

Title	ガラス中のSm ²⁺ の室温ホールバーニング
Author(s)	栗田, 厚
Citation	大阪大学低温センターだより. 1993, 84, p. 6-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5205
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ガラス中のSm²⁺の室温ホールバーニング

理学部 栗田 厚 (豊中4146)

ホールバーニング(ここで話題にするのは、正確にはその中でも永続的スペクトル・ホールバーニング-persistent spectral hole-burning-と呼ばれるものである)とは、レーザー光の照射によって吸収スペクトルが変化し、図1のようにレーザー光の波長の位置に鋭い凹みが残る現象である。ホールバーニングは、強力な分光手段であると同時に、波長軸上に情報を記録する高密度光メモリーへの応用の可能性を持っている。通常は、ホールバーニングには液体ヘリウム温度付近の極低温が必要であるが、実用のためにはより高温でホールバーニングができることが望ましい。室温でのホールバーニングは容易でなかったが、1991年に、ポリスチレン微粒子の集合体¹⁾と、Sm²⁺イオンを含む混晶²⁾でようやく実現された。さらに、昨年われわれはSm²⁺イオンを含むフッ化物ガラスを用いて、ガラスとして初めての室温ホールバーニングに成功した³⁾。ここでは、ホールバーニングについて簡単に説明し、室温ホールバーニングの実験結果を紹介する。

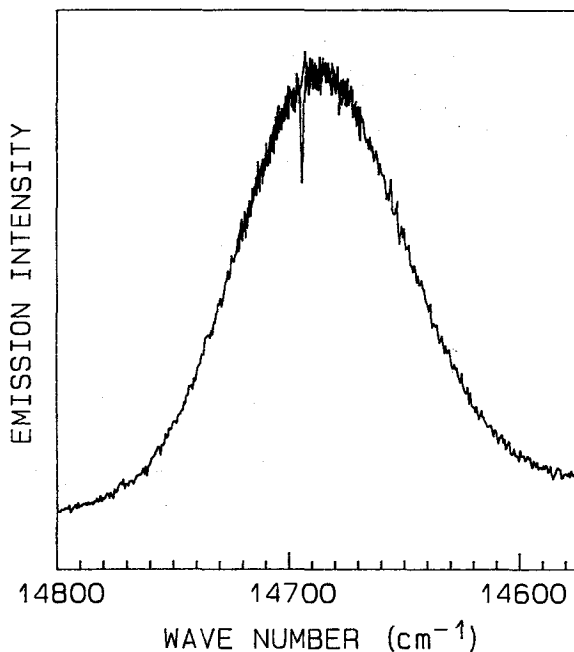


図1 4 Kでのホールバーニング

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、そのまわりの局所的環境の影響を強く受ける。個々の中心の環境は少しずつ異なるため、各局在中心の遷移周波数も少しずつ異なった値を持つ。遷移周波数のこのような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る。これは均一広がりと呼ばれる。実際に観測されるのは、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、不均一広がりが均一広がりに比べて十分に大きい系で起きる。このような系に単色光を照射すると、不均一広がりの幅の中で、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。ここで、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と、照射光の周波数に共鳴していた中心が吸収に寄与しなくなるために、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。

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。(ii) に関しては、一般に低温の方が変化後の状態を保ちやすいが、フォトクロミズムのように室温でも見られる変化も多数あるので、高温で必ずしも条件が悪くなるわけではない。一方、均一幅は高温になると急激に広がるため、高温で(i)の条件を満たす物質は少なく、これが室温でのホールバーニングを困難にしていた。希土類イオンはフォノンとの相互作用が弱く均一幅が狭いため、高温でのホールバーニングに有利と考えられる。だが、BaFClなどの結晶中の Sm^{2+} は、低温ではホールバーニングが観測されたが、室温になると均一幅が不均一幅を上回り、ホールバーニングはできなかった。この場合、混晶化によって、母体の不規則性を高めることによって、はじめて室温でも不均一幅の方が大きくなり、ホールバーニングが実現された²⁾。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のが期待される。記録材料として使う場合の多重度は、不均一幅とホール幅の比で表される。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。これらの理由から、われわれは Sm^{2+} を添加したガラスに注目していたが、最近までその作成に成功したグループは無かった。 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、安定なガラスを作ることは非常に困難であった。ところが、最近HOYAが AlF_3 や HfF_3 を主成分とするフッ化物ガラスを用い、 Sm^{2+} の添加に初めて成功した。(同じ頃、オランダのグループが Sm^{2+} 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。³⁾) 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。

希土類イオンは、4f電子殻が不完全殻になっており、同じ電子配置の多くの準位をもつ。その間の光学遷移はf-f遷移と呼ばれる。 Sm^{2+} は4f電子を6個持ち、基底状態 7F_0 から 6D_0 、 5D_1 、 5D_2 といった状態への吸収が可視部にある。図2に Sm^{2+} を添加したフッ化物ガラスの発光スペクトルを示す。スペクトルから、試料が Sm^{2+} を含むことが確認されるが、 Sm^{3+} の一部は還元されずに残っていることもわかる。

ホールバーニングは、発光スペクトルにも見えている $^7F_0 \rightarrow ^6D_0$ 遷移で観測した。実際のホールバーニングの実験では、 $^7F_0 \rightarrow ^6D_0$ 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、その線上でレーザーの波長を掃引したときの 6D_0 からの発光の強度の変化を測定し、吸収スペクトルのかわりとした。図1は、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 $^7F_0 \rightarrow ^6D_0$ 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 60cm^{-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、 14694cm^{-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 1cm^{-1} であった。室温でのホールバーニングの結果を図3に示す。(a)と(b)がホールバーニング前後のスペクトル

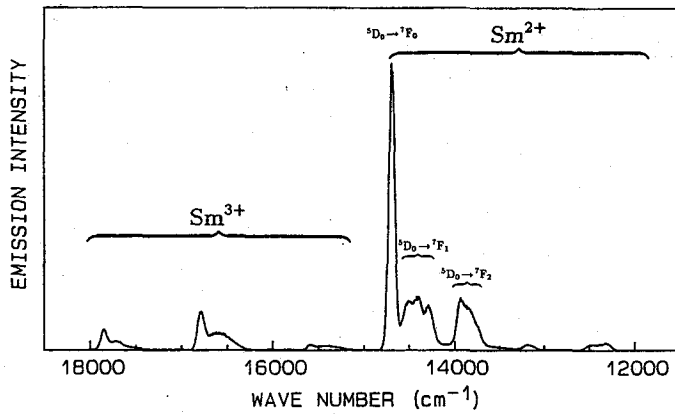


図2 発光スペクトル

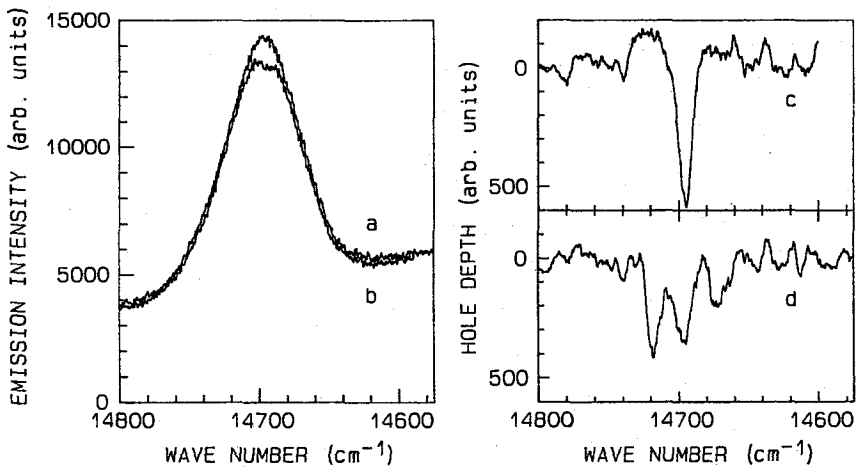


図3 室温でのホールバーニング。(a) ホールをあげる前のスペクトル。(b) ホールをあげた後のスペクトル。(c) ホールスペクトル [(a) と (b) の差]。(d) 3本のホールをあげた例。

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取ると、4 K の場合よりかなり幅広いものの、確かにホールがあいていることがわかる。(d) には、3本のホールをあげた例を示し、室温でも波長多重記録が可能であることを示す。あげたホールは、10時間後でも十分残っていた。

不均一幅と均一幅の比を見積もるために、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 線の均一幅の温度依存性を測定した。これは、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 線を単色光励起し、同じ波長に現れる共鳴蛍光スペクトルを測定することにより求めた。ここで見られる $T^{-1/2}$ という依存性は、非晶質系にドーピングした不純物の場合に一般的なものである。室温での均一幅 (FWHM) はほぼ 3 cm^{-1} であり、不均一幅と均一幅の比は、約20ということになる。液体窒素によって簡便に実現できる温度77 K では均一幅は約 0.3 cm^{-1} まで減少し、記録の密度は室温の場合の約10倍となることが期待される。なお、ホールの幅は均一幅の2倍となるはずであるが、図3のホールの幅は約 13 cm^{-1} で、室温での均一幅の2倍よりかなり広い。これは深いホールをあげたことによる飽和によって広がっているので、注意して浅いホールをあげれば、より狭いホール幅が得られると思われる。

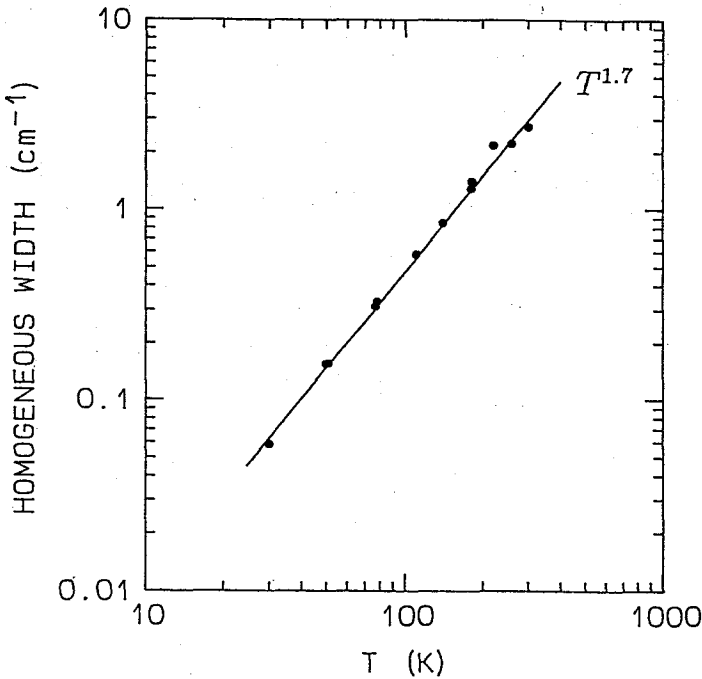


図4 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 線の均一幅の温度依存性。

ものの吸収はそこには無いこと、などの理由から変化後の状態を調べる適当な手段が少ないことが最大の原因だと思われる。結晶中の Sm^{2+} の場合は、 5D_0 準位に光励起された電子がさらにもう一つ光子を吸収して伝導帯まで上がり、そこを経てトラップ（主に Sm^{3+} ）に捕らえられることで Sm^{2+} が Sm^{3+} になるためとされている。母体がガラスの場合、電子が伝導帯を通過して長距離を移動するという事は結晶よりも起こりにくいと考えられる。したがって、 Sm^{2+} を添加したガラスが得られても、それでホールバーニングが起きるということは自明のことではなく、期待は必ずしも高くはなかったが、実際は室温でもホールバーニングができたわけである。ホールバーニングの速度の照射光強度依存性を調べると、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、結晶の場合と異なり、1光子過程が支配的であり、反応は 5D_0 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、 $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d$ 励起状態が近紫外域にあり、その裾が 5D_0 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 Sm^{2+} が極めて不安定なことと関係があると思われる。

参考文献

- 1) S. Arnold and C. T. Liu, *Opt. Lett.* **16** (1991) 420.
- 2) R. Jaaniso and H. Bill, *Europhys. Lett.* **16** (1991) 569.
- 3) A. Kurita, T. Kushida, T. Izumitani and M. Matsukawa, *Spectral Hole-Burning and Luminescence Line Narrowing: Science and Applications*, Technical Digest, 1992 (OSA, 1992) **22**, 163.

ガラス中の Sm^{2+} での室温ホールバーニングの実験結果について述べてきたが、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かは、まだはっきりわかっていない。そもそも、数多くの局在中心の系でホールバーニングが観測されてきているが、ホールバーニングの具体的な機構のわかっているものは多くない。これは、ホールバーニングで変化を起こすのは試料中の局在中心のうちで照射光によって選ばれたごく一部のものだけであること、ホールがあいた後のスペクトルは言わば抜け殻で、変化を起こした

- 4) T. Izumitani and S. Payne, *J. Lumin.* **54** (1993) 337.
- 5) J. W. M. Verwey and G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, **53** (1992) 1157.
永続的ホールバーニング全般については
- 6) W. E. Moerner (Editor), *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications, Topics in Current Physics*, Vol. 44 (Springer-Verlag, Berlin) 1988.