

生体イメージング用 Mn^{5+} 付活(Ca、Ba)リン酸塩近赤外蛍光体

Mn^{5+} activated (Ca、Ba) phosphate near infrared phosphors for in vivo imaging

(鳥取大学¹) [○](M1) 松原 航平¹、石垣 雅¹、(M2) 竹内 遼¹、(M1) 財満 祐太郎¹、
(B4) 田中 翔人¹、大観 光徳¹

Tottori Univ.¹ [○]K. Matsubara¹, T. Ishigaki¹, R. Takeuchi¹, Y. Zaima¹, S. Tanaka¹, K. Ohmi¹

E-mail : ohmi@tottori-u.ac.jp

[序論]

我々は in vivo 蛍光生体イメージング用蛍光体として、生体に対し低侵襲性、かつ発光帯・励起帯が共に生体の窓と呼ばれる近赤外波長域にある $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2:\text{Mn}^{5+}$ (CaHAp: Mn^{5+}) に着目している。これまでに液相反応法によりロッド状 (40 nm × 100 nm) の CaHAp: Mn^{5+} ナノ蛍光体の作製に成功している[1]。また、アニールによる発光強度の増加も確認している[2]。しかし、実用に必要な発光強度は得られていない。その原因の一つとして、置換サイトである P^{5+} イオンに対し発光中心 Mn^{5+} イオンが大きいこと、付活濃度が低いことが考えられる。最近、固相合成法により $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2:\text{Mn}^{5+}$ (BaHAp: Mn^{5+}) を作製したところ、発光強度が CaHAp: Mn^{5+} に比べ 100 倍程強いことを確認した[3]。Ba は生体に対して毒性があるため実用には適さないが、 Mn^{5+} の高濃度付活を実現する上で Ba の役割を調べることは重要である。本研究では少量の Ba を加えた Mn^{5+} 付活(Ca、Ba)系リン酸塩蛍光体を作製し、Ba 組成に対する発光特性の変化を調査した。

[実験方法]

蛍光体試料は固相反応法により作製した。原料として CaCO_3 、 BaCO_3 、 MnCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を使い、これらの混合粉末を大気雰囲気下で 1250°C、12 時間 × 2 回 焼成した。原料中の仕込み組成比 Ba/(Ca+Ba) を 0、0.05、0.1、0.25、1 と変化させた。

[結果・考察]

Figure 1 に X 線回折 (XRD) パターンを示す。図中には Ca HAp と Ba HAp の ICSD のパターンも示す。Ba の組成比が 0.05 の試料は Ca HAp と同じパターンであるが、0.1、0.25 の試料では Ca HAp や Ba HAp とは異なる回折ピークが見られる。このピークの起源は分かっておらず、少なくとも (CaBa)HAp 混晶が生成されたとは考えられない。

Figure 2 に PL スペクトルを示す。いずれの試料とも、 Mn^{5+} の 3d-3d 内殻遷移 (${}^1\text{E} \rightarrow {}^3\text{A}_2$) に起因するブロードなスペクトルを示す。そのピーク波長は、組成比 0 (すなわち Ca HAp) の試料では 1157 nm であるのに対し、0.05、0.1、0.25 の試料は 1141 nm となり、10 nm 以上短波長側

にシフトする。また同試料は Ca HAp に比べ著しく PL 強度が増加する。これらのことより、Fig. 1 に見られる未知の母体結晶内に Mn^{5+} が高濃度に付活された可能性が考えられる。

[謝辞]

本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援により九州大学で実施された。

[参考文献]

- [1] 上原 他、信学技報、EID2016-43、pp.117-120、2017.
- [2] 竹内 他、第 79 回応物秋季講演会 19a-235-3.
- [3] 松原 他、2018 年度中四国応物講演会 Fp-8.

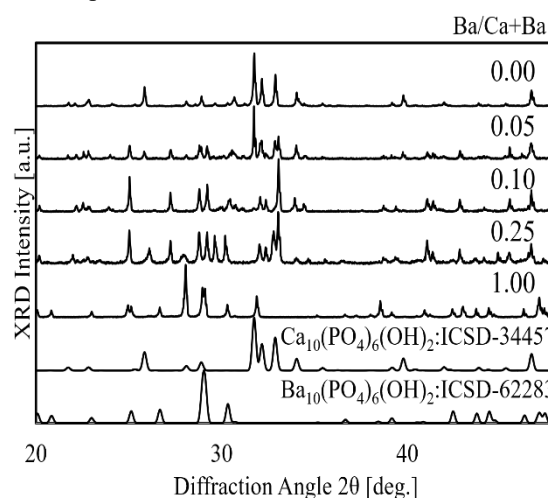


Figure 1. XRD patterns

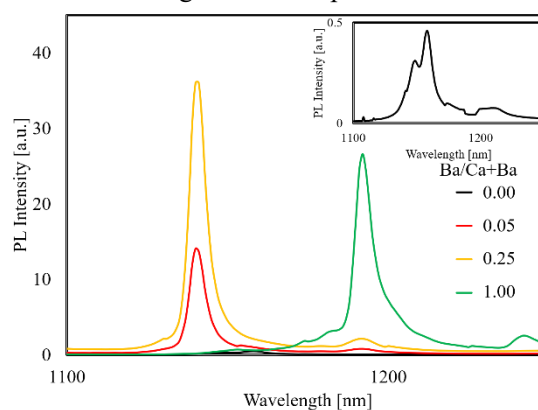


Figure 2. PL Spectra