# 生体イメージング用近赤外蛍光体(Ca<sub>1-x</sub>,M<sub>x</sub>)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>5+</sup> (M=Sr,Ba) (Ca<sub>1-x</sub>,M<sub>x</sub>)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>5+</sup> (M=Sr,Ba) near-infrared phosphors for bio imaging 鳥取大学院工 <sup>©</sup>三千 広人,谷口 コナン,大観 光徳

Graduate School of Tottori Univ. <sup>1</sup> "Hiroto Sanzen<sup>1</sup>, Konan Taniguchi<sup>2</sup>, Koutoku Ohmi<sup>3</sup> E-mail: ohmi@tottori-u.ac.jp

## [背景・目的]

蛍光生体イメージングとは生体内に蛍光体を含む薬剤を注入、検出器を用いて生体内の動きを可視化する技術である。生体イメージング用の蛍光体の条件はナノ粒子サイズであること、生体適合性が高いこと、生体の窓と呼ばれる生体内での光損失が少ない波長域での励起・発光をすることの3つである。これまでの研究で生体の窓内で励起・発光をする  $Mn^{5+}$ を発光中心と、水熱合成法による母体材料  $Ca_2GeO_4$ への  $Mn^{5+}$ 付活とナノ粒子の合成に成功している[1]。本研究では母体結晶  $Ca_2GeO_4$ における Caサイトの Sr, Ba 部分置換により  $Mn^{5+}$ の付活促進を試みた。

### [実験方法]

固相反応法により  $(Ca_{1-x}M_x)_2$ GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>5+</sup>(M=Ba, Sr)を作製した. 出発材料  $CaCO_3$ ,  $GeO_2$ , MnCO<sub>3</sub>, MCO<sub>3</sub>をアセトンで湿式混合し, 1 次焼成 600 ℃を 6 時間, 2 次焼成 1280 ℃を 10 時間行った. Sr または Ba 添加比率 x は 0, 0.06, 0.12, 0.20 と変化させた. いずれの試料とも, Mn 濃度は 0.5 mol%とした.

#### [実験結果及び考察]

 $(Ca_{1-x}Ba_x)_2GeO_4:Mn^{5+}$ 試料の X 線回折(XRD)パターンを Fig. 1 に示す.

同図中に示す  $Ca_2GeO_4$ の ICSD パターンと見比べると,全ての試料で目的とする結晶相が生成され,Ba 添加によりピークが高角度側にシフトしていることが分かる.  $Ba^{2+}$ は  $Ca^{2+}$ よりもイオン半径が大きいので低角度側へシフトすると予想されるが,逆の結果となっており,その原因は不明である. さらに Ba 添加により  $30^\circ$  付近に 2 本の不純物ピークが現れるが,これは  $Ba_3CaGe_2O_8$ と同定された.

Figure 3 に  $Ca_2GeO_4:Mn^{5+}$ ,  $(Ca_{0.94}Ba_{0.06})_2GeO_4:Mn^{5+}$ ,  $(Ca_{0.94}Sr_{0.06})_2GeO_4:Mn^{5+}$ の拡散反射スペクトルを示す.全 試料ともに 600 nm  $\sim 700$  nm に  $Mn^{5+}$ の 3d-3d 内殻遷移 $^3T_1(^3F) \rightarrow ^1E$ ,  $^1A_1 \rightarrow ^1E$  に対応するブロードな吸収が確認される.

この吸収量の混晶比x 依存性を Fig. 4 に示す. Ba 混晶では吸収は増加するが、Sr 混晶では減少している. 当日は PL 測定結果も報告する予定である.

### [参考文献]

[1] 新田, 他, 信学技報, vol. 121, no. 353, EID2021-7, p. 13.

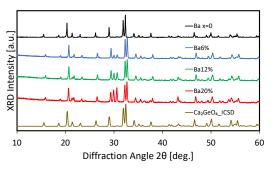


Fig. 1 XRD patterns of (Ca<sub>1-x</sub>,Ba<sub>x</sub>)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>5+</sup>samples.

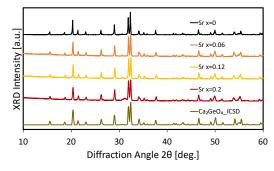


Fig.2 XRD patterns of (Ca<sub>1-x</sub>,Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>5+</sup>samples.

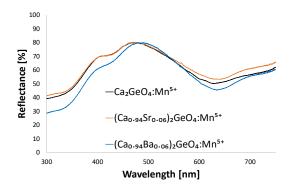


Fig.3 Diffuse reflection spectra.

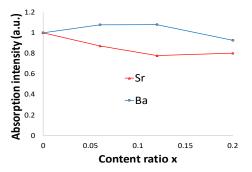


Fig.4 Dependence of absorption intensity on x.