

## 研 究 解 説

## フォトリフラクティブ効果の基礎：バンド輸送モデル

Introduction to photorefractive effect: band transport model

志 村 努\*

Tsutomu SHIMURA

フォトリフラクティブ効果の理論的基礎であるバンド輸送モデルについて解説する。基本方程式を導く考え方について述べ、さらにこれを解いて得られた解からフォトリフラクティブ効果の特徴である、時定数が光量に反比例することと効果の大きさが光量ではなく干渉縞の変調度に比例することを示す。フォトリフラクティブ効果の理論についての入門である。

## 1. はじめに

フォトリフラクティブ効果という現象が非線形光学の世界で再び注目をされるようになって、はや10年が経過しようとしている。1970年代に第1次ブームというべきものがあったから、今回は第2次ブームと言えよう。この間基礎、応用の各方面で盛んに研究が行なわれており、屈折率変化のメカニズムに関してはかなり解明が進んだと言える。実験室で現実に起こるさまざまな特異な現象に関しても、次々により精密なモデルが提案され、説明がつけられるようになってきた<sup>1)</sup>。

これらの理論のほとんどは、「バンド輸送モデル」と呼ばれるモデルに基づいており、基本的に同一線の延長上にある。そこで、これらの理論の理解に不可欠な「バンド輸送モデル」の考え方に関して、最も単純化した場合を例をとって紹介し、基本方程式を解くことにより、フォトリフラクティブ効果の特徴である、(1) 時定数が光量に反比例することと、(2) 効果の大きさが光量には依存せず、干渉縞の変調度のみに依存することを示す。

## 2. フォトリフラクティブ効果とは

理論にはいる前にフォトリフラクティブ効果 (photorefractive effect) という言葉の定義をはっきりさせておこう。字句からすれば「光強度に依存して屈折率の変化する」効果のことだと読める。現象としては確かにそのとおりではあるのだが、通常は干渉縞のような空間的に一様でない光の照射により材料の内部の電荷分布が変化し、これにより生じた空間電場によってポッケルス効果などの電気光学効果により屈折率が変化する現象に限定して使わ

れる。一般に光強度に依存して屈折率の変化する現象は、3次の非線形光学効果による光カー効果を始めさまざまな種類のものが存在するが、これらは普通はフォトリフラクティブ効果とは呼ばない。

## 3. バンド輸送モデル

フォトリフラクティブ効果の物理的説明としては、Kukhtarev らによるバンド輸送モデル<sup>2)-3)</sup>が広く受け入れられており、このモデルに基づいて光照射から屈折率変化に至る過程を説明する。

バンド輸送モデルによれば、光強度の分布から屈折率変化に至るまでには、

1. キャリアの光励起
2. 励起されたキャリアの移動と再結合
3. これにより生じる電荷の空間分布
4. ポアソン方程式を介する結晶内電場の生成
5. 電気光学効果による屈折率変化

という段階を経ていると考えている (図1)。これらを逐一考えていくことにより、フォトリフラクティブ効果の基本方程式を導くことができる<sup>2)-4)</sup>。

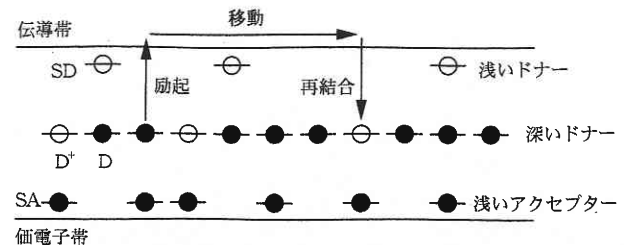


図1 フォトリフラクティブ結晶のトラップ準位。

\*東京大学生産技術研究所 第1部

### 3.1 フォトリフラクティブ結晶の準位構造

フォトリフラクティブ効果が起こるには、誘電体または半導体のエネルギーバンドに図2に示すようなトラップ準位が存在する必要がある<sup>5)</sup>。すなわち深いトラップ準位と浅いドナー準位 SD と浅いアクセプター準位 SA である。浅い準位は少なくともどちらか一方があればよい。浅い準位は伝導帯あるいは価電子帯に十分近く、室温では熱的に励起されほとんどカラ、すなわちイオン化されているとする。浅い準位から熱的に放出されたキャリアは深いトラップ準位と再結合し、光を照射しない状態では自由なキャリアはほとんど存在しない。深い準位は部分的にイオン化されている。ここでは深い準位はドナー、浅い準位はアクセプターのみであるとし、中性な原子 D が電子を放出して正イオン  $D^+$  になるとして議論を進める。図の黒丸はこれから電子を放出できる状態、白丸は電子を放出した後の状態を表している。これらの準位の実体は結晶中の各種欠陥や不純物であり、通常フォトリフラクティブ結晶では浅い準位は結晶育成の際に自然に生じ、深い準位は不純物の添加により人為的に作られることが多い。

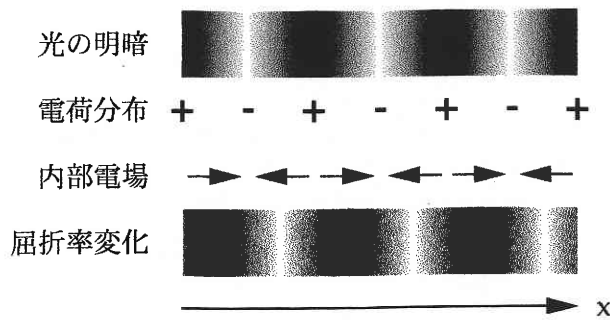


図2 光の明暗と電荷分布および屈折率の関係。

### 3.2 干渉縞の照射から屈折率格子の形成まで

さて図2のような準位構造を持った材料に光が当たると、深いドナー準位 D から電子がキャリアとして伝導帯に放出される。発生したキャリア（電子）の密度  $N_e$  の時間変化は、

$$\frac{d}{dt}N_e = (sI + \beta)N_D^0 - \gamma N_e N_D^+ + \nabla \cdot \frac{j_e}{e} \quad (1)$$

と表わされる。最初の項は光の吸収によるキャリアの発生を表わし、 $s$ は光励起の断面積、 $I$ は光の強度、 $N_D^0$ は中性すなわちまだ電子を放出していないドナーの密度である。結晶内に干渉縞を作る場合を考えると、 $I$ は空間的に分布を持つ正弦関数となる。干渉縞の明暗に比例してキャリアが励起される。2番目の項は熱励起によるキャリアの発生を表わし、 $\beta$ は熱励起のレートである。ただしこの項は光強度が極端に小さいなどの特殊な場合以外は無視できる。3

番目の項はイオン化されたドナーとの再結合によるキャリアの消滅を表わす。 $\gamma$ は再結合のレート、 $N_D^+$ はイオン化されたドナーの密度である。電流の存在により、キャリアは放出された場所とは違う場所でも再結合をおこすので、全体としては明るい部分では励起が再結合を上回り、しだいにイオン化されたドナー準位  $D^+$  の密度が増加する。暗い部分ではその逆となるため、干渉縞の明暗に応じて電荷の空間分布が生じる。最後の項は電流密度の不均一によるキャリアの流れ込みを表わす。ここで  $j_e$  は電流密度、 $e$  は電子の電荷である。以上でキャリア密度の変化が定式化された。

次に電流密度の空間的不均一による電荷の流れ込みと全電荷密度のバランスを考えると、

$$\frac{d}{dt}(-N_e + N_D^+) = -\nabla \cdot \frac{j_e}{e} \quad (2)$$

という式が得られる。全電荷には本来イオン化された浅いアクセプターが含まれるが、時間変化は無いとしてここでは無視している。

励起されたキャリアは自由に動き回れるから、電流が生じ、

$$j_e = e\mu N_e E + k_B T \mu \nabla N_e + j_{PV} \quad (3)$$

という式で表わされる。各項は、(a) ドリフト電流、(b) 拡散電流、(c) 光起電力電流を表わし、 $\mu$ は移動度、 $E$ は結晶内の電場、 $k_B$ はボルツマン定数である。ドリフト電流は結晶内部に電場が存在する時にキャリアが強制的に動かされることにより生じる。光起電力効果は、照射した光強度に比例して電流が流れる現象で、2次の電気光学効果と同様、反転対称性の無い物質のみで現れる。ほとんどの材料ではこの効果は無視できるが、 $LiNbO_3$ では無視できない。

以上のような過程で電荷の空間分布が生じるとポアソンの式により空間電場  $E$  との関係が、

$$\nabla \cdot E = \frac{e}{\epsilon} (-N_e + N_D^+ - N_{DA}^-) \quad (4)$$

となる。ここで  $N_{DA}^-$  はイオン化された浅いアクセプターの密度である。強誘電体材料では空間電場は数百から数千 V/m にも達し、外部から印加できる電場と同程度あるいはそれ以上にもなる。ここで注意すべきことは、この空間電場によってもドリフト電流が生じることである。現象としては、干渉縞の明暗により電荷分布が生じると拡散およびドリフトにより明部から暗部に向かってキャリアが移動するが、これにより生じた電荷分布による空間電場によって逆方向のドリフト電流も生じ、これらがつり合ったとこ

ろで定常状態となる。またポアソンの式では空間電場の微分が電荷分布になるから、空間電場と電荷分布の空間周期の位相が1/4波長分横ずれすることになる。一様な光照射では屈折率は変化しないことも同じ式からわかる。

以上の4つの式に、深いドナーの全密度が不変であるという条件、

$$N_D = N_D^0 + N_D^+ \quad (5)$$

を合わせると、フォトリラクティブ効果の5つの基本方程式が得られる<sup>4)</sup>。これらを連立させて解くことにより与えられた干渉縞に対する空間電場が求められる。

さて空間電場が求められると、最後の段階としてポッケルス効果、フランツ=ケルディッシュ効果<sup>6)</sup>、量子閉じ込めシュタルク効果<sup>7)</sup>等の電気光学効果により空間電場に応じて屈折率が変化する。屈折率変化のうち、空間電場に比例する成分のみがフォトリラクティブ効果としては有効である。

以上で光照射から屈折率変化に至る過程が完結する。

#### 4. 基本方程式の解

さてフォトリラクティブ効果の基本方程式(1)~(5)を解いて、正弦波的な干渉縞によって生じる空間電場の性質、特徴について考えてみよう。

まず、光強度の空間分布は正弦波状であるとして、

$$I = I_0 + \frac{1}{2} (I_1 e^{iKx} + c.c.) = I_0 \left( 1 + \frac{1}{2} m e^{iKx} + c.c. \right) \quad (6)$$

とおく。その他の変数は、一般にフーリエ展開によって、

$$A = A_0 + \frac{1}{2} \left( \sum_{j=1}^N A_j e^{ijKx} + c.c. \right) \quad (7)$$

と表わす。ここでは最も簡単な場合を考え、全ての変数で1次の項まで打ち切ることとする。

式(1)~(5)に(6)、(7)を代入して、各変数の0次および1次の成分についての式に分離すると、5×2の計10本の式になる。これらを連立させて電流密度 $J$ 、内部電場 $E$ 、中性およびイオン化されたドナーの密度電子密度の0次および1次成分 $N_D^0$ 、 $N_D^+$ を消去し、さらに全電荷密度 $N$ を、

$$N = -N_e + N_D^+ - N_{SA}^- \quad (8)$$

のように定義すると、

$$\frac{d}{dt} N_{e0} = (sI_0 + \beta) (N_D - N_{e0} - N_{SA}^-) - \gamma N_{e0} (N_{e0} + N_{SA}^-) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_{e1} = & sI_1 (N_D - N_{e0} - N_{SA}^-) - \gamma N_{e1} (N_{e0} + N_{SA}^-) \\ & - (sI_0 + \beta + \gamma N_{e0}) (N_{e1} + N_1) \\ & + \left\{ \frac{\mu e}{\epsilon} N_{e0} N_1 + i \mu K N_{e1} E_0 \right. \\ & \left. - \frac{\mu K^2 k_B T}{e} N_{e1} \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_1 = & -\frac{\mu e}{\epsilon} N_{e0} N_1 - i \mu K N_{e1} E_0 \\ & + \frac{\mu K^2 k_B T}{e} N_{e1} \end{aligned} \quad (11)$$

という3つの式に集約できる。ただし、(9)式では1次×1次の項は0次×0次と比べ十分に小さいとして省略してある。また簡単のため光起電力電流は無視した。

#### 4.1 初期の時間帯での解

さて、(9)~(11)の3つの式を連立させて解く。全く何もなかった状態から光を当てるとまず全電荷密度がほとんど0から変化しないうちに、電子密度のみが定常状態に達する。 $N$ に関する項は全て無視すると、浅いアクセプター密度よりも電子密度が十分に小さく $N_{SA}^- \gg N_{e0}$ 、とすると $N_{e0} \geq N_{e1}$ は自明だから $N_{SA}^- \gg N_{e1}$ も成り立ち、式(9)~(11)は、

$$\frac{d}{dt} N_{e0} = (sI_0 + \beta) (N_D - N_{SA}^-) - \gamma N_{e0} N_{SA}^- \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_{e1} = & sI_1 (N_D - N_{SA}^-) \\ & - \left( sI_0 + \beta + \gamma N_{SA}^- - i \mu K E_0 + \frac{\mu K^2 k_B T}{e} \right) N_{e1} \end{aligned} \quad (13)$$

という簡単な形になり、解は、

$$N_{e0} = \frac{(sI_0 + \beta) (N_D - N_{SA}^-)}{\gamma N_{SA}^-} \left\{ 1 - \exp(-\gamma N_{SA}^- t) \right\} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} N_{e1} = & \tau_1 sI_1 (N_D - N_{SA}^-) \\ & \left\{ 1 - \exp(1 - \exp(-t/\tau_1)) \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

となる。ただし、時定数 $\tau_1$ は、

$$\frac{1}{\tau_1} = sI_0 + \beta + \gamma N_{SA}^- - i\mu KE_0 + \frac{\mu K^2 k_B T}{e} \quad (16)$$

となる。つまりキャリア密度の直流成分および1次の交流成分は再結合のレートの逆数を時定数として指数関数的に一定値に収束することになる。この時間帯では励起された電子はそれを放出したドナーと同じ場所に留まっているため、正負の電荷が相殺され全電荷密度  $N$  は0のままということになる。通常の結晶では  $\tau_1$  は ps から ns のオーダーである。また  $N_{e0}$  および  $N_{e1}$  とともに、 $sI_1 < \gamma N_{SA}^-$  かつ初期値が  $N_{SA}^- \gg N_{e0}$  の範囲である限り、 $N_{SA}^- \gg N_{e0}$  および  $N_{SA}^- \gg N_{e1}$  の近似は破られていないことがわかる。

#### 4.2 第一の定常状態に達した後

さて光を当て始めて電子密度が一瞬にして定常状態に達した後にドリフトと拡散により全電荷密度に干渉縞に応じた変化が起こり始める。この定常値を  $N_{e0}$  および  $N_{e1}$  の初期値としてこれ以後の電子密度と全電荷密度の変化を考える。連続光を当てる場合には、実験の實際上シャッターなどを開く時間が上記の時定数  $\tau_1$  よりも長いので、第一の定常状態に達するまでの議論はあまり意味が無く、ここから先の話だけで十分である。

さて電子密度の0次成分  $N_{e0}$  は、式(9)からわかるように定常値に達するとこれ以後変化しないから、ここからは定数として取り扱う。値は、 $N_{e0} = \bar{N}_{e0}$  として、

$$\bar{N}_{e0} = \frac{(sI_0 + \beta)(N_D - N_{SA}^-)}{\gamma N_{SA}^-} \quad (17)$$

である。

電子密度と全電荷密度のそれぞれの1次成分は、以下の定数を導入して式(10)と(11)を書き直すと、誘電緩和のレート (dielectric relaxation rate)

$$\Gamma_{die} = e\mu\bar{N}_{e0}/\epsilon$$

遷移のレート (transition rate)

$$\Gamma_{ie} = sI_0 + \beta + \gamma\bar{N}_{e0}$$

イオン再結合のレート (ion recombination rate)

$$\Gamma_{Re} = \gamma N_{SA}^-$$

ドリフトのレート (drift rate)

$$\Gamma_{Ee} = K\mu E_0$$

拡散のレート (diffusion rate)

$$\Gamma_{De} = K^2 k_B T \mu / e$$

を用いて、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_{e1} &= I_1 s (N_D - N_{SA}^-) \\ &\quad - (\Gamma_{Re} + \Gamma_{Ie} - i\Gamma_{Ee} + \Gamma_{De}) N_{e1} \\ &\quad - (\Gamma_{Ie} - \Gamma_{die}) N_1 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\frac{d}{dt} N_1 = -\Gamma_{die} N_1 + (-i\Gamma_{Ee} + \Gamma_{De}) N_{e1} \quad (19)$$

となる。これは線形な1階の連立微分だから簡単に解けて、指数関数的に定常値に収束する形の解が得られる。ただし計算上2つの時定数が解として求められるが、速いほうの時定数は第1の定常状態に達するまでの時定数に一致するので、遅いほうの時定数  $\tau$ 、

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Gamma_{De}\Gamma_{Ie} + \Gamma_{die}\Gamma_{Re} - i\Gamma_{Ee}\Gamma_{Ie}}{\Gamma_{De} + \Gamma_{Re} - i\Gamma_{Ee}} \quad (20)$$

のみを採用する。これにより、

$$N_{e1} = \bar{N}_{e1} - (\bar{N}_{e1} - N_{e1}^{(1)}) \exp(-t/\tau_2) \quad (21)$$

$$N_1 = \bar{N}_1 (1 - \exp(-t/\tau_2)) \quad (22)$$

を得る。 $N_{e1}$  の初期値  $N_{e1}^{(1)}$  は式(15)より、

$$N_{e1}^{(1)} = \tau_1 I_1 s (N_D - N_{SA}^-), \quad (23)$$

で、また定常値  $\bar{N}_{e1}$  とは  $\bar{N}_1$  式(18)、(19)の解として、

$$\bar{N}_{e1} = I_1 \frac{\Gamma_{die} s (N_D - N_{SA}^-)}{\Gamma_{De}\Gamma_{Ie} - i\Gamma_{Ee}\Gamma_{Ie} + \Gamma_{die}\Gamma_{Re}} \quad (24)$$

$$\bar{N}_1 = I_1 \frac{(\Gamma_{De} - i\Gamma_{Ee}) s (N_D - N_{SA}^-)}{\Gamma_{De}\Gamma_{Ie} - i\Gamma_{Ee}\Gamma_{Ie} + \Gamma_{die}\Gamma_{Re}} \quad (25)$$

となる。ただし以上では通常のフォトリラクティブ結晶で成り立っている関係、すなわち  $\Gamma_{die}$  と  $\Gamma_{Ie}$  は  $\Gamma_{Re}$ 、 $\Gamma_{De}$ 、 $\Gamma_{Ee}$  に比べて十分に小さいとする近似を用いた。

##### 4.2.1 時定数

式(20)に出てきた  $\tau$  がいわゆるフォトリラクティブ効果の立ち上がりの時定数と呼ばれているものである。これを書き直してみると、

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma_{die} \frac{\Gamma_{Re} + \Gamma_{De} \frac{\Gamma_{Ie}}{\Gamma_{die}} - i\Gamma_{Ee} \frac{\Gamma_{Ie}}{\Gamma_{die}}}{\Gamma_{Re} + \Gamma_{De} - i\Gamma_{Ee}} \quad (26)$$

となる。これからまず $\tau$ は誘電緩和時間 $1/\Gamma_{die}$ に比例し、ほぼ同じオーダーであることがわかる。そして通常光量が $1\text{ mW/cm}^2$ 程度以上ならば $sI_0 \gg \beta$ が成り立つので式(17)と $\Gamma_{die}$ の定義より、 $\Gamma_{die} \propto I_0$ が成り立つから、時定数は光量に反比例することがわかる。つまりキャリア密度の直流成分は光量に比例し、誘電緩和時間はキャリア密度が大きいほど短いので、フォトリラクティブ効果の時定数も短くなることになる。

#### 4.2.2 空間電場

次に最終的に到達する空間電場 $E_1$ を考えよう。式(4)より、

$$N_1 = \frac{iK\epsilon}{e} E_1$$

が成り立つから、 $E_1$ は $N_1$ に比例し、かつ位相が $\pi/2$ ずれることがわかる。また(25)式の分母にある、 $\Gamma_{die}$ と $\Gamma_{le}$ はいずれも $I_0$ に比例するから、結局空間電場 $E_1$ の大きさは、 $I_1/I_0$ 、すなわち干渉縞の変調度のみで比例し、光量には依存しないことがわかる。

#### 5. より精密なモデル

以上述べたのは、非常に簡略化されたモデルと近似を行った結果だが、少し厳密な議論をしようとする場合にはより精密なモデルで考える必要がある。一般にはキャリアとして電子と正孔の両方を考えねばならない<sup>7)-9)</sup>。深いトラップ準位は単一とは限らず<sup>10)</sup>、結晶によってはひとつのトラップが複数の電子または正孔を放出する場合もある<sup>11)</sup>。また浅いトラップ準位からの熱励起および光励起も無視できない場合もある<sup>12)-13)</sup>。結晶に応じて無視できるキャリアや励起、再結合の過程を選んで、さまざまなモデルによる計算が行なわれている。

#### 6. ま と め

フォトリラクティブ効果という現象と、それを用いた基本的な現象について簡単に解説した。ここで紹介した内容は簡単のために、簡略化したモデルに基づいて紹介しており、結晶の種類や応用システムに応じていろいろと精密化されたモデルが考えられている。しかしいずれも基本的にはここで述べた考え方を単に拡張しているに過ぎない。興味を持たれた方は個別の文献をあたっていただきたいが、その際に本稿が理解の助けになれば幸いである。

(1997年2月14日受理)

#### 文 献

- 1) フォトリラクティブ効果の教科書として、P. Güter and J.P. Huignard: *Photorefractive Materials and their Applications I, II* (Springer, Berlin, 1989); P. Yeh: *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics* (John Wiley & Sons Inc., New York, 1993); D. D. Nolte: *Photorefractive Effects and Materials* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995).
- 2) N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odulov, M.S. Soskin and V.L. Vinetskii: "Holographic storage in electrooptic crystals. I. Steady state," *Ferroelectrics*, **22** (1979) 949-960.
- 3) N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odulov, M.S. Soskin and V.L. Vinetskii: "Holographic storage in electrooptic crystals. II. Beam coupling - light amplification," *Ferroelectrics*, **22** (1979) 961-964.
- 4) G.C. Valley: "Simultaneous electron/hole transport in photorefractive materials," *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) 3363-3366.
- 5) P. Delaye, P.U. Halter, and G. Roosen: "Continuous-wave two-beam coupling in InP: Fe and GaAs: evidence for thermal hole-electron competition in InP: Fe," *J. Opt. Soc. Am. B*, **7** (1990) 2268-2273.
- 6) F.P. Strohkendl, J. M. C. Jonathan and R.W. Hellwarth: "Hole-electron competition in photorefractive gratings," *Opt. Lett.*, **11** (1986) 312-314.
- 7) E. Millerd, E.M. Garmire, and A. Partovi: "Near-resonant photorefractive effects in bulk semiconductors," *Photorefractive effects and materials*, ed. D.D. Nolte (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995) pp. 336-349.
- 8) A.M. Glass, D.D. Nolte, D.H. Olson, G.E. Doran, D.S. Chemla, and W.H. Knox: "Resonant photodiffractive four-wave mixing in semi-insulating GaAs/AlGaAs quantum wells," *Opt. Lett.*, **15** (1990) 264-266.
- 9) S. Ducharme and J. Feinberg: "Altering the photorefractive properties of BaTiO<sub>3</sub> by reduction and oxidation at 650°C," *J. Opt. Soc. Am. B*, **3** (1986) 283-292.
- 10) L. Holtmann, K. Buse, G. Kuper, A. Groll, H. Hesse, and E. Krätzig: "Photoconductivity and light-induced absorption in KNbO<sub>3</sub>:Fe," *Appl. Phys. A*, **53** (1991) 81-86.
- 11) K. Buse and E. Krätzig: "Three-valence charge-transport model for explanation of the photorefractive effect," *Appl. Phys. B*, **61** (1995) 27-32.
- 12) Y. Okazaki and K. Kuroda: "Temperature dependence of the photorefractive effect in GaP," *Optics Comm.*, **104** (1994) 357-362.
- 13) K. Horiuchi and K. Kuroda: "Photorefractive and photochromic effects in undoped GaP at high temperature," *Optics Comm.*, **113** (1995) 487-492.