

フォトケミカルホールバーニングを 利用した高密度光メモリー

東京工業大学工学部無機材料工学科

助 教 授 川 副 博 司

今回は、フォトケミカルホールバーニング(Photo-Chemical Hole Burning; PHB) 現象とそれを用いた高密度光メモリーに関する研究を御紹介しましょう。PHBは着色物質の光吸収帯に穴が掘られる現象で、比較的近年(1974年)に発見されたものです。この現象を利用すると光ディスクの記録密度を現在より $10^2 \sim 10^3$ 倍大きくできると期待され、実用的見地から多くの関心を集めています。また、PHBは、非晶質の物質科学という視点からも大変興味深い現象です。

まず図1を用い、PHB現象の説明からはじめましょう。子供の頃大切にしていたあの色鮮やかなビー玉やおはじきを思い出して下さい。これらの着色は、ガラス中の光吸収物質(吸収体)によって可視光中の特定波長の光が吸収されてしまうことによって生じます(a)。吸収帯の位置(波長)が異なると、色が変わります。光吸収の原因は、吸収体内の電子の励起です(b)。ところで、ビー玉やおはじきがいつもでも同じ色に見えるのは、電子の光励起が継続的に、くり返しおきているから

です。吸収体内の電子の数は有限です。“汲めども尽きぬ泉”ではありません。にも拘らず光吸収が継続的におきるのは、励起された電子がエネルギーを放出し吸収前の状態に戻るといふサイクルがあるからです(失活)。失活にはふたつの機構があります。ひとつは発光過程(b①)で、もうひとつは格子系へのエネルギー伝達(b②)です(電子が持つ過剰エネルギーが原子振動など他の自由度に移動する事)。

PHBが観測されるためには、光吸収帯を持つことの他に重要な必要条件があります。その第一は、吸収体の励起状態からの光化学反応です。先程は継続的な光吸収が実現されるためには光励起、失活のサイクルが必要だと言いましたが、PHBの場合はこのサイクルが断ち切られていなければなりません。いま図2に示したように、吸収体は光励起により化学反応をおこし別の状態に変化すると仮定しましょう。このとき吸収体は光励起により吸収をもたない、あるいは異なる波長に吸収をしめず状態に変化します。化学反応の具体的内容に

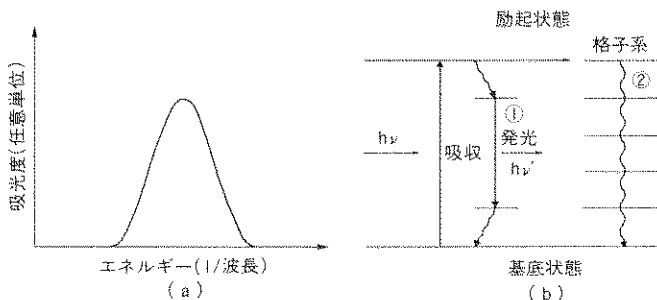


図1. 着色物質の光吸収スペクトル(a)と光吸収による励起と発光あるいは格子系へのエネルギー伝達による失活のサイクル(b)

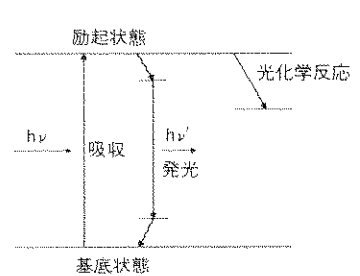


図2. 光化学反応による励起、失活サイクルの切断

については後でお話します。

第二の必要条件は吸収体の構造分布に起因するスペクトルのブロードニングです。図3にそれを示しました。一般に吸収体の濃度は低いのですが、個数自体は天文学的です。ガラスのような非晶質固体中に溶解している場合には、これら光吸収体はガラスの構造分布の影響を受け、僅かずつ異なる構造を持つこととなります。その結果これらの集合によるスペクトルは、少しずつエネルギーの異なる個々の吸収の総和となり幅広い吸収帯を与えます(図3 a)。その巾を $\Delta\nu_{in}$ で表わしました。個々の吸収帯の巾、 $\Delta\nu_n$ で与えられています。 $\Delta\nu_n$ は装置の定数や励起状態の寿命などの因子で決定されています。非晶質マトリックスに対しては、通常 $\Delta\nu_{in} \gg \Delta\nu_n$ が成立しています。

さてここで、これまでにお話した条件を満足する物質に巾が狭く($\Delta\nu \leq \Delta\nu_n$)、且つ高強度のレーザー光を照射してみましょう。その波長を λ_1 とすると、吸収体の集合のうち丁度 λ_1 に吸収をもつもののみが、選択的に励起されます。光励起された吸収体は、光化学反応の結果別の物質に変化してしまいますから、最早 λ_1 に吸収を与えません。ここで弱い光を用い再度スペクトルを測定してみると、 λ_1 に穴を持ったものが得られます(b)。これがPHBです。

次いで、PHBを利用した光記録が高密度になり得る理由を説明しましょう。図4を見て下さい。

(a)は、光ディスクの記録面を模式的に示したものです。斜線を施した記録要素が、xy平面内に二次元的に配列されています。各記録要素は、記録

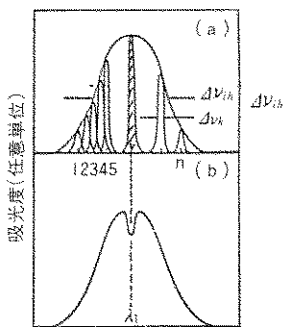


図3. 固体の光吸収スペクトルの模式図
(a)非晶質(ガラス)の場合、
(b)非晶質のスペクトルに掘られたホール。

あるいは非記録の二状態をとります。従って、各要素が1 bitに対応します。ここで、記録要素がPHBを示す物質であると仮定しましょう。各要素にレーザー光の波長を変え、(b)に示したように多数の穴を掘りそれぞれに対し光吸収の有無により0あるいは1を割り当てると、従来は1 bitであった要素が各々 $10^2 \sim 10^3$ 倍程度大きくなります。即ち、PHBメモリーは、xyv三次元メモリーとみなされます。

現象の大略が理解出来たところで実際の観測例を見てみましょう。図5にキニザリン(1, 4-dihydroxy-9, 10-anthraquinon; DAQ)/ α -SiO₂ゲルについてのPHBスペクトルを示しました。半値巾 1.44cm^{-1} の鋭いホールが明瞭に認められます。これは、Krイオンレーザーの520.83nmの発振線により4.8°Kで掘られたものです。現在のところホールの熱安定性は低く、 $\sim 20^\circ\text{K}$ 以上の温度では死滅してしまいます。光化学反応の実体は必ずしも明らかではありませんが、分子内水素結合が分子間水素結合に変化すること、と考えられています。光メモリーとしての応用上は好ましくないことですが、一定波長のレーザー光を照射しても、実は単一の穴が掘られるわけではありません。図6³⁾に示しましたように、鋭いホールは長波長側にフォノンサイドバンドと呼ばれるブロードなホールが共存しています。サイドバンドは、励起光のエネルギーの一部が非晶質マトリックスの格子振動に奪われることによって生じます。高密度記録の原理的可能性を示すものとして、図7の結果⁴⁾を紹介します。この場合の吸収体は、PMMAの

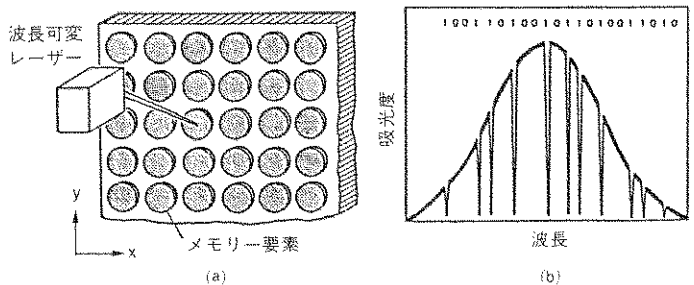


図4. PHBを利用した光メモリーの概念図
(a)メモリー要素の二次元配列、各要素の直径は、 $\sim 1\mu\text{m}$ 。(b)各メモリー要素に掘られたホール。上部の100……は、吸収のある波長に対して0、ない波長に対して1を対応させたことを示す。

中に溶解されたH₂-フタロシアニンです。同じく4.2°Kでの実験です。まず、分光器の出口スリットにダイオードアレイを置き、光照射前のスペクトルをマルチチャンネルアナライザー(MA)に記憶させます。次いで色素レーザー(波長可変)により波長を少しずつ変えながら穴を掘っていきます。その後再び吸収スペクトルを測定し、それをMAに取り込みます。これら光照射前後のスペクトルの差を計算し、出力したものが図7です。この実験では1記録要素あたり30bitのデータが書き込まれています。PHBを利用した高密度光メモリーの実用化には、まだ多くの難問がありますが、話を材料に限っても、以下の性質を持つ物質の探索が急務です。それらは、より高温で安定なPHBを示すこと、光化学反応が可逆的であること、PHBの反応速度が大きいこと、半導体レーザーを用いることが出来るように750nmより長波長に吸収帯を持つこと、などです。今後は、この方向に沿った研究が活発に展開されるものと思われます。PHBの物質科学的側面については、殆ど触れることが出来ませんでした。これに関しては類似現象であるケイ光の尖鋭化(Fluorescence Line Narrowing; FLN)と共に別の機会に御紹介しましょう。

引用文献

- 1) A. A. Gorokhovskii, R. K. Kaarli and L. A. Rebane, Opt. Commun.16,282 (1976)
- 2) T. Tani, H. Namikawa, K. Arai and A. Makisima, J. Appl. Phys. 58, 3559 (1985)
- 3) F. Drissler, F. Graf and D. Haarer, J. Chem. Phys. 72, 4996(1980)
- 4) A. R. Guitierrez, J. Friedrich, D. Haarer and H. Wolfrum, IBM J. Res. Dev. 26, 198(1982)



著者紹介

川副博司(かわぞえ ひろし)

略歴

- 昭和41年 東京都立大学工業化学科卒業、同年同助手
- 昭和59年 東京工業大学無機材料工学科助教授
- 昭和57年 窯業協会学術賞受賞、工学博士

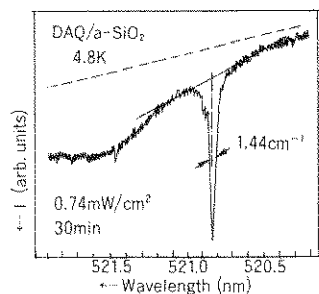


図5. DAQ/a-SiO₂ゲルのPHBスペクトル

Krイオンレーザーの520.83nm光を用い、4.8Kでほられたホール。0.74mW/cm²で30分照射した。鎖線は、光照射前のスペクトルを示す。

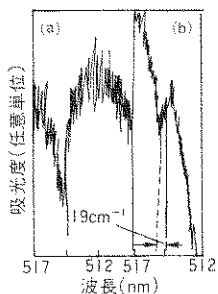


図6. キニザリンのゼロフォノンホールとフォノンサイドバンドによるホール(A)

(a)PVA中 (b)エタノール-メタノール混合溶液中、ともに2Kで測定。
(B)模式図

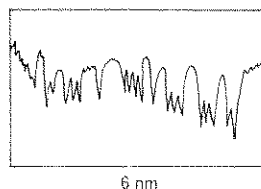
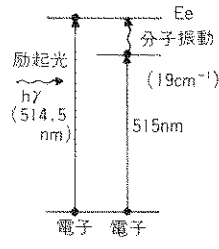


図7. ポリメチルメタアクリレート中に溶解したフタロシアニンの吸収バンドに掘られたホール列(4.2K)

ここではPHBをおこす前後の差スペクトルを示した。ホールのあるところに1、ないところに0をおりあてた。