

## 研究成果

# ナノメートルサイズで制御された構造を基盤とする新規光デバイスの構築

研究代表者 堤直人

大学院 工学科学研究科

高分子機能工学部門 教授

## 【研究目的】

ナノメートルサイズで制御された構造を基盤とする新規な光デバイスの構築を目指して、以下のテーマを推進した。

## 【研究成果】

### 1. 有機半導体レーザーデバイスの構築

#### 1. 1. 分布帰還型(Distributed Feedback, DFB)有機レーザー発振素子

DFB レーザー発振では、前進波から後退波への（あるいはその逆の）反射帰還は共振器の長手方向全体にわたって連続的に起こり、この前進波と後退波との結合は媒質の屈折率または光利得係数が空間的に波長オーダースケールの周期変化によって起こる。<sup>1)</sup> このため DFB レーザーは、通常ファブリペロー型の共振器ミラーによるレーザー発振と比較して、はるかに優れた波長安定性を示す。この安定性は、レーザーモードが導波路内半波長の整数倍が屈折率（あるいは利得）摂動の空間周期  $\Lambda$  に一致するような周波数で発振することに起因している。<sup>1)</sup> 従って、DFB レーザー素子では、光の波長オーダーの周期的な構造（マイクロキャビティ）を誘起あるいは構築することによって達成される。ここで、有機材料や高分子材料のもつフレキシビリティが生かされてくる。

有機 DFB レーザーデバイスでは、周期構造誘起型と周期凹凸構造型との2種類のレーザー発振デバイスを構築することができる。周期構造誘起型（ホログラフィックグレーティング法）のD

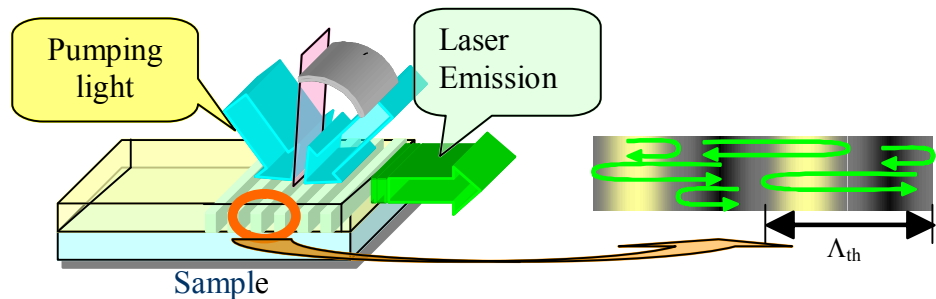


図1 周期構造誘起型DFBレーザー発振

FBレーザーデバイスの模式図を図1示す。干渉露光を簡便に達成させるために考案されたLloyd Mirrorの概略図を図2に示す。これを用いてレーザー色素含有の光導波路試料表面で干渉露光を行う。光導波路内に誘起されたピッチ間隔が数百ナノメートルの周期構造のマイクロ共振器中で利得変調あるいは屈折率変調のレーザー増幅が選択的おき、光導波モードのレーザー発振が起こる。Lloyd Mirrorの軸を回転させることによって  $\theta$  を変えることができ、(1)式に従い発振波長を可変できる。

$$\lambda_L = \frac{2n_{eff}\Lambda_{th}}{m} = \frac{n_{eff}\lambda_p}{m \sin \theta} \quad (1)$$

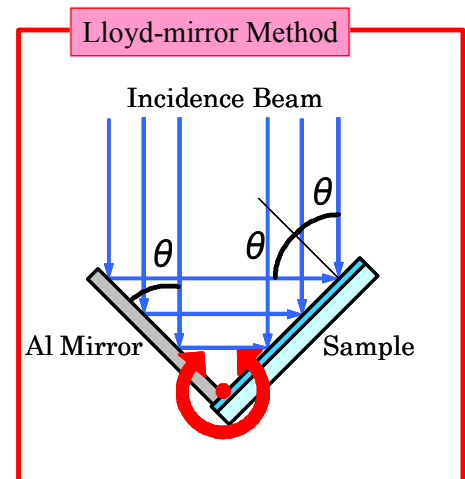


図2. Lloyd Mirror の概略図

ここで、 $\lambda_L$ ：発振波長、 $\Lambda_{th}$ ：ピッチ間隔、 $n_{eff}$ ：導波層の実効屈折率および  $m$ ,  $m = 1, 2, 3, \dots$ ：グレーティング（格子）モード数である。波長可変で低閾値のレーザー発振を求めて、Lloyd mirror を用いたダイナミックホログラフィックグレーティング法による共役化合物 1,4-bis[2-[4-[N,N-di(p-tolyl)amino]phenyl]vinyl]benzene (BTAPVB) をポリスチレン (PS) に分散させた BTAPVB/PS 有機光導波路からの DFB 波長可変レーザー発振の結果を図 3 に示す。ミラーの回転に合わせて、BTAPVB の amplified spontaneous emission (ASE) 波長域<sup>2)</sup>で波長可変のレーザー発振にしている。<sup>3)</sup> その他、[3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin e] (Coumarine 6) および 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) などをポリビニルカルバゾール (PVCz), Tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq) などのマトリックスに分散させた有機光導波路からのレーザー発振を検討した。<sup>4,5)</sup>

図 4 に周期構造凹凸型 DFB レーザー発振デバイスの模式図を示す。予め、ピッチ間隔数百ナノメートルの凹凸構造をもつクラッド層を作製する。その上に厚さ数百ナノメートルのレーザー色素を有する活性導波層をスピんキャストで製膜し、3層薄膜導波路を作製する。ここで重要なことは、レーザー色素からの誘導放出が起こる波長域にレーザー発振波長域を設定させることである。以下に DFB 有機レーザー素子のファブリケーションを示す。光感光性ポリマーである SU-8<sup>®</sup>表面上に連続した周期的な凹凸構造を有するクラッド層を作製する。連続した周期的な凹凸構造は、Nd:YAG レーザーの第 3 次高調波 355 nm を用いたロイドミラー法による干渉露光後、ベーキング、現像処理ならびハードベーキング処理を経て作製した。周期的な凹凸構造は走査型プローブ顕微鏡である原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、定量的に評価する。図 5 にピッチ間隔 190 nm 前後、ピッチ高 1 nm 程度の周期構造の AFM 像を示す。このクラッド層の上に PVCz, Alq, DCM を PVCz/Alq/DCM = 69/30/1 の割合で混合した活性層をスピんキャストして、数百ナノメートルの薄膜活性光導波層を製膜する。この場合は  $m = 1$  で発振する。 $m = 2$  で発振させる場合は、ピッチ間隔を 380 nm 前後に設定したクラッド層を作製し、その上に薄膜活性光導波層を製膜する。図 6 に、Nd:YAG レーザーの第 3 次高調波 355 nm でポンピング励起したときの DFB レーザー発振パルス

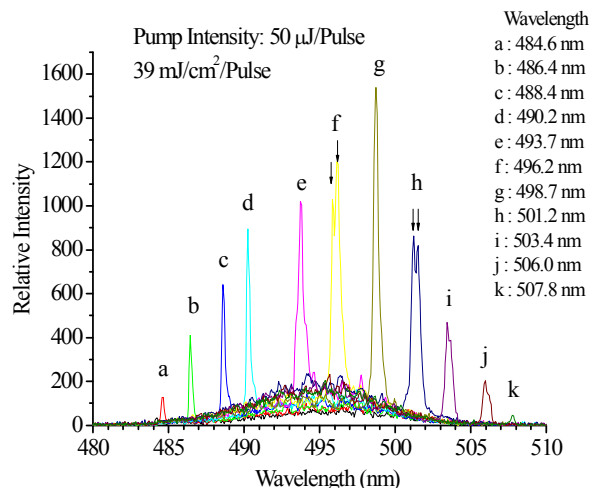


図3. 波長可変レーザー発振

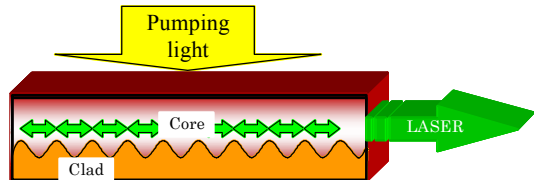


図4 周期凹凸構造型DFBレーザー発振

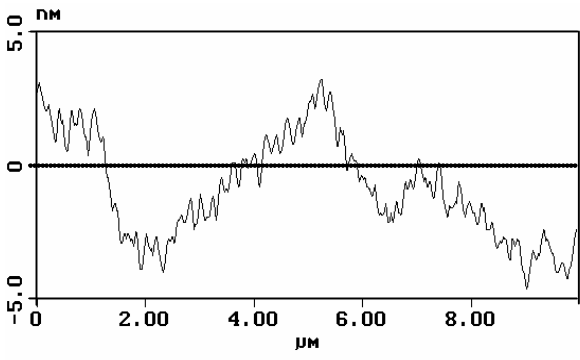


図5. 入射角 69.9° の2光束干渉で作製した周期構造のAFMによる断面図。周期構造の高さは約1nmでピッチ間隔は189nm。

およびそのときの閾値測定結果を示す。半値幅は 0.2 nm 前後であり十分に単色光化した TE モード (s 偏光) のレーザー発振が起きていることがわかる。周期構造誘起型の DFB レーザー発振には簡便に干渉露光が行えるロイドミラーを用いた。これを用いて光導波路内に誘起されたピッチ間隔が数百ナノメートルの周期構造のマイクロ共振器中で、利得変調あるいは屈折率変調のレーザー増幅が選択的おき、光導波モードのレーザー発振が起こる。<sup>6)</sup>

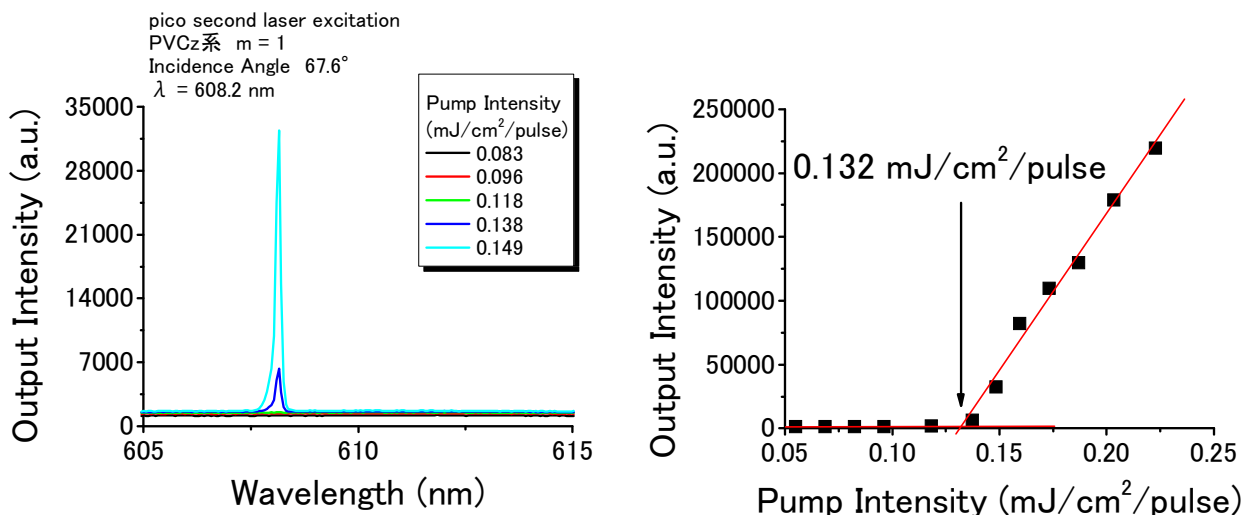


図6. (a)  $m = 1$  でのレーザー発振スペクトル  
(b) 閾値測定, レーザー発振ピーク強度のポンプエネルギー依存性

有機DFBレーザー発振で当面解決すべき課題の一つは、レーザー発振の閾値を下げることである。解決策としては、低閾値で発振するようなレーザー色素を開発するか、あるいはエネルギー移動を介する光アンテナの手法を利用して、励起エネルギーをレーザー色素に集中させる手法などが考えられる。簡便に行える材料設計の観点から、後者のエネルギー移動を利用した低閾値化を図った。その結果、PVCz や Alq をホストマトリックスとすることで低閾値化を達成できた。<sup>4,5)</sup> レーザー色素には Coumarin 6 および DCM を用いた。Coumarin 6 は 450 nm に吸収極大をもつが、Nd:YAG の励起レーザーの波長 532 nm および 355 nm いずれにも吸収が小さく非常に励起効率が悪い。355 nm に吸収を有する PVCz を用い、Förster の双極子-双極子相互作用によるエネルギー移動を介して効率よく励起エネルギーを Coumarin 6 に集中させることができ、エネルギー移動が期待できないポリスチレン (PS) をホストマトリックスとしたときの閾値  $7.3 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$  (680 nJ

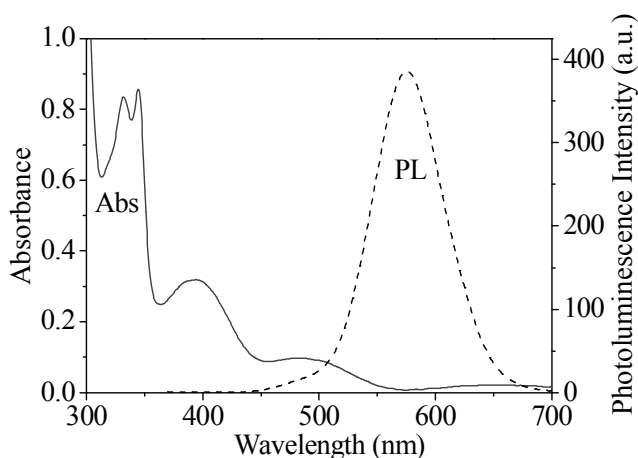


図7. DCM/Alq/PVCz系の吸収・発光スペクトル

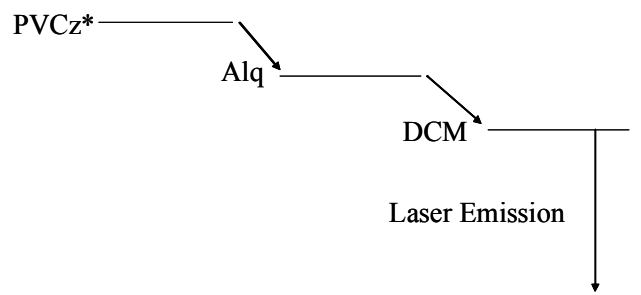


図8. DCM/Alq/PVCz系のエネルギーダイアグラム図

pulse<sup>-1</sup>)に対して 0.3 mJ cm<sup>-2</sup> pulse<sup>-1</sup> (280 nJ pulse<sup>-1</sup>)まで下げることが成功した。<sup>4)</sup> さらに、半永久的なグレーティングを作りこんだ素子では 0.13 mJ cm<sup>-2</sup> pulse<sup>-1</sup> (120 nJ pulse<sup>-1</sup>)までの低閾値に成功した。DCM は 470 nm に吸収極大をもつが、Coumarin 6 同様に Nd:YAG の励起レーザーの波長 532 nm および 355 nm いずれにも吸収が小さく非常に励起効率が悪い。この系では、PVCz と Alq とをホストマトリックスとしたカスケード型励起エネルギー移動による低閾値化を試みた。その結果、355 nm 励起で 40 μJ cm<sup>-2</sup> pulse<sup>-1</sup> (38 nJ pulse<sup>-1</sup>)まで閾値を下げることに成功した。<sup>5)</sup>

## 1. 2. 分布ブラッグ反射鏡(Distributed Bragg Reflector, DBR)を用いた光・電子デバイス

有機 DFB レーザーは光導波モードを利用しているため、導波端からのレーザー発振であるが、面内からのレーザー発振を可能にする方法もある。一つの方法にストップバンドをもつ 1 次元フォトニック結晶の多層膜を用いた DBR を利用する方法がある。2 種類の屈折率 ( $n$ ) の異なるポリマーフィルムをスピコーティング法を活用して、交互に積層させる。このとき、屈折率差が大きいとストップバンド幅も大きくなる。反射させたい中心波長 ( $\lambda$ ) にストップバンドをもたせるためには、1 層の厚みを  $\lambda/4n$  に正確にコントロールする必要がある。ここで、研究室で行なった DBR の作製法の要点をまとめてみる。スピコーティング法では、溶液濃度とスピン回転数が膜厚を決める重要な実験因子となる。膜厚は原子間力プローブ顕微鏡 (AFM) を用いて調べ、ある溶液濃度に対するスピン回転数と膜厚との具体的な関係式を最小自乗法を用いてより正確に求めておく。酢酸セルロース (CA) ( $n_{589}=1.475$ ) と PVCz ( $n_{589}=1.683$ ) とを用いて DBR の作製を試みた。波長 589 nm にストップバンドをもつように条件を決定し、39 層までの積層を行い、結果を図 7 に示す。この結果ストップバンドの中心は目標とした 589 nm から 542 nm へ 47 nm シフトしており、単純計算で PVCz 層がおおよそ 7 nm、CA 層がおおよそ 8 nm ほど目標の膜厚より小さくなったと考えられる。今後はこの素子を用いた有機レーザーデバイスなどを構築していく。

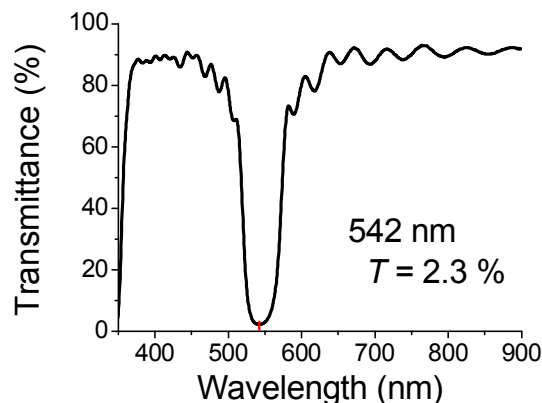


図 7. CA/PVCz 多層膜による DBR 素子の透過スペクトル

この結果ストップバンドの中心は目標とした 589 nm から 542 nm へ 47 nm シフトしており、単純計算で PVCz 層がおおよそ 7 nm、CA 層がおおよそ 8 nm ほど目標の膜厚より小さくなったと考えられる。今後はこの素子を用いた有機レーザーデバイスなどを構築していく。

## 1. 3. 今後の展望

有機レーザーのみならず、有機発光ダイオード (OLED)、有機トランジスタや有機太陽電池などの研究も着実に進んでおり、Paint-on Optoelectronics の波は全世界的に広がりつつある。今までエピタキシャル成長に依存して発展してきた無機半導体を凌駕する日もそう遠くはないと考えられる。

## 2. 光ポーリングによる有機光デバイスの構築

オプティカルポーリング (光ポーリング) 法は、パルスレーザー光のみを用いてアモルファス材料中に非中心対称性の  $\chi^{(2)}$  構造を誘起するユニークな手法である。オプティカルポーリングによる光誘起  $\chi^{(2)}$  構造は、基本波と 2 倍波との混合波の 3 次の非線形光学効果によって生じる周期的に変調する空間電場に沿って分布する。材料の所定の点 M における誘起  $\chi_{ind}^{(2)}$  は、その場での基本波と 2 倍波との混合光の 3 次の非線形光学効果により生ずる時間平均しても零にならない空間電界に比例する。すなわち、試料のある点 M において  $\omega$  と  $2\omega$  との混合光の光電場を  $E(M,t) = E_{\omega}(M,t) + E_{2\omega}(M,t)$  とすると、光誘起  $\chi_{ind}^{(2)}$  は (2) 式のように表される。<sup>7,8)</sup>

$$\chi_{ind}^{(2)} \propto \langle E^3(M, t) \rangle_t = \langle (E_\omega(M, t) + E_{2\omega}(M, t))^3 \rangle_t \quad (2)$$

よって  $\langle E(t)^3 \rangle_t$  の空間電場により，配向分極が誘起される。

ポーリング媒体は基本波に対しては透明であり，2倍波に対する吸光係数を  $\alpha$  とすると，(2) 式は (3) 式のように示すことができる。

$$\chi_{ind}^{(2)} \propto \langle E^3(M, t) \rangle = (E_\omega^2 E_{2\omega}^* \exp(-i\Delta k \cdot M) + E_\omega^* E_{2\omega} \exp(i\Delta k \cdot M)) \exp\left(-\frac{\alpha}{2} z\right) \quad (3)$$

ここで， $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega$  は  $\omega$  と  $2\omega$  の波数ベクトル差 ( $k_\omega$ ， $k_{2\omega}$  はそれぞれ  $\omega$ ， $2\omega$  光の波数ベクトル)， $E_\omega$  および  $E_{2\omega}$  はそれぞれ  $\omega$  および  $2\omega$  の振動数での複素振幅を示す。z は試料前面を原点としたときの伝搬方向座標である。

$\Delta\Phi$  を 2 本の書き込みビーム間の相対的位相差とすると，(3) 式は

$$\chi_{ind}^{(2)}(z) = \chi_{eff}^{(2)} \cos(\Delta\Phi + \Delta k \cdot z) \exp\left(-\frac{\alpha}{2} z\right) \quad (4)$$

となる。ここで  $\chi_{eff}^{(2)} \propto \|E_\omega^2 E_{2\omega}^*\|$  である。

これを，基本波  $\omega$  のレーザー光で読み出すと，次のような偏光第 2 次高調波を発生する。

$$P_{2\omega}(M) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_{ind}^{(2)} E_\omega^2 \quad (5)$$

この第 2 次高調波は

$$I_{2\omega}^{SHG}(z=l) = \|E^{SHG}(z=l)\|^2 = \frac{\omega^2 d_{eff}^2 I^2}{4n^2 c^2 10^{OD}} I_\omega^2 \left[ 1 + \text{sinc}^2\left(2\pi \frac{l}{l_c}\right) + 2\text{sinc}\left(2\pi \frac{l}{l_c}\right) \cos\left(2\Delta\Phi + 2\pi \frac{l}{l_c}\right) \right] \quad (6)$$

と表され，ここで  $d_{eff} = \chi_{eff}^{(2)}/2$ ， $l$  はサンプル厚， $l_c$  はそのコヒーレント長 ( $\Delta k \cdot l_c = \pi$ ， $l_c = \frac{\lambda_\omega}{4\Delta n}$  ;  $\Delta n$

は  $\omega$ ， $2\omega$  での屈折率差)，OD は  $2\omega$  における吸光度である。sinc 関数は  $\text{sinc}x = \frac{\sin x}{x}$  となる関数である。

厚い試料 ( $l \gg l_c$ ) では，

$$I_{2\omega}^{SHG} = \frac{\omega^2 d_{eff}^2}{4n^2 c^2 10^{OD}} I_\omega^2 I^2 \quad (7)$$

となり，これは位相整合材料での SHG に相当する。

図 8 にオプティカルポーリングの模式図を示す。<sup>9)</sup> オプティカルポーリングは 10 秒間の基本波 ( $\omega$  光) と 2 倍波 ( $2\omega$  光) との混合波の同時照射による  $\chi^{(2)}$  構造の書き込み過程 (a) とそれに続く  $\omega$  光のみの照射による  $\chi^{(2)}$  構造からの SHG の読み出し過程 (b) をコンピュータ制御で連続的に交合を行った。ここで，見やすくするために図中の基本波と 2 倍波をずらして示しているが，実際両者は同軸上にある。

分子ガラス薄膜の光ポーリングを検討した。ここで用いる材料は有機 DFB レーザー発振で用いた 1,4-bis[2-[4-[N,N-di(p-tolyl)amino]phenyl]vinyl]benzene (BTAPVB) であり，BTAPVB 薄膜をスピコーティング法で作製して，光ポーリング試料に供した。パルス幅 30 ps，波長 1064 nm，繰り返し周波数 10 Hz のピコ秒パルスレーザーを励起光源とした。光ポーリングでは，光電界振幅  $E_\omega$  を有する基本波 ( $\omega$ ) と

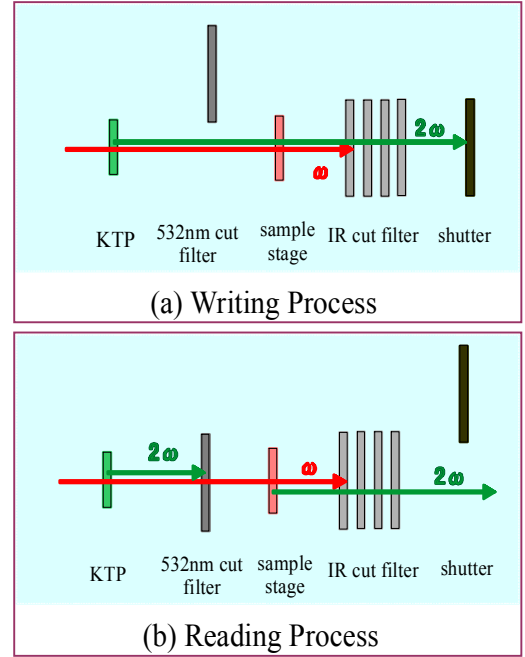


図8 オプティカルポーリングの書き込み過程 (a) と読み出し過程 (b)

光電界振幅  $E_{2\omega}$  を有する 2 倍波 ( $2\omega$ ) とを同時照射しながらポーリングを行った。図 9 に示すように得られた  $\chi^{(2)}$  分極は  $E_{\omega}^4 E_{2\omega}$  とよい直線関係にあり、2 光子 ( $\omega + 2\omega$ ) および 3 光子 ( $\omega + \omega + \omega$ ) 同時励起過程による同一電子準位への励起を経て  $\chi^{(2)}$  分極が光誘起されていくことを示した。試料を光軸周りに回転させたときに得られる  $(I_{2\omega}^{SHG})^{1/2} \chi^{(2)}_{\Delta\Delta\Delta}$  を回転角に対して測定した結果を図 10 に示す。  $(I_{2\omega}^{SHG})^{1/2} \propto \chi^{(2)}_{\Delta\Delta\Delta}$  より (8) 式を用いて dipolar 成分と octupolar 成分の寄与率を求めることができる。<sup>7,8)</sup>

$$\chi_{\Delta\Delta\Delta}^{(2)} = \frac{N\beta_{III}}{\epsilon_0} \left[ A_3 \cos^3 \delta + \frac{3}{5}(A_1 - A_3)\cos \delta \right] \quad (8)$$

ここで、 $A_1$ : 1 次のオーダーパラメーター (dipolar 成分),  $A_3$ : 3 次のオーダーパラメーター (octupolar 成分) である。フィッティングの結果,  $A_1 / A_3 = 8 / 2$  となり, dipolar 成分のみならず octupolar 成分も光ポーリングに寄与することが示された。<sup>10)</sup>

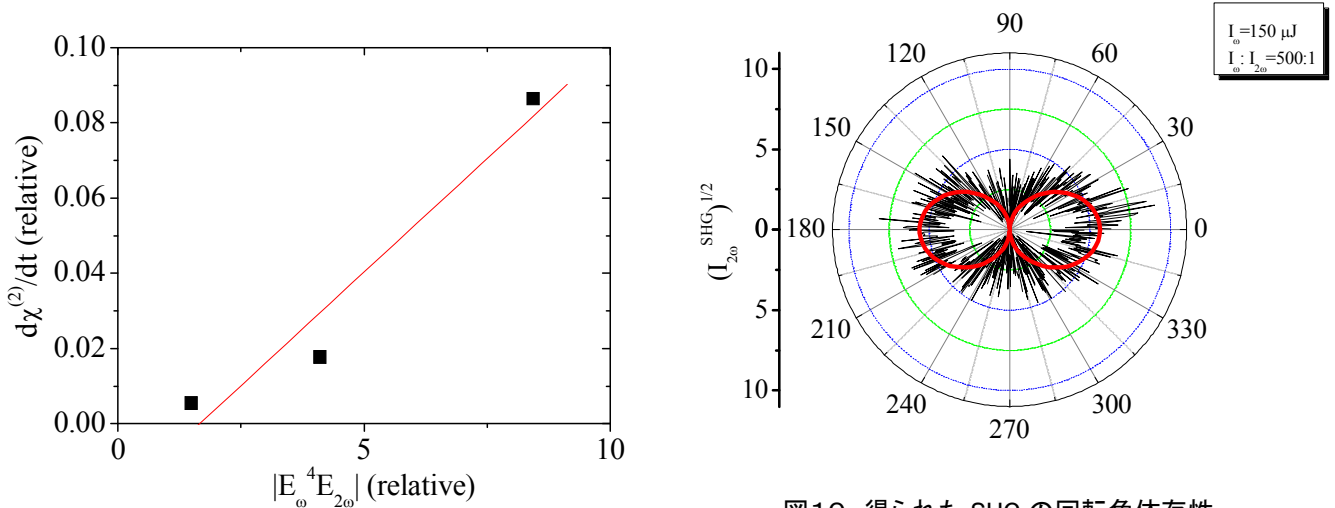


図 9  $\chi^{(2)}$  の初期成長速度 vs.  $E_{\omega}^4 E_{2\omega}$

図 10 得られた SHG の回転角依存性

図 11 に非同軸 ( $\omega$  と  $2\omega$  ビームがそれぞれ別の軸) オプティカルポーリングによる体積  $\chi^{(2)}$  ホログラム光記録の模式図を示す。同一波長の 2 光波による体積ホログラム光記録では再生照明光と再生光の波長は同一である。それに対して、オプティカルポーリングによる体積  $\chi^{(2)}$  ホログラム光記録では再生時の読み出し光 (再生照明光) の  $\omega$  光に対して回折光の波長は  $2\omega$  となる。すなわち、非同軸の  $\omega$  光と  $2\omega$  光との間で  $\chi^{(2)}$  グレーティング構造が形成され、回折光として SHG が観測される。この  $\chi^{(2)}$  グレーティング構造の中にページデータ (2 次元平面画像) を光記録させることによって、体積  $\chi^{(2)}$  ホログラム光記録が可能となる。

$\chi^{(2)}$  ホログラフィの原理は次のように説明できる。<sup>11)</sup> (9) 式のように電場の 3 乗に比例して非線形感受率

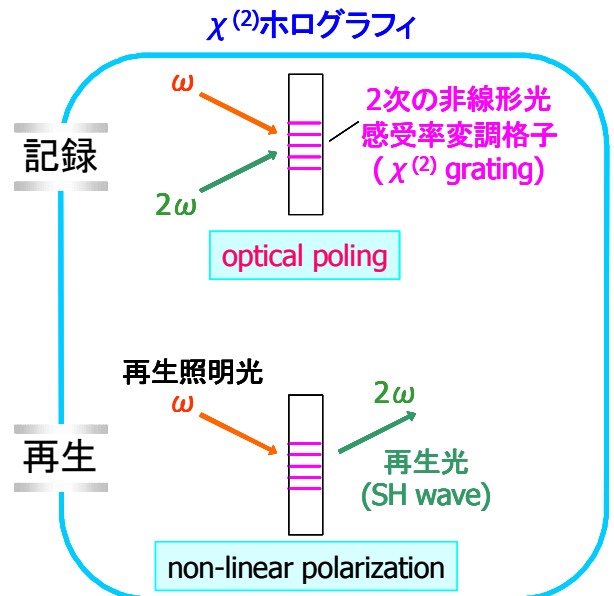


図 11 非同軸オプティカルポーリングによる  $\chi^{(2)}$  ホログラフィ

$\chi^{(2)}$ が誘起されるような非線形媒質を考える。

$$\chi^{(2)} = \alpha \langle E^3 \rangle \quad (9)$$

ここで  $\alpha$  は定数、 $\langle E^3 \rangle$  は  $E^3$  の時間平均である。

《記録》

いま、もし周波数  $\omega_1, \omega_2, \omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  の3つの光ビームが媒質中に入射するとすれば (図12参照)、このときの光電場は次式で表される。

$$E = \text{Re} \left\{ \sum_{j=1}^3 E_j \exp[i(\omega_j t - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})] \right\} \quad (10)$$

ここで、 $E_j$  は  $j$  番目の場の振幅であり、 $\omega_j$  は周波数、 $\mathbf{k}_j$  は波数ベクトルである。

非線形性の結果、媒質の  $\chi^{(2)}$  は次式で表される ((10)式を(9)に代入)。

$$\chi^{(2)} = \frac{1}{4} \alpha \{ E_1 E_2 E_3^* \exp[i(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}] + \text{c.c.} \} \quad (11)$$

ここで、 $\text{c.c.}$  は複素共役を表す。このように3つの場の波面の情報は  $\chi^{(2)}$  格子 (またはホログラム) として記録される。この波面の情報は以下のように読み出すことによって再生できる。

《再生》

$E_3$  を再生するためには、 $\chi^{(2)}$  ホログラムに  $E_1$  と  $E_2$  を同時に照射する。その結果、次式で表される非線形分極が発生する。

$$P^{\text{NL}} = \chi^{(2)} E_R^2 \quad (12)$$

ここで読み出しビームの電場  $E_R$  は次式で与えられる。

$$E_R = \text{Re} \left\{ \sum_{j=1}^2 E_j \exp[i(\omega_j t - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})] \right\} \quad (13)$$

(13)式の  $\chi^{(2)}$  を用いて次式を得る。

$$P^{\text{NL}} = \frac{1}{8} \alpha \{ |E_1 E_2|^2 E_3 \exp[i(\omega_3 t - \mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r})] + \text{c.c.} \} \quad (14)$$

上記の表現式を見ると、 $|E_1 E_2|$  が定数ならば、 $P^{\text{NL}}$  が  $E_3 \exp[i(\omega_3 t - \mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r})]$  に対する波動方程式を満足することがわかる。したがってこのような非線形分極は効率よく放射し、 $E_3 \exp[i(\omega_3 t - \mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r})]$  を発生する。

同様に、 $E_2$  と  $E_3$  (または  $E_1$  と  $E_3$ ) を  $\chi^{(2)}$  ホログラムに照射することによって  $E_1$  (または  $E_2$ ) を再生することができる。位相共役波の波面も逆方向を進む波でこのホログラムを読み出すことによって作り出すことができる。 $\chi^{(2)}$  ホログラフィからの SHG 発生は、上記の特別な場合、すなわち  $\omega, \omega, 2\omega$  の3光が寄与する場合であると考えられる。また、この  $\chi^{(2)}$  グレーティングを用いた光パラメトリック増幅などの応用も可能となる。

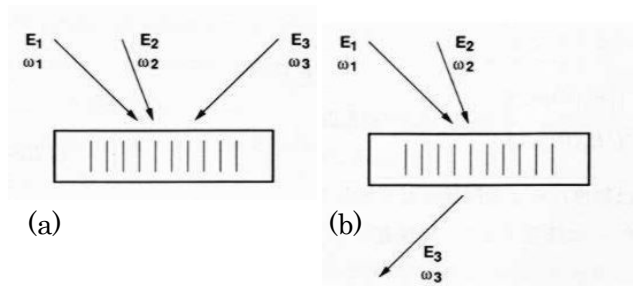


図12 (a)  $\chi^{(2)}$ ホログラム媒体中の3ビーム干渉を用いたホログラムの記録. (b)  $\chi^{(2)}$ ホログラムにビーム  $E_1$  と  $E_2$  を照射するとビーム  $E_3$  が再生される<sup>11)</sup>



非線形光学色素 betain-C8/PVBu フィルムをサンプルに用いて体積  $\chi^{(2)}$  ホログラム光記録を行った。実験では、異なる3通りの光学配置 (図13のケース1, ケース2およびケース3) でオプティカルポーリングを行った。<sup>21)</sup> 書き込みビーム  $\omega$  と  $2\omega$  を同軸上に照射するものをケース1, 非同軸で照射するものをケース2, 両者を同時に行うものをケース3とした。ケース1は従来のオプティカルポーリングである。ポーリング後, サンプルに基本波を照射し, ポーリングにより形成された  $\chi^{(2)}$  構造からの SH 波の光強度を光電子増倍管 (PM1 および PM2) を用いて測定した。また, IR カードを用いて  $\omega$  ビームの強度を調べた。さらに, 10 秒の書き込み (オプティカルポーリング) と 2 秒の読み出し (SHG 測定) を交互に行うことで, ポーリングにより形成されていく  $\chi^{(2)}$  構造の成長を評価した。その結果, ケース2およびケース3において読み出し基本波照射に対して SH 回折光が成長増大し数分間でほぼ一定になることを観測した。このことは, 非同軸オプティカルポーリングで体積  $\chi^{(2)}$  ホログラム光記録が起きていることを示している。同軸および非同軸オプティカルポーリングで形成される  $\chi^{(2)}$  構造を図中の丸の中に斜線で示す。

非線形光学色素 betain-C8/PVBu フィルムをサンプルに用いて体積  $\chi^{(2)}$  ホログラム光記録を行った。<sup>12)</sup> その結果, 期待通りに  $\chi^{(2)}$  グレーティングが形成され, 読み出し基本波照射に対して SH 回折光が成長増大し数分間でほぼ一定になることを観測した。このことは, 非同軸オプティカルポーリングで体積  $\chi^{(2)}$  ホログラム光記録が起きていることを示している。

			SH wave $2\omega$ (PM)	Reading wave $\omega$ (IR card)
ケース1			8200	○
ケース2			~ 0	○
ケース3			11000	○
	(a) 書き込み過程	(b) 読み出し過程と読み出し結果		

図13 ホログラム光記録の3パターン

ケース1: 通常のコ軸オプティカルポーリング, ケース2: 非同軸オプティカルポーリング (体積  $\chi^{(2)}$  ホログラム光記録), ケース3: 同軸, 非同軸の同時オプティカルポーリング

### 3. 新規な体積ホログラム光記録材料の開発

#### 3. 1. はじめに

光記録デバイスと言えば, まず音楽分野でそれまでの針式レコードに完全に取って替わったコンパクトディスク (CD) が挙げられる。この CD は音楽分野のみならず, パーソナルコンピュータ (PC) の超高速化とメモリーの大容量化ならびにフロッピーディスクに替わる大容量ディスクの要求に伴って PC 用メディアに不可欠のものとなっていった。そして光記録デバイスは大容量時代に入っていった。

CDの容量は700Mバイトほどが限界であるが、動画の記録・再生が可能な数ギガ(10<sup>9</sup>)バイトのデジタル多用途ディスク(DVD)が開発され、さらには数十ギガバイトの記録容量を格納できるBlu-ray用の次世代DVDへと発展してきている。

しかしながら、現在のCDやDVD(次世代DVDを含む)は1ビット分のデータを記録層の表層部分のみに記録する方式であり、可視光領域での回折限界もあってその記録密度には限界があり、2010年以降に要求されるテラバイト(10<sup>12</sup>)メモリーには到底対応できるものではない。従って、新たな技術提案が必要である。

テラバイト級の光記録媒体ではページデータ記録が可能な体積ホログラム記録デバイスがその解決策の候補として有力である。ホログラム記録の利点は、点(ビット)ではなく面(ページデータ)で情報が扱えるために、飛躍的に記録容量を上げることができ、かつ高速化も可能であり、1秒あたりテラバイトあるいはギガバイトのデータ記録が期待されている。体積ホログラム光記録デバイス用材料としては、フォトポリマー、フォトクロミックポリマー、無機および有機のフォトリフラクティブ材料がその候補として挙げられるが、それぞれ一長一短がある。われわれは、その中で有機フォトリフラクティブ材料を用いた体積ホログラム光記録デバイスへの展開を検討している。

有機ポリマーのフォトリフラクティブ現象は1991年に初めて報告され<sup>13)</sup>、その後の精力的な研究展開の先鞭となった。無機結晶と比較した有機ポリマー材料の利点は、無機材料よりも誘電率が低いために大きな空間電界の形成が可能である、材料選択の自由度が大きい、成膜・加工性に優れる、ポーリングにより大きな非線形光学特性を持たせることができる、などが挙げられ、それゆえに高性能化が期待されている。最近では、無定型低分子ガラス<sup>14)</sup>、液晶<sup>15)</sup>、ゾルーゲル材料<sup>16)</sup>などにおけるフォトリフラクティブ性が報告され、有機フォトリフラクティブ材料の多様性が展開されている。これらの有機フォトリフラクティブポリマー材料では、ポッケルス効果を生み出すためには十分な空間電界の形成が必要であり、そのためには効率よい光キャリア生成が求められ、高電界印加は必須条件とされてきた。しかしながら、数キロボルトの電圧を常時材料に印加しておかないと、フォトリフラクティブ記録、保存、再生ができない。この高電界印加はデバイス化に際して大きな負の要因となる。従って、フォトリフラクティブ材料にとって低電圧化あるいは無電圧化がその応用へのキーポイントとなる。ここ2、3年の研究動向を見ると、無電界下での回折効率や非対称なエネルギー移動などの報告<sup>17-19)</sup>がなされており、フォトリフラクティブ効果発現に必須とされてきた電界印加は必ずしも必要でないことが示されてきた。私の研究室でも、5年ほど前に無電界下で駆動する有機フォトリフラクティブポリマー材料の開発に成功した<sup>20)</sup>。

本報告では、私たちが見出した無電界下で駆動する有機フォトリフラクティブ複合材料を中心にそれらの体積ホログラム光記録デバイスへの応用を念頭に置いた現在までの研究をまとめる。

### 3. 2. 無電界フォトリフラクティブポリマー材料

光導電性ポリマーとして有名なポリビニルカルバゾール(PVCz)をホストマトリックスとして、電子受容体(増感剤)のトリニトロフルオレノン(TNF)、非線形光学色素(NLO色素)ならびに可塑剤を適材量配合したPVCz/TNF/NLO色素/可塑剤を混合調製した。このフォトリフラクティブ複合材料に対して、2光波混合測定法を用いて非対称なエネルギー移動測定および光学利得測定、ならびに縮退4光波混合測定法による回折効率測定を行った。材料中に分散させたそれぞれの成分の配合比率が、非対称なエネルギー移動、光学利得、回折効率などのフォトリフラクティブ性の発現の鍵を握る。特に、無電界下でのフォトリフラクティブ性発現に至る過程でのブレークスルーは、従来から試された複合材に比

較して増感剤の濃度を非常に多くしたことにある。その結果、無電界下で  $224\text{cm}^{-1}$  の光学利得および 88% の回折効率を達成できた。<sup>21)</sup> これらの結果は、従前から検討されている PVCz/TNF を基盤とする電界印加型フォトリフラクティブ材料に匹敵する性能である。光の干渉縞に対して屈折率変調は位相がほぼ  $90^\circ$  ずれており、理想的なフォトリフラクティブ効果を発現していると考えられる。可塑剤の種類を変えることによりガラス転移温度が広範囲に制御できる。光学利得、回折効率ならびにそれらの応答速度はガラス温度におおきく依存した。無電界下での非対称エネルギー移動や回折効果発現は、光イオン化を経て生成した光キャリアが拡散移動して屈折率変調構造を生成したためと考えられる。この機構は、従来型の光キャリアによる空間電界形成とポッケルス効果を介する非線形屈折率変調による電界印加型フォトリフラクティブ材料の発現機構とは異なると考えられる。

### 3. 3. 無電界フォトリフラクティブ分子ガラス

図 14 に示すカルバゾール誘導体である Tris および Tetrakis の分子ガラスマトリックスをベースにしたフォトリフラクティブ複合材料を検討した。これらの複合材料の無電界下での回折効率測定や非対称なエネルギー移動測定および光学利得測定を行った。上記の PVCz 複合体とほぼ同じような性能を示すことが判明した。可塑剤の種類を変えることによりガラス転移点を  $10$  から  $-40^\circ\text{C}$  まで変化させることができ、それに対応して非対称エネルギー移動による光学利得および回折効率が増加した。分子ガラスの場合は、 $-10 \sim 0^\circ\text{C}$  付近で比較的良好なレスポンスを得ることができた。<sup>22)</sup>

ホログラム記録方式には透過型と反射型の 2 通りの方法がある。反射型配置では、He-Ne ( $@632.8\text{ nm}$ ) レーザー光を用いて格子間隔を二百ナノメートルオーダーにさせることができ、数ミクロンの格子間隔

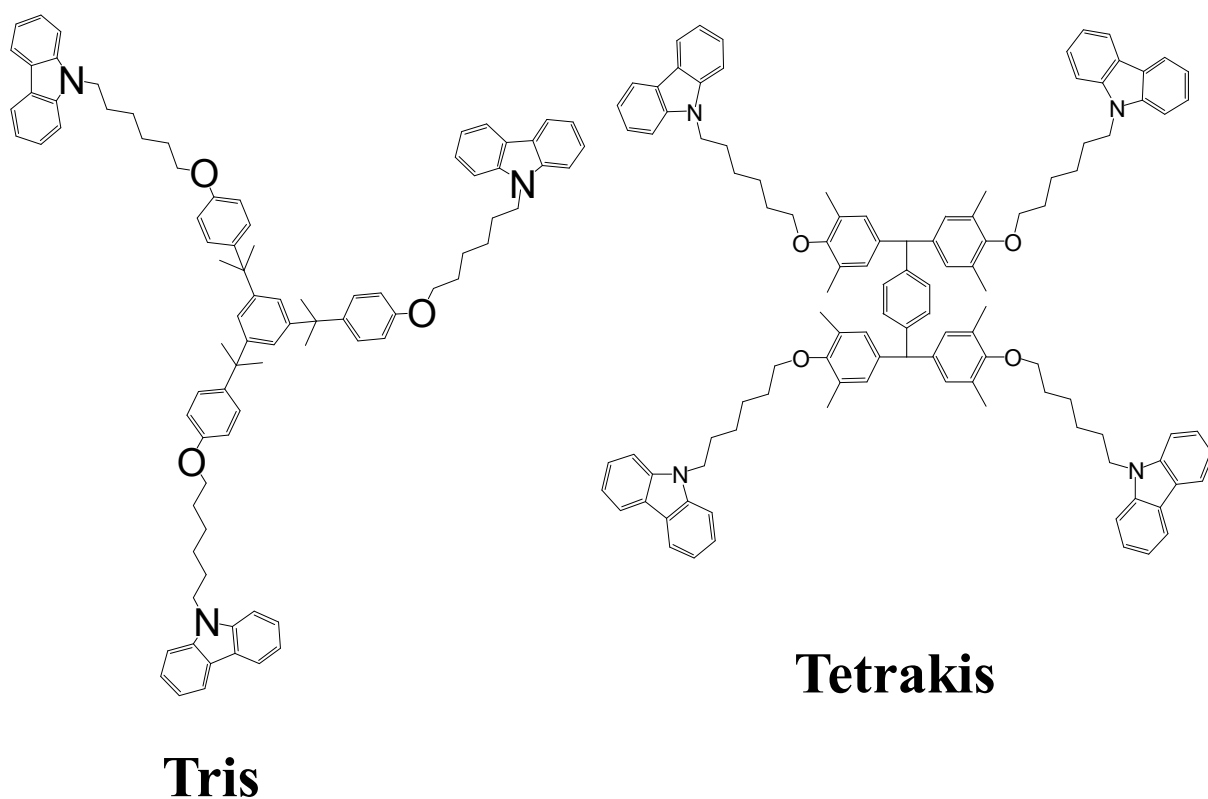


図14 分子ガラスの化学構造式

となる透過型に比べて格子間隔を一桁小さくすることができる。これを用いて、無電界下フォトリフラクティブ性の高速応答性を狙うことができる。反射型配置では材料の吸収が小さいことが条件となる。反射型配置を用いて、Tetrakis/TNF/NPP/BBP (55/20/20/5) において、 $216\text{cm}^{-1}$  の光学利得および 46.4% の回折効率ならびに高い応答特性が達成できた。<sup>23)</sup>

### 3. 4. 2光子励起光電流測定

多光子励起プロセスを利用するホログラム光記録を目的として、有機フォトリフラクティブポリマー材料の光電流の入射光強度依存性を検討した。照射源として、パルス幅 30 ps, 波長 1064 nm, 繰り返し周波数 10 Hz のピコ秒パルスレーザーおよびパルス幅 100 ns, 波長 800 nm のフェムト秒パルスレーザーを用いた。フェムト秒パルスレーザーの繰り返し周波数は 80 MHz と 1 kHz の 2 通りを試した。光キャリア生成の目安となる光電流測定において、2 光子励起では入射光強度の 2 乗、3 光子励起では入射光強度の 3 乗に比例して光電流が増加することとなる。材料には、光導電性ポリマーの PVCz, 増感剤の TNF, 非線形光学色素 (NLO 色素) の (s)-(-)-1-(4-nitrophenyl)-2-pyrrolidine-methanol (NPP), 4-azacycloheptylbenzylidene-malonitrile (7-DCST), あるいは NPP-OCH<sub>3</sub>, 可塑剤の n-butyl benzyl phthalate (BBP) とを混合させた PVCz/NLO 色素/BBP/TNF (49/10/40/1) を用いた。光電流はレーザー光強度の 2 乗に比例して増加した。これにより 2 光子励起による光キャリア生成が確認できた。このときに得られる光電流は 1 光子励起で得られる光電流に匹敵することも確認でき、2 光子励起によっても効率よく光励起できることが判明した。

### 参考文献

- 1) A. Yariv, "Optical Electronics in Modern Communications", Oxford Press, New York, 1996. 多田邦雄, 神谷武志 監訳"光エレクトロニクス", 丸善, 2000.
- 2) N. Tsutsumi, T. Kawahira, W. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2533-2535 (2003).
- 3) N. Tsutsumi, A. Fujihara, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 16011(3pages) (2005).
- 4) N. Tsutsumi, M. Yamamoto, *J. Opt. Soc. Am., B* **23(5)**, 842 (2006).
- 5) N. Tsutsumi, A. Fujihara, D. Hayashi, *Appl. Opt.*, **45(22)**, 5748 (2006).
- 6) N. Tsutsumi, M. Takeuchi, W. Sakai, *Thin Solid Films*, submitted.
- 7) C. Fiorini, F. Charra, J. M. Nunz, P. Raimond, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 1984 (1997).
- 8) A. C. Etile, C. Fiorini, F. Charra, J. M. Nunzi, *Phys. Rev. A* **56(5)**, 3888 (1997).
- 9) N. Tsutsumi, Y. Ikeyama, W. Sakai, *Nonlinear Opt.* **22**, 63 (1999).
- 10) N. Tsutsumi, K. Nakatani, *Opt. Commun.* **259**, 852 (2006).
- 11) P. Yeh, Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics (Wiley-Interscience, New York, 1993) Chapter 12, p.377-391.
- 12) N. Tsutsumi, T. Shingu, *Chem. Phys. Lett.* **403**, 420 (2005).
- 13) W. E. Moerner, *et al.*; *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1846 (1991); *J. Opt. Soc. Am.* **B11**, 320 (1994)
- 14) P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, and D. M. Burland,; *Science* **274(15)**, 1182 (1996)
- 15) I. C. Khoo, H. Li, and Y. Liang,; *Opt. Lett.* **19**, 1723 (1994)
- 16) B. Darracq, M. Canva, F. Chaput, J.-P. Boilot, D. Riehl, Y. Levy, and A. Brun,; *Appl. Phys. Lett.* **70(3)**, 292 (1997)

- 17) P. Cheben, F. del Monte, D. J. Worsfold, D. J. Carlsson, C. P. Grover and J. D. Mackenzie, *Nature* **408**, 64 (2000)
- 18) J. -W. Lee, J. Mun, C. S. Yoon, K.-S. Lee, and J.-K. Park, *Adv. Mater.* **14**, 144 (2002).
- 19) J. Jeong, K. Ohnishi, H. Sato, K. Ogino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42 Part2 No. 2B**, L179 (2003).
- 20) 特願 2002-129159 「フォトリフラクティブ材料およびその製造方法, ならびにそれを用いたホログラム」平 14-04.30, 堤直人, 清水裕介 (科学技術振興事業団, 京都工芸繊維大学)
- 21) N. Tsutsumi and Y. Shimizu, “Asymmetric two beam coupling with high optical gain and high beam diffraction in external field free polymer composites” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43(6A)**, pp.3466-3472 (2004).
- 22) N. Tsutsumi, J. Eguchi, W. Sakai, “Asymmetric energy transfer and diffraction efficiency of novel molecular glass with carbazole moiety” *Optical Materials*, **29** pp.435-438 (2006).
- 23) Naoto Tsutsumi, Yusuke Shimizu, Junya Eguchi, Takehiro Murao, Yoshito Nakajima and Wataru Sakai, “Photorefractive Performances in Polymeric and Molecular Glass Composites for Optical Memories” *Proceedings of SPIE*, **6343** 63432V (14 pages) (2006).