

800 nm 파장 여기광에 의한 Tm^{3+} 첨가 유리내 상향 전이 현상 기구

정 훈* · 정운진 · 허 종

포항공과대학교 재료금속공학과 광전자 유리재료 연구실
*광주과학기술원 정보통신공학과
(1999년 10월 1일 접수)

Upconversion Mechanisms in Tm^{3+} -doped Glasses under 800 nm Excitation

Hoon Jeong*, Woon Jin Chung and Jong Heo

Photonic Glasses Laboratory, Department of Materials Science and Engineering
Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang 790-784, Korea

*Department of Information and Communications, Kwangju Institute of
Science and Technology (KJIST), Kwangju 500-712, Korea

(Received October 1, 1999)

초 록

상향 전이 현상이란 긴 파장의 빛이 특정 매질을 통과하며 짧은 파장으로 전환되는 현상을 말한다. Tm^{3+} 을 단일 첨가했을 경우 800 nm 대역의 여기광을 통해 약 700 nm(${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$)의 적색 상향 전이 현상이 발생하고 이는 격자 진동 에너지가 낮은 기지 재료에서만 발견되어 왔다. 본 연구에서는 격자 진동 에너지가 높은 산화물 유리에서도 800 nm 여기광을 통해 적색(700 nm) 및 청색(480 nm: ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$)의 상향 전이 현상을 발견하고 이들의 발생 기구를 규명하였다. 격자 진동 에너지가 다른 산화물 유리 기지를 대상으로 Tm^{3+} 이온의 각 에너지 준위의 농도별 형광 및 형광 수명 등을 조사하였다. 그 결과, 적색 상향 전이 현상은 농도에 따라 발생 기구가 달라지며, anti-Stokes excitation을 통해 3F_3 준위로 직접 여기되거나 3F_4 준위를 거쳐 광자를 두 번 흡수하는 기구를 통해 발생함을 확인했다. 한편, 청색 상향 전이 현상은 전자가 여기광에 의해 3H_4 준위까지 여기된 뒤 비복사 천이에 의해 하위 준위인 3H_5 준위까지 천이된 후 다시 여기광을 흡수하여 1G_4 준위까지 여기되는 기구를 통해 발생하는 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT

700 nm red emission(${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$) in Tm^{3+} ion with 800 nm(${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$) excitation via upconversion process has been reported only in host materials which have low phonon energies such as halide crystals. However, we observed 700 nm and 480 nm(${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$) upconverted emission with 800 nm excitation in several oxide glasses which has never been reported. With spectroscopic analyses and lifetime measurements of each energy level of Tm^{3+} ion doped in various oxide glasses, following mechanisms are suggested. For red upconversion, upconversion mechanism changed with Tm^{3+} concentration. While direct excitation up to 3F_3 level via anti-Stokes excitation was dominated at low concentration, two-step excitation via ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ and ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_3$ transitions was dominated at high concentration. For blue upconversion, two step excitation mechanism up to 1G_4 level was suggested as follows: electrons are excited up to 3H_5 with direct excitation with pumping light up to 3H_4 followed by multiphonon relaxation, and then additional reabsorption of pumping light excites electrons up to 1G_4 .

Key words : Upconversion, Tm^{3+} , Oxide glass, Phonon energy, Rate equation

1. 서 론

일반적으로 적외선과 같은 긴 파장의 빛이 매질을 통과하며 짧은 파장의 빛으로 전환되는 현상을 상향 전이 현상(upconversion)이라 하며, 이는 긴 파장의 여기광에 의해 매질내 활성 이온의 전자가 여기광의 에너지 보다 높은 에너지 준위로 천이된 뒤 하위 준위로 천이되면서 발생하게 된다. 이러한 현상은 광 저장 장치, 레이저 프린팅, 바코드 인

식 장비 등과 같은 짧은 파장의 광 처리 장비 산업의 발달에 따라 다양한 활성 이온 및 기지 재료에서 많은 연구의 대상이 되어 왔다.^{1,2)} 이 중, Tm^{3+} 에서 발생하는 상향 전이 현상은 여기광의 파장에 따라 다양한 기구를 통해 발생하는 것으로 보고되었다. 즉, 단일 첨가의 경우 650 nm 여기광에 의해서는 1D_2 및 1G_4 준위까지 여기광을 세 번 또는 두 번 흡수하여 여기되는 과정을 거쳐 360(${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$), 450(${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$) 및 480 nm(${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$)의 상향 전이 형광이 발생한

다.³⁾(Fig. 1) 반면, 1060~1150 nm 대역의 여기광을 사용할 경우 1G_4 준위까지 세 단계 흡수에 의해 여기되어 각각 480($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) 및 650 nm($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$)의 형광이 발생하게 된다.⁴⁾ 한편, 다른 희토류 이온의 복합 첨가를 통한 Tm^{3+} 이온에서의 상향 전이 현상도 연구되었으며, 특히 Yb^{3+} 이 복합 첨가된 경우 980 nm로 여기시 Yb^{3+} 에서 Tm^{3+} 으로의 에너지 전달을 통해 480 nm($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$)의 형광이 발생되는 것으로 알려져 있다.⁵⁾

980 nm 및 1060 nm 대역의 여기광원 외에 Tm^{3+} 을 효과적으로 여기시킬 수 있는 파장으로 800 nm 대역이 있다.⁶⁾ 이것은 Tm^{3+} 의 3H_4 준위를 직접 여기시키는 것으로 Murdoch 등⁷⁾은 이를 이용하여 halide 결정 내에서 1G_4 준위에서의 480 및 650 nm의 형광뿐만 아니라 3F_3 준위에서의 700 nm 적색 상향 전이 현상을 발견하였고, 이는 halide 결정과 같이 격자 진동 에너지(phonon energy)가 낮은 지지 재료에서만 가능하였다. 즉, 3F_3 의 하위 준위인 3H_4 준위와의 에너지 간격이 좁아 격자 진동 에너지가 높은 산화물 유리나 같은 지지 재료에서는 쉽게 phonon에 의해 하위 준위로 비복사 천이되는 경향이 커서 적색 상향 전이 현상을 발견하기 어려웠다. 그러나, 최근 본 연구의 예비 실험 결과 800 nm 여기시 Tm^{3+} 가 단일 첨가된 다수의 산화물 유리에서 3F_3 준위에서의 천이로 생각되는 약 700 nm 적색 형광 및 480 nm의 청색 형광이 발견되었다. 한편, 이에 대한 기존의 연구 보고가 전무하므로 본 연구를 통해 산화물 유리에서 나타나는 800 nm 여기시의 상향 전이 현상을 조사하고 이러한 현상이 발생하는 기구를 규명하고자 한다. 이를 위해 phonon 에너지가 다른 다양한 조성의 유리를 제조하고, 흡수 및 형광 spectrum, 형광 수명 등의 형광학적 분석을 통해 상향 전이 현상의 기구를 제안하였고, 속도 방정식을 이용하여 이를 정량화 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 다양한 phonon 에너지를 가진 유리 조성을 제조하기 위해 Tm^{3+} 가 단일 첨가된 phosphate, flint, calcium-aluminate, tellurite, mixed halide 및 Ge-Ga-S 계 유리를 제조하였으며 이들의 조성은 Table 1과 같다. 모든 조성을 대상으로 Tm_2O_3 농도를 유리내 용융 한계까지 변화시킨 시편을 제조하였다. 순도 99.9% 이상의 시료를 약 10 g의 batch로 칭량하였으며 시편 제조는 유리 조성에 따라 800~1600°C 사이의 온도에서 백금(Pt 100%)도가니를 이용하여 약 1시간 동안 용융시킨 뒤 황동 또는 탄소 모울드에 부어 급랭하여 제조하였다. 특히, halide 유리와 Ge-Ga-S 유리의 경우 칭량 및 용융시 산소와의 접촉을 피하기 위해 Ar 분위기의 glove box에서 칭량하였고, halide glass의 경우는 Ar 분위기의 로에서, Ge-Ga-S 유리의 경우는 ampoule을 이용하여 rocking furnace에서 각각 용융하였다. 시편은 유

Table 1. Glass Compositions and Their Fundamental Phonon Energies

Glasses	Composition (mol%)	Phonon Energy (cm ⁻¹)
Phosphate	50 P ₂ O ₅ -12.5 Al ₂ O ₃ -37.5 K ₂ O	1200 ⁸⁾
Flint	50 SiO ₂ -50 PbO	1100 ⁸⁾
Calcium-aluminate	51 CaO-36 Al ₂ O ₃ -10 BaO-3 ZnO	800 ⁹⁾
Tellurite	70 TeO ₂ -10 Na ₂ O-20 ZnO	700 ⁸⁾
Mixed-halide	35 CdCl ₂ -18 CdF ₂ -17 BaF ₂ -30 NaF	370 ¹⁰⁾
Ge-Ga-S	25 Ge-5 Ga-70 S (at.%)	350 ¹¹⁾

리 전이 온도 부근에서 소둔한 뒤 적절한 크기로 가공하고 1 μm까지 연마하였다. 각 시편에 대하여 X선 회절 실험을 행하여 제조한 유리가 비정질상태임을 확인하였다.

시편내 희토류 원소의 흡수도는 각각 UV/VIS/NIR spectrophotometer를 이용하여 300-2400 nm 파장 범위에서 측정하였다. 파장에 따른 형광 특성은 Ar⁺이온 레이저로 여기된 Ti-sapphire 레이저에서의 790~800 nm 대역의 빛을 100 mW~1 W 사이의 세기로 시편에 조사하고, 이때 발생하는 형광을 1/4 m monochromator를 통과시켜 InGaAs 및 PMT 감지기를 통해 측정하였다. 또한, 형광 수명은 광 감지기의 신호를 oscilloscope에 전달시킨 후 형광 방출 감소 곡선의 강도가 최초 강도의 1/e이 되는 시간을 사용하였다.

3. 결 과

Fig. 1은 Tm_2O_3 가 5 mol% 첨가된 phosphate 유리의 UV/VIS/NIR 흡수 스펙트럼과 각 흡수에 해당하는 Tm^{3+} 이온의 에너지 준위를 나타낸 것이며 이것은 기존에 발표된 에

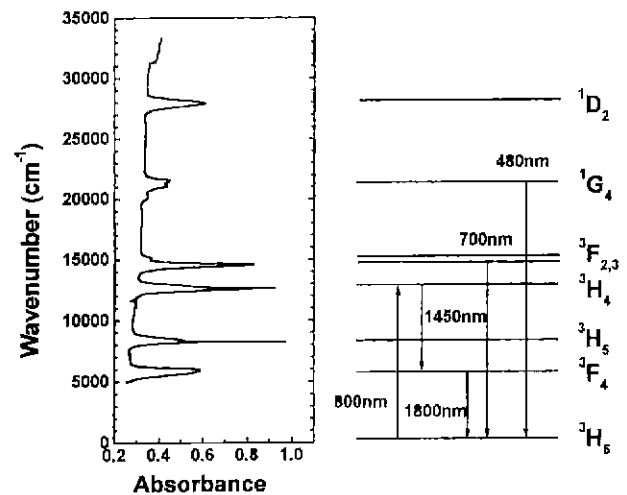


Fig. 1. UV/VIS/NIR absorption spectrum and the corresponding energy levels of Tm^{3+} in phosphate glass.

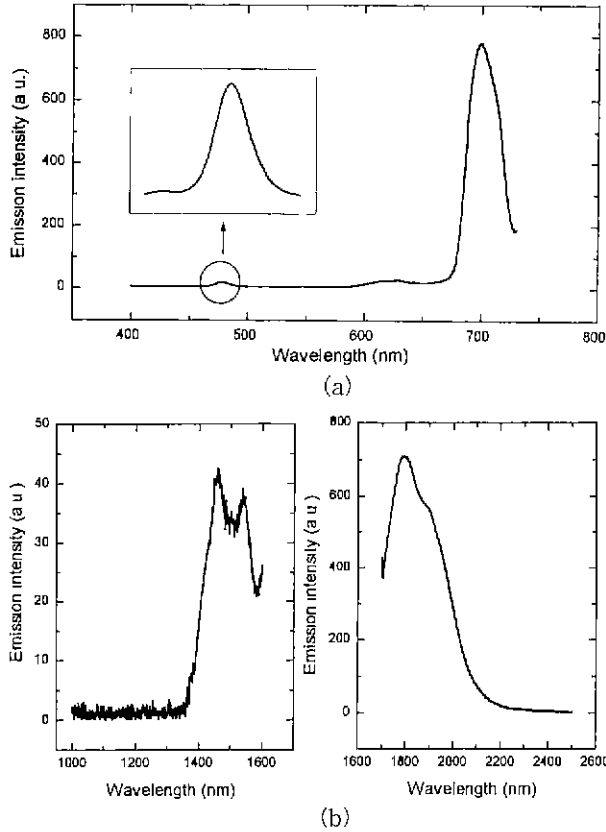


Fig. 2. Emission spectra of $Tm_2O_3(0.2 \text{ mol}\%)$ -doped tellurite glass pumped with 800 nm in the range of (a) visible (400~730 nm) and (b) infrared(1000~2600 nm).

너지 준위와 유사하였다.¹²⁾ 스펙트럼에 나타난 각 흡수대의 면적은 해당 에너지 준위의 흡수 정도를 나타내며 이를 토대로 Judd-Ofelt 분석을 통해 Tm^{3+} 이온의 각 에너지 준위의 형광 수명 및 천이 확률 등을 계산 할 수 있다.^{13~15)} 또한, 흡수 스펙트럼을 통해 Tm^{3+} 이 첨가된 유리내 800 nm 대역 흡수대인 3H_4 준위를 확인하였고, Fig. 2.(a)와 같이 800 nm 여기광을 이용하여 가시 광선 영역의 형광 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 이중 700 nm의 형광은 3F_3 에서 기저 준위로의 천이에 의한 것이며, 1G_4 준위에서 기저준위로 천이되며 나타나는 480 nm의 형광도 존재하였다.(Fig. 1) 이를 통해 800 nm의 여기광원을 통해 적색 상향 전이 현상과 청색 상향 전이 현상이 발생하는 현상을 발견하였다. 한편, Tm^{3+} 의 하위 준위간 천이에 의해 나타나는 1450 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3F_4$) 및 1800 nm($^3F_4 \rightarrow ^3H_6$)의 형광도 Fig. 2.(b)를 통해 확인할 수 있었다.

4. 고찰

4.1. 700 nm 적색 상향 전이 현상 기구

일반적으로 형광의 세기는 여기광의 세기에 대해 다음과 같은 관계식을 나타낸다.¹⁶⁾

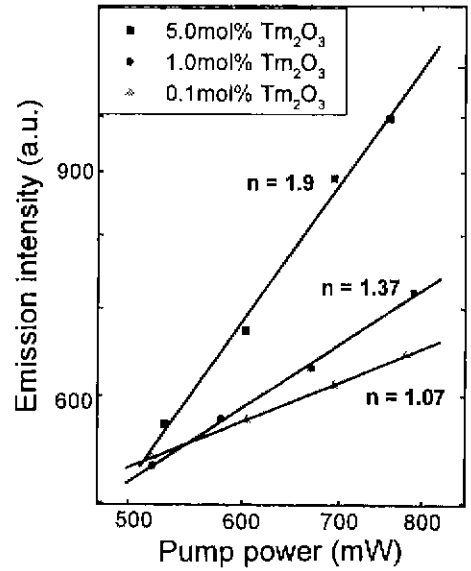


Fig. 3. Pump-power dependence of 700 nm emission intensity in phosphate glasses at different Tm_2O_3 concentration. (Both axes are log-scaled.)

$$I_{\text{emission}} \propto (I_{\text{pump}})^n \tag{1}$$

여기서 I_{emission} 과 I_{pump} 는 각각 형광 및 여기광의 세기이며, n 은 형광이 발생하기까지 필요한 광자수를 의미한다. Fig. 3은 여기광의 세기에 따른 phosphate 유리내 700 nm 형광 세기의 변화를 Tm_2O_3 의 농도별로 나타낸 것이다. Tm_2O_3 의 농도에 따라 기울기(n)가 저농도(0.1 mol%)의 경우 약 1에서 고농도(5.0 mol%)의 약 2로 변하는 것을 발견하였다. 이것은 곧 저농도에서는 하나의 광자를 흡수하여 700 nm의 상향전이가 발생하며, 고농도에서는 두 개 광자의 흡수가 필요함을 의미한다. 또한, 중간 농도(1.0 mol%)에서는 두 기구가 동시에 발생하는 것으로 생각되며, 이러한 현상은 Table 2에서와 같이 대부분의 산화물 유리에서 발견되었다.

Table 2. Number of Photons for Red Upconversion in Various Glasses (Glasses are prepared up to solubility limit of Tm_2O_3)

Glasses mol%	Tellurite	Calcium-aluminate	Flint	Phosphate
0.02	1.06	1.08	1.06	-
0.1	1.07	1.08	1.05	1.07
0.2	1.11	1.19	1.13	-
0.3	1.17	1.38	1.22	1.12
0.5	1.23	1.52	1.34	1.22
1.0	1.46	-	1.45	1.37
2.0	1.71	-	-	1.52
3.0	1.80	-	-	-
5.0	1.87	-	-	1.90

Tm_2O_3 가 저농도로 첨가되었을 경우, 하나의 광자가 직접 상위 준위인 $^3\text{F}_3$ 준위까지 여기될 수 있는 방법은 anti-Stokes excitation이다. 즉, phonon에 의해 강하게 연결(coupling)되어 있는 두 개의 에너지 준위 중 하위 준위($^3\text{H}_4$)로 여기광을 조사할 경우 재료내 phonon과의 상호 작용에 의해 상위 준위($^3\text{F}_3$)로까지 재차 여기되는 과정을 의미한다. 이러한 anti-Stokes excitation에 의한 천이 확률은 다음과 같다.¹⁷⁾

$$W_{\text{anti-Stokes}}(\Delta E) = W_0 e^{-\alpha_3 + \Delta E/kT} \quad (2)$$

여기에서 W_0 는 기지재료에 따른 고유 상수이며, k 는 Boltzmann 상수, T 는 온도, ΔE 는 두 준위간의 에너지 차이를 각각 나타내며, α_3 는 기지재료의 phonon 에너지에 반비례하는 값이다. 위 식에서 알 수 있듯이, ΔE 가 적을수록, 그리고 재료의 phonon 에너지가 클수록 천이 확률은 높아진다. 한편, Tm^{3+} 의 $^3\text{F}_3$ 준위와 $^3\text{H}_4$ 준위의 ΔE 는 약 2000 cm^{-1} 이고, 대부분의 산화물 유리에서 phonon 에너지가 $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 내외임을 감안할 때, 기지재료에 따라 약 2 내지 3개의 phonon 흡수를 통해 $^3\text{F}_3$ 준위로 직접 여기될 수 있음을 알 수 있다. 이는 기존에 fluoride계 유리에서 필요로 하는 5개의 phonon에 비해¹⁷⁾ 적은 수의 phonon을 필요로 하는 과정으로 phonon energy가 큰 산화물 유리에서 비교적 쉽게 일어날 수 있는 기구이다. 한편, 두 준위간 phonon 결합성은 해당 에너지 준위의 형광 수명 변화를 통해 분석이 가능하다. Tellurite 유리의 경우 $^3\text{F}_3$ 준위의 복사 천이 확률(4860 sec^{-1})과 multiphonon relaxation rate(10^6 sec^{-1})⁸⁾를 토대로 계산한 결과, $^3\text{F}_3$ 준위의 형광 수명은 약 $1 \mu\text{s}$ 이다. 반면 실제 형광 수명은 약 $400 \mu\text{s}$ 로 계산치에 비해 매우 길며, calcium-aluminate 유리의 경우도 약 $200 \mu\text{s}$ 로 측정되어 $^3\text{F}_3$ 준위와 하위 준위인 $^3\text{H}_4$ 준위는 강한 상호 작용에 의해 coupling 되어 있음을 알 수 있다.

Tm_2O_3 가 고농도로 첨가되었을 경우, 앞서 논의된 바와 같이 두 개의 광자를 흡수하는 기구가 지배적이다. Fig. 1의 에너지 준위로부터 $^3\text{F}_3$ 준위로의 천이가 가능한 하위 준위로는 $^3\text{H}_5$ 와 $^3\text{F}_4$ 준위가 있음을 알 수 있다. $^3\text{H}_5$ 준위의 경우 하위 준위인 $^3\text{F}_4$ 준위와 약 2500 cm^{-1} 정도의 에너지 차이를 가지고 있어 비복사 천이 확률이 높아 이 준위에서의 천이에 의한 형광 발생은 기대하기 어렵다. 한편, $^3\text{F}_4$ 준위는 형광 수명이 약 수백 $\mu\text{s} \sim 1 \text{ ms}$ 내외의 긴 준안정(meta-stable) 준위로, 이차적인 여기 광원의 흡수에 의한 상향 천이가 쉽게 일어날 수 있다. 즉, $^3\text{F}_4$ 준위에서 여기광을 다시 한번 흡수하여 $^3\text{F}_3$ 준위로 여기된 뒤 비복사 천이로 $^3\text{F}_3$ 준위로 여기될 수 있는 가능성이 매우 높다. Fig. 4는 $^3\text{F}_3$ 준위에서의 형광의 농도 의존성을 $^3\text{H}_4$ (1450 nm) 및 $^3\text{F}_4$ (1800 nm)와 비교한 것이다. $^3\text{F}_3$ 준위에서 발생하는 형광은 $^3\text{F}_4$ 의 준위의 1800 nm 형광과 같은 농도 의존성을 나타내는 것으로 보아 $^3\text{F}_3$ 준위의 전자 밀도가 $^3\text{F}_4$ 의 전자

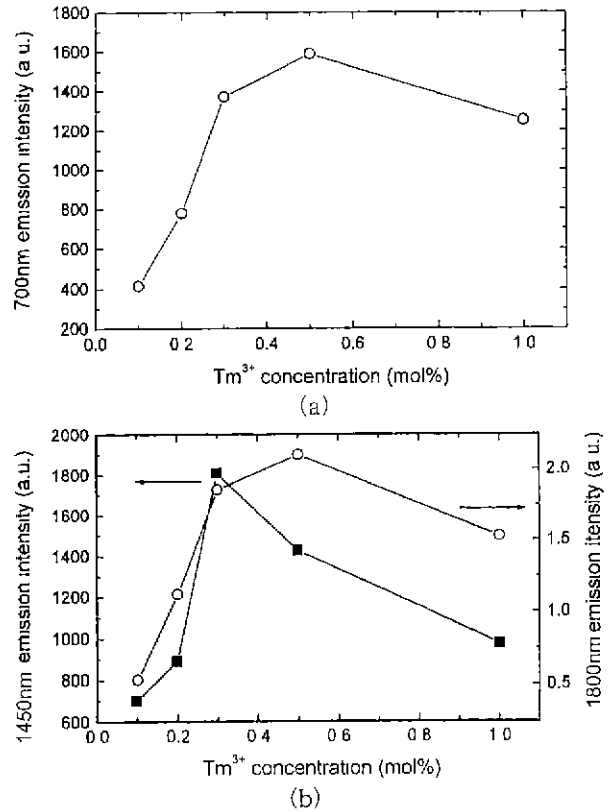


Fig. 4. Concentration dependence of the emission intensities of (a) 700 nm and (b) 1450 and 1800 nm in tellurite glasses pumped with 800 nm.

밀도에 의존함을 알 수 있다. 따라서, $^3\text{F}_4$ 준위는 $^3\text{F}_3$ 준위까지의 여기를 위한 중간 준위로 작용함을 알 수 있다. 즉, $^3\text{H}_4$ 준위로 여기된 전자는 먼저 $^3\text{F}_4$ 준위까지 복사 또는 비복사 천이되고, 여기에서 다시 이차적으로 여기광을 흡수하여 $^3\text{F}_3$ 준위까지 여기되는 과정을 거쳐 700 nm의 형광 발생이 가능한 것이다. (Fig. 5.(a))

이러한 기구를 속도 방정식을 이용하여 설명하면 다음과 같다.

$$\frac{n_4}{dt} = \phi_p \sigma_{24} n_2 + W_{AS} n_3 - W_{43} n_4 - \frac{n_4}{\tau} \quad (3)$$

$$\frac{n_3}{dt} = \phi_p \sigma_{13} N - W_{CR} n_3 N - W_{AS} n_3 - \frac{n_3}{\tau} \quad (4)$$

$$\frac{n_2}{dt} = \beta \frac{n_3}{\tau_3} + 2W_{CR} n_3 N - \phi_p \sigma_{24} n_2 - \frac{n_2}{\tau} \quad (5)$$

여기서 n_i 는 각 에너지 준위를 나타내고(Fig. 5.(a) 참조), ϕ_p 는 pumping flux, σ_{ij} 는 $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ 준위간 흡수 단면적, W_{CR} 은 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 와 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 간의 교차 완화 확률(cross-relaxation rate)을 각각 의미한다. 또한, W_{AS} 는 anti-Stokes excitation rate, W_{ij} 는 두 준위간의 비복사 천이 확률, N 은 Tm^{3+} 의 농도, τ_i 는 i 준위의 복사 형광 수명, β 는 해당 준위로의

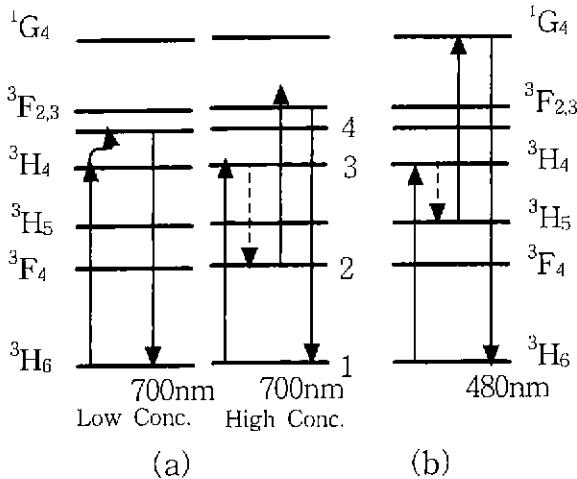


Fig. 5. Schematic diagram of the upconversion mechanisms for (a) 700 nm (³F₃ → ³H₆) and (b) 480 nm (¹G₄ → ³H₆) fluorescences in Tm³⁺-doped glasses.

branching ratio를 각각 의미한다. 위 식을 유도하기 위해 유도 방출에 대한 term은 무시하였으며, |3> 준위의 전자 밀도에 비해 |4> 준위로부터의 비복사 천이에 의한 전자 밀도는 무시할만한 것으로 가정하였다. 또한, ³H₅ 준위의 전자는 대부분 |2> 준위로 천이되어 이에 의한 영향은 β에 포함된 것으로 가정하였다. 이러한 가정을 토대로 Wright¹⁾와 같은 방법으로 700 nm의 형광의 세기를 구하면 다음과 같다.

$$I_{700} = hv_{41}A_{41} \left[\phi_p \cdot \frac{\beta \tau_3^1 + 2W_{CR}N}{(\tau_1^1 + W_{43})(\phi_p \sigma_{24} + \tau_2^1)} \frac{\sigma_{24} \sigma_{13} N}{W_{CR}N + W_{PA} + \tau_3^1} + \phi_p \cdot \frac{\sigma_{13} W_{PA} N}{(\tau_1^1 + W_{43})(W_{CR}N + W_{PA} + \tau_3^1)} \right] \quad (6)$$

위 식에서 hv₄₁은 기저준위까지의 에너지 차이를, A₄₁은 천이 확률을 나타낸다. 위 식에서 알 수 있듯이, 농도가 작을 경우 형광의 세기는 주로 여기광의 일차식에 비례하게 된다. 또한, 농도가 증가할 경우는 농도 증가의 효과 및 농도 증가로 인해 나타나는 교차 완화 확률(W_{CR})의 증가로 인해 형광의 세기는 주로 여기광의 이차식에 비례하게 됨을 알 수 있으며, 이러한 결과는 앞서 설명된 실험 결과와 일치함을 알 수 있다.

4.2. 480 nm 청색 상향 전이 현상의 기구

Fig. 2에서 볼 수 있듯이, Tm³⁺이 단일 첨가된 시스템에서 800 nm의 여기를 통해 480 nm의 형광을 얻을 수 있었다. Fig. 6은 tellurite 유리에서의 형광의 세기를 여기광의 세기의 변화에 따라 나타낸 것으로, 대부분의 유리에서 약 2에 해당하는 기울기를 얻을 수 있었고, 이를 통해 청색 상향 전이 현상은 2단계의 광자 흡수를 통해 발생함을 알 수 있다. 즉, 상위 준위인 ¹G₄ 준위까지 여기되기 위해서는 하

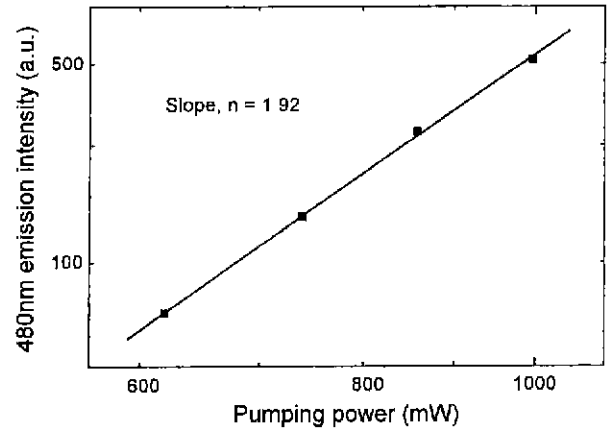


Fig. 6. Pumping power dependence of blue upconversion emission intensity in 0.3 mol% Tm₂O₃ doped tellurite glass. (Both axes are log-scaled).

위준위로부터 두 번의 광자 흡수 과정이 필요하다. 청색 상향 전이 현상이 일어나기 위해서는 ³H₄ 준위로 여기된 전자가 ³H₅ 준위까지 복사 및 비복사 천이되고, 여기에서 다시 이차적으로 여기광을 흡수하여 ¹G₄ 준위까지 여기되어야 한다.(Fig. 5.(b)) Fig. 7은 ¹G₄ 준위와의 에너지 차이를 고려할 때 중간 준위로 가능한 ³H₅ 준위에 대해 McCumber 이론¹⁸⁾을 이용하여 ³H₅→¹G₄ 천이의 여기 상태 흡수(excited state absorption)를 구한 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 약 800 nm의 여기광이 조사될 경우 ³H₅ 준위로부터 ¹G₄ 준위까지 천이가 쉽게 발생할 것으로 예측된다. 그러나, ³H₅는 하위 준위로의 비복사 천이가 강하게 발생하므로 궁극적인 ³H₅→¹G₄ 천이의 효율이 매우 낮을 것으로 예상된다. 따라서, Fig. 2.(a)에서 나타난 바와 같이 480 nm 형광은 적색 상향 전이 현상(700 nm)에 비해 매우 작다.

4. 결 론

Tm³⁺이 단일 첨가된 산화물 유리에서도 적색(700 nm : ³F₃

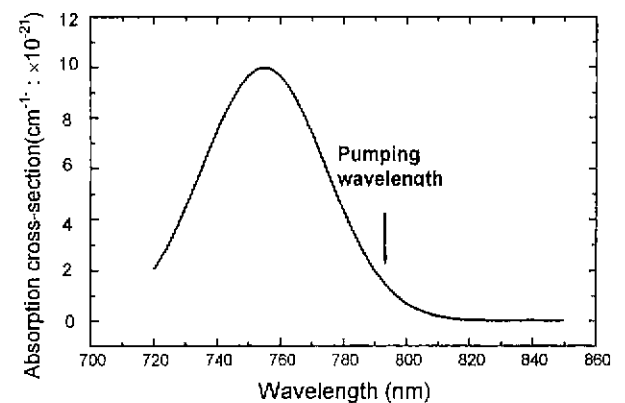


Fig. 7. Excited state absorption spectrum of ³H₅ → ¹G₄ of Tm³⁺ ion obtained with McCumber theory.¹⁸⁾

\rightarrow^3H_6) 및 청색(480 nm : $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$)의 상향 전이 현상을 발견하였다. 적색 상향 전이 현상의 경우 농도에 따라 상향 전이 현상이 발생하는 기구가 달라진다. 즉, 저농도에서는 anti-Stokes excitation을 이용하여 직접 3F_3 준위까지 여기되고, 고농도에서는 3H_4 준위로 여기된 전자가 3F_4 준위까지 복사 및 비복사 천이되고, 여기에서 다시 이차적으로 여기광을 흡수하여 3F_3 준위까지 여기되는 기구가 지배적이다. 이러한 기구는 속도 방정식의 분석을 통해 재확인하였다. 480 nm 파장대 청색 상향 전이 현상의 경우, 3H_4 준위로 여기된 전자가 3H_5 준위까지 복사 및 비복사 천이되고, 여기에서 다시 이차적으로 여기광을 흡수하여 1G_4 준위까지 여기되는 기구를 통해 이루어진다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단 (997-017-E0018)의 지원에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

1. J. C. Wright, "Up-conversion and excited state energy transfer in rare-earth doped materials", *Top. Appl. Phys.*, **15**, 239-295 (1976).
2. F. Auzel, "Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer", *Proc. IEEE*, **61**, 758-788 (1973).
3. S. Tanabe, K. Tamai, K. Hirao and N. Soga, "Excited-state absorption mechanisms in red-laser-pumped uv and blue upconversions in Tm^{3+} -doped fluoroaluminate glass", *Phys. Rev. B*, **47**(5), 2507-2514 (1993).
4. F. Duclos, P. Urquhart, "Thulium-doped ZBLAN blue upconversion fiber laser : theory", *J. Opt. Soc. Am. B*, **12**(4), 709-717 (1995).
5. X. Zou, and H. Toratani, "Dynamics and mechanisms of up-conversion processes in Yb^{3+} sensitized Tm^{3+} - and Ho^{3+} -doped fluoroaluminates glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **181**, 87-99 (1995).
6. X. Wu, J. P. Denis, G. Ozen and F. Pelle, "Infrared-to-visible conversion luminescence of Tm^{3+} and Yb^{3+} ions in glass-ceramics", *J. Lumin.*, **60&61**, 212-215 (1994).
7. K. M. Murdoch and N. J. Cockroft, "Energy transfer processes between Tm^{3+} and Pr^{3+} ions in $CsCdBr_3$ ", *Phys. Rev. B*, **54**(7), 4589-4603 (1996).
8. R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, "Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earth", Ed. by K. A. Gschneider, Jr. and L. Eyring. Elsevier Science, 1987.
9. S. Tanabe, T. Ohayagi, T. Hanada and N. Soga, "Upconversion and local structure of Er^{3+} doped aluminate glasses", *J. Ceram. Soc. Jpn*, **101**(1), 78-83 (1993).
10. J. L. Adam, M. Matecki and J. Lucas, "Multiphonon relaxations in chloro-fluoride glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 119-123 (1995).
11. J. Heo and Y. B. Shin, "Absorption and mid-infrared emission spectroscopy of Dy^{3+} in Ge-As(or Ga)-S glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **196**, 162-167 (1996).
12. 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.
13. B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions", *Phys. Rev.*, **127**(3), 750-761 (1962).
14. G. S. Ofelt, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions", *J. Chem. Phys.*, **37**(93), 511-520 (1962).
15. W. K. Krupke, "Induced emission cross sections in neodymium laser glasses", *IEEE J. Quantum Electronics*, **10**(4), 450-457 (1974).
16. K. Hirao, S. Tanabe, S. Kishimoto, K. Tamai and N. Soga, "UV and blue upconversion in Tm^{3+} -doped fluoroaluminate glass by 0.655 m excitation", *J. Non-Cryst. Solids*, **135**, 90-93 (1991).
17. F. Auzel, "Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions", *Phys. Rev. B*, **13**(7), 2809-2817 (1976).
18. D. E. McCumber, "Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra", *Phys. Rev.* **136**(4A), 954-957 (1964).