

CuCl 미립자 분산 붕규산염계 비선형 광학유리에서 매질유리의 상분리와 CuCl 미립자의 석출 특성

윤영권 · 한원택

한국생산기술연구원
(1997년 7월 21일 접수)

Phase Separation of Matrix Glasses and Precipitation Characteristics of CuCl Nanocrystals in CuCl Doped Borosilicate Glasses for Nonlinear Optical Application

Young Kwon Yoon and Won-Taek Han

KITECH

(Received July 21, 1997)

요 약

용융 및 재석출법에 의한 CuCl 미립자 분산 붕규산염계 비선형 광학유리계에서 매질 유리의 상분리 특성이 미립자의 석출 특성에 미치는 영향을 규명하였다. 매질유리의 상분리 특성은 미립자 석출 열처리온도에서 상분리가 되지 않거나, interconnected 구조로 상분리가 되거나 혹은 droplet 구조로 상분리가 됨을 SEM 등으로 확인하였다. 각기 다른 매질유리 조성의 시편을 광흡수 스펙트럼, 산 용출량 측정, TEM, EDXS 등을 이용하여 매질 유리의 상분리에 따른 CuCl 미립자의 석출 특성을 조사하였다. 이로부터 본연구에서 선택된 조성의 붕규산염계 비선형 광학유리의 경우 CuCl 미립자의 석출은 상분리가 일어나는 조성의 매질유리에서만 일어났으며, 분리된 상의 두 영역인 silica-rich 및 boron-rich 영역에서 모두 석출되었음이 확인되었다. 또한 매질 유리로 $7.7\text{Na}_2\text{O}-36.6\text{B}_2\text{O}_3-52.7\text{SiO}_2$ (mole%) 조성을 이용한 경우, CuCl 미립자는 silica-rich 영역에 비하여 boron-rich 영역에서 더 크고 조밀하게 분포하였다.

ABSTRACT

To investigate an effect of phase separation on precipitation characteristics of CuCl nanocrystals in CuCl doped nonlinear optical glasses, borosilicate glass systems with 9 different compositions with ~2wt% of CuCl were selected and CuCl doped glasses were prepared by melting and precipitation method. Microstructural properties of the CuCl doped glasses were analyzed by optical absorption spectroscopy, acid elution test, TEM, and EDXS. While phase separation did not occur in Glass A~D, interconnected and droplet microstructures due to phase separation were found in Glass E, F and Glass G~I, respectively. In the particular composition of the matrix glasses in this study, the precipitation of the CuCl particles was observed in the phase separable glasses, not in phase non-separable glasses. The CuCl particles were precipitated in both silica-rich phase region and boron-rich phase region of the glass matrix. In the case of $7.7\text{Na}_2\text{O}-36.6\text{B}_2\text{O}_3-52.7\text{SiO}_2$ (mole%) glass, the larger CuCl particles than those in the silica-rich phase region were observed in the boron-rich phase region.

Key words : Phase separation, Precipitation, CuCl, Nanocrystals, Borosilicate glasses, Nonlinearity

1. 서 론

비선형 광학 재료 중의 하나인 반도체 미립자 분산 유리(SDG : Semiconductor Doped Glass)는 분산체인 반도체 성분의 우수한 비선형 광특성과 매질인 유리의 우수한 투광성, 성형 가공성 및 열적 안정성을 모두 갖추어 비선형 광학소자로서의 응용이 크게 기대되는 재료이

다. 특히 비선형 광특성의 경우는 반도체 성분에서 존재하는 공명성 비선형 광특성(resonant optical non-linearity)이 반도체가 nano meter 크기의 미립자상으로 존재함에 따른 quantum confinement 효과에 의하여 비약적으로 증대된 값을 나타낸다.^{1,2)} 반도체 미립자 분산 유리의 제조 방법으로는 용융 및 재석출법, Sol-Gel 법, 기상법 및 다공질법 등이 있으며, 이 중 전통적인 유

리 제조법에 의하여 반도체 성분이 용해된 유리를 얻은 후, 600°C 정도의 열처리로 미립자를 석출시켜 반도체 미립자 분산 유리를 얻는 용융 및 재석출법은 저렴한 비용과 대량생산성 등의 장점이 있다.

그러나 용융 및 재석출법 공정 중 600°C 정도에서 실행하는 미립자 석출 열처리는 매질유리의 상분리를 유도할 수 있다. 특히 silica 유리 못지 않는 우수한 투광성을 가질 뿐만 아니라 용점도 비교적 낮아 반도체 미립자 비선형 광학유리의 매질유리로 널리 적용되는 붕규산염계 유리의 경우 500°C 이상의 온도에서 오랫동안 유지하면, boron-rich phase와 silica-rich phase로 상으로 분리되는 특성이 있다.³⁾ 따라서 반도체 미립자 분산 비선형 광학유리의 매질유리로 붕규산염계 유리를 이용하면 미립자 석출을 위한 열처리 시 매질유리의 상분리가 발생할 수 있으며, 이 매질유리의 상분리는 반도체 미립자의 석출에 영향을 주게 된다. 즉 매질유리의 상분리는 시편 내에 공간적인 조성의 불균일을 초래하고, 이 조성의 불균일은 반도체 성분의 용해도를 공간적으로 다르게 한다. 그런데 반도체 미립자의 석출은 고온에서의 용해도와 열처리 온도에서의 용해도 차에 의하여 발생되므로 이와 같은 용해도의 공간적 불균일은 미립자 석출의 공간적 불균일을 초래할 수 있다. 또한 상분리로 생성된 계면은 미립자 생성의 site를 제공할 수도 있다. 그러므로 매질유리의 상분리는 반도체 미립자 분산 비선형 광학유리에서 분산 미립자의 미세구조에 크게 영향을 줄 것으로 생각된다. 그런데 반도체 미립자의 미세구조는 비선형 광특성 등 반도체 미립자 분산유리의 제반 특성에 커다란 영향을 주므로, 매질유리의 상분리가 미립자의 석출 특성에 미치는 영향에 대한 이해가 요구된다.

상분리가 미립자의 석출 특성에 미치는 영향을 규명

하고자 하는 연구는 아직까지 활발히 진행되지 못한 형편이며, 특히 CuCl 미립자가 석출되는 영역에 대하여는 상반되는 연구 결과가 발표된 바 있다. 즉, Ruller 등⁴⁾은 sodium aluminoborosilicate 유리를 매질유리로 이용하여 제조한 CuCl 분산 비선형 광학유리를 TEM 분석한 결과 CuCl 미립자가 silica-rich phase에서 석출된다고 보고한 반면에, Kadono와 Tanaka⁵⁾는 borosilicate 및 aluminoborosilicate 유리를 매질유리로 이용하여 CuCl 분산 비선형 광학유리를 제조한 후 이를 산 용출량 측정을 이용하여 분석한 결과, CuCl 미립자 석출을 위하여는 borate rich phase와 silica-rich phase의 상분리가 필수적이며 이때 CuCl 미립자는 borate rich phase에서만 석출된다고 보고하였다.

본 연구에서는 매질유리의 상분리가 반도체 미립자의 석출 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여, 상분리 특성이 다른 여러 가지 종류의 붕규산염계 유리 조성을 선택한 후, 용융 및 재석출법을 이용하여 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리를 제조하였다. 제조된 시편의 매질 유리 상분리 특성, CuCl 미립자의 석출 특성 및 석출 미립자의 분포 특성을 산 용출량 측정법, UV/VIS spectroscopy, SEM(scanning electron microscopy), TEM(transmission electron microscopy) 및 EDXS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 등을 이용하여 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

Table 1에 나타낸 조성의 유리를 매질유리로 이용하여 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리를 제조하였다.⁶⁾ 먼저 매질유리가 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 인 경우(Glass A~F),

Table 1. Composition of the Matrix Glasses for CuCl Doped Glasses and Occurrence of Phase Separation of the Matrix Glass and Precipitation of CuCl Particles, Optical Basicity=A, and the Ratio of Excess Alkali to Boron=R.

Name of matrix glasses	Composition of matrix glasses (mole%)	Phase separation of glass matrix	Precipitation of CuCl particles	Optical basicity A	Excess alkali ratio R
A	20Na ₂ O-25B ₂ O ₃ -55SiO ₂	×	×	0.523	0.8
B	22.8Na ₂ O-22.5B ₂ O ₃ -54.7SiO ₂	×	×	0.536	1.01
C	20Na ₂ O-40B ₂ O ₃ -40SiO ₂	×	×	0.509	0.5
D	23.2Na ₂ O-36.8B ₂ O ₃ -40SiO ₂	×	×	0.522	0.63
E	5Na ₂ O-40B ₂ O ₃ -55SiO ₂	○	○	0.464	0.125
F	7.7Na ₂ O-36.6B ₂ O ₃ -55.7SiO ₂	○	○	0.474	0.21
G	7.5Na ₂ O-7.5CaO-35B ₂ O ₃ -7.5Al ₂ O ₃ -42.5SiO ₂	○	○	0.503	0
H	7.5Na ₂ O-7.5CaO-35B ₂ O ₃ -7.5Al ₂ O ₃ -40SiO ₂ -2.5GeO ₂	○	○	0.503	0
I	7.5Na ₂ O-7.5CaO-45B ₂ O ₃ -7.5Al ₂ O ₃ -30SiO ₂ -2.5GeO ₂	○	○	0.495	0

매질유리 원료가 되는 reagent grade의 Na_2CO_3 , H_3BO_3 및 SiO_2 분말과 99.9%의 CuCl 분말을 CuCl 이 2wt%가 되도록 칭량한 후 건식 불 밀링을 이용하여 5시간 동안 혼합하였다. 혼합분말 50 g batch를 50 cc 백금 도가니에 넣고 1400°C 에서 2시간 동안 용융하였다. 유리 용융체를 황동판 위에 붙고 다른 황동판으로 압착하는 squeeze quenching 법을 이용하여 CuCl 성분이 용해된 유리판을 제조하였다. 제조된 유리판을 550°C 에서 0~100 hr 열처리하여 CuCl 미립자가 분산된 비선형 광학유리를 제조하였다.

매질유리에 Al_2O_3 가 첨가된 $\text{Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ 계 인 경우(Glass G~I)에는 매질유리의 용융 온도가 높으므로 이를 먼저 용해한 후 분쇄하여 얻은 유리 분말과 CuCl 분말을 혼합하여 재 용융하는 2단계 용융법을 이용하였다. 유리 성분을 위한 원료 물질인 reagent grade 이상의 SiO_2 , H_3BO_3 , NaCO_3 , Ca(OH)_2 , Al(OH)_3 및 GeO_2 등을 성분비 대로 칭량 후 혼합한 분말 60 g을 1000°C 에서 30분 하소한 후 공기 분위기 하의 50 cc 백금 도가니에서 $1500^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$, 2시간 조건으로 용융하였다. 제조된 유리를 Al_2O_3 유발 내에서 미 분쇄하여 유리 분말을 얻었다. 유리 분말과 CuCl 의 물 비가 98:2가 되도록 혼합한 후 $1500^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$, 10분간 다시 용융하였다. 이렇게 하여 준비된 CuCl 성분이 용해된 유리 용융체를 이용하여 squeeze quenching 법으로 유리판을 제조하였다. 다음 600°C 에서 0~100 hr 열처리하여 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리를 제조하였다.

2.2. 광흡수 스펙트럼 측정

CuCl 미립자의 석출 여부를 확인하고, 분산된 미립자의 미세구조적 특성에 대한 정보를 얻기 위하여 광흡수 스펙트럼 중의 exciton resonance peaks를 관찰하였다. 측정에 이용된 시편은 ~ 0.2 mm 두께로 양면이 평행 연마된 박판을 이용하였다. 열에 의한 agitation을 최소화하기 위하여 액체 질소 온도에서 측정하였는데 이를 위하여 자체 제작된 시편 냉각 dewar를 이용하였다. 액체 질소 온도로 냉각된 시편을 각종 optics로 구성된 광흡수 스펙트럼 측정계의 광 경로에 삽입한 후, 입사광의 파장에 따른 시편 투과 전후의 빛의 강도를 측정하여 광흡수 스펙트럼을 얻었다. 이때 광원으로는 1000W 급 Xe lamp을 이용하였으며, 시편으로부터의 투과광을 monochromator에 통과시킨 후 photo-multiplier tube로 강도를 측정하였다.

2.3. 미세구조 관찰

CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리의 상분리에 따른

미세구조를 SEM (JEOL 6400)을 이용하여 관찰하였다. SEM 이미지에서 상분리 구역의 관찰을 용이하게 하기 위하여 시편은 파단면을 에칭하여 준비하였다. 에칭은 매질유리로 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 인 경우(Glass A~F)에는 50°C 의 중류수에서, 60 sec 동안 하였으며, 매질유리로 $\text{Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ 계 인 경우(Glass G~I)에는 50°C 의 1%HF 용액에서 5 sec 동안 하였다.

석출된 CuCl 미립자의 미세구조를 TEM (Philips CM20)를 이용하여 관찰하였다. 기계적 연마, ion milling, carbon coating 등을 통하여 준비된 시편을 가속전압 120 kV, beam size 7 nm의 조건으로 관찰하였다. 미세구조에서 관찰된 CuCl 미립자 석출 특성이 다른 구역의 성분을 TEM에 부착된 EDXS로 분석하였다.

2.4. 산 용출량 측정

매질유리의 상분리 여부와 석출 미립자의 공간 분포에 대한 정보를 얻기 위하여 미립자 석출 열처리 온도에서 상분리가 관찰되지 않은 Glass D($23.2\text{Na}_2\text{O}\text{-}36.8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{SiO}_2$ (mole%))와 상분리가 관찰된 Glass F($7.7\text{Na}_2\text{O}\text{-}36.6\text{B}_2\text{O}_3\text{-}55.7\text{SiO}_2$ (mole%))를 매질유리로 이용하여 준비된 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리의 산에 대한 용해 특성을 조사하였다. 입경 $250\sim 425$ μm 로 분쇄 및 분급(sieving)된 비선형 광학유리 분말을 50°C 0.01N H_2SO_4 용액 60 ml에 4 hr동안 담근 후 여과하여 용액을 채취하였다. 채취된 용액 내의 Si, Na, B, 및 Cu 원소의 농도를 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectroscopy: ARL 3410)를 이용하여 측정하였다. 또한 같은 조건에서 CuCl 분말의 용해량을 같은 방법으로 측정하였다. 이때 이용된 CuCl 분말의 입경은 200 μm 였다.

3. 결 과

3.1. 매질유리의 상분리와 CuCl 미립자 석출 여부

매질유리로 이용된 9종의 borosilicate 계 유리가 미립자 석출을 위한 열처리 도중 상분리가 일어날 수 있는지의 여부를 확인하기 위하여, 100시간 동안 열처리하여 제조된 시편을 양면 광학연마 후 먼저 육안으로 관찰하였다. 육안으로 보아 우유빛의 상분리 현상이 확인되는 시편의 경우는 매질유리가 상분리가 되는 것으로 고려하였으며, 육안으로 상분리가 관찰되는 않는 시편은 파단면을 50°C 의 1%HF 용액에서 5 sec 동안 에칭한 후 SEM을 관찰하였다. SEM 관찰로도 매질유리의 상분리를 관찰할 수 없는 시편은 매질유리가 상분리가 되지 않는 것으로 고려하였다. 이로부터 얻어진 각 매질유리의 상분리 가능 여부를 Table 1에 정리하였다.

미립자 석출을 위한 열처리를 거친 시편의 미립자 석

출 여부를 확인하기 위하여 UV/VIS absorption spectroscopy로 분석하였다. CuCl과 같은 반도체 물질은 그 재료의 band gap에 해당하는 에너지를 갖는 빛을 흡수하는 특성을 가지므로 absorption spectroscopy 상에서 특성흡수(characteristic absorption) peak를 나타낸다. CuCl의 경우는 band gap이 3.4 eV 이므로 시편내에 CuCl 미립자가 석출되어 있다면 370 nm 부근의 UV/VIS 영역에서 흡수 peak가 관찰될 것으로 기대된다. Fig. 1에 미립자 석출 확인 실험 결과의 한 예로서 CuCl 특성 흡수 peak가 관찰되는 시편과 CuCl 특성 흡수 peak가 나타나지 않는 시편으로부터 얻은 광흡수 스펙트럼을 나타내었다. 매질유리로는 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계인 Glass D($23.2\text{Na}_2\text{O}-36.8\text{B}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$ (mole%))와 Glass F($7.7\text{Na}_2\text{O}-36.6\text{B}_2\text{O}_3-55.7\text{SiO}_2$ (mole%))를 각각 이용하였으며, 미립자 석출을 위한 열처리는 550°C 에서 20시간 동안 진행 하였다. Glass F 매질유리 시편의 경우 입사광의 파장 373 nm와 381 nm 부근에서 두개의 흡수 peak가 관찰된 반면 Glass D 매질유리 시편에서는 peak가 관찰되지 않았다. 373 nm와 381 nm 부근에서 나타난 두개의 흡수 peak는 시편 내에 CuCl 미립자가 실제로 분산되어 있는 경우에 나타나는 peak들로서 분산 CuCl 미립자의 $Z_{1,2}$ 및 Z_3 exciton resonance peaks이다.⁸⁾ 이로부터 Glass F 조성의 매질유리 시편에는 CuCl 미립자가 석출된 반면, Glass D 시편에서는 CuCl

미립자가 석출되지 않았음을 확인하였다. 같은 방법으로 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리(Glass A~F) 및 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ 계 유리(Glass G~I)를 매질유리로 이용하여 준비된 시편에서의 CuCl 미립자 석출여부를 Tabel 1에 나타내었다. Tabel 1에서 알 수 있는 바와 같이 본연구에서 선택된 조성과 실험조건인 경우, 매질유리의 상분리가 관찰되는 모든 시편에서는 CuCl 미립자의 석출을 확인할 수 있었는데 반하여 매질유리의 상분리가 일어나지 않은 모든 시편에서는 CuCl 미립자의 석출을 확인할 수 없었다.

3.2. 열처리 시간에 따른 광흡수 스펙트럼

열처리 시간에 따른 미립자의 석출특성을 관찰하기 위하여 CuCl 미립자의 석출이 확인된 매질유리로 Glass F ($7.7\text{Na}_2\text{O}-36.6\text{B}_2\text{O}_3-55.7\text{SiO}_2$ (mole%))를 이용한 시편을 550°C 에서 0~100시간동안 열처리하여 준비하였다. 준비한 시편들의 Z_3 exciton resonance peaks이 관찰되는 영역에서의 열처리 시간에 따른 광흡수 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 시편에서는 Z_3 exciton 흡수 peak가 관찰되지 않은 반면 열처리가 진행됨에 따라 Z_3 exciton 흡수 peak가 관찰되었다. 또한 이 흡수 peak는 열처리 시간이 길어짐에 따라 높이도 높아지고 위치도 장파장쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 exciton 흡수 peak의 높이 증가 및 위치의 장파장쪽 으로의 이동은 열처리 시간이 길어짐에 따라 미립자의 석출량 및 반경이 증가하고 있음을 나타낸다.

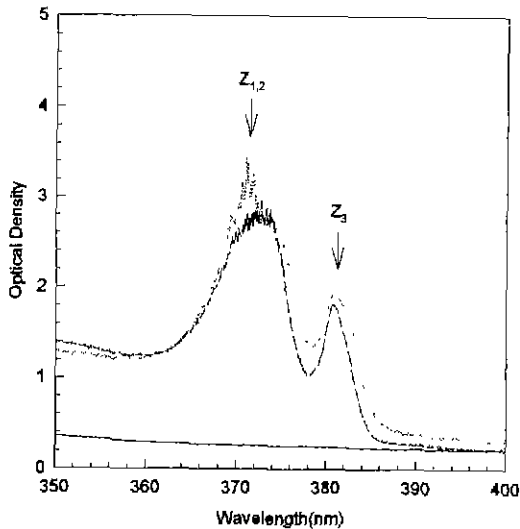


Fig. 1. Absorption spectra of the CuCl doped glasses with different matrix glass compositions.

- : $23.2\text{Na}_2\text{O}-36.8\text{B}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$ (mole%)
- - - : $7.7\text{Na}_2\text{O}-36.6\text{B}_2\text{O}_3-55.7\text{SiO}_2$ (mole%)
- · · : $7.5\text{Na}_2\text{O}-7.5\text{CaO}-45\text{B}_2\text{O}_3-7.5\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2-2.5\text{GeO}_2$ (mole%)

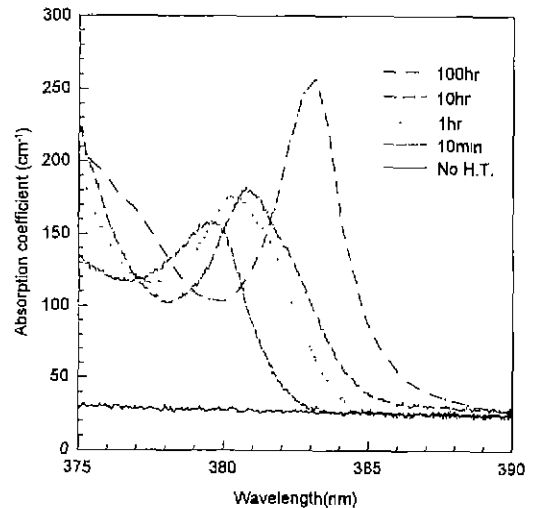


Fig. 2. Effect of heat treatment time on absorption spectra of the CuCl doped glasses with $7.7\text{Na}_2\text{O}-36.6\text{B}_2\text{O}_3-55.6\text{SiO}_2$ (mol%)+ 2CuCl (wt%) composition heat treated at 550°C

3.3. 미세구조

CuCl 미립자 석출을 위한 열처리 중 매질유리의 상분리가 발생된 시편에서 분리상의 미세구조를 관찰하기 위하여 파단면을 에칭한 후 SEM 이미지를 관찰하였다. 관찰된 미세구조 중 대표적인 두 종의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 그림(Fig. 3-(a))에서 볼 수 있는 바와 같이 매질유리로 Glass F($7.7\text{Na}_2\text{O}-36.6\text{B}_2\text{O}_3-55.7\text{SiO}_2$ (mole%)) 조성의 유리를 이용한 경우, 매질유리의 상분리는 전형적인 interconnected structure로 일어났다. 사진 중 어두운 영역은 에칭 용액에 의하여 선택적으로 에칭된 boron-rich 상의 영역이고, 밝은 부분은 silica-rich 상 영역이다. 면적 비로부터 추산한 두 영역의 부피비는 silica-rich 상 영역 0.78 그리고 boron-rich 상 영역 0.22 였다. 분리된 상 영역의 크기는 열처리 시간이 1hr에서 100hr로 증가함에 따라 $\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 에서 $\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 로 증가하였다. 또한 Fig. 3-(b)에 나타난 바와같이 매질유리로 Glass I($7.5\text{Na}_2\text{O}-7.5\text{CaO}-45\text{B}_2\text{O}_3-7.5\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2-2.5\text{GeO}_2$ (mole%))를 이용한 경우 매질유리의

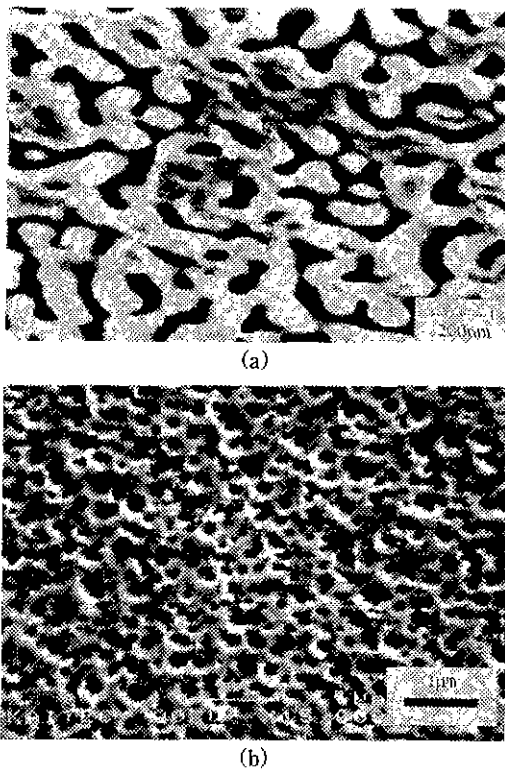


Fig. 3. SEM micrographs of the CuCl doped glasses with different matrix glass compositions. (a) $7.7\text{Na}_2\text{O}-36.6\text{B}_2\text{O}_3-55.7\text{SiO}_2$ (mole%) and (b) $7.5\text{Na}_2\text{O}-7.5\text{CaO}-45\text{B}_2\text{O}_3-7.5\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2-2.5\text{GeO}_2$ (mole%)

상분리는 droplet structure로 일어났다. 에칭 용액에 의하여 침식되어 검은 원형부로 나타난 부분이 boron-rich 상 영역이고 밝고 연결된 형태의 부분이 silica-rich 상 영역이다. 상분리로 생성된 boron-rich 영역의 크기는 $\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 임을 확인할 수 있다.

Interconnected structure로 상분리가 일어나는 Glass F를 매질유리로 하고 550°C 에서 1시간 동안 열처리하여 준비된 시편 내에 석출된 CuCl 미립자의 미세구조를 TEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림 중에 보이는 검고 둥근 점으로 나타난 이미지가 석출된 CuCl 미립자이다. CuCl 미립자를 석출하기 위한 열처리 온도가 600°C 로 bulk CuCl의 용융 온도 (422°C)보다 충분히 높고, 매질인 유리가 방향성이 없으므로, 석출되는 미립자가 구형을 나타낸 것으로 생각된다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시편 내에는 미립자의 석출 특성이 다른 두 영역이 broad한 계면을 가지며 분포하고 있음을 알 수 있다. 즉 석출 미립자의 반경이 크고 조밀하게 분포하고 있는 영역과 미립자의 반경이 작고 드물게 분포하고 있는 두 영역이 broad한 계면을 가지며 존재하고 있다. 이 두 영역의 크기는 수 백 nm 정도의 크기로 SEM 미세구조(Fig. 3-(a)) 상의 상분리 영역과 같은 수준의 크기이다. 이로부터 미립자 석출 특성이 다른 두 영역은 매질유리의 상분리에서 기인된 것으로 추론하였다. 각 영역의 조성차를 알아보기 위해 EDXS로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 석출 미립자의 반경이 크고 조밀하게 분포하고 있는 영역으로부터 구한 B, Na, 및 Cu의 EDXS 신호가 석출 미립자의 반경이 작고 드물게 분포하고 있는 영역으로부터 구한 B, Na, 및 Cu의 EDXS 신호에 비하여 현저히 높은 값을

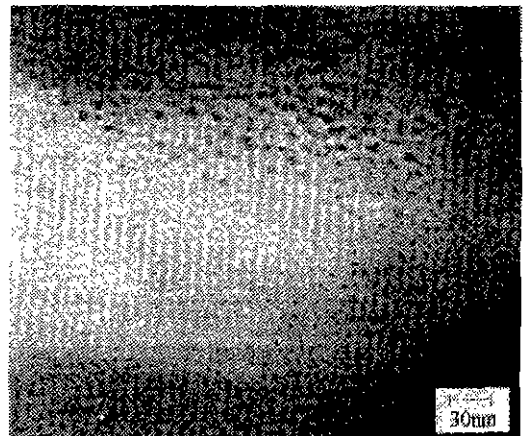


Fig. 4. TEM micrograph of the CuCl doped glass with $7.7\text{Na}_2\text{O}-36.6\text{B}_2\text{O}_3-55.7\text{SiO}_2$ (mole%)+ 2CuCl (wt%) composition heat treated at 550°C for 1hr.

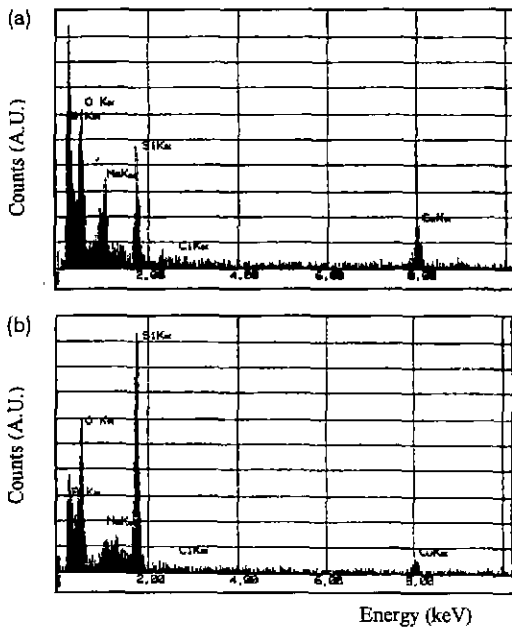


Fig. 5. EDXS peaks measured from (a) boron rich phase with large CuCl particles and (b) silica rich phase with small CuCl particles in the TEM micrographs(Fig. 4)

나타내고 있다. 따라서 석출 미립자의 반경이 크고 조밀하게 분포하고 있는 영역이 boron-rich 상의 영역이고, 석출 미립자의 반경이 작고 희박하게 분포하고 있는 영역이 silica-rich 상의 영역으로 여겨진다. boron-rich 상의 영역에 분포하는 CuCl미립자의 평균 반경은 3.3 ± 0.8 nm 였고, silica-rich 상의 영역에 분포하는 CuCl미립자의 평균 반경은 1.7 ± 0.5 nm 였다.

Droplet structure로 상분리가 일어나는 Glass I를 매질유리로 하고 600°C 에서 1시간 동안 열처리하여 준비된 시편 내에 석출된 CuCl 미립자의 미세구조를 TEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 검은 원형으로 나타난 것이 석출된 CuCl 미립자이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 CuCl 미립자가 입경이 현저히 다른 두 종류로 석출되어 있음을 확인할 수 있다. 두 종의 CuCl 미립자 모두 구형으로 석출되었으며, 그 반경은 각각 ~ 20 nm와 ~ 2 nm 정도 였다. 특히 매질유리가 interconnected structure로 상분리가 일어나는 Glass F인 시편 내에 석출된 CuCl의 미세구조는 미립자의 석출 특성이 다른 두 영역이 broad한 계면을 가지며 분포되어있는 반면에, 매질유리가 droplet structure로 상분리가 일어나는 Glass I 경우는 석출 특성이 다른 두 영역이 분리되지 않는 미세구조 특성을 보여준다.

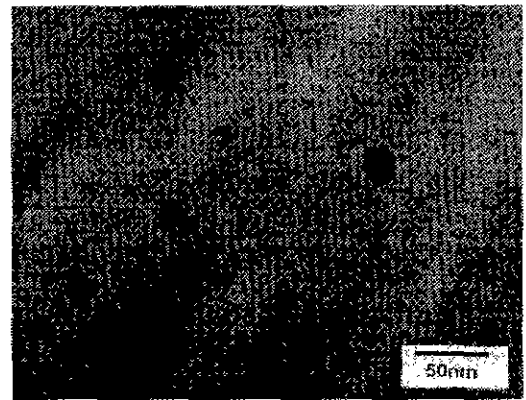


Fig. 6. TEM micrograph of the CuCl doped glass with $7.5\text{Na}_2\text{O}-7.5\text{CaO}-45\text{B}_2\text{O}_3-7.5\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2-2.5\text{GeO}_2$ (mole%)+ 2CuCl (wt%) composition heat treated at 600°C for 1hr.

3.4. 산 용출량

매질유리의 상분리 정도 및 분리된 상의 크기는 열처리 시간에 따라 변화될 수 있으며, 따라서 석출 CuCl 미립자의 공간적 분포도 변화될 수 있다. 매질유리로 이용된 붕규산염계 유리의 상분리는 boron-rich 상과 silica-rich 상으로 분리되며, 이 두 분리 상 중 boron-rich 상의 산 용액에 대한 용해 속도가 silica-rich 상의 용해 속도에 비하여 매우 높다. 따라서 interconnected structure로 상분리가 일어난 시편을 일정 시간 동안 산 용액 중에 담그면 boron-rich 상 만을 선택적으로 용해시킬 수 있다. 이렇게 선택적으로 용해시킨 용액 내에 존재하는 원소를 분석하여 CuCl 미립자의 공간적 분포와 상분리가 일어난 두 영역의 공간적 분포간의 상관관계에 대한 정보를 얻고자 하였다.

Interconnected structure로 상분리가 일어나는 Glass F($7.7\text{Na}_2\text{O}-36.6\text{B}_2\text{O}_3-55.7\text{SiO}_2$ (mole%)) 조성의 붕규산염계 유리를 매질유리로 이용하고 열처리시간을 달리하여 준비한 시편의 산 용출량 측정 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 elution %는 열처리 전에 유리 내에 존재하던 원소량에 대하여 용액 내로 용해되어 나온 원소량의 비를 나타낸 것이다. 예를 들어 elution %=100 이면 유리 시편 내의 해당 원소가 모두 산 용출량 측정 실험 중 용액 내로 녹아 나왔음을 의미한다. 열처리된 시편의 경우 대부분의 B 및 약 80%의 Na 원소가 용액 내로 용출된 반면 Si 원소는 단지 3~5% 만이 열처리 시간과 관계 없이 용출되었다. 또한 미립자 석출 열처리를 거친 시편의 경우 최대 약 20%의 Cu 원소가 용출 되었다. 한편 산 용출량 측정 실험과 같은 조건하에서 구한 같은 양의 용액에 녹을 수 있는 CuCl 분말의 최

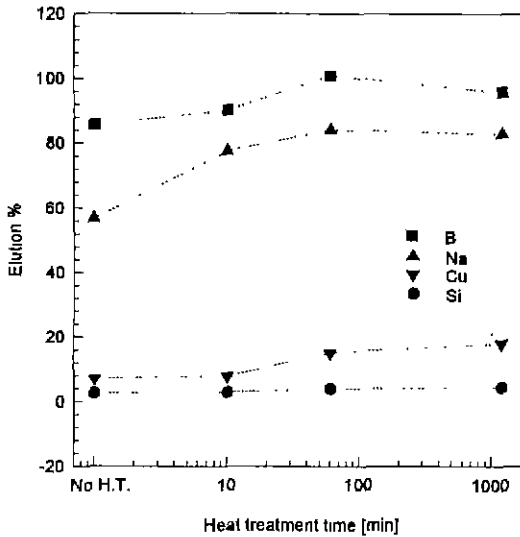


Fig. 7. Effect of heat treatment time on the percentage of the elements eluted out from the CuCl doped glass with 7.7Na₂O-36.6B₂O₃-55.7SiO₂ (mol%)+2CuCl(wt%) composition heat treated at 550°C

대량은 ~100 mg 정도 인 것으로 측정되었다.

4. 고 찰

본 연구에서는 유리성분과 반도체성분의 혼합 분말을 용융한 후 급랭하여 반도체 성분이 과포화된 유리를 얻은 후 이를 열처리하여 과포화된 반도체 성분을 재석출시켜 반도체 미립자 분산 유리를 제조하였다. 이러한 용융 및 재석출법에 의하여 반도체 미립자를 석출시키는 경우에 있어서 고려되어야 할 것으로는 용융 온도 및 열처리 온도에서의 매질유리에 대한 반도체 성분의 용해도, 열처리 온도에서의 반도체 성분의 열역학적 특성 그리고 열처리 온도에서의 매질유리의 미세구조 특성 등이 있다.

용융 및 재석출법에서 반도체 미립자 석출의 구동력은 용융온도에서의 매질유리에 대한 반도체 성분의 용해도와 열처리 온도에서의 반도체 성분의 용해도 간의 차인 과포화도이다. 따라서 미립자의 석출이 용이하고 많은 양의 미립자가 석출되기 위하여는 이 용해도 차가 큰 조건이 유리하다. 만약 반도체 성분이 CuCl로 고정된 경우라면, 용해도는 매질유리의 조성에 따라 주로 결정될 것으로 생각된다. Araujo와 Smith³⁾는 boric oxide 유리에서 매질유리의 조성에 따른 금속 halide의 용해도에 대한 연구를 보고한 바 있다. 그들에 따르면 과량 알카리의 boron에 대한 비율인 R 값, $R = (R_2O - Al_2O_3) / B_2O_3$,

에 의하여 온도 변화에 따른 비가교 산소수의 변화 정도가 결정되며, halogen 원소가 비가교 산소 만을 치환할 수 있으므로 결과적으로 온도 변화에 따른 금속 halide의 용해도 변화 역시 R에 의하여 결정 된다고 한다. 금속 halide 용해도의 변화는 R=0에서 최소가 되고 R이 증가함에 따라 증가하여 R=0.42에서 최대가 된다. 주어진 온도 변화에 대한 halide 용해도의 변화가 최대가 되는 R 값은 매질유리에 silica 성분이 첨가됨에 따라 0.42보다 다소 커진다. 따라서 매질유리가 boric oxide 유리인 경우 CuCl과 같은 금속 halide 미립자의 석출은 R < 0.42 구간에서는 R 값이 증가함에 따라 용이해지고 또 석출량도 증가될 것으로 예측된다. 반대로 R > 0.42 구간에서는 R 값이 증가함에 따라 어려워지고 또 석출량도 감소될 것으로 예측된다. 매질유리에 silica 성분이 첨가됨에 따라 미립자의 석출이 최대가 되는 R 값은 0.42보다 큰 값으로 변화된다.

본 연구에서 이용된 여러가지 조성의 매질유리의 Araujo 등에 의하여 제안된 R 값을 계산하여 Table 1에 나타내었다. 표에서 볼 수 있는 바와 같이 상분리가 일어나지 않은 Glass A, B, C, D는 R 값이 각각 0.8, 1.01, 0.5, 0.63 등으로 모두 0.42보다 큰 반면, 상분리가 일어나는 Glass E, F, G, H, I의 시편에서는 R 값이 각각 0.125, 0.21, 0, 0, 0 으로 0.42보다 작았다. R 값이 0.42보다 작은 Glass E, F, G, H, I의 시편에서는 매질유리의 상분리도 일어나고 미립자가 석출된 반면, R 값이 0.42보다 큰 나머지의 시편에서는 미립자 석출이 관찰되지 않았다. 또한 용융 온도 및 열처리 온도가 서로 달라 직접 비교할 수는 없으나, 미립자가 석출된 시편 중 R 값이 큰 Glass E와 F 시편이 R 값이 0인 Glass G, H, I 시편에 비하여 미립자에 의한 흡수 peak가 높아 더 많은 량의 미립자가 석출된 것으로 여겨진다. 이는 R 값이 0.42 이하인 경우, 미립자의 석출량은 R 값의 증가에 따라 증가할 것이라는 Araujo 등의 주장과 일치한다. 그러나 R 값이 0.42보다 큰 Glass A, B, C, D 시편에서 CuCl 미립자가 석출되지 않는 실험결과는 Araujo 등의 주장으로는 설명되지 않는다. 이와같은 불일치는 CuCl 미립자의 석출이 전적으로 매질유리에서 CuCl 성분의 용해도에만 의존하지 않을 뿐만 아니라, CuCl 용해도가 매질유리에 대한 Cl의 용해도로만 결정되지 않고 전이 금속인 Cu의 이온상태 등 다른 요소에 의하여도 변화되기 때문으로 생각된다. 매질유리에서의 용해도의 측면에서 더 정확한 고찰을 위하여는 온도에 따른 반도체 성분의 용해도에 대한 측정 실험결과가 요구된다.

CuCl 미립자를 산화물 유리 내에서 용융 및 재석출법에 의하여 석출시키고자 할 때 CuCl의 온도에 따른 용해도 이외에 미립자의 석출특성에 영향을 미치는 것으

로 Cu 이온의 산화수가 있다. CuCl이 산화물인 유리에 용해되면 Cu 양이온과 Cl 음이온으로 분리되는데 이때 전이 금속인 Cu는 산화수가 +1 및 +2 등 두가지로 존재할 수 있으며, 이 두 이온 간의 존재비 Cu^{+1}/Cu^{+2} 는 매질유리의 조성에 따라 변화하게 된다. Duffy와 Ingram^{10,11}에 따르면, 유리 내에 존재하는 전이 금속 원소의 원자비가 다른 이온 간의 비는 매질유리의 광학적 염기도 (optical basicity) Λ 에 의존한다. 이때 매질유리의 광학적 염기도는 유리의 산화력의 척도로 이용되는 값이며, 아래와 같은 식에 의하여 매질유리의 조성으로부터 계산할 수 있다.¹²⁾

$$\Lambda = 1 - \sum_i Z_i \frac{r_i}{2} \left(1 - \frac{1}{\gamma_i} \right) \quad (1)$$

where Z_i : valence number

r_i : number ratio of the cation to total oxygen

γ_i : basicity moderating power, $=1.36(\chi-0.26)$

χ : Pauling's electro-negativity of cation

위 식을 이용하여 계산된 각 매질유리의 광학적 염기도를 Tabel 1에 나타내었다. 표에서 볼 수 있는 바와 같이 상분리가 일어나지 않은 Glass A, B, C, D는 R 값이 각각 0.523, 0.536, 0.509, 0.522 등인 반면, 상분리가 일어나는 Glass E, F, G, H, I의 시편에서는 R 값이 각각 0.464, 0.474, 0.503, 0.503, 0.503으로 상대적으로 작았다. 광학적 염기도가 비교적 낮고 상분리가 일어난 Glass E, F, G, H, I의 시편에서 CuCl 미립자의 석출을 또한 확인할 수 있었다. 즉 광학적 염기도가 낮을수록 CuCl 미립자가 용이한 것으로 보아, 광학적 염기도가 낮을수록 Cu^{+1} 의 존재량이 증가하는 것으로 생각된다. 이러한 실험결과는 Sugimoto 등¹²⁾이 보고한 결과와는 일치하나 Schreiber 등¹³⁾이 보고한 결과와는 상반된 결과이다. 즉 Sugimoto 등은 매질유리의 광학적 염기도가 낮을수록 Cu^{+2} 에 의한 흡수 peak가 작은 것으로 보아, 매질유리의 광학적 염기도가 낮을수록 유리 내에서 Cu^{+1} 의 안정도가 증가한다고 보고한 반면, Schreiber 등은 일반적인 전이금속과는 달리 Cu의 경우는 매질유리 내의 광학적 염기도가 높을수록 Cu^{+1}/Cu^{+2} 비가 증가한다고 보고하였다. 따라서 매질유리의 조성이 CuCl 미립자에 미치는 영향을 매질유리의 광학적 염기도만으로 설명하기는 미흡한 것으로 생각된다.

위에서 언급한 R 값과 광학적 염기도 외에도 매질유리의 상분리에 의한 미세구조 특성의 변화도 미립자의 석출 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 매질유리의 상분리가 발생하면 매질유리의 조성변화가 급격히 일어

나는 계면이 존재할 수 있으며 이러한 계면은 미립자 석출을 위한 핵생성 자리(nucleation site)로 작용할 수 있어 결과적으로 미립자의 석출을 용이하게 할 수 있을 것으로 생각된다. 이에 따라 Kadono 등⁵⁾에 의하여 CuCl 미립자의 석출을 위하여는 열처리온도에서 매질유리의 상분리가 반드시 일어나야 한다는 주장도 제기되었으나, Araujo¹⁴⁾는 매질유리의 상분리가 CuCl 미립자 석출을 위한 필요조건은 아니라고 주장하는 등 매질유리의 상분리가 CuCl 미립자의 석출을 위한 필요조건인지에 대하여는 아직 명확히 밝혀지지 않은 상태이다. 본 연구의 실험 결과에서도 현재까지는 상분리가 발생된 매질유리를 이용한 경우에만 CuCl 미립자의 석출이 확인되었으나 매질유리의 상분리가 CuCl 미립자의 석출을 위한 필요조건이라고 주장하기에는 더욱 많은 추가 실험이 필요할 것으로 생각된다. 상분리로 생성된 분리상 영역 간에는 조성이 서로 다르므로, CuCl의 용해도, 확산 속도, 열역학적 특성 등 모든 특성이 달라 결과적으로 석출특성이 다를 것으로 예측된다. 다음에 본 연구의 실험 결과를 바탕으로 상분리가 일어난 매질유리에서 매질유리의 상분리 특성과 CuCl 미립자의 석출 특성에 대하여 고찰하였다.

석출 CuCl 미립자의 반경은 Z_3 exciton peak의 위치로부터 아래의 간단한 양자역학식을 이용하여 구할 수 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾

$$R = 0.0126 K^{1/2} \left(\frac{1}{\lambda_{QD}} - \frac{1}{\lambda_{Bulk}} \right)^{-1/2} \quad (2)$$

Where R: average radius of the CuCl particles in nm.

K: numerical coefficient(=0.6716).

λ_{QD} : position of Z_3 exciton peak of CuCl quantum dot in nm.

λ_{Bulk} : position of Z_3 exciton peak of bulk CuCl, 384.7 nm.¹⁷⁾

550°C에서 10분에서 100시간까지 열처리한 매질유리가 7.5Na₂O-40B₂O₃-52.5SiO₂(wt%)인 시편으로부터 얻은 광흡수 스펙트럼(Fig. 2)을 이용하여 식 (2)에 의해 계산된 CuCl 미립자의 평균 반경은 1.7nm~3.0 nm 이었다. 특히 TEM 측정을 한 1시간 열처리 시편의 경우 CuCl의 반경은 1.9 nm 였으며 이는 TEM 사진 중 silica-rich 영역에서 구한 반경(1.7±0.5nm)과 유사한 값이다. 이는 SEM 미세구조(Fig. 3-(a))에서 확인된 바와 같이 분리상 영역의 부피비가 silica-rich 영역의 0.78로 boron-rich 영역 0.22보다 많아 silica-rich 영역의 작은 크기의 CuCl 미립자에 의한 peak가 반영된 것임을 알 수 있다.

한편 1시간 동안 열처리하여 준비된 매질유리가 $7.5\text{Na}_2\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-52.5\text{SiO}_2(\text{wt}\%)$ 인 시편의 광흡수 스펙트럼에는 주 peak(380.4 nm) 보다 장파장쪽으로 약한 shoulder가 발견되었다. 이 shoulder는 시편으로부터 관찰되는 또 다른 약한 흡수 peak가 주 peak와 병합되면서 shoulder 형으로 나타난 것으로 생각된다. 주 peak 외에 관찰된 약한 peak는 boron-rich phase 영역에서 관찰되는 큰 입경의 CuCl 미립자로부터 나온 것으로 여겨진다. Shoulder의 위치로부터 계산된 미립자의 반경은 3.2 nm로 이는 TEM 상의 boron-rich phase 영역에서 관찰되는 큰 입경의 CuCl 미립자로부터 구한 반경인 3.3 ± 0.8 nm와 잘 일치하고 있다. 본 연구에서 $6.1\text{Na}_2\text{O}-11.2\text{CaO}-47.8\text{B}_2\text{O}_3-6.8\text{Al}_2\text{O}_3-26.3\text{SiO}_2-3.8\text{GeO}_2(\text{wt}\%)$ 조성의 유리를 매질유리로 이용하여 제조된 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리 시편의 광흡수 스펙트럼을 laser 광을 입사광으로 이용하여 측정한 결과 Z_3 exciton peaks가 확연히 구분되어 두개의 peaks로 관찰되는 실험 결과를 얻은 바 있다.⁷⁾ 두개의 exciton peaks 관찰은 최근 계단식으로 열처리하여 준비된 CuBr 미립자 분산 유리에서도 보고된 바 있다.¹⁸⁾ 이와 같이 Z_3 exciton peaks 서로 다른 파장에서 두개로 관찰되는 것은 시편 내에 크기가 현저히 다른 종류의 CuCl 미립자가 존재하기 때문인 것으로 여겨진다. 미립자가 이러한 Bimodal 분포로 분산되어 있음은 온도에 따른 흡수도 변화 특성^{19,20)}, 미립자 미세 구조 특성 등을 조사하여서도 확인할 수 있었다.

매질유리가 $7.5\text{Na}_2\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-52.5\text{SiO}_2(\text{wt}\%)$ 인 시편 내의 거의 모든 B 원소와 55~80%의 Na 원소가 산 용출량 측정 중 용해된 것은 boron-rich 상이 주로 B_2O_3 과 Na_2O 로 이루어졌음을 의미한다. 이는 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 삼성분 계의 준 안정 상평형도로부터도 확인된다.²¹⁾ 매질유리의 조성을 $7.5\text{Na}_2\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-52.5\text{SiO}_2(\text{wt}\%)$ 로 하여 원재료 분말을 칭량한 후 CuCl 분말을 첨가하여 용해하여 준비한 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리의 ICP로 측정결과 매질유리의 실제 조성이 원래의 조성과는 약간 다른 $8.5\text{Na}_2\text{O}-38.8\text{B}_2\text{O}_3-52.7\text{SiO}_2(\text{wt}\%)$ 임을 알았다. 이 조성의 유리를 550°C 에서 충분히 긴 시간 동안 유지하면 boron-rich 상으로서 0.53 몰 비의 $13.9\text{Na}_2\text{O}-68.0\text{B}_2\text{O}_3-18.1\text{SiO}_2(\text{wt}\%)$ 와 silica-rich 상으로서 0.47 몰 비의 $20.3\text{B}_2\text{O}_3-79.7\text{SiO}_2(\text{wt}\%)$ 로 상분리 됨을 상평형도로부터 알 수 있다. 따라서 매질유리가 $7.5\text{Na}_2\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-52.5\text{SiO}_2(\text{wt}\%)$ 인 시편 내의 boron-rich 상은 주로 B_2O_3 과 Na_2O 로 이루어지게 된다. 또한 산 용출량 측정 결과 Na 및 B 원소의 용해비가 미립자 석출을 위한 열처리 시간이 길어짐에 따라 증가하는 것은 열처리가 진행됨에 따라 매질유리의 상분리도 진행되어 분리된 상 영역의 조성이 변화되고 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 열처리한 매질유리가 $7.5\text{Na}_2\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-52.5\text{SiO}_2(\text{wt}\%)$ 인 경우 시편 내의 B와 Na 원소는 산 용출량 측정 실험 결과 대부분 용출되었다. 이는 동 실험 중 대부분의 boron-rich 상 영역이 용해되었음을 의미한다. 그러나 같은 조건에서 Cu 원소는 ~20%만이 용출되었다. 이는 단지 20% Cu 원소만이 boron-rich 상 영역에 존재하거나, boron-rich 상 영역에 존재하는 Cu를 함유하는 화합물 즉 CuCl의 일부만이 산 처리 용액에 용출되었음을 의미한다. 그러나 같은 조건에서 측정된 CuCl 최대 용해량은 ~100 mg으로 시편 내의 Cu가 모두 CuCl로 존재하는 경우의 질량인 6.3 mg 보다 충분히 큰 값을 나타내므로 후자의 가능성은 없다. 따라서 Cu 원소의 ~20%만이 boron-rich 상 영역에 존재함을 알 수 있다.

Sodium borosilicate 계 유리에서의 상분리는 B 및 Na 원소의 확산을 통하여 이루어진다. 그런데 Cu 이온의 확산속도는 B 및 Na 이온에 비하여 매우 느릴것으로 여겨지므로, 상분리 중 Cu 원소는 원래 위치하던 자리에 남아있게 된다. 따라서 상분리 영역 내에 존재하는 Cu 원소의 비율은 두 영역간의 부피 비에 의하여 결정된다. SEM 미세구조로부터 추산된 boron-rich 상 영역의 부피 비는 0.22이며, 이는 산 용출량 측정 실험 결과 얻어진 용해된 Cu 원소 비와 비슷한 값이다. 이로부터 Cu 원소는 상분리가 진행되는 동안 상분리의 경계를 지날 정도의 큰 이동을 일으키지 않으며, 그 결과 대부분(~80%)의 Cu 원소가 silica-rich 상 영역에 존재하게 됨을 알 수 있다.

대부분의 Cu 원소가 silica-rich 상 영역에 존재하고 있음에도 불구하고, CuCl 미립자는 오히려 boron-rich 상 영역에서 크고 조밀하게 석출되었음을 TEM 관찰 결과 확인하였다. 이와 같은 결과는 두 영역 내에서의 CuCl 성분의 확산 속도 차이와 두 영역 간의 용해도 차이 때문인 것으로 생각된다. 즉 boron-rich 상 영역은 silica-rich 상 영역에 비하여 낮은 점도를 가지며, 이와 같은 낮은 점도는 Cu 및 Cl 이온의 빠른 확산을 가능케 하여 결국 CuCl 미립자의 성장을 용이하게 한 것으로 생각된다. 용해도의 측면에서는 만약 silica-rich 상 영역이 boron-rich 상 영역에 비하여 높은 CuCl 용해도를 갖는다면, silica-rich 상 영역에 구축되는 CuCl 성분의 과포화도가 boron-rich 상 영역에 비하여 작게 되고 그 결과 석출되는 미립자의 양도 적고 크기도 작게 될 것이다. 그러나 아직까지 두 상 영역간의 CuCl 용해도 차에 대한 정보는 얻지 못하였다.

상분리가 관찰되는 매질유리 중 Glass A와 B는 상분리가 interconnected 구조(Fig. 3-(a) 참조)로 이루어진데 반해, Glass G~I의 경우는 droplet 구조(Fig. 3-

(b) 참조)로 상분리가 이루어졌다. 이러한 상분리 구조는 매질유리의 조성에 따른 분리상의 부피비, 상분리를 위한 열처리 온도, 그리고 시편이 겪는 열이력 등에 의하여 결정된다.²³⁾ 분리된 상 영역 간의 부피비가 1에 가까울수록 그리고 열처리 온도가 낮을수록 interconnected 구조가 잘 생성된다. 특히 같은 조성의 유리라도 상분리를 위한 열처리 온도에 도달하는 방법에 따라 상분리 구조가 달라지기도 한다. 즉, 용융 후 상온까지 냉각한 다음 다시 열처리 온도까지 가열하는 경우 (approach from below)와 용융 후 열처리 온도까지만 냉각하여 바로 열처리하는 경우 (approach from above) 간에도 상분리 구조가 달라질 수 있다.²²⁾ 본 연구의 경우에는 interconnected 구조로 상분리된 매질유리는 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 이고 droplet 구조로 상분리된 매질유리는 $\text{Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ 계로 서로 조성이 다를 뿐만 아니라, 열처리 온도 또한 550°C 와 600°C 로 서로 다르다. 이에 따라 열처리 온도가 낮은 시편은 분리상의 구조가 interconnected 구조 이루고, 열처리 온도가 높은 시편은 droplet 구조를 이룬 것으로 생각된다.

TEM으로 관찰된 미세구조로부터 $7.7\text{Na}_2\text{O-36.6B}_2\text{O}_3\text{-52.7SiO}_2$ (mole%) 조성의 Glass B로 제조된 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리 내에 석출된 CuCl 미립자는 큰 미립자와 작은 미립자가 각기 모여서 영역을 이루고 있는데 (Fig. 4) 반해, $7.5\text{Na}_2\text{O-7.5CaO-45B}_2\text{O}_3\text{-7.5Al}_2\text{O}_3\text{-30SiO}_2\text{-2.5GeO}_2$ (mole%) 조성의 Glass I의 경우 두 종의 미립자는 서로 혼재해 있었다 (Fig. 6). 이러한 차이는 두 매질유리의 상분리 특성의 차이에서 기인하는 것으로 생각된다. 앞서 Glass B 조성의 매질유리를 이용하여 준비된 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리에 대한 고찰로부터 분리상 영역간에 CuCl 미립자의 석출 특성이 다름을 알 수 있었다. 즉 상분리로 인하여 발생된 silica-rich 상 영역에는 작은 CuCl 미립자가 드물게 석출된 반면, boron-rich 상 영역에는 큰 미립자가 조밀하게 석출되었다. 이로부터 상분리가 관찰되는 Glass I 조성의 매질유리를 이용한 경우에도 같은 방법으로 두 분리상 영역에서 미립자의 석출 특성이 다를 것으로 생각된다. 따라서 SEM 미세구조 (Fig. 3-(b))에서 관찰되는 점 모양으로 분포하는 boron-rich 상영역에서는 큰 미립자가 생성되고, network 형태를 이루는 silica-rich 영역에는 작은 미립자가 생성되는 것으로 생각된다. 그런데 boron-rich 영역이 silica-rich 영역에 의하여 고립되어 있는 형상을 가지므로 boron-rich 영역에서 석출된 큰 CuCl 미립자도 silica-rich 영역에서 석출된 작은 미립자에 의하여 고립된다. 또한 TEM 사진은 3차원의 미세구조가 시편의 2차원으로 투영되어 관찰되므로 두 상분리 영역이 중첩되어 관찰된다. 따라서 Glass I 조성의 매질유리로 제조

된 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리 내의 석출 미립자의 분포 특성은 큰 미립자와 작은 미립자가 각기 모여서 영역을 이루고 있는 Glass B 경우와는 달리 큰 미립자와 작은 미립자가 혼재되어 있는 특성을 나타낸 것으로 생각된다.

5. 요약

매질유리의 상분리가 CuCl 미립자의 석출에 미치는 영향을 규명하기 위하여 CuCl 미립자 석출 열처리 온도에서 상분리가 관찰되지 않는 조성 (Glass A, B, C, D), interconnected 구조의 상분리가 관찰되는 조성 (Glass E, F) 그리고 droplet 구조의 상분리가 관찰되는 조성 (Glass G, H, I) 등 총 9 종류의 붕규산염계 유리를 매질유리로 하여 용융 및 재석출 법에 의하여 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리를 제조하고 광흡수 스펙트럼, 산용출량 측정, SEM, TEM 및 EDXS 등을 이용하여 분석하였다.

본 연구에서 선택한 매질유리 중 상분리가 일어나지 않는 유리를 매질유리로 이용한 시편에서는 CuCl 미립자가 석출되지 않은 반면, 상분리가 일어나는 유리를 매질유리로 이용한 시편에서는 CuCl 미립자가 석출되었다. 또한 interconnected 구조의 상분리가 일어난 Glass B ($7.7\text{Na}_2\text{O-36.6B}_2\text{O}_3\text{-52.7SiO}_2$ (mole%))를 매질유리로 이용한 시편 내에서는 CuCl 미립자가 silica-rich 영역 및 boron-rich 영역에서 모두 석출되었으며, 석출된 미립자는 silica-rich 영역에서의 것에 비하여 boron-rich 영역에서 더 크게 석출하였다. 각 영역에서 석출된 미립자는 각기 영역을 이루며 분리되어 있었다. 그리고 droplet 구조의 상분리가 관찰되는 $7.5\text{Na}_2\text{O-7.5CaO-45B}_2\text{O}_3\text{-7.5Al}_2\text{O}_3\text{-30SiO}_2\text{-2.5GeO}_2$ (mole%)를 조성의 매질유리로 이용한 시편에서 역시 크고 작은 두 종류의 미립자가 석출되었으며, 두 종의 미립자는 서로 혼재하였다.

REFERENCES

1. E.M.Vogel, M.H.Weber and D.M.Krol, "Nonlinear optical phenomena in glass." *Phys. Chem. Glasses*, **32**(6), 231-254 (1991).
2. N.Pcyghambarian and S.W.Koch, "Semiconductor Nonlinear Materials," *Nonlinear Photonics*, Springer Series in Electronics and Photonics 30, 7-60 (1990).
3. O.V.Mazurin, G.P.Roskova and E.A.Porai-Koshits, "Immiscibility diagrams of oxide glass-forming systems," *Phase separation in glass*: edited by O.V.Mazurin and E.A.Porai-Koshits, North-Holland Physics Pub, Amsterdam., 103-142 (1984).

4. 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).
5. K.Kadono and H.Tanaka, "Compositional dependence of the precipitation of crystallites in copper(I) halide-doped glasses," *Pro. Science and Tech. of New Glasses*, 223-227 (1991).
6. Y.K.Yoon, W.-T. Han and S.J.Chung, "Effect of phase separation on precipitation characteristics of CuCl quantum dots in the borosilicate glass system," *J. Non-Cryst. Solids*, **203**, 195-201 (1996).
7. W.-T.Han and Y.K.Yoon, "Observation of two Z_2 exciton resonances in CuCl-doped non-linear optical glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **196**, 84-89 (1996).
8. A.I.Ekimov and A.A.Onushchenko, "Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals," *Sov. Phys. Semicond.*, **16**(7), 775-778 (1985).
9. R.J.Araujo and D W.Smith, "The effect of boron coordination on halogen solubility, nickel colour and photochromism in potassium aluminoborosilicate glasses," *Physics and Chemistry of Glasses*, **21**(3), 114-119 (1980).
10. J.A.Duffy and M.D Ingram, "Optical basicity," Optical properties of glass edited by D.R.Uhlmann and N.J.Kreidl, *Am. Ceram Soc. Inc.*, 159-184 (1991).
11. J.A.Duffy, "Redox equilibria in glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **196**, 45-50 (1996).
12. N.Sugimoto, T Manabe and S.Ito, "Preparation and optical nonlinearities of CuCl microcrystallite-doped glasses," *Reports of the Research Lab., Asahi Glass Co.*, **42**(1), 21-30 (1992).
13. H.D.Schreiber, B.K.Kochanowski, C.W.Schreiber, A. B.Morgan, M.T.Coolbaugh and T.G.Dunlap, "Compositional dependence of redox equilibria in sodium silicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **177**, 340-346 (1996).
14. R.J.Araujo, private communication.
15. A.I.Ekimov, A.L.Bfros and A.A.Onushchenko, "Quantum size effect in semiconductor micro-crystals," *Solid State Communication*, **56**(11), 921-924 (1985).
16. 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).
17. A.Goldmann, "Band structure and optical properties of tetrahedrally coordinated Cu- and Ag-Halides," *Phys. Stat. Sol (b)*, **81**(9), 9-47 (1977).
18. A.A.Onushchenko and G.T.Petrovskii, "Size effects in phase transitions of semiconductor nanoparticles embedded in glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **196**, 73-78 (1996).
19. A.N.Goldstein, C M.Echer, A.P.Alivisatos, "Melting in semiconductor nanocrystals," *Science*, **256**, 1425-1427 (1992).
20. Y.K.Yoon and W.-T. Han, "Temperature dependent optical resonances of quantum confined CuCl nanocrystals in borosilicate glasses," in press, *J. Appl. Phys*, Sep. (1997).
21. R.S.Roth, J.R.Dennis and H.F.McMurdie, "Phase diagram of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$," Phase diagrams for ceramists Vol.3, *Am. Ceram. Soc. Inc.*, **209** (1975).
22. O.V.Mazurin and E.A.Porai-Koshits, "The structure of phase-separated glasses," Phase separation in glass: edited by O.V.Mazurin and E.A.Porai-Koshits, North-Holland Physics Pub, Amsterdam., 163-200 (1984).