Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 35, No. 5, pp.493~497, 1998.

ZnS 반도체 미립자 분산 Borosilicate Glass 제조 및 물성 (I)

이승한 · 박성수 · 박희찬 · 류봉기
부산대학교 무기재료공학과
(1998년 2월 9일 접수)

Preparation and Characteristics of ZnS-doped Borosilicate Glass (I)

Seung Han Lee, Seong Soo Park, Hee Chan Park and Bong Ki Ryu
Dept. of Inorganic Materials Eng. Pusan National University
(Received February 9, 1998)

요 약

용융 및 석출법에 의하여 ZnS 미립자 분산 borosilicate계 비선형 광학 유리를 제조하였다. 매질 유리 내에 석출된 ZnS 미립자의 optical band gap은 3.83에서 3.96 eV의 범위에 있으며, bulk ZnS의 energy gap인 3.53 eV에 비교하여 단파장 영역에 존재한다. 이는 석출된 ZnS 미립자의 미세한 결정자 크기에 기인한 quantum confinement effect로 해석될 수 있을 것이다. Effective mass approximation에 의해 ZnS 미립자의 크기를 계산하였으며, 39 Å에서 83 Å의 범위에 있었다. 또한 열처리 시간 및 온도가 증가함에 따라 결정자 크기가 증가하였다.

ABSTRACT

ZnS doped borosilicate glass for nonlinear optical application was prepared by melting and precipitation process. The optical band gap of the precipitated ZnS particles ranged from 3.83 to 3.96 eV compared with the bulk ZnS energy gap of 3.53 eV. This result was interpreted in terms of a quantum confinement effect due to small crystal size. ZnS particle size, estimated by effective mass approximation, ranged from about 39 to 83 Å. It increased with the increase of heat treatment time and temperature.

Key words : Nonlinear optics, Semiconductor doped glass, ZnS, Borosilicate glass

1. 서 론

최근에 비선형 광학 재료의 연구 개발 및 비선형 광학 현상의 메커니즘 규명에 많은 관심이 집중되고 있다.[1,2] 비선형 광학재료에는 유 · 무기 반도체 및 유리 재료 등이 있으나 각각의 재료는 장단점이 있으므로 이들을 복합시켜 물성을 개선하려는 연구가 진행되고 있다.

특히 반도체미립자분산유리(Semiconductor Doped Glass, SDG)는 분산재인 반도체의 높은 광학적 비선형성, 빠른 응답시간과 매질인 유리 재료의 훌륭한 투광성, 가공성 및 화학적 열적 안정성을 모두 갖춘 우수한 광학 재료를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 특히 이는 quantum confinement effect 의해 bulk형 반도체가 가지고 있는 비선형성을 비약적으로 증대시킬 수 있을 것으로 기대된다.[3-6] 이러한 재료의 비선형 광학 현상을 응용하여 광 coupler, 광 modulator, 광 switch 등의 광통신과 광정보 처리 분야의 핵심 소재로 사용되며, 이는 광신호 처리 및 제어 과정에서 광신호를 전기적 신호로 변화시킬 필요가 없으므로 대용량의 신호를 초고속으로 처리할 수 있어 정보화시대에 필수 재료로 크게 기대된다.[7,8]

본 연구에서는 용융 및 석출법에 의해 quantum size effect를 가진 small particle size ZnS doped borosilicate glass를 제조하고 그 특성 검토를 위하여 먼저 유리 조성의 변화를 통한 ZnS 반도체 미립자의 분산 안정성 및 매질 유리의 가공성, 투광성 개선에 미치는 영향을 조사하였으며, 석출 열처리 온도 및 시간 변화에 의한 ZnS 반도체 미립자의 결정자 크기 제어를 통하여 매질 유리내 석출된 ZnS의 입경, 입도 분포 특성과 ZnS doped borosilicate glass의 광특성 변화를 고찰하였다

2. 실험 방법

붕규산염계 매질 유리의 제작을 위한 출발 원료로

reagent grade의 Na_2CO_3, SiO_2, B_2O_3, ZnO 등을 사용하였다. 각 성분의 조성비는 Table 1에 나타내었다. 매질 유리 조성으로 붕규산염계 유리를 이용하면 ZnS 미립자 석출을 위한 열처리시 매질 유리의 상분리가 발생할 수 있다. 이는 핵형성시 필요한 이온 확산 과정이 생략되므로 핵생성과 성장이 용이하며 또한 공간적 조성의 불균일을 초래하여 반도체 성분의 용해도를 공간적으로 다르게 하여 ZnS 미립자 석출에 영향을 미치는 것으로 보고된 바 있다.[9]

따라서 본 실험에서는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 붕규산염계의 불혼화 영역내의 조성 A를 매질 유리 조성으로 출발하였으며, 투명한 유리상을 얻을 수 있었다. 그러나 ZnS 미립자 첨가후 불혼화 현상에 의한 유백화가 관찰되었다. 불혼화 현상을 억제하기 위하여 Na_2O량을 연속적으로 증가시켜 조성 B와 조성 C의 유리를 제조하였다. 조성C 유리에서 ZnS 미립자를 함유한 투명 유리상을 얻을 수 있었다. 이를 CI 조성으로 하였다. 붕규산염계 유리 조성에 ZnO를 첨가하면 $[SiO_4]$가 $[ZnO_4]$로 치환되어 연속 구조를 파괴하여, 유리의 점도가 감소하고 구조 단위의 유동성이 증가되어 미립자의 생성에 유리할 것으로 기대된다.[10] CI 조성에 ZnO를 첨가하여 CII 조성이라 하였다.

CI, CII 조성의 성분비로 원료 분말을 칭량 혼합한 후 800℃, 30분 열처리하여 decarbonate하였다. 이를 1200℃에서 2시간동안 용융한 후 stainless steel plate에서 급랭하여 매질 유리를 제조하였다. 이는 모두 투명한 유리상임을 확인할 수 있었다. 이를 분쇄하여 ZnS 반도체 분말을 3 wt% 섞은 후 1400℃에서 2시간 동안 용융, 급랭하여 SDG 유리를 제조하였으며 CI, CII 조성의 시편 모두 가시광선 영역에서 흡수가 없었다. 이 유리에서 ZnS 미결정을 생성 성장시키기 위하여 550~700℃의 온도 범위에서 5~48시간 열처리하였다. 각각의 시편은 열처리 후에도 투명성을 유지하였으며 측정을 위하여 다이아몬드절단기로 절단한 후 0.05 μm의 알루미나 분말로 연마 처리하였다.

여러 가지 조건에서 열처리한 각각의 시편에 대하여 UV-VIS optical spectrometer(Shimatzu UV1201)에 의해 optical specrta를 측정하였다. ZnS 미립자의 석출 여부 및 석출된 미립자의 결정상을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석하였다. 첨가된 미립자의 성분이 3 wt%로 작고 석출된 미세 결정의 크기도 수nm로 작을 것으로 생각되므로 step scanning 법을 사용하였다. 측정은 step 간격 0.05, 유지 시간 10초의 조건으로 Cu-Kα선을 이용하였다. 각각 시편의 유리전이점(T_g)은 differential thermal analysis(DTA)에 의해 결정되었다.

Table 1. Chemical Composition of Samples

	CI glass (wt%)	CII glass (wt%)
SiO_2	52.5	50.0
B_2O_3	25.0	23.8
Na_2O_3	22.5	21.4
ZnO	–	4.8

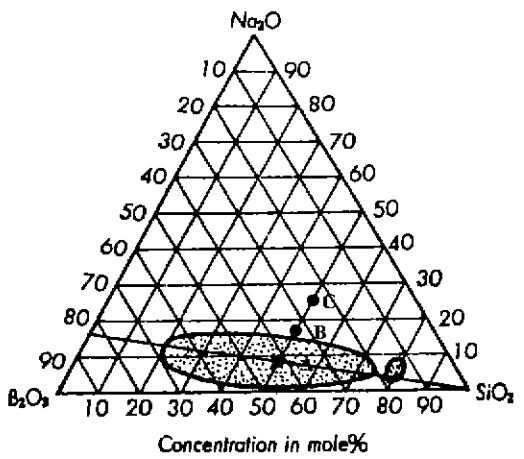

Fig. 1. Immiscibility diagram of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 system.

3. 결과 및 고찰

ZnS 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 측정에 사용된 시편은 유리를 600℃, 48시간 열처리하여 제조하였다. 측정 결과, 입방정 ZnS 결정의 주피크인 (111)면을 나타내는 위치인

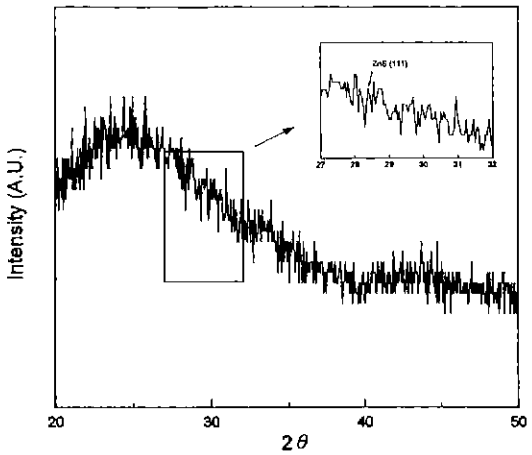

Fig. 2. XRD pattern of CI glass containing ZnS, heat treated at 600℃ for 48 h.

$2\theta=28.22^{\circ}$ 근처에서 약한 피크가 관찰되었다. 이 때 피크의 강도가 낮고 broad하게 나타난 것은 미세 결정의 함유량이 적고 석출 결정의 크기가 작기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3에 ZnS를 함유하지 않은 CI, CII 매질 유리 시편에 대하여 DTA 분석 결과를 나타내었다. CI 매질 유리의 유리전이점은 665℃였으며 ZnO를 첨가한 CII 매질 유리의 경우 639℃였다. 이는 ZnO를 함유한 유리의 경우 같은 온도에서 점도가 낮다는 것을 의미한다. Fig. 4에 ZnS를 함유하지 않은 매질 유리의 optical-absorption spectra 측정 결과를 나타내었다. 매질 유리의 자체 흡수단은 262 nm였으며, ZnO를 첨가에 의한 자체 흡수단 변화는 없는 것을 확인할 수 있었다. 즉 CI, CII 두 조성의 매질 유리의 광흡수특성이 거의 일치하였다.

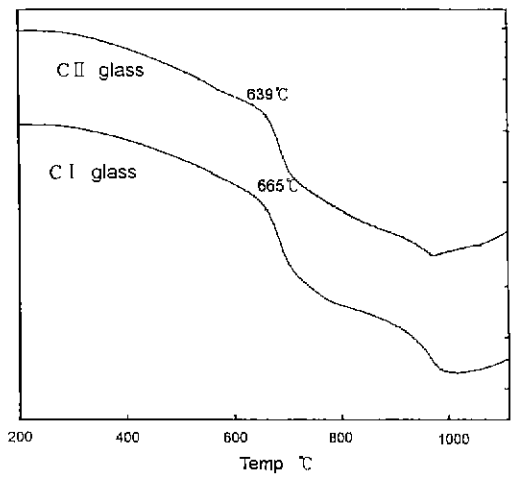

Fig. 3. DTA curves of CI matrix glass sample and CII matrix glass sample.

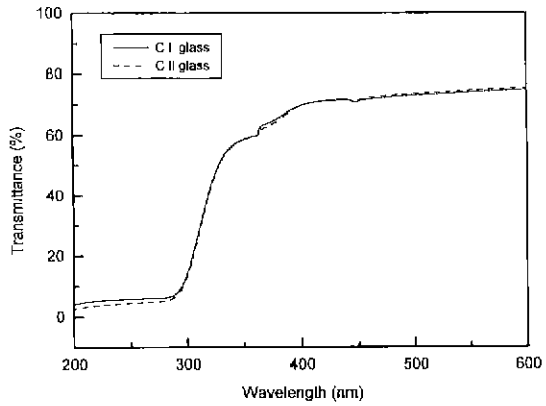

Fig. 4. Optical absorption specra of CI matrix glass sample and CII matrix glass sample.

Fig. 5에 ZnS를 3 wt% 함유한 CI 유리를 550~700℃ 범위에서 12시간 동안 열처리한 결과를 나타내었다. 550℃에서 12시간 열처리한 경우 모유리의 UV-흡수단은 262 nm에서 313 nm로 장파장의 UV 영역으로 이동된다. 열처리에 의한 급격한 흡수단은 매질 유리에 석출된 반도체 결정이 나타내는 band gap 크기의 척도가 된다. ZnS의 경우 band gap이 3.53 eV이므로 시편내에 ZnS 미립자가 석출되었다면 340 nm 부근에서 흡수단이 관찰될 것으로 기대된다. 이로부터 CI 조성 유리를 550~700℃ 온도 범위에서 12시간 열처리한 결과, 각각의 시편에서 ZnS 미립자가 석출되었음을 확인할 수 있었다.

또한 열처리 온도가 증가함에 따라 흡수단이 장파장 영역으로 이동하였다. 광투과 곡선에서 구한 band gap energy는 550, 600, 650, 700℃에서 열처리한 시편에 대하여 각각 3.96, 3.91, 3.86, 3.83 eV 였다. 이러한 값은 bulk ZnS 반도체의 Eg값 3.53 eV 보다 약 0.3에서 0.43 eV 정도 높다. 이는 석출된 ZnS 반도체 미립자의 quantum size effect를 증명하는 것이라 할 수 있다.

열처리 시간에 따른 미립자의 석출 특성을 관찰하기 위하여 600℃에서 5~48시간 동안 열처리한 CI 유리의 광투과 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 열처리 시간이 증가됨에 따라 시편의 UV-흡수단이 장파장 영역으로 이동하였다. 이는 열처리 시간이 증가함에 따라 ZnS 반도체 미립자의 결정자 크기가 증가한 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 7에 ZnS를 3 wt% 함유한 CII 유리의 광투과 곡선을 나타내었다. CI 유리의 경우보다 UV-흡수단이 장파장영역으로의 이동이 크며 이는 ZnS 결정자가 보다 쉽게 결정화되는 것으로 생각된다. CII 유리의 경우 ZnO 투입의 영향으로 유리 전이온도가 CI 유리보다 낮

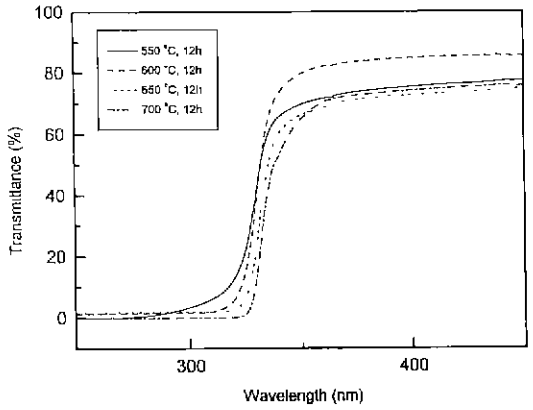

Fig. 5. Optical absorption specra of CI glass heated at various temperature for 12 h.

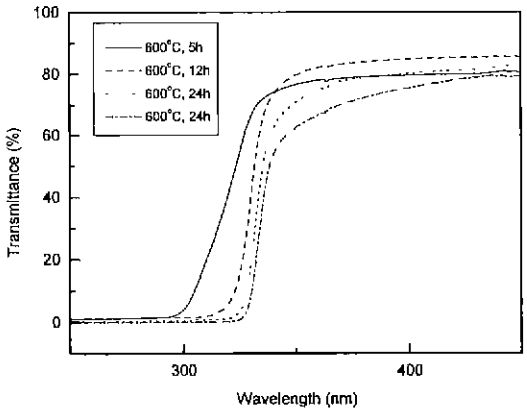

Fig. 6. Optical absorption spectra of CI glass heated for various times at 600°C.

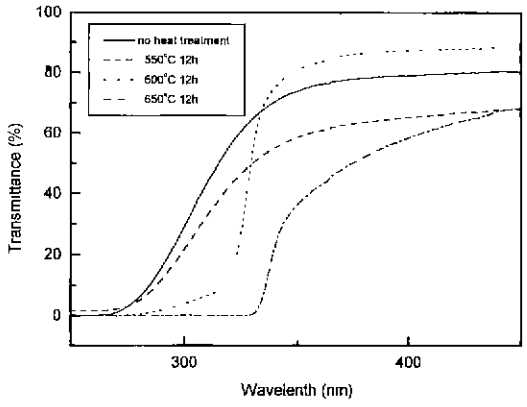

Fig. 7. Optical absorption spectra of CII glass heated at various temperatures for 12 h.

고 이는 같은 온도에서 점도가 낮음을 의미하므로 ZnS 미립자의 확산이 용이하여 ZnS 미립자의 성장량이 증가하는 것으로 생각된다.

미립자 크기에 따른 exciton energy 변화를 예측하기 위한 이론적 모델로 effective mass approximation (EMA)을 이용할 수 있다.[11,12] 결정자의 여기 상태의 가장 낮은 에너지준위를 전자-정공쌍의 기저 상태로 가정하여, 미세 결정의 결정자 크기(d)에 따른 기저 상태 에너지를 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$E(d) = \frac{2h^2\pi^2}{d^2}\left(\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}\right) - \frac{3.572e^2}{d\varepsilon} - \frac{0.124e^4}{h^2\varepsilon^2}\left(\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}\right)$$

여기서 m_e^*와 m_h^*는 전자와 정공의 유효 질량을 의미한다.

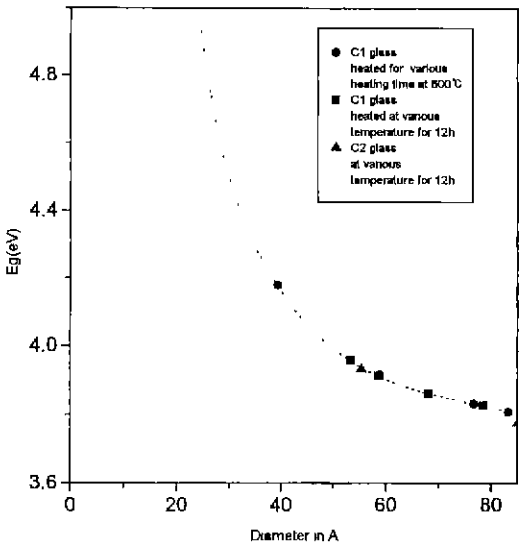

Fig. 8. The energy gap of ZnS quantum dots as a function of crystallite size based on the effectives mass approximation.

이를 이용하여 구한 CI 유리와 CII 유리 내의 ZnS 미립자 크기는 약 39 Å에서 83 Å의 범위에 있었다. Fig. 8에 미세 결정의 결정자 크기에 따른 energy band gap을 plot하였다. CI 유리의 경우 ZnS 미립자의 크기는 600°C에서 5, 12, 24, 48시간 열처리한 시편에 대해 각각 약 39, 58, 76, 83 Å으로 열처리 시간이 길어질수록 입자의 크기가 증가하였다.

또한 열처리 시간을 12시간 유지하고 열처리 온도가 증가함에 따라 ZnS 미립자의 결정자 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 열처리 온도 변화에 따른 ZnS 미립자의 크기는 약 53 Å에서 78 Å의 범위에 있는 것으로 계산되었다. 매질 유리에 분산된 ZnS 미립자의 크기는 열처리온도 및 시간 변화에 따라 제어할 수 있었으며, 계산된 결정자 크기는 quantum confinement effect를 나타낼 수 있을 정도의 미세 결정으로 생각된다.

CII 유리에 분산된 ZnS 미립자의 크기는 550°C, 12시간 열처리한 시편의 경우 약 55 Å으로 계산할 수 있었다. 이는 같은 열처리 조건에서 열처리한 CI 유리의 ZnS 미립자 크기, 약 39 Å에 비교하여 보다 큰 결정이 석출되었음을 확인할 수 있었다. 이는 매질 유리내의 ZnO 성분에 의한 영향으로 생각된다.

4. 결 론

용융 및 석출법을 이용하여 ZnS 미립자가 분산된 borosilicate계 비선형유리를 제조하였다. ZnS 미결정의

석출 특성에 영향을 미치는 요인을 규명하기 위하여 매질 유리의 조성 및 열처리 조건을 변화시켜 미세 구조를 관찰하였다. 생성된 ZnS 미결정의 optical band gap은 3.83 eV에서 3.96 eV의 범위에 있으며 이를 EMA를 이용하여 환산한 결과 미결정의 입자 크기는 약 39 Å에서 83 Å의 범위인 것으로 계산되었다. 석출된 ZnS 미결정의 크기는 매질 유리의 전이 온도가 낮을수록 증가하였으며 또한 열처리 온도 및 열처리 시간이 증가할수록 증가하였다. 이러한 결과는 quantum confinement effect에 의한 것으로 해석할 수 있다. 미결정 생성의 메커니즘 규명 및 이러한 유리의 비선형 광특성은 차후 검토되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 1996년 교육부 첨단 공학(신소재 분야) 학술 연구 조성비에 의하여 행하여졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1 E.M. Vogel, M.H Weber and D.M. Krol, "Nonlinear Optical Phenomena in Glass," *Phys. Chem. Glasses.*, **32**(6), 231 (1991).
2 E.M. Vogel, "Glasses as Nonlinear Photonic Materials," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**(5). 719 (1989).
3. R.K. Jain and R.C. Lind, "Degenerate Four-wave Mixing in Semiconductor Doped Glass," *J Opt. Soc. Am.*, **73**, 647 (1983).
4. 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 (1987).
5. A.I. Ekimov and A.A. Onushchenko. "Quantum Size Effect in the Optical Spectra of Semiconductor Microcrystals," *Sov. Phys. Semicond.*, **16**(7), 775 (1982).
6. B Speit. K.E. Remitzn and N. Neuroth, "Semiconductor Doped Glass as a Nonlinear Materials," *SPIE Proc.*, **1361**, 1128 (1990).
7. S. Sudo, "Applications of Nonlinear Optical Materials to Optical Communication Devices," *Nonlinear Optics.*, **1**, 213 (1990).
8. T. Kobayashi, "Introduction to Nonlinear Optical Materials," *Nonlinear Optics.*, **1**, 91 (1991).
9. O.V. Mazurin, G.P. Roskova and E.A. Porai-Koshits. "Immiscibility Diagrams of Oxide Glass Forming Systems," Phase Separation in Glss: edited by O. V. Mazurin and E. A. Porai-Koshits, North-Holland Physics, Pub, Amsterdam., 103 (1984).
10. J.D. Sullivan and C.R. Austin, "Selinium Ruby Glass," *J. Am Ceram. Soc.*, **25**(5), 123 (1942).
11. 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**, 4403 (1984).
12. Y. Kayanuma, "Quantum-size Effects of Interacting Electrons and Holes in Semiconductor Microcrystals with Spherical Shape," *Phys Rev. B.*, **38**, 9797 (1988).