

\*\*  
1.54um 광섬유 광증폭기용 Er -doped Zirconiumfluoride 유리 제조  
(Fabrication of zirconiumfluoride Glasses used for 1.54um Fiber Amplifier)

조·운조, 김·명옥\*, 조·재철, 최·상삼

(한국과학기술연)

### 초 록

1.54um 파장에서 최대 영광을 나타내는  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LaF_3$ - $AlF_3$ - $NaF$  :  $ErF_3$  유리를 built-in-casting 법에 의해 제조하였다.  $Er^{+3}$  이온을 0.2몰부터 4몰 까지 첨가하였으며,  $Er^{+3}$  이온의  $4I_{13/2}$  준위의 lifetime은  $Er^{+3}$  이온 0.2몰 부터 2몰 까지 농도에 따라 증가하였고, 2.2몰 부터 3.8몰 까지 28msec로 최대값을 갖으며 4몰 일 때는 급격히 감소하였다.

### 1. 서 론

최근 중금속 플루오라이드 유리가 레이저 호스트, 광섬유 광증폭기용, 호스트, 적외선-가시광선 변환기 등의 재료로써 많은 연구가 진행중이다.<sup>(1)</sup>  $Er$  이온이나,  $Nd$  이온이 첨가된 유리는 특히 적외선 레이저 발진이나 광증폭기용 재료로 적합하다. 기존의 실리카 광섬유가 1.5um 근처에서 최대 투과율을 가지므로, 광통신용 repeater 나, 광암자 소작용 광신호 증폭기로써, 1.5um 광섬유 광증폭기가 필요하다.<sup>(2)</sup>

$Er$  이온의  $4I_{13/2}$  준위에서  $4I_{15/2}$  준위로의

\*\* 이 발표 논문은 과학기술처 특정연구 과제와

관련입니다.

전자전이가 1.5um 파장에 해당되므로  $Er$  이온을 첨가제로 사용하였다.<sup>(3)</sup>

Zirconiumfluoride 유리는 실리카 유리와 비교하여 첨가물질 농도를 비교적 높일 수 있는 장점이 있다.<sup>(2)</sup>

### 2. 제조 과정 및 광학적 특성

$ZrF_4$  를 기본조성으로 갖는 zirconiumfluoride 유리는  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LaF_3$ (ZBL),  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LaF_3$ - $AlF_3$ (ZBLA),  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LaF_3$ - $AlF_3$ - $NaF$ (ZBLAN) 등으로 대표된다.

이들 유리중 열광학 계수 값( $dn/dT$ )이 가장 작고, 작업온도( $T_x-T_g$ )가 커서 광섬유 인출에 유리인 ZBLAN 유리를 광섬유 광증폭기용 host 물질로 선택하였다. 1.54um 광신호를 광증폭하기 위한 첨가물질로는  $Er$  이온을 이용하였다. ZBLAN 유리에 0.2몰부터 4몰 까지 순차적으로 첨가하였다.

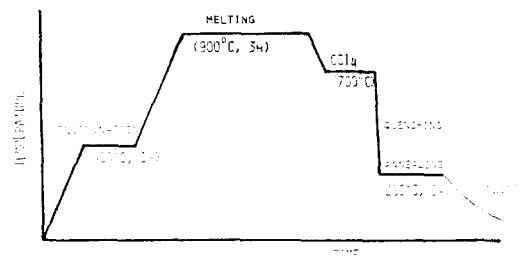


그림1.  $ZrF_4$  를 기본조성으로 한 유리의 제조 공정도

Er 이온이 첨가된 ZBLEAN 개 유리 제조 공정을 그림 1에 나타내었다. 사용한 유리의 조성은  $53\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}4\text{LaF}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-}20\text{NaF}$  이고 사용한 원료는 모두 순도 99.9% 이상의 중금속 플루오로화물이며 일본 Rare Metallic Co. 제품이다. 각 조성대로 혼합한 10g 의 batch 를 약 3g 의  $\text{NH}_4\text{F}\text{-HF}$  와 혼합하여 백금 도가니에 넣고 약  $400^\circ\text{C}$ 에서 1시간 질소분위기로 원료에 존재할 수 있는 산화물을 플루오로화 반응시켰다. 플루오로화된 batch 를  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ 로 가열하여 용융시킨 후,  $700^\circ\text{C}$ 로 온도를 낮추어  $\text{CCl}_4$  기체로 유리내에 남아 있는  $\text{OH}^-$  기를 제거하였다. 용융된 유리를  $280^\circ\text{C}$ 로 예열된 brass mold 에 부위 금방시켜 원통형 막대 모양으로 만들고, 약 2시간 annealing 시켜 냉각 과정중에 유기된 stress 를 제거하여 상온 까지 서냉시켰다.

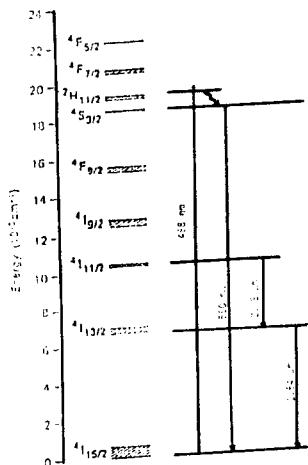
그림 2.  $\text{Er}^{3+}$  이온의 에너지준위와 형광도표

그림 2와 같은 에너지 준위를 갖으며,  $4I_{13/2}$  준위에서 기저 준위인  $4I_{15/2}$  준위로 전자가 전이할 때  $1.54\mu\text{m}$  형광을 방출한다. 제조된 ZBLEAN 유리의  $4I_{13/2}$  준위의

lifetime 을 Ar 레이저 488nm 출사광으로 pumping 하여 측정하였다.

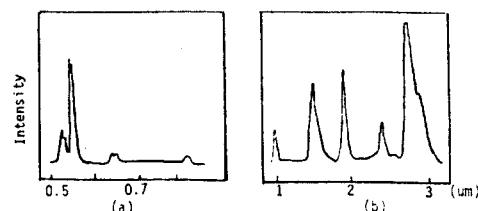
그림 3.  $\text{Er}^{3+}$  이온이 첨가된 ZBLEAN 유리의 영광스펙트럼 (a) 가시광선 (b) 적외선

그림 3은  $\text{Er}^{3+}$ 이온 1몰이 첨가된 ZBLEAN 유리를 Ar 레이저 488nm 출사광으로 펌핑하여 구한 가시광선 및 적외선 스펙트럼이다. 가시광선 형광도표 (a)에서  $550\text{nm}$  파장 형광은  $4S_{3/2}$  준위에서  $4I_{15/2}$  준위로의 전자 천이때 방출되며 적외선 형광도표 (b)에서  $1.54\mu\text{m}$  및  $2.78\mu\text{m}$  파장 형광은 각각  $4I_{13/2}$ 에서  $4I_{15/2}$ , 그리고  $4I_{11/2}$ 에서  $4I_{13/2}$  준위로의 전자 천이때 방출된다.

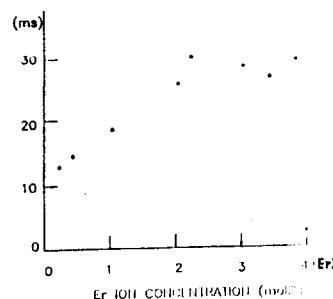
그림 4. Er 이온이 첨가된 유리의 Er 이온  $4I_{13/2}$  준위의 lifetime

그림 4에서 보듯이  $\text{Er}^{3+}$  이온의 lifetime은  $4I_{13/2}$  준위에 따라 변화하였으며,  $\text{Er}^{3+}$  이온이 2.0mol 첨가되었을 때 12msec 이고, 2.0mol 까지 순차적으로 26msec 까지 증가하였다.  $\text{Er}^{3+}$  이온이 2.0mol 부터

3.0몰 까지 첨가된 경우는 평균 28msec 의 lifetime 을 갖고며, 가장 긴 lifetime 이다. 그러나, Er<sup>+3</sup> 이온이 4몰 첨가된 유리는 4msec 로 급격히 감소하며, 이는 Er<sup>+3</sup> - Er<sup>+3</sup> 이온 간의 상호 에너지 전이에 의한 concentration quenching 때문이다.

3중 액 헤이저의 경우, population inversion이 일어날 수 있는 pump power  $I_p$  와 lifetime  $\tau_{21}$  간의 관계는 다음과 같다.<sup>(4)</sup>

$$I_p = \frac{hv_p}{\sigma A \tau_{21}} \quad (1)$$

식(1)에서  $v_p$  는 펌프 레이저 진동수,  $\sigma A$  는 흡수 cross section 이다.

식(1)에서 보는 바와 같이 lifetime  $\tau_{21}$  이 길면  $I_p$  가 작아지므로 레이저 발진을 위한 threshold power 가 낮아진다. 따라서, 제조된 유리를 1.54um 발진용 광섬유 레이저 재료로 사용할 경우, 첨가된 Er<sup>+3</sup> 이온의 농도는 2.2몰 3.0몰이다.

### 3. 결 론

물소성  $Li_5SrF_4-20BaF_2-4LaF_3-3AlF_3-20NaF$  유리를 제조하였으며, 1.54um 광섬유 광증폭기 제작을 위하여 Er<sup>+3</sup> 이온을 0.2몰부터 4몰 까지 순차적으로 ZBLAN 유리에 첨가하였다. Er<sup>+3</sup> 이온이 첨가된 유리의 Er<sup>+3</sup> 4I<sub>13/2</sub> 준위의 lifetime 을 측정하였으며, Er<sup>+3</sup> 이온이 2.2몰부터 3.0몰 까지 첨가된 유리가 가장 긴 lifetime 을 갖고 있다. 제조된 ZBLEAN 유리의 1.5um 광신도에 대한 광증폭  $\beta$ , gross gain  $\beta$  곡선은 차후에 구할 것이다.

### 4. 참고 문헌

- (1) W.A. Sibley and D.C. Yeh, Extended Abstracts of 5th International Symposium on Halide Glasses, 564 (1988)
- (2) Paul Urquhart, IEE Proceedings 135, 385 (1988)
- (3) E. Heumann et al., Appl. Phys. Lett. 52, 255 (1988)
- (4) Laurence Reekie, Robert J. Mears, Simon B. Poole, and David N. Payne, J of LT, LT4, 956 (1986)
- (5) Charles J. Koester and Elias Snitzer, Applied Optics, 3, 1182 (1964)