

輝尽発光ガラス材料

邱 建 栄*・平尾 一之**,**

マルチメディア時代の到来を迎え、膨大な量の情報を超高速に処理する技術の開発がますます重要になってきている。情報の記録、再生の面において超高密度記録可能な材料の開発と新しい記録方式が求められている。近年、超高密度光記録方式として光化学ホールバーニング¹⁾、フォトクロミック²⁾、フォトリフラクティブ³⁾などが検討されている。輝尽発光蛍光体も超高速、大容量の光メモリー材料の候補のひとつである。

1. 輝尽発光メモリーの特徴

輝尽発光^{4,5)} (photostimulated luminescence) とは高いエネルギーをもつレーザーや放射線 (波長を λ_1 とする) などの照射の後、可視または赤外光 (波長を λ_2 とする) の励起により、その励起光より波長が短く、しかも発光量は最初の λ_1 の照射量に比例する光を発する現象である。輝尽発光蛍光体 BaFX : Eu²⁺ (X = Br, I) を利用したイメージングプレートは2次元の放射線のイメージセンサーとしてすでに医療や医薬などの分野で幅広く利用されている⁶⁾。輝尽発光はひとつのメモリー現象であり、最初の照射により情報が書き込まれ、その記録速度は電子の授受過程によって決まり、ピコ秒オーダーといわれている。また次の励起による蛍光の発生は情報の読み出しに対応する。その速度は基本的に発光イオンの蛍光寿命によって決まり、Ce³⁺ の場合は数十 ns である。輝尽発光強度の書き込みエネルギーに対する直線応答はデジタルとアナログを結びつけた記録を可能にする。さらに書き込みと呼び出しのための波長の重複のない輝尽発光蛍光体を選んで積層し、層間にクロストークがなく、それぞれの波長のレーザーで書き込みと呼び出しを行うことができる3次元のメモリーの実現も可能である。

2. ガラスの輝尽発光

これまでの光メモリー用として検討されている輝尽発光材料の形態は、ほとんどが焼結法により作製した粉末

蛍光体で、それを適当な結合剤と混ぜてフィルムに塗布されたプレートが使われていた。この方法では平坦な面をもつプレートの作製が難しいばかりでなく、不均一な多面体の形状を有する蛍光体パウダーの光散乱により分解能に制限を受けてしまう。また発生した蛍光が粒子により散乱され、感度は低下する。

一方、ガラスは光学的に均質であり、光散乱の問題はほとんど無視でき、また容易に板状などにも成形できるなどの利点がある。さらに、化学組成を連続的に変えることが可能で、最適のマトリックスを選択することも容易である。そのためにガラスの輝尽発光の実現が期待されている。

還元雰囲気中で Ce イオン含有のガラスを作製した。X線吸収スペクトルの解析により、ガラス中の Ce イオンはほとんど3価になっていることが確かめられた。

図1は 25 R₂O・75 B₂O₃・0.5 Ce³⁺ (R = Li, Na, K) ガラスを 300 nm 励起したときの発光スペクトルである。360 nm の発光バンドは Ce³⁺ の 4f-5d 遷移によるものである。

W 対陰極からの X 線 (陽極電圧: 30 kV, 電流: 40 mA) を照射した後、He-Ne レーザー (633 nm) をガラスに照射することにより 360 nm の発光を観測した。しかも、その発光は He-Ne レーザーを照射し続けると

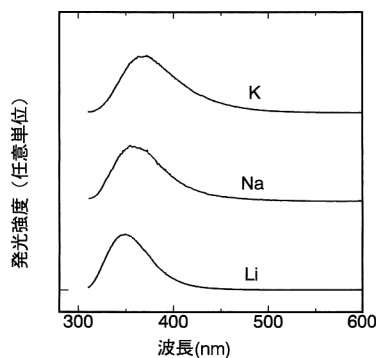


図1 Ce³⁺ 含有アルカリホウ酸塩ガラスの 300 nm 紫外線励起時の発光スペクトル。

* 科学技術振興事業団平尾誘起構造プロジェクト (〒619-02 京都府相楽郡精華町光台 1-7)
E-mail: jrj@hap.jst-c.go.jp

** 京都大学工学部 (〒606-01 京都市左京区吉田本町)

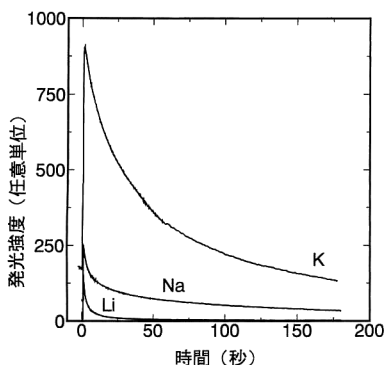


図2 Ce³⁺含有アルカリホウ酸塩ガラスの輝尽発光減衰曲線(励起光: 633 nmのHe-Neレーザー)。

図2に示すように指数的に減衰する。長波長の光の励起により短波長の光が発生することはアップコンバージョンや2光子吸収でも起こるが、減衰を示すので、輝尽発光によると考えられる。

また、X線照射によりCe³⁺を含有しないアルカリホウ酸塩ガラス中に擬似カラーセンターが生成されることがESR, 吸収スペクトルによって確認されている⁶⁾が、同じような現象がX線照射したCe³⁺含有ガラスにも観測された。また、擬似カラーセンターによる吸収はHe-Neレーザーの発振波長633 nmと一致する。輝尽発光メカニズムがよく検討されているBaFX:Eu²⁺(X=Br, I)⁷⁾から類推すると、ガラスの輝尽発光メカニズムは、1) X線の照射によって発生した電子と正孔は、それぞれガラス中の欠陥とCe³⁺にトラップされ、2) 次にHe-Neレーザーの照射により、ガラス中の欠陥(擬似カラーセンター)にトラップされていた電子は励起され、3) それがCe³⁺にトラップされていた正孔と結合することにより、Ce³⁺の5d-4fの遷移による蛍光が発生すると考えられる。しかし、詳細なメカニズムに関してはまだ不明な点が残されていて、さらなる検討が必要である。

図3はCe³⁺含有アルカリホウ酸塩ガラスの輝尽発光ピーク強度(I_p)と輝尽発光積分強度(I_{int}), X線蛍光発光強度(I_x)のガラスの分子式量との関係を示す。ガラスの輝尽発光強度は、アルカリホウ酸塩ガラスの分子式量の増大につれて指数的に増大する。これはガラスの

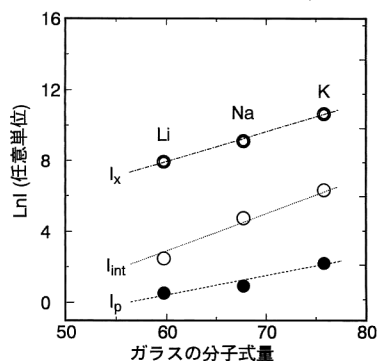


図3 Ce³⁺含有アルカリホウ酸塩ガラスの輝尽発光ピーク強度(I_p), 積分強度(I_{int})およびX線蛍光発光強度(I_x)のアルカリ種依存性。

X線の吸収効率の差によるものと推測される。最初の励起光をX線の代わりにYAGレーザーの4倍波(266 nm)を照射しても輝尽発光が観測される。したがって、適切なマトリックスを選択し、短波長の可視光レーザーを1次励起光源、長波長側の可視光または赤外域のレーザーの2次励起光源で輝尽発光するガラスの実現も可能と考え、現在材料の探索を行っている。

輝尽発光ガラスの研究はまだ緒についたばかりであるが、今後、新しい2次元放射線センサーや超高速、大容量の新しい光メモリ材料の候補のひとつとして十分期待できる。

文 献

- 1) K. Hirao, S. Todoroki, D. H. Cho and N. Soga: "Room-temperature persistent hole burning of Sm²⁺ in oxide glasses," *Opt. Lett.*, **18** (1993) 1586.
- 2) 長村利彦: "有機分子による超高密度フォトンモード記録—超解像・3次元記録など", *O plus E*, **201** (1996) 93.
- 3) 河田 聡, 川田善正: "フォトリフラクティブ多層光メモリ", *オプトロニクス*, **165** (1995) 120.
- 4) 宮原淳二: "イメージングプレートとその応用", *固体物理*, **30** (1995) 674.
- 5) 南戸秀仁: "光刺激ルミネセンス—放射線イメージセンサーと光メモリへの応用", *固体物理*, **28** (1993) 119.
- 6) 横田良助: "放射線効果", *ガラスハンドブック*, 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編著(朝倉書店, 1975) pp. 825.
- 7) Y. Iwabuchi, N. Mori, K. Takahashi, T. Matsuda and S. Shionoya: "Mechanism of photostimulated luminescence process in BaFBr:Eu²⁺ phosphor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 178.

(1997年1月17日受理)