

## Silicate계 Nd : Laser Glass에서 $\text{Cr}^{3+}$ 이온의 Sensitizer 효과

유영문 · 김병호 · 왕영성\*

고려대학교 재료공학과

\*쌍용 중앙연구소

(1992년 11월 20일 접수)

### Sensitizing Effect of $\text{Cr}^{3+}$ in Nd : Laser Glass of Silicate System

Young Moon Yu, Byong Ho Kim and Young Seong Wang\*

Dept. of Material Engineering, Korea Univ.

\*Ssangyong Research Center

(Received November 20, 1992)

#### 요약

레이저 효율의 향상을 위하여  $60\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO}$  조성의 유리모체에서 활성이온인  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 최적 doping 양을 결정하고,  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 sensitizer 효과에 대해 조사하였다.  $\text{Nd}^{3+}$  이온과  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 첨가량 변화에 따라 유리를 제조한 후 흡수스펙트럼, 형광수명, 형광방출스펙트럼 등을 조사하고, 레이저 발진실험을 하였다.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 최적 첨가량은 3.5 wt%였고,  $\text{Cr}^{3+}$  이온에 의해 흡수된 광학적 에너지가  $\text{Nd}^{3+}$  이온으로 전이됨을 관찰할 수 있었으며 레이저 발진실험 결과  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 첨가함에 따라 레이저 성능이 향상되었다.

#### ABSTRACT

In proving laser efficiency, optimum content of  $\text{Nd}^{3+}$  which is active ion and effect of  $\text{Cr}^{3+}$  as a sensitizer are investigated in  $60\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO}$  host glass. The glasses are fabricated with the addition of  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and then optical properties such as absorption spectrum, fluorescence spectrum and fluorescence lifetime were studied. Finally, lasing efficiency was measured. From this study, optimum content of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  appeared to be 3.5 wt% and it was observed that the energy absorbed by optical excitation of the  $\text{Cr}^{3+}$  is transferred to the  $\text{Nd}^{3+}$ . Addition of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tends to improve characteristic of laser oscillation for the laser glass.

#### 1. 서 론

1961년 E. Snitzer에 의해 최초로 레이저 발진에 성공한 유리레이저는 높은 광학적 균질성, 양호한 가공성, 대형화의 용이성, 활성이온의 높은 doping 양, 낮은 제조 단가 등의 장점 때문에 대용량 고출력 레이저 발진 재료에 적합한 것으로 평가되어, 핵융합에 필요한 강력한 에너지원으로 많은 연구가 수행되었다. 그 결과 1977년 Lawrence Livermore 연구소에서 Silicate 유리를 모재로 하여 30 TW의 에너지를 발생시킬 수 있는 Shiva 유리 레이저가 개발되었으며, 그 이후 fluorophosphate 유리를 모재로 하여 Shiva 레이저에 비해 10배의 에너지를 발생시킬 수 있는 Nova 유리 레이저가 개발되었다<sup>1, 2)</sup>.

단결정 레이저에 비해 일전도율이 작고, 에너지효율이 낮은 유리레이저의 단점을 극복하기 위해 새로운 유리 조성의 개발이나 효율향상을 위한 방법들이 연구되고 있다<sup>3, 4)</sup>.

레이저의 효율향상을 위한 방법중의 하나는 이온간의 에너지전이에 의한 sensitizer 효과를 이용하는 것인데, Gandy 등 여러 연구자들은 유리모체 속에서  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  이온 등으로부터  $\text{Nd}^{3+}$  이온으로의 에너지전이 효과를 보고하고 있다<sup>5, 6)</sup>. 한편, Die 등은 borate계 유리에  $\text{Nd}^{3+}$  이온과 가시광영역에서 넓은 흡수대를 가지는  $\text{Cr}^{3+}$  이온을 동시에 첨가하여 광학적 성질을 조사함으로서  $\text{Cr}^{3+}$  이온으로부터  $\text{Nd}^{3+}$  이온으로의 에너지전이에 의한 sensitizer 효과의 가능성에 대해 보고하고

있다<sup>8)</sup>.

유리중의 Cr이온은  $\text{Cr}^{3+}$ 와  $\text{Cr}^{6+}$ 이온으로 존재하게 되는데 이중에서  $\text{Nd}^{3+}$ 이온으로 에너지전이를 일으키는 것은  $\text{Cr}^{3+}$ 이온이다.  $\text{Cr}^{3+}$ 이온에 비해 강한 흡수대를 가지는  $\text{Cr}^{6+}$ 이온은 여기광을 흡수하여 유리모재의 온도를 상승시켜 레이저 발진에 악영향을 주게 된다. 따라서  $\text{Cr}^{6+}$ 이온을  $\text{Cr}^{3+}$ 이온으로 환원시킬 필요가 있으며, Die 등은 환원분위기중에서 유리를 제조함으로써  $\text{Cr}^{6+}$ 이온의 발생을 억제하고 있다.

본 연구에서는 기계적 강도와 화학적 내구성이 우수하며 borate계 유리에 비해  $\text{Nd}^{3+}$ 이온의 양자효율이 우수한 Silicate계 유리 모재에서 Die 등과는 달리 환원제를 첨가하여  $\text{Cr}^{6+}$ 이온을  $\text{Cr}^{3+}$ 이온으로 환원시킨 후  $\text{Cr}^{3+}$ 이온의 sensitizer 효과에 대해 조사하고자 하였다.

먼저  $\text{Nd}^{3+}$ 이온의 첨가량과 환원제의 첨가량 변화에 따른 광학적 특성을 조사하였으며,  $\text{Cr}^{3+}$ 이온의 첨가량 변화에 따른 광학적 특성을 조사한 후 최종적으로 레이저 발진 실험을 통해  $\text{Cr}^{3+}$ 이온의 sensitizer 효과를 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Laser 유리의 제조

유리모재의 조성은 Nam<sup>9)</sup>의 연구에 근거하여 우수한 모재특성을 나타낸  $60\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO}$ 로 고정하였으며 Table 1과 같은 출발원료를 사용하였다. 각 조성들은 Y형 유리관에 담아 12시간 이상 충분히 혼합한 후 맥금 도가니를 이용하여 silicon 전기로에서 1200~1250°C의 온도로 용융하였다. 2시간 동안 유지하여 완전히 용융한 후 증류수에 부어, 굽냉시켜 고균질 유리 제조에 사용할 모유리를 제조하였다. 모유리를 30 mesh 이하로 과쇄한 후 백금 도가니에 옮겨 1350°C에서 재용융하였으며 균질화를 위해 8시간 동안 유지하였다. 그 후 400°C로 예열된 graphite mold에 부어 casting하였으며 casting 과정에서 발생한 응력을 제거하기 위해 450°C에서 12

시간 동안 유지 후 0.5°C/min로 서냉하여 열처리하였다. 이때, 열처리 온도는 열팽창계수로부터 유리전이 온도를 구하여 결정하였다. 열처리가 끝난 시편은 알루미나 미분과 colloidal silica를 이용,  $\lambda/6$ ( $\lambda=632.8\text{ nm}$ ) 정도의 정밀도로 polishing한 후 균질화를 조사하였으며 적당한 모양으로 가공하여 여러가지 광학적 성질을 조사하였다.

### 2.2. 이온의 농도 변화

$\text{Nd}^{3+}$ 이온의 농도 변화에 따른 광학적 특성을 조사하기 위해  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 첨가량을 1 wt%~5 wt%로 변화시켰으며 sensitizer 이온으로 선정한  $\text{Cr}^{3+}$ 이온의 광학적 효과를 관찰하기 위해  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량을 0.5~2.5 wt%로 변화시켰다. 이때  $\text{Cr}^{3+}$ 이온을  $\text{Cr}^{6+}$ 이온으로 환원시키기 위한 환원제로  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 선택하였는데, 그 이유는  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 경우 anti-solarization agent로 일반적인 레이저 유리에 첨가되기 때문에 환원효과와 함께 2종의 효과를 기대할 수 있을 것으로 생각되었기 때문이다<sup>10)</sup>. 환원제의 양은 실험을 통해 결정하였으며  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 농도는 앞의 실험결과를 근거로 3.5 wt%로 고정하였다.

### 2.3. 광학적 성질 측정

#### 2.3.1. 굴절률 및 흡수스펙트럼

유리의 굴절률은  $\lambda=589.3\text{ nm}$ (sodium lamp의 D선)에서 정밀굴절계(Kalnew Optical Industrial Co.)를 이용하여 측정하였다.

유리모재 속에서  $\text{Nd}^{3+}$ 이온의 흡수특성, 환원제인  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 효과,  $\text{Nd}^{3+}$ 이온과  $\text{Cr}^{3+}$ 이온의 상호작용 등을 조사하기 위해 각 조성에 따라 제조된 시편을 흡수스펙트럼 분석하였으며 흡수스펙트럼의 파장에 따라 300~900 nm에서는 Shimadzu UV/VIS spectrometer(UV-2200), 900~2600 nm에서는 Cary 17-DX UV/VIS/NIR spectrometer로 측정하였다. 측정시 모재와 같은 조성의 reference를 사용하여 각 이온들의 효과만을 측정하도록 하였으며 시편의 두께는 1 mm로 하였다.

#### 2.3.2. 형광방출 스펙트럼과 형광수명

Table 1. Specification of Raw Materials

Component	Raw material	Grade	Source	Fe content
$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$	Special grade	Hayashi Chem. Co.	50 ppm
$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Extra pure	Waco Chem. Co.	50 ppm
$\text{CaO}$	$\text{CaCO}_3$	Special grade	Shinco Chem. Co.	10 ppm
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	99.9%	Cerac	—
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Extra pure	Waco Chem. Co.	—
$60\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO}$				46 ppm

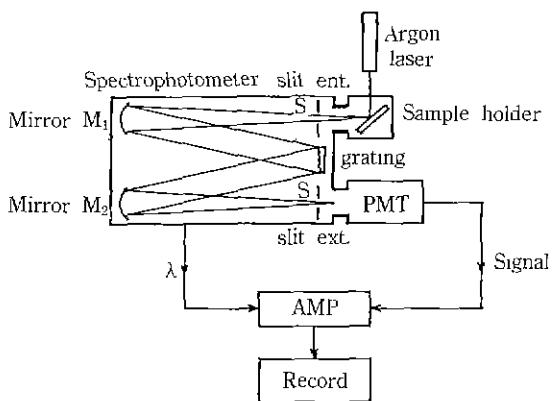


Fig. 1. Block diagram of fluorescence emission experiment.

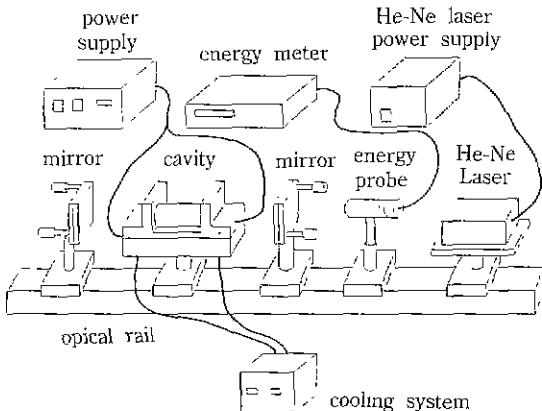


Fig. 2. Laser cavity.

각 조성에 따라 제조된 시편의 형광방출 특성을 조사하기 위해 Fig. 1과 같은 형광방출 스펙트럼 장치를 사용하였다. 형광준위의 형광수명에 대한  $\text{Nd}^{3+}$  이온과  $\text{Cr}^{3+}$  이온농도의 영향을 조사하기 위해 준인정 준위인  $^4\text{F}_{3/2}$  준위의 형광수명을 측정하였다. 여기광원으로 pulse width가 50 nsec인 Xe-flash lamp를 사용하였으며 상온에서 실험하였다.

### 2.3.3. Laser 발진 실험

$\text{Cr}^{3+}$  이온의 함량에 따른 레이저 성능을 평가하기 위한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다.

He-Ne 레이저를 이용하여 반사경의 광축이 일치하도록 정렬한 후 1초 간격으로 pulse energy를 가하여 레이저를 발생시켰으며 레이저의 에너지는 energy probe를 이용하여 측정하였다. 최대출력을 얻기 위하여 반사경의 각도, 봉의 기울기를 미세조절하였으며 반사율 85%의

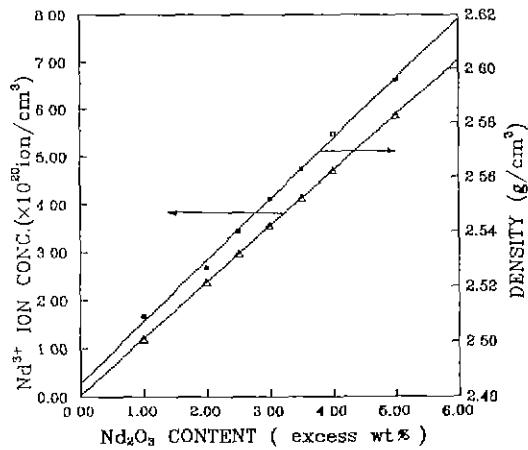


Fig. 3. Change of density as a function of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  content.

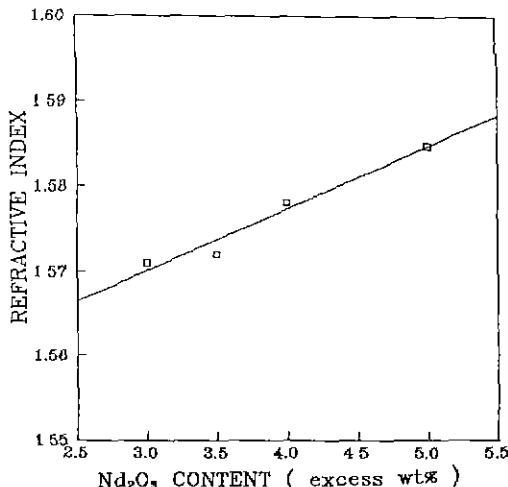


Fig. 4. Change of refractive index as a function of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  content.

출력 반사경을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 밀도, 이온 농도 및 굴절률

$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 함량에 따른 유리의 밀도와 밀도로부터 계산된  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 유리의 밀도는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가할수록 증가하였는데 이것은 무거운 원소인 Nd이 망목구조의 빈틈을 충전함으로서 유리의 밀도를 증가시킨 것으로 생각된다<sup>[1]</sup>.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가할 때에도 미약하나마 밀도는

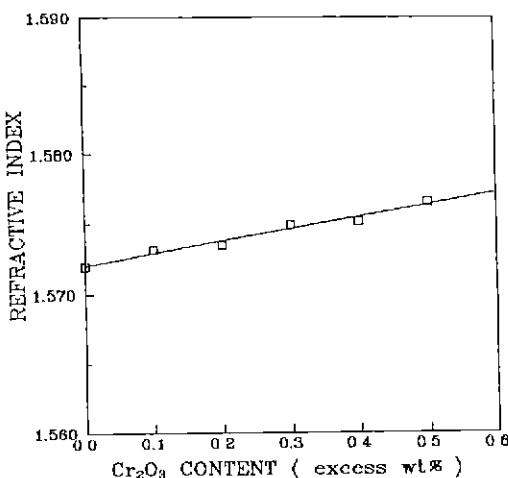


Fig. 5. Change of refractive index as a function of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

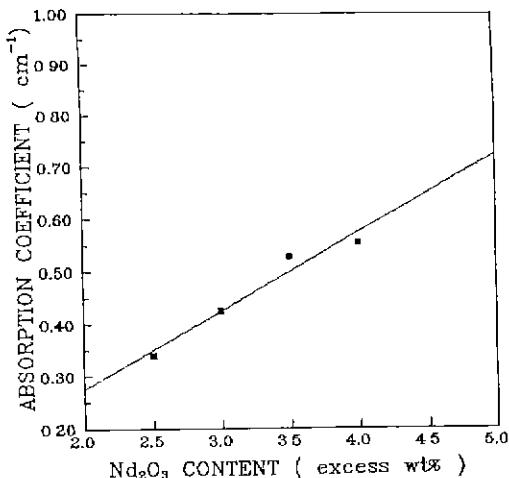


Fig. 7. Change of absorption coefficient at 1F<sub>3/2</sub> state as a function of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

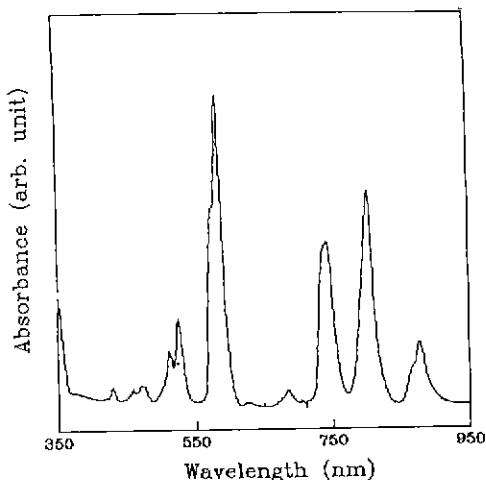


Fig. 6. Absorption spectrum of Nd<sup>3+</sup> ion in 60SiO<sub>2</sub>·30Li<sub>2</sub>O·10CaO base glass.

증가하는 경향을 보였으며 그 원인은 앞서의 분석과 동일한 영향에 의한 것으로 판단된다.

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량에 따른 굴절률의 변화를 Fig. 4 와 Fig. 5에 나타내었다. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라 유리의 굴절률이 증가하였으며 이것은 유리자체의 밀도가 증가하고 이온굴절률이 큰 Nd와 Cr이 첨가되었기 때문이다.

### 3.2. 흡수스펙트럼

#### 3.2.1. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량에 따른 변화

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라 Nd<sup>3+</sup>이온에 의한 흡수도는 증가하는 경향을 보였다. Nd<sup>3+</sup>이온밀도의 증가에 따른 흡수대의 위치는 변화가 없었으며 Fig. 6에 대표적인 Nd<sup>3+</sup>이온의 흡수스펙트럼을 나타내었다.

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 1F<sub>3/2</sub> 준위에서의 흡광계수 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 흡광계수는 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 보여주고 있어 레이저유리의 유도흡수단면적이 증가함을 알 수 있다.

일반적으로 레이저 유리의 성능에 영향을 주는 불순물은 균적외선 영역에서 흡수를 나타내는 천이금속으로 Ni, Co, Cu, Fe, V 등이 있는데 이 중에서 특히 Fe는 레이저 발진 파장인 1.06 μm에서 흡수를 일으키는 주요한 불순물이다<sup>10</sup>. 따라서 레이저 유리중의 Fe 불순물은 10 ppm 이하로 제한되어야 하는데, 본 실험에서 사용한 시약으로부터 기인된 Fe 불순물의 함량은 46 ppm으로 기준치의 약 4.5배이다. 이러한 이유에 의해 흡수스펙트럼으로부터 계산된 1.06 μm에서의 loss factor는 0.004 cm<sup>-1</sup>로 비교적 큰 값을 나타내었다.

#### 3.2.2. 환원제의 영향

환원제인 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량변화에 따른 흡수스펙트럼 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. 환원제가 첨가되지 않은 경우 380 nm에서 Cr<sup>6+</sup>이온에 의해 발생한 강한 흡수대가 관찰되었고, 450 nm와 650 nm에서 Cr<sup>3+</sup>에 의해서 발생된 넓은 흡수대가 관찰되었다. Cr<sup>6+</sup>의 molar absorption coefficient가 Cr<sup>3+</sup>이온보다 크기 때문에 보다 강한 흡수를 나타내고 있으며, 환원제의 함량이 증가할수록 감소하다가 무게비로 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 1일 때 이 흡수대는

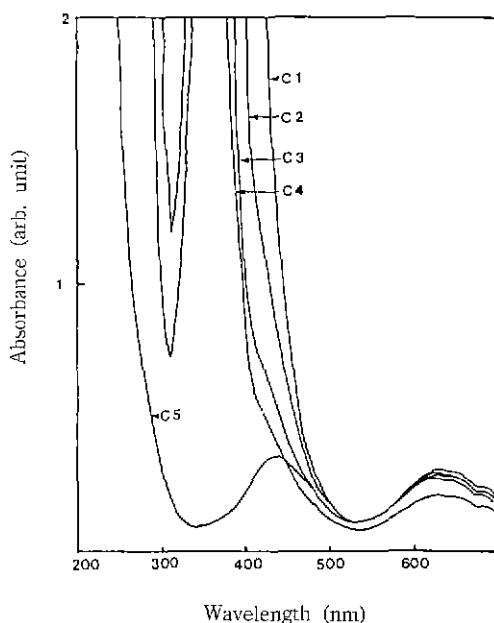


Fig. 8. Change of absorption spectrum as a function of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  content.

C1)  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3=0$       C4)  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3=0.5$   
 C2)  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3=0.05$       C5)  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3=1$   
 C3)  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3=0.25$

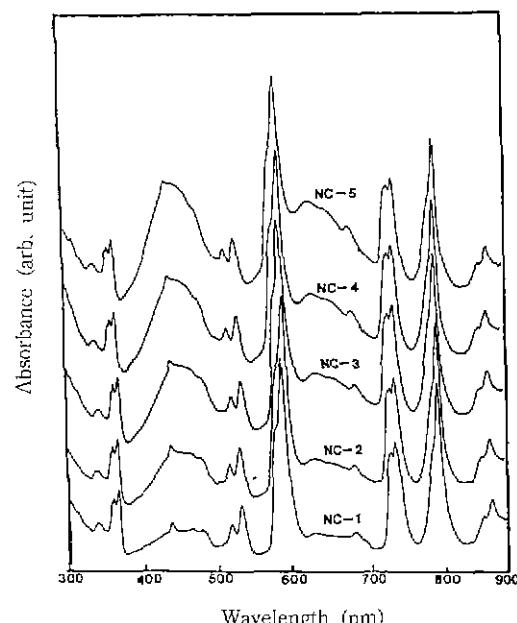


Fig. 9. Change of absorption spectrum as a function of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  content.

NC-1) 0.1 excess wt% NC-4) 0.4 excess wt%  
 NC-2) 0.2 excess wt% NC-5) 0.5 excess wt%  
 NC-3) 0.3 excess wt%

거의 사라져  $\text{Cr}^{3+}$  이온이 유리모재 속에서 대부분  $\text{Cr}^{3+}$  이온으로 존재함을 알 수 있다. 이것은 백금 도가니와 Nd의 산화효과에도 불구하고 환원제의 첨가만으로  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 발생이 충분히 억제됨을 나타낸다.

천이금속인  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 흡수대는 희토류 원소인  $\text{Nd}^{3+}$ 에 비해 상당히 넓은 흡수대를 나타내고 있는데 그 이유는 천이금속의 경우 outer shell의 차폐효과가 희토류 원소에 비해 약하기 때문에 유리모재 결정장의 변화에 민감하게 영향을 받아  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 에너지준위가 split되거나 shift되었기 때문이다<sup>12)</sup>.

### 3.2.3. $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 함량에 따른 변화

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 함량변화에 따른 흡수스펙트럼 분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가함에 따라 450 nm와 650 nm에 위치한  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 넓은 흡수대가 증가하는 경향을 보여주고 있어 유리의 흡수율이 증가함을 알 수 있다. 450 nm에 위치한 흡수대는 바닥준위인  $^1\text{A}_2$  준위로부터  $^4\text{T}_1$  준위로의 천이에 의한 것이며, 650 nm에 위치한 흡수대는  $^1\text{A}_2$  준위로부터  $^3\text{T}_1$ ,  $^4\text{T}_2$ ,  $^2\text{E}$  준위로의 천이가 중첩되어 있는 것으로 584 nm에 위치한  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 주 흡수대와 약간 겹치있는 것으로 관찰되었다.

모든 경우에 비해  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 흡수대만이 관찰되었으며  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 흡수대의 위치와 강도는 변화가 없는 것으로 보아  $\text{Cr}^{3+}$  이온은  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 에너지 준위에 아무런 영향도 주지 않는 것으로 생각된다.

흡수스펙트럼 결과로부터 계산된  $\text{Nd}^{3+}$  이온과  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 에너지준위를 Fig. 10에 비하여 나타내었다.

### 3.3. 형광방출스펙트럼

#### 3.3.1. $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 함량에 따른 변화

$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 함량변화에 따른  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 형광방출 스펙트럼 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다.

$\text{Nd}^{3+}$  이온의 함량이 3 wt%에서 3.5 wt%로 증가함에 따라 형광방출 스펙트럼의 강도가 증가하다가 4.5 wt%가 되었을 때는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 이는  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 함량이 증가하여 인접이온과의 거리가 감소함에 따라 여기된 이온으로부터 인접이온으로 cross relaxation에 의해 에너지가 전이되어 에너지가 phonon의 형태로 유리모재에 흡수됨으로서 레이저준위의 양자효율을 감소시켰기 때문으로, 활성이온인  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 최적첨가량이 존재함을 의미한다. 주 peak의 위치는 1.059

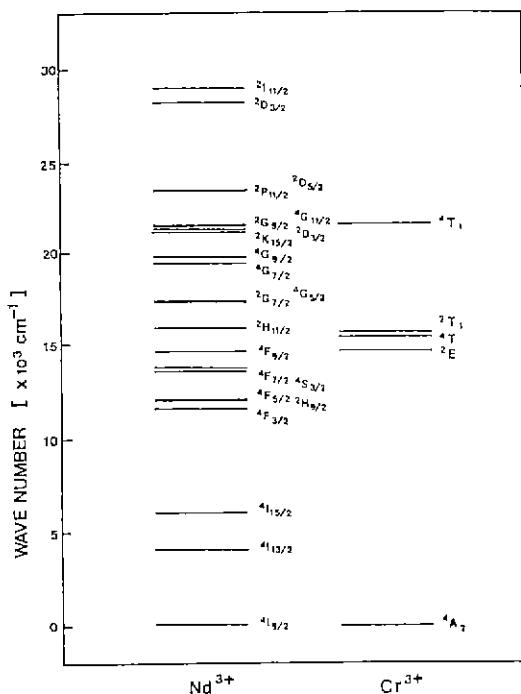


Fig. 10. Comparision of experimental energy level for  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ .

Table 2. Change of Fluorescence Intensity as a Function of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  at Room Temperature

$\text{Nd}_2\text{O}_3$ content (excess wt%)	Fluorescence intensity (arb. unit)
3	35
3.5	55
4	44

$\mu\text{m}^{-1}$ 이며 FWHM는 약 20 nm로  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 함량 변화에 대해 변화가 없었다.

### 3.3.2. $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 함량에 따른 변화

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 함량변화에 따른  $\text{Nd}^{3+}$ 이온의 형광방출 스펙트럼 분석 결과를 Table 3에 나타내었다.  $\text{Cr}^{3+}$ 이온의 함량이 증가함에 따라 형광방출 강도가 증가하는 경향을 보여주고 있는데 이는  $\text{Cr}^{3+}$ 이온으로부터  $\text{Nd}^{3+}$ 이온으로의 에너지 전이가 증가하였기 때문이며  $\text{Cr}^{3+}$ 이온으로부터  $\text{Nd}^{3+}$ 이온으로의 에너지 전이가 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

## 3.4. 형광 수명

### 3.4.1. $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 함량에 따른 변화

Table 3. Change of Fluorescence Intensity as a Function of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  at Room Temperature

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ content (excess wt%)	Fluorescence intensity (arb. unit)
0	55
0.1	68
0.3	70
0.5	80

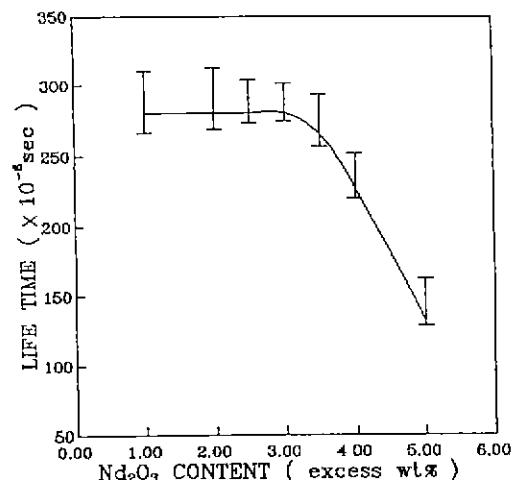


Fig. 11. Change of lifetime as a function of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  content.

Fig. 11에  $\text{Nd}^{3+}$ 이온의 함량변화에 따른  $^1\text{F}_{3/2}$  준위의 형광수명 변화를 나타내었다.  $\text{Nd}^{3+}$ 이온의 농도가 작을 경우에는 약 280  $\mu\text{sec}$ 로  $\text{Nd}^{3+}$ 이온농도 변화에 관계없이 일정한 값을 나타내었으며  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 함량이 3.5 wt%일 때부터 형광수명이 감소하기 시작하여 그 이후에 급격히 감소하는 경향을 보여주었다.

에너지준위의 형광수명은 천이화률의 역수( $\tau_i = 1/p$ )로서  $\text{Nd}^{3+}$ 이온간의 거리가 감소함에 따라 cross relaxation에 의해 여기된 이온은 에너지를 인접이온으로 전 이하고 바닥상태로 돌아가게 되는데 이는 레이저준위의 천이 화률이 증가된 것으로 생각할 수 있다<sup>13</sup>. 즉, 형광수명의 급격한 감소는 cross relaxation이 현저하게 일어나고 있기 때문이라고 생각할 수 있다. 이러한 결과는 형광방출 스펙트럼 결과와 잘 일치하는 경향을 보였다.

$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 최적함량을 결정하기 위하여 아래 식을<sup>14</sup> 이용하여 이론적으로 계산한 threshold pumping rate( $W_{th}$ )를 Fig. 12에 나타내었다.

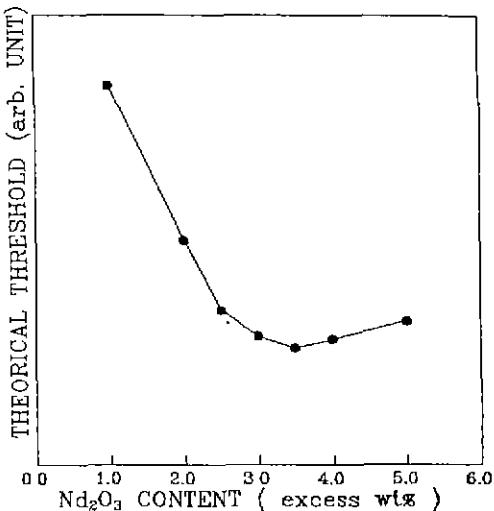


Fig. 12. Calculated threshold pumping rate.

$$W_{th} = \frac{4\pi^2 \Delta v \gamma}{N_0 \lambda^2 L \eta}$$

여기서  $\eta$ 은 양자효율,  $\gamma$ 는 손실계수,  $L$ 은 광학적 경로  $\Delta v$ 는 형광방출 스펙트럼의 FWHM,  $\lambda$ 는 파장,  $N_0$ 는 활성이온의 수이다.

Threshold pumping rate는 활성이온의 농도가 증가 할수록 감소하고 형광수명이 감소할수록 증가하는데 이 두 요소의 상호관계에 의해 3.5 wt%를 추가하였을 때가 가장 낮은 값을 나타내었다.

#### 3.4.2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량에 따른 변화

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량변화에 따른 형광수명의 변화를 Fig. 13에 나타내었다. 일반적인 sensitizer 이온의 경우 이온농도가 어떤 임계값 이상이 되면 활성이온으로부터 sensitizer 이온으로 에너지의 역전이가 발생함으로써 sensitizer 이온이 quencher 이온으로 작용하여 오히려 레이저효율을 떨어뜨리는 결과를 나타내게 된다<sup>15)</sup>. 본 실험에서 선택한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량변화 범위에서는 형광수명이 거의 일정한 값을 나타내며 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 즉, Nd<sup>3+</sup>이온으로부터 Cr<sup>4+</sup>이온으로의 역전이는 일어나지 않는 것으로 판단할 수 있다.

#### 3.5. Laser 발진 특성

일반적으로 레이저 발진성능은 lasing threshold와 slope efficiency로 평가하게 되는데 여기서 lasing threshold는 입력에너지에 대해 출력에너지를 plot한 후 최

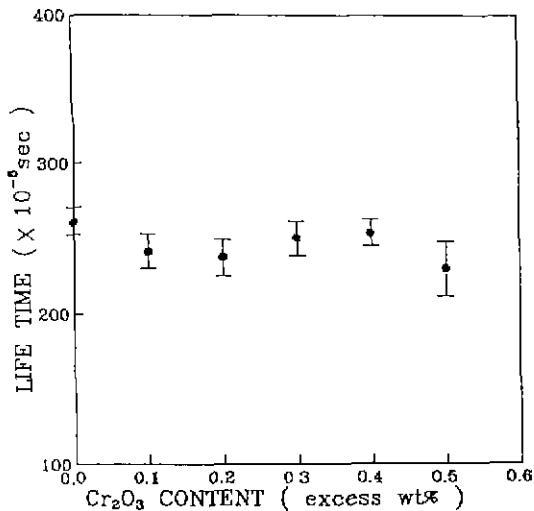
Fig. 13. Change of lifetime as a function of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

Table 4. Lasing Threshold and Slope Efficiency of Laser Glass

No.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content	slop efficiency (%)	Lasing threshold (J)
NC-0	0 wt%	0.36	24.66
NC-1	0.1 wt%	0.67	22.47
NC-2	0.2 wt%	0.55	22.65
NC-3	0.3 wt%	0.55	21.36
NC-4	0.4 wt%	0.43	22.29
NC-5	0.5 wt%	0.36	24.47

소자승법으로 외삽하여 입력에너지축의 절편값으로 하였으며 직선의 기울기를 slope efficiency값으로 하였다. 본 실험에서 제조된 유리의 lasing threshold와 slope efficiency 값을 구하여 Table 4에 나타내었다. Cr<sup>3+</sup>이온이 첨가되지 않은 유리의 lasing threshold는 24.66 J, slope efficiency는 0.36%를 나타내었고 Cr<sup>3+</sup>이온이 첨가된 유리의 경우는 각각 21.36~24.4 J, 0.67~0.36%의 값을 보여 모든 시편이 Cr<sup>3+</sup>이온이 첨가되지 않은 경우에 비해 향상된 특성을 나타내었다.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 0.4, 0.5 wt%인 NC-4와 NC-5 유리는 Cr<sup>3+</sup>이온의 강한 흡수에 의해 내부관찰이 불가능하여 균질도를 평가할 수 없었는데 이를 유리는 다른 유리에 비해 상대적으로 낮은 레이저성능을 나타내고 있어 균질도가 나쁜 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

$60\text{SiO}_2 \cdot 30\text{LiO}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO}$  조성의 유리를 모재로 하여  $\text{Nd}^{3+}$ 와  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 첨가량 변화에 따른 광학적 특성을 조사하고  $\text{Cr}^{3+}$ 을 sensitizer로 선정하여  $\text{Cr}^{3+}$  doping 양의 변화에 따른 광학적 성질을 조사하였으며 최종적으로 레이저 발진실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따라 형광수명을 측정한 결과 3.5 wt% 이상에서부터 형광 수명이 급격히 감소하는 concentration quenching이 일어났으며  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 최적 첨가량은 3.5 wt%로 평가되었다.

2.  $\text{Cr}^{3+}$ 온은  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 와의 무게비가 1:1일 때 sensitizer로 작용할 수 있는  $\text{Cr}^{3+}$ 이온으로 완전히 전이하였으며  $\text{Cr}^{3+}$ 이온의 흡수대는 450 nm와 650 nm에 위치하여  $\text{Nd}^{3+}$ 이온이 흡수하지 않는 파장의 에너지를 효과적으로 흡수하였다.

3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 첨가함에 따라  $\text{Nd}^{3+}$ 이온의 형광방출 스펙트럼 강도는 증가하는 경향을 보여  $\text{Cr}^{3+}$ 이온으로부터  $\text{Nd}^{3+}$ 이온으로의 에너지 전이를 관찰할 수 있었으며 중심파장은 1059 nm, FWHM은 20 nm로 변화가 없었다.

4.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 첨가함에 따라 lasing threshold는 감소하고 slope efficiency는 증가하여  $\text{Cr}^{3+}$ 이온의 sensitizer 효과에 의해 레이저 성능이 향상됨을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구과정중 많은 도움을 주신 한국유리연구소의 류근상씨에게 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. E. Snitzer, "Laser and Glass Technology," *Ceramic*

- Bulletin, 52(6), 516 (1973).
- A. Basu and A. Paul, "Neodymium Containing Laser Glasses," *Trans Indian Ceramic Soc.*, 43(2), 38 (1984).
- L.I. Avakyants et al., "Characteristics of Laser Glasses (Review)," *Sov. J. Quantum Electron.*, 8(4), 423 (1978).
- J.E. Kim, "Studies on  $\text{AlF}_3\text{-}(\text{Mg}+\text{Sr}+\text{Ba})\text{F}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  Laser Glasses," Ph.D. Thesis, Hanyang Univ. (1988).
- K. Patek, "Glass Lasers," Butterworth & CO Ltd (1970).
- H.W. Gandy, R.J. Günther and J. Weller, "Energy Transfer in Silicate Glass Coactivated with Cerium and Neodymium," *Phys. Lett.*, 11(3), 213 (1964).
- H.W. Gandy, R.J. Günther and J. Weller, "Radiationless Resonance Energy Transfer from  $\text{UO}_2^{2-}$  to  $\text{Nd}^{3+}$  in Coactivated Barium Crown Glass," *Appl. Phys. Lett.*, 4(11), 188 (1964).
- A. van Die et al., "Energy Transfer in  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ -Codoped Borate Glass," *J. Phys. Chem. Solids*, 47(11), 1081 (1986).
- S.J. Nam, "A Study on Optical Property of Neodymium Laser Glass," Master Thesis, Korea Univ. (1990).
- R.F. Woodcock, "Neodymium Laser Glass Improvement Program," NTIS, AD-772632 (1973).
- I. Fanderlheke, *Optical Property of Glasses*, pp. 92-103, Elsevier, New York (1983).
- I.N. Levine, *Physical Chemistry*, pp. 676-683, second edition, McGraw-Hill Book Inc. (1983).
- M.J. Weber, "Fluorescence and Glass Laser," *J. Non-Cryst. Solids*, 47, 117 (1982).
- J.G. Edwards and J.N. Sandoe, "A Theoretical Study of the  $\text{Nd}:Yb:\text{Er}$  Glass Laser," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 7, 1078 (1974).
- R. Reisfeld, Lasers and Excited States of Rare Earths, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 3-540-08324-3 (1977).