

大容量超高速光メモリー用 PHB ガラスの開発

京都大学工学部 平尾 一之
趙 斗熙



光化学ホールバーニング材料 (Photochemical Hole Burning, PHB 材料) は次世代高速大容量光メモリーとして期待されている。最近、筆者らは、2 価のサマリウムイオンをドーピングしたフッ化物や酸化物ガラスにおいて、光化学ホールバーニング現象がおきることを見いだした^{1,2)}。この物質は室温でもホールの形成が可能であり、ガラス構造の不均一性を利用した新しい PHB 材料として注目されている。本稿では、この新しい無機系 PHB 材料について紹介すると共に、PHB 材料設計をガラス科学の立場から考察してみる。

1. PHB 光メモリーがなぜ大容量超高速メモリーになるのか？

近年、従来の磁気ディスクに代わって、様々な方式の光ディスクが実用化されるようになり、それに伴い光通信や光演算素子など光情報処理の実現へ期待が高まっている。現在の光記録としては光磁気や相変化型の光メモリー方式が主として開発されている。これらの光ディスクの記録密度を従来の磁気ディスクより 1 桁以上、増大させるには構造的限界がある。現在の光ディスクでは表面

にある円周状のスポット (ビット) を 1 ビットとして記録しており、記録密度をさらに増大するにはこのビット径をより小さくすることが必要であるが、このビット径は情報読み取り光の波長程度より小さくすることはできないため記録密度の増大に限界が生じる。現在の光記録方式では 1cm^2 当り 1 億ビット程度が記録密度の上限である。そこで、読み取り光源である半導体レーザーの波長を短くして記録密度を向上させようという試みがあり、筆者らは、アップコンバージョンガラスを用いて赤色半導体レーザーの光源を青や緑に変える研究^{3,4)}を行っている。このような方法で記録密度を数倍程度まで増大することは可能であるが、ここで紹介する PHB 光メモリーは記録密度を画期的に向上することができる特徴を有している。PHB 光メモリーは、従来の光ディスクのような 2 次元空間に加えて、波長多重化 (色々な波長の光による重ね書き) という次元を利用するので記録密度を一挙に現在の光ディスクの一万倍まで増大する可能性があるとして、1990 年ごろから注目を集め始めている。

2. PHB の原理

PHB とは Photochemical Hole Burning (光化学ホールバーニング) の略であり、この命名の由来は、物質の吸収スペクトルの“ある特定部分”

に吸収のない“ホール”が形成されることによる。PHBを起こす活性物質としては、可視光波長域に光吸収帯を持つ有機色素や色中心欠陥、希土類イオンなどがあり、それらを有機高分子や無機結晶および無機ガラスなどにドーピングしたものが実際の材料となる。

その原理は次の通りである。記録媒体の幅広い吸収スペクトルは色々な状態におかれた分子やイオンの吸収スペクトルの重ねあわせでできているので [Fig. 1 (a)], 特定の波長を有した線幅の狭いレーザー光 λ_2 や λ_n で励起してやるとその波長に相当するエネルギーレベルをもった分子やイオンのみが励起されることになる。そこで、弱い光で吸収スペクトルをとると、その特定の波長位置ではもはや電子が励起されないの、Fig. 1 (b)に示すようにスペクトルの λ_2 や λ_n の位置にホールが形成されることになる。したがって、照射するレーザー波長と照射しないレーザー

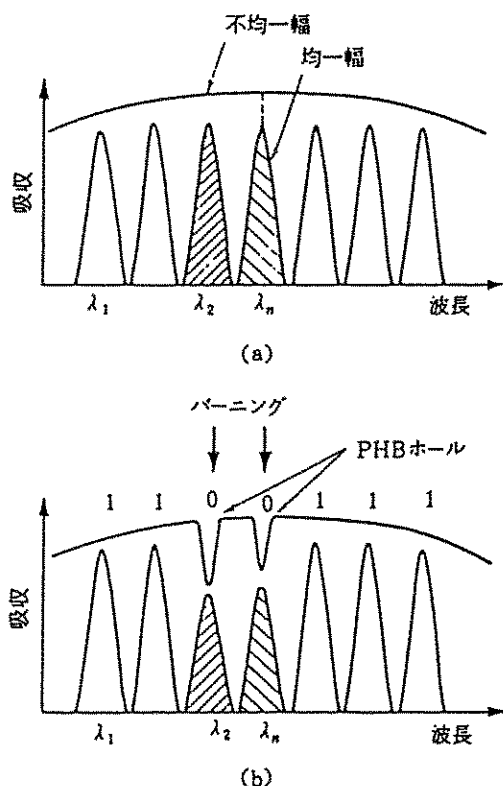


Fig. 1 The principle of PHB

波長を任意に選択してやると、それに応じてホールがあいたり、あかなかったりするの、これが0と1のバイナリーコードの信号となる。これにより、Fig. 2に示すように1つの記録スポット中に、波長を色々変化したホールを形成するといった波長多重記録が行えることになる。これらの中で代表的なものは、有機色素を高分子中にドーピングしたもの(有機色素として1,4-ジヒドロキシアントラキノン(キニザリン)、ローダミン640、フタロシアニン、ポルフィリン誘導体など、高分子としてポリメチルメタリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコールなど)が多くみられているが、その動作温度は液体ヘリウム温度のような極低温である。しかし、実用を考える際には常温で動作することが極めて大切であると考えられる。ここで、どうして、極低温でしかホールが観察できないかを簡単に説明してみよう。電子はレーザー光により励起される

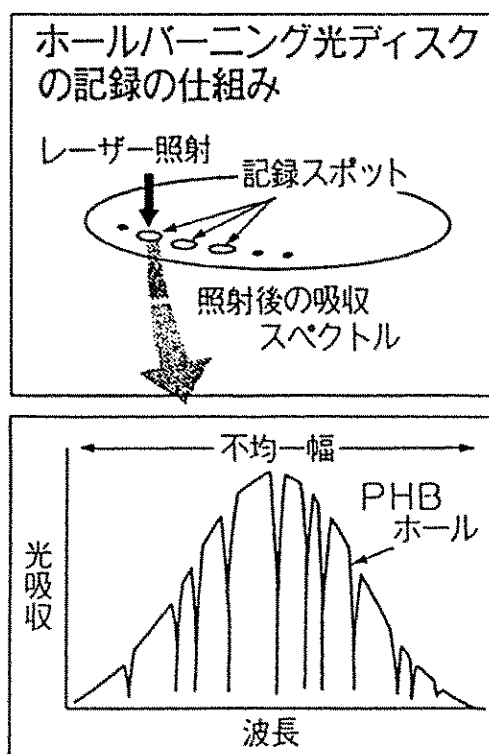


Fig. 2 Schematic diagram of PHB optical memory

が、まわりの原子や分子は室温で激しく格子振動をしているので、その励起されたエネルギーはまわりの格子振動のエネルギーに費やされてしまう。そこで、せっかく励起しても基底状態にもどってしまい、その結果、ホールが消えてしまうことになる。また、格子振動はホールの幅と深くかかわっており、格子振動が激しくなるほどホールの幅も大きくなり、ホールの形成を困難にする。温度を極低温まで下げると、この格子振動は減少し、有効にホールが形成される。そのために極低温の冷却が不可欠であるとされており、室温動作可能な PHB 光メモリー材料が求められている。PHB の詳しい理論と応用については優れた著書が出ている⁵⁾ので省略する。

3. PHB 材料としての必要な性能

PHB 材料を光メモリーに応用するためには次のような性能が必要である。

- (a) 動作温度の高温化、できれば室温
- (b) 大きい多重度 (不均一幅/均一幅)
- (c) 書き込み・読み出し時のデータの対光安定性
- (d) PHB 反応速度の高速化

現在、個別にはそれぞれ、レベルが高くなっているが、一つの材料ですべてを満足しているものはない。材料開発にあたっては活性中心とホスト材料の両方面からのアプローチが必須である。(a)と(b)については、 Sm^{2+} をドープした無機物ガラスを中心として4章と5章で説明する。(c)の問題は、1光子過程(1波長の光のみを使う)の反応でホールが形式される場合には、障害になりやすいので、高い量子効率を持ち、吸収断面積が小さく、適切な電子トラップが必要である。一方、波長の異なる2波長を用いたゲート型 PHB 材料では、その心配がない。(d)は各々の材料において PHB 機構の解明が先決すべき問題で、その上で効率的な PHB 反応がおきるようにトラップやホスト構造を改善していくことになる。

4. 室温で PHB をおこす無機系ガラス

先に少し触れたように、筆者らは、室温でも動作可能な PHB ガラスを作製することに成功し

た。このガラスは2価のサマリウムイオンをドープしたフッ化物¹⁾や酸化物²⁾ガラスである。従来、サマリウムイオンはガラス中では3価の状態が圧倒的に安定であったが、サマリウムよりも還元されにくいホストガラス組成を選び、通常より高い温度と還元雰囲気とで溶融し、冷却固化させることにより、サマリウムイオンを2価の状態で閉じ込めることができた。これらのガラスは化学的耐久性にもすぐれ、レーザー光による変質もなく、極めて安定なガラスである。

ガラスは、結晶と異なり、無秩序な構造をとっており、そのためにドープされたサマリウムイオンは、決められたサイトに存在せず、少しずつ配位子場の異なっているさまざまなサイトに分布している。その結果、サマリウムイオン固有のスペクトルは幅の広い不均一幅 (inhomogeneous line width) を示すことになる。したがって、線幅の狭い (周波数の幅の狭い) 光を照射すると、スポット内にその周波数と等しい吸収を持つサマリウムイオンのみに光を吸収させることができる (均一線幅, homogeneous line width)。光を吸収したサマリウムイオンが、光のエネルギーにより別の状態に変化すれば、その周波数の光を吸収するサマリウムイオンが減少するため、Fig. 3 に示すようにスペクトルにホールが形成されることになる。別の状態が安定であればホールは永久的に存在するであろう。サマリウムの3価は2価の状態にくらべて非常に安定なので、このガラスはレーザー光を照射すると、ドープされたサマリウムの2価イオンが3価に変わる光イオン化現象を起こし、サマリウムイオンの励起スペクトル中にホールが形成される。すなわち、



の光化学反応により Sm^{2+} が減少するものと思われる。ここで (trap) は電子を捕獲するトラップ準位を表す。以上のホールバーニング機構の一つの例として光ゲートホールバーニング過程を Fig. 4 に示す。

実際、この系のホールバーニング実験は 683 nm 付近の Sm^{2+} の $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 遷移を用い、Ar レーザ光励起 DCM 色素レーザー (600 mW/mm²) を数分間照射して行った。ホールの観測は Fig. 5 のような

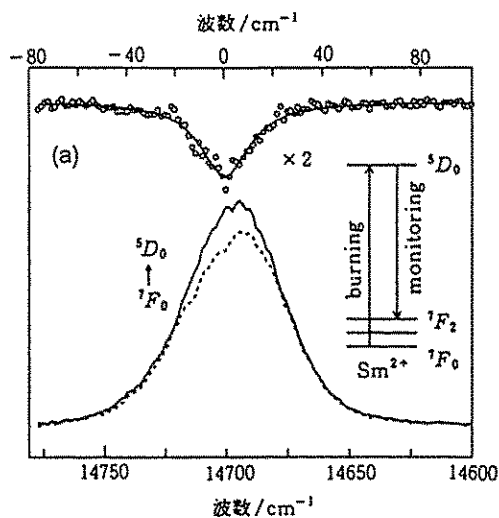


Fig. 3 Examples of holes of (a) fluoride and (b) oxide (borate) glasses burned at room temperature

実験装置を利用してホールバーニング前後に $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ の励起スペクトル ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移の発光をモニターする) を測定することによって行った。こうして室温で測定されたフッ化物と酸化物のホールの例が Fig. 3 である。

ここで、サマリウムをドーパした無機系ガラスが、なぜ室温という“高温”で PHB 現象を示したかについて簡単に考察してみよう。電子の遷移には、光吸収後、発光に際して格子振動エネルギー

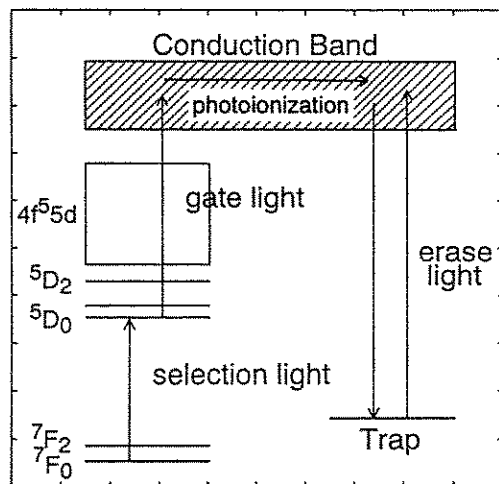


Fig. 4 Exergy-level diagram of Sm^{2+} in oxide glass showing the mechanism of photon-gated hole burning

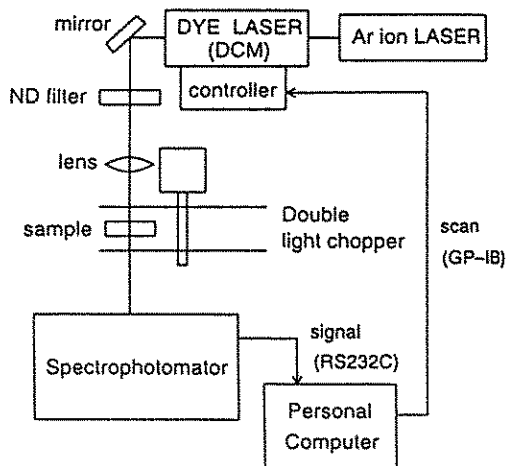


Fig. 5 Experimental setup for hole burning measurement

を伴う遷移と、伴わない遷移とがある。格子振動を量子化したものをフォノンと呼ぶ習わしから、前者をフォノンバンド、後者をゼロフォノン線と呼ぶ。ゼロフォノン線では、スペクトルの不均一線幅が直接配位子場の分布を反映するので、PHBに適している。ゼロフォノン線とフォノンバンドの強度比は Debye-Waller 因子と密接に関係している。すなわち、Debye-Waller 因子が大きいほどゼロフォノン線の強度は強くなる。Debye-

Waller 因子は次式で表される。

$$f = \exp(-G^2 \langle u^2 \rangle / 3) \quad (2)$$

G は逆格子ベクトル, $\langle u^2 \rangle$ は原子の平均 2 乗変位であり,

$$\langle u^2 \rangle = \frac{h}{4\pi^2 MN} \sum_i \frac{\langle n_i \rangle + 1/2}{\nu_i} \quad (3)$$

$$\langle n_i \rangle = [\exp(h\nu_i / kT) - 1]^{-1} \quad (4)$$

で与えられる。ここで h は Planck 定数, M は原子の質量, N は原子数, ν_i は格子振動の振動数である。また, $\langle n_i \rangle$ は振動量子数の統計的平均であり, k は Boltzmann 定数である。Debye モデルの分布関数は

$$\rho(\nu) = \alpha \nu^2 \quad (5)$$

の形で与えられる。 α は定数である。式(2), (3), (4)より, 格子振動の振動数が大きいほど, Debye-Waller 因子は大きくなる。すなわち, 格子振動の振動数が大きいほどゼロフォノン線は強く現れる。

ところで, 隣接イオン間に単純クーロン力を仮定すると, ポテンシャルは

$$U = \frac{q_1 q_2}{r} + \frac{b}{r^n} \quad (6)$$

となり, これより平衡イオン間距離 r_0 における力の定数を計算し, イオン間力の振動数を記述する特性温度 $\theta_1^{(6)}$ (最大結合力に相当) との関係を求めると,

$$\theta_1 \propto (q_1 q_2 / M r_0^3)^{1/2} \quad (7)$$

となる^{7,8)}。 θ_1 と式(7)における振動数 ν_1 との間には

$$\theta_1 = h\nu_1 / k \quad (8)$$

の関係がある。ここで q_1, q_2 はイオンの電荷である。式(7)は多くの酸化物, フッ化物, 塩化物結晶で成り立つことが, 実験的にも知られている⁸⁾。イオン間ポテンシャルに基づく振動数の観点からすれば, 式(7)および(8)より, 価数が大きく, 質量, イオン間距離が小さいイオンを含むガラスほど, 高温においてゼロフォノン線は強くなり, PHB には有利となる。ここで紹介したフッ化物や酸化物ガラスは, 従来の有機材料と比較すると特性温度が高く, それゆえ, フォノンエネルギーが大きい。したがって, 高温においても効率よくゼロフォノン線が出現するので室温でも

PHB 現象が見られる一因となる。

5. ガラス構造とホールの関係

固体中の希土類イオンの不均一幅 (Γ_{inh}) はそのイオンの配位子場のバラツキを反映するので, 結晶よりも格子の乱れが大きいガラスでは当然広く, 温度が上昇しても不均一幅の変化は小さい。また, ガラスの不均一幅はマトリックスの柔軟性が小さいほど (三次元骨格構造の方が二次元鎖状構造より柔軟性が小さい) 広くなり, 種々の構造単位をもつほど広くなるので, ホウ酸塩ガラス等が広い不均一幅を示している⁹⁾ (Fig. 6)。

一方, 均一幅 (Γ_h) は

$$\Gamma_h = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \quad (9)$$

の式で表される¹⁰⁾。 T_1 は発光寿命で希土類イオンの場合, 十分長いので均一幅にほとんど影響しない。 T_2 は位相緩和時間で電子とフォノンとの相互作用による電子準位の緩和を表すパラメーターで均一幅を支配する。 T_2 は温度が上がると減少するので高温になると均一幅は次第に広くなり, 不均一幅との差が小さくなってしまふ。したがって, 均一幅を小さくするためには位相緩和時間,

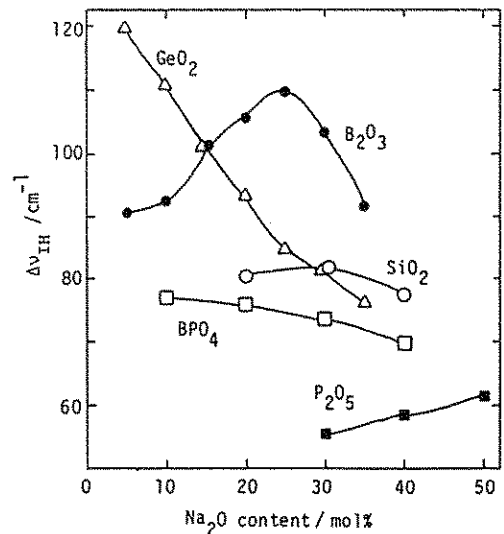


Fig. 6 The glass composition dependence of inhomogeneous line width on $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of Eu^{3+}

すなわち、電子とフォノンとの相互作用を弱くすることが重要である。

均一幅は活性イオンの周囲の局所振動モードが高ければ高いほど狭くなるのは振動モードが高ければ電子-フォノンとの相互作用においてフォノンの影響を受けにくくなり、電子準位の揺らぎが減少するからである。従って、マトリックスの最高振動数(ν_1 , 最大結合力に対応)を表す θ_1 ($\theta_1 = 4\nu_1 / \pi$) が高ければ (必ずしもマトリックス振動と局所振動が厳密には一致していないけれども) 局所振動モードも高くなり、ホールの幅が狭くなることが予想される。 θ_1 が著しく異なる HBLAN, AYBC のフッ化物ガラスとホウ酸塩の酸化ガラス BN10 (本稿で使われた記号に対応するガラス組成を Table 1 に示す。) に Sm^{2+} をドープした試料のホール幅を Fig. 7 に示すが、全ての温度で $\text{HBLAN} > \text{AYBC} > \text{BN10}$ の順にホール幅が狭くなることが分かる。HBLAN の θ_1 は約 580 K, AYBC は約 860 K, BN10 の θ_1 約 2000 K で室温のホールの幅は各々 25 cm^{-1} , 20 cm^{-1} , 7.6 cm^{-1} であり、 θ_1 が高い順にホール幅が狭くなっていることが分かる。(ここで HBLAN と AYBC の θ_1 はフォノンサイドバンド¹³⁾ から求めたもので、BN10 の θ_1 は比熱から求め 3-バンド理論で解析して得られた最大振動数¹²⁾ を用いた。) なお、不均一幅は、HBLAN が 70 cm^{-1} , AYBC が 87 cm^{-1} , BN10 が 92 cm^{-1} 程度であり、メモリー量を増やすには光多重度をもっとも大きいホウ酸塩ガラスが優れている。

アルカリホウ酸塩ガラスにおけるホールの幅は

Table 1 The composition of glasses

SAMPLE	COMPOSITION (mol%)
HBLAN	53HfF ₄ · 20BaF ₂ · 4LaF ₃ 3AlF ₂ · 20NaF · 4LaF ₃
AYBC	40AlF ₃ · 20YF ₃ · 20BaF ₂ 20CaF ₂ · 1SmF ₃
BN10	90B ₂ O ₃ · 10Na ₂ O · 1Sm ₂ O ₃
BN15	85B ₂ O ₃ · 15Na ₂ O · 1Sm ₂ O ₃
BN20	80B ₂ O ₃ · 20Na ₂ O · 1Sm ₂ O ₂
BL10	90B ₂ O ₃ · 10Li ₂ O · 1Sm ₂ O ₃
BK10	90B ₂ O ₃ · 10K ₂ O · 1Sm ₂ O ₃

Fig. 8 と Fig. 9 に示すようにアルカリ量が多いほど、またアルカリイオン半径が大きいほど広くなる。イオン半径の大きいアルカリイオンがガラス構造に導入されると構造が弱化されることになり、それに伴って Sm^{2+} イオンの周りの局所振動も低周波数側に移動するのでホールの幅が広がると考えられ、マトリックスの結合力をもとに説明できる。しかし、アルカリ量の依存性に関しては複雑である。約 30 モル % のアルカリが導入されるまでは、アルカリ量が増加すると三配位のホウ素が四配位に変化してガラス構造が強化されることは NMR 等の研究¹³⁾ によりホウ酸異常現象として知られている。即ち、アルカリ量が増加するとただちに非架橋酸素が生じるのではなく、四配位のホウ酸が形成されるので boroxol ring → tetraborate → diborate 順に重要な構造単位が変化して、アルカリ量が約 29 モル % に達してはじめて非架橋酸素が生じると提案されている¹⁴⁾。しかし、Fig. 9 の結果はアルカリ量が増え、ホール幅は単調に広がっておりマトリックスの結合力の変化だけでは説明できなくなる。つまり、 Sm^{2+} イオン周りの局所構造はマトリックスと異なり、アルカリ含量の増加につれて弱化され则认为るべきであろう。一般的にホウ酸塩ガラスは約 30 モル % まではアルカリ増加に伴って四配位の

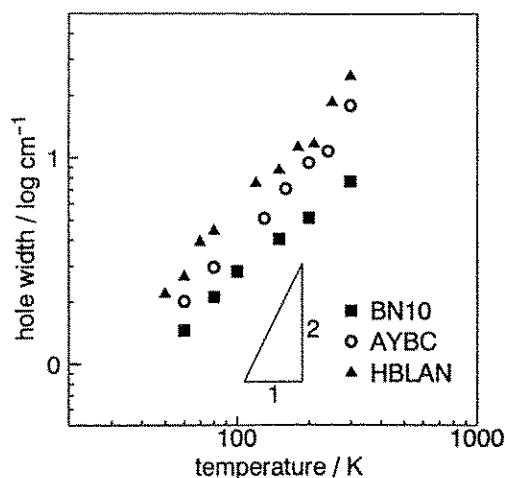


Fig. 7 The hole widths of the 5D_0 - 7F_0 transition of Sm^{2+} in HBLAN, AYBC, and BN10 as a function of temperature

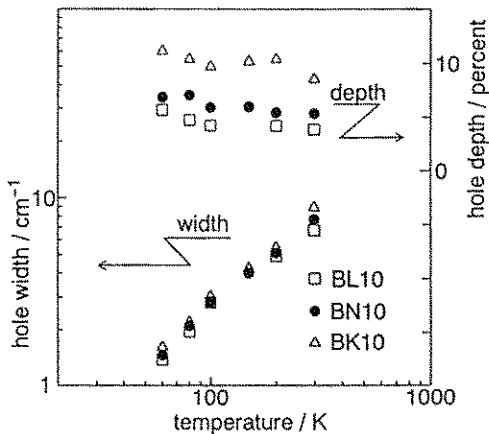


Fig. 8 The hole widths and depths of the 5D_0 - 7F_0 transition of Sm^{2+} in BL10, BN10, and BK10 as a function of temperature, showing the alkali species dependence of hole width and depth in borate glasses

ホウ素が増えるのでマトリックス構造が強化される。しかし、大きい希土類イオンをドーブすると希土類イオンの周りの局所構造はマトリックス構造と異なり、10 モル % 以下のアルカリの量でも非架橋酸素が形成される¹⁵⁾。この非架橋酸素はアルカリが多くなるほど増加し、増えたアルカリイオンと共に低周波数モードのフォノン密度の増加に寄与した結果、ホールを広げる原因となったと解析しているが、さらに詳しい検討が必要であろう。

ホールの深さはアルカリイオンの量が多く、イオン半径が大きいほど、すなわち、ガラスの塩基度が高いほど深くなっている。(Fig. 8, 9) ホールが深くなることはレーザー光による光化学反応が進みやすいことを示し、結局、ホールの形成速度が速いことを意味する。このようなホールの深さの変化については次のように説明できる。ガラスに多原子価イオンをドーブした場合、マトリックスの塩基度が増加すると高い原子価の状態がもっとも安定化される^{16,17)}。従って、アルカリの量が増えるほど相対的に Sm^{3+} は増加するだけでなく、光イオン化反応が主なホールバーニング機構であるこの系では²⁾、 $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + e^-$ の光反応が起こりやすくなり、ホールが深く形成されと考えられる。以上の結果からホウ酸塩ガラスの場合、

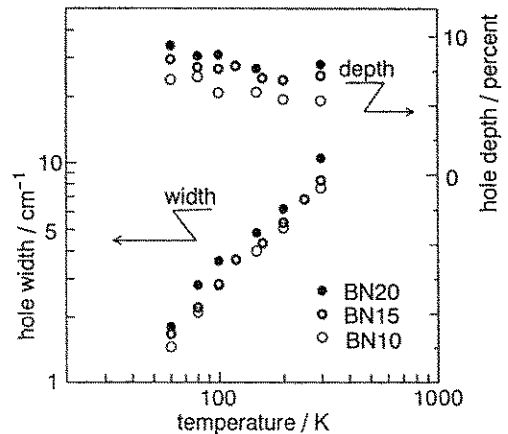


Fig. 9 The hole widths and depths of the 5D_0 - 7F_0 transition of Sm^{2+} in BN10, BN15, and BN20 as a function of temperature, showing the alkali contents dependence of hole width and depth in borate glasses

アルカリイオン半径が小さく、アルカリ量が少ないほどホール幅は狭くなるが、逆にホールの形成は難しくなると推察される。

6. 無機系ガラス PHB 材料の問題点と将来の応用分野

ここで紹介した無機系ガラスは化学的にも熱的にも安定である。また、室温でホールをあけることが可能である。しかし、その均一線幅は超高密度メモリーとしてはまだ不十分であり、バーニングに要する時間も長いので実用化にもう少し時間がかかるであろう。しかし、その均一線幅はホストガラスの化学結合力と密接に関係しているため、ガラス組成をうまく選択してやると、それを狭くすることは十分可能であろう。また、ガラス組成に効果的なトラップ準位を導入してやるとホールバーニング速度を数 msec 程度に速くすることも可能と思われる。

PHB 材料は、ホールバーニングと表裏一体の関係にある誘導フォトンエコー (Simulated Photon Echo) 現象を利用すると ps~fs (10^{-12} ~ 10^{-15} 秒) の超高速データ記録する光メモリーとして使える¹⁸⁾。PHB メモリーが周波数域へ情報を書き込むのに対し、フォトンエコーメモリーは時間帯にデータを記憶させる方法で、アクセス時間

が非常に短い特徴がある。フォトンエコー現象はこれまで極低温でしか見いだすことがなかったが、本稿で紹介した2価サマリウムドープガラスを用いて室温でもフォトンエコーメモリーが可能であった。したがって光高速度スイッチとしての可能性もでてきており、研究をさらに進めている。

7. おわりに

ここで紹介した PHB 光メモリーガラスは、まだメカニズムにおいて明かでないことが多く、超高密度メモリーとして実用化されるまでには解決されねばならない問題が山積している。しかし、PHB 材料面から地道に一つずつ解決していけば、システムや周辺技術の進歩とあいまって、大容量超高速光メモリーの実現は夢でないかも知れない。

参考文献

- 1) K. Hirao, S. Todoroki, and N. Soga, J. Lumin, **55**, 217 (1993)
- 2) K. Hirao, S. Todoroki, D. H. Cho and N. Soga, **Room-temperature persistent hole burning of Sm^{2+} in oxide glasses.**, Opt. Lett. **18**, 1586 (1993)
- 3) K. Hirao, K. Tamai, S. Tanabe and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids **160**, 261 (1993)
- 4) K. Hirao, S. Todoroki and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids **143**, 40 (1992)
- 5) たとえば, Persistent Spectral Hole-Burnig: Science and Appliations, ed. W. E. Moerner, Springer-Verlag (1988)
- 6) K. Hirao, N. Soga and M. Kunugi, J. Am. Ceram. Soc. **62**, 570 (1979)
- 7) K. Hirao and N. Soga, J. Ceram. Soc. Jpn. **97**, 359 (1989)
- 8) 平尾一之, 吉井重雄, 田中勝久, 曾我直弘, 日本化学会誌, 1991, 1008 (1991)
- 9) 轟真市, 平尾一之, 曾我直弘, 材料, **41**, 583 (1992)
- 10) K. K. Rebane, **Impurity spectra of solids** (Plenum, New York, 1970)
- 11) 田中秀樹, 京都大学工学部卒業論文 (1993)
- 12) 平尾一之, 曾我直弘, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 359 (1989)
- 13) P. J. Bray and J. G. O'Keefe, Phys. Chem. Glasses **4**, 37 (1963)
- 14) J. E. Shelby, J. Am. Cer. Soc. **66**, 225 (1983)
- 15) S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids **122**, 59 (1990)
- 16) A. Paul and R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses **6**, 212 (1965)
- 17) P. Nath and R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses **6**, 197 (1965)
- 18) 光永正治, 応用物理 **60**, 21 (1991)

〔筆者紹介〕

平尾 一之 (ひらお かずゆき)

1974 京都大学工学部
工業化学科卒業
1979 京都大学工学研究科博士課程修了,
助手を経て
1987 京都大学工学部助教授
現在に至る。

趙 昇熙 (チョウ ツヒ)

1987 漢陽大学校無機材料
工学科卒業
1989 韓国科学技術院材料工学科
碩士課程修了
1993 京都大学工学部 博士課程入学
現在に至る。