《연구논문》 Hankook Kwanghak Hoeji Volume 9, Number 4, August 1998
(Journal of the Optical Society of Korea - Korean Edition)

Er^{3+} 첨가 중금속 산화물 유리의 다중포논 완화와 주파수 상향 전이 현상

최용규 · 김경헌
전자통신연구원 원천기술연구본부

허 종
포항공과대학교 재료금속공학과/환경공학부

(1998년 5월 14일 받음, 1998년 6월 23일 수정본 받음)

Er_2O_3를 첨가한 $PbO\text{-}Bi_2O_3\text{-}Ga_2O_3$ 삼성분계 중금속 산화물 유리로부터 발생하는 1.5 μm와 2.7 μm 등의 형광에 대하여 복사 천이율, 형광 수명, 흡수 및 유도 방출 단면적 등을 조사하였다. 중금속 산화물 유리의 낮은 포논 에너지(~500 cm^{-1})로 인하여 기존 산화물 유리로부터 관찰할 수 없었던 형광들의 양자 효율이 크게 높아졌으며 방출 단면적도 증가하였다. 한편, 798 nm 여기광의 상향 전이를 통한 녹색과 적색의 형광이 방출됨을 확인하였고, 각 에너지 준위의 형광 수명을 이용하여 다중포논 완화(multiphonon relaxation)를 정량적으로 규명하였다. $Er^{3+}: {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 천이에 의한 녹색 형광은 기지 유리(host glass)의 밴드 갭(band gap) 흡수에 의한 비복사 천이의 영향을 받으므로 이 형광의 양자 효율을 높이기 위해서는 유리를 불활성 기체 분위기에서 용융하거나 자외선쪽 투과단이 짧은 유리 망목 형성제(glass-network former)가 첨가된 기지 조성을 선택하는 것이 바람직하다.

I. 서 론

유리 기지에 함유된 희토류 이온내 4f 에너지 준위간의 전자 천이로 인해 방출되는 형광의 양자 효율은 기지 재료의 포논 에너지(phonon energy)에 직접적인 영향을 받는다. 즉, 전자 천이가 발생하는 상위 에너지 준위와 최근접 하위 준위 사이의 간격이 작을수록 에너지는 다중포논 완화(multiphonon relaxation) 현상 때문에 빛이 아닌 열의 형태로 방출될 확률이 커지게 된다. 예를 들면, Pr^{3+} 이온내 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ 천이로 인한 1.3 μm 파장 영역의 형광은 ${}^1G_4$ 준위와 최근접 하위 준위인 ${}^3F_4$ 준위 사이의 에너지 간격이 작기 때문에($< 3000\ cm^{-1}$) 보편적인 산화물 유리 기지에서는 관찰되지 않는다.[1] 따라서 양자 효율을 높이기 위해서는 포논 에너지가 작은 기지 재료가 필요하며, 이로 인해 불화물 및 황화물 유리 등의 비산화물 유리가 적외선 레이저와 광 증폭기의 기지 재료로써 활발히 연구되고 있다.[2,3] 그러나 일반적으로 비산화물 유리는 산화물 유리에 비해 제조 공정이 복잡하고 열적, 화학적 안정성이 떨어지는 단점이 있다.

중금속 산화물 유리는 양이온의 50% 이상이 Pb와 Bi로 구성되는 유리로써 일반적으로 굴절률(~2.3)이 높으며 적외선 투과단(~8 μm)이 여타 산화물 유리에 비해 긴 파장 영역에 위치한다.[4] 특히, $PbO\text{-}Bi_2O_3\text{-}Ga_2O_3$ 삼성분계 유리는 중금속 산화물 유리 중 열적 안정성이 가장 우수하며 유리 형성 영역이 넓고 포논 에너지가 약 500 cm^{-1}으로 산화물 유리 중 가장 작아 1.3 μm 광증폭기와 적외선 레이저의 기지 재료로 유망하다.[5] 또한 이 유리의 구성 성분에 전통적인 망목 형성제가 없기 때문에 유리 형성 기구 및 분자 구조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며,[6-8] 광섬유 성형,[9] 비선형 광학 성질,[10] sol-gel 제조[11] 등에 대한 연구도 병행되고 있다.

Er^{3+} 이온은 두 파장 대역의 적외선 형광을 방출한다. 첫째는 광통신의 세 번째 투과창인 1.5 μm 영역의 형광으로 어븀 첨가 광섬유 증폭기(EDFA)에 활용되고 있다. 최근까지도 이 형광에 해당하는 $Er^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 천이의 반치폭을 넓히고 유도 방출 단면적을 향상시키기 위한 연구가 불화물 유리 및 TeO_2계 유리를 대상으로 연구되고 있다.[12,13] 둘째는 수산화기의 기본 신축 진동이 위치하는 2.7 μm 영역의 형광으로 의학용 레이저의 파장으로 응용 가능하다. 그러나 이러한 장파장 형광의 경우 다중포논 완화에 의한 비복사 천이율이 높기 때문에 보편적인 산화물 유리 기지에서는 관찰이 불가능하다. 한편, 이러한 적외선 영역의 형광외에 근적외선 파장 영역의 여기광을 사용하여 가시광 영역의 형광을 발생시키는 주파수 상향 전이(frequency upconversion) 현상도 공학적 응용도가 매우 높다.[14] 따라서 본 연구에서는 $PbO\text{-}Bi_2O_3\text{-}Ga_2O_3$ 삼성분계에서 열적으로 가장 안정한 조성인 $57PbO\text{-}25Bi_2O_3\text{-}18Ga_2O_3$ (mole%) 유리를[4] 기지 조성으로 하여 다양한 농도의 Er_2O_3를 첨가한 유리를 제조하고 유리내 Er^{3+} 이온의 제반 분광학적 특성을 분석하고 각 형광 천이의 형광 수명과 비복사 다중포논 완화 현상과의 관계를 조사하였다.

II. 실험 방법

2.1. 유리 제조

(1-X) $(46PbO\text{-}42Bi_2O_3\text{-}12Ga_2O_3)$ - (X)Er_2O_3의 조성으로 유리를 제조하였다. Er_2O_3의 양은 최소 0.05 wt%에서 최대 3.0 wt%까지 변화시켰으며 출발 물질로써 각각 99.9% 순도의 yellow PbO, α-Bi_2O_3 및 β-Ga_2O_3와 99.99% 순도의 Er_2O_3를

칭량하여 10 g 조합물을 혼합하였다. 백금 도가니를 이용하여 1390°C에서 10분 동안 용융한 후 용융액을 황동 몰드에 부어 급냉하므로써 시편을 제조하였고, 각각의 시편을 300°C에서 1시간 유지한 후 로냉하였다. Cu-K_α선을 사용한 X-선 회절 분석 결과 모든 시편들이 전형적인 비정질 상태의 회절 패턴을 나타내었다.

2.2. 흡수 스펙트럼 측정

각 시편은 $10\times10\times2$ mm^{3}의 크기로 절단, 연마하였고 이 때, 수분과의 반응을 피하기 위하여 절단 및 연마시 기름을 사용하였다. 희토류 이온의 유리 기지내 에너지 준위를 측정하고 각 흡수 천이의 진동 강도를 계산하기 위하여 UV/VIS/NIR spectrophotometer(Perkin-Elmer Lambda 19)로 400~2500 nm의 파장 범위에 걸쳐 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

2.3. 형광 스펙트럼과 형광 수명 측정

Ar^+ 레이저 또는 Ar^+ 레이저로 구동되는 Ti-sapphire 레이저를 여기 광원으로 사용하였다. 형광 방출 스펙트럼은 컴퓨터로 제어되는 분광기(monochromator), 검출기, 록인 앰프(lock-in amplifier)를 이용하여 측정하였다. 검출기는 형광의 파장 영역에 따라 PMT, InGaAs 또는 액체 질소로 냉각한 InSb 검출기 등을 사용하였다. 형광 수명은 디지털 오실로스코프(digitizing oscilloscope; Hewlett-Packard 54501A)를 사용하여 측정하였다. 이 때, 여기 광을 시편의 모서리에 조사하였고 이를 통해 희토류 이온으로부터 방출되는 형광의 시편내 이동 거리를 감소시키므로써 형광의 재흡수를 최소화하고자 하였다.

2.4. Judd-Ofelt 분석

광학적 진동 강도(optical oscillator strength)는 흡수 스펙트럼에서 다음 식으로부터 계산하였다.

$$f_{meas} = 4\pi\varepsilon_o \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \frac{A(\lambda)}{\lambda^2} d\lambda \tag{1}$$

위 식에서 N은 첨가한 희토류 이온의 농도, $A(\lambda)$는 파장 λ에서의 흡수계수이다. 또한 ε_0, m, c 및 e는 각각 유전율(permittivity) 상수, 전자의 질량, 광속 및 전자의 전하량을 의미한다.

희토류 이온의 4f 껍질 내부에 존재하는 임의의 두 에너지 준위간 전자 천이는 전기 쌍극자(electric dipole), 자기 쌍극자(magnetic dipole) 및 전기 사극자(electric quadropole) 등의 전기 및 자기적 다중극자(multipole)의 상호 작용에 의하여 발생한다. 그러나 일반적으로 전기 쌍극자간의 반응이 우세하며, 이 경우 Judd-Ofelt 분석[15,16]으로 임의의 기지에 포함되어 있는 희토류 이온의 4f 궤도내 전자 에너지 준위간 복사 천이 확률을 계산할 수 있다. 고립된 희토류 이온의 4f 준위들은 같은 반전성(parity)을 가지므로 전기 쌍극자 천이가 금지된다. 그러나 액체나 고체내에 존재하는 경우 결정장(crystal field)의 영향으로 인해 다른 반전성을 갖는 $4f^{n-1}5d$ 준위에 의해 섭동되며 이 때문에 4f-4f 에너지 준위간 전기 쌍극자 반응(forced electric dipole-dipole interaction)이 유발된다.

전기 쌍극자 선 강도(S_{ed})와 자기 쌍극자 선 강도(S_{md})를 고려한 임의 에너지 준위 aJ와 bJ' 사이의 진동 강도($f(aJ;bJ')$)는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$f(aJ;bJ') = \frac{8\pi^2 mc}{3he^2\lambda_0(2J+1)} (\chi_{ed} S_{ed} + \chi_{md} S_{md}) \tag{2}$$

여기서 λ_0 및 J는 각각 천이의 평균 파장 및 총 각운동량 양자수이다. χ_{ed}와 χ_{md}는 각각 전기 쌍극자와 자기 쌍극자의 국부장 수정 인자(local field correction factor)이다. 선 강도(S_{ed})는 Judd-Ofelt 이론에 의하여 다음 식으로 표현된다.

$$S_{ed} = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S,L)J || U^{(t)} || (S',L')J' \rangle|^2 \tag{3}$$

위 식에서 $U^{(t)}$는 이중 환산된 단위 텐서 연산자(doubly reduced unit tensor operator)이며 본질적으로 두 에너지 준위의 전자 배치에 의하여 결정되므로 기지 재료와 무관한 값을 가지므로 Er^{3+} 이온의 경우, Weber의 계산 결과를[17] 사용하였다. Ω_t는 Judd-Ofelt 강도 인자로서 기지 재료의 구조와 성분에 따라 다른 값을 갖는다. 자기 쌍극자 선 강도(S_{md})는 J의 변화가 0 또는 ±1이 아니면 발생하지 않으며 아래와 같은 식으로 주어진다.

$$S_{md} = |\mu_B|^2 |\langle (S,L)J || L+2S || (S',L')J' \rangle|^2 \tag{4}$$

위 식에서 μ_B는 보어 자자(Bohr magneton)이다. 식 (1)과 식 (2)를 이용하여 최소자승법으로 $\Omega_t(t=2,4,6)$을 구할 수 있다. 한편, 두 준위, aJ'와 bJ간의 복사 천이 확률은 선 강도와 다음과 같은 관계를 나타낸다.

$$A(aJ';bJ) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \frac{64\pi^4}{3h(2J'+1)\lambda_0^3} (\chi_{ed} S_{ed} + \chi_{md} S_{md}) \tag{5}$$

III. 실험 결과

그림 1은 Er^{3+} 첨가 $PbO\text{-}Bi_2O_3\text{-}Ga_2O_3$ 유리의 흡수 스펙트럼이다. 이러한 흡수 스펙트럼으로부터 확인된 각 준위의 에너지를 그림 2에 개략적으로 나타냈다. Judd-Ofelt 분석은 각각 1.0, 1.5, 2.0 wt%의 Er_2O_3를 첨가한 시편을 이용하여 실시하였다. 최소자승법을 통하여 구한 Judd-Ofelt 강도 인자는 각각 $\Omega_2=(4.73\pm0.17)\times10^{-20}$, $\Omega_4=(1.31\pm0.07)\times10^{-20}$, $\Omega_6=(0.94\pm0.08)\times10^{-20}$ cm^{2}이었으며 이 인자들을 사용하여 계산한 진동 강도(f_{cal})를 실측한 진동 강도(f_{meas})와 함께 표 1에 나타냈다. 이 때, 최소자승법의 정확도를 평가하기 위해 $\sqrt{(f_{meas}-f_{cal})^2/f_{meas}^2}$ 값을 계산한 결과, 1.9%로서 여타 산화물 기지를 대상으로 계산 결과보다 양호했다.[18] 표 2는 전기 쌍극자 모멘트에 의한 복사 천이율(A_{ed}), 자기 쌍극자 모멘트에 의한 복사 천이율(A_{md})의 계산 결과이다. 중금속 산화물 유리내 Er^{3+} 이온의 복사 천이율은 실리카 유리나 ZBLAN 유리 기지에 비하여 큰 값을 나타내며[19] 이는 중금속 산화물 유리의 굴절률이 크기 때문이다.

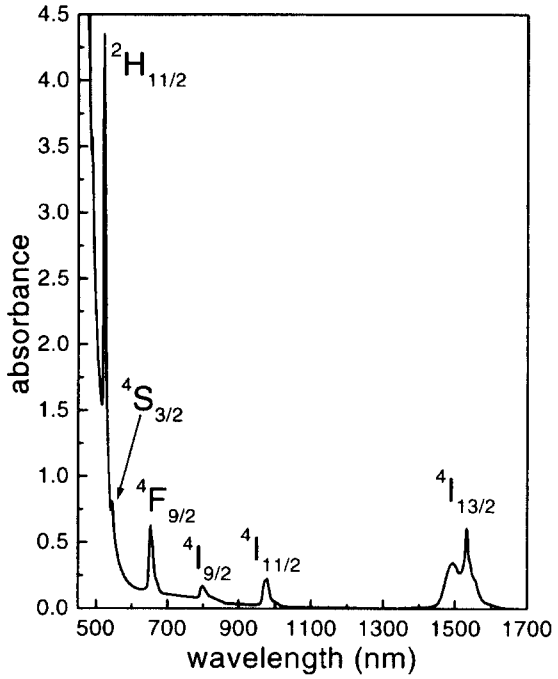

그림 1. 1.5 wt% Er_2O_3를 첨가한 중금속 산화물 유리의 흡수 스펙트럼. $^4S_{3/2}$ 준위의 위치가 기지 유리의 단파장쪽 흡수단과 겹쳐 있음을 보여준다.

Er^{3+} 내 $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 천이에 의해 발생하는 2.73 μm 형광의 경우(그림 3) 형광 스펙트럼의 모양이 수산화기에 의하여 왜곡될 수 있으므로 유도 방출 단면적은 다음 식을 사용하여 계산하였다.[20]

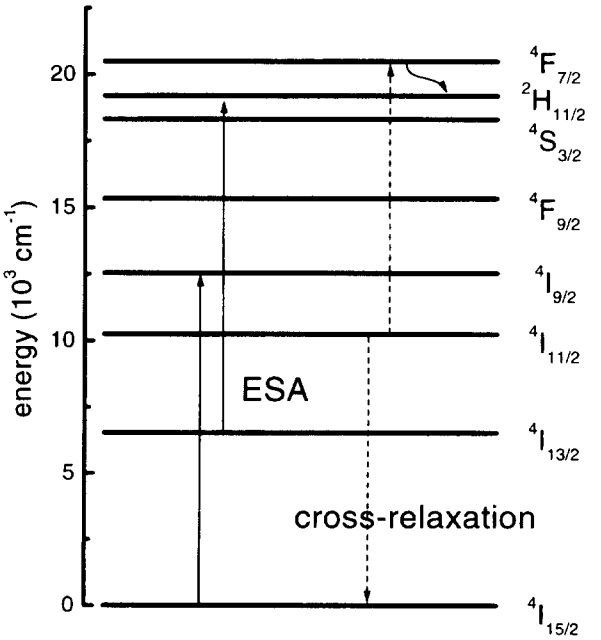

그림 2. 중금속 산화물 유리내 Er^{3+} 이온의 전자 에너지 준위의 개략도. $^4I_{9/2}$ 준위(798 nm)로 여기하였을 때 상향 전이의 기구로써 여기광의 여기 상태 흡수와 $^4I_{11/2}$ 준위에서의 교차 완화를 도시하였다.

표 1. 측정한 진동 강도(f_{meas})와 계산한 진동 강도(f_{cal})

level	peak wavelength (nm)	f_{meas} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})
$^4I_{13/2}$	1532	2.63	1.87, 0.73*
$^4I_{11/2}$	977	0.85	0.90
$^4I_{9/2}$	798	0.59	0.44
$^4F_{9/2}$	652	3.14	3.20
$^4S_{3/2}$	546	0.51	0.69
$^4H_{11/2}$	521	13.5	13.4

*magnetic dipole oscillator strength

표 2. 전기 쌍극자 유도 복사 천이율(A_{ed}), 자기 쌍극자 유도 복사 천이율(A_{md}), 총 복사 천이율($A(J:J')$), 계산한 형광 수명(τ_{cal}) 및 측정한 형광 수명(τ_{mea}), 형광 수명은 0.05 wt% Er_2O_3를 첨가한 시편을 이용하여 측정하였다

transition	energy difference (cm^{-1})	A_{ed} (s^{-1})	A_{md} (s^{-1})	$A(J:J')$ (s^{-1})	τ_{cal} (μs)	τ_{mea} (μs)
$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	6527	327	112	439	2278	4160
$^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	10235	451		451	1919	910
$^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	3664	52	18	70		
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	12516	390		390	1901	18
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	6006	134		134		
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	2296	–	~2	~2		
$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	15337	4087		4087	221	59
$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	8810	232		232		
$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	5102	206		206		
$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	2821	11		11		
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	18315	3338		3338	201	24
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	11788	1368		1368		
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	8080	106		106		
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	5799	167		167		
$^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	19194	23094		23094	43	

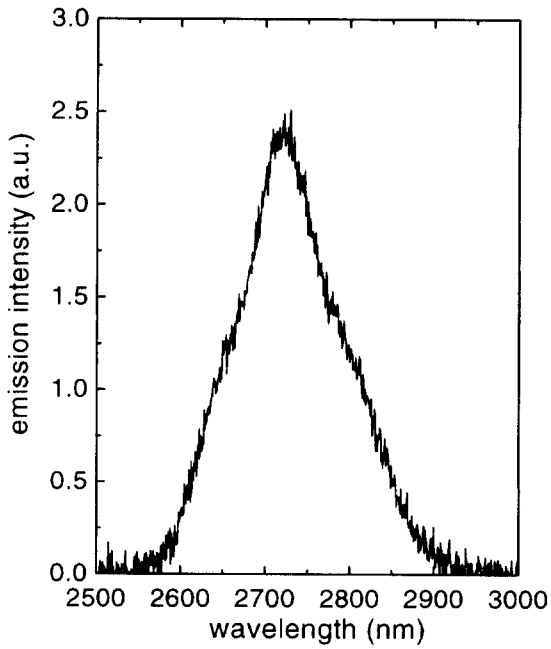

그림 3. 0.05 wt% Er_2O_3를 첨가한 유리로부터 발생하는 2.7 μm ($^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 천이) 형광 스펙트럼.

$$\sigma_e = \frac{A}{8\pi c n^2}\frac{\lambda_p^4}{\Delta\lambda} \tag{6}$$

위 식에서 λ_p와 $\Delta\lambda$는 각각 형광의 최대 파장과 유효 반치폭이다. $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 천이와 $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 천이의 방출 단면적은 다음과 같은 Ladenburg-Fuchtbauer 식을 사용하여 계산하였다.[21]

$$A = \frac{8\pi n^2}{c^2}\int \nu^2 \sigma_e(\nu) d\nu \tag{7}$$

큰 흡수 단면적을 갖는 준위로부터 바닥 준위로의 천이시 발생하는 형광은 복사 포획(radiation trapping) 현상에 의하여 형광 스펙트럼의 모양이 왜곡될 가능성이 있으므로 이를 확인하기 위하여 검출기의 파장에 대한 민감도가 보정된 흡수 스펙트럼으로부터 다음과 같은 McCumber 관계식을 사용하여 $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 천이의 유도 방출 스펙트럼을 구했다.[22]

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu)\exp\left(\frac{E_0 - h\nu}{kT}\right) \tag{8}$$

여기서 E_0는 Miniscalco와 Quimby[23]를 참고하여 계산하였으며 중금속 산화물 유리 기지에서 계산된 결과는 6.554×10^6 cm^{-1}이었다. 그림 4에 1.5 μm 파장 대역의 흡수 단면적과 Ladenburg-Fuchtbauer 식과 McCumber 식을 이용하여 구한 방출 단면적을 도시하였다. 방출 천이의 중심 파장인 1533 nm 부근에서 스펙트럼이 서로 일치함을 알 수 있다. 주요 천이의 흡수 및 방출 단면적의 값을 표 3에 나타냈다. 1.5 μm와 2.7 μm 형광의 반치폭이 실리카와 실리케이트 유리의 경우보다 큼에도 불구하고 각 천이의 방출 단면적 역시 큰 값을 나타냈으며 이는 중금속 산화물 유리의 굴절률과 이 유리에서 Er^{3+} 이온의 복사 천이율이 크기 때문이다.

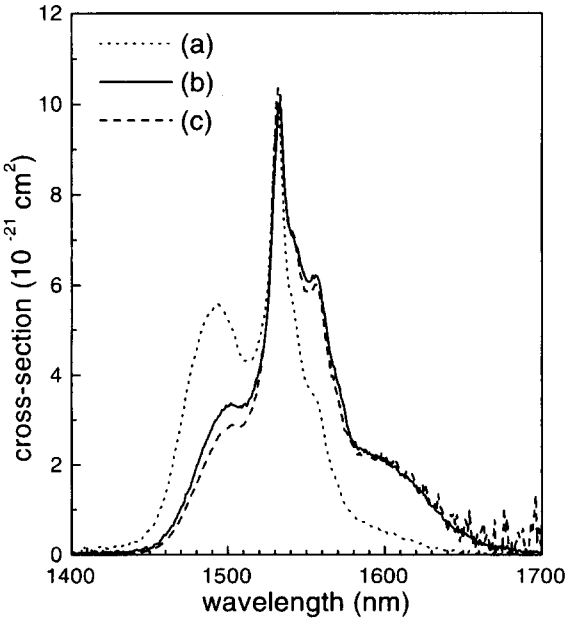

그림 4. $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 천이의 흡수 및 방출 단면적 스펙트럼. (a) 흡수 단면적, (b) 식 (7)을 이용한 방출 단면적 및 (c) 식 (8)을 이용한 방출 단면적.

표 3. 일부 천이의 peak wavelength (λ_p), 유효 반치폭($\Delta\lambda$), 흡수 단면적(σ_a) 및 방출 단면적(σ_e)

transition	absorption		emission		
	λ_p (nm)	σ_a (10^{-21} cm^2)	λ_p (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	σ_e (10^{-21} cm^2)
$^4I_{13/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$	1532	9.8	1533	61.9	10.3
$^4I_{11/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$	977	3.2	978	38.6	2.9
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	798	1.6			
$^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$			2729	151	6.5

한편, 798 nm 파장으로 여기하였을 때 발생하는 상향 전이에 의한 녹색과 적색의 형광을 관찰하였다(그림 5). 각각의 형광은 $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(524 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(547 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(664 nm) 천이로 인하여 발생한다. 이러한 상향 전이의 가능한 기구는 첫째, $^4I_{13/2}$ 준위로부터 $^2H_{11/2}$ 준위로의 여기 상태 흡수와 둘째, $^4I_{11/2} : {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} : {}^2H_{11/2}$에 의한 교차 완화(cross-relaxation)이며 그림 2에 이러한 기구를 도시하였다.[24]

형광 수명은 이온간 에너지 전달이 거의 없는 낮은 농도인 0.05 wt% Er_2O_3가 첨가된 샘플로부터 측정하였다. 비지수적 거동을 보인 $^4I_{11/2}$과 $^4I_{13/2}$ 준위의 형광 수명은 형광 감소 곡선과 율 방정식(rate equation)으로부터 계산하였고 나머지 준위의 형광 수명은 형광의 세기가 초기의 1/e로 감소하는 시간으로써 결정하였다. 측정한 형광 수명을 이론적 형광 수명과 함께 표 2에 나타냈다. 이를 이용하여 계산한 각 준위의 비복사 천이율을 최근접 하위 준위와의 에너지 간격에 대비하여 도시하였다(그림 6). 각 준위에서의 비복사 천이율은 한 직선 상에 비교적 정확히 위치하고 있으나 화살표로 표시한 $^4S_{3/2}$ 준

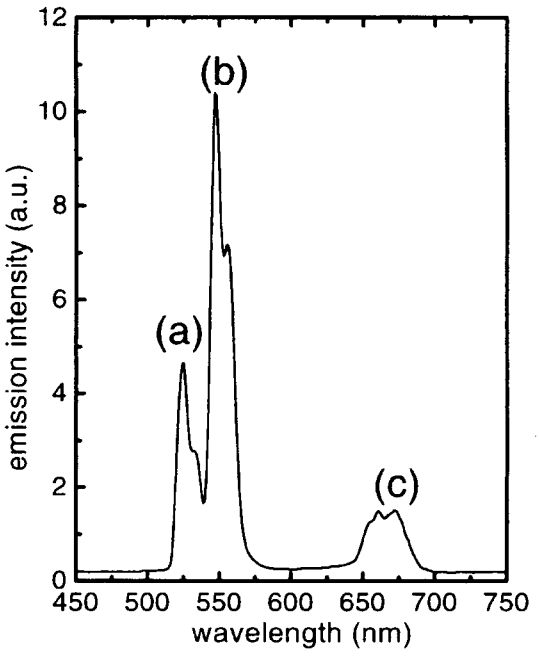

그림 5. 0.05 wt% Er_2O_3를 첨가한 유리에서 발생하는 798 nm 여기광에 의한 주파수 상향 전이 스펙트럼. (a) $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(534 nm), (b) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(547 nm), (c) $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(664 nm).

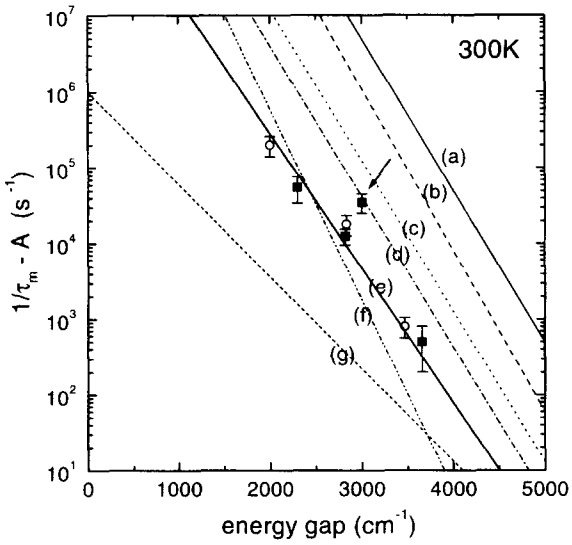

그림 6. 다양한 유리에 포함된 희토류 이온의 에너지 간격에 대한 다중포논 완화 속도. (a) phosphate, (b) silicate, (c) germanate, (d) tellurite, (e) 중금속 산화물 유리로써 굵은 직선과 원 기호는 참고 문헌 [5]에서 인용한 것이며 사각형 기호는 본 연구에서 측정한 결과 데이터, (f) ZBLA, (g) La-Ga(or Al)-S 유리. 화살표로 표시한 $^4S_{3/2}$ 준위의 비복사 천이율이 굵은 직선에서 크게 벗어나 있다.

위의 비복사 천이율은 크게 벗어나 있음을 알 수 있다.

IV. 고 찰

Er_2O_3의 농도가 낮은 유리에서는 희토류 이온간 에너지 전달에 의한 비복사 천이 확률이 적으며 따라서 희토류 이온의 4f 준위간 전자 천이의 양자 효율은 다중포논 완화에 의하여 좌우된다. 즉, 다중포논 완화의 크기(W_{MP})는 최근접 하위 에너지 준위와의 간격(ΔE)에 대하여 다음과 같은 식으로 표현된다.[25]

$$W_{MP} = W_0 exp(-\alpha \Delta E) \tag{9}$$

위 식은 결정장의 영향을 약하게 받는 모든 희토류 이온의 4f-4f 천이에 대하여 적용이 가능하다. 한편 실험적으로 특정 에너지 준위에서의 비복사 천이율(W_{NR})은 다음 식으로 구할 수 있다.[5]

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_{mea}} - \frac{1}{\tau_{cal}} \tag{10}$$

위 식을 이용하여 계산한 Er^{3+} 이온내 전자 천이의 비복사 천이율은 한 직선위에 비교적 정확히 위치하며(그림 6) 대부분의 비복사 천이가 다중포논 완화에 기인하고 그 크기 또한 여타 산화물 유리보다 작음을 알 수 있다. 이는 중금속 산화물 유리를 기지로 사용하였을 경우, 높은 양자 효율을 얻을 수 있음을 의미한다. 한편, 그림 6에서 화살표로 표시한 $^4S_{3/2}$ 준위의 비복사 천이율은 직선에서 크게 벗어나 있다. 따라서 이 천이에 다중포논 완화 이외의 비복사 천이가 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. $^4S_{3/2}$ 준위는 중금속 산화물 유리 기지의 단파장쪽 흡수단의 꼬리 부분에 위치한다(그림 1). 따라서 이 준위의 에너지는 기지 유리의 밴드 갭 에너지와 공명되며 기지 유리의 전자 여기(electronic excitation)를 통한 비복사 천이의 가능성이 존재한다. 즉, 중금속 산화물 유리내 Er^{3+} 이온의 $^4S_{3/2}$ 준위로부터 발생하는 비복사 천이의 기구로써 다중포논 완화(약 5000 s^{-1})와 기지 조성의 밴드 갭으로의 에너지 전달(약 30000 s^{-1})이 동시에 작용하는 것으로 생각된다. 따라서 상향 전이로 인해 발생하는 녹색 형광의 양자 효율을 높이기 위해서는 SiO_2나 GeO_2같은 자외선 쪽 투과단이 짧은 유리 망목 형성제를 소량 첨가하거나 유리 제조시 불활성 기체 분위기에서 용융하여 단파장쪽 투과단을 짧은 파장쪽으로 이동시키는 것이 바람직하다.[5]

V. 결 론

$PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ 삼성분계 중금속 산화물 유리에 첨가된 Er^{3+} 이온으로부터 발생하는 1.5 μm와 2.7 μm 파장의 적외선 영역 형광과 800 nm 대역 여기광에 의한 상향 전이로부터 발생하는 녹색과 적색 형광의 양자 효율은 기존 산화물 유리에 비해 현저히 향상되었다. 따라서 불화물과 황화물 유리보다 용이한 제조 공정과 불화물계 유리와 비슷한 수준인 낮은 포논 에너지로 인하여 중금속 산화물 유리는 희토류 이온 레이저의 기지로써 유망하다. Er^{3+} : $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 천이에 의한 녹색의 형광은 기지 유리의 밴드 갭 흡수에 의한 비복사 천이로부터 큰 영향을 받으므로 이 형광의 양자 효율을 높이기 위해서는 유리를 불활성 기체 분위기에서 용융하거나 자외선쪽 투과단이 짧은 망목 형성제를 첨가한 기지 조성을 선택하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 정보통신부의 일부 재정적 지원에 의하여 이루어졌으며 본 논문의 작성에 도움을 주신 전자통신연구원의 이일항 박사께 감사드립니다.

참고문헌

[1] D. R. Simons, A. J. Faber and H. de Waal, Opt. Lett. **20**(5), 468 (1995).
[2] W. G. Jordan, A. Jha, M. Lunt, S. T. Davey, R. Wyatt and W. J. Rothwell, J. Non-Cryst. Solids **184**, 5 (1995).
[3] S. P. Morgan, D. Furniss, A. B. Seddon and M. W. Moore, J. Non-Cryst. Solids **213 & 214**, 72 (1997).
[4] W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc. **75**(9), 2315 (1992).
[5] Y. G. Choi and J. Heo, J. Non-Cryst. Solids **217**, 199 (1997).
[6] F. Miyaji and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids **77**, 134 (1991).
[7] F. Miyaji, T. Yoko, J. Jin, S. Sakka, T. Fukunaga and M. Misawa, J. Non-Cryst. Solids **175**, 211 (1994).
[8] Y. G. Choi, J. Heo and V. A. Chernov, J. Non-Cryst. Sol-

ids **221**, 199 (1997).
[9] H. Lin, L. W. Dechent, D. E. Day and J. O. Stoffer, J. Non-Cryst. Solids **171**, 299 (1994).
[10] D. W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borrelli, W. H. Dumbaugh and D. L. Weudman, Appl. Phys. Lett. **54**(14), 1293 (1989).
[11] K. Kamiya and H. Nasu, New Glass **10**(4), 34 (1995).
[12] H. Ono, M. Yamada, T. Kanamori, S. Sudo and Y. Ohishi, OECC '97 Seoul, July, 9D-42 (1997).
[13] S. Tanabe, J. D. Prohaska and E. Snitzer, 99th Annual Meeting of Am. Ceram. Soc. Cincinnati, May, G-055-97 (1997).
[14] S. C. Goh, J. Non-Cryst. Solids **161**, 227 (1993).
[15] B. R. Judd, Phys. Rev. **127**(3), 750 (1962).
[16] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37**(3), 511 (1962).
[17] M. J. Weber, Phys. Rev. **157**(2), 262 (1967).
[18] X. Zou and T. Izumitani, J. Non-Cryst. Solids **162**, 68 (1993).
[19] M. P. Hehlen, N. J. Cockroft, T. R. Gosnell and A. J. Bruce, Phys. Rev. B **56**(15), 9302 (1997).
[20] C. Li, C. Wyon and R. Moncorge, IEEE J. Quant. Electro. **28**(4), 1209 (1992).
[21] S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway and W. F. Krupke, IEEE J. Quant. Electro. **28**(11), 2619 (1992).
[22] D. E. McCumber, Phys. Rev. **136**(4A), A954 (1964).
[23] W. J. Miniscalco and R. S. Quimby, Opt. Lett. **16**(4), 258 (1991).
[24] S. Inoue, A. Nukui, K. Soga, and A. Makishima, J. Am. Ceram. Soc. **77**(9), 2433 (1994).
[25] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk and M. J. Weber, Phys. Rev. **16**(1), 10 (1977).

Multiphonon relaxation and frequency upconversion of Er^{3+} ions in heavy metal oxide glasses

Yong Gyu Choi and Kyong Hon Kim
Telecommunication Basic Research Laboratory
Electronics and Telecommunications Research Institute

Jong Heo
Department of Materials Science and Engineering/School of Environmental Engineering
Pohang University of Science and Technology

(Received May 14, 1998, Revised manuscript received June 23, 1998)

Ternary heavy metal oxide glasses in the PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3 system doped with Er_2O_3 were prepared and their spectroscopic properties, such as radiative transition probability, calculated and measured radiative lifetimes and cross-sections of 1.5 μm and 2.7 μm emissions were analyzed. Enhanced quantum efficiencies of some electronic transitions were evident mainly because of the low vibrational phonon energy (~500 cm^{-1}) inherent in the host glasses. This seems to be the main reason for obtaining the 2.7 μm luminescence which is normally quenched in the conventional oxide glasses. In addition, green and red fluorescence emissions were observed through the frequency upconversion processes of the 798 nm excitation. Non-radiative transition due to the multiphonon relaxation is a dominant lifetime-shortening mechanism in the 4f-4f transitions in Er^{3+} ion except for the $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition where a non-radiative transfer to band-gap excitation of the host glasses is dominant. Melting of glasses under an inert gas atmosphere and (or) addition of the typical glass-network former into glasses is necessary in order to enhance the quantum efficiency of the transition.