

アップコンバージョンとニューガラス

HOYA (株)材料研究所 虎溪 久良

New glasses for upconversion

H. Toratani

HOYA Corporation

1. はじめに

レーザー光は自然界に存在する光とは異なったユニークな光であり、そのコヒーレント性、指向性、波長の単一性を利用した、いろいろな用途が開発されています。

これまで、固体レーザーとして産業ベースで実用化しているのはNd³⁺イオンの1.06 μ 帯の発振を利用したものか唯一といっても過言ではないでしょう。もちろん、医療や通信・計測への応用を狙って、種々のレーザー、例えば、2.94 μ のEr:YAGレーザー、2.0 μ Ho:YAGレーザー、1.3 μ Nd:YAGレーザーなどが開発されていますが、

一方、光情報処理、光記録、光センサー、光化学反応等の分野において、短波長のレーザー（可視光、UV光）が要求されています。可視光レーザーとしては、He-Ne、Arイオンレーザーなどの気体レーザーが広く使われていますが、多くの応用において、より安定性、信頼性の高い“all solid state laser”が好まれます。固体レーザーで可視光あるいはUV光を得るには次の様な方法が考えられます。

- 1) 短波長のレーザー遷移をもつ活性イオンを用いる
- 2) 長波長のレーザー光を非線形結晶を用いて高調波変換する

従来、行なわれているのは、例えば、Nd:レーザ

ーの1.06 μ の光を非線形KDP結晶を通すことにより、2倍波の0.53 μ の緑色光、3倍波の0.35 μ のUV光を得る方法です。一方、短波長のレーザー遷移を利用する場合の問題は、さらに短波長の光源が励起に必要な点にあります。一般に、この様な光源で効率の良いものが無いことから、直接短波長発振の固体レーザーは実用化されていません。しかしながら、ここで、“アップコンバージョン”というユニークな過程を用いることで、長波長の励起光から、より短波長のレーザー光が得られることが見出されています。この過程は、多光子吸収、即ち、低いエネルギーをもった光子（光子）が2つ、あるいは3つ協奏的に1つの活性イオンに作用することによって、より高いエネルギー準位にイオンを励起することからなります（Fig.1）。このアップコンバージョンを利用したレーザーは、近年、高出力の半導体レーザーが励起光源として使えるようになったことから、コンパクトな可視、UVの全固体レーザーの開発を目的として研究が盛んになりつつあります。

一方、半導体レーザーの短波長化というのは、オプトロニクス産業の種々の分野において、短波長の固体レーザーにとって手強い競争相手ではありません。現在の研究状況からみると、緑色の半導体レーザーの出現には、まだかなりの年月を必要とすると考えられますが、一方で、非線形材料を

用いた高調波変換により, 800 nm 付近の赤外光から 400 nm 付近の青色光を得ようとする研究が進められており, 最もホットな開発テーマとなっています。しかしながら, 半導体レーザーの光は, レーザー光として見た場合, “質”の良くない光であること, ピーク出力を大きくできないことなどの欠点があり, 固体レーザーとの棲み分けがなされることは明らかです。

さて, 短波長固体レーザーの中でのアップコンバージョンレーザーの位置づけはどうなっているのでしょうか。非線形結晶を用いて高調波変換をする方法は, 効率をあげるために位相整合条件を必要とすること, デバイスとして励起光源, レーザー材料, 非線形結晶の最低3つの素子が必要であることが多少のデメリットになるかもしれませんが, よりシンプルなデバイスを作る手段として興味ある方法の一つは, 非線形性とレーザー特性を合わせ持った結晶 (Self SHG レーザー結晶) を用いることであり, Nd: LiNbO₃, Nd: YAL₃(BO₃)₄などの結晶から, 高調波変換された緑色の光が直接得られています。さらに, 0.9 μm のレーザー遷移を利用すれば, 0.45 μm の青色レーザー光が直接得られる可能性もあります。デバイスとしては素子の数が減り, シンプルになりますが, 位相整合条件を満たさねばならない点は同じであり, Nd³⁺の場合の様に, 1.06 μm の高調波 0.53 μm において, Nd³⁺ イオンの吸収バンドが存在すると高調波の吸収が生じるため, 出力が大きくできないとい

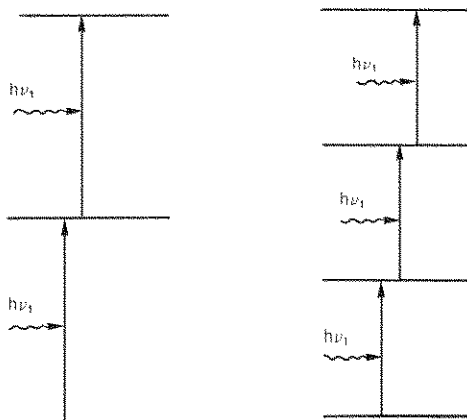


Fig. 1 Upconversion processes (examples)

た欠点もあります。これに対して, アップコンバージョンを利用したレーザーは, 光非線形効果による高調波発生とは異なるため, ガラスにおいても可能であるという特長があり, かつ, デバイスとしてもシンプルな構成にすることができるといふ点で非常に興味あるものと言えます。本稿では, アップコンバージョンレーザーの研究の経緯と現状について紹介したいと思います。

2. 結晶における研究

アップコンバージョンによる発光が初めて観測されたのは, Yb-Er ドープのゲルマネートガラス¹⁾であった(1966)にも拘らず, それ以降の研究は, さらに発光効率の高い結晶材料に焦点が移っていました。その応用として考えられたのは, 赤外光 LED の可視光変換, 赤外光検出器などです。1970年代の初頭までには, 各種の希土類イオンの組み合わせについて, アップコンバージョン発光が詳細に研究され, それらの励起のメカニズムとして種々のものが提案されています。可視光レーザーも 1971年には既に Yb-Er: BaY₂F₈結晶において, Er³⁺の ⁴S_{3/2}-⁴I_{15/2}(0.55 μm)の遷移で実現していますが²⁾, その後, 最近に至るまで研究は活発ではありませんでした。その理由として考えられるのは, レーザーとして効率が低く, かつ発振にかなりの低温(77°K以下)を必要とすることから実用的でなく, 非線形光学結晶を用いた高調波変換による可視光発生に比べて優位性が認められなかったためと思われます。ところが, 最近になって半導体レーザーを含む, 各種レーザー励起による可視光のアップコンバージョンレーザー発振が報告されています。これは, 高出力の半導体レーザーの実用化を機に, コンパクトな可視固体レーザー, 特に青色あるいはUV固体レーザーの開発を狙った動きと考えることが出来るでしょう。

さて, 数多くの Yb-Er 共ドープ結晶について調べられたアップコンバージョン発光特性から, 以下のようなことが明らかになっています。

- 1) 緑色の発光 (0.55 μm: ⁴S_{3/2}-⁴I_{15/2}) に対しては弗化物結晶, 赤色の発光 (0.67 μm: ⁴F_{7/2}-⁴I_{15/2}) に対しては弗化物とオキシハロゲン化合物結晶, 緑と赤の発光を同程度の効率で得た

い場合には酸化物あるいはオキシ硫化物結晶が望ましい、しかし、絶対的な発光効率としては弗化物結晶が最もすぐれている。

- 2) 母体結晶のフォノンエネルギーが 400 cm^{-1} 以下の場合、緑の発光が強く、 500 cm^{-1} 以上では赤の発光が強い。
- 3) 酸化物結晶では、Er-O間の距離の増大、カチオンの原子番号の増大、 Er^{3+} イオンの配位子場の対称性の低下、に従い、発光強度が増加する。
- 4) 弗化物結晶でも、Er-F間の距離の増大、 Er^{3+} イオンの配位子場の対称性の低下と共に発光強度は増加する。

- 5) $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ のエネルギー伝達効率が大きくなる様な、最適のフォノンエネルギーをもつ一方、 Er^{3+} イオンの多フォノン緩和を抑えるためには、フォノンエネルギーは小さい方がよい、という相矛盾する条件がある。

ここで、3)、4)の条件は、フォノンエネルギーが小さいこと、 Er^{3+} イオンとフォノンのカップリングが弱いこと、および、輻射遷移確率が大きいことに対応しています。

結晶で、これまでに報告されているアップコンバージョン発光を Table 1 に示します(必ずしも、全てを網羅してはおりません)。なお、ここで①と付けたのはレーザー発振がなされたことを表わし

Table 1 Upconversion emissions observed in crystals

	Doped ions	Transition	Emission wavelength (μ)	Pump wavelength (μ)
①	Yb—Er	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0.55	0.97
		$^2\text{H}_{11/2}$	0.52	//
		$^4\text{F}_{9/2}$	0.65~0.67	//
		$^2\text{H}_{9/2}$	0.41	//
		$^4\text{G}_{11/2}$	0.38	//
		$^2\text{P}_{3/2}$	0.32	//
		$^2\text{K}_{13/2}$	0.30	//
①	Er—Er	$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0.98	1.54
①		$^4\text{I}_{9/2}$	0.81	1.54
①		$^4\text{F}_{9/2}$	0.67	1.54, 0.7, 0.97
①		$^4\text{S}_{3/2}$	0.55~0.56	1.54, 0.79, 0.97
①		$^4\text{F}_{5/2}$	0.45~0.47	1.54
①		$^2\text{H}_{9/2}$	0.41	1.54
①		$^2\text{G}_{11/2}$	0.38	1.54
①	Tm—Tm	$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	0.48	0.628
①		$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$	0.45	0.79+0.65
	Yb—Tm	$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	0.47	0.97
		$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$	0.65	0.97
①	Nd—Nd	$^4\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	0.38	0.79+0.59
		$^2\text{G}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	0.59	0.72~1 (Broad band)
	Yb—Ho	$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$	0.48	0.97
①		$^5\text{S}_2$	0.55	0.97
	Ho—Ho	$^5\text{F}_5$	0.66	0.97
		$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$	0.65	1.16

ています。この他に非常に興味あるものに、Yb-Yb系において、 $1.06\ \mu$ の励起で $0.5\ \mu$ の発光が観測された例があります³⁾。この場合、 Yb^{3+} イオンには $0.5\ \mu$ の発光に対応するエネルギー準位は存在せず、これは“Virtual (仮想的な)”励起状態を経由しての発光と考えられています。Fig. 2にアップコンバージョンの機構の例を示します。

この様に、これまでに種々の励起波長を用いていろいろなイオンの遷移についてアップコンバージョン発光が報告されていますが、どの遷移が効率が高く、レーザー発振を実現しやすいかについては予測が困難です。まず、発光の絶対効率の比較ができません。さらに、発光の終準位が基底状態である、いわゆる三準位レーザーの場合が多いため、終状態がシュタルク分裂した、どの準位で

あるかによって反転分布の形成の容易さが変化することによります。結晶においては、現在の所、液体窒素温度 (77°K) 以下でのみ、レーザー発振がEr-Er⁴⁾, Yb-Er¹⁾, Nd-Nd⁵⁾, Yb-Ho¹⁾, Tm-Tm⁶⁾系で報告されています。

3. ガラスにおける研究

ガラスマトリクスでのアップコンバージョン発光に関しては、既に述べた様に、Yb-Erを共ドープしたゲルマネート系で報告されて以来、長い間関心の対象からはずれていました。これは、主として発光効率が結晶に比べて低かったことが原因と考えられます。1970年当時には、重金属酸化物ガラスなどのフォノン振動数の小さいガラスが知られており、アップコンバージョン発光に適した

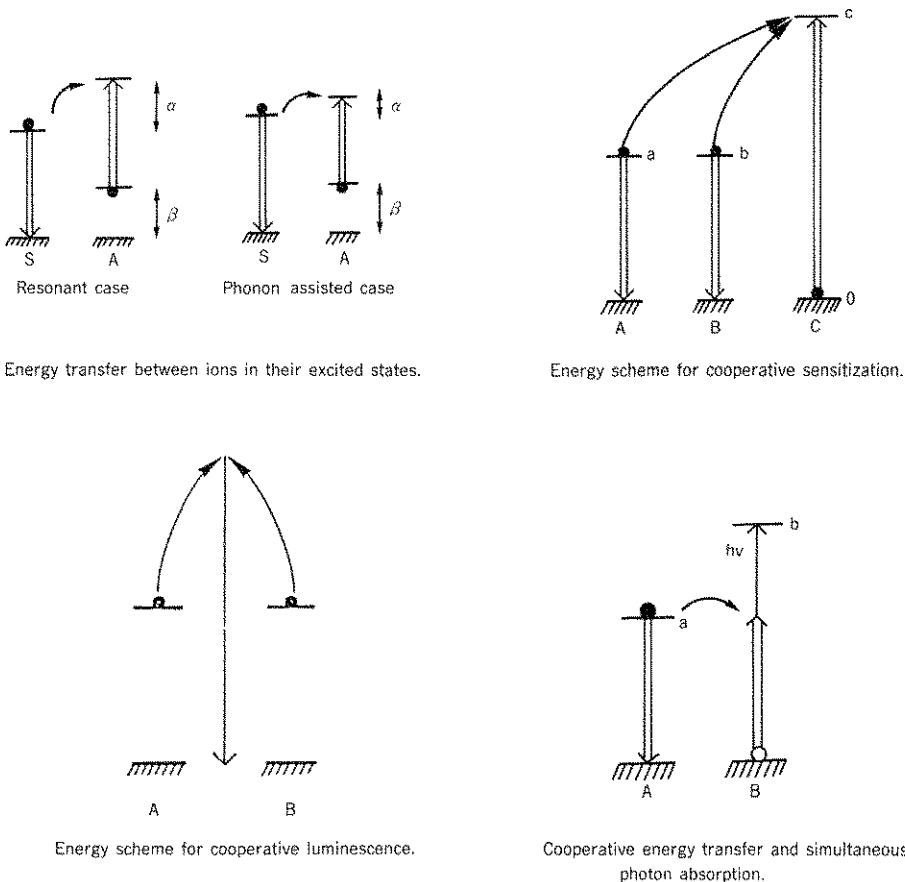


Fig. 2 Variations upconversion processes via energy transfer

母体材料であることが予測できたはずですが、ガラス研究者にとって、アップコンバージョン現象というのは身近な研究対象ではなかったのかも知れません。ところが、1980年代に入り、弗化物ガラスが開発されると、その紫外から赤外領域にわたる優れた透過特性および、 500 cm^{-1} 程度の低いフォノンエネルギーをもつことが注目され（弗化物結晶との類似性も含めて）、アップコンバージョンガラスに関する研究が改めて開始されたというのが現在の状況です。

ガラスにおけるアップコンバージョン発光が報告されているのは、Yb-Er^{7,8)}、Er-Er⁹⁾、Pr-Pr¹⁰⁾、Yb-Tm¹¹⁾、Er-Tm¹²⁾、Tm-Tm¹³⁾、Ho-Ho¹⁴⁾系であり（Table 2）、最後の二つを除いては、いずれも発光効率に及ぼす活性イオン、増感イオン濃度の影響、エネルギー伝達メカニズム、ガラス組成の影響、温度の効果について議論されています。

3.1 発光に対する組成の影響

Er³⁺の0.55 μ （緑）、0.67 μ （赤）の発光効率の組成依存性、Yb³⁺の増感効果が、 $14\text{BaF}_2\text{-}27\text{ZnF}_7\text{-}(26.25-x)\text{LuF}_3\text{-}27\text{ThF}_4\text{-}5\text{NaF-xYbF}_3\text{-}$

$0.25\text{ErF}_3(\text{mol}\%)$ 組成のガラスを用いて調べられています⁷⁾。この組成は、フォノンエネルギーが出るだけ小さいという観点から選ばれました。ガラスはNF₃/Arガス雰囲気中で溶解され、得られた試料の発光強度は積分球により測定しています。Fig. 3に示すように、発光効率はYbF₃濃度と共に増加するが、5~10 mol%でEr³⁺→Yb³⁺の逆エネルギー伝達によると思われる飽和が見られます。YbF₃10 mol%以上では効率は急激に低下し、Yb³⁺-Yb³⁺間の濃度消光が大きくなることを示しているようです。一方、類似の組成、 $19\text{BaF}_2\text{-}27\text{ZnF}_7\text{-}(26-x)\text{LuF}_3\text{-}27\text{ThF}_4\text{-}x\text{YbF}_3\text{-}1\text{ErF}_3(\text{mol}\%)$ を用いた研究⁸⁾では、15°Kの測定で、YbF₃19 mol%まで発光効率は直線的に増加し（Fig. 4）、前述の結果とは異なっています。これは、アップコンバージョン発光強度を与える理論式において、一定の境界条件を与えた場合に導かれる結果と一致することが報告されています。

Er-Er系での発光強度のErF₃濃度依存性についても、 $25\text{AlF}_3\text{-}13\text{ZrF}_4\text{-}(11-x)\text{YF}_3\text{-}(46-y)\text{RF}_2\text{-}5\text{NaF-(x+y)ErF}_3$: R=Mg+Ca+Sr+Ba(mol

Table 2 Upconversion emissions observed in glasses

	Doped ions	Transition	Emission wavelength (μ)	Pump wavelength (μ)
	Er—Er	² G _{11/2} — ⁴ I _{13/2}	0.38	1.54
		³ H _{9/2}	0.41	// , 0.80
		⁴ S _{3/2}	0.55	// , 0.80
		⁴ F _{9/2}	0.67	// , 0.80
		⁴ I _{9/2}	0.83	//
		⁴ I _{11/2}	0.98	//
	Yb—Er	⁴ S _{3/2} — ⁴ I _{13/2}	0.55	1.06
		⁴ F _{9/2}	0.67	//
①	Tm—Tm	¹ D ₂ — ³ H ₄	0.45	0.68+0.65
①		¹ G ₄ — ³ H ₆	0.48	// , 1.06
		¹ G ₄ — ³ H ₄	0.65	1.06
	Yb—Tm	³ F ₄ — ³ H ₆	0.80	0.97
	Er—Tm	³ F ₄ — ³ H ₆	0.80	0.97
①	Ho—Ho	⁵ S ₂ — ⁶ I ₈	0.54	0.65
	Yb—Tb	⁵ D ₄ — ⁷ F ₆	0.5	1.06

%) 組成のガラスで調べられ⁹⁾, Fig. 5 に示すような結果が得られています. 0.55μ (緑), 0.67μ (赤)の発光共に, ErF_3 15 mol%まで増加しており, 15 mol %でも飽和は認められません. ここで, アルゴンレーザーを用いて直接, 発光準位の上を励起した場合には ErF_3 濃度と共に発光強度は減少し, 濃度消光による飽和が存在することがわかりますが, それにも増して, 励起過程でのエネルギー伝達効率が増大するため, アップコンバージョン発光は, ErF_3 濃度と共に増大すると言えます. 励起光の単位吸収エネルギー当りの発光強度として規格化した発光効率 η_{st} を異なるガラスおよび, CaF_2 結晶について比較した結果 (Table 3) からわかる様に弗化物ガラスは酸化物ガラスに比べて格段に大きな発光効率をもっており, かつ, CaF_2 結晶とほぼ同等であることが見出されました (但し, ここで, 各試料とも YbF_3 と ErF_3 の濃度が同じでないこと, また, ガラス中に残存する, はるかに大きな振動エネルギーをもつ OH 基の影響などが考慮されていない点に多少,

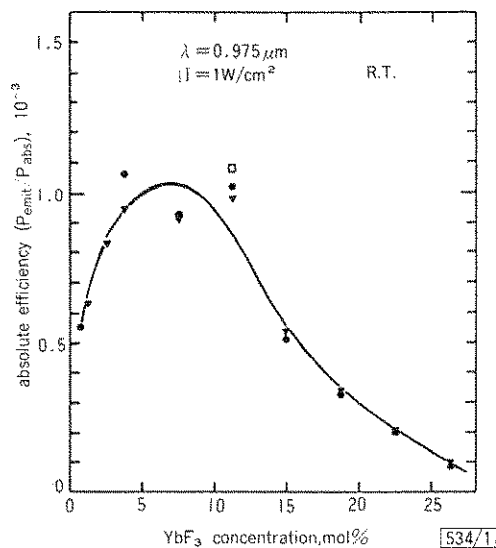


Fig. 3 Absolute up-conversion efficiency as a function of YbF_3 concentration in a series of heavy metal fluoride glasses containing 0.75 mol % ErF_3 . ● and ▼ data points are duplicate specimens from the same glass melt; sample denoted by □ contains 1.5 mol % ErF_3

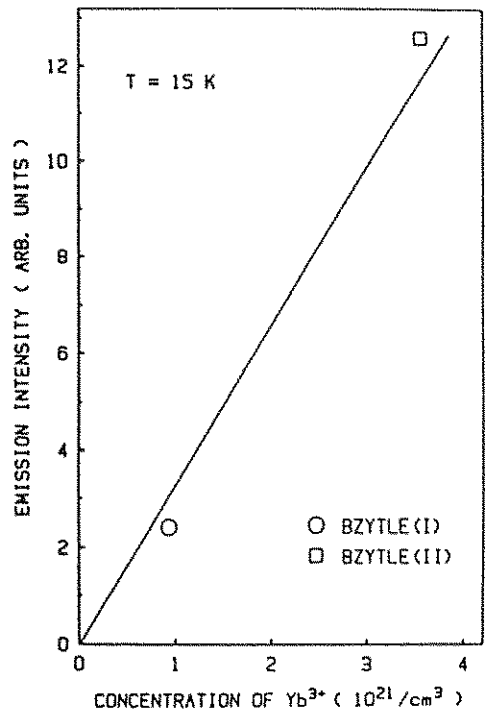


Fig. 4 Dependence of the green upconversion emission intensity on the Yb^{3+} concentration in $\text{BaF}_2/\text{ThF}_4$ fluoride glass at 15 K.

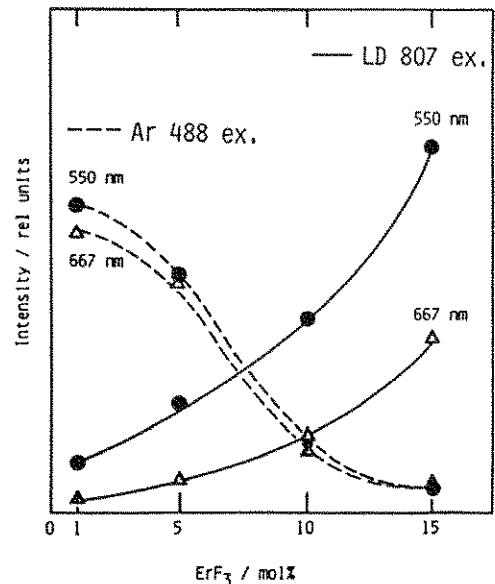


Fig. 5 ErF_3 concentration dependence of up-conversion and downconversion emission efficiency

問題がありますが)。

Er-Er系においても同様な研究が行なわれており、発光強度は弗化物ガラス、弗リン酸ガラス、リン酸ガラスの順に大きく減少することが確認されています。これらの組成依存性の主たる原因が何であるかについては、十分に明らかになっているとは言えませんが、最も重要と考えられるのはフォノンエネルギーの大きさであり、それが小さい組成程、多フォノン緩和による損失が小さいため発光効率が高くなる傾向は読みとれます。

ごく最近になって、重金属酸化物ガラスにおいて、Er-Er系で比較的効率の良いアップコンバー

ジョン発光が報告されました¹⁵⁾。ガラス系は、GeO₂-Na₂O系、TeO₂-Na₂O系、Ga₂O₃-SrO系、PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃系を中心としたもので、1 mol %のEr₂O₃を含有しています。発光強度は0.55 μ(緑⁴S_{3/2}-⁴I_{15/2})では、GeO₂系<TeO₂系<Ga₂O₃系<PbO系の順に増加するのに対し、0.67 μ(赤,⁴F_{7/2}-⁴I_{15/2})では、PbO系のみ0.55 μと同程度ですが、それ以外では極端に小さくなっています(Fig. 6)。緑の発光強度変化は、各々のガラスの最大フォノンエネルギーの順序と一致していますが、赤の発光については明確ではありません。アップコンバージョンの機構として、Er³⁺→Er³⁺と

Table 3 Standardized efficiency of up-conversion of ir light at 1.064 μm into green light at 0.55 μm

Host	Yb ³⁺ conc. (10 ²⁰ cm ⁻³)	Er ³⁺ conc. (10 ²⁰ cm ⁻³)	σ _{1.064} (10 ⁻²³ cm ²)	Standardized efficiency
Fluoride glass	21.4	1.43	1.0	1×10 ⁻³
Silicate glass	9.3	0.31	2.1	2×10 ⁻⁷
Phosphate glass	12.1	0.40	2.6	6×10 ⁻⁸
CaF ₂ crystal	25.0	2.50	1.1	2.1×10 ⁻³

σ_{1.064} is Yb³⁺ absorption cross-section at 1.064 μm.

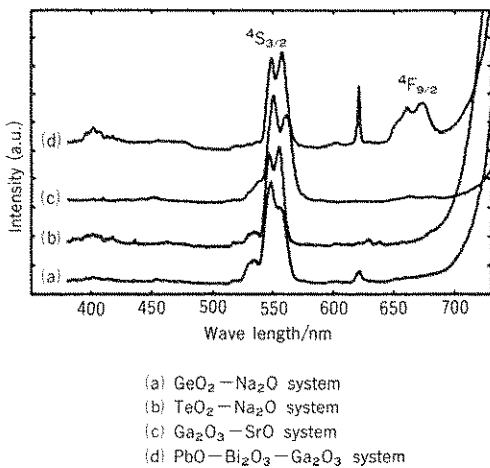


Fig. 6 Upconversion emission from heavy metal oxide glasses.

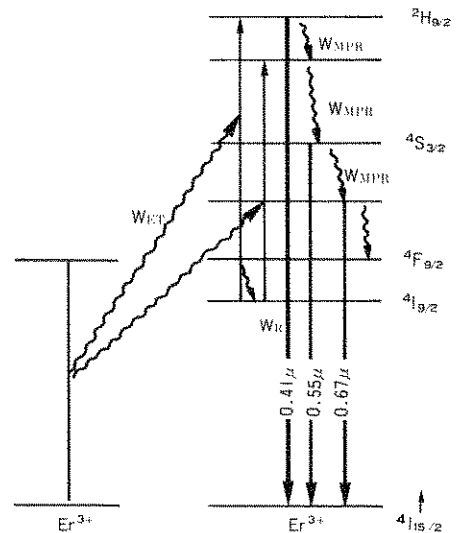


Fig. 7 Effect of energy transfer, multiphonon relaxation and radiative transition on up-conversion emission

エネルギー伝達の場合のみ仮定した場合でも、Fig. 7 に模式的に示す様に、発光強度に影響する要因として、少なくとも次の事を考える必要があります。

(a) エネルギー伝達確率 W_{ET}

共鳴伝達の場合：

$$W_{ET} \propto \sigma_{SA}/R^6 \cdot \tau_s$$

非共鳴伝達の場合：

$$W_{ET} \propto \exp(-\beta \cdot \Delta E)$$

ここで、 σ_{SA} はエネルギー伝達が生じる準位の発光と吸収スペクトルの重なり積分強度、 R は Er イオン同士の距離、 τ_s はエネルギーを伝達するイオンのケイ光寿命であり、また、 β はフォノンエネルギーとフォノン-活性イオンの結合強度を含む因子であり、 ΔE はエネルギー伝達が生じる準位間のエネルギーギャップである。

(b) 多フォノン緩和確率 W_{MPR}

$$W_{MPR} \propto \exp(-\alpha \cdot \Delta E)$$

ここで α は上記の β と類似の因子であり、 ΔE は、発光の始準位とすぐその下にある準位とのエネルギー差である。

(c) 輻射遷移確率 W_R

$$W_R \propto n(n^2+2)^2 S$$

ここで、 n は屈折率、 S は遷移の線強度であり、 Er^{3+} イオンの配位子場の強度、対称性、および共有結合性によって決定される。

これらの要因は、ガラスの組成によって Er^{3+} の配位子場が変化し、エネルギー準位が変化し、フォノンエネルギーが変化することで、複雑に変化するため、発光特性に対する組成の影響を解釈することは簡単ではありません。

フォノンエネルギーが弗化物ガラスよりも、さらに低いガラスを得るために、弗化物ガラスに塩化物あるいは臭化物を加えることが試みられています¹⁶⁾。その結果、Fig. 8 に示す様に 0.55 μ (緑) の発光は漸増、0.67 μ (赤) の発光は Cl 添加により漸増する傾向がみられ、これは、異種アニオン導入による Er^{3+} の配位子場の対称性低下および、フォノンエネルギー減少の両者の効果に帰着することができるようです。

3.2 発光に対する温度の影響

アップコンバージョン発光は室温から低温にな

るに従って効率が増大する傾向が一般に見られます。これは、第一近似的には、多フォノン緩和確率が低温で減少するためと予想されますが、それだけでは説明が十分ではありません。

Yb-Er 系⁸⁾、Yb-Tm 系¹¹⁾で見られる様に、発光強度は低温になるにつれ増加しますが、ある温度以下では逆に減少する挙動を示します (Fig. 9)。結晶の場合にも、同様な変化が報告されており、これは、シュタルク分裂した各準位内でのイオンの分布のし方に伴ない、共鳴あるいは非共鳴エネルギー伝達の効率が異なってくるためと説明されているようです。

Er^{3+} の 0.55 μ (緑) と 0.67 μ (赤) の発光の温度変化をみると、 $BaF_2-ZrF_4-YbF_3-ThF_4-LuF_3-NaF-ErF_3$ ガラスでは室温と 80°K における発光強度比はどちらもほぼ同じであるのに対し、 $AlF_3-ZrF_4-YF_3-(Mg, Ca, Sr, Ba)F_2-NaF-ErF_3$ ガラスでは、0.55 μ の発光の温度変化が大きいことがわかります (Table 4)。特に ErF_3 10 mol % 濃度では、強度比は 100 倍以上と極めて大きいですが、今の所、その妥当な解釈はありません。このことから、ガラス組成を選ぶことによって、室温付近で発光効率が低いアップコンバージョンガラスが得られる可能性があるかもしれません。

3.3 レーザー発振

最近、弗化物ガラスファイバーを用いたアップコンバージョンレーザー発振が 2 件報告されました

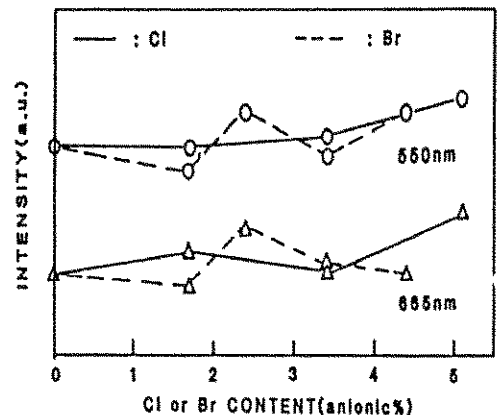


Fig. 8 Effect of Cl or Br additive on upconversion emission intensity

た。一つは、 Tm^{3+} の $0.455 \mu(^1D_2 \rightarrow ^3H_4)$ と $0.48 \mu(^1G_4 \rightarrow ^3H_6)$ の青色光レーザーで、 $0.120 \text{ wt} \% TmF_3$ ドープのシングルモードファイバーをクリプトンイオンレーザーにより励起することで、 77°

K で連続発振に成功したものです¹³⁾。Fig. 10 のエネルギー準位図に示す様に、 0.647μ と 0.676μ の2段階励起によって、各々 1D_2 , 1G_4 準位に励起され、 3H_4 , 3H_6 準位への発光遷移を生じるが、終

Table 4 Temperature dependence of green and red upconversion efficiency in different glasses

	BZYTLE(I)	BZYTLE(II)	BZYTLE(III)	AZF(10)	AZF(3.5)
G(80K/300K)	2.6	2.3	3.1	104	4.7
R(80K/300K)	2.6	2.1	2.9	5.4	1.5

BZYTLE(I) : $19BaF_2-27ZnF_2-5YbF_3-27ThF_4-21LuF_3-1ErF_3$

BZYTLE(II) : $19BaF_2-27ZnF_2-19YbF_3-27ThF_4-7LuF_3-1ErF_3$

BZYTLE(III) : $19BaF_2-27ZnF_2-22.5YbF_3-27ThF_4-2LuF_3-2.5ErF_3$

AZF(10) : $30AlF_3-10ZrF_4-8.3YF_3-47.5RF_2-3.8NaF-10ErF_3$

AZF(2.5) : $30AlF_3-10ZrF_4-8.3YF_3-47.5RF_2-3.8NaF-2.5ErF_3$

(R = Mg + Ca + Sr + Ba)

(in mol %)

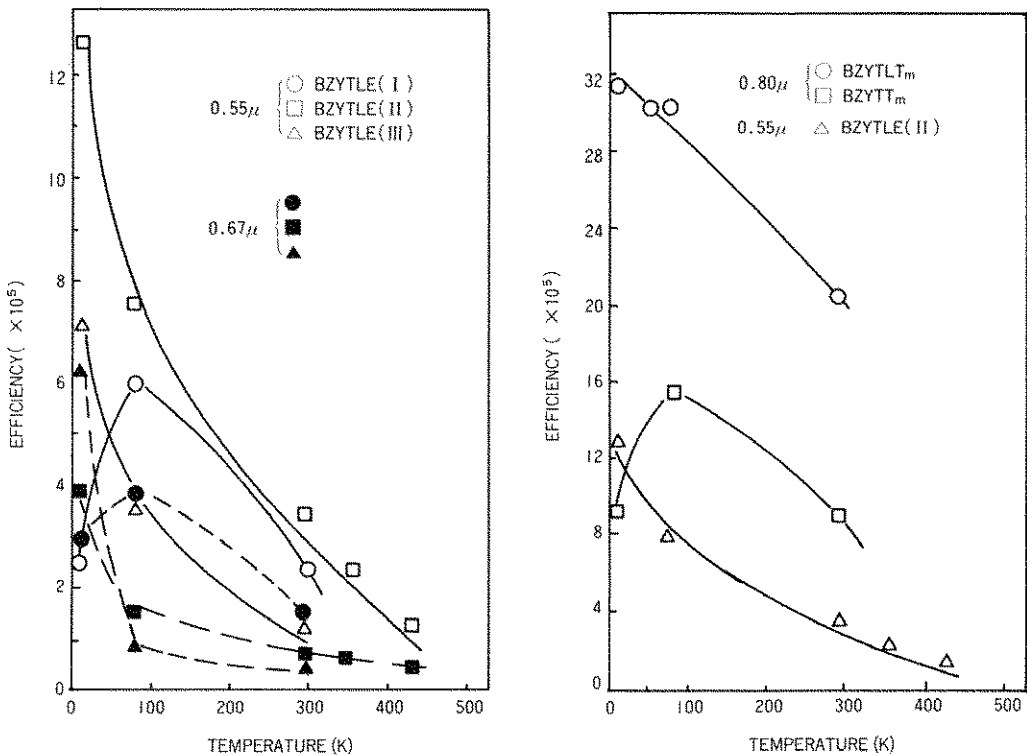


Fig. 9 Temperature dependence of upconversion efficiency for the green and red emissions from Er^{3+} -doped glasses and for the 0.8μ emission from Tm^{3+} -doped glasses.

準位は各々のシュタルク分裂した準位の低い方の準位であると考えられ、従って、熱平衡によるイオンの分布密度を下げるために低温にすることが反転分布の形成に必要となります。最大出力 400 μ W が 0.48 μ において得られています。一方、HoF₃ 0.12 wt % ドープのシングルモードファイバーを用いて、0.54 μ 、0.553 μ の緑色レーザー発振が室温で実現しています¹⁴⁾。励起には、同じくクリプトンイオンレーザー (0.647 μ) を使用し、最大出力 10 mW が 300 mW の入力で得られています。励起とレーザー発光のエネルギー準位図を Fig. 11 に示してあります。室温発振を可能にした理由として、いくつか考えられますが、3 準位レーザーの低閾値化のために活性イオンである

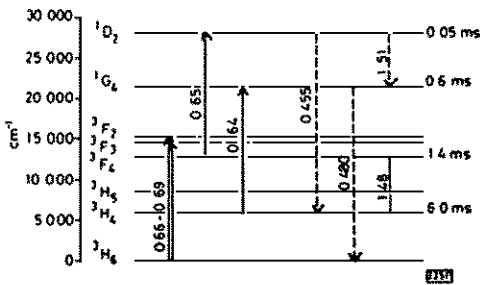


Fig. 10 Energy levels of Tm³⁺ in fluorozirconate glasses
 — pump absorption transitions
 ---- upconversion laser transitions
 1.48 μ m laser line

Tm³⁺ の濃度を低くしたこと、および、そのために励起光の吸収効率が低下するのを、低損失の長尺ファイバーを用いることで補っている点がポイントでしょう。もちろん、前述の Tm³⁺ でも同様の方法がとられているわけですから、Ho³⁺ の場合に室温発振が実現したのは、これまでに述べてきた様な発光効率が增大する条件がうまく満たされ、かつ、レーザー遷移が室温でも反転分布が形成されやすい様なシュタルク準位へのものであることによると考えられます。

4. まとめ

アップコンバージョン発光は結晶において詳細な研究が行なわれており、種々の活性イオン、増感イオンの組み合わせで励起、発光のメカニズムが報告されています。一方、ガラスについての研究はまだ少ないが、結晶では実現していない室温での連続レーザー発振に成功するなど、大きな成果をあげていると言えるでしょう。さて、ガラスと結晶でどの様な違いが、発光特性に現われるのでしょうか。ガラスはブロードなエネルギー準位をもつことから、エネルギー伝達、励起状態からの吸収などによるアップコンバージョン過程において励起波長の制約が小さいと考えられます。さらに、発光の誘導放出断面積は小さいため利得は小さいが、低損失のファイバー形状を用いることにより励起光の高密度化、放出光の相互作用長の増

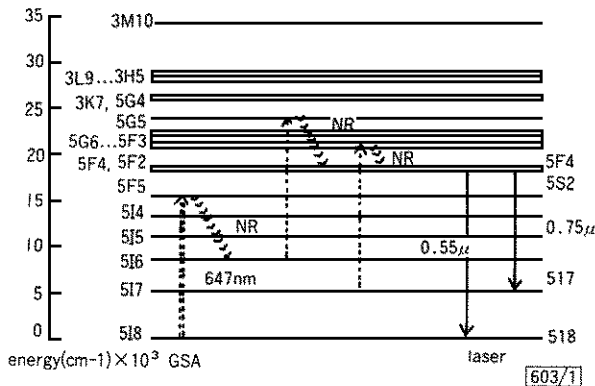


Fig. 11 Energy level diagram of Ho³⁺ in fluorozirconate glasses and proposed upconversion excitation pathways

大が可能となり、活性イオンの低濃度化が重要な3準位レーザー（アップコンバージョン発光に多く見られる）の発振が容易になるという利点があります。また、ガラスの場合、組成を変えることで、イオンのエネルギー準位や、フォノンエネルギーの大きさを変化させることができ、例えば、 Er^{3+} に見られる様に、緑と赤の発光の強度比を変えたり、発光の温度依存性を変えることが割と容易にできそうです（結晶でも、これは可能ですが、レーザー発振に使える単結晶を作るのは、かなり難しい）。従って、ある活性イオンの、ある遷移のアップコンバージョン発光を最も効率良くするための組成探索が、ガラスにおいて可能と考えられます。

現在、結晶、ガラスにおいて、 0.45μ 前後の青色光レーザー発振が液体窒素温度以下の低温で実現していますが、効率は低く、また、励起光としてクリプトイオンレーザーあるいは色素レーザーなどを用いているため、実用的なデバイスとしては使えません。将来、半導体レーザー励起の青色アップコンバージョンガラスレーザーを世の中に送り出すのが夢です。

参考文献

- 1) F. E. Auzel, Proc. IEEE **61**, 758 (1973)
- 2) L. F. Johnson, H. J. Guggenheim, Appl. Phys. Lett., **19**, 44 (1971)
- 3) E. Nakazawa, S. Shionoya, Phys. Rev. Lett., **25**, 1710 (1970)
- 4) 代表例として最近のもの：例えば, T. Hebert, R. M. MacFarlane, R. Wannemacher, W. Lenth, '90 CLEO, JWB3 (1990)
- 5) 例えば, F. Tong, R. M. MacFarlane, W. Lenth, '89 QELS, ThKK4 (1989)
- 6) 例えば, R. M. MacFarlane, R. Wannemacher, T. Hebert, W. Lenth, '90 CLEO, CWF1 (1990)
- 7) R. S. Quimby, M. G. Drexhage, M. J. Suscavage, Electron. Lett. **23**, 33 (1987)
- 8) D. C. Yeh, W. A. Shibley, M. J. Suscavage, M. G. Drexhage, J. Appl. Phys., **62**, 266 (1987)

- 9) K. Okada, K. Miura, I. Masuda, T. Yamashita, 5th Halide Glass Symposium Proc. (1988)
岡田, 柳田, 山下, 虎溪, 第30回ガラス討論会要旨集 No. 33 (1990)
- 10) E. M. Pacheco, C. B. deArango, Chem. Phys. Lett. **148**, 334 (1988)
- 11) D. C. Yeh, W. A. Shibley, M. J. Suscavage, J. Appl. Phys. **63**, 4644 (1988)
- 12) D. C. Yeh, R. R. Petrin, W. A. Shibley, V. Madigon, J. L. Adam, M. J. Suscavage, Phys. Rev. B, **39**, 80 (1989)
- 13) J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, Electron. Lett. **26**, 168 (1990)
- 14) J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, Electron. Lett. **26**, 261 (1990)
- 15) 平尾, 田部, 曾我, 岡田, 虎溪, 日本セラミクス協会, 年会予稿集 2 E 07 (1990)
- 16) 井上, 牧島, 同上 2 E 15 (1990)

〔筆者紹介〕



虎溪 久良 (とらたに ひさよし)
 昭 49.3 京都大学大学院工学研究
 科修了
 同年, 保谷硝子(株)技術研
 究所入社
 昭 59.4 HOYA OPTCS, INC
 (USA) 派遣
 昭 64.2 HOYA(株)材料研究所レ
 ーザー材料研究室室長

Abstract

Upconversion has been mainly realized in crystals doped with various rare earth ions and utilized as an IR fluorescence converter to visible light. However, upconversion presently receives much interest in developing visible laser devices pumped by high power IR laser diodes. Glasses with low phonon energy, such as fluoride glasses and heavy metal oxide glasses, are found to be good host materials for upconversion lasers as well as crystals.