

## 졸-겔법에 의한 CdS 분산 SiO<sub>2</sub> Glass 코팅막의 제조에 관한 연구

박한수 · 김경문\* · 문종수  
경남대학교 공과대학 무기재료공학과  
\*한국전자(주)  
(1993년 6월 22일 접수)

### A Study on the Preparation of CdS Doped SiO<sub>2</sub> Glass Coating Films by the Sol-Gel Method

Han-Soo Park, Kyung-Moon Kim\* and Chong-Soo Mun  
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyung-nam University  
\*Korea Electron. Co. Ltd  
(Received June 22, 1993)

#### 요 약

졸-겔법에 의하여 비선형 광학재료로 흥미를 가지는 CdS doped SiO<sub>2</sub> glass 코팅막을 제조했다. SiO<sub>2</sub> 매트릭스 용액을 제조하기 위하여 출발물질로 TEOS, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sub>2</sub>O 그리고 HCl을 사용했다. 그리고 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O와 CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>를 SiO<sub>2</sub> 매트릭스 용액속에 용해하여 CdS의 공급원으로 사용하였다. 코팅은 dip-coating법으로 코팅막의 두께를 증가시키기 위하여 수차례 행하였다. 그리고, SiO<sub>2</sub> glass 속에 분산된 CdS 미결정의 크기를 제어하기 위하여 여러가지 온도와 시간으로 열처리했다. CdS 분산 SiO<sub>2</sub> 투명코팅막이 성공적으로 얻어졌고, CdS 결정은 약 600 °C에서 입방정에서 육방정으로 전이했다.

#### ABSTRACT

CdS doped SiO<sub>2</sub> glass coating films which are good candidates for the nonlinear optical materials were prepared by the Sol-Gel method. TEOS, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sub>2</sub>O and HCl were used as starting materials to obtain SiO<sub>2</sub> matrix solutions. Then Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> were dissolved into the SiO<sub>2</sub> matrix solutions. Coating was performed several times in order to increase the thickness of coated film by the dip-coating method. Then heat treatments were carried out to control the size of CdS microcrystals doped in SiO<sub>2</sub> glass matrix with respect to temperatures and times. CdS-doped SiO<sub>2</sub> transparent coating films were successfully obtained. CdS crystals were changed from cubic to hexagonal type about 600°C.

#### 1. 서 론

입경이 수 nm 정도의 반도체 미립자를 분산시킨 glass는 양자 사이즈 효과 및 여기자 효과에 의하여 큰 3차 비선형감수율을 나타내며<sup>1, 2)</sup>, 입력광의 강도 및 파장에 대응하는 굴절을 및 흡광계수를 나타내기 때문에<sup>1, 13)</sup> 광으로써 광 그 자신을 제어할 수 있는 광스위치 그리고 광변조소자와 같은 비선형광학 device로서 응용이 기대되고 있다<sup>1, 20)</sup>. 특히, CdS, Se<sub>1-x</sub> 미립자를 분산시킨 glass는 원래 광 필터로 시판되어 왔는데, 3차 비선형감수율이 10<sup>2</sup>(esu) 정도로 크고<sup>13)</sup>, 완화시간이 10

psec 정도로 고속인 것이 실험적으로 증명된 이후<sup>17)</sup>, 비선형광학재료로서 많은 연구가 행하여지고 있다.

현재 반도체 분산 glass 제조에는 용융법이 이용되고 있다. 즉, 1000°C 이상의 고온에서 matrix인 glass와 CdS 또는 CdSe 등 반도체 원료를 같이 용융시키고, 급냉하여 glass화한 후 500~700°C에서 열처리하는 것에 의하여 glass 속에 반도체 미립자를 석출시켜 성장시키는 방법이다<sup>18, 19)</sup>. 그러나 용융법에서는 matrix glass에 대한 반도체 원료의 용해도가 작기 때문에 그 분산량을 많게 할 수 없다는 것과 device 제조시 박막화가 곤란하다는 등의 문제점이 있다<sup>20)</sup>. 이와 같은 이유 때문에 sputte-

ring법<sup>21-23)</sup> 및 sol-gel법<sup>24-26)</sup> 등에 의한 제조가 시도되고 있다.

일반적으로 sol-gel법은 용융상태를 거치지 않고 합성하기 때문에 반도체를 다량으로 분산시킬 수 있고, 또한 fiber 및 박막 형상이 쉽게 얻어지므로, sol-gel법에 의한 반도체 분산 glass 제조에 관한 연구가 널리 행하여지고 있다.

M. Nogami 등<sup>24)</sup>은 카드뮴 이온을 함유하는 TEOS(tetraethyl orthosilicate) 용액으로부터 카드뮴 함유 silica glass 다공체를 제조한 후, 그것을 황화수소 중에서 열처리하여 glass 속에 CdS 반도체 미립자를 석출시켰다. 또한 CuCl을 현탁시킨 acetonitril 용액을 TEOS 용액과 혼합시킨 후, 겔화하여 소성을 거쳐 CuCl 분산 silica glass를 얻었다<sup>25)</sup>. Y. Kurokawa<sup>26)</sup>도 비슷하게 카드뮴 이온을 함유하는 알루미늄아 졸로부터 카드뮴 함유 겔막을 제조하여 황화수소 및 셀렌화수소 분위기 중에서 소성하여 CdS, CdSe 분산 알루미늄아 박막을 제조하였다. 또한, J. Zarzycki 등<sup>27)</sup>은 카드뮴 이온과 셀렌화칼륨을 함유하는 TMOS(tetramethyl orthosilicate) 용액으로부터 겔을 제조한 후 그것을 tioacetamide 용액 속에서 반응시켜 겔 속에 CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> 미결정을 석출시켰다. N. Tohge 등<sup>28)</sup>은 질산카드뮴과 티오요소를 함유하는 TEOS 용액으로부터 겔을 제조하여 공기 중에서 소성하는 것에 의하여 CdS 분산 silica glass를 제조했다.

본 연구에서는 미선형광학재료로 주목을 받고 있는 반도체 미립자 분산 산화물 glass 박막의 제조에 관한 연구의 일환으로 SiO<sub>2</sub> matrix 코팅용액을 제조하기 위하여 금속알콕시이드를 가수분해하여 CdS 분산용액을 여러가지 조성으로 만들어 얻어지는 박막의 상태를 비교 검토하고, CdS 미립자를 분산시켜 박막을 제조할 때 여러가지 조건이 코팅막에 미치는 영향 등을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 코팅막의 제조

#### 2.1.1. 코팅용액의 제조

사용한 시약은 TEOS(信越化學製, 日本), 물(이온교환수), 에탄올, 질산(63 wt%), 질산카드뮴, 그리고 티오요소이며, 모두 시약특급이었다.

코팅막의 제조과정을 Fig. 1, 용액의 조성을 Table 1에 각각 나타냈다. 10.00 g의 에탄올과 물 8.65 g 및 질산 0.03 g을 혼합한 용액을 12.12 g의 에탄올로 희석한 TEOS(25.00 g) 용액에 서서히 가하여 가수분해시켰다.

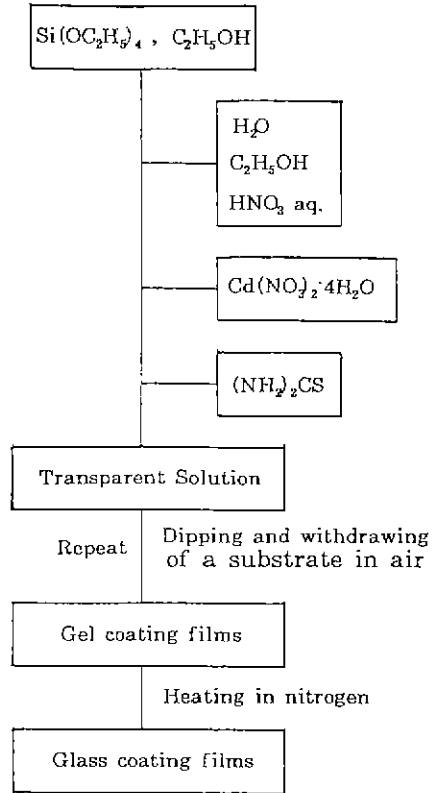


Fig. 1. Schematic diagram showing preparation of CdS-doped silica coating films.

Table 1. Composition of the Coating Slution

Materials	Weight (g)	Mole ratio
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	25.00	1
H <sub>2</sub> O	8.65	4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	44.24	8
HNO <sub>3</sub>	0.18	0.024

얻어진 용액은 para film으로 밀폐하여 자력교반기로 교반하면서 40°C로 유지되는 황온수조에 2시간 정도 정치하여 가수분해와 중축합반응을 진행시켰다. 그 후, 남은 22.12 g의 에탄올을 가하여 희석한 후, glass 속의 CdS 함량이 5~20 wt%, Cd와 S의 비가 S/Cd=1~3으로 질산카드뮴과 티오요소를 용해시켜 무색투명의 균질한 코팅용액을 제조하였다.

또한 용액에 SiO<sub>2</sub> 콜로이드입자 및 증점제(ethylene glycol, glycerin 등)를 첨가하여 코팅막의 후막화를 시험하였다.

#### 2.1.2. 코팅막의 제조

코팅은 dipping법으로 행하였다. 기관으로는 silica glass를 사용하였고, 기관에 대한 코팅용액의 젖음성을 좋게하기 위하여 CdS를 포함하지 않은 SiO<sub>2</sub>막을 미리 silica glass 위에 1회 코팅한 것을 기관으로 사용하였다. 이 SiO<sub>2</sub> 막의 코팅도 dipping법으로 행하였고, 공기 중에서 3분 동안 건조한 후 500°C에서 10분간 소성하였다.

기관에 코팅하기 전에 알카리 처리를 행하였다. 알카리 처리는 아세톤으로 2~5분간, 물 2~5분간, 알카리성 세척제 10분간, 물에서 2~5분간, 그리고 에탄올로 3~5분간의 순서로 초음파세척으로 행하였다. 칩적, 인상은 보터를 이용하였고, 인상속도는 6 또는 10 cm/min.으로 행하였다.

Dipping에 의해 얻어진 박막의 소성은 관상전기로틀 사용하여 질소분위기 중에서 450°C 또는 500°C 온도에서 행하였다. 시료를 로에 넣을 때까지의 건조시간은 인상 하던서부터 1분간(인상속도 10 cm/min.일 때) 또는 1분 30초(인상속도 6 cm/min.일 때)로 하였고, 로 속에 넣은 후 곧 바로 질소가스를 흘려주면서(유량 약 1.2 l/min.) 시료가 있는 부분이 히타가 있는 곳에 위치하도록 로관을 장치하여 승운을 시작하였다. 온도제어는 자동온도조절 장치를 사용하였으며, 코팅막 제조 중에는 통상 500°C로 유지하였다. 소성시간은 목표로 하는 온도까지 관내의 온도가 올라간 후 10분간 유지하였다. 소성 종료 후, 선풍기로 로심관의 외부에서 바람을 불어서 관내를 냉각하여 100°C 이하로 관내 온도가 떨어지면 시료를 로심관 밖으로 빼내고 실은 공기중에서 냉각하였다.

또한 막의 두께를 증가시키기 위하여 코팅과 소성을 반복하는 반복코팅을 행하였다. 또 소성과 코팅 사이에도 코팅막에 알카리 처리와 마찬가지로 초음파세척을 하였다.

코팅 종료 후, 박막속에 석출한 CdS 결정을 성장시키기 위하여 질소분위기, 500~750°C, 15분~100시간 재가열하였다. 소성할 때와 같은 관상로를 사용하여 시료를 로에 넣고 질소를 10분간 흘린 후, 승운을 시작하였다. 온도제어는 관내의 열전대로 행하였고, 승운속도는 재가열온도의 100°C 이하 온도까지는 10분만에 올리고, 그로부터 목표온도까지의 온도상승을 10분만에 이루어 지도록 프로그래밍하여 행하였다. 재가열 종료 후, 냉각 방법은 코팅할 때의 방법과 동일하게 행하였다.

## 2.2. 광흡수 스펙트럼의 측정

얻어진 시료의 광흡수 스펙트럼은 가시자외자기분광 광도계(Hi호 U-3500형)를 사용하여 측정하였다. 측정조건은 가시 slit 2.00 nm, 근적외 slit 자동제어, photomal

전압자동제어, PbS 감도 2, 광원결환(W1→D2) 340 nm의 조건으로 200~700 nm 파장범위를 scanning speed 120 nm/min.으로 하였다.

## 2.3. X-선 회절분석

박막 X-선 회절분석장치(Rigaku, Japan, RINT-1000)를 사용하여 glass 속에 석출된 결정을 동정하였다. 측정은 관전압 40 kV, 관전류 200 mA, 입사 slit 0.40 mm, 높이 제한 slit 5.00 mm, 횡폭제한 slit 8.00 mm, Monochromic 수광 slit 3, X선 입사고정각 1°로 설정하여 20°~60° 범위를 step 폭 0.04°, 계수시간 20 sec.(회절피크가 나타나는 용이도에 따라서 10 sec 또는 40 sec. 이상으로 하였다), 적산횟수 1회의 step scanning법(보통 FT법, 주사속 2θ)으로 행하였다. 또, CdS 결정중의 육방정의 비 W<sub>h</sub>는 X-선 회절피크의 강도비로부터 구했다<sup>30)</sup>. 즉, 25°의 육방정(100)의 피크의 강도 및 27° 부근의 육방정(002)과 입방정(111)이 중첩된 피크의 강도를 다음식에 대입하여 구했다.

$$R = \frac{I(100(h))}{I(002(h)) + I(111(c))}$$

$$W_h = \frac{4R}{3R + 1.33}$$

## 2.4. 열분석

열분석장치(Rigaku, Japan, RINT-1000)를 사용하여 질소분위기 중에서 시료의 TG-DTA 분석을 행하였다. 60°C 건조기 속에서 코팅용액을 겔화시키고 석영유발로 분쇄한 것을 시료로 하였다. 측정은 덮개가 있는 백금 셀을 사용하여 시료 40 mg, DTA range± 100 μV, TG range± 100 mg, 승운속도 10°C/min., 측정시간 간격 0.5 초, 실온에서 1000°C 까지 행했다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 코팅용액의 제조

제조한 코팅용액은 큰 SiO<sub>2</sub> 콜로이드입자를 포함하는 용액 이되는 무색투명하고 실온에서 방치하여도 1개월 정도는 외견상 변화를 나타내지 않을 정도로 안정하였다. 큰 SiO<sub>2</sub> 콜로이드입자를 포함하는 용액은 제조시 이미 SiO<sub>2</sub> 입자의 광산란 때문에 유백색을 띄게 되고, 그 용액으로부터 얻은 코팅막도 또한 유백색을 띄며, 가한 콜로이드입자의 양이 많을수록 그 유백도가 증대했다.

코팅용액을 건조기 속에서 겔화시켜서 얻어진 분말을

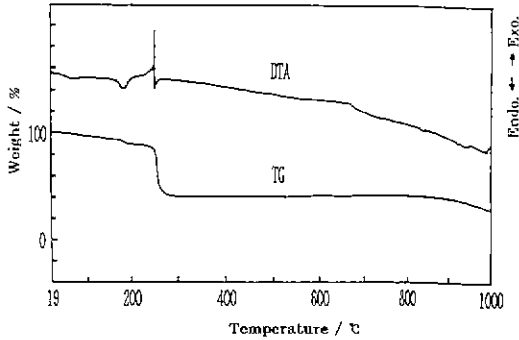


Fig. 2. Thermal gravimetric analysis and differential analysis curves (TG and DTA) after gelation of cating solution containing 20 wt% CdS.

1000°C 까지 가열하였을 때의 분석결과를 Fig. 2에 나타냈다. 200°C 부근에 흡열과 약간의 중량감소가 일어나고 있는데, 이것은 티오요소착체의 해리, 분해에 의한 것이라고 생각되며, 또한 240°C 부근의 급격한 발열과 중량감소는 유기물의 연소에 의한 것이라고 생각된다. 그리고, 아주 미소하게 관찰되는 600~700°C 부근에서의 DTA 곡선의 변화는 박막속에 생성된 CdS 입자가 입방정에서 육방정으로의 결정전이에 의한 것으로 추측되는데, 이는 뒤에 나타난 X-선 회절분석의 결과로써 어느 정도 확인할 수 있다고 생각된다.

### 3.2. 코팅막의 후막화

SiO<sub>2</sub> 콜로이드 입자를 포함하는 용액으로부터 얻은 코팅막은 소성함에 따라 SiO<sub>2</sub> 입자에 의한 광산란이 커서 막막이 유백색을 띠었다. 또한 증점제(hydroxypropyl cellulose, glycerin, ethylene glycol)를 도입하였을 경우 cellulose, glycerin에서는 소성시 막막 속에 잔류한 것이 산화되지 않고 열분해에 의해 흑화하기 때문에 막막이 차색으로 착색되었다. Ethylene glycol의 경우는 막막은 착색되지 않지만, 점도는 어느 한계 이상 올라가지 않으므로 결국 반복 코팅하지 않으면 안된다. 따라서 막의 두께를 증가시키기 위해서 코팅조작을 반복하여야만 한다.

코팅조작을 반복하면 CdS 결정을 석출시키기 위하여 사용한 티오요소와 유기용매의 양에 따라 3~4회까지는 코팅막을 광학현미경으로 관찰하였을 때 균열 등의 발생이 없이 막의 상태가 양호하였고, 그 다음 코팅부터는 반복코팅할 때마다 막에 미세한 균열이 발생하고 표면에 요철이 심하게 발생하여 막질이 저하되었다. 이 원인은 코팅이 반복됨에 따라 막의 두께가 증가하여 건조 및

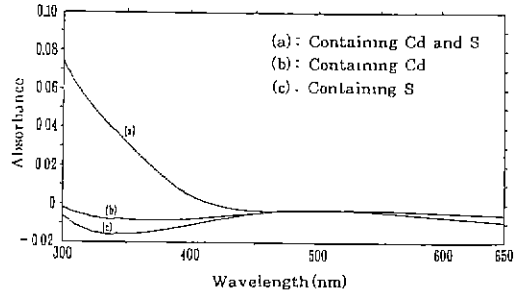


Fig. 3. Absorption spectra of the silica coating films prepared by one dipping using the coating solutions containing (a) Cd and S, (b) Cd only and (c) S only, respectively, and heat-treated for 10 min. at 500°C.

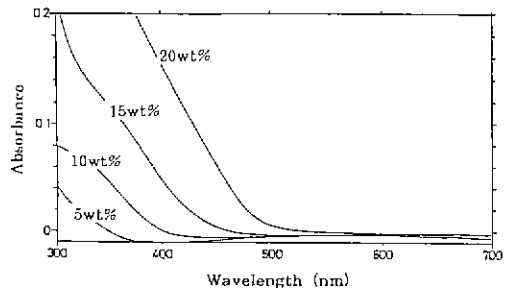


Fig. 4. Optical absorption spectra of CdS-doped silica coating films prepared using the coating solutions containing different CdS content, and heat-treated for 15 min. at 300°C in N<sub>2</sub> atmosphere.

소성과정에서 균열이 발생되고, 동시에 티오요소 등 사용한 유기물질에서 기인하는 잔류탄소의 양이 점점 증가하여 용액의 젖음성을 악화시키기 때문이라고 생각된다<sup>31)</sup>. 이와 같은 결과를 고려할 때 반복코팅 횟수는 3~4회가 가장 적합하다고 할 수 있고, 이러한 균열발생 등의 막질의 저하를 예방하기 위한 방법으로는 표면장력을 작게하여 기판에의 젖음성을 좋게하는 것 및 코팅조작할 때마다 막의 두께를 얇게 하여 기판에 밀착성을 좋게하는 것 등이 고려된다<sup>32) 33)</sup>.

### 3.3. 제조조건에 영향

#### 3.3.1. 코팅용액의 조성

Fig. 4, Fig. 5는 CdS를 5, 10, 20 wt%로 첨가시킨 용액으로부터 얻어진 코팅막의 광흡수 스펙트럼인데, 질소분위기 중에서 300°C, 15분간 및 500°C, 15분간의 소성으로 얻어진 코팅막의 광흡수 스펙트럼은 CdS 함유

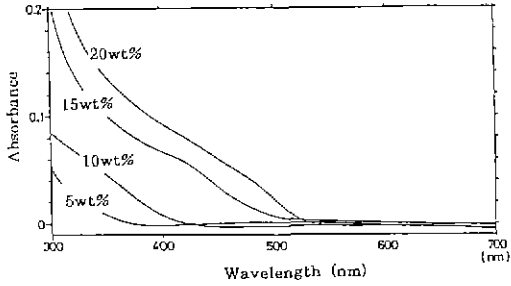


Fig. 5. Optical absorption spectra of CdS-doped silica coating films prepared using the coating solutions containing different CdS content, and heat-treated for 15 min. at 500°C in N<sub>2</sub> atmosphere.

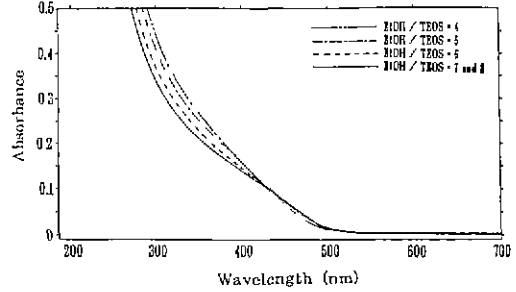


Fig. 7. Absorption spectra of the CdS-doped silica coating films prepared by one dipping using the coating solution containing 20 wt% CdS and different amount of ethanol, and heat-treated for 10 min. at 500°C.

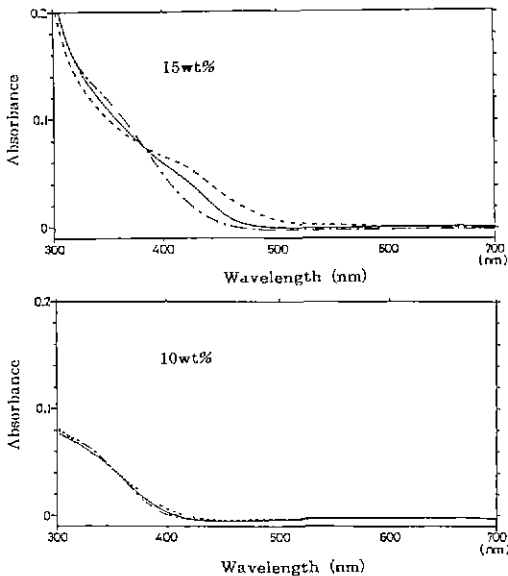


Fig. 6. The change of optical absorption spectra with respect to heating schedule (--- heat-treated for 15 min. at 300°C, — heat-treated at 500°C as-prepared, ... heat-treated for 15 min. at 500°C).

량이 감소할수록 흡수단이 명확하게 단파장 쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다.

또한 질소분위기에서 가열에 따른 광흡수 스펙트럼의 변화를 Fig. 6에 나타냈다. CdS 함유량이 15 wt%인 경우는 소성온도를 300°C에서 500°C로 올리면 스펙트럼에서 흡수단의 위치가 변화하여 장파장 쪽으로 이동하는데 비하여 10 wt%에서는 광흡수 스펙트럼의 변화는 대단히 작다.

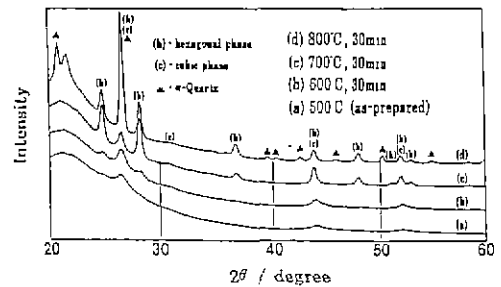
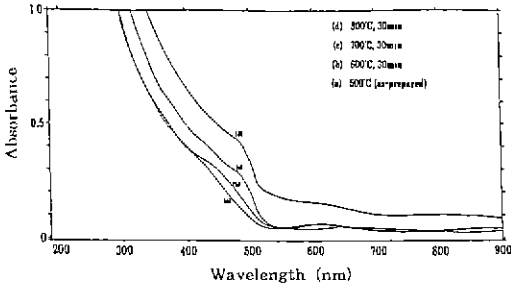


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the CdS-doped silica coating films heat-treated for 30 min. at various temperatures which were prepared using the coating solution containing 20 wt% CdS by 3 times treatment; dipping and heat-treated for 10 min. at 500°C.

코팅용액에 함유되는 에탄올 양을 바꾸어 제조한 코팅막의 광흡수 스펙트럼의 변화를 조사한 결과가 Fig. 7이다. 단, 코팅용액의 CdS 농도는 20 wt%로 하였다. 흡광도는 에탄올 양이 많을수록 감소하였다. 300 nm 파장에 있어서 EtOH/TEOS의 비가 4일 때의 흡광도를 100이라 하면, 5일 때는 92.9, 6일 때는 83.8, 7과 8일 때는 거의 76.7로 되었다. 그러나 코팅막의 착색의 균일성은 에탄올 양이 증가할수록 좋아졌고, 또 용액의 기판에 대한 젖음성도 좋아진다고 생각되기 때문에 이후의 실험에서는 EtOH/TEOS의 비가 큰 조성 즉, 그 비가 8인 조성을 출발조성으로 선택하였다.

### 3.3.2. 가열온도

20 wt% CdS 농도의 코팅용액을 이용하여 코팅과 500°C에서 10분간의 가열을 4회 반복하여 얻은 박막을 600~800°C에서 30분간 가열하여 얻어진 코팅막의 X-선



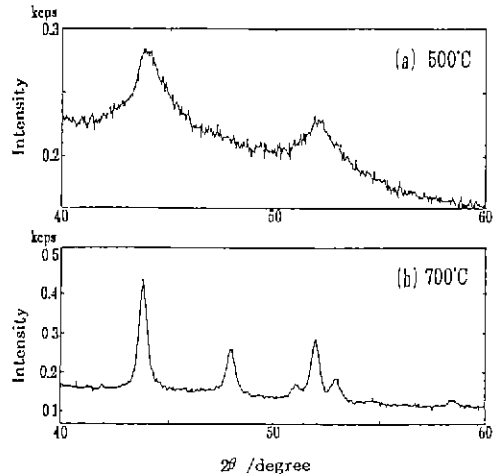
**Fig. 9.** Absorption spectra of the CdS-doped silica coating films heated for 30 min. at various temperatures which were prepared using the coating solution containing 20 wt% CdS with C/S=1 by 5 times treatment; dipping and heat-treated for 10 min. at 500°C.

**Table 2.** Hexagonality of CdS Microcrystals Prepared Using the Coating Solution Containing 20 wt% CdS

Heat-treatment	Hexagonality (%)
500°C, (as-prepared)	≈ 8
600°C, 30 min.	≈ 41
700°C, 30 min.	≈ 100

회절 pattern과 흡수 스펙트럼을 각각 Fig. 8, Fig. 9에 나타냈다. Fig. 8의 (h)는 육방정 CdS, (c)는 입방정 CdS 결정을 나타내며 석출된 CdS 결정속에는 육방정과 입방정이 혼존하고 있는 것을 알 수 있다. 500°C에서는 거의 입방정만이 석출하고 있는데, 600°C와 700°C 등 가열온도가 높아짐에 따라 육방정이 나타나고 그 비율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 각각의 박막속에 석출하고 있는 CdS 결정의 육방정과 입방정의 비율을 2.3에서의 방법에 의하여 계산한 결과는 Table 2와 같다. 500°C에서 열처리하였을 때는 육방정이 8% 밖에 석출되지 않고 거의 입방정형을 취하고 있는 것에 대하여 600°C에서는 41%가 육방정으로 전이하고, 700°C에서는 거의 완전한 육방정으로 전이하고 있다. 또한 Fig. 10은 500°C 및 700°C의 X-선 회절 pattern의 40~60° 부분을 확대한 것으로 700°C에서 피크가 예리하게 되는 것으로 보아 육방정으로의 전이를 확인할 수 있다.

그리고 800°C로 가열하면 다른 결정상이 나타나고 있음을 알 수 있는데, 이 결정상은 α-quartz로 동정되었다. 또한 800°C로 가열한 박막은 표면이 부슬부슬해지고 유백화되었다. 이것은 glass 박막속에 α-quartz 결정이 석출되었기 때문이라고 생각된다. Fig. 9(d)의 광흡



**Fig. 10.** X-ray diffraction patterns of the CdS-doped silica coating films heat-treated for 30 min. at (a) 500°C and (b) 700°C, respectively. The films were prepared using the coating solution containing 20 wt% CdS by 3 times treatment; dipping and heat-treated for 10 min. at 500°C.

수 스펙트럼에 있어서도 α-quartz 결정의 산란에 의하여 510 nm 이상의 장파장의 영역에서 base line이 높아지고 있다.

CdS 10 wt%인 용액으로부터 얻어진 코팅막을 550°C에서 0.5시간, 650°C에서 2.5시간, 750°C에서 2.5시간 동안 가열한 박막의 광흡수 스펙트럼을 Fig. 11에 나타냈다. 450°C에서 제조한 박막의 흡수단은 bulk CdS 결정의 흡수단인 2.4 eV(517 nm)로부터 상당히 blue shift하고 있음을 알 수 있다. 그러나 가열에 의하여 흡수단은 저에너지 쪽으로 이동하고 있고 bulk값에 가까워지고 있다. 가열온도가 높아질수록 박막속에 석출되는 결정의 크기가 커지기 때문에 흡수단이 저에너지 쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다.

### 3.3.3. 가열시간

10 wt% CdS 농도의 코팅용액을 사용하여 코팅과 450°C, 10분간 가열을 3회 반복하여 얻은 박막을 650°C에서 0.5~41시간 가열하여 얻어진 코팅막의 광흡수 스펙트럼을 Fig. 12에 나타냈다. 가열시간이 길어지면 320 nm 이하의 흡수는 변화하지 않고, 그것보다 장파장인 320~480 nm 부분의 흡수가 증가하고, 또 420 nm 부근의 shoulder가 명확해짐을 알 수 있다. 이는 가열시간이 증가에 따라 결정입자의 성장이 일어나서 흡수단이 red shift가 일어남을 의미한다.

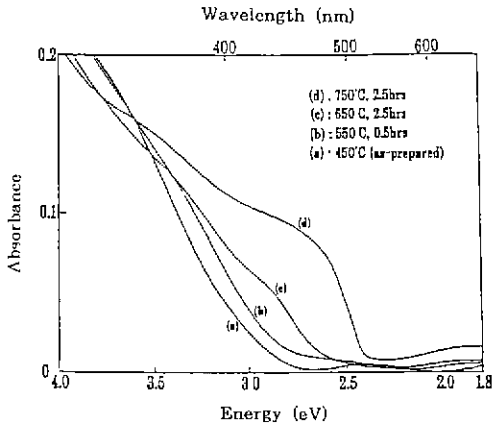


Fig. 11. Absorption spectra of the CdS-doped silica coating films heated at various conditions which were prepared using the coating solution containing 10 wt% CdS by 3 times treatment; dipping and heat-treated for 10 min. at 450°C.

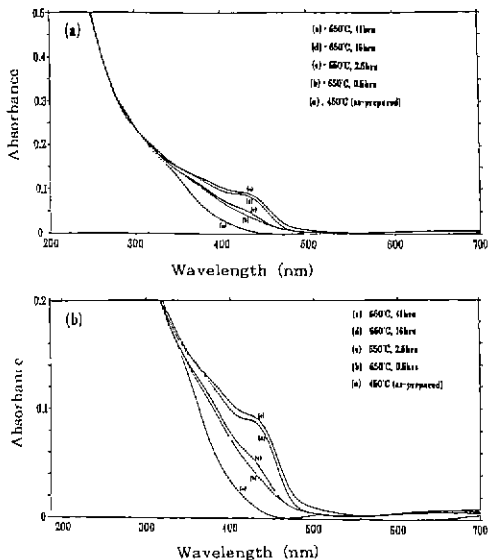


Fig. 12. Absorption spectra of the CdS-doped silica coating films heated for various times at 650°C which were prepared using the coating solution containing 10 wt% CdS with S/Cd=1 by 3 times treatment; dipping and heat-treated for 10 min. at 450°C.

#### 4. 결 론

티오요소와 실산 카트복을 CdS원으로서 사용하여 투

명한 CdS 함유 코팅용액을 제조하고, dip-coating법에 의하여 CdS 미결정이 분산된 SiO<sub>2</sub> glass 코팅막을 제조하는 실험을 해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EtOH/TEOS의 비가 8인 용액이 젖음성이 좋아 기판에 코팅이 잘 되고, 광학현미경 관찰에 의한 박막의 상태도 양호했다.
2. 반복 코팅횟수가 증가할수록 균열발생이 심하여졌고, 박막의 표면상태도 점차 나빠졌다. 그러므로 CdS의 함량이 20%로 많은 용액은 반복 코팅횟수가 3회, 그리고 15~10%에서는 4회가 가장 적합하였다.
3. 코팅막 속의 CdS 결정은 재가열처리함에 따라 입성장 및 결정상의 전이를 일으켰다. 즉, 500°C 열처리에서 석출된 CdS는 거의 입방형이었지만, 600°C 이상에서는 대부분 육방정형으로 전이하였다.

#### REFERENCES

1. J. Yumoto, S. Fukushima and K. Kubodera, "Observation of Optical Bistability in CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Doped Glasses with 25 psec Switching Time," *Optics Lett.*, **12**(10), 832-834 (1987).
2. T. Kobayashi, S. Umegaki, H. Nakanishi, A.J. Ikushima and M. Tsukada, "Special Issue: Optical Nonlinear Materials," *Solid State Physics*, **24**(11), (1989).
3. R.K. Jian and R.C. Lind, "Degenerate Four-Wave Mixing Semiconductor-Doped Glasses," *J. Opt. Soc. Am.*, **73**(5), 647-657 (1987).
4. 花村 榮一, "光非線形性の量子サイズ効果と次元効果," *應用物理*, **56**(10), 1348-1352 (1987).
5. A. Nakamura, "Giant Optical Nonlinearity in Semiconductor-Doped Glasses New Development of Colored Glasses," *New Glasses*, **3**(4), 41-46 (1989).
6. 花村 榮一, "勵起子による光非線形應答," *應用物理*, **59**(3), 325-335 (1987).
7. 中村 新男, "半導體, 金屬超微粒子の光非線形性," *應用物理*, **59**(6), 738-745 (1990).
8. A.I. Ekimov, A.L. Efros and A.A. Onushchenko, "Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals," *Solid State Commun.*, **56**(11), 921-924 (1985).
9. S. Schmitt-Rink, D.A.B. Miller and D.S. Chemla, "Theory of Linear and Nonlinear Optical Properties of Semiconductor Microcrystallites," *Phys Rev*, **B35**(15), 8113-8125 (1987).
10. E. Hanamura, "Very Large Optical Nonlinearity of Semiconductor Microcrystallites," *ibid.*, **B37**(3), 1273-1279 (1988).
11. L. Banyai, Y.Z. Hu, M. Lindberg and S.W. Koch, "Third-Order Nonlinearities in Semiconductor Microstructures," *ibid.*, **B38**(12), 8142-8153 (1988).

12. T. Takagahara, "Biexciton States in Semiconductor Quantum Dots and Their Nonlinear Optical Properties," *ibid.*, **B39**(14), 10206-10231 (1989).
13. L.H. Acioli, A.S. Gomes and J.R. Rios Leite, "Measurement of High-Order Optical Nonlinear Susceptibilities in Semiconductor-Doped Glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **53**(19), 1788-1790 (1988).
14. G.R. Olbright and N. Peyhambarian, "Interferometric Measurement of the Nonlinear Index of Refraction,  $n_2$ , of  $CdS_xSe_{1-x}$ -Doped Glasses," *ibid.*, **4**(18), 1184-1186 (1986).
15. T. Takagahara, "Excitonic Optical Nonlinearity and Excitation Dynamic in Semiconductor Quantum Dots," *Phys. Rev.*, **B36**(17), 9293-9296 (1987).
16. 久保寺 憲一, "非線形光學デバイスの将来展望," *応用物理*, **59**(2), 155-163 (1990).
17. J. Warnock and D.D. Awschalom, "Picosecond Studies of Electron Confinement in Simple Colored Glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **48**(6), 425-427 (1986).
18. N.F. Borrelli, D.W. Hall, H.J. Holland and D.W. Smith, "Quantum Confinement Effects of Semiconducting Microcrystallites in Glass," *J. Appl. Phys.*, **61**(12), 5399-5409 (1987).
19. B.G. Potter, Jr. and J.H. Simmons, "Quantum Size Effect in Optical Properties of CdS-Glass Composites." *Phys. Rev.*, **B37**(18), 10838-10845 (1988).
20. 那須 弘行, "半導體 ドープガラス, *Optronics*, No. 7, 103-109 (1991).
21. H. Jeromunek, M. Pigeon, S. Patela, Z. Jakubczyk, C. Delisle and R. Tremblay, "CdS Microcrystallites-Doped Thin Film Glass Wave-guides," *J. Appl. Phys.*, **63**(3), 957-959 (1988).
22. H. Nasu, K. Tsunetomo, Y. Tokumitsu and Y. Osaka, "Semiconducting CdTe Microcrystalline-Doped  $SiO_2$  Glass Thin Films Prepared by Rf-Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(5), L862-L864 (1989).
23. B.G. Potter, Jr. and J.H. Simmons, "Quantum-Confinement Effect in CdTe-Glass Composite Thin Films Produced Using Rf Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **68**(3), 1218-1224 (1990).
24. M. Nogami, K. Nagasaka and M. Takata, "CdS Microcrystal-Doped Silica Glass Prepared by the Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 101-106 (1990).
25. M. Nogami, Y. Zhu, Y. Tohyama, K. Nagasaka, T. Tokizaki and A. Nakamura, "Preparation and Nonlinear Optical Properties of Quantum-Sized CuCl-Doped Silica Glass by the Sol-Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 238-240 (1991).
26. H. Kawaguchi, T. Miyakawa, N. Tanno, Y. Kobayashi and Y. Kurokawa, "Optical Nonlinearities of  $Al_2O_3$  Glasses with CdS Microcrystallites," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(2B), L280-L282 (1991).
27. C.M. Bagnall and J. Zarzycki, "The Use of Solution Impregnation to Dope Silica Gels with Cd, Se and S," *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 221-226 (1990).
28. N. Tohge, M. Asuka and T. Minami, "Preparation of CdS-Doped Glasses by the Sol-Gel Method," *SPIE* 1328, 125-132 (1990).
29. M. Nogami, K. Nagasaka and K. Kotani, "Microcrystalline PbS Doped Silica Glasses Prepared by the Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Solids*, **126**, 87-92 (1990).
30. R. Sato, H. Itoh and S. Yamashita, "An X-Ray Diffraction Study of Precipitated Cadmium Sulphide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **3**(10), 626-632 (1964).
31. Y. Shibusaki and K. Shinra, "Thermal Analysis of Thiourea Complexes of Transition Metal," *Chemistry Express*, **4**(5), 321-324 (1989).
32. S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita and Y. Yamamoto, "Formation of Sheets and Coating Films from Alkoxide Solutions," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 223-235 (1984).
33. 神谷 寛一, 横尾 俊信, "ゾル-ゲル法の表面改質への応用," *表面*, **24**(3), 131-142 (1986).