

高温ホールバーニング材料



栗田 厚*

High-Temperature Hole-Burning Materials

Key Words : persistent hole burning, optical memory, rare earth, diamond

1. はじめに

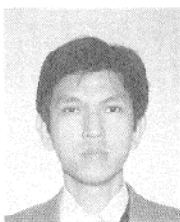
ある現象が物性研究の手段として有用であると同時に実用上の可能性も持っている場合がある。レーザー分光の分野では、4波混合による位相共役波の発生がその一例である。4波混合は緩和現象の有力な測定手段として活用される一方、不均質な媒質を透過することによる光の波面の乱れを補正する適応光学などへの応用が研究されてきた。だが4波混合が分光手段としては確立されているのに対して、応用の方はまだ実験室から外へは出ていないようである。発見からちょうど20年を経過した永続的ホールバーニングの現状もこれと似ている。永続的ホールバーニングは、特にガラス状態の物質における緩和現象や光誘起過程の研究に大きな成果をあげてきた¹⁾。実用上は波長多重記録による超高密度記録への期待が大きい、こちらはまだデモンストレーションの域を出ていない。最も大きな制約は、永続的ホールバーニング現象が大多数の物質で液体ヘリウム温度付近の極低温でのみ起きるということであろう。ところがホールバーニングを室温でも起こす物質が最近いくつか発見され、実用に一步近づいたように見え

る。本稿ではそのような高温ホールバーニング材料を展望する。

2. 永続的ホールバーニング

永続的ホールバーニングは、結晶中の色中心や不純物中心、ガラス中の遷移金属や希土類イオン、高分子やガラス中の有機色素分子などのような、固体中の局在中心と呼ばれる系で起きる。局在中心の電子状態は中心の周りの局所的環境の影響を強く受ける。局所的環境は個々の局在中心で少しずつ異なるため、各中心の遷移周波数が少しずつ異なった値を持つようになる。このような遷移周波数のばらつきによって吸収や発光のスペクトル線の幅が広がることを、不均一広がりという。一方、一個の局在中心の吸収または発光スペクトルを見ると、それは励起状態の有限の寿命やフォノンとの相互作用の効果によって広がっている。これは均一広がりと呼ばれる。実際に観測されるのは多数の局在中心の集合のスペクトルであるので、均一広がりによって広がったスペクトルが不均一広がりによって少しずつずれて重ね合わせられたものとなる。ホールバーニングは、不均一広がり幅(不均一幅)が均一広がり幅(均一幅)に比べて十分に大きい系で起きる。このような系に単色のレーザー光を照射すると、不均一広がりの中で照射光の周波数に共鳴する遷移周波数を持つ中心だけが選択的に励起される。次に、励起が引き金になって局在中心が何らかの状態変化を起こし、光照射をやめた後も元の状態に戻らないとする。すると照射光の周波数に共鳴して

*Atusi KURITA
1956年9月1日生
1984年東京大学大学院工学系研究科物理工学専門課程博士課程単位修得退学
現在、大阪大学理学部物理学科、
榎田研究室、助手、工学博士、
光物性
TEL 06-844-1151 (内4146)



いた中心が吸収に寄与しなくなり、そのために吸収スペクトルに孔(ホール)があくことになる。これが永続的スペクトル・ホールバーニングである。観測されるホールの幅は、飽和などによる余分な広がりがない場合は均一幅の2倍となる。これは、均一幅がバーニング時と観測時の2回効いてくるためである。レーザーの波長を変えることによって吸収帯の中に複数のホールをあけることができるので、レーザースポットの一点に複数のビットを記録する高密度メモリーへの応用が期待されている。

ホールバーニングが起きるための条件は、上述のように(i)不均一幅が均一幅に比べて十分に大きいこと、(ii)光励起によって状態の変化が起こり、それが十分に長い時間保たれること、の2つである。一般に均一幅は高温になると急激に広がるため、高温で(i)の条件を満たすことは非常に難しい。また高温では変化した状態が元の状態に戻ったり、不均一広がりを与えている環境に不可逆な変化が起きて遷移周波数が動いたりして、ホールが消えてしまう場合も多い。「高温で使えるホールバーニング材料」には、上記の2つの条件に対応して2つの意味がある。(ii)の条件は高温まで満たされるが(i)の条件は低温でのみ成り立つ場合は、ホールの読み書きは低温で行なわなければならないが、記録されたホールの保存は高温でも可能になる。(i)と(ii)の両方の条件が高温で満たされれば、読み書きと保存ができることになる。(i)の条件は、ホールが観測できるかどうかに関係するだけでなく、不均一幅とホール幅の比によって記録の多重度が制限されるため重要である。

なお(ii)の機構が特に無くても、光励起によって励起状態へ分布が移行している間は基底状態の分布数が減少して吸収が減少する。だがこれによってあいたホールは励起状態の寿命程度の時間で消える。これは過渡的ホールバーニングと呼ばれ、永続的ホールバーニングと区別される。本稿では後者のみを扱うので、ここからは「永続的」は省略し、単にホールバーニングと呼ぶことにする。

3. 室温でのホールの保存

室温で保存可能なホールバーニングが最初に観測された系は、 Sm^{2+} を添加した BaClF 結晶である²⁾。(同種の結晶に Eu^{2+} を添加した $\text{BaBrF}:\text{Eu}^{2+}$ は、高感度X線イメージングプレート用の蛍光体として有名である。)ホールは Sm^{2+} の $4f^6$ 電子配置内の基底状態 7F_0 から 5D_0 への $f-f$ 遷移による6879Åの吸収線にあけられた。ホールバーニングを行なった温度は2Kであるが、その後温度を一旦室温まで上げ、再び2Kに下げた後でもホールが残っていることが確認された。この物質では、6879Åの色素レーザー光と同時に5145Åのアルゴンレーザー光を照射すると、ホールバーニングの効率が、 10^4 倍以上も高くなった。このホールバーニングの機構は、6879Åの光によって寿命の長い 5D_0 準位へ励起された電子が5145Åの光を吸収してさらに伝導帯まで励起され、伝導帯を走った後にトラップに捕らえられるというものである。このような2段階励起を必要とするホールバーニングは光ゲート型ホールバーニングと呼ばれる。この形式のホールバーニングには、読み出しの時の光(この時は色素レーザー光のみを照射する)でホールが消されたり新たに作られたりすることがないという利点がある。電子を放出した Sm^{2+} は Sm^{3+} になる。 Sm は2価と3価の状態が同程度に安定で、結晶中にはもともと Sm^{3+} も存在している。放出された電子の主なトラップはこの Sm^{3+} と考えられている。その場合、ホールバーニング後は



のようにAという位置にある Sm^{2+} とBという位置にある Sm^{3+} の価数状態が入れ替わる。AとBでは Sm イオンのまわりの環境が異なるために、反応前の Sm_A^{2+} と Sm_B^{3+} は同じ2価状態でも遷移周波数が異なり、その結果ホールがあく。室温でもホールが消えないということは、 Sm^{3+} によるトラップが十分に深いことを意味している。

中性子線の照射によってサファイヤ中に作られた F_2 型の負イオン欠陥中心では、さらに高

い温度まで保存されるホールが観測されている³⁾. 3911Åの吸収線に5Kであけたホールは、700Kを経た後も残っていることが確認された. ホールバーニングの機構は、BaClF:Smの場合と同じく、光イオン化によってF₂中心の荷電状態が変わることによるとされている. ただし、この物質の場合はホールバーニング効率が照射光強度に比例することから、ホールバーニング反応は光励起状態から直接起きる1光子過程であると考えられている.

Ib型のダイヤモンド中のN-V中心では、液体窒素温度でホールバーニングが可能なが知られている. N-V中心は、孤立した窒素不純物を含むIb型の人造ダイヤモンドに電子線または中性子線を照射した後に約900°Cでアニールするとできる色中心で、窒素と空孔が対になったものである. 我々は、マイクロ波プラズマCVD法によって作成した薄膜ダイヤモンド中に導入されたN-V中心に対してホールバーニングを試みた⁴⁾. 薄膜はシリコン基板上に載っていて吸収スペクトルは測定できないので、N-V中心のゼロフォノン吸収線上でレーザーの波長を掃引したときのフォノンサイドバンド発光

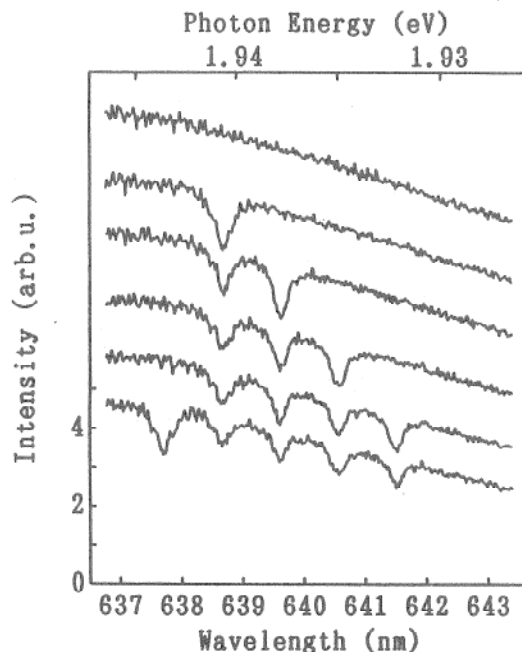


図1 77KでのCVDダイヤモンドのN-V中心のホールバーニング. 上から順番に複数のホールをあけている. 各スペクトルは、重ならないように縦にずらして描いてある.

の強度の変化を測定し、吸収スペクトルのかわりとした. N-V中心の不均一幅は単結晶ダイヤモンドの場合は約25cm⁻¹だったのに対し、薄膜ダイヤモンドでは約180cm⁻¹まで広がった. ホール幅の方は3cm⁻¹から5cm⁻¹へ、わずかに広がるだけなので、図1に示すように77Kで多数のホールをあけることができた. 薄膜ダイヤモンドの不均一幅が広いのは、格子欠陥や基板との不整合によって内部歪みの不均一性が大きくなったためであろう. バルクのダイヤモンド中のN-V中心にあけたホールは一旦室温まで昇温すると見えなくなるが、CVDダイヤモンドの場合は320Kまで昇温した後も残っており、室温で保存可能なホールであることがわかった⁵⁾.

4. 室温ホールバーニング

室温で読み書きもできるホールバーニングは、最初は色素をいれたラテックス粒子の集合体を用いて実現された⁶⁾. ただし、ここでは不均一広がりには各色素分子の遷移周波数の違いから来るのではなく、ラテックス球内で共鳴して増強される定在波の周波数が球の大きさによって異なることから生じる. 均一幅に相当するものも、ここでは定在波の共鳴の幅になる. したがってこの系ではメソスコピックな大きさが記憶の単位となり、1ビットを記憶するための体積は粒子の大きさ(直径約12μ)以上となるために、高密度記録には不向きである.

ミクロスコピックな局在中心を記憶の単位とする真の室温ホールバーニングはSrFCl_{0.5}Br_{0.5}中のSm²⁺で実現された. 前述のBaClF:Sm²⁺では、ホールバーニングの条件(ii)の方は室温まで満たされていた. 希土類イオンでは、遷移に関係する4f電子が外側にある5s²5p⁶電子によってシールドされているためにまわりとの結合が弱く、ほかの物質の電子状態と比べると均一幅は狭い. それでもBaClF:Sm²⁺では室温における均一幅が不均一幅(約0.5cm⁻¹)に比べて広がるため(i)の条件が満たされず、ホールの読み書きはできなかった. そこで混晶化によって母体結晶の不規則性を増し、不均一幅を広げる試みがされてきた. 混晶化をしても均一

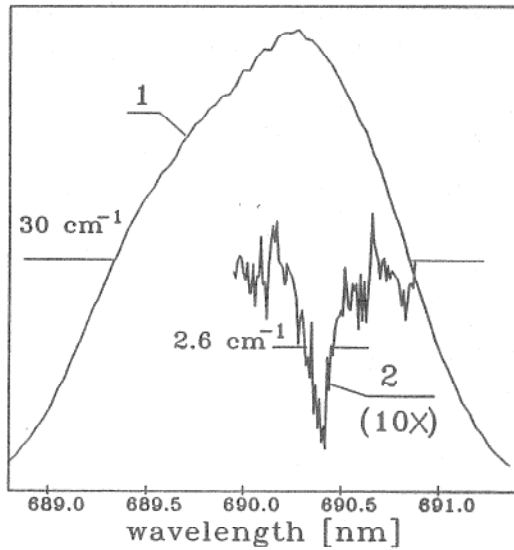


図2 SrFCl_{0.5}Br_{0.5}の⁷F₀→⁵D₀遷移の不均一広がり
のスペクトル(1)と、6904Å(15分、50W/mm²)
であけたホール(2)。(文献⁸⁾から転載.)

幅の方はほとんど変わらない。混晶 BaFCl_xBr_{1-x} 中の立体には x=0.5 の付近で均一幅が最大となり、これを用いて液体窒素温度でホールがあけられた⁷⁾。続いて SrFCl_{0.5}Br_{0.5} ではさらに不均一幅が広がり、室温でも図2のようなホールバーニングが可能になった⁸⁾⁹⁾。この場合の不均一幅は 30cm⁻¹、ホール幅は 2.6cm⁻¹であった。混晶化によって不均一幅を広げる努力はさらに続けられ、M_yM'_{1-y}FCl_{0.5}Br_{0.5} (M, M' = Ca, Sr, Ba) という組成の一連の混晶が調べられた。その結果、Sr_{0.5}Ba_{0.5}FCl_{0.5}Br_{0.5} では 40 cm⁻¹ の不均一幅が得られている¹⁰⁾。混晶においても、ホールのあく機構は2段階で光イオン化された電子が Sm³⁺ に捕らえられることによる。このとき、Sm³⁺ と Sm²⁺ が価数状態を入れ替えるだけなので Sm²⁺ の総数は変化しない。そのためホールをあけるとレーザーの波長での吸収は減少するが別の波長の吸収が増加し、ホールバーニングの前後で吸収スペクトルの全面積はほぼ一定に保たれる。電子を捕らえた Sm³⁺ は Sm²⁺ になるため、複数のホールをあけようとするとその Sm²⁺ が光イオン化されて電子が元に戻り、最初にあけたホールが浅くなるという問題がある。これを避けるために SrFCl : Sm²⁺ に Yb を添加すると、ホールバーニング後は吸収の全面積の減少が観測された。これは、Yb を添加することによって新たに作られた色

中心または Yb³⁺ が Sm³⁺ の代わりに電子のトラップとして働いているためと考えられている¹⁰⁾。

結晶中の Sm²⁺ では混晶化によって不均一幅を広げたわけであるが、母体としてガラスを用いると構造の不規則性は混晶よりも大きいので、不均一幅がさらに広がることが期待される。またガラスの方が光学的性質が良く、サイズの大きな試料が得やすい。(実際、上述の混晶中の Sm²⁺ の実験はほとんど粉末試料で行なわれている。)だが Sm²⁺ をガラスに添加するのは難しく、最近までその作成に成功したグループは無かった。ガラス中の Sm は 3 価状態の方が安定なため、それを 2 価にするためには強い還元雰囲気の下でガラスを熔融する必要がある。だが、ケイ酸ガラスやリン酸塩ガラスなどの通常のガラス材料を用いた場合、そのような条件下では Sm が還元される前にガラス本体の方が還元されてしまい、安定なガラスは得られない。ところが、最近 HOYA が AlF₃ や HfF₃ を主成分とするフッ化物ガラスを用い、Sm²⁺ の添加に初めて成功した¹¹⁾。(同じ頃、オランダのグループが Sm²⁺ を添加したフッ化物ガラスと硼酸塩ガラスを独立に作成している¹²⁾。)そのガラスを用いてホールバーニングを試みたところ、室温でもホールバーニングが可能であることがわかった¹³⁾¹⁴⁾。以下、Sm²⁺ を添加したフッ化物ガラスのホールバーニングに関する我々の実験結果を少し詳しく述べる。

表1 Sm²⁺ を添加したフッ化物ガラスの組成。

| Name | Composition |
|-------|---|
| APO | AlF ₃ , YF ₃ , MgF ₂ , CaF ₂ , SrF ₂ , BaF ₂ , SmF ₃ |
| AH4 | AlF ₃ , HfF ₄ , YF ₃ , MgF ₂ , CaF ₂ , SrF ₂ , BaF ₂ , NaF, SmF ₃ |
| HBLAN | HfF ₄ , BaF ₂ , LaF ₃ , AlF ₃ , NaF, SmF ₃ |

用いた試料は、表1に示す組成を持つ3種類のガラスである。このいずれでも室温でホールバーニングが観測された。図3に、Sm²⁺ を添加した AH4 ガラスの発光スペクトルを示す。試料が Sm²⁺ を含むことがスペクトルから確認されるが、Sm³⁺ の一部は還元されずに残っていることもわかる。ホールバーニングの実験は、発光スペクトルにも見えている⁷F₀→⁵D₀遷移

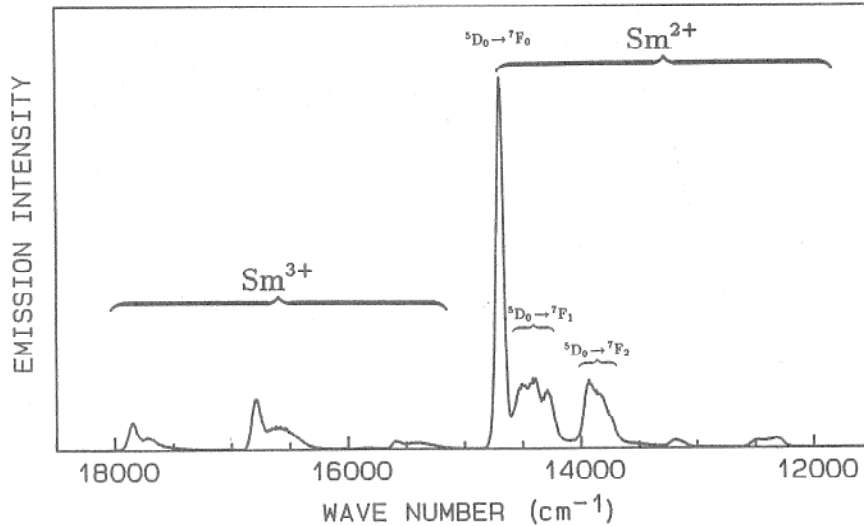


図3 Sm^{2+} を添加したAH4ガラスの2Kでの発光スペクトル。

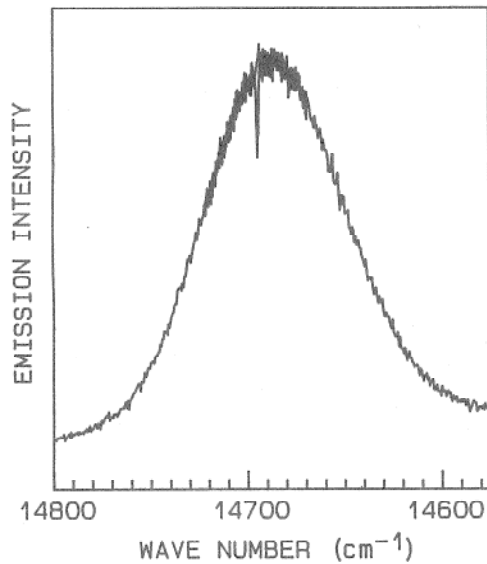


図4 AH4ガラス中の Sm^{2+} の4Kにおけるホールバーニング前後の励起スペクトル。

と、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 遷移で行なった。実際のホールバーニングの実験では、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 、 5D_1 線が吸収スペクトルで観測できるほどの吸収断面積を持っていないため、CVDダイヤモンドのときと同様に、吸収スペクトルの代わりに 5D_0 からの発光の励起スペクトルを測定した。図4は、AH4の4Kでのホールバーニングの結果である。ガウス型のピークが ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 吸収線で、この幅が不均一幅ということになる。半値幅は約 60 cm^{-1} で、混晶の場合よりずっと広い。これにレーザー光を照射した結果、 14694 cm^{-1} に鋭いホールがあいている。この温度でのホール幅は、

約 1 cm^{-1} であった。温度を上げてホールバーニングの量子効率ほとんど低下せず、室温でもホールをあけることができた。室温でのホールバーニングの結果を図5に示す。(a)と(b)がホールバーニング前後のスペクトルである。このままではホールのように見えないが、(c)に示すように両者の差をとると、4Kの場合よりかなり幅広いもの、確かにホールがあいていることがわかる。図のホールの幅は 13 cm^{-1} であるが、注意して浅いホールをあけた場合は、約 9 cm^{-1} のホール幅が得られた。(d)には、3本のホールをあけた例を示し、室温でも波長多重記録が可能であることを示す。あけたホールは、10時間後でも十分に残っていた。

このホールバーニングが局在中心のどのような状態変化によって起きるのかは、まだはっきりわかっていない。図5からわかるように、ホールバーニング後の励起スペクトルの全面積は減少し、スペクトルの強度が増加している波長領域は無い。したがって、光イオン化が起きているとしても、放出された電子を捕らえるのは Sm^{3+} でないことがわかる。また母体がガラスの場合、結晶のように電子が伝導帯を通過して長距離を移動するという事は起こりにくいと考えられる。ホールバーニングの効率の照射光強度光依存性を調べると、ガラス試料の場合は照射光強度に比例した。このことから、 Sm^{2+} ガラスでのホールバーニングでは、結晶の場合と違って1光子

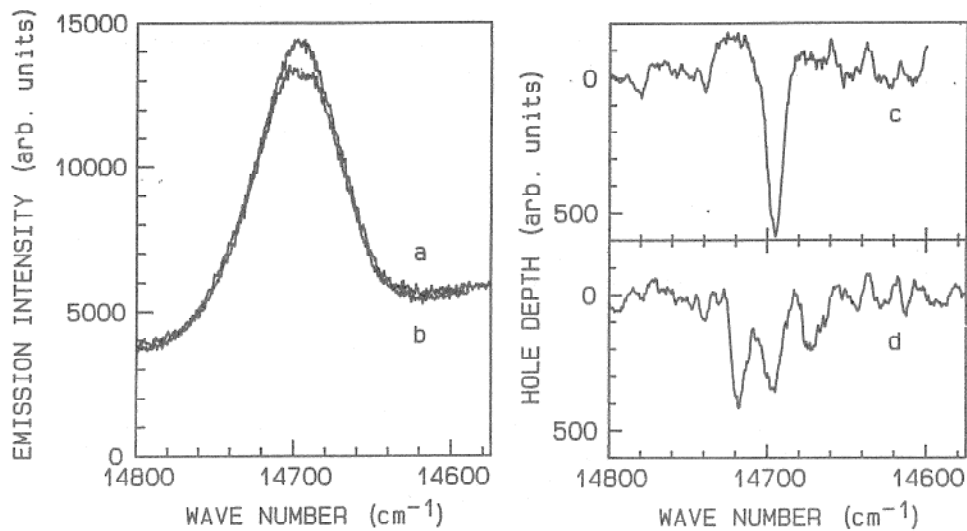


図5 AH4ガラスのSm²⁺の室温でのホールバーニング。
 (a) ホールバーニング前の励起スペクトル, (b) ホールバーニング後の励起スペクトル,
 (c) ホールスペクトル(スペクトル(a)と(b)の差), (d) 3つのホールをあけたホールスペクトル。

過程が支配的であり、反応は⁵D₀状態から直接起きていると考えられる。低い励起状態から容易に反応が起きることには、4f⁶ → 4f⁵5d励起状態が近紫外域にあり、その裾が⁵D₀の付近まで延びてきていることや、ガラス作成の難しさからわかるように、ガラス中ではSm²⁺が極めて不安定なことと関係があると思われる。

室温で読み書き可能なホールバーニングとして、最近ダイヤモンド中の色中心での実験も報告されている¹⁵⁾。室温ホールバーニングが観測されたのは、IaB型のダイヤモンドに中性子を大量に照射した後で950℃でアニールして作られる2つの色中心による7740Åと8130Åの吸収線である。これらの色中心は、今まで知られなかったものである。図6に示すように、75 cm⁻¹の幅を持つ8130Åの吸収線におけるホールバーニングでは幅25cm⁻¹のホールがあげられた。ホールがあく機構は、局所的な構造の再配列であると考えられている。この系では不均一幅とホール幅の比はあまり大きくないが、前述のIb型ダイヤモンドのN-V中心の場合のように、薄膜化などの方法によってこの比を大きくすることも可能であろう。

高分子中の有機分子も、吸収が強いことや、物質の選択における多様性が大きいところからホールバーニング材料として有望視されている。

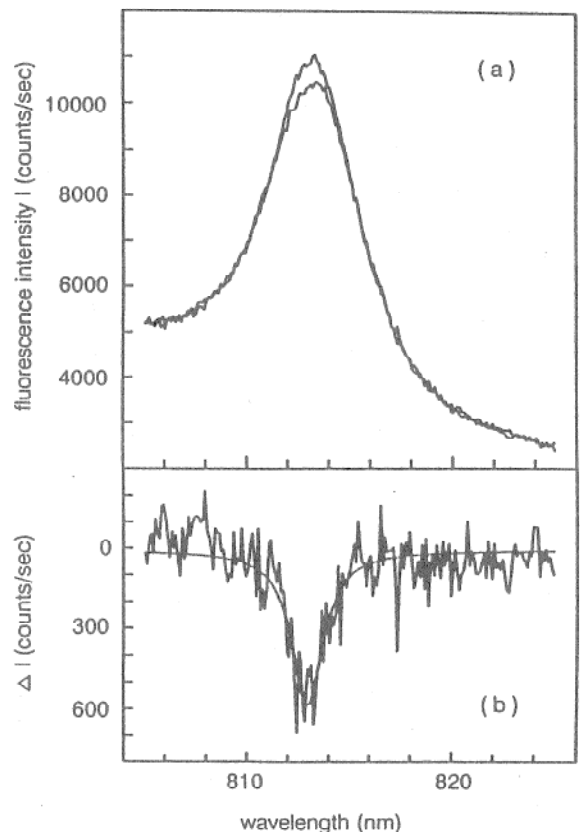


図6 ダイヤモンドの色中心での室温ホールバーニング。
 (a) ホールバーニング前後の8130Åのゼロフォノン線の周囲での励起スペクトル。
 (b) 上の2つのスペクトルの差。(文献¹⁵⁾から転載)

だがホールバーニング温度は現在のところ100 K前後までで無機物質と比較して低いため、ここでは取り上げなかった。

5. おわりに

高温ホールパーニング物質の開発では、混晶やガラスを使ったり薄膜にしたりして、不均一幅を広げる手法が有効に働いていることがわかる。Sm²⁺の場合は4f電子とフォノンとの相互作用が弱く、不均一幅が非常に狭いということがあり、不均一幅を広げた結果、室温でのホールパーニングが可能となったわけである。ただしSm²⁺の場合は、本来は禁制のf-f遷移を使っているために吸収が非常に弱いという欠点があった。遷移強度はSm²⁺を添加する母体の性質に依存するので、Sm²⁺を使ったホールパーニング材料の改良においては遷移強度を強くする母体の探索が重要である。一方、室温でホールパーニングが観測されたダイヤモンドの色中心の吸収強度は、混晶中やガラス中のSm²⁺より遙かに強いと思われる。ところがフォノンとの結合の強さの目安となるフォノンサイドバンドの強度も、Sm²⁺のf-f遷移よりもダイヤモンドの色中心の方がずっと強い。フォノンとの結合が強いと不均一幅は広がる。そのような色中心で、しかも結晶ダイヤモンド中で、室温においても不均一幅が不均一幅より狭く、ホールがあくということは意外な実験結果である。室温ホールパーニング材料は、まだまだ意外な所から出てくるかもしれない。

参考文献

- 1) W. E. Moerner (Editor), *Persistent Spectral Hole-Burning : Science and Applications, Topics in Current Physics*, Vol.44 (Springer-Verlag, Berlin) 1988.
- 2) A. Winnacker, R. M. Shelby and R. M. Macfarlane, *Opt. Lett.* 10 (1985) 350.
- 3) I. Sildos, M. Aizengendler, I. Dolindo and I. Renge, *Opt. Commun.* 73 (1989) 223.
- 4) Y. Yokota, J. S. Ma, T. Ito, A. Hiraki, A. Kurita, T. Kushida and H. Kawarada, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2138.
- 5) Y. Yokota, *et al*, unpublished.
- 6) S. Arnold, C. T. Liu, W. B. Whitten and J. M. Ramsey, *Opt. Lett.* 16 (1991) 420.
- 7) C. Wei, W. Huang and J. Yu, *J. Lumin.* 43 (1989) 161.
- 8) R. Jaaniso and H. Bill, in *Persistent Spectral Hole-Burning : Science and Applications*, Vol.16 of 1991 Technical Digest Series, (Optical Society of America, Washington, D. C., 1991) p. 146
- 9) R. Jaaniso and H. Bill, *Europhys. Lett.* 16 (1991) 569.
- 10) J. Zhang, S. Huang and J. Yu, *J. Lumin.* 56 (1993) 51.
- 11) T. Izumitani and S. Payne, *J. Lumin.* 54 (1993) 337.
- 12) J. W. M. Verwey and G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, 53 (1992) 1157.
- 13) A. Kurita, T. Kushida, T. Izumitani and M. Matsukawa, in *Spectral Hole-Burning and Luminescence Line Narrowing : Science and Applications*, Vol.22 of 1992 Technical Digest Series, (Optical Society of America, Washington, D. C., 1992)p. 163.
- 14) A. Kurita, T. Kushida, T. Izumitani and M. Matsukawa, *Opt. Lett.* 19 (1994) 314.
- 15) R. Bauer, A. Osvet, I. Sildos and U. Bogner, *J. Lumin.* 56 (1993) 57