

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 人間・環境学 )	氏名	庄 逸熙
論文題目	Red to Near-Infrared Luminescent Materials Activated by Transition Metals for <i>in vivo</i> Imaging and Telecommunication Application (バイオイメージングまたは光通信応用を目指した遷移金属賦活赤色・近赤外発光材料に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位論文は、バイオイメージングおよび光通信への応用を目指した新規赤色・近赤外発光材料の研究であり、遷移金属賦活試料の合成、種々の物性評価とその応用検討を行ったものである。</p> <p>第一章では、論文題目にある赤色・近赤外発光に関わる二つの重要な応用を紹介している。上記二つの応用分野について、簡単な歴史、重要な進展、現状の問題と未来への展望を述べている。</p> <p>第二章では、発光現象の物理についての基本知識をまとめている。吸収および発光（蛍光）現象の一般的な紹介から始め、局在的な発光を四種類（遷移金属におけるd-d遷移、希土類におけるf-fとf-d遷移、典型元素におけるs-p遷移）に分けている。さらに、電子遷移（吸収および発光）を支配する選択律と、赤色・近赤外に関して、二つの重要な発光中心である、六配位の<math>\text{Cr}^{3+}</math>および四配位の<math>\text{Cr}^{4+}</math>を紹介している。最後の部分では、発光および長残光の動力学に重要であるエネルギー過程およびトラッピング、デトラッピング過程を紹介している。</p> <p>第三章から第五章にかけて、<math>\text{Cr}^{3+}</math>添加<math>\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_{3+x}</math> (<math>x=0.98, 1.00, 1.02</math>)スピネル結晶の光特性を系統的に調査している。</p> <p>まず第三章では、吸収スペクトル、発光励起スペクトル、長残光励起スペクトル、熱ルミネセンスグロー曲線、長残光減衰曲線の結果より、<math>\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_{3+x}</math>母体の伝導帯の位置及びこれに対応するトラップの深さが、母体の組成と焼結雰囲気との二つから、類似の酸化還元条件の影響を受けることを明らかにした。現象解析のために欠陥反応式を用い、組成制御と雰囲気制御が特定の欠陥を形成させることを説明した。結論として、組成中の僅かなZn不足が狭いトラップ分布および長い長残光を得るために重要な条件であるが、Zn不足の試料中(<math>x = 0.98</math>)の自己還元効果には注意しなければならないことを示した。</p> <p>第四章では、<math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math>を増感剤として、<math>\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_2\text{O}_{3.98}:\text{Cr}^{3+}</math>赤色長残光試料に添加し、<math>\text{Cr}^{3+}</math>の赤色残光強度を大幅に(10倍)増強することを報告している。吸収スペクトル、発光スペクトル、熱ルミネセンスグロー曲線等の測定によって、<math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math>の共添加の効果は、<math>\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_2\text{O}_{3.98}</math>中<math>\text{Cr}^{3+}</math>の状態を安定させると考察した。<math>\text{Cr,Bi}</math>共添加<math>\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_2\text{O}_{3.98}</math>赤色長残光蛍光体の残光放射輝度（例えば、紫外線励起1時間後）が市販の<math>\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}</math>緑色長残光蛍光体に匹敵することを明らかにした。</p> <p>第五章では、第三章と第四章の知見に基づき、<math>\text{Cr,Bi}</math>共添加<math>\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_2\text{O}_{3.98}</math>中、AlでGaを</p>			

置換することによって、トラップの深さを制御できることを報告した。GaをAlで置換すると宿主材料の伝導帯エネルギーが上昇し、トラップ深さが深くなるため、室温(20°C)における長残光は低下するが、高温(80°C)での長残光特性が向上した。室温を超える温度環境においては、Al置換した蛍光体が有用だと考えられる。さらに、室温において、近赤外の光刺激による赤色長残光の増強について実験を行い、深いトラップを持つ長残光蛍光体は、電子が室温で解放されにくい代わりに、近赤外の光刺激によって、輝尽蛍光を発生し、残光強度が増強することを見出した。これらの結果は、将来のバイオイメージングに応用できる可能性のあることを示した。

第六章では、 $\text{Ca}_{1-x}\text{CuSi}_4\text{O}_{10}:\text{Yb}_x$  ( $x=0.00\sim 0.10$ )材料の近赤外発光を調べた。吸収と発光スペクトルにより、可視域のブロードな吸収が $\text{Cu}^{2+}$ イオンに由来すること、近赤外の発光が $\text{Cu}^{2+}$ イオンのブロードなバンドおよび $\text{Yb}^{3+}$ に帰属する鋭いピークを含むこと、および $\text{Cu}^{2+}$ から $\text{Yb}^{3+}$ へのエネルギー移動が存在することが明らかになった。さらに、発光減衰曲線および発光スペクトルの温度依存性によって、この二つの発光中心の間のエネルギー移動の機構を議論し、 $\text{Cu}^{2+}$ から $\text{Yb}^{3+}$ への正方向のエネルギー移動と逆方向のエネルギー移動の両方が存在することを明らかにした。

第七章では、 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Fe}$ ナノ粒子を析出含有する透明結晶化ガラスの作製に成功し、四面体サイトの $\text{Fe}^{3+}$ の赤色発光の発見を報告している。母ガラスと比べ、熱処理後の透明結晶化ガラス中の $\text{Fe}^{3+}$ 発光が増強したが、その原因が、結晶化( $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 析出)によって、 $\text{Fe}^{3+}$ の配位数が強制的に、ガラス中の6配位から析出結晶中の4配位に変化したことによると考察した。さらに、母ガラス熔融作製時に酸化剤の添加によって、より多くのFeイオンの原子価状態を+2から+3価に酸化させ、赤色発光を増強できることも報告している。

第八章では、種々の $\text{Cr}^{4+}$ 賦活透明結晶化ガラス(析出ナノ粒子: $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ および $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ )の作製に成功し、それぞれの材料の光物性(吸収スペクトル、発光スペクトル、発光の量子収率等)を比較した。 $\text{Cr}^{4+}$ の近赤外発光を結晶場強度により制御でき、発光中心波長は1.1から1.3  $\mu\text{m}$ まで変化させ得ることがわかった。各試料の発光スペクトル幅は、近赤外において、数百nmあり、波長多重光通信への応用が可能と考えられる。

(論文審査の結果の要旨)

近年、発光材料の新しい応用として、励起光遮断後も残光を発し続ける長残光蛍光体の生体イメージング応用や光ファイバ通信の幅広い波長域で光増幅特性を有するガラスの光ファイバ増幅器応用が求められている。

本学位論文は、バイオイメージングおよび光通信への応用を目指した遷移金属賦活新規赤色・近赤外発光材料の研究であり、試料合成、物性評価とその応用検討を行ったものである。

第一章では、赤色・近赤外発光に関わる二つの重要な応用分野が紹介され、それらについて、歴史、進展、現状の問題と将来への展望が述べられている。ここでは情報通信及び医療分野の将来の発展への議論が展開され、本論文の研究内容の意義が示されている。

第二章では、発光現象の物理についての基本的な学識を要約している。吸収および発光の現象の一般的な紹介から始めるとともに、局在中心の発光を、遷移金属におけるd-d遷移、希土類におけるf-fとf-d遷移、典型元素におけるs-p遷移、の四種類に分けて解説し、さらに、電子遷移（吸収および発光）を支配する選択律を紹介している。また、赤色・近赤外波長域における二つの重要な発光中心である六配位の $\text{Cr}^{3+}$ および四配位の $\text{Cr}^{4+}$ を紹介している。さらに、発光および長残光の速度論理解に重要であるエネルギー過程およびトラッピング、デトラッピング過程を紹介している。

第三章から第五章にかけては、 $\text{Cr}^{3+}$ 添加 $\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_{3+x}$  ( $x=0.98, 1.00, 1.02$ )スピネル結晶の光物性を系統的に調べている。まず第三章では、吸収スペクトル、発光励起スペクトル、長残光励起スペクトル、熱ルミネセンスグロウ曲線、長残光減衰曲線の解析結果から、 $\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_{3+x}$ 母体の伝導帯の位置およびこれに対応するトラップの深さが、母体の組成と焼結雰囲気との二つの条件変化により、類似の酸化還元影響を起し得ることを明らかにした。この解析においては欠陥反応式を用い、組成制御と雰囲気制御が特定の格子欠陥を形成させることを説明した。そして、組成中のわずかなZn不足が狭いトラップ分布および長い長残光を得るために重要な条件であるが、Zn不足の試料中( $x = 0.98$ )の自己還元効果に注意しなければならないと結論した。この定量的結論を欠陥化学反応式から指摘した点は、鋭い着眼点といえる。

第四章では、 $\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_2\text{O}_{3.98}:\text{Cr}^{3+}$ 赤色長残光試料に、増感剤として $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を添加することにより、 $\text{Cr}^{3+}$ の赤色残光強度を大幅に(10倍)増強できることを報告している。吸収スペクトル、発光スペクトル、熱ルミネセンスグロウ曲線等の測定によって、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 共添加の効果は、結晶中の $\text{Cr}^{3+}$ の状態を安定させると考察した。このCr,Bi共添加 $\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_2\text{O}_{3.98}$ 赤色長残光蛍光体の残光放射輝度（例えば、紫外線励起1時間後）が、現在最も普及している緑色の長残光蛍光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ に匹敵することを明らかにした点は意義深い。

第五章では、第三章と第四章の結果に基づき、Cr,Bi共添加 $\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_2\text{O}_{3.98}$ 中、GaをAlで置換することにより、トラップの深さが制御できることを報告している。Alで置

換された材料ではトラップが深くなるため、室温(20°C)における長残光は低下するが、高温(80°C)では長残光特性が向上した。このことから室温を超える温度環境においては、Al置換した残光蛍光体が有用だと考えられる。さらに、近赤外の光刺激による赤色長残光の発現について、室温下で実験を行ったところ、深いトラップを持つ長残光蛍光体は、電子が室温で解放されにくい代わりに、近赤外の光刺激によって、輝尽蛍光を発生し、残光強度が増強することを見出した。この結果は、将来のバイオイメージングに応用できる可能性を示しており、意義深く、独創性の高い研究といえる。

第六章では、 $\text{Ca}_{1-x}\text{CuSi}_4\text{O}_{10}:\text{Yb}_x$  ( $x=0.00\sim 0.10$ )材料の近赤外発光を調べた。その結果、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンに由来する可視域のブロードな吸収が観測されること、近赤外の発光が $\text{Cu}^{2+}$ イオンのブロードなバンドおよび長波長側の波長1  $\mu\text{m}$ に $\text{Yb}^{3+}$ のf-f遷移に帰属される鋭いピークを含むと同時に、 $\text{Cu}^{2+}$ から $\text{Yb}^{3+}$ へのエネルギー移動が起こっていることを明らかにした。そして、この二つの発光中心の間のエネルギー移動機構について、発光減衰曲線および発光スペクトルの温度依存性の議論から、 $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{Yb}^{3+}$ 間に正逆両方向のエネルギー移動が存在することを明らかにしている。

第七章では、 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Fe}$ ナノ粒子を析出含有する透明結晶化ガラスの作製に成功し、四面体サイトの $\text{Fe}^{3+}$ イオンからの赤色発光の発見を報告している。熱処理後の結晶化ガラス中では $\text{Fe}^{3+}$ 発光が、母ガラスより増強することを見出している。その原因は、結晶化過程( $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 析出)において、 $\text{Fe}^{3+}$ の配位数が強制的にガラス中の6配位から析出結晶中サイトの4配位に変化したことによるものと考察した。さらに、母ガラス熔融作製時に酸化剤を添加することによって、より多くのFeイオンの原子価状態を+2から+3に酸化させ、赤色発光を増強できることも報告している。

第八章では、種々の $\text{Cr}^{4+}$ 賦活透明結晶化ガラス(析出ナノ粒子： $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ および $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ )の作製に成功し、それぞれの材料の光物性(吸収スペクトル、発光スペクトル、発光の量子収率等)を比較した。 $\text{Cr}^{4+}$ の近赤外発光が結晶場強度によって制御でき、発光中心波長を1.1から1.3  $\mu\text{m}$ まで変化させ得ること、発光スペクトル幅は、近赤外において、数百nmあることを明らかにしており、波長多重光ファイバ通信用光増幅器への応用可能性を提示したものといえる。

以上、本学位論文は、次世代のバイオイメージングまたは光通信への応用に期待される、遷移金属賦活赤色・近赤外発光材料の開発を行い、その光物性評価を行った価値あるものといえる。

よって、本論文は博士(人間・環境学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年1月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、投稿中論文の国際学術誌受理印刷までの間、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 平成26年 3月 24日以降