

CaTiO₃: Pr, Al 蛍光体単結晶における残光特性の励起光波長依存性

Excitation Light Wavelength Dependence of Persistent Luminescence Properties for CaTiO₃: Pr, Al Single Crystals

青学大理工¹, 日大文理², °七井 靖¹, 五十嵐 綾香², 上岡 隼人²

Aoyama Gakuin Univ.¹, Nihon Univ.², °Yasushi Nanai¹, Ayaka Igarashi², Hayato Kamioka²

E-mail: nanai@ee.aoyama.ac.jp

CaTiO₃:Pr (CTO:Pr) 赤色蛍光体は残光現象や Al 共添加による発光強度の増大が報告されており [1,2], その起源について様々な議論がなされている。我々は CTO:Pr の持つ各種特性の詳細を、光学および伝導度測定を通じて明らかにするために、フラックス法を用いて赤色残光を呈する CaTiO₃:Pr,Al (CTO:Pr, Al) 単結晶を育成した[3]。今回我々はその残光現象の起源を明らかにするため、CTO:Pr, Al 単結晶の残光特性の励起光波長依存性について測定した。本講演ではその結果を報告し、また CTO:Pr, Al 蛍光体内のエネルギー緩和過程について議論する。

CTO:Pr, Al 単結晶は CaCO₃, TiO₂, Pr₂(CO₃)₃ · 8H₂O, Al₂O₃ 粉末を原料に、KF をフラックス剤にそれぞれ用いて作製した[3]。Pr 濃度 (Ca²⁺サイトの Pr³⁺による置換率) は 0.1%とし、Al 濃度(Ti⁴⁺サイトの Al³⁺による置換率)は 0-0.5%の範囲で変化させた。残光減衰曲線を測定するための励起光には、キセノンランプを分光し単色化したものを用いた。実験では、試料に励起光を 5 分間照射した後、それを遮断して残光減衰曲線を得ている。

CTO:Pr0.1%, Al0.1%単結晶の赤色発光の残光減衰曲線について、その励起光波長 (λ_{exc.}) 依存性を Fig.1 に示す。ここでは定常発光時の発光強度を 1 とし、励起光を遮断した時間を 0 s として測定結果を規格化している。λ_{exc.} = 300 nm では CaTiO₃ のバンド間遷移を、370 nm では Pr³⁺ と Ti⁴⁺ との原子価間電荷移動 (IVCT) 遷移を、455 nm では Pr³⁺ の直接励起 (³H₄→³P₂) に起因した励起帯を、それぞれ励起している。発光強度が定常発光時の 1/1000 になるまでの経過時間 (τ_{1/1000}) を見積もると、τ_{1/1000} = 5.6 s (300 nm 励起), 137 s (370 nm 励起), 240 s (455 nm 励起) であった。Fig.2 は、CaTiO₃ 中の Pr³⁺ の励起状態の一部を 1 次元の配位座標モデルで表したものである。Pr³⁺ の励起状態は、主に(a) に示すように IVCT に起因した励起状態を介して ³P_J 状態から ¹D₂ 状態に緩和する[4]。今回、IVCT および ³H₄→³P₂ 励起帯で励起したときに長寿命の残光が観測されたことから、残光に寄与する電子トラップは(b)に示すように IVCT 状態に付随する形で形成されていると考えられる。一方 CaTiO₃ のバンド間遷移を励起すると、τ_{1/1000} は他の励起帯を励起したときより 1 桁以上小さくなった。この結果は CaTiO₃ 母体結晶から Pr³⁺ へのエネルギー伝達時に、多くの Pr³⁺ は ³P_J および IVCT 状態を経由せず、直接 ¹D₂ 状態になることを示唆している。

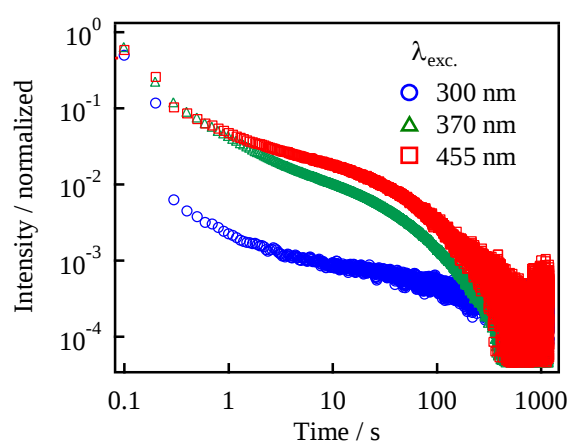


Fig.1 Afterglow decay curves of CaTiO₃:Pr0.1%, Al0.1%) in a double-logarithmic diagram.

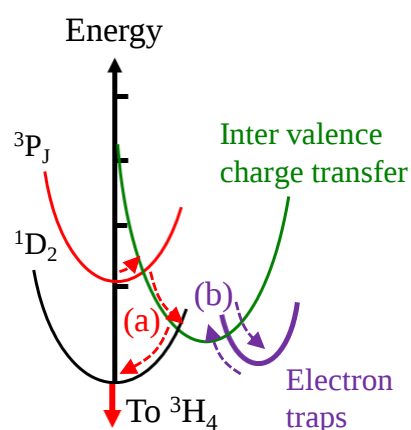


Fig.2 A part of the one-coordinate energy diagram proposed for Pr³⁺ in CaTiO₃. (a) The relaxation process from the ³P_J levels to the ¹D₂ level. (b) The trapping and thermal release process of electrons.

- [1] Y. Katayama *et al.*, *J. Lumin.* **148** (2014) 290. [2] J. Tang *et al.*, *Mater. Lett.* **60** (2005) 326.
 [3] 第 64 回応用物理学会学術講演会予稿集, (2017) 15p-411-2.
 [4] P. Boutinaud *et al.*, *J. Lumin.* **122-123** (2007) 430.