

다중벽 탄소 나노튜브 현탁액의 광 리미팅 특성

유효정 · 김석원[†]

울산대학교 물리학과

☉ 680-749 울산광역시 남구 무거2동 산 29번지

(2004년 2월 4일 받음, 2004년 8월 2일 수정본 받음)

광 리미터는 입사광의 세기가 커질때 투과율을 줄여서 눈과 센서를 보호하는 광소자이다. 최근에 높은 효율의 광 리미터 재료로 알려진 다중벽 탄소 나노튜브 분말을 증류수, 클로로포름, 에탄올, 에틸렌 글리콜과 같은 용매에 각각 섞어 현탁액을 만들고 실온에서 용매의 끓는점까지 온도를 변화시키면서 광 리미팅 효율의 변화를 관측하였다. 광원으로는 펄스폭이 6 ns이고 파장이 1064 nm인 Q-스위칭된 Nd:YAG 레이저 펄스를 사용하였다. 관측 결과, 다중벽 탄소 나노튜브 현탁액의 온도가 증가할수록 광 리미팅 효율이 나빠졌고 현탁액 용매의 끓는점, 점도 그리고 표면장력 값이 낮을수록 광 리미팅 효율이 좋아짐을 확인하였다.

주제어 : optical limiter, carbon nanotube, suspension, reverse saturable absorption, threshold fluence.

I. 서 론

오늘날 레이저는 밝고 결맞음성이 좋기 때문에 실험실뿐만 아니라 여러 산업체, 의료현장, 군사목적 등에 널리 사용되고 있다. 그러나 이런 장점에도 불구하고 눈과 광센서 등에 잠재적인 위협을 가하고 있어 광 리미터(optical limiter)의 개발이 필수적이다. 그래서 많은 공학자와 물리학자들이 광 리미터 개발에 관심을 기울이고 있으며 fullerenes, 유기금속(organometallics), carbon black suspensions(CBS), 반도체, 액정 등의 물질들이 나노크기일때 이미 가시광선 영역의 짧은 레이저 펄스에서 좋은 광 리미터 재료가 되는 것으로 알려져 있다.^[1] 광 리미터의 보다 폭넓은 응용을 위해 짧은 파장뿐만 아니라 긴 파장에서도 적용이 필요하다. 탄소 나노튜브는 1991년 Iijima에 의해 발견된 이후,^[2] 좋은 전기적, 역학적 특성과 구조 때문에 많은 관심의 대상이 되어 왔다.^[3] 최근에 탄소 나노튜브의 비선형 광학적 특성^[4-5]과 가시광 영역인 532 nm의 파장에서 광 리미팅 현상^[6]이 보고 되면서 좋은 광 리미터 재료로 지목되어 그 관심이 더욱 집중되고 있다.

광 리미터를 장시간 동안 레이저광에 노출시킬 경우에는 온도가 상승하게 되어 그 효율에 큰 변화가 발생하리라 예상할 수 있지만 이에 대한 고찰과 연구는 아직까지 없었다. 또한 국내에서 탄소 나노튜브의 제조, 구조 그리고 전기적 특성에 관한 연구는 활발히 이루어지고 있는데 반해서 상대적으로 비선형 광학적 특성과 열적 특성에 대한 연구는 거의 전무하다. 따라서 본 논문에서는 광 리미터 제작을 목적으로 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotube) 현탁액(suspension) 용매의 종류와 온도를 달리하면서 파장 1064 nm이고 펄스폭이 6 ns인 Nd:YAG 레이저를 사용하여 광 리

미터 현상과 비선형 광학적 특성을 관측하였다.

II. 이 론

광 리미터란 높은 세기를 가진 레이저 광의 투과도를 줄여서 눈과 광 검출기를 효과적으로 보호하기 위한 소자이다. 이상적인 광 리미터의 특성은 그림 1과 같이 fluence의 문턱값 아래의 입사광 세기에서는 선형적인 투과율 변화를 보이고 그 위에서는 비선형적 투과율을 보이는 것이다. 즉, 투과된 광의 세기가 일정하게 정체(포화) 된다.^[7]

여기서 fluence는 레이저 광 초점의 단면적에 대한 에너지 비(J/cm²)이다. 초점의 단면적은 아래 식 (1)으로 표현되는 초점의 지름으로 구할 수 있다.

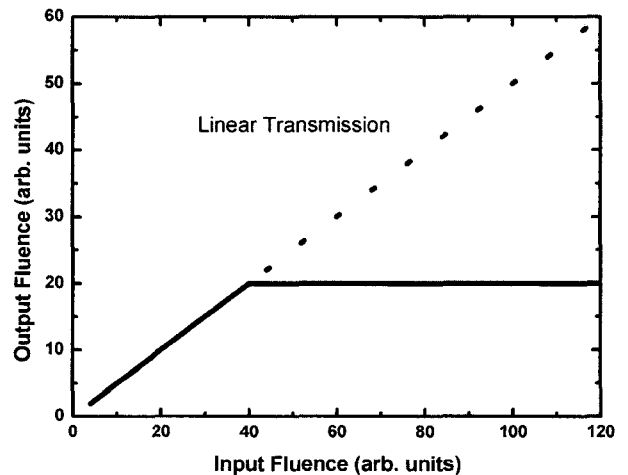


그림 1. 이상적인 광 리미터 특성.

[†]E-mail: sokkim@ulsan.ac.kr

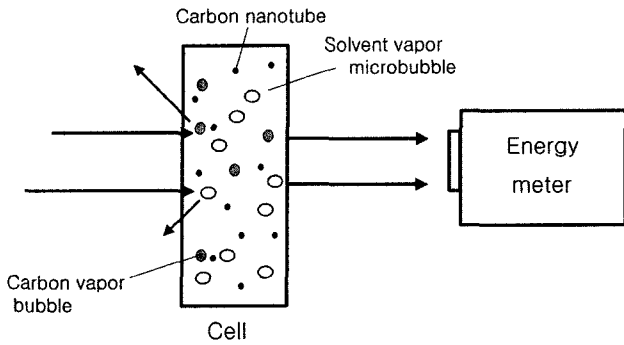


그림 2. 용매의 기포 성장과 탄소 나노튜브의 승화에 의한 비선형 산란.

$$2r = \frac{4f\lambda}{\pi d_0} \quad (1)$$

여기서 r 은 초점의 반지름이고 f 는 렌즈의 초점 거리, λ 는 레이저 빔의 파장, d_0 은 레이저 빔의 지름이다.^[8] Fluence 문턱값이란, 낮은 입사광 fluence에 비해 투과율이 절반으로 줄어들 때의 입사광의 fluence를 말한다.^[6]

광 리미터 특성은 일반적으로 시료의 비선형 흡수와 비선형 산란현상으로 설명하며^[9] 본 연구에서 사용된 탄소나노튜브 현탁액의 경우엔 후자의 영향이 더 큰 것으로 알려져 있다.

비선형 산란을 일으키는 원인은 그림 2와 같이 2가지로 요약할 수 있다.

첫 번째 원인은 레이저 빔을 흡수한 탄소 나노튜브가 열을 용매로 전달 할 때 용매가 열을 받아 증기가 되면서 기포를 형성하기 때문이고 두 번째 원인은 강한 레이저 빔을 흡수한 탄소 나노튜브가 승화되면서 탄소 증기 기포를 형성되기 때문이다. 이렇게 형성된 용매와 탄소 증기 기포들 때문에 레이저 빔의 세기가 세어질수록 입자와 용매 사이의 열전달이 커져 산란이 증가하여 상대적으로 투과는 작아진다. 하지만 수십 mJ/cm^2 이하의 약한 fluence에서는 이러한 현상을 볼 수 없다. 입사광 세기가 아주 약할 때는 용매가 기포를 형성하는 시간과 탄소가 승화되는 시간이 매우 느리기 때문에 비선형 산란이 일어나지 않는다. 즉, 기포가 형성되기도 전에 레이저 빔이 지나가기 때문이다. 반면에 수백 mJ/cm^2 이상의 강한 fluence에서는 기포의 형성과 탄소의 승화가 빨리 일어나기 때문에 산란이 크게 일어나 투과되는 빔의 세기는 작아진다.^[10]

III. 실험

3.1. 시료 제작

우리는 상용 다중벽 탄소 나노튜브를 구입하여 현탁액을 만들어 시료로 사용하였다. 다중벽 탄소 나노튜브는 주식회사 나노텍의 제품으로 생성방법은 CVD, 순도는 95%이고 나노튜브의 길이는 10 ~ 50 μm , 지름은 15 ~ 30 nm이다. 이 다중벽 탄소 나노튜브는 구입시 bundle을 이루고 있기 때문

에 이것을 개개의 나노튜브로 풀어주기 위해서 탄소 나노튜브 소량을 용매(20 ml)에 넣고 초음파 세척기에서 5시간정도 분쇄시켰다. 다중벽 탄소 나노튜브는 용매마다 섞이는 정도가 다르다. 잘 섞이지 않는 증류수나 클로로포름에서는 표 1과 같이 계면활성제를 넣어서 더 균일하게 섞이게 하였다.

이 현탁액을 μm 단위 거름종이에 통과시켜 아직 분해되지 않은 bundle을 걸러주고 12시간동안 그대로 두어 용액을 안정화 시켜준다. 이렇게 제작된 현탁액들을 각각 10 mm 정사각형 quartz cell에 주입하여 분광광도계로 파장 300 nm에서 1100 nm 까지 투과율을 측정했다. 이때 우리는 광원으로 사용하는 Nd:YAG 레이저 파장인 1064 nm에서 현탁액들의 투과율이 70%가 되도록 농도를 맞추어 주었다. 제작된 각 시료들의 선형 투과율은 그림 3의 그래프와 같다.

3.2. 광 리미팅 특성 측정

실험 장치는 그림 4와 같이 구성하였다.

광원으로는 펄스폭이 6 ns 인 Q - swich된 Nd : YAG 레이저 펄스를 사용했다. 레이저 빔은 매우 강한 세기를 가진다. 하지만 실험에서는 약한 세기를 가진 빔이 필요하다. 그래서 깨끗한 slide glass를 여러 장을 이용하여 레이저 빔을 다중 반사시키고 그 반사시킨 약한 빔을 광원으로 사용하였다. 이 반사된 레이저 빔을 현탁액이 담긴 셀의 중심에 집중시키기 위해 초점거리가 15 cm인 볼록렌즈를 사용했고 셀 뒤에는 초점거리가 -10 cm인 오목렌즈를 놓아서 빔을 발산시켜서

표 1. 다중벽 탄소 나노튜브 현탁액 시료

용 매	계면 활성제	선형 투과율
증류수	Triton X 100	70%
클로로포름	Sorbitan tioletate	70%
에탄올	-	70%
에틸렌 글리콜	-	70%

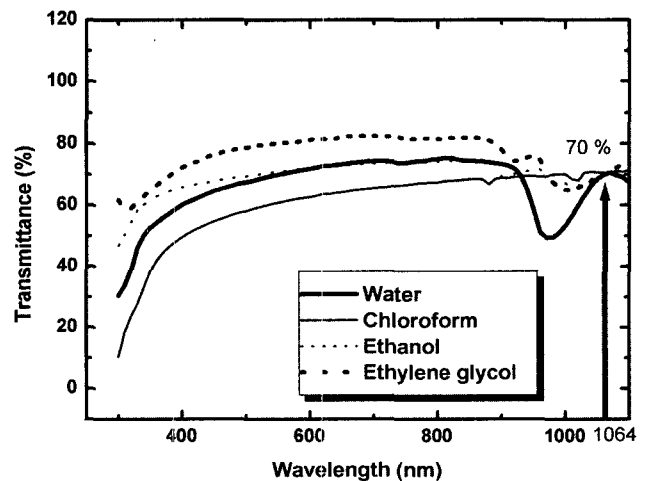


그림 3. 용매에 따른 다중벽 탄소 나노튜브 현탁액의 선형 투과 스펙트럼.

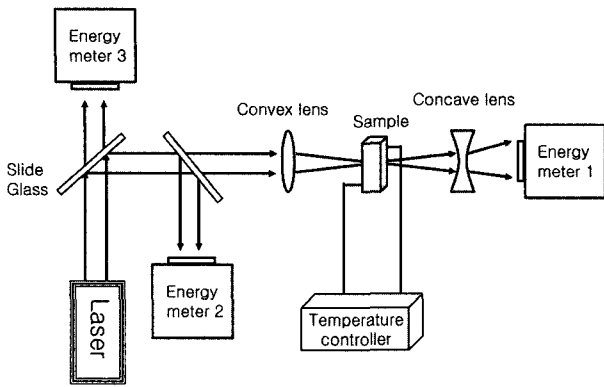


그림 4. 광 리미터 실험 장치도

실험 장치의 정렬을 쉽게 하였다. 입사광과 투과광의 fluence는 0.2 μJ ~ 2 mJ 범위를 측정할 수 있는 에너지 측정기로 측정하였다.

IV. 실험 결과 및 토의

그림 5의 곡선들은 입사광의 fluence가 증가함에 따라 변하는 다중벽 탄소 나노튜브 현탁액의 투과율을 보여준다.

투과율 변화는 용매의 종류에 따라 차이를 보이는데 클로로포름을 용매로 사용한 현탁액은 입사 fluence가 0.029 J/cm²에서부터 투과율이 줄어들기 시작했으며 에탄올을 용매로 사용한 현탁액은 클로로포름을 용매로 사용한 경우보다 조금 큰 입사 fluence인 0.075 J/cm²에서 투과율이 줄어들기 시작했다. 증류수를 용매로 사용한 현탁액은 에탄올을 용매로 사

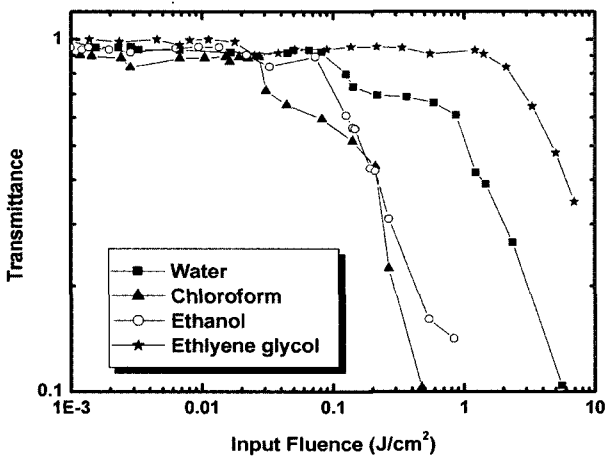


그림 5. 다중벽 탄소 나노튜브 현탁액들의 입사 fluence에 대한 투과율 변화.

표 2. 시료들의 fluence 문턱값

용 매	증류수	클로로포름	에탄올	에틸렌 글리콜
Fluence threshold	1.052(J/cm ²)	0.112(J/cm ²)	0.170(J/cm ²)	4.170(J/cm ²)

용한 현탁액과 같은 0.075 J/cm²에서 투과율이 줄어들기 시작했지만 입사 빔의 세기가 증가 할수록 투과율이 줄어드는 정도는 에탄올을 용매로 사용한 현탁액보다 작았다. 에틸렌 글리콜을 용매로 사용한 현탁액은 투과율이 줄어들기 시작하는 입사 fluence가 1.20 J/cm²로 큰 값을 가졌다. 표 2는 현탁액들의 fluence 문턱값을 나타낸 표이다.

투과율이 줄어들기 시작하는 입사 fluence의 값이 작을수록, 현탁액의 fluence 문턱값이 작을수록, 입사 빔 세기의 증가에 따른 투과율이 줄어드는 정도가 클수록 눈과 센서에 유해한 빔 세기를 더 빨리 효과적으로 줄여주기 때문에 광 리미팅 효율이 좋다고 할 수 있다. 이것으로부터 용매에 따른 광 리미팅 효율이 좋아지는 정도를 정리하면 클로로포름 > 에탄올 > 증류수 > 에틸렌 글리콜 순이다. 이렇게 용매에 따라 광 리미팅 효율의 차이가 나는 이유는 탄소 나노튜브의 비선형 흡수는 모든 용액에서 동일하나 흡수된 열이 탄소 나노튜브에서 용매로 열전달할 때 기포형성의 정도가 용매의 열역학적 물성에 따라 달라 비선형 산란의 정도가 달라지기 때문이다.^[11] 표 3은 각각 용매들의 열역학적 물성 중 대표적인 끓는점, 점도 및 표면장력 값이다.^[12]

표 3. 용매들의 열역학적 특성^[10,13]

용 매	끓는점 (°C)	점도 (cPs)	표면장력 (Nm ⁻¹)
증류수	100	1	73
클로로포름	61	0.1	27
에탄올	67	1.2	22
에틸렌 글리콜	197	15	48

끓는점이 낮으면 같은 열량을 가해도 빨리 가열되어 쉽게 기체 상태(기포)가 된다. 표면장력과 점도의 값은 용매분자들끼리의 인력이 얼마나 강하는가를 나타내는 정도이다. 표면장력과 점도의 수치가 낮으면 같은 열량을 가해도 쉽게 용액을 이루는 분자들끼리의 인력이 약해져 상태가 바뀌어 기체 상태(기포)가 된다.^[13] 그러므로 상대적으로 끓는점, 표면장력, 점도의 수치가 가장 작은 클로로포름이 광 리미팅 효율이 가장 좋고 이들 수치가 가장 큰 에틸렌 글리콜의 광 리미팅 효율이 가장 좋지 않다고 볼 수 있다.

그림 6은 증류수를 용매로 사용한 현탁액의 온도를 실온에서 끓는점까지 상승시키면서 투과율을 측정한 그래프이다.

증류수는 끓는점이 100°C이지만 현탁액 안에 다중벽 탄소 나노튜브와 계면활성제가 들어감으로 끓는점이 상당히 낮아져서 70°C가 넘어서면 용액이 위에서부터 아래로 서서히 불투명한 하얀색으로 변화하여 레이저 빔이 더 이상 투과를 할

수 없어 측정이 불가능했다. 그림 7을 보면 상온에서는 투과율이 0.075 J/cm²에서부터 감소하기 시작하는데 45°C에서는 0.075 J/cm², 60°C에서는 0.135 J/cm², 70°C에서는 0.65 J/cm²로 온도가 올라 갈수록 더 큰 입사 fluence에서 투과율의 감소가 시작된다. 또한 입사 빔 세기의 증가에 따른 투과율이 감소되는 정도가 점점 둔화되는 것을 볼 수 있다.

그림 7은 클로로포름을 용매로 사용한 현탁액의 투과도를 측정할 것이다. 클로로포름의 끓는점은 61.2°C이지만 이 현탁액은 탄소 나노튜브와 계면활성제가 들어가기 때문에 끓는점이 낮아져 55°C 이상은 측정할 수 없었다. 투과율이 감소하기 시작하는 입사 fluence의 값이 실온에서는 0.075 J/cm², 45°C에서는 0.04 J/cm², 55°C에서는 0.04 J/cm²로 온도가 증가할수록 더 큰 fluence를 가해주어야 투과율의 감소가 나타났다. 입사 fluence의 증가에 따른 투과율 감소의 정도는 실온과 45°C는 거의 비슷했지만 55°C에서는 확실히 둔화되는 것을 볼 수 있었다.

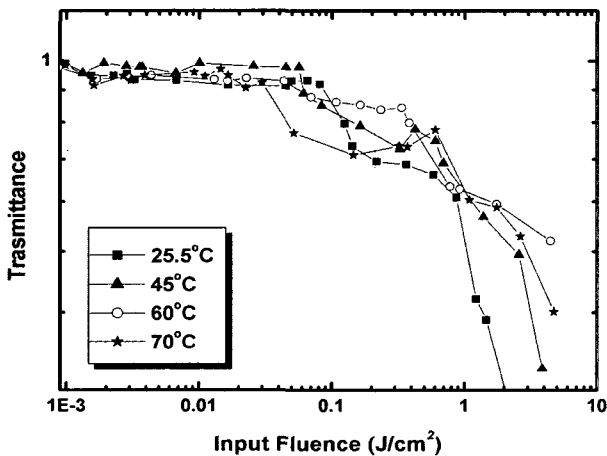


그림 6. 증류수를 용매로 사용했을 때 온도에 따른 다중벽 탄소 나노튜브의 투과율 변화.

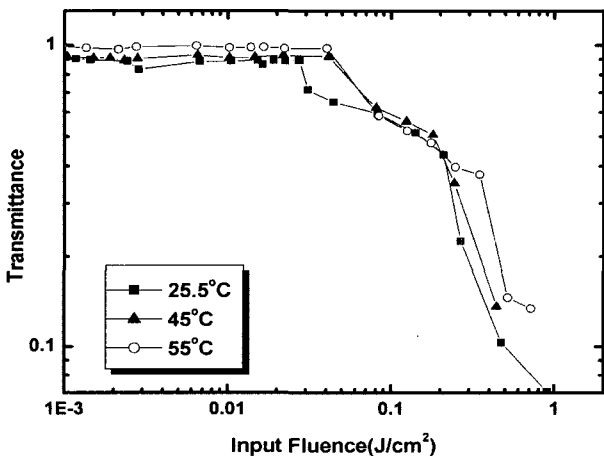


그림 7. 클로로포름을 용매로 사용했을 때 온도에 따른 다중벽 탄소 나노튜브의 투과율 변화.

그림 8은 에탄올을 용매로 사용한 현탁액의 측정결과이다. 에탄올의 끓는점은 67°C인데 이것 또한 탄소 나노튜브 들어갔기 때문에 60°C 이상에 온도는 측정할 수 없었다. 에탄올은 투과율이 감소하기 시작하는 입사 fluence 값의 차이는 크지 않지만 강한 fluence에서 투과율이 감소되는 정도는 크게 둔화되는 것을 볼 수 있다.

그림 9는 에틸렌 글리콜을 용매로 사용한 현탁액의 측정결과이다. 에틸렌 글리콜의 끓는점은 197°C으로 상당히 높다. 이 현탁액 또한 다중벽 탄소 나노튜브의 영향으로 120°C 이상에 온도에서 측정이 불가능했다. 에틸렌 글리콜에서는 온도에 따른 영향을 거의 볼 수 없다. 또한 120°C에서는 실온보다 더 좋은 광 리미팅 효율을 나타내었다. 이것은 용액에 온도가 증가하여 용액이 끓어서 기포가 형성되었기 때문으로 추정되어진다.

그림 6부터 그림 9까지의 그래프로부터 다중벽 탄소 나노튜브 현탁액의 온도가 증가하면 광 리미팅 효율이 나빠지는

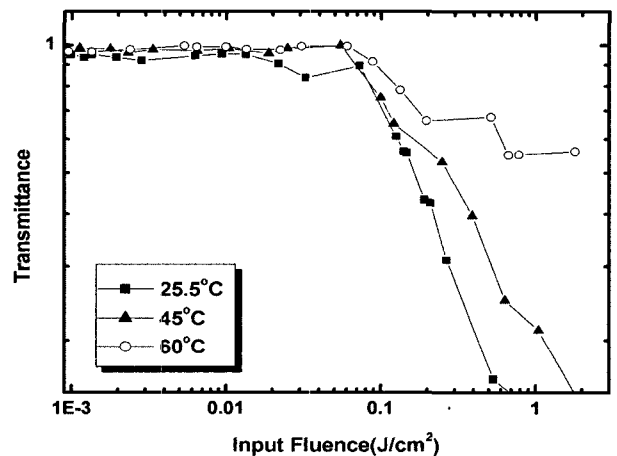


그림 8. 에탄올을 용매로 사용했을 때 온도에 따른 다중벽 탄소 나노튜브의 투과율 변화.

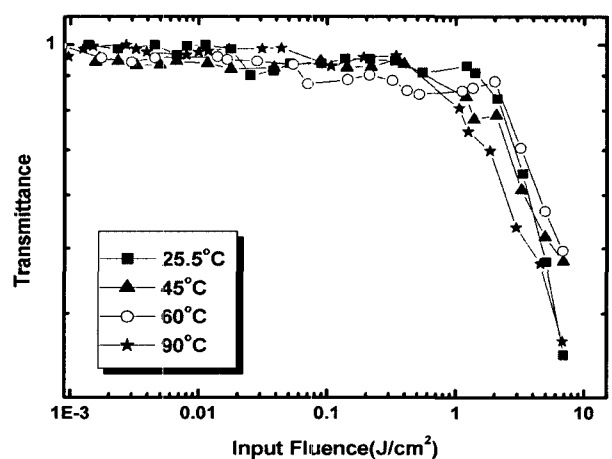


그림 9. 에틸렌 글리콜을 용매로 사용했을 때 온도에 따른 다중벽 탄소 나노튜브의 투과율 변화.

것을 확인하였다. 탄소 섬유는 선펡창 계수가 $-0.7 \sim -1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[14]로 음의 값을 가지므로 탄소 섬유에 열을 가하면 탄소 섬유는 수축한다. 탄소 나노튜브도 열을 가하면 수축하여 표면적이 줄어들어 실온일 때에 비해서 비선형 흡수가 적어진다. 비선형 흡수가 적으면 탄소입자와 용매사이의 열 교환도 적게 되어 기포가 적게 형성되므로 비선형 산란이 적어진다. 즉 현탁액의 온도가 높아지면 비선형 흡수와 비선형 산란이 적어져 상대적으로 투과가 많아져 광 리미터 효율이 떨어지는 것으로 해석되어진다.^[15]

V. 결 론

다중벽 탄소 나노튜브를 물, 클로로포름, 에탄올, 에틸렌 글리콜과 같은 용매에 섞어 현탁액을 만들어 실온에서 용매의 끓는점까지 온도를 변화시키면서 용매의 종류와 온도에 증가에 따른 광 리미팅 효율의 변화를 펄스폭이 6 ns이고 파장이 1064 nm인 Q-스위칭된 Nd:YAG 레이저 펄스를 사용하여 관측하였다. 먼저, 용액의 종류에 따른 다중벽 탄소 나노튜브 현탁액의 광 리미팅 효율은 용매의 열역학적 물성에 의존함을 확인하였다. 열과 관련된 물성은 끓는점, 점도, 표면장력 등을 들 수 있는데 이들의 값이 작을수록 용액이 빨리 기화되어 많은 기포를 형성하게 되어 그 때문에 비선형 산란이 커지고 상대적으로 투과는 작아져 광 리미팅 효율이 좋아졌다. 그러므로 좋은 광 리미팅 효율을 보이는 용매는 클로로포름, 에탄올, 물, 에틸렌 글리콜 순이다. 두 번째, 다중벽 탄소 나노튜브 현탁액의 온도증가에 대한 영향은 광 리미팅 효율에 큰 영향을 미침을 확인하였다. 이것은 다중벽 탄소 나노튜브 현탁액에 열이 가해지면 탄소 나노튜브가 수축하여 표면적이 작아지게 되고 이 때문에 비선형 흡수와 비선형 산란이 줄어서 상대적으로 투과율이 높아져서 광 리미터 효율이 떨어지기 때문인 것으로 생각된다. 그러므로 본 실험으로부터 광 리미터 제작시 용액 종류와 온도의 영향을 고려하는 것이 필수적이며 장시간 사용시 효율이 떨어짐을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국책연구개발 사업인 나노핵심기반 기술 개발사업(M1-0214-00-0130)의 지원에 의해서 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, et al., "Optical limiting properties of singlewall carbon nanotubes," *Opt. Commun.*, vol. 174, pp. 271-275, 2000.
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 345, pp. 56-58, 1991.
- [3] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physics of Carbon Nanotubes* (Academic Press, London, UK, 1998).
- [4] M. Sean, O'Flaherty, V. stephanie, et al., "Nonlinear optical response of multiwalled carbon-nanotube dispersions," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 20, no. 1, pp. 49-58, 2003.
- [5] L. Vivien, D. Riehl, J. F. Dolouis, et al., "Picosecond and nanosecond polychromatic pump-probe studies of bubble growth in carbon-nanotube suspensions," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 19, no. 2, pp. 208-214, 2002.
- [6] S. R. Mishra, H. S. Rawat, S. C. Mehendale, et al., "Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions," *Chem. Phys.*, vol. 317, pp. 510-514, 2000.
- [7] J. Riggs, *Optical Limiting Properties of Fullerenes and Related Material* (Clemson University Press, South Carolina, USA, 2001), pp. 1-4.
- [8] 장수, 조재홍, *응용 광학* (대웅출판사, 서울, 1999), pp. 384-386.
- [9] C. R. Giuliano, L. D. Hess, "Nonlinear absorption of light: optical saturation of electronic transitions in organic molecules with high intensity laser radiation," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-3, pp. 358-367, 1967.
- [10] L. Vivien, D. Riehl, E. Anglaret, et al., "Pump-probe experiments at 1064nm in singlewall carbon nanotube suspensions," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 36, no. 6, pp. 680-685, 2000.
- [11] L. Liu, S. Zhang, Y. Qin, et al., "Solvent effects of optical limiting properties of carbon nanotubes," *Synthetic Metals*, vol. 135, no. 136, pp. 853-854, 2003.
- [12] S. K. Tiwari, M. P. Joshi, M. Laghate, et al., "Role of host liquid in optical limiting in ink suspensions," *Optics & Laser Technology*, vol. 34, pp. 487-491, 2002.
- [13] L. Vivien, P. Lancon, D. Riehl, et al., "Carbon nanotubes for optical limiting," *Carbon*, vol. 40, pp. 1789-1797, 2002.
- [14] 김용암, "탄소체 복합재료," *물리학과 첨단기술*, 12권 3호, pp. 31-35, 2003.
- [15] X. Sun, Y. Xiong, P. Chen, et al., "Investigation of an optical limiting mechanism in multiwalled carbon nanotubes," *Appl. Opt.*, vol. 39, no. 12, pp. 1998-2001, 2000.

Optical Limiting Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube Suspensions

Hyojung Yu and Sok Won Kim[†]

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, KOREA

[†]*E-mail: sokkim@ulsan.ac.kr*

(Received February 4, 2004, Revised manuscript August 2, 2004)

The optical limiter is an optical component which reduces laser beam intensity for the protection of eyes and light sensors. Carbon nanotube is now known as a highly efficient optical limiting material. Optical limiting effect of the multi-walled carbon nanotube suspensions, in several kinds of solvents such as distilled water, chloroform, ethanol and ethylene glycol, were measured in the range from room temperature to near to the boiling points of the solvents. The pulsed Nd:YAG laser whose wavelength is 1064 nm and pulse duration is 6 ns was used as a light source. The experimental result shows that the limiting efficiency was reduced as the temperature increased, and the suspension which has lower boiling point, viscosity and surface tension has highest efficiency.

OCIS Codes : 120.6810. 160.4670. 160.6840. 190.4400. 290.5850.