

平成23年1月24日（月）
第28回無機材料に関する最近の研究成果発表会
－材料研究の最前線から－

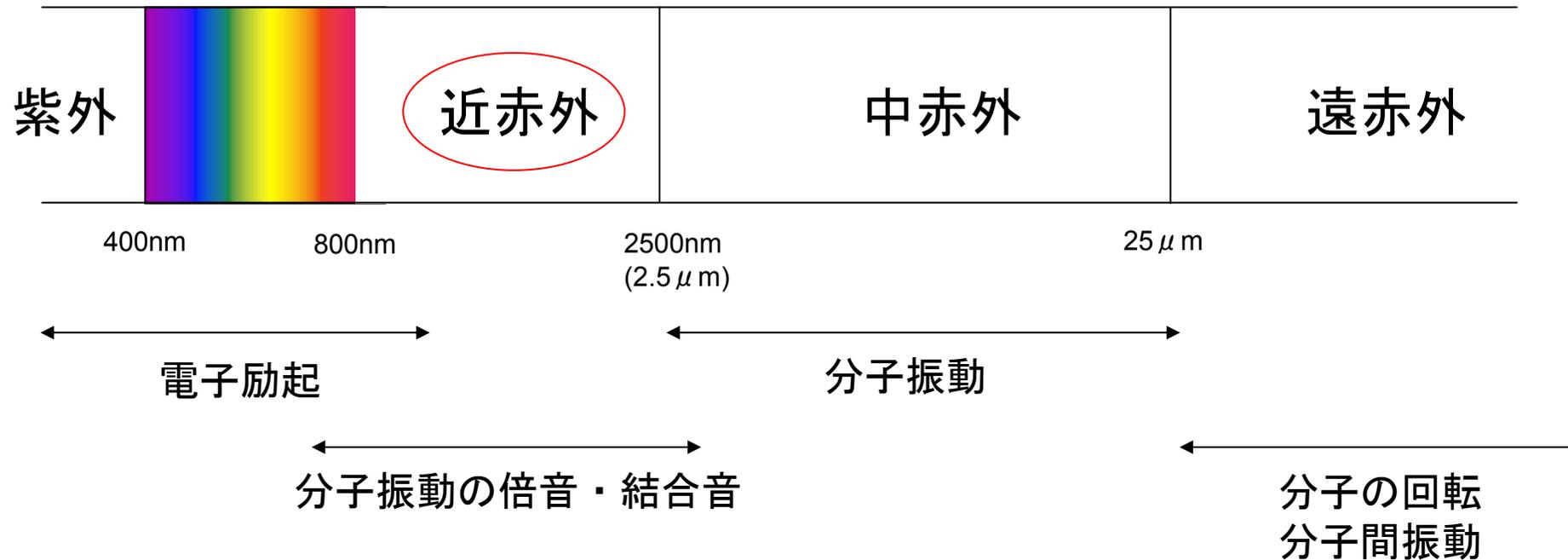
近赤外小型広帯域光源に用いる 新規ガラス蛍光体の開発

名古屋大学大学院工学研究科

瀧真悟

近赤外線の特徴

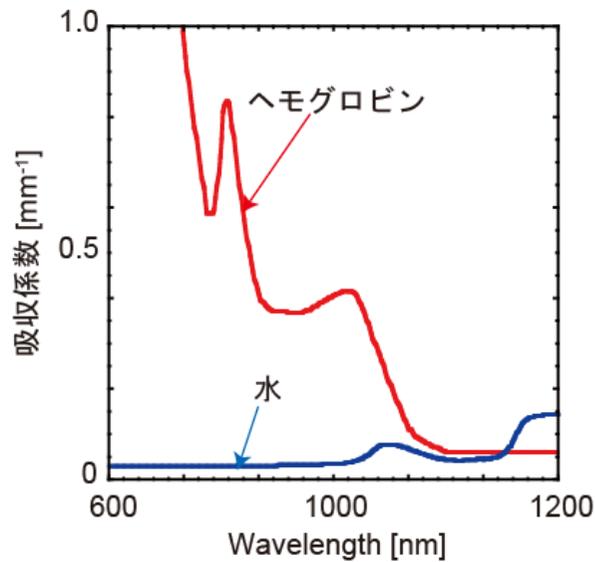
『近赤外線』の一般論



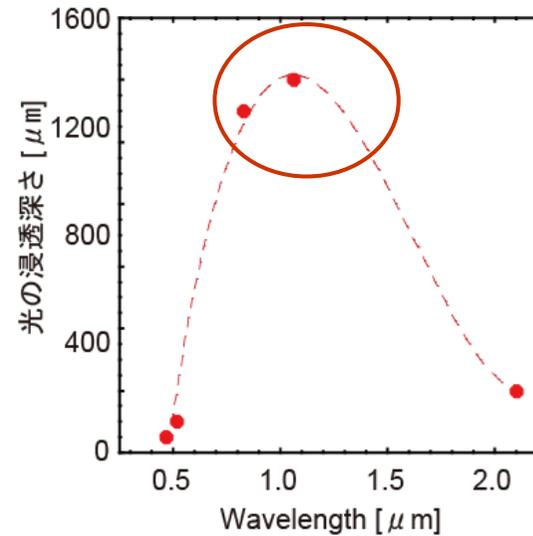
光の吸収が弱い → 内部まで浸透
→ 非破壊、非侵襲

近赤外線の特徴

生体に対する光到達深度



ヘモグロビンと水の吸収係数



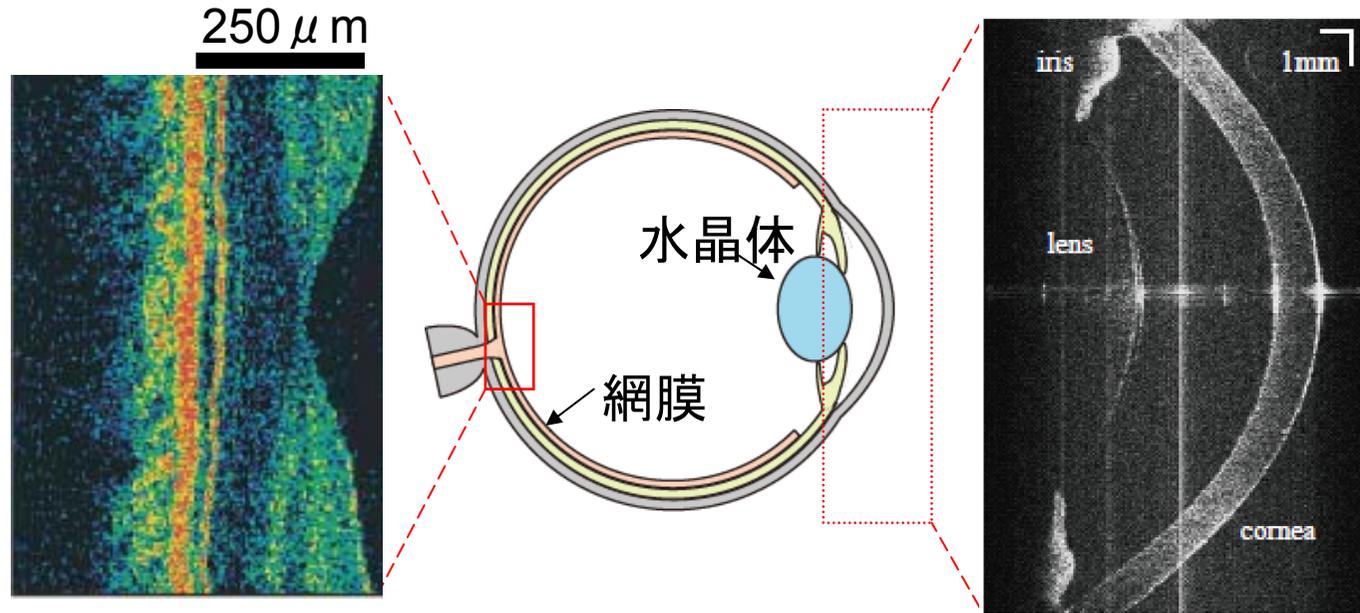
光の生体組織への進入深さと波長依存性

(文科省 学術審議会・資源調査分科会報告書、持続可能な「光の世紀」に向けて)

1 μm 帯に注目

広帯域光源の応用

生体断層撮影技術 (OCT: Optical Coherence Tomography)



A. F. Fercher, *et al.*, Rep. Prog. Phys., **66**, 239 (2003)

Y. Yasuno, *et al.*, Optics Express, **12**, 6184 (2004)

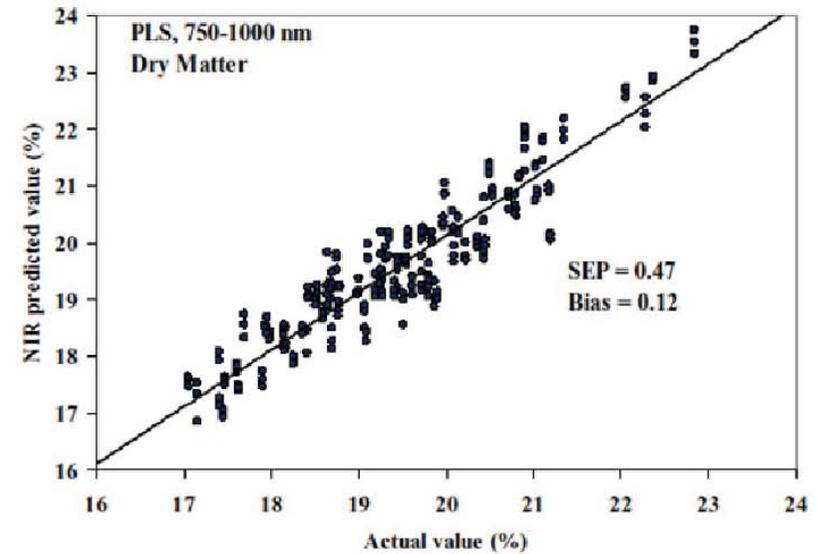
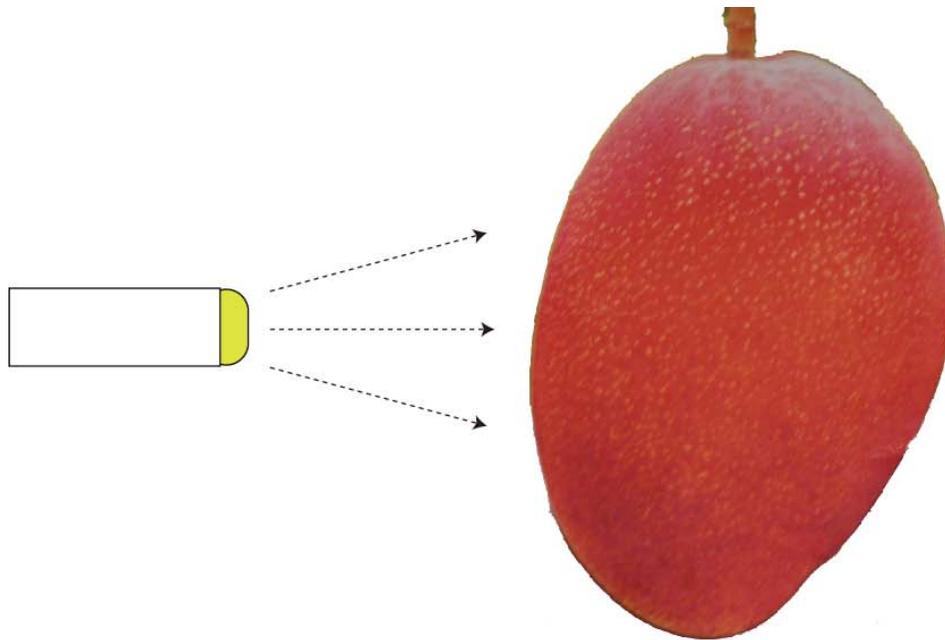
$$\text{分解能 } \Delta Z = \frac{2 \ln 2}{\pi} \cdot \frac{\lambda_c^2}{\Delta \lambda}$$

広帯域化により高分解能化
(臨床装置で10 μ m程度)

生体用X線CTは約1 mm

広帯域光源の応用

分光分析技術



<http://www.nfri.affrc.go.jp/english/organization/bunseki/hihakai.html>

広帯域化により
多成分の情報を一度に測定
統計的分析手法の活用

既存の近赤外広帯域光源と課題

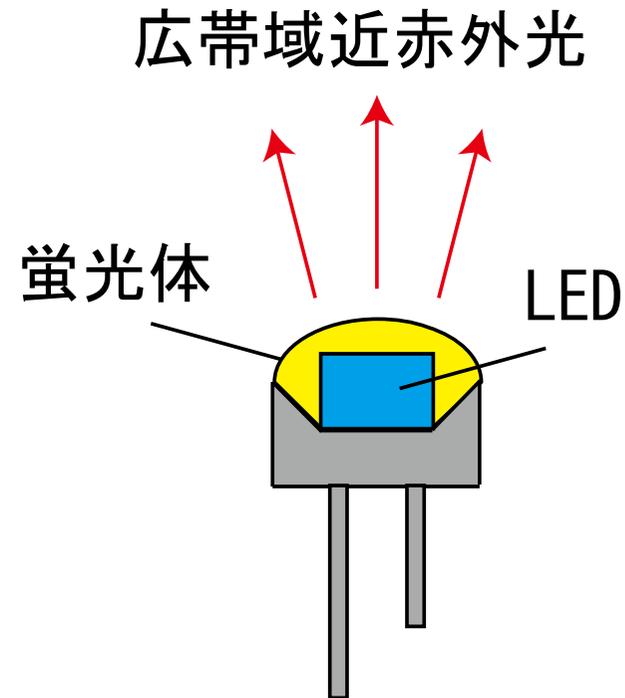
	波長領域	半値幅	サイズ	寿命
ハロゲンランプ	可視～赤外	数百nm	10cm角程度	数年
市販SLD	0.8 μ m帯 1.3 μ m帯	30nm	1cm角以下	10年以上
市販LED	近紫外～近赤外	50nm	1cm角以下	10年以上

ハロゲンランプは、サイズが大きく、短寿命。
半導体光素子は、半値幅が小さい。
ハロゲンランプでは、電気的変調が困難。

半導体発光素子の「小型」、「長寿命」、「電気的変調可能」という
特徴を活かしつつ、広帯域光源を実現する。

研究目的

本研究で提案する新規近赤外広帯域光源

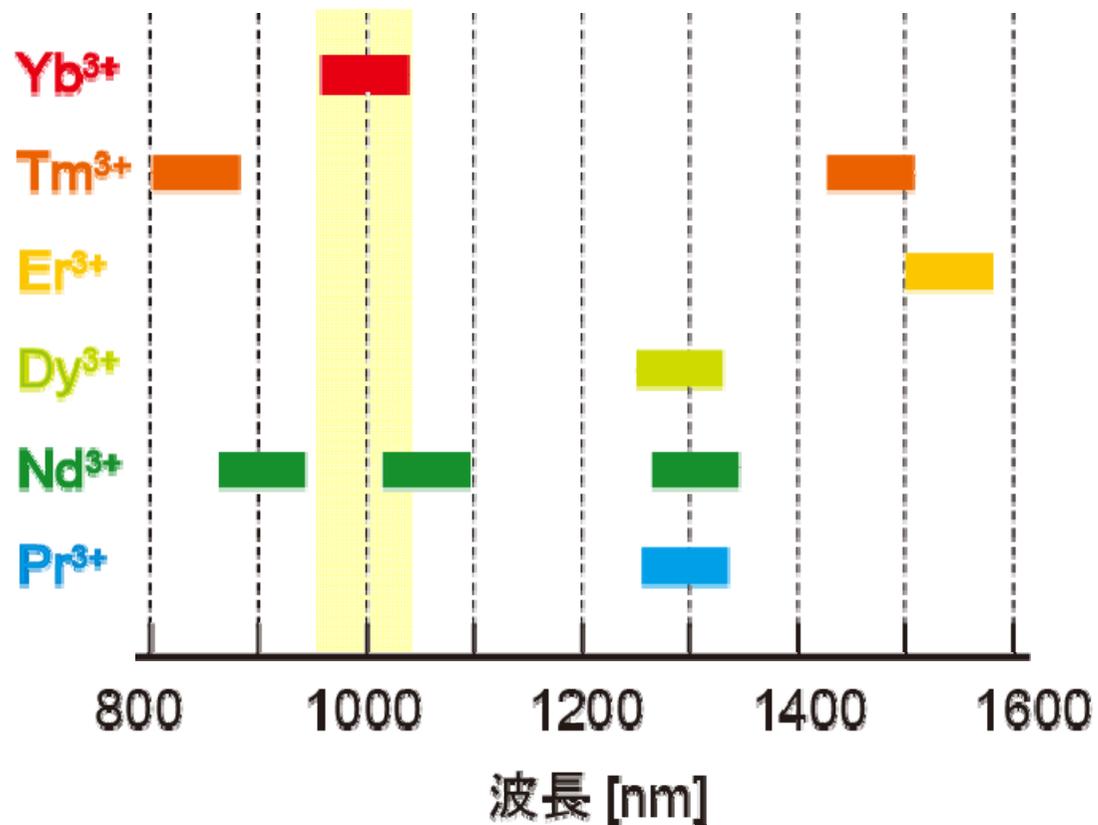


LED + 蛍光体 → 近赤外広帯域光源

近赤外域、広帯域の蛍光体を開発

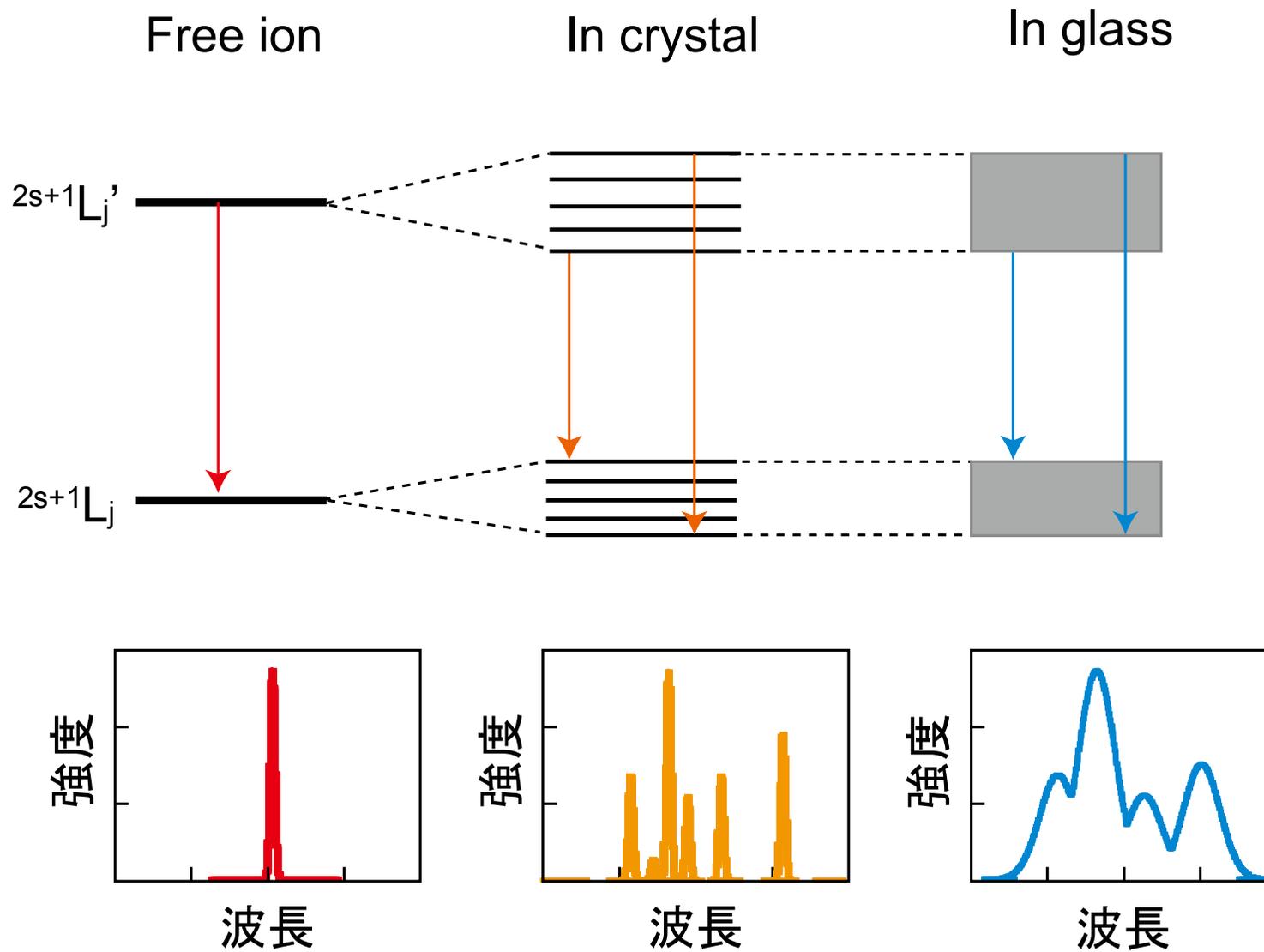
中心発光波長とその制御方法

希土類イオンの発光波長



発光中心としてYb³⁺, Nd³⁺を選択

広帯域化の手段

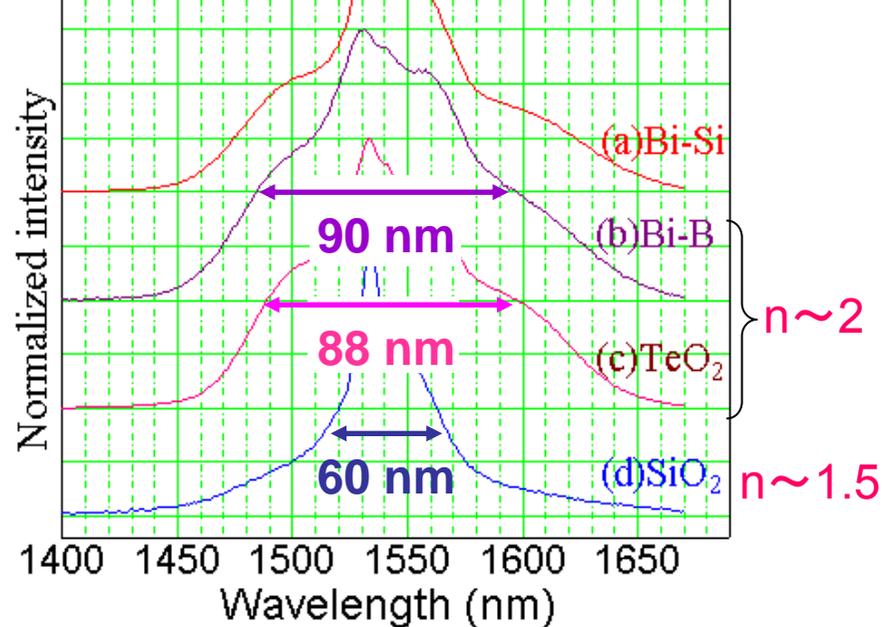


母体材料にガラスを採用

高屈折率ガラスの選択

半値幅の拡大

Erドープガラスの発光スペクトル



S. Tanabe, *et al.*, J. Luminescence, 87-89, 670 (2004)

発光強度の増大

$$A = \frac{64\pi^4 \nu^3 e^2}{3hc^3(2J+1)} \cdot \left(\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right)$$

A: 自然放出確率

ν : 周波数

e: 素電荷

h: プランク定数

c: 光速

J: 初期多重項の量子数

n: 屈折率

S_{ed} : 電気双極子遷移の線強度

S_{md} : 磁気双極子遷移の線強度

工業的には、低融点、環境負荷が小さいことも重要

母体材料としてBi₂O₃-B₂O₃系ガラスを選択

試料作製

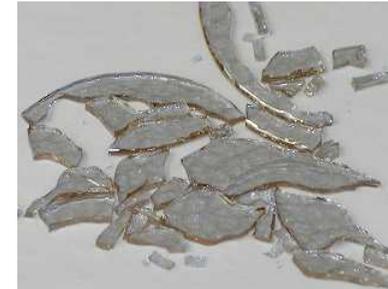
原料

ガラス	Bi ₂ O ₃ 粉末 (99.0%)	H ₃ BO ₃ 粉末 (99.5%)
	Sb ₂ O ₃ 粉末 (99.9%) : Bi ³⁺ の還元防止、1 mol%	
Yb ³⁺	Yb ₂ O ₃ 粉末 (99.95%)	
Nd ³⁺	Nd ₂ O ₃ 粉末 (99.9%)	

作製手順

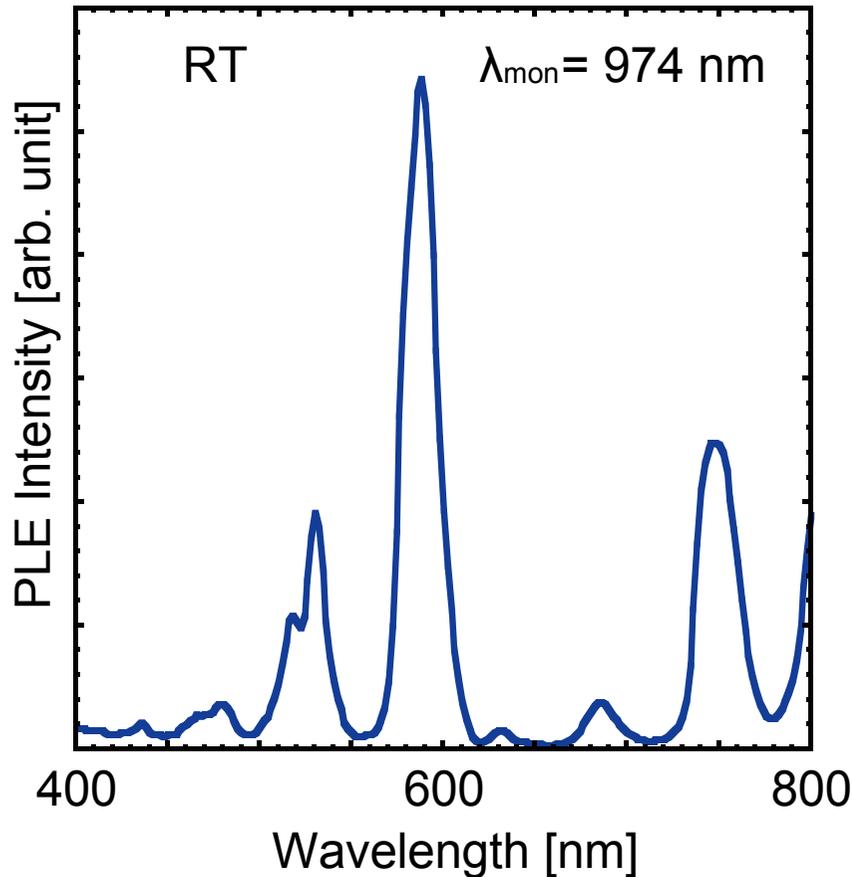
秤量 → 混合 → 溶融 → ステンレス板でプレス

Bi₂O₃:B₂O₃=1:1(モル比) 1250°C, 10分

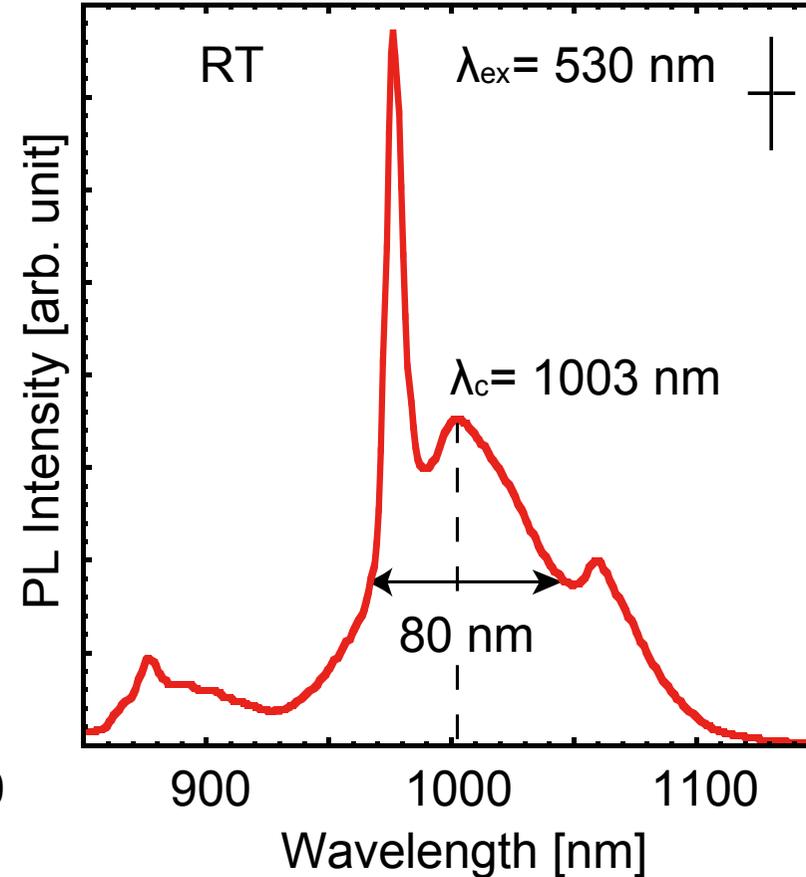


共添加試料(Yb_2O_3 , Nd_2O_3 共に1.0 mol%)のPLE, PLスペクトル

PLEスペクトル

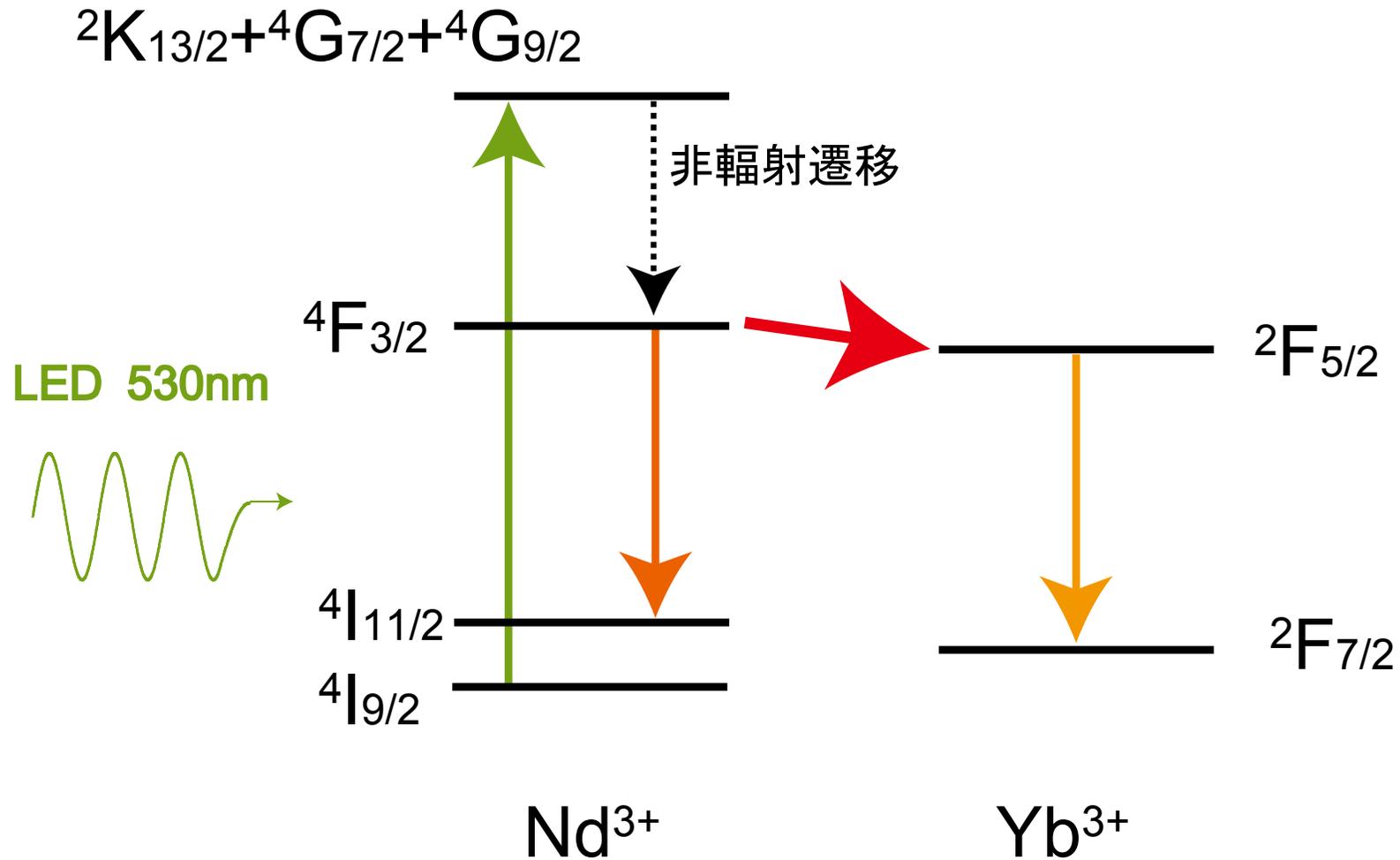


PLスペクトル



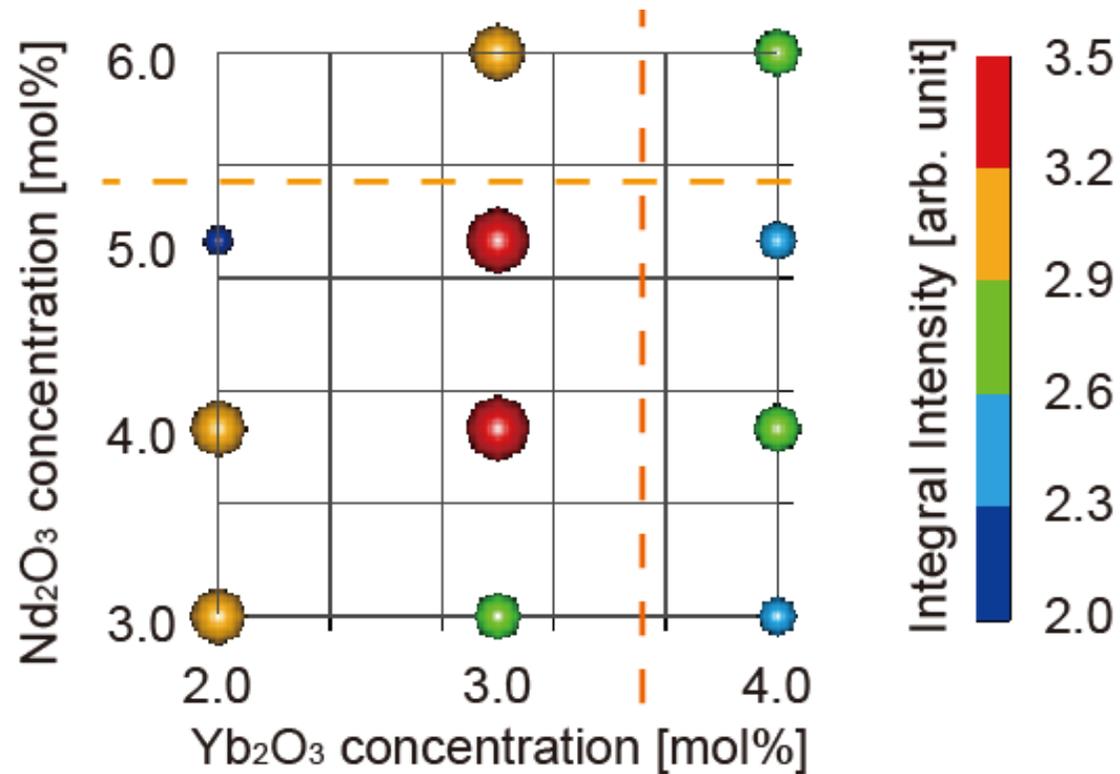
Nd^{3+} の励起帯で Yb^{3+} が強く発光
半値幅は80 nm

Yb³⁺, Nd³⁺ 共添加試料の発光機構



Nd³⁺ $4F_{3/2}$ から Yb³⁺ $2F_{5/2}$ へのエネルギー移動

PL積分強度の Yb_2O_3 , Nd_2O_3 濃度依存性

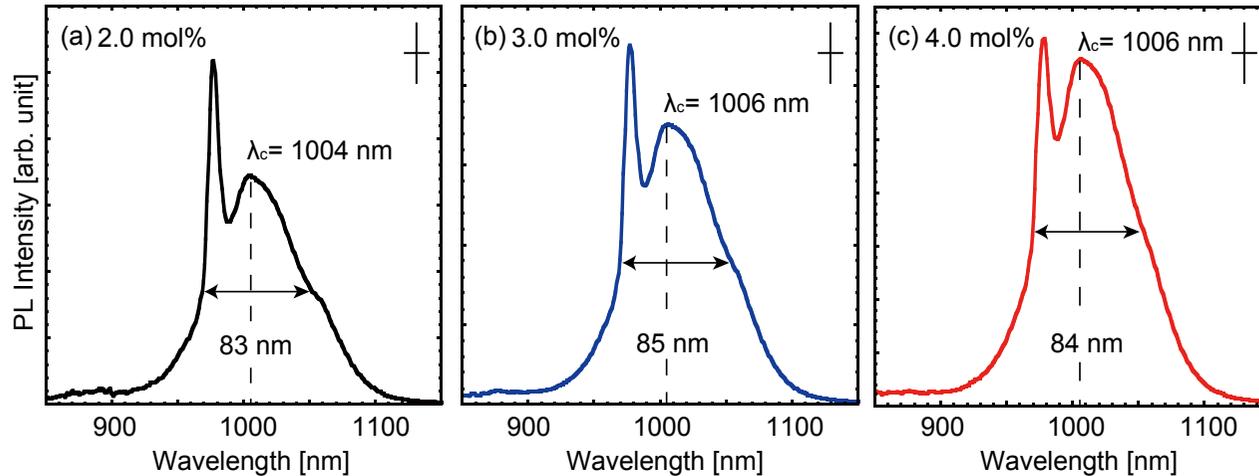


Yb_2O_3 は3.0 mol%以上で濃度消光

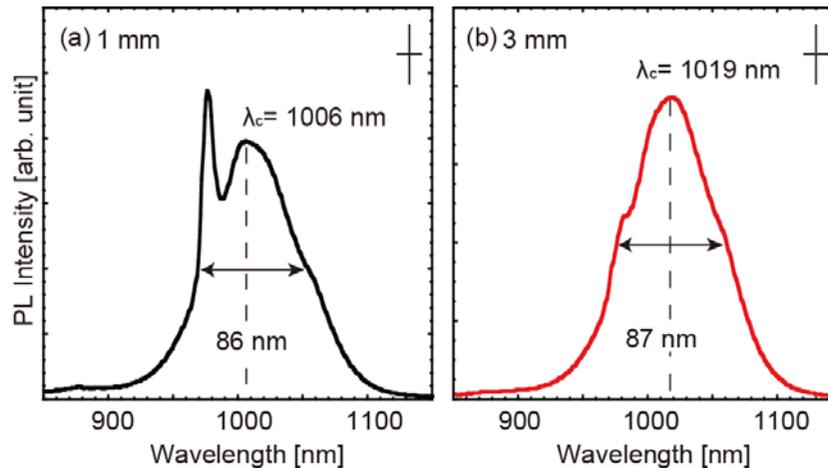
Nd_2O_3 は4.0mol%以上で濃度消光

PLスペクトルのYb³⁺濃度、試料厚さ依存性

Yb₂O₃濃度に対するPLスペクトルの変化 (Nd₂O₃を4.0 mol%に固定)

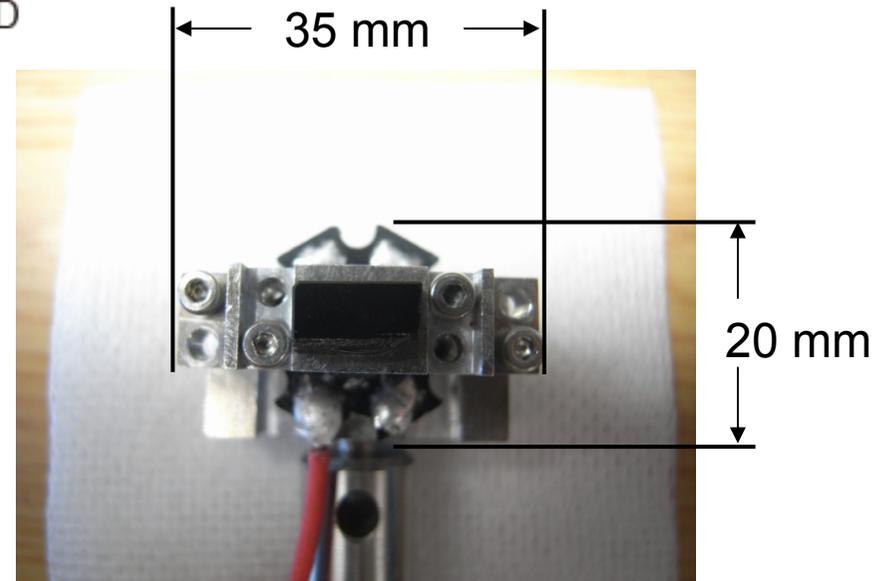
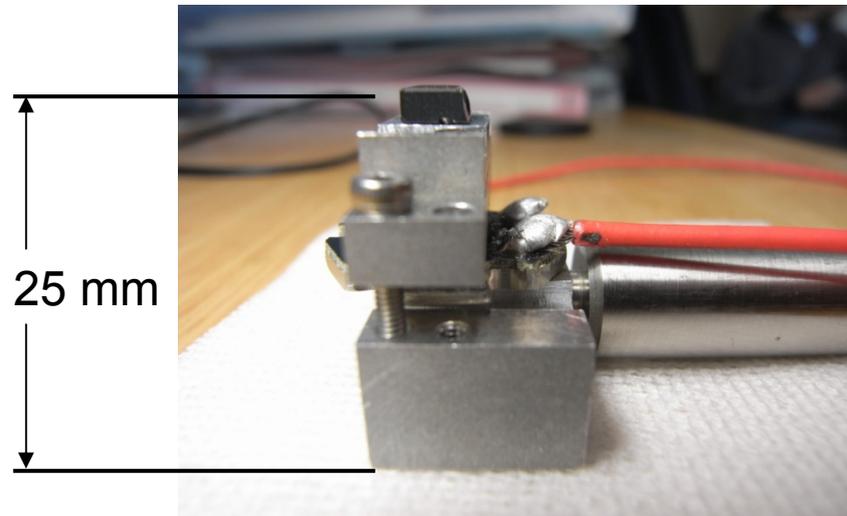
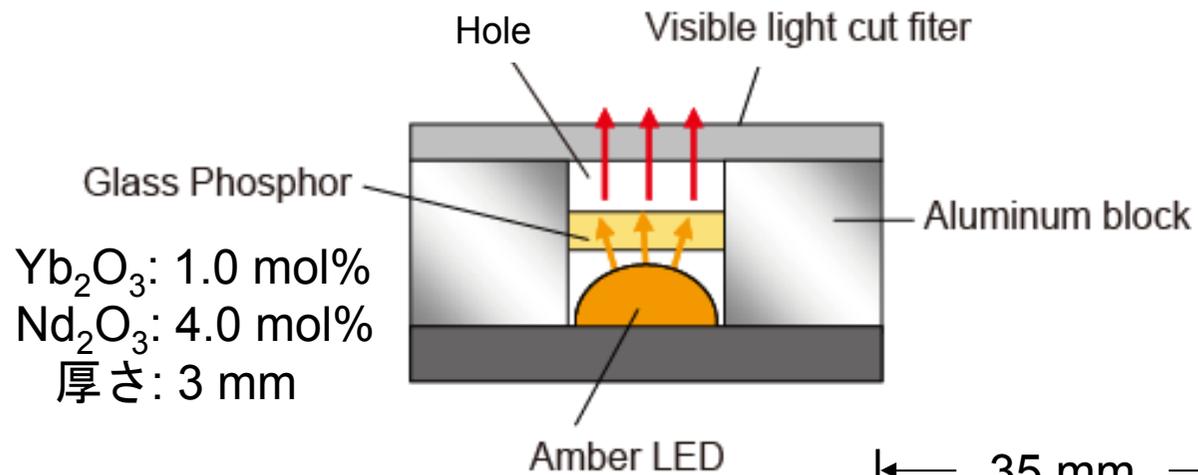


試料厚さに対するPLスペクトルの変化 (Yb₂O₃を3.0mol%, Nd₂O₃を4.0 mol%に固定)



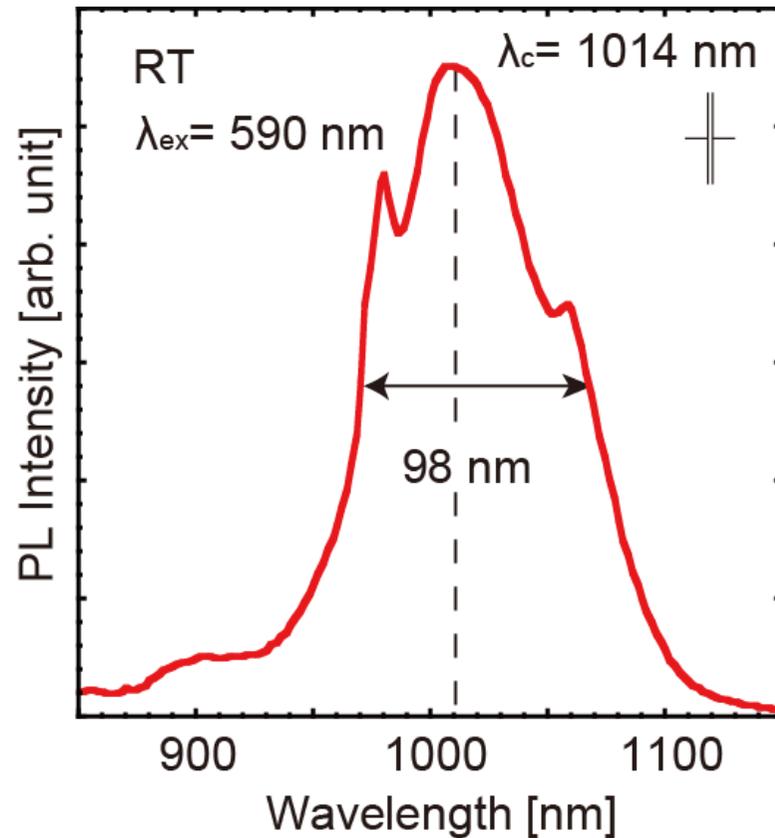
Yb³⁺濃度及び試料厚さ増加に対して鋭いピークは縮小

光源の試作



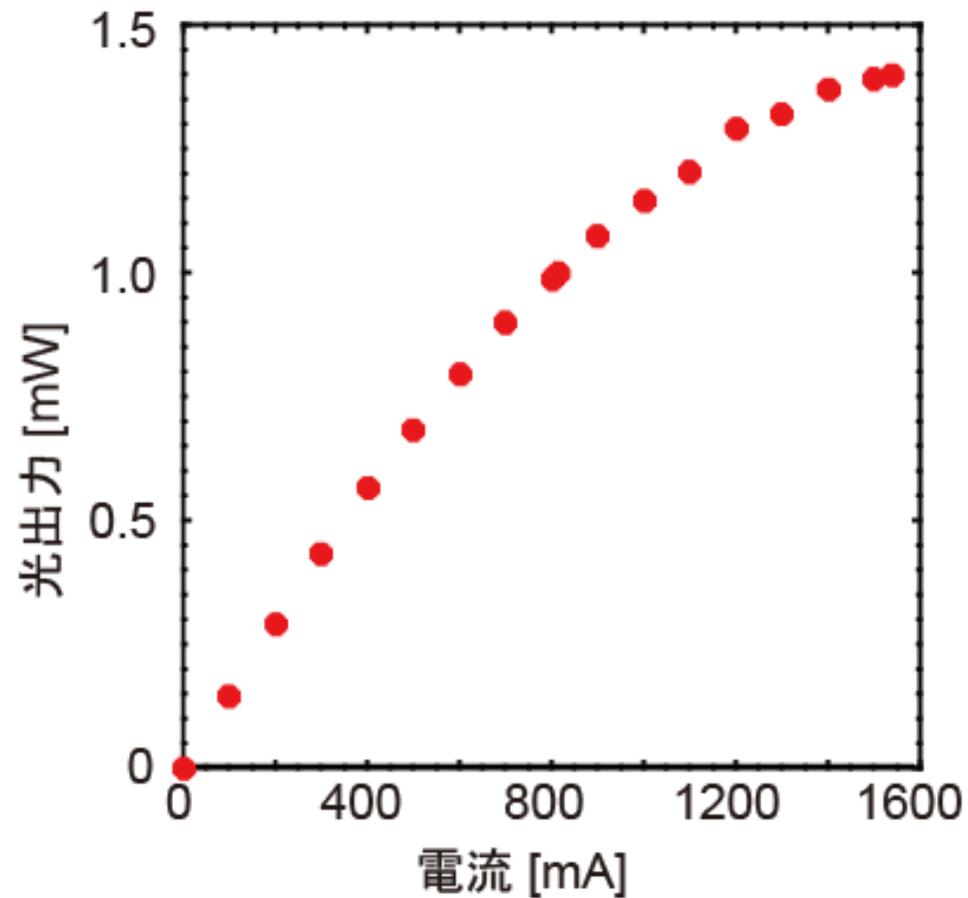
3cm角以内の光源を試作

発光スペクトル



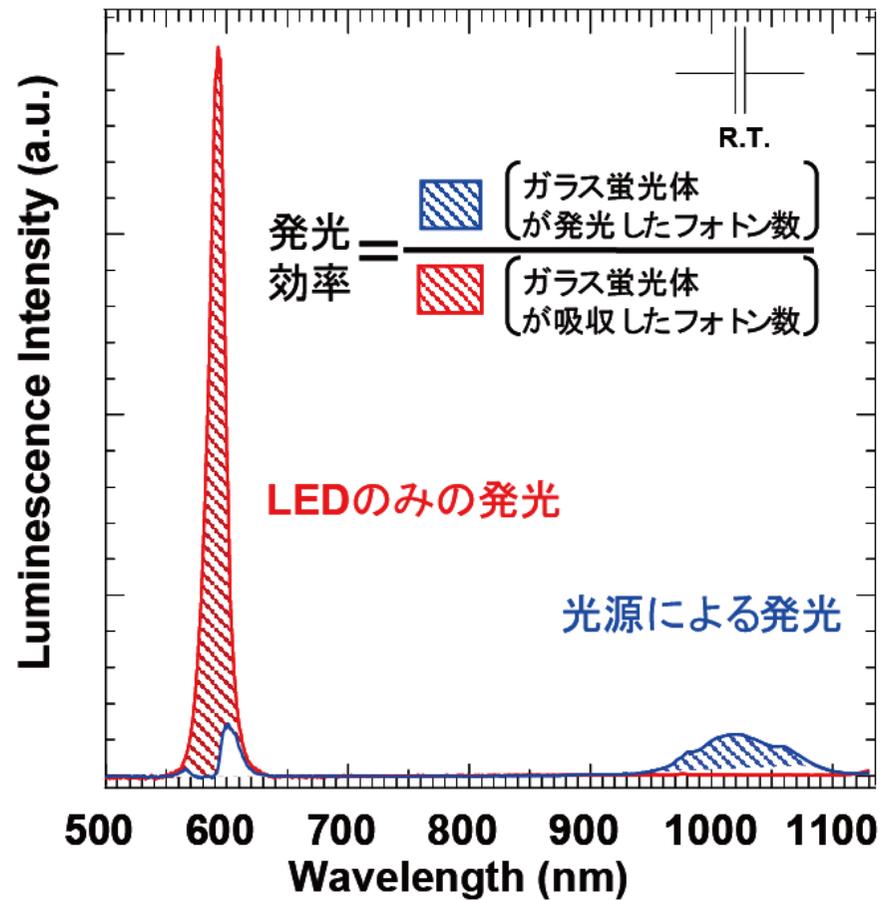
中心発光波長1014 nm、半値幅98 nm、
ほぼガウシアン形状のスペクトルを実現

光出力の測定



ミリワット級の赤外光を実現
実用検討が可能

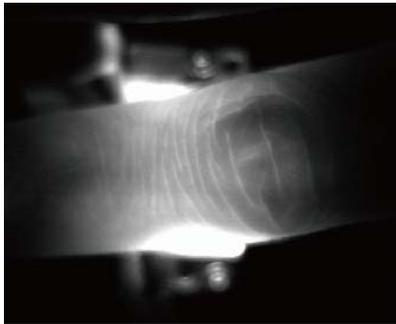
発光効率の測定



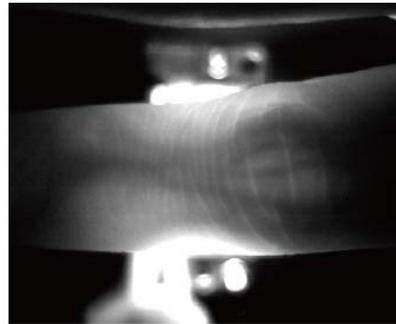
試作光源の発光効率は17%

光源の応用：指のイメージング

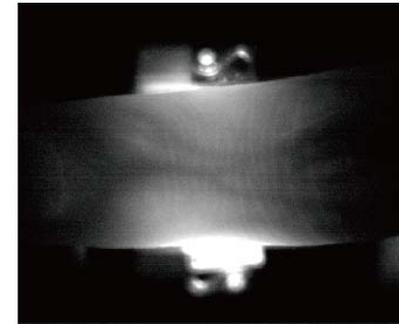
指の透過像



655 nm (市販 LED)



850 nm (市販 LED)



1020 nm (開発中光源)

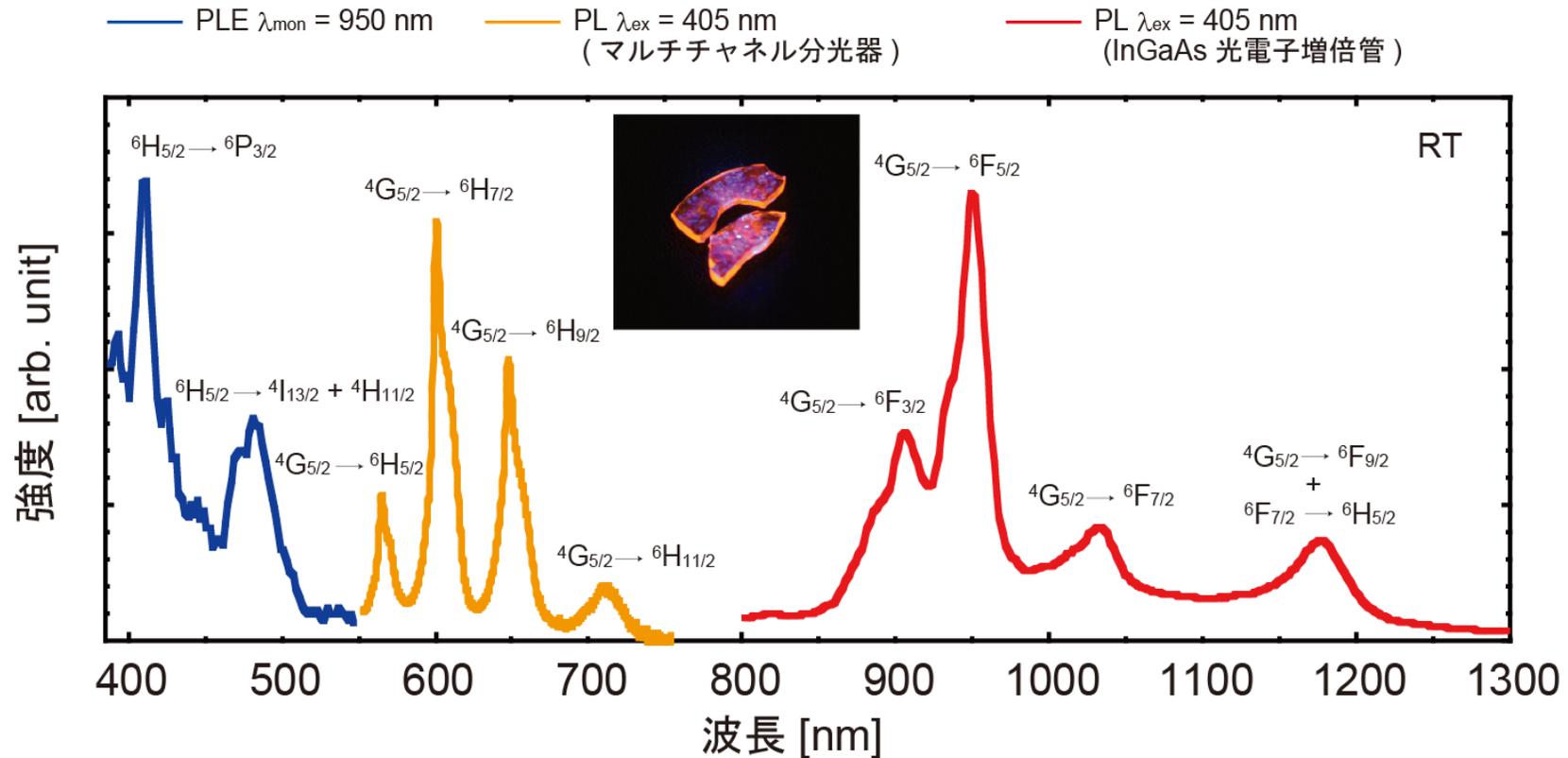
指の反射像



可視

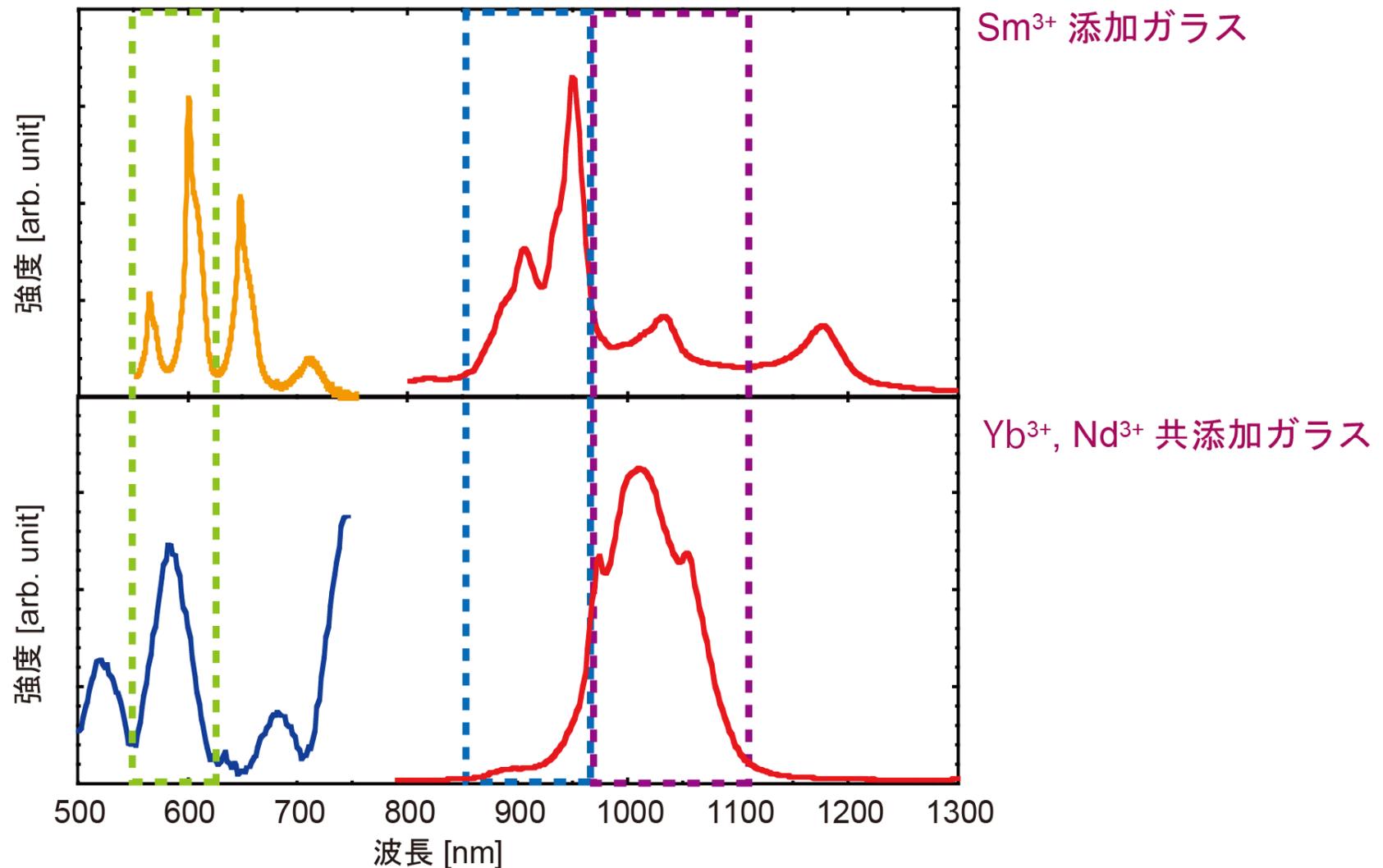
Sm³⁺添加ガラスの発光特性

1.1 Sm₂O₃-44.4Sb₂O₃-44.6B₂O₃-9.9Bi₂O₃



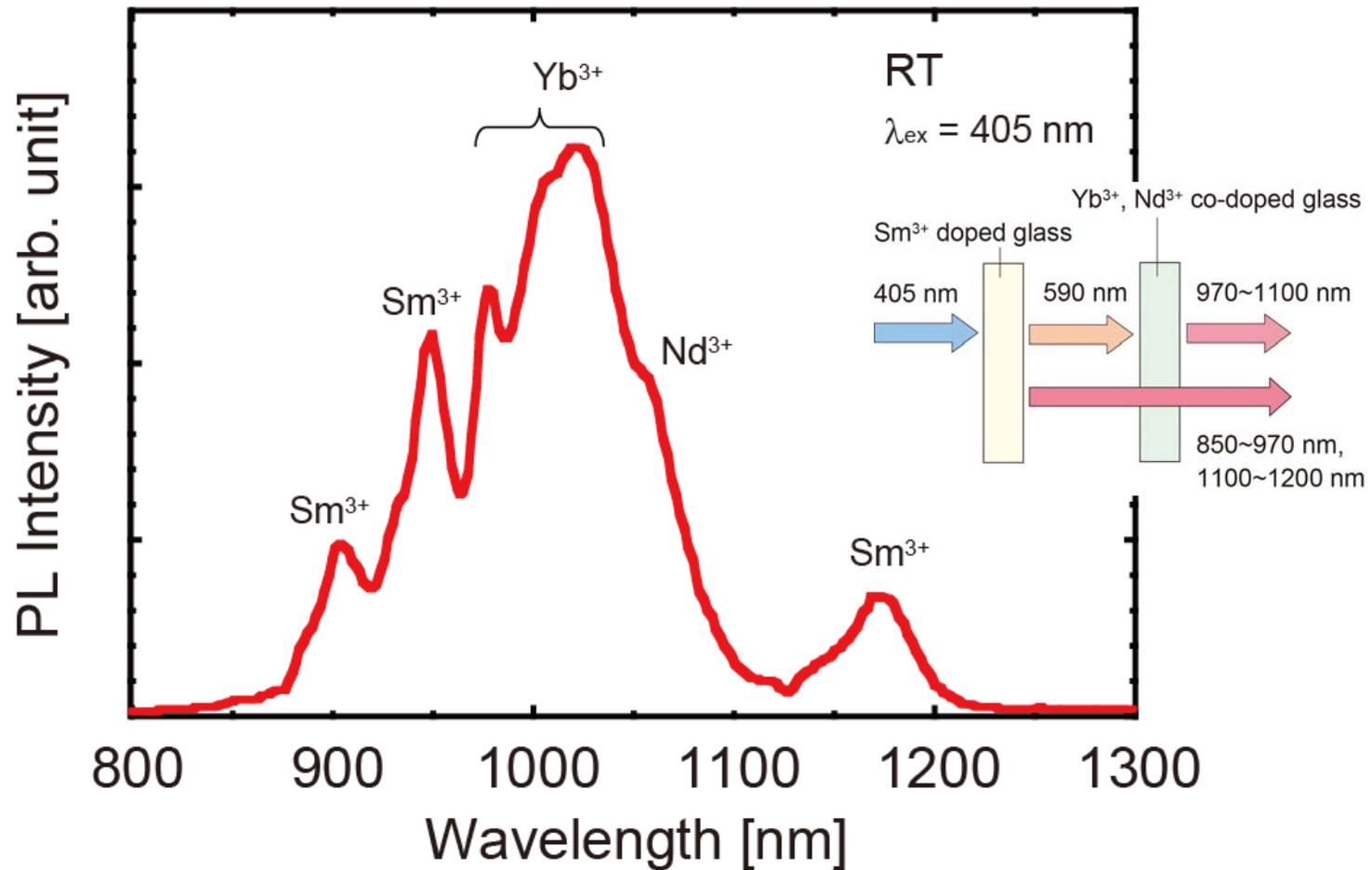
母体ガラスではなく、Sm³⁺の直接励起
可視域(オレンジ)、及び近赤外領域で発光

Sm³⁺添加ガラスと Yb³⁺, Nd³⁺共添加ガラスの比較



近赤外域でSm³⁺の発光とYb³⁺, Nd³⁺の発光が隣接
Sm³⁺の可視域の発光とNd³⁺の励起帯が一致

積層による広帯域化



Sm³⁺の発光とYb³⁺, Nd³⁺の発光が重なり広帯域化

まとめ

目的

近赤外広帯域光源を、蛍光体とLEDの組み合わせで実現する。

結果

Yb³⁺, Nd³⁺を添加したBi₂O₃-B₂O₃系ガラスを蛍光体に用いた。

Yb³⁺とNd³⁺を共添加した試料から近赤外発光が得られた。

Yb₂O₃, Nd₂O₃の濃度、試料厚さによりスペクトルが変化した。

中心発光波長1014 nm、半値幅98 nmのスペクトルが得られた。

光出力1mW以上が得られた。

17%の発光効率であると推定された。

Sm³⁺添加ガラスとの積層により、広帯域化可能である。

光源の実応用を目指して、共同研究等を遂行中