

솔-젤법에 의한 CuCl 미세결정이 분산된 비선형 광학유리의 제조 및 광특성

송석표 · 한원택* · 김병호

고려대학교 재료공학과

*한국생산기술연구원

(1997년 6월 16일 접수)

Preparation and Optical Properties of CuCl Nanocrystallites Dispersed Nonlinear Optical Glass by Sol-Gel Process

Seok-Pyo Song, Won-Taek Han* and Byong-Ho Kim

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Univ.

*Korea Institute of Industrial Technology

(Received June 16, 1997)

요 약

솔-젤법으로 CuCl 미세결정이 분산된 비선형 광학 유리를 제조하였다. CuCl 분말을 에탄올, 증류수 및 HCl의 혼합 용액에 용해시켜 silica 및 borosilicate 기지유리의 출발물질인 TEOS($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)와 TMB($((\text{CH}_3\text{O})_3\text{B})$)에 혼합하였으며, 열처리 과정을 통해 기지유리에 석출시켰다. 비선형 광학유리의 광학적특성은 상온 및 저온에서의 광흡수를 측정 을 통해 조사하였으며, 370 nm와 380 nm 부근에서 CuCl 미세결정의 Z_{12} 와 Z_3 exciton에 의한 흡수가 관찰되었다. 열 처리 온도 및 시간의 변화에 따른 CuCl 미세결정의 평균반경을 광흡수율곡선의 Z_3 exciton 피크 위치로부터 산출하였다. 기지유리의 조성이 silica일때보다 borosilicate일때의 CuCl 미세결정의 석출온도가 낮았다. 열처리 온도와 시간 이 증가함에 따라 CuCl 미세결정의 평균반경은 2 nm 정도에서 더 이상 성장하지 않는다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

CuCl nanocrystallites dispersed nonlinear optical silica and borosilicate glasses were fabricated by sol-gel process. CuCl powder was dissolved in TEOS($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) and TMB($((\text{CH}_3\text{O})_3\text{B})$), precursors of silica and borosilicate glasses, with ethanol, water and HCl, and precipitated through the heat treatment in the matrix glass. The optical properties of CuCl doped glasses were measured using the spectrophotometer at room temperature and low temperature(77K): Z_{12} and Z_3 exciton peaks from the absorption spectra, were observed at about 370 nm and 380 nm, respectively. The average radius of nanocrystallites, calculated from the blue shift of Z_3 excitons, was measured according to annealing temperature and time. The precipitation temperature of CuCl nanocrystallites was decreased when boron was added to silica glass. Increase of annealing temperature and time made average radius of nanocrystallites saturated about 2 nm.

Key words : Sol-Gel process, SDG(Semiconductor Doped Glass), CuCl nanocrystallites, Quantum confinement effect

1. 서 론

1960년대에 들어서면서 강한 세기의 laser가 발명되었고, 입사광의 강도에 따라 물질의 광학적 성질이 변화한다는 것이 밝혀지게 되었다. 비선형 광학 현상은 거시적으로 laser의 위상변화, 주파수 변화, 분극변화 및 경로 변화 등으로 나타난다.¹⁾ 비선형 광학 재료를 광 coupler, 광 modulator, 광 switch, 광 isolator 등 광통신

신과 광정보처리 분야의 핵심소자로 응용하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 비선형 광학 재료를 사용하여 광신호를 직접 광신호로 처리하면 기존의 전기적으로 광신호를 제어하는 광전소자의 한계점인 처리속도의 저하를 극복할 수 있다. 특히 정보의 양이 비약적으로 증가할 것으로 예상되는 21세기에는 더욱 비선형 광학 재료를 이용한 전광 신호처리 시스템의 필요성이 대두될 것이고 비선형 광학 재료에 대한 연구가 활발하게 전개

될 것이라고 생각된다.

좋은 비선형 광학 재료가 되기 위해서는 비선형 광학 특성이 우수해야 하는 것은 물론, 팽창수율이 낮아야 하며 응답시간이 짧아야 한다. 이러한 비선형 광학 재료 중에 위의 조건을 만족시키면서 특히 제조가 쉽고 화학적·열적 안정성이 우수한 비선형 광학 유리는 광통신과 광소자에서 중요한 역할을 하며 현재까지 많은 연구가 이루어지고 있다.²⁾

여러 가지 비선형 광학 재료 가운데 비균질계 유리는 높은 비선형계수를 나타낸다는 것이 밝혀지면서 최근 활발한 연구가 진행되고 있으며, 특히 유리 매질에 반도체를 분산시킨 SDG(Semiconductor Doped Glass)의 경우 이론적으로나 실험적으로 상당한 진전이 있어 왔다.³⁻¹⁸⁾ 지금까지 많은 연구가 이루어져 온 분산 반도체로는 $CdS^{3-6)}$, $CdSe_xS_{1-x}$,⁷⁾ $ZnS^{8)}$, $CuCl^{9-11)}$ 등이 있는데 이 중에서 $CuCl$ 의 경우 비선형 계수가 상당히 높은 것으로 알려져 있으며 현재 활발한 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 화학적 균질도가 높고 비교적 낮은 공정온도를 갖는 솔-젤법을 이용하여 $CuCl$ 미세결정이 분산된 비선형 광학 유리를 제조하고자 하였다. 용융법에서는 고온에서 반도체의 휘발문제 때문에 제조가 어려운 silica 유리를 기지유리로 사용하여 800°C 정도의 비교적 낮은 온도에서 $CuCl$ 미세결정을 석출시키려 하였으며, 또한 borosilicate 유리를 기지 유리로 사용하여 $CuCl$ 미세결정의 석출을 위한 열처리 온도를 대폭 줄이고자 하였다. 그리고 열처리 온도, 열처리 시간에 따른 $CuCl$ 미세결정의 석출 특성을 알아보기 위해 상온 및 저온에서의 팽창수율을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. $CuCl$ 미세결정이 분산된 비선형 광학 유리의 제조

$CuCl$ 미세결정이 분산된 비선형 광학 유리의 제조를 위한 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. Silica 유리의 출발 원료로 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate, $Si(OC_2H_5)_4$)를 사용하였고 borosilicate 유리의 출발물질로 TEOS와 TMB(Trimethyl Borate, $(CH_3O)_3B$)를 사용하였다. TMB의 가수분해속도가 TEOS의 가수분해속도에 비해 매우 빨라 boric acid로 석출되기 때문에 TEOS를 부분 가수분해시킨 후 TMB를 혼합하여 완전 가수분해시켰다. HCl만을 촉매로 사용한 것과 HCl과 HF를 나누어서 첨가한 것 두가지로 준비하였는데, HF는 공정시간을 단축하고 고온에서 열처리할 때 발생하는 젤의 bloating 현상을 최소화한다고 알려져 있다.¹⁹⁾ 혼합성공정은 질소 분위기의 glove box 안에서 실시하였다.

Silica 유리를 기지유리로 사용한 경우, $CuCl$ 을 에탄올,

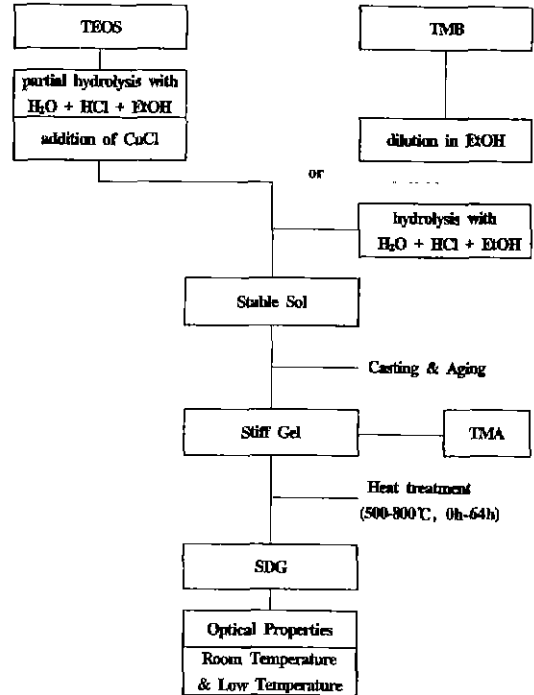


Fig. 1. Flowchart for preparation of $CuCl$ -doped non-linear optical glass.

증류수 및 HCl의 혼합용액에 용해시키고 TEOS와 혼합한 후 30분동안 교반하여 부분 가수분해시켰다. 이 용액에 다시 에탄올, 증류수 및 HCl의 혼합용액을 재첨가하여 완전 가수분해시켰다. TEOS, 에탄올, 증류수의 몰비는 1:4:4로 결정하였으며, HCl은 alkoxide 1몰당 0.012몰이 되도록 첨가하였다. $CuCl$ 의 함량은 0.4 mol%로 결정하였다.

$CuCl$ 미세결정의 석출온도를 낮추기 위하여 borosilicate 유리를 기지유리로 사용한 경우의 TEOS, TMB, 에탄올, 증류수의 몰비는 0.8:0.2:4:4였으며 silica 유리와 마찬가지로 $CuCl$ 은 0.4 mol%를 첨가하였다. Alkoxide: HCl:HF의 몰비는 1:0.012:0.06으로 결정하였다.

안정한 솔을 플라스틱 용기(Petri dish)에 넣고 10°C 이하로 유지시킨 냉장고에서 1-2주일동안 건조하여 젤을 제조하였다. 젤이 형성된 후 50°C로 유지시킨 오븐에 넣고 3-4일 방치하여 용매를 모두 증발시켰다.

제조된 젤의 치밀화 거동을 알아보기 위하여 TMA(Rigaku, Model No.881H) 분석을 하였다. 승온속도는 1°C/min이었고, 표준시편으로 석영유리를 사용하였다.

젤의 수축이 완료되면, 로에 넣고, 1°C/min의 속도로 원하는 온도까지 올린 다음 유지시간을 달리하여 열처리 하였다. 유지시간은 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64시간으로

결정하였으며, 유지시간이 끝나면 바로 공기 중에 꺼내어 냉각시켰다.

2.2. 유리의 특성조사

열처리한 시편의 CuCl 미세결정 석출여부를 확인하기 위하여 UV/VIS spectrophotometer(PERKIN ELMER Lambda 16)로 상온에서의 광흡수율을 측정하였다. 이 때 두께가 두꺼울 경우 유리의 투과도가 너무 낮아 측정한계를 벗어나므로 0.1-0.4 mm 정도의 두께로 시편을 준비하였다.

CuCl 미세결정에 의한 resonance 피크의 뚜렷한 관찰을 위해 저온(77K)에서의 광흡수율을 측정하였다. CuCl 미세결정에 의한 $Z_{1,2}$ 및 Z_3 exciton 피크를 관찰하였으며, 중첩되어 나타나는 $Z_{1,2}$ 와 Z_3 exciton 피크를 분리하여 Z_3 exciton 피크의 위치로부터 CuCl 미세결정의 평균반경을 계산하였다.

고온에서의 반도체 성분 휘발정도를 조사하기 위하여 시편을 HF에 녹여 AAS(Perkin-Elmer, Model 5000, USA)를 이용하여 Cu에 대한 조성분석을 하였다.

CuCl 미세결정의 석출형태를 관찰하기 위하여 TEM(HITACHI, H-9000NAR, 가속전압 300 kV) 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 젤의 열적 특성

Fig. 2(a)에 silica 젤의 온도에 따른 수축률을 나타내었다. 1.2% HCl을 촉매로 사용한 젤은 약 200°C부터 수축이 일어나기 시작해서 700°C 이상의 온도까지 지속적으로 치밀화가 진행되다가 750°C 정도의 온도부터는 수축이 거의 일어나지 않는 것을 볼 수 있다. 따라서 치밀화 온도 근처인 700°C와 800°C로 열처리 온도를 결정하여, CuCl 미세결정의 석출여부를 광흡수율 측정으로부터 조사하였다. HF를 촉매로 첨가하였을 경우 치밀화 온도는 800°C 이상이 되는 것을 관찰할 수 있었는데 기지유리의 치밀화를 위한 열처리 온도가 너무 높아지므로 더 이상의 실험을 진행시키지 않았다.

Fig. 2(b)에 borosilicate 젤의 온도에 따른 수축률을 나타내었다. 1.2% HCl을 촉매로 사용한 경우와 1.2% HCl과 6% HF를 첨가한 경우는 거의 비슷한 열적거동을 보이는데 저온에서는 서서히 수축하다가 650°C 부근에서 급격하게 수축하는 것을 볼 수 있다.

솔-젤법에서의 CuCl 미세결정의 석출은 젤의 치밀화와 밀접한 관련이 있을 것으로 예상되며 TMA 결과로부터 borosilicate 조성의 기지유리가 더 낮은 CuCl 미세결정 석출온도를 나타낼 것으로 예상된다. 이를 확인하기

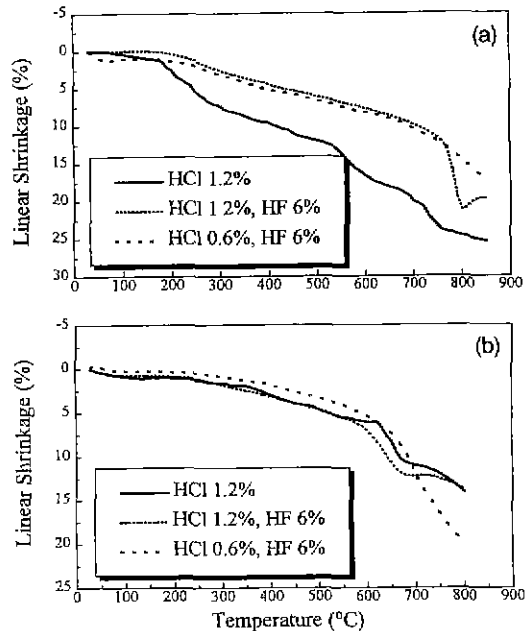


Fig. 2. Linear shrinkage of (a) silica gel and (b) borosilicate gel.

위해 열처리 온도를 500°C에서 800°C까지 변화시켜 CuCl의 석출여부를 조사하였다.

3.2. 유리의 광학적 특성

3.2.1. HCl을 촉매로 사용하여 제조한 유리의 상온 광흡수 특성

제조한 유리에서 CuCl 미세결정의 존재를 확인하기 위해 상온에서의 광흡수율을 측정하였다. TMA 측정결과로부터 치밀화온도보다 낮은 700°C와 치밀화온도보다 높은 800°C에서 열처리한 silica 유리의 상온 광흡수율 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. 700°C에서 열처리한 경우 CuCl 미세결정에 의한 흡수피크가 발견되지 않았으나 800°C에서 열처리한 경우 366 nm에서 CuCl의 $Z_{1,2}$ exciton의 흡수피크가 관찰되었고, 377 nm 근처에서 CuCl의 Z_3 exciton의 흡수피크가 shoulder 형태로 관찰되었다. 이로부터 CuCl 미세결정의 석출은 젤의 치밀화와 관련이 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 800°C에서 열처리한 silica 유리의 열처리 시간에 따른 UV spectra 결과이다. 열처리 시간이 증가할수록 $Z_{1,2}$ exciton에 의한 흡수피크의 모양은 sharp해 지는 것을 관찰할 수 있었으나, 그 위치는 거의 변화하지 않았다. 여기서 피크의 위치가 단파장이라는 것은 CuCl 미세결정의 크기가 작다는 것을, 장파장쪽으로 이동한다는 것은 CuCl 미세결정의 크기가 증가한다는 것을 의미한다.¹⁰⁾ 상온 광흡수율 측정결과로부터 CuCl 미세결정의

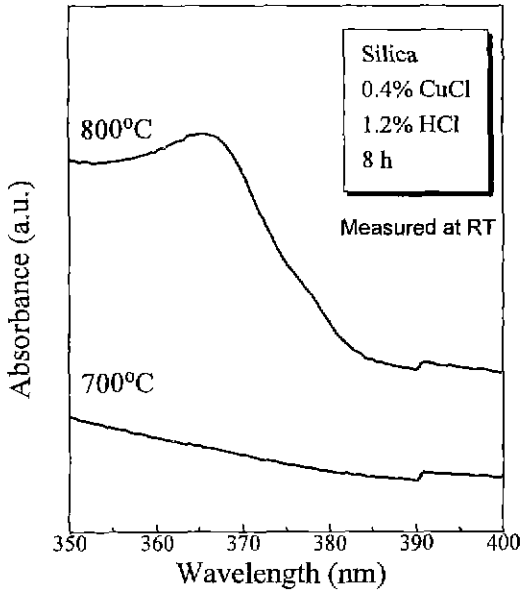


Fig. 3. UV absorption spectra of CuCl-doped silica glass according to annealing temperature.

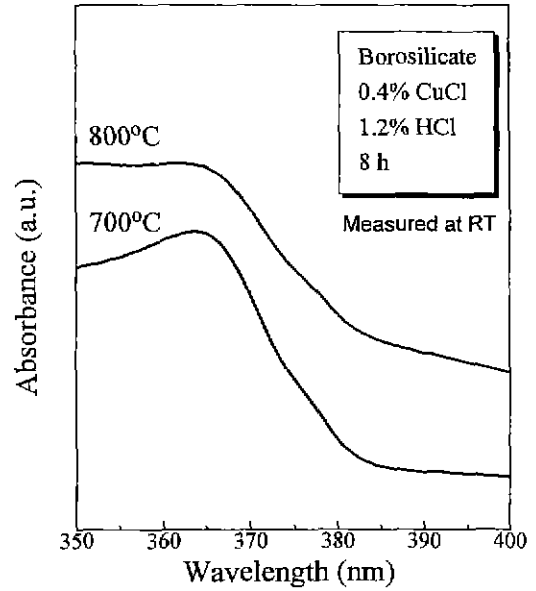


Fig. 5. UV absorption spectra of CuCl-doped borosilicate glass according to annealing temperature.

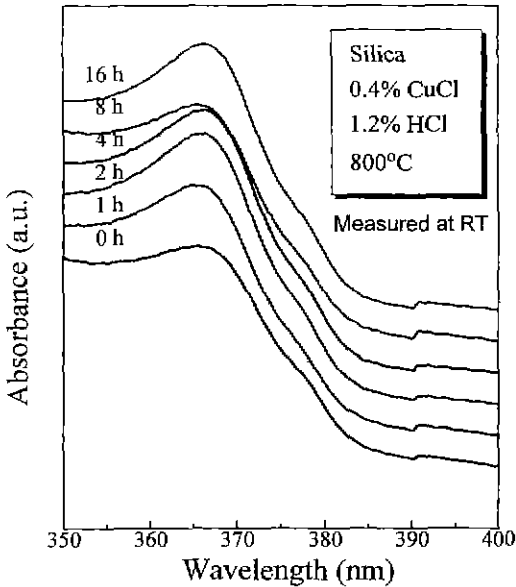


Fig. 4. UV absorption spectra of CuCl-doped silica glass according to time.

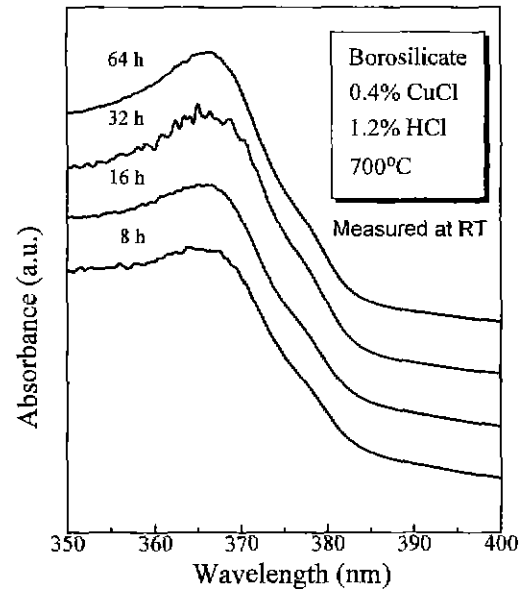


Fig. 6. UV absorption spectra of CuCl-doped borosilicate glass according to annealing time.

흡수피크 위치가 거의 변화하지 않았기 때문에 저온 광 흡수율을 측정하지 않았다.

Fig. 5는 borosilicate 유리의 열처리 온도에 따른 UV spectra 결과이다. Silica 유리와는 달리 700°C에서 열처리한 시편에서 CuCl에 의한 흡수피크가 관찰되었는데 흡

수피크의 위치는 silica 유리와 거의 같음을 알 수 있었다. Fig. 6은 700°C에서 열처리한 borosilicate 유리의 열처리 시간에 따른 UV spectra 결과이다. 열처리 시간이 증가함에 따라 흡수피크의 모양이 sharp해지지만 silica 유리에서와 마찬가지로 피크의 위치는 거의 변화하지 않는

것을 관찰할 수 있었다.

3.2.2. HF를 촉매로 첨가하여 제조한 borosilicate 유리의 상온 광흡수 특성

HCl 촉매를 사용하여 겔을 제조하는 경우 겔의 형성과 건조에 걸리는 시간이 아주 길어지고 겔의 모양이 많이 휘어지는 것이 관찰되었다. 공정시간을 줄이고 겔이 휘어지는 문제를 개선시키며 열처리 과정에서 발생하는 겔의 bloating현상을 방지하기 위하여 HF를 촉매로 첨가하여 겔을 제조하였다. Fig. 7(a)는 1.2% HCl과 6% HF를 촉매로 사용한 borosilicate 겔을 2시간동안 열처리한 시편의 열처리 온도에 따른 UV spectra 결과이다. 500°C에서 열처리한 경우 CuCl 미세결정에 의한 흡수피크가 발견되지 않았으나 600°C이상의 온도에서 열처리한 경우 CuCl 미세결정의 흡수피크가 관찰되었다. 600°C에서 열처리한 경우 $Z_{1,2}$ exciton의 위치는 약 360 nm이며 700°C이상에서 열처리한 경우에 비해 단파장쪽으로 치우쳐 있다. 그리고 700°C와 800°C의 결과는 별다른 차이를 보여주지 않고 있다.

Fig. 7(b)는 32시간 동안 열처리한 borosilicate 유리의 열처리 온도에 따른 UV spectra 결과이다. Fig. 7(a)와 비슷한 결과를 나타냈으며 600°C에서 열처리한 경우, 열처리시간이 2시간에서 32시간으로 증가함에 따라 CuCl 미세결정에 의한 흡수피크의 위치가 장파장쪽으로 많이 이동한 것을 알 수 있다.

이상의 상온 TMA결과와 광흡수를 측정결과를 보면 겔이 급격하게 수축하는 온도부근에서 CuCl 미세결정에 의한 흡수피크가 관찰된 것을 볼 수 있다. Silica 유리의 경우 800°C정도의 온도에서, borosilicate 유리의 경우 600°C정도의 온도에서 CuCl의 흡수피크가 관찰이 되었

는데, 이는 CuCl이 겔상태에서는 이온상태로 기공표면에 분포되어 있다가 온도가 상승할 때 겔이 수축하면서 이온간의 거리가 가까워져 분자상태로 바뀌고, 더욱 수축이 많이 일어나게 되면 분자가 모여 결정상이 되기 때 문이라고 생각된다.

3.2.3. 저온(77K) 광흡수 특성

Fig. 8은 700°C에서 32시간동안 열처리한 borosilicate 유리의 상온 및 저온에서의 흡수곡선이다. 상온에서의 결과와 달리 저온에서는 $Z_{1,2}$ 와 Z_3 exciton 흡수피크가 확실하게 분리되어 나타난 것을 볼 수 있다. 이는 상온에서 열진동에 의하여 Z_3 exciton 흡수피크가 $Z_{1,2}$ exciton 흡수피크에 묻혀 있다가 온도가 낮아지면서 열진동이 작아져 뚜렷한 피크로 보이게 되는 것이다. 상온에서의 흡수피크 위치와 저온에서의 흡수피크 위치는 약 3 nm정도 차이가 나는데 이는 CuCl이 온도가 내려가면서 에너지 간격이 좁아졌기 때문이다.²⁰⁾ Bulk 상태의 CuCl의 Z_3 exciton 흡수피크 위치는 77K에서 384.7 nm로 알려져 있으며 CuCl 미세결정의 크기가 작아질수록 단파장쪽으로 이동한다. CuCl 미세결정의 평균반경은 다음의 식으로부터 계산하였다.²¹⁾

$$R = 0.103 \left(\frac{1}{\lambda_{QD}} - \frac{1}{\lambda_{Bulk}} \right)^{-\frac{1}{2}} (\text{\AA})$$

여기서 R은 CuCl 미세결정의 평균반경이고, λ_{QD} 는 CuCl 미세결정에서의 Z_3 exciton 흡수피크위치, 그리고 Bulk는 CuCl bulk 상태에서의 Z_3 exciton 흡수피크위치이다

Fig. 9는 borosilicate 유리의 열처리 온도에 따른 저온에서의 흡수곡선이다. 열처리 온도가 증가함에도 불

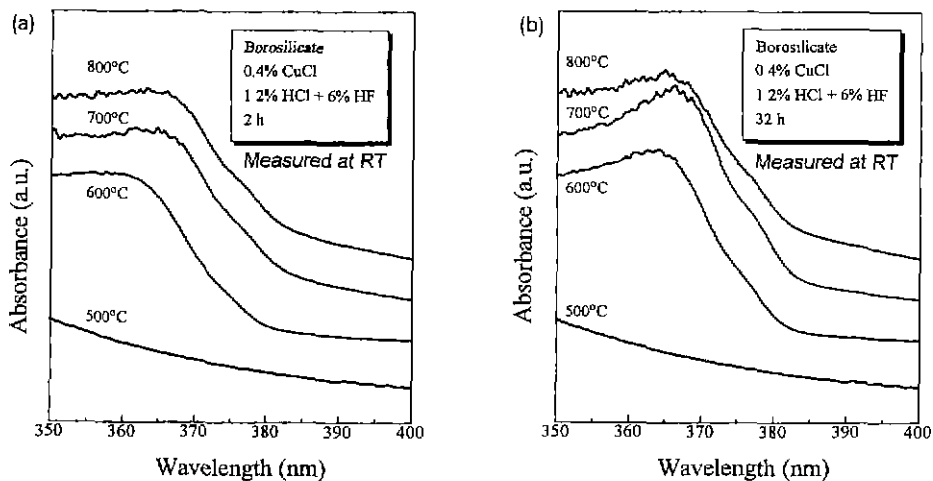


Fig. 7. UV absorption spectra of CuCl-doped borosilicate glass according to annealing temperature ; annealed for (a) 2 h and (b) 32 h.

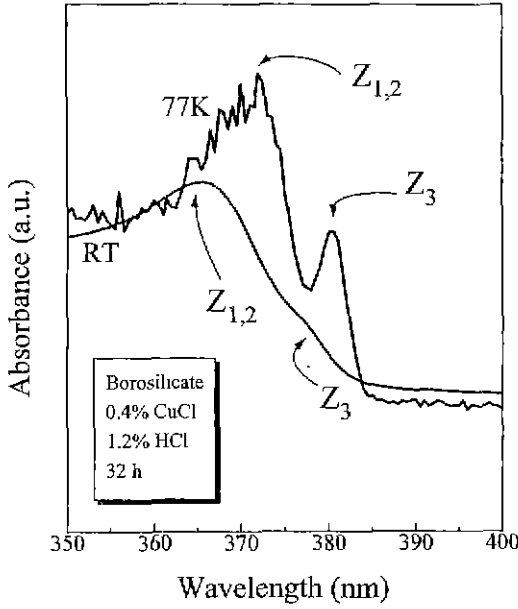


Fig. 8. UV absorption spectra of CuCl-doped borosilicate glass measured at RT and 77K.

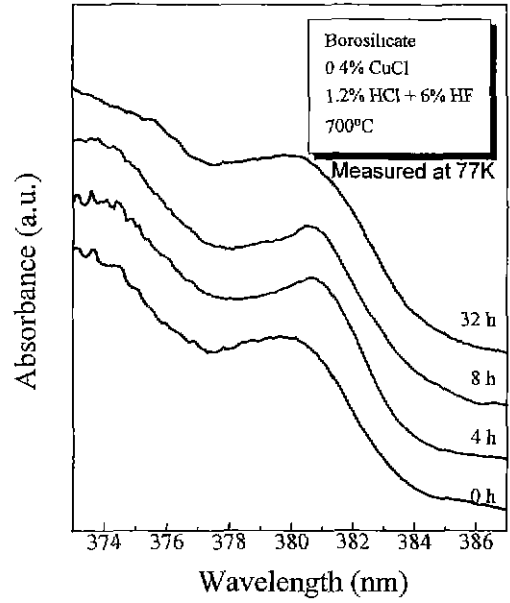


Fig. 10. UV absorption spectra of CuCl-doped borosilicate glass according to annealing time.

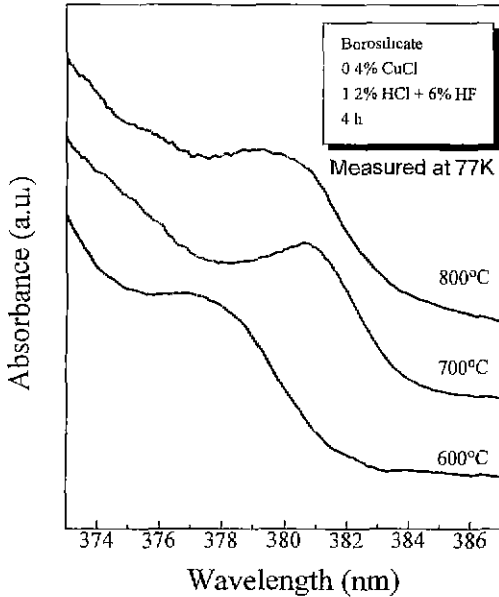


Fig. 9. UV absorption spectra of CuCl-doped borosilicate glass according to annealing temperature.

구하고 흡수피크의 위치가 약간 단파장쪽으로 이동한 것이 관찰되었다. 600°C에서 700°C까지는 흡수피크의 위치가 장파장쪽으로 이동하였지만 800°C에서는 다소 단파장쪽으로 이동한 것을 볼 수 있다. 이것은 800°C에서 열처리한 silica 유리에서는 볼 수 없는 현상이다.

Fig. 10에 700°C에서 열처리한 borosilicate 젤의 열처리 시간에 따른 저온에서의 흡수곡선을 나타내었다. 열처리 초기단계에서는 피크의 위치가 장파장쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있으나 열처리 시간이 너무 길면 오히려 단파장쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다.

Borosilicate 유리를 기지유리로 사용한 경우의 Z_2 exciton 피크의 위치로부터 계산한 CuCl 미세결정의 열처리 온도 및 시간에 따른 평균반경을 Fig. 11에 나타내었다. 600°C에서는 열처리 시간이 증가함에 따라 CuCl 미세결정의 평균반경이 점차 증가하는 경향을 보이지만 700°C에서는 4시간을 초과하면 CuCl 미세결정의 평균반경이 약간 감소하며 800°C에서는 거의 일정해지는 것을 볼 수 있다.

용융 및 재석출법으로 제조한 경우 및 Nogami¹²⁾가 솔-겔법에 의해 제조한 경우에서는 확산에 의한 성장에서 일반적으로 나타나는 $t^{1/3}$ 에 비례하는 CuCl 미세결정의 성장이 관찰되는데 반해 본 연구에서는 위와 같이 다른 결과를 보였다. 용융 및 재석출법의 경우 유리를 용융시키고 냉각시키는 과정에서 CuCl의 용해도차이에 의해 CuCl 미세결정의 핵이 생성되고, 기지유리의 점도가 낮아지는(이온의 확산이 잘 일어나는) 온도인 유리전이 온도 이상의 온도에서 미세결정의 석출이 일어난다고 알려져 있다.¹²⁾ 그러나 솔-겔법의 경우에는 고온공정이 없기 때문에 이온의 확산이나 이동이 가능한 경우는 젤이 형성될 때와 젤이 치밀화될 때이다. 젤이 형성되면서

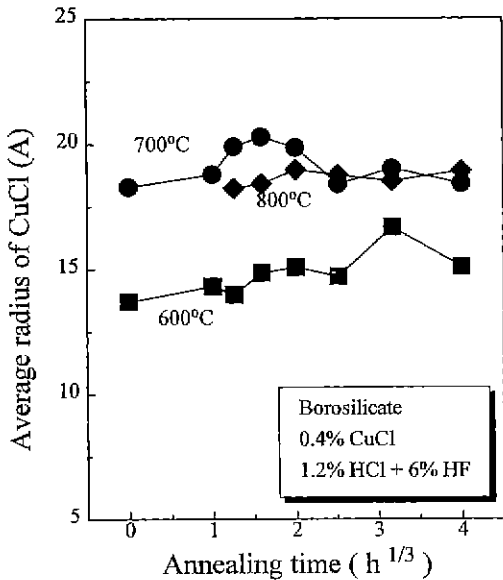


Fig. 11. Average radius of CuCl nanocrystallites in borosilicate glass according to annealing temperature and time.

젤 망목의 표면부근에 반도체 성분이온들이 분포하게 되고 그 이온들이 젤의 치밀화가 일어나면서 기공안에 갇히게 되면서 CuCl 미세결정이 형성된다고 생각된다. 이런 이유로 솔-젤법을 이용하면 silica의 경우에는 유리전이온도가 1000°C이상임에도 불구하고 800°C의 비교적 낮은 온도에서 미세결정의 석출이 가능하며, 유리전이온도가 약 800°C정도로 예상되는 borosilicate에서는 600°C의 온도에서 석출이 가능하다고 생각된다. 또한 열처리시간을 증가시키더라도 치밀화가 끝난 상태에서는 유리전이온도이하이기 때문에 더 이상의 성장이 일어나지 않는 것이라고 유추할 수 있으며 이에 관련된 연구가 더 이루어져야 할 것이다.

Borosilicate 유리의 저온 팽창수를 결과로부터 일부 조건에서 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 CuCl 미세결정의 피크가 장파장쪽으로 이동하는 것이 보이다가, 어떤 한계에 도달하면 오히려 단파장쪽으로 이동하는 것이 관찰되었다. 이는 열처리 온도와 시간이 증가함에도 불구하고 CuCl 미세결정의 크기가 작아졌다는 것을 의미한다. 800°C정도의 온도에서 CuCl 미세결정의 표면부분이 기지유리와 반응하여 Cu²⁺이온을 형성하는 것으로 보이며 이와 같은 반응은 CuCl의 양을 감소시키는 역할을 해서 결과적으로 CuCl 미세결정의 크기가 작아졌다고 생각된다. 특히 silica 유리에서는 CuCl 미세결정 크기의 감소가 관찰되지 않는데 반해 silica 유리보다 화학적으로 약한 구조인 borosilicate 유리에서 CuCl 미

세결정 크기의 감소가 관찰되었으며, 열처리온도가 증가하거나 열처리시간이 증가할수록 유리의 색이 초록색으로 바뀌어 가는 것으로 미루어 볼 때 기지유리와 CuCl 미세결정간의 반응이 많아졌다고 생각할 수 있다.

3.3. 유리의 Cu 조성분석

Borosilicate 유리에서의 반도체성분의 휘발정도를 조사하기 위해 800°C에서 0시간과 32시간 열처리하여 Cu의 함량을 AAS를 통해 측정하였다.

1.2% HCl과 6% HF를 촉매로 사용하여 제조한 borosilicate 유리의 Cu 함량은 800°C에서 0시간 열처리한 경우 0.457 mol%, 32시간 열처리한 경우 0.435 mol%를 나타내었다. 이 결과는 800°C에서 32시간 열처리하더라도 Cu성분이 거의 휘발되지 않았다는 것을 보여준다.

3.4. 유리의 TEM 분석

CuCl 미세결정의 석출형태를 관찰하기 위하여 TEM 분석을 하였다. HCl을 촉매로 사용하여 제조한 silica 유리에서의 CuCl 미세결정의 석출형태를 Fig. 12에 나타내었다. 비교적 고르게 CuCl 미세결정이 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있으며, 용융법에 의해 제조한 CuCl 미세결정과는 달리 불규칙한 모습을 볼 수 있다. 이는 젤의 불규



Fig. 12. TEM micrograph of CuCl-doped silica glass annealed at 800°C for 16 h.

칙한 모양의 기공이 치밀화 과정에서 소멸하면서 액체상태의 CuCl의 모양에 영향을 미쳤기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

TEOS와 TMB를 출발물질로 하여 CuCl 미세결정이 분산된 silica 및 borosilicate 유리를 제조하였으며, 열적 거동과 광학적 특성으로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 상온 광흡수를 측정 결과로부터 $Z_{1,2}$ exciton 피크와 shoulder로 관찰되는 Z_3 exciton 피크로부터 CuCl 미세결정이 유리매질내에 석출되었다는 것을 알 수 있었다. Borosilicate 유리나 silica 유리의 CuCl 미세결정 석출온도는 각각 600°C와 800°C정도로 나타났으며, TMA 결과와도 일치하였다.

2. 저온 광흡수를 측정 결과로부터 borosilicate 유리에서의 CuCl 미세결정의 평균반경은 열처리 온도가 700°C일 때 2 nm로 가장 큰 값을 나타내었으며 열처리 온도가 높고 열처리 시간이 증가해도 CuCl 미세결정의 크기는 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다.

3. TEM으로 관찰한 silica 유리에 분산된 CuCl 미세결정의 석출형태로부터 불규칙한 모양의 CuCl 미세결정이 비교적 고르게 분산되어 있다는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. R. W. Boyd, "The Nonlinear Optical Susceptibility," Nonlinear Optics, Academic Press, 1 (1992).
2. E. M. Vogel, "Glasses as Nonlinear Photonic Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 719-724 (1989).
3. B. G. Potter, Jr and J. H. Simmons, "Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites," *Phys. Rev. B*, **37**(18), 10838-10845 (1988).
4. J. Kuczynski and J. K. Thomas, "Photophysical Properties of Cadmium Sulfide Deposited in Porous Vycor Glass," *J. Phys. Chem.*, **89**, 2720-2722 (1985).
5. H. Mathieu, T. Richard, J. All gre, P. Lefebvre, G. Arnaud, W. Granier, L. Boudes, J. L. Marc, A. Pradel and M. Ribes, "Quantum confinement effects of CdS nanocrystals in a sodium borosilicate glass prepared by the sol-gel process," *J. Appl. Phys.*, **77**(1), 287-293 (1995).
6. A. Othmani, J. C. Plenet, E. Bernstein, F. Paille, C. Bovier, J. Dumas, "Size distribution of CdS nanocrystal-doped silica xerogels," *J. Mater. Sci.*, **30**, 2425-2429 (1995).
7. M. Nogami, A. Kato and Y. Tanaka, "Sol-gel preparation of CdS, Sc_{1-x} solid solution microcrystal-doped glasses," *J. Mater. Sci.*, **28**, 4129-4133 (1993).
8. Y. Zhang, N. Raman, J. K. Bailey, C. J. Brinker and R. M. Crooks, "A New Sol-Gel Route for the Preparation of Nanometer-Scale Semiconductor Particles That Exhibit Quantum Optical Behavior," *J. Phys. Chem.*, **96**, 9098-9100 (1992).
9. Y. Masumoto, M. Yamazaki and H. Sugawara, "Optical nonlinearities of excitons in CuCl microcrystals," *Appl. Phys. Lett.*, **53**(16), 1527-1529 (1988).
10. 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).
11. W. T. Han, Y. K. Yoon, "Observation of two Z_3 exciton resonances in CuCl-doped non-linear optical glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **196**, 84-89 (1996).
12. J. A. Ruller, G. M. Williams, E. J. Friebele, "Characterization of CuCl Microcrystals in a Glassy Matrix," Ceramic Transaction Vol. 28, edited by Allan J. Bruce, *Am. Ceram. Soc.*, 499-505 (1992).
13. M. Nogami, Y. Q. Zhu, Y. Tohyama, K. Nagasaka, T. Tokizaki and A. Nakamura, "Preparation and Non-linear Optical Properties of Quantum-Sized CuCl-Doped Silica Glass by the Sol-Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 238-240 (1991).
14. H. Nasu, K. Tsuentomo, R. Shimizu, A. Kawabuchi, H. Kitayama and Y. Osaka, "CuCl microcrystallite-doped SiO₂ glass thin films prepared by RF-sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(4B), L764 (1991).
15. G. Li, M. Nogami and Y. Abe, "Preparation by a Sol-Gel Process of Borosilicate Glasses Containing Microcrystals of Tellurium and Zinc Telluride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(11), 2885-2888 (1994).
16. W. C. Banyai, N. Finlayson, C. T. Seaton, G. I. Stegeman, M. O'Neill, T. J. Cullen and C. N. Ironside, "Saturation of the nonlinear refractive-index change in a semiconductor-doped glass channel waveguide," *Appl. Phys. Lett.*, **54**(6), 481-483 (1989).
17. K. Naoe, L. G. Zimin and Y. Masumoto, "Persistent spectral hole burning in semiconductor nanocrystals," *Phys. Rev. B*, **50**(24), 18200-18210 (1994).
18. M. Nogami, "Semiconductor-Doped Sol-Gel Optics," SOL-GEL OPTICS, edited by Lisa C. Klein, Kluwer Academic Publishers, 329-344 (1994).
19. E. M. Rabinovich, D. M. Kroi, N. A. Kopylov and P. K. Gallagher, "Retention of Fluorine in Silica Gels and Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 1229-1232 (1989).
20. M. Cardona, "Optical Properties of the Silver and Cuprous Halides," *Phys. Rev.*, **129**(1), 69-78 (1963).
21. A. I. Ekimov, Al. L. Efros and A. A. Onushchenko, "Quantum size effect in semiconductor microcrystals," *Solid State Communications*, **56**(11), 921-924 (1985).