

## 有機フォトリフラクティブ材料による トランジエントホログラム

横山 正明

従来  $\text{LiNbO}_3$ , BSO などの無機化合物においてのみ知られていたフォトリフラクティブ (PR) 効果, すなわち光誘起屈折率効果が, 1990 年有機結晶において<sup>1)</sup>, また 1991 年に光電導性と一次の電気光学効果 (ポッケルス効果) を併せもつ有機・高分子膜<sup>2)</sup> においても生じることが相次いで報告され, 新しいフォトニクス材料として注目を集めている<sup>3,4)</sup>. 有機・高分子材料で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り, また材料選択の自由度に富み, 成膜, 加工性に優れ, 大きな非線形光学特性をもたせることができる, などの点で優れており, 高い性能が期待される. ここでは最近筆者らが高性能有機フォトリフラクティブ材料の開発とそれをを用いたホログラム記録の実例を示すことを目的として行った研究<sup>5,6)</sup> を紹介しながら, フォトリフラクティブ材料開発の今後に触れてみたい.

PR 効果が発現する過程を図 1 に示す. 2 本のレーザー光の干渉による光の明暗 (干渉縞) の明部で発生したキャリアの一方 (一般にはホール) が拡散により, 暗部に移動して周期的な空間電界を形成し, 電気光学効果によって局所的に屈折率を変調して, 光干渉パターン of レプリカに当たる屈折率格子 (grating) を形成する. すなわち, 光干渉縞の強度分布が媒質内に屈折率の変化として記録できる. この PR 効果により形成される屈折率格子は, 空間電荷に起因するものであることから, フォトレジストやサーモプラスチックなどによるホログラムと異なり, 現像・定着の過程が不要で実時間で記録・再生・消去が可能であり, トランジエントホログラムや位相共役鏡としての応用が考えられる. さらに PR 効果の特徴として, 光干渉縞と屈折率格子との間に空間的に  $\pi/2$  の位相差が生じることから, 自己回折効果を利用して光増幅などの光機能素子として利用することも可能で, コヒーレント光情報処理の分野で期待されている.

有機材料が PR 材料として機能するためには, 上述のように, 光導電性と電気光学効果を併せもつことが必要である. そのためにそれぞれ電荷発生分子, 電荷輸送分子および非線形光学 (NLO) 分子をポリマーバインダー分散した分子分散膜をはじめ, これらの要素分子をポリマーの主鎖または側鎖に組み込んだ各種の材料形態が提案され, 実際に検討されている<sup>3)</sup>. これまでにアリゾナ大のグループは, 光導電性ポリマーとして代表的な PVK (ポリビニルカルバゾール)・TNF (トリニトロフルオレノン) 電荷移動錯体光導電ポリマーに NLO 分子としてアゾ系分子 (DMNPAA) とホール輸送剤でかつ可塑効果をもたらすために EtCz (エチルカルバゾール) を添加した系 (図 2) で回折効率  $>95\%$  を達成している<sup>7)</sup>. これは無機材料をはるかに凌ぐものである. また理化学研究所のグループは, カルバゾール基を基本分子とし, その誘導体に非線形光学性と光電導性を賦与した dendritic 分子を設計し, 非線形光学定数  $d_{33}$  として  $30\sim 50$  pm/V を達成するとともに位相共役鏡としての例示に成功している<sup>8)</sup>. 筆者らは, 個々の構成分子の役割を明確にする目的から, 材料の選択, 作製が容易な分子分散ポリマーを取りあげ, 電荷発生効率, 電荷輸送

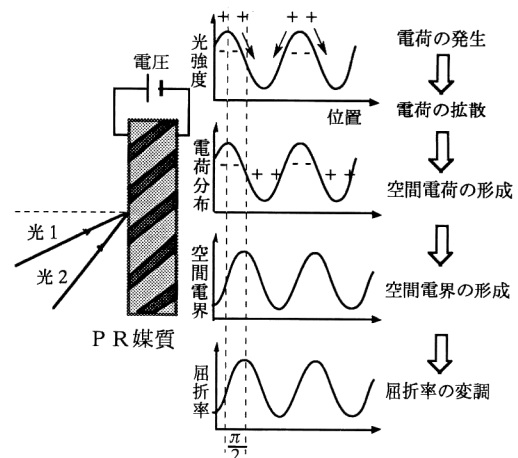


図1 フォトリフラクティブ効果の発現原理.

大阪大学工学研究科物質・生命工学専攻 (〒565 吹田市山田丘 2-1)  
E-mail: yokoyama@chem.eng.osaka-u.ac.jp

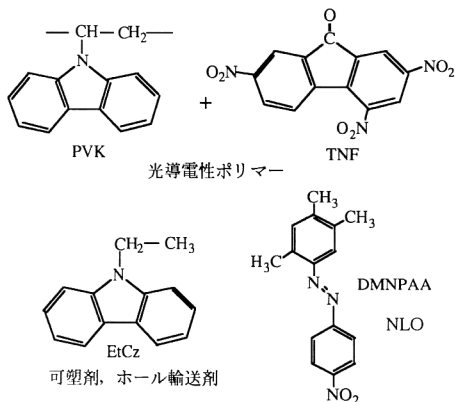


図2 アリゾナ大グループが用いたフォトリアクティブ材料とその構成分子。

効率, トラップ剤の効果ならびに膜のガラス転移点, すなわち NLO 分子の配向のしやすさなどが PR 効果にどのように影響を及ぼすかという観点から検討を行い, 系のガラス転移温度が回折効率, 応答性に決定的な要因となることを示し, ホログラム記録の実例を示した<sup>9)</sup>. 図3に分子分散ポリマーを用いたトランジエントホログラム記録・再生の一例を示す。

有機 PR 材料の開発はまだスタートについたところであるが, 現在, (1)回折効率の向上, (2)応答速度の改善に開発の視点が置かれている。回折効率は電気光学効果の大きな材料, すなわち NLO 分子の高度な配向とその保持が課題である。そこにこれまで有機感光体として蓄積された有機材料における光導電機能をどのように組み込むかが研究対象である。さらに実用的観点からは, (1)よりもむしろ(2)応答速度の向上が優先課題と考えている。現状では応答速度は数百ミリ秒から秒のオーダーである。これは, 有機フォトリアクティブ効果に単純に電気光学効果だけでなく発生した空間電界方向への NLO 分子の再配向による屈折率変化が重畳 (orientational enhancement 効果<sup>9)</sup>) されるためで, 回折効率は向上するもののそのために応答が遅い。最近になって, 筆者らはアリゾナ大の系を少し改善することによって, 100 ms を切る応答速度を達成し, 開発当初の液晶表示に匹敵するトランジエントホログラムの記録・再生に成功している。テレビ画像に対応するホログラム記録もそう速くはなさそうである。しかし, 一方で逆に

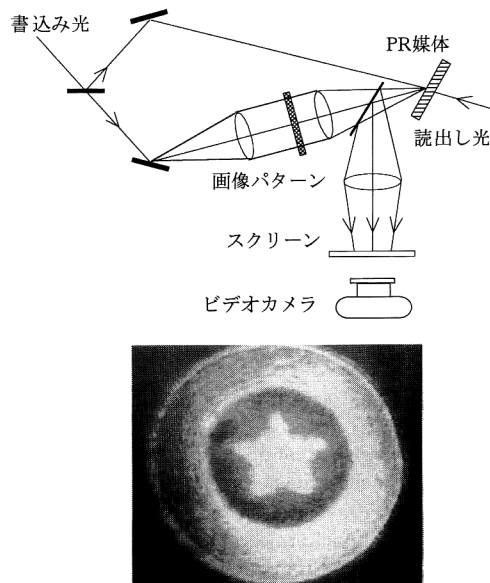


図3 有機フォトリアクティブ材料を用いたホログラム記録セットアップと再生像の例。

(3)メモリー機能を賦与して, 好きなときに書換え可能なホログラム記録もひとつの開発方向と思われる。分子の多様性を駆使して有機フォトリアクティブならではの材料開発とその応用が今後も大いに期待される。

## 文 献

- 1) P. Gunter, *et al.*: Solid State Commun., **74** (1990) 867-870.
- 2) W. E. Moerner, *et al.*: Phys. Rev. Lett., **66** (1991) 1845-1849; J. Opt. Soc. Am. B, **11** (1994) 320-330.
- 3) W. E. Moerner and S. M. Silence: Chem. Rev., **94** (1994) 127-155.
- 4) R. Dagani: Chem. Eng. News, Feb. 20, 1995, p. 28.
- 5) 青木成剛, 横山正明: 日本化学会第 69 回春季年会要旨, 1C105, 京都 (1995).
- 6) 栗原俊一郎, 青木成剛, 平本昌宏, 横山正明: 第 43 回応用物理学会要旨集, **1** (1996) 1112.
- 7) K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen and N. Peyghambarian: Nature, **371** (1994) 497-499.
- 8) T. Wada and H. Sasabe: 重点領域研究「誘起非線形材料による光波マニピュレーション」研究会資料, **1**, No. 1 (1995) 29; 和田達夫, 王 力鳴, 張 亜東, 雀部博之: 第 43 回応用物理学会要旨集, **1** (1996) 1113.
- 9) M. Yokoyama and S. Aoki: Pacificchem '95, # 540, Hawaii (1995).

(1996 年 12 月 27 日受理)