

# Sm 添加 ZnS ナノ結晶中の光の多重散乱による ホールバーニング効果

栗田 厚、兼松 泰男、渡邊 正仁、平田 久仁子、櫛田 孝司<sup>A</sup>  
村瀬 至生<sup>B</sup>、矢澤 哲夫<sup>B</sup>

大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻 (〒 560-0043 豊中市待兼山町 1-1)  
奈良先端大 物質創成科学研究科<sup>A</sup> (〒 630-0101 生駒市高山町 8916-5)  
大阪工業技術研究所 光機能材料<sup>B</sup> (〒 563-0026 池田市緑ヶ丘 1-8-31)

Spectral hole-burning effect in Sm-doped ZnS nanocrystals  
by multiple scattering of light

A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata, T. Kushida<sup>A</sup>  
N. Murase<sup>B</sup>, T. Yazawa<sup>B</sup>

*Department of Physics, Osaka University*

*Department of Materials Science, NAIST<sup>A</sup>*

*Department of Optical Materials, Osaka National Research Institute<sup>B</sup>*

## Abstract

Spectral hole-burning was observed in Sm-doped ZnS nanocrystals. The hole width was less than  $3 \text{ cm}^{-1}$  even at room temperature, while the hole was observed all over the tunable range of the dye laser from  $16500 \text{ cm}^{-1}$  to  $17500 \text{ cm}^{-1}$ . This hole-burning effect cannot be explained by conventional hole-burning mechanisms, and we ascribed it to the recording of an interference pattern of multiple scattered light in the strongly scattering medium.

## 1. はじめに

光の波長程度以下のサイズの散乱体が高い密度で分布している多重散乱体の中では、コヒーレント後方散乱<sup>1-3</sup>、共振器無しのレーザー動作<sup>4</sup>、光のアンダーソン局在<sup>5</sup>などの、さまざまな興味深い現象が起きることが知られている。コヒーレント後方散乱は、散乱体に光を入射したときに入射光に対して正反対の方向に光が強く返される現象で、アンダーソン局在の前駆状態である弱局在状態と関連している。ここでは、多重散乱によって起きる新しい現象として、Sm を添加した ZnS ナノ結晶で観測した、永続的ホールバーニング効果について報告する。

## 2. 試料

試料は、有機溶媒中での CdS ナノ結晶の作製

法<sup>6</sup>を参考にして作製した。Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> と Sm(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> をメタノールとアセトニトリルの混合液 (MA) に溶かし、それに Na<sub>2</sub>S の水・メタノール溶液と、表面修飾材としてペンタフルオロチオフェノールの MA 溶液を激しく攪拌しながら混合した。得られた溶液から沈殿物を取り除き、溶媒を蒸発させた。こうして作った ZnS ナノ結晶は、ペンタフルオロチオフェノールによってアルコールに可溶となっているので、何度か水洗して不純物を取り除いた後、エタノールによって抽出した。最後に、エタノールを蒸発させて粉末状の試料を得た。粉末の粒子の粒径は  $100\text{-}300 \mu\text{m}$  で、各粒子が多数のナノ結晶から成っている。X 線回折から、ZnS ナノ結晶の結晶形は閃亜鉛鉱型で、回折ピークの幅から見積もった直径は約  $3 \text{ nm}$  であった。Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>

と  $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  の仕込み比は、通常は 100:1 として作製した。

### 3. 実験結果と考察

図 1 に、Sm を添加した ZnS ナノ結晶の、室温における励起スペクトルと発光スペクトルを示す。512 nm と 612 nm の発光帯は、Sm を添加した場合のみ観測された。572 nm の吸収帯と 612 nm の発光帯はほぼ鏡映対称で、これらが同一の遷移に起因することを示している。Sm イオンの可視領域の遷移は、 $\text{Sm}^{2+}$  または  $\text{Sm}^{3+}$  の  $4f$  配置内遷移と、 $\text{Sm}^{2+}$  の  $4f^6 \leftrightarrow 4f^55d$  遷移が考えられるが、図 1 のピークは、幅が広いため、後者であると考えられる。

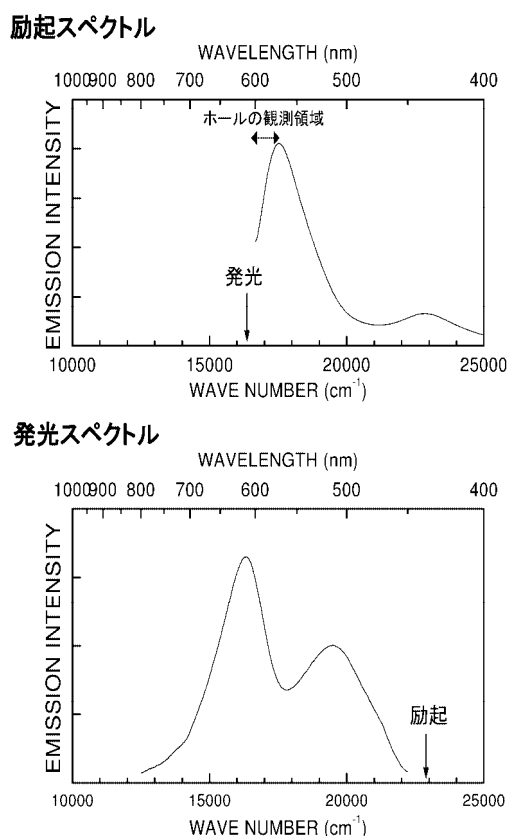


図 1 Sm 添加 ZnS ナノ結晶の励起スペクトル (a) と発光スペクトル (b)。

試料は粉末状であるため、ホールは 630 nm 付近の発光に対する励起スペクトルの上で観測した。励起スペクトルは、バーニングに用いるものと同じ CW 色素レーザーからの光を使用し、

強度はバーニング時の約 1/10000 に落として測定した。図 1 の励起スペクトルに見られる 572 nm のバンドで室温でホールバーニングを試みたところ、図 2 に示すようにホールがあくことが確認された。バーニング後は励起スペクトル全体が減少し、さらにレーザー波長の位置に非常に狭いホールがあいている。このホールの幅は、約  $2.3 \text{ cm}^{-1}$  である。同様のホールバーニングは、色素レーザーの発振域  $16500 \text{ cm}^{-1} \sim 17500 \text{ cm}^{-1}$  の全域で観測された。あけたホールは、24 時間後でも十分に残っていた。光照射による発光強度減少の原因としては  $\text{Sm}^{2+}$  の光イオン化が考えられるが、まだ確認はない。

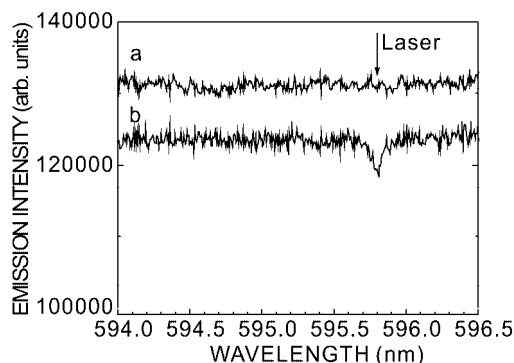


図 2 室温におけるホールバーニング前 (a) と後 (b) の励起スペクトル。バーニング光強度は  $1 \text{ mW}/\text{mm}^2$ 、バーニング時間は 5 s。

このホールを従来の永続的ホールバーニング効果によるものとして実験結果を解釈すると、関係する遷移の均一幅は室温でも  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  以下、不均一幅は  $1000 \text{ cm}^{-1}$  以上であることになる。Sm などの希土類イオンの  $f-f$  遷移ならば、室温でもその程度の狭い均一幅を示す可能性があるが、 $f-f$  遷移の不均一幅が  $1000 \text{ cm}^{-1}$  になるとは到底考えられない。そうすると、これは従来のホールバーニングとは異なる機構によって起きている可能性が高い。別の機構としてまず考えられるのは、光の干渉である。干渉効果ならば光の入射角によって変化が出る可能性があると考え、次にホールスペクトルの入射角依存性を測定した。試料を回転ステージに載せ、レーザービームとステージの法線との間の角度を変えられるようにした。角度  $0^\circ$  でホールをあけ、

その後さまざまな角度でスペクトルを測定した。その結果は、図3に示すように、 $0^\circ$ では見えていたホールが、試料を $2^\circ$ 回転させると見えなくなった。しかしホールは消えたわけではなく、角度を $0^\circ$ に戻すと再び見える。同様の測定を角度をかえて繰り返した結果、わずか $0.2^\circ$ の角度でもホールはスペクトルから消えた。この実験結果は、この系におけるホールバーニングの機構が従来のホールバーニングとは異なることを明確に示すとともに、それが干渉効果によって起きるという予測を支持している。より精密な実験を行ない、ホールの深さを角度に対してプロットした結果、その半値幅は $0.18^\circ$ であった。

Angle dependence of a hole

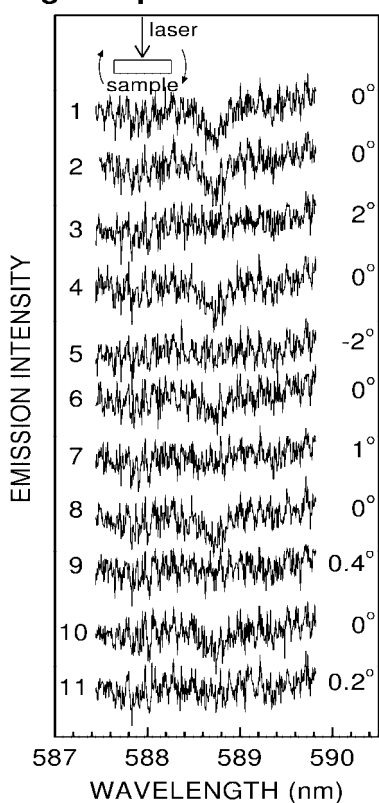


図3 ホールスペクトルの角度依存性。

記録媒体自身が、ホールバーニング材料のように波長を記憶する機能を持たなくても、入射光が記録媒体中に干渉縞を作り、その空間的強度変化を記録媒体が記憶できるなら、その系は入射光の波長を記録することができる。簡単な例として、記録媒体の後ろに反射鏡を置き、記

録媒体を透過して来た光を折り返して記録媒体中に干渉縞を作ること考える。記録媒体中の記録用の光の波数を  $k_w$ 、進行方向を  $z$  方向とすると、干渉縞は  $1 - \cos(2k_w z)$  と書ける。この光が記録媒体中に何らかの光反応を引き起こし、光強度に比例した吸収強度の減少が起きるとする。すると吸収強度の変化は、 $-(1 - \cos(2k_w z))$  に比例する。読み出し用の光が波数  $k_r$  を持っているとする、長さ  $L$  の記録媒体中が吸収する光エネルギーのうちの変化分は、 $k_r$  が  $k_w$  に近く、 $Lk_r \gg 1$  のとき、

$$I(k_r) = - \int_0^L (1 - \cos(2k_w z)) \cdot (1 - \cos(2k_r z)) dz$$

$$\simeq - \left( L + \frac{\sin(2(k_w - k_r)L)}{4(k_w - k_r)} \right)$$

で与えられる。もし記録媒体が蛍光を発するものであったら、 $k_r$  の関数としての蛍光強度—即ち励起スペクトル—の変化分も  $I(k_r)$  に比例する。最後の式の第1項が図1の励起スペクトルの全体的な減少に対応し、第2項がホールに対応する。記録媒体の屈折率として ZnS の値 2.37 を用いると、半値幅  $2.3 \text{ cm}^{-1}$  のホールを与えるための光路長  $L$  は約  $0.6 \text{ mm}$  となる。ところが、用いている粉末状態の試料内にはそのような長さの直線的な光路は無く、もちろん反射鏡も無い。そこでそれに代わる干渉として、試料がナノ結晶の集合であることから屈折率に大きな空間的不均一性がある可能性を考慮に入れ、媒体の中で多重散乱され、さまざまな光路を経て来た光同志の干渉を考える。これはランダムな位相を持つ多数の電場の重ねあわせであるので、スペckルのように明暗の分布したパターンができることが予測される。この干渉はまた、光の弱局在やコヒーレント後方散乱の原因となる、逆方向に進む時間反転波との干渉<sup>7</sup>(図4)と見ることもできる。

このような干渉によってホールが生じている場合は、ホールの角度依存性の幅(角度分解能)は、媒体内で多重散乱されて拡散的に広がる光の、入射光に対して垂直な方向のコヒーレンス長  $l$  で決まり、光の波長を  $\lambda$  とすると  $\lambda/l$  にな

と考えられる。試料粒子が小さい場合は、粒子中の光の拡散距離は粒子表面によって制限され、角度分解能は粒子の大きさに依存する可能性がある。そこで、前記の(1) 粒径 100-300  $\mu\text{m}$  の試料に加えて、(2)74  $\mu\text{m}$  のフルイを通した試料、(3) 同じくフルイを通した粒子を互いに触れ合わない程度の低い密度でガラス板上に分散させた試料について、角度分解能を比較した。(1),(2) の粉末試料は粒子を積み上げたものなので散乱された光は粒子間を伝わって干渉する可能性があるが、(3) では干渉は一つの粒子で閉じていると考えられる。測定の結果、角度分解能は順に  $0.18^\circ$ ,  $0.12^\circ$ ,  $0.40^\circ$  であった。最初の 2 つには有意の差は無い。試料 (3) では、74  $\mu\text{m}$  前後の粒子の内部で干渉が起きていると考え、 $l = 74\mu\text{m}$  と  $\lambda = 0.58\mu\text{m}$  から角度分解能を見積ると  $0.45^\circ$  となり、実験結果と良く一致した。この結果は、ホールバーニング効果が粒子間の光の散乱ではなく、1 つの粒子の中での光の散乱と干渉によって生じていることを示している。また試料 (1) と (2) の角度分解能が (3) より高いことから、(1) と (2) では粒子間を伝わった光の干渉もホールに寄与していると推測される。

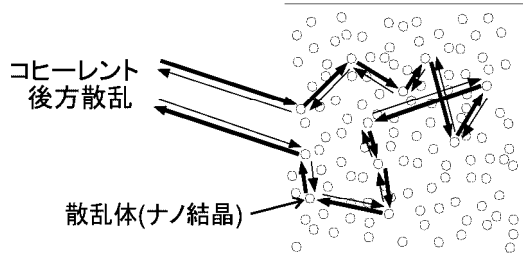


図 4 コヒーレント後方散乱の概念図。媒体中で互いに時間反転の関係にある 2 つの光路は、出射光が入射光と逆方向の時に光路長が等しくなり、常に強め合うように干渉するため、後方に散乱される光の強度が高くなる。

ここで報告したホールバーニング効果は、読み出し光の波長と入射角の両方が書き込み光のそれらと一致した時のみ、ホールが観測される。したがって、従来の永続的ホールバーニングのような周波数多重記録に加えて、角度多重記録もできることになる。この場合、情報の記憶場所は、通常の光情報記録の場合のような 2 次元

の平面上だけではなく、媒体を 3 次元的に利用した高密度のものとなる。類似の 3 次元的な記録としては、ホログラフィーを用いた方法があるが、ホログラフィーの場合は入射光と同じ波長の参照光を用意してやる必要があるのに対し、多重散乱体では 1 つのビームだけの入射で、任意の波長を記録することができる。

#### 参考文献

1. Kuga, Y. & Ishimaru A. Retroreflectance from a dense distribution of spherical particles. *J. Opt. Soc. Am. A* **1**, 831-835 (1984).
2. Albada, M. P. & Lagendijk, A. Observation of weak localization of light in a random medium. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2692-2695 (1985).
3. Wolf, P. E. & Maret, G. Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2696-2699 (1985).
4. Lawandy, N. M., Balachandran, R. M., Gomes, A. S. L. & Sauvain, E. Laser action in strongly scattering media. *Nature* **368**, 436-438 (1994).
5. Wiersma, D. S., Bartolini, P., Lagendijk, A. & Righini, R. Localization of light in a disordered medium. *Nature* **390**, 671-673 (1997).
6. Ogata T. et al. Preparation of surface-modified CdS microcrystallites. Enhancement of solubility in alcohols by capping with pentafluorothiophenol. *Chem. Lett.*, 1665-1666 (1992).
7. Akkermans, E., Wolf, P. E., Maynard, R. Coherent backscattering of light by disordered media: Analysis of the peak line shape. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1471-1474 (1986).