

# 動画記録用室温ホールバーニングガラス

京都大学工学部材料化学教室

(新技術事業団平尾誘起構造プロジェクト総括責任者を兼任)

平尾 一之

## Holographic memory in room-temperature spectral hole-burning glasses

Kazuyuki Hirao

Faculty of Engineering, Kyoto University (ERATO, JRDC)

### Abstract

Optical-multiple recording based on persistent spectral hole-burning is promising as a next-generation high-density optical memory. In this review, research trends in room-temperature hole-burning glasses are present along with a brief discussion of the hole-burning mechanism.

### 1. はじめに

最近、光通信や光情報処理の発展に伴って、光記録材料の高密度化への要求が急速に高まっている。現在、光メモリとしては光磁気や相変化型光ディスクが使われているが、この記録方式では二次元空間領域への記録（1点を1ビットとする）であるので、たとえ光源を短波長化しても本質的には一桁以上の記録密度を向上させることは不可能である。これに対し、PHB (persistent spectral hole burning)を利用したフォトンモードの記録方式は、二次元空間に加えて光の波長の次元にも情報を書き込むこと、いわゆる光多重化が可能なので、画期的にメモリー量を増加させることが可能といわれている。

まず、ホールバーニング現象について簡単に図1を用いて説明する。色素分子や希土類イオン等が固体中に分散されていると、固有の光吸収スペクトルが生じる。このスペクトルの幅

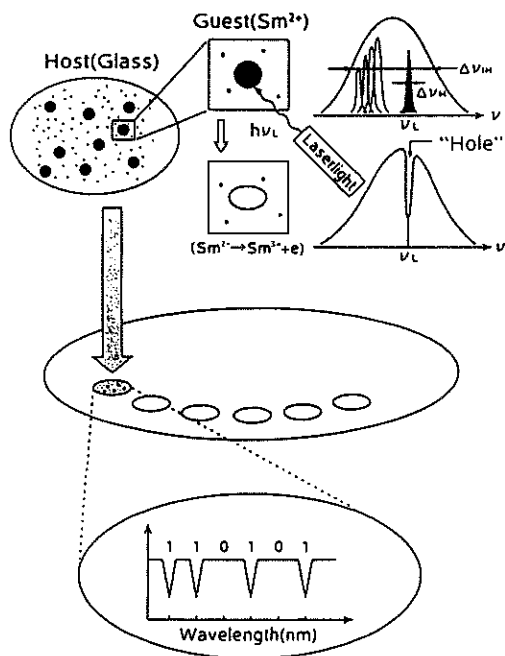


Fig.1 Photochemical hole burning glass

$\Delta\nu_{III}$  (不均一幅) は電子遷移が本来もっている幅  $\Delta\nu_{II}$  (均一幅) より広がる。それは各イオンの環境が少しずつ異なり、吸収波長のずれが互いに生じるためである。不均一幅内の特定の波長  $\nu_L$  に合った線幅の狭いレーザー光を照射すると、その領域のエネルギーに相当するイオンだけが励起される。もし、この励起された電子がその基底状態に戻らず、他の状態にとどまれば、その後、弱い光で吸収スペクトルをとった際にその領域はもはや吸収がおきないので、スペクトル中にはホール("Hole")が永久に形成されることになる。これをホールバーニングと呼び、この現象を利用して波長領域にも光多重度分だけ情報を書き込むことが出来る。しかし、これまで我々の手がけていたPHB材料では温度が上昇すると熱的なゆらぎが大きくなるためホールが消えてしまい、極低温でしかホールを形成することが出来なかった。

最近、二価サマリウムイオンをドープした単結晶<sup>1) - 3)</sup> やフッ化物ガラス<sup>4)</sup> において室温でもホールの形成されることを見出され、注目を集めているが、その多重度(不均一幅/均一幅)は10以下に過ぎず、室温で多重度がより大きい材料が望まれていた。さらにPHB材料を光メモリに応用するためには動作温度の高温化だけでなく、短いアクセス時間なども必要とされている。また、そのホールバーニング機構に関する情報もまだ不十分であり、PHB過程や速度に関する丁寧な研究を行う必要があると思われる。一方、筆者らは多重度が大きい常温PHB材料の開発を目的として研究を進め、二価サマリウムイオンをドープしたナトリウムホウ酸塩ガラスを用いて、室温で多重度のより大きいPHB材料を開発した<sup>5)</sup>。本稿ではこれまでの光ポンピングによるホールバーニングを用いたホログラフィー動画記録について述べるとともに、 $Sm^{2+}$ をドープしたホウ酸塩ガラス材料のホールバーニング現象についても解説する。特にアルカリや他のカチオンの含有量と種類によりこの現象がどのように変化するか、並びにX線照射

が $Sm^{2+}$ イオンをドープしたホウ酸塩ガラスの構造変化およびホールバーニングにどのような影響を与えるかについて述べる。

## 2. ホールバーニング機構

### 2.1 光ポンピングによる機構

励起状態に光であげられた電子が基底状態に緩和する際に寿命の非常に長いボトルネック単位を経由することでホールが生成される場合がある。この現象は光によってボトルネック単位に電子をどんどんためていくことが出来るので、光ポンピングと呼ばれている。図2(a)に基底状態(g)が3つの超微細構造a, b, cに分裂している場合の例を示す。a, b, cの間隔に比べ十分に細い線幅を持つレーザーを用いて  $b \rightarrow e$  の光遷移を起こさせることを考える。eからgに戻る過程はa, b, cのサブレベルに関して等しく起こり、a, b, c間の緩和は充分ゆっくりと起こるものと仮定すると、 $b \rightarrow e$  のレーザー光の照射によってbレベルの占有数は減り、a, cの占有数が増加することになる。この場合、bからeへの吸収は減少して鋭いホールが生成され、逆にa, cからeへの吸収は増加して、ホ

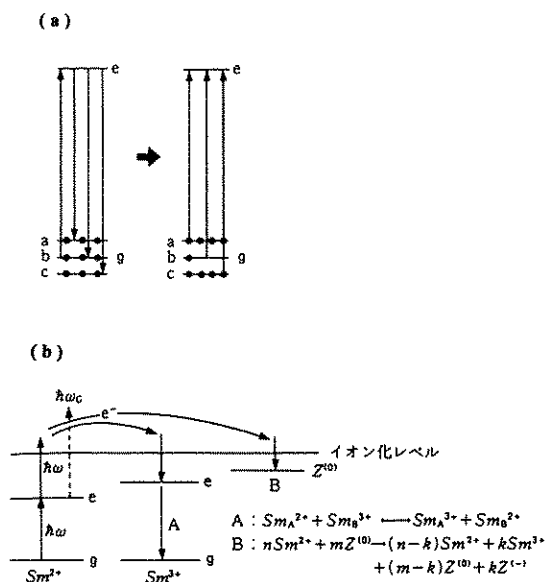


Fig. 2 Hole-burning mechanism; (a) photophysical process, (b) photochemical process

ールの両側にアンチホールが観測される。実験例としては、 $Y_2SiO_5$ や $CaF_2$ 等の結晶にドープされた $Eu^{3+}$ や $Pr^{3+}$ の電子遷移において観測されている。熱安定性に関しては、ポンピングされたレベルから元のレベルにもどってしまうとホールが埋まることになり、超微細構造にポンピングされた場合は10K以下の極低温でしか観測されていない。したがって、図3のようなホログラム装置を用いた、動画は極低温でのみ描くことが可能であった。ピンセットでボルトをつかむ様子を $Eu^{3+} : Y_2SiO_5$ に書き込み、それを再生した動画中のスチール写真1枚を図4に示す。これについて文献6)に詳しく述べているので、参照されたい。

## 2.2 光イオン化による生成機構

上に述べた例以外に、光を照射して励起されたイオンが電子を放出してイオン化することでホールが生成されるというメカニズムも提案されている。 $Sm^{3+}$ ドープ結晶やガラスにおける常温ホールバーニング等はこの機構によるもので

あると考えられており、以下サマリウムイオンの場合を図2(b)を用いて説明する。サマリウムイオンは三価が安定であるが、強い還元雰囲気での作製条件によって二価の価数のイオンをドープすることが可能である。この場合、二価のイオンを光で励起した際に、何らかの理由でイオン化して放出された電子が同時に存在する三価のイオンにつかまる(Aの場合)か、電子トラップ単位 $Z^{(0)}$ につかまる(Bの場合)ことによって元の二価の吸収スペクトルにホールが生成される。イオン化の原因としては、二価のサマリウムイオンの励起状態(e)の寿命がミリ秒オーダーと長いために $g \rightarrow e$ ,  $e \rightarrow i$ イオン化レベルの二段階励起が同じレーザー光によって効率良く生じていることが考えられる。また、ゲート光(図中の $\omega_g$ )と呼ばれる第二の光を照射することによって、ホールの生成効率が良いことが観測されているが、この場合はゲート光が励起状態からの二価イオンのイオン化を効率良く起こさせるための光であると考えれば良い。

この場合の温度安定性は、終状態で熱的にイオン化が起こって、電子が元に戻るという過程が問題になる。Aの場合は常温で熱的に $Sm^{3+}$ がイオン化するのはほとんど不可能なので、非常に熱的に安定なPHBであると予想される。これについて次に詳しく述べる。

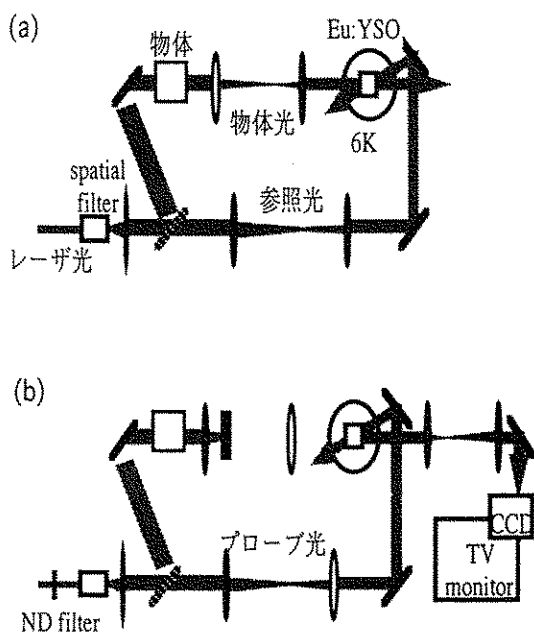


Fig. 3 New recording method using PHB holographic technique



Fig. 4 The sequential still from the reconstructed moving image of tweezers

### 3. $\text{Sm}^{2+}$ 含有ホウ酸塩ガラスにおける室温ホールバーニングとその添加物依存性<sup>7)</sup>

#### 3.1 $\text{Sm}^{2+}$ ドープガラスの作製

ホウ酸塩ガラスは、無水ホウ酸、炭酸アルカリ(Li, Na, K)塩、酸化サマリウム( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )を出発物質として乳鉢でよく混合後、アルミナるつぼに入れ、電気炉中、1100°C、30分間、大気雰囲気中で一次溶融した。こうして得られたガラスを粉碎して黒鉛るつぼに入れ替え、黒鉛発熱体の電気炉中、1400°C、30分間、Ar(98)/ $\text{H}_2$ (2)雰囲気中で二次溶融して二価サマリウムイオンをドープしたホウ酸塩ガラスを作製した。フッ化物の場合は、各々のフッ化物を出発物質として、ホウ酸塩ガラスの二次溶融の時と同じ電気炉で1100°C、1時間、Ar(98)/ $\text{H}_2$ (2)雰囲気中で溶融することによって $\text{Sm}^{2+}$ ドープガラスを作製した。

#### 3.2 ホウ酸塩ガラスのホール幅に対するアルカリイオンの影響

図5にホウ酸塩ガラスにおける、アルカリ量とアルカリイオンの種類の違いによるホールの幅と深さの変化を示した。(LはLi, NはNa,

KはK, BN20は $80\text{B}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}$ を表わす) アルカリホウ酸塩ガラスにおけるホールの幅は図5(a)に示したようにアルカリ含有量が多いほど、また、図5(b)に示すようにアルカリイオン半径が大きいほど広くなる。イオン半径のより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 $\text{Sm}^{2+}$ イオン周りの局所振動も低周波数側に移動するので、結果としてイオンとフォノン系の相互作用が大きくなり、均一巾すなわちホールの幅が広がると考えられ、マトリックス構造の結合力の変化をもとに説明できるものと考えられる。

一方、アルカリ量の依存性に関しては、アルカリが約30モル%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、ガラス構造が強化されることがNMR等の研究により調べられている。また、Shelbyはアルカリが増加するとただちに非架橋酸素が生じるのではなく、四配位のホウ素が形成されるのでboroxol ring (6員環)  $\rightarrow$  tetraborate ( $\text{Na}_2\text{O}-4\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶)  $\rightarrow$  diborate ( $\text{Na}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶)の順に重要な構造単位が変化して約29モル

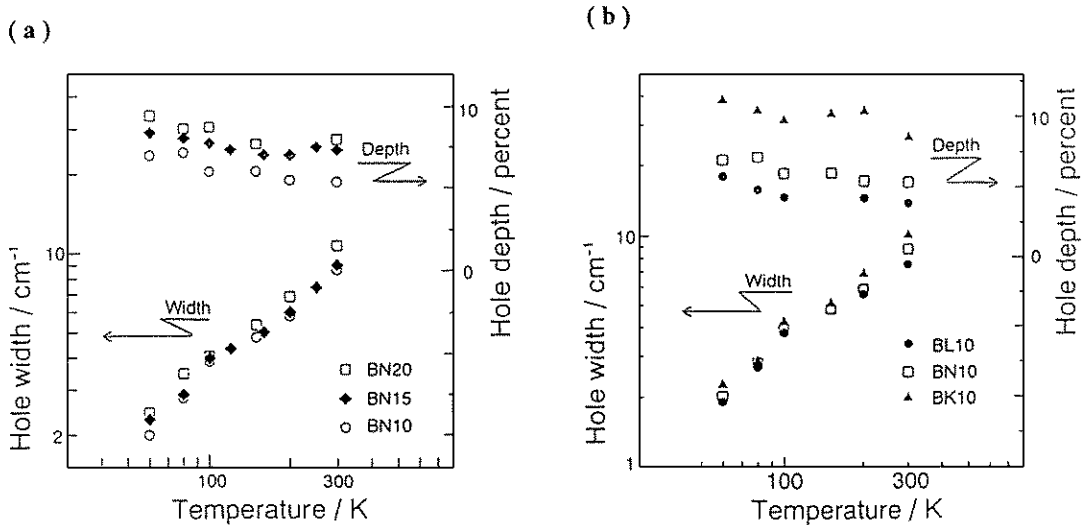


Fig. 5 (a) Hole width of BN10, BN15 and BN20 as a function of temperature.  
(b) Hole width of BL10, BN10 and BK10 as a function of temperature.

%以上になって初めて非架橋酸素が生じると提案した<sup>9)</sup>。しかし、図5(a)のようにアルカリ量が増えると、ホール幅は次第に広がってしまい、マトリックス構造の結合力の変化だけでは説明ができない。Morganら<sup>9)</sup>はホウ酸塩ガラスにドーブしたEu<sup>3+</sup>イオンの<sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>0</sub>遷移における均一幅の測定をPLN(fluorescence line narrowing)によって行なったが、その結果も、我々と同様にアルカリ含有量が増加すると均一幅は広がっている。つまり、Sm<sup>2+</sup>イオン周りの局所構造はマトリックスと異なり、弱化されることが考えられる。一般的にホウ酸塩ガラスのマトリックスは約30モル%まではアルカリ含有量の増加に伴って、四配位のホウ素が増えるのでマトリックス構造が強化されるが、イオン半径の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からかなり外れて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<sup>10)</sup>。この非架橋酸素はアルカリが多くなるほど増加し、希土類イオンの周りの局所構造を弱化させ、増えたアルカリイオンとともに低周波数モードのフォノン密度の増加に寄与すると考えられる。これはホールを広げる原因になり、したがって、図5(a)のようにアルカリの含有量が30モル%以下のアルカリホウ酸塩ガラスにおいても、アルカリが多いほどホール幅は広くなると推察される。

### 3.3 アルミナ、マグネシアおよびシリカの影響

図6はナトリウムホウ酸塩ガラスにおいて、Na<sub>2</sub>OをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>に置換した場合、その置換量によるホール幅の変化を示したものである。MgOとSiO<sub>2</sub>の場合はホールの幅にあまり変化が見られないが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合はホールの幅が大きく減少した。85B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Na<sub>2</sub>O-1Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成のガラスのホールの幅は室温で2.1 cm<sup>-1</sup>ある。多重度は約80に達しており、今まで報告されている限りでは最も高い数値である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はホウ酸塩とホウケイ酸塩ガラスに入ると[AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>四面体を形成してガラスのマトリ

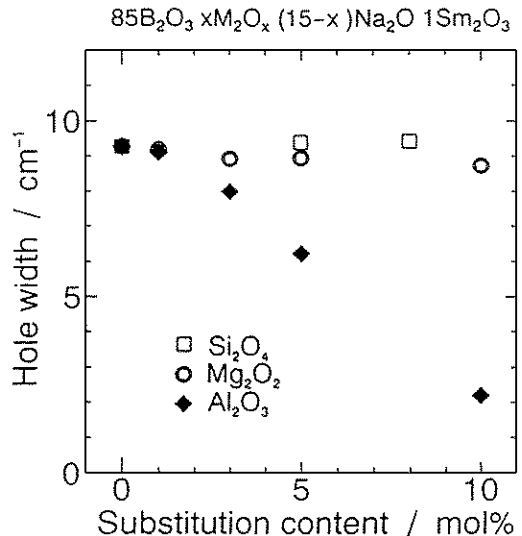


Fig. 6 Hole width change with alkali substitution content at room temperature, showing that the hole width decreased with alumina content remarkably.

ックスを強化することが知られている。したがって、Sm<sup>2+</sup>の周りに存在した非架橋酸素が[AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>四面体に吸収され、マトリックスを強化したことがホールの幅を狭めた原因と考えられる。

### 3.4 X線照射効果

ホウ酸塩ガラスはX線あるいはγ線などの放射線を照射するとガラス構造に変化が生じ、種々の欠陥が発生することが知られている<sup>11)</sup>。ホールバーニングの場合、図7に示したようにX線照射によってホールバーニング速度が速くなった。特に、30秒以内の差が著しく、ホールバーニング時間30秒の時点で蛍光減衰は、X線照射前後の差が4~5倍にも達した。ホールバーニングによる蛍光減衰はホール生成の過程を反映しているものと考えられるから、この結果はX線照射がホールバーニング速度の向上に効果があることを示している。実際にホールを測定した結果は、X線照射後のホールの深さは、BN10が約2倍、BN20が約4倍、BAN10が約2倍、照射前より増加した。BN10におけるX線照射前

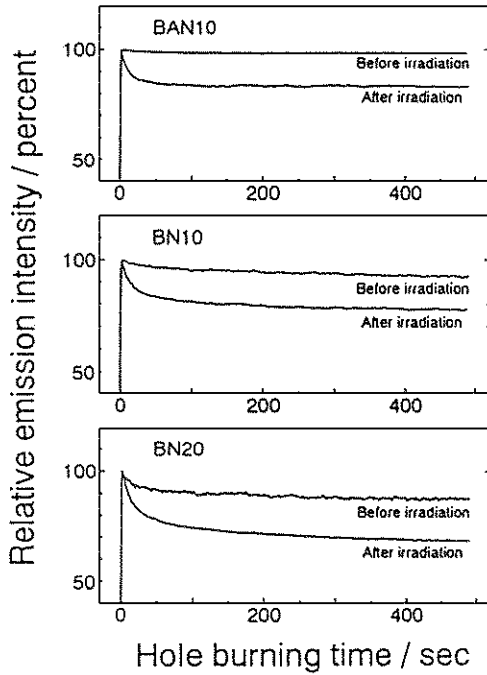


Fig. 7 The decay of  ${}^5D_0-{}^7F_0$  emission with hole burning time due to burning hole in several borate glasses before and after the X-ray irradiation.

後のホールの測定結果を図8に示す。X線照射はホールの幅にも影響を与え、BN10が30%、BN20が35%、BAN10が120%程度照射前よりホールの幅が増加した。さらに、X線照射前後の蛍光スペクトルを比較することによって、X線照射によって一部の2価サマリウムイオンが3価サマリウムイオンに変化する光イオン化が起こったことが確認されている。また、 $Sm^{2+}$ の ${}^5D_0-{}^7F_0/{}^5D_0-{}^7F_2$ の強度比が増加していることからX線照射によって周りの対称性が良くなったことが分かる。X線照射によるガラス局所構造の乱れは低周波数フォノンの発生と2価サマリウムイオンの光イオン化反応を促進させると見られるが、変化した局所構造とホールバーニングの詳しい過程に関する情報は不十分であり、さらに研究が必要と思われる。

以上、 $Sm^{2+}$ ドープナトリウムホウ酸塩ガラスにおける常温ホールバーニングにおけるホールの安定化の例を見てきた。ガラスは結晶に比べ

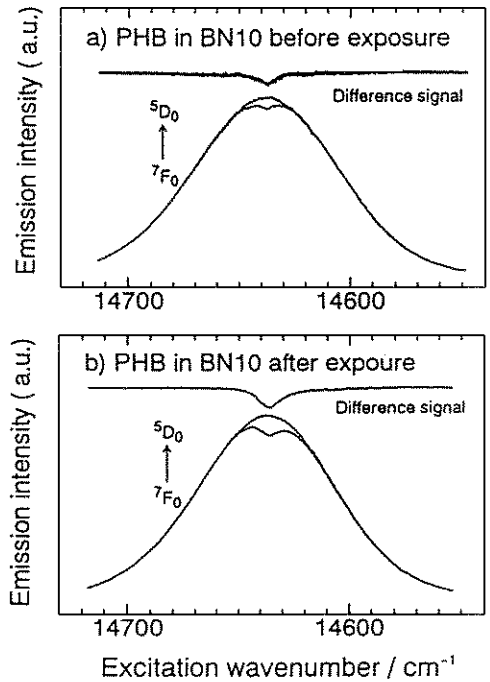


Fig. 8 The feature of photochemical hole burning of BN10 (a) before and (b) after the X-ray irradiation.

て、不均一幅が広いというだけでなく、他のイオンのドーピングや放射線の照射によって、マトリックスの結合力やフォノンの状態密度を変えることができ、ホールの安定性ををはかるといったアプローチがとれる。また、常温まで安定なホールという点では、複数の価数をもつ希土類イオンによるイオン化メカニズムが重要な役割を果たしていることが強く示唆される。今後、不均一幅が狭く、不均一幅が広く、かつホール生成効率が、より大きい材料の開発を目指す必要がある。

#### 4. 今後の展開…光誘起構造変化による機構

この機構においては、光を吸収する分子（又はイオン）が光化学反応（異性化を含む）を起こすか、励起状態から緩和する際に周りの環境（固体の構造）を変化させることによってホールが生成される。以下図9に従って説明する。最初分子（又はイオン）はAの状態にあるとす

る。図の横軸は前者の場合は光化学反応に関与する振動または回転モードの一般化座標であり、後者の場合は分子と相互作用する周りの環境を代表して表す一般化座標となる。光の照射によって電子は励起状態の断熱ポテンシャルA'に遷移するが、ある確率でB'の状態に移る。B'からはまた光を放出することによって基底状態Bに遷移する。ここで、Aの状態とBの状態は一般的に遷移エネルギーが異なる(それぞれ $\hbar\omega_A$ ,  $\hbar\omega_B$ とする)ので、吸収スペクトルの $\hbar\omega_A$ の位置にホールが生成され、 $\hbar\omega_B$ の位置にその掘り起こした"土"(アンチホールと呼ぶ)ができることになる。

この機構の場合、ホール生成効率をあげる一つの手法として、第2のゲート光と呼ばれる光(図9  $\hbar\omega_G$ )を照射して、点線の矢印のようにさらに励起状態を上げることによって生成効率を上げる工夫もなされている。温度安定性に関していえば、BからAにフォノンとの相互作用によって戻ってしまう過程がホールを消滅さ

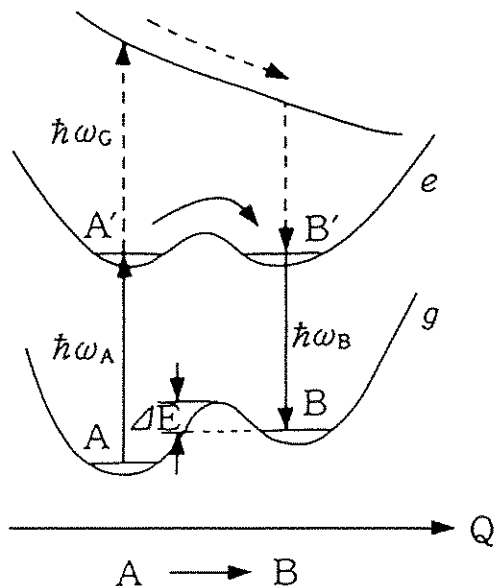


Fig. 9 New type of hole burning mechanism using laser induced structure

せることになるので、いわゆるB → A間の遷移の障壁 $\Delta E$ を高くする必要がある。ポリマーにドーブしたイオン性ポルフィンの場合はまさにこの $\Delta E$ が低いことにより80Kが生成上限温度<sup>12)</sup>になってしまう。この $\Delta E$ は基底状態のバリアの高さ、及びフォノンとの相互作用の大きさによって決まっているものと考えられる。ガラスは結晶と異なり準安定な位置に構造変化できる二重井戸ポテンシャルを持っているので、今後 $\Delta E$ の高い光誘起構造変化を利用した全く新しいタイプのホールバーニングガラスが見つかる可能性がある。

### 参考文献

- 1) R. Jaaniso and H. Bill, *Europhys.Lett.*16 (1991) 569
- 2) K. Holliday, C. Wei, M. Croci, and U. P. Wild, *J. Lumin.* 53 (1992) 227
- 3) J.Zhang, S.Huang and J. Yu, *Opt. Lett.* 17 (1992) 1146
- 4) K. Hirao, S. Todoroki, N. Soga and T.Izumitani, *J. Lumin.* 55 (1993) 217
- 5) K. Hirao, S. Todoroki, D. H. Cho and N. Soga, *Opt. Lett.* 18 (1993) 1586
- 6) K. Hirao and H. Sasaki, *Microoptics News* 14 (1996) 24
- 7) D. H. Cho, K. Hirao and N. Soga, *Persistent spectral hole burning of Sm<sup>2+</sup> in borate glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* 189 (1995) 181
- 8) J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1989) 6041
- 9) J. R. Morgan and M. A. EL-Sayed, *Chem. Phys. Lett.* 84 (1981) 213
- 10) S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao and N.Soga, *J. Non-Cryst. Solids* 122(1990)59
- 11) D. L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids* 13 (1973/1974) 251
- 12) K. Sakoda, K. Kominami, and M. Iwamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1304.