

Er³⁺:LaF₃와 Er³⁺:YAlO₃에서의 적외선으로부터 가시광선으로의 상방전환

임기수 · 이수천 · 오유미

충북대학교 자연과학대학 물리학과

W. M. Yen

University of Georgia, Athens, GA 30602, U.S.A.

(1996년 2월 2일 받음)

1 at.% Er³⁺:LaF₃와 1 at.% Er³⁺:YAlO₃ 결정체에 대해 780~820 nm에서 펌핑하여 적색, 녹색 및 청색의 상방전환 형광 발생을 상온과 14 K에서 연구하였다. 두 재료에 대해 Er³⁺ 이온의 $^4I_{9/2}$ 준위를 펌핑하기 위해 연속 출력의 티타늄 사파이어 레이저를 사용하였다. 이러한 $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2P_{3/2}$ 로부터의 상방전환의 형광 발생 과정이 다단계 흡수와 교차 완화의 에너지 전달에 의한 것임을 스펙트럼의 분석을 통해 밝혀내었다.

I. 서 론

최근 적외선 반도체 레이저로 펌핑하여 가시광선 고체 레이저를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행 중이다.^[1] 물론 이러한 가시광선 영역의 반도체 레이저를 직접 만들고자 하는 노력도 계속되고 있다.^[2] 이것은 데이터 저장이나 영상 소자 등에 응용하기 위해 연구되고 있다. 그러나 ZnSe, GaN 등의 청색이나 녹색의 반도체 레이저의 개발은 재료 성장의 어려움 등으로 더디게 진행되고 있다. 상방전환(upconversion) 고체 레이저의 경우는 여러 가지 회토류 이온 레이저가 연구되고 있다. 이것은 회토류 이온이 매우 많은 에너지 준위와 준 안정 준위를 가지고 있어서^[3] 상방전환 에너지 전달이 다른 이온보다 용이하기 때문이다. 그 중에서 특히 Er 재료가 그 에너지 구조로 인해 가장 효율적으로 상방전환 레이저에 이용되고 있다. 일반적으로 불화물이 산화물보다 최대 또는 에너지가 낮기 때문에 더 높은 형광 효율을 갖게 되어 레이저로 개발될 가능성이 더 많다. 그런데 최근에는 상방전환을 이용하여 Er:LiYF₄ 레이저^[4]는 물론 Er이 첨가된 광파이버 녹색레이저^[5] 등 10여 개 정도의 단결정 레이저가 개발되었다.^[1] 그러나 매우 복잡한 Er의 에너지

구조 때문에 2개의 서로 다른 파장의 펌핑 광원이 필요하거나 펄스 레이저에 국한되는 등 아직은 제약이 많다.

본 연구에서는 불화물인 Er:LaF₃와 산화물인 Er:YAlO₃ 단결정 재료에 대한 상방전환 형광 발생을 연구하였다. 즉, 두 재료의 Er의 $^4I_{9/2}$ 준위를 적외선으로 펌핑한 후 발생하는 청색과 녹색 및 적색의 형광과 그 발생 과정에 대한 실험 연구를 수행하였다. Er:LaF₃와 Er:YAlO₃에서 상온에서의 상방전환 녹색 형광 발생에 대한 간략한 발표가 최근에 있었으나^[6,7] 그 발생 과정에 대해서는 자세한 보고가 없다. 상온에서의 연구는 실용화라는 관점에서 필요하지만 재료의 분광특성을 연구하기에는 분명한 한계가 있다. 상온에서는 여러 개의 슈타르크 준위들에 이온들이 분포하고 있고 비복사 전이로 인해 형광 발생효율도 작으며 발생과정의 분석도 슈타르크 준위 사이의 전이가 아닌 평균 에너지 준위 사이의 전이로 해석할 수밖에 없다. 본 연구에서는 이 두 재료에 대해 녹색 형광의 발생과 아직까지 연구 발표 된 적이 없는 근적외선 영역의 펌핑에 의한 청색 형광 발생을 상온뿐만 아니라 저온에서 측정 분석하였고 그 상방전환 과정을 다단계 흡수(multi-step absorption)과정과 교차 완화(cross-relaxation) 에너지 전달로 설명하였다.

*본 연구는 과학재단(KOSEF 941-0200-043-2)과 교육부(BSRI-95-2435) 과제의 일환으로 수행되었습니다.

II. 실험

실험에 사용한 1 at.% Er³⁺:LaF₃와 1 at.% Er³⁺:YAlO₃는 Optovac에서 구입한 것이고 크기는 각각 4×4×2 mm, 5×5×10 mm였으며, Er³⁺:LaF₃ 경우 π 편광, Er³⁺:YAlO₃ 경우 σ 편광의 펌핑을 하였다. 사용한 레이저는 아르곤 레이저(SP 2040E)로 평평한 연속 출력 Ti: 사파이어 레이저(Coherent 899)이었다. 상온 뿐만 아니라 14 K의 저온실험을 위해 cryogenic refrigerator(CTI)를 사용하였고 0.85 m 이중 분광계(SPEX1403)와 광전 증배관(Hamamatsu R943-02) 및 신호 증폭기(Philips Scientific 6950)와 광자계수기(SR400)와 PC를 사용하였다. 연속 출력 Ti: 사파이어 레이저로 두 재료에 대해 Er의 $^5I_{9/2}$ 준위 전체를 펌핑하기 위해 레이저 파장을 변화시켜 가면서 펌핑하였고 형광 스펙트럼의 측정은 420~700 nm 영역에서, 여기 스펙트럼은 청색과 녹색 형광 영역에서 측정하였으며 790~810 nm에서 스펙트럼을 얻었다. 파장의 변화를 위해 자체 제작한 스테핑 모터와 구동회로를 사용하여 복굴절 필터를 회전시켰다. 또한 상방전환 과정의 분석을 위해 녹색과 청색의 상방전환 형광의 세기를 레이저 출력의 함수로 측정하였다.

III. 실험 결과 및 분석

1. Er³⁺:LaF₃

Er³⁺의 $^4I_{9/2}$ 준위를 펌핑하여 발견된 상방전환 형광은 적색 형광과 녹색 형광 및 청색 형광이었다. 적색 형광은 매우 약하여 녹색 형광의 세기의 $\sim 10^{-3}$ 정도였다. 그림 1의 15500~14500 cm⁻¹ 영역에서 나타난 이 형광은 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 의 전이에 의한 것임을 형광 스펙트럼의 각 봉우리를 Er³⁺의 각 에너지 준위^[8-10] 사이의 간격과 비교하여 확인할 수 있었다. 그림에 나타낸 것은 2개의 슈타르크 준위로부터 기저 준위로 전이하는 $^4F_{9/2}(1, 2) \rightarrow ^4I_{15/2}(1-8)$ 의 형광을 나타낸 것이다. 녹색 형광은 그림 2와 같이 저온에서 분명하게 구조가 나타나며 상온에서보다 강한 형광의 봉우리들이 나타났다. 18600~18100 cm⁻¹에서 15개의 봉우리가 발견되었으며 18562 cm⁻¹(538.7 nm)에서 가장 강하였고, 실선 화살표는 $^4S_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(1-8)$ 의 전이이며 점선 화살표는 $^4S_{3/2}(2) \rightarrow ^4I_{15/2}(1-8)$ 의 전이이다. $^4S_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(4)$ 와 $^4S_{3/2}(2) \rightarrow ^4I_{15/2}(3)$ 의 2개의 전이가 중첩되고 선폭이 커서 1.5 cm⁻¹의 분해능으로는 분리되지 않았다. $^4S_{3/2}$ 의 에너지 간격이 30 cm⁻¹ 정도여서 $e^{-\Delta E/kT}$ 에 따르면 14 K에서는 $^4S_{3/2}(2)$ 의 전자 밀도는 $^4S_{3/2}(1)$ 의 약 5% 정도이어야 하나 레이저에 의한 가열로 실제

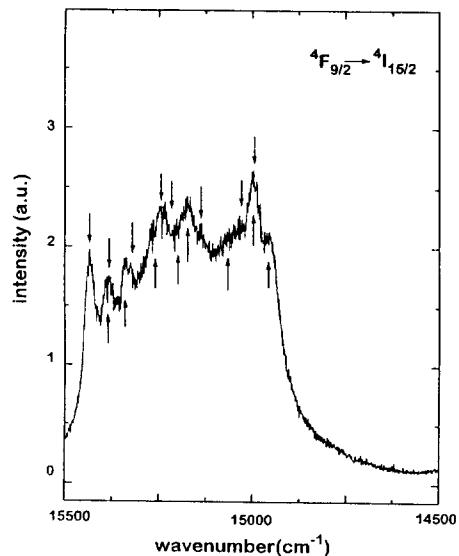


그림 1. Er³⁺:LaF₃에 대하여 상온에서 12420 cm⁻¹의 펌핑광으로 얻은 적색 상방전환 형광 스펙트럼. 아래를 향한 화살표는 $^4F_{9/2}(2) \rightarrow ^4I_{15/2}(1-8)$, 위를 향한 화살표는 $^4F_{9/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(1-8)$ 을 나타낸다.

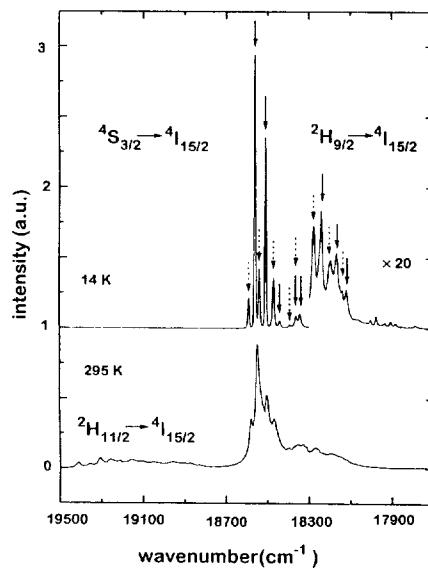


그림 2. Er³⁺:LaF₃에 대하여 상온과 저온에서 12420 cm⁻¹의 펌핑광으로 얻은 녹색 상방전환 형광 스펙트럼. 실선 화살표는 $^4S_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(1-8)$, 점선 화살표는 $^4S_{3/2}(2) \rightarrow ^4I_{15/2}(1-8)$ 을 나타낸다.

온도는 훨씬 더 높은 것임을 알 수 있었다. 두 슈타르크 준위로부터의 전이율의 차이로 인해 정확한 온도는 알 수 없으나 실제 시료의 온도가 약 30 K 정도임을 추정할

수 있다. 상온에서는 2개의 슈타르크 준위로부터 모두 형광이 발생하고 선폭도 커져서 봉우리들이 분명하게 나타나지 않았다. $18100\sim17800\text{ cm}^{-1}$ 에서는 저온의 경우 약하긴 하지만 $^2\text{H}_{9/2}(1)\rightarrow^4\text{I}_{15/2}(1-7)$ 의 전이가 분명하게 나타났고 상온에서는 전혀 측정되지 않았다. 이것은 $^4\text{S}_{3/2}$

$\rightarrow^4\text{I}_{13/2}\rightarrow^2\text{H}_{9/2}+(포논)$ 과 같은 비공명 에너지 전달과정^[11]에서 300 cm^{-1} 미만의 포논발생으로 인해 여기된 것으로 판단된다. 그리고 $19500\sim18700\text{ cm}^{-1}$ 에서 저온에서는 전혀 형광이 발견이 되지 않았으나 상온에서는 불쓰만 분포로 인해 무시할 수 없을 정도의 $^2\text{H}_{11/2}$ 에서의 Er 이온들의 밀도로 인해 $^2\text{H}_{11/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$ 의 전이가 관측되었다. 상방전환의 녹색 형광의 세기가 상온에서보다 저온에서 훨씬 강한 것은 상온에서 비복사 전이가 더 크다는 사실 뿐 아니라 Er 이온이 여러 슈타르크 준위로 분산되어 상방전환의 전이 효율이 작기 때문이기도 하다.

그림 3과 같은 $21500\sim21300\text{ cm}^{-1}$ 의 상방전환의 청색 형광의 경우는 21384 cm^{-1} (467.6 nm)에서 가장 강하였으나 녹색 형광의 세기의 1/100 이하로 매우 약하였고 각 봉우리들의 에너지를 분석한 결과 이 전이가 $^2\text{P}_{3/2}(1,2)$ 로부터 $^4\text{I}_{11/2}(1-6)$ 임을 확인하였다. $^2\text{P}_{3/2}(2)\rightarrow^4\text{I}_{11/2}(1-6)$ 의 전이는 대부분 매우 약하여 불분명하지만 $^4\text{P}_{3/2}(1)\rightarrow^4\text{I}_{11/2}(1-6)$ 은 뚜렷하게 구별할 수 있었다. $^2\text{P}_{3/2}(1)$ 과 $^2\text{P}_{3/2}(2)$ 의 간격이 50 cm^{-1} 이므로 $e^{-\Delta E/kT}$ 에 따르면 상온에서는 높은 준위의 밀도는 밀바닥 준위의 약 80% 정도이어야 하므로 2준위에서 모두 형광 발생이 비슷하게 나타나고 선폭이 매우 넓어지므로 각각의 전이가 구별이 되지 않고 전체적으로 매우 넓은 띠의 형광을 나타냄을 알 수 있다. 각 에너지 준위들의 위치와 실험적으로 발견된 슈타르크 준위 갯수는 Weber의 실험 결과^[6]와 일치하였다.

이러한 상방전환 형광 발생 과정을 분석하기 위해 여기 스펙트럼을 측정하였고 그림 4는 상온과 저온에서 18562 cm^{-1}

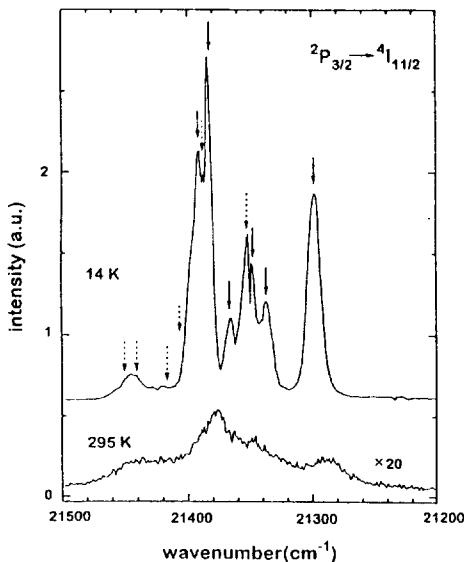


그림 3. $\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$ 에 대하여 상온과 저온에서 12420 cm^{-1} 의 펌핑광으로 얻은 청색 상방전환 형광 스펙트럼. 실선 화살표는 $^2\text{P}_{3/2}(1)\rightarrow^4\text{I}_{11/2}(1-6)$, 점선 화살표는 $^2\text{P}_{3/2}(2)\rightarrow^4\text{I}_{11/2}(1-6)$ 을 나타낸다.

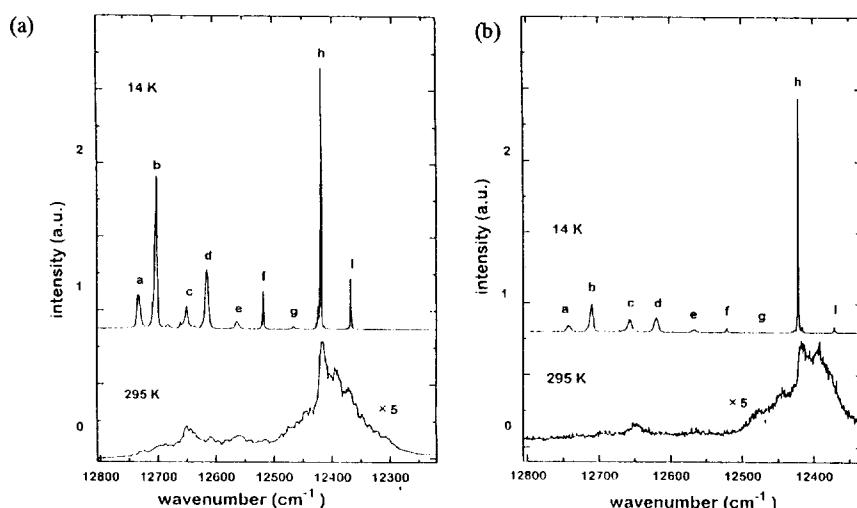


그림 4. (a) $\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$ 에 대하여 상온과 저온에서 18562 cm^{-1} 의 녹색형광으로 측정한 여기 스펙트럼. (b) $\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$ 에 대하여 상온과 저온에서 21384 cm^{-1} 의 청색형광으로 측정한 여기 스펙트럼

cm⁻¹의 형광에 대한 여기 스펙트럼이다. 그림 4(a)의 b, d, f, h의 전이는 각각 $^4I_{15/2}(1) \rightarrow ^4I_{9/2}(5,4,2,1)$ 의 전이이며 c, e, g, i는 $^4I_{15/2}(2) \rightarrow ^4I_{9/2}(5,4,2,1)$ 의 전이이다. $^4I_{9/2}(3)$ 으로의 전이가 발견되지 않은 것은 광원에서 흡수 계수^[8]가 다른 전이의 1/10 이하로 매우 작기 때문이다. 이렇게 4개의 $I_{9/2}$ 의 준위로 Er 이온이 전이된 후엔 $^4I_{9/2}$ 의 맨 밑바닥 준위로 매우 빨리 풀린다. 그 후에 다시 펌핑 광을 흡수하는 2차 흡수가 있다면 $^4S_{3/2}$ 으로 전이되어 녹색 형광을 발생할 수가 있다. 그러나 $^4I_{9/2}$ 준위의 수명 시간이 0.1 ms으로 매우 짧아서^[12] 대부분의 이온들은 곧 $^4I_{11/2}$ 로 비복사 전이되고 그리고 나서 다시 $^4I_{13/2}$ 준위로 대부분 비복사 전이하게 된다. 이 두 준위는 각각 13 ms와 11 ms의 매우 긴 수명을 갖기 때문에 $^4I_{11/2}$ 이나 $^4I_{13/2}$ 의 준위에 $^4I_{9/2}$ 보다 수 백배의 많은 이온들이 머무를 수 있다. 특히 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 전이는 이러한 준 안정 준위인 $I_{13/2}$ 으로 인해 1.5 μm 영역의 4준위 레이저 발진을 가능하게 한다.^[3] 이와 같은 준 안정 준위인 $^4I_{11/2}$ 과 $^4I_{13/2}$ 으로부터 펌핑 광의 2차 흡수에 의한 상방전환이 매우 효율적으로 일어날 수 있다. 이것은 물론 이러한 여기 상태 흡수를 가능하게 하는 Er의 여기 준위들이 존재해야 한다. 이러한 2차 흡수와 기저상태로부터의 1차 흡수 모두가 Er의 에너지 준위 사이의 전이와 일치하는 공명전이이면 여기 스펙트럼에서 매우 강한 봉우리로 나타날 것이다. 봉우리 h (12420 cm⁻¹)가 가장 강한 이유는 $^4I_{15/2}(1) \rightarrow ^4I_{9/2}(1)$ 과정이 가장 강한 흡수 계수^[8]를 갖고 또한 그 광자 에너지가 2차 흡수인 $^4I_{11/2}(1) \rightarrow ^4F_{3/2}(1)$ 의 전이와도 일치하기 때문이다. 봉우리 b (12707 cm⁻¹)가 강한 이유 역시 2차 펌프광 흡수인 $^4I_{13/2}(1) \rightarrow ^2H_{11/2}(2)$ 의 전이와 같기 때문이다. 그런데 봉우리 a (12740 cm⁻¹)는 다른 봉우리들의 경우와 달리 기저 준위로부터 다른 전자에너지 준위로의 전이로는 설명할 수 없다. 이 전이는 2차 전이인 $^4I_{13/2}(2) \rightarrow ^2H_{11/2}(4)$ 의 전이와 일치한다. $^4I_{15/2}(1) \rightarrow ^4I_{9/2}(1)$ 은 강한 흡수 전이이므로 12740 cm⁻¹의 광자의 흡수로 $^4I_{15/2}(1) \rightarrow ^4I_{9/2}(1) + (320 \text{ cm}^{-1} \text{ 포논})$ 의 1차 전이가 이루어진 것이라 할 수 있다. LaF₃의 포논의 에너지 한계가 약 350 cm⁻¹이므로^[12] 이것이 가능하다. 이 전이 후에는 곧 $^4I_{13/2}$ 으로 풀린 후에 2차 광자 흡수로 $^2H_{11/2}$ 로 전이된다. 나머지 c, d, e, f, g, i (12654, 12618, 12566, 12520, 12467, 12370 cm⁻¹) 봉우리들은 전자가 $^4I_{11/2}$ 이나 $^4I_{13/2}$ 으로 풀린 후 펌핑 광의 광자 에너지와 정확히 일치하는 여기 전자에너지 준위가 존재하지 않으므로 포논의 발생과 함께 $^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ 혹은 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ 전이로 볼 수 있다. 물론 이러한 2단계 펌핑 광의 흡수 과정이 아닌 이온들 사이의 에너지 전달에 의한 전이도

고려할 수 있다. $^4I_{11/2}$ 이 오랜 수명 시간을 갖기 때문에 상온에서의 Er:LiYF₄의 경우^[13]와 같이 $^4I_{11/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4I_{15/2}$ 의 에너지 전달의 가능성을 고려해 볼 수 있으나 저온에서는 가장 밑의 슈타르크 준위에만 이온들이 존재하므로 무시할 수 있다. 그러므로 Er:LaF₃ 경우에는 2단계 광자 흡수로 $^2H_{11/2}$ 혹은 $^4F_{3/2}$ 로 전이된 후엔 대부분 $^4S_{3/2}$ 으로의 비복사 풀림이 있게되고 여기서 녹색형광을 발생하며 극히 일부가 $^4F_{9/2}$ 으로 전이되어 여기서 적색 형광을 발생한다.

그림 4(b)는 21384 cm⁻¹의 청색 형광에 대한 여기 스펙트럼이며 이것이 그림 4(a)와 거의 일치한 사실은 청색 형광을 내는 $^4S_{3/2}$ 의 준위에 있던 이온들이 $^2P_{3/2}$ 이상의 에너지 준위로 다시 한번 높이 여기되고 나서 청색 형광이 발생한 것으로 볼 수 있다. $^4S_{3/2}$ 로부터의 이러한 전이에 대해 2가지 가능성을 생각할 수 있다. 우선 3차 펌프 광의 흡수의 가능성은 고려해 볼 수 있다. 이것은 포논 도움으로 $^2P_{3/2}$ 으로의 전이 가능성이다. 그러나 이 경우 포논의 에너지가 350 cm⁻¹ 이상이어야 하므로 가능성이 적다. 두번째로 $^4S_{3/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$ 의 에너지 전달을 고려할 수 있다. 일부는 공명 에너지 전달을, 일부는 비공명 에너지 전달을 하지만 포논의 에너지는 200 cm⁻¹ 이하의 포논의 발생이므로 가능하다. 이 경우 $^4G_{9/2}$ 로부터 곧 다시 $^2P_{3/2}$ 으로 비발광전이 되므로 청색 형광 발생이 가능하다. 그러므로 단계적인 펌프광 흡수 경우보다 이러한 교차 풀림 과정이 청색 형광 발생을 더 잘 설명해 줄 수 있다. 청색의 여기 스펙트럼과 녹색의 여기 스펙트럼의 봉우리의 상태적 세기가 약간의 차이는 있으나 새로운 봉우리는 분명하게 나타나지 않은 사실 역시 이를 뒷받침하고 있다. 한편, 청색 형광과 녹색 형광의 세기가 펌핑 광의 세기에 대해 그림 5와 같이 기울기가 각각 2.3과 1.8로 나타났다. 따라서 청색 형광과 녹색 형광의 발생 과정에서 각각 적어도 3광자와 2광자가 관여한다고 볼 수 있고, 정수로 나타나지 않은 것은 $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ 에서의 이온 밀도가 강한 펌핑으로 인해 포화를 나타내기 때문이라고 할 수 있다. Er:LaF₃를 적외선 펌핑하여 얻은 $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2P_{3/2}$ 로부터의 적색, 녹색, 청색 형광 발생의 주요 과정만 간단히 정리하면 그림 6과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 각 슈타르크 준위 표시는 생략하였고 접선은 교차완화의 에너지 전달을 나타내고 실선은 단계별 흡수를 나타낸다. 이러한 Er:LaF₃의 상방 전환 녹색 레이저는 아직 개발이 되지 않았으나 805 nm 반도체 레이저로 펌핑하여 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 의 538.7 nm에서의 레이저 발진에 대해 연구할 필요가 있다.

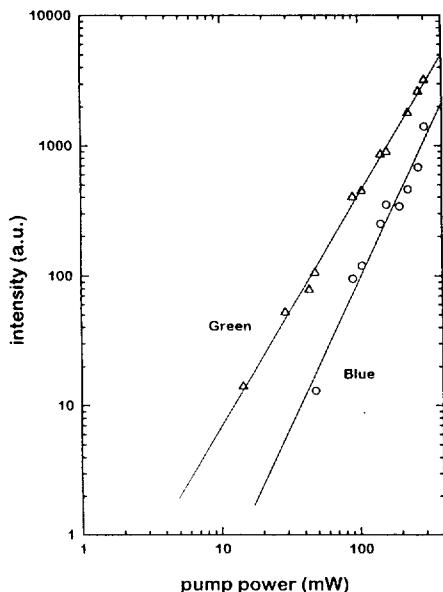


그림 5. 14 K에서 $\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$ 의 펌핑광의 세기에 대한 녹색과 청색 상방전환 형광의 세기의 변화.

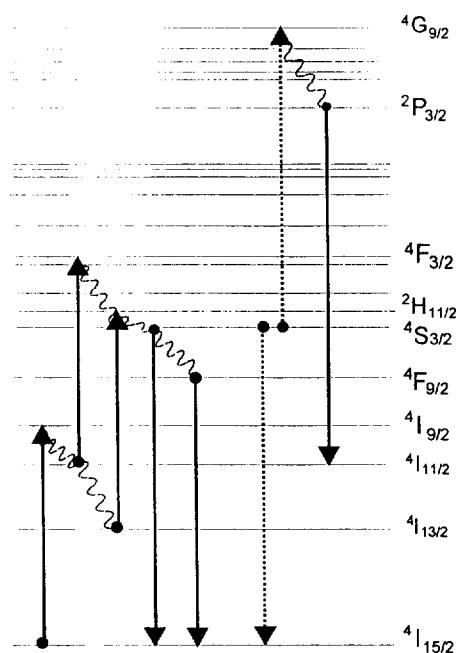


그림 6. $\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$ 에서 상방전환 형광발생 과정을 설명하기 위한 $\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$ 의 에너지 도표. 굵은 실선은 레이저 펌핑, 가는 실선은 형광, 점선은 교차풀림 에너지 전달, 꾸불꾸불한 선은 비발광 전이를 각각 나타낸다.

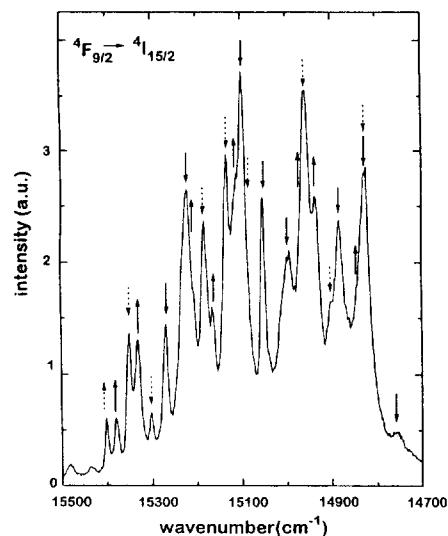


그림 7. $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ 에 대하여 상온에서 12653 cm^{-1} 의 펌핑광으로 얻은 적색 상방전환 형광 스펙트럼. 아래를 향한 화살표 중 실선은 $^4F_{9/2}(1)\rightarrow^4I_{15/2}(1-8)$, 점선은 $^4F_{9/2}(2)\rightarrow^4I_{15/2}(1-8)$ 이고, 위를 향한 화살표 중 실선은 $^4F_{9/2}(3)\rightarrow^4I_{15/2}(1,2)$, 점선은 $^4F_{9/2}(4)\rightarrow^4I_{15/2}(1)$ 을 나타낸다.

2. $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$

$\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ (혹은 $\text{Er}:\text{YAP}$)에 대해서도 780~820 nm의 적외선 영역에서 Ti: 사파이어 레이저로 펌핑하여 상방전환으로 인하여 청색과 녹색, 적색 형광이 측정되었다. 그림 7의 $\text{Er}:\text{YAP}$ 의 적색 형광은 매우 약하여 녹색 형광의 세기의 $\sim 10^{-2}$ 정도였다. $15500\text{--}14700\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 이 형광은 $^4F_{5/2}\rightarrow^4I_{15/2}$ 의 전이에 의한 것임을 형광 스펙트럼의 각 봉우리들을 $\text{Er}:\text{YAP}$ 의 각 슈타르크 에너지 준위들^[14] 사이의 차를 통해 확인할 수 있었다. 상온에서 측정하였으므로 $^4F_{5/2}(1,2)\rightarrow^4I_{15/2}(1-8)$ 은 물론 $^4F_{5/2}(3,4)\rightarrow^4I_{15/2}(1-8)$ 까지 일부 부분측되었다. 녹색 형광은 그림 8의 스펙트럼에서 저온과 상온에서의 16개의 봉우리들을 분석한 결과 $18600\text{--}17800\text{ cm}^{-1}$ 영역의 형광은 $^4S_{3/2}(1,2)\rightarrow^4I_{15/2}(1-8)$ 전이이고 LaF_3 경우와는 달리 상온에서도 분명한 구조를 보여주고 있다. 저온에서는 18145 cm^{-1} (552 nm)에서, 상온에서는 18362 cm^{-1} (544.6 nm)에서 가장 강한 녹색 형광이 발생하였다. 그리고 $\text{Er}:\text{LaF}_3$ 경우와는 달리 저온과 상온에서 전혀 $^2H_{9/2}(1)\rightarrow^4I_{15/2}(1-7)$ 의 전이가 나타나지 않았다. 그러나 $19400\text{--}18600\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 $^2H_{11/2}\rightarrow^4I_{15/2}$ 의 형광은 상온에서 분명하게 관측되었다. 이것은 상온에서 $^4S_{3/2}$ 뿐만 아니라 $^2H_{11/2}$ 의 높은

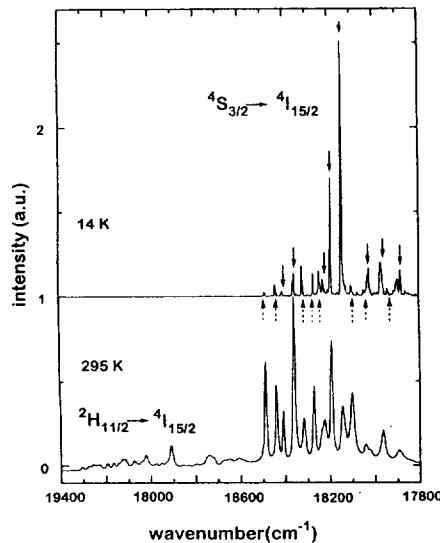


그림 8. Er³⁺:YAlO₃에 대하여 상온과 저온에서 12653 cm⁻¹의 펌핑광으로 얻은 녹색 상방전환 형광스펙트럼. 실선 화살표는 $^4S_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(1\sim8)$, 점선 화살표는 $^4S_{3/2}(2) \rightarrow ^4I_{15/2}(1\sim8)$ 을 나타낸다.

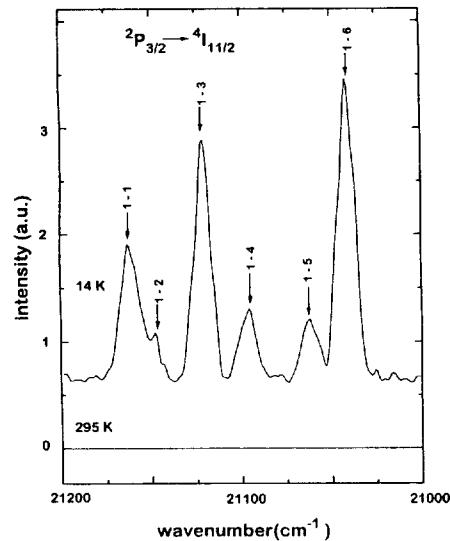


그림 9. Er³⁺:YAlO₃에 대하여 상온과 저온에서 12653 cm⁻¹의 펌핑광으로 얻은 청색 상방전환 형광스펙트럼. 화살표는 $^2P_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{11/2}(1\sim6)$ 을 나타낸다.

슈타르크 준위까지 많은 Er 이온이 존재하기 때문이다. $^4S_{3/2}$ 의 에너지 간라짐이 80 cm⁻¹ 정도여서 $e^{-\Delta E kT}$ 에 따르면 14 K에서는 $^4S_{3/2}(2)$ 의 전자 밀도는 $^4S_{3/2}(1)$ 의 0.1% 이하이어야 하나 레이저에 의한 가열로 실제 온도는 더 높은 것임을 알 수 있다. 이러한 저온에서의 상방전환 녹색 형광의 세기는 상온에서의 형광보다 크게 나타났다. 이것은 상온에서 비복사 전이가 더 크다는 사실 뿐 아니라 Er 이온이 여러 슈타르크 준위로 분산되어 분포되어 있어 상방전환의 전이 효율이 작기 때문이기도 하다.

그림 9의 21200~21000 cm⁻¹의 청색 형광은 14 K에서 12653 cm⁻¹에서 펌핑하여 측정한 청색 형광을 나타낸다. 이미 알려진 Er:YAP의 에너지 준위에 대한 실험치로 분석하여 본 결과 이러한 형광의 발생은 $^2P_{3/2}(1)$ 에서 $^4I_{11/2}(1\sim6)$ 의 준위로 전이된 것임을 확인할 수 있었다. $^2P_{3/2}(1)$ 과 $^2P_{3/2}(2)$ 의 에너지가 각각 31449 cm⁻¹, 31585 cm⁻¹으로 136 cm⁻¹의 차이가 있으므로 LaF₃ 경우와는 달리 저온에서는 $^2P_{3/2}(1)$ 으로부터의 형광만 존재한다. 상온에서는 청색 형광이 발견되지 않았다. 가시광선 영역에서 Er³⁺의 형광 준위는 $^2P_{3/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ 이고 이들로부터 각각 청색, 녹색, 적색 형광 발생이 가능하다. 다른 에너지 준위에서는 비복사 전이 확률이 훨씬 더 크다.

이제 이러한 전이 과정을 분석하기 위해 청색과 녹색 형광에 대한 여기 스펙트럼을 측정하였다. 녹색 형광의

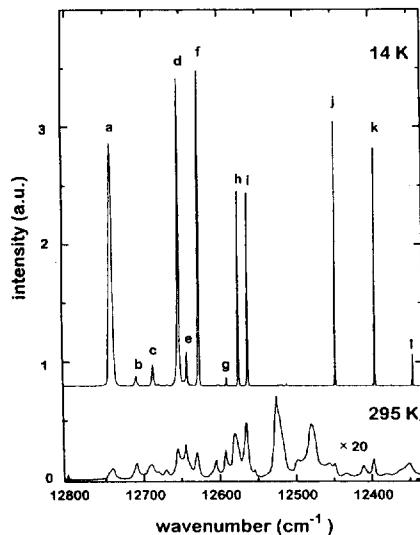


그림 10. Er³⁺:YAlO₃에 대하여 상온과 저온에서 18362 cm⁻¹의 녹색형광으로 측정한 여기 스펙트럼.

경우 그림 10과 같이 복잡한 형태의 여기 스펙트럼을 측정할 수 있었다. 매우 강한 봉우리들인 a, d, f, j, k ($12732, 12648, 12624, 12446, 12394$ cm⁻¹)는 $^4I_{15/2}(1) \rightarrow ^4I_{9/2}(1\sim5)$ 의 전이이고, 전이되면 곧 맨 밑바닥의 $^4I_{9/2}$ 로 풀린 후 대부분 $^4I_{11/2}$ 으로 비복사 전이하고 다시 $^4I_{13/2}$ 로 전이한다. $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ 의 수명 시간은 각각 20 μs, 1.2 ms,

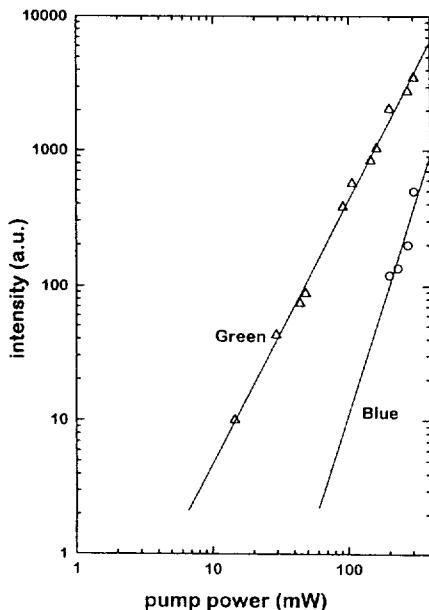


그림 11. 14 K에서 $\text{Er}^{3+}\text{:YAlO}_3$ 에서 펌핑광의 세기에 대한 녹색과 청색 상방전환 형광의 세기의 변화.

5.3 ms으로^[15] Er:LaF_3 보다 훨씬 짧고, $^4\text{I}_{9/2}$ 로부터의 상방전환은 $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ 로부터의 상방전환에 비해 무시할 수 있다. 그러나 a, d, f, j, k의 5가지 광자 에너지로는 이러한 $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ 전자 준위로부터 다른 전자 준위로 직접 상방 전환될 수 없지만 포논의 발생과 함께 가능하다. 즉 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 전이 후에 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ +(포논) 혹은 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ +(포논)으로 나타낼 수 있다. 그러나 LaF_3 경우와는 달리 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ +(포논)의 천이는 펌프 광 에너지가 12254 cm^{-1} 에서나 가능하므로 a, d, f, j, k를 설명할 수 없다. 따라서 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ +(포논)의 여기 상태 흡수로 설명할 수 있다. 한편 c, g, h, k, l (12681, 12590, 12573, 12394, 12342 cm^{-1})은 $^4\text{I}_{15/2}(2) \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}(1-5)$ 의 전이에 해당하며 k는 2가지 전이 즉 $^4\text{I}_{15/2}(1) \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}(1)$ 과 $^4\text{I}_{15/2}(2) \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}(2)$ 가 중첩된 것이므로 강하게 나타났다. 이들은 모두 a, d, f, j와 비슷한 2차 전이 과정을 갖게 된다. b, e, i (12701, 12638, 12560 cm^{-1})은 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 의 전자 준위 간의 직접 전이로는 설명이 불가하다. 그러나 이들의 2차 전이가 각각 $^4\text{I}_{13/2}(1) \rightarrow ^4\text{H}_{11/2}(6,4,2)$ 에 해당하며 1차 전이는 포논의 발생으로 가능하다. 즉 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ +(포논) 전이 후, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ 의 전이로 나타낼 수 있다. 물론 그러한 전이율의 정도를 정확히 알 수는 없으나 YAP 경우 450~500 cm^{-1} 의 포논이 가장 강하게 작용하는 것으로 알려져 있다.^[15] 이러한 포논의 발생을 수반하는 전이는 포논의

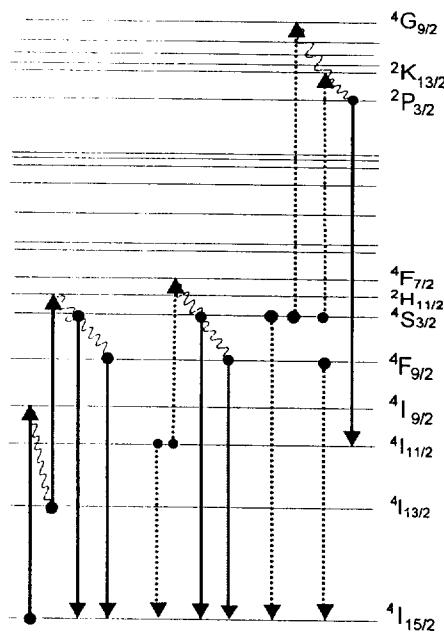


그림 12. $\text{Er}^{3+}\text{:YAlO}_3$ 에서 상방전환 형광발생 과정을 설명하기 위한 $\text{Er}^{3+}\text{:YAlO}_3$ 의 에너지 도표. 굵은 실선은 레이저 펌핑, 가는 실선은 형광, 점선은 고차풀림 에너지 전달, 꾸불꾸불한 선은 비발 광전이를 각각 나타낸다.

스펙트럼 자체가 연속적으로 넓게 분포되어 있고 전이율이 전자에너지 준위간의 전이율보다 작아서 여기 스펙트럼에서는 강한 봉우리로 나타나지 않고 전자 준위간의 전이만 봉우리로 나타난다. 이러한 전이뿐만 아니라 YAP 경우는 LaF_3 와는 달리 $^4\text{I}_{11/2}$ 에 있는 주위의 Er^{3+} 이온끼리 에너지 전달이 이루어져 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ 의 에너지 전달이 가능하다. 이것은 곧 $^4\text{S}_{3/2}$ 과 $^4\text{F}_{9/2}$ 로 풀리고 각각 녹색과 적색의 형광을 발생한다.

청색 형광에 대해서는 신호가 작아 분명한 여기 스펙트럼을 얻는데 실패하였지만 가장 강한 21042 cm^{-1} 에서의 형광을 펌프광의 세기에 대해 측정한 결과 그림 11과 같이 기울기가 3.2로 나타났다. 그러나 약한 펌프 광에 대해서는 신호를 얻을 수 없었기 때문에 몇 개의 광자 과정인지 단정하기가 매우 어렵다. 가능한 전이는 Er:LaF_3 의 경우처럼 $^4\text{S}_{3/2}$ 로부터 포논의 발생과 함께 $^2\text{P}_{3/2}$ 으로의 단계 흡수이거나 에너지 전달 과정인 $^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$ +(포논) 혹은 $^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^2\text{K}_{13/2}$ +(포논)이라고 할 수 있다. 녹색형광의 발생 과정에서는 기울기가 1.9이므로 적어도 2광자 과정임을 알 수 있다. 이러한 청색 및 녹색 형광 발생 과정을 윤방정식을 이용해 분석해 볼 수 있으나 각 슈타르크 준위간의 발광 및 비복사

전이율과 여기 흡수 단면적 등을 모두 알아야만 가능하며 현재까지는 제대로 알려진 바가 없다. Er:YAP에 대한 본 실험 결과를 토대로 $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 의 472~476 nm의 청색 형광과 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 의 538~562 nm의 녹색 형광 발생의 과정에 대한 모형을 그림 12로 간단히 나타내었다. 여기서 전이에 직접 관여하지 않는 에너지 준위는 생략하였고 각 슈타르크 준위도 별도로 표시하지 않았다. 점선은 교차완화의 에너지 전달을 나타내고 실선은 단계별 흡수를 나타낸다.

IV. 결 론

Er³⁺:LaF₃와 Er³⁺:YAlO₃ 결정체의 Er³⁺이온의 $^4I_{9/2}$ 준위를 펌핑하여 두 재료에서 모두 1단계 전이는 5개의 슈타르크 준위로 직접 혹은 포논의 발생과 함께 가능함을 알 수 있었다. 그 후 $^4I_{9/2}$ 에서 $^4I_{11/2}$ 혹은 $^4I_{13/2}$ 으로 비복사 풀림이 되며 Er³⁺:LaF₃ 경우에는 $^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ 혹은 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ 의 여기상태 흡수로 인해 $^4S_{3/2}$ 로부터 녹색 형광이 발생하고 Er³⁺:YAlO₃ 경우에는 $^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ 의 여기상태 흡수 혹은 $^4I_{11/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4I_{15/2}$ 의 공명 및 비공명 에너지 전달로 인해 녹색 형광이 발생하는 것으로 분석하였다. 상온과 저온에서 Er³⁺:LaF₃를 805 nm으로 펌핑하여 매우 강한 538.7 nm의 녹색 형광을 얻었으며 이 결과를 이용하여 상방전환 페이저의 연구를 계속할 필요가 있다. 청색 형광은 Er³⁺:LaF₃ 경우 $^4S_{3/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$ 의 에너지 전달이 이루어진 후 곧 $^3P_{3/2}$ 로 전이되어 발생한 것으로 분석하였다. Er³⁺:YAlO₃ 경우에는 산화물이어서 불화물보다 형광이 매우 약하여 정확한 분석은 할 수 없었으나 $^4S_{3/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$ 혹은 $^4S_{3/2} + ^4F_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2}$ 의 에너지 전달 과정에 기인하는 것으로 추정된다. 에너지 전달 과정의 동역학을 알기 위해서는 적외선 펄스 레

이저를 이용하여 각 에너지 준위로부터의 형광의 동역학을 연구해야 할 것이다.

참 고 문 헌

- [1] R. M. Macfarlane, J. Phys. C4, 289 (1994).
- [2] D. W. Nam and R. G. Waarts, Laser Focus World, 30, 49 (August, 1994).
- [3] A. A. Kaminskii, *Laser Crystals* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [4] R. A. McFarlane, Appl. Phys. Lett. 54, 2301 (1989).
- [5] D. Piehler, Laser Focus World, 29, 95 (November, 1993).
- [6] B. R. Reddy and S. K. Nash-Stevenson, J. Appl. Phys. 76, 3896 (1994).
- [7] Th. Weber, W. Luthy and H. P. Weber, Appl. Phys. B55, 144 (1992).
- [8] W. F. Krupke and J. B. Gruber, J. Chem. Phys. 39, 1024 (1963).
- [9] M. J. Weber, Phys. Rev. 156, 231 (1967).
- [10] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience Publishers, New York, 1968).
- [11] T. Hebert, R. Wannemacher, W. Lentz, and R. M. Macfarlane, Appl. Phys. Lett. 57, 1727 (1990).
- [12] M. J. Weber, Phys. Rev. 157, 262 (1967).
- [13] T. Danger, J. Koetke, R. Brede, E. Heumann, G. Huber, and B. H. T. Chai, J. Appl. Phys. 76, 1413 (1994).
- [14] V. L. Donlan, A. A. Santiago, J. Chem. Phys. 57, 4717 (1972).
- [15] M. J. Weber, Phys. Rev. B8, 54 (1973).

Infrared-to-VISIBLE Upconversion in Er³⁺:LaF₃ and Er³⁺:YAlO₃ crystals

Ki-Soo Lim, Soo Cheon Lee and Yoo Mi Oh

Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 360-763, Korea

W. M. Yen

University of Georgia, Athens, GA 30602, U.S.A.

(Received: February 2, 1996)

We studied the red, green and blue upconverted emission in 1 at.% Er³⁺:LaF₃ and 1 at.% Er³⁺:YAlO₃ crystals by pumping in 780~820 nm range at 14 K and 295 K. A cw titanium-sapphire laser was used to pump the ⁴I_{9/2} level in two materials. The spectral analysis of the emission from ⁴F9/2, ⁴S_{3/2}, and ²P_{3/2} levels allowed to reveal the upconversion process with multi-step absorption and cross-relaxation energy transfer.