

3P033

LaInO₃:Pr³⁺の時間分解発光分光：バンド間励起で生成したキャリアが局在したドーパントに移動する過程

(学習院大理) 下條英明, 高屋智久, 岩田耕一, 森裕貴, 森大輔, 稲熊宜之

Time-resolved emission spectroscopy of LaInO₃:Pr³⁺: transfer of carriers generated by inter-band excitation to localized dopant

(Gakushuin University) Hideaki Shimojo, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Yuki Mori, Daisuke Mori, Yoshiyuki Inaguma

【序】 ペロブスカイト型酸化物である LaInO₃ の La を 0.1 から 5% 程度の Pr³⁺ で置換した LaInO₃:Pr³⁺ [1,2] に 250 nm 付近の紫外光を照射すると、緑白色の発光を示す。この発光のスペクトル幅は狭く、発光が孤立した原子（イオン）に由来することを示している。LaInO₃:Pr³⁺ は次世代ディスプレイのための蛍光物質として期待されているが、その発光機構の詳細には未知の部分が多い。

LaInO₃:Pr³⁺ に紫外光を照射すると、ホストである LaInO₃ のバンド間遷移によって伝導帯と価電子帯に電子とホールがそれぞれ生成する。これらの非局在した電子とホールは、次に局在化したドーパントである Pr³⁺ に移動する。電子とホールが同一のドーパント上に移動すると Pr³⁺ イオンの励起状態が生成し、両者の再結合（脱励起）にともなって Pr³⁺ イオンが発光する。伝導帯と価電子帯に非局在化したキャリアが、どのようにして局在したドーパントの電子励起状態を形成するのかは、興味深くかつ重要な問題である。われわれは、このキャリア移動および局在化過程をピコ秒時間分解発光分光法によって測定した。ドーパント濃度を変化させた 6 種類の試料の測定結果をもとに、キャリア移動の機構について議論した。

【実験】 試料である粉末状の LaInO₃:Pr³⁺ を、チタンサファイア発振器でシードした増幅器（コヒーレント Legend Elite F-HE）の 3 倍波（波長 266 nm, 繰り返し周波数 1 kHz, パルス幅 130 fs, 平均出力 1 mW 未満）で光励起した。試料からの発光を集光してイメージング分光器（焦点距離 30 cm）で分光し、ストリークカメラ（浜松ホトニクス C11200）で検出した。

【結果】 紫外光の照射によって生成したキャリアが局在化して Pr³⁺ の発光が始まる様子を時間分解発光スペクトルによって記録した。Pr³⁺ の濃度が 0.5 % のときに得られた時間分解発光スペクトルを図 1 に示す。光励起直後には 400 から 500 nm にわたって幅の広い発光帯が観測される。しかし、光励起後 20 ps から 40 ps にかけて 500 nm 付近に 3 本の幅の狭い発光線が現れ、100 ps 後にこれら 3 本の発光線の強度がほぼ一定となる。3 本の位置は、定常

発光スペクトルで測定された Pr^{3+} の発光線の位置と一致している。 Pr^{3+} がドーピングされていない試料では、幅の広い発光帯のみが観測された。 時間分解発光スペクトルで観測された 500 nm 付近の 3 本の発光線は、 Pr^{3+} からの発光線であると帰属される。 一方、幅の広い発光帯は、ホストである LaInO_3 からの発光である。 この発光帯の強度の減衰は、 LaInO_3 でのキャリアの減衰を示す。

記録された時間分解発光スペクトルから Pr^{3+} の発光強度の時間依存性を求め、立ち上がりの時定数を算出した。 0.1 から 1% の Pr^{3+} を含む試料での立ち上がりの時定数を図 2 に示した。 ホストである LaInO_3 からの幅の広い発光帯の減衰は、二重指数関数でよく再現できた。 図 2 には、 LaInO_3 の発光の短い方の減衰時定数の Pr^{3+} 濃度依存性もあわせて示してある。 ドーパントである Pr^{3+} の濃度が増大すると、 Pr^{3+} からの発光の立ち上がりの時定数が減少し、 LaInO_3 からの発光の減衰の時定数が増大することが分かる。

実験の結果は、最初にホールが Pr^{3+} に高速で移動して Pr^{4+} を形成し、 LaInO_3 中のホールの濃度が減少することを示唆している。 LaInO_3 でのホールの濃度が減少すると電子との再結合が遅くなり、幅の広い発光帯の減衰時間が長くなる。 ドーパント濃度が増加するとこの傾向が顕著になる。 さらに、ドーパント濃度が増加すると Pr^{4+} の濃度が増加するので、電子が Pr^{4+} を見出すのが容易になり、電子の Pr^{4+} への移動によって Pr^{3+} の励起状態が生成して Pr^{3+} が発光する速度が大きくなる。 $\text{LaInO}_3:\text{Pr}^{3+}$ のピコ秒時間分解発光スペクトルの濃度依存性から、ホストからドーパントへのキャリア移動の詳細が明らかになりつつある。

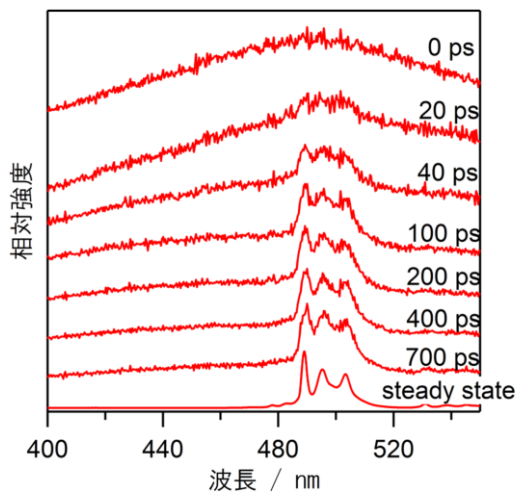


図 1 $\text{LaInO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0.5%) の時間分解発光スペクトル。

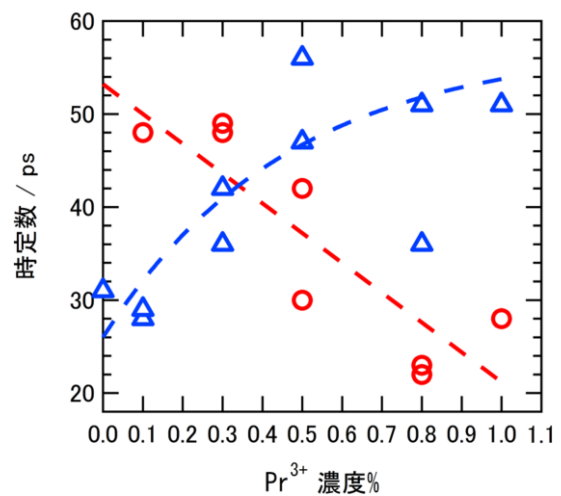


図 2 $\text{LaInO}_3:\text{Pr}^{3+}$ におけるドーパント発光の立ち上がり (○) および幅の広い発光帯の減衰の短い時定数 (△) の Pr^{3+} 濃度依存性。

【文献】

1. Y. Inaguma, T. Tsuchiya, Y. Imade, M. Yoshida, and T. Katsumata, Abstract of the 15th *International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter* (2008), p488.
2. X. Liu and J. Lin, *Solid State Sci.* **11**, 2030 (2009).