

Tb³⁺를 첨가한 Borosilicate 유리속에서 일어나는 에너지 전달과 Cross-Relaxation *

김 중 환

동의대학교 자연과학대학 물리학과

문병기 · 오학태 · 김학수 · 윤수인

부산대학교 자연과학대학 물리학과

서 호 진

부산공업대학

실 정 식

경남대학교 자연과학대학 물리학과

(1990년 7월 18일 받음)

Tb³⁺이온을 첨가한 borosilicate 유리속에서 일어나는 에너지전달을 연구하기 위하여 Tb³⁺이온의 농도에 따른 형광방출의 세기 및 ⁵D₃과 ⁵D₄ 준위의 형광수명시간을 측정·분석하였다. Tb³⁺ 이온농도가 증가하면 cross-relaxation에 의해 ⁵D₃ 준위의 상태밀도가 줄어드는 대신에 ⁵D₄ 준위의 상태밀도가 증가했다. 그리고 이 상호작용은 전기쌍극자 - 전기쌍극자 상호작용이며 임계작용거리는 13Å이었다. 또 ⁵D₄ 형광방출을 소광시키는 원인이 되는 ⁵D₄→⁵D₃형의 에너지전달은 그 임계작용거리가 4.5Å으로 나타났다.

I. 서 론

고체속에서 일어나는 에너지전달에 관한 이론은 양자역학을 이용한 Förster⁽¹⁾의 것이 최초이며, 그 후 Dexter⁽²⁾가 이 이론을 확장하여 고차 상호작용을 포함시킨 이론으로 발전시켰다. 또 Holstein 등⁽³⁾은 에너지전달과 관련된 이온-phonon 상호작용이 주개(donor)와 반개(acceptor) 양쪽에서 일어나는 경우를 Dexter 이론에 포함시키면 보다 완전한 이론이 될 수 있다고 주장하고 있다. 그리고 Inokuti 와 Hirayama⁽⁴⁾는 이들 이론을 정량화하는데 기여했다. 고체속에서 일어나는 에너지전달 현상은 형광체, 고체 레이저, luminescent solar concentrator 등의 효율을 증가시키는데 이용할 수 있기 때문에 순수 학문적인 면에서 뿐 아니라 응용면에서도 활발한 연구가 이루어지고 있다.⁽⁵⁻¹¹⁾ 최근에는

에너지전달을 이용하여 에너지밀도가 높고, 효율이 좋은 고체 레이저, 특히 tunable 고체 레이저를 겨냥한 연구가 확산되고 있다.⁽⁷⁻¹¹⁾ 유리는 값이 싸고 제작이 비교적 용이하며 크기의 제한을 별로 받지 않기 때문에 레이저 host로 많이 연구되고 있는데 산화물 유리의 경우 레이저 효율을 저하시키는 multiphonon 과정이 잘 일어나는 결점이 있는 것도 사실이다.^(12,13) 고체내에서 일어나는 희토류이온의 광방출은 4f 전자의 에너지준위들 사이에서 일어나며, 이들 에너지준위는 결정장의 영향을 받아 전이확률이 변하게 되는데 이에 대한 이론은 Judd⁽¹⁴⁾와 Ofelt⁽¹⁵⁾가 발표한 바 있다. 고체속에 들어있는 Tb³⁺이온의 에너지전달에 관한 연구는 비교적 많다.⁽¹⁶⁻²⁶⁾ 그러나 동일한 종류의 희토류이온간에 일어나는 cross-relaxation(엇갈려풀림) 형태의 에너지전달에 대한 연구는 Sm³⁺이온을 첨가한 phosphor 연구⁽²⁴⁾와 YAG : Tb³⁺ 결정,⁽¹⁶⁾ (Ca, Mg)₂SiO₄ : Tb phosphor,⁽¹⁹⁾ Na_{0.5}Tb_{0.5}WO₄ 결정,⁽²³⁾ CsCdBr₃ : Tb³⁺ 결정⁽²⁶⁾에 대한 연구가 있고, Dy³⁺와 Eu³⁺이온에서도 cross-relaxa-

* 본 연구는 1989년도 문교부 기초과학육성연구비의 지원에 의한 것이며, 한국과학재단 레이저 장려연구센터의 지원을 부분적으로 받았음.

tion 이 가능하다는 시사가 있는 정도다.⁽²⁵⁾ 이 중에서도 CsCdBr₃:Tb³⁺에 대한 연구는 연구가 진행 중이라는 보고에 지나지 않는다. 이상과 같이 희토류이온의 cross-relaxation에 관한 연구는 단결정과 phosphor 물질을 대상으로 한 연구가 주류를 이루고 있다.

본 연구에서는 Tb³⁺이온을 첨가한 borosilicate 유리를 만들고 첨가이온농도에 따른 형광(fluorescence)의 세기 및 형광수명시간(fluorescence lifetime) 그리고 시간분해 스펙트럼(time-resolved spectra)을 측정하여 에너지전달 과정을 연구했는데, 특히 cross-relaxation 현상에 중점을 두었다.

II. 실험

Borosilicate 유리를 만들기 위하여 원료분말로는 0.462 SiO₂, 0.236 B₂O₃, 0.291 BaO, 0.011 Al₂O₃의 mole 비로 정량하여 550°C에서 24시간 가소한 후 막자사발로 잘게 분쇄하여 유리의 원료로 하였다. 이 유리원료에 Tb₂O₃를 10⁻⁴~10⁻¹ mole 비로 섞은 다음 1350°C에서 30분간 용융시켰다. 액상으로 된 유리의 냉각속도가 느리면 부분적으로 결정화가 일어나는 실투가 생기므로 실투 범위인 1000°C에서 750°C까지는 5분 이내에 냉각되도록 하였다. 급냉시킬 때 생긴 유리의 strain을 제거하기 위하여 550°C에서 24시간 유지시킨 다음 30 시간에 걸쳐 서서히 실온까지 냉각시켰다.

이온을 들뜨게 한 다음 일정시간 뒤에 방출되는 스펙트럼을 측정하는 시간분해 분광장치의 개략도는 그림 1

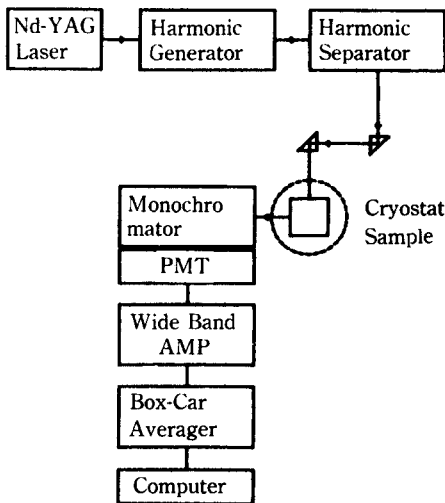


그림 1. 시간지연분광 측정장치의 개략도.

과 같다. 들뜨게 하는 광원으로는 pulsed Nd:YAG 레이저(Quanta-Ray DCR-11)를 사용하였는데 주로 Q 스위칭 상태에서 제 3고조파(355 nm)를 사용하였다. Pulse 폭은 약 6ns, 펄스의 반복주파수는 10 Hz 였다. 시료에서 방출되는 형광은 75 cm monochromator (SPEX 1702)를 거쳐 RCA C31034 광증배관에서 전기적 신호로 바뀌게 하였다. 이 신호는 다시 rise time 이 5ns인 wide band amplifier(EG & PAR 115), box car averager(PAR162/164) 및 A/D 변환기를 거쳐 PC에 입력되고 그 data는 X-Y plotter(Roland DXY 880A)에서 출력되도록 하였다. Box car averager에 사용한 sampling head는 TEKTRONIX S-1으로 sampling time이 350 ps인 것을 사용하였다. 그리고 trigger 상태 등을 감시하기 위하여 storage oscilloscope(TEKTRONIX 5441/5B42, 5A48)를 사용했다.

III. 결과 및 논의

그림 2는 Tb³⁺이온을 첨가한 borosilicate 유리의 형광방출(emission) 스펙트럼이다. 두 개의 준안정상태 ⁵D₃과 ⁵D₄에서 바닥상태 ⁷F₃로 전이할 때 나타나는 형광 띠들이 보인다. 들뜨게 하는 광의 파장은 355 nm 였고, 측정온도는 실온이었다. 각 형광방출선에 대응하는 준위는 그림설명에 명시되어 있다. 또 Tb³⁺ 이온농도에 따른 ⁵D₃과 ⁵D₄ 준위가 방출하는 형광의 세기를 측정하였

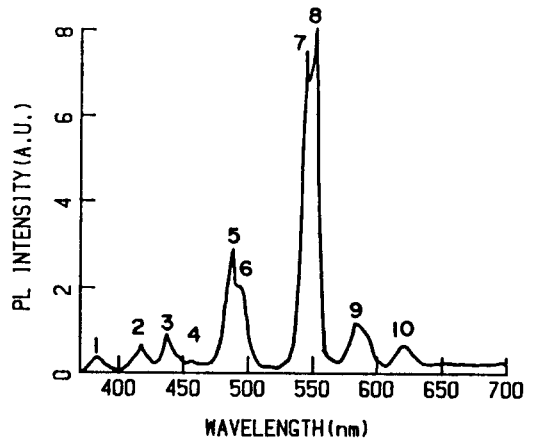


그림 2. Tb³⁺이온의 형광방출 스펙트럼. 그림속에서 숫자로 구별되고 있는 형광방출선들은 ① ⁵D₃→⁷F₆; ② ⁵D₃→⁷F₅; ③ ⁵D₃→⁷F₄; ④ ⁵D₃→⁷F₃; ⑤ ⁵D₃→⁷F₂; ⑥ ⁵D₄→⁷F₆; ⑦, ⑧ ⁵D₄→⁷F₅; ⑨ ⁵D₄→⁷F₄; ⑩ ⁵D₄→⁷F₃ 전이를 각각 나타낸다.

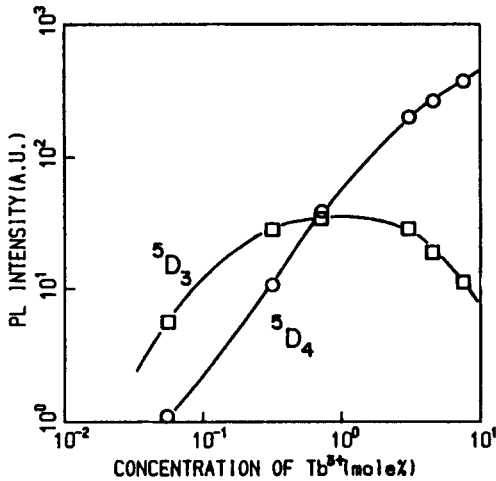


그림 3. Tb³⁺이온의 농도변화에 따른 ⁵D₃과 ⁵D₄ 준위의 형광방출세기 변화.

는데 그 결과는 그림 3과 같다. 이 결과는 ⁵D₃ 준위에서 방출되는 형광선과 ⁵D₄ 준위에서 방출되는 형광선이 섞여 있지 않는 형광선 438 nm (⁵D₃ → ⁷F₄)와 542 및 550 nm (⁵D₄ → ⁷F₅)의 세기를 Tb³⁺ 이온농도에 따라 측정하여 얻은 것이다. 이 때 Tb³⁺이온의 농도에 따라 형광수명시간이 달라질 수 있기 때문에 시간분해분광법 (time-resolved spectroscopy)으로 스펙트럼을 측정하여 가장 강하게 나타난 스펙트럼의 세기를 이용하여 그림 3을 얻었다. ⁵D₃ 준위의 형광은 농도가 증가하면 그 세기가 증가하다가 1 mole% 이상의 Tb³⁺ 이온농도에서 농도에 의한 소광현상을 나타내는 반면, ⁵D₄ 준위의 형광은 농도가 증가하여도 세기가 계속 증가하고 있음을 볼 수 있다. 그림 4는 Tb³⁺ 이온농도에 따른 ⁵D₃과 ⁵D₄ 준위의 형광수명시간을 측정한 결과를 그래프로 나타낸 것인데 실선은 측정값들에 최소자승법을 적용하여 얻었다. ⁵D₄ 준위는 Tb³⁺ 농도가 2 mole% 정도에 이를 때까지는 그 수명시간이 2.7ms로 일정하게 유지됨을 볼 수 있다. 따라서 ⁵D₄ 준위의 자발적 방출수명시간은 2.7ms로 볼 수 있다. 한편 ⁵D₃ 준위의 형광수명시간은 농도가 감소할수록 계속 증가하고 있는데 100 ppm 이하의 낮은 농도에서는 형광의 세기가 아주 약하여 수명시간을 측정할 수 없었다. 따라서 농도가 더이상 낮아지더라도 수명시간이 변하지 않고 일정한 값을 가지는 자발적 방출수명시간을 측정할 수 없었다. 그렇다고 무리하게 그림 4에서 ⁵D₃ 준위의 형광수명시간을 Tb³⁺ 농도가 영인 점까지 외삽하면 형광수명시간이 무한대가 되어 버리는 불합리한 결과를 얻게 된다. 따라서 ⁵D₃ 준위의 자발적

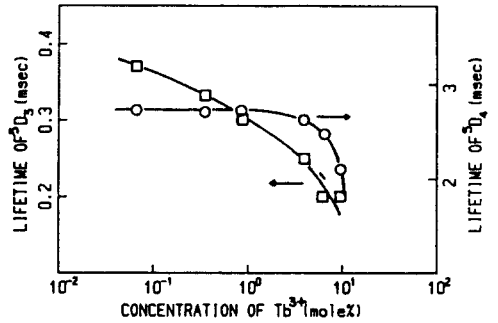


그림 4. Tb³⁺ 농도변화에 따른 ⁵D₃과 ⁵D₄ 준위의 형광수명시간 변화.

방출수명시간은 직접 측정하지 못하고 Robbins 등⁽¹⁸⁾이 Tb³⁺ 이온농도가 낮은 Y₃Al₅O₁₂ (YAG) 결정에서 얻은 수명시간 1.45 ms를 ⁵D₃ 준위의 자발적 방출수명시간 (τ_0)으로 채택하여 측정자료 해석에 사용하였다. 이상의 자발적 방출수명시간으로부터 자발적방출률을 계산하면 ⁵D₃ 준위의 경우는 698 s⁻¹, ⁵D₄ 준위의 경우는 370 s⁻¹가 된다. 표 1에는 그림 2에 나타나 있는 Tb³⁺이온이 방출하는 형광띠의 파장, 이에 대응하는 처음 준위와 나중 준위 및 자발적방출률 등이 수록되어 있다. 각 형광띠에 대한 자발적방출률은 흡수띠의 면적비에 따라 결정된다. 농도와 무관한 자발적방출률 ($1/\tau_0$)과 농도에 의존하는 에너지전달률 (W_{DA})의 값이 같을 때의 두 이온 사이의 거리를 임계작용거리 (R_0)라 부르며, 이 양은 농도 소광의 정도를 나타낸다. 따라서 주개와 반개 임계작용거리에 있을 때의 에너지전달률은 $W_{DA} = 1/\tau_0$ 로 나타낼 수 있다. cross-relaxation의 경우는 주개와 반개 모두 Tb³⁺이온이며 τ_0 는 반개가 없을 때(아주 멀리 떨어져 있을 때) 주개의 형광수명시간이다. 그림 4에서와 같이 농도가 2 mole% 이하에서는 주개와 반개의 거리가 충분히 떨어져 있어서 에너지전달이 거의 일어나지 않기 때문에 형광수명시간이 2.7ms로 일정하게 유지된다. 따라서 이 값을 자발적 방출수명시간 τ_0 로 간주할 수 있었다. 실험에서 얻은 수명시간(τ)은 에너지전달과 자발적 방출률이 함께 기여한 값이므로 $1/\tau = W_{DA} + 1/\tau_0$ 인 관계가 성립한다. 임계작용거리에서는 $1/\tau = 2/\tau_0$ 이므로 $\tau = \tau_0/2$ 이 된다. 측정된 τ_0 이 2.7ms이므로 이 값의 절반인 1.35ms에 대응하는 농도는 그림 4에서 외삽하여 구하면 11 mole%임을 알 수 있다. Borosilicate 유리의 밀도가 3.55 g/cm³임을 감안하여 계산하면 유리속의 Tb³⁺이온의 농도가 11 mole%일 때 Tb³⁺이온간의 평균 거리는 4.5Å이 된다. 이 값이 ⁵D₄ 준위에 대한 Tb³⁺이

표 1. Borosilicate 유리속에 있는 Tb³⁺이온의 형광 방출때의 파장과 이에 대응하는 준위 및 자발 방출률.

처음상태	나중상태	중심파장(nm)	자발방출률(s ⁻¹)
⁵ D ₃	⁷ F ₆	377	11
⁵ D ₃	⁷ F ₅	420	248
⁵ D ₃	⁷ F ₄	438	269
⁵ D ₃	⁷ F ₃	460	39
⁵ D ₃	⁷ F ₂	473	22
⁵ D ₄	⁷ F ₆	492	89
⁵ D ₄	⁷ F ₅	542, 550	220
⁵ D ₄	⁷ F ₄	558	41
⁵ D ₄	⁷ F ₃	628	19

온의 임계작용거리이다. Nakazawa 등⁽²⁷⁾은 overlap 적분법을 사용하여 이 값이 5.3Å 정도가 될 것이라고 추정 한 바 있다. 그림 3에서 Tb³⁺이온의 농도가 증가하면 ⁵D₃ 준위의 상태밀도가 급격히 줄어드는 대신 ⁵D₄ 준위의 상태밀도가 급격히 증가하고 있는데 이같은 사실은 그림 4에서도 ⁵D₄가 농도증가에 의해 소광현상을 나타내기 전까지는 아주 분명하다. 그런데 유리속에는 광학적으로 활성인 이온이 Tb³⁺ 뿐인데 총 방출형광의 세기에는 별로 변화가 없이 한쪽(⁵D₃)의 형광은 감소하고 다른 한쪽(⁵D₄) 형광은 증가하는 것을 보면 ⁵D₃ 준위가 가진 들뜸에너지의 일부가 다른 Tb³⁺이온에 전달됨을 알 수 있다. 결국 이와 같은 종류의 에너지전달형태는 cross-relaxation에 해당한다. 이 에너지전달은 공명 에너지 전달이므로 Tb³⁺(⁵D₃) + Tb³⁺(⁷F₆) → Tb³⁺(⁵D₄) + Tb³⁺(⁷F₁) 또는 Tb³⁺(⁵D₄) + Tb³⁺(⁷F₀)와 같은 관계식으로 나타낼 수 있다. 이 식을 그림으로 나타낸 것이 그림 5이다. 즉, ⁵D₃ 준위로 여기된 이온이 바닥상태로 에너지를 전달할 수 있다는 것이다. ⁵D₃과 ⁵D₄ 준위간의 에너지 차가 6200 cm⁻¹ 정도이므로 multiphonon 방출률은 ~10⁻² s⁻¹ 정도이므로 무시할 수 있다. 따라서 ⁵D₃ 준위는 두 가지 경로 즉 직접 형광을 방출하는 방사전이와 바닥상태에 있는 다른 Tb³⁺ 이온에 에너지를 전달하는 cross-relaxation 과정을 거쳐 풀리게(relax)되는데 이 때 cross-relaxation 률은 W_{CR} = (1/τ₀)(R₀/R)로 쓸 수 있다.^(1,2) 여기서 R는 cross-relaxation에 참여하는 이온간의 거리이며 q는 전이의 종류가 dipole-dipole 상호작용(d-d)이면 6, dipole-quadrupole 상호작용(d-q)이면 8, quadrupole-quadrupole(q-q)이면 10의 값을 가진다.^(1,2,5,6) Cross-relaxation에 두 개의 가지가 있는데 어느 것이 가장 활발하게 일어나는지는

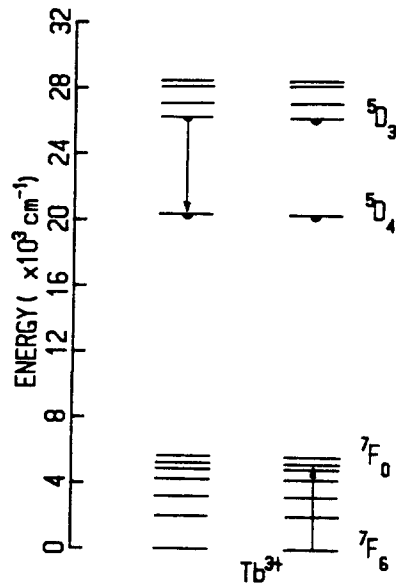
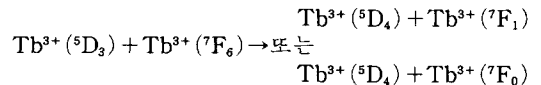


그림 5. Tb³⁺이온의 cross-relaxation 모형.



실험적으로 식별할 수가 없다. 그 이유는 ⁷F₆ → ⁷F₀와 ⁷F₆ → ⁷F₁ 전이 모두 6200 cm⁻¹ 정도의 에너지를 요구하기 때문이다. 즉 ⁷F₁ 준위와 ⁷F₀ 준위가 서로 아주 가까이 열적 들뜸에 의해서도 상호 상태밀도를 교환할 수 있는데, borosilicate 유리의 경우 시료의 온도를 변화시키면서 측정해도 식별할 수가 없었다. 짧은 레이저 pulse(본 실험에서는 6ns)로 ⁵D₃ 준위로 여기시킨 다음, 형광수명시간을 관찰하면 이 준위에 대한 상태밀도의 시간적 변화를 알 수 있다. 상태밀도의 시간에 대한 변화는 다음 식으로 주어진다.^(5,16)

$$\rho(t) = n(t)/n(0) = \exp[-(t/\tau_0) - (N_a/C_0) \Gamma(1-3/q)(t/\tau_0)^{3/q}]$$

여기서 N_a는 반개이온농도, C₀는 임계농도이다. t^{1/2}에 대한 -[lnρ(t) + (t/τ₀)] 그래프를 그릴 때 q 값을 6, 8, 10 중에서 어느 것을 잡으면 측정치가 직선상에 오게 되는가에 따라 상호작용의 형태가 판정될 수 있다. 그리고 이 때 직선의 기울기가 되는 (N_a/C₀)Γ(1-3/q)(1/τ₀)^{3/q}에서 임계농도 C₀를 결정할 수 있다. 임계작용거리와 임계농도 사이에는 C₀ = (4/3πR₀)⁻¹의 관계가 있으며

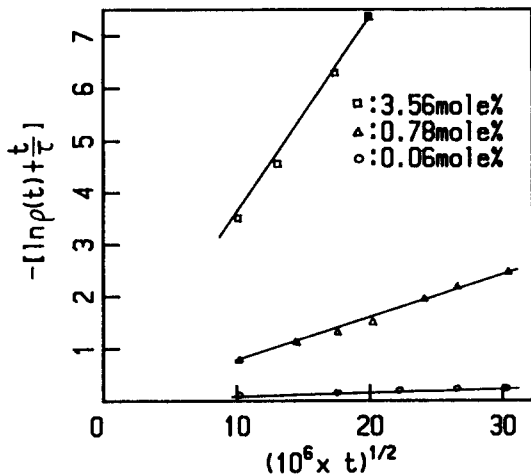


그림 6. $t^{1/2}$ 에 대한 $-[\ln\rho(t) + t/\tau_0]$ 의 그래프. 실선은 이론값이며 시료의 Tb³⁺ 이온농도는 그래프속에 표시되어 있다.

표 2. Tb³⁺이온의 농도에 따른 cross-relaxation(엇갈려풀림)률.

Tb 농도 (mole %)	0.06	0.35	0.78	3.36	5.82	8.54
Cross-relaxation 률	1983	2268	2632	3031	4366	4465

로 여기서 임계작용거리 R_0 가 결정된다. 이렇게 구한 임계작용거리는 13Å였다. 이 값은 Rubbins 등⁽¹⁶⁾이 YAG에서 얻은 값과 일치한다. 3.75 mole%, 0.78 mole%, 0.06 mole% 첨가한 시료에 대해 측정된 값이 그림 6에 나타나 있다. 그림에서 보는 바와 같이 $t^{1/2}$ 에 대해 직선적이므로 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ 의 cross-relaxation은 d-d 상호작용임을 알 수 있다. 이미 알고 있는 바와 같이 5D_3 준위의 자발적방출률은 690 s^{-1} 이므로 multiphonon 방출률은 무시할 수 있다. Tb³⁺ 이온농도에 대한 cross-relaxation 률을 계산하여 표 2에 수록해 놓았다. 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이 Tb³⁺이온의 농도가 높으면 5D_3 준위의 풀림(relaxation)은 cross-relaxation이 지배적이며 농도가 증가할수록 그 정도가 더욱 커지고 있음을 알 수 있다.

IV. 결 론

Borosilicate 유리에 Tb³⁺이온을 첨가하고 이온농도

에 따른 형광의 세기와 형광수명시간 변화를 조사한 결과 Tb³⁺이온간의 cross-relaxation에 관하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Tb³⁺이온의 5D_4 준위는 자발적방출률이 370 s^{-1} 이고, 에너지전달과정 $^5D_4 \rightarrow ^5D_3$ 에서 나타나는 임계작용거리는 4.5Å이다.

2) Tb³⁺이온의 농도가 증가하면 $\text{Tb}^{3+} (^5D_3) + \text{Tb}^{3+} (F_6) \rightarrow \text{Tb}^{3+} (^5D_4) + \text{Tb}^{3+} (^7F_1)$ 또는 $\text{Tb}^{3+} (^5D_4) \rightarrow \text{Tb}^{3+} (^7F_0)$ 와 같은 cross-relaxation(엇갈려풀림)이 일어나기 때문에 5D_3 준위의 상태밀도가 줄고 5D_4 상태밀도가 증가하여 5D_4 준위가 강한 녹색 형광을 방출하게 된다. 상태밀도의 시간의존성에서 이 cross-relaxation 상호작용이 전기쌍극자-전기쌍극자(d-d) 상호작용이며 그 임계작용거리는 13Å으로 밝혀졌다.

참 고 문 헌

- [1] T. Forster, Z. Naturforsch, **4a**, 321 (1949).
- [2] D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21**, 863 (1953).
- [3] T. Holstein, S. K. Lyo and R. Orbach, Laser Spectroscopy of Solids, Eds. by W. M. Yen and P. M. Selzer (Springer-Verlag, Berlin, 1981) Chap. 2.
- [4] M. Inokutia and F. Hirayama, J. Chem. Phys. **43**, 1978 (1965).
- [5] B. DiBartolo(ed), Energy Transfer Processes in Condensed Matter (Plenum, New York, 1983).
- [6] B. DiBartolo(ed), Spectroscopy of Solid-State Laser-Type Materials(Plenum, New York, 1987).
- [7] P. Hammerling, A. B. Budgor and A. Pint(ed), Tunable Solid State Lasers (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [8] A. B. Budgor, L. Esterowitz and L. G. DeShazer(ed), Tunable Solid State Lasers II(Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [9] K. H. Butler, Fluorescent Lamp Phosphors(Pennsylvania State Univ. Press, 1980).
- [10] Technical Digest, Topical Meeting on Tunable Solid State Lasers(Optical Society of America, October 26-28, 1987, Williamsburg, Virginia).
- [11] Technical Digest, Topical Meeting on Tunable Solid State Lasers(Optical Society of America, May 1-3, 1989, North Falmouth Cape Cod, MA).
- [12] Zhuotang Li, Peifang Wu, Xueyin Jiang, Zhilin Zhang and Shaohong Xu, J. of Luminescence **40&41**, 135 (1988).
- [13] W. A. Sibley, Private communications.
- [14] B. R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
- [15] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
- [16] D. J. Robbins, B. Cokayne, B. Lent and J. L.

- Glasper, *Solid State Commun.* **20**, 673 (1976).
- [17] B. C. Joshi and U. C. Pandey, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 599 (1988).
- [18] T. kim Anh, T. Ngoc, P. Thu Nga, V. T. Bich and P. Long, *J. of Luminescence* **39**, 215 (1988).
- [19] W. A. McAllister, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **135**, 771 (1988).
- [20] Changhong Qi and Fuxi Gan, *J. of Luminescence* **31&32**, 339 (1984).
- [21] Zhao Fu-Tan, Chao Li-Yun, Xu Xu-Rong, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **134**, 3186 (1987).
- [22] G. Amaranath, S. Buddhudu and F. J. Bryant, *Solid State Commun.* **72**, 923 (1989).
- [23] L. G. van Uitert, E. F. Dearborn and J. J. Rubin, *J. Chem. Phys.* **47**, 3653 (1967).
- [24] G. Blasse and G. J. Dirksen, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **127**, 978 (1980).
- [25] G. Blasse, p. 251 in Ref. [5].
- [26] M. J. J. Lammers, p. 568 in Ref. [6].

Energy Transfer and Cross-Relaxation in Tb^{3+} -doped Borosilicate Glasses

Jung Hwan Kim

Physics Department, Donggwi University, Pusan 614-010 Korea

Byung Kee Moon, Hak Tae Oh, Hack Soo Kim and Soo In Yun

Physics Department, Pusan National University, Pusan 609-735 Korea

Hyo Jin Seo

Pusan National Institute of Technology, Pusan 608-026 Korea

Jung Sik Sol

Physics Department, Kyungnam University, Masan 630-701 Korea

(Received: July 18, 1990)

Energy transfer in Tb^{3+} -doped borosilicate glasses has been studied by the analysis of fluorescence intensities and lifetimes of 5D_3 and 5D_4 states as a function of Tb^{3+} concentration. It is shown that as the Tb^{3+} concentration is increased the cross-relaxation produces high population of the 5D_4 state at the expense of 5D_3 . It is also found that this interaction is predominantly dipole-dipole transition with critical distance of 13 Å. The critical distance for energy transfer $^5D_4 \rightarrow ^5D_4$ which is responsible for the quenching of 5D_4 emission at high concentration of Tb^{3+} ions is 4.5 Å.