

## CuCl 미립자가 분산된 비선형 광학유리의 제조와 비선형 광특성 : I. 제조와 미세조직 및 광특성

윤영권 · 한원택

한국생산기술연구원  
(1997년 2월 5일 접수)

### Preparation and Nonlinear Optical Properties of CuCl-doped Nonlinear Optical Glasses : I. Preparation, Microstructure, and Optical properties

Young Kwon Yoon and Won-Taek Han

Korea Institute of Industrial Technology

(Received February 5, 1997)

#### 요 약

용융 및 재석출법을 이용하여 CuCl 미립자가 nanometer 크기로 aluminoborosilicate계 유리에 분산된 비선형 광학유리를 제조하고, XRD, TEM, SAXS, 광흡수 스펙트럼 등을 이용하여 미세구조 및 광특성을 측정 평가하였다. 매질유리 내에서 CuCl미립자는 반경 ~2 nm크기의 구형으로 석출되었다. CuCl미립자의 quantum confinement 효과에 의한  $Z_3$  resonance peak의 이동을 관찰하였으며, 이로부터 예측된 CuCl미립자의 크기는 매질유리의 유리전이온도가 낮을수록, 열처리 온도가 높을수록, 그리고 열처리 시간이 길수록 증가하였다.

#### ABSTRACT

Alumino-borosilicate glasses containing nano-sized CuCl crystals for nonlinear optical application were prepared by the melting and precipitation process, and structural and optical properties were investigated by using XRD, TEM, SAXS, and optical spectroscopy. The average radius of the precipitated CuCl particles was about 2 nm. The blue shift of  $Z_3$  resonance peak with decreasing the precipitated CuCl particles size was found and the radius increased with decreasing the glass transition temperature of the matrix glass and with increasing the temperature and duration time of the precipitation heat treatment.

**Key words :** CuCl, Semiconductor doped glass, Melting and precipitation method, Nonlinear optics, nanocrystals.

#### 1. 서 론

정보화 사회를 위한 각종 정보 통신 서비스 시스템 구축이 실현되기 위해서는 대량의 정보를 빠르게 전송 및 처리하는 기술이 요구된다. 광섬유를 통하여 전송된 정보를 광 switch, 광 amplifier, 광 modulator 및 광 memory 등으로 처리 및 저장하는 방식인 전광 신호처리 시스템(all-optical signal processing system)은 기존의 전자 신호처리 시스템이나 광전자 신호처리 시스템에서는 구현할 수 없는 Tera비트급의 정보처리 속도를 얻을 수 있다. 이와 같은 전광 신호처리 시스템의 구현에 필수적인 핵심 소재로 최근 연구가 활발히 되고 있는 재료가 KTP, BBO 등 단결정 재료와 반도체 미립자가

분산된 유리과 같은 비선형 광학 재료이다.<sup>1-6)</sup>

비선형 광학 재료란 입사광의 강도에 따라서 그 물질의 굴절율이나 광흡수 계수 등의 광학적 특성이 변하는 것과 같은 비선형 광특성을 나타내는 물질을 말한다. 이러한 비선형 광특성을 적절히 이용하면 광 신호의 차단, 증폭, 변조 및 저장 등이 가능하여 궁극적으로 전광 신호처리 시스템을 구현할 수 있다.<sup>3-6)</sup> 비선형 광학 재료가 실제 소자화 되기 위하여는 광 신호를 제어하기에 충분한 우수한 광학적 비선형성, 빠른 신호처리를 위한 빠른 응답 특성, 그리고 우수한 신호대 잡음비 특성을 위한 높은 광투과도를 가져야 한다. 뿐만 아니라 성형 가공성이 우수하여 소자화 제조도 용이하여야 하며 사용 시 안정성도 요구된다. 이와 같은 요구를 충족할 수 있을 것

으로 기대되는 비선형 광학재료 중의 하나가 반도체 미립자 분산 비선형 광학유리(SDG : Semiconductor Doped Glass)이다.<sup>5,6)</sup>

반도체 미립자 분산 비선형 광학유리는 투광성과 각종 물리적, 화학적 특성이 우수한 유리기지 안에 제2상으로 CuCl과 같은 화합물 반도체가 수 nm정도의 크기로 석출되어 고르게 분산되어 있는 재료이다. 이 재료에서의 비선형 현상 발현기구는 아직 명확히 밝혀져 있지는 않으나, 비선형 광특성이 주로 분산되어 있는 미립자의 성분, 입도분포, 공간적 분산도, 입형 등에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다.<sup>9-14)</sup> 따라서 우수한 비선형 광특성을 가진 반도체 분산 비선형 광학유리를 제조하기 위하여는 미립자의 미세구조를 제어할 수 있는 기술의 확보가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 전광 소자용 핵심 소재로 응용 가능한 반도체 미립자 분산 비선형 광학유리를 개발하기 위하여, 먼저 반도체 미립자 분산 비선형 광학유리 중의 반도체 성분으로 산화물 유리 매질 내에 분산이 비교적 용이하고 비선형 광특성도 가장 우수하다고 알려진 CuCl을 선택하였다. 또한 매질유리 성분으로는 광특성이 우수하고 성형성이 뛰어나 광학유리 재료로 널리 이용되는 alumino-borosilicate계 유리를 선택하였다. 이를 이용하여 용융 및 재석출법으로 CuCl미립자 분산 비선형 광학유리를 제조하였다. 비선형 광특성을 결정하는 미립자의 미세구조를 제어하기 위하여 매질유리의 조성, CuCl첨가량, 환원제 종류 및 첨가량, 용융 및 냉각 조건, 열처리 조건 등 각종 제조 조건에 따른 CuCl미립자의 석출 특성과 시편의 광특성을 고찰하였다. 계속되는 본 연구 논문 II편에서는 CuCl분산 비선형 광학유리의 주요한 비선형 광특성인 제3차 비선형 흡수율(third order nonlinear susceptibility,  $\chi^{(3)}$ )과 응답시간(response time,  $\tau$ )의 측정 및 결과에 대하여 서술하였으며<sup>15)</sup>, III편에서는 유리 기지 내에 석출되어 있는 CuCl미립자의 Bimodal분포 특성과 온도에 따른 광흡수도에 관한 연구 결과를 서술하였다.<sup>16)</sup>

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 제조

CuCl분산 비선형 광학유리의 CuCl미립자 석출 특성에 영향을 주는 인자를 연구하기 위하여 매질유리 성분, 환원제 첨가량, 열처리 온도, 열처리 시간 등을 바꾸어가면서 시편을 제조하였다. 시편은 2단계 용융법을 통하여 반도체 성분이 함유된 유리를 얻은 후, 그 유리를 열처리하여 미립자를 석출 시키는 용융 및 재석출법을 이용하여 제조하였다.

먼저 매질유리를 위한 원료 물질인 reagent grade의  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  등을 성분비대로 칭량 후 혼합한 분말 60 g을 1000°C에서 30분 하소 한 후 용융하였다. 이때 매질유리로는  $42.5\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}$ (mole%),  $40\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$ (mole%) 및  $30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$ (mole%) 등 세 종류의 alumino-borosilicate계 유리를 이용하였다. 용융은 공기 분위기 하의 50 cc백금 도가니에서 1500°C, 2시간 조건으로 하였다. 제조된 유리를  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 유발 내에서 미분쇄하여 유리 분말을 얻었다. 이 유리 분말과 CuCl의 물비가 98:2가 되도록 혼합한 후 1500°C 10분간 다시 용융하였다. 이때  $\text{Cu}^+$ 이  $\text{Cu}^{2+}$ 로 산화되는 것을 억제하기 위하여 환원제로 0, 0.2, 0.5, 1 wt%의 설탕을 첨가하였다. 이렇게 하여 준비된 CuCl성분이 용해된 유리 용융체를 황동판 위에 부은 후 다른 황동판으로 압착하여 CuCl성분이 용해된 유리판을 제조하였다. 이렇게 제조된 CuCl이 용해된 유리판을 525~625°C로 온도를 유지하면서 0~24시간 동안 열처리하여 CuCl미립자 분산 비선형 광학유리를 제조하였다.

### 2.2. XRD측정

CuCl미립자의 석출 여부 및 석출된 미립자의 결정상을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석하였다. 그런데 칩가한 CuCl성분이 2 mole%로 적고, 석출된 CuCl미세 결정의 크기도 수 nm로 작을 것으로 생각되므로, 소량의 성분도 감지할 수 있는 step scanning 법을 이용하였다. 측정은 generator 전압 45 kV, 전류 300 mA, target Cu를 이용하여 발생된  $\text{Cu-K}\alpha$  선을 이용하여 step간격 0.01°, 유지 시간 4초의 조건으로 측정하였다.

### 2.3. 투과 전자현미경 분석

CuCl미립자의 석출 여부 및 석출 미립자의 크기, 입도 분포 및 입형을 관찰하기 위하여 TEM(model : Philips 400T) 분석하였다. Bulk시편을 절단 및 연마 후 10n milling하여 준비된 시편을 carbon coating한 후 가속전압 120 kV의 조건에서 TEM분석하였다. 분산 미립자의 미세구조 분석을 위하여 명시야상 이미지를 관찰하였으며, 분산 미립자의 결정형 분석을 위하여 전자범 회절 실험을 하였다.

### 2.4. X-선 소각 산란 측정

매질유리 내에 석출된 반도체 미립자의 크기를 SA-XS(Small Angle X-ray Scattering)법을 이용하여 측정하였다. Bulk시편을 절단 및 연마 공정을 통하여 ~100

$\mu\text{m}$ 두께의 박판으로 준비된 시편을 전압 40 kV 전류 40 mA 조건에서 발생된 slit 형 Cu-K $\alpha$  X-선을 이용하여 SAXS 분석하였다. 시편에서 산란된 X-선을 511개의 channel을 가진 detector를 이용하여 계수(counting)하였다. 이때 detector는 시편으로부터 395 mm 떨어진 곳에 위치하였다. 측정 시간은 1000 sec로 하였다.

### 2.5. 광흡수 스펙트럼

광흡수 스펙트럼 측정을 위한 시편은  $10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$  정도 크기의 시편을 절단 및 연마 가공하여 준비하였다. 이때 연마는 1  $\mu\text{m}$  diamond로 마무리하였다. 준비된 시편을 UV/VIS spectrometer(Perkin Elmer, Lamda 16)를 이용하여 190~900 nm의 파장 범위에서 광흡수도를 측정하였다. 공기를 기준 물질로 하였고, scanning속도는 480 nm/min, slit size는 0.2 nm의 조건으로 측정하였다.

### 2.6. 저온 광흡수 스펙트럼

측정 온도에 따른 광흡수 특성의 변화를 관찰하기 위하여, 광흡수 스펙트럼 측정 시와 같은 시편을 이용하여 액체 질소 온도에서의 광흡수 특성을 분석하였다. 자체 제작된 액체 질소 온도용 시편 지그를 이용하여, 시편 설치 전후의 투과광의 강도를 측정하여 저온 광흡수 스펙트럼을 구하였다. 측정에 이용된 광원으로는 3rd Harmonic Nd-YAG laser pumped BBQ dye laser가 이용되었으며 측정 범위는 370~390 nm, detector로는 photo-diode를 이용하였다.

## 3. 결 과

### 3.1. X-선 회절 분석

CuCl미립자가 분산된 시편으로부터 얻은 XRD 측정 결과의 한 예를 Fig. 1에 나타내었다. 측정에 이용된 시편은  $30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$  (mole%)에 2 mole% CuCl을 첨가하여 준비된 CuCl용해 유리를 600°C, 10 hr 동안 열처리하여 제조되었다. 측정 결과,  $\gamma\text{-CuCl}$  결정의 주 peak인 (111)면 peak가 나타나는 위치인  $2\theta=28.59^\circ$  근처에서 약한 peak가 관찰되었다. 이때 peak의 강도가 낮고 broad하게 나타난 것은 미세 결정의 함유량이 적고 석출 결정의 크기가 작기 때문이다. 이상의 결과로부터 제조된 CuCl분산 비선형 광학유리 내에 CuCl미립자가 석출되어 있음을 확인하였다.

### 3.2. 투과 전자현미경

$30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$

(mole%)+2 mole% CuCl 조성의 유리를 600°C에서 한 시간 동안 열처리하여 제조된 CuCl분산 비선형 광학유리 시편으로부터 얻은 TEM 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. 사진상에서 구형으로 겹쳐 나타난 것이 석출된 CuCl미립자이다.

석출된 미립자가 CuCl미립자인지 여부를 확인하기 위하여 미립자가 다량 석출되어 있는 영역과 미립자가 석출되어 있지 않은 영역의 전자빔 회절도를 관찰하였다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는 각각 미립자가 없는 영역과 미립자가 다량 존재하는 영역에서의 전자빔 회절도이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 미립자가 존재하지 않는 영역에서는 회절 pattern이 나타나지 않는 비

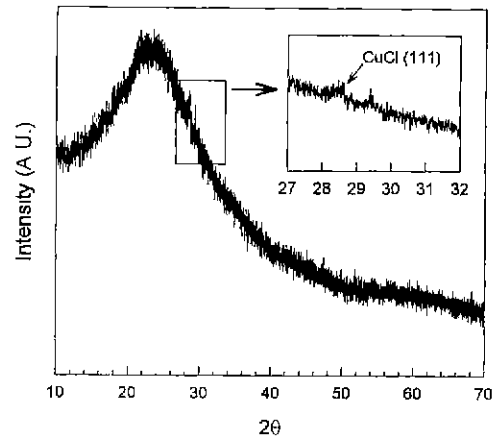


Fig. 1. XRD data of CuCl doped glass (2 mole% CuCl doped  $30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$  (mole%), heat treated at 600°C for 10 h).

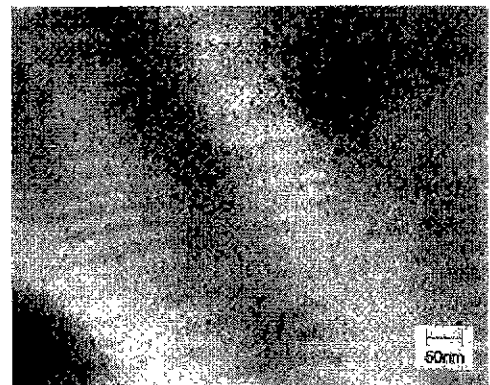


Fig. 2. TEM micrograph of CuCl doped glass ( $30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$  (mole%), heat treated at 600°C for 1 hr).

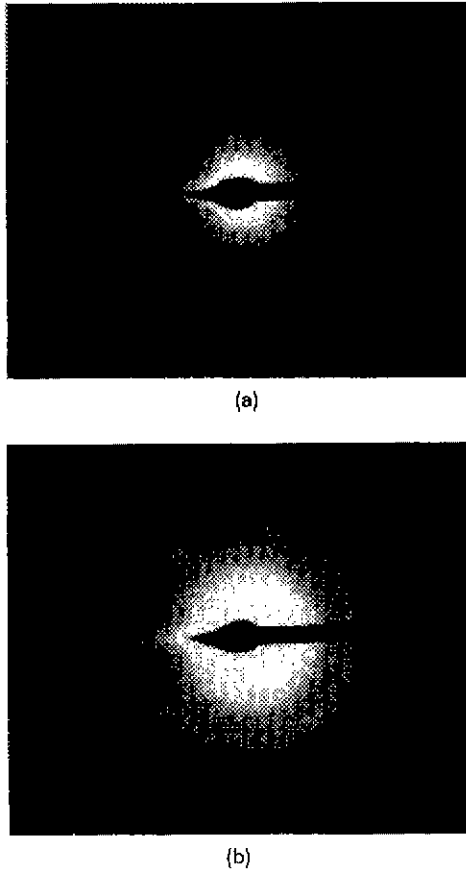


Fig. 3. Electron diffraction patterns of the glass matrix(a) and the precipitated CuCl particles(b).

정질인 유리의 특성을 보여주는 반면(Fig. 3(a)), 미립자가 다량 존재하는 영역에서는 약한 ring pattern이 관찰되었다(Fig. 3(b)). 이로부터 미립자는 메질유리와는 달리 결정상임을 알 수 있다. 관찰된 ring pattern으로부터 구한 면간 거리는  $1.24 \text{ \AA}$ 으로 CuCl (331)면의 면간 거리와 일치 하였다. 따라서 Fig. 3(b)의 ring pattern은 CuCl미세 결정으로부터 나온 것으로 생각된다.

TEM사진상에서 CuCl입자는 구형으로서 평균 반경이  $\sim 2 \text{ nm}$  정도로 측정되었다. 미립자 석출을 위한 열처리 온도가 bulk한 CuCl의 용점인  $422^\circ\text{C}$ 보다 충분히 높은 온도인  $600^\circ\text{C}$ 이기 때문에 열처리 도중 CuCl은 액체 상태로 석출되고, 또한 매질인 유리는 isotropic하므로 CuCl미립자가 구형으로 나타났다.<sup>17)</sup>

### 3.3. X-선 소각 산란

결함이 없고 균질한 매질에 전자 밀도가 다른 제2상

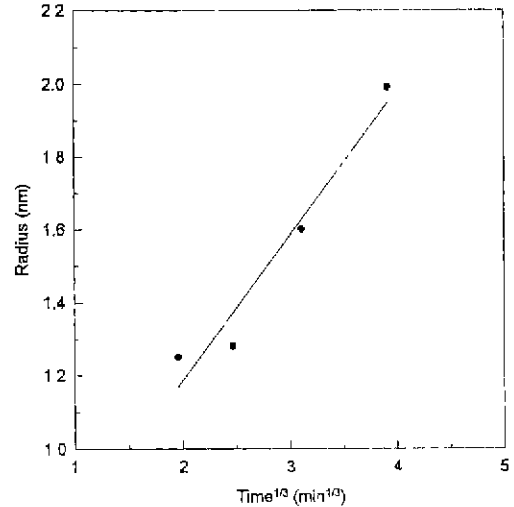


Fig. 4. Dependence of the average radius of the CuCl nanocrystals on the heat treatment time at  $550^\circ\text{C}$  measured by small angle X-ray scattering ( $30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O-}7.5\text{CaO-}2.5\text{GeO}_2(\text{mole}\%)+2 \text{ mol}\%\text{CuCl}$ ).

이 미립자상으로 분산되어 있는 시편에 X-선이 조사되면, 미립자의 계면에서 산란이 발생하게 된다. 이 산란 X-선의 강도를 산란 각에 따라 측정하면 미립자의 입경에 대한 정보를 얻을 수 있다. SAXS실험에서 산란 X-선의 강도  $I(s)$ 는 average internal distance  $R_D$ 와 식 (1)과 같은 관계를 갖고 있다.<sup>18)</sup>

$$I(s) = I_0 \exp(-4 \pi^2 s^2 R_D^2) \quad (1)$$

where  $s$ : diffraction vector

$I_0$ : pre-exponential coefficient

만약 분산 미립자가 구형 이라면  $R_D = 5^{1/2} r$ 이 만족되므로  $\ln I(s)$ 와  $s^2$ 의 plot의 기울기로부터 석출 미립자 반경을 구할 수 있다. 이때의  $s^2$ 와  $\ln I$ 의 plot을 Guinier plot 이라 한다.

$30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O-}7.5\text{CaO-}2.5\text{GeO}_2$  (mole%)+2 mole% CuCl조성의 유리를  $550^\circ\text{C}$ 에서 7.5, 15, 30, 60 분 동안 열처리한 시편으로부터 얻어진 Guinier plot을 이용하여 구한 미립자의 평균 반경은 각각 12.5, 12.8, 16.0, 19.9  $\text{\AA}$ 이었다. 이는 평균 반경이  $\sim 20 \text{ \AA}$ 인 TEM 이미지 관찰 결과와 유사하였으며, 열처리 시간이 길수록 큰 미립자가 석출되었다. 특히 열처리 시간에 따른 미립자의 반경은 시간의 1/3에 비례하는 의존성을 나타내었다(Fig. 4). 이는 Ekimov 등<sup>19)</sup>의 연구 결과와 일치하는 것으로 7.5~60분 간의 열처리 공정 동안 미립자의 성장이 확산 제어 과정을 통하여 일어나고 있음을 보여준다.

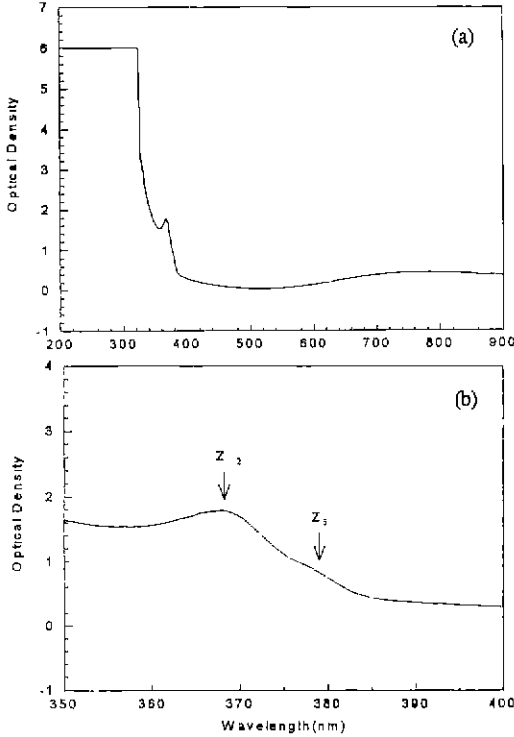


Fig. 5. Absorption spectra of a CuCl doped glass at (a) 200~900 nm and (b) 350~400 nm ( $40\text{SiO}_2$ - $35\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2.5\text{GeO}_2$  (mole%)+2mole% CuCl, heat treated at  $575^\circ\text{C}$  for 1 hr).

### 3.4. 광흡수 스펙트럼

매질유리 내에 석출되는 CuCl은 화합물 반도체로 band gap이 3.14 eV정도인 wide band gap의 특성을 갖는다. 따라서 370 nm부근에서 CuCl에 의한 특성(characteristic) 흡수 peak를 관찰할 수 있다.

$40\text{SiO}_2$ - $35\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $2.5\text{GeO}_2$  (mole%)+2 mole% CuCl성분의 유리를  $575^\circ\text{C}$  1시간 열처리하여 준비된 CuCl분산 비선형 광학유리 시편으로부터 구한 광흡수 스펙트럼을 Fig. 5 (a)에 나타내었다. 그림에서 optical density는 투광도 역수의 상용로그 값( $\text{O.D.}=\log(I_0/I)$ )으로 시편의 흡수 계수와 두께에 비례하는 값이다. 따라서 스펙트럼에서 특정 peak가 나타나면 그 파장에 해당되는 absorption center가 존재하는 것으로 생각할 수 있다. 그림에서 375 nm 및 780 nm부근에서 흡수 peak를 관찰할 수 있었다. 375 nm부근의 peak는 CuCl미립자에 의한 흡수이고<sup>19)</sup>, 780 nm부근의 매우 broad한 peak는  $\text{Cu}^{+2}$ 에 의한 것이다.<sup>17,20)</sup>

CuCl미립자에 의한 peak를 확대하여 관찰하면(Fig.

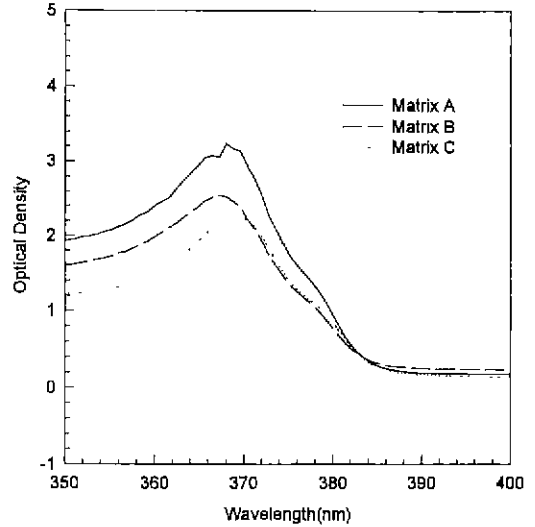


Fig. 6. Effect of matrix composition on absorption characteristics of CuCl doped glass (Matrix+2 mole%CuCl+1.0 wt% sugar, heat treated at  $575^\circ\text{C}$  for 1 hr).

Matrix A= $42.5\text{SiO}_2$ - $35\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mole%)

Matrix B= $40\text{SiO}_2$ - $35\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2.5\text{GeO}_2$ (mole%)

Matrix C= $30\text{SiO}_2$ - $45\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2.5\text{GeO}_2$ (mole%)

5(b)) peak가 하나의 peak와 우측의 shoulder로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이는 CuCl의  $Z_{1,2}$  exciton peak와  $Z_3$  exciton peak가 측정 온도의 상승에 따라 서로 중첩되어 나타난 것으로, shoulder부분이 비선형 광특성과 밀접한 관련이 있는  $Z_3$  exciton peak이다.

매질유리의 조성, 환원제의 첨가량, 열처리 온도, 열처리 시간 등의 제조공정을 변화시켜 준비된 시편의 미립자에 의한 특성 흡수 peak를 관찰하였다. 매질유리는  $42.5\text{SiO}_2$ - $35\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ (mole%),  $40\text{SiO}_2$ - $35\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $2.5\text{GeO}_2$ (mole%) 및  $30\text{SiO}_2$ - $45\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $2.5\text{GeO}_2$ (mole%) 등 세가지의 aluminoborosilicate계 유리 조성으로 변화시켰다. 각 매질유리에 2 mole% CuCl 및 환원제로 1 wt% Sugar를 넣고 용해 용융하여 얻어진 CuCl함유 유리를  $575^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하여 CuCl미립자 분산 유리를 제조하였다. 준비된 시편들로부터 구한 광흡수 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다.  $30\text{SiO}_2$ - $45\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $2.5\text{GeO}_2$ (mole%)을 이용한 시편에서의 CuCl 흡수 peak가 다른 두 매질유리에서의 peak에 비하여 장파장에 위치함을 알 수 있었다.

환원제인 설탕의 첨가량을 변화시켜준 시편들로부터

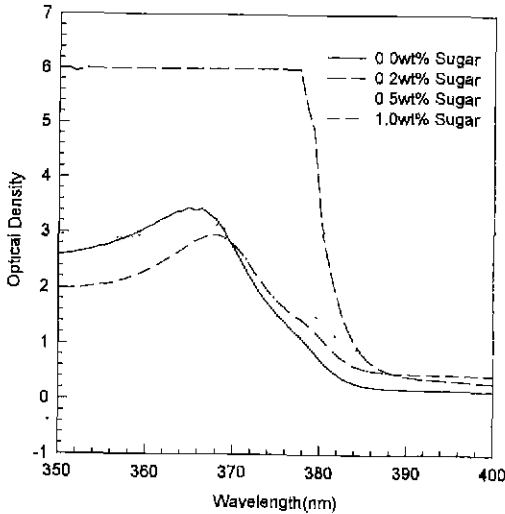


Fig. 7. Effect of sugar addition as a reducing agent on absorption characteristics of CuCl doped glass ( $40\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2.5\text{GeO}_2\text{-}2$  mole%CuCl, heat treated at  $575^\circ\text{C}$  for 1 hr).

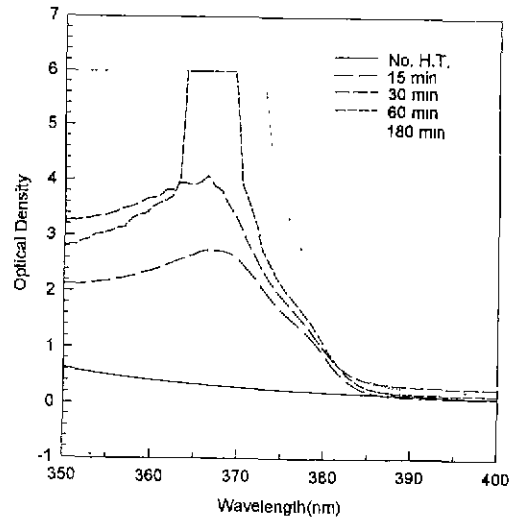


Fig. 9. Effect of heat treatment time on absorption characteristics of CuCl doped glass ( $30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2.5\text{GeO}_2$  (mole%)+2 mole%CuCl+0.2 wt% sugar, at  $550^\circ\text{C}$ ).

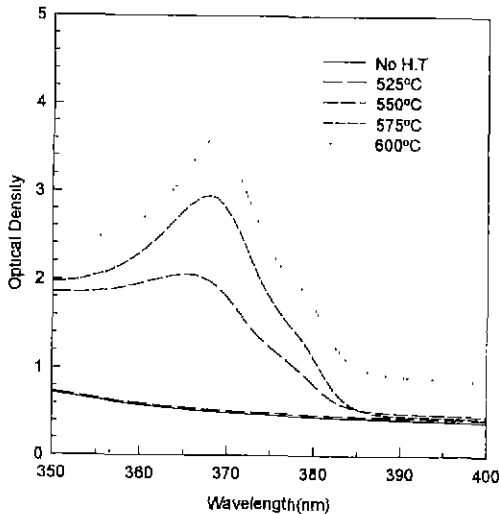


Fig. 8. Effect of heat treatment temperature on absorption characteristics of CuCl doped glass ( $40\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2.5\text{GeO}_2$  (mole%)+2 mole%CuCl+0.2 wt% sugar, for 1 hr).

구한 광흡수 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. 측정 시편은  $40\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$  (mole%)+2 mole% CuCl조성에 환원제인 설탕을 0, 0.2, 0.5, 1 wt%첨가하여 준비된 유리를  $575^\circ\text{C}$ , 한시간 열처리하여 제조하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 설탕이 첨가됨에 따라 peak의 높이가 높아졌으며, 계속하여 설탕의 첨가량을 증가시키면 peak의 높이가

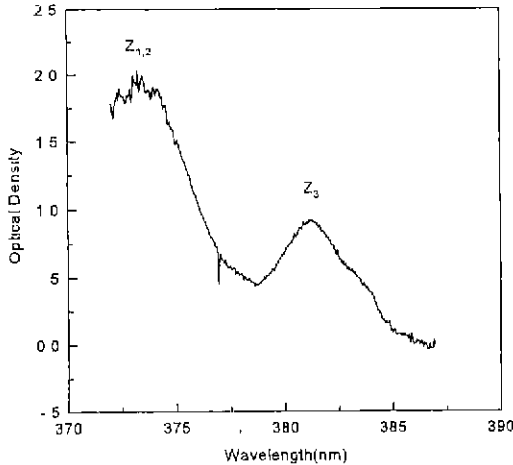
다시 낮아졌다. 즉 설탕의 첨가가 CuCl석출량을 증가시켰으나, 과량의 설탕 첨가는 CuCl석출량을 다시 감소시켰다. 본 연구에서 실험한 조건 중 CuCl석출량의 최대는 0.2 wt%설탕을 첨가한 경우였다.

열처리 온도를 달리하여 제조된 CuCl분산 비선형 광학유리의 광흡수 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다.  $40\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$  (mole%)+2 mole% CuCl+0.2 wt% Sugar조성의 유리 용융체를 냉각하여 얻어진 유리를  $525, 550, 575, 600, 625^\circ\text{C}$ 에서 각각 1시간 동안 열처리하여 광흡수 스펙트럼을 측정하였다. 그림으로부터 열처리 온도가 증가하면 CuCl absorption peak의 높이도 증가하고 위치도 장파장 쪽으로 이동됨을 알 수 있다.

미립자 석출을 위한 열처리 시간에 따른 CuCl분산 비선형 광학유리의 광흡수 스펙트럼을 Fig. 9에 나타내었다.  $30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$  (mole%)+2 mole% CuCl+0.2 wt% Sugar조성의 유리 용융체를 냉각하여 얻어진 유리를  $550^\circ\text{C}$ 에서 15, 30, 60, 180분 동안 열처리하여 광흡수 스펙트럼을 측정하였다. 그림으로부터 열처리 시간이 증가하면 CuCl absorption peak의 높이도 증가하고 위치도 장파장 쪽으로 이동됨을 알 수 있다.

### 3.5. 저온 광흡수 스펙트럼

CuCl분산 비선형 광학유리의 흡수 특성은 측정 온도에 따라 바뀌게 된다. Fig. 10에  $30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3$



**Fig. 10.** Absorption spectra of a CuCl doped glass measured at liquid nitrogen temperature ( $30\text{SiO}_2$ - $45\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2.5\text{GeO}_2$  (mole%)+2 mole%CuCl+0.2 wt% sugar, heat treated at  $600^\circ\text{C}$  for 10 hr).

$-7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $2.5\text{GeO}_2$  (mole%)+2 mole% CuCl+0.2 wt% Sugar 조성의 유리를  $550^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 열처리하여 준비한 시편의 상온 및 액체 질소 온도에서의 광흡수 스펙트럼을 나타내었다. 상온에서 측정된 흡수 스펙트럼 상에서 중첩되어 관찰되었던  $Z_{1,2}$  및  $Z_3$  exciton 흡수 peak가 온도가 감소함에 따라 온도의 감소에 따라 분리되어 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 이는 온도의 하강에 따라 CuCl반도체 에너지 준위의 열 요동에 의한 분산성이 감소되었기 때문으로 생각된다. 또한 흡수 위치는 액체 질소 온도에서 측정된 광흡수 스펙트럼 상의 흡수 peak가 약 2 nm정도 장파장으로 이동하였음을 관찰 할 수가 있다. 이는 온도의 감소에 따라 band gap의 간격이 감소되었음을 의미한다. 온도에 따른 band gap 에너지의 감소는 CuCl에서 관찰되는 독특한 결과로 이와 같은 특성을 나타내는 화합물 반도체로는 CuCl외에 HgTe가 있다.<sup>21)</sup>

#### 4. 고 찰

CuCl미립자 분산 비선형 광학유리의 광흡수 스펙트럼을 관찰하면 흡수 peak의 위치로부터 석출된 미립자의 평균 반경에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이때 석출된 CuCl미립자의 평균 반경은  $Z_3$  exciton-흡수 peak의 위치와 식 (2)의 관계식을 만족한다.<sup>10,22)</sup>

$$R = 0.103 \left( \frac{1}{\lambda_{\text{QD}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{bulk}}} \right)^{-1/2} \quad (2)$$

요약하자

Where  $R$  : average radius of the CuCl particles in Å.

$\lambda_{\text{QD}}$  : position of  $Z_3$  exciton peak of CuCl quantum dot in nm.

$\lambda_{\text{bulk}}$  : position of  $Z_3$  exciton peak of bulk CuCl= $384.7$  nm.<sup>23)</sup>

따라서 absorption peak의 위치를 분석하면, 시편 내에 석출된 미립자의 크기의 정보를 얻을 수 있다. 이와 같은 성질을 이용하여 CuCl분산 비선형 광학유리의 광흡수 스펙트럼으로부터 얻을 수 있는 CuCl미립자 석출 특성 관련 결과를 다음에 서술하였다.

#### 4.1. 매질유리 조성에 따른 미립자의 석출 특성

Fig. 6에 나타난 바와 같이 매질유리로  $30\text{SiO}_2$ - $45\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $2.5\text{GeO}_2$  (mole%)를 이용한 시편에서의 CuCl흡수 peak가 다른 두 매질유리에서의 peak에 비하여 장파장에 위치함을 알 수 있었다. 이러한 장파장의 흡수 peak는 석출된 미립자의 평균 크기가 클을 의미한다.

매질유리의 조성이 변화하면, CuCl의 용해도, 열처리 온도에서의  $\text{Cu}^+$  및  $\text{Cl}^-$ 이온의 확산속도가 변화하여 미립자의 석출 특성이 변화한다. 용해도의 경우는 매질유리 중 CuCl성분의 용해도의 온도에 따른 변화가 큰 조성일수록 과포화도가 커져 같은 조건에서 큰 미립자가 성장된다. 이에 대하여는 각 매질유리에서의 CuCl용해도를 온도에 따라 측정하여 확인하여야 할 것으로 생각된다. 확산속도의 경우는 매질이 유리인 경우 열처리 온도에서의 viscosity에 따라 크게 결정된다. 즉 viscosity가 낮으면  $\text{Cu}^+$  및  $\text{Cl}^-$ 이온의 확산이 용이하여 CuCl미립자의 성장량이 증가된다. 매질유리로 이용된  $42.5\text{SiO}_2$ - $35\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$  (mole%),  $40\text{SiO}_2$ - $35\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $2.5\text{GeO}_2$  (mole%) 및  $30\text{SiO}_2$ - $45\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $2.5\text{GeO}_2$  (mole%) 유리의 유리전이온도는 각각  $557^\circ\text{C}$ ,  $554^\circ\text{C}$  및  $525^\circ\text{C}$ 로  $30\text{SiO}_2$ - $45\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $2.5\text{GeO}_2$  (mole%)의 유리 전이 온도가 다른 두 매질유리에 비하여 작은 값을 갖고 이는 같은 온도에서 viscosity가 작음을 의미하므로 결과적으로  $30\text{SiO}_2$ - $45\text{B}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $7.5\text{Na}_2\text{O}$ - $7.5\text{CaO}$ - $2.5\text{GeO}_2$  (mole%)의 매질유리를 이용한 경우에 큰 입자 성장이 일어난 것으로 생각된다.

#### 4.2. 환원제 첨가량에 따른 미립자의 석출 특성

Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 환원제로 설풀이 첨가됨에 따라 흡수 peak의 높이가 높아졌으며, 계속하여 설풀의 첨가량을 증가시키면 peak의 높이가 다시 낮아

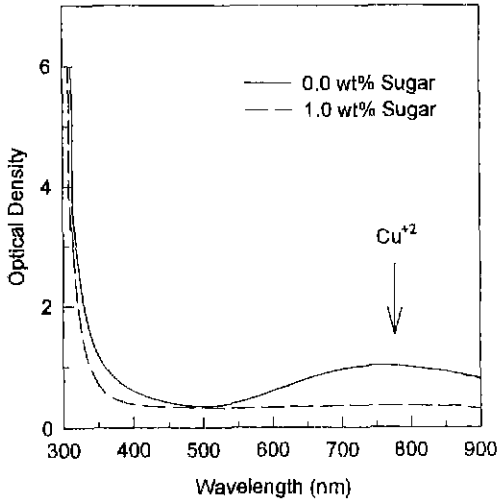


Fig. 11. Effect of sugar addition on absorption characteristics of CuCl doped glass before heat treatment ( $40\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2.5\text{GeO}_2\text{+}2\text{ mole\% CuCl}$ ).

졌다. 즉 설탕의 첨가가 CuCl석출량을 증가시켰으나, 과량의 설탕 첨가는 CuCl석출량을 다시 감소시켰다. 본 연구에서 실험한 조건 중 CuCl의 석출량이 최대가 되는 환원제 첨가 조건은 0.2wt%설탕일 때였다.

설탕의 첨가에 따른 CuCl미립자의 석출량 증가는 설탕의 첨가가  $\text{Cu}^{+2}$ 의 생성을 억제하여 CuCl용해 유리 내에  $\text{Cu}^{+}$ 농도를 높여주고 그 결과 CuCl의 석출이 용이하게 되었기 때문으로 생각된다. 설탕의 첨가에 따른  $\text{Cu}^{+2}$  생성의 억제는 설탕을 첨가하지 않고 준비한 미 열처리 시편과 설탕을 첨가한 미 열처리 시편의 광흡수 스펙트럼(Fig. 11)을 관찰하여 확인하였다. 즉  $40\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$ (mole%)+2 mole% CuCl조성에 설탕을 첨가하지 않고 준비한 CuCl성분 용해 미 열처리 시편의 광흡수 스펙트럼을 관찰되는 780 nm부근의  $\text{Cu}^{+2}$ 에 의한 broad한 peak가 설탕을 1 wt% 첨가 시편에서는 관찰되지 않았다. 이로부터 설탕의 첨가가  $\text{Cu}^{+2}$ 의 생성을 억제함을 확인하였다.

같은 시편을  $575^\circ\text{C}$ , 한시간 열처리하여 준비한 CuCl 분산 비선형 광학유리의 광흡수 스펙트럼을 Fig. 12에 나타내었다. 380 nm 부근에서 나타나는 CuCl흡수 peak가 두 시편에서 모두 관찰된다. 주목할 점은 설탕을 1 wt%첨가한 시편의 광흡수 스펙트럼에는 580 nm부근에서 또 하나의 peak가 관찰된다는 점이다. 이 흡수 peak는 금속 Cu입자의 surface plasmon state에 의한 것으로 생각된다.<sup>24)</sup> 이로부터 과량의 환원제 첨가가  $\text{Cu}^{+}$ 을 Cu금속으로 환원시켰음을 확인할 수 있었다. 즉 설탕의 첨가량이 너무 많아지면  $\text{Cu}^{+}$ 이온이 Cu금속으로 환원되

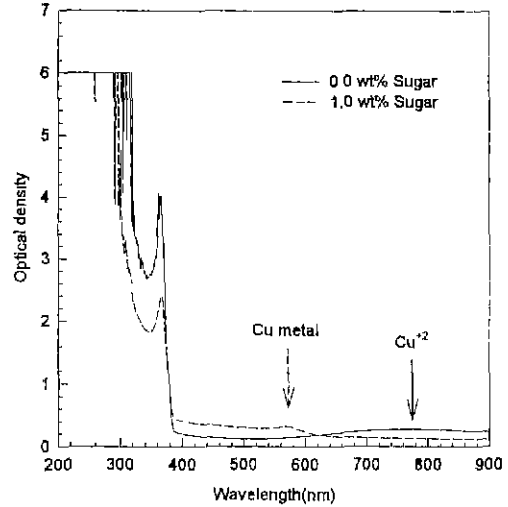


Fig. 12. Effect of sugar addition as reducing agent on state of Cu element ( $40\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2.5\text{GeO}_2\text{+}2\text{ mole\% CuCl}$ , at  $575^\circ\text{C}$  for 1 hr).

고, 이는 CuCl용해 유리 내에  $\text{Cu}^{+}$ 농도를 낮추는 역할을 하여 결과적으로 CuCl의 석출을 방해한다.

#### 4.3. 열처리 온도에 따른 미립자의 석출 특성

Fig. 8로부터 열처리 온도가 증가하면 CuCl absorption peak의 높이도 증가하고 위치도 장파장 쪽으로 이동됨을 알 수 있다. 이는 석출량의 증가 및 석출 미립자 평균 반경의 증가를 의미한다. 열처리 온도가 증가 되면, CuCl용해도의 증가로 CuCl의 과포화도는 조금 낮아지는 반면  $\text{Cu}^{+}$  및  $\text{Cl}^{-}$ 의 확산속도는 크게 증가하게 된다. 따라서 핵 성장 속도의 증가가 초래되며 궁극적으로 석출 CuCl미립자 평균 반경의 증가 및 석출량의 증가가 이루어진다. 본연구에서 선택한 열처리 온도인  $525\sim 625^\circ\text{C}$ 의 구간에서는 온도의 증가에 따른 과포화도 감소의 효과보다는 확산속도의 증가에 따른 효과가 더 우월하게 작용한 것으로 여겨진다.

#### 4.4. 열처리 시간에 따른 미립자의 석출 특성

Fig. 9로부터 열처리 시간이 증가하면 CuCl absorption peak의 높이도 증가하고 위치도 장파장 쪽으로 이동됨을 알 수 있다. 이는 열처리 시간의 증가에 따른 핵 성장량의 증가 때문이다.  $30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$ (mole%)+2 mole% CuCl조성의 유리를  $600^\circ\text{C}$ 에서 15, 60, 180, 600분 동안 열처리한 시편으로부터 얻어진  $Z_3$  exciton peak의 위치를 이용하여 구한 미립자의 평균 반경이 각각 23, 25, 33,  $43\text{\AA}$ 으로 열처리 시간이 길수록 큰 CuCl미립자가 석출되었음을



알 수 있다. 얻어진 미립자의 평균 반경이 수 nm로 SAXS 및 TEM으로부터 얻은 결과와 일치하고, 그 시간에 따른 의존성도 X-선 소각 산란 실험에서 예측된 미립자의 크기가 시간의 1/3승에 비례한다는 결과와도 일치한다. 이는 CuCl미립자의 석출이 확산 제어 공정을 따랐음을 의미한다.

## 5. 결 론

용융 및 재석출법에 의하여 CuCl미립자가 분산된 aluminoborosilicate계 비선형 광학유리를 제조하였다. 또한 제조공정 변수가 CuCl미립자 석출 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 매질유리의 조성, 환원제 첨가량, 열처리 온도 및 열처리 시간 등의 제조 공정을 변화시키면서 CuCl미립자 분산 비선형 광학유리를 제조하고 XRD, TEM, SAXS, 광흡수 스펙트럼 등을 이용하여 미세구조 및 광특성을 측정 평가하였다. 제조된 시편 내에 CuCl미립자는 평균 반경이 ~2 nm정도인 구형의 입자로 석출되었다. 이때 석출 미립자의 크기는 이용된 매질유리의 유리전이온도가 낮을수록 증가하였으며, 환원제인 0, 0.2, 0.5, 1 wt%설탕 첨가 조건 중 0.2 wt%경우에 CuCl석출량이 최대가 되었다. 또한 열처리 온도가 높을수록, 그리고 열처리 시간이 길수록 석출 미립자의 크기는 증가하였다.

## REFERENCES

1. T.Kobayashi, "Nonlinear optics : principles, materials, phenomena, and devices," *Nonlinear Optics*, **1**, 91-117 (1991).
2. S.Sudo, "Applications of nonlinear optical materials to optical communication devices," *Nonlinear Optics*, **1**, 213-221 (1990).
3. P.W.E.Smith and S.D.Benjamin, "Materials for all-optical devices," *Opt. Eng.*, **34**(1), 189-194 (1995).
4. D.H.Auston et al., "Research on nonlinear optical materials : an assessment," *Appl. Opt.*, **26**(2), 221-234 (1987).
5. H.Ma, A.S.L.Gomes and C.B.de Araujo, "All-optical power-controlled switching in wave mixing application to semiconductor-doped glasses," *Opt. Lett.*, **18**(6) (1993).
6. H.Ma and C.B.de Araujo, "Light-controlled beam deflector in semiconductor doped glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **63**(26), 3553-3555 (1993).
7. J.S.Aitchison, A.Villeneuve and G.I.Stegeman, "All-optical switching in two cascaded nonlinear directional couplers," *Opt. Lett.*, **20**(7), 698-700 (1995).
8. 한원택, 윤영권, "비선형 광학유리," *요업재료의 과학과 기술*, **8**(4), 391-406 (1993)
9. R.K.Jain and R.C.Lind, "Degenerate four-wave mix-

- ing in semiconductor-doped glasses," *J. Opt. Soc. Am.*, **73**(5), 647-653 (1983).
10. A.I.Ekimov, A.L.Efros and A.A.Onushchenko, "Quantum size effect in semiconductor micro-crystals," *Solid State Communications*, **56**(11), 921-924 (1985).
11. N.F.Borrelli, D.W.Hall, H.J.Holland and D.W.Smith, "Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass," *J. Appl. Phys.*, **61**(12), 5399-5409 (1987).
12. A.I.Ekimov and A.L.Efros, Nonlinear optics of semiconductor-doped glasses, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **150**, 627-633 (1988).
13. A.E.Neeves and M.H.Birnboim, "Composite structures for the enhancement of nonlinear-optical susceptibility," *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**(4), 787-796 (1989).
14. C.Flytzanis, F.Hache, M.C.Klein, D.Ricard and Ph. Roussignol, "Nonlinear Optics in Composite Materials," E.Wolf, *Progress in Optics XXIX*, Elsevier Sci. Pub., 322-411 (1991).
15. 윤영권, 한원택, 이민영, "CuCl미립자가 분산된 비선형 광학유리의 제조와 비선형 광특성 : II. 비선형 광특성," *요업학회지*, **34**(4), 429-435 (1997)
16. 윤영권, 한원택, "CuCl미립자가 분산된 비선형 광학유리의 제조와 비선형 광특성 : III.CuCl반도체 미립자의 Bimodal분포 특성과 온도에 따른 광흡수도," *요업학회지*, **34**(4), 436-442 (1997).
17. J.A.Ruller, D.A.Dutt, G.M.Williams and E.H.Friebele, "Characterization of quantum-confined CuCl microcrystals in a glassy matrix," *SPIE proc.*, **1327**, 145-150 (1990).
18. A.Guinier and G.Fournet, "Theory of small-angle scattering." *Small angle scattering of X-ray*, Wiley, 322-344 (1955).
19. A.I.Ekimov and A.A.Onushchenko, "Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals," *Sov. Phys. Semicond.*, **16**(7), 775-778 (1982).
20. G.Fuxi, "Optical spectroscopic properties of transition elements in glass," *Optical spectroscopic properties of glass*, Springer-Verlag Berlin, 148-203 (1992)
21. N.Peyghambarian, S.W.Koch and A.Mysyrowicz, "Pressure and temperature dependence of the bandgap," *Introduction to semiconductor optics*, Prentice-Hall International, 132-134 (1993).
22. B.L.Justus, M.E.Seaver, J.A.Ruller and A.J.Campillo, "Excitonic optical nonlinearity in quantum-confined CuCl-doped borosilicate glass," *Appl. Phys. Lett.*, **57**(14), 1381-1383 (1990).
23. A.Goldmann, "Band structure and optical properties of tetrahedrally coordinated Cu- and Ag-Halides," *Phys Stat. Sol. (b)*, **81**(9), 9-47 (1977).
24. R.Doremus, S.-C.Kao and R.Garcia, "Optical absorption of small copper particles and the optical properties of copper," *Appl. Opt.*, **31**(27), 5773-5778 (1992).