

希土類含有波長上方変換型レーザーガラス

京都大学工学部工業化学教室 平尾 一之

Rare-Earth Doped Upconversion Glass Lasers

Kazuyuki Hirao

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University

1. 波長上方変換(アップコンバージョン)とは？

アップコンバージョンは希土類イオンを含む結晶やガラスをある波長の光で励起したとき、それよりも短波長の発光が観測される現象であり、過去に赤外線検出や赤外の発光ダイオードの光を可視光に変換する手段として研究され、特に最近では赤外の半導体レーザを励起光源としたコンパクトな可視光レーザ実現のための研究が進められている。また、太陽エネルギーを有効に利用する目的で Si 太陽電池の励起に寄与しない赤外光を可視光に変換して励起効率を上げたり、可視光を紫外光に変換して光化学反応の光源として用いるなどの研究も始められている。この中で最も期待されているのはやはり可視光レーザへの応用である¹⁾。半導体レーザでは可視域以下の短波長光の発振が困難であるという欠点があり、現在のところ、GaInAlP 系半導体レーザの 670 nm 発振が短波長の限界となっている。このため、400~500 nm で発振する青色半導体レーザの実現に向けての開発研究が各所で精力的に行われている。もし青色半導体レーザが開発されれば、光ディスクメモリの高密度化を一挙に 4 倍にあげることができる。というのは光スポットの径は波長に比例することが知られているので、波長が現在の 780 nm の半分の 390 nm 程度になれば光スポット径は半分となり、光スポット面積は 1/4 となるため記録密度は一挙に 4 倍となるからである。青色半導体レー

ザを使わず、このような青色レーザを実現する方法の一つとしてアップコンバージョンの利用があげられる。これはドープした希土類の同一イオンに 2 個の赤外光子を次々に吸収させ、より高エネルギー状態に励起させることにより波長を短くしていこうとする方法である。

Herbert らは最近、Er: YLiF₄ 結晶を 95 mW の GaAlAs 半導体赤色レーザで励起し、2.3 mW の緑色光を得ることに成功した。このアップコン法は SHG (第 2 高調波発生) に比べて共振器を必要としないため、システム化が容易であるなどの利点を有している。

このアップコンバージョン材料として、これまで希土類イオンを含有した結晶が主な研究対象となってきたが、ガラスについても最近、フォノンエネルギーの小さなフッ化物ガラスが開発されたことから研究が次第に活発になってきている^{2),3)}。希土類イオン含有ガラスのアップコンバージョンの主なもの Table 1 にまとめた。アモルファス材料であるガラスは作製の容易さやその透光性などの利点だけでなく、ファイバーレーザとしての用途からも有用な材料になりうると考えられる。また、アモルファス材料は結晶と異なり、広い範囲でホストを選択できるので格子のフォノンエネルギーをかなり制御できる可能性があり、有利であるともいえる。

ところで、フランスの Monerie のグループは、

Table 1 Rare-earth doped upconversion glass

Emission wavelength(μm)		Excited	Doped ion
ultra	0.36	0.665(L)	Tm
violet	0.38(L)	0.59+0.79(L)	Nd
blue	0.47-0.48	0.98(LED, LD)	Tm/Yb
	0.45, 0.48(L)	0.65+0.79(L)	Tm
	0.46(L), 0.48(L)	0.65+0.68(L)	Tm
	0.41	0.98(LED, L)	Er/Yb
	0.41	0.8(L), 1.5(LED)	Er
	0.47(L)	0.65(L)	Er
	0.49	1.01+0.84(L)	Pr
green	0.52, 0.55	0.98(LED, L)	Er/Yb
	0.52, 0.55	1.5(LED, L)	Er
	0.52, 0.55(L)	0.79-0.8(L)	Er
	0.56(L)	0.97, 0.80(L)	Er
	0.55(L)	0.65(L)	Ho
	0.55	0.98(LED, L)	Ho/Yb
	0.52(L)	1.01+0.84(L)	Pr
yellow	0.58-0.59	0.8(L)	Nd
red	0.61(L), 0.64(L), 0.7(L)	1.01+0.84(L)	Pr
	0.64(L)	0.84-0.85(L)	Pr/Yb
	0.65	0.98(LED, L)	Er/Yb
	0.65, 0.67(L)	0.8(L), 1.5(LED)	Er
	0.65	0.80(L)	Er/Tm
	0.66	0.98(LED, L)	Ho/Yb
	0.66	0.8(L)	Ho/Yb
	0.67	0.98(LED, L)	Tm/Yb
	0.67	0.79(L)	Tm

このアップコンバージョンガラスをファイバーにひいて最近、室温で動作するアップコンバージョンレーザを見つけた。それは Ho^{3+} をドープしたフッ化ジルコン酸ファイバーで赤色のクリプトンレーザで光励起することにより、10 mW 以上の緑色光を得ている⁴⁾。また、筆者も Er^{3+} をドープしたフッ化ジルコニウム系ガラスをファイバー化することによって光閉じ込めをはかり、室温で緑色レーザ発振にはじめて成功した⁵⁾。そこで本稿では、アップコンバージョンガラスに関して、その原理、機構、設計、レーザ発振の現状について概説する。

2. アップコンバージョンの原理

アップコンバージョンが生じるためには一つのフォトンの発生に対して二つ以上のフォトンが励起に関与する必要がある。2 フォトン励起の場合のアップコンバージョン機構のエネルギー準位モデルを Fig. 1 に示す。(a) は二つの中間励起状態にある同種あるいは異種のイオン間のエネルギー伝達による二段階励起、(b) は中間状態に励起されたイオンがさらに励起光を吸収する二段階吸収、(c) は二つの中間励起状態にあるイオンが一致して他のイオンにエネルギー伝達する協力増感による励起、(d) は2 フォトンと同時に吸収する2 光子吸収による励起である。これらはいずれも

発光強度が励起光強度の2乗に比例する非線形過程であるため、Fig. 2に示すようにその効率は励起光強度に強く依存する。即ち、励起光強度が弱い場合にはアップコンバージョンの効率は非常に小さいことが特徴であり、かつ大きな問題点である。

アップコンバージョンによる波長変換の効率（発光効率）は入力を P_{in} 、出力を P_{out} とすると

$$\eta = P_{out}/P_{in}$$

で与えられる。 n 個の光子励起の場合の単位面積あたりの発光強度は励起光強度の n 乗に比例し、

$$(P_{out}/S) = \mu(P_{in}/S)^n$$

となるから、変換効率は

$$\eta = \mu(P_{in}/S)^{n-1}$$

と書き表わせ、 μ を与えられた励起密度に対する還元変換効率と考えることができる。アップコンバージョン過程が効率良く行なわれたためには、中間のエネルギー準位の寿命が長いこと、発光準位の蛍光の量子効率が高いことが必要である。従って、フォノンとの相互作用の小さい希土類イオン

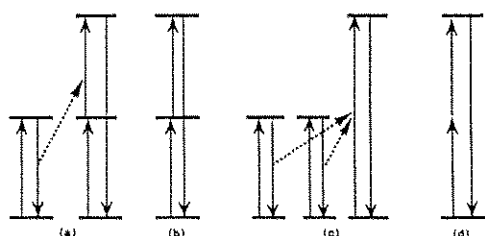


Fig. 1 Various models for upconversion mechanism

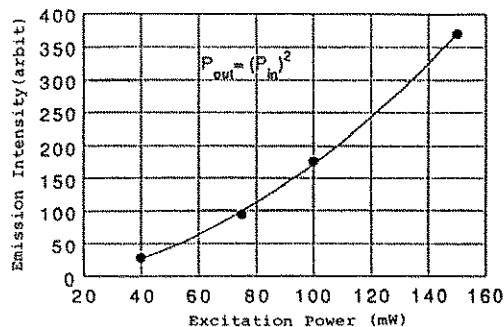


Fig. 2 Excitation power dependence of upconversion fluorescence

が発光中心として、またフッ化物、オキシハロゲン化合物などフォノンエネルギーの小さいものが母体として適している。代表的なアップコンバージョン過程 ($n=2$) の還元変換効率 μ を 2 次の高調波発生 (SHG) の効率と比較して Table 2 に示す。

さて、アップコンバージョンにおいて、その発光効率を決定している基本過程は Fig. 3 に示すように大きく分けて次の 6 つに分類される⁶⁾。このうち、(1) から (4) までは励起過程にかかわるものであり、(5) と (6) は発光過程にかかわるものである。

- (1) 共鳴輻射エネルギー伝達
- (2) 共鳴非輻射エネルギー伝達
- (3) 非共鳴非輻射エネルギー伝達
- (4) 励起状態吸収
- (5) 輻射遷移過程
- (6) 多フォノン緩和過程

(1) ではエネルギー供与イオンを D 、エネルギー受容イオンを A とするとき、 D の発光スペクト

Table 2 Main upconversion processes and their efficiency

	efficiency	matrix
Energy transfer	$10^{-3} (\text{cm}^2/\text{W})$	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} : \text{YF}_3$
Excited state absorp.	10^{-5}	$\text{Er}^{3+} : \text{SrF}_2$
Sensitization	10^{-6}	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+} : \text{YF}_3$
SHG	10^{-11}	KDP
two photon absorp.	10^{-13}	$\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$

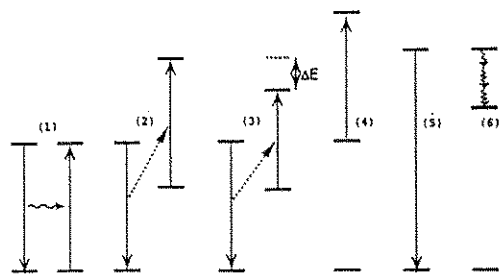


Fig. 3 Excitation, emission and decay processes of upconversion phenomenon

ルと A の吸収スペクトルに重なりがあるとき、 D の発光を A が吸収することで D から A に共鳴的にエネルギーの伝達が生じる。この確率は、 D - A イオン間距離 R の 2 乗に反比例する。(2) および (3) の場合は D イオンと A イオンの双極子 (あるいは多極子) 間の相互作用によって非輻射的にエネルギーが伝達される。(2) の場合のように D の発光スペクトルと A の吸収スペクトルに重なりがあるとき、その確率は D - A イオン間距離の 6 乗 (双極子間相互作用) に反比例する。(3) はスペクトルに重なりがない場合で、母体のフォノンを経由してエネルギー伝達が生じ、その確率は (2) の場合よりも小さく、エネルギー準位の不整合 ΔE 、フォノンエネルギーおよび電子-フォノン結合強度に指数関数的に依存する。(1) から (3) の過程は D - A イオン間距離に依存し、イオン濃度の増加と共に効率が上昇する。(4) はエネルギー伝達によらない励起過程であり、従って、その確率はイオンの濃度に依存しない。上記のいずれの場合も発光準位の励起密度は中間励起準位にあるイオン数に依存することから、中間準位の寿命と励起効率には密接な関係がある。(5) は発光準位からある終準位への輻射遷移確率であり、イオンの配位子場によって変化する。(6) は発光準位から母体のフォノンにエネルギーを与えて非輻射的に緩和する確率であり、発光の効率を決定する。これは発光準位と直下の準位とのエネルギー差 ΔE 、フォノンエネルギーと電子-フォノン結合強度に依存する。この多フォノン緩和確率は励起過程における中間励起準位の寿命にも大きな影響を与える。各々のイオンや母体について、これらの要素過程を評価し、各エネルギー準位のイオン濃度に対するレート方程式を解くことによってアップコンバージョンの効率を原理的には見積ることができるが、多くの場合、いくつもの過程が複雑に重なり合っているため簡単ではない。例えば、(3) の励起過程では母体のフォノンエネルギーや電子-フォノン結合強度の大きいほうが効率が低いのに対し、(6) の発光過程では逆に効率を低下させる。いくつかの系については後述するように理論的な効率の最大値と母体の最適化の条件が求められている。しかし、やはり (6) の非

輻射緩和を抑制することが効率アップに大きく寄与しているようである。これについては 3.2 で詳しく述べてみたい。

3. アップコンバージョンの組成設計

3.1 どんな希土類イオンをドーピングするのが適当?

ガラスにおいてアップコンバージョンの活性イオンとして検討され、効率において比較的優れているのは、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Pr^{3+} である。これらに関して、筆者らはすでに多くの報告を行ってきた⁷⁾⁻¹⁰⁾。

また、 Yb^{3+} を増感剤として共にドーピングすることにより、980 nm 励起では Tm^{3+} は青、 Er^{3+} 、 Ho^{3+} は緑、 Er^{3+} は赤において強い発光をもつ。 Tm^{3+} - Yb^{3+} 、 Ho^{3+} - Yb^{3+} 系と合わせて Er^{3+} - Yb^{3+} は比較的良く研究されている。800 nm 付近の波長での励起によっても Er^{3+} 系、 Tm^{3+} 系でそれぞれ、青、緑、赤および青のかなり強い発光が得られている。また、 Er^{3+} は 1.5 μm 励起によって 2 段階から 5 段階の励起過程を経て青、緑、赤の発光も示す。

3.2 どんなホストガラス組成を選べば良いか?

アップコンバージョン効率を向上させるためには Fig. 1 に示したように希土類イオンの電子を一段階励起した際に、そのすぐ下の準位へ多フォノン緩和過程である非輻射遷移をおこしにくい、つまり結合の弱い母体ガラスになるようなホスト組成をまず設計する必要がある。つまり、ドーピングした Er などの希土類イオンの励起エネルギーをまわりの局所振動によるフォノンエネルギーへ消費させることを極力抑えることができれば非輻射遷移はおきにくいので、 Er の場合、 $^4\text{I}_{9/2}$ よりさらに高い準位である $^2\text{H}_{9/2}$ へ、もう一段階励起させる (ESA とよぶ) ことが可能となり、赤外入力光をより短波長の青や緑の光に高効率で変換することができると思われる。したがってホストとしては中間準位での非輻射損失をできるだけ抑え、2 段階励起をおこさせやすくするために、 Er^{3+} などの希土類イオンを開いている配位子とその隣りにあるカチオン間のフォノンエネルギーの小さいものを選ぶ必要がある。そのために、Table 1 に示したように結晶と同様、ガラスにおいても結合力の

弱いフッ化物組成の研究が主に始められている。Yeh ら¹¹⁾は、 Yb^{3+} からのエネルギー移動機構と重金属フッ化物ガラスをホストにして Er^{3+} のアップコンバージョンガラスを作製した。また、岡田ら¹²⁾は安定なフッ化アルミニウム系のガラスをホストとして、アップコンバージョンの高効率化に取り組んでいる。轟ら¹³⁾、フッ化インジウムやフッ化亜鉛系ガラスをホスト組成として選ぶことにより、変換効率最大のアップコンバージョンフッ化物ガラスを見いだした。河本らは、塩化物系ガラスでその高効率化に取り組んでいる。一方、酸化物組成のガラスでは、骨格を形成する、いわゆるガラス網目形成カチオンと酸素の特性温度(最大フォノンエネルギー)が高いため、非輻射緩和による損失が大きく、アップコンバージョンはおきないとされていた。確かに、通常の網目形成カチオンと酸素イオンの特性温度は大きく、たとえば B-O (1800 K) $>$ $\text{Si-O} \approx \text{P-O}$ (1500 K) $>$ Ge-O (1200 K)と高く、これは非輻射緩和による損失が大きいと推測できる。この非輻射緩和に最も寄与するフォノンエネルギーはErを囲んでいる最近接のSi-Oなどに基づくものであるが、これは、Euの励起スペクトルを測定することにより見積もることができる。Fig. 4に1モル%の Eu_2O_3 と Na_2O を30モル%含む種々の酸化物ガラス中の Eu^{3+} イオンのフォノンサイドバンドスペクトルを示す¹⁴⁾。21500 cm^{-1} (約460 nm)付近の大きなピークは基底状態の $^7\text{F}_0$ から $^5\text{D}_2$ 準位への電子遷移に基づくバンドであり、それより高波数側に約100分の1の大きさで現わしているのがフォノンサイドバンドで、この2つのピークの差より、Si-Oなどのフォノンエネルギーを求めることができる。Table 3には得られたフッ化物ガラスと酸化物ガラスのフォノンエネルギーを示す。また、赤外吸収やラマンスペクトルから求めた網目形成カチオンMと酸素イオンの伸縮振動エネルギーを示す。フッ化物ガラスでは、エネルギーの低い方で両者に少々ずれが見られるものの全体としてはほぼ対応している。ここでTe-O結合のフォノンエネルギーは酸化物の中で最も低いと考えられたので、実際に作製してアップコンバージョン蛍光を観察したところ、目視によっても十分観測でき

る蛍光を得た。つまり、小さなフォノンエネルギーをもつホストを選べば、酸化物においてもアップコンバージョン蛍光が観測できるといえる。実際、802 nmの AlGaAs/GaAs 系LD励起により、 TeO_2 系、 Ga_2O_3 系、 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ 系のガラスでは30 mW以下の入力光で $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移による緑色のアップコンバージョン蛍光が目視によっても観測された¹⁵⁾。これらのガラス中で希土類イオンの振動緩和に寄与するフォノンエネルギーは、いずれ

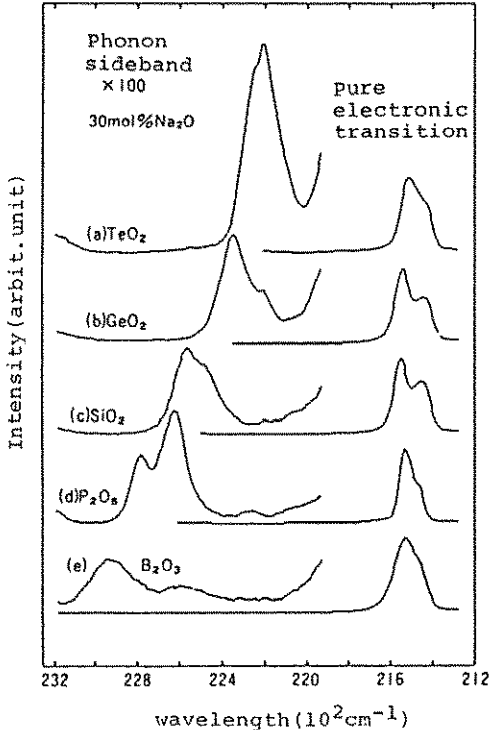


Fig. 4 Phonon sideband spectra of various oxide glasses

Table 3 Phonon energy of various glasses

	phonon energy	Raman (IR)
In-Pb-Ba-La-F 系	270 (cm^{-1})	470 (cm^{-1})
Zn-Y-Ba-F 系	280	400
Zr-Ba-La-F 系	390	490
Al-Ba-Ca-F 系	600	650
0.2 Na_2O -0.8 SiO_2	1080	1080
0.2 Na_2O -0.8 B_2O_3	1400	1410
0.2 Na_2O -0.8 GeO_2	850	867
0.2 Na_2O -0.8 TeO_2	700	750

も 700 cm^{-1} 以下であり、いわゆるガラス網目形成酸化物である B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 系ガラス中のフォノンエネルギー (Table 3) にくらべてかなり低いことがアップコンバージョンをひきおこす原因であることが確かめられた。

4. アップコンバージョンの材料設計シミュレーション

上で述べたフォノンエネルギーは分子動力学法シミュレーションにより作製したガラス (Fig. 5 (a)) から求めることができるのでホスト組成の最適化設計が厳密にできる。この分子動力学シミュレーションの詳細な方法¹⁶⁾は省略するが、要は基本セルとよばれる数 10 Å 程度の立方体の箱の中に密度にあわせて数 100 個ほどの原子をいれ、各原子間のポテンシャルエネルギーを与えることにより、基本セルで実際のガラスをシミュレートしてみようというものである。ZrBLE ガラス ($70\text{ZrF}_4\text{-}33\text{BaF}_2\text{-}6\text{LaF}_3\text{-}1\text{ErF}_3$) を例にあげてみる。全部で 477 個の原子を上記の組成になるように適当に配置し、Zr-F, Ba-F, Zr-Zr などの原子間ポテンシャルを与え、高温で保持 (溶融に相当) したのち、運動エネルギーを急に取り去り (原子の速度を減らす)、室温でしばらく緩和させることにより Fig. 5 (b) で示すようなガラスを得ることができる。これらの原子は室温で Fig. 6 に示すような速度相関をもって格子振動をしている。この速度相関関数をフーリエ変換すると格子振動 (フォノン) スペクトルが求められる。このスペクトルの最大振動数は赤外吸収やラマンスペクトルからも求められるが、ドーブした希土類イオンのまわりの局所的なフォノン状態までは求められない。それに対して分子動力学法は局所的な振動を求める上で有効な方法である。つまり、Er イオンとそれを取り囲む F イオン、さらにそれに結合する Zr イオン間の格子振動は、Fig. 5 (b) のような瞬間構造が時間に対してどのように変化するか、即ち、その原子位置の時間変化より計算することができる。Fig. 7 に各結合のフォノンスペクトルを示す。またピーク位置を矢印で示す。用いた原子数が少ないために、S/N 比は低いがピーク位置の比較はできる。Er に直接結合している Zr-F 結

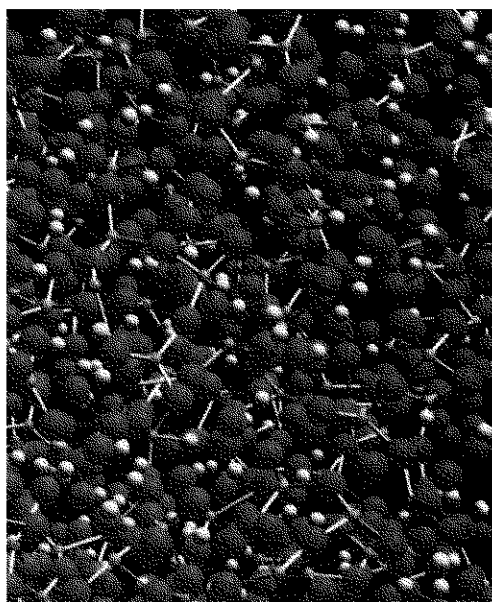


Fig. 5 (a) Glass simulated by MD calculation

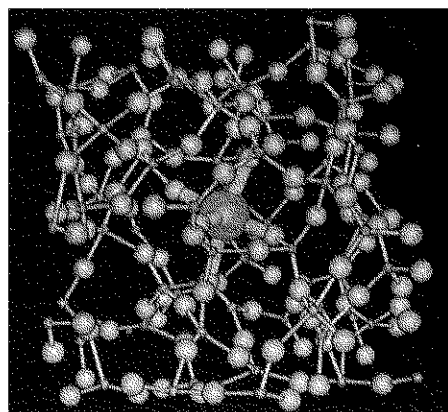


Fig. 5 (b) Atomic structure around Er ion (center)

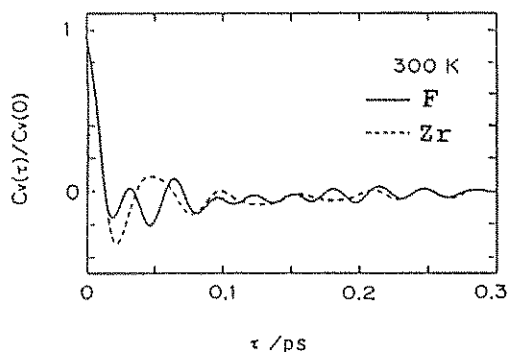


Fig. 6 Velocity autocorrelation function of ZrBLE glass

合(b)は、母体組成のZr-F結合(d)よりも60 cm^{-1} 低いフォノンエネルギーがもつことがわかる。前述したように、アップコンバージョンの高効率化のためにはErのまわりのフォノンエネルギーが低い方が好ましいので、分子動力学法は、高効率アップコンバージョンガラス組成を探索するのに有効な方法となりうる²⁾。このような設計手法で求めたフォノンエネルギーのなかで低かったものをTable 4に示した。フッ化物系ではBa-F、Pb-F、Ca-F結合などをガラス成分として導入することが好ましいといえる。また、FをIやBrに置き換えるとフォノンエネルギーが極端に低下することがわかる。しかし、実際には、非輻射緩和を十分に低下させても、前述したように輻射損失などが効いてくるので非常に高い効率をもったアップコンバージョンガラスは容易に作製できないであろう。

5. アップコンバージョンレーザーに向けて

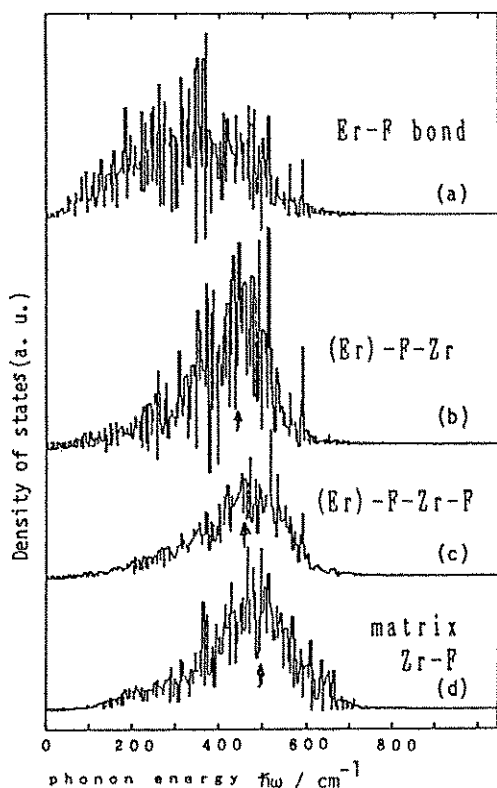


Fig. 7 Phonon energy of various bonds in ZrBLE glass

これまで、ガラスにおいてアップコンバージョンレーザー発振が報告されているのは Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} および $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 含有フッ化ジルコニウム系ガラスのみである。いずれも1)コア径が数ミクロンの単一モードファイバーを用いて、光の閉じ込めをはかる、2)イオン濃度を500~1300 ppm程度と低くして発振のしきい値を下げる、3)長尺ファイバーを用いて励起光の吸収効率を上げる、4) Kr^{+} イオンレーザー、色素レーザー、Ti:サファイアレーザーなどの、コヒーレンス性の非常によいレーザーを励起光源とする、などの点に特徴がある。

最初のレーザー発振は、 Tm^{3+} の $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_4$ 遷移(455 nm)および $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 遷移(480 nm)について、 Kr^{+} レーザーの647.1 nmと676.4 nmの二波長同時励起により、77 Kで実現された。室温での最初のレーザー発振は、 Ho^{3+} の $^5\text{S}_2\text{-}^5\text{I}_8$ 遷移(550 nm)および $^5\text{S}_2\text{-}^5\text{I}_7$ 遷移(753 nm)で達成されている⁴⁾。励起には Kr^{+} レーザーの647.1 nmを用い、550 nmの発振に対し、しきい値140 mW、傾斜効率6.2%、最大出力10 mWが得られた。励起光のファイバーへの結合効率は30%程度であり、これを考慮すると傾斜効率は20%に達する。

最近、筆者も Er^{3+} をドープしたフッ化ジルコニウム系ガラスをファイバー化することによって光閉じ込めをはかり、室温で緑色レーザー発振を初

Table 4 Calculated phonon energy of various bonds

bond	$\hbar\omega (\text{cm}^{-1})$
Al-F...Er	527
Zr-F...Er	409
In-F...Er	370
La-F...Er	266
Ca-F...Er	281
Pb-F...Er	214
Ba-F...Er	204
Er-O	603
Er-F	280
Er-Cl	99
Er-Br	47
Er-I	29

めて実現した⁵⁾。ファイバーは Er^{3+} を 1350 ppm 含有するコア径 $5.1\ \mu\text{m}$ 、長さ 2 m であり、Ti : サファイアレーザーの 802 nm 励起光を用い、Fig. 8 に示すように 400 mW がしきい値のアップコンバージョンレーザー光を得た。この傾きは出力光/入力光の効率を表しており、ここでは7%程度である。この効率はコア径を小さくし、長さを伸ばすことで改善され、さらに励起光のフィードバックを行うことにより近赤外の半導体レーザー励起でもレーザー発振が可能になるのではないかと予想される。

6. おわりに

ガラスの場合、結晶に比べて優れている点は大きなサイズのものが容易に作製出来ることにある。例えば、太陽電池の窓材として波長変換材料を用いようとするとき、単結晶は特性的には優れているが、コストあるいはサイズ面から見て実用的ではない。また、セラミックス（焼結体）は大面積化はできるが、光透過性の面で問題がある。この点、ガラスは透明で大面積化が容易である。一方、すでに述べたように、アップコンバージョンの還元変換効率を最大で $1\ \text{cm}^2/\text{W}$ 程度まで増大することができるならば、太陽光のエネルギー密度を増大し、励起光とすることでアップコンバージョン効率を実用的に意味のあるレベルまで高めることは充分可能と考えられる。蛍光体を用い

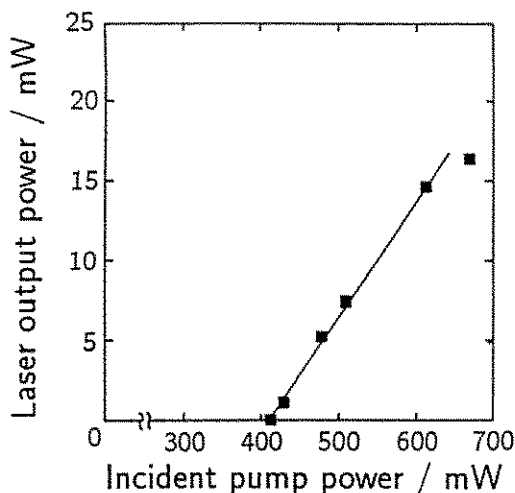


Fig. 8 Output lasing power as a function of pumping power for Er^{3+} -doped ZrBLE fibre glass

た太陽光集光系を用いてアップコンバージョンの励起波長に等しい波長の発光を有する蛍光体を用いることで、理論的には 10^6 倍、ただし実質的には様々な損失があるので 100 倍程度、の集光比が実現可能である。その結果、励起に有効な波長成分の割合を 1% としても太陽光からのエネルギー密度は $0.1\ \text{W}/\text{cm}^2$ となり、10% 程度のアップコンバージョン効率が期待出来る。

アップコンバージョンによる可視光レーザーの実現もおおいに期待される応用である。これまでに報告されているのは Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ をドープしたフッ化物ガラスファイバーを赤色あるいは赤外のレーザー光で励起したものに限られる。大部分のレーザー遷移は三準位系であり、また発光の始準位と直下準位とのエネルギー差が小さく、非輻射遷移が大きいことから発振は容易ではないが、ファイバー化することによって励起光を非常に狭い領域に閉じ込めることができ、高い励起密度が得られることがガラスの利点である。従って、アップコンバージョンの変換効率を $1\ \text{cm}^2/\text{W}$ 程度まで高めることができれば、太陽光の赤外光成分を何らかの手段で高密度化し、これを励起光源として可視のレーザー光を得ることも可能と考えられる。

参考文献

- 1) 虎溪・平尾, 希土類含有ガラスによるアップコンバージョン型レーザー, 応用物理, 61, 43-46 (1992)
- 2) 平尾, 赤外半導体レーザーの短波長変換材料, 化学, 47, 148-49 (1992)
- 3) 平尾, アップコンバージョンの設計, Optronix, 7, 115-18 (1991)
- 4) J. Y. Allain, M. Monerie and H. Poignant, Room Temp. CW Tunable Green Up-conversion Holmium Fibre Laser, Electron. Lett., 26, 261-63 (1990)
- 5) K. Hirao, S. Todoroki and N. Soga, CW Room Temp. Upconversion Lasing in Er^{3+} -doped Fluoride Glass Fibre, J. Non-Cryst. Solids, 143, 40-45 (1992)
- 6) F. Auzel, "Rare Earths Spectroscopy", ed.

- B. Di Bartolo and V. Goldberg, P503, World Sci., (1985)
- 7) K. Hirao et al., A study of Er^{3+} -doped Upconversion Glass, Glass Tech., in press
 - 8) K. Hirao et al., UV and Blue Upconversion in Tm^{3+} -doped Fluoroaluminate Glass by $0.655\text{ }\mu\text{m}$ Excitation, J. Non-Cryst. Solids, 135, 90-93 (1991)
 - 9) K. Hirao et al., Upconversion-Pumped Fluorescence of Ho^{3+} in TeO_2 -based Glass, J. Non-Cryst. Solids, 139, 151-56 (1992)
 - 10) K. Tanaka, K. Hirao et al., Kinetic Analysis of Upconversion Fluorescence of Ho^{3+} in Tellurite and Fluoride Glasses, J. Am. Ceram. Soc., in press.
 - 11) D. C. Yeh et al., Multiphonon relaxation and Infrared-to-visible conversion of Er^{3+} and Yb^{3+} ions in Barium-Thorium Fluoride Glass, J. Appl. Phys., 62, 266-75 (1987)
 - 12) K. Okada et al., Ext. Abst. 5th Int. Symp. Halide Glasses (1988) pp. 146-49
 - 13) S. Todoroki, K. Hirao and N. Soga, Local Structure around Rare-earth Ions in Indium and Lead Based Fluoride Glasses with High Upconversion Efficiency, J. Non-Cryst. Solids, 143, 46-51 (1992)
 - 14) S. Todoroki et al., Phonon Sideband Spectra and Local Structure of Er^{3+} in Sodium Silicate Glasses, J. Non-Cryst. Solids, 136, 213-18 (1991)
 - 15) S. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, Upconversion Fluorescences of TeO_2 - and Ga_2O_3 -Based Oxide Glasses Containing Er^{3+} , J. Non-Cryst. Solids, 122, 79-82 (1990)
 - 16) 平尾, 分子動力学法によるガラス化傾向予測と結晶生成過程, New Glass, 20, 60-66 (1991)

[筆者紹介]



平尾 一之 (ひらお かずゆき)
 昭和54年 京都大学工学研究科博士課程修了, 助手を経て
 昭和62年 京都大学工学部助教授現在に至る。
 昭和60年から
 1年間レンセラー工科大学博士研究員
 平成2年度 ICG ゴットルディー国際賞受賞

[連絡先]

〒606 京都市左京区吉田本町
 京都大学工学部工業化学科
 TEL 075-753-5531

Abstract

Some rare-earth ions when incorporated into a suitable lattice, can upconvert infrared light to visible one. This upconversion phenomenon is attracting a great interest for an application of short wavelength upconversion lasers. So far, fluoride glasses are more attractive since they can be fabricated as optical fibre glass or large bulk device and have smaller non-radiative losses caused by the phonon dissipation energy. In order to obtain the glass host having the lower phonon energy, it was found that molecular dynamics computer simulation technique is useful. Upconversion laser glass excited by LD might be realized at room temperature when the appropriate glass host and resonator are chosen.

謝辞

本稿を執筆するにあたり, HOYA(株)虎溪久良氏に御協力を頂いた。記して謝意を表する。