The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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・光メモリー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

本章では光メモリー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ー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，アルゴン・イオン・レーザ等の可視域のレーザ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準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　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$0.8\ cm^2/V\cdot sec$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・レーザ光（波長6328Å）を用いて測定した結果，電気光学定数 r_c は 1.9×10^{-11} 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事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Ovshinsky[3]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。初期の頃は電気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出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　$LiNbO_3$単結晶の光損傷

2.1節　緒　　言

光損傷は$LiNbO_3$単結晶[2),6)-43)]の他にも$LiTaO_3$[2),11),44)-46)]，$BaTiO_3$[47)-51)]，KTN（$K(Ta,Nb)O_3$）[52),53)]，SBN（$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$）[54),55)]，BNN（$Ba_2NaNb_5O_{15}$）[56)]，KDP（KH_2PO_4，KD_2PO_4）[57)]，$Bi_4Ti_3O_{12}$[58),59)]等にも生じることが報告されている$LiTaO_3$に生じる光損傷は$LiNbO_3$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。$BaTiO_3$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$LiNbO_3$が最も光損傷を受け易い。

本論に入る前に，$LiNbO_3$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$LiNbO_3$単結晶の電気的・光学的な諸定数[60)]を示す。

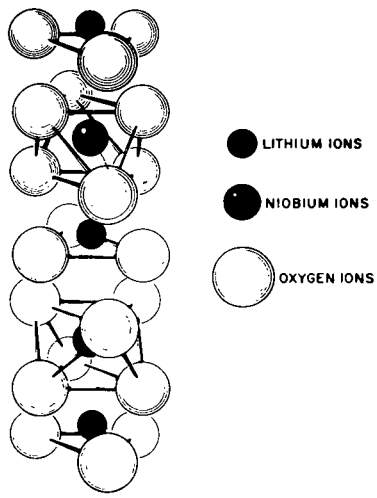


図2.1　$LiNbO_3$単結晶の結晶構造

表 2.1　$LiNbO_3$ 単結晶の諸定数

Melting Point	1253 °C
Point Group	R3c
Curie Point	1210 ± 10 °C
Dielectric Constant	$\varepsilon_1 = 78$ $\varepsilon_3 = 32$
Spontaneous Polarization	$P_s = 50 \times 10^{-2}$ 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	4.7×10^3 kg/m^3 (4 °C)
Piezoelectric Constant	$d_{15} = 74$ $d_{22} = 20.8$ $d_{31} = -0.86$ $\times 10^{-12}$ C/N $d_{33} = 16.2$
Linear Electro-optic Constant	$r_{13} = 8.6$ $r_{33} = 30.8$ $r_{51} = r_{42} = 28$ $\times 10^{-12}$ m/V $r_{22} = 3.4$ $r_c = 21$
Pyroelectric Constant	6 nC/cm^2·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。

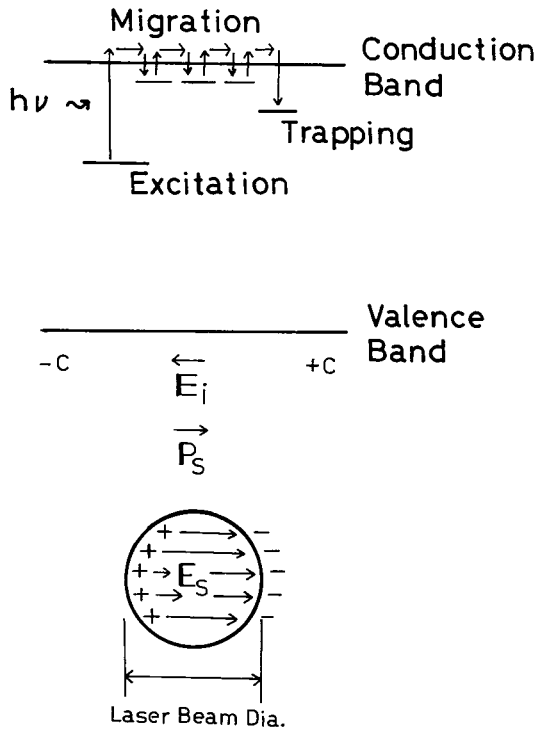


図 2.2　光損傷の機構

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℃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。

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

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。

$$\begin{cases} \delta n_e = -(n_e^3/2)[r_{33}\delta P_s/(\varepsilon_3 - 1)\varepsilon_0] \\ \delta n_0 = -(n_0^3/2)[r_{13}\delta P_s/(\varepsilon_3 - 1)\varepsilon_0] \end{cases} \quad (2.3)$$

ここでn_e，n_0 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$\delta(n_e - n_0)$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。

$$\delta(n_e - n_0) = -(0.598 - 0.188)\delta P_s = -0.21(\delta P_s/P_s) \quad (2.4)$$

但し，（2.3）式において$n_e = 2.20$，$n_0 = 2.29$，$r_{33} = 30.8\times10^{-12}$ m/V，$r_{13} = 8.6\times10^{-12}$ m/V，$P_s = 50\times10^{-2}$ C/m^2，$\varepsilon_3 = 32$，$\varepsilon_0 = 8.85\times10^{-12}$ F/mを用いた。（参考文献60より引用）
従って（2.4）式より$\delta(n_e - n_0) = -10^{-3}$の屈折率変化を起こすには$\delta P_s/P_s = 4.8\times10^{-3}$ 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。

(iii) 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。Amodei[17]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応

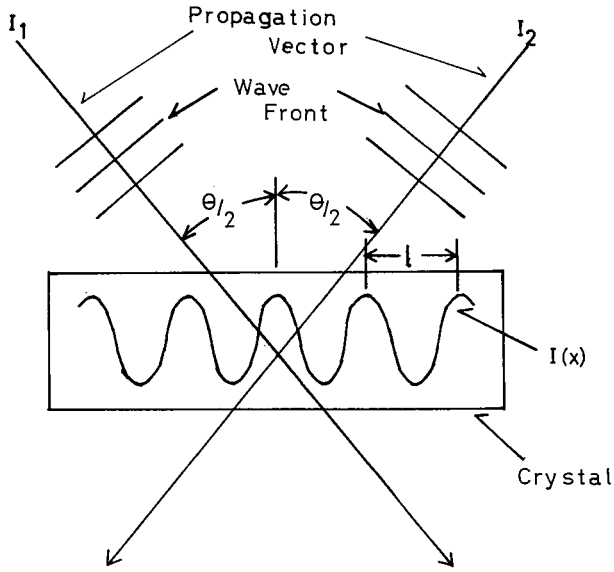


図 2.3　レーザ光による干渉縞

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

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

と表わされる。ここで $I_0 = I_1 + I_2$，$K = 2\pi/l$，$l = \lambda/2\sin(\theta/2)$，$m = 2\sqrt{I_1 \cdot I_2}/(I_1 + I_2)$，$\lambda$は光の波長，$\theta$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

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

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

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

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

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

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

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

となる。（2.10）式において，電界の最大値 E_{max} は

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

となる。アルゴン・イオン・レーザ光（波長4880Å）によって干渉縞を形成した場合を考える。$\theta=60°$，$K=1.29\times10^7\ \mathrm{m}^{-1}$，$k=1.38\times10^{-23}$ J／K，$T=300$ K，$e=1.6\times10^{-19}$C，$m=1$ とすると，

$$E_{max}=3.3\times10^5\ \mathrm{V/m}=3.3\ \mathrm{KV/cm}$$

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0.1mmとすると l は0.1mmとなり $K=6.28\times10^4\ \mathrm{m}^{-1}$ となる。従って（2.11）式より E_{max} は16V／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$LiNbO_3$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$\tau_\pm$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]

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

（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

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

但し　$l_\pm = v_\pm \tau_\pm$

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

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$BaTiO_3$[63]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(iv) 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，その後空気中，１０００℃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用いた。（図2.7に示すもの。）試料の表面は0.3 μm 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率変化の測定は図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（波長６３２８Å）を用いた。

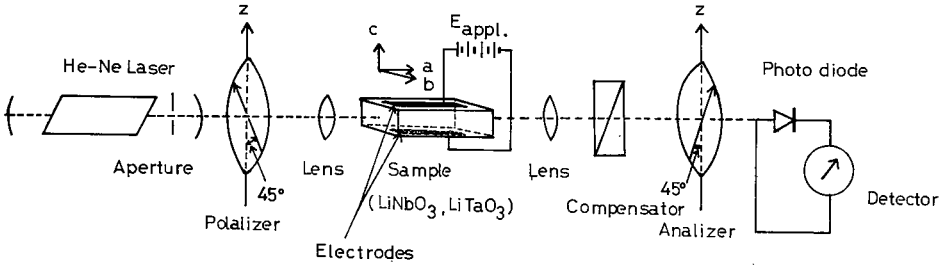


図2.4　複屈折変化の測定系

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他に，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$LiNbO_3$結晶にアルゴンイオンレーザ光（波長5154Å）を照射し，光損傷を起こした際の複屈折の時間的変化を示す。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$LiNbO_3$は一番受けにくく，また屈折率変化の時間的飽和値も一番小さい。

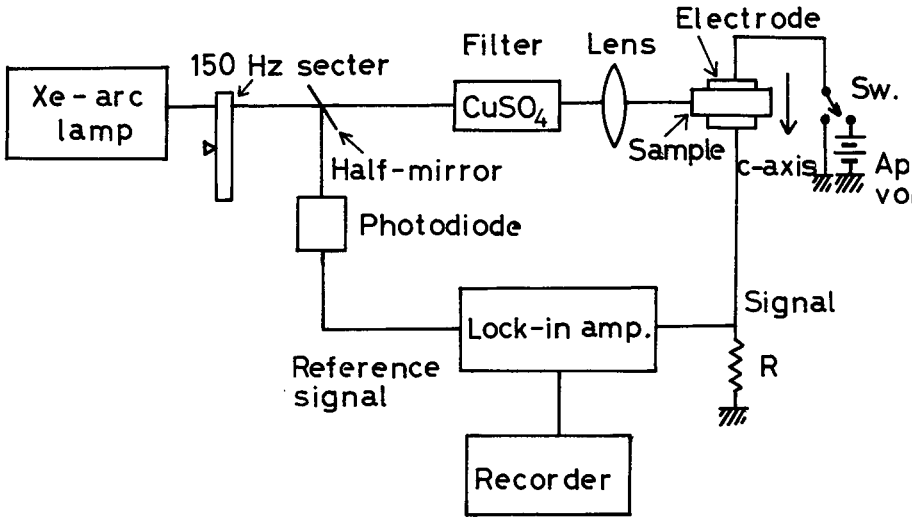


図2.5　ロックイン増幅器による光電流測定系

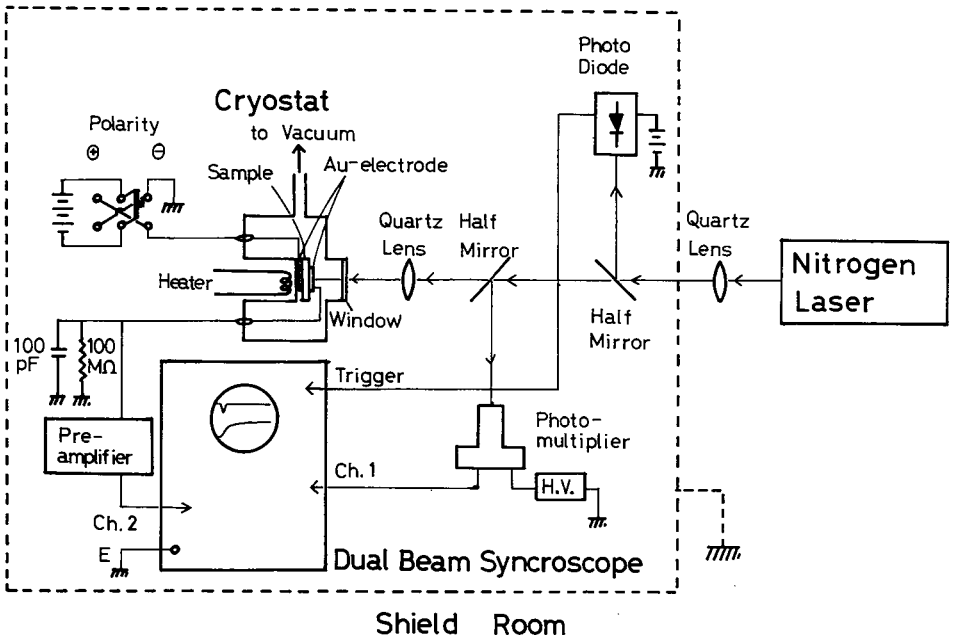


図 2.6　窒素レーザによる光電流の測定系

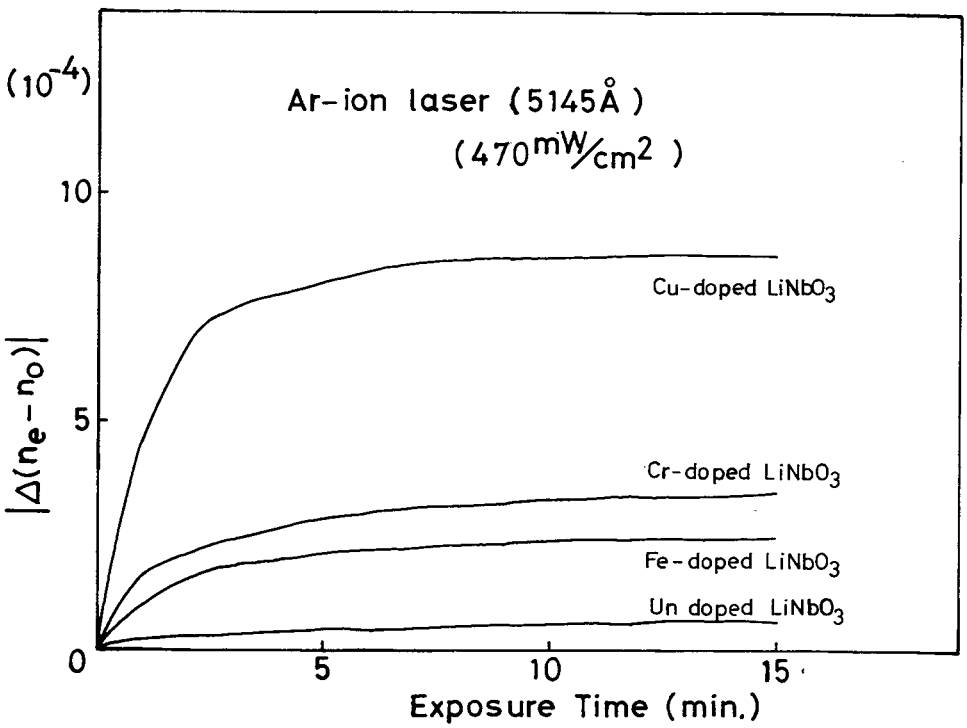


図 2.7　種々の処理を施した$LiNbO_3$の光損傷

還元処理した$LiNbO_3$にヘリウムネオンレーザ光を照射した時に生じる複屈折率の時間的変化（光損傷の時間的変化）を図2.8に示す。結晶の＋c軸方向（＋c→－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→＋c）は光損傷を受けにくく屈折率変化も小さい。

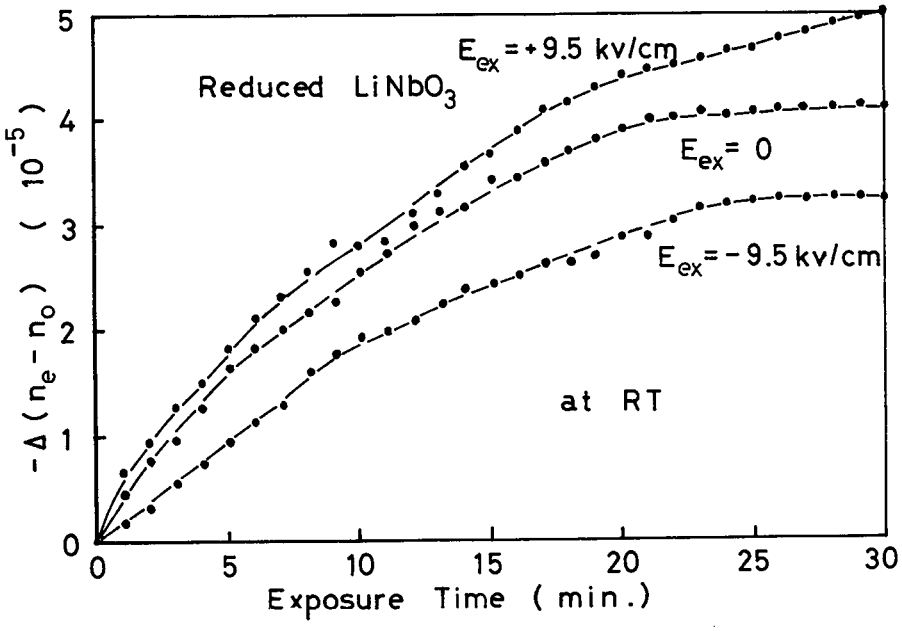
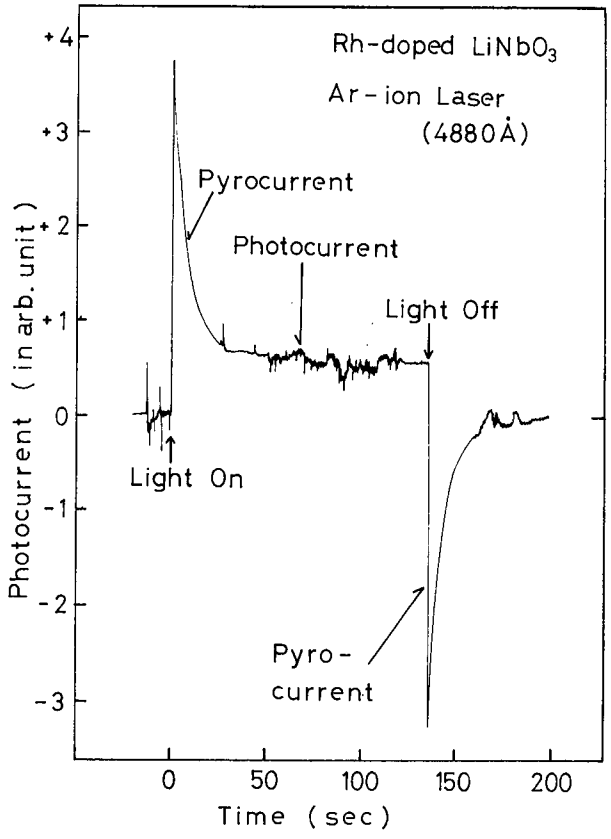
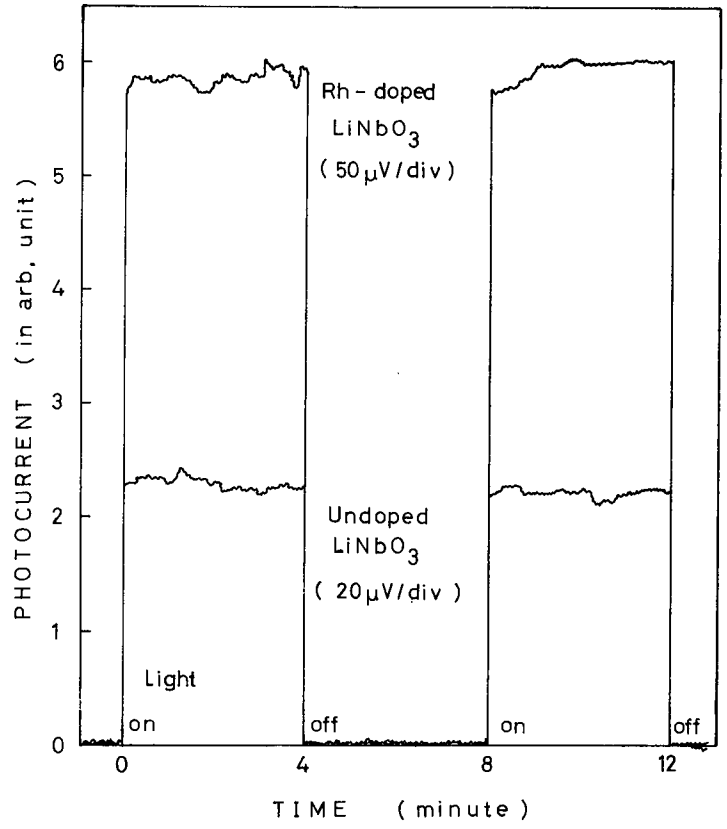


図2.8　還元処理$LiNbO_3$における光損傷の電界依存性

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。

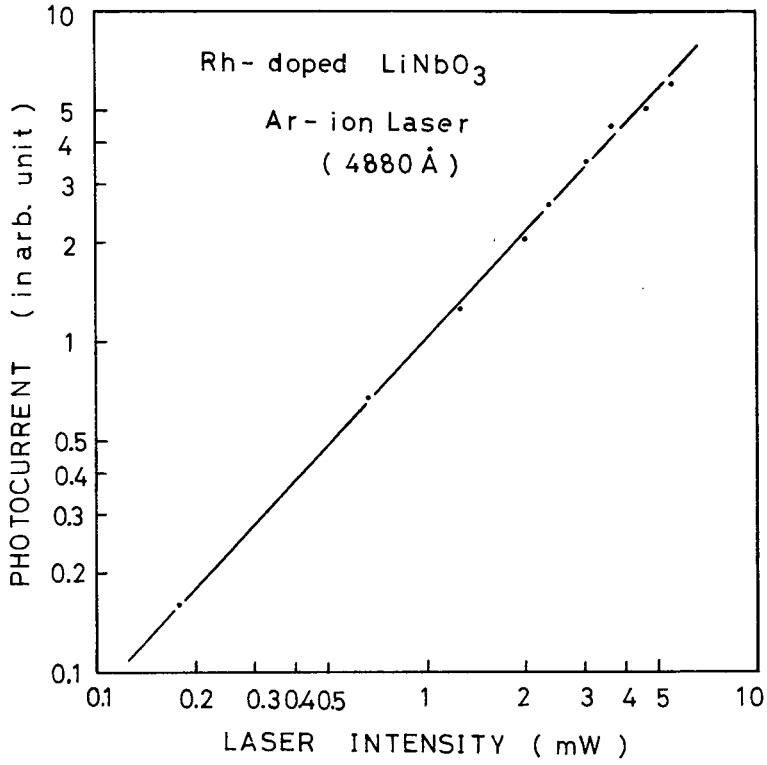


図2.10　光電流のレーザ光強度依存性

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Chen[15]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，

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

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と光電流 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

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

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

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

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2.11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2.11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2.12に示す様にほぼ一致する。さらに図2.13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

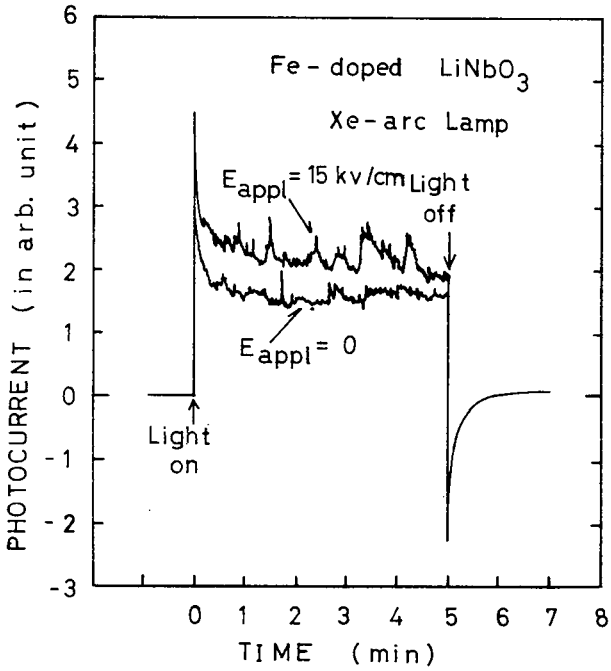


図 2.11　電界印加時の電流計によって測定した光電流及び焦電流波形

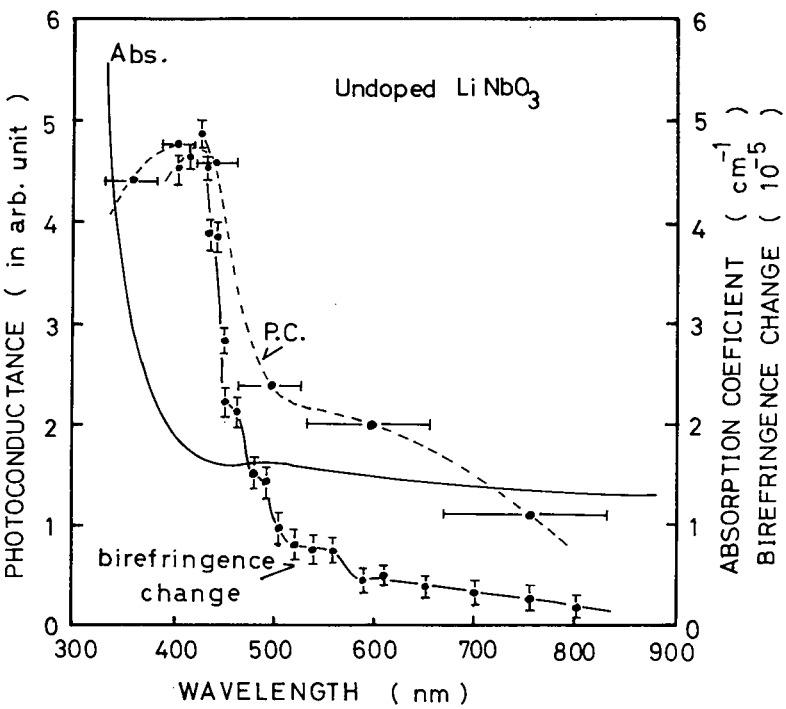
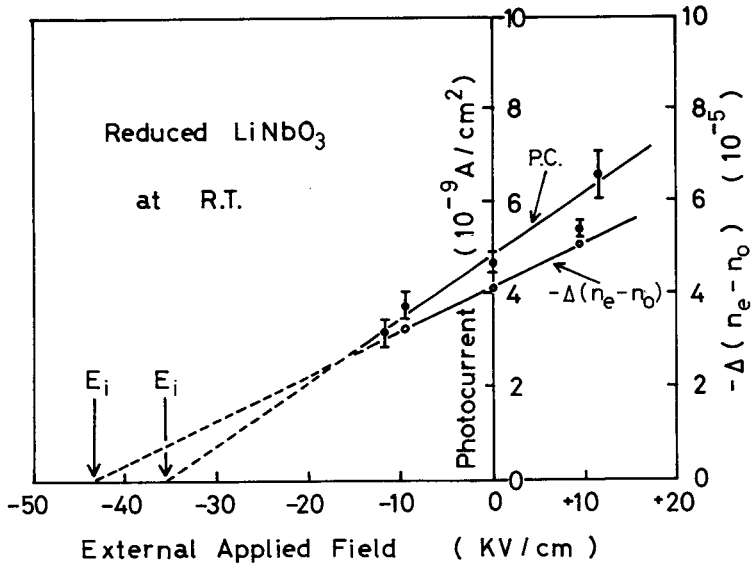
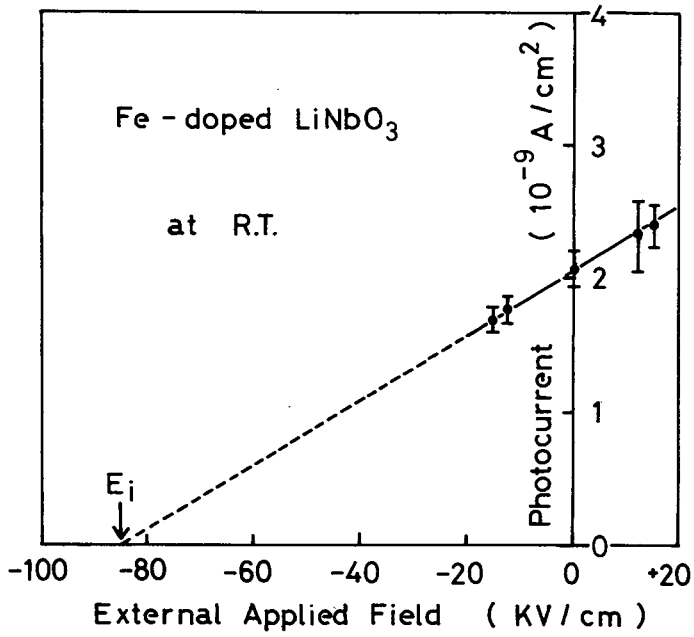


図 2.12　光損傷及び光電流の励起光波長依存性

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

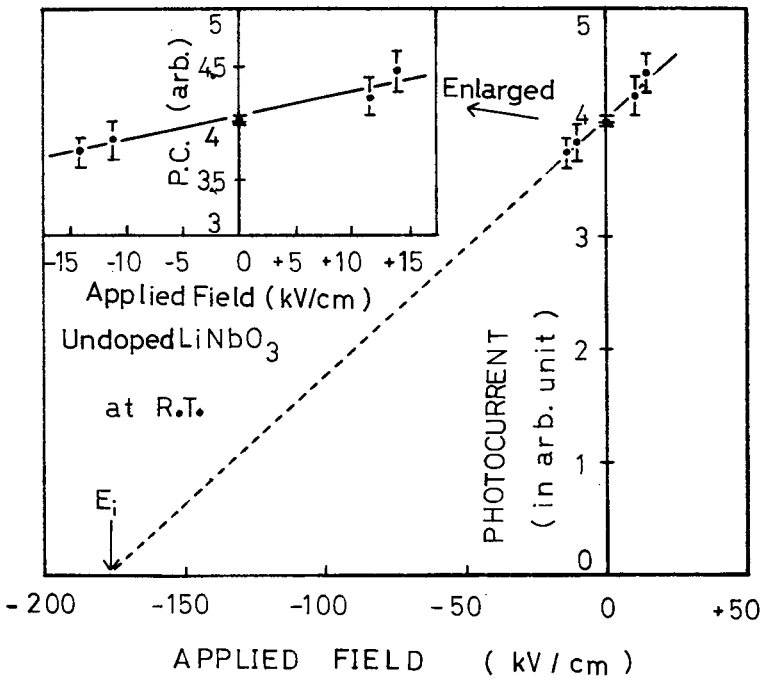


図 2.14　内部電界の推定（無添加 $LiNbO_3$）

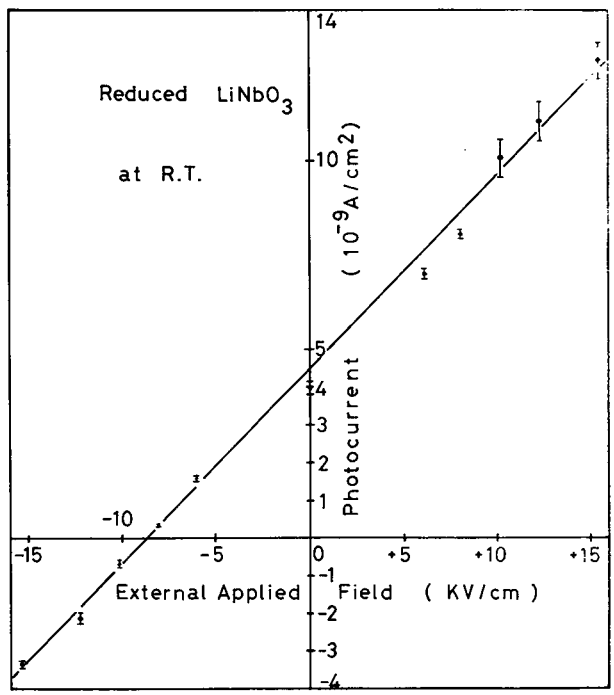


図 2.15　内部電界の推定（還元処理 $LiNbO_3$）

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まで減少した。なお参考までに$LiTaO_3$の場合は350kV/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 $(\Omega\cdot cm)^{-1}$
Undoped $LiNbO_3$		∿ 180 KV/cm	$\sim 10^{-17}$
Fe-doped $LiNbO_3$	from Isomet	∿ 85 KV/cm	$\sim 10^{-15}$
Reduced $LiNbO_3$ (#7)	600°C, 10^{-3}torr, 7 hours	∿ 35 KV/cm	$\sim 10^{-10}$
Reduced $LiNbO_3$ (#2)	550°C, 10^{-3}torr, 10 hours	∿ 11 KV/cm	$\sim 10^{-9}$
Reduced $LiNbO_3$ (#8)	600°C, 10^{-3}torr, 10 hours	∿ 8 KV/cm	$\sim 10^{-8}$
Undoped $LiTaO_3$		∿ 350 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，Chen[15]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

くなければならない。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$LiNbO_3$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$LiNbO_3$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。

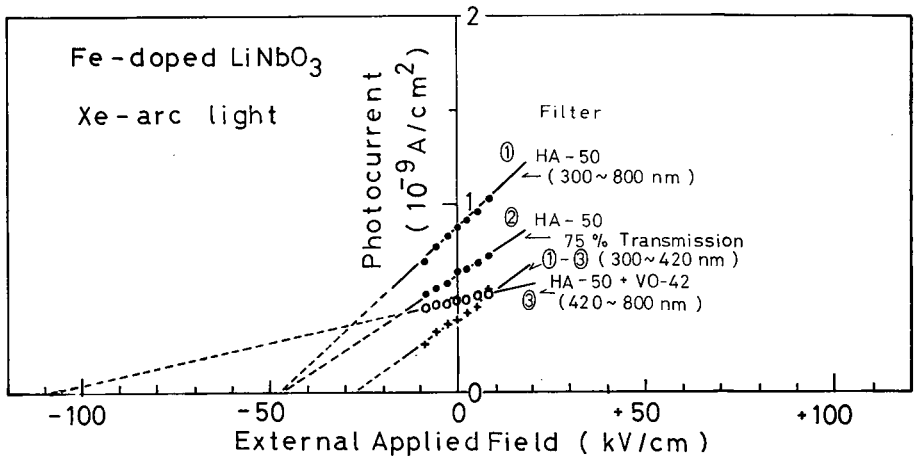


図2.16　内部電界の励起光波長依存性

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$LiNbO_3$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2.17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2.18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

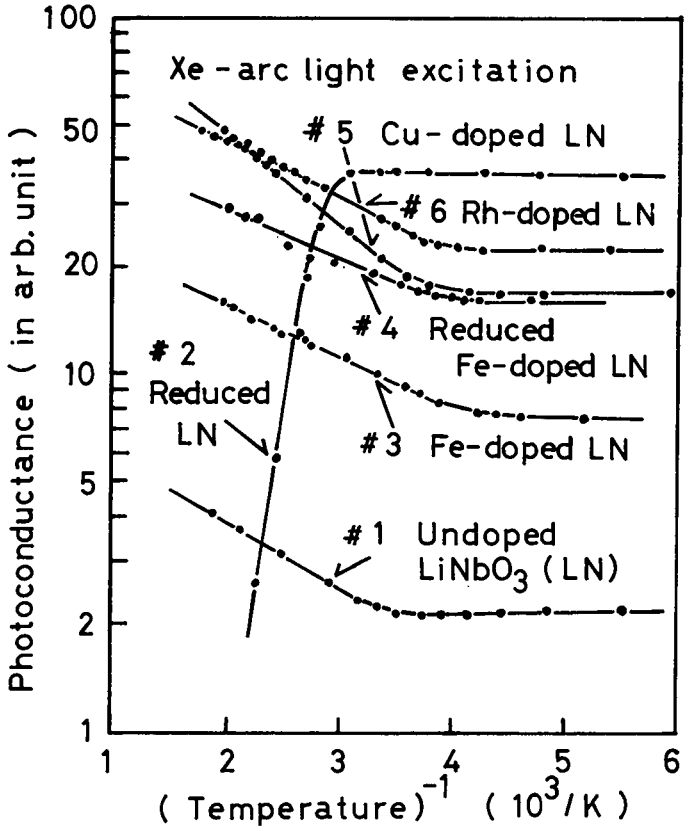


図 2.17　光電流の温度依存性

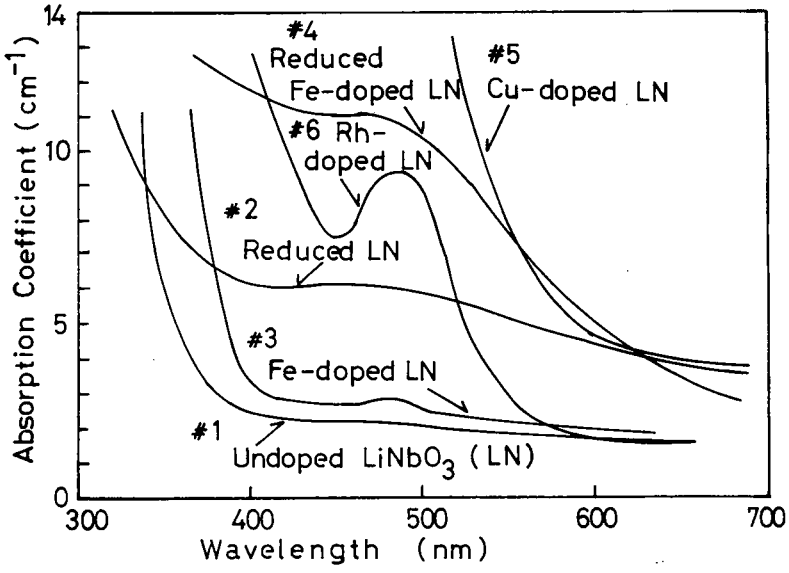


図 2.18　種々の処理を施した $LiNbO_3$ の光吸収係数

次に窒素レーザ光（波長３３７１Å）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。

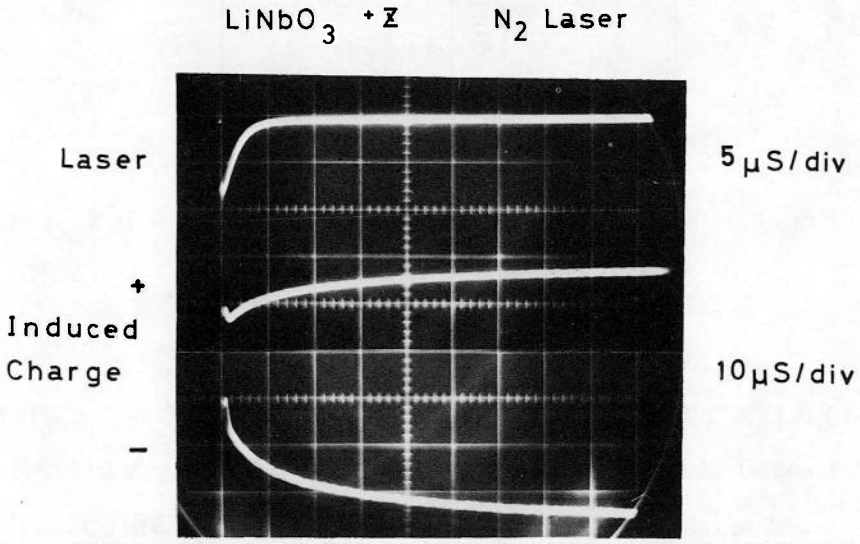


図2.１９　窒素レーザによる光電流波形（外部電界印加時）

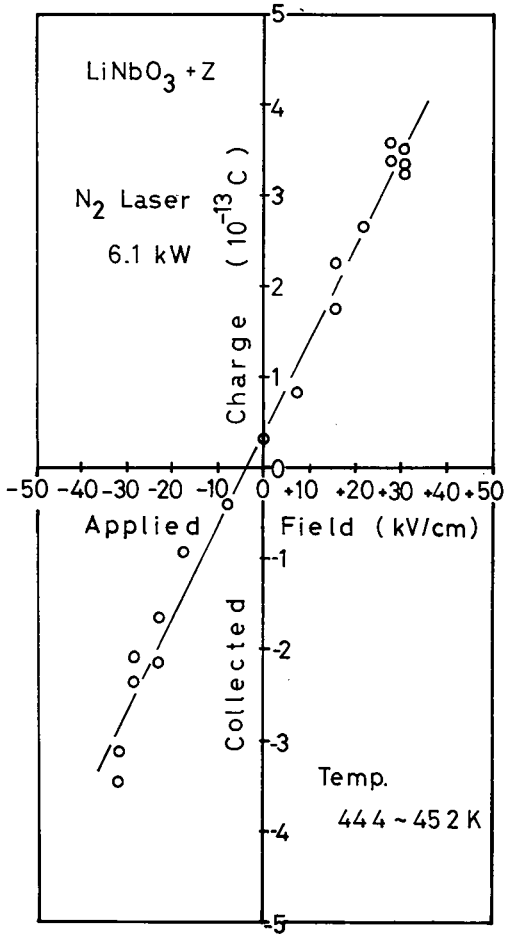


図 2.20　窒素レーザによる光電流の電界依存性

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]によりマンガン添加$LiNbO_3$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35mWのヘリウム・ネオンレーザ（波長6328Å）を光源として用いレンズで直径0.25mmに絞って試料に局部的に照射した。レーザ光は結晶の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$\Delta(n_e - n_0)$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

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

$$= 1.13\times10^{-8}E_s \qquad (2.17)$$

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。

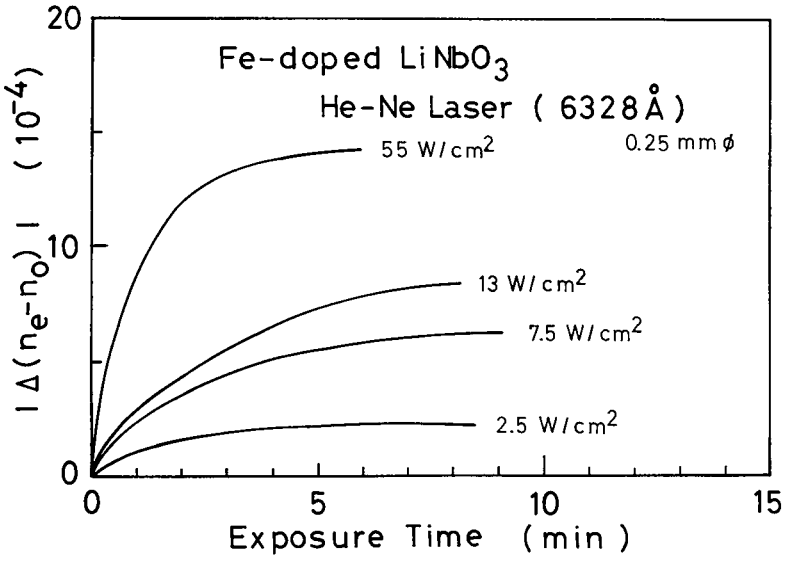


図2.21　ヘリウムネオンレーザ光による光損傷のレーザ光強度依存性

各々のレーザ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2.22の白丸で示される。

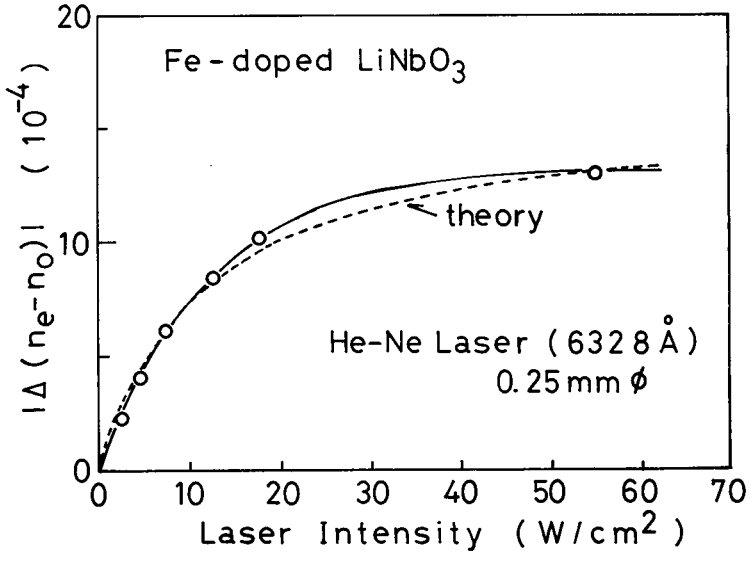


図2.22　光損傷によって生じた屈折率変化の時間的飽和値の光強度依存性

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

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

従って

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

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

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

の関係式で表わされる。（2.19）式は（2.20）式を用いると

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

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

$$\Delta(n_e - n_0) = \left(\frac{I}{I + n_D / n_{LO}} \right) \cdot \Delta(n_e - n_0)_{sat}$$

$$= \left(\frac{1}{1 + I_0 / I} \right) \cdot \Delta(n_e - n_0)_{sat} \,, \qquad (2.22)$$

但し $\Delta(n_e - n_0)_{sat}$ は $I \to \infty$ 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2.22において，実測値（白丸）に一致する様に（2.22）式のパラメータを決定すると

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

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

となり，（2.22）式の計算結果は図2.22の破線で示される。

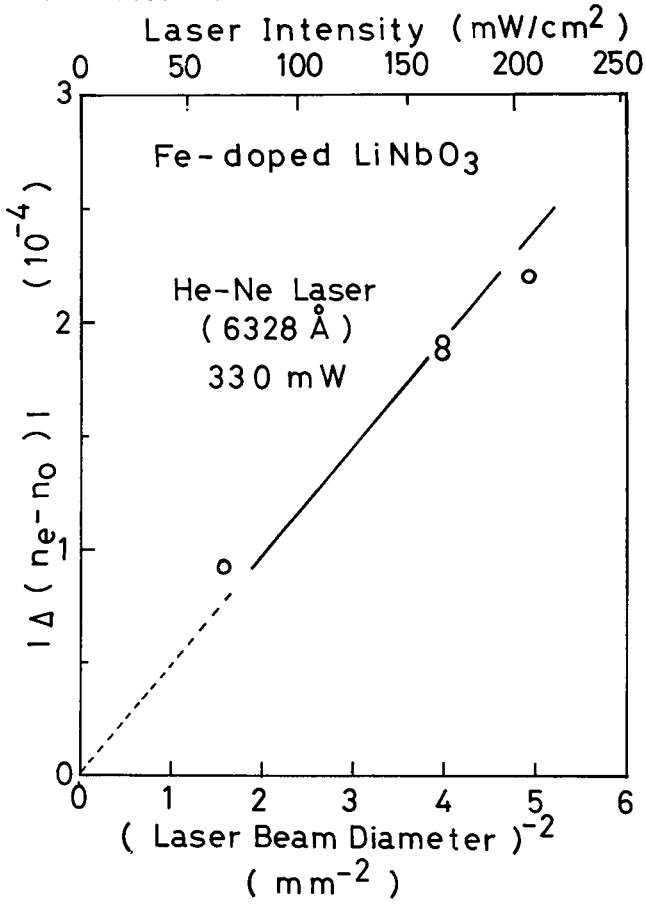


図2.23　光損傷によって生じた屈折率変化の時間的飽和値のレーザビーム径依存性

次にレーザの出力強度を一定に保ち，レーザ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2.23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光強度との比例関係を示しており，図2.22において

もレーザ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光強度にのみ関係し，レーザ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は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。

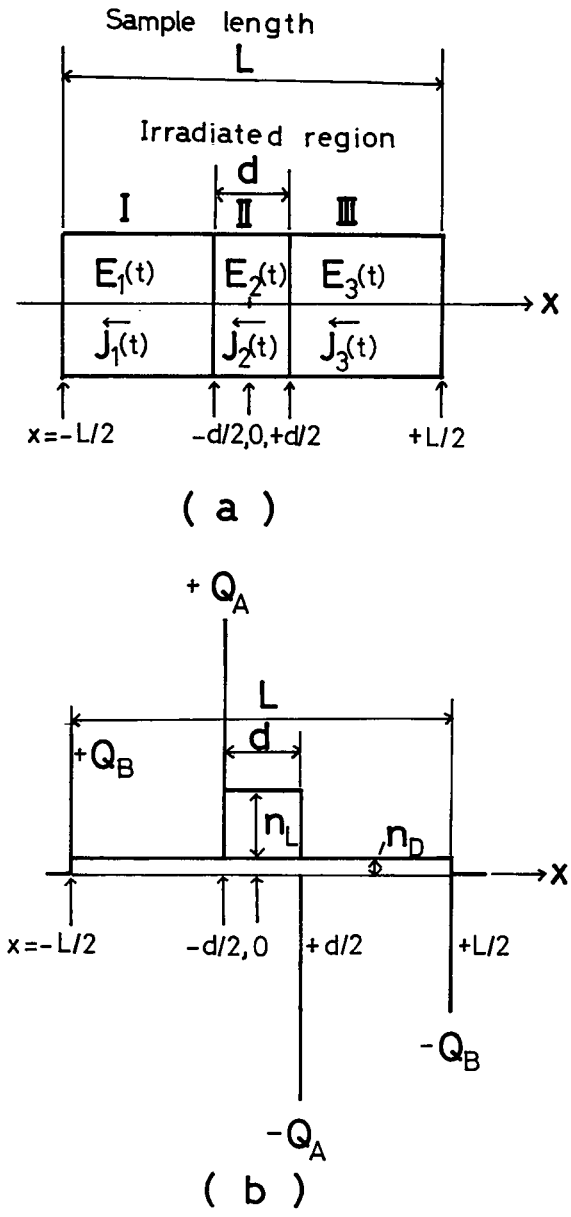


図 2.24　光損傷による屈折率変化の数値的解析

(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

$$\begin{cases} E_1 = E_{int} + E_{ind,1}(t) & (2.23) \\ E_2 = E_{int} + E_v + E_{ind,2}(t) & (2.24) \\ E_3 = E_{int} + E_{ind,1}(t) & (2.25) \end{cases}$$

$$\begin{cases} J_1 = e\mu n_D \{ E_{int} + E_{ind,1}(t) \} & (2.26) \\ J_2 = e\mu(n_D + n_L)\{ E_{int} + E_{ind,2}(t) \} + K\alpha I & (2.27) \\ J_3 = e\mu n_D \{ E_{int} + E_{ind,1}(t) \} & (2.28) \end{cases}$$

(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

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

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

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

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。

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

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

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\varepsilon E(x,t)=\rho(x,t) \qquad (2.32)$$

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との関係は一次元の場合

$$Q=\int \rho \mathrm{d}x \qquad (2.33)$$

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

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}Q_A(t)=-(J_1-J_2) & (2.34) \\ \varepsilon(E_1-E_2)=Q_A(t) & (2.35) \end{cases}$$

となる。同様に結晶の端面$x=-\dfrac{L}{2}$においては

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}Q_B(t)=J_1 & (2.36) \\ -\varepsilon E_1=Q_B(t) & (2.37) \end{cases}$$

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

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

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

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

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

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

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，

$$\Delta(n_e-n_0)=1.13\times10^{-8}\ E_{ind,2}(t) \tag{2.41}$$

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 $t\to\infty$ の時の値は $E_{ind,2}(t)=-E_{int}-E_v(\frac{1}{1+n_D/n_L})$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 $\Delta(n_e-n_0)=(\frac{1}{1+I_0/I})\times\Delta(n_e-n_0)_{sat}$ 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光(波長4965Å)をレンズで直径0.5mmに集光して，厚さ1mm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にレーザ光強度1.0W／cm^2，0.77W／cm^2，0.60W／cm^2に対して実測した値を図中○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図中破線で示すものである。レーザ光強度1.0W／cm^2，0.77W／cm^2，0.60W／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。それぞれのレーザ光強度1.0，0.77，0.60W／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 $\sigma_D = n_D e \mu = 1.5 \times 10^{-14} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ （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に示す様にレーザ光強度 I（W／cm^2）に対して，

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

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

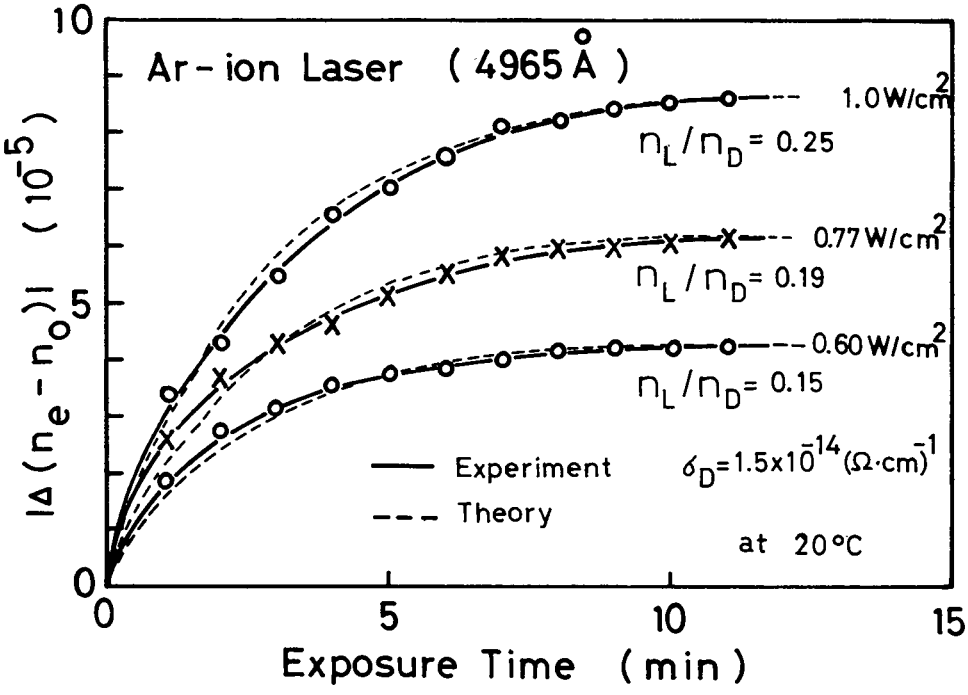


図2.25　アルゴンイオンレーザ光による光損傷のレーザ光強度依存性

と実験的に求まった。これは図2.22のレーザ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光，あるいはアルゴンイオンレーザ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ないと結論される。

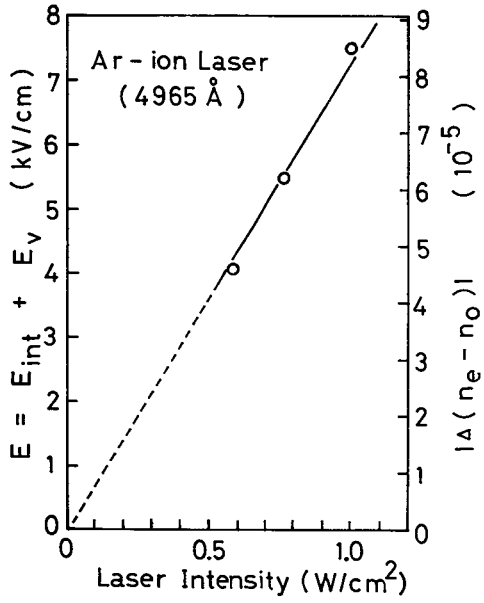


図2.26　光損傷から求めた内部電界のレーザ光強度依存性

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光（波長6328Å）を用いた。レーザ光を直径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光強度を0.3mV／cm^2まで弱めたものを使用した。X線の線源には銅の$K\alpha$線を用い，加速電圧30KV，陽極電流16mAとした。照射線量は8.2×10^2 rön／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・レーザ光（波長5145Å）をレンズで直径1.3mmに集光して（レーザ光強度0.5W／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光，ヘリウムネオンレーザ光など）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℃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。

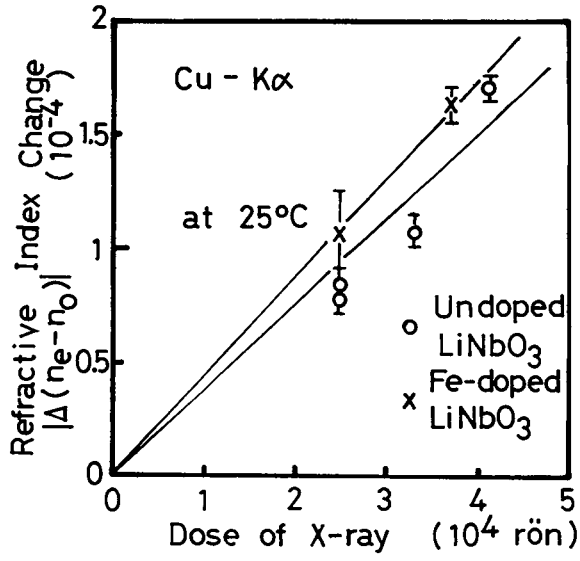


図 2.27　X線により誘起された光損傷

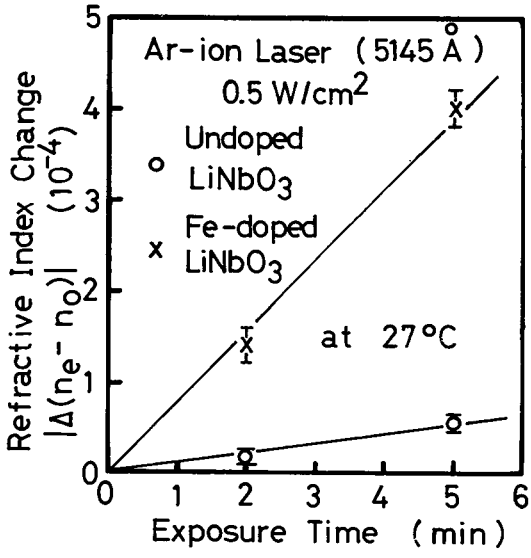


図 2.28　レーザ光により誘起された光損傷

一方，図2.28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$LiNbO_3$の方が無添加$LiNbO_3$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$LiNbO_3$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) $LiNbO_3$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　$\Delta(n_e - n_0)$は実験的に　I_0を光強度に依らない定数とすると

$$\Delta(n_e - n_0) \propto \left(\frac{1}{I_0/I + 1}\right)$$

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) $LiNbO_3$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　$LiNbO_3$ 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$LiNbO_3$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。

$LiNbO_3$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$LiNbO_3$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$LiNbO_3$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（$\sim 10^{-17}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$）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，$LiNbO_3$と同様なABO_3型の強誘電体である$SrTiO_3$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。$SrTiO_3$は$LiNbO_3$に比べ比較的移動度も大きく（常温で$\sim 10\ cm^2/V\cdot sec$[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$LiNbO_3$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$LiNbO_3$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。

先ず，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（3371Å）とする半値幅約8 nsec の窒素レーザ光を用いている。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

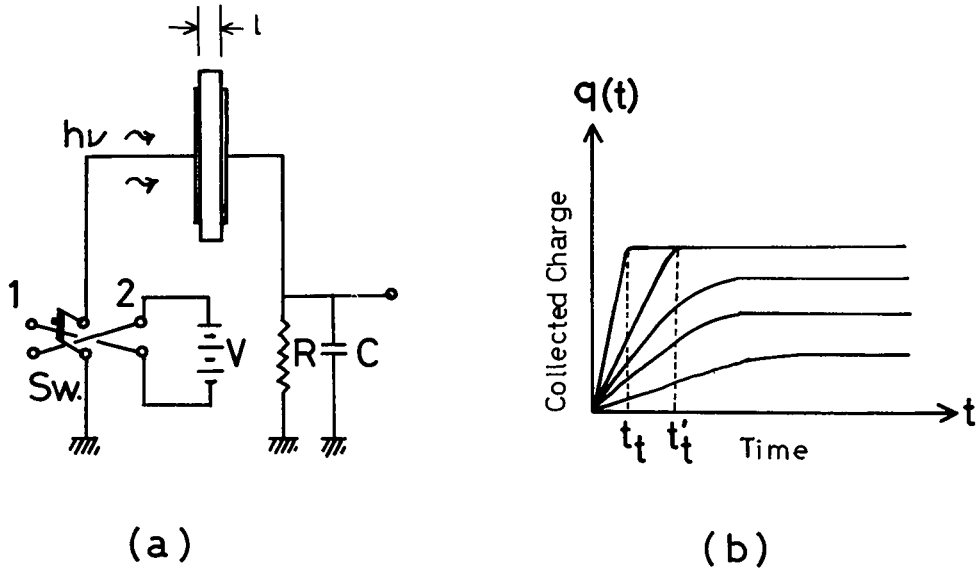


図3.1　時間走行法による電荷量の測定
(a)　測定系　　(b)　電荷波形

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

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

で示される。座標 x において生成される光電子数 $n^*(x)$ は

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

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

$$n(x,t) = n^*(x)\times\exp(-t/\tau)$$

$$= \alpha N_0(1-R)\eta\exp(-\alpha x)\cdot\exp(-t/\tau) \qquad (3.3)$$

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

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

となる。時間 t における誘起電流 $i(t)$ は

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

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

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 $\qquad w = \mu E\tau \qquad (3.7)$

を導入すると（3.6）式は

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

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

$$(3.8)$$

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 $\tau \geqq t \geqq t_t = \frac{l}{\mu E}$ 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，$t \geqq t_t$ の時間領域では

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

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

$$q(t_t) = -e\tilde{n}w\left\{\frac{1-\exp(-\alpha l)}{1-\alpha w}\right\}$$

$$= -e\tilde{n}l\{1-\exp(-\alpha l)\}/\left\{\frac{l}{w}-\alpha l\right\}$$

$$= -\frac{e\tilde{n}}{\alpha}\{\exp(-\alpha l)-1\} \qquad (3.10)$$

となり時間，電界共に依存しなくなる。

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

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

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 $\tau \gg t_t = \dfrac{l}{\mu E}$ 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 $t_t = \dfrac{l}{\mu E}$ の所で明瞭な屈曲点が現われこれから移動度 μ が $\mu = \dfrac{l}{t_t E} = \dfrac{l}{t_t V^2}$ 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 $t \geqq \tau$ 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。光源の窒素レーザは発振波長3371Å，発振半値幅8nsec，ピーク出力約500KWのパルス発振を行う。レーザ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100MΩの抵抗と100pF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。

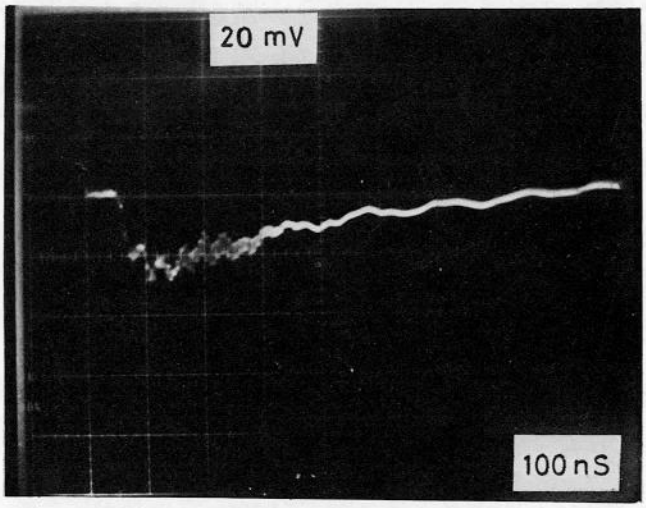
測定に用いた試料は無添加$LiNbO_3$，鉄添加$LiNbO_3$，還元処理$LiNbO_3$の3種類でそれぞれの試料の形状，処理方法は次に示す通りである。無添加$LiNbO_3$は厚さが共に0.2mmのY板及びZ板の2枚を用いた。鉄添加$LiNbO_3$は厚さ0.5mmのY板で拡散法にて鉄の添加を行った。その作成条件は，無添加$LiNbO_3$結晶上に金属の鉄を真空蒸着した後，空気中で1000℃にて72時間熱処理を行い鉄の拡散を行ったものである。鉄の不純物濃度は光吸収の測定から0.02mol%のFe_2O_3をメルト中に添加して引き上げた結晶[75]と同等であると考えられる。還元処理した結晶は厚さ0.78mmのZ板で～10^{-5}torrの真空中で10時間750℃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(cm^{-3})，振動子強度をf，屈折率をn，吸収係数をα(cm^{-1})，吸収の生じている領域はW_1(eV)からW_2(eV)までであるとすると

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

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～10^{17} cm^{-3}となった。

$LiNbO_3$ -Y　　N_2 Laser



Pyroelectric current

図 3.2　窒素レーザ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 50 Ω 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 μm 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起因する。

焦電流 i は

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

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。$LiNbO_3$の場合Kは6nC／cm^2・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50μm）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5×10^3m／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3.7×10^3m／sec，縦波の音速7.4×10^3m／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77K～450K 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～130℃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6mmのZ面間で共振する音波の伝播速度は4×10^3m／secと求まった。これはZ軸方向に伝播する横波の音速3.7×10^3m／sec [60]とよく一致する。

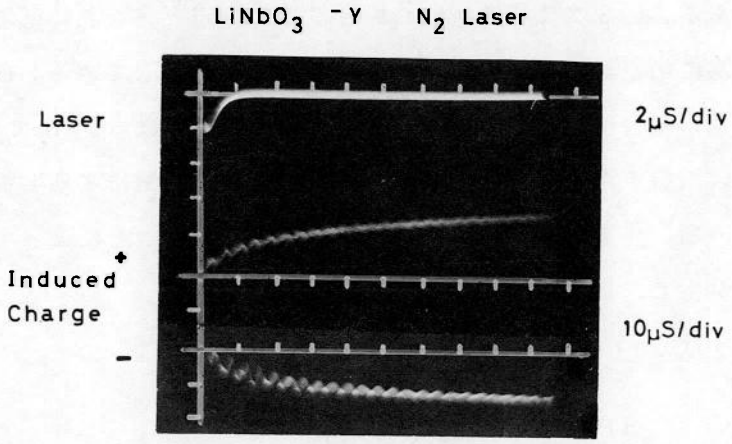


図3.3　窒素レーザ光による光電流波形

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。

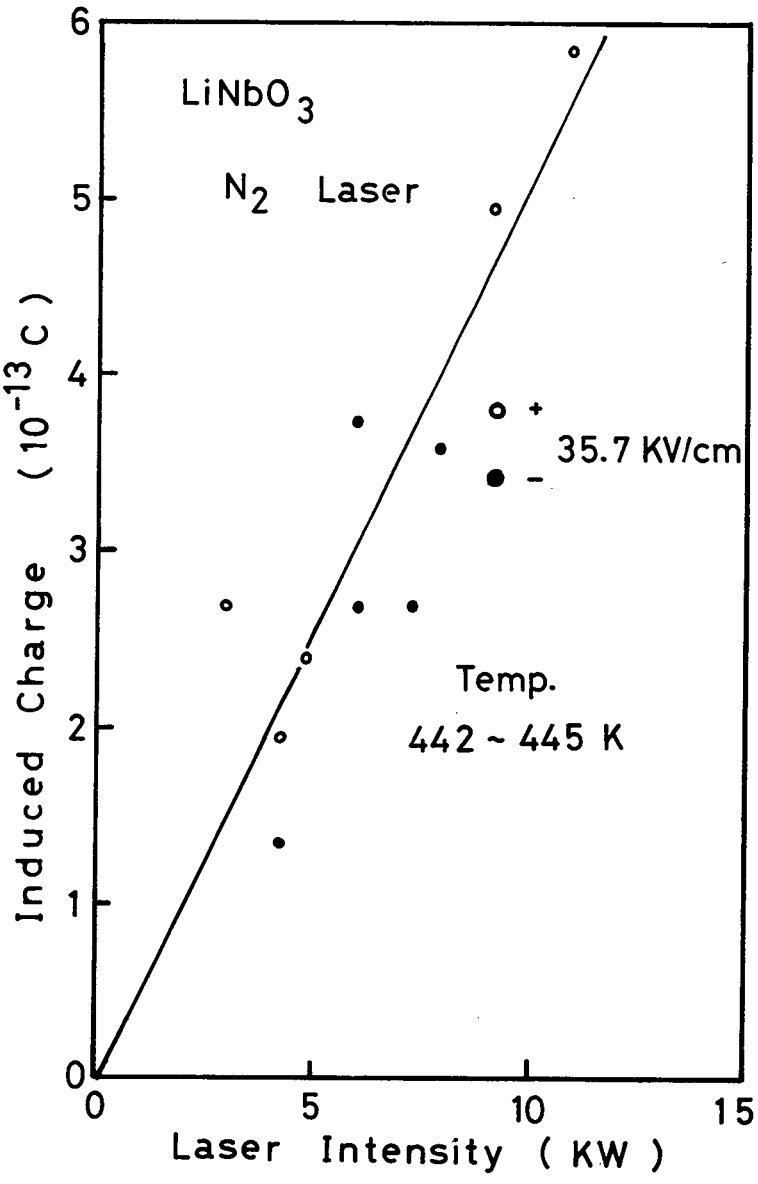


図 3.4　光電流のレーザ光強度依存性

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3.7eVであるから，窒素レーザ光（波長3371Å）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3371Åにおける吸

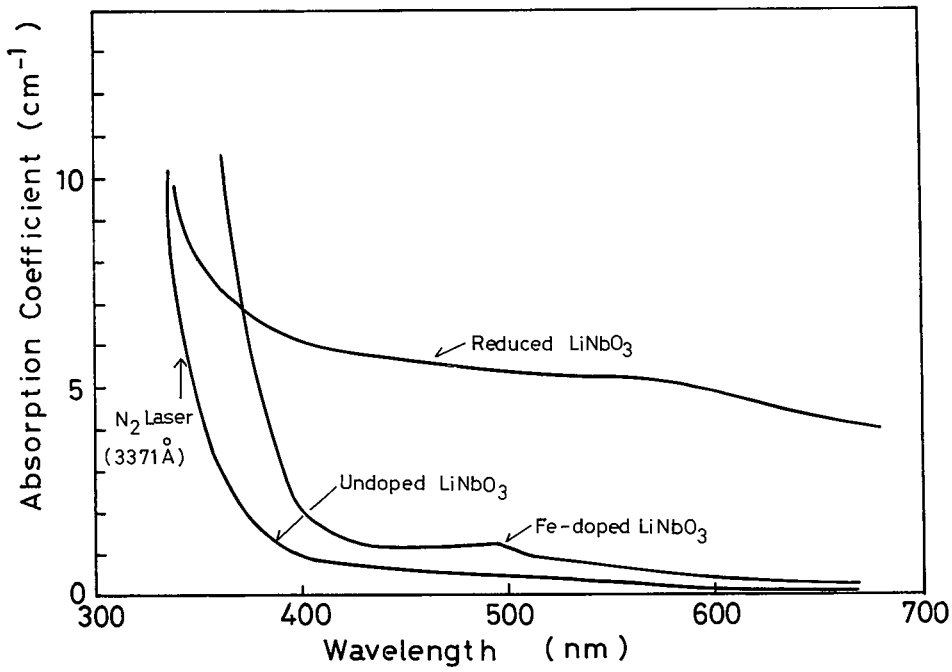


図3.5　種々の処理を施した$LiNbO_3$の光吸収係数
及び窒素レーザ光の波長

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0.2mm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，

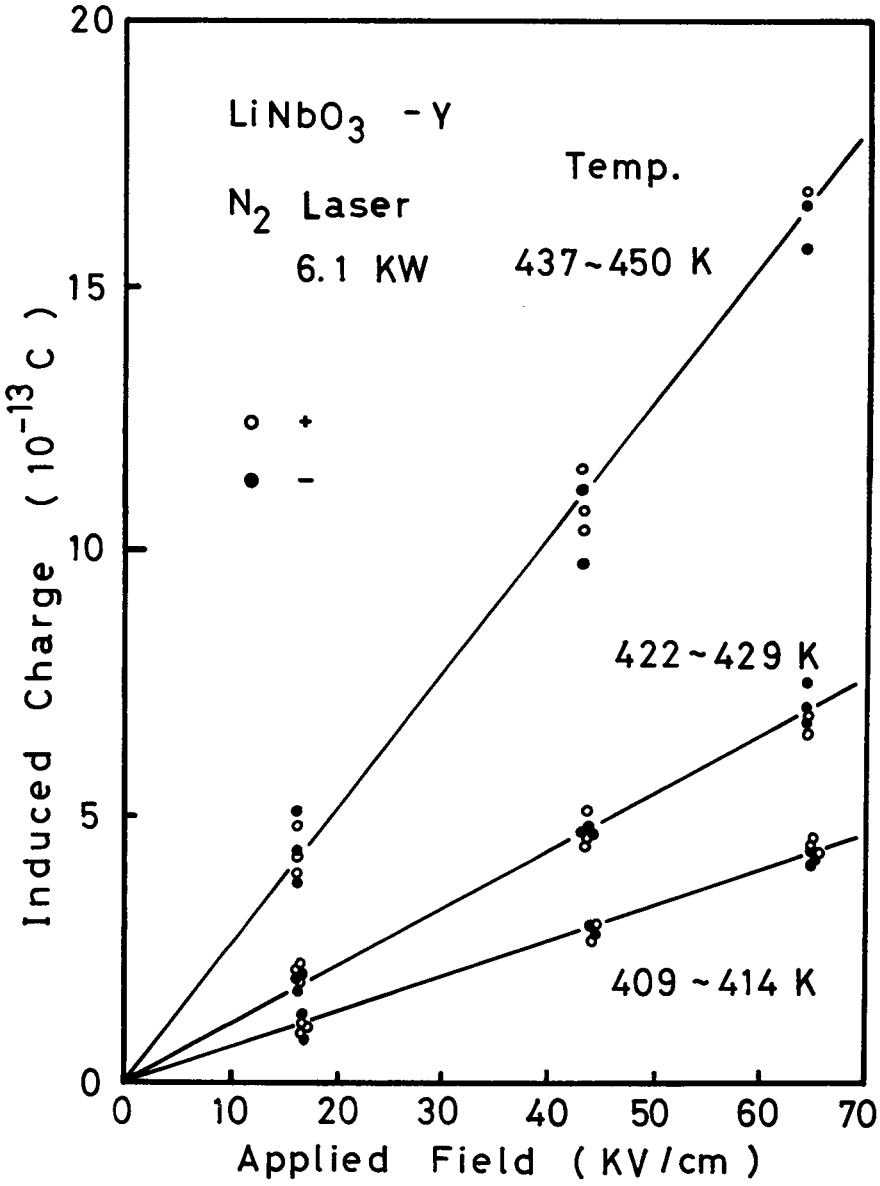


図 3.6　光電流の印加電界依存性

＋，－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$\tau \leqq t_t = l/\mu E$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$\mu\tau = 6.0\times10^{-10}\mathrm{cm}^2/\mathrm{V}$を用いると$E \geqq l/\mu\tau$の条件を満たす電界は

$$E \geqq 3\times10^8\ \mathrm{V/cm} = 300\ \mathrm{MV/cm}$$

となる。従って，電界強度が300MV／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 $\mu_H = 0.8\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{V\cdot sec}$[42]を用いるとキャリアの寿命は$\tau = 75\times10^{-10}$ secと求まる。
（但し$\mu\tau = 6.0\times10^{-10}\mathrm{cm}^2/\mathrm{V}$[35]とする。）

$LiNbO_3$結晶のD.C電界による破壊電界強度は2～300KV／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$LiNbO_3$，鉄添加$LiNbO_3$，還元処理$LiNbO_3$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℃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

$$Q = Q_0 \exp(-\varepsilon/kT) \qquad (3.14)$$

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$LiNbO_3$，鉄添加$LiNbO_3$，還元処理$LiNbO_3$でそれぞれ0.6eV，0.4eV，0.2eV 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。

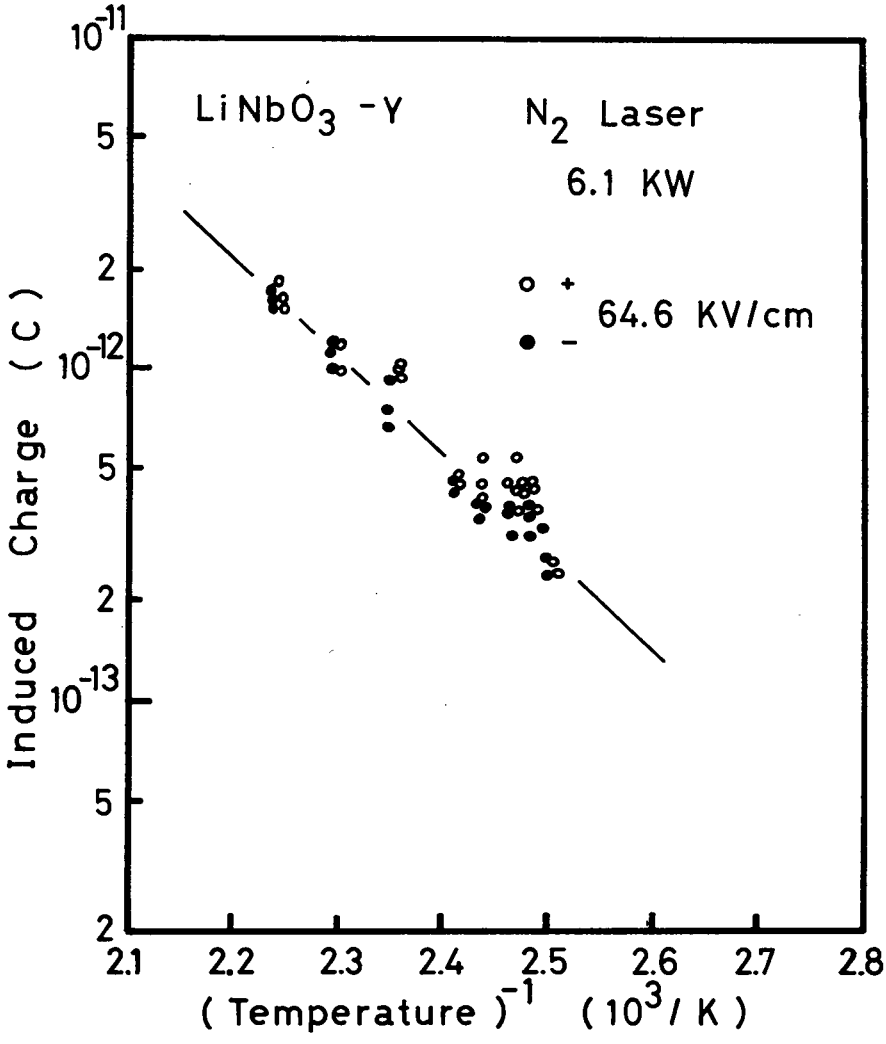


図3.7　光電流の温度依存性（無添加$LiNbO_3$）

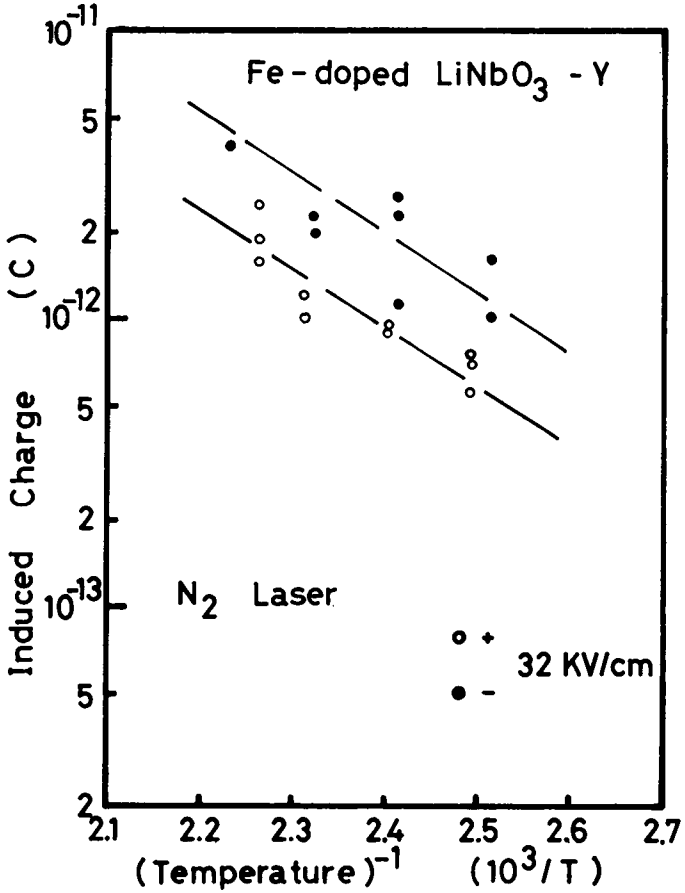


図 3.8　光電流の温度依存性（鉄添加 $LiNbO_3$）

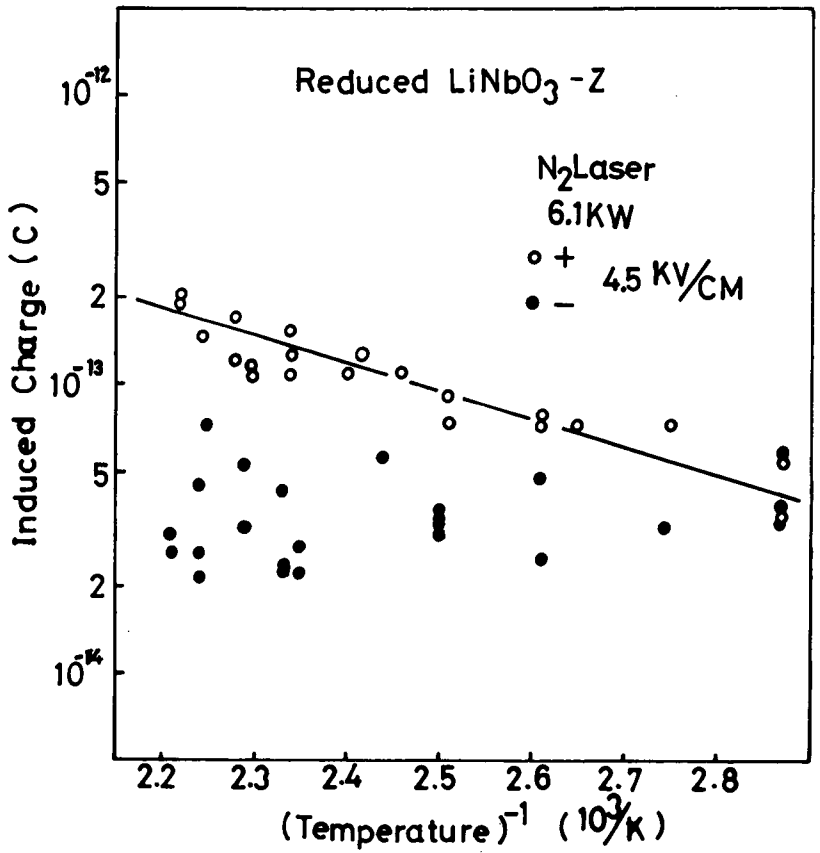


図 3.9　光電流の温度依存性（還元処理 $LiNbO_3$）

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低く，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 $\boldsymbol{E}$，磁界 $\boldsymbol{H}$ が存在している場合，電流密度 $\boldsymbol{J}$ は次の様に表わされる。[96),97)]

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

ここで $\sigma(\boldsymbol{H})$ は電気伝導度，$\alpha(\boldsymbol{H})$，$\gamma(\boldsymbol{H})$ 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。

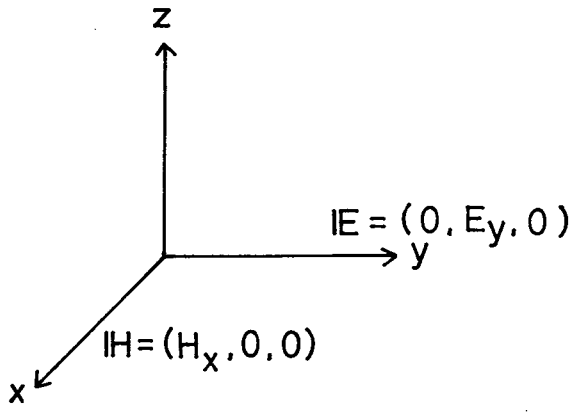


図3.10　キャリア移動がない時の電界及び磁界の方向

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態（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。

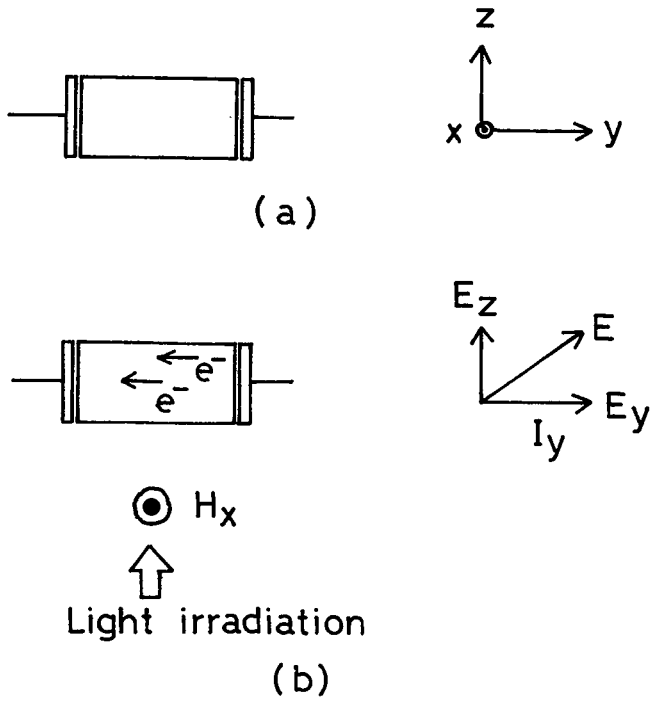


図3.11　高抵抗光電導体の光ホール効果法の原理図

(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)　過渡的状態（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$\boldsymbol{E}$は加えた電界E_yに等しい。また電流密度$\boldsymbol{J}$は磁界の影響を受けて3つの成分を持つ。従って

$$\begin{cases} \boldsymbol{E} = (\ 0\ ,\ E_y\ ,\ 0\ ) \\ \boldsymbol{J} = (\ J_x,\ J_y\ ,\ J_z\ ) \\ \boldsymbol{H} = (\ H_x,\ 0\ ,\ \ 0\ ) \end{cases} \qquad (3.16)$$

となる。ここで$\boldsymbol{J}$の各成分は(3.15)式から

$$\begin{cases} J_x = 0 \\ J_y = \sigma\ (\boldsymbol{H})\ E_y \\ J_z = -\alpha\,(\boldsymbol{H}) H_x E_y \end{cases} \qquad (3.17)$$

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_y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

$$\begin{cases} \boldsymbol{E} = (\ E_x,\ E_y,\ E_z\ ) \\ \boldsymbol{J} = (\ 0\ ,\ J_y,\ 0\ ) \\ \boldsymbol{H} = (\ H_x,\ 0\ ,\ 0\ ) \end{cases} \qquad (3.18)$$

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

$$\left.\begin{aligned} E_x &= 0 \\ E_z &= \frac{\alpha(H)}{\sigma(H)} \cdot H_x \cdot E_y \end{aligned}\right\} \qquad (3.19)$$

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

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。この様な状態における測定では，常に過渡的状態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と

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

と定義され，その値はtransient の状態の場合には(3.17)式より

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

また Steady の状態の場合には(3.19)式より

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

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

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

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 − Brown[98] 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3.12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

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

但し，d，lは図3.12に示す試料の長さである。

となる。ここで単位系をμ_H：cm^2/V·sec，ΔV，V：Volt，H：Gauss，l，d：cmとすると 定数cは10^8となる。

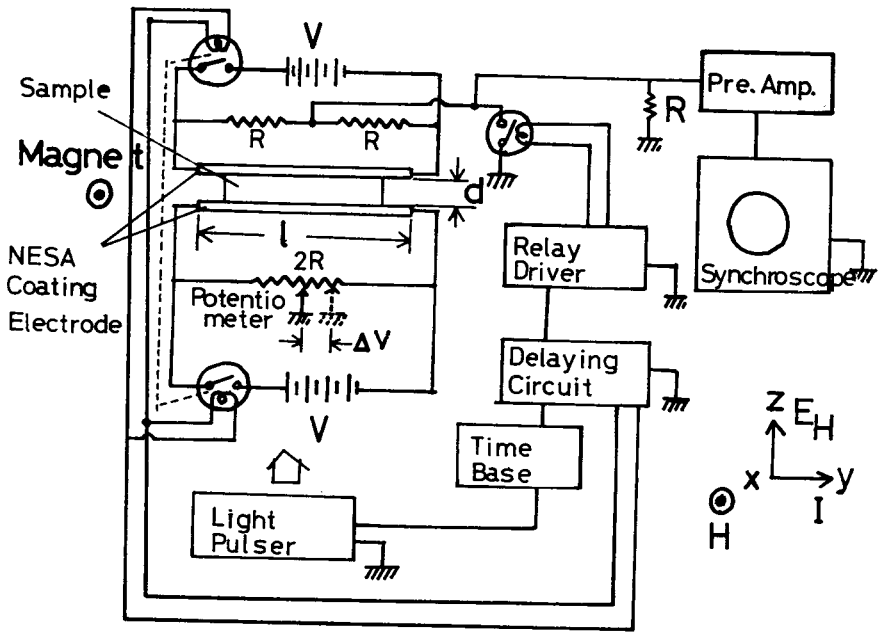
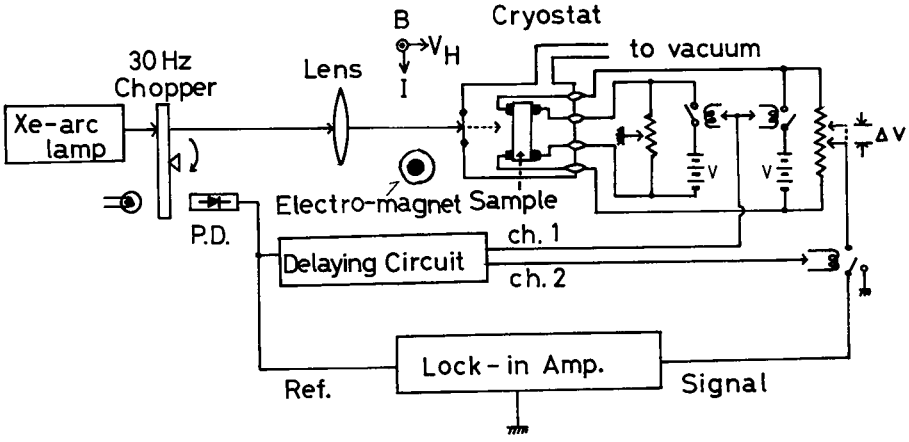


図3.12　Ahrenkiel－Brown による光ホール効果の測定系
（参考文献98より引用）

3.3.2　ホール移動度測定

図3.13に筆者[42]が実際に測定に用いた光ホール効果測定の回路系を示す。図3.12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3.14は励起光，印加電圧，ホール電圧の時間的関係を示している。全照射光量を少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。



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

c : 10^8 , B : Gauss , V, ΔV : Volt

l, d : cm

図3.13　光ホール効果法によるホール移動度の測定系

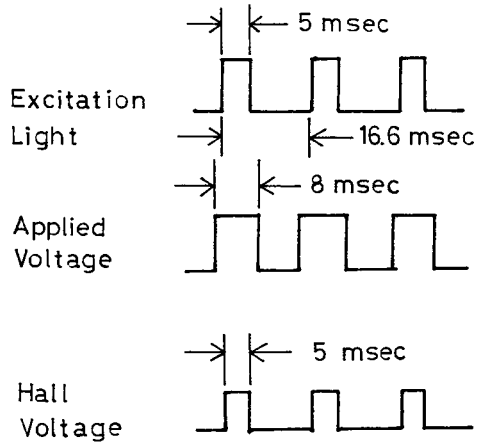


図 3.14　励起光，印加電界，ホール起電圧の時間関係

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～10^{-5} torr の真空中で石英管内に封じ込み750℃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～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

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

但し　ΔV：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5〜15KGaussの磁界の範囲では一定値を示し，μ_H=0.8 cm^2/V・secであった。測定結果から293〜143K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。

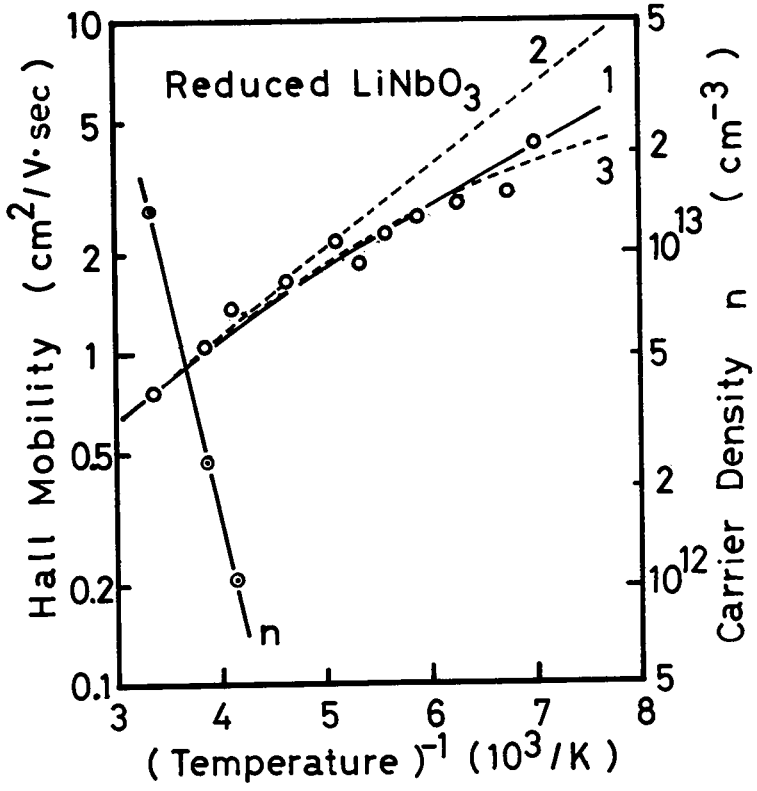


図3.15　還元処理$LiNbO_3$のホール移動度の温度依存性

○ホール移動度μ_H(cm^2/V・sec), ⊙光キャリア密度n(cm^{-3})

曲線1：μ_H= 0.21{exp(450/T)−1}(cm^2/V・sec)(式3.28),

曲線2：μ_{op}= μ_o{exp(Θ/T)−1}(cm^2/V・sec), μ_o=0.14, Θ=560(式(3.29)),

曲線3：1/μ=1/μ_{op}+1/μ_I, μ_{op} = 0.14{exp(560/T)−1}(cm^2/V・sec), μ_I =9(cm^2/V・sec)(式(3.30),式(3.31))

曲線n：n=n_o exp(−ε/KT), n_o=5.8×10^{16}cm^{-3}, ε=0.27 eV (式(3.32)), k=1.38×10^{-23} (J/K)

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

$$\mu_H = \mu_o\{\exp(\Theta/T)-1\} \quad (3.29)$$
（曲線２）

で与えられる。ここで Θ はデバイ温度，μ_o は定数とする。光ホール効果の測定から求まった（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 $\Theta = 560$K を用い，（3.30）式の μ が実測値と合う様に μ_{op}，μ_I を求めると

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

$$n = n_0 \exp(1 - \varepsilon/kT) = 5.8\times10^{16}\cdot\exp(-0.27/kT) \quad (\mathrm{cm}^{-3}) \qquad (3.32)$$

n_0：比例定数

ε：活性化エネルギー（eV）

k：ボルツマン定数　（$=1.38\times10^{-23}$ 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0.27eVとなる。

以上の結果から，$LiNbO_3$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$LiNbO_3$や無添加$LiNbO_3$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$LiNbO_3$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$LiNbO_3$，鉄添加$LiNbO_3$（Isomet社製）及びそれぞれの2種類の結晶を700℃で～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

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\varepsilon / kT) \qquad (3.33)$$

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 $\varepsilon = 0.95$ 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 $\varepsilon = 0.65$ 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0.50eVであるが無添加 $LiNbO_3$ では ε は0.55eVと求まった。

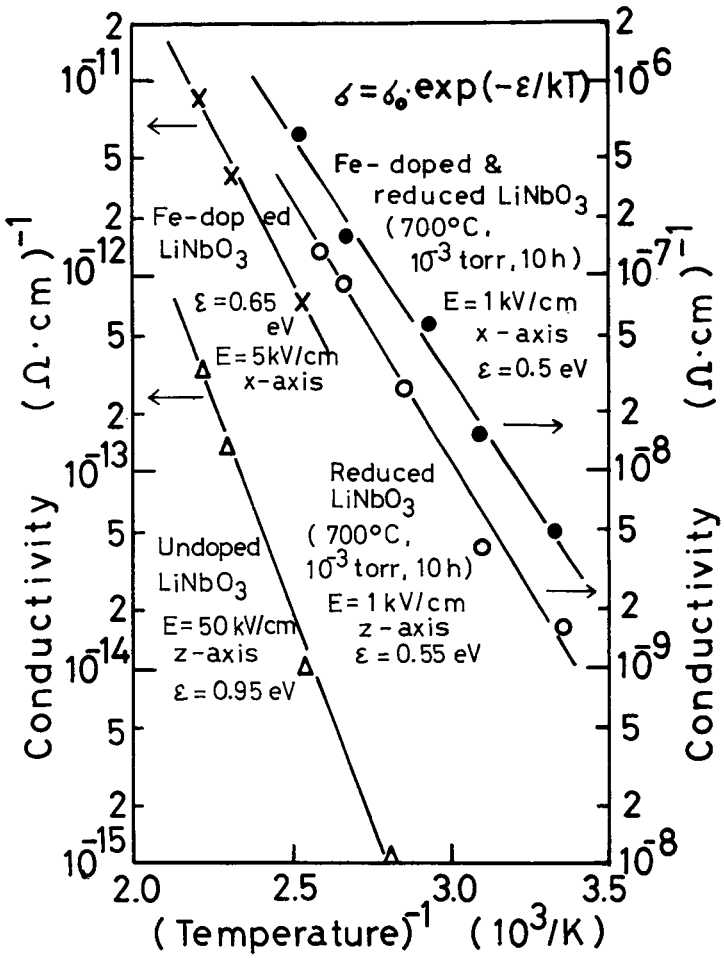


図3.16　電気伝導度の温度依存性

無添加$LiNbO_3$を～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。

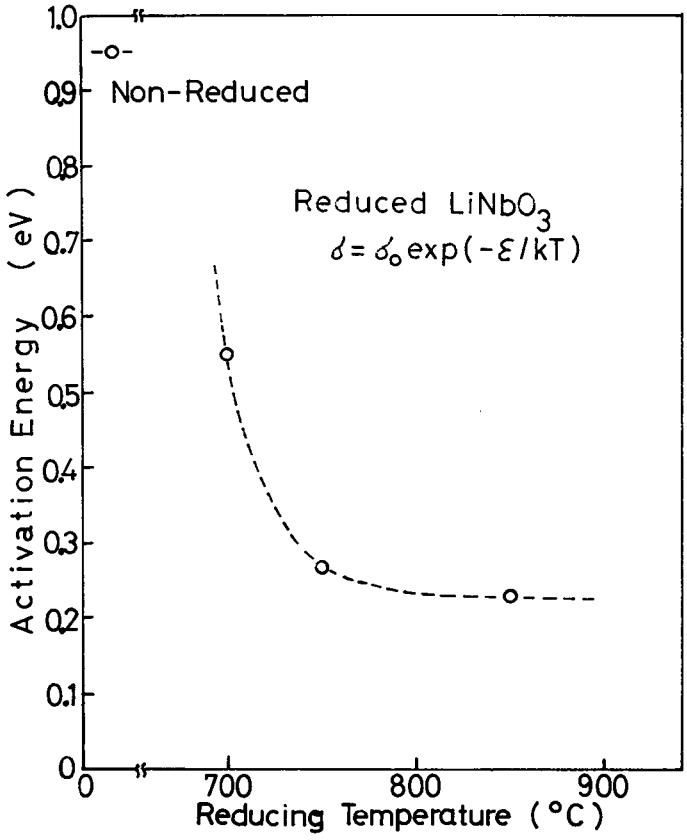


図3.１７　還元処理$LiNbO_3$の電気伝導度から求めた活性化エネルギーの処理温度依存性

活性化エネルギーは６５０℃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0.２２ｅＶ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0.２２ｅＶ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関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3.18は還元処理した$LiNbO_3$（850℃，～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。

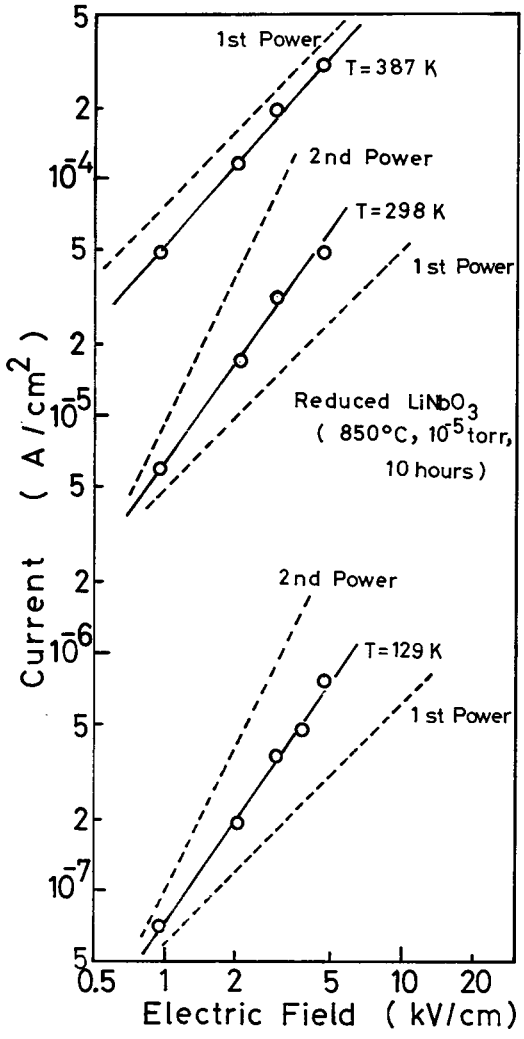


図3.18　還元処理$LiNbO_3$の電流－電界特性

3.5節　結　　言

第3章で述べた$LiNbO_3$単結晶の電気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) 窒素レーザによる光電導の測定では，パルス光で励起している為に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5×10^3 m／sec，Z軸方向へ伝播する音速は4×10^3 m／sec，と求まり従来報告されている値にほぼ一致する。

2) 窒素レーザ光によって誘起される光電流はレーザ光強度に比例する。このことは，窒素レーザ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に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に，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まった。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 cm^2／V・secと求まった。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

$\mu_H = 0.21\{\exp(450/T)-1\}$ (cm^2／V・sec) の関係式で実験的に示される。またデバイ温度は450Kと求まり，すでに比熱から求めて報告されている値[99]（560K）とも比較的良い一致を示す。

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様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0.95eV，鉄添加$LiNbO_3$では0.65eV，還元$LiNbO_3$では処理条件によって0.55eV～0.22eV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1.1eV[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，これは両者に関与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　$LiNbO_3$単結晶の光学的性質

4.1節　緒　　言

$LiNbO_3$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，$LiNbO_3$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。

$LiNbO_3$単結晶を紫外光で励起すると900mm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（Cr^{3+}）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Glass[100)]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，$LiNbO_3$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。

$SrTiO_3$[103)]，CaF_2[104)]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)]やディスプレーへの応用[104)]も検討されている。しかし$LiNbO_3$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$LiNbO_3$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

$LiNbO_3$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光[34),102)]，ルビーレーザ光[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。Glass[100)]はこのフォトルミネッセンスをCr^{3+}不純物による発光であるとし，Al_2O_3中のCr^{3+}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，$LiNbO_3$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。[34)]その後Parsons 等[102)]は鉄を添加した後，Li_2CO_3中で熱処理を行いFe^{2+}に還元すると強い発光を呈することからFe^{2+}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$LiNbO_3$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（Cu_2SO_4）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。

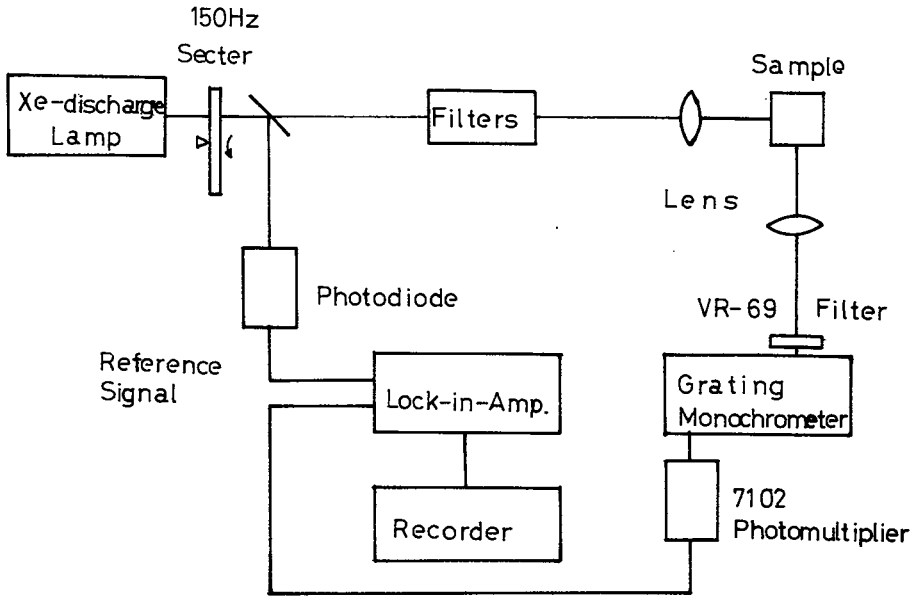


図 4.1　フォトルミネッセンスの測定系

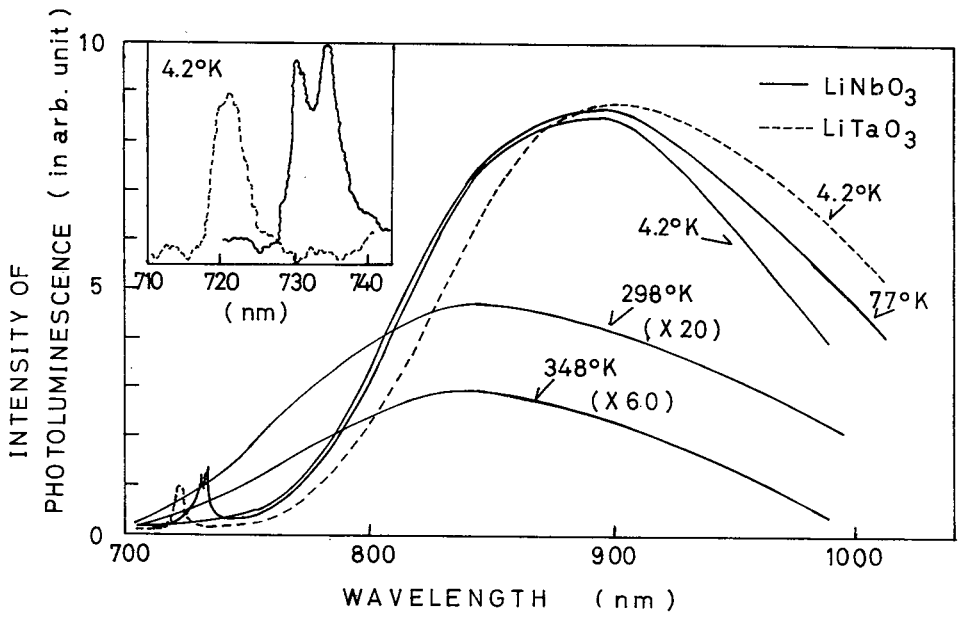


図 4.2　無添加 $LiNbO_3$ 及び無添加 $LiTaO_3$ の
フォトルミネッセンススペクトル

図4.2に示す様に900mm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4.2Kで観測された。$LiNbO_3$と結晶構造が類似している$LiTaO_3$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$LiNbO_3$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$LiNbO_3$を議論の対象とし$LiTaO_3$については参考程度にとどめる。

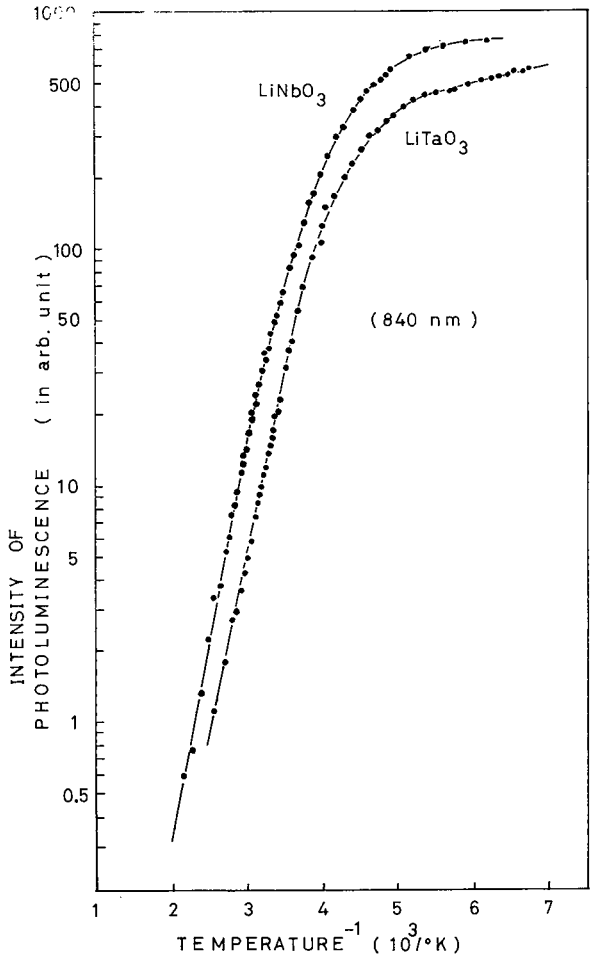


図4.3　フォトルミネッセンス強度の温度依存性

$LiNbO_3$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

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon / kT) \qquad (4.1)$$

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$LiNbO_3$では $\varepsilon = 0.33$ eV，比較の為に示した$LiTaO_3$では $\varepsilon = 0.31$ 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。

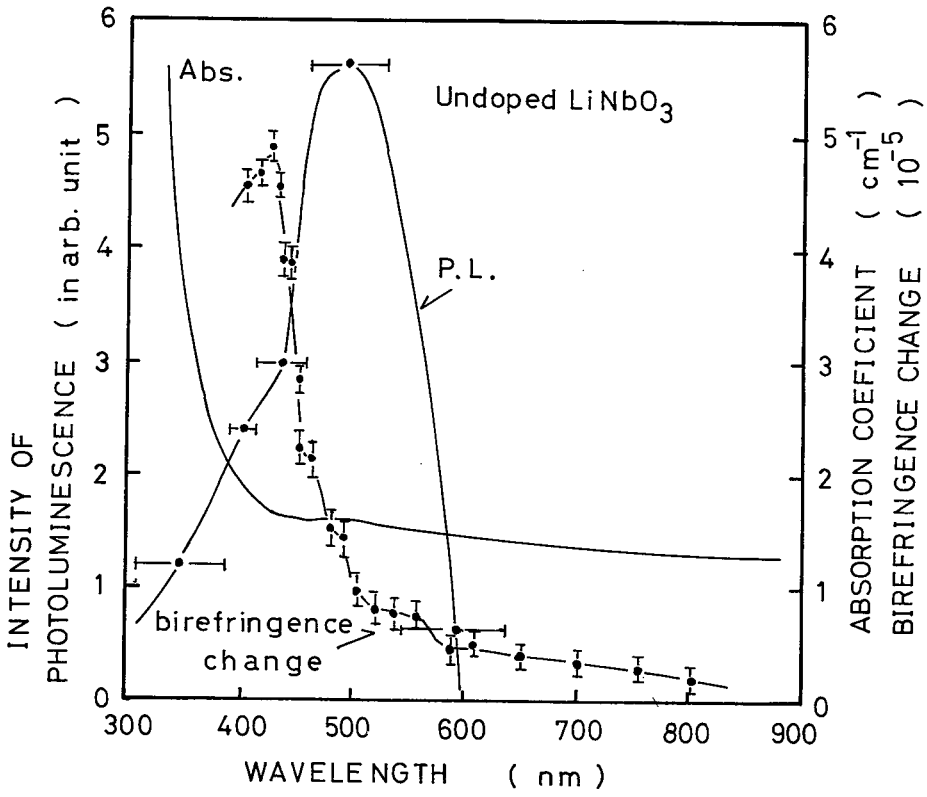


図4.4　無添加$LiNbO_3$のフォトルミネッセンス
及び光損傷の励起光波長依存性

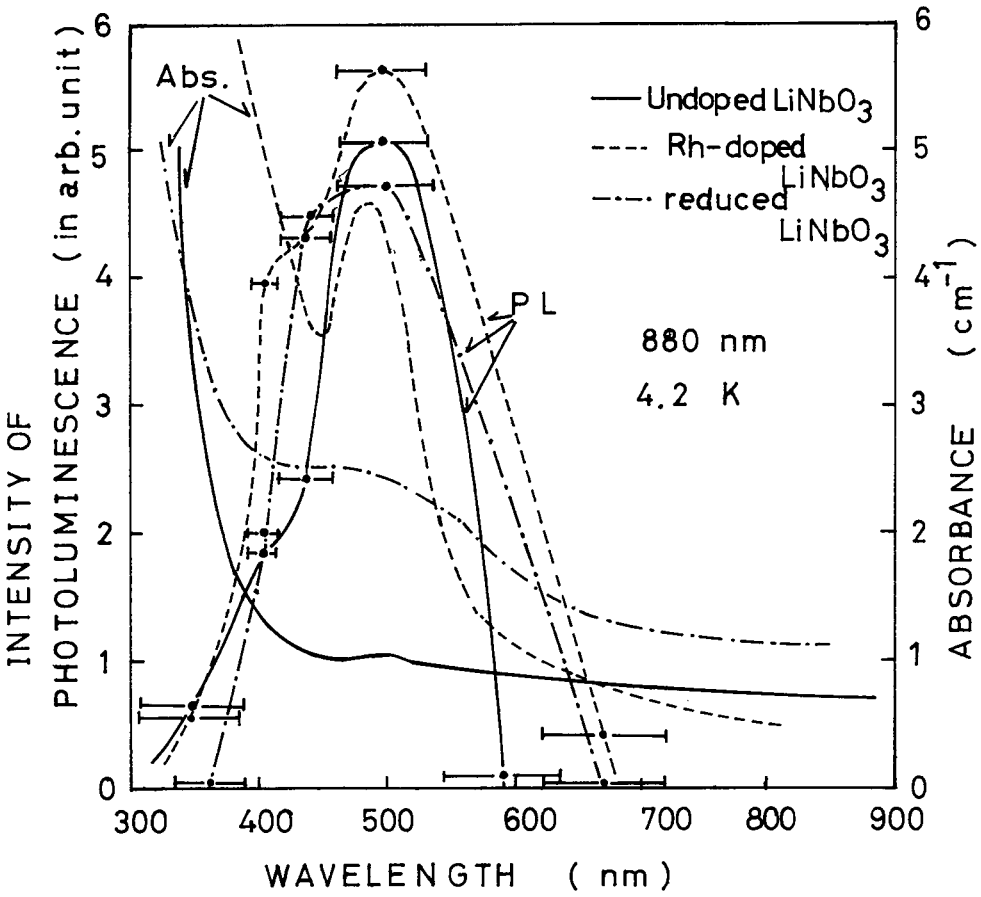


図 4.5　フォトルミネッセンスの励起光波長依存性

（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900nm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。

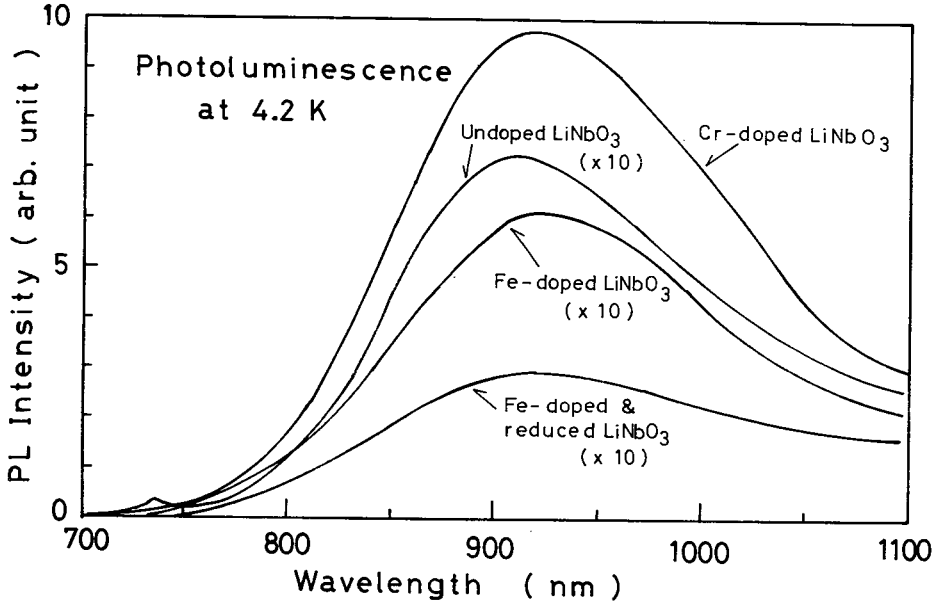


図4.6　鉄添加$LiNbO_3$のフォトルミネッセンス（クロム添加$LiNbO_3$との比較，×10は10倍に拡大したことを示す。）

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っ

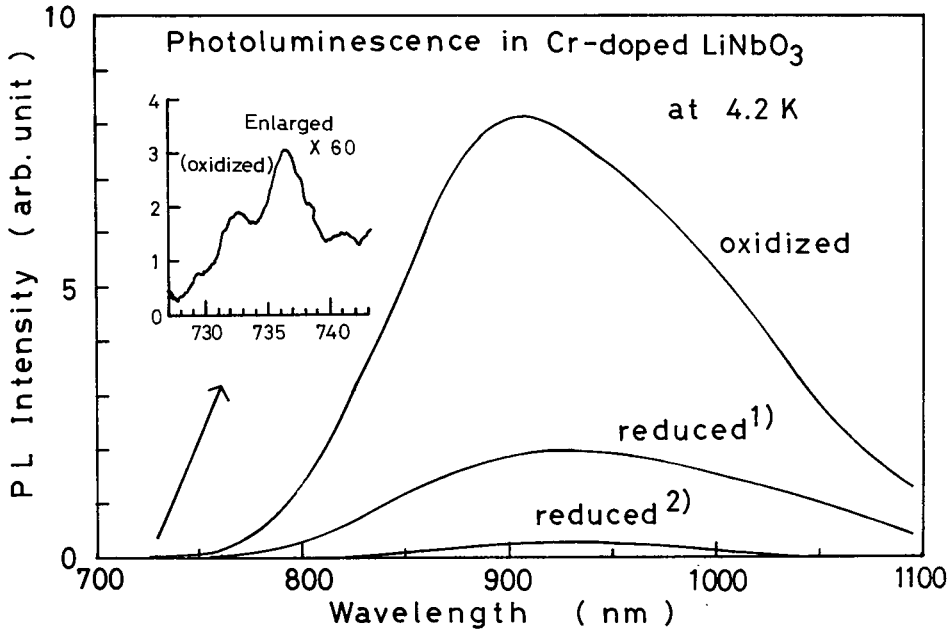


図 4.7　クロム添加 $LiNbO_3$ 及び還元処理したクロム添加 $LiNbO_3$ のフォトルミネッセンス

1)　650℃，～10^{-5} torr，10時間還元処理

2)　750℃，～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（～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。尚空気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，$I_{PL,O}$ を定数，k をボルツマン定数とすると

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

で表わされ，活性化エネルギー ε_{PL} は1.7eV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

$$V_{O_2} = v_{O_2} \exp\left(-\varepsilon_{V_0} / kT\right) \qquad (4.3)$$

で示され，活性化エネルギー ε_{V_0} は1.9eV 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℃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。

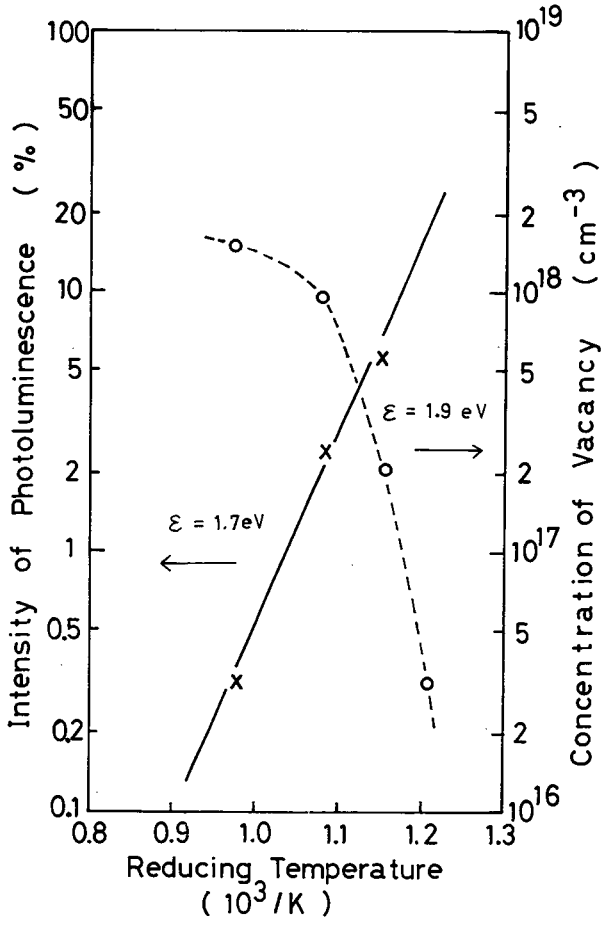


図4.8　クロム添加 $LiNbO_3$ のフォトルミネッセンス強度と酸素欠陥密度との関係（酸化した $LiNbO_3$ 結晶の発光強度を100%とした時のそれぞれの強度を%で表示している。）

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]の行った$LiNbO_3$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$Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2$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。

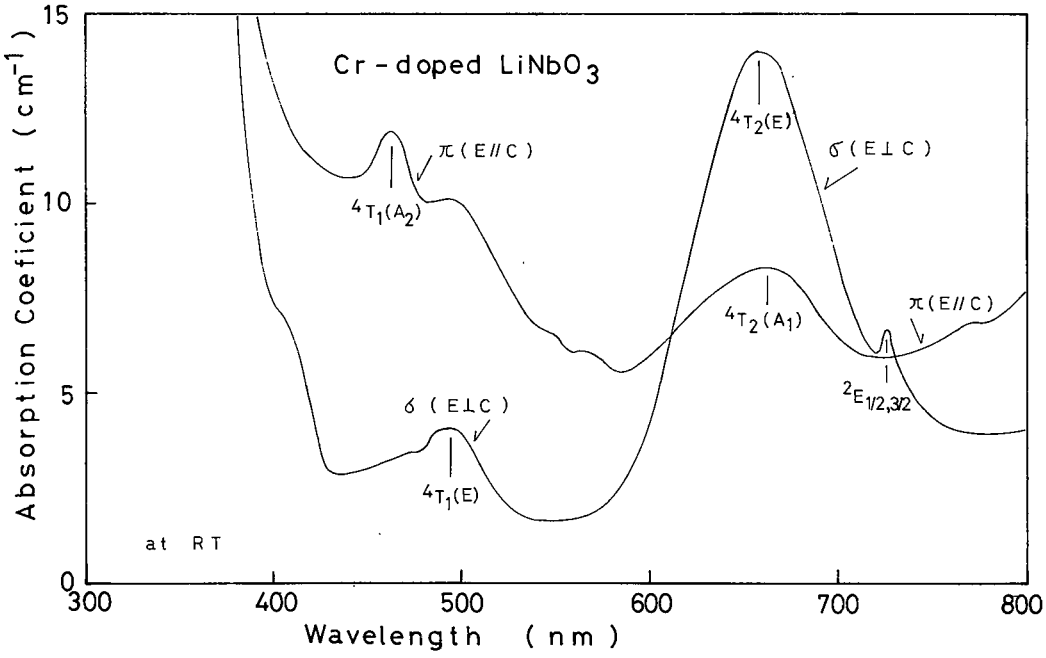


図 4.9　クロム添加$LiNbO_3$の光吸収スペクトル

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。Glass[100]や Burns等[108),109]が行った同定を用いるとそ

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，900nm付近に幅の広いピークを持つ発光は$^4T_2$から^4A準位へ遷移する際の発光（11000cm^{-1}），さらに732nmと736nmに鋭いピークを持つ発光は$^2E_{1/2}$，$^2E_{3/2}$から^4A準位への遷移による発光（13650cm^{-1}，13580cm^{-1}）と考えられる。900nmの発光は幅の広い発光であることから$^4T_2$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450nmにおける^2Eから$^4T_2$への吸収（15270cm^{-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720nmにおける^4Aから$^2E_{1/2}$，$^2E_{3/2}$準位への吸収（13770cm^{-1}），460nmにおける^4Aから$^4T_1$準位への吸収（21740cm^{-1}），500nmにおける^2Eから$^4T_1$準位への吸収（20200cm^{-1}）が代表的なものである。$^4T_1$から$^4T_2$準位あるいは$^4T_1$から^2E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。$^4T_2$と^4Aの準位が交わっているエネルギー準位と$^4T_2$の最低エネルギー準位との差2700cm^{-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（0.33eV）から求まった。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。

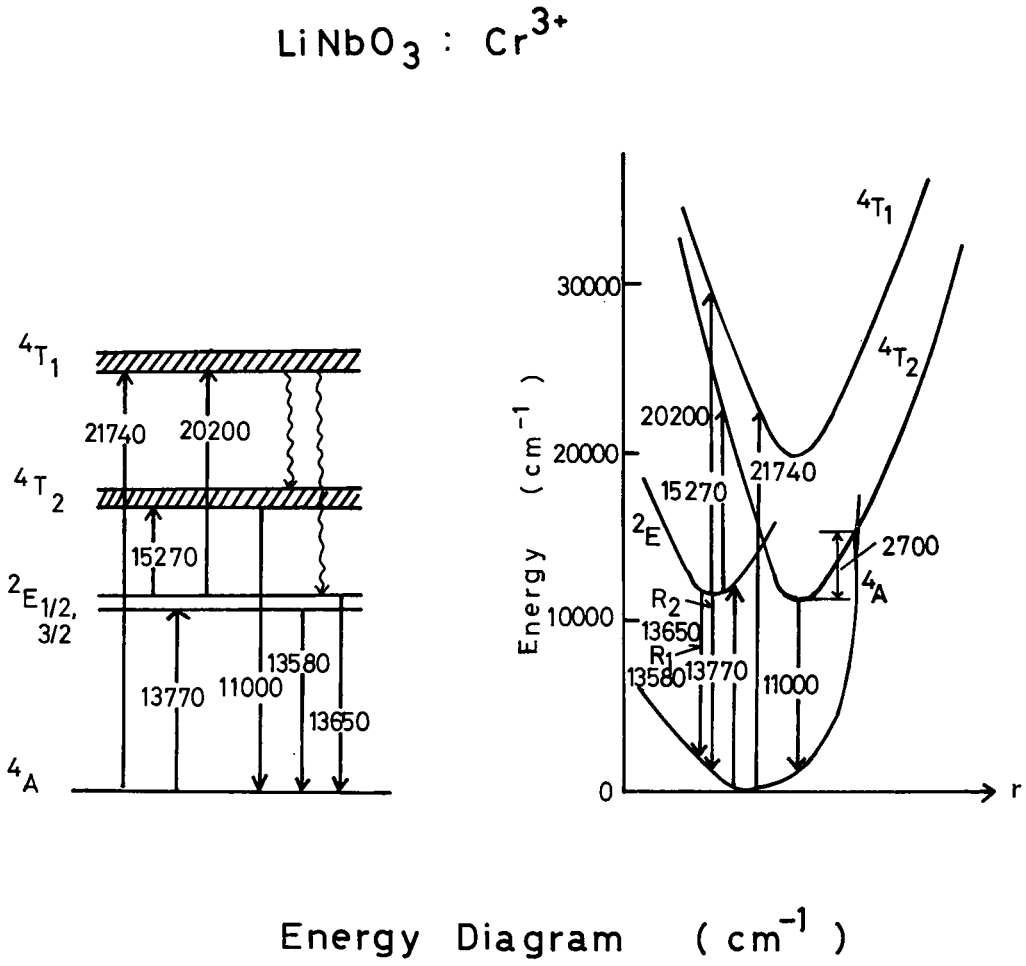


図 4.10　$LiNbO_3$ 中の Cr^{3+} イオンのエネルギー準位図

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 $SrTiO_3$[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E.S.R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$SrTiO_3$ に Ni，Mo[103]，$CaTiO_3$に Fe，Mo[103]，TiO_2 に Fe，Mo[103]，CaF_2 に La，Na[104]，CaF_2 に Ce，Na[104]，$SrTiO_3$ に Ni，Mo，Al[104]，$CaTiO_3$ に Ni，Mo[104] 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$LiNbO_3$ 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$LiNbO_3$ 単結晶に拡散法によって鉄及びマンガンを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にマンガンを散拡する方法。(iii)マンガンを先に拡散した後に鉄を拡散する方法。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に(ii)に示した拡散速度の遅い鉄を先に拡散した後に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4.11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4.12及び図4.13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$LiNbO_3$ 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$LiNbO_3$ 結晶の480nmの吸収は鉄イオン（Fe^{3+}）の3d電子のBバンドの吸収，さらにマンガン添加結晶の500nmの吸収はマンガンイオン（Mn^{2+}）の3d電子のDバンドの吸収，さらに580nmの吸収はMn^{2+} の3d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$LiNbO_3$ の光吸

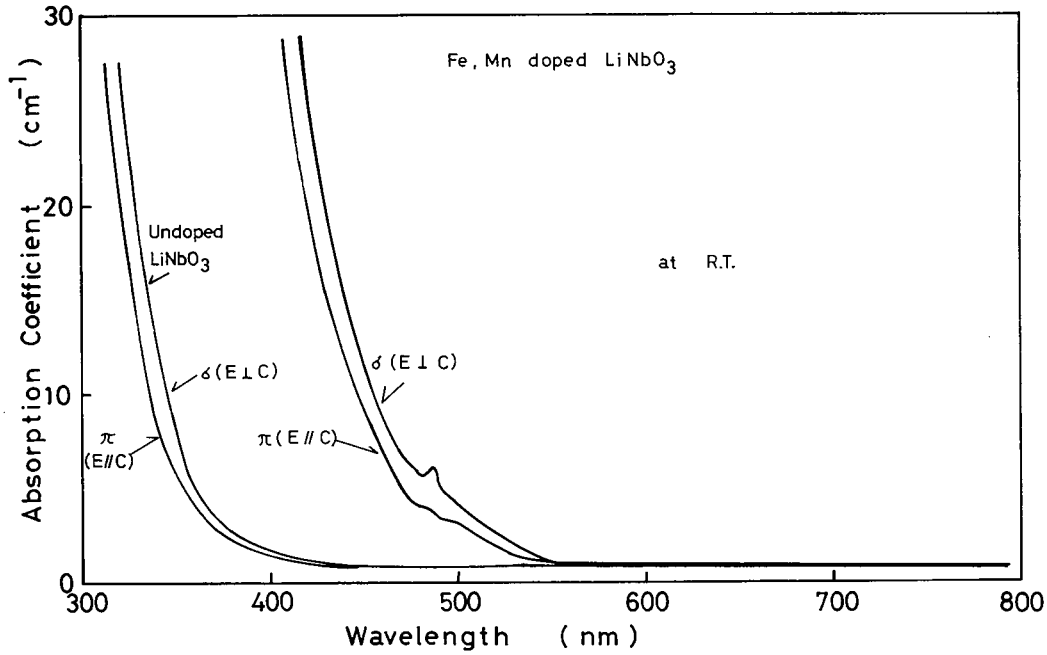


図 4.11　鉄・マンガン添加$LiNbO_3$の光吸収スペクトル

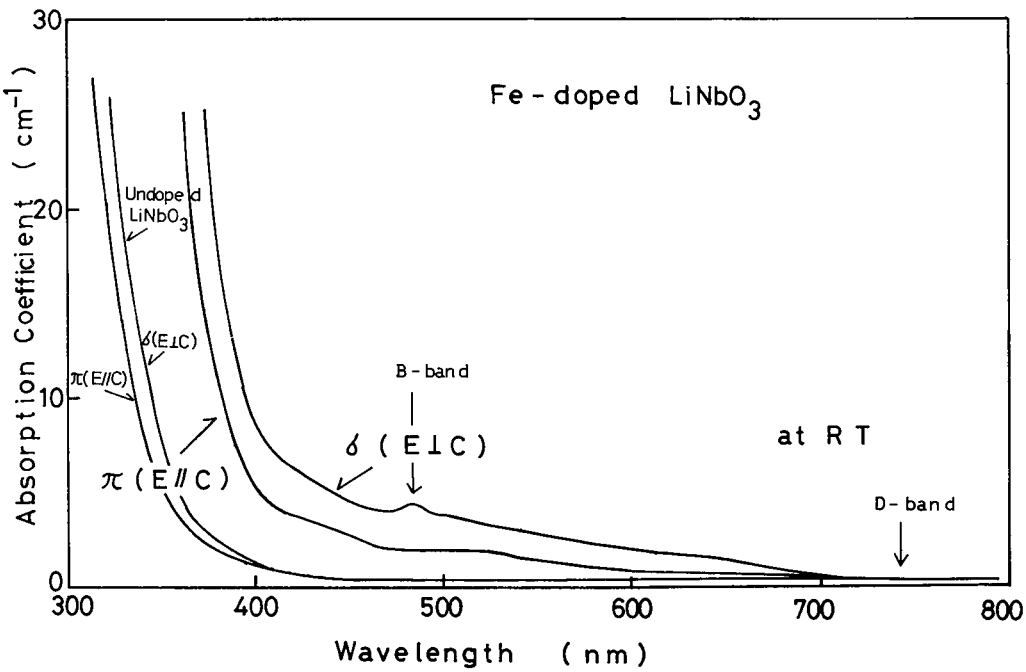


図 4.12　鉄添加$LiNbO_3$ の光吸収スペクトル

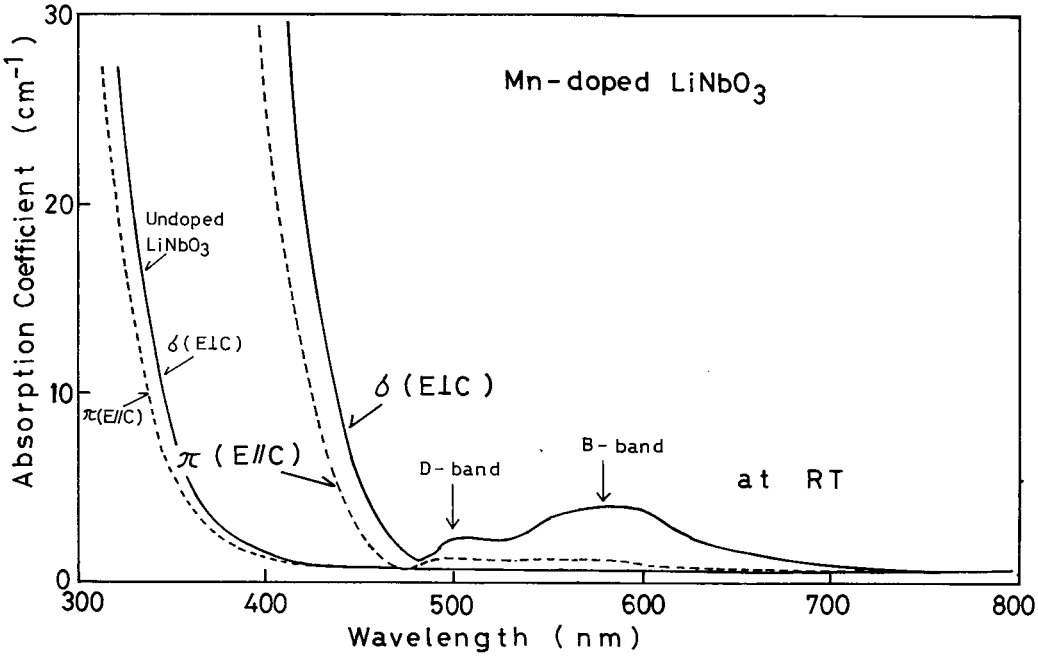


図 4.13　マンガン添加 $LiNbO_3$ の光吸収スペクトル

収はそれらの合成されたものとなっているが，図 4.11 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 $LiNbO_3$ 結晶に水銀灯（1KW）の光の紫外光領域のみを照射すると図 4.14 に示す様に 450～520nm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 4.15 に示す様に鉄添加 $LiNbO_3$ 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 480nm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 $LiNbO_3$ 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 4.16 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

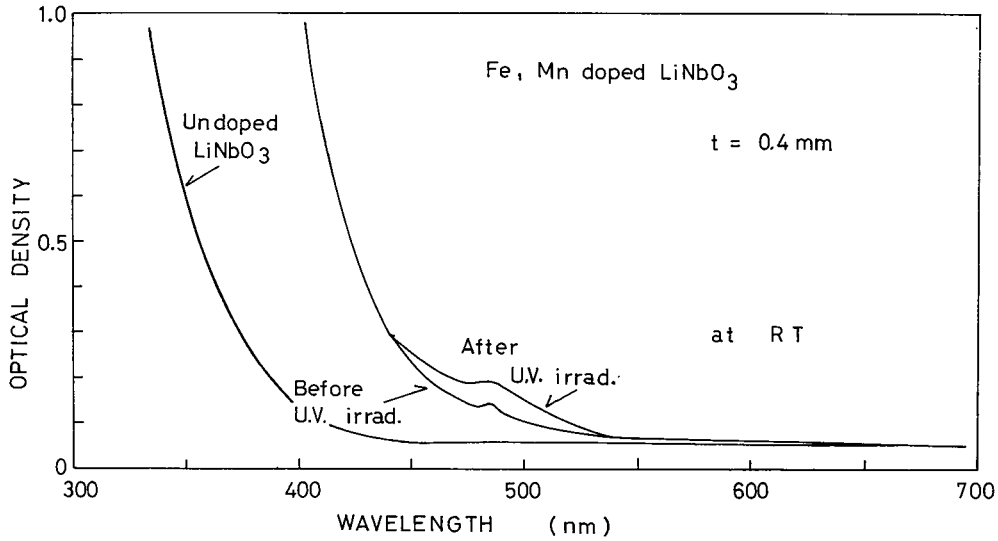


図4.14　鉄・マンガン添加$LiNbO_3$のフォトクロミズム

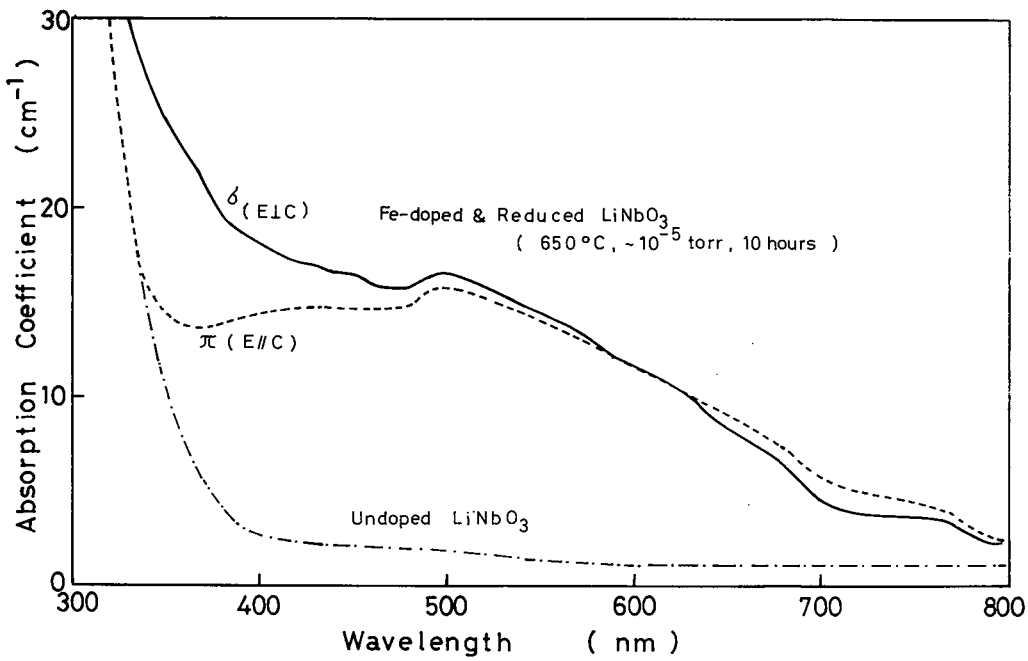


図4.15　鉄添加$LiNbO_3$を還元処理した時の光吸収スペクトル

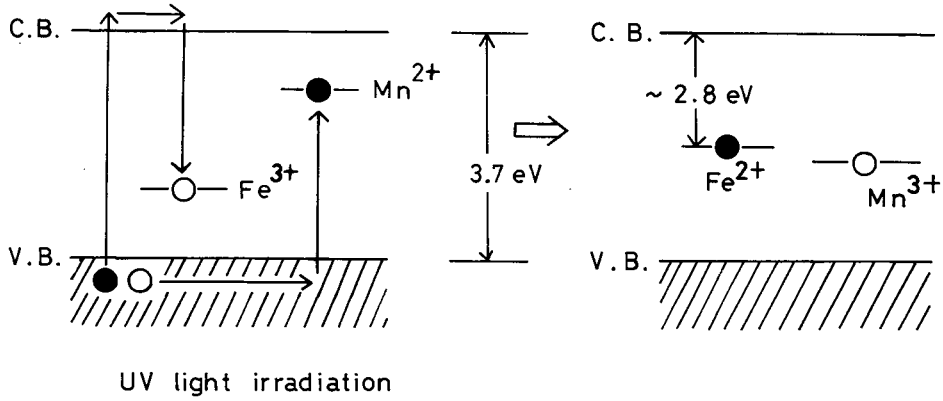


図4.16　鉄・マンガン添加$LiNbO_3$におけるフォトクロミズムの機構

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，充満帯に励起された正孔は，マンガンに捕えられ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。

Staebler等[105]は鉄のみを添加した$LiNbO_3$結晶においてもフォトクロミズムが生したと報告している。しかし，著者が行った測定では無添加$LiNbO_3$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。

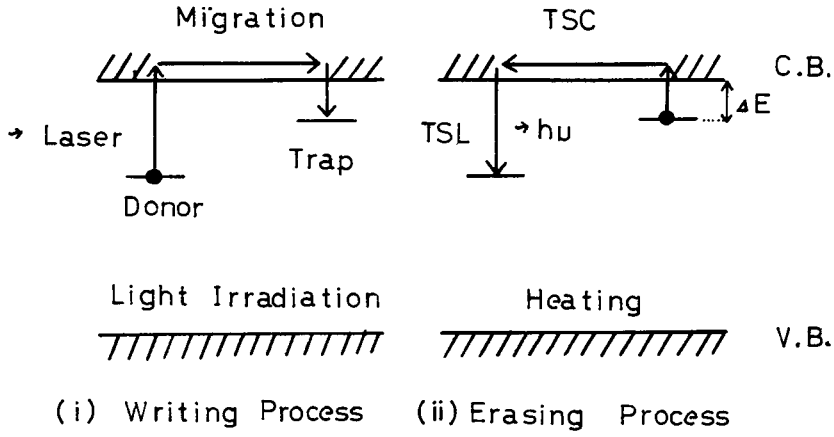


図 4.17　光損傷と熱刺激電流・熱刺激発光との関係

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。$LiNbO_3$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 Willkins[114]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

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

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

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

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

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

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446UR（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418K（145℃）にピークを持つ熱刺激発光が

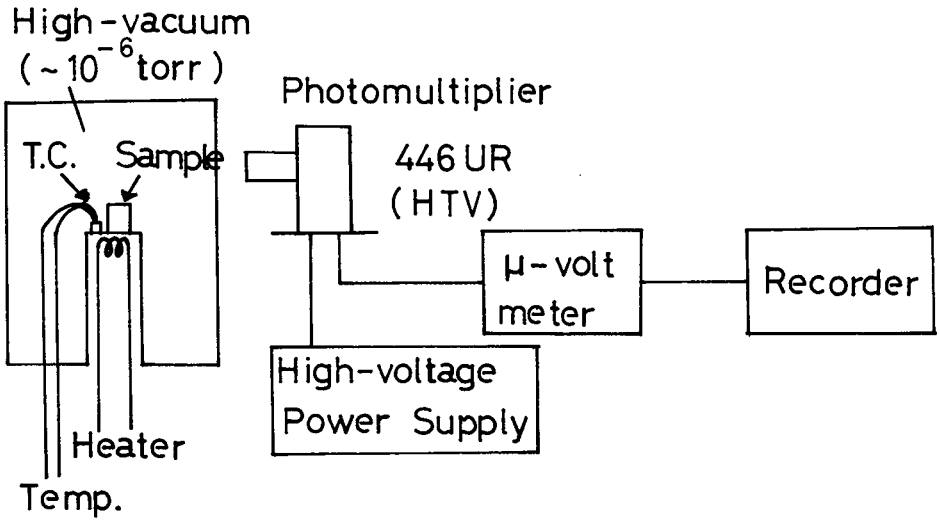


図 4.18　熱刺激発光の測定系

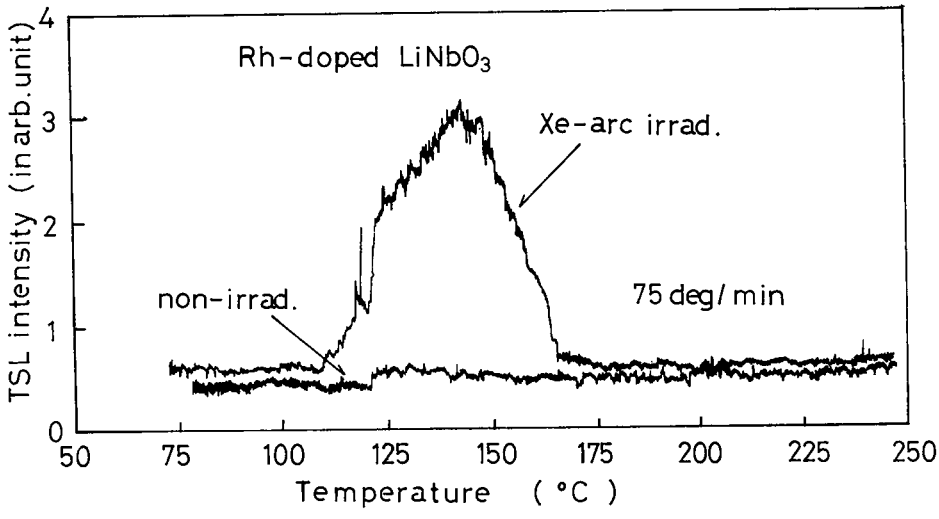


図 4.19　ロジウム添加 $LiNbO_3$ の熱刺激発光

観測された。なお温度上昇速度は1.25deg/secとした。先に示した（4.6）式に $T^{*}=418$K, $B=1.25$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 $s=10^{12}\,sec^{-1}$ を代入すると

$$E=1.1\ eV$$

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

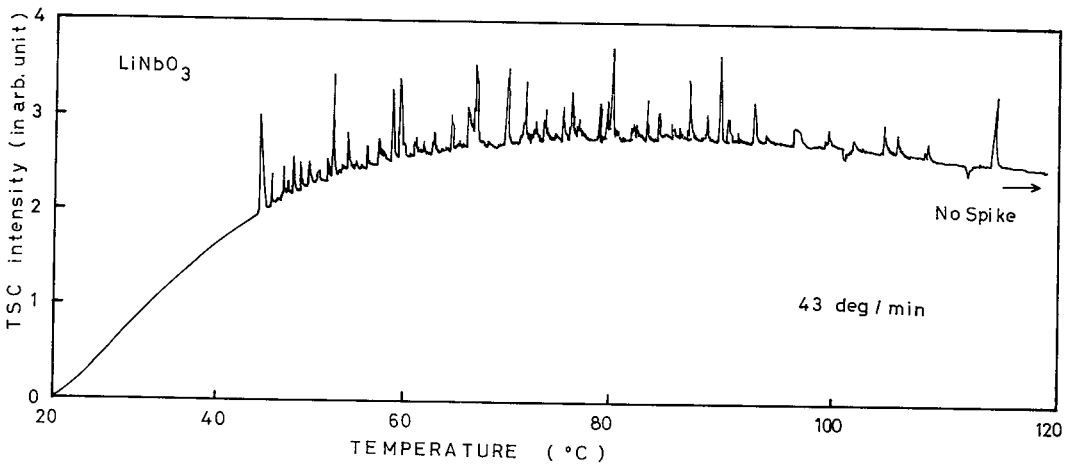


図4.20　熱刺激電流測定波形

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$LiNbO_3$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) $LiNbO_3$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$NiNbO_3$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$LiNbO_3$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，$LiNbO_3$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) $LiNbO_3$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$LiNbO_3$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（CH_2-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。

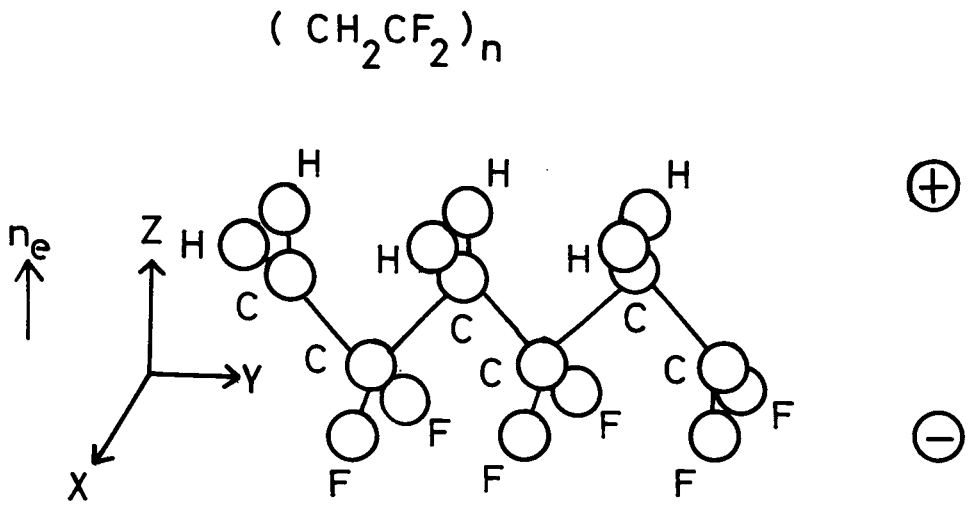


図5.1　ポリフッ化ビニリデン（PVF_2）の分子構造

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PVF_2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PVF_2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考えることも出来る。

この様にPVF_2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PVF_2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

PVF_2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

Kawai[119]はPVF_2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PVF_2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。

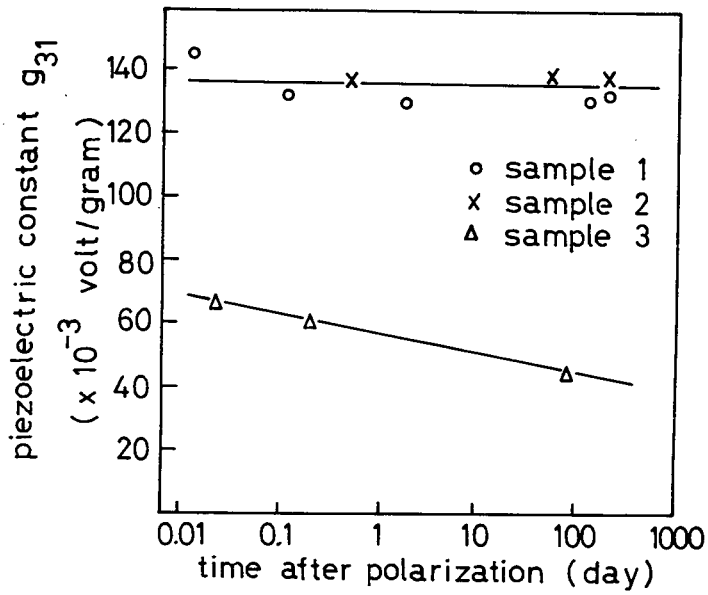


図 5.2　PVF_2 の圧電定数の時間変化（参考文献１１９より引用）

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 V／g と報告されている。表 5.1 に示す様に PVF_2 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）

	$g_{31}=4\pi d_{31}/\varepsilon_3$ volt/gram	d_{31} c・g・s・	Polarization temperature	Polarization field
Poly (vinilidene fiuoride)	150-70 x 10^{-3}	20-10 x10^{-8}	50-90 ℃	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

PVF_2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℃ 1.5KV の電圧で分極処理した厚さ14μmと19μmのPVF_2フィルムの焦電係数は2.4 nC/cm^2・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　PVF_2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 μmの炭酸ガスレーザ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。

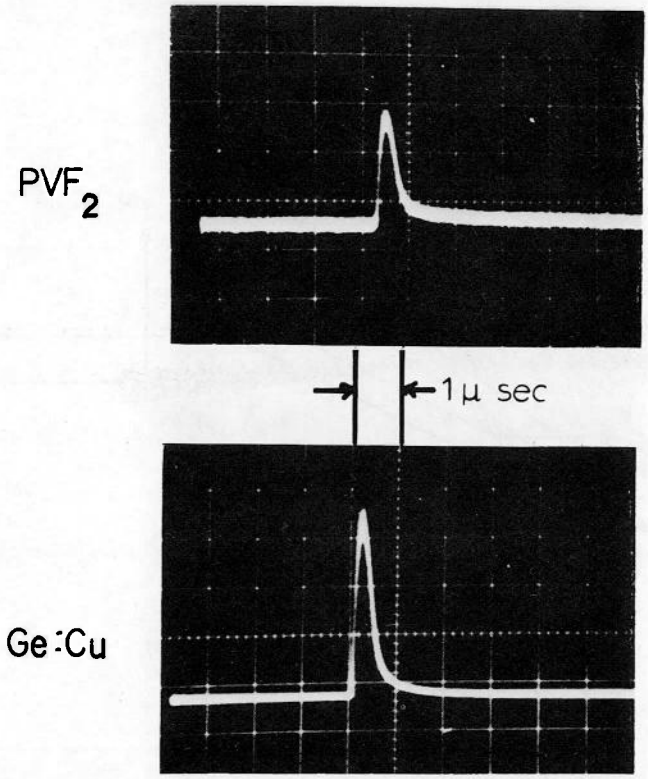


図5.3　PVF_2の焦電性を利用した光出力計
（参考文献126より引用）

この様にPVF_2の焦電係数（2.4 nC／cm^2・deg）は大きく，$LiNbO_3$のそれ（9 nC／cm^2・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

PVF_2 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PVF_2 フィルムにQスイッチされた発振波長 1.06 μmのNd:YAGレーザ光（ピーク出力１００KW）をY方向から入射して，0.53 μmの第２高調波が観測されている。

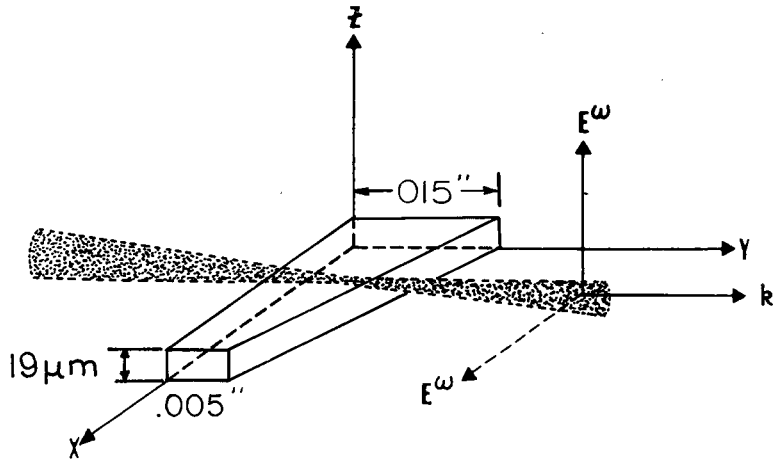


図 5.4　PVF_2 による第２高調波発生
（参考文献１２６より引用）

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PVF_2のみ第２高調波の発生が報告されている。入射レーザ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$E/\!/Z$（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$E/\!/X$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$E/\!/Y$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

PVF_2 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 PVF_2 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。

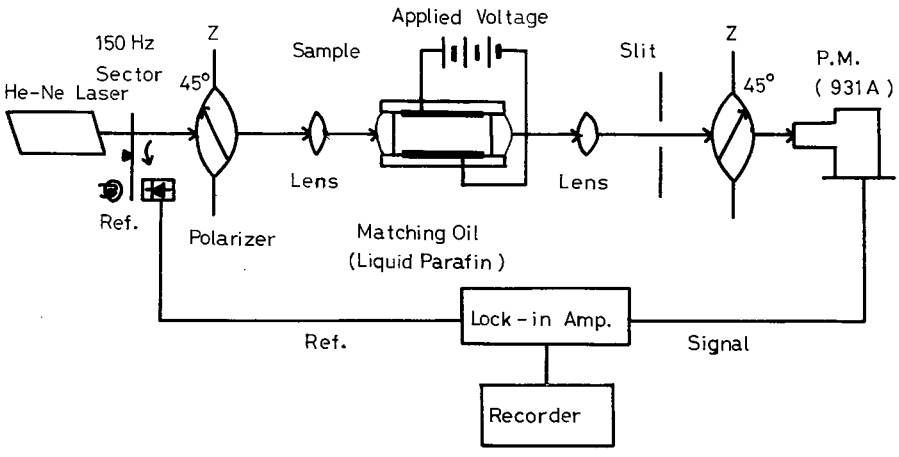


図 5.5　PVF_2 の複屈折変化の測定系

PVF_2，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。

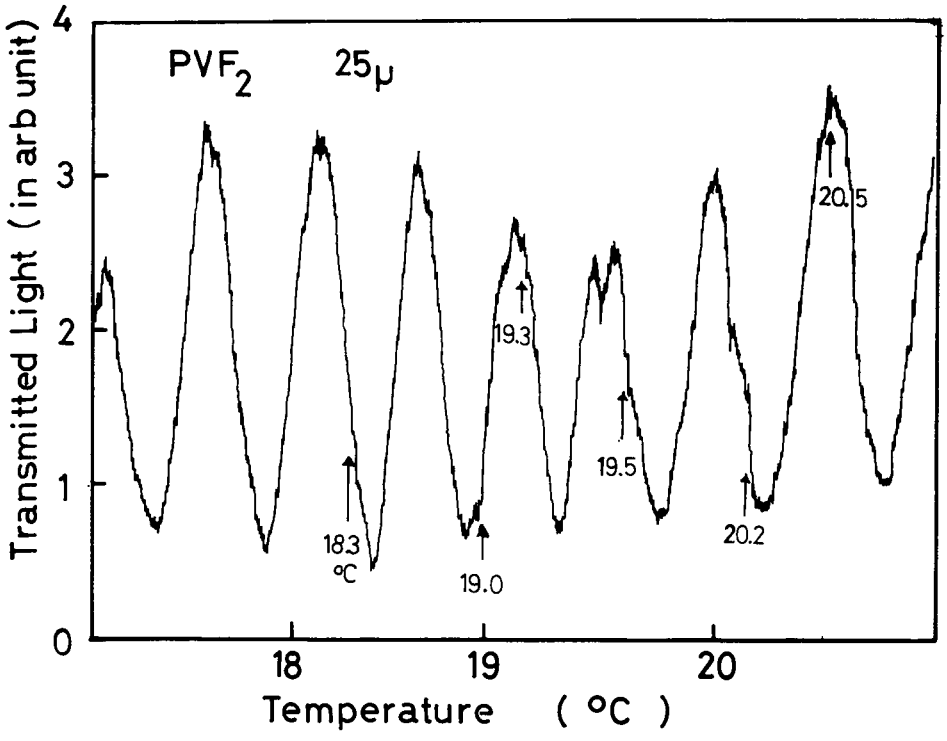


図 5. 6　複屈折変化による PVF_2 透過光量の温度変化

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)]

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

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。$\Delta\ell$，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

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

となる。

また，φ_0 をある温度における位相角とすると

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

で表わされる。

PVF_2 の複屈折は 10^{-2} [126)] の桁であり，一方 PVF_2 の線膨張係数は 1.2×10^{-4} deg [129)] であるから（5.2）式において，温度変化によって Δn，$\Delta\ell$ が生じる場合

$$\Delta n \cdot \ell \gg n \cdot \Delta\ell$$

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

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

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。

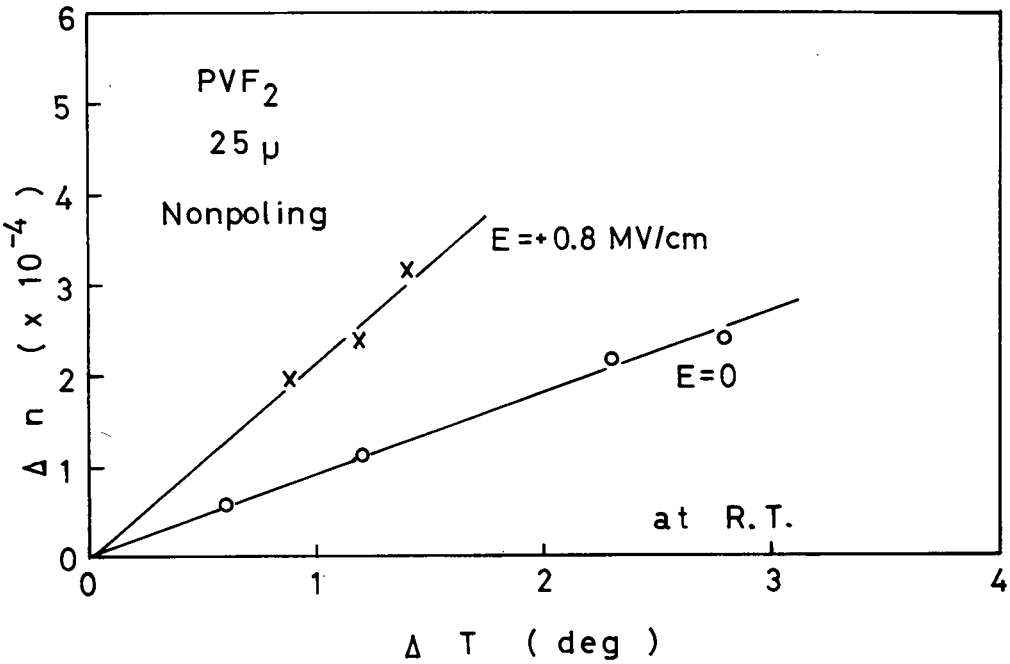


図 5. 7　複屈折の温度変化（分極処理前）

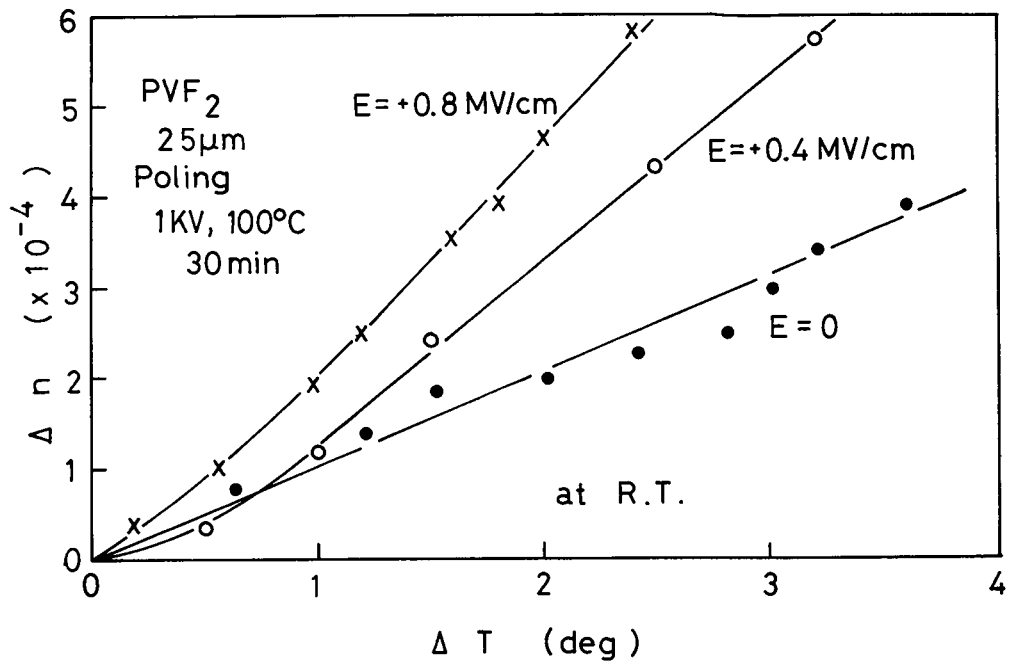


図 5. 8　複屈折の温度変化（分極処理後）

図5.7及び図5.8は図5.6に示す様な型で求まっ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PVF$_2$の測定結果を示し，図5.8は図5.7に示したPVF$_2$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

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

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

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

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

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

と求まった。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。

PVF$_2$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。

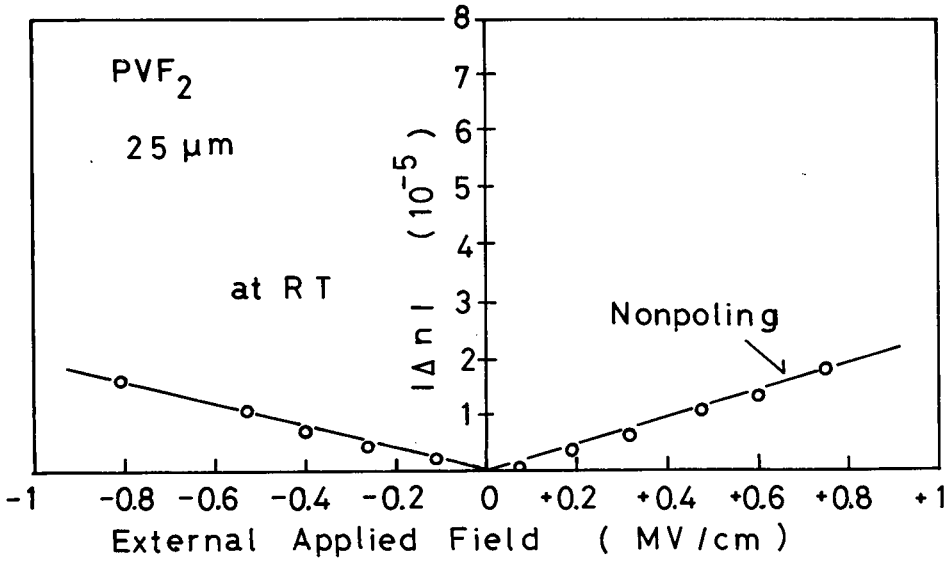


図 5.9　複屈折の電界による変化

PVF_2 はmm2の対称性を持つので，1次の電気光学係数（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

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

となる。$LiNbO_3$ の r_c （2.1×10^{-9} cm/V）と比較すると約2桁小さな値である。

PVF_2 mm2

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

$$X^2\left(\frac{1}{n_1^2} + f_{13}E_3\right) + Y^2\left(\frac{1}{n_2^2} + f_{23}E_3\right) + Z^2\left(\frac{1}{n_3^2} + f_{33}E_3\right)$$

$$+ 2YZ\cdot f_{42}E_2 + 2XZ\cdot f_{51}E_1 = 0$$

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

$$= n' + \Delta n$$

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

図 5.10　PVF_2 の対称性から求めた電気光学定数

PVF_2 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。PVF_2 フィルムの電気伝導度は～10^{-17} $(\Omega\cdot cm)^{-1}$，比熱は 0.33 cal／g・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 μm の PVF_2 に印加した時の温度上昇は 8.5 $\times 10^{-9}$ deg／sec と計算される。従って 10 分間 0.8MV／cm の直流電界を印加した後の温度上昇は 5.1×10^{-6}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 PVF_2 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（PVF_2）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）PVF_2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 0.9×10^{-4} deg^{-1}（分極処理前），1.0×10^{-4} deg^{-1}（分極処理後）となり，直流電界を 0.8MV／cm 印加した場合は 2.1×10^{-4} deg^{-1}（分極処理前），2.3×10^{-4} deg^{-1}（分極処理後）と求まった。

2）PVF_2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。PVF_2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

$$\Delta(n_e-n_o)=\frac{1}{2}n_3{}^3\left(f_{33}-f_{13}\frac{n_1{}^3}{n_3{}^3}\right)E_3$$

$$=\frac{1}{2}n_3{}^3\,\gamma_c\,E_3 \qquad (n_3=1.43)$$

と表わすと電気光学定数 γ_c は 1.9×10^{-11} cm／V と求まった。これは$LiNbO_3$の γ_c（2.1×10^{-9} 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Ovshinsky[3]によって発見された電気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$LiNbO_3$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（$\alpha-As_2S_3$），非晶質砒素－セレン（$\alpha-As_2Se_3$）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

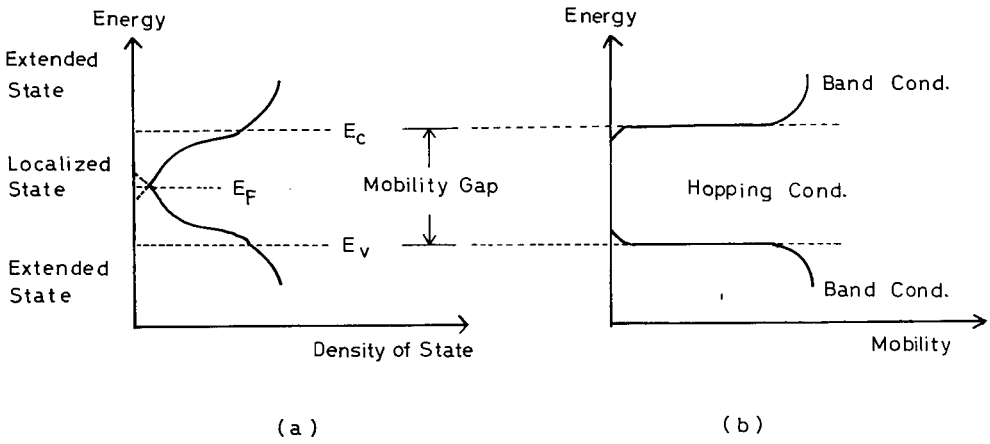


図 6.1　非晶質半導体のエネルギー準位図
(a)　状態密度　(b)　移動度

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ーギャップと呼ばれる。これらの概念はCohen，Fritzsche，Ovshinsky[131]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。

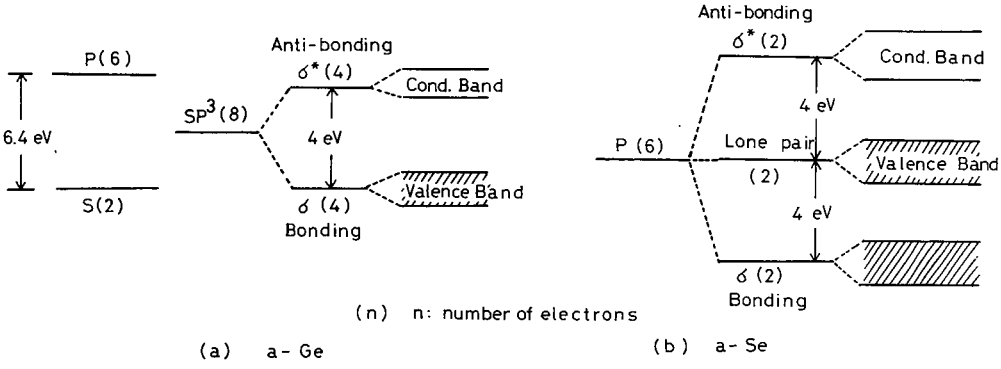


図 6.2　非晶質半導体のエネルギー準位構成
(a)　非晶質ゲルマニウム　(b)　非晶質セレン

Kastner[132]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ゴケ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Anderson[134]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

$$2D^0 \rightarrow D^+ + D^- \qquad (6.1)$$

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。

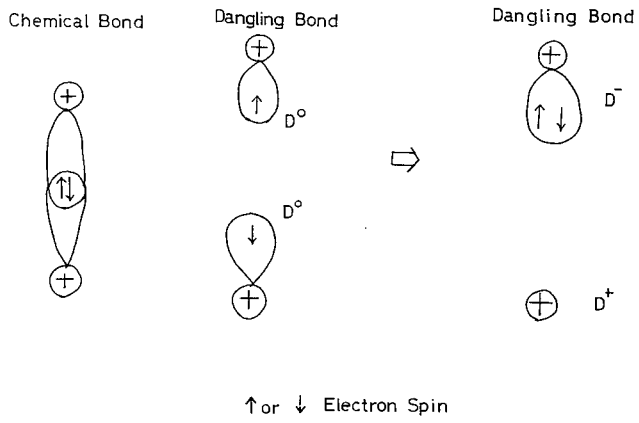


図6.3　ダングリングボンドの形成及びイオン化した状態のモデル

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。

Anderson[134]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所的に歪むことから，$\alpha-As_2Se_3$や$\alpha-As_2S_3$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る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。

$$\left.\begin{array}{l} \alpha-As_2Se_3 \xrightarrow{h\upsilon} xAs + As_{2-x}Se_3 \\ \alpha-As_2S_3 \xrightarrow{h\upsilon} 2As + 3S \end{array}\right\} \qquad (6.2)$$

$$4As + 3O_2 \rightarrow 2As_2O_3 \qquad (6.3)$$

すなわち（6.2）式に示す様に$\alpha-As_2Se_3$あるいは$\alpha-As_2S_3$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になるとする考え方である。電子顕微鏡あるいはX線回析によって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As_2O_3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(800Å/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As_2S_2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As_2O_3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で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。

a－Si，a－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a－As_2Se_3薄膜やa－As_2S_3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。Tanaka[138]はa－As_2S_3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Tanaka[138]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，Igo[139]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，Tanaka[138]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$\alpha-Sb_2S_3$を取り上げ$\alpha-As_2S_3$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$\alpha-Sb_2S_3$薄膜について光メモリー現象に関する実験を行い，$\alpha-As_2S_3$の場合と比較しながら述べる。Sb_2S_3単結晶は強誘電体であり，焦電性[140]，相転移[141)〜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$\alpha-Sb_2S_3$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℃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，水中に石英のアンプルを落とし急冷を行い非晶質のSb_2S_3を合成した。同様の方法でbulkの$\alpha-As_2S_3$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線回析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。

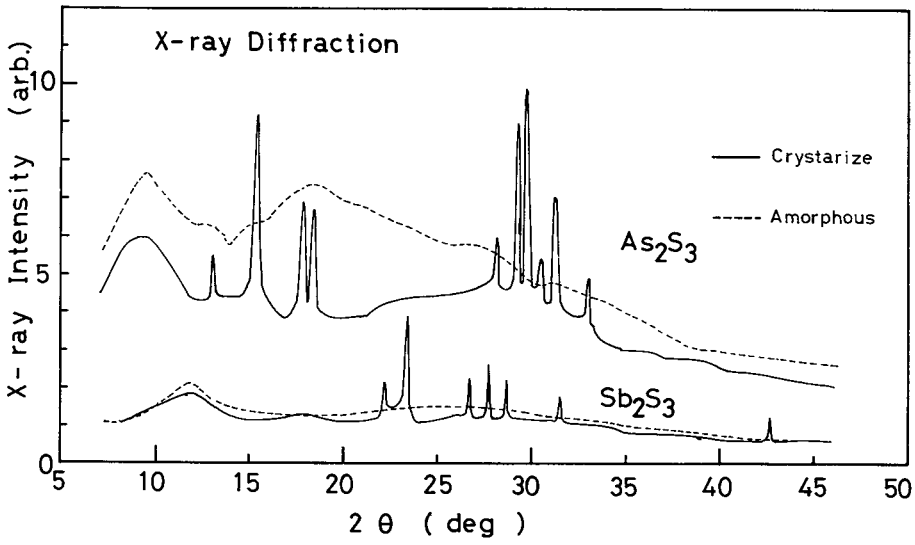


図6.4　結晶及び非晶質におけるX線回折パターン

上記の方法で作成した$a-Sb_2S_3$薄膜（膜厚0.65 μm，蒸着速度30Å／sec）及び$a-As_2S_3$薄膜（膜厚2.3 μm，蒸着速度80Å／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，空気中で照射した場合に図6.5に示す様に$a-Sb_2S_3$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5800Åにおいて$\sim 10^{-2}$変

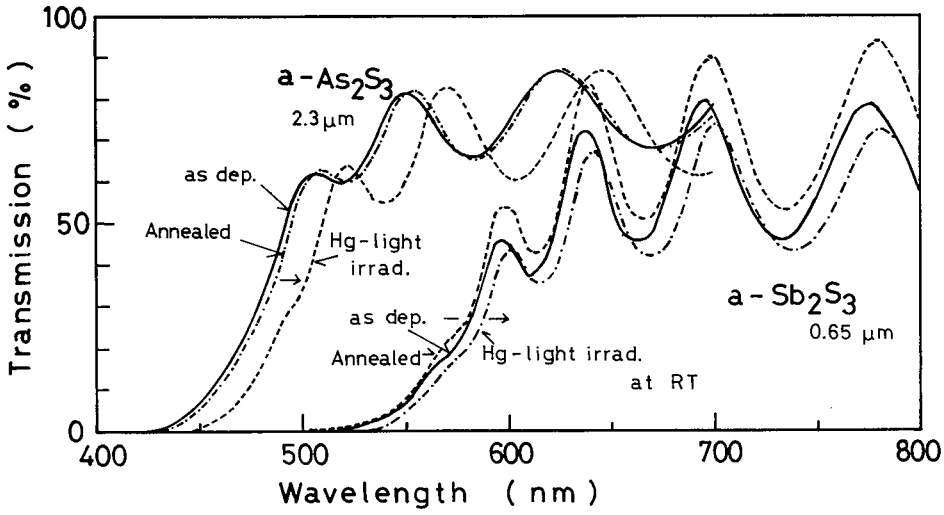


図 6.5　非晶質薄膜における光透過係数の変化

化していることが明らかになった。$a-As_2S_3$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

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

と表わされる。

ここで，α_0は定数，$E_g^o(U)$ 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$a-Sb_2S_3$及び$a-As_2S_3$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。

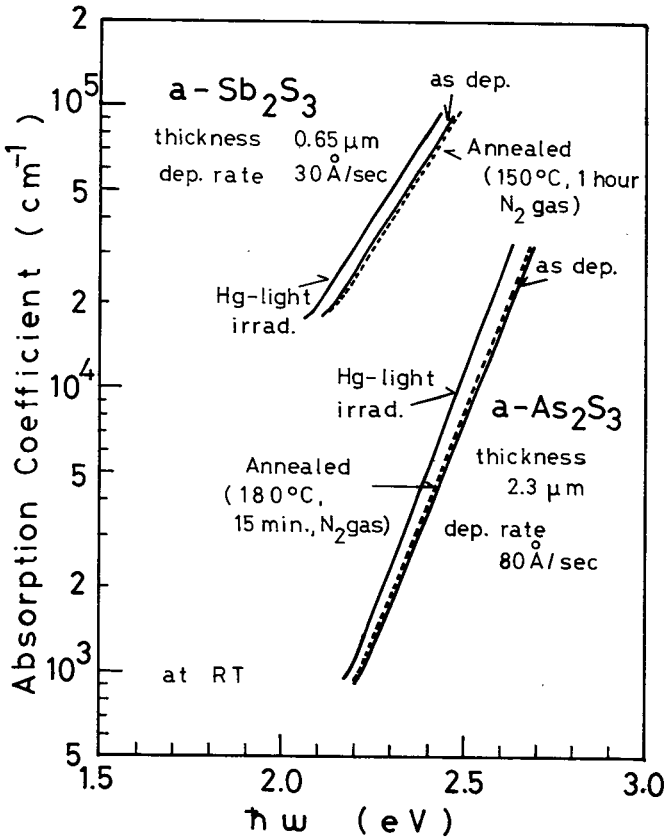


図 6.6　非晶質薄膜における光吸収係数の変化

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

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

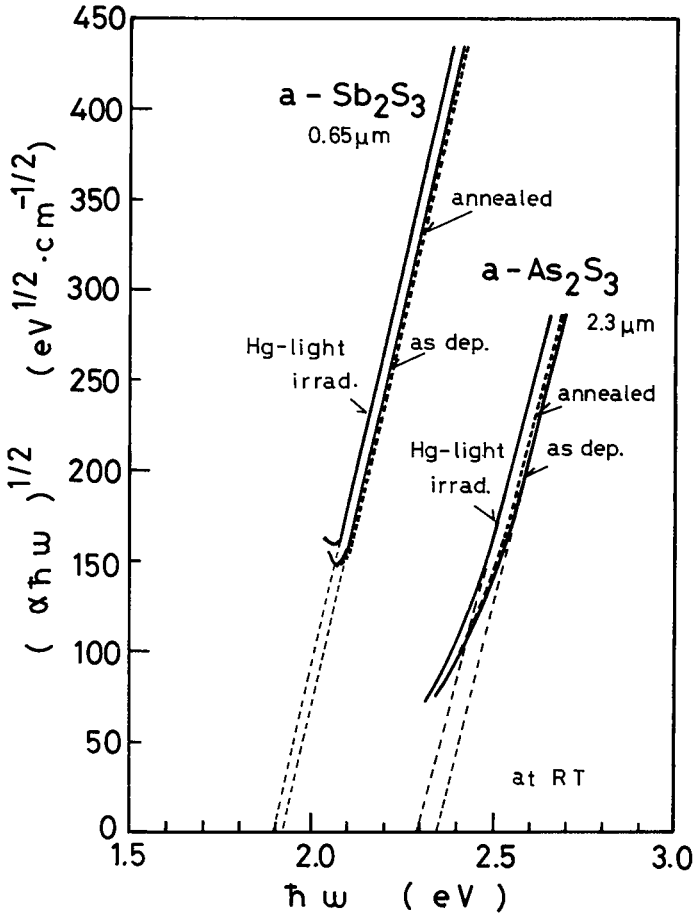


図 6.7　非晶質薄膜における光学的基礎吸収端の変化

くなっている。（6.5）式で与えられる定数 B を求めると

$$B = 8.8\times10^{5} \quad \mathrm{cm^{-1}\cdot eV^{-1}} \quad (a-Sb_2S_3)$$

$$B = 6.6\times10^{5} \quad \mathrm{cm^{-1}\cdot eV^{-1}} \quad (a-As_2S_3)$$

となった。$a-As_2S_3$ についてはDavis等[145]の報告 $B = 4\sim7.5\times10^{5}$ $\mathrm{cm^{-1}\ eV^{-1}}$ と筆者の得た値はほぼ一致している。$a-Sb_2S_3$ 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℃に冷却して30Å／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

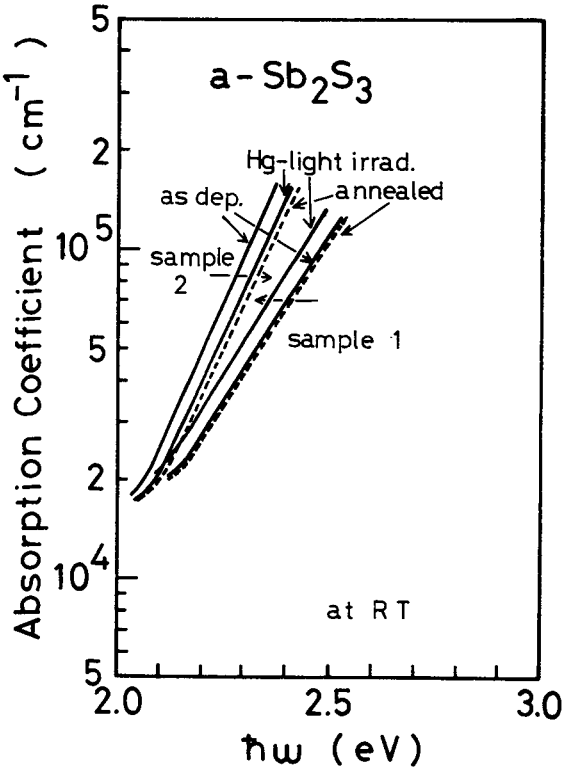


図6.8　非晶質Sb_2S_3薄膜の作成条件による光学的基礎吸収端変化の違い

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

以上の結果から，$\alpha-Sb_2S_3$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$\alpha-As_2S_3$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Kolomiets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等について フォトルミネッセンスの測定[147)〜150)]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$\alpha-As_2Se_3\cdot As_2Te_3$について報告している。このことから，充満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，$\alpha-Sb_2S_3$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$\alpha-As_2S_3$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3.12mmの$\alpha-Sb_2S_3$と厚さ2.06mmの$\alpha-As_2S_3$の2種類について4.2Kと77K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。$\alpha-Sb_2S_3$の発光は4.2K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，720nm，850nm，1110nmにスペクトル幅

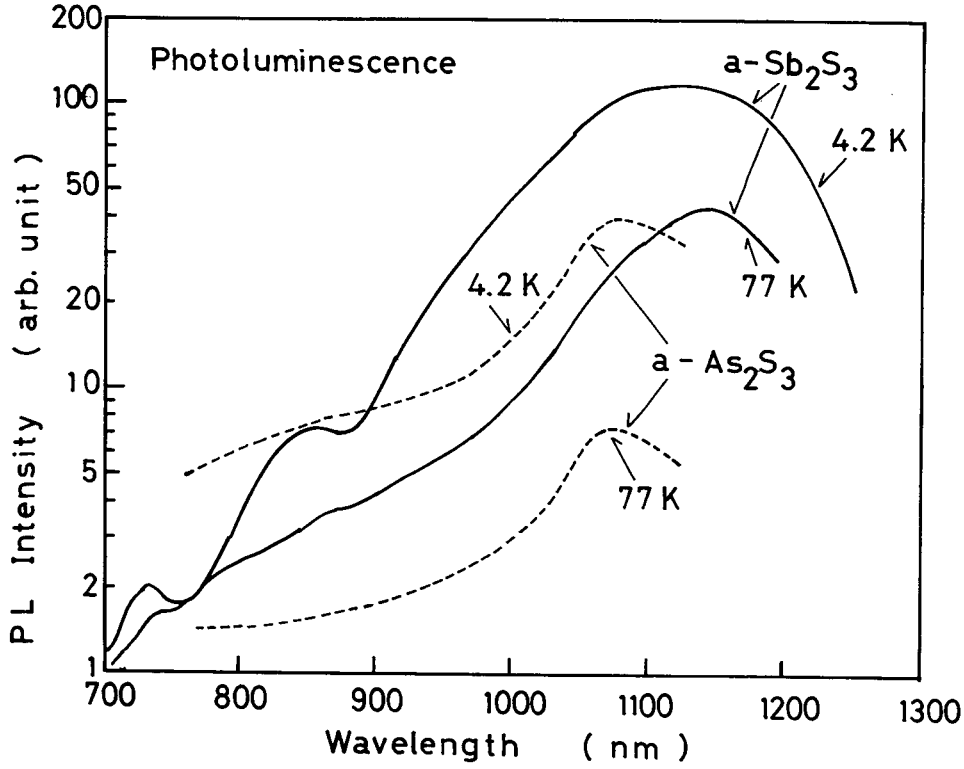


図 6.9　バルク試料のフォトルミネッセンス波形

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，1150nmと730nmにスペクトル幅の広い発光が観測された。一方 $a-As_2S_3$ 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1080nm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が 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。$a-Sb_2S_3$ 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。$a-As_2S_3$ 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

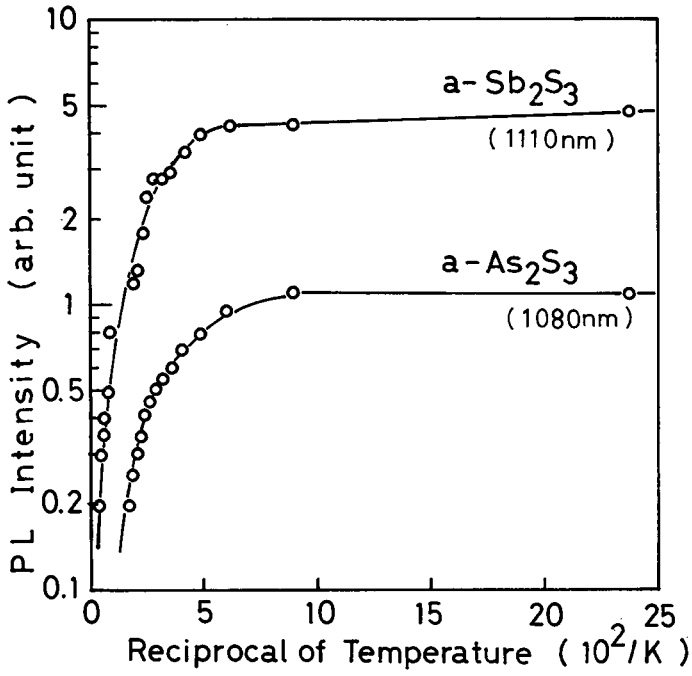


図 6.10　フォトルミネッセンス発光強度の温度依存性

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon / kT) \qquad (6.6)$$

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

ε ＝ 36meV　　（$a-Sb_2S_3$）

ε ＝ 28meV　　（$a-As_2S_3$）

と求まった。

ガラス基板上に蒸着した薄膜の場合も $a-Sb_2S_3$，$a-As_2S_3$ 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，光吸収の測定の時にも現われた様に蒸着膜表面とガラス基板で生

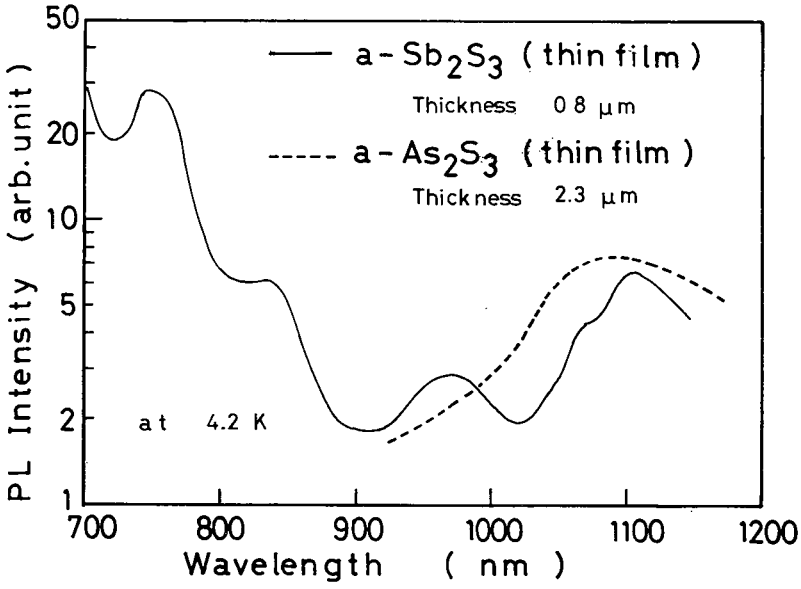


図6.11　非晶質薄膜におけるフォトルミネッセンス波形

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変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，$\alpha-Sb_2S_3$では720nm，850nm，1110nmの3つの波長，$\alpha-As_2S_3$では1080nm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。

$\alpha-As_2S_3$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，1080nm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。

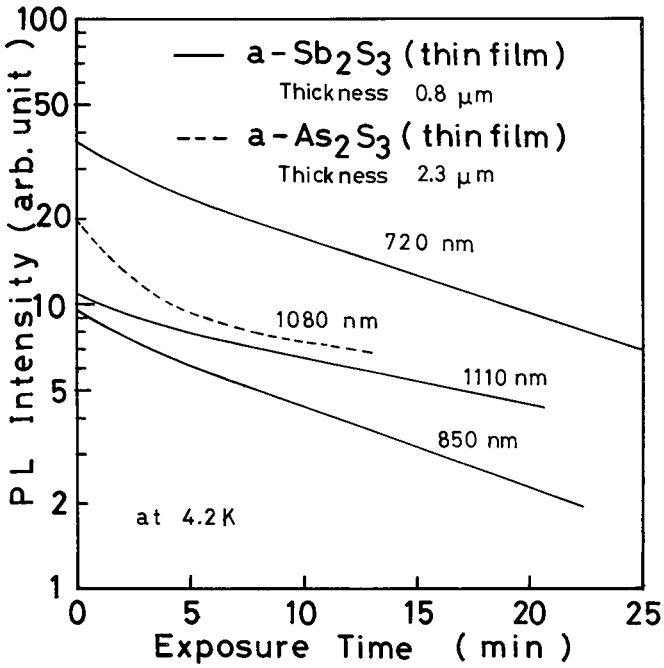


図 6.12　非晶質薄膜におけるフォトルミネッセンス強度の励起光照射時間依存性

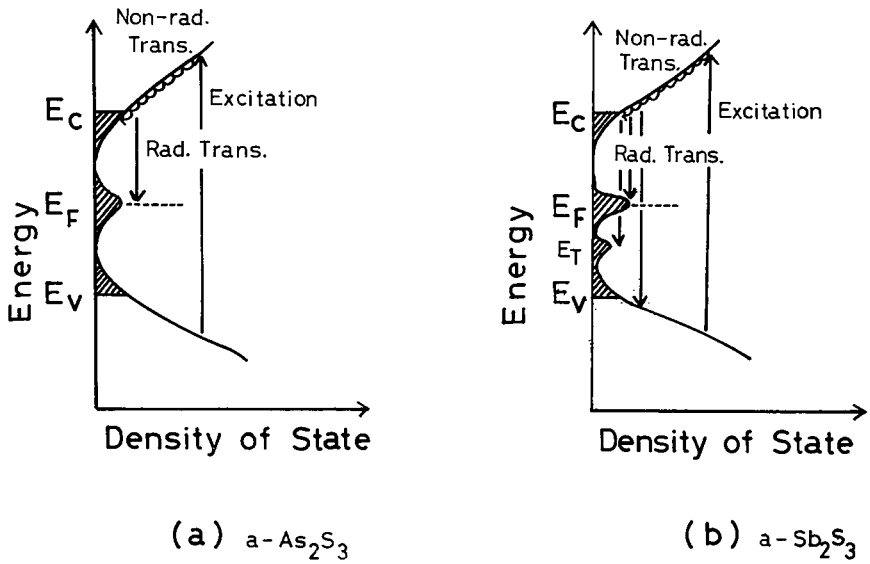


図 6.13　フォトルミネッセンスから求めたエネルギー準位図
(a)　非晶質 As_2S_3　　(b)　非晶質 Sb_2S_3

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，Street[153]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。

$\alpha-Sb_2S_3$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1110nm）する。一方Ecからギャップ中に存在するE_Tへ電子が遷移し，波長850nm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（720nm）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1.9eVで600nm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，$\alpha-As_2S_3$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部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 $\alpha-Sb_2S_3$ の光学的性質を $\alpha-As_2S_3$ 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）$\alpha-Sb_2S_3$ 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併い屈折率も変化する現象である。$\alpha-Sb_2S_3$ に生じるこの光メモリー現象は $\alpha-As_2S_3$ に生じる光黒化現象に類似のものであるが $\alpha-As_2S_3$ に比べ基礎吸収端の移動するエネルギー幅は小さいことが言える。

2）$\alpha-Sb_2S_3$ 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 $\alpha-Sb_2S_3$ 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）$\alpha-Sb_2S_3$ 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

1110nm，850nm，720nm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 $cm^2/V\cdot sec$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6000Å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。

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

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重直な線とのなす角である。

従って，$d=1$ cm，$\lambda=5000$Å，$\theta=0^0$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（～10W/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（〜ケ月）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〜10^{-1}の屈折率変化に達する）ために，10 μm 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（光黒化現象）[136),137),138),139)]が報告されているα −As_2S_3，α −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α−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μ sec 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ケ月と長い。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ー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）$LiNbO_3$にヘリウムー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（波長3371Å）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2KV／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 $cm^2/V\cdot sec$ 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

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

で表わされる。移動度の測定から求まったデバイ温度は450Kで，Glassが比熱から求めた値560K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900nm付近を中心に半値幅約200nmの幅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 と求まった。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) ポリフッ化ビリニ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$\Delta n/\Delta T = 0.9 \sim 1.0 \times 10^{-4}$ 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ほぼ同じ値$\Delta n/\Delta T = 2.1 \sim 2.3 \times 10^{-4}$ 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）γ_cを複屈折の変化$\Delta(n_e - n_o) = \frac{1}{2} n_3^3 \gamma_c E_3$の様に定義すると$\gamma_c = 1.9 \times 10^{-11}$cm/Vと求まり，$LiNbO_3$ の γ_cと比較すると約2桁小さい。

15) 非晶質半導体薄膜$a - Sb_2S_3$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，$a - As_2S_3$ 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) $a - sb_2S_3$ 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$a - As_2S_3$ の場合1080nm ）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。4.2K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1110nmに中心を持つ発光の他に850nmとバンド幅に近い720nmに発光ピークを持つ。

17) $\alpha-Sb_2S_3$ 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，$\alpha-Sb_2S_3$ 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供に，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　基礎研究部総括補佐，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. Leet., 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. Tittl, 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　光学的測定　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　光学的測定　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. Seramic 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 Wiely 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. Fritzche, 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) 小林諶三，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 Alkalin-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. $LiNbO_3$，$LiTaO_3$ 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. $LiNbO_3$，$LiTaO_3$ 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. $LiNbO_3$，$LiTaO_3$ 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. $LiNbO_3$，$LiTaO_3$ 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. $LiNbO_3$，$LiTaO_3$ 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 $LiNbO_3$ 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. $LiNbO_3$ 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. $LiNbO_3$ 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 $LiNbO_3$ 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. $LiNbO_3$ 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 $LiNbO_3$ の電気的性質(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. $LiNbO_3$の電気的性質(II) ―紫外線レーザによる光電導―

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 の電気的光学的性質

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