

Ce³⁺ doped glass의 광학적 특성 및 레이저 조사의 영향

(Effect of laser irradiation and optical properties of Ce³⁺ doped glass)

이용수, 황태순, 강원호
단국대학교 신소재공학과

Yong Su Lee, Tae Sun Hwang, Won Ho Kang
Dept. of New Materials Science & Engineering
Dankook University

Abstract

본 연구는 Ag와 Ce이 함유된 유리를 용융법에 의해 제조하였으며, 355nm Nd:YAG 펄스 레이저를 조사하였을 때의 광학적 특성과 열처리과정에서 발생하는 결정화의 변화과정에 대해 평가하였다. Ce이 함유된 유리는 환원 분위기에서 제조되었으며, Optical Absorption을 통하여 Ce³⁺이온이 존재하는 유리의 흡수대역을 관찰하고자 하였다. Photo Luminescence(PL) 측정을 통해 Ce³⁺이 존재하고 있음을 확인하였으며, Ce³⁺이온의 5d → 4f 전이를 관찰하였다. 이와같이 Ce³⁺가 함유된 유리는 레이저를 조사하였을 경우 PL의 강도가 저하됨을 확인하였다. 열처리과정에서 발생하는 결정화현상을 고찰하기 위해 열분석을 실시하였으며, 레이저조사된 유리에서 최대결정화온도가 감소함을 관찰하였다.

1. Introduction

유리의 광학적 특성중에서 미량의 금속, 반도체, 희토류이온들이 함유된 유리는 기능성유리중에서도 광응용분야에서 대표적인 역할을 맡고 있다. 이러한 미량의 첨가물들은 유리내부에서 각각의 특성을 발현함으로써 다양한 형태의 color center를 형성하게 된다. 이러한 color center에 대한 연구는 끊임없이 진행되어왔으며, 현재는 다양한 분야에서 실질적인 응용기술에 적용되고 있다. 이러한 미량의 첨가물에 의한 광학적 응용으로는 laser glasses, fluorescent lamps, coloured glasses, coloured filters, two-dimensional X-ray sensors, photon-mode optical memories, dosimeters, solar control devices, optical amplifiers 등에 사용되어지고 있다⁽¹⁾. 미량의 첨가물에 의한 대부분의 일반적인 응용분야는 실리카유리에 lanthanide나 혹은 전이금속을 첨가하여, 사용하고자 하는 요구에 적합한 특성을 구현해내고 있다. 이러한 미량의 첨가물인 희토류그룹에서 가장 상업적으로 이용되고 있는 것은 레이저발진재료에 사용되는 Nd³⁺와 Er³⁺이온들이다. 그러나 가장 단순한 형태의 희토류이온으로서 Ce³⁺은 활성을 지닌 4f 전자를 하나 가지고 있으며, 지구상에서 존재하는 희토류그룹중에서 가장 풍부한 양을 생산하고 있는 원소이다. 이러한 Ce 이온은 다양한 특징을 구현해낼 수 있으며, 그중에서도 두드러지는 특징은 자외선에서부터 청색까지 넓은 발광영역을 가지고 있으며, 자외선에 대해서는 넓은 흡수폭을 가진다⁽²⁾. 또한 짧은 decay luminescence 특성과 UV short pulse amplification⁽³⁾이 가능하다. 이와 같은 Ce³⁺이온의 다양한 광학적 특성을 획득하는데 있어서 Ce³⁺과 Ag⁺이온이 함유된 유리는 일반적인 환원용융법과 저비용의 원료를 사용함으로써 대량의 유리를 제조하는 것이 가능하게 된다. 따라서 본 연구에서는 Ce³⁺이온과 Ag⁺이온이 함유된 유리에 대해 레이저를 조사할 경우 Ce³⁺이온의 4f 전자가 이온화되어 Ag⁺이온과 결합⁽⁴⁾함으로써 유리내부에 Ag 금속은입자⁽⁵⁾를 생성 및 열처리에 의해 성장시키고자 한다. 이러한 방법은 유리에 생성되는 금속은입자에 의해 유리의 흡수율, 굴절율의 변화 및 비

선형특성을 발현시킴으로서 앞서 기술되어진 상업적응용에 부합되어질 수 있는 Optical waveguide제조 혹은 Optical switch 등에 적용될 수 있다. 이러한 유리내부에 생성되는 Ce^{3+} 이온의 전자상태와 흡수율을 Optical Absorption(OA)와 Photoluminescence(PL)을 통하여 관찰하고자 하며, Differential Scanning Calorimeter 법을 이용한 열분석을 통하여 Ag 금속입자 생성에 따른 유리의 결정화 온도변화를 추적함으로써 레이저조사의 효과를 나타내고자 한다.

2. Experimental

모유리의 기본조성으로서는 $8.03Li_2O$, $27.39Al_2O_3$, $64.58SiO_2$ (wt%)를 사용하였으며, 첨가물로서 $3K_2O$, $0.2Sb_2O_3$, $0.1Ag_2O$, $0.05CeO_2$ (wt%)를 사용하였다. 제조된 배치는 습식혼합을 통하여 균질한 상태로 제조한 후, 전기로에서 백금도가니를 사용하여 유리를 환원용융법으로 제조하였다. 용융조건으로서는 $800^{\circ}C$ 1시간동안 열처리하여 calcination을 실시한 후 $1550^{\circ}C$ 에서 2시간동안 유지시켜 용융물을 제조하여 공기중의 흑연판위에 부어서 급냉시켜 유리를 제조하였다. 레이저조사를 위하여 유리를 두께 1mm로 가공한 후에 $6 \times 10mm$ 의 크기로 절단하여 양면을 경면연마하여 시편을 준비하였다. 준비된 유리시편은 355nm 파장의 Nd:YAG 레이저로서 20분간 조사를 실시하였다. 조사조건으로서는 3차조화파인 355nm의 빔을 사용하였으며, 8ns의 펄스지속시간, 10Hz, 그리고 $100mJ/cm^2/pulse$ 의 에너지를 사용하였다. 유리시편은 일방향 조사만을 실시하였으며, 집적된(focused) 광은 사용하지 않았다. 유리의 변화부분에 대해서는 UV-visible spectrophotometer로서 레이저 조사된 부분의 흡수율을 측정하였으며, Photoluminescence(PL)과 DSC에 의한 열분석을 실시하였다.

3. Results and Discussion

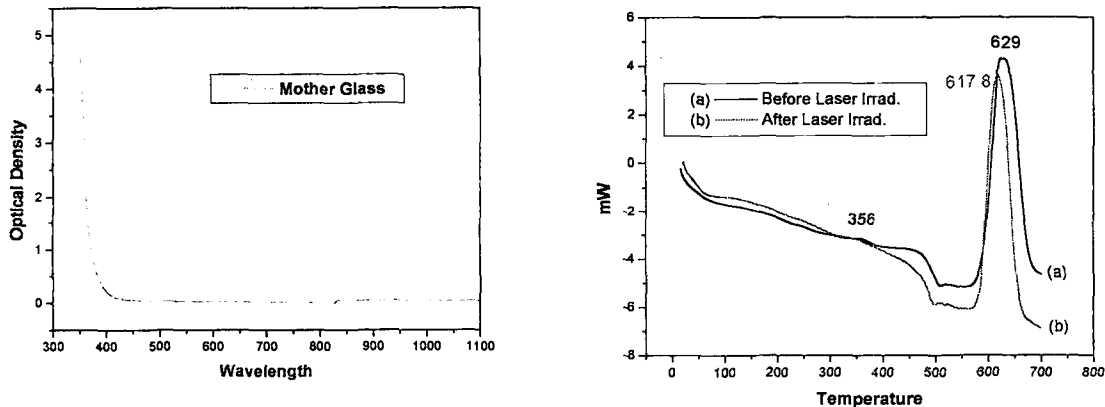


Fig. 1 Optical Absorption of mother glass. Absorption

occurs on the edge of 400nm, which is due to Ce^{3+} ions in the glass produced in reduction atmosphere.

Fig. 2 Differential Scanning Calorimeter plots of the glasses (a) before and (b) after laser irradiation

Ce^{3+} 이온이 함유된 유리의 흡수율 측정결과를 Fig. 1에서 보여주고 있다. 일반적인 유리의 자외선 흡수는 약 170nm ~ 300nm 대역에서 발생을 하는 반면에, Ce^{3+} 이온이 함유된 유리는 약 400nm 부근에서부터 흡수가 발생함을 알 수 있다. 이것은 환원용융법에 의해 제조된 유리에서 Ce^{3+} 이온이 존재함을 나타내주는 결과이다. Fig. 2에서는 DSC법에 의한 유리의 열분석을 실시하였다. 레이저가 조사된 유리와 조사되지 않은 모유리를 열분석한 결과 레이저가 조사된 유리에서 최대 결정화온도가 감소함을 확인하였다. 이러한 결과는 레이저가 조사된 유리에 있어서 Ce^{3+} 이온이 레이저 photon 에너지에 의해 Ce^{4+} 로 전이되면서 방출한 전자가 Ag^+ 이온과 결합함으로써 Ag^0 의 금속은

입자를 생성시켜, 이 금속입자가 결정화를 위한 nucleation site로 작용함에 따른 것이다. 즉 레이저가 조사된 유리에서는 조사된 부분에 대해서 미세한 금속입자의 석출이 일어남으로 인해 핵형성에 필요한 추가적인 에너지를 소비하지 않음으로서 상대적으로 낮은 온도에 결정화가 발생하는 효과를 얻게 되었다.

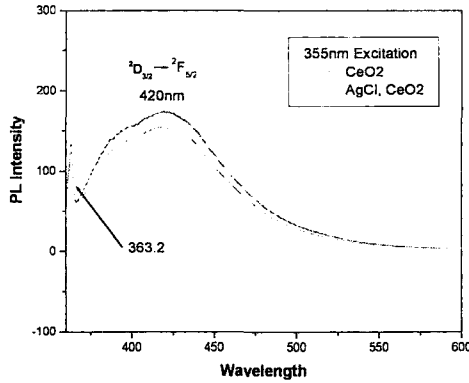


Fig. 3 Photoluminescence of glass doped with Ag, Ce and laser irradiated. The peak of 420nm shows Ce^{3+} ionic state.

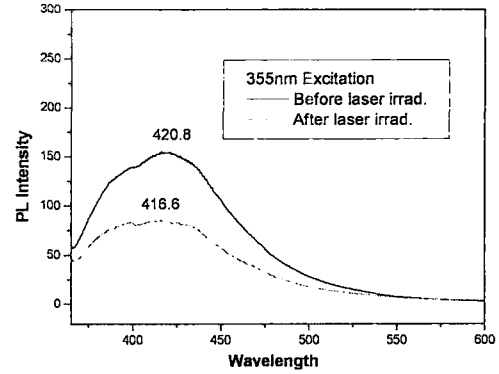


Fig. 4 Photoluminescence of the glass (a) before and (b) after laser irradiation for 20min by 355nm excitation light

Fig. 3에서는 레이저가 조사되지 않은 유리 샘플에 대한 Photoluminescence의 측정결과를 나타내었다. 사용된 유리는 환원용융법에 의해 제조된 Ce^{3+} 함유 유리와 Ce^{3+} , Ag^+ 함유유리이다. 사용된 Excitation light는 355nm이며, 약 420nm 부근에서 Emission peak가 발생함을 알 수 있다. 이러한 발광 peak는 Ce^{3+} 이온의 전자상태가 $4f \rightarrow 5d$ 로 전이할 때 발생하는 것으로서 환원분위기하에서 용융된 유리의 경우 Ce^{3+} 이온이 존재함을 나타내는 것이다. Fig. 4에서는 레이저가 조사된 유리 샘플과 조사되지 않은 유리샘플의 PL 값을 나타내었다. 그림에서 나타내어지는 바와 같이 레이저가 조사된 유리에 대해서 보다 낮은 PL 강도값을 가짐을 알 수 있는데, 이것은 레이저가 조사됨으로 인해 유리내부에 존재하던 Ce^{3+} 이온의 전자가 이온화되면서 Ce^{4+} 로 전이됨에 따라 Ce^{3+} 가 갖는 고유한 PL peak 값이 감소함을 나타내는 것이다. 이러한 Ce^{3+} 의 이온화현상에 대한 정량적인 Ce^{3+}/Ce^{4+} 의 비율은 아직까지 확실하게 설명되어지지 않고 있다. 본 연구에서는 유리내에 안정한 형태의 Ce^{3+} 이온을 형성하였으며, 레이저 조사에 의해 그 전자를 변화시킴으로서 Ag^0 의 금속입자의 생성으로 인한 결정화온도를 낮출 수 있었다. 이러한 결과는 Ag 금속입자의 크기를 제어함으로써 우수한 비선형 광학특성을 가지는 재료에 적용되어질 것이다.

Reference

- (1) C.F. Rapp, Laser glasses, in: M.J. Webber(Ed.), Handbook of laser science and technology, vol. 5, Optical Materials Part 3, CRC Press, Boca Raton, FL, 1987, p. 339.
- (2) G. Blasse, A. Bril, J. Chem. Phys. 47 (1967) 5139.
- (3) N. Sarukura, Z. Liu, Y. Segawa, K. Edamatsu, Y. Suzuki, T. Itoh, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva, R. Yu, Abdulsabirov, M.A. Dubinskii, Optics Letters 20 (1995) 294.
- (4) 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)
- (5) R. Yokota, "Formation of Ag Centers and Mechanism of Ag Formation in Photosensitive Glasses," J. Ceram. Soc. Jpn., 78(8), 39-40, 1970