

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760035

研究課題名(和文) 窒化ガリウム結晶を用いたフォトリフラクティブメモリーの研究

研究課題名(英文) Study of photorefractive memory using gallium nitride crystals

研究代表者

藤村 隆史 (FUJIMURA RYUSHI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：50361647

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、その記録媒体として、全く新しい記録材料であるワイドバンドギャップ性を有する窒化物結晶に着目し、そのホログラム記録特性を世界に先駆けて評価した。本研究によって明らかとなったホログラムの記録モデルは、今後の材料開発の指針を得る上で非常に重要な役割を果たすと考えられる。

研究成果の概要(英文)：

Volume holographic memory (VHM) 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 investigated the recording properties in wide band-gap nitride crystals as a new recording material of VHM. Their recording models revealed in this study play an important role to develop and improve the recording material in future.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用光学・量子光工学

キーワード：光学素子・装置・材料, フォトリフラクティブ効果, 窒化物結晶, ホログラフィックメモリー

## 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ピ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。特にその記録媒体にフォトリフラクティブ効果を示す材料を用いると書き換え可能なホログラフィックメモリーが可能になる。しか

しこれまで、ホログラムの長期保存性(メモリー性)や高い記録感度、大きな屈折率変化などホログラム記録媒体として要求されるすべての条件を満足するフォトリフラクティブ材料は得られていない。また書き換え可能な記録媒体に特有の現象である再生時のホログラム消去(再生劣化)の問題も大きな障害となってきた。

従来、記録媒体として盛んに研究されてき

たのは、強誘電体のニオブ酸リチウム (LiNbO<sub>3</sub>) 結晶であるが、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。また、先に述べた再生劣化の問題も、近年、2色の光を用いたホログラムの記録方法（以後「2波長記録」）が提案され、その解決策のひとつが示されている。この方法は、信号光、参照光の他に、ゲート光と呼ばれる第三の光を用いてフォトリソリズムを誘起し、これを用いて再生時にも消えない不揮発性のホログラムを記録するというものである。しかし、LiNbO<sub>3</sub> 自身もつ小さなキャリア移動度に由来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記録感度は1/100~1/1000程度の値しかない。近年の定比組成結晶技術の進歩や、ドーパント添加量の最適化などによっていくらかの感度改善がなされているものの、いまだ実用化に十分な感度をもつ記録材料は得られていない。

## 2. 研究の目的

そこで近年、我々が新しい記録媒体として着目しているのは、ワイドバンドギャップ性を有する半導体結晶である。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いない。そこで我々は、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特性を評価し、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最終目標として研究を行っている。

特に本研究では、我々がこれまで行ってきたFe添加GaN結晶におけるフォトリフラクティブ効果の研究を発展させ、ホログラム記

録モデルの構築と共に、再生時にも消えない不揮発性ホログラムの記録を行うことを本研究の研究目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) Fe:GaN結晶における記録モデル

フォトリフラクティブ効果とは、図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通じて屈折率変化を引き起こすというものである。

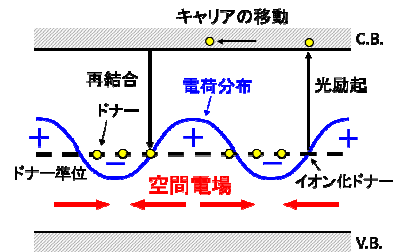


図1. バンド輸送モデル

したがって本研究が目的とするホログラム記録モデルの構築のためには、

1. 関与するドナー準位  
(フォトリフラクティブセンター) の数
2. キャリアの種類  
(電子、ホール、またはその両方)
3. 電気光学定数の大きさ

などを明らかにする必要がある。(ちなみに図1では簡単のため関与するドナー準位がひとつのみである1準位モデルを示した。)

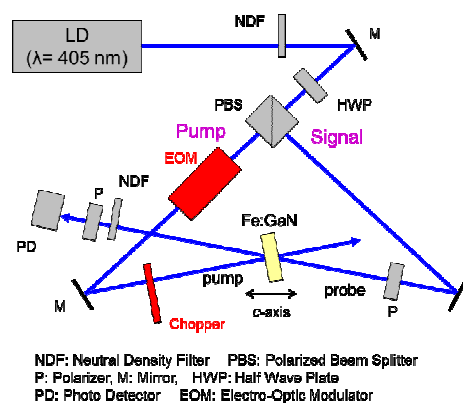


図2. 偏光回転型2光波混合実験配置図

具体的には、我々が独自に考案した偏光回転型2光波混合実験(図2参照)により、光誘起吸収、吸収格子、屈折率格子をそれぞれ分離して測定し、またMach-Zehnder干渉計によって別途測定する電気光学定数と、屈折率格子の空間位相差の符号(2光波混合ゲインの向き)からキャリアの種類を特定する。

上記2波長混合実験において光誘起吸収と吸収格子が観測されれば、複数のフォトリフレクティブセンターが関与しているかどうかはわかるが、すでに過去に行った405nmの実験では光誘起吸収が観測されており、単純な1準位モデルではないことが明らかとなっている。

本研究では、表1に示したFe添加量と抵抗率の異なるいくつかのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶において上記の測定をし、Fe添加Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶におけるホログラム記録モデルに対する知見を得る。

表1. 実験に用いたFe添加Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶

Lot number	1		2	
Sample name	No.3-3	No.6	No.4	No.7-2
Crystal thickness [mm]	0.35	0.26	0.28	0.39
ITO dimension [cm <sup>2</sup> ]	0.12	0.18	0.12	0.14
Fe conc.(x10 <sup>24</sup> )[cm <sup>-3</sup> ]	1.5	4.0*	15*	15*
Resistivity (x10 <sup>6</sup> )[Ωcm]	140	220	670	430

\* typical value in the same lot, reported by Furukawa Co., Ltd.

## (2) 2波長ホログラム記録

2波長記録とは、ゲート光とよばれる第三の光によって結晶の「活性状態」と「不活性状態」をスイッチさせ、ホログラムの記録・再生・消去をコントロールする方法である。通常、この活性状態には光誘起吸収変化を用いることが多い。一般的にホログラムの記録や消去には、記録光のエネルギーを吸収させてキャリアを励起する必要があるため、媒体が記録光波長において吸収を持っていないと評価できない。もともと初期状態で不活性状態にある結晶は、記録波長に吸収がないためホログラムを記録することはできないが、ゲート光を照射して結晶を活性状態にすれば、記録波長において吸収が誘起されるため、ホログラムの記録・消去を行うことができるようになる。一方で再生時には、再び不活性状態に戻すことで、記録されたホログラムは記録光の影響を受けることがなくなり、ホログラムを再生しても再生劣化は起こらない。これが2波長記録における不揮発性ホログラムの記録メカニズムである。

Fe添加Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶では青色光の照射により、Fe<sup>3+</sup>の励起状態に起因する赤から紫外にわたる幅広い吸収が誘起される。(R. Fujimura, et al., Opt. Commun. **282**, 2174 (2009)) この光誘起吸収を利用して2波長記録を試みる。特に本実験では、キセノンランプをゲート光源としてバンドパス波長フィルターによって一部を切り出し、様々な中心波長をもったゲート光とする。一方で、記録波長は、光誘起吸収スペクトルの結果から赤色付近の波長が適当と考えられるため、He-Ne レーザーを用いる。

## (3) AlN結晶のフォトリフレクティブ効果研究期間中、われわれは運よくバルクAlN

結晶を入手することができた(図3参照)。前述した通り、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶と同様に、AlN結晶のフォトリフレクティブ特性もいまだ誰も評価したことがなく、無添加でも抵抗値が高いとされるAlN結晶は本研究の高いメモリー性と高速応答性を実現するためのもっとも適した材料であるともいえる。そこで、当初の計画にはなかったが、このAlN結晶におけるフォトリフレクティブ特性をGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶同様評価することを試みた。



図3. 無添加バルクAlN結晶

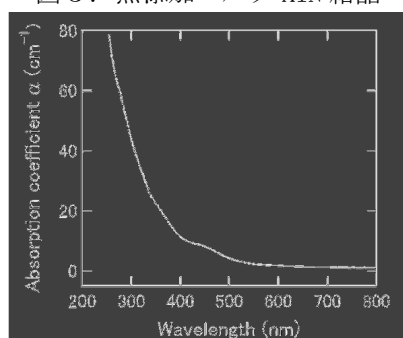


図4. 入手したAlN結晶の吸収スペクトル

入手したAlN結晶の吸収スペクトルを図4に示す。本来であれば300nm台の波長で評価すべきであると考えられるが、本研究で行ったGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶の評価波長である405nmでも吸収があり、光学系もGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶のものをそのまま転用できるので、まずはこの波長におけるフォトリフレクティブ特性を評価することにした。具体的には、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶で行った評価と同様、偏光回転2波長混合実験によって光誘起吸収、吸収格子、屈折率格子をそれぞれ分離して測定し、また別途光誘起吸収スペクトル測定をしてそのトラップ準位などの知見を得ることを試みた。

## 4. 研究成果

### (1) Fe:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶における記録モデル

#### ①電気光学定数

電気光学定数は、印加した電界と生じた位相シフト(屈折率変化)から算出することができるが、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶が伝搬方向に薄いことから、半波長電圧を求めることが困難であったため、Mach-Zehnder干渉計の片方のアームのミラーをピエゾミラーとし、ミラーを掃引することで、信号にキャリア周波数を付加した。これにより小さな位相変化も、キャリア周波数の変化から電気光学定数を精度よく算出することができる。測定例を図5に示す。得

られた電気光学定数は、いずれのサンプルでもほぼ等しく  $r_{13} \sim 1.8$  pm/V であり、過去の文献値  $r_{13} \sim 1.55$  pm/V と良い一致を示した。(S. Shokhovets, et al., Mat. Sci. Eng. B 93, 215 (2002))

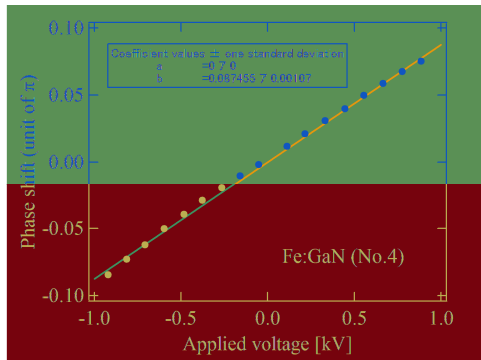


図5 印加した電界と位相シフトの関係

### ②結合定数と抵抗率の関係

電気光学定数が求まると、2 光波混合実験の結果から、支配キャリアの種類が判明する。得られた結合定数、電気光学定数、支配キャリアの向きなどを試料ごとに表2にまとめる。

表2. 試料ごとの測定結果

Sample name	No.3-3	No.6	No.4	No.7-2
Fe conc.(x10 <sup>24</sup> )[cm <sup>-3</sup> ]	1.5	4.0	15	15
Resistivity (x10 <sup>6</sup> )[Ωcm]	140	220	670	430
$r_{13}$ [pm/V] <sup>1)</sup>	-1.72	-1.78	-1.76	-1.78
$\Delta\alpha_{LIA}$ [cm <sup>-1</sup> ]	2.5	2.7	4.6	4.0
$\Gamma_n$ [cm <sup>-1</sup> ]	1.1	0.95	-0.11	0.2
$\Gamma_a$ [cm <sup>-1</sup> ]	-0.57	-0.38	-1.6	-1.5
Dominant carrier	electron	electron	hole	electron

<sup>1)</sup> estimated by using the reported value  $r_{13} = 3$  pm/V [K. Shimada, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 888.]

これらを試料の抵抗率の関数としてプロットしたものを図6に示す。光誘起吸収係数、光波混合ゲイン係数ともに、抵抗率に依存してほぼ線形に変化している。また屈折率格子由来のゲイン係数 $\Gamma_n$ は、高抵抗な試料ほど値が減少しており、最も高抵抗な試料では符号が反転している。すなわち支配キャリアが電子からホールへと変化するという結果がえられた。

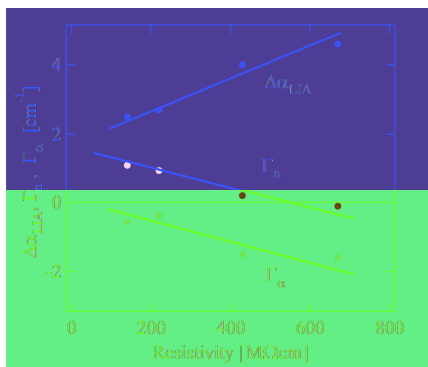


図6. 結合定数と抵抗率の関係

### ③Fe 添加の影響についての考察

Fe 添加によって、深いアクセプター準位が形成され、図7のように浅いドナー準位の電子を捕獲して結晶の抵抗率が上がることが知られている。(B. Monemar et al., J. Appl. Phys. 50 (1979) 6480.)

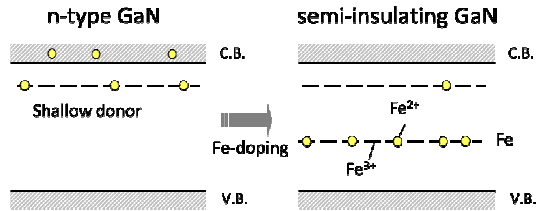


図7. Fe 添加による GaN の高抵抗化

Fe イオンは、光励起によって Fe<sup>2+</sup>が電子を放出してキャリアを生成するよりも Fe<sup>3+</sup>が電子をもらってホールを生成する方が吸収断面積が大きい (E. Malguth, et al., Physica Status Solid 245, 455 (2008)) ため、Fe 準位にはホールをキャリアとした電荷分布が形成されやすいと考えられる。高抵抗化に伴って屈折率格子に起因したゲインが減少した理由は、電子をキャリアとして何らかの準位 (Fe or 欠陥) に形成された電荷分布が、Fe<sup>3+</sup>を PR 中心として形成されたホールキャリアの電荷分布に打ち消されたことによるものと考えられる。

### ④Fe:GaN の記録モデルについての考察

電子をキャリアとする電荷分布を保持するフォトリフレクティブ中心について考える。このフォトリフレクティブ中心は Fe<sup>2+</sup>もしくは、結晶欠陥であると考えられるが、前者の場合は、Fe イオンが電子とホールの両方の供給源となっている One-center two-carrier モデルとなり、後者の場合は、不明のフォトリフレクティブ中心 X が電子を、Fe イオンがホールを生成する Two-center two-carrier モデルとなる (図8参照)。

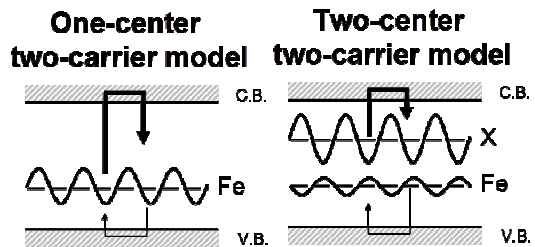


図8. 考えられる記録モデル

今回の実験結果から、どちらのモデルかを判別することはできないが、我々のこれまでの光波混合の光強度依存性の測定結果 (H. Kiyama et al., Opt. Commun. 282, 1918 (2009)) を併せて考えると、Fe:GaN の PR モデルは、Two-center two-carrier モデルで

あることが強く示唆される。もし One-center モデルである場合、 $\Gamma_a$  の値は  $\Delta\alpha$  の光強度依存性から予想される  $\Gamma_a$  の値よりも大きな値を示さなければならないが、実際にはその逆で小さな値を示していた。このことは、Fe 準位には、ホールによる電荷分布が形成されていることを示しており、電子による電荷分布は Fe 以外の準位に形成されていることを示唆している。

以上をまとめると、Fe:GaN 結晶における記録モデルは、Two-center two-carrier モデルであり、Fe 添加量を増やし、高抵抗化させると、Fe:GaN のキャリアは電子からホールへと変化することから図 9 のような記録モデルとなっていることが示唆された。上記のような記録モデルの理解は Fe:GaN 結晶におけるフォトリフレクティブ効果を増強し、最適化する上で重要な指針を与えると考えられる。

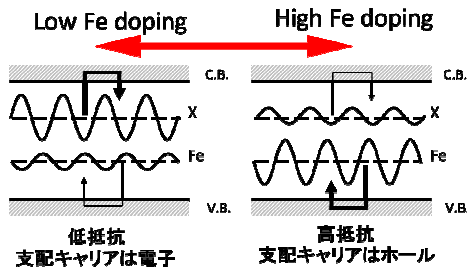


図 9. Fe:GaN 結晶の記録モデル

### (2) 2 波長ホログラム記録

光誘起吸収は、 $\text{Fe}^{3+}$  の励起状態に起因しており、この励起状態は近赤外のフォトルミネッセンス (PL) を生じることが知られている。したがって光誘起吸収の励起波長依存性は PL 強度の励起波長依存性を測定することによっても見ることができると考えられる。この考えのもと PL 強度を励起光源の波長を掃引しながら測定した結果を図 10 に示す。

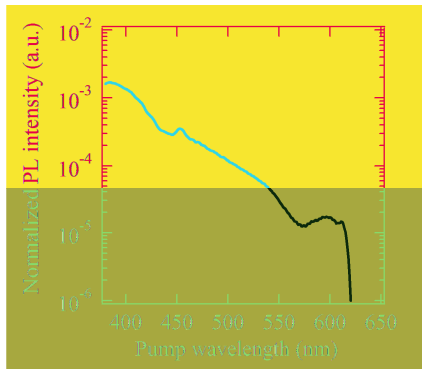


図 10. PL 強度の励起波長依存性

この結果から約 600nm 付近から  $\text{Fe}^{3+}$  の励起状態を生じさせることができるようになり、また短波長化するに当たって徐々に励起効率が高くなっていることがわかる。

これを元に、われわれはキセノンランプからの光をバンドパスフィルターで切り出し、約 600nm から 380nm 付近の波長を段階的に波長を変えてゲート光として 2 波長記録を試みた。しかし励起光強度が低いため観測できるほどのゲート光誘起の光波結合は観測されなかった。そこでより高強度に励起するため 405nm のレーザーをゲート光として 2 波長記録を試みた結果を図 11 に示す。

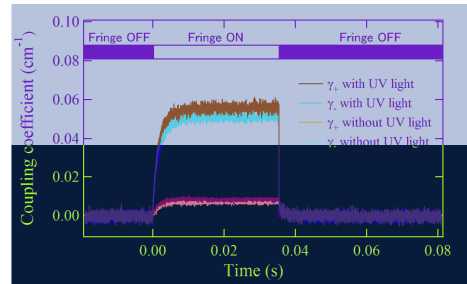


図 11. ゲート光照射による光波結合の増強

405nm のゲート光を照射することで、結合定数が大きく増強されていることが見て取れる。ただし結晶の  $c$  軸方向を反転させ同様の測定をしても、図に示されているように結合定数の大きさはほとんど同じで結合定数の符号は反転することはなかった。したがってこの光波結合は吸収格子に由来するものであり、高い回折効率が期待できる屈折率格子に由来するゲート光誘起性の回折格子はほとんどないことがわかった。またゲート光が照射されないときでもわずかに光波の結合が観測されているが、これは不揮発記録においてはマイナスの要素であり、記録したホログラムを記録光が消せる、すなわち非破壊的に再生を行うことができないことを示している。これはゲート可能な波長が 600nm 付近から始まっていることに起因して記録光が自らゲートしてしまっている可能性がある。今回の結果を踏まえ、今後、最適な記録波長に関しては、より詳細な検討が必要であると思われる。

### (3) AlN 結晶のフォトリフレクティブ効果

#### ① 結合定数の光強度依存性

偏光回転 2 光波混合実験により得られた屈折率格子由来の結合定数の光強度依存性の結果を図 12 に示す。7W/cm<sup>2</sup> という高い光強度においても屈折率格子由来の結合定数は飽和することはなく、また格子形成レートも光強度にたいして線形な関係にはなくサブリニア的に増加した。このことは AlN 結晶のフォトリフレクティブ効果が単純な One-center モデルではなく、複数の準位が関与した multiple-center モデルによって記述されるべきであることを示している。また同じ結晶で光強度を 14W/cm<sup>2</sup> まで高めると  $\Gamma_a = 0.73\text{cm}^{-1}$  という値を得ることができた。この

値は、他の半導体結晶で報告されている値の約2倍であり、AlN結晶で大きな屈折率変化が誘起できていることを示している。

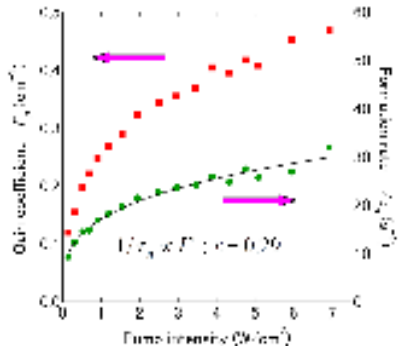


図1.2. 屈折率格子由来の結合定数

一方、吸収格子に起因する結合定数はFe添加GaN結晶の場合とは異なり、その寄与はかなり小さい。図1.3に吸収格子の結合定数の光強度依存性の結果を示す。吸収格子結合定数の大きさは、屈折率格子結合定数の約10分の1程度にとどまっており、また屈折率格子の場合とは異なり、ほぼ線形に格子形成レートが増加しており、屈折率格子とは別の起源によって格子が形成されていることが予想される。

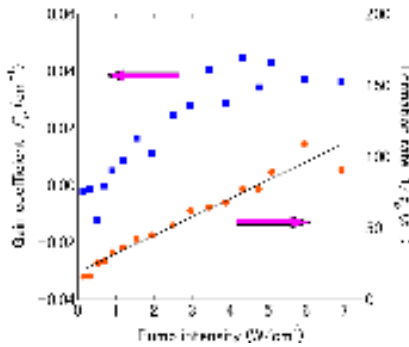


図1.3. 吸収格子由来の結合定数

## ②光誘起吸収スペクトル

AlN結晶の記録モデル構築への知見を得るために、光誘起吸収スペクトルを温度を室温から15Kまで変化させながら測定した。その結果を図1.4に示す。まず室温では青から緑色領域においていくつかの吸収ピークが観測されているが、長波長側では吸収変化は生じていない。一方で試料を低温にすると室温で見られていた吸収ピークをある程度保ったまま短波長側が大きく吸収が減り、逆に長波長側に幅広い吸収が誘起されているのがわかる。このことは、AlN結晶中には浅い準位を含んだ少なくとも3つの準位が存在しキャリアのダイナミクスに参与していることを示唆している。今後、光伝導スペクトル、フォトルミネッセンスなど様々な測定を行

い、それらを総合的に考慮してAlN結晶における記録モデルを解明する必要がある。また本来の記録感度領域と思われる波長300nm帯でのホログラム記録特性の評価を行うことも重要であると考えられる。

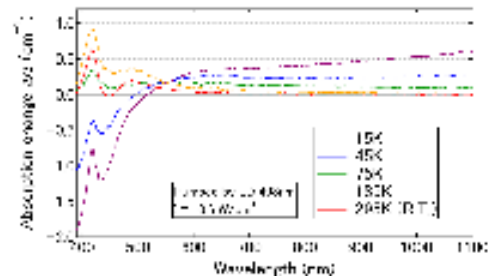


図1.4. 光誘起吸収スペクトルの温度依存性

## 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)

[雑誌論文] (計 1 件)

①T. Nagai, R. Fujimura, T. Shimura, and K. Kuroda, "Photorefractive effect in undoped aluminum nitride," *Opt. Lett.* Vol. 35, pp. 2136-2138 (2010). 査読有

[学会発表] (計 3 件)

①長井徹, 藤村隆史, 志村努, 黒田和男, "アンドープ窒化アルミニウムにおける光誘起吸収," 第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月15日, 長崎大学.

②長井徹, 藤村隆史, 志村努, 黒田和男, "AlNバルク結晶のフォトリフラクティブ効果," 第57回応用物理学会関係連合講演会, 2010年3月17日, 東海大.

③藤村隆史, 志村努, 黒田和男, "Fe添加窒化ガリウム結晶のフォトリフラクティブ効果(3)," 第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月8日, 富山大学.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤村 隆史 (FUJIMURA RYUSHI)  
 東京大学・生産技術研究所・助教  
 研究者番号: 50361647