

電子トラップ光メモリーの基礎 ——輝尽発光の物理——

南 戸 秀 仁

一般に、蛍光体 (phosphor) を X 線あるいは紫外線等で励起すると発光を生じる。しかし、励起をやめた後もすぐに発光が生じなくなるのではなく、発光が続き、徐々に減衰する場合がある。この現象は、残光、すなわちフォスフォレスセンス (phosphorescence) と呼ばれている。また、残光を示している間に、その蛍光よりも波長の長い赤外線などの光を当てると、残光が一時的に強くなったり、逆に残光の強度が落ちたりすることがある。残光が一時的に強くなる現象は、輝尽 (stimulation) と呼ばれ、残光強度が落ちる現象は消尽 (quenching) と呼ばれている。輝尽現象は、1889年にドイツの Lenard により発見された¹⁾。1947年には、輝尽現象が X 線ラジオグラフィーに応用可能であるという提案が行われ、Keller ら²⁾により輝尽性蛍光体および輝尽現象の発光メカニズムの研究が精力的に行われるようになった。しかし、その後、積極的な応用がなされないまま輝尽現象の研究も下火となった。

輝尽現象が、再び脚光を浴びるようになったのは、1981年に富士写真フイルムが、強い輝尽性発光を示す BaFX (X=Cl, Br): Eu 蛍光体粉末を有機フィルム上に塗布したイメージングプレート (imaging plate: IP) を作製し、この現象を利用した X 線医療診断用のコンピューテッド・ラジオグラフィー (computed radiography: CR) システムを開発したのがきっかけである。その後、この CR システムの有効性が種々な分野で実証され、医療診断の分野のみならず、オートラジオグ

ラフィーや放射線計測の分野への応用研究が活発化してきており³⁻⁶⁾、一方では、紫外線や可視光線による励起で輝尽現象を示す蛍光体を用いた光メモリー素子への応用も検討され始めている⁶⁻¹¹⁾。

最近では、この輝尽是輝尽発光 (photostimulated luminescence: 略して PSL) あるいは光刺激ルミネセンス (optically stimulated luminescence: 略して OSL) と呼ばれているが、輝尽発光すなわち PSL と呼ぶほうがやや一般的であるように思う。本稿でも以下、輝尽発光 (PSL) と呼ぶことにし、本解説では、この電子トラップによる輝尽発光現象を利用した光メモリー素子の物理とその応用および研究現状について言及する。

1. 輝尽発光の物理

輝尽発光を示す主な蛍光体には、I_a-VII_b 族化合物 (ハロゲン化アルカリ) および II_a-VI_b 族化合物 (アルカリ土類硫化物、セレン化物あるいは酸化物) があるが、これらの蛍光体の母体となる物質の大部分は絶縁物 (あるいは絶縁物に近い半導体) であり、そのような蛍光体結晶に、その結晶のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ X 線あるいは紫外線などの電磁波が照射されると、結晶を構成する母体元素イオンがそのエネルギーの一部を吸収し、結晶中に伝導帯電子と内殻正孔の対が生成される。ついで、内殻正孔のオージェ遷移により数個の伝導帯電子と価電子帯正孔に緩和する。このとき生成された伝導帯電子は大きな運動エネルギーをもっており、この電子はさらに価電子帯から電子を次々に励起して緩和する。このようにして、エネルギー E_x をもつ 1 個の X 線や紫外線のフォトンからおよそ $E_x/$

金沢工業大学高度材料科学研究開発センター、電子デバイスシステム研究所、工学部物質応用工学科 (〒921 石川県石川郡野々市町扇が丘 7-1)
E-mail: hnanto@neptune.kanazawa-it.ac.jp

$3E_g$ 個の電子-正孔対が生成される。I_a-VII_b 族化合物蛍光体では、生成された電子および正孔は励起子を形成し、結晶中を動き回ることなく (II_a-VI_b 族化合物では動き回ることが可能) 直ちに自己束縛励起子などを形成し、励起子発光を伴って再結合する。しかし、一般には、結晶に含まれる不純物 (あるいは故意にドーピングした不純物) や母体の格子欠陥などに捕獲され、そこで輻射あるいは無輻射再結合する。今、われわれが対象とする輝尽性蛍光体の場合は、励起により生成された電子と正孔を分離して捕獲し、再結合させる種類の蛍光体である。すなわち、輝尽発光 (PSL) の場合にはエネルギー

(情報) を蓄積しておくために、電子と正孔は異なった場所に捕獲 (トラップ) され、そのままでは再結合しない。蓄積された情報を読み出すには、光による刺激 (二次励起) により電子を再励起させ、正孔と再結合させることによって PSL を生じさせる。この過程が情報の読み出し過程である。

図 1 はこの PSL 現象を利用した電子トラップ光メモリー概念図を示したもので、基本的には、紫外線や短波長の可視光線により電子-正孔対が生成できる適当なバンドギャップエネルギーをもつ蛍光体が光メモリー素子用媒体として有望である。情報の消去は電子トラップの吸収帯に相当する光を照射することにより行われる。それ故、この PSL 現象を利用した電子トラップ光メモリーは、情報の書き込み、読み出しおよび消去が自由に行えるメモリーといえる。

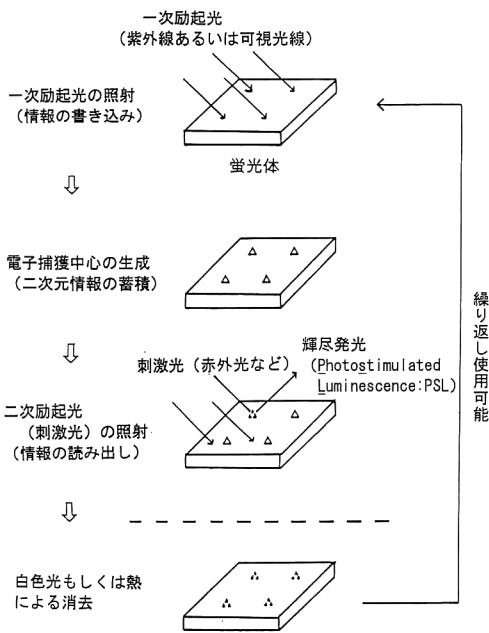


図 1 PSL 現象を利用した電子トラップ光メモリー素子の概念図。

2. 光メモリー用輝尽性蛍光体

上にも述べたように、光メモリー用媒体としての輝尽性蛍光体では、一般の蛍光体とは異なり、情報を蓄積するために、紫外線や可視光線による励起 (一次励起) により生成された電子-正孔対を再結合させることなく、いったん不純物や格子欠陥などにトラップさせる必要がある。また、情報を読み出す際には、電子捕獲中心から電子を再び励起 (二次励起) させその電子を再結合させその際、発光を生じるようにしなければならない。そのため、輝尽性蛍光体には、あらかじめ、捕獲中心や発光中心として働く不純物や格子欠陥がドーピングあるいは導入されている。表 1 に、これまでに報告されている輝尽性蛍光体のうち、光メモリー用媒体として利用可能なものをリストアップした。表中の励起光は、情報の書き込みのための光源を表し、刺激帯ピーク波長は情報の読

表 1 電子トラップ光メモリー素子用輝尽性蛍光体材料。

蛍光体	励起光	刺激帯ピーク波長 (nm)	PSL ピーク波長 (nm)
Srs:Eu, Sm	紫外線, 可視光線	1020	590
CaS:Eu, Sm	紫外線, 可視光線	1180	640
CaS:Ce, Sm	紫外線	1180	510, 560
Ca _{1-x} Sr _x S:Eu, Ce, Sm	紫外線, 可視光線	1000	620
MgS:Ce, Sm	紫外線	1050	510
MgS:Eu, Sm	紫外線	1050	590
MgO:Fe	紫外線	1064	400
BaFBr:Eu	紫外線	600	390
BaFCl:Eu	紫外線	550	385
BaFl:Eu	紫外線	610, 660	410
KCl:Eu	紫外線	560	420
RbBr:Tl	紫外線	680	360
Zn ₂ SiO ₄ :Mn	紫外線	610	525

み出し光の波長を表し、PSL 発光帯ピーク波長は検出する発光の波長を示す。

光メモリー用の輝尽性蛍光体媒体としては、情報の書き込みおよび読み出しがレーザー光を用いて行えることが好ましい。それ故、情報の書き込みおよび読み出し波長が既存のレーザー光源の発振波長とマッチすることが望ましい。また、メモリー素子に情報を書き込んだり、呼び出したりする際、光の散乱をなくするためには、蛍光体は粉末を塗布したものよりも、透明な薄膜、あるいは結晶であるほうが好ましく、薄膜の場合には、積層することにより3次元光メモリー素子の実現も期待できる。

3. 化合物蛍光体の基本的な輝尽発光特性

3.1 I_a -VII_b 族化合物輝尽性蛍光体の特性

図2は紫外線照射(励起)した KCl:Eu 単結晶蛍光体の PSL 特性を示す¹²⁾。図2(a)で、実線は、紫外線励起した KCl:Eu 単結晶蛍光体の PSL スペクトルを示し、破線はその刺激スペクトルである。また、点線は、約 420 nm にピークを示す PSL の一次励起スペクトルである。また、図2(b)は、紫外線照射前(破線)後(実線)の光吸収スペクトルを示す。図で波長約 243 nm および 343 nm にピークを示す吸収帯は Eu^{2+} イオンに

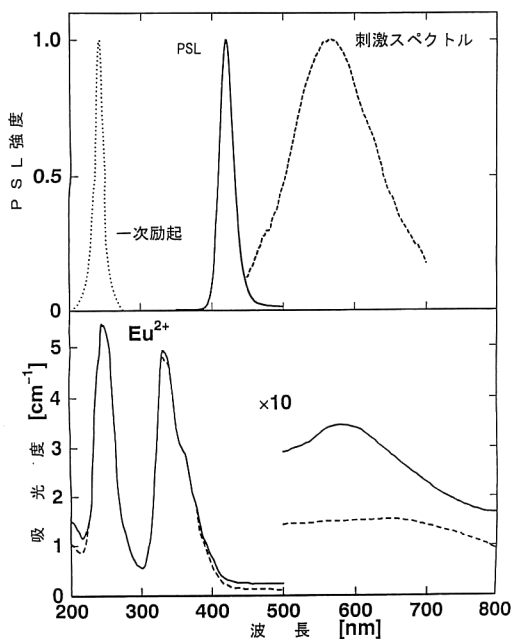
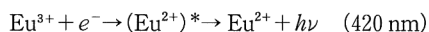


図2 紫外線照射した KCl:Eu 蛍光体の光学的特性。(a) PSL スペクトル (実線), 刺激スペクトル (破線) および一次励起スペクトル (点線)。

よるものであり、また、紫外線照射後、波長約 560 nm に生じている吸収帯は、紫外線照射により生成された F 中心 (カラーセンター) によるものである。

Eu^{2+} の吸収帯に相当する光による励起により生じる PSL スペクトルが図2(a)の PSL スペクトルと一致することから、PSL は Eu^{2+} イオンの内殻遷移 ($4f^6 5d \rightarrow 4f^7$) によるものと考えられる¹³⁾。また、F 中心の吸収帯と PSL の刺激スペクトルが一致していることから、情報の書き込み、すなわち、電子捕獲中心は F 中心であることがわかる。また、図2に示すように、PSL に対する励起スペクトル (図2(a)の点線) が Eu^{2+} イオンの吸収帯の高エネルギー側のスペクトル (図2(b)の実線) と一致することから、紫外線による励起メカニズムは、 Eu^{2+} イオンの直接励起と考えられる。以上より PSL の発光メカニズムは以下に示すような式に従って生じていると考えられる。



一方、KCl:Eu 単結晶蛍光体の PSL 強度の紫外線照射量依存性を測定したところ、照射量の増加とともに PSL 強度が増加すること、また、蓄積した情報が室温では安定であること、および発光の寿命が約 1 μ s であることがわかった¹³⁾。

以上の結果から、KCl:Eu 輝尽性蛍光体が、紫外線 (例えばエキシマレーザー) により情報の書き込みが、また、F 中心の吸収帯に対応する光源 (例えば Ar^+ レーザーあるいは He-Ne レーザー) で情報の読み出しが行える高速光メモリー媒体として利用できることがわかる。

3.2 II_a -VI_b 族化合物輝尽性蛍光体の特性

2節で述べたように II_a -VI_b 族化合物蛍光体は、光メモリー素子用媒体として有望な蛍光体である¹⁴⁾。図3に Eu と Sm を共ドープした SrS (SrS:Eu, Sm) 蛍光体の PSL スペクトル (実線)、その刺激スペクトル (点線) および一次励起スペクトル (破線) を示す。図から紫外線あるいは短波長の可視光線照射後、約 1100 nm にピークをもつ近赤外光で刺激することにより、約 600 nm の波長にピークをもつ PSL を生じることがわかる。図3より、紫外線および短波長の可視光線により、情報の書き込みが、また、近赤外光を用いて、情報の読み出しが可能であることがわかる。

図4は、約 248 nm の紫外線を照射したときの PSL 強度の紫外線照射量依存性を示したものである。図より紫外線量の増加とともに PSL 強度が増加し、約 4 桁にわたってほぼ比例しているのがわかる。この結果は、

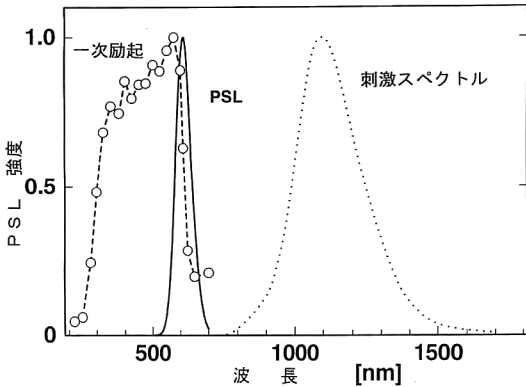


図3 紫外線照射したSrS:Eu, Sm 蛍光体のPSL スペクトル(実線), その刺激スペクトル(点線)および一次励起スペクトル(破線).

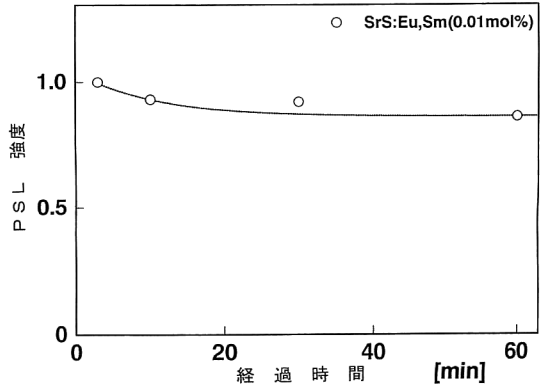


図5 PSL ピーク強度のフェーディング特性.

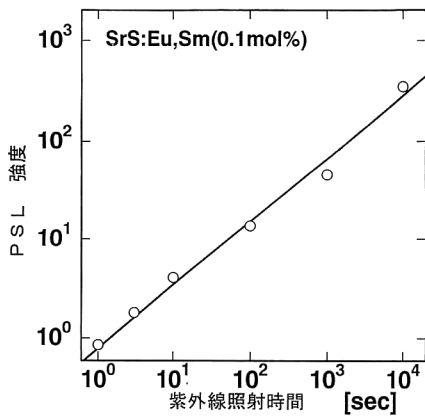


図4 SrS:Eu, Sm 蛍光体のPSL 強度の紫外線照射量依存性.

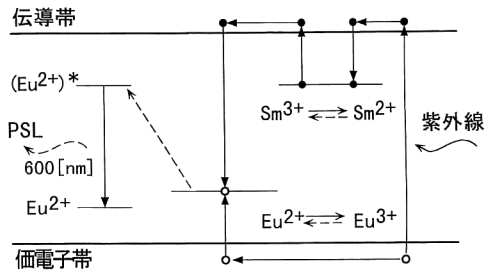


図6 SrS:Eu, Sm 蛍光体のPSLの励起・発光メカニズムを説明するためのエネルギーバンド図.

SrS:Eu, Sm 蛍光体のPSL現象を利用した光メモリー素子が、デジタルのみならずアナログメモリーとして利用できることを示している。図5は、紫外線で情報を書き込んだSrS:Eu, Sm 蛍光体の室温における情報の保持特性(PSL強度の減衰特性)を示したものである。図に示すように、室温で約60分間放置すると、約2割のPSLが減衰するが、それ以降は飽和し、減衰すなわちフェーディング(fading)は生じなくなることがわかった。この結果は、SrS:Eu, Sm 輝尽性蛍光体が光メモリー素子用媒体として、十分利用が可能であることを示すものである。

また、SrS:Eu, Sm 蛍光体のフォトルミネッセンス(PL)を測定したところ、Eu²⁺イオンに起因するPLが観測され、そのスペクトルがPSLスペクトルと一致した。この結果から、紫外線照射により生成された電子

および正孔は、図6に示すように、それぞれ、Sm³⁺およびEu²⁺イオンに捕らえられ、結果として、蛍光体中にはSm²⁺イオンによる電子捕獲中心とEu³⁺イオンによる正孔捕獲中心が形成される。その後、近赤外光による二次励起(刺激)により、Sm²⁺イオンに捕らえられた電子がふたたび伝導帯へ励起(刺激)され、Eu³⁺の正孔と再結合する際に、約600nmの波長にピークをもつPSLが生じているものと考えられる¹⁴⁾。

4. 電子トラップ光メモリー素子の特徴と研究現状

Lindmayer⁷⁾は、粉末蛍光体を塗布したメモリー素子では、光の散乱により分解能が制限を受けるため、薄膜蛍光体による素子の作製の必要性を指摘している。もし、薄膜蛍光体におけるPSL現象を利用した電子トラップ光メモリー素子が実現できれば、以下のような利点をもつことを報告している。

- (1) 発光寿命の短い輝尽性蛍光体薄膜を用いることにより、高速度な情報の書き込み、読み出しおよび消去が可能な光メモリー素子が実現できる。
- (2) 情報の書き込み、読み出しおよび消去に必要なレ

ーザーパワーが低くてよく、書き込みエネルギーは $1 \mu\text{m}^3$ 当たり数分の1ピコジュール、読み出しエネルギーはフェムトジュールおよび消去エネルギーは約1ピコジュールぐらいとなる。

- (3) PSL 強度の書き込みエネルギーに対する直線応答は、デジタルのみならずアナログ記録を可能にし、メモリーの大容量化が期待できる。
- (4) 刺激および発光波長の異なる透明な薄膜蛍光体を積層することにより、3次元の光メモリー素子の実現が期待できる。
- (5) 光の反射モードを利用したメモリー素子におけるような光の表面散乱に起因するノイズの問題のないメモリー素子が実現可能であり、また、光磁気メモリーにおけるような情報の書き込みおよび消去によるメモリー素子の劣化は全く考えなくてよい。

以上のように、PSL 現象を利用した電子トラップ光メモリー素子は非常にユニークな特徴をもっており、高いビット蓄積容量、高データ移送および高速操作を提供できるであろうことを指摘している。そして、ディスク容量に関しては、直径 $1 \mu\text{m}$ のレーザー書き込み光を使えば、130 mm のディスクの片面に少なくとも 550 メガバイト以上の情報の蓄積が可能なメモリー素子が実現できるであろうと予測している。

一方、Tamura と Shibukawa¹⁵⁻¹⁷⁾ は、CaS:Eu, Sm 蛍光体の PSL 現象を利用した並列光情報処理素子の検討を行っており、エネルギー 1.8 mJ/cm^2 の青色光 ($\lambda=470 \text{ nm}$) により情報の書き込み、その後、 100 nW/cm^2 の近赤外光 ($\lambda=980 \text{ nm}$) により刺激を行うことにより、波長約 640 nm に PSL が生じることを報告している^{16,17)}。さらに、光メモリー素子としての特性を評価し、CaS:Eu, Sm 蛍光体が光メモリー素子用輝尽性媒体として利用が可能であることを示している。また、彼らは、有効面積が $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の素子に緑色光を用いて解像度テストターゲット像を書き込み、 $10 \sim 50 \text{ line pairs/mm}$ の解像度を達成し、素子全体で、 500×500 のドットマトリックス演算が可能であることを報告している。

Ito ら⁸⁾ は、同じ CaS:Eu, Sm 輝尽性蛍光体を用いて、光連想メモリー素子の検討を行い、学習機能をもつ光ニューラルネットワークのシナプスの重みの可変が可能なメモリー素子が実現できることを明らかにし、解像度が $10^2 \text{ line pairs/mm}$ で 10^{12} OPS/cm^2 の容量のメモリーシステムが構築できる可能性を示した。

Jutamulia ら⁹⁾ は、 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S:Eu, Sm}$ 輝尽性蛍光

体媒体を用いた光メモリー素子を作製し、並列ブール論理演算、二次元連想メモリー素子および光ニューラルネットワークに対する光メモリー素子の検討を行っている。

例えば、論理演算の例として、OR 論理を PSL 現象を利用した光メモリー素子を用いてどのように実現するかを考えてみよう。図7(a)は、OR 論理の真理値表である。今、2つの入力を用いて図7(a)に示す A, B, C および D の演算を行うとする。演算には図7(b)に示すように PSL 輝尽性蛍光体媒体の4画素を用い、図のように A, B, C, D の演算領域を設定する。真理値表の入力1として図7(c)のように領域 C および D へ書き込み光として青色光を照射する。その後、今度は、入力2として、図7(d)のように領域 B と D へ同じく青色光を照射する。そして、最後に読み出し光として赤外光を4つの領域全体に照射し、PSL を観測すると、図7(e)に示すように領域 B, C および D の領域が PSL を示す。これは、図7(a)の真理値表の出力に相当するわけで、真理値表に示す4つの論理演算が一度に行えたことになる。

以上のように、PSL 現象を利用した電子トラップ光メモリー素子は、従来の磁気メモリーとは異なった分野

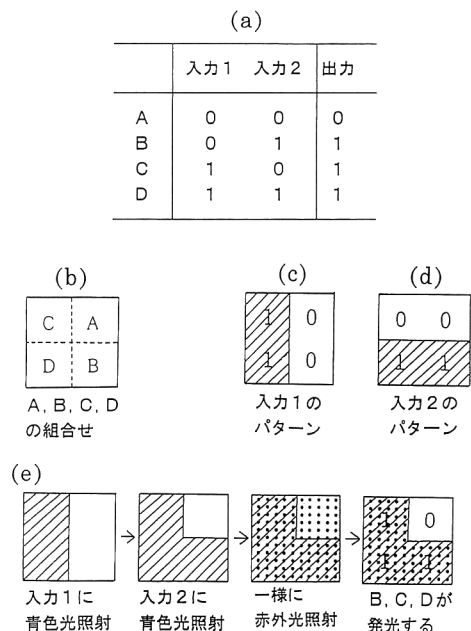


図7 PSL 現象を利用した電子トラップ光メモリー素子による OR 論理演算。(a)論理和 (OR) の真理値表、(b)4画素 (A, B, C, D) をもつ電子トラップ光メモリー、(c)入力1-青色光による C および D 領域への書き込み、(d)入力2-青色光による B および D 領域への書き込み、(e)読み出し光 (赤外光) による論理演算。

への応用が可能であると考えられるが、現段階では、その研究はまだ端緒についたばかりであり、今後は、色々な波長で情報の書き込みと読み出しが行える新しい光メモリー素子用輝尽性蛍光体の探索やその薄膜化および光メモリー素子としてのさらなる応用分野の開拓が重要となると考えられる。

本研究の一部は、文部省科学研究費萌芽および基礎研究の助成ならびに文部省私大ハイテクリサーチセンタ構想の助成を受けてなされた。ここに、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 塩谷繁雄：“輝尽発光 (Photostimulated Luminescence) の機構について”，*Radioluminography*, **1** (1992) 1-9.
- 2) S. P. Keller, J. E. Mapes and G. Cheroff: “Studied on some infrared stimuable phosphors,” *Phys. Rev.*, **108** (1957) 663-676.
- 3) 宮原諄二：“イメージング・プレート—新しい二次元センサーとその応用—”，*固体物理*, **21** (1986) 48-56.
- 4) Y. Amemiya and J. Miyahara: “Imaging plate illuminates many fields,” *Nature*, **336** (1988) 89-90.
- 5) 武部雅汎：“放射線計測器としてのイメージングプレート”，*応用物理*, **65** (1996) 601-607.
- 6) 南戸秀仁：“光刺激ルミネッセンス現象—放射線イメージセンサーと光メモリーへの応用—”，*固体物理*, **28** (1993) 49-58.
- 7) J. Lindmayer: “A new erasable optical memory,” *Solid State Technol.* (1988) 135-138.
- 8) F. Ito, K. Kitayama and Y. Tamura: “Optical outer-product learning in neural network using optically stimuable phosphor,” *Opt. Lett.*, **15** (1990) 860-862.
- 9) S. Jutamulia, G. M. Storti, J. Lindmayer and W. Seiderman: “Use of electron trapping materials in optical signal processing. 1. Parallel Boolean logic,” *Appl. Opt.*, **29** (1990) 4806-4811.
- 10) S. Jutamulia, G. M. Storti, J. Lindmayer and W. Seiderman: “Use of electron trapping materials in optical signal processing. 2. two-dimensional associative memory,” *Appl. Opt.*, **30** (1991) 2679-2684.
- 11) S. Jutamulia, G. M. Storti, J. Lindmayer and W. Seiderman: “Use of electron trapping materials in optical signal processing. 3. Modifiable Hopfield type neural networks,” *Appl. Opt.*, **30** (1991) 1786-1790.
- 12) H. Nanto, F. Endo, Y. Hirai, S. Nasu and N. Takeuchi: “Eu-doped KCl storage phosphor for erasable and rewritable optical memory utilizing photostimulated luminescence phenomenon,” *Opt. Rev.*, **1** (1994) 177-179.
- 13) H. Nanto, K. Murayama, T. Usuda, F. Endo, Y. Hirai, S. Taniguchi and N. Takeuchi: “Laser-stimulable transparent KCl:Eu crystals for erasable and rewritable optical memory utilizing photostimulated luminescence,” *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 1445-1447.
- 14) H. Nanto, Y. Douguchi, J. Nishishita, M. Kadota, N. Kashiwagi, T. Shinkawa and S. Nasu: “Novel erasable and rewritable optical memory utilizing photostimulated luminescence in Eu and Sm codoped SrS phosphor ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 421-423.
- 15) 田村保暁， 渡川 篤：“CaS:Eu, Sm 赤外輝尽蛍光の諸特性”，第234回蛍光体同学会予稿集 (1991) pp. 7-14.
- 16) Y. Tamura and A. Shibukawa: “Optical studies of CaS:Eu, Sm infrared stimuable phosphors,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 3187-3196.
- 17) Y. Tamura: “Concentration quenching of infrared stimulated luminescence in CaS:Eu, Sm,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 4640-4646.

(1997年2月28日受理)