

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	許 健
論文題目	<p style="text-align: center;">Design of Novel Garnet Persistent Phosphors Activated with Lanthanide and Chromium Ions with Tunable Long Persistent Luminescence from Visible to Near Infrared Region (可視域から近赤外域まで波長可変な長残光蛍光を示すランタニドとクロムイオン賦活新規ガーネット長残光蛍光体の設計)</p>		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本学位論文は、可視域から近赤外域までの様々な波長で長残光を示す、ランタニドとクロム(Cr)イオン賦活新規ガーネット長残光蛍光体を電子構造予測により材料設計し、新たに長残光を示す新規材料の開発と光物性評価を行った論文である。</p> <p>第一章では、ルミネッセンスの分類とそのうち長残光蛍光について、歴史的経緯から実用蛍光体の種類、発光特性、夜光塗料や生体イメージングへの応用について解説した。とりわけ近年、新しい応用分野として開拓されつつある生体イメージングにおいて、深赤色から近赤外波長域での生体窓の光透過特性と半導体検出器の感度特性に応じた波長窓分類について整理し、励起光照射不要な新規蛍光体プローブの開発必要性について論じている。</p> <p>第二章は、理論的背景に関する章であり、ランタニドイオンの特徴、電子構造、エネルギー分裂による準位形成について解説している。続いて、遷移金属であるCrイオンの電子構造と田辺-菅野ダイアグラムについて解説している。また本論文研究のホスト結晶であるガーネットの結晶構造についても解説している。</p> <p>第三章では、Ce^{3+}イオンを発光中心とするガーネット蛍光体を透光性セラミックスとした時の長残光特性を調査している。既に上田らによりCe^{3+}とCr^{3+}イオンを共添加した$Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ガーネット(以下YAGG)において青色蓄光可能な長残光蛍光体の報告があるが、申請者は、原料金属酸化物をボールミリングで混合し、真空雰囲気下で焼結・固相反応を行うことにより、同組成で可視域から近赤外域で透明なセラミックスの作製に成功した。これは、粉末蛍光体や不透明セラミック蛍光体とは異なり、厚みの増加と共に残光輝度と、一定輝度に達する残光持続時間の大幅な向上を達成した。</p> <p>第四章では、YAGGホスト中におけるランタニドイオン4f電子準位の真空基準結合エネルギー(VRBE)ダイアグラムを構築し、Pr-Cr共添加およびTb-Cr共添加可視長残光蛍光体新材料の開発とその特性について報告している。いずれもCr^{3+}イオンが電子トラップとして働き、Pr^{3+}、Tb^{3+}イオンが紫外線照射により4価状態に光イオン化され、ホストの伝導帯を介してCr^{3+}トラップに電子が捕獲されることにより、蓄光が可能となり、光遮断後も高輝度の長残光が可能になると説明している。比較対象試料として、Nd-Cr共添加、およびDy-Cr共添加YAGG試料も作製して特性評価しているが、発光中心であるNd^{3+}、Dy^{3+}イオンは励起光照射中に通常蛍光を示すものの、光遮断後は残光を殆ど示さない。これはNd^{3+}、</p>			

Dy³⁺イオンの4f基底状態とホストの価電子帯のエネルギーギャップが、Pr³⁺、Tb³⁺イオンとは異なり、小さすぎるために、安定なホールトラップとして働かないからであると考察している。

第五章では、Cr³⁺添加YAGG固溶体の開発とその長残光機構と、長残光特性の組成依存性を報告している。Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ガーネット結晶においては、Ga置換量xの増加によって、伝導帯下端エネルギーが低下するが、それに応じて電子トラップ深度が浅くなることを熱ルミネッセンス測定により実証している。また残光放射輝度の減衰曲線を200分にわたり測定することにより、既報のCr³⁺添加ZnGa₂O₄スピネル蛍光体との比較も行った。とりわけx=2, 3, 4の組成の材料が、同スピネル蛍光体よりも高い輝度を60分経過後も保っており、x=5の組成の材料は、減衰寿命は短いものの、10分経過後までの初期輝度が上回っていることも報告した。

第六章では、Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ガーネットホストにおいて、Eu³⁺イオンを電子トラップとし、YAGGよりも長波長でCr³⁺が長残光を示す蛍光体の開発を報告している。Yの代わりにGdをホストカチオンの一部として選び、ガーネット結晶中のCr³⁺イオンの結晶場強度を弱めて発光の長波長シフトを実現し、かつ伝導帯下端の最も低いx=5の組成においてEu³⁺イオンを増感剤として選択し、長残光を実現した。

第七章では、Nd³⁺イオンを発光中心とし、0.9, 1.06, 1.33 μmという3種の近赤外波長で長残光を示す世界初の新材料を開発した。材料の基本組成はYAGG: Ce, Cr, Ndであり、ドナーとして働くCe³⁺イオンの励起5d準位から、アクセプターであるNd³⁺の励起4f準位の持続的エネルギー移動により、第1と第2生体透過窓波長である上記波長での長残光を実現した。

第八章では、第3生体透過窓波長に相当する1.5~1.65 μmで発光を示すEr³⁺イオンを活性中心とする新材料の開発を報告している。ホスト材料と残光機構は前章のNd添加材料と類似であるが、InGaAs半導体検出器の感度が最大となる波長で長残光を示すことから、この生体イメージングに新しい可能性を提供した。

第九章では、Cr³⁺添加固溶体において、ランタニド増感剤の選択により、0.80 μmに近い長波長（第1生体透過窓）で長残光を示す蛍光体を開発した。なかでも最弱結晶場強度が期待されるGd₃Sc₂Ga₃O₁₂組成においてCr³⁺としては最長波長残光を実現し、電子トラップとしてYb³⁺イオンを導入し、残光輝度と寿命の向上を実現した。

(論文審査の結果の要旨)

励起光遮断後も光を発し続ける長残光蛍光体は、通常の蛍光プローブで用いられる励起光照射時の自家蛍光の発生を完全に避けることができるために、近年、新しい生体イメージング用プローブとして期待され、幅広い波長域、とりわけ生体透過率の高い赤色から近赤外波長域で残光を示す新材料の開発が求められている。

本学位論文は、生体イメージングに重要な可視域から近赤外域までの様々な波長で残光を示す長残光蛍光体を、種々のガーネット結晶にランタニドとクロムイオンを賦活することにより作製、材料設計による組成選択を行い、新たな特性を示す新規材料の開発とその光物性評価、長残光の発現を数多くの組成で実現した。

序論としての第一章では、多岐にわたるルミネッセンス現象の分類と長残光蛍光について、その歴史から蛍光体の種類、発光特性、応用について幅広く解説している。近年、新しい応用分野として開拓されつつある生体イメージングにおいて、深赤色から近赤外波長域での生体の透過特性と半導体検出器の感度特性に応じた波長窓分類について整理し、励起光照射不要な新規蛍光体プローブの開発必要性について論じており、本論文全体の研究背景を幅広く俯瞰した優れた序論となっている。

理論的背景に関して論述した第二章は、申請者が開発した主な蛍光体の機能中心であるランタニドイオンの特徴、電子構造、エネルギー分裂による準位形成について、残光発現に関して中心的役割を果たしているクロムイオンの電子構造と結晶場分裂、 $3d$ 遷移金属エネルギー準位の結晶場強度依存性を表した田辺-菅野ダイアグラムについて、また蛍光体ホスト結晶であり、機能発現に重要な3種類のカチオンサイトを有するガーネットの結晶構造についても解説している。いずれも十分な理解なしには本研究を遂行できない重要な背景理論が網羅されており、申請者の基礎知識、材料科学研究を行う上での基礎学力の確かさが伺える。

第三章は、蛍光体を透光性セラミックスとし、その長残光特性を調査した世界初の研究である。 Ce^{3+} と Cr^{3+} イオン共添加ガーネット組成における青色蓄光可能な長残光蛍光体の成果に基づき、申請者は、ガーネット構造が立方晶系であることに着目し、同組成で可視域から近赤外域で透明なセラミックスの作製に成功した。これは、粉末蛍光体や不透明セラミック蛍光体とは異なり、厚みの増加と共に残光輝度と残光持続時間の大幅な向上を達成した、世界初の報告であり高く評価できる。

第四章では、ガーネット固溶体ホスト中における14種のランタニドイオン $4f$ 電子準位の真空基準結合エネルギー (VRBE) ダイアグラムを構築、材料設計に基づき、新材料として、Pr-Cr共添加およびTb-Cr共添加YAGG長残光蛍光体材料の開発とその特性について報告している。電子構造予測を巧みに新材料開発へ繋げた優れた業績といえる。

第五章は、第1生体透過窓における新しい赤色残光蛍光体となり得る、 Cr^{3+} 添加ガーネット固溶体の開発とその残光機構、残光特性の組成依存性の報告である。ホスト結晶組成においてカチオン置換によって、伝導帯下端エネルギーを制御することができるが、その低下に応じて電子トラップ深度が浅くなることを熱ルミネッセンス測定により実証し、また残光減衰曲線を測定することにより、マウス *in vivo* 実験に最も汎用され、同じ波長で発光する既報の Cr^{3+} 添加スピネル蛍光体との性能比較を定量的に行う

ことで、同スピネル蛍光体よりも長時間持続する組成や初期輝度が上回る材料の開発を実証した。既存材料を上回る残光輝度と寿命を示した成果であり、より高精度な生体イメージングへの実証実験が期待される、優れた成果といえる。

第六章は、上記材料よりも長波長の深赤色～近赤外で Cr^{3+} 長残光を示す蛍光体の開発研究である。イオン半径の大きなGdをホスト構成成分の一部として選ぶことでガーネット結晶中の結晶場強度を弱めて、発光の長波長シフトを実現し、かつホスト伝導帯下端を極限まで低め、理論的に Eu^{3+} イオンが適度な電子トラップとして働くと予測し、増感剤として選択、長残光を実現した。これは代表的な赤橙色発光中心である Eu^{3+} イオンを電子トラップとして機能させた、独創的かつ世界初の材料であり、申請者の材料設計着眼点の優秀さが伺える。

第七章は、新たな3種の近赤外波長帯で発光を示す Nd^{3+} イオンを活性中心とした世界初の新長残光材料の開発報告である。申請者は第三章の材料中の Ce^{3+} イオンの発光波長と Nd^{3+} イオンの光吸収波長に重なりがあることに着眼し、ドナーとして働く Ce^{3+} イオンの励起 $5d$ 準位から、アクセプターである Nd^{3+} の励起 $4f$ 準位への持続的エネルギー移動を巧みに利用して、第1と第2生体透過窓波長での高効率かつ長寿命の長残光を実現した世界初の蛍光体材料であり、*Appl. Phys. Lett.*誌に出版された原著論文は既に多くの引用を受けていることから本成果の優れた先駆性が認められる。

第八章は、第3生体透過窓波長で発光を示す Er^{3+} イオンを活性中心とする世界初の新材料の開発報告である。本材料の残光波長 $1.6 \mu\text{m}$ 帯は、既存の長残光蛍光体の中でも最長波長であるだけでなく、光ファイバ通信網システムの発達の恩恵で近年普及の著しいInGaAs半導体検出器の感度が最大となる波長でもあり、生体イメージングに新波長資源を提供する新たなプローブ材料の発明といえ、新規性が極めて高い。

第九章では、ガーネット構造中の三種類の結晶サイトを種々のカチオンで置換し、添加した Cr^{3+} イオンの $3d$ 結晶場制御と結合エネルギーダイアグラムを有効活用したランタニド増感剤選択を行うことにより、第1生体透過窓内の長波長で長残光を示す蛍光体を開発した。なかでもガーネット構造中の酸素8, 6, 4配位の3種のカチオンサイトを、占有可能な選択肢の中からもなるべく半径の大きな金属で置換した組成において Cr^{3+} イオンとしては最長波長での発光を実現し、最適な電子トラップとして Yb^{3+} イオンを選択、導入し、残光輝度と寿命の向上を実現した。透過損失の低い長波長での残光を実現したことにより、信号/雑音比の高い高精度なイメージングが今後期待される、波及効果の高い成果といえる。

以上、本学位論文は、次世代の生体イメージングへの応用に期待される、各種長残光材料の材料設計と開発を行い、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29年1月5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、投稿中論文の国際誌受理掲載日までの間、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 年 月 日以降