

Ag 나노입자 분산유리 제조 및 결정특성평가

Ag Nano particle dispersed glass fabrication & crystallographical properties

이용수, 강원호

단국대학교, 신소재공학과

Abstract

유리내부에 수십나노크기의 Ag 금속입자를 생성시키기 위한 연구를 진행하였다. 본 연구에서는 규산염계 유리에 Ag와 Ce을 첨가하여 환원분위기에서 유리를 제조함으로써 Ce^{3+} 를 유리내에 생성시킬 수 있었으며, 또한 레이저조사(irradiation)를 통하여 Ag^+ 이온의 금속입자 환원을 도울 수 있었다. 또한 레이저 조사시간에 따른 금속입자의 변화를 관찰하고자 하였으며, 이와 같은 과정으로 생성된 금속입자함유 유리를 열처리함으로써 나타나는 열적특성을 평가하여 금속입자가 결정화과정에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 유리내에 존재하는 나노금속입자를 투과전자현미경(TEM)을 통하여 확인하였으며, 시차주사열량분석법(DSC)을 통해 유리의 결정화거동을 평가하였다. 또한 Photo Luminescence 측정을 통한 유리내부의 Ce이온의 전자상태를 관찰하였다.

1. Introduction

금속입자를 함유하는 다성분계 산화물 유리는 비선형 광학특성[1] 및 광전소자로의 응용성에 대한 잠재력으로 인하여 지난 수년간 많은 관심의 집중의 대상이었다. 이와 같은 비선형 광학유리는 향후 차세대 광전소자로서의 응용이 기대되고 있는 재료로서 광통신, 광센서와 같은 소자뿐만 아니라 향후 광컴퓨팅의 시대로 나아가기 위한 광 패키징소자제조를 위한 핵심적인 재료로서의 관심이 대두되고 있다. 일반적으로 비선형 광학재료중의 하나인 금속입자 함유유리의 제조방법으로는 금속입자를 유리표면에 분산시키는 방법으로는 이온교환법(ion-exchange)[2]이나 이온침투법(ion implantation)과 같은 방법이 사용되어 왔으며, 졸겔법에 의한 박막형성시 나노크기의 금속입자를 재료 표면에 형성시킴으로써 평면도파도로 제작되어 광전소자로의 응용성이 대두되어져 왔다. 최근에는 이러한 금속함유 유리의 특성을 변화 및 제어할 수 있는 방법으로서 레이저를 응용하는 연구[3], [4]가 이루어지고 있으며, 이러한 레이저의 효과는 금속입자의 생성 및 성장시에 상당한 영향을 줄 수가 있다. 특히 레이저 조사(irradiation)시에 발생하는 금속입자표면에서의 반응들은 금속입자의 크기, 형태, 성장방향 및 결합의 생성등에 관여를 하게 되어 다양한 특성을 지닌 비선형광학재료를 제조할 수 있게 되며, 따라서 레이저와 같은 외부에서 가해지는 에너지와 금속입자의 상관관계를 밝히는 것은 향후 비선형 광학재료의 특성을 제어할 수 있는 중요한 방법이 될 것이다.

본 연구에서는 레이저에 의해 쉽게 이온화가 이루어지는 Ce이온을 유리제조시 투입하여 광환원제로 사용하고자 하였으며, Ag이온의 광환원[5], [6] 반응이 손쉽게 이루어지도록 위해 환원분위기에서 유리를 제조하였다. 앞서 밝힌 비선형 광학재료로서의 응용을 위해 Ag 금속입자분산 유리의 제조와 레이저를 조사했을 때 유리내부에 생성되는 금속입자의 형태 및 결정화적인 특성을 분석하고자 하였다. 유리내부에 생성되는 금속입자의 경우 유리의 결정화측면에서 볼 때 결정화를 위한 핵생성 요인으로 작용할 수 있으므로, 열분석을 통해 결정화 미치는 영향을 평가하였다. 또한 Ag 금속입자의 형태 및 크기의 확인을 위하여 투과전자현미경(TEM)을 사용하였으며, 회절패턴 분석을 통하여 금속입자의 결정성장 방향을 확인해보고자 하였다.

2. Experimental

모유리의 기본조성으로서 8.03Li₂O, 27.39Al₂O₃, 64.58SiO₂(wt%)를 사용하였으며, 첨가물로서 3 K₂O, 0.2Sb₂O₃, 0.1Ag₂O, 0.05CeO₂(wt%)를 사용하였다. 제조된 배치는 습식혼합을 통하여 균질한 상태로 제조한 후, 전기로에서 백금도가니를 사용하여 유리를 환원용융법으로 제조하였다. 용융조건으로서 800℃ 1시간동안 열처리하여 calcination을 실시한 후 1550℃에서 2시간동안 유지시켜 용융물을 제조하여 공기중의 흑연판위에 부어서 급냉시켜 유리를 제조하였다. 레이저조사를 위하여 유리를 두께 1mm로 가공한 후에 6×10mm의 크기로 절단하여 양면을 경면연마하여 시편을 준비하였다. 준비된 유리시편은 355nm 파장의 Nd:YAG 레이저로서 10, 20, 30, 40분간 조사를 실시하였다. 조사조건으로서 3차조화파인 355nm의 빔을 사용하였으며, 8ns의 펄스지속시간, 10Hz, 그리고 100mJ/cm²/pulse의 에너지를 사용하였다. 유리시편은 일방향 조사만을 실시하였다. 유리의 변화부분에 대해서는 Photoluminescence(PL)과 DSC에 의한 열분석을 실시하였다. 금속입자의 형상 및 크기를 투과전자현미경(TEM,)을 통하여 확인하였다.

3. Results and Discussion

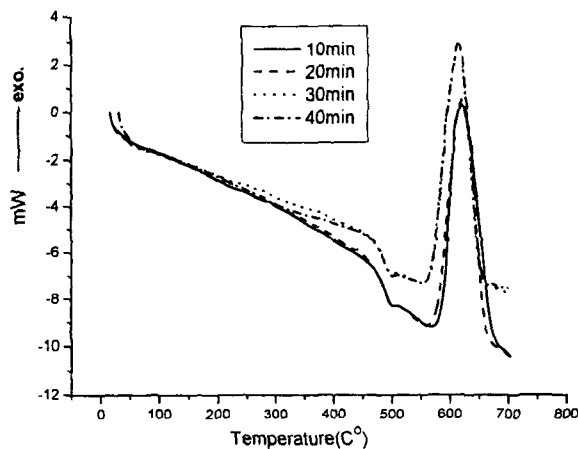


Fig. 1. DSC traces of laser irradiated glass A, B, C, and D. Laser power was 90mJ/cm²/pulse. The exothermic peaks mean crystallization in the glass.

Fig. 1에서는 레이저가 조사된 유리의 열적특성을 DSC를 통하여 분석한 것으로서 Nd:YAG laser를 사용하였으며, 90mJ/cm²/pulse의 에너지를 지닌 355nm 파장의 레이저를 10, 20, 30, 40분간 조사(irradiation)한 유리샘플에 대해 각각의 열적 특성을 평가하였다. 레이저가 30, 40분간 조사된 유리에서 10분 20분간 조사된 유리샘플보다 최대결정화 온도의 상대적인 감소가 발생하였다. 이러한 결과는 레이저가 조사된 유리에 있어서 Ce³⁺이온이 레이저 photon 에너지에 의해 Ce⁴⁺로 전이되면서 방출한 전자가 Ag⁺이온과 결합함으로써 Ag⁰의 금속은입자를 생성시켜, 이 금속입자가 결정화를 위한 nucleation site로 작용함에 따른 것이다. 즉 레이저가 상대적으로 오랫동안 조사된 유리에서는 조사된 부분에 대해서 미세한 금속입자의 석출이 일어남으로 인해 핵형성에 필요한 추가적인 에너지를 소비하지 않음으로서 상대적으로 낮은 온도에 결정화가 발생하는 효과를 얻게 되었다. 이와 같은 결과는 레이저에 의한 금속입자분산유리의 금속입자의 발생을 제어할 수 있는 효과를 가지는 것으로서, 금속입자의 광학특성의 변화 및 제어를 예상할 수 있게 하는 결과이다.

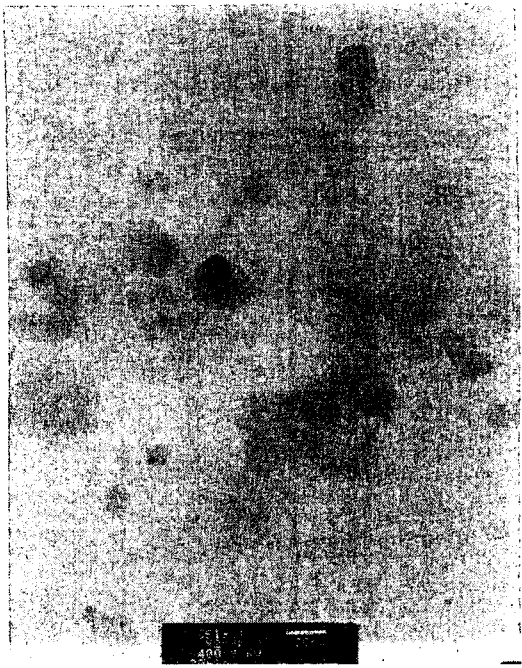


Fig. 2. Ag metal particles induced by laser with 355nm wavelength, 8ns pulse duration, 10Hz, 90mJ/cm²/pulse for 20min

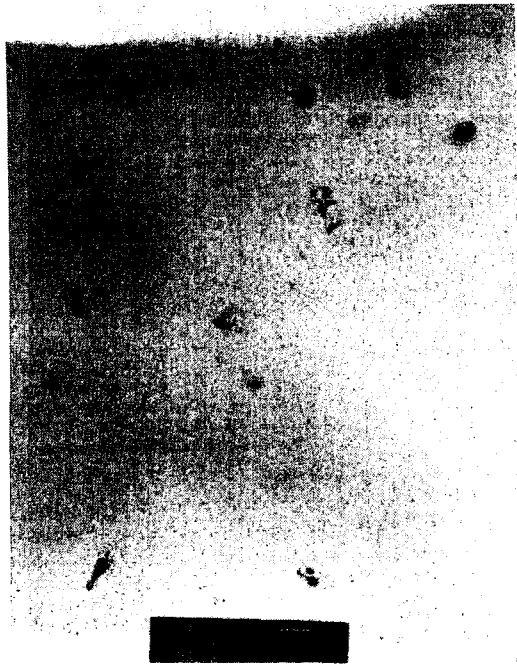


Fig. 3. Ag metal particles induced by laser with 355nm wavelength, 8ns pulse duration, 10Hz, 90mJ/cm²/pulse for 30min

Fig. 3에서는 레이저 조사된 유리에 생성된 Ag 금속입자를 투과전자 현미경으로 관찰한 사진을 나타내고 있다. 약 30분간 레이저 조사된 유리샘플에서는 금속입자의 환원이 상당부분 진행이 되어 일부 입자에서는 거대입자로의 성장이 발생하고 있는 모습도 관찰되고 있다. 이와 같은 금속입자의 생성은 레이저를 조사하였을 때 Ce^{3+} 이온으로부터 발생한 전자가 Ag^+ 이온과 결합하여 Ag^0 금속으로 환원됨으로서 발생하게 되는데, 20분 조사된 유리에서와는 달리 30분조사된 유리에서는 레이저에 의한 금속환원이후에 상당부분 금속입자의 이동이 발생함으로서 입자끼리 조합하여 계속적으로 작은 입자들을 포획함으로써 거대입자로의 성장을 보여주는 단계에 있다고 할 수 있다. 즉 30분 조사된 유리에서는 레이저가 금속입자가 모두 환원될 수 있는 최대 조사량을 넘어 과다 조사됨으로서 금속입자의 과다 성장이 발생하고 있는 것으로 예상된다.

References

- [1] D. H. Osborne, et al, "Lase-induced sign reversal of the nonlinear refractive index of Ag nanoclusters in soda-lime glass," *Appl. Pyhs. B* 66, 517-521 (1998)
- [2] E. Borsella, et al, "Silver cluster formation in ion-exchanged waveguides: processing technique and phenomenological model," *J. of Non-Crystalline Solids* 253, 261-267 (1999)
- [3] Y. S. Lee, W. H. Kang, S. D. Song and B. I. Kim, "Effect of Neodymium:Yttrium Aluminum Garnet Laser Irradiation on Crystallization in $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ Glass," *J. Amer. ceram. soc.*, 84(10), (2001)
- [4] Tadashi Koyama and Keiji Tsunetomo, "Laser Micromachining of Silicate Glasses Containing Silver Ions Using a Pulsed Laser," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 244-247 (1997)
- [5] R. Yokota, "Formation of Ag Centers and Mechanism of Ag Formation in Photosensitive Glasses," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 78(8), 39-40, 1970
- [6] J.S. Stroud, "Color Centers in a Ce-Containing Silicate Glasses," *J. Chem. Phys.*, 37, 836-841 (1962)