

PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 유리내 Nd³⁺와 OH⁻ 사이의 에너지 전달 현상

최용규 · 허 종

포항공과대학교 재료·금속공학과, 비정질무기재료 연구실
(1996년 5월 25일 접수)

Energy Transfer Phenomena between Nd³⁺ and OH⁻ in PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ Glasses

Yong Gyu Choi and Jong Heo

Non-Crystalline Mater. Lab., Dept. of Mater. Sci. and Eng., Pohang Univ. of Sci. and Tech.
(Received May 25, 1996)

요 약

중금속 산화물 유리는 격자 진동의 phonon energy가 낮아 여기 에너지가 기지와의 상호 작용에 의해 손실될(multiphonon relaxation) 확률이 낮으므로 광 증폭기 및 적외선 레이저의 기지 재료로 유망하다. 본 연구에서는 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 삼성분계에 Nd₂O₃를 첨가한 유리를 제조하고 유리 제조중 불가피하게 개입되는 OH⁻에 의한 Nd³⁺의 형광 특성 변화 기구를 고찰하였다. Nd³⁺내 ⁴F_{3/2} → ⁴I_{13/2} 천이에 의한 1.34 μm 형광의 감소 곡선(decay curve)을 분석한 결과, Nd₂O₃의 함량이 0.05 wt.%로 매우 낮은 유리의 경우 Nd³⁺로부터 OH⁻로의 직접 에너지 전달이 발생하여 형광 강도는 exp(t^{0.5})의 관계(t : 시간)를 가지는 비지수적 거동을 나타내었다. 반면 Nd₂O₃의 함량이 0.5 wt.% 이상일 때는 거의 전 시간 영역에서 지수적 거동을 나타내었다. 따라서 Nd₂O₃의 함량이 0.05 wt.%인 유리에서의 Nd³⁺-OH⁻간 에너지 전달은 R⁻⁶에 비례하며(R : 이온간 거리) 임계 전달 거리(R_c)는 0.464 nm로 나타났다. Nd₂O₃의 첨가량이 높을 때의 비복사 천이 현상은 OH⁻로의 에너지 전달보다 Nd³⁺ 사이에서 발생하는 ⁴F_{3/2} : ⁴I_{9/2} → ⁴I_{15/2} : ⁴I_{15/2}의 cross relaxation에 의한 것으로 판단된다.

ABSTRACT

Heavy Metal Oxide Glasses (HMOG) have been considered as one of the potential hosts for fiber-optic amplifiers and mid-IR lasers due to the low vibrational phonon energy. Effects of the spurious OH⁻ on the emission characteristics of Nd³⁺-doped PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses were investigated. Analyses of the decay behavior of 1.34 μm fluorescence from the ⁴F_{3/2} → ⁴I_{13/2} transition in Nd³⁺ suggested two different energy transfer mechanisms between Nd³⁺ and OH⁻. For a glass doped with low concentration (0.05 wt.%) of Nd₂O₃, the intensity of the emission followed by a non-exponential decaying behavior following the relationship of exp(t^{0.5}) where t stands for a time scale. On the other hand, an exponential behavior was dominant for the glasses containing more than 0.5 wt.% of Nd₂O₃. A direct energy transfer from Nd³⁺ to OH⁻ seemed to be responsible for the non-exponential decaying behavior and its rate constant was proportional to R⁻⁶ where R is the distance between Nd³⁺ and OH⁻. The critical transfer distance (R_c) was calculated to be 0.464 nm. Non-radiative decay in the glasses with high concentration (>0.5 wt.%) of Nd₂O₃ is mainly originated from the cross relaxation of ⁴F_{3/2} : ⁴I_{9/2} → ⁴I_{15/2} : ⁴I_{15/2} among the neighboring Nd³⁺.

Key words: PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses, Nd³⁺, OH⁻, Energy transfer, Cross relaxation

1. 서 론

중금속 산화물 유리(heavy metal oxide glass)는 유리를 구성하는 양이온인 Pb와 Bi 함량이 전체의 50% 이상인 유리로 정의한다¹⁾. 특히 PbO와 Bi₂O₃ 이성분계

에 Ga₂O₃를 첨가하는 경우 중금속 산화물 유리의 적외선 투과도에 큰 변화를 초래하지 않으면서 열적 안정성이 현저히 향상됨이 발견되었고 이 중 57PbO-25Bi₂O₃-18Ga₂O₃(mole%) 조성의 유리는 이 삼성분계 유리중 가장 열적으로 안정한 것으로 발표되었다²⁾. 일반적으로 중금속

산화물 유리는 SiO₂, GeO₂, B₂O₃, P₂O₅ 등으로 이루어지는 전통적인 산화물 유리와 비교할 때, 적외선 투과율이 넓으며 굴절률(~2.3)과 열팽창 계수(110×10⁻⁷/°C)가 크고 유리 전이 온도(334°C)가 낮은 특성이 있다³. 특히 유리를 구성하는 양이온들의 질량과 분극률이 커서 적외선 투과단이 약 8 μm의 중적외선 영역에 위치하며 3차 비선형 광학 계수($\chi^{(3)}$)도 4.2×10⁻¹³ esu로 실리카 유리의 40배 이상 커서⁴ 중적외선 레이저용 기지 및 광스위치용 재료로의 응용이 기대된다. 중금속 산화물 유리에 관한 연구로는 유리 구조⁵⁻⁷ 이외에도 희토류 원소 함유 중금속 산화물 유리의 형광 특성^{8,9}, 광섬유 제조¹⁰, 비선형 광학 특성¹¹ 및 솔-젤법을 통한 제조¹² 등이 발표되었다.

중금속 산화물 유리는 상기와 같은 좋은 특성을 지니고 있으나 타 산화물 유리에 비해 불순물, 특히 OH⁻와의 반응성이 높은 단점이 있다. 기지 유리에 불가피하게 포함되는 여러 형태의 불순물들은 형광 발생 효율을 저하시키므로 가능한 한 배제되어야 하며¹³ 특히 OH⁻는 인산염계, 불화물계 및 황화물계 유리 등의 다양한 기지 재료에 존재하여 레이저 유리의 형광 특성에 심각한 영향을 초래함이 알려져 있다¹³⁻¹⁵. OH⁻는 기본 진동의 overtone이 1.3 μm 파장 대에 위치하여 광통신 신호 증폭기에 사용되는 1.3 μm 파장대 형광의 양자 효율(quantum efficiency)을 크게 낮추는 것이 밝혀져 있으나¹⁶⁻¹⁸ 희토류 이온과 OH⁻간의 반응 기구에 관한 기초적인 연구는 미약하다. 본 연구에서는 희토류 이온과 OH⁻간의 에너지 전달 현상을 규명하기 위해 중금속 산화물 유리내 Nd₂O₃를 첨가한 유리를 제조하고 Nd³⁺ 이온의 형광 특성을 OH⁻ 농도와 연관하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편의 제조 및 유리상 확인

순도 99.99% PbO, Bi₂O₃, Ga₂O₃와 99.995%의 Nd₂O₃를 출발 물질로 하여 기지 유리의 조성은 57PbO-25Bi₂O₃-18Ga₂O₃(mole.% ; 이하 EO 유리)로 고정하고 이에 0.05, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2 wt.%의 Nd₂O₃를 각각 첨가하여 총 20 g batch를 칭량한 후 혼합하였다. 백금 도가니를 이용하여 1100~1300°C의 범위에서 15~120분에 걸쳐 용융한 후 청동 몰드에 용액을 부어 급냉하는 보편적인 방법으로 시편을 제조하였다. 이 때 용융 조건과 OH⁻ 농도의 관계를 규명하기 위하여 용융 온도와 용융 시간을 변화시키면서 시편을 제조하였으며 일부 시편은 10 l/min의 Ar 분위기에서 용융 하였다. 용융시 발생하는 조성의

변화를 알기 위하여 ICP(induced coupled plasma)를 이용하여 유리의 조성을 분석하였고 OH⁻ 농도는 CHN 측정기(LECO)를 사용하여 측정하였다. 제조한 시편은 300°C에서 1시간 동안 열처리한 후 서냉하여 시편 중에 내재된 응력을 해소하였다. 각 시편에 대하여 Cu-K_α 선을 이용한 X-선 회절 분석기를 사용하여 10~70°의 2θ 범위에서 X-선 회절 실험을 행한 결과 1.2 wt.% Nd₂O₃ 첨가 유리를 포함하여 모든 시편이 비정질 상태를 확인하였다.

2.2. 광 투과도 측정

각 조성의 시편을 가로 10, 세로 10, 두께 2 mm의 크기로 절단, 연마하였다. 절단시 표면에 흡착되는 수분을 배제하기 위하여 윤활제로 oil을 사용했으며 0.25 μm 입도의 다이아몬드 연마제도 oil을 매체로 하여 연마하였다. 모든 시편은 FTIR을 이용해 2.5~25 μm에 걸쳐 적외선 투과도를 측정하였다. 또한 희토류 이온의 에너지 준위를 조사하기 위하여 UV/VIS/NIR 분광기를 이용하여 400~2000 nm의 파장 범위에서 흡수도를 측정하였다.

2.3. 형광 스펙트럼 측정

Ar⁺ 레이저로 구동하는 파장 가변형 Ti-sapphire 레이저로 유리 시편내 희토류 이온을 여기 하였다. 여기 광원의 파장은 810 nm이었으며 여기 광원의 세기는 약 700 mW이었다. 이 때 발산하는 형광은 monochromator로 파장을 선별하여 상온에서 InGaAs 검출기로 측정하고 lock-in amplifier로 증폭하였다. 또한 Nd³⁺ 내 ⁴F_{3/2} 준위의 시간에 따른 감소 곡선(decay curve)은 chopper 주파수를 500 Hz로 고정된 후 digital oscilloscope를 통하여 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1. OH⁻ 농도의 측정 결과

유리 구조내의 수소는 OH⁻나 H₂O의 형태로 표면에 흡착되거나 화학적으로 결합하여 존재한다. 규산염과 불화물 유리에서 물 분자(molecular water)는 적외선 투과 스펙트럼 상 6.2 μm 부근에 흡수대를 형성한다^{14,19}. 그러나 Fig. 1의 적외선 투과 스펙트럼에서 물 분자로 인한 흡수 피크가 보이지 않으므로 EO 유리에 함유된 수소는 모두 OH⁻ 형태로 존재하는 것으로 생각된다. 결국 Fig. 1의 2500~3500 cm⁻¹ 위치에 나타나는 흡수 피크는 모두 OH⁻에 기인하는 것으로 M-OH⁻(M은 중금속 산화물 유리의 양이온)형태를 가짐을 알 수 있

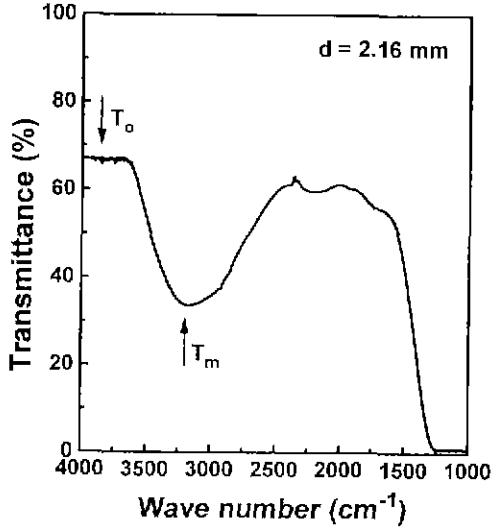


Fig. 1. Typical IR transmission spectrum of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ (EO) glass, with the OH⁻ absorption peak located at the wavenumber of 2500~3500 cm⁻¹.

다.

본 연구에서 사용한 CHN 측정기는 분말 상태의 시료를 고온으로 가열하여 시료 내부의 수소를 H₂ 또는 H₂O 기체로 변환시킨 후 적외선 투과도를 측정함으로써 유리 내부의 수소 함유량을 계산한다. 이와 같이 얻은 수소 함유량을 이용하면 다음과 같이 몰 흡광 계수(molar extinction coefficient), ε(l/mole·cm)를 구할 수 있다.

$$\epsilon = \frac{M\alpha}{cp} \quad (1)$$

위 식에서 M은 수소의 원자량(g/mole), α와 c는 각각 FTIR을 통해 얻은 흡수 계수(absorption coefficient, mm⁻¹)와 CHN 측정기를 통해 얻은 수소의 농도(wt.%)이며 p는 시편의 밀도(g/cm³)이다. Table 1에 CHN 측정기로 구한 수소의 농도와 이를 위 식에 대입하여 계산한 몰 흡광 계수를 나타내었다. 결과적으로 본 실험에서 제조한 EO 유리내 수소의 몰 흡광 계수는 1.55 l/mole·cm로 나타났다.

한편 전술한 바와 같이 중금속 산화물 유리내에 존재하는 수소가 OH⁻ 형태로 존재한다면 수소의 몰 흡광 계수는 OH⁻ 농도를 구하는 데 사용할 수 있다. 즉, 시편의 OH⁻ 농도는 적외선 투과 스펙트럼으로부터 Beer-Lambert 식을 적용하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\alpha = c\epsilon = \frac{1}{d} \log\left(\frac{T_0}{T_m}\right) \quad (2)$$

Table 1. Calculated Molar Extinction Coefficients of OH⁻ in EO Glass.

composition	α (mm ⁻¹)	c (wt.%)	ρ (g/cm ³)	ϵ (l/mole·cm)
EO	0.230	0.018	8.189	1.56
EO + 0.05 wt.% Nd ₂ O ₃	0.215	0.017	8.148	1.55

Table 2. Analyzed Compositions of 57PbO-25Bi₂O₃-18Ga₂O₃ (mole%) Glasses Containing 0.05 wt.% Nd₂O₃.

melting temperature (°C)	duration of melting (min.)	PbO (mole%)	Bi ₂ O ₃ (mole%)	Ga ₂ O ₃ (mole%)	Nd ₂ O ₃ (wt.%)
1100	15	55.63	25.56	18.18	0.047
1100	60	55.53	25.77	17.76	0.049
1300	20	53.14	26.78	18.10	0.050

위 식에서 α는 흡수 계수(cm⁻¹), c는 OH⁻ 농도(mole/l), ε는 몰 흡광 계수(l/mole·cm), d는 시편의 두께(cm), T₀는 기선에서의 투과도(%), T_m은 흡수 피크의 최소 투과도(%)이다. 식 (1)에서 얻은 ε와 Fig. 1을 토대로 c 즉, OH⁻의 농도를 계산하며 이 때 T₀는 최대 투과도가 나타나는 약 3700 cm⁻¹에서의 투과도이며 T_m은 투과도가 최소가 되는 약 3200 cm⁻¹의 값에서 측정하였다.

3.2. 용융 조건과 OH⁻ 농도의 관계

본 연구에서는 20 g 조합물의 출발 물질을 백금 도가니를 사용하여 용융 온도와 용융 시간을 변화시키면서 시편을 제조하고 이에 따른 출발 물질 및 OH⁻ 농도의 변화를 조사하였다. 출발 산화물 시료의 경우 Table 2에 나타낸 바와 같이 1300°C에서 용융 하였을 때는 PbO의 휘발이 다소 발생하나 1100°C에서는 용융 시간이 길어도 조성은 크게 변화하지 않았다. 또한 Bi₂O₃는 1200°C 이상의 온도에서는 휘발성이 강하여 결정화되므로¹⁾ 본 연구에서는 결정화를 방지하고 조성의 변화를 최소화하기 위하여 용융 온도를 1100°C로 고정하고 용융 시간을 변화시켜 OH⁻ 농도를 조절하였다.

Fig. 2에 도시한 1100°C에서의 용융 시간에 대한 OH⁻ 농도의 변화를 보면 초기에는 OH⁻ 농도가 급격히 감소하나 30분 이상이 경과했을 때는 OH⁻ 농도는 크게

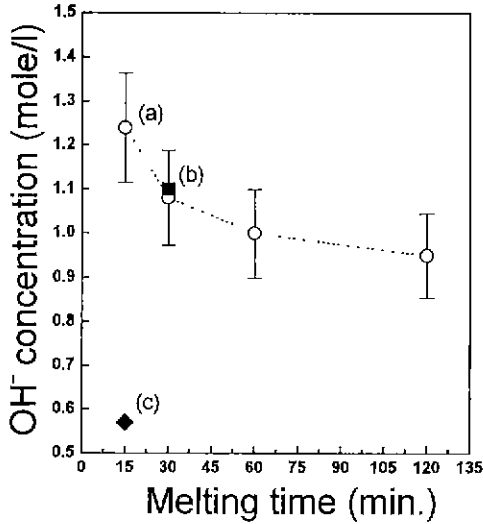


Fig. 2. OH⁻ concentrations of EO glasses melted at 1100°C during (a) 15~120 min, (b) 30 min with 20 ml water added intentionally and (c) 15 min under 10 l/min Ar flow.

감소하지 않았다. 이러한 경향은 규산염 및 인산염 유리에서의 결과와 유사하며 용액내의 OH⁻가 주위의 수증기와 평형을 이루어 용융 시간의 증가에 따른 계속적인 OH⁻의 증발이 발생하지 않는 것으로 설명된다^{17,20}. 특히 용융 전 도가니에 20 ml의 증류수를 출발 물질과 같이 넣어서 1100°C에서 30분간 용융한 유리도 보통 시편의 OH⁻ 농도와 유사한 값을 나타내었다(Fig. 2(b)). 한편 10 l/min의 Ar 가스 분위기에서 용융한 유리의 OH⁻ 농도는 공기 중에서 용융한 유리의 OH⁻ 농도보다 낮은 값(0.57 mole/l)을 나타내었다(Fig. 2(c)). 따라서 OH⁻ 농도를 결정하는 인자는 출발 물질에 결합되어 있는 OH⁻보다 용융 분위기내의 OH⁻ 농도인 것으로 생각되며 유리내 OH⁻ 농도를 감소시키기 위해서는 진공이나 수분 함량이 낮은 기체 분위기에서 용융할 필요가 있다.

3.3. Judd-Ofelt 이론을 이용한 복사 천이 특성 분석
고립된 희토류 이온의 4f 준위들은 같은 반전성(parity)을 가지므로 천이가 금지된다. 그러나 고체에 함유될 경우 결정장(crystal field)의 odd parity가 희토류 이온의 전자 에너지 준위에 작용하여(parity mixing) 에너지 준위를 변화시켜 준위간 전기 쌍극자 반응이 가능해진다. 이 경우 Judd-Ofelt 이론을 이용하면 고체에 포함되어 있는 희토류 이온의 전자 에너지 준위 사이의 복사 천이 확률을 계산할 수 있다^{8,21,22}.

Fig. 3은 1 wt.% Nd₂O₃가 첨가된 EO 유리의 흡수 스펙트럼이다.

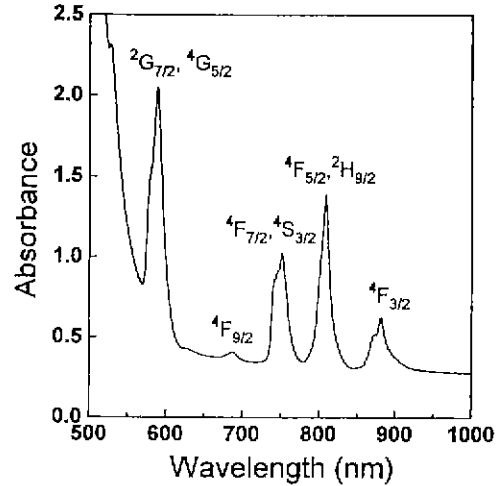


Fig. 3. Absorption spectrum of EO glass doped with 1 wt.% Nd₂O₃.

Table 3. Judd-Ofelt Intensity Parameters of Nd³⁺ in EO Glass and Various other Host Glasses³⁶.

glasses	intensity parameters (10 ⁻²⁰ cm ³)		
	Ω ₂	Ω ₄	Ω ₆
EO	2.97	4.16	3.51
borate	4.1	3.4	4.3
silicate	4.0	3.4	2.5
phosphate	2.7	5.3	5.4
germanate	5.8	3.3	2.9
ZBLAN	2.0	3.9	4.3

펙트럼이다. 이를 바탕으로 Judd-Ofelt 이론을 이용하여 계산한 강도 인자를 Table 3에 다른 유리과 비교, 수록하였다. EO 유리의 Judd-Ofelt 강도 인자중 Ω₂ 값이 여타 산화물 유리에 비해 작으며 불화물 유리보다는 큰 것을 알 수 있다. 일반적으로 Judd-Ofelt 강도 인자중 Ω₂는 희토류 이온과 산소 이온간의 공유 결합도에 비례하는 것으로 알려져 있다²³. EO 유리의 Ω₂ 값은 여타 산화물 유리들보다 작은 것은 EO 유리내 Nd³⁺ 이온과 산소 이온간 결합의 이온 결합성이 강함을 의미한다⁸. Table 4에 Judd-Ofelt 이론을 이용하여 계산한 Nd³⁺의 ⁴F_{3/2} 준위로부터 하위 준위까지의 복사 천이 확률과 복사 수명의 결과를 나타내었다. ⁴F_{3/2} 준위의 복사 수명(τ_∞)은 153 μsec로 규산염 및 인산염 유리에 비하여 작으며²⁴ 이는 중금속 산화물 유리의 큰 굴절률에 기인한다.

Table 4. Radiative Transition Probabilities, Branching ratios and Calculated Lifetime of the Nd^{3+} : ${}^4\text{F}_{3/2}$ level in EO Glass.

transition	λ (nm)	A (s^{-1})	β (%)	τ_{∞} (μs)
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1691	26.8	0.4	153
$\rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1342	558.3	8.5	
$\rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1067	3013.0	46.0	
$\rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	892	2943.9	45.1	

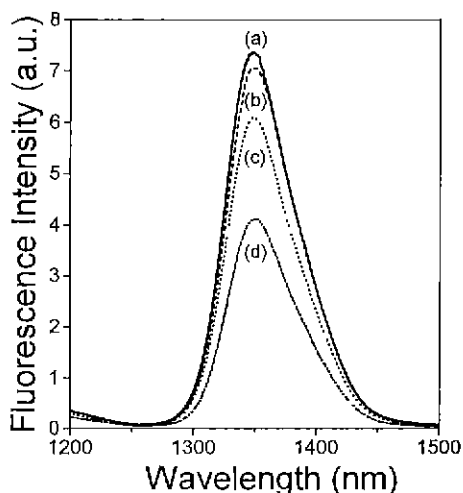


Fig. 4. Fluorescence spectra of EO glass doped with 0.05 wt.% Nd_2O_3 containing different OH^- concentration; (a) 0.89, (b) 1.01, (c) 1.08 and (d) 1.24 mole/l.

3.4. Nd_2O_3 함유 중금속 산화물 유리의 형광

Nd_2O_3 의 함량을 0.05 wt.%로 고정하였을 때 OH^- 농도가 높아질수록 1342 nm 형광의 강도는 감소하였다(Fig. 4). 한편 OH^- 농도가 1.01 mole/l로 일정할 때 Nd_2O_3 가 각각 1 wt.%, 0.05 wt.% 첨가된 시편내 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 준위의 감소 곡선을 비교하면, Nd_2O_3 가 1 wt.%인 시편은 지수적 거동(exponential behavior)을 보이나 0.05 wt.%인 시편은 지수적 거동에서 벗어남을 알 수 있다(Fig. 5). 또한 Fig. 6에서 보는 바와 같이 Nd_2O_3 의 함량이 일정한 경우(0.05 wt.%)의 형광 감소 곡선은 OH^- 농도에 따라 변화함을 알 수 있다.

4. 고 찰

4.1. Nd^{3+} 함유 중금속 산화물 유리의 형광 특성

Fig. 3의 흡수 스펙트럼을 이용하여 EO 유리내 Nd^{3+}

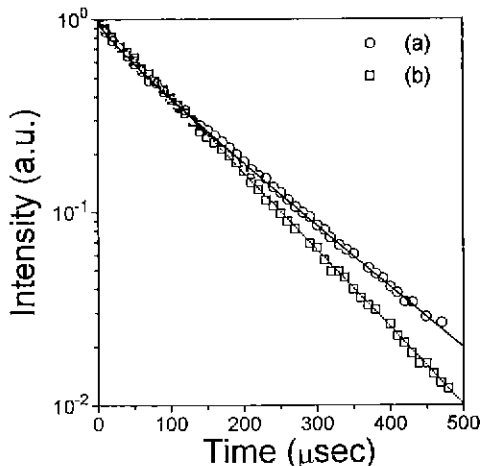


Fig. 5. Decay curves of the ${}^4\text{F}_{3/2}$ level in EO glass with Nd_2O_3 concentration of (a) 0.05 and (b) 1.0 wt.%. OH^- concentration of both glasses was 1.01 mole/l. Exponents of $\Pi(t)$ used for the fitting process were (a) 0.5 and (b) 1, respectively.

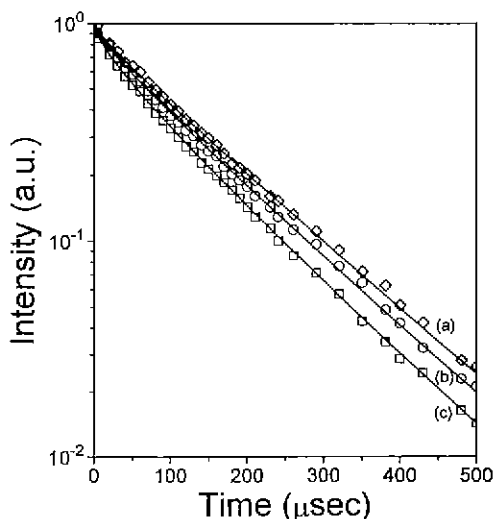


Fig. 6. Decay curves (symbols) and their fitted curves (lines) following the relationship of $\exp(-t/\tau_{\infty} - \gamma t^{0.5})$. Concentration of OH^- was (a) 0.85, (b) 0.91 and (c) 1.24 mole/l, respectively with a fixed Nd_2O_3 content of 0.05 wt.%.

이온의 전자 에너지 준위를 결정하였다. 중금속 산화물 유리는 단파장측 투과단이 약 550 cm^{-1} 에 위치하므로²⁵⁾ ${}^2\text{G}_{7/2}$ 이상의 준위는 확인되지 않았다. 각 에너지 준위의 표시 기호(term symbol)는 Carnall 등²⁶⁾의 보고를 참고하여 결정하였으며 각 준위의 에너지는 다른 기저 재료에

비해 특기할만한 차이는 나타나지 않았다. 임의의 에너지 준위에서 발생하는 multiphonon relaxation rate(W_p)는 다음과 같이 표시 된다²⁷⁾.

$$W_p = W_0 \exp(-\alpha \Delta E) \quad (3)$$

위 식에서 ΔE는 최근접 에너지 준위 간격이며 W₀는 최근접 에너지 준위의 간격이 0일 때의 multiphonon relaxation rate이다. 여기서 α는 기지의 phonon energy (ħω)에 대하여 αα(ħω)⁻¹ 관계를 가진다. 따라서 multiphonon relaxation rate는 ΔE와 지수적으로 반비례하고 기지 재료의 phonon energy에 지수적으로 비례함을 알 수 있다. Nd³⁺ 이온의 경우 ⁴F_{3/2} 준위에서 가장 가까운 하위 준위는 ⁴I_{15/2}이며 두 에너지 준위간의 간격은 약 5000 cm⁻¹로 매우 크다. 또한 EO 유리를 구성하는 화합물의 결합이 비교적 약하고 Pb와 Bi같은 질량이 큰 양이온으로 구성되어 있어 fundamental phonon energy는 480 cm⁻¹의 작은 값을 가진다²⁹⁾. 이러한 두 가지 이유로 Nd³⁺ 이온을 첨가한 EO 유리의 ⁴F_{3/2} 준위에서 발생하는 multiphonon relaxation rate는 매우 작을 것으로 예상된다. 따라서 ⁴F_{3/2} 준위로부터 하부 에너지 준위로의 천이에 수반되는 비복사 천이는 multiphonon relaxation에 의한 현상은 미약하며 다른 에너지 전달 기구에 의해 좌우될 것으로 예상된다.

4.2. Nd³⁺와 OH⁻의 에너지 전달 기구

4.2.1. 이론적 배경

일반적으로 acceptor(또는 quenching center)가 존재하고 donor-acceptor간 직접 에너지 전달(direct energy transfer)과 donor-donor간 에너지 이동(migration)이 동시에 발생할 때, 에너지 donor의 형광 감소(decay) 거동은 초기에는 비 지수적 거동을 보이거나 후기에는 donor간 에너지 이동의 영향이 커지고 donor-acceptor간 거리는 평균적으로 일정해져서 지수적 거동을 따르게 된다²⁸⁻³⁰⁾. 이러한 현상은 다음 식의 Π(t) 항의 거동에 의해 변화한다.

$$N(t) = \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_{\infty}} - \Pi(t) \right\} \quad (4)$$

위 식에서 N(t)는 여기 상태 에너지 준위의 시간에 대한 de-excitation 확률이며 τ_∞는 비복사 천이가 없다고 가정한 경우의 복사 수명이다. Π(t)는 acceptor(또는 quenching center)의 존재로 인한 복사 수명의 감소를 나타내는 항이며 초기 비 지수적 거동이 나타나는 시간 영역(t < t₀)에서 지수적 거동을 보이는 시간 영역(t > t₀)

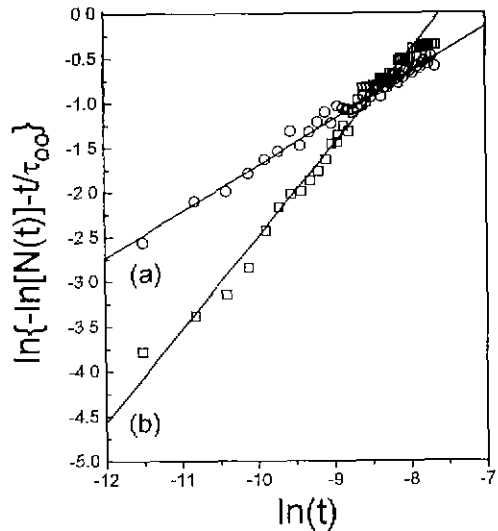


Fig. 7. Plot of $\ln\{-\ln[N(t)] - t/\tau_{\infty}\}$ versus $\ln(t)$ of EO glass containing 1.01 mole/l OH⁻ with (a) 0.05 and (b) 1.0 wt.% Nd₂O₃. Slope of the least-square best-fit curve was 0.52 and 1.07, respectively.

으로의 천이가 발생하는 시간(t₀)은 donor와 acceptor간의 상대적 농도와 밀접한 연관이 있다. 즉, donor 농도가 낮아서 donor간 에너지 이동이 없으며 acceptor 농도가 큰 경우는 donor-acceptor간 직접 에너지 전달이 이루어져 형광 감소 곡선은 비지수적 거동을 나타내며 t₀ ~ ∞가 된다. 반면, donor 농도가 커서 donor간 에너지 이동이 활발하면 형광 감소 곡선은 지수적 거동을 나타내므로 t₀ ~ 0에 수렴한다³⁰⁾.

0.05 wt.% Nd₂O₃가 첨가되고 OH⁻ 농도가 1.01 mole/l인 유리로부터 측정된 형광 감소 곡선에서 Π(t)의 지수 의존성을 실험적으로 확인하기 위하여 식 (4)를 다음과 같이 변환하였다.

$$\ln \Pi(t) = \ln \left\{ -\ln N(t) - \frac{t}{\tau_{\infty}} \right\} \quad (5)$$

위 식을 ln(t)에 대하여 도시한 결과 기울기가 0.52로 나타나 거의 모든 시간 영역에서 Π(t)는 t^{0.52}에 비례함을 알 수 있었다(Fig. 7(a)). 이 때 τ_∞ 값은 Judd-Ofelt 이론으로부터 구한 ⁴F_{3/2} 준위의 복사 수명 153 μsec를 사용하였다. 반면, OH⁻ 농도는 같으나 Nd₂O₃가 1.0 wt.%로 다량 첨가된 유리의 기울기는 1.07로써 Π(t)의 지수가 1에 근접함을 알 수 있다(Fig. 7(b)). 결과적으로 Π(t)는 Nd₂O₃의 함량에 따라 다음과 같은 시간 의존성을 나타

낸다.

$$\Pi(t) = \begin{cases} \gamma t^{\frac{1}{s}} & \text{for } 0.05 \text{ wt.}\% \text{ Nd}_2\text{O}_3 \\ Wt & \text{for } 1.0 \text{ wt.}\% \text{ Nd}_2\text{O}_3 \end{cases} \quad (6)$$

위 식에서 W는 donor간 에너지 이동의 속도를 결정하는 interaction parameter로 상수이다.

4.2.2. 소량의 Nd₂O₃(0.05 wt.%)가 첨가된 경우의 에너지 전달 기구

Dexter³¹⁾는 donor간 에너지 이동이 없을 때, donor와 acceptor간 에너지 전달 상수[rate constant; n(R)]는 donor와 acceptor간의 거리 R에 대하여 다음 식과 같은 관계를 가짐을 증명하였다. 이러한 관계는 일반적으로 donor와 acceptor 사이에 직접적인 에너지 전달(direct energy transfer)이 발생함을 가정한 경우이다.

$$n(R) = \frac{1}{\tau_{\infty}} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (7)$$

위 식에서 R₀는 donor와 acceptor간의 임계 전달 거리(critical transfer distance)로써 고려된 donor-acceptor 쌍 사이에 발생하는 에너지 전달의 속도(rate)가 donor 자체 내에서 발생하는 자발적인 천이(spontaneous deactivation)의 속도와 같아지는 거리를 의미한다. 위 식을 donor 주위에 acceptor가 통계적으로 분포하고 있는 경우를 가정하고 거리에 대하여 적분하면 다음 식을 얻게 된다³²⁾.

$$N(t) = \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_{\infty}} - \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_{\infty}} \right)^{\frac{3}{s}} \right\} \quad (8)$$

여기서 c는 acceptor 농도이며 c₀는 임계 전달 농도(critical transfer concentration), $\Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right)$ 는 gamma 함수를 의미한다. 일반적으로 위 식과 같은 거동은 donor의 농도가 작고 acceptor 농도가 커서 donor간 에너지 이동 현상이 없는 경우에 발생한다³³⁾. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 0.05 wt.% Nd₂O₃ 함유 유리의 경우 $\Pi(t)$ 의 지수가 0.5이므로 식 (8)에서 s=6이 되며 식 (7)로부터 Nd³⁺-OH⁻ 쌍의 직접 에너지 전달의 전달 상수는 R⁻⁶ (R; Nd³⁺-OH⁻ 간 거리)에 비례함을 알 수 있다. 식 (6)과 (8)을 비교하면 γ 는 식 (9)와 같이 표시된다.

$$\gamma = \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{1}{\tau_{\infty}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Fig. 6에 0.05 wt.% Nd₂O₃ 첨가 유리의 형광 감소 곡

Table 5. Results of the Least-square Fitting of the Decay Curve Recorded from 0.05 wt%-Nd₂O₃ doped EO Glass.

OH ⁻ concentration (mole/l)	γ	c ₀ (mole/l)	R ₀ (Å)
0.85	27.7	4.4	4.5
0.89	29.3	4.3	4.5
0.91	35.0	3.7	4.7
1.01	37.4	3.9	4.7
1.08	42.2	3.7	4.7
1.19	44.6	3.8	4.7
1.24	45.2	3.9	4.7

선을 다양한 OH⁻ 농도에 대하여 나타냈으며 식 (8)을 이용한 계산 결과와 대비하여 γ 값을 구하였다. 이렇게 구한 γ 와 Judd-Ofelt 이론으로부터 구한 ⁴F_{3/2} 준위의 복사 수명 τ_{∞} (153 μsec)를 식 (9)에 대입하여 c₀를 계산하였다. c₀는 R₀에 대하여 다음과 같은 관계를 가지고 있어^{32,34)} 이를 이용하면 임계 전달 거리(R₀)를 구할 수 있다.

$$c_0 = \frac{3}{4\pi R_0^3} \quad (10)$$

각각의 OH⁻ 농도에 대하여 얻은 γ 로부터 계산한 결과를 Table 5에 수록하였고 이 때 임계 전달 거리(R₀)는 평균 0.464 nm로 나타났다. Nd³⁺-Nd³⁺간 cross relaxation(⁴F_{3/2}:⁴I_{9/2} → ⁴I_{15/2}:⁴I_{15/2})도 형광 감소 곡선의 비지수적 거동을 나타낼 수 있으나 첨가된 Nd₂O₃의 함량이 0.05 wt.%로 낮으며 dipole-quadrupole 반응으로 인해 t^{3/8} 의존성을 나타내므로³⁵⁾ 본 연구에서는 고려하지 않았다.

4.2.3. 다량의 Nd₂O₃(>0.5 wt.%)가 첨가된 경우의 에너지 전달 기구

첨가된 Nd³⁺의 농도가 높을 때는 i) OH⁻로의 에너지 전달(W_{Nd-OH})과 ii) cross relaxation(W_{Nd-Nd}) 등의 비복사 천이가 동시에 발생한다. 특히 Nd³⁺(donor)의 함량이 높아 에너지 전달은 주로 donor간의 에너지 이동(energy migration-induced energy transfer)에 의하여 발생한다¹⁶⁾. 따라서 이 경우 de-excitation 확률 N(t)는 지수적 거동을 나타내며 식 (6)의 W는 W_{Nd-OH}와 W_{Nd-Nd}이 합이 되어 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$N(t) = \exp \left(- \frac{t}{\tau_{\infty}} - W_{\text{Nd-OH}}t - W_{\text{Nd-Nd}}t \right) \quad (11)$$

0.5 wt.% 이상의 Nd₂O₃를 첨가한 유리의 형광 감소

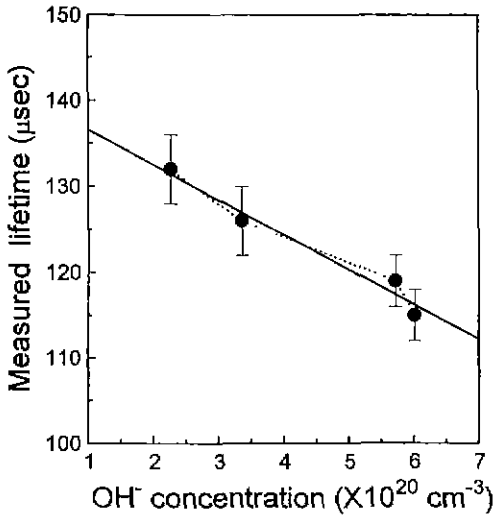


Fig. 8. Measured lifetimes of 1.0 wt.% Nd₂O₃-doped glass with various OH⁻ contents.

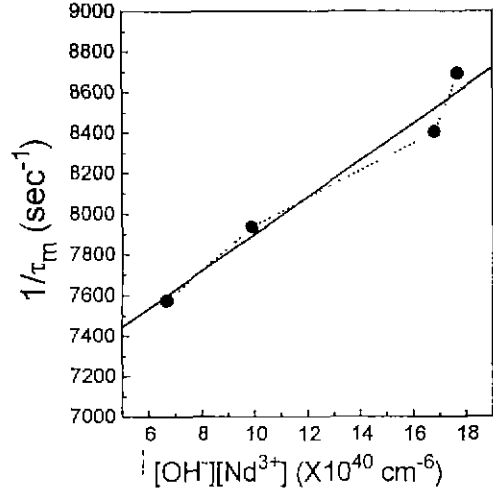


Fig. 9. Dependence of the measured lifetimes (τ_m) on the concentration of OH⁻ and Nd³⁺. Line is a result of the least-square linear regression with correlation coefficient of 0.98.

폭선은 전 시간 영역에 걸쳐 완전한 지수적 거동을 나타내지는 않았다. 그러나 $\Pi(t)$ 의 지수가 '0.5'일 때 보다 '1'일 때 실제 형광 감소 폭선과 잘 일치하였다. 이는 Nd₂O₃의 함량이 0.5 wt.% 이상일 때는 donor간 에너지 이동이 활발히 일어나 비복사 천이를 주도하기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 Nd₂O₃의 첨가량이 0.5 wt.% 이상인 유리에 대하여 형광 감소 폭선을 지수적으로 처리하여 복사 수명을 측정하였다. Nd₂O₃의 첨가량을 1.0 wt.%로 고정하고 OH⁻ 농도를 변화시킨 유리에 대하여 복사 수명을 측정할 결과(Fig. 8) 복사 수명은 OH⁻ 농도에 대하여 직선적으로 변화함을 알 수 있었다.

한편, donor간 에너지 이동이 활발할 경우 에너지 전달의 속도는 donor와 acceptor의 농도에 동시에 비례하므로³³ 실험적으로 측정된 복사 수명(τ_m)은 다음 식으로 표시된다.

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau_o} + K_{Nd-OH} [OH^-] [Nd^{3+}] \quad (12)$$

위 식에서 K_{Nd-OH} 는 Nd³⁺와 OH⁻간 반응에 의한 비복사 천이의 세기를 나타내는 상수이며 τ_o 는 OH⁻가 전혀 존재하지 않는 경우의 복사 수명을 의미한다. Fig. 9와 같이 $[OH^-][Nd^{3+}]$ 에 대하여 Nd₂O₃ 농도가 1.0 wt.%인 유리로부터 측정된 복사 수명의 역수 즉, $1/\tau_m$ 을 도시하였으며 이의 기울기로부터 $K_{Nd-OH}(9.1 \times 10^{-39} \text{ cm}^6 \cdot \text{sec})$ 를 구하였다. K_{Nd-OH} 는 OH⁻의 흡수대가 기지 재료와 거의 관계없이 일정한 영역에 위치하므로 기지

재료 및 OH⁻의 농도에 무관한 상수이다¹⁶. 이렇게 구한 K_{Nd-OH} 값과 측정된 복사 수명을 이용하여 다양한 OH⁻와 Nd³⁺의 농도에 대하여 τ_o 를 계산하였다.

그러나 이 경우 τ_o 는 cross relaxation과 복사 천이(radiative transition)에 의한 형광 수명의 영향을 동시에 받고 있으므로 진정한 복사 천이에 의한 효과를 알기 위해서는 cross relaxation에 의한 영향을 분리시켜야 한다. Cross relaxation은 donor와 acceptor가 같은 특별한 형태의 에너지 전달이므로 이로 인한 비복사 천이 확률은 $[Nd^{3+}]^2$ 에 비례한다^{16,33,35}. 따라서 다음과 같은 식을 사용하여 cross relaxation에 의한 영향과 고유 복사 천이에 의한 영향을 분리할 수 있다.

$$\frac{1}{\tau_o} = \frac{1}{\tau_{\infty}} + K_{Nd-Nd} [Nd^{3+}]^2 \quad (13)$$

위 식에서 K_{Nd-Nd} 는 Nd³⁺-Nd³⁺간 cross relaxation에 의한 비복사 천이의 세기를 나타내는 상수이다. Fig. 10과 같이 $1/\tau_o$ 는 $[Nd^{3+}]^2$ 에 직선적인 비례 관계를 나타내었으며 이로부터 구한 K_{Nd-Nd} 와 $1/\tau_{\infty}$ 는 각각 $3.9 \times 10^{-39} \text{ cm}^6 \cdot \text{sec}$ 와 $145 \text{ } \mu\text{sec}$ 이었다. Judd-Ofelt 이론으로 구한 Nd³⁺의 ⁴F_{3/2} 준위의 복사 수명 153 μsec 와 거의 일치하였으며 미세한 차이는 0.5~1.2 wt.% Nd₂O₃ 범위에서 형광 감소 폭선이 초기에 약간의 비지수적 거동을 보이는 것을 무시하고 지수적 거동으로 간주하여 복사 수명을 측정하였기 때문인 것으로 생각된다.

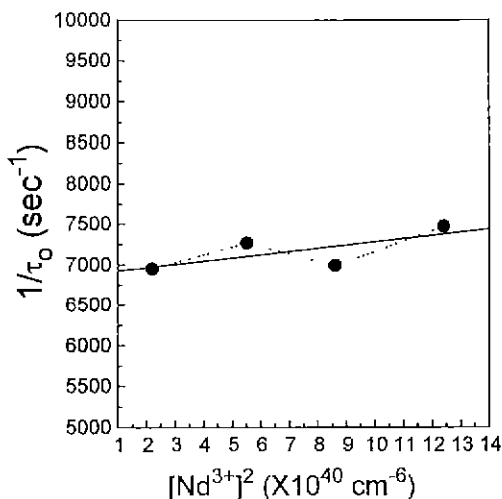


Fig. 10. $1/\tau_0$ as a function of $[\text{Nd}^{3+}]^2$. Line is a result of the least-square linear regression with correlation coefficient of 0.87.

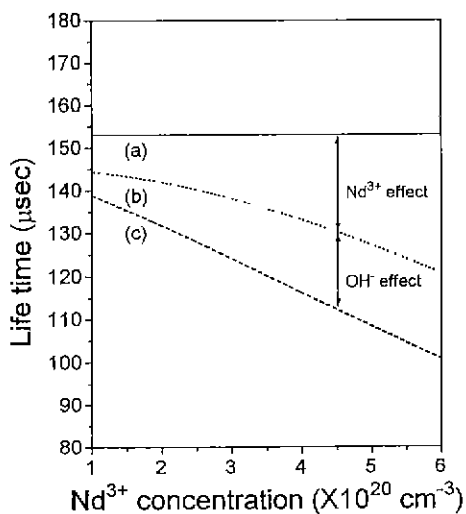


Fig. 11. Lifetimes of ${}^4\text{F}_{3/2}$ level; (a) τ_{∞} , (b) τ_0 and (c) τ_m as a function of Nd^{3+} concentration in EO glasses. OH^- concentration was assumed to be zero for (a) and (b), and $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ for (c).

이제까지의 결과를 종합하면 유리 내에 첨가된 Nd^{3+} 의 양이 많은 경우(>0.5 wt.%) 즉, donor간 에너지 이동이 원활하게 발생할 때의 복사 수명은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있으며

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau_{\infty}} + 9.1 \times 10^{-39} [\text{OH}^-][\text{Nd}^{3+}] \quad (14)$$

$$+ 3.9 \times 10^{-39} [\text{Nd}^{3+}]^2$$

전술한 바와 같이 얻은 상수들을 대입하여 Nd^{3+} 함량 증가에 따른 복사 수명을 예측하면 Fig. 11과 같다. 즉, 이론적 복사 수명은 Fig. 11(a)의 τ_{∞} 이나 Nd^{3+} 이온간의 cross relaxation 현상으로 인해 Fig. 11(b)의 τ_0 값을 나타내고 여기에 $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 의 OH^- 가 있을 경우 또 다시 감소하여 Fig. 11(c)에 나타난 τ_m 값을 가지게 된다. Cross relaxation의 크기는 $[\text{Nd}^{3+}]^2$ 에 비례하므로 이로 인한 복사 수명의 변화는 첨가하는 Nd_2O_3 의 농도가 증가하면 더욱 현저하게 나타남을 알 수 있다. 따라서 전체적으로 Nd^{3+} 의 농도가 낮을 때는 OH^- 의 영향도 무시할 수 없으나 농도 증가에 따라 cross relaxation에 의한 효과가 점차 증가한다.

5. 결 론

Phonon energy가 낮아 중적외선 영역의 레이저 유리의 기지로 유망한 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 계 유리에 Nd_2O_3 를 첨가하여 Nd^{3+} 이온의 형광 특성 및 Nd^{3+} 이온과 OH^- 의 반응 기구에 대하여 고찰하였다.

Nd_2O_3 의 함량이 낮을 때(0.05 wt.%) Nd^{3+} 와 OH^- 의 직접 에너지 전달 상수는 $\text{Nd}^{3+}\text{-OH}^-$ 거리(R)에 대하여 R^{-6} 에 비례하며 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 준위의 형광 감소 곡선은 시간에 따라 $\exp(-t/\tau)$ 의 관계를 나타내었다. 이 경우 $\text{Nd}^{3+}\text{-OH}^-$ 에너지 전달의 임계 전달 거리(R_c)는 0.464 nm이었다. 반면 Nd_2O_3 의 함량이 0.5 wt.% 이상일 때는 Nd^{3+} 이온간의 에너지 이동이 발생하여 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 준위의 형광 감소 곡선은 거의 전 시간 영역에서 지수적 거동을 나타내었다. 이 때 복사 수명은 $\text{Nd}^{3+}\text{-OH}^-$ 간 에너지 전달과 Nd^{3+} 간 cross relaxation 두 개 모두의 영향을 받으며 Nd^{3+} 농도가 커질수록 cross relaxation의 영향이 커짐을 알 수 있었다. 본 유리 계에서 나타나는 $\text{Nd}^{3+} : {}^4\text{F}_{3/2}$ 준위의 형광 수명은 다음 식으로 표시가 가능하다.

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau_{\infty}} + 9.1 \times 10^{-39} [\text{OH}^-][\text{Nd}^{3+}] + 3.9 \times 10^{-39} [\text{Nd}^{3+}]^2$$

REFERENCES

1. W.H. Dumbaugh and J.C. Lapp, "Heavy-Metal Oxide Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2315-2326 (1992).
2. W.H. Dumbaugh, "Heavy Metal Oxide Glasses Containing Bi_2O_3 ," *Phys. Chem. Glasses*, **27**(3), 119-123 (1986).

3. W. Huang, C.S. Ray, and D.E. Day, "Color and Selected Properties of PbO-BiO_{1.5}-GaO_{1.5} Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 1017-1024 (1994).
4. J.C. Lapp, W.H. Dumbaugh, and M.L. Powley, "Recent Advances in Heavy Metal Oxide Glass Research," *SPIE proceedings*, **1327**, 162-170 (1990).
5. F. Miyaji and S. Sakka, "Structure of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, 77-85 (1991).
6. F. Miyaji, T. Yoko, J. Jin, S. Sakka, T. Fukunaga, and M. Misawa, "Neutron and X-ray Diffraction studies of PbO-Ga₂O₃ and Bi₂O₃-Ga₂O₃ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **175**, 211-223 (1994).
7. J. Heo, C.G. Kim, and Y.S. Kim, "Characterization and X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(5), 1285-1290 (1995).
8. J. Heo, Y.B. Shin, and J.N. Jang, "Spectroscopic Analysis of Tm³⁺ in PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ Glass," *Applied Optics*, **34**(21), 4284-4289 (1995).
9. Y.B. Shin, J.N. Jang, and J. Heo, "Mid-infrared Light Emission Characteristics of Ho³⁺-doped Chalcogenide and Heavy Metal Oxide Glass," *Optical and Quantum Electronics*, **27**, 379-386 (1995).
10. H. Lin, L.W. Dechent, D.E. Day, and J.O. Stoffer, "IR Transmission and Corrosion of Lead-Bismuth Gallate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **171**, 299-303 (1994).
11. D.W. Hall, M.A. Newhouse, N.F. Borrelli, W.H. Dumbaugh, and D.L. Weudman, "Nonlinear Optical Susceptibilities of High-Index Glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **54**(14), 1293-1295 (1989).
12. K. Kamiya and H. Nasu, "Sol-Gel Preparation of Heavy Metal Oxide Glasses," *New Glass*, **10**(4), 34-40 (1995).
13. S. Jordery, M. Naftaly, A. Jha, and B.N. Samson, "Effects of Impurities in Cadmium Halide Glasses for 1.3 μm Amplifier," *J. Non-Cryst Solids*, **184**, 263-267 (1995).
14. M. Robinson, K.C. Fuller, and R.C. Pastor, "On the Origin of Optical Absorptions in Heavy Metal Fluoride Glass: I. the Absorption at 2.9 μm," *J. Non-Cryst Solids*, **110**, 279-283 (1989).
15. Y. Yan, A.J. Faber, and H. de Waal, "Luminescence Quenching by OH Groups in Highly Er-Doped Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst Solids*, **181**, 283-290 (1995).
16. H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, and D. Ehrh, "Spectroscopic Properties of Nd³⁺ ions in Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **183**, 191-200 (1995).
17. H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, and D. Ehrh, "Dehydration of Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **163**, 74-80 (1993).
18. D.R. Simons, A.J. Faber, and H. de Waal, "GeS_x Glass for Pr³⁺-doped Fiber Amplifiers at 1.3 μm," *J. Non-Cryst Solids*, **185**, 283-288 (1995).
19. R.F. Bartholomew, B.L. Butler, H.L. Hoover, and C.K. Wu, "Infrared Spectra of a Water-Containing Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(9,10), 481-485 (1980).
20. J.M. Jewell, C.M. Chaw, and J.E. Shelby, "Effects of Water Content on Aluminosilicate Glasses and the Relation to Strong/Fragile Liquid Theory," *J. Non-Cryst. Solids*, **152**, 32-41 (1993).
21. B.R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions," *Phys. Rev.*, **127**(3), 750-761 (1962).
22. G.S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions," *J. Chem. Phys.*, **37**(3), 511-520 (1962).
23. C.K. Jorgensen and R. Reisfeld, "Judd-Ofelt Parameters and Chemical Bonding," *J. Less-Common Metals*, **93**, 107-112 (1983).
24. W.K. Krupke, "Induced-Emission Cross Sections in Neodymium Laser Glasses," *IEEE J. Quantum Electronics*, **10**(4), 450-457 (1974).
25. 최용규, 허종, 류선윤, "GeO₂의 첨가가 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 유리의 안정화에 미치는 영향," *한국요업학회지*, **32**(11), 1269-1275 (1995).
26. W.T. Carnall, P.R. Fields, and K. Rajnak, "Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions; I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺," *J. Chem. Phys.*, **49**(10), 4424-4442 (1968).
27. C.B. Layne, W.H. Lowdermilk, and M.J. Weber, "Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Oxide Glasses," *Phys. Rev B*, **16**(1), 10-16 (1977).
28. M.V. Artamonova, C.H. Briskina, A.I. Burshtein, L.D. Zusman, and A.G. Skleznev, "Time Variation of Nd³⁺ Ion Luminescence and an Estimation of Electron Excitation Migration Along the Ions in Glass," *Sov Phys JETP*, **35**(3), 457-461 (1972).
29. Y.K. Voron'ko, T.G. Mamedov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov, V.P. Sakun, and I.A. Shcherbakov, "Nature of Nonradiative Excitation-Energy Relaxation in Condensed Media with High Activator Concentrations," *Sov. Phys. JETP*, **44**(2), 251-261 (1976).
30. I.A. Bondar, A.I. Burshtein, A.V. Krutikov, L.P. Mezentseva, V.V. Osiko, V.P. Sakun, V.A. Smirnov, and I.A. Shcherbakov, "Investigation of the Processes of Relaxation of Electron Excitation in Crystals for Arbitrary Relationships Between Interaction Microparameters and Concentrations of Energy Donors and Acceptors," *Sov. Phys. JETP*, **54**(1), 45-54 (1981).
31. D.L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids," *J. Chem. Phys.*, **21**(5), 836-850 (1953).
32. B. Di Bartolo, "Energy Transfer among Ions in Solids," *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, eds. B. Di Bartolo and A. Karipidou, Plenum Press, New York and London, 1984.

33. R. Reisfeld and C.K. Jorgensen, "Excited State Phenomena in Vitreous Materials," Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science Publishers B.V., 1987.
34. M. Inokuti and F. Hirayama, "Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence," *J. Chem. Phys.*, **43**(6), 1978-1989 (1965).
35. J. Chrysochoos, "Nature of the Interaction Forces Associated with the Concentration Fluorescence Quenching of Nd^{3+} in Silicate Glasses," *J. Chem. Phys.*, **61** (11), 4596-4599 (1974).
36. R. Reisfeld, "Radiative and Non-Radiative Transitions of Rare-Earth Ions in Glasses," Structure and Bonding, vol. 22, Springer-Verlag, pp. 123-175, 1975.