

스피터링 방법을 이용한 중금속 산화물 유리 박막의 증착

김용권 · 허 중 · 제정호
포항공과대학교 재료·금속공학과
(1995년 2월 8일 접수)

Deposition of Heavy Metal Oxide Glass Thin Films by R.F. Magnetron Sputtering

Woong-Kwern Kim, Jong Heo and Jung Ho Je
Dept. of Mater. Sci. and Eng., Pohang Univ. of Sci. and Tech. (POSTECH)
(Received February 8, 1995)

요 약

본 연구에서는 스피터링법으로 EO 유리 박막을 제조하였다. 유리형성 여부는 기판온도에 크게 좌우되어 280°C 이상에서는 결정화가 발생하였다. 기판 온도를 증가시키거나, 스피터링 가스로 Ar 외에 산소를 첨가시키면 UV/VIS/NIR 흡수단이 장파장 영역으로 이동되었다. 프리즘 커플러를 이용하여 광도파 현상을 관찰할 수 있었으며, Nd³⁺이 첨가된 박막에서는 ⁴Fe_{3/2} → ⁴I_{11/2} 천이에서 기인하는 1.06 μm의 형광을 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT

In this study, EO glass films were deposited by R.F. magnetron sputtering using EO glass target. The glass formation of the EO film was greatly dependent on the substrate temperature and the crystallization started at approximately 280°C. As the temperature of the substrate or the oxygen content in the sputtering gas increased, UV/VIS/NIR absorption edge moved toward longer wavelength. A wave guiding phenomenon was observed from the prism-coupler experiment and a fluorescence of 1.06 μm originated from ⁴Fe_{3/2} → ⁴I_{11/2} transition of Nd³⁺ was detected from the film containing Nd³⁺ ions.

Key words: HMOG, Glass film, IR glass

1. 서 론

최근 결정 혹은 유리를 기지로 한 박막 내에 회절투원소를 첨가하여 광신호의 발진, 증폭 및 파장 변환이 가능한 능동적 광재료(active optic materials)를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻³⁾. 유리는 grain boundary 같은 불연속선이 없으며 광학적으로 균질한 박막 제조가 용이하고, 빛의 투과성이 우수하기 때문에, 많은 기지 재료로 결정보다는 유리를 선호하고 있다. 특히 EO 유리는 46PbO-42Bi₂O₃-12Ga₂O₃(wt%)의 조성을 갖는 중금속 산화물 유리로서 중적외선 영역(2~5 μm)에서 뛰어난 투과도를 보이는 것으로 알려졌다. 또한, 중금속 산화물 유리중 물리·화학적 성질이 가장 뛰어나며, 큰 크기로의 제조가 가능하다⁴⁾.

중적외선(2~5 μm) 파장은 대기중에서 공기에 의한 흡수가 가장 적은 파장대로 알려져 있으며, 이러한 이유로 통신 및 센서로의 개발에 많은 노력이 가해지고 있다. 따라서 EO 유리는 기존의 실리카 유리가 Si-O 진동에 의한 흡수로 인해 할 수 없었던 2 μm 이상의 중적외선을 이용하는 소자의 기지재료로 응용될 가능성을 갖고 있는 것으로 보고되었다⁵⁾.

이러한 EO 유리를 박막화하면, 일반 마이크로파에 비해 파장이 10⁻⁴~10⁻⁵배 정도 짧은 빛을 이용하기 때문에, 광부품(optical component)들의 소형화를 통해 integrated optical circuit를 구성하였을 경우, 기존의 전자를 이용한 소자에 비해 정보의 전달효과가 크게 향상될 수 있다. 또한 박막형 소자의 개발은 소형화를 통해 기존의 bulk형 광학 시스템이 갖고 있던 부품의

정렬 문제나 진동, 습기, 온도 변화 등 주위 환경변화에 의한 영향을 배제할 수 있어 안정하며 경제적인 소자 개발이 가능하다는 잇점을 지닌다. 그러나, 현재까지 EO 유리의 박막화에 대한 보고가 없었다. 따라서, EO 유리를 박막화 하였을 때 일어나는 구조적 변화 및 제반 물성에 대한 이해는 향후 EO 유리를 이용한 박막형 증적외선 소자개발에 있어 선행연구로서 그 가치가 있다.

본 연구에서는 EO 유리를 스퍼터링 법에 의해 증착 하였을 때 EO 유리 박막화의 가능성을 살펴보고, 스퍼터링 조건에 따른 박막의 광학적 특성을 조사하였다. 그리고, 박막형 적외선 레이저 소자로서의 가능성을 위해 Nd^{3+} 이 첨가된 EO 박막을 제조하고 그 형광 스펙트럼을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 타겟의 제조

본 실험에서 스퍼터링을 위해 사용된 EO glass 타겟은 직경 75 mm, 두께 5 mm로 포항공대 재료금속공학과 비정질 무기재료 실험실에서 제작되었다. PbO 분말(순도 99.9%), Bi_2O_3 분말(순도 99.9%), Ga_2O_3 분말(순도 99.9%)을 증량비($PbO : Bi_2O_3 : Ga_2O_3 = 46 : 42 : 12$ wt%)로 섞은 후 백금도가니에 담아 $1000^\circ C$ 에서 10분간 유지하고, graphite mold에 급랭하였다. 냉각 도중 발생된 thermal stress를 줄이기 위하여 급랭 직후 $260^\circ C$ 부근에서 1시간 유지한 후 약 $1^\circ C/min$ 로 냉각하였다. 타겟의 빛깔은 reddish yellow였으며, 유리전이 온도(T_g)는 약 $325^\circ C$, 열팽창 계수는 $111 \times 10^{-7} / ^\circ C (25 \sim 200^\circ C)$, 밀도는 $8.187 g/cm^3$, 굴절률은 2.28(at 632.8 nm)로 보고되었다⁵⁾.

2.2. 박막 증착

본 실험에서는 rf magnetron sputtering 장치를 이용하여 EO 박막을 증착하였다.

기판은 적외선 투과도 실험을 위해서는 적외선 영역에서 투과도가 우수해야 하는 특성을 고려하여 (100) n-type silicon 단결정 wafer(Lucky Advanced Materials Inc.)를 사용하였다. 한편 적외선 투과도 측정을 위해서는 자외선 영역에서 투과도가 우수한 Coring 7059($4 \times 4 \times 0.1$ cm) 유리를 기판으로 사용하였다. 기판은 분석에 적절한 크기로 diamond saw를 이용하여 자른 후 trichloroethylene, acetone, methanol의 순으로 각각 3분씩 초음파 세척을 하고, drier로 건조시킨 다음 증착에 사용하였다.

Turbomolecular pump와 rotary pump를 이용하여

base pressure를 5×10^{-6} 이하로 유지하였으며 스퍼터링 중에는 작업 압력을 5 mTorr로 유지하였다. rf power는 20 W로 낮게 고정하였는데 이는 20 W보다 높은 경우에는 타겟의 열팽창계수가 높아 증착 도중 타겟이 파손되는 현상이 여러번 발생했기 때문이다. 그리고 기판의 온도를 가열하는 경우에는 약 10^{-6} Torr 이하의 압력에서 온도를 올리기 시작했으며 승온속도는 $17 \sim 20^\circ C/min$ 였다. 기판의 아래에 할로젠 램프를 설치하였으며 전원 공급은 REX-P100 controller를 이용하였다. 원하는 기판 온도에 도달한 뒤에도 5×10^{-6} Torr 이하의 base pressure를 얻은 후에 박막 증착 실험을 행하였다. 기판 온도는 $\pm 4^\circ C$ 범위에서 조절되었다.

마지막으로 Nd^{3+} 이 첨가된 EO 유리 박막을 제조하기 위해서는 Nd^{3+} 이 0.2 wt% 첨가된 EO 유리 타겟을 사용하였다.

2.3. 박막 분석

증착된 박막의 상생성 여부를 X-ray diffractometer (Rigaku, D/MAX-3B)로 알아보았으며, surface profiler(Tencor Instrument)를 이용하여 두께를 측정하였다. 조성 분석은 전자통신 연구소(ETRI)에 의뢰하여 2.236 MeV He^{2+} 를 사용하는 Rutherford backscattering spectrometry(nec 3SDH)를 이용하여 측정하였다. 적외선 투과도는 FT-IR(Perkin-Elmer 1725X)로 $2000 \sim 400$ cm^{-1} 영역에서 반사법으로, 단파장 흡수도는 UV/VIS/NIR(Perkin-Elmer UV/VIS/Lambda 19)을 이용하여 투과법으로 각각 측정하였다. 구조분석은 514.5 nm 파장의 Ar^+ laser를 여기광원으로 하는 Raman spectroscopy(SPEX DM 317)를 이용하여 조사하였으며, 굴절률은 Ellipsometry(Niic EL-101B)로 측정하였다. 그리고, 최고 출력 10 mW, 632.8 nm 가시광선 파장을 내는 He-Ne laser를 이용하여 waveguiding 현상을 조사하였으며, Nd^{3+} 이 첨가된 EO 유리 박막의 형광 스펙트럼은 pumping 파장이 809 nm인 laser로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석

증착된 박막이 원하는 특성의 EO 유리 박막인지를 확인하는 것은 중요하다. 이를 위해 스퍼터링 가스로 Ar만을 사용하여 여러 기판 온도에서 Si 기판 위에 EO 박막을 $1 \mu m$ 정도 증착하고 XRD로 분석하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 기판 온도를 상온에서 $280^\circ C$ 까지 증가시켰을 때는 기판인 실리콘 결정의 피크 외에

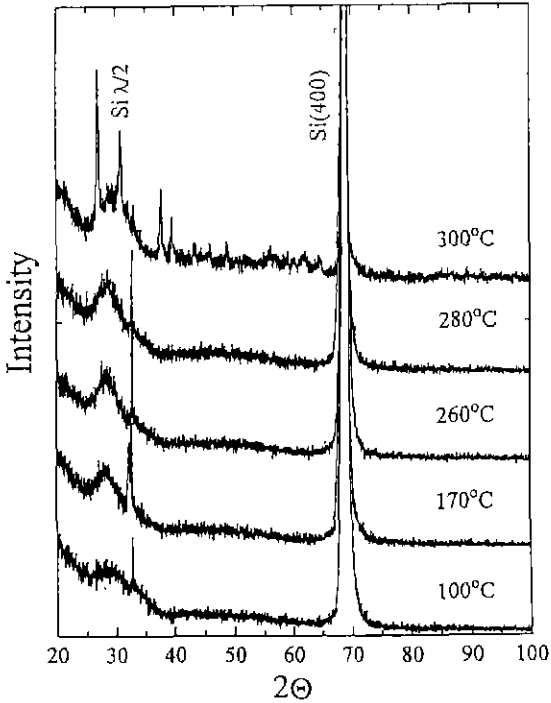


Fig. 1. XRD patterns of EO glass thin films deposited at various substrate temperatures.

전형적인 비정질상의 broad 한 피크를 보여주었다. 그러나 기판온도를 300°C로 증가시켰을 때는 증착된 박막으로부터 결정질의 피크가 관찰되기 시작하였다. 이는 300°C에서 이미 증착 중 결정상이 생성되었음을 말해 준다. 기판온도에 따른 증착된 박막의 상생성 여부를 좀 더 조사하기 위하여 박막의 표면을 광학현미경으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 기판온도가 260°C까지 증가되었을 때는 가시광선에 투명하고 표면 형상이 깨끗한 박막이 형성되어 XRD 결과와 비교해서 유리 박막이 형성된 것을 알 수 있었다. 그러나 기판온도가 280°C로 증가되었을 때는 새로운 상의 핵생성과 성장이 진행되어 수십 μm 크기의 입자들이 분포되어 있는 것이 관찰되었다. 기판온도가 300°C로 더욱 증가되었을 때는 입자들의 성장이 더욱 진행되고 표면이 거칠게 되었으며 기지조직이 불투명하게 변화하였다. Fig. 1의 XRD 결과에서는 기판온도 280°C에서 결정상의 피크가 관찰되지 않았는데, Fig. 2(e)의 박막 표면 형상과 비교할 때 새로 형성된 상의 부피가 XRD로 검출되기엔 충분치 않았던 것으로 생각된다. 그러나 기판온도가 300°C로 증가되었을 때 XRD 결과의 결정상의 형성은,

Fig. 2(f)에서 볼 수 있는 것처럼, 새로운 상들의 성장이 많이 진행된 것과 일치한다. 따라서, 기판온도가 280°C일 때부터 이미 박막 내에 microcrystal이 형성되고 있음을 알 수 있다. 본 실험에서 제조된 박막에서는 타겟으로 사용된 bulk 유리의 전이온도($T_g = 325^\circ\text{C}$)보다도 수십도 낮은 온도에서 결정화가 일어났다. 스퍼터링 증착에 이용되는 plasma는 성장 중에 있는 박막의 표면을 열전대에 의한 측정 온도보다 효과적으로 더 높게 가열시킨다. 또한, 타겟에서 스퍼터링 된 입자들은 큰 운동에너지를 갖고 기판에 도달되므로 adatom들의 표면 확산이 용이하게 된다. 따라서 낮은 기판온도에서도 결정화가 쉽게 일어난 것으로 생각된다.

3.2. 조성분석

박막의 물성은 스퍼터링 조건에 민감하게 의존한다. EO 유리를 박막형 광도파로에 응용하기 위해서는 그 두께가 사용되는 빛의 파장 범위인 수 μm 이상으로 비교적 커야 한다. 따라서 박막 성장속도의 스퍼터링 조건 의존도를 살펴보는 것은 중요하다. Fig. 3은 스퍼터링 조건에 따른 증착속도의 변화를 나타낸다. Fig. 3(a)는 Ar을 스퍼터링 가스로 하여 증착한 박막의 기판 온도 변화에 따른 증착속도의 변화를 보여준다. 기판 온도가 상온에서 100°C로 증가되었을 때 증착속도가 약 17% 정도 감소했고, 100°C 이상의 온도에서는 큰 변화가 나타나지 않았다. Griffiths 등⁸⁾에 의하면 스퍼터링에 의해 실리카유리를 박막으로 제조하였을 때 그 softening temperature의 1/3 쯤 되는 온도에서 증착속도가 약 15% 감소되었다. 본 실험에서 100°C에서 증착속도가 감소하는 것도 같은 맥락에서 이해되었다. 기판온도의 증가로 인해 기판 표면에 위치한 adatom들의 mobility 증가와 이미 증착된 박막의 안정 배열에 의한 packing 효과에서 기인한 것으로 생각된다. Fig. 3(b)는 상온에서 스퍼터링 가스로 Ar 외에 산소를 첨가하여 Ar : O₂의 비율을 변화시켰을 때 산소 첨가에 따른 증착속도의 변화를 나타낸다. 산소를 10% 첨가한 경우에는 Ar만을 사용했을 경우와 비교해 증착속도가 47% 정도로 급격히 감소했으며, 산소를 그보다 더 많이 첨가함에 따라서는 증착속도가 서서히 감소하였다. Jones⁹⁾에 의하면 실리카 박막을 스퍼터링으로 제조할 때 스퍼터링 가스로 산소를 첨가하는 경우 타겟에서 스퍼터링 된 산소가 산소 분압에 비례하여 즉각적으로 타겟 표면의 빈 자리에 재증착하는 현상이 발생했다. 그래서 Ar만으로 증착한 경우에 비해 최고 50% 정도의 증착속도 감소를 보여주며, 산소 분압이 5×10^{-1} Torr 이상에서는 증착속도의 감소가 포화

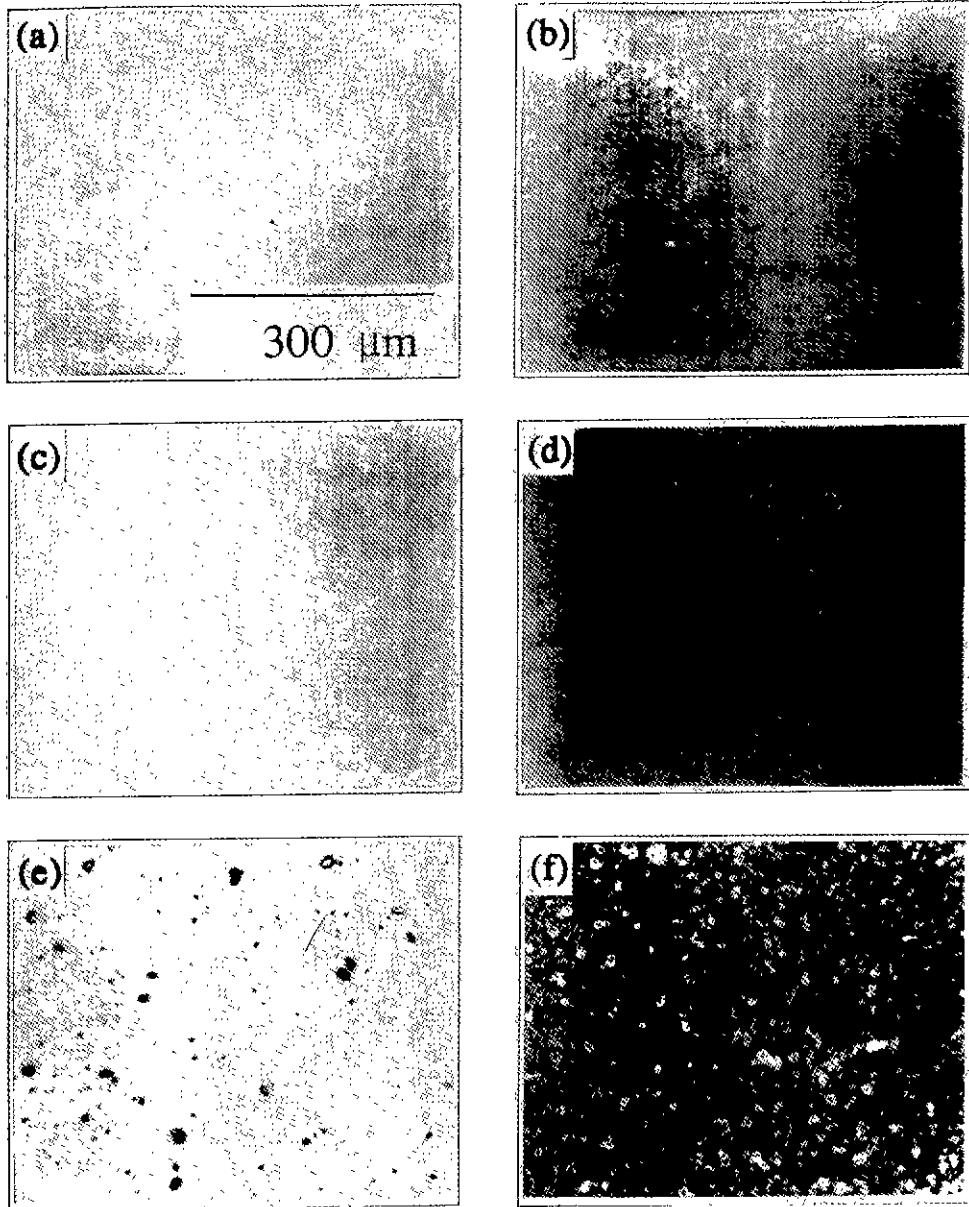


Fig. 2. Photographs of EO films deposited at the substrate temperatures of (a) RT, (b) 100°C, (c) 170°C, (d) 260°C, (e) 280°C, and (f) 300°C.

(saturation)되었다고 보고하였다. 본 실험에서 10%의 산소 첨가는 5×10^{-4} Torr의 산소분압에 해당하므로 증착속도가 급격히 감소한 것으로 이해된다. 그리고 산소가 더욱 첨가됨에 따라 증착속도가 서서히 감소하는 것은 Ar과 O₂의 질량차에 따른 sputtering yield의 차이에서 기인하는 것으로 생각된다.

3.3. 굴절률 측정

박막형 광도파로에서는 박막의 굴절률이 기판의 굴절률보다 약간 커야 한다. 따라서, 박막의 굴절률을 정확히 측정하는 것은 중요하다. 본 실험에서 1μm 정도의 두께로 제조된 EO 박막의 굴절률을 Ellipsometry로 측정할 결과 증착 조건에 따라 2.3~2.5 정도로 얻어졌다. 이는

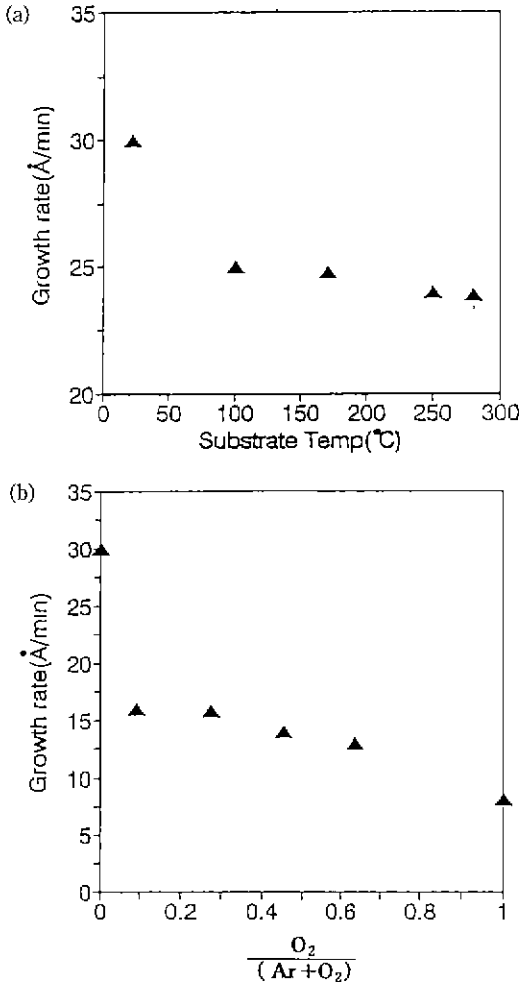


Fig. 3. Effects of (a) the substrate temperature and (b) the oxygen addition on the deposition rates of the EO glass films.

target의 굴절률인 2.28에 비해 약간 증가한 값이다. RBS를 이용한 EO 박막의 조성분석에서 (Pb+Bi)/Ga의 비율이 ~2.8로 Ga이 타겟(타겟의 경우 3.0)에 비해 박막 내에 다소 과잉으로 존재하나 그 차이는 별로 크지 않은 것으로 생각된다. 따라서 EO 박막의 굴절률 증가는 박막 내에 산소의 상대적인 감소에 의한 영향으로 생각되었다. Griffiths 등⁸⁾은 이러한 산소의 결핍은 결합력이 약한 산화물에 결합되어 있는 산소가 고에너지의 음이온에 의해 선택적으로 etching 되는데 기인한다고 설명하였다. Oxide Heat of formation은 PbO가 217.76 JK/mol이고 Bi₂O₃가 578.2 KJ/mol이며 Ga₂O₃가 1089.82 KJ/mol이다. 따라서, 박막의 성장중 Ga보다는 Pb나 Bi의 결합된 산

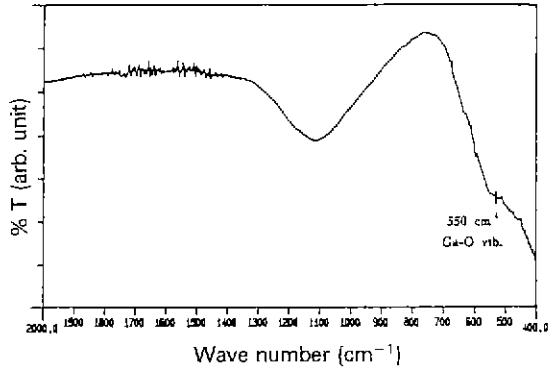


Fig. 4. Typical IR transmission spectrum of the EO glass film with 1 μm thickness (measured in reflection mode).

소가 보다 선택적으로 resputtering 되는 것으로 생각된다.

3.4. FT-IR 측정 결과

본 연구에서 목적으로 하고 있는 중적외선 영역에서 박막형 광도파로로의 응용 가능성을 조사하기 위하여 적외선 영역에서 투과도를 조사하였다. FT-IR을 이용하여 ~1 μm의 두께를 가진 박막의 적외선 투과도를 reflection 방법을 이용하여 조사하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. IR 투과도는 본 실험에서 행한 스피터링 조건하에서 모두 비슷한 결과를 보여주었다. bulk에서와 유사하게 EO 유리 박막에서도 약 8 μm의 영역까지 투과가 가능한 것을 알 수 있다. 500~600 cm⁻¹ 사이에서 관찰되는 shoulder는 Ga-O-Ga vibration에 의한 빛의 흡수에 해당하는 고유진동주파수(fundamental vibration frequency)이고, ~1100 cm⁻¹에서 나타나는 흡수 피크는 그 overtone에 의한 흡수로 이해되었다. 한편 bulk에 대한 기존의 연구결과들^(11,12)을 보면, PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리에서는 대부분 Ga³⁺이 GaO₄ tetrahedra 상태로 존재하여 600~700 cm⁻¹ 사이에서 흡수가 일어나는 것으로 보고되고 있다. 그 밖의 다른 유리 시스템에서도 Ga³⁺이 GaO₄ tetrahedra 상태로 존재하면 600~700 cm⁻¹ 사이에서 흡수가 일어나고 GaO₆ octahedra로 존재하면 500~600 cm⁻¹ 사이에서 빛의 흡수가 일어나는 것으로 보고되고 있다^(3,14).

3.5. Raman 측정결과

IR 측정결과 bulk 유리와 달리 EO 박막에서 Ga³⁺이 6 배위수를 갖는 현상을 좀 더 확인하기 위하여 Raman

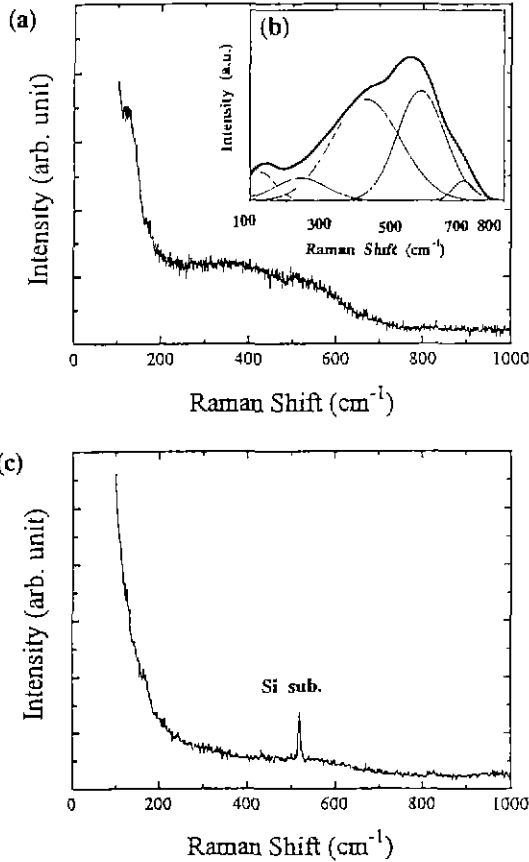


Fig. 5. (a) Raman spectrum of the target EO glass and (b) the peak deconvolution of the reduced spectrum of (a), (c) typical Raman spectrum of EO glass thin film.

spectroscopy를 이용하였다. Fig. 5(a)는 타겟으로 사용한 EO 유리의 Raman spectrum이고, Fig. 5(b)는 (a)를 thermal population effect를 제거하여 얻은 reduced spectrum과 peak deconvolution을 행한 결과이다. 이 결과는 기존의 Miyaji와 Sakka¹²⁾가 행한 실험결과와 잘 일치한다. 이 그림에서 130 cm^{-1} 부근의 peak는 Pb-O(Bi-O)의 stretching vibration을 나타낸다. 그리고 240 cm^{-1} , 420 cm^{-1} , 570 cm^{-1} , 680 cm^{-1} 부근의 peak들은 각각 Pb^{2+} 와 관련된 Ga-O-Pb vibration, Pb^{3+} 와 관련된 Ga-O-Pb vibration, Ga-O-Ga의 bending vibration, Ga-NBO의 vibration을 나타내는 것들로 모두 4 배위수의 Ga^{3+} 과 관련하는 것으로 알려져 있다. Fig. 5(c)는 증착된 EO 박막의 Raman spectrum으로, 타겟에서 관찰되던 $200\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 사이의 4 배위수의 vibration peak들이 보이지

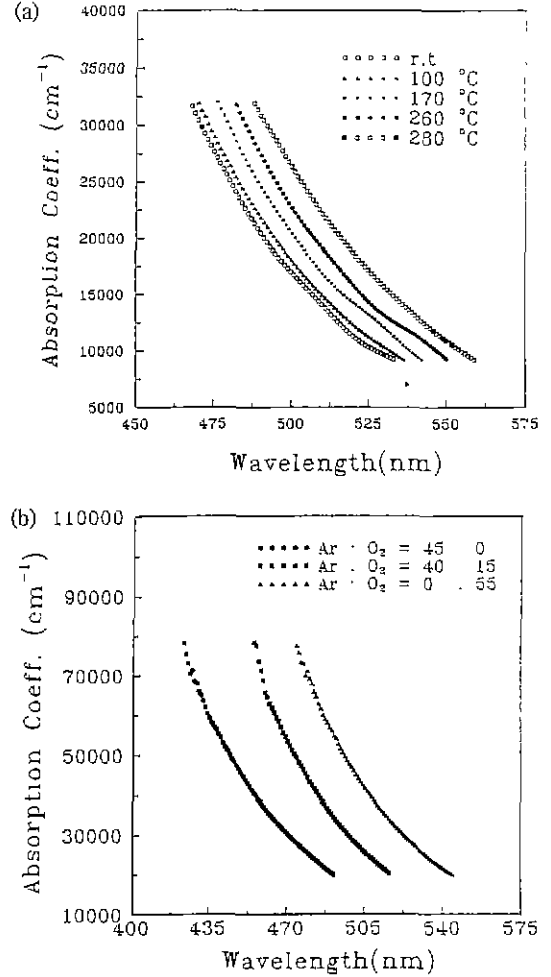


Fig. 6. UV/VIS/NIR absorption edge of EO glass thin films deposited at (a) different substrate temperature and (b) different oxygen ratio in the sputtering gases.

않아, 박막으로 되면서 Ga^{3+} 의 배위수가 변화한 것으로 생각된다. 한편 Fukumi 등¹⁵⁾은 6 배위수를 갖는 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 결정에서 $220, 285\text{ cm}^{-1}$ 의 부근에 매우 작은 peak 만이 관찰된다고 보고한 바 있다. 그런데 Fig. 4의 IR 결과에서 예상되던 6배위 관련 peak들이 Fig. 5(c)에서 관찰되지 않는 것은 비록 6 배위의 결합을 하고 있더라도 박막 자체가 결정이 아닌 유리상태를 유지하고 있기 때문에 Ga-O 결합의 길이, 결합 각도의 다양성이 여전히 존재하여 그 intensity가 매우 낮아진데 기인한 것으로 생각된다. $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 는 $\text{Ga}_2(\text{OH})_6$ 를 $\sim 425^\circ\text{C}$ 의 비교적 낮은 온도에서 약 12시간의 열처리를 거치면 결정성이 좋은

결정을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다¹⁴⁾. 따라서 유리 타겟 내에서 준안정 상태의 4배위 결합을 하고 있던 Ga³⁺이 스퍼터링 되어 큰 에너지를 갖고 기판에 도달하기 때문에 박막에서는 열역학적으로 안정한 6 배위의 결합이 가능해진 것으로 생각된다.

3.6. UV 측정 결과

단파장 영역에서 빛의 흡수는 원자내의 전자전이에 의존하며, 이 영역에서의 흡수계수(absorption coefficient: cm⁻¹)는 다음의 식 (1)로 표현된다.

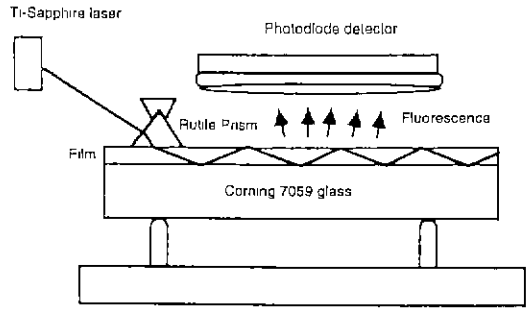
$$\alpha_e = \exp\left(\frac{E - E_g}{E_o}\right) \quad (1)$$

- α_e : absorption coefficient (cm⁻¹)
- E : energy of photon
- E_g : optical bandgap energy
- E_o : constant

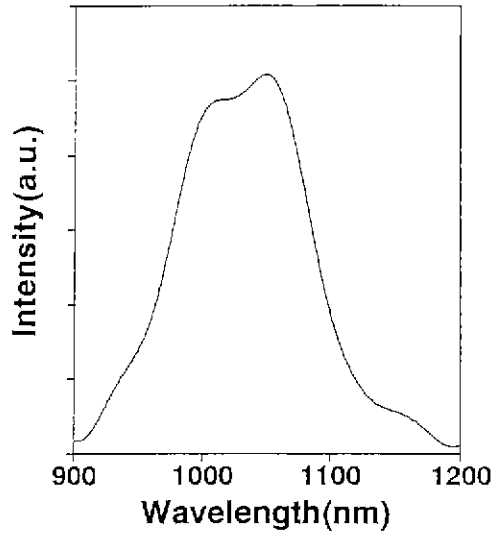
Fig. 6(a)와 (b)는 각각 기판 온도의 변화와 증착중 산소 첨가에 따른 UV 흡수계수의 변화를 나타낸다. 모든 스퍼터링 조건하에서 흡수계수가 매우 큰 값을 보였는데 이것은 흡수 spectrum 측정시 박막과 기판 사이의 reflection, 막의 표면에서 일어나는 반사, 기판 표면의 반사 등이 고려되지 않았기 때문이다. 앞의 굴절을 실험에서 설명한 것처럼, 증착 도중 질량이 상대적으로 작은 산소가 resputtering 되면, optical bandgap 내에 결합(금속간 결합 등)에 의한 새로운 에너지 level이 형성될 수 있다. 이로 인해 단파장 cutoff가 장파장 쪽으로 다소 이동할 수 있다. 기판의 온도 증가는 증착되는 species의 결합거리를 증가시켜 양이온과 음이온 사이의 결합을 약하게 만드는 효과를 일으킨다. 그래서 기판 온도가 증가할수록 산소의 resputtering이 증가되어 단파장 cutoff가 장파장 쪽으로 이동한 것으로 보인다. 또한 스퍼터링 가스로 Ar 외에 산소를 첨가하면 할수록 resputtering을 일으키는 산소 음이온이 양적으로 증가되어 단파장 cutoff가 장파장 쪽으로 이동한 것으로 보인다. 그러나 기판온도 및 산소 첨가에 따라 단파장 cutoff가 장파장 쪽으로 이동한 정도는 optical bandgap 에너지 크기의 관점으로 볼 때 미약한 것으로 대체로 bulk EO 유리와 유사한 단파장 cutoff 범위인 것을 알 수 있었다.

3.7. 광도파로 실험 및 형광 측정

이상의 결과에서 EO 유리 박막은 상온에서 Ar 만은 스퍼터링 가스로 사용하여 증착한 경우에 증착속도가 가장 크고, 단파장 cutoff는 가장 적은 것을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 7. (a) Schematic diagram of the apparatus used in the prism-coupler experiments and (b) the fluorescence spectrum for Nd³⁺ doped EO glass film.

이러한 스퍼터링 조건을 토대로 Corning 7059 유리 기판 위에 Nd³⁺ 이 첨가된 EO 유리 박막을 두께(3 μm 정도) 제조하고 이 박막에 대한 광도파 및 형광 실험을 수행하였다. Fig. 7(a)는 이때 사용한 prism-coupler 실험의 개략도를 나타낸다. pumping 빛을 박막 내로 입사시키기 위해서 rutile prism-coupler를 이용하였다. 먼저, 632.8 nm의 가시광선 파장을 가진 He-Ne laser를 이용하여 이 박막 내에 빛이 진행하는 것을 확인함으로써 waveguiding이 가능함을 알 수 있었다. 이후 809 nm의 파장을 가진 Ti-sapphire laser beam을 pumping source로 하여 박막 내의 Nd³⁺ 을 여기시키도록 하고 이에 따라 발생하는 형광을 photodiode detector로 검출하였다.

Fig. 7(b)는 그 형광 실험 결과를 나타낸다. 주어진 detecting 범위내에서 Nd^{3+} 의 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition에 의한 $1.06 \mu m$ 에서의 형광을 관찰할 수 있었다. 이 EO 유리 박막에서 기대했던 $1.06 \mu m$ 의 형광을 발생시킬 수 있던 것은 이 EO 유리 박막의 적외선 소자로서의 응용 가능성을 내포하고 있는 것으로 큰 의미가 있다고 볼 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 스퍼터링 법을 이용하여 증착외선($2 \sim 5 \mu m$) 영역에서 빛의 투과도가 우수한 EO 유리($46PbO-42Bi_2O_3-12Ga_2O_3$ wt%)를 박막으로 증착하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 기판온도 $RT \sim 260^\circ C$ 범위에서 EO 유리 박막을 제조할 수 있었으며 이 박막의 자외선 및 적외선 영역에서의 투과 범위는 bulk와 유사하였다. 기판 온도가 $280^\circ C$ 이상에서는 결정질의 박막이 얻어졌다.

2. 박막의 굴절률 증가는 증착 중 박막 내 산소의 선택적 resputtering에 의한 산소 결핍과 관련되었고, 기판온도의 증가 및 산소의 첨가는 박막내 산소의 resputtering을 증가시켜 단파장 cutoff를 장파장 영역으로 다소 이동시켰다.

3. 증착된 EO 유리 박막에서 Ga^{3+} 의 6 배위의 산소 결합을 갖는 것으로 생각되며, 이것은 plasma에 의한 박막 표면의 효과적 가열과 sputtered 되는 입자들의 운동에너지가 큰데 기인하는 것으로 해석되었다.

4. Nd^{3+} 의 첨가된 EO 유리 박막을 제작하였고, prism-coupler를 이용하여 발생된 형광을 측정할 결과 Nd^{3+} 의 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition에 의한 $1.06 \mu m$ 에서의 형광을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 94년도 한국과학재단의 연구비(과제 번호 92-2300-12-01)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Yajima, S. Kawase and Y. Sekimoto, "Amplification at $1.06 \mu m$ using a Nd:glass thin film waveguide," *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 407-409 (1972).
2. Gordon R.J., Robertson and Paul E. Jessop, "Optical waveguide laser using an rf sputtered Nd:glass film." *Applied Optics*, **30**, 276-278 (1991).
3. P.K. Tien, "Light Waves in Thin Films and Integrated Optics," *Applied Optics*, **10**, 2395-2413 (1971).
4. W.H. Dumbaugh and J.C. Lapp, "Heavy-Metal Oxide Glasses," *J Am Cer Soc.*, **75**, 2315-2326 (1992).
5. J.N. Jang, "Optical Characteristics of Heavy Metal Oxide Glasses Doped with Rare-Earths." Master thesis in POSTECH, (1994).
6. J.M. Grace, D.B. McDonald, M.T. Reiten, J. Olson, R.T. Kampwirth and K.E. Gray, "The effect of oxidant on resputtering of Bi from Bi-Sr-Ca-Cu-O films," *J Vac. Sci Technol.*, **A(10)**, 1600-1603 (1992).
7. Leon I. Maissel and Reinhard Glang, "Handbook of Thin Film Technology," *McGraw-Hill*, 4-19 (1970).
8. G.J. Griffiths and P.J. Khan, "Investigation of rf-sputtered Nd-glass films for integrated optics," *J. Vac. Sci Technol.*, **16**, 20-24 (1979).
9. G.V. Samsonov, "The Oxide Handbook." 2nd ed., New York, **85**, (1986).
10. A.L. Shabalov and M.S. Feldman, "Atomic Defects and Stressed in R.F.-Sputtered SiO_2 Thin Films," *Thin Solid Films*, **143**, 83-90 (1986).
11. C.G. Kim, "Properties and Structural Analysis of Infrared-transmitting Glasses in the $PbO-Ga_2O_3-Bi_2O_3$ system," Master thesis in POSTECH, (1993).
12. F. Miyaji and S. Sakka, "Structure of $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ glasses." *J Non-Crystalline Solids*, **134**, 77-85 (1991).
13. F. Miyaji, K. Tadanaga, T. Yoko and S. Sakka, "Coordination of Ga^{3+} ions in glasses $PbO-Ga_2O_3$ as determined by ${}^{71}Ga$ NMR," *J. Non-Crystalline Solids*, **139**, 268-270 (1992).
14. K. Fukumi and S. Sakka, "Raman spectra of binary alkali and alkaline earth gallate crystals and glasses," *Physics and Chemistry of Glasses*, **29**, 1-8 (1988).