

희토류 원소 첨가 비정질 찰코지나이드 : 형광 수명과 유리 구조 변화의 관계

최 용 규[†]

한국항공대학교 항공재료공학과
(2004년 6월 25일 접수; 2004년 7월 15일 승인)

Amorphous Chalcogenide Solids Doped with Rare-Earth Element : Fluorescence Lifetimes and the Glass Structural Changes

Yong Gyu Choi[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hankuk Aviation University, Gyeonggi 412-791, Korea
(Received June 25, 2004; Accepted July 15, 2004)

초 록

찰코지나이드 유리에 첨가된 희토류 원소의 4f 전자 궤도를 구성하는 여기 상태 에너지 준위의 수명은 기지 재료의 단거리 구조 변화뿐만 아니라 중거리 구조 변화에도 매우 민감하다. Pr³⁺ 이온을 첨가한 다양한 조성의 Ge-Sb-Se 계열 찰코지나이드 샘플을 대상으로 Pr³⁺: (³F₃, ³F₄) → ³H₄ 천이로부터 발생하는 1.6 μm 형광의 수명을 측정하고, 해당 형광 수명은 mean coordination number가 ~2.67이 되는 조성에서 최대값을 나타내었다. 이는 유리의 구조가 2차원 구조에서 3차원 구조로 전환됨에 따라 희토류 이온의 분포도가 변화하기 때문이며 소위 topological structure 모델과 chemically ordered network 모델로써 공유 결합성이 강한 찰코지나이드 유리에 첨가된 희토류 이온의 발광 특성에 대한 해석이 가능하였다. 이러한 결과는 희토류 원소의 분포 및 형광 수명을 단지 찰코지나이드 재료의 성분비만으로 예측할 수 있다는 새로운 관점이 타당함을 의미한다.

ABSTRACT

Lifetime of excited electronic states inside the 4f configuration of rare-earth elements embedded in chalcogenide glasses is very sensitive to medium-range structural changes of the host glasses. We have measured lifetimes of the 1.6 μm emission originating from Pr³⁺: (³F₃, ³F₄) → ³H₄ transition in amorphous chalcogenide samples consisting of Ge, Sb, and Se elements. The measured lifetimes turned out to have their maximum at the mean coordination number of ~2.67, which arises accordingly from structural changes of the host glasses from 2 dimensional layers to 3 dimensional networks. This new finding supports that the so-called topological structure model together with chemically ordered network model is adequate to explain relationship between the emission properties of rare-earth elements and the medium-range structures of amorphous chalcogenide hosts with a large covalent bond nature. Thus, it is validated to predict site distribution and lifetime of rare-earth elements doped in chalcogenide glasses simply based on their mean coordination number.

Key words : Rare-earth elements, Chalcogenide glasses, Glass structure, Lasers and amplifiers

1. 서 론

S, Se 또는 Te 등의 chalcogen element는 Ge, Si, As, Sb 등의 원소들과 함께 넓은 조성 범위에서 안정한 찰코지나이드 유리를 형성한다. 이러한 유리가 나타내는 넓은 적외선 투과 영역, 큰 광학적 비선형성 및 작은 포논 에너지 등의 특성을 활용하는 광 소자를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 광학적 응용뿐만 아니라 Ge-Sb-Te 계열을 위시한 다양한 비정질 찰코지나이드 소재가 최근 들어 상 변화 메모리용 소재로써 상용

화 연구가 진행중이다.⁴⁾ 따라서 찰코지나이드 소재는 향후 더욱 큰 공학적 관심을 끌 것으로 예상되나 상 변화, 분자 구조 및 전자 구조 등에 대한 기초 연구는 상대적으로 미흡한 실정이다.

찰코지나이드 유리의 구조를 설명하는 대표적인 모델은 다음과 같은 두 가지가 있다. 첫째는 CONM(Chemically Ordered Network Model)로써, 동종의 원소간 결합보다 이종의 원소간 결합이 더 안정하며 유리 구조는 이종 결합으로만 이루어진 안정한 결정성 화합물의 단위 구조들로 우선적으로 구성되고 여분의 원소들은 동종 결합을 함으로써 전체적인 유리 구조에 참여하게 된다.^{5,6)} 따라서 화학양론비가 성립하는 조성의 경우에는 유리 구조가 이종 결합으로만 구성되기 때문에 이러한 조성을 전후에서 다양한 물성의 변화가 나타난다는 것이다.^{7,8)} 둘째는 소위

[†]Corresponding author : Yong Gyu Choi
E-mail : ygchoi@hau.ac.kr
Tel : +82-2-300-0169 Fax : +82-2-3158-3770

TSM(Topological Structure Model)로써 constraints theory와 network dimensionality를 함께 고려하여 유리의 구조를 설명한다.⁹⁻¹³⁾ 즉, 구성 원소의 종류나 결합의 종류를 구별하지 않고 단순히 구성 원소가 속한 주기율표상의 족 번호에 따라 각 원소의 유리에서의 배위수가 결정되고 이로부터 Mean Coordination Number(MCN, Z)가 계산되며 이 값의 변화에 따라 유리의 구조가 변화한다는 것이다. 중거리 범위의 구조를 고려한 TSM에서는 특정 값($Z \approx 2.67$)을 기준으로 재료의 구조가 2차원 판형 구조로부터 3차원 망상 구조로 변화한다고 보며,¹³⁾ 이러한 조성을 전후하여 열적, 광학적 특성을 포함한 다양한 물성의 변화가 실험적으로 관찰되고 있다.^{14,15)}

한편, 고체 유전체 소재에 첨가된 희토류 원소의 4f 궤도 사이의 전자 천이에 기인하는 발광 현상은 5d 및 6s 궤도의 차폐 효과로 인하여 고유한 분광학적 특성을 나타내며 레이저나 증폭기 등의 광 소자로 매우 다양하게 활용된다. 공학적 응용성이 큰 새로운 파장 대역에서 작동하는 광원을 개발하기 위해서는 매우 다양한 희토류 원소와 기지 조성에 대한 이론적 및 실험적 검토가 필요하다. 고체 유전체에 첨가된 희토류 원소가 나타내는 중요한 분광 특성 중의 하나인 형광 수명에 영향을 미치는 인자들로써 희토류 원소의 최근접 배위 구조, 기지 재료의 포논 에너지와 굴절률, 희토류 원소의 첨가 농도와 분포 등이 있다. 임의의 기지 재료에 대한 희토류 원소의 용해도는 첨가되는 희토류 원소의 종류뿐만 아니라 희토류 원소 중심의 나노 구조 및 기지 재료의 거시적 구조에도 영향을 받게 된다. 기지 재료가 비정질 유전체인 경우 첨가되는 희토류 원소의 나노 구조 및 기지 재료 자체의 구조를 정확히 파악하는 것이 쉽지 않기 때문에 희토류 이온의 형광 수명 및 용해도의 변화를 예측할 수 있는 이론이 거의 없으며 용해도에 관한 한 일일이 샘플을 제작하여 실험적으로 결정해 왔다.

희토류 첨가 칼코지나이드 재료에 대한 연구 역시 형광 수명과 기지 조성과의 상관 관계에 대한 구체적인 이론적 및 실험적 결과들이 거의 없는 상황이다. 본 논문에서는 대표적인 공유 결합성 비정질 칼코지나이드 재료인 Ge-Sb-Se 유리에서 Pr^{3+} 이온의 형광 수명을 조사하였으며, 특히 MCN과 형광 수명의 상관 관계를 집중적으로 기술하고자 한다. Pr^{3+} 첨가 칼코지나이드 재료로부터 방출되는 1.6 μm 형광은 파장 분할 다중화 방식의 광통신 시스템에서 U 밴드용 증폭기로 유망하며 그 분광학적 특성은 기존 보고로부터 확인할 수 있다.^{1,16,17)}

2. 실험 방법

99.999% 이상의 순도를 가지는 Ge, Sb, Se와 99.99% 순도의 Pr을 원소 형태로써 출발 물질로 사용하였다. 각

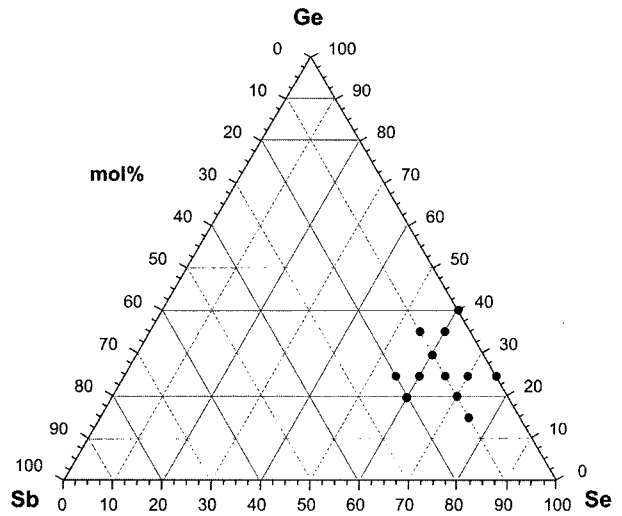


Fig. 1. Molar compositions of the chalcogenide samples. Note that doping concentration of Pr is not taken into consideration in this drawing so that the actual formula is $99.95(Ge_xSb_ySe_{1-x-y})-0.05Pr$ in mol%.

샘플의 조성을 Fig. 1에 도시하였으며 Pr의 농도는 공히 0.05 mol%로 고정하였으며 조성식은 $99.95(Ge_xSb_ySe_{1-x-y})-0.05Pr$ 와 같이 나타낼 수 있다. 0.05 mol%의 첨가 농도는 Se 기반 칼코지나이드 재료에서 Pr^{3+} : 1.6 μm 형광을 방출하는 ($^3F_3, ^3F_4$) 준위의 형광 수명이 소위 concentration quenching 현상 때문에 기지 재료의 구조 및 희토류 원소의 분포 등에 매우 민감한 농도이다.^{1,16,17)}

출발 물질의 칭량은 수산화기 및 산소의 농도가 각각 5 ppm과 2 ppm 미만으로 유지되는 글로브 박스에서 이루어졌으며, 실리카 앰플에 진공 충전된 출발 물질을 3-zone rocking furnace를 활용하여 650°C까지는 2°C/min으로 승온하고 1000°C까지는 1°C/min으로 승온하여 12시간 동안 유지한 후 수냉함으로써 비정질화 하였다. 유리 전이 온도 이하에서 2시간동안 소둔 과정을 거친 후, 동일한 크기 및 형상으로 절단하고 연마하여 각 샘플을 준비하였고 각각 열특성 온도 및 분광학적 특성을 조사하였다.^{1,16,17)} 각 샘플의 MCN 값은 샘플의 조성이 $Ge_xSb_ySe_{1-x-y}$ 인 경우 $Z = 4x + 3y + 2(1 - x - y)$ 식에 의하여 계산하였다. 이는 공유 결합성 칼코지나이드 재료를 구성하는 각 원소의 최근접 배위수가 해당 원소의 group number(N)에 대하여 소위 8-N 규칙을 따른다는 사실에 근거한 것이다.⁹⁻¹³⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 형광 방출 특성

Se를 주성분으로 하는 칼코지나이드 유리에 첨가된 Pr^{3+} 이온으로부터 방출되는 1.6 μm 형광은 광통신의 새로운 투과창으로 유망한 U 밴드용 증폭기로의 응용에 적합하

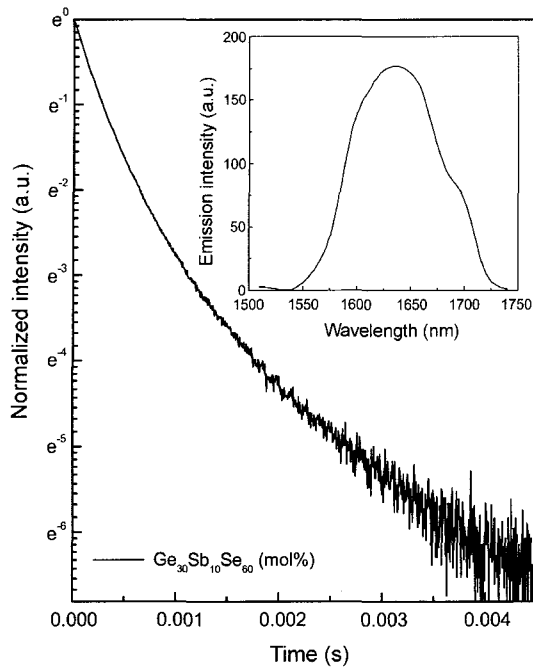


Fig. 2. A representative decay profile of the 1.6 μm emission of the Pr^{3+} -doped chalcogenide samples. The inset shows the corresponding fluorescence emission spectrum.

다.^{1,16,17)} 기존 보고에서 사용된 조성은 주로 Ge-As-Se 계열에 소량의 Ga이 첨가된 조성이었으며, 본 연구에서 채택한 Ge-Sb-Se 조성과 비교할 때 단지 Sb가 첨가되는 경우에 비해 As이 첨가되면 공정에서 세심한 주의가 필요하다는 것 외에는 광 특성면에서 큰 차이가 없다. 0.05 mol% Pr^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Ge}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Se}_{0.6}$ 조성의 샘플을 대상으로 측정된 1.6 μm 형광의 방출 스펙트럼과 형광 감쇄 곡선을 Fig. 2에 도시하였다. 형광 방출 스펙트럼의 경우 샘플 조성에 따른 변화는 거의 없었으며, 공히 ~ 1650 nm에서 최대 강도를 나타내었고 반치폭은 >100 nm였으며 ~ 1650 nm에서의 유도 방출 단면적은 $\sim 3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 로 계산되었다. 한편, 형광 수명은 샘플의 조성에 따라 큰 차이를 보였으며 최대 형광 수명은 $\sim 270 \mu\text{s}$ 로 측정되었다. Pr^{3+} 이온 사이에서 발생하는 비복사 에너지 전달 때문에 형광 감쇄 곡선은 비지수적 거동을 나타냈으나 형광 강도가 e^{-1} 로 되는 시간 영역에서는 단일 지수적 거동으로 간주할 수 있었다.¹⁷⁾ 이상과 같은 분광학적 특성에 근거하여 판단할 때, 본 Pr^{3+} 첨가 Ge-Sb-Se 계열 찰코지나이드 재료는 U 밴드용 광섬유 증폭기로 유망함을 알 수 있다.

측정된 형광 수명을 MCN의 변화에 대하여 도시한 결과(Fig. 3), 형광 수명은 MCN이 2.40로부터 커지면서 함께 증가하다가 $Z=2.65$ 또는 $Z=2.70$ 일 때 최대값을 나타내고 그 이상의 값에서는 다시 감소하는 양상을 보였다. TSM에 근거한 찰코지나이드 재료의 구조는 MCN이 ~ 2.67 을 기준으로 변화하고 이에 따라 다양한 물성이 변

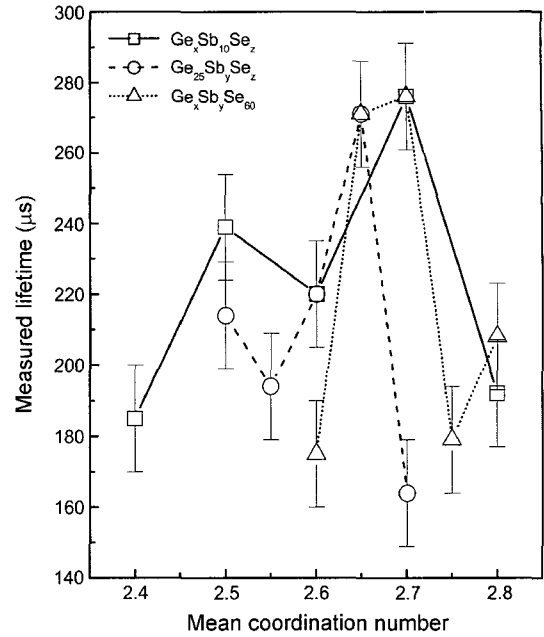


Fig. 3. Measured lifetimes as a function of MCN for three different series of the samples. Note that the three subscript numbers indicate mol% of each element.

화할 것임을 주장하고 있으며, 찰코지나이드 재료에 첨가된 희토류 원소의 형광 수명 역시 $Z \approx 2.67$ 을 기준으로 변화한다는 사실이 실험적으로 관찰된 것이다. 이하, 형광 수명에 미치는 다양한 인자들을 근거로 본 연구로부터 얻어진 실험 결과를 기술한다.

3.2. 형광 수명

고체 상태의 유전체에 첨가된 희토류 원소의 4f 궤도를 구성하는 여기 상태 전자 에너지 준위의 transition rate(k)는 형광 수명의 측정값과 τ^{-1} 관계를 가지며 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$k = \frac{1}{\tau} = k_r + k_{nr} + k_{mp}$$

위 식에서 k_r , k_{nr} , k_{mp} 는 각각 spontaneous radiative emission rate, nonradiative emission rate 및 multiphonon relaxation rate를 의미한다. k_r 에 영향을 미치는 인자는 희토류 원소를 중심으로 하는 나노 구조 및 재료의 유전 상수 등이 있다. 이 경우, electric dipole oscillator 근사가 적합하기 때문에 페르미 황금률에 의하여 다음과 같은 식으로 k_{r0} 가 기술될 수 있다.

$$k_{r0} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle |E_{sp}^{loc} \cdot \mu_{01}|^2 \rangle_{osc} \rho(\omega)$$

k_r 은 k_{r0} 와 유전체의 유전 상수(ϵ_r)에 대하여 다음과 같은 관계를 가진다.

$$k_r = f^2 \sqrt{\epsilon_r} k_{r,0}$$

이 식에서 f 는 local field correction factor이며 유전체가 cubic symmetry를 가지며 첨가된 불순물을 point dipole로 가정하는 경우 일반적으로 Lorentzian-type local field correction factor(f_L)가 주로 사용되고 있다. f_L 은 잘 알려진 바와 같이 ϵ_r 의 함수로써 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f_L = \frac{\epsilon_r + 2}{3}$$

본 연구에서 $k_{r,0}$ 값의 변화는 Pr^{3+} 이온을 둘러 싸고 있는 원소의 종류, 결합 길이 및 symmetry 등이 변화함을 의미하며 이 경우 Pr^{3+} 이온에 기인하는 흡수 및 방출 현상이 발생하는 에너지 및 스펙트럼의 모양이 변화하게 된다. 그러나 각 샘플 공히 흡수 및 방출 스펙트럼에서 주목할만한 변화가 관찰되지 않았기 때문에 Pr^{3+} 이온을 중심으로 하는 나노 구조 자체는 기지 재료의 조성에 따라 큰 차이는 없는 것으로 판단할 수 있다. 한편, 조성 변화에 따른 ϵ_r 의 변화는 굴절률을 측정함으로써 파악할 수 있으며, spectroscopic ellipsometry 법으로 측정한 대표적인 샘플의 굴절률을 Fig. 4에 도시하였다. $1.6 \mu\text{m}$ 파장 대역에서 굴절률은 Sb 함량과는 비례하고 Se 함량과는 반비례하는 것으로 나타났으며 이는 각 원자가 가지는 분극률 차이에 기인한다. 굴절률 측정 결과, 각 샘플의 $1.6 \mu\text{m}$ 에서의 굴절률 값은 2.55~2.75 범위에 있다고 볼 수 있으며 따라서 f_L 을 사용하는 경우 k_r 은 $21k_{r,0}$ ~ $28k_{r,0}$ 범위의 값을 가질 것으로 예상할 수 있다. 즉, 샘플의 조성 변화와

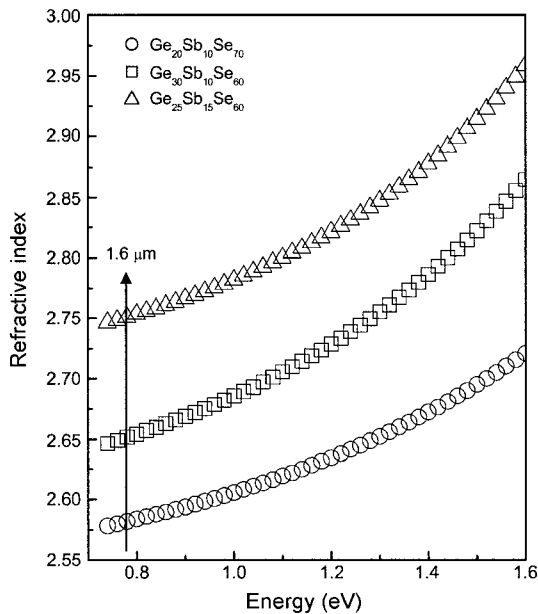


Fig. 4. Refractive index dispersions of three representative samples.

수반되는 유전 상수의 변화에 따라 측정하는 형광 수명이 영향을 받게 된다는 것이다. 그러나 유전 상수는 조성의 상대적인 변화에 따라 증가 또는 감소하는 단순한 형태의 변화를 보이기 때문에 k_r 이 측정된 형광 수명에 가장 큰 영향을 미치는 인자라면 Fig. 3과 같은 거동은 나타나지 않고 MCN의 변화에 대해 단순 감소 또는 증가하는 거동을 나타낼 것임을 알 수 있다. 따라서 측정된 형광 수명은 여타 인자와 연관하여 설명하는 것이 바람직하다.

τ 값에 영향을 미치는 또 다른 인자로는 k_{mp} 가 있으며 소위 phenomenological energy gap law라 하여 희토류 원소의 상위 준위와 최근접 하위 준위 사이의 에너지 간격 (ΔE)에 대하여 다음과 같이 표현된다.

$$k_{mp} = W_{mp0} \exp(-\alpha \Delta E)$$

이 식에서 α 는 기지 재료의 특성과 관계되는 값으로 포논 에너지($\hbar\omega$), electron-phonon coupling constant(g) 및 single-phonon emission 과정에 참여하는 포논 수(p)의 함수로써 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹⁸⁾

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

Se 계열 찰코지나이드 소재에서 Pr^{3+} 이온의 (3F_3 , 3F_4) 준위와 최근접 하위 준위인 3F_2 준위 사이의 에너지 간격은 $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 이며 Ge-Sb-Se 계열 찰코지나이드 소재의 대표적인 포논 에너지는 $[\text{GeSe}_4]$ 사면체의 진동과 관련되며 $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 이다.^{16,17,19)} Multiphonon relaxation에 관여하는 이러한 포논 에너지는 조성의 상대적인 변화에 둔감하며 따라서 k_{mp} 는 조성의 변화와 거의 무관할 뿐더러 MCN에 대한 τ 의 변화 양상을 설명할 수 없다.

결국 본 연구에서 확인된 MCN에 대한 τ 의 변화는 k_{nr} 의 변화와 밀접한 연관이 있다고 볼 수 있다. k_{nr} 은 희토류 원소와 불순물 또는 소재의 결합 사이에서 발생할 수도 있으며 동일한 희토류 원소 사이에서도 발생할 수 있다. 본 연구에서 사용한 샘플은 공히 99.999% 이상의 고순도 출발 물질로 제작되었을 뿐만 아니라 UV/VIS/NIR 및 IR 흡수 스펙트럼의 확인 결과 특별한 불순물이 없는 것으로 판명되었다. 따라서 k_{nr} 은 Pr^{3+} 이온 사이에서 발생함을 알 수 있다. $1.6 \mu\text{m}$ 형광을 방출하는 (3F_3 , 3F_4) 준위가 관여하는 비복사 에너지 전달에는 (3F_3 , 3F_4) : $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$: (3F_2 , 3H_6), (3F_3 , 3F_4) : $^3H_5 \rightarrow (^3F_2, ^3H_6)$: (3F_2 , 3H_6) 및 (3F_3 , 3F_4) : $^3H_4 \rightarrow (^3F_2, ^3H_6)$: 3H_5 와 같은 세가지 형태의 cross relaxation이 있다.¹⁷⁾ Pr^{3+} 이온 사이에서 발생하는 이러한 비복사 에너지 전달의 크기는 당연히 이온간 거리의 함수가 될 것이다. 즉, 에너지 전달이 발생하는 두 이온 사이의 거리(R)에 대하여 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$k_{nr} = k_r \left(\frac{R_0}{R} \right)^s$$

위 식에서 지수 s 는 6이 되며, 이는 상기한 세가지 cross relaxation이 electric dipole 사이의 반응에 기인하기 때문이다.¹⁷⁾ 또한 위 식에서 R_0 는 $k_{nr} = k_r$ 이 되게 하는 희토류 원소 사이의 거리로 정의된다. 결과적으로, 실험적으로 관찰된 τ 의 변화는 임의의 Pr^{3+} 이온 사이에서 발생하는 비복사 에너지 전달의 크기에 따라 크게 좌우되며, 이는 다시 임의의 두 이온 사이의 거리의 함수가 되는 것이다. R 은 첨가 농도와 기지 재료의 증거리 범위 구조에 의해 영향을 받는다. 본 연구에서는 공히 0.05 mol%의 Pr^{3+} 이온을 첨가하였으며 이는 대략 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 에 해당하는 상대적으로 큰 밀도에 해당하기 때문에 기지 재료의 구조 변화에 따라 Pr^{3+} 이온의 분포 상태가 변화하고 따라서 R 역시 변화할 것으로 생각할 수 있다. 각 샘플에서의 정확한 R 값을 파악함으로써 직접적인 증거로 활용할 수 있겠으나 이를 실험적으로 결정하는 것은 용이하지 않으며 희토류 이온의 균일한 분포를 가정한 통계적인 계산에 의해 R 값을 결정하는 것 역시 의미가 없다고 판단된다.

3.3. 구조 변화

찰코지나이드 유리의 조성에 대한 apparent density(ρ)는 다음과 같은 식을 적용하여 계산하였다.

$$\rho = \left(\frac{w_0}{w_0 - w_R} \right) \rho_R$$

위 식은 잘 알려진 바와 같이 Archimedes 원리를 적용한 식이며, 기준 용매로써 상온에서의 증류수를 사용하였다. 한편, 각각의 샘플에 대하여 molar volume(V) 및 구성 원소의 원자 반지름으로부터 atomic volume(V_i)를 계산할 수 있고 이로부터 free volume factor(δ)를 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\delta = \frac{V - \sum_i c_i V_i}{V}$$

위 식에서 c_i 는 i 번째 원소의 몰 분율을 의미한다. 따라서 δ 는 각각의 구성 원소들이 찰코지나이드 소재를 형성하면서 생성시키는 여분의 공간을 의미한다.

Ge-Sb-Se 계열 찰코지나이드 소재의 apparent density 및 free volume factor가 $Z \approx 2.67$ 근처에서 특이점을 가진다는 사실은 이미 밝혀진 바 있다.^{14,20)} 그러나 본 연구에서는 0.05 mol%에 해당하는 적지 않은 수의 Pr^{3+} 이온이 불순물 형태로 첨가되어 있는 샘플을 대상으로 했기 때문에 ρ 및 δ 의 변화를 다시 조사할 필요가 있었으며 그 결과를 Figs. 5와 6에 도시하였다. 본 연구에서 사용한 샘플

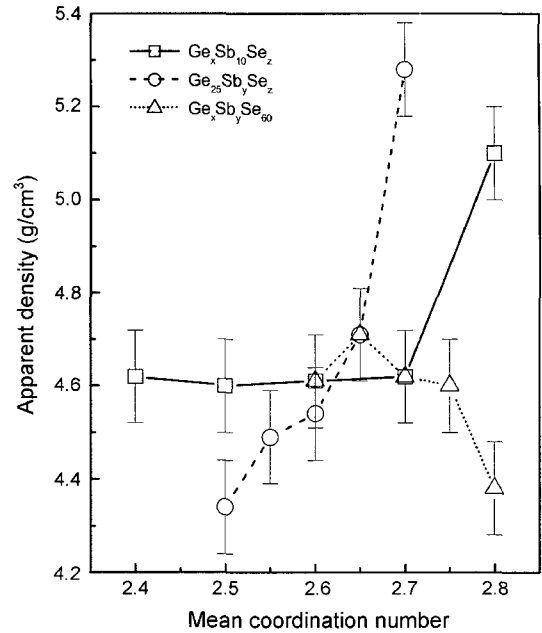


Fig. 5. Apparent densities as a function of MCN for three different series of the samples.

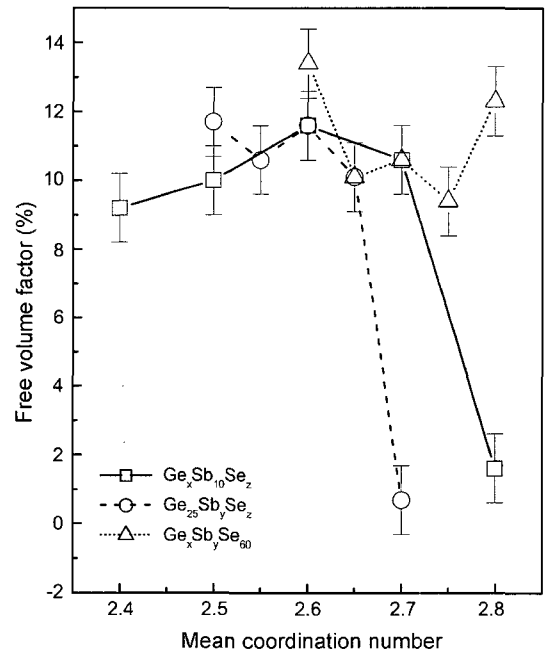


Fig. 6. The free volume factors as a function of MCN for three different series of the samples.

역시 ρ 및 δ 의 변화가 MCN에 대하여 기존 보고와 유사한 거동을 나타내었다. 따라서 첨가된 Pr^{3+} 이온이 특별히 찰코지나이드 재료의 구조 변화에 눈에 띄는 영향을 미치지 않으며 본 연구에서 채택한 조성 시스템 역시 TS 모델을 따르는 구조 변화가 $Z \approx 2.67$ 을 기준으로 발생하는 것으로 판단된다.

3.4. 형광 수명과 구조 변화

Figs. 3과 6에 각각 도시한 τ 와 δ 를 비교하면 흥미로운 점을 발견할 수 있다. 즉, $Ge_xSb_{10}Se_z$ 계열과 $Ge_{25}Sb_ySe_z$ 계열의 샘플에서는 δ 의 변화 양상과 τ 의 변화 양상이 매우 유사하다. 이는 각 샘플이 형성하는 free volume이 커지면서 희토류 원소간 평균 거리도 커지기 때문에 k_{nr} 이 작아지고 결과적으로 τ 가 커지기 때문인 것으로 이해된다. 이러한 free volume의 변화는 전술한 바와 같이 $Z \approx 2.67$ 을 기준으로 cross-linking이 발생하여 재료의 중거리 구조가 2-dimensional layer 구조에서 3-dimensional network 구조로 변화한다는 TSM 관점에서 설명될 수 있다.

한편, $Ge_xSb_ySe_{60}$ 계열의 샘플에서는 δ 와 τ 의 변화 양상이 비슷하지 않다. $Z=2.80$ 에서 δ 가 큰 값을 가져도 τ 는 감소한다는 것이 가장 큰 차이점이며, 이는 희토류 원소가 형성하는 결합이 완전한 공유 결합이 아니라는 것과 기지 재료에서 Ge-Ge 또는 Sb-Sb 결합과 같은 동종 결합이 증가함을 의미한다. 즉, TSM이 성립하기 위해서는 구성 원소 사이의 결합에서 ‘chemical preference’가 없어야 하지만, 기존 연구를 통해서 밝혀졌듯이 희토류 원소는 칼코지나이드 소재에 첨가되는 경우 +3가 형태의 이온으로 존재하며 최근접 배위 원소는 S 또는 Se가 되는 것이 일반적이다.²¹⁾ 따라서 이러한 경우에 TS 모델만으로는 설명하기 어렵고 CON 모델 관점의 시각이 필요하다. 즉, Ge-Ge 결합이나 Sb-Sb 결합은 Se-Se 결합보다 에너지가 작아서 불안정하기 때문에 이러한 결합이 존재해야 하는 Se deficiency 조성에서는 TS 모델로부터 벗어나는 경향이 있다.²²⁾ 또한 Pr^{3+} 이온의 최근접 배위 원소로써 Ge나 Sb보다는 전기 음성도 차이가 큰 Se가 선호될 것이며 이는 적어도 Pr^{3+} 이온 주위에서는 chemical ordering이 발생함을 의미한다. 한편, $Ge_xSb_ySe_{60}$ 계열의 경우 MCN이 커진다는 것은 Se deficiency의 증가를 의미하며 이로써 Pr^{3+} 이온이 용해되어 들어가는 데 필요한 Se 양이 부족해지면서 Pr^{3+} 이온이 형성하는 cluster가 많아질 것으로 생각된다.

Ga이 칼코지나이드 소재에서 Ga^{3+} 형태로 존재하여 사면체를 형성하기 때문에 charge compensation이 필요하고 첨가되는 희토류 이온이 charge compensator로 작용한다고 생각되고 있다.²³⁾ 따라서 이 경우, 희토류 원소에 대한 소재의 용해도는 크게 증가하는 반면 소재의 공유 결합성은 낮아지기 때문에 TS 모델의 적용이 어려워질 것이라 판단된다. 실제로, 5 mol%에 해당하는 Ga를 추가로 첨가한 Ge-Ga-Sb-Se 계열 샘플에서는 $Z \approx 2.67$ 에서의 변화가 관찰되지 않았다. 즉, $Z \approx 2.67$ 을 전후하여 나타나는 형광 수명의 변화 경향은 (Ge, Si)-(Sb, As)-(S, Se) 계열과 같이 강한 공유 결합으로 구성된 칼코지나이드 소재에서 관찰될 것으로 생각된다.

4. 결 론

공히 Pr^{3+} 이온을 첨가한 다양한 조성의 Ge-Sb-Se 계열 칼코지나이드 샘플을 대상으로 $Pr^{3+} : ({}^3F_3, {}^3F_4) \rightarrow {}^3H_4$ 천이로부터 발생하는 1.6 μm 발광의 형광 수명을 측정하고 분석한 결과, 해당 형광 수명은 mean coordination number가 ~ 2.67 이 되는 조성에서 최대값을 나타내었다. 이는 우리의 구조가 2차원 구조에서 3차원 구조로 전환되면서 기지 재료가 형성하는 free volume이 변화함에 따라 희토류 이온의 분포도가 변화하기 때문이며 기본적으로 소위 topological structure 모델 관점에서 본 연구에서 사용한 조성과 같이 공유 결합성이 큰 결합으로 구성되는 칼코지나이드 유리에 첨가된 희토류 이온의 발광 특성을 이해할 수 있다. 그러나 Se deficiency가 큰 조성에서는 동종 결합이 많아지고 희토류 원소가 최근접 원소로써 Se를 선호하는 chemical ordering 효과를 나타내기 때문에 free volume과의 연관성이 확연하게 관찰되지 않았다. 본 연구로부터 희토류 원소의 분포는 칼코지나이드 재료의 중거리 구조 변화와 밀접한 연관이 있으며, 기지 재료의 성분 비만으로 형광 수명의 예측이 가능함을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구에 많은 도움을 준 ETRI의 박봉제와 정운진에게 깊은 감사를 표합니다.

본 논문과 관련된 대부분의 실험은 저자가 재직했던 ETRI에서 정보통신부의 재정적 지원을 통하여 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. Y. G. Choi, K. H. Kim, B. J. Park, and J. Heo, "1.6 μm Emission from $Pr^{3+} : ({}^3F_3, {}^3F_4) \rightarrow {}^3H_4$ Transition in Pr^{3+} - and Pr^{3+}/Er^{3+} -Doped Selenide Glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **78** [9] 1249-51 (2001).
2. X. H. Zhang, H. Ma, and J. Lucas, "Evaluation of Glass Fibers from the Ga-Ge-Sb-Se System for Infrared Applications," *Opt. Mater.*, **25** 85-9 (2004).
3. M. Asobe, "Nonlinear Optical Properties of Chalcogenide Glass Fibers and their Application to All-Optical Switching," *Opt. Fiber Tech.*, **3** 142-48 (1997).
4. S. R. Ovshinsky, "Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures," *Phys. Rev. Lett.*, **21** [20] 1450-53 (1968).
5. F. Betts, A. Bienesock, and S. R. Ovshinsky, "Radial Distribution Studies of Amorphous Ge_xTe_{1-x} Alloys," *J. Non-Cryst. Solids*, **4** 554-63 (1970).
6. G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. C. Keezer, R. H. Geils, and H. A. Six, "Structural Interpretation of the Infrared and Raman Spectra of Glasses in the Alloy System $Ge_{1-x}S_x$,"

- Phys. Rev. B*, **10** 5134-46 (1974).
7. A. Giridhar and S. Mahadevan, "Studies on the As-Sb-Se Glass System," *J. Non-Cryst. Solids*, **51** 305-15 (1982).
 8. S. Mahadevan, A. Giridhar, and A. K. Singh, "Studies on Some Ge-Se-Te Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **103** 179-94 (1988).
 9. J. C. Philips, "Topology of Covalent Non-Crystalline Solids I: Short-Range Order in Chalcogenide Alloys," *J. Non-Cryst. Solids*, **34** 153-81 (1979).
 10. J. C. Philips, "Topology of Covalent Non-Crystalline Solids II: Medium-Range Order in Chalcogenide Alloys and As-Si(Ge)," *J. Non-Cryst. Solids*, **43** 37-77 (1981).
 11. M. F. Thorpe, "Continuous Deformations in Random Networks," *J. Non-Cryst. Solids*, **57** 355-70 (1983).
 12. J. C. Philips and M. F. Thorpe, "Constraint Theory, Vector Percolation and Glass Formation," *Solid State Commun.*, **53** 699-702 (1985).
 13. K. Tankaka, "Structural Phase Transitions in Chalcogenide Glasses," *Phys. Rev. B*, **39** 1270-79 (1989).
 14. M. M. Wakkad, E. Kh. Shork, and S. H. Mohamed, "Optical and Calorimetric Studies of Ge-Sb-Se Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **265** 157-66 (2000).
 15. G. Saffarini and J. M. Saiter, "Mechanical Percolation and Structural Transition in Ge-S-Bi Bulk Glasses," *Mater. Lett.*, **57** 219-22 (2002).
 16. Y. G. Choi, Y. B. Seo, and J. Heo, "Enhancement in Lifetimes of the Pr^{3+} : 1.6 μm Emission in Ge-Ga-As-Se Glasses with CsBr Addition," *J. Mater. Sci. Lett.*, **22** 795-98 (2003).
 17. Y. G. Choi, B. J. Park, K. H. Kim, and J. Heo, "Cross-relaxations between and Multiphonon Relaxation of Near-Infrared Excited States of Pr^{3+} Ions in Selenide Glasses," *Chem. Phys. Lett.*, **368** 625-29 (2003).
 18. Y. G. Choi and J. Heo, "1.3 μm Emission and Multiphonon Relaxation Phenomena in $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Glasses Doped with Rare-Earths," *J. Non-Cryst. Solids*, **217** 199-207 (1997).
 19. Y. G. Choi, B. J. Park, and K. H. Kim, " Ho^{3+} : ($^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$) \rightarrow $^5\text{I}_5$ Transition in Fluoride Glasses," *Chem. Phys. Lett.*, **354** 69-71 (2002).
 20. Z. G. Ivanova, V. Pamukchieva, and M. Vlcek, "On the Structural Phase Transformations in $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295** 580-85 (2001).
 21. Y. Charreire, R. Cortes, E. Nykanen, L. Niinisto, P. Soininen, and M. Leskela, "Speciation of Activators in Electroluminescent Thin Films: An EXAFS Study of Cerium and Terbium Doped Strontium Sulfide," *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362** 41-50 (1998).
 22. L. Tichy and H. Ticha, "Covalent Bond Approach to the Glass-Transition Temperature of Chalcogenide Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **189** 141-46 (1995).
 23. Y. G. Choi, K. H. Kim, B. J. Lee, Y. B. Shin, Y. S. Kim, and J. Heo, "Emission Properties of the 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*, **278** 137-44 (2000).