

Nanostructure of Optical Materials Doped with Rare-Earths : X-Ray Absorption Spectroscopy of Dy-Doped Ge-As-S Glass

Yong Gyu Choi,[†] Jay Hyok Song,* Yong Beom Shin,** Vladimir A. Chernov*** and Jong Heo*

Department of Materials Science and Engineering, Hankuk Aviation University, Gyeonggi 412-791, Korea

*Center for Information Materials and Department of Materials Science and Engineering,

Pohang University of Science and Technology, Gyeongbuk 790-784, Korea

**Bio-Nanotechnology Research Center, Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology, Daejeon 305-333, Korea

***Siberian Synchrotron Radiation Center, Budker Institute of Nuclear Physics, 630090 Novosibirsk, Russia

(Received January 6, 2006; Accepted February 28, 2006)

희토류 첨가 광소재의 나노구조 : Dy 첨가 Ge-As-S 유리의 X-선 흡수 스펙트럼 분석

최용규[†] · 송재혁* · 신용범** · Vladimir A. Chernov*** · 허종*

한국항공대학교 항공재료공학과

*포항공과대학교 정보신소재연구소 및 신소재공학과

**한국생명공학연구원 바이오테크놀로지 연구센터

***Siberian Synchrotron Radiation Center, Budker Institute of Nuclear Physics, Russia

(2006년 1월 6일 접수; 2006년 2월 28일 승인)

ABSTRACT

Dy L_3 -edge XANES and EXAFS spectra of chalcogenide Ge-As-S glass doped with ca. 0.2 wt% dysprosium have been investigated along with some reference Dy-containing crystals. Amplitude of the white-line peak in XANES spectrum of the glass sample turns out to be stronger than that of other reference crystals, i.e., Dy_2S_3 , Dy_2O_3 , and $DyBr_3$. It has been verified from the Dy L_3 -edge EXAFS spectra that a central Dy atom is surrounded by 6.7 ± 0.5 sulfur atoms in its first coordination shell in the Ge-As-S glass, which is relatively smaller than 7.5 of the Dy_2S_3 crystal. Averaged Dy-S inter-atomic-distance of the glass (2.78 ± 0.01 Å) also turns out to be somewhat shorter than that of the Dy_2S_3 crystal (2.82 ± 0.01 Å). Such nanostructural changes occurring at Dy atoms imply there being stronger covalency of Dy-S chemical bonds in the Ge-As-S glass than in the crystal counterpart. The enhanced covalency in the nanostructural environment of Dy^{3+} ions inside the glass would then be responsible for optical characteristics of the $4f \leftrightarrow 4f$ transitions of the dopants, i.e., increase of oscillator strengths and spontaneous radiative transition probabilities.

Key words : Nanostructure, Dysprosium, Sulfide glasses, Ge-As-S glasses, EXAFS, XANES

1. 서 론

유리소재에 희토류 원소를 소량 첨가함으로써 희토류 원소의 $4f \leftrightarrow 4f$ 전자 천이에 기인하는 발광현상을 활용할 수 있으며 이미 그러한 소재는 레이저 및 광 증폭기 등의 광소자에 활발하게 사용되고 있다.¹⁾ 또한 새로운 파장대역에서 작동하는 광원과 발광 대역이 더욱 넓어진 광원을 개발하기 위하여 다양한 희토류 및 기지유리 조합을 대상으로 여전히 활발한 연구가 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 희토류 원소가 첨가되는 기지유리는 열적 및 기계적 안정성이 우수해야 하는 동시에 희토류 원소의 광학적 특성 저하가 최

소화되도록 최적화가 이루어져야 한다. 희토류 첨가 유리소재의 광특성을 평가할 때 사용되는 일반적인 인자로서 흡수 및 방출 스펙트럼, 여기상태 형광수명, 여기파장 대역, 양자효율, 굴절률 및 분산 등이 있다. 이러한 인자들에 근거하여 해당 광소재의 거시적인 특성을 평가할 수는 있으나 조성과 공정의 능동적 조절을 통한 광특성 향상을 위해서는 더욱 기초적인 정보가 필요하다. 즉, 희토류 원소의 $4f$ 오비탈 안에서 발생하는 전자천이에 영향을 미치는 주요인자로서 희토류 원소의 국부구조, 희토류 원소 주위의 국부 굴절률, 희토류 원소의 농도 및 분포, 기지재료의 불순물 농도, 기지재료의 포논 에너지 등을 열거할 수 있으며 이와 같은 기초적인 정보를 파악함으로써 희토류 첨가 광소재 연구의 효율성을 제고할 수 있다.⁴⁻⁶⁾

희토류 원소의 국부구조는 $4f \leftrightarrow 4f$ 전자천이에 영향을 미치는 결정장의 형태를 결정하고 따라서 복사 천이를 등

[†]Corresponding author : Yong Gyu Choi
E-mail : ygchoi@hau.ac.kr
Tel : +82-2-300-0169 Fax : +82-2-3158-3770

의 광특성에 직접적으로 연관된다.⁶⁾ 즉, 특정 희토류 첨가 유리로부터 발생하는 전기 쌍극자 천이 현상의 특성을 이해하기 위해서는 희토류 원소를 중심으로 최근접 원소의 종류, 결합길이 및 구조적 균일도 등의 나노구조에 대한 이해가 선결되어야 한다. 일반적으로 미량 첨가되는 원소의 경우 정확한 분석에 요구되는 충분한 회절강도를 얻는 것이 어렵기 때문에 해당 원소의 국부구조 해석을 위해 X-선 회절법을 적용하는 것이 쉽지않은 실정이다. 또한 광전자 분광법이나 뫼스바우어 분광법 등의 분석도 정량적인 구조정보를 얻기 어려울 뿐더러 적용할 수 있는 재료 시스템이 한정된다. 반면 X-선 흡수 분광법은 기지재료의 장거리 규칙성 여부, 입자의 크기 및 첨가 원소의 농도에 대한 제약을 거의 받지않고 첨가 원소의 나노구조에 대한 정량적 분석이 가능하다.⁷⁾

전술한 바와 같이 희토류 원소 첨가 비정질 광소재는 이미 다양한 형태의 광소자에 적용되고 있으며 초기의 연구는 주로 Nd 또는 Er이 첨가된 실리케이트 유리와 포스페이트 유리를 대상으로 이루어졌으나 이후 새로운 파장대역에서의 활용을 위한 신규 광원의 수요가 증가하면서 첨가되는 희토류 원소는 Pr을 위시하여 Dy 및 Ho 등으로 다양화되었으며 기지재료 역시 플로라이드 유리와 찰코지나이드 유리로 확대되었다.⁸⁻¹⁰⁾ 특히 찰코지나이드 유리의 경우 파장분할 다중화 방식의 광통신용 광대역 광섬유 증폭기와 적외선 영역의 광원에 대한 필요성이 급증하면서 희토류 원소의 기지재료로서 비교적 최근에 연구되기 시작했으며 전세계적으로도 많은 추가 연구가 필요한 실정이다.^{9,10)}

희토류 원소의 국부구조는 $4f \leftrightarrow 4f$ 전자 천이에 기인하는 희토류의 광특성과 매우 밀접한 연관이 있으나 대부분의 기존연구는 국부구조에 대한 정량적인 정보가 없는 상태로 흡수 및 발광 스펙트럼, 형광 수명, 양자효율 등과 같은 거시적인 측정인자만으로 해당 광소재를 평가하였다. 연구가 비교적 많이 이루어진 희토류 첨가 실리케이트 유리나 플로라이드 유리의 경우 X-선 흡수 분광법에 의한 희토류 원소의 나노구조에 대한 해석결과가 보고되었으나¹¹⁻¹³⁾ 찰코지나이드 유리에 첨가된 희토류 원소의 나노구조에 대한 정성적 및 정량적 분석결과는 아직까지 보고되지 않은 상황이다.

Ge-As-S 유리는 찰코지나이드 유리 중에서도 열적 안정성이 우수하여 희토류 원소의 기지재료로 유망하다는 판단 하에 비교적 다양한 연구가 이루어진 광소재이다. 특히 Dy 첨가 Ge-As-S 유리는 1.3 μm 대역 광섬유 증폭기로의 응용을 목표로 광특성에 대한 평가가 이루어졌으나 전술한 바와 같이 해당 유리에서 희토류 원소의 나노구조는 밝혀지지 않은 실정이다.¹⁴⁾ 이에 본 연구에서는 Dy 첨가 Ge-As-S 계열의 찰코지나이드 유리를 대상으로 X-선 흡수 분광분석을 시도하여 나노구조를 정량적으로

해석하고 나아가 광특성과의 연관성을 파악하고자 하였다.

2. 실험 방법

X-선 흡수 스펙트럼의 측정에 사용된 유리의 조성은 0.1 wt%의 Dy_2S_3 가 첨가된 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{S}_{60}$ (at%)였으며 전형적인 찰코지나이드 유리의 제작공정을 거쳐 샘플을 제작하였다.^{15,16)} 포항 방사광 가속기와 러시아에 위치한 Siberian Synchrotron Radiation Center의 EXAFS 빔라인에서 공히투과 모드와 형광 모드로 Dy L_3 흡수단의 스펙트럼을 측정하였으며 각 빔라인에 관한 정보는 기존 보고에서 확인할 수 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 분말 형태의 유리 샘플로부터 측정된 스펙트럼과 비교하기 위해 표준시료로써 화학양론비를 만족하는 Dy_2S_3 , Dy_2O_3 및 DyBr_3 결정 화합물의 흡수 스펙트럼도 역시 측정하였다.

각 스펙트럼은 background reduction process를 거친 후 XANES 스펙트럼과 EXAFS 스펙트럼으로 변환하였다. Edge jump의 크기로 표준화된 XANES 스펙트럼은 edge jump와 white-line peak을 모사하기 위하여 적절한 spectral function을 사용하여 최소 자승법으로 최적화하였다.^{20,21)} 한편, EXAFS 스펙트럼의 분석에는 UWXAFS 소프트웨어를 사용하였으며 FEFF8 코드로 Dy-S 쌍의 EXAFS 스펙트럼을 계산하였다.^{22,23)}

3. 결과 및 고찰

3.1. XANES 분석

Dy 첨가 Ge-As-S 유리 및 여타 표준 결정으로부터 측정된 EXAFS 스펙트럼을 미분하여 첫번째 변곡점으로 Dy L_3 흡수단의 흡수단 에너지를 결정하였으며 Fig. 1에 대

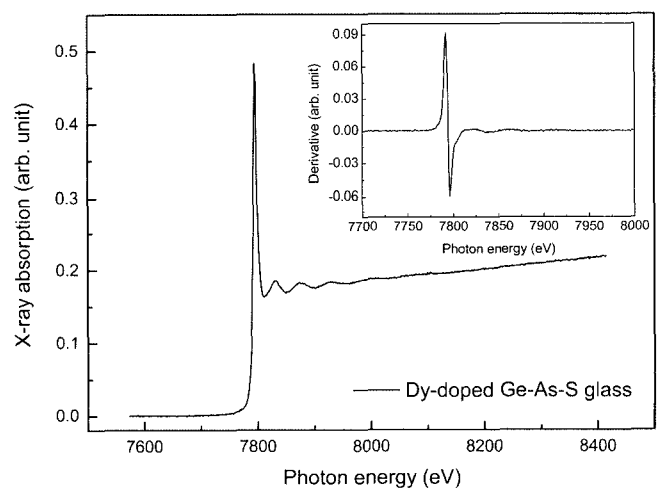


Fig. 1. Background subtracted X-ray absorption spectrum of the Dy-doped Ge-As-S glass. The inset shows its first derivative spectrum.

표적인 예로써 Dy 첨가 Ge-As-S 유리의 경우를 도시하였다. 모든 스펙트럼은 각각 edge jump에 대하여 표준화 하였으며 XANES 스펙트럼을 모사하기 위하여 Lorentzian function과 arctan function을 사용하였다. Dy 첨가 Ge-As-S 유리 샘플의 경우 비정질 상태 특유의 inhomogeneous broadening이 발생할 가능성을 감안하여 Gaussian-broadened Lorentzian function과 sigmoidal function을 사용하여 least-squares fit을 시도하였으나 Lorentzian function과 arctan function을 사용하는 경우보다 큰 오차를 나타냈다. Fig. 2 부터 Fig. 5까지 본 연구에서 분석한 각 샘플의 XANES 스펙트럼을 도시하였다. 일반적으로 XANES 스펙트럼은 크게 두 가지 성분으로 구성된다. 즉, 낮은 에너지 부분은 core state와 continuum state 아래에 위치한 bound state 사이의 전자전이에 의해 발생하고 높은 에너지 부분은 광전자가 다중 산란을 함으로써 발생한다. 각각의 스펙트럼

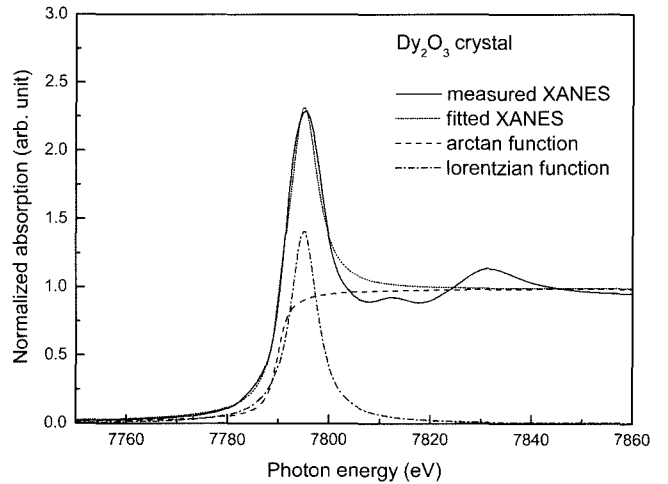


Fig. 4. XANES spectrum of reference Dy_2O_3 crystalline compound.

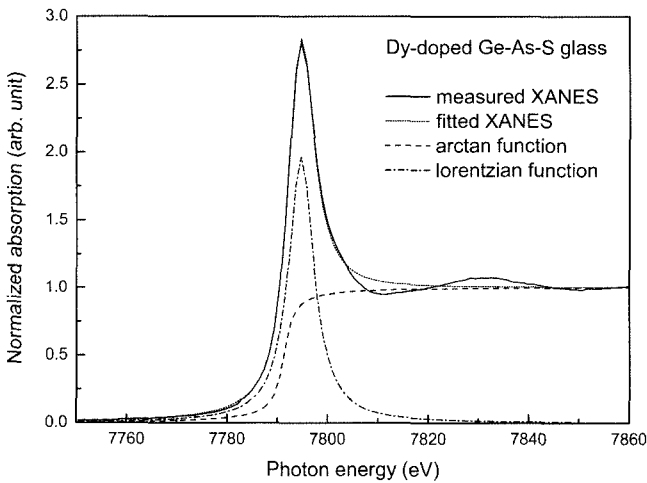


Fig. 2. XANES spectrum of Dy-doped Ge-As-S glass.

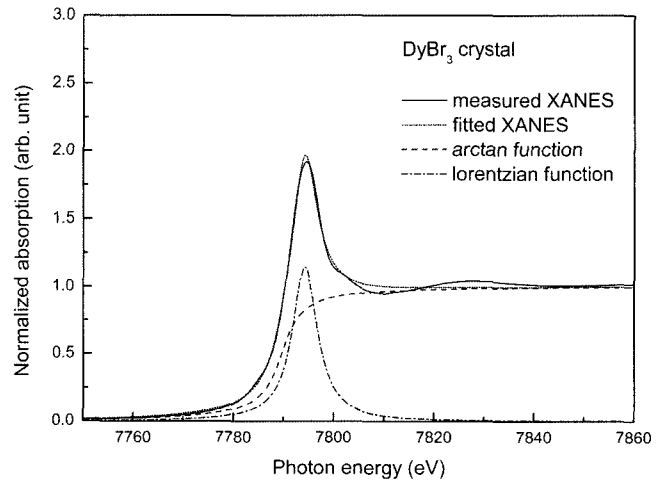


Fig. 5. XANES spectrum of reference $DyBr_3$ crystalline compound.

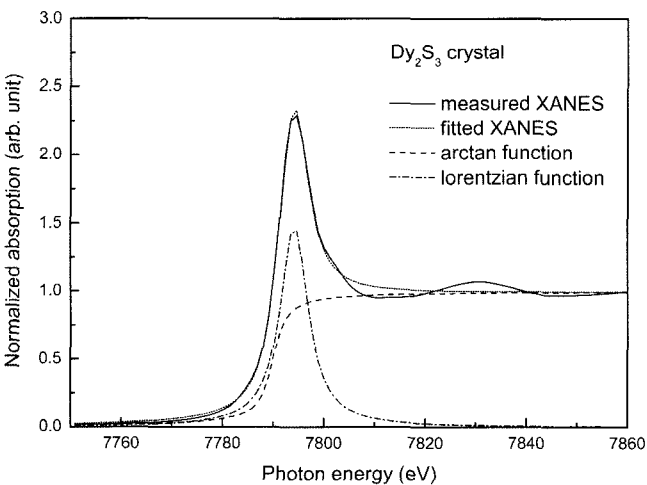


Fig. 3. XANES spectrum of reference Dy_2S_3 crystalline compound.

은 소위 white-line peak의 강도에서 차이를 나타내며 다중 산란 효과가 주로 나타나는 부분 역시 차이를 보이고 있음을 알 수 있다.

각 샘플의 흡수단 에너지(E_0)와 Lorentzian peak의 중심 에너지는 서로 유사했으며 따라서 Dy 함유 유리 및 결정에서 소위 chemical shift 효과는 크지 않음을 알 수 있다. 그러나 Table 1에서 확인할 수 있듯이 white-line peak의 강도 및 면적은 비교적 큰 차이를 보였다. 희토류 원소에서 관찰되는 white-line peak은 $2p \rightarrow 5d$ 전이에 기인하며 본 연구에서 채용한 Lorentzian function은 따라서 해당 오비탈 사이에서 발생하는 전이의 정보를 제시한다.²⁴⁾ 이온 결합성이 큰 것으로 알려진 $DyBr_3$ 결정은 white-line peak의 강도가 가장 작았으며 Dy_2S_3 결정의 강도가 Dy_2O_3 결정의 강도보다 다소 큰 것으로 나타났다. 한편, Dy 첨가

Table 1. The Dy L₃-Edge Absorption Energies and Parameters Associated with the Optimized Lorentzian Functions Fitted to the White-Line Peaks of Ge-As-S Glass and Reference Crystals

Sample	E_0^* (eV)	Amplitude (arb. unit)	Center* (eV)	Area (arb. unit)	FWHM* (eV)
Ge-As-S glass	7792.6	1.97	7794.7	18.1	6.1
Dy ₂ S ₃	7791.3	1.48	7794.2	14.9	6.7
Dy ₂ O ₃	7791.6	1.41	7794.8	13.8	6.5
DyBr ₃	7791.1	1.14	7794.2	10.5	6.1

*Uncertainty involved in the energy determinations was estimated to be ± 0.5 eV.

Ge-As-S 유리는 Dy₂S₃ 결정의 강도보다 큰 값을 보였다.

희토류 원소의 L 흡수단에서 나타나는 white-line peak 은 점유되지 않은 5d states의 밀도와 전기 쌍극자 천이의 matrix element에 비례하는 것으로 알려져 있다.²⁵⁾ 일반적으로 희토류 원소가 가지는 5d 밴드의 에너지 폭은 매우 좁은 편이며 이는 Table 1에 제시한 바와 같이 Lorentzian peak의 반치폭 값으로 확인할 수 있다. 따라서 white-line peak의 강도 변화는 2p→5d 천이를 기술하는 페르미 황금률 식에서 matrix element의 증가에 기인하는 천이 확률의 증가 때문인 것으로 생각할 수 있다. 최근접 원자의 전자가 희토류 원자의 4f 밴드로 개입하는 정도가 커지면 희토류 원자의 5d 전자가 느끼는 nuclear potential에 대한 차폐 효과가 발생하게 된다. 즉, 희토류 원자와 최근접 원자 사이의 공유 결합성이 커지면서 이러한 차폐 효과가 커지게 되고 결과적으로 2p→5d 천이의 확률이 커지게 되는 것이다.²⁶⁾ 따라서 Ge-As-S 유리에서 Dy L₃ 흡수단의 white-line peak 강도가 Dy₂S₃ 결정보다 크다는 것은 해당 유리에서 Dy 원자와 최근접 껍질을 구성하는 S 원자가 형성하는 화학결합의 공유 결합성이 증가함을 의미한다. 이미 희토류 원소를 소량 첨가한 플로라이드 유리를 대상으로 유사한 결과가 관찰된 바 있으며^{26,27)} 본 연구를 통하여 찰코지나이드 유리에서도 역시 출발 물질보다 공유 결합성이 커진다는 것을 확인할 수 있다.

3.2. EXAFS 분석

Fig. 6에 각 샘플의 EXAFS 스펙트럼을 도시하였다. AUTOBK 프로그램을 통한 background reduction과정에서 R_{bkg} 는 Dy 원자와 최근접 원자와의 예상 결합길이의 1/2 수준으로 설정하였으며 Ge-As-S 유리와 Dy₂S₃ 결정의 경우에는 공히 1.4 Å을 적용하였다. 한편, 배위원자의 원자량이 비교적 작은 경우 일반적으로 weighting factor로써 k^3 을 적용하나 본 연구에서 사용한 Dy 첨가 Ge-As-S 유리 샘플의 경우 Dy의 첨가량이 매우 작기 때문에 photoelectron momentum이 큰 부분에서 스펙트럼의 신호대 잡음비의 저하가 특히 컸다. 따라서 이러한 효과를 최소화하기 위하여 본 연구에서는 k^2 을 적용하였다.

Dy₂S₃, Dy₂O₃ 및 DyBr₃ 결정에서 Dy 원자의 첫번째 원

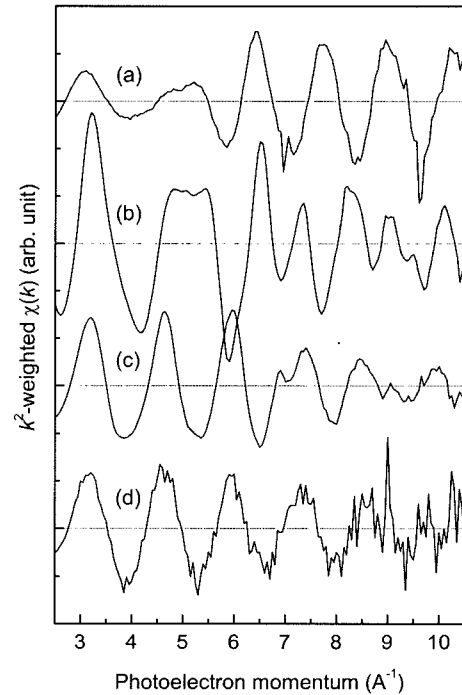


Fig. 6. k^2 -weighted Dy L₃-edge EXAFS spectra of (a) DyBr₃, (b) Dy₂O₃, (c) Dy₂S₃ crystals, and (d) Dy-doped Ge-As-S glass.

자 껍질에 위치하는 원소는 서로 다르며 Dy-S, Dy-O 및 Dy-Br 결합의 길이 역시 각 결정의 결정구조, 각 원자의 지름 및 결합의 성격에 의하여 결정된다. 결과적으로 각각의 EXAFS 스펙트럼은 서로 상이할 것으로 예상할 수 있다. EXAFS 스펙트럼의 주요 진동의 주기가 서로 다르다는 사실로부터 Dy 원자와 최근접 원자와의 길이가 서로 다를 수 있으며 photoelectron momentum에 대한 magnitude envelop의 변화 양상이 다르다는 사실로부터 최근접 배위원자 자체가 서로 다를 수 있다. 즉, 최근접 배위원자의 원자량이 차이가 나고 이에 따라 backscattering amplitude function이 다르기 때문에 발생하는 현상으로 볼 수 있다.

Fig. 7에 각 EXAFS 스펙트럼을 푸리에 변환하여 얻은 partial radial distribution function을 도시하였다. 최근접 배

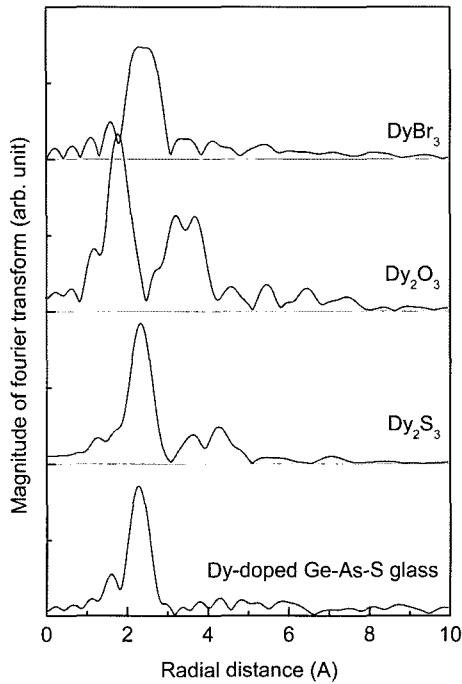


Fig. 7. Fourier transformed EXAFS spectra taken at Dy L₃-edge of the crystalline and glass samples.

위원소의 종류와 Dy 원자와의 결합길이의 변화에 따른 차이가 뚜렷하게 관찰된다. 또한 Dy 함유 Ge-As-S 유리의 경우 Dy 첨가량이 약 0.2 wt%로 매우 작음에도 불구하고 비교적 양호한 스펙트럼을 나타낸다. 실제 정량분석을 위해서는 Dy 함유 유리와 Dy₂S₃ 결정과의 비교가 필요하다. 이를 위하여 FEFF8 코드를 활용하여 Dy-S 원자쌍의 EXAFS 스펙트럼을 생성시켰으며 이를 Dy₂S₃ 결정의 스펙트럼과 비교함으로써 이론적인 EXAFS 스펙트럼의 정확성을 검증하였다. 화학양론비를 만족하는 Dy₂S₃ 결정은 세 가지 결정상을 가지며 각각 α-Gd₂S₃ 형태와 U₂S₃ 형태 및 Ho₂S₃ 형태이다.²⁸⁾ 여기에서 Ho₂S₃ 형태의 Dy₂S₃ 결정은 약 1373 K에서 형성되며 녹색을 띠는 고온상이다. 반면 α-Gd₂S₃ 형태의 Dy₂S₃ 결정은 그보다 낮은 온도에서 형성되며 red-brown색을 나타낸다. 본 연구에서는 α-Gd₂S₃ 형태의 Dy₂S₃ 결정을 출발물질로 채용하였고

더불어 X-선 흡수 스펙트럼 분석의 표준자료로 사용하였다. 공히 α-Gd₂S₃ 형태와 U₂S₃ 형태의 Dy₂S₃ 결정에서 Dy 원자는 2개의 서로 다른 사이트를 점유한다. 즉, 7배위 Dy 원자와 8배위 Dy 원자가 같은 비율로 존재함으로써 평균 배위수는 7.5가 된다.²⁸⁾ 두 결정구조에서 7배위 및 8배위를 가지는 Dy 다면체 각각의 Dy-S 길이는 다소 차이가 나지만 평균 결합길이는 2.83 Å로 서로 같다. 따라서 본 연구에서 표준 결정으로 사용한 Dy₂S₃ 화합물에서 α-Gd₂S₃ 형태 및 U₂S₃ 형태의 혼재 여부는 single-shell fit을 시도한 EXAFS 분석에는 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

FEFF8 코드로 생성시킨 Dy-S 원자쌍의 이론적인 EXAFS 스펙트럼에서 결합길이는 2.83 Å으로 Debye-Waller 인자는 0으로 설정하였다. 이를 FEFFIT 프로그램을 사용하여 실험적으로 측정된 EXAFS 스펙트럼과 비교한 결과 amplitude reduction factor는 0.71±0.2로 결정되었으며 least-squares fit 과정의 R-factor가 매우 양호한 값을 나타냄으로써 두 스펙트럼 사이의 최적화가 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

Table 2에 least-squares fit 과정에 적용된 조건 및 최적화된 구조인자를 나타내었다. 푸리에 변환에는 Hanning window function을 사용하였으며 dk1 및 dk2는 각각 1.0이었다. Dy₂S₃ 결정과 관련된 구조인자로부터 XRD 분석 결과와 본 연구의 EXAFS 분석결과가 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 한편, Ge-As-S 유리에서 Dy-S 길이는 2.78±0.01 Å으로 Dy₂S₃ 결정의 2.82±0.01 Å과 비교하여 0.04 Å 가량 감소하였다. 또한 최근접 배위수 역시 유리에서 6.7±0.5인 것으로 나타나 결정에 비해 다소 감소하였다. 일반적으로 결합길이와 최근접 배위수의 감소는 공유 결합성이 증가하면서 발생하는 것으로 알려져 있으며²⁹⁾ Nd를 첨가한 플로라이드 유리와 NdF₃ 결정과의 비교에서도 유사한 결과가 발표되었다.²⁶⁾ 따라서 Ge-As-S 유리에서 Dy 원자와 S 원자 사이의 결합은 Dy₂S₃ 결정과 비교하여 공유 결합성이 큰 것으로 판단할 수 있으며 이는 전술한 바와 같이 XANES 스펙트럼의 분석결과와도 일치한다.

Dy₂S₃ 결정의 radial distribution function 스펙트럼에는 약 4 Å을 중심으로 두개의 피크가 존재하나 유리에서는

Table 2. Structural Parameters Optimized from Single-Shell Fits to Dy L₃-Edge EXAFS Spectra

Sample	EXAFS*				XRD ²⁸⁾	
	Dy-S distance (Å)	Coordination number	Debye-Waller factor (Å ²)	R-factor	Dy-S distance** (Å)	Coordination number**
Dy ₂ S ₃	2.82 ± 0.01	7.5 (fixed)	0.010 ± 0.001	0.0016	2.83	7.5
Ge-As-S glass	2.78 ± 0.01	6.7 ± 0.5	0.009 ± 0.001	0.0034		

*Least-squares fitted under ΔR and ΔK ranges of 1.9–2.9 Å and 2.8 ± 0.1–10.0 ± 0.1 Å⁻¹, respectively.

**Averaged value.

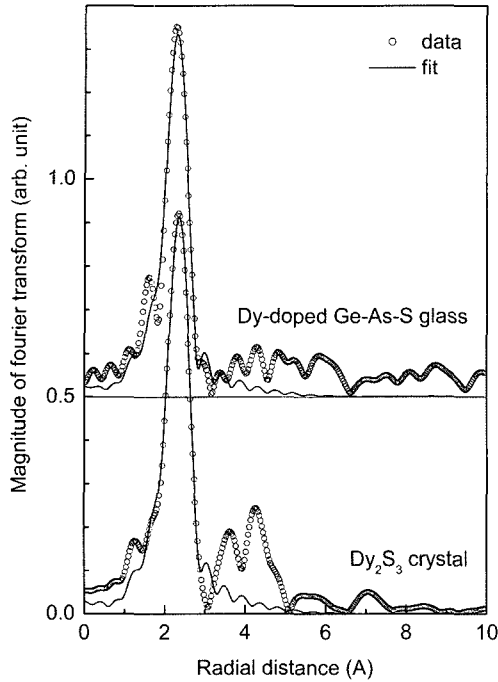


Fig. 8. Fourier transformed EXAFS spectra of Dy-doped Ge-As-S glass and Dy_2S_3 crystal. Note that single-shell fits were carried out using the theoretically generated Dy-S correlation EXAFS spectrum, and the phase shifts were not corrected.

그러한 피크를 관찰할 수 없다. 이러한 피크는 두번째 원자 껍질이나 그 이상의 원자 껍질에 관한 정보를 담고 있으며 일반적으로 결정상 시료의 원자배열은 비교적 규칙적이므로 관찰 가능하다. Dy_2S_3 결정에서 Dy-Dy 길이는 약 3.8 \AA 이며 따라서 해당 피크가 Dy-Dy 쌍으로부터 발생함을 짐작할 수 있다. 희토류 원소의 기지재료로 사용되는 유리소재의 용해도가 작은 경우 첨가된 희토류 원소의 클러스터링이 발생할 수 있으며 이로 인해 희토류 원자 사이의 평균 거리가 현저히 감소하여 다양한 광특성의 저하를 유발하게 된다. 그러나 본 연구에서 채용한 0.1 wt%의 Dy_2S_3 첨가 Ge-As-S 유리로부터 측정된 Dy L_3 흡수단 EXAFS radial distribution function 스펙트럼에서는 단지 Dy-S 원자쌍에 기인하는 하나의 피크만 관찰되며 이로써 해당 농도에서 Dy 원자는 유리 안에서 독립된 이온 상태로 균일하게 분포함을 알 수 있다.

3.3. Dy 원자의 나노구조와 광특성

Ge-As-S 유리에 첨가된 Dy는 여타 산화물 계열 또는 불화물 계열의 유리에 비하여 큰 진동 강도와 복사 천이율을 나타낸다. Local field correction factor와 Judd-Ofelt 이론에 의해 도입된 Judd-Ofelt 강도 인자가 이러한 변화에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.^{30,31)} Local field correction factor는 희토류 원소를 둘러싸고 있는 매질의 굴절률의 함수로써 결정되고 전통적으로 Lorentzian-type correction factor를 사용해 왔다. 특정 4f 준위간 전자 천이가 나타내는 중심 파장은 기지재료의 종류에 따라 큰 차이가 없기 때문에 해당 천이의 진동 강도 및 복사 천이율은 Judd-Ofelt 강도 인자가 같다면 local field correction factor의 크기에 비례함을 알 수 있다. 그러나 실제 경우 Judd-Ofelt 강도 인자는 매질마다 서로 달라서 주로 흡수 스펙트럼을 이용하여 최소 자승법을 통하여 실험적으로 결정하게 된다. 일반적으로 사용되는 세 개의 Judd-Ofelt 강도 인자는 희토류 원소의 나노구조와 밀접한 연관이 있는 것으로 발표되고 있으나 Ω_2 인자 정도가 비교적 확실한 의존성을 가지는 것으로 알려져 있다. 즉, 다양한 조성의 유리를 대상으로 Ω_2 인자를 계산한 결과 기지재료를 구성하는 원자 사이의 공유 결합성이 클수록 Ω_2 인자가 커지는 것으로 보고되었다.^{32,33)} Table 3에 본 연구에서 사용한 Ge-As-S 유리와 더불어 여타 대표적인 유리로부터 계산된 Judd-Ofelt 강도 인자를 제시하였으며 이로부터 상기한 바와 같은 경향을 확인할 수 있다. 임의의 기지재료에 첨가된 희토류 원소의 광특성에 영향을 미치는 주요 인자는 '결정상의 대칭성 및 희토류 원자와 최근접 배위 원자 사이에서 이루어지는 화학결합의 특성이나 기존 연구에서는 이에 대한 정량적 근거가 없었다. 즉, 기존 연구에서는 기지재료를 구성하는 주요 원자 사이의 전기 음성도 차이 등에 근거하여 주요 원자 사이의 공유 결합성의 크기를 추측하고 나아가 희토류 원자가 이루는 결합의 공유 결합성의 크기를 기술하고 있다.³⁴⁾ 따라서 실제 희토류 원자의 나노구조에 대한 정량적인 수치를 활용하여 Ω_2 인자의 변화를 설명한 경우는 전무하였다.

본 연구에서는 칼코지나이드 계열 Ge-As-S 유리에 첨가된 희토류 원소의 나노구조를 XANES와 EXAFS 스펙트럼의 분석을 통하여 정량적으로 분석하였으며 본 유리에서 희토류 원자와 최근접 원자 사이의 공유 결합성이 출발물질로 사용한 Dy_2S_3 결정보다 더욱 커짐을 확인하

Table 3. Judd-Ofelt Intensity Parameters of Some Dy^{3+} -Doped Inorganic Glasses

Judd-Ofelt intensity parameter (10^{-20} cm^2)	Ge-As-S ¹⁴⁾	ZBLAl ³⁵⁾	Phosphate ³⁶⁾	Tellurite ³⁶⁾
Ω_2	10.53	2.7	5.50	8.59
Ω_4	3.17	1.8	1.31	1.48
Ω_6	1.17	2.0	1.88	2.43

였다. 즉, white-line peak의 강도 증가, Dy-S 결합길이의 감소 및 최근접 배위수의 감소가 모두 Dy-S 결합의 공유 결합성의 증가에 기인하는 것임을 알 수 있으며 이러한 나노구조의 변화는 지금까지 확실한 증거가 없는 상태로 예측되어왔던 매질의 변화에 대한 Judd-Ofelt 강도 인자 중에서 Ω_2 인자의 변화를 설명하는 확실한 증거가 된다. 각 매질에서 측정된 진동 강도를 local field correction factor를 위시한 여타 인자의 영향에 대하여 표준화하는 과정을 통하여 보다 확실하게 Ω_2 인자에 대한 희토류 원자와 최근접 원자 사이의 공유 결합성의 영향을 확인할 수 있으나 본 논문에서는 다루지 않기로 한다.

X-선 흡수 스펙트럼의 정량적 분석결과를 활용함으로써 희토류 첨가 유리의 광특성에 대한 희토류 원자가 이루는 결합 특성의 영향과 매질의 굴절률을 포함하는 여타 거시적인 인자들의 영향을 구분하여 해석할 수 있으며 나아가 매질의 굴절률 크기 및 분포, 희토류 원자가 최근접 원자와 이루는 화학 결합의 성격 및 희토류 원자 다면체의 대칭성 등을 각각 조절함으로써 희토류 원자 주위의 나노 구조화를 통한 신소재의 개발이 가능할 것이다.

4. 결 론

Dy 첨가 Ge-As-S 계열의 칼코지나이드 유리를 대상으로 X-선 흡수 분광분석을 시도하여 나노구조를 정량적으로 해석하고 나아가 광특성과의 연관성을 파악하고자 하였으며 본 유리에서 Dy L_3 흡수단의 white-line peak 강도는 Dy_2S_3 , Dy_2O_3 및 $DyBr_3$ 결정의 강도보다 큰 것으로 밝혀졌다. Dy L_3 흡수단의 EXAFS 스펙트럼을 분석한 결과, Ge-As-S 유리에서 Dy의 최근접 원소는 S이며 배위수는 평균 6.7 ± 0.5 인 것으로 밝혀졌다. 이는 Dy_2S_3 결정에서 Dy의 배위수인 7.5보다 다소 감소한 것이며 유리에서 Dy-S 결합의 평균 결합길이 역시 다소 감소하는 것으로 분석되었다. White-line peak의 강도 증가, 배위수의 감소 및 결합길이의 감소는 Dy-S 결합의 공유 결합성이 향상됨을 의미하며 이러한 나노구조의 변화는 결과적으로 Ge-As-S 유리에서 Dy가 나타내는 비교적 큰 진동 강도와 복사 천이율의 원인이 된다. 또한 본 연구에서는 희토류 원소의 흡수단에서 측정된 XANES 및 EXAFS 스펙트럼의 정량적 분석을 통하여 Ω_2 인자와 희토류 원자가 이루는 화학 결합의 공유 결합성 사이의 연관성을 직접적으로 확인하였다.

Acknowledgments

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2004-003-D00134).

REFERENCES

1. M. J. Weber, "Fluorescence and Glass Lasers," *J. Non-Cryst. Solids*, **42** 189-96 (1980).
2. A. Polman, "Erbium Implanted Thin Film Photonic Materials," *J. Appl. Phys.*, **82** [1] 1-39 (1997).
3. A. Polman, "Teaching Silicon New Tricks," *Nature Mater.*, **1** 10-12 (2002).
4. L. H. Slooff, A. van Blaadren, A. Polman, G. A. Hebbink, S. I. Klink, F. C. J. M. Van Veggel, D. N. Reinhoudt, and J. W. Hofstraat, "Rare-Earth Doped Polymers for Planar Optical Amplifiers," *J. Appl. Phys.*, **91** [7] 3955-80 (2002).
5. W. J. Miniscalco, "Erbium-Doped Glasses for Fiber Amplifiers at 1500 nm," *J. Lightwave Technol.*, **9** [2] 234-50 (1991).
6. R. D. Peacock, "The Intensities of Lanthanide $f-f$ Transitions," *Struct. Bonding (Berlin)*, **22** 83-122 (1975).
7. E. D. Crozier, J. J. Rehr, and R. Ingalls, "Amorphous and Liquid Systems", in *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Ed. By D. C. Koningsberger and R. Rins, John Wiley & Sons, 1988, pp. 373-442.
8. Y. G. Choi, J. H. Baik, and J. Heo, "Spectroscopic Properties of $Pr^{3+} : ^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ Transition in SiO_2 -Based Glasses," *Chem. Phys. Lett.*, **406** 436-40 (2005).
9. Y. G. Choi, B. J. Park, and K. H. Kim, "1.6 μm Emission from Ho^{3+} -Doped Fluoride Glasses," *Opt. Lett.*, **28** [8] 622-24 (2003).
10. Y. G. Choi, R. J. Curry, B. J. Park, K. H. Kim, J. Heo, and D. W. Hewak, "Controlling Fluorescence Lifetime of Rare Earth Element in Amorphous Inorganic Solids via very Small Compositional Adjustments," *J. Appl. Phys.*, **98** 023523 (2005).
11. D. T. Bowron, G. A. Saunders, R. J. Newport, B. D. Rainford, and H. B. Senin, "EXAFS Studies of Rare-Earth Metaphosphate Glasses," *Phys. Rev. B*, **53** 005268-75 (1996).
12. M. Braglia, G. Dai, S. Mosso, S. Pascarelli, F. Boscherini, and C. Lamberti, "Pr K-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Analysis of the Local Structure of Pr in Fluorozirconate Glasses," *J. Appl. Phys.*, **83** [10] 5065-68 (1998).
13. F. d'Acapito, S. Mobilio, L. Santos, and R. M. Almeida, "Local Environment of Rare-Earth Dopants in Silica-Titania-Alumina Glasses: An Extended X-Ray Absorption Fine Structure Study at the K Edges of Er and Yb," *Appl. Phys. Lett.*, **78** [18] 2676-78 (2001).
14. 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** 162-67 (1996).
15. Y. G. Choi, K. H. Kim, B. J. Park, and J. Heo, "1.6 μm Emission from $Pr^{3+} : (^3F_3, ^3F_4) \rightarrow ^3H_4$ Transition in Pr^{3+} - and Pr^{3+}/Er^{3+} -Doped Selenide Glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **78** [9] 1249-51 (2001).
16. Y. G. Choi, K. H. Kim, S. H. Park, and J. Heo, "Comparative Study of Energy Transfers from Er^{3+} to Ce^{3+} in Tellurite and Sulfide Glasses under 980 nm Excitation," *J. Appl. Phys.*, **88** [7] 3832-39 (2000).
17. Y. G. Choi, R. J. Curry, B. J. Park, K. H. Kim, J. Heo, and

- D. W. Hewak, "Extreme Hypersensitivity Observed from ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$ Transition of Dy^{3+} in Inorganic Noncrystalline Solids," *Chem. Phys. Lett.*, **403** 29-34 (2005).
18. Y. G. Choi, K. H. Kim, Y. S. Han, and J. Heo, "Oxidation State and Local Coordination of Chromium Dopant in Soda-lime-Silicate and Calcium-Aluminate Glasses," *Chem. Phys. Lett.*, **329** 370-76 (2000).
 19. Y. G. Choi, K. H. Kim, V. A. Chernov, and J. Heo, "Pb LIII-Edge EXAFS and XANES Analysis on the Structural Environment of Lead in $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **246** 128-35 (1999).
 20. Y. G. Choi, V. A. Chernov, and J. Heo, "Ga K-Edge EXAFS Analysis on the Coordination of Gallium in $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **221** 199-207 (1997).
 21. Y. G. Choi, K.-S. Sohn, K. H. Kim, and H. D. Park, "Tb L_3 -Edge X-Ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopic Analysis of Terbium-Doped Phosphor Compounds for Plasma Display Panel Applications," *J. Mater. Res.*, **17** [1] 31-35 (2002).
 22. E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, and D. Haskel, "The UWXAFS Analysis Package: Philosophy and Details," *Physica B*, **208-209** 117-20 (1995).
 23. J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, and R. C. Albers, "Theoretical X-Ray Absorption Fine Structure Standards," *J. Am. Chem. Soc.*, **113** [14] 5135-40 (1991).
 24. J. M. Lawrence, M. L. den Boer, R. D. Parks, and J. L. Smith, "X-Ray Absorption Spectra in Rare-Earth and Uranium Intermetallics: Localized versus Itinerant Final States," *Phys. Rev. B*, **29** 568-75 (1984).
 25. T. K. Sham, "L-Edge X-Ray Absorption Systematics of the Noble Metals Rh, Pd, and Ag and the Main-Group Metals In and Sn: A Study of the Unoccupied Density of States in $4d$ Elements," *Phys. Rev. B*, **31** 1888-902 (1985).
 26. K. J. Rao, J. Wong, and M. J. Weber, "Bonding and Structure of Nd^{3+} in BeF_2 Glass by XANES and EXAFS Spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, **78** [10] 6228-37 (1983).
 27. W. Wang, Y. Chen, and T. Hu, "The Bonding Characteristics between Rare-Earth Elements and Fluorine in Fluorozirconate Glasses," *Appl. Phys. A*, **62** 163-67 (1996).
 28. A. Meetsma, G. A. Wiegers, R. J. Haange, and J. L. de Boer, "Structure of Two Modifications of Dysprosium Sesquisulfide, Dy_2S_3 ," *Acta Cryst. C*, **47** 2287-91 (1991).
 29. R. D. Shannon and H. Vincent, "Relationship between Covalency, Interatomic Distances, and Magnetic Properties in Halides and Chalcogenides," *Struct. Bonding*, **19** 1 (1974).
 30. B. R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare Earth Ions," *Phys. Rev.*, **127** [3] 750-61 (1962).
 31. G. S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare Earth Ions," *J. Chem. Phys.*, **37** [3] 511-20 (1962).
 32. M. J. Weber, R. A. Sovoyan, and R. C. Ropp, "Optical Properties of Nd^{3+} in Metaphosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **44** 137-48 (1999).
 33. R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, "Excited State Phenomena in Vitreous Materials" in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth; Ch. 58, Elsevier Science Publishers B. V., 1987.
 34. S. Tanabe, T. Hanada, M. Watanabe, T. Hayashi, and N. Soga, "Optical Properties of Dysprosium-Doped Low-Phonon-Energy Glasses for a Potential $1.3 \mu\text{m}$ Optical Amplifier," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [11] 1917-22 (1995).
 35. V. M. Orera, P. J. Alonso, R. Cases, and R. Alcalá, "Optical Properties of Dy^{3+} in Fluorozirconate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **29** [2] 59-62 (1988).
 36. J. Hormadaly and R. Reisfeld, "Intensity Parameters and Laser Analysis of Pr^{3+} and Dy^{3+} in Oxide Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **30** 337-48 (1979).