

Mn⁵⁺付活ゲルマニウム酸塩系近赤外蛍光体の発光特性の評価Luminescence properties in Mn⁵⁺ activated germanate based near-infrared phosphors鳥取大学¹, °(M2)田中翔人¹, 石垣雅¹, 財満祐太郎¹, 松原航平¹, (M1)新田祐大¹, 大観光徳¹Tottori Univ.¹, °S. Tanaka¹, T.Ishigaki¹, Y.Zaima¹, K.Matsubara¹, Y.Nitta¹, K.Ohmi¹

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

1. はじめに

我々は無機蛍光体の生体イメージングへの応用を目的として、これまで液相反応法による Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂Mn⁵⁺ (HAp:Mn⁵⁺) ナノ粒子蛍光体の合成を行ってきた。これまでに、ピーク波長 1157nm の近赤外発光が低温アニール処理により増加することを確認している[1]。しかしその強度は実用レベルには達していない。

さらなる発光強度の向上を考え、置換サイトを P⁵⁺ から他のサイトとすることを考えた。今回、Ge⁴⁺ への Mn⁵⁺ 付活に注目し、固相反応法により M₂GeO₄:Mn⁵⁺ (M = Ca, Sr, Ba) を作製し、それらの発光特性を調べたので報告する。

2. 実験方法

原料として MCO₃ (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn), GeO を用い、アセトン溶媒中での湿式混合の後、大気雰囲気中で 400°C、3 時間焼成した。さらに 2 次焼成として Ca, Sr は 1400°C, Ba, Mg は 1200°C で 6 時間焼成を行い、粉末試料を得た。全試料の Mn 濃度を 0.5 mol% とした。

3. 実験結果

Figure 1 に作製した試料の X 線回折(XRD)パターンを示す。Mg, Ca, Sr 化合物母体について ICSD データベースから、また Ba 母体は文献[2]で掲載された回折パターンと比較すると、わずかに不純物結晶相 (図中の ↓) が見られるものの、全ての試料で目的相の生成を確認した。結晶構造は、Sr 母体が単斜晶系、その他は斜方晶系である。

Figure 2 に作製した試料の拡散反射スペクトルを示す。Ca, Sr, Ba では 600 ~ 700 nm 波長域に Mn⁵⁺ の ³T₁(³F) → ³A₂ 遷移に対応するブロードな吸収が確認できる。しかし、Mg は全く吸収が確認できない。

Figure 3 に作製試料の PL スペクトルを示す。Ca, Sr, Ba の試料は、近赤外領域で発光しており、発光強度は Ca > Ba > Sr の順となることが分かる。一方 Mg₂GeO₄ は 660 nm にピークを持つ Mn⁴⁺ に由来する発光が確認される。同条件で作製を行ったが、カチオンを変化させることによって Mn⁵⁺ の付活量が変化することが分かる。特に Ca₂GeO₄:Mn⁵⁺ のピーク強度は HAp:Mn⁵⁺ の約 7.3 倍であり、Ge⁴⁺ サイトへの付活は有望であると考えられる。

[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] 竹内遼 他, 信学技報, EID2018-13, p.93, 2019.
[2] R.Cao, et al., Chem. Lett., Vol.44, p.1422, 2015.

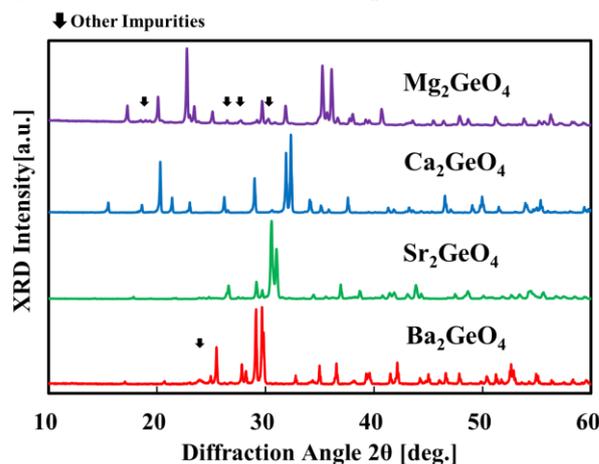


Figure 1. XRD patterns

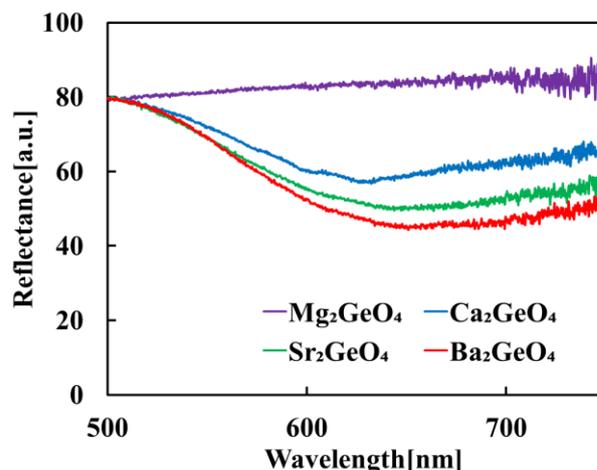


Figure 2. Diffuse reflectance spectra

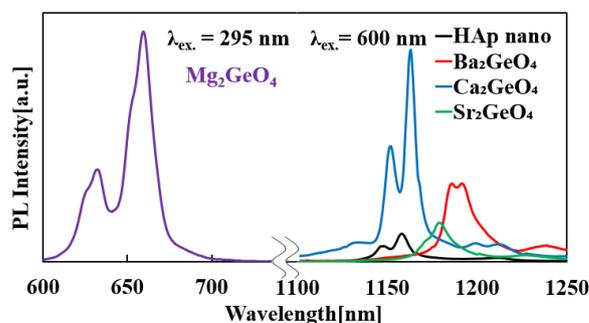


Figure 3. PL spectra