

# 生体イメージング用近赤外蛍光体 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{AO}_4:\text{Mn}^{5+}$ (A=Si,Ge)

## Near-infrared phosphors $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{AO}_4:\text{Mn}^{5+}$ (A=Si,Ge) for bioimaging

鳥取大学<sup>1</sup> °新田祐大(M1), 田中翔人(M2), 大観光徳

Tottori Univ. °Y. Nitta, S. Tanaka, K. Ohmi

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

### [背景]

これまで生体イメージング用蛍光体として、液相合成法によりナノ粒子蛍光体 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2:\text{Mn}^{5+}$  (HAp)の作製に取り組んできた<sup>[1]</sup>. 最近では $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ や $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 等への $\text{Mn}^{5+}$ 付活を検討している<sup>[2]</sup>. 本研究では、 $\text{Mn}^{5+}$ が置換されやすいサイトを検証すべく、 $\text{P}^{5+}$ と $\text{Si}^{4+}$ (または $\text{Ge}^{4+}$ )の両方を含む母体として $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{AO}_4$ (A=Si,Ge)に着目し、 $\text{Mn}^{5+}$ の発光特性を評価した.

### [実験結果と考察]

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{AO}_4:\text{Mn}^{5+}$ (A=Si,Ge)は固相反応法により作製した. $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ (または $\text{GeO}_2$ ),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{MnCO}_3$ を出発材料として、アセトン溶媒中で湿式混合を行った. 混合粉末をケイ酸塩は $1300^\circ\text{C}$ で6時間焼成を行った. ゲルマン酸塩は $500^\circ\text{C}$ , 2時間, 大気中で予備焼成し,  $1500^\circ\text{C}$ で2時間, 本焼成することで目的の蛍光体粉末を得た. Mn濃度はケイ酸塩1.0mol%, ゲルマン酸塩0.5 mol%とした. Figure 1に作製した試料のX線回折(XRD)パターンを示す.  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$  (CPS)については, ICSDパターンと比較すると, 微小な不純物相(●印)が見られるものの, 主には目的結晶相が生成されていることが分かる.  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{GeO}_4$  (CPG)はCPSの低角度側にほぼ同様な回折パターンが見られる. Figure 2にPLスペクトルを示す. いずれの試料とも,  $\text{Mn}^{5+}$ の $3d^2-3d^2$ 内殻遷移( ${}^1\text{E}\rightarrow{}^3\text{A}_2$ )に起因する近赤外発光が見られる. HApはシャープな発光を, またCPS, CPG両試料は長波長側に裾を帯びたブロードな発光を呈する. 従って $\text{Mn}^{5+}$ は $\text{P}^{5+}$ よりも $\text{Si}^{4+}$ や $\text{Ge}^{4+}$ に優先的に置換したと推察される. Figure 3に, 発光波長域でPLスペクトルを積分した実質的な全発光強度を示す. CPS, CPGはいずれともHApに比べて増加しており,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ への $\text{Mn}^{5+}$ 置換は有望である. 一方 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 中での発光強度はHApよりも弱く,  $\text{Mn}^{5+}$ 置換には複数の要因が存在し得る.

### [参考文献]

[1] 竹内遼 他, 信学技法, EID2018-13, pp.93-96, 2019.

[2] 田中翔人 他, 信学技法 EID2019-11, pp.53-56, 2020.

### [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.

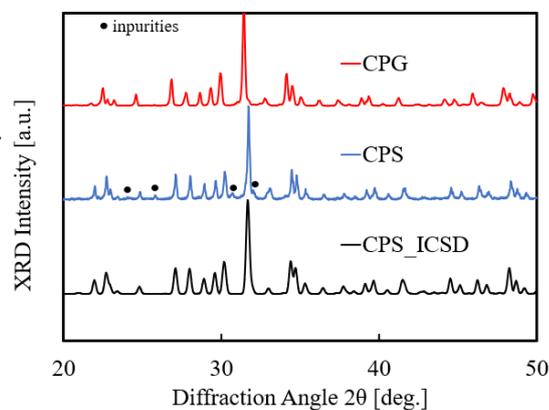


Fig.1 XRD patterns

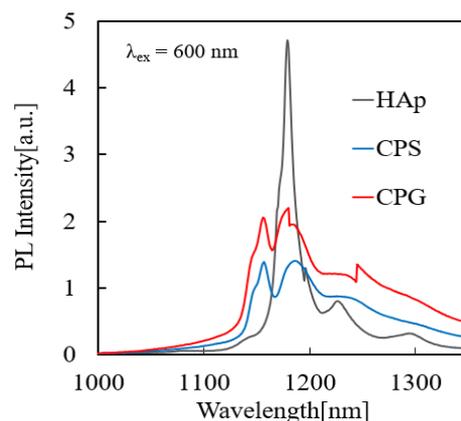


Fig.2 PL spectra.

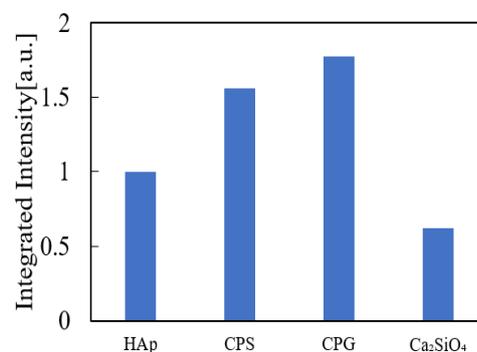


Fig.3 Wavelength-integrated PL intensity.