

## Er<sup>3+</sup> 첨가 유리의 1.55 μm 형광특성에 미치는 Thermal Poling의 영향

이태훈 · 정운진 · 허 종<sup>†</sup>

포항공과대학교 신소재공학과 광전자유리재료연구소  
(2003년 2월 15일 접수; 2003년 4월 14일 승인)

## Effect of Thermal Poling on the 1.55 μm Emission Characteristics of Er<sup>3+</sup>-doped Glasses

Tae Hoon Lee, Woon Jin Chung, and Jong Heo<sup>†</sup>

Photonic Glasses Laboratory, Department of Materials Science and Engineering,  
Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea  
(Received February 15, 2003; Accepted April 14, 2003)

### 초 록

1.55 μm 파장대 광증폭용 재료의 이득 파장대역 증대를 목적으로 Er<sup>3+</sup> 첨가 유리에 대해 thermal poling이 형광스펙트럼의 반가폭(full width at half maximum)에 미치는 영향을 분석하였다. 텔루라이트 유리(TeO<sub>2</sub>-ZnO)의 경우 poling 후 약 6%의 형광 반가폭 증가가 관찰된 반면 다른 유리에서는 감소하거나 변화가 없었다. 이와 같은 형광스펙트럼의 변화는 알려진 바와 같이 poling으로 인해 유리내에 생성된 전하 결핍층과 이러한 결핍층에 발생하는 잔류 정전기장 때문으로 판단된다. 실리케이트 등과 같은 다른 유리와는 달리 텔루라이트 유리에서만 Er<sup>3+</sup>의 형광 반가폭이 증가한 것은 유리를 구성하고 있는 TeO<sub>4</sub>에 존재하는 비공유 전자쌍과 밀접하게 관련되어 있을 것으로 추측된다.

### ABSTRACT

Effect of the thermal poling on the 1.55 μm emission spectra in various Er<sup>3+</sup>-doped glasses was investigated with a special attention on the changes in the values of FWHM(Full Width at Half Maximum) intensity. Tellurite glasses poled at 280°C with an electric voltage of 4 kV resulted in an approximately 6% increase in FWHM values compared with their unpoled counterparts. On the other hand, values for glasses, such as aluminosilicate, sulfide and chalcogenide, either decreased or remained unchanged. The characteristic results from tellurite glasses are most probably due to the presence of lone-pair electrons in the TeO<sub>4</sub> bi-pyramidal units that form the main network structure of tellurite glasses.

**Key words :** Thermal poling, Glasses, Er<sup>3+</sup>, Emission spectrum, Optical amplification

### 1. 서 론

현대의 광통신은 실리카 광섬유에서 신호광의 광손실이 가장 낮은 파장영역인 1530~1570 nm 영역(C-band)을 사용하고 있다. 또한 원거리 광통신에서는 광섬유에 의한 신호광의 흡수 손실을 보상하기 위해 희토류 이온인 Er<sup>3+</sup> 이온을 이용한 광증폭소자인 EDFA(Erbium-Doped Fiber Amplifiers)가 가장 널리 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 한편 최근 들어 정보 전달량의 폭주로 인해 기존의 C-band 이외의 다양한 파장영역으로 확대할 필요성이 대두되었으며 이와 동시에 WDM(Wavelength Division Multiplexing) 기술의 발전을 통해 C-band내 사용가능한 채널수를 증가시키는 노력이 병행되고 있다.<sup>2,3)</sup> 특히 현재의 시스템내에서 채널수를

증가 시키는 경우 연구개발에 필요한 시간을 대폭 줄일 수 있어 단기간내에 광통신 용량을 획기적으로 증가시킬 수 있다. 이를 위해서는 실리카 유리 대신에 텔루라이트(tellurite) 유리를 기지재료로 사용하여 EDFA를 제조하는 방법이 연구되고 있으며 이 경우 실리카 유리에 비해 이득 대역폭이 넓어지게 되어 채널수를 증가시킬 수 있다.<sup>4)</sup> 한편 다양한 형태의 WDM 광결합기(optical coupler)를 이용해 여러 종류의 EDFA를 결합한 연구도 발표되었다.<sup>5)</sup>

EDFA는 Er<sup>3+</sup>의 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>와 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 준위간 유도방출을 이용하여 증폭기능을 수행하며 형광스펙트럼의 넓어짐(broadening) 현상은 크게 다음 두 가지 요인에 의해 발생한다. 첫째, 전술한 두개의 준위는 희토류 이온 주위의 결정장(crystal field)으로 인해 각각 여러 개의 스타크 준위(Stark level)로 나누어지게 되며 주변 결정장의 대칭성에 따라 각각 최대 7개와 8개의 준위로 분리된다.<sup>6)</sup> 둘째, 결정체에 비해 유리에서는 분자구조의 불규칙성으로 인해 희토류 이온 주변의 결정장이 다양하게 변화하게 되며 이에 따라

<sup>†</sup>Corresponding author : Jong Heo  
E-mail : jheo@postech.ac.kr  
Tel : +82-54-279-2147 Fax : +82-54-279-5872

각각의 스타크 준위의 분리폭이 조금씩 달라져 결과적으로 inhomogeneous broadening 현상이 나타난다.<sup>6,7)</sup> 일반적으로 동일 조성의 유리를 대상으로 할 경우 형광스펙트럼의 모양은 결국 희토류 이온 주위 결정장의 대칭성 및 그 분포에 의해 결정된다.

한편 Myers 등<sup>8)</sup>은 실리카 유리를 250~325°C로 가열한 상태에서 3~5 kV의 전압을 인가하면 SHG(Second Harmonic Generation)현상과 같은 비선형 광학 효과가 발생함을 발견하였다. 이러한 thermal poling은 공간전하분극(space charge polarization) 현상을 야기하는데<sup>9-11)</sup> 즉, poling에 의해 양극쪽 유리표면에 공간전하 결핍층(space charge depletion layer)이 형성되고 이로 인해 강한 정전기장이 생성되며 이것이 유리의 대칭성(centrosymmetry)을 파괴하면서 비선형 광학 효과가 발생하게 된다. 현재까지 thermal poling은 희토류 이온이 첨가되지 않은 유리를 이용하여 SHG 현상의 발현과 기구분석에 국한되어 연구되어왔다. 하지만 만약 희토류 이온이 첨가된 유리를 thermal poling 하게 되면, 희토류 이온의 형광특성에 영향을 주는 결정장의 변화가 유발될 것이며 결과적으로 형광특성이 변화할 것으로 예상할 수 있다. 이러한 점에 착안하여, 본 연구에서는 thermal poling 방법을 이용하여 EDFA용 활성화 이온인 Er<sup>3+</sup>가 첨가된 유리의 형광스펙트럼의 반가폭 변화를 관찰하였고, 이를 바탕으로 광대역 광증폭기로의 응용 가능성을 최초로 고찰하였다.

## 2. 실험방법

산화물 유리와 비산화물 유리에서의 poling 효과를 측정하기 위해 Table 1과 같은 조성의 유리를 제조하였다. 텔루라이트 유리의 경우 비선형 광학효과가 가장 큰 것으로 알려진 조성 및 poling 조건을 이용하였는데,<sup>12)</sup> 이는 서론에서 설명한 바와 같이 비선형광학효과와 세기에 비례하여 희토류 이온의 형광특성이 변화될 것으로 예측되기 때문이다. 실리카 계열의 유리의 경우도 같은 이유로 알칼리 이온의 함량이 높은 조성을 사용하였고, 황화물 유리 및 칼코할라이드 유리(chalcohalide glass)의 조성은 희토류 이온 첨가 광증폭기로 연구되고 있는 유리조성을

참고로 선택하였다.<sup>13,14)</sup> 산화물 유리의 경우 순도 99.9% 이상의 시약을 사용하여 제조하였다. 규산염 유리는 백금도가니를 이용하여 1600°C에서 1시간동안 용융한 후 청동 몰드에서 급랭하여 제조하였고, 텔루라이트 유리는 금도가니를 이용하여 900°C에서 20분 동안 용융한 후 역시 청동 몰드에서 급랭하였다. 비산화물 유리는 OH<sup>-</sup>와 O<sub>2</sub> 등의 불순물로부터의 오염을 막기 위해 Ar 분위기의 글로브 박스내에서 순도 99.99% 이상의 원료물질을 사용하여 청량하였다. 청량된 원료물질은 실리카 앰플에 충전 후 밀봉하였고 교반로를 이용하여 950°C에서 12시간동안 용융 후 급랭하였다. 이렇게 제조한 시편들은 모두 유리전이온도 부근에서 소둔(annealing)하였고, 산화물 유리의 경우 10 mm×10 mm×1 mm, 비산화물 유리는 직경 10 mm, 두께 2 mm로 자른 후 표면을 광학 연마하였다.

유리시편의 thermal poling은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 전극을 유리시편의 표면에 접촉시킨 후 특정 온도에서 수백 V에서 수 kV까지 전압을 가하면서 일정시간 동안 유지하였다. 이 후 전압을 일정하게 유지한 채로 상온으로 급랭하였다. 각 유리에 대한 poling 조건은 Table 1에 나타난 바와 같다. 일반적으로 poling 온도는 유리전이온도보다 수십도 정도 낮은 온도로 유지할때 최고의 poling 효과를 나타내므로<sup>12)</sup> 본 실험에서는 이를 기초로 각 유리의 poling 온도를 결정하였다. 또한 각각의 온도에서 최대의 poling 효과를 얻기 위해 각 유리의 파괴전압(breakdown voltage) 보다 수십 볼트 낮은 전압을 적용하였다. 형광 스펙트럼은 Ar<sup>+</sup> 레이저로 펌핑된 Ti-sapphire 레이저에서 발생한 800 nm의 여기광원을 chopper로 변조하여 사용하였다. 이를 시편에 주사하여 Er<sup>3+</sup> 이온을 <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 준위로 여기 시킨 후 방출되는 형광을 1/4 m monochromator와 PIN 및 InSb detector를 이용하여 측정하였다. 모든 시편은 공간전하분극이 형성된다고 고려되는 양극쪽 표면에 여기광을 입사하여 실험하였고, 동일한 시편에 대하여 poling전과 후의 형광스펙트럼을 얻은 후 반가폭의 변화를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Er<sup>3+</sup> 이온을 800 nm 파장의 여기광원으로 펌핑하면 <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>

Table 1. Composition of Glasses and Conditions for Thermal Poling

Samples	Composition (mole %)	Er <sup>3+</sup> conc. (mole%)	Poling temp. (°C)	Voltage (V)	Duration (h)
SNA-1	70SiO <sub>2</sub> -25Na <sub>2</sub> O-5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	300	600	12
SNA-2	70SiO <sub>2</sub> -25Na <sub>2</sub> O-5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	350	550	12
SLA	70SiO <sub>2</sub> -25Li <sub>2</sub> O-5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	300	600	12
TZ-1	70TeO <sub>2</sub> -30ZnO	1	280	3000	0.5
TZ-2	70TeO <sub>2</sub> -30ZnO	1	280	4000	0.5
GGAS	Ge <sub>30</sub> -Ga <sub>1</sub> -As <sub>8</sub> -S <sub>61</sub>	0.1	300	1500	24
GGAS-KBr	70(Ge <sub>0.25</sub> -As <sub>0.10</sub> -S <sub>0.65</sub> )-15GaS <sub>3/2</sub> -15KBr	0.1	300	120	24

준위로 여기 되고 비복사 또는 복사천이에 의해  $^4I_{13/2}$  준위로 떨어진 후  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  천이를 통해 1.55 μm 형광을 방출한다. 따라서 형광스펙트럼의 모양을 결정하는 가장 중요한 인자는  $^4I_{13/2}$ 과  $^4I_{15/2}$  준위내 스타크 준위들의 위치 및 그 분포이며 전술한 바와 같이 이러한 위치 및 분포는 주변의 결정장에 의해 크게 좌우된다.

한편 thermal poling시 고온에서 전기장이 인가되면 부도체인 유리내에 전류가 흐르게 되는데 이는 유리내에 함유된 Na<sup>+</sup>와 같은 이동도(mobility)가 큰 이온의 확산 때문이다. 따라서 poling으로 인해 실리케이트 유리내에 나타나는 구조적 변화는 주로 이러한 알칼리 이온의 확산을 중심으로 설명할 수 있다.<sup>9,10</sup> 즉, poling시 강한 전압이 인가되면 알칼리 이온이 음극쪽으로 이동하게 되고 양극쪽 표면 주위에는 양이온의 농도가 전체 평균조성에 비해 낮은 결핍층(depletion layer)이 생성된다. 형성된 결핍층의 양극쪽 부분은 공기중의 수소등과 같은 양이온과 결합하여 전기적으로 중성화된다. 양극쪽 표면에서 유리내부로 두께 수십 μm에 해당하는 영역에 외부의 전기장과는 반대방향의 정전기장이 형성되면서 poling 공정은 완결되며 외부 전기장이 제거되어도 생성된 결핍층에 의해 유리내부에는 부분적인 정전기장이 잔존하게 된다. 한편 유리내 알칼리 이온의 이동도 차이가 poling 속도를 결정하는 중요한 변수가 되므로 실리케이트 유리내 알칼리 이온종류와 poling 조건을 변화시킨 유리내에 대해 실험을 수행하였다.

Table 2에 poling에 의해 야기된 형광스펙트럼의 반가폭 변화를 나타내었다. 먼저 SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리(SNA-1 및 SNA-2)의 경우 poling 온도와 전압에 무관하게 poling후에는 반가폭이 감소하였다(Fig. 1). SNA-1과 동일한 실험 조건에서 Na<sup>+</sup> 대신에 Li<sup>+</sup>를 첨가한 SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리(SLA)의 경우도 반가폭이 감소하였다. 이와 같이 실리케이트 유리에서 반가폭이 감소하는 이유는 poling후 결핍층 내에 생성된 강한 정전기장으로 인해 비가교 원소를 가진 구조단위(SiO<sub>4</sub>)가 poling전에 비해 규칙적으로 배열될 가능성이 커지기 때문이다. 한편 Er<sup>3+</sup> 이온은 반드시

비가교 산소를 가진 SiO<sub>4</sub> 사면체와 결합되어 있으므로 poling에 의한 규칙성 향상은 Er<sup>3+</sup> 주위 결정장의 비규칙성(randomness)을 감소시켜 결과적으로 형광 반가폭이 감소하게 된다. 유사한 종류의 알칼리 이온이 첨가된 황화물계 유리(GGAS-KBr)에서도 동일한 결과가 관찰되는데(Table 2), 이 역시 결정장의 비규칙성이 감소하기 때문으로 생각된다. 이 경우 감소폭이 약 8%로 실리케이트 유리에 비해 큰 이유는 단위구조간 결합력이 상대적으로 약하기 때문인 것으로 생각된다. 한편 알칼리 이온이 첨가되지 않은 황화물 유리(GGAS)에서는 반가폭의 변화가 거의 나타나지 않았다(Table 2).

반면 텔루라이트 유리(TZ-1, TZ-2)의 경우에는 Figs. 2

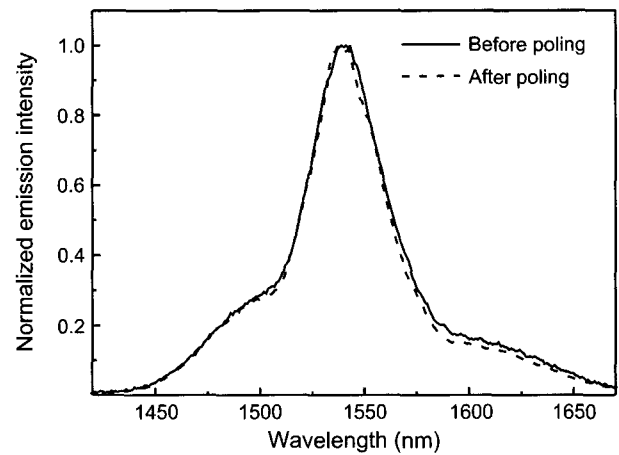


Fig. 1. Emission spectra of Er<sup>3+</sup> in 70SiO<sub>2</sub>-25Na<sub>2</sub>O-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SNA-2) glass doped with 0.2 mol% Er<sup>3+</sup>. Poling was done at 350°C for 12 h with the electrical voltage of 550 V.

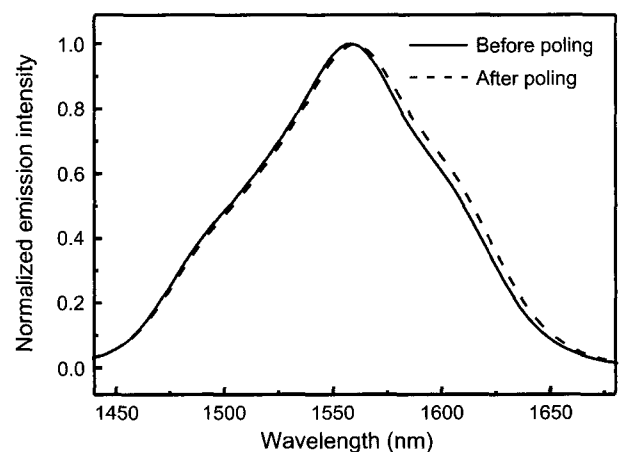
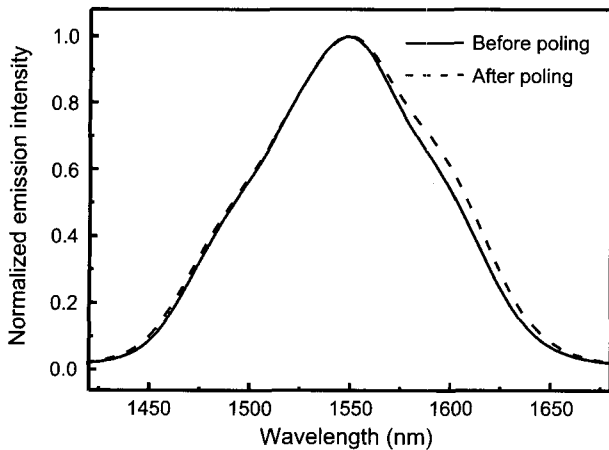


Fig. 2. Effect of poling on the emission spectra of Er<sup>3+</sup> in 70TeO<sub>2</sub>-30ZnO(TZ-1) glass doped with 1 mol% Er<sup>3+</sup>. Poling was done at 280°C for 30 min with the electrical voltage of 3 kV. The increase in the FWHM value was approximately 2%.

Table 2. Measured Changes in the Values of Full Width at Half Maximum(FWHM) Intensity in the Er<sup>3+</sup> Emission Spectra induced by the Thermal Poling( $\Delta FWHM = FWHM_{\text{poled}} - FWHM_{\text{unpoled}}$ )

Sample	$\Delta FWHM$ (nm)
SNA-1	-1.5
SNA-2	-2
SLA	-1
TZ-1	2
TZ-2	6.5
GGAS	0.5
GGAS-KBr	-1.5



**Fig. 3.** Effect of poling on the emission spectra of  $\text{Er}^{3+}$  in  $70\text{TeO}_2\text{-}30\text{ZnO(TZ-2)}$  glass doped with  $1\text{mol}\% \text{Er}^{3+}$ . Poling was done at  $280^\circ\text{C}$  for 30 min with the electrical voltage of 4 kV. The increase in the FWHM value was approximately 6%.

와 3에서와 같이 poling후 각각 약 2 nm와 7 nm의 반가폭 증가가 관찰되었다(Table 2). 이는 실리케이트 및 황화물 유리에서 나타난 현상과는 반대의 경향이다. Narazaki 등<sup>12,15)</sup>의 연구에 의하면 poling시 양극쪽의 유리표면에  $\text{Zn}^{2+}$ 의 농도가 감소하면서 비가고 산소로 이루어진 공간 전하를 가진 결핍층이 생성되고, 동시에 양극쪽에 양이온이 축적되면서 이 부분에 강한 정전기장이 형성된다. 이렇게 형성된 정전기장은 결핍층 부근에 존재하는 비가고 산소의 배향(orientation)을 증가시킬 것으로 예측하였다.

그러나 이와 같은 설명은 poling으로 인해 실리케이트 유리내에 발생하는 현상과 동일한 것으로써 두 유리간의 실험결과의 차이를 설명하기에는 부적절하다. 하지만 텔루라이트 유리의 경우 다른 유리와는 달리 기본구조단위를 이루는  $\text{TeO}_4$ 에 비공유 전자쌍이 존재한다. Tanaka 등<sup>16,17)</sup>은 텔루라이트 유리의 경우  $\text{TeO}_4$  구조의 비공유 전자쌍이 poling시 비선형광학특성을 발현하는 주요한 원인일 것이라고 주장하였다. 이러한 연구 결과로 미루어 볼 때 텔루라이트 유리에서 나타난 형광스펙트럼의 반가폭 증가도 비공유 전자쌍이 중요한 역할을 하였을 것으로 유추할 수 있다. 즉, 결핍층의 잔류 전기장내에 존재하는 비공유 전자쌍의 분극현상이  $\text{Er}^{3+}$ 의 에너지 준위에 큰 영향을 주어 실리케이트 유리와는 다른 결과가 나타난 것으로 추측된다. 그러나 두 유리간의 특성이 상이한 관계로 poling의 조건이 현저히 달라지는 문제가 있으며  $\text{Er}^{3+}$ 의 형광스펙트럼에 영향을 줄 수 있는 다른 구조적 변수가 있을 수 있어 명확한 설명을 위해서는 poling 기구에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

마지막으로 다수의 시편에서 미약하나마 형광스펙트럼의 중심파장이 이동하는 현상이 발견되었는데 이는 잔류

정전기장에 의해 결정장의 분포 모양이 특정 방향으로 치우치면서 형광스펙트럼이 단파장이나 장파장 쪽으로 이동하기 때문인 것으로 생각된다. 예를 들어 황화물 유리의 경우는 중심파장이 장파장쪽으로 이동하였으나 실리케이트 유리의 경우는 단파장쪽으로 이동하는 현상이 나타났고 두 경우 모두 약 0.5 nm 이내로 매우 작았다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{Er}^{3+}$ 가 첨가된 유리에 대해 poling 전후의 형광스펙트럼을 분석하여 thermal poling이  $\text{Er}^{3+}$ 의  $1.55 \mu\text{m}$  형광에 미치는 영향을 조사하였다. 텔루라이트 유리를  $280^\circ\text{C}$ 에서 3 kV와 4 kV로 poling한 경우는 반가폭이 poling전에 비해 각각 약 2%와 6% 증가하였다. 반면 실리케이트 및 황화물 유리의 경우는 반대로 poling 전에 비해 각각 2%와 8% 감소하였다. 형광 반가폭의 감소는 양극쪽의 유리표면 내에 강한 잔류 정전기장이  $\text{Er}^{3+}$  이온 주위 결정장의 다양한 분포를 감소시키기 때문으로 생각된다. 텔루라이트 유리에서의 반가폭 증가는  $\text{Er}^{3+}$  이온이 결합되어있는  $\text{TeO}_4$ 에 존재하는 비공유 전자쌍이 중요한 역할을 수행한 것으로 판단된다. 본 연구의 결과 텔루라이트 유리를 대상으로 조성 및 poling 조건을 최적화할 경우  $1.55 \mu\text{m}$  형광의 반가폭 증가를 기대할 수 있어 향후 광대역광증폭용 재료로 개발될 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었음(KRF-2001-041-E00466).

#### REFERENCES

1. Y. Ohishi, A. Mori, M. Yamada, H. Ono, Y. Nishida, and K. Oikawa, "Gain Characteristics of Tellurite-based Erbium-doped Fiber Amplifiers for  $1.5 \mu\text{m}$  Broadband Amplification," *Opt. Lett.*, **23** 274-76 (1998).
2. K. Itoh, H. Yanagita, H. Tawarayama, K. Yamanaka, E. Ishikawa, K. Okada, H. Aoki, Y. Matsumoto, A. Shirakawa, Y. Matsuoka, and H. Toratani, " $\text{Pr}^{3+}$  Doped  $\text{InF}_3/\text{GaF}_3$  Based Fluoride Glass Fibers and Ga-Na-S Glass Fibers for Light Amplification Around  $1.3 \mu\text{m}$ ," *J. Non-Cryst. Solids*, **256-257** 1-5 (1999).
3. R. M. Percival, D. Szebesta, and J. R. Williams, "Highly Efficient  $1.064 \mu\text{m}$  Upconversion Pumped  $1.47 \mu\text{m}$  Thulium Doped Fluoride Fibre Laser," *Electron. Lett.*, **30** 1057-58 (1994).
4. A. Mory, Y. Ohishi, and S. Sudo, "Erbium-doped Tellurite Glass Fibre Laser and Amplifier," *Electron. Lett.*, **33** 863-64 (1997).
5. M. Yamada, H. Ono, T. Kanamori, S. Sudo, and Y. Ohishi,

- “Broadband and Gain-flattened Amplifier Composed of a 1.55 μm-band and a 1.58 μm-band Er-doped Fibre Amplifier in a Parallel Configuration,” *Electron. Lett.*, **33** 710-11 (1997).
6. E. Desurvire, “Erbium-doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications,” PP. 225-44, *John Wiley & Sons*, New York, 1994.
  7. R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, “Lasers and Excited States of Rare Earths,” PP. 168-69, Springer-Verlag, New York, 1977.
  8. R. A. Myers, N. Mukherjee, and S. R. J. Brueck, “Large Second-order Nonlinearity in Poled Fused Silica,” *Opt. Lett.*, **16** 1732-34 (1991).
  9. P. G. Kazansky, P. S. J. Russel, and H. Takebe, “Glass Fiber Poling and Applications,” *J. Lightwave Tech.*, **15** 1484-93 (1997).
  10. V. Pruneri, F. Samoggia, G. Bonfrate, P. G. Kazansky, and G. M. Yang, “Thermal Poling of Silica in Air and under Vacuum: The Influence of Charge Transport on Second Harmonic Generation,” *Appl. Phys. Lett.*, **74** 2423-25 (1999).
  11. D.-W. Shin, “Induced Second Order Optical Nonlinearity in Thermally Poled Silica Glasses,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [12] 1374-80 (1999).
  12. A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, and N. Soga, “Effect of Poling Temperature on Optical Second Harmonic Intensity of Sodium Zinc Tellurite Glasses,” *J. Appl. Phys.*, **83** 3986-90 (1998).
  13. S. H. Park, D. C. Lee, and J. Heo, “Pr<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> Codoped Ge-As-Ga-S Glasses as Dual-wavelength Fiber-optic Amplifiers for 1.31 and 1.55 μm Windows,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 1284-86 (2000).
  14. Y. B. Shin, C. K. Yang, and J. Heo, “Optimization of Dy<sup>3+</sup>-doped Ge-Ga-As-S-CsBr Glass Composition and its 1.31 μm Emission Properties,” *J. Non-Cryst. Solids*, **298** 153-59 (2002).
  15. A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, and N. Soga, “Induction and Relaxation of Optical Second-order Nonlinearity in Tellurite Glasses,” *J. Appl. Phys.*, **85** 2046-51 (1999).
  16. K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, and N. Soga, “Second Harmonic Generation in Poled Tellurite Glasses,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** L843-45 (1993).
  17. K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito, and H. Nasu, “Second Harmonic Generation in Electrically Poled Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> Glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **185** 123-26 (1995).