

# Tm<sup>3+</sup>含有結晶化ガラスのアップコンバージョン特性と光散乱

三浦 嘉也\*, 丁 勇, 村田 隆, 姫井 裕助, 難波 徳郎\*

Upconversion property and light scattering in Tm<sup>3+</sup>-doped glass-ceramics

Yoshinari MIURA\*, Yong DING, Takashi MURATA, Yusuke HIMEI, Tokuro NANBA\*

(Received November 30, 2001)

Glass-ceramics containing Pb<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> microcrystallites were prepared through heat treatment of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub> glasses. The crystallite size was controlled by varying the heat-treatment time. By changing glass composition, two types of strong optical scattering, Rayleigh and Mie scattering modes were observed for the glass ceramics. In the case of Rayleigh scattering, the scattering region expanded to the long-wavelength side with increasing the heat-treatment time. On the other hand, in the case of Mie scattering, the region were hardly dependent on wavelength, and visible light was widely scattered. It was argued that the different scattering phenomena were caused by the different size of the crystallites or their morphological texture. Furthermore, the glass-ceramics with strong optical scattering showed higher upconversion fluorescence intensity than the matrix glass. The mechanisms for the enhanced upconversion due to the scattering were discussed.

**Key words:** Optical scattering, Glass-ceramics, Oxyfluoride glass, Microcrystallite, Upconversion fluorescence

## 1. 緒言

希土類イオンをドープしたガラスは種々の光学機能を有することが知られているが、アップコンバージョン蛍光も希土類イオンドープガラスが示す興味深い現象の一つである。アップコンバージョンとは、結晶やガラス中にドープされた希土類イオンを多段階励起することにより、近赤外励起光をより短波長の可視あるいは紫外光に変換することであり、レーザー光の短波長化の一手法としても注目されている。

近年、Wang ら<sup>1)</sup>によって、30SiO<sub>2</sub>・15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・24PbF<sub>2</sub>・20CdF<sub>2</sub>・10YbF<sub>3</sub>・1ErF<sub>3</sub>ガラスを熱処理して得た透明結晶化ガラスから、母ガラスを上回る強度のアップコンバージョン蛍光が得られることが報告された。この透明結晶化ガラスは、酸化物ガラスをマトリックスとしているため機械的性質や化学的耐久性に優れ、また Er<sup>3+</sup>および Yb<sup>3+</sup>イオンは優先的に Pb<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub>フッ化物結晶中に取り込まれるため、非輻射損失の抑制にも適しており<sup>1)</sup>、酸化物とフ

ッ化物のそれぞれの長所が活かされたアップコンバージョン蛍光材料であると言える。希土類イオン含有結晶化ガラスのアップコンバージョン蛍光については、このような透明結晶化ガラスを用いた研究<sup>1-3)</sup>よりも以前の Auzel ら<sup>4)</sup>による不透明結晶化ガラスに関する研究に端を発しており、その後も数件の不透明結晶化ガラスに関する報告例がある<sup>5-8)</sup>。しかしながら、熱処理によって失透が起りガラス試料が不透明になった場合、結晶や粒界による光散乱によって発光特性が劣化すると考えられ、応用も限られることから、不透明結晶化ガラスの発光特性について詳細に研究されているとは言い難い。Lawandy ら<sup>9)</sup>は光散乱特性の大きな媒質(TiO<sub>2</sub>粒子のコロイド懸濁液)に分散したレーザー色素の発光特性を調べ、マルチモードレーザー発振を示すことを明らかにしており、不透明な材料の光散乱を利用することで、新規な光機能を付与できる可能性がある。以上のような背景から、励起光あるいは蛍光波長域の光を強く散乱する不透明結晶化ガラスのアップコンバージョン発光特性に興味を持たれる。

\*岡山大学環境理工学部環境物質工学科

本研究では、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-YbF}_3\text{-TmF}_3$  系ガラスにおいて、適切な熱処理を施すことによりメカニズムの異なる光散乱を示す不透明結晶化ガラスが作製できること、および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。

## 2. 実験

ガラスのバッチ組成は、Wang ら<sup>1)</sup>によって報告されている組成において  $\text{ErF}_3$  を  $\text{TmF}_3$  に置換した  $30\text{SiO}_2\cdot 15\text{AlO}_{1.5}\cdot 24\text{PbF}_2\cdot 20\text{CdF}_2\cdot 10\text{YbF}_3\cdot 1\text{TmF}_3$  (cat%) (以後 Glass A と称する) および  $30\text{SiO}_2\cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 24\text{PbF}_2\cdot 20\text{CdF}_2\cdot 10\text{YbF}_3\cdot 1\text{TmF}_3$  (mol%) (Glass B とする) を選択した。ここで、 $\text{ErF}_3$  含有結晶化ガラスのアップコンバージョン蛍光波長は550および660nm 付近であり<sup>1)</sup>、熱処理により光散乱波長領域をこの波長付近まで広げることが困難であるため、より短波長のアップコンバージョン蛍光(450および480nm 付近)を発する  $\text{TmF}_3$  に置換した。 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{TmF}_3$  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。大気中で蓋付き白金のつぼを用いて400~500°Cで10分間仮焼を行ない900°Cで20分間熔融した後、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た。得られたガラスをそれぞれのガラス転移温度付近で約1時間徐冷した。これらのガラスを  $\text{N}_2$  雰囲気中で室温から10°C/minで昇温し、Glass Aは530°C、Glass Bは550°Cで0~8時間保持することにより結晶化させた。板状試料の両面を試料厚さがGlass Aでは2.2mmに、またGlass Bでは1.3mmになるように鏡面研磨した。これらの試料について、X線回折(XRD)による析出結晶相の同定、紫外・可視透過スペクトル測定、アップコンバージョン蛍光スペクトル測定および透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。アップコンバージョン蛍光測定の際には、 $\text{Nd}^{3+}$ ;  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)パルスレーザーの3倍波(波長: 355nm, パルス幅: 5ns, 繰り返し発振数: 10Hz)を光パラメトリック発振器(OPO)によって波長変換して得られた650nmのパルスレーザーを励起光として用いた。このレーザー光を試料表面に対し45°の角度で入射し、正反射方向のアップコンバージョン蛍光をICCDにより検出した。検出の際ICCDに励起

光が入るのを防ぐため、干渉フィルターを用いて試料から発するアップコンバージョン蛍光のみを検出できるようにした。光透過特性が異なる試料においては、入射した励起光量が一定とはならないため、これらの試料間のアップコンバージョン蛍光特性を定量的に評価することは非常に困難である。本研究では同一形状の試料を用いて上記の光学的配置により検出された蛍光強度を評価した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 XRD 測定

図1aおよび1bにXRD測定結果を示した。Glass AおよびGlass Bに熱処理を施すと、Wang らによる報告<sup>1)</sup>およびTick らの報告<sup>3)</sup>と同様に  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  結晶が析出した。Glass Aでは昇温の段階ですでに  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  結晶が析出していることが分かった(図1a 熱処理時間0minの試料)。また析出した  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  結晶の回折パターンは立方晶螢石型構造に帰属が可能であり、格子定数は0.565nmと見積もることができた。しかしGlass Aを2時間以上熱処理した試料に関しては、 $2\theta=32, 45$ および $54^\circ$  付近における(200), (220)および(311)面の回折ピークが2成分に分裂していることから、結晶格子がわずかに歪み結晶系が正方晶( $a=0.565$ ,  $c=0.575\text{nm}$ )に変化していることが示唆された。Wang ら<sup>1)</sup>およびTick らの研究<sup>3)</sup>では、470°Cで結晶化の熱処理を行っているのに対し、本研究においては530°Cの高温で熱処理を行ったため結晶系の異なる  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  結晶が析出した可能性があるが、現在のところ詳細は不明である。Scherrerの式より図1aおよび1bにおける $2\theta=28^\circ$  付近の(111)面回折ピークを用いて析出結晶子の大きさを算出した結果、熱処理時間の増加に伴い結晶子サイズは増大し、2時間を越えるとはほぼ飽和する傾向が見られた(図2aおよび2b)。

### 3.2 紫外・可視透過スペクトル

図3aと3bに、それぞれGlass AおよびGlass Bの紫外・可視透過スペクトルを示した。Glass Aにおいては、熱処理時間の増加に伴い光散乱波長領域が長波長側へ大きく広がっていることが分かる。このように光散乱に大きな波長依存性および粒径依存性が確認されることから、Glass Aでは析出した結晶によるRayleigh散乱が支配的に起こっ

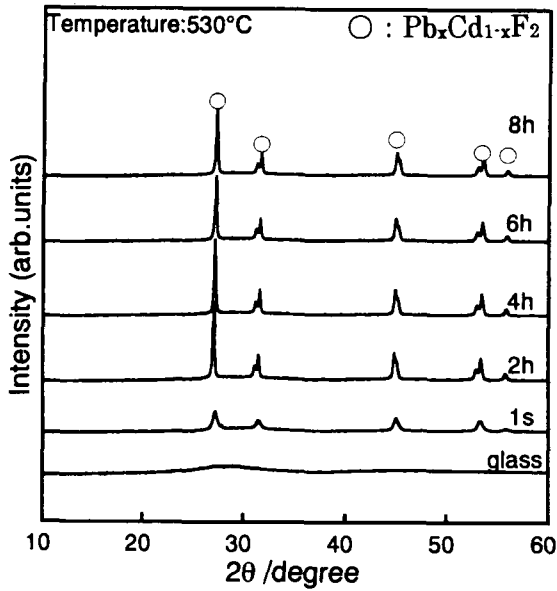


Fig. 1a. X-ray diffraction patterns of Glass A and its glass-ceramics prepared by the heat treatment at 530°C for 0min, 2, 4, 6 and 8h.

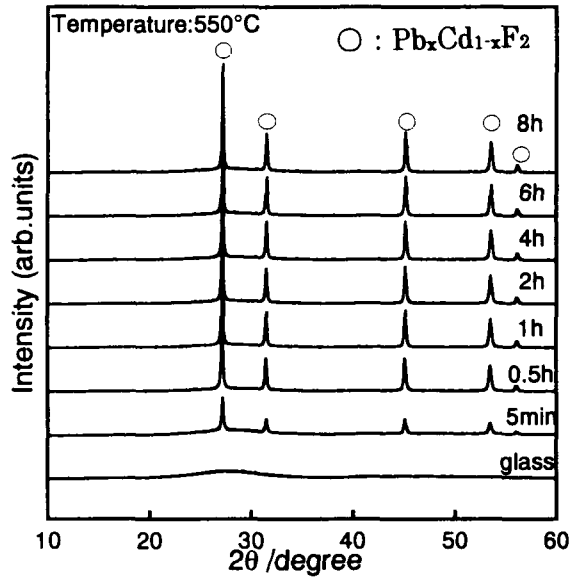


Fig. 1b. X-ray diffraction patterns of Glass B and its glass-ceramics prepared by the heat treatment at 550°C for 5min, 0.5, 1, 2, 4, 6 and 8h.

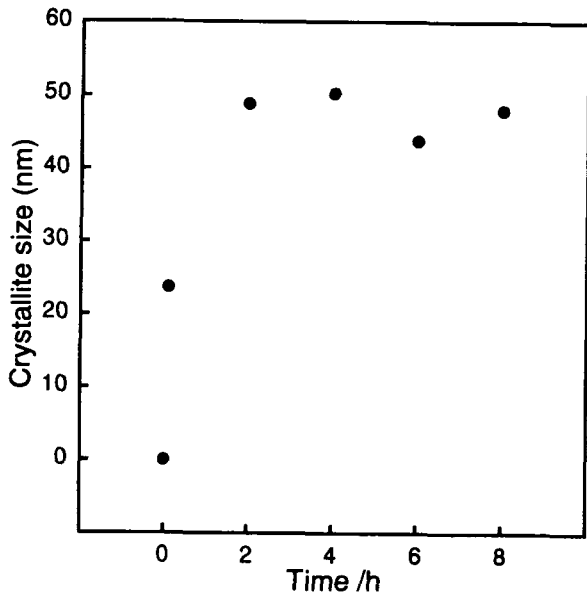


Fig. 2a. Average crystallite size for the glass-ceramics prepared from Glass A by the heat-treatment at 530°C for 0min, 2, 4, 6 and 8h.

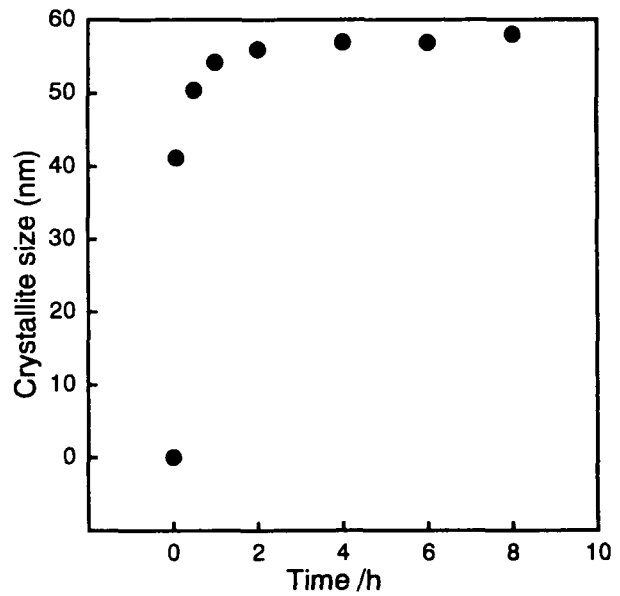


Fig. 2b. Average crystallite size for the glass-ceramics prepared from Glass B by the heat-treatment at 550°C for 5min, 0.5, 1, 2, 4, 6 and 8h.

ているものと考えられる。Rayleigh 散乱ではその散乱光の強度分布は、

$$\frac{I}{I_0} = \frac{9\pi^2}{2r^2} (1 + \cos^2 \theta) \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right]^2 \frac{V^2 N}{\lambda^4} \quad (1)$$

で与えられる<sup>10)</sup>。ここで、 $r$ : 散乱体から観測点までの距離、 $V$ : 散乱体の体積、 $N$ : 単位体積あたりの散乱体の数、 $m = n_1/n_2$  ( $n_1$ は散乱体、 $n_2$ は媒質の屈折率) である。散乱光強度を全立体角で積分すると透過光の減衰部分と

なり、透過光強度が  $I_0 \exp(-\tau d)$  ( $d$ : 試料厚さ) と表せるならば懸濁度  $\tau$  は次式で与えられる。

$$\tau = \frac{63\pi^4}{8} \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right]^2 \frac{V^2 N}{\lambda^4} \quad (2)$$

(2)式より散乱体である結晶の粒径増大および粒子数の増加に伴い、また入射光が短波長になるほど懸濁度が増加し、透過率は減少することになる。そのため Glass A においては熱処理時間が長くなるのに伴い散乱波長領域が長

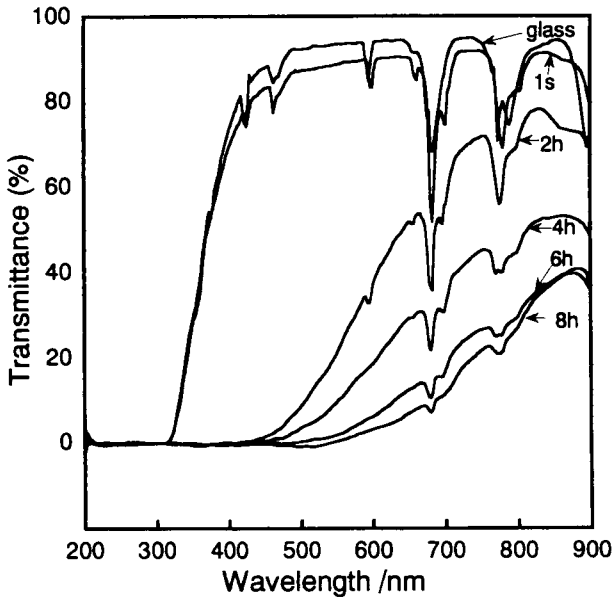


Fig. 3a. Optical transmission spectra of Glass A and its glass-ceramics prepared by heat treatment at 530°C for 0min, 2, 4, 6 and 8h.

波長側へ広がったものと考えられる。さらにスペクトルを詳細に観察してみると、熱処理時間が2時間の試料では光散乱波長領域が長波長側へ大きく広がっているが、より長時間の熱処理を行った試料では光散乱波長領域の長波長側へのシフト量が小さいことが分かる。これは光散乱波長に与える因子として、熱処理時間が2時間までは結晶粒径の増大(散乱光強度は結晶子の体積の2乗、すなわち結晶粒径の6乗に比例)が大きく寄与しているが、2時間以降は結晶子サイズがほぼ飽和するため(図2a)、結晶粒子数の増加のみ(散乱光強度は結晶粒子数に比例)が寄与しているものと考えられる。

一方 Glass B においては図3bから明らかなように、熱処理時間の増加に係わらず吸収端波長はほとんど変化せずに透過率のみが一様に減少しており、光散乱のメカニズムが Glass A とは大きく異なっていることが示唆される。波長に対し無視できない程度の大きさの散乱体が媒質中に存在する場合の光散乱は Mie の理論により記述され<sup>11)</sup>、懸濁度  $\tau$  は次式で与えられる<sup>11)</sup>。

$$\tau = N \pi R^2 f\left(\frac{2\pi R}{\lambda'}\right) \quad (3)$$

ここで  $R$ : 散乱体の半径、 $\lambda' = \lambda/n_2$  である。また  $f(x)$  は  $x \approx 1$  で  $x^2$  に比例し、 $x \gg 1$  では  $f(x) \approx 2$  となる関数である<sup>11)</sup>。ここで散乱体の直径が波長と同程度以上であれば  $x \gg 1$  が成立し、懸濁度は散乱体の数と大きさのみに波

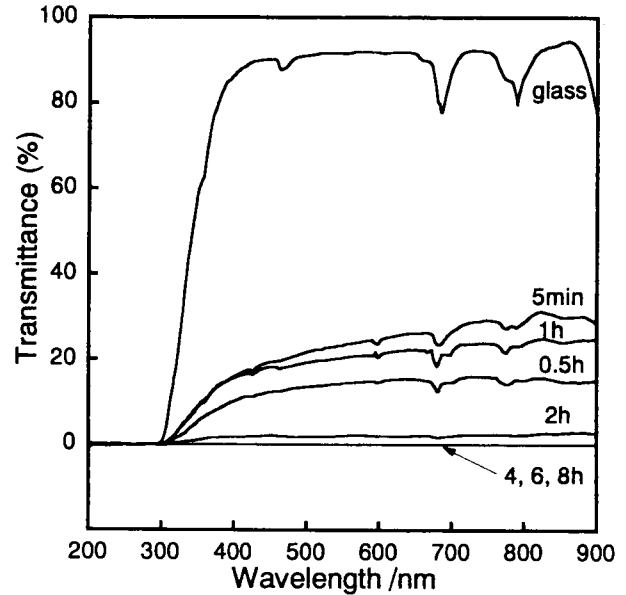


Fig. 3b. Optical transmission spectra of Glass B and its glass-ceramics prepared by heat treatment at 550°C for 5min, 0.5, 1, 2, 4, 6 and 8h.

長に依存しないという結果が得られる。従って、光散乱領域が波長にほとんど依存していない Glass B においては、Mie 散乱が支配的であることが示唆される。しかしながら、図2bに示した結晶子サイズを考慮すると、平均結晶子は大きい場合でも50数nmであるから、励起光の波長よりかなり小さく Mie 散乱が起きるとは考え難い。また図2aおよび2bより Glass A と Glass B において、その平均結晶子サイズに大きな差異は認められないにも係わらず、光散乱特性に顕著な変化が現れていることから、両者における結晶子の析出形態が大きく異なっているものと考えられる。そこで析出した結晶を TEM により観察した結果を図4aおよび4bに示す。析出している  $Pb_xCd_{1-x}F_2$  結晶子は、マトリックス部分と比較して高密度であるため、コントラストの暗い球状の部分に対応している。Glass A を 530°C で 8 時間熱処理した試料の結晶粒径は 50~100nm 程度であることが確認されたが(図4a)、Glass B を 550°C で 8 時間熱処理した試料においては数百 nm オーダーの結晶の存在が確認できた(図4b)。このことより Glass B においては熱処理初期の段階から析出結晶が凝集することで 2 次粒子が形成され、その結晶粒子のサイズが入射光波長とコンパラブルであるために Mie 散乱が起きたものと考えられる。透過率曲線の変化が説明される。



Fig.4a. TEM image of the glass-ceramics prepared from Glass A by the heat treatment at 530°C for 8h.

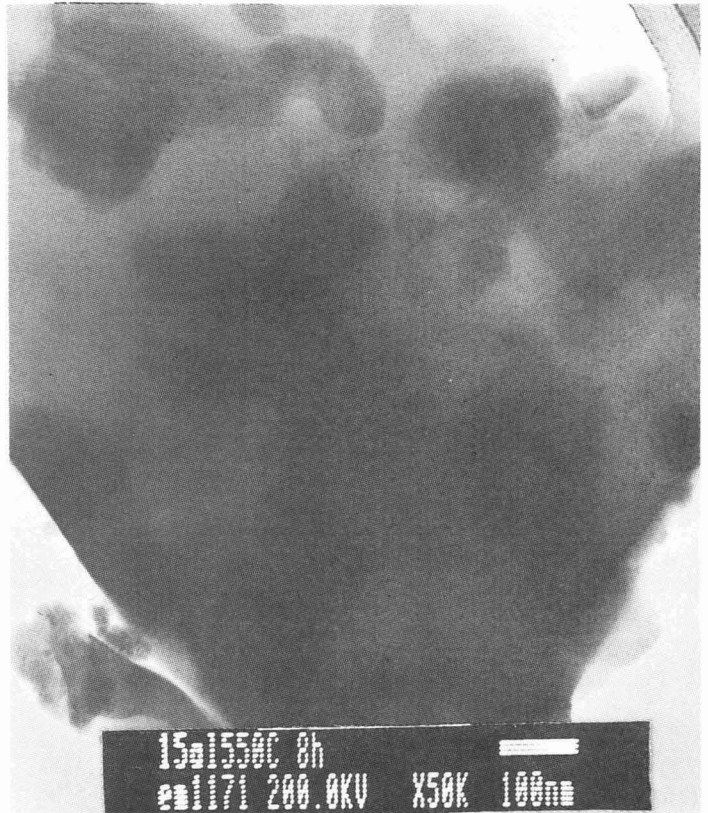


Fig.4b. TEM image of the glass-ceramics prepared from Glass B by the heat treatment at 550°C for 8h.

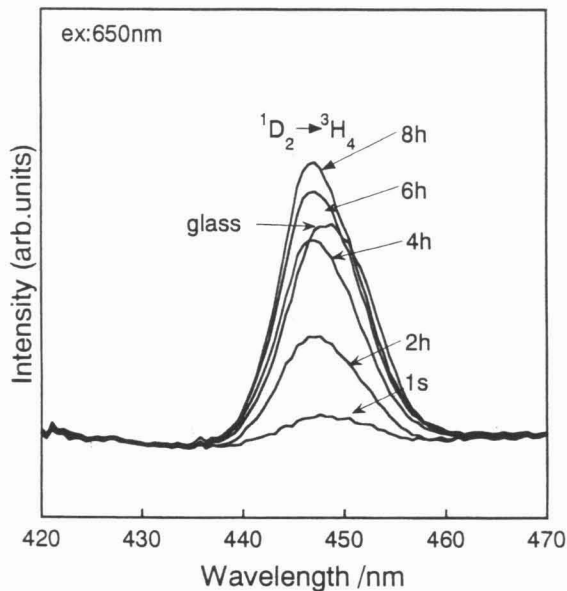


Fig. 5a. Upconversion fluorescence spectra under the laser excitation (650nm) on the Tm<sup>3+</sup> <sup>3</sup>H<sub>6</sub> level for Glass A and its glass-ceramics prepared by the heat treatment at 530°C for 0min, 2, 4, 6 and 8h.

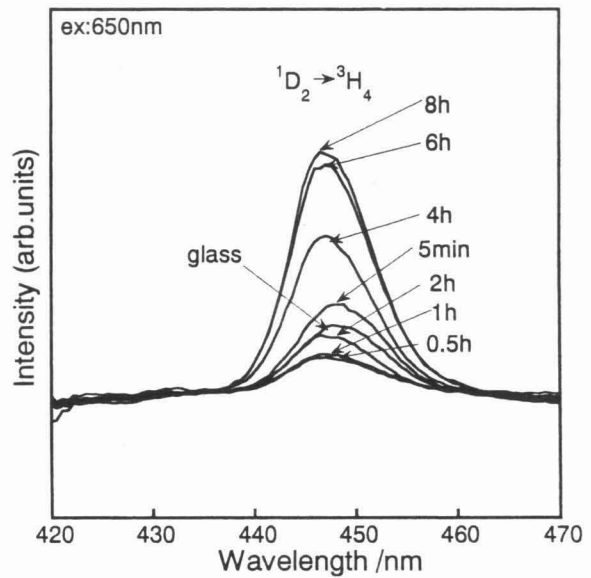


Fig. 5b. Upconversion fluorescence spectra under the laser excitation (650nm) on the Tm<sup>3+</sup> <sup>3</sup>H<sub>6</sub> level for Glass B and its glass-ceramics prepared by the heat treatment at 550°C for 5min, 0.5, 1, 2, 4, 6 and 8h.

### 3.3 アップコンバージョン蛍光スペクトル

図 5a および 5b に、それぞれ Glass A および Glass B について、450nm 付近のアップコンバージョン蛍光スペクトルを示した。通常 Tm<sup>3+</sup>イオン含有ガラスあるいは結晶化ガラスを 650nm 付近のレーザー光で励起した場合、青

色アップコンバージョン蛍光は 450 および 480nm 付近に観測される(図6)が(それぞれ <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> および <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 遷移

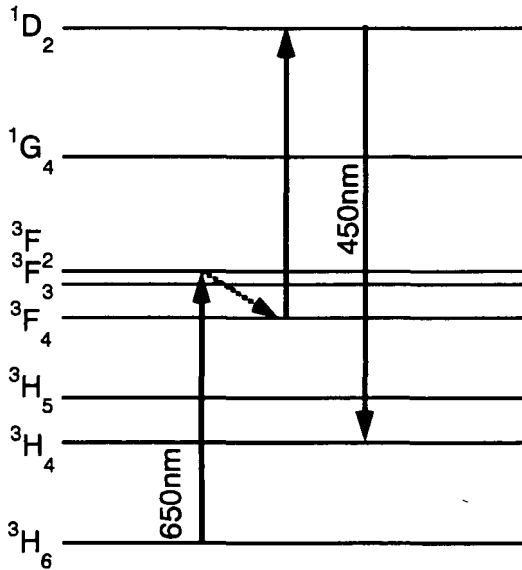


Fig. 6. Energy level diagram of  $Tm^{3+}$  and the mechanism of frequency upconversion fluorescence. The solid arrows denote the absorption or emission process. The dotted arrow represents the multiphonon relaxation process.

に対応)<sup>2, 6, 12, 13)</sup>、本研究では 480nm 付近の蛍光は観測されなかった。これは第 1 励起準位  ${}^3F_2$  から  ${}^3F_4$  準位への非輻射緩和速度が小さく、650nm のパルス光励起では  ${}^3F_4$  から  ${}^1G_4$  準位への励起状態吸収が起こらないためと考えられる。また  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  イオンを共ドープした  $Yb^{3+}$  イオン濃度にほとんど依存せず、 ${}^1D_2(Tm^{3+})$  と  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$  準位間の相互作用は無視できることを示している。従って本系結晶化ガラスにおいて観測される 450nm 付近のアップコンバージョン蛍光は、 ${}^3F_4(Tm^{3+})$  から  ${}^1D_2(Tm^{3+})$  準位への励起状態吸収により発現すると考えられる。

Glass A において、昇温を行ったのみで所定温度で保持していない試料(熱処理時間 0min)の蛍光強度は母ガラスに比べ減少したが、熱処理時間が 2, 4, 6, 8 時間と増加するのに伴い、蛍光強度が増大していく傾向が見られた。特に熱処理を 6 時間以上行った試料では、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。これまでに報告されている透明結晶化ガラス<sup>1, 2)</sup>では、希土類イオン周辺にフォノンエネルギーの小さいフッ化物結晶が析出することにより 1 段階励起後の非輻射損失が抑制され、母ガラスよりも高強高強度のアップコンバージョン蛍光が観測されている。しかし、本研究の Glass A において熱処理時間 0min、すなわち昇温のみを行った結晶化ガラスは透明であるにも関わらず、蛍光強度は母ガ

ラスに比べ減少した。この試料においては励起光の透過率は母ガラスの透過率とほぼ等しいため、励起光の散乱により蛍光強度が減少したとは考え難く、蛍光強度の減少の要因は濃度消光であると考えられる。Özen ら<sup>7)</sup>は  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  を共ドープしたフッリン酸ガラスにおいて、 ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  遷移による 450nm の蛍光強度は、 $TmF_3$  含有量が 1mol% 付近で極大を示すが、1mol% 以上の領域では減少して濃度消光が見られることを示している。従って Glass A において結晶化の初期過程では、成長段階の微小なフッ化物結晶中に  $Tm^{3+}$  イオンが優先的に取り込まれることにより、局所的に  $Tm^{3+}$  イオン濃度がマトリックス部分よりも増加し、 $Tm^{3+}-Tm^{3+}$  間の交差緩和による濃度消光が起こるものと考えられる。昇温のみ行った試料よりも 2 時間熱処理を行った試料において蛍光強度が増加しているのは、主に  $Pb_xCd_{1-x}F_2$  結晶の成長に伴い  $Tm^{3+}$  イオンが結晶中に均一に分散されるために濃度消光が緩和されることと、 $Tm^{3+}$  イオンを含有する  $Pb_xCd_{1-x}F_2$  結晶の析出量が増加したことによるものと考えられる。一方 2~8 時間熱処理を行った試料においては、結晶粒径に大きな変化が認められず(図 2a)、さらに励起光(650nm)に対する透過率は熱処理時間の増加に伴い減少し(図 3a)、光散乱により試料内部の入射励起光強度は減少するにも関わらず、検出されるアップコンバージョン蛍光強度は増大している。このように光散乱により励起光の透過率が小さい状態では、励起光が試料中で散乱を繰り返している過程で周辺に存在する  $Tm^{3+}$  イオンを励起する確率が増加するものと考えられる。透明な試料では、レーザーの光軸上に存在する  $Tm^{3+}$  イオンのみが発光に関与するが、不透明な試料においては、光散乱のために光軸上の  $Tm^{3+}$  イオンのみならず、その周辺の  $Tm^{3+}$  イオンも励起することが可能となり、検出されるアップコンバージョン蛍光強度が増大したものと考えられる。

一方 Glass B においては図 5b より 5 分間熱処理を行った試料で母ガラスを上回る蛍光強度を示したが、30 分~2 時間熱処理を行った試料で蛍光強度は減少した。また、4~8 時間熱処理を行った試料については再び母ガラスを上回る蛍光強度変化を示した。550°C で 5 分間熱処理を行った試料において、励起光(650nm)およびアップコンバージョン蛍光(450nm)に対する透過率は、母ガラスに比べ半分

程度の減少にとどまっている。従って、析出した Pb<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> 結晶による励起光やアップコンバージョン蛍光の散乱の影響よりも、フォノンエネルギーの小さい Pb<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> 結晶に Tm<sup>3+</sup>イオンが取り込まれることによる非輻射損失の緩和効果の方が強く現れていると考えられる。熱処理時間が 30 分～1 時間に増加すると試料の透過率が更に減少し、励起光に対する散乱効果が大きく寄与して試料中に進入する励起光の強度が減少するため、アップコンバージョン蛍光強度は減少するものと考えられる。更に 2～8 時間熱処理を行った試料においては励起光およびアップコンバージョン蛍光に対する透過率がほぼ 0% であるにも係わらず蛍光強度は再び増大しており、これは Glass A の場合と同様に光散乱によるアップコンバージョン蛍光の増大効果によるものであろう。Glass B においては、光散乱による励起光強度の減少と励起光に対する閉じ込め効果の間の競争的な関係により、熱処理時間に対して一度蛍光強度が減少し、再び増大するという強度変化を示したのと考えられる。また 4～8 時間熱処理を行った結晶化ガラス試料の励起光 (650nm) に対する透過率は、Glass A が 10～30%、Glass B がほぼ 0% であり (図 3)、Glass A よりも Glass B の方が励起光を強く散乱するため、母ガラスに対してより高強度のアップコンバージョン蛍光を示すものと考えられる (図 5)。

#### 4. 総括

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>-TmF<sub>3</sub> 系ガラスに適切な熱処理を施すことにより、光散乱のメカニズムが異なる不透明結晶化ガラスが作製できること、および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が確認された。結果は以下のように要約される。

1. SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>-TmF<sub>3</sub> 系ガラスに熱処理を施すことにより、Pb<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> 結晶が析出した。
2. 析出した結晶の平均結晶子サイズは熱処理時間の増加とともに増大する傾向を示した。
3. 30SiO<sub>2</sub>·15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·24PbF<sub>2</sub>·20CdF<sub>2</sub>·10YbF<sub>3</sub>·1TmF<sub>3</sub> (cat%) 系ガラスにおいては、析出した結晶により Rayleigh 散乱が支配的になり、結晶子サイズが大きくなるに従い散乱光の波

長領域が長波長側へ広がった。

4. 30SiO<sub>2</sub>·15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·24PbF<sub>2</sub>·20CdF<sub>2</sub>·10YbF<sub>3</sub>·1TmF<sub>3</sub> (mol%) 系ガラスにおいては、結晶子の凝集により結晶の大きさが励起波長とコンパラブルなサイズとなるので Mie 散乱が支配的になり、透過率は可視領域全域にわたって減少した。
5. 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 and J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3268-3270 (1993).
- 2) K. Hirao, K. Tanaka, M. Makita and N. Soga, *J. Appl. Phys.*, **78**, 3445-3450 (1995).
- 3) P. A. Tick, N. Borrelli, L. K. Cornelius and M. A. Newhouse, *J. Appl. Phys.*, **78**, 6367-6374 (1995).
- 4) F. Auzel, D. Pecile and D. Morin, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 101-107 (1975).
- 5) O. L. Malta, P. A. Santa-Cruz, G. F. de Sá and F. Auzel, *J. Solid State Chem.*, **68**, 314-319 (1987).
- 6) X. Wu, J. P. Denis, G. Özen, Ph. Goldner, M. Genotelle and F. Pellé, *Chem. Phys. Letters*, **203**, 211-214 (1993).
- 7) G. Özen, X. Wu, J. P. Denis, A. Kermaoui, F. Pellé and B. Blanzat, *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1533-1542 (1993).
- 8) J. P. Denis, G. Özen, X. Wu, A. Kermaoui, F. Pellé and B. Blanzat, *J. Mater. Res.*, **9** 2138-2143 (1994).
- 9) N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes and E. Sauvain, *Nature*, **368**, 436-438 (1994).
- 10) A. K. Varshneya, "Fundamentals of Inorganic Glasses," Academic Press (1994) pp. 455-463.
- 11) E. U. Condon and H. Odishaw, "Handbook of Physics," 2nd Ed., McGraw-Hill (1967) pp. 125-130.
- 12) S. Tanabe, K. Tamai, K. Hirao and N. Soga, *Phys. Rev. B*, **47**, 2507-2514 (1993).
- 13) G. Özen, J. P. Denis, X. Wu, F. Pellé and B. Blanzat, *J. Non-Cryst. Solids*, **176**, 147-156 (1994).