

東芝総合研究所 榊田孝司 玉谷正昭

連続発振出力 100ワット級の YAG:Nd レーザ、室温で連続動作する GaAs ダイオードレーザ、外部効率が数十%に及ぶ GaAs 発光素子などが南米を一つある現在、こう云った 1μm 附近の赤外線を効率よく見光に変換することができれば種々の新しい応用がひらかると考えられる。このような変換方法としては、光高調波の発生、光混合、二光子吸収、電子ラマン散乱などもあるが、このような中間状態を介する、現象的に非線型な遷移を利用する方法では一般に効果が小さい。これに対し、光吸収が複数段に行なわれるものや、光吸収に引続き複数段のエネルギー伝達で励起エネルギーの集積が起るものなどの励起方法では効果が大きく比較的低い励起密度でも高い変換効率を得る可能性がある。

我々は Nd (YAG, CaWO₄, ガラス) レーザ, GaAs ダイオード, クセノンランプ, タングステン電球などの赤外線を稀土類イオンを含む種々の物質に於て見光を観測する事を試み、いくつかの物質で多段型光吸収や複数段のエネルギー伝達によると思われる青, 緑, 黄, 橙, 赤などの発光を観測した。本報告では主な特性の測定結果と励起のメカニズムについて述べる。実験は全て室温で行なった。

(i) 一種類の稀土類イオンを含む場合

Xe フラッシュランプに東芝 IRDI フィルタをかけたものと GaAs:Nd レーザを光源として稀土類イオンを含む CaWO₄, YOCr, ガラスなどについて赤外→見光の変換を試みたところ Pr³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ を含むもので見光部の発光がみられた。励起は稀土類イオン中での多段型光吸収によって行なわれていると考えられる (quantum counter action)。例えば CaWO₄:Er³⁺ では発光スペクトルの主要部分は赤外線励起でも紫外線励起でも同じで 5200 ~ 5600 Å に (E, F) → Z 遷移による (図 2 参照) 強い緑の発光帯がみられる。この発光の減衰時定数は約 30 μsec で赤外線励起でも紫外線励起でも変わらない。Xe フラッシュランプで励起した場合 Si フィルタを入ることにより発光強度が 1/100 以下になることから Z → A → (E, F, G) が主な励起機構であろうと思われる。一方, CaWO₄:Tm³⁺ の場合は紫外線励起と赤外線励起で共に青く光るが発光スペクトルは異なる。すなわち前者では主発光帯が 4500 Å 付近にある (¹D₂ → ³H₄ 遷移による) のに対し、後者では 4700 Å 付近に現われる (¹G₄ → ³H₆ 遷移による)。この場合 Xe フラッシュランプによる励起では Si フィルタを入れても発光強度は 1/10 に落ちるにすぎない。励起は恐らく三段に行なわれているものであろう。

(ii) 二種類の稀土類イオンを含む場合

Yb³⁺ と Ho³⁺ 及び Yb³⁺ と Er³⁺ の組合せを含む YOCr, LaF₃, LaGaO₃ について赤外→見光の変換を行なった。Ho³⁺ の見光部の発光帯は 5500 Å (E → Z) と 6500 Å (D → Z) 付近にあるが赤の成分は極く僅かで発光は緑色である。一方, Er³⁺ イオンの 5700 Å 付近 (E, F → Z) と 6600 Å 付近 (D → Z) の発光帯の強度比は母体や不純物濃度などで変化し、赤外線励起により目に緑, 黄, 橙, 赤に見えるものを作ることができる。

λ_i をドープした GaAs ダイオード (ピク約 0.94μ) で (直流) 励起した場合, これらの可視部の発光帯の発光強度はいずれも赤外励起光強度の $1.7 \sim 2.0$ 乗に比例して変化した。さらに Q スイッチ Nd レーザやパルス動作の GaAs ダイオード, Xe フラッシュランプなどで赤外線励起を行なうと可視発光は励起停止後にも立ち上ることが観測され (図1), イオン間の相互作用による励起エネルギーの集積 (図2) が主な励起メカニズムであることが分かる。立ち上りの時定数は数 \sim 数十 μsec 程度であり, 一方, 減衰時定数は数百 μsec 程度で一般に紫外線励起の場合より長い。

この他に *giant pulse* の狭い ($\sim 20 n sec$) 時間幅の間に立ち上る別の成分が見られる場合もあるが, これは Yb^{3+} イオンのない場合には殆んど見られなことから, Yb^{3+} からのエネルギー伝達の後で励起状態間の光吸収で励起が行なわれることによるものではないかと思われる。

赤と緑の発光帯の相対強度は紫外線励起と赤外線励起とで異なり, 後者では赤の成分が増大する。またパルス動作の GaAs ダイオードと組合せた場合, パルス幅が長くなるにつれて緑に対する赤の強度の比が増大する。これは緑の発光単位からの供給以外に赤の発光単位に励起する別のメカニズムがあることを示しており, これには立ち上りの遅い準位が関係している。このようなメカニズムとしては, 例えば Yb^{3+} から A 準位への共鳴伝達に引続き $A \rightarrow Y \rightarrow D$ のような励起が考えられる。励起スペクトルには $Yb-Er, Yb-Ho$ の組合せとも 1μ 附近に強いバンドがみられ, これは反射スペクトルにみられる Yb^{3+} の強い吸収帯とは一致しない。これは他の稀土類イオンと pair になった Yb^{3+} イオンのスペクトルと考えると説明がつく。

観測された可視部の発光は明かるい蛍光体では GaAs 発光素子の上ののせた場合 数 \sim 数十 amp 程度の電流で充分目で見ることが出来る。また緑返し Q スイッチ YAG: Nd レーザの光をあてた場合は明かるい所でも発光を見ることができ, *alignment* を合わせたり 発振パターンを見るのに使うことができる。

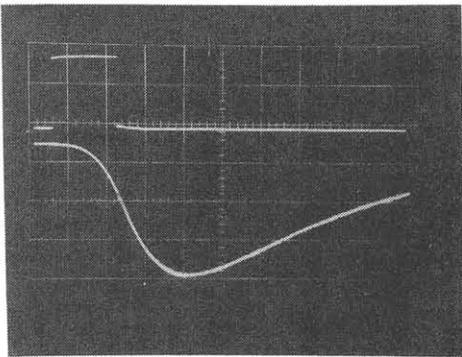


図1. GaAs ダイオード励起による

YOC: Yb, Er の赤色発光の立ち上り。電流波形 (上) は赤外光波形と変りない。 sweep: $20 \mu sec/div$.

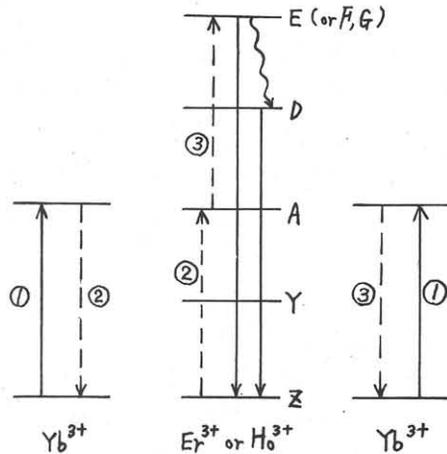


図2. 複数段のエネルギー伝達による励起エネルギーの集積。

① 赤外光の吸収, ②③ 共鳴エネルギー伝達