

## 공유결합성 비정질 무기 유전체의 중거리 구조변화와 첨가 희토류 이온의 형광수명

### Medium-Range Structural Change of Amorphous Inorganic Dielectrics with Covalent Bond Nature and Fluorescence Lifetime of Doped Rare-Earths

최용규, 정운진\*, 박봉재\*, 서홍석\*, 안준태\*

한국항공대학교 항공재료공학과, \*한국전자통신연구원 기반기술연구소  
ygchoi@hau.ac.kr

고체 유전체에 첨가된 희토류 원소의 여기 상태  $4f$  에너지 준위의 형광수명에 영향을 미치는 인자는 매우 다양하다.  $4f \leftrightarrow 4f$  천이가 결정장의 섭동에 의하여 발생하기 때문에 당연히 결정장의 크기 및 대칭성이 중요하며, 이는 다시 희토류 이온을 중심으로 하는 나노구조의 배위수와 결합길이 등에 의하여 결정된다. 이렇게 결정되는 intrinsic lifetime은 일반적으로 호스트 재료의 분자 진동에 기인하는 multiphonon relaxation, 호스트 재료에 존재하는 불순물이나 결합에 기인하는 비복사 에너지전달 및 희토류 이온사이에서 발생하는 에너지전달에 의하여 더욱 짧아지게 된다. 호스트 재료의 진동 에너지가 희토류 이온의 여기 상태 에너지 준위사이의 크기보다 상당히 큰 경우 multiphonon relaxation의 크기는 무시할 수 있을 정도로 작으며, 호스트 재료에  $\text{OH}^-$ 와 같은 불순물이 없다면 형광수명에 영향을 미치는 인자는 소위 concentration quenching이라고 불리는 희토류 이온사이의 에너지로 국한될 수 있다. 비정질 무기 유전체 재료에 첨가된 희토류 이온사이의 비복사 에너지 전달은 주로 Forster 형태의 거동을 보인다. 즉, 에너지 전달은 기본적으로 electric multipolar interaction에 의하여 발생하며 그 크기는 에너지 전달에 관여하는 두 이온사이의 거리에 매우 민감하게 된다. 비정질 호스트 재료에서 희토류 원소의 분포에 대한 실험적 규명은 용이하지 않기 때문에 pair-induced quenching과 같은 특별한 형태의 에너지 전달이 관찰되지 않는 한 통계적으로 균일한 분포를 가정하는 것이 일반적이다.

희토류 이온의 분포는 희토류 이온 자체의 나노구조에도 영향을 받을 것이며 또한 호스트 재료의 중거리 구조에도 영향을 받을 것이라고 가정할 수 있다. 비정질 무기 유전체의 단거리 및 중거리 구조는 당연히 구성 원자의 종류와 성분비와 밀접한 연관이 있다. 그러나 지금까지의 연구는 대부분 첨가 희토류 원소의 나노구조와 호스트 재료의 단거리 구조와의 관계 규명에 국한되어 왔으며 형광수명에 대한 호스트 재료의 중거리 구조 및 희토류 원소의 분포의 영향은 거의 알려진 바가 없는 실정이다.

이를 규명하기 위해서는 1) 호스트로 사용되는 무기 유전체가 넓은 조성범위에서 안정한 비정질 상태를 형성하여야 하며, 2) 첨가되는 희토류 원소의 valence state 및 나노구조가 호스트의 조성변화에 무관하게 일정해야 하고, 3) 불순물이나 결합에 의한 비복사 천이율의 크기가 매우 작고 multiphonon relaxation의 크기는 일정해야 하며, 4) 호스트의 희토류 원소에 대한 용해도가 높아야 한다. 본 연구에서는 상기한 조건을 모두 만족시키는 비정질 무기 유전체 조성으로써 Ge-Sb-Se 계열의 셀레나이드 유리를 선택하였다. 셀레나이드 유리에 첨가된  $\text{Pr}^{3+}$  이온의 ( ${}^3\text{F}_3, {}^3\text{F}_4$ )  $\rightarrow$   ${}^3\text{H}_4$  천이에 기인하는 1.6  $\mu\text{m}$  형광은 새로운 광통신 투과창인 U band용 광섬유 증폭기로의 응용이 가능하다.<sup>(1,2)</sup> Ge-Sb-Se 유리에서 각 구성원소는 공유결합을 형성하는 것으로 알려져 있으며 topological structure model에 의하면 이러한 유리의 중거리 구조는 MCN(mean coordination number)가  $\sim 2.67$  일 때를 기준으로 2차원 평판구조에서 3차원 네트워크구조로 변화한다고 알려져 있다.<sup>(3)</sup> 본 연구에서는

99.95(Ge<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>Se<sub>1-x-y</sub>)-0.05Pr 조성의 다양한 샘플을 제작하고 1.6 μm 형광을 대상으로 측정된 (<sup>3</sup>F<sub>3</sub>, <sup>3</sup>F<sub>4</sub>) 준위의 형광수명과 4x+3y+2(1-x-y)로 계산되는 MCN 값과의 상관관계를 중점적으로 조사하였다.

Fig. 1에 Pr 첨가 Ge-Sb-Se 유리 샘플로부터 방출되는 전형적인 1.6 μm 형광의 스펙트럼과 decay profile을 도시하였다. 형광수명은 방출강도가 e<sup>-1</sup>로 감쇄하는데 걸리는 시간으로 결정하였다. 각 샘플에 대한 형광방출 및 흡수 스펙트럼을 조사한 결과 Pr 이온의 나노구조는 호스트 재료의 조성변화와 거의 관계없이 일정하게 유지되는 것으로 판명되었기에 Fig. 2에서 보는 바와 같이 MCN 변화에 대한 형광수명의 변화는 각 호스트 재료의 유전상수의 변화 및 희토류 이온의 분포 등과 연관하여 설명하여야 한다. 1.6 μm 대역에서 각 샘플의 굴절률은 Sb 함량에 선형적으로 비례하는 반면 Se 함량에는 선형적인 반비례 관계를 나타내었다. 따라서 Fig. 2에 나타난 바와 같이 MCN 값이 ~2.7일 때 관찰되는 형광수명의 최대치는 유전상수의 함수인 local field correction factor의 변화만으로는 설명할 수 없게 된다. 전술한 바와 같이, 공유결합성 무기 유전체의 중거리 구조는 MCN이 ~2.7일 때 2차원 구조에서 3차원 구조로 변화하며 본 연구에서 채용한 Pr 첨가 Ge-Sb-Se 시스템 역시 그와 같은 거동을 보임을 확인하였다.<sup>(4)</sup> 결국 호스트 재료의 중거리 구조가 변화하면서 첨가된 희토류 이온의 분포 역시 변화한다는 사실이 Fig. 2를 통하여 실험적으로 검증된 것이며, 형광수명이 셀레나이드 유리의 중거리 구조변화에 수반되는 유리의 free volume의 변화와도 밀접한 상관관계가 있음이 확인되었다.

본 연구로부터 검증한 바와 같이 공유결합성 비정질 무기 유전체에 첨가된 희토류 이온의 형광수명은 MCN 값이 ~2.7일 때 최대치를 나타내며, 이는 단지 호스트 재료의 성분비만으로 형광수명의 변화를 예측하는 것이 타당하다는 것을 의미하고 따라서 본 결과를 향후 희토류 원소를 active medium으로 활용하는 레이저나 증폭기의 개발에 유용하게 적용시킬 수 있을 것으로 사료된다.

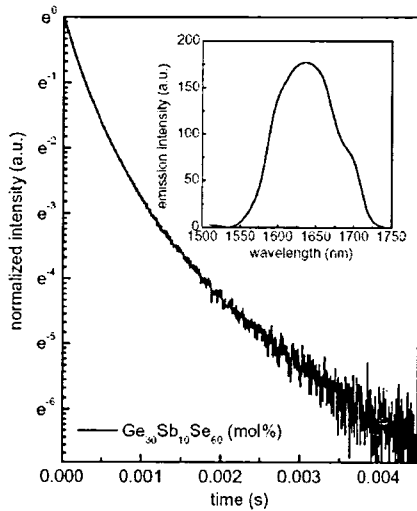


Fig. 1 Emission spectrum and its decay profile.

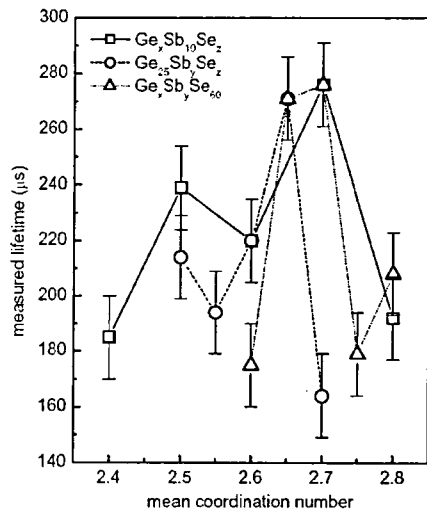


Fig. 2 Lifetime versus mean coordination number.

1. Y. G. Choi, K. H. Kim, B. J. Park, J. Heo, *Appl. Phys. Lett.* 78[9], 1249-1251 (2001).
2. Y. G. Choi, B. J. Park, K. H. Kim, J. Heo, *Chem. Phys. Lett.* 368, 625-629 (2003).
3. K. Tanaka, *Phys. Rev. B* 39, 1270-1279 (1989).
4. Y. G. Choi, B. J. Park, W. J. Chung, *Chem. Phys. Lett.* 395, 379-384 (2004).

FD