

Pr³⁺ 첨가 찰코할라이드 유리의 광학적 특성

Optical Properties of Pr³⁺-Doped Chalcogenide Glasses

최용규, 강봉훈*, 송재혁**, 정운진***, 허중****, 박봉제*****, 서흥석*****, 안준태*****

한국항공대학교 항공재료공학과, *극동대학교 안경광학과, **삼성 SDI, ***공주대학교 신소재공학부,
****포항공과대학교 신소재공학과, *****한국전자통신연구원 IT융합부품연구소

ygchoi@hau.ac.kr

초록: 낮은 포논 에너지를 가지는 대표적인 비정질 광소재인 Ge-Ga-Sb-Se 조성의 셀레나이드 유리에 CsI를 첨가한 찰코할라이드 유리 샘플을 제작하고 CsI 함량에 따른 소재의 광 특성 및 첨가된 Pr³⁺ 이온의 광 특성 변화를 조사하였다. 안정한 비정질 상태를 유지하는 CsI의 함량은 약 7.5 몰%로 제한되었으며, 첨가량에 비례하여 단파장 흡수단 파장이 짧아지는 경향을 보였으나 weak absorption tail이 증가하였다. Pr³⁺ 이온으로부터 발생하는 1.6 μm 대역 형광의 제반특성은 CsI의 첨가와 비교적 무관한 것으로 밝혀졌으며 1.06 μm 파장에서 측정된 비선형 흡수 계수 역시 CsI의 첨가에 영향을 거의 받지 않는 것으로 판명되었다.

중적외선 영역의 형광을 희토류 이온으로부터 효과적으로 얻기 위해서는 기지재료의 포논 에너지가 낮아야 한다. 비정질 광소재의 포논 에너지는 조성의 영향을 크게 받기 때문에 새로운 조성의 희토류 첨가용 광소재를 개발하기 위해서는 조성변화에 수반되는 소재 자체의 열적 및 광학적 특성의 변화와 더불어 첨가된 희토류 이온의 형광 특성에 대한 분석이 요구된다. 셀레나이드 계열의 찰코지나이드 유리는 열적 안정성이 우수하며 포논 에너지가 낮아서 중적외선 대역의 광원으로 매우 유망하다⁽¹⁾. 본 연구에서는 이러한 셀레나이드 유리의 낮은 포논 에너지를 유지시킬 수 있는 첨가물로서 분자량이 큰 CsI를 선정하고 Ge-Ga-Sb-Se 조성의 셀레나이드 유리를 대상으로 그 첨가효과를 분석하였다. 각 샘플은 일반적인 찰코지나이드 유리의 제조공정을 통하여 제조하였으며 선형 및 비선형 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 측정하였다⁽²⁾.

희토류 원소를 첨가하지 않은 샘플의 경우 안정적인 유리상을 형성하는 CsI의 첨가량은 대략 7.5 몰%인 것으로 나타났다. CsI의 첨가량에 따른 단파장 쪽 흡수단의 변화거동을 살펴보기 위하여 각 샘플의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과, 그림 1에 도시한 바와 같이 CsI의 첨가량이 증가하면서 흡수단 파장이 짧아졌다. 흡수 계수 값이 50 cm^{-1} 일 때를 기준으로 CsI의 첨가량이 2.5 몰% 및 5.0 몰%일 때의 흡수단 파장은 각각 $\sim 30 \text{ nm}$ 및 $\sim 40 \text{ nm}$ 가량 짧아졌다. 이로써 CsI가 첨가되면서 소재의 Urbach edge가 짧은 파장으로 이동함을 알 수 있으나 동시에 weak absorption tail의 영향이 커졌다.

한편, 1.06 μm 에서 측정된 각 시편의 비선형 흡수 계수는 약 6 cm/GW 로 조성별 차이는 크게 나타나지 않았으며 통계적인 경향 역시 없었다. 이는 Ge-Ga-Sb-Se 조성의 셀레나이드 유리에 비교적 소량의 CsI를 첨가하는 경우 비선형 흡수 계수의 큰 변화는 없음을 시사하는 것이다. 비선형 흡수 계수가 측정된 파장인 1064 nm와 각 샘플의 단파장 흡수단 파장을 고려할 때, 비선형 흡수 현상은 기본적으로 two photon absorption에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 CsI의 첨가는 유리 망목에서 dangling bond와 같은 결합 준위를 다수 형성할 것으로 예상되며 이로 인한 결합 준위는 weak absorption tail의 이유가 된

과 동시에 비선형 흡수 계수를 작게 하지 않는 이유로 작용할 수 있다. 따라서 셀레나이드 유리의 비선형 흡수 계수를 낮추기 위해서는 우선 단파장 투과단이 짧은 기지조성을 선택하고 추가적으로 weak absorption tail이 작게끔 조성과 공정을 고려해야 한다.

CsI의 첨가를 통한 희토류 이온의 광 특성 변화를 파악하기 위하여 1.6 μm 대역에서 강한 형광을 방출하는 ($^3F_3, ^3F_4$) \rightarrow 3H_4 천이의 형광 방출 스펙트럼 및 형광수명의 변화 등을 측정하였다. 해당 형광 방출 스펙트럼은 radiation trapping의 영향을 받을 수 있기 때문에 CsI 첨가량에 따른 스펙트럼의 모양 변화는 자세히 조사하지 않았으나 흡수 스펙트럼에서는 CsI의 함량에 따라 흡수 피크의 중심파장이 짧아짐을 확인하였다. 각각의 조성에서 Pr 첨가량이 증가하면서 해당 형광의 방출 강도는 감소하였으며 그림 2에서 확인할 수 있듯이 형광 수명 역시 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 방출 강도 및 형광 수명의 감소는 전형적인 농도 소광 현상에 기인하며, 이미 Pr^{3+} : ($^3F_3, ^3F_4$) 준위가 개입된 비복사 에너지 전달기구가 밝혀져 있다⁽³⁾.

본 연구의 주요 결론은 다음과 같다. 즉, Ge-Ga-Sb-Se 계열의 셀레나이드 유리에 CsI를 첨가하면 단파장 흡수단이 짧아진다. CsI의 첨가에 따른 Urbach edge의 이동과 첨가된 Pr^{3+} 이온의 흡수 단면적의 감소는 1.6 μm 형광의 특성을 향상시킬 수 있으나 제조공정의 조절을 통하여 weak absorption tail의 영향을 최소화하는 것이 중요하다⁽⁴⁾.

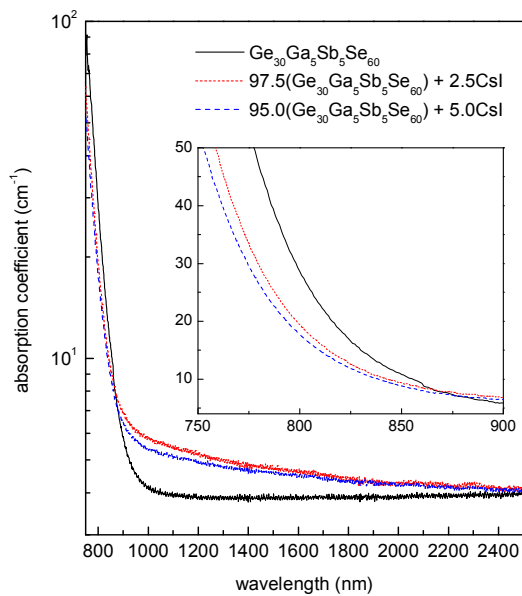


그림 1. 흡수 스펙트럼

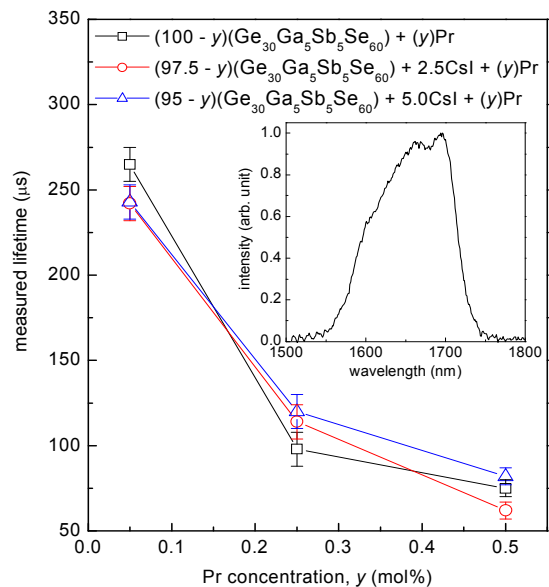


그림 2. 형광 수명

1. Y.G. Choi et al, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1249.
2. Y.G. Choi et al, J. Appl. Phys. 98 (2005) 023523.
3. Y.G. Choi et al, Chem. Phys. Lett. 368 (2003) 625.
4. W. J. Chung et al, J. Am. Ceram. Soc. 88 (5) (2005) 1205.