

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018년 11월 22일 (22.11.2018) WIPO | PCT

WO 2018/212631 A2

(51) 국제특허분류:
미분류

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/005756

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) 국제출원일: 2018년 5월 19일 (19.05.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0061909 2017년 5월 19일 (19.05.2017) KR
10-2018-0056420 2018년 5월 17일 (17.05.2018) KR

(71) 출원인: 한국광기술원 (KOREA PHOTONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) [KR/KR]; 61007 광주시 북구 첨단벤처로108번길 9, Gwangju (KR).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

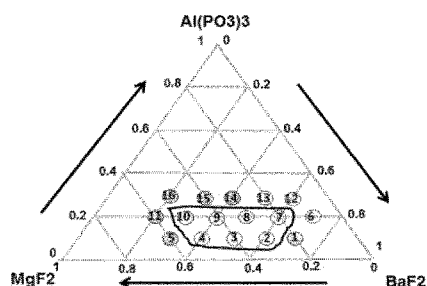
(72) 발명자: 최주현 (CHOI, Ju Hyeon); 62320 광주시 광산구 하남대로 248-10 주공아파트 513동1004호, Gwangju (KR). 인정환 (IN, Jung Whan); 34171 대전시 유성구 문화원로10번길 39, 태명빌라 403호, Daejeon (KR). 황연 (HWANG, Yeon); 62285 광주시 광산구 산월로 64 첨단 6차부영사랑으로아파트 1205동1504호, Gwangju (KR). 김영복 (KIM, Young Bok); 50862 경상남도 김해시 진영읍 김해대로361번길 34 김해진영코아루아파트 411동901호, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 명장 (MYUNGJANG IP LAW FIRM); 28625 충청북도 청주시 서원구 산남로62번길 31, 원흥빌딩501호, Chungcheongbuk-do (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: FLUOROPHOSPHATE-BASED GLASS FOR ACTIVE ELEMENT

(54) 발명의 명칭: 능동소자용 불소인산염계 유리



(57) Abstract: Fluorophosphate-based glass for an active element, disclosed herein, comprises: a metaphosphate composition comprising $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$; a fluoride composition comprising BaF_2 and SrF_2 ; and a dopant provided with ErF_3 and YbF_3 . The fluorophosphate-based glass has thermal and mechanical properties allowing the adoption thereof as a base glass material for an active element (e.g., an optical fiber laser), has the characteristics of a high-fluorescence cross section, and has reinforced down- and up-conversion emission characteristics, and a high sensitivity (S) in an extremely low temperature environment.

(57) 요약서: 개시되는 능동소자용 불소인산염계 유리는, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 포함하는 메타인산염(metaphosphate) 조성물; BaF_2 및 SrF_2 를 포함하는 불소(fluoride) 조성물; 및 ErF_3 및 YbF_3 로 마련되는 도펀트(dopant);를 포함하여 조성되며, 능동소자(예: 광섬유 레이저)용 유리 모재로 채용 가능한 열적, 기계적 특성을 가지면서도 높은 형광단면적 특성을 가지며, 강화된 하향 및 상향전이 방출 특성 및 극저온 환경에서 높은 민감도(S)를 가진다.



WO 2018/212631 A2

명세서

발명의 명칭: 능동소자용 불소인산염계 유리

기술분야

- [1] 본 발명(Disclosure)은, 능동소자용 불소인산염계 유리(Fluorophosphate Glasses)에 관한 것으로, 특히 광섬유 레이저용 유리 모재로 채용 가능한 열적, 기계적 특성을 가지면서도 높은 형광단면적 특성을 가지며, 강화된 하향 및 상향전환 방출 특성 및 극저온 환경에서 높은 민감도(S)를 가지는 능동소자용 불소인산염계 유리의 조성에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 여기서는, 본 발명에 관한 배경기술이 제공되며, 이들이 반드시 공지기술을 의미하는 것은 아니다(This section provides background information related to the present disclosure which is not necessarily prior art).
- [3] 일반적으로 어븀(Er) 도핑(doping)된 광섬유증폭기(erbium doped fiber amplifier, EDFA)는 파장분할방식(wavelength division multiplexing, WDM)방식의 통신 시스템은 물론이고 거의 대부분의 광 네트워크에서 주요한 장치로 사용되고 있는 광증폭기 장치로서, 유리재질의 광섬유에 어븀을 도핑하여 1530 내지 1610nm 사이의 파장을 갖는 빛을 증폭 시킨다.
- [4] 불화물 유리(fluoride glass)에 인산염(phosphate)이 혼합된 불소인산염계 유리(fluorophosphate glass, FP)는 불화물 유리(fluoride glass)에 비하여 열적 안정성과 화학적 내구성이 뛰어나며, 포논 에너지(phonon energy)가 낮고, 자외선에서 근적외선까지의 넓은 스펙트럼(spectrum) 영역에서의 광투과 특성 및 굴절률을 선형성이 우수하며, 희토류(RE, rare earth) 원소를 도펀트로 사용할 경우에, 다중 에너지 준위를 제공함으로써 높은 도펀트(dopant) 농도를 구현 할 수 있기 때문에, 짧은 길이 캐비티(cavity)를 이용하면서도 높은 효율을 얻을 수 있는 유리 모재이다.
- [5] 한편 이터븀(Yb)은 980nm영역에서 월등히 높은 흡수단면적(absorption cross section)을 제공하며, 도너(${}^2F_{5/2}$, Yb^{3+})의 에너지 준위(energy level)와 엑셉터(${}^4I_{11/2}$, Er^{3+})의 에너지 준위의 겹침(overlap)이 우수하기 때문에, 어븀(Er)과 함께 도핑(co-doping)됨으로써, 레이저 여기(laser excitation)의 증감제(sensitizer)로서 이용된다.
- [6] 이러한 우수한 특성을 갖는 Er/Yb co-doping된 불소인산염계 유리는 앞서 설명한 우수한 성능을 활용하고자, 가시광 또는 적외선 레이저, 광섬유 증폭기, 광 저장 장치 및 해저 광통신망과 같은 기존의 응용 분야뿐만 아니라, 최근에는 라이다(LiDAR, Light Detection and Ranging)와 같이 고출력, eye-safe 광원(1550nm) 및 경량화가 요구되는 3차원 공간 관측 시스템에까지 그 응용 범위가 확대되고 있다.

- [7] 또한, 바이오기술 및 데이터 저장과 같은 분야에서는 500nm 대역의 녹색과 600nm 대역의 적색 영역 파장을 이용한다.
- [8] 이와 같은 넓은 범위의 응용 분야에서 활용되기 위해서는, 장치의 크기가 축소되더라도 높은 펄스 출력을 구현할 수 있는 불소인산염계 유리 모재의 개발이 요구된다. 또한, 980nm의 레이저 여기 시스템을 이용하여, 500~600nm 대역의 파장을 방출하기 위해서는 상향전이(upconversion) 현상을 이용하여야 한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 개시(Disclosure)는, 능동소자(예: 광섬유 레이저)용 유리 모재로 채용 가능한 열적, 기계적 특성을 가지면서도 높은 형광단면적 특성을 가지며, 강화된 하향 및 상향전이 방출 특성 및 극저온 환경에서 높은 민감도(S)를 가지는 능동소자용 불소인산염계 유리의 제공을 일 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 여기서, 본 발명의 전체적인 요약(Summary)이 제공되며, 이것이 본 발명의 외연을 제한하는 것으로 이해되어서는 아니 된다(This section provides a general summary of the disclosure and is not a comprehensive disclosure of its full scope or all of its features).
- [11] 상기한 과제의 해결을 위해, 본 발명의 일 태양(aspect)에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 포함하는 메타인산염(metaphosphate) 조성물; BaF_2 및 SrF_2 를 포함하는 불소(fluoride) 조성물; 및 ErF_3 및 YbF_3 로 마련되는 도펀트(dopant);를 포함하여 조성된다.
- [12] 본 발명의 일 태양(aspect)에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, 상기 YbF_3 는 약 3mol% 내지 약 5mol%인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 태양(aspect)에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, 상기 ErF_3 는 약 3mol%이며, 상기 YbF_3 는 약 3mol% 내지 약 5mol%인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 태양(aspect)에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, 상기 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 는 약 20mol% 내지 약 30mol%이며, 상기 BaF_2 는 약 10mol% 내지 약 60mol%이며, 상기 SrF_2 는 약 10mol% 내지 약 70mol%인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 태양(aspect)에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, 상기 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 는 약 20mol%이며, 상기 BaF_2 는 약 40mol% 내지 약 60mol%이며, 상기 SrF_2 는 약 20mol% 내지 약 40mol%인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 태양(aspect)에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, 상기 ErF_3 는 약 3mol%이며, 상기 YbF_3 는 약 3mol% 내지 약 5mol%인 것을 특징으로 할 수 있다.

- [17] 본 발명의 일 태양(aspect)에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, 상기 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 는 약 20mol%이며, 상기 BaF_2 는 약 60mol%이며, 상기 SrF_2 는 약 20mol%인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 태양(aspect)에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, 상기 ErF_3 는 약 3mol%이며, 상기 YbF_3 는 약 3mol% 내지 약 5mol%인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 태양(aspect)에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, 상기 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 는 약 20mol%이며, 상기 BaF_2 는 약 50mol%이며, 상기 SrF_2 는 약 30mol%인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 태양(aspect)에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, 상기 ErF_3 는 약 3mol%이며, 상기 YbF_3 는 약 3mol% 내지 약 5mol%인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 태양(aspect)에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, 상기 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 는 약 20mol%이며, 상기 BaF_2 는 약 40mol%이며, 상기 SrF_2 는 약 40mol%인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [22] 본 개시에 따르면, 유리전이온도(tg) 및 피크온도(tp)를 포함하는 열적 특성, 열팽창계수(CTE)를 포함하는 열기계적 특성 및 유리경도(Knop Hardness)를 포함하는 기계적 특성이 개선되어 광섬유 레이저를 포함하는 능동소자의 제조 공정 상 장점을 제공한다.
- [23] 본 개시에 따르면, 높은 형광단면적(emission cross-section) 특성을 구현하여, 장치의 크기가 축소되더라도, 높은 펄스 출력을 구현할 수 있는 효과를 가진다.
- [24] 본 개시에 따르면, 도핑물질(예: Er, Yb)의 조성 최적화에 의해 유효한 에너지 전달(energy transfer) 현상으로 인해 유도방출(stimulated emission) 되는 준안정상태(metastable state) 에너지 준위에서의 캐리어 수명이 연장되는 효과를 가진다.
- [25] 본 개시에 따르면, 도핑물질(예: Er, Yb)의 조성 최적화에 의해 하향전환(downconversion) 및 상향전환(upconversion) 방출(emission) 특성이 강화되는 효과를 가진다.
- [26] 본 개시에 따르면, 극저온에서도 민감도가 탁월한 능동소자용 유리 모재를 얻을 수 있다. 따라서 극저온 환경에서도 사용이 가능한 능동소자의 제공이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1a,1b,1c는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 -(Sr, Ca, Mg) F_2 계의 유리 조성 설계 도면이다.
- [28] 도 2a,2b,2c는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 -(Sr, Ca, Mg) F_2 계의 열적 특성 평가에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [29] 도 3a,3b,3c는 ErF_3 - $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 -(Sr, Ca, Mg) F_2 계의 열적 특성 평가에 대한

실험결과를 보인 도면이다.

- [30] 도 4는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-BaF}_2\text{-(Sr, Ca, Mg)F}_2$ 계의 조성 변화에 따른 열기계적 특성 평가에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [31] 도 5a,5b,5c는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-BaF}_2\text{-(Sr, Ca, Mg)F}_2$ 계의 유리조성 설계에 따른 기계적 특성 평가에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [32] 도 6a,6b,6c는 $\text{ErF}_3\text{-Al}(\text{PO}_3)_3\text{-BaF}_2\text{-(Sr, Ca, Mg)F}_2$ 계의 유리조성 설계에 따른 기계적 특성 평가에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [33] 도 7은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-(40-x)BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-(0.03)ErF}_3\text{/(x)YbF}_3$ ($x=0.03\text{:ASB3E3Y}$, 0.04:ASB3E4Y , 0.05:ASB3E5Y)계 유리의 이터븀(Yb) 농도에 따른 흡수 스펙트럼을 보인 도면이다.
- [34] 도 8은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-(40-x)BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-(0.03)ErF}_3\text{/(x)YbF}_3$ 계 유리의 이터븀(Yb) 농도에 주드-오펔트 파라미터의 변화를 보인 도면이다.
- [35] 도 9는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-(40-x)BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-(0.03)ErF}_3\text{/(x)YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 이터븀(Yb) 농도에 따른 상향전이 스펙트럼을 보인 도면이다.
- [36] 도 10은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-(40-x)BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-(0.03)ErF}_3\text{/(x)YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 이터븀(Yb) 농도에 따른 근적외선 방출 스펙트럼을 보인 도면.
- [37] 도 11은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-(40-x)BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-(0.03)ErF}_3\text{/(x)YbF}_3$ ($x=0.04$)계 유리의 파장에 따른 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 전이의 흡수(ACS) 및 방출(ECS) 단면적 변화에 대한 실험결과를 보인 도면.
- [38] 도 12는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-(40-x)BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-(0.03)ErF}_3\text{/(x)YbF}_3$ ($x=0.04$)계 유리의 파장과 반전분포비율에 따른 이득상수 변화에 대한 실험결과를 보인 도면.
- [39] 도 13은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-(40-x)BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-(0.03)ErF}_3\text{/(x)YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 이터븀(Yb) 농도에 따른 $^4\text{I}_{13/2}$ 에너지 준위에서의 캐리어 감쇄곡선을 보인 도면.
- [40] 도 14a는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-(1-x)BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-(0.03)ErF}_3\text{/(x)YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 sample composition 8번에서 이터븀(Yb) 농도에 따른 캐리어 형광단면적 변화에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [41] 도 14b는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-(1-x)BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-(0.03)ErF}_3\text{/(x)YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 sample composition 9번에서 이터븀(Yb) 농도에 따른 캐리어 형광단면적 변화에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [42] 도 14c는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-(1-x)BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-(0.03)ErF}_3\text{/(x)YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 sample composition 10번에서 이터븀(Yb) 농도에 따른 캐리어 형광단면적 변화에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [43] 도 15a는 Er/Yb 시스템에서 광자의 흡수 및 하향전이에 따른 광자 방출현상을 설명하는 에너지 준위(energy level) 도면이다.
- [44] 도 15b는 Er/Yb 시스템에서 광자의 흡수 및 상향전이에 따른 광자 방출현상을 설명하는 에너지 준위(energy level) 도면이다.
- [45] 도 16은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-(1-x)BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-(0.03)ErF}_3\text{/(x)YbF}_3$ ($x=0.05$)계 유리의 저온

상향전이 방출 스펙트럼을 설명하는 도면이다.

[46] 도 17a는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(1-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.05$)계 유리의 녹색 방출(green emissions)의 불소화 강도비율(FIR)의 온도에 따른 변화를 나타내는 도면이다.

[47] 도 17b는 도 17a의 유리계의 감도(sensitivity, S)의 온도에 따른 변화를 설명하는 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

[48] 이하, 본 발명에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리를 구현한 실시형태를 도면을 참조하여 자세히 설명한다.

[49] 다만, 본 발명의 사상은 이하에서 설명되는 실시형태에 의해 그 실시 가능 형태가 제한된다고 할 수는 없고, 본 발명의 사상을 이해하는 통상의 기술자는 본 개시와 동일한 기술적 사상의 범위 내에 포함되는 다양한 실시 형태를 치환 또는 변경의 방법으로 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 기술적 사상에 포함됨을 밝힌다.

[50] 또한, 이하에서 사용되는 용어는 설명의 편의를 위하여 선택한 것이므로, 본 발명의 기술적 내용을 파악하는 데 있어서, 사전적 의미에 제한되지 않고 본 발명의 기술적 사상에 부합되는 의미로 적절히 해석되어야 할 것이다.

[51] 본 실시형태에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-BaF}_2\text{-(Sr, Ca, Mg)F}_2$ 를 기재(base material)로 하여 구성된다. 구체적으로 본 발명자들은 $\text{ErF}_3\text{-YbF}_3\text{-Al}(\text{PO}_3)_3\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2$ 로 구성되거나, 이들 조성을 기재로 하여 구성되는 불소인산염계 유리의 조성을 본 발명의 특징으로 한다.

[52] 이에 의하면, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2$ 계 유리의 경우, 능동소자용(예: 광섬유 레이저) 유리에 적용될 수 있는 열적, 기계적 특성 조건을 만족시키면서도, Er^{3+} 및 Yb^{3+} 로 구성되는 도핑물질의 조성비율(mol%)을 최적화함으로써, 높은 형광단면적(emission cross-section) 특성을 구현하여, 장치의 크기가 축소되더라도, 높은 펄스 출력을 구현할 수 있는 효과를 도출할 수 있게 된다.

[53] 도 1a, 1b, 1c는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-BaF}_2\text{-(Sr, Ca, Mg)F}_2$ 계의 유리 조성 설계 도면이다.

[54] 도 1a, 1b, 1c를 참조하면, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 를 인산염으로 사용하며, 스트론튬(Sr)과 칼슘(Ca) 및 마그네슘(Mg) 각각의 불소화합물로 사용하는 불소인산염계 유리의 물질 조합에서 유리 형성 영역을 기준으로 정해진 샘플조성(sample composition)을 확인할 수 있다.

[55] 도 1a, 1b, 1c에서 흑색 테두리(폐곡선) 내부에 위치되는 샘플조성이 그것이며, 샘플조성에서 각 조성물의 조성비율(mol%) 변화에 따른 열적, 기계적 특성 변화를 분석하여 능동소자용 유리 모재로서의 적합성을 확인하였다.

[56] 도 2a, 2b, 2c는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-BaF}_2\text{-(Sr, Ca, Mg)F}_2$ 계의 열적 특성 평가에 대한 실험결과를 보인 도면이며, 도 3a, 3b, 3c는 $\text{ErF}_3\text{-Al}(\text{PO}_3)_3\text{-BaF}_2\text{-(Sr, Ca, Mg)F}_2$ 계의 열적 특성 평가에 대한 실험결과를 보인 도면이다.

- [57] 잉곳(ingot) 형태로 제조된 유리 모재를 일정한 온도로 재가열 하면서 일정한 속도로 인선함으로써 광섬유를 제조하게 된다.
- [58] 따라서 광섬유 생산용 유리 모재는 유리전이온도(T_g)와 피크온도(T_p)가 공정의 난이도와 수율을 결정하는 주요한 요소가 된다.
- [59] 도 2a,2b,2c를 참조하면, $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - MgF_2 계 유리에서 BaF_2 대신 MgF_2 함량이 증가함에 따라 T_g (glass transition temperature)의 변화가 크지 않음을 알 수 있고, $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - CaF_2 계 유리에서도 sample composition (6)에서 (7)로 BaF_2 대신 CaF_2 함량이 증가함에 따라 T_g (glass transition temperature)의 변화는 미미함을 확인할 수 있다.
- [60] 또한, $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - SrF_2 계 유리조성 후보에서 sample composition (8)에서 (14)로 BaF_2 대신 SrF_2 함량이 0.2mol%에서 0.7mol%로 증가함에 따라 열특성 변위 거동 경향성은 나타나지 않아 상대적으로 미미한 것으로 판단된다.
- [61] 따라서 $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 -(Sr, Ca, Mg) F_2 계 유리의 경우, 그 조성 변화가 광섬유 제조시 인선 공정에서의 난이도 및 수율에 미치는 영향이 낮으므로, 그 외의 다른 특성 조절을 위한 조성 최적화가 가능한 이점을 가지게 된다.
- [62] 한편, 망상조직 형성 성분(Network former)인 $Al(PO_3)_3$ 함량이 0.2mol%에서 0.3mol%로 증가함에 따라 상대적으로 강성구조(structure of rigidity)가 증가하여 유리전이온도는 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 $Al(PO_3)_3$ 함량의 조성변화 범위는 제한이 필요하게 된다.
- [63] 도 3a,3b,3c를 참조하면 (0.01, 0.02) mol% ErF_3 - $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - MgF_2 계 유리에서 ErF_3 가 증가함에 따라 상대적으로 유리전이온도가 선형적으로 감소함이 확인되는데, (0.01, 0.02)mol% ErF_3 - $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - CaF_2 계와 (0.01, 0.02)mol% ErF_3 - $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - SrF_2 계 유리에서도 동일한 경향성을 확인할 수 있다.
- [64] 일반적으로 희토류 물질 이온(rare earth ion)이 첨가될 경우 상대적으로 유리전이온도는 증가시키는 현상과 반대 현상을 나타낸다.
- [65] 또한, (0.01, 0.02)mol% ErF_3 - $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - MgF_2 계 유리에서 ErF_3 가 증가함에 따라 상대적으로 유리전이온도가 선형적으로 감소함을 보였으며, (0.01, 0.02)mol% ErF_3 - $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - CaF_2 계와 (0.01, 0.02)mol% ErF_3 - $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - SrF_2 계 유리에서도 동일한 경향성을 확인할 수 있다.
- [66] 도 4는 ErF_3 doped $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 -(Sr, Ca, Mg) F_2 계의 조성 변화에 따른 열적, 기계적 특성에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [67] 광섬유가 외부 온도에 따라 팽창하거나 수축하게 되면, 통신 시스템에서 전송 특성이 나빠짐은 물론이고, 광섬유레이저 또는 광섬유 증폭기에서는 이득 특성의 변화를 야기하게 되므로, 열팽창 계수는 작은 것이 바람직하다.
- [68] 도 4를 참조하면, Er^{3+} 도핑에 의한 열팽창 계수(Coefficient of Thermal Expansion; CTE)의 변화는 $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - MgF_2 계 유리, $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - CaF_2 계 유리에서 Er^{3+} 도핑 양의 변화에 따른 열팽창 계수의 변화 경향성이 $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - SrF_2 계 유리에서도 유사하게 나타남을 확인할 수 있다. 이로부터 $Al(PO_3)_3$ - BaF_2 - SrF_2 계

유리를 광섬유레이저 또는 광섬유 증폭기에 적용하는 경우 코어와 클래딩의 계면접합에 유리한 특성을 가질 것임을 확인할 수 있다.

- [69] 도 5a,5b,5c는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 -(Sr, Ca, Mg) F_2 계의 유리조성 설계에 따른 기계적 특성에 대한 실험결과를 보인 도면이며, 도 6a,6b,6c는 ErF_3 - $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 -(Sr, Ca, Mg) F_2 계의 유리조성 설계에 따른 기계적 특성에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [70] 도 5a,5b,5c를 참조하면, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 - MgF_2 계 유리의 경도변화는 $0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 에서 BaF_2 mol%가 0.7에서 0.3로 감소, 즉 MgF_2 mol%는 0.2에서 0.5로 증가함에 따라 경도는 선형적으로 증가함을 알 수 있다.
- [71] 한편, sample composition 4번 조성의 경우, 상대적으로 경도가 낮는데, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 의 조성비가 0.1로 낮아진 것이 원인으로 판단된다.
- [72] 따라서, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 - MgF_2 계 유리에서 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 의 조성비가 증가함에 따라 경도는 선형적으로 증가함을 확인할 수 있다.
- [73] 다음으로, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 - CaF_2 계 유리의 경도변화는 $0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 에서 BaF_2 mol%는 0.7에서 0.4로 감소 즉 CaF_2 mol%는 0.1에서 0.4로 증가함에 따라 경도는 선형적으로 증가하였으며 $0.3\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 에서도 동일한 경도 증가의 경향을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [74] 또한 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 가 증가할 경우 상대적으로 경도가 증가하여 본 실험에서는 6번 14번으로 조성이 변할 경우 경도는 선형적으로 증가함을 확인할 수 있다.
- [75] 다음으로, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 - SrF_2 계 유리의 경도변화에서는, 첫째 8번과 14번 조성시편의 경우처럼 BaF_2 조성몰비가 0.6mol%로 상대적으로 많이 차지하는 경우 경도가 매우 약함을 나타내었다.
- [76] 특이한 점은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 - SrF_2 계 유리에서는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 의 mol%가 증가에도 크게 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있다.
- [77] 한편, $0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 로 고정되고 9번에서 13번 조성으로 즉 SrF_2 mol%가 0.4에서 0.7로 증가함에 따라 경도는 선형적으로 증가하는데, 이는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 -(Ca, Mg, Sr) F_2 불소인산염계 유리경도 변화 동향을 정리하면 BaF_2 많은 조성비가 많은 영역에서는 경도가 약하며 BaF_2 대비 CaF_2 , MgF_2 또는 SrF_2 조성비가 증가함에 따라 경도는 일반적으로 증가함을 의미하며, 또한 용융온도가 높은 인산염의 증가는 경도의 향상을 가져오는 것으로 사료된다.
- [78] 한편, 도 6a,6b,6c를 참조하면, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - BaF_2 -(Mg, Ca, Sr) F_2 계 유리에 각각 (0.01, 0.02) mol% ErF_3 첨가함에 따라 Knoop경도의 선형적으로 증가함을 확인할 수 있다.
- [79] 실질적으로 0.01 mol% ErF_3 농도로 첨가될 경우, 휘발현상에 의한 Er^{3+} 이온이 유리 결정 내부에 균질하게 분포되지 못하는 점을 감안하더라도 상대적으로 희토류 원소이온(rare earth ion)이 첨가될 경우 Er 이온 주변 리간드(Ligand)와 공유결합성이 증가하여 상대적으로 유리전이온도의 증가와 더불어 경도 향상도 예상된다.

- [80] 도 7은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(40-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.03:\text{ASB3E3Y}$, $0.04:\text{ASB3E4Y}$, $0.05:\text{ASB3E5Y}$)계 유리의 이터븀(Yb) 농도에 따른 흡수 스펙트럼을 보인 도면이다.
- [81] 도 7를 참조하면, YbF_3 가 3mol%에서 5mol%로 증가함에 따라서, $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 전이 강도(intensity)는 계속 증가한다. $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 의 전이 강도는 YbF_3 가 증가함에 따라 증가 후 포화된다. 또한, $^4\text{I}_{13/2}$ 의 감소된 강도 및 그로부터 여기된 에너지 준위는 상향전환 현상이 나타나고 있음을 나타낸다.
- [82] 한편, 진동 강도(oscillation strengths)와 강도 파라미터(intensity parameter), 자연방출 확률(spontaneous emission probabilities), 분기 확률(branching ratio) 및 발광성 수명(radiative lifetime)를 산출하기 위해, 주드 오펔트 이론(Judd-Ofelt Theory)에 도 7의 흡수 스펙트럼을 적용하였다.
- [83] 도 8은, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(40-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.03:\text{ASB3E3Y}$, $0.04:\text{ASB3E4Y}$, $0.05:\text{ASB3E5Y}$)계 유리의 이터븀(Yb) 농도에 주드-오펔트 파라미터의 변화를 보인 도면이다.
- [84] 도 8을 참조하면, 주드-오펔트 분석은, YbF_3 가 증가함에 따라서, JO 파라미터 Ω_λ 가 연속적으로 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 이것은, YbF_3 의 증가에 따라서 Er^{3+} 이온의 평균 대칭은 감소하며, Er-O 결합 사이의 공유원자가(covalency, 共有原子價)는 증가함을 의미한다. 따라서, $X=0.05$ 일때, 종래의 기술에 비해서, 대략 2.04배 높은 성능 인자를 가지며, 따라서 $X=0.05$ 일 때, 레이저 이득 매체로 사용될 수 있는 가능성이 높다.
- [85] 도 9는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(40-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 이터븀(Yb) 농도에 따른 상향전이 스펙트럼을 보인 도면이다.
- [86] 도 9를 참조하면, 두 개의 강력한 녹색 방출 피크(peak)가 $525\text{nm}(^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$ 와 $545\text{nm}(^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$ 에서 나타나며, 약한 하나의 적색 방출 피크가 $651\text{nm}(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$ 에서 나타난다. 즉, YbF_3 의 농도가 증가함에 따라서, 녹색 방출과 적색 방출 강도(intensity)가 단조 증가하고 있음을 알 수 있다.
- [87] 도 10은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(40-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 이터븀(Yb) 농도에 따른 근적외선 방출 스펙트럼을 보인 도면이다.
- [88] 도 10을 참조하면, 1540nm 파장의 방출현상은 넓은 대역을 갖는 여기된 Er^{3+} 이온에 대해 $^4\text{I}_{15/2}$ 및 $^4\text{I}_{13/2}$ 매니폴드 사이에 있는 내부-4f 전환의 특성 대역임을 확인할 수 있다. 즉, YbF_3 가 1.0mol%에서 3.0mol%로 증가함에 따라서 1540 nm 파장의 방출 강도가 증가하며, YbF_3 농도가 3.0mol% 이상으로 증가하면 1540 nm 파장의 방출 강도는 감소한다.
- [89] 또한, 반치폭(FWHM, full width at half maximum)은 YbF_3 가 1.0mol%에서 4.0mol%로 증가함에 따라서 67nm에서 78nm로 증가하며, YbF_3 농도가 5.0mol%일 경우에 감소한다. 이러한 YbF_3 농도가 5.0mol% 일때, 방출강도와 반치폭은, 클러스터 포메이션(cluster formation)에 기인하는 비발광성

프로세스(non-radiative process)에 의하여 감소한다.

- [90] 도 11은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(40-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.04$)계 유리의 파장에 따른 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 전이의 흡수(ACS) 및 방출(ECS) 단면적 변화에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [91] 도 11을 참조하면, YbF_3 의 농도에 증가에 따라서, 흡수 단면적과 방출단면적은 감소한다. 그러나, YbF_3 가 4.0mol%에서는, Yb^{3+} 에서 Er^{3+} 로의 효과적인 공진 에너지 전환(resonant energy transfer)을 유도할 수 있는, 적절한 Er/Yb 농도 비율 때문에, 흡수단면적 및 방출단면적이 증가한다.
- [92] 도 12는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(40-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.04$)계 유리의 파장과 반전분포비율에 따른 이득상수 변화에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [93] 도 12를 참조하면, 반전분포 비율(γ)가 0.4이상일 때, 1540nm에서의 이득 상수가 양의 값을 가질 수 있음을 알 수 있다. 이런 현상은, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 전이의 레이저 작동을 위해서 낮은 펌프 임계값이 요구됨을 확인할 수 있다.
- [94] 반전분포 비율(γ)가 0.4이상일 때, 레이저 방출 파장은 단파장으로 이동한다. 더우기, 반전분포 비율(γ)가 0.4일 때 대역폭(bandwidth)는 74nm이며, 이는 일반적인 실리케이트(silicated) 어븀도핑 파이버 증폭기(erbium doped fiber amplifier)의 대역폭에 비교하여 매우 넓다.
- [95] 반전분포 비율(γ)가 0.4이상일 때, 광통신 윈도우의 C(1530-1565nm)와 L(1565-1625nm) 밴드를 포함하는 1490nm에서 1620nm 범위에서 평탄 이득 특성을 나타낸다. 따라서, 파장 분할 다중 통신망(wavelength division multiplex networks)에서, 더 많은 채널(channel)을 수용할 수 있다.
- [96] 도 13은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(40-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 이터븀(Yb) 농도에 따른 $^4\text{I}_{13/2}$ 에너지 준위에서의 캐리어 감쇄곡선을 보인 도면이다.
- [97] 도 13을 참조하면, YbF_3 의 농도가 1.0 mol%에서 5.0mol%로 증가할때, $^4\text{I}_{13/2}$ 에너지 준위에서의 캐리어 수명 τ_{exp} 는 각각 8.73, 11.85, 11.55, 12.37, 그리고 10.47ms로 결정된다. YbF_3 농도가 1.0mol%에서 4.0mol%로 증가함에 따라서, τ_{exp} 는 8.73ms에서 12.37ms로 증가하며, YbF_3 농도가 5.0mol%로 증가하면, τ_{exp} 는 10.47ms로 감소한다.
- [98] YbF_3 농도가 1.0mol%에서 4.0mol%로 증가함에 따라서, τ_{exp} 가 증가하는 것은, YbF_3 의 농도 증가에 따른 에너지 전환을 통한 여기(excitation)와, ErF_3 에 의한 분산(dispersion)이 증가하기 때문이다. 또한, YbF_3 농도가 5.0mol%로 증가함에 따라서 τ_{exp} 가 감소하는 것은, 클러스터 포메이션에 기인하는 비발광성 손실이 증가하기 때문이다. 따라서, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(40-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ 계에서, $x=0.02$ 내지 0.05 일때의 τ_{exp} 는, 종래의 불소인산염계 유리 및 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 를 기반으로 하는 불소인산염계 유리에 비해, 더 길다.
- [99] 다음으로, 본 실시형태에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리의 형광단면적 특성에 대해 설명한다.

- [100] 도 14a 내지 도 14c는 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(1-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 sample composition 8번, 9번, 10번에서 이터븀(Yb) 농도에 따른 형광단면적 변화에 대한 실험결과를 보인 도면이다.
- [101] 도 14a를 참조하면, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(1-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 삼성분계 조성 8('ABS-8'라 함)의 경우, $(0.03)\text{ErF}_3/(0.05)\text{YbF}_3$ 에서 형광단면적 $4.841 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ 으로 가장 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [102] 도 14b를 참조하면, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(1-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 삼성분계 조성 9('ABS-9'라 함)의 경우, $(0.03)\text{ErF}_3/(0.04)\text{YbF}_3$ 에서 형광단면적 $4.2412 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ 으로 가장 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [103] 도 14c를 참조하면, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3-(1-x)\text{BaF}_2\text{-SrF}_2-(0.03)\text{ErF}_3/(x)\text{YbF}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)계 유리의 삼성분계 조성 10('ABS-10'이라 함)의 경우, $(0.03)\text{ErF}_3/(0.03)\text{YbF}_3$ 에서 형광단면적 $4.145 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ 으로 가장 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [104] 이들 결과를 정리하면, 이는 희토류 원소가 에너지 전이 및 multiphonon relaxation 등과 같은 quenching effect가 상대적으로 적은 비율에 기인한 것으로 사료된다.
- [105] 또한, 모재 조성변화에 따라 BaF_2 대신 SrF_2 의 함량이 증가시, 즉 sample composition ABS-8에서 ABS-10으로 증가시, 상대적으로 가장 높은 형광단면적은 $\text{ErF}_3:\text{YbF}_3 = 0.03:0.03 \sim 0.03:0.05$ 비율에서 나타났으며 이는 지금까지 연구된 비율인 1:3보다 상대적으로 매우 낮은 YbF_3 의 함량에 의해서도 높은 형광단면적을 구현할 수 있게 된다.
- [106] 도 15a는 Er/Yb 시스템에서 광자의 흡수 및 하향전이에 따른 광자 방출현상을 설명하는 에너지 준위(energy level) 도면이고, 도 15b는 Er/Yb 시스템에서 광자의 흡수 및 상향전이에 따른 광자 방출현상을 설명하는 에너지 준위(energy level) 도면이다.
- [107] 우선, 도 15a를 참조하여, 하향전이(downconversion)을 설명하면, Er/Yb가 함께 도핑(co-doping)되면 3개의 에너지 준위를 통해 동작(three level laser)함을 확인할 수 있다.
- [108] 이때 이터븀(Yb)의 $^2\text{F}_{7/2}^2\text{F}_{5/2}$ 전이(transition)와 어븀(Er)의 $^4\text{I}_{15/2}^4\text{I}_{11/2}$ 전이(transition) 상호 간에 에너지 전이현상이 발생하며, 어븀(Er)의 $^4\text{I}_{11/2}^4\text{I}_{13/2}$ 로의 비발광성 전이 현상이 복합적으로 나타남으로써, $^4\text{I}_{13/2}$ 에서의 캐리어 수명에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.
- [109] 이터븀(Yb)의 농도가 증가하는 상황에서는 이터븀(Yb)의 $^2\text{F}_{7/2}^2\text{F}_{5/2}$ 전이(transition)와 어븀(Er)의 $^4\text{I}_{15/2}^4\text{I}_{11/2}$ 전이(transition)가 중첩(overlap)되어 이터븀(Yb)으로부터 어븀(Er)으로의 에너지 전달(energy transfer) 현상이 증가하게 되며, 앞서 설명한 바와 같이 이터븀(Yb) 이온이 어븀(Er) 이온의 비

발광성 프로세스를 감소시키는 효과가 커지기 때문에, $4I_{13/2}$ 에너지 준위에서의 캐리어 수명이 늘어나게 된다.

[110] 다음으로 상향전이(upconversion)을 설명한다.

[111] 상향전이(upconversion)는 매우 제한된 상황에서 발생하고 자연계에서는 거의 관찰되지 않는다,

[112] 상향전이 현상은 단일 광자에 의해서가 아니라 2개 이상의 광자에 의해서, 광자 하나의 에너지보다 더 높은 에너지 준위로 여기되는 현상이다. 이를 안티-스톡스 방출(anti-Stokes-emission)이라고도 한다.

[113] 상향전이 현상은, 1차로 광자를 전자가 흡수하여 높은 에어지 준위로 여기된 후, 기저상태로 떨어지기 전에 다시 또 다른 광자를 흡수해야 한다. 따라서 일차적인 광자 흡수에 의해 여기된 전자는, 이차적으로 광자를 흡수하기 전까지, 1차로 여기된 에너지 준위에서 존재하여야 한다.

[114] 도 15b를 참조하면, 상술한 바와 같이 $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ 에너지 전이(energy transition)되어 $4I_{11/2}$ 에 여기된 캐리어중 일부는, 비발광성 재결합으로 $4I_{13/2}$ 로 이동한후 발광성 재결합으로 $4I_{15/2}$ 로 이동하게 된다.

[115] 이때, $4I_{11/2}$ 에 잔류하고 있는 또 다른 캐리어는, 또 다른 $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ 에너지 전이(energy transfer)에 의해서, $4F_{7/2}$ 또는 $4F_{9/2}$ 로 여기되는 여기상태 흡수(exited-state absorption)현상이 나타남으로써 상향전이된다.

[116] $4F_{7/2}$ 또는 $4F_{9/2}$ 로 상향전이된 캐리어들은, 비발광성 재결합하여 $2H_{11/2}$, $4S_{3/2}$, 및 $4F_{9/2}$ 로 떨어지게 된다. $2H_{11/2}$, $4S_{3/2}$, 및 $4F_{9/2}$ 로 떨어진 캐리어들은 다시 $4I_{15/2}$ 로 떨어지면서 발광성 재결합하여, 523nm 와 545nm의 광자(photon)와 651nm 광자를 방출한다.

[117] 도 16은 $Al(PO_3)_3-(1-x)BaF_2-SrF_2-(0.03)ErF_3/(x)YbF_3$ ($x=0.05$)계 유리의 저온 상향전이 방출 스펙트럼을 설명하는 도면이다.

[118] 도 16을 참조하면, 온도가 증가함에 따라 비발광성 감쇄 비율이 증가하므로, 측정된 전체 파장영역에서 발광강도(luminescence intensity)는 낮아진다. 그러나, 521nm($2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$) 대역의 강도는 증가한다. 이러한 현상은, $4S_{3/2}$ 준위로 부터 $2H_{11/2}$ 준위로 캐리어가 열적여기됨으로써, YbF₃비율이 농도가 증가하기 때문이다.

[119] 따라서, $Al(PO_3)_3-(1-x)BaF_2-SrF_2-(0.03)ErF_3/(x)YbF_3$ 계 유리의 열적 결합 준위(thermally coupled levels)에 대한 온도의 영향을, 불소화 온도 감지 방법으로 분석할 수 있음을 나타낸다.

[120] 도 17a는 $Al(PO_3)_3-(1-x)BaF_2-SrF_2-(0.03)ErF_3/(x)YbF_3$ ($x=0.05$)계 유리의 녹색 방출(green emissions)의 불소화 강도비율(FIR)의 온도에 따른 변화를 나타내는 도면이고, 도 17b는 감도(sensitivity, S)의 온도에 따른 변화를 설명하는 도면이다.

[121] 여기서, 감도(Sensitivity, S)는, 불소화 강도 비율(Fluorescence intensity ratio, FIR, 이하 R)의 시간에 따른 변화율이다.

[122] 도 17a를 참조하면, 본 실시형태에 따른 능동소자용 불소인산염계 유리는 극저온(예: 100K 이하)에서도, 온도에 따라 불소화 강도비율(FIR)의 변화 정도가

분해 가능하게 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

- [123] 이에 의해, 도 17b에서 확인되는 바와 같이 극저온에서 민감도(S)가 높게 나타난다.
- [124] 표 1에, 도 17a 내지 도 17b를 기반으로 하여 산출된 S 및 최대 감지감도(Maximum sensor sensitivity, T_{max})를 나타내었다.
- [125] 표 1을 참조하면, 본 실시형태에 따른 불소인산염계 유리(특히, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -(1-x) BaF_2 - SrF_2 -(0.03) ErF_3 /(x) YbF_3 (x=0.05) 유리)는 S가 22.4×10^{-4} 이고, T_{max}는 123K 이다.
- [126] 따라서, 본 실시형태에 따른 불소인산염계 유리는 다른 어떠한 유리모재에도 확인되지 않는 극저온(123K)에서 높은 민감도(S)를 보이고 있음을 확인할 수 있다.
- [127] [표1]

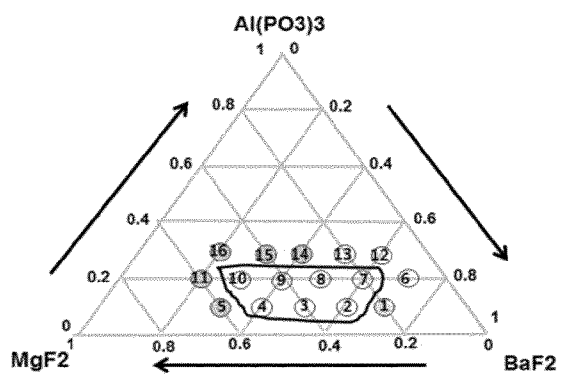
Glass host	Dopant	S	T _{max}	T	λ_{ex}
Fluorophosphate	Er/Yb	22	123	10-300	980
Tellurite-zinc-niobium	Er/Yb	95	363	276-363	980
Zinc fluorophosphate	Er	79	630	298-773	488
Fluorotellurite	Er	79	541	100-573	488
Tungsten-tellurite	Er/Yb	28	690	300-745	980
Oxyfluoride glass	Er	66	570	293-720	488
Fluorophosphate	Er/Yb	15	297	77-500	980
Glass ceramic	Er/Yb	16	310	298-450	975
Silicate	Er/Yb	33	296	296-723	978
Fluorindate	Er/Yb	28	425	125-425	406

청구범위

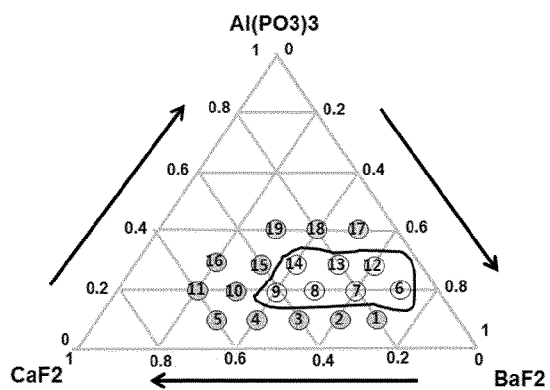
- [청구항 1] $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 포함하는 메타인산염(metaphosphate) 조성물;
 BaF_2 및 SrF_2 를 포함하는 불소(fluoride) 조성물; 및
 ErF_3 및 YbF_3 로 마련되는 도펀트(dopant);를 포함하여 조성되는
능동소자용 불소인산염계 유리.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 YbF_3 는 약 3mol% 내지 약 5mol%인 것을 특징으로 하는 능동소자용
불소인산염계 유리.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 ErF_3 는 약 3mol%이며, 상기 YbF_3 는 약 3mol% 내지 약 5mol%인 것을
특징으로 하는 능동소자용 불소인산염계 유리.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 는 약 20mol% 내지 약 30mol%이며,
상기 BaF_2 는 약 10mol% 내지 약 60mol%이며,
상기 SrF_2 는 약 10mol% 내지 약 70mol%인 것을 특징으로 하는
능동소자용 불소인산염계 유리.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 는 약 20mol%이며,
상기 BaF_2 는 약 40mol% 내지 약 60mol%이며,
상기 SrF_2 는 약 20mol% 내지 약 40mol%인 것을 특징으로 하는
능동소자용 불소인산염계 유리.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 ErF_3 는 약 3mol%이며, 상기 YbF_3 는 약 3mol% 내지 약 5mol%인 것을
특징으로 하는 능동소자용 불소인산염계 유리.
- [청구항 7] 제 4항에 있어서,
상기 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 는 약 20mol%이며,
상기 BaF_2 는 약 60mol%이며,
상기 SrF_2 는 약 20mol%인 것을 특징으로 하는 능동소자용 불소인산염계
유리.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 ErF_3 는 약 3mol%이며, 상기 YbF_3 는 약 3mol% 내지 약 5mol%인 것을
특징으로 하는 능동소자용 불소인산염계 유리.
- [청구항 9] 제 4항에 있어서,
상기 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 는 약 20mol%이며,
상기 BaF_2 는 약 50mol%이며,
상기 SrF_2 는 약 30mol%인 것을 특징으로 하는 능동소자용 불소인산염계
유리.

- [청구항 10] 제 9항에 있어서,
상기 ErF_3 는 약 3mol%이며, 상기 YbF_3 는 약 3mol% 내지 약 5mol%인 것을
특징으로 하는 능동소자용 불소인산염계 유리.
- [청구항 11] 제 4항에 있어서,
상기 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 는 약 20mol%이며,
상기 BaF_2 는 약 40mol%이며,
상기 SrF_2 는 약 40mol%인 것을 특징으로 하는 능동소자용 불소인산염계
유리.

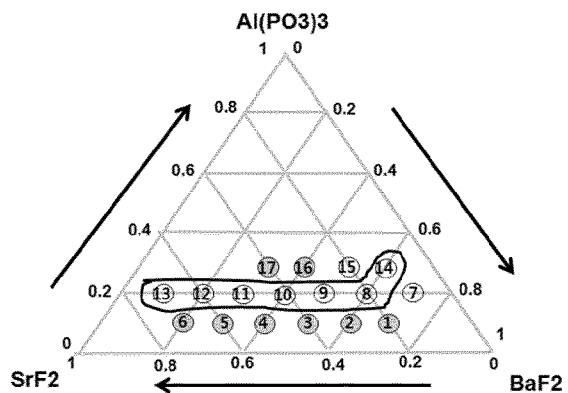
[도 1a]



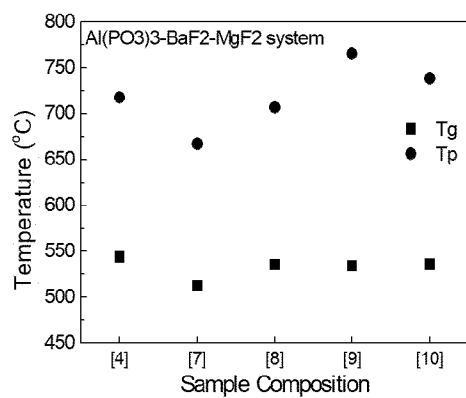
[도 1b]



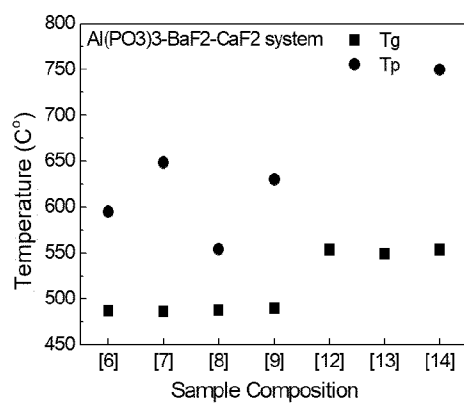
[도 1c]



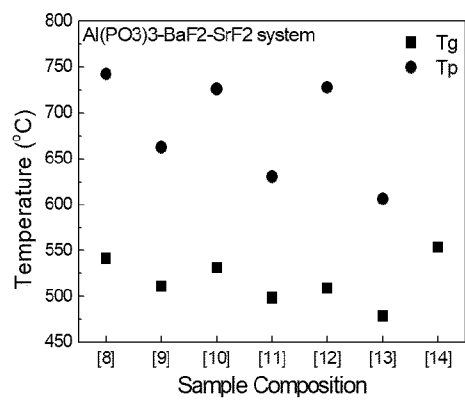
[도2a]



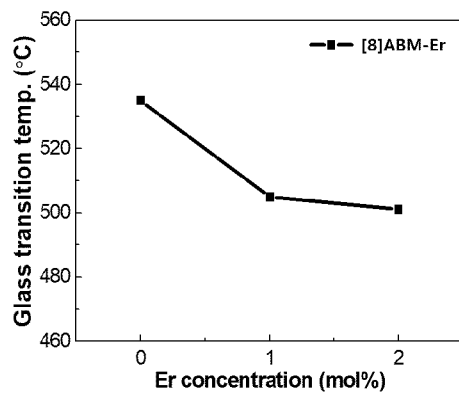
[도2b]



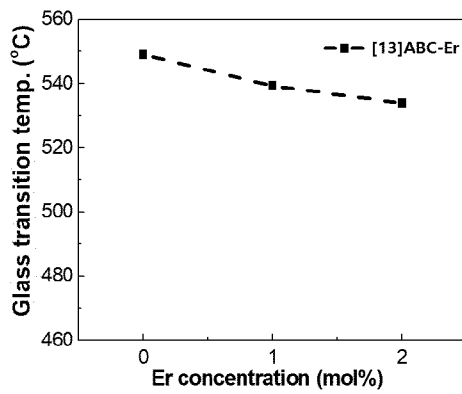
[도2c]



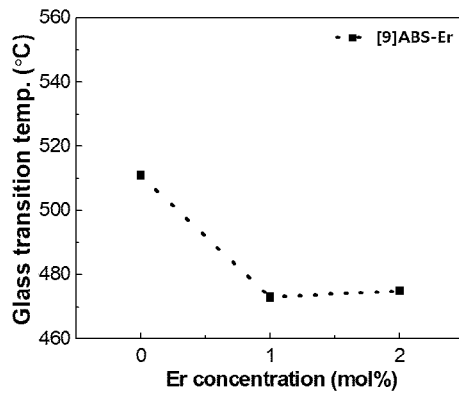
[도3a]



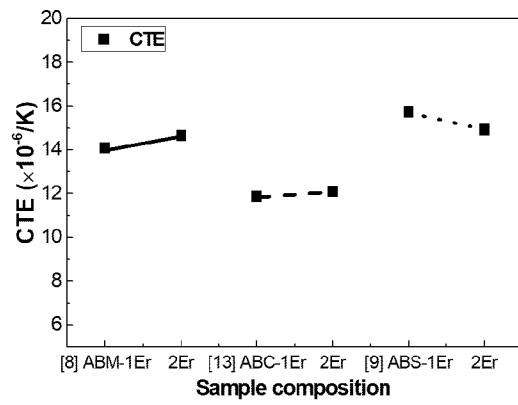
[도3b]



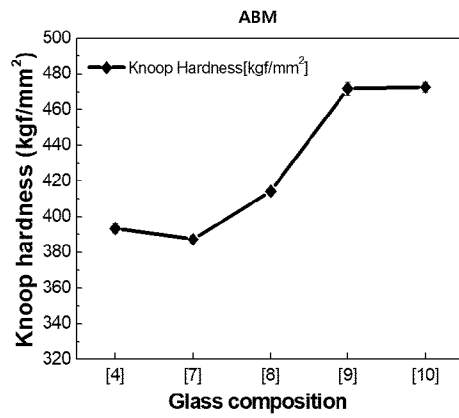
[도3c]



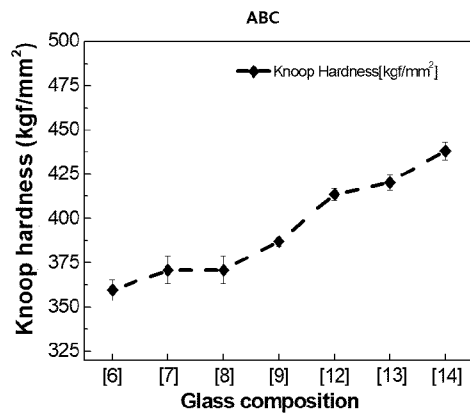
[도4]



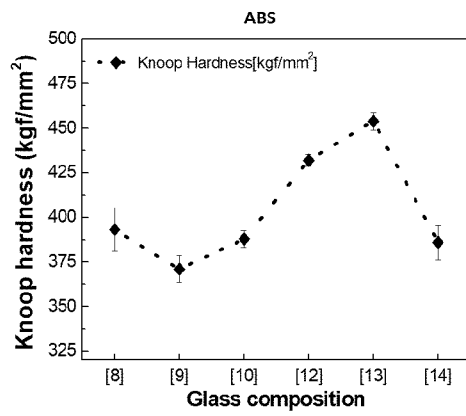
[도5a]



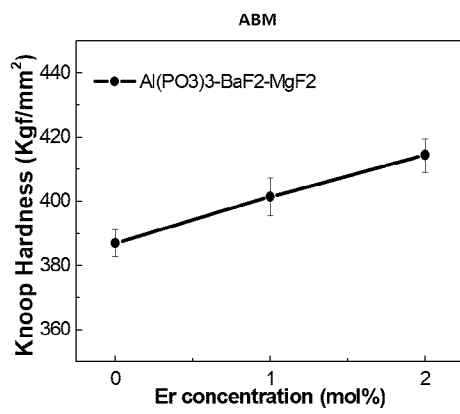
[도5b]



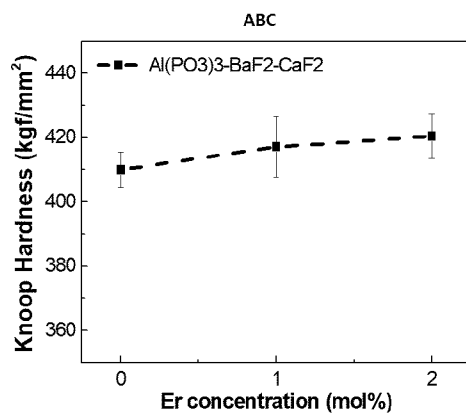
[도5c]



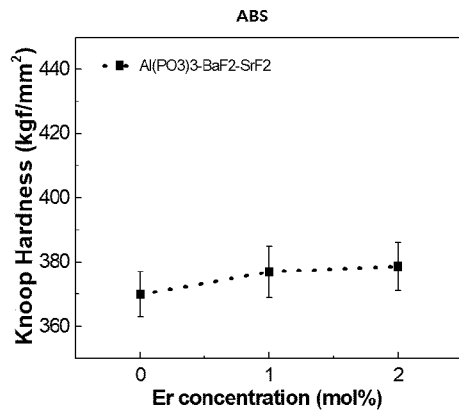
[도6a]



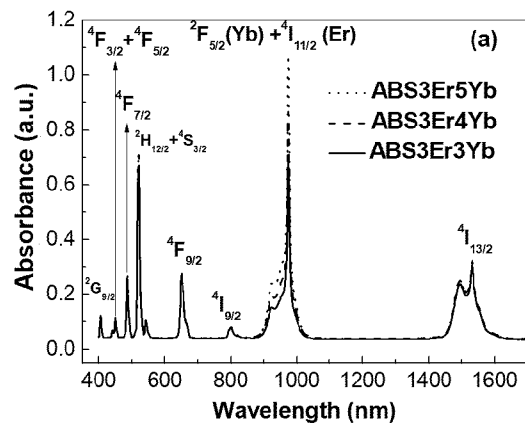
[도6b]



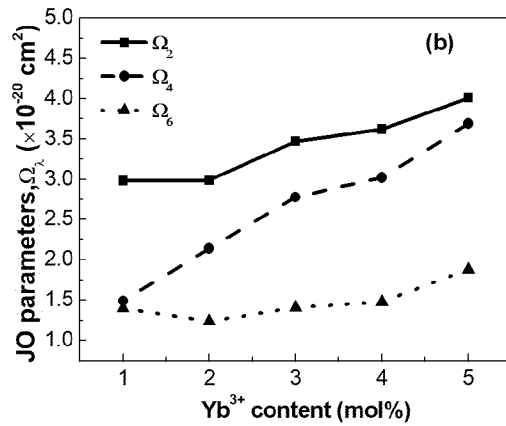
[도6c]



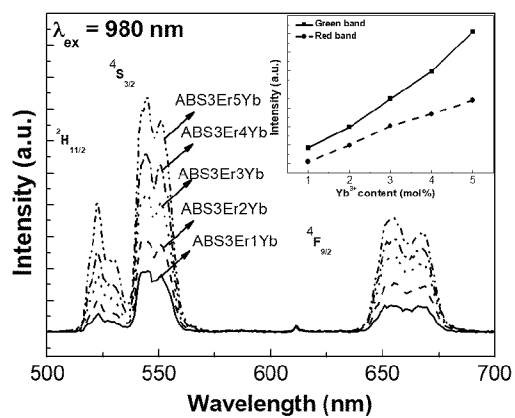
[도7]



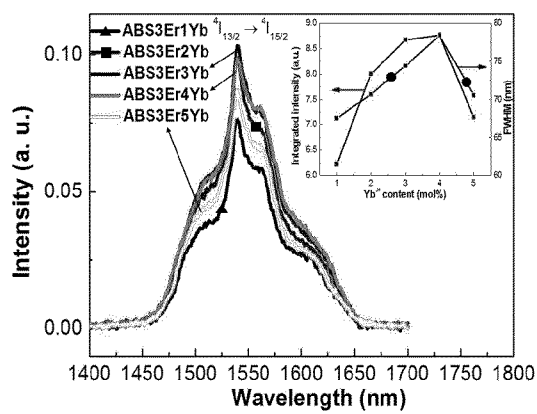
[도8]



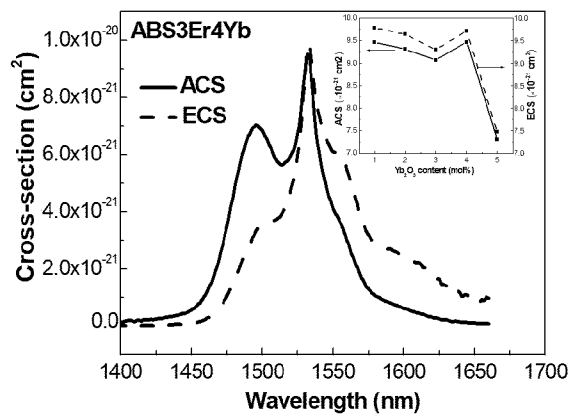
[도9]



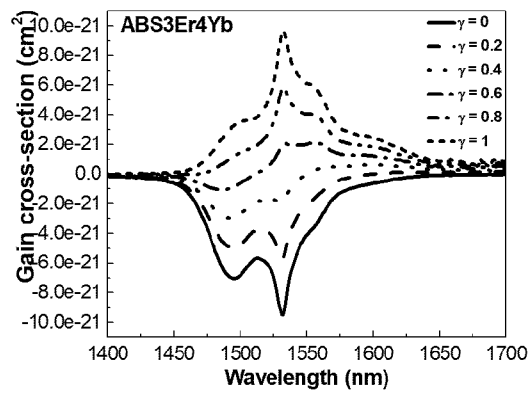
[도10]



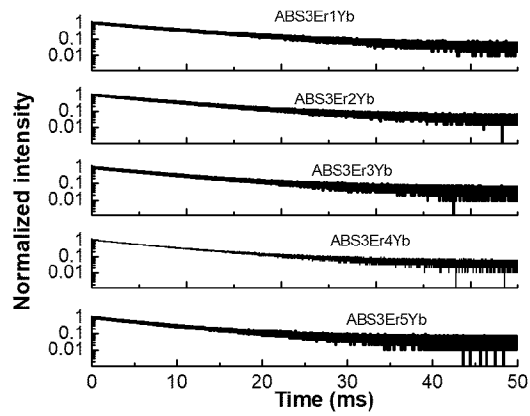
[도11]



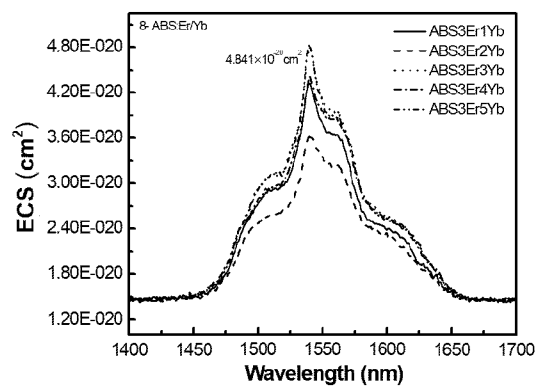
[도12]



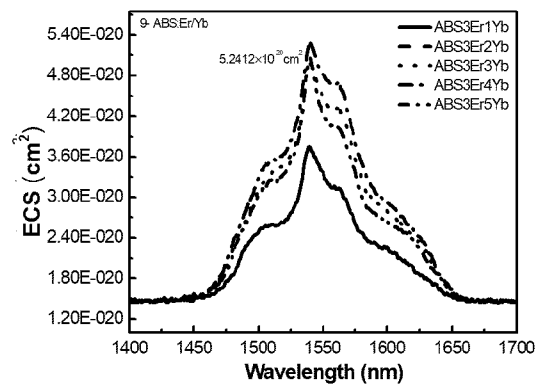
[도13]



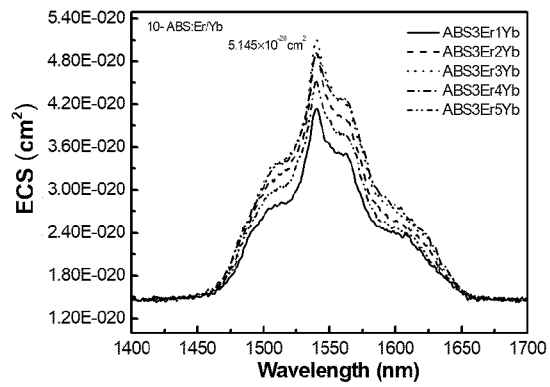
[도14a]



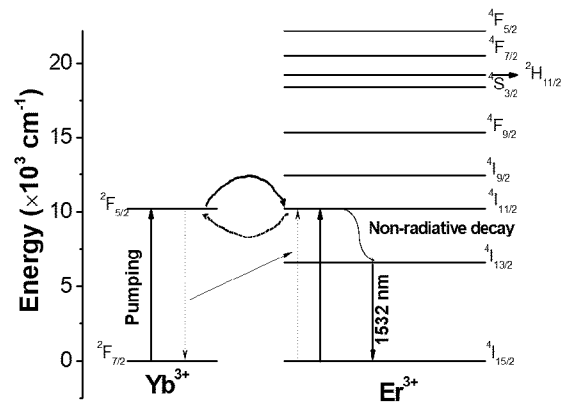
[도14b]



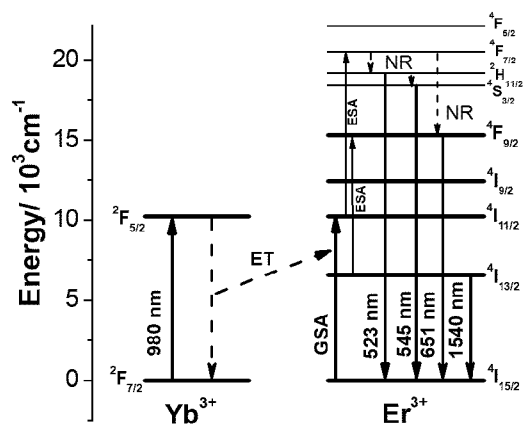
[도14c]



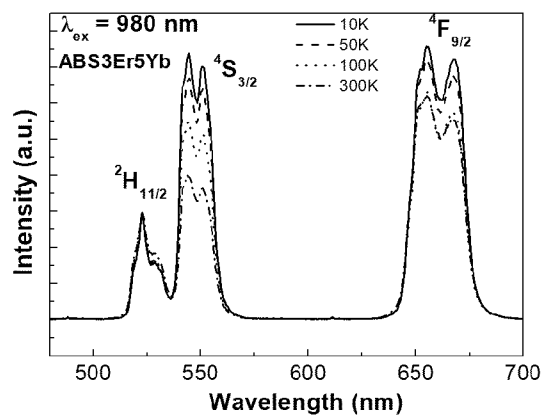
[도15a]



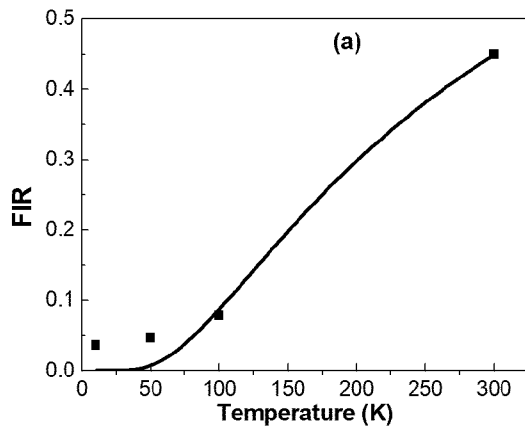
[도15b]



[도16]



[도17a]



[도 17b]

