

希土類含有ガラスセラミックスの アップコンバージョン特性と光散乱

無機材料化学研究室 大 09-139 村田 隆

【緒言】

光通信や光情報記録において、短波長で高効率のレーザーの開発は情報の高密度化の点で必要不可欠である。短波長のレーザー光を得る第 1 の方法として、紫外光半導体レーザーの開発があげられる。近年の半導体レーザーの開発は目覚ましく高出力化、短波長化が進められているが室温での高出力連続発振 実用化にはまだ問題点が残されている。第 2 の方法として非線形光学効果を利用する方法があげられる。Nd:YAG、Nd:YVO₄ 結晶などを半導体レーザーで励起し、発生した 1.06 または 0.94 μm のレーザー光を KTP などの非線形結晶を利用して高調波変換を行う方法は入出力変換効率も高く、レーザーのコヒーレンス特性のよい出力光を得ることができるが、変換効率向上のためには、位相整合を行う必要がある。一方、第 3 の方法であるアップコンバージョン現象を利用するものについては位相整合を行う必要がなく、簡便である。アップコンバージョンは結晶あるいはガラス中にドーブされた希土類イオンのエネルギー準位を利用して、近赤外励起光を可視あるいは紫外光に変換するというものである。ガラスにおけるアップコンバージョンの研究は重金属フッ化物ガラスの開発によってその領域が拡大したといえる。即ちこれらのガラスにおいては、フォノンエネルギーの小さなフッ化物により非輻射損失が抑えられ、高いアップコンバージョン発光効率を得ることができるからである。しかしながら、フッ化物は化学的・機械的耐久性が悪く、また、熱膨張率が大きいため、レーザー照射のような熱衝撃に弱い等の欠点を有している。一方で酸化物は SiO₂ 系ガラスに代表されるように化学的・機械的に非常に安定である。しかし、酸化物ガラスはフォノンエネルギーが大きいため非輻射損失が大きくなり、アップコンバージョンのホストマトリクスとしては優れているとはいえない。このジレンマを解決したのが透明結晶化ガラスである。近年 Wang, Ohwaki¹⁾らによって、30SiO₂・15Al₂O₃・24PbF₂・20CdF₂・10YbF₃・1ErF₃ 系ガラスを熱処理することにより得られた透明結晶化ガラスから母ガラスの強度を遙かに上回るアップコンバージョン蛍光が得られることが確認された。この透明結晶化ガラスでは、酸化物をマトリクスとしているため、化学的には安定である。なおかつ、Er³⁺イオンを核としてフッ化物結晶が析出するため、Er³⁺イオン周辺のフッ化物の割合が高くなり、アップコンバージョン発振にも適している。これまで、このような透明結晶化ガラスを用いて、アップコンバージョン蛍光強度を向上させることに成功した研究は数多く報告されてきた。しかし、不透明結晶化ガラスにおいては、散乱により、発光特性が劣化すると考えられていたため、未だに報告されていない。しかし、本研究では SiO₂-Al₂O₃-PbF₂-CdF₂-YbF₃-TmF₃ 系ガラスに種々の条件で熱処理を行ったところ、適切な熱処理条件で作製した不透明結晶化ガラスが、母ガラスを上回るアップコンバージョン蛍光強度を示すことを見出したのでその結果について報告する。

【アップコンバージョンの発現機構】

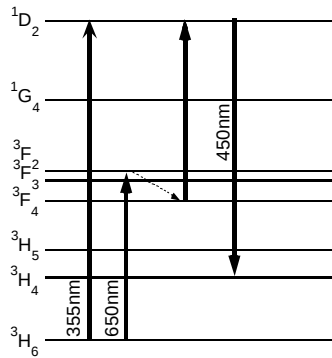


Fig.1 Energy level diagram of Tm^{3+} and mechanism of frequency upconversion fluorescence. The solid arrows denote the absorption or emission process. The dotted arrow represent the multiphonon relaxation process .

Fig.1 に Tm^{3+} イオンのエネルギー準位とアップコンバージョン蛍光発現機構を示す²⁾。ガラスに 650nm のレーザー光が照射されるとその光は吸収され $^3\text{F}_2$ 準位まで励起される。非輻射失活を通じて $^3\text{F}_4$ まで緩和された後、再び 650nm の励起により $^1\text{D}_2$ まで励起され、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ の輻射遷移の際に、450nm のアップコンバージョン蛍光を生じる。

【実験方法】

SiO_2 , Al_2O_3 , PbF_2 , CdF_2 , YbF_3 , TmF_3 を出発原料とし、バッチ量が 30g となるように原料を秤量・混合した。大気中で白金るつぼ(蓋付き)を用いてあらかじめ 400 ~ 500 で 10 分間仮焼を行ない、900 で 20 分間熔融後、融液をステンレス板上で急冷することによりガラスを作製し、ガラス転移温度付近で 1 時間徐冷を行なった。得られた試料は N_2 雰囲気中において 490 ~ 550 で 8 時間、あるいは 550 で 5 分~8 時間熱処理を行い結晶化させ、その板状試料の両面を鏡面研磨した。これらの試料について X 線回折(XRD)により析出結晶を同定し、透過・吸収スペクトル、蛍光スペクトル、アップコンバージョン蛍光測定等の評価を行った。

【結果】

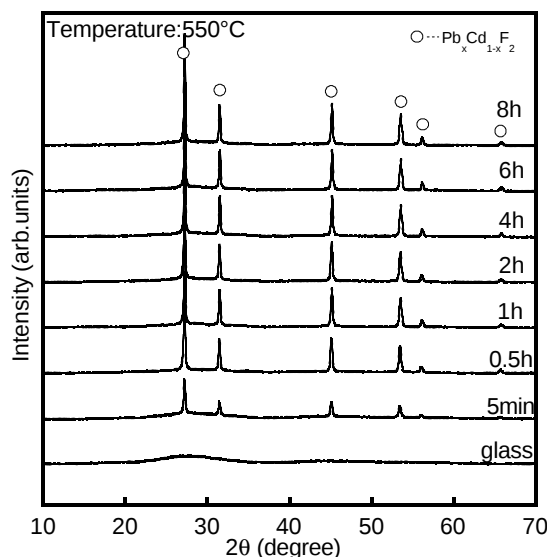


Fig.2 X-ray diffraction patterns of the oxyfluoride glass and the glass-ceramics heat-treated for 5min, 0.5, 1, 2, 4, 6 and 8h at 550 .

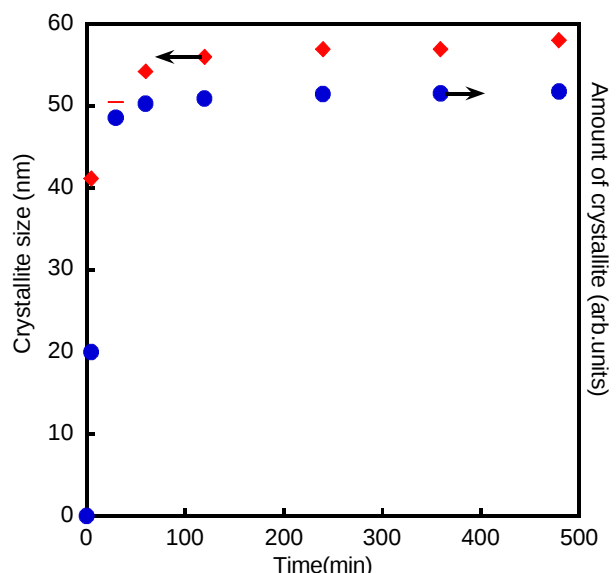


Fig.3 Average crystallite size and amount of crystallite of the glass-ceramics heat-treated for 5min, 0.5, 1, 2, 4, 6 and 8h at 550 .

【XRD 測定結果】

得られたガラス試料に熱処理を施すと、 $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ 結晶が析出した¹⁾ (Fig.2)。それらの結晶子サイズをシェラーの式より、また結晶析出量をピークの面積強度より算出した結果、結晶子サイズは熱処理時間が長くなるにつれ増大し、1 時間を過ぎるとほぼ飽和する傾向が見られた。また、結晶析出量も同様な傾向を示した(Fig.3)。

【透過スペクトル測定結果】

Fig.4 には各試料の透過スペクトルの測定結果を示した。熱処理時間の増加に伴い、試料の透過率が減衰していく傾向が見られた。その原因として、析出した結晶による散乱が考えられる。このような波長に依存することなく起こる散乱は Mie 散乱と呼ばれ、散乱媒体が波長に対して無視できない大きさになる場合に起こる。しかしながら、Fig.3 の結晶子サイズを考慮すると一番大きな結晶子でさえ 50nm であるから、波長よりかなり小さく、Mie 散乱は起きにくい大きさである。従って、それらの結晶が凝集し、それらが 2 次粒子となり Mie 散乱を引き起こしているものと考えられる。

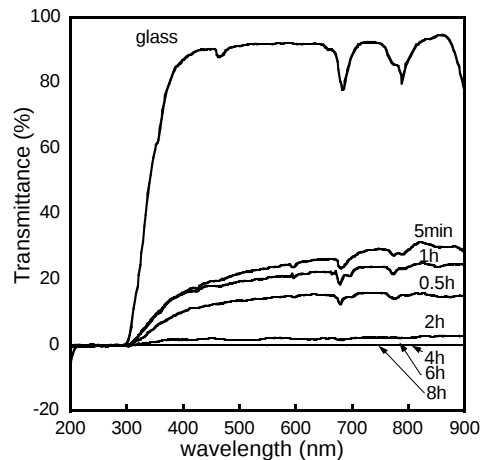


Fig.4 Optical transmission spectra of the oxyfluoride glass and the glass-ceramics heat treated for 5min,0.5,1, 2, 4, 6 and 8h at 550 °C.

【蛍光スペクトル測定結果】

355nm のレーザー光で励起した場合すべての試料から 450nm にピークを有する蛍光が確認された(Fig.5)。蛍光強度は熱処理時間の増加と伴に一度減少し、再び増大する変化を示した。結晶の析出に伴い、 Tm^{3+} イオン周辺のサイトの配位子場の対称性が向上することにより発光特性が向上するという報告がある。³⁾ しかしながら、実際には強度は熱処理を 5 分と 30 分行った試料では減少しており、その原因として、励起光が散乱されたためであると考えられる。熱処理により、試料の不透明度は増大する。それに伴

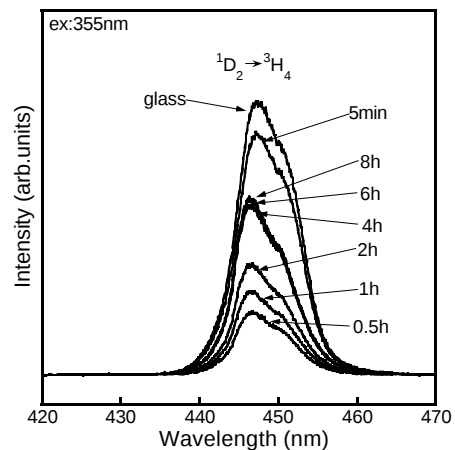


Fig.5 fluorescence spectra under the laser excitation (355nm) on the $\text{Tm}^{3+} {}^3\text{H}_6$ level for the oxyfluoride glass and the glass-ceramics heat-treated for 5min,0.5,1, 2, 4, 6 and 8h at 550 °C.

い試料中に進入し、 Tm^{3+} イオンを発光させる励起光は減少する。そのため、発光する Tm^{3+} イオンの数は減少し、発光強度が減衰しているものと考えられる。次に、強度の増大する原因について考えてみることにする。 Tm^{3+} イオンにおいて、355nm で励起した場合 $^3\text{H}_6$ の基底状態から $^1\text{D}_2$ の遷移が起こる。その励起準位 $^1\text{D}_2$ から 1 つ下の準位の $^1\text{G}_4$ のエネルギー差は約 7000cm^{-1} あり、通常フッ化物ガラス中のフォノンエネルギーは $600 \sim 700\text{cm}^{-1}$ であるから、 $^1\text{D}_2$ から $^1\text{G}_4$ に非輻射遷移が起こるためにはそのようなフォノンが 10 数個関与する必要がある。そのような遷移は起こりにくい。従って、強度の増大の原因としてフッ化物結晶による非輻射損失の軽減は考えにくい。ほかの要因として、散乱による増幅効果があげられる。確かに、試料が不透明になるに連れ、励起光は散乱により弱められるのだが、更に不透明な領域すなわち、熱処理を 4,6,8 時間行った試料のように透過率が 0%に近い領域は、一度試料中に入り込んだ

励起光が、今度は外部に放出されにくくなる。そのため、励起光が試料中に閉じこめられ、散乱を繰り返している間に周辺に存在する Tm^{3+} イオンを励起することが可能になるであろう。透明な試料では、レーザーの光軸上のみの Tm^{3+} イオンが発光する筈だが、このような不透明な試料では、励起光は減少するものの、光軸上の Tm^{3+} イオンのみならず、散乱光によりその周辺の Tm^{3+} イオンも発光することが可能となる。それらの競争的な関係により、一度、強度が減少し、再び増大する強度変化を示したものと考えられる。

【アップコンバージョン蛍光測定結果】

650nm のレーザー光で励起した場合、ガラス及びガラスセラミックスともに 450nm にピークを持つアップコンバージョン蛍光を示した (Fig.6)。5 分間熱処理を行った試料で一度母ガラスの強度を上回った後、30 分、1 時間、2 時間熱処理を行った試料では強度が減少する。更に 4,6,8 時間熱処理を行った試料については再び母ガラスの強度を上回る強度変化を示した。アップコンバージョンの強度変化においては、フッ化物による非輻射損失の緩和を考慮に入れなければならないだろう。通常の蛍光とは異なり、アップコンバージョン蛍光は 2 段階励起されることにより入射光よりも短波長の光を得ることができるため、1 段階目の励起が起こった後、その準位での非輻射損失をいかに抑制するかということがアップコンバージョン蛍光強度を増大させるためには重要な要素となる。フッ化物結晶が析出することにより、この 1 段階励起が起こった後に起こる非輻射損失が抑制されることが予想される。その影響が 5 分熱処理を行った試料において強度増加している原因と考えられる。しかし、30 分、1 時間熱処理を行うと不透明度が増すため、散乱による減衰効果が優先し、発光強度は減少する。さらに、熱処理を 2,4,6,8 時間行った不透明な試料においては、散乱による増幅効果が優先し、強度が再び増大したのと考えられる。

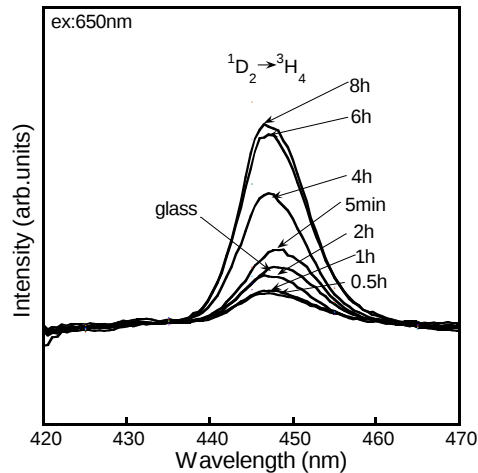


Fig.6 Upconversion fluorescence spectra under the laser excitation (650nm) on the $\text{Tm}^{3+} \ ^3\text{H}_6$ level for the oxyfluoride glass and the glass-ceramics heat-treated for 5min, 0.5, 1, 2, 4, 6 and 8h at 550 °C.

【まとめ】

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-YbF}_3\text{-TmF}_3$ 系ガラスに熱処理を施すことにより $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ と考えられる結晶が析出した。

- ・すべての試料において 650nm の光で励起すると 450nm のアップコンバージョン蛍光が観測された。
- ・適切な熱処理を施した不透明結晶化ガラスにおいて母ガラスを上回る強度のアップコンバージョン蛍光が確認された。

参考文献

- 1) Y. Wang, J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 3268.
- 2) K. Hirao, K. Tanaka, M. Makita and N. Soga, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 3449.
- 3) M. J. Dejneka, *J. Non-Cryst. Solids*, **239** (1998) 149-155.