Nd(III)ベースナノ粒子-ウレタンコンポジット膜の作 製と PL 評価

島根大学院 自然科学研究科

宮崎 英敏

1. はじめに

希土類元素をドープした材料は 4f 殻における電子遷移により発光を示すことから、ファイ バー技術や固体レーザー、デジタルディスプレイ、波長校正フィルター、光学デバイスなど の PL 材料として注目を集める^[1-6]。希土類元素を用いた蛍光材料として、単結晶やガラスな どにドープする材料や、有機物を配位させた希土類錯体などの材料が報告されている^[1-6]。こ れら希土類元素添加発光材料として、ネオジミウムイオン Nd(III)ドープ材料は、励起光の照 射により、4f-4f 遷移に基づいた近赤外領域 1.06µm(⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2})で蛍光を発することが知ら れており、様々な発光材料として報告されている^[1,2,3,6]。Nd(III)イオンをドープした実用化 材料として、Nd: YAG(Y₃Al₅O₁₂)レーザーがあり、Nd-YAG レーザーは強い近赤外発光だけ でなく、第二高調波である波長 532nm における緑色領域の発光なども観察される^[6-9]。

我々はこれまでに Sm₂O₃ や Pr₂O₃、Dy₂O₃ ナノ粒子を透光性ウレタン樹脂に包埋した複合 材料を合成し、PL 特性について報告を行った^[10-12]。マトリックス相としてウレタン樹脂を 用いることで次のことが利点として挙げられる。可視~近赤外領域で高い透過率を示し蛍光が 確認しやすい点や材料の合成に電気炉などの高温機器を用いず簡便である点、樹脂の燃焼に よる希土類元素の回収が可能である点、低温で合成することから環境負荷が小さい点、など である。この方法を応用することで、前述のような近赤外発光特性を示す Nd ベース複合膜を 容易に合成できると想定される。

本研究では、水やメタノールに易溶性である硝酸ネオジミウムおよび光硬化性ウレタン樹脂を用いて、Nd(III)ベースナノ粒子-ウレタンコンポジット膜の作製を試みた。作製したNd(III)コンポジット膜のUV照射によるPL特性の変化について評価した。

2. 実験

Nd(NO₃)₃・6H₂O (日本イットリウム株式会社)をメタノールに 2.0M になるよう溶解させ、 室温下で 1 日混合攪拌した。ウレタン感光性樹脂(旭フォトマイクロウェア株式会 社)3.0g(3.3cm³) に前駆溶液 1.0mL およびエタノール 1.0mL を滴下し、溶液が樹脂内で均一 に分散するように 10 分間撹拌を行った。混合スラリーをデシケーター内に入れて 15~20kPa で脱気した。脱気したスラリーをソーダガラス製スライドガラス(アズワン株式会社製)に挟 み込んで、4.2cm×2.4cm×0.10cm に成型した。脱気後のスラリーに高圧水銀ランプ(1kW)を 用いて UV 照射を 5 分間行い、樹脂を硬化させて Nd ベースコンポジット膜を得た。硬化した コンポジット膜はガラス型から外した。得られた膜に対して、追加で同じ高圧水銀ランプを 用いて 0~10h UV 照射した。以降、UV を追加で照射した時間に関して、0hを S1、2hを S2、 10hをS3とする。

コンポジット膜の透過スペクトルは、紫外可視分光光度計(UV-1900i/株式会社島津製作所 製/)により評価した。コンポジット膜の蛍光特性について、可視光領域は分光蛍光光度計 (RF5300PC/株式会社島津製作所)により、近赤外領域はハロゲンランプ光源装置 (150RSVL(150W)/Kenko TECHNO LIGHT KTS-150RSVL)を得られた膜に照射して近赤外分 光器(TF-series C14486GA /浜松ホトニクス株式会社)を用いて測定した。作製したコンポジ ット膜を乳棒と乳鉢で粉砕して粉末状とし、粉末試料を銅グリッド上に担時し、透過型電子 顕微鏡(TEM、EM-002B, Topcon)によりコンポジット膜中の粒子の評価を行った。

3. 結果と考察

図1にUV照射時間 0,2,10hのNdコンポジット膜の外観および透過スペクトルの変化について示した。今後はこれらの試料をUV=0h: S1,UV=2h: S2,UV=10h: S3と呼ぶ。作製直後は薄青色で透明な膜であった。UV処理により、膜が黄変し、照射時間の増大につれて褐色へと変化した。これはUV照射によって膜中のNO₃が光還元し、マトリックスのウレタンとアゾ化が進行した結果であると考えられる^[13]。コンポジット膜はNd 由来である 429nm (${}^{4I_{9/2} \rightarrow ^{2}P_{1/2}}$), 460nm (${}^{4I_{9/2} \rightarrow ^{4}G_{1/2}}$), 471nm (${}^{4I_{9/2} \rightarrow ^{2}G_{9/2}}$), 511nm (${}^{4I_{9/2} \rightarrow ^{4}G_{9/2}}$), 524nm (${}^{4I_{9/2} \rightarrow ^{4}G_{7/2}}$), 581nm (${}^{4I_{9/2} \rightarrow ^{4}G_{5/2}}$), 625nm (${}^{4I_{9/2} \rightarrow ^{2}H_{1/2}}$), 676nm (${}^{4I_{9/2} \rightarrow ^{4}F_{9/2}}$), 738nm (${}^{4I_{9/2} \rightarrow ^{4}S_{3/2}}$), 798nm (${}^{4I_{9/2} \rightarrow ^{4}H_{9/2}}$), 868nm(${}^{4I_{9/2} \rightarrow ^{4}F_{3/2}}$)の吸収が観察された^[1,2,6]。K.Bouras 5は SnO₂:Nd 薄膜による Nd 発光による報告を行っており、SnO₂内にトラップされた 500~800nm 付近における光子エネルギーが Nd³⁺イオンを基底状態から ${}^{4G_{5/2}}$ および ${}^{2}F_{7/2}$ の励 起状態に励起するために利用されると述べている^[2]。一方で、Luciana R.P. Kassab 5は Nd³⁺ ドープ PbO-GeO₂ ガラスを合成し、Nd³⁺の 1.06µm における効果的な励起波長は 805nm(${}^{4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}}$)の準位であるとしている^[3]。本研究では、この準位に相当する吸収ピークが 798nm に観察されていることから、この波長の光を照射することで、近赤外(1.06µm 付



Fig1. Overview photographs and transmission spectra of the Nd based Composite Films (UV irradiation time of 0 to 10h).

近)発光が得られることが期待される。我々は励起光として可視~近赤外(964µm)に強い発光 を持つハロゲンランプ(150W/相対照度 75%以上: 600~800nm、極大波長:700nm)による励起 により、得られたコンポジット膜の蛍光特性を評価した。

図 2 にウレタン樹脂および Nd 複合膜(UV=0,2,10h)に対するハロゲンランプ照射時の近赤 外領域(波長 900~1700nm)での PL スペクトルを示す。ウレタン膜では 1.06µm 付近にピー クは確認されなかった。Nd(III)-ウレタンコンポジット膜では 1.06µm(⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2})に Nd³⁺由 来の発光ピークが確認された。中でも、UV を 2h 照射した試料で最も発光強度が大きくなっ た。UV 照射による着色が見られたが、それでも最大蛍光強度を示したのは、先に述べた UV 処理による Nd₂O₃ ナノ粒子の生成や Nd₂O₃ ナノ粒子の粒径サイズによる影響が関係している と想定される。UV 照射時間が 2 時間を超えると、発光強度が著しく低下した。過剰に UV を 照射すると、ウレタンの劣化や NO₃に起因した変色が起き、励起光が通りにくくなるため、 蛍光強度が低下したと考えられる。以上のことから、コンポジット膜に対する UV 処理は 0~2h が適当であると推察された。



Fig2. PL spectra of urethane resin and Nd composite films (UV irradiation time of 0 to 10h).

追加で高圧水銀ランプを用いて UV を照射している際に、緑色発光も観察された。水銀ラン プは波長 365nm 照射による強い紫外線放出特性を示すことから、作製したコンポジット膜に ついて UV 照射による可視光領域での蛍光特性を評価した。図 3 に、可視領域における Nd コ ンポジット膜(UV=2h)の励起スペクトルおよび蛍光スペクトル、および同じ励起光 (378nm) を照射した際の膜の外観写真を示す。378nm,462nm,531nm でそれぞれピークが確認された。 得られた 462nm のピークは ⁴I_{9/2}→⁴G_{11/2} の遷移であると帰属された^[1,2,6]。一方で、蛍光スペ クトルは 530nm 付近にピークが確認された。一方で、可視透過率測定より、530nm 近辺の吸 収ピークは観察されなかった。これらのことから、378nm 付近の UV 照射により、Nd³⁺の近 赤外領域発光の 1.06µm の第二次高調波に対応した 530nm 緑色の発光が観察されたと考えら れる。



Fig3. PL spectra of urethane resin and Nd composite films (UV irradiation time of 2h / Ex:378nm, Em:531nm.) An inset photograph is overviews of Nd composite films under irradiation of UV (Ex:378nm).

図4に得られたコンポジット膜のTEM 画像を示す。得られたNd 複合膜内のNd₂O₃もしくは Nd 硝酸塩類の平均粒径はS1:15.0nm、S2:21.6nm、S3:26.2nm であった。過去の研究では Sm や Pr、Dyをウレタン樹脂にドープした複合材料を合成し、そのPL 特性について評価を 行った^[10-12]。これらの研究ではSm₂O₃および Pr 酸化物(Pr₆O₁₁)、Dy₂O₃が UV 処理により ウレタン樹脂内を移動し、粒成長することが報告されている^[10-12]。粒径サイズの小さな差異 はUV 照射により希土類イオンが樹脂内を移動することに起因した結果であると考えられ

る。本研究では Nd₂O₃ ナノ粒子は 15.0-26.2nm であった。UV 照射時間の増大に従い、粒径 サイズのわずかの増大を確認した。粒径サイズや周囲の化学種は蛍光特性に影響を及ぼす^{[14-^{17]}。本研究では、UV=2h のとき最も蛍光強度が大きかった。このことから、Nd 系ナノ粒子 が最も強い蛍光を示す粒径は約 20nm であると推定される。Yatish R. Parauha らは、硫酸イ オンやリン酸イオン、バナジン酸イオン添加による Eu³⁺のフォトルミネッセンス特性増強効 果について報告を行った^[14]。T.Isobe は Mn²⁺蛍光体に対して、界面活性剤としてカルボキ シル基やリン酸基を導入することで発光強度を増強させることが可能であると報告している ^[16]。粒子表面における表面欠陥を官能基で吸着させることで、エネルギー損失が低下し、そ の損失エネルギー分が官能基を介して発光イオンへと供給されるとしている^[16]。蛍光体の発 光強度は周囲のイオンや化学種のドープによって調整が可能であり、添加するイオンによる 局所的な結晶構造の変化や最適な粒径サイズの調整を誘導することで蛍光強度が上昇すると 考えられる。UV 照射 2h による蛍光強度の増大は、樹脂内を移動した Nd₂O₃ ナノ粒子および それを取り巻く周囲の化学種やイオンの分散度合いの変化が一因として挙げられる。一方 で、過剰の UV 照射による粒径サイズが増加して蛍光強度が著しく低下した。粒径サイズの}

増大による蛍光強度の減少は、ナノ粒子の粒径が大きくなることで、励起光照射における粒 子表面積が減少し、励起光照射効率が悪くなることで発光強度が減少することが推察され る。過剰な UV 照射(10h 以上)による熱処理はナノ粒子蛍光体における粒成長を促進してしま うことから、構造欠陥が発生しやすい形態をとるため、発光輝度が低下してしまうことが推



Fig. 4. TEM images of the Nd based composite films (UV irradiation time of 0 to 10h).

定される。

図 5 に Nd(NO₃)₃・6H₂O および Nd 複合膜の IR 結果を示す。合成した Nd 複合膜は XRD により非晶質であるとわかったので、IR により膜内に含まれた化学種の同定を行うこととした。また、Nd 複合膜は作製直後の UV 未処理の試料と最大蛍光強度を示した UV を 2 時間照射した試料で測定を行った。522,653,730-746,811,1041,1382cm⁻¹ でそれぞれ吸収ピークが得られた。522,653cm⁻¹は Nd₂O₃ 由来の特徴的な Nd-O 振動に対応している^[18-20]。811cm⁻¹ は硝酸塩の吸収ピークであり^[21]、Nd(NO₃)₃ 六水和物試料において、マトリックス内に Nd-(NO₃)₃ 分子として存在することを示唆する^[22]。730,746cm⁻¹ は Nd-O 振動および Nd-O-H の 伸縮振動である ^[22,23]。1041cm⁻¹ は硝酸ネオジム六水和物由来の Nd-O 伸縮であることが考



Fig5. IR spectra of Nd(NO₃)₃·6H₂O and Nd composite films.

えられる^[20]。原料である Nd(NO₃)₃ 六水和物は硝酸塩のピークや Nd-OH のピークが強く、Nd 複合膜は Nd-O のピークが硝酸塩のピークや Nd-OH のピークが弱くなり、Nd-O のピークが 強くなった。Nd(NO₃)₃ 六水和物および Nd コンポジット膜の IR スペクトルを比較すると、 UV 照射処理に起因した硝酸ネオジム化合物から硝酸酸化物への変化が確認される。これらの 結果より、コンポジット膜内には原料由来の Nd 硝酸塩だけでなく、脱水等による Nd₂O₃ 粒 子が存在することが分かった。また、Nd 複合膜の UV 照射時間別のスペクトルを比較すると、 UV 照射時間増大に伴い、硝酸塩に起因するスペクトル強度が小さくなり、酸化ネオジウム由 来のスペクトル強度が大きくなっている様子が確認された。硝酸ネオジウムでは強い蛍光を 示さないことから、複合化することにより Nd 酸化物粒子が形成され、この Nd 酸化物ナノ粒 子が 1.06μm の蛍光を示すと考えられる。

4. 結論

本研究では、硝酸ネオジウム六水和物とウレタン樹脂をベースとした Nd(III)ベースナノ粒 子-ウレタンコンポジット膜の作製を行った。得られた膜は薄青色を呈し、UV 照射時間増大 に伴い、硝酸イオンによる着色が確認された。得られた Nd(III)コンポジット膜に対して、ハ ロゲンランプを照射すると、Nd³⁺に由来した 1.06µm(⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2})における近赤外発光が確認 された。膜内に含まれた硝酸イオンによる着色が起きるため、近赤外発光を得るのに適切な UV 処理条件は 0~2 時間であるとわかった。IR スペクトルより、Nd-O や Nd-OH の存在が明 らかとなり、Nd₂O₃ナノ粒子や Nd 硝酸塩類が含まれていると推察される。作製した Nd 複合 膜中に含まれる Nd₂O₃ナノ粒子の粒径サイズは 15.0-26.2nm であり、UV 処理時間=2h におい て粒径や分散度合いが調製しやすいと考察した。本研究では、作製した Nd(III)ベースナノ粒 子-ウレタンコンポジット膜が 1.06µm における近赤外発光を示したことから、Nd³⁺による蛍 光特性であるとわかった。

UV(379nm)照射により、1.06μm だけでなく第二高調波である 530nm 付近の強い緑色領域の発光も見られた。このことから、UV による強い緑色発光デバイスとしての利用が期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所様から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

[1] A. Jose, T. Krishnapriya, T.A. Jose, C. Joseph, N.V. Unnikrishnan, P.R. Biju, Ceram. Int., 47 (2021) 6790-6799.

[2] K. Bouras, J.-L. Rehspringer, G. Schmerber, H. Rinnert, S. Colis, G. Ferblantier, M. Balestrieri, D. Ihiawakrim, A. Diniab, A. Slaouia, J. Mater. Chem.C, 2 (2014) 8235-8243
[3] L.R.P. Kassa, D.M. Silva, J.A.M. Garcia, D.S. Silva, C.B. Araújo, Opt. Mater., 60 (2016) 25-29.

[4] N.N. Ha, A. Nishikawa, Y. Fujiwara, T. Gregorkiewicz, J. Science: Adv. Mater. Dev., 1

(2016) 220-223.

[5] G. Galleani, T.A. Lodi, R.L. Conner, L.G. Jacobsohn, A.S.S. Camargo, Opt. Mater. X, 21 (2024) 100288.

[6] S. Yanagida, Y. Hasegawa, M. Iwamuro, Y. Kawamura, Y. Wada, Soc. Synth. Org. Chem.,
58 (2000) 945-955 (In Japanese).

[7] J. Capmany, L.E. Bausáa, J. Garcia-Sole, R. Moncorge, A.V.Butashin, B.V.MiIV, A.A. Kaminskii, J. Luminescence, 60-61 (1994) 78-80

[8]久保田重夫, 岡美智雄, 応用物理, 60 (1991) 899-902. (Japanese)

[9]M.Oka, S.Kubota, Opt.Lett., 13 (1988) 805.

[10] K. Yamada , H. Miyazaki, Opt. Mater., 117 (2021) 111131

[11] H. Miyazaki, K. Yamada, Bull. Chem. Soc. Jpn. 95 (2022) 1407-1410.

[12] H. Miyazaki, W. Kato, K. Yamada, Comp. Commun., 47 (2024) 101886.

[13] H.Kato, A.Kudo, Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 2833-2838.

[14] Y.R. Parauha, R.S. Yadav, S.J. Dhoble, Opt. Laser Technol., 124 (2020) 105974

[15] T. Han, C. Zhang, X. Cheng, L. Peng, S. Cao, Nanosci. Nanotechnol. Lett., 9 (2017) 328-332.

[16] T.Isobe, Jpn Soc. Appl. Phys. 70 (2001) 1087-1091.(In Japanese)

[17] M.Iwasaki, T.Murata, K.Morinaga, Shigen-to-sozai, 120 (2004) 446-450. (In Japanese)

[18] K. Suhailath, B. K. Bahuleyan, M.T. Ramesan, J. Inorg. Organometallic Polymers Mater., 31 (2021) 365–374.

[19] R. Lok, E. Budak, E. Yilmaz, J. Mater. Sci.: Mater. Electronics, 31 (2020) 3111-3118.

[20] B.V. Ayodele, M.A. Hossain, S.L. Chong, J.C. Soh, S. Abdullah, M.R. Khan, C.K. Cheng,J. Therm. Anal. Calorim. 125 (2016) 423-435.

[21] M.K. Trivedi, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, K. Bairwa, S. Jana, J Chromatogr. Sep. Tech., 6 (2015) 1000282.

[22] M.C. Silva, A.S.S. Camargo, L.A.O. Nunes, R.A. Silva, A. Marletta, J. Non-Cryst. Solids, 354 (2008) 5496-5503.

[23] M.U. Khan, R.A. Rather, Z.N. Siddiqui, RSC Adv. 10 (2020) 44892-44902.