光学材料の最新動向 —波長変換材料・アップコンバージョン材料—

岸本正一・平尾一之†

新技術事業団創造科学技術推進事業 平尾誘起構造プロジェクト

京都府相楽郡精華町光台 1-7 (〒619-02)

けいはんなプラザスーパーラボ棟 2-6

†京都大学工学部材料化学教室 京都市左京区吉田本町 (〒606-01)

(1996年2月9日 受理)

キーワード：アップコンバージョン，希土類，Judd-Ofelt 理論，多フォノン緩和

The Latest Trend of Optical Materials
—Upconversion Materials for the Wavelength Conversion—

Shoichi KISHIMOTO and Kazuyuki HIRAO†

Hirao Active Glass Project, Exploratory Research for Advanced Technology,

Research Development Corporation of Japan

Super-Lab. 2-6, Keihanna Plaza, 1-7 Hikaridai, Seika-cho, Kyoto, 619-02, Japan

†Division of Material Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University Sakyo-ku, Kyoto, 606-01, Japan

(Received February 9, 1996)

Key words: Upconversion, Rare-earth, Judd-Ofelt theory, Multiphonon Relaxation

1. はじめに

高度情報化社会を迎える今日，より高速・大容量の記録媒体の要求はますます高まっている．コンパクトディスク (CD) などいくつかの光記録媒体が製品化されているが，未だ多くの情報記録が磁気記録媒体に頼っている．磁気記録媒体はさらなる記録密度の向上が計られ，磁気ディスクでは3.5インチで1面あたり1 GBに達するものも市販されている．一方，光記録媒体は，最も容量の大きな5インチのCDで740 MBしか容量がとれず，磁気媒体に一歩水を開けられているのが現状である．

光ディスクの記録密度を上げる方法の一つに，光波長を短くして集光スポットをより小さくする手法がある．現在，その光源には取り扱いが容易で，非常に小型であることなどの特長からⅢ-V族半導体レーザー (LD) が使用されている．しかし，現在用いられているⅢ-V族LDの波長はバンドギャップの制限から赤色の600 nm程度が限界であり，より短波長の緑，青色を得るためにはバンドギャッ

プの広いGaN系，Ⅱ-VI族，Ⅳ-Ⅳ族のLDの開発が必要である．中でも高輝度の青色発光ダイオード (LED) を実現したGaN系や短時間の青色レーザ発振が報告されているZnSe系は有望と考えられるが，室温での実用可能な長時間の安定連続発振にはまだかなりの期間を要すると思われる．

そこで630 nm以上の高出力のⅢ-V族LD光の短波長への変換が研究されている．最も多いのが2次の非線型光学効果を用いた第2高調波の発生で，LN(LiNbO₃)やKDP(KH₂PO₄)など非線型光学結晶を用いて入射光の半分の波長のレーザ光を得るものであり，既に一部実用化されている．しかし，効率よく高調波を取り出すには位相整合をとる必要から非常に高価なものになっている．また，LD光から直接第2高調波を発生させるには，LD光のコヒーレンスが不十分なので，そのためLD光で固体レーザ (例えばNd³⁺:YAG結晶など) を励起し，そのレーザ光から第2高調波を発生させる方法もあるが，いずれにせよ位相整合の調整に非常に困難が伴う．

非線型光学結晶を用いない方法として、希土類イオンによるアップコンバージョン現象が研究されている。これはホスト中に添加された希土類イオンの4f電子のエネルギー準位を利用して、励起光より短い波長の光を得る方法である。レーザ光を得るためには、共振器構造をとる必要はあるが、本質的に位相整合は不要である。これは Bloembergen により当初は赤外光検出の手段 (IR Quantum Counter, IRQC) として提案され¹⁾, Auzel らによって $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ 含有ガラスで初めて赤外光から可視光への変換が観測された (1966)^{2,3,4)}。その後, LED 光の赤外～赤色光の短波長化の研究がなされたが, 緑色 LED の開発により研究は沈滞したが近年, III-V 族 LD の短波長化の限界, II-VI 族 LD の実用化の遅れの狭間で, 短波長レーザの要求に応える手段として再び注目を集めるようになった⁵⁾。その後の研究により, $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$ ^{6,7,8)}, $\text{Tm}^{3+}:\text{LiYF}_4$ ⁹⁾ や $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ ¹⁰⁾ など, 希土類イオン添加単結晶による緑～青～紫外レーザの発振が極低温で報告されている。このようにアップコンバージョンは単結晶をホストとして研究されてきたが, 赤外光伝送ガラスファイバを目指した赤外透過特性に優れたガラスの探索において開発されたハライドガラス¹¹⁾が, 低い原子間振動数 (小さなフォノンエネルギー) を持つことから, ガラスにおいても研究が活発になってきている^{12,13)}。さらにレーザ発振も, フッ化物ガラスの光ファイバで Ho^{3+} (緑)¹⁴⁾, Er^{3+} (緑)¹⁵⁾, Pr^{3+} (青, 緑, 赤)¹⁶⁾, Tm^{3+} (青)¹⁷⁾ などが報告されている。これらの主な希土類イオンと発光波長を表 1 に挙げる。なお, ガラスには透明性の高い大型のものの作成が容易, 加工性に優れ, 導波構造の形成に適している。こうした導波構造は多光子励起によるアップコンバージョン現象の発現には好都合である。さらにガラスは, ガラス化範囲内で任意の組成をとれることから, 結晶材料では得られない光学特性を実現できる可能性もある。

本稿では, アップコンバージョン現象に関して, その原理, 機構とその解明, 発光色の制御について概説する。

2. アップコンバージョン現象とは

通常蛍光は, 励起光よりも長波長の光を発するが, アップコンバージョン現象とは, 希土類の電子励起準位を巧みに利用して入射光よりも短い波長の光を得る現象である。

短波長の光子が 1 つ発生するためには, 当然 2 つ以上の光子が励起過程に関与する必要がある。2 光子励起の場合について, 発現機構を図 1 に模式的に示す¹⁸⁾。(a) は 2 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移動による 2 段階励起で, エネルギー移動による光子添加 (Addition de Photons par Transfert d'Énergie, APTE) と呼ばれる過程である。これはエネルギー供与イオン D と受容イオン A の双極子相互作用によってエネルギーが移動する。エネルギー供与イオン D の発光と

(a)エネルギー移動 (b)励起状態吸収 (c)二光子吸収
による光子添加

図 1 アップコンバージョンの発現のいくつかの機構の模式図

受容イオン A の吸収にスペクトルに重なりがある場合, その確率はイオン間の距離の 6 乗に比例する^{19,20,21)}。一方, スペクトル的に重なりがない場合は, マトリックスのフォノンによるアシストを介しなければ, エネルギー移動は起こり得ないため, エネルギー移動の起こる確率は極めて小さくなる。このフォノンの関与する過程は, 後述する多フォノン緩和過程と類似している。いずれにせよ, これら APTE 過程は, イオン間距離に依存し, イオン濃度が高いほどその確率が上昇する。

(b) は中間励起状態のイオンがさらに励起光を吸収し, より高く励起される過程で, 励起状態吸収 (Excited State Absorption, ESA) と呼ばれる。この過程が起こる確率は, イオンが中間励起状態にいる時間, つまり中間励起状態の寿命と, 中間状態からより高い励起状態への遷移確率, つまり中間励起状態からの吸光度の積に比例する。この過程が起こりうる確率自体は (a) と異なりイオン濃度には依存しない。しかし, 中間励起状態の寿命は, そのイオンの周囲の状態に左右されるので, イオン濃度が高くなると (a) に似たイオン間のエネルギー移動過程により中間準位の失活速度が速くなり, 結果的に ESA による励起効率も低下することは起こりうる。

(c) は 2 つの光子を同時に吸収して励起する 2 光子吸収 (Two Photon Absorption, TPA) と呼ばれる過程である。希土類イオンの準位が, 励起光 1 光子に相当するエネルギーには存在せず, 2 光子に相当する位置に存在する時に起こり得る。ただし, この過程の起こりうる確率は他のと比較して極めて低く, きわめて強い励起光密度の下でしか観測されていない。支配的な励起過程や発現の効率率は, 原理的には各準位の励起密度の速度方程式より求められるはずである。しかし現実にはいくつもの過程が複雑に関与しており, さらに各々の希土類イオンやホストによって異なるためそう単純にはいかず, 後述するようないろいろな手段によって励起過程の解明に関する研究がなされている。

また, これらはいずれも発光強度が励起光密度の 2 乗に比例する非線形過程であるため, その効率は励起光強度

に強く依存する．すなわち，励起光強度が弱い場合にはアップコンバージョン現象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．

3. アップコンバージョン発光強度を支配する因子

励起状態にある希土類イオンが緩和する過程を大別すると，1つは始準位と終準位のエネルギー差に応じたエネルギーの光子を放出して失活する輻射遷移で，他方は光子を放出することなく失活していく非輻射緩和である．これらの失活現象は確率現象であるが，我々が扱うようなアボガドロ数のオーダーで見ると，速度論的な緩和速度として取り扱うことができる．

パルス光で励起した時に蛍光強度の時間変化を観測して得られる蛍光寿命 τ は，各々の過程の緩和速度の総和の逆数に相当する²²⁾ (式1)．

$$\tau^{-1} = \sum W_{\text{RD}} + \sum W_{\text{NRD}} = \tau_{\text{RD}}^{-1} + \tau_{\text{NRD}}^{-1} \quad (1)$$

ここで W_{RD} および W_{NRD} がそれぞれ輻射遷移および非輻射緩和の緩和速度である．従って，励起状態にあるイオンのうち輻射遷移によって緩和する割合（量子効率， η ）との関係は，

$$\eta = \frac{\sum W_{\text{RD}}}{\sum W_{\text{RD}} + \sum W_{\text{NRD}}} = \frac{\tau}{\tau_{\text{RD}}} \quad (2)$$

となる．つまり，輻射の量子効率と蛍光寿命，輻射遷移確率，非輻射緩和速度との間には緊密な関係がある．

3.1 輻射遷移確率

3.1.1 希土類の発光

希土類イオンにおける吸収・発光遷移の大部分は，4f 軌道準位間のそれに基づくものである．希土類イオンの4f 準位間の遷移は，遷移の前後で電子状態のパリティが変化せず，電気双極子モーメントが奇のパリティを持つために，自由イオンでは電気双極子遷移は禁制遷移である．しかし，固体中では結晶場が反転対称性を持たなければ許容されるし，そうでなくても結晶場の効果によりパリティの異なる5d, 6s 軌道が4f 軌道に混合するため禁制が解ける²³⁾．電子双極子遷移の遷移確率は，遷移前後の希土類イオンの電子状態と，5d, 6s 軌道の混合の程度，つまり配位子場の強度や対称性により変化し，Judd-Ofelt 理論^{24,25)}を用いて説明することができる．全てがJudd-Ofelt 理論で説明できるわけではなく，それを解決する試みもなされているが，本講ではこのようにしておく．

3.1.2 Judd-Ofelt 理論

この理論では， $|(S, L)J\rangle$ 電子状態から $|(S', L')J'\rangle$ 電子状態への電気双極子遷移の遷移の線強度 S^{ed} は，イオンの周囲の配位子場や結合性とは独立だが希土類の種類と遷移の前後の電子状態だけで決まる3つのパラメータである還元行列要素 $|\langle(S, L)J||U^{(t)}||\langle(S', L'), J'\rangle|$ ($t=2,$

4, 6) と，それらとは逆に遷移の前後の電子状態とは無関係だがイオンの周囲の配位子場や結合性を強く反映するJudd-Ofelt パラメータ Ω_t ($t=2, 4, 6$) とを用いて，

$$S^{ed}[(S, L)J: (S', L')J'] = \sum_{t=2, 4, 6} \Omega_t |\langle(S, L)J||U^{(t)}||\langle(S', L'), J'\rangle|^2 \quad (3)$$

のようにして与えられる．以下，還元行列要素，Judd-Ofelt パラメータなどの表記は適当に略記する．ところで実験で観測可能な量との対応だが，この線強度 S^{ed} は，吸収スペクトルの積分強度 $\int_{\text{band}} k(\lambda) d\lambda$ ，希土類イオンの濃度 ρ ，ホストマトリックスの屈折率 n との間に，

$$\int_{\text{band}} k(\lambda) d\lambda \frac{8\pi^3 e^2 \lambda \rho}{3ch(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S^{ed} \quad (4)$$

という関係がある．配位子場や結合性とは独立な還元行列要素 $U^{(t)}$ は結晶中や溶液中で求められた値を用い， $U^{(t)}$ が3つとも0でない吸収帯を3つ以上選んで，その積分強度から式(3)，(4)を用いて最小2乗法によりJudd-Ofelt パラメータ Ω_t を，希土類イオンの置かれたサイトの配位子場や結合性を強く反映したパラメータとして求めることができる^{23,26)}．特に Ω_2 は配位子場の対称性に敏感で，対称性が低くなると大きな値を取ることが知られている^{27,28)}．

また，電気双極子遷移の遷移確率はその遷移の線強度と

$$A_{ed}[(S, L)J: (S', L')J'] = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S^{ed}[(S, L)J: (S', L')J'] \quad (5)$$

という関係を持つので，上で得られたJudd-Ofelt パラメータ Ω_t から式(3)，(5)を用いて，励起状態間をも含めた任意の電気双極子遷移の輻射遷移確率 $A_{ed}[J: J']$ を求めることができる²²⁾．

なお，磁気双極子遷移についてこの理論は適用できないが，磁気双極子モーメントのパリティが偶であるため，4f 準位間の遷移は許容であり，その遷移確率は遷移の前後の電子状態だけに依存する^{29,30,31)}．希土類の輻射遷移はその多くが電気双極子遷移であり，また磁気双極子遷移の遷移確率は電気双極子遷移のそれに比べて小さいことが多い．

3.1.3 ガラスをホストとする利点

ガラスはその原子配列が結晶と異なり無秩序であるためガラスに導入された希土類イオンは，配位子場の異なるさまざまなサイトに取り込まれる．その結果，希土類イオンの輻射遷移の波長は，各々のサイトの環境によってわずかに異なっており，全体としてみると非常にブロードになる．有効半値幅 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ が結晶より大きくなるので，誘導放

出断面積 σ_p

$$\sigma_p(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta \lambda_{eff}} A[J, J'] \quad (6)$$

も小さくなり、レーザ発振を行なわせるには不利ではあるが、一方、発振波長を変化させることも可能となる。

また、ガラスには粒界がないため結晶と比べて透明性の高い大型のものの作成が比較的容易、明確な融点を持たず粘度が温度に対して滑らかに変化するために加工性に優れ、導波構造、特に半径方向に対称性の高い光ファイバの作成に適している。こうした導波構造は励起光密度を高めるのに好都合で、多光子励起を必要とするアップコンバージョン現象の発現には好都合である。

結晶の場合、固溶限界により可能な組成も導入できる希土類イオンの濃度も非常に限られた範囲しか取ることはできない一方ガラスの場合、ホスト組成も導入する希土類イオンの濃度もガラス化範囲内で任意に選べるため、その配位子場の構造やフォノンエネルギーも幅広い範囲から選択できる、という利点があるために、結晶材料では得られない光学特性を実現できる可能性もある。希土類イオンの 4f 準位は 5s, 5p 外殻電子に遮蔽されているので、配位子場の影響を受けにくい、とされているが、これはあくまで遷移金属イオンと比較した場合であって、ホストの選択によって希土類イオンの所用の光学特性の最適化の可能性を否定する理由とはならない。

3.2 非輻射緩和過程

非輻射緩和は励起状態の寿命を減少させ、アップコンバージョン発光強度を低下させるが、その過程には寄与の大きいものが2つある。その一つは励起状態にある希土類イオンのエネルギーが、イオン-イオン相互作用により、他のイオンを励起し自らは失活するというエネルギー移動過程である。これは濃度消光として知られている現象で、アップコンバージョン発光に関して損失過程である、という点を別にすれば、前章のアップコンバージョン現象の発現機構で述べた APTE とほぼ同じである。

他方は励起状態のエネルギーが、ホストを構成する原子との相互作用により、ホストの原子間の振動（フォノン）を励起することに費やされるという多フォノン緩和過程であり、次に述べる。

3.2.1 多フォノン緩和

希土類イオンのエネルギー状態は離散的であるので、励起状態のエネルギーが原子間振動によって消費されるためには、準位間のエネルギー差に見合うだけの個数のホストのフォノンが同時に励起されなければならない。ほとんどの希土類イオンの準位間エネルギー差 ΔE は、～数1000 cm^{-1} であり、ホストガラスの格子振動の基準振動エネルギー $\hbar\omega$ はホストを構成する元素の組成、構造、化学結合力と密接に依存し200 cm^{-1} ～2000 cm^{-1} 程度なので、多

フォノン過程となる^{32,33}。フォノンの励起もまた確率過程であるので、複数のフォノンが同時に励起される確率はフォノンの数が増えるに従い指数関数的に減少するので、事実上多フォノン緩和は注目している励起準位からそれよりエネルギーが低く、最も ΔE が小さい準位へだけ起こると考えてよく、最も高い（カットオフ）振動数のフォノンの寄与が支配的な役割を果たす^{34,35,36}。またこの速度は T. Miyakawa と D. L. Dexter によって次式で示されることが報告されている³⁴。

$$W_p(T) = W_0(0) \exp\left(-\frac{\alpha \Delta E}{\hbar\omega}\right)$$

$$\alpha = \left\{ \ln \frac{p}{g(n+1)} \right\} - 1$$

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} + 1$$

$$n = \left\{ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right\}^{-1} \quad (7)$$

ここで $W_0(0)$ は $\Delta E=0$, $T=0(\text{K})$ における緩和速度、 g は電子-フォノン結合強度である。また n は温度 $T(\text{K})$ におけるエネルギー $\hbar\omega$ のフォノンの占有率を与える Planck 分布関数³⁷である。これより多フォノン緩和速度 $W_p(T)$ は、フォノン数 p が少なく、電子-フォノン結合強度 g が大きく、さらに温度 (T) が高いほど大きくなることがわかる。

実際にガラス中でフォノンエネルギー分布と電子-フォノン結合強度を求めることができる。これは希土類イオンの蛍光の励起スペクトルの電子準位の励起 (Pure Electron Transition, PET) によるピークの高エネルギー側に現れる小さなピークで、1個のフォノンの励起を伴って電子準位が励起されたと解釈され、フォノンサイドバンド (Phonon Sideband, PSB) と呼ばれている。PSB は全ての希土類で現れるはずだが、PSB が現れるべきエネルギーに別の PET が重なると観測できないので、エネルギー準位構造の単純な Gd^{3+} や Tb^{3+} 、特に Eu^{3+} で測定される。

さて、こうしたフォノンエネルギーは、ガラスの網目形成カチオン (NWF) の酸素多面体の伸縮振動の寄与が大きく、特に負に帯電した非架橋酸素のそれが大きい^{36,38,39}。ことが酸化ガラスの赤外吸収やラマン散乱により知られている。従って、一般にアップコンバージョン発光強度を上げるためには、フォノンエネルギー $\hbar\omega$ になるべく小さいホストにドーピングすることが望ましく、重いイオンが弱い結合力で結合しているホストがより適しているといえる。従って重金属ハライドガラスをホストに用いた研究がよく行なわれている。なお、たしかにケイ酸塩やホウ酸塩などではアップコンバージョンは発現しないが、酸化物系でもフォノンエネルギーの小さいテルライトやゲルマネートガ

ラス^{40,41,42})や、ハライド微結晶析出ガラス⁴³)では発現が報告されている。

4. 発現機構の解析

アップコンバージョン現象の発現機構にはいくつかが考えられているが、どの発現機構が支配的であるかを解析的に知ることは困難な場合が多い。バルク試料での励起光密度では、TPA ができることはほとんどなく、ESA か APTE によるとされている。支配的な発現過程に関して実験的に知見を得るための研究をいくつか紹介する。

4.1 Er^{3+} の場合

ESA 過程が起こる確率は、中間励起状態の寿命と、中間励起状態からの吸光度の積に比例する。この場合、アップコンバージョン励起スペクトルは1段階目の励起に相当する基底状態吸収 (Ground State Absorption, GSA) と2段階目のESAのそれぞれの吸収スペクトルの積に相当する。その場合、結果としてアップコンバージョン蛍光に対する最適波長と、中間準位から発光する通常蛍光のそれは一般に一致しないはずである⁴⁴)。一方、APTE が起こる場合、励起光の吸収過程はエネルギー供与イオンの励起つまりGSAのみである。従って、アップコンバージョン蛍光に対する最適波長と中間準位から発光する通常蛍光のそれが一致する。

さて、 Er^{3+} は、800 nm あるいは650 nm 付近の赤色光励起によって550 nm 付近の緑色アップコンバージョン光を発する。また、650 nm 励起の場合、550 nm のアップコンバージョン発光以外に800 nm の通常蛍光を発する。この系への上述の手法の適用が報告されている^{45,46})。つまり、 Er^{3+} を添加したフッ化アルミニウム系ガラスにおいて、波長可変の色素レーザーを用いた550 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) および800 nm ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) の蛍光の励起スペクトルが測定された (図2)。550 nm アップコンバージョンが最も強くなる励起波長と800 nm 通常蛍光、つまり650 nm GSA の最適波長が重なっていることから、APTE による励起過程が強く示唆される (図3)。そこで中間準位の寿命が温度 T の関数であることを考慮することによって、蛍光強度の温度依存性から、 $^4\text{I}_{11/2}$ が中間準位であり、もっぱらそこからの APTE であることが報告されている⁴⁶)。

一方、フォノンエネルギーがハライドより大きい酸化物ガラス (TeO_2 系) では、多フォノン緩和速度が非常に速く、緩和によって $^4\text{I}_{13/2}$ 準位の励起密度が上昇し、そこからのESA過程が2段階目の励起の支配的な過程であることも報告されている²³)。

4.2 Ho^{3+} の場合

Ho^{3+} は、645 nm 付近の赤色光励起によって545 nm ($^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ の遷移による) 付近の緑色アップコンバージョン光を発する。同時に750 nm 付近の赤色光も発するが、これは通常蛍光ではなく、 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$ の遷移に伴う

図2 Er^{3+} の550 nm (アップコンバージョン蛍光) と800 nm (通常蛍光) の励起スペクトル

図3 Er^{3+} の650 nm 励起でのアップコンバージョンの発現機構

発光で、緑色光と始準位が同じであるため、これらの発光に Er^{3+} で用いた手法は適用できない。

Miyakawa-Dexter 理論 (式7) によると、多フォノン緩和速度は温度 T に関してはほぼ指数関数的に増加し、その増加のしかたはエネルギー差 ΔE によって大きく異なる。そこで、この温度依存性の ΔE に対する違いを利用した発現機構の解明が Ho^{3+} について報告されている^{47,48})。つまり、各々の準位間の輻射遷移と非輻射緩和の速度を考慮し、それぞれの励起準位の Population について微分方程式を立て (図4)、ホストの特性を考慮して解く。

まず、輻射遷移確率に比べ、多フォノン緩和速度が非常に大きい酸化物ガラス (TeO_2 系) の場合は、それぞれの励起準位の Population がそれによって支配されると近似をおいて解くことができ、緑色アップコンバージョン蛍光

図4 Ho^{3+} の645 nm 励起でのアップコンバージョンの発現機構

と緑色通常蛍光の強度比をとると、

$$I_{2nd\ step} = \frac{I_{Upcon.}}{I_{Norm.}} \approx \frac{B_{05}}{B_{07}I_{07}} \left(\frac{B_{17}}{\alpha_{10}} + \frac{B_{28}}{\alpha_{21}} \right) I^2 \quad (8)$$

のようになる。つまり、式8で示される強度比の表式中の $(B_{17}/\alpha_{10}) : (B_{28}/\alpha_{21})$ の比が、2段階目の励起にどちらの準位がより大きく寄与しているのかを示すことになる。この式で温度の関数は多フォノン緩和速度 α_{ij} だけなので、蛍光強度の温度依存性の測定値の Fitting によりアップコンバージョン蛍光の発現機構を解明できる。さて、それをテルライト系酸化ホウガラスの蛍光強度の温度依存性と Fitting すると、図5のように、2段階目の励起については、 $^5\text{I}_6$ 準位 ($\Delta E = 3550\text{ cm}^{-1}$) および $^5\text{I}_7$ 準位 ($\Delta E = 5150\text{ cm}^{-1}$) の両方からの励起状態吸収の寄与を考えた場合に、最もよく合致し、テルライト系酸化ホウガラスにおける Ho^{3+} の緑色アップコンバージョン発現機構は、 $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_7$ の両方の準位からの励起状態吸収であると言える。

一方、フォノンエネルギーが小さいフッ化アルミニウム系ガラスでは輻射遷移確率の寄与が無視できなくなる。また $^5\text{I}_7$ 準位からの約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の蛍光を与える輻射遷移確率が非輻射緩和速度に比べて大きいので、 $^5\text{I}_7$ 準位はアップコンバージョン蛍光の中間準位にはなり得なくなると考えることができ、蛍光強度を求めることができる。酸化ホウガラスの場合と同様、比をとると

$$I_{2nd\ step} = \frac{I_{Upcon.}}{I_{Norm.}} = \frac{B_{05}}{B_{07}I_{07}} \cdot \frac{B_{28}}{\alpha_{21} + B_{28}I} \cdot I^2 \quad (9)$$

のようになり、 $^5\text{I}_6$ 準位からの励起状態吸収の寄与が含まれることになる。そこで、これを実験結果に適用すると、図6に示すように、2段階目の励起の温度依存性がこの輻射遷移確率を考慮に入れた速度論でよく説明できる、つまり励起状態吸収が $^5\text{I}_6$ 準位から起きているということができ、図4に示すように、テルライト系酸化ホウガラス及

図5 Ho^{3+} の545 nm アップコンバージョン蛍光と通常蛍光の温度依存性： TeO_2 系酸化ホウガラス

図6 Ho^{3+} の545 nm アップコンバージョン蛍光と通常蛍光の温度依存性： AlF_3 系フッ化物ガラス

びフッ化アルミニウム系ガラスの各ホストにおける Ho^{3+} の緑色アップコンバージョン蛍光の発現機構を明らかにした。

4.3 Tm^{3+} の場合

この Tm^{3+} は、450 nm と 480 nm 付近の2種の青色光と365 nm 付近の紫外光を発する比較的安定な準位を持ち、ホストと励起の方法によってそれらの強度比が大きく変化するという特徴を持つ。例えば、シリカガラスに Tm^{3+} と Yb^{3+} を共ドープしたガラスファイバでは Nd : YAG レーザの $1.06\text{ }\mu\text{m}$ で励起することにより、460 nm の青色のアップコンバージョンが報告されている⁴⁹⁾。一方、図7に示すように、 Tm^{3+} を添加した各種フッ化物・

図7 各種ガラスにおける Tm^{3+} の紫外・青色アップコンバージョン蛍光スペクトル：ピークの肩の記号は対応する遷移を示す

酸化物バルクガラスについて、650 nm で励起することにより、450 nm, 480 nm の青色蛍光および365 nm の紫外アップコンバージョン蛍光が観測された^{50,51)}。またこの場合、アップコンバージョン蛍光以外に800 nm 付近に通常蛍光を発する。そこで Er^{3+} の場合と同様、アップコンバージョン励起スペクトルの解析により、発現機構の解析が可能である^{50,52)}。つまり、 Tm^{3+} を添加した各系のガラスにおいて、波長可変の色素レーザを用いた、365 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 450 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$), 480 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), および 800 nm ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) の蛍光の励起スペクトルが測定された (図8)。この Tm^{3+} ではアップコンバージョン蛍光と通常蛍光、つまり GSA の最適波長が大きく異なっているので、ESA が支配的な発現機構である (図9)。さらに、励起スペクトルの解析により、始準位が $^1\text{D}_2$ と $^1\text{G}_4$ の蛍光は、各々異なる準位 $^3\text{F}_4$ および $^3\text{H}_4$ から励起状態吸収が起こっており、 $^1\text{D}_2$ 準位から $^1\text{G}_4$ 準位への多フォノン緩和は、フッ化物ガラスでは小さく無視できることも明らかにされた。

Tm^{3+} の 650 nm 励起によるアップコンバージョン蛍光が ESA 機構によって発現する、という事実は、GSA および ESA の最適波長に調整した 2 種類の励起光で励起することによって、さらに強い発光が得られたり、レーザ発振の可能性が高まるということである。実際、647.1 nm と 676.4 nm に発光線を持つ Kr レーザを励起光源に用いることで、フッ化ジルコニウム系ガラスファイバで、450 nm と 480 nm のレーザ発振が報告されている¹⁷⁾。これらの波長は、III-V 族高出力 LD が実現可能な領域であるた

図8 InF_3 系フッ化物ガラスにおける Tm^{3+} の紫外・青色アップコンバージョン蛍光励起スペクトル：ピークの肩の記号は対応する遷移とモニター光の波長を示す

図9 Tm^{3+} の 650 nm 励起でのアップコンバージョンの発現機構

め、ホストの設計により LD 励起による 365 nm 固体紫外レーザも期待できよう。

4.4 Pr^{3+} の場合

Pr^{3+} では、図10に示すように、発光遷移が下準位のバラエティに富み、青 ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, 490 nm), 緑 ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$, 520 nm および $^3\text{P}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 540 nm), 橙 ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 605 nm), 赤色 ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, 635 nm) の発光を与える比較的安定な準位を持ち、ホストと励起波長の選択などによってそれらの強度比を制御できる可能性がある。例えば、Smart らは

図10 Pr^{3+} のアップコンバージョンの発現機構

フッ化ジルコニウム系ガラスにドーピングした Pr^{3+} を $1.01 \mu\text{m}$ と 870 nm の2波長で励起し、 490 nm (青)、 520 nm (緑)、 610 nm (橙) および 640 nm (赤) の各波長でレーザ発振することを報告している¹⁶⁾。これは $1.01 \mu\text{m}$ で $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ の GSA, 870 nm で $^1\text{G}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$ の ESA 励起過程である。

また、樋口らによって、フッ化ジルコニウム系ガラスの1波長での励起に Ti : Sapphire レーザを用い、 $900 \text{ nm} \sim 950 \text{ nm}$ に励起波長を変化させたときのアップコンバージョン特性の検討が報告された⁵³⁾。バルクガラスでは観測されないアップコンバージョンが光ファイバの形状の試料を用いると観測され、さらに発光色が励起波長によって変化することが確認された。 Pr^{3+} のエネルギー準位構造から考えると、APTE や ESA 過程でこのアップコンバージョンが発現するためには、中間準位は $^1\text{G}_4$ 準位でなければならない。しかし、基底状態である $^3\text{H}_4$ から $^1\text{G}_4$ 準位への GSA は $1.01 \mu\text{m}$ 近傍であり、 900 nm 近傍の励起光では起こり得ない。さらに、仮に $^1\text{G}_4$ 準位が励起されるとしても、ASE と APTE のどちらでも $^3\text{P}_0$ を励起するにはエネルギーが不足する。

従って、このアップコンバージョン発光は、2光子吸収 (TPA) によって $^3\text{P}_0 \sim ^3\text{P}_2$ の準位に直接励起されたと考えざるを得ない。TPA の起きる確率は非常に低いが、コアクラッド導波構造によって極めて小さいコア (数 μm^2) に励起光が閉じ込められたことにより密度が非常に高くなり、TPA が観測されたと解釈することができるが、未だ解決されていない部分も多く、高い励起密度条件下における非線形現象の解明が待たれる。

表1 アップコンバージョンの報告されている希土類イオンと励起・発光波長

発光波長/nm	励起波長/nm	希土類イオン
紫外 360	665	Tm^{3+}
380	590+790	Nd^{3+}
青色 470~480	980	$\text{Tm}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$
450, 480	650+790	Tm^{3+}
460, 480	650+680	Tm^{3+}
410	980	$\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$
410	800, 1500	Er^{3+}
470	650	Er^{3+}
490	1010+840	Pr^{3+}
緑色 520, 550	980	$\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$
520, 550	1500	Er^{3+}
520, 550	790~800	Er^{3+}
560	970, 800	Er^{3+}
550	650	Ho^{3+}
550	980	$\text{Ho}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$
520	1010+840	Pr^{3+}
黄色 580~590	800	Nd^{3+}
赤色 610, 640, 700	1010+840	Pr^{3+}
640	840~850	$\text{Pr}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$
650	980	$\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$
650, 670	800, 1500	Er^{3+}
650	800	$\text{Er}^{3+} + \text{Tm}^{3+}$
660	980, 800	$\text{Ho}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$
670	980	$\text{Tm}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$
670	790	Tm^{3+}

5. 発光色の制御

5.1 Tm^{3+} の紫外・青色発光

Judd-Ofelt 理論によると、任意の準位間の輻射遷移確率 $A(bf' : aJ)$ は希土類の種類と遷移の前後の電子状態だけで決まる3つのパラメータである還元行列要素 $\langle ||U^{(t)}|| \rangle^2 (t=2, 4, 6)$ と、イオンの周囲の配位子場や結合性を強く反映する Judd-Ofelt パラメータ $\Omega_t (t=2, 4, 6)$ とで決定される。還元行列要素の値は一般に各々の遷移によって異なるので、Judd-Ofelt パラメータの値が、求める遷移特性が得られるように、ホストをうまく設計することができる可能性がある^{54,55,56)}。

このことを Tm^{3+} の $^1\text{D}_2$ を始準位とする紫外および青色発光の遷移について考えてみる。 Tm^{3+} の $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$ 準位からの輻射遷移の還元行列要素⁵⁷⁾を表2に示すが、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 遷移の青色 (450 nm) 発光が Ω_2 の寄与が支配的なのに対し、紫外 (365 nm) の $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 遷移については、 Ω_4 の寄与が最大で、 Ω_2 は寄与しない。従って、希土類イオンの周囲の配位子場や結合性、つまり配位子場を適切に設計して、 Ω_t を設定してやれば、紫外と青色の発光強度比を制御できる考えられる^{23,54)}。図7にいくつかのガラス中に導入された Tm^{3+} のアップコンバージョン発光スペク

表2 Tm^{3+} の $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$ 準位からの輻射遷移に関する還元行列要素 $\langle (S', L')J' || U^{(i)} || (S, L), J \rangle^2$

$\langle (S', L')J' U^{(i)} (S, L), J \rangle^2$	$(S, L), J$	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$	λ/nm
$^1\text{D}_2$	$^3\text{H}_6$	0.0	0.3133	0.0934	360
	$^3\text{F}_4$	0.5680	0.0928	0.0230	450
	$^3\text{H}_5$	0.0	0.0011	0.0193	500
$^1\text{G}_4$	$^3\text{H}_6$	0.0464	0.0747	0.0100	480

表3 Pr^{3+} の $^3\text{P}_0$ 準位からの輻射遷移に関する還元行列要素 $\langle (S', L')J' || U^{(i)} || (S, L), J \rangle^2$

$\langle (S', L')J' U^{(i)} (S, L), J \rangle^2$	$(S, L), J$	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$	λ/nm
$^3\text{P}_0$	$^3\text{H}_4$	0.0	0.1733	0.0	490
	$^3\text{H}_5$	0.0	0.0	0.0	550
	$^3\text{H}_6$	0.0	0.0	0.0726	600
	$^3\text{F}_2$	0.2943	0.0	0.0	630

トルを示したが、配位子場の非対称性の大きな GeO_2 系ガラスでは青色発光の方が紫外発光より数倍以上強いが、配位子場の電場勾配の小さなフッ化物ガラス中では逆に紫外発光の方が強くなっている。これは上述した Ω_t パラメータのマトリクス依存性を反映しているといえ、発光の選択性の制御ができることを示している (図11)。

5.2 Pr^{3+} の青色・赤色発光

Pr^{3+} の場合、エネルギー準位図から分かるように、アップコンバージョンの上準位である $^3\text{P}_0$ 準位からは、青、橙、赤の3色の発光がある。そこからの輻射遷移の還元行列要素⁵⁸⁾を表3に示すが、青色 ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 遷移)、橙色 ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$)、赤色 ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$) の発光はそれぞれ Ω_4 , Ω_6 , Ω_2 、だけに依存する。また、 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 遷移の緑色は、還元行列要素が全て0であるため発光しないはずであり、発光する遷移もその強度はホストによって大きく変わると予測できる。それらのうち、青色発光と赤色発光についてみると、図12にいくつかのガラス中の Pr^{3+} イオンの Ω_4/Ω_2 比と青赤発光強度比の関係を示したが、Judd-Ofelt 理論から予測される相関関係が成り立っていることがわかる。従って、 Pr^{3+} の場合も Tm^{3+} と同様、希土類イオンの周囲の配位子場や結合性、つまり配位子場を適切に設計することで、青色と赤色の発光強度を制御することが可能になると考えることができる。

6. おわりに

以上、アップコンバージョン現象の研究動向と、分光学的特性と材料設計との関係について、ガラス材料に重点を置いて紹介した。ガラスにおけるアップコンバージョン現象は未だ解明されていない部分も多い。希土類13元素の多様なエネルギー準位構造を巧みに利用して、新しい現象が発見される可能性も高い。そのためにもホストの組成と構造、電子とフォノンの間の相互作用、Judd-Ofelt パラ

図11 各種ガラスにおける Tm^{3+} の紫外/青色発光強度比と Ω_4/Ω_2 比の関係 図12 各種ガラスにおける Pr^{3+} の青色/赤色発光強度比と Ω_2/Ω_4 比の関係

メータと希土類イオンの配位子場、ひいては輻射遷移確率との関係などについての基礎研究が重要である。また、ガラスのガラスたる所以である、構造の無秩序さとそれに起因する dopant の配位子場の分布の広さが、APTE の効率を増大させ、また GSA と ESA の最適励起波長の違いによる効率の極端な低下を抑止していることも考えられ、ランダムマトリクス構造に立脚した分光学的な解析が必要となろう。より一層の研究が進展することを願うばかりである。

謝 辞

小文の発表の機会を与えて頂いた編集委員長に感謝します。また、本報はその多くの部分を京都大学曾我研究室院生諸氏および京都大学総合人間学部助手田部勢津久博士の成果によりました。特に轟真市博士、吉井重雄氏、大八木智仁氏、玉井喜芳氏、鈴木和雄氏、樋口実氏には、記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) N. Bloembergen: Phys. Rev. Lett. **2**, 84 (1959).
- 2) F. Auzel: C.R. Acad. Sci. (Paris) **262**, 1016 (1966).
- 3) L. Esterowitz and J. Noonan: Optical Properties of Ions in Crystals, ed. H. M. Crosswhite and H. W. Moos, Intersci. Pub. NY, 485 (1966).
- 4) F. Auzel: Proc. IEEE **61**, 758 (1973).
- 5) 田部勢津久, 平尾一之, 虎溪久良: 固体物理 **27**, 186 (1992).
- 6) F. Tong, W. P. Risk, R. M. Macfarlane, and W. Lenth: Electron. Lett. **25**, 1389 (1989).
- 7) F. Tong, W. P. Risk, R. M. Macfarlane, and W. Lenth: Electron. Lett. **25**, (1989).
- 8) T. Herbert, R. Wannemacher, W. Lenth, and R. M. Macfarlane: Appl. Phys. Lett. **57**, 1727 (1990).
- 9) T. Hebert, R. Wannemacher, R. M. Macfarlane, and W. Lenth: Appl. Phys. Lett. **61**, 2592 (1991).
- 10) R. M. Macfarlane, T. Tong, A. J. Silversmith, and W. Lenth: Appl. Phys. Lett. **52**, 1300 (1988).
- 11) M. Poulain, M. Poulain, and J. Lucas: Mater. Res. Bull. **10**, 243 (1975).
- 12) 平尾一之: 化学 **47**, 148 (1992).
- 13) 平尾一之: Optronics **7**, 115 (1991).
- 14) J. Y. Allain, M. Monerie, and H. Poignant: Electron. Lett. **26**, 261 (1990).
- 15) T. J. Whitley, C. A. Millan, R. Wyatt, M. C. Brierley, and D. Szebesta: Electron. Lett. **27**, 1785 (1991).
- 16) R. G. Smart, D. C. Hanna, A. C. Tropper, S. T. Davey, S. F. Carter, and D. Szebesta: Electron. Lett. **27**, 1307 (1991).
- 17) J. Y. Allain, M. Monerie, and H. Poignant: Electron. Lett. **26**, 166 (1990).
- 18) H. Toratani, H. Yanagita, A. Shikita, and K. Okada: Rivista della Staz. Sper. **1**, 31 (1992).
- 19) F. Auzel: *Rare Earth Spectroscopy*, ed. B. Di Bartolo, and V. Goldberg, World Sci. 503 (1985).
- 20) D. L. Dexter: J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
- 21) T. Kushida: J. Phys. Soc. Japan **34**, 1318 (1973).
- 22) R. Reisfeld: *Structure, and Bonding*, ed. J.D. Dunitz, Springer-Verlag, Berlin **22**, 123 (1975).
- 23) 田部勢津久: 希土類 **23**, 67 (1993).
- 24) B. R. Judd: Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
- 25) G. S. Ofelt: J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
- 26) W. F. Krupke: IEEE J. Quant. Electron. **QE-10**, 450 (1974).
- 27) C. K. Jørgensen, and B. R. Judd: Mol. Phys. **8**, 281 (1964).
- 28) S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga, and T. Hanada: Phys. Rev. B **46**, 3305 (1992).
- 29) M. Weber: Phys. Rev. **157**, 262 (1967).
- 30) B. Wybourne: *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience, New York, (1965).
- 31) W. Carnall, P. Fields, and B. Wybourne: J. Chem. Phys. **42** 3797 (1965).
- 32) C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber: Phys. Rev. B **16**, 10 (1977).
- 33) T. Miyakawa and D. L. Dexter: Phys. Rev. B **1**, 2961 (1970).
- 34) H. Toratani, T. Izumitani, and H. Kuroda: J. Non-Cryst. Solids. **52**, 303 (1982).
- 35) S. Tanabe, T. Yoshii, K. Hirao, and N. Soga: Phys. Rev. B **45**, 4620 (1992).
- 36) S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao, and N. Soga: J. Non-Cryst. Solids **122**, 59 (1990).
- 37) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics, 6th. Ed.*, Jphn Wiley & Sons, New York 101 (1986).
- 38) 田部勢津久, 轟 真市: ニューガラス **7**, 189 (1992).
- 39) S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao, and N. Soga: J. Non-Cryst. Solids, **122**, 59 (1990).
- 40) S. Tanabe, K. Hirao, and N. Soga: J. Non-Cryst. Solids, **122**, 79 (1990).
- 41) 平尾一之, 田部勢津久, 曾我直弘, 岡田恵子, 虎溪久良: 日本セラミックス協会1990年年会講演予稿集, 287 (1990).
- 42) K. Hirao, S. Kishimoto, K. Tanaka, S. Tanabe, and N. Soga: J. Non-Cryst. Solids **139**, 151 (1992).
- 43) 横田雅也: 京都大学曾我研究室卒業論文 (1995).
- 44) S. Tanabe, S. Yoshii, K. Hirao, and N. Soga: Proc. Int. Cong. Sci. Tech. New Glasses, Tokyo, 193 (1991).
- 45) 吉井重雄: 京都大学工学研究科工業化学専攻修士論文 (1991).
- 46) S. Tanabe S. Yoshii, K. Hirao, and N. Soga: *Science, and Technology of New Glass*, ed. S. Sakka, and N. Soga, Ceram. Soc. Japan, 193 (1991).
- 47) 岸本正一: 京都大学工学研究科工業化学専攻修士論文 (1992).
- 48) K. Tanaka, K. Hirao, S. Kishimoto, and N. Soga: Ceramic Transactions **29**, 199 (1993).
- 49) D. C. Hanna, R. M. Percival, I. R. Perry, R. G. Smart, J. E. Townsend, and A. C. Tropper: Opt. Commun. **78**, 187 (1990).
- 50) S. Tanabe, K. Tamai, K. Hirao, and N. Soga: Phys. Rev. B **47**, 2507 (1993).
- 51) S. Kishimoto and K. Hirao: J. Appl. Phys. submitted.
- 52) 岸本正一, 平尾一之: 未公開データ.
- 53) 樋口 実: 京都大学工学部工業化学科卒業論文 (1993).
- 54) 田部勢津久: 化学と工業 **120** (1994).
- 55) S. Tanabe, T. Ohyagi, T. Hanada, and N. Soga: Phys. Rev. B **48**, 10591 (1993).
- 56) S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada, and N. Soga: J. Appl. phys. **73**, 8451 (1993).
- 57) N. Spector, R. Reisfeld, and L. Boehm: Chem. Phys. Lett. **49**, 49 (1977).
- 58) M. J. Weber: J. Chem. Phys. **48**, 4774 (1968).