

ハロゲン化物ガラスにおける希土類イオンの光遷移特性と波長変換素子

河本 洋二

Optical Transition Properties of Rare-Earth Ions in Halide Glasses and Up-Conversion Devices

Yoji KAWAMOTO

Rare earth-doped halide glasses, especially rare earth-doped fluoride glasses, are attracted interest from the viewpoint of applications to various optically functional devices. The reason is because the phonon energies of halide glass systems are considerably lower than those of oxide glass systems. This characteristic largely contributes to the emission efficiencies of optical transitions of rare-earth ions. In this article the optical transition properties and up-conversion characteristics of rare-earth ions in halide glasses, and halide-glass up-conversion devices are reviewed.

Key words: halide glass, rare-earth ion, optical transition, up-conversion device

ハロゲン化物ガラスとして、 $ZnCl_2$ 系や $PbCl_2$ 系のガラスが古くから知られていたが、希土類含有光機能性のハロゲン化物ガラスの研究開発対象としては、フッ化物系ガラスが他のハロゲン化物（塩化物，臭化物，ヨウ化物）系ガラスに一步先んじている。

フッ化物系ガラスは、約 $0.25\sim 7\ \mu m$ の波長範囲にわたる透光性、他のハロゲン化物系ガラスと比較して熱的・化学的安定性、高濃度の希土類イオンの含有性など、希土類イオンのホスト材料として多くの利点がある。一方、フッ化物以外のハロゲン化物のガラス系がもつ大きな特徴は、赤外域の光透過性であり、透過限界波長は $15\sim 30\ \mu m$ とフッ化物系ガラスよりもさらに長波長であり、フォノンエネルギーはフッ化物系ガラスよりもさらに小さく（表1）、光機能性希土類イオンのホストとして有利な条件をもっている。しかし、ガラス系の多くは、ガラス転移温度が $100^\circ C$ 以下である、熱的安定性に欠ける、吸湿性が激しく空气中で容易に失透する、ガラス作製や各種の物性測定を不活性雰囲気で行わなければならないなどの不利な条件をもつて

いる。

1. アップコンバージョン現象

長波長光を短波長光に変換する方法としては、二次の非線形光学素子による波長変換法、レーザー光励起第二高調波発生法、および希土類含有蛍光体による周波数上方変換（アップコンバージョン）法が検討されてきた。前者の2つの方法は波長変換を行うためには、位相整合が必要であるのに対し、アップコンバージョン法はそのような位相整合の必要性がなく、比較的単純なシステム構築が可能であるなどの利点がある。

希土類含有蛍光体によるアップコンバージョン法については、これまで多数の総説があるので、詳細は省略するが、原理は希土類イオンの $4f$ 電子の励起準位を利用して、図1に示すような励起機構により、2つ以上の光子が励起過程に関与して、入射光よりも短い波長の光を得る現象である。これまでに報告されているアップコンバージョン蛍光における希土類イオンの励起波長と発光波長を表2に

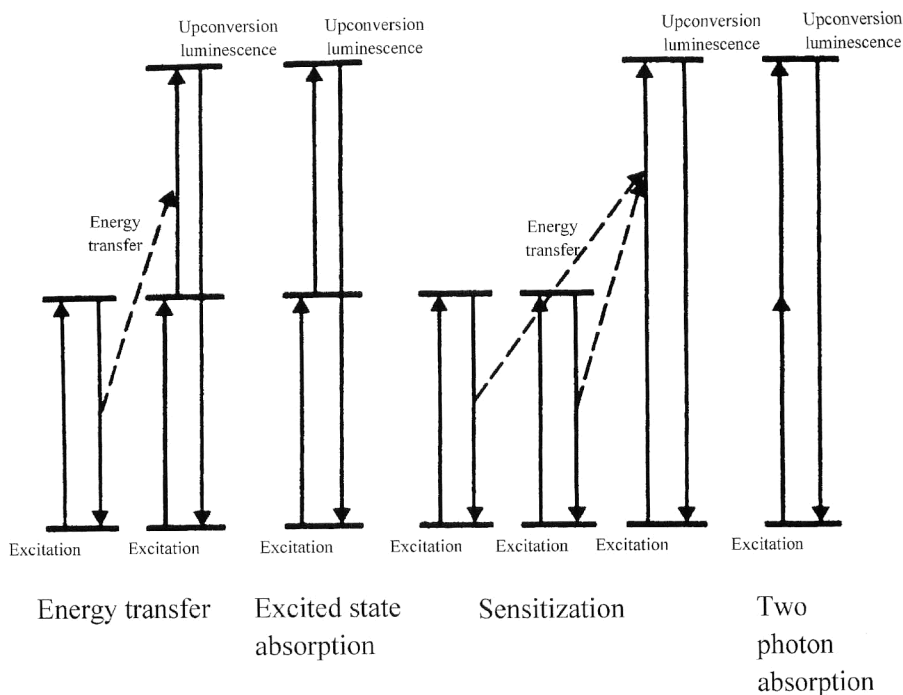


図1 アップコンバージョンにおける励起機構の模式図。

表1 種々のハロゲン化物ガラス系の最大フォノンエネルギー。

ガラス系	最大フォノンエネルギー (cm ⁻¹)
ZrF ₄ 系	460
ZnCl ₂ 系	300
CdCl ₂ 系	250
ZrBr ₂ 系	174
CdBr ₂ 系	155
ZnI ₂ 系	124
CdI ₂ 系	119

表2 アップコンバージョン蛍光における希土類イオンの励起波長と発光波長。

	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	480	980	Tm ³⁺ +Yb ³⁺
	460, 480	650+680	Tm ³⁺
	450, 480	650+790	Tm ³⁺
	410	980	Er ³⁺ +Yb ³⁺
	410	800, 1500	Er ³⁺
	470	650	Er ³⁺
	490	1010+840	Pr ³⁺
	425, 480	650	Ho ³⁺
緑色	520, 550	980	Er ³⁺ +Yb ³⁺
	520, 550	1500	Er ³⁺
	520, 550	790~800	Er ³⁺
	550	650+680	Ho ³⁺
	550	650	Ho ³⁺
	550	1010+840	Ho ³⁺ +Yb ³⁺
	520	1010+840	Pr ³⁺
	520	1010+835	Pr ³⁺ +Yb ³⁺
赤色	610, 640, 700	1010+840	Pr ³⁺
	640	840~850	Pr ³⁺ +Yb ³⁺
	650	980	Er ³⁺ +Yb ³⁺
	650, 670	800, 1500	Er ³⁺
	650	800	Er ³⁺ +Tm ³⁺
	650	980	Er ³⁺ +Tm ³⁺
	660	980, 800	Ho ³⁺ +Yb ³⁺
	670	980	Tm ³⁺ +Yb ³⁺
	670	790	Tm ³⁺

示す。

1959年に、Er³⁺イオンやHo³⁺イオンなどのアップコンバージョン現象が赤外光検出の手段として提案され、1966年に、Auzel¹⁾によってYb-Erドープド酸化物ガラスにおいて赤外光励起による緑色アップコンバージョン発光が実測された。そして1975年、ガラスにおけるアップコンバージョン研究は、酸化物系ガラスと同程度の熱的・化学的安定性、希土類の高含有性をもった重金属フッ化物系ガラス(ZrF₄系)の発見と開発により、1980年代後半からきわめて精力的に行われるようになり²⁾、現在までに種々のフッ化物系ガラスのアップコンバージョン研究が数多く進められるに至っている。

一方、フッ化物以外のハロゲン化物をホストとしたガラス系でのアップコンバージョン研究例はきわめて数少ない。フッ化物以外のハロゲン化物のガラスを希土類イオンのホストとした最初の研究は、1982年、Weberら³⁾のNd³⁺含有BiCl₃-KCl系およびZnCl₂-KCl系ガラスの分光

特性についての研究である。約10年の研究空白期の後、1992年、Gharaviら⁴⁾がEr³⁺含有ZnCl₂系およびCdCl₂

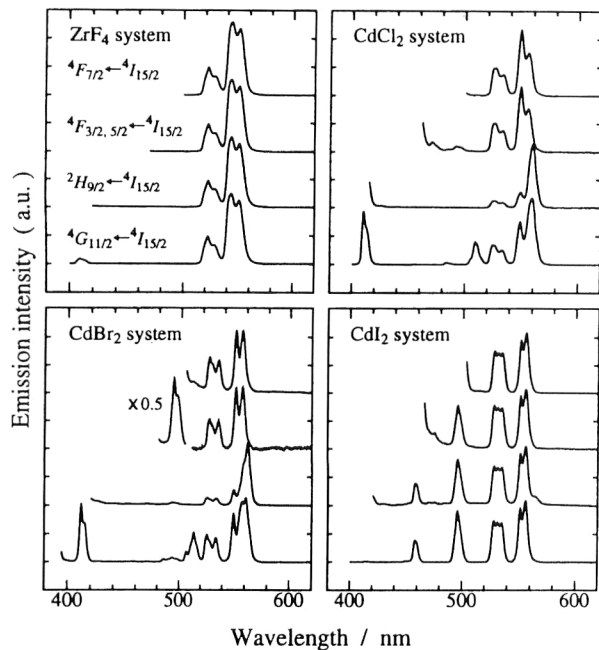


図2 ハロゲン化物ガラスでの種々の波長で励起した場合の Er^{3+} 蛍光スペクトルのホストマトリックス依存性。

系のガラスの緑色パルスレーザー励起による紫外アップコンバージョン蛍光を観測している。そして、著者ら⁵⁻⁸⁾による Er^{3+} や Nd^{3+} を含有する ZnCl_2 系および CdX_2 ($X = \text{Cl, Br, I}$) 系のガラスにおける 800 nm 励起可視アップコンバージョン特性、Dussardier ら⁹⁾ による Tm^{3+} 含有 ZnCl_2 - KBr - PbBr_2 系ガラスにおけるアップコンバージョン蛍光の研究がある。

2. ハロゲン化物ガラスにおける希土類イオンの光遷移特性

2.1 輻射および非輻射緩和理論

発光効率の改善あるいは発光特性の制御を可能にするために、これまでに輻射および非輻射理論に基づいた数多くの研究がされている。それらの多くは、① ガラス組成による強度パラメーター Ω_t ($t=2, 4, 6$) の制御、② 多フォノン緩和速度の制御、③ 多種希土類イオンの共ドープによる特定波長光の選択的増感、という3系統に分類できる。③は、例えば、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ などのように数種の希土類イオンを共ドープし、増感イオン（この場合は Yb^{3+} ）の働きによって特定波長光強度を増加させようとする試みである。発光効率改善に対し非常に有効な方法であり、現象論的にも興味深い内容であるが、ここでは①と②について簡単に記す。

強度パラメーター Ω_t は遷移の種類に依存しないガラスマトリックス固有の値であり、希土類イオンの 4f 準位間の電気双極子遷移確率を規定する^{10,11)}。近年、希土類イオン周

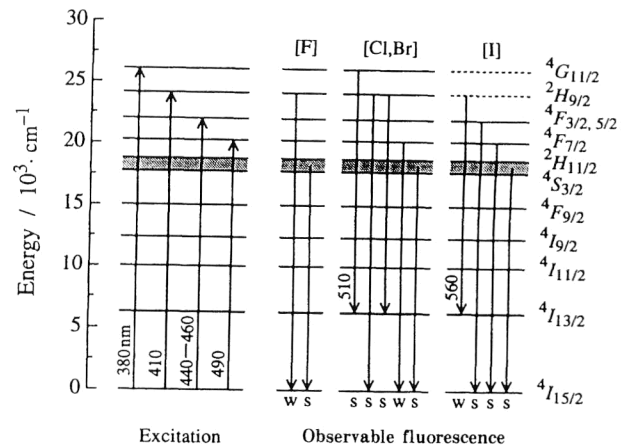


図3 ハロゲン化物ガラスにおける各ホスト中での Er^{3+} の蛍光に対応した遷移。

りの配位子場についての詳細な研究が行われ、 Ω_t は希土類イオンの周りの対称性や結合性などに依存することが明らかになっている¹²⁾。これに基づけば、輻射遷移確率のガラス組成による制御を可能にするが、4f 軌道が外部環境の影響を受けにくい性質により、ガラスホストの主成分を大きく変化させた場合でも、輻射遷移確率のきわめて大きな変化はない¹³⁾。

一方、多フォノン緩和による非輻射損失が発光効率や発光強度に及ぼす影響はきわめて大きく、また、ガラス組成の選択によって多フォノン緩和速度を大きく変化させることが可能であるため、この制御が発光効率の大幅な改善に有効であると考えられる。

2.2 多フォノン緩和速度

多フォノン緩和とは、4f 準位間の差に相当するエネルギーをホストの振動エネルギーという形で放出する非輻射過程である。希土類イオンの 4f 準位間のエネルギー差は通常、数千 cm^{-1} 程度であり、ホストの基準振動エネルギー $h\omega$ は数百~千数百 cm^{-1} 程度であるので、緩和のためには複数のフォノンが必要である。温度 T における多フォノン緩和速度 $W_p(T)$ の理論式は Miyakawa と Dexter¹⁴⁾ により示され、 $W_p(T)$ はエネルギー準位間のギャップ、電子とフォノンの相互作用の強さ（電子-フォノン結合強度）、消費されるフォノン数などの関数である。この理論式から、緩和に使われるフォノンの数を多くするほど多フォノン緩和速度を急激に小さくできる。一般に、多フォノン緩和においてはホストの最大振動数 $h\omega_{\text{max}}$ が支配的な役割をする。低フォノンエネルギーをもつホストの選択は消費フォノン数の増大、すなわち、多フォノン緩和速度の減少を与え、最終的には輻射緩和確率の増大が期待される。事実、希土類イオンの多フォノン緩和速度は酸化物系を 1 とするとフッ化物系では約 1/10、塩化物系では 1/

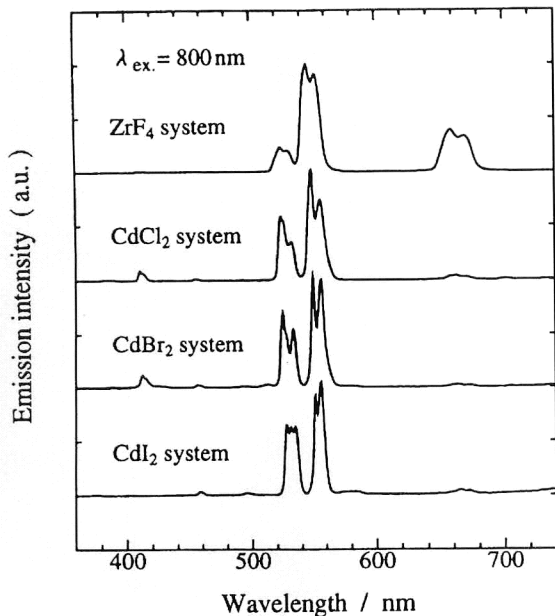


図4 ZrF₄系, CdCl₂系, CdBr₂系, CdI₂系のガラスにおける800 nm AlGaAs 半導体レーザー励起によるEr³⁺ アップコンバージョン蛍光スペクトル。

10³~1/10⁴ 程度となる。

2.3 濃度消光

希土類イオンの発光強度を増加させる手段として、発光中心の希土類イオンのドーパ量を増やす方法がある。消光濃度は蛍光寿命が1/2になるときの希土類イオン濃度として定義されるが、この値が大きいマトリックスほど濃度消光の影響が少ない。ZrF₄系ガラスでのEr³⁺の⁴S_{3/2}準位(近赤外光励起による緑色アップコンバージョンにおける発光遷移の始準位)の消光濃度は約3×10²⁰ atom·cm⁻³である。この値は多くの酸化物系ガラスに比較してかなり大きい。これは800 nm 光励起によるアップコンバージョン緑色発光(⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2})にも反映され、例えば、SiO₂-PbO系ガラスではEr³⁺濃度が2 mol%程度で発光強度の飽和がみられるが、ZrF₄系ガラスでは5 mol%程度まで濃度消光は観測されない。さらに、塩化物系ガラスでは消光濃度はさらに大きい。

2.4 蛍光スペクトル

図2はハロゲン化物ガラスでの種々の波長(図3中に記載)で励起した場合のEr³⁺ 蛍光スペクトルのホストマトリックス依存性である。ZrF₄系ガラスでは、あらゆる励起波長で同一のプロファイルのスペクトルが得られ、かつすべてのピークは基底状態への遷移による発光に帰属される。一方、フッ化物以外のハロゲン化物のガラスでは、励起波長によって550 nm 付近の蛍光プロファイルに大きい変化がある。また、フッ化物系ではみられない発光が数本明瞭に観測される。このような極端なスペクトルの変化はホス

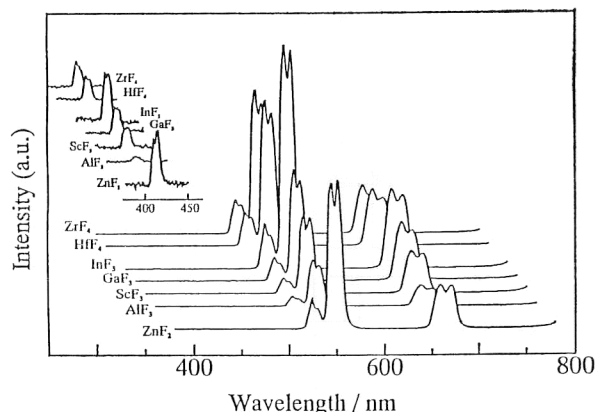


図5 フッ化物系でのガラス網目形成成分の違いによる800 nm AlGaAs 半導体レーザー励起によるEr³⁺ アップコンバージョン蛍光スペクトル。

トによる輻射遷移確率の違いだけでは説明できず、ホストによる多フォノン緩和速度の違いによるものである。一見してわかるスペクトルの違いは、490 nm 付近のピーク(⁴F_{7/2}→⁴I_{15/2})の有無である。フッ化物系と塩化物系では観測されず、臭化物系とヨウ化物系において観測されることから、この蛍光がみられるかどうかはフォノンエネルギーの大小に左右される。発光準位⁴F_{7/2}は直下準位²H_{11/2}とのエネルギー差がかなり小さい(約1300 cm⁻¹)ので、フォノンエネルギーの大きな系での⁴F_{7/2}準位からの緩和は、多フォノン緩和過程が圧倒的に支配的となる。一方、フォノンエネルギーがきわめて小さい臭化物系およびヨウ化物系では、たとえ準位間のエネルギー差が小さくても、十分に多フォノン緩和が抑制される。そのため、これらの系では量子効率が高く、490 nm 付近の発光が観測される。フッ化物系以外のハロゲン化物ガラス(図3中のCl, Br, I)において観測される550 nm 付近の蛍光プロファイルが励起波長によって変化する現象は励起状態間遷移による発光のピークが励起状態から基底状態への遷移による通常の発光ピークに重なるためである。このような励起状態間遷移による発光が高効率で起こる理由も、ホストのフォノンエネルギーが小さいためである。図2におけるハロゲン化物ガラスにおける各ホスト中でのEr³⁺の蛍光に対応した遷移を図3に示すが、通常では観測されにくい発光も、超低フォノンエネルギー系では高効率で起こりうるということがわかる。

2.5 アップコンバージョン特性

ここでは、ハロゲン化物ガラスにおけるEr³⁺のアップコンバージョン特性について触れる。

図4はZrF₄系, CdCl₂系, CdBr₂系, CdI₂系のガラスにおける800 nm AlGaAs 半導体レーザー励起によるEr³⁺ アップコンバージョン蛍光スペクトルである⁶⁾。スペクト

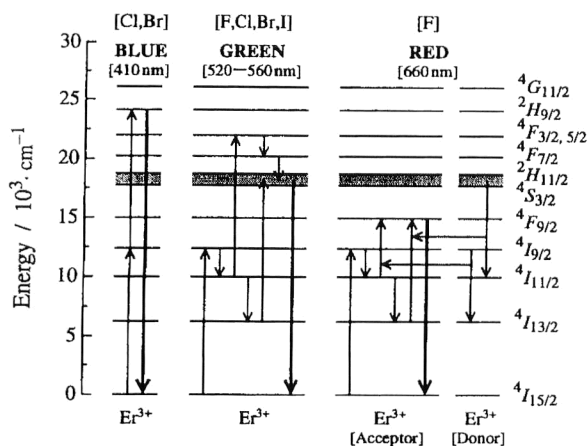


図6 フッ化物系, 塩化物系, 臭化物系, ヨウ化物系のハロゲン化合物ガラスでの Er^{3+} アップコンバージョン機構.

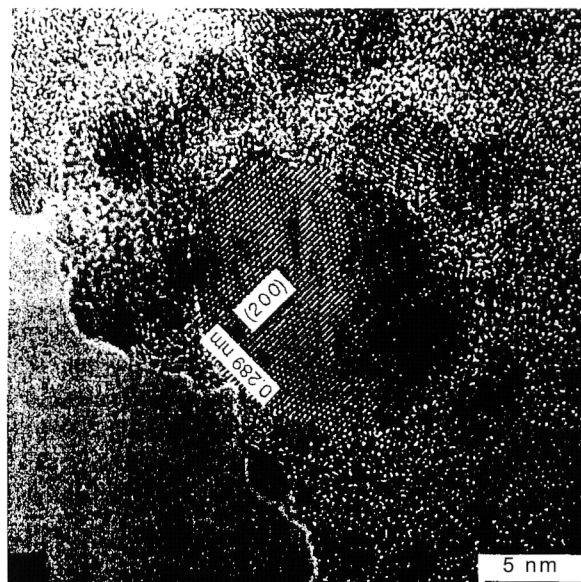


図7 $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 5\text{ErF}_3$ 酸化フッ化物ガラスセラミックス中での析出 $\beta\text{-PbF}_2\text{:Er}^{3+}$ 固溶体単結晶の電子顕微鏡写真.

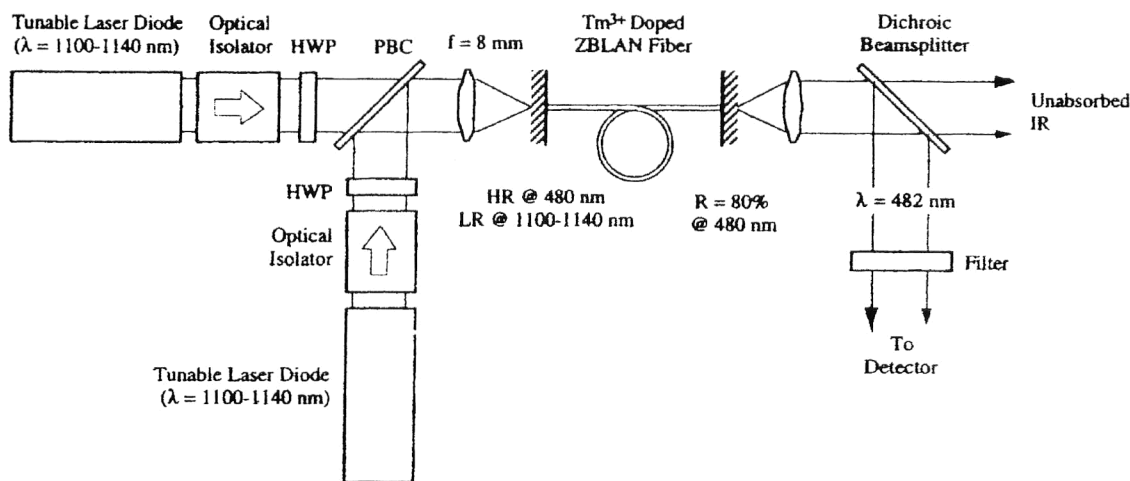


図8 Tm^{3+} ドープド ZBLAN ガラスファイバーでの 1100~1140 nm レーザーダイオード励起による青色アップコンバージョンレーザー発振の模式図.

ルのプロファイルの違いは、例えば、図5に示したフッ化物系でのガラス網目形成成分の違いによるスペクトル変化¹³⁾よりもはるかに大きい。

第一に、強度の大きい 550 nm 緑色発光の線幅はフッ化物系, 塩化物系, 臭化物系, ヨウ化物系の順に狭くなる。不均一幅の減少が主たる原因と考えられるが、線幅の狭さはレーザー材料の性能を決定する誘導放出断面積の増加にも寄与する。ゆえに、ハロゲン化合物系ガラスは、遅い多フォノン緩和速度および狭い線幅という両性質により、すぐれた希土類含有レーザー材料の有望なホスト材料といえる。第二に、塩化物系と臭化物系では、410 nm の青色発光が明確にみられる。さらに、希土類イオン濃度の高いフッ化物系では、特に顕著な 660 nm の赤色発光は塩化物

系, 臭化物系, ヨウ化物系においてほとんど観測されない。

このように、超低フォノンエネルギー性ホスト材料の利用は、より短波長への光変換を可能とする。これらのスペクトルとアップコンバージョン発光強度の励起光強度依存性から、各ハロゲン化合物系ガラスでの Er^{3+} アップコンバージョン機構は図6のようになる。特筆すべきは、塩化物系や臭化物系においてみられる青色発光が多フォノン緩和過程を間に挟まない二光子関与の励起過程によって現れていることである。これらのガラス系では多フォノン緩和速度が遅いため、基底状態吸収により占有された $4\text{I}_{9/2}$ 準位と直下準位 $4\text{I}_{11/2}$ とのエネルギー差が小さい (約 2500 cm^{-1}) にもかかわらず、 $4\text{I}_{9/2}$ 準位が第2段階励起の始準位となるのに十分な長さの寿命をもつことが可能ということ

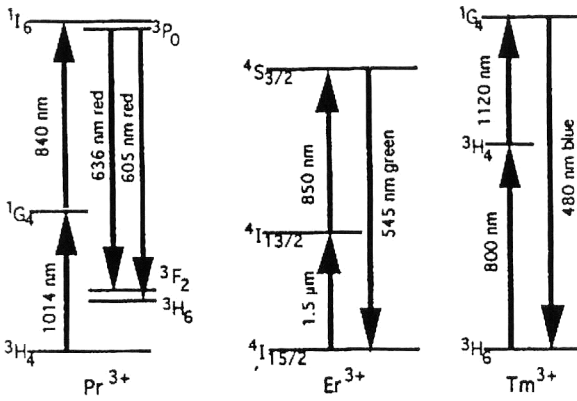


図9 Pr³⁺, Er³⁺, Tm³⁺の2段階励起アップコンバージョン蛍光。

である。

3. 酸化フッ化物ガラスセラミックスにおけるアップコンバージョン

純粋なハロゲン化物系ガラスではないが、ハロゲン化物系の低フォノンエネルギーを利用した材料として、酸化フッ化物ガラス中に、希土類イオンが固溶したフッ化物結晶を析出させることにより、高効率アップコンバージョン蛍光をもつガラスセラミックスが Auzel ら¹⁵⁾により1975年に開発された。残念ながら、このガラスセラミックスは透明ではない。しかし、1993年に、マトリックス中に希土類含有フッ化物微結晶を析出させた透明なガラスセラミックスが Wang ら¹⁶⁾、および Wu ら¹⁷⁾により開発された。これらのガラスセラミックスは高効率アップコンバージョン蛍光フッ化物ガラスの特徴と同時に、析出微結晶が SiO₂系酸化物系ガラスマトリックス中に均質分散して閉じ込められているため、化学的耐候性にすぐれているという利点をも兼ね備えている。著者ら¹⁸⁾も1998年から、高効率アップコンバージョン蛍光材料として、同様な酸化フッ化物ガラスセラミックスの開拓を進め、後述するように、興味あるアップコンバージョンデバイスとしての応用を模索している。参考までに、図7に SiO₂-PbF₂-ErF₃系酸化フッ化物ガラスセラミックス中での析出微結晶のサイズとそれが単結晶であることを示す電子顕微鏡観察結果をそれぞれ示す。図に示すように、ドーパした Er³⁺イオンが β-PbF₂に固溶した直径が数十 nm の単結晶が SiO₂系ガラスマトリックス中に一様に析出している。

4. アップコンバージョンデバイス

4.1 アップコンバージョンファイバーレーザー

現在までに、ZrF₄をベースとするフッ化物系ガラスファイバーにおいて、Pr³⁺, Pr³⁺/Yb³⁺, Ho³⁺/Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺

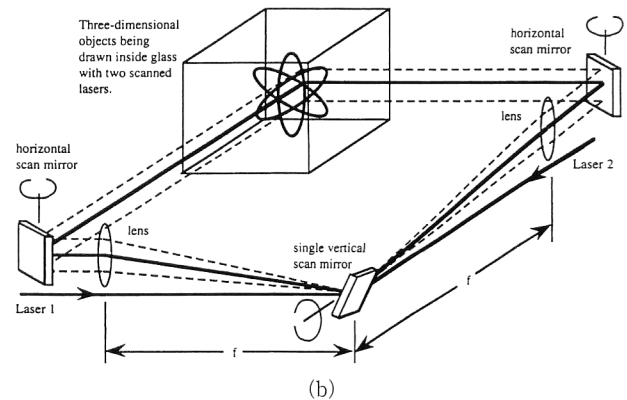
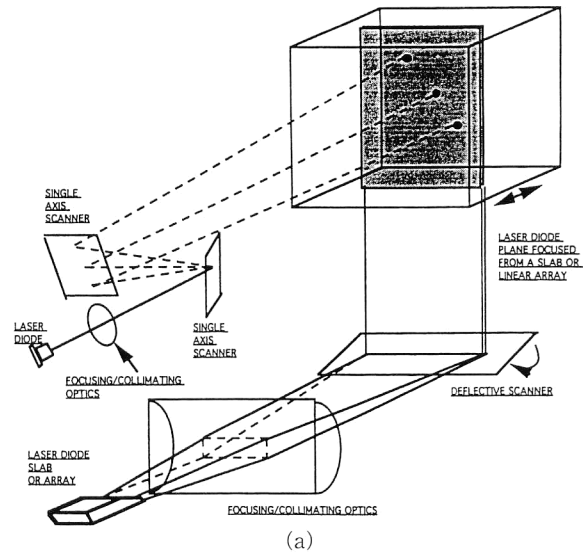


図10 アップコンバージョン蛍光を利用した二次元あるいは三次元のカラーディスプレイ。

に基づくアップコンバージョンレーザー発振が多数報告されている^{19,20)}。参考までに、図8に、Sanders ら²¹⁾により報告された Tm³⁺ドープド ZBLAN ガラスファイバーでの 1100~1140 nm レーザーダイオード励起による青色アップコンバージョンレーザー発振の模式図を示す。

4.2 二次元および三次元のカラーディスプレイ

Pr³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ (フッ化物あるいは塩化フッ化物)を ZBLAN 系や ZBLNaCl 系のガラスにドーパさせ、図9に示すように、2段階励起アップコンバージョンを利用して、異なる2波長の赤外光半導体レーザーを照射・スキャンさせることにより、Pr³⁺ (605 nm と 636 nm の red), Er³⁺ (545 nm の green), Tm³⁺ (480 nm の blue) の RGB の光三原色を発光させることができる。これを利用して図10に示すように、二次元あるいは三次元のカラーディスプレイとして実用できることが Downing ら²²⁾により提案された。ただし、提案された希土類組成システムでは、RGBの光三原色を同時に発光させるにはいくつかの波長の励起用半導体レーザーを必要とする。

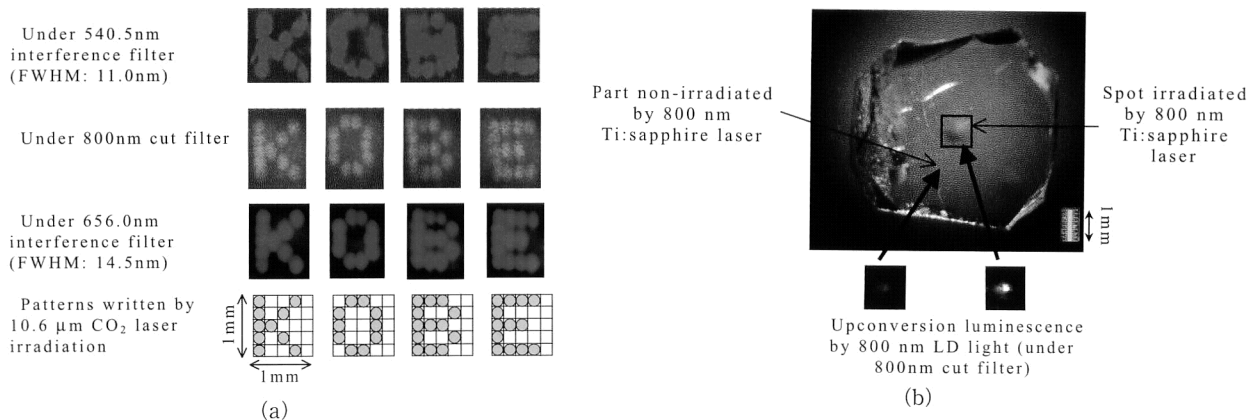


図11 (a) $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 5\text{ErF}_3$ ガラスへの $10.6 \mu\text{m}$ CO_2 レーザービーム照射による書き込みパターンと 800 nm レーザー光による読み出しパターン, (b) $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{PbF}_2 \cdot 5\text{ErF}_3$ ガラスへの 800 nm チタンサファイアレーザービーム照射による書き込みスポットと 800 nm レーザー光による読み出しスポット.

4.3 極秘情報などの書き込み・読み出し用デバイス

3章で記したように、著者らは、これまでに $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$ 系, $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ 系, および $\text{SiO}_2\text{-AlO}_{3/2}\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ 系に Er^{3+} を単ドーパ, $\text{Er}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ を共ドーパさせた酸化フッ化物ガラスを開発してきた^{18,23-25}。これらのガラスはガラス転移温度から約 50°C 以上に第一結晶化温度をもち、この温度で適当な時間、ガラスを熱処理することにより、 Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ がドーパされたナノサイズのフッ化物単結晶が酸化フッ化物ガラスマトリックス中に均質に分散析出したガラスセラミックスになる。このガラスセラミックスは 800 あるいは 980 nm の半導体レーザー光励起により、それぞれ赤と緑 (強度比は $\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 比により可変)、緑, 緑, 青のアップコンバージョン蛍光を高効率で発光する。この特徴を生かして、ごく最近、著者らは極秘情報などの書き込み・読み出し用デバイスの開発を進めている²⁵。図11に示すように、約 $200 \mu\text{m}$ ビーム径で、 $10.6 \mu\text{m}$ の CO_2 レーザーあるいは 800 nm のチタンサファイアレーザーの光照射により、これらの酸化フッ化物ガラスを局所的に第一結晶化温度に加熱し、ガラスセラミックス化させて、文字あるいはバーコードを書き込み (CO_2 レーザーの場合はガラス表面に、チタンサファイアレーザーの場合はガラス内部に)、それらを 800 あるいは 980 nm のレーザーにて読み出すことを試みている。このようなデバイスはバルクガラスだけでなく、ガラス微粉末をガラスと同じ屈折率を有するゾルゲル膜 (例えば、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系膜) などに分散させることにより種々の用途が可能になると考えている。なお、これらの酸化フッ化物ガラスの結晶化処理用書き込みレーザー光としてはガラスマトリックス自身の光吸収バンド光や

ドーパした希土類イオンの光吸収バンド光であればよく、種々の波長が利用可能である。さらに、読み出しレーザー光としては、 Er^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} のアップコンバージョンを生ずる波長レーザーが利用可能である。

文 献

- 1) F. Auzel: "Compteur quantique par transfert d'energie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre," C. R. Acad. Sci. Paris, **262** (1966) 1016-1019.
- 2) 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.
- 3) M. J. Weber, D. C. Ziegler and C. A. Angell: "Tailoring stimulated emission cross sections of Nd^{3+} laser glass: Observation of large cross sections for BiCl_3 glasses," J. Appl. Phys., **53** (1982) 4344-4350.
- 4) A. Gharavi and G. L. McPherson: "Visible to UV up-conversion in Er^{3+} doped cadmium chloride and zinc chloride glasses," Appl. Phys. Lett., **61** (1992) 2635-2637.
- 5) M. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto and K. Kadono: "Upconversion luminescence of Er^{3+} in chloride glasses based on ZnCl_2 or CdCl_2 ," Appl. Phys. Lett., **65** (1994) 1874-1876.
- 6) S. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto and K. Kadono: "Upconversion luminescence of Er^{3+} in CdX_2 system glasses ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)," Appl. Phys. Lett., **67** (1995) 2453-2455.
- 7) M. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto and K. Kadono: "Optical transitions of Er^{3+} ions in ZnCl_2 -based glass," J. Appl. Phys., **82** (1997) 6259-6266.
- 8) M. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto and K. Kadono: "Optical absorption and multiphonon relaxation of Nd^{3+} ions in ZnCl_2 -based glass," Appl. Phys. Lett., **72** (1998) 882-884.
- 9) B. Dussardier, J. Wang, D. C. Hanna and D. N. Payne: "Spectroscopy and CW 2-photon up-conversion in Tm^{3+} -

- doped ZnCl_2 -based glass," *Opt. Mater.*, **4** (1995) 565-573.
- 10) B. R. Judd: "Optical absorption intensities of rare-earth ions," *Phys. Rev.*, **127** (1962) 750-761.
 - 11) G. S. Ofelt: "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions," *J. Chem. Phys.*, **37** (1962) 511-520.
 - 12) R. Cases and M. A. Chamorro: "Judd-Ofelt analysis and multiphonon relaxations of rare earth ions fluorohafnate glasses," *J. Solid State Chem.*, **90** (1991) 313-319.
 - 13) 高原浩滋, 菅野了次, 河本洋二, 田部勢津久, 平尾一之: "MF_n-BaF₂-YF₃-ErF₃ (M: Zr, Hf, Al, Ga, In, ScあるいはZn)系ガラスにおけるEr³⁺アップコンバージョン蛍光", *日本化学会誌* (1992) 110-112.
 - 14) 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) 2961-2970.
 - 15) F. Auzel, D. Pecile and D. Morin: "Rare earth doped vitroceraamics: New, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion," *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975) 101-107.
 - 16) Y. Wang and J. Ohwaki: "New transparent vitroceraamics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency up-conversion," *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 3268-3270.
 - 17) X. Wu, J. P. Dennis, G. Özen, Ph. Goldner and F. Pellé: "The blue up-conversion luminescence of Er³⁺ ions in vitroceraamics doped with Yb³⁺ under infrared excitation," *Solid State Commun.*, **85** (1993) 351-354.
 - 18) Y. Kawamoto, R. Kanno and J. Qiu: "Upconversion luminescence of Er³⁺ in transparent SiO₂-PbF₂-ErF₃ glass ceramics," *J. Mater. Sci.*, **33** (1998) 63-67.
 - 19) R. Caspary and U. B. Unrau: "Spectroscopy of holmium-doped halide glass," *Glass and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibres*, ed. D. Hewak (INSPEC publication, Short Run Press, England, 1998) pp. 224-235.
 - 20) W. Lüthy and H. P. Weber: "Fibre lasers based on rare earth-doped halide glass," *Glass and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibres*, ed. D. Hewak (INSPEC publication, Short Run Press, England, 1998) pp. 224-235.
 - 21) S. Sanders, R. G. Waarts, D. G. Mehuys and D. F. Welch: "Laser diode pumped 106 mW blue upconversion fiber laser," *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 1815-1817.
 - 22) E. Downing, L. Hesselink and R. MacFarlane: "A materials comparison of non-oxide glass hosts for a three-color, solid-state, three-dimensional display," *Extended Abstracts of 10th International Symposium on Non-Oxide Glasses* (Corning, 1996) pp. 438-441.
 - 23) J. Qiu, Y. Kawamoto and J. Zhang: "Highly efficient green up-conversion luminescence of Nd³⁺-Yb³⁺-Ho³⁺ co-doped fluorite-type nano-crystals in transparent glass-ceramics," *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 5163-5168.
 - 24) J. Qiu, A. Mukai, A. Makishima and Y. Kawamoto: "Efficient blue up-conversion luminescence of Tm³⁺ ions in transparent oxyfluoride glass ceramics containing Pb_xCd_{1-x}F₂ nanocrystals," To be appeared in *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** (2002) 13827-13834.
 - 25) Y. Kawamoto, T. Uchino, J. Qiu, K. Miyauchi, N. Tokura, A. Mukai, Y. Kitai, D. Shibata, H. Hashima, A. Konishi and Y. Tanigami: "Upconversion glass-ceramics and its application," *Proceedings of Internat'l Symposium on Photonics Glasses ISPG'2002* (Shanghai, 2002) pp. 24.

(2002年12月19日受理)