

Sol-Gel 법을 이용한 Nd:glass의 제조

최철호, 김정호*, 박용필
 동신대학교 전기전자공학과, 한국광기술원*

The manufacture of Nd:glass by Using the sol-gel process

Cheol-Ho Choi, Jeong-Ho Kim*, and Yong-Pil Park
 DongShin univ, KOPTI*

Abstract - 졸겔법은 건식공정에서 습식공정으로 마이크로 단위에서 나노 단위로의 전환을 의미하는 정밀세라믹스의 제조공정에 새로운 개념으로서 세라믹스의 초기 제조공정에 표면이나 계면을 조절함으로써 재료내에 이들로 인해 발생하는 불균질을 제거하여 우수한 물성의 세라믹스를 얻고자 하는 것이다. 본 논문에서는 고출력 레이저 발진용 매질로 각광받고 있는 Nd:glass를 기존의 건식공정인 용융법대신 습식공정인 sol-gel process를 이용하여 제조하고자 연구하였다.

1. 서 론

레이저는 1960년 최초 개발된 이후 다양한 레이저 관련 요소 기술들의 비약적인 발전으로 광통신, 광소자, 간섭계, 산업용 용접 및 절단 의료용 수술 등의 다양한 분야에 폭넓게 활용되고 있다. 또한, 1970년대부터는 산업용 가공레이저 및 레이저 핵융합 등의 기술 분야 발전으로 고출력 레이저가 핵심기술로 부상함에 따라 고출력 레이저시스템의 개발이 요구되었다. 이를 위해 선진국을 비롯한 세계 각국은 고출력 레이저 개발에 심혈을 기울이고 있으며, 미국, 일본 등의 선진국들은 일부 terawatt급의 고출력 레이저개발에 성공하는 등 많은 성과를 거두고 있다. 이러한 고출력 레이저개발에 가장 중요한 요소는 고효율, 고출력의 레이저 활성물질의 개발이 선행되어야만 한다. 현재 CO_2 , Iodine, KrF 등의 기체와 Nd doped glass가 고출력 발진용 레이저 매질로 사용되고 있으며, 이들 중 기체 활성물질은 큰 부피에 pumping이 곤란하여 terawatt급 이상은 Nd:glass가 활성물질로서 각광 받고 있다.

하지만, 기존의 레이저 발진용 유리는 주로 건식공정인 용융법을 이용하여 제작되어지고 있다. 용융법은 출발원료의 균질도와 순도가 비교적 높지 않고, 고온처리에 따른 휘발성, 상분리와 결정화등의 문제점을 안고있어 이에 대한 보완이 절실한 시점이다.

이에 비해 새로운 세라믹스 제조법으로 각광받고 있는 sol-gel process는 나노스케일의 습식화학법으로 졸을 형성하게 되는 분자단위의 전구물을 사용하면 고체상의 망목이 수화-축합반응을 통해 얻어진다. 따라서 무기중합에 관계된 화학반응을 잘 조절함으로써 유리와 세라믹스의 초미세구조공정을 잘 제어할 수가 있다.

본 연구에서는 고출력 레이저 활성물질로 사용되고 있는 Nd:glass를 기존의 건식공정인 용융법의 단점을 보완하고 나아가 일반적인 유리형성 영역을 벗어난 새로운 비정질 재료의 합성이 가능한, 습식공정인 sol-gel process를 도입하여 새로운 형태의 레이저 발진용 glass 제조 가능성을 연구하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

2.1.1 Silica Nd:glass 제조

Silica Nd:glass 제조를 위한 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. silica 유리의 출발원료로 TEOS (Tetraethyl Orthosilicate, $Si(OC_2H_5)_4$)를 사용하였고, 촉매는 HNO_3 를 사용하였다.

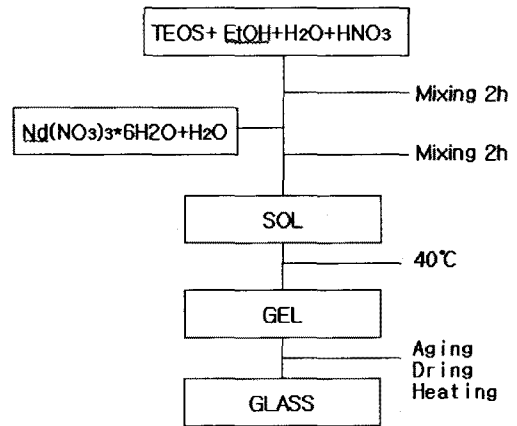


그림. 1 Silica를 기지유리로한 Nd:glass의 제조공정
 Fig. 1. Manufacture processes of Nd:glass in silica

Silica 유리를 기지유리로 사용한 경우, TEOS:에탄올:중류수를 1:4:3의 조성으로 혼합하고 HNO_3 를 0.007mmol 첨가한 후 덮개를 덮고 Stirrer에서 2시간동안 교반하여 가수분해시켰다.

중류수에 용해시킨 $Nd(NO_3)_3$ 를 다양한 몰비로 합성된 용액에 조금씩 첨가하고 다시 2시간동안 교반하여 sol을 합성시켰다.

합성이 완료된 후 hotplate 위에 진공온도계를 이용해 40°C를 맞추고 뚜껑을 덮은 상태에서 gelation 시킨다. gel이 완성된 후 aging과정을 거치고, 70°C 온도에서 drying시킨다.

유리가 완성되면 800°C~1200°C사이의 온도로 소결시킨다.

2.1.2 인산염 Nd:glass 제조

인산염 Nd:glass 제조를 위한 흐름도를 Fig. 2에 나타내었다. 인산염 유리의 출발원료로 TEOS (Tetraethyl Orthosilicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)와 Phosphoric acid(H_3PO_4) 사용하였다. 인산염 유리는 출발물질인 H_3PO_4 가 촉매작용을 하기 때문에 다른 촉매제를 첨가하지 않았다.

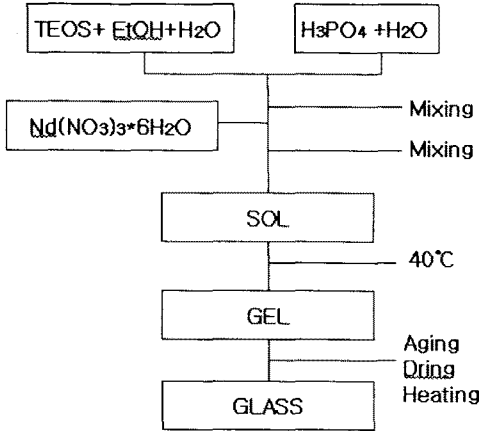


그림 2. 인산염을 기지유리로한 Nd:glass의 제조공정
Fig. 2. Manufacture processes of Nd:glass in phosphoric acid

인산염 유리를 기지유리로 사용한 경우도 TEOS:에탄올:중류수를 1:4:3의 조성으로 혼합하여 Stirrer에 2시간 동안 교반하여 가수분해시켰다.

중류수: H_3PO_4 를 1:1로 희석시킨 용액을 첨가하여 다시 2시간이상 교반하여 sol을 합성시킨 후 중류수에 용해시킨 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 를 다양한 몰비별로 첨가하여 2시간이상 교반 시켰다.

제조한 sol을 hotplate 위에 40°C 를 맞춰 올려놓고 뚜껑을 덮어 gelation 시킨 후 aging 과 drying 과정을 거쳐 glass를 제조한다.

2.2 실험결과

실험결과 silica 유리에서 투명한 유리제조에 성공하였으나 조성에 상관없이 crack이 발생한 유리가 생성되었다.

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 의 첨가량	투명함	상태
1/4000 mol	O	crack
1/8000 mol	O	crack
1/16000 mol	O	crack

표 1. Silica 유리의 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 첨가량

Table 1. Adding quantity of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ in silica glass

인산염 유리제조시 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 를 첨가하면 white gel이 형성되어 불투명한 유리를 얻었으나 aging 과정과 dring과정이 진행되면서 점점 투명해지는 현상을 발견하였다.

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 의 첨가량	투명함	상태
0.00248 mol	불 투명	crack
0.00124 mol	약간불투명	crack
0.00062 mol	반 투명	crack

표 1. 인산염 유리의 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 첨가량
Table 1. Adding quantity of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ in Phosphoric acid glass

2.3 고찰

위의 실험결과 silica 유리는 투명한 유리가 제조되었으나, 조성에 관계없이 crack이 발생하였다. 또한, 인산염 유리의 제조시 유리생성의 전단계인 gel을 불투명하게 만드는 침전반응이 발생하였다. 그러나, 중류수에 희석시킨 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 의 첨가량을 줄일수록 침전도가 낮았다. silica와 인산염 유리 모두 유리생성에 성공하였으나 crack이 없는 완성도 높은 유리를 제작하고자 한다면 crack의 원인인 온도차를 균일하게 하며, 유리 제작에 최적의 온도를 찾고 온도 조절을 세심히 조절 할 수 있는 방안을 강구해야만 한다.

3. 결 론

Silica 유리의 경우 투명한 유리제조가 무척 용이하였고, 인산염 유리는 불투명한 gel이 형성되나 가열을 하면 서서히 투명해 지는 현상이 나타난다. 하지만 두 경우 모두 hotplate에서의 제조 시도는 시료의 상부와 하부의 심한 온도 차이로 인해 crack을 일으키게 된다. 장기간이고 비교적 저온의 균일한 가열여건을 마련하여 고품질의 유리의 제작 온도의 여건을 찾는 지속적인 연구가 필요하다.

[참 고 문 헌]

- [1] Neil D.Koone, "Diffusion and optical properties of Nd-doped sol-gel silica glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, 183, 243-251, 1995
- [2] J.Sahu, "Photoluminescence study of Nd-doped sol-gel silica glasses", Materials Letters, 28, 347-351, 1996
- [3] Ph.Massiot, "Thermal evolution of sol-gel obtained phosphosilicate solid (SiPO)", Journal of Non-Crystalline Solids, 292, 158-166, 2001
- [4] M.Langlet, "Microstructural and spectroscopic study of sol-gel derived Nd-doped silica glasses", Journal of Luminescence, 96, 295-309, 2002
- [5] 이해옥, "졸겔법을 이용한 세라믹스의 제조", 요업재료의 과학과 기술, vol8 no3, 203-217, 1993
- [6] B.D.Lee, "Preparation of Ferroelectric PZT thin films by sol-gel processing", 대한전기학회 하계학술대회 논문집, 1685-1686, 2000
- [7] Kyoung-Gyun Kim, "Structural and Dielectrical Properties of PZT(30/70)/PZT(70/30) Heterolayered Thin Film Prepared by sol-gel Method", Trans. KIEE, vol48 no7, 514-520, 1999