

MAS계 결정화유리를 이용한 레이저 여기용 공진기의 제작 및 특성분석

박용배, 변우봉, 김요희  
한국전기연구원 정보·광응용연구그룹

Characteristics of Glass-Ceramic having High Efficiency Diffuse Reflectance and Fabrication of Laser Cavity

Yong-Bae Park, Woo-Bong Byun, Yo-Hee Kim  
Information & Optics Application Research Group, KERI

**Abstract** - 적외선 확산반사형 결정화유리를 응용한 레이저 여기용 공진기를 제작하여 미세구조 분석 및 레이저 여기 효율특성을 조사하였다. 출발물질로는 Cordierite를 주결정상으로 하는 MAS(MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) 3성분계 조성에 결정화 유도용 조해제로 TiO<sub>2</sub>를 첨가하였으며, 형성된 유리 용융물을 흑연제 몰드에 부어 공진기를 제조하였다. 용융물 중 일부를 2단계 열처리를 행하여 상분석을 실시한 결과 Cordierite(2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>)와 Rutile(TiO<sub>2</sub>)이 주결정상으로 관찰되었으며, 열처리 온도를 변화시켜 생성된 입자의 크기에 따른 확산반사율간의 관계를 조사한 결과, 1100~1200nm에서 열처리된 시편의 경우 500~2200nm의 영역에서 95% 이상의 확산반사율을 나타내었다. 대표적인 고체레이저인 Nd:YAG의 경우, 700~900nm 파장이 주흡수대이며, 이를 결정화유리로 제조된 공진기의 레이저 효율특성실험에 이용하였다. 수냉 및 단일 펄스의 조건에서 1.7~1.9%의 효율을 나타내었다.

1. 서 론

현재 개발 진행중인 고효율의 적외선 방사기용 확산반사체를 이용하여 레이저 여기용 공진기 제작에 응용하고자 하였다. Cordierite(2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>)를 주상으로 하는 MAS계 결정화유리에 있어서 유리상의 제체분율이 20% 이하로 비교적 적은 경우, 결정화유리의 미세구조는 그 입자의 크기가 평균 0.5~1µm, 최대크기는 2µm정도이다. 이 경우 기계적 강도, 열팽창계수, 화학적 내구성<sup>1)</sup> 등이 우수하여 결정화유리의 초기개발시기부터 주목을 받아오던 재료이다. 특히 최근에는 기계적 강도가 높아 대용량 자기 메모리 디스크용 기판으로도 개발중이며<sup>2)</sup>, 광학적으로는 적외선영역에서의 확산반사율이 상당히 높아 건조기 또는 가열기등으로의 사용에 주목을 받고 있다.

본 연구에서 개발중인 결정화유리의 조성의 경우, 500~2200nm에서의 확산반사율이 95% 이상으로 이 파장영역에서 확산 반사된 광을 흡수 가능한 일부 레이저 분야에 응용이 가능하다. 현재 개발되어 있는 레이저 여기용 공진기의 경우, 그 반사물질의 가격면에서 상당히 고가이고 구조가 복잡하거나, 크기에 있어서 상당히 크며 반사면의 반사효율 또한 그다지 높지 않은 경우가 많다. MAS계 결정화유리를 이용하여 제조된 공진기의 경우, 반사율이 우수할 뿐만 아니라 기계적 강도의 우수함으로 소형화가 가능하며 유리상이기 때문에 원하는 형태로 단일형상 제작이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 실험을 위하여 '미국 LMI사의 Nd:YAG 레이저용 1520 Series Pump Cavity'를 비교대상으로 선정하여 확산반사율 측정 및 레이저 여기 효율 실험에 사용하였다.

2. 실 험

2.1 실험방법

출발물질로는 고순도의 시료를 사용하였다. mol%로 20MgO-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60SiO<sub>2</sub>를 기본삼성분계로 하여 조해제로 TiO<sub>2</sub> 10 mol%, 기포 제거용 청정제로 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.2~0.3 mol%씩 첨가하였다. TiO<sub>2</sub>의 경우, 함량이 6%보다 적으면 벌크결정화(bulk crystallization)가 없고, 13%보다 많이 첨가되면 상분리가 되어 생각하는 동안 미세·균질한 표면을 얻기가 어렵기 때문에 10 mol%로 한정하였다.

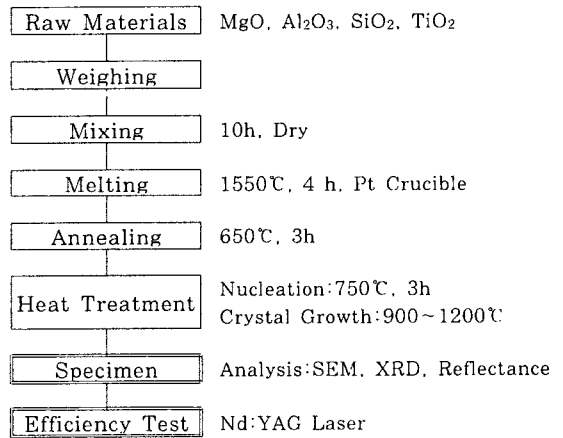


그림 1. 확산반사형 글라스 세라믹을 이용한 레이저 공진기의 제조 공정도

1550°C에서 용융된 시료를 공진기 제조용 흑연몰드에 부은 다음 여분의 시료를 3×3 cm의 몰드에 부어 벌크 시편을 제조하였다. 성형된 용융물은 650°C로 유지된 머플로에 넣어 3시간 유지 후 로냉하였다.

제조된 시편은 2단계 열처리법으로 열처리하였으며 핵생성단계까지 5°C/min의 속도로 최적핵생성온도인 750°C에서 3시간 유지한 후, 다음으로 2°C/min의 속도로 900~1200°C까지 상승시켜 5시간 유지하여 결정을 성장시켰다. 결정성장단계를 50°C의 온도간격으로 실시하여 상변화, 표면분석 및 반사율 등을 측정하였다.

최적핵생성온도는 유리전이온도보다 높은 온도 범위에서 핵생성이 원활하게 일어날 것이므로 700, 750, 800°C에서 3시간동안 유지한 후의 시편을 XRD 측정된 것을 바탕으로 결정하였다.

결정화된 상들을 분석하기 위해 실시한 X-선 회절 분석은 네덜란드 필립스사의 PW1830 모델을 이용하여 CuK<sub>α</sub>선을 조사하여 step scanning법으로 20~80°의 범위에서 0.02° 간격의 scan step과 10 S/scan의 속도로 분석하였으며, filter로는 Ni를 사용하였다. 결정화온도에 따른 시편내의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 이용하였으며 일본 히다찌사의

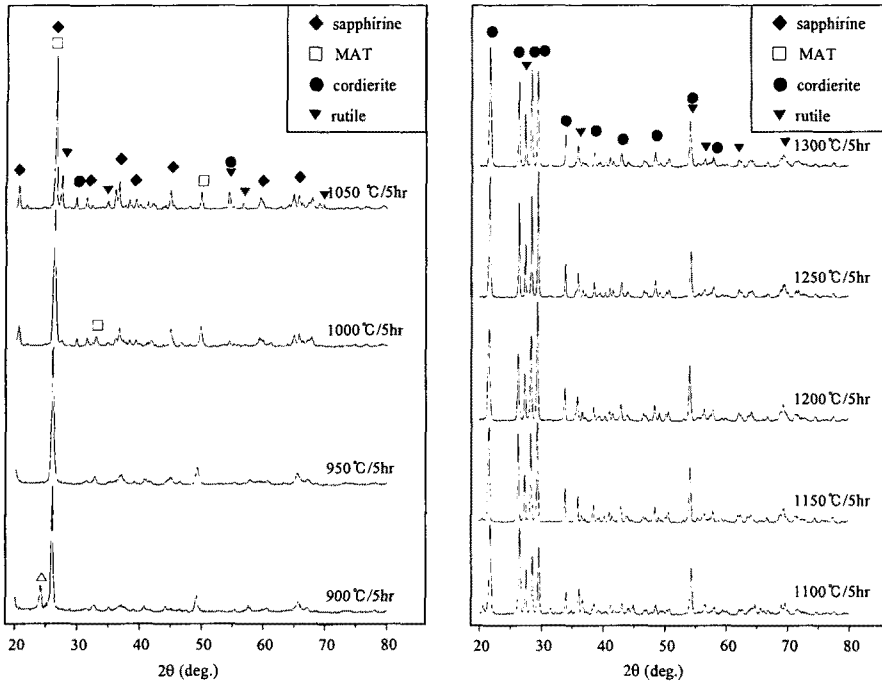


그림 2. 2차 열처리 온도에 따른 결정화유리 반사체의 X-선 회절 패턴

S-2700 모델을 이용하여 20 kV의 가속전압으로 실시하였다. 확산반사율의 경우, 미국 Perkin-Elmer사의 Lamda 19 모델의 spectrophotometer를 이용하여 10nm 간격으로 400~2500nm의 범위에서 측정하였다.

## 2.2 결과 및 고찰

그림 2는 최적 핵생성조건인 750°C에서 3시간 유지한 다음 결정성장단계의 조건을 900°C부터 1300°C까지 변화시키면서 5시간 유지한 시편들의 XRD 분석결과를 나타낸다.

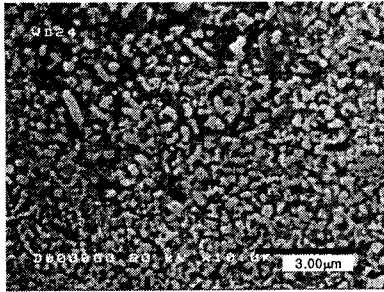
1000°C 이하의 온도에서는 결정성장이 충분히 이루어지기에 온도가 낮고, 또 유지시간이 충분하지 못하여 유리상이 풍부하였기 때문에 결정상들의 XRD peak이 매우 미약하였으며, 반사율 또한 매우 낮게 나타났다.

900°C의 열처리에 따른 결정화에서 광량의  $TiO_2$  첨가로 인한 MAT와 sapphire( $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )이 주결정상으로 석출하고, 열처리 온도의 증가에 따라 결정성장이 증가하여 1050°C의 열처리 온도에서 최대되었으며, 온도를 더 증가시키면 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 또한 1000°C로 열처리 온도가 증가하면 rutile 형태로 결정화되며, cordierite 또한 이 열처리 온도에서 결정상으로 생성되기 시작하여 1100°C 이상으로 열처리 온도가 증가함에 따라 이들 두 상이 급격히 증가하는 것이 관찰되었다. 이 rutile 결정상은 남아있는 유리상에서 MAT 결정의 재혼합의 결과로서 나타나게 된다. 이 결정상의 성장 결과를 바탕으로 900~1050°C의 열처리구간에서는 MAT와 sapphire이 주상으로 존재하고, 1100°C 이상의 열처리 온도에서는 cordierite와 rutile이 주결정상으로 존재하며, 1000~1050°C의 열처리 구간에서 저온상인 MAT와 sapphire이 고온상인 cordierite와 rutile로 주결정상의 변화가 일어나는 것을 알 수 있다.<sup>3,4)</sup> 유리내에서 핵생성은 유리전이온도 부근에서 원활하게 이루어지므로 핵생성을 촉진시키기 위해서는 유리전이온도를 낮추거나 핵생성에 필요한 임계 상전이 에너지의

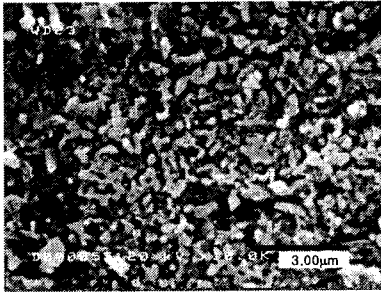
장벽을 낮추어야 한다. 조핵제는 유리내 상분리를 촉진시키거나 상전이 에너지 장벽을 낮추는 역할을 함으로써 핵생성의 발생을 돕는 촉매역할을 한다.<sup>5,6)</sup> 1차 열처리 과정에서 유리는  $TiO_2$ 를 많이 함유한 상과 MAS계 유리성분을 많이 함유한 상으로 분리되며 이렇게 분리된  $TiO_2$ 를 많이 함유한 상은 부분적으로 유리전이온도의 저하를 유발시켜 그 부분에서의 핵생성을 촉진시킨다. 유리전이온도 범위에서 전개된 상분리로부터 2차 열처리 과정을 통해서 결정화유리에서 결정성장은 시작된다. 그림 3은 1100°C/5h, 1150°C/5h, 1200°C/5h의 열처리 조건에서 결정성장시킨 결정화유리의 SEM 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 결정화온도가 높은 열처리 조건으로 갈수록 결정상들의 크기가 커지고 있음이 XRD 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다.

열처리한 시편을 400~2500nm 범위내에서 확산반사 스펙트럼을 측정하였는데 일련의 결정화 과정을 통하여 결정화유리 내 결정상의 종류, 부피분율 및 크기를 제어함으로써 별도의 표면 coating 과정을 거치지 않고 반사율을 제어할 수 있으므로 본 실험에서는 핵생성 및 결정성장 온도와 시간을 적절히 제어함으로써 반사율을 제어하고자 하였다. 그림 4는 '미국 LMI사의 Nd:YAG 레이저용 1520 Series Pump Cavity'에 사용된 분말( $Y_2O_3$ )의 반사율 스펙트럼이며 그림 5는 본 연구에서 개발중인 결정화유리를 열처리 한 후 그 조건에 따른 반사율의 변화를 나타낸 것이다.

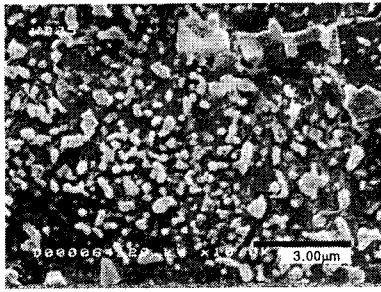
결정성장 단계의 열처리 온도가 900~1000°C 구간에서 측정된 경우 전체 측정영역에서 낮은 반사율을 가졌으며 1050~1100°C 구간에서는 cordierite와 rutile 결정상이 석출하기 시작하여 MAT와 sapphire에서 cordierite와 rutile로 주결정상의 변화가 일어나기 때문에 반사율이 급격히 증가하였다. 이는 MAT와 sapphire 결정상은 측정된 광장의 크기만큼 결정성장이 일어나지 않고, cordierite와 rutile 결정상은 석출 이후 짧은 온도 구간에서 급격하게 일어나서 측정한 광장의 크기와 비슷한 크기의 결정상들이 결정화유리내에 분포하는 데서 기인한다고 사료된다.



(a)



(b)



(c)

그림 3. 열처리 조건에 따른 시편의 SEM 사진  
(a) 1100°C/5h, (b) 1150°C/5h (c) 1200°C/5h

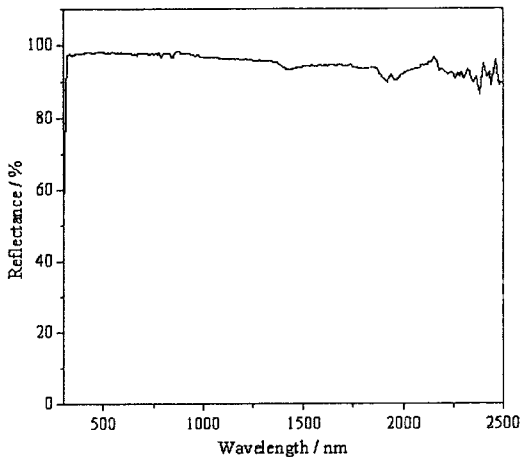


그림 4. 미국 LMI사 공진기의 확산반사율

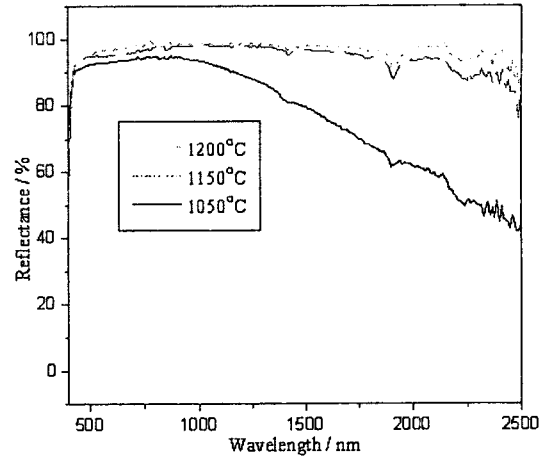


그림 5. 결정화유리로 제조된 공진기의 확산반사율

또한 측정한 400~2500nm 전체 영역에서 높은 반사율을 얻기 시작하는 1050°C 이상의 열처리 온도에서는 온도가 증가함에 따라서 가시광선 영역의 짧은 파장에서 반사율은 감소

하는 반면 긴 파장에서 반사율은 증가하는데, 열처리 온도의 증가로 인해 결정상들의 성장이 계속되어서 전체적으로 결정상들의 크기의 증가로 고려된다.

미국 LMI사의 cavity에 사용된 분말의 경우와 본 개발품의 1100~1200°C의 온도범위에서 열처리된 시편을 비교해 보면 전체 측정영역에서 95% 이상의 높은 반사율을 나타내고 있음을 알 수 있다.

### 3. 결 론

고효율의 확산반사형 결정화유리 재료를 이용하여 레이저 발진용 공진기를 제작하여 그 성능을 지속적으로 시험 중에 있다. 수입되고 있는 공진기 중 우수한 효율을 나타내고 있는 미국 LMI사의 공진기의 경우 자체실험 결과 수냉 및 단일펄스의 조건하에서 약 2% 정도의 효율을 나타내고 있으며, 현재 본 연구에서 제조된 공진기의 경우 1.7~1.9%의 높은 효율을 나타내고 있다.

명확한 실험 결과를 위하여 1차적으로 공진기와 레이저 로드 및 램프의 구조적인 관계 규명과 2차적으로는 표면에서의 확산반사율에 영향을 미칠 수 있는 물리·화학적 면에서의 개선사항에 주목하고 있다.

### (참 고 문 헌)

- [1] British Patent, No. 903706, 1962
- [2] 손성범, 최세영, "MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 결정화유리의 제조 및 물성평가", 37권 6호, 604-611, 2000
- [3] T. I. Barry, J. M. Cox and R. Morrell, "Cordierite Glass ceramics-effent of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Content on Phase Sequence during Heat Treatment", J. Mater. Sci., 13, 594-610, 1978
- [4] W. Vogel, "Glass Chemistry", 2nd Ed., Springer-verlag, 189-192, 1994
- [5] P. W. McMillan, "Glass-ceramics", 2nd Ed., Academic Press, London, 62-71, 1964
- [6] M. H. Lewis, "Glass and Glass-ceramics", Chapman and Hall, London, 1989