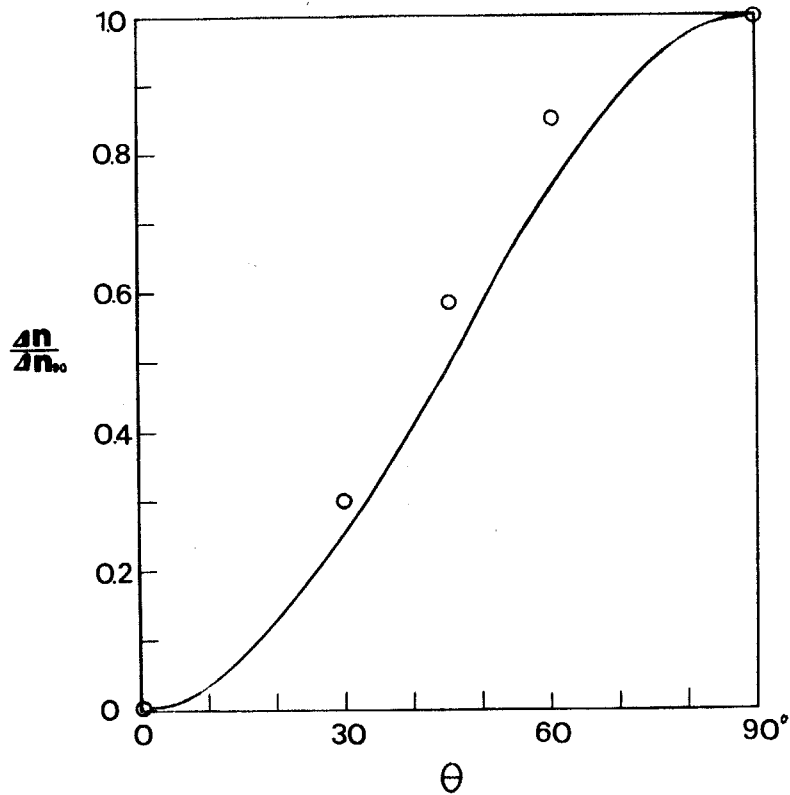


Fig. 37. Maximum refractive-index change versus θ .

れに一致した関係が得られた。

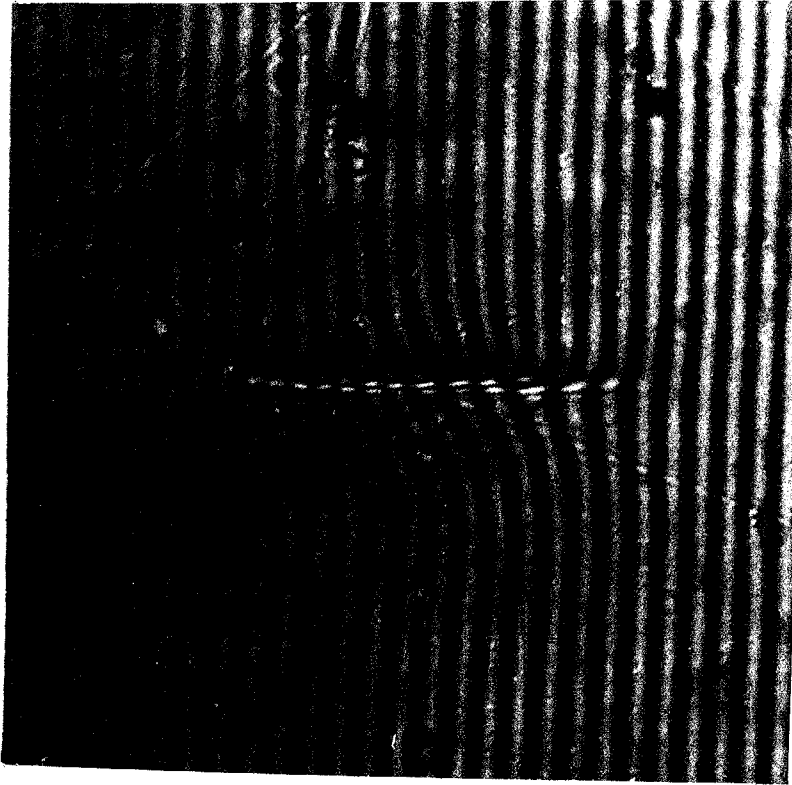
これらの屈折率変化のデータに関する考察は本章で行なう。

3.5 加熱による屈折率変化の消去

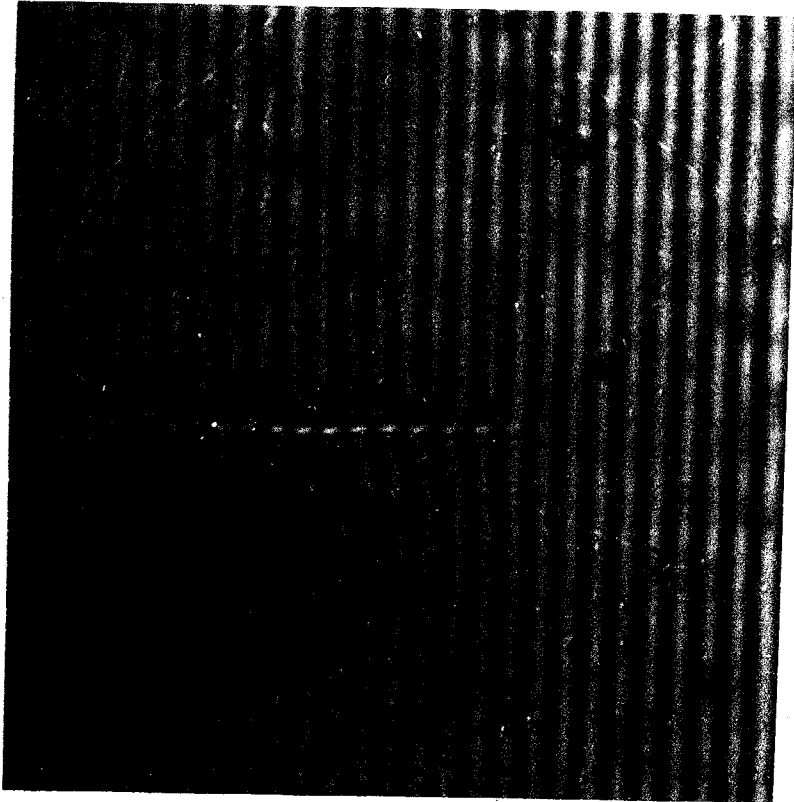
光誘起された屈折率変化は、定着処理を行なわな
いと室温でごくわずかずつ崩壊していく。書込まれ
た結晶を 130°C 以上に加熱すると、この崩壊速度は
非常に速くなり数秒で消えてしまう。

この消失する際に、書込まれた屈折率変化のパター
ンが崩れるか否かを見ることによって、屈折率変化
の機構に含まれる拡散過程に関する知見が得られる
と思われる。

図 38 に書込直後の屈折率変化と、これを 100°C に
加熱し屈折率変化が約 $1/3$ に減少したときのものを
示す。写真中央の急激な屈折率変化は、消滅してい
く過程においても角が丸くなることはなく書込初期
の形状を保っている。



After writing



After heating

Fig. 38. Thermal decay of refractive-index changes.

第4章 複屈折変化の測定

4.1 序

光誘起屈折率変化を光学メモリに利用する場合の最も大きな障害は、書き感度が低いこと、記録の保持時間が有限であること、記録媒体が高価であることの3点に要約されると思われる。中でも書き感度の高い記録体材料の開発は最も重要な問題である。

これまでに LiNbO_3 結晶を低酸素分圧下で熱処理したものが、あるいは R_h をドーピングしたものの方が比較的高感度であることが知られているが、光感度すなわち屈折率変化の発生しやすさを測定する手法が確立されていないために、研究者ごとに異なる測定法がとられている。

本章では従来の複屈折の測定法を改良し、光照射中の複屈折変化の自動記録を行ない、その結果をもとに光誘起屈折率変化における光感度の評価法の検討を行ない、各試料結晶についてドーピングおよび熱処理

効果と光感度および記録情報の保持特性との関係を
求めることを目的としている。

4.2 測定法

複屈折測定法の原理図を図39に示す。試料結晶をc軸を入射光に垂直に向けて、2枚の偏光板の間に置く。偏光板の分極方向は互いに直交させ、かつ結晶のc軸と45°の角度をなすようにセットする。

この系に左から単色光を入射すると結晶のc軸と45°の角度を持った直線偏光が結晶に入射する。入射光は結晶表面で、電気ベクトルがc軸方向へ振動する異常光と、これに垂直に振動する常光とにベクトル的に分割されて、これら2つの光は各々に対する屈折率 n_e , n_o によって決まる波長 λ/n_e , λ/n_o で結晶中を進行する(図39)。

常光および異常光は結晶の裏面で再びベクトル的に合成され偏光板2へ入射する。この際に結晶の裏面では常光と異常光との間に位相差を生じている。

この位相差角 Γ は

$$\Gamma = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_e - n_o) \quad (2)$$

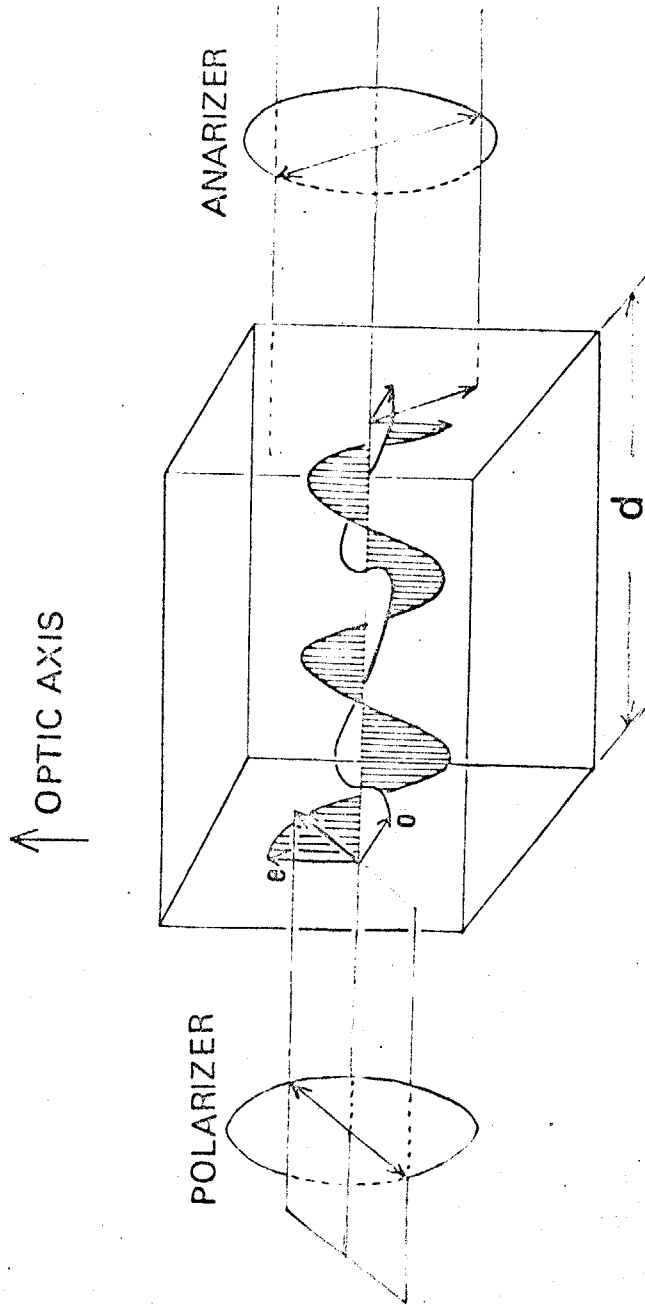


Fig. 39. Conversion of polarization by double refraction.

と表わせる。ここで d は結晶の長さ、 λ は真空における測定光の波長、 n_e, n_o は異常光、常光に対する屈折率である。

Γ の値によって各種の偏光が結晶の裏面で合成される。表 4 にこの関係を示した。

Table 4
Phase difference and polarization

Γ	Transmitted light
$2n\pi$	Planely polarized light ($\pi/4$)
$(2n+\frac{1}{2})\pi$	Right circularly polarized light
$(2n+1)\pi$	Planely polarized light ($-\pi/4$)
$(2n+\frac{3}{2})\pi$	Left circularly polarized light

図 39 に示した様に偏光板 1 と 2 の偏光方向を直交させておくと、偏光板 2 を通過する光量 I は $\sin^2 \Gamma$ に比例する(図 40)。

強い光照射によって結晶中の屈折率 n_e, n_o が変わるとその差 $(n_e - n_o)$ が変わり、(2) 式によって位相角 Γ が変わり系全体を通過する光量 I が変わるので、これを自動記録しておくことによって $\Delta(n_e - n_o)$ の連続的な

測定を行なった。

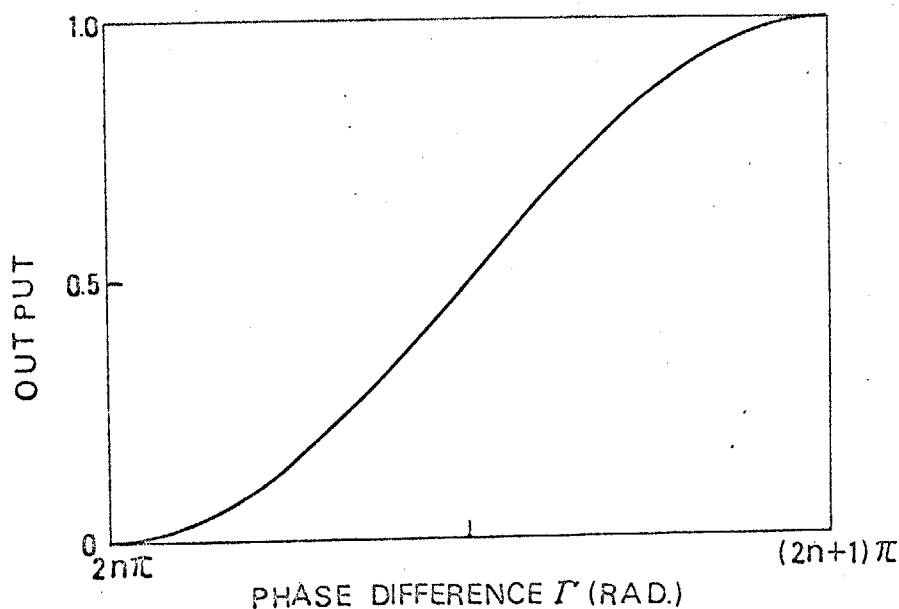


Fig. 40. Phase difference versus transmission.

Γ が $(n \pm \frac{1}{2})\pi$ の近傍で、複屈折変化に対する検出感度が上るので、精密測定を行なう場合には、結晶の直後にバビネソレイユ型のコンペンセーターを入れて Γ をこの値にセットして測定を行なった。

図41に本研究で用いた複屈折変化測定用の光学系を示す。図42は光検出器の出力変化をレコーダーに記録したものである。試料結晶は鉄ドーパ量1000 PPM,

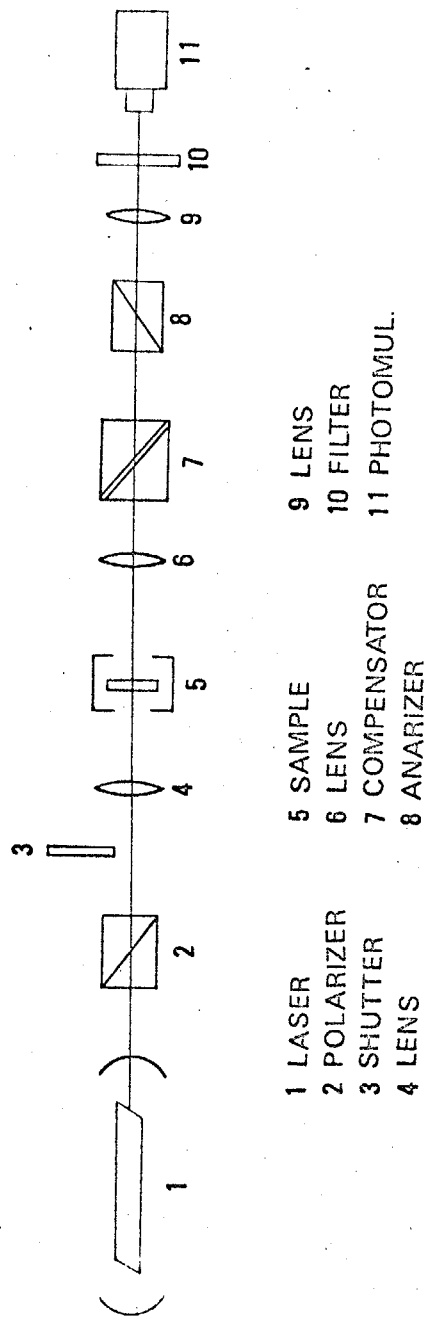


Fig. 41. Optical arrangement for the measurement of double refraction.

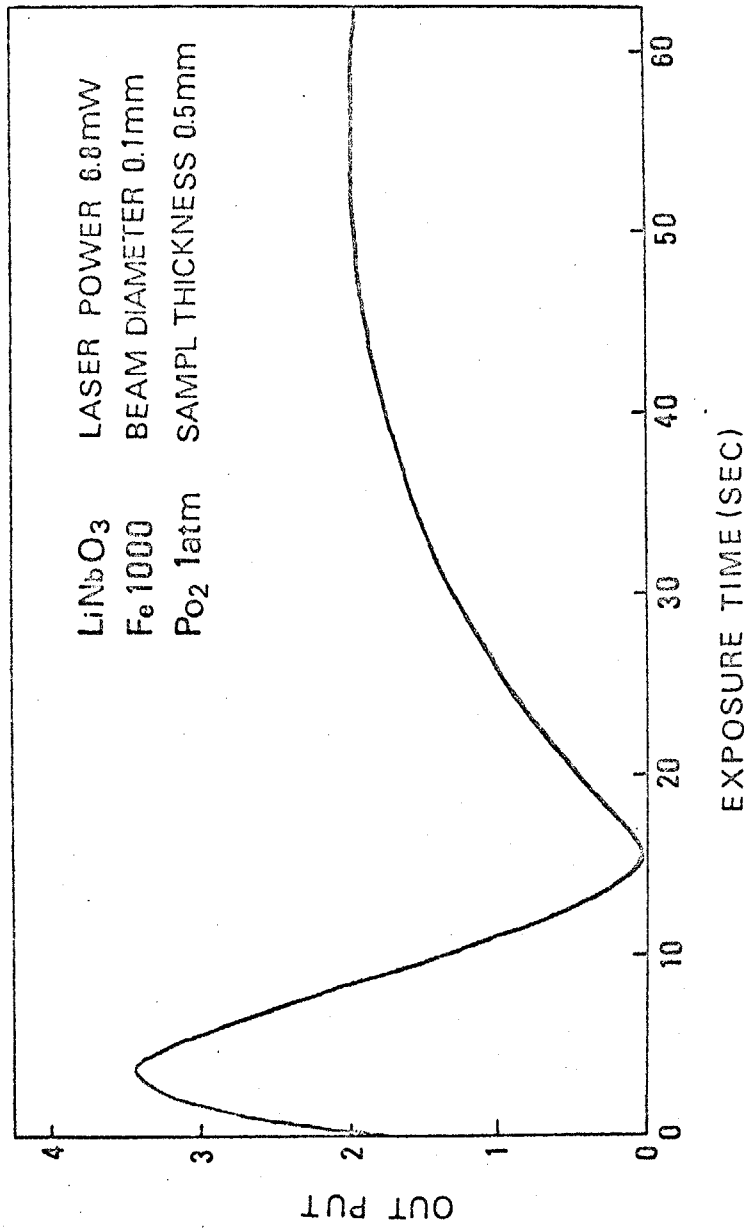


Fig. 42. Output intensity versus exposure time.

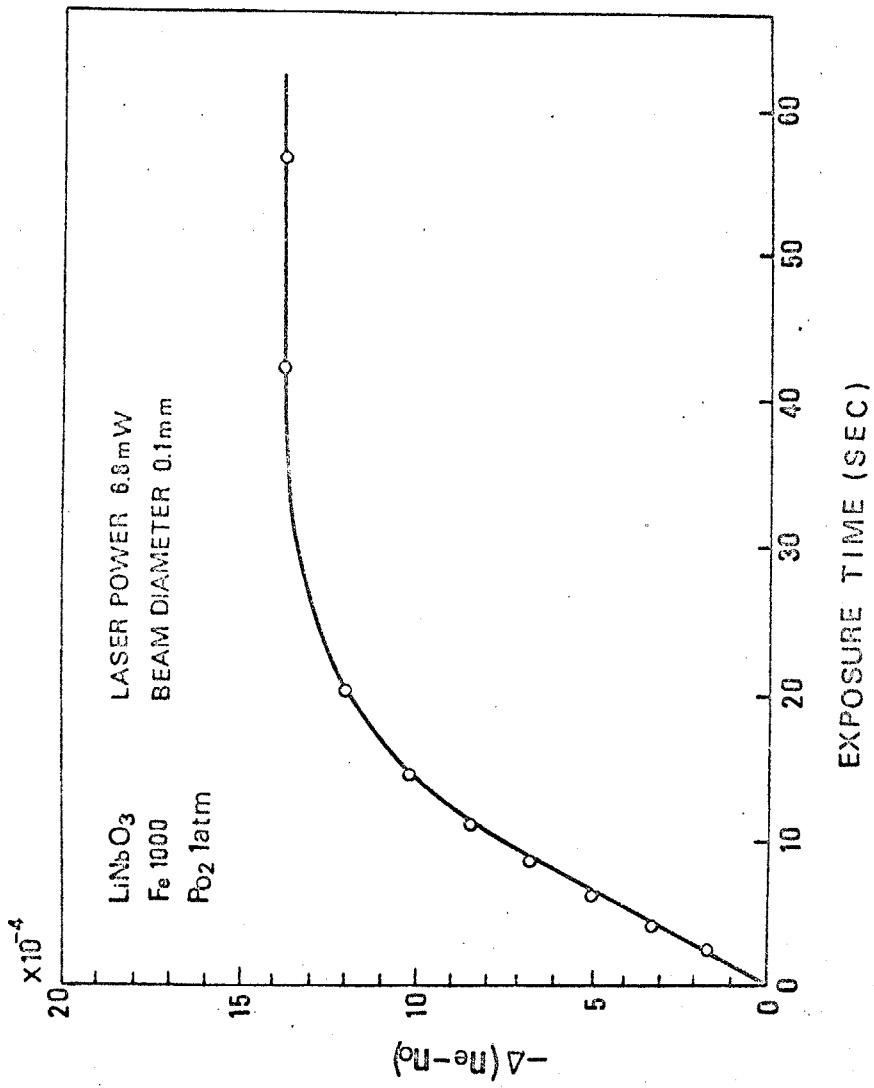


Fig. 43. Refractive-index change versus exposure time.

熱処理温度 1000°C , 酸素分圧 1atm , 厚さ 0.5mm であり,

レーザー出力 6.8mW , ビーム径 0.1mm の照射条件である。

照射開始時には $D = \frac{\pi}{2}$ であり、光照射中に複屈折 ($n_e - n_o$) が減少していくため D が減少していくことがわかる。図42の結果を(2)式によって複屈折変化に変換したものを図43に示す。

複屈折変化量は照射開始と同時に直線的に増加し、しだいに直線からずれて一定の値に近づく。この照射特性はすべての試料に共通であるので、照射初期の複屈折変化を書込特性、十分照射時間が経過した後の複屈折変化量を飽和特性と呼ぶことにする。

図43に示したデータでは書込速度は $8.5 \times 10^{-5} \text{sec}^{-1}$, 複屈折変化の飽和値は 1.37×10^{-3} である。

4.3 書込特性

4.3.1 光照射強度と書込速度

図43に示した書込の際の立上り速度すなわち書込速度は、試料結晶における屈折率変化の発生しやすさを最も直接的に示していると思われる。従来この発生しやすさは、複屈折変化の飽和値によって評価される傾向にあったが、⁽⁴³⁾後に述べるように飽和値の上限は電気的なブレークダウンによって決まる場合が多く、照射強度との関係が明確に求まらない。

本研究のように感光特性として現象を見る場合には、書込速度による解析が有効であると思われる。書込速度は照射光強度、照射パターン、照射光の波長、偏光方向、温度、母体結晶の完全性と種類、不純物濃度および印加電圧によって変ることが予想される。

図44に書込速度と照射光強度との関係を示した。書込速度は照射光強度と比例関係にあり、屈折率変化の際の光励起が multiphoton プロセスではないことを示している。この比例関係は、光励起キャリアの移

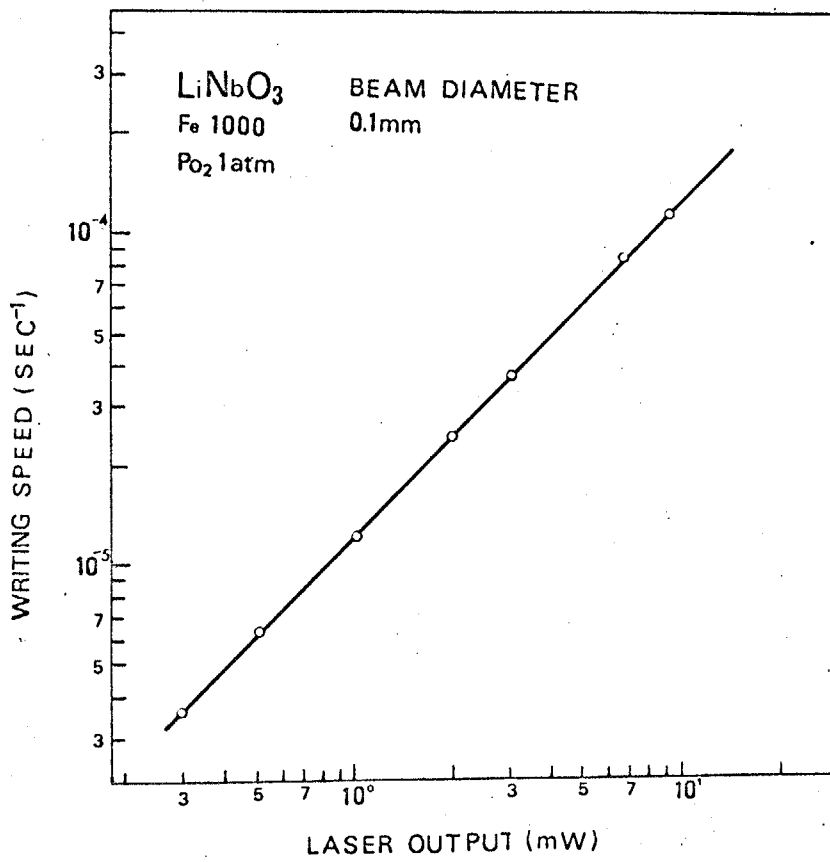


Fig. 44. Laser power versus writing speed.

動距離によって決まる屈折率変化速度の上限まで
成立すると考えられる。この上限は内部電場 45 kV/cm ²⁰⁾,
キャリアの移動度 $1.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ⁴⁴⁾, 移動距離を数 μ とし
て 10^{-7} sec 程度に概算することができる。

4.3.2 光感度の測定

書込速度を照射光強度で割った値は、試料結晶固有の、光照射による屈折率変化の発生しやすさを表わしていると思われるので、以後この値を使って書込特性の検討を行なう。この値を本論文では光感度と呼ぶ。光感度は第3章で明らかになったように、照射パターンの形状によって変ることが予想される。試料結晶固有の値を定めるためには常に照射パターンを一定にしておかなければならない。

照射パターンには、スリット、ピンホール等各種のものが考えられるが、本実験では、容易に得られること、また解析が楽である点を考慮して、ガウス型の強度分布をしたシングルモードのレーザービームを集束して照射することにした。レーザービームの径は2.0mmであり、集束レンズの焦点距離は100mmで焦点の外側5mmの位置に試料結晶をセットして測定を行なった。試料面の光強度は幾何学的な計算結果を顕微鏡写真によって確認して定めた。

屈折率変化にともなう光路の乱れによって、試料の厚み方向にわたって均一な照射光強度が得られない心配があるので、試料結晶はできるかぎり薄い方が望ましい。本実験では試料結晶の厚さは $0.5 \sim 0.3 \text{ mm}$ とした。厚さをこれ以下にすることは可能であるが試料結晶の機械的強度が下り取扱いが困難となるのでこの値に定めた。試料の屈折率変化量がわずかである場合には厚さを増して検出感度を上げることが可能である。

4.3.3 鉄, モリブデンドーピングと書込特性

鉄およびモリブデンドーピング試料結晶における書込特性を図45に示す。鉄ドーピング量が増すにつれて書込速度と飽和値が増加している。飽和値は1000 ppmで一定となりその後ドーピング量を増しても増加していない。書込速度はドーピング量とともに単調に増加しているが、10000 ppmの試料は書込速度とdecay速度が非常に大きく、測定系の応答速度を越えてしまうのでデータが得られなかった。

モリブデンドーピングの場合には光感度と飽和値は大きく変らないが100 ppmドーピングした場合に無ドーピングのものより書込速度と飽和値が下がる点が注目される。

光感度とドーピング量との関係を図46に示す。鉄ドーピングの場合は、光感度はドーピング量の2乗に比例して増加している。モリブデンドーピングの場合には光感度はほぼドーピング量の1/2乗に比例しているが、結晶育成の際の分配係数が小さい点を考慮する必要がある。

照射光の吸収係数と光感度との関係を図47に示す。

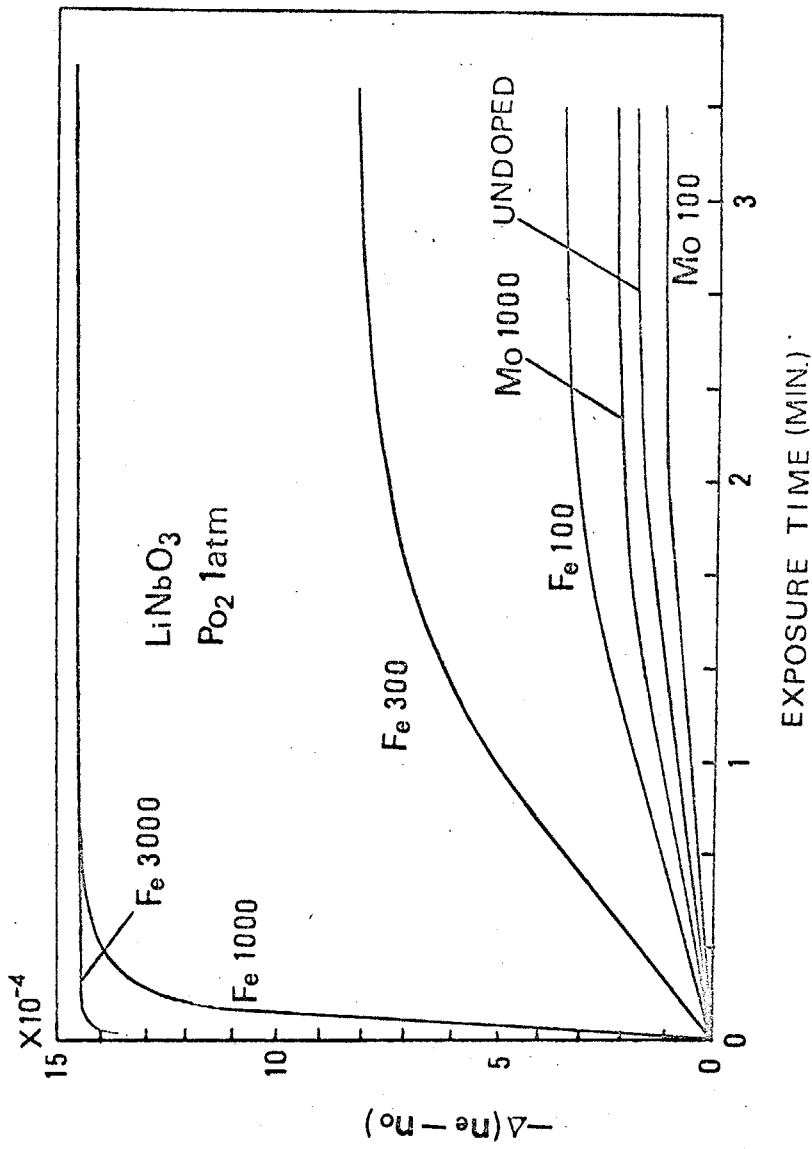


Fig. 45. Writing curves versus Fe, Mo contents.

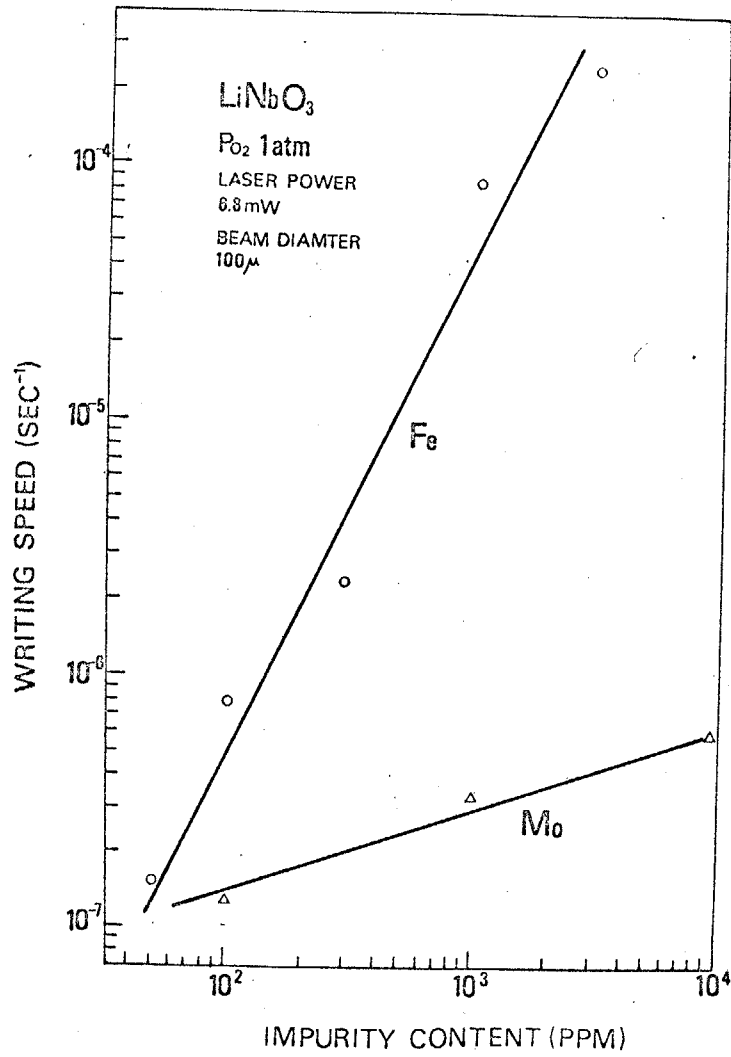


Fig. 46. Sensitivity versus Fe, Mo contents.

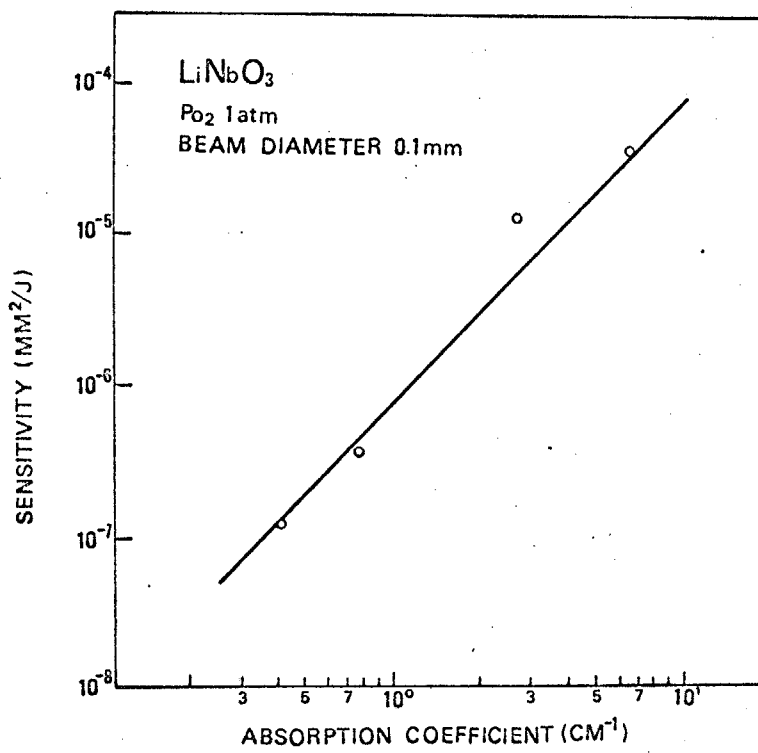


Fig. 47. Sensitivity versus absorption coefficient.

以上の結果は屈折率変化と吸収エネルギー量との間に2次の関係を持つ過程が存在することを示唆している。これらのデータの解析は6章で行なう。

4.3.4 熱処理における酸素分圧と光感度

第2章において光吸収量が熱処理中の酸素分圧によって大きく変ることを示した。また鉄ドーピング結晶では、酸素雰囲気中で熱処理したものでも過剰な電子によるものと思われる着色中心が、結晶中に多量に存在することを示す結果が得られたので、熱処理中の酸素分圧を変えて光感度との関係を測定した。

0.5 mm厚の試料結晶を、白金の皿に、研磨面が接触しないように乗せ、所定の割合の酸素とアルゴン
の混合ガス中で1000℃3時間保ったのち、ガスを流したまま自然放冷した。冷却曲線は図16に示したものと同一である。

図48に光感度と酸素分圧との関係を示す。酸素分圧が 10^{-2} 以下において光感度は酸素分圧に強く依存している。酸素分圧を下げた場合には光感度は上昇するが、decay速度が急速に増加する傾向を示した。

図49に、酸素分圧を下げて増感を行なった試料における吸収係数と光感度との関係を示した。

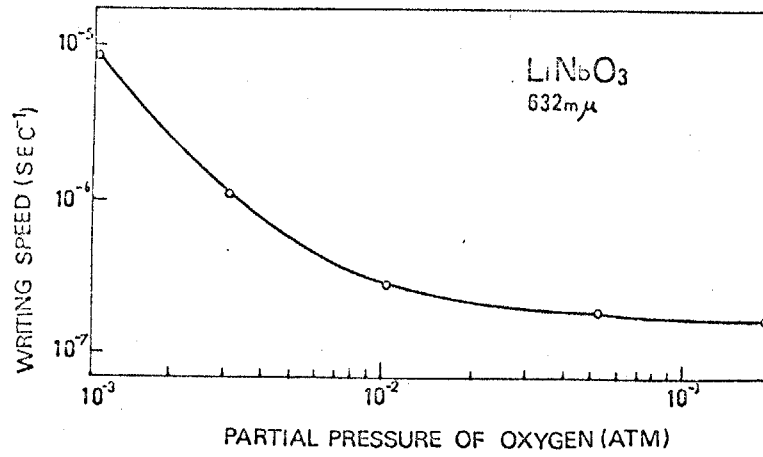


Fig. 48. Sensitivity versus partial pressure of oxygen.

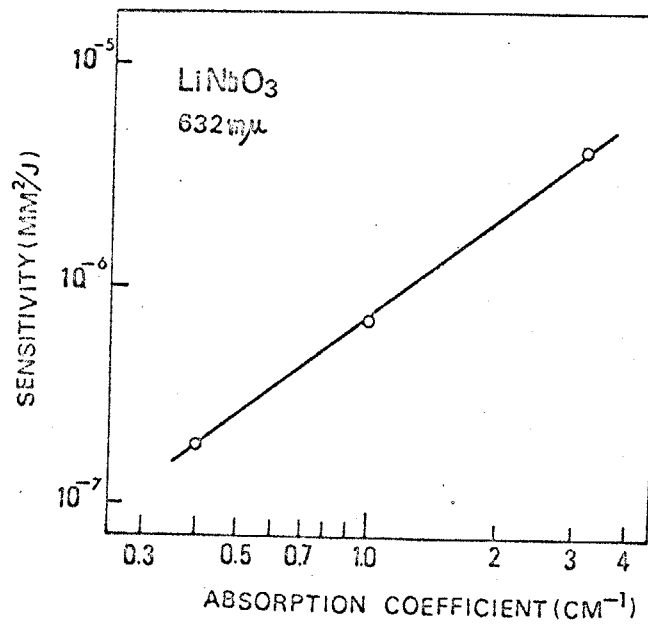


Fig. 49. Sensitivity versus absorption coefficient of reduced LiNbO_3 .

鉄ドーピング量をパラメータにとった場合(図47)と同様に、光感度と吸収係数の間には2次の関係が成立しているが、その依存性は鉄ドーピングの場合と比較して小さい。熱処理のみによる増感^では、鉄ドーピングによる増感に匹敵する効果を上げることはできなかった。

4.3.5 書込速度の波長依存性

書込速度の波長依存性は、光メモリ特性を考える場合特に重要である。一般に光メモリの書込には、強度、単色性、ビームの幾何学的精密性およびコヒーレント長などの点から主にレーザー光が使われている。現在のレーザー技術では、大出力発振は物質固有の、ごく限られた波長に於いてのみ可能であり、これらの発振波長に感光材料の分光特性を合わせる必要がある。

前節までの光感度の測定から、吸収スペクトルと光感度との間には強い相関があることがわかった。鉄ドーパ試料では吸収量は、ほぼ 5500\AA を境にして大きく変るので、書込光源を、波長が 6328\AA のHe-Neレーザーからアルゴンイオンレーザーに変え、 4880\AA の波長を選んで書込特性の測定を行ない比較を行なった。

結果を表5に示す。光感度は吸収スペクトルから予想した様に吸収係数の2乗に比例して増加しており、同一の書込パワーに対してアルゴンイオンレーザー

は He-Ne レーザの 倍の書込能力を有することが明らかになった。逆に、非破壊読出しを行なう場合には He-Ne あるいはさらに波長の長い YAG: Nd³⁺ レーザを使うことが有効であると言える。

Table 5
Sensitivity and wave length

Sample	Absorption coefficient		Photo sensitivity	
	6328Å	4880Å (Cm ⁻¹)	6328Å	4880Å (mm ² /J)
LN-Fe 300	0.71	2.3	3.8 X 10 ⁻⁷	3.1 X 10 ⁻⁶
LN-Fe 1000	2.4	6.2	1.5 X 10 ⁻⁵	2.4 X 10 ⁻⁵
LN-Fe 3000	6.1	30	4.1 X 10 ⁻⁵	6.3 X 10 ⁻⁴

4.3.6 書込速度の温度依存性

書込速度の温度依存性は、光誘起屈折率変化の発生機構にイオンあるいは空格子点の移動が関与しているか否かを予測するのに役立つと思われる。図50に書込特性の温度変化を示した。

温度が上がると屈折率変化の飽和値は下ってくるが、光照射開始直後における立上り速度は一定であることがわかる。

光誘起屈折率変化の発生過程においては、格子振動の寄与は少なく、電子過程が支配的であることを示唆している。

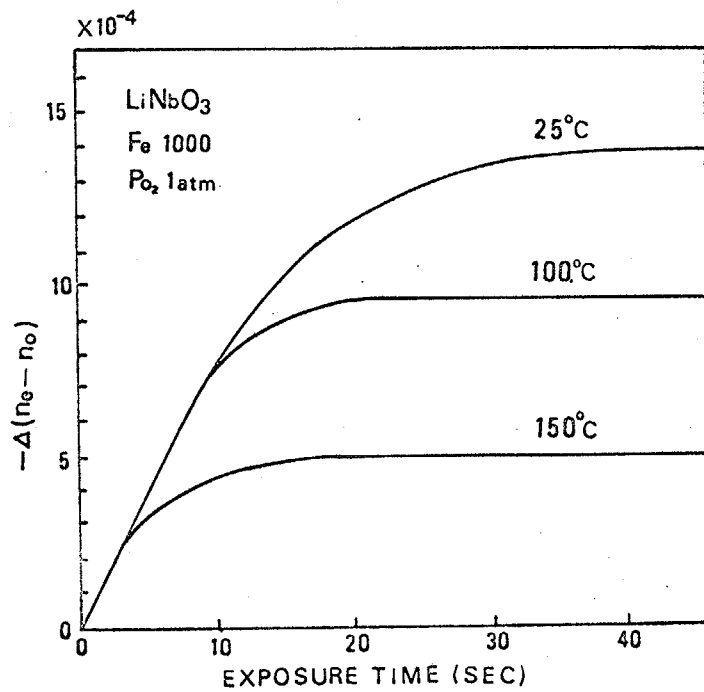


Fig. 50. Temperature dependence of writing curve.

4.4 屈折率変化の飽和

増感処理を施した試料結晶に光照射を続けると、
図43に示した様に屈折率変化は最終的にある値に
落着く。この飽和値は通常照射光強度を上げると増
加するが、ある値以上には増えない。この関係を図51
に示す。

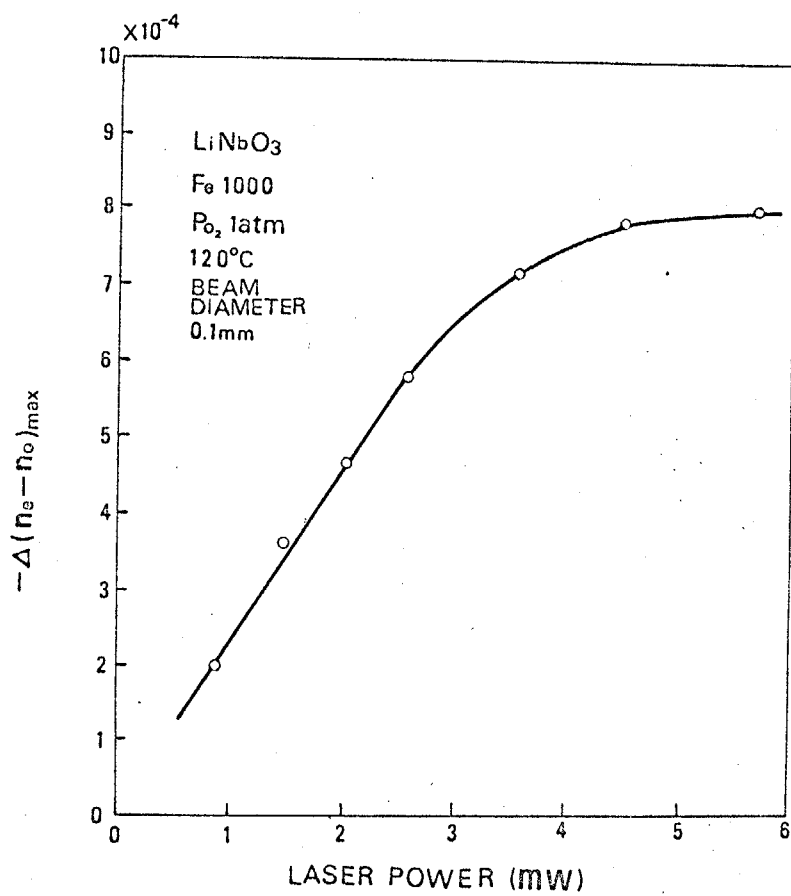


Fig. 51. Maximum refractive-index changes versus illumination intensity.

この飽和値の最大値は、無ドーパの試料から、鉄を3000 ppmドーパした試料まですべてにわたって、大体同一の値 10^{-3} が得られた。

一方、飽和値が一定になるような照射強度の大きな領域において、照射時間と複屈折変化との関係を測定している際中に、複屈折の不連続な変化が観察された(図52)。

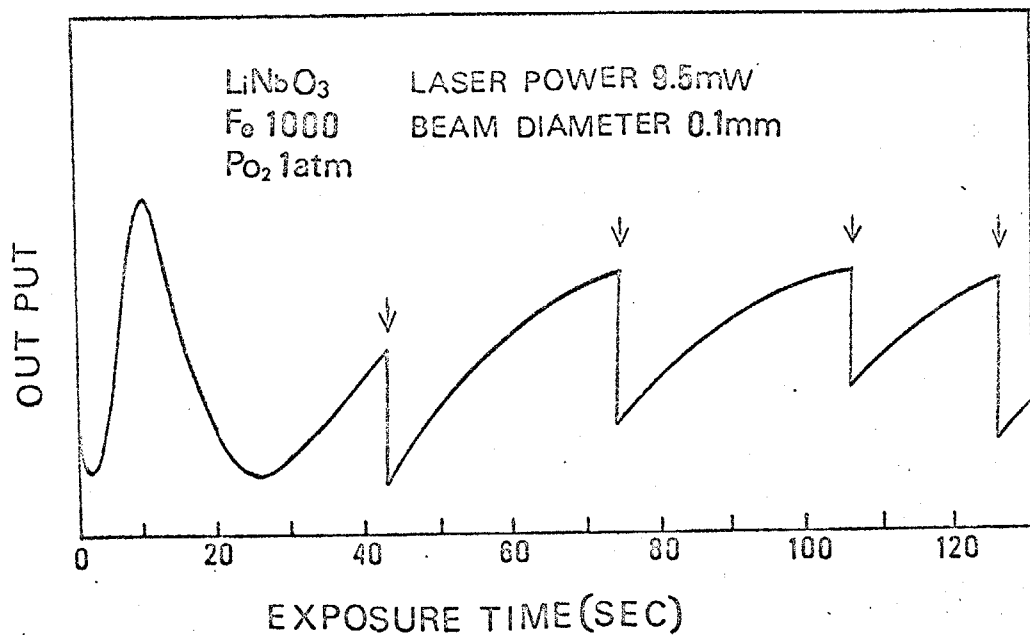


Fig. 52. Refractive-index changes induced by the electrical break down.

照射時間が十分たつて複屈折の変化量が飽和値に近づいたところで、急に複屈折変化量が下り、下った点から再び徐々に増加を続け、再び急に下る変化を不定期にくり返した。

これは試料結晶中で光照射によって蓄積された電荷が、一部電氣的な絶縁破壊によって局所的に中和されるためであると思われる。この絶縁破壊は直接観察されるもの以外に小規模なものが、屈折率変化がある値を越えると発生し、このために飽和値の上限が定められていると思われる。電気光学効果にもつづいた絶縁破壊電圧の計算は第6章で行なう。

図51における照射光強度と屈折率変化の飽和値が比例関係にあるような弱い光照射領域においては、飽和値は書込速度と decay 速度のバランスで決まると考えられる。試料結晶の温度を上げて decay 速度を増し、飽和値の測定を行なった。

図53に屈折率変化の飽和値の温度依存性を示す。約 13°C を境にして、温度依存性が変化して来る。

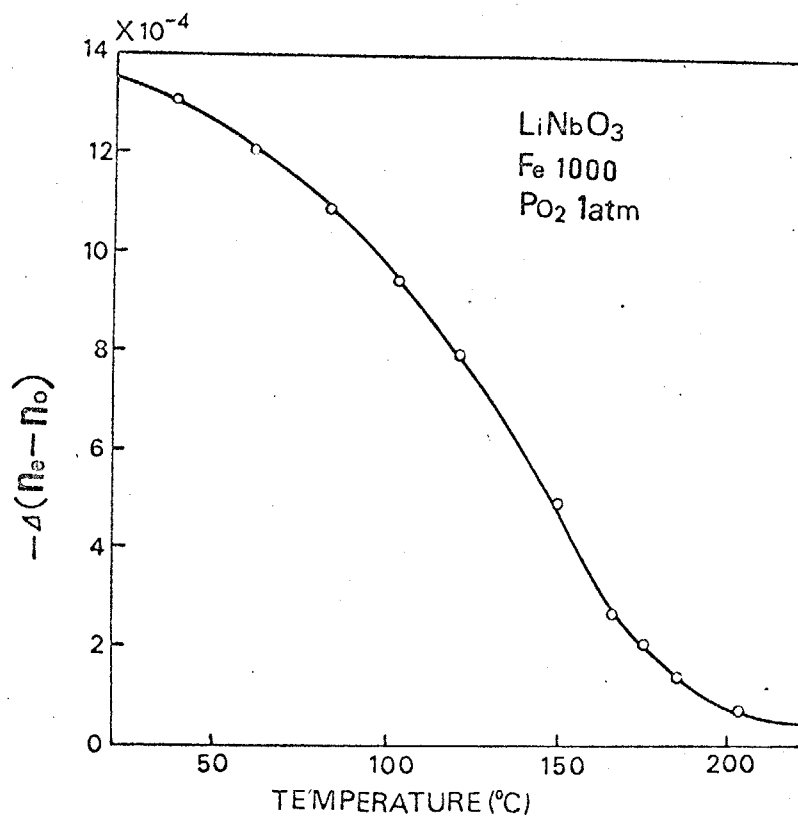


Fig. 53. Temperature dependence of the maximum refractive-index changes.

低温領域では飽和値はフレークダウンによって決まり、
130°C以上では発生した屈折率変化の decay 速度が増加するため、飽和値は書込速度と熱的な decay 速度とのバランスによって定まると思われる。

従来屈折率変化は170°C以上では発生しないと報告されてきたが、図53の結果によれば、飽和値のカーブが下る部分を外挿した温度がほぼ170°Cであり、実際には少なくとも220°Cまでは屈折率変化が発生していることがわかる。

屈折率変化が220°C以上まで発生していることは、光損傷を避けることができると言われているいわゆる Hot-LiNbO₃ 単結晶の適用範囲に検討を加える必要があることを示している。

書込速度および decay 速度と屈折率の飽和値との関係は 4.7 節でまとめる。

4.5 保持特性

4.5.1 序

光照射によって発生した屈折率変化は、室温で放置しておくとおくわすかづつ減少していく。書込情報の経時変化を保持特性と呼ぶことにする。

保持特性は、温度、不純物イオンとドーパ量、結晶の完全性、読出し光の強さと読出し回数によって大きく変ることが予想される。

保持特性はまた、電気光学メモリーの一つの肉題点を含んでおり、通常の方法で書込んだ情報を室温で永久に保持するためには少くとも数ヶ月単位で書直しを行なわねばならない。この点を改良するために定着効果を生ずる熱処理操作が提案されているが、屈折率変化を直接測定した確実な実験データは得られていない。

本節では通常の手書を行なった屈折率変化の保持特性を温度、ドーパ量、酸素欠陥の量を変えた試料について測定し、その依存性を定量的に求めることを

目的としている。さらに書込情報の永久保存が可能であると言われている定着操作を行ないスリット像の書込を行ない、電気光学メモリ材料の総合的な考察を行なう際のデータを得ることを目的としている。

4.5.2 保持特性の温度依存性

鉄ド-70試料結晶における保持特性の温度変化を
 図54に示す。測定は、屈折率変化が十分飽和するま
 で光照射を行なった後、試料結晶を弱い拡散レーザー光
 で照射し、複屈折の経時変化をコンパンセーターで読
 取った。

書込まれた複屈折変化は 100°C 以上では急速に消滅
 する。屈折率変化の減衰は非常によく直線上に乗り、

$$-\Delta(n_e - n_o) = A_0 e^{-Bt} \quad (3)$$

と表わすことができる。ここで A_0 は書込直後の複屈
 折変化量、 B は書込まれた屈折率変化の減衰を表わ
 す速度定数であり、 t は光照射を止めてからの経過
 時間を表わす。

減衰速度 B はさらに

$$B = B_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (4)$$

と表わすことができる。 E_a はここでは屈折率変化の
 decayにおける現象論的な活性化エネルギーを

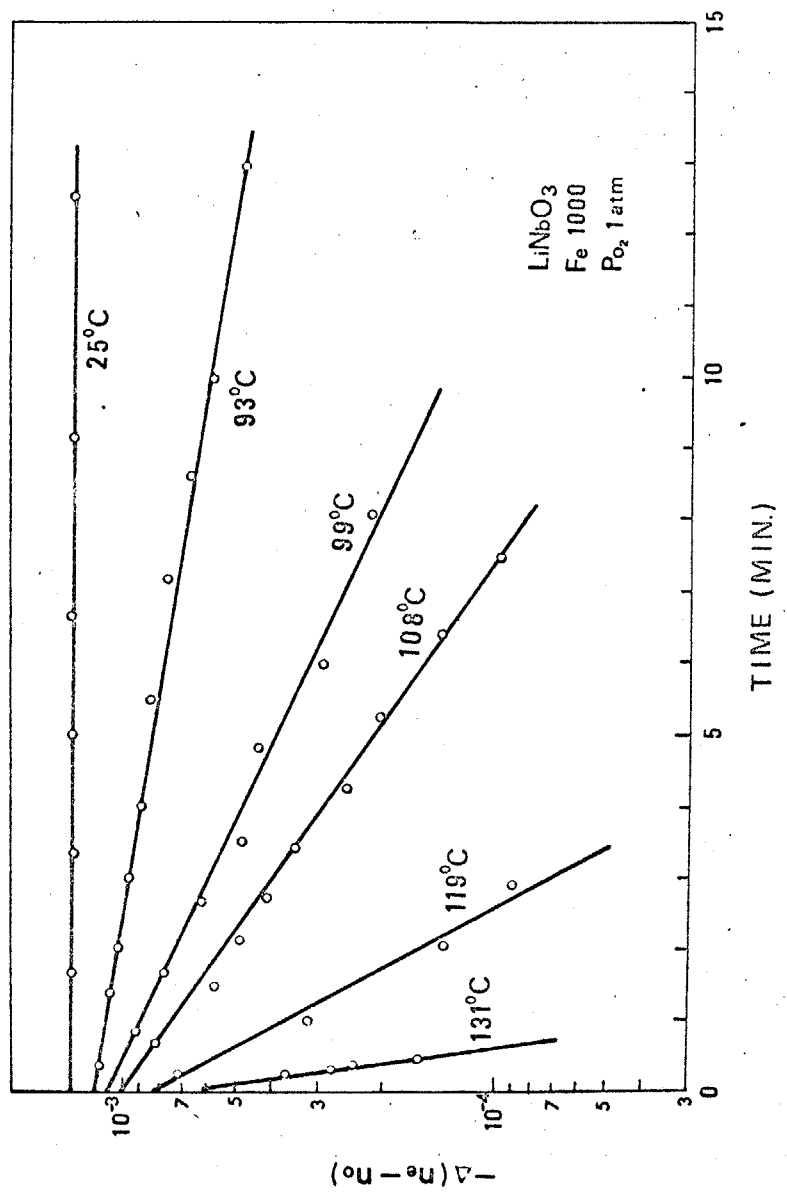


Fig. 54. Thermal erasure curves.

示すが、一方、再トラップキャリアの熱励起および再結合過程における活性化エネルギーに相当することが予想され、書込んだ屈折率変化の減衰に参与する電気的な輸送現象を考察する際の有効な情報になると思われる。

図55に、図54のデータを Arrhenius プロットしたものを示す。鉄ドーパ量1000ppm, 酸素中で熱処理を行なったものについて得られた E_a の値は1.32 eVであった。

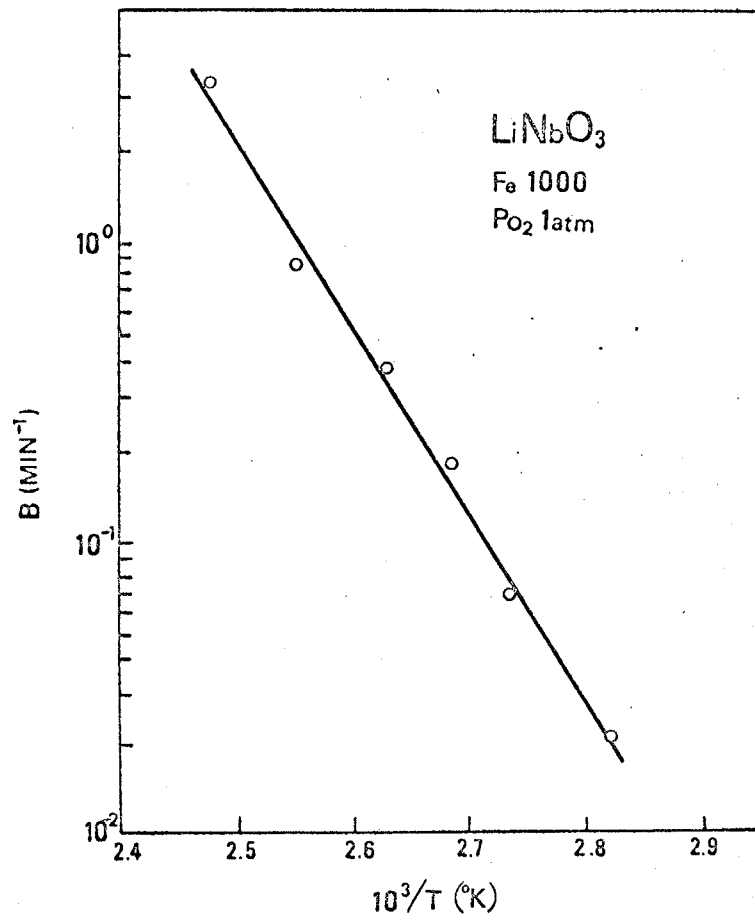


Fig. 55. B and 1/T.

4.5.3 鉄, モリブデンドーパと保持特性

酸素気流中で熱処理を行なった試料における減衰速度とドーパ量との関係を図56に示す。

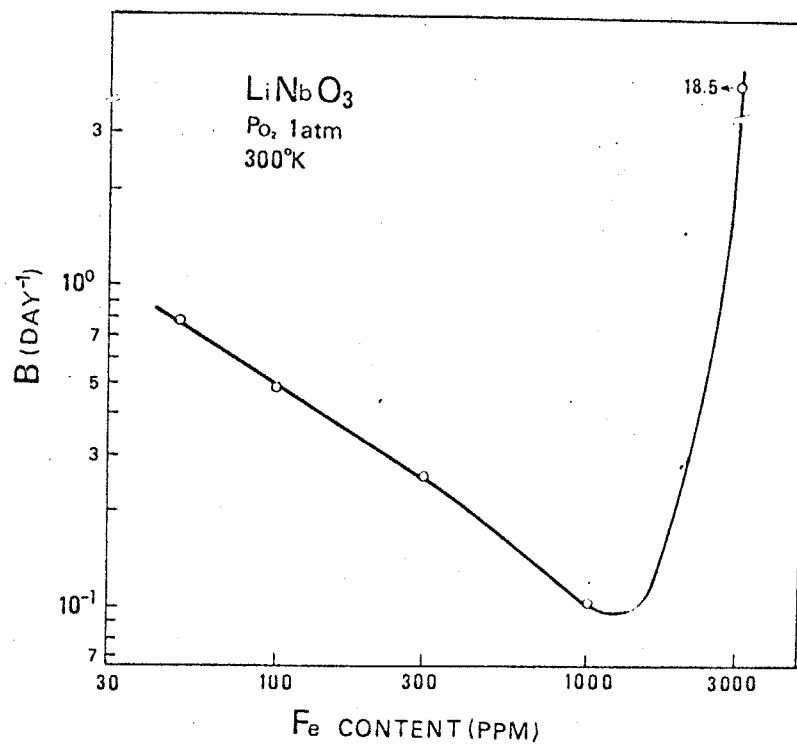


Fig. 56. Erasure constant versus impurity content.

減衰速度は鉄ドーピング量が1000ppmのものが最も小さく、
ドーピング量が3000ppm以上では急激に増加している。
モリブデンドーピングの場合、減衰速度はドーピング量とともに
わずかに増加しているが、目立った変化はなかった。

減衰速度はドーピング量によって非常に敏感に変化し、
無ドーピングのものよりもある程度のドーピングを行なった
試料についてしばしば保持特性の良好なものが得ら
れるという報告²⁷⁾があるが、本実験においても鉄ドー
ピング量が1000ppm近傍において最も保持特性が良好であ
った。

4.5.4 熱処理における酸素分圧と保持特性

4.3 節で、光感度を上げる方法として不純物のドーピングの外に、低酸素分圧下で熱処理を行なう方式があることを述べたが、本節ではこの酸素分圧と保持特性との関連を測定した。表6に結果を示す。

Table 6
Erasure constant and partial pressure of oxygen

Po ₂	Undoped	Fe 1000 (day ⁻¹)
1	0.8	0.12
0.2	1.0	0.3
0.04	1.2	1.9
0.01	3.0	20
0.001	15.0	—

熱処理酸素分圧を下げると、減衰速度は急激に上昇し保持特性は悪化する。中でも鉄ドーピング試料において、この傾向は著しく、 $P_{O_2}=1\text{atm}$ のときは鉄濃度が1000 PPM の場合に最良の保持特性を示したが、低酸素分圧では無ドーピングの場合に最も良好な結果が得ら

れた。表6および図46, 図48における書込感度を考慮すると、一般に熱処理による酸素欠陥の導入よりも鉄イオンドーピングによる増感処理の方が良好な結果が得られた。

4.6 定着効果

最近 RCA 研究所の J. Amodei 等²⁵⁾によって、書込の行なわれた結晶を加熱することによって従来問題となっていた書込情報の保持特性を大幅に改善できるという報告がなされた。その後目立った発表もなく、定着効果に関する確実な知識も得られていない。また実際に定着操作を行なって書込まれた画像も発表されていないので、本節ではスリット像を定着操作を行って書込み、その再生を行なった。

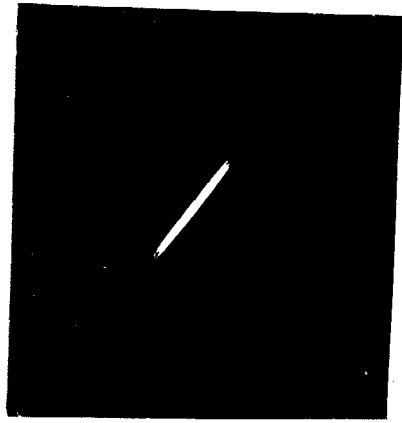
結晶を 150°C に加熱しておき、これに光照射を行ない、パターンを書込を5分間行なう。その後光照射を続けながら温度を室温まで下げる。試料結晶には鉄を 1000ppm 加えた酸素中でアールしたものを使用した。

書込まれた屈折率変化パターンは、放置しておく通常保持特性と同様に数ヶ月で消失するが、消失した部分に新たに屈折率変化を発生させる程度の強いフラットなレーザー光を照射すると、先に書込んだパターンが、複屈折の変化として再生できた。

この定着された像は8ヶ月経ても全く同様に再生され、画像の decay は認められなかった。これらの一連の操作と観察されたパターンを図57に示す。定着した像は試料結晶を300°Cで1時間加熱すると消失し、書込前の状態にもどすことができた。

J. Amodei等の発表したデータによれば、室温で書込を行なった後に試料結晶を100°C30分間加熱して定着を行なっているが、先に述べた方法による方が書込に要する時間が短縮できるようであり、書込強度も大きな結果が得られた。

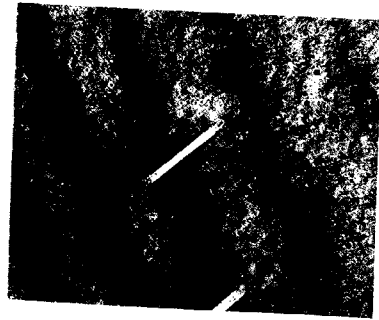
定着効果についてはまだ定説はないが、Amodei等は試料を加熱することによって、通常の書込によって発生した電場により不純物イオンが移動し、これが温度を下げる時に固定され、書込パターンに対応したイオン分布が形成され、均一な光を照射することによって、これがイオン化するため、イオン分布に対応した電場が発生し、屈折率変化を生ずるという説明を行なっている。



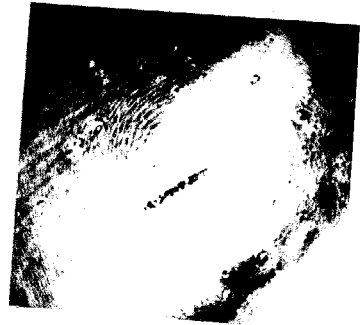
(1)



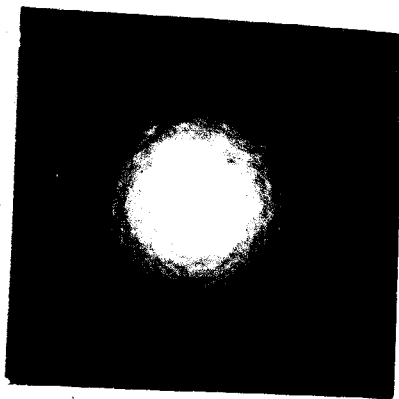
(4)



(2)



(5)



(3)

Fig. 57. Fixing process.

Amodei等は、イオンが動くプロセスを採用してゐるが、
第2章で述べたように鉄イオンは結晶中で動きにくく、むしろ酸素の空格子点あるいはこれらに非常に深くトラップされたキャリアが移動すると思つた方が妥当であると思つた。

4.6 屈折率変化のまとめ

光誘起による屈折率変化に関する実験データを得るために第3章で屈折率変化の分布に関する観察を行ない、第4章では鉄およびモリブデンのドーピング、さらに酸素欠陥の導入を行なった試料について、光書込および保持特性の測定を行なった。

本節では、これらの実験データの結果をまとめて、書込特性、複屈折変化の飽和値、ブレイクダウンおよび保持特性との間の現象論的な関係を整理しておく。

光照射強度が比較的弱く、ブレイクダウンが発生しない場合には、屈折率変化の発生速度は

$$\frac{dn}{dt} = AGI \quad (5)$$

と表わすことができる。ここで n は屈折率、 I は照射光強度、 G は照射パターンの幾何学的な形状で決まる定数、 A は材料固有の光感度を示すパラメータである。

一方、屈折率変化の減衰曲線から明らかのように

屈折率変化の消滅速度は

$$\frac{dn}{dt} = -Bn \quad (6)$$

となり、 B は減衰速度定数であり、(4)式で示した温度依存性を示す。

光照射中は(5)、(6)式を加えた

$$\frac{dn}{dt} = AGI - Bn \quad (7)$$

が成立ち、これより

$$n = \frac{AGI}{B} (1 - e^{-\frac{AGI}{B}t}) \quad (8)$$

の関係が得られる。ここで t は光照射開始からの経過時間である。

保持特性については(6)式より

$$n = \frac{AGI}{B} e^{-\frac{AGI}{B}t} \quad (9)$$

となる。

以上の関係を図58に模式的に示す。(8)(9)式によれば、飽和値は照射光強度に比例し、立上り曲線と減衰曲線は全く同一の形状となるはずである。

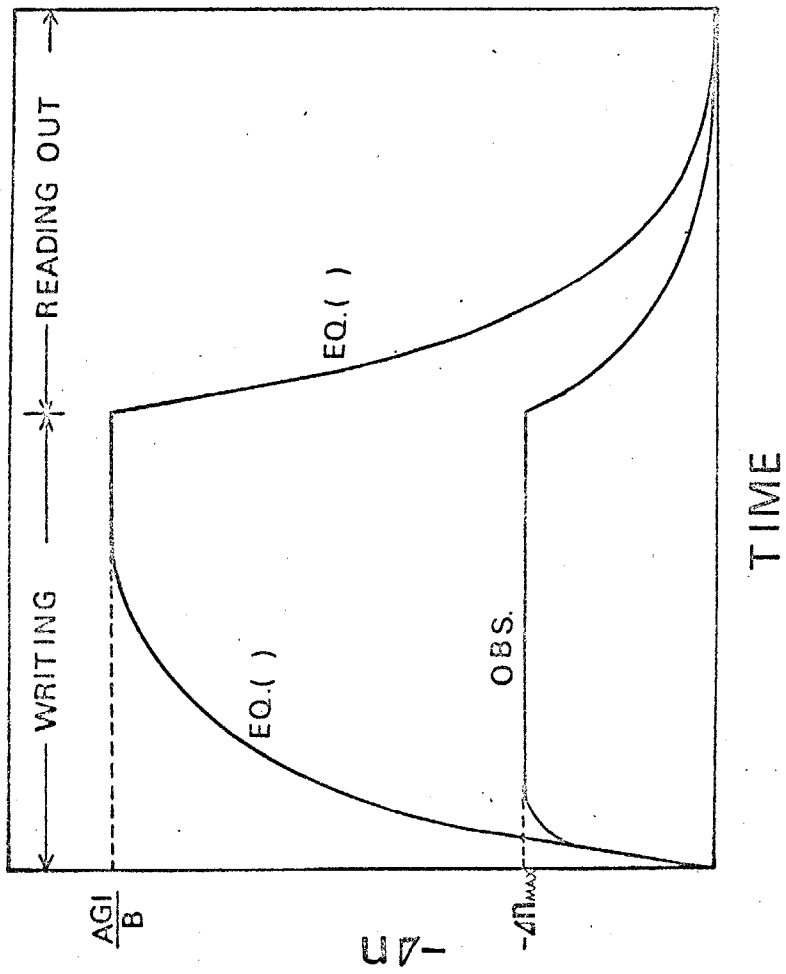


Fig. 58. Writing and erasure curves.

ブレークダウンが起こる場合には (8) 式のカーブが上昇途中で押えられた形となり、減衰速度は立上り速度より下ることになり実測値の傾向を表わしている。

また光照射中における屈折率変化が当初予想されていたより高温度で発生していることは、減衰速度が大きい場合に (8) 式が成立していることを示していると思われる。

定数 G は第 3 章で示したようにパターンの鋭さと、その縁と結晶の c 軸とのなす角度すなわち $\frac{\partial I}{\partial x}$ に最も強く依存することが明らかになった。ここで I は光強度、 x は c 軸方向の座標を示す。

また光感度 A は鉄ドーピングおよび熱処理の際の酸素分圧によって変り、鉄ドーピング量とは 2 次の関係にあり、酸素分圧は 10^{-2}atm 以下で P_{O_2} とともに減少する。モリブデン添加による効果は目立ったものかなかった。光吸収量と光感度との間には一般に 2 次の関係が認められた。光感度は目立った温度依存性を示さなかった。

保持特性を決める減衰速度定数 B は熱処理酸素分圧に最も強く依存し、酸素分圧が下ると急激に増加する。鉄ドーパに対しては 1000 ppm で最も下り、 3000 ppm を越えると急に増加する。 B の温度依存性は、1次の指数関数で表わすことができ、その活性化エネルギーは減衰速度があまり大きなものを除いてほぼ $1.1 \sim 1.3 \text{ eV}$ であった。スリット像を使った定着効果の観察を行ない、鉄ドーパ量 1000 ppm の試料で、その書込と再生に成功した。書込像は非常に安定であるが、書込および再生に時間がかかる点がメモリを組んだ場合に問題である。

第5章 ホログラム特性

5.1 序

前章までは、光誘起屈折率変化に関する基礎的なデータを得るために、系を単純化して屈折率変化を直接測定してきた。緒論でも述べたように屈折率変化は、これをホログラム特性として見た場合に最もその物理的な特徴が工学的に発展できると思われた。

本章では、前章において比較的光感度の高かった試料結晶について、ホログラム材料特性として最も重要な回折効率の測定を行ない、前章で得られた直接書き込みにおける光感度と、ホログラム材料としての光感度との関係を理論値と比較し検討を行なう。

LiNbO_3 単結晶に実際に画像を書込んだ実験の報告は非常に少ない。これは書き込の際に可視領域の大出力レーザー光が必要であるためと思われた。本章では高出力のアルゴンイオンレーザーを光源に使用して、分解能測定用のテストチャートをホログラムフィックに試料結

5.2 回折効率の測定

一般的な感光材料に対してホログラム用の感光特性を評価する場合には、通常以下に述べる回折効率の測定が行なわれている。^{45~48)}

回折効率の測定は、試料内部あるいは表面に光学的な干渉縞を形成し、これを測定用試料に書込み、次に書込の際に使った片方の光を試料に照射し、書込まれた縞によって回折してくる光の強度を測定し、全透過光量に対する比を求めて回折効率の値とする。

回折効率の測定に使用した光学系を図59に示す。書込用の光源にはArイオンレーザーを使い4880Åの波長を選んだ。読出用の光源には出力を下げたHe-Neレーザーを使用した。書込用のレーザー光はハーフミラーによって分割され、平面鏡1, 2によって試料結晶の置かれた場所で交差し、干渉パターンを形成する。

読出用のレーザー光は、書込まれた干渉面に対して波長に対応したBragg角 θ_{He} を求め、この方向から試料に投射した。

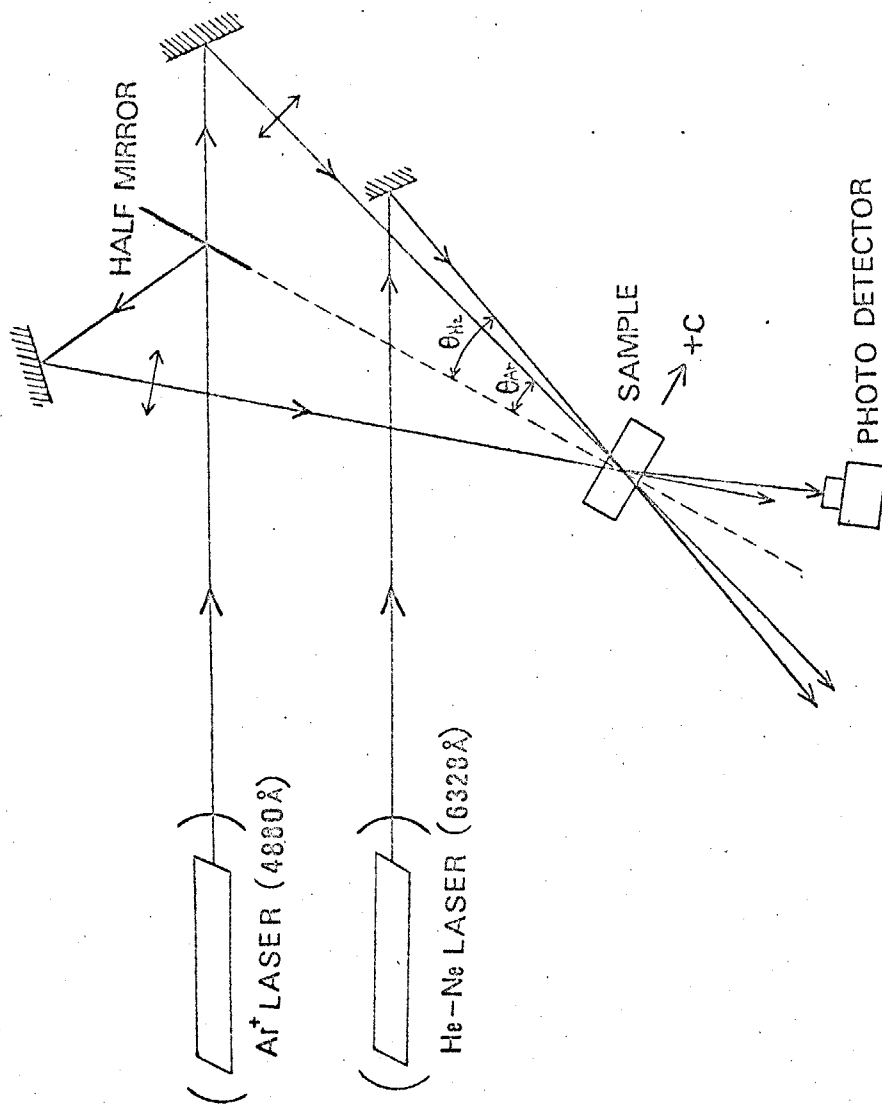


Fig. 59. Experimental arrangement for the holographic writing and read out.

本研究でとり上げた光誘起による屈折率変化による書込では、体積型のホログラムが形成されるので、書込光の入射角 θ_{Ar} と読出光の入射角 θ_{He} との間に

$$\frac{\sin \theta_{Ar}}{\sin \theta_{He}} = \frac{\lambda_{Ar}}{\lambda_{He}} \quad (10)$$

の関係がある場合にだけ読出しが可能である。ここで λ_{Ar} λ_{He} は各々 Ar イオン, He-Ne レーザ光の波長である。

書込および読出光の偏光方向は結晶の C 軸方向へ近づけ、干渉縞の面が C 軸に垂直になるように試料結晶を配置した。読出光に対する一次の回折光をホトダイオードで読取り自動記録を行なった。

鉄ド-70 1000 ppm の試料について得られた回折効率と照射時間との関係を図 60 に示す。回折効率は照射開始直後はゆるやかに増加し、ほぼ一定の速度で増加したのち飽和する傾向を示すが、さらに照射を続けると全く不規則な増減をくり返すようになる。

この回折効率の増減の振幅は非常に大きく、飽和値の 1/10 以下から始めの飽和値を越える場合も観察

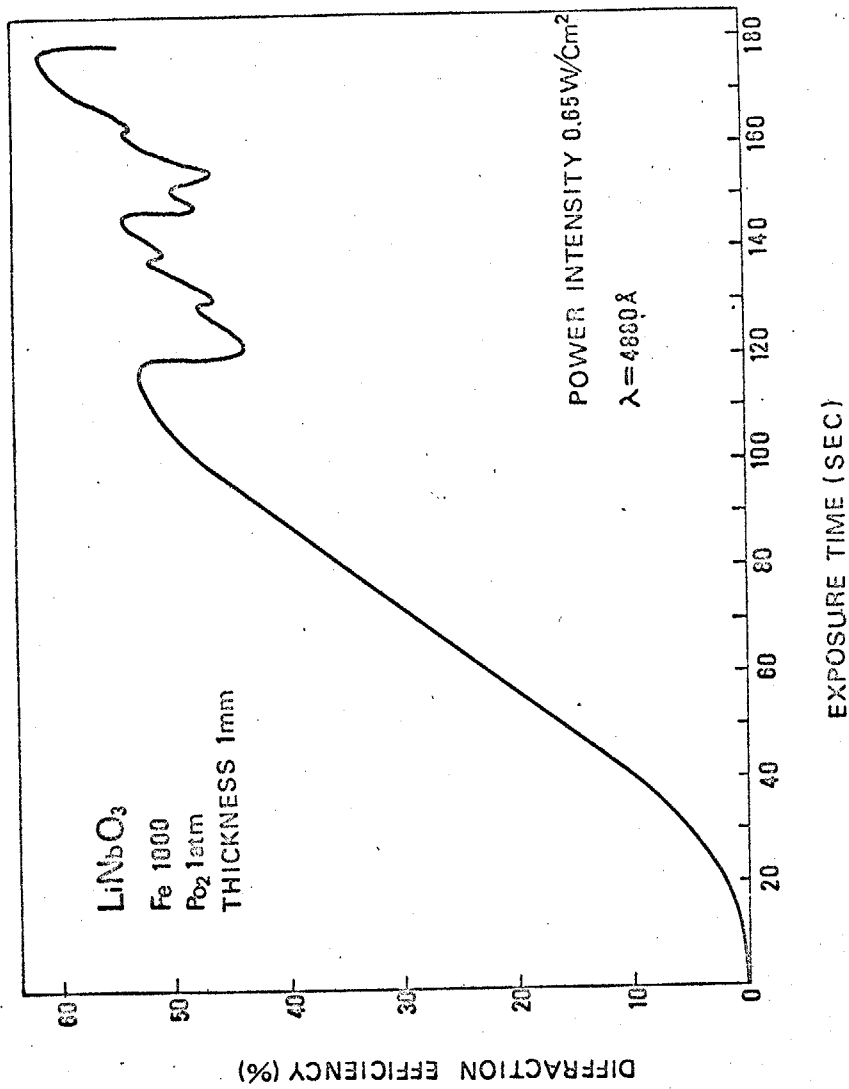


Fig. 60. Diffraction efficiency versus exposure time.

された。

この変動は4章で述べたフレクダウンによるものと考えられるすなわち試料の一部でフレクダウンが起り、その部分の屈折率が急に上り、その後方の書込部分の干渉縞がずれるために、再びこれが書直されるまで回折効率が大きく減少することが予想される。

得られた回折効率の最大値は厚さ1mmの結晶を使った場合に約50%であった。この値はLiNbO₃系の材料で報告されている40~70%の値とよい一致を示している。回折効率の測定値は、試料結晶の厚さと照射強度および光学系の安定度などによってかなり変化すると思われる。

干渉パターンが均一に記録されている場合には回折効率 η と屈折率変化との間には次式で示す関係が成立する。^{45, 49)}

$$\eta = \sin^2 \frac{\pi \Delta n t}{2\lambda \cos \theta} \quad (11)$$

ここで t は試料結晶の厚さ、 Δn は屈折率変化、

2θ は信号光と参照光のなす角度である。

(10)式から、 $\eta=50\%$ に対して $\Delta n = 4 \times 10^{-4}$ の値が得られる。一方、4章で求めたブレークダウンが発生する際の屈折率変化の値は大体 10^3 であり、かなりよい一致を示している。

回折効率 は画像書込における書込強度を表わしているのので、その立上り特性はホログラム書込における光感度を表わしていると思われる。(11)式を使って4章で求めた Δn に対する光感度のデータと比較するために、図61に鉄ドーパ量 300, 1000, 3000 ppm の試料における η と照射光量との関係を示す。書込初期では η は照射光量に比例しているが、(11)式から予想されるような正弦曲線からは大きくずれている。

ドーパ量が増すにつれて回折効率の立上りが急になるが、最大回折効率の値は 1000 ppm ドーパのものが最も高い値を示した。この点は試料結晶による書込光の吸収による効果を検討する必要があることを示していると思われる。

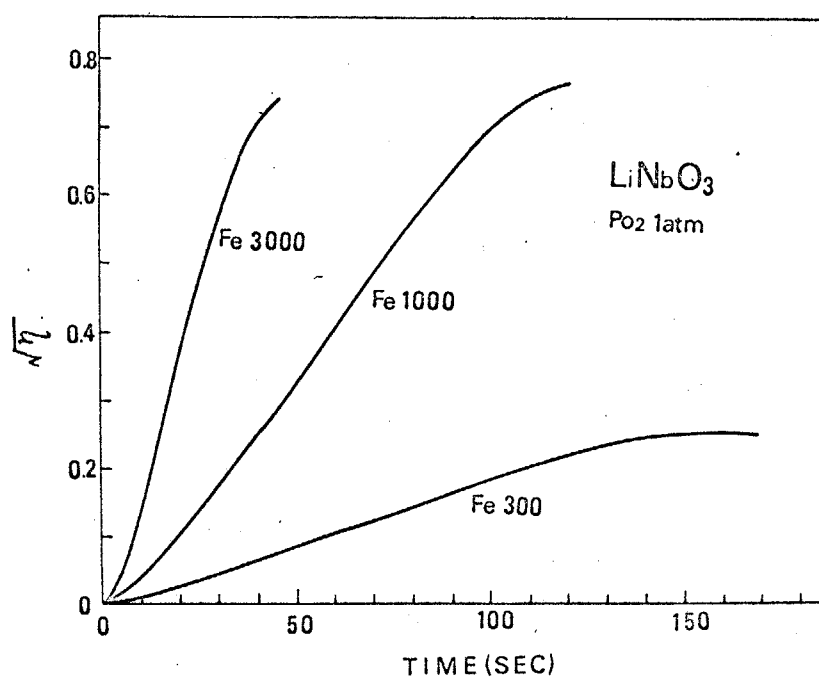


Fig. 61. Diffraction efficiency versus exposure time.

回折効率の測定から得られた結果と4章における屈折率変化から得られた結果との比較を表7に示した。回折効率の立上り速度は複屈折変化の発生速度にほぼ比例しているが、 $\Delta n_e = 3\Delta n_o$ として屈折率変化速度から計算した回折効率の立上り速度は回折効率の実験データにくらべてほぼ1桁低い値を示した。

この不一致については多くの理由が考えられるが、先に述べたように(4)式は2つの光波面が交わる領域にわたって干渉縞が均一に存在した場合を仮定しており、この仮定がくずれたものと思われる。実際に本研究で取り上げた感光材料のように、厚み方向にも干渉パターンが書かれる場合に、光の入射部分の近くの屈折率変化が、試料結晶のさらに深い部分の干渉パターンにどのような変化を与えるかという点に対して解析的な検討がなされる必要があると思われる。

その他に(5)式で定義した係数 G の取扱いは、フレックダウンの効果および回折効率測定用の光学系の機械的安定度等の点も考慮する必要があると思われる。

Table 7
 Refractive-index changes and diffraction efficiencies

Sample	Absorption coefficient 4880Å (cm ⁻¹)	Direct writing	Sensitivity (mm ² /J) Holographic writing
LN-Fe 300	2.3	3.1 X 10 ⁻⁶	1.9 X 10 ⁻⁴
LN-Fe 1000	6.2	2.4 X 10 ⁻⁵	7.7 X 10 ⁻⁴
LN-Fe 3000	30	6.3 X 10 ⁻⁴	2.4 X 10 ⁻³

5.3 テストチャートの書込

ホログラムメモリの最も一般的な構成は、ページコンポウザによって表示された書込データを記録体の一部にホログラフィックに順次書込み読み出す方法を取っている。書込の際の記録密度の上限は前節の回折効率の測定において書込光の交差角を変えて干渉縞の密度を上げ、その記録特性から求めることができ、 LiNbO_3 結晶では 4000 本/ mm^{50} の値が得られている。一方実際に画像を書込む場合には、光学系の分解能を考慮しなければならず、また回折効率の測定では書込光はすべて平面波であったが、実際の画像の様に光強度変化が存在する場合には、これにともなった各種の制限が生じてくると予想される。

本節では以上の点から最も簡単なテストチャートをホログラフィックに書込んでみた。図62に書込に使用した光学系を示す。高出力のアルゴンイオンレーザー (4880\AA , 800mW) を光源に使い、出力ビームを分割し、片側のビームを拡げ、ガラス板上に書かれたテスト

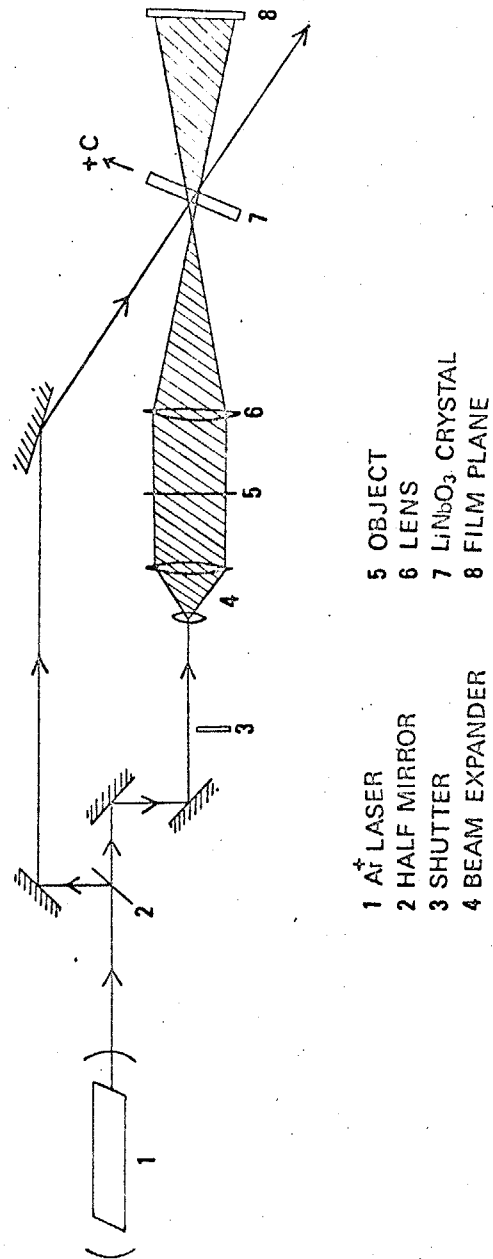


Fig. 62. Experimental arrangement for the holographic image writing.

キヤートを照射し、透過光をレンズ6で集束し、キヤートの像を写真フィルム8の上に結ばせる。もう一方のビームは参照光として直接試料に照射した。

試料結晶の照射部分はほぼ1.5mmφの円内に入り、結晶の厚さは1mmである。ビームの交差角は 20° で、800mWのレーザー出力で5秒間露光を行なったのち、シャッターを閉じ、信号光をさえぎり、再生像を通常の35mmフィルムに記録した。

図63に試料結晶を置かないときのテストキヤートの像を示す。図64に試料結晶を透過した光による書込中の画像を、図65に参照光によって再生された画像を示す。図において矢印で示した線が、試料結晶を入れないときの光学系の分解能を示していると思われる。試料結晶を入れると系の分解能は低下する(図64)。これは書込パターンの光強度の変化によって第3章で示したパターンのエッジによる屈折率変化が発生し、このため像の縁がボケたためと思われる。分解能が書込用の結晶のC軸方向に対して特に低下

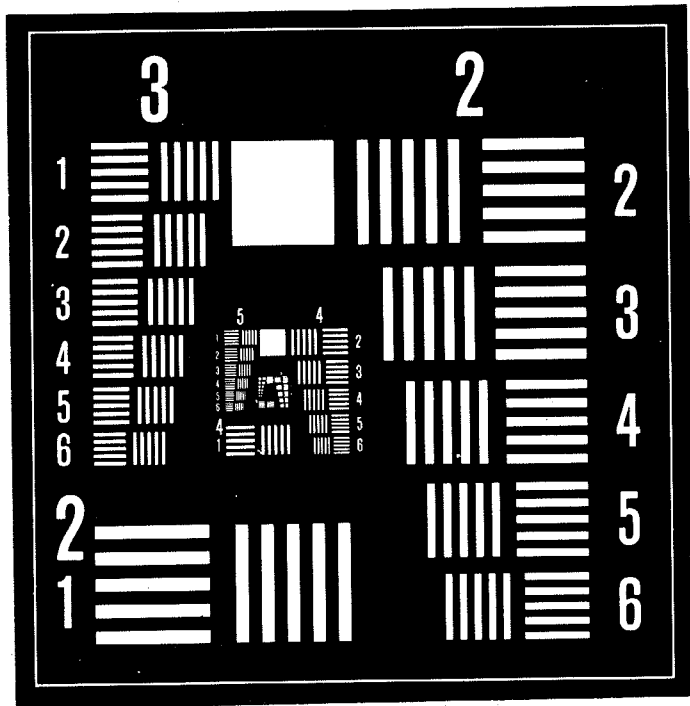


Fig. 63. Writing pattern 1.

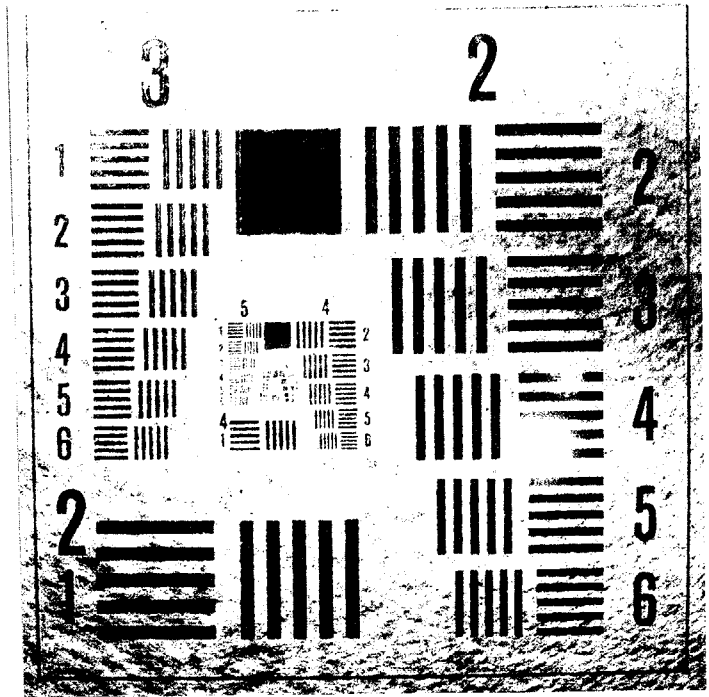


Fig. 64. Writing pattern 2.

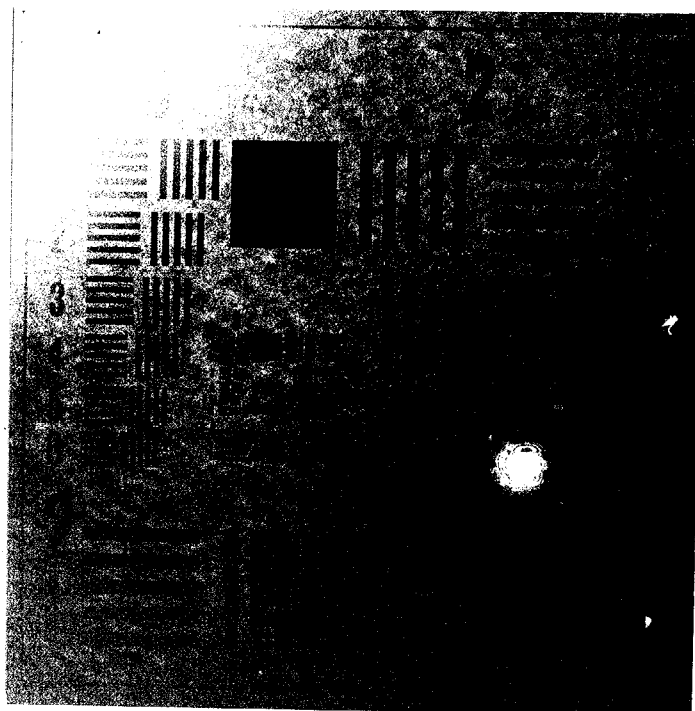


Fig. 65. Reconstructed image.

していることから、この点が予想される。

再生像はほぼ書込の際と同一の画質のものが得られた。再生像のフィルム上での分解能は図65において10本/mmであり、これを結晶の書込部分における記録密度に換算すると200本/mmとなる。実際には記録は結晶の同一部分へ多重に書込まれるので記録密度はさらに増えられたと思われるが、回折効率による予想とくらべてかなりのゆきがあり、電気光学メモリ材料の特性に合った書込方法の検討も考慮する必要があると思われる。

第6章 光誘起屈折率変化の発生機構

6.1 序

前章までは、 LiNbO_3 単結晶試料の作成と、これを使った光誘起屈折率変化の測定および画像の書込を行ない、電気光学メモリ特性に関する基礎的なデータを得た。本章では上記データと、すでに報告されている理論および実験事実との比較検討を行なう。

始めに光誘起屈折率変化の発生機構について Chen の提案した理論を説明し、屈折率変化の発生と最も深く関連していると思われる電気光学効果⁵¹⁾、内部電場および捕獲中心^{52~54)}の各項目について論じる。

電気光学効果および内部電場は、主として母体結晶の物性によって決まる量であり、3章で観察を行なった屈折率分布の形状に関連があり、捕獲中心は4章で測定を行なった増感効果と保持特性とに関連していると思われるので、これらの節で実験データの解析を含んだ考察を行なう。

6.2 屈折率変化の発生機構

光誘起による屈折率変化の発生機構は最初¹⁷⁾ Ashkin¹⁷⁾ によって示唆された。彼らはNbあるいはLiイオンが unit cell 内で移動するため、結晶の分極率が部分的に変わり、屈折率が変わるといふプロセスを提案したが、その後 Bell 研究所の F. S. Chen¹⁸⁾ によって電気光学効果にもとづく説明が提案され、今日これが広く認められている。4章における実験データにおいても、書込速度が温度によらないうことおよびブレイクダウンが継続して起こることに対する説明は、イオンが動くと考えたのでは困難であるので Chen の理論を採用した。以下これについて記す。

Chen は室温で常誘電体である電気光学結晶の KTN ($\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$) において、結晶に外部から数 kV/cm の電界を印加した場合にかぎり光誘起屈折率変化が発生する実験事実に着目し、以下に述べる屈折率変化の発生機構を提案した。

1. 室温で熱励起を受けたり程度に深くトラップされていたキャリアが光照射によって励起され、伝導バンドに上がる。
2. 伝導バンドに上ったキャリアは結晶内部に存在する電界によってドリフトし、光照射を受けたりない部分まで移動し、再トラップされる。
3. キャリアが再トラップされ、固定されることにより、照射パターンに対応した電荷分布が結晶中に形成され、この電荷分布に応じた電界分布が $\nabla \cdot E = \rho / \epsilon$ の関連を持って発生する。ここで E は電界、 ρ は電荷密度、 ϵ は結晶の誘電率である。
4. 電界分布 E によって、電気光学効果を介して結晶内に屈折率の分布が発生する。

Chen は KTN のような常誘電体では内部電場が存在せず、光励起によって伝導バンドに上ったキャリアが有効にドリフトしないので、屈折率変化が発生せず、光照射と同時に外部から電界を印加して始めて屈折率変化が発生する点を指摘している。また発生した

屈折率変化は、印加電圧をとり除いても残る事実
および屈折率変化のパターンが強い一軸性の異方性
を示すことも上記の説明と矛盾しないことを挙げて
いる。

本研究では4章で示した屈折率変化の同時測定法
によって、異常光に対する屈折率変化が 10^{-3} 付近で
ブルーダウンが発生することを見出した。後述するよ
うにChenの考え方を使って、この屈折率変化量から、
 LiNbO_3 における電気光学係数を使って推定した電界
は 12 kV/mm であり、通常の酸化物結晶における絶縁
破壊電圧として妥当な値を得ることができた。

本章ではChenの説明に従って、光誘起屈折率変化
のデータについて電気光学効果、内部電場、捕獲中
心の3点を中心に考察を行なう。

6.3 電気光学効果

前節で述べた理論によれば、光誘起屈折率変化は電気光学効果を示す物質についてのみ発生することになる。以下電気光学効果の現象論的な⁵⁵⁾取扱いを簡単に示す。

LiNbO_3 のような光学的異方性を持つ結晶の屈折率は、直交座標 (x_1, x_2, x_3) に対する楕円体

$$\sum_{ij} \frac{x_i x_j}{n_{ij}^2} = 1, \quad \begin{array}{l} i, j = 1, 2, 3 \\ n_{ij} = n_{ji} \end{array} \quad (12)$$

によって表わすことができる。この楕円体を屈折率楕円体と呼ぶ。

結晶に力学的な外形変化を生じさせないような条件の下で電界を印加したときの光学パラメータの変化 $\Delta(1/n_{ij}^2)$ は次のように展開できる。

$$\Delta\left(\frac{1}{n_{ij}^2}\right) = \sum_{l=1}^3 r_{ijl}^s E_l + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^3 \sum_{k=1}^3 g_{ijkl}^s E_l E_k + \dots \quad (13)$$

添字 s は結晶の外形が変形しない条件を示す。

(3)式における電界の一次および二次における比例係数を

r_{ijl}^s : Pockels 定数

g_{ijkl}^s : Kerr 定数

と呼ぶ。Pockels 定数は対称中心を持たない結晶にのみ存在する。

結晶が束縛されてない状態すなわち応力が 0 の場合はそれぞれ

$$r_{ijl}^T = r_{ijl}^s + \sum_{a,b} P_{ijab} d_{abl} \quad (14)$$

$$g_{ijkl}^T = g_{ijkl}^s + \sum_{a,b} P_{ijab} g_{klab} \quad (15)$$

と表わすことができる。ここで

P_{ijab} : 光弾性定数

d_{abl} : 圧電定数

g_{klab} : 電歪定数

である。

r_{ijl} および g_{ijkl} は 3 階および 4 階のテンソルで表わされているが表記が煩雑であるので通常以下に示すように添字をまとめて 2 次元マトリクスで表示する。

$ij \rightarrow m$	$ij \rightarrow m$
11 1	$\left. \begin{matrix} 23 \\ 32 \end{matrix} \right\} 4$
22 2	$\left. \begin{matrix} 31 \\ 13 \end{matrix} \right\} 5$
33 3	$\left. \begin{matrix} 12 \\ 21 \end{matrix} \right\} 6$

この操作を行なうためにテンソル量とマトリクス要素は次の関係で結ばれる。

$$r_{ijk} = r_{mk} \quad m \text{ が } 1, 2, 3 \text{ の場合.}$$

$$2r_{ijk} = r_{mk} \quad m \text{ が } 4, 5, 6 \text{ の場合.}$$

4階テンソルの Kerr 定数については、さらに $kl \rightarrow n$ について同様の変換を行なうと

$$g_{ijkl} = g_{mn} \quad m, n \text{ とともに } 1, 2, 3 \text{ の場合}$$

$$2g_{ijkl} = g_{mn} \quad m, n \text{ のいずれか一方が } 4, 5, 6 \text{ の場合}$$

$$4g_{ijkl} = g_{mn} \quad m, n \text{ とともに } 4, 5, 6 \text{ の場合}$$

となる。

LiNbO_3 は三方晶系であり Pockels 定数は

$$\begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

と表示され、4個の独立な値を持つ。

光誘起屈折率変化が報告されている結晶における Pockels 定数および Kerr 定数を表 8 および表 9 に示す。

以上に述べた電気光学効果の表現法は一般的ではあるが、工学的な立場からは直感的に理解しにくいところがあるので、通常半波長電位差あるいは半波長電界距離積 $[E \cdot d]_{\lambda/2}$ を使って電気光学結晶の特性を表示する場合が多い。

LiNbO_3 結晶では表 により (2) 式に示した屈折率楕円体は

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{n_o^2} - r_{22} E_y + r_{13} E_z \right) x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{22} E_y + r_{13} E_z \right) y^2 \\ & + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33} E_z \right) z^2 - 2r_{22} E_x xy + 2r_{51} E_y yz + 2r_{51} E_x zx \\ & = 1 \quad (16) \end{aligned}$$

Table 8

Electrooptic constant (Pockels)

Crystal	Point group	T _c (°K)	r ₁₃	r ₃₃	r ₃₁ = r ₄₂	r ₂₂	r _c
LiNbO ₃	3m	1470	(S)8.6	(S)30.8	(S)28	(S)3.4	(S)21
LiTaO ₃	3m	890	(S)7.9	(S)35.8	(S)20	(S) 9	(S)28
BNN	mm2	833					(T)33
SBN	4mm	470					(T)108
BaTiO ₃	4mm	393			(S)820 (T)1640		(S)23 (T)108

r_{n1} (10⁻¹² m/V)

Table 9
Electrooptic constants (Kerr)

Crystal	Point group	T _c (°K)	\mathcal{G}_{11}	\mathcal{G}_{12}	$\mathcal{G}_{11}-\mathcal{G}_{12}$	\mathcal{G}_{44}
$\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$	m3m	283	0.136	-0.038	0.174	0.147
BaTiO_3	m3m	401	0.12	- <0.01	0.13	

\mathcal{G}_{mm} (m⁴/coulb.)

となる。ここで $n_o = n_x = n_y$, $n_e = n_z$ は各々常光および異常光に対する屈折率を示す。

結晶のZ軸方向に電界を加え、X軸方向に平行に光束を通した場合の常光と異常光との位相差を求めらる。

$$E_x = E_y = 0, \quad E_z \neq 0$$

であるから (16) 式は

$$\frac{x^2 + y^2}{n_o^2 (1 - \frac{1}{2} n_o^2 \nu_{33} E_z)^2} + \frac{z^2}{n_e^2 (1 - \frac{1}{2} n_e^2 \nu_{33} E_z)^2} = 1 \quad (17)$$

と変形できる。ただし $n_o^2 \nu_{33} E_z \ll 1$, $n_e^2 \nu_{33} E_z \ll 1$ を仮定

している。(17) 式より、x, y, z 方向に対する屈折率

n_x, n_y, n_z は

$$\begin{cases} n_x = n_y = n_o - \frac{1}{2} n_o^3 \nu_{33} E_z & (18) \\ n_z = n_e - \frac{1}{2} n_e^3 \nu_{33} E_z & (19) \end{cases}$$

となる。

よって図66に示すようなX方向の長さ l , Z方向の厚さ d の結晶に電圧 $V = dE_z$ を印加した場合の結晶の出力面でのYおよびZ軸方向の光電界成分の向

に生ずる位相差 Γ は

$$\Gamma = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) l (n_z - n_y) \quad (20)$$

であるから (18)⁽¹⁹⁾ を代入して $\Gamma = \pi$ の場合すなわち半波長の複屈折変化を起すに必要な電圧を求めると、

$$V_\pi = \frac{\lambda}{(n_e^3 r_{33} - n_o^3 r_{13})} \cdot \frac{d}{l} \quad (21)$$

となる。 V_π を半波長電位と呼び $d/l = 1$ の場合の V_π を半波長電界距離積 $[E \cdot l]_{1/2}$ と呼ぶ。

$$[E \cdot l]_{1/2} = \frac{\lambda}{(n_e^3 r_{33} - n_o^3 r_{13})} \quad (22)$$

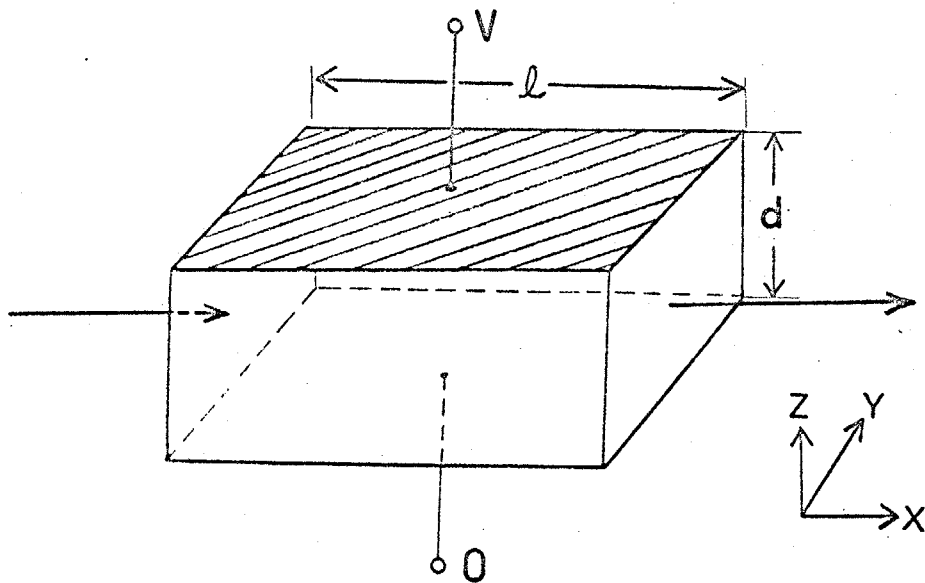


Fig. 66. Transverse electrooptic light modulator.

半波長電位は印加電界と光の進行方向が直交する横電界型構成の変調器に電気光学結晶を使ったときの100%変調を得るために必要な電圧に相当する。

本研究でとりあげた光誘起屈折変化においてもドリフト電荷による電界は主にZ軸方向に発生すると考えられるので、図66に示した系がモデルとして利用できると思われる。

第4章で絶縁破壊によると思われる屈折率変化の急変が観察され、これがほぼ $\Delta n_e = 2 \times 10^{-3}$ で発生することが観察された。ここでキャリアのドリフト方向はすべてC軸方向であるとすると電場はC軸方向に発生し、図66に示したモデルを使ってこのときの電界強度を求めると、(21)式 $\Delta n_e = 10^{-3}$, $V_{33} = 30.8 \times 10^{12} \text{ m/V}$, $n_e = 2.2$ を代入して $E_z = 12 \text{ KV/mm}$ が得られる。 LiNbO_3 結晶の絶縁破壊電圧は求められていないが通常の酸化物の値として妥当なものであると思われる。

6.4 内部電場

前節において光誘起屈折率変化は電気光学効果が存在しなければ発生しえない点を述べたが、表に示すように LiNbO_3 より、 LiTaO_3 の方が電気光学効果が顕著であるにもかかわらず、光誘起屈折率変化は非常に発生しにくい。本節では電気光学効果以外に屈折率変化の発生に関与していると思われる内部電場について考察を行なう。

通常強誘電体では自発分極にともなう強い内部電界が存在するが、大気中では結晶表面に反対電荷を吸着しているため、外部には強い電場を形成しない。

結晶内部の着目点に存在する電場は通常次に示す4種類の電場の総和として表わすことができる。

$$E_{\text{local}} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3$$

ここで E_0 は外部から加えられた印加電圧による電界、 E_1 は結晶の自発分極により表面に表われる電荷による反電場であり、SI で表わすと

$$E_1 = -\frac{NP}{\epsilon_0} \quad (23)$$

となる。ここで N は反電場係数、 P は自発分極量である。 E_2 はロレンツ電場であり、着目点を中心に、結晶中に適当な径の球形の空間を考え、その内側に存在する分極電荷によって生じた電界である。SI で表わすと

$$E_2 = \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (24)$$

となる。 E_3 は上記の球形の空間内における原子の分極による電場である。立方結晶では 0 となるが、それ以外では各原子からの総和を求めなければならぬ。

LiNbO_3 , LiTaO_3 における内部電場は ⁴²⁾ ²⁰⁾ Chen, 八十島等によって光電流の測定から検討が行なわれている。図67は八十島等の用いた光電流の検出回路である。Qスイッチルビレーザ、Arイオンレーザ、Xeランプを光源に用いた場合ほぼ 10^{14} クーロンの電荷が結晶の自発分極 P_3 と逆向きに流れたと報告している。また外部

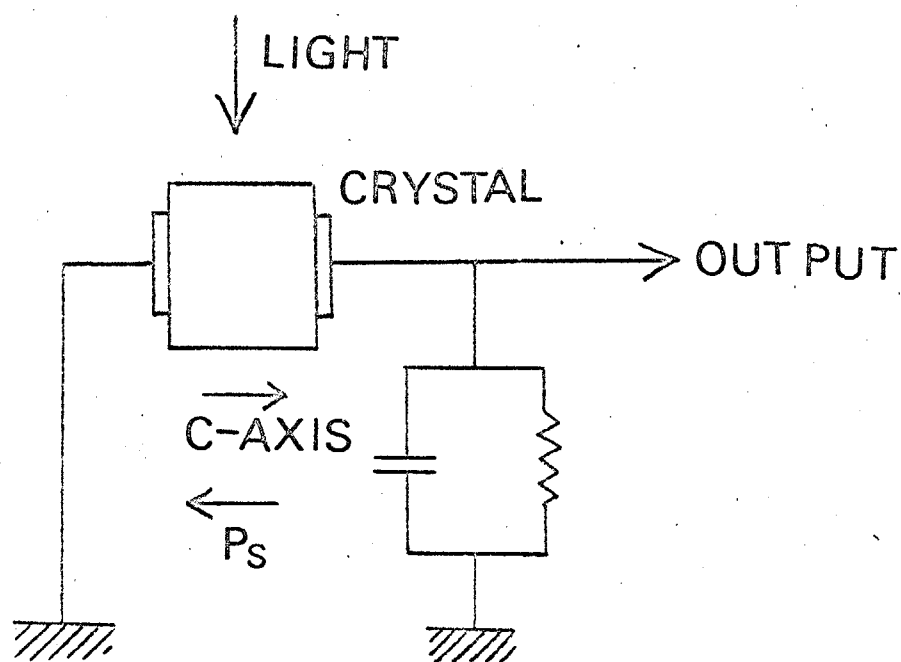


Fig. 67. Measurement of photo current.

から結晶に電界を印加した際の光電流チャージ量から内部電界は自発分極と反対の方向を向き、その大きさは約 45KV/cm であるという結果を得ている。

自発分極の方向と内部電界の向きが逆であることから内部電場はレンツ電場によるものではなく、反電場 E_1 によるものであると予想される。

⁵⁶⁾ 岩崎らによれば LiNbO_3 の自発分極は 0.5C/m^2 であり、吸着イオンによる補正が行なわれないうちに、反電場 E_1 は $5 \times 10^7 \text{KV/m}$ にも達するので、吸着イオンによる補正が不十分であれば測定値の $4.5 \times 10^3 \text{KV/m}$ 程度の電界が結晶内部に残ることは考えられないことではなう。

^{58,59)} また表10に示すように、 LiNbO_3 の自発分極は他の光誘起屈折率変化が報告された電気光学結晶にくらべてほぼ1桁大きい。これは LiNbO_3 における光誘起屈折率変化が特に大きい点と一致しており、自発分極が光感度と相関を持っていることがわかる。

W. D. Johnston は上記の内部電場 E_1 は結晶表面の

Table 10
Spontaneous polarization of electrooptic crystals

Crystals	Spontaneous polarization (C/m ²)
LiNbO ₃	0.5
LiTaO ₃	0.048
BNN	0.026
SBN	0.04
BaTiO	0.03

charge compensation が不完全であることに起因するとして以下の説明を提示している。図68に説明図を示す。

Johnston⁵⁷⁾によれば、結晶の表面近傍では自発分極 P_s に乱れが生じ、ドメイン境界程度の厚さ $\delta \leq 1 \mu$ にわたって P_s が変り、これによって、

$$\rho_p = -\nabla \cdot P_s \quad (25)$$

の分極電荷が結晶表面から深さ δ にわたって分布していると考ええる。結晶表面に吸着したイオンによって、表面に表われた電荷だけが中和されるから、表面から深さ δ にわたって分布している分極電荷は完全には補正されず、このためにかなり大きな内部電場 E_i が結晶中に残ることになる。Johnston はさらに E_i の値として妥当なものが得られることをモデルと共に示している。

Johnston による説明は内部電場の存在を説明することはできるが、その大きさが分極方向に対する結晶の厚さに反比例することになり、実験事実に反す

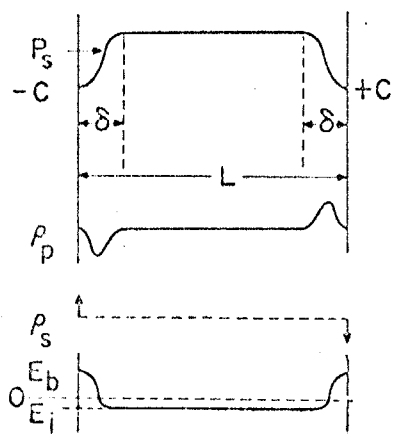


FIG. 68. Field distribution due to imperfect surface layer and incomplete surface charge compensation. ρ_p , polarization charge density; P_s , spontaneous polarization; ρ_s , (delta function); E_i and E_b , internal field and surface layer field, respectively; δ , surface layer thickness; L , slab thickness.

ると思われた。本研究においても、試料結晶のC軸方向の厚みを2~15mmにわたって変えて測定を行なったが、光誘起屈折率変化の発生速度が変ることにはなかった。

また光電流の測定の際に電極には光が当たらないように注意して測定を行なった。光照射中に定常的な電流が流れることが報告されている。この結果は結晶中にフェルミレベルの変動があることを示唆しており、ポーリングの際に生じたわずかな不純物の濃度勾配に注目する必要があると思われた。

内部電場に関しては、光誘起屈折率変化の発生しやすさに大きな影響を持っているにもかかわらず、これに着目した研究はあまりなされていない。内部電場とこれによる光励起キャリアのドリフト過程に関する知見は、電気光学メモリを半導体ロジックと接続するデバイスを考慮する際に、有効な手がかりになると思われる。

6.5 捕獲中心

6.5.1 序

光励起されてドリフトするキャリアは、光照射を受けないときには室温で熱励起されない程度に深くトラップされている必要がある。光誘起屈折率変化が発生するためには、前述の電気光学効果および内部電場以外に適当な数の、照射光で励起しうる深さにトラップされたキャリアが存在しなくてはならない。

光誘起屈折率変化は 1.06μ の近赤外光では発生せず、 0.633μ では発生するので、このトラップの深さはほぼ 1.3eV 程度であると思われる。これはまた4章で測定を行なった decay 速度の活性化エネルギー 1.32eV とより一致を示している。

4章で得られた増感効果は、このトラップキャリアの増加によるものであると思われる。増感効果は結晶を低酸素分圧下で熱処理した場合および鉄イオンのドーピングによって得られた。これら双方はその効率および保持特性においてある程度の差を示したが

密接に関連してゐると思われる。

本説では始めに Bergman⁶⁰⁾ によつて報告された高温における無ドーパ LiNbO_3 の電気伝導度の説明を述べ、その結果と光感度の酸素分圧依存性についで触れ、次に不純物ドーパによる効果を検討する。ドーパ厚子の位置を検討するために LiNbO_3 の結晶構造についで述べ、次に酸素欠陥との関係を検討する。

6.5.2 酸素欠陥と電気伝導度

4章で示したように酸素中で育成した無色の結晶を 1000°C 以上の温度で還元すると茶褐色に着色し、容易に光誘起屈折率変化を発生するようになるが、同時に decay 速度も上昇することを見てきた。

これらの実験事実は熱処理によって結晶中に捕獲キャリアが導入されたことを示していると思われる。すなわち捕獲キャリアの増加にともなって、これとび移りながらキャリアが移動するいわゆるホッピング伝導が発生し、光照射によって発生した電荷分布が急速に中和されることが予想される。結晶の着色についても捕獲キャリアによる光吸収の波長選択性から説明ができると思われる。

以上の考えから、本章では不純物ドーパの効果を考える前に、これに関連すると思われる結晶の不完全性と捕獲キャリアについで考察を行なう。

図 69 は純粋な LiNbO_3 結晶を各酸素分圧下で熱処理したときの電気伝導度を示したものである。

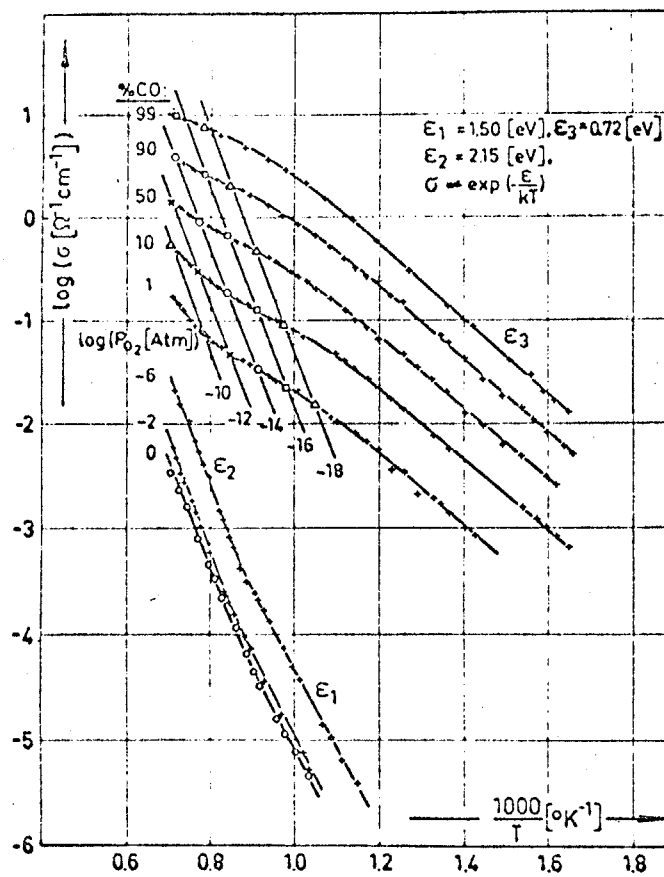


Fig. 69.

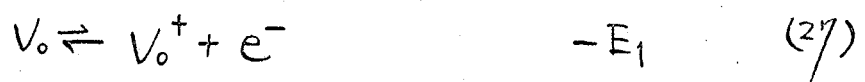
Electrical conductivity σ of
 LiNbO_3 under various pressures
of oxygen vs. $1/T$.

熱処理の際の酸素分圧が下るにつれて電気伝導度はほぼ酸素分圧の $\frac{1}{4}$ 乗に比例して増加している。

また試料結晶の Seebeck 係数が負であることから、キャリアは電子であることが予想され、酸素分圧の減少により LiNbO_3 結晶中に酸素欠陥が発生し、この空格子点に電子が捕獲されるといふ系が予想される。

Bergman は電気伝導度が高温において酸素分圧の $-\frac{1}{4}$ 乗に比例する点を次のように説明している。

酸素分圧 P_{O_2} の雰囲気中に置かれた LiNbO_3 結晶における酸素欠陥とトラップキャリアに対する平衡関係は、



ここで O は結晶格子中の酸素、 V_0 は酸素欠陥、 V_0^+ はイオン化した酸素欠陥、 e^- は伝導電子、 E_0, E_1 は各々酸素欠陥の生成熱およびイオン化エネルギーを示す。

V_0 は酸素の格子欠陥であり電子を2個トラップしている状態をイオン化してなり状態という。

(26)式および(27)式に示した平衡関係はそれぞれ

$$P_{O_2}^{1/2} [V_0] = K_0 e^{-E_0/kT} \quad (28)$$

$$n [V_0^+] = K_1 [V_0] e^{-E_1/kT} \quad (29)$$

と表わせる。\$K_0, K_1\$ は平衡定数、\$n\$ は熱励起された伝導電子の密度である。

ここで \$V_0\$ 以外のドナーあるいはアクセプタ濃度が \$V_0\$ に比較して非常に少く無視できる場合には

$$n = [V_0^+] \quad (30)$$

が成立つから (28), (29), (30) 式より

$$n = (K_0 K_1)^{1/2} \exp[-(E_0 + E_1)/2kT] \cdot P_{O_2}^{-1/4} \quad (31)$$

が得られ、移動度が酸素分圧によらないとすると、電気伝導度 \$\sigma\$ に対して、

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4} \quad (32)$$

が成立つ。

以上が Bergman による説明であり、\$T > 1000^\circ K\$, \$P_{O_2} < 10^{-5}\$ における実測データとも一致し、この範囲に

おいては妥当なものであると思われる。一方実際に光誘起屈折率変化が発生する条件は $P_{O_2} > 10^{-3}$, $T < 400^\circ K$ でありこの場合にはキャリア濃度が下り、(27)式で示した以外の発生原因で生じたキャリアによる効果が無視できない。実際に $200^\circ C$ 以下ではイオンの伝導も観察されている。

上記の説明を本実験データに適用するには高温からのクエンチ過程を検討しなければならぬ。図48に示した P_{O_2} と吸収係数および光感度との関係において $P_{O_2} < 10^{-2}$ で急に酸素分圧依存性が表われたが、この領域において Bergman の系が適用できると思われる。

また2章で述べたように高温で陽極の方向へ着色が片寄ることは、着色中心が結晶中で負に帯電していることを示しており、 V_O である可能性が強い。

酸素欠陥の構造の解析は困難であり、これに関する詳細な知見は得られていない。NaCl の様な簡単な結晶においても色中心に多くの種類があることが知られており、⁽⁶⁷⁾ $LiNbO_3$ における酸素欠陥についても

欠陥相互の關係あるいは会合状態などに関する有効な実験データの集積が望まれる。

6.5.3 不純物ドーパと捕獲中心

6.5.3.1 LiNbO_3 の結晶構造

LiNbO_3 は多くの酸化物と固溶体を作る。特に LiTaO_3 とは全系完全固溶であることが知られている。³⁸⁾ Zn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , Ta^{5+} は偏析係数が1より大きく、 Fe^{3+} , Mn^{2+} はほとんど同濃度で固溶する。 LiNbO_3 における Nb は酸素 6 配位で 5 価におけるイオン半径は 0.69\AA であり、 Li^+ は 6 配位の場合 0.68\AA である。一方固溶する陽イオンの半径はほとんどこの値に等しいため、その置換位置を推定することはかなり困難で確実な決定はなされていない。本節では始めに LiNbO_3 の結晶構造について述べる。

室温における LiNbO_3 の結晶構造は ^{61,62)} Abrahams 等によって詳細に検討がなされている。 LiNbO_3 の結晶構造は空間群 $R3c$ であり、hexagonal axis 表示で格子定数は

$$a = 5.148\text{\AA}$$

$$c = 13.863\text{\AA}$$

であり。

atomic parameter は

Nb 0, 0, 0

O 0.0492±4, 0.3446±5, 0.0647±4

Li 0, 0, 0.2829±23

である。

LiNbO_3 の結晶構造は Nb の周囲に酸素が 6 配位した正八面体を単位にして考えると理解しやすい。⁶³⁾

図 70(a) は酸素が六方最密に入ったときの正八面体を c 軸方向から見たものである。図 70(c) は酸素が面心最密に入ったときのものであり、いわゆる γ - Rf スカイト構造がこれに相当する。 LiNbO_3 の構造は図 70(b) に示したもので、上記 2 つの中間的な構造とみることができ、すなわち c 軸方向に進むにつれて、酸素の面が六方最密充填の場合から交互に 6.5° 回転した構造である。

Li^+ の位置を明確に示すために図 70(b) の一部を Li^+ を中心に図 71 に示した。 Li^+ は図 71 で示された 9 個の酸素で作られたカゴの中に入っている。このカゴは ①で示した 3 個の酸素によって中央かくみれた形をして

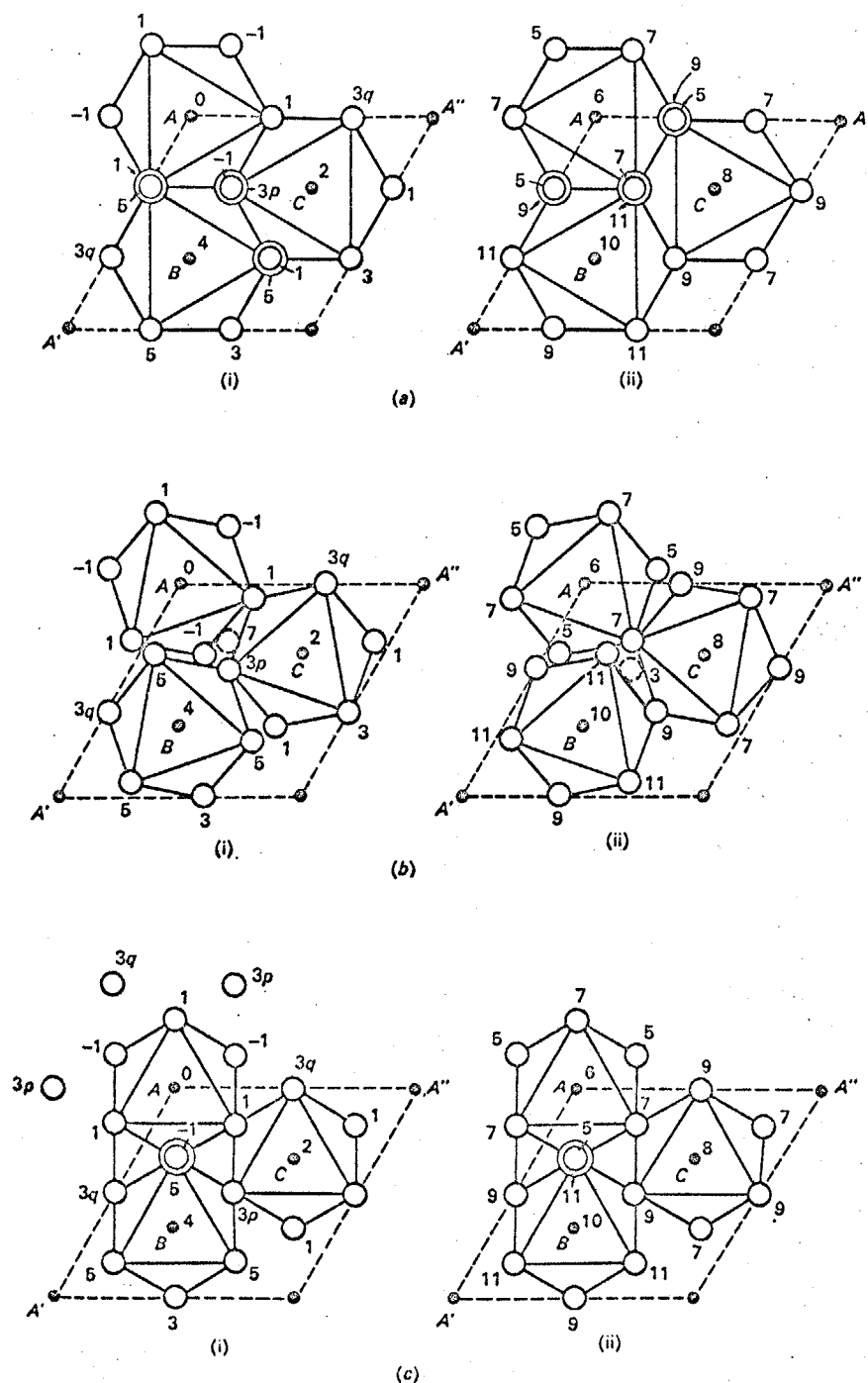


Fig. 90. Projection on (0001) of Nb-O framework; left-hand diagram gives lower half of unit cell, right-hand diagram upper half. Origin at upper left-hand corner. Heights of atoms marked in units of $c/12$. Small black circles, Nb; open circles, O; double circles, O's coinciding in projection. For each octahedron, edges of upper face are drawn in, those of lower face omitted. For labels p and q , see text. (a) Ideal hexagonal packing ($u=0$). (b) Intermediate value of u . (c) Perovskite structure ($u=\frac{1}{2}$). (These diagrams have been drawn with constant a , instead of constant octahedron size. In all, $v=0$.)

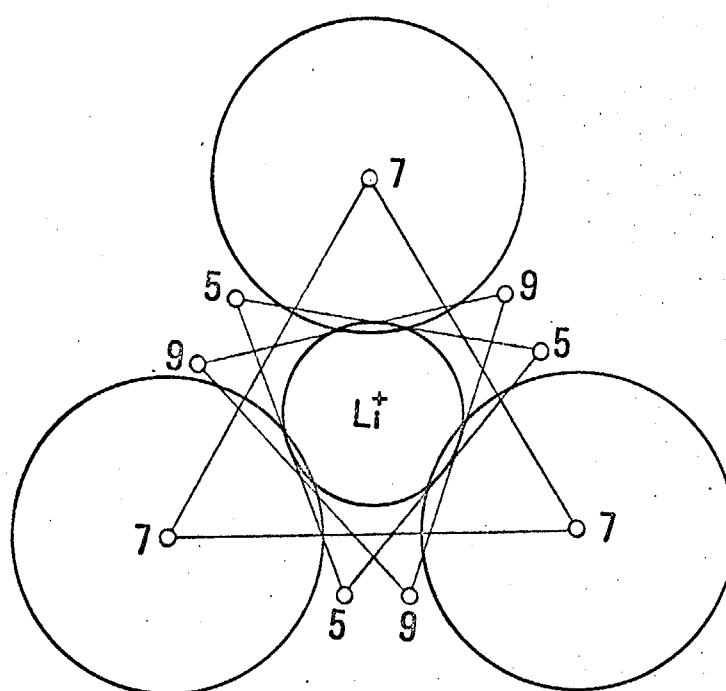


Fig. 71. Projection of LiNbO_3 structure on (001) plane.

いる。このため Li^+ は中心から c 軸方向へずれた2つの安定な位置に入ることができ、変位型の強誘電性が表われると言われている。図72 に Li^+ の変位を示した。すべての Li^+ がA位置に入った場合に結晶は上向きに分極した単分域となり、 Li^+ がすべてB位置に入ったときには下向きに分極した結晶になる。ポーリングは高温において格子振動の寄与のもとで電場により Li^+ イオンを片側へ動かす操作に相当する。

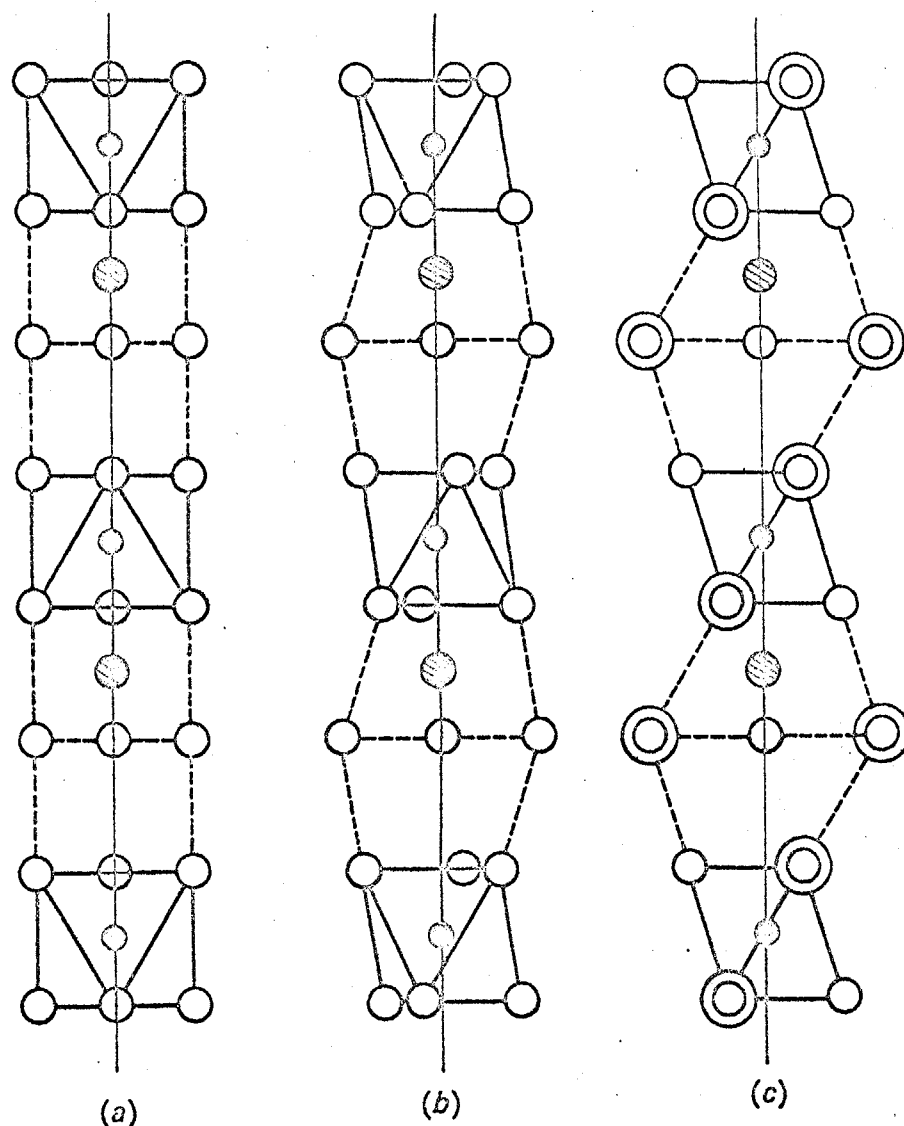


Fig. 7 Projection on $(11\bar{2}0)$ (whose trace is parallel to $A'A''$ in Fig. 7₀) of octahedra whose centres lie on triad axis through origin. Small black circles, and hatched circles, represent geometrical centres of octahedra occupied by Nb and Li respectively; open circles, \circ ; double-circles, \circ 's coinciding in projection. Full lines, edges of Nb octahedra (nearer side only shown); dashed lines, outlines of Li octahedra and empty octahedra. (a) Ideal hexagonal packing ($u=0$). (b) Intermediate value of u . (c) Perovskite structure ($u=\frac{1}{2}$). Diagrams drawn with constant a ; $v=0$.

6.5.3.2 鉄およびモリブデンの置換位置

2章で示したようにドーピングした結晶の格子定数がすくなく減少してゐることから、鉄およびモリブデンイオンは interstitial に入らず置換型で固溶すると予想される。Fe³⁺, Mo⁶⁺ が Li⁺ の位置を占めるか Nb⁵⁺ の位置に入るかという問題は簡単な確認法がなく、確定した結論はまだ報告されてゐない。ここではこれまで報告されてきた結果をまとめ、^{次の節で}本実験の結果を加えた考察を行なう。

G. E. Peterson⁶⁴⁾ 等は γ -Li の NMR 測定から Nb-O 間は共有結合性が強いという結論を得てゐる。また彼らは共有結合を形成しにくくドーピングイオンは Li⁺ の位置へ入る可能性が強いという結論を出してゐる。

J. C. Danner⁶⁵⁾ 等はカチオンが酸素で構成された2個の大きさの異なる三角形の間に存在してゐることに注目して2種のカチオン酸素間隔パラメータを導入して M²⁺ の ESR スペクトルを LiNbO₃ と LiTaO₃ とについて測定し、その差異より M²⁺ は Li⁺ の位置に入るとしてゐる。

6b) G. Burns 等は Yb^{3+} をドーピングした $LiNbO_3$ について $4f^{13}$ の ESR データから結晶場を計算し、ドーピングした Yb^{3+} は c 軸に垂直な酸素原子の並んだ面からほぼ 0.6 \AA の位置にあるという結果を得て、これが Li^+ の位置として妥当な値であることを示している。結晶構造から考えても Li^+ の位置にはより大きなイオンが入り得ると思われる。

一方ペロブスカイト構造を持った $KNbO_3$, $KTaO_3$ は希土類および遷移金属イオンのドーピングが困難であるが $LiNbO_3$ では容易にドーピングができることが知られている。6b) これらの結果からは Li の位置により多くのイオンが置換される傾向があることが予想され、 Fe^{3+} イオンは Li の位置に入ることが予想される。また M_6^{VI} は $(M_6O_4)^{2-}$ の酸素 6 配位の安定な構造を持つことから Nb^{5+} の位置へ入ると考えたのが妥当であると思われる。

6.5.3.3 不純物添加と酸素欠陥

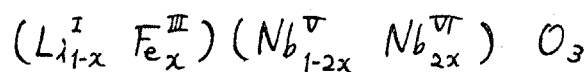
第2章において鉄をドーピングすることによって LiNbO_3 結晶が赤褐色に着色し、光誘起屈折率変化に対する感度が上ることを述べたが、モリブデンをドーピングした場合には著しい光感度の上昇は得られなかった。本節ではこの点についてさらに詳しく考察を行なう。

一般に母体結晶が少くとも2種の原子価状態をとるイオンを含んでいる場合には、異種原子の添加によって母体結晶の一部のイオンが別の原子価に変ることが知られている⁶⁷⁾。これにともなって空格子点の数も変る場合もある。

Fe^{3+} を LiNbO_3 結晶にドーピングした場合には置換の場所によって次の電荷補償が考えられる。

1 Fe^{3+} が Li^+ の位置へ入った場合

1.1 $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Nb}^{4+}$ による補償

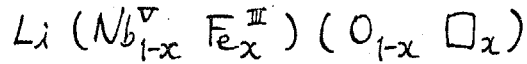


1.2 Li^+ の空位による補償

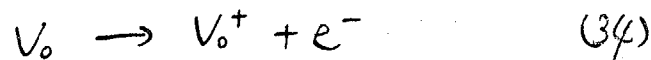
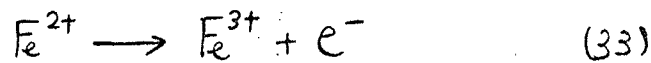


2 Fe^{3+} が Nb^{5+} の位置に入った場合

2.1 酸素空位による補償



2章で述べたようにポーリングの際の十側の電極に近い部分で光感度が上がることから、光誘起屈折率変化に参与する色中心は結晶中で負のキャリアをトラップしていると考えられる。よって光励起過程は



の2通りの場合が考えられる。無ドーパの結晶を還元した場合には明らかに(34)によってドリフトキャリアが発生すると思われる。鉄をドーパした場合には、これが Nb の位置へ入ると2.1によって酸素空位が生じるが、decay速度の差を考慮すると電子をトラップした空位の増加を考えることには無理があるように思われる。むしろ1.2によって Fe^{3+} は Li^+ の位置に入り、置換した鉄の一部が2価の状態にあり、このトラップされた電子が光励起されると考えるのが妥当であると思われる。

第7章 電気光学メモリ

7.1 序

前章では光誘起屈折率変化現象の解析に主眼を
おいて実験データの検討を行なった。本章ではこの
現象を情報記録に利用する場合を考え、工学的な
立場から検討を加え、本研究のまとめを行なう。

特に従来実用化あるいは開発途上にある各種の
メモリと比較しながらその長所、弱点および将来性
について検討を行なう。

さらに第3章で得られた実験結果にもとづいて、
電気光学結晶を使ったビームメモリの提案を行ない、
実際にその光学系を構成し、特性の検討を行なう。

また緒論および第2章で説明したように、電気光
学メモリの実用化を考える際には有効な記録体の作
成法を確立する必要があり、本研究で用いた引上法
は物性測定用の単結晶を得るためには有効であるが、
メモリ材料として必要な十分な面積を持った結晶の

育成には不利である。本章ではこの点を考慮して
直接板状の結晶を引上げる方法を検討し、NaCl結晶
を使ってモデル実験を行ない、結果を考察する。

7.2 メモリの概要

7.2.1 ICメモリ

光誘起屈折率変化を利用した電気光学メモリを検討する前に、現在実用化されているメモリと開発途上の実現性の高いメモリについて、分類、整理しておくことが必要と思われる。

図73は、書換え可能なメモリを分類したものである。可逆メモリは半導体メモリ⁽⁶⁸⁾(ICメモリ)、磁気メモリ⁽⁶⁹⁾、光メモリ^(70,71)に大別することができる。ICメモリは高速性を特徴とするもので、電算機の演算装置との接続がきわめて良好であるので、IC技術の進歩とともに今日急速に発展をとげたメモリである。ICメモリは基本的には多数のフリップ・フロップ回路を、IC技術を使って高密度に配列したものであり、バイポーラ型とMOS型に分けることができ、バイポーラ型は非常に高速で動作するが高密度化の際の発熱が問題となる。MOS型は発熱量が少なく機構がバイポーラ型にくらべて簡単であり高密度化が期待されているが、

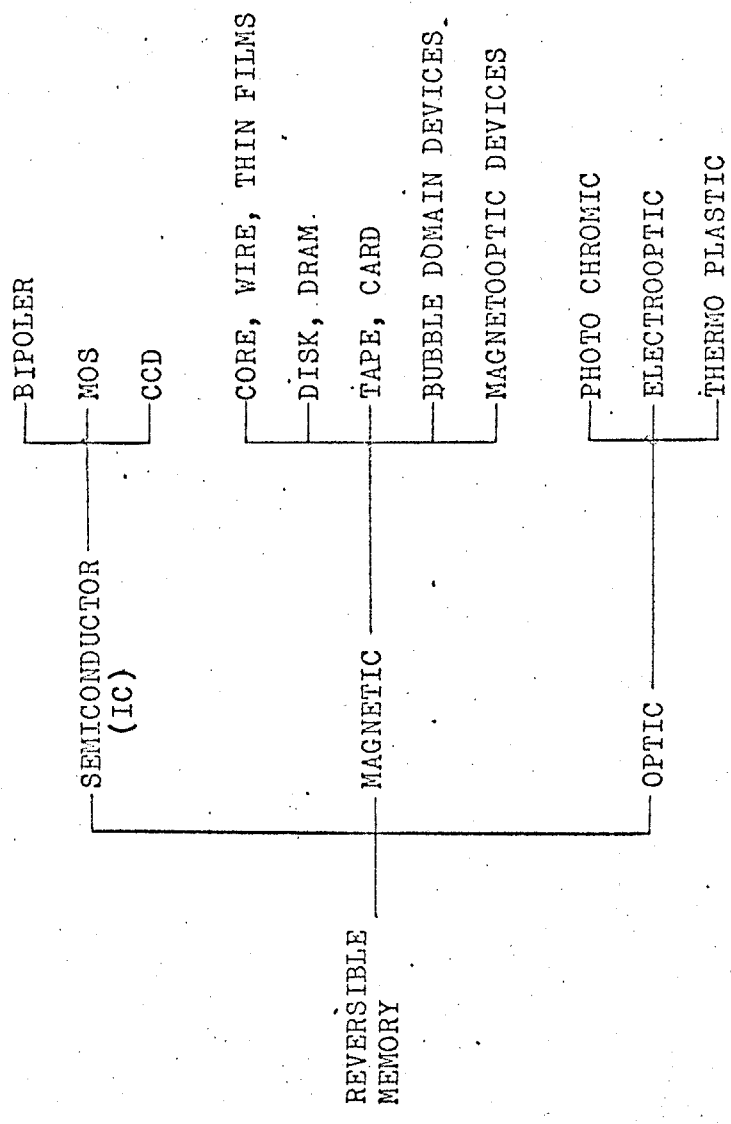


Fig. 73. Reversible memories.

速度の点でバイポーラにくらべて劣る。

ICメモリは高速小容量メモリを指向するが、ICの経済化高信頼度化に伴って大容量の領域に進出、磁性メモリと競合するに至っている。

ICメモリの弱点は揮発性であり、記憶を保持するためには保持電力を必要とする。またこのために大容量高密度化の際には放熱が大きな問題となる。現在ICメモリは大容量メモリと中央処理装置の間のバッファメモリとして多く用いられている。

7.2.2 磁気メモリ

7.2.2.1 磁気ヘッドによる方式

磁気メモリは強磁性体の磁化方向を変えることによって記憶を行なう方法であり、コアあるいはワイヤメモリで代表される高速小容量のものから磁気テープ⁷²⁾で代表される大容量のものまで非常に多種にわたり、現在最も多く利用されている。

磁気メモリは書込速度が比較的速く、不揮発かつ可逆であるというすぐれた特徴をあげて持っている。今後メモリ特に大容量メモリの主流を保っていくと思われる。現存する磁気メモリはアクセスタイムの速いものからワイヤ、コア、ドラム、ディスク、テープに分けることができ、記憶容量はこの逆の順になる。

磁気メモリの弱点は磁化方向を電気信号に変換する行程が煩雑であり、能率が悪いことに起因する場合が多い。たとえば高速メモリを構成する場合には、磁性体の体積あるいは膜厚を下げることによって高速化をはかるが、読出出力の低下と駆動電力の増加

が肉題となり、メモリ本体より周辺回路の体積がはるかに大きくなるという矛盾を生じ、不揮発性という利点を除けば高速動作を求める場合にはICメモリの利点が大きく、これに移行する可能性が強い。

中容量で比較的アクセスタイムの短いディスクおよび大容量のテープは、可搬性という利点を持ち、ヘッドによる記録密度の上限がほぼ2000BPIである点を認めれば、前記の不揮発可逆の利点を凌駕する他の方式はまだ実用化の見通しがなく、急速に他の形式のメモリに変る可能性は少ない。

7.2.2.2 磁気光学および磁気バブルメモリ

磁気-電気変換にヘッドを使わず光ビームによって書込、読出しを行ない、記録密度を上げる方法が1967年頃から検討され、特にフラーテ^{73,74)}効果の顕著な配向性により $MnBi$ フィルムが見出されてから磁気光学メモリとして活発に開発研究が進められている。 $MnBi$ フィルムに50mWのレーザー光を使って書込密度 10^6 ビット/cm², 書込速度100kHzの書込が報告されている。⁷⁵⁾ $MnBi$ フィルムはくり返し書込による膜の劣化⁷⁶⁾が問題となっている。

磁化の方向により静的に記録されていた情報を、電気信号に変換せずに直接磁化のパターンを変形して行くことによって論理演算を行なわせる画期的な手法が、Bell研究所のA.H. Bobeck⁷⁷⁾によって発表され、磁気バブルデバイスとして脚光を浴びた。磁気バブルデバイスは不揮発性であり、かつ従来の磁気メモリの弱点であった磁気-電気信号の変換部分を駆逐することのできるために磁気情報処理という将来性のある分野が期待されている。磁気バブルデバイスの発展は、

記憶と論理の複合機能素子としての応用分野の開拓に掛かっているとされている。

現在のバブルデバイスメモリとして見ると、アクセスタイムがICメモリと比較して長い点およびバブル材料に適する良質の磁性体単結晶が、現在のところシリコンのように容易に得られない欠点がある。特に後者の問題は大容量バブルメモリの実現の際に解決しなければならぬ最も大きな研究課題となると思われる。

7.2.3 光メモリ

7.2.3.1 直接書込

光メモリは情報の記録法によって直接書込とホログラム書込とに分けられる。

厳密に言えば、可逆な光メモリは現在まだ実用化されていない。マイクロフィルムあるいはマイクロフィッシュ⁷⁸⁾へ不可逆的に記録した画像ファイルから、必要なものを機械検索によって読出し転送するシステムは、いわゆるマイクロイメージシステムとして実用化が始まったと見てよいと思われる。

これらは高解像度銀塩写真感材を使って画像あるいは文字を記録しておくもので、現在のものは不可逆の読出しのみの情報スタックであるが、記録密度の点では磁気テープをはるかに上回っている。

マイクロイメージシステムの弱点は検索が遅い点で、機械的な検索を避けられないことに原因があると思われる。

可逆な感光材料の出現により、高密度大容量メモリ

の飛躍的な発展が予想されるが、現在のところ安定な、磁性体と競合する程の不揮発かつ高速書込の可能な感光材料は見出されていない。

7.2.3.2 ホログラム書込

本研究でとり上げた光誘起による屈折率変化を光メモリに適用する場合に、ホログラフィー技術^{79,80,81)}を有効に利用することができる。

ホログラフィー技術を利用する記録法では画像を干渉縞の形態で記録読出を行なう。記録画像に相当する干渉パターンを記録体中に保存し、回折現象を利用して読出しを行なう方式である。この記録画像の情報を含んだ干渉パターンをホログラムと言う。

この方法では回折現象を利用して像を再生するので、書込の際の光の波面の再生ができ、1枚のホログラムから立体像の再生を行なうことが可能である。またホログラムを破損した場合に、その一部から、分解能とコントラストは低下するが、記録画像全体を再生することが可能である。この特徴はメモリで最も重要な要素である信頼度を確保するために非常に有効に利用できると思われる。

またホログラムには多重性がある。すなわち干渉

縞の方向を変えることによって一枚の記録体に多重に画像を書込み読み出すことができる。この場合書込める画像の数は主として記録媒体の面積と分解能によって決まる。

次に、本研究で扱った電気光学結晶に対しては体積効果を上げることができた。いわゆる銀塩あるいは薄膜材料におけるホログラムは、光学定数の二次元的な変化によって記録されている。一方 LiNbO_3 における屈折率変化は結晶全体にわたって発生するので、記録体の厚み方向へも干渉パターンが書込まれ、画像は一組の面によって記録される。

この体積効果によってホログラムに波長選択性が出てくるので、ホログラム自体が書込の際に使われた光の波長を自然光の中から選び出して再生を行なうため、画像の再生には必ずしも特別なレーザー光源を必要としな。この点は応用面で大きな利点となると思われる。またこの単色光に対する角度選択性を使って、前述の多重性にさらに一次元の多重性を加えることができる。

7.3 LiNbO_3 単結晶を使った電気光学メモリ材料の総合的な検討

7.3.1 序

本節では LiNbO_3 単結晶を使った電気光学メモリについて前節で述べた各種のメモリと比較しながら、検討を加え、本実験で得られた結果を参考にして、二、三の技術的な提案を行ない、メモリ材料としての将来性を考察する。

メモリ特性は次の4項目に着目して考えることができる。

1. 記録密度
2. アクセスタイム
3. 保持特性
4. 経済性

これらの4項目の特性は相互に関連している。たとえばアクセスタイムが短い場合には書直しによる保持特性の改善が可能であり、大容量メモリ構成の際には記録密度とアクセスタイムとのバランスを考慮しなくてはならない。

一方、 LiNbO_3 結晶は書込読出し特性としては比較的
良好であり、中でも記録密度のように他の記録体材
料をはるかに上回る優秀な特性を示す場合もあるが、
その作成に關しては第2章で示したように非常に多
くのプロセスと高度の技術を必要とし、経済的な材
料とは言えない。

以下各項目にっりて考察を行なう。

7.3.2 記録密度とアクセスタイム

LiNbO_3 結晶は記録密度については特に優秀な特性を示し、現存する記録体材料の中で最高の記録密度¹⁷⁹⁾を有する。本実験においても 1500 本/mm の干渉縞の記録が可能であった。

アクセスタイムは書込と読出しに分けて考えると、 $\phi 1$ に書込時間が長い欠点があるが、章に示したテスト4カート¹⁾の書込の際に 800mW のレーザ出力で5秒間の露光が必要であった。これは、この材料の持つ根本的な弱点である光感度が低い点に起因しており、本研究でもこの点を中心にメモリ特性を測定した。

増感法として鉄イオンのドーピングおよび還元による酸素欠陥の導入に着目し、その効果を比較検討した。結論として、鉄イオンドーピング法では、 1000ppm が実用上最適のドーピング量であり、酸素中で熱処理を行なったものが最も良好な保持特性を示した。さらに鉄ドーピング量を増して、加圧酸素中で熱処理を行なった場合により良好な光感度および保持特性が得られること

が期待される。

鉄ドーピング量を減らして低酸素分圧中で熱処理を行なった場合には、光感度は上るが、保持特性が著しく下り、好ましい結果は得られなかった。

ドーピングによる増感法は活発に研究が進められ、鉄ドーピングが最も増感効果が大きくついでロジウムが効果が⁸²⁾高いと言われている。ウランのドーピングにより、保持特性を²⁷⁾改善することができると言われているが、高い増感効果は得られていない。

ドーピングによる増感法には限界があり、第4章および第5章における結果では鉄ドーピング量が3000ppmを超えると結晶の光吸収係数が増加し、実質的な読出光の出力が下り、またdecay速度も増加するので、この値がほぼ限界を示すものと思われる。

他の増感法は第6章で考察を行なった内部電場を増す方法である。結晶に外部から電界を印加することによって光励起キャリアを効率よく移動させた方法が考えられる。

また LiNbO_3 以外の良好な母体結晶の発掘を進める必要があると思われた。 LiNbO_3 は現存する電気光学結晶の中で最も内部電場が大きく、主としてこのために高い光感度を示してゐると考えられるが、内部電場の小さい場合には外部から電界を印加することができると思われたので、必ずしも大きな必要はないと思われた。

電気光学効果の大きな物質を探することは特に重要であると思われた。電気光学メモリ材料として電気光学結晶を検討することは、今日あまり行なわれてゐないが、絶縁性でかつ透明であれば、これに向ふかのトラップ準位を導入することによつて光誘起屈折率変化を発生させることができると予想されるので、ある程度組織的な探索が必要であると思われた。

7.3.3 保持特性

LiNbO_3 を使った電気光学メモリの第2の問題点は情報の保持が永久的なものでなく、わずかがづつ崩壊していく点である。本研究の結果では定着を行わない場合には、数ヶ月の保持時間が最大値であった。

ごく最近書込情報が、半世紀保てるという報告²⁷⁾があったが頻繁に読出しを行なった場合には触れていない。第4章で述べた定着操作を行なった場合には書込情報の decay はほぼ問題ないと思うが、書込および読出しのアクセスは温度変化が書込操作に加わったため、かなり長くなると思われる。

書込情報の decay は大きな問題ではあるが本研究の結晶育成に関する結果から考えても画像の長期保存に関しては銀塩写真フィルムと競争した場合には不利であり、約1年以上情報を保存しておく場合には前節で述べたマイクロフィルム、あるいはマイクロフロッピーに不可逆的に書込み、書直しの際には新たに記録体を交換する方式の方が記録密度および経済性の面から見て

有利であると思われる。

物性的な立場から見ても decay 特性を飛躍的に改善するためには電気伝導度を現在の $10^{-18} \Omega/\text{cm}$ から大幅に下げなければならず、純度および保存温度から考えても非常に困難な問題であると思われる。

7.3.4 ビーム書込

ホログラフィックに画像を書込む場合には、書込光と参照光を記録体中で交差する必要があるので、ある程度の広がりを持った書込光が必要である。このため書込光を集束することによって書込強度を上げる手法が使えない。

一方、ビーム書込では同時に多数の情報を書込むことはできないうが書込ビームを強く集束できるので、書込エネルギー密度を上げ、アクセスタイムを短縮することが可能である。

LiNbO_3 結晶に対してビーム書込を行なった報告はまだなされていらない。これは試料結晶に集束ビームを照射すると、発生した屈折率変化によって書込ビームが拡散され、書込密度が上らないうことによると思われる。

3章の結果から、書込ビームにエッジをつけた場合に書込密度および感度が上がることが予想されるので、ナイフエッジの像を $f=50\text{mm}$ の集束レンズで

0.5mm厚の試料結晶の表面に結ばせ、試料を移動しながら書込を行なった。

図74に書込んだパターンを示す。ビット間隔は最少2 μ 程度であったが、これは使用した光学系の分解能によるものと思われる。書込ビットを電気的に読出したものを図75に示す。

書込時間は大幅に短くなり、6.8mWのHe-Neレーザービームで、ビーム径100 μ に対して1secであった。集束ビームの径は10 μ 程度まで下げることが可能であり、1W出力のArイオンレーザーを使った場合10 μ secの書込が可能であることが4章の結果から予想され、 MnB_2 のビーム書込⁷⁵⁾に十分匹敵する特性を持つことが明らかとなった。



Fig. 74. Bit patterns.

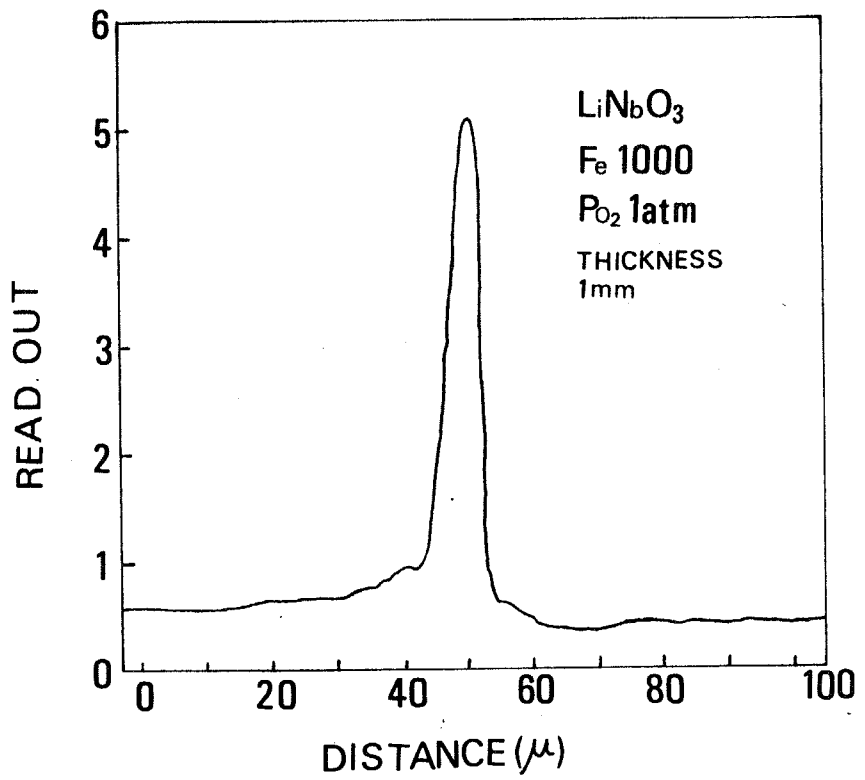


Fig. 75. Read out of one bit.

7.3.5 板状結晶の育成

LiNbO₃単結晶を使った電気光学メモリの経済性は、いかんにかいて大口径の単結晶の薄板を低価格で得るかという点にかかっている。本研究で採用した抵抗線加熱方式は、従来使われていた高周波誘導加熱方式と比較して消費電力がほぼ $\frac{1}{10}$ で済み、使用するルツボも肉厚の薄いものを使え、装置全体の規模も著しく小形化することができた。

さらに積極的に、メモリ材料として要求される板状の大口径結晶を育成する手法について補足実験と検討を行なった。

図76はいわゆる Kyropoulos^{83,84)}法と呼ばれている結晶育成法であり、結晶を引上げずに液温をわずかに下げて、液面に^浴って結晶を成長させ、適当な大きさになったときに液面から分離して単結晶を得る方法である。図77に Kyropoulos 法によって育成したLiNbO₃結晶を示す。結晶は円板状のものが得られた。温度降下速度は $5^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 、成長速度 $5\text{mm}/\text{hr}$ であり、引上げ

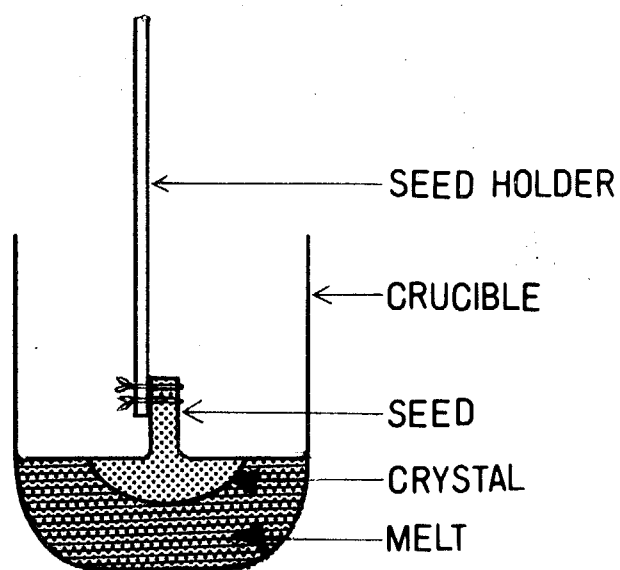


Fig. 76. Kyropoulos growth.

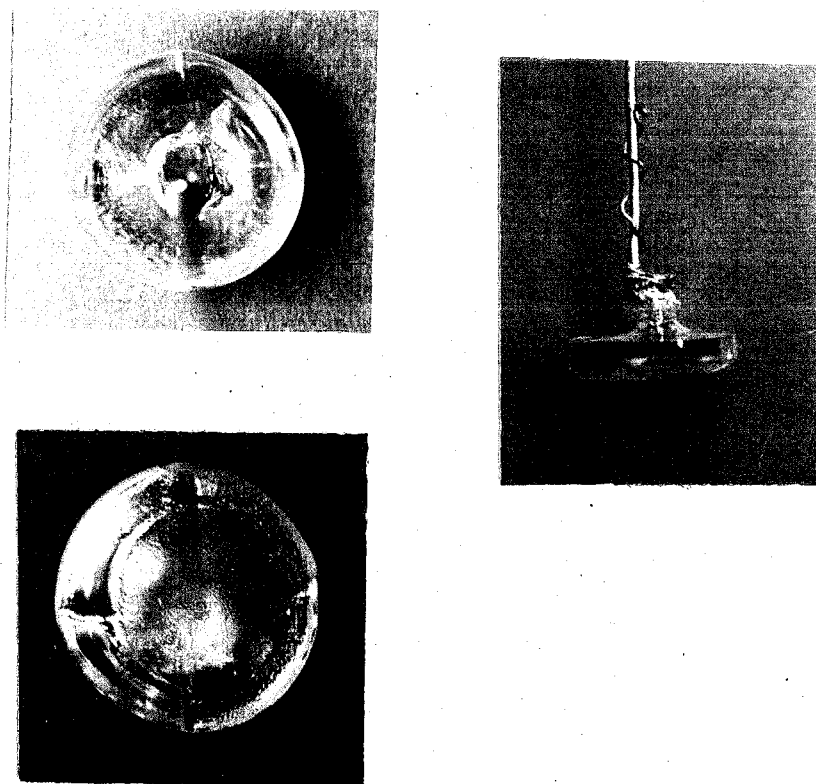


Fig. 77. LiNbO₃ crystals grown by Kyropoulos method.

にくらべて育成条件が楽であり、良質の単結晶が得られた。図⁷⁸は板状の結晶を直接引上げようとする方式で、細長いルツボを板状のヒーターの間に置き、ルツボの中心線に沿って結晶成長面を形成し板状の結晶を引上げる。モデル実験として NaCl 単結晶の引上げを行なった。巾 30mm, 長さ 200mm のルツボを使って引上げた結晶を図 79 に示す。引上方向は $[100]$ 方向で、 $[010]$ と $[011]$ 方向へ引伸ばした実験を行なった。

結晶を横へ広げる際には特に温度コントロールに注意する必要があったが一定の中で結晶を引上げることは比較的容易であった。NaCl の結晶引上を LiNbO_3 に適用する際にはルツボおよび発熱体等について検討する必要があると思われるが、基本的にはこの方式に従って板状の大型結晶の育成を行なうことが可能であると思われる。

従来板状結晶は引上法で円柱状の結晶を引上げ、これから切出されていたので大口径のもの

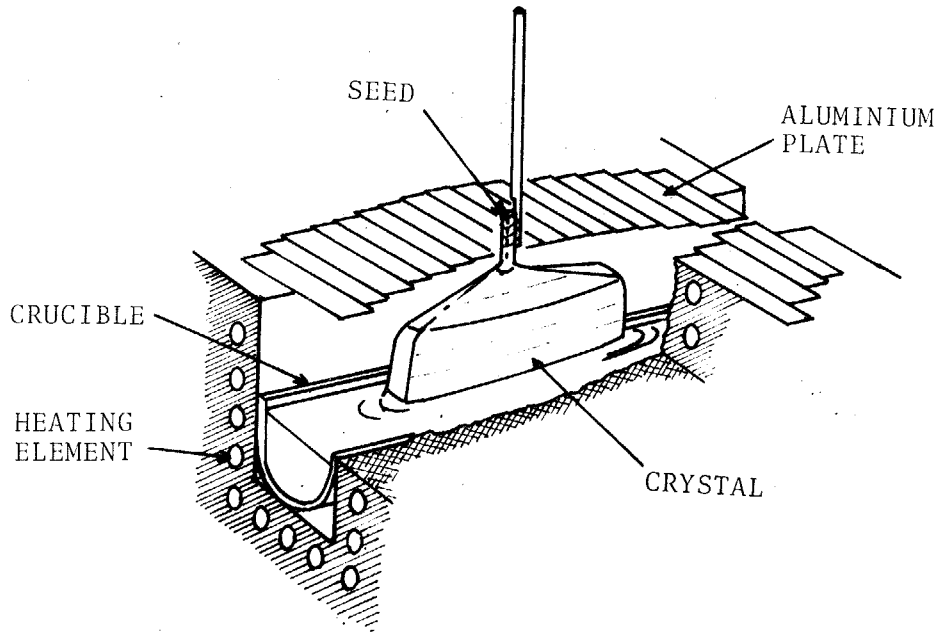


Fig. 78. Plate crystal pulling.

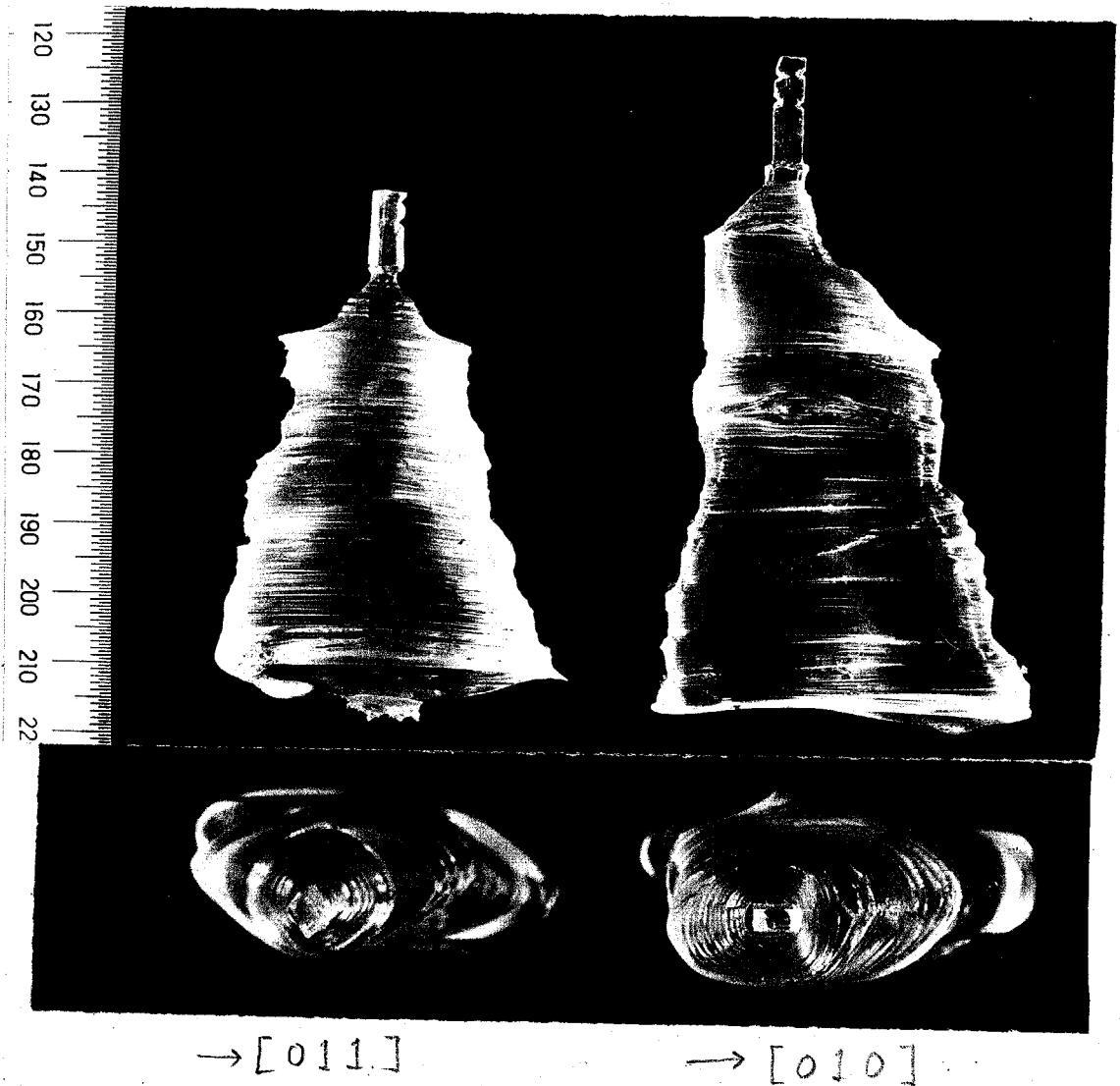


Fig. 79. As grown crystals (NaCl).

を得るためには径の大きな結晶を引上げる必要があった。一方引上の際に径を大きくすると、結晶の中心部と表面とにおける温度差が^{85, 86)}増加し、熱応力にもとづく歪⁸⁷⁾あるいはクラックが入り、良質な結晶を得にくい。

上記の板状結晶の引上は、この温度差に^もとづく障害を軽減するための有効な手法になると思われる。

第8章 結 論

本研究は強誘電体電気光学単結晶 LiNbO_3 における光誘起による屈折率変化現象に注目し、これを可逆なメモリ特性としてとらえ、記録体材料作成法、記録特性 について実験および測定を行ない、メモリ効果の発生機構の検討およびメモリ材料としての評価を行なったものである。

記録体材料の作成法については、 LiNbO_3 単結晶の育成を行ない、ニオブおよびリチウムイオンとイオン半径が近く、かつニオブイオンと比較して価数の低い鉄とこれより価数が高いと思われるモリブデンイオンのドーピングを行ない、単結晶の形状、クラックの状態、吸収スペクトルとの関連を検討した。

MoO_3 を 0.1%以上原料に加えた場合には結晶に著るしくクラックを生ずること、および Fe_2O_3 を1%原料に加えた場合には結晶育成後何らかの新しい結晶析出が^{結晶表面に}見られることを観察した。

また鉄ドーピングの場合には、これにほぼ比例した光吸収係数の増加が見られた。吸収スペクトルは偏光方向によって変り、キャリアの捕獲中心に一軸異方性があることを認めた。異常光では482nmに吸収ピークが観察された。

育成結晶のX線回折図から鉄およびモリブデンをドーピングした場合、格子定数は減少し、 $\{10\bar{2}\}$ 面については特に大きな減少を示した。

記録特性については、顕微干涉計によって光誘起屈折率変化を測定し、常光に対する屈折率変化が、異常光に対する屈折率変化の約 $1/3$ であることを明らかにした。また直線縁を有する照射パターンを使って、結晶のC軸方向へ向って照射強度が急変する場合に最も強い屈折率変化が発生することを見出した。

次に光誘起屈折率変化による複屈折変化を使って光書込の自動記録を行ない、書込速度と光感度の測定を行なった。

鉄ドーパの場合には光感度は 3000 ppm までドーパ量の2乗に比例して増加したが、モリブデンドーパの場合には著しい変化がなかった。各試料結晶を酸素分圧下で熱処理すると光感度は増加するが、保持特性は低下し、目立った効果を上げることはできなかった。

光感度の波長依存性を見るために、He-Ne および Ar イオンレーザーを使って書込を行ない、その差から、光感度はほぼ光吸収係数の2乗に比例している関係が得られ、この関係はドーパおよび還元によって同一書込波長に対して吸収量が変わった場合にも成立つことがわかった。

また書込時の光感度の最大値は $3 \times 10^{-5} \text{ mm}^2/\%$ であり、保持時間も考慮した実用的な光感度は $10^{-5} \text{ mm}^2/\%$ であった。

光照射を十分行ない屈折率変化が飽和する際に、電気的な絶縁破壊にもとづくと思われる屈折率変化の急変を記録した。このときの屈折率の変化値から電気光学係数を使って内部電界を求めた結果、絶縁

破壊電界として妥当な値を得た。また室温における通常の光書込の最大値は主に絶縁破壊電界によって決まることを推定した。

また従来光誘起屈折率変化が発生しないと言われていた200℃以上の温度域においても光照射中は屈折率変化が発生していることが検出された。

光誘起によって発生した屈折率変化の経時変化を測定した結果、屈折率変化の減少は指数関数的であり、その活性化エネルギーは1.3eVであり、光励起エネルギーおよび電気伝導における活性化エネルギーとほぼ等しい値が得られた。保持特性は一般に熱処理における酸素分圧が高い程良好な結果が得られた。

酸素気流中で熱処理を行なった場合には鉄ドーパ量が1000ppmの場合に最も保持特性が良好であり、decayの緩和時間は約10日であった。

保持特性の改善の手がかりを掴むために試料加熱法による書込パターンの定着を行なった。その結果、8ヶ月にわたって書込像の減衰は認められず、保持

特性は改善されたが、書き込みプロセスに分単位の時間がかかることが明らかとなった。

ホログラム感光材料としての特性を見るために回折効率の測定を行ない50%の最大回折効率を得た。回折効率から算出した屈折率変化量は、直接書き込みによる屈折率変化にくらべてほぼ1桁小さな値を示した。

次にテストチャートをホログラフに試料結晶に書き込み、再生画像の画質の検討を行ないほぼ200本/mmの書き込みが可能であることが確認できた。

メモリー効果の発生機構については、Ashikim等によるイオンの移動にもとづく説明と、Chenの提案した電子が移動する理論を検討し、前述の絶縁破壊電圧の一致および破壊が連続して起ること等の実験結果はChenの理論を支持することを示した。さらにメモリー効果の発生機構に関連のある電気光学効果、内部電場および捕獲中心について従来の報告をまとめ、内部電場については、光感度の厚み依存性がJhonstonの提案した説明と矛盾することを示した。

また自発分極と光感度との間には強い相関があることを示した。さらに捕獲中心については、Bergman による、無ドーパ Li:NbO_3 における電気伝導機構の説明との関連を述べ、酸素分圧が 10^2 atm 以下において、屈折率変化の decay 速度との関連が得られることを示した。またペロブスカイト構造を持つ KNbO_3 では、 Li:NbO_3 にくらべて鉄イオンのドーパが困難であることから、鉄イオンはリチウムの位置へ置換されると推定し、鉄イオンドーパによる増感法と還元による増感法との差異の説明を行なった。

Li:NbO_3 を使った電気光学メモリ材料の評価を行なうために、可逆メモリ全般にわたるまとめを行ない、アクセスタイム、保持特性および経済性について比較検討を行ない、アクセスタイムについてはビーム書込を行なう場合には MnBi 磁性膜と十分競合しうるが、ホログラム書込を高速で行なうためにはさらに有効な増感法あるいは可視域の大出力レーザーの開発が必要であることを示した。

保持特性については、約1年の保持時間が限度であり、これを大幅に改良することは困難であると推定し、 LiNbO_3 材料はマイクロフィルムとのバッファメモリに適することを示唆した。

経済性については、結晶の育成法が当面の問題であり、従来の Czochralski 法においては引上結晶の径の増加にともなう温度差の発生を指適し、板状の結晶を直接得る育成法を検討し、Kyropoulos法による育成を行ない育成温度条件が引上法にくるべて容易であることを確認した。また板状の結晶を直接ムルトから引上げる実験を、 NaCl 単結晶を用いて行ない、この手法が大型の単結晶板を得るために有効であることを認めた。

謝 辞

本研究を終るにあたり、当初より全般にわたって貴重な御指導と御教示をいただいた東京工業大学電子化学科佐藤実教授に厚く感謝します。また、向正夫教授、関根太郎教授、印写工学研究施設小門宏教授、東京工業大学工業材料研究所中村哲朗助教には適切な御教示をいただきここに記して心から御礼申し上げます。また印写工学研究施設辻内順平教授ならびに同研究室本田捷夫氏、松木真氏にはホログラフィ技術の御指導と装置の借用および測定の協力をしていただき、ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) H. Fay, J. Opt. Soc. America 59, 1399(1969).
- 2) M.J. Colles, and R.C. Smith, Appl. Phys. Letters 10, 309 (1967).
- 3) R.W. Minck, R.W. Terhune, and C.C. Wang, Proc. IEEE 54 1357(1966).
- 4) G.D. Boyd, R.C. Miller, K. Nassau, W.L. Bond, and A. Savage, Appl. Phys. Letters 5, 234(1964).
- 5) K.F. Hulme, P.H. Davies, and U.M. Cound, J. Phys. c 2, 855(1969).
- 6) S.H. Wemple, M. Di Domenico, Jr., and I. Camlibel, Appl. Phys. Letters 12, 209(1968).
- 7) K. Nassau, H.J. Levinstein, and G.M. Loiacono, Appl. Phys. Letters 6, 228(1965).
- 8) H.T. Parfitt, and D.S. Robertson, Brit. J. Appl. Phys. 18, 1709(1967).
- 9) J.G. Bergman, A. Ashkin, A.A. Ballman, J.M. Dziedzic, H. J. Levinstein, and R.G. Smith, Appl. Phys. Letters 12, 92(1968).
- 10) Y.S. Kim, and R.T. Smith, J. Appl. Phys. 40, 4637(1969).
- 11) I.G. Ismailzade, Soviet Physics-Crystallography 10, 235 (1965).
- 12) V.G. Hill, and K.G. Zimmerman, J. Electrochem. Soc. 115, 978(1968).
- 13) J.J. Rubin, L.G. Van Uitert, and H.J. Levinstein, J. Crystal Growth 1, 315(1967).
- 14) M.D. Martin, and E.L. Thomas, Phys. Letters 25, 637 (1967).
- 15) H.J. Levinstein, A.A. Ballman, R.T. Denton, A. Ashkin, and J.M. Dziedzic, J. Appl. Phys. 38, 3101(1967).
- 16) G.E. Peterson, A.M. Glass, A. Carnevale, and P.M. Bridenbaugh, J. Amer. Ceram. Soc. 56, 278(1973).

- 17) A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, J.J. Levinstein, and K. Nassau, Appl. Phys. Letters 9, 72(1966).
- 18) F.S. Chen, J. Appl. Phys. 38, 3418(1967).
- 19) S.R. King, T.S. Hartwick, and A.B. Chase, Appl. Phys. Letters 21, 312(1972).
- 20) 大森, 八島, 大石: 第33回応用物理学会講演会 1972年9月, 29P-G-5.
- 21) A. Hordvik, and H. Schlossberg, Appl. Phys. Letters 20, 197(1972).
- 22) B.C. Johnson, H.E. Puthoff, J. Soohoo, and S.S. Sussan, Appl. Phys. Letters 18, 181(1971).
- 23) 大森, 八島, 大石: 第34回応用物理学会講演会 1973年10月, 17P-N-4.
- 24) T.K. Gaylord, T.A. Rabson, and F.K. Tittel, Appl. Phys. Letters 20, 47(1972).
- 25) J.J. Amodei, and D.L. Staebler, Appl. Phys. Letters 18, 540(1971).
- 26) F. Micheron, and G. Bismuth, Appl. Phys. Letters 20, 79(1972).
- 27) 岡本, 小林, 池尾, 沢田, 武藤, 甲斐: 第34回応用物理学会学術講演会 1973年10月, 18a-C-3.
- 28) A.A. Ballman, J. Amer. Ceram. Soc. 48, 112(1965).
- 29) R.R. Zupp, J.W. Nielsen, and P.V. Vittorio, J. Crystal Growth 5, 269(1969).
- 30) N. Niizeki, T. Yamada, and H. Toyoda, Jap. J. Appl. Phys. 6, 318(1967).
- 31) P. Lerner, C. Legras, and J.P. Dumas, J. Crystal Growth 3, 231(1968).
- 32) K. Sugii, H. Iwasaki, and N. Niizeki, to be published.
- 33) J.R. Carruthers, G.E. Peterson, and M. Grasso, J. Appl. Phys. 42, 1846(1971).
- 34) W.J. Alford, and H.M. Dess, Appl. Phys. Letters 12, 89(1968).

- 35) H. Hirano, Japan. J. Appl. Phys. 8, 399(1969).
- 36) G.E. Peterson, A.A. Ballman, P.V. Lenzo, and P.M. Bridenbaugh, Appl. Phys. Letters 5, 62(1964).
- 37) P.V. Lenzo, E.G. Spencer, and K. Nassau, J. Opt. Soc. America 56, 633(1966).
- 38) 新関, 山田, 通研实用化報告 17卷 2号 119 (1968)
- 39) H.J. Levinstein, and C.D. Capio, J. Appl. Phys. 38, 2761 (1967).
- 40) I.N. Guseva, J. Crystal Growth 4, 723(1968).
- 41) G.D. Bayed, J. Appl. Phys. 38, 1941(1967).
- 42) F.S. Chen, J. Appl. Phys. 40, 3889(1969).
- 43) G.E. Peterson, A.M. Glass, and T.J. Negran, Appl. Phys. Letters 19, 130(1971).
- 44) P.J. Jorgensen, and R.W. Bartlett, J. Phys. Chem. Solids 30, 2639(1969).
- 45) F.S. Chen, J.T. LaMacchia, and D.B. Fraser, Appl. Phys. Letters 13, 223(1968).
- 46) R.L. Townsend, and J.T. LaMacchia, J. Appl. Phys. 40, 5188(1970).
- 47) J.J. Amodei, D.L. Staebler, A.W. Stephens, Appl. Phys. Letters 18, 507(1971).
- 48) J.J. Amodei, Appl. Phys. Letters 18, 22(1971).
- 49) J.J. Amodei, Appl. Phys. Letters 18, 22(1971).
- 50) D. Chen, IEEE Spectrum 10, 26(1973).
- 51) I.P. Kaminow and E.H. Turner, Proc. IEEE 54, 1374(1966).
- 52) S.K. Kurtz and J.A. Giordmaine, Phys. Rev. Letters 22, 192(1969).
- 53) J.D. Axe and D.F. O'Kane, Appl. Phys. Letters 9, 58 (1966).
- 54) T. Takeda, A. Watanabe and K. Sugihara, Phys. Letters 27, 114(1968).
- 55) E.H. Turner, Appl. Phys. Letters 8, 303(1966).

- 56) 岩崎, 山田, 新関, 豊田, 通研实用化報告 17卷 2号
133(1968)
- 57) W.D. Johnston, Jr. J. Appl. Phys. 41, 3279(1970).
- 58) J.B. Thaxter, Appl. Phys. Letters 15, 210(1969).
- 59) R.L. Townsend, and J.T. LaMacchia, J. Appl. Phys. 41,
5188(1970).
- 60) G. Bergman, Solid State Communications 6, 77(1968).
- 61) S.C. Abrahams, J.M. Reddy, and J.L. Bernstein, J. Phys.
Chem. Solids 27, 997(1966).
- 62) S.C. Abrahams, W.C. Hamilton, and J.M. Reddy, J. Phys.
Chem. Solids 27, 1013(1966).
- 63) D.M. Helen, Acta. Cryst. 24, 583(1968).
- 64) G.E. Peterson, P.M. Bridenbaugh, and P. Green, J. Chem.
Phys. 46, 4009(1967).
- 65) J.C. Danner, U. Ranon, and D.N. Stamires, Chem. Phys.
Letters 2, 605(1968).
- 66) G. Burns, D.F. O'Kane, and R.S. Title, Phys. Rev. 167,
314(1968).
- 67) N.B. Hannay : Solid-State Chemistry(Prentice-Hall, Inc.,
1967)p.53.
- 68) D.A. Hodges, Proc. IEEE 1148(July 1968).
- 69) 岩崎, 西川, 電子通信学会誌 54卷 4号 543(1971)
- 70) L.K. Anderson, Bell Lab. Record 46, 318(1970).
- 71) P.J. Van Heerden, Appl. Optics 2, 393(1970).
- 72) 杉原重三 学位論文 東京工業大学 1973
- 73) H.J. Williams, R.C. Sherwood, F.G. Foster, and E.M. Kelley,
Kelley, J. Appl. Phys. 28, 1181(1960).
- 74) D. Chen, J.F. Ready and E. Bernal, J. Appl. Phys. 38,
3916(1969).
- 75) R.L. Aagard, D. Chen, R.W. Honebrink, G.N. Otto and F.M.
Schmit, IEEE Trans., MAG-4, 3, 412(1970).

- 76) D. Chen and R.L. Aagard, J. Appl. Phys. 41, 2530(1970).
- 77) A.H. Bobeck, Bell Syst. tech. J. 46, 284(1967).
- 78) 大上, 画像技術, 2卷, 11号 79(1971)
- 79) O.N. Tufte, D. Chen, IEEE Spectrum 26(February 1973).
- 80) J.A. Rajchman, Appl. Opt. 9, 2269(1970).
- 81) J.J. Amodei, RCA Review 32, 185(1971).
- 82) A. Ishida, O. Mikami, S. Miyazawa, and M. Sumi, Appl. Phys. Letters 21, 192(1972).
- 83) D.A. Patterson, Rev. Sci. Inst. 33, 831(1962).
- 84) E. Schönherr, J. Crystal Growth 4, 265(1968).
- 85) R.A.M. Scott, J. Crystal Growth 10, 39(1971).
- 86) R.A. Laudise: The Growth of Single Crystals (Prentice-Hall, Inc., 1970)p.183.
- 87) A.W. Vere, J. Materials Science 3, 617(1968).

発表論文および講演

- 1) 「 LiNbO_3 における Optical Damage と結晶化速度」
 第4回結晶成長国内会議 仙台 1972年10月
 講演予講集 103頁
- 2) "Measurement of Optical Induced Refractive-
 Index Changes with Sharp Edged Illumination
 Pattern"
 Japanese Journal of Applied Physics
 Vol. 12, No. 8, 1269 (1973)
- 3) 「 LiNbO_3 における光誘起屈折率変化の異方性」
 第34回応用物理学会学術講演会 名古屋 1973年10月
 講演予講集 102頁
- 4) "Pulling of Plate Crystal"
 International Conference on Crystal Growth
 (ICCG-4) Tokyo March 24-29 (1974)

- 5) 「抵抗線加熱方式による単結晶の育成」
電気化学協会第41回大会 千葉 1974年 4月
(講演予定)
- 6) "Pulling of Plate Crystal"
Journal of Crystal Growth
(投稿中)

関連研究発表

- 1) "High Frequency Conductivity in Cobalt-Iron Ferrite"
Japanese Journal of Applied Physics
Vol.12, No.7, 998(1973)
- 2) "The Magnetic and Semiconducting Properties of CoFe_2O_4 - ZnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 - Co_3O_4 Polycrystals"
DENKI KAGAKU
Vol.38, No.1 2(1970)