レーザー解説

青色アップコンバージョンファイバレーザ

平 尾 一 之*

(1993年3月17日 受理)

Blue Upconversion Fiber Laser

Kazuyuki HIRAO*

(Received March 17, 1993)

Some rare-earth ions, when incorporated into a suitable lattice, can upconvert infrared light into visible one. This upconversion phenomenon is attracting a great interest in the application of a blue wavelength laser excited by an infrared laser diode. Pr- or Tm-doped fluoride fiber glass is suitable for this purpose. The characteristics of these upconversion fluorescences were examined for these fiber glass in order to obtain the upconversion mechanism. An upconversion laser glass excited by the laser diode would be realized when an appropriate glass host is chosen.

Key Words : Upconversion glass, Rare-earth ion, Blue laser, Laser diode, Fiber glass.

1. はじめに

希土類イオンの4f電子の準位間の遷移を利用した多くの発光材料が製品化されている。たとえば、Ndレーザガラスやブラウン管の赤色発光源のEu³⁺ドープY₂O₂S結晶などがあげられる。4f電子軌道は原子核の近くに局在しており、さらに外側の5s、5p軌道から成る閉殻により周囲の影響から遮蔽されている。このため希土類イオンの発光スペクトルはガラスホストの影響を受けにくく、かなり鋭いピークを有している。しかし、さらに細かくみると、この4f軌道は外側の5d軌道の影響を少しは受けるために希土類イオンの種類により、その4f軌道のエネルギー準位が少しずつ変化する。

それにより、様々な発光色を示すことになる。Fig. 1には、様々な発光が希土類イオンの種類を変えることにより、おきることを示している。これらの発光は、レーザガラスや光ファイバアンプなどに利用されている。

2. アップコンバージョンとは何か?

上で示した希土類イオンのf-f遷移を用いると、一般に出力光の波長は入力光の波長よりも長くなるのが普通である。つまり、青色の入力光をガラスに入れると青色よりも波長の長い緑色や赤色光が出てくる。これを我々は「通常蛍光」とよんでいる。入力光のエネルギーは、熱振動にも使われるため、励起準位に上げられた電子は多フォノン緩和を通して、下の準位に落

* 京都大学工学部工業化学教室 (〒606 京都市左京区吉田本町)

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606)

Fig. 1 Variation of fluorescence with various kinds of rare-earth ions.

ち、そこから蛍光を発する。この様子をFig. 2の左側に示した。ところで希土類イオンが非常に結合力の弱い、すなわちフォノンエネルギーの小さいホストに囲まれているとどうなるであろうか？ この場合は、Fig. 2の右側に示したように、励起状態での寿命が長く、そのため、

Fig. 2 Excitation, emission and decay processes.

励起準位にある f 電子が入力波長をもう一度、吸収して2倍上のところにある準位まで励起されることになる。この過程としては¹⁾、Fig. 3に示すように二段階吸収(Fig. 3 (b))であるESA (Excited State Absorption)以外にも、自らのエネルギーを近傍にある希土類イオンの f 電子に与えて自らは基底状態へ落ちるエネルギー伝達ET (Energy Transfer) 機構(Fig. 3 (a))や2光子同時吸収TPA (Two Photon Absorption) 機構(Fig. 3 (d))などがあげられる。このような機構を通して長波長の入射光を短波長の出力光に変換することをアップコンバージョンとよぶ。その現象をおこすにはゲストである希土類イオンのまわりのホストが酸化物のようなフォノンエネルギーの大きいものではダメで、フッ化物のようなフォノンエネルギーの小さい、すなわち結合力の弱いホストが適している。つまり、非輻射によるエネルギー損失を減らすことにより、アップコンバージョンの効率をあげている

Fig. 3 Various models for the upconversion mechanism.

ことになる。このようなアップコンバージョンの研究は、過去にフッ化物の無機結晶を中心に行われたことがあった。しかし、そのレーザ発振は極低温でしかおきなかったこともあり、研究は下火になっていった。それに代わってニオブ酸リチウムなどの結晶が強いSHG(第2高調波発生)を示すことが知られ、それに伴いSHG結晶によりグリーンブルー光を得る研究が活性化してきた。種々の非線形光学結晶を用いてYAGレーザの1060 nmの波長をグリーン化するデバイスが実際に使われているのは周知の通りである。ところが、1991年に入って Ho^{3+} をドープしたフッ化物ガラスファイバが室温でアップコンバージョンレーザ発振することが報告されたことにより、アップコンバージョンの研究は俄然、注目されるようになった²⁾。(ファイバは Ho^{3+} を1200 ppm含み、コア径2.7 μm , 長さ1 mのものを用い、Krレーザの647.1 nmで励起して、550 nmの発振レーザ光が得られた。しきい値140 mWスロープ効率6.2%, 最大出力10 mWであった。) それは次の理由からである。第1に今述べたように室温でレーザ発振ができること、第2に光ディスクなどの超高密度化が強く望まれており、現行の800 nmの赤外半導体レーザの代わりに青色のアップコンバージョンレーザ光を読み取り光として使いたいこと、(読み取り面積が一挙に数倍程度増加させることができる)つまり、赤外半導体レーザとアップコンバージョン素子を結合させて青色半導体レーザ光を得ることは青色の半導体レーザ開発と同様の意味があると考え

られたこと、第3に希土類をドープしたフッ化物ガラスファイバは、光通信における光増幅を行なうファイバとして実用化に向けての研究が行なわれており、そのフッ化物ファイバ作製技術はかなり進んでいること、第4にSHG素子は単結晶から成っており、入力レーザ光と位相整合など複雑な取り扱いを必要とするのに対し、ガラス材料は光学的等方性を有しており、その必要性がないこと、などである。このような背景のもとに、筆者は、これまで種々の希土類イオンを様々なガラスにドープして、そのアップコンバージョン蛍光の変換効率を上げる試みを行ってきた。中でも緑色のアップコンバージョン蛍光を発生する Er^{3+} に重点を置いて行ってきた。それは Er^{3+} のアップコンバージョンは、赤外半導体レーザの発振波長である800 nmを用いて容易におこるからである。以下にまず現在まで行なった研究の概要について触れてみたい。

3. 最近のアップコンバージョンの研究

ごく最近、筆者はFig. 4に示すように、 Er^{3+} をドープしたフッ化ジルコニウム酸を主体としたガラスファイバを用いて室温で緑色のアップコンバージョンレーザ発振に初めて成功した³⁾。(800 nmの励起光に対して、548 nm

Fig. 4 Apparatus for the lasing experiment.

のレーザー発振ができる。しきい値は410 mw, 最大出力は16 mwである。)しかし, 入力光は赤外半導体レーザーでなくTi:サファイアレーザーの800 nm付近を用いたものであり, 変換効率も7%程度と十分なものではなかった。変換効率を上げるには前述したように, 結合の弱いホストガラスを選ぶ必要がある。そこで, 最近, フッ化インジウム系ガラスや, フッ化物イオンの代わりに塩化物イオンを用いたガラスなどで変換効率を上げる研究を行なっている⁴⁾。これらの緑色アップコンバージョンに関しては, いくつかの解説もあるので興味のある方は参照して頂きたい^{5)~8)}。

4. 青色・紫外アップコンバージョンレーザー発現機構に関する考察

ところで, 現在, 光源として最も魅力があるのは青色レーザー光を発生する小型固体レーザーであり, II-VI族半導体を用いた半導体レーザーの研究が非常な勢いで活発化している。一方, Tm^{3+} をドープしたガラスでも, 青色や紫外域のアップコンバージョン蛍光が観測されており, 赤外半導体レーザー励起による青色や紫外域レーザー発振材料として有望である。Fig. 5には,

Fig. 5 Dependence of excitation laser power on the upconversion fluorescence.

(a) 360mW; (b) 300mW; (c) 250mW;
(d) 200mW; (e) 150mW; (f) 100mW.

Tm^{3+} を1モル%ドープしたフッ化アルミニウム組成のファイバについて, 色素レーザー(655 nm)で励起したときのアップコンバージョン蛍光を示す。363 nm(紫外), 451 nmと476 nm(青色)のアップコンバージョン蛍光, および793 nmの通常蛍光が観測された。フッ化物ファイバ組成を変えたり, Tm^{3+} と他の希土類イオンを共ドープさせるなどの工夫をして, 室温でのレーザー発振を安定化させる試みが各所で精力的に行なわれている。

5. 波長可変アップコンバージョンレーザー発振にむけて

Pr^{3+} をドープしたフッ化ジルコン酸ガラスファイバは, 1.01 μm と835 nmの2波長を励起源として用いることにより, 青色(491 nm), 緑色(520 nm), 橙色(605 nm), 赤色(635 nm)のアップコンバージョンレーザー発振が行なえることが最近, 報告された。また, このファイバを赤外域の1波長のみで励起しても, 励起波長の変化により, Fig. 6に示すように様々な色のアップコンバージョン蛍光が発生することがわかった。Fig. 7には, 励起波長を835 nmから950 nmまで変化させた際のアップコンバー

Fig. 6 Photograph of the Pr-doped upconversion fiber glass.

Fig. 7 Dependence of excited wavelength on upconversion fluorescence.

ジョン蛍光スペクトルがどのように変化するかを示す。このような色々なアップコンバージョン蛍光がどうして出るのであろうか。Fig. 8を見て頂きたい。Fig. 8は Pr^{3+} のエネルギー準位図を示したものである。 $^3\text{H}_4$ の基底準位から赤外域波長で励起されたf電子はTPAやESA機構により、2段階吸収されて上のエネルギーレベルまで上げられる。930 nm付近で励起することにより、 $^1\text{I}_6$ まで上げられた電子は、すぐ下の $^3\text{P}_1$ や $^3\text{P}_0$ 準位まで非輻射遷移である多フォ

Fig. 8 Energy level diagram and its assignment for Pr^{3+} doped upconversion fluorescence.

ノン過程により緩和するが、その下の $^1\text{D}_2$ へはエネルギー間隔が広いいため非輻射緩和せず、輻射遷移により、基底準位まで落ちる。その際に発生する蛍光は、吸収スペクトルより求めたエネルギー準位図との比較により青色488 nm ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$), 緑色522 nm ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$), 橙色605 nm ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 赤色634 nm ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$)となる。ここで各遷移のおこりやすさである遷移確率を求めてみよう。それには、付録1に示したJudd-Ofelt理論¹¹⁾を利用した電気双極子的f-f遷移確率の計算方法を利用すれば良い。この付録1にはErの還元行列要素の表をのせているが、Prの場合にはTable Iに示す還元行列要素を使う必要がある。この表を用いて Pr^{3+} の各エネルギー準位間の遷移のおきやすさである遷移確率を求めることができる。要約すれば(SL)Jから(S'L')J'状態への遷移確率Aは、相当する遷移の還元行列要素である $[U^{(2)}]^2$, $[U^{(4)}]^2$, $[U^{(6)}]^2$ をTable Iより選び、次式の $A \propto \Omega_2 [U^{(2)}]^2 + \Omega_4 [U^{(4)}]^2 + \Omega_6 [U^{(6)}]^2$ に入れてやれば良い。ここで Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 はJudd-Ofeltパラメータとよばれるもので、ガラスのホスト組成により決まるパラメータである。このパラメータの値は、付録1に示したように実際の吸収スペクトルを測定して求めるしか方法がないが、多くのガラス組成ですでに求められている¹²⁾。

付録のJudd-Ofeltの計算方法に従って、フッ化ジルコン酸ファイバの Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 を求めたところTable IIに示すように、1.559, 5.806, 4.448となった。この値とTable Iに示した各エネルギー準位間の還元行列要素より(3)式に従って線強度Sを求め、(4)式により、遷移確率であるA係数を求めた。この値をTable IIに示す。

青色(488 nm)の $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, 橙色(605 nm)の $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 赤色(634 nm)の $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ のA係数は、それぞれ、20021, 4177, 4212S^{-1} と大きく、これらの遷移にもとづいてアップコンバージョン蛍光が出ていることが確認される。一方、緑色の522 nmや539 nmは他のアップコンバー

Table I Deduced matrix elements in the Judd-Ofelt theory for Pr ions.

$(SL)J$	$(S' L')J'$	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$
3P_0	3H_4	0	0.1713	0
3P_0	3H_5	0	0	0
3P_0	3H_6	0	0	0.0726
3P_0	3F_2	0.2943	0	0
3P_0	3F_3	0	0	0
3P_0	3F_4	0	0.1213	0
3P_0	1G_4	0	0.0425	0
3P_0	1D_2	0.0134	0	0
1D_2	3H_4	0.0020	0.0165	0.0493
1D_2	3H_5	0	0.0019	0.0004
1D_2	3H_6	0	0.0649	0.0058
1D_2	3F_2	0.0131	0.0814	0
1D_2	3F_3	0.0300	0.0168	0
1D_2	3F_4	0.5144	0.0004	0.0147
1D_2	1G_4	0.3865	0.0493	0.0844
1G_4	3H_4	0.0019	0.0044	0.0119
1G_4	3H_5	0.0307	0.0715	0.3344
1G_4	3H_6	0.1927	0.1905	0.1865
1G_4	3F_2	0.0002	0.0138	0.0032
1G_4	3F_3	0.0020	0.0031	0.0452
1G_4	3F_4	0.0683	0.1203	0.2844

Table II Judd-Ofelt parameter of Pr-doped fluorozirconate glass.

Judd-Ofelt Analysis of 60Zr-33Ba-2La-5PrF Glass, Sample Width 1.674(mm)

Density 8.3292×10^{20} (atoms/cm³), Refractive Index 1.5345 $\Omega_2 = 1.559$, $\Omega_4 = 5.806$, $\Omega_6 = 4.448 (\times 10^{20} \text{cm}^2)$ R.M.S.5.53%

Transition	Wavelength(nm)	$A_{ed}(s^{-1})$	Lifetime (μs)	B. Ratio (%)
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	488	20021	30.1	60.3
$\rightarrow ^3H_6$	539	0		0
$\rightarrow ^3H_6$	605	4177		12.6
$\rightarrow ^3F_2$	634	4212		12.7
$\rightarrow ^3F_3$	716	0		0
$\rightarrow ^3F_4$	738	4099		12.3
$\rightarrow ^1G_4$	947	680		2.0
$\rightarrow ^1D_2$	2918	2		0.006
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	586	854	416	35.5
$\rightarrow ^3H_5$	674	20		0.8
$\rightarrow ^3H_6$	780	403		16.8
$\rightarrow ^3F_2$	839	391		16.3
$\rightarrow ^3F_3$	948	79		3.3
$\rightarrow ^3F_4$	987	430		17.9
$\rightarrow ^1G_4$	1407	227		9.4
$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$	1004	24	2273	5.4
$\rightarrow ^3H_5$	1290	277		62.9
$\rightarrow ^3H_6$	1753	117		26.6
$\rightarrow ^3F_2$	2083	3		0.6
$\rightarrow ^3F_3$	2913	3		0.6
$\rightarrow ^3F_4$	3305	17		3.9

Experimental Lifetime Value of ZBL Fiber Glass

 3P_0 40 μs 1D_2 341 μs

ジョン蛍光が 3P_0 を始単位とするのとは異なり、Fig. 8に示すように 3P_1 や 3P_2 からのものとなる。これは $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ の遷移においては、Table Iに示したように、 $[U^{(2)}]^2$ 、 $[U^{(4)}]^2$ 、 $[U^{(6)}]^2$ のすべてがゼロとなり、その結果A係数はゼロとなるため遷移がおきないことによる。このことはFig. 7で540 nm付近のアップコンバージョン蛍光のみが900 nmの励起波長により生じるのと良く対応している。これらのことをもとめると、青色と橙色と赤色のアップコンバージョン蛍光は 3P_0 を始単位とするもので930 nm付近の励起により生じるが、緑色のアップコンバージョン蛍光は900 nm付近の励起により生じる。このため、励起波長を変化させると、赤・緑・青の3原色が混合した白色、緑色、青色、ならびに赤や橙色が出ると考えられる。

6. おわりに

Tm $^{3+}$ やPr $^{3+}$ を例に上げ、アップコンバージョンレーザの発現機構について述べた。今後、ファイバ技術が進むと、様々なホストガラス組成や希土類イオンのゲスト組成を変えることができ、色々なアップコンバージョンレーザ光を作ることが可能になると思われる。

付 録 1

Judd-Ofelt 理論を利用した電気双極子の f f 遷移確率の計算は次のような手順に従って行なう。

①吸光度スペクトルから吸収断面積

②屈折率 ③ドープイオンの濃度

最小自乗法 式(1)(2)(3)

$\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$

式(4)

輻射遷移確率A

まず、(1)、(2)式に従い、吸収スペクトル $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ 、希土類密度 ρ 、屈折率 n 、試料厚 l を測定することでそれぞれの基底状態からの吸収

の遷移について線強度 S を求める。

$$k(\lambda) = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{l} \quad (1)$$

$$\int_{\text{band}} \kappa(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda} \rho}{3ch(2J+1)} \cdot \frac{1}{n} \cdot \left[\frac{(n^2+2)^2}{9} \right] \cdot S \quad (2)$$

ここでは、6つぐらいの吸収遷移を用いて S をそれぞれ決定する。次に(3)式を用いて、それぞれの遷移から、最小2乗法を用いて、 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 を決定する。

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

ここで、 $\langle (S,L)J \| U^{(t)} \| (S',L')J' \rangle$ ($t=2,4,6$)は還元行列要素で、マトリックスに依らず、単位間には固有な値で表にされている。(Pr $^{3+}$ の場合はTable I) この Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 のパラメータを用いて全ての単位間の遷移の輻射遷移確率を(4)式により決定する。

$$A = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\bar{\lambda}^3} n \left[\frac{(n^2+2)^2}{9} \right] S'$$

$$S' = \Omega_2 [U^{(2)}]^2 + \Omega_4 [U^{(4)}]^2 + \Omega_6 [U^{(6)}]^2 \quad (4)$$

参 考 文 献

- 1) 虎溪久良, 平尾一之: 固体物理 61 (1992) 43.
- 2) J. Y. Allain, M. Monerie and H. Poignant: Elect. Lett. 26 (1990) 261.
- 3) K. Hirao, S. Todoroki and N. Soga: J. Non-Cryst. Solids 143 (1992) 40.
- 4) Y. Kawamoto et al.: J. Solid State Chem. 103 (1993) 334.
- 5) 平尾一之: 化学 47 (1992) 148.
- 6) 平尾一之: ニューガラス 7 (1992) 234.
- 7) 平尾一之: エレクトロニクスセラミックス 24 (1993) 4.
- 8) 田部勢津久, 平尾一之: セラミックス 26 (1991) 144.
- 9) たとえば Proc. 4th Meeting glasses for Optoelectronics, 東京, 1993 (日本セラミックス協会ガラス部会)
- 10) R. G. Smart, S. T. Dabey et al.: Elect. Lett. 27 (1991) 1307.
- 11) B. Judd: Phys. Rev. 127 (1962) 750.
- 12) 大八木智仁, 京都大学修士論文 (1993).