

희토류 원소의 복합첨가에 의한 fluoride 유리에서의 청색 상향전이현상

류 선 윤

선문대학교 재료·금속공학부
(1999년 8월 13일 접수)

Co-doping Effects on the Blue Up-conversion Characteristics of Fluoride Glasses

Sun-Youm Ryou

Division of Materials and Metallurgical Engineering, Sun-Moon University, Asan 336-840, Korea
(Received August 13, 1999)

초 록

희토류 원소를 첨가한 유리의 up-conversion 현상은 여기 광원으로 고출력의 적외선 반도체 laser를 이용할 수 있기 때문에 효율을 높일 수 있다면 실용적인 단파장 laser 광원으로 사용이 유력시되고 있다. 본 연구에서는 고효율 up-converter 개발을 위하여 phonon energy가 상대적으로 낮은 fluoride 유리를 희토류 원소들을 복합 첨가하여 제조하고, 이에 수반되는 물리 화학적 성질들을 측정하였으며 희토류 원소 첨가에 의한 광학적 현상을 연구하였다. 5가지 희토류 원소들을 복합 첨가한 10가지 종류의 fluoride 유리들을 제조하여 유리화, 전이온도, 밀도, 화학적 내구성, 경도, 굴절률 등의 기본적인 유리의 물성들을 분석을 하였으며, 복합 첨가된 희토류에 의한 energy 준위간의 흡수 현상과 800 nm대의 pumping source를 이용하여 형광특성을 측정하였다. 희토류 복합 첨가 조성들 중, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 가 복합 첨가된 ZBLAN 유리에서 청색대(480 nm)의 형광을 얻었으며, 청색 상향전이 현상이 가장 효율적으로 일어나기 위한 본 실험의 유리 조성 범위에서 최적의 첨가 조성은 0.3 mol% TmF_3 , 1 mol% YbF_3 임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Up-conversion of rare-earth element added glass is promising area for short wavelength laser source by utilizing high power semiconductor infra-red laser if the efficiency can be increased by proper method. In this study, relatively low phonon energy fluoride glasses were prepared by co-doping rare-earth elements to realize the high efficiency up-converter. The physical, chemical, and optical properties of co-doped fluoride glasses were measured. 10 combinations of 5 different rare-earth fluoride elements doped samples were prepared and their transition temperatures, chemical durability, density, hardness, refractive index, absorption, fluorescence, and fluorescence lifetime were measured. 480 nm wavelengths blue up-conversion was found in the $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped glass sample with 800 nm laser source and the optimum composition for the most efficient blue up-conversion was found from the glass sample with 0.3 mol% TmF_3 and 1 mol% YbF_3 .

Key words : Fluoride Glass, Fluorescence, Up-conversion, Rare-earth element, Co-doping

1. 서 론

능동적 광 재료로 유리재료의 활용 중, up-converter는 입사된 빛을 흡수하여 보다 짧은 파장을 방출시키는 것으로, 일반적으로는 적외선을 여기 광원으로 사용하여 가시광선을 얻는 수단으로 사용되어 단파장 laser 개발을 목적으로 연구되고 있다.¹⁾ 단파장 laser, 특히 500 nm 이하의 청색대의 laser는 488 nm를 내는 Ar^+ laser가 있으나 기체 laser인 관계로 부피가 매우 커서 소형화하고 있는 첨단 소자에 적용하기 곤란하여 활용성이 우수한 고체 laser 개발이 필요하다.

현재까지 up-conversion은 Pr^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , 및 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 등이 첨가된 system에서 보고되었다.²⁻²²⁾ 여기에서 언급한 희토류 원소들 중 일부를 살펴보면, Er^{3+} 는 410, 550, 650 nm

에서 형광을 나타내며 효율이 높아 많은 연구가 이루어졌다.²⁾ 이중 550 nm의 형광강도가 가장 강하며 여러 가지 여기 방법을 통하여 상향전이가 가능한 ion이다. 특히 Yb^{3+} 를 함께 첨가했을 때 강한 형광을 얻을 수 있으나 파장이 짧은 410 nm의 형광을 얻기 어렵다.³⁾

Tm^{3+} 는 다른 ion에 비해 energy 구조가 단순하고, energy 준위간 간격이 비교적 넓어 여기된 전자가 재료 내부에 흡수되지 않고 빛으로 방출될 가능성이 높으며 360, 450, 480, 670 nm등에서 형광이 주로 나타난다.^{4,5)} Tm^{3+} 가 단일 첨가된 경우 약 650~680 nm 여기 광원 사용 시 두 단계에 걸쳐 흡수될,⁶⁻⁸⁾ 또는 1060 nm의 여기 광원을 사용한 경우 세 단계에 걸쳐 흡수하여⁶⁾ 청색 형광을 만들어 낸다. 한편, 가시광선 영역의 laser를 만드는 데 있어 여기 광원의 크기나 경제성도 laser 자체와 함께 고려되어야 하므로, 가

급적 현재 상용화되어 있는 고출력의 반도체 laser를 사용할 수 있는 것이 가장 바람직하다고 할 수 있다. 그러나, 위에 언급된 두 파장 대역 모두 현재 상용화된 반도체 laser를 구하기 어렵고 출력도 낮아 그 실현성이 낮다. Tm^{3+} 와 Yb^{3+} 가 복합 첨가된 경우는 Yb^{3+} 를 약 980 nm 대역의 여기 광원으로 여기 시켜 Yb^{3+} 에서 발생하는 약 1020 nm의 형광을 이용하여 상향전이 효율의 증대를 기대한 것이나,^{5,7,9-12,24)} 여기 광원으로(980 nm) 상용화된 고출력의 반도체 laser를 사용할 수 있는 반면 3번의 흡수를 거쳐야 하는 단점이 있다. 980 nm 대역이외에 현재 고출력을 얻을 수 있는 반도체 laser의 파장대역으로 800 nm 대역이 있다. 이 파장 대역은 Tm^{3+} 가 약 790 nm 부근에 흡수 대역을 가지고 있어 Tm^{3+} 를 비교적 높은 준위(3H_4)까지 여기 시키는 동시에 여기 된 중간 준위에서 상향전이가 현상이 일어나는 상위 준위(1G_4)까지 필요한 energy를 Yb^{3+} 와 같은 다른 ion에서 전달받을 수 있다면 2 단계의 상향전이가 현상이 가능하게 되어, 3 단계의 흡수가 필요한 980 nm 여기 광원의 경우에 비해 높은 효율을 기대할 수 있다.

Up-conversion은 희토류 원소뿐만 아니라 기지 재료(host materials)의 선택도 중요하다. 상향전이를 위한 기지 재료로는 silicate,^{6,13-15)} borate,¹⁴⁾ tellurite,¹⁶⁾ aluminate,^{7,18)} 및 fluoride^{2,3,10-12,17-23,25)} 유리등이 있다. 여기 상태의 전자는 빛의 형태로 방출되는 것뿐만 아니라 일부는 기지 재료의 진동 energy로 흡수되어 버리기 때문에 기지 재료의 phonon energy가 작을수록 multi-phonon relaxation에 의한 non-radiative loss가 작아, 높은 energy의 photon을 방출할 수 있는 확률(radiative transition probability)이 높아져 효율이 증가하게 되는데, fluoride 유리 등 비산화물 유리들의 phonon energy가 상대적으로 낮아서 효율이 매우 우수하다.^{4,19,25,26)} 따라서 fluoride 유리는 상향전이 소자의 기지(host)로 적합한 물질이라 할 수 있다. 반면 fluoride 화합물들은 원료 시약 및 용융 과정에서 산소 및 수분에 대한 반응성이 높아 fluoride 유리의 제조 및 취급 어려움에 더욱이 희토류 원소들을 첨가하였을 때의 물리 화학적 현상에 대한 연구는 초보적인 단계에 머물고 있다. 따라서 up-conversion 소자의 제조기술 확보와 더불어 희토류 원소의 첨가에 의한 물리 화학적 현상에 대한 이해와 연구가 필요하다.

2. 실험방법

2.1. fluoride 유리의 제조

시약의 평량, 용융 등의 모든 과정을 99.99% 질소 gas (N_2)로 채워진 glove-box 내에서 실시하였다. 기본조성으로 여러 가지 fluoride 유리들 중 비교적 안정성이 뛰어나고 제조가 용이한 ZBLAN(ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF) 계열의 유리를 선택하였다. DyF_3 , ErF_3 , TbF_3 , TmF_3 , 및 YbF_3 의 5 가지 희토류 원소들을 복합첨가하기 위하여 10가지 조합의

Table 1. Compositions of the Glass Samples (mol%)

	ZrF ₄	BaF ₂	LaF ₃	AlF ₃	NaF	DyF ₃	ErF ₃	TbF ₃	TmF ₃	YbF ₃
DE11	53	20	3	2	20	1	1			
DTb11	53	20	3	2	20	1		1		
DTm11	53	20	3	2	20	1			1	
DY11	53	20	3	2	20	1				1
ETb11	53	20	3	2	20		1	1		
ETm11	53	20	3	2	20		1		1	
EY11	53	20	3	2	20		1			1
TT11	53	20	3	2	20			1	1	
TbY11	53	20	3	2	20			1		1
TmY11	53	20	3	2	20				1	1
YOT0	53	20	4	3	20					
YOT01	53	20	3.94	2.96	20				0.1	
YOT02	53	20	3.89	2.91	20				0.2	
YOT03	53	20	3.83	2.87	20				0.3	
YOT05	53	20	3.71	2.79	20				0.5	
YIT001	53	20	3.42	2.57	20				0.01	1
YIT005	53	20	3.40	2.55	20				0.05	1
YIT01	53	20	3.37	2.53	20				0.1	1
YIT03	53	20	3.26	2.44	20				0.3	1
YIT05	53	20	3.14	2.36	20				0.5	1
Y0IT03	53	20	3.77	2.83	20				0.3	0.1
Y03T03	53	20	3.66	2.74	20				0.3	0.3
Y05T03	53	20	3.54	2.66	20				0.3	0.5
Y2T03	53	20	2.69	2.01	20				0.3	2
YIT0	53	20	3.43	2.57	20					1

(99.9% ZrF₄, 99.9% DyF₃, 99.99% ErF₃, 99.99% TbF₃, 99.99% TmF₃, 99.9% YbF₃ Aldrich Chem. Co., 99% BaF₂, 99.9% LaF₃, 99.9% AlF₃ Acros Organics, 99.8% NaF J. T. Baker Inc. 제품을 사용)

조성을 아래의 식에 의하여 제조하였으며 구체적인 조성은 Table 1에 보였다.

$$53ZrF_4-20BaF_2-3LaF_3-2AlF_3-20NaF-xAF_3-(2-x)BF_3 \text{ (mol\%)}$$

10가지 조합의 조성들중 청색상향전이 성질이 가장 우수한 TmF_3 - YbF_3 계열을 기본 조성으로 다음의 조성식에 의하여 15 개의 sample들을 만들었다.

$$53ZrF_4-20BaF_2-\frac{1}{7}(7-x-y)$$

$$(4LaF_3-3AlF_3)-20NaF-xTmF_3-yYbF_3 \text{ (mol\%)}$$

각 시약들을 10 g batch로 측량하여 백금 도가니와 뚜껑을 사용하여 전기로(Carbolite Electric Furnace, CSF 1200)에서 10°C/min의 속도로 600°C까지 승온 후 30 분간 유지, 다시 10°C/min의 속도로 950°C까지 가열 후 10 분간 유지하였다. 용융된 유리는 유리 전이온도 전후로 예열된 (~260°C) graphite mold에 부어 서냉 하여 sample을 제조하였다. 광 특성 측정을 위한 시편들은 10×10 (cm)의 크기로 절단 후 diamond paste (Struers, 1 μm)를 사용하여 연마하였다.

2.2. 기본 물성 측정

제조한 시편들의 유리 형성을 확인하기 위하여 X-선 회절 실험을 하였다. Cu Kα 선을 이용하여 X-선 회절 분석기(Shimadzu, XD-1)를 사용하여 10 deg/min의 scan 조건으로 10°~70°(2θ)의 측정 범위에서 확인하였으며, 경도는 Vickers micro-hardness indenter (Zwick Gmbh. & Co., Model 3212)를 이용 30 초, 1 kg의 load로 측정하였으며, 6회 측정하여 최고 및 최저 값을 제외한 4번의 평균값을 취하였다.

Fluoride유리는 수분에 특히 많은 영향을 받는 관계로 증류수내에서의 무게 감소를 측정하였다. 육면체 형태의 시편을 상온의 증류수속에서 48 시간 경과 후 무게 감소를 측정하여 면적 대비 무게 감소를 계산하였다. 기지 재료의 굴절률을 측정하기 위하여 희토류가 첨가되지 않은 시편(YO TO)을 589.3 nm 파장에서 Abbe 굴절계(ATAGO, 4T)를 사용하여 측정하였다. 유리의 열적특성(유리 전이온도, 결정화 온도)은 유리 형성능력 및 최종 실용화에 있어 매우 중요한 성질이다. 유리전이온도(T_g), 결정화 온도(T_x) 등은 TA Instruments사의 DSC 2910 시차 열분석기(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 20~600°C 범위에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다. 한편 밀도(ρ)는 Archimedeian technique (ASTM C2D)에 의하여 0.1 mg단위까지 무게를 측정하여 계산 하였다.

2.3. 흡수 spectrum 측정

첨가된 희토류 ion의 energy 준위를 확인하기 위해 Perkin Elmer Lambda 19 UV/VIS/NIR spectrophotometer를 사용하여 190~2500 nm의 파장 범위에서 흡수 spectrum을 측정하였으며, 일부 sample들은 200~1200 nm의 파장 범위에서 Shimadzu UV-160A uv-visible spectrophotometer로 측정하였다.

2.4. 형광 spectrum 및 형광수명 측정

희토류 ion의 형광 spectrum 및 형광수명을 측정하기 위하여 Ar⁺ ion laser로 구동되는 tunable Ti-sapphire laser로부터 측정 파장대역의 여기 광원을 얻고, 이를 50 Hz의 chopper를 통해 시편에 조사시켰다. 이때 여기 광의 밀도를 높이기 위하여 lens로 입사 beam의 직경을 조절하여 시편에

초점을 맞추었다. 측정 시 나타나는 형광은 ¼ m monochromator를 통해 detector로 전달되고 여기서 감지된 신호는 lock-in amplifier를 통해 computer로 전달 기록되었다. Detector는 측정 범위에 따라 photo-multiplier tube(PMT), Si, InSb, InGaAs PIN diode, pyroelectric detector 등을 사용하였으며 pump beam의 입사를 막기 위하여 monochromator와 detector 사이에는 filter를 사용하였다. 모든 측정은 실온에서 수행하였으며 monochromator와 detector사이의 파장 보정은 He-Ne laser를 사용하였다. 형광수명의 경우, detector에서 감지된 신호를 Hewlett-Packard 54501A oscilloscope로 전달하여 여기에서 신호의 decay curve를 얻고, 신호의 1/e-folding time을 측정하였다. 여기 광원의 세기는 Molecron PM3 detector를 사용하여 측정하였다.

3. 결 과

3.1. 유리 상태

시약 자체가 분홍빛인 ErF₃을 포함한 시편의 경우만 약간의 분홍빛을 보이는 이외에 다른 sample들은 육안 관찰시 결정이 없는 무색의 유리였다. Fig. 1은 ETb11 시편의 X-ray 회절 실험 결과로서, 일반적인 유리 상태에서 보이는 전형적인 diffuse pattern을 나타내고 있다. 다른 조성의 유리 시편들도 유사한 유리 상태를 보여주었다. DyF₃, ErF₃, TbF₃, TmF₃, 및 YbF₃의 5가지 희토류 원소들을 복합 첨가한 10개 조성의 시편들의 경우, 용융성은 실험조성범위에서 매우 우수한 것으로 나타났다.

3.2. 기본 물성

Table 2에 10가지 조성 유리들의 Vickers 미소경도(H_v)와 화학적 내구성을 나타내었다. 경도의 경우 TmF₃가 첨가된 시편이 낮은 값을, YbF₃가 함유된 경우 높아지는 경향을 보였다. Tm³⁺ ion의 경우 crystal ionic radius²⁷⁾가 0.87 Å으로 첨가시킨 희토류 ion들 중 crystal ionic radius가 가장 작았으며 Yb³⁺ ion의 경우가 0.93 Å으로 crystal ionic radius가 가장 큰 값을 갖는다. 첨가된 2종류 희토류 원소의 평균 crystal ionic radius를 이용하여 대략의 경향을 보면 평균반경이 증가할수록 경도가 완만히 상승함을 알 수 있었다. (Fig. 2) 또한 화학적 내구성의 경우, fluoride 유리들 중 수분에

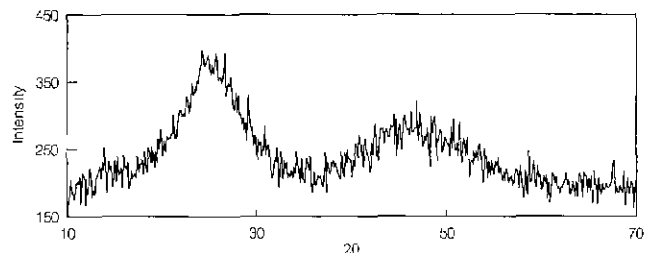
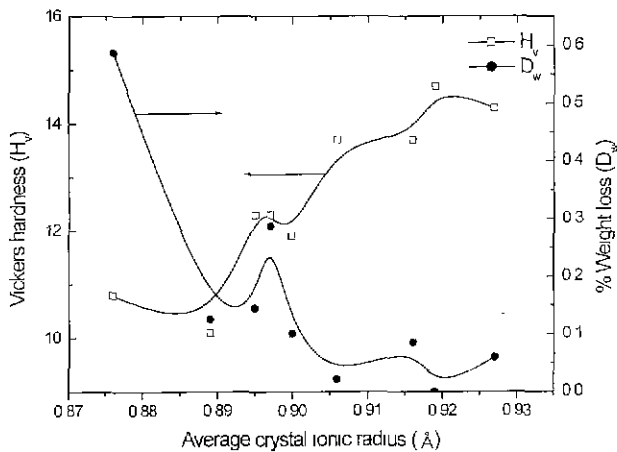


Fig. 1. XRD pattern of ETb11 glass sample. (CuKα, 30 mA, 30 kV).

Table 2. Vickers Micro-Hardness(H_v) and Chemical Durability of the Glass Samples Measured

	H_v (GPa)	D_w (% weight loss)
DE11	12.3	0.1453
DTb11	13.7	0.0850
DTm11	10.1	0.1258
DY11	14.7	0
ETb11	13.7	0.0211
ETm11	10.8	0.5878
EY11	14.5	0.1121
TT11	12.3	0.2873
TbY11	14.3	0.0591
TmY11	11.9	0.1006

**Fig. 2.** Vickers micro-hardness (H_v) and chemical durability (% weight loss) of samples measured as a function of average crystal ionic radius.

비교적 강한 것으로 알려진 ZBLAN 계열의 fluoride 유리에 희토류 ion들을 첨가하였음에도 상대적으로 우수한 화학적 내구성을 보여주고 있다. 이 역시 평균반경 대비 % weight loss를 고려한 결과 평균 반경이 증가할수록 % weight loss가 감소하는 경향을 보였다. 경도와 화학적 내구성의 경우, 첨가되는 희토류 ion들의 crystal ionic radius가 증가할수록 우수한 성질을 갖는 것으로 생각된다. 희토류 원소를 첨가하지 않은, 본 실험의 기본 조성인 ZBLAN 유리(Y0T0)의 굴절률을 589.3 nm (n_D)의 파장에서 측정된 결과 1.5171로 나타났다. 이 굴절률 값은 비슷한 조성에서 측정된²⁸⁾ 1.512 ~ 1.533의 범위에 존재하였다.

Table 3에 본 실험에서 만든 25 개 조성 유리의 유리 전이 온도(T_g), 결정화 온도(T_x), 및 용융 온도(T_f), $\Delta T(=T_x-T_g)$, 및 밀도를 나타내었다. ΔT 는 thermal stability로 fibering 등의 유리 성형시 작업의 난이도를 나타내는 척도나 결정화하지 않고 유리화 되는 유리의 안정도로 활용되고 있다.²⁹⁾ 단 결정화 온도의 경우, 발열 peak의 extrapolated line과의 교점

Table 3. Glass Transition Temperature(T_g), Crystallization Temperature(T_x), Melting Temperature(T_f), Thermal Stability($T=T_x-T_g$) ($^{\circ}C$), and Measured Density(ρ) of the Glass Samples

	T_g	T_x	T_f	T	(g/)
DE11	275	348	483	73	4.3611
DTb11	281	348	480	67	4.3793
DTm11	273	338	484	65	4.3632
DY11	276	348	487	72	4.3559
ETb11	273	340	486	67	4.3404
ETm11	275	348	487	73	4.3783
EY11	276	351	486	75	4.3641
TT11	273	330	485	57	4.3677
TbY11	273	337	486	64	4.3658
TmY11	268	338	489	70	4.3841
Y0T0	276	345	442	69	4.3140
Y0T01	276	349	443	73	4.3425
Y0T02	274	347	444	73	4.3178
Y0T03	271	348	441	77	4.3153
Y0T05	271	349	443	78	4.3213
Y1T001	276	345	443	69	4.3413
Y1T005	274	345	444	71	4.3447
Y1T01	275	348	443	73	4.3510
Y1T03	273	348	445	75	4.3667
Y1T05	273	338	445	65	4.3586
Y01T03	271	328	440	57	4.2871
Y03T03	273	351	445	78	4.2983
Y05T03	272	351	440	79	4.3024
Y2T03	275	343	446	68	4.3522
Y1T0	276	337	445	61	

을 assign하였다. 열적 특성온도들의 경우 첨가된 희토류 ion들에 의한 어떤 특정한 경향도 나타나지 않고 있으며 기본조성인 Y0T0와 비슷한 특성을 보였다.

3.3. 희토류 복합 첨가 조성의 형광spectra

Fig. 3은 DyF_3 , ErF_3 , TbF_3 , TmF_3 , 및 YbF_3 의 5가지 희토류 ion들을 복합 첨가한 10 개 조성을 791과 980 nm excitation pumping source로 측정된 형광spectra를 나타낸 것이다. 이들은 각기 다른 시편두께, 측정장비 setting 등으로 인하여 각각의 peak에 대하여 integration후 normalization 하였다. 10 개의 조성들 중 791 nm excitation에서는 7 개의 조성, 980 nm excitation에서는 8 개의 조성에서 가시광선 범위의 형광이 방출됨을 확인하였다. 이들 중 청색 파장인 480 nm의 형광은 TmY11 sample에서 791과 980 nm의 여기 광원에서 모두 관찰되었으며, TbY11 시편에서는 980

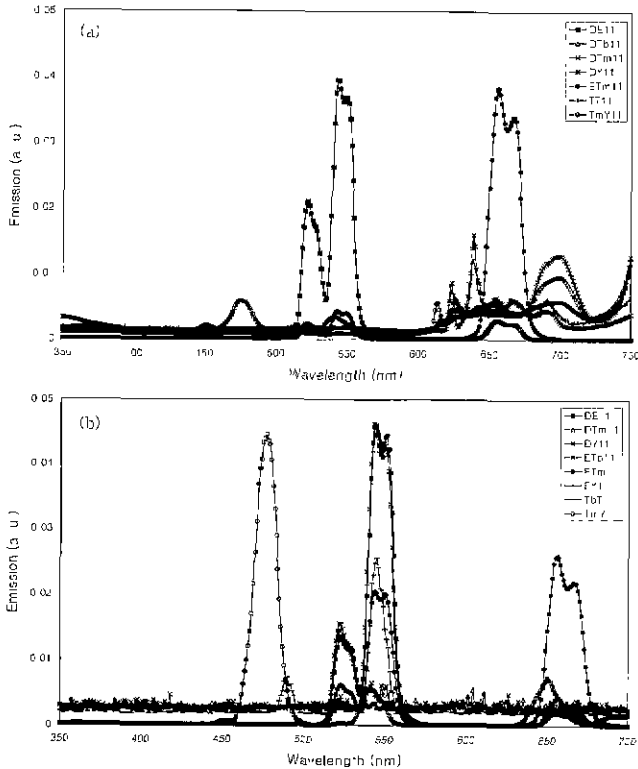


Fig. 3. Fluorescence spectra of various co-doped fluoride glasses with (a) 791 nm and (b) 980 nm excitation in the wavelength ranges of 350~750 nm and 350~700 nm respectively.

nm의 여기 광원 사용 시 490 nm의 형광이 나타났으나 Tm Y11에 비해 상대적으로 미미하였다.

3.4. 흡수 spectrum 측정

Fig. 4는 TmF₃와 YbF₃가 각각 (a)0.3 mol%, (b)1 mol% 단일 첨가된 시편들의 흡수 spectrum을 나타낸 것이다. 또한 Fig. 5는 TmF₃와 YbF₃가 복합 첨가된 흡수 spectrum으로 각각의 흡수 peak들은 기저 상태의 희토류 ion이 여기됨에 의한 것이며 희토류 원소내에 존재하는 energy 준위의 위치를 나타내는 term symbol로 표시한다. 즉, 각 흡수대의 파장으로부터 energy 준위의 위치를 알 수 있으며 흡수대의 면적은 여기광의 흡수 정도를 나타낸다. 각 천이에 해당하는 energy 준위들은 기존의 연구³⁰⁻³²를 바탕으로 Fig. 6과 같이 표시하였다. 이러한 희토류 ion의 energy 준위의 위치와 폭은 기저 재료의 종류에 따라서 미소하게 변화하는데, 이것은 희토류 ion이 기저 재료 내에 존재하게 될 때 주위 원자들의 crystal field 또는 ligand field가 기저 재료의 구성 원소에 따라 변하기 때문이다. Tm³⁺의 경우 각 준위의 위치를 ZBLALi 유리³⁰와 acid solution^{31,32}에 대하여 Table 4에 비교해본 결과 상당히 유사한 값을 갖고 있음을 알 수 있다. 단 흡수 peak의 모양이 대칭적이지 못하기 때문에 energy 준위의 위치는 peak의 정점에 해당하는 파장을

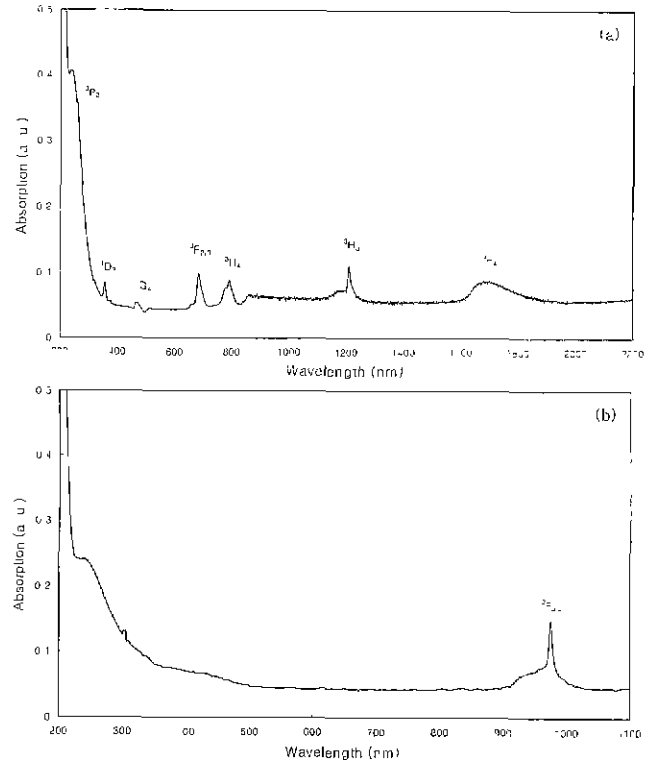


Fig. 4. UV/VIS/NIR absorption spectra of (a) 0.3 mol% TmF₃ and (b) 1 mol% YbF₃ doped fluoride glasses in the wavelength ranges of 200~2200 nm and 200~1100 nm respectively.

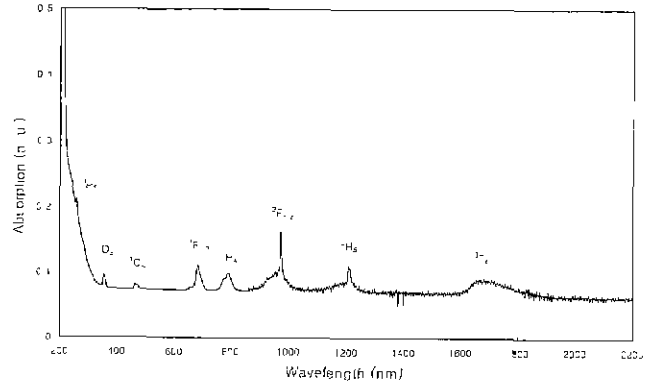


Fig. 5. UV/VIS/NIR absorption spectrum of 0.3 mol% TmF₃-1 mol% YbF₃ co-doped fluoride glasses in the wavelength range of 200~2200 nm.

사용하였다. 또한 3P₂의 경우, absorption spectrum 보다 더욱 정밀한 excitation spectrum으로 분석 시에만 나타나는 peak이나³⁰ 본 연구의 absorption spectrum에 약간의 peak이 보여 표시는 했으나 energy 준위 diagram에서는 제외하였다. 이러한 흡수 spectrum을 통해 Tm³⁺의 흡수 대역은 3H₄ 준위의 790 nm, 3H₅ 준위의 1211 nm등이며, Yb³⁺는 2F_{5/2} 준위의 975 nm 파장에서 가장 강한 흡수를 나타내었고, 특히 898~1028 nm에 이르는 넓은 흡수대를 가지는 것을 확인하였다. 따라서 YbF₃-TmF₃가 복합 첨가된 fluoride유리에

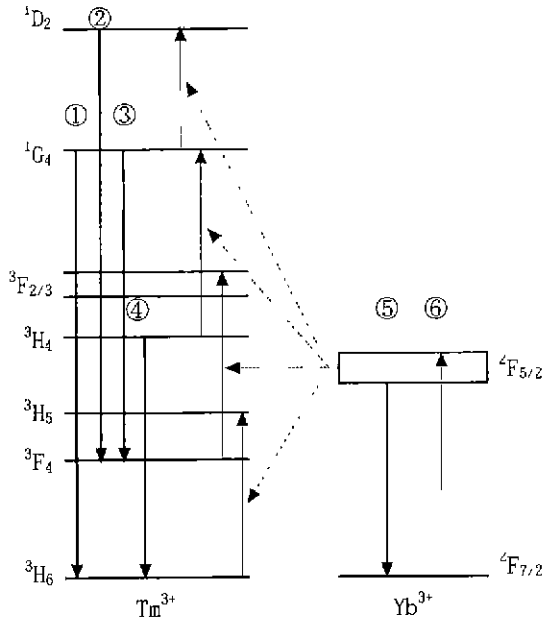


Fig. 6. Energy level diagram of Tm^{3+} and Yb^{3+} ,³⁰⁻³²⁾ and up-conversion procedure excited by 980 nm : ① 480 nm, ② 450 nm, ③ 650 nm, ④ 800 nm, ⑤ 1020 nm, ⑥ 980 nm.^{5-7,9-12,24)}

Table 4. Energy Levels of Tm^{3+} in ZBLAN Glass Compared with ZBLANLi Glass³⁰⁾ and Acid Solution^{31,32)}

level	ZBLAN(nm)	ZBLALi(nm)	solution(nm)
3P_2	260	260	261
1D_2	357	357	357
1G_4	464	467	468
3F_2	654	658	662
3F_3	684	683	690
3H_4	790	776	787
3H_5	1211	1210	1191
3F_4	1698	1660	1695

서 효과적인 청색 상향전이에 적합한 여기 광원의 파장은 980 nm임을 알 수 있었으며 또한, 현재 상용화된 고출력 반도체 laser의 800 nm 대역을 이용하기 위하여 Tm^{3+} 를 3H_4 준위까지 직접 여기 시킬 수 있는 790 nm도 사용할 수 있음을 알 수 있었다. 특히 Yb^{3+} 도 898~1028 nm에 이르는 넓은 흡수대로 인하여 800 nm의 여기 광원에 의해 동시에 여기 될 가능성이 있음을 알 수 있었다.

3.5. 형광 spectrum

Tm^{3+} 와 Yb^{3+} 가 복합 첨가된 시편에서 나타나는 형광을 알아보기 위해 791과 980 nm의 여기 광원을 사용하여 여기 시킨 뒤, Fig. 7과 같은 형광 spectrum을 얻었다. Fig. 6 과 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 Tm^{3+} 와 Yb^{3+} 가 복합 첨가된

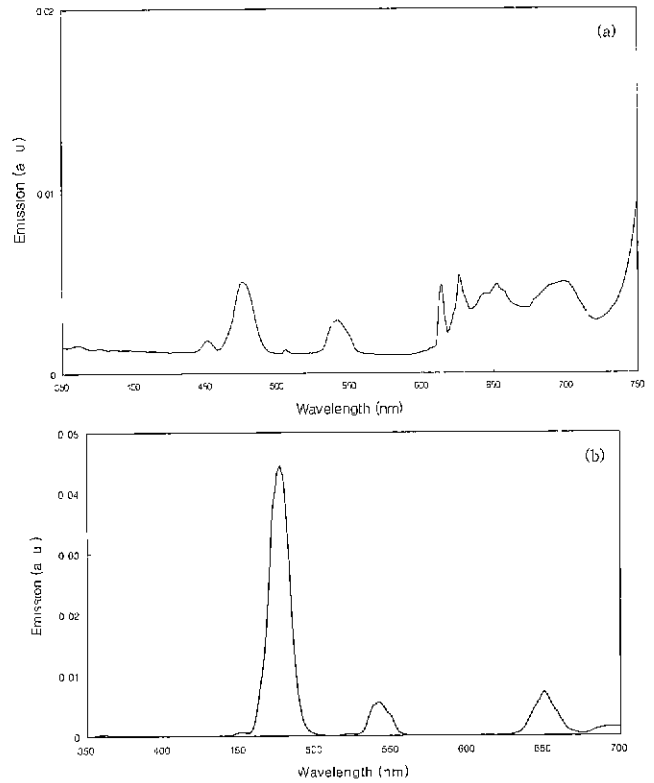


Fig. 7. Fluorescence spectra of TmY11 co-doped fluoride glass with (a) 791 nm and (b) 980 nm excitation in the wavelength ranges of 350~750 nm and 350~700 nm respectively.

시편을 791 nm로 여기 시켰을 경우, Tm^{3+} 에서 나타나는 각각 360 nm($^1D_2 \rightarrow ^3H_6$), 450 nm($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$), 480 nm($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 650 nm($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$), 및 700 nm($^3F_{2/3} \rightarrow ^3H_6$) 등의 형광을 관찰되었고, 980 nm로 여기 시 480 nm($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$)와 650 nm($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$)의 형광이 나타났다. 이것을 통해 복합 첨가된 시편에서 Tm^{3+} 에서의 상향전이 현상이 일어나고 있음을 확인하였다.

3.6. 희토류의 최적 첨가 조성

서론에서 언급한바와 같이 Tm^{3+} 와 Yb^{3+} 가 복합 첨가된 경우는 Yb^{3+} 를 약 980 nm 대역의 여기 광원으로 여기 시켜 Yb^{3+} 의 $^2F_{5/2}$ 에서 $^2F_{7/2}$ 로 천이 시 발생하는 약 1020 nm의 energy를 Tm^{3+} 로 전달하여(Fig. 6) 형광을 발생시키는 것으로,^{5-7,9-12,24)} 여기 단계의 수에 따라 480 nm($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 650 nm($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$)는 3단계로 여기 된 경우이고, 800 nm($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$)는 2단계로 여기 된 경우이며, 4단계로 여기 되는 경우는 450 nm($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$)의 형광도 관측이 된다. 여기 광원이 980 nm로서 상용화된 고출력의 반도체 laser를 사용할 수 있지만 3번의 흡수를 거쳐야 하는 문제뿐만 아니라 반도체 laser중 가장 세기가 큰 800 nm 근처의 파장대로 여기 시킬 수 없다. 따라서 본 실험은 800 nm대의 여기 광을 이용한 청색 전이 현상에 비증을 두었다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이 Tm^{3+} 와 Yb^{3+} 가 복합 첨가된 system에서 800 nm대의 여기 광을 이용하여 청색 상향전이 현상이 일어나기 위해서는 Tm^{3+} 의 1G_4 준위로 천이하기 위한 직전 energy 준위인 3H_4 준위의 전자 밀도가 높아야 한다. 즉, 여기 광원을 통한 여기 시 Tm^{3+}/Yb^{3+} 복합첨가 시편의 청색 상향전이 현상의 효율은 3H_4 준위의 전자밀도에 의존하게 된다. 따라서, 791 nm로 여기 시 3H_4 준위의 전자밀도가 가장 높아지는 Tm^{3+} 의 농도를 파악할 필요가 있다. Fig. 8은 TmF_3 이 단일 첨가된 시편에서 TmF_3 의 농도를 변화시키며 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 의 천이에 의한 1450 nm 형광세기의 변화를 관찰한 것이다. 여기에서 TmF_3 이 0.3 mol%일 때 형광의 세기가 가장 큰 것으로부터 이 조성에서 3H_4 준위의 전자밀도가 가장 크게 나타남을 알 수 있다. 이 결과를 토대로, 최적의 복합첨가 조성을 찾기 위해 TmF_3 의 농도 0.3 mol%로 고정시키고 YbF_3 의 조성을 변화시켜가며 480 nm 형광세기의 변화를 관찰한 결과, Fig. 9에서와 같이 YbF_3 가 1 mol% 첨가되었을 때 가장 강한 청색 형광이 나타남을 확인하였다. 이 같은 결과를 통해 상향전이 현상이 일어나기 위한 최적의 조성은 본 실험 조성 범위의 경우 0.3 mol% TmF_3 , 1 mol% YbF_3 임을 알 수 있었다.

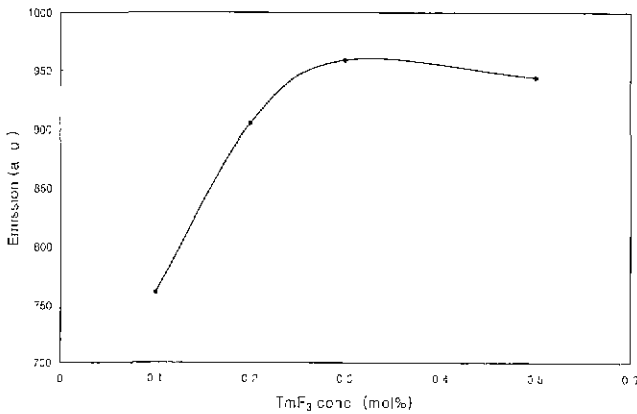


Fig. 8. Intensity change of 1450 nm ($Tm^{3+}:^3H_4 \rightarrow ^3F_4$) emission as a function of TmF_3 concentration.

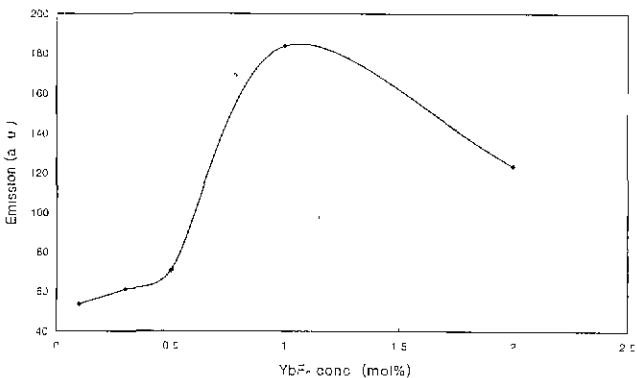


Fig. 9. Changes of emission intensity of 480 nm ($Tm^{3+}:^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) emission with YbF_3 concentration while TmF_3 was fixed at 0.3 mol%.

4. 고찰

4.1. 복합 첨가의 효과

Fig. 7 (a)를 통해 Tm^{3+}/Yb^{3+} 복합 첨가된 ZBLAN 유리를 791 nm로 여기 했을 경우 약 480 nm의 청색 상향전이 현상이 발생함을 확인하였다. Table 4와 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 791 nm의 파장으로 여기 시켰을 경우는 980 nm대의 여기 광원을 사용한 경우와는 달리 Tm^{3+} 가 직접 3H_4 준위까지 여기 될 수 있음을 예측 할 수 있다. 또한 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 이 3H_4 준위에서 energy를 한 번만 더 흡수하면 청색 상향전이 현상의 상위 준위인 1G_4 준위까지 여기 하게 되므로 전체적으로 모두 두 개의 photon이 필요한 two photon process임을 예측할 수 있다. 이것은 기존의 980 nm의 여기 광원에 의해 나타나는 3 단계 천이^{6,11,12})보다 적은 상향전이 단계를 거치게 되므로 효율 면에 있어서 더 우수할 것으로 생각된다.

한편, Yb^{3+} 가 첨가되지 않고 Tm^{3+} 만이 단일 첨가된 Y0 T01, Y0T02, Y0T03, Y0T05등의 sample들을 791 nm로 여기 시켰을 때 480 nm의 형광이 전혀 나타나지 않았다. 이를 통해 Tm^{3+} 가 단일 첨가된 시편의 경우 청색 상향전이 현상이 발생하지 않고, 복합 첨가된 경우에서만 청색 상향전이 현상이 발생하는 것을 확인하였다.

이와 같은 결과를 토대로 청색 형광은 형광이 발생될 수 있는 비교적 안정된 energy 준위를 가지고 있는 Tm^{3+} 의 1G_4 준위에서 발생되며, 이 준위까지 천이 하는데 필요한 energy는 Yb^{3+} 가 첨가됨으로써 제공된다는 것을 알 수 있다.

4.2. $Tm^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ energy 전달

여기 된 전자가 복사 천이를 하지 않고 energy를 잃으며 하위 준위로 천이 하는 또 다른 원인으로서 ion간의 energy 전달이 있다. 이것은 주위의 같은 ion이나 다른 ion에게 energy를 전달해주고 자신은 하위 준위로 천이 하는 것을 말하는 것으로 energy를 전달해 주는 ion을 donor(또는 sensitizer)라 하고, energy를 전달받는 ion을 acceptor(또는 activator)라고 한다. 이러한 energy 전달의 경우, energy를 전달해 주는 donor ion 내 해당 준위에서의 형광세기와 형광수명은 energy를 받는 acceptor ion의 농도가 증가함에 따라 감소하게 된다.³³⁾ Fig. 10은 TmF_3 의 농도는 고정시키고 YbF_3 의 농도를 변화시키며 Tm^{3+} 내 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 의 형광(1450 nm)의 세기와 형광수명의 변화를 보인 것이다. Yb^{3+} 의 농도가 증가할수록 $Tm^{3+}:^3H_4$ 준위의 형광세기와 형광수명이 모두 감소하다가 증가하는 경향을 보여 $Tm^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ 의 energy 전달이 일어남을 알 수 있으며, 이는 791 nm의 광원에 의해 여기 된 $Tm^{3+}:^3H_4$ 준위에서 $Yb^{3+}:^3F_{5/2}$ 준위로의 energy 전달이 발생함을 의미하는 것으로 생각된다. 단, Yb^{3+} 의 농도가 2 mol%의 경우 형광세기와 형광수명의 증가는 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 와 $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ 의 cross relaxation에 의한 것으로 생각된다.

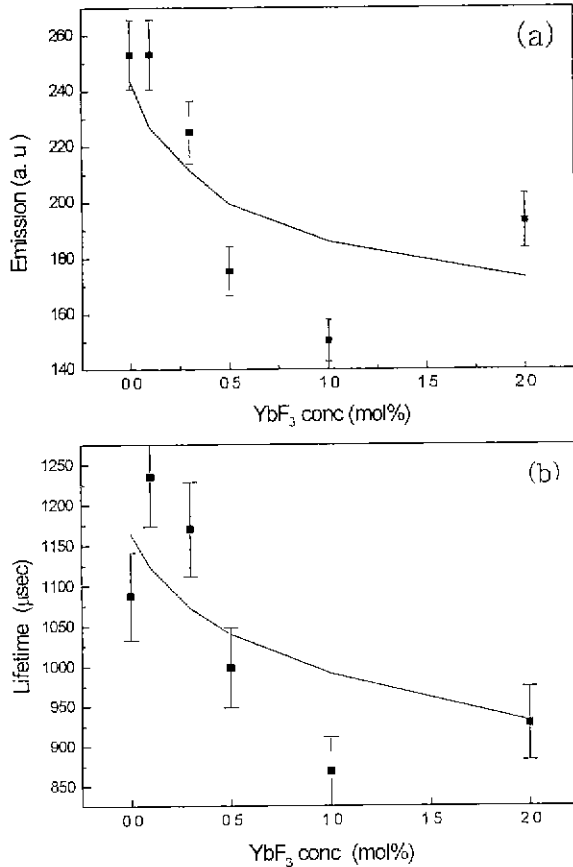


Fig. 10. (a) Emission intensity change of $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (1450 nm) with YbF_3 concentration variation with a fixed TmF_3 concentration at 0.3 mol%. (b) Lifetime change of $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4$ level with YbF_3 concentration variation with a fixed TmF_3 concentration at 0.3 mol%.

두 ion간의 energy 전달 기구에는 복사 전달 (radiative transfer), 비복사 전달(non-radiative transfer), 및 기지 재료의 phonon이 참여한 PAT (phonon assisted transfer)등이 있다. 복사 전달은 donor ion에서 하위 준위로의 천이로 인해 발생된 빛이 acceptor에 의해 흡수되는 것으로 각 acceptor의 흡수 spectrum이 donor의 형광spectrum과 겹칠 때 발생하게된다. 비복사 energy 전달은 복사 전달 속도에 비해 그 크기가 크거나 비슷할 때 비로소 관찰이 가능하다. 이러한 비복사 천이에는 두 ion의 기저 준위로부터의 energy가 비슷하거나 동일할 때 발생하는 공명 전달(resonance energy transfer)과, 두 ion간의 파동 함수가 겹침(wavefunction overlapping)으로써 일어나는 교환 작용(exchange interaction), 그리고, 자기 쌍극자나 전기 다극자에 의해 일어나는 energy 전달 등이 있다.³³⁾ 이중, 공명 전달은 복사 전달의 경우와 같이 두 ion의 형광 및 흡수 spectrum의 겹침 정도에 비례하고, 교환 작용에 의한 energy 전달은 두 ion의 거리가 매우 가까워 두 ion의 파동 함수가 겹칠 때 일어나며 거리에 따라 지수 적으로 감소한다.³⁴⁾

Fig. 11은 $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4$ 의 형광spectrum과 $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2}$ 의 흡수

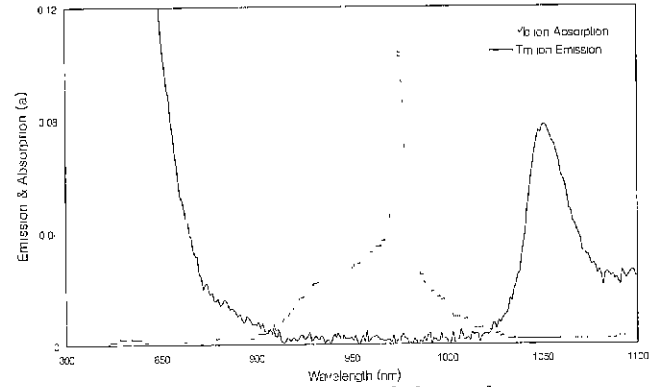


Fig. 11. Spectral overlap between $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ emission and $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ absorption.

spectrum을 비교한 것으로 각각의 꼬리 부분에서 극히 미미한 겹침이 일어남을 볼 수 있으나 이러한 기구가 작용할 가능성은 희박할 것으로 예측된다.

또 다른 energy 전달 기구의 하나인 PAT는 donor ion에서의 형광천이 구간에 해당하는 energy와 acceptor ion에서 흡수천이 구간에 해당하는 energy가 서로 다를 경우 이 두 energy의 차이에 해당하는 energy를 phonon이 흡수 또는 방출하여 두 ion 사이의 energy 전달을 가능하게 하는 것으로 이것은 공명 천이와 유사하게 phonon energy를 빼거나 더한 두 ion의 흡수 및 형광 line shape function의 겹침 정도에 비례한다. 이러한 PAT의 energy 전달 속도는 두 ion의 energy 차(E : donor ion의 형광energy와 acceptor ion의 흡수 energy의 차)와 다음과 같은 관계식을 가진다.³⁵⁾

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

이는 앞에서 언급한 multi-phonon relaxation rate와 유사한 형태를 보여 $W_{\text{PAT}}(0)$ 는 기지 재료에 의해 정해지는 상수이고, β 는 전자와 구조 격자간의 상호 작용 정도와 이러한 energy 전달에 참여한 phonon에 의해 결정되는 상수다.

본 system에서 $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4$ 준위와 $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2}$ 준위의 energy 차이는 1998 cm^{-1} 로, ZBLAN유리의 phonon energy³⁶⁾인 500 cm^{-1} 의 정수 배에 해당하여 phonon assisted transfer에 의한 energy 전달이 일어날 것으로 판단된다.

Energy 전달이 일어남에 따라 실험적으로 측정되는 donor ion의 형광수명은 energy 전달이 일어나기 이전의 복사 형광수명 보다 적게 나타나게 된다. 이러한 것을 토대로 ion간의 energy 전달 효율을 다음과 같이 정의한다.³⁷⁾

$$\eta_{\text{tr}} = 1 - \frac{\tau_{\text{D}}}{\tau_{\text{B}}}$$

여기서 τ_{D} 는 acceptor ion이 첨가되지 않았을 때의 donor ion의 형광수명을 나타내고, τ_{B} 는 acceptor ion이 첨가되었을 때 나타나는 donor ion의 형광수명을 나타낸다. 본 실험에

5. 결 론

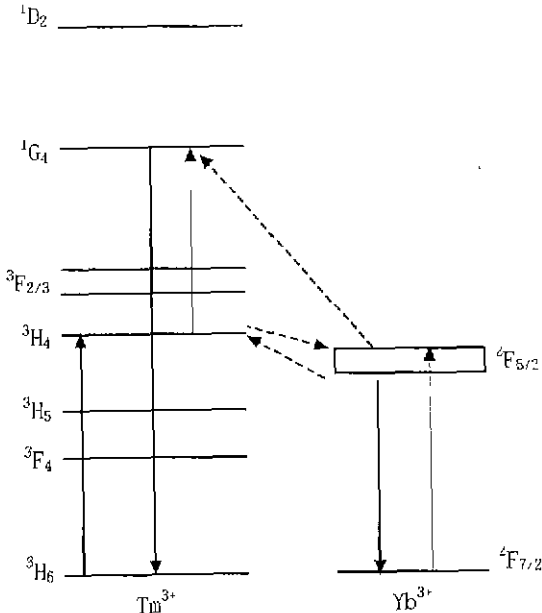


Fig. 12. Suggested up-conversion mechanism in Tm³⁺- and Yb³⁺ co-doped ZBLAN glass.

서 Tm³⁺→Yb³⁺로의 energy 전달 효율을 청색 상향전이가 가장 잘되는 것으로 판명된 YIT03조성의 시편을 기준으로 계산 해본 결과 약 40%정도로 계산되었다.

4.3. Yb³⁺→Tm³⁺ energy 전달

Yb³⁺는 Fig. 3 (b)에서 볼 수 있는바와 같이 898~1028 nm에 걸친 넓은 흡수 대를 갖고 있으며 energy 준위가 비교적 간단하여 주로 다른 ion에게 energy를 전달하여 주는 sensitizer의 역할을 한다. 또한, Yb³⁺:²F_{5/2}→²F_{7/2} 천이에 의한 약 1020 nm 파장의 energy는 Tm³⁺가 ³H₄로부터 ¹G₄까지 천이 하는데 필요한 energy와 동일하다. 따라서, Yb³⁺에서 Tm³⁺로 energy 전달이 일어나면 상향전이 현상을 통한 청색 광 발생의 상위 준위인 Tm³⁺:¹G₄ 준위까지 천이가 가능하다. 따라서 Yb³⁺:²F_{5/2}에서 Tm³⁺:³H₄로의 전달에 의하여 Tm³⁺:³H₄ 준위의 전자를 ¹G₄ 준위까지 천이 시킴으로써 결과적으로 상향전이 현상을 일으키게 하는 energy 전달 기구로 생각된다.

4.4. 청색 상향 기구

지금까지 논의된 바를 토대로 791 nm의 여기 광원을 사용했을 때 나타나는 Tm³⁺/Yb³⁺ system에서의 청색 상향전이 현상을 나타내면 다음과 같다. 먼저, 여기 광에 의해 Tm³⁺ ion이 ³H₄ 준위로 직접 여기 되고, Tm³⁺:³H₄→Yb³⁺:²F_{5/2}의 energy 전달에 의해 Yb³⁺가 여기 된다. 여기 된 Yb³⁺에서 발생하는 ²F_{5/2}→²F_{7/2}에 의한 energy를 Tm³⁺:³H₄ 준위에 있던 전자가 흡수하여 Tm³⁺:¹G₄ 준위까지 천이 되고, 이것이 다시 바닥 준위로 떨어지면서 청색 형광을 방출하게 되는 것으로 생각된다. (Fig. 12)

Fluoride 유리들 중 화학적 열적 안정성이 우수한 ZBLAN (ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF) 계열의 유리를 기체 재료로 선택하여 DyF₃, ErF₃, TbF₃, TmF₃, 및 YbF₃의 5가지 희토류 ion을 복합 첨가한 10 개 조성들의 물리화학적 특성들을 조사하였으며, 791과 980 nm excitation pumping source 로 형광특성을 측정하였다. 최대 2 mol%의 희토류를 첨가한 유리들 모두 모 유리와 비슷한 물리화학적 성질들을 보였으며, 10 개의 조성 조합들 중 791 nm excitation에서는 7 개의 조성, 980 nm excitation에서는 8 개의 조성에서 가시광선 범위에서의 형광이 방출됨을 확인하였다. 이들 중 청색 파장인 480 nm의 형광은 TmF₃와 YbF₃의 희토류 원소들이 복합 첨가된 조성에서 791과 980 nm의 여기 광원에서 모두 관찰되었다. 기존에 980 nm의 여기 광원을 사용하는 system은 이미 보고되었으며 현재 상용화되어 있는 반도체 laser중 가장 높은 강도를 가지는 800 nm의 여기 광을 이용하여 480 nm의 청색 상향전이 현상을 유도하기 위하여 여러 가지 광학 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DyF₃, ErF₃, TbF₃, TmF₃, 및 YbF₃의 5가지 희토류 원소들을 복합 첨가한 10가지 조합의 조성들의 유리화, 경도, 열특성등을 조사한 결과 희토류를 첨가하지 않은 유리와 유사한 성질들을 갖고 있는 것으로 판명되었다.
2. Tm³⁺/Yb³⁺ 복합 첨가 system의 800 nm 대역의 적합한 여기 파장은 Tm³⁺:³H₄의 흡수 대역인 791 nm이고, 이러한 여기 파장에 의해 Tm³⁺에서 480 nm의 청색 상향전이 현상이 발생하였다.
3. 청색 상향전이 현상이 가장 효율적으로 일어나기 위한 본 실험의 유리 조성 범위에서 최적의 첨가 조성은 0.3 mol% TmF₃, 1 mol% YbF₃임을 알 수 있었다.
4. 본 system에서 발생하는 상향전이 현상은 여기 광원에 의해 Tm³⁺:³H₄ 준위로 전자가 흡수된 후 Yb³⁺:²F_{5/2} 준위로 energy를 전달하고, Yb³⁺:²F_{5/2}→²F_{7/2}의 천이에 의해 발생하는 energy를 다시 Tm³⁺:³H₄에 있는 전자가 흡수하여 ¹G₄ 준위까지 천이 한 뒤 이로부터 기저 준위로 떨어지면서 480 nm의 형광을 만들게 되는 것으로 예측된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 핵심전문연구 (과제번호 961-0802-022-2)의 지원 하에 수행된 연구결과로서 이에 감사드립니다.

REFERENCE

1. H. Toratani, "New Glasses for Upconversion," *New Glass*,

- 5(2), 195-205 (1990).
2. K. Hirao, S. Todoroki and N. Soga, "CW Room Temperature Upconversion Lasing in Er³⁺-doped Fluoride Glass Fiber," *J. Non-Cryst. Solids*, **143**, 40-45 (1992).
 3. D. C. Yeh, W. A. Sibley, M. Suscavage and M. G. Drexhage, "Multiphonon Relaxation and Infrared-to-Visible Conversion of Er³⁺ and Yb³⁺ Ions in Barium-Thorium Fluoride Glass," *J. Appl. Phys.*, **62**(1), 266-275 (1987).
 4. K. Hirao, K. Tamai, S. Tanabe and N. Soga, "Frequency Upconversion and Its New Mechanism in Tm³⁺-doped Fluoroaluminate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **160**, 261-267 (1993).
 5. K. W. Bennett, R. Pafchek, A. Elyamani, G. H. Sigel, Jr. and E. Snitzer "Tm³⁺-Yb³⁺ Upconversion Laser at 0.48 μm ," *Ceram. Trans.*, **28**, 321-327 (1992).
 6. 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).
 7. X. Zou and T. Izumitani, "Fluorescence Mechanisms and Dynamics of Tm³⁺ Singly Doped and Yb³⁺, Tm³⁺ Doubly Doped Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 58-67 (1993).
 8. S. Tanabe, K. Tamai, K. Hirao and N. Soga, "Excited-State Absorption Mechanisms in Red-Laser-Pumped UV and Blue Upconversions in Tm³⁺-doped Fluoroaluminate Glass," *Phys. Rev. B.*, **47**(5), 2507-2514 (1993).
 9. M. A. Chamorro and R. Cases. "Infrared to Visible Upconversion in Yb Doped Fluorohafnate Glasses," *J. Lumin.*, **42**, 267, (1988).
 10. F. W. Ostermayer, Jr., J. P. van der Ziel, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert and J. E. Geusic, "Frequency Upconversion in YF₃ : Yb³⁺, Tm³⁺," *Phys. Rev. B.* **3**(8), 2698-2705 (1971).
 11. D. C. Yeh and W. A. Sibley, "Efficient Frequency Upconversion of Tm³⁺ Ions in Yb³⁺ Doped Barium-Thorium Fluoride Glass," *J. Appl. Phys.*, **63**(9), 4644-4650 (1988).
 12. X. Zou and H. Toratani, "Dynamics and Mechanisms of Upconversion Processes in Yb³⁺ Sensitized Tm³⁺- and Ho³⁺-doped Fluorozirconaluminate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **181**, 87-99 (1995).
 13. J. L. Jackel, A. Yi-Yan, E. M. Vogel, A. Von Lehmen, J. J. Johnson and E. Snitzer, "Guided Blue and Green Upconversion Fluorescence in an Erbium-Ytterbium-Containing Silicate Glass," *Appl. Opt.*, **31**(18), 3390-3392 (1992).
 14. A. Renuka Devi and C. K. Jayasankar. "Optical Properties of Er³⁺ Ions in Lithium Borate Glasses and Comparative Energy Level Analyses of Er³⁺ Ions in Various Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **197**, 111-128 (1996).
 15. S. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, "Upconversion Fluorescences of TeO₂ and Ga₂O₃ Oxide Glasses Containing Er³⁺," *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 79-82 (1990).
 16. S. Tanabe, K. Suzuki, N. Soga and T. Hanada, "Selective Sensitization of 480-nm Blue Upconversion by Tm³⁺-Er³⁺ Energy Transfer in Tellurite Glass," *J. Opt. Soc. Am. B.*, **11** (5), 933-942 (1994).
 17. X. Zou and H. Toratani, "Spectroscopic Properties and Energy Transfer in Tm³⁺ Singly- and Tm³⁺/Ho³⁺ Doubly-doped Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **195**, 113-124 (1996).
 18. S. Tanabe, T. Ohyagi, T. Hanada and N. Soga, "Upconversion and Local Structure of Er³⁺ Doped Aluminate Glasses," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(1), 78-83 (1993).
 19. A. T. Stanley, E. A. Harris, T. M. Searle and J. M. Parker, "Upconversion in Neodymium Doped Fluoride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 235-240 (1993).
 20. R. M. Macfarlane, F. Tong, A. J. Silversmith and W. Length. "Violet CW Neodymium Upconversion Laser," *Appl. Phys. Lett.*, **52**(16), 1300-1302 (1988).
 21. J. Y. Allain, M. Monerie and H. Poignant. "Blue Upconversion Fluorozirconate Fibre Laser," *Electron. Lett.*, **26**(3), 166-168 (1990).
 22. A. Shikida, H. Yanagita and H. Toratani, "Al-Zr Fluoride Glass for Ho³⁺-Yb³⁺ Green Upconversion," *J. Opt. Soc. Am. B.*, **11**(5), 928-932 (1994).
 23. X. Zou, A. Shikida, H. Yanagita and H. Toratani. "Mechanisms of Upconversion Fluorescences in Er³⁺, Tm³⁺ Codedoped Fluorozirconate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **181**, 100-109 (1995).
 24. 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).
 25. R. Reisfeld and C. K. Jorgensen. "Excited State Phenomena in Vitreous Materials," Chapter 58 in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier Science Publishers, 1987.
 26. C. B. Layne, W. H. Lowdermilk and M. J. Weber. "Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Oxide Glasses," *Phys. Rev. B.*, **16**(1), 10-20 (1977).
 27. Handbook of Chemistry and Physics, 65th edition, Editor-in-Chief Robert C. Weast, F-165, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985.
 28. D. C. Tran, R. J. Ginther and G. H. Sigel. "Fluorozirconate Glasses with Improved Viscosity Behavior," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1177-1184 (1982).
 29. M. Braglia, D. Guojun, G. Cocito, J. Kraus and S. Mosso, "Effect of YF₃ and InF₃ Incorporation on ZBLALi Glasses Containing High Levels of PbF₂," *J. Non-Cryst. Solids*, **213-214**, 44-48 (1997).
 30. J. Sanz, R. Cases and R. Alcalá, "Optical Properties of Tm³⁺ in Fluorozirconate Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **93**, 377-386 (1987).
 31. W. T. Carnall, P. R. Fields and B. G. Wybourne, "Special Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺," *J. Chem. Phys.*, **42**(11), 3797-3806 (1965).
 32. W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, "Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺," *J. Chem. Phys.*, **49**(10), 4424-4442 (1968).
 33. R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, "Energy Transfer," pp. 157-194 in Lasers and Excited States of Rare Earths. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
 34. D. L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids," *J. Chem. Phys.*, **21**(5), 836-850 (1953).
 35. T. Miyakawa and D. L. Dexter. "Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted

- Energy Transfer Between Ions in Solids," *Phys. Rev. B.*, **1**(7), 2961-2969 (1970).
36. M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage and R. N. Brown. "Optical Transitions of Er^{3+} Ions in Fluorozirconate Glass," *Phys. Rev. B*, **27**(11), 6635-6648 (1983).
37. J. G. Edward and J. N. Sandoe. "A Theoretical Study of the Nd:Yb:Er Glass Laser," *J. Phys Rev. D: Appl. Phys.*, **7**, 1078-1095 (1974).