

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

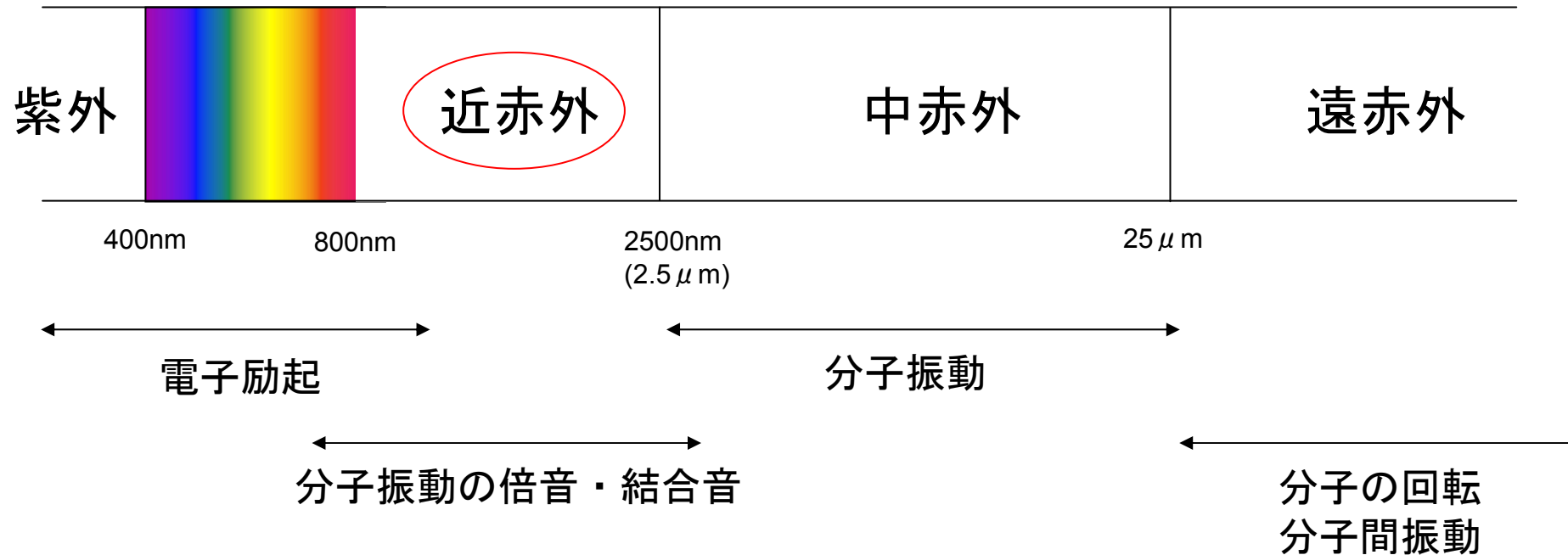
---

名古屋大学大学院工学研究科

瀧真悟

# 近赤外線の特徴

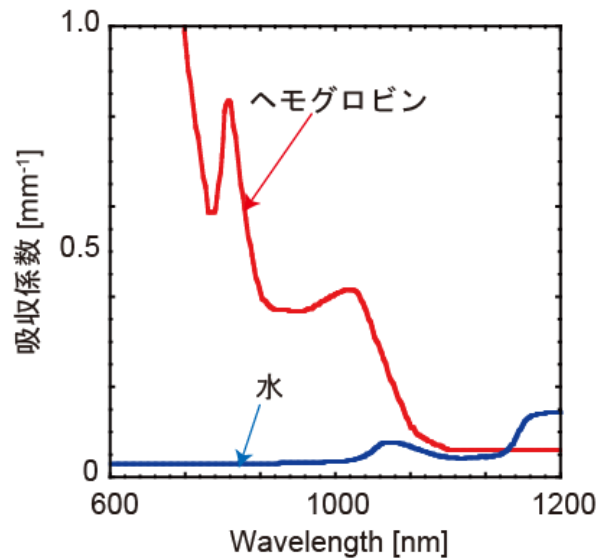
## 『近赤外線』の一般論



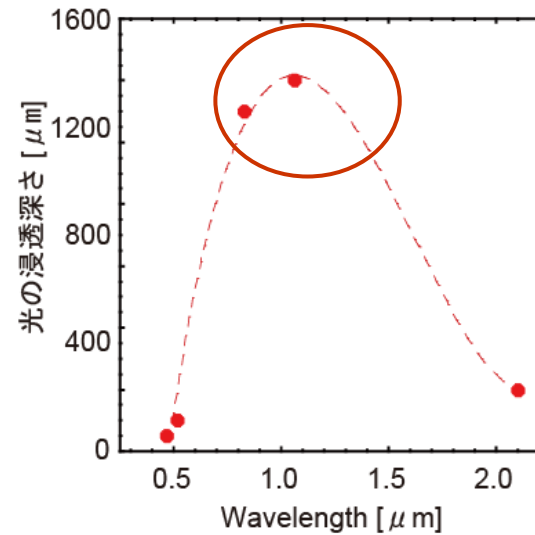
光の吸収が弱い → 内部まで浸透  
→ 非破壊、非侵襲

# 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



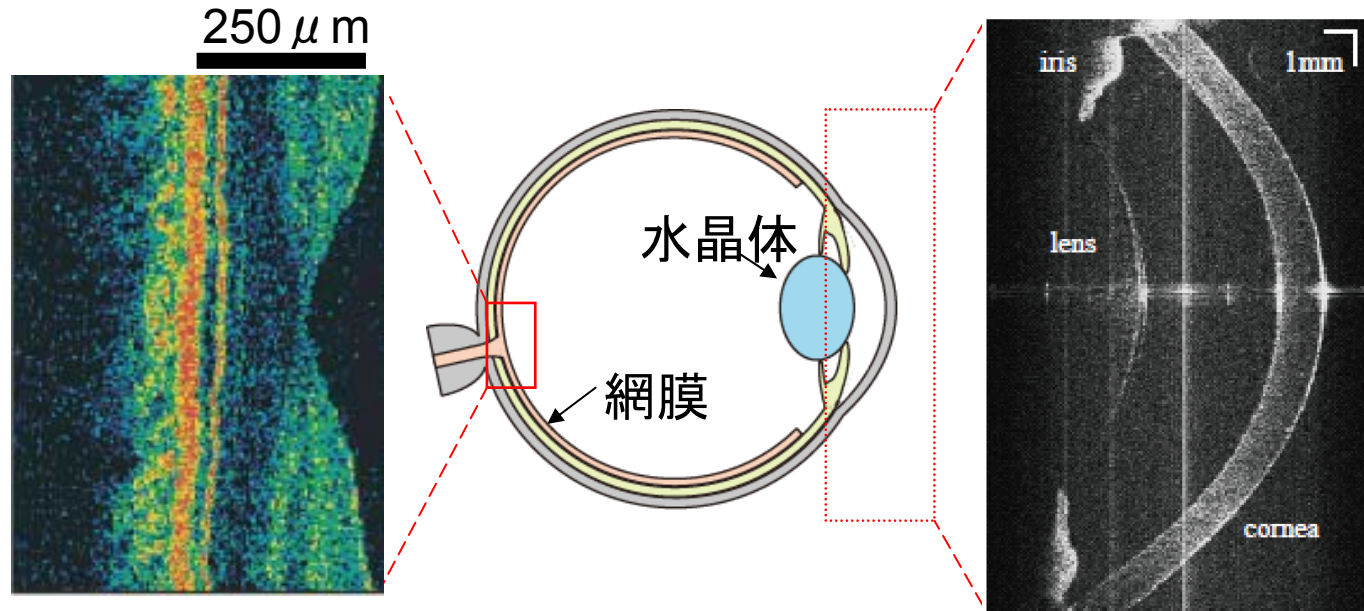
光の生体組織への進入深さと波長依存性

(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  $\mu\text{m}$ 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)

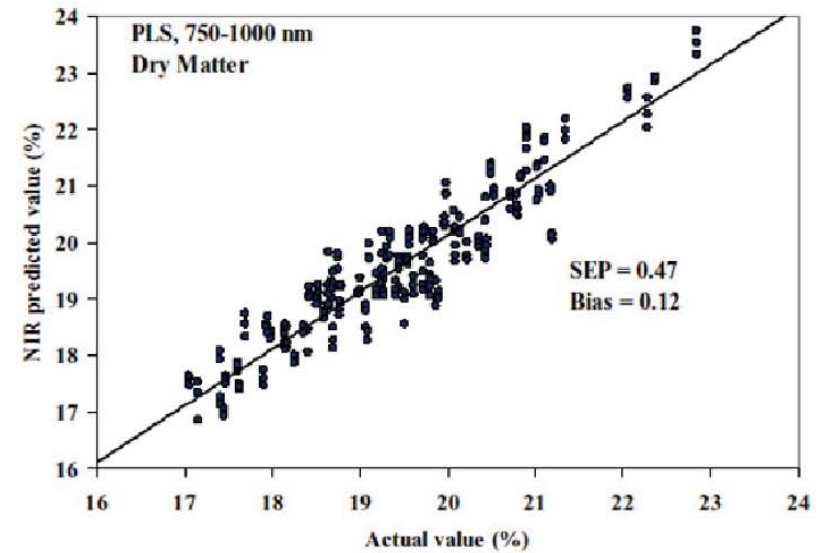
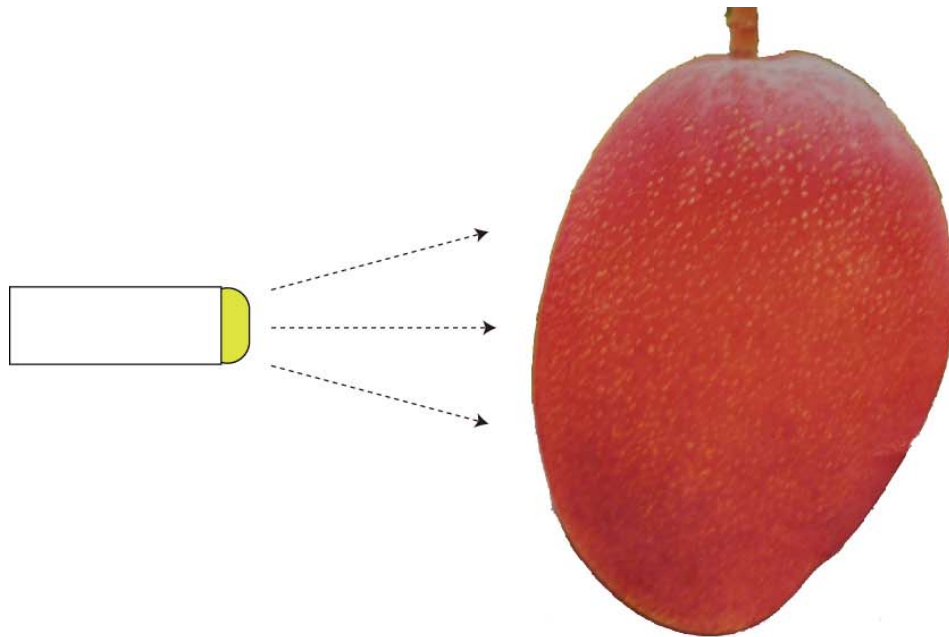
$$\text{分解能 } \Delta Z = \frac{2 \ln 2}{\pi} \cdot \frac{\lambda_c^2}{\Delta \lambda}$$

広帯域化により高分解能化  
(臨床装置で10  $\mu$  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	10 cm角程度	数年
市販SLD	0.8 $\mu$ m帯 1.3 $\mu$ m帯	30 nm	1 cm角以下	10年以上
市販LED	近紫外～近赤外	50 nm	1 cm角以下	10年以上

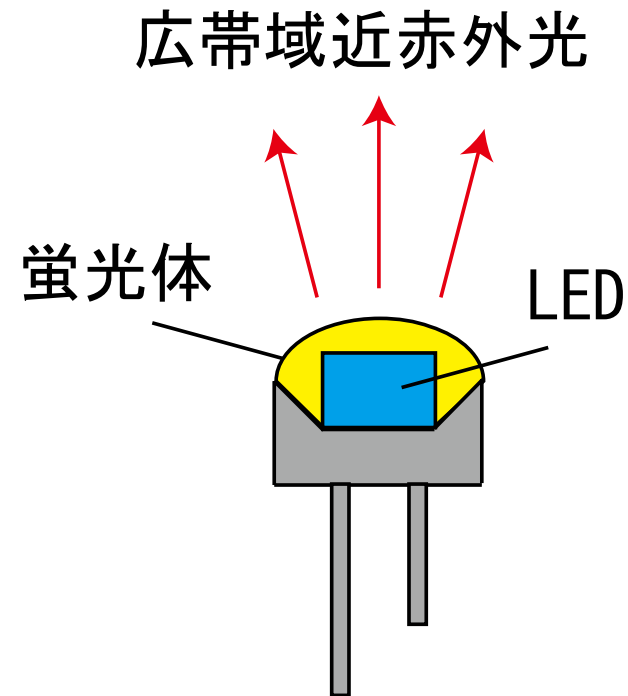
ハロゲンランプは、サイズが大きく、短寿命。  
半導体光素子は、半値幅が小さい。  
ハロゲンランプでは、電気的変調が困難。

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

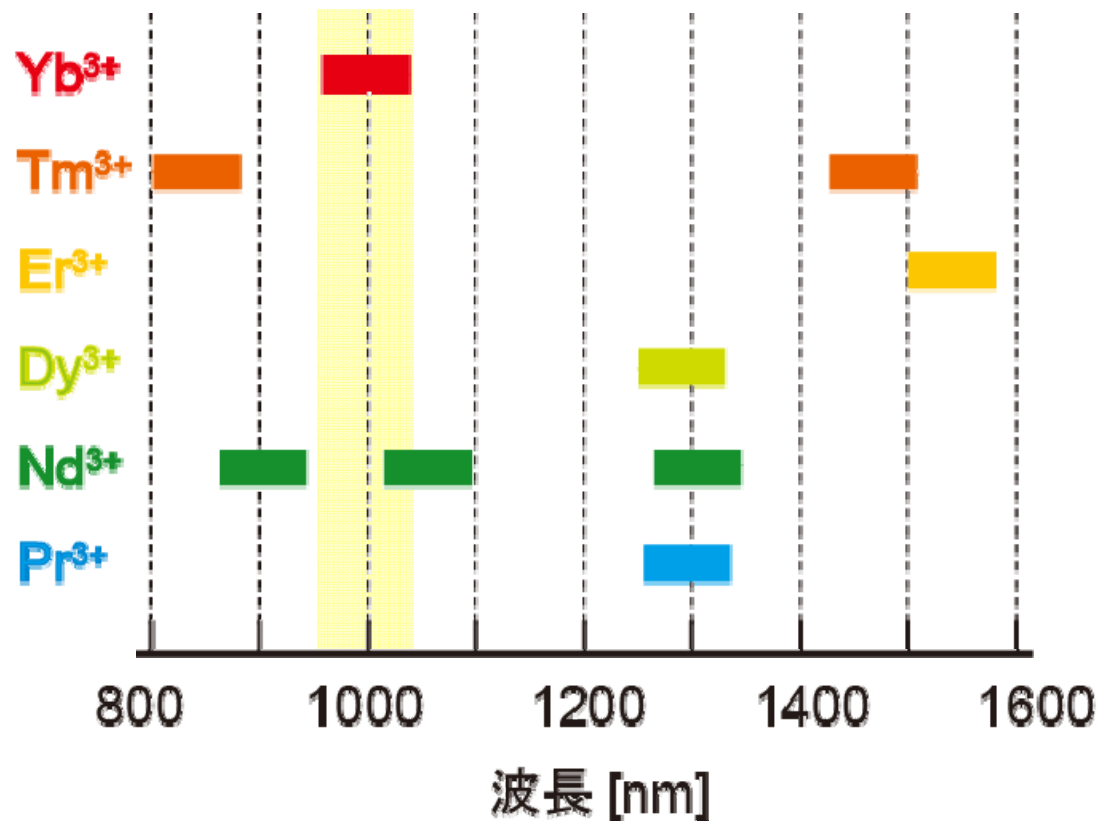


LED + 蛍光体 → 近赤外広帯域光源

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

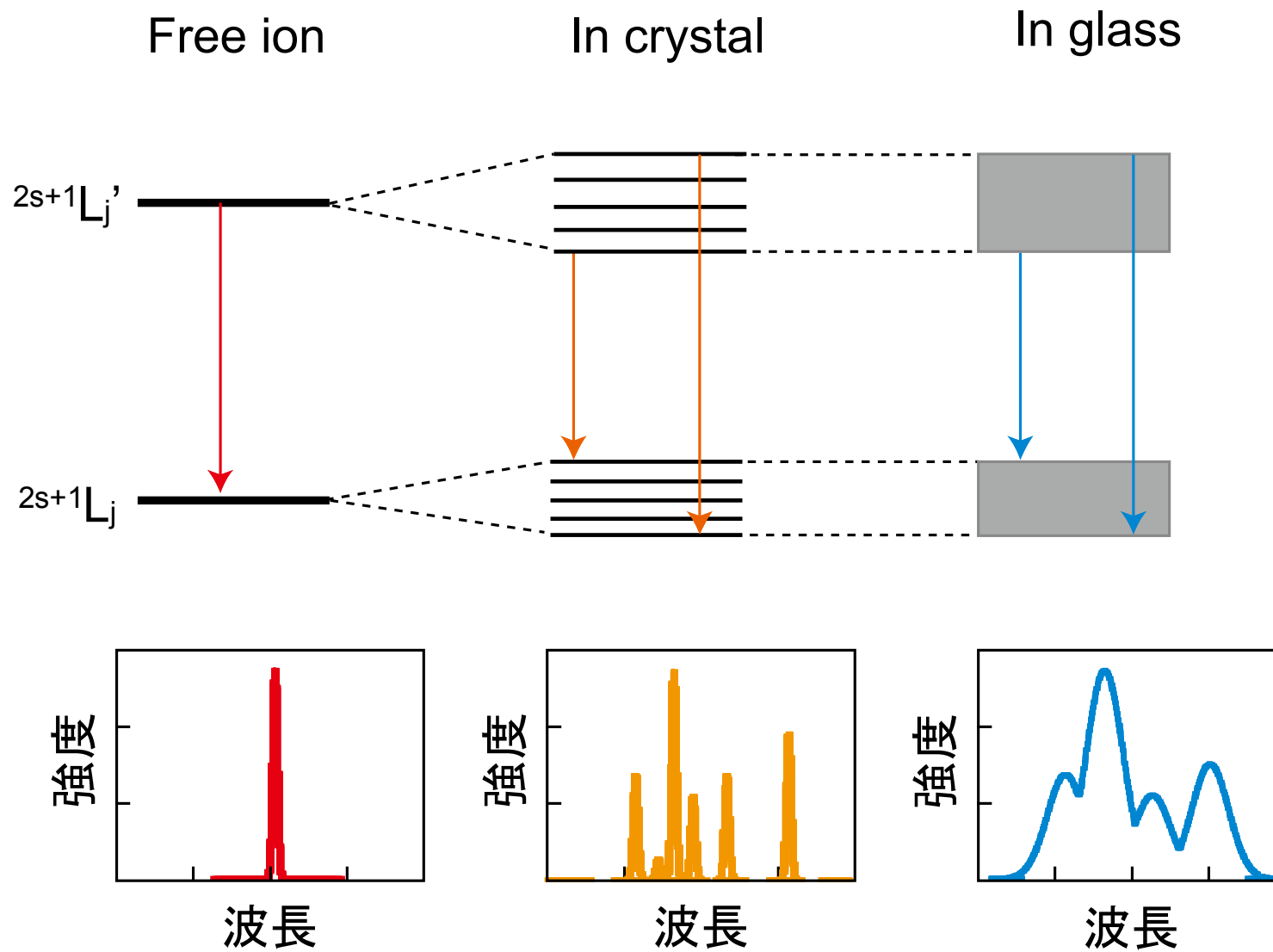
## 希土類イオンの発光波長



発光中心としてYb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>を選択



# 広帯域化の手段

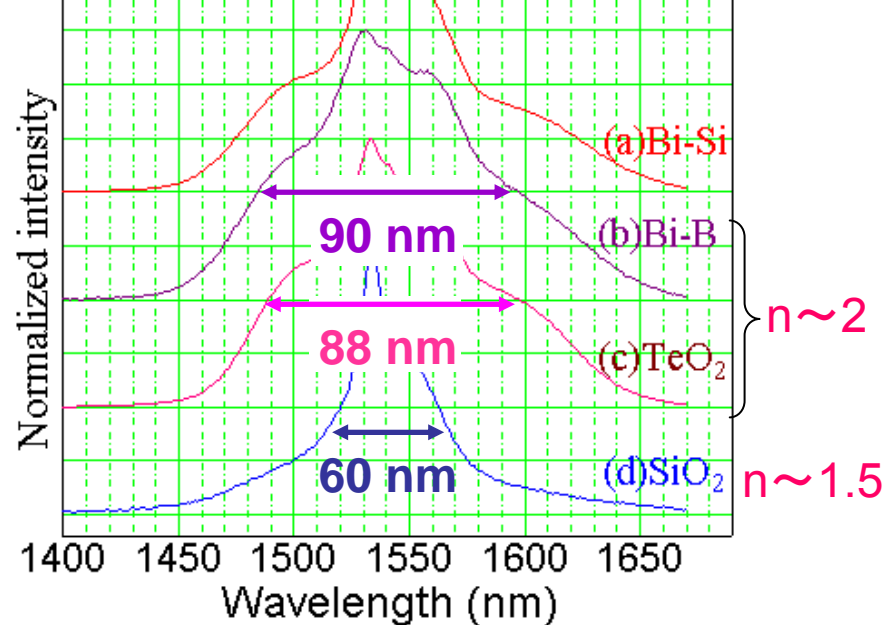


母体材料にガラスを採用

# 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

$\nu$ : 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Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスを選択

# 試料作製

## 原料

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

## 作製手順

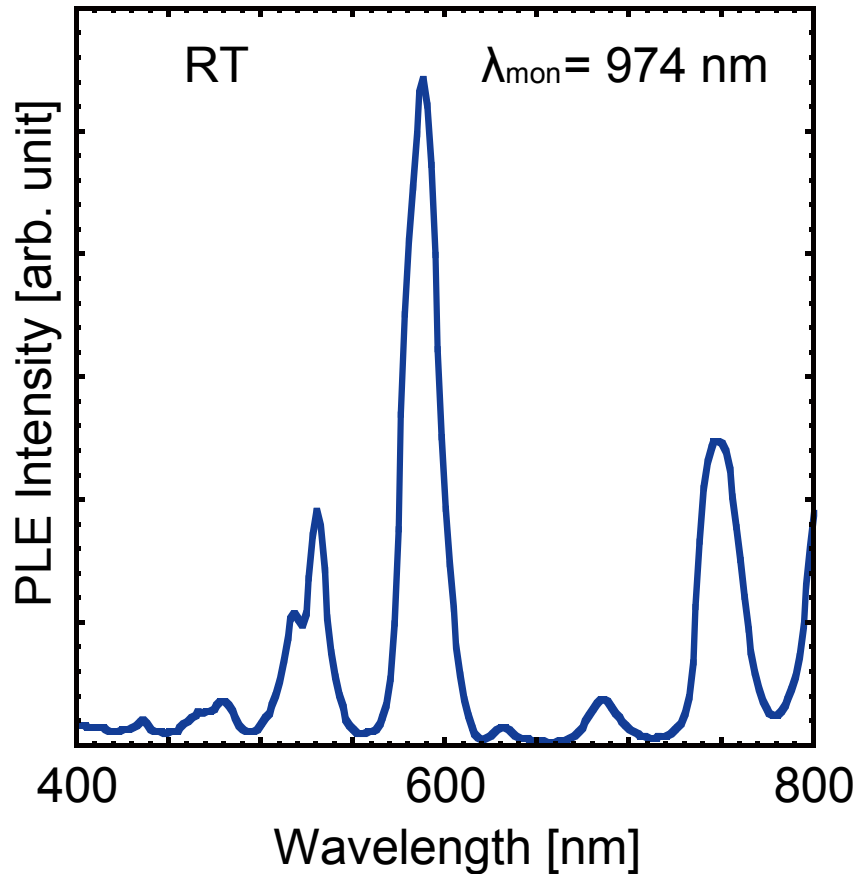
秤量 → 混合 → 溶融 → ステンレス板でプレス

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1(モル比)      1250°C, 10分

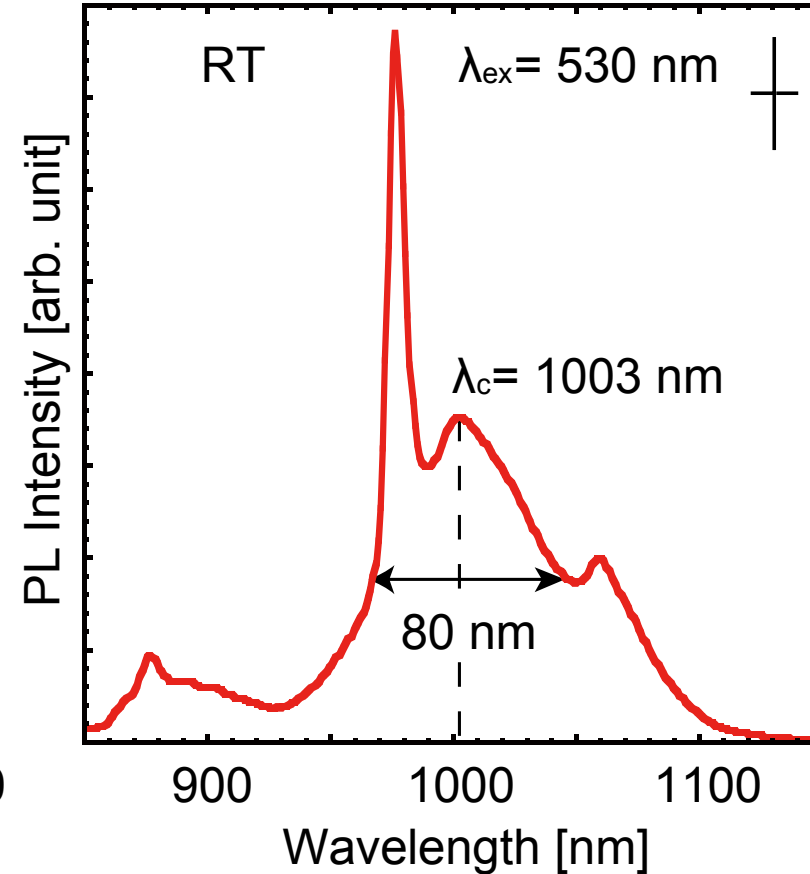


# 共添加試料( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 共に1.0 mol%)のPLE, PLスペクトル

## PLEスペクトル

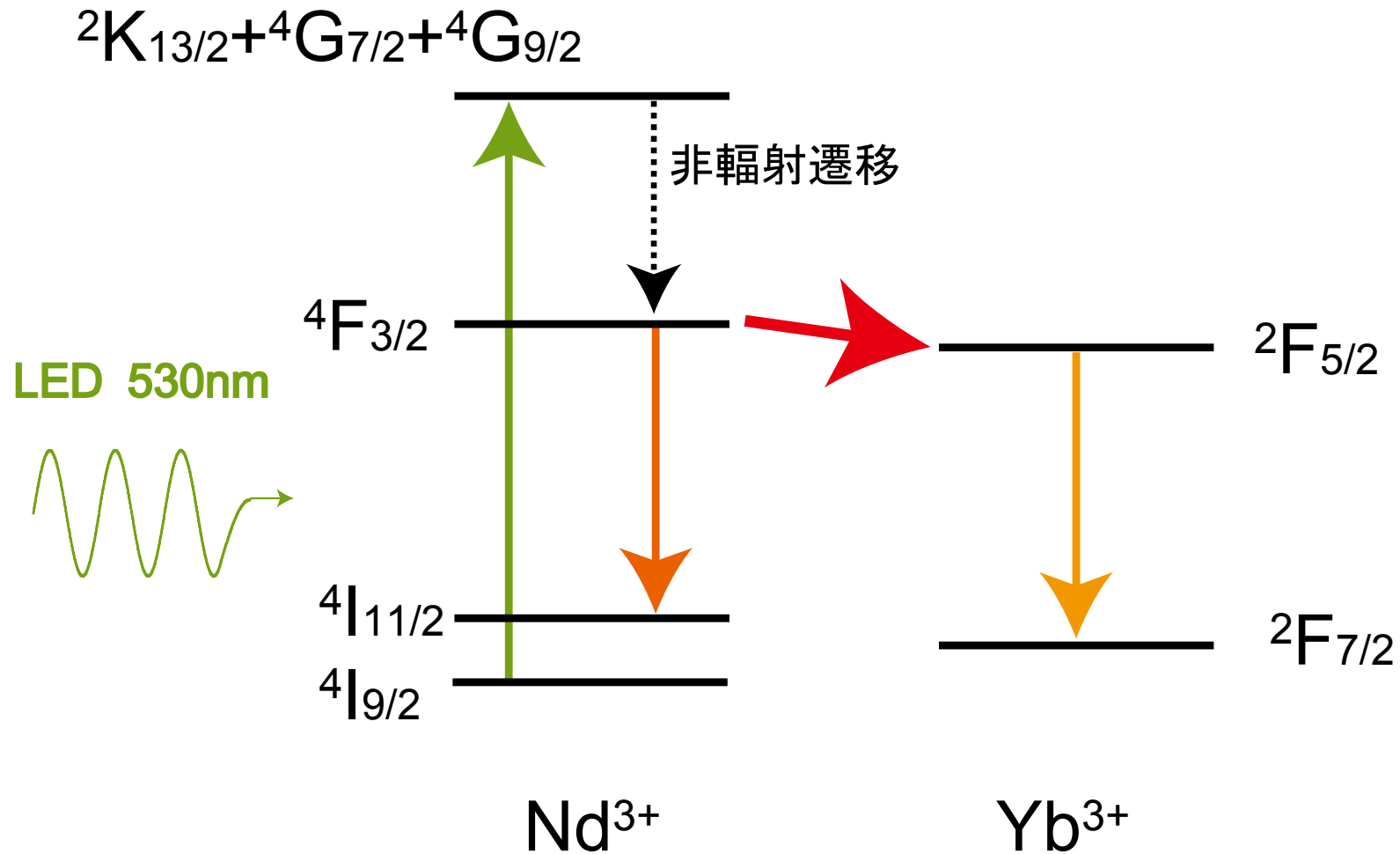


## PLスペクトル



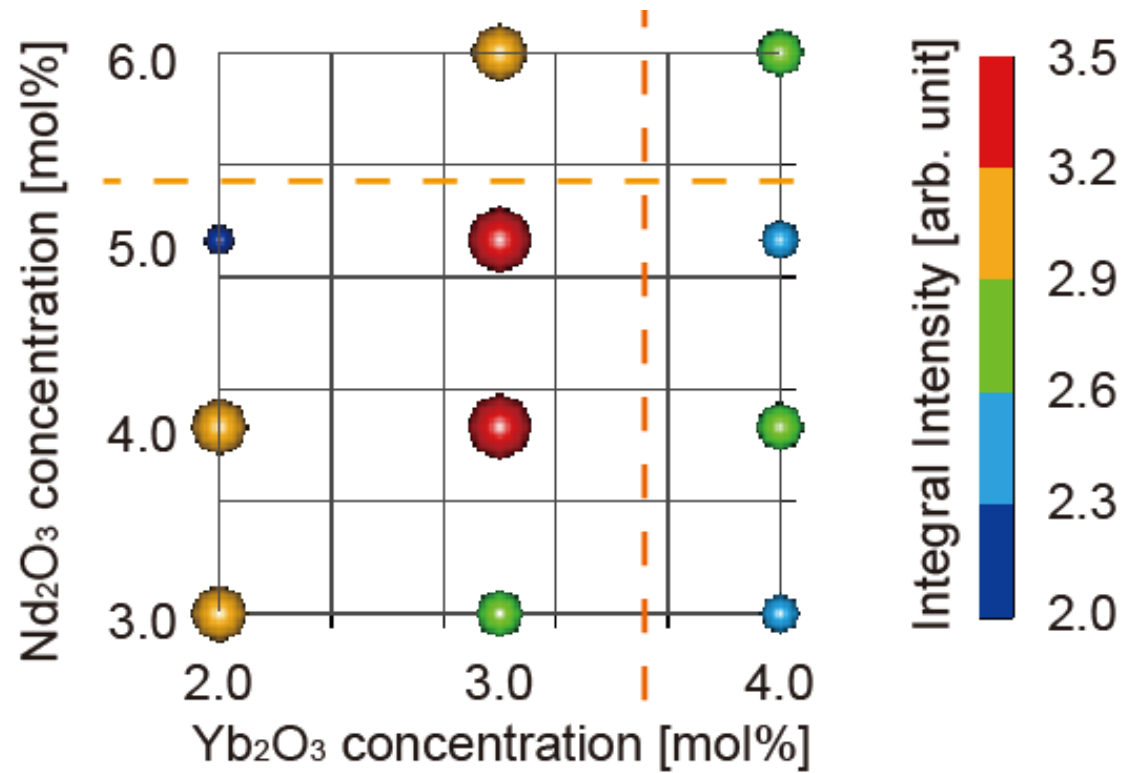
$\text{Nd}^{3+}$ の励起帯で $\text{Yb}^{3+}$ が強く発光  
半値幅は80 nm

# Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> 共添加試料の発光機構



Nd<sup>3+</sup>  $4F_{3/2}$  から Yb<sup>3+</sup>  $2F_{5/2}$  へのエネルギー移動

# PL積分強度の $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 濃度依存性

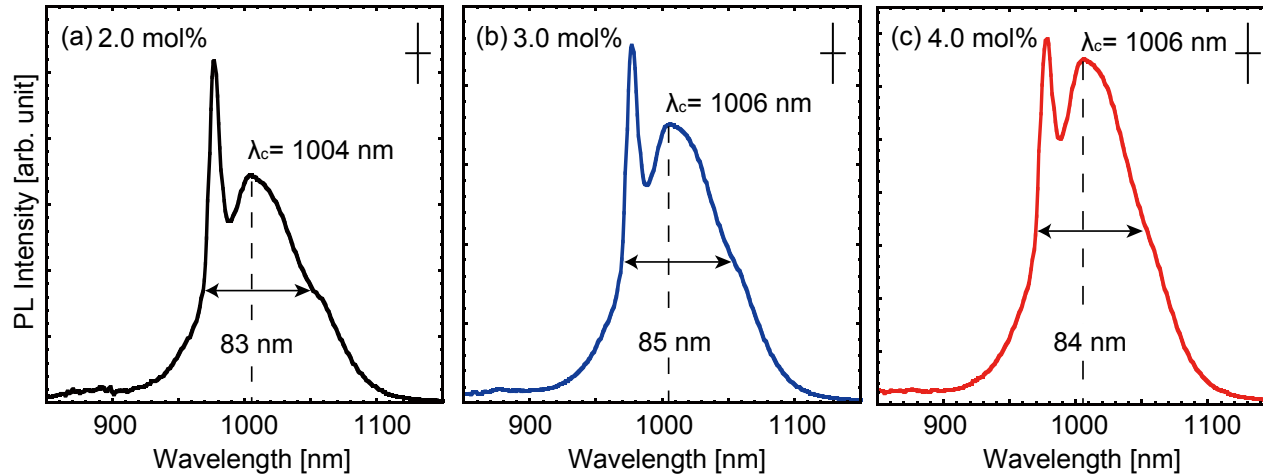


$\text{Yb}_2\text{O}_3$ は3.0 mol%以上で濃度消光

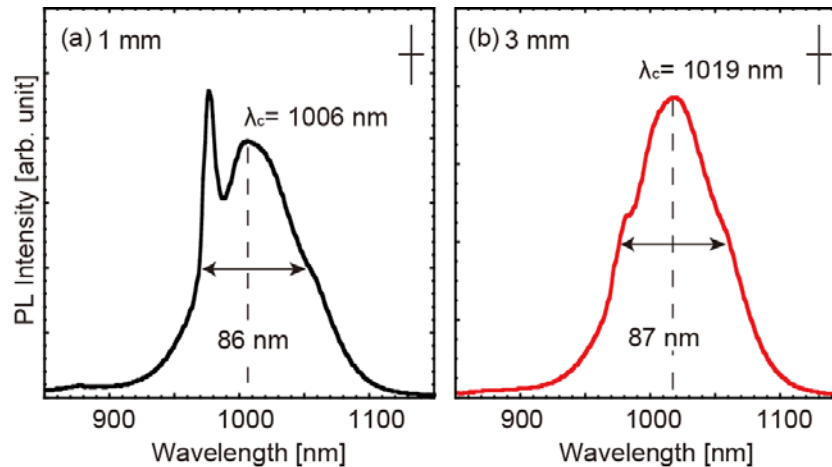
$\text{Nd}_2\text{O}_3$ は4.0mol%以上で濃度消光

# PLスペクトルのYb<sup>3+</sup>濃度、試料厚さ依存性

## Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度に対するPLスペクトルの変化 (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を4.0 mol%に固定)

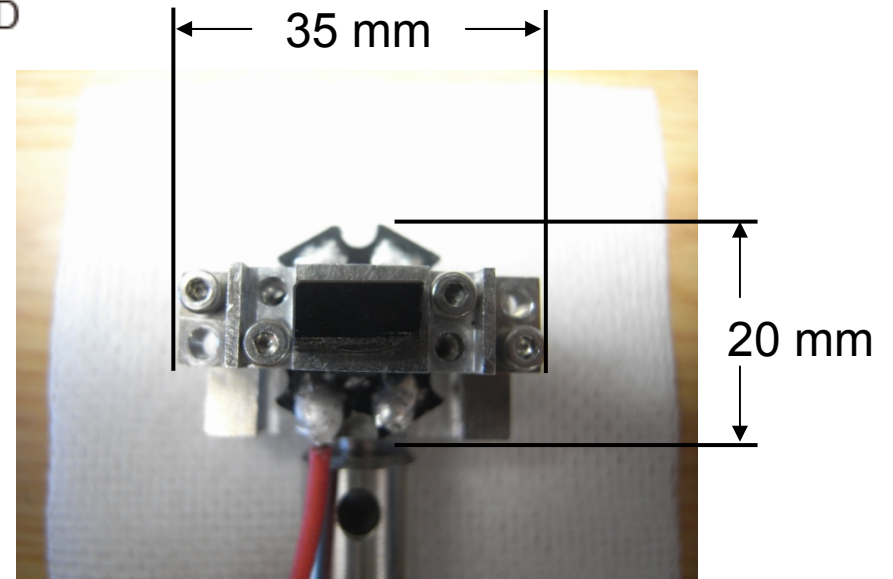
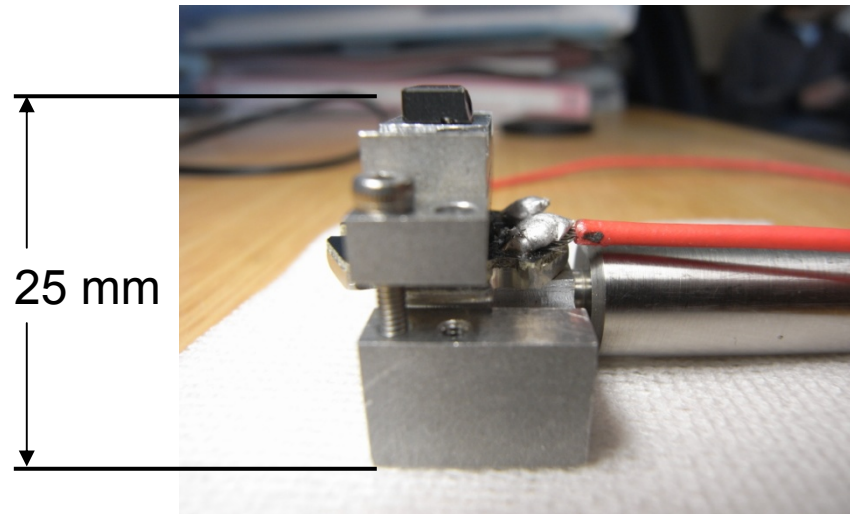
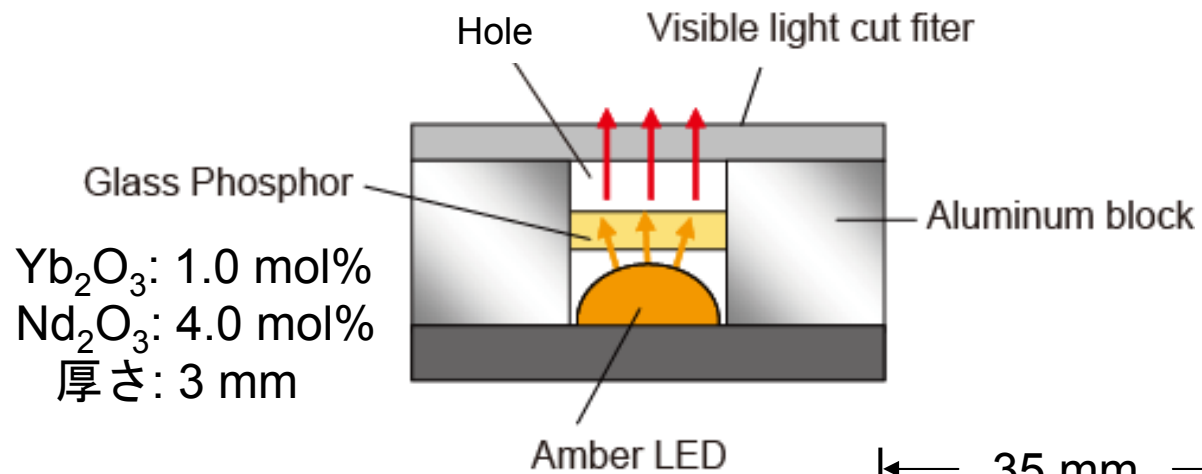


## 試料厚さに対するPLスペクトルの変化 (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を3.0mol%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を4.0 mol%に固定)



Yb<sup>3+</sup>濃度及び試料厚さ増加に対して鋭いピークは縮小

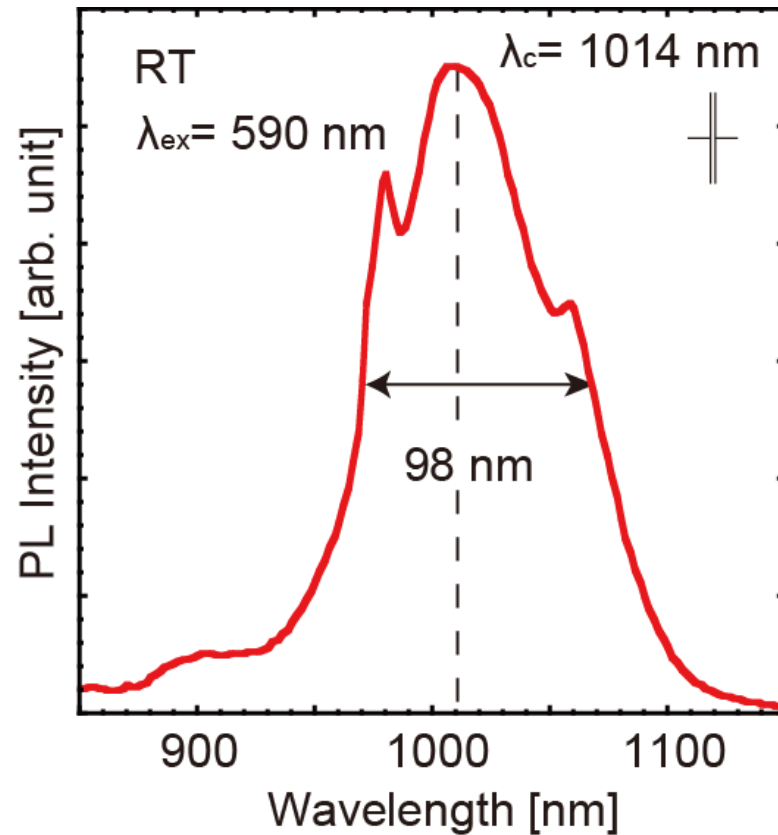
# 光源の試作



3cm角以内の光源を試作



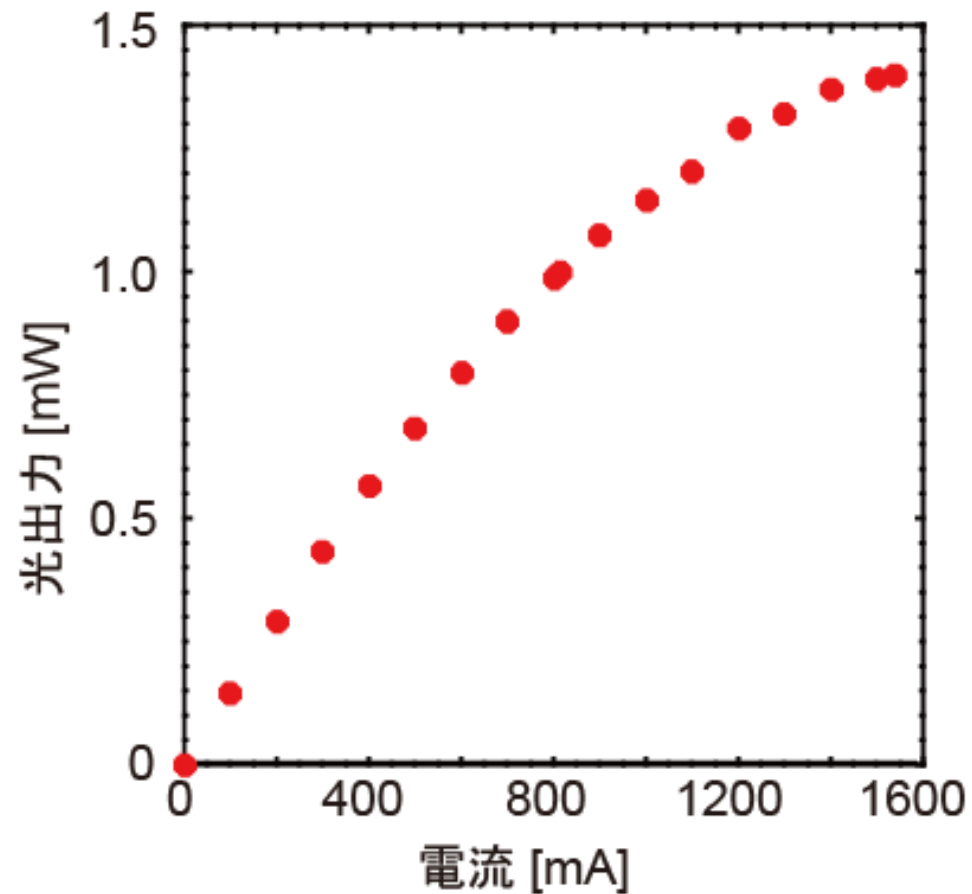
# 発光スペクトル



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

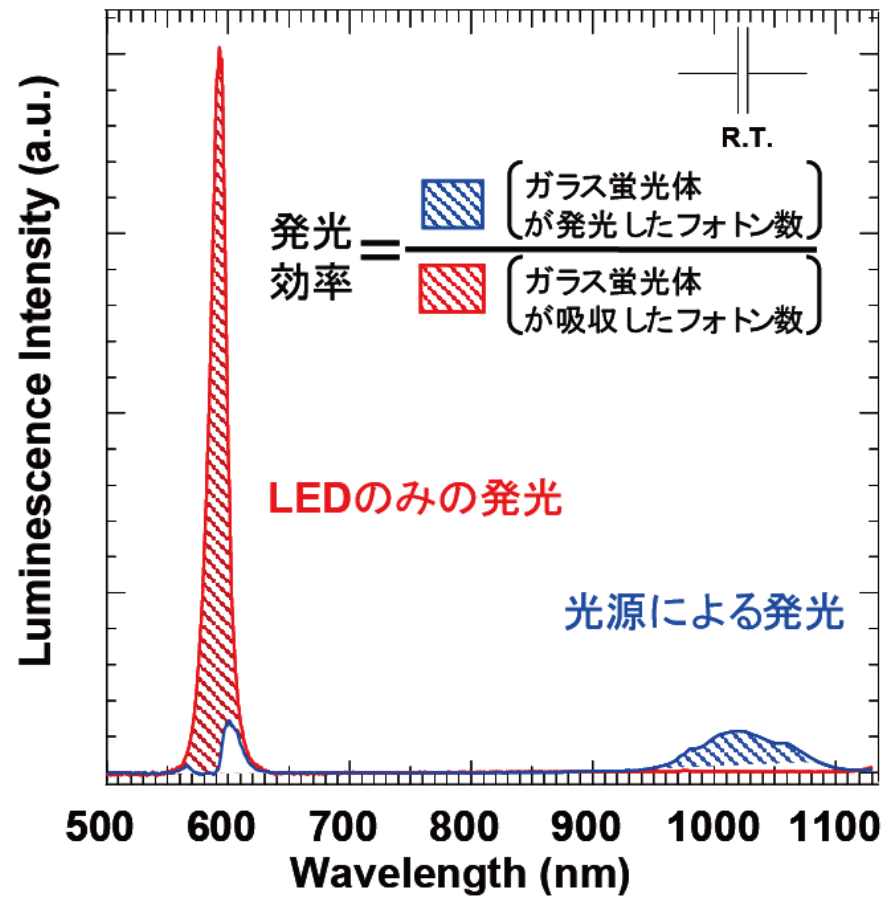
# 光出力の測定

---



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

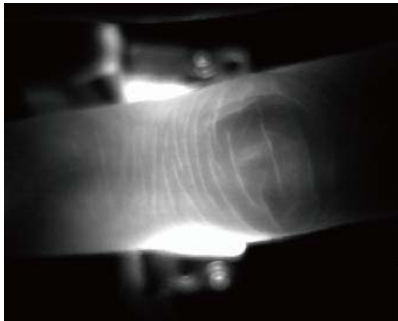


試作光源の発光効率は17%

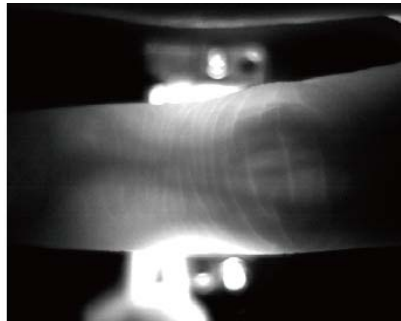
# 光源の応用：指のイメージング

---

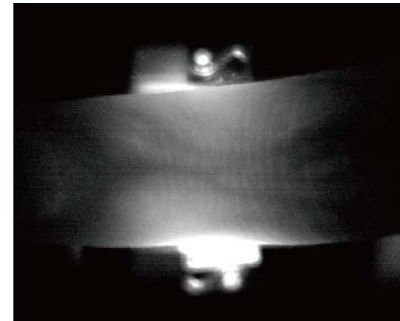
## 指の透過像



655 nm (市販 LED)



850 nm (市販 LED)



1020 nm (開発中光源)

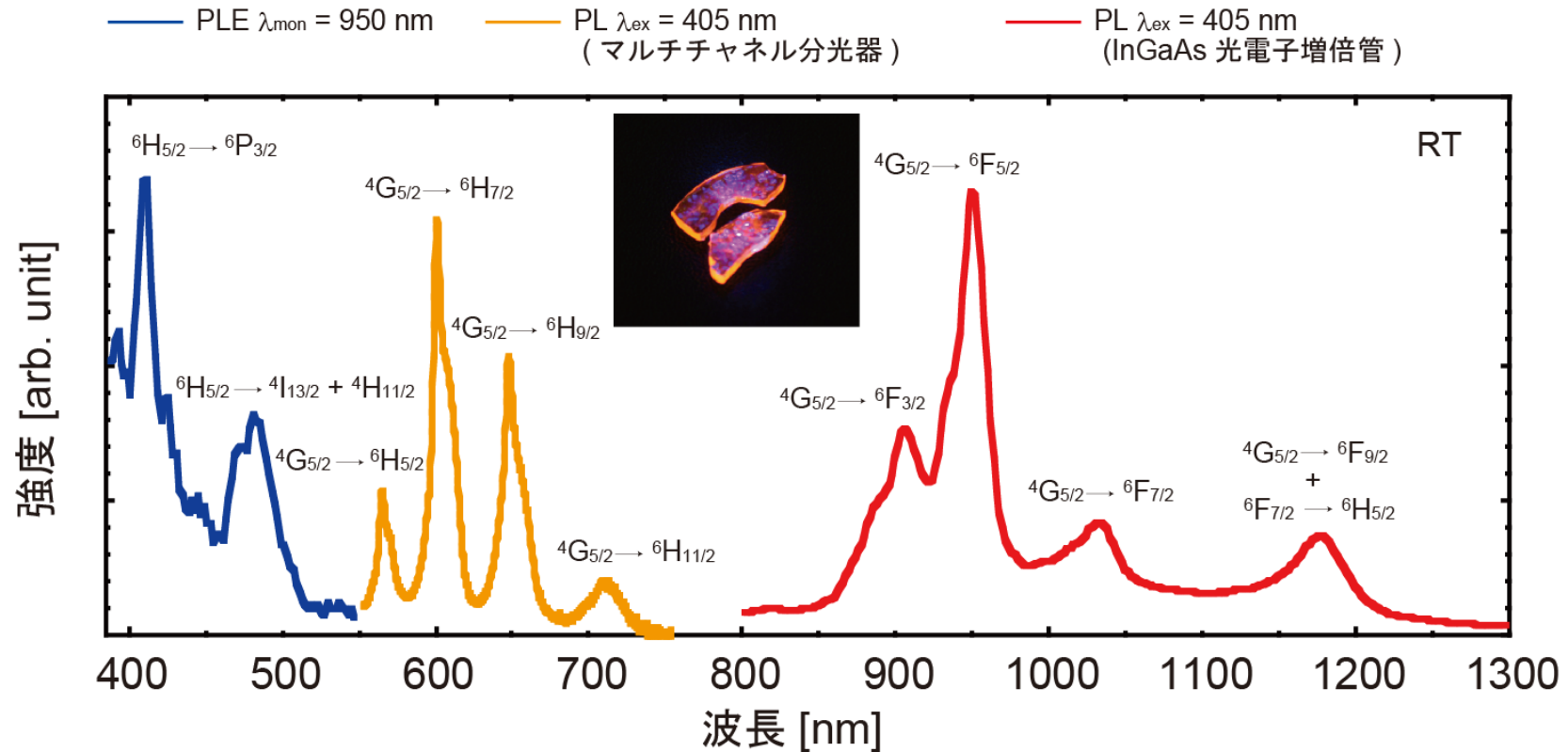
## 指の反射像



可視

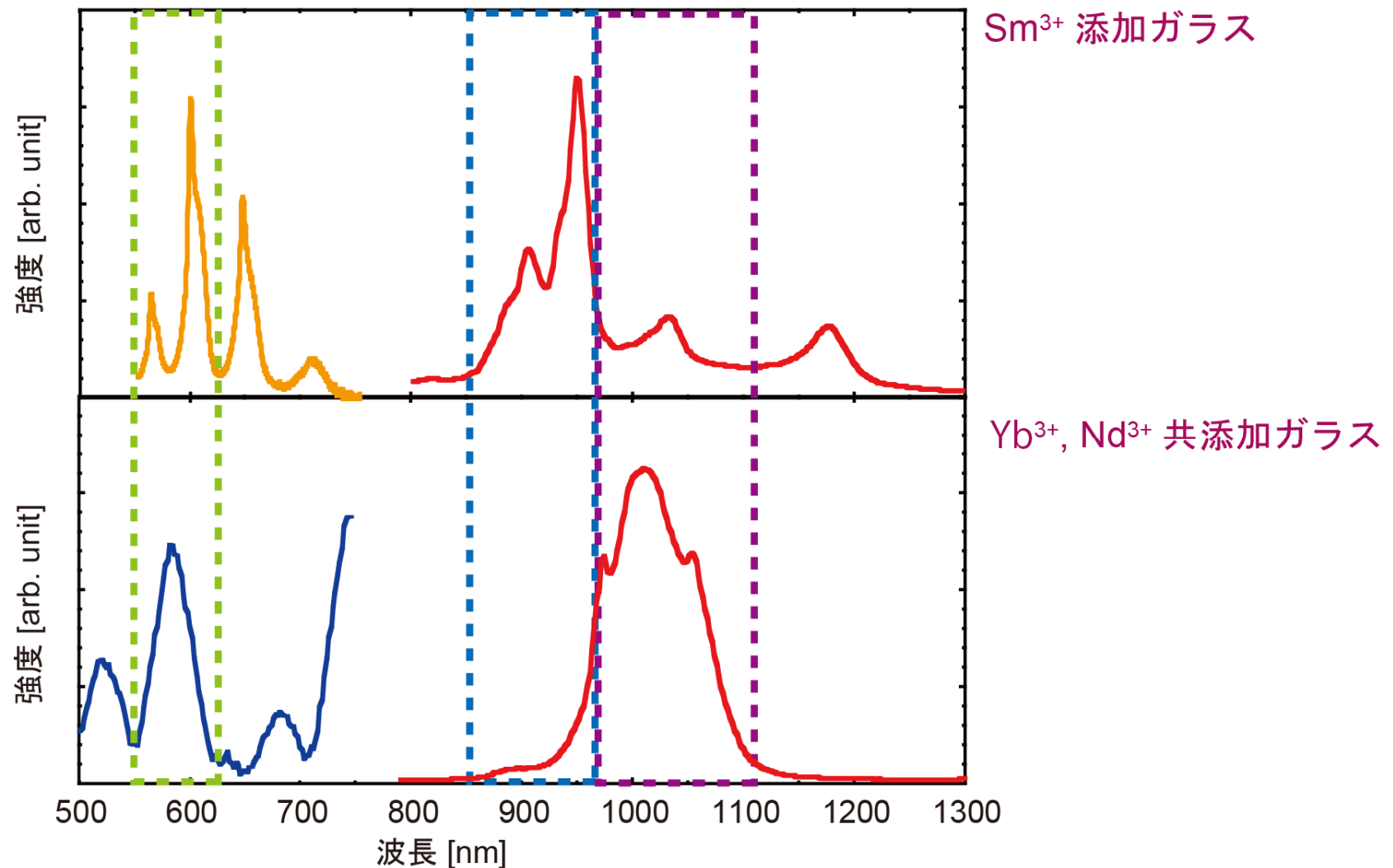
# Sm<sup>3+</sup>添加ガラスの発光特性

## 1.1 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-44.4Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-44.6B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-9.9Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



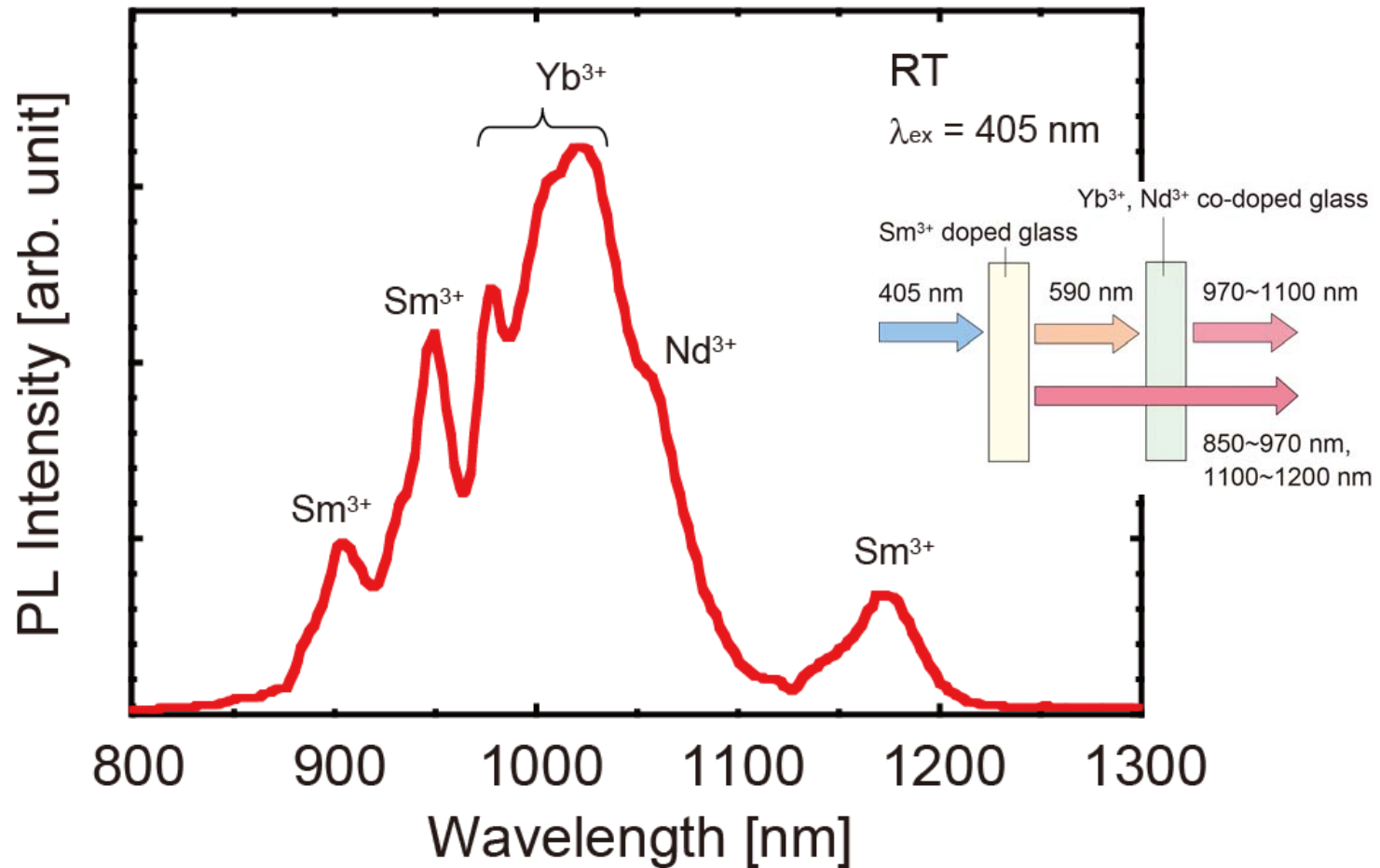
母体ガラスではなく、Sm<sup>3+</sup>の直接励起  
可視域(オレンジ)、及び近赤外領域で発光

# Sm<sup>3+</sup>添加ガラスと Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>共添加ガラスの比較



近赤外域でSm<sup>3+</sup>の発光とYb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>の発光が隣接  
Sm<sup>3+</sup>の可視域の発光とNd<sup>3+</sup>の励起帯が一致

# 積層による広帯域化



Sm<sup>3+</sup>の発光とYb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>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

Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>を添加したBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスを蛍光体に用いた。

Yb<sup>3+</sup>とNd<sup>3+</sup>を共添加した試料から近赤外発光が得られた。

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

Sm<sup>3+</sup>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