

## Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>이 복합 첨가된 Calcium Aluminate계 유리내 청색 상향 전이 현상과 에너지 전달 기구

정운진 · 유재령\* · 허 종 · 김유성

포항공과대학교 재료·금속공학과 비정질무기재료연구실

\*현대 전자(주) 반도체 연구소

(1996년 7월 4일 접수)

### Blue Upconversion and Energy Transfer Mechanisms in Calcium Aluminate Glasses co-doped with Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

Woon Jin Chung, Jae Ryoung Yoo\*, Jong Heo and You Song Kim

Non-Crystalline Mater. Lab. Dept. of Mater. Sci. and Eng.,

Pohang Univ. of Sci. and Tech. (POSTECH)

\*Hyundai Electronics Semiconductor Research Center.

(Received July 4, 1996)

#### 요 약

Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 시스템에서는 청색(Tm<sup>3+</sup> : <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>)과 적색(Tm<sup>3+</sup> : <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>) 등의 상향 전이 현상이 나타나는데, 이중 청색 상향 전이 현상은 광저장 시스템에서의 기록 밀도를 높일 수 있는 광원으로 주목받고 있다. 이러한 상향 전이 현상은 여기 광원에 따라 그 기구와 효율이 달라지게 된다. 본 연구에서는 791 nm 파장의 여기 광원을 이용하여 Tm<sup>3+</sup>을 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 에너지 준위로 직접 여기시켰을 때 나타나는 청색 상향 전이 현상의 기구를 규명하였다. 농도에 따른 형광 세기 및 형광 수명을 측정된 결과 에너지 전달은 Tm<sup>3+</sup>이 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 준위로 여기된 후 Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>의 에너지 전달이 먼저 발생하며 다시 Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>에서 Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>1</sup>G<sub>4</sub>로의 역 에너지 전달의 과정을 거쳐 청색 상향 전이 현상이 발생하는 것으로 밝혀졌다. 청색 상향 전이 현상은 calcium aluminate 유리내 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.30 mol.%, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50 mol.%가 함유되었을 때 최대의 효과를 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

Glasses co-doped with Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> can emit red (Tm<sup>3+</sup> : <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>) and blue (Tm<sup>3+</sup> : <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>) radiations via upconversion process. Efficiencies and mechanism of the upconversion process strongly depend on the wavelength used for the excitation. Current study is concerned with the blue upconversion mechanism in calcium aluminate glasses co-doped with Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> when the 791 nm wavelength pump source was used to excite Tm<sup>3+</sup> directly to its <sup>3</sup>H<sub>4</sub> level. Spectroscopic analyses and the lifetime measurements suggested the following energy transfer mechanism. Tm<sup>3+</sup> was excited to the <sup>3</sup>H<sub>4</sub> level by absorbing 791 nm pump radiation and then transfer the energy to Yb<sup>3+</sup> via Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>. Then the energy released through the Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> transition was re-absorbed by Tm<sup>3+</sup> to excite it from the <sup>3</sup>H<sub>4</sub> to <sup>1</sup>G<sub>4</sub> level. Blue upconversion with the wavelength of 480 nm occurs from the transition of Tm<sup>3+</sup> : <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>. Optimum composition for the most efficient upconversion was found from the glass with 0.3 mol.% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.5 mol.% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Key words:** Blue upconversion, Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, Co-doping, Energy transfer, Calcium-aluminate glass

#### 1. 서 론

일반적으로 광기록 매체에서의 광기록 밀도는 기록에 사용되는 광원 파장의 제곱에 반비례하게 되므로, 광원

으로 사용되는 레이저의 파장이 짧고 출력이 높을수록 광기록 밀도가 높아지게 된다. 이러한 고출력의 광원을 얻을 수 있는 방법중의 하나로 희토류가 첨가된 재료에서 나타나는 상향 전이 현상(upconversion)이 있다. 이것은

흡수된 적외선의 빛을 가시광선 내지 근자외선으로 다시 방출하는 현상으로 첨가된 희토류 및 기지 재료에 따라 그 효율이 달라진다<sup>1)</sup>. 이러한 상향 전이 현상을 일으킬 수 있는 희토류 이온들중에서 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 복합 첨가 시스템은 Tm<sup>3+</sup> 이온에서 나타나는 480 nm, 650 nm 등의 형광을 쉽게 얻을 수 있는 조성으로 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다<sup>2-7)</sup>. 이때 나타나는 480 nm(청색)의 형광은 현재 사용되고 있는 녹색의 광원보다 파장이 짧고 고효율을 기대할 수 있어서 이러한 광기록용 광원으로서 기대되고 있다.

한편, 이러한 상향 전이 현상은 여기 광원에 따라서 그 효율과 기구가 다른 양상을 나타내는데, 기존의 연구는 980 nm 파장의 광원을 이용하여 Yb<sup>3+</sup>을 여기시킨 후, Tm<sup>3+</sup>으로의 에너지 전달을 통하여 상향 전이 현상을 유도하는 방법을 사용하였다. 즉, Yb<sup>3+</sup>이 여기 광원을 흡수하여 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>의 천이가 발생한 후 다시 바닥 준위(ground state)로 떨어지면서 발생하는 에너지를 Tm<sup>3+</sup> 이온이 흡수하여 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 준위까지 천이된 후 다시 바닥 준위로 떨어지는 현상을 이용하여 청색광의 발생을 유도하였다<sup>2-7)</sup> 상업적인 광기록용 레이저의 개발을 위해서는 소형의 고효율 레이저 diode에서 발생하는 800 nm 대역의 여기 광원을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 800 nm 대역 파장의 여기 광원을 이용한 연구는 아직 발표된 바 없으며, 이 경우 상향 전이 현상 발생의 기구 또한 980 nm 파장의 여기 광원을 사용했을 때와 다를 것으로 예상된다.

효율적인 레이저 기지 재료로 사용되기 위해서는 재료의 phonon 에너지가 작아야 하며 화학적 및 기계적 성질이 우수해야 한다. Calcium aluminate 유리의 경우 phonon 에너지가 약 800 cm<sup>-1</sup>로서 산화물 유리중 비교적 작은 편이며, 동시에 칼코지나이드 유리나 불화물 유리 및 인산염 유리등에 비해 우수한 화학적, 기계적 성질을 가지고 있어 좋은 레이저 기지 재료로서의 조건을 갖추고 있다. 따라서 본 연구에서는 calcium aluminate 유리 조성중 유리 형성 능력이 우수한 51CaO-36Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10BaO-3ZnO(mol.%) 조성<sup>8)</sup> Tm<sup>3+</sup> 단일 첨가 시편과 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 복합 첨가 시편을 제조하였다. 특히, 형광 특성 및 형광 수명등의 측정을 통해 800 nm 파장대의 여기 광원을 이용하였을 경우의 청색 상향 전이 현상의 발생에 수반되는 에너지 전달 기구를 규명하였다.

## 2. 실험방법

먼저, 51CaO-36Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10BaO-3ZnO(mol.%)의 유리 조

성에 Tm<sup>3+</sup> 및 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>을 첨가한 약 10 g의 출발 시료를 백금 도가니를 이용하여 1600°C에서 1시간 동안 용융하였다. 이를 공기중에서 황동 몰드(brass mold)에 부어 냉각시킨 뒤, 800°C에서 한시간 동안 소둔시켜 유리를 제조하였고, 이를 다시 연마하여 약 10×10×3 mm 크기의 최종 시편을 제조하였다. 첨가된 희토류의 농도는 먼저 Tm<sup>3+</sup> 단일 첨가의 경우 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도를 0.02~0.5 mol.%로 변화시키며 단일 첨가 유리를 제조하였다. 복합 첨가 유리의 경우는 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도를 1.45 μm의 형광 강도가 가장 높게 나타나는 0.3 mol.%로 고정시키고 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도를 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 및 5.0 mol.%로 변화시키며 시편을 제조하였다. 또한, 형광 실험을 통해 1020 nm 파장의 형광이 가장 강하게 나타나는 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이온의 농도인 0.5 mol.%를 고정시키고 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이온의 농도를 각각 0.02, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 mol.%으로 변화시키며 복합 첨가 시편들을 제조하였다.

시편내 희토류 원소의 흡수도는 각각 UV/VIS/NIR spectrophotometer를 이용하여 300~2400 nm 파장 범위에서 측정하였다. 파장에 따른 형광 특성은 Ar<sup>+</sup> 이온 레이저로 여기된 Ti-sapphire 레이저를 통해 발생하는 791 nm의 빛을 시편에 조사하고, 이때 발생하는 형광을 1/4 m monochromater를 통과시켜 InGaAs 및 PMT 감지기(detector)를 통해 측정하였다. 또한, 형광 수명은 광감지기의 신호를 oscilloscope에 전달시킨 후 형광 방출 감소 곡선(decay curve)의 강도(intensity)가 최초 강도의 1/e이 되는 시간을 사용하였다.

## 3. 결 과

### 3.1. Tm<sup>3+</sup> 및 Yb<sup>3+</sup>의 에너지 준위

Fig. 1은 UV/VIS/NIR 영역의 흡수 스펙트럼으로부터 측정된 calcium aluminate 유리내 Tm<sup>3+</sup> 및 Yb<sup>3+</sup>의 에너지 준위이며 기존에 발표된 에너지 준위와 유사하였다<sup>9)</sup>. 스펙트럼에 나타난 각 흡수대의 면적은 해당 에너지 준위의 흡수 정도를 나타내며 이를 토대로, calcium aluminate 유리에서 Tm<sup>3+</sup>의 흡수는 791 nm에서, Yb<sup>3+</sup>의 경우는 976 nm에서 가장 강한 흡수를 나타내고, 후자의 경우 857~1068 nm에 이르는 넓은 흡수대를 가지는 것을 확인하였다.

### 3.2. 희토류 최적조성의 결정

Tm<sup>3+</sup>에서 청색 상향 전이 현상이 효과적으로 일어나기 위해서는 청색 형광의 상위 준위인 <sup>1</sup>G<sub>4</sub>로 천이하기 위한 직전 단계인 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 준위의 전자 밀도가 높아야 한다.

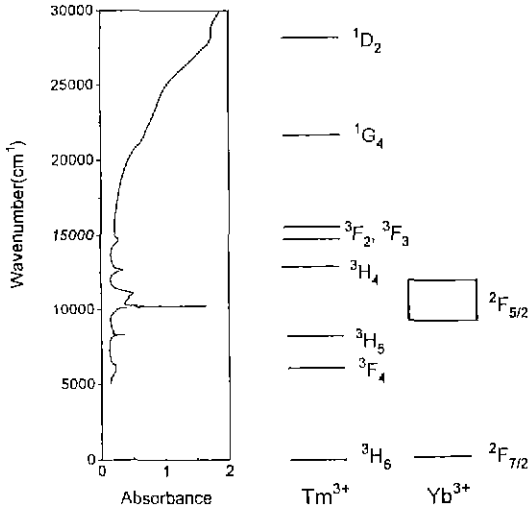


Fig. 1. UV/VIS/NIR absorption spectrum and the corresponding energy levels of  $Tm^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  in calcium aluminate (51CaO-36Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10BaO-3ZnO in mol.%) glasses.

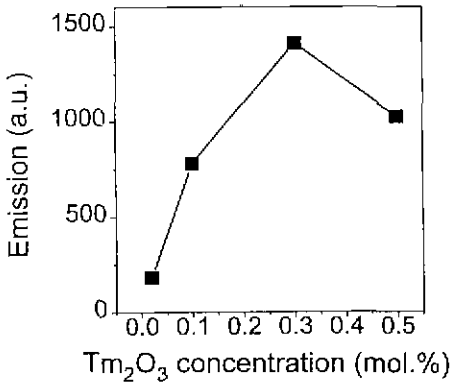


Fig. 2. Changes in the intensity of  $Tm^{3+}:^3H_4 \rightarrow ^3F_4$  (1450 nm) emission with  $Tm_2O_3$  concentration.

즉, 791 nm 파장을 통한 여기시  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  복합 첨가 시편내 청색 상향 전이 현상의 효율은  $^3H_4$  준위의 전자 밀도에 의존하게 된다. 따라서, 최적의 복합 첨가 농도를 구하기 위해 먼저, 791 nm 여기시  $^3H_4$  준위의 전자 밀도가 가장 높아지는  $Tm^{3+}$ 의 농도를 파악할 필요가 있다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이,  $Tm^{3+}$  단일 첨가 유리에서  $Tm^{3+}$ 의 조성을 변화시키며  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 의 천이에 의한 1.45  $\mu m$ 의 형광 세기가  $Tm_2O_3$ 의 농도가 0.3 mol.%일 경우 가장 강한 것으로 보아 이 조성에서  $^3H_4$ 의 전자 밀도가 가장 높음을 알 수 있다. 이러한 결과를 토대로 최적의 복합 조성을 찾기 위해  $Tm_2O_3$ 를 0.3 mol.%로

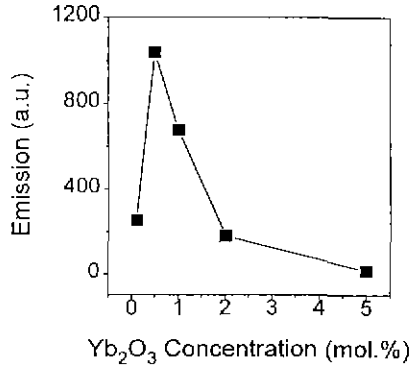


Fig. 3. Changes in the emission intensities of 480 nm ( $Tm^{3+}:^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ ) radiation with  $Yb_2O_3$  concentration while  $Tm_2O_3$  was fixed at 0.30 mol.%.

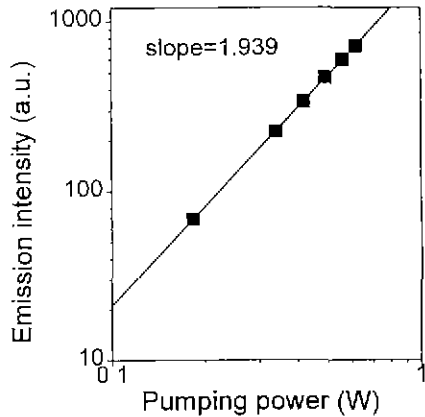


Fig. 4. Dependency of intensity of the blue (480 nm) upconversion emission on the pumping power.

고정시키고  $Yb_2O_3$ 의 조성을 변화시키면서 480 nm의 형광 세기의 변화를 측정한 결과, Fig. 3에서와 같이  $Yb_2O_3$ 의 농도가 0.5 mol.% 일 때 가장 강한 형광이 발생됨을 확인하였다. 이로부터 791 nm 여기시  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  복합 첨가 시편에서 상향 전이 현상에 의한 최대의 480 nm 파장의 형광을 얻을 수 있는 최적 조성은  $Tm_2O_3 : 0.3$  mol.%,  $Yb_2O_3 : 0.5$  mol.%인 것을 알 수 있었다.

## 4. 고찰

### 4.1. 청색 상향 전이 현상의 기구 분석

791 nm의 파장으로 여기시켰을 경우는 980 nm대의 여기 광원을 사용한 경우와는 달리  $Tm^{3+}$ 이 직접  $^3H_4$  준위까지 여기됨을 예상할 수 있다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 여기서 에너지를 한 번만 더 흡수하면 청색 상향

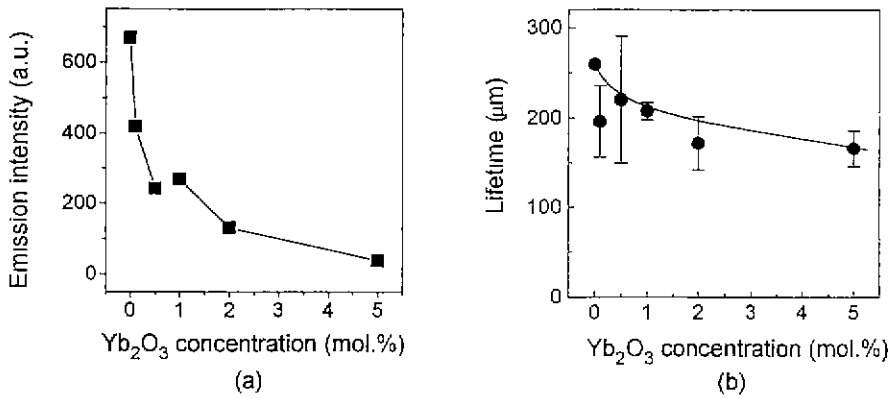


Fig. 5. (a) Intensity change of Tm<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>H<sub>1</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> emission (1450 nm) with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration with Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fixed at 0.30 mol.%.  
 (b) Change of the Tm<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>H<sub>1</sub> level lifetimes with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration with a fixed Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 0.30 mol.%.

전이 현상의 상위 준위인 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 준위까지 올라가게 되므로 전체적으로 모두 두개의 광자(photon)가 필요한 two-photon process임을 예측할 수 있다. Fig. 4는 입사된 여기 광원의 세기(I<sub>0</sub>)와 방출된 청색 형광의 세기(I)를 나타낸 것으로 log(I) ∝ n × log(I<sub>0</sub>)의 관계식에 의해 직선의 기울기는 청색 형광이 발생하기까지 흡수된 광자수를 의미한다<sup>10)</sup>. Fig. 4의 기울기가 1.939로서, 본 시스템에서의 청색 상향 전이 현상은 두단계의 광자 흡수 과정을 거침을 알 수 있었다. 이는 980 nm의 여기 광원을 사용할 때 나타나는 3단계 광자 흡수 과정<sup>4,5,7)</sup>에 비해 1단계가 감소한 것으로 상향 전이 현상의 효율 향상이 가능함을 의미한다

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

일반적으로 에너지 전달이 일어날 경우, 에너지를 전달해 주는 이온(donor)내 해당 준위에서의 형광 세기와 형광 수명은 에너지를 받는 이온(acceptor)의 농도가 증가함에 따라 감소하게 된다<sup>11)</sup>. Fig. 5는 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도를 고정시키고, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도를 변화시키며 Tm<sup>3+</sup> 내 <sup>4</sup>H<sub>1</sub> 준위의 형광 세기와 형광 수명의 변화를 나타낸 것이다. Yb<sup>3+</sup>의 농도가 증가할수록 Tm<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>H<sub>1</sub> 준위의 형광 세기와 형광 수명이 모두 감소하는 현상으로부터 Tm<sup>3+</sup> → Yb<sup>3+</sup>의 에너지 전달이 일어남을 알 수 있으며, 구체적으로 791 nm의 광원에 의해 여기된 Tm<sup>3+</sup>:<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 준위에서 Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 준위로의 에너지 전달이 발생함을 의미한다.

한편, 이러한 에너지 전달의 기구로는 공명 비복사 천이(resonance transfer)에 의한 것과 기저 재료의 phonon이 참여한 phonon-assisted energy transfer 등이 있다.

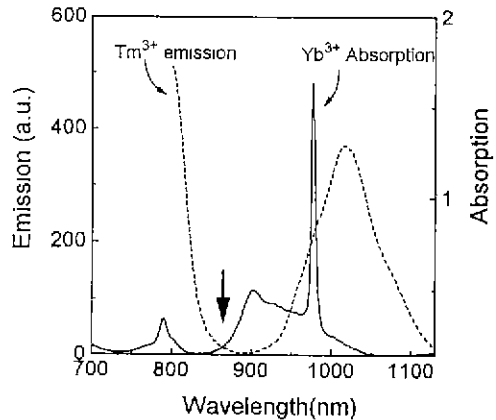
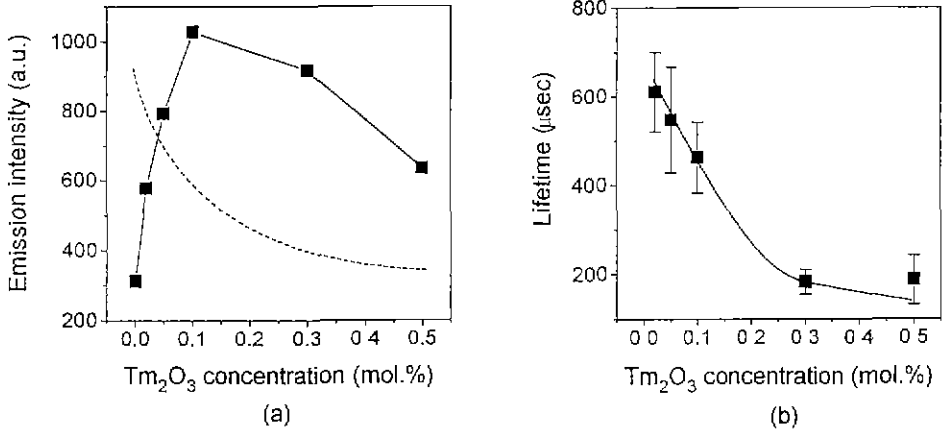


Fig. 6. Spectral overlap between Tm<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>H<sub>1</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> emission and Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> absorption.

전자의 경우는 에너지 전달이 일어나는 두개 준위간의 에너지가 비슷할 때 주로 일어나는 현상으로 두 이온들의 전자기파 함수가 겹쳐서(wave-function overlapping) 일어나는 교환 상호 작용(exchange interaction)과 전자기적 효과에 의해 일어나는 전자기적 상호 작용(electrostatic interaction)등이 있다<sup>11)</sup>. 이러한 공명 비복사 천이에 의한 에너지 전달 효율은 에너지를 전달해 주는 이온(donor)의 발광 스펙트럼(emission spectrum)과 에너지를 전달받는 이온(acceptor)의 흡수 스펙트럼의 겹침 정도에 비례하게 된다<sup>12)</sup>. Fig. 6은 Tm<sup>3+</sup>:<sup>3</sup>H<sub>4</sub>의 형광 스펙트럼과 Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>의 흡수 스펙트럼을 비교한 것으로 각각의 꼬리 부분에서 겹침이 일어남을 볼 수 있어 이러한 기구가 작용할 가능성이 있으나 그 정도는 미약할 것으로 예상된다.



**Fig. 7.** (a) Intensity change of  $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  emission (1020 nm) with  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  concentration when  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  content was fixed at 0.50 mol.%.  
 (b) Change in the  $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2}$  level lifetimes with  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  concentration at a fixed  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  content of 0.50 mol.%.

후자의 경우 즉, phonon-assisted energy transfer는 에너지 전달이 일어나는 두 준위간의 에너지차가 phonon에 의해 쉽게 흡수될 수 있는 범위일 경우에 일어날 수 있으며 이러한 기구가 일어날 확률은 식(1)과 같이 표시된다<sup>11)</sup>.

$$W_{\text{PAT}}(\Delta E) = W_{\text{PAI}}(0)e^{-\beta\Delta E} \quad (1)$$

여기에서,  $W_{\text{PAT}}$ 는 phonon-assisted energy transfer가 일어날 확률,  $\Delta E$ 는 두 이온의 에너지 준위간 에너지 차이를 각각 나타낸다. 또한,  $W_{\text{PAI}}(0)$ 는 기지 재료에 의해 결정되는 상수이며  $\beta$ 는 전자와 구조 격자간의 상호 작용 정도와 이러한 에너지 전달에 참여한 phonon의 성격에 의해 결정되는 상수이다. 본 시스템에서  $\text{Tm}^{3+} : {}^3\text{H}_4$  준위와  $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2}$  준위의 에너지 차이  $\Delta E$ 는 약  $707 \text{ cm}^{-1}$ 로서, calcium aluminate 유리의 phonon 에너지인  $800 \text{ cm}^{-1}$ 와 유사하여 phonon-assisted energy transfer가 매우 활발하게 일어날 것으로 판단된다.

한편,  $\text{Yb}^{3+}$ 의 여기는 이러한  $\text{Tm}^{3+}$ 으로부터의 에너지 전달에 의한 효과 이외에  $\text{Yb}^{3+}$  흡수대의 꼬리 부분이 미약하게나마 791 nm 파장 영역에 존재하므로  $\text{Yb}^{3+}$ 이 일부 직접 여기되는 경우도 생각할 수 있다. Fig. 7(a)는  $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  전이에 의한 형광 세기를  $\text{Tm}^{3+}$ 의 농도 증가에 대해 나타낸 것으로,  $\text{Yb}^{3+}$ 이 여기 광원에 의해 직접 여기될 경우,  $\text{Tm}^{3+}$ 의 농도가 증가할수록  $\text{Tm}^{3+}$ 으로의 에너지 전달이 활발해져  $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ 에 의한 형광 세기는 점선과 같이 계속적으로 감소해야 한다. 그러나 실제로 초기에는 증가했다가 다시 감소하는

경향을 나타낸다. 이러한  $\text{Yb}^{3+}$  형광의 변화 양상은 Fig. 2의  $\text{Tm}^{3+} : {}^3\text{H}_4$  준위에서의 형광 변화 양상과 유사함을 알 수 있다. 따라서,  $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2}$  준위에서 발생하는 형광 강도의 변화는  $\text{Tm}^{3+} : {}^3\text{H}_4$  준위로부터의 전이에 의해 발생하는 형광 강도의 변화로 설명될 수 있다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이  $\text{Tm}^{3+}$ 의 농도가 증가할수록  ${}^3\text{H}_4$  준위에서 발생하는 1450 nm의 형광 세기는 점차 증가하다가 최고점을 지난 후 감소한다. 초기에 형광의 세기가 증가하는 것은  $\text{Tm}^{3+}$ 의 농도가 높아질수록 기지 재료내  $\text{Tm}^{3+}$  이온의 수가 증가하여  ${}^3\text{H}_4$  준위의 전자 밀도가 증가하기 때문이다. 그러나  $\text{Tm}^{3+}$ 의 수가 증가하면 이온간의 거리가 가까워지며  $\text{Tm}^{3+}$ 의 경우 농도가 0.30 mol.%보다 커지게 되면 cross relaxation 현상으로 인해  ${}^3\text{H}_4$  준위의 전자 밀도가 감소하고 따라서 형광의 세기는 감소하게 된다<sup>6,13)</sup>.

### 4.3. $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 에너지 전달

Fig. 1에서 볼 수 있듯이  $\text{Yb}^{3+}$ 은 약 857~1068 nm에 걸친 넓은 흡수대를 가지며 에너지 준위가 간단하여 주로 다른 이온에게 에너지를 전달하여 주는 이온(donor 또는 sensitizer)의 역할을 한다. 한편,  $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  전이에 의한 약 1020 nm 파장의 에너지는  $\text{Tm}^{3+}$ 이  ${}^3\text{H}_4$ 로부터  ${}^1\text{G}_4$ 까지 전이하는데 필요한 에너지와 일치한다. 따라서,  $\text{Yb}^{3+}$ 에서  $\text{Tm}^{3+}$ 으로 에너지 전달이 일어나면 상향 전이 현상을 통한 청색광 발생의 상위 준위인  $\text{Tm}^{3+} : {}^1\text{G}_4$  준위까지의 전이가 가능하다.

Fig. 7은  $\text{Yb}^{3+}$ 의 농도가 고정됐을 때 농도 변화에 따

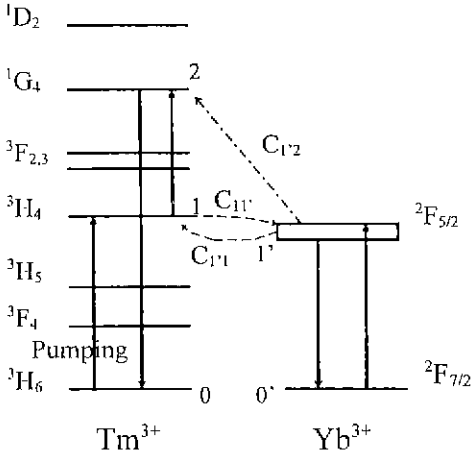


Fig. 8. Suggested upconversion mechanism in Tm<sup>3+</sup> / Yb<sup>3+</sup> codoped calcium aluminate glass.

른 Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 준위의 Tm<sup>3+</sup>의 형광 세기 및 형광 수명의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 7(b)에서 볼 수 있듯이 Tm<sup>3+</sup>의 농도가 증가함에 따라서 그 형광 수명이 감소하고 있어 Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 준위에서 Tm<sup>3+</sup>으로의 에너지 전달이 일어났음을 알 수가 있다. 이러한 에너지 전달에는 Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>와 Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>1</sup>G<sub>4</sub>의 전이를 통한 전달과 Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>에서 Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>5</sub>로의 전달이 있을 수 있으며, 전자의 경우는 Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>5</sub> 준위의 전자를 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 준위까지 천이 시킴으로써 결과적으로 상향 전이 현상을 일으키게 하는 에너지 전달 기구이다.

4.4. 청색 상향 전이 현상의 효율

791 nm의 여기광원을 사용했을 때 나타나는 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 시스템에서의 청색 상향 전이 현상을 나타내면 다음과 같다. 먼저, 여기광에 의해 Tm<sup>3+</sup> 이온이 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 준위로 직접 여기되고, Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>의 에너지 전달에 의해 Yb<sup>3+</sup>이 여기된다. 여기된 Yb<sup>3+</sup>에서 발생하는 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>에 의한 에너지를 Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 준위에 있던 전자가 흡수하여 Tm<sup>3+</sup> : <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 준위까지 천이되고, 이것이 다시 바닥 준위로 떨어지면서 청색의 형광을 방출하게 된다(Fig. 8).

이러한 상향 전이 기구를 정상 상태(steady state)에서의 이론적인 속도식(rate equation)을 사용하여 나타내면 다음과 같다. 여기에서 나타나는 각 준위들의 기호는 Fig. 8에 도시하였다.

$$n_1' = \phi_{791} \sigma_1 N_{Tm} - C_{11} n_1 N_{Yb} + C_{11} n_1 N_{Tm} - C_{12} n_1 n_1 - \tau_1^{-1} n_1 = 0$$

$$n_2' = C_{12} n_1 n_1 - C_{21} n_2 N_{Yb} - \tau_2^{-1} n_2 = 0$$

$$n_{1'}' = C_{11} n_1 N_{Yb} - C_{11} n_1 N_{Tm} - C_{12} n_1 n_1 + C_{21} n_2 N_{Yb} - \tau_{1'}^{-1} n_{1'} = 0$$

여기서  $\phi_{791}$ 은 여기광원의 세기(W),  $\sigma_1$ 은 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 준위의 흡수 단면적,  $n_i$ 는 i준위의 전자수,  $C_{ij}$ 는 i준위와 j준위간의 에너지 전달 속도 상수,  $N_{Tm}$ 과  $N_{Yb}$ 은 Tm<sup>3+</sup>과 Yb<sup>3+</sup> 이온의 갯수, 그리고  $\tau_i$ 는 i준위에서의 형광 수명(lifetime)을 각각 나타낸다. 이러한 속도식을 얻기 위해서는 몇가지 가정이 필요하다. 우선, stimulated emission 효과는 무시하였고, Tm<sup>3+</sup>의 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 준위와 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 준위에서의 천이는 고려하지 않았으며, 그리고 상향 전이 현상을 일으키기 위한 에너지 전달 과정 이외에 타 에너지 준위간의 에너지 전달 효과는 무시하였다. 한편, 특정 준위에서의 형광 세기(emission intensity : I<sub>i</sub>)는 해당 준위에서의 전자수(n<sub>i</sub>)와 다음과 같은 관계를 가지고 있다.

$$I_i = h\nu_{i0} W_{i0} n_i$$

여기서  $\omega_{i0}$ 는 i준위와 바닥 준위 간의 에너지 차이에 해당하는 주파수를,  $W_{i0}$ 는 i준위에서 바닥 준위로의 천이 확률을 나타내고 있다. 이러한 관계식을 이용하여 Wright<sup>14)</sup>와 같은 방법으로 상향 전이에 의한 형광 세기를 구하여 보면 다음과 같다.

$$I_{880} = h\nu_{880} W_{880} \left( \frac{C_{12}}{C_{21} N_{Yb} + \tau_2^{-1}} \right) \left\{ \frac{\phi_{791} \sigma_1 N_{Tm} (C_{11} N_{Yb})^2 (C_{11} N_{Tm} + \tau_1^{-1})}{C_{11} N_{Tm} \tau_1^{-1} + C_{11} N_{Yb} \tau_1^{-1} + \tau_1^{-1} \tau_{1'}^{-1}} \right\}^2$$

위식에서 알 수 있듯이 791 nm로 여기했을 경우, 상향 전이 현상에 의해 나타나는 480 nm의 형광 세기는 여기광원의 세기( $\phi_{791}$ )의 제곱에 비례함을 알 수 있어, Fig. 4의 실험 결과와 일치함을 확인할 수 있다. 또한, Tm<sup>3+</sup> 이온 농도의 제곱에 비례하고 Yb<sup>3+</sup> 이온 농도에 선형적으로 비례하는 것을 알 수 있어서, Tm<sup>3+</sup> 농도 변화에 더 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>이 복합 첨가된 calcium aluminate 유리를 800 nm대의 여기광을 이용하여 여기하여 청색 상향 전이 현상(480 nm)을 발견하였다. 최대의 청색형광을 얻기 위한 최적 조성은 0.30 mol.% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.50 mol.% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>였으며 실제 최적의 여기가 일어나는 파장은 791 nm로 밝혀졌다. 이러한 청색 상향 전이 현상은 Tm<sup>3+</sup>이 791

nm의 여기광을 흡수한뒤 Yb<sup>3+</sup>으로 에너지를 전달하고, Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 천이에 의해 발생하는 에너지를 다시 Tm<sup>3+</sup>이 흡수하여 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 준위까지 천이된뒤 이로부터 바닥 준위로 천이되면서 480 nm의 청색 형광이 발생하였다. 이러한 상향 천이 현상을 이론적인 속도식을 통하여 분석한 결과, 광자(photon)가 두개 필요한 이단계 기구임을 증명하였고 이는 실험 결과와 일치하였다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구(941-0800-015-2)의 지원에 의해 수행되었습니다.

### REFERENCES

1. H. Toratani, "New Glass for upconversion," *New Glass*, **5**(2), 195-205 (1990).
2. F.W. Ostermayer, Jr., J.P. van der Ziel, H.M. Marcos, L.G. Van Utert, and J.E. Geusic, "Frequency Upconversion in YF<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>," *Phys. Rev. B*, **3**(8), 2698-2705 (1971)
3. L.F. Johnson, H.J. Guggenheim, T.C. Rich, and F.W. Ostermayer, "Infrared-to-Visible Conversion by Rare-Earth Ions in Crystals," *J. Appl. Phys.*, **43**(3), 1125-1137 (1972).
4. D.C. Yeh and W.A. Sibley, "Efficient frequency upconversion of Tm<sup>3+</sup> ions in Yb<sup>3+</sup> doped barium-thorium fluoride glass," *J. Appl. Phys.*, **63**(9), 4644-4650 (1988).
5. D.C. Hanna, R.M. Percival, I.R. Perry, R.G. Smart, J.E. Townsend, and A.C. Tropper, "Frequency upconversion in Tm and Yb: Tm-doped silica fibers," *Optics Comm.*, **78**(2), 187-194 (1990).
6. X. Zou and T. Izumitani, "Fluorescence mechanisms and dynamics of Tm<sup>3+</sup> singly doped and Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> doubly doped glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 58-67 (1993).
7. X. Zou, and H. Toratani, "Dynamics and mechanisms of up-conversion processes in Yb<sup>3+</sup> sensitized Tm<sup>3+</sup>- and Ho<sup>3+</sup>-doped fluoroaluminates glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **181**, 87-99 (1995).
8. E.V. Uhlmann, M.C. Wemberg, N.J. Kreidl and A.A. Goktas, "Glass-Forming Ability in Calcium Aluminate-Based Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(2), 449-453 (1993).
9. J.R. Armitage, "Introduction to glass fibre 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.
10. K. Hirao, S. Tanabe, S. Kishimoto, K. Tamai and N. Soga, "UV and blue upconversion in Tm<sup>3+</sup>-doped fluoroaluminates glass by 0.655 μm excitation," *J. Non-Cryst. Solids*, **135**, 90-93 (1991).
11. R. Reisfeld and C.K. Jorgensen, "Energy Transfer," pp. 157-194 in *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
12. D.L. Dexter, "A theory of Sensitized Luminescence in Solids," *J. Chem Phys.*, **21**(5), 836-850 (1953).
13. 조우영, 허중, "Tm<sup>3+</sup>과 Ho<sup>3+</sup>이 복합 첨가된 Ge-Ga-S계 유리의 형광 발진 특성 및 에너지 전달 기구," *요업학회지*, **33**(4), 425-431 (1996).
14. J.C. Wright, "Up-conversion and Excited State Energy Transfer in Rare-Earth Doped Materials," *Top. Appl. Phys* **15**, 239-295 (1976).