

Er 첨가 황화물계 광섬유의 제조 및 분광학적 특성

최용규 · 임동성 · 김경현 · 박세호 · 허 중

전자통신연구원 원천기술연구본부

포항공과대학교 재료금속공학과

(2000년 4월 6일 접수)

Spectroscopic Properties of Er-doped Sulfide Fiber

Yong Gyu Choi, Dong Sung Lim, Kyong Hon Kim, Se Ho Park and Jong Heo

Telecommunication Basic Research Laboratory, Electronics and Telecommunications Research Institute, 305-350, Korea

Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, 790-784, Korea

(Received April 6, 2000)

초 록

Er 이온 첨가 황화물계 광섬유를 제조하고 분광학적 특성을 평가하였다. Er 이온이 1000 ppmwt 첨가된 코어부와 클래드부의 조성은 각각 $Ge_{30}-Ga_{1}-As_{8}-S_{61}$ (몰%) 및 $Ge_{30}-As_{8}-S_{62}$ 이었으며 코어/클래드의 굴절률 차가 약 0.01이 되도록 조성을 설정하였다. 광섬유의 기계적 안정성 향상 및 불순물의 침투를 막기 위하여 자외선 경화 폴리머를 광섬유에 코팅하였다. 코어 조성만으로 인선된 광섬유의 광 손실은 $1.06 \mu m$ 에서 ~ 15 dB/m로 측정되었으며 코어/클래드 구조를 갖춘 광섬유의 경우, 광 손실이 비교적 커서 Er 이온으로부터 발생하는 형광의 유도 방출 스펙트럼은 발생하지 않았다. 코어/클래드 구조 광섬유의 이러한 광 손실의 주요한 원인은 코어와 클래드간 계면의 불균일성 및 클래드부에 생성된 결정의 존재인 것으로 사료된다. 한편, 코어에 첨가된 Er 이온의 형광 특성은 광섬유 제조 전과 비교하여 다소 저하되었으며 광섬유 인선 과정에서 발생한 어븀 이온의 재분포 및 코어부 유리의 결정화가 주요 원인인 것으로 판단된다.

ABSTRACT

An Er-doped sulfide fiber was drawn, and its spectroscopic properties were analyzed. Compositions of a 1000 ppmwt Er^{3+} -doped core and an undoped clad were $Ge_{30}-Ga_{1}-As_{8}-S_{61}$ and $Ge_{30}-As_{8}-S_{62}$, in at.%, respectively. Refractive index of the core composition was approximately 0.01 higher than that of the clad. In order to enhance the mechanical stability as well as to prevent infiltration of impurity ions such as OH^{-} , an UV-curable polymer was used for the coating. The optical loss of a fiber formed directly from a polymer coated core rod without cladding was ~ 15 dB/m at $1.06 \mu m$. In the case of a fiber with core/clad structure, the optical loss was so high that the stimulated emission of erbium fluorescence was not evident. It is believed that presence of inhomogeneous core/clad interface and crystalline aggregates precipitated in the clad region were responsible for the high optical loss. On the other hand, fluorescence characteristics of Er^{3+} embedded in the core region were more or less deteriorated compared to fiber preform, which is attributed to the redistribution of the Er ions along with the partial crystallization of the core glass during the fiberization process.

Key words : Er, Sulfide glasses, Optical fiber, Fluorescence

1. 서 론

희토류 이온이 첨가된 황화물계 유리(sulfide glass)를 광섬유 증폭기, 적외선 광원 및 적외선 센서 등으로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 이는 황화물계 유리가 장파장쪽 차단 파장($>10 \mu m$)이 길고, 분자 진동 에너지($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$)가 작고, 또한 열적 안정성이 비교적 우수하기 때문이다.⁵⁾ 다양한 황화물계 유리 형성 시스템 중에서 Ga-La-S 및 Ge-Ga-S 계열의 유리가 희토류 이온을 수 몰% 이상 용해시킬 수 있기 때문에 희토류 이온의 기지 재료(host material)로써 유망하다.^{6,7)} 그러나 이 유리 시스템들은 제가열 시 결정화가 쉽게 발생하기 때문에 광섬유 제조가

어렵다는 단점이 있다.⁸⁾ 반면, Ge-As-S 계열의 유리는 희토류 이온의 용해도는 작으나(~ 0.1 몰%) 열적 안정성이 우수해서 광섬유 제조가 용이한 것으로 알려져 있다.^{9,10)} 따라서 황화물계 광섬유의 실질적 응용을 위해서는 광섬유 제조가 가능한 수준까지 열적 안정성이 향상되어야 하고 동시에 희토류 이온의 용해도가 커서 공동 첨가 등의 다양한 희토류 이온 첨가 구도의 확보가 가능해야 한다. 최근, 소량의 Ga를 Ge-As-S 유리에 첨가하면 열적 안정성이 크게 저하되지 않으면서 희토류 이온의 용해도가 약 0.3 몰% 수준으로 증가한다는 사실이 밝혀졌다.¹¹⁾ 한편, 최근에 Kobelke 등은 $Ge_{1.3}-Ga_{0.5}-As_{37.8}-S_{60.4}$ 의 기지 조성에 Pr을 760 ppmwt 첨가한 유리를 이중 도가니 방법(double crucible method)을

적용하여 단일모드 광섬유로 제조하였다.¹²⁾ 그러나 이들이 사용한 조성은 희토류 이온의 용해도가 1000 ppm 미만으로 본 연구에서 채용한 지지 조성의 3000 ppm보다 크게 작다.

희토류 이온의 지지 재료로써 황화물계 유리는 희토류 이온의 형광 특성에 크게 다음과 같은 두 가지 영향을 미친다. 첫째, 작은 포논 에너지로 인하여 일반적인 산화물 유리에서는 양자 효율이 극히 낮은 형광 천이들의 양자 효율이 커질 수 있다. 일례로, 실리카 유리에서는 관찰할 수 없는 Pr³⁺ 이온의 1.3 μm 대역 형광의 양자 효율이 황화물계 유리에서 실용화 수준까지 향상되는 현상을 들 수 있다.¹³⁾ 둘째, 큰 굴절률로 인하여 형광 방출 단면적의 향상을 기대할 수 있다. 최근 집중적인 연구가 이루어지는 어븀 첨가 텔루라이트 광섬유 증폭기의 이득 대역폭은 약 70 nm에 달하며 이는 텔루라이트 유리의 굴절률(~ 2.0)이 커서 Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 천이의 형광 방출 단면적이 커지기 때문인 것으로 이해되고 있다.¹⁴⁾ 본 연구에서 채택한 Ge-As-Ga-S 유리의 포논 에너지는 약 350 cm^{-1} 이며 굴절률은 633 nm 파장에서 약 2.3에 달하므로 일반적인 유리 재료와는 달리 중적외선 영역 형광의 양자 효율 및 방출 단면적을 향상시킬 것으로 기대된다. 이에 본 연구에서는 대표적인 희토류 이온인 어븀이 첨가된 $\text{Ge}_{30}\text{-Ga}_1\text{-As}_8\text{-S}_{61}$ (몰%) 유리의 광섬유화를 시도하였고 제조된 광섬유의 분광학적 분석을 실시하였다. 본고에서는 클래드용 튜브의 제조를 위하여 회전형 전기로(rotational furnace)를 이용하였으며 이렇게 제조된 클래드를 사용하여 코어/클래드 구조의 광섬유를 제조할 때 발생하는 결함들이 광섬유내 어븀 이온의 형광 특성에 미치는 영향에 초점을 맞추어 내용을 기술하고자 한다. 한편, 이러한 자료들은 최근 ETRI에 설치된 비실리카 광섬유용 특수 광섬유 인장기(specialty fiber drawing tower)를 이용한 황화물계 광섬유의 제조에 적용될 것이다.

2. 실험 방법

2.1. 유리 제조

순도 99.999% 이상의 Ge, Ga, As 및 S 분말을 출발 물질로 사용하였으며 어븀 이온은 순도 99.9%의 Er_2S_3 형태로 첨가하였다. 코어용 모재를 제조하기 위하여 $\text{Ge}_{30}\text{-Ga}_1\text{-As}_8\text{-S}_{61}$ (몰%) 조성을 만족하도록 출발 물질을 칭량한 후, 어븀 이온이 무게로 1000 ppm이 되도록 Er_2S_3 를 첨가하였다. 한편, 클래드용 모재는 코어 유리와의 굴절률 차이가 약 0.01이 되는 $\text{Ge}_{30}\text{-As}_8\text{-S}_{62}$ (몰%) 조성을 선택하였다. 칭량은 산소와 수산화기의 농도가 각각 2 ppm과 5 ppm 수준으로 유지되는 글로브 박스에서 실시하였다. 출발 물질을 산세 처리한 실리카 앰플에 담고 밀봉한 후, 록킹(rocking) 전기로에 장입하였다. 650°C 까지는 분당 2°C 로 온도를 올렸으며 950°C 까지는 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 승온하였다. 950°C 에서 12시

간 동안 유지한 후, 앰플을 상온으로 유지되는 물에 급냉시켰다. 제조된 샘플을 유리 전이 온도(glass transition temperature) 근처에서 2시간 유지함으로써 어닐링하였다.

한편, spectroscopic ellipsometer(Rudolph, S-2000)을 사용하여 600~750 nm 파장범위에서 코어 및 클래드 조성의 유리 시편에 대한 굴절률을 측정하였으며 DSC(Shimadzu, DSC-50) 및 thermo-mechanical analyzer(Shimadzu, TMA-50)을 이용하여 시편의 열특성 온도 및 열팽창 계수를 측정하였다.

2.2. 모재 제조

제조된 코어 모재의 외경은 5 mm였으며 길이는 약 110 mm였다. 한편, 클래드용 유리 샘플은 외경이 10 mm, 길이가 약 110 mm인 원통 막대(rod) 형태였다. 이를 튜브로 성형하기 위하여 실리카 앰플에 넣은 후 이를 회전형 전기로에 장입한 후, 온도를 올린 상태에서 회전시켰다. 온도와 회전 수가 최적인 조건에서 유리의 점도가 소성 변형에 적합하게 되며 또한 회전으로 인하여 발생하는 원심력으로 유리 원통 막대는 튜브 형태로 소성 변형되었다. 한편, 온도를 올리는 과정에 유리에 결정화가 유발되기도 하며 또한 앰플이 회전하는 동안 편심이 발생하는 등의 문제가 발생하였다. 최종적으로 선정된 클래드용 모재는 내경과 외경이 각각 5 mm와 10 mm였으며 길이는 약 110 mm였다. 이를 460°C 에서 2 시간 어닐링하였다.

한편, 코어의 외경이 클래드의 내경보다 크기 때문에 이를 맞추기 위하여 코어용 원통 막대를 연마하고 NaOH 수용액에서 에칭하였다. 기계적 연마 과정에서 정확한 원형으로 가공하기 어렵기 때문에 향후, 공정의 최적화가 요구된다.

2.3. 광섬유 제조

광섬유 인선을 위하여 자체 제작된 8 m 높이의 특수 광섬유 인장기(Fiber Optic Materials Research Program, Rutgers Univ.)를 이용하였다. 광섬유 인장용 가열로(drawing furnace)가 내장되어 있는 글로브 박스의 산소와 수산화기의 농도는 각각 4.0 ppm 및 2.0 ppm 이하로 유지되었다. 길이가 각각 ~ 10 mm인 주 가열대(main heat zone)과 ~ 40 mm인 예열대(pre-heat zone)의 온도가 최적이 되도록 설정한 후, 인선을 시도하였다. 연신된 유리는 약 40°C 로 유지되는 코팅 컵(coating cup)을 지나면서 폴리머(DSM DESOTECH, DESOLITE) 코팅이 되었고 자외선 경화되었다. 코어 조성의 원통 막대만을 인선했을 경우, 5 m 이상의 광섬유를 얻을 수 있었으나 코어/클래드 구조의 모재를 인선했을 때는 결정화 현상이 발생하여 얻을 수 있었던 최장 길이가 약 1 m였다.

2.4. 분광학적 측정

광섬유의 물성을 측정하기 위하여 광섬유의 외관 및 단면

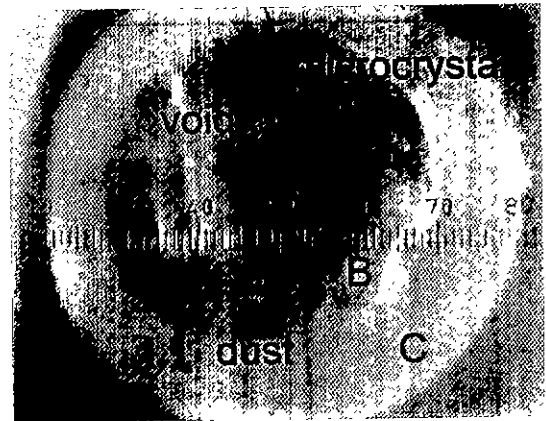
을 광학 현미경으로 관찰하였다. 또한 광섬유 내 어둠 이온의 형광 방출 스펙트럼 및 형광 수명을 측정하였다. 여기 광원으로 약 300 mW 출력의 티타늄:사파이어(Ti: sapphire) 레이저를 사용하였고 여기 파장은 어둠 이온의 $^4I_{9/2}$ 준위로 인한 기저 상태 흡수가 나타나는 798 nm로 고정하였다. 여기광을 렌즈로 집속하여 광섬유의 코어에 맞도록 정렬하였다. 여기광과 약 45° 각도에서 어둠 이온으로부터 발생하는 자발 방출 형광을 집속하여 0.25 m 분광기(Spex 270M, Jovin-Yvon)를 통과시켰으며 열전소자 냉각형(TE-cooled) InGaAs-pin 검출기(EG&G Judson) 또는 열전소자 냉각형 InAs 검출기(EG&G Judson) 및 록인 증폭기(lock-in amplifier; SRS 530)를 이용하여 강도를 측정하였다. 한편, 형광 수명을 측정하기 위하여 디지털 오실로스코프(digitizing oscilloscope; Hewlett Packard 5150A)를 사용하였다. 형광 수명은 형광 강도가 여기광을 차단하기 직전의 강도에 비하여 $1/e$ 로 감소하는 데 걸리는 시간으로 결정하였다. 한편, 광섬유의 광손실을 측정하기 위하여 광원으로 네오디뮴:야그(Nd: YAG) 레이저를 이용하였으며 보편적인 길이 절단 방법(cut back method)를 적용하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1. 기지 유리의 특성 및 광섬유 구조

코어 조성 및 클래드 조성의 시편의 굴절률은 He-Ne 레이저 파장에서 각각 2.290 ± 0.005 와 2.280 ± 0.005 인 것으로 밝혀졌다. 향후, 광통신 파장 대역에서 정확한 굴절률 값의 측정이 필요하다. 한편, 코어 및 클래드 유리의 유리전이 온도는 각각 $400 \pm 5^\circ\text{C}$ 와 $395 \pm 5^\circ\text{C}$ 였으며 열팽창 계수는 공히 $(130 \pm 5) \times 10^{-7}$ 인 것으로 나타났다. 상기와 같은 측정값들을 비교할 때, $\text{Ge}_{30}\text{-Ga}_1\text{-As}_8\text{-S}_{61}$ 유리와 $\text{Ge}_{30}\text{-As}_8\text{-S}_{62}$ 유리가 각각 코어 및 클래드 조성으로 비교적 적합함을 알 수 있었다.

황화물계 유리로부터 인선한 광섬유 단면의 전형적인 형태를 Fig. 1에 나타내었다. 가장 바깥 부분에 폴리머 코팅층과 클래드 유리와의 습윤(wetting) 상태는 양호하였다. 보통의 실험실 분위기에서 약 3 달이 경과된 후에도 코팅층의 균열이나 코팅층과 클래드층과의 격리 등의 현상이 발생하지 않았다. 코어와 클래드의 외경은 각각 $\sim 200 \mu\text{m}$ 와 $\sim 400 \mu\text{m}$ 였다. 한편, 클래드 층에서 결정이 관찰되었으며 이는 클래드 튜브 성형 시 발생한 미세 결정이 광섬유 인선 시 성장한 것으로 판단된다. 또한, 클래드 층과 코어 층의 계면에 존재하는 기공도 관찰되었는데, 이는 코어를 연마하고 예칭하는 과정에서 코어 원통 막대의 단면이 완전한 원형에서 벗어났기 때문에 생긴 것으로 생각된다. 이러한 결정들과 기공들이 광섬유의 파단을 유도한 주된 이유인 것으로 생각할 수 있다. 즉, 주 가열대가 고온으로 유지되는 동안 성장한 결정들로 인하여, 네킹(necking)이 생기면서 모재



A : core
B : clad
C : coating

Fig. 1. Representative cross-sectional view of the Er^{3+} -doped sulfide fiber with core/clad structure. Three distinct regions distinguished are the core, clad, and polymer coating layer, respectively. Note that 10 by the scale inside this picture actually corresponds to about $100 \mu\text{m}$.

의 직경이 작아질 때 파단을 유발하는 것이다.¹⁵⁾ 본 연구에서 채택한 회전 주조(rotational casting) 방법으로는 결정상의 생성을 막기 어렵기 때문에 향후, 공정의 개선이 필요하다.

3.2. 광 손실

1060 nm 파장에서 측정한 광 손실은 코어 조성만으로 이루어진 광섬유의 경우, 약 15 dB/m였다. 황화물계 유리는 자외선쪽 투과단이 약 550 nm로 실리카 유리보다 매우 길고 또한, 적외선쪽 투과단 파장 역시 분자 진동 에너지가 작아서 10 μm 이상에서 나타나기 때문에 일반적으로 알려진 'V-자형 곡선(V-shape curve)'의 최저점은 2 μm 이상에서 나타나게 된다. 따라서 본 연구에서 제조한 광섬유의 적외 손실은 1060 nm에서 측정한 값보다 작을 것으로 예상된다. 한편, 코어/클래드 구조를 갖춘 광섬유의 정확한 광 손실을 측정할 수 없었다. 본 실험에서 측정할 수 있었던 최대 광 손실이 약 20 dB임을 감안할 때, 코어/클래드 구조의 광섬유의 손실은 최소한 이보다 큼을 알 수 있다.

3.3. 형광 스펙트럼

제조한 코어/클래드 구조의 광섬유로부터 자발 방출되는 형광 스펙트럼을 측정하였다. 980 nm 대역에서 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 천이에 기인하는 형광이 관찰되었고(Fig. 2) 역시 1530 nm 대역에서 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 천이로부터 발생하는 형광이 관찰되었다(Fig. 3). 또한 포논 에너지가 낮은 유리 재료에서만 관찰할 수 있는 1700 nm 대역 형광이 측정되었는데, 이는 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 천이로부터 생성된다. 한편, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 천이에 의하여 발생하는 형광을 2.7 μm 대역에서 관

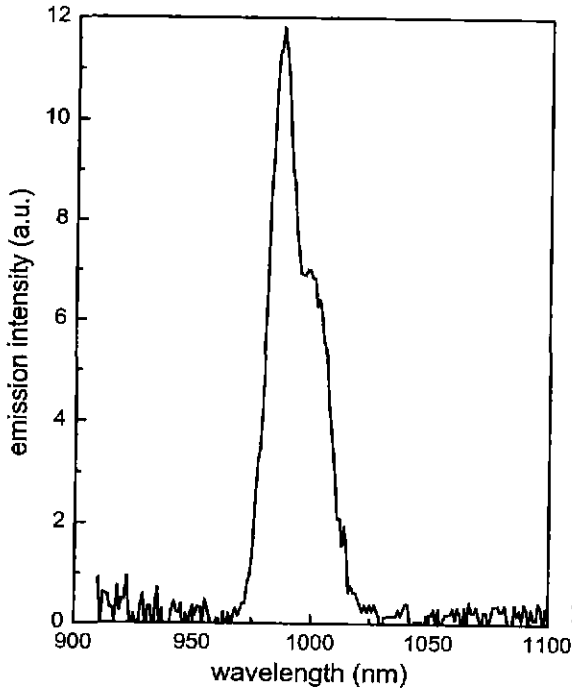


Fig. 2. Spontaneous fluorescence emission spectrum responsible for the ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition in the current fiber.

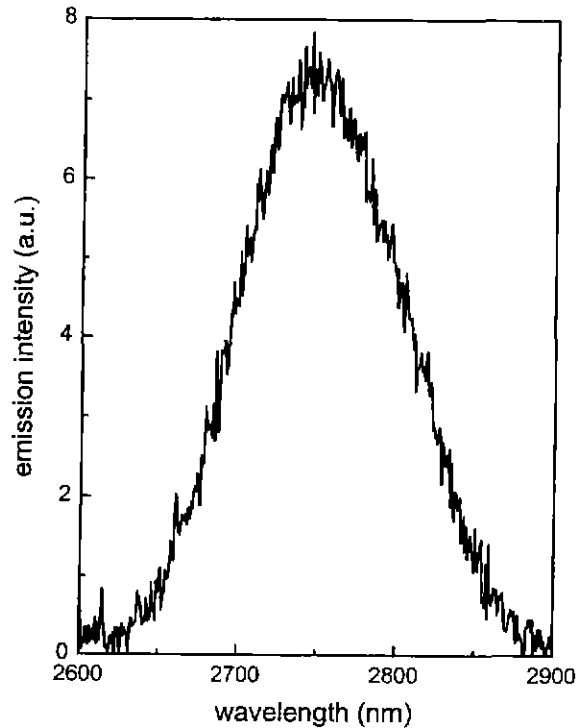


Fig. 4. Spontaneous fluorescence emission spectrum due to the ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ transition.

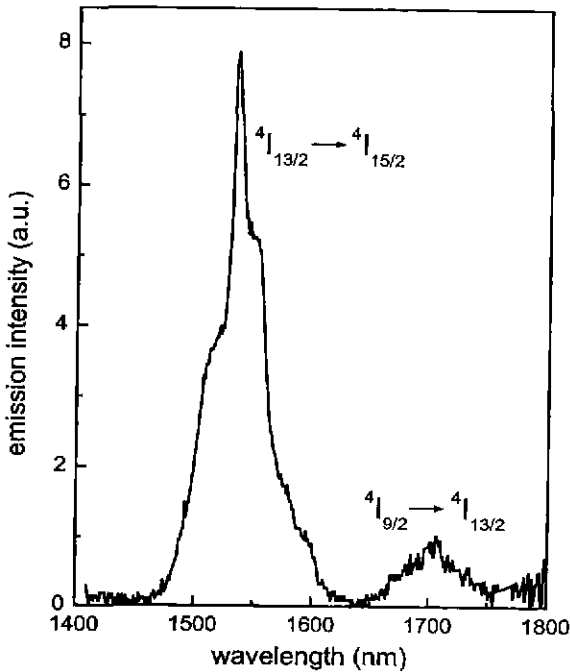


Fig. 3. Spontaneous fluorescence emission spectrum obtained from the Er^{3+} -doped sulfide fiber. Note that the fluorescence centered at ~ 1700 nm is usually quenched in conventional glass hosts.

찰할 수 있었다(Fig. 4). 그러나 광섬유의 길이 방향으로부터 증폭된 자발 방출(amplified spontaneous emission) 스펙트럼은 측정되지 않았다. 이는 이번에 제조한 코어/클래드

구조를 갖춘 광섬유의 손실이 크기 때문인 것으로 생각된다.

3.4. 형광 수명

1000 ppmwt의 어븀 이온이 첨가된 광섬유로부터 측정된 ${}^4I_{13/2}$ 준위의 형광감쇠곡선을 Fig. 5에 나타냈다. 동일한 양의 어븀 이온이 첨가된 모재 샘플에서 측정된 ${}^4I_{13/2}$ 준위의 형광감쇠곡선이 거의 단일 지수함수(single exponential) 형태를 나타낸 반면,¹¹⁾ 광섬유에서 측정된 형광감쇠곡선은 서로 다른 형광 수명을 갖는 이중 지수함수(double exponential)로 근사할 수 있었다. ${}^4I_{13/2}$ 준위의 형광감쇠곡선은 여기광의 세기가 큰 경우, 비지수적인 거동을 나타내게 되며 여기광의 세기가 작아질수록 비지수적 경향 역시 작아지게 된다.^{11,16)} 한편, ${}^4I_{13/2}$ 준위는 흡수 단면적이 커서 동일 준위 간 에너지 이동(energy migration)이 활발하게 발생하며 이로써 에너지 이동 유도 에너지 전달(energy migration induced energy transfer) 속도가 커지게 된다. 이때, 형광수명은 감소하며 동시에 형광감쇠곡선은 지수적 거동에 가깝게 된다.¹⁷⁾ 이러한 경우는 모두 희토류 이온이 유리에서 균일한 분포를 이뤄서 희토류 이온간 평균 거리가 재료 전체에 걸쳐 일정할 때 적용될 수 있다. 따라서 모재에서 측정된 형광감쇠거동으로부터 1) 여기광의 세기가 충분히 약하다는 것과, 2) ${}^4I_{13/2}$ 준위에서 에너지 이동이 활발하게 발생하며, 3) 유리에서 어븀 이온의 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

모재 샘플에서 측정된 ${}^4I_{13/2}$ 준위의 형광수명은 3.25 ± 0.3

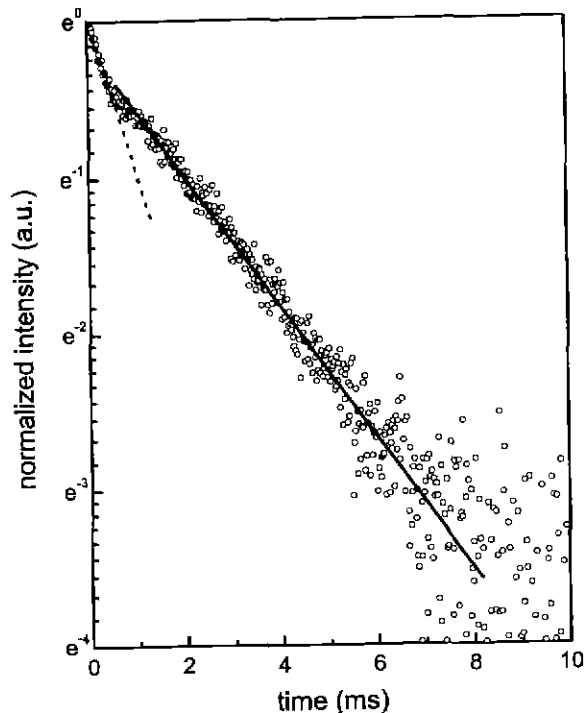


Fig. 5. Normalized decay curve of the ${}^4I_{13/2}$ manifold of Er^{3+} embedded in the fiber. A nearly single exponential decay curve was obtained from the corresponding bulk preform, while the fast decaying component is evident in this curve. Thus, two exponential fits were adopted. Dotted and solid lines denote fast-decaying component and slow-decaying component, respectively.

ms였으며 광섬유의 경우, 급속감쇠 성분(fast-decaying component)은 1.02 ± 0.1 ms였으며 지연감쇠 성분(slow-decaying component)은 2.35 ± 0.3 ms였다. 급속감쇠 성분의 존재는 광섬유에서 희토류 이온의 분포가 나머지 부분과 다르거나 일부 희토류 이온이 이온쌍(ion pair)이나 클러스터(cluster)를 형성함을 의미한다.¹⁸⁾ 따라서 본 연구에서 시도한 황화물계 광섬유 인선 과정에서 일부 어븀 이온의 이온쌍이나 클러스터가 형성되었다고 생각된다. 한편, 지연감쇠 성분 역시 모재 샘플의 형광수명보다 다소 짧게 나타났으며^{9,11)} 이는 불순물 소광(impurity quenching)에 기인하는 것이며 광섬유 인선 시 형성된 기지 재료의 미세 결정이나 코어/클래드 계면의 불균일성이 이러한 소광 인자(quenching site)로 작용하는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 클래드내 미세결정의 석출 및 코어/클래드 계면의 불균일성은 광섬유의 광손실뿐만 아니라 희토류 이온의 광 특성도 저하시킬 수 있다. 본 광섬유의 주요 결함은 클래드 부분에 있었으며 이는 클래드용 원통 막대를 고온에서 회전시켜 튜브로 성형하는 과정에서 도입되었다. 향후, 고품질의 클래드용 튜브를 제조하기 위하여 1) 회전 주조 공정의 최적화 및 2) 원통 막대의 기계적 가공 등의 방법이 고려되고 있다.

4. 결 론

어븀 첨가 황화물계 유리로부터 코어/클래드 구조의 광섬유를 제조하였다. 코어부의 조성은 $\text{Ge}_{30}\text{-Ga}_1\text{-As}_8\text{-S}_{61}$ (몰%)이었으며 어븀 이온이 1000 ppmwt 첨가되었다. 클래드부의 조성은 $\text{Ge}_{30}\text{-As}_8\text{-S}_{62}$ (몰%)이었으며 코어부와 클래드부의 굴절률 차이가 ~ 0.01 이었다. 폴리머 코팅된 코어 조성만으로 이루어진 광섬유의 손실은 1060 nm에서 ~ 15 dB/m로 측정되었으며 코어/클래드/코팅 구조를 갖춘 광섬유의 광손실은 20 dB/m보다 큰 것으로 나타났으며 계면의 불균일성 및 클래드에 생성된 결정의 존재 등이 광 손실의 주요 원인인 것으로 사료된다. 한편, 코어에 첨가된 어븀 이온의 형광 특성은 광섬유 제조 전과 비교 시 다소 저하되었으며 광섬유 인선 과정에서 어븀 이온의 분포 변화 및 코어부에서 형성된 미세 결정 등의 영향을 받았기 때문인 것으로 생각된다. 향후, 광손실 특성이 향상된 단일모드 광섬유를 제조하기 위해서는 1) 가공 조건의 개선을 통한 클래드 내 미세 결정의 생성 억제 및 2) 코어의 외경과 클래드의 내경간 공차 조절 등이 필요하다.

REFERENCES

1. J. -F. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve, T. V. Galstian, E. J. Knystautas, M. A. Duguay, K. A. Richardson and T. Cardinal, "Fabrication and Characterization of Integrated Optical Waveguides in Sulfide Chalcogenide Glasses," *J. Lightwave Technol.*, **17**, 1184-1191 (1999).
2. T. Katsuyama, H. Matsumura, *Infrared Optical Fibers*, The Adam Higher Series on Optics and Opto-electronics, Ed. E. R. Pike and W. T. Wellford (Adam Hilger, Bristol, 1989).
3. H. Higuchi, M. Takahashi, Y. Kawamoto, K. Kadono, T. Ohtsuki, N. Peyghambarian and N. Kitamura, "Optical Transitions and Frequency Upconversion Emission of Er^{3+} Ions in $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$ Glasses," *J. Appl. Phys.*, **83**, 19-27 (1998).
4. J. Heo, "Optical Characteristics of Rare-earth-doped Sulfide Glasses," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**(14), 1014-1016 (1995).
5. A. V. Legin, Y. G. Vlasov, A. M. Rudnitskaya and E. A. Bychkov, "Cross-sensitivity of Chalcogenide Glass $\text{AgI-Sb}_2\text{S}_3$ Sensors in Solutions of Heavy Metal Ions," The 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, **2**, 938-941 (1995).
6. D. W. Hewak, J. A. M. Neto, B. Samson, R. S. Brown, K. P. Jędrzejewski, J. Wang, E. Taylor, R. I. Laming, G. Wyllangowski and D. N. Payne, "Quantum-efficiency of Praseodymium Doped Ga:La:S Glass for 1.3 μm Optical Fibre Amplifiers," *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **6**, 609-612 (1994).
7. K. Wei, D. P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer and G. H. Sigel, Jr., "Spectroscopy of Dy^{3+} in Ge-Ga-S Glass and its Suitability for 1.3- μm Fiber-optical Amplifier Applica-

- tions," *Opt. Lett.*, **19**, 904-906 (1994).
8. H. Takebe, D. J. Brady, D. W. Hewak and K. Morinaga, "Thermal Properties of Ga_2S_3 -based Glass and their Consideration during Fiber Drawing," *J. Non-Cryst. Solids*, **258**, 239-243 (1999).
 9. Y. B. Shin, W. Y. Cho and J. Heo, "Multiphonon and Cross Relaxation in Ge-As(or Ga)-S Glasses Doped with Tm^{3+} ," *J. Non-Cryst. Solids*, **208**, 29-35 (1996).
 10. P. Klocek and G. H. Sigel, Jr., *Infrared Fiber Optics*, Tutorial texts in Optical Engineering, Vol. TT2, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, Washington, 1989.
 11. Y. G. Choi, K. H. Kim, B. J. Lee, Y. B. Shin, Y. S. Kim and J. Heo, "Emission Properties of Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ Transition in Er^{3+} - and $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -doped Ge-Ga-As-S Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, to be published.
 12. J. Kobelke, J. Kirchhof, M. Scheffler and A. Schwuchow, "Chalcogenide Glass Single Mode Fibres-Preparation and Properties." *J. Non-Cryst. Solids*, **256-257**, 226-231 (1999).
 13. E. Ishikawa, H. Tawarayama, K. Yamanaka, K. Itoh, K. Okada, H. Aoki, H. Yanagita, Y. Matsuoka and H. Toratani, "Hybrid Pr^{3+} -doped Fiber Amplifier Comprising of Fluoride and Chalcogenide Glasses," OFC'98. Technical Digest, 140-141 (1998).
 14. 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- μm Broadband Amplification," *Opt. Lett.*, **23**, 274-276 (1998).
 15. G. H. Sigel, Jr., private communication.
 16. Y. G. Choi, K. H. Kim, S. H. Park and J. Heo, "Comparative Study of Energy Transfers from Er^{3+} to Ce^{3+} in Tellurite and Sulfide Glasses under 980-nm Excitation," *J. Appl. Phys.*, to be published.
 17. Y. G. Choi and J. Heo, "Influence of OH^- and Nd^{3+} Concentrations on the Lifetimes of the Nd^{3+} : ${}^4\text{F}_{3/2}$ Level in $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **39**(6), 311-317 (1998).
 18. K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii and T. Handa, "Aluminum or Phosphorus Co-doping Effects on the Fluorescence and Structural Properties of Neodymium-doped Silica Glass," *J. Appl. Phys.*, **59**, 3430-3436 (1986).