Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 31, No. 8, PP. 861~868, 1994.

$CaO-Al_2O_3$계 유리에 함유된 Er^{3+} 이온의 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 복사 천이 특성

원종원 · 박용완
한양대학교 무기재료공학과
(1994년 7월 16일 접수)

$^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ Radiative Transitions of Er^{3+} in $CaO-Al_2O_3$ Glasses

J. W. Won and Y. W. Park
Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University
(Received July 16, 1994)

요 약

$CaO-Al_2O_3$계 유리는 광섬유 증폭기 및 레이저 재료로서 그 응용 가치가 크다. 본 연구에서는 $CaO-Al_2O_3$계 유리에 첨가된 Er^{3+} 이온의 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 복사천이 특성을 조사하였다. Judd-Ofelt 이론을 이용하여, $^4I_{13/2}$ 준위의 광흡수, 복사천이확률 및 형광수명을 평가하였다. 또한 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 복사천이의 유도방출단면적도 계산하였다. 조성이 60 $CaO\cdot40Al_2O_3$인 유리(FS0)의 복사천이확률과 형광수명은 각각 144.6 s^{-1}, 690 μs이었으며, $54CaO\cdot36Al_2O_3\cdot10SiO_2$ 조성(FS10)의 경우는 152.6 s^{-1}, 660 μs이었다. FS0와 FS10 두 조성의 유도방출단면적은 각각 0.749×10^{-20} cm^2, 0.892×10^{-20} cm^2이었다. 본 실험에서 얻어진 값들은 광섬유 증폭기 및 레이저 재료로서 연구되고 있는 ZBLA 유리의 특성과 비견할만 하였다.

ABSTRACT

$CaO-Al_2O_3$ glass is a good candidate as optical fiber amplifier and laser. In this study, optical properties for $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ transition of Er^{3+} ions doped in $CaO-Al_2O_3$ glasses were investigated. Optical absorptions, radiative transition probabilities and lifetimes for $^4I_{13/2}$ level were evaluated by using Judd-Ofelt theory. Also, induced-emmision cross-sections of $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ transition were calculated. Radiative transition probability and lifetime of $^4I_{13/2}$ level were 144.6 s^{-1}, 690 μs respectively for $60CaO\cdot40Al_2O_3$ glass(FS0) and 152.6 s^{-1}, 660 μs for $54CaO\cdot36Al_2O_3\cdot10SiO_2$ glass (FS10). Each induced-emission cross sections for FS0 and FS10 was 0.749×10^{-20} cm^2, 0.892×10^{-20} cm^2. Obtained values were comparable with those of ZBLA glass studied as optical fiber amplifier and laser material.

1. 서 론

최근 장거리 광통신망 및 광대역 종합 정보통신망에 활용될 광섬유 증폭기(optical fiber amplifier)의 개발이 요청되면서, Nd^{3+}, Er^{3+} 등의 희토류 이온을 함유하는 유리들의 광학적 특성에 관한 관심이 커지고 있다[1-5].

광섬유 증폭기에서 주된 관심이 되는 파장은 1.3 μm와 1.55 μm이다. 이것은 장거리 통신에 이용되는 step-index single-mode 실리카 광섬유에 있어, 1.3 μm는 분산(dispersion)이 zero 근방이 되는 파장이고, 1.55 μm는 실리카 광섬유의 광흡수 손실이 최소가 되는 파장이기 때문이다. 이러한 각각의 파장역에 해당하는 광증폭기에 이용될 수 있는 레이저 천이로서는 1.3 μm의 경우 Nd^{3+} 이온의 $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$ 천이에 의한 1.3 μm 형광선이, 1.55 μm의 경우에는 유리 중의 Er^{3+} 이온의 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 천이에 의한 1.54 μm 형광선이 알려져 있다.

현재의 장거리용 광통신망은 1.3 μm로 운영되고 있으나, 광증폭에 있어 Nd^{3+} 이온의 1.3 μm 근방의 레이저 천이는 이득계수(gain coefficient)가 작고 실리카 광섬유의 zero 분산 파장과 정확히 일치하지 않는 단점을 가지고 있다. 반면, 1.54 μm 파장에서의 Er^{3+} 이온의 레이저 천이는 이득계수가 커서 우수한 광증폭기를 구

성할 수 있고, 또한 이 파장은 실리카 광섬유의 광흡수 손실이 최소인 장점을 가지고 있다.

광증폭기의 재료로서는 현재 광섬유로 이용되는 실리카 유리가 가장 일반적인 재료이지만, 보다 우수한 광증폭 특성을 발현하기 위하여 불화물계, 인산염계, 칼코게나이드계, 중금속 산화물유리(heavy metal oxide glass) 등과 같은 다양한 유리계를 대상으로 그 응용 가능성이 활발히 연구되고 있다. 이들 새로운 유리의 대부분은 기존의 실리카 유리에 비하여 포논(phonon) 에너지가 작기 때문에, multiphonon emission rates를 낮출수 있어서, 레이저 천이의 복사양자효율(radiative quantum efficiency)을 향상시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

CaO-Al_2O_3계 유리는 최대 포논 에너지가 약 800 cm^{-1}로 실리카 유리의 1100 cm^{-1}에 비하여 비교적 작기 때문에 적외선 투과 영역이 최대 6 μm에 이르며, 1.55 μm에서의 광흡수손실[6]이 0.04 dB/km로 실리카 유리의 0.16 dB/km의 1/4 정도인 특성을 갖고 있다. 또한 이 유리는 900℃ 이상의 고연화점과 90~100 GPa의 고영률의 유리로서 기계적.열적 물성도 우수하다. 이러한 측면에서 CaO-Al_2O_3계 유리는 광섬유, 광증폭 및 레이저 재료 등과 같은 각종의 광기능성 재료로서 그 응용이 기대된다.

본 연구에서는 1.5 μm 파장의 광증폭 및 레이저 재료로서 활용 가치가 큰 CaO와 Al_2O_3를 주성분으로하는 aluminate계 유리에 Er^{3-} 희토류 이온을 소량 첨가하여 유리를 제조하고, 제조된 유리의 분광학적 분석과 Judd-Ofelt 이론을 이용하여 Er^{3+} 이온의 진동강도(oscillator strength), JO 강도인자(intensity parameter), 복사천이 확률(radiative transition probability), 형광수명 및 유도방출단면적(induced emission cross section)을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리 제조

CaO-Al_2O_3 이성분계에서 소량의 융액으로 유리화가 가능한 범위는 Al_2O_3의 함량이 38~65 wt%, 즉 CaO/Al_2O_3의 몰비가 약 1~3인 영역이지만, 이 유리화 영역 중에서도 CaO/Al_2O_3의 몰비가 1.5인 조성은 1400℃ 근방의 온도에서 공융점을 형성하므로 다른 조성역에 비하여 용융 조작 및 유리화가 용이한 조성이다. 그러나, 순수한 CaO-Al_2O_3계 이성분계 유리는 결정화 경향성이 크기 때문에 유리화 능력을 향상시키려는 연구가 진행되어 왔으며[7-10], 그 결과들에 따르면 약 10 mol%의 SiO_2를 함유하는 CaO-Al_2O_3 유리가 유리화 능력이 크게 향상되면서도 순수한 CaO-Al_2O_3 이성분계 유리의 광학적 물성을 비교적 잘 유지하는 것으로 알려져 있다[7,10].

Table 1. Glass Compositions

Sample	Main Components (mol%)			Addition(mol%)
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Er_2O_3
FS0	60	40	0	+0.1
FS10	54	36	10	+0.05

본 연구에서는 이성분계 CaO-Al_2O_3계 조성 중 비교적 유리화 특성이 좋은 $60CaO \cdot 40Al_2O_3$ 조성(FS0)과 $54CaO \cdot 36Al_2O_3 \cdot 10SiO_2$의 삼성분계 조성(FS10)을 기초유리로 하였다. 일반적으로 Er^{3+}를 활성이온으로 하는 레이저 재료에 있어 Er^{3+} 이온의 적정 농도는 조성에 따라 조금씩 차이가 있지만, 대략 $2\sim5\times10^{19}/cm^3$ 범위인 것으로 알려져 있으므로[11], 본 실험에서도 Er^{3+} 이온의 농도가 이 범위에 존재하도록, FS0와 FS10 조성에 각각 0.1, 0.05 mol%의 Er_2O_3를 첨가하여 그 광학적 물성을 조사하였다. Table 1에는 조사된 유리의 조성을 나타내었다.

각 조성의 유리들은 백금도가니를 이용하여 1600℃의 온도에서 4시간 용융한 후, 실온의 스테인레스 몰드에 부어 성형, 냉각하였다. 냉각된 유리는 열응력으로 인한 스트레인을 제거하기 위하여 조성에 따라 각각의 전이온도 부근(FS0-845℃, FS10-857℃)에서 1시간 유지한 후에 실온까지 분당 2℃로 서냉하였으며, 각 조성당 제조된 유리의 양은 약 45 gram이었다. 제조된 유리를 육안 및 광학 현미경으로 관찰한 결과, FS0 조성은 유리 표면부에서 부분적으로 실투가 일어났으나, FS10 조성은 실투가 일어나지 않은 깨끗한 유리 상태이었다. 두 조성 모두 투명한 유리부에서는 기포, 맥리 등의 결함은 관찰되지 않았다 본 실험의 출발원료로 사용한 시약의 순도는 CaCO3 특급(일본, Yakuri Pure Chemicals Co. LTD), Al_2O_3 99.6%(일본, Nippon Light Metal Co., A34). SiO_2 99.99%(미국, Unimin Co.), Er2O3는 99.9%(일본, (株)高純度化學硏究所)이었다.

2.2. 물성 측정

FS0 시편의 경우, 유리 표면에 일부 실투가 일어났기 때문에 광학 현미경으로 관찰하여 결정 또는 기타 이물질이 없는 부분을 확인하여 물성 측정에 사용하였다.

밀도는 Archimedes법으로 측정하였으며, 시료당 5회 측정하여 그 평균값을 취하였고, 측정된 밀도와 조성으

로부터 단위 체적에 존재하는 Er^{3+} 이온의 농도를 구하였다.

굴절률 및 분산(dispersion) 특성을 조사하기 위하여 시료의 각 면을 SiC 연마지로 단계적(#220, #600, #1200, #2000)으로 연마한 후, 1 μm 알루미나 연마액으로 최종 연마한 약 15×15×5(mm^3) 크기의 시료를 정밀굴절계(일본, Kalnew Optical Industrial Co., KTR-2)를 사용해서, 587.56 nm(n_d), 486.13 nm(n_F), 656.28 nm (n_C) 파장에서의 굴절률을 각각 4회씩 측정하여 그 평균값을 구하였다. 파장 변화에 따른 굴절률 변화의 정도를 알아보기 위하여 다음 식을 사용하여 Abbe수(ν)를 구하였다.

$$\nu=\frac{n_c-1}{n_F-n_C} \tag{1}$$

또한 각 시편의 파장에 따른 굴절률은 측정된 n_d, n_F, n_C값과 다음의 Cauchy식[12]을 사용하여 결정하였다.

$$n(\lambda)=A+\frac{B}{\lambda^2}+\frac{C}{\lambda^4} \tag{2}$$

Er^{3+} 이온의 전자 천이에 의한 흡수 스펙트럼은 굴절률 측정에 사용한 시료로 280~1700 nm 파장 범위에서 측정하였으며, 희토류 이온만의 순수한 흡수 스펙트럼을 얻기 위하여 Er_2O_3를 첨가하지 않은 동일 조성의 유리를 reference로 사용하였다. UV/VIS/NIR 측정에 이용된 FS0, FS10 시료의 두께는 각각 5.702 mm, 5.610 mm이었으며, 사용한 기기는 일본 Simadzu사의 UV-3100 모델이었다.

형광 스펙트럼은 파장가변형 titanium sapphire 레이저를 이용하여 802 nm 파장의 레이저광으로 Er^{3+} 이온을 $^4I_{9/2}$ 준위로 여기시킨 후, $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 준위로의 형광 스펙트럼을 실온에서 측정하였으며, pyroelectric detector (ORIEL, model 70123)를 이용하여 형광 스펙트럼을 검출하였다. 형광 측정용 시편은 굴절률 및 UV/VIS/NIR 측정에 사용한 시료와 동일한 것이었다.

3. 결과 및 고찰

Table 2에는 본 실험에서 조사된 FS0와 FS10 시료의 밀도, 희토류 이온의 농도, 굴절률 및 Abbe수를 나타내었다.

밀도와 조성으로부터 계산된 희토류 이온의 농도는 FS0 조성의 경우 $4.698\times10^{19}/cm^3$, FS10 조성은 $2.388\times10^{19}/cm^3$이었다. 이러한 농도값은 Er^{3+}를 활성이온으로 하는 레이저 재료들에서 Er^{3+} 이온의 적정 농도[11]로 알려진 $2\sim5\times10^{19}/cm^3$ 범위에 속하는 것이다. 587.56 nm 파장에서의 굴절률(n_d)은 FS0와 FS10 조성이 각각 1.6639, 1.6488이었으며, 분산 정도를 나타내는 Abbe수는 각각 47.3과 49.3로서 파장에 따른 굴절률 변화가 비교적 큰 유리임을 알 수 있다. 희토류 이온의 에너지 준위간 흡수 및 복사 천이 특성은 각각의 천이 파장에서의 굴절률에 크게 영향을 받으므로, 본 실험에서와 같이 분산 특성이 큰 유리는 각각의 천이 파장에서의 굴절률을 정확히 결정하여 사용하여야 한다. 본 실험에서는 486.13 nm(n_F), 587.56 nm(n_d), 656.28 nm(n_C)에서 측정한 굴절률과 Cauchy의 분산식을 이용하여 각 파장에서의 굴절률을 결정하였다. FS0 조성의 경우 Cauchy식의 계수 A, B, C의 값은 각각 1.64297, 7.12717×10^{-3} μm^2, 3.42847×10^{-5} μm^4이었으며, FS10 조성의 경우는 1.62846, 7.11472×10^{-3} μm^2, -3.3321×10^{-5} μm^4이었다.

Fig. 1은 0.1 mol%의 Er_2O_3를 첨가한 FS0 조성의 흡수 스펙트럼과 그로부터 결정한 Er^{3+} 이온의 에너지 준위이다. FS10 조성의 흡수 피크는 흡수 밴드에 따라 FS0 조성과 ±1 nm 정도의 미소한 차이를 보였다. 이것은 유리 중의 희토류 이온의 에너지 준위가 망목형성원소의 종류, 조성 및 구조 등의 차이에 따른 배위자장(ligand field)의 영향으로 조금씩 달라지기 때문이며, 본 실험 조성들의 경우 그 차가 작은 것으로 보아 큰 구조적 변화는 없는 것으로 판단된다. 그러나, 구조 및 조성에서 큰 차이가 있는 유리들 간에는 이러한 변화가 크게 나타나는데, 그 예로 Er^{3+} 이온의 기저준위($^4I_{15/2}$)에서 $^4I_{13/2}$ 준위로의 흡수 천이의 경우, 본 실험에서 조사된 aluminate 유리는 1521 nm에서 흡수가 일어나는 반면, ZBLA 유리[13]는 1516 nm, PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3계 중금속 산화물 유리[14]의 경우는 1513 nm에서 흡수가 일어나는 것은

Table 2. Density, Er^{3+} Concentration, Refractive Index and Abbe No.

Sample	Density (g/cm^3)	Er^{3+} ions Concentration ($\times10^{19}/cm^3$)	Refractive indices			Abbe No.
			n_c	n_F	n_C	
FS0	2.918	4.698	1.6639	1.6737	1.6597	47.3
FS10	2.902	2.388	1.6488	1.6580	1.6448	49.3

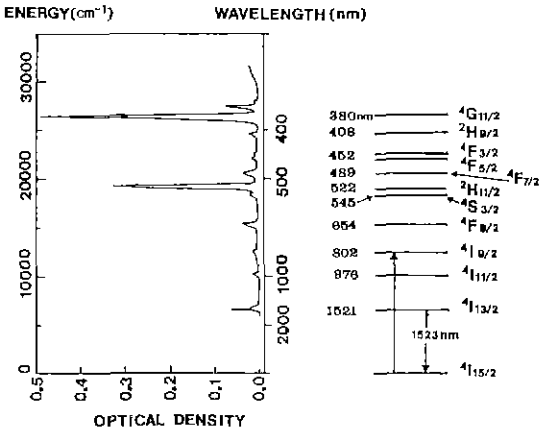

Fig. 1. Absorption spectrum and electronic energy levels of Er^{3+} ions in FS0 glass.

Table 3. Matrix Elements of U(t)* for Er^{3+}

S'L'J'	$U^{(2)}$	$U^{(4)}$	$U^{(6)}$
$^4I_{13/2}$	0.0195	0.1173	1.4316
$^4I_{11/2}$	0.0282	0.0003	0.3953
$^4I_{9/2}$	0	0.1733	0.0099
$^4F_{9/2}$	0	0.5354	0.4618
$^4S_{3/2}$	0	0	0.2211
$^2H_{11/2}$	0.7125	0.4125	0.0925
$^4F_{7/2}$	0	0.1469	0.6266
$^4F_{5/2}$	0	0	0.2232
$^4F_{3/2}$	0	0	0.1272
$^2H_{9/2}$	0	0.078	0.17
$^4G_{11/2}$	0.9183	0.5262	0.1172

*$U^{(t)}=(\psi J\|U^{(t)}\|\psi' J')^2$

각각의 유리 속에 존재하는 Er^{3+} 이온 주변의 구조 및 성분 원소에 따른 배위자장에 큰 차이가 있기 때문이다.

각각의 흡수 밴드를 파장에 따라 적분한 면적은 에너지 준위 간의 천이확률과 밀접한 관계를 가지고 있으며, 에너지 준위간 천이에 따른 진동강도(oscillator strength)는 흡수 스펙트럼상의 흡수 밴드의 면적과 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$P_m=\frac{mc^2}{\pi e^2 N}\int_\lambda \frac{\alpha(\lambda)}{\lambda^2}\,d\lambda \tag{3}$$

$$\alpha(\lambda)=\ln\frac{[I_0(\lambda)/I(\lambda)]}{t} \tag{4}$$

위 식에서 m과 e는 각각 전자의 질량과 전하이며, c는 광속, N은 희토류 이온의 농도, $\alpha(\lambda)$는 파장에 따른 흡수계수, t는 광이 투과한 거리에 해당하는 시료의 두께이다.

실험적으로 측정된 진동강도 P_m과 선강도(line strength)의 관계를 이용하여, 각각의 에너지 준위간 전자천이의 특성을 기술하는데 필요한 Judd-Ofelt(JO) 강도인자(intensity parameter) Ω_t를 계산할 수 있다. Judd-Ofelt 이론[15,16]에 의하면, 두 에너지 준위 간의 전기쌍극자 천이의 선강도 Sed는 다음 식으로 표현된다.

$$S_{ed}(aJ\,;\,bJ')=e^2\sum_{t=2,4,6}\Omega_t(\langle f^N[aSL]J\|U^t\|f^N[a'S'L']J'\rangle)^2 \tag{5}$$

윗 식에서 S, L, J는 각각 스핀 각운동량(spin angular momentum), 궤도 각운동량(orbital angular momentum), 총 각운동량(total angular momentum)이며, a는 S, L, J를 제외한 모든 다른 양자수들을 내포하는 항이다. $\langle\|U^{(t)}\|\rangle$는 중간결합 근사법(intermediate coupling approximation)으로 이중 환산된 단위텐서 연산자(doubly reduced unit tensor operator)의 행렬원이다. 이 값들은 본질적으로 기지(matrix) 재료의 영향을 받지 않기 때문에, 본 실험에서는 Carnall 등[17]이 계산한 값을 이용하였으며, Table 3에 그 값을 표시하였다. Ω_2, Ω_4, Ω_6는 JO 강도 인자로서 각각의 희토류 이온이 놓인 배위자장(ligand field), 전자의 radial integrals 및 염기도(basicity) 등[18]과 같은 구조 및 조성의 영향을 받는 값으로 재료에 따라 각기 다른 값을 갖는다.

자기 쌍극자 천이(magnetic dipole transition)에 의한 선강도 S_{md}는 다음식으로 표현되며, h는 플랑크 상수이다.

$$S_{md}(aJ\,;\,bJ')=\frac{e^2h^2}{16\pi^2m^2c^2}(\langle f^N[aSL]J\|L+2S\|f^N[a'S'L']J'\rangle)^2 \tag{6}$$

자기 쌍극자 천이의 선강도 S_{md}는 전기 쌍극자 천이에 의한 선강도 S_{ed}에 비해 그 값이 작고, 기지 재료의 영향을 크게 받지 않는 것으로 알려져 있다. 자기 쌍극자 천이의 선택률은 두 에너지 준위의 양자수가 $\Delta S=\Delta L=0$, $\Delta J=(0,\pm1)$인 조건을 만족하는 경우이므로, Er^{3+} 이온의 경우 $^4I_{13/2}$ 준위와 $^4I_{15/2}$ 에너지 준위 간의 천이에는 자기 쌍극자 천이의 영향을 내포하고 있으므로 이 항을 고려하여야 한다.

Table 4. Measured and Calculated Oscillator Strengths for Er^{3+}. All Transitions are from the $^4I_{15/2}$ Level to the Levels Indicated

Level	Oscillator strength ($\times 10^6$)							
	FS0		FS10		ZBLA: 0.5% Er[13]		$YAlO_3$[19]	
	P_m	P_c	P_m	P_c	P_m	P_c	P_m	P_c
$^4I_{13/2}$ (md)*	1.14	0.53	1.30	0.52	1.71	0.46	1.27	0.59
(ed)**		1.09		1.24		0.97		0.63
$^4I_{11/2}$	0.56	0.59	0.63	0.64	0.49	0.42	0.31	0.23
$^4I_{9/2}$	0.43	0.28	0.46	0.30	0.25	0.24	0.25	0.43
$^4F_{9/2}$	1.68	1.71	1.88	1.89	1.80	1.74	1.15	1.75
$^4S_{3/2}$	0.47	0.40	0.50	0.46	0.33	0.37	0.41	0.21
$^2H_{11/2}$	10.18	10.33	10.01	10.17	4.36	4.32	2.43	2.41
$^4F_{7/2}$	1.38	1.65	1.51	1.87	1.38	1.53	1.12	1.20
$^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$	0.66	0.77	0.81	0.89	0.61	0.68	0.60	0.41
$^2H_{9/2}$	0.70	0.66	0.74	0.74	0.47	0.62	0.42	0.38
$^4G_{11/2}$	18.81	18.65	18.50	18.33	7.78	7.80	4.31	4.34
rms%	2.91%		3.08%		3.98%		12.84%	

*(MD); magetic dipole, **(ed); electric dipole

Table 5. Judd-Ofelt Intensity Parameters for Er^{3+}

Sample	Intensity Parameters (10^{-20} cm^2)		
	Ω_2	Ω_4	Ω_6
FS0	6.50	1.22	0.96
FS10	6.40	1.32	1.12
ZBLA[17]	2.54	1.39	0.97
BZYTLE[20]	2.44	1.55	1.18
$YAlO_3$[19]	1.06	2.63	0.78

진동강도 P_c는 선강도 S_{ed}, S_{md}의 함수로서 다음 식에 의하여 계산될 수 있다.

$$P_c(aJ;bJ')=\frac{8\pi^3\nu}{3h(2J+1)e^2n^2}\cdot\{\chi_{ed}S_{ed}(aJ;bJ')+\chi_{md}S_{md}(aJ;bJ')\} \quad (7)$$

$$\chi_{ed}=\frac{n(n^2+2)^2}{9},\ \chi_{md}=n^3$$

위 식의 n, ν는 각각 굴절률과 천이의 평균 주파수이다. 상기의 (3), (5), (6). (7)식을 조합하고, UV/VIS/NIR 스펙트럼 곡선에서 구한 흡수 밴드의 면적, 희토류 이온의 농도 및 각 흡수 피크 파장에서의 굴절률을 대입하면, 각각의 흡수 밴드에 대하여 Ω_2, Ω_4, Ω_6를 미지수로 하는 3원 일차 연립방정식을 얻을 수 있다. 이 연립방정식은 실험적으로 측정된 값들로 인한 오차를 내포하고 있기 때문에 최소자승법을 이용하여 그 최적의 해를 결정하였다. 본 실험에서 Er^{3+} 이온의 에너지 준위가 근접하여 서로 겹치는 흡수 밴드 즉, $^4F_{7/2}$와 $^4F_{5/2}$는 밴드 전체를 하나의 그룹으로 진동강도를 계산하였다. 또한 측정된 진동강도와 계산된 진동강도로부터 구해진 JO 강도 인자의 유효성을 평가하기 위하여, 아래 식을 이용해서 rms (root mean square) δ_{rms}를 계산하였다[19]. 본 실험 시료들의 δ_{rms}는 3% 내외로 JO 이론으로 적용하여 얻어지는 일반적인 경우보다 작은 오차를 보였다.

$$\delta_{rms}=\sqrt{\frac{\Sigma(P_c-P_m)^2}{\Sigma P_m^2}} \quad (8)$$

Table 4에는 상기의 절차에 의하여 결정된 FS0와 FS10 시료의 진동강도를, Table 5에는 최소자승법으로 얻어진 JO 강도 인자를 나타내었으며, 참고로 다른 재료들[11,19,20]에서 보고된 값들도 표시하였다. 본 실험에서 조사된 CaO와 Al_2O_3를 주성분으로 하는 aluminate 유리의 진동강도는 에너지 준위에 따라 다른 재료와 유사하거나 다소 큰 진동강도를 나타내었지만, $^2H_{11/2}$와 $^4G_{11/2}$ 준위는 다른 재료에 비하여 상대적으로 매우 큰 값을 나타내었다. JO 강도 인자 중 Ω_4, Ω_6은 다른 재료와 유사한 값을 가진 반면, Ω_2는 상대적으로 매우 큰 값을 보였다. 그러나, FS0와 FS10 시료 간의 진동강도와 JO 강도 인자는 실험의 오차를 고려할 때, 큰 차이가 없는 것으로

판단되었다.

Ω_2는 희토류 이온 주변의 구조적 환경에 매우 민감한 특성을 보이는 것으로 알려져 있으며, 희토류 이온의 여러 에너지 준위 중에서도 특정 에너지 준위로의 천이와 매우 밀접한 관계를 가지고 있다[18]. 즉, 구조적 환경에 매우 민감한 특성을 보이는 특정 준위로 일어나는 천이(hypersensitive transition)의 진동강도가 클수록, Ω_2는 큰 값을 가진다. Er^{3+} 이온의 경우, $(\langle\|U^{(2)}\|\rangle)^2$값이 큰 $^4I_{15/2}\rightarrow{}^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2}\rightarrow{}^2G_{11/2}$로 일어나는 두 천이가 이러한 경우이다. 희토류 이온의 특정 에너지 준위가 나타내는 이러한 구조적 민감성(hypersensisitivity)은 희토류 이온을 둘러싼 구조 환경의 비균질성이 그 원인이며, 특히 희토류 이온 주변의 분극(polarity) 및 비대칭적(asymmetric) 구조가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 aluminate의 $^2H_{11/2}$, $^4G_{11/2}$ 준위의 진동강도 및 Ω_2값이 다른 재료들에 비하여 상대적으로 매우 큰 값을 갖는 것은 본 유리 중의 Er^{3+} 이온이 극히 비대칭적이고 분극이 심한 구조적 위치에 존재하기 때문이라고 생각된다. 반면, 결정 및 불화물 유리 속에 존재하는 Er^{3+} 이온은 비교적 대칭적 위치에 존재하기 때문에, $^2H_{11/2}$, $^4G_{11/2}$ 준위의 진동강도 및 Ω_2가 작은 값을 나타낸다고 생각할 수 있다. 결정의 경우 대칭적이고 주기적인 구조적 특징으로 인하여 개개의 Er^{3+} 이온은 비교적 제한된 위치로 한정되고, 보다 대칭적인 환경에 놓일 것이다. 또한 ZBLA와 같은 불화물 유리의 경우, 첨가된 Er^{3+} 이온은 산화물 유리에서와는 달리 망목 형성 이온의 역할을 하는 것으로 알려져 있으므로[19], 망목 수식의 역할을 하는 Er^{3+} 이온과는 달리 비교적 안정되고 대칭적인 환경에 놓여져, 결정의 경우와 유사한 거동을 보일 것으로 생각된다

희토류 이온의 에너지 준위 간의 복사 천이 확률(radiative transition probability) A(aJ ; bJ')은 앞에서 구한 JO 강도 인자를 내포한 선강도와 다음의 관계를 갖는다. (9)식 괄호 안의 첫번째 항은 전기쌍극자 천이에 의한 복사천이확률을, 두번째 항은 자기 쌍극자 천이에 의한 복사천이확률을 의미한다. Er^{3+} 이온의 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 준위로의 복사 천이의 경우는 자기 쌍극자 천이의 영향이 크므로 이 항목을 고려하여야 한다. 아래 식에서 λ는 상부 에너지 준위에서 하부 준위로 일어나는 복사 천이의 파장이다.

$$A(aJ\,;\,bJ')=\frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3}\cdot\{\chi_{ed}S_{ed}(aJ\,;\,bJ')+\chi_{md}S_{md}(aJ\,;\,bJ')\} \quad (9)$$

한 에너지 준위에서의 형광 수명(life time) τ_i는 그 이하의 각각의 에너지 준위로 향하는 복사 천이 확률의 합, 즉 총복사 천이 확률(total radiative transition probability)의 역수로 주어지는데 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$\tau_i=\frac{1}{\sum_j A(i,\,j)} \quad (10)$$

총 복사 천이 확률이 결정되면, 특정 에너지 준위에서 그 이하의 각각의 에너지 준위로 복사 천이할 확률인 branching ratio는 다음 식으로 정의된다. 그러나 본 실험에서 고려 대상으로 하고 있는 Er^3 이온의 $^4I_{13/2}$ 준위를 시준위로 하는 복사 천이의 경우 그 하부에는 기저 준위인 $^4I_{15/2}$만이 존재하기 때문에 그 branching ratio는 100%이다.

$$\beta[aJ\,;\,b'J']=\frac{A(aJ\,;\,b'J')}{\Sigma A(aJ\,;\,b'J')} \quad (11)$$

상기의 (9)식으로부터 계산된 복사 천이 확률과 형광 스펙트럼으로 구한 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$로의 천이에 의한 형광의 피크 파장($\lambda_p$) 및 형광의 유효반가폭(effective band width) $\Delta\lambda_{eff}$를 알면, 레이저 천이의 특성을 평가하는데 매우 중요한 인자인 유도방출 단면적(induced emission cross-section) σ_p를 구할 수 있다.

σ_p는 다음 식으로 정의되며, (9)식을 대입하여 정리하면 아래와 같은 결과를 얻는다.

$$\sigma(\lambda_p)=\frac{\lambda_p^4}{8\pi cn^2\Delta\lambda_{eff}}\cdot A(aJ\,;\,bJ') \quad (12)$$

$$=\frac{8\pi^3e^2\lambda_p}{3ch(2J+1)}\,\frac{(n^2+2)^2}{9n}\,\frac{1}{\Delta\lambda_{eff}}\sum_t\Omega_t(\langle f^N[aSL]J\|U^{(t)}\|f^N[a'S'L']J'\rangle)$$

$$\Delta\lambda_{eff}=\frac{\int_\lambda I(\lambda)d(\lambda)}{I_p} \quad (13)$$

(13)식의 유효반가폭 $\Delta\lambda_{eff}$는 유리 중의 희토류 이온들과 같이 불균질한 구조적 환경으로 인하여 비대칭적인 형광 밴드를 나타내는 경우에 있어[21], FWHM(full width at half maximum)의 사용으로 인한 오차를 방지하기 위해 현재 일반적으로 사용되고 있다. (12)식을 보면, 유도 방출 단면적이 크기 위해서는 굴절률과 JO 강도 인자의 값은 크고 형광의 유효반가폭 $\Delta\lambda_{eff}$은 작아야 한다.

Fig. 2는 본 실험에서 조사된 FS0와 FS10 시료의 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 천이에 의한 형광 스펙트럼이다. Er^{3+} 이온의

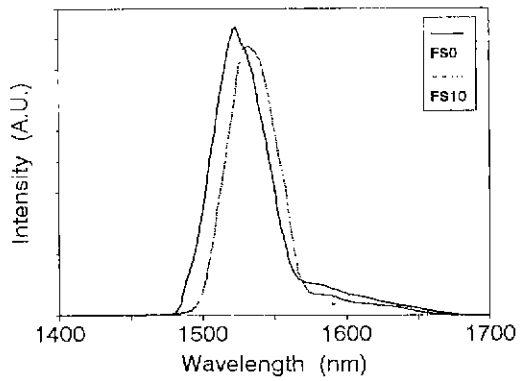

Fig. 2. Fluorescence spectrum for Er^{3+} in FS0 and FS 10 glass

형광은 기지 재료에 따라 조금씩 차이는 있지만, $^4I_{9/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$, $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$, $^4I_{15/2}$ 그리고 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 준위로의 천이에서 가능하다. 그러나, 본 실험에서는 현재 광섬유 증폭기 및 eye-safe 레이저 등으로 주된 관심을 끄는 $^4I_{13/2}$에서 $^4I_{15/2}$로의 천이에 의해 발생하는 1.5 μm 파장대의 형광에 한정하였다. 형광 스펙트럼의 측정 결과, 시료에 따라 피크 파장에 조금씩 차이가 있지만 FS0는 1523 nm, FS10은 1533 nm에서 형광이 검출되었으며, 형광의 유효 반가폭은 각각 50.9, 47.1 nm이었다.

상기의 결과들로부터 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$로의 천이에 따른 복사 천이확률, 형광수명 및 유도방출단면적을 Table 5에 나타내었다. FS0와 FS10의 복사 천이 확률은 각각 144.6, 152.6 s^{-1}로서 별 차이를 보이지 않았으나, 불화물계(ZBLA[13], BZYTLE[20])) 유리보다는 큰 값을 나타내었다. 조사된 FS0, FS10 두 시료의 $^4I_{13/2}$ 준위의 형광 수명은 각각 690, 660 μs이었으며, 유도 방출 단면적은 각각 0.749×10^{-20} cm^2와 0.892×10^{-20} cm^2을 나타내었다 현재까지 알려진 Er^{3+} 레이저 재료들의 유도 방출 단면적은 $0.4\sim1.2\times10^{-20}$ cm^2 범위에 있으므로[22], 본 실험에서 조사된 시료들의 유도 방출 단면적은 그 중간값 정도이다.

그러나 레이저 유리의 유도 방출 단면적, 복사 천이 확률 등의 광학적 물성은 알칼리 또는 알칼리토류 산화물 등의 다른 성분을 첨가 및 조절하는 것에 의하여 상당히 변화시킬 수 있기 때문에, 본 시료와 같이 단순한 조성을 갖는 유리들은 앞으로 적절한 조성 조정에 의하여 물성을 향상시킬 수 있는 여지가 많다고 생각된다.

본 실험 결과 FS0, FS10은 복사 천이 확률, 형광 수명 및 유도 방출 단면적 등의 특성면에서 현재 광섬유 증폭기 및 레이저 재료로서 활발히 연구되고 있는 불화물계의 ZBLA 유리와 비견할만 한 것으로 생각된다. 조사된 두 조성의 경우 FS10 조성이 FS0에 비하여 다소 나은 특성을 보이는 것으로 판단되며, 선행 연구 결과들에서 보고된 바와 같이 유리화 능력, 연화온도, 전이온도, 열팽창계수 등의 열적 안정성 측면에서도 FS10 조성이 보다 우수한 점을 고려하면, 앞으로 레이저 유리 및 광섬유 증폭기 등의 기초 유리로서는 FS10 조성이 보다 바람직할 것으로 여겨진다.

Table 6. $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ Radiative Properties of Er^{3+}

Property	FS0	FS10	ZBLA[13]	BZYTLE[18]
$^4I_{13/2}$ Fluorescence				
A_{Total} (sec^{-1})	144.6	152.6	108.2	128.9
P_{ed} (sec^{-1})	98.7	107.9	73.5	91.5
P_{md} (sec^{-1})	45.9	44.7	34.7	37.4
Calculated life time (μs)	690	660	920	780
$^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ Transition:				
λ_p (nm)	1523	1533	–	–
$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	50.9	47.1	–	–
σ_p (10^{-20} cm^2)	0.749	0.892	–	–

4. 결 론

Judd-Ofelt 이론을 이용하여, $CaO-Al_2O_3$계 유리에 첨가된 Er^{3+} 이온의 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 복사천이 특성을 조사하였다. JO 강도인자 중 Ω_2(약 6.5×10^{-20} cm^2)는 다른 재료들에 비하여 매우 큰 값을 나타내었다. 이것은 aluminate 유리 중의 Er^{3+} 이온이 다른 재료들보다 비대칭적이고 분극 정도가 큰 환경에 위치함을 의미하는 것이다. $^4I_{13/2}$ 준위의 복사천이확률 및 형광수명을 계산한 결과, 조성이 $60CaO\cdot40Al_2O_3$인 유리(FS0)는 복사천이확률과 형광수명이 각각 144.6 s^{-1}, 690 μs이었으며, 54 $CaO\cdot36Al_2O_3\cdot10SiO_2$ 조성(FS10)의 경우는 152.6 s^{-1}, 660 μs이었다. 이 값들은 현재 Er^{3+} 광섬유 증폭기 및 레이저 재료로서 많은 연구가 이루어지고 있는 ZBLA 유리와 비교할 때, 복사천이확률은 약 1.4배, 형광수명은 0.7배 수준이었다. FS0와 FS10 두 조성의 유도방출단면적은 각각 0.749×10^{-20} cm^2, 0.892×10^{-20} cm^2이었으며, 이 값은 조사된 Er^{3+} 레이저 유리들의 유도 방출 단면적 $0.4\sim1.2\times10^{-20}$ cm^2 범위의 중간값 정도이었다. 조사된 두 조성은 유사한 특성을 보였으나, FS10 조성이 유리화능력 및 열적 안정성 측면에서 보다 우수하므로 광증폭 및 레이저의 기초유리로서 보다 바람직하다고 판단되었다. 또한, 유도 방출 단면적, 복사 천이 확률 등의

광학적 물성은 알칼리 및 알칼리토류 등의 조성 조절에 의하여 상당히 변화시킬 수 있으므로, 본 시료와 같이 단순한 조성의 유리는 앞으로도 물성을 보다 향상시킬 수 있는 여지가 많으리라고 생각된다.

감사의 말씀

본 연구는 과학재단의 1993~1994년 특정기초 연구비 지원에 의해 수행되었습니다 이에 감사드립니다

REFERENCES

1. M.L. Dakss and W.J. Miniscalco, "Fundamental Limits on Nd^{3+} Doped Fiber Amplifer Performance at 1.3 m," IEEE Photonics Technology Letters, 2(9), 650-652 (1990).
2. J. Koester and E Snitzer. "Amplification in a Fiber Laser," *Appled Optics*, 3(10), 1182 (1964).
3. Y. Miyajima, T. Sugawa and T. Komukai, "20 dB Gain at 1.55 μm Wavelength in 50 cm long Er^{3+}-Doped Fluoride Fiber Amplifier," Electronics Letters, 26(18), 1527-1528, (1990).
4. M. Nakazawa, Y. Kimura and K. Suzuki, "High Gain Erbium Fiber Amplifier Pumped by 800nm Band," Electronic Letter, 26(8), 548-550 (1990).
5. K. Suzuki, Y. Kimura and M. Nakazawa, "High Power Er^{3+} Doped Fiber Pumped by 1.48 μm Laser Diodes," *Japanese J. Applied Physics(Letters)*, **29**(11), L2067-L20 69 (1990).
6. M.E. Lines, J.B. Macchesney, K.B. Lyons, A.J. Bruce, A.E. Miller and J. Nassue,"Calcium Aluminate Glasses as Potential Ultralow-Loss Optical Materials at 1.5~1. 9 μm," *J Non-Cryst. Solids*, **107**, 251-260 (1989).
7. H.C. Hafner, N.J Kredle and R.A. Weidel, "Optical and Physical Properties of Some Calcium Aluminate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc*, **41**, 315-323 (1958).
8. P.L. Higby, C.I. Merzbacher, I.D. Aggarwal and E.J. Friebele, "Effect of Small Silica Additions on the Properties and Structure of Calcium Aluminate Glasses." *SPIE Proc.*, **1327**, 198-202 (1990).
9. P.L. Higby, R.J. Ginther, I.D. Aggarwal and E.J. Friebele, "Glass Formation and Thermal Properties of Low-Silica Calcium Aluminosilicate Glasses," *J Non-Cryst Solids*, **126**, 209-215 (1990)
10. J.W. Won and Y.W. Park, "Effect of SiO_2 on the Properties of CaO-Al_2O_3 Glasses," *J. Korean Ceram. Soc.*, **31**(4), 389-398 (1994)
11. Jeff Hecht, "The Lasers Guidebook," pp. 470-472, McGraw-Hill, Inc. (1992).
12. Edward D. Palk, "Handbook of Optical Constants of Solids II," pp. 64-67, Academic Press Inc. (1990).
13. M.D. Shinn, W.A. Sibley, M.D. Drexhage and R.N. Brown, "Optical Transitions of Er^{3+} Ions in Fluorozirconate Glass," *Physical Review B*, **27**(11), 6635-6648 (1983).
14. J.N. Jang, "Optical Characteristics of Heavy Metal Oxide Glasses Doped with Rare-Earths," Thesis, Pohang University of Science & Technology, Korea (1994).
15. B.R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions," *Physical Review*, **127**(3), pp. 750-761 (1962).
16. G.S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions," *J Chem Phys.*, **37**(3), 511-520 (1962).
17. W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, "Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. 1. Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+} and Tm^{3+}," *J. Chemical Physics*, **49**(10), 4424-4442 (1968).
18. S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga and T. Hanada, "Compositional Dependence of Judd-Ofelt Parameters of Er^{3+} Ions in Alkali-Metal Borate Glasses," *Phy. Rev. B*, **46**(6), 3305-3310 (1992).
19. M.J Weber, T.E. Varitimos and B.H. Matsinger, "Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate." *Phy. Rev. B*, **8**(1), 47-53 (1973).
20. D.C. Yeh, W.A. Sibley, M. Suscavage and M.G. Drexhage, "Multiphonon Relaxation and Infrared-to-Visible Conversion of Er^{3+} and Yb^{3+} Ions in Barium-Thorium Fluoride Glass." *J Appl. Phys*, **62**(1), pp. 266-275 (1987).
21. P.H. Sakies, J.N. Sandoe and S. Parke, "Variation of Nd^{3+} Cross Sections for Stimulated Emission with Glass Composition," *Brit. J. Appl Phys (J Phys. D)* **4**, 1642-1649 (1971)
22. M.J. Weber, "Handbook of Laser Science and Technology." Vol. 1, p. 233, CRC Press Inc. (1985).