

Title	固体の光損傷・光メモリーの基礎過程と光電特性に関する研究
Author(s)	大森, 裕
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/89
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

固体の光損傷・光メモリーの基礎過程と
光電特性に関する研究

1978年10月

大 森 裕

固体の光損傷・光メモリーの基礎過程と
光電特性に関する研究

1978年10月

大 森 裕

内容梗概

本論文は『固体の光損傷・光メモリの基礎過程と光電特性に関する研究』の成果をまとめたもので、本文8章より構成されている。以下、各章ごとに順を追ってその内容の梗概を述べる。

第1章 緒 論

本章では光メモリ研究の重要性及び本研究の対象とした LiNbO_3 等の強誘電体に生じる光損傷及び非晶質半導体を用いた光メモリ現象の研究の歴史的背景について述べ、本論文の目的と意義を明らかにする。

第2章 LiNbO_3 単結晶の光損傷

本章ではレーザー光あるいはX線照射によって生じた屈折率変化及びこれと密接な関係にある光電導等の測定から光損傷の起源について議論する。即ち、ヘリウム・ネオン・レーザー，アルゴン・イオン・レーザー等の可視域のレーザー光によって生じる光損傷の測定から， LiNbO_3 結晶中に含まれる鉄等の不純物単位に関係した光起電力が光損傷の内部電界の起源として重要な役割を演じていることが判明したが，X線や紫外線照射によって生じる光損傷の結果を説明するには他の機構の存在も考慮する必要があることが明らかとなった。

第3章 LiNbO_3 単結晶の電気的性質

本章では， LiNbO_3 単結晶の窒素レーザー 光照射による光電導，光ホール効果，電気伝導度等の測定結果から電気的特性について述べる。光ホール効果の測定から， LiNbO_3 中の多数キャリアは電子で，伝導電子は光学フォノンによる散乱を受け，常温におけるホール移動度は $0.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ である事が明らかとなった。

第4章 LiNbO_3 単結晶の光学的性質

本章では LiNbO_3 単結晶の光学的性質の内，フォトルミネッセンス，フォト

クロミズム，熱刺激発光の測定を行い，それらの結果について検討する。フォトルミネッセンスはクロム不純物による発光で，光損傷との対応関係はなく，還元処理等によって著しく発光強度が減少する事が示された。熱刺激発光の測定から，トラップされた電子は伝導帯下 1.1 eV の深さに存在し，光損傷の際に作用するトラップの深さに一致する事が判明した。

第 5 章 ポリフッ化ビニリデンの光学的性質

本章では，ポリフッ化ビニリデンにおける複屈折の温度変化及び電気光学効果について述べる。ヘリウム・ネオン・レーザー光（波長 6328\AA ）を用いて測定した結果，電気光学定数 r_c は $1.9 \times 10^{-11} \text{cm/V}$ と求まり， LiNbO_3 単結晶のそれと比較すると約 2 桁小さい事が明らかとなった。

第 6 章 アンチモン-硫黄系非晶質半導体の光学的性質

本章では，カルコゲン系非晶質半導体の内からアンチモン-硫黄非晶質半導体を取り上げ，光メモリー現象とフォトルミネッセンスについて述べる。アルチモン-硫黄非晶質半導体薄膜に可逆的な光メモリー現象が存在する事を見出し，フォトルミネッセンスには 3 つの発光ピークが観測された。

第 7 章 工学的応用

本章では第 2 章から第 6 章までに述べて来た LiNbO_3 単結晶に生じる光損傷及び非晶質半導体薄膜に生じる光メモリー現象を用いて光メモリー素子とする場合の問題点などについて述べる。

第 8 章 結 論

本章では本論文に述べられた研究の結果を総括して本研究の結論を述べる。

目 次

第1章 緒 論	1
第2章 LiNbO_3 単結晶の光損傷	3
2.1節 緒 言	3
2.2節 光損傷と光電導	11
2.2.1 試料及び実験方法	11
2.2.2 内部電界の大きさとその性質	12
2.3節 光損傷の時間的解析	27
2.4節 X線により誘起された光損傷	38
2.5節 結 言	40
第3章 LiNbO_3 単結晶の電気的性質	43
3.1節 緒 言	43
3.2節 窒素レーザーによる光電導と焦電・圧電性	44
3.2.1 時間走行法 (Time of Flight 法) の一般的議論	44
3.2.2 光電導と焦電・圧電性	47
3.2.3 光電流の諸特性	51
3.3節 光ホール効果とホール移動度	57
3.3.1 光ホール効果法の一般的議論	57
3.3.2 ホール移動度測定	62
3.4節 電気伝導度	66
3.5節 結 言	70
第4章 LiNbO_3 単結晶の光学的性質	73
4.1節 緒 言	73
4.2節 フォトルミネッセンスとその起源	74
4.3節 遷移金属添加結晶のフォトクロミズム	84
4.4節 熱刺激発光と捕獲中心	90
4.5節 結 言	94

第 5 章	ポリフッ化ビニリデンの光学的性質	97
5.1 節	緒 言	97
5.2 節	強誘電的性質	98
5.3 節	電界誘起偏光特性	103
5.3.1	実験方法	103
5.3.2	実験結果及び検討	104
5.4 節	結 言	110
第 6 章	アンチモン-硫黄系非晶質半導体の光学的性質	113
6.1 節	緒 言	113
6.2 節	光メモリー現象と光吸収	118
6.3 節	フォトルミネッセンスと捕獲中心	124
6.4 節	結 言	130
第 7 章	工学的応用	133
第 8 章	結 論	137
	謝 辞	141
	参 考 文 献	143
	研 究 業 績	155

第1章 緒 論

今日の高度に発達した情報化社会においては高密度、大容量、高速の情報処理が要求され、材料・システムの両面からその研究・開発が急がれている。記憶素子はこの情報処理システムの中でも最も重要な部分の一つである。また記憶素子のコストが以前より低下したことからメモリーを駆使した情報処理システムの研究も行われている。従来用いられている記憶素子には磁気を利用した、テープ・コア・ディスク¹⁾あるいは最近開発された磁気バブルメモリーなどが主流を占めている。また半導体メモリー素子も計算機等で実用に供されている。しかし、より高速の記憶素子を開発するには、光を媒体とする必要がある。コヒーレントなレーザ光によって書き込み及び読み出しが出来る光メモリー素子は高密度・高速化の要求に応える可能性があり、将来最も有望な情報処理媒体の一つと言える。

光メモリー素子としてその代表的なものに、 LiNbO_3 等の強誘電体に生じる光損傷、非晶質半導体薄膜に生じる光黒化現象、あるいは磁性体薄膜の磁気光学効果を利用するもの等がある。本論文では LiNbO_3 の光損傷及び非晶質半導体薄膜の光メモリー現象(光黒化現象)に着目し、それらの機構を物性論的に解明することを目的として研究を行った。

LiNbO_3 等の強誘電体に生じる光損傷とは、アルゴンイオンレーザ光等の強い光を結晶に局部的に照射した場合に生じる可逆的な屈折率の変化を指す。

1966年にまずAshkin等²⁾によって第二高調波発生の実験中に発見された。光損傷によって屈折率の不均一が生じ、このことは非線形光学素子としては害となる現象とされていた。その後この屈折率の不均一性を積極的に利用し、記憶素子として使用することが可能であると考えられ詳細な研究が進められた。この光損傷は熱処理によって元に戻る可逆的な変化をする。

非晶質半導体におけるメモリー現象の発見は、1968年のOvshinsky³⁾によって報告されたメモリースイッチング現象に端を発す。初期の頃は電氣的なメモリースイッチング現象が特に注目されていた。その後1970年にTe-As

-Si-P 4 元の非晶質半導体薄膜に光を照射した場合に透過光量が変化する事が報告⁴⁾されたが、この場合は非晶質から結晶化への転移に基づくもので非可逆的なものであった。ついでヒ素-硫黄及びヒ素-セレン系のカルコゲン系非晶質半導帯において光メモリー現象(光黒化現象)が観測された。この現象は解像力がすぐれており、また適当な熱処理によって元に戻る為に、可逆的な光メモリー材料として特にホログラム蓄積への応用⁵⁾が期待されている。本論文では、アンチモン-硫黄非晶質半導体で新たに見いだされた光メモリー現象(光黒化現象)等についてヒ素-硫黄非晶質半導体のそれと比較しながら論ずる。

以上のように LiNbO_3 に生じる光損傷、非晶質半導体における光黒化現象は両者ともに記憶素子としても注目されており、その現象的な面は若干研究が行われているが、その機構については不明な点が多い。本論文では以下それらについて物性論的に明らかにしていく。

第2章 LiNbO₃単結晶の光損傷

2.1 節 緒 言

光損傷はLiNbO₃単結晶^{2),6)-43)}の他にもLiTaO₃^{2),11),44)-46)}, BaTiO₃⁴⁷⁾⁻⁵¹⁾, KTN (K(Ta,Nb)O₃)^{52),53)}, SBN(Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆)^{54),55)}, BNN(Ba₂NaNb₅O₁₅)⁵⁶⁾, KDP(KH₂PO₄, KD₂PO₄)⁵⁷⁾, Bi₄Ti₃O₁₂^{58),59)}等にも生じることが報告されている。LiTaO₃に生じる光損傷はLiNbO₃の場合と同種の現象であるが、結晶構造の異なる他の物質は外部から電界を印加した場合のみ生じたり、適当な不純物の添加が必要な場合がある。BaTiO₃の場合は外部電界を印加する必要はないが、常温に放置した場合には数分間で光損傷は消えてしまうが、鉄を不純物として添加した場合は、記憶寿命が改善される。常温ではLiNbO₃が最も光損傷を受け易い。

本論に入る前に、LiNbO₃単結晶の結晶構造を図2.1に模式的に示す。さらに表2.1にはLiNbO₃単結晶の電氣的・光学的な諸定数⁶⁰⁾を示す。

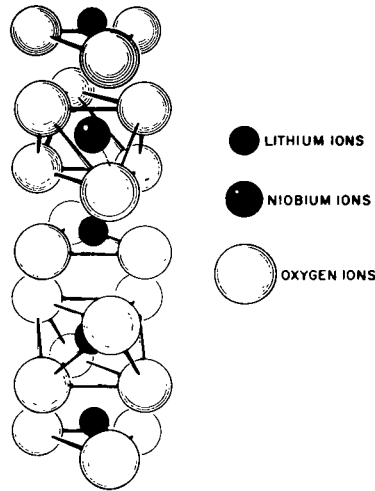


図 2.1 LiNbO₃単結晶の結晶構造

表 2.1 LiNbO₃ 単結晶の諸定数

Melting Point	1253 °C
Point Group	R3c
Curie Point	1210 ± 10 °C
Dielectric Constant	$\epsilon_1 = 78$ $\epsilon_3 = 32$
Spontaneous Polarization	$P_s = 50 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ (R.T.)
Refractive Index	$n_o = 2.286$ (R.T.) $n_e = 2.200$ (6328 Å)
Acoustic Velocity	7430 m/s longitudinal wave 3714 m/s transverse wave along c-axis
Density	$4.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ (4 °C)
Piezoelectric Constant	$d_{15} = 74$ $d_{22} = 20.8$ $d_{31} = -0.86$ $d_{33} = 16.2$ $\times 10^{-12} \text{ C/N}$
Linear Electro-optic Constant	$r_{13} = 8.6$ $r_{33} = 30.8$ $r_{51} = r_{42} = 28$ $r_{22} = 3.4$ $r_c = 21$ $\times 10^{-12} \text{ m/V}$
Pyroelectric Constant	$6 \text{ nC/cm}^2 \text{ deg}$

光損傷の機構については、図 2.2 に示す様に現在までに次の様なモデルが考えられている。即ち強力な光が結晶に入射すると不純物等によって形成されるドナー準位あるいは充満帯から伝導帯へ電子が励起され、キャリア（伝導電子）が何らかの機構によって伝導帯で結晶の+c軸方向へ移動し、レーザービームの縁でトラップに落ち込み電荷分離を起こす。この様に電離して正に荷電したドナーと電子を捕えて負に荷電したトラップの間に空間電荷電界が生じ、結晶の持つ電気光学効果（Pockels 効果）を介して屈折率の変化、すなわち光損傷が生じる。現在、上述の過程は容認されているが、特に

キャリアが伝導帯で一定方向に移動する起源については以下に示す様に議論が分れている。

(i) Chen のモデル¹⁵⁾

先ず結晶中の不純物・格子欠陥等のドナーから光によって伝導帯に電子が励起される。結晶内に存在する自発分極 P_s とは逆向き($-c$ 方向)に内部電界が存在するものと仮定する。しかし、この内部電界の起源については明らかにされていない。図 2.2 に示す様に、光の照射領域では、トラップとデトラップを繰り返しながら内部電界によって結晶の $+c$ 軸方向へ電子はドリフトし光の照射領域の縁でトラップされる。光の照射領域外では光励起もなく、また深いトラップに捕えられた電子は熱的に励起される割合も少なく、再びトラップから解放されることもない。この様にして照射領域外でトラップされた電子とビーム内で正にイオン化したドナーとの間に空間電荷電界 E_s が結晶の c 軸方向に生じる。この空間電荷電界 E_s の方向は結晶に元来存在する内部電界とは逆向きである。

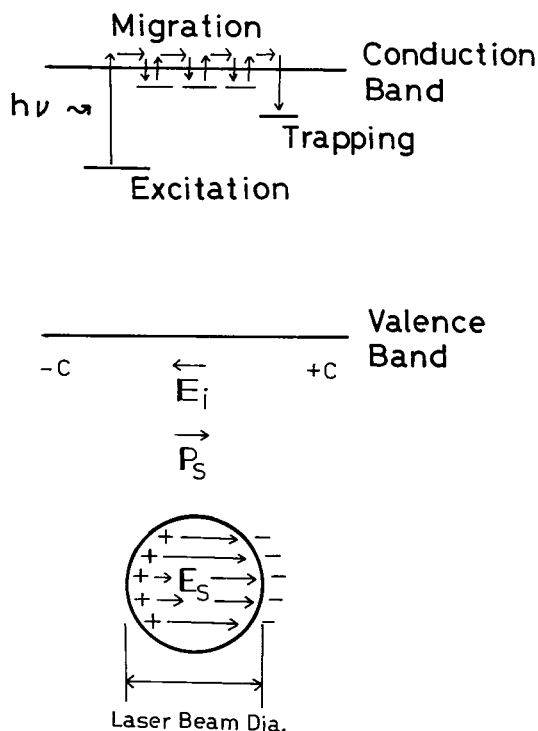


図 2.2 光損傷の機構

空間電荷電界 E_s によって一次の電気光学効果 (Pockels 効果) を介して屈折率の変化が生じる。この屈折率の変化 $\Delta(n_e - n_0)$ は (2.1) 式で示される。

$$\Delta(n_e - n_0) = -\frac{1}{2}(n_e^3 r_{33} - n_0^3 r_{13}) E_s = -\frac{1}{2} n_e^3 r_c E_s \quad (2.1)$$

ここで、 n_e, n_0 はそれぞれ異常光線及び常光線に対する屈折率を示し、 r_{13}, r_{33} は 1 次の電気光学定数であり、その値は表 2.1 に示す通りである。

光損傷を消すには、結晶全体を約 170°C 以上の高温で熱処理することにより、トラップされた電子を解的に拡散させ空間電荷電界を消すか、あるいは結晶全体に均一に紫外光を照射し、一様に電子をトラップさせることによって空間電荷電界を消す 2 つの方法が考えられている。

(ii) Johnston の理論¹⁶⁾

不純物、あるいは格子欠陥等を含む強誘電体結晶に空間的に不均一に光を照射した場合電子が伝導帯に励起されるため電子で充たされたトラップの密度が空間的に変化する。伝導帯では、電子はすぐに拡散するので分極に寄与しないが、光によって電子が励起されたドナーと電子を捕えたトラップの電荷のために、巨視的な分極の変化が空間的に生じる。この空間的な分極の変化は (2.2) 式で与えられる。

$$\nabla \cdot (P_- + P_+) = (\epsilon - 1) \rho_{sp} \quad (2.2)$$

ここで P_-, P_+ はそれぞれ電子を捕えたトラップ及び電子が励起されて正にイオン化したドナーによって生じる自発分極 P_s への寄与である。従って (2.2) 式で与えられる分極電荷 ρ_{sp} によって巨視的な電界が生じる。

さらに、(2.2) 式で示される自発分極の変化 (P_+, P_-) の絶対値を δP_s とすると屈折率の変化との関係は (2.3) 式で与えられる。

$$\begin{cases} \delta n_e = -(n_e^3/2) [r_{33} \delta P_s / (\epsilon_3 - 1) \epsilon_0] \\ \delta n_o = -(n_o^3/2) [r_{13} \delta P_s / (\epsilon_3 - 1) \epsilon_0] \end{cases} \quad (2.3)$$

ここで n_e, n_o は異常光線及び常光線に対する屈折率, r_{33}, r_{13} はそれぞれ Z, X 方向に対する電気光学係数, ϵ_3 は比誘電率, ϵ_0 は真空の誘電率を示す。

この様に Johnston の説¹⁶⁾では光照射によって局部的に分極の変化が生じ, (2.3) 式に示す様に屈折率の変化となって現われると考えられている。従って光照射前には電界は存在しない。(2.3) 式から $\delta(n_e - n_o)$ に相当する屈折率変化を起こすのに必要な分極の変化 δP_s は次の様になる。

$$\delta(n_e - n_o) = -(0.598 - 0.188) \delta P_s = -0.21 (\delta P_s / P_s) \quad (2.4)$$

但し, (2.3) 式において $n_e = 2.20, n_o = 2.29, r_{33} = 30.8 \times 10^{-12}$ m/V, $r_{13} = 8.6 \times 10^{-12}$ m/V, $P_s = 50 \times 10^{-2}$ C/m², $\epsilon_3 = 32, \epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m を用いた。(参考文献 60 より引用)
従って (2.4) 式より $\delta(n_e - n_o) = -10^{-3}$ の屈折率変化を起こすには $\delta P_s / P_s = 4.8 \times 10^{-3}$ の分極の変化が必要となる。これを実現するには多数の電離可能な欠陥や不純物が必要となり, ある特殊な場合を除き自然に存在する結晶では不可能と考えられる。

(ii) Amodei の拡散の理論¹⁷⁾

空間的に不均一に光が照射されている場合に, 伝導電子は空間的に不均一に励起されることから電子に密度勾配が生じる。Amodei¹⁷⁾は熱的な拡散によっても十分な空間電荷の分離が生じることを説明し, 拡散が光損傷の際の電荷分離に大きな働きをしていることを示した。図 2.3 に示す様に 2 つの可干渉な光 I_1, I_2 を結晶上で干渉させその干渉縞に

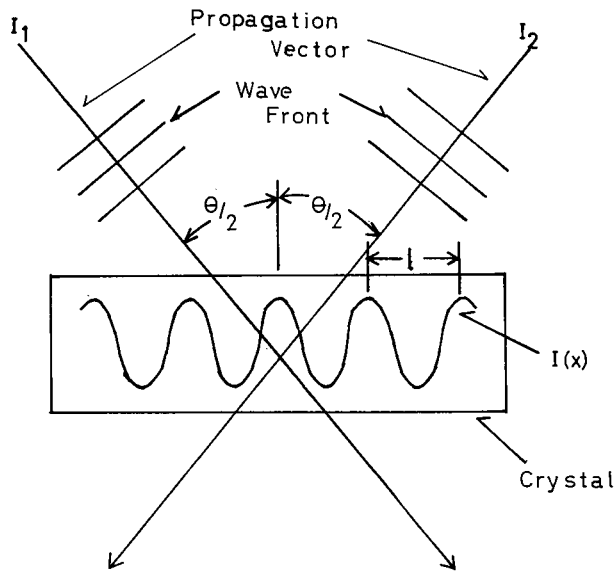


図 2.3 レーザ光による干渉縞

じたパターンを屈折率変化として書き込み，回折格子を形成させた。その干渉縞の強度分布は

$$I(x) = I_0 (1 + m \cos Kx) \quad (2.5)$$

と表わされる。ここで $I_0 = I_1 + I_2$ ， $K = 2\pi/l$ ， $l = \lambda/2 \sin(\theta/2)$ ， $m = 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} / (I_1 + I_2)$ ， λ は光の波長， θ は2つの光線のなす角である。自由電子のトラッピング時間は十分に短いとすると伝導帯に励起された電子の密度 $n(x)$ は光強度に比例する。従って $n(x)$ は n_0 を光強度に依存しない定数とすると

$$n(x) = n_0 (1 + m \cos Kx), \quad (2.6)$$

と示される。この様に分布している自由電子によって生じる拡散電流 $J(x)$ は平衡状態では

$$J(x) = eD \frac{dn(x)}{dx} - e\mu E_s n(x) = 0 \quad (2.7)$$

となる。但し e : 電子電荷, D : 拡散係数, μ : キャリアの移動度, E_s : 空間電荷電界とする。Einstein の関係式 $eD = kT\mu$ (k : Boltzman 定数, T : 絶対温度) を用いると (2.7) 式から

$$n(x) e \mu E_s = kT \mu \frac{dn(x)}{dx} \quad (2.8)$$

が与えられる。従って $E_s = \frac{kT}{e} \cdot \frac{dn(x)}{dx} \cdot \frac{1}{n(x)}$ (2.9) となる。

今, キャリアの分布は (2.6) 式より, $n(x) = n_0 (1 + m \cos kx)$ であるから (2.9) 式は

$$E_s = - \frac{kT}{e} \cdot \frac{Km \sin Kx}{1 + m \cos Kx} \quad (2.10)$$

となる。(2.10) 式において, 電界の最大値 E_{max} は

$$E_{max} = \frac{kT}{e} \cdot Km \quad (2.11)$$

となる。アルゴン・イオン・レーザ光 (波長 4880 \AA) によって干渉縞を形成した場合を考える。 $\theta = 60^\circ$, $K = 1.29 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $T = 300 \text{ K}$, $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $m = 1$ とすると,

$$E_{max} = 3.3 \times 10^5 \text{ V/m} = 3.3 \text{ KV/cm}$$

となり, 光損傷を起こし得る電界となる。しかし単一スポットの場合例えばビーム径を 0.1 mm とすると l は 0.1 mm となり $K = 6.28 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ となる。従って (2.11) 式より E_{max} は 16 V/cm となりキャリアを移動させる電界には小さすぎる。一方, 光損傷は同程度起こるので拡散のみが電荷分離に作用しているとは言い難い。

(iv) Glass の光起電力による理論⁶¹⁾

Glass 等は LiNbO_3 における内部電界はもともと結晶に存在するの

ではなく、光が照射されたことによってある一定方向の光起電力が生じ、それが光損傷の際に効く内部電界となっていると説明している。Glass等⁶¹⁾の主張する光起電力すなわち内部光電効果は結晶自身の非対称性によって生じるものである。すなわちLiと置き換ったドナー⁶²⁾となるFeイオンから隣接のNb迄の距離は結晶の分極処理によって+c方向と-c方向では異なっている。一方LiNbO₃の伝導帯はNbによって形成されているので不純物準位のFeから伝導帯のNbへの電荷の遷移確率 p_+ 、 p_- は(添字の+、-はそれぞれ+c、-c方向を表わす)+c方向と-c方向とで異なっている。励起された後の熱的な再結合の確率 τ_{\pm} にも方向性があるとすると、+c及び-c方向の電流それぞれ j_+ 、 j_- は次の様に示される。⁶¹⁾

$$\frac{dj_{\pm}}{dt} = \frac{e\alpha I}{h\nu} v_{\pm} \cdot p_{\pm} - \frac{1}{\tau_{\pm}} j_{\pm} \quad (2.12)$$

(複合同順)

ここで α ：光の吸収係数， I ：光強度， $h\nu$ ：光子のエネルギー， v_{\pm} ：キャリアの熱速度を示す。

平衡状態では電流 j は

$$j = j_+ - j_- = (\alpha I e / h\nu) \cdot (l_+ p_+ - l_- p_-) = K \alpha I \quad (2.13)$$

$$\text{但し } l_{\pm} = v_{\pm} \tau_{\pm}$$

$$K = \frac{e}{h\nu} (l_+ p_+ - l_- p_-) \quad (\text{複合同順})$$

となる。

(2.13)式において、 l 及び p に方向性が存在すれば j は零とはならず有限な値となり、電流は一定方向に流れる。この様な光起電力はBaTiO₃⁶³⁾でも観測されていることを例として上げている。

本章では、光損傷の機構のうちでも問題とされている内部電界の問題を取り上げ、特に可能性の大きな(i) Chenのモデルと(v) Glassの理論の

2 つについてその適応性を検討する。

2.2 節 光損傷と光電導

2.2.1 試料及び実験方法

測定に用いた試料は市販されている無添加 LiNbO_3 ，それを約 10^{-5} torr の真空中で熱処理を行い酸素の格子欠陥を結晶中に導入した還元処理 LiNbO_3 ，及び各種の金属を添加した LiNbO_3 である。ロジウム添加 LiNbO_3 及び鉄添加 LiNbO_3 はそれぞれロジウム及び鉄をメルト中に添加し結晶成長させたものである。これとは別に銅，クロム，鉄のそれぞれの金属を約 10^{-6} torr の真空中で無添加 LiNbO_3 上に蒸着し，その後空气中， 1000°C で熱処理を行いそれぞれの金属を熱拡散により添加したものをを用いた。（図 2.7 に示すもの。）試料の表面は $0.3 \mu\text{m}$ のアルミナで光学研磨を行い，特にことわらない限り試料は c 軸方向に単一分極化されている。

光損傷によって生じる複屈折変化の測定は図 2.4 に示す様に比較的容易に出来る直交ニコル法によって行った。すなわち直交する偏光板の間に置かれた結晶を透過する光量の変化から偏光面の回転角を求め複屈折の変化を得る方法である。複屈折の変化を求める為の光源にはヘリウム・ネオンレーザー（波長 6328 \AA ）を用いた。

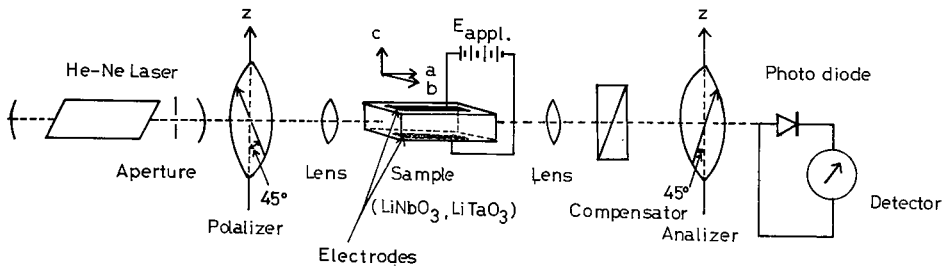


図 2.4 複屈折変化の測定系

光電流の測定は図 2.5 に示すロックイン増幅器による測定の外に，高感

度の電流計による測定も行った。励起光源は特にことわらない限りセクターで150Hzにチョップしたクセノン放電灯を用いた。これとは別に図2.6に示す窒素レーザーからの紫外パルス光(波長3371Å)を光源とした光電導の測定も行った。窒素レーザーは半値幅8nsecのパルス発振で最大ピーク出力は約500kWである。窒素レーザーの放電雑音を防ぐ為に測定系を銅でシールドされた室に置いて測定を行った。また光電流の測定は電流波形とはせずに100MΩの抵抗と100pFの容量によって積分した電荷波形としてオシロスコープ上で測定した。

2.2.2 内部電界の大きさとその性質

図2.7は各種の処理を施したLiNbO₃結晶にアルゴンイオンレーザー光(波長5154Å)を照射し、光損傷を起こした際の複屈折の時間的变化を示す。光損傷は不純物を添加した結晶では受け易いのに対し、無添加LiNbO₃が一番受けにくく、また屈折率変化の時間的飽和値も一番小さい。

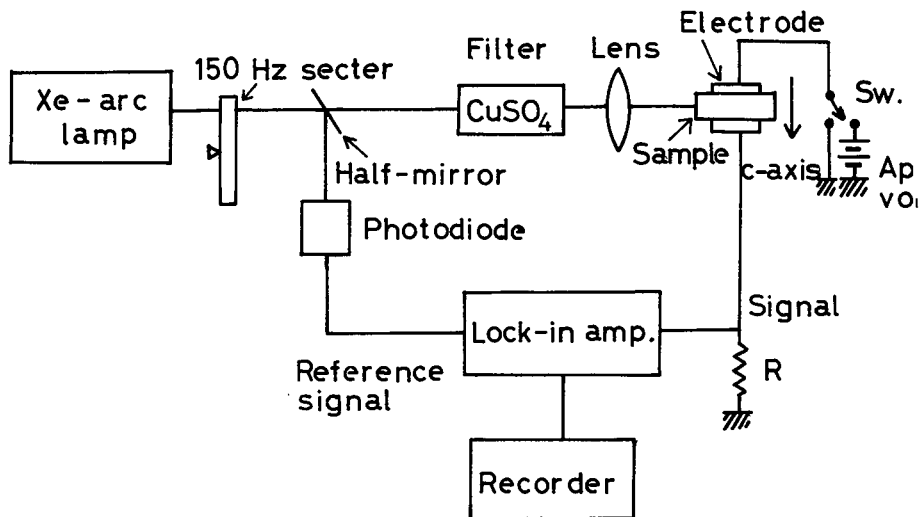


図 2.5 ロックイン増幅器による光電流測定系

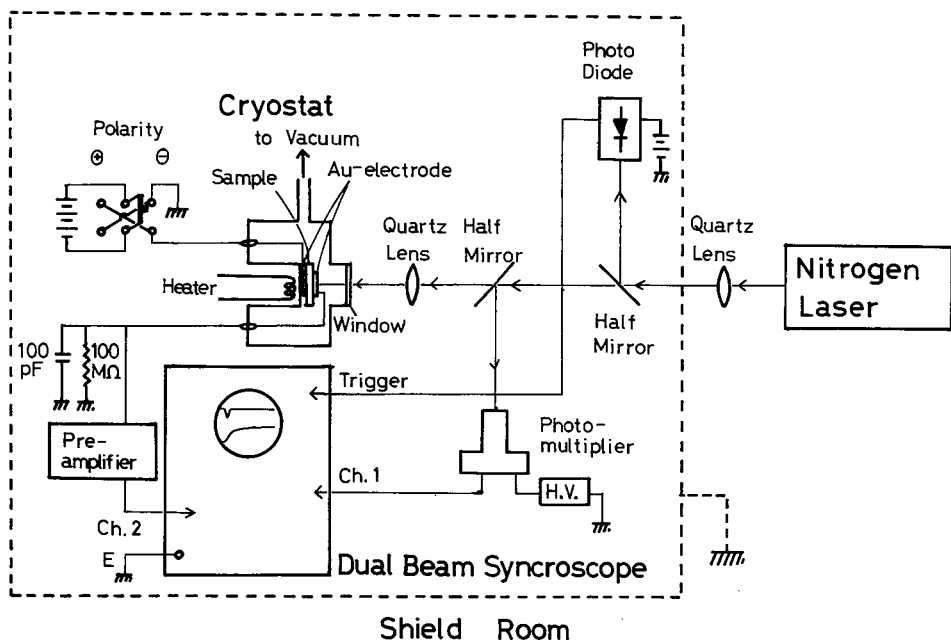


図 2.6 窒素レーザーによる光電流の測定系

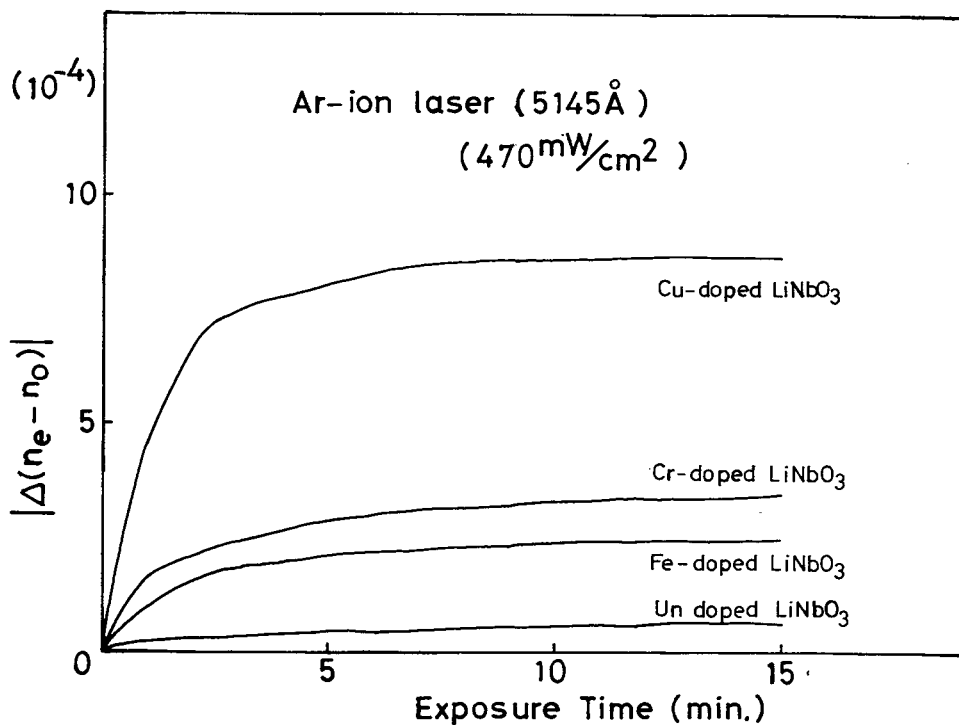


図 2.7 種々の処理を施した LiNbO₃ の光損傷

還元処理した LiNbO_3 にヘリウムネオンレーザー光を照射した時に生じる複屈折率の時間的变化（光損傷の時間的变化）を図 2.8 に示す。結晶の $+c$ 軸方向（ $+c \rightarrow -c$ ）に外部電界を印加した場合は光損傷を大きく受け屈折率変化も大きい。一方結晶の $-c$ 軸方向に電界を印加した場合（ $-c \rightarrow +c$ ）は光損傷を受けにくく屈折率変化も小さい。

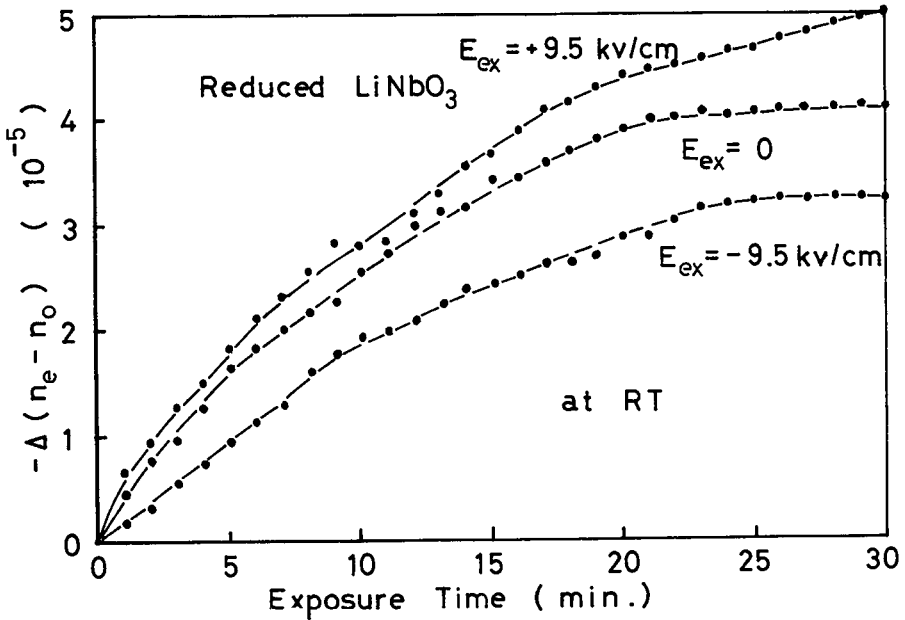
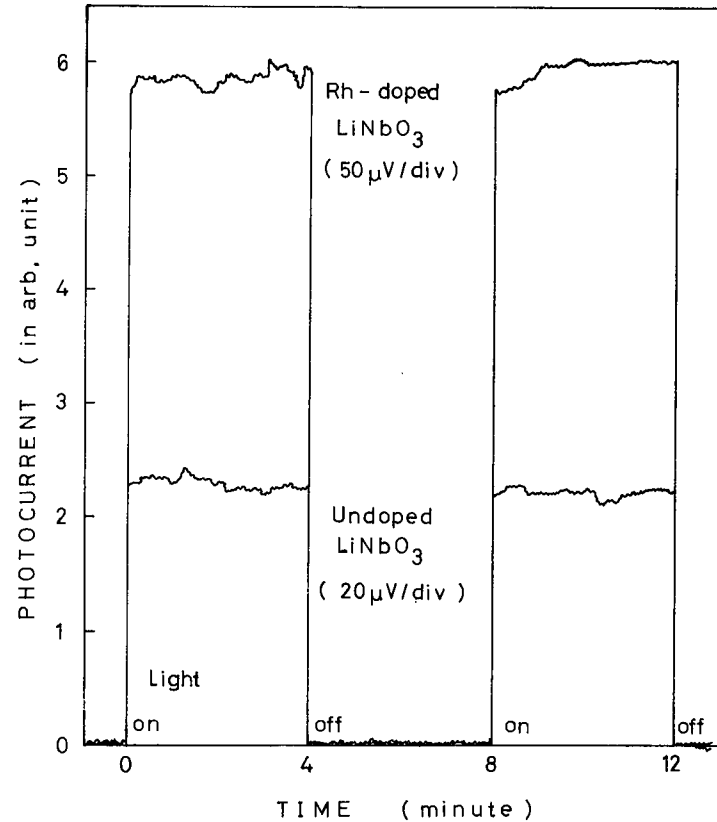
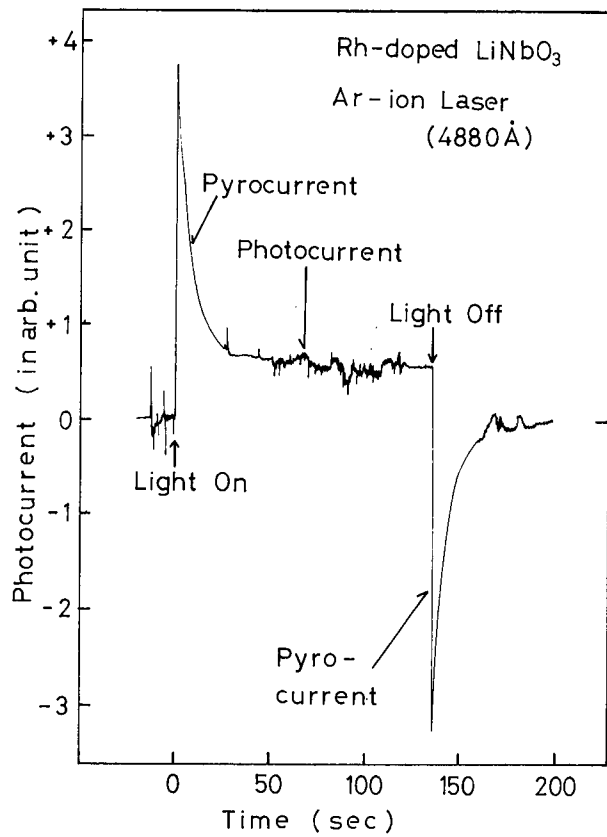


図 2.8 還元処理 LiNbO_3 における光損傷の電界依存性

図 2.9 に示す様に電界を印加しない場合にも結晶の c 軸方向⁵⁾ に定常的な光電流が流れることが観測された。光電流の方向は結晶が単一分極化されている場合は常に結晶の $+c$ から $-c$ 軸方向へ流れることがわかった。また分極処理されていない結晶や他の結晶軸方向では光電流は一桁以上小さいことが明らかとなった。図 2.9 (a) は電流計によって測定した光電流波形である。光を照射し始める時と照射し終る時には結晶の温度変化に起因する焦電流が観測される。図 2.9 (b) に示すロックイン増幅器による測定で



(a) 電流計によって測定し現焦電流及び光電流波形 (b) ロックイン増幅器によって測定した光電流波形

図 2.9 LiNbO_3 の光電流波形

は、ロックイン増幅器の積分作用によって焦電流は取り除かれ光電流のみが観測される。ロジウム (Rh) 添加 LiNbO_3 ¹⁸⁾ と無添加 LiNbO_3 では光電流の値は約 6 倍ロジウム添加 LiNbO_3 の方が大きいことがわかる。図 2.10 に示す光電流の励起光強度依存性から光電流はレーザ光強度に比例することがわかる。

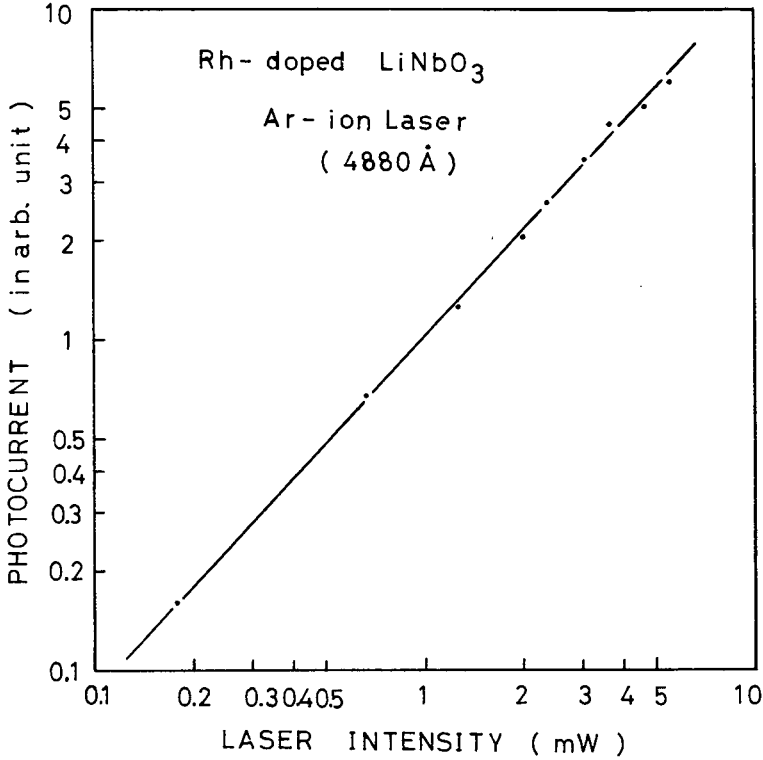


図 2.10 光電流のレーザ光強度依存性

結晶中を流れる光電流を J_{ph} とし、光損傷の際に効くドリフト電界の起源を Chen¹⁵⁾ の主張する結晶に元来存在する内部電界^{64)~67)} E_{int} であるとする。結晶に外部から電界 E_{appl} を印加して、この光電流が零となる電界を求めると、

$$J_{ph} = n_T e \mu (E_{int} + E_{appl}) = 0 \quad (2.14)$$

より、 $E_{appl} = -E_{int}$ となる。但し、 n_T はキャリア数、 e は電子電荷、 μ はキャリアの移動度とし、空間電荷電界は誘起されていないものとする。従って光電流を零とする印加電界の絶対値は内部電界のそれと等しくなり、光強度に関係しない一定値となる。

しかし、光電流の起源を Glass 等⁶¹⁾ の主張する光起電力であるとする。光電流 J_{ph} を零とする外部印加電界 E_{appl} は光誘起電流を J_v とすると以下に示す様にして求められる。光誘起電流 J_v は K を光強度に依存しない定数、 α を光の吸収係数、 I を光強度とすると $J_v = K\alpha I$ で与えられるから、光電流は

$$J_{ph} = J_v + e n_T \mu E_{appl} = K\alpha I + e (n_D + n_L) \mu E_{appl} = 0 \quad (2.15)$$

但し、 n_D は光を照射しない時に存在するキャリア数

n_L は光照射によって生じるキャリア数

$$n_T = n_D + n_L$$

となる。従って光電流が零となる外部印加電界 E_{appl} は

$$E_{appl} = - \frac{K\alpha I}{e (n_D + n_L) \mu} \quad (2.16)$$

で与えられる。 $n_D \ll n_L$ の場合で $n_L \propto I$ の条件を満たす時は光電流を零とする E_{appl} は一定値を示し、結晶に元来存在する内部電界の場合と同様光強度に依存しなくなるが、一般的に E_{appl} は光強度 I 、キャリア数 n_D 、 n_L 、移動度の μ の関数である。

図 2.1 1 に示す様に結晶の c 軸方向に外部から電界を印加した場合、それが内部電界と同じ方向の場合には光電流は増加する。なお図 2.1 1 に示す波形は電流計による測定である為に焦電流が重畳している。

光損傷と光電流の励起光波長依存性は図 2.1 2 に示す様にほぼ一致する。さらに図 2.1 3 に示す様に光損傷によって生じた屈折率変化の時間的飽和値と光電流の各々の印加電界依存性も一致^{33), 38)} する。この 2 つの事は光電流

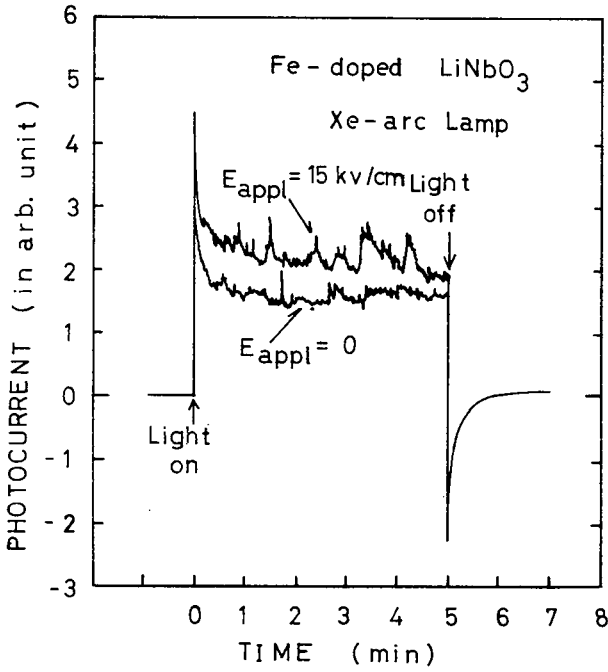


図 2.11 電界印加時の電流計によって測定した光電流及び焦電流波形

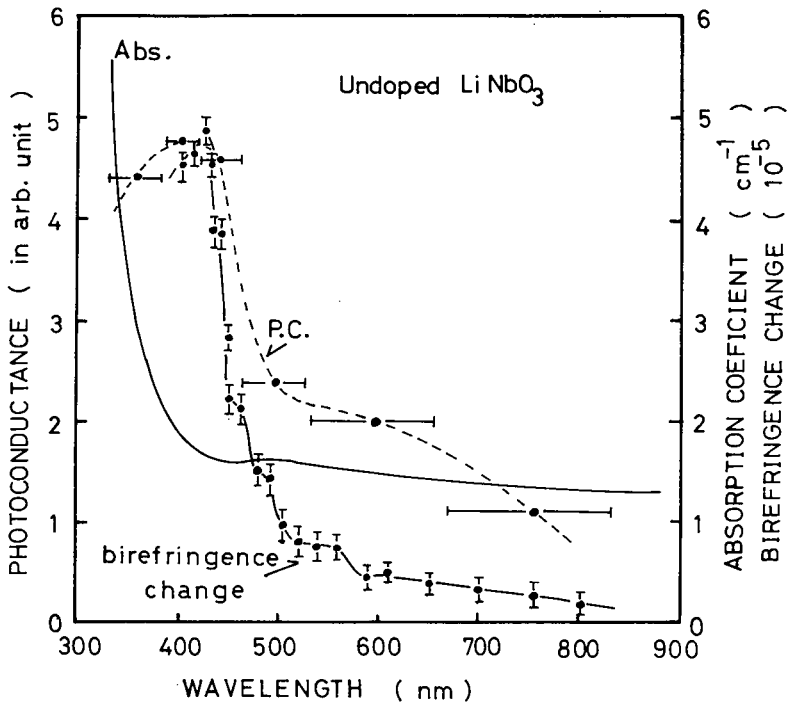
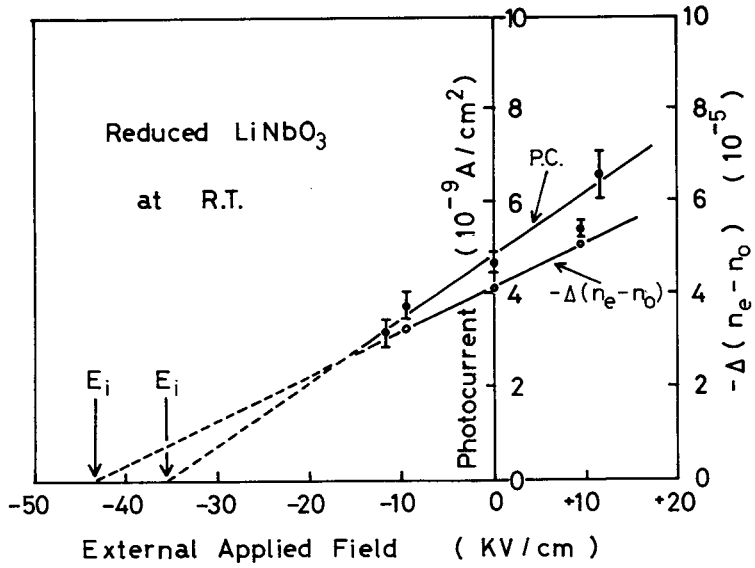
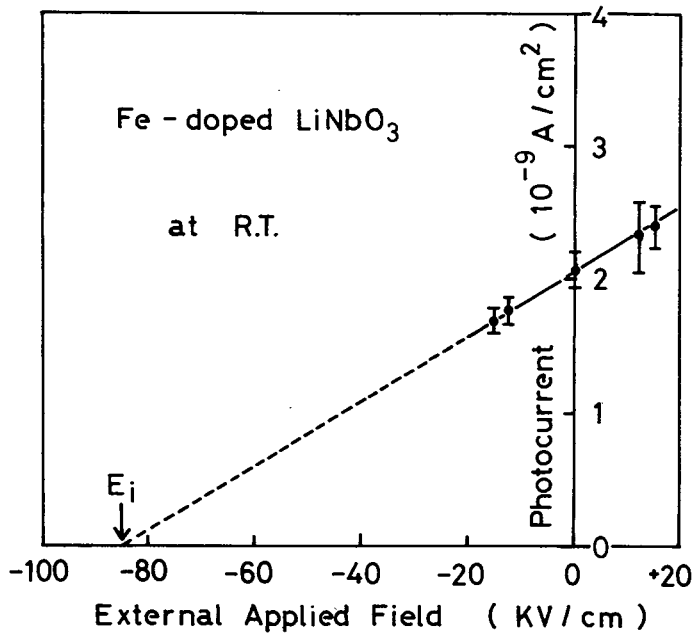


図 2.12 光損傷及び光電流の励起光波長依存性

と光損傷に密接な関係があることを示す。なお、この様な対応関係は後に報告されたKurz等^{69),70)}の結果とも一致する。



(a) 還元処理 LiNbO_3



(b) 鉄添加 LiNbO_3

図 2.13 内部電界の推定

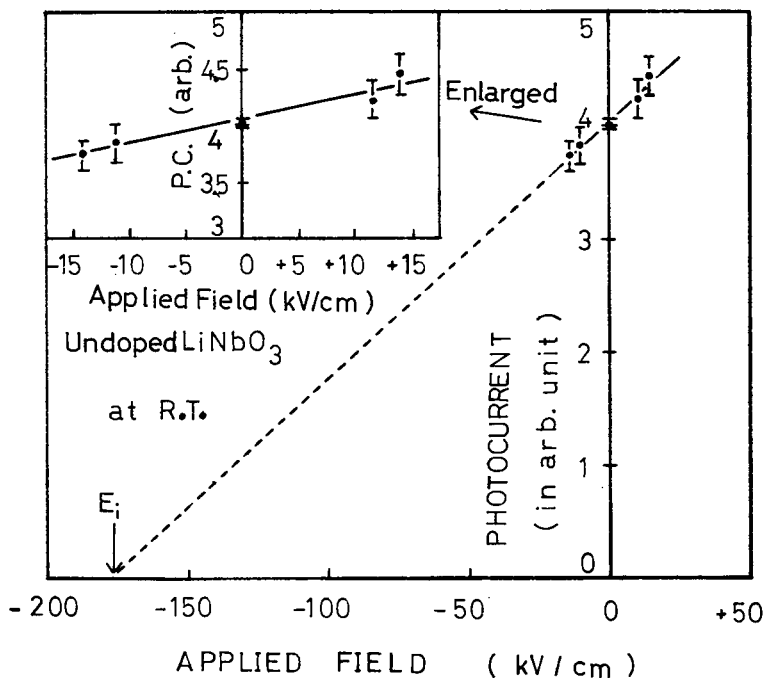


図 2.14 内部電界の推定 (無添加 LiNbO_3)

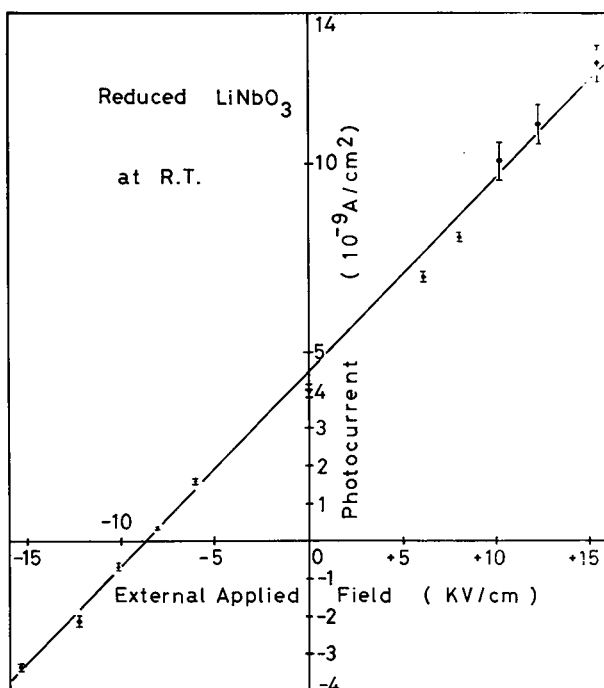


図 2.15 内部電界の推定 (還元処理 LiNbO_3)

クセノン光の励起光強度を一定に保って測定した光電流の印加電界依存性を図 2.13, 図 2.14, 図 2.15 に示す。図から, 光電流が零となる電界を求めると無添加 LiNbO_3 では 180 kV/cm , 鉄添加 LiNbO_3 では 85 kV/cm , 還元処理 LiNbO_3 では処理条件によって 35 kV/cm から 8 kV/cm まで減少した。なお参考までに LiTaO_3 の場合は 350 kV/cm と求まった。表 2.2 にこれらの電界の値を処理条件と共に示す。この様に光

表 2.2 種々に処理した LiNbO_3 の内部電界の推定

Sample	Sample preparation	E_{appl} (KV/cm)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
Undoped LiNbO_3		$\sim 180 \text{ KV/cm}$	$\sim 10^{-17}$
Fe-doped LiNbO_3	from Isomet	$\sim 85 \text{ KV/cm}$	$\sim 10^{-15}$
Reduced LiNbO_3 (#7)	600°C , 10^{-3} torr , 7 hours	$\sim 35 \text{ KV/cm}$	$\sim 10^{-10}$
Reduced LiNbO_3 (#2)	550°C , 10^{-3} torr , 10 hours	$\sim 11 \text{ KV/cm}$	$\sim 10^{-9}$
Reduced LiNbO_3 (#8)	600°C , 10^{-3} torr , 10 hours	$\sim 8 \text{ KV/cm}$	$\sim 10^{-8}$
Undoped LiTaO_3		$\sim 350 \text{ KV/cm}$	$\sim 10^{-18}$

電流が零となる電界を求めると無添加 LiNbO_3 では大きく, 不純物を添加したり還元処理によって格子欠陥を導入すると小さくなる。しかし, 図 2.7 に示す様に不純物を添加した結晶では光損傷を大きく受けるのに対し, 無添加 LiNbO_3 では光損傷を一番受けにくく, 屈折率変化の時間的飽和値も小さい。光損傷による屈折率変化が飽和している時間領域では, Chen¹⁵⁾ の考えに従えば屈折率変化に寄与している空間電荷電界は内部電界に等し

くなければならぬ。従ってChenの主張する様に元来結晶に存在する内部電界によってキャリアがドリフトし光損傷が起っていると考えると無添加LiNbO₃の方が大きく光損傷を受けるべきであるが、図2.7の光損傷の結果では無添加LiNbO₃が一番光損傷を受けにくく、両者は矛盾する。むしろ内部電界の起源を光起電力と考えると表2.2に示した電界の値は光起電力を打ち消すのに必要な電界であり、(2.16)式からわかる様に結晶の電気伝導度が大きく n_D, n_L が大きいものほど小さな印加電界で光誘起電流を打ち消すことが出来る。

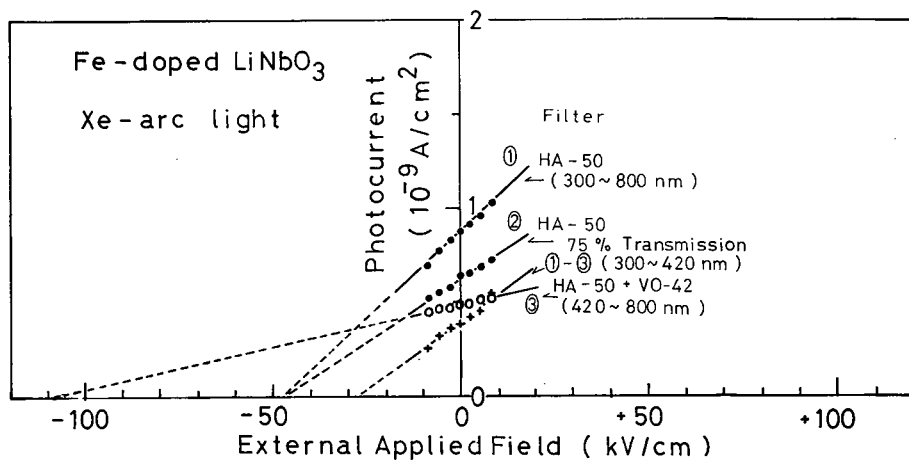


図 2.16 内部電界の励起光波長依存性

図2.16はクセノン放電灯の光を色ガラスフィルター(HA50, VO-42)で分光し、図2.5に示す測定系で測定した鉄添加LiNbO₃に於けるc軸方向の光電流の印加電界依存性を示す。不純物準位から励起する420nm~800nmの波長領域と充満帯から伝導体へ直接キャリアを励起する紫外光領域を含めた波長領域(300nm~800nm)の2つの場合について測定を行い、紫外光領域については両者の差分から考察することにする。可視光領域(波長420~800nm)の光で励起した場合と比較し、紫外光領域(波長300~420nm)で励起した場合は光電流を零とするのに必要な電

界は小さい。この事実は、不純物準位から伝導帯へのキャリアの励起では光起電力が大きく現われ、充満帯から伝導帯へのキャリアの励起では光起電力が小さい為に生じたものと考えられる。

図 2.1 7 は種々の処理をした LiNbO_3 結晶について測定した、結晶に外部から電界を印加しない場合の c 軸方向の光電流の大きさとその温度依存性を示す。常温における光電流の大きさに着目すると光損傷を受け易い結晶では光電流が大きいことが示される。図 2.1 8 はそれらの結晶の光吸収スペクトル、表 2.3 は結晶の処理条件を示す。

表 2.3 種々に処理した LiNbO_3 試料の処理方法

No.	Samples	Preparations	Sample dimensions x - y - z (c) [mm]
#1	Undoped LiNbO_3	Undoped single crystal of LiNbO_3 .	4.95 x 4.25 x 1.62
#2	Reduced LiNbO_3	Undoped LiNbO_3 was reduced at 550°C in vacuum (10^{-3} Torr) for 10 hours.	3.67 x 5.02 x 1.62
#3	Fe-doped LiNbO_3	Sample was grown from a stoichiometric melt of LiNbO_3 , to which Fe had been added. (Supplied from Isomet.)	4.39 x 3.70 x 1.66
#4	Reduced Fe-doped LiNbO_3	Fe-doped LiNbO_3 was reduced at 550°C in vacuum (10^{-3} Torr) for 10 hours.	4.39 x 3.70 x 1.66
#5	Cu-doped LiNbO_3	Cu was doped into the crystal by diffusion; Thin layer of Cu metal was vacuum-evaporated onto the crystal wafer, which was then annealed in air for 15 hours at 900°C.	3.22 x 5.02 x 2.43
#6	Rh-doped LiNbO_3 ⁸⁾	Sample was grown from a stoichiometric melt of LiNbO_3 , to which Rh had been added. (Supplied from N.T.T.)	2.66 x 4.11 x 4.14
#7	Reduced LiNbO_3	Undoped LiNbO_3 was reduced at 600°C in vacuum (10^{-3} Torr) for 7 hours.	3.73 x 3.55 x 1.48
#8	Reduced LiNbO_3	Undoped LiNbO_3 was reduced at 600°C in vacuum (10^{-3} Torr) for 10 hours.	3.73 x 3.55 x 1.48

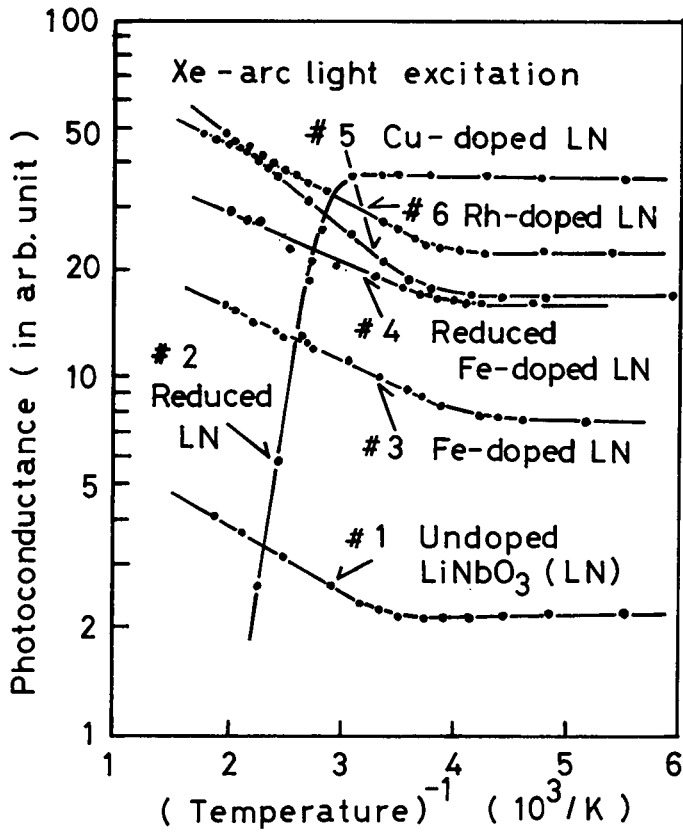


図 2.17 光電流の温度依存性

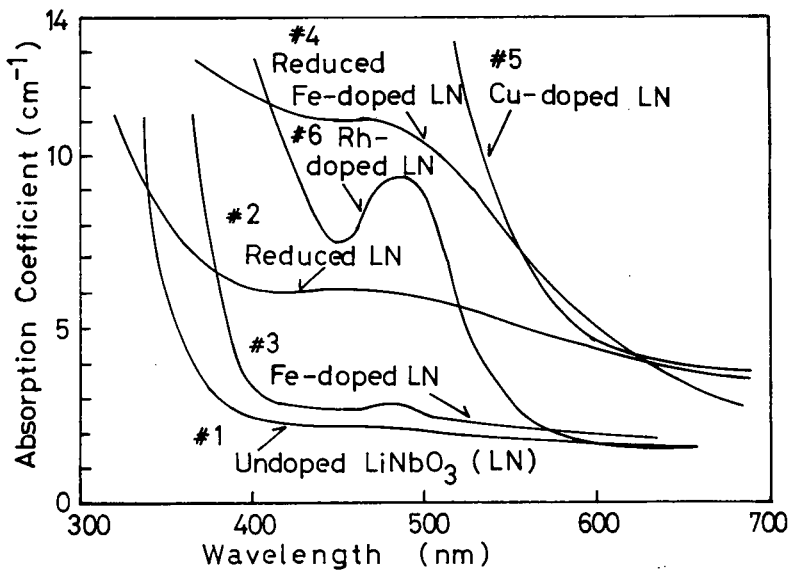


図 2.18 種々の処理を施した LiNbO₃ の光吸収係数

次に窒素レーザー光（波長 3371\AA ）を光源とし、 c 軸方向の光電流及びその印加電界依存性を測定した。 c 軸方向に分極した無添加 LiNbO_3 にレーザー光を照射した時生じる光電流波形は図2.19に示す様に印加電界に依存する成分と印加電界とは関係なくある一定方向に現れる成分とが観測される。後者の立ち上りの早い成分は内部電界あるいは光起電力によって生じる成分と結晶の温度変化によって生じる焦電流の二つが加わったものと考えられる。結晶の c 軸方向に外部から電界を印加して内部電界によって生じる光電流成分を打ち消すのに必要な電界を求めると図2.20に示す様に 2kV/cm となり、クセノン光による光電流の場合（ 180kV/cm ）に比べると小さな値となっている。この理由としては窒素レーザー光は紫外光であり、クセノン光は可視光領域が大部分であることから、既述した様に励起光の波長の違いに基づくという可能性が考えられる。

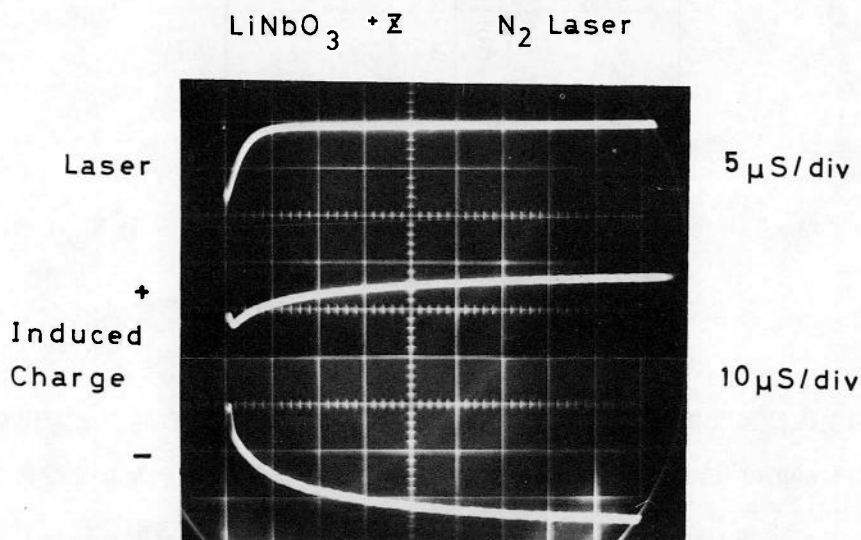


図 2.19 窒素レーザーによる光電流波形（外部電界印加時）

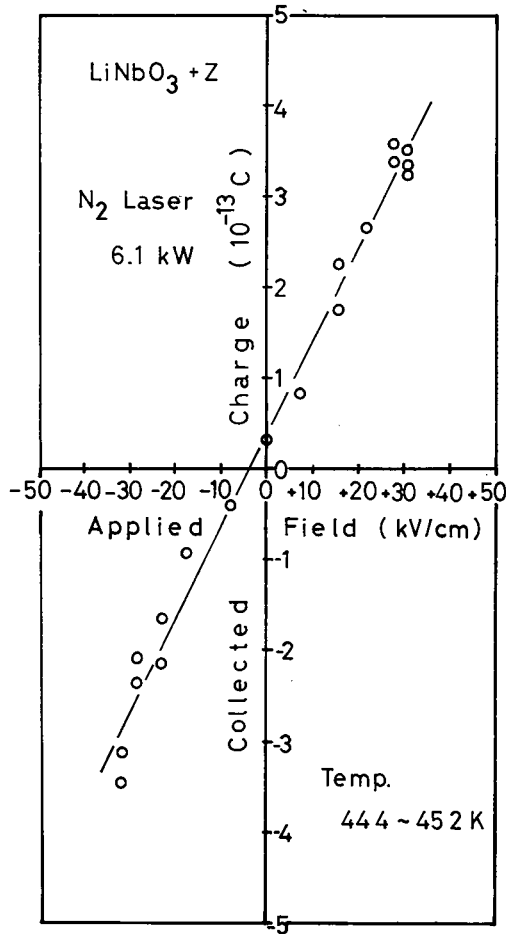


図 2.20 窒素レーザーによる光電流の電界依存性

以上に様に光損傷について述べて来たが、光損傷による屈折率変化を利用し LiNbO_3 結晶を記憶素子として用いる場合は光損傷を大きく受ける方が良く、また LiNbO_3 結晶を非線型光学素子として用いる場合にはむしろ光損傷を受けにくい方が良く、光損傷を防止する必要がある。光損傷の受け易さを制御するには結晶中の不純物濃度を制御するのも一方法であるが、ここでは結晶に外部から電界を印加して制御する方法³³⁾を述べる。

還元処理によって結晶中に酸素の格子欠陥を導入した LiNbO_3 結晶では、無処理の LiNbO_3 結晶と比較すると光損傷を受け易くなる。しかし、結晶

の c 軸方向に外部から電界を印加することによって、比較的小さな電界によって光電流の増大及び減少が起こり、さらに図 2.13(a)に示す様に光損傷の大きさも変化する。この現象を利用すれば電界によって光損傷の制御を行うことが出来、実用上非常に有効であると考えられる。筆者等の報告³³⁾の後に Spinhirne 等⁴⁵⁾によりマンガ添加 LiNbO_3 結晶を還元処理した場合、電界によって光損傷の受け易さが制御され易くなると共に、光電流の外部印加電界依存性が大きくなることが報告されているが筆者等の結果³³⁾と同一内容であると言える。

2.3 節 光損傷の時間的解析

光損傷によって生じた複屈折の時間変化を測定し、内部電界について検討する。

最大出力 35 mW のヘリウム・ネオンレーザー (波長 6328 \AA) を光源として用いレンズで直径 0.25 mm に絞って試料に局部的に照射した。レーザー光は結晶の Y 方向 (c 軸に垂直) に照射し、図 2.4 に示す直交ニコル法によって複屈折の変化を測定した。試料は鉄をメルト中に添加した LiNbO_3 結晶を用いた。光減衰器によってレーザー光強度を変化させ、それぞれの強度における屈折率の時間変化を求めたのが図 2.21 である。レーザー光強度を増すに従い、屈折率変化が飽和するのに要する時間は減少し、飽和値は増大することがわかる。

図 2.21 に示す様にそれぞれのレーザー光強度において屈折率変化が飽和している時間領域では、空間電荷電界が内部電界の大きさまで誘起されているものと考えられる。 LiNbO_3 結晶における複屈折の変化 $\Delta(n_e - n_o)$ と空間電荷電界 E_s との関係は電気光学定数 r_{33} , r_{13} を用いて表わすと既述の (2.1) 式から

$$\begin{aligned} -\Delta(n_e - n_o) &= \frac{1}{2}(r_{33}n_e^3 - r_{13}n_o^3)E_s \\ &= 1.13 \times 10^{-8} E_s \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる。ここで E_s は Z 方向に生じた空間電荷電界 (V/cm) で、 r_{33}, r_{13}, n_e, n_0 は表 2.1 の値を用いた。

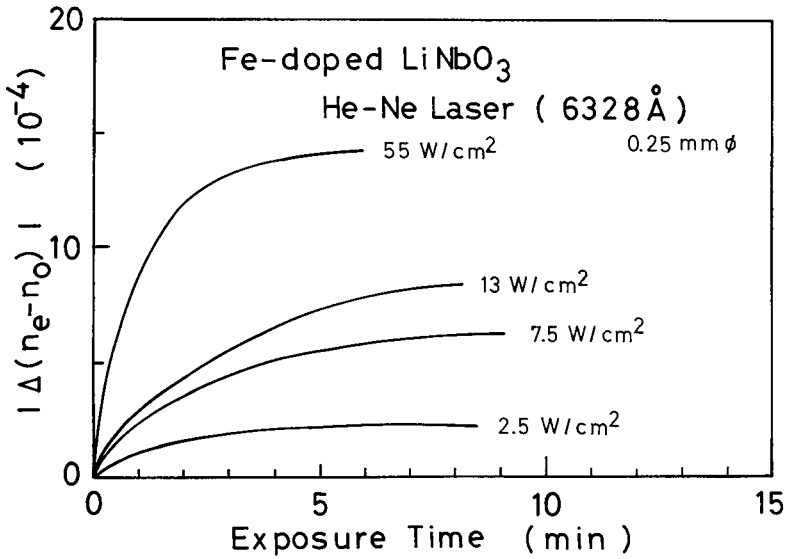


図 2.2 1 ヘリウムネオンレーザー光による光損傷のレーザー光強度依存性

各々のレーザー光強度に対して得られた光損傷による屈折率変化の時間的飽和値は図 2.2 2 の白丸で示される。

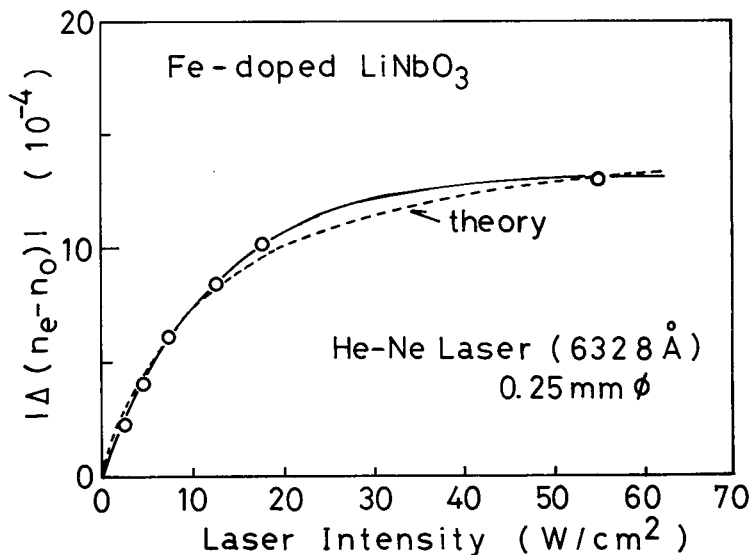


図 2.2 2 光損傷によって生じた屈折率変化の時間的飽和値の光強度依存性

ここで仮りに光起電力によってキャリアがドリフトしていると仮定して、誘起される空間電荷電界 E_s と光強度 I との関係を求める。光起電力を (2.13) 式で定義した様に $K\alpha I$, 光照射が行われていない時のキャリア数を n_D , 光照射によって誘起されるキャリア数を n_L , 電子電荷を e , 移動度を μ とすると電流密度 j は屈折率変化が時間的に飽和している時間領域では $j = 0$ であるから (2.15) 式と同様に

$$j = K\alpha I + (n_D + n_L) e \mu E_s = 0, \quad (2.18)$$

従って

$$E_s = - \frac{K\alpha I}{(n_D + n_L) e \mu} \quad (2.19)$$

となる。光キャリア数 n_L はレーザ光強度 I に比例するとし, n_{LO} を光強度に依存しない比例定数とすると

$$n_L = n_{LO} \cdot I \quad (2.20)$$

の関係式で表わされる。(2.19)式は(2.20)式を用いると

$$E_s = - \frac{K\alpha I}{(n_D + n_{LO} I) e \mu} = - \frac{K\alpha}{e \mu n_{LO}} \left(\frac{I}{I + n_D/n_{LO}} \right) \quad (2.21)$$

となる。(2.17)式に示される様に E_s は $\Delta(n_e - n_0)$ に比例するので(2.21)式から

$$\begin{aligned} \Delta(n_e - n_0) &= \left(\frac{I}{I + n_D/n_{LO}} \right) \cdot \Delta(n_e - n_0)_{sat} \\ &= \left(\frac{1}{1 + I_0/I} \right) \cdot \Delta(n_e - n_0)_{sat}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

但し $\Delta(n_e - n_0)_{sat}$ は $I \rightarrow \infty$ における $\Delta(n_e - n_0)$ の値を表わし, $I_0 = n_D/n_{LO}$ である。

となる。図 2.2 2 において、実測値（白丸）に一致する様に (2.2 2) 式のパラメータを決定すると

$$\Delta (n_e - n_0)_{sat} = 1.6 \times 10^{-3}$$

$$I_0 = 12 \text{ (W/cm}^2\text{)}$$

となり、(2.2 2) 式の計算結果は図 2.2 2 の破線で示される。

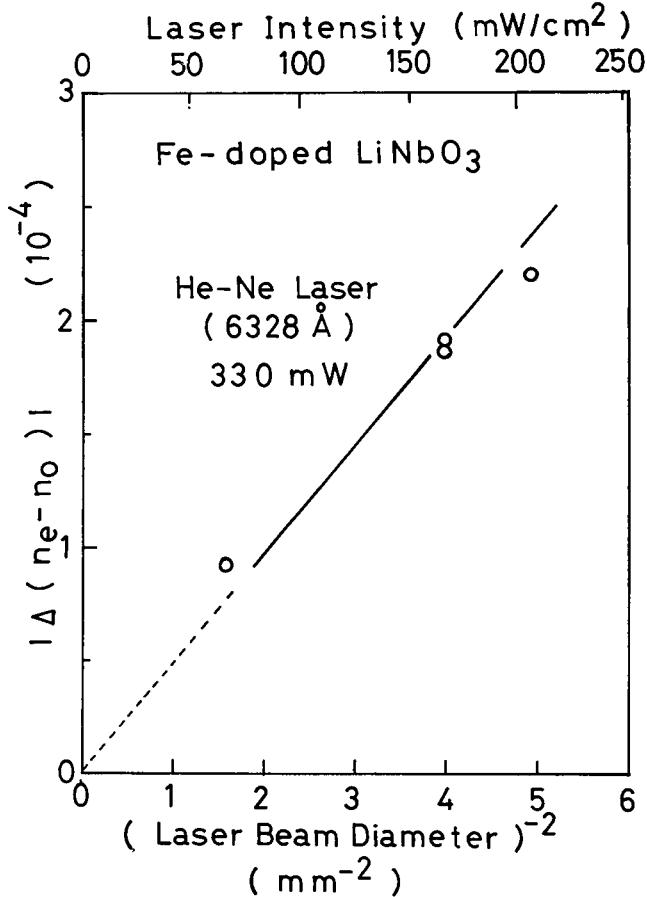


図 2.2 3 光損傷によって生じた屈折率変化の時間的飽和値のレーザービーム径依存性

次にレーザーの出力強度を一定に保ち、レーザービームの集光径を変化させた時、光損傷による屈折率変化の時間的飽和値とビーム径の逆平方との関係は図 2.2 3 に示す様にほぼ比例関係にある。すなわち、この図は屈折率変化の時間的飽和値とレーザー光強度との比例関係を示しており、図 2.2 2 において

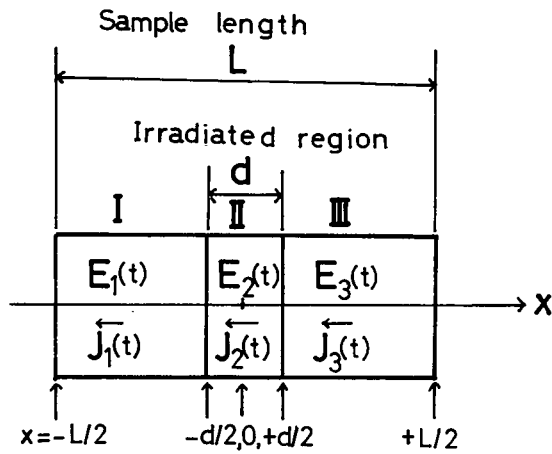
もレーザー光強度が弱い領域では両者が比例関係にあることから図 2.2 2 と図 2.2 3 の結果は矛盾しない。さらに図 2.2 3 の結果から光損傷はレーザー光強度にのみ関係し、レーザー光のビーム径に関係しないことがわかる。

以上の結果をもとに、光損傷による屈折率変化の数値的解析を行う。光損傷に作用する電界 $E(t)$ は結晶に元来存在する内部電界 E_{int} 、光によって誘起される電界 E_v 、光電流が流れた結果生じる空間電荷電界 $E_{ind, 1}(t)$ (領域 I) あるいは $E_{ind, 2}(t)$ (領域 II) の 3 つの成分から成り立っているとする。ここでは単一スポットの光を照射する場合を考えるので拡散による電流は無視する。また照射光は均一に照射されているものとし、光キャリアは照射領域に均一に生じているものとする。 E_{int} 、 E_v は共に c 軸方向にのみ存在すると考えられるのでここでの解析は一次元 x のみについて考える。

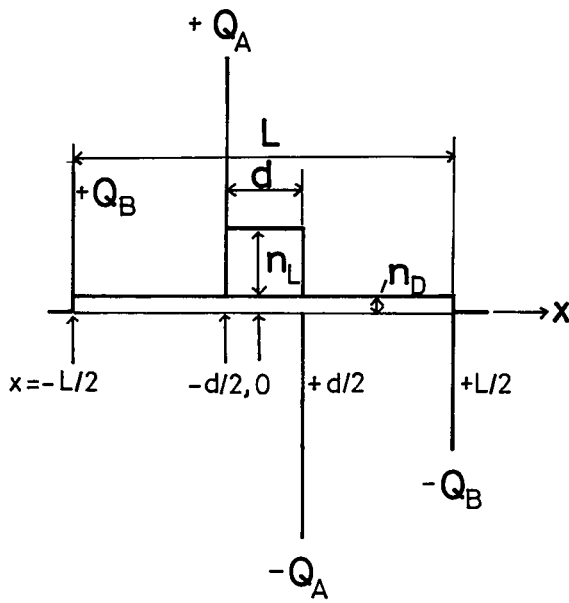
図 2.2 4 (a) に示す様に結晶の厚さを L とし、座標 $-L/2$ から $+L/2$ まで結晶が占めるものとする。光照射部分は座標 $-d/2$ から $+d/2$ までとする。すなわち光ビームの広がり d である。座標 $-L/2$ から $-d/2$ までの領域を I、以下同様に $-d/2$ から $+d/2$ までを II、 $+d/2$ から $+L/2$ までを III とする。それぞれの領域における電界 $E(t)$ 、電流密度 $J(t)$ を図 2.2 4 (a) に示す様に $E_1(t)$ 、 $J_1(t)$ 、 $E_2(t)$ 、 $J_2(t)$ 、 $E_3(t)$ 、 $J_3(t)$ とする。

また図 2.2 4 (b) に示す様に光照射がない時に存在するキャリア数を n_D 、光によって励起されるキャリア数を n_L とする。結晶中に十分な数のトラップが存在し、キャリアは光照射部分の縁すなわち領域 I、II の界面と領域 II、III の界面及び結晶の両端面にトラップされるものとする。左右対称な系を考えているので領域 I、II の界面にトラップされる電荷量を $+Q_A$ とすると、領域 II、III の界面にトラップされる電荷量は $-Q_A$ で表わされる。また結晶の端面 $x = -L/2$ にトラップされる電荷量を $+Q_B$ とすると他の端面 $x = +L/2$ にトラップされる電荷量は $-Q_B$ で示される。

従って電界、電流密度は左右対称な系であるからそれぞれの領域に対して次の様に表わされる。



(a)



(b)

図 2.24 光損傷による屈折率変化の数値的解析

(a) 結晶と照射光の位置関係

(b) キャリア分布及び電荷分布

$$\left\{ \begin{array}{l} E_1 = E_{int} + E_{ind,1}(t) \\ E_2 = E_{int} + E_v + E_{ind,2}(t) \\ E_3 = E_{int} + E_{ind,1}(t) \end{array} \right. \quad (2.23)$$

$$(2.24)$$

$$(2.25)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} J_1 = e \mu n_D \{ E_{int} + E_{ind,1}(t) \} \\ J_2 = e \mu (n_D + n_L) \{ E_{int} + E_{ind,2}(t) \} + K \alpha I \\ J_3 = e \mu n_D \{ E_{int} + E_{ind,1}(t) \} \end{array} \right. \quad (2.26)$$

$$(2.27)$$

$$(2.28)$$

(2.23), (2.25) 式より $E_1 = E_3$, (2.26), (2.28) 式より $J_1 = J_3$ であるから以下の議論では I, II の領域のみ考える。III の領域は I と同様になる。(2.27) 式における $K \alpha I$ は Glass 等⁶¹⁾ の主張する光誘起電流で K は光電変換係数, α は結晶の光吸収係数, I は照射光強度を表わす。

一方光誘起電流はそれに対応する光誘起電界 E_v に対し

$$K \alpha I = e \mu n_L \cdot E_v \quad (2.29)$$

の関係式で表わされる。 n_L は I に比例すると考えられるから E_v は光強度に依存しない定数となる。

従って (2.29) 式を用いて (2.27) 式を表わすと

$$J_2 = e \mu (n_D + n_L) \{ E_{int} + E_{ind,2}(t) \} + e \mu n_L E_v \quad (2.30)$$

となる。

空間電荷密度 $\rho(x, t)$ と電流密度 $J(x, t)$ との間には一般的に次の関係式が成立する。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = - \frac{d}{dx} J(x, t) \quad (2.31)$$

ここで t は時間とする。

さらに $\rho(x, t)$ に対して Gauss の法則を適応すると電界 $E(x, t)$ は一般的に

$$\frac{d}{dx} \epsilon E(x, t) = \rho(x, t) \quad (2.32)$$

の関係式で示される。ここで ϵ は誘電率である。トラップされる電荷量 Q と電荷密度 ρ との関係は次元の場合

$$Q = \int \rho dx \quad (2.33)$$

で示されるから領域 I, II の界面において (2.31), (2.32) 式を適応すると

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} Q_A(t) = -(J_1 - J_2) \\ \epsilon (E_1 - E_2) = Q_A(t) \end{array} \right. \quad (2.34)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon (E_1 - E_2) = Q_A(t) \end{array} \right. \quad (2.35)$$

となる。同様に結晶の端面 $x = -\frac{L}{2}$ においては

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} Q_B(t) = J_1 \\ -\epsilon E_1 = Q_B(t) \end{array} \right. \quad (2.36)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -\epsilon E_1 = Q_B(t) \end{array} \right. \quad (2.37)$$

となる。

(2.34), (2.35) 式より $Q_A(t)$ を消去し, (2.23), (2.24), (2.26), (2.30) 式を代入, 一方 (2.36), (2.37) 式より $Q_B(t)$ を消去し (2.23), (2.26) 式を代入し, 初期条件 $t = 0$ にて $E_{ind,1}(0) = 0, E_{ind,2}(0) = 0$ を満たす様な解を求めると

$$E_1(t) = E_{int} \cdot \exp\left(-\frac{e\mu n_D}{\epsilon} \cdot t\right) \quad (2.38)$$

$$E_2(t) = \left\{ E_{int} + E_v \left(\frac{1}{1+n_D/n_L} \right) \right\} \cdot \exp\left\{-\frac{e\mu(n_D+n_L)}{\epsilon} \cdot t\right\}$$

$$+ E_v \left(\frac{1}{1+n_L/n_D} \right) \quad (2.39)$$

となる。

従って屈折率変化を引き起こす空間電荷電界 $E_{ind,2}(t)$ は

$$E_{ind,2}(t) = \left\{ E_{int} + E_v \left(\frac{1}{1 + n_D/n_L} \right) \right\} \left[\exp \left\{ -\frac{e \mu (n_D + n_L)}{\epsilon} \cdot t \right\} - 1 \right] \quad (2.40)$$

となる。

誘起された空間電荷電界と複屈折の変化との間には (2.17) 式に示す様に比例関係で結ばれており、

$$\Delta(n_e - n_o) = 1.13 \times 10^{-8} E_{ind,2}(t) \quad (2.41)$$

で示される。但し $E_{ind,2}(t)$ は V/cm の単位である。

以上の計算結果から光損傷によって生じる複屈折の変化はビーム径に依存しない事がわかる。さらに複屈折率変化の時間的飽和値すなわち (2.40) 式において $t \rightarrow \infty$ の時の値は $E_{ind,2}(t) = -E_{int} - E_v \left(\frac{1}{1 + n_D/n_L} \right)$ となる。

結晶に元来存在する内部電界 E_{int} を無視し、光起電力の効果が大きいとすると $E_{ind,2}(t)$ の絶対値は $\frac{1}{1 + n_D/n_L}$ に比例し、 n_L は光強度に比例すると考えられるので、先に示した (2.22) 式 $\Delta(n_e - n_o) = \left(\frac{1}{1 + I_0/I} \right) \times \Delta(n_e - n_o)_{sat}$ と等価な式となり実験結果とも一致する。

アルゴンイオンレーザー光 (波長 4965 \AA) をレンズで直径 0.5 mm に集光して、厚さ 1 mm の鉄添加 LiNbO_3 結晶に照射した場合に生じる光損傷による複屈折率変化を (2.40) 式を用いて解析する。図 2.25 にレーザー光強度 1.0 W/cm^2 , 0.77 W/cm^2 , 0.60 W/cm^2 に対して実測した値を图中○及び×で示した。さらに各光強度に対応して (2.40) 式を用いて誘起された空間電荷電界の時間的変化を求め、(2.41) 式から複屈折の変化に換算して求めた計算値が图中破線で示すものである。レーザー光強度 1.0 W/cm^2 , 0.77 W/cm^2 , 0.60 W/cm^2 に対し光照射時 (n_L) と光照射を行わない時 (n_D) の

キャリア数の比すなわち, n_L/n_D をパラメータとする。それぞれのレーザー光強度 $1.0, 0.77, 0.60 \text{ W/cm}^2$ に対するキャリア数の比を $n_L/n_D = 0.25, 0.19, 0.15$ とすると実測値と計算値は良い一致を示す。但し, LiNbO_3 結晶の電気伝導度 σ_D の測定値 $\sigma_D = n_D e \mu = 1.5 \times 10^{-14} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ (常温) を用いてキャリア数の比を算出した。

図 2.25 において屈折率変化が飽和している時間領域では空間電荷電界の大きさは内部電界の値に等しいので, 屈折率変化の飽和値から内部電界の値を (2.17) 式を用いて求めると図 2.26 に示す様にレーザー光強度 $I (\text{W/cm}^2)$ に対して,

$$E = E_{int} + E_v = 8.4 \times I \quad (\text{kV/cm}) \quad (2.42)$$

E_{int} : 結晶に元来存在する電界

E_v : 光によって生じた電界

E : それらを合わせた光損傷に作用する電界

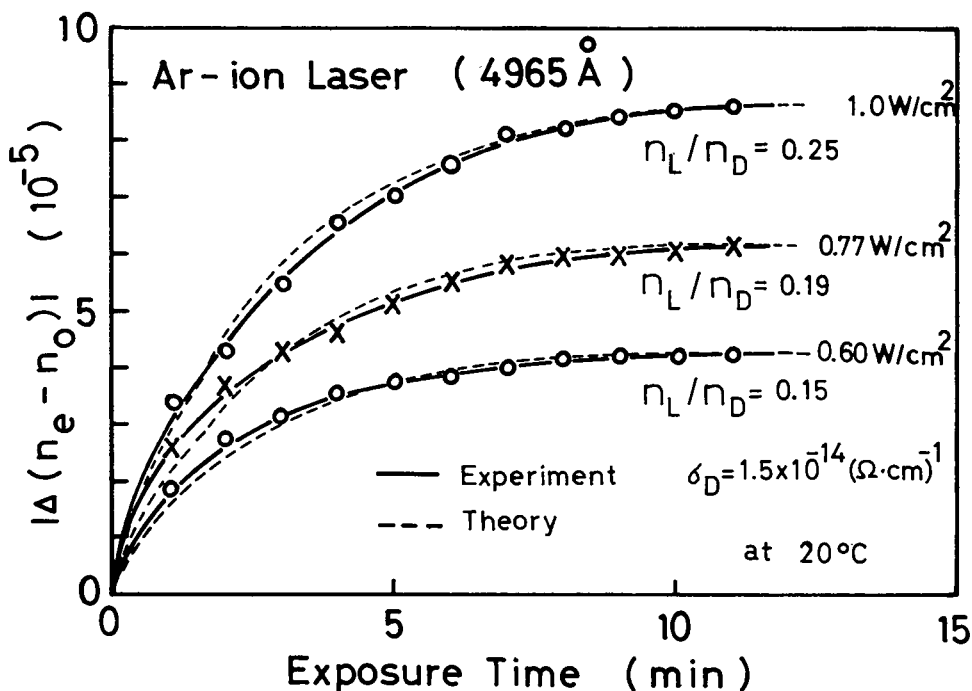


図 2.25 アルゴンイオンレーザー光による光損傷のレーザー光強度依存性

と実験的に求まった。これは図 2.2 2 のレーザー光強度が弱い領域に相当するものと考えることが出来る。 E_{int} は 光強度に依存するとは考えられないので、(2.42)式から $E_{int} = 0$ と導かれる。

以上の結果から、 LiNbO_3 結晶にヘリウムネオンレーザー光，あるいはアルゴンイオンレーザー光を照射した場合に生じる光損傷による屈折率変化はレーザー光強度に依存し，光起電力による解析結果と良く一致する。従って以上の測定結果を説明するには主として光起電力の効果を考えなければならぬと結論される。

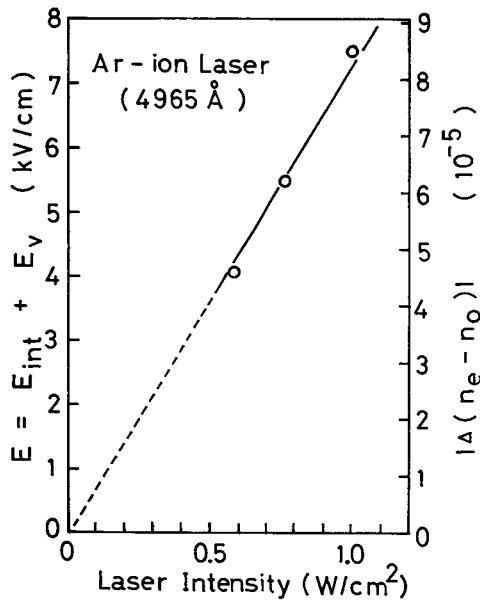


図 2.2 6 光損傷から求めた内部電界のレーザー光強度依存性

2.4 節 X線により誘起された光損傷

前節迄の結果から可視光照射の場合には光起電力が LiNbO_3 での光損傷において重要な役割を演じていることが明らかとなったが、さらに光損傷の内部電界の起源に対して検討する一手段としてX線照射による実験を行った。その結果光の場合と同様に光損傷が生じることが筆者等⁷⁷⁾が始めて見出した。この様に高エネルギーの電磁波でキャリアを励起した場合の光損傷から内部電界の起源について考察する。

測定に用いた試料は無添加 LiNbO_3 と鉄を拡散法で添加した LiNbO_3 の2種類である。Y板の結晶を用いた。光の透過方向(Y方向)に対する厚さは無添加 LiNbO_3 、鉄添加 LiNbO_3 で、それぞれ0.3mm及び0.34mmであった。複屈折率変化の測定は図2.4に示す直交ニコル法により、結晶のc軸(Z方向)に対し 45° の方向に偏光したヘリウムネオンレーザー光(波長 6328\AA)を用いた。レーザー光を直径0.3mmにレンズで集光し、それ自身の光で光損傷が起こることを防ぐためにレーザー光強度を $0.3\text{mW}/\text{cm}^2$ まで弱めたものを使用した。X線の線源には銅のK α 線を用い、加速電圧30KV、陽極電流16mAとした。照射線量は $8.2 \times 10^2\text{ rön}/\text{min}$ で1mmのスリットを通して結晶に局部的に照射した。一方、光損傷を起こす可視光の光源として、アルゴン・イオン・レーザー光(波長 5145\AA)をレンズで直径1.3mmに集光して(レーザー光強度 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$)用い、X線で生じた光損傷の場合と比較した。

LiNbO_3 結晶に電界を印加しない状態でX線を試料の端面に均一に照射した場合、外部回路には結晶の-cから+c方向へ一定の電流が流れることが観測された。これは可視光線(クセノン光、アルゴンイオンレーザー光、ヘリウムネオンレーザー光など)を照射した時に生じる定常電流と同じ向きであり、X線の線量に比例するものである。さらに、図2.27に示す様にX線を LiNbO_3 結晶に局部的に照射すると無添加 LiNbO_3 、鉄添加 LiNbO_3 共に同程度の光損傷が生じることが明らかとなった。X線によって誘起された光損傷は光によって生じた光損傷の場合と同様に結晶全体を約 170°C 以上の温

度で熱処理することによって複屈折率の変化は元に戻り、さらに着色等も観測されなかったことから、いわゆる放射線損傷¹⁵⁴⁾とは区別される現象であると考えることが出来る。このことから、X線照射によっても光の場合と同様に光損傷が生じることが言える。

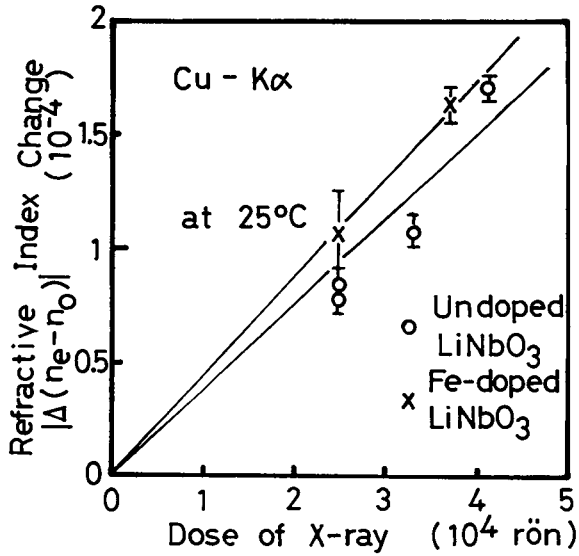


図 2.27 X線により誘起された光損傷

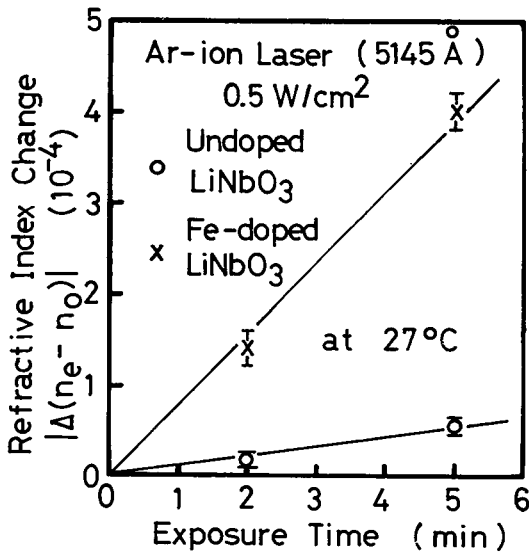


図 2.28 レーザ光により誘起された光損傷

一方、図 2.2 8 に示す様にアルゴン・イオン・レーザ光によって生じた光損傷は従来報告^{78),79)}されている様に鉄添加 LiNbO₃ の方が無添加 LiNbO₃ と比較すると圧倒的に光損傷を受け易い。アルゴン・イオン・レーザ光を照射する場合には、光キャリアが鉄の不純物準位から伝導帯へ励起される。⁸⁰⁾従って、すでに 2.2 節・2.3 節で述べた様に、Glass 等⁶¹⁾の主張する局在したドナー準位^{62),81)}から伝導帯へ励起される際の遷移確率の方向依存性に起因する光起電力が光損傷に重要な役割を演じているものと考えられる。

しかしながら X 線の様な高エネルギーでキャリアを生成した場合には、充満帯から伝導帯へキャリアが励起されることになる。充満帯及び伝導帯は共に Extended State である為に、それら相互間の遷移に対して Glass 等⁶¹⁾の説で説明される方向性は考えられない。以上のことから、X 線によって光損傷が生じる事実は、Glass 等の主張する様な機構によって生じる光起電力以外の機構も考えなければ光損傷を説明出来ないことを示している。

2.5 節 結 言

第 2 章で議論した LiNbO₃ 単結晶に生じる光損傷について得られた結果をまとめると次の様に示される。

- 1) LiNbO₃ にヘリウム・ネオンレーザ光等の強い光を照射した時に生じる光損傷はレーザ光のビーム径には依存せず、照射光強度に依存する。
- 2) レーザ光強度を I とすると光損傷によって生じる複屈折率変化の時間的飽和値 $\Delta(n_e - n_o)$ は実験的に I_0 を光強度に依らない定数とする
と

$$\Delta(n_e - n_o) \propto \left(\frac{1}{I_0/I + 1} \right)$$

の関係式で示され、Glass 等の主張する光起電力に基づく解析とよい一致を示す。

- 3) LiNbO₃ に生じる光損傷と光電流には対応関係が存在することが光損傷によって生じる複屈折の変化と光誘起電流の外部印加電界存在性が一

致することから示された。光誘起電流の方向から内部電界は結晶の + c から - c 方向へ向いていることが明らかとなった。

- 4) 励起光の波長を変化させながら、光誘起電流を零となる様に LiNbO_3 結晶に外部から電界を印加した場合、可視光領域すなわち結晶の不純物準位から伝導帯への遷移に対応する波長領域の光に対しては必要とする電界が大きく、紫外光で励起した場合は小さいことが明らかとなった。
- 5) X線を LiNbO_3 結晶に照射した場合にも光の場合と同様に光損傷及び誘起電流が生じる。誘起電流の方向は強い光を照射した場合と同じであるが、誘起電流を零にするのに要する外部印加電界は紫外光照射の場合よりも更に小さい。X線を照射した場合、光損傷は鉄添加 LiNbO_3 、無添加 LiNbO_3 共に同程度生じることが判明した。
- 6) LiNbO_3 における内部電界の起源は Glass 等の主張する鉄の不純物準位に関係した光起電力が主たるものであることがわかった。しかし、X線照射によっても光損傷が生じることから、不純物準位に関係しない他の起源も考えなければならない。

第3章 LiNbO₃単結晶の電気的性質

3.1 節 緒 言

光損傷と光電導との間には密接な関係があることはすでに第2章で述べたが、本章ではLiNbO₃における電気伝導機構や移動度を求めることを目的として電気的性質について検討を行った。

LiNbO₃における電気伝導を明らかにすることは、光損傷の機構を明らかにする上でも重要な問題である。しかしながら、今までに報告されているものは非常に少なく、わずかに電気伝導度についての報告^{82),83),84)}及び高温における熱起電力から求めた移動度の報告⁸⁵⁾があるだけで常温近傍における情報は非常に乏しい。この様にLiNbO₃の電気的性質、とりわけ電気伝導機構や移動度等が測定されていないことにはそれなりの理由がある。1つにはLiNbO₃は焦電係数が大きい為に電気的測定をする際に、結晶の温度変化が伴う時には焦電流が必要な信号に重畳すること、さらには電気伝導度が低く($\sim 10^{17} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)また移動度も小さいので種々の電気的測定が困難となることが多い。

一方、LiNbO₃と同様なABO₃型の強誘電体であるSrTiO₃については、光電導^{86),87)}やホール効果の測定⁸⁸⁾、さらには還元処理を行った結晶では非常に電気伝導度が増し超伝導状態になること等が報告^{89),90)}されている。SrTiO₃はLiNbO₃に比べ比較的移動度も大きく(常温で $\sim 10 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ^{91),92)})また還元処理を施すことによってキャリア数も増すので通常半導体等で行われているホール効果法によって、ホール移動度の測定が容易に行われる。~~ホール移動度の測定が容易に行われる。~~ホール移動度の測定から常温付近ではキャリアは縦モードの光学フォノンの散乱を受けていると報告^{91),92)}されている。

本章では、この様にLiNbO₃の電気伝導機構を知ることは光損傷を知る上でも重要でありながら、未だ測定されていない現状をふまえ、先ず窒素レーザ光励起による光電導の測定からTime of Flight法(時間走行法)に従ってLiNbO₃中のキャリア移動度の算出を試み、次の光ホール効果法による

移動度の測定、最後に電気伝導度の測定についてその実験結果及び検討、考察を述べる。

3.2 節 窒素レーザーによる光電導と焦電・圧電性

3.2.1 時間走行法 (Time of Flight 法) の一般的議論

窒素レーザーによる光電導の測定は Time of Flight 法 (時間走行法)⁹³⁾ によりキャリアの移動度、寿命等に関する情報を得ることを目的として始められた。

まず、Time of Flight 法の原理について述べることにする。Time of Flight 法による光電導の測定では、キャリアの走行時間 t_t に比べて十分短いパルス光によってキャリアを励起する必要がある。本実験では光源として紫外光を発振波長 (3371\AA) とする半値幅約 8 nsec の窒素レーザー光を用いている。図 3.1 に示す様に光を電極の一方から照射しキャリアを一方の電極近傍に発生させる。結晶に電圧 V を印加し、もう一方の電極までキャリアを走らせることによって誘起される電流 $i(t)$ あるいは電

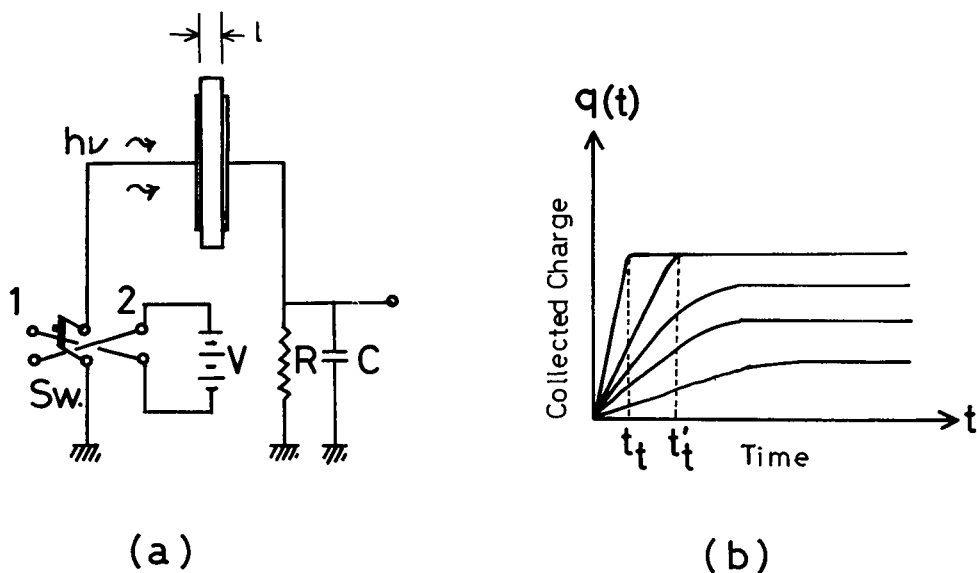


図 3.1 時間走行法による電荷量の測定
(a) 測定系 (b) 電荷波形

荷量 $q(t)$ を測定することによってキャリアの移動度 μ やキャリアの寿命 τ 等の情報を得るものである。ここでの議論⁹³⁾ は簡単化のためキャリアとしては電子のみを考え、キャリアが一度トラップされるとトラップから再励起されることはないとする。正孔については電子の場合と同様の考え方から導びくことが出来るのでここでは省くことにする。光の吸収係数 α が有限で結晶全体にわたってキャリアが励起されているものとする。また空間電荷電界の影響が無視出来る位、励起されたキャリア数は少いとする。

印加電界 E ，試料の厚さ l ，キャリアのドリフト移動度 μ_d ，キャリアの寿命 τ ，試料に照射されている光の波長における吸収係数 α ，反射率 R ，光電変換係数を η とする。図 3.1 に示す様にエネルギー $h\nu$ のパルス光が入射したとする。光は吸収係数 α に従って結晶中に入射するが、結晶表面に入射した N_0 個の光量子によって結晶内につくられる光電子の総数 n_0 は

$$n_0 = N_0 (1-R) \eta \{ 1 - \exp(-\alpha l) \} \quad (3.1)$$

で示される。座標 x において生成される光電子数 $n^*(x)$ は

$$n^*(x) = \alpha N_0 (1-R) \eta \exp(-\alpha x) \quad (3.2)$$

となる。図 3.1 に示す“1”の方向に電圧を印加した場合を考えることにする。光電流を $i(t)$ ，及び誘起電荷量を $q(t)$ とする。

座標 x ，時間 t におけるキャリアの密度 $n(x, t)$ は

$$\begin{aligned} n(x, t) &= n^*(x) \times \exp(-t/\tau) \\ &= \alpha N_0 (1-R) \eta \exp(-\alpha x) \cdot \exp(-t/\tau) \end{aligned} \quad (3.3)$$

で示される。次に $N_0(1-R)\eta$ を \tilde{n} とおくと (3.3) 式は

$$n(x, t) = \alpha \tilde{n} \exp(-\alpha x) \cdot \exp(-t/\tau) \quad (3.4)$$

となる。時間 t における誘起電流 $i(t)$ は

$$i(t) = e \mu E \int_0^{l-\mu E t} n(x, t) \frac{dx}{l} = \frac{e \mu E}{l} \cdot \tilde{n} \cdot \exp(-t/\tau) \times$$

$$[\exp \{-a(l-\mu E t)\} - 1] \quad (3.5)$$

と表わされる。従って時間 t における誘起電荷 $q(t)$ は

$$q(t) = \int_0^t i(t) dt = \frac{e \mu E}{l} \cdot \frac{\tilde{n} \cdot \exp(-al)}{\frac{1}{\tau} - a \mu E} \times$$

$$[1 - \exp \{ -(\frac{1}{\tau} - a \mu E) t \}]$$

$$- \frac{e \mu E}{l} \cdot \tilde{n} \cdot \tau \{ 1 - \exp(-t/\tau) \} \quad (3.6)$$

ここで飛程 w (3.7)
 $w = \mu E \tau$

を導入すると (3.6) 式は

$$q(t) = - \frac{e \tilde{n} w}{l} \left[1 - \frac{\exp(-al) - \exp \{ -(1-aw)t/\tau - al \}}{1 - aw} \right.$$

$$\left. + \frac{\exp(-t/\tau) - aw \exp(-t/\tau)}{1 - aw} \right] \quad (3.8)$$

となる。

キャリアが電極からもう一方の電極まで走行するのに要する時間 (キャリア走行時間) を t_t とすると $\tau \geq t \geq t_t = \frac{l}{\mu E}$ を満たす時間領域では結晶中を走行するキャリアはないので $i(t) = 0$, 従って $q(t)$ は一定値を示す。即ち, $t \geq t_t$ の時間領域では

$$q(t_t) = - e \tilde{n} w \left[1 - \frac{\exp(-al)}{1 - aw} + \frac{aw \exp(-l/w)}{1 - aw} \right] \quad (3.9)$$

となる。特に電界が十分高く $t_t \ll \tau$ の条件を満たす場合には, $l/w =$

$t_t/\tau \simeq 0$ であるから (3.9) 式は

$$\begin{aligned}
 q(t_t) &= -e\tilde{n}w \left\{ \frac{1 - \exp(-al)}{1 - aw} \right\} \\
 &= -e\tilde{n}l \{1 - \exp(-al)\} / \left\{ \frac{l}{w} - al \right\} \\
 &= -\frac{e\tilde{n}}{a} \{ \exp(-al) - 1 \} \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

となり時間、電界共に依存しなくなる。

逆に電界が低く $\tau \leq t_t = l/\mu E$ なる条件の電界領域では $q(t)$ の最大値は $t \geq \tau$ の時に満たされ、

$$q(\tau) = -\frac{e\mu E}{l} \cdot \frac{\tilde{n} \cdot \exp(-al)}{(1/\tau - a\mu E)} \cdot [1 - \exp\{-(1/\tau - a\mu E)\tau\}] \quad (3.11)$$

となり $q(\tau)$ は電界 E に比例する。

以上をまとめると

- (i) 印加電界が十分高く $\tau \gg t_t = \frac{l}{\mu E}$ を満たす電界では誘起電荷量 q は $t \gg t_t$ の時間領域で電界・時間の両方に依存しない一定値を示す。すなわち誘起電荷波形に $t_t = \frac{l}{\mu E}$ の所で明瞭な屈曲点が現われこれから移動度 μ が $\mu = \frac{l}{t_t E} = \frac{l}{t_t V^2}$ で評価できる。 l は電極間距離、 V は印加電圧である。
- (ii) 印加電界が低く $\tau \ll t_t = l/\mu E$ の条件を満たす電界領域では誘起電荷量 q は $t \geq \tau$ の時間領域で時間に対して一定値を示すが、印加電界に比例する。

以上の一般的議論を用いて窒素レーザー励起による LiNbO_3 の光電導測定の結果を検討する。

3.2.2 光電導と焦電・圧電性

窒素レーザーによる LiNbO_3 の光電導の測定は図 2.6 に示す測定系によっ

て行った。光源の窒素レーザーは発振波長 3371\AA , 発振半値幅 8 nsec , ピーク出力約 500 KW のパルス発振を行う。レーザー発振時の放電雑音を防ぐためにオシロスコープ等の測定系はすべて銅のシールドルームに設置して測定した。試料を約 10^{-5} torr の真空にしたクライオスタット中に置き、半透明に蒸着した金電極を通して励起光を照射した。他方の電極も金蒸着電極を用いた。光電流波形として観測する代わりに $100\text{ M}\Omega$ の抵抗と 100 pF の容量を並列に増幅器の入力に接続して電荷波形として観測した。

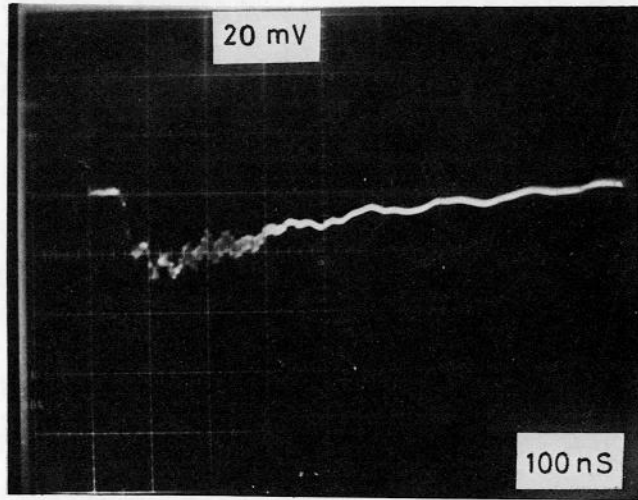
測定に用いた試料は無添加 LiNbO_3 , 鉄添加 LiNbO_3 , 還元処理 LiNbO_3 の3種類でそれぞれの試料の形状, 処理方法は次に示す通りである。無添加 LiNbO_3 は厚さが共に 0.2 mm の Y 板及び Z 板の2枚を用いた。鉄添加 LiNbO_3 は厚さ 0.5 mm の Y 板で拡散法にて鉄の添加を行った。その作成条件は, 無添加 LiNbO_3 結晶上に金属の鉄を真空蒸着した後, 空気中で 1000°C にて 72 時間熱処理を行い鉄の拡散を行ったものである。鉄の不純物濃度は光吸収の測定から $0.02\text{ mol}\%$ の Fe_2O_3 をメルト中に添加して引き上げた結晶⁷⁵⁾と同等であると考えられる。還元処理した結晶は厚さ 0.78 mm の Z 板で $\sim 10^{-5}\text{ torr}$ の真空中で 10 時間 750°C に保って結晶を還元処理し酸素欠陥を導入した。以下に示す Smakula の法則^{94),95)}を用いて酸素欠陥の濃度を求めた。

Smakula の法則は吸収係数から不純物や格子欠陥の濃度を求める法則で濃度を $n_0(\text{cm}^{-3})$, 振動子強度を f , 屈折率を n , 吸収係数を $\alpha(\text{cm}^{-1})$, 吸収の生じている領域は $W_1(\text{eV})$ から $W_2(\text{eV})$ までであるとする

$$n_0 f \simeq \frac{18m}{\pi e^2 h} \cdot \frac{n}{(n+2)^2} \int_{W_1}^{W_2} \alpha dW \quad (3.12)$$

の関係式が近似的に成り立つとする法則である。ここで m , e はそれぞれ電子の質量及び電荷で h はプランクの定数である。還元処理 LiNbO_3 の場合, 屈折率 $n = 2.3$, 振動子強度は NaCl の値を用い $f = 0.8$ ⁹⁴⁾ として計算すると酸素欠陥の濃度は $\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ となった。

LiNbO₃ -Y N₂ Laser



Pyroelectric current

図 3.2 窒素レーザー光による焦電流及び圧電共振波形

外部電界を印加しない場合得られた信号の波形を図 3.2 に示す。第 2 章で議論した内部電界あるいは光起電力による影響がない Y 方向へ流れる電荷波形である。図 3.2 に示す測定の場合は他の測定と異なり，応答速度を早くする為に増幅器の入力インピーダンスを 50Ω としている。従って，時定数は他の場合に比べて小さく，さらに結晶の厚さは $50 \mu\text{m}$ で他の試料よりも薄い試料を用いている。図 3.2 には焦電流と圧電による共振波形が現われている。焦電流はレーザー光が試料に照射されたことによって試料に温度変化が生じ，自発分極が変化することによって起因する。

焦電流 i は

$$i = -K \frac{dP_S}{dT} = -K \frac{dP_S}{dt} \bigg/ \frac{dT}{dt} \quad (3.13)$$

で示され、 K は焦電係数、 P_s は自発分極、 T は絶対温度、 t は時間を表わす。LiNbO₃の場合 K は $6 \text{ nC/cm}^2 \cdot \text{deg}$ ⁶⁰⁾と報告されている。減衰振動は結晶の厚さ方向(Y 方向で厚さ $50 \mu\text{m}$)に共振する音波によって生じた圧電による電荷波形であると考えられる。振動周期から結晶両端面間を伝播する音速を逆算すると $5 \times 10^3 \text{ m/sec}$ となる。これは今まで報告されている値(Z 軸方向に伝播する横波の音速 $3.7 \times 10^3 \text{ m/sec}$ 、縦波の音速 $7.4 \times 10^3 \text{ m/sec}$)⁶⁰⁾とほぼ一致する。ここに示した焦電流波形及び圧電振動波形は $77 \text{ K} \sim 450 \text{ K}$ まで温度を変化させてもその大きさ、立ち上り時間共に大きな変化は認められなかった。

外部から電界を印加した場合図 3.3 に示す様に焦電流及び圧電振動波形に重畳して印加電界に大きく依存する光電流波形が観測された。この光電流は外部電界の方向によって反転され、また立ち上りも焦電波形に比べると遅い。さらに測定に用いた感度の範囲では $\sim 130^\circ\text{C}$ 以上の温度領域でなければ外部電界を印加しない時にも生じる焦電波形との区別は出来なかった。図 3.2 の場合と同様にして図 3.3 における振動波形の周期から結晶の長さ 6 mm の Z 面間で共振する音波の伝播速度は $4 \times 10^3 \text{ m/sec}$ と求まった。これは Z 軸方向に伝播する横波の音速 $3.7 \times 10^3 \text{ m/sec}$ ⁶⁰⁾とよく一致する。

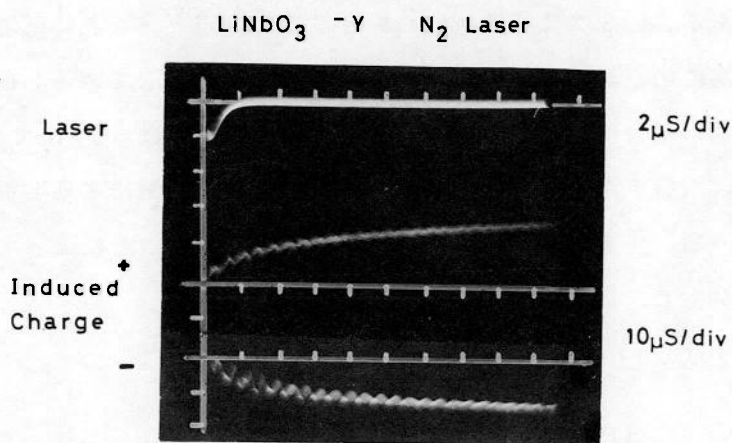


図 3.3 窒素レーザー光による光電流波形

3.2.3 光電流の諸特性

図 3.4 はレーザー光強度に対する誘起電荷量を試料温度，印加電界強度を一定に保ち測定したものである。ここに示す誘起電荷量は焦電流成分を差し引いたもので，印加電界に大きく依存する光電流成分のみを問題としている。

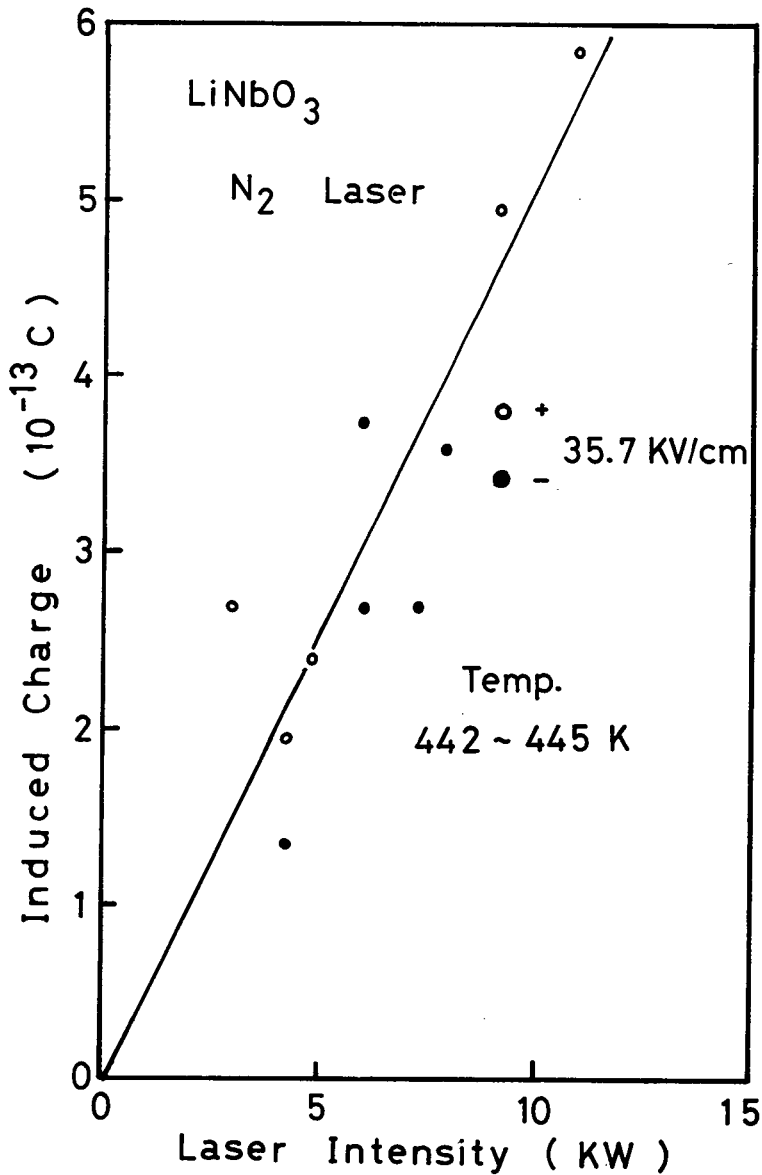


図 3.4 光電流のレーザー光強度依存性

以下の図 3.6～3.9 においても同様に光電流による誘起電荷量のみを問題としている。電界の向きを反転させても誘起電荷量の絶対値に差は認められなかった。空間電荷電界が誘起されるのを防ぐために、印加電界の方向はレーザー光を 1 回照射する度ごとに反転した。図 3.5 に示す様に LiNbO_3 の基礎吸収端は 3.7 eV であるから、窒素レーザー光 (波長 3371 \AA) の光子エネルギーはほぼ基礎吸収端に一致し、窒素レーザー光の吸収によって充満帯及び伝播帯に一光子吸収で電子-正孔対が励起されるものと考えられる。図 3.5 から明らかな様に無添加 NiNbO_3 の波長 3371 \AA における吸

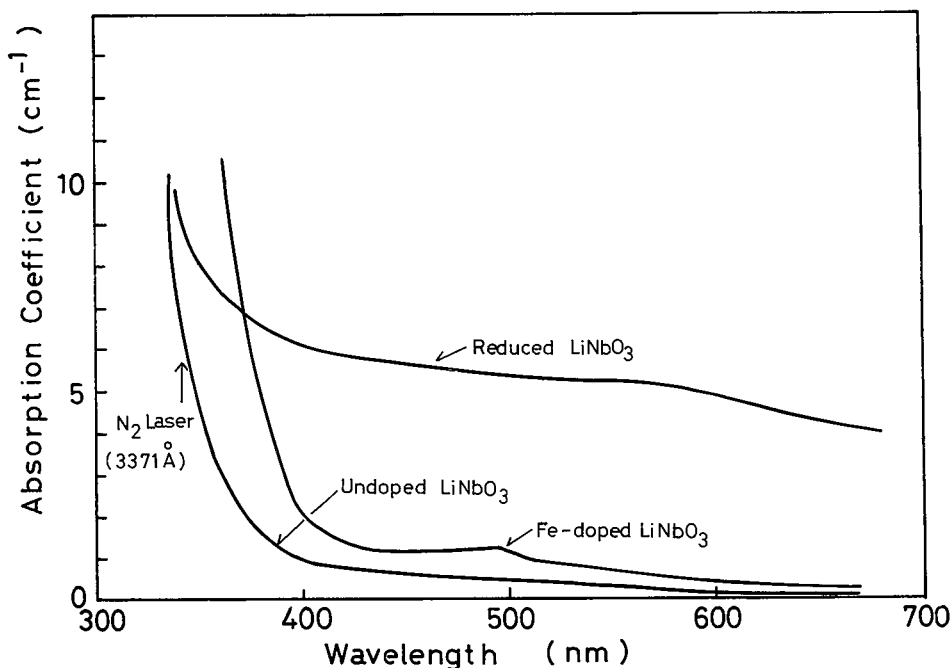


図 3.5 種々の処理を施した LiNbO_3 の光吸収係数及び窒素レーザー光の波長

収係数は 7 cm^{-1} であり、光透過方向に対する試料の厚みは 0.2 mm であるので、光キャリアは結晶にほぼ均一に生じているものと考えることが出来る。さらにキャリアの移動度が小さく印加電界によるキャリアの移動距離が結

晶の厚さに比べて十分小さいと考えると、両電界方向に対して同程度の誘起電荷量が生じることがわかる。

次にレーザ光強度及び試料温度を一定に保ち印加電界強度を変化させた場合の誘起電荷量を図 3.6 に示す。図中の + , - 符号は電界の向きを表し、

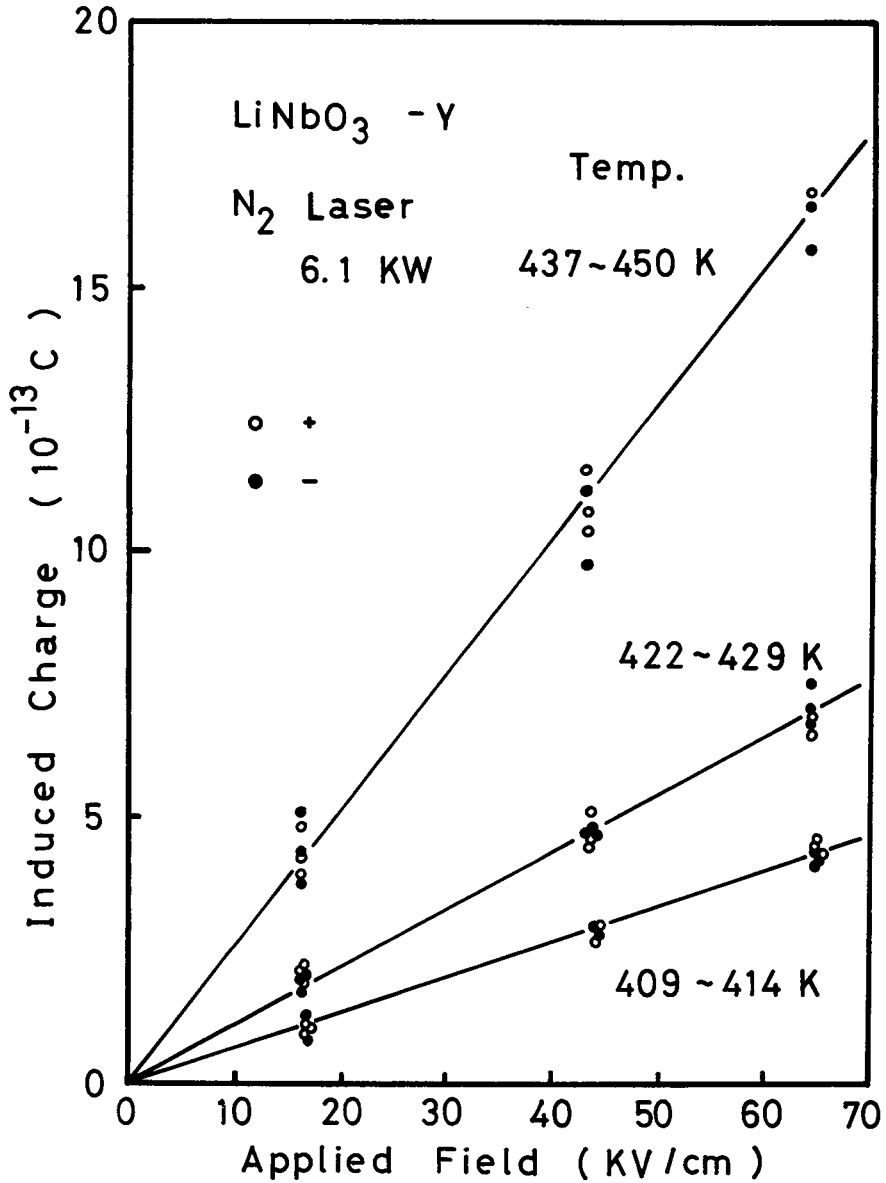


図 3.6 光電流の印加電界依存性

+ , - はそれぞれ結晶の +Y から -Y 及び -Y から +Y への電界を示す。なおレーザー光は -Y 面から照射されている。図から明らかな様に両電界の向きに対して誘起電荷量は誤差の範囲内で等しい。図に示す電界領域は低電界で $\tau \leq t_t = l / \mu E$ の条件を満たすと考えられるので、誘起電荷量 q は 3.2.1 項に示す (3.11) 式が適応出来、電界 E に比例する。L. Young 等³⁵⁾ がホログラムの分解能から求めたキャリアの移動度 μ と寿命 τ の積 $\mu \tau = 6.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{V}$ を用いると $E \geq l / \mu \tau$ の条件を満たす電界は

$$E \geq 3 \times 10^8 \text{ V/cm} = 300 \text{ MV/cm}$$

となる。従って、電界強度が 300 MV/cm 以上になるまでは誘起電荷量は印加電界に比例することがわかる。

3.3 節で述べる筆者等の求めたホール移動度 $\mu_H = 0.8 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ ⁴²⁾ を用いるとキャリアの寿命は $\tau = 75 \times 10^{10} \text{ sec}$ と求まる。(但し $\mu \tau = 6.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{V}$ ³⁵⁾ とする。)

LiNbO₃ 結晶の D.C 電界による破壊電界強度は 2 ~ 300 KV/cm であるから、 $\tau \gg t_t = l / \mu E$ を満たす高電界領域で光伝導の測定を行うことは不可能であり、時間走行法によって移動度と寿命を分離して得ることは困難であることが判明した。

図 3.7 , 3.8 , 3.9 はそれぞれ無添加 LiNbO₃ , 鉄添加 LiNbO₃ , 還元処理 LiNbO₃ の誘起電荷量の温度依存性を示す。誘起電荷量は温度に大きく依存し、測定系の S/N 比あるいは測定感度との関係で約 130°C 以下の温度領域では焦電流との区別が出来なくなる為に、光電導の測定はそれ以上の温度範囲で行った。

誘起電荷量 Q と絶対温度 T との間には

$$Q = Q_0 \exp(-\epsilon / kT) \quad (3.14)$$

の関係式が成り立つ。ここで Q_0 , ϵ , k はそれぞれ温度に依らない定数、活性化エネルギー、ボルツマン定数である。活性化エネルギー ϵ は無添加 LiNbO₃ , 鉄添加 LiNbO₃ , 還元処理 LiNbO₃ でそれぞれ 0.6 eV , 0.4 eV , 0.2 eV と求まった。これらの値はトラップの深さと移動度の活性化エネ

ルギーの和に等しいと考えられる。一方 Staebler 等^{30),31)} が光損傷による屈折率変化の熱的解消から求めた活性化エネルギーは 1.1 eV ^{30),31)} であり、光伝導から求めた値 0.6 eV と比較すると大きな値となっているが、光損傷に効くトラップと光伝導に影響を与えるトラップは異なり光損傷では深いトラップのみが作用しているものと考えられる。

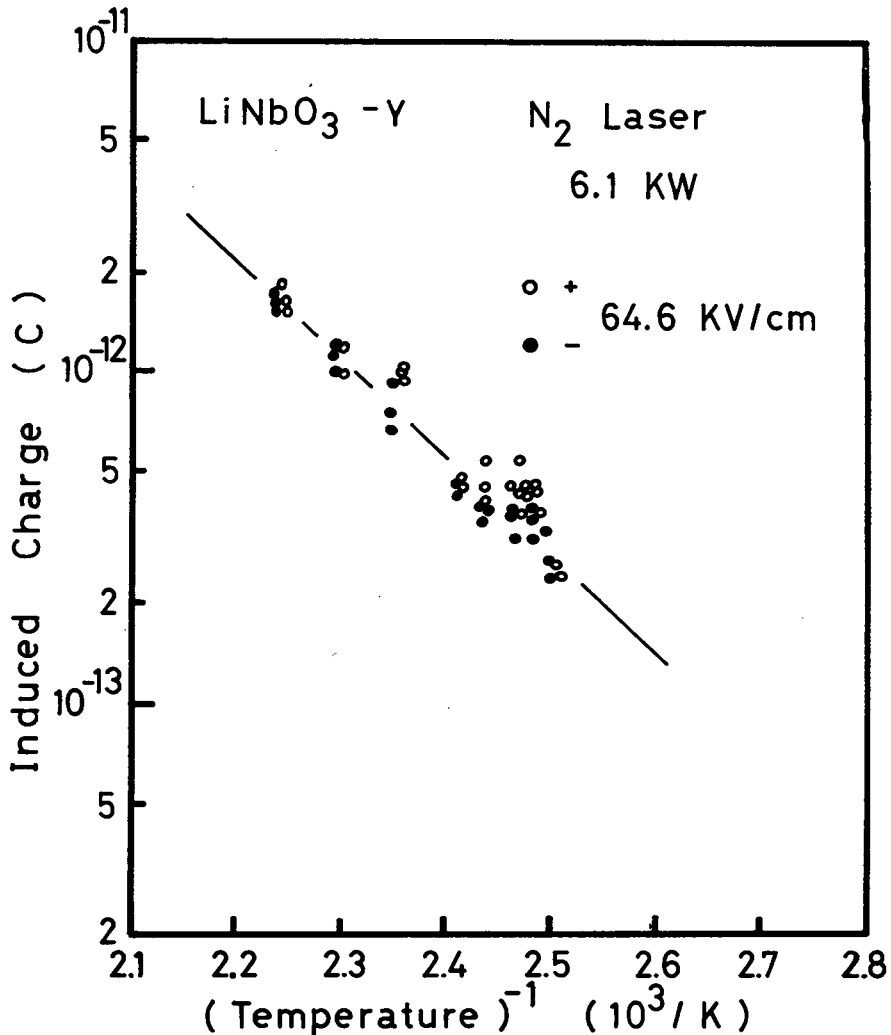


図 3.7 光電流の温度依存性 (無添加 LiNbO₃)

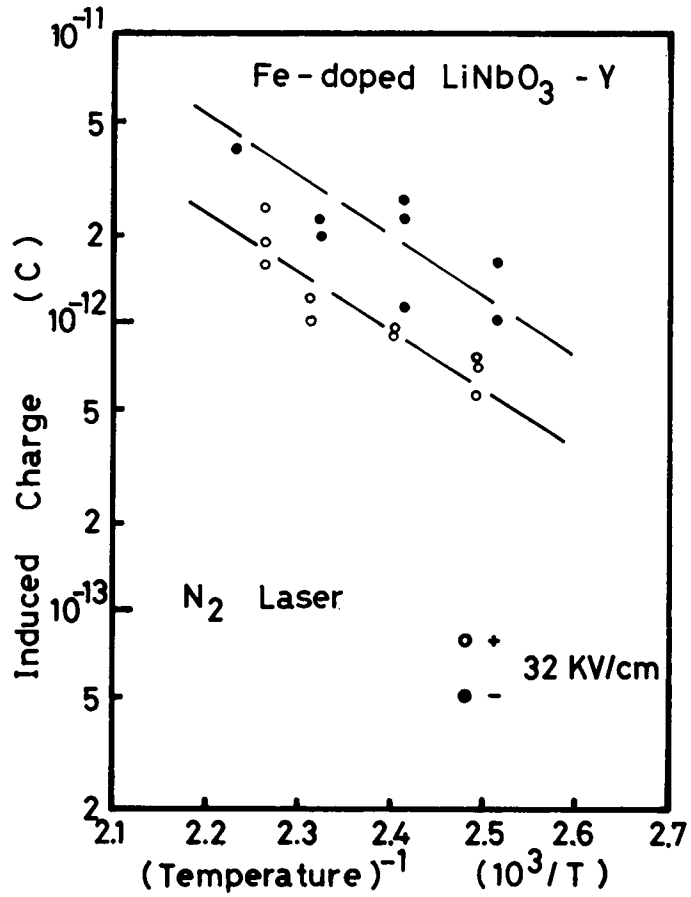


図 3.8 光電流の温度依存性 (鉄添加 LiNbO_3)

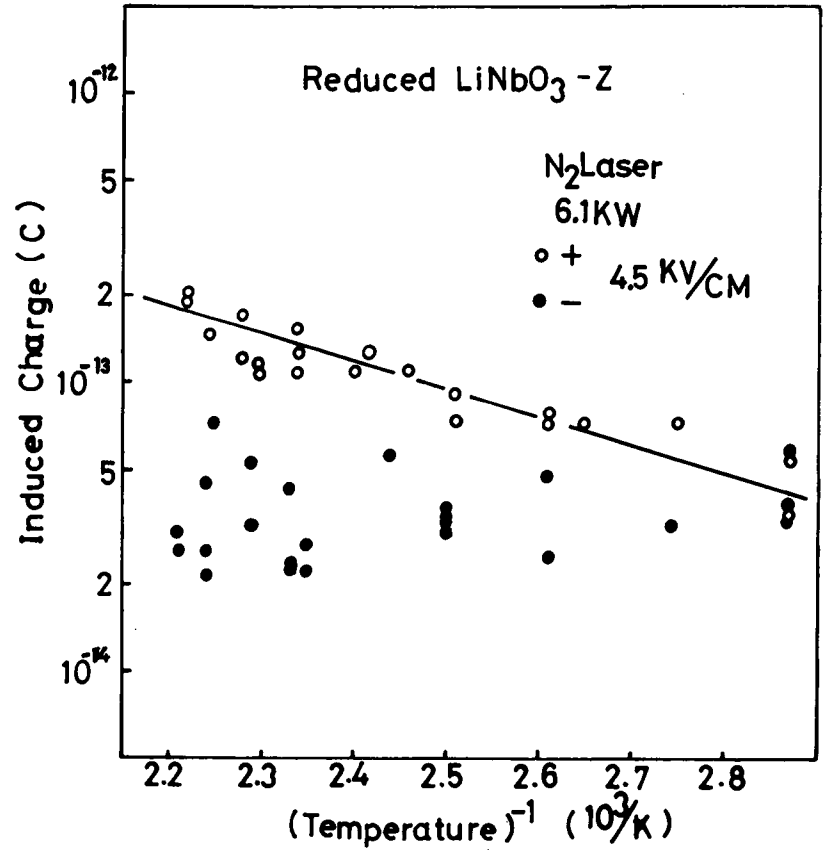


図 3.9 光電流の温度依存性 (還元処理 LiNbO_3)

トラップの起源には鉄等の不純物準位と酸素の格子欠陥が複合したものが考えられ、還元処理 LiNbO_3 の活性化エネルギーが小さいことからわかる様に酸素の格子欠陥は比較的浅い準位を形成するものと考えられる。

3.3 節 光ホール効果とホール移動度

3.3.1 光ホール効果法の一般的議論

本節では、光ホール効果法によって測定した、還元処理 LiNbO_3 中のホール移動度について議論する。

電気伝導度が比較的 low、キャリア数の少い誘電体等のホール移動度測定には、光でキャリアを生成してキャリア数を多くした状態でホール効果の測定を行う光ホール効果法^{93),97),98)}が知られている。以下、光ホール効果法の原理について一般的に議論する。

電界 \mathbf{E} 、磁界 \mathbf{H} が存在している場合、電流密度 \mathbf{J} は次の様に表わされる。^{96),97)}

$$\mathbf{J} = \sigma(\mathbf{H}) \cdot \mathbf{E} + \alpha(\mathbf{H}) \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{H} + \gamma(\mathbf{H}) (\mathbf{H} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{H} \quad (3.15)$$

ここで $\sigma(\mathbf{H})$ は電気伝導度、 $\alpha(\mathbf{H})$ 、 $\gamma(\mathbf{H})$ は物質定数である。絶縁体に光照射が行われず、従って光キャリアが励起されていない時、図 3.10 に示す様に y 方向に一様な電界 E_y 及び x 方向に一様な磁界 H_x が加えられているとする。

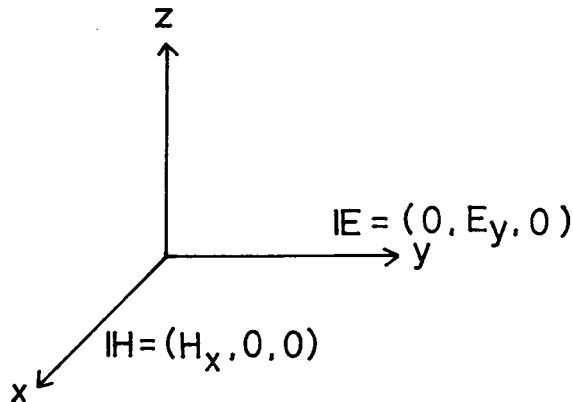


図 3.10 キャリア移動がない時の電界及び磁界の方向

次にこの結晶に光を照射してキャリアを一様に励起した場合には、キャリアがドリフトし電界及び電流は光を照射する前の状態から時間的に変化を起こす(図 3.11)。この状態を過渡的状态(Transient State)と呼ぶことにする。さらに光を照射し続けるとやがて定常状態(Steady State)へと変化する。

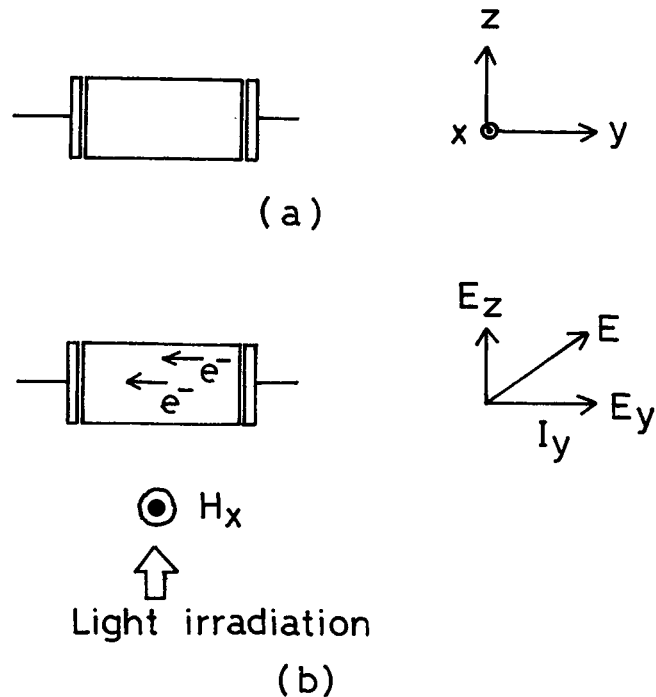


図 3.11 高抵抗光電導体の光ホール効果法の原理図

(a) 結晶と座標の関係, (b) 光照射後の電界と磁界の関係
 (E_y : 印加電界, E_z : 誘起される電界, E : 合成した電界, I_y : 光電流, H_x : 印加磁界, e^- : 光電子)

(i) 過渡的状态(Transient State)

この場合は結晶中のキャリア移動による分極はまだ生じていないので結晶内部での電界 E は加えた電界 E_y に等しい。また電流密度 J は磁界の影響を受けて 3 つの成分を持つ。従って

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E} = (0, E_y, 0) \\ \mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z) \\ \mathbf{H} = (H_x, 0, 0) \end{array} \right. \quad (3.16)$$

となる。ここで \mathbf{J} の各成分は (3.15) 式から

$$\left\{ \begin{array}{l} J_x = 0 \\ J_y = \sigma(\mathbf{H}) E_y \\ J_z = -\alpha(\mathbf{H}) H_x E_y \end{array} \right. \quad (3.17)$$

となる。

(ii) 定常状態 (Steady State)

キャリアが自由に電極と結晶の境界を出入り出来る場合は (3.17) 式で示される J_y は y 方向に空間電荷電界を作らないから、 y 方向の電界は外部から加えた電界 E_y に常に等しい。しかし、結晶の x 方向及び z 方向にはキャリアが抜け出すことが出来ないので J_x 及び J_z は空間電荷の為に最終的には零となる。従って $J_x = 0$, $J_z = 0$ となる定常状態では

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z) \\ \mathbf{J} = (0, J_y, 0) \\ \mathbf{H} = (H_x, 0, 0) \end{array} \right. \quad (3.18)$$

となる。(3.15) 式で $J_x = 0$, $J_z = 0$ とおき、 E_z , J_y を E_y を用いて表わせば

$$\left. \begin{array}{l} E_x = 0 \\ E_z = \frac{\alpha(H)}{\sigma(H)} \cdot H_x \cdot E_y \end{array} \right\} \quad (3.19)$$

$$J_y = \left[\sigma(H) + \frac{\alpha^2(H)}{\sigma(H)} H^2 \right] E_y \quad (3.20)$$

となる。

以上の議論を基にして実際に測定を行うホール効果法について述べる。

ホール効果の測定は $E \perp H$ の条件を満たす様に電界及び磁界の方向を選ぶ。光によって励起されるキャリア数を十分に少なく抑え、キャリア移動によって生じる y 方向の分極を抑えて結晶内での電界を外から加えた電界強度を保つ様に照射光量を制限しておく。このような状態における測定では、常に過渡的状态が保たれていることになる。

ホール移動度 μ_H は一般に、 c を単位系などによって決まる定数とする

$$\mu_H = \frac{c \alpha(H)}{\sigma(H)} \quad (3.22)$$

と定義され、その値は transient の状態の場合には (3.17) 式より

$$\mu_H = -\frac{c}{H} \left(\frac{J_z}{J_y} \right), \quad (3.23)$$

また Steady の状態の場合には (3.19) 式より

$$\mu_H = \frac{c}{H} \left(\frac{E_z}{E_y} \right) \quad (3.24)$$

となる。従ってホール角は transient の状態では $\arctan(-J_z/J_y)$ で与えられ、steady の状態では $\arctan(E_z/E_y)$ で与えられる。光の照射によって生じる光キャリアの量を抑え、しかもホール電界が生じる z 方向にも電界を加え $E_z = 0$ の条件を満たすことにより、transient の状態を常に保つことが出来る。すなわち、 $E_z = 0$ の状態を満たす様に結晶の z 方向に加えた電圧を ΔV 、結晶の y 方向に加えた電圧を V とすると、ホール角 θ_H は

$$\tan \theta_H = E_z/E_y = \left(\frac{\Delta V}{d} \right) / \left(\frac{V}{l} \right) \quad (3.25)$$

となる。

但し、 $\mu_H = \frac{c}{H} \tan \theta_H$ また d 、 l はそれぞれ z 及び y 方向の結晶の厚さである。

Ahrenkiel - Brown⁹⁸⁾ によって考え出された光ホール効果法の

測定系のブロックダイアグラムを図 3.1 2 に示す。図に示す様な測定系で試料の y 方向に密着させたネサ電極に電圧 V を加え、 z 方向に電圧が生じない様にポテンショメータを予め調整しておく。次に磁界を x 方向に加えるとホール電界は z 方向に生じるが、transient の状態 ($E_z = 0$) を保つ為に、ホール起動力を打ち消す様にポテンショメータの位置を調整し、ポテンショメータの読みからホール起動力の大きさに相当する電位差 ΔV を求める。

従って、(3.25)式に示すホール角を用い、ホール移動度 μ_H を求めると

$$\mu_H = \frac{c}{H} \left(\frac{\Delta V}{d} \right) / \left(\frac{V}{l} \right) \quad (3.26)$$

但し、 d 、 l は図 3.1 2 に示す試料の長さである。

となる。ここで単位系を $\mu_H : \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、 $\Delta V, V : \text{Volt}$ 、 $H : \text{Gauss}$ 、 $l, d : \text{cm}$ とすると定数 c は 10^8 となる。

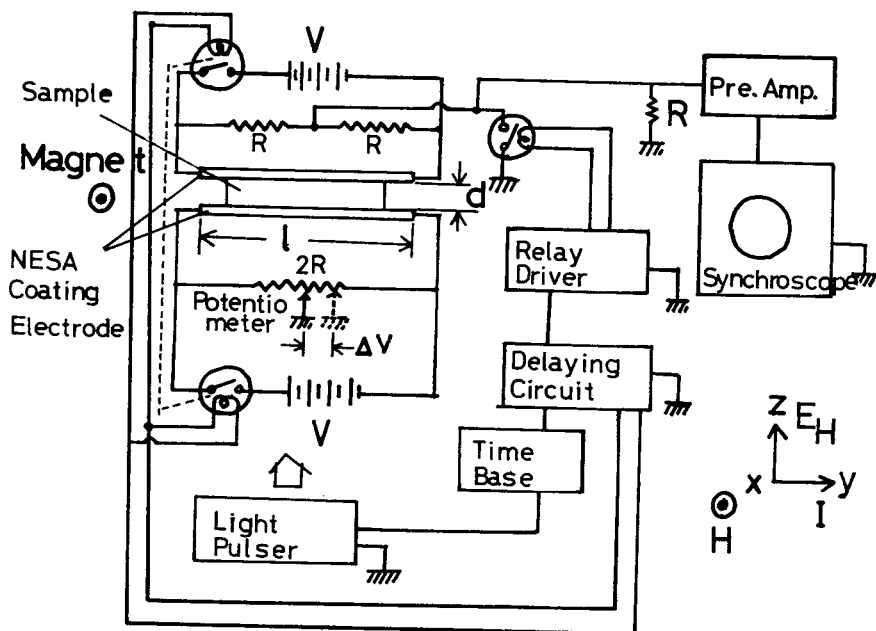
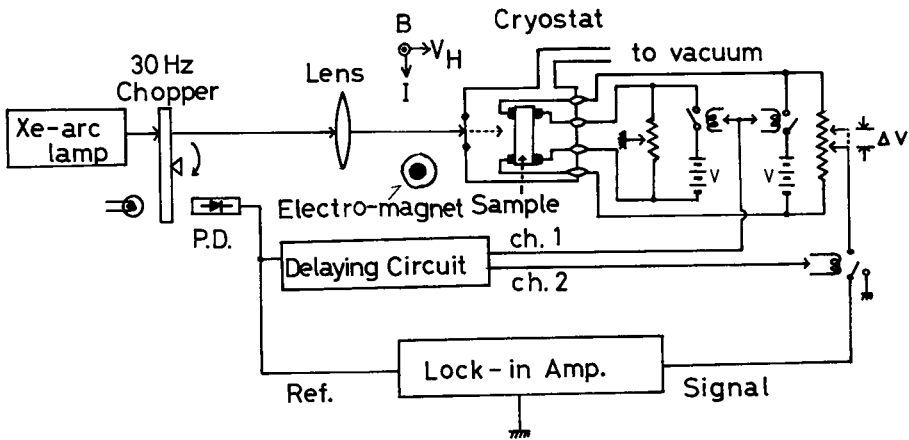


図 3.12 Ahrenkiel-Brown による光ホール効果の測定系
(参考文献 98 より引用)

3.3.2 ホール移動度測定

図 3.1 3 に筆者⁴²⁾ が実際に測定に用いた光ホール効果測定回路系を示す。図 3.1 2 に示すホール効果測定系と原理的には同じであるが、ネサ電極を試料に密着させ試料に電界を加える代わりに、結晶上に直接金の蒸着電極を設けて電界を印加している。30Hz でチョップしたクセノン光を励起光源として用い、ロックイン増幅器でホール起動力の検出を行っている。

3.3.1 項ですでに述べた様にホール起電力の検出は零位法で行っている為にただ単に零検出器として用いている。図 3.1 4 は励起光、印加電圧、ホール電圧の時間的關係を示している。全照射光量を少なくする為に励起光は 1 サイクル当り 5msec 照射している。印加電圧は励起光に同期させ、照射光との時間的なジッターも考慮し 1 サイクル当り 8msec とした。光が照射されていない時はキャリアは極めて少いので、ホール起電力は光が照射されている 5msec の間だけ生じている。



$$\mu_H = \frac{c \cdot \Delta V}{B \cdot V} \cdot \frac{l}{d} \quad (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}),$$

$c : 10^8$, B : Gauss , $V, \Delta V$: Volt
 l, d : cm

図 3.1 3 光ホール効果法によるホール移動度の測定系

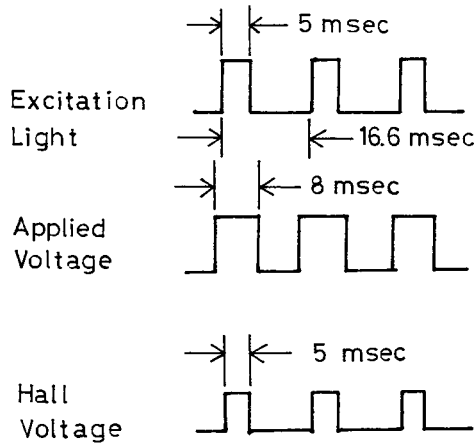


図 3.14 励起光，印加電界，ホール起電圧の時間関係

測定した LiNbO_3 の試料には，比較的電気伝導度が大きく，測定が容易に行えると思われる還元処理した結晶を用いた。すなわち市販されている単一分極化された LiNbO_3 単結晶を $\sim 10^{-5}$ torr の真空中で石英管内に封じ込み 750°C で 10 時間熱処理を行い酸素の格子欠陥を導入した試料である。可視光領域にブロードな吸収が生じ黒褐色を呈している。また低温での測定の為に試料は $\sim 10^{-5}$ torr の真空にしたクライオスタット中に装着している。

光ホール効果の測定は，磁界 $H=10$ KGauss，印加電圧 $V=90$ Volt， $l=0.318$ cm (y 方向の試料の厚さ)， $d=0.085$ cm (z 方向の試料の厚さ) の条件で行い，3.3.1 項で述べた方法に従い，ホール起電力を打ち消すのに要する電圧 ΔV を求めた。ホール移動度 μ_H は (3.26) 式で与えられ

$$\mu_H = \frac{c}{H} \cdot \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{l}{d} = 4.2 \times 10^2 \Delta V \quad (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}) \quad (3.27)$$

但し $\Delta V : \text{Volt}$

となる。図 3.15 には光ホール効果法から得られた ΔV を (3.27) 式に代

入して得られたホール移動度の測定結果を示す。なお図中の白丸は測定結果である。常温(20℃)で測定した場合、ホール移動度は5~15K Gaussの磁界の範囲では一定値を示し、 $\mu_H = 0.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であった。測定結果から293~143 Kの温度範囲ではホール移動度 μ_H は絶対温度 T に対し次の実験式に従うことがわかった。

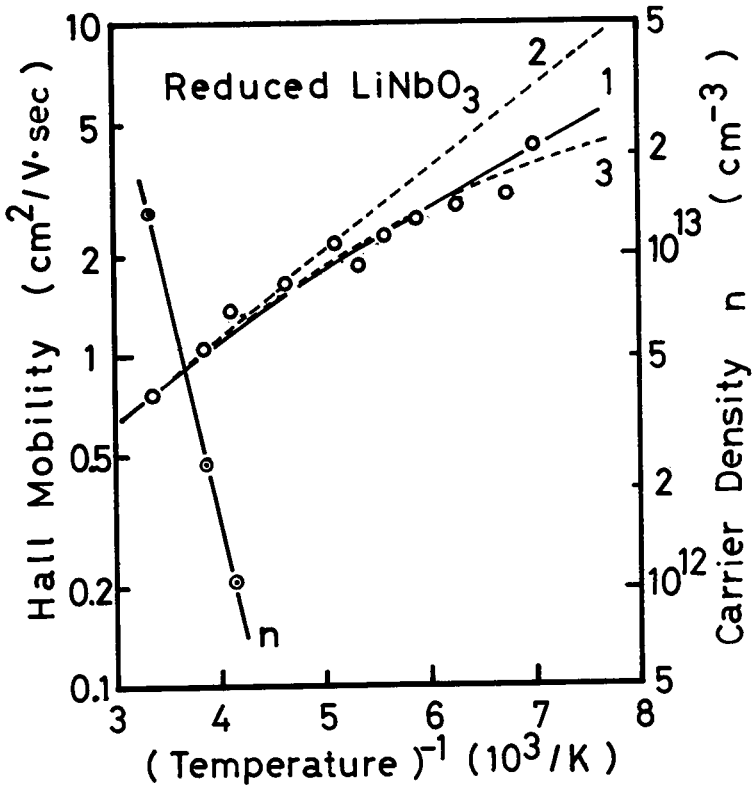


図 3.15 還元処理 LiNbO₃ のホール移動度の温度依存性

○ ホール移動度 μ_H ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$), ● 光キャリア密度 n (cm^{-3})

曲線 1 : $\mu_H = 0.21 \{ \exp(450/T) - 1 \}$ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$) (式 3.28),

曲線 2 : $\mu_{op} = \mu_o \{ \exp(\theta/T) - 1 \}$ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$), $\mu_o = 0.14$,
 $\theta = 560$ (式 (3.29)),

曲線 3 : $1/\mu = 1/\mu_{op} + 1/\mu_I$, $\mu_{op} = 0.14 \{ \exp(560/T) - 1 \}$
($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$), $\mu_I = 9$ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$) (式 (3.30), 式 (3.31))

曲線 n : $n = n_o \exp(-\epsilon/KT)$, $n_o = 5.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\epsilon = 0.27 \text{ eV}$
(式 (3.32)), $k = 1.38 \times 10^{-23}$ (J/K)

$$\mu_H = 0.21 \{ \exp(450/T) - 1 \} \quad (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}) \quad (3.28)$$

(曲線 1)

また、ホール電圧の方向からキャリアは電子であることが判明した。

一方、キャリアが光学フォノンによる散乱を受けているとすると μ_H は理論的に

$$\mu_H = \mu_0 \{ \exp(\Theta/T) - 1 \} \quad (3.29)$$

(曲線 2)

で与えられる。ここで Θ はデバイ温度、 μ_0 は定数とする。光ホール効果の測定から求めた (3.28) 式と理論式 (3.29) 式を比較するとデバイ温度 Θ は 450K と求まる。最近 Glass 等⁹⁹⁾ が比熱から求めたデバイ温度 560K とも比較的近い値である。Glass 等の求めた値との違いには 2 つの理由が考えられる。1 つには伝導電子の散乱に有効な光学フォノンモードと比熱に有効なモードとは必ずしも一致しないこと、他の一つには伝導電子が低温で中性不純物散乱を受けている為に (3.29) 式と比較してデバイ温度を求めると違いが生じていることが考えられる。そこで、光学フォノン散乱と中性不純物散乱の両者が存在している時を考える。 μ_{op} を光学フォノンだけが作用している時の移動度、 μ_I を不純物散乱による移動度とすると、移動度 μ は

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{op}} + \frac{1}{\mu_I} \quad (3.30)$$

となる。Glass 等が比熱から求めたデバイ温度 $\Theta = 560\text{K}$ を使い、(3.30) 式の μ が実測値と合う様に μ_{op} 、 μ_I を求めると

$$\left. \begin{aligned} \mu_{op} &= 0.14 \{ \exp(560/T) - 1 \} \quad (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}) \\ \mu_I &= 9 \quad (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}) \end{aligned} \right\} (3.31)$$

(曲線 3)

となる。従って、 T が 140~300K の温度範囲では μ_{op} は 7~0.8 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となり、低温側を除いて μ_I に比べ μ_{op} が約 1 桁小さく、(3.30) 式

から示される様に μ への影響は小さいことがわかる。同時に測定した光伝導度 ($\sigma = n e \mu$) の測定から光キャリア数の温度依存性を求め図 3.15 に示す。光キャリア数 n は実験的に (3.32) 式で与えられる。

$$n = n_0 \exp (1 - \varepsilon / kT) = 5.8 \times 10^{16} \cdot \exp (-0.27 / kT) \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (3.32)$$

n_0 : 比例定数

ε : 活性化エネルギー (eV)

k : ボルツマン定数 ($= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

T : 絶対温度 (K)

従って、活性化エネルギー ε からトラップの深さが求まり 0.27 eV となる。

以上の結果から、LiNbO₃ の伝導は電子が支配的であり、伝導電子は光学フォノンモードの散乱を受けていることが明らかとなった。他にも鉄添加 LiNbO₃ や無添加 LiNbO₃ についても測定を試みたが、キャリア数が少く不成功に終わった。

3.4 節 電気伝導度

本節では電気的性質を知る上で基礎となる電気伝導度の測定を行い、活性化エネルギー等について議論する。

電気伝導度の測定には金の蒸着電極を用い、結晶表面の漏れ電流を除くためにガードリング電極を設けた。電圧-電流特性の測定では電界印加後十分時間 (約 10 分) を経て充電電流がなくなった後の電流値を読み取った。

図 3.16 には 4 種類の LiNbO₃ について測定した電気伝導度の温度依存性を示す。測定に用いた試料は、無添加 LiNbO₃、鉄添加 LiNbO₃ (Isomet 社製) 及びそれぞれの 2 種類の結晶を 700°C で $\sim 10^{-3}$ torr の真空中で 10 時間還元処理を行った結晶である。測定温度範囲内では図から明らかな様に、電気伝導度 σ は絶対温度 T に対し

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\epsilon/kT) \quad (3.33)$$

の関係に従う。ここで、 ρ 及び k はそれぞれ活性化エネルギー、及び Boltzman 定数である。図 3.16 に示す結果から無添加 LiNbO_3 では $\epsilon = 0.95 \text{ eV}$ と求まり、鉄添加 LiNbO_3 では無添加 LiNbO_3 に比べて電気伝導度は増加するが、 ϵ は減少し $\epsilon = 0.65 \text{ eV}$ となった。さらに還元処理により格子欠陥が導入されると電気伝導度は桁違いに増大する。同じ処理条件で還元処理を行った場合、鉄添加 LiNbO_3 では活性化エネルギー ϵ は 0.50 eV であるが無添加 LiNbO_3 では ϵ は 0.55 eV と求まった。

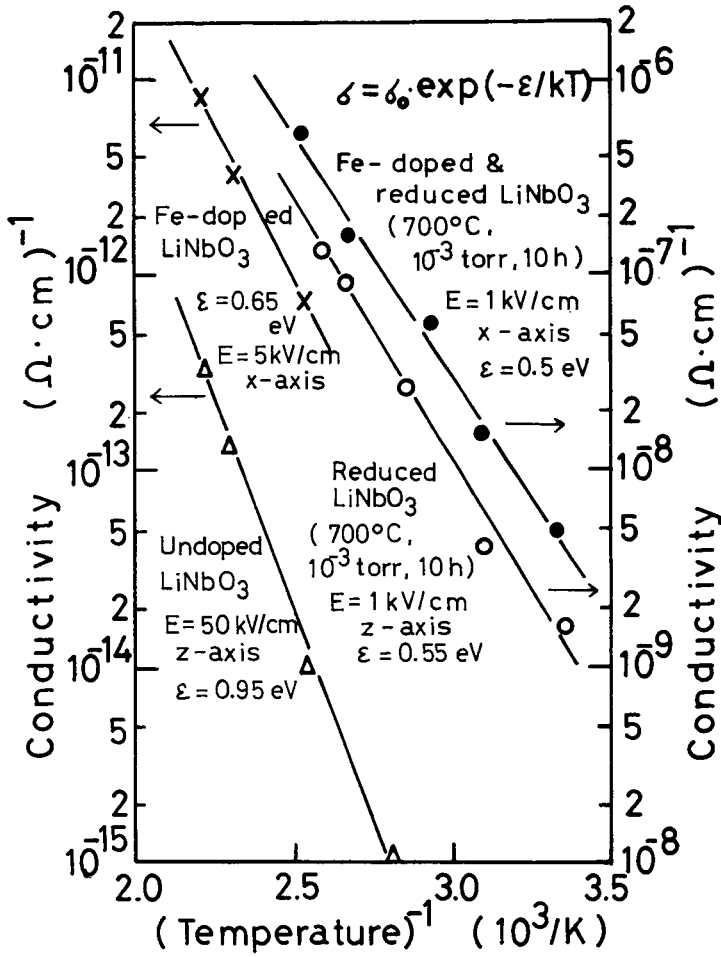


図 3.16 電気伝導度の温度依存性

無添加 LiNbO_3 を $\sim 10^{-5}$ torr の真空度，処理時間 10 時間の一定条件下で還元処理した場合，熱処理温度と電気伝導度の活性化エネルギーとの関係は図 3.17 の様に求まった。

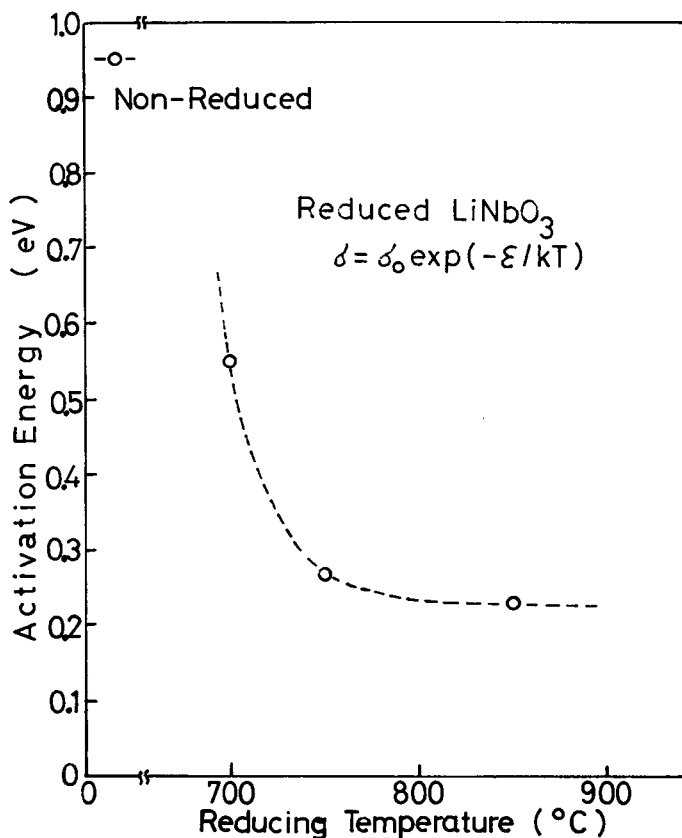


図 3.17 還元処理 LiNbO_3 の電気伝導度から求めた活性化エネルギーの処理温度依存性

活性化エネルギーは 650°C を境として高温で熱処理するに従い急激に減少するが，さらに高温側では，ほぼ一定値 0.22 eV に漸近する。従って，還元処理によって生じる酸素の格子欠陥は 0.22 eV の深さに存在すると考えることが出来る。

結晶の軸方向と電界方向の相対的關係の差による電気伝導度あるいは活性化エネルギーの違いは認められなかった。しかし，電極の蒸着状態によっては軽い整流性が認められる場合も生じた。これは電極の界面で生じた現象で

あり，結晶本来の性質としては異方性は認められなかった。

図 3.1 8 は還元処理した LiNbO_3 (850°C , $\sim 10^{-5}$ torr, 10 時間熱処理) の電流-電界特性を印加電界に対し電流を対数表示したものである。常温以下の低温では特に電流は電界の 1.5 乗に比例している。空間電荷制限電流の領域では電流は電界の 2 乗に比例することが知られているが，1.5 乗であるので完全な空間電荷制限電流であるとは言えない。387K における測定では電流は電界にほぼ比例した型をしており，オームの法則を満たしているものと考えられる。

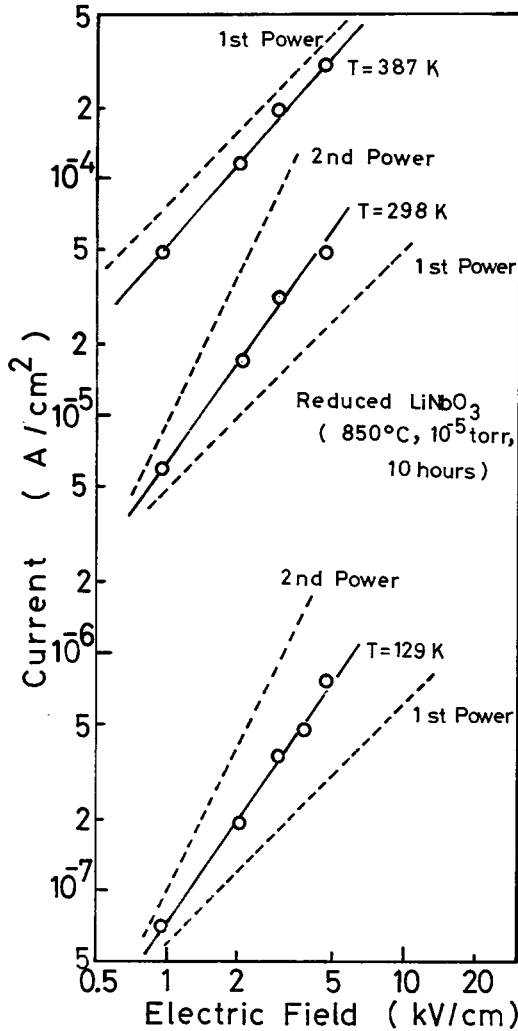


図 3.1 8 還元処理 LiNbO_3 の電流-電界特性

3.5 節 結 言

第 3 章で述べた LiNbO_3 単結晶の電氣的性質について得られた結果をまとめると次の様になる。

- 1) 窒素レーザーによる光電導の測定では、パルス光で励起している為結晶の温度変化による焦電流及び結晶の端面で共鳴した圧電による共振波形が観測された。この共振波形の周期から LiNbO_3 結晶中を伝播する音速を求めると、Y 軸方向へ伝播する音速は $5 \times 10^3 \text{ m/sec}$ 、Z 軸方向へ伝播する音速は $4 \times 10^3 \text{ m/sec}$ 、と求まり従来報告されている値にほぼ一致する。
- 2) 窒素レーザー光によって誘起される光電流はレーザー光強度に比例する。このことは、窒素レーザー光の光子エネルギー (3.6 eV) は LiNbO_3 の基礎吸収端のエネルギーにほぼ等しい為充満帯から伝導帯へ一光子吸収でキャリアが励起されることを示している。
- 3) 窒素レーザー光によって誘起される光電流は外部印加電界に比例し、その誘起電荷量は印加電界に比例するがその向きには依存しない。このことは、レーザー光によって一様にキャリアが励起され、かつキャリアの寿命が短く、移動距離が結晶の厚さに比べて十分小さい為と考えられる。即ちキャリアの Schubweg が結晶の厚さより小さい。さらに高電界では結晶が絶縁破壊を起こす為、時間走行法によるドリフト移動度とキャリアの寿命との分離は出来なかった。
- 4) 窒素レーザーによる光電流の温度依存性の測定から活性化エネルギーを求めると無添加 LiNbO_3 では 0.6 eV 、鉄添加 LiNbO_3 では 0.4 eV 、還元処理 LiNbO_3 では 0.2 eV と求まった。光損傷の熱的解消の活性化エネルギーとして報告されている値 1.1 eV と比較すると、光伝導のそれは比較的小さい。この違いは伝導の際に効くトラップは浅く、光損傷の際には深いトラップが主として効いている為と、さらには伝導の測定には移動度の温度変化も一諸に含まれる為に見かけ上小さな活性化エネルギーとなるものと考えられる。

- 5) 光ホール効果法によって還元処理した LiNbO_3 のホール移動度が求められた。ホール起電力の方向からキャリアは電子であり、常温におけるホール移動度は $0.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求められた。伝導電子は主として光学フォノンによる散乱を受け、絶対温度 T に対し、ホール移動度 μ_H は $\mu_H = 0.21 \{ \exp(450/T) - 1 \} (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec})$ の関係式で実験的に示される。またデバイ温度は 450 K と求まり、すでに比熱から求めて報告されている値⁹⁹⁾ (560 K) とも比較的良好一致を示す。
- 6) 電気伝導度の測定から、伝導度は結晶軸方向に依存せずキャリアが結晶に一樣に励起されているとするとドリフト移動度の結晶軸方向依存性は認められないことになる。電気伝導度の活性化エネルギーは無添加 LiNbO_3 では 0.95 eV 、鉄添加 LiNbO_3 では 0.65 eV 、還元 LiNbO_3 では処理条件によって $0.55 \text{ eV} \sim 0.22 \text{ eV}$ と減少することが明らかとなった。光損傷の熱的解消から求めた活性化エネルギーは無添加 LiNbO_3 で 1.1 eV ³⁰⁾、さらに結晶に不純物を添加したり還元処理することにより光損傷の解消は早められることが報告³⁰⁾されているが、このことは電気伝導度の活性化エネルギーとの間に対応関係が存在することを示している。電気伝導度の活性化エネルギーの方が若干小さいが、これは両者に関するトラップが完全に一致しない為に生じたものと考えられる。光伝導測定から求めた活性化エネルギーよりも、電気伝導度の活性化エネルギーの方が光損傷の熱的解消から求めた活性化エネルギーに近いことから、後者の方がより密接な対応関係があると言える。

第4章 LiNbO₃単結晶の光学的性質

4.1節 緒言

LiNbO₃単結晶は電気光学係数(Pockels定数)が大きく、変調器あるいは第2高調波発生素子としての研究は盛んに行われ、実用化されるに至っている。しかし、LiNbO₃単結晶の光学的性質を物性論的な見地から見た報告は少く、明らかにされていない点も多い。

LiNbO₃単結晶を紫外光で励起すると900nm付近に幅の広いフォトルミネッセンスが観測されることはすでに報告されている。^{20),34),100),101),102)}しかし、その起源については明らかでなく、クロムイオン(Cr³⁺)が不純物として結晶中に混入している為に生じる発光であるとするGlass¹⁰⁰⁾の説や、キャリアの再結合による発光で光損傷との対応関係があると述べているHordvik等¹⁰¹⁾の説がある。筆者等³⁴⁾は同様のフォトルミネッセンスを観測し、LiNbO₃に生じるフォトルミネッセンスは伝導キャリアの再結合によるものではなくある特定の不純物によって生じる発光であり、光損傷との対応関係はないことを明らかにして来た。その後、Parsons等¹⁰²⁾はフォトルミネッセンスの起源を不純物としての鉄イオンによる発光であるとし、鉄イオンを2価に還元することによって強い発光を呈し、光損傷との対応関係があることを述べている。本節では、フォトルミネッセンスの起源を明らかにすると共に光損傷との対応関係、格子欠陥等の影響について検討した。

SrTiO₃¹⁰³⁾、CaF₂¹⁰⁴⁾等の強誘電体に遷移金属を添加することによって、フォトクロミックな現象が見い出され、さらにこのフォトクロミズムを利用してメモリー¹⁰⁴⁾やディスプレイへの応用¹⁰⁴⁾も検討されている。しかしLiNbO₃については、ただ一つの簡単な報告¹⁰⁵⁾があるのみで詳細は明らかでない。筆者はLiNbO₃結晶に鉄あるいは鉄とマンガンを添加した結晶に紫外光を照射した場合に生じるフォトクロミズムの起源について検討した。

次に、熱刺激発光を測定することにより捕獲中心の深さを求めることを試みた。³⁸⁾なお熱刺激電流の測定は結晶の温度変化によって生じる焦電流の影

響を受け測定が困難であった。

4.2 節 フォトルミネッセンスとその起源

LiNbO₃ 単結晶に強い紫外線^{34),100)} (クセノンアーク灯, 水銀灯からの光),
あるいはアルゴンイオンレーザー光^{34),102)}, ルビーレーザー光¹⁰¹⁾などを照射した場合,
900mm付近にスペクトル幅の広いフォトルミネッセンスが観測される。
Glass¹⁰⁰⁾はこのフォトルミネッセンスをCr³⁺不純物による発光であるとし,
Al₂O₃中のCr³⁺イオンすなわちルビーにおける発光と類似のものであると
している。一方, Hordvik等¹⁰¹⁾はフォトルミネッセンスと光損傷との対応
関係について述べ, キャリアの再結合による発光であると説明している。筆
者等³⁴⁾も同様なフォトルミネッセンスを観測し, LiNbO₃に生じるフォトル
ミネッセンスは光損傷の際に作用するキャリアの再結合によって生じるので
はなく, ある特定の不純物によって生じる発光であることを明らかにして来
た。その後Parsons等¹⁰²⁾は鉄を添加した後, Li₂CO₃中で熱処理を行い
Fe²⁺に還元すると強い発光を呈することからFe²⁺による発光であるとし,
また光損傷とも関係が深いことを主張している。本節では, 種々に処理した
LiNbO₃結晶のフォトルミネッセンス及び光吸収の測定からフォトルミネッ
センスの起源及び光損傷との対応について検討する。

図4.1にフォトルミネッセンスの測定系を示す。150Hzにチョップした
クセノン灯(1KW)からの光を励起光として用い, 熱線カットフィルター
(HA-50), 硫酸銅(Cu₂SO₄)のフィルターを通した後, クライオスタッ
ト中の試料に照射した。試料は液体ヘリウム(4.2K)あるいは液体窒素
(77K)に直接浸して低温に保った。フォトルミネッセンス光の受光側には
励起光を取り除く為に色ガラスフィルター(VR-69)を設け, 回折格子分
光器でフォトルミネッセンス光を分光し, 窒素ガスで冷却した光電子増倍管
(RCA社7102)でフォトルミネッセンス光を受光した。S/N比を高く
とる為にロックイン増幅器で増幅, 位相検波を行った。

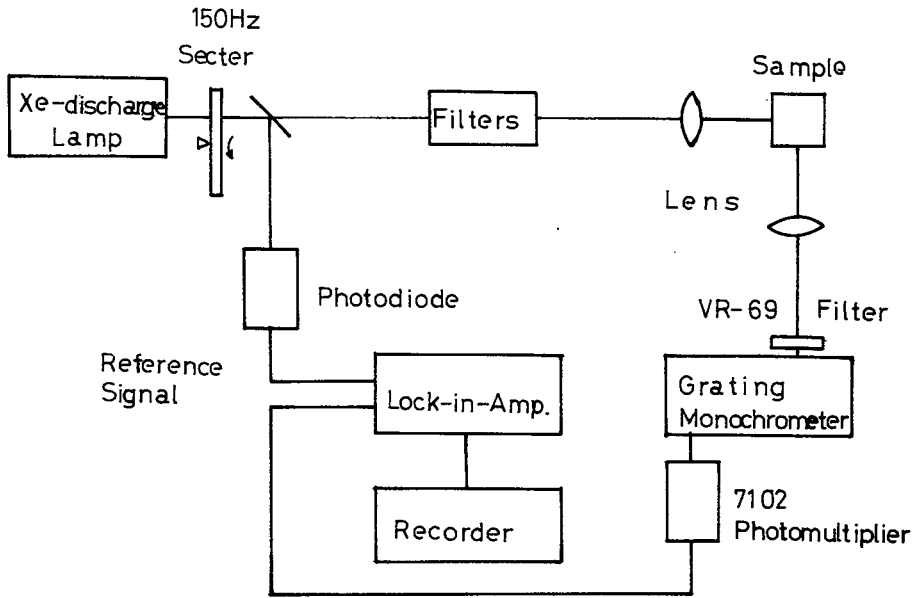


図 4.1 フォトルミネッセンスの測定系

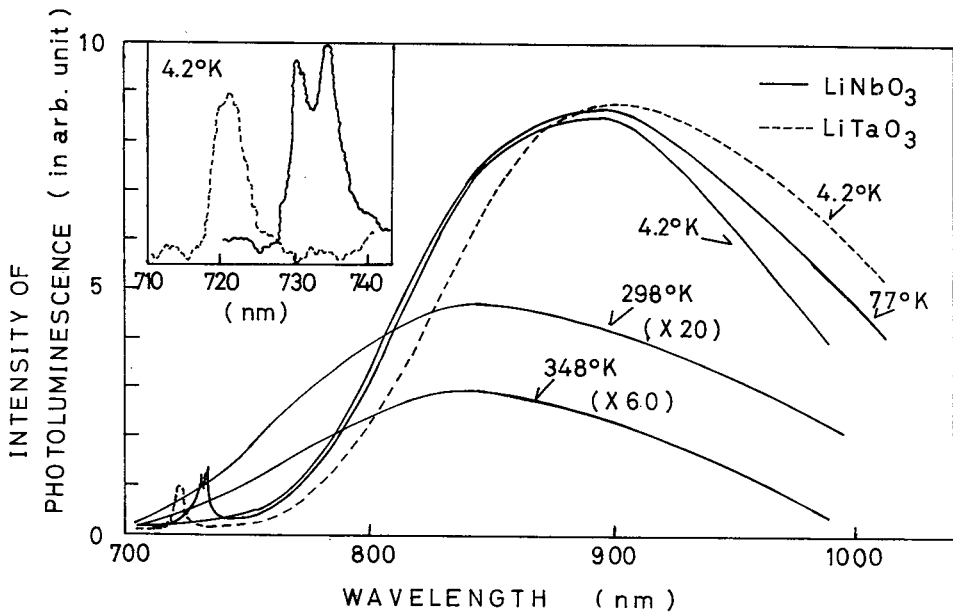


図 4.2 無添加 LiNbO_3 及び無添加 LiTaO_3 の
フォトルミネッセンススペクトル

図 4.2 に示す様に 900nm 付近にピークを持つスペクトル幅の広い発光と 732nm と 736nm に鋭いピークを持つ発光が 4.2 K で観測された。LiNbO₃ と結晶構造が類似している LiTaO₃ についても同様のフォトルミネッセンスが観測され 910nm 付近にスペクトル幅の広い発光と 721nm に鋭いピークを持つ発光が観測された。721nm の発光は LiNbO₃ の場合と同様に測定系の分解能を上げることによって 2 本に分れる可能性がある。なお本章では LiNbO₃ を議論の対象とし LiTaO₃ については参考程度にとどめる。

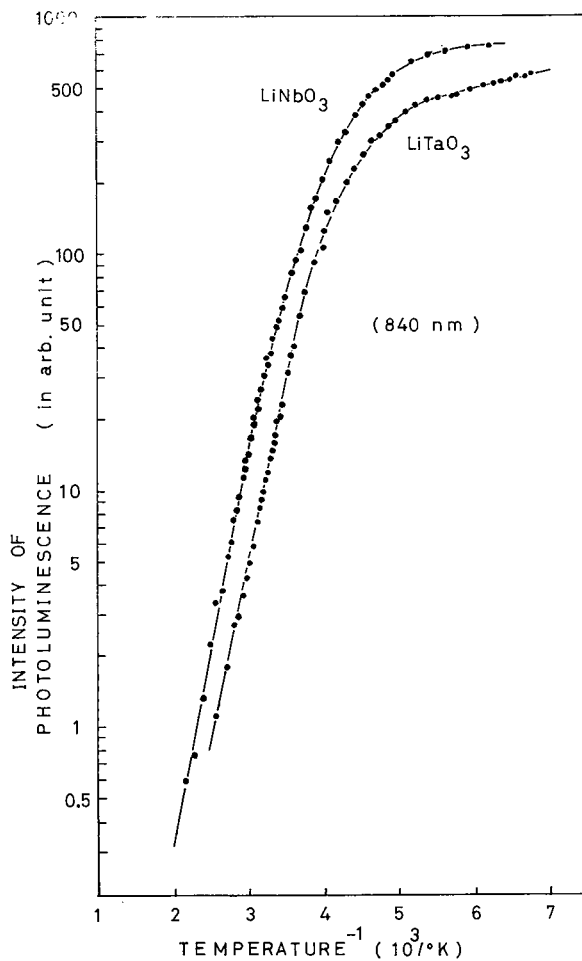


図 4.3 フォトルミネッセンス強度の温度依存性

LiNbO₃ のフォトルミネッセンスの発光強度は高温になるに従い減少し、また幅の広い発光のピーク波長は短波長側へ移動する。図 4.3 に示す様に高温側では発光強度 I は絶対温度を T とすると

$$I = I_0 \exp(-\epsilon/kT) \quad (4.1)$$

の関係式で示される。但し I_0 は定数、 k はボルツマン定数である。活性化エネルギー ϵ は LiNbO₃ では $\epsilon = 0.33 \text{ eV}$ 、比較の為に示した LiTaO₃ では $\epsilon = 0.31 \text{ eV}$ と求まった。低温側では発光強度の温度変化は小さくなり、さらに低温にすると一定になる。

フォトルミネッセンスの励起光波長依存性を図 4.4, 図 4.5 に示す。

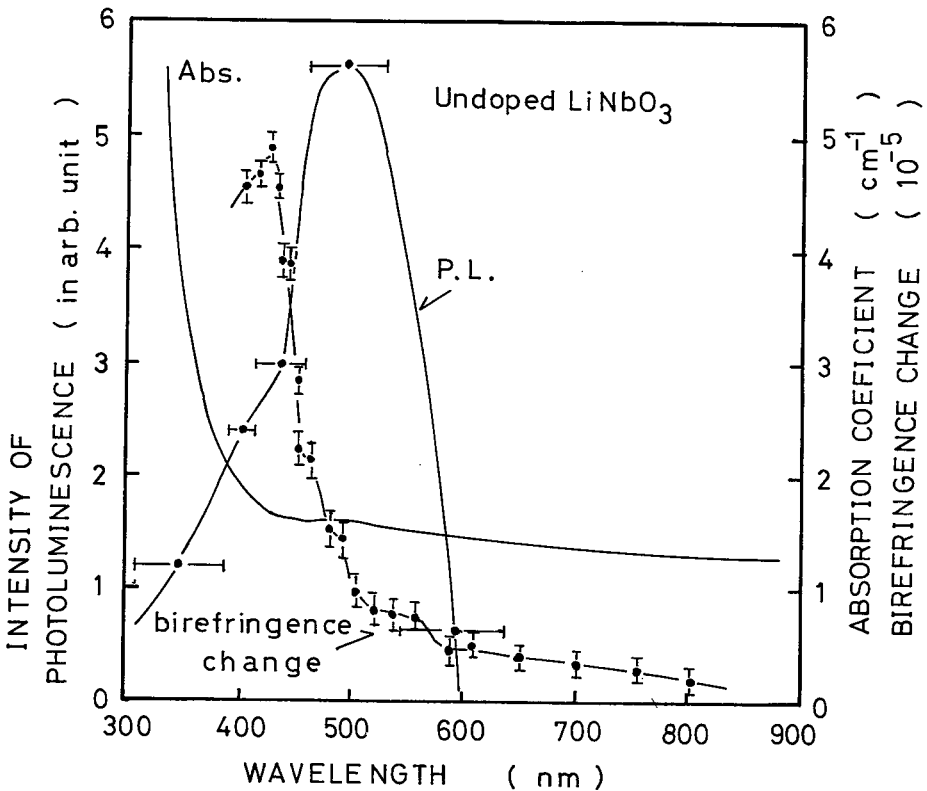


図 4.4 無添加 LiNbO₃ のフォトルミネッセンス
及び光損傷の励起光波長依存性

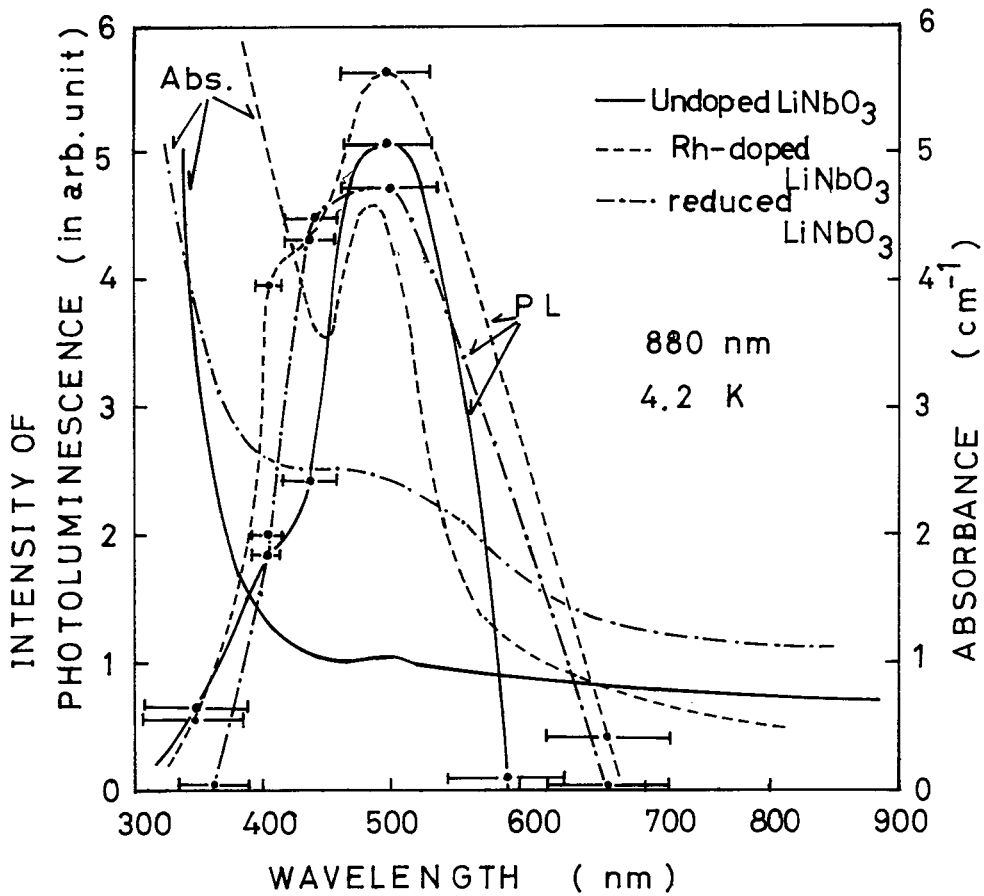


図 4.5 フォトルミネッセンスの励起光波長依存性
 (無添加 LiNbO_3 , ロジウム添加 LiNbO_3 , 還元処理 LiNbO_3 の比較)

励起光を色ガラスフィルターの組み合わせで分光した為に励起光波長の分解能は幅の広いものとなっているが、フォトルミネッセンス強度が最大となる励起光は図 4.4 に示す様に 500 nm 付近であることが明らかとなった。光損傷によって生じる屈折率変化の励起光波長依存性と光吸収も併せて示してあるが、光損傷のそれとフォトルミネッセンスの励起光波長依存性とは完全には一致しない。還元処理した LiNbO_3 結晶では光損傷を強く受けるが、フォトルミネッセンスの発光強度は減少することからわかる様に、必ずしもフォトルミネッセンスと光損傷との対応はない。さらに図 4.5 に示す様に他の不

純物を添加したり，処理を施しても励起光の波長依存性には変化がなく，従ってある特定の不純物が発光の起源となっているものと考えられる。

フォトルミネッセンスの起源となっている不純物を明らかにする為に，遷移金属を不純物として添加した結晶のフォトルミネッセンスを測定した。図 4.6 に示す様にクロム (Cr) を不純物として添加した LiNbO_3 では無添加 LiNbO_3 に比べ 900 nm 付近の発光強度が圧倒的に増加する。しかし，他の不純物，鉄や図には示していないが銅，あるいはロジウム (Rh) 等の遷移金属を添加した結晶では発光強度，発光の波形共に変化はなかった。従って LiNbO_3 におけるフォトルミネッセンスには Cr の不純物が関与している可能性が考えられる。

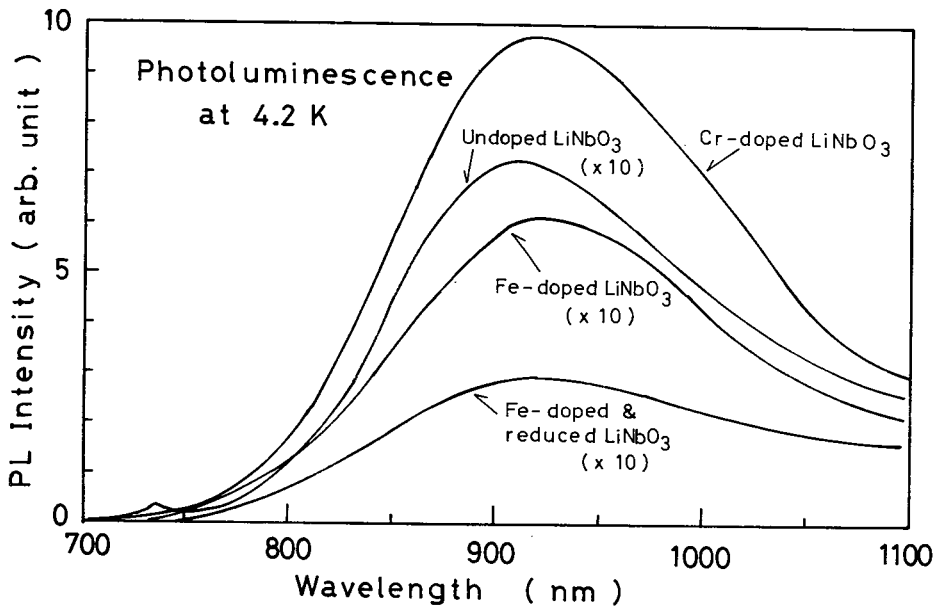


図 4.6 鉄添加 LiNbO_3 のフォトルミネッセンス (クロム添加 LiNbO_3 との比較， $\times 10$ は 10 倍に拡大したことを示す。)

次にフォトルミネッセンスに対する格子欠陥の影響について検討する為に，還元処理を行った結晶の発光について測定を行った。真空中で高温熱処理することにより，酸素の格子欠陥が生じる。図 4.7 に示す様に還元処理によ

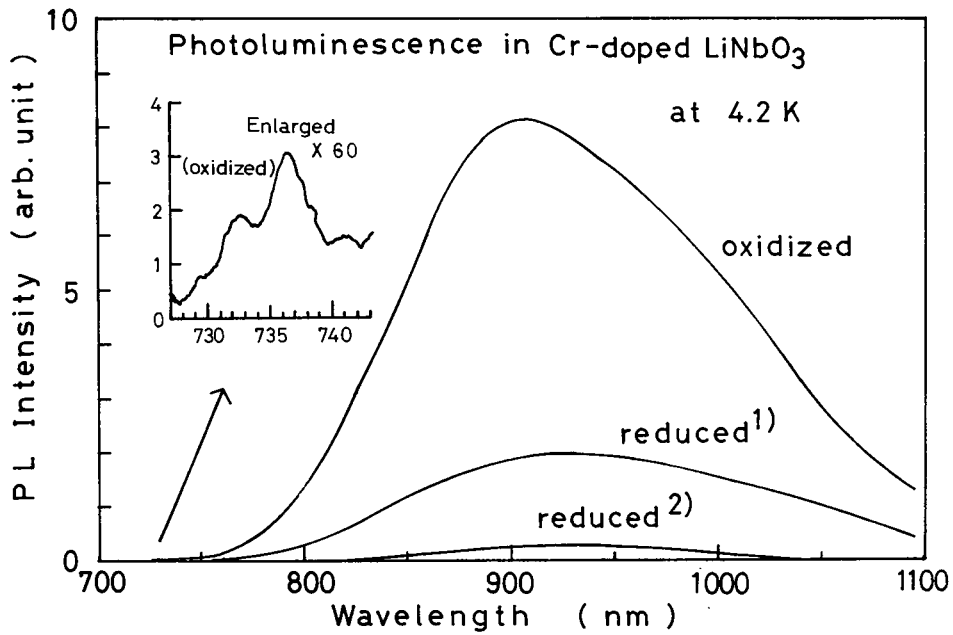


図 4.7 クロム添加 LiNbO_3 及び還元処理したクロム添加 LiNbO_3 のフォトルミネッセンス

- 1) 650°C , $\sim 10^{-5}$ torr, 10 時間還元処理
- 2) 750°C , $\sim 10^{-5}$ torr, 10 時間還元処理

て結晶中に格子欠陥が導入されると発光強度は減少する。還元処理は処理温度をパラメータとし真空度 ($\sim 10^{-5}$ torr), 処理時間 (10 時間) を一定に保った。図 4.7 には特に強く発光するクロム不純物を添加した LiNbO_3 について示してある。別に行った光吸収の測定から酸素欠陥の密度を Smakula の法則^{94),95)} (3.2.2 項) に従って求めた。図 4.8 には処理温度に対してピーク波長における発光強度と酸素欠陥密度との関係を示している。尚空气中で熱処理を行い酸化した結晶の発光強度を基準 (100%) としてフォトルミネッセンス強度を示している。処理温度 T に対するフォトルミネッセンスの発光強度 I_{PL} は, $I_{PL,0}$ を定数, k をボルツマン定数とすると

$$I_{PL} = I_{PL,0} \exp(-\varepsilon_{PL} / kT) \quad (4.2)$$

で表わされ、活性化エネルギー ϵ_{PL} は 1.7 eV と求まった。一方、光吸収から求めた格子欠陥密度 V_{O_2} は低温側では

$$V_{O_2} = v_{O_2} \exp(-\epsilon_{V_0} / kT) \quad (4.3)$$

で示され、活性化エネルギー ϵ_{V_0} は 1.9 eV と求まり両者は良い一致を示した。但し、 v_{O_2} は定数とする。なお 900°C で還元処理した結晶では格子欠陥の密度が実際よりも過小に評価されている可能性も考えられ (4.3) 式を満たさない。

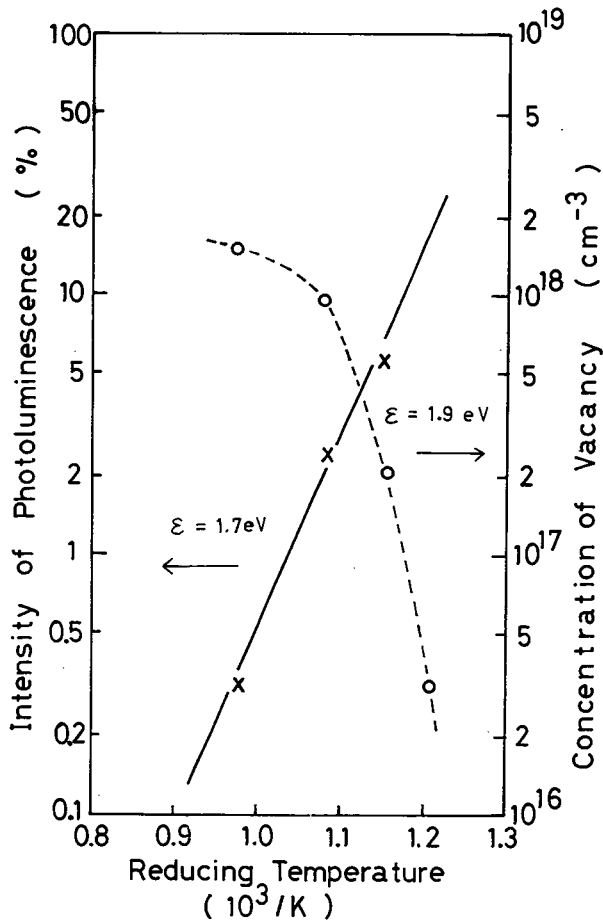


図 4.8 クロム添加 $LiNbO_3$ のフォトルミネッセンス強度と酸素欠陥密度との関係 (酸化した $LiNbO_3$ 結晶の発光強度を 100% とした時のそれぞれの強度を % で表示している。)

Parsons等¹⁰²⁾は還元された Fe^{2+} イオンが不純物として含まれると強い発光を呈すると報告しているが、筆者が行った鉄を不純物として含む LiNbO_3 を還元処理し鉄の不純物も同時に還元した場合、むしろ発光強度は減少した。この違いは試料の処理法の違いに基づくものと考えられる。即ちParsons等¹⁰²⁾が行った LiNbO_3 を Li_2CO_3 中で熱処理することは鉄イオンを還元するよりはむしろ Li_2CO_3 が熱分解し $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ の反応より、分解した Li_2O が結晶中に熱拡散することにより格子欠陥を少なくする方向に働き、結果としてフォトルミネッセンスの強度が増加したものと解釈される。

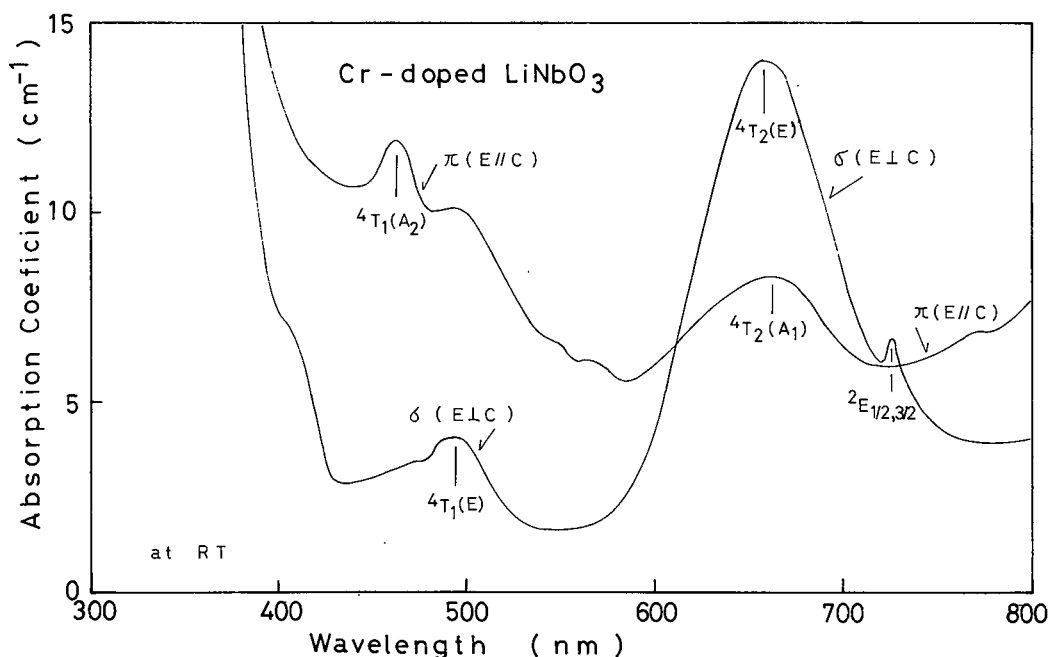


図 4.9 クロム添加 LiNbO_3 の光吸収スペクトル

クロム添加 LiNbO_3 結晶の光吸収スペクトルは図 4.9 に示す様に求められた。σ偏光，π偏光はそれぞれ光の電界方向が結晶のc軸に対し垂直の場合及び平行の場合を示す。Glass¹⁰⁰⁾やBurns等^{108),109)}が行った同定を用いるとそ

それぞれの吸収に対応する遷移は図に示す様になる。ルビーは Al_2O_3 中に Cr^{3+} が添加された結晶であるから LiNbO_3 中の Cr^{3+} イオンのエネルギーダイアグラムはすでに報告されているルビーにおける Cr^{3+} イオン (Al_2O_3 中の Cr^{3+} イオン) のエネルギーダイアグラムから類推される。

図 4.7 に示すフォトルミネッセンス及び図 4.9 の光吸収の測定結果から LiNbO_3 中の Cr^{3+} イオンのエネルギー準位を配位座標で示すと図 4.10 の様に表わされる。すなわち、900 nm 付近に幅の広いピークを持つ発光は ${}^4\text{T}_2$ から ${}^4\text{A}$ 準位へ遷移する際の発光 (11000 cm^{-1}), さらに 732 nm と 736 nm に鋭いピークを持つ発光は ${}^2\text{E}_{1/2}$, ${}^2\text{E}_{3/2}$ から ${}^4\text{A}$ 準位への遷移による発光 (13650 cm^{-1} , 13580 cm^{-1}) と考えられる。900 nm の発光は幅の広い発光であることから ${}^4\text{T}_2$ の準位は幅を持っているものと思われる。図 4.9 に示す測定結果から 450 nm における ${}^2\text{E}$ から ${}^4\text{T}_2$ への吸収 (15270 cm^{-1}), 図では分解能の関係で 2 つに分離されていないが鋭い 720 nm における ${}^4\text{A}$ から ${}^2\text{E}_{1/2}$, ${}^2\text{E}_{3/2}$ 準位への吸収 (13770 cm^{-1}), 460 nm における ${}^4\text{A}$ から ${}^4\text{T}_1$ 準位への吸収 (21740 cm^{-1}), 500 nm における ${}^2\text{E}$ から ${}^4\text{T}_1$ 準位への吸収 (20200 cm^{-1}) が代表的なものである。 ${}^4\text{T}_1$ から ${}^4\text{T}_2$ 準位あるいは ${}^4\text{T}_1$ から ${}^2\text{E}$ 準位への遷移に対して発光が観測されていないことからフォノンを放出することによって遷移しているものと考えられる。 ${}^4\text{T}_2$ と ${}^4\text{A}$ の準位が交わっているエネルギー準位と ${}^4\text{T}_2$ の最低エネルギー準位との差 2700 cm^{-1} はフォトルミネッセンスの温度依存性の活性化エネルギー (0.33 eV) から求めた。従って、フォトルミネッセンス及び光吸収の測定結果はクロム不純物のエネルギー準位について配位座標を用いると良く説明出来ることが判明した。

以上のことから LiNbO_3 のフォトルミネッセンスに関して得られた結果をまとめると次の様になる。

- (i) LiNbO_3 のフォトルミネッセンスはクロム不純物による発光と考えられ、光損傷との対応関係は存在しない。クロム不純物のエネルギー準位は、配位座標によって良く説明出来る。

(ii) 結晶を還元処理することにより発光強度が減少する。また格子欠陥の密度と発光強度との間にはほぼ反比例の関係が存在する。

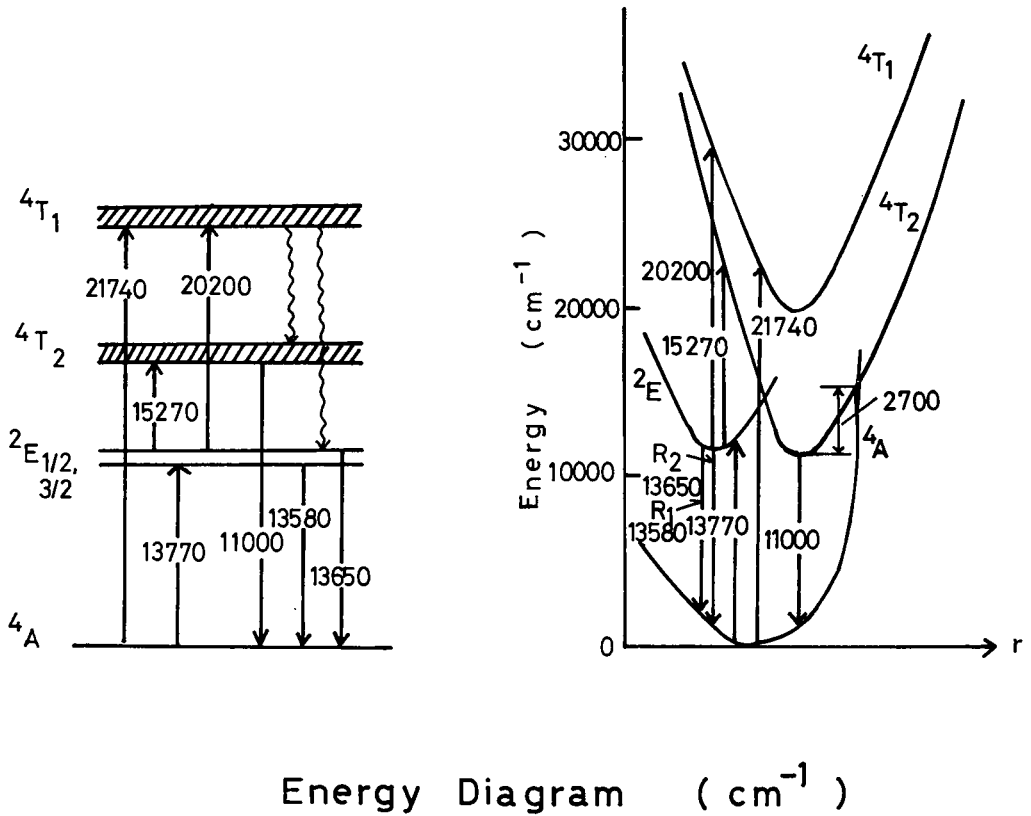
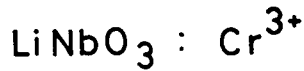


図 4.10 LiNbO_3 中の Cr^{3+} イオンのエネルギー準位図

4.3 節 遷移金属添加結晶のフォトクロミズム

遷移金属を添加した強誘電体結晶にフォトクロミズムが生じることはすでにいくつかの報告がある。特に $\text{SrTiO}_3^{103,104}$ については比較的詳しく調べられている。例えば SrTiO_3 結晶に鉄，モリブデンを添加した結晶では紫外線を照射することにより Fe^{3+} ， Mo^{6+} の価電状態から Fe^{4+} ， Mo^{5+} に変化するこ

とが ESR の測定から明らかにされている。¹⁰³⁾ 従って、この場合、鉄がドナーとなり、マンガンがトラップの働きをしフォトクロミズムを呈していると説明されている。この他に SrTiO₃ に Ni, Mo¹⁰³⁾, CaTiO₃ に Fe, Mo¹⁰³⁾, TiO₂ に Fe, Mo¹⁰³⁾, CaF₂ に La, Na¹⁰⁴⁾, CaF₂ に Ce, Na¹⁰⁴⁾, SrTiO₃ に Ni, Mo, Al¹⁰⁴⁾, CaTiO₃ に Ni, Mo¹⁰⁴⁾ を添加した結晶に紫外線を照射した場合にも可視光領域の吸収係数が増加するフォトクロミズムが報告されている。本節では LiNbO₃ に生じるフォトクロミズム¹⁰⁵⁾ について、その性質及び機構について検討した。

測定に用いた試料は、市販されている LiNbO₃ 単結晶に拡散法によって鉄及びマンガンの不純物として添加した結晶である。異なる 2 種類の金属を拡散するには 3 通りの組み合わせ方法が考えられる。(i) 2 種類の金属を予め溶かし合わせ、合金を作った後、結晶表面に蒸着し拡散する方法。(ii) 鉄を先に拡散した後マンガンを散拡する方法。(iii) マンガンを先に拡散した後鉄を拡散する方法。3 通りの方法について試みたが、鉄とマンガンとでは拡散速度が異なる為(ii)に示した拡散速度の遅い鉄を先に拡散した後マンガンの拡散を行う方法が最適であることがわかった。測定に用いた試料の処理条件は次の通りである。まづ鉄を 10⁻⁶ torr の真空中で結晶上に蒸着し、1000℃で72時間空気中で熱拡散を行った後、再びマンガンを 10⁻⁶ torr で真空蒸着の後72時間空気中で熱拡散を行い不純物の添加を行った。この様にして作成された試料の吸収係数を図 4.1 1 に示す。単独に鉄あるいはマンガンを添加した結晶の吸収係数はそれぞれ図 4.1 2 及び図 4.1 3 に示す通りである。鉄、マンガン添加いずれの場合にも光の電界 E が LiNbO₃ 結晶の c 軸に対して垂直に偏光している場合 (σ 偏光) の方が c 軸に対して平行に偏光している場合 (π 偏光) よりも吸収が顕著に現われている。鉄添加 LiNbO₃ 結晶の 480 nm の吸収は鉄イオン (Fe³⁺) の 3 d 電子の B バンドの吸収、さらにマンガン添加結晶の 500 nm の吸収はマンガンイオン (Mn²⁺) の 3 d 電子の D バンドの吸収、さらに 580 nm の吸収は Mn²⁺ の 3 d 電子の B バンドの吸収とそれぞれ報告されている。^{110), 111)} 鉄・マンガンを添加した LiNbO₃ の光吸

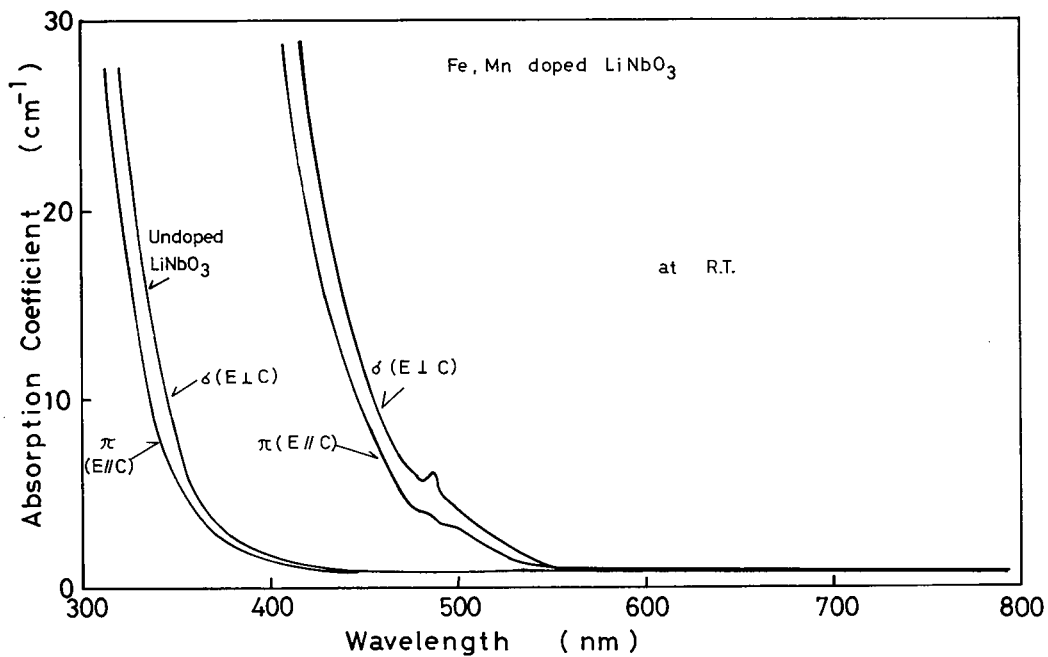


図 4.11 鉄・マンガン添加 LiNbO₃ の光吸収スペクトル

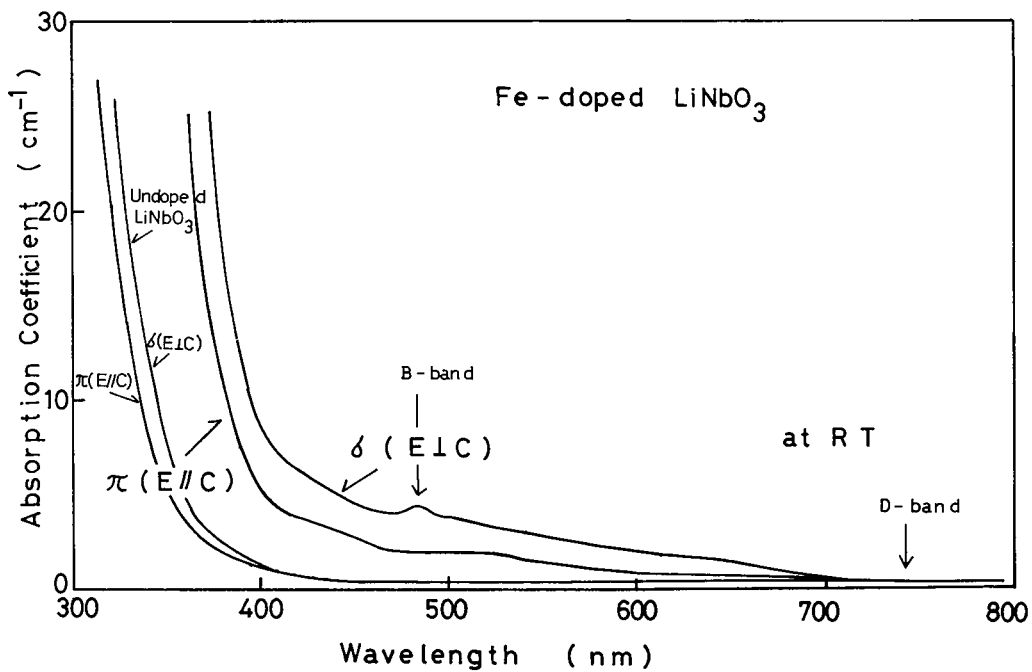


図 4.12 鉄添加 LiNbO₃ の光吸収スペクトル

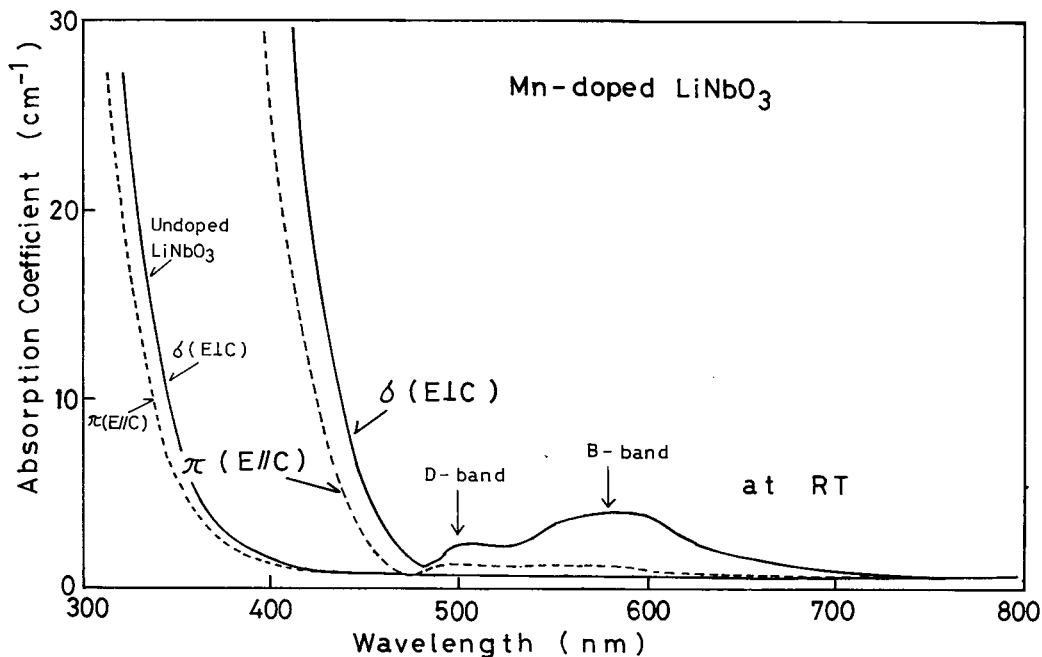


図 4.13 マンガン添加 LiNbO₃ の光吸収スペクトル

収はそれらの合成されたものとなっているが、図 4.1 1 に示す様にマンガンの吸収よりはむしろ鉄の不純物の吸収の方が顕著に現われている。

この様にして作成した鉄・マンガン添加 LiNbO₃ 結晶に水銀灯 (1KW) の光の紫外光領域のみを照射すると図 4.1 4 に示す様に 450~520 nm 付近に吸収が生じた。さらに可視光を照射することによってほぼ元の吸収に戻った。紫外光照射によって生じた吸収は図 4.1 5 に示す様に鉄添加 LiNbO₃ 結晶を還元処理した場合に生じる吸収とほぼ一致した。還元処理によって生じた 480 nm 付近の吸収は鉄不純物に電子がトラップされている状態であると考えることができる。

以上の結果から鉄・マンガン添加 LiNbO₃ に生じるフォトクロミズムの機構についてまとめると図 4.1 6 の様に説明される。紫外光照射によって電子・正孔対が生じ、伝導体に励起された電子は鉄の不純物準位によって捕えられる。Peterson 等¹⁰⁷⁾ が行った ESR の測定では、不純物を熱拡散した状態

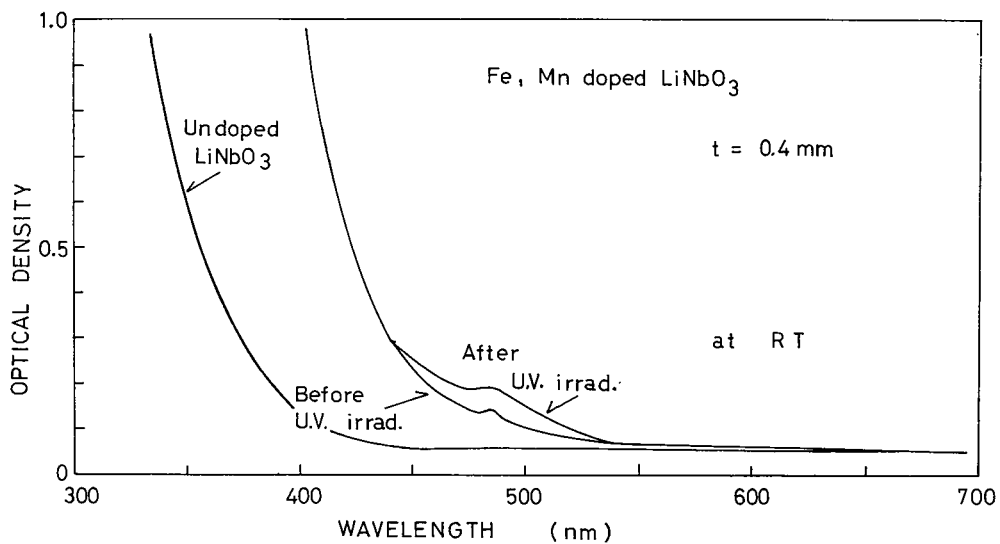


図 4.14 鉄・マンガン添加 LiNbO_3 のフォトクロミズム

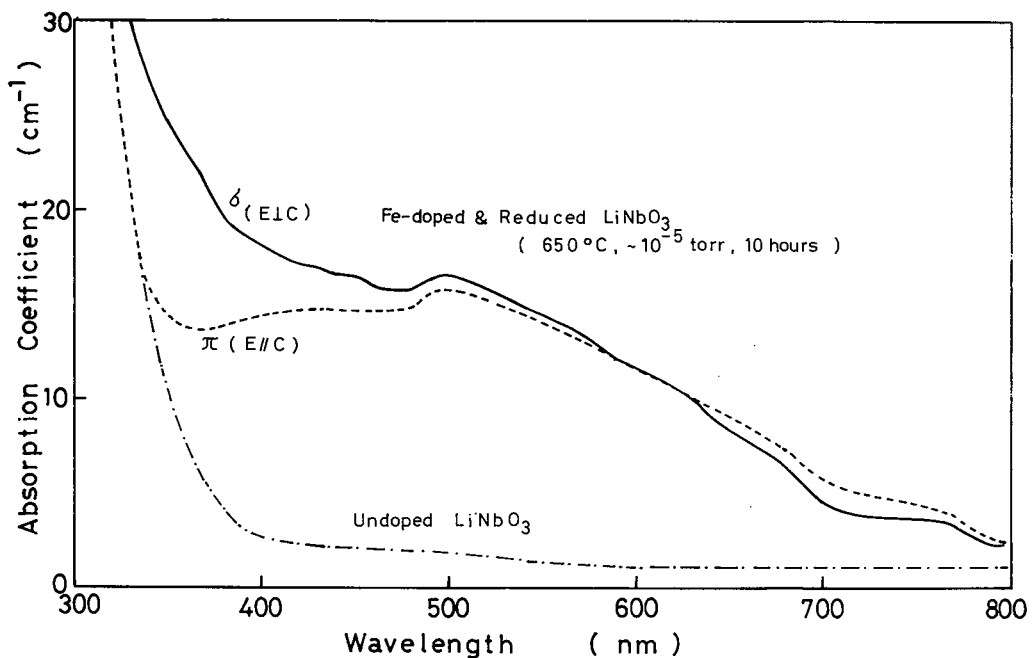


図 4.15 鉄添加 LiNbO_3 を還元処理した時の光吸収スペクトル

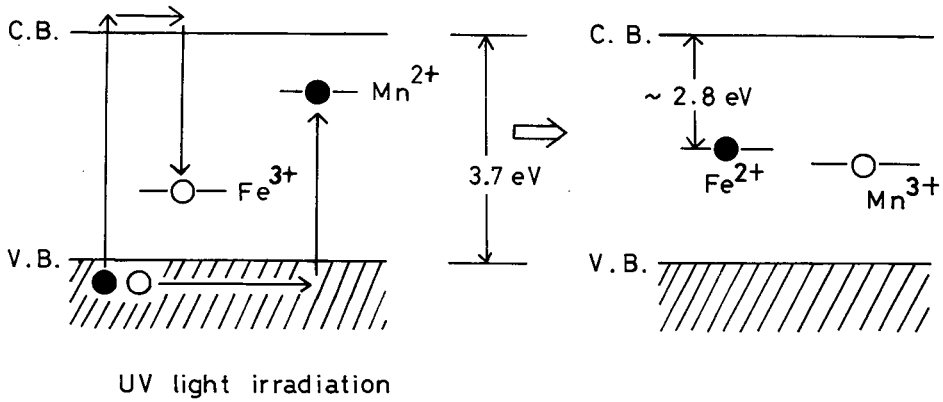


図 4.16 鉄・マンガン添加LiNbO₃におけるフォトクロミズムの機構

では鉄は 3 価 (Fe^{3+}) に、マンガンは 2 価 (Mn^{2+}) の価電状態になっていることが報告されている。従って紫外光照射によって 3 価の価電状態であった鉄は電子とトラップして 2 価の状態になっていると考えられる。一方、充满帯に励起された正孔は、マンガんに捕えられ 2 価であったマンガンは 3 価の状態へ変化する。すなわち、鉄に捕えられている電子が伝導帯へ励起される際の吸収がフォトクロミズムの吸収となっていると説明される。

Staabler 等¹⁰⁵⁾ は鉄のみを添加した LiNbO₃ 結晶においてもフォトクロミズムが生じたと報告している。しかし、著者が行った測定では無添加 LiNbO₃ に十分純粋な鉄 (4N, 99.99% 以上) を熱拡散によって添加した結晶においてはフォトクロミズムは生じなかった。従って Staebler 等¹⁰⁵⁾ が用いた結晶には鉄以外の不純物が混入していて、アクセプターとなる準位を形成していたものと考えられる。

4.4 節 熱刺激発光と捕獲中心

捕獲中心の準位や密度等を求める手段として熱刺激電流,^{112),113)} 熱刺激発光^{114),115),116)}の方法が知られている。

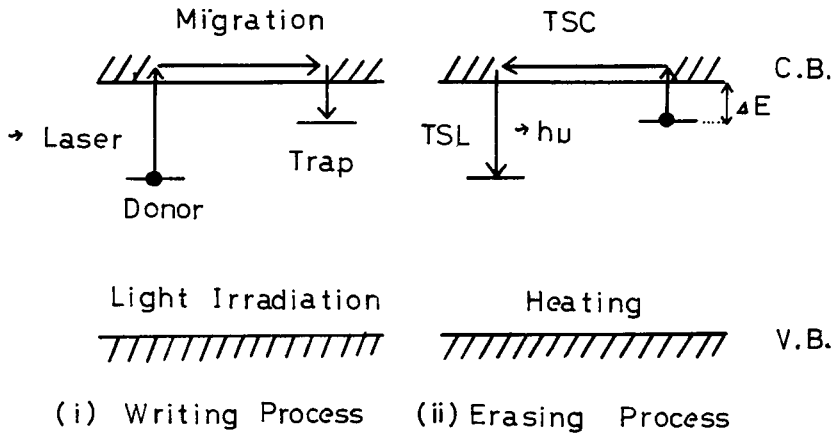


図 4.17 光損傷と熱刺激電流・熱刺激発光との関係

図 4.17 は熱刺激電流 (TSC), 熱刺激発光 (TSL) の機構を模式的に示したものである。先づ(i)の過程で低温・光照射によってドナー準位等からキャリアを励起し, 続いてトラップへこの電子を捕えさせる。これは光損傷を起こす過程に対応する。次に試料を加熱昇温し(ii)の過程でトラップに捕えられている電子を熱的に伝導帯へ励起し, 再び元の深い準位へ電子を捕獲させる。これは光損傷を熱的に解消させる過程に相当する。この際伝導帯での電子の流れを観測するのが熱刺激電流であり, 伝導帯から深いトラップへ落ち込む際の発光を観測するのが熱刺激発光である。どちらの方法によっても, トラップから熱的に解放された電子数に対応する物理量 (光強度あるいは電流) を測定していることに変わりはない。LiNbO₃ 結晶の場合, 結晶に熱的な変化を与えることにより大きな焦電流が生じ電気的な測定手段である熱刺激電流の測定は困難となる。従って, 焦電流の影響を受けない熱刺激発光による測定が有効である。

トラップの準位が一つの場合、Randall と Willkins¹¹⁴⁾ によって行われた解析が適応出来る。発光強度 I_{TL} はトラップの深さを E とすると

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = n \cdot s \cdot \exp(-E/kT) \quad (4.4)$$

で与えられる。ここで $s \cdot \exp(-E/kT)$ は単位時間に電子がトラップから熱的に励起される割合で、 n は電子の個数である。 s は振動因子と呼ばれる物質によって異なる定数である。一定の上昇速度 B で試料の温度を上昇させた場合には (4.4) 式は

$$I_{TL} = s n_0 \exp(-E/kT) \times \exp\left\{-\int_{T_0}^T \frac{s}{B} \exp(-E/kT) dT\right\} \quad (4.5)$$

となる。 n_0 は定数、 T_0 は温度上昇開始の温度、 T は絶対温度である。次に上昇温度 B をパラメータとして発光強度 I_{TL} が最大を示す温度 T^* との関係を求めると (4.5) 式において $T = T^*$ では $dI_{TL}/dT = 0$ であることから

$$B(E/kT^*) = s \cdot \exp(-E/kT^*) \quad (4.6)$$

が求まる。従って、 T^* を実験的に求め、 B 、 s があらかじめ求まっている場合にはトラップの深さ E が与えられることになる。

図 4.18 は筆者が熱刺激発光の測定に用いた装置である。励起光源としてはクセノンアーク灯を用い低温で試料に照射した。試料に温度変化を与える場合、焦電性により結晶表面に誘起される電荷が放電することを防ぐために約 10^{-6} torr の真空に保ったクライオスタットを用いた。受光には光電子増倍管 446 UR (浜松テレビ社) を用い電流計を通して記録計に記録した。試料にはロジウム添加 LiNbO_3 を用いた。

観測された熱刺激発光波形は図 4.19 に示す様に 1 つのピークを持つ。クセノン光を照射しない場合には図に示す様な発光のピークは観測されずに、クセノン光を照射した時のみ 418 K (145°C) にピークを持つ熱刺激発光が

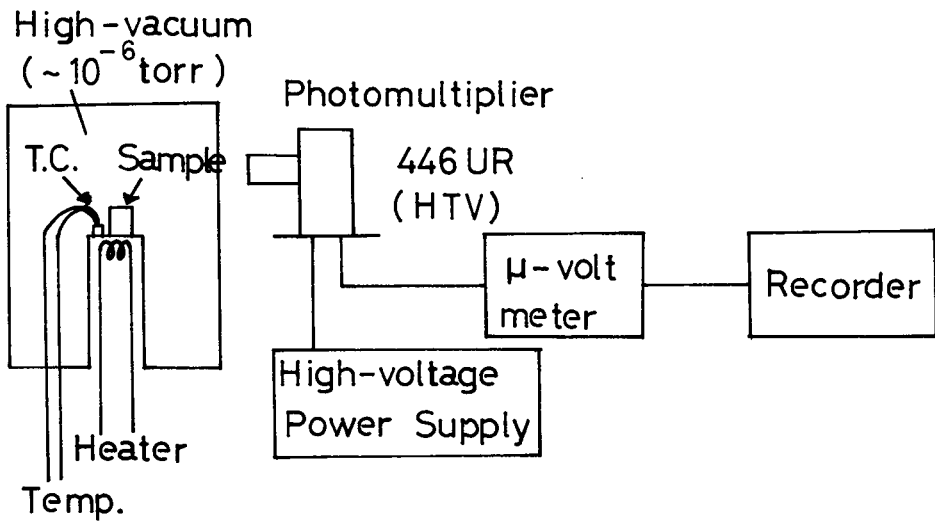


図 4.18 熱刺激発光の測定系

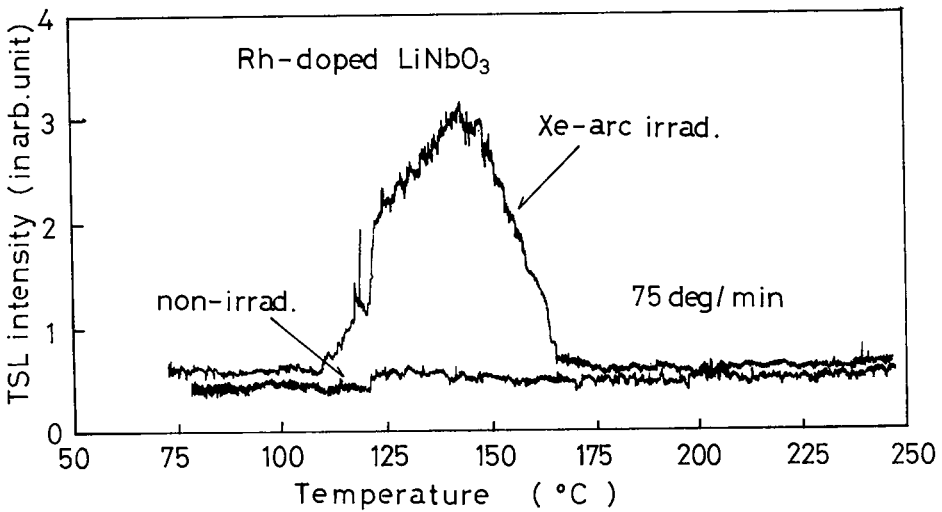


図 4.19 ロジウム添加 LiNbO_3 の熱刺激発光

観測された。なお温度上昇速度は 1.25 deg/sec とした。先に示した (4.6) 式に $T^* = 418 \text{ K}$, $B = 1.25 \text{ deg/sec}$, 振動因子 s としては LiNbO_3 結晶の光学フォノンの周波数¹¹⁷⁾ から求めた値 $s = 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ を代入すると

$$E = 1.1 \text{ eV}$$

と求まった。これは, Staebler等³⁰⁾あるいはNogami等¹¹⁸⁾が光損傷の熱的解消から求めた活性化エネルギー 1.1 eV にちょうど一致する。

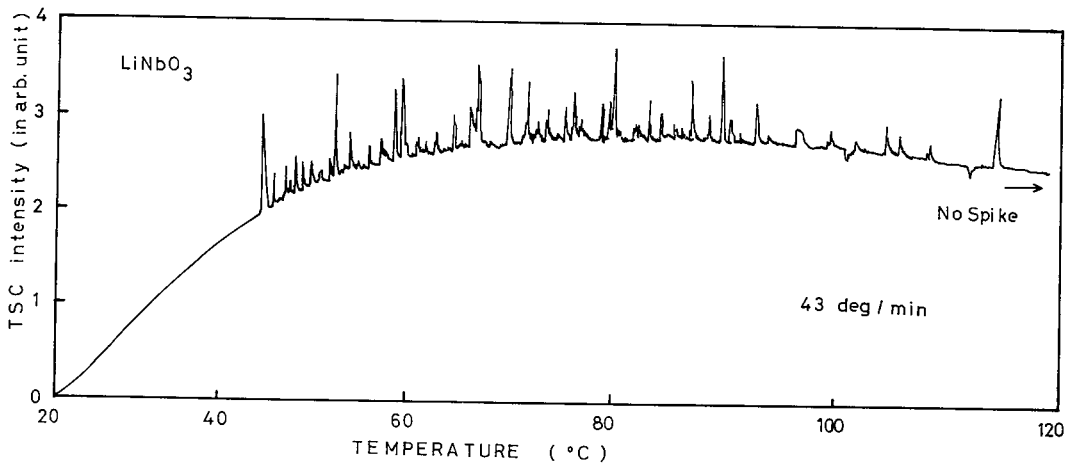


図 4.20 熱刺激電流測定波形

図 4.20 は熱刺激電流の測定波形を示す。光照射の有無に拘わらず図に示す様な焦電流が生じ熱刺激電流は焦電流に隠されてしまう。従って図示の波形は熱刺激電流と言うよりはむしろ焦電流波形と言う方が正しい。また図中のスパイク状の波形は大気中で測定した為に、結晶表面に焦電性によって誘起された電荷が放電したものと考えられる。

4.5 節 結 言

第4章で議論したLiNbO₃単結晶の光学的性質について得られた結果をまとめると次の様になる。

- 1) LiNbO₃単結晶をクセノン光で励起すると900nm付近に中心を持つ半値幅約200nmのスペクトル幅の広い発光と732nmと736nmに鋭いピークを持つ発光が観測された。このフォトルミネッセンスは還元処理、 γ 線、中性子線照射等によって結晶中に格子欠陥を与えると発光強度が著しく減少することを見出した。クロムを不純物として結晶中に添加することによって発光強度は著しく増加するが、他の不純物(鉄, マンガン, ロジウム, 銅)を添加した場合は無添加NiNbO₃の発光と比べ発光強度, 波形共に変化は認められなかった。また鉄を添加したLiNbO₃結晶を還元処理し, 2価の鉄イオンに還元した場合, Parsons等¹⁰²⁾の主張に反し発光強度は減少した。以上のことから, LiNbO₃におけるフォトルミネッセンスの起源は酸素八面体中に不純物として存在するクロムイオンの発光であり, 還元処理によって発光強度が減少するのは格子欠陥が導入されたことによって非発光遷移が増大した為と考えられる。発光及び吸収の測定結果は配位座標を用いると良く説明される。
- 2) LiNbO₃結晶中に鉄及びマンガンを拡散法によって添加することによって, フォトクロミックな結晶を作成することが出来た。Staebler等¹⁰⁵⁾の報告とは異なり鉄だけ単独に添加した結晶ではフォトクロミズムは生じないことから, マンガンも重要な役割を果している。フォトクロミズムを呈する吸収は鉄にトラップされている電子による吸収に一致することから, マンガンはアクセプターとなっていると説明される。
- 3) 熱刺激発光の測定からトラップの深さを求めることが出来た。クセノン光を低温で照射し, 電子をトラップさせたロジウム添加LiNbO₃において熱刺激発光が観測され, トラップの深さは1.1eVと求まった。この値はStaebler等が光損傷の熱的解消から求めた活性化エネルギー(1.1eV)と良く一致する。熱刺激電流の測定は, 大きな焦電流によって熱刺

激電流が隠される為に困難であった。

第5章 ポリフッ化ビニリデンの光学的性質

5.1 節 緒 言

ポリフッ化ビニリデン $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ は CH_2CF_2 分子が連鎖した、結晶度の高い高分子である。以下ポリフッ化ビニリデンを PVF_2 と略称することにする。 PVF_2 は延伸することにより分子が図 5.1 に示す様に規則的に配列する。 PVF_2 を高電界下で分極処理することにより圧電性^{119)~122)}、焦電性^{122)~127)}、あるいは非線型光学効果^{126),127)} が相次いで発見され、極めて強誘電体的性質の強い高分子として注目されている。 PVF_2 の圧電性や非線型光学定数は水晶にも匹敵し、また焦電係数は LiNbO_3 にも匹敵すると報告^{122)~127)} されている。X線回折あるいは核磁気共鳴¹²⁸⁾ の測定から PVF_2 は平面構造を有し、高分子の連鎖は図 5.1 に示す様にジグザグに連結しているものと考えられている。

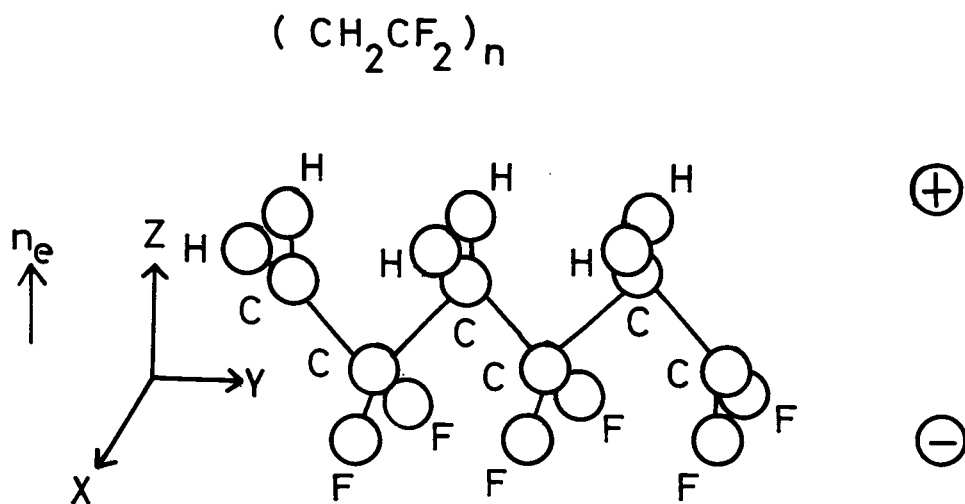


図 5.1 ポリフッ化ビニリデン (PVF_2) の分子構造

電子親和力の違いからC-H, C-Fの結合によって生じている双極子は高分子の連鎖に対して垂直方向すなわち双極子モーメントの方向はFからHに向かって生じている。

この様な点から考えてもPVF₂は強誘電体としての性質は強く現れているが、しかし分極対電界のヒステリシス曲線あるいは強誘電相-常誘電相の相転移温度も未だ見出されておらず、現在のところ強誘電体であると断定されていない。一方高電界下に於る分極処理はただ単にPVF₂をエレクトレット化しているとも考えることが出来、エレクトレットによって見かけ上の圧電性・焦電性が生じているとも考えることも出来る。

この様にPVF₂は未だ強誘電体であるとの断定はされておらず、強誘電体であるか否かについても多くの問題が残されている。本章ではPVF₂の複屈折性と電気光学効果について測定を行い強誘電的性質の一つについて検討及び考察を行う。

5.2 節 強誘電的性質

PVF₂の強誘電的性質として報告されている例を以下に示す。

(i) 圧電的性質

Kawai¹¹⁹⁾はPVF₂を適当な条件の許で分極処理することによって圧電性が生じることを最初に報告した。図5.1に示すX軸方向に100～150℃で延伸したPVF₂のフィルムを50～90℃にて、シート面に対し垂直方向(Z軸方向)に 3×10^5 V/cmの電界で分極処理を行った試料について測定を行い図5.2に示す結果を報告¹¹⁹⁾している。

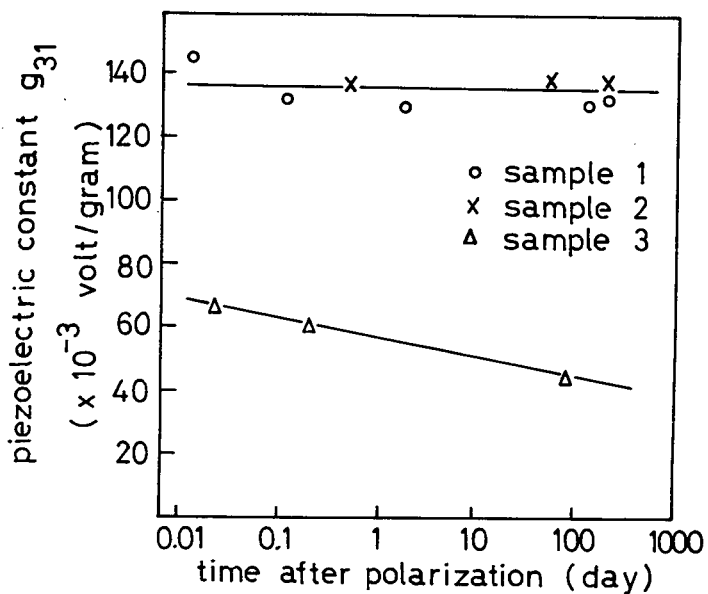


図 5.2 PVF₂ の圧電定数の時間変化 (参考文献 119 より引用)

50℃にて分極処理した試料3では時間が経過するに従って圧電定数が減少するが60℃で分極処理した試料2及び90℃で分極処理した試料1は時間的に変化がなく圧電定数は $g_{31} = 0.135 \text{ V/g}$ と報告されている。表 5.1 に示す様に PVF₂ は他の高分子材料に比べて桁違いに圧電定数が大きいことがわかる。

表 5.1 高分子の圧電性 (参考文献 120 より引用)

	$g_{31} = 4\pi d_{31} / \epsilon_3$ volt/gram	d_{31} c · g · s ·	Polarization temperature	Polarization field
Poly (vinilidene fiuoride)	150-70 x 10 ⁻³	20-10 x 10 ⁻⁸	50-90 °C	320 KV/cm
Poly (vinyl fluoride)	20-15	4-3	60-80	200
Poly (vinyl chloride)	15-10	1.5-1	50-70	180
Polycarbonate	3	0.3	120	200
Polytetrafluorethylene	0.8	0.02	220	300
Polyethylene (high density)	0.2	0.005	125	200
Polypropylene	slight		90	200
Poly (vinylidene chloride)	slight		70	200

(ii) 焦電的性質

PVF₂ の焦電性についてはすでに何人かの研究者^{122)~127)}によって研究されている。Glass 等¹²³⁾の報告によると 120°C 1.5KV の電圧で分極処理した厚さ 14 μm と 19 μm の PVF₂ フィルムの焦電係数は 2.4 nC/cm² · deg と求められている。表 5.2 には McFee 等¹²⁶⁾により、それぞれの資料について測定された焦電係数及び複屈折が示されている。

表 5.2 PVF₂ の複屈折及び焦電係数 (参考文献 126 より引用)

Description	($n_y - n_z$)	($n_x - n_z$)	Pyroelectric Coefficient (nC/cm ² · deg)
14 μm (biaxially stretched)	0.018	0.011	2.4 ± 0.7
19 μm (biaxially stretched)	0.019	0.011	2.4 ± 0.7
50 μm (uniaxially stretched in the x direction)	0.000	0.013	0.7 ± 0.2
125 μm	0.000	0.000	0.3 ± 0.1

この結果から分極処理によって焦電性あるいは複屈折性が生じることがわかる。この様にして分極処理された PVF_2 フィルムに金蒸着の電極を設け、発振波長 $10.6 \mu\text{m}$ の炭酸ガスレーザー光を常温で照射した時の焦電流は図 5.3 に示す様に従来使用されている銅を添加したゲルマニウムを 4.2K に冷却して測定した光電流波形と比較してさほど遜色はない。

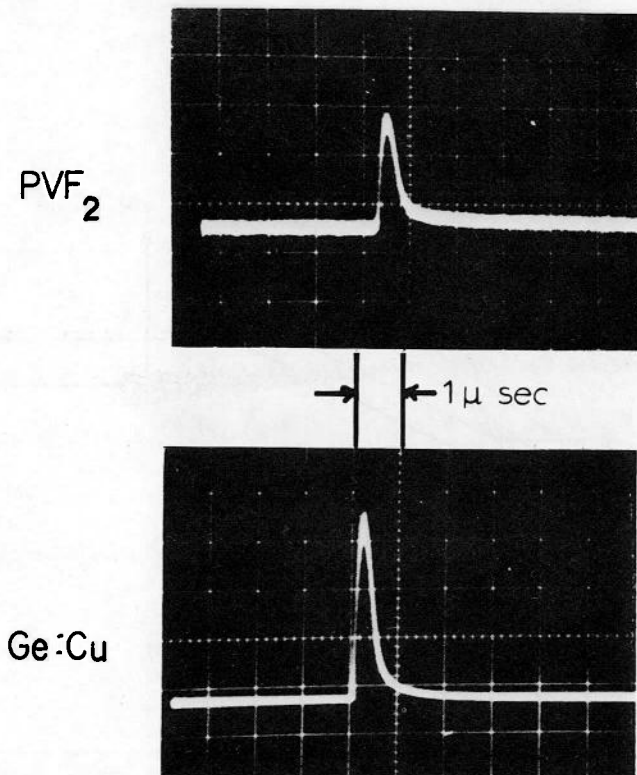


図 5.3 PVF_2 の焦電性を利用した光出力計
(参考文献 126 より引用)

この様に PVF_2 の焦電係数 ($2.4 \text{ nC/cm}^2 \cdot \text{deg}$) は大きく、 LiNbO_3 のそれ ($9 \text{ nC/cm}^2 \cdot \text{deg}$) にも匹敵し、比較的安価にそして簡単に作成出来ることから光出力計等の素子としての応用も考えられている。

(iii) 第2高調波発生

PVF₂における第2高調波発生についてはBergman等のグループ^{126),127)}による報告があるのみで他の報告はない。図5.4に示す様に厚さ19μm, X, Y方向の2軸に延伸したPVF₂フィルムにQスイッチされた発振波長1.06μmのNd:YAGレーザー光(ピーク出力100KW)をY方向から入射して, 0.53μmの第2高調波が観測されている。

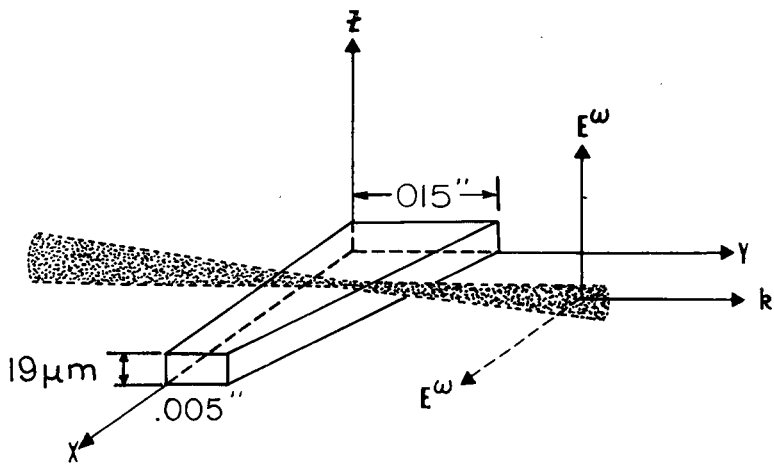


図 5.4 PVF₂ による第2高調波発生
(参考文献126より引用)

分極処理されていない試料では観測されず, 分極処理したPVF₂のみ第2高調波の発生が報告されている。入射レーザー光の偏光方向がフィルムに対して垂直に偏光している場合, すなわち $E \parallel Z$ (E : 光の電界, Z : 試料の軸方向) の場合とフィルム面に平行に偏光している場合すなわち $E \parallel X$ の場合には Z 方向に偏光した第2高調波が発生し, Y 方向に偏光している入射光すなわち $E \parallel Y$ の場合は第2高調波の発生が報告されていない。このことはMcFee等¹²⁶⁾の説明によると入射光が Y 方向に偏光

して入射する場合、電界方向は図 5.1 に示す分子の連鎖 C-H, C-F のボンドに対して垂直である。従って非線型分極の寄与する割合が小さく、第 2 高調波が発生しない。一方 X 方向や Z 方向に偏光している場合には C-F, C-H ボンドの作る面内に偏光しているので非線型分極の寄与が大きく、第 2 高調波が発生すると説明されている。

5.3 節 電界誘起偏光特性

PVF₂ において複屈折が存在することはすでに McFee 等¹²⁶⁾ によって報告されているが、本節では複屈折の電界による変化(電界誘起偏光特性)、および複屈折の温度変化について述べる。

5.3.1 実験方法

測定には呉羽化学から得た厚さ 25 μm の PVF₂ フィルムを用いた。複屈折変化の測定は図 5.5 に示す直交ニコルの方法を用いた。すなわち、偏光板によって直線偏光したヘリウム・ネオンレーザー光(波長 6328 Å, 出力 0.5 mW) をレンズで集光し、フィルム端面での光の反射を極力おさえる為に、試料と屈折率が近い流動パラフィンに試料を浸して光を導波した。

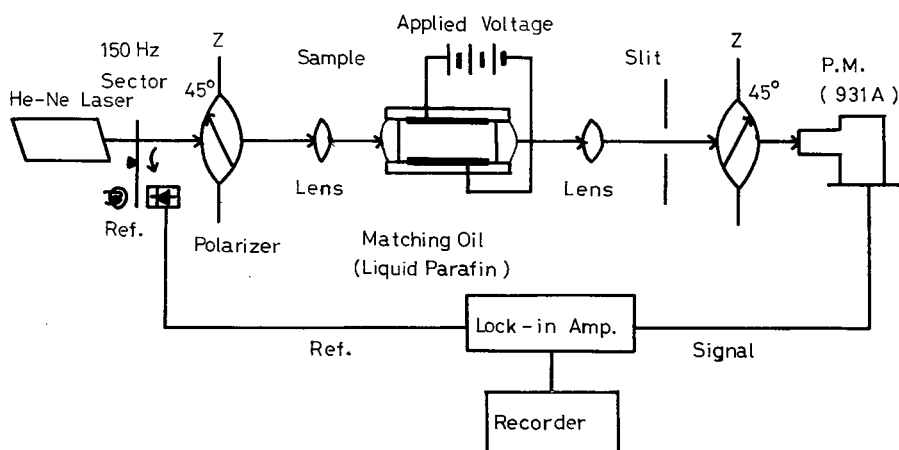


図 5.5 PVF₂ の複屈折変化の測定系

PVF₂，流動パラフィンのそれぞれの屈折率は 1.43 と 1.44 で非常に近い値である。試料を透過した光は再び入射光の偏光方向に対し垂直に偏光した偏光板を通過した後光電子増倍管 931A にて受光した。試料に電界を印加する為にシート面上に金の蒸着電極を設けた。さらに試料を透過した光信号の S/N 比を高く取る為にレーザー光を 150Hz にチョップし，ロックイン増幅器で増幅検波した。

5.3.2 実験結果及び検討

図 5.6 にはこの様にして得られた透過光量の変化を試料の温度変化に対して示してある。

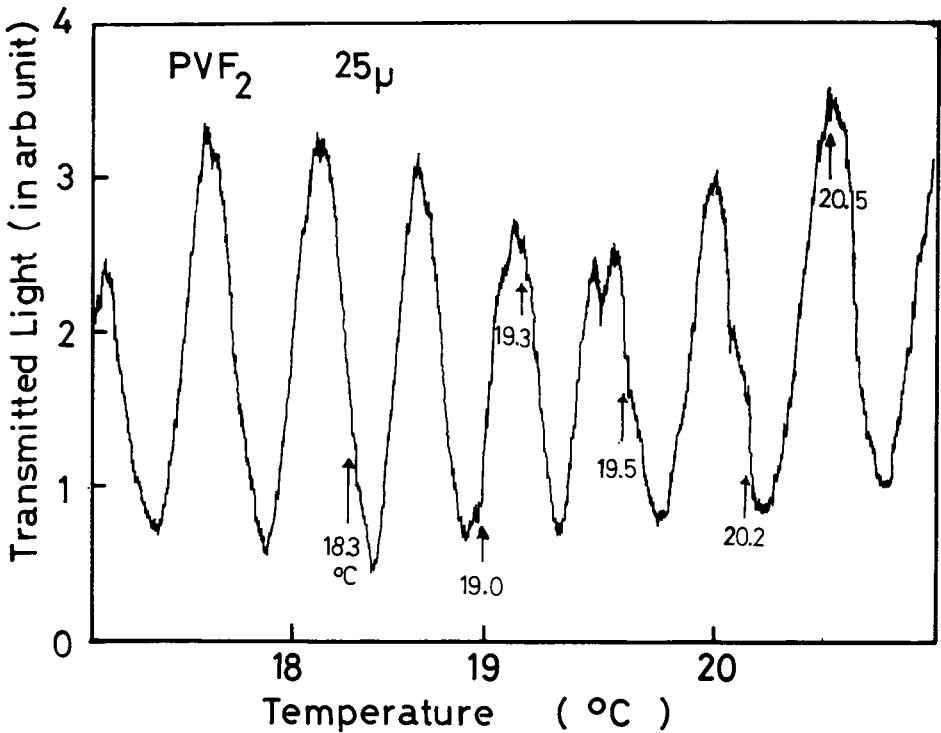


図 5.6 複屈折変化による PVF₂ 透過光量の温度変化

複屈折を持った物資を直交ニコルの間に置いた時透過して来る光量 I はよく知られている様に (5.1) 式で示される。¹⁵²⁾

$$I = I_0 \cos^2 \varphi \quad (5.1)$$

ここで I_0 は透過光量の最大値， φ は位相角である。従って，図 5.6 の様に求まった透過光量の変化から φ の変化が求まる。 n を試料の複屈折， l を試料の透過光方向の長さ， λ を光の波長とする。

試料の温度変化などにより n ， l 共に変化する場合を考える。 Δl ， Δn をそれぞれ l ， n の変化分とすると位相角 φ の変化分 $\Delta \varphi$ は

$$\Delta \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (n \cdot \Delta l + \Delta n \cdot l) \quad (5.2)$$

となる。

また， φ_0 をある温度における位相角とすると

$$\varphi = \varphi_0 + \Delta \varphi \quad (5.3)$$

で表わされる。

PVF₂ の複屈折は 10^{-2} の桁であり¹²⁶⁾，一方 PVF₂ の線膨張係数は $1.2 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ ¹²⁹⁾ であるから (5.2) 式において，温度変化によって Δn ， Δl が生じる場合

$$\Delta n \cdot l \gg n \cdot \Delta l$$

の条件が成り立つと考えることが出来，試料の膨張による位相の変化は無視出来る。従って (5.2) 式は

$$\Delta \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \cdot l \quad (5.4)$$

となる。 I の変化から φ の変化量 $\Delta \varphi$ が求まり， λ ， l がわかっているので (5.4) 式から Δn が求まる。

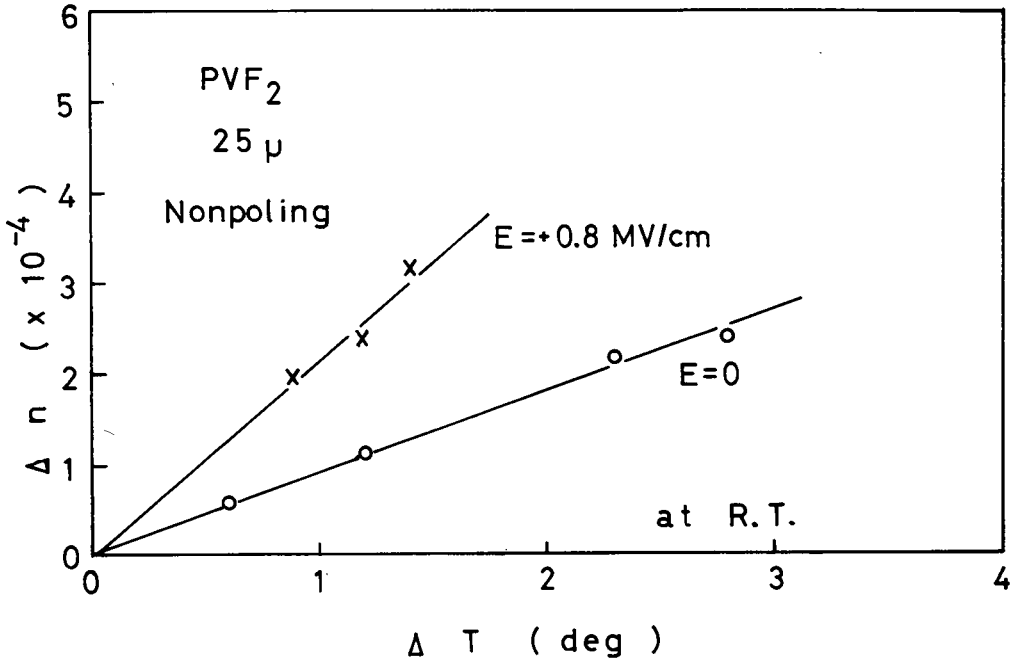


図 5.7 複屈折の温度変化（分極処理前）

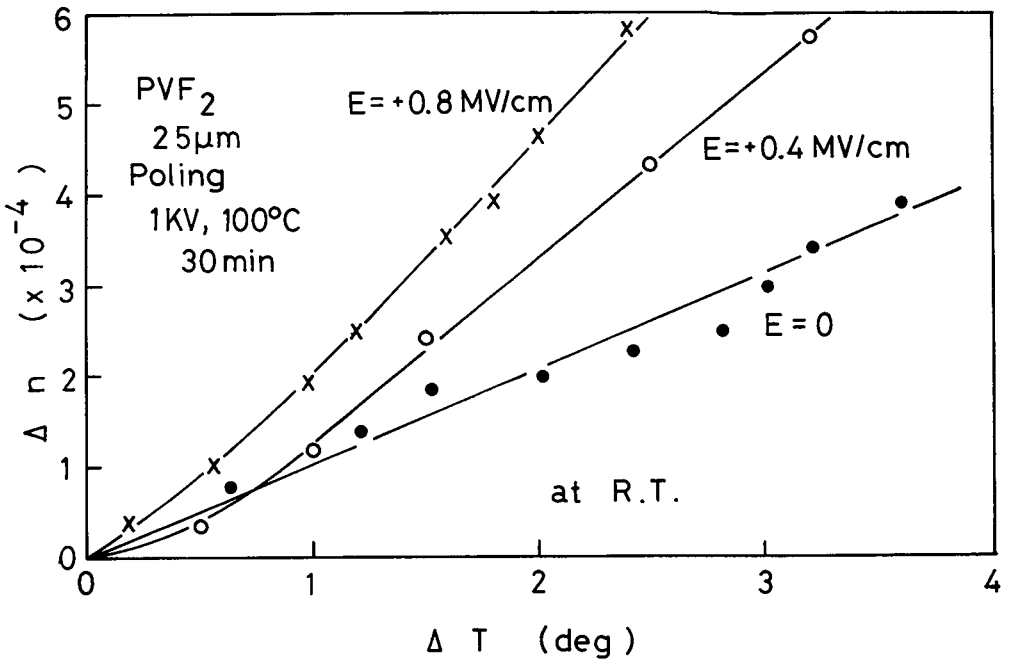


図 5.8 複屈折の温度変化（分極処理後）

図 5.7 及び図 5.8 は図 5.6 に示す様な型で求めた透過光量の変化から (5.1) 式, (5.3) 式及び (5.4) 式を用いて求めた複屈折の温度変化である。図 5.7 は分極処理を施さない PVF₂ の測定結果を示し, 図 5.8 は図 5.7 に示した PVF₂ を 100℃ で 30 分間 1KW の電圧を印加した後, 電圧を印加したままの状態です室温まで徐冷して分極処理を行った試料についての測定結果である。試料に電圧を印加しない時, すなわち $E = 0$ の状態における複屈折の温度係数 ($\Delta n / \Delta T$) は分極処理を施した試料と施さない試料では

$$\Delta n / \Delta T = 0.9 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1} \quad (\text{分極処理前}) \quad (5.5)$$

$$\Delta n / \Delta T = 1.0 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1} \quad (\text{分極処理後}) \quad (5.6)$$

と求まり, ほぼ同じ値であった。次に試料のシート面に垂直に $E = 0.8$ MV/cm の電界を印加した状態で測定すると

$$\Delta n / \Delta T = 2.1 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1} \quad (\text{分極処理前}) \quad (5.7)$$

$$\Delta n / \Delta T = 2.3 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1} \quad (\text{分極処理後}) \quad (5.8)$$

と求めた。以上のことから, 分極処理は複屈折の温度変化に対する寄与は少ないが, 測定中に電界を印加することによって複屈折の温度変化は大きく影響を受けることが示される。

PVF₂ における電気光学効果の存在を調べる為に試料に直流電界を印加した際の複屈折の変化を求めた。常温においては図 5.9 に示す様に印加電界に比例して複屈折は変化する。

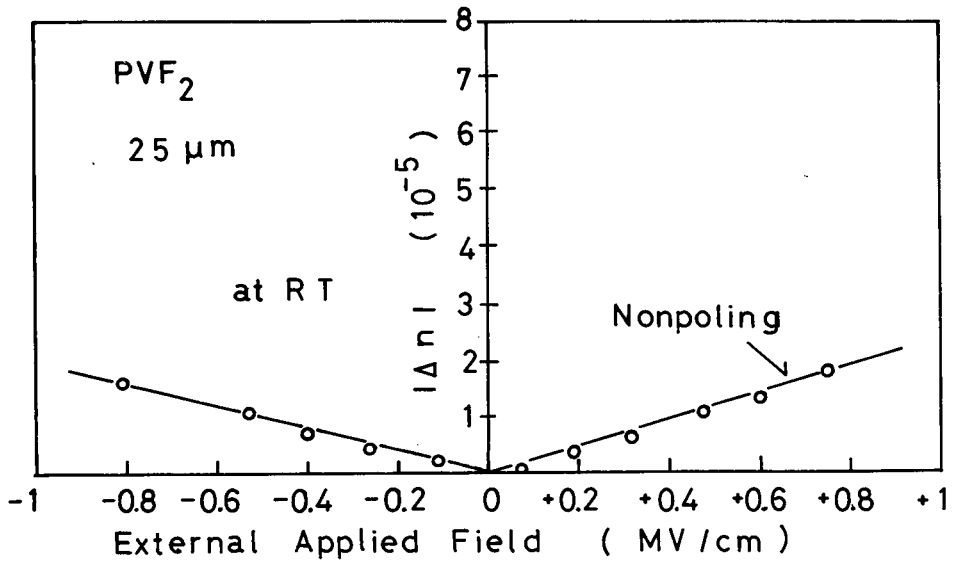


図 5.9 複屈折の電界による変化

PVF₂ は mm 2 の対称性を持つので、1 次電気光学係数 (Pockels 定数) のテンソルは図 5.10 に示す様になる。従って電気光学定数 r_c は

$$r_c = f_{33} - f_{13} \left(\frac{n_1}{n_3} \right)^3 = 1.9 \times 10^{-11} \text{ cm/V} \quad (5.9)$$

となる。LiNbO₃ の r_c ($2.1 \times 10^{-9} \text{ cm/V}$) と比較すると約 2 桁小さな値である。

PVF₂ mm2

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{23} \\ 0 & 0 & f_{33} \\ 0 & f_{42} & 0 \\ f_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$x^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + f_{13} E_3 \right) + y^2 \left(\frac{1}{n_2^2} + f_{23} E_3 \right) + z^2 \left(\frac{1}{n_3^2} + f_{33} E_3 \right) + 2YZ \cdot f_{42} E_2 + 2XZ \cdot f_{51} E_1 = 0$$

$$\begin{aligned} n'_1 - n'_3 &= (n_1 - n_3) + \frac{1}{2} E_3 (f_{33} \cdot n_3^3 - f_{13} \cdot n_1^3) \\ &= n' + \Delta n \end{aligned}$$

$$\Delta n = \frac{1}{2} E_3 n_3^3 (f_{33} - f_{13} \frac{n_1^3}{n_3^3}) = \frac{1}{2} E_3 n_3^3 \cdot r_c$$

図 5.10 PVF₂ の対称性から求めた電気光学定数

PVF₂ に直流電界を印加した場合に生じるジュール加熱による温度変化を求める。PVF₂ フィルムの電気伝導度は $\sim 10^{-17} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 、比熱は $0.33 \text{ cal/g} \cdot \text{deg}$ 、比重は 1.75 と報告¹²⁹⁾されている。従つて 0.8 MV/cm の直流電界を厚さ $25 \mu\text{m}$ のPVF₂に印加した時の温度上昇は $8.5 \times 10^{-9} \text{ deg/sec}$ と計算される。従つて 10 分間 0.8 MV/cm の直流電界を印加した後の温度上昇は $5.1 \times 10^{-6} \text{ deg}$ であるから複屈折の変化は(5.8)式より 1.1×10^{-9} となり、(5.9)式で示される印加電界による複屈折の変化に比べると無視し得る値である。

以上に示した様にPVF₂に直流電界を印加することによって複屈折が変

化し、また複屈折の温度係数も変化することがわかった、複屈折に対して分極処理の有無よりむしろ印加電界の影響が大きく現われているのは分極処理が不完全であった為に生じた可能性が考えられる。

5.4 節 結 言

第5章において議論したポリフッ化ビニリデン (PVF₂) の光学的性質のうちで著者が最初に見出した複屈折の温度及び電界に対する特性について得られた結果をまとめると次の様になる。

1) PVF₂ はシート面内とそれに垂直な方向との間に複屈折が存在し、直交ニコルの方法で複屈折の変化が測定出来た。

分極処理を施す前と後とでは複屈折の温度係数には大きな差が認められず、むしろ試料に外部から電界を印加した場合に大きな温度係数が観測された。それぞれの温度係数は次に示す様になる。直流電界を印加しない場合には $0.9 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ (分極処理前), $1.0 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ (分極処理後) となり、直流電界を 0.8 MV/cm 印加した場合は $2.1 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ (分極処理前), $2.3 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ (分極処理後) と求まった。

2) PVF₂ に直流電界を印加した際の複屈折の変化を測定した結果電気光学効果があることがわかった。PVF₂ の対称性が $mm2$ であることを考慮し複屈折の変化 $\Delta(n_e - n_o)$ を

$$\begin{aligned} \Delta(n_e - n_o) &= \frac{1}{2} n_3^3 \left(f_{33} - f_{13} \frac{n_1^3}{n_3^3} \right) E_3 \\ &= \frac{1}{2} n_3^3 r_c E_3 \quad (n_3 = 1.43) \end{aligned}$$

と表わすと電気光学定数 r_c は $1.9 \times 10^{-11} \text{ cm/V}$ と求まった。これは LiNbO₃ の r_c ($2.1 \times 10^{-9} \text{ cm/V}$) と比較すると約2桁小さい値であることが明らかとなった。

- 3) PVF_2 における複屈折は分極処理の影響よりはむしろ印加電界の影響を大きく受けることから，分極処理によって生じた分極の大きさは印加電界除去と共に大きく減少していると考えられ，分極処理が不完全であった可能性が考えられる。

第6章 アンチモン-硫黄系 非晶質半導体の光学的性質

6.1 節 緒 言

非晶質半導体¹³⁰⁾におけるメモリー現象の研究は先にOvshinsky³⁾によって発見された電氣的なメモリースイッチング現象に端を発する。その後、光によってもメモリー現象が生じることが発見され、盛んに研究されている。ここで言う光メモリー現象とはカルコゲン系非晶質半導体薄膜に基礎吸収端近傍の光を照射することによって生じる基礎吸収端の移動及びそれに伴って屈折率が変化する現象を指し、適当な熱処理によってほぼ元の状態に戻る可逆的な変化を指す。非晶質ヒ素-硫黄系半導体薄膜などでは光照射によって基礎吸収端が短波長側へ移動し、黒ずんで見える為に光黒化現象(Photodarkening)と呼ばれている。この光黒化現象は、本論文第2章で議論したLiNbO₃の光損傷よりも屈折率変化が大きい点が特長と言える。非晶質半導体に生じる光メモリー現象は現象論的には多く論じられているが、その現象の本質的な機構については明らかにされていない点が多い。

非晶質半導体について議論するに当り、非晶質半導体はその性質の上から2つに大別される。1つは、非晶質シリコン(以後、非晶質を α と略記する。非晶質シリコンの場合は α -Siと記すことにする。)及び非晶質ゲルマニウム(α -Ge)を始めとする共有結合によって出来ている非晶質半導帯の群とカルコゲンを含む非晶質砒素-硫黄(α -As₂S₃)、非晶質砒素-セレン(α -As₂Se₃)等のカルコゲン系非晶質半導体の群に分けられる。本章では特に後者のカルコゲン系非晶質半導体を議論の対象とする。

一般に非晶質半導体のエネルギー準位は図6.1(a)に示す様に無秩序系であることからエネルギー帯端は摂動を受けて裾を引き、価電子帯と伝導帯が張り出して重なっていると考えられる。重なり合ったエネルギー範囲は局在した準位を形成しているものと考えられている。図6.1(b)に示す様にバンドの張り出したエネルギー範囲は、キャリアの移動度という観点に立てばバンド

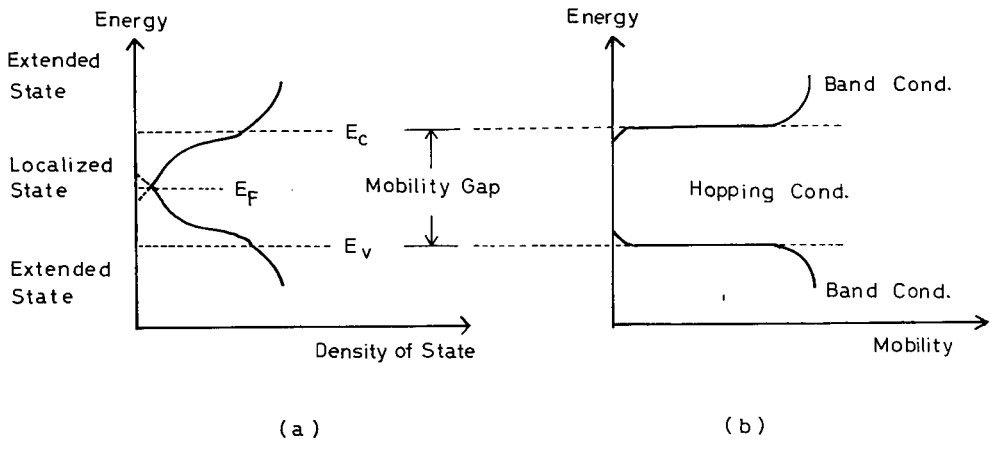


図 6.1 非晶質半導体のエネルギー準位図
 (a) 状態密度 (b) 移動度

的な伝導からホッピング伝導に移行する領域となり、これが結晶におけるバンドギャップに相当するエネルギー領域となる。非晶質半導体では一般にモビリティギャップと呼ばれる。これらの概念はCohen, Fritzsche, Ovshinsky¹³¹⁾によって提案され、その頭文字を取ってCFOモデルと呼ばれ非晶質半導帯におけるエネルギー準位を論ずるのに一般に用いられている。

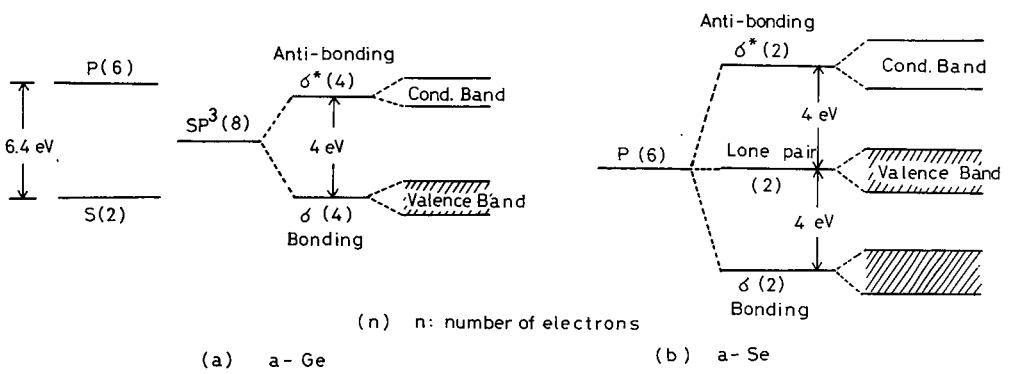


図 6.2 非晶質半導体のエネルギー準位構成
 (a) 非晶質ゲルマニウム (b) 非晶質セレン

Kastner¹³²⁾によると、非晶質半導体における伝導帯及び価電子帯については次の様に説明されている。図 6.2 (a) に示す様に α -Ge のバンド構造は 6 個の p 軌道電子と 2 個の s 軌道電子によって sp^3 混成軌道が形成される。そのうち結合している電子によって価電子帯が、結合していない電子によって伝導帯が形成されている。一方、カルコゲンは図 6.2 (b) に示す様に 6 個の p 軌道の電子が 3 つの状態に分かれ、結合していない 2 個の電子によって形成される伝導帯、Lone Pair によって形成される価電子帯、結合電子によって形成される準位はさらにエネルギーの低い準位を形成する。本章で議論の対称とするカルコゲン系非晶質半導体では、Mobility Gap 内に dangling Bond によって形成される準位が存在し、それは Street 等¹³³⁾によると Anderson¹³⁴⁾ の考えに従って次の様に説明されている。図 6.3 に示す様に中性の dangling bond は 1 個の電子を持つと考えることが出来、 D^0 と表わすことにする。電子を 2 個捕えた dangling bond は負に帯電し、この状態を D^- と表わす。一方、電子を持たない dangling bond は正に帯電し、この状態を D^+ と表す。2 個の中性の dangling bond は正、負にイオン化した dangling bond の和よりもエネルギー的に高いので



の変化をし、図 6.3 に示す様にイオン化した状態で存在する。

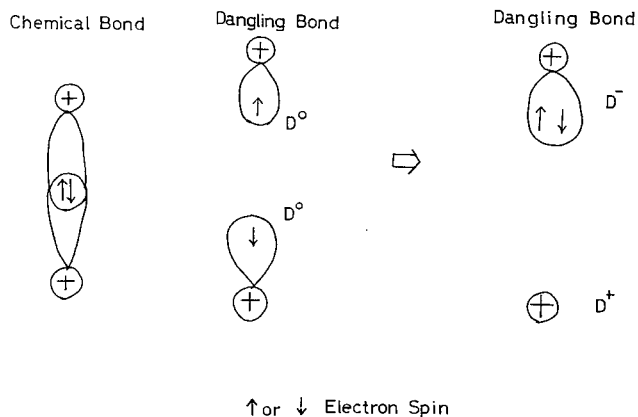
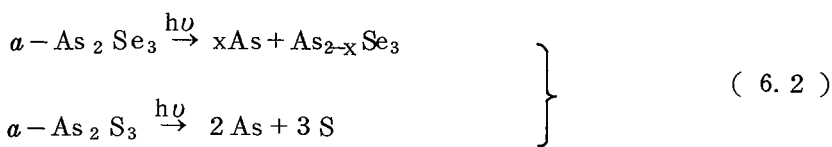


図 6.3 ダングリングボンドの形成及びイオン化した状態のモデル

基礎吸収端の光を照射することによって新たに生じる光吸収及び電子スピン共鳴 (ESR) の信号から電子を 1 個捕えている準位が形成されていることを Bishop 等¹³⁵⁾ が観測し、光照射によって dangling Bond の D^0 の状態が形成されていることを主張している。

Anderson¹³⁴⁾ は dangling bond における電子状態が変化することによって格子が局部的に歪むことから、 α - As_2Se_3 や α - As_2S_3 におけるフォトルミネッセンスを説明している。すなわち、吸収と発光の波長の違いは dangling bond に於る荷電変化によって引き起こされる強い Coulomb 力によって格子歪みが生じ、Stokes shift となる為と説明されている。しかし、dangling bond に関係した、ESR の信号は非晶質においてのみ観測されるが、フォトルミネッセンスは非晶質、結晶共に同様に観測されるので、むしろ非晶質、結晶に共通した格子欠陥が局在中心を形成していると考えの方が適当であるとする考え方がある。

カルコゲン系非晶質半導体に生じる光黒化現象に関して、その機構を説明する説が現在までに幾つか報告されている。順を追って述べると、J.S. Berkes 等¹³⁶⁾ その後 Matsuda 等¹³⁷⁾ によって主張されている photo-decomposition (光化学反応) によるものとする考え方である。J.S. Berkes 等¹³⁶⁾ は電子顕微鏡や X 線回折の結果から次の様な反応を考えた。



すなわち (6.2) 式に示す様に α - As_2Se_3 あるいは α - As_2S_3 が光によって分解され、解離した As は空気中の酸素によって酸化され As_2O_3 になるものとする考え方である。電子顕微鏡あるいは X 線回折によって As_2O_3 を観測している。しかし、この考え方には難点があり、熱処理によって屈折率の変化や基礎吸

収端の移動が元に戻る点が説明出来ない。即ちAsあるいはAs₂O₃がNetwork中に溶け込んで元に戻ると考えることには問題がある。この考え方はむしろMatsuda等¹³⁷⁾が報告している様に非常に速いフラッシュ的な蒸着速度(800 Å/sec)で蒸着した場合には適応出来る。すなわちAs-S薄膜で組成比が原組成に比べAsの過剰によりAs₂S₂に近くなっている試料ではAsが遊離し易い状態になっている。Matsuda等¹³⁷⁾は蒸着速度の速い試料では光照射によって基礎吸収端は短波長側へ移動し、さらに熱処理を行っても吸収端の移動は元に戻らないことを報告している。また、この種の試料ではX線回折の測定結果からAs₂O₃の析出が観測されることからBerkes等¹³⁶⁾の光化学分解モデルが適応出来る。しかし、これらの考え方は一般に熱処理によって元に戻る光メモリー現象の説明にはならず、次に示す様な非晶質の状態のまま光照射によって構造が変化すると考える方が有望である。

α -Si, α -Ge等の共有結合四面体構造の半導体薄膜においては光照射によって生じる基礎吸収端の移動は熱処理によって元に戻らないのでここでの議論から除外する。カルコゲン系非晶質半導体薄膜の場合の様に2本の結合手(Twofold Coordinate)によって結合されている非晶質半導体の場合には可逆的な変化が起こる。例えば α -As₂Se₃薄膜や α -As₂S₃薄膜の場合には光照射によって基礎吸収端は長波長側へ移動し、熱処理によって元に戻る。Tanaka¹³⁸⁾は α -As₂S₃薄膜に基礎吸収端付近の光を照射した時に生じる基礎吸収端の低エネルギー側への移動を常温と77Kで観測し、熱処理によって基礎吸収端は元に戻り可逆的な変化であることを確認している。熱処理後と光照射後における試料の低角度でのX線回折を測定し、熱処理した後にはX線回折の信号強度は強く、光照射後には弱くなることを報告している。これらの結果からTanaka¹³⁸⁾は光照射によって分子間距離が変化し基礎吸収端の移動が起こると説明している。

さらに、Igo¹³⁹⁾等は、カルコゲン系非晶質半導体薄膜に光を照射した場合“膨張”(photoexpansion)が起こることを観測し、Tanaka¹³⁸⁾のX線回折の結果から推察される構造の変化と対応させている。熱処理によって、光

により生じた構造の変化がアニールされて元の状態に戻ると考えると光メモリー現象の可逆性は説明される。しかし、光によって生じる構造の変化が如何なる機構によって生じるかについては明確にはされておらず、光励起によって lone pair から励起された電子がカルコゲンのサイトに捕えられ、その間に働く Coulomb 力が原子の配列に変形を与えるとする考え方や、カルコゲンの dangling bond に捕えられている電子が光によって励起されることによって価電子状態が変化し、何らかの機構によって原子の配列に変化を与えるとする考え方があるが、すべて推測の域を脱しない。

本章では V 族の元素ヒ素と VI 族のカルコゲン元素の非晶質化合物の内から α -Sb₂S₃ を取り上げ α -As₂S₃ と比較しながら非晶質半導体に生じる光黒化現象について検討する為に光吸収、フォトルミネッセンス等の測定を行った。

6.2 節 光メモリー現象と光吸収

本節ではカルコゲン系非晶質半導体薄膜のうち、今まで光メモリー現象が生じることを報告されていない α -Sb₂S₃ 薄膜について光メモリー現象に関する実験を行い、 α -As₂S₃ の場合と比較しながら述べる。Sb₂S₃ 単結晶は強誘電体であり、¹⁴⁰⁾ 焦電性、¹⁴¹⁾ 相転移¹⁴³⁾ 等について若干報告されているが、この点は議論の対象としない。

試料の作成は先づ bulk の α -Sb₂S₃ の作成を行った。すなわち 99.999% (5N) のアンチモン (Sb) と 99.999% (5N) の硫黄 (S) を秤量の後、約 10^{-6} torr の真空に保った石英管中に封じ込み電気炉中で時々かく拌を繰り返しながら徐々に加熱し、700°C で 10 時間保った。十分アンチモンと硫黄が混じり合った状態にした後、水中に石英のアンブルを落とし急冷を行い非晶質の Sb₂S₃ を合成した。同様の方法で bulk の α -As₂S₃ の作成を行った。原材料としては 99.999% (5N) のヒ素 (As) と 99.999% (5N) の硫黄 (S) を用いた。薄膜の作成は非晶質の bulk 試料を約 10^{-6} torr の真空中で石英ルツボ内に置き、タングステンヒーターで加熱し、低温の窒素ガスで間

接的に冷却したガラス基板の上に真空蒸着する方法で作成した。蒸着膜の膜厚は繰り返し干渉顕微鏡にて測定し、非晶質であることはX線回折計にて確かめた。図 6.4 には Sb_2S_3 と As_2S_3 の非晶質及び微結晶が析出している場合の X 線回折パターンの例を示してある。非晶質の場合には鋭い X 線回折のパターンは現われていないが、結晶化している場合にはそれぞれの結晶面に対応する回折パターンが現われる。ここでは単に非結晶であることを確かめる為に用いているので、鋭い回折パターンの有無を調べるにとどめる。

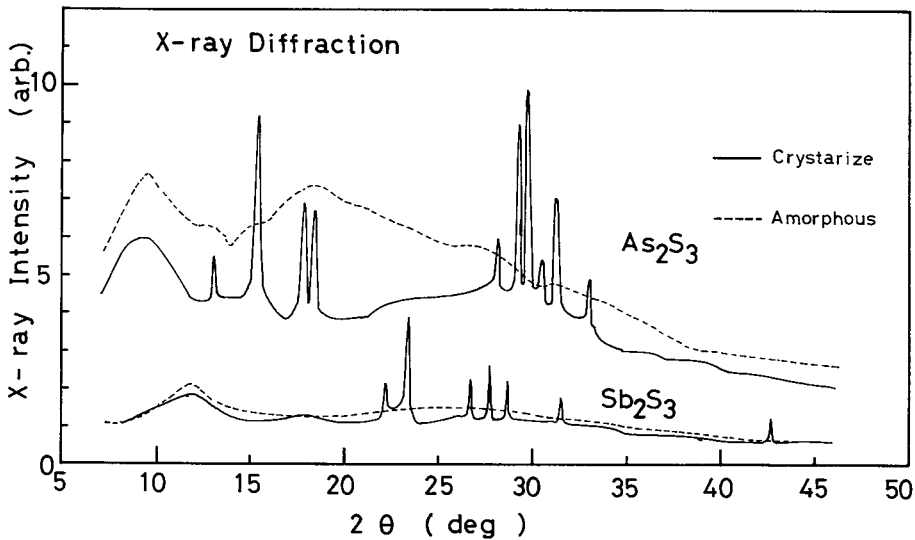


図 6.4 結晶及び非晶質における X 線回折パターン

上記の方法で作成した α - Sb_2S_3 薄膜 (膜厚 $0.65 \mu\text{m}$, 蒸着速度 $30 \text{ \AA}/\text{sec}$) 及び α - As_2S_3 薄膜 (膜厚 $2.3 \mu\text{m}$, 蒸着速度 $80 \text{ \AA}/\text{sec}$) に 1 kW の水銀灯の光 (熱的な影響を取り除く為に熱線吸収フィルター HA-50 を通した光を用いている。) を 30 分間常温, 空气中で照射した場合に図 6.5 に示す様に α - Sb_2S_3 の基礎吸収端は長波長側へ移動し, 乾燥した窒素ガスを流した電気炉中で熱処理するとほぼ元の状態に戻っている。別に行った干渉顕微鏡による測定から光照射によって屈折率は波長 5800 \AA において $\sim 10^{-2}$ 変

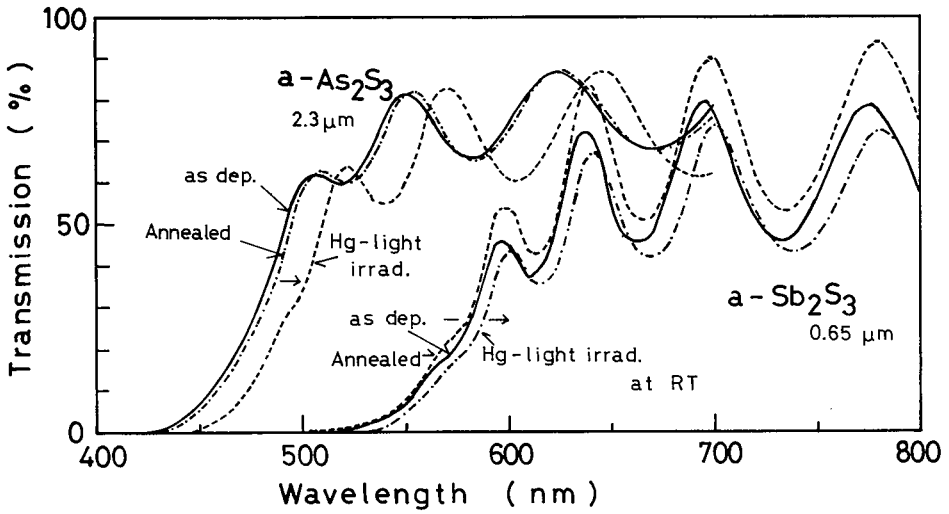


図 6.5 非晶質薄膜における光透過係数の変化

化していることが明らかになった。 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ の場合もほぼ同様の現象が生じていることが示される。

図 6.6 は吸収係数 α (cm^{-1}) と光子のエネルギー $\hbar\omega$ (eV) との関係を示したもので、非晶質の場合には吸収係数は吸収端の裾の波長領域で (6.4) 式に示される Urbach の法則¹⁴⁴⁾ を満たしている。一般にこの波長領域は Urbach 端と呼ばれている。即ち吸収係数 α は

$$\alpha = \alpha_0 \exp \{ (\hbar\omega - E_g^0(U)) / kT^* \} \quad (6.4)$$

と表わされる。

ここで、 α_0 は定数、 $E_g^0(U)$ は見かけの禁止帯幅、 k はボルツマン定数、 T^* はフォノンのエネルギーと格子の温度によって決まる実効的な温度である。図 6.6 に示す $a\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 及び $a\text{-As}_2\text{S}_3$ に対する吸収係数は共に (6.4) 式を満たし、従って図に示す波長領域は Urbach 端であると言える。

次にこれらの測定値を基にして、Davis 等¹⁴⁵⁾ によって与えられた次式を用いて光学的基礎吸収端を求める。

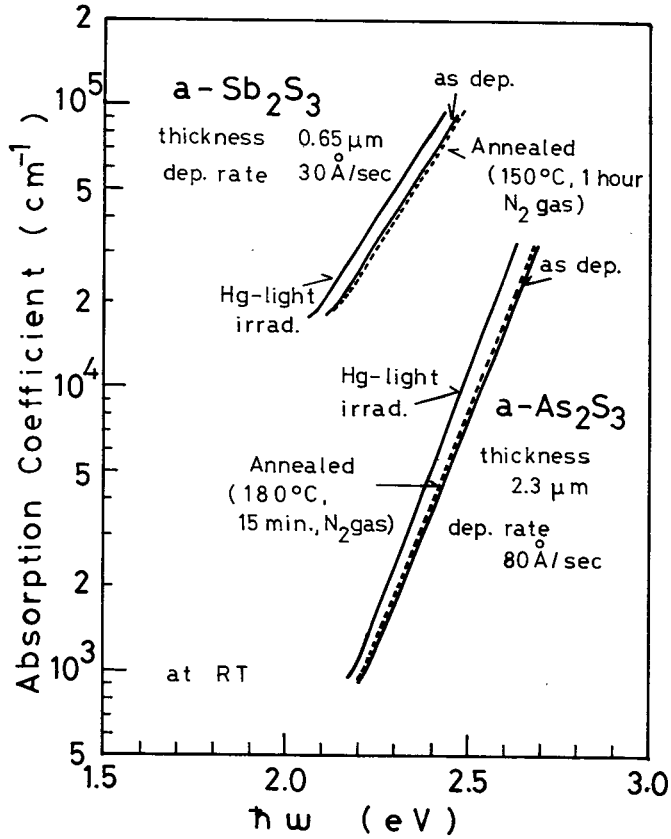


図 6.6 非晶質薄膜における光吸収係数の変化

$$\alpha \hbar \omega = B(\hbar \omega - E_g)^2 \quad (6.5)$$

即ち、(6.5)式によって光学的禁止帯幅 E_g が与えられる。 B はバンドの裾の状態 (tail state) を示す状態密度と移動度によって決まる定数である。図 6.7 は光学的禁止帯幅を求める為に (6.5) 式を用いて図 6.6 に示すデータを計算し直し、図示したものである。図 6.7 より $a-Sb_2S_3$ 薄膜に光を照射した場合光学的禁止帯幅は 1.92 eV から 1.89 eV へ変化し、バンド幅は狭くなっていることが示される。一方 $a-As_2S_3$ 薄膜では光照射により光学的禁止帯幅は 2.35 eV から 2.29 eV に変化し、 $a-Sb_2S_3$ 薄膜と同じく狭

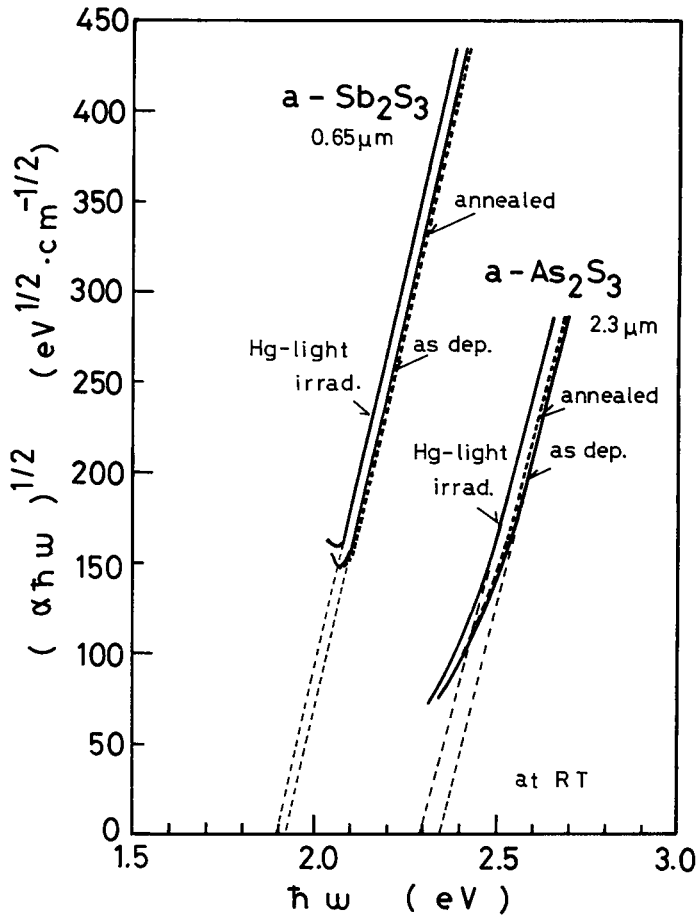


図 6.7 非晶質薄膜における光学的基礎吸収端の変化

くなっている。(6.5)式で与えられる定数 B を求めると

$$B = 8.8 \times 10^5 \quad \text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1} \quad (a\text{-Sb}_2\text{S}_3)$$

$$B = 6.6 \times 10^5 \quad \text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1} \quad (a\text{-As}_2\text{S}_3)$$

となった。 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ については Davis 等¹⁴⁵⁾ の報告 $B = 4 \sim 7.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ と筆者の得た値はほぼ一致している。 $a\text{-Sb}_2\text{S}_3$ については現在までに報告されておらず筆者の報告が最初である。

次に試料の作成条件によっては図 6.8 に示す様に光照射によって生じる基礎吸収端の移動に違いが生じた。図 6.8 には Sample 1 (図 6.6 に示した α - Sb_2S_3 薄膜) と Sample 2 (基板を -35°C に冷却して $30\text{\AA}/\text{sec}$ の割合で蒸着して作成した α - Sb_2S_3 薄膜) を比較して示してある。しかし、光照射によって基礎吸収端が高エネルギー側に移動した Sample 2 は熱処理によっても元の基礎吸収端に戻らず、さらに高エネルギー側へ移動するのみで、Sample 1 に示す様に光照射によって基礎吸収端が低エネルギー側へ移動する可逆的な変化と様相を異にする。Sample 2 を熱処理後に再び光照射すると今度は基礎吸収端は低エネルギー側へ移動する様になる。このことは、過冷却状態で作成した蒸着膜では光照射によって移動する基礎吸収端よりもさらに短波長側にある為に、光照射が一種のアニールとして作用したものと考

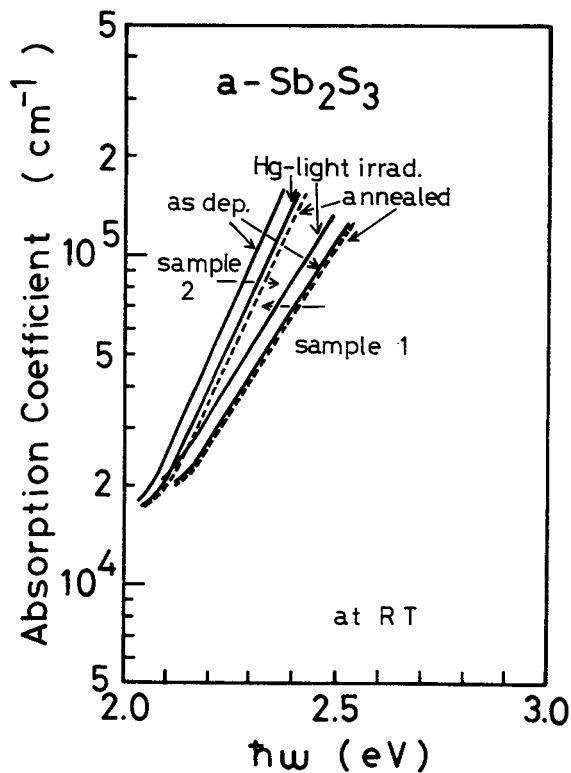


図 6.8 非晶質 Sb_2S_3 薄膜の作成条件による光学的基礎吸収端変化の違い

えられる。熱処理した後では Sample 1 と同じ状態に変化しているものと考えられる。

以上の結果から、 α - Sb_2S_3 薄膜における可逆的な光メモリー現象の存在が示される。これは α - As_2S_3 薄膜に生じる光黒化現象と同種の現象であることがわかった。

6.3 節 フォトルミネッセンスと捕獲中心

非晶質半導体におけるフォトルミネッセンスを発見したのは 1968 年 Kolumiets 等¹⁴⁶⁾ が As_2Se_3 - As_2Te_3 系の非晶質半導体において行った実験が最初である。その後 As_2Se_3 , As_2S_3 等^{147)~150)} についてフォトルミネッセンスの測定が行われた。これらのカルコゲン系非晶質半導体におけるフォトルミネッセンスは光学的禁止帯幅の半分のエネルギーに相当する波長に発光するのが特長である。さらに Bishop 等¹⁴⁷⁾ は吸収係数が 100 cm^{-1} 付近の波長領域の光で励起した場合フォトルミネッセンスの発光効率が最大になることを α - As_2Se_3 ・ As_2Te_3 について報告している。このことから、充滿帯から価電子帯へ励起された電子が禁止帯の中間に存在する局在準位へ遷移する際に発光し、禁止帯幅の半分のエネルギーに相当する波長の発光がフォトルミネッセンスになると Bishop 等¹⁴⁷⁾ は説明している。しかし局在準位の性質あるいは起源については明らかにされていない。本節では、 α - Sb_2S_3 のフォトルミネッセンスを bulk 及び薄膜について測定を行い α - As_2S_3 の測定結果と比較することによってフォトルミネッセンスの起源及び局在準位について検討を行う。

フォトルミネッセンスの測定は 4.2 節 図 4.1 に示す LiNbO_3 の測定系と同様のものを用いた。表面を光学研磨した厚さ 3.12 mm の α - Sb_2S_3 と厚さ 2.06 mm の α - As_2S_3 の 2 種類について 4.2 K と 77 K において測定したフォトルミネッセンスのスペクトル波形を図 6.9 に示す。 α - Sb_2S_3 の発光は 4.2 K において従来カルコゲン系非晶質半導体で報告されているフォトルミネッセンスとは異なり、720 nm, 850 nm, 1110 nm にスペクトル幅

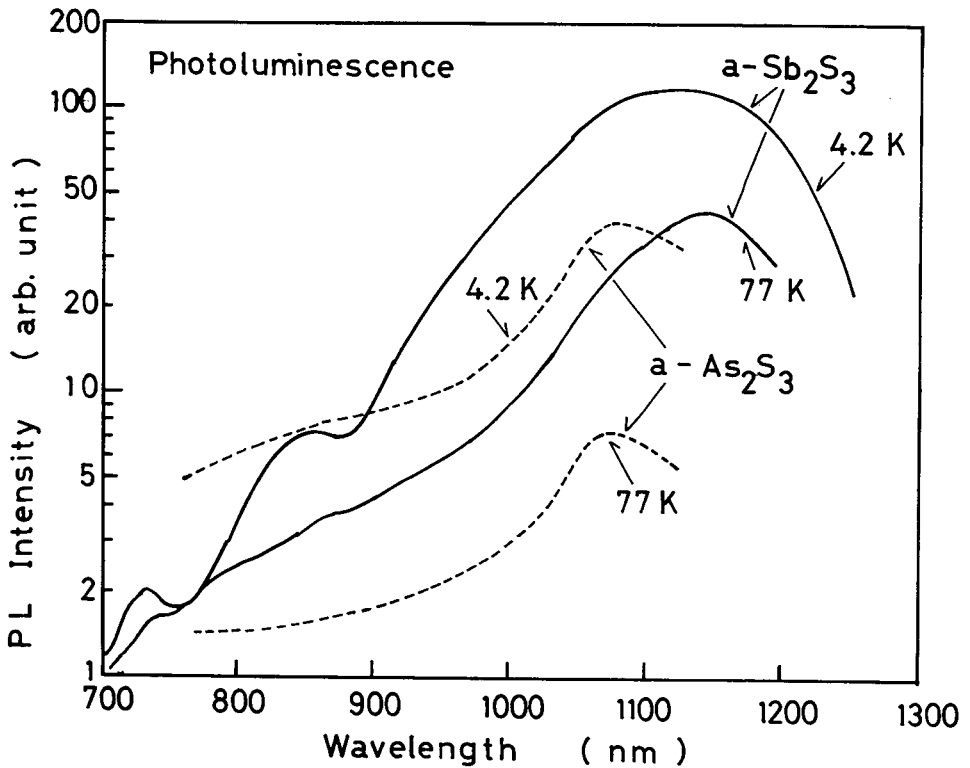


図 6.9 バルク試料のフォトルミネッセンス波形

の広い発光が観測された。77K ではどの発光も 4.2K に比べその強度は減少し、1150 nm と 730 nm にスペクトル幅の広い発光が観測された。一方 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ の発光は従来報告されているものと同様に 4.2K では禁止帯幅の半分のエネルギーに相当する 1080 nm にピークを持つスペクトル幅の広い発光が観測され、77K では発光強度は弱いと同様の発光が観測された。

発光強度のピーク波長における温度依存性は図 6.10 に示す通りである。 $a\text{-Sb}_2\text{S}_3$ の発光強度は 20K 付近以上の温度領域では温度上昇と共に温度の逆数に対して指数関数的に減少している。約 20K 以下の温度範囲では発光強度に変化がない。 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ に対してもほぼ同様のことが言え、約 10K を境として温度上昇と共に発光強度の減少が見られる。すなわち高測側ではフォトルミネッセンスの発光強度 I は試料の絶対温度 T に対し

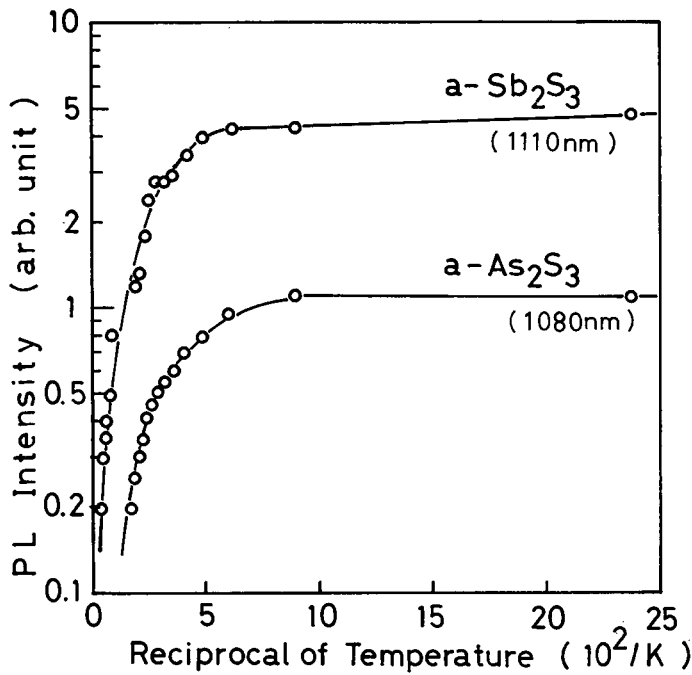


図 6.10 フォトルミネッセンス発光強度の温度依存性

$$I = I_0 \exp(-\epsilon/kT) \quad (6.6)$$

但し k : ボルツマン定数

I_0 : 定数

ϵ : 活性化エネルギー

で与えられ、活性化エネルギー

$$\epsilon = 36 \text{ meV} \quad (a\text{-Sb}_2\text{S}_3)$$

$$\epsilon = 28 \text{ meV} \quad (a\text{-As}_2\text{S}_3)$$

と求めた。

ガラス基板上に蒸着した薄膜の場合も $a\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 、 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ 共に bulk の試料におけるフォトルミネッセンスと同様の発光が観測された。図 6.11 に示す様に薄膜における発光は bulk の試料における発光と本質的には同様であるが、光吸収の測定の際にも現われた様に蒸着膜表面とガラス基板で生

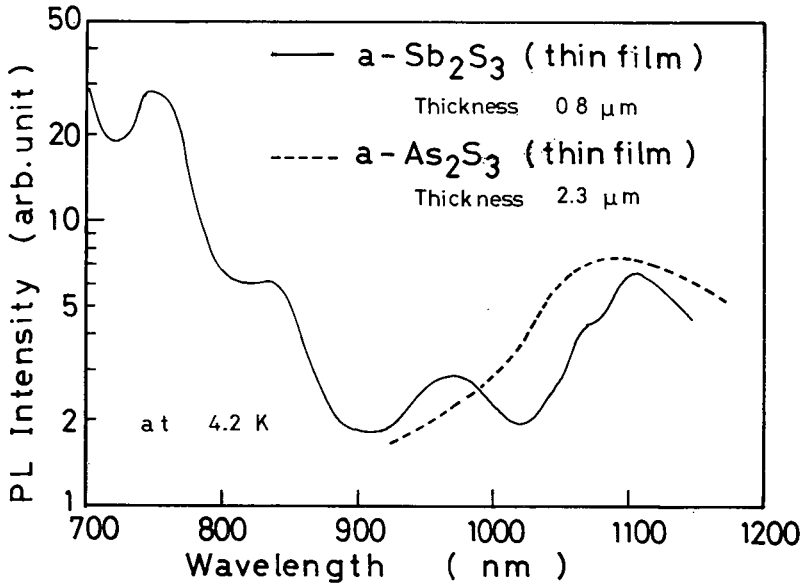


図 6.11 非晶質薄膜におけるフォトルミネッセンス波形

じる反射光との間に生じる干渉パターンが見られる。

薄膜の試料に於て見られるフォトルミネッセンスの発光強度の時間的变化を励起光の照射時間に対して示すと、図 6.12 の様に発光強度は励起光照射時間に対して指数関数的に減少する。測定波長は bulk 試料において測定されたフォトルミネッセンスのピーク波長で、 $a\text{-Sb}_2\text{S}_3$ では 720 nm, 850 nm, 1110 nm の 3 つの波長、 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ では 1080 nm である。

以上の測定結果からフォトルミネッセンスの起源及びフォトルミネッセンス強度の時間的減衰について次の様に説明される。

$a\text{-As}_2\text{S}_3$ の場合、図 6.13(a) に示す様にバンド端付近の光によって Extended State (E_C) に励起された電子はギャップの中心付近に存在する局在準位 (E_F) に遷移する際、1080 nm の波長に発光すると考えられる。一部分はフォノンを放出しながら非輻射的に遷移する為、図 6.10 に示す様に高温側での発光強度の減少が見られる。ギャップの中心に存在する局在準位の起源は Street 等¹⁵³⁾ によると dangling bond であると言われている。

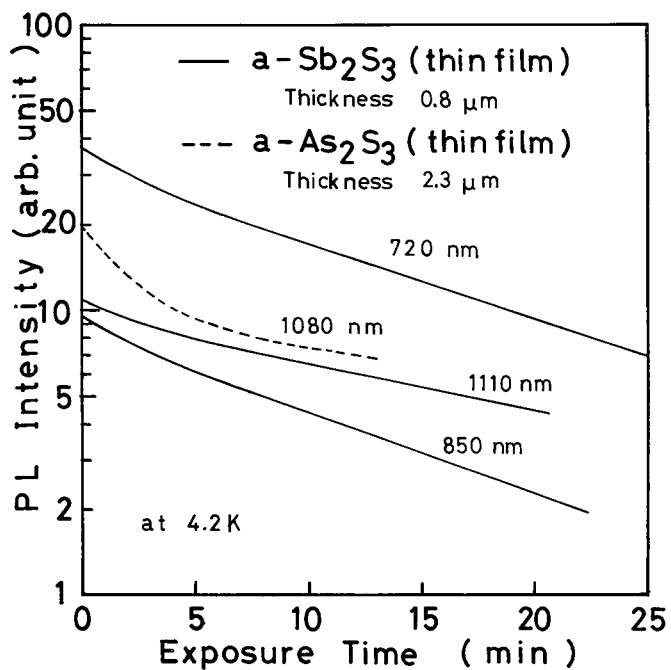


図 6.12 非晶質薄膜におけるフォトルミネッセンス強度の励起光照射時間依存性

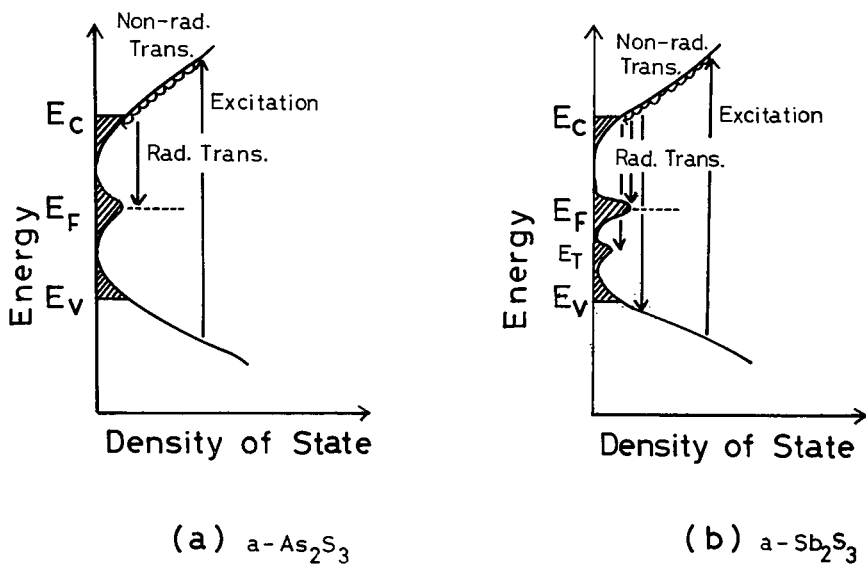


図 6.13 フォトルミネッセンスから求めたエネルギー準位図
(a) 非晶質 As_2S_3 (b) 非晶質 Sb_2S_3

図 6.12 に示す非晶質半導体薄膜に連続光を照射した場合に見られるフォトルミネッセンス強度の時間的な減少は、Street¹⁵³⁾等によると次の様に説明されている。アニール処理を行った試料ではアニール前に比べてフォトルミネッセンス強度が減少し、その理由に光吸収の測定結果からフォトルミネッセンスの原因となる局在準位 E_F (dangling bond によって形成されると考えられている。)の状態密度が減少することが上げられている。光照射によっても何らかの機構によって dangling bond の密度が減少すると考えると、 E_C から E_F への遷移確率が減少し、フォトルミネッセンスの強度は減少する。しかし、その詳細は明らかにされていない。

α - Sb_2S_3 のフォトルミネッセンスは 3 つのピークを持つので図 6.13 (b) に示す様にギャップ中に異なる 2 つの局在準位が存在すると考える。ギャップの中心に存在する準位 (E_F) は非晶質半導体に共通して存在する dangling bond によって形成されていると考えられる。他の準位についてはその起源は明らかでないが不純物等によって形成されている可能性も考えられる。その準位を E_T とする。

光照射によって Extended State (E_C) に励起された電子はギャップ中心近くに存在する準位 E_F に捕えられ発光 (波長 1110 nm) する。一方 E_C からギャップ中に存在する E_T へ電子が遷移し、波長 850 nm の発光をすると考えられるが、 E_T の密度は E_F に比べ小さくその発光強度は弱い。さらに Extended State (E_C) に励起された電子が再び元の準位 (E_V) へ幅射遷移をし、正孔と再結合する際発光 (720 nm) すると考えることによって、3 つの発光は説明される。なお、先に求めた光吸収の結果からバンド幅のエネルギーは 1.9 eV で 600 nm に相当するが、吸収と発光波長の違いの一つには結晶の自己吸収によって見かけ上、発光波長が長波長側へ移動していると考えられることができる。

フォトルミネッセンスの発光強度が時間と共に減少する理由は、 E_C へ光励起された電子が E_F へ遷移する際の発光については、 α - As_2S_3 の場合と同様、その詳細は明らかにされないが、 E_F を形成する dangling bond が光

励起によって減少する為に発光強度が減少するものと考えられる。 E_C から E_T へ遷移する際の発光の場合は、 E_T に電子が捕えられる為に E_T の密度が減少し、 E_C から E_T への遷移確率が減少するものと考えられる。 E_C から E_V への遷移による発光の場合は、現在の所明らかにされない。その他に、薄膜に光を照射することにより、光黒化現象によって局所的な屈折率変化が生じ、フォトルミネッセンス光が散乱を受け、見かけ上発光強度が減少している可能性も考えられる。

6.4 節 結 言

本章で明らかになった α - Sb_2S_3 の光学的性質を α - As_2S_3 の場合と対比させながら項目各にまとめると次の様になる。

- 1) α - Sb_2S_3 に可逆的な光メモリー現象が生じることが見出された。即ち基礎吸収端付近の光を照射することによって基礎吸収端は長波長側へ移動し、熱処理によって元に戻る可逆的な変化をし、さらに基礎吸収端の移動に伴い屈折率も変化する現象である。 α - Sb_2S_3 に生じるこの光メモリー現象は α - As_2S_3 に生じる光黒化現象に類似のものであるが α - As_2S_3 に比べ基礎吸収端の移動するエネルギー幅は小さいと言える。
- 2) α - Sb_2S_3 薄膜は作成条件によって基礎吸収端のエネルギーが異なり、過冷却状態で作成した試料は基礎吸収端が低エネルギー側にあり、光照射によって高エネルギー側へ移動する。一方通常の条件で作成した薄膜は光照射によって低エネルギー側へ移動することが明らかになった。しかし過冷却状態で作成した試料では熱処理によっても基礎吸収端は元に戻らず、さらに高エネルギー側へ移動する。このことは過冷却状態で作成した virgin の α - Sb_2S_3 薄膜に対しては単にアニールとして作用しているにすぎない。
- 3) α - Sb_2S_3 におけるフォトルミネッセンスは一般の非晶質半導体において見られる発光とは異なりスペクトル幅の広い発光ピークが3つ観測される。4.2Kでは720nm, 850nm, 1110nmの3つで、発光強度は

1110 nm, 850 nm, 720 nmの発光の順に弱くなる。発光のピークが3つあることからギャップ中に2つの局在準位が存在することが考えられ、一つはdangling bondに関係した準位と考えられ、他の一つは不純物等によって生じた準位と考えることが出来る。3つの発光は、光によってExtended Stateに励起された電子がギャップ中の2つの準位へ遷移する際の発光と、価電子帯に励起された正孔との再結合による発光によるものと考えられる。

4) 薄膜においてフォトルミネッセンスの強度が時間と共に減少するのは、遷移可能な準位の密度が減少する為に遷移確率が減少し、発光強度が減少するものと考えられるが、詳細は明らかでない。

第7章 工学的応用

本章では LiNbO_3 における光損傷及び非晶質 Sb_2S_3 薄膜に生じる光メモリー現象（光黒化現象）を記憶素子として用いる場合の利点及び問題点などについて述べる。

(i) LiNbO_3 に生じる光損傷

LiNbO_3 に生じる光損傷を光メモリーに用いる場合、ホログラムによる書き込み、読み出しを行う方法が有利である。デジタル的な書き込みも可能であるが、光メモリーの一つの利点である大容量性を生かす点からも画像情報などをホログラムに変換し記録する方が有利と考えられる。

さらに、光損傷は材料による劣化等がなく、レーザー光による書き込み及び熱処理による消去の繰り返しが何度でも行える事が本研究からも示され、その特長の一つである。光ホール効果の測定から LiNbO_3 の常温における移動度は $0.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と小さいことから予想される様に熱拡散によるキャリアの移動距離は小さく、Alphonse 等¹⁵¹⁾の測定では 6000 \AA の分解能が得られている。

ホログラムの回折効率 η は次式で¹⁵¹⁾与えられる。

$$\eta = \sin^2(\pi d \Delta n / \lambda \cos \theta) \quad (7.1)$$

ここで d は結晶の厚さ、 Δn は光損傷によって生じた複屈折の変化、 λ は書き込みに用いた光の波長、 θ は書き込み光の波面と試料に垂直な線とのなす角である。

従って、 $d = 1 \text{ cm}$ 、 $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ 、 $\theta = 0^\circ$ の場合を考えると $\eta = 1$ 、すなわち 100% の回折効率を得るには $\Delta n = 10^{-4}$ の複屈折の変化が必要になる。鉄などの不純物を添加して記録感度を増すことも可能であるが、第2章で示した様に結晶に電界を印加し、光損傷によって生じる複屈折率変化の生じ易さを制御する事によって、所望の複屈折の変化を容易に得ることが出来る。

しかしながら書き込みに対して大きなエネルギー（ $\sim 10 \text{ W}/\text{cm}^2$ ）が必

要なこと、さらに記録に要する時間が長い(数10秒～分)などの点は実用上の問題点として残される。記録媒体を常温に放置した場合、ロジウムを添加することによって記録寿命が著しく向上する(～ヶ月)ことがIshida等¹⁸⁾によって報告されている。しかし、読み出し時における読み出し光によって記録パターンが消去される問題は依然として残される。

非線型光学素子として用いる時等、光損傷が生じない様にする場合には、以上に述べた事の逆に不純物を出来るだけ減少させる事。特に鉄の不純物の少い結晶を用いる事と結晶の内部電界と逆方向に電界を印加し、光キャリアを凍結する事によって光損傷を防止する事が出来る。

(ii) 非晶質 Sb_2S_3 薄膜の光メモリー

先に述べた $LiNbO_3$ に比べ一般にカルコゲン系非晶半導体薄膜に生じる。光メモリー現象(光黒化現象)は屈折率変化が大きい(ある種の試料では $\sim 10^{-1}$ の屈折率変化に達する)ために、 $10\ \mu m$ の厚さの試料を用いても(7.1)式で示される様に100%回折効率が得られる。

$LiNbO_3$ に比べ試料の作成が容易であるが、試料の作成条件の小さな違いによって特性のばらつきが大きく、特性の均一な素子を作りにくい点が欠点として上げられ、本研究からも明らかとなった。

従来、光メモリー現象^{136), 137), 138), 139)}(光黒化現象)が報告されている $\alpha-As_2S_3$, $\alpha-As_2Se_3$ 系の非晶質半導体薄膜に比べ、本研究の対象とした $\alpha-Sb_2S_3$ 薄膜は光照射によって生じる基礎吸収端の移動は小さいが、人体に極めて有害なAs, Seなどの元素を含んでいない点は工業的に素子作成上若干有利となる可能性をもつ。

(iii) 光メモリーに課せられる今後の課題

光情報処理系で要求される光メモリーは2種類に分類される。1つはファイル記憶として用いる場合で数十日から数年のオーダーで記録するものである。これには、書き換えの出来る記憶と一度書き込んだら消すことのない記憶が含まれる。他の一つは一時的な記憶に用いる場合で数 μsec から数秒のオーダー記憶して、再びその情報を用いるものである。この場

合は記憶寿命が短くても良いかわりに早い書き込み速度と書き込み消去の出来る可逆性が要求される。

さて、本研究で議論した光メモリーは前者に属する。何故なら書き込みに数秒から数分要するかわりに記憶寿命は数十日から数ヶ月と長い。しかし、 LiNbO_3 の光損傷及び非晶質半導体の光黒化現象、共に問題となるのは書き込みに大きなエネルギーと時間を必要とすることで、今後改善される余地を残す。

後者に属するメモリーはプロセッサ構成上不可欠のもので、他にタイムスロットの入れ換え、ある種の使い方では波形整形にも使うことが出来る。しかし、この種の光メモリーは現在までに具体的な検討はされていない。

以上に示した様に両者の光メモリーに共通して要求される要素の一つに早い書き込み時間が上げられる。

第 8 章 結 論

固体の光損傷・光メモリーの基礎過程と光電特性に関する研究について第 2 章から第 7 章までに述べられた研究結果を項目ごとにまとめる以下の様に示される。

- 1) LiNbO_3 にヘリウム・ネオンレーザー光等の強い光を照射した時に生じる光損傷はレーザー光のビーム径に依存せず、照射光強度に依存する。
- 2) レーザー光強度を I とすると光損傷によって生じる屈折率変化の時間的飽和値 $\Delta(n_e - n_o)$ は実験的に I_0 を光強度に依らない定数とすると

$$\Delta(n_e - n_o) \propto \left(\frac{1}{I_0 / I + 1} \right)$$

の関係式で示され、Glass 等の主張する光起電力に基づく解析と良い一致を示す。

- 3) LiNbO_3 に生じる光損傷と光電流には、対応関係が存在することが光損傷によって生じる屈折率変化と光誘起電流の外部印加電界依存性が一致することから示された。光誘起電流の方向から内部電界は結晶の $+c$ から $-c$ 方向へ向いていることが明らかとなった。
- 4) X線を LiNbO_3 結晶に照射した場合にも光照射の場合と同様に光損傷及び誘起電流が生じる。誘起電流の方向は強い光を照射した場合と同じであるが、誘起電流を零にするのに要する外部印加電界は可視光あるいは紫外光照射の場合に比べて小さい。
- 5) LiNbO_3 における内部電界の起源は Glass 等の主張する鉄の不純物準位に関係した光起電力が主たるものであることがわかった。しかし、X線照射によっても光損傷が生じることから、結晶に元来存在する内部電界の存在あるいはバンド間遷移によって生じる起電力の存在も否定出来ない。
- 6) LiNbO_3 結晶の c 軸方向に電界を印加し、クセノン光照射時の光誘起電流を零にするのに必要な電界を求めると無添加 LiNbO_3 では 180KV/cm 、鉄添加 LiNbO_3 では 85KV/cm 、還元処理 LiNbO_3 では処理条件によって 35KV/cm から 8KV/cm まで減少することが明らかとなった。これ

らの電界の値は、結晶の c 軸方向に電界を印加することによって、キャリアのドリフトを凍結するのに必要な電界であり、光損傷に作用する内部電界の値に関連した値である。特に還元処理した結晶では内部電界の値は減少し、 c 軸方向に電界を印加しながら光損傷を起こすことにより、光損傷を増大させることも抑制することも容易に出来る。

7) 窒素レーザー (波長 337.1 \AA) を光源とした LiNbO_3 結晶の光電流測定ではクセノン光を励起光とした場合に比べ低い電界強度 (約 2 KV/cm) で c 軸方向の光電流を零とすることが出来る。この違いの一つには発振波長の違いによる励起過程の違い、すなわち窒素レーザー光は充満帯から伝導体へのキャリアの励起であり、不純物準位に関係した光起電力が寄与しない為と考えられる。

8) 窒素レーザー光照射によって生じる光電流の測定から、光電流の活性化エネルギーが求まり、無添加 LiNbO_3 では 0.6 eV 鉄添加 LiNbO_3 では 0.4 eV 、還元処理 LiNbO_3 では 0.2 eV と求まった。

9) 光ホール効果の測定より還元処理 LiNbO_3 の伝導キャリアは電子で常温におけるホール移動度は $0.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求まった。また電子は光学フォノンによる散乱を受け絶対温度 T に対し移動度 μ は

$$\mu = 0.21 \{ \exp(450/T) - 1 \} \text{ (cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec)}$$

で表わされる。移動度の測定から求まったデバイ温度は 450 K で、Glass が比熱から求めた値 560 K と比較的良い一致を示す。

10) LiNbO_3 単結晶の電気伝導度の測定から伝導度は軸方向に依存しないことが明らかとなった。従って、キャリアが結晶に均一に存在しているとするとドリフト移動度の軸方向の依存性は認められないことになる。

11) LiNbO_3 単結晶をクセノン光で励起すると 900 nm 付近を中心に半値幅約 200 nm の幅を持つスペクトル幅の広い発光と 732 nm と 736 nm に鋭いピークを持つ発光が観測される。これらの発光はクロムを不純物として添加すると発光強度は増し、還元処理、 γ 線・中性子線照射により結晶中に格子欠陥を導入することにより発光強度は著しく減少する。これらの

結果から LiNbO_3 におけるフォトルミネッセンスの起源は酸素八面体中に存在するクロムイオンの発光であり格子欠陥を導入することにより非発光遷移の確率が増加し、発光強度が減少するものと考えられる。

- 12) LiNbO_3 における熱刺激発光の測定からトラップの深さを求めることが出来た。ロジウムを添加した LiNbO_3 において特に発光が観測され、トラップの深さは 1.1 eV と求めた。この値は光損傷の熱的解消の活性エネルギーとも良い一致を示す。
- 13) ポリフッ化ビニリデンに複屈折が存在し、その温度係数を求めることが出来た。複屈折の温度係数は分極処理を施した試料と施さない試料の間ではほぼ同じ値 $\Delta n / \Delta T = 0.9 \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ を示し、また試料に電界 0.8 MV/cm を加えた状態での複屈折の温度係数は分極処理を施した試料と施さない試料の間ではほぼ同じ値 $\Delta n / \Delta T = 2.1 \sim 2.3 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ であることがわかった。このことから分極処理よりもむしろ印加電界が複屈折に大きく影響を与えることが示される。
- 14) ポリフッ化ビニリデンに電界を印加することにより複屈折が変化し、電気光学効果の存在が明らかとなった。ポリフッ化ビニリデンの結晶構造の対称性から1次の電気光学定数 (Pockels 定数) r_c を複屈折の変化 $\Delta(n_e - n_o) = \frac{1}{2} n_3^3 r_c E_3$ の様に定義すると $r_c = 1.9 \times 10^{-11} \text{ cm/V}$ と求まり、 LiNbO_3 の r_c と比較すると約2桁小さい。
- 15) 非晶質半導体薄膜 $\alpha - \text{Sb}_2\text{S}_3$ に水銀灯の光を照射すると基礎吸収端は長波長側へ移動し、熱処理によって元の状態に戻る可逆的な光メモリー現象を示すことが明らかとなった。これは、 $\alpha - \text{As}_2\text{S}_3$ 膜膜に見られる光黒化現象と同質の現象であることがわかった。As など人体に極めて有毒な元素を含まない点は工業的に素子作成上若干有利となる可能性がある。
- 16) $\alpha - \text{Sb}_2\text{S}_3$ におけるフォトルミネッセンスの発光スペクトルは従来非晶質半導体で報告されている光学禁止帯幅の半分のエネルギーに相当する波長 (例えば $\alpha - \text{As}_2\text{S}_3$ の場合 1080 nm) に1つスペクトル幅の広いピークを持つ発光とは異なり、3つの発光ピークを持つことが明らかとな

った。4.2 Kにおける発光スペクトルは禁止帯の半分のエネルギーに近い1110 nmに中心を持つ発光の他に850 nmとバンド幅に近い720 nmに発光ピークを持つ。

17) α - Sb_2S_3 薄膜に生じるフォトルミネッセンスは励起光照射時間と共に指数関数的にその発光強度が減少する。その原因に励起光照射によって発光に関与している局在準位の密度が減少する事などが考えられるが、その詳細は明らかにされなかった。

18) LiNbO_3 に生じる光損傷, α - Sb_2S_3 薄膜に生じる光黒化現象を用いて光メモリー素子を作る場合, 書き込み時の光エネルギーが大きい事, 書き込みの時間が長い事が実用化に当たっての問題点として残される。

謝 辞

本論文を結ぶにあたり、終始御指導、御鞭撻を賜った大阪大学 犬石嘉雄教授に喪心より感謝の意を表わすと共に、本研究の遂行及び論文作成にあたり数々の有益な御教示を頂いた大阪大学 吉野勝美助教授、実験の遂行に際し種々有益な御指導を戴いた三菱電機 中央研究所 八十島義行氏に心から感謝の意を表わします。

また筆者が大阪大学大学院工学研究科に在籍中御指導賜った大阪大学 故山村豊教授、木下仁志教授、西村正太郎教授、山中千代衛教授、故川辺和夫教授、藤井克彦教授、鈴木胖教授、横山昌弘教授及び本論文をまとめるに当り御指導賜った小山次郎教授に感謝の意を表します。

種々有益な御指導、御討論を戴いた大阪大学 白藤純嗣助教授、さらに直接実験、解析等に御協力戴いた大学院生 山口雅己君、卒業研究学生 安達秀則君並びに実験の過程において種々有益な御討論を戴いた犬石研究室の諸氏に深く感謝の意を表わすものであります。

本論文を作成するに当り貴重な機会を与えて下さった日本電信電話公社 武蔵野電気通信研究所 野田健一 基礎研究部長、畔柳 功芳 基礎研究部統括役、塚田啓一 第五研究室長、佐々木豊 基礎研究部統括補佐、鈴木幸馬 第五研究室調査員、葉原耕平 基幹交換研究部長（前第五研究室長）、大原省爾 集積記憶研究部長（前基礎研究部統括役）に対し深く感謝の意を表わすものであります。

参 考 文 献

- 1) R.B. Mulrany, IBM J., 18, p.489(1974), Y. Yada, S. Miyamoto and H. Kawagoe, IEEE Trans Mag-9, p. 185 (1973) (for example)
- 2) A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A. A. Ballman, J.J. Levinstein and K. Nassau, Appl. Phys. Lett., 9, p. 72 (1966)
- 3) S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., 21, p.1450 (1968)
- 4) E.A. Fagen, J. Non-Cryst. Solids, 2, p. 170 (1970)
- 5) S.A. Keneman, Appl. Phys. Lett., 19, p.205 (1971)
- 6) K. Nassau, H.J. Levinstein and G.M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids, 27, p. 983 (1966)
- 7) K. Nassau, H. J. Levinstein and G. M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids, 27, p.989 (1966)
- 8) S. C. Abrahams, J. M. Reddy and J. L. Bernstein, J. Phys. Chem. Solids, 27, p.997 (1966)
- 9) S. C. Abrahams, W. C. Hamilton and J. M. Reddy, J. Phys. Chem. Solids, 27, p.1013 (1966)
- 10) 新関暢一 応用物理 9, p. 812 (1969)
- 11) H. J. Levinstein, A. A. Ballman, R. T. Denton, A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. appl. Phys., 38, p.3101 (1967)
- 12) K. Nassau, Ferroelectrics E. F. Weller ed. p.259 (1967)
- 13) R.G. Smith, D. B. Fraser, R. T. Denton, and T. C. Rich, J. appl. Phys., 39, p. 4600 (1968)
- 14) E. P. Harris, M. L. Dakss, IBM Res. Dev. , p.722 (1969)

- 15) F. S. Chen, J. appl. Phys., 40, p.3389 (1969)
- 16) W.D. Johnston, J. appl. Phys., 41, p.3279 (1970)
- 17) J. J. Amodei, RCA Rev., 32, p.185 (1971)
- 18) A. Ishida, O. Mikami, S. Miyazawa and M. Sumi, Appl. Phys. Lett., 21, p.192 (1972)
- 19) F. Micheron and G. Bismuth, Appl. Phys. Lett., 20, p.79 (1972)
- 20) 八十島義行, レーザ光による光損傷と光破壊に関する研究(学位論文) 大阪大学(1973)
- 21) W. Primak, J. Chem. Phys., 57, p.4354 (1972)
- 22) T. K. Gaylord, T. A. Rabson and F. K. Tittel, Appl. Phys. Lett., 20, p.47 (1972)
- 23) F. S. Chen, J. T. LaMacchia and D. B. Fraser, Appl. Phys. Lett., 13, p.223 (1968)
- 24) D. L. Staebler, and J. J. Amodei, J. appl. Phys., 43, p.1042 (1972)
- 25) J. R. Herrington, B. Discher, A. Räuber and J. Schneider Solid State Comm., 12, p.351 (1973)
- 26) O. Mikami and A. Ishida, Opt. Comm., 9, p.354 (1973)
- 27) T. K. Gaylord, T. A. Rabson, F. K. Tittel, and C. R. Quick, Appl. Opt., 12, p.414 (1973)
- 28) J. J. Amodei, W. Phillips and D. L. Staebler, Appl. Opt., 11, p.390 (1972)
- 29) J. J. Amodei, W. Phillips and D. L. Staebler, Appl. Phys. Lett., 18, p.540 (1971)
- 30) D. L. Staebler and J. J. Amodei, Ferroelectrics, 3, p.107 (1972)
- 31) D. L. Staebler and J. J. Amodei, IEEE Trans. Sonics

- and Ultrasonics SU-10, p.107 (1972)
- 32) T. K. Gaylord, T. A. Rabson, F. K. Tittel and C. R. Quick, J. appl. Phys., 44, p. 896 (1973)
 - 33) Y. Ohmori, Y. Yasojima and Y. Inuishi, Appl. Phys. Lett., 25, p. 716 (1974)
 - 34) Y. Ohmori, Y. Yasojima and Y. Inuishi, Tech. Rep. Osaka Univ., 24, p. 105 (1974)
 - 35) L. Young, W. K. Y. Wong, M. L. W. Thewalt, and W. Cornish, Appl. Phys. Lett., 24, p. 264 (1974)
 - 36) D. von der Linde, A. M. Glass, and K. F. Rodgers, Appl. Phys. Lett., 25, p.155 (1974)
 - 37) Pradeep Shah, T. A. Rabson, F. K. Tittel and T. K. Gaylord, Appl. Phys. Lett., 24, p.130 (1974)
 - 38) Y. Ohmori, Y. Yasojima and Y. Inuishi, Japan. J. appl. Phys., 14, p. 1219 (1975)
 - 39) D. W. Vahey, J. appl. Phys., 46, p. 3510 (1975)
 - 40) E. Okamoto, H. Ikeo and K. Muto, Appl. Opt., 14, p.2453 (1975)
 - 41) 武藤勝俊, 岡本栄知 応用物理 44, p.87 (1975)
 - 42) Y. Ohmori, K. Yoshino, and Y. Inuishi, Japan. J. appl. Phys., 15, p.2263 (1976)
 - 43) Y. Ohmori, K. Yoshino, and Y. Inuishi, Japan. J. appl. Phys., 16, p.181 (1977)
 - 44) H. Tsuya, Y. Fujino, and K. Sugibuchi, J. appl. Phys., 41, p.2557 (1970)
 - 45) J. M. Spinhirne, D. Ang, C. S. Joiner, and T. L. Estle, Appl. Phys. Lett., 30, p.89 (1977)
 - 46) H. Tsuya, J. appl. Phys., 46, p.4323 (1975)

- 47) R. L. Townsend and J. T. LaMacchia, *J. appl. Phys.*, 41, p.5188 (1970)
- 48) G. E. Peterson, A. M. Glass, and T. J. Negran, *Appl. Phys. Lett.*, 19, p.130 (1971)
- 49) F. Micheron and G. Bismuth, *J. de Physique Suppl. c2*, 4, p.149 (1972)
- 50) F. Micheron and G. Bismuth, *Appl. Phys. Lett.*, 20, p.79, (1972)
- 51) D. L. Staebler and W. Phillips, *Appl. Opt.*, 13, p.788 (1974)
- 52) F. S. Chen, *J. appl. Phys.*, 38, p.3418 (1967)
- 53) S. R. King, T. S. Hartwick, and A. B. Chase, *Appl. Phys., Lett.*, 21, p.312 (1972)
- 54) J. B. Thaxter, *Appl. Phys. Lett.*, 15, p.210 (1969)
- 55) F. Micheron and G. Bismuth, *Appl. Phys. Lett.*, 23, p.71 (1973)
- 56) J. J. Amodei, D. L. Staebler, and A. W. Stephens, *Appl. Phys. Lett.*, 18, p.507 (1971)
- 57) S. I. Wax, M. Chodorow, and H. E. Puthott, *Appl. Phys. Lett.*, 16, p.157 (1970)
- 58) L. H. Lin, *Proc. IEEE*, 57, p.252 (1969)
- 59) S. A. Keneman, G. W. Taylor, A. Miller, and W. H. Fonger, *Appl. Phys. Lett.*, 17, p.173 (1970)
- 60) Landolt-Börnstein, chief Ed. K. H. Hellwege, Vol. 3, *Ferro-Antiferroelectric Substances*, Springer-Verlag, N. Y. (1969)
- 61) A. M. Glass, D. Von der Linde, and T. J. Negran, *Appl. Phys. Lett.*, 25, p.233 (1974)

- 62) M. G. Clark, F. J. Disalvo, A. M. Glass, and G. E. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 59, p.6209 (1973)
- 63) W. T. H. Koch, R. Munser, W. Ruppel, and P. Würtel, *Solid State Comm.*, 17, p.847 (1975)
- 64) A. G. Chynoweth, *Phys. Rev.*, 102, p.705 (1956)
- 65) A. G. Chynoweth, *Phys. Rev.*, 117, p.1235 (1960)
- 66) Van E. Wood, *J. appl. Phys.*, 44, p.1391 (1973)
- 67) R. R. Mehta, B. D. Silverman, and J. T. Jacobs, *J. appl. Phys.*, 44, p. 3379 (1973)
- 68) H. B. Serreze and R. B. Goldner, *Appl. Phys. Lett.*, 22, p.626 (1973)
- 69) H. Kurz and E. Krätzing, *Appl. Phys. Lett.*, 26, p.635 (1975)
- 70) E. Krätzing and H. Kurz, *Ferroelectrics*, 10, p.159 (1976)
- 71) Y. Ohmori, M. Yamaguchi, K. Yoshino, and Y. Inuishi, *Tech. Rep. Osaka Univ.*, 27, p.137 (1977)
- 72) G. A. Alphonse, R. C. Alig, D. L. Staebler, and W. Phillips, *RCA Rev.*, 36, p.213 (1975)
- 73) S. F. Su and T. K. Gaylord, *J. appl. Phys.*, 46, p.5208 (1975)
- 74) M. G. Moharam and L. Young, *J. appl. Phys.*, 47, p.4048 (1976)
- 75) W. D. Cornish, M. G. Moharam and L. Young, *J. appl. Phys.*, 47, p.1479 (1976)
- 76) Dae M. Kim, Rajiv R. Shah, T. A. Rabson, and F. K. Tittel, *Appl. Phys. Lett.*, 29, p.84 (1976)
- 77) Y. Ohmori, M. Yamaguch, K. Yoshino, and Y. Inuishi,

- Japan. J. appl. Phys., 16, p.181 (1977)
- 78) G. E. Peterson, A. M. Glass, and T. J. Negran, Appl. Phys. Lett., 19, p.130 (1971)
- 79) W. Phillips, J. J. Amodei, and D. L. Staebler, RCA Rev., 33, p.94 (1972)
- 80) M. G. Clark, F. J. Disalvo, A. M. Glass, and G. E. Peterson, J. chem. Phys., 59, p.6209 (1973)
- 81) K. Nassau and M. E. Lines, J. appl. Phys., 41, p.533 (1970)
- 82) G. Bergman, Solid State Comm., 6, p.77 (1968)
- 83) M. B. Roitberg, V. K. Novik, and N. D. Gavrilova, Soviet Phys.—Cryst., 14, p.814 (1970)
- 84) D. L. Staebler and J. J. Amodei, Ferroelectrics, 3, p.107 (1972), IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics, SU-10, p.107 (1972)
- 85) P. J. Jorgensen and R. W. Bartlett, J. Phys. Chem. Solids, 30, p.2639 (1969)
- 86) J. J. Amodei and W. R. Roach, Ferroelectrics, ed. Weller p.93
- 87) R. Williams, J. appl. Phys., 42, p.1131 (1971)
- 88) H. P. R. Frederikse, W. R. Turber, and W. R. Hosler, Phys. Rev., 134, p. A442 (1964)
- 89) J. F. Schooly and W. R. Hosler, Phys. Rev. Lett., 12, p.474 (1964)
- 90) G. Binning and H. E. Hoening, Solid State Comm., 14, p.597 (1974)
- 91) H. P. R. Frederikse and W. R. Hosler, Phys. Rev., 161, p.822 (1967)

- 92) C. Lee, J. Destroy, and J. L. Brebner, Phys. Rev., B11, p.2299 (1975)
- 93) 小林浩一 光学の測定 物理測定技術 5, 朝倉書店 p.197 (1972)
- 94) F. Seitz, Rev. Mod. Phys., 26, p.7 (1954) (for example)
- 95) 橋口隆吉, 神山雅美訳 デッカー固体物理, コロナ社 p.414 (1974)
- 96) 小林浩一 光学の測定 物理測定技術 5 朝倉書店 p.246 (1972)
- 97) K. Kobayashi and F. C. Brawn, Phys. Rev., 113, p.507 (1959)
- 98) R. K. Ahrenkiel and F. C. Brown, Phys. Rev., 136, p.A223 (1964)
- 99) A. M. Glass and M. E. Lines. Phys. Rev., B13, p.180 (1976)
- 100) A. M. Glass, J. chem. Phys., 50, p.1501 (1969)
- 101) A. Hordvik and H. Schlossberg, Appl. Phys. Lett., 20, p.197 (1972)
- 102) R. Parson, W. D. Cornish and L. Young, Appl. Phys. Lett., 15, p.654 (1975)
- 103) B. W. Faughnan, Phys. Rev., 4, p.3623 (1971)
- 104) R. C. Duncan, Jr., RCA Rev., 33, p.248 (1972)
- 105) D. L. Staebler and W. Phillips, Appl. Phys. Lett., 24, p. 268 (1974)
- 106) A.M. Glass, G. E. Peterson and T. J. Negran, Proc. ASTM NBS Symp. on Damage in Laser Materials, p.15 (1972)

- 107) G. E. Peterson, A. M. Glass, A. Carnevale and P. M. Bridenbaugh, *J. Am. Ceramic Soc.*, 56, p.278 (1973)
- 108) G. Burns, D. F. O'Kane and R. S. Title, *Phys. Lett.*, 23, p.56 (1966)
- 109) G. Burns, D. F. O'Kane and R. S. Title, *Phys. Rev.*, 167, p.314 (1968)
- 110) B. Dishler, J. R. Herrington and A. Räuber, *Solid State Comm.*, 14, p.1233 (1974)
- 111) B. Dischler and A. Räuber, *Solid State Comm.*, 17, p.953, (1975)
- 112) R. H. Bube, *Phys. Rev.*, 83, p.393 (1951)
- 113) R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, John Wiley and Sons, inc., New York (1960)
- 114) T. T. Randall and M. H. F. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A184, p.366 (1945)
- 115) G. F. Garlick and A. F. Gibson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A60, p.574 (1948)
- 116) G. F. J. Garlick, *Luminescent Materials*, Oxford Univ. Press (1949)
- 117) R. Claus, G. Brostel, E. Wiesendanger, and L. Stefan, *Phys. Rev.*, B6, p.4878 (1972)
- 118) G. Nogami and M. Imasaki, *Ferroelectrics*, 11, p.403 (1976)
- 119) Heiji Kawai, *Japan. J. appl. Phys.*, 8, p.975 (1969)
- 120) Masahiko Tamura, Kiyohide Ogasawara, Nobuyuki Ono, and Sumio Hagiwara, *J. appl. Phys.*, 45, p.3768 (1974)
- 121) Hiroji Ohigashi, Reiko Shigenari, and Mitsuru Yokota,

- J. appl. Phys., 14, p.1085 (1975)
- 122) H. Burkard and G. Pfister, J. appl. Phys., 45, p.3360 (1974)
- 123) A. M. Glass, J. H. McFee and J. G. Bergman, Jr., J. appl. Phys., 42, p.5219 (1971)
- 124) G. Pfister, M. Abkowitz, and R. G. Crystal, J. appl. Phys., 44, p.2064 (1973)
- 125) G. W. Day, C. A. Hamilton, R. L. Peterson, R. J. Phelan, Jr., and L. O. Mullen, Appl. Phys., Lett., 24, p.456 (1974)
- 126) J. H. McFee, J. G. Bergman. Jr., and G. R. Crane, Ferroelectrics, 3, p.305 (1972)
- 127) J. G. Bergman. Jr., J. H. McFee and G. R. Crane, Appl. Phys. Lett., 18, p.203 (1971)
- 128) J. B. Lando, H. G. Olf and A. Peterlin, J. Polymer Sci., 9, p.161 (1971)
- 129) Encyclopedia of Polymer Science and Technology, chairman Herman F. Mark, John Wiley and Sons, inc., N. Y. (1972)
- 130) J. Tauc, Phys. Today, p.23 Oct., (1976)
- 131) M. H. Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., 22, p.1065 (1969)
- 132) M. Kastner, Phys. Rev. Lett., 28, p.355 (1972)
- 133) R. A. Street and N. F. Mott, Phys. Rev. Lett., 35, p.1293 (1975)
- 134) P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett., 34, p.953 (1975)
- 135) S. G. Bishop, V. Strom, P. C. Taylor, Phys. Rev. Lett., 34, p.1346 (1975)

- 136) J. S. Berkes, S. W. Ing, Jr., and W. J. Hillegas, *J. appl. Phys.*, 42, p.4908 (1971)
- 137) A. Matsuda and M. Kikuchi, *Solid State Comm.*, 12, p.359 (1973)
- 138) K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, 26, p.243 (1975)
- 139) T. Igo, Y. Noguchi, and H. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, 25, p.193 (1974)
- 140) V. S. Rinkyavichyus and M. P. Mikalkevichyus, *Soviet-Physics-Solid State*, 9, p.2360, (1968)
- 141) K. A. Verkhouskaya, I. P. Grigao and V. M. Fridkin, *Soviet Physics-Solid State*, 10, p.1583 (1969)
- 142) A. S. Orlyukas and I. P. Grigao, *Soviet Physics-Crystallogr.*, 19, p.547 (1975)
- 143) I. P. Grigas and A. S. Karpus, *Soviet Physics-Solid State*, 9, p.2265 (1968)
- 144) J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semicond.*, ed. J. Tauc, Plenum Press, N. Y. (1974) chap. 4
- 145) E. A. Davis and N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 22, p.903 (1970)
- 146) B. T. Kolomiets, T. N. Mamontova, and U. V. Nagreskul, *Phys. Status Solidi*, 27, p. K15 (1968)
- 147) S. G. Bishop and D. L. Mitchell, *Phys. Rev.*, B8, p.5696 (1973)
- 148) R. A. Street, T. M. Searle and I. G. Austin, *Phil. Mag.*, 32, p.413 (1975)
- 149) Y. A. Cherkasov, *Sov. Phys.-Solid State*, 16, p.2395 (1975)
- 150) J. Shrafuji, G. I. Kim, and Y. Inuishi, *Japan J. appl.*

- Phys., 16, p.67 (1977)
- 151) G. A. Alphonse, R. C. Alig, D. L. Staebler, and W. Phillips, RCA Rev., 36, p.213 (1975)
- 152) 小林謙三, 光学的測定, 物理測定技術 5 朝倉書店 p.170 (1972)
- 153) R. A. Street, T. M. Searle and I. G. Austin, J. Phys. C: Solid State Phys. 6 p.1830 (1973)
- 154) C: Kittel, 宇野良清他訳 固体物理学入門 第三版 丸善 p.514 (1968)
- 藤田英一 放射線測定, 物理測定技術 6 朝倉書店 p.233 (1974)

研 究 業 績

○ 学会誌発表論文

1. Control of Optical Damage in Reduced LiNbO_3 by External Applied Field
Appl. Phys. Lett., Vol. 25, p. 716 (1974)
2. Optical Dielectric Breakdown of Alkaline-Halide Crystals by Q-Switched Lasers
Japan. J. Appl. Phys., Vol. 14, p. 815 (1975)
3. Photoconduction, Thermally Stimulated Luminescence, and Optical Damage in Single Crystal of LiNbO_3
Japan. J. Appl. Phys., Vol. 14, p. 1219 (1975)
4. Electron Hall Mobility in Reduced LiNbO_3
Japan. J. Appl. Phys., Vol. 15, p. 2263 (1976)
5. Optical Damage in LiNbO_3 Induced by X-ray Irradiation
Japan. J. Appl. Phys., Vol. 16, p. 181 (1977)
6. Optical Damage in Fe-doped LiNbO_3
Japan. J. Appl. Phys. Vol. 18, No. 1 (1979)
(in press)
7. Optical Properties of Polyvinylidene Fluoride
Japan. J. Appl. Phys. (to be published)

○ その他の発表論文

1. Nature of Internal Electric Field During Optical Damage Process in LiNbO_3
Tech. Rep. Osaka Univ., Vol. 22, p. 575 (1972)
2. Photoconduction, Photoluminescence, and Optical Damage in LiNbO_3 and LiTaO_3
Tech. Rep. Osaka Univ., Vol. 24, p. 105 (1974)
3. Photoconduction in LiNbO_3 Induced by Nitrogen Laser
Tech. Rep. Osaka Univ., Vol. 27, p. 137 (1977)
4. Optical Properties of Amorphous Antimony Trisulfide
Tech. Rep. Osaka Univ. (to be published)

○ 学会報告

1. Li Nb O_3 , Li Ta O_3 の光損傷(I) 応用物理学会 昭和47年9月
応用物理学会 昭和47年9月
2. Li Nb O_3 , Li Ta O_3 の光損傷(II) (フォトルミネッセンスとの関係)
応用物理学会 昭和48年3月
3. Li Nb O_3 , Li Ta O_3 の光損傷(III) (主としてドリフト過程について)
応用物理学会 昭和48年3月
4. Li Nb O_3 , Li Ta O_3 の光損傷(IV) (光電流, 熱刺激発光との関係)
応用物理学会 昭和48年10月
5. Li Nb O_3 , Li Ta O_3 の光損傷(V) (熱刺激発光について)
応用物理学会 昭和49年4月
6. 酸素欠陥 Li Nb O_3 の電界による光損傷の制御
応用物理学会 昭和49年10月
7. Li Nb O_3 の光損傷における内部電界について
電子通信学会全国大会 昭和50年3月
8. ポリマー (PVF_2) の電界誘起偏光特性
応用物理学会 昭和50年4月
9. ガラスレーザによる KCl の光伝導
電気関連学会関西支部連合大会 昭和50年11月
10. Li Nb O_3 の電気伝導 応用物理学会
応用物理学会 昭和50年11月
11. 酸素欠陥 Li Nb O_3 の光損傷と光キャリア — 移動度測定 —
応用物理学会 昭和51年3月
12. Li Nb O_3 の光損傷における光キャリア及び移動度
電子通信学会総合全国大会 昭和51年3月
13. 酸素欠陥 Li Nb O_3 の電氣的性質(I) 日本物理学会
日本物理学会 昭和51年4月

14. LiNbO_3 のフォトルミネッセンス — 起源と還元処理の及ぼす効果 —
応用物理学会 昭和51年10月
15. Fe, Mn 添加 LiNbO_3 のフォトクロミズム
応用物理学会 昭和51年10月
16. 遷移金属添加 LiNbO_3 の光損傷と光電導
応用物理学会 昭和51年10月
17. LiNbO_3 の電氣的性質(II) — 紫外線レーザーによる光電導 —
日本物理学会 昭和51年10月
18. LiNbO_3 の光損傷に於る内部電界に関する一考察 — X線誘起光損傷 —
日本物理学会 昭和51年10月
19. LiNbO_3 を用いた光メモリー — 光損傷及びフォトクロミズムに於る基礎過程 —
電子通信学会・光電波部門全国大会 昭和51年11月
20. LiNbO_3 の光損傷に於る内部電界の光強度依存性
応用物理学会 昭和52年3月
21. アモルファス As_2S_3 及び Sb_2S_3 の電氣的・光學的性質
応用物理学会 昭和52年3月
22. LiNbO_3 に於る光損傷の圧力効果
日本物理学会 昭和52年4月

○ シンポジウム

1. LiNbO_3 の光損傷
強誘電体応用会議 昭和52年11月

