

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12201

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23686011

研究課題名(和文)ワイドバンドギャップ半導体結晶をベースとした高感度ホログラム記録材料の開発

研究課題名(英文)Development of high sensitive holographic recording materials based on wide-bandgap semiconductor

研究代表者

藤村 隆史(Fujimura, Ryushi)

宇都宮大学・オプティクス教育研究センター・准教授

研究者番号：50361647

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,100,000円

研究成果の概要(和文)：ホログラフィックメモリーは大容量記録と高速な転送レートが実現可能であることから次世代の光メモリーとして期待されている。本研究では、その新しい記録媒体として、ワイドバンドギャップ性を有するAlN結晶に着目し、深紫外領域におけるホログラム記録特性の評価とそのモデルについて検討を行った。その結果、AlN結晶は深紫外領域において他の半導体材料よりも大きな屈折率格子が形成され、有望なホログラム記録材料であることがわかった。また深紫外光励起による光誘起吸収プロセスについて評価し、AlN結晶における格子形成プロセスを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Holographic data storage has been expected to be a next-generation optical data storage system because of its large storage capacity and fast transfer rate. In this study, We focused on AlN crystal as a new holographic recording material and investigated holographic recording properties in the deep UV spectral region. We found that AlN crystals shows larger refractive index grating than the other semiconductors. We also investigate the properties of light-induced absorption and reveal the recording model of AlN crystal.

研究分野：応用光学

キーワード：フォトリフラクティブ効果 窒化物結晶 ホログラム記録材料

1. 研究開始当初の背景

ホログラフィックメモリーは、多重記録、並列再生により従来の平面ビット型記録方式では不可能な大容量記憶・高速アクセスを可能にする次世代のメモリーシステムである。このホログラフィックメモリーの記録媒体に必要な条件とは、(1)ホログラムの長期保存が可能(メモリー性)であり、(2)高い記録感度を有し、(3)大きな屈折率変化を示すことである。これまでホログラフィックメモリーのためのフォトリフラクティブ結晶と言えば、ほとんど例外なく強誘電体のニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)結晶であった。それはこの結晶が記録媒体として最も重要なメモリー性に優れ、光起電力効果に起因した大きな屈折率変化が誘起できるためである。しかし、LiNbO<sub>3</sub>自身もつ小さなキャリア移動度に起因してホログラム形成時間は、数秒から数分と長く、代表的なライトワンス型記録材料であるフォトポリマーなどと比べても記録感度は1/100~1/1000程度の値しかない。このLiNbO<sub>3</sub>結晶の低い記録感度を改善するために、多くの研究者が、LiNbO<sub>3</sub>結晶の感度改善に着手してきた。例えば定比組成結晶の成長<sup>1)</sup>や、高感度イオンの探索<sup>2)</sup>、イオン添加量の最適化<sup>3)</sup>などはそのよい例である。しかしこれまで着実な感度改善がなされてきてはいるものの、2桁以上も低い記録感度の穴を埋められるような高感度化の報告はいまだない。

2. 研究の目的

そこで近年我々は従来の主流であったLiNbO<sub>3</sub>結晶から脱却し、新しいホログラム記録媒体としてワイドバンドギャップ性を有する半導体結晶(GaN結晶、AlN結晶)に着目して研究を行っている。一般に、GaAsやGaPなどの半導体結晶は、LiNbO<sub>3</sub>の100倍~1000倍という大きなキャリア移動度をもつため、ホログラム形成速度が非常に速いが、狭いバンドギャップに起因してメモリー性に乏しく、ホログラフィックメモリーの記録媒体には不向きと考えられている。しかし、GaN結晶、AlN結晶などのワイドバンドギャップ半導体は、LiNbO<sub>3</sub>と同程度もしくはそれ以上の大きなバンドギャップを有しており、熱励起によるホログラム消去が抑制されてメモリー性が劇的に良くなることが期待できる。したがって、これらの結晶は、高い記録感度を持つと同時に高いメモリー性を併せ持つという、従来のフォトリフラクティブ材料にはない優れた特徴を示す可能性がある。しかしこれまでこれらの結晶は、その成長の難しさから高品質で高抵抗な単結晶を得ることが困難であり、長い間フォトリフラクティブ効果は評価されてこなかった。そこでわれわれは、これら未開の材料であるワイドバンドギャップ半導体結晶(GaN、

AlN, etc...)においてフォトリフラクティブ効果を発現させてその記録メカニズムを明らかにし、メモリー性と高速応答性を兼ね備えた高性能なホログラム記録材料を開発することを目標に研究を進めている。

これまで我々は比較的高品質な結晶が入手可能となってきたGaN結晶に研究対象を絞って研究を進めてきた。現在までに世界で初めて薄膜(3μm)結晶において電界印加型のフォトリフラクティブ効果の発現に成功<sup>4)</sup>したほか、バルクのFe添加結晶(Fe:GaN)においてもフォトリフラクティブ効果に起因した光波間のエネルギー移動を初めて観測<sup>5)</sup>し、また意図せず発見した青色光照射によるフォトクロミック効果(光誘起吸収変化)<sup>6)</sup>が、フォトリフラクティブ格子の形成に大きく関与していることを明らかにしてきた。しかし現在我々が保有しているFe:GaN結晶は、抵抗率が十分ではなく、当初期待していたような高いメモリー性は現時点では実現できていない。一方、我々は、GaN結晶よりもさらに大きなバンドギャップを有する(バルクの)無添加AlN結晶を入手することができた。一般的にAlN結晶は、GaN結晶とは異なり無添加でも抵抗値が非常に高いことが知られており<sup>7)</sup>、我々が目標としているメモリー性と高速応答性を兼ね備えたホログラム記録材料としては最も理想的である。すでに我々は記録波長405nmにおいてフォトリフラクティブ効果の観測に成功しており、世界に先駆けて基礎的なフォトリフラクティブ特性を論文として報告している<sup>8)</sup>。しかしGaN結晶の時と同様に、その記録特性は単純な1準位モデルでは記述できないこともわかっており、詳細なフォトリフラクティブ効果の発現機構は依然不明のままである。さらに本来の感度波長であると思われる深紫外の波長領域では、その特性評価にすら至っていない。そこで本研究では、このAlN結晶におけるフォトリフラクティブ特性の評価を深紫外領域でも行い、フォトリフラクティブ効果の発現メカニズムを解明することを目的とする。

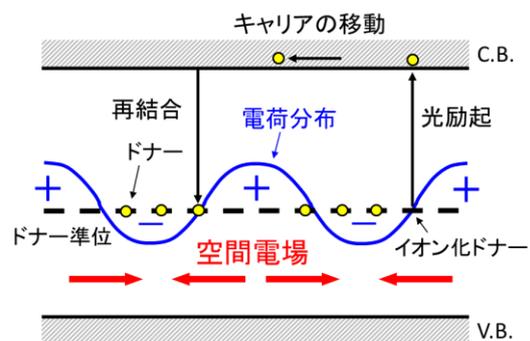


Fig.1. フォトリフラクティブ効果を説明するバンド輸送モデル

### 3. 研究の方法

フォトリフラクティブ効果とは、Fig.1 に示すようにドナー準位にある電子が、励起・移動・再結合を繰り返して空間的な電荷の偏り（電荷分布）をつくり、それによって生じた空間電場が電気光学効果を介して屈折率変化を引き起こすというものである。本研究では、AIN 結晶中に誘起された屈折率格子の大きさを、我々が独自に考案した偏光回転型 2 光波混合実験 (Fig.2 参照) により、測定した。

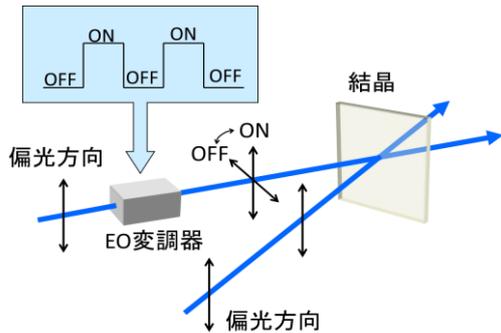


Fig.2. 偏光回転型 2 光波混合実験の概略図

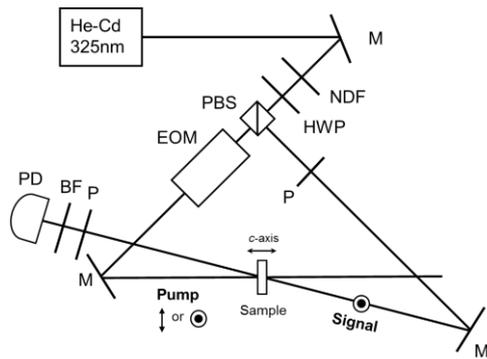


Fig. 3. 反射型偏光回転 2 光波混合実験の光学系

実際の実験配置を Fig.3 に示す。使用した結晶は、無添加の AIN 結晶で、大きさは  $10\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.47\text{mm}$  である。 $c$  軸方向は  $0.47\text{mm}$  の辺に平行に向いているため、実験は反射型配置で行った。HeCd レーザーからの  $325\text{nm}$  の波長の光はポンプ光と信号光に分割し、その強度比は約 100 対 1 とした。通常のシャッターなどを使用した光波混合実験では、2 光波混合信号に光誘起吸収の寄与が入るため正確に格子の大きさを評価することができない。そこで、入射光の光強度を一定にするために電気光学変調器 (EOM) を用いて、ポンプ光の偏光状態を s 偏光の信号光に対して平行および垂直の間で切り替えた。これにより測定中結晶に照射される光強度を一定に保ちつつ、干渉縞形成の ON と OFF をスイッチすることができる。出力信号の時間プロファイルの代表的なトレースを Fig.4 に示す。グラフ中の  $g_+$  と  $g_-$  は、それぞれ  $c$  軸の向き

を反転させて測定したもので、これらが非対称であることは、結晶内に吸収格子が誘起されていることを示している。解析では、 $g_+$  と  $g_-$  の信号の和と差をとることで吸収格子と屈折率格子の寄与を分離した。

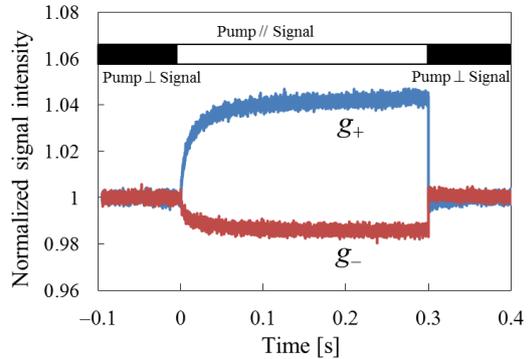


Fig. 4. 2 光波混合実験の時間波形

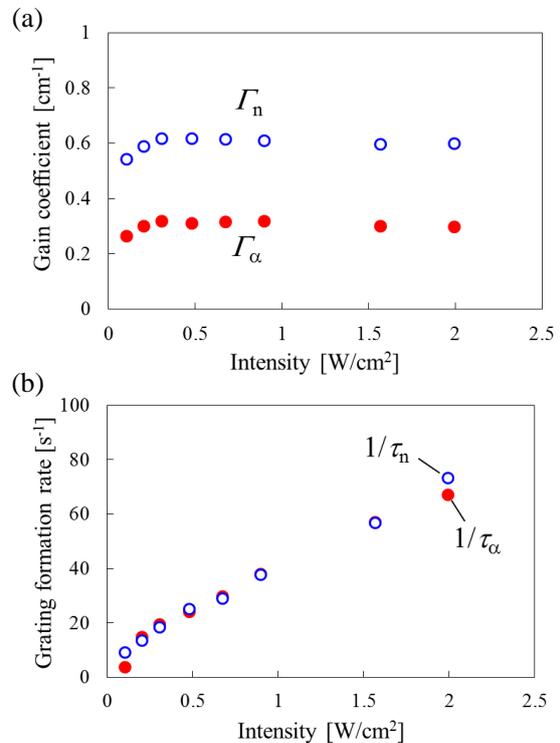


Fig. 5. 屈折率格子と吸収格子のゲイン値と格子形成速度の光強度依存性. 下付き添え字の  $n$  と  $\alpha$  はそれぞれ屈折率格子、吸収格子を表す

### 4. 研究成果

実験により得られた屈折率格子ゲイン、吸収格子ゲインの大きさとそれぞれの格子形成速度の光強度依存性を Fig.5 に示す。屈折率格子ゲインの値は光強度  $0.3\text{W/cm}^2$  以上で飽和し一定値をとっている。また屈折率格子の格子形成速度も光強度に対して直線的に増加していることが見て取れる。これは AIN

結晶のフォトリラクティブモデルが典型的な 1 準位モデルであることを示しており、記録波長 405nm の時とは対照的である。またゲイン値の大きさも  $1\text{W}/\text{cm}^2$  の光強度で  $0.6\text{cm}^{-1}$  に達しており、これは 405nm の時の 2 倍以上の大きさである。またその他の半導体結晶のゲイン値と比べても大きな値であるといえる。(例えば、 $\text{Fe:GaN} : 0.39\text{cm}^{-1\ 5)}$ 、 $\text{GaP} : 0.33\text{cm}^{-1\ 9}$ 、 $\text{CdS} : 0.3\text{cm}^{-1\ 10}$ )

一方で、吸収格子は、ゲイン値、格子形成速度ともに光強度依存性が屈折率格子のそれと非常に似ており、特に格子形成速度は値がほぼ一致している。このことは、吸収格子の起源が、屈折率格子の起源と同一であることを示唆している。すなわち光強度分布によって引き起こされた電荷の空間的な変調がこの吸収格子の起源であると考えられる。

一方で、この  $\text{AlN}$  結晶では、波長 325nm の照射による光誘起吸収も観測されている。その吸収スペクトル変化の様子を Fig. 6 に示す。このような光誘起吸収は、一般的にバンドギャップ内に 2 つ以上のトラップ準位がある場合に観測されるが、このことは、先に述べたフォトリラクティブ効果が 1 準位モデルでよく説明されることと一見すると矛盾する。そこでこの光誘起吸収について詳細に調べた。

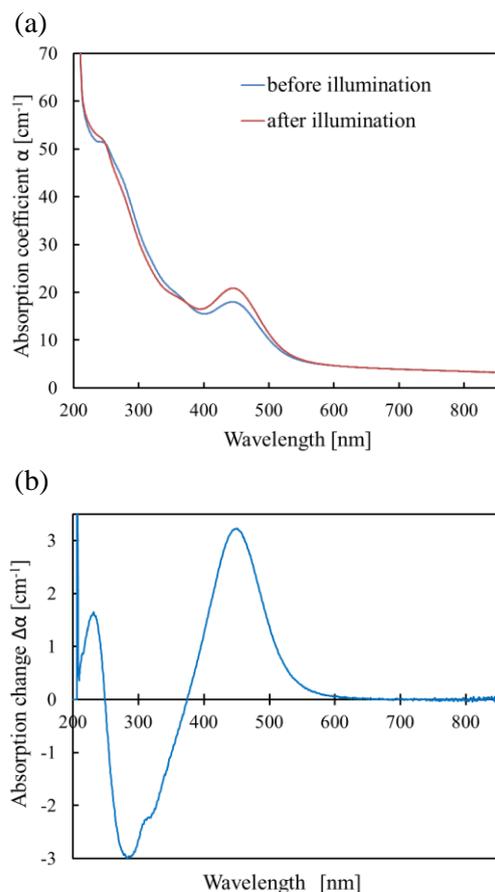


Fig. 6.  $\text{AlN}$  結晶の光誘起吸収. 励起波長は 325nm. (a)励起前後の吸収スペクトル. (b)吸収変化スペクトル

Fig.6(b)では、吸収変化スペクトルに 3 つのピークが見受けられる。この 3 つのピークが時間と共にどのように緩和していくかを調べるために、各ピーク波長をプローブ波長としてポンプ光遮断時の光誘起吸収の緩和プロファイルを測定した。その結果を Fig.7(a) に示す。この吸収変化は室温で比較的長く安定に存在し、 $1/e$  まで減衰する時間は 1 時間程度であった。また 3 つのピークにおける吸収変化はほぼ同一の緩和時定数と緩和プロファイルをもっており、それぞれの起源が同一の電荷移動プロセス (2 準位間の電荷移動) によって生じていることがわかる。そこで 450nm のピークに着目し、緩和プロファイルをいくつかの関数形でフィッティングを行った (Fig.7(b))。その結果、Single Exponential 関数、Double Exponential 関数ではうまくフィットさせることができず、Stretched Exponential 関数によってよくフィットさせることができた。このような振る舞いは、トラップサイト間を直接的に遷移する過程を取り込んだモデルの振る舞い<sup>11)</sup>と一致しており、吸収変化の起源となっているトラップ準位の密度がかなり高濃度に存在していることを示している。

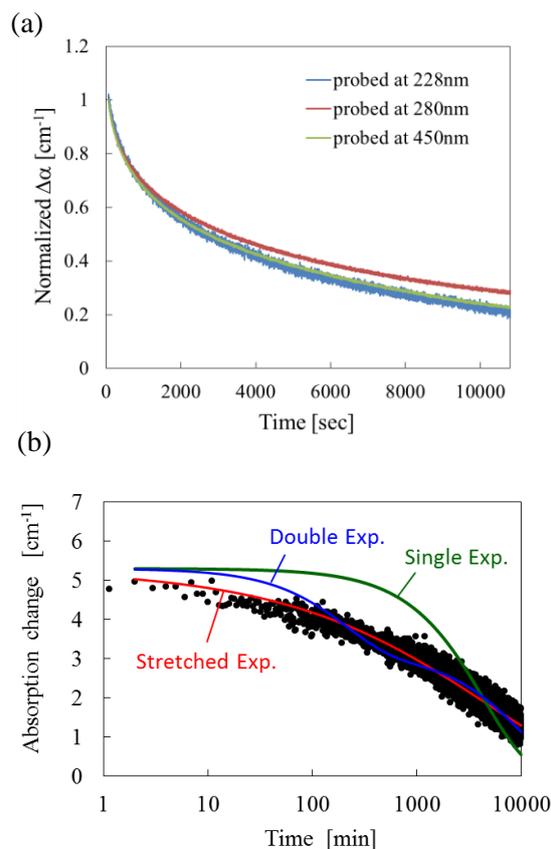


Fig. 7. 光誘起吸収の緩和プロファイル. (a)プローブ波長 228nm、280nm、450nm における規格化後の緩和プロファイル (b)波長 450nm における緩和プロファイルのフィッティング結果.

フォトリフラクティブ効果のプロセスとの関連性を調べるために、光誘起吸収の励起光強度依存性を調べた。その結果を Fig.8 に示す。この光誘起吸収は、長い緩和時定数に起因して、定常値の吸収変化量にほとんど光強度依存性が見られない。このことは干渉縞のような強度分布を照射しても、空間的な吸収変調が生じないことを意味しており、光波混合のプロセスにこの誘起吸収による吸収格子の影響はほとんどないことを示唆している。また  $0.2\text{W}/\text{cm}^2$  程度の光強度でもほとんど飽和値に近い値を示していることから、先の光波混合プロセスは光誘起吸収変化が生じている電荷配置を基本として空間的な電荷移動がなされている可能性がある。すなわち、深紫外領域の AlN 結晶のフォトリフラクティブ効果は、光誘起吸収の起源となっている 2 準位が実質的に一つの準位となつて、生じていると考えられる。(Fig.9)

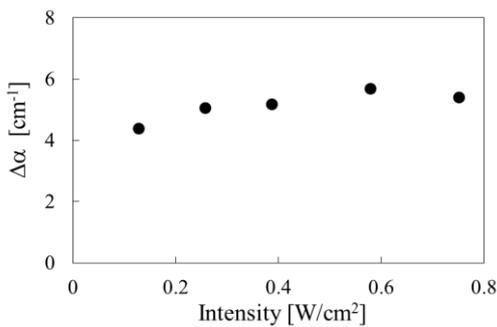


Fig. 8. 光誘起吸収の光強度依存性. プローブ波長は 450nm

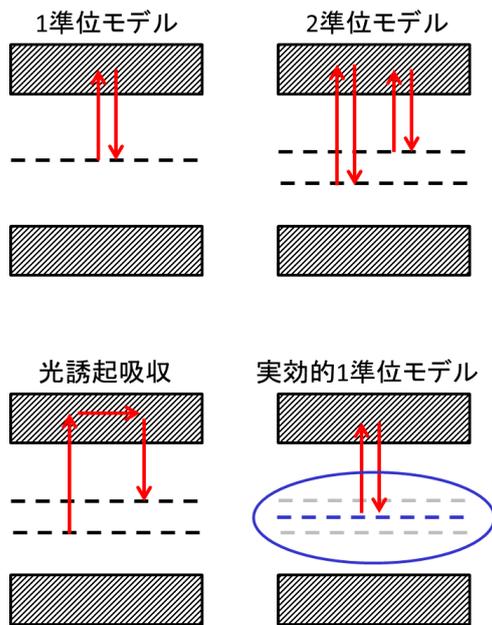


Fig. 9. AlN 結晶におけるフォトリフラクティブモデルと光誘起吸収の関係. AlN 結晶は実効的な 1 準位モデルと考えることができる.

本研究では、AlN 結晶の深紫外領域におけるフォトリフラクティブ効果の評価とそのモデルについて検討を行った。その結果、AlN 結晶は他の半導体材料よりも大きな屈折率格子が形成され、有望なホログラム記録材料であることがわかった。また深紫外におけるフォトリフラクティブプロセスは、光誘起吸収の起源となる 2 準位が一体となって動作する実効的一準位モデルであることがわかった。

#### <引用文献>

- 1) Y. Liu, et al., J. Appl. Phys. **96**, 5996 (2004).
- 2) R. Fujimura, et al., Opt. Mater. **31**, 1194 (2009).
- 3) O. Momtahan, et al., Opt. Lett. **30**, 2709 (2005).
- 4) T. Innami, et al., Optical Review **12**, 448 (2005).
- 5) H. Kiyama, et al., Opt. Commun. **282**, 1918 (2009).
- 6) R. Fujimura, et al., Opt. Commun. **282**, 2174 (2009).
- 7) Y. Kumagai, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 389 (2007).
- 8) T. Nagai, et al., Opt. Lett., **35**, 2136 (2010).
- 9) K. Kuroda, et al., Opt. Lett. **15**, 1197 (1990).
- 10) P. Tayebati, et al., Appl. Phys. Lett. **59**, 3366 (1991).
- 11) D. Berben, et al., J. Appl. Phys. **87**, 1034 (2000).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

- ① Ryushi Fujimura and Yuki Kubo, "Photorefractive properties of undoped AlN crystals in deep UV spectral region" Photorefractive Photonics 2015, 2015.06.18, Villars (Switzerland)
- ② 久保雄紀、藤村隆史 “深紫外励起による AlN 結晶の吸収スペクトル変化” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 12 日, 東海大学 (神奈川県・平塚市)
- ③ 久保雄紀、藤村隆史 “AlN 結晶の新紫外線領域におけるフォトリフラクティブ特性” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17 日, 北海道大学 (北海道・札幌市)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

藤村 隆史 (FUJIMURA, Ryushi)  
 宇都宮大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号: 50361647

##### (2) 研究協力者

久保 雄紀 (KUBO, Yuki)