

## 중금속 산화물 유리내 희토류 원소의 Multiphonon Relaxation 현상

최용규 · 허 종

포항공과대학교 재료금속공학과 및 환경공학부 비정질무기재료연구실  
(1998년 1월 26일 접수)

### Multiphonon Relaxation Phenomenon in Heavy Metal Oxide Glasses Doped with Rare-Earths

Yong Gyu Choi and Jong Heo

Non-Crystalline Materials Laboratory, Dept. of Materials Science and Engineering/  
School of Environmental Engineering, Pohang University of Science and Technology  
(Received January 26, 1998)

#### 요 약

PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 삼성분계 중금속 산화물 유리에 다양한 희토류 원소를 첨가한 유리를 제조하고 희토류 원소의 4f 계도내 전자 천이시 발생하는 multiphonon relaxation 현상에 대하여 고찰하였다. Judd-Ofelt 분석을 통하여 계산한 형광 수명과 실측한 형광 수명의 비교 분석 결과 중금속 산화물 유리의 multiphonon relaxation 경향은 산화물 유리중 가장 낮았으며 중금속 불화물 유리와 유사한 것으로 밝혀졌다. 이로 인해 기존 산화물 유리에서 관찰하기 어려운 Pr<sup>3+</sup> 및 Dy<sup>3+</sup>으로부터의 1.3 μm 및 중적외선 형광의 발생이 가능하였다.

#### ABSTRACT

Ternary PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses doped with various rare-earths were prepared and multiphonon relaxation phenomenon associated with an intra-4f-configurational transition was investigated. Phenomenological multiphonon relaxation rates of heavy metal oxide glasses in the PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system were the lowest among oxide glasses and comparable to that of fluoride glasses. As a result, fluorescent emissions in the mid-infrared and 1.3 μm wavelengths, which are quenched in oxide glasses, became evident.

**Key words :** Heavy metal oxide glass, Rare-earths, Multiphonon relaxation, Judd-Ofelt analysis, Fluorescence

#### 1. 서 론

유리 기지에 함유된 희토류 이온이 방출하는 형광의 발생 효율을 저하시키는 요인으로는 multiphonon relaxation(이하, MPR), 비복사 에너지 전달 및 여기 상태 흡수(excited state absorption) 등을 들 수 있다.<sup>1)</sup> 이 중 MPR을 제외한 두 가지는 유리에 첨가된 희토류 이온의 특성에 크게 좌우되며 기지의 특성과는 비교적 무관하다. 반면, MPR 현상은 기지 재료의 특성에 따라 크게 변화하며 일반적으로 기지의 phonon energy가 낮으면 MPR 확률이 작아지는 경향을 나타낸다.<sup>2)</sup> 특히 Pr<sup>3+</sup>가 첨가된 1.3 μm 파장 영역의 광 증폭기와 중적외선 레이저의 개발을 위해서는 phonon energy가 낮은 기지 재료의 선택이 매우 중요하다.<sup>3)</sup> 이는 1.3 μm 파장대의 형광 방출이 가능한 Dy<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> 이온 내 전자 에너지 준

위 사이의 간격이 작아 MPR 현상이 발생할 확률이 높으며 따라서 전자 천이시 발생하는 복사 에너지가 열에너지로 손실될 가능성이 높기 때문이다. 중적외선 영역의 형광 발생 역시 천이를 일으키는 에너지 준위간의 간격이 작아 유사한 문제점을 내포한다. 이러한 문제점의 해소를 위해 phonon energy가 큰 실리카 유리(~1100 cm<sup>-1</sup>) 등의 산화물 유리가 아닌 불화물이나 황화물과 같은 비산화물 기지 유리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>3,6)</sup> 그러나 이러한 비산화물 유리는 제조 공정이 복잡하고 열적, 화학적 안정성이 떨어지는 단점이 있다.<sup>7)</sup>

중금속 산화물 유리는 유리를 구성하는 양이온중 Pb와 Bi의 함량이 50 cat.% 이상인 유리이다. 특히 PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 삼성분계 유리는 중금속 산화물 유리중 열적으로 가장 안정하며 유리 형성 영역이 넓어 현재의 중금속 산화물 유리에 대한 연구는 대부분 이 유리계를 대

상으로 하고 있다.<sup>8)</sup> 특히 57PbO-25Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-18Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mole%) 조성의 유리는(이하, EO 유리) phonon energy가 약 500 cm<sup>-1</sup>으로<sup>9)</sup> 불화물 유리와 비슷하며 열적, 화학적 안정성이 뛰어나고 희토류 이온의 최대 용해도가 약 ~10<sup>21</sup>/cm<sup>3</sup>로 높은 장점이 있다. 이러한 이유로 EO 조성의 중금속 산화물 유리는 레이저의 기지 재료로서 매우 유망하다고 판단된다.

Multiphonon relaxation 현상은 기지 유리의 구조 및 화학 결합의 세기와 밀접한 연관이 있다. 본 연구에서는 중금속 산화물 유리에 다양한 희토류 이온들을 첨가한 시편을 제조하고 희토류 이온의 전자 에너지 준위간 천이시 발생하는 비복사 MPR의 크기를 실험적으로 측정하였다. 이를 통해 중금속 산화물 유리의 MPR의 크기가 형광 현상에 미치는 영향에 대하여 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 유리 제조

열적 안정성이 가장 우수한 조성인 EO 유리에 다양한 희토류 산화물을 각각 0.05 wt%와 1.5 wt%를 첨가한 유리를 제조하였다. 기지 유리의 제조에는 각각 99.9% 순도의 yellow PbO, α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였으며, 희토류 산화물은 각각 99.99% 순도의 Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였다. 10 g 크기의 조합물을 칭량하고 혼합한 후, 백금 도가니를 이용하여 1300~1390°C에서 15분 동안 유지하였다. 이 때, 외부 공기에서 침투하는 OH<sup>-</sup>의 양을 최소화하기 위하여 Ar 가스를 분당 10 l의 속도로 토내에 흘러 넣었다. 용융액을 청동 몰드에 부어 급냉하여 시편을 제조하였으며 각각의 시편을 300°C에서 1시간 유지하여 어닐링하였다. Cu-K<sub>α</sub> X-선을 사용한 분석 결과 모든 시편들이 전형적인 비정질 상태의 회절 패턴을 나타내었다.

### 2.2. 흡수 스펙트럼 측정

각 시편은 10×10×2 mm<sup>3</sup>의 크기로 절단, 연마하였다. 이 때, 수분과의 반응을 피하기 위하여 절단 및 연마 시 oil을 사용하였다. 희토류 이온의 유리 기지내 에너지 준위를 측정하고 각 흡수 천이의 진동 강도를 계산하기 위하여 UV/VIS/NIR spectrophotometer(Perkin-Elmer Lambda 19)를 이용하여 400~2500 nm의 파장 범위에 걸쳐 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

### 2.3. 형광 스펙트럼과 형광 수명 측정

Ar<sup>+</sup> 레이저로 구동되는 Ti-sapphire 레이저를 여기광원으로 사용하였다. 레이저의 세기는 800 nm 대역에서 약 1.5 W, 1000 nm 대역에서 약 1 W였다. 여기 파장은

800~1015 nm 범위내에 존재하는 희토류 원소의 에너지 준위에 맞추었으며 구체적으로, 각 희토류 원소의 여기 준위와 파장은 각각 Pr<sup>3+</sup>: <sup>1</sup>G<sub>4</sub>(1015 nm), Dy<sup>3+</sup>: <sup>6</sup>F<sub>3/2</sub>(802 nm), Ho<sup>3+</sup>: <sup>5</sup>I<sub>6</sub>(903 nm) 및 Er<sup>3+</sup>: <sup>1</sup>I<sub>3/2</sub>(798 nm)와 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>(974 nm)였다. 형광 방출 스펙트럼은 컴퓨터로 제어되는 monochromator, 검출기, lock-in amplifier를 이용하여 측정하였다. 검출기는 형광의 파장 영역에 따라 PMT, InGaAs 또는 액체 질소로 냉각한 InSb 검출기 등을 사용하였다. 0.05 wt%가 첨가된 시편의 형광 수명은 digitizing oscilloscope(Hewlett-Packard 54501A)를 사용하여 측정하였고 이 때 mechanical chopper의 주파수는 100~300 Hz였다. 형광 수명은 형광 감쇄 곡선의 강도가 초기치의 1/e로 감소할 때까지 소요된 시간으로 결정하였으며 이 때, 여기 광을 시편의 모서리에 조사하여 희토류 이온으로부터 방출되는 형광의 시편내 이동 거리를 최소화하여 형광의 재흡수를 감소시키고자 하였다.

### 2.4. Judd-Ofelt 분석

진동 강도(oscillator strength)는 전자가 입사광과 상호 작용하여 기지 상태에서 여기 상태로 천이하는 분율로 정의하며 분광학적 관점에서 실험적으로 아래와 같은 식을 이용하였다.<sup>5,6)</sup>

$$f_{\text{meas}} = 4\pi\epsilon_0 \frac{m^2 c^2}{\pi e^2 N} \int \frac{A(\lambda)}{\lambda^2} d\lambda \quad (1)$$

위 식에서 N은 첨가한 희토류 이온의 농도(/m<sup>3</sup>), A(λ)는 파장 λ에서의 흡수계수(m<sup>-1</sup>)이다. 또한 ε<sub>0</sub>, m, c 및 e는 각각 permittivity 상수, 전자의 질량, 광속 및 전자의 전하량을 의미한다.

희토류 원소의 4f 껍질 내부에 존재하는 임의의 두 에너지 준위간 전자 천이는 전기 쌍극자(electric dipole), 자기 쌍극자(magnetic dipole) 및 전기 사극자(electric quadrupole) 등의 전기적 및 자기적 다중극자(multipole)간의 상호 작용에 의하여 발생한다. 그러나 일반적으로 전기 쌍극자간의 반응이 가장 우세하며, 이 경우 Judd-Ofelt 이론<sup>10,11)</sup>을 이용하여 고체에 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 천이가 금지되나 고체에 함유될 경우 기지 재료의 결정장(crystal field)으로 인해 희토류 이온의 전자 에너지 준위간 복사 천이가 가능해진다. 즉, 결정장의 odd parity는 희토류 이온의 전자 에너지 준위에 작용하여(parity mixing) 에너지 준위간 전기 쌍극자 반응(forced electric dipole-dipole interaction)을 유발한다.

Judd-Ofelt 이론은 다양한 기지 재료에 포함된 희토류 원소들의 복사 천이 특성을 비교적 정확히 예측할 수 있다. 그러나  $\text{Pr}^{3+}$  이온에 대해서는 측정된 진동 강도와 계산한 진동 강도간의 차이가 큰 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 또한 Judd-Ofelt 강도 인자 역시, 물리적으로 무의미한 음의 값을 나타내는 경우가 많으며 이는 Judd-Ofelt 이론의 유도시 사용한 가정들이  $\text{Pr}^{3+}$  이온에서는 큰 오차를 나타내기 때문이다. 즉, 대부분의 희토류 내에서는 4f 궤도와 5d 궤도간의 에너지 차이가 충분히 커서 5d 궤도는 4f 궤도내에서 발생하는 전자 천이에 영향을 미치지 않는다. 그러나  $\text{Pr}^{3+}$  이온의 경우, 이 두 궤도 사이의 에너지 차이가 약  $10000 \text{ cm}^{-1}$ 로 여타 희토류 원소들에 비하여 작기 때문에 이 두 궤도간의 혼합 효과가 발생하며 Kornienko 등<sup>13)</sup>은 이러한 영향을 고려하여 수정된 전기 쌍극자 진동 강도( $S_{ed}$ )를 아래와 같이 제시하였다.

$$S_{ed} = e^2 \sum_{i=2,4,6} \Omega_i \{1 + 2\alpha'(E_{ij} + E_{i'j'} - 2E_i^0)\} \langle aJ \| U^{(i)} \| bJ' \rangle^2 \quad (2)$$

위 식에서  $\Omega_i$ 는 수정 Judd-Ofelt 강도 인자이며,  $\alpha'$ 은 새롭게 첨가된 인자로서 약  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  정도의 값을 나타낸다.<sup>13)</sup>  $E_{ij}$ 와  $E_{i'j'}$ 는 각각 aJ, bJ' 준위의 에너지이며  $E_i^0$ 는 4f 궤도의 평균 에너지(energy at the center of gravity)로써  $\text{Pr}^{3+}$  경우,  $9940 \text{ cm}^{-1}$ 에 해당한다. 한편, 이중 환산된 단위 텐서 연산자  $U^{(i)}$ 는 본질적으로 두 에너지 준위의 전자 배치에 의하여 결정되며 기지 재료와 무관한 값을 가지므로 기존 문헌에서 인용하였다.<sup>11,15)</sup>

본 연구에서는 1.5 wt%의 희토류 산화물이 첨가된 모든 유리에 대하여 표준 Judd-Ofelt 분석을 행하였으며 이 때, 자기 쌍극자 천이의 영향이 큰 준위들에 대해서는(예를 들어,  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) 분석시 그 영향을 고려하였다. 또한  $\text{Pr}^{3+}$  이온에 대해서는 Kornienko 등<sup>13)</sup>이 제시한 수정 Judd-Ofelt 분석도 아울러 수행하였으며 각 희토류 원소의 Judd-Ofelt 강도 인자들을 사용하여 희토류 이온내 다양한 에너지 준위의 형광 수명을 계산하였다.

### 3. 결 과

중금속 산화물에 첨가된 희토류 원소의 f-f 천이를 나타내는 흡수 스펙트럼의 대표적인 예로서 1.5 wt%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 유리의 흡수 스펙트럼을 나타내었다(Fig. 1). 각 에너지 준위의 위치는 여타 기지 재료와 크게 다르지 않음을 알 수 있다. 진동 강도의 계산시, 최소 자승법의 신뢰도를 높이기 위하여 가능한 많은 수의 천이가 고려되어야 하며 따라서 가능한 경우, 흡수 천이의

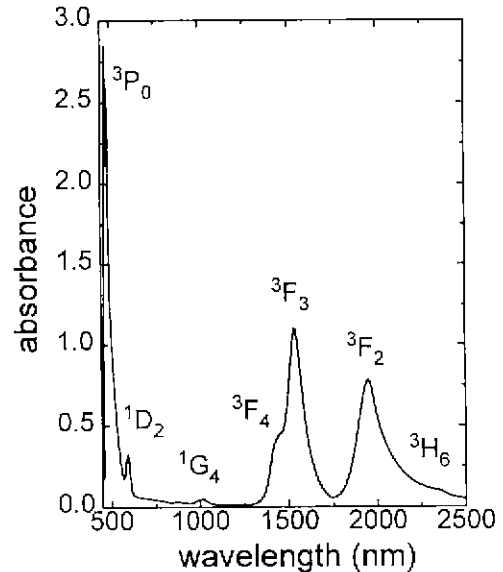


Fig. 1. Absorption spectrum of  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  glass doped with 1.5 wt% of  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

에너지 간격이 좁아서 겹쳐 있는 흡수 피크를 Gaussian이나 Lorentzian의 형태로 분리하였다. 이 때, 최소 자승법을 통하여 구한 Judd-Ofelt 강도 인자의 정확성을 평가하기 위하여 다음과 같은 식으로 표시되는 root mean square(rms)를 사용하였다.

$$\text{rms} = \left\{ \frac{\sum (f_{\text{mcas}} - f_{\text{cal}})^2}{\text{no of transitions} - \text{no. of parameters}} \right\}^{1/2} \quad (3)$$

$\text{Pr}^{3+}$ 를 제외한 여타 희토류 이온의 경우 rms는 약  $10^{-7}$ 의 값을 나타냈으며 이로써 Judd-Ofelt 분석이 중금속 산화물 유리내 희토류 이온의 복사 천이 특성을 정확하게 예측함을 알 수 있다.  $\text{Pr}^{3+}$  이온의 경우, 수정 Judd-Ofelt 분석 방법으로 계산했을 때, 측정된 진동 강도와 계산한 진동 강도의 차이가 작아서 rms 값 역시 작았으며  $\Omega_2$ 가 양의 값을 나타냈고  $\alpha'$  계산 결과는  $2.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 로 Kornienko 등<sup>13)</sup>이 예상한 범위의 값을 나타냈다(Table 1). 따라서 수정 Judd-Ofelt 분석 방법이 중금속 산화물 유리내  $\text{Pr}^{3+}$  이온의 천이 특성을 효과적으로 반영함을 알 수 있다.

Judd-Ofelt 강도인자는 결정장, 전자의 radial integrals, parity가 다른 전자 배치간의 평균 에너지 차이 등을 포함하는 값이다. 따라서 이 값은 기지 재료의 구조와 성분에 의하여 변화하며 기지 재료에 따라 각기 다른 값을 갖는다. 중금속 산화물 유리에 첨가된 다양한 희토류 원소의 Judd-Ofelt 강도 인자를 여타 기지 재료

**Table 1.** Measured and Calculated Oscillator Strengths, Judd-Ofelt Intensity Parameters and an Additional Parameter for the Modified Judd-Ofelt Model in Pr<sup>3+</sup>-doped Heavy Metal Oxide Glasses

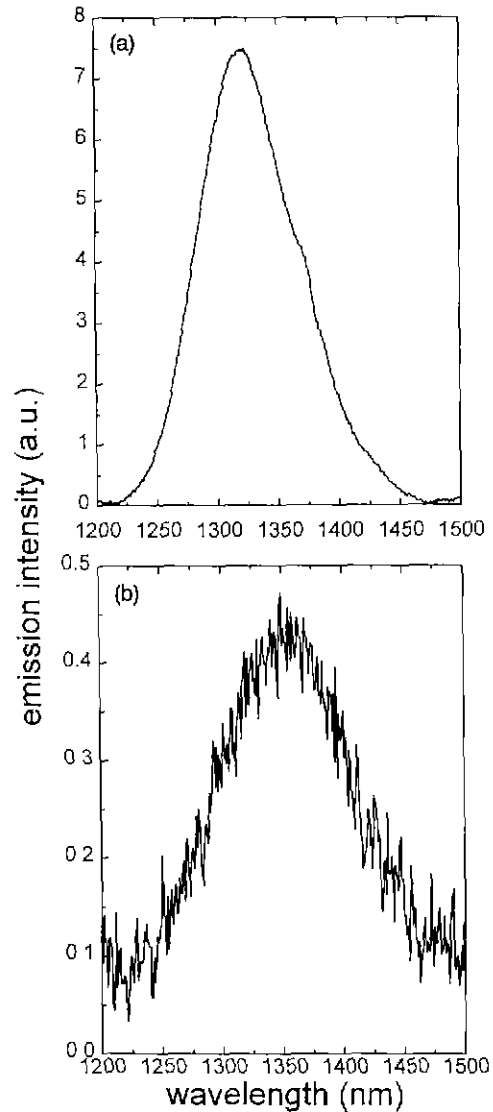
Transition	$\lambda$ (nm)	$f_{meas}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$f_{cal}$ ( $\times 10^{-6}$ ) standard	$f_{cal}$ ( $\times 10^{-6}$ ) modified
$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	484	20.9	16.2	21.2
$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	591	6.09	0.91	2.08
$^3H_4 \rightarrow ^1G_4$	1015	0.49	0.13	0.21
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	1425	1.61	0.23	2.16
$^3H_4 \rightarrow ^3F_3$	1537	6.84	8.05	6.83
$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	1949	5.77	5.68	5.77
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	2250	0.93	0.42	0.39
$\Omega_2$ ( $\times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )			-4.35	6.95
$\Omega_4$ ( $\times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )			14.4	18.3
$\Omega_6$ ( $\times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )			1.2	2.7
$\alpha'$ ( $\times 10^{-5}$ cm)				2.32
rms( $\times 10^{-6}$ )			3.62	2.37

와 비교할 때,  $\Omega_4$ 와  $\Omega_6$ 는 뚜렷한 경향을 보이지 않았으나  $\Omega_2$ 는 기존 산화물 및 불화물 유리 기지보다 작으나 황화물 유리에 비해서는 큰 값을 나타냈다(Table 2).  $\Omega_2$  값이 클수록 희토류 이온과 배위를 이루는 이온간의 공유 결합성이 크다는 사실로 미루어<sup>16)</sup> 중금속 산화물 유리의 경우 불화물 유리에 비해 큰 공유 결합성을 가진 것으로 분석되며 황화물 유리보다는 작은 것으로 평가된다. 한편, 기존 산화물 유리와의 차이는 크지 않으나 전반적으로 작은 것으로 판단된다.

전술한 바와 같이 여타 산화물 유리에서는 발견되지 않았던 Pr<sup>3+</sup>:  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  천이와 Dy<sup>3+</sup>:  $^6H_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  천이와 관련된 1.3  $\mu$ m 형광이 본 중금속 산화물 유리에서는 발견되었다(Fig. 2). 또한 의학용 레이저로 응용이 기대되는 2.7  $\mu$ m(Er<sup>3+</sup>:  $^4I_{1/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ) 및 2.9  $\mu$ m(Ho<sup>3+</sup>:  $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ )

**Table 2.** Judd-Ofelt Intensity Parameters ( $\times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>) of Various Rare-earth Elements Doped Heavy Metal Oxide Glass. Values of Pr<sup>3+</sup> were Calculated with Modified Judd-Ofelt Analysis

Rare-earth	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$
Nd <sup>3+</sup>	3.0	3.4	2.6
Er <sup>3+</sup>	4.7	1.3	0.9
Ho <sup>3+</sup>	4.8	2.2	1.2
Tm <sup>3+</sup>	3.6	0.8	1.3
Dy <sup>3+</sup>	6.4	0.5	1.5
Pr <sup>3+</sup>	6.9	18.3	2.7



**Fig. 2.** 1.3  $\mu$ m fluorescence emission spectra for (a) Pr<sup>3+</sup>- and (b) Dy<sup>3+</sup>-doped heavy metal oxide glass.

파장 영역의 형광도 관찰되었다(Figs. 3, 4). 이 밖에 본 연구를 통해 중금속 산화물 유리에 첨가된 희토류 이온들로부터 관찰된 증적외선 영역의 형광들은 1.8  $\mu$ m(Tm<sup>3+</sup>:  $^3F_1 \rightarrow ^3H_6$ ), 2.3  $\mu$ m(Tm<sup>3+</sup>:  $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ ), 및 2.9  $\mu$ m(Dy<sup>3+</sup>:  $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ) 등이 있다. 한편 임의의 상위 준위와 최근접 하위 준위 사이의 에너지 간격이 작아서 비복사 MPR의 크기가 천이율에 큰 영향을 미치는 형광에 대하여 각 형광의 양자 효율을 비교한 결과, 희토류 이온내 에너지 간격이 작을수록 양자 효율이 감소하는 경향을 나타내었다(Table 3).

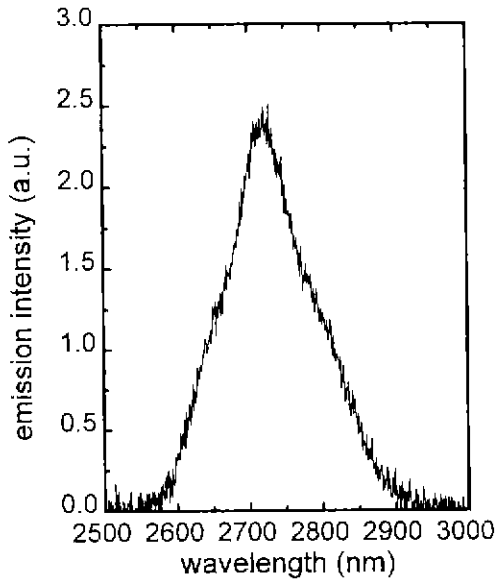


Fig. 3. Emission spectrum from Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> transition (~2.7 μm) in heavy metal oxide glass.

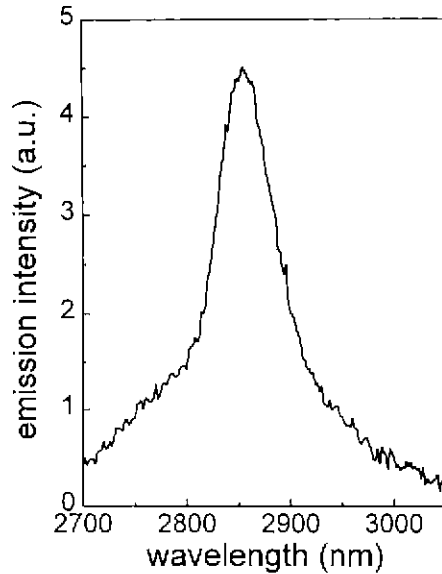


Fig. 4. Emission spectrum from Ho<sup>3+</sup>: <sup>5</sup>I<sub>6</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> transition (~2.9 μm) in heavy metal oxide glass.

Table 3. Peak Wavelengths (λ), Calculated (τ<sub>0</sub>) and Measured (τ<sub>m</sub>) Lifetimes and Quantum Efficiencies (η) of Several mid-IR Fluorescences Emitted from HMO Glasses Doped with Rare-earths

Transition	λ (nm)	energy gap <sup>1</sup>	τ <sub>0</sub> (μs)	τ <sub>m</sub> (μs)	η (%)
Dy <sup>3+</sup> : <sup>6</sup> H <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	1340	1869	328	5	1.5
Pr <sup>3+</sup> : <sup>1</sup> G <sub>4</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	1320	2835	599	53	9
Ho <sup>3+</sup> : <sup>5</sup> I <sub>6</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub>	2853	3470	1919	757	39
Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	2729	3664	1916	910	47

\*from a upper level to nearest lower-lying energy level.

### 4. 고 찰

임의의 여기 전자 준위로부터 측정된 천이율 (measured decay rate, W<sub>meas</sub>)은 아래와 같이 다양한 인자들의 영향을 받는다.

$$W_{meas} = W_R + W_{MP} + W_{ET} \quad (4)$$

위 식에서 W<sub>R</sub>, W<sub>MP</sub> 및 W<sub>ET</sub>는 각각 복사 천이 확률, MPR 확률 및 불순물이나 교차 완화(cross-relaxation) 등의 존재로 인한 비복사 에너지 전달 확률을 의미한다. 따라서 위 식으로부터 비복사 에너지 전달이 발생하지 않는 낮은 농도에서 형광 수명을 측정하면 다음 식을 사용하여 임의의 에너지 준위와 최근접 하위 준위 사이에서 발생하는 MPR의 속도를 결정할 수 있다.<sup>6)</sup>

$$W_{MP} = \frac{1}{\tau_m} - \frac{1}{\tau_0} \quad (5)$$

여기서, τ<sub>m</sub>과 τ<sub>0</sub>는 각각 측정된 형광 수명과 Judd-Ofelt 분석을 통하여 계산한 형광 수명이다.

한편, 희토류 이온의 에너지 준위간 간격(ΔE)과 MPR 속도와의 실험적인 관계식은 다음과 같다.<sup>17)</sup>

$$W_{MP} = W_0 \exp(-\alpha \Delta E) \quad (6)$$

여기서 W<sub>0</sub>와 α는 각각 기지 재료의 특성에 의해 결정되는 상수와 이온-격자간 결합의 세기(strength of ion-lattice coupling)와 관계되는 인자로서 특정 희토류 이온과 에너지 준위에 무관하다. α는 희토류 이온에 가장 큰 영향을 미치는 phonon 에너지(ħω)와 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\alpha = \frac{1}{\hbar \omega} \left\{ \ln\left(\frac{p}{g}\right) - 1 \right\} \quad (7)$$

여기서 p와 g는 각각 MPR 과정에 참여하는 phonon의

**Table 4.** Parameters of Multiphonon Relaxations in Glasses

Glass	$W_0$ ( $s^{-1}$ )	$\alpha$ ( $10^{-3}$ cm)	$\hbar\omega$ ( $cm^{-1}$ )	a	Reference
Silicate	$1.4 \times 10^{12}$	4.7	1100	0.19	18
Borate	$2.9 \times 10^{12}$	3.8	1400	0.19	18
Germanate	$3.4 \times 10^{10}$	4.9	900	0.23	18
Phosphate	$5.4 \times 10^{12}$	4.7	1200	0.18	18
Tellurite	$6.3 \times 10^{10}$	4.7	700	0.30	18
ZBLA	$1.9 \times 10^{10}$	5.77	500	0.36	18
Ge-As-S	$8.1 \times 10^5$	2.83	350		6
Ge-Ga-S	$2.6 \times 10^6$	2.95	350		6
PbO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^9$	4.2	500	0.48	This study

개수와 electron-phonon coupling constant이다. 한편,  $\alpha$ 는 단순히  $(\hbar\omega)^{-1}$ 이 아니며 특정 상수 a와 아래와 같은 관계를 가진다.

$$a = \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\hbar\omega} \quad (8)$$

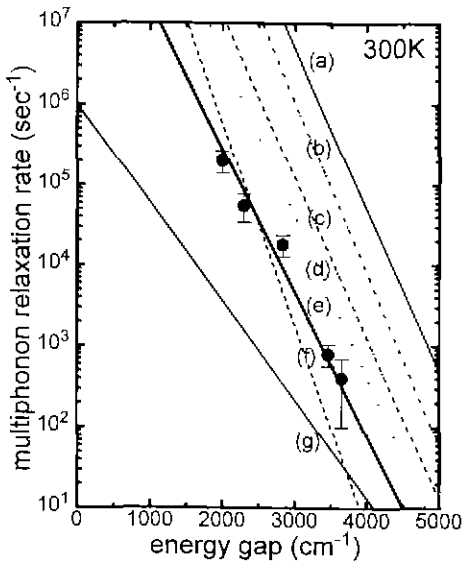
a는 인산염계 유리의 0.18부터 황화물계 유리의 1.0까지 다양한 값을 나타낸다.<sup>18)</sup> Eq. (5)와 Eq. (6)로부터 최소 자승법을 통하여 MPR에 관계하는 인자인  $W_0$ 와  $\alpha$ 를 구할 수 있으며 이들을 Table 4에 수록하였다. 중금속 산화물 유리의  $\alpha$ 는 여타 산화물 유리와 크게 다르지 않음

나  $W_0$ 는 산화물 유리중 가장 작으며 이를 통해 중금속 산화물 유리에서 발생하는 MPR의 크기가 작음을 알 수 있다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 희토류 이온내 임의의 에너지 간격에 대하여 중금속 산화물 유리에서 발생하는 MPR의 크기는 보편적인 산화물 유리의 MPR 크기 보다 작음을 재차 확인할 수 있다.

1.3  $\mu m$  파장 영역에 해당하는  $Pr^{3+}$ :  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$  천이가 순수한 multiphonon-assisted relaxation이라고 가정한다면 에너지 간격이 약  $2900 \text{ cm}^{-1}$ 이므로  $p=6$ 이고  $g=0.27$ 이 되며 이는 불화물 유리에서의 수치와 유사하며<sup>4)</sup> 따라서 중금속 산화물 유리에서 1.3  $\mu m$  천이에서 발생하는 MPR 속도는 불화물 유리와 유사함을 알 수 있다. 따라서 기존 산화물 유리에서 관찰할 수 없었던 형광의 관찰이 가능한 이유는 중금속 산화물 유리의 낮은 MPR이 주된 원인임을 알 수 있다. 특히,  $Pr^{3+}$ 의 1.3  $\mu m$  형광 천이의 경우 불화물계 유리에 비해 양자 효율이 높았으며,<sup>19)</sup>  $Dy^{3+}$ 의 1.3  $\mu m$  형광은 불화물계 유리에서는 관찰이 불가능하였으나<sup>5)</sup> 중금속 산화물 유리에서는 가능하였다.

### 5. 결 론

중금속 산화물 유리에 다양한 희토류 원소를 첨가한 유리를 제조하고 multiphonon relaxation 현상에 관계되는 인자인  $W_0(1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1})$  및  $\alpha(4.2 \times 10^{-3} \text{ cm})$ 를 결정하였다. 중금속 산화물 유리의 multiphonon relaxation 크기는 기존 산화물 유리중 가장 낮았으며 불화물계 유리와 유사했으며 이로 인해 기존 산화물 유리에서는 관찰할 수 없었던 1.3  $\mu m$ ( $Pr^{3+}$  및  $Dy^{3+}$ ) 형광과 2.7  $\mu m$ ( $Er^{3+}$ ) 및 2.9  $\mu m$ ( $Ho^{3+}$ ) 등의 형광들이 발견되었다. 따라서 비산화물 유리에 비해 제조가 비교적 용이하고 비복사 천이의 크기가 작은 중금속 산화물 유리는 1.3  $\mu m$  광증폭기 및 증직외선 레이저의 기지 재료로써



**Fig. 5.** Multiphonon relaxation rate for (a) phosphate, (b) silicate, (c) germanate, (d) tellurite, (e) HMOG, (f) ZBLA, (g) La-Ga(or Al)-S. Circles are the calculated results. Bold line and (e) is a result of the least-squares fit.

응용이 가능할 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 1996년 교육부 첨단 공학(신소재 분야) 학술 연구비에 의하여 행해졌으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. F. Auzel, "Multiphonon-Assisted Anti-Stokes and Stokes Fluorescence of Triply Ionized Rare-earth Ions," *Phys. Rev.*, **13**(7), 2809-2817 (1976).
2. C.B. Layne, W.H. Lowdermilk and M.J. Weber, "Multiphonon Relaxation of Rare-earth Ions in Oxide Glasses," *Phys. Rev.*, **16**(1), 10-20 (1977).
3. D.R. Simons, A.J. Faber and H. de Waal, "GeS<sub>2</sub> Glass for Pr<sup>3+</sup>-doped Fiber Amplifiers at 1.3 μm." *J. Non-Cryst. Solids*, **185**, 283-288 (1995).
4. W.G. Jordan, A. Jha, M. Lunt, S.T. Davey, R. Wyatt and W.J. Rothwell, "The Optical Properties of ZrF<sub>4</sub>-based Glasses with Extended Pr<sup>3+</sup>: <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub> Fluorescence Lifetimes," *J. Non Cryst. Solids*, **184**, 5-8 (1995)
5. S. Tanabe, T. Hanada, M. Watanabe, T. Hayashi and N. Soga, "Optical Properties of Dysprosium-Doped Low-Phonon-Energy Glasses for a Potential 1.3 μm Optical Amplifier," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11), 2917-22 (1995).
6. Y.B. Shin, W.Y. Cho and J. Heo, "Multiphonon and Cross Relaxation Phenomena in Ge-As(or Ga)-S Glasses Doped with Tm<sup>3+</sup>," *J. Non-Cryst. Solids*, **208**, 29-35 (1996).
7. R.H. Doremus, *Glass Science*, 2nd ed., pp.215-240, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
8. W.H. Dumbaugh and J.C. Lapp, "Heavy-Metal Oxide Glasses." *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2315-2326 (1992).
9. W.H. Dumbaugh, "Heavy Metal Oxide Glasses Containing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Phys. Chem. Glasses*, **27**(3), 119-123 (1986).
10. B.R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions," *Phys. Rev.*, **127**(3), 750-761 (1962)
11. G.S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions," *J. Chem. Phys.*, **37**(3), 511-520 (1962).
12. J.A. Medeiros Neto, D.W. Hewak and H. Tate, "Application of a Modified Judd-Ofelt Theory to Praseodymium-Doped Fluoride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **183**, 210-207 (1995).
13. A.A. Kornienko, A.A. Kaminskii and E.B. Dunina, "Dependence of the Line Strength of f-f Transitions on the Manifold Energy," *Phys. Stat. Sol. (b)*, **157**, 267-273 (1990)
14. M.J. Weber, "Spontaneous Emission Probabilities and Quantum Efficiencies for Excited States of Pr<sup>3+</sup>-LaF<sub>3</sub>," *J. Chem. Phys.*, **48**(10), 4774-4780 (1968).
15. W.T. Carnall, H. Crosswhite and H.M. Crosswhite, Argonne National Laboratory Report ANL-78-XX-95 (1978)
16. C.K. Jorgensen and R. Reisfeld, "Judd-Ofelt Parameters and Chemical Bonding," *J. Less-Comm. Metals*, **93**, 107-112 (1983)
17. M.J. Weber, "Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate," *Phys. Rev. B*, **8**(1), 54-64 (1973).
18. R. Reisfeld and C.K. Jorgensen, "Excited State Phenomena in Vitreous Materials." in *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science Publishers B. V., 1987
19. Y.G. Choi and J. Heo, "1.3 μm Emission and Multiphonon Relaxation Phenomena in PbO-Bi<sup>2</sup>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses Doped with Rare-earths," *J. Non-Cryst. Solids*, **217**, 199-207 (1997).