

# 이중 이온 도핑된 유리 내부에서의 고출력 레이저에 의한 금속나노입자 형성

## Precipitation of metal nanoparticles inside co-doped glass using laser irradiation

이유리, 김연실, 최정현, 임기수, 손익부\*, 이인원\*

충북대학교 물리학과

\*고등 광 기술 연구소(APRI)

kslim@chungbuk.ac.kr

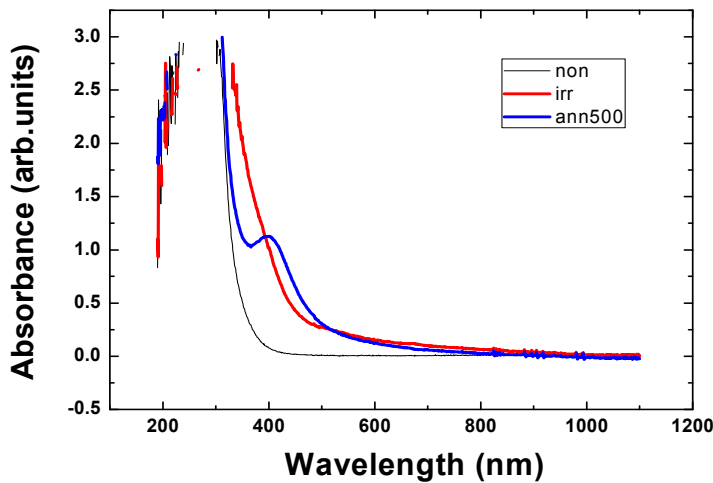
펄토초 레이저 조사에 의한 광 재료에 대한 미세 가공은 3차원 정보저장, 광도파로, 회절격자, 2차 조화파 발진 뿐 아니라 최근에는 유리내부에 금속 나노입자 형성 등의 연구도 활발히 진행되고 있다.<sup>(1)(2)</sup>  $B_2O_3-Na_2O-Al_2O_3$ 계의 유리에 (0.1 mol%Ag, 0.1mol%Ce), (0.1mol%Ag, 0.1mol%Mn), (0.1mol%Ag, 0.1mol%Au)와 같은 이중으로 도핑된 유리를 용융-냉각법으로 제조하고 근적외선 펄토초 레이저를 조사한 후 단계적 열처리를 하여 나노입자를 유리 내부에 형성하였다. 또한 0.1mol%Ag 시료 역시 제조하여 동일한 과정으로 나노입자 형성 정도를 비교하였다.

제조된 시료에 대해 표면으로부터 500  $\mu m$  깊이의 유리내부에 785 nm, 펄스 폭 180 fs, 반복율 1 kHz인 펄토초 레이저 빔을 micro objective를 사용하여 집속시켜 다광자 흡수가 되도록 하였다.<sup>(3)</sup> 고출력 레이저 펄스에 노출된 영역에서의 은 이온과 전도대 전자와의 결합으로 인해 형성된 중성원자와 열처리에 따른 이들의 이동과 결합에 의해 나노입자가 형성되게 된다.<sup>(4)</sup> 나노입자의 크기는 레이저 출력이나 어닐링 온도 등에 영향을 받지만 본 연구에서는 추가로 도핑된 이온들의 영향을 연구하였으며 어닐링은 100  $^{\circ}C$ 부터 500  $^{\circ}C$ 까지 50  $^{\circ}C$ 의 간격으로 열처리하였다. 입자의 크기는 표면플라스몬 밴드의 위치와 반치폭으로부터 추정하였고<sup>(5)</sup>, Ce 이 도핑된 시료에서 약 6 nm 로 가장 큰 입자를 얻을 수 있었고, Au, Mn 순으로 단일 Ag 이온 도핑된 시료보다 작은 나노입자를 얻을 수 있었다. 이에 대한 원인 분석을 color center 형성과 은이온의 환원 정도와 관련하여 논의하였고 각 시료에 대한 흡수, PL, PLE, 시분해 형광 측정 등으로 각 시료의 특성과 에너지 전달 현상등을 검토하였다.

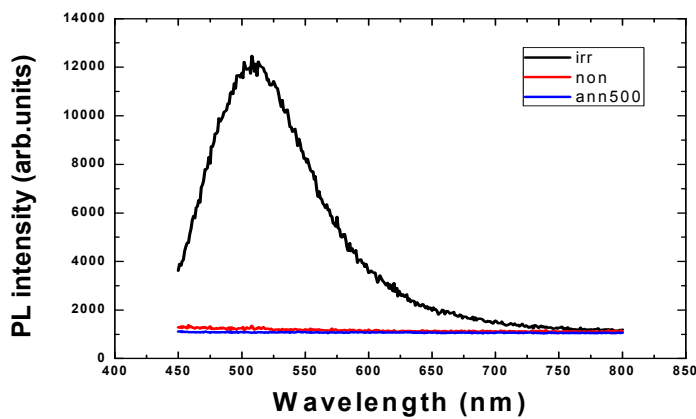
[그림 1]은 (Ag,Ce)시료에 대한 500  $^{\circ}C$ 에서의 annealing 과정 후 나타난 표면 플라스몬 흡수밴드 (Surface Plasmon Resonance)를 보여주고 있다. 이는 Ag+이온의 주변에 있는 연결되지 않은 oxygen의 hole trap center를 나타낸다. 500  $^{\circ}C$ 로 열처리를 했을 때 나타나는 Peak는 Ag의 표면 플라스몬 흡수밴드의 peak를 나타낸다.<sup>(6)</sup> 이 플라스몬 흡수 밴드를 통해 이론적인 방법으로 각각의 첨가된 이온이 다른 샘플별로 R값을 구하였다.

[그림 2]는 (Ag,Ce)시료에 대한 500  $^{\circ}C$ 에서의 annealing 과정 후 온도별로 PL을 측정하여 분석하고, 각 샘플이 온도에 따라 peak의 위치가 변함을 확인하였다. 또 PLE와 TR-PL도 함께 측정하여 각 샘플의 특성을 비교 분석하였다.

1. A. Podlipensky, J. Lange, G. Seifert, H. Graener, and I. Cravetchi, Opt. Lett. 28 (2003) 716.
2. H. Ditlbacher, J. R. Krenn, B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, Opt. Lett 25 (2003) 563
3. Bin Hua, Yasuhiko Shimotsuma, Masayuki Nishi, Kiyotaka Miura and Kazuyuki Hirao, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering Vol. 2, No. 1, 2007
4. Kyungsik JANG, Jongho SHIN, Ki-Soo LIM, Ik-Bu SHON, Journal of the korean physical society, 53 (2008) 0
5. D. Mangaiyarkarsai, K. Kamada, N. Saito, S. Ichikawa, T. Akai, K. Kadono, T. Yazawa, J. Non-crystalline solids, 351 (2005) 3156-3159
6. A. Bishay: J. Non-Cryst. Solids, 3, (1970) 54



[그림1] 0.1%Ag 와 0.1%Ce가 도핑된 시료의 레이저 조사 후 annealing 온도에 따른 흡수 스펙트럼



[그림2] 0.1%Ag 와 0.1%Ce가 도핑된 시료의 레이저 조사 후 annealing 온도에 따른 형광 스펙트럼