

非酸化物ガラス中の希土類イオンの発光とその応用

京都工芸繊維大学 物質工学部門

角野 広平

Fluorescence of rare - earth ions doped in nonoxide glasses and their applications

Kohei Kadono

Division of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

1. はじめに

非酸化物ガラスとは、主成分として酸化物を含まないガラスで、通常、カルコゲン化物（硫化合物、セレン化物、テルル化物）やハロゲン化物からなるガラス系をいう。光材料としては、これらのガラス系は、はじめは赤外透過材料として、次に希土類イオン含有発光材料として研究が進められた。これらの研究は、いずれも非酸化物ガラスを構成するイオン間の結合エネルギーが、酸化物ガラスのそれに比べて小さいという特徴に起因する。すなわち、図 1 に示すように酸化物イオンを他のカルコゲン化物イオンやハロゲン化物イオンに置き換えることによって、結合の振動数 ν が小さくなる。これによって、ガラス自身の赤外吸収端が長波長側にシフトし、また、ガラスに希土類イオンを含有させた場合、その 4f 励起準位の熱緩和が押さえられ、発光効率が上がる。本稿では、特に、後者の性質についてより詳細に説明し、発光材料の分野で、酸化物ガラスでは困難な応用について述べた。なお、希土類イオンについては本誌、その他で多くの優れた記事が掲載されてい

るが、ここでは、最近の総合的な解説・総説を参考文献として挙げておく¹⁾。

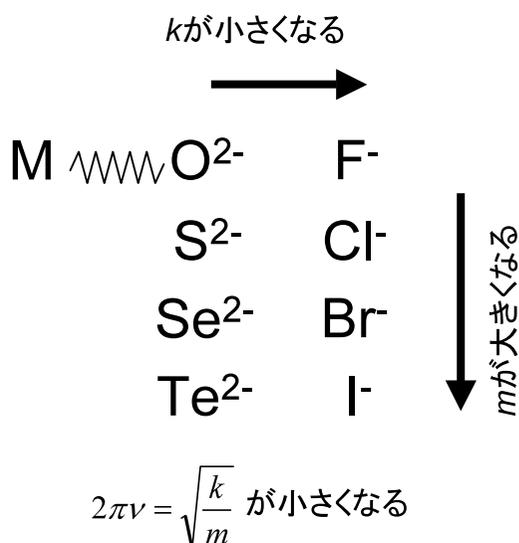


図 1 酸化物および非酸化物を構成するイオン間の結合を調和振動子で近似する。陰イオンの質量 m_{anion} が増えれば、また、価数が 1 個になれば (バネ定数 k が小さくなれば), 振動数 ν が小さくなる (X = (酸素をのぞく)カルコゲンまたは、ハロゲン)。

2. 非酸化物ガラス中の希土類イオンの発光

前節で述べたように、非酸化物ガラスを希土類イオンのホスト材料として用いた場合、その特徴は、4f 励起準位の熱緩和が押さえられるということである。熱緩和とは、希土類イオン

〒606 8585 京都市左京区松ヶ崎
TEL 075 724 7565
FAX 075 724 7565
E mail : kadono@kit.ac.jp

の励起準位のエネルギーが、周りのホスト材料の熱振動に伝わることであり、複数の振動（フォノン）が励起されるので多フォノン緩和とも言われる。希土類イオンが熱緩和する時、ホストガラスのイオン間の結合エネルギーが小さい場合、同時により多くのフォノンが励起されなくてはならないために熱緩和速度は小さくなる（図2）。

エネルギーに対する w_{mp} の依存性を計算した例を図3に示す。図には、酸化物、非酸化物の結合エネルギーのだいたいの範囲も示してある。縦軸が対数プロットであることに注意していただきたい。すなわち、ホスト材料の結合エネルギーに対して熱緩和は、指数関数もしくはそれ以上の急激な変化を示すことが分かる。

通常、ホスト材料が変わると、パラメータC

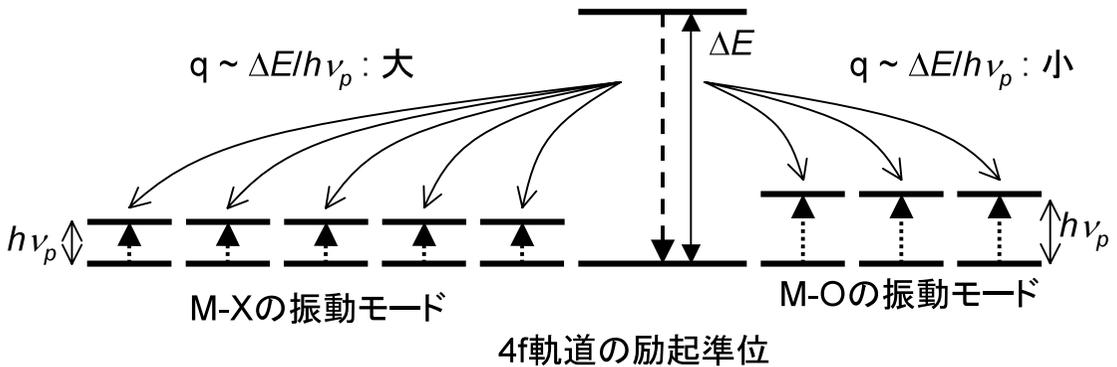


図2 4f準位の熱緩和によりホスト材料の振動が励起される。

熱緩和速度 w_{mp} は式(1)で表される²⁾。

$$w_{mp} = C [n(T) + 1] e^{-\alpha \Delta E} \quad (1)$$

$$n(T) = \frac{1}{\exp(h\nu_p/kt) - 1}$$

ここで、 T k はそれぞれ絶対温度、ボルツマン定数である。また、 $h\nu_p$ はホスト材料の振動（フォノン）エネルギー、 $n(T)$ は Bose Einstein 統計による $h\nu_p$ のエネルギーをもつフォノンの占有数である。 ΔE は4f励起準位と直ぐ下の準位とのエネルギー差で、 q は熱緩和によって励起されるフォノンの数である。パラメータ α は4f電子系とホスト材料の格子振動との相互作用の強さ（カップリング定数） γ およびフォノンエネルギー $h\nu_p$ を用いて $\alpha = \ln(\gamma)/h\nu_p$ で表される。式(1)で、 $[n(T) + 1]$ は、 $h\nu_p$ が小さくなるに従って大きくなり、特に $h\nu_p \sim kT$ 以下で指数関数よりも急激に大きくなる。一方、 $e^{-\alpha \Delta E}$ は $h\nu_p$ が小さくなるに従って急激に小さくなる。式(1)によりホストのフォノン

や、フォノンエネルギー $h\nu_p$ 、カップリング定数 γ 、またそれ故に α が大きく変化する。しかし、同じホスト材料においては、希土類イオンの種類やその励起準位が変わっても、

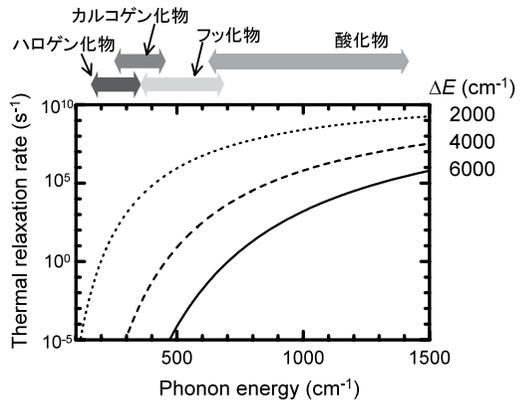


図3 ホスト材料の振動エネルギー $h\nu_p$ に対する希土類イオンの熱緩和速度 w_{mp} の依存性 ($C=10^{11} \text{ s}^{-1}$, $\ln(\gamma) = 3$ として計算)。式(1)において、ホスト材料が変われば、 C や α などのパラメータも変化するが、ここでは振動エネルギーに対する依存性を強調するために $h\nu_p$ のみ変化するとしてプロットした。

表 1 各種ガラス中での希土類イオンの熱緩和を表すパラメータ^{2,3)}

ホストガラス	C (s ⁻¹)	(10^{-3}cm)	h (cm ⁻¹)
ホウ酸塩ガラス	2.9×10^{12}	3.8	1400
リン酸塩ガラス	5.4×10^{12}	4.7	1200
ケイ酸塩ガラス	1.4×10^{12}	4.7	1100
ゲルマニウム酸塩ガラス	3.4×10^{10}	4.9	900
テルライトガラス	6.3×10^{10}	4.7	700
フッ化物ガラス(ZrF ₄ 系)	1.59×10^{10}	5.19	500
塩化物ガラス ³⁾	5.0×10^7	4.0	300
硫化物ガラス	10^6	2.9	350

³⁾ 塩化物ガラス(ZnCl₂系)は、 $w_{mp} = C \exp(-\dots)$ を用いている。

これらのパラメータは特殊な例外を除きほとんど変化しない。従って、あるホスト材料に対して、種々の希土類イオンのいろいろな励起準位での熱緩和速度 w_{mp} を測定し、 ΔE に対する w_{mp} の依存性を実験的に求め、 C 、 α などのパラメータを求めている。表 1 に代表的なガラス系の C 、 α を示す^{2,3)}。また、このパラメータを用いて計算した w_{mp} の ΔE に対する変化を図 4 にプロットした。ガラスを構成するイオン間の結合エネルギー(フォノンエネルギー、 $h\nu_p$)が大きくなると、また ΔE が小さくなると w_{mp} が急激に大きくなるのが分かる。

図 4 には、いくつかの重要な励起準位の ΔE も示す。光通信で使われる Er³⁺ の 1.5 μm 帯発

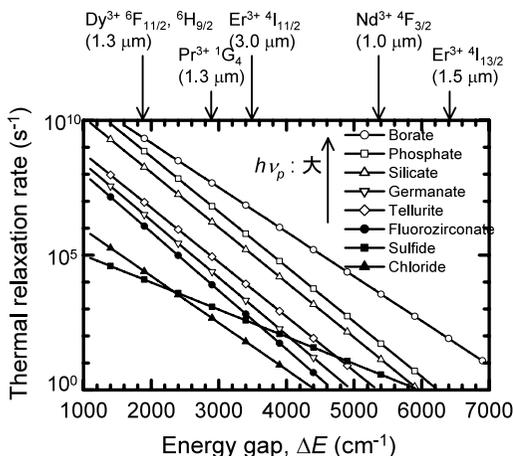


図 4 式(1)および表 1 を用いて計算した熱緩和速度 w_{mp} の ΔE に対する依存性およびいくつかの希土類イオンの発光準位と代表的な波長。

光 (${}^4I_{13/2}$ ${}^4I_{15/2}$) や、Nd:YAG レーザの 1 μm の発光 (${}^4F_{3/2}$ ${}^4I_{11/2}$) に使われる励起準位の ΔE は、十分大きく、酸化物中でも熱緩和速度は小さいことが分かる。しかし、Pr³⁺ や Dy³⁺ の 1.3 μm 帯の発光 (Pr³⁺: 1G_4 , 3H_5 , Dy³⁺: ${}^6F_{11/2}$, ${}^6H_{9/2}$, ${}^6H_{15/2}$) の励起準位などは、酸化物ガラス中では熱緩和が非常に大きくなる。希土類イオンが発光を伴って緩和する輻射遷移速度は、励起準位にもよるが、概ね $10^2 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ であるので、酸化物ガラス中では、 ΔE が $3000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 以下の準位は熱緩和が優勢で、発光の効率は小さくなると予想される⁴⁾。すなわち、このような準位から十分な発光を得るためには非酸化物ガラスをホスト材料として選ばなくてはならない。Pr³⁺ のホスト材料としてはフッ化物ガラスが、また、 ΔE が更に小さな Dy³⁺ のためにはカルコゲン化物ガラスが候補となった。また、発光の始準位と直ぐ下の準位とのエネルギー差を発光として利用するのであれば、発光波長は約 3 μm 以上の中赤外域となる。このような中赤外域での高効率発光体を目指した希土類ドーパ非酸化物ガラスの研究もなされている。図 5 には、そのような発光として利用し得る遷移の例を示している⁵⁾。

中赤外域での発光やそれを利用したレーザーは、赤外分光分析用光源やレーザーメスなどの医療への応用が期待されている。特に波長可変でコンパクトな全固体型レーザーは、環境中の極微量な化学物質の *in situ* 分析などのために開発が待たれている⁶⁾。このような長波長の光源を得るためには、半導体レーザーの長波長化、非線形光学結晶を用いて短波長レーザー光(例えば、1.06 μm)を長波長の 2 つの光に分ける Optical parametric 発振の利用などが検討されているが、非酸化物をホストとする発光材料の利用も 1 つの候補である。

余談になるが、ここで挙げた長波長全固体型レーザーの開発は、1990 年前後の短波長固体レーザーの開発競争に似ている。短波長固体レーザーとしては、半導体レーザーの短波長化、非線形光学

結晶による第 2 高調波の利用,そして希土類イオンドープ材料によるアップコンバージョンレーザーの 3 つの方式がそれぞれ研究されていた。結局, GaN 系による短波長半導体レーザーが成功し, また, 非線形光学結晶を用いる方式も今日 DPSS (Diode pumped solid state) グ

る。(量子カスケード方式の半導体レーザーが室温で安定に発振したという報告は出てはいるが⁶⁾。)

3. 固体のレーザー冷却

蛍光の波長は, 通常, 励起光の波長よりも長

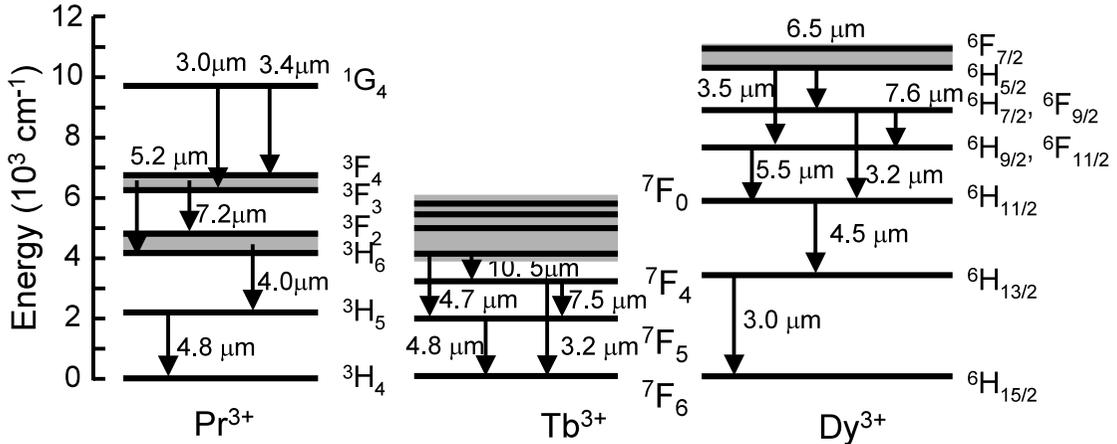
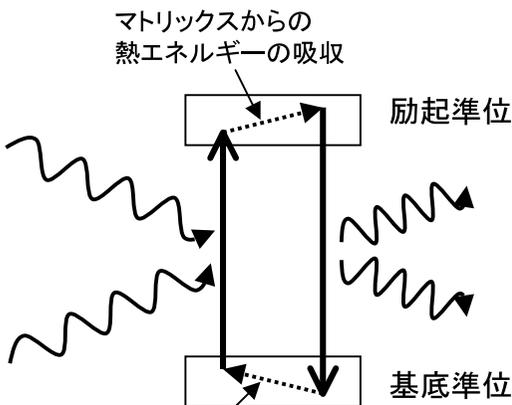


図 5 希土類イオンにおける中赤外域発光準位と波長の例。

リーンレーザーとしてかなり普及している。一方, アップコンバージョンを用いた方式は, 残念ながら大きく遅れをとり, GaN 系の成功によって研究開発の意欲が完全にそがれてしまった。では, 長波長化の方向はどうか。短波長固体レーザーの開発ほど派手ではないが, 3 者どの方式も可能性はあるのではないかとと思われる。

いが, 図 6 に示すように励起波長よりも発光波長が短波長となる反ストークス蛍光を利用すれば, 物質を冷却することが可能ならずである⁷⁾。この「光冷却」の原理は既に 1929 年に提案されている。この原理に基づく冷却過程が熱力学第 2 法則に反するのではないかという論争があったが, Landau によって反しないことが証明され, その後, 実際に冷却が可能であるかどうかを証明するため多くの研究がなされた。1981 年に CO₂ 気体分子で, また, 1990 年代にローダミン 6 G 溶液で確認されている。一方, 固体では, 1995 年に初めて Yb³⁺ ドープフッ化物ガラスで正味の冷却が観察された⁸⁾。この実験では, 図 7 に示すように, Yb³⁺ の ²F_{7/2} - ²F_{5/2} 間の遷移に伴う吸収および蛍光を利用した。励起光の波長を変化させて, 試料の温度変化を調べると, 励起光が平均蛍光波長 λ_F よりも短波長の時は試料の温度が上昇し, 長波長の時は低下した。ここで λ_F は, I_F(λ) を蛍光強度とすると, 次式で示される。



マトリックスからの熱エネルギーの吸収

図 6 反ストークス光を用いた光冷却の原理。

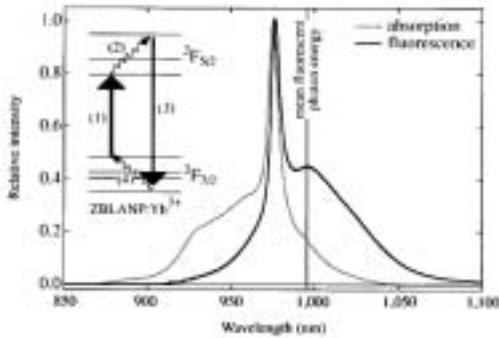


図 7 Yb³⁺ ドープフッ化物ガラス (ZrF₄ - BaF₂ - LaF₃ - AlF₃ - NaF - PbF₂) の吸収 (点線) および発光 (実線) スペクトルと、Yb³⁺ の 4f 準位⁷⁾ (転載許可済み)。

$$\lambda_f = \frac{\lambda I(\lambda) d\lambda}{I(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

フッ化物ガラスをホストとする物質で初めてレーザー冷却現象が確認されたのは、熱緩和がほとんど無視できるためである。また、図 8 に示すように希土類イオン 4f 励起状態の配位座標に対するエネルギー変化は、基底状態のそれと大きくずれないため⁹⁾、吸収スペクトルと発光スペクトルのずれも小さくなり、 λ_f より長波長でも十分な吸収断面積をもつことができる。これは、レーザー冷却の発光イオンとして希土類イオンが選ばれた理由でもある。冷却の効率 η は次式で表される。

$$\eta = \frac{hv_f - hv}{hv} = \frac{v_f - v}{v} \quad (3)$$

ここで、 hv_f ($v_f = c/\lambda_f$) は蛍光の平均光子エネルギー、 hv は励起光の光子エネルギーである。図 6 から分かるように hv_f hv は、熱エネルギー程度であるので、励起光の光子エネルギー hv が小さい方 (波長が長い方) が冷却効率が良くなると考えられる。そのような考察から図 9 に示すように Yb³⁺ の他に Tm³⁺ の ³F₄ ³H₆ の遷移の利用が考えられた¹⁰⁾。この場合も熱緩和を押しやるため、フッ化物ガラスをホスト材料として用いている。

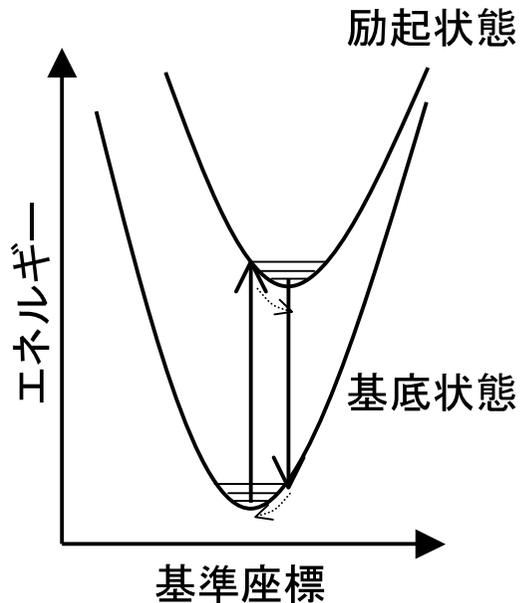


図 8 4f 基底状態および励起状態の配位座標に対するエネルギーモード図。

固体のレーザー冷却でどの程度まで温度を下げるかということだが、Yb³⁺ ドープ ZBLAN ガラスで 210 K 程度まで、温度差で 88 K 下げることができたと報告されている (2004 .4)¹¹⁾。レーザー冷却は、冷媒を用いる冷却方式のように機械的な振動がないので、信頼性の高い冷却システム、例えば長期間に亘ってメンテナンスができない宇宙空間などでの使用に適したシステムが構築できるのではないかと考えられている。また、図 10 に示すように、平均蛍光波長、励起波長、レーザー発振波長をそれぞれ、 λ_f λ_p λ_L としたとき、 $\lambda_f < \lambda_p < \lambda_L$ の関係を満たすように媒体を励起しレーザー発振させることができれば、レーザー媒体を外部から冷却する必要がないアサーマルレーザー (Radiation balanced laser) システムが構築できる¹²⁾。すなわち、平均蛍光波長 (λ_f) より長い波長 (λ_p) で励起すれば、それよりも長い波長 (λ_L) の誘導放出 (レーザー発振) で放出された熱エネルギーは、平均蛍光波長 (λ_f) の自然放出によってうまく相殺させることができる。これにより、ガラスのような熱伝導性の悪いレーザー媒体でも、今まで以上に大型化することが可能となり、よ

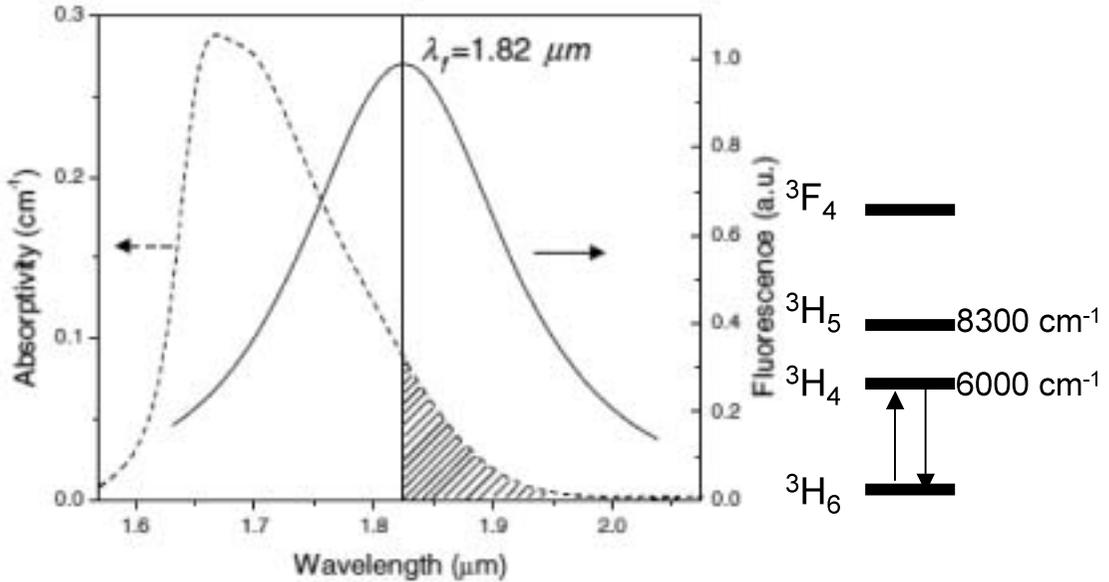
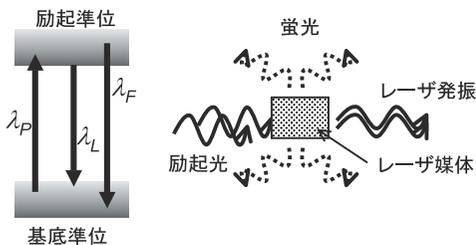


図 9 Ym³⁺ ドープフッ化物ガラス (ZrF₄ - BaF₂ - LaF₃ - AlF₃ - NaF - PbF₂) の吸収 (波線) および発光 (実線) スペクトル⁹⁾ (転載許可済み) と, エネルギー準位。

り High power 化につながると考えられる。



発光イオンのエネルギー準位

図 10 アサーマルレーザの原理。

4. おわりに

本稿では、非酸化物ガラスと発光 (蛍光) をキーワードに、非酸化物 (ガラス) 中での希土類イオンの発光の特徴とそれを利用した長波長発光、固体のレーザ冷却媒体についてまとめた。

さて、今日、蛍光材料に対する要求はますます多様化しているように思われる。例えば、照明やディスプレイなどで用いられる蛍光体を考えてみると、これまでは、照明であれば蛍光灯で用いる水銀の発光波長である 254 nm の励起

光で良く光る蛍光体であればよかったのであるが、白色 LED では青色～近紫外のより長波長の励起で効率よく発光する蛍光体が求められている。また、水銀の代わりに Xe の放電による発光を励起光とする場合は、逆により短波長の真空紫外光 (172 nm, 147 nm) が励起光となる。後者は、プラズマディスプレイ用の蛍光体としても、より高性能のものが求められている。またフラットパネルディスプレイとして研究が進められている電界放射型ディスプレイではこれまで CRT で用いられた蛍光体とは違って、より低速の電子線で良く光る蛍光体が求められる。このような多様な要求に対して、酸化物だけでは解決できるとは考えられない。そして、カルコゲン化物、フッ化物やそれ以外のハロゲン化物、あるいは窒化物など様々な結晶を母体とする蛍光体の研究が非常に活発になってきた。

このような中で、非酸化物ガラスを宿主とした発光材料についても、新たな展開が期待される。

参考文献

- 1) 鎌田憲彦, "希土類イオンとガラス", *New Glass*, 16 (1) (2001) 43-47, 田部勢津久, "ガラスにおける希土類イオンの様々な作用", *New Glass*, 20(1) (2005) 54-61.
- 2) W. J. Miniscalco, "Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses" in "Rare earth doped fiber lasers and amplifiers" ed. by M. J. F. Digonnet (2nd ed., Marcel Dekker, Inc) (2001) pp. 29-33.
- 3) M. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, and K. Kadono, "Optical transitions of Er³⁺ ions in ZnCl₂ based glasses" *J. Appl. Phys.* 82(12) (1997) 6259-6266.
- 4) 発光の量子効率 η は, $A_r / (A_r + A_{nr})$ である。ここで, A_r は輻射遷移速度, A_{nr} は無輻射遷移速度。 $A_{nr} = W_{mp} + W_{sc}$ 。 W_{sc} は, エネルギー移動による緩和速度。
- 5) L. B. Shaw, B. Cole, P. A. Thielen, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Mid wave IR and long wave IR laser potential of rare earth doped chalcogenide glass fiber" *IEEE J. Quant. Electron.* 48 (2001) 1127-1137.
- 6) M. J. Weida, D. Arnone and T. Day, "中赤外センシングの応用を開拓したチューナブルQCレーザ", *Laser Focus World Japan*, 9月号 (2006) 28-30.
- 7) A. Rayner, N. R. Heckenberg and H. R. Dunlop, "Condensed phase optical refrigeration" *J. Opt. Soc. Am. B* 20(5) (2003) 1037-1053.
- 8) R. I. Epstein, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, T. R. Gosnell and C. E. Mungan, "Observation of laser induced fluorescent cooling of solids" *Nature* 377 (1995) 500-5002.
- 9) 田部勢津久, "32 発光材料 32.2 光の吸収と発光", 希土類の科学 足立吟也 編著 (化学同人) (1999) 775-777.
- 10) C. W. Hoyt, M. Sheik Bahae, R. I. Epstein, B. C. Edwards and J. E. Anderson, "Observation of anti-Stokes fluorescence cooling in thulium doped glass" *Phys. Rev. Lett.* 85(17) (2002) 3600-3603.
- 11) <http://www.phys.unm.edu/~opsci/sbahae/LCSWorkshop/Talks04/LCS3epstein.pdf>.
- 12) C. E. Mungan, "Thermodynamics of radiation balanced lasing" *J. Opt. Soc. Am. B* 20(5) (2003) 1075-1082.