



アップコンバージョンレーザー

虎 溪 久 良

HOYA(株)材料研究所 〒196 昭島市武蔵野 3-3-1

(1993年7月23日受理)

Upconversion Laser

Hisayoshi TORATANI

Materials Research Laboratory, HOYA Corporation,
3-3-1, Musashino, Akishima 196

1. はじめに

最近, 光記録の高密度化, 例えばコンパクトディスクを用いてレーザーディスク並の画像情報の書き込み, 読みだしを可能にするようなシステムの開発が望まれている. このためのピックアップ用光源として青色および緑色の波長域でコンパクトな固体レーザー光源に対する研究がさまざまなアプローチで進められている. これにはワイドギャップの半導体レーザーの開発, 赤外半導体レーザーの2次高調波発生 (SHG), 赤外半導体レーザー励起固体レーザーの SHG, 和周波発生そして本解説で述べるアップコンバージョンレーザーがある.

アップコンバージョン (frequency upconversion) とは広義には励起光よりも短波長の発光が得られる現象一般を指すが, ここで扱うのは非線形光学効果によらないものである. これは赤外発光ダイオードの波長変換による緑色光源の開発を目的とし3価の希土類イオン (Er, Ho, Tm, Pr, Yb など) を含有する結晶を用いて1960年代に積極的に研究が進められたが, GaPを用いた緑色発光ダイオードの開発により1970年代に入ると研究は全く下火になった. 最近, 研究が再び活発になっているのはコンパクトな可視光固体レーザーに対する要求が高まり, アップコンバージョンを用いたレーザーの実現が進められているためである. この場合, 2次の非線形光学効果を利用していないため, 位相整合などの厄介な問題がない, 温度安定性が高い, また励起光の波長変動に鈍感である等の利点を有する. 励起密度に対する波長変換効率 η (cm^2/W) は SHG と比較してはるかに大き

いが, SHG の場合は位相整合をとることでコヒーレント光出力が得られるのに対し, アップコンバージョンの場合はインコヒーレントな発光のためレーザーとするには共振器構造にしなくてはならない.

アップコンバージョンレーザーは Er: BaYF₅ 結晶を用いた 77 K での緑色発振²⁾が最初であり, 続いて, Er: LiYF₄ 結晶で半導体レーザー励起緑色レーザー発振 (77 K)³⁾, Ho: フッ化物ガラスファイバーを用いた室温緑色レーザー発振⁴⁾, Tm: フッ化物ガラスファイバーを用いた室温青色レーザー発振⁵⁾, Yb-Pr: フッ化物ガラスファイバーによる半導体レーザー励起室温緑色レーザー発振⁶⁾と進んできた. 実用的に重要な室温動作という点では高密度励起が可能なガラスファイバーにおいてのみ実現している状況である. しかし, 安価な低出力の半導体レーザーを励起光源としてコンパクトな青, 緑のレーザー素子を得るためには励起光の結合効率, 共振器構造の改良などに加え発光効率のより高い材料の開発が必要である.

ここではアップコンバージョンの特徴, アップコンバージョンガラスに関する研究の紹介と最近のアップコンバージョンガラスレーザーの進展などを述べる. その他については参考文献^{7,8)}を参照いただきたい.

2. アップコンバージョンの基本的特徴

2.1 励起過程

周波数アップコンバージョン, すなわち励起光よりも短波長の発光が得られるためには2段階以上の励起過程が介在することが必要である. 図1に代表的な2段階励

起の例を示す。(1)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で一方が緩和すると同時に他方がさらに高いエネルギー状態に励起されるエネルギー伝達過程、(2)は中間状態に励起されたイオンが励起光を吸収してさらに上のエネルギー状態に励起される励起状態吸収である。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、その効率は励起光強度に強く依存する。

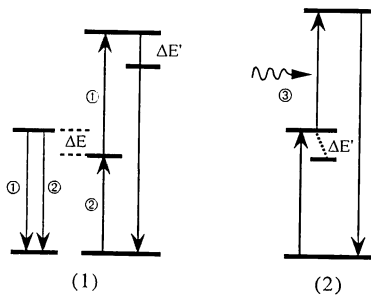
2.2 マトリックスの影響

アップコンバージョン発光効率率は励起効率と発光の量子効率の積として決定される。励起過程においては電気双極子間の相互作用による非輻射的なエネルギー伝達と励起状態吸収が主要な機構と考えてよい。エネルギー伝達の場合はそれが共鳴的か、非共鳴的に起こるかによって後に述べるように最適なマトリックスの選択が異なる。ここで共鳴的というのはドナーイオン(D)の発光のスペクトル分布関数 $g(\lambda)$ とアクセプターイオン(A)の吸収のスペクトル分布関数 $f(\lambda)$ の重なり積分がある値を持つ場合であり、非共鳴的というのはこの重なり積分がゼロの場合を指す。

図1において①は共鳴エネルギー伝達 (RET: resonant energy transfer) であり、その確率 W_{RET} はスペクトルの重なり積分の値に比例し、Dの励起準位の寿命 τ_D と D-A イオン間距離の6乗に反比例する⁹⁾。

$$W_{RET} \propto \int g(\lambda)f(\lambda)d\lambda/\tau_D r^6$$

②は非共鳴エネルギー伝達 (NRET: non-resonant energy transfer) の場合であり、母体のフォノンを介してエネルギー伝達が生じる。その確率 W_{NRET} は共鳴伝達の場合よりも小さく、エネルギー準位の不整合 ΔE 、最大フォノンエネルギーおよび電子-フォノン結合強度の関数である β に指数関数的に依存する¹⁰⁾。



- ① 共鳴エネルギー伝達
- ② 非共鳴エネルギー伝達
- ③ 励起状態吸収

図1 代表的アップコンバージョン過程

$$W_{NRET} \propto W_{RET} \exp(-\beta \Delta E)$$

これらは D-A イオン間距離、つまり全イオン濃度の増加とともに効率が上昇するが、③の励起状態吸収 (ESA: excited state absorption) では、その確率 W_{ESA} は全イオン濃度には依存せず、中間準位の吸収断面積 σ_{ESA} と寿命 τ_i に依存する。

$$W_{ESA} \propto \sigma_{ESA} \tau_i$$

上記のいずれの場合も発光準位のイオン密度は中間励起準位のイオン密度に依存することから、中間励起準位の寿命が長いことが重要である。

発光過程は発光準位の輻射遷移と非輻射遷移で決定される。前者は自由なイオンの状態では、本来パリティ禁制である f-f 準位間の電気双極子遷移が、イオンが固体や液体中に置かれることにより奇の結晶場成分の摂動を受け部分的に許容となったために生じるものであり、結晶場の対称性の影響を大きく受ける。これは Judd-Ofelt の理論により定式化されている¹¹⁾。後者はマトリックスのフォノンにエネルギーを与えて非輻射的に緩和する多フォノン緩和過程 (MPR: multi-phonon relaxation) とエネルギー伝達による緩和過程で支配される。多フォノン緩和確率 W_{MPR} は発光準位と直下の準位とのエネルギー差 $\Delta E'$ 、およびフォノンエネルギーと電子-フォノン結合強度の関数である α に依存する¹⁰⁾。

$$W_{MPR} \propto \exp(-\alpha \Delta E')$$

これらの非輻射遷移過程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。したがって、一般的にはフッ化物、ハロゲン化物、重金属酸化物などフォノン緩和の小さいものがマトリックスとして適している。

共鳴的エネルギー伝達が主要な励起過程と考えられる Er イオンの場合を例にとってマトリックスの影響を見ても。ガラスの種類をフッ化ジルコニウム系ガラス (ZBLAN)、フッ化ハフニウム系ガラス (HBLAN)、フッ化ジルコアルミニウム系ガラス (AZF)、フッ化アルミニウム系ガラス (AYF)、酸化テルル系ガラス (AOT)、フッ化磷酸塩系ガラス (FCD) とフォノンエネルギーの増大する順に変えたときの青、緑、赤の発光強度は図2のようにいずれもこの順に大きく減少する。これらのガラスの輻射遷移確率はたかだか2倍の範囲におさまっていることから、この大きな変化は多フォノン緩和による励起過程での中間準位の寿命の減少と発光準位の量子効率の低下に基づくものということが出来る。また中間準位が重要な役割を果たしていることは発光準位を直接励起した場合 (ストークス発光) に比べてアップコンバージョン発光強度のフォノンエネルギー依存性が大きいこ

とからも明らかである¹²⁾. Yb-Er系においても緑色の発光効率がマトリックスの種類に大きく依存することが報告されている¹³⁾.

一方、非共鳴エネルギー伝達による励起過程が重要な役割を果たしている Yb イオンを増感剤とする Ho イオンの発光の場合は様子が異なり、フォノンエネルギーの小さなことが必ずしも有利でないことを後述する.

2.3 温度の影響

アップコンバージョン発光は直接励起によるストークス発光に比べて一般に温度依存性が大きい. これは、多フォノン緩和確率が高温になるほど増大し、その結果発光準位だけでなく中間準位の寿命も減少することによる¹²⁾. しかし、Yb-Er系、Yb-Tm系で発光強度がある温度で極大を示す場合があることが報告されている¹⁴⁾. 結晶の場合には各準位のシュタルク分裂準位内でのイオン密度の変化に伴い、Yb イオンからのエネルギー伝達

効率が変化するためと説明されているが、組成的に大きな違いがなく、かつブロードなエネルギー単位を持つガラスにおいて同様な説明が妥当かどうかは議論の余地がある.

3. 緑色発光

3.1 活性イオンとガラス組成

発光特性は活性イオン、ガラス組成、励起波長、励起密度、温度によって大きく影響を受ける. 現在入手できる高出力半導体レーザー (800 nm, 980 nm) による単一波長励起が可能であることを条件とすると単ドーブでは Er, 共ドーブでは Yb-Er, Yb-Ho の組み合わせが考えられる. 励起効率を増大して、素子の小型化を図るために Yb を増感剤とする系で高い緑色発光効率を持つ Yb-Ho 系について発光強度のガラス組成依存性が調べられている¹⁵⁾. この系は図1の(1)に示すように非共鳴エネルギー伝達による第一段階励起と共鳴エネルギー伝達による第二段階励起からなる. フォノンエネルギーが異なる3種類のフッ化物ガラスをマトリックスとしたときの発光スペクトルの変化を図3に示す. ストークス発光の場合は Er と同様にフォノンエネルギーの小さな順に発光は強くなる. これらのガラスの輻射遷移確率はほぼ同じであることから、ストークス発光強度は発光準位の多フォノン緩和確率で支配され、フォノンエネルギーの増大とともに量子効率も低下することがわかる.

一方、アップコンバージョン発光はフォノンエネルギーの最も小さな ZBLAN と最も大きな AYF で弱く、その中間の値を持つ AZF で最大になる. 非共鳴エネルギー伝達効率は AZF が 0.48 と ZBLAN の 0.32 に比べてかなり大きく、多フォノン緩和確率が大きいにもかかわらず、これが全体の発光効率を決定していることがわかる. これは(2), (4)式で α が β の約2倍の値を

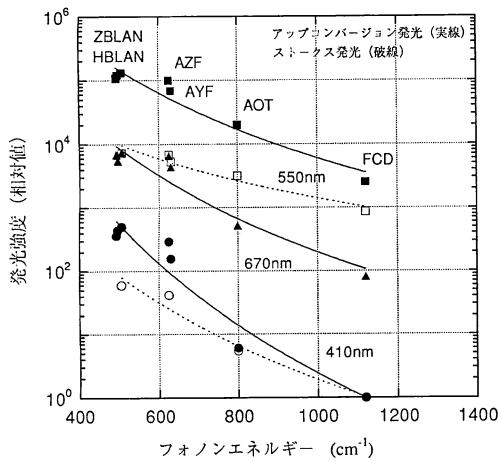


図2 アップコンバージョン発光とストークス発光のホストガラス依存性

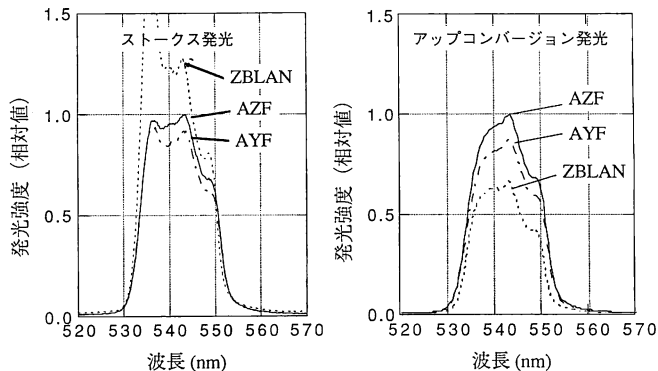


図3 緑色発光に対するホストガラスの影響

持つことによる。

発光強度の Ho および Yb 濃度依存性を見ると、励起波長 974 nm で励起密度約 150 mW/mm² において、最大値は HoF₃ 0.1, 0.5% いずれの場合も YbF₃ 6% 付近にあり、YbF₃ 6% に固定したとき HoF₃ 0.2% 付近で最大発光が得られた。しかしながら、励起密度を 315 W/mm² と増加すると発光の最大値を与える YbF₃ 濃度は 3% 程度と低濃度側にシフトした。これは Ho イオンの励起に Yb-Yb 間の励起エネルギー拡散過程が重要でなくなるためと思われる。同様に最適 HoF₃ 濃度は YbF₃ 6% に対して 0.2~0.5% の間と高濃度側にシフトするが、これは基底準位の Ho イオンの枯渇によるものである。

3.2 レーザー動作

緑色レーザーとしては、Er (800 nm, 980 nm 励起)^{16,17}, Ho (647 nm 励起)⁴, Pr (1010 nm, 835 nm 励起)¹⁸, などの室温連続発振がこれまでに報告されているが、注目されるのはごく最近発表された 2 波長の半導体レーザー励起による Yb-Pr 系での室温連続発振である⁶。使用したファイバーはコア径が 4 μm, NA が 0.21 でカットオフ波長が 980 nm の ZBLAN ファイバー (長さ 1m) である。活性イオンとして Pr 4000 ppm, 増感イオンとして Yb 2000 ppm を含有する。励起には 833 nm と 1016 nm あるいは 985 nm の波長を用いる。985 nm の場合は Yb を励起し、共鳴エネルギー伝達により Pr を中間準位 (¹G₄) まで励起し、さらに 833 nm で励起状態吸収により発光準位 (³P₀) まで励起する。1016 nm の場合は Pr を直接中間準位に励起する。その結果、緑色 521 nm で最大 0.7 mW が得られた (図 4)。室温で市販の

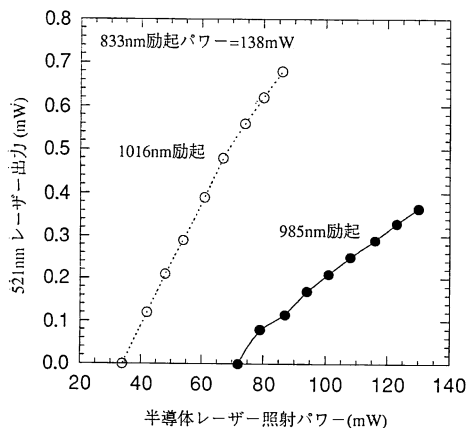


図 4 一定の 833nm 励起パワーに対し 1016 nm および 985 nm で共励起したときの 521 nm レーザー出力

半導体レーザー (833 nm, 985 nm) 励起で緑色レーザーが実現できたことは素子化への大きな一歩といえる。

これまで報告されているアップコンバージョンレーザーではすべて ZBLAN が用いられているが、このガラスは化学的耐久性、機械的強度がかなり悪いという欠点を持つ。AZF はこれらの問題がなく、実用的に優れたガラスといえるが、現在のところファイバーの損失が大きく、レーザー発振に至っていない。

4. 青色発光

4.1 活性イオンとガラス組成

青色発光を与える活性イオンとしては Tm, Er, Pr が知られている。中でも Tm は Yb を増感剤とすることで 3 段階過程ながら 975 nm の励起により 475 nm 付近の高効率な発光を示す。Yb から Tm へのエネルギー伝達は Yb-Ho 系の場合よりもさらに非共鳴的であるため (図 5), 発光効率のマトリックス依存性が大きいと予測され、フォノンエネルギーの異なるフッ化物ガラスをマトリックスとして用いたときの青色発光強度がドープ濃度を Tm=1×10¹⁹/cc, Yb=1×10²¹/cc と一定にした条件で比較された¹⁹。フォノンエネルギーの大きなところと小さなところで発光がやや強くなる傾向があるが発光強度とフォノンエネルギーには明瞭な相関はない。発光強度を輻射遷移確率で割ることで求めた発光準位のイオン密度は図 6 のようになり、AZF と ZBLAN (あるいはほぼ同じフォノンエネルギーをもつ ZBY) の差は Yb-Ho 系の場合に比べ、励起過程のエネルギー伝達における非共鳴性から期待されるよりも小さい。これは結晶の場合¹¹と異なるが、その理由は不明である。

TmF₃ 0.05% としたとき発光強度は YbF₃ 濃度の増

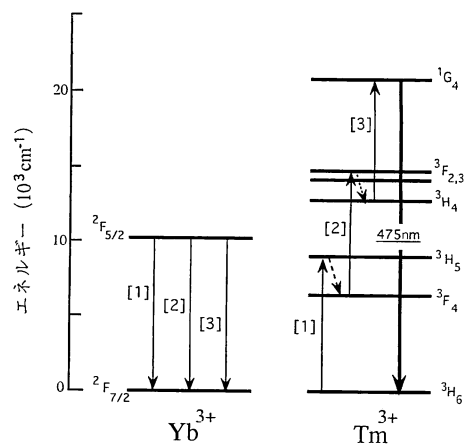


図 5 Yb-Tm 系のアップコンバージョン過程

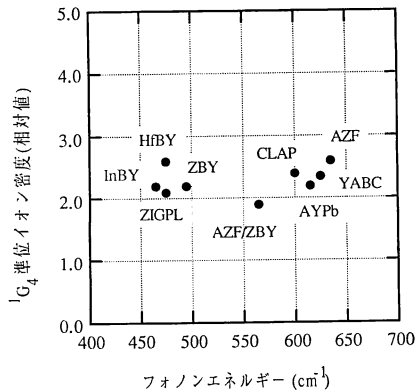


図6 青色発光始準位のイオン密度の
ホストガラス依存性

加とともに増大するが、マトリックスのガラスの種類によらず 15% 程度で飽和が見られる。これは Yb-Tm のエネルギー伝達効率の飽和が原因である。YbF₃ 濃度を 10%, 22% として TmF₃ 濃度を変えたとき、いずれの場合も TmF₃ 0.05% 付近で最大発光強度を示した。これは Yb-Tm のエネルギー伝達効率が TmF₃ 濃度とともに増加するが、高濃度では Tm-Tm 間の濃度消光が強くなるためと解釈される。Yb-Tm 系では YbF₃ を高濃度にドーピングできることが発光効率の向上に有利であるが、一般に用いられている ZBLAN では最大濃度 4% 程度と低い。

4.2 レーザー動作

青色レーザーとしては Tm (455 nm, 480 nm 発振: 77 K: 647 nm, 676 nm 励起)²⁰⁾, Tm-Eu (455 nm 発振: 77 K: 780 nm, 647 nm 励起)²¹⁾, Pr (491 nm 発振: 室温: 1010 nm, 835 nm 励起)¹⁸⁾ などが報告されているが、注目されるのは Tm: ZBLAN ファイバーを Nd: YAG レーザーの 1120 nm の単一波長で励起して最大 57 mW の室温連続発振を 480 nm で実現したものである⁹⁾。これは 3 段階の励起がこの波長でいずれも効率良く起こることによる。Tm: 1000 ppm という低濃度のため励起光の十分な吸収には 2 m のファイバーが必要である。吸収パワーに対する効率は 32% と高く、魅力的だが、励起用の半導体レーザーとして使用できるものが今のところないことが欠点である。

Tm-Yb 系ではこれまで赤色 (650 nm) の発振しか報告されていない⁹⁾。Tm-Yb: AZF ガラスについてレーザー発振しきい値が、Yb-Tm の各段階のエネルギー伝達確率とレート方程式を用いて各準位のイオン密度の励起強度依存性から見積られている¹⁹⁾。Tm から Yb への逆エネルギー伝達を考慮していない点に問題があるが、

YbF₃ 22%, TmF₃ 0.05% のコア径 5 μm, 長さ 8 cm の AZF ファイバーを用いて 100 mW 以下の励起で青色レーザー発振が可能と予想されコンパクトな素子の実現が期待される。

5. 今後の方向

異なる波長の二つの半導体レーザーを用いていること、効率が低いことを考慮しても半導体レーザーを光源として室温で緑色アップコンバージョンレーザーが実現できたことは実用的な素子の開発という点から見て大きな一歩である。しかしながら、最近緑色半導体レーザーの室温連続発振の成功も報告されており、また、赤外半導体レーザーの SHG による青色レーザーの素子化も進んでいる状況でアップコンバージョンレーザーがコンパクト可視光レーザー素子としての地歩を築くためには、ガラスファイバーの低損失化、増感効果を利用したファイバーの短尺化、発光効率のより高いガラスの開発とそのファイバー化あるいは導波路作製、励起光の結合効率の向上、ファイバーへのグレーティングの書き込みによる共振器の形成²²⁾などを実現することにより、効率を向上させることが必要であろう。

文 献

- 1) F. Auzel: "Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer," Proc. IEEE, **61** (1973) 758-787.
- 2) L. F. Johnson and H. J. Guggenheim: "Infrared-pumped visible laser," Appl. Phys. Lett., **19** (1971) 44-47.
- 3) F. Tong, W. P. Risk, R. M. Macfarlane and W. Lenth: "551 nm diode-pumped upconversion laser," Electron. Lett., **25** (1989) 1389-1391.
- 4) J. Y. Allain, M. Monerie and H. Poignant: "Room temperature CW tunable green upconversion holmium fibre laser," Electron. Lett., **26** (1990) 261-262.
- 5) S. Grubb, K. Bennett, R. Cannon and W. Humer: "CW room-temperature blue upconversion fibre laser," Electron. Lett., **28** (1992) 1243-1244.
- 6) D. Piehler, D. Craven, N. Kwong and H. Zarem: "Laser diode pumped visible upconversion fiber laser," Technical Digest of CLEO '93, CThF3, Baltimore (1993).
- 7) 虎溪久良, 平尾一之: "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** (1992) 43-46.
- 8) 田部勢津久, 平尾一之, 虎溪久良: "希土類含有アップコンバージョンレーザーガラス", 固体物理, **27** (1992) 10-20.
- 9) D. L. Dexter: "A theory of sensitized luminescence in solids," J. Chem. Phys., **21** (1953) 836-850.
- 10) T. Miyakawa and D. L. Dexter: "Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids,"

- Phys. Rev., **B1** (1970) 2961-2969.
- 11) B. R. Judd: "Optical absorption intensities of rare earth ions," Phys. Rev., **127** (1962) 750-761; G. S. Ofelt: "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions," J. Chem. Phys., **37** (1962) 511-520.
 - 12) H. Toratani, A. Shikida and H. Yanagita: "Upconversion fluorescence glasses," Rivista della Staz. Sper. Vetro, n.1 (1992) 31-34.
 - 13) R. S. Quimby, M. G. Drexhage and M. J. Suscavage: "Efficient frequency up-conversion via energy transfer in fluoride glasses," Electron. Lett., **23** (1987) 32-34.
 - 14) D. C. Yeh, W. A. Shilbey, M. Suscavage and M. G. Drexhage: "Multiphonon relaxation and infrared-to-visible conversion of Er^{3+} and Yb^{3+} ions in barium-thorium fluoride glass," J. Appl. Phys., **62** (1987) 266-275.
 - 15) A. Shikida, H. Yanagita and H. Toratani: "Ho-Yb fluoride glass fiber for green lasers," Proc. Compact Blue-Green Lasers (New Orleans, LO, 1993).
 - 16) T. J. Whitley, C. A. Millar, R. Wyatt, M. C. Brierley and D. Szebesta: "Upconversion pumped green lasing in erbium doped fluorozirconate fibre," Electron. Lett., **27** (1991) 1785-1786.
 - 17) J. Y. Allain, M. Monerie and H. Poignant: "Tunable green upconversion erbium fibre laser," Electron. Lett., **28** (1992) 111-112.
 - 18) R. G. Smart, D. C. Hanna, A. C. Tropper, S. T. Davey, S. F. Carter and D. Szebesta: "CW room temperature upconversion lasing at blue, green and red wavelengths in infrared-pumped Pr^{3+} -doped fluoride fibre," Electron. Lett., **27** (1991) 1307-1309.
 - 19) 柳田裕昭, 敷田亜樹, 虎溪久良: "Tm-Yb 青色アップコンバージョンガラス", The 4th Meeting Glasses for Optoelectronics 予稿集 (日本セラミックス協会, 1993) pp. 30-31.
 - 20) J. Y. Allain, M. Monerie and H. Poignant: "Blue upconversion fluorozirconate fiber laser," Electron. Lett., **26** (1990) 166-168.
 - 21) G. Tohmon, H. Sato, J. Ohya and T. Fujita: "Energy transfer in Tm:Eu co-doped fluorozirconate fiber," J. Appl. Phys., to be published.
 - 22) G. A. Ball and W. W. Morey: "Continuously tunable single-mode erbium fiber laser," Opt. Lett., **17** (1992) 420-422.