

Sm 이 도핑된 Sodium Borate Glass 에서의 CW-YAG 레이저를 이용한 패턴 형성

CW-YAG Laser Induced Patterning in Sm-Doped Sodium Borate Glass

연세대학교 신소재공학부 임유석, 이명규

I. 서론

유리 재료로의 레이저 조사는 유리에 데미지를 주거나 유리의 구조 변화를 유도한다 이 방법을 이용하여 유리의 국부적인 영역을 선택적으로 구조 변경하여 광학적 성질을 변화시키고, 원하는 패턴을 형성하는 기술에 대한 연구들이 행해져 왔다 [1-5] 예를 들어, UV 레이저를 이용해 Ge 이 도핑된 SiO₂ fiber 에 그레이팅을 형성하거나 [1] 피코초나 펨토초와 같은 극초단파를 유리 재료에 조사하여 데미지를 주거나 구조변화를 유도, 광도파로나 정보저장에 이용하였다 [2-4]

특히 희토류 원소가 첨가된 유리 재료들은 레이저 호스트 또는 광도파로, 그레이팅 필터 등으로의 응용이 가능하므로, 이러한 재료들의 미세 영역에 대한 선택적 레이저 조사 기술은 많은 관심을 받아 왔다 전이 원소 중에 하나인 Co 를 도핑한 유리의 경우는 532nm 파장의 제 2 고조파(SHG) 펄스 YAG 레이저를 이용하여 굴절률 변화를 유도하였고 [5], 최근에는 희토류 원소가 첨가된 유리에 1064nm 파장의 연속파 Nd YAG 레이저를 조사하여 굴절률 변화와 결정화를 유도하는 연구가 행해졌다 [6-8] 유리에 첨가된 Sm 이온은 Sm³⁺이온의 상태로 존재하며 Sm³⁺이온의 4f-4f transition(⁶H_{5/2}→⁶F_{9/2})으로 인해 YAG 레이저의 파장인 1064nm 부근에서 높은 흡수도를 갖는다 그러므로 1064nm 파장의 YAG 레이저 빔 조사는 Sm³⁺이온에 많은 양의 에너지를 전달할 수 있다 그리고 에너지를 흡수한 Sm³⁺이온은 연속적인 전자-포논 결합을 통해 비복사성 전이를 일으키며 Sm³⁺이온의 주위로 많은 열을 방출한다 즉 YAG 레이저 빔의 조사는 Sm³⁺이온 주위의 국부적인 영역에 많은 열을 발생시킬 수 있고, 이를 통하여 빔이 조사되는 미세 영역에서 유리의 결정화를 유도할 수 있다 [6-8]

Borate 계열의 결정은 기본적으로 β-BaB₂O₄(BBO), LiB₃O₅(LBO), CsB₃O₅(CBO) 등과 같이 자외선 영역에서 뛰어난 비선형 광학효과를 보이고 실제로 광전 또는 비선형 광학 소자로 많이 사용되고 있다 [9-10] 또한, Sm 이 첨가된 Sodium Borate 유리에서도 좋은 비선형 광학 성질과 SHG 특성을 보인다고 보고되어 있다 [10] 이 실험에서는 Sm 이 도핑된 Sodium Borate 유리에 1064nm 파장의 YAG 레이저를 조사하여 미세 영역에서 Sodium Borate 계열의 결정화를 선택적으로 유도하고 이를 패턴화하고자 하였다

II. 실험방법

본 실험에서 사용하는 Sm 이 도핑된 Sodium Borate 유리는 Boron 과 Oxide 의 결합을 기저로 유리 구조를 형성하며 Samarium 은 유리 내부에 이온상태로 존재한다 유리의 제조를 위해 시약 등급의

Sm₂O₃, Na₂CO₃, B₂O₃ 의 파우더를 사용하였다 각 파우더를 제조하고자 하는 조성의 비율대로 잘 혼합한 후, 백금 도가니 안에 넣고 전기로에서 1300℃, 1 시간 동안 용융하였다 전기로에서 꺼낸 유리 용액은 곧바로 약 200℃로 가열된 황동판에 붓고 또 다른 판으로 위에서 눌러 일정한 두께로 쥘링하였다 유리의 조성은 xSm₂O₃ (25-x)Na₂CO₃ 75B₂O₃(x=0, 3, 5, 10)의 mol%로 제조하였다 유리의 조성에 따른 유리 전이온도(T_g)와 결정화온도(T_c)를 측정하기 위하여 시차열분석(DTA)장비를 사용하였다 제조된 모든 유리는 측정된 유리 전이온도 부근에서 40 분 동안 어닐링 처리 하였고 CeO₂ 파우더를 사용하여 깨끗하게 폴리싱 하였다 유리들은 모두 투명하고 매우 밝은 노란색을 띠었고 Sm₂O₃ 의 mol%가 높을수록 노란 빛이 진해졌다 레이저 조사에 의해 발생하는 유리의 결정화와의 비교를 위하여, 유리를 400~600℃의 온도에서 1 시간, 5 시간 열처리한 후 X-ray 회절 분석(XRD) 또한 실행하였다

유리 표면 위에 선 패턴 형성을 위해 사용한 빔 source 는 Nd YAG Fiber 레이저로 1064nm 파장의 연속파(CW) 빔을 최대 10W 출력으로 방출한다 Fig 1 과 같이 레이저 빔은 거울을 통해 60.9mm 의 초점길이를 가진 집속 렌즈를 지나게 되고, 이를 통해 유리 표면 위에 빔을 집속하였다 유리 표면 위에 집속된 빔 spot 의 직경은 30μm 이었다 레이저 스캐닝을 위해 유리 샘플은 x, y motorized stage 위에 위치시키고 stage controller 를 사용하여 유리샘플을 움직이면서 유리 표면 위로의 레이저 조사위치와 스캐닝 스피드를 조절하였다 유리 표면 위에 형성된 선 패턴은 광학 현미경과 공초점 주사현미경(Confocal Laser Scanning Microscopy)를 통해 관찰하였다

III. 결과 및 고찰

Sm₂O₃ 의 조성에 따른 Sodium Borate 유리의 DTA 측정 결과는 Fig 2 와 같다 Sm₂O₃ 의 mol%가 높아질수록 유리 전이온도와 결정화온도가 높아지는 경향을 보이지만, 10Sm₂O₃ 15Na₂CO₃ 75B₂O₃ 조성의 유리는 두 개의 결정화 상이 나타나며 그 중 첫 번째 상의 결정화온도는 다른 조성의 유리보다 약간 낮았다

각 조성 유리의 흡수 스펙트럼은 Fig 3 과 같다 흡수도를 측정한 각 조성 유리 샘플들은 두께가 일정하도록 폴리싱하였다 Sm 이 도핑되지 않은 25Na₂CO₃ 75B₂O₃ 조성의 유리의 경우, 일반적인 유리와 마찬가지로 자외선 이외의 영역에서는 흡수를 보이지 않는다 Sm 이온이 도핑된 유리는 Sm 이온에 의한 짧은 파장의 가시광선 영역과 자외선 영역에서 흡수 스펙트럼의 변화를 보였다 기본적으로 희토류 원소인 Sm 은 유리 내부에서 Sm²⁺와 Sm³⁺상태로 존재한다 하지만 Sm³⁺이온의 상태가 보다 안정하므로 유리 안의 대부분의 Sm 은 3 가 양이온 상태로 있게 된다 Sm²⁺이온은 4f⁶-4f⁵5d 전이에 의해 300-500nm 영역에서 넓은 흡수 스펙트럼을 형성하고, Sm³⁺ 이온은 4f-4f 에너지 전이에 의해서 여러 흡수 spectral line 을 갖는다 [11-12] 본 실험의 Sodium Borate 유리샘플에선, Sm³⁺ 이온의 기저상태인 ⁶F_{5/2}로부터 ⁶F_{n/2} (n=1,3,5,7,9,11), ⁴I_{n/2}(n=9,11,13), ⁶P_{5/2}, ⁶K_{11/2} 로의 흡수 스펙트럼이 확실하게 나타났다 이 중 ⁶H_{5/2}→⁶F_{9/2} 전이에 의해 나타나는 1075nm 부근의 흡수영역은 1064nm 의 YAG 레이저의 파장과 부분적으로 일치하므로, YAG 레이저 빔은 Sm³⁺이온을 함유하는 유리에 에너지를 전달할 수 있다 또한 도핑된 Sm 의 양이 많을수록 1075nm 의 흡수영역을 비롯하여 모든 흡수영역의 흡수도가 높아졌다 본 실험의 목표인 유리 표면의 국부적 영역의 결정화를 위해서는 유리의 보다 낮은 결정화 온도와 1064nm 의 YAG 레이저 파장에 대한 보다 높은 흡수도가 요구되므로 본 실험에 가장 적합한 조성의 유리로 10Sm₂O₃ 15Na₂CO₃ 75B₂O₃ 유리 샘플을 선정하였다

Fig 4 는 YAG 레이저를 이용해 $10\text{Sm}_2\text{O}_3$ $15\text{Na}_2\text{CO}_3$ $75\text{B}_2\text{O}_3$ 조성의 유리샘플 위에 형성시킨 선 패턴을 광학 현미경을 통해 유리 표면과 단면에서 그리고 공초점 주사 현미경으로 관찰한 결과이다 레이저의 파워와 스캐닝 속도를 일정하게 하거나 레이저의 파워를 바꿔가면서 또는 스캐닝 속도를 바꾸어가면서 빔을 조사하였다 조사된 1064nm 파장의 빔을 흡수한 유리 내부의 Sm^{3+} 이온들이 비복사성 전이를 일으키며 이온 주위로 방출하는 열이 순간적으로 유리의 국부적 구조 변화를 유도하기에 충분하기 때문에 Fig 4 와 같이 레이저 빔이 조사되지 않은 부분과 조사된 부분이 명확하게 구분되었다 공초점 주사 현미경을 사용하여 선 패턴의 모양을 유리 표면 위에서 관찰한 결과, 패턴의 결정화선마다 유리 표면에서 약간의 융기가 일어난 것을 볼 수 있었다 이는 Sm^{3+} 이온이 방출하는 열에 의해 이온 주위가 순간적으로 용융되고, 빔이 지나간 후 곧바로 응고되는 사이 액체상태의 표면장력으로 인해 불룩한 모양을 갖게 된 것으로 보인다 그러므로 빔 조사부분의 유리 표면에선, 유리가 순간적으로 용융될 정도까지의 충분한 열이 발생하였고, 이 열로 인해 유리의 두께방향으로 레이저가 빔이 들어간 곳까지는 충분히 새로운 결정상이 생성될 수 있음을 의미한다 패턴화된 새로운 결정상의 너비와 두께방향으로 깊이 그리고 표면에서 생겨난 융기의 높이는 조사 레이저의 파워와 속도에 의존하였다 특히 레이저 파워에 대해서는 큰 의존도를 보였다

IV. 결론

$x\text{Sm}_2\text{O}_3$ ($25-x$) Na_2CO_3 $75\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=0, 3, 5, 10$)의 mol%조성을 가진 Sodium Borate 유리를 제조하였다 각 조성의 결정화 온도와 흡수 스펙트럼을 조사한 결과, 낮은 결정화 온도와 높은 흡수도를 가지고 있어 1064nm 의 YAG 레이저 파장에 가장 결정화가 쉽게 일어나는 조성의 유리인 $10\text{Sm}_2\text{O}_3$ $15\text{Na}_2\text{CO}_3$ $75\text{B}_2\text{O}_3$ 에 CW-YAG 레이저 빔을 조사하였다 유리에 도핑된 Sm^{3+} 이온의 $4f-4f$ transition 에 의한 흡수와 비복사성 전자-포논 결합에 의한 열적 효과로 유리 표면 위에 결정화 선 패턴을 형성할 수 있었고, 선 패턴의 폭과 두께방향으로의 깊이는 레이저의 파워와 스캐닝 속도에 크게 의존하다 선 패턴은 유리 표면에서 윗 방향으로 $1\sim 15\mu\text{m}$ 의 융기된 모습을 보였는데 이는 유리가 열에 의해 국부적으로 용융되었음을 의미하며 결정화와 같은 구조적 변화가 일어났음을 뜻한다

이 기술은 유리의 국부적 구조 변화를 통해 패턴을 형성하는 비교적 간단한 방법으로써, Sm 이 첨가된 다른 유리에서도 이용이 가능하므로 유리를 재료로 하는 광도파로, 광 스위치, 그레이팅 필터등과 같은 광소자 즉, 유리 기판 위에 패턴화된 능동 광소자를 구현하는데 응용이 가능할 것이다

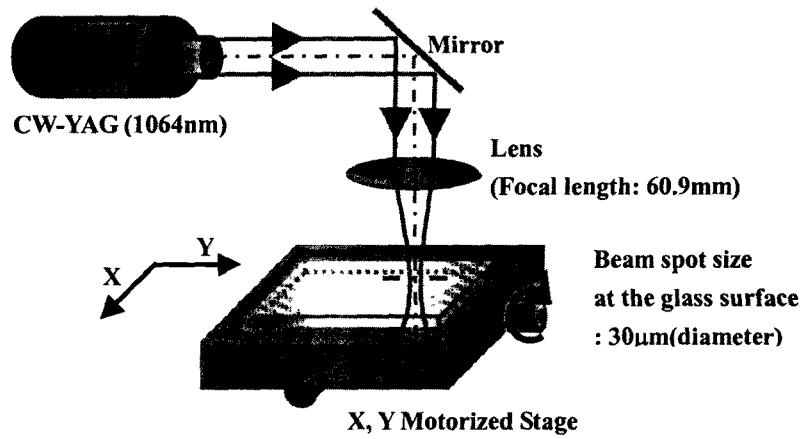


Fig 1 Arrangement for the laser-beam irradiation on the glass

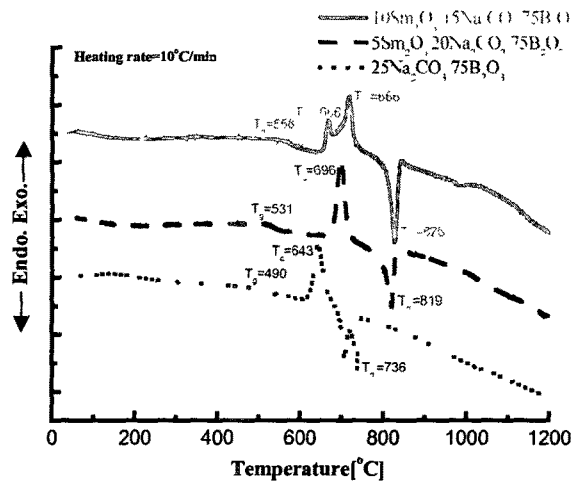


Fig. 2 DTA patterns for 25Na₂CO₃ 75B₂O₃, 5Sm₂O₃ 20Na₂CO₃ 75B₂O₃, 10Sm₂O₃ 15Na₂CO₃ 75B₂O₃ glasses

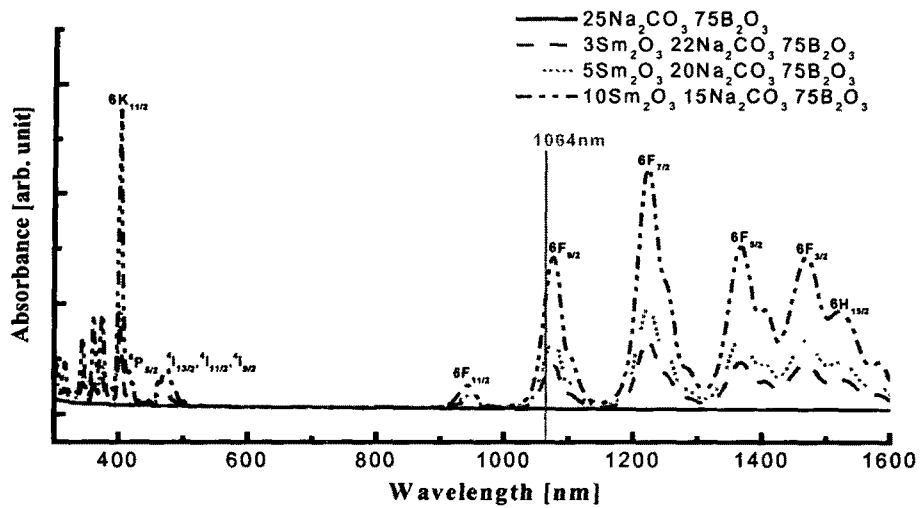


Fig. 3 Absorption spectrum of Sm-doped sodium borate glasses

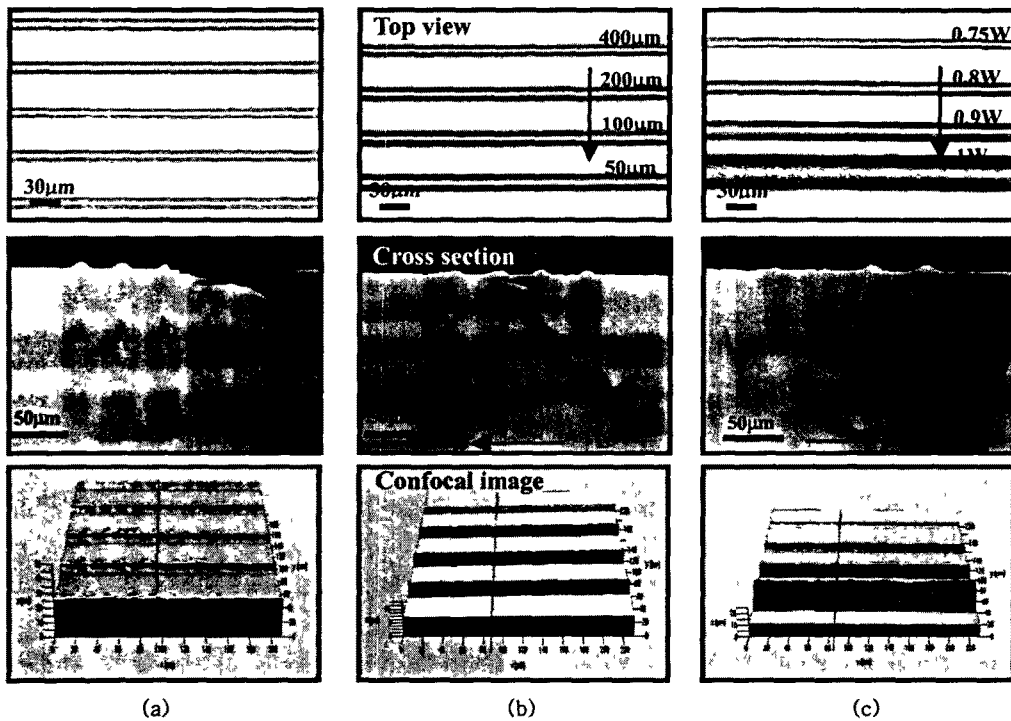


Fig. 4 Images of line patterns obtained by YAG laser irradiation on $10\text{Sm}_2\text{O}_3$ $15\text{Na}_2\text{CO}_3$ $75\text{B}_2\text{O}_3$ glass through optical microscope and confocal microscope. Laser power and scanning speed were (a) 0.9W, 200m/s (b) 0.9W, 50~400m/s (c) 0.75~1W, 200m/s

V. 참고문헌

- 1 K O Hill, B Malo, F Biolodaeu, D C Johnson and J Albert Bragg Gratings Fabricated in Monomode Photosensitive Optical Fiber by UV Exposure through a Phase Mask, *Appl Phys Lett* 62 (1993) 1035–1037
- 2 K Miura, J Qiu, H Inouye, T Mitsuya and K Hirao Photowritten Optical Waveguide in Various Glasses with Ultrashort Pulse Laser, *Appl Phys Lett* 71 (1997) 3329–3331
- 3 B C Stuart, M D Feit, A M Rubenchik, B W Shore and M D Perry Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses, *Phys Rev Lett* 74 (1995) 2248–2251
- 4 J Lim and M Lee Three-Dimensional Optical Memory Using Photoluminescence Change in Sm-doped Sodium Borate Glass, *Appl Phys Lett* 86 (2005) 191105
- 5 S Inoue, A, Nukui, K Yamamoto, T. Yano, S Shibata, M Yamane and T Maeseto Refractive-Index Patterning of Tellurite Glass Surface by Laser Spot Heating, *Appl Opt* 37 (1998) 48–53
- 6 T Homma, Y Benino, T Fujiwara, T Komatsu and R Sato Nonlinear Optical Crystal-line Writing in Glass by Yttrium Aluminum Garnet Laser Irradiation, *Appl Phys Lett* 82 (2003) 892–894
- 7 S Kawasaki, T Homma, Y Benino, T Fujiwara and R Sato, T Komatsu Writing of Crystal-Dots and Lines by YAG Laser Irradiation and Their Morphologies in Samarium Tellurite Glasses, *J Non-Crys Solids* 325 (2003) 61–69
- 8 T Homma, Y Benino, T Fujiwara and T Komatsu and R Sato Technique for Writing of Nonlinear Optical Single-Crystal Lines in Glass, *Appl Phys Lett* 83 (2003) 2796–2798
- 9 G Zhang, Y Wu, P Fu, G Wang, H Liu, G Fan and C Chen a New Sodium Samarium Borate $\text{Na}_3\text{Sm}_2(\text{BO}_3)_3$, *J Phys Chem Solids* 63 (2002) 145–149
- 10 A Peter K. Polgar, E. Beregi Revealing Growth Defects in Non-Linear Borate Single Crystals by Chemical Etching, *J Crys Growth*, 209 (2000) 102–109
- 11 A Kumar, P Rai and S Rai Optical Properties of Sm^{3+} Ions Doped in Tellurite Glass, *Spectrochimica Acta Part A* 59 (2003) 917–925
- 12 G Zhenan d-f and f-f Transition Bands of Praseodymium and Samarium Ions in Silica Glasses, *J Non Cryst Solids* 80 (1986) 429–434