

フラックス法により育成した $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$, Al 単結晶の発光特性

Photoluminescence properties of $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$, Al single crystals grown by flux method

日大文理¹ ○七井 靖¹, 片山 裕司¹, 中村 美月¹, 上岡 隼人¹

Nihon Univ.¹, ○Yasushi Nanai¹, Yuji Katayama¹, Mizuki Nakamura¹, Hayato Kamioka¹

E-mail: nanai@phys.chs.nihon-u.ac.jp

赤色蛍光体は白色 LED の演色性改善, バイオマーカー, 蓄光材料など様々な応用分野に向けて研究がなされている。 Pr^{3+} を発光中心とした $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ (CTO:Pr)赤色蛍光体では残光現象や Al 共添加による発光強度の増大が報告されている[1,2]。そこでは粉末や焼結体を対象に議論がなされてきたが, より明確な議論のためには単結晶の形で評価することが有効である。本講演ではフラックス法により育成した CTO:Pr および $\text{CaTiO}_3\text{:Pr,Al}$ (CTO:Pr,Al)単結晶の発光特性について報告する。

CTO:Pr と CTO:Pr, Al 単結晶の原料には CaCO_3 , TiO_2 , $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 の粉末を用いた。Pr 濃度 (Ca^{2+} サイトの Pr^{3+} による置換率) は 0.1%とした。Al 濃度(Ti^{4+} サイトの Al^{3+} による置換率) は 0 – 0.5%の範囲で変化させた。化学量論比に従って原料を秤量し, 乳鉢で混合した。混合物を白金るつぼに移し, それにフラックス剤として KF を加えた。るつぼに蓋をし, 電気炉内で 1100°C で 12 h 加熱後, 40 h かけて 800°C まで除冷し, 3 h かけて室温まで冷却して単結晶を得た。

Fig.1 に得られた CTO:Pr および CTO:Pr, Al0.1%単結晶の光学顕微鏡像を示す。Fig.1(a), (c)に示すように CTO:Pr では 5 mm^3 の薄茶色結晶が, CTO:Pr, Al0.1%では 2 mm^3 の黄緑色結晶が得られた。EDX 測定により, CTO:Pr 結晶には Ca, Ti, O, Pr および微量の K が含まれ, CTO:Pr, Al0.1%結晶にはそれらに加えて Al が含まれていることがわかった。また, CTO:Pr, Al 結晶中の K の存在比率が CTO:Pr 結晶と比較して低減されていることが明らかになった。K の存在比率の低減は Al が電荷補償剤として機能したためだと理解できる。それぞれの結晶に近紫外光を照射すると, Fig.1(b), (d)に示すように両試料は Pr^{3+} に起因した赤色発光($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$)を呈した。CTO:Pr, Al 結晶については紫外線の照射を中断すると赤色残光が目視で確認できた。

Fig.2 は CTO:Pr と CTO:Pr, Al0.1%の残光減衰曲線である。励起光波長は 355 nm (Nd:YAG laser, THG)として $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 電荷移動遷移に起因した励起帯を励起した。励起光遮断後に発光強度が定常発光時の 10^{-3} 倍になるまでに CTO:Pr では 5 秒, CTO:Pr, Al0.1%では 85 秒かかった。これは Al の共添加により残光に寄与する電子捕獲準位が増加したためだと考えられる。

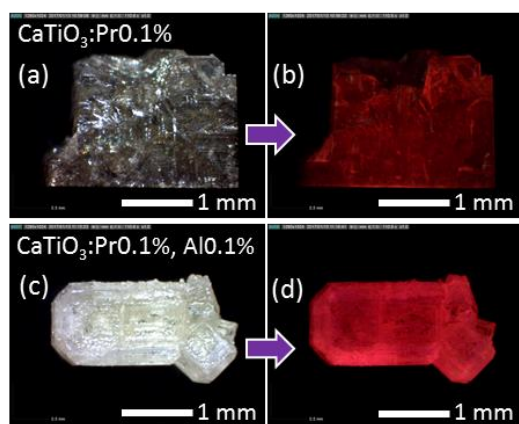


Fig.1 Photographs of $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ and $\text{CaTiO}_3\text{:Pr, Al}$ under white light((a) and (c)) or UV light ((b) and (d)).

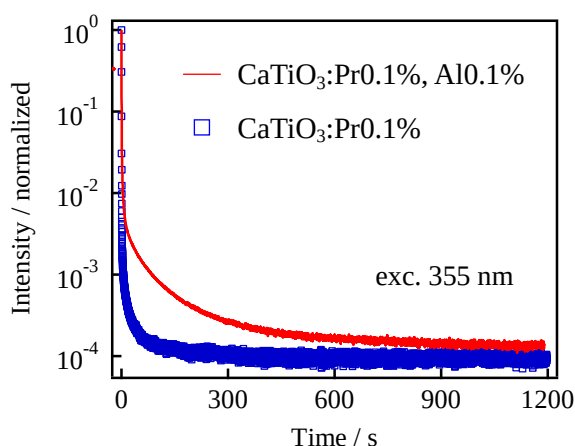


Fig.2 Afterglow decay curves of $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ and $\text{CaTiO}_3\text{:Pr, Al}$.

[1] Y. Katayama *et al.* *J. Lumin.* **148** (2014) 290. [2] J. Tang *et al.* *Mater. Lett.* **60** (2005) 326.