

夜光塗料・バイオイメージング応用のための 新規赤色・深赤色残光蛍光体の開発

—真空基準束縛エネルギー準位図の構築による電子トラップ設計—

¹京都大学人間・環境学研究科, ²東京大学総合文化研究科

上田 純平¹、片山 裕美子²、田部 勢津久¹

Development of novel red and deep red persistent phosphors for luminous paint and bio-imaging application

Jumpei Ueda¹, Yumiko Katayama², Setsuhisa Tanabe¹

¹Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,

²Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

1. 序論

通常の蛍光体は、励起源が遮断されるとその発光は直ちに減衰、消失し、その蛍光寿命は長いものでもミリ秒の時間スケールであるが、励起源を遮断後も数秒から十数時間といった長時間発光し続ける性質をもつ長残光蛍光体が存在する。この特異的な性質は、外部からの光エネルギーを材料が吸収し、材料内に生成した電子またはホールを、一時的に結晶内欠陥にトラップすることを起源にもつ。トラップされた電子・ホールは、室温における熱エネルギーにより、長い時間をかけて徐々にホストの伝導帯へと開放され、発光中心と再結合し、励起状態から輻射緩和＝発光する。このトラップ解放過程が律

速となるために長時間持続する残光現象を示すのである。しかしながら、これまで様々な長残光蛍光体が開発されたが、“偶然の産物”か“トライアンドエラーによる実験”により探索され、明瞭な材料設計指針が存在しないという問題があった。

残光蛍光体開発のために設計しなければならない要素は数多くあるが、その中でも残光強度と持続時間に密接に関係する電子トラップ深さの調整は最重要課題である。これまでに、電子トラップ導入においては、3価のランタノイドイオン (Ln^{3+}) を共添加する手法が経験的に採用され、 Ln^{3+} の種類によってそのトラップ深さが変化することが知られてきた [1]。未だに議論があるが、近年、これは一部の Ln^{3+} が電子を受け取り一時的に2価のランタノイドイオン (Ln^{2+}) を形成するために電子トラップとして働いていると解釈されている [2-4]。つまり、 Ln^{2+} 準位と伝導帯下端間のエネルギー差が電子トラップ深さに相当する。我々は、この Ln^{3+} が形

〒 606-8501

京都府京都市左京区吉田二本松町

TEL 075-753-6817

FAX 075-753-2957

E-mail: ueda.jumpei.5r@kyoto-u.ac.jp

成する電子トラップ深さを効率よく予測するために、Delft 工科大学の Dorenbos 教授が提案したランタノイドイオン (Ln) を含む化合物における真空準位基準束縛エネルギー (VRBE) ダイアグラム [5] をいち早く残光蛍光体の設計に取り入れ、実材料開発を行ってきた。真空準位を基準にランタノイドイオン Ln^{2+} と Ln^{3+} の 4f 電子エネルギーをプロットすると、同一エネルギーではなく、所謂ジグザグカーブを描く (図 1a)。 Ln^{2+} のエネルギー準位から、各 Ln^{3+} イオンが形成する電子トラップ深さが異なることを理解できると同時に電子トラップ深さを予測できることがわかる。本稿では、 $Ln^{2+/3+}$ の VRBE ダイアグラムにより設計・開発した 2 つの残光蛍光体を例に取り上げる。

2. $Ca_3Si_2O_7$ 橙色残光 (夜光塗料応用)

これまでに、 $SrAl_2O_4: Eu^{2+}-Dy^{3+}$ (510nm), $CaAl_2O_4: Eu^{2+}-Nd^{3+}$ (440nm), $Sr_4Al_{14}O_{25}: Eu^{2+}-Dy^{3+}$ (490 nm) や $Sr_2MgSi_2O_7: Eu^{2+}-Dy^{3+}$ (470 nm) など Eu^{2+} と Ln^{3+} を共添加した実用長残光蛍光体が開発されたが、高輝度・長時間の残光を示す蛍光体は、青緑と緑色しかなく、橙色や赤色など暖色系の発光色を有する実用長残光蛍光体の開発は遅れをとっている [6]。本研究では、2006 年に新潟大学の Toda らによって報告された、酸化物ホストでは珍しい長波長の発光を有する $Ca_3Si_2O_7: Eu^{2+}$ (600nm) 橙色蛍光体に着目し、VRBE ダイアグラムを構築・活用することで長残光特性の付加設計を戦略的に行った。本稿では、VRBE ダイアグラムの作成方法、背景理論について詳細に述べるに紙数が足りないが、Dorenbos が提案した手法 [5, 7] を応用することで、ランタノイドイオンを添加した化合物における実測分光データから求めた各遷移エネルギーを用いることにより構築が可能である。作成に必要な遷移エネルギーとは、バンドギャップエネルギー (図 1 (a) 矢印① 価電子帯上端から伝導帯下端間のエネルギー差)、アニオンから Eu^{3+} の電荷移動遷移エネルギー (図 1

(a) 矢印② 価電子帯上端から Eu^{2+} 準位間)、 Ce^{3+} の 5d 準位のセントロイドシフトエネルギーから見積もられる $U(6A)$ (図 1 (a) 矢印③ Eu^{2+} と Eu^{3+} 間) である。緑を基調として描かれた図 1 (a) が $Ca_3Si_2O_7$ ホストに対して構築した VRBE ダイアグラムである。この VRBE ダイアグラムから Ln^{2+} 基底準位と伝導帯下端

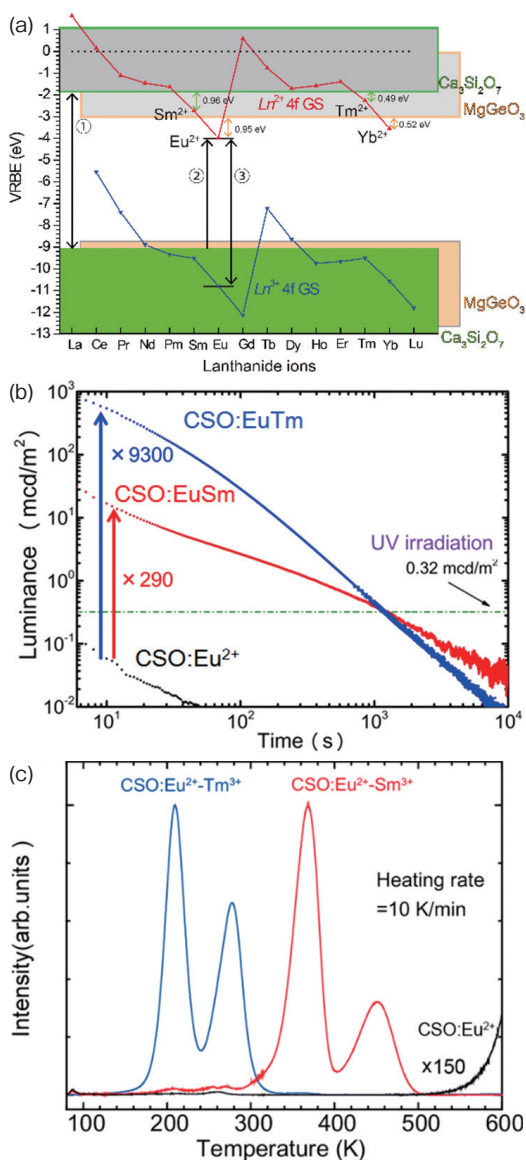


図 1 (a) VRBE ダイアグラム ($Ca_3Si_2O_7$, $MgGeO_3$), $Ca_3Si_2O_7: Eu^{2+}$, $Eu^{2+}-Sm^{3+}$, $Eu^{2+}-Tm^{3+}$ における (b) 長残光減衰曲線 (mcd/m²) と (c) TL グローカーブ

のエネルギー差を確認すると Tm^{2+} と Sm^{2+} につきそれぞれ 0.49, 0.96 eV と室温で開放可能なトラップ深さ近いため、最適な電子トラップとして働くことが予測できる。実際に、 Eu^{2+} 添加 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ に Tm^{3+} または Sm^{3+} を共添加すると橙色残光を示し、励起光遮断直後の残光輝度は、9300 倍と 290 倍に向上した (図 1b) [8]。また、熱ルミネッセンス (TL) グロー曲線において、 Eu^{2+} 単独添加試料では観測されなかった TL グローピークが Tm^{3+} 共添加と Sm^{3+} 共添加で異なる温度で観測された (図 1c)。これは、 Tm^{3+} 、 Sm^{3+} がそれぞれ異なるトラップ深さで電子トラップを形成したためである。また、VRBE ダイアグラムから予測されたように、 Sm^{3+} 共添加のほうが Tm^{3+} よりも深い電子トラップを形成することが確認された。これらの結果から VRBE ダイアグラムが電子トラップ予測におおいに役立つこと、かつ、新規長残光蛍光体の戦略的な開発も可能であることも示した。

3. $\text{MgGeO}_3\text{:Mn}^{2+}$ 赤色残光蛍光体 (バイオイメージング応用)

2007 年, Chermont 等 [9] が深赤色領域に残光を示す蛍光体がバイオイメージング材料としての利用を報告して以降、生体透過性の高い波長領域 (図 2 青色領域) である深赤色から近赤外領域に残光を示す材料についての研究が盛んになってきた。残光蛍光体をバイオイメージングに用いる利点は、生体投入前に励起光を用いるため光毒性の影響がない、生体組織の自家蛍光や励起光の散乱光がないため高い S/N 比を得られるなどである [10]。本節では、第一生体窓 (650 – 950nm) 領域 [11] に残光を示す Mn^{2+} 賦活 MgGeO_3 蛍光体におけるランタノイド共添加物による残光現象を、VRBE ダイアグラム構築とバンド端の組成変調により制御した例を紹介する [12, 13]。

$\text{MgGeO}_3\text{:Mn}^{2+}$ は、6 配位 8 面体サイトを占有した Mn^{2+} ($3d^5$) が配位子場分裂により、図 2

上に示すように生体窓内 680 nm に ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 遷移に基づく赤色蛍光および微弱な残光を示す。2003 年, Iwasaki 等により Ce から Yb までの 13 種のランタノイド共添加の残光強度依存性が調べられ、 Yb^{3+} のみが残光強度の増加することが報告されていたが、残光機構の解明には至っていなかった。我々は、 MgGeO_3 のバンドギャップ (5.68 eV) および Eu の電荷移動遷移エネルギー (4.73 eV) を算出し、VRBE ダイアグラムを構築した (図 1 (a) オレンジ基調で描かれた VRBE を参照)。これにより、ランタノイドイオンの内、Eu と Yb のみ二価の基底状態エネルギーが伝導帯下端よりも低く、電子トラップとして機能することが予想され、伝導帯下端と Eu^{2+} 、 Yb^{2+} の基底状態とのエネルギー差 ΔE は 0.95 eV, 0.52 eV と見積もられた。Eu および Yb を共添加した $\text{MgGeO}_3\text{:Mn}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Yb}$) は、 Mn^{2+} による TL ピークをそれぞれ 332 K, 502 K に示し、そこから見積もら

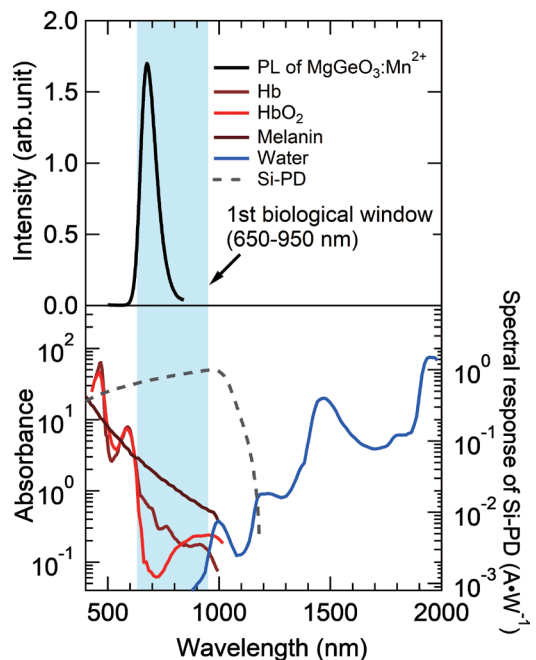


図 2 (top) $\text{MgGeO}_3\text{:Mn}^{2+}$ の蛍光スペクトル、(bottom) 生体組織の吸収スペクトルとシリコンフォトダイオードの分光感度曲線、青色領域は、第一生体窓

れたトラップ深さ E_{trap} は 0.99 eV, 1.49 eV となった (図 3)。 ΔE および E_{trap} の大小関係の一致から, $MgGeO_3:Mn^{2+}-Ln^{3+}$ の残光機構も電子トラップモデルで説明されること明らかとなった。Yb が室温残光に適した電子トラップを形成するのに対し, Eu はより深く室温で安定なトラップを形成し, 所謂ストレージ蛍光体となる。 $MgGeO_3:Mn^{2+}-Eu^{3+}$ では, 紫外線照射により形成された電子トラップを後に輝尽蛍光として赤外光刺激によって取り出せることを見出した。任意の時間に輝尽蛍光による信号を取り出せる機能は, バイオイメージングにおいて残光減衰後の信号取り出しの一つの手段として期待される [12]。

さらに図 3 に示すように $MgGeO_3$ の Mg サイトを Zn に置換することにより, TL ピーク温度が低下しトラップ深さが浅くなることを見出し, Eu を電子トラップとする数少ない残光蛍光体を見出すに至った[13]。このようにランタノイドイオンの描くジグザグカーブは配位子場の影響を大きく受けないため母体によって大きく変化しないが, 組成置換により母体のバンド端エネルギーを変調することによってトラップ深さをチューニングすることが可能となる。

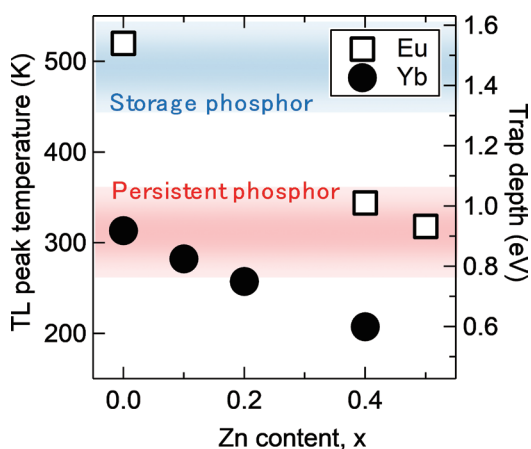


図 3 $(Mg_{1-x}Zn_x)GeO_3:Mn^{2+}-Ln^{3+}$ ($Ln = Eu, Yb$) における TL ピーク温度と電子トラップの Zn 依存性

参考文献

- [1] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, J. Electrochem. Soc., 143 (1996), 2670-2673.
- [2] P. Dorenbos, J. Electrochem. Soc., 152 (2005), 107-110.
- [3] A.J.J. Bos, P. Dorenbos, A. Bessière, A. Lecointre, M. Bedu, M. Bettinelli, F. Piccinelli, Rad. Meas., 46 (2011), 1410-1416.
- [4] P. Dorenbos, A.J.J. Bos, N.R.J. Poolton, Phys. Rev. B, 82 (2010).
- [5] P. Dorenbos, Phys. Rev. B, 87 (2013), 035118.
- [6] K. Van den Eeckhout, P.F. Smet, D. Poelman, Materials, 3 (2010), 2536-2566.
- [7] P. Dorenbos, J. Lumin., 135 (2013), 93-104.
- [8] J. Ueda, R. Maki, S. Tanabe, Inorg. Chem., 56 (2017), 10353-10360.
- [9] Q. le Masne de Chermont, C. Chanéac, J. Seguin, F. Pellé, S. Maîtrejean, J.-P. Jolivet, D. Gourier, M. Bessodes, D. Scherman, P. Natl. Acad. Sci. USA., 104 (2007), 9266-9271.
- [10] T. Maldiney, A. Bessière, J. Seguin, E. Teston, S.K. Sharma, B. Viana, A.J.J. Bos, P. Dorenbos, M. Bessodes, D. Gourier, D. Scherman, C. Richard, Nat. Mater., 13 (2014), 418-426.
- [11] R. Weissleder, Nat. Biotechnol., 19 (2001), 316-317.
- [12] Y. Katayama, T. Kayumi, J. Ueda, P. Dorenbos, B. Viana, S. Tanabe, J. Mater. Chem. C, 5 (2017), 8893-8900.
- [13] Y. Katayama, T. Kayumi, J. Ueda, S. Tanabe, Opt. Mater., 79 (2018), 147-151.