

## 졸-겔법에 의한 CdS 분산 SiO<sub>2</sub> Glass 박막의 비선형광학특성

문종수 · 강종봉 · 김경문\*

경남대학교 무기재료공학과

\*현대전자(주)

(1996년 9월 13일 접수)

### The Nonlinear Optical Properties of CdS-doped SiO<sub>2</sub> Glass Thin Film by the Sol-Gel Method

Chong Soo Mun, Jong Bong Kang and Kyung Moon Kim\*

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungnam Univ.

\*Hyundai Electronics Co. Ltd.

(Received September 13, 1996)

#### 요 약

최근 반도체 미결정을 분산시킨 유리들이 큰 3차 비선형광학특성을 가지므로 비선형광학재료로 많은 관심을 끌고 있다. 투명하고 균질한 CdS 분산 SiO<sub>2</sub> 유리박막을 sol-gel법의 dip-coating법으로 제조했다. 박막은 SiO<sub>2</sub> matrix 용액속에 용해시킨 Cd<sup>2+</sup>와 S<sup>2-</sup> 이온에 의하여 생성된 CdS 미결정을 함유하는 유리로 이루어졌다. 시료들을 열처리함으로써 미결정의 크기를 제어하였다. CdS 미결정들의 크기는 여러가지 열처리조건에 따라 4~15 nm 정도였다. CdS 미결정이 분산된 SiO<sub>2</sub> 유리박막의 광흡수 스펙트럼을 측정한 결과 흡수단은 bulk CdS 결정(~2.4 eV) 보다 blue shift하는 현상이 관측되었고, Energy shift는 결정입자의 크기에 역비례하였다. Band gap energy는 결정입자의 크기가 감소함에 따라 양자사이즈 효과 때문에 증가하였다.

#### ABSTRACT

Recently, semiconductor doped glasses have attracted attention as nonlinear optical materials because of their large third order nonlinear optical properties. The transparent and homogeneous CdS-doped SiO<sub>2</sub> glass thin films were obtained by the dip-coating process of the sol-gel method. Thin films were consisted of glasses containing CdS microcrystallites which were formed by dissolved Cd<sup>2+</sup> and S<sup>2-</sup> ions in a SiO<sub>2</sub> matrix solutions. A subsequent thermal treatment of this samples led the formation of colloidal agglomerates and finally of microcrystallites. The size of CdS microcrystallites was about 4 to 15 nm after thermal treatments at various heating conditions. From the optical absorption spectra of the CdS-doped SiO<sub>2</sub> glass thin films, it was found that the absorption edge was blue-shifted compared with that of the bulk CdS crystal (~2.4 eV), and that the amount of energy shift was inversely proportional to the crystal size. And the band gap energy increased with the decrease in crystallite size, indicating that the quantum size effects occurred.

**Key words:** Third order nonlinear optical properties, Dip-coating process, Band gap energy, Absorption edge, Quantum size effect

#### 1. 서 론

과거 황색에서 적색광 범위까지 광학필터로 사용되어 온 II-VI 반도체 화합물인 CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>계 미립자를 분산시킨 glass가 3차 비선형 감수율이 10<sup>-8</sup>(esu) 정도로 크고<sup>1,2)</sup>, 완화시간이 10 psec 정도로<sup>3)</sup> 고속인 것이 실험

적으로 증명된 이후, CdS, CdSe, CuCl 등 반도체 미결정을 석출시킨 glass가 비선형광학 glass로써 주목되고 있다. 이와 같은 glass는 투명한 matrix속에 일정이 수 nm 정도인 반도체 미립자를 분산시킨 것으로 glass matrix의 깊은 potential에 의하여 전자 및 정공이 좁은 공간에 3차원적으로 파분함(confinement)으로써 나타나는

전자 및 여기자의 양자사이즈효과에 의해 큰 3차 비선형감수율을 나타낸다<sup>4-7)</sup>. 또한 입력광의 강도 및 파장에 대응하는 굴절률 및 흡광계수의 변화를 이용하여<sup>8-10)</sup> 광으로써 그 광 자신을 제어할 수 있는 광스위치 및 광에 대한 고속 응답성을 나타내는 광생안정소자 그리고 광도파로와 같은 비선형광학 소자로서 응용이 기대되고 있다<sup>11,12)</sup>.

반도체 분산 glass의 제조에는 용융급냉법<sup>13-15)</sup>이 비교적 많이 이용되고 있으나, 반도체 원료가 glass matrix에 분산되는 용해도가 적고 고온에서 용융시키므로 반도체 원료가 분해 혹은 증발한다. 그리고 급냉 후 열처리에 의해 미립자를 성장시키기 때문에 입경제어가 어렵고, 또한 소자 제조시 박막화가 곤란하다는 결점이 있다<sup>16)</sup>. 이 때문에 박막화를 위한 sputtering법<sup>12,17,18)</sup> 또는 sol-gel법<sup>19-23)</sup> 등에 의한 제조가 행하여지고 있다.

일반적으로 sol-gel법은 용융상태를 거치지 않고 저온에서 불순물이 적은 glass를 합성할 수 있고, 반도체 미립자를 다량으로 분산시킬 수 있으며, 고가의 sputtering 장치를 이용하지 않고도 박막을 쉽게 제조할 수 있다는 특징을 가지고 있다<sup>24)</sup>. 그러나 sol-gel법은 용액으로부터 합성하므로 반도체 원료를 어떠한 방법으로 glass matrix 속에 분산시킬 것인가가 문제시 된다.

M. Nogami 등<sup>20)</sup>은 카드뮴이온을 함유하는 TEOS(tetraethoxysilane) 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, 겔화시켜 소성을 거쳐 CuCl 분산 silica glass를 제조하였다. Y. Kurokawa<sup>25)</sup> 등은 카드뮴이온을 함유하는 알루미늄 졸로부터 카드뮴 함유 겔막을 제조하여 황화수소 및 셀렌화수소 분위기 중에서 소성하여 CdS, CdSe 분산 알루미늄 박막을 제조하였다. 그리고 J. Zarzycki 등<sup>26)</sup>은 카드뮴이온과 셀렌화칼륨을 함유하는 TMOS(tetramethoxysilane) 용액으로부터 겔을 제조한 후, 그것을 tioacetamide 용액 속에서 반응시켜 겔속에 CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> 미결정을 석출시켰다.

그래서 본 연구에서는 비교적 간단한 장치로써 균질한 박막을 제조할 수 있는 sol-gel법의 dip-coating법을 이용하여 silica glass 기판 위에 CdS 미립자를 분산시킨 SiO<sub>2</sub> glass 박막을 제조하였다. 투명하고 균질한 박막을 제조하기 위하여 막의 생성에 미치는 코팅용액의 물 첨가량 및 용매의 회색에 따른 영향, 그리고 인상속도(withdrawal speed)를 변화시켰을 때 박막의 상태 등을 관찰하였고, 또 제조한 박막의 재열처리를 통하여 SiO<sub>2</sub>

glass matrix 속에 분산된 CdS 미립자의 크기를 제어한 후 결정구조, 입경 및 광학적 성질 등을 조사하여 양자 사이즈효과에 의한 박막의 비선형광학특성을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

사용한 출발원료는 tetraethoxysilane(TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 日本信越化製), 이온교환수, 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), dimethylformamide(DMF, HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 질산(HNO<sub>3</sub>, 63 wt%), 질산카드뮴(Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), 염화카드뮴(CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O), 티오요소[CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]이며, 이들은 모두 특급시약을 사용하였다.

박막제조의 실험과정을 Fig. 1, 코팅용액 제조를 위한 사용원료의 조성을 Table 1에 각각 나타냈다. SiO<sub>2</sub> 코팅용액은 출발원료인 TEOS, 에탄올, DMF, 물, 질산을 사용하여 Table 1의 조성표에서와 같이 박막에 미치는 물의 첨가량 및 용매의 영향을 조사하기 위하여 다음 설명과 같이 2가지 방법으로 제조하였다. 하나는 용액 A, B, C, D의 경우로서, TEOS를 4 mole의 에탄올로

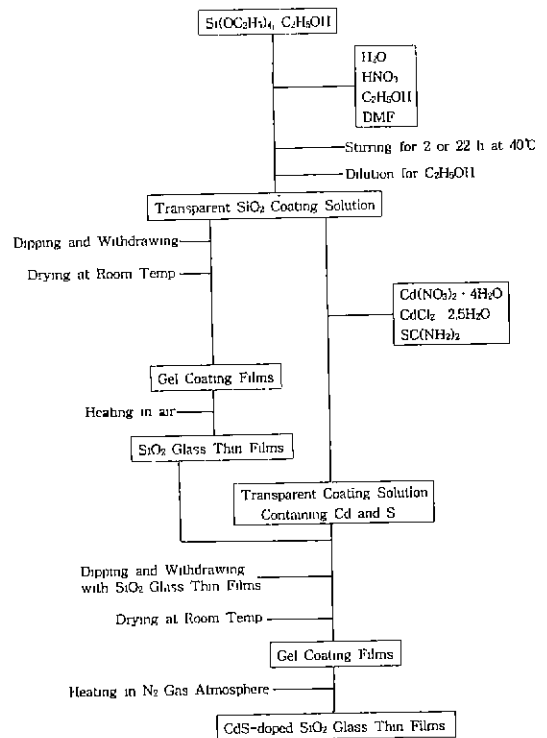


Fig. 1. Schematic diagram for the sol-gel processing of CdS-doped SiO<sub>2</sub> glass thin films.

Table 1. Compositions of SiO<sub>2</sub> Coating Solutions.

Solutions	Composition (mole ratio)					Reaction time (h)
	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	DMF	HNO <sub>3</sub>	
A	1	8	8	—	0.024	2
B	1	8	7	1	0.024	2
C	1	6	8	—	0.024	2
D	1	4	8	—	0.024	2
E	1	4	4 (4)*	—	0.024	2
F	1	4	4 (4)*	—	0.024	22
G	1	2	4 (4)*	—	0.024	2

\*Amount of addition for dilution after reaction at 40°C

회석한 용액으로 만들고 여기에 소요량의 물, 질산, 그리고 4 mole의 에탄올(단, 1 mole의 DMF를 혼합할 경우 3 mole의 에탄올을 사용하였음)을 혼합한 용액을 서서히 적하시켜 제조하였다. 또 하나는 용액 E, F, G의 경우로서, TEOS에 2 mole의 에탄올을 가하여 회석한 후, 여기에 소요량의 물, 질산 그리고 2 mole의 에탄올을 가하여 혼합한 용액을 서서히 적하시켜 제조하였다. 이렇게 얻어진 용액은 paraffin wrap으로 밀폐한 후, 40°C로 유지되는 항온수조에서 자력교반기로 2시간, 또는 22시간 동안 교반하면서 가수분해 및 중합반응을 진행시켰다. 그 후, 용액 E, F, G의 경우에만 남은 4 mole의 에탄올을 가수분해 및 중합반응을 진행시킨 용액에 가하여 회석하였다. 이렇게 2가지 방법으로 제조한 용액을 SiO<sub>2</sub> 코팅용액으로 사용하였다.

산화물 SiO<sub>2</sub>에 대한 CdS 함량을 10 wt%로 하고 Cd와 S의 비가 1, 또한 Cl<sup>-</sup>와 NO<sup>3-</sup> 이온의 비가 1 : 100이 되도록 질산카드뮴, 티오요소 및 염화카드뮴을 칭량하여 제조한 SiO<sub>2</sub> 코팅용액에 용해시켜 무색투명의 균질한 코팅용액을 제조하였다.

기판은 silica glass를 사용하였고, 박막제조는 dip-coating법으로 행하였다. 기판은 코팅하기 전에 알카리용액으로 기판에 물이 골고루 젖을 때까지 초음파세척을 행하였다. 또 기판에 대한 코팅용액의 젖음성을 향상시키기 위하여 CdS를 함유하지 않은 SiO<sub>2</sub> 코팅용액으로 미리 기판 위에 한번 코팅을 행하였다. 겔막의 건조는 기판을 코팅용액에 침적시킨 후, 인상속도(withdrawal speed)를 1.5, 3, 6 cm/min으로 하여 각각 끌어올리기 시작할 때부터 5분간 실온에서 행하였다. 건조시킨 겔막을 관상전기로 사용하여, SiO<sub>2</sub> 겔막은 공기 중, 그리고 CdS 함유 겔막은 질소분위기(유량 약 1.2 l/min) 중에서 각각 50°C/min의 승온속도로 500°C까지 승온시킨 후 10분간 유지, 열처리하였다. 또한 박막의 두께를 증

가시키기 위하여 코팅과 열처리 조작을 반복하여 다중 코팅하였다. 그리고 코팅을 반복하는 사이에도 막에 대한 코팅용액의 부착성을 높이기 위하여 알카리용액으로 초음파세척을 반복 행하였다.

코팅 완료 후, SiO<sub>2</sub> 박막 속에 분산시킨 CdS 미결정을 성장시키기 위하여 관상전기로를 사용하여 질소분위기 중에서 승온속도 10°C/min로 550°C에서 800°C까지 30분에서 32시간 동안 여러가지 온도와 시간 단계별로 각각 재열처리를 행하였다.

열분석장치(Rigaku, TAS-100형)를 사용하여 질소분위기 중에서 TG-DTA 분석을 행하였다. 60°C로 유지되는 건조기 속에서 코팅용액을 겔화시켜 시료로 하였다. 측정은 덩게가 있는 백금셀을 사용하여 승온속도 15°C/min, 측정시간 간격 0.5초, 실온에서 850°C까지 행하였다.

제조한 박막의 광흡수 스펙트럼은 가시자외분광광도계(Hitachi, U-3500형)를 사용하여 측정하였다. 측정은 가시 slit 2.00 nm 조건에서 공기를 표준시료로 하여 200 nm에서 700 nm까지의 파장범위를 scanning speed 120 nm/min로 행하였다.

박막 속에 석출된 CdS 미결정의 결정구조를 동정하기 위하여 박막 X-선회절 분석장치(Rigaku, RINT-1000형)를 사용하였다. 측정은 Cu-Kα, 40 kV, 200 mA, 입사각 1°로 하여 2θ를 20°에서 60°까지 step 폭 0.04°, 계수시간 20 sec의 step scanning법으로 행하였다. 또한 CdS 미결정의 결정자 크기는 X-선회절 분석장치(Rigaku, RAD-III)를 사용하여 Cu-Kα, 40 kV, 200 mA 조건에서 2θ를 20°에서 30°까지 step 폭 0.05°, 계수시간 20 sec로 하여 step scanning법으로 측정하여 구하였다.

그리고, 박막 속에 분산되어 있는 CdS 미립자는 투과전자현미경(TEM, Hitachi, HU-11D형 및 JEOL, JEM-2000FXII형)을 사용하여 가속전압 75 kV 및 200 kV로 관찰하였다. 입경은 0.23 μm polystyrene latex를 표준

시료로 사용하여 결정하였다. 또한 관찰시 EDAX를 병용하였다.

제조한 박막의 두께 및 굴절율은 He-Ne laser(파장 = 6328 Å) 광원에서 Ellipsometer(DVA-36VW)를 사용하여 박막의 광학상수( $\psi^\circ$ ,  $\Delta$ )를 측정한 다음 컴퓨터로 계산하여 구했다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 물의 첨가량 및 용매의 회석방법이 박막에 미치는 영향

금속알루미늄산화물의 가수분해와 중합반응은 물의 첨가량에 따라 상당히 영향을 받으며, 생성되는 중합체의 형태를 변화시킨다. 또한 알루미늄산화물과 물의 공통용매로써 가지는 알코올은 가수분해속도를 저하시키므로써 격렬한 가수분해를 방지한다<sup>27,28</sup>. 따라서 결합이 없는 박막을 제조하기 위해서는 코팅용액에 대한 물의 첨가량 및 용매의 회석이 박막에 미치는 영향을 고려하지 않으면 안된다. Table 1의 코팅용액에 대한 실험결과를 Table 2에 나타냈다.

코팅된 박막의 색은 용액 A, B, C의 경우와 같이 물의 양이 많을수록 옅은 황색을 띄고, 용액이 담긴 비이커를 덮은 paraffin wrap 내부에 부착물이 많았다. 이 부착물은 코팅용액이 가수분해 및 중합반응이 진행되면서 물과 에탄올이 증발하여 부착되는 것으로 생각된다. 또한 물의 양이 적은 용액일수록 박막은 진한 황색으로 착색되었다. 이것은 용액 속의 물의 함량에 따른 Cd 및 S 이온의 농도차이 때문인 것으로 고려된다.

산물 촉매로 하는 가수분해반응에서 잔류 SiOR기,

또는 반응한 SiOH기가 금속이온과 결합하여 산소이온 결합을 만드는 비율은 물/알루미늄산화물의 비율에 따른다. 그리고 가수분해반응이 진행된 겔체의 입자, 또는 고분자가 가지는 OH기와 기판 표면의 OH기가 축중합에 의해 기판과 박막이 강한 부착을 하는데, 부착을 쉽게 하기 위해서는 물의 양이 많을수록 좋지만 물은 표면장력이 크기 때문에 젖음성을 나쁘게 한다는 단점을 가지고 있다<sup>29</sup>. 그리고 알칼리용액으로 초음파세척을 하는 이유도 기판 표면에 OH기를 가지게 하기 위해서이다.

물의 양이 많은 용액 A와 C로 코팅한 박막의 경우는 가수분해에 따른 중합도가 높아져서 막의 부착에 유용한 SiOH기가 많을 것으로 고려<sup>27</sup>되지만 물의 표면장력이 크기 때문에 반복 코팅회수를 2회, 또는 3회 이상 증가시킬 수 없었다. 용액 F의 경우는 22시간 동안의 반응에 의해 가수분해 및 중합반응이 진행되어 기판과 결합하는데 필요한 SiOH기가 감소하였을 것으로 생각되며, 용액의 점도도 증가하여 전혀 젖음성이 없었다. 물의 양이 적은 용액 G의 경우는 미반응 SiOR기가 다량 잔존하게 되고, 이러한 미반응 SiOR기는 막의 부착에 큰 기여를 하지 못하는 것으로 생각된다<sup>29,30</sup>. 또한 용액도 수일 후, 침전물이 생겼으며 이로 인하여 3회, 또는 4회 코팅할 때 막에 유착화가 일어나는 것으로 생각된다.

용액 B에서 건조조절 화학첨가제(DCCA)인 MDF는 코팅용액의 표면장력을 작게 하여 세공(細孔)의 수축을 방지하는 효과가 있기 때문에 건조시 겔막에 생기는 모세관력을 감소시키고, 또한 고비점(b.p. 153°C)이므로 급격한 용매의 증발을 억제한다는 것을 이용하여 결합이 없는 박막을 제조하기 위하여 사용하였다<sup>31</sup>. 그러나 질소분위기 중에서 열처리하므로 겔막에 남아 있는 DMF가 분해되면서 잔류 탄소가 막 표면에 존재하여 코팅용액의 젖음성을 나쁘게 하기 때문에 3회 이하에서만 균질한 박막을 제조할 수 있었다. 또한 본 실험에서 사용한 티오요소는 질소분위기 중에서 열처리하므로 열분해시 생성되는 미량의 탄소가 산화되지 않고 막 표면에 잔류하여 소수성(疎水性)을 나타내는 결과, 젖음성이 저하되어 반복 코팅을 용이하지 않게 한다고 생각된다<sup>32</sup>.

용매의 회석에 따른 영향을 알아보기 위해서, 용액 D와 E를 사용하여 코팅하였다. 용액 D와 E는 같은 조성의 mole 함량으로 제조한 용액이지만, 용액 D는 3회, 용액 E는 5회까지 균질한 박막을 제조할 수 있었다. 이것은 용액 E와 같이 용매의 첨가량을 줄여서, 즉 건조기상으로 물의 첨가량을 낮게 하여 가수분해를 진행시킨 후, 용매를 회석하는 방법으로 코팅용액을 만들 경우 반복 코팅회수를 증가시키고, 투명하고 균질한 박막을 제조할

Table 2. Appearance of CdS-doped SiO<sub>2</sub> Glass Thin Films Having Various Compositions.

Solution	Redipping (coating times)	Remark	Good wetting (coating times)
A	3	nonuniformity	2
B	4	nonwetting	3
C	4	nonuniformity	3
D	4	nonuniformity	3
E	5	good wetting	5
F	1	nonwetting	—
G	4	opaque	3

**Table 3.** Appearance of CdS-doped SiO<sub>2</sub> Glass Thin Films Prepared from Coating Solution E.

Withdrawal speed (cm/min)	Drying time (min)	Number of coating times	Thickness (μm)	Refractive index	Remark
1.5	5	2	—	—	nonuniformity
3	5	4	0.52	1.392	homogeneous
6	5	4	0.55	1.375	cracking
6*	5	4	0.55	1.383	cracking

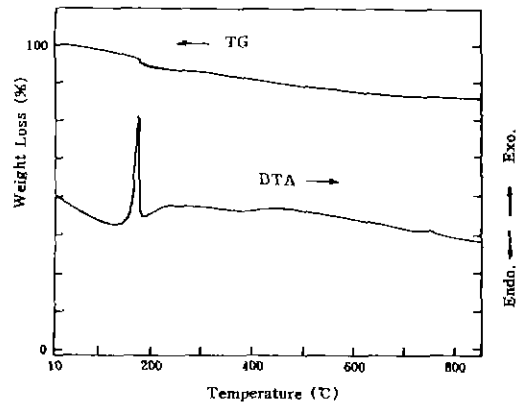
\*Ultrasonic washing only at ethanol for 3 min.

수 있다는 것을 의미한다. K. Kamiya 등<sup>27,30)</sup>은 산 촉매 하에서 TEOS의 가수분해시, 물의 양이 적은  $r=1$ , 또는  $2(r=H_2O/TEOS)$ 의 용액에서는 선상중합체, 물의 양이 많은  $r=20$ 인 경우에는 3차원적인 구상중합체가 생성되며,  $r=5$ 인 용액에서는 반응 초기에 선상중합체가 성장한 후 반응이 진행됨에 따라 3차원적인 구상중합체가 생성되는 것을 보고하였다. S. Sakka 등<sup>31)</sup>은 코팅용액으로서 선상중합체 보다는 약간 성장한 중합체가 생성되도록 물의 양을 조절한 용액이 코팅에 적합하다고 보고하였다. 본 실험결과 코팅하기에 적당한 물의 첨가량은 용액 D, E의 경우와 같이  $r=4$ 인 것과 잘 일치하고 있다.

### 3.2. CdS분산 SiO<sub>2</sub> 박막의 제조

Table 1의 용액 E에 소정량의 질산카드뮴 및 염화카드뮴 그리고 티오요소를 첨가하여 기관의 인상속도를 변화시키면서 건조시간 5분으로 제조한 CdS 분산 SiO<sub>2</sub> 박막의 상태를 Table 3에 나타냈다. 용액 E의 경우, 실온에서 밀폐하여 1개월 정도 방치하여도 외견상 큰 변화없이 안정하였고, 제조 후 2일까지는 경미한 점도 변화(2.3~3.4 cP)를 나타냈으며, 코팅용액으로 적합하였다. 인상속도가 6 cm/min 즉, 속도가 빠를수록 반복 코팅회수는 증가하지 않았고 막의 두께가 두꺼워지기 때문에 막 표면에 균열이 발생하였다. 이러한 균열현상은 박막이 열처리에 따라 탈수 및 치밀화되어 가는 과정 중에서 박막과 기관의 수축 및 팽창계수의 차이에 의하여 발생하는 인장응력이 균열을 통해 방출되는 결과이다<sup>34,35)</sup>. 또한 인상속도가 1.5 cm/min의 경우는 도포량이 적으므로 기관과 막의 젖음성이 저하하여 불균질한 막을 생성하였다. 인상속도가 3 cm/min의 경우는 5회까지의 반복 코팅에 의하여 균질한 박막을 얻을 수 있었다.

용액 E를 겔화시킨 시료의 열분석 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 그림에서 150°C 이하에서 흡열과 약간의 중량감소는 겔 속에 남아 있는 잔류 용매 및 수분이 휘발되기 때문이라고 생각되며, 180°C 부근에서의 급격한 발열과 중량 감소는 잔류 유기물의 연소와 함께 티오



**Fig. 2.** Thermal gravimetric analysis and differential thermal analysis curves (TG and DTA) after gelation of coating solution.

요소가 분해되기 때문으로 고려된다. 그 근거로서 Shibutani<sup>16)</sup> 등은 티오요소를 단독으로 열분해시키면 흡열을 수반하여 티오시안산암모늄(NH<sub>4</sub>NCS)을 거쳐 황화수소, 암모니아 등으로 분해되는데, 티오요소 착체가 열분해하여 황화물을 생성하는 경우에는 착체가 해리하는 것이 아니고, 발열을 수반하여 분해됨으로써 황화물이 생성된다고 보고하고 있다. 200°C에서 600°C까지는 점차적인 중량감소가 일어나는데 이것은 잔류 화체의 분해, 또는 극소량의 CdS가 산화되기 때문이라고 생각된다.

용액 E를 사용하여 제조한 박막의 광흡수 스펙트럼과 반복 코팅함에 따른 광흡수 스펙트럼의 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 박막제조시 알카리용액으로 초음파세척을 하면 막 표면에 남아 있는 미반응 S<sup>2-</sup> 이온이 알카리용액에 용해되어 열처리 후 박막 속에 생성되는 CdS의 농도가 적어질 것으로 추측하였으나, Fig. 3의 (A)와 같이 동일한 코팅조건 하에서 알카리세척의 유무에 따라 광흡수 스펙트럼의 흡광량 변화가 거의 없는 것으로 보아 알카리세척 처리시간이 10분으로 짧기 때문에 박막 속의 CdS 생성에 큰 영향을 미치지 못한다고 생각된다. (B)에서는

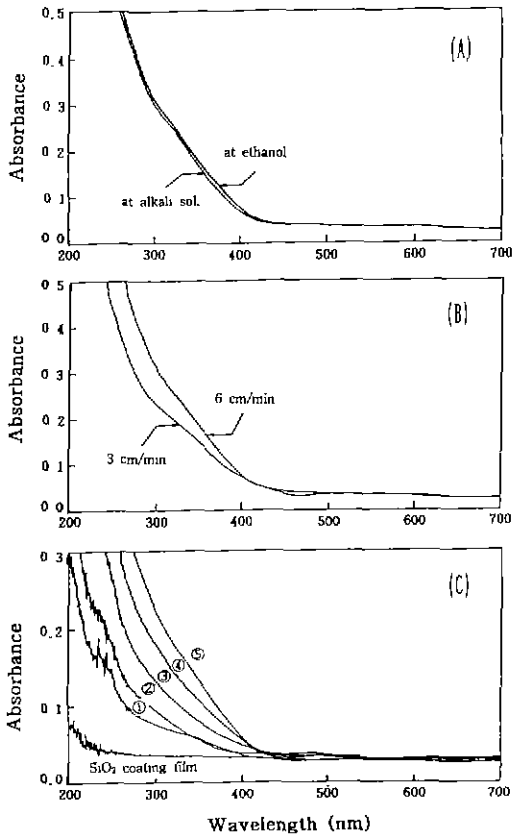


Fig. 3. Optical absorption spectra of the CdS-doped SiO<sub>2</sub> glass thin films prepared from coating solution E at various coating conditions.

인상속도에 따라 흡광도가 변화하였는데, 인상속도가 빠를수록 막의 두께는 증가하므로써 흡광도는 커지고 있고, 이것은 흡광도가 매질의 길이와 농도에 비례하는 Lambert-Beer 법칙과 일치한다. (C)에서 코팅회수가 증가함에 따라 흡수단은 큰 변화가 없으나 막의 두께가 증가하므로써 흡광도가 점점 커지고 있음이 확인되었다.

### 3.3. 투과전자현미경(TEM) 관찰

코팅용액 E를 사용하여 인상속도 3 cm/min, 건조시간 5분의 조건으로 4회 반복 코팅하여 CdS 미립자를 분산시킨 후, 온도와 시간에 따라 재열처리한 시료의 TEM 관찰 결과와 광흡수 스펙트럼 측정 결과 흡수단 에너지(흡수가 시작되는 부분의 curve를 흡광도=0에서 내삽한 값) 그리고 X-선회절 pattern의 결정구조를 Table 4에 정리하여 나타냈다. TEM 관찰 결과 CdS 미립자의 입

Table 4. Experimental Data of CdS-doped SiO<sub>2</sub> Glass Thin Films Obtained by TEM, UV-visible Spectrophotometer and X-ray Diffractometer.

Heat-treatment		Average crystal diameter (nm)	Absorption edge (eV)	Crystal structure
Temp. (°C)	Time (h)			
as-prepared		3.3	2.88	unidentified
550	0.5	4.0	2.88	unidentified
	2.5	5.7	2.87	"
	24	6.2	2.87	"
	32	7.6	2.87	"
650	0.5	6.5	2.63	unidentified
	2.5	9.8	2.63	"
	8	11.3	2.63	"
	24	12.1	2.43	hex. + cub
	32	15.1	2.43	hex., α-Quartz
700	0.5	9.0	2.59	unidentified
	2.5	10.0	2.44	"
	8	—	2.43	hex. + cub
750	0.5	9.9	2.43	hex. + cub
	2.5	10.5	2.43	"
	8	14.2	2.42	hex
800	0.5	10.7	2.43	hex. α-Quartz
	2.5	11.4	2.42	"

경은 Fig. 4의 (A)와 같이 as-prepared 시료가 약 3.3 nm로서 입경분포가 균일하였고, 재열처리 조건에 따라 약 4 nm에서부터 15 nm 정도의 범위까지 성장하였다. 한편 (D)는 그림 (C)의 전자회절 pattern으로서 희미한 ring이 열처리한 시료가 비정질 상태임을 나타내고 있다. 또한 Fig. 5는 Fig. 4의 (C)시료의 EDAX 스펙트럼으로서 명확하게 SiO<sub>2</sub> matrix glass에 CdS 미립자가 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 재열처리 온도와 시간에 따른 TEM사진으로서 (A)의 550°C, 2.5시간은 약 5.7 nm 정도이고 (B)의 750°C, 2.5시간은 약 10 nm 정도로서 재열처리 온도가 높아짐에 따라 입경이 커지고 있으며, 또한 (C)의 650°C, 0.5시간은 약 6.5 nm 정도이고 (D)의 650°C, 32시간은 약 15 nm 정도로 재열처리시간이 증가할수록 입경이 커지고 있음을 알 수 있었다.

미결정의 크기는 재열처리 온도와 시간으로 제어할 수 있으며, 그리고 그것은 열처리 시간의 1/3승에 비례하여 증가한다는 결정성장에 관한 다음의 Lifshitz-Slyo-

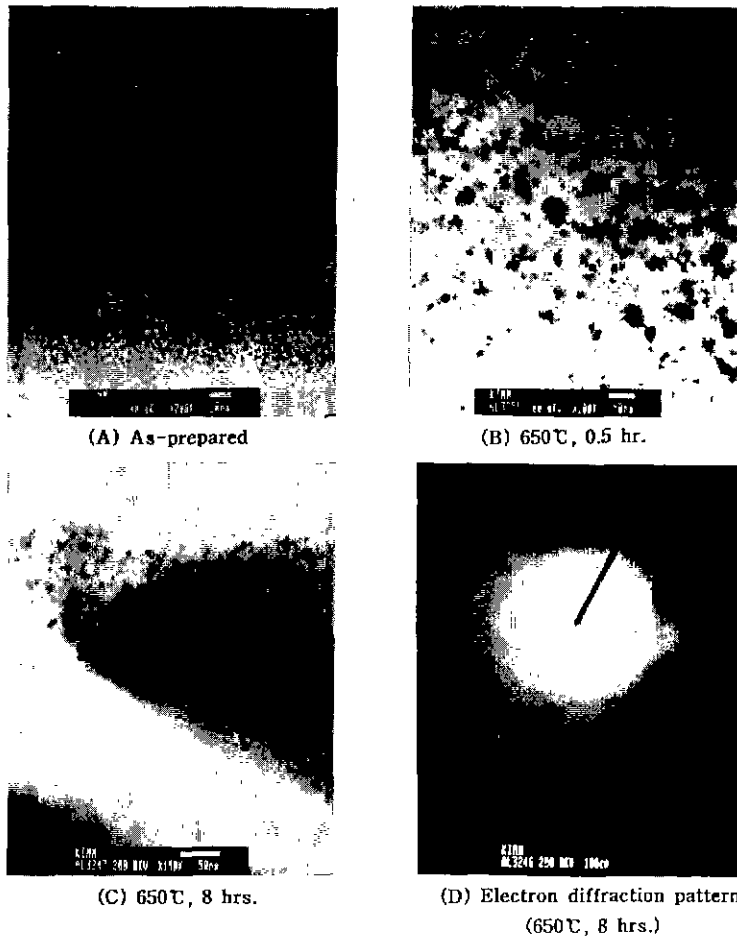


Fig. 4. TEM photographs and electron diffraction pattern of the CdS-doped SiO<sub>2</sub> glass thin films.

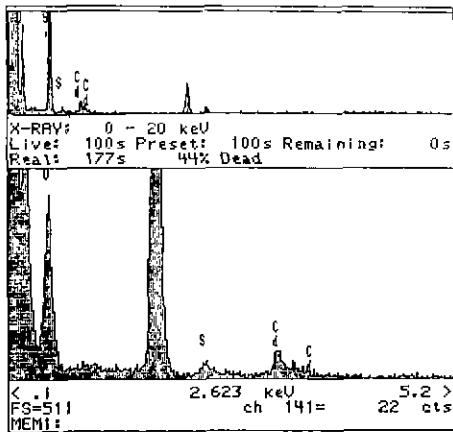


Fig. 5. EDAX spectrum of CdS-doped SiO<sub>2</sub> glass thin film heat-treated for 8 hrs. at 650°C.

zov 식과 관련된다<sup>13,14</sup>.

$$\bar{a} = \left[ \frac{4\alpha Dt}{9} \right]^{1/3}$$

여기에서  $\bar{a}$ 는 미립자 평균 반경,  $\alpha$ 는 표면장력에 의한 계수,  $t$ 는 열처리 시간,  $D$ 는 확산계수이다. TEM으로 관찰한 입경과 재열처리 온도 및 시간과의 관계를 Fig. 7에 나타냈다. 열처리 온도와 시간의 증가에 따라 입경이 직선적으로 증대하고 있음을 알 수 있었다.

### 3.4. X-선회절 분석

시료들의 박막 X-선회절 pattern을 Fig. 8에 나타냈다. 동정된 시료들의 X-선회절 pattern에서와 같이 입방정과 육방정의 CdS 미결정이 공존하고 있는 상태이고, 열역

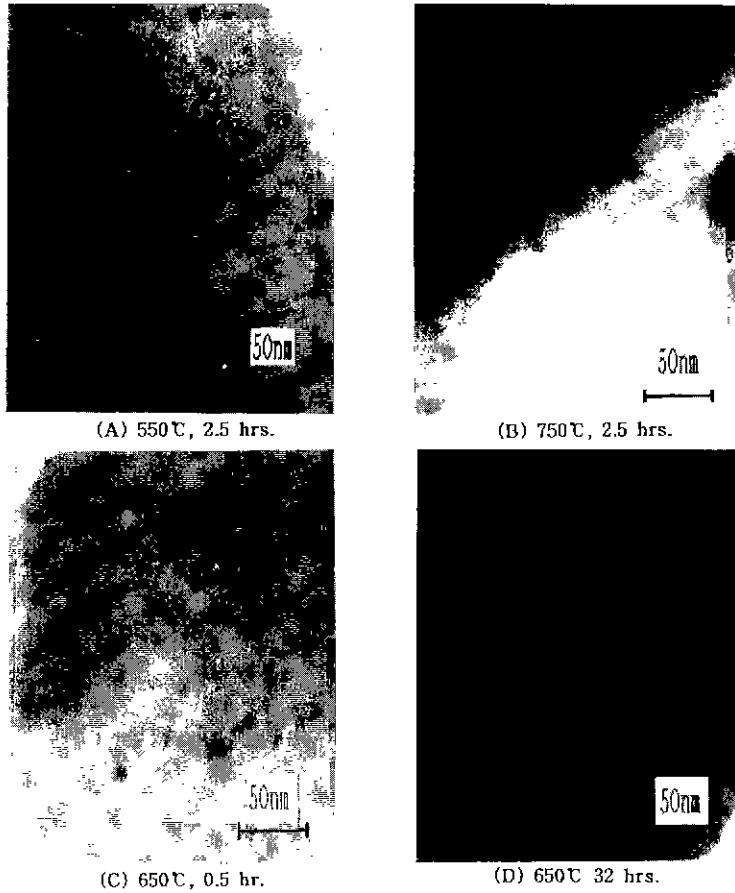


Fig. 6. TEM photographs of the CdS-doped SiO<sub>2</sub> glass thin films heated at various heating conditions.

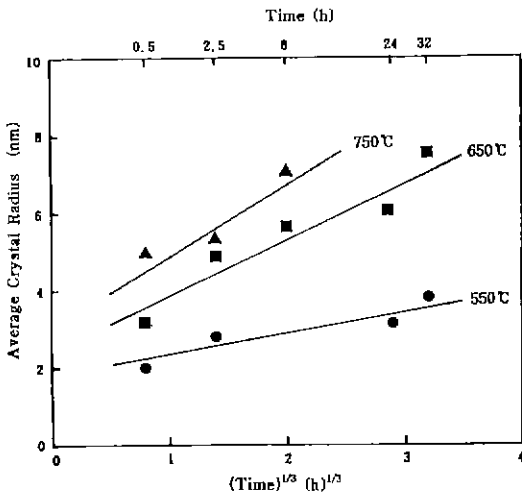


Fig. 7. Linear relationship between average radius of CdS crystal and cube root of time for CdS-doped glass thin films heated at various temperatures.

학적으로 안정한 육방정의 비율이 높은 CdS 미결정 피크를 관찰할 수 있다. 이러한 CdS 미립자의 생성과정은 질산 카드뮴과 티오요소를 포함하는 용액에서 용해된 질산카드뮴의 Cd<sup>+2</sup> 이온에 티오요소가 배위하여 착체를 형성하고 가열함에 따라 티오요소의 열분해로부터 생성되는 S<sup>-2</sup> 이온과 Cd<sup>+2</sup> 이온이 반응하여 CdS 결정이 생성된다고 추측하고 있다.<sup>22,36)</sup>

한편 고온에서 열처리하면 육방정 비율이 많아지지만, 상대적으로 입자성장이 일어나서 미립자의 입경이 커진다. 따라서 보다 저온에서 육방정의 CdS 미결정을 석출시키기 위해서 염화물이온을 포함하는 용액으로부터 육방정의 CdS 미결정이 석출되기 쉽다는 몇가지 보고<sup>37-39)</sup>와 육방정이 입방정보다 결정성이 좋고 열역학적으로 안정하기 때문에 염화물 이온을 도입하였다.

550°C 및 650°C 12시간 이하 그리고 700°C, 2.5시간 이하의 재열처리 조건에서는 X-선회절 분석으로 결정이 동정되지 않았다. 즉, 이것은 CdS 미립자의 결정크기가



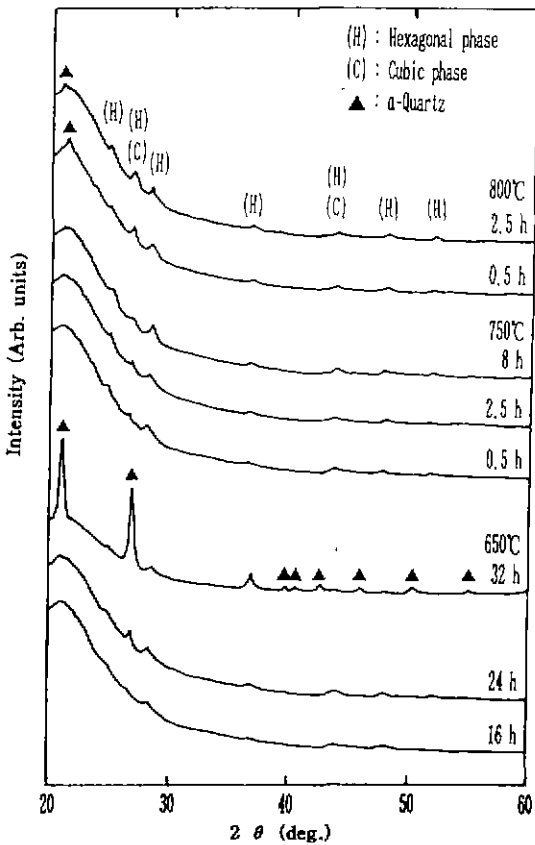


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the CdS-doped SiO<sub>2</sub> glass thin films heated at various heating conditions.

작고 결정성이 좋지 않기 때문이라고 생각된다. 고온(800°C)으로 갈수록 그리고 저온에서도 열처리 시간이 길수록 (650°C, 32시간) 막 표면에 α-Quartz상이 석출하였다. 이것은 SiO<sub>2</sub> matrix glass가 CdS 미결정의 존재에 의하여 결정화되기 쉬워졌기 때문으로 추측된다.

박막 속에 석출한 CdS 미립자의 결정자 크기는 분말 X-선회절 분석장치를 사용하여 측정된 후, X-선회절 pattern으로부터  $2\theta = 26.50^\circ$  (002 + 111)에서 다음의 Scherrer식을 사용하여 구하였다.<sup>40)</sup>

$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

여기서, λ는 X-선 측정파장(λ=1.5405 Å), θ는 Bragg 각, β는 반가폭으로 다음식과 같이 나타낸다.

$$\beta = B - b$$

Table 5. Comparison of the Crystallite Sizes and Crystal Diameters Obtained by X-ray Line Broadening Method and TEM, Respectively.

Heat-treatment		Crystallite size by X-ray diffraction (nm)	Crystal diameter by TEM (nm)
Temp. (°C)	Time (hr)		
650	24	9.7	12.1
	32	17.6	15.1
750	2.5	12.5	10.5
	8 h		
800	0.5	12.5	10.7
	2.5	17.6	11.4

B는 시료에 의한 broadening, b의 장치에 기인하는 broadening은 육방정 CdS 분말을 표준시료로 사용하여 반가폭을 측정하였다. 측정결과를 비교하기 위하여 TEM으로 관찰한 입경과 함께 Table 5에 나타냈다. 그 결과 TEM으로 관찰한 입경과 거의 일치하였으며, 박막 속에 생성된 CdS 미립자가 단결정에 가까운 것임을 알 수 있었다.

### 3.5. 광흡수 스펙트럼과 양자사이즈 효과

재열처리 온도와 시간에 따른 광흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. Fig. 9(A)는 550°C에서 열처리한 시료들의 광흡수 스펙트럼으로 열처리 시간을 변화시켜도 별 다른 특징을 관찰할 수 없지만, Fig. 9(B)와 9(C)의 보다 높은 열처리 온도에서는 500 nm 부근으로부터 단파장 쪽으로 황색파장 영역의 CdS 미립자에 의한 흡수피크가 나타나고 있다. 재열처리 온도와 시간이 증가하면 CdS 미립자의 입경은 증가하며 흡수단이 장파장 쪽으로 이동하고 있다. 그리고 흡수단에너지가 bulk상 CdS 결정의 흡수단에너지(~2.38 eV)로부터 약 0.04~0.5 eV 만큼 단파장 쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. blue shift 하고 있는 흡수단에너지가 미립자 반경의 2승의 역수에 비례하는 관계<sup>41,32)</sup>를 Fig. 10에 나타냈다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 대략적으로 역비례하고 있으며, 양자사이즈 효과가 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9(B)의 650°C, 0.5, 2.5 그리고 8시간의 광흡수 스펙트럼에서 430 nm 부근에 광여기에 의해 만들어진 전자와 정공이 Coulomb 상호작용에 의하여 여기자를 형성하므로써 나타나는 shoulder가 보여지고 있다. 이러한 광흡수 스펙트럼 현상은 SiO<sub>2</sub> glass matrix 속에서 입경이 대단히 작은 CdS 미립자의 전자와 정공이 glass의

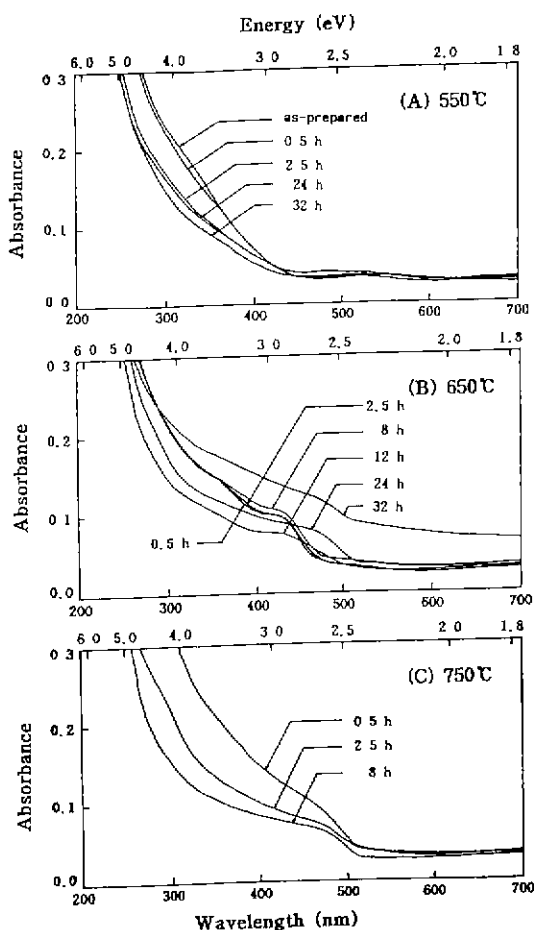


Fig. 9. Optical absorption spectra of the CdS-doped SiO<sub>2</sub> glass thin films heated at various heating conditions.

깊은 potential well에 3차원적으로 가두어져서 전자상태는 연속적인 에너지상태를 취할 수 없게 되어 에너지 band가 이산적으로 분열하기 때문에 나타난다. 즉 양자화된 전자와 정공의 최저에너지는 bulk상 결정의 band gap 에너지보다 높아지게 되고, 광흡수는 band 간에 일어나는 전자천이에 관계되므로 band가 분열하면 연속적인 흡수가 일어나지 않고 임경의 분산 정도에 따라 광흡수 스펙트럼에 피크가 나타나게 되는 것으로 알려져 있다<sup>5-7,11-16</sup>. 특히 그림에서 shoulder의 생성초기에 광흡수가 증가하다가 shoulder의 끝부분에서 광흡수가 약간 감소하는 것은 전자가 부전자제도에 들어가는 band filling 현상에 기인하는 것으로, 이러한 현상의 관찰에서 박막의 비선형광학성을 확인할 수 있다.

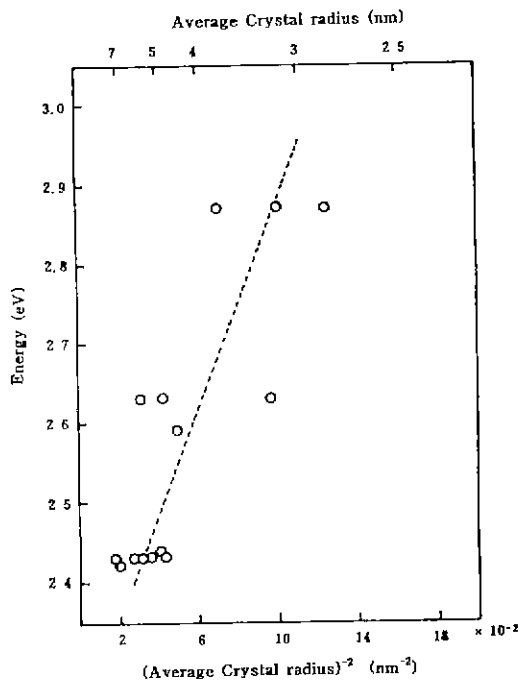


Fig. 10. The relationship between the absorption edge energy and the reciprocal square of average radius of CdS crystal.

#### 4. 결 론

Sol-Gel법의 dip-coating법을 이용하여 투명하고 균질한 CdS 분산 SiO<sub>2</sub> 박막을 제조하고, 여러가지 온도와 시간의 조건으로 재열처리를 행하여 CdS 미립자를 석출시켰다. CdS 미립자의 임경과 결정구조 그리고 광흡수 스펙트럼 등을 조사 고찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코팅용액의 조성은 TEOS : H<sub>2</sub>O : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : HNO<sub>3</sub> = 1 : 4 : 8 : 0.024의 mole비로 하여 결보기상으로 물의 양이 많은 상태에서 가수분해를 진행시킨 후, 용매로 회석하는 방법이 가장 적당하였고, 가수분해 후 질산 카드뮴 및 염화카드뮴 그리고 티오요소를 첨가시킨 용액으로부터 투명하고 균질한 박막을 얻을 수 있었다.
2. 박막의 재열처리 온도와 시간에 따라 평균임경이 4 nm에서 부터 15 nm 정도 크기의 CdS 미립자가 SiO<sub>2</sub> matrix glass에 생성되었다. 또한 재열처리 온도와 시간을 변화시키므로써 미립자의 임경을 제어할 수 있었다.
3. 생성된 CdS 미립자는 입방정과 육방정이 공존하고 있고, 또한 TEM으로 관찰한 CdS 미립자의 임경과 X-

선회절 분석으로 결정한 결정자 크기가 거의 일치하였다.

4. 광흡수 스펙트럼에서 CdS 미립자의 입경 감소에 따른 흡수단에너지의 증가로부터 양자사이즈효과가 관찰되어 박막의 비선형광학적 성질을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. R.K. Jian and R.C. Lind, "Degererate Four-Wave Mixing Semiconductor-doped Glasses," *J. Opt. Soc Am.*, **73**(5), 647-653 (1983).
2. 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).
3. J. Warnock and D.D. Awschalom, "Picosecond Studies of Electron Confinement in Simple Colored Glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **48**(6), 425-427 (1986).
4. J.H. Simmons, E.M. Clausen, Jr., and B.G. Potter, "Nonlinear Optical Composite Materials Using CdS," pp. 661-669, in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. by J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, John Wiley and Sons Inc., N.Y., 1988.
4. A. Nakamura, "Giant Optical Nonlinearity in Semiconductor-Doped Glasses New Development of Colored Glasses," *New Glass*, **3**(4), 41-46 (1989).
6. Y. Asahara, S. Ohmi and A. Ikushima, "Nonlinear Glass Materials," *New Ceramics*, **4**, 53-59 (1991).
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. L.H. Acioli, A.S.L. Gomes and J.R. Rios Leite, "Measurement of High-Order Optical Nonlinear Susceptibilities in Semiconductor-Doped Glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **53**(19), 1788-1799 (1988).
9. G.R. Olbright and N. Peyghambarian, "Inetrferometric Measurement of the Nonlinear Index of Refraction, n<sub>2</sub>, of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Doped Glasses," *ibid.*, **48**(18), 1184-1186 (1986).
10. T. Takagahara, "Excitonic Optical Nonlinearity and Exciton Dynamic in Semiconductor Quantum dots," *Phys. Rev.*, **B36**(17), 9293-9296 (1987).
11. T. Kobayashi, S. Umegaki, H. Nakanishi, A.J. Ikushima and Tsukada, "Special Issue: Optical Nonlinear Materials," *Solid State Physics*, **24**(11), 817-837 (1989).
12. H. Jerominek, M. Pigeon, S. Patela, Z. Jakubczyk, C. Delisle and R. Tremblay, "CdS Microcrystalites-Doped Thin Film Glass Waveguides," *J. Appl. Phys.*, **63**(3), 957-959 (1988).
13. B.G. Potter, Jr. and J.H. Simmons, "Quantum Size Effect in Optical Properties of CdS-Glass Composities,"

*Phys. Rev.*, **B37**(18), 10838-10845 (1999).

14. A.I. Ekimov, A.L. Efros and A.A. Onushchenko, "Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals," *Solid State Commun.*, **56**(11), 921-924 (1985).
15. 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).
16. 那須弘行, "半導體ドープガラス," *Optronics*, **7**, 103-109 (1991).
17. H. Nasu, K. Tsunetomo, Y. Tokumitsu and Y. Osaka, "Semiconducting CdTe Microcrystalline-Doped SiO<sub>2</sub> Glass Thin Films Prepared by Rf-Sputtering," *Jpn J. Appl. Phys.*, **28**(5), L862-L864 (1989).
18. 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).
19. M. Nogami, K. Nagasaka and K. Kotani, "Microcrystalline PbS Doped Silica Glasses Prepared by Sol-Gel Process," *J Non-Cryst. Solids*, **126**, 87-92 (1990).
20. M. Nogami, K. Nagasaka and M. Takata, "CdS Microcrystal-Doped Silica Glass Prepared by the Sol-Gel Process," *ibid.*, **122**, 101-106 (1990).
21. M. Nogami, K. Yamada, M. Watabe and K. Nagasaka, "Formation of CdS Crystals in Small-Sized CdS-Doped Glasses Prepared by the Sol-Gel Process," *J Ceram. Soc. Japan*, **99**(7), 625-629 (1991).
22. M. Nogami, Y. Zhu, Y. Tohyama, K. Nagasaka, T. Tokizaki and A. Nakamura, "Perparation 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).
23. N. Tohge, M. Asuka and T. Minami, "Preparation of CdS-Doped Glasses by the Sol-Gel Method," *SPIE* **1328**, 125-132 (1990).
24. 那須弘行, "シリカガラス薄膜の最新動向," pp. 428-432, *光薄膜技術マニュアル*, オベトロニクス社. 東京, 1989.
25. H. Kawaguchi, T. Miyakawa, N. Tanno, Y. Kobayashi and Y. Kurokawa, "Optical Nonlinearities of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses with CdS Microcrystallites," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(2B), L 280-282 (1991).
26. 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).
27. K. Kamiya, T. Yoko and S. Sakka, "Preparation of Oxide Glasses from Metal Alkoxides the Sol-Gel Method—Investigation on the Type of the Siloxane Polymers Peoduced in the Course of Hydrolysis of Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>," *Yogyo-kyokai-Shi*, **92**(5), 242-247 (1984).
28. S. Sakka, K. kamiya, K. Makita and Y. Yamamoto, "Formation of Sheets and Coating films From Alko-

- xide Solution," *J. Non-cryst. Solids*, **63**, 223-225 (1984).
29. 神谷寛一, 横尾俊信, "ゾル-ゲル法の表面改質への應用," *表面*, **24**(3), 121-142 (1986).
  30. K. Kamiya, Y. Iwamoto, T. Yoko and S. Sakka, "Hydrolysis and Condensation Reaction of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  Related to Silica Fiber Drawing," *J. Non-Cryst Solids*, **100**, 195-200 (1988).
  31. T. Adchi, S. Sakka and M. Okada, "Preparation of Silica Gel Monolith by the Sol-Gel Method Using N, N-Dimethylformamide and the Vitrification of the Gel," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(10), 970-975 (1987).
  32. M.K. Karanjai and D. Dasgupta, "Preparation and Study of Sulphide Thin Films Deposited by the Dip Technique," *Thin Solid Films*, **155**, 309-315 (1987).
  33. 横尾俊信, 作花濟夫, 光薄膜技術マニュアル, "化學反應法," 東京, オプトロニクス社, 113-120 (1989).
  34. A. Ashour, R.D. Gould and A.A. Ramadan, "A Morphological and Structural Study of Evaporated Cadmium Sulphide Thin Films," *Phys. Stat Sol.*, (**a**)**125**, 541-552 (1991).
  35. A. Atkinson and R.M. Guppy, "Mechanical Stability of Sol-Gel Films," *J. Mat. Sci.*, **26**, 3869-3873 (1991).
  36. Y. Shibusani and K. Shinra, "Thermal Analysis of Thiourea Complexes of Transition Metal," *Chemistry Express*, **4**(5), 321-324 (1989).
  37. W.O. Milligan, "The Color and Crystal Structure of Precipitated Cadmium Sulfide," *J. Phys Chem.*, **38**, 797-800 (1934).
  38. E.S. Rittner and J.H. Schulman, "Studies on the Coprecipitation of Cadmium and Mercuric Sulfides," **47**, 537-543 (1943).
  39. R. Sato, "Structure of Precipitated Cadmium Sulphides as Studied by Single-Crystal Electron Diffraction Pattern," *Nature*, **184**, 2005-2006 (1959).
  40. R. Sato and H. Itoh, "An X-ray Diffraction Study of Precipitated Cadmium Sulphide," *Jpn. Appl. Phys.*, **3** (10), 626-632 (1964).