Synthesis and up-conversion emission properties of Er-Yb co-doped double perovskite oxides

Er-Yb 共ドーパダブルペロブスカイト型酸化物の合成とそのアップコンバージョン発光特性

Mitomu ISHII

School of Science, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan
TEL: +81-463-58-1211 FAX: +81-463-58-9543 e-mail: mitomu.i@fuji.tokai-u.jp

Nobuhiro NAKAZATO, Kohei KASUYA, Koji TOMITA

Graduate School of Science, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: +81-463-58-1211 FAX: +81-463-58-9543 e-mail: tomita@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received 30 January, 2019 Accepted 22 May, 2019)

Up-conversion phosphors emit light with shorter wavelength than that of excitation light. This phenomenon is caused by multi-photon excitation and energy transfer in f orbital of rare earth elements. In this study, $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ and $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ doped with different amounts of Er and Yb was synthesized by the complex gelation method and the up-conversion (UPC) emission was investigated. In addition, we investigated the difference in optimum amount of Er and Yb for UPC emission due to host crystals. Main crystal phases of the synthesized samples were identified as $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ and $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ respectively by X-ray diffraction. Up-conversion emissions were measured using a spectrometer with a multi-channel photo detector and a diode laser emitting excitation light at 980nm. The optimum amount of Er and Yb in $(\text{La}, \text{Er}, \text{Yb})_2\text{ZnTiO}_6$ for the up-conversion emission were 1mol% and 5mol%, respectively. On the other hand, the optimum amount of Er and Yb in $(\text{La}, \text{Er}, \text{Yb})_2\text{MgTiO}_6$ were 2mol% and 2mol%, respectively. The optimized sample showed strong green and red emissions. As the result, it was shown that the double perovskite type oxide doped with Er and Yb showed UPC luminescence, and the optimum doping amount of Er and Yb depended on the host crystal.

Keywords : Up-conversion phosphor, $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$, $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$, Parallel synthesis, Rare earth

I. INTRODUCTION

アップコンバージョン(up-conversion: UPC)蛍光体とは、長波長の光を用いて多光子・多段階で励起し、短波長の光に変換する光機能性材料である。UPC 蛍光体は、太陽電池や 3D ボリュームディスプレイ、生体イメージング等、光機能性材料として様々な分野での応用が期待されている。¹⁻³

希土類イオンを利用するアップコンバージョン蛍光体では、母体結晶となる酸化物やフッ化物等に、光増感剤と発光中心の 2 種の希土類イオンをドーピングする。 Yb^{3+} は 4f 軌道のエネルギー準位が 2 つしかないため、980nm 付近の光のみを吸収し、光増感剤として利用される。ここへ Er^{3+} や Tm^{3+} 、 Ho^{3+} といった他の希土類イオンを発光中心として共ドーピングすることにより、Yb が吸収したエネルギーがこれらのイオンへ移動し、多段階(多光子)励起が起こり、UPC 発光を示す。⁴ Figure 1 に Yb と Er による近赤外励起-可視発光のプロセスを示す。⁵⁻⁶

SAS Award was given to this paper presented as Poster Presentation at the 2018 SAS Symposium.

Figure 2 に Er と Yb を共ドーブした La_2MTiO_6 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$) は、強い緑色 UPC 発光を示すことが報告されている。そこで本研究では、錯体ゲル化法により ($\text{La}, \text{Er}, \text{Yb}$) $_2\text{MTiO}_6$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$) を合成し、ドーブ量を変化させることによる発光特性の評価を行った。

Fig. 1. Energy diagram to explain the emission of UPC luminescence at the photon energies of 1.85 eV (670 nm), 2.21 eV (560 nm) and 2.25 eV (550 nm) in double perovskite oxide co-doped with Er and Yb after excitation at the photon energy of 1.26 eV ($\lambda = 980$ nm). ET and dashed arrows correspond to energy transfer and nonradiative transitions, respectively.

Fig. 2. Crystal structure of the $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ (a) and $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ (b).

II. EXPERIMENTAL

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (日本イットリウム株式会社 純度 99.0%) を蒸留水に溶解し $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aq. を作製した。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業株式会社 純度 99.9%) を蒸留水に溶解し、 MgCl_2 aq. を作製した。クエン酸 (和光純薬工業株式会社 純度 98.0%) を蒸留水に溶解しクエン酸水溶液を作製した。 La_2O_3 (日本イットリウム株式会社 純度 99.9%)、

Er_2O_3 (日本イットリウム株式会社 純度 99.9%)、 Yb_2O_3 (日本イットリウム株式会社 純度 99.9%) をそれぞれ HNO_3 (和光純薬工業株式会社 純度 60~61%) に溶解し、加熱により過剰な HNO_3 を除去した後、蒸留水を加えてそれぞれの硝酸塩水溶液を作製した。またクエン酸チタン錯体水溶液⁷を作製した。

作製した原料水溶液を用い、錯体ゲル化法によって目的サンプルである、($\text{La}, \text{Er}, \text{Yb}$) $_2\text{MTiO}_6$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$) を作製した。試験管に、La と Er と Yb の合計が 1 mmol、Zn または Mg を 0.5 mmol、Ti を 0.5 mmol となるように各水溶液を加えた。La と Er と Yb の合計に対し、Er のドーブ量を 1、2、5、10 mol% とし、Yb のドーブ量を 0、1、2、5、10 mol% とした。ゲル化剤としてクエン酸水溶液を 10 mmol 加え、攪拌した。この水溶液を 120°C で加熱濃縮させた後、さらに 450°C で 5 時間焼成し、メノウ乳鉢を用いて粉碎した。それぞれの試料をろ紙に移し、電気炉を用いて 1200°C 5 時間、大気雰囲気下で焼成した。

合成したサンプルを、X 線回折 (XRD, Bruker AXS, D8 ADVANCE) を用いた構造評価、赤外半導体レーザー (980 nm, Thorlabs L980P300J) を励起光としてマルチチャンネル分光器 (大塚電子, MCPD-7700:311C) による赤外励起可視発光スペクトル測定を行った。

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 に、 $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ を母体とする UPC 蛍光体の XRD パターンを示す。これらは Er のドーブ量が 1, 2, 5, 10 mol% の 4 種のサンプルそれぞれにおいて最も強い発光強度を示した Yb ドープ量のサンプルである。いずれのサンプルにおいても、計算値 ($\text{LaZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, ICSD#172755) の回折パターンとピーク一致していることから、目的サンプルが単相で合成できたといえる。

Fig. 3. Experimental and calculated XRD patterns of $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ co-doped with Er and Yb.

Figure 4 に、最も強い発光を示した $(\text{La}_{0.94}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.05})_2\text{ZnTiO}_6$ の発光スペクトルを示す。510～580 nm の緑色領域及び 640～680 nm の赤色領域の 2 箇所ピークが確認された。緑色領域のピークは 528nm と 544nm とに二股に分かれている。これらはそれぞれ $^2\text{H}_{11/2}$ と $^4\text{S}_{3/2}$ から基底状態の $^4\text{I}_{15/2}$ への遷移に基づく発光に帰属できる。赤色領域の発光は $^4\text{F}_{9/2}$ から $^4\text{I}_{15/2}$ への遷移に帰属できる。以上より、励起された Yb^{3+} のエネルギー移動により、 Er^{3+} が多光子励起-可視発光する際に複数のプロセスが同時に起こっていることが確認できた。

Fig. 4. Emission spectrum of $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ co-doped with 1% of Er and 5% of Yb.

Figure 5 に、作製したサンプルの発光スペクトルにおける 500～600nm の積分値をまとめたものを示す。最も発光強度が強いサンプルのドーピング量は、Er 1mol%と Yb 5mol%であった。カラーマッピングの色はこのサンプルの発光積分強度を 100%とする相対的な強度を示した。ドーピング量と発光強度の傾向として、Er のドーピング量が増加すると、発光強度が著しく低下することが確認され

Fig. 5. Intensity color mapping of green UPC emission of $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ co-doped with different concentration of Er and Yb under 980nm excitation.

た。一般に、準位の多い発光中心のドーピング量が増加すると交差緩和によって発光強度が低下することが知られているが、⁸本研究によって用いたダブルペロブスカイトのような複合酸化物を母体とする UPC 蛍光体においても同様の効果が現れることが明らかとなった。また、Yb のドーピング量について注目すると、励起波長の 980 nm の吸収をより多く行うために、Yb が濃度消光を起こさない範囲で Er に対して Yb を多くすることが望ましい。

Figure 6 に、 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ を母体とする UPC 蛍光体の XRD パターンを示す。Figure 3 と同様に Er のドーピング量が 1, 2, 5, 10mol% の 4 種のサンプルにおいて最も強い発光強度を示した Yb のドーピング量のサンプルを載せた。いずれのサンプルにおいても、回折角度が計算値 ($\text{LaMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, ICSD#95992) の回折パターンとピークが一致していることから、 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ を母体とした UPC 蛍光体についても、目的のサンプルが単相で合成できたといえる。

Fig. 6. Experimental and calculated XRD patterns of $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ co-doped with Er and Yb.

Figure 7 に最も強い可視発光を示した $(\text{La}, \text{Er}, \text{Yb})_2\text{MgTiO}_6$ のスペクトルを示す。スペクトル形状は $(\text{La}, \text{Er}, \text{Yb})_2\text{ZnTiO}_6$ と同様であり、ピーク位置についても ± 2 nm の範囲で非常に近い波長の位置に出ている。従って、Er, Yb をドーピングしたことによる多光子励起-可視発光に差は見られないことが確認された。

Figure 8 に、合成した $(\text{La}, \text{Er}, \text{Yb})_2\text{MgTiO}_6$ の発光スペクトルの 500～600nm の積分値とカラーマッピングを示す。この内、最も強い発光強度を示したサンプルは Er 2mol%, Yb 2mol%であった。 $(\text{La}, \text{Er}, \text{Yb})_2\text{MgTiO}_6$ においても、Er のドーピング量が 5mol%以上のサンプルは濃度消光の影響により、発光強度は Er 2mol%以下のサンプルよりも低い値であった。

Zn 母体と Mg 母体それぞれの最も強い発光を示したサ

サンプル同士で比較すると、Zn 母体のサンプルの積分値を 100% とすると Mg 母体のサンプルは 101% であり、ほぼ同程度であった。一方、最適なドーピング量は、Zn 母体では Er 1%, Yb 5%、Mg 母体では Er 2%, Yb 2% と異なる値であった。これは、母体結晶のわずかな歪の違いにより、Er と Yb 周囲の環境が変化し、その影響で f-f 電気双極子遷移の確率が変化し、Er や Yb の励起や発光の確率および、Er 同士での交差緩和の確率に違いが生じることで、このような差が発生したと考えられる。

Fig. 7. Emission spectrum of $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ co-doped with 2% of Er and 2% of Yb.

Fig. 8. Intensity color mapping of green UPC emission of $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ co-doped with different concentration of Er and Yb under 980nm excitation.

IV. CONCLUSION

ダブルペロブスカイト酸化物である、 La_2MTiO_6 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$) を母体結晶とする Er, Yb 共ドーピング UPC 蛍光体を錯体ゲル法により合成し、その発光特性について評価を行った。 $(\text{La}, \text{Er}, \text{Yb})_2\text{ZnTiO}_6$ では、ドーピング量 Er 1mol%, Yb 5mol% において最も高い UPC 発光を示した。一方で、 $(\text{La}, \text{Er}, \text{Yb})_2\text{MgTiO}_6$ では、ドーピング量 Er 2mol%, Yb 2mol% において最も高い UPC 発光を示した。XRD より、合成したサンプルは $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ と $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ の単相で得られることを確認した。以上より、UPC 蛍光を示すダブルペロブスカイト型酸化物において、最適な Er, Yb ドーピング量は母体結晶によって異なることが示された。

ACKNOWLEDGEMENTS

本研究は文部科学省理数学生応援プロジェクト「サイエンス・マイスター育成プログラム」の一環として行われた。

REFERENCES

- ¹ F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong and X. Liu, *Nature*, 463, pp. 1061–1065 (2010).
- ² W. Yin, L. Zhou, Z. Gu, G. Tian, S. Jin, L. Yan, X. Liu, G. Xing, W. Ren, F. Liu, Z. Pan and Y. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 22, pp. 6974–6981 (2012).
- ³ J. M. Meruga, A. Baride, W. Cross, J. J. Kellar and P. S. May, *J. Mater. Chem. C*, 2, pp. 2221–2227 (2014).
- ⁴ S. Huang, X. Zhang, L. Wang, L. Bai, J. Xu, C. Li and P. Yang, *Dalton Trans.*, 41, pp. 5634–5642 (2012).
- ⁵ Koji Tomita, *Optical Alliance*, 25(10), pp. 13–16, (2014–10) (in Japanese).
- ⁶ G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *Appl. Optics*, 2, pp. 675–686 (1963).
- ⁷ M. Kakihana, K. Tomita, V. Petrykin, M. Tada, S. Sasaki, Y. Nakamura, *Inorg. Chem.*, 43, pp. 4546–4548 (2004).
- ⁸ Keikoutaidougakukai, *Phosphor Handbook*, (Ohmsha, 1987) (in Japanese).