

# Ti をドーブした $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ガーネット単結晶の光学特性

藤本 裕<sup>1</sup>, 横田 有為<sup>1</sup>, 奈良 郁子<sup>1</sup>, 柳田 健之<sup>1</sup>, 吉川 彰<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>東北大学 多元物質科学研究所

<sup>2</sup>東北大学 未来科学技術共同研究センター (NICHe)

## Optical properties of Ti doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet single crystals

Y. Fujimoto<sup>1</sup>, Y. Yokota<sup>1</sup>, F. Nara<sup>1</sup>, T. Yanagida<sup>1</sup>, and A. Yoshikawa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>IMRAM, Tohoku University

<sup>2</sup>NICHe, Tohoku University

Single crystals of  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  doped with  $\text{Ti}^{3+}$  ions are grown by the micro-pulling-down ( $\mu$ -PD) method with an RF heating system. Purple-colored  $\text{Ti}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  single crystals, which is 5 mm square with 30 mm in length were grown. We have investigated the optical properties of these crystals. The emission spectra, luminescence decay kinetics, and transmission spectra are measured at room temperature. The emission band at 620 nm corresponding to the  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$  transition is observed. The absorption band at 280 nm was identified as a  ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow 4\text{S}$  transition. The decay time under excitation at 280 nm were evaluated as 60  $\mu\text{s}$ .

### 1. はじめに

これまで、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ や $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ といったガーネット構造を持つ酸化物単結晶は、レーザ結晶や光アイソレータ、シンチレータなどの母結晶として広く使われている。特に、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶は、各々の希土類イオンを添加することで、近赤外の発光を利用したアイセーフレーザやアップコンバージョン発光を利用した光学材料、シンチレータデバイスなど数多くの分野での研究が行われている。一方で、遷移金属イオンは $(3d)^n$ 不完全殻内の電子遷移 ( $d^n \rightarrow d^n$ 遷移) が広く知られており、蛍光体の発光中心として応用されており、それらの中でもチタンは、サファイアに数%ドーブしたチタンサファイアが超短パルスレーザとして使用されている。本研究では、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ と

同じ結晶構造を有する $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG)にチタンを添加したものを、研究室独自の結晶育成法であるマイクロ引き下げ( $\mu$ -PD)法により作製し、その光学特性の評価を行った。

### 2. 単結晶作製

$\mu$ -PD法は、従来技術であるブリッジマン法やチョクラルスキー法などよりも数十~数百倍高速での融液成長が可能な単結晶作製法であるため、単結晶を用いた新物質の迅速スクリーニングに適している。加えて、断面形状を高精度に制御でき、ファイバーや特殊形状構造体などの作製に有効である。図1に酸化物マイクロPD法の概略を示す。単結晶作製は、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (4N)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (4N)、 $\text{TiO}_2$  (3N) 粉末を出発原料として、混合、焼

結の過程を終えた後に、イリジウム坩堝を用いた高周波加熱型の $\mu$ -PD法で行った。雰囲気ガスは $N_2$ を用い、育成速度 $0.05\text{ mm/min}$ で作製した。作製したTi:LuAG単結晶の外観を図2に示す。

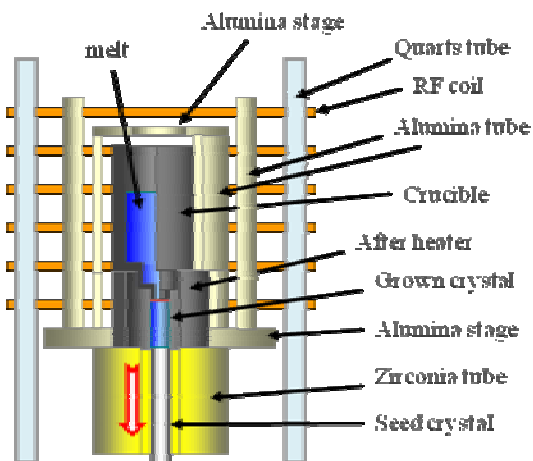


図1  $\mu$ -PD装置概略。



図2 作製したTi:LuAG単結晶。

作製されたサンプルを、 $5 \times 5 \times 2\text{ mm}^3$ の大きさに切断し、光学研磨した後に各種光学測定を行った。

### 3. 実験方法

光学測定として、透過スペクトルはUV/VIS分光光度計(日本分光 V550)を用い、 $190 \sim 800\text{ nm}$ の波長領域における透過率を測定した。また、励起/蛍光スペクトルの測定にはキセノンランプ、蛍光寿命の測定に

はナノ秒フラッシュランプを光源とした分光蛍光計(Edinburgh Instrument F900)を使用した。

### 4. 実験結果と考察

図3に、透過スペクトルを示す。280 nmから250 nmにおいて大きな吸収帯が見られ、これは $Ti^{3+}$ における ${}^2T_{2g}-4S$ 遷移によるものと思われる。同様の吸収がTi:YAPにおいても報告されている[1, 2, 3, 4]。また、可視光領域における透過率も80%を示しており、顕著な吸収は見られなかった。

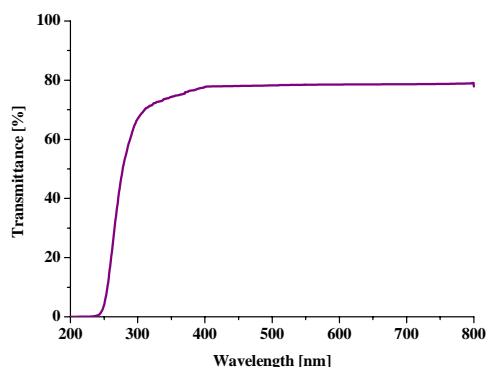


図3 透過スペクトル。

図4に発光スペクトル、図5に励起スペクトルをそれぞれ示す。

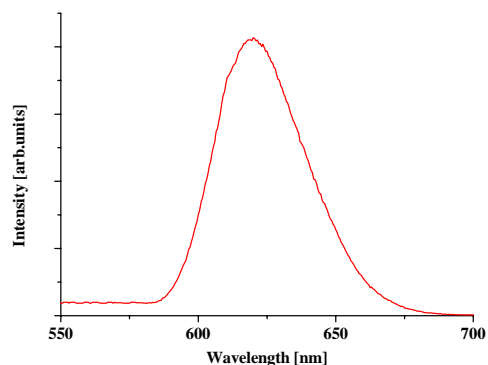


図4 発光スペクトル。

発光スペクトルにおいては 620 nm 付近に  ${}^2E-{}^2T_{2g}$  のブロードな発光が確認された[1, 2, 3]。また、励起スペクトルにおいては、280 nm にピークを持つ強い吸収と 440-490 nm に弱い吸収が見られる。これらの吸収は、それぞれ  ${}^2T_{2g}-4S$ 、 ${}^2T_{2g}-{}^2E$  の遷移と考えられる[2, 3,4,5]。

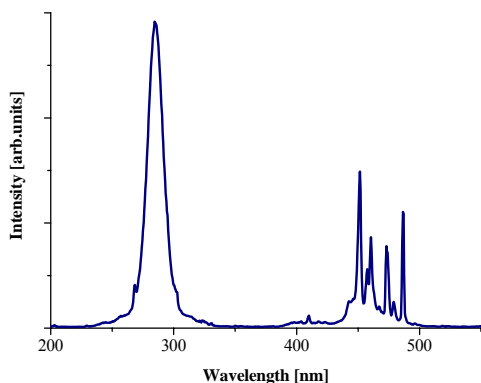


図 5 励起スペクトル。

図 6 に蛍光寿命を示す。励起光は強い吸収が見られた  $280 \pm 10$  nm を用い、 $620 \pm 10$  nm の発光を遅延同時計数法による測定で取得した。得られた結果に対し、単一成分の減衰時定数を仮定してフィッティングを行った結果、結果をよく再現することができ、蛍光寿命は  $\tau = 60 \mu s$  となった。遷移金属における電子遷移は、3d 軌道間の遷移であるため、蛍光寿命はマイクロ秒からミリ秒オーダーになることが一般に知られているおり、本結果もそれに準ずるものと考えることが可能である。

過去の研究により、 $Ti^{2+}$  による発光は数百マイクロ秒の時定数 [6]、 $Ti^{3+}$  によるものは数マイクロ秒から数十マイクロ秒 [7]であることが判明していることから、本蛍光も

$Ti^{3+}$  の遷移に起因するものと考えることができ、発光、励起スペクトルの結果とよく一致する。

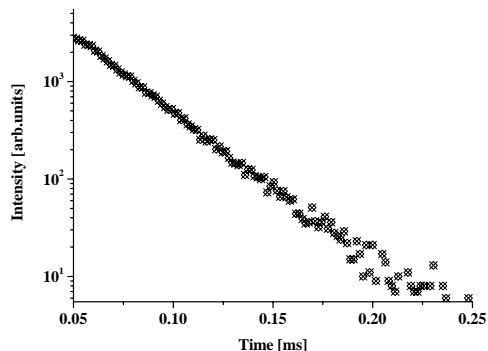


図 6 蛍光寿命。

### 5. まとめと今後の課題

本研究では、マイクロ PD 法により Ti:LuAG 単結晶の作製を行い、その光学特性を評価した。結果としては、280 nm の  ${}^2T_{2g}-4S$  遷移による強い吸収と 440-490 nm の  ${}^2T_{2g}-{}^2E$  遷移による弱い吸収が確認された。また、その発光スペクトルにおいては、620 nm の  ${}^2E-{}^2T_{2g}$  遷移に起因する発光が確認された。以上の結果から、図 7 に Ti:LuAG の電子遷移モデルを示す。

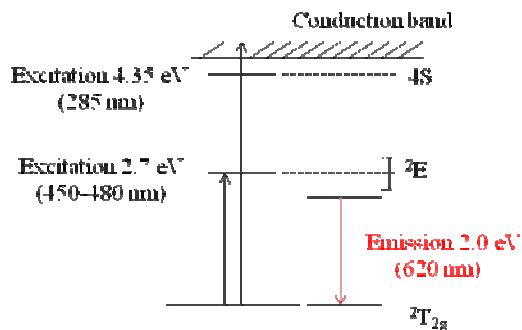


図 7 Ti:LuAG の電子遷移。

今後の課題としては、他の母結晶との光学特性の比較や添加物濃度の最適化を行うとともに、結晶場の影響や紫外、近赤外域における電子遷移の状態を確認したいと考えている。

#### 参考文献

- [1] A. Yoshikawa, M. Nikl, G. Boulon, T. Fukuda, *Opt. Mater.* 30 (2007) 6-10
- [2] V.I. Baryshnikov et al., *J. Lumi* 72-74 (1997) 157-158.
- [3] I. Vergara and J. Garcia Sole, *Solid State Comm* 80 (1991) 231-233.
- [4] T. Danger et al., *J. Lumi* 72-74 (1997) 171-173.
- [5] P. Peshev et al., *Mat. Res. Bull* 23 (1988) 1193-1198.
- [6] P. Roura et al., *Semiconductor science and technology* 4 (1989) 943.
- [7] L. E. Baush et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 9919