

## Tm<sup>3+</sup> 과 Ho<sup>3+</sup>이 복합 첨가된 Ge-Ga-S계 유리의 형광 발진 특성 및 에너지 전달 기구

조우영 · 허 종

포항공과대학교 재료·금속공학과 비정질무기재료연구소  
(1995년 11월 7일 접수)

### Emission Characteristics and Energy Transfer Mechanism in Ge-Ga-S Glasses co-doped with Tm<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup>

Woo Young Cho and Jong Heo

Non-Crystalline Mater. Laboratory, Dept. of Mater. Sci. and Eng.,  
Pohang Univ. of Sci. and Tech. (POSTECH)

(Received November 7, 1995)

#### 요 약

2~5 μm 파장대 증적외선 레이저 기기로 적합한 Ge<sub>25</sub>Ga<sub>5</sub>S<sub>70</sub>(at. %) 조성의 칼코지나이드(chalcogenide) 유리에 Tm<sup>3+</sup> 단일 첨가 및 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>을 복합 첨가한 유리를 제조하고, 이에 수반되는 Ho<sup>3+</sup>의 2.02 μm 형광 발생 효율을 분석하였다. Tm<sup>3+</sup> 단일 첨가 유리의 경우 Tm<sup>3+</sup>의 농도가 0.5 wt% 이상이 되면 인접 Tm<sup>3+</sup> 간의 cross relaxation이 발생하여 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>4</sup>H<sub>6</sub> 천이에 의한 1.80 μm 형광 세기는 크게 증가하나 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 천이에 의한 1.45 μm 형광 세기는 일정하게 유지되었다. Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>을 복합 첨가한 유리의 경우 Ho<sup>3+</sup>의 양을 0.1 wt%로 고정시킨 채 Tm<sup>3+</sup>의 양을 증가시키면 Ho<sup>3+</sup>의 <sup>5</sup>I<sub>7</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> 천이에 의한 2.02 μm의 형광 세기가 증가하였으며 이는 Tm<sup>3+</sup> : <sup>5</sup>H<sub>4</sub> → Ho<sup>3+</sup> : <sup>5</sup>I<sub>7</sub>의 에너지 전달 현상에 기인한다. 농도에 따른 각 천이의 형광 세기 및 각 준위의 형광 수명 변화를 통해 에너지 전달 기구를 규명한 결과, Tm<sup>3+</sup> → Ho<sup>3+</sup> 방향(정방향)을 에너지 전달 속도(energy transfer rate)는 Ho<sup>3+</sup> 농도 증가에 따라 역방향에 비해 크게 증가하였고 이로 인해 Ho<sup>3+</sup> : <sup>5</sup>I<sub>7</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> 형광이 급속히 증가된 것으로 판단된다.

#### ABSTRACT

Ge<sub>25</sub>Ga<sub>5</sub>S<sub>70</sub> glasses doped with Tm<sup>3+</sup> or Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> were prepared and the emission efficiencies of 2.02 μm fluorescence were investigated. In the case of Tm<sup>3+</sup> single doping, intensity of 1.80 μm (<sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>4</sup>H<sub>6</sub>) emission increased drastically when the concentration of Tm<sup>3+</sup> exceeded 0.5 wt.% while that of 1.45 μm (<sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>) fluorescence remained unchanged. Glasses co-doped with Tm<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> showed a continuous increase in 2.02 μm emission intensity with the addition of Tm<sup>3+</sup> from 0.1 to 1.0 wt.% while the amount Ho<sup>3+</sup> remained constant at 0.1 wt.% and it has been attributed to the efficient energy transfer process of Tm<sup>3+</sup> : <sup>5</sup>H<sub>4</sub> → Ho<sup>3+</sup> : <sup>5</sup>I<sub>7</sub>. Calculation of the energy transfer rates based on the steady-state rate equations showed that the forward transfer of Tm<sup>3+</sup> → Ho<sup>3+</sup> increased greater than backward transfer with the addition of Ho<sup>3+</sup>.

**Key words:** Chalcogenide glass, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Co-doping, Fluorescence, Cross relaxation, Energy transfer

#### 1. 서 론

레이저 재료로서 희토류 이온을 함유한 유리는 제조가 용이하고, 박막 또는 섬유화 할 수 있으며 희토류 용융도가 높다는 장점을 가지고 있어 1960년 Snitzer<sup>1)</sup>에 의해 연구가 시작된 이래 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 실리카로 대변되는 산화물 유리는 재료를 이루는 결합이

강하여 전자 천이시 발생하는 에너지가 빛으로 방출되지 못하고 multiphonon relaxation으로 인해 열에너지로 소모될 확률이 큰 단점이 있다. 특히 파장 2 μm 이상의 증적외선에 대한 복사천이(radiative transition) 확률을 증가시키기 위해서는 재료 자체의 phonon 에너지가 기존의 산화물 유리에 비해 낮은 유리를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 특성을 지닌 유리로는 일반적으로

적외선 투과도가 높은 유리, 즉 중금속 산화물 유리, 중금속 불화물 유리, 칼코지나이드(chalcogenide) 유리 등을 들 수 있다<sup>2-5)</sup>.

칼코지나이드 유리는 phonon 에너지가 낮아 다른 유리에서는 방출되지 않는 3  $\mu\text{m}$  이상의 형광을 발생시킬 수 있으며<sup>6-8)</sup>, 우수한 물리·화학적 특성을 가지고 있어 중적외선 레이저 기지 재료로서 적합한 것으로 평가된다. 기존의 칼코지나이드 유리는 희토류 원소의 용융 한계가 0.4 wt.%로 낮은 단점을 지니고 있었으나, 최근 Ge-Ga-S계 유리등은 2.0 wt.% 이상의 희토류 용융성을 나타내어 능동적 광재료로서 용융 가능성이 한층 높아질 것으로 인식되고 있다<sup>9)</sup>.

레이저 활성 이온으로 첨가되는 희토류 원소 중  $\text{Tm}^{3+}$  이온은 800 nm로 여기시켰을 때 1.46, 1.80, 2.40  $\mu\text{m}$ 의 형광을 방출하며  $\text{Tm}^{3+}$  이온간의 에너지 전달 현상인 cross relaxation( $^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4$ )이 일어난다<sup>9,10)</sup>. 한편  $\text{Ho}^{3+}$  이온은 2.0  $\mu\text{m}$ 의 형광 방출이 가능하나 여기광의 흡수대가 약 900 nm로 상용 반도체 레이저를 사용하기가 어려우며 흡수 효율이 낮은 단점이 있다.  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 을 복합 첨가한 재료의 연구는 실리카 유리와 불화물계 유리 및 결정에 대하여 수행되어<sup>9,11)</sup>  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4 \rightarrow \text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$ 의 정방향 에너지 전달이 역방향에 비해 매우 효과적인 것으로 밝혀진 바 있다. 그러나 두 이온의 첨가 농도에 따른 칼코지나이드 유리 내 2.02  $\mu\text{m}$  형광 발생에 관한 체계적인 연구는 현재까지 발표된 바 없다.

따라서 본 연구에서는  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$ (at.%) 조성의 칼코지나이드 유리 기지에  $\text{Tm}^{3+}$ 과  $\text{Ho}^{3+}$ 을 복합 첨가하여  $\text{Tm}^{3+}$  첨가에 따른  $\text{Ho}^{3+}$  내 2.02  $\mu\text{m}$  형광 세기의 변화를 분석하였다. 또한  $\text{Tm}^{3+}$ 만이 첨가된 유리를 제조하고  $\text{Tm}^{3+}$  내 형광 수명 및 형광 스펙트럼을 측정하여 2.02  $\mu\text{m}$  형광세기 증가의 근본 원인으로 생각되는 cross relaxation 현상을 체계적으로 규명하였다. 이를 기초로 최고의 2.02  $\mu\text{m}$  파장 형광 발생이 가능한 희토류 조성을 선정하고 이에 수반되는 두 이온간의 에너지 전달 기구를 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 유리 제조

기지 유리의 조성은 여기 광원인 800 nm 파장에서 투과도가 우수하며 희토류 원소의 용융 한계가 비교적 큰  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$ (at.%)으로 선택하였다. 먼저  $\text{Tm}^{3+}$  단일 첨가의 경우, 농도를 0.05~1.0 wt.%로 변화시킨 유리를

제조하였다. 한편 복합 첨가의 경우,  $\text{Ho}^{3+}$ 의 양을 0.1 wt.%로 고정시키고  $\text{Tm}^{3+}$ 의 양을 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 wt.%로 점진적으로 증가시킨 유리 와  $\text{Tm}^{3+}$ 을 1.0 wt.%로 유지시키고  $\text{Ho}^{3+}$ 의 양을 0.1, 0.5, 0.7 wt.% 첨가한 유리의 두 종류를 제조하였다.

출발 시료로는 순도 99.99% 이상의 S(고순도 화학, 일본)와 zone-refined Ge(Advanced Technologies Inc., U.S.A.) 및 Ga(고순도 화학, 일본)을 사용하였고 희토류 원소는 element 상태의 Tm(Aldrich Chem. Co., U.S.A.)과  $\text{Ho}_2\text{S}_3$ (고순도 화학, 일본)를 사용하였다. 칭량은 출발 원료와 산소와의 반응으로 인한 표면산화물의 형성을 최소화하기 위하여 산소의 함량이 1 ppm 이하, 수분의 함량이 8 ppm 이하로 조절된 Ar 가스분위기의 glove box를 이용하였고 약 10 g의 batch를 도가니로 사용될 실리카 앰플(ampoule)에 장입하였다. 칭량후 앰플을 외부로 반출하여 앰플 내의 Ar을 제거하고 내부를 진공 상태로 유지하면서 가열하여 밀봉하였다. 이를 관상로(tube furnace)에서 분당 1°C의 승온 속도로 980°C까지 가열하였다. 980°C에서 출발 물질간의 혼합 및 반응을 촉진시키기 위하여 약 18시간 동안 교반(rocking)한 후 용융물이 함유되어 있는 실리카 앰플을 교반로에서 꺼내어 공기 중에서 냉각하였다. 이후 유리 전이 온도부근(250°C)에서 4시간 정도 annealing 하여 직경 10 mm, 길이 50 mm 정도의 원기둥(rod) 형태의 유리를 제조하였다. X선 회절 실험을 통해 제조한 유리가 비정질 상태로 존재함을 확인한 후 절단, 연마하여 지름 10 mm, 두께 1~2 mm 크기를 갖는 원판(disk) 형태의 시편을 준비하였다.

### 2.2. 광특성 분석

각 희토류 이온의 에너지 준위를 조사하기 위해 Lambda 19 UV/VIS/NIR Perkin Elmer spectrometer를 이용하여 400~2500 nm 파장 범위에서 흡수도를 측정하였다. 시편의 두께는 1~2 mm이며 기지 자체의 흡수로 인한 영향은 희토류를 첨가하지 않은 같은 조성, 같은 두께의 유리의 흡수도를 측정하여 보정하였다.

형광 스펙트럼과 형광 수명 측정을 위한 여기 광원으로는 Ar 레이저에 구동되는 Ti-sapphire 레이저로부터 발진된 798 nm 파장의 광원을 사용하였다. 감지기(detector)로는 가시광선 영역은 Si, 적외선 영역은 InGaAs와 InSb를 사용하였고 각 준위의 형광 수명은 측정된 형광 방출 감소 곡선(decay curve)을 통해 분석하였다.

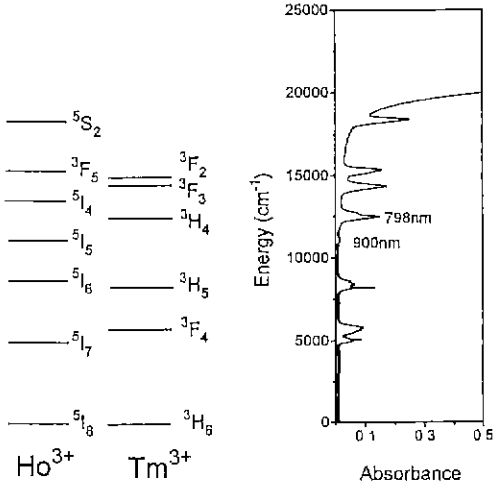


Fig. 1. UV/VIS/NIR absorption spectrum and energy level diagrams of Tm<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> in Ge<sub>25</sub>Ga<sub>5</sub>S<sub>70</sub>.

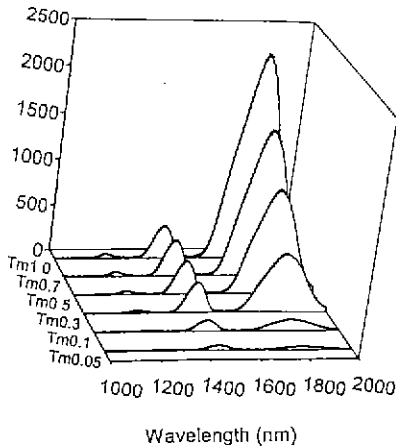


Fig. 2. Emission intensities of Ge<sub>25</sub>Ga<sub>5</sub>S<sub>70</sub> doped with 0.05~1.0 wt.% of Tm<sup>3+</sup>. Pump wavelength was 798 nm.

### 3. 결 과

#### 3.1. 자외선/가시광선/근적외선 흡수도

Fig. 1의 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>이 복합 첨가된 유리의 흡수 스펙트럼에 나타난 각각의 흡수대는 기저상태의 희토류 이온이 여기 됨에 의한 것으로 희토류 원소내에 존재하는 에너지 준위의 위치를 나타낸다<sup>12)</sup>. 즉, 각 흡수대의 파장으로부터 에너지 준위의 위치를 알 수 있으며 흡수대의 면적은 여기광의 흡수 정도를 나타낸다. Fig. 1의 흡수 스펙트럼으로부터 Ho<sup>3+</sup>의 <sup>5</sup>L<sub>4</sub> 준위는 900 nm에 위치해 있고 흡수도 또한 매우 작음을 확인하였다. 반면, Tm<sup>3+</sup>은

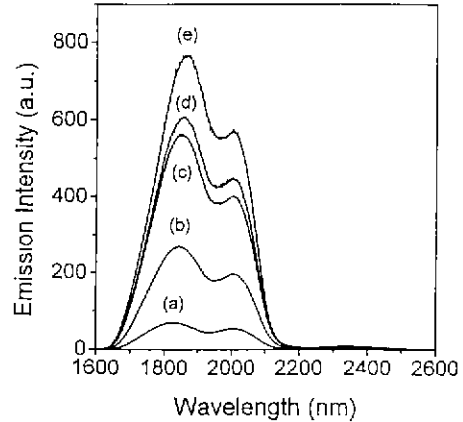


Fig. 3. Emission intensities of Ge<sub>25</sub>Ga<sub>5</sub>S<sub>70</sub> glass with Tm<sup>3+</sup> concentration of (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 and (e) 1.0 wt.% with Ho<sup>3+</sup> concentration fixed to 0.1 wt.%. Pump wavelength was 798 nm.

반도체로 여기 가능한 798 nm 파장 근처에 <sup>4</sup>H<sub>1</sub> 준위에 의한 강한 흡수대가 존재함을 알 수 있다.

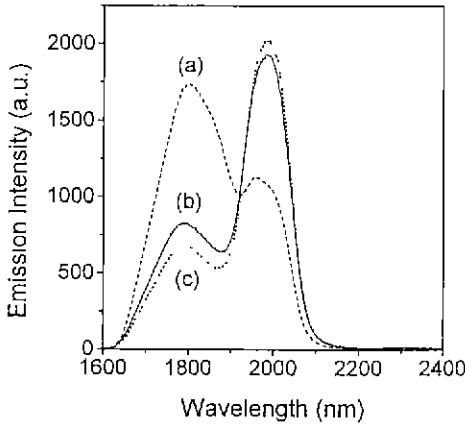
#### 3.2. 형광 스펙트럼 및 형광 수명

##### 3.2.1. Tm<sup>3+</sup> 단일 첨가 유리

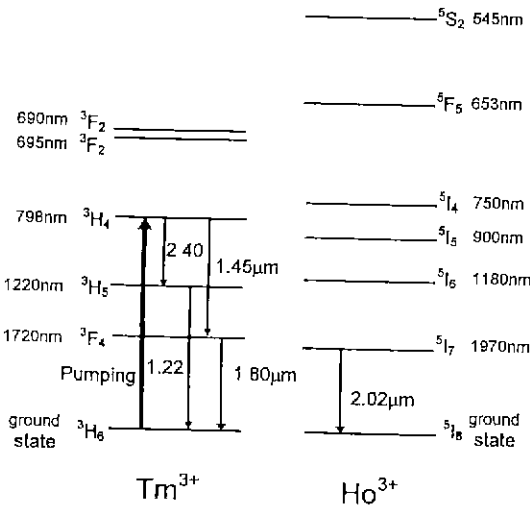
Fig. 2는 Tm<sup>3+</sup> 이온이 단일 첨가된 유리를 798 nm로 여기시켰을 때 발생하는 형광 스펙트럼 결과이다. Tm<sup>3+</sup> 이온의 첨가량이 0.05 wt.%에서 1.0 wt.%까지 증가함에 따라 <sup>3</sup>F<sub>1</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 천이에 의한 1.80 μm 형광과 <sup>3</sup>H<sub>5</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 천이에 의한 1.22 μm 형광의 세기는 계속 증가함을 알 수 있다. 반면 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 천이에 의한 1.45 μm의 형광 세기는 Tm<sup>3+</sup> 농도가 0.5 wt.% 이상이 되면 더 이상 증가하지 않고 일정하게 유지되었다. 이는 Tm<sup>3+</sup>간의 거리가 짧아지면서 에너지 전달 현상의 일종인 cross relaxation이 발생하기 때문이다. 즉, 기저 준위인 <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 준위에 있는 Tm<sup>3+</sup>이 인접한 Tm<sup>3+</sup>에서 발생하는 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 천이에 의한 에너지를 흡수하여 <sup>3</sup>F<sub>1</sub> 준위로 여기되면서 1.45 μm 형광의 증가를 방해하게 된다. 동시에 이러한 cross relaxation 현상은 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 준위로 여기된 이온의 농도를 급격히 증가시켜 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 천이에 의한 1.86 μm 형광은 빠른 속도로 증가하게 된다.

##### 3.2.2. Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> 복합 첨가 유리

Ho<sup>3+</sup>의 함량을 0.1 wt.%로 유지시킨 채 Tm<sup>3+</sup>을 0.1~1.0 wt.%로 점차 증가시킨 유리를 Tm<sup>3+</sup>의 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 준위로 여기시켰을 때 발생하는 형광 스펙트럼(Fig. 3)을 측정하면 Ho<sup>3+</sup>의 농도가 일정함에도 불구하고 Tm<sup>3+</sup> 농도의 증가에 따라 Ho<sup>3+</sup> : <sup>5</sup>L<sub>7</sub> → <sup>5</sup>L<sub>8</sub> 천이에 의한 2.02 μm 형광



**Fig. 4.** Emissions of two infrared fluorescences as  $\text{Ho}^{3+}$  concentration increased from (a) 0.1, (b) 0.5 to (c) 0.7 wt.% with a fixed  $\text{Tm}^{3+}$  content of 1.0 wt.%. Pump wavelength was 798 nm.



**Fig. 5.** Energy level diagrams of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  with transitions responsible for the observed emissions.

세기가 증가됨을 관찰할 수 있다. 이로부터  $\text{Tm}^{3+}$ 의  $^3\text{F}_4$  준위에서  $\text{Ho}^{3+}$  이온의  $^5\text{I}_7$  준위로 에너지 전달이 발생함을 확인하였다<sup>9,11)</sup>. 또한  $\text{Tm}^{3+}$  내에서 발생하는 cross relaxation으로 인해  $^3\text{F}_4$  준위로 여기된 이온의 농도가 증가하면  $\text{Tm}^{3+}$ 으로부터  $\text{Ho}^{3+}$ 으로 전달되는 에너지의 양이 증가하게 되고 결과적으로  $\text{Tm}^{3+}$  농도의 증가가  $\text{Ho}^{3+}$  2.02  $\mu\text{m}$  형광의 양자 효율을 증가시킴을 알 수 있다.

Fig. 4는  $\text{Tm}^{3+}$ 의 양을 0.1 wt.%로 고정시키고  $\text{Ho}^{3+}$ 을

**Table 1.** Measured Lifetimes of  $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$  Level in  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$  Glasses.

$\text{Tm}^{3+}$ (wt.%) \ $\text{Ho}^{3+}$ (wt.%)	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
0.1	4.81 ms ( $\pm 1.2$ )	4.15 ms ( $\pm 0.5$ )	4.17 ms ( $\pm 0.4$ )	3.60 ms ( $\pm 0.4$ )	3.15 ms ( $\pm 0.3$ )

각각 0.1, 0.5, 0.7 wt.% 첨가한 유리의 형광 스펙트럼 결과이다. 에너지를 받을 수 있는  $\text{Ho}^{3+}$ 의 양이 많아짐에 따라  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4 \rightarrow \text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$ 의 에너지 전달이 더욱 활발해져  $\text{Tm}^{3+}$ 의 1.80  $\mu\text{m}$  형광세기는 작아지고  $\text{Ho}^{3+}$ 의 2.02  $\mu\text{m}$  형광은 더욱 커짐을 확인할 수 있다.  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  복합 첨가 유리에서 발생하는 형광에 해당되는 에너지 천이는 Fig. 5와 같다. 한편  $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$  준위의 형광 수명은  $\text{Tm}^{3+}$  농도 증가에 따라 감소하였고(Table 1),  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$  준위의 형광수명은 평형 상태(steady state)에서 측정시  $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$  준위의 형광 수명과 동일한 것으로 생각된다<sup>9)</sup>.

## 4. 고찰

### 4.1. $\text{Tm}^{3+}$ 이온의 cross-relaxation

희토류 이온내 두 준위 사이에서 천이가 일어날 때 상위 준위에서의 형광 수명은 multiphonon relaxation과 에너지 전달에 의해 다음과 같이 표현할 수 있다<sup>13)</sup>.

$$\frac{1}{\tau_{\text{mea}}} \approx \frac{1}{\tau_{\text{rel}}} + W_{\text{MP}} + W_{\text{ET}} \quad (1)$$

이 식에서  $\tau_{\text{mea}}$ 는 측정된 형광 수명,  $\tau_{\text{rel}}$ 은 Judd-Ofelt 분석<sup>14,15)</sup>으로부터 계산한 형광 수명이고,  $W_{\text{MP}}$ 는 multiphonon relaxation rate, 그리고  $W_{\text{ET}}$ 는 에너지 전달 속도를 의미한다.  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4$  준위의 측정 형광 수명은 전술한 cross relaxation 현상 때문에 농도의 증가에 민감하게 변화된다. 칼코지나이드의 phonon 에너지가 작으므로  $^3\text{H}_4$  준위에서의 multiphonon relaxation을 무시하면 cross relaxation rate는 다음 식에 의해 계산할 수 있다.

$$W_{\text{CR}} \approx \frac{1}{\tau_{\text{mea}}} - \frac{1}{\tau_{\text{rel}}} \quad (2)$$

위와 같은 방법으로 계산한 cross relaxation rate 값 (Table 2)은  $\text{Tm}^{3+}$  농도가 0.3 wt.% 이상으로 증가함에 따라 크게 증가함을 알 수 있다.

4.2. Tm<sup>3+</sup> → Ho<sup>3+</sup> 에너지 전달

Tm<sup>3+</sup> 이온에서 Ho<sup>3+</sup> 이온으로 에너지 전달 속도를 평가하기 위하여 Yeh 등<sup>16)</sup>과 같이 평형 상태(steady state)에서의 속도식(rate equation)을 이용하였다. 먼저 798 nm의 여기 광원으로 Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 준위로 여기시켰을 때의 평형 상태 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dn_2}{dt} = \sigma_{1m}\phi_{798}N_{Tm} - R_{n2}N_{Tm} - \frac{n_2}{\tau_2} = 0 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & W_{21}n_2 + R_{n2}N_{Tm} - C_{11'}n_1N_{Ho} \\ & + C_{11'}n_1N_{Tm} - \frac{n_1}{\tau_1} = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{dn_{1'}}{dt} = C_{11'}n_1N_{Ho} - C_{11'}n_1N_{Tm} - \frac{n_{1'}}{\tau_{1'}} = 0 \quad (5)$$

여기서  $\sigma_{1m}$ 은 Tm<sup>3+</sup> 이온의 흡수 단면적,  $\phi_{798}$ 은 여기 광의 선속(flux), R은 Tm<sup>3+</sup> 이온의 cross relaxation 속도 상수, C<sub>ij</sub>는 i 준위에서 j 준위로의 전달 속도 상수 그리고 n<sub>i</sub>는 i 준위내 이온의 수를 의미하는 것으로 Fig.6에 요약하였다. 각 준위로 여기된 이온 수의 상대적인 비율은 형광 세기의 비율로부터 다음 식을 이용하여 계산한다.

Table 2. Measured Lifetimes of Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> Level and Cross Relaxation Rate.

Tm <sup>3+</sup> conc. (wt.%)	0.05	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
$\tau_{mes}$ ( $\mu$ s)	210 ( $\pm 40$ )	215 ( $\pm 30$ )	230 ( $\pm 20$ )	220 ( $\pm 20$ )	190 ( $\pm 20$ )	165 ( $\pm 20$ )
$W_{CR}$ (s <sup>-1</sup> )	-	-	501	699	1417	2214
* $\tau_{cal} = 260 \mu$ s						

$$I_0 = h\nu_j W_j n_i \quad (6)$$

위의 식으로부터 에너지 전달 속도(energy transfer rate) 상수를 계산하기 위해서는 Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 준위 외의 또 다른 준위로 여기시킬 경우의 평형 속도식이 더 필요하며 이는 900 nm의 여기광으로 Ho<sup>3+</sup> : <sup>5</sup>I<sub>7</sub> 준위로 여기시킬 경우를 통해 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{dn_{2'}}{dt} = \sigma_{Ho}\phi_{900}N_{Ho} - \frac{n_{2'}}{\tau_{2'}} = 0 \quad (7)$$

$$\frac{dn_{1'}}{dt} = W_{21'}n_{2'} - C_{11'}n_1N_{Tm} + C_{11'}n_1N_{Ho} - \frac{n_{1'}}{\tau_{1'}} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = C_{11'}n_1N_{Tm} - C_{11'}n_1N_{Ho} - \frac{n_1}{\tau_1} = 0 \quad (9)$$

위의 식에서 Tm<sup>3+</sup>의 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, Ho<sup>3+</sup>의 <sup>5</sup>I<sub>6</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub>, <sup>5</sup>I<sub>6</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> 전이에 의한 형광과 상방 전이(upconversion)에

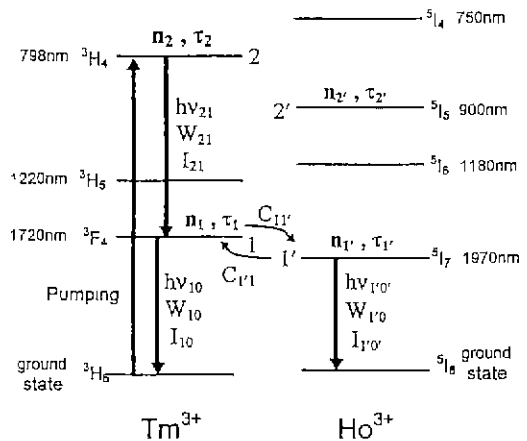


Fig. 6. Energy level diagrams of Tm<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> with the emissions and notations used for the calculation of the energy transfer rates.

Table 3. Values used for the Energy Transfer Rate Calculations

wt.%		$\sigma$ (m <sup>2</sup> )	$\phi$ (s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	$RN_{Tm}$ (s <sup>-1</sup> )	$n_1/n_{1'}$	$n_2/n_1$	$n_2/n_{1'}$	$\tau$ (ms)
Tm <sup>3+</sup> 1.0 (798 nm pumping)	Ho <sup>3+</sup> 0.1	$7.88 \times 10^{-25}$	$3.58 \times 10^{26}$	2214	1.71	0.30	-	3.15
	0.5	"	"	"	0.48	0.67	-	3.07
	0.7	"	"	"	0.38	0.72	-	2.64
Tm <sup>3+</sup> 1.0 (900 nm pumping)	Ho <sup>3+</sup> 0.1	$8.66 \times 10^{-26}$	$5.76 \times 10^{23}$	-	0.37	-	0.29	3.15
	0.5	"	"	-	0.30	-	0.30	3.07
	0.7	"	"	-	0.27	-	0.35	2.64
* $W_{21} = 354 \text{ s}^{-1}$ , $\tau^{-1} = W_{10}$ , $\tau_2 = 3.69 \text{ ms}$ , $W_{21'} = 130 \text{ s}^{-1}$ as calculated from the Judd-Ofelt analysis.								

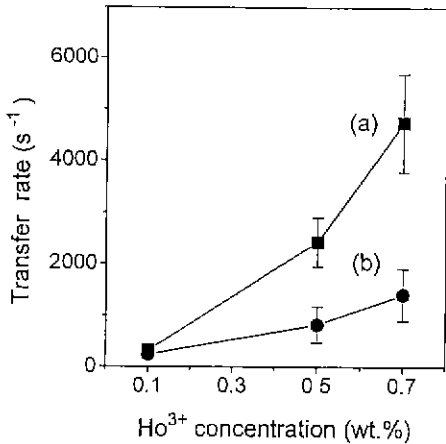


Fig. 7. Dependence of the energy transfer rate between (a) Tm<sup>3+</sup> → Ho<sup>3+</sup> and (b) Ho<sup>3+</sup> → Tm<sup>3+</sup> with increasing Ho<sup>3+</sup> (acceptor) concentrations. Lines were drawn as guides to eyes.

의한 형광은 무시할 만큼 미약하다고 가정하였다. (3)~(9) 식을 이용하여 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> 정방향 에너지 전달 속도(forward transfer rate)인 C<sub>11</sub>N<sub>Ho</sub>와 <sup>5</sup>I<sub>7</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 역방향 에너지 전달 속도(backward transfer rate)인 C<sub>11</sub>N<sub>Tm</sub>를 계산하였고 이때 사용된 수치들은 Table 3에 요약하였다. 계산식의 적용에 필요한 여러 가지 가정과 Judd-Ofelt 분석식의 오차로 인해 (3)~(9) 식으로부터 구한 전달 속도 값은 절대적인 값이라고 인정하기에는 무리가 있으나 농도에 따른 상대적인 에너지 전달 현상의 변화를 잘 반영하는 것으로 해석된다<sup>16)</sup>.

Fig. 7은 Tm<sup>3+</sup> 농도가 1.0 wt.%이고 Ho<sup>3+</sup> 농도가 0.1, 0.5, 0.7 wt.%일 때 정방향 및 역방향 에너지 전달 속도를 나타낸다. Ho<sup>3+</sup>의 농도가 증가함에 따라 정방향의 에너지 전달 속도가 역방향에 비해 큰 폭으로 증가함을 발견하였으며 이 결과는 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> 이온이 복합 첨가된 불화물계 유리에서 다른 정량적인 분석법을 이용하여 계산한 결과<sup>9)</sup>와 대체로 일치한다.

#### 4.3. Ho<sup>3+</sup> 2.02 μm 유도 방출 단면적(emission cross-section area)

기지 재료내의 희토류 이온의 천이에 의한 형광의 유도 방출 단면적은 Judd-Ofelt 분석식으로부터 다음 식을 통해 구할 수 있다<sup>14,15)</sup>.

$$\sigma(\lambda_o) = \frac{\lambda_o^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A(a; a'J') \quad (10)$$

이 식에서 λ<sub>o</sub>는 방출된 형광 파장(2016 × 10<sup>-9</sup> m),

Δλ<sub>eff</sub>는 형광의 반가폭(bandwidth; 66.7 × 10<sup>-7</sup> m)을 의미한다. 굴절률 n(2.15)과 A(216 s<sup>-1</sup>)를 대입하면 유도 방출 단면적은 1.54 × 10<sup>-24</sup> m<sup>2</sup>이다. 이는 ZBLAN 유리의 0.56 × 10<sup>-24</sup> m<sup>2</sup>에 비해<sup>17)</sup> 약 3배 더 큰 값으로 Ge<sub>25</sub>Ga<sub>5</sub>S<sub>70</sub> 유리를 레이저 기지로 사용할 때 더 큰 이득 계수(gain coefficient)를 가질 수 있음을 의미한다.

### 5. 결 론

기존의 칼코지나이드 유리에 비해 희토류 용융 한계가 높은 Ge<sub>25</sub>Ga<sub>5</sub>S<sub>70</sub> 유리에서 Tm<sup>3+</sup>과 Ho<sup>3+</sup>의 복합 첨가를 통해 Ho<sup>3+</sup>의 2.02 μm 형광 세기의 변화 및 이에 수반되는 에너지 전달기구의 규명에 관한 연구를 수행하였다. Tm<sup>3+</sup>이 단독 첨가된 유리의 형광 측정 결과 0.5 wt.% 이상의 Tm<sup>3+</sup>이 첨가된 경우 1.45 μm 파장 형광은 cross relaxation으로 인해 강도 증가가 둔화된 반면 1.80 μm의 형광 강도는 계속 증가하였다. 한편 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>이 복합 첨가된 경우는 Ho<sup>3+</sup>의 농도가 일정한 경우에도 Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → Ho<sup>3+</sup> : <sup>5</sup>I<sub>7</sub>의 에너지 전달로 인해 Ho<sup>3+</sup>의 2.02 μm 형광 세기는 Tm<sup>3+</sup> 농도가 증가함에 따라 계속 증가하였으며 제조한 유리 중 2.02 μm의 형광 세기가 가장 큰 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> 농도비는 1.0/0.7(wt.%)였다. 평형 상태의 속도식으로부터 Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> 에너지 전달 속도를 평가한 결과, Ho<sup>3+</sup> 농도의 증가에 따라 정방향의 에너지 전달 속도가 역방향에 비해 크게 증가하였다. 아울러 칼코지나이드 유리에서 Ho<sup>3+</sup>의 2.02 μm 형광의 유도 방출 단면적은 불화물계 유리에 비해 큰 것으로 나타나 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> 복합 첨가를 통한 고효율의 레이저 발진 재료 개발 가능성이 높음을 알 수 있었다.

### REFERENCES

1. E. Snitzer, "Optical maser action of Nd<sup>3+</sup> in barium crown glass," *Phys Rev. Lett.*, **7**, 444-446 (1961).
2. L. Wetenkamp, Ch. Frerichs, G.F. West and H. Többen, "Efficient CW operation of tunable fluorozirconate fiber laser at wavelengths pumpable with semiconductor laser diodes," *J. Non-Cryst. Solids*, **140**, 19-24 (1992).
3. L. Zhenhua and G.H. Frischat, "The formation and infrared optical properties of some chalcogenide and chalcogen halide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **163**, 169-176 (1993).
4. W.H. Dumbaugh and J.C. Lapp, "Heavy-metal oxides glasses," *J. Am. Ceram Soc.*, **75**(9), 2315-2326 (1992).
5. R. Reisfeld, "Chalcogenide glasses doped by rare earths: Structure and Optical properties," *Ann. Chim. Fr.*

- 7, 147-160 (1982).
6. Y.B. Shin, J.N. Jang and J. Heo, "Mid-IR light emission characteristics of Ho<sup>3+</sup> doped chalcogenide and heavy-metal oxide glasses," *Opt Quantum Electro*, **27**, 379-386 (1995)
7. Y.B. Shin and J. Heo, "Infrared emission characteristics of Ge-As-S chalcogenide glass doped with Dy<sup>3+</sup>," *Proceedings of the 2nd Pacific Rim Int'l Conf. on Adv. Mat. and Proc.*, **2**, 1471-1476 (1995).
8. K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer and G.H. Sigel Jr., "Spectroscopy of Dy<sup>3+</sup> in Ge-Ga-S glass and its suitability for 1.3 μm fiber optical amplifier applications," *Opt Lett.*, **19**(12), 904-906 (1994)
9. A. Brenier, C. Pedrini and B. Moine, "Fluorescence mechanisms in Tm<sup>3+</sup> single doped and Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> doubly doped Indium-based fluoride glasses," *Phys. Rev. B*, **41**(8), 5364-5371 (1990).
10. J.N. Carter, R.G. Smart, A.C. Tropper and D.C. Hanna, "Thulium-doped fluorozirconate fiber lasers," *J. Non-Cryst. Solids*, **140**, 10 (1989).
11. Kyunghwan Oh, T.F. Morse, A. Kilian, L. Reinhart and P.M. Weber, "Continuous-wave oscillation of thulium-sensitized holmium-doped silica fiber laser," *Opt. Lett.*, **19**(4), 278-280 (1994).
12. J.R. Armitage, "Introduction to glass fiber lasers and amplifiers," pp. 14-49 in *Optical fiber laser and amplifier*, Ed. by P.W. France, Blackie Glasgow and London, CRC press, Boca Raton, 1991.
13. R. Reisfeld, and C.K. Jorgensen, "Excited state phenomena in vitreous materials," pp 1-90 in *Handbook in the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 4, edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science Publishers B.V., 1987.
14. B.R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions," *Phys. Rev. B*, **127**(3), 750-762 (1962).
15. G.S. Ofelt, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions," *J. Chem. Phys.*, **37**(3), 511-520 (1962)
16. D.C. Yeh, R.R. Petrin and W.A. Sibley, "Energy transfer between Er<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> ions in a barium fluoride-Thulium fluoride glass," *Phys. Rev. B*, **39**(1), 80-90 (1989).
17. L. Wetenkamp, G.F. West and H. Többen, "Optical properties of rare earth-doped ZBLAN glasses," *J Non-Cryst. Solids*, **150**, 35-40 (1992).