

CuCl 미립자가 분산된 비선형 광학유리의 제조와 비선형 광특성 : III. CuCl 반도체 미립자의 Bimodal 분포 특성과 온도에 따른 광흡수도

윤영권 · 한원택
한국생산기술연구원
(1997년 2월 5일 접수)

Preparation and Nonlinear Optical Properties of CuCl-doped Nonlinear Optical Glasses : III. Bimodal Distribution of CuCl Nanocrystals and Temperature Dependent Optical Absorption Spectra

Young Kwon Yoon and Won-Taek Han

Korea Institute of Industrial Technology
(Received February 5, 1997)

요 약

Alumino-borosilicate계 비선형 광학유리($30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$ (mole%))내에 분산되어있는 CuCl미립자가 bimodal분포 특성을 나타냄을 TEM관찰 및 저온 광흡수 특성 분석과 온도에 따른 광흡수 특성 분석을 통하여 연구하였다. TEM이미지에서 입경이 현저히 다른 두 가지 미립자의 존재를 확인하였으며, 저온 광흡수 spectra에서 Z_3 resonance peak의 분리 현상과, 온도에 따른 광흡수도 감소 구간에서의 변곡점으로부터 미립자의 bimodal분포 특성을 확인하였다.

ABSTRACT

The bimodal distribution of CuCl nano-crystals precipitated in alumino-borosilicate glass matrix ($30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$ (mole%)) was investigated by TEM and the temperature dependent optical spectroscopy. Two types of CuCl particles with different size were observed by TEM and it was confirmed by the splitting of Z_3 absorption peak at low temperature and the occurrence of deflection point in the optical spectra with temperature.

Key words : Bimodal distribution, CuCl doped glass, Z_3 absorption peak splitting, Temperature dependent optical spectroscopy, Phase separation of matrix glass.

1. 서 론

수 nm정도 크기의 반도체 미립자가 유리 내에 분산되어있는 반도체 미립자 분산 유리는 높은 비선형 광특성, 우수한 선형 광특성 및 뛰어난 성형 가공성을 가져 비선형 광학소자용 핵심 소재로의 응용이 크게 기대되는 재료이다.¹⁻⁴⁾ 이 재료의 제조는 고전적인 용융 및 재석출법, Sol-Gel법 및 기상법 등의 방법이 이용되며, 특히, 용융 및 재석출법은 기존의 cut-off filter제조에 상업적으로 이용되는 방법으로 간단하고 저렴할 뿐만 아니라 bulk형 재료의 제조가 용이하다는 장점이 있다.⁵⁾

용융 및 재석출법에 의한 미립자 분산 비선형 광학유

리는 먼저 반도체 성분이 과포화 상태로 용해되어있는 유리를 용융하여 얻은 후, 과포화된 성분을 열확산 처리하여 미립자를 석출시켜 제조한다. 이때 균질하게 과포화된 유리를 등온(isothermal) 열처리하여 석출되는 미립자의 입도분포는 석출된 입자가 Ostwald ripening이 일어나는 stage에서는 이론적으로 Lifshitz-Slezov분포를 따르는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ Lifshitz-Slezov 분포는 Gaussian분포와 유사한 bell형상 이며, Gaussian분포와 달리 극대점이 큰 입경쪽으로 치우친 비대칭형을 이룬다. 그러나 이론적 유도에서의 가정과는 달리 실제에는 매질유리가 불균질할 수 있고, 미립자 표면에서의 반응 속도 역시 석출에 영향을 미칠 수 있으므로, 실제로 석출

된 CuCl미립자의 입도분포는 Lifshitz-Slezov분포와 다를 수 있다.

본 연구에서는 석출된 미립자의 입도분포가 일반적인 bell형을 나타내지 않고, 쌍봉 나타등 모양의 Bimodal분포로 나타나는 CuCl분산 비선형 광학유리 시편에서의 미립자의 미세구조를 관찰하였다. 이와 같은 Bimodal입도분포는 등은 열처리에 따른 균질한 매질유리로부터의 열확산을 통한 CuCl미립자 석출 공정으로는 얻기 힘든 미세 구조로 CuCl분산 비선형 광학유리에서의 미립자 석출 기구에 대한 정보를 제공할 수 있을 것으로 생각된다. 뿐만 아니라 CuCl미립자 분산 비선형 광학유리의 주요한 특성인 비선형 광특성이 분산 미립자의 입도분포에 크게 영향받음을 고려할 때,^{6,8)} CuCl미립자의 Bimodal분포는 소자화 응용 측면에서도 매우 중요한 역할을 할 것으로 생각된다.

CuCl미립자의 Bimodal분포는 저온에서의 광흡수 특성 측정, 온도에 따른 광흡수 특성의 변화 측정, 그리고 투과 전자 현미경에 의한 미세구조 관찰 등을 통하여 관찰하였다. 또한 Bimodal분포의 공간적 분포 양상과 매질유리 조성 분포 양상을 비교하기 위하여 CuCl미립자 분산 비선형 광학유리 시편의 SEM미세구조도 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

먼저 매질유리($30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2(\text{mole}\%)$)를 reagent grade 이상의 Na_2CO_3 , CaCO_3 , H_3BO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, GeO_2 및 SiO_2 분말을 원료로 하여, 1500°C , 2 hr의 용융 공정으로 준비하였다. 준비된 유리를 알루미늄 jar에서 분쇄하여 얻은 유리 분말과 99.9% CuCl 분말을 CuCl이 2wt%가 되도록 칭량한 후 혼합하였다. 이때 Cu^{+2} 의 생성을 억제하기 위한 환원제로 설탕을 0.2wt%첨가하였다. 혼합 분말 ~30 g batch를 50cc백금도가니에 넣고 1500°C 에서 10 min 동안 용해 용융하였다. 유리 용융체를 냉각하여 CuCl성분이 용해된 유리를 제조한 후, 제조된 유리를 600°C , 10 hr 열처리하여 CuCl미립자가 분산된 비선형 광학유리 시편을 제조하였다.⁹⁾

2.2. 저온 광흡수 스펙트럼 측정

저온 광흡수 특성 측정을 위하여 CuCl미립자 분산 비선형 광학유리 시편을 절단 및 연마 공정을 통하여 양면 연마된 ~0.1 mm 두께의 판형으로 가공하였다. 자체 제작된 액체 질소 온도 관찰용 시편 지그를 이용하여, 시편 설치 전후의 투과광의 강도를 측정하여 저온 광흡수 특성을 분석하였다. 광원으로는 3rd Harmonic Nd-YAG laser pumped BBQ dye laser가 이용되었으며, 입

사 laser의 강도는 neutral density filter를 이용하여 $2\sim 104\text{ kW/cm}^2$ 로 변화시켜 주었다. 측정 파장 범위는 $370\sim 390\text{ nm}$ 로 하였고, 투과광 강도는 photo-diode를 이용하여 측정하였다.

2.3. 온도에 따른 광흡수도 측정

CuCl과 같은 반도체 재료는 band gap에너지에 해당하는 파장에서 큰 흡수를 나타내는 특성 흡수(characteristic absorption) 특성을 갖는다. 이러한 특성 흡수는 band구조에 기인하므로 반도체 재료가 용융되면 그 흡수 특성이 소거된다. 따라서 온도에 따른 광흡수도의 변화를 측정하면, 반도체 재료의 용융 현상을 관찰할 수 있다. 그런데 μm 이하 크기의 미립자는 용융점이 크기에 의존하므로 온도에 따른 광흡수도 변화는 미립자의 입도 분포에 대한 정보를 담고있을 것으로 여겨진다.^{10,11)} 따라서 분산 미립자의 bimodal 분포 특성을 분석하기 위하여 온도에 따른 광흡수도 변화를 측정하였다.

온도에 따른 광흡수도 측정계는 시편의 온도 조절을 위한 소형로가 첨가되는 것을 제외하고는 일반 광흡수도 측정계와 같은 원리로 구성되어 있다. 로내의 시편은 슬라이드상에 의하여 공급되는 일정한 전압의 전력에 의하여 약 450°C 까지 $\sim 300^\circ\text{C/hr}$ 의 속도로 가열된 후 냉으로 냉각되었다. 1000W 급 Xe-lamp(ILC, PSC-1000)에서 발생된 백색광을 입사광으로 이용하였고, 시편 투과 전후의 광 강도는 광 증폭 tube(photo-multiplier tube:Hamamatsu, R955)로 측정하였다. 광흡수도는 CuCl에 의한 흡수 peak가 나타나는 375 nm에서 측정하였다. 측정에 이용된 시편은 저온 광흡수 특성 측정에 이용된 시편과 동일한 시편을 이용하였다.

2.4. 미세구조 관찰

비선형 광학유리의 미세구조 및 매질유리의 상분리를 TEM 및 SEM으로 관찰하였다. Bulk형의 비선형 광학유리 시편을 mechanical thinning, ion milling 등의 공정을 통하여 박판 가공하여 준비된 시편을 가속전압 100kV의 조건에서 발생된 전자 beam을 이용하여 TEM(Philips 400T) 이미지를 관찰하였다. 또한 Bulk 비선형 광학유리 시편의 파단면을 1vol% HF용액으로 5초간 에칭한 면의 미세구조를 SEM(JSM-6400, JEOL) 분석 하였다.

3. 결 과

3.1. 저온 광흡수 스펙트럼

600°C 에서 10시간 동안 열처리된 $30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2(\text{mole}\%)$ 매질 유리 조성

의 CuCl분산 비선형 광학유리 시편으로부터 얻은 입사광의 강도에 따른 자은 광흡수 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 입사광의 강도가 증가함에 따라 시편의 광흡수도가 감소하는 absorption saturation현상을 관찰할 수 있었다.^{12,13} 강도의 증가에 따른 absorption saturation현상은 bulk CuCl의 광흡수 특성에서도 관찰되는 현상이다.

입사광의 강도가 6,810 kW/cm²로 클 때는 두개의 흡수 peak가 372 nm와 380 nm부근에서 관찰되었으나, 강도가 2,660 kW/cm²로 감소함에 따라 383 nm 근처에서 shoulder형의 peak가 관찰되기 시작하여, 입사광의 강도가 840 kW/cm²이하에서는 측정 파장 영역에서 완전한 3개의 흡수 peak가 관찰되었다. 즉 입사광의 강도가 감소함에 따라 382 nm에 위치하던 흡수 peak가 장파장쪽으로 이동하면서 동시에 peak splitting을 일으켜, 결국 입사광의 강도가 840 kW/cm²이하에서는 382 nm와 384 nm에 위치하는 두개의 peak로 완전히 분리하게 된다.

측정 파장 영역에서 CuCl이 갖는 특성 흡수는 Z_{1,2} 및 Z₃ excitons에 의한 흡수 뿐이다. 따라서 강도가 강한 입사광에서 관찰되는 두개의 흡수 peak는 Z_{1,2} 및 Z₃ excitons에 의한 흡수로 여겨지며, 이중 장파장 쪽에 위치한 Z₃ exciton에 의한 흡수가 입사광의 강도가 약해 짐에 따라 두개의 peak로 분리된 것이다. 입사 laser 광의 강도에 따른 분리된 Z₃ exciton peak는 본 연구에서 최초로 관찰된 것으로 단파장쪽으로부터 각각 Z_{3A} 및 Z_{3B}로 명명되었다. 이 Z₃ exciton peak의 분리는 CuCl입자의 특이한 분포 특성에 기인한다고 알려져 있다.¹⁴⁾

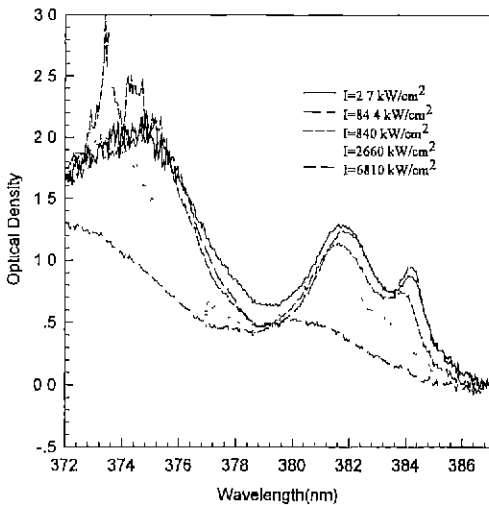


Fig. 1. Absorption spectra of the CuCl doped aluminoborosilicate glass with laser beam intensity, measured at 77K

3.2. 온도에 따른 광흡수도

CuCl은 375 nm부근의 파장에서 특성 흡수(characteristic absorption)가 나타나는 화합물 반도체 이며, 반도체 재료의 흡수는 밴드 구조에 기인하므로 고체 상태에서 관찰되는 특성을 갖는다. 그런데 bulk상태에서 CuCl의 용융점이 422°C로 매질유리의 연화점보다 낮으므로, CuCl분산 비선형 광학유리 시편의 온도에 따른 광흡수도를 측정하면 분산 미립자의 용융 현상을 관찰할 수 있다.^{10,11)} 즉 광흡수도 측정 온도가 CuCl미립자의 용융점에 이르면, 매질유리 내에 분산되어있는 미립자가 용융되면서 CuCl의 특성 흡수는 소거되고 그 결과 광흡수도는 급격히 감소된다.

Fig. 2(a)에 CuCl미립자 분산 비선형 광학유리로부터

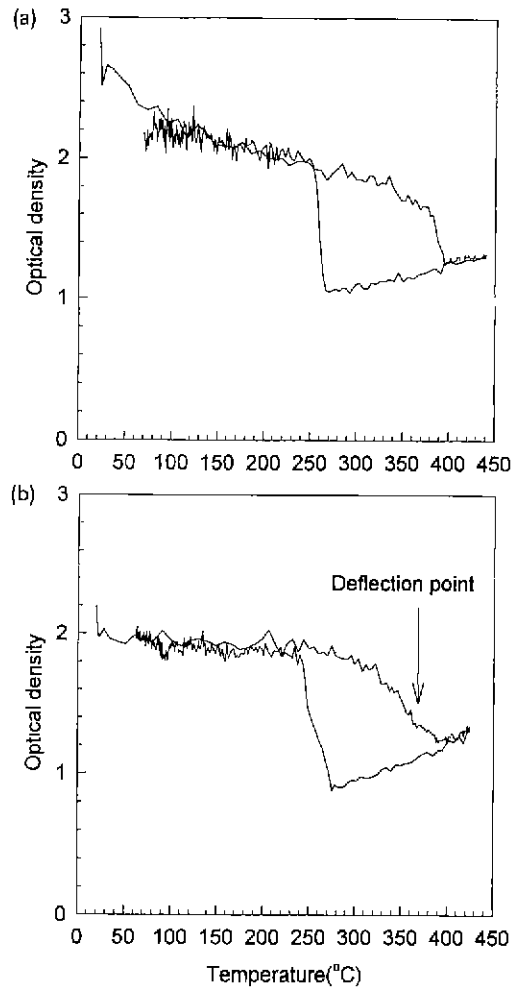


Fig. 2. Temperature dependence of optical density of the CuCl doped aluminoborosilicate glass with mono-sized(a) and bimodally-dispersed(b) CuCl particles measured at 375 nm.

언어지는 전형적인 고온 광흡수 스펙트럼을 나타내었다. 측정에 이용된 시편은 Z_3 exciton peak의 분리가 관찰되지 않는 시편이다. 그림에서 보는 바와 같이 고온 광흡수 스펙트럼은 전형적인 hysteresis loop를 보여준다. 즉, 온도가 증가함에 따라 광흡수도는 초기에는 완만하게 감소한다. 측정 온도가 $\sim 370^\circ\text{C}$ 가 되면 광흡수도는 급격히 감소하다가 $\sim 390^\circ\text{C}$ 에서 광흡수도가 증가하기 시작한다. 이를 다시 냉각하면 초기에는 온도가 감소됨에 따라 승온 시의 스펙트럼을 따라 감소하다가 $\sim 390^\circ\text{C}$ 부근에서 승온 스펙트럼과 분리되며 계속하여 감소한다. 온도가 $\sim 260^\circ\text{C}$ 에 이르면 광흡수도는 온도 감소에 따라 승온 스펙트럼 상의 광흡수도에 이르기 까지 급격히 증가한 후 이후에는 승온 스펙트럼을 따라 완만하게 감소한다.

본 연구에서 준비된 600°C 에서 10시간 동안 열처리된 $30\text{SiO}_2\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{GeO}_2$ (mole%) 매질 유리 조성의 CuCl분산 비선형 광학유리 시편을 가열 및 냉각하면서 얻은 고온 광흡수 스펙트럼을 Fig. 2(b)에 나타내었다. 이 경우도 고온 광흡수 스펙트럼이 hysteresis loop형태를 나타낸다. 그러나, 일반적인 CuCl미립자 분산 비선형 광학유리 경우(Fig. 2(a))와는 달리, 승온 스펙트럼 중 광흡수도의 급격한 감소가 관찰되는 구간인 $310\sim 390^\circ\text{C}$ 구간에 약 360°C 부근에서 광흡수도의 감소 정도가 변화되는 변곡점이 관찰되었다. 이 온도에 따른 광흡수도 곡선에서의 변곡 현상은 Z_3 exciton peak의 분리 현상과 더불어 석출된 CuCl미립자의 입도 분포와 밀접한 관련이 있을 것으로 여겨진다.

3.3. 미세구조

석출된 CuCl미립자의 미세구조를 직접 관찰하기 위한 TEM이미지 관찰 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그

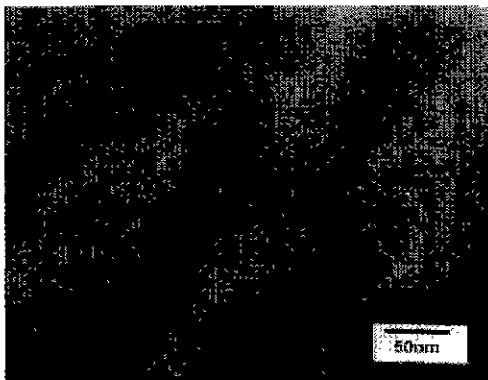


Fig. 3. TEM micrograph of the CuCl doped aluminoborosilicate glass with bimodally distributed particles

림에서 검은 원형으로 나타난 것이 석출된 CuCl미립자이다. CuCl미립자를 석출하기 위한 열처리 온도가 600°C 로 bulk CuCl의 용융 온도인 422°C 보다 충분히 높고 매질인 유리가 방향성이 없으므로, 석출되는 미립자가 구형으로 나타난 것으로 생각된다.¹⁵⁾ 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 CuCl미립자가 입경이 현저히 다른 두 종류로 석출되어 있음을 확인할 수 있다. 두 종의 CuCl 미립자 모두 구형으로 석출되었으며, 그 반경은 각각 ~ 20 nm와 ~ 2 nm정도였다.

4. 고 찰

저온 광흡수 스펙트럼(Fig. 1)에서 관찰되는 CuCl미립자에 의한 Z_3 exciton 흡수 peak의 위치는 blue shift 현상에 의하여 아래의 식과 같이 미립자의 반경에 의존하게 된다.¹⁶⁾

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

where λ_{QD} : edge wavelength of the CuCl quantum dot Z_3 exciton [nm]

λ_{Bulk} : edge wavelength of the CuCl bulk Z_3 exciton [=384.7 nm at 77K]¹⁷⁾

즉 CuCl미립자 내에 존재하는 Z_3 exciton의 translational운동이 미립자와 매질유리의 계면에 의하여 제한 받게 됨에 따라 미립자 내 Z_3 exciton의 에너지 준위가 미립자의 크기에 따라 변화하게 된다. 따라서 분산된 미립자의 크기가 다르면 서로 다른 Z_3 exciton의 에너지 준위를 갖게 되고, 그 결과 서로 다른 파장에서 흡수 peak가 나타나게 된다. 따라서 한 시편 내에 평균 입경이 현저히 다른 두 개의 bell형 입도분포를 갖는 미립자가 분산되어 있다면, 그 시편의 광흡수 스펙트럼 상에서는 두개의 Z_3 exciton 흡수 peak가 관찰될 것이다. 즉 Fig. 1에서와 같이 두개의 Z_3 exciton 흡수 peak가 관찰되는 것은 시편 내에 분산된 CuCl미립자가 bimodal입도 분포를 가지기 때문이라고 생각된다.

Fig. 1에서 측정된 Z_{3A} 및 Z_{3B} 의 위치를 위 식에 대입하여 구한 CuCl미립자의 반경은 각각 2.3 nm 와 7.2 nm였다. 이는 작은 입자의 경우에는 TEM이미지로부터 구한 미립자의 반경과 잘 일치하였으나, 큰 입자의 경우에는 TEM이미지로부터 구한 값보다 작은 값으로 계산되었다. 이와 같은 광흡수 스펙트럼으로부터의 예측 결과와 TEM측정 결과와의 괴리는 TEM시편 준비나 이미지 촬영 중에 미립자의 입경장이 진행되었기 때문이거나, 혹은 Z_3 exciton peak의 위치와 미립자의 평균 반

경 간의 관계식인 식(1) 중의 상수가 미립자의 평균 반경에 따라 변하기 때문으로 생각된다.

고온 광흡수 스펙트럼(Fig. 2)에서 승온 과정 중에 관찰되는 급격한 광흡수도의 급격한 감소는 CuCl 미립자의 용융에서 기인한다. 그런데 미립자의 용융 온도는 식(2)와 같이 미립자의 반경에 의존하므로 승온 스펙트럼 상의 광흡수도 감소 구간으로부터 미립자의 미세구조에 대한 정보를 얻을 수 있다.^{10,11)}

$$T_m = T_b - \frac{2T_b}{L\rho_{CuCl(s)}} \cdot \left[\gamma_{CuCl(s)-g} - \gamma_{CuCl(l)-g} \left(\frac{\rho_{CuCl(s)}}{\rho_{CuCl(l)}} \right)^{2/3} \right] \frac{1}{r} \quad (2)$$

where T_b : melting point of bulk CuCl, =422°C

L : latent heat of melting of CuCl particle

$\rho_{CuCl(s)}$: density of solid CuCl particle

$\rho_{CuCl(l)}$: density of liquid CuCl droplet

$\gamma_{CuCl(s)-g}$: interface energy between solid CuCl particle and matrix glass

$\gamma_{CuCl(l)-g}$: interface energy between liquid CuCl droplet and matrix glass

예를 들어 석출된 미립자의 입경이 일정한 분포를 이룬다면, 시편 내에 분산된 CuCl 미립자의 용융점은 서로 다른 값을 갖는다. 따라서 온도가 증가함에 따라 미립자는 작은 것로부터 순차적으로 녹는다. 즉 임의의 측정 온도 T에서 임계 반경 r_c 보다 작은 미립자는 액적 상태로 존재하고, 그보다 큰 미립자는 고체 입자 상태로 존재한다. 이때의 r_c 는 식(2)로부터 다음과 같이 얻어진다.

$$r_c = \frac{2T_b}{T_b - T} \cdot \frac{[\gamma_{CuCl(s)-g} - \gamma_{CuCl(l)-g} (\frac{\rho_{CuCl(s)}}{\rho_{CuCl(l)}})^{2/3}]}{L\rho_{CuCl(s)}} \quad (3)$$

그런데 특성 흡수가 나타나는 파장 영역에서의 광 흡수는 주로 CuCl미립자에 의하여 나타나며 CuCl과 같은, 반도체에서의 특성 흡수는 고체 상태에서 만 일어나므로, 측정 온도에서 시편의 광흡수도 O.D(T)는 그 온도에서 고체 상태인 미립자 내에 존재하는 CuCl분자의 수 N_s 에 비례할 것으로 생각된다. 만약 분산되어있는 미립자가 Lifshitz-Slezov분포를 따르는 경우라면 O.D(T)는 아래의 식으로 구할 수 있다.

$$O.D(T) = K \cdot N_s = K \int_{r_c}^{\infty} \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{N_a}{V_m} \cdot N \cdot \frac{3^4 e^{-\frac{3}{2}r}}{2^{2/3} [(r/r_0)^2 e^{-1/(1-2r/(3r_0))}]^{1/3} [3/2 - (r/r_0)]^{1/3}} dr \quad (4)$$

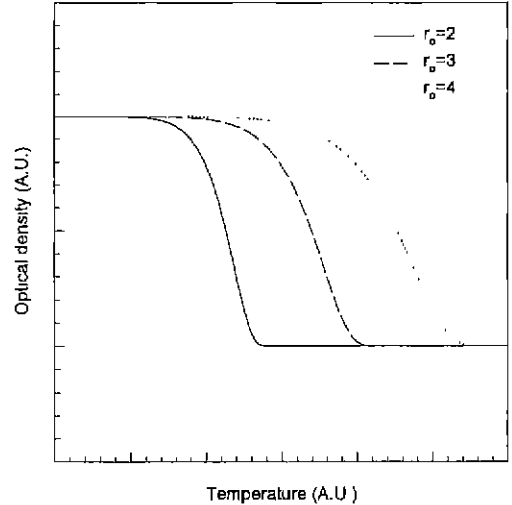


Fig. 4. Calculated optical density of the CuCl doped glass with different average radius from equation(4) with temperature.

where K : proportional constant

N_a : Avogadro number

V_m : molar volume of CuCl in solid CuCl particle

N : total number of the CuCl particles in the sample

r_0 : average radius of the CuCl particles in the sample

Fig. 4에 평균 반경이 각각 2, 3 그리고 4 인 경우에 예측되는 온도에 따른 승온 스펙트럼을 도시하였다. 미립자의 입경이 클수록 미립자의 용융에 따른 광흡수도의 감소가 나타나는 온도가 고온에 위치하고 있음을 알 수 있다. 또한 세 경우 모두 광흡수도 감소 구간에서 변곡점을 관찰할 수 없다.

그러나 만약 평균 입경이 현저히 다른 두 개의 Lifshitz-Slezov입도분포를 갖는 CuCl미립자가 한 시편 내에 분산되어 있다면, 광흡수도 감소 구간에서 변곡점을 관찰할 수 있을 것으로 여겨진다. 예를 들어 평균 반경이 2.3 및 7.2 인 Lifshitz-Slezov입도분포를 갖는 CuCl미립자가 부피비 3:1로 분산되어있는 시편에서 예측되는 미립자의 용융에 따른 광흡수도의 감소는 Fig. 5과 같이 나타난다. 그림에서 보이는 바와 같이 승온 광흡수 스펙트럼 상에서는 단분산의 경우와는 달리 새로운 변곡점이 관찰된다. 즉 가열 스펙트럼 상의 변곡점의 출현은 시편 내에 분산된 CuCl미립자가 Bimodal입도분포를 가지기 때문이라고 생각된다.

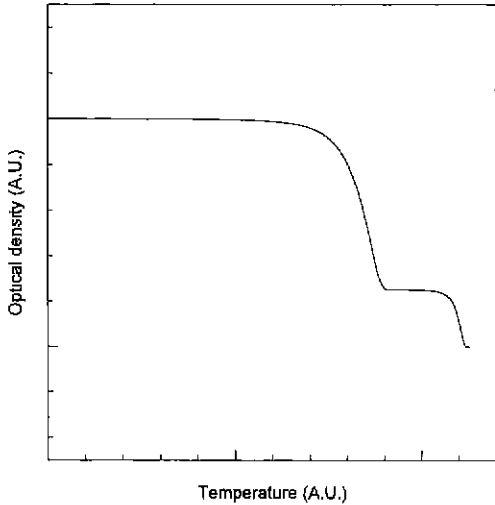


Fig. 5. Theoretically predicted optical density of the CuCl doped glass with bimodally distributed particles. The average radius of CuCl particles in each distribution mode is 2.3 and 7.2, and the volume fraction of the smaller one is 0.75.

이와 같이 석출된 미립자의 입경이 서로 현저히 다른 bimodal 입도분포의 생성은 균일하게 과포화 된 매질을 등은 열처리하여서는 얻을 수 없는 매우 독특한 실험 결과이다. 미립자의 입도분포가 bimodal이 되기 위하여는 온도가 다른 둘 이상의 등은 열처리가 반복되는 step 열처리를 통하여 미립자를 석출 시키거나¹⁸⁾ 미립자를 과포화도가 불균일한 매질로부터 석출된 경우에 얻어질 수 있다. 그런데 본 연구에서는 미립자 석출을 위한 열처리 공정으로 등은 공정을 선택하였으므로 매질의 불균질성이 bimodal 입도분포의 생성의 원인으로 여겨진다.

과포화도의 불균일성의 원인으로 고려될 수 있는 것이 매질유리의 상분리이다.¹⁹⁾ Bimodal 입도분포를 가진 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리의 제조에 이용된 alumino-borosilicate계 유리의 경우 미립자 석출을 위한 600°C, 1 hr 동안의 열처리 시 매질유리의 상분리가 발생할 수 있으며, 이 매질유리의 상분리는 CuCl 미립자의 석출에 영향을 주게 된다. 즉 매질유리의 상분리는 공간적인 조성의 불균일을 초래하고, 이 조성의 불균일은 CuCl의 용해도가 공간적으로 달라지는 역할을 하게 된다. 그런데 CuCl 미립자의 석출은 고온에서의 용해도와 상온에서의 용해도 차에 의하여 발생되므로 이와 같은 용해도의 공간적 불균일은 미립자 석출 특성의 공간적 불균일을 초래하게 된다. Bimodal 입도분포를 가진 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리 내의 매질유리가 상분리를 일으켰는지의 여부를 관찰하기 위하여 시편의 파단면을 에칭하여 SEM 이미지 관찰하였다. 관찰 결과

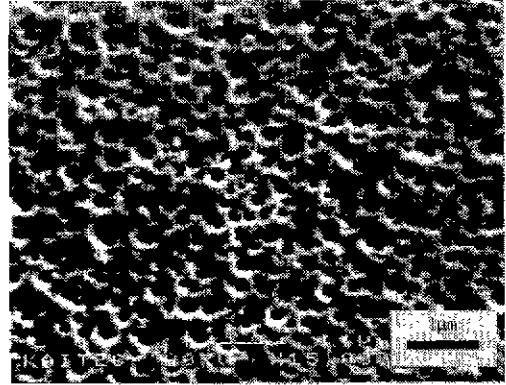


Fig. 6. SEM micrograph of the CuCl doped aluminoborosilicate glass with bimodally distributed CuCl particles.

를 Fig. 6에 나타내었다. 1 vol% HF 에칭 액에 의하여 침식되어 검은 원형으로 나타난 부분과 밝고 연결 형태의 두 부분으로 매질유리가 상분리 되었음을 관찰할 수 있다. 이는 borosilicate계 유리에서 상분리 시 전형적으로 나타나는 droplet 구조로 검은 원형 부가 boron rich 상이고, 연결 부가 silica rich 상인 것으로 생각된다. 즉 silica rich 영역이 서로 연결되어 있으며, boron rich 영역이 점 모양으로 분포하고 있다. 상분리로 생성된 boron rich 영역의 크기는 ~300 nm를 확인할 수 있었다. 이로 부터 시편의 매질유리가 상분리를 일으켰음을 확인할 수 있다. 이상의 고찰로부터 Bimodal CuCl 미립자의 석출이 매질유리의 상분리에 의하여 발생할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

전광(all optic) 소자용 비선형 광학 소자용 소재로 이용하기 위하여는 높은 3차 비선형 흡수계수를 가져야 한다. 그리고 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리는 공명성 비선형 광특성을 나타내는 재료로 비선형 광특성이 Z_3 exciton resonance를 일으키는 파장 영역에서 큰 값을 갖는다. 따라서 CuCl 미립자 분산 비선형 광학유리를 이용하여 제조된 소자는 Z_3 exciton resonance를 일으키는 파장 영역(~380 nm)에서 적절히 작동한다. 그런데 석출된 CuCl 미립자가 Bimodal 분포를 가진다면 두개의 파장 영역에서 Z_3 exciton resonance를 일으키게 되고, 결과적으로 그 만큼 소자 작동 대역이 넓어지게 된다. 따라서 CuCl 미립자의 Bimodal 분포는 소자화 응용 측면에서도 매우 중요한 역할을 할 것으로 생각된다. 그러나 CuCl 미립자가 Bimodal 분포를 가지는 경우 각 Z_3 exciton resonance에서의 비선형 광특성이 입경이 다른 미립자가 존재함에 따라 받는 영향에 대한 연구가 선행되어야 할 것이다.

5. 결 론

매질유리로 30SiO₂-45B₂O₃-7.5Al₂O₃-7.5Na₂O-7.5CaO-2.5GeO₂(mole%)조성의 유리를 이용하여 준비된 CuCl분산 비선형 광학유리에서, 석출된 미립자가 Bi-modal분포를 가짐을 실험적으로 관찰하였다.

저온 광흡수 특성 측정 결과 383 nm부근에서 관찰되는 Z₃ exciton에 의한 흡수 peak가 두개로 분리됨을 관찰하였으며, 이는 석출된 미립자가 Bimodal입도분포임을 나타낸다. 또한 온도에 따른 광흡수 특성 측정 결과 승온 스펙트럼 상의 광흡수도 감소 구간에 변곡점이 관찰되었으며, 이는 시편 내에 분산된 CuCl미립자가 Bimodal입도분포를 가지기 때문이다. TEM미세 조직 관찰 결과 시편 내에 ~20 nm 와 ~2 nm로 입자 반경이 현저히 다른 두 종류의 CuCl미립자 석출되어 있음을 확인하였다.

Bimodal CuCl미립자의 석출의 원인으로 매질유리의 상분리를 제안하였으며, 실제로 시편의 매질유리가 boron rich영역과 silica rich영역으로 상분리 되어있음을 SEM이미지 관찰로 확인하였다.

REFERENCES

1. T.Kobayashi, "Nonlinear optics : principles, materials, phenomena and devices," *Nonlinear Optics*, **1**, 91-117 (1991).
2. S.Sudo, "Applications of nonlinear optical materials to optical communication devices," *Nonlinear Optics*, **1**, 213-221 (1990).
3. P.W.E.Smith and S.D.Benjamin, "Materials for all-optical devices," *Opt. Eng.*, **34**(1), 189-194 (1995).
4. H.Ma, A.S.L.Gomes and C.B.de Araujo, "All-optical power-controlled switching in wave mixing application to semiconductor-doped glasses," *Opt Lett.*, **18**(6) (1993).
5. C.Flytzanis, F.Hache, M.C.Klein, D Ricard and Ph. Roussignol. "Nonlinear Optics in Composite Materials," E.Wolf, Progress in Optics XXIX, Elsevier Sci. Pub., 322-411 (1991).
6. T.Itoh, Y Iwabuchi and M.Kataoka, "Study on the size and shape of CuCl microcrystals embedded in alkali-chloride matrices and their correlation with exciton confinement." *Phys. Stat. Sol. (b)*, **149**, 567-577 (1988).
7. L.E.Brus, "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state," *J. Chem. Phys.*, **80**(9), 4403-4409 (1984).
8. E.Hanamura, "Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites," *Phys Rev. B*, **37**(3), 1273-1279 (1987).
9. 윤영권, 한원택, "CuCl 미립자가 분산된 비선형 광학 유리의 제조와 비선형 광특성 I : 제조와 미세조직 및 광특성," *요업학회지*, **34**(4), 420-428 (1997).
10. A.N.Goldstein, C.M.Echer and A.P.Alivisatos, "Melting in semiconductor nanocrystals," *Science*, **256**, 1425-1427 (1992).
11. A.Kritz and M.Muller, "Spectroscopic investigations of glasses with semiconductor microcrystals at high temperature," *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, **67**(12), 343-347 (1994).
12. S.H.Park, R.A.Morgan, Y.Z.Hu, M.Lindberg, S.W.Koch and M.Peyghambarian, "Nonlinear optical properties of quantum-confined CdSe microcrystallites," *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**(10), 2097-2105 (1990).
13. D.W.Hall and N.F.Borrelli, "Absorption saturation in commercial and quantum-confined CdSe_xS_{1-x}-doped glasses," *J. Opt. Soc. Am. B*, **5**(8), 1650-1654 (1988).
14. W.-T. Han and Y.K.Yoon, "Observation of two Z₃ exciton resonances in CuCl-doped non-linear optical glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **196**, 84-89 (1996).
15. J.A.Ruller, D.A.Dutt, G.M.Williams, E.J.Friebele, B.L.Justus and A.J.Campillo, "Characterization of quantum-confined CuCl microcrystals in a glassy matrix," *SPIE*, **1327**, 145-150 (1990).
16. A.I.Ekimov, A.L.Efros and A.A.Onushchenko, "Quantum size effect in semiconductor microcrystals," *Solid State Communications*, **56**(11), 921-924 (1985).
17. A.Goldmann, "Band structure and optical properties of tetrahedrally coordinated Cu- and Ag-Halides," *Phys. Stat. Sol. (b)*, **81**(9), 9-47 (1977).
18. A.A.Onushchenko and G.T.Petrovskii, *J. Non-Cryst. Solids*, **196**, 73 (1996).
19. Y.K.Yoon, W.-T.Han and S.J.Chung, "Effect of phase separation on precipitation characteristics of CuCl quantum dots in the borosilicate glass system," *J. Non-Cryst. Solids*, **203**, 195-201 (1996).