# XPS 測定による CaMO<sub>3</sub>(M=Ti, Zr, Sn)中の Pr<sup>3+</sup>および Tb<sup>3+</sup> 4f エネルギーの解析

Analysis of 4*f* energy levels of Pr<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> in CaMO<sub>3</sub> (M=Ti, Zr, Sn)

### by XPS measurements

### 九工大1 〇山本 稜, 植田 和茂

## Kyushu Inst. Tech, <sup>O</sup>Ryo Yamamoto, Kazushige Ueda

#### E-mail: kueda@che.kyutech.ac.jp

【緒言】希土類(Ln)イオンの発光を理解するうえで、母体の価電子帯および伝導帯のエネルギー に対する Ln イオン 4f 軌道のエネルギー準位の位置は重要な情報である。このため、我々は母体 の価電子帯上端(VBM)に対する CaMO<sub>3</sub> (M=Ti, Zr, Sn) 中の Ln<sup>3+</sup> 4f 軌道基底状態のエネルギー準 位を XPS 測定により実験的に見積もり、エネルギーダイアグラムを作成した。また、それらの蛍 光を室温および液体窒素を使った低温で評価し、エネルギーダイアグラムに基づいて発光色の違 いや発光の有無について調査した。

【実験】Pr<sup>3+</sup>および Tb<sup>3+</sup>添加 CaMO<sub>3</sub> (M=Ti, Zr, Sn)サンプルは、固相反応法により作製された。得 られたサンプル粉末に対して、生成相同定のために X 線回折(XRD)パターンを測定した。また、

各分光光度計を用いて蛍光・励起スペクトル、拡散反射スペク トルを測定した。

【結果と考察】Fig.1 に Pr<sup>3+</sup>添加 CaMO<sub>3</sub> (M=Ti, Sn, Zr)の蛍光 スペクトルを示す。Pr<sup>3+</sup>添加 CaTiO<sub>3</sub>は <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 遷移による 赤色発光のみを示し、Pr<sup>3+</sup>添加 CaSnO<sub>3</sub> および CaZrO<sub>3</sub> は <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 遷移による青緑色発光および <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 遷移による 赤色発光の重ね合わせにより疑似白色発光を示した。Fig.2 に CaMO3 中の VBM に対する Pr<sup>3+</sup> 4f エネルギーの準位図を 示す。XPS 測定により Pr<sup>3+</sup> 4f 基底準位を見積もり、基底準 位を基に励起準位をプロットした[1]。CaMO3の伝導帯下端 (CBM)のエネルギー位置はそれぞれの吸収スペクトルから 算出した。エネルギーダイアグラムから、Pr<sup>3+</sup>4fの<sup>1</sup>D<sub>2</sub>と<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 準位はいずれの母体中でもバンドギャップ内に位置する。 CaSnO<sub>3</sub>および CaZrO<sub>3</sub>の場合は、<sup>3</sup>P<sub>0</sub>状態も母体のバンドギ ャップ内に位置するため、<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>遷移による発光も示すと 考えられる。一方、CaTiO3の場合は<sup>3</sup>P0状態が母体のバンド ギャップ内に位置しているが CBM 近傍に位置しているため、 <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>遷移による発光を示さないと考えられる[2]。Tb<sup>3+</sup>添 加 CaMO3 についての詳細は当日述べる。

【参考文献】

[1] G.H. Dieke et al, Appl. Opt. 2 (1963) 675-686

[2] R. Yamamoto et al, Phys. Stat. Sol. (a) (2017) 1700776.1-5



 $\label{eq:Wavelength (nm)} \begin{array}{l} \mbox{Fig.1 PL spectra of } CaMO_3\,: Pr^{3+} \\ \mbox{(M=Ti, Sn, Zr) under UV excitation} \\ \mbox{at } \lambda_{ex} = 254 nm. \end{array}$ 



Fig.2  $Pr^{3+} 4f$  energy levels relative to VBM of CaMO<sub>3</sub> (M=Ti, Sn, Zr). The closed circles indicate  $Pr^{3+} 4f$ ground energy levels obtained from XPS measurements.