

Rhodium이 첨가된 Phosphate유리의 발광특성 연구

Photoluminescence of Rhodium Doped Phosphate Glass

윤수인, 권택용*, 오학태

부산대학교 물리학과

본병기, 김선일

부산공업대학

ABSTRACT

4d 전이원소인 rhodium을 phosphate유리에 첨가하여 광흡수 및 photoluminescence스펙트럼을 측정하였다. 이로써 rhodium이온의 tunable solid state laser용의 광활성 이온으로서의 가능성을 조사하였다.

I. 서론

본 연구에서는 Sugano와 Tanabe의 strong-field scheme이론¹⁾을 적용하여 phosphate유리에 첨가된 rhodium에 대하여 연구하고자 한다.

Rhodium은 4d전이원소이므로 Sugano-Tanabe의 이론으로는 본 연구의 실험결과에 대해서 엄밀한 이론적인 해석은 할 수 없다. 그러나 phosphate유리에 첨가된 rhodium이 2가(Rh^{2+}), 또는 3가(Rh^{3+})상태로 존재하는지를 알아보고 대략적으로 10Dq(crystal field parameter)값을 계산하고자 한다. 그리고 Sugano와 Tanabe의 이론과 계산된 10Dq값을 이용하여 phosphate유리에 첨가된 rhodium의 에너지준위에 대해서 알아보하고자 한다.

II. 이론

유리내에서 광학적으로 활성인 이온의 에너지 준위는 가장 가까운 산소의 배위에 의해서 결정된다. 일반적으로 유리내에서 이온반경이 작은 이온은 4개의 close packed 산소이온속에 놓이

며, 이온반경이 큰 이온은 팔면체 close packed 산소이온속에 놓인다.²⁾ 그러므로 phosphate유리에 첨가된 rhodium은 4d 전이원소로서 이온반경이 크므로 rhodium의 에너지준위에 영향을 주는

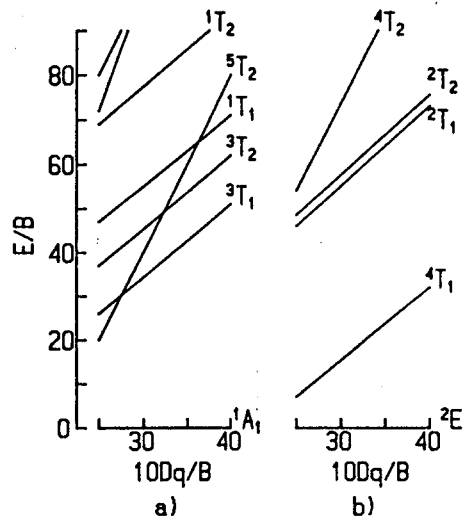


그림 1. Sugano-Tanabe 도표.

a) d^6 의 경우 b) d^7 의 경우

(B는 자유이온의 전자간의 상호 작용의 세기)

ligand field는 octahedral ligand field로 설명할 수 있다.³⁾

Sugano와 Tanabe는 결정장의 세기에 따라 에너지준위가 나누어지는 것을 이론적으로 계산했으며¹⁾ O_h 대칭에서 d^6 , d^7 에 대한 것은 그림 1과 같다. 에너지준위간의 전이는 주로 spin-allowed 전이에 의한 것이며, spin-forbidden 전이는 spin-allowed 전이에 비해 아주 작은 비율로 일어난다.

III. 실험방법

(1) 유리의 제조

Phosphate유리의 구성성분은 P_2O_5 75.10wt%, Al_2O_3 12.18wt%, Na_2CO_3 12.69wt%의 중량비로 이루어져 있다.

유리의 제조과정은 다음과 같다. 순도가 99.5% 이상인 원료분말을 적시천칭으로 10 μ g 까지 칭량하여 batch를 조성하였다. 이 batch를 혼합한 다음 광학적으로 활성인 이온인 rhodium을 wt% 나 ppm단위로 섞은 다음 1250°C에서 20분간 용융하였다.

(2) 광흡수 및 photoluminescence스펙트럼 측정

Rhodium이 첨가된 phosphate유리의 광흡수스펙트럼은 spectrophotometer (Cary 2390, Varian)를 사용하여 측정하였다.

본 연구에서 시료의 photoluminescence스펙트럼의 측정은 펄스의 형태로 자극을 주어 이온을 들뜨게 한 후 일정한 시간이 지나서 luminescence의 세기를 측정하는 시간분해본장법 (time-resolved spectroscopy)을 이용하였다.

Box-car averager를 사용한 time-resolved spectrometer 장치도는 그림 2와 같다. 들뜸장원으로는 Q-switching mode의 Nd:YAG 레이저

(Spectra-Physics Quanta-Ray DCR-11) 3차 harmonics (355nm)를 사용하였으며 시료의 온도는 cryogenerator(Displex close-cycle refrigeration system, Air Product CSA-202)을 사용하여 15K에서 상온까지 온도를 조절하였다.

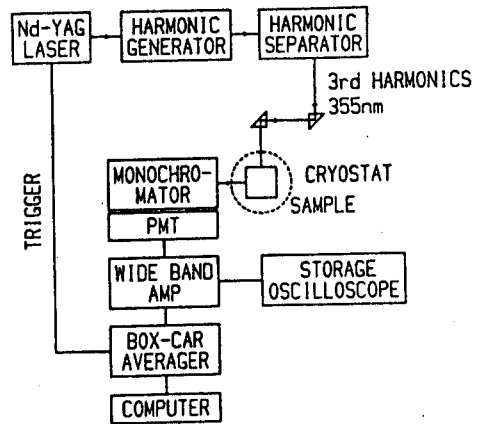


그림 2. Box-car averager를 사용한 시간분해 스펙트럼 측정장치도.

IV. 결과 및 논의

Spectrophotometer로 측정한 rhodium이 첨가된 phosphate유리의 광흡수스펙트럼은 그림 3과 같다. Rhodium이 첨가된 phosphate유리에서는 peak 위치가 460nm인 흡수가 있고 350nm이하의 단파장 쪽에 CT에 의한 강한 흡수대가 있는 것을 알 수 있다.

그림 3의 흡수스펙트럼으로부터 그림 1의 Sugano-Tanabe도표를 이용하여 phosphate유리에 첨가된 rhodium의 원자수를 결정할 수 있다. Rh^{3+} 의 전자배열은 d^5 로서 그림 1.a)의 Sugano-Tanabe도표에 의하면 spin-allowed 전이는 $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ 와 $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ 의 두가지 전이가 가능하며 이 두전이사이의 에너지분리는 4363 cm^{-1} 이다. Blasse와 Brill⁴⁾은 $Al_2O_3:Rh^{3+}$ 의 광흡수스펙트럼을 측정하

여 이론적으로 예상된 것과 같이 25400cm^{-1} 와 31200cm^{-1} 에서 두개의 흡수peak를 관측하였으며 두에너지준위 사이의 분리가 5800cm^{-1} 가 되는 것을 확인하였다. 이러한 광흡수스펙트럼은 본 실험에서 측정된 그림 3의 광흡수스펙트럼과는 일치하지 않으므로 phosphate유리내의 rhodium은 Rh^{3+} 상태가 아님을 알 수 있다.

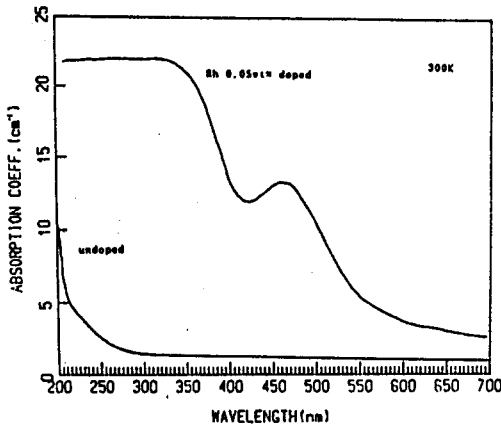


그림 3. Rhodium이 첨가된 phosphate유리의 광흡수 스펙트럼.

Rh^{2+} 의 전자배열은 d^7 으로서 그림 1 b)의 Sugano-Tanabe도표를 보면 ${}^2E \rightarrow {}^2T_1$, ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ 의 두가지의 spin-allowed전이 가 있으나 d^6 와는 달리, 자유이온 Rh^{2+} 의 $B=458\text{cm}^{-1}$ 값⁶⁾을 이용하면 2T_1 과 2T_2 준위사이의 분리는 650cm^{-1} 로 대단히 작아서 넓은 한개의 흡수peak를 얻을 것으로 예상되며 본 실험의 결과인 그림 3과 잘 일치함을 알 수 있다. 그러므로 phosphate유리에 첨가된 rhodium은 Rh^{2+} 상태로 존재한다고 볼 수 있다.

유리에 첨가된 Rh^{2+} 의 농도에 대한 luminescence peak세기의 관계는 그림 4와 같다. Rh^{2+} 의 농도가 약 0.035wt%일때부터 luminescence peak의 세기가 감소하기 시작하며, Phosphate유리의 밀도는 약 2.4g/cm^3 이므로 이때의 Rh^{2+} 이온간의

평균거리 R을 계산하면 66Å이다.

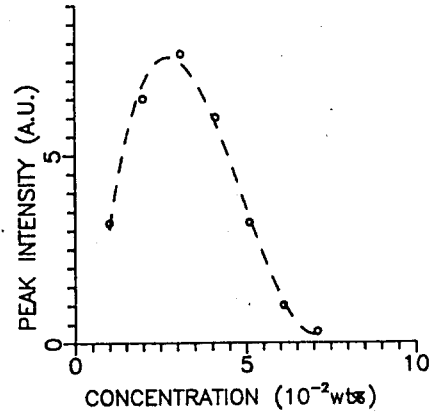


그림 4. Rh^{2+} 의 농도에 따른 luminescence peak의 세기

그림 5는 상온에서 측정된 Rh^{2+} 가 첨가된 phosphate유리의 luminescence스펙트럼이다. 가시광선영역의 넓은 선폭의 luminescence는 Rh^{2+} 의 d 궤도에 의한 것으로 peak위치 λ_p 는 645nm이고 FWHM $\Delta\lambda$ 는 140nm이며, 580nm 근처에서 shoulder가 있는 것을 알 수 있다. 점선은 본 실험에서 측정된 luminescence스펙트럼을 fitting을 하여 두 peak로 분리한 것이다. 650nm(15385cm^{-1})에 위치한 luminescence는 ${}^2T_1 \rightarrow {}^2E$ 전이에 의한 것으로 볼 수 있으며, 580nm(17241cm^{-1})에서의 luminescence는 ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ 전이에 의한 것이다. ${}^2T_1 \rightarrow {}^2E$ 전이와 ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ 전이사이의 에너지분리는 1856cm^{-1} 로 그림 1 b)의 Sugano-Tanabe도표에서 예측된 650cm^{-1} 에 비해서 다소 큰 값이나 유리의 비균질한 영향을 고려하면 대체로 잘 일치함을 알 수 있다. 그림 1의 Sugano-Tanabe도표에서 d^6 와 d^7 에서 spin-allowed전이사이의 에너지분리는 각각 4363cm^{-1} , 650cm^{-1} 이므로 본 실험결과에서 계산된 에너지분리 1856cm^{-1} 로부터, 앞에서 광흡수스펙트럼으로 확인된, phosphate유리내의 rhodium은 Rh^{2+} 상태로 존재함을 재확인할 수 있다.

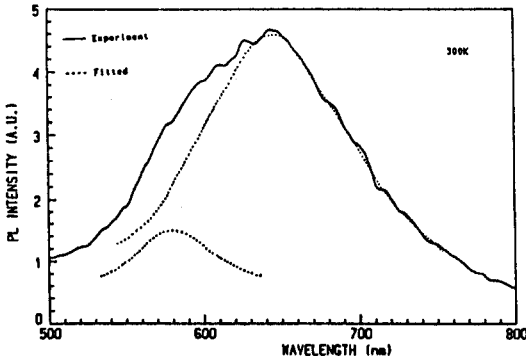


그림 5. Rhodium이 첨가된 phosphate유리의 luminescence스펙트럼. (Rh^{2+} 의 농도 0.03wt%)

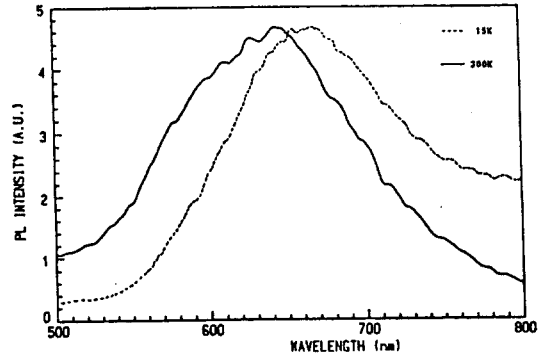


그림 6. 15K와 상온에서의 luminescence스펙트럼 비교. (Rh^{2+} 의 농도 0.03wt%)

그림 6은 15K와 상온의 스펙트럼을 규격화하여 나타낸 것이다. 15K에서의 스펙트럼은 580nm 근처에서 shoulder가 없으므로 저온에서는 $2T_2 \rightarrow 2E$ 전이가 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 본 실험장치에 사용된 PM tube의 효율이 830nm부터 급격히 감소하기 때문에 peak의 위치는 확인할 수 없었으나, 800nm 근처에서 상온에서는 나타나지 않은 luminescence가 15K에서는 나타남을 확인할 수 있었다. 온도가 상승함에 따라 peak 위치의 단파장쪽으로의 이동은 저온에서는 나타나지 않는 580nm의 luminescence와 상온에서는 나타나지 않는 800nm보다의 장파장쪽의 luminescence에 의한 것임을 알 수 있다.

15K에서 650nm, 800nm에서 각각 측정된 luminescence 감쇠곡선으로부터 각각의 수명을 계산하여 650nm에서의 수명은 약 200 μ sec, 800nm에서 약 400 μ sec의 값을 얻었다.

이 수명들은 본 실험에서 사용된 장치로 측정할 수 있는 영역의 수명이 아니므로 그 절대적인 값은 신뢰할 수 없으나 두 수명 사이에 큰 차이가 있는 것은 분명하다. 800nm에 위치한 luminescence의 수명이 650nm에 위치한 luminescence의 수명에 비해 훨씬 길므로 그림 1 b)로부

터 $4T_1 \rightarrow 2E$ 의 spin-forbidden 전이에 의한 것으로 추측할 수 있으나 확실하지는 않으며 더 연구해야 할 과제로 남겨둔다.

그림 5와 그림 6에서 zero-phonon 전이가 나타나지 않으므로 $2T_1$ 과 $2E$ 간의 정확한 에너지분리는 알 수 없으나 650nm($15385cm^{-1}$)의 luminescence peak와 460nm($21739cm^{-1}$)의 흡수 peak의 중간값을 위하여 결정장의 세기 10Dq를 계산하면, 그림 1.b)의 Sugano-Tanabe 도표에서 Rh^{2+} 의 B는 $458cm^{-1}$ 이므로, 대략적으로 $20000cm^{-1}$ 의 값을 얻는다. 이 수치는 KBr:Rh의 경우 $12300cm^{-1}$, $ZnWO_4:Rh$ 의 경우 $16000cm^{-1}$ 에 비해서 큰 값이다.

이상의 실험결과와 그림 1.b)의 Sugano-Tanabe 도표를 고려하여 본 실험결과를 설명하기 위한 configuration coordinate 모델은 그림 7과 같다. 바닥상태인 $2E$ 에서 CT로 전이되어 $2T_1$, $2T_2$ 로 전이하여 $2T_1 \rightarrow 2E$, $2T_2 \rightarrow 2E$ 의 방사 전이를 한다. 저온에서는 주로 $2T_1 \rightarrow 2E$ 전이가 일어나며 온도가 상승함에 따라 $2T_1 \rightarrow 2E$ 와 $2T_2 \rightarrow 2E$ 전이가 동시에 일어난다. 그리고 저온에서는 $2T_1 \rightarrow 4T_1$ 비방사 전이하여 $4T_1 \rightarrow 2E$ spin-forbidden 방사 전이를 한다고 볼 수 있다.

4d 전이 원소에 대한 이론과 연구결과가 아직 본

명하게 밝혀진 것이 없으므로 앞으로 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

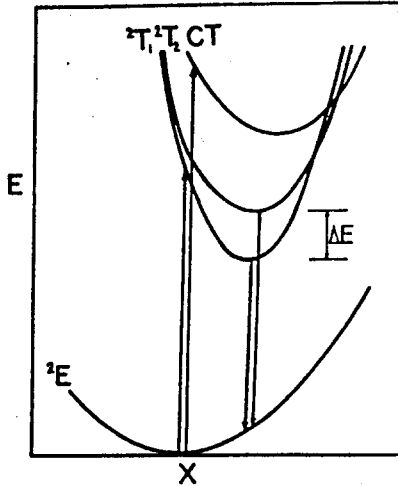


그림 7. 본 실험결과를 설명하기 위한 configuration coordinate 모델. ($\Delta E=1856\text{cm}^{-1}$)

V. 결론

Phosphate유리에 rhodium을 첨가하여 광흡수 및 photoluminescence스펙트럼을 측정함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 광흡수스펙트럼으로부터 rhodium은 phosphate유리내에서 Rh^{2+} 상태로 존재함을 알았다.
2. 대략적으로 Rh^{2+} 가 첨가된 phosphate유리의 결정장의 세기 $10Dq$ 를 계산하여 20000cm^{-1} 값을 구하였고, 이 값은 KBr:Rh 의 경우 12300cm^{-1} , $\text{ZnWO}_4:\text{Rh}$ 의 경우 16000cm^{-1} 에 비해 대단히 크게 나타났다.
3. luminescence의 세기가 급격히 감소하기 시작하는 농도(0.035wt%)에서 Rh^{2+} 이온간의 평균거리 R 은 66\AA 으로 나타났다.
4. $2T_2 \rightarrow 2E$ 전이에 의한 580nm 에서의 luminescence는 저온에서는 나타나지 않았으며, 저온에서 800nm 이상의 장파장쪽에 luminescence가 있음을

확인하였다.

5. Peak위치 λ_p 는 645nm , FWHM $\Delta\lambda$ 는 140nm 인 가시광선영역에 넓은 luminescence를 나타냄으로써, phosphate유리속의 Rh^{2+} 이온은 가변파장 고체 레이저용 광활성이온으로서의 가능성이 높다.

참고문헌

1. Satoru Sugano, Yukito Tanabe and Hiroshi Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic Press, New York, 1970).
2. W. Vogel, *CHEMISTRY OF GLASS* (The American Ceramic Society Inc., Ohio, 1985).
3. K. Patek, *Glass Laser* (CRC press, Ohio, 1970).
4. G. Blasse and A. Brill, *J. Electrochem. Soc.* : SOLID STATE SCIENCE., 1306(1967).
5. Richard C. Powell, Robert H. Schweitzer, Joel J. Martin, George E. Venikouas, and Charles A. Hunt, *J. Chem. Phys.*, 81(3), 1178(1984).