

ZnS 미립자 분산 붕규산염계 유리에서의 분상 및 미립자 석출 특성

이승한 · 류봉기

부산대학교 무기재료공학과
부산대학교 생산기술연구소
(1998년 10월 8일 접수)

Phase Separation and Precipitation Characteristics in ZnS doped Borosilicate Glasses

Seung Han Lee and Bong Ki Ryu

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University
(Received October 8, 1998)

요 약

매질 유리의 상분리가 ZnS 미립자 석출 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 용융 및 석출법에 의하여 ZnS 미립자 분산 붕규산염계 비선형 광학 유리를 제조하였다. 첨가된 ZnS는 분상 촉진제로 작용하여 매질 유리의 상분리 경향성을 증가시켜 상분리가 일어나지않는 영역 조성의 매질 유리에서도 분상이 관찰되었다. 따라서 선택된 모든 조성에서 상분리가 발생하였으며 상분리된 영역에서 ZnS 미립자의 석출이 확인되었다. 열처리 온도가 증가할수록 석출된 ZnS 미립자의 크기는 증가하였으며, 매질 유리 조성의 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 비가 증가함에 따라 석출 미립자의 크기는 증가하였다. Effective mass approximation에 의해 ZnS 미립자의 크기를 계산하였으며 약 30 에서 80 Å 범위 에 있었다. 이는 quantum confinement effect를 나타낼 수 있는 미세 결정 크기였다.

ABSTRACT

To investigate an effect of phase separation on precipitation characteristics of ZnS microcrystals in matrix glass, ZnS doped borosilicate glasses for nonlinear optical applications were prepared by melting and precipitation process. ZnS dopant contributed to phase separation promotion, which increased the phase separation of the matrix glass within immiscibility region. It was also found that ZnS as phase separation promoter showed a similar contribution for some selected glass compositions in miscibility region. The precipitation of ZnS microcrystals occurred in the phase separable glass compositions. The radius of ZnS microcrystals increased with increasing the heat treatment temperature and Na_2O contents of matrix glass composition. The ZnS particle sizes, estimated by effective mass approximation ranged from about 30 to 80 Å. It was sufficiently small to show quantum confinement effect.

Key words : ZnS, Borosilicate glasses, Phase separation, Precipitation, Nonlinear optics

1. 서 론

유전체 매질 유리에 화합물 반도체가 수 nm 크기의 미세 결정으로 분산되어 있는 반도체 미립자 분산 유리의 광학적 비선형성에 관한 관심과 연구가 최근 집중되고 있다. 이는 분산재인 반도체의 높은 광학적 비선형성, 빠른 응답시간과 매질인 유리의 훌륭한 투광성, 가공성 및 화학적 열적 안정성을 모두 가지는 복합 재료로서 광통신과 광소자 분야의 핵심소재로서의 응용 가능성이 크게 기대되고 있기 때문이다.¹⁻⁴⁾

특히 반도체 재료를 충분히 작은 크기의 입자 형태로 유리 매질 내에 분산시키면 미세 결정내의 에너지 준위가 재배열되어 재료 자체의 공명성 광학적 비선형성은 비약적으로 증대되는 quantum confinement effect를 가지며, 이는 입자 크기 및 입도 분포에 의존하므로 이를 제어함으로써 비선형성을 개선 제어할 수 있다는 것이 보고되고 있다.^{5,6)}

이를 제조하기 위한 방법으로 매질 유리를 반도체 분말과 혼합 용융후 열처리 제어에 의해 반도체 입자를 매질 유리 속에 분산 석출시키는 용융 및 석출법이 일반적

으로 이용되고 있으며, 그 외에도 sol-gel법, 기상법, 다공질 유리에의 함침법 등이 알려져 있다.^{7,8)} 특히 이 중에서 용융 및 석출법은 종래의 유리 제조 과정으로 저렴한 비용과 대량 생산성 및 매질 유리의 특성 구현에 유리하며, 열처리에 의해 석출 입자 크기의 정밀한 제도가 가능하다는 장점이 있다.

매질 유리로서는 우수한 투광성, 화학적 내구성을 가지고 쉽게 유리화 가능한 붕규산계 유리가 주로 이용되는데, 이는 미립자 석출을 위한 열처리시 상분리 가능성이 높으며 매질 유리의 상분리는 반도체 미립자 석출에 영향을 주게 된다. 즉 핵형성시 필요한 이온의 확산과정이 생략되므로 핵생성과 성장이 용이해질 뿐만 아니라, 매질 유리의 공간적 불균일을 초래하여 반도체 성분의 용해도를 공간적으로 다르게 하므로 미립자 석출에 영향을 미치게 된다. 미립자의 석출 및 입자 크기는 광학적 비선형성에 크게 영향을 미치므로 이에 대한 이해가 요구된다. 최근에 이에 대한 연구가 진행되고 있으나, ZnS 미립자의 석출에 미치는 영향에 대한 보고는 거의 없는 실정이다.^{9,10)}

본 연구에서는 ZnS 미립자의 석출 특성에 미치는 상분리의 영향을 규명하기 위하여 여러 가지 조성의 붕규산염계 유리를 선택하여 용융 및 석출법에 의해 ZnS 미립자 분산 비선형 광학 유리를 제조하였다. ZnS 첨가에 의한 매질 유리의 특성 변화, 매질 유리의 상분리 특성 및 ZnS 반도체의 석출에 의한 광투과 특성을 조성 변화 및 열처리 조건 제어를 통하여 고찰하였다.

2. 실험방법

Table 1에 나타낸 조성의 붕규산염계 유리를 매질 유리로 사용하여 ZnS 미립자 분산 비선형 광학 유리를 제조하였다. 매질 유리의 상분리가 미립자 석출에 미치는 영향을 규명하기 위하여 상분리가 일어나는 영역에 속한 조성과 상분리가 일어나지 않는 영역에 속한 조성을 각각 선택하였다. 시료명은 상분리가 일어나는 영역의 조성을 A1, A2, 그리고 상분리가 일어나지 않는 영역의 조성을 B1, B2로 표시하였으며, 시료의 번호가 증가할

Table 1. Chemical Compositions (wt%) and Glass Transition Temperatures (T_g) of the Matrix Glasses

Sample	A1	A2	B1	B2
SiO ₂	52.5	52.5	52.5	52.5
B ₂ O ₃	40	36.25	32.5	25
Na ₂ O	7.5	11.25	15	22.5
T_g (°C)	724	724	665	650

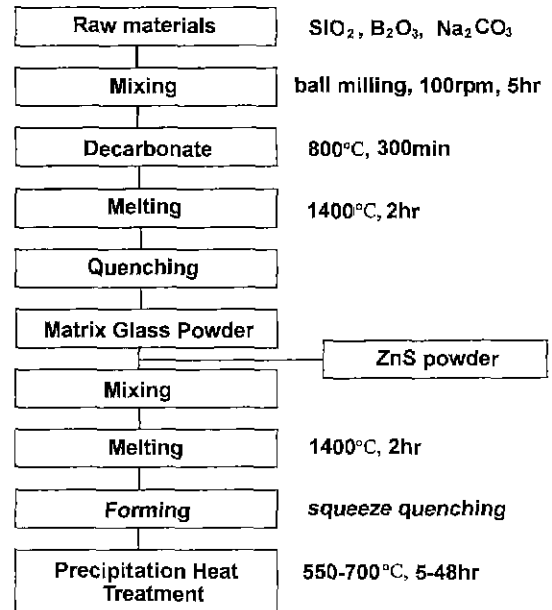


Fig. 1. Flow chart for the preparation of the ZnS doped glasses by melting and precipitation process.

수록 조성의 Na₂O/B₂O₃ 비를 증가시켜 상분리 및 유리화 특성에 변화를 주었다.

Fig. 1에 시편 제조에 관한 flow chart를 나타내었다. 먼저 매질 유리를 위한 출발 원료로 reagent grade의 Na₂CO₃, SiO₂, B₂O₃를 성분비대로 칭량, 혼합한 후 800°C, 30분간 열처리하여 탈탄시켰다. Pt 도가니를 사용하여 1400°C, 2시간동안 용융 후 스테인레스 플레이트에서 급냉하여 매질 유리를 제조하였다. 이를 알루미늄 유발에서 미분쇄하여 60 mesh를 통과시킨 분말을 원료 매질 유리 분말로 사용하였다. 이 유리 분말에 대해 ZnS 반도체 분말이 3 wt% 되도록 혼합한 후 1400°C, 2시간 동안 재용융하였다. 유리 용융체를 황동판에 붓고 다른 황동판으로 압착하는 squeeze quenching법을 이용하여 ZnS가 첨가된 유리판을 제조하였다. 다음으로 550에서 700°C의 온도 범위에서 12시간 동안 열처리하여 ZnS 미립자 분산 비선형 광학 유리를 제조하였다. 측정을 위해 다이아몬드 절단기로 절단한 후 0.05 μm 알루미늄나 분말로 연마 처리하였다.

여러 가지 조건에서 열처리한 시편에 대하여 UV-VIS optical spectrometer (Shimadzu UV1201)을 이용하여 optical spectra를 측정하였다. 매질 유리의 조성에 따른 상분리 미세 구조를 SEM (JEOL 6400)을 이용하여 관찰하였다. 상분리 구역의 관찰을 용이하게 하기 위하여 시편의 꺾단면을 50°C 증류수에서 60초 동안 에칭하였다. 각각 매질 유리의 유리 전이 온도는 DTA

(Seiko EXTRAR 6000)를 이용하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 매질 유리의 상분리와 ZnS 첨가 영향

매질 유리의 상분리 여부를 확인하기 위하여 550에서 700°C, 12시간 열처리하여 제조된 시편을 양면 광학 현미경으로 관찰하였다. 상분리가 일어나는 영역에 속하는 A1, A2 조성의 경우 각각 625°C, 650°C 12시간 열처리 후 유백색의 상분리 현상이 관찰되었으며, 상분리가 일어나지 않는 영역에 속하는 B1, B2 조성의 경우 750°C까지의 열처리 후에도 투명한 것을 관찰할 수 있었다.

상분리가 확인된 A1, A2 조성 매질 유리의 분리상의 미세구조를 관찰하기 위하여 600°C, 12시간 열처리한 시편의 파단면을 에칭한 후 SEM 이미지를 관찰하였다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 매질유리의 상분리는 두 조성 모두 전형적인 interconnected structure였다. 사진 중 어두운 영역은 에칭 용액에 의하여 선택적으로 에칭된 boron-rich상의 영역이고 밝은 부분은 silica-rich

상의 영역이다.

이들 4가지 조성의 매질 유리에 각각 ZnS를 3 wt% 첨가하여 재용융 후 비선형 광학 유리 시편을 제조하였다. 매질 유리의 분상이 확인된 A1, A2 조성에 ZnS를 첨가하여 재용융 시 용융 상태의 melt를 강판에 부어 냉각하는 동안 이미 분상이 발생하여 투명하고 균질한 유리를 얻을 수 없었다.

이의 미세 구조를 관찰하기 위하여 600°C, 12시간 열처리한 시편을 에칭하여 SEM 이미지를 관찰하였다. 이를 Fig. 3에 나타내었다. ZnS를 첨가하기 전의 매질 유리의 상분리는 전형적인 연결 구조를 나타낸 반면, ZnS를 첨가한 시편의 경우, 분상핵의 성장에 의한 분상이 발생하였다는 것을 확인할 수 있었다. 상분리가 일어나는 영역내의 A1, A2 조성에 ZnS를 첨가한 결과 분상 속도가 너무 빨라져서 급냉 과정에서 이미 유백화가 진행되었으므로, 이를 열처리하여 ZnS 미결정의 성장을 기대하기 어려울 것으로 생각된다.

상분리가 일어나지 않는 영역에 속하지 않는 B1 조성의 경우, 600°C 12시간 열처리하였을 때 ZnS를 투입한 시편과 ZnS를 투입하지 않은 시편 모두 유백화되지 않

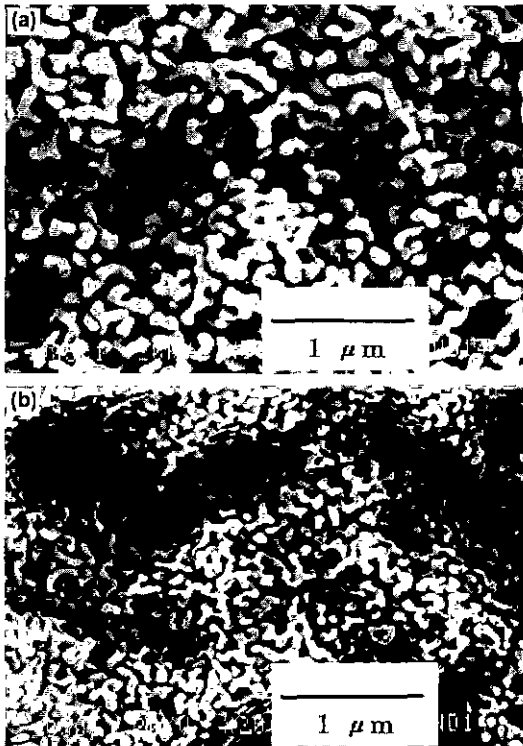


Fig. 2. SEM micrographs of the phase separation of the matrix glasses A1 (a) and A2 (b) heat-treated at 600°C for 12 h.

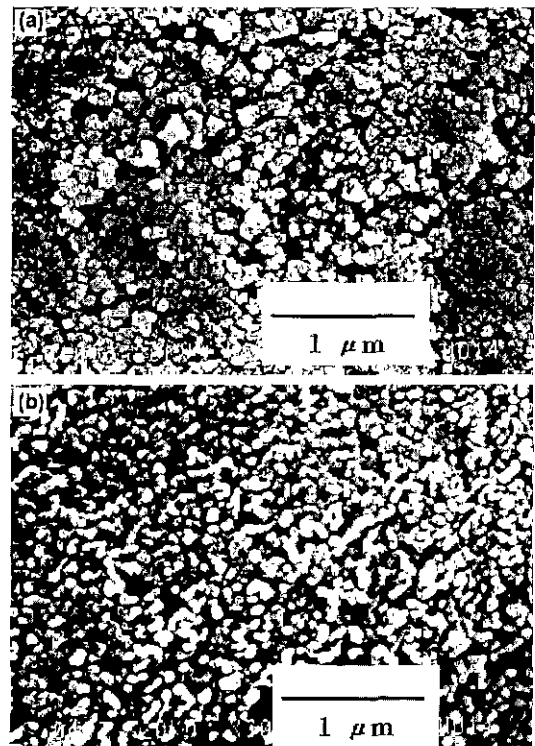


Fig. 3. SEM micrographs of glasses A1 (a) and A2 (b) doped with 3 wt% ZnS and heat-treated at 600°C for 12 h.

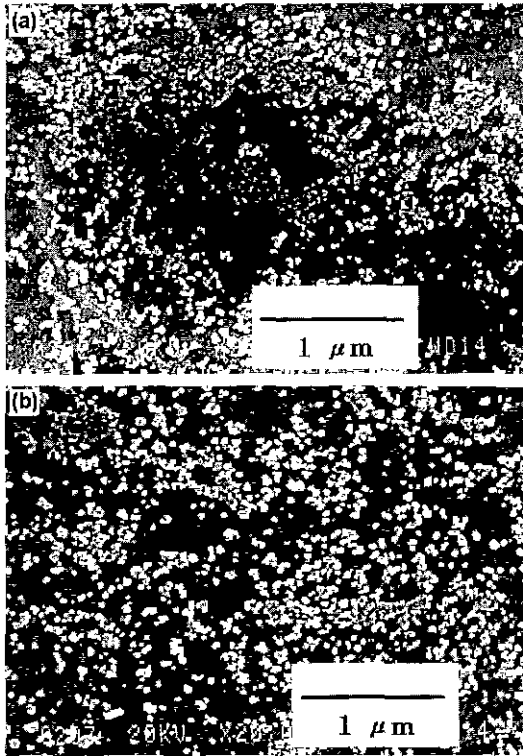


Fig. 4. SEM micrographs of phase separation of glasses B1 (a) and B2 (b) doped with 3 wt% ZnS and heat-treated at 650°C for 12 h.

고 투명한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이를 650°C, 12시간 열처리하였을 경우, ZnS를 투입하지 않은 시편은 투명성을 유지하였으나, ZnS를 3 wt% 첨가한 시편은 유백화되었다. 그러나 역시 상분리가 일어나지 않는 영역에 속하는 B2 조성의 경우에는 ZnS를 첨가한 시편을 700°C 열처리 후에도 투명한 것을 확인할 수 있었다.

육안으로는 투명한 것이 관찰되었으나 이의 상분리 여부를 확인하기 위하여 SEM 이미지를 관찰하였다. ZnS를 3 wt% 첨가한 B1, B2 조성의 시편을 650°C, 12시간 열처리하여 에칭후 SEM 이미지를 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 두 조성 모두 매질 유리는 상분리가 일어나지 않는 영역내의 조성이었으나, ZnS를 첨가함으로써 상분리가 발생하고 있음을 확인할 수 있었다.

이와 같은 분상 미세 구조 변화에 대한 관찰 결과 ZnS는 분상을 촉진하는 분상 촉진제로서의 역할을 하고 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 매질 유리내의 미립자 석출에 상분리가 영향을 미치는 것으로 생각되고 있으므로 본 연구에서도 매질 유리의 조성을 분상 영역내의 A1 조성을 출발 조성으로 하였으나, ZnS를 첨가한 후 상분리 경향성이 너무 증가하여 유백화 되었으므로

비선형광학 유리 제조에 적합하지 않았다. 상분리 현상을 억제하기 위하여 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 비를 증가하여 A2, B1, B2 조성의 매질 유리를 제조하였으며, 각각의 매질 유리에 ZnS를 첨가하여 재용융후 B1, B2 조성에서만 투명한 유리상을 제조할 수 있었다. ZnS 첨가 결과 상분리가 일어나지 않는 영역인 B1, B2 조성의 시편에서도 분상을 일으키고 있음을 확인할 수 있었다. 이 조성의 유리를 열처리하여 ZnS 미립자가 석출된 비선형 광학 유리를 제조하였다.

3.2. 매질 유리 내에서의 ZnS 미립자 석출

각각의 매질 유리의 유리 전이 온도(T_g)를 DTA분석을 이용하여 측정하였으며, 이를 Table 1에 정리하였다. 매질 유리 조성의 Na_2O 량이 증가할 수록 유리 전이 온도는 감소하였다. B1, B2 조성의 유리 전이온도가 다른 두 매질 유리에 비하여 비교적 작은 값을 가지며 이는 같은 열처리 온도에서 점도가 낮음을 의미하므로 ZnS의 매질내 용해도 및 미립자 석출을 위한 열처리시 이온의 확산속도가 증가하여 미립자 석출이 용이할 것으로 생각된다.

매질 유리 내에서 ZnS 미립자의 석출 여부를 확인하기 위하여 UV/VIS spectroscopy를 분석하였다. 열처리에 의해 형성된 급격한 흡수단은 매질 유리내 석출된 반도체 결정의 band gap 크기의 척도가 된다. ZnS는 화합물 반도체로서 band gap이 3.53 eV에 해당하므로 유리 매질 내에 ZnS 미립자가 석출되었다면 340 nm 부근에서 흡수단이 관찰될 것으로 기대된다.

ZnS 첨가에 의해 상분리가 발생한 B1 조성 유리를 550에서 625°C 범위에서 12시간 열처리하여 제조한 시편으로부터 구한 optical absorption spectra 측정 결과

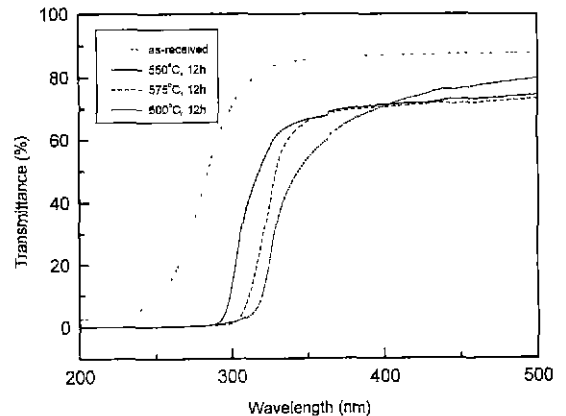


Fig. 5. Optical absorption spectra of B1 glass doped with 3 wt% ZnS and heat-treated at various temperatures for 12 h.

를 Fig. 5에 나타내었다. 열처리하지 않은 매질 유리의 자체 흡수단은 249.6 nm로 일반적인 붕규산염계 유리가 나타내는 흡수단의 범위에 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 흡수단이 장파장 영역으로 이동하여 bulk ZnS의 흡수단에 근접하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 열처리에 의한 ZnS 미립자 석출을 의미하는 것이라 할 수 있다. 결과적으로 B1 조성의 매질 유리는 상분리가 일어 나지 않는 영역에 속하였으나, ZnS 첨가에 의해 상분리가 발생하며 이는 열처리시 미립자 석출을 위한 핵 생성 자리로 작용할 수 있으므로 미립자 석출을 용이하게 할 것으로 생각된다.

또한 Fig. 5의 광투과 곡선에서 구한 optical band gap은 550, 575, 600 °C에서 열처리한 시편에 대해 각각 4.33, 4.11, 3.95 eV이었다. 이러한 값은 bulk ZnS반도체의 band gap energy 3.53 eV보다 약 0.4에서 0.8 eV 정도 높다. 이는 매질 유리내의 석출된 ZnS 반도체 미립자의 크기가 수십 nm 이하로 유전체 매질 내에 폐쇄되면 미세 결정내의 에너지 준위가 재배열됨으로써 발생하는 quantum size effect를 증명하는 것이라 할 수 있다.

Fig. 6에 ZnS를 3 wt% 함유한 B2 조성 유리의 열처리 온도에 따른 광투과 곡선을 나타내었다. optical band gap은 550, 600, 650, 700°C 열처리시 각각 3.96, 3.91, 3.86, 3.83 eV이었다. 같은 방법으로 B2 조성의 매질 유리에서도 역시 ZnS 미립자 석출을 확인할 수 있었다.

Effective mass approximation(EMA)^{11,12)}을 이론적 모델로 이용하여 미립자 크기에 따른 exciton energy 변화를 예측할 수 있으며, 이를 이용하여 구한 B1, B2 조성 유리내의 석출된 ZnS 미립자 크기는 약 34 에서 78 Å 범위에 있었다. Fig. 7에 미세 결정의 미립자 크기에 따른 에너지 band gap을 plot하였다.

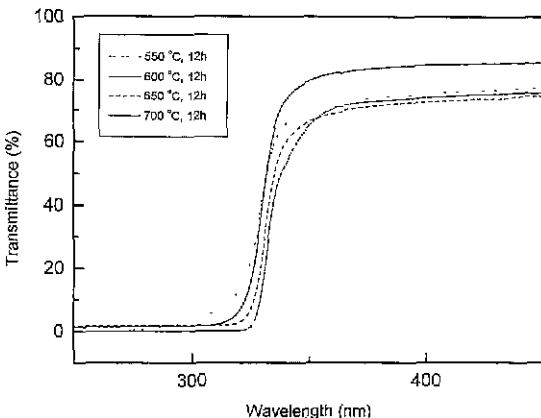


Fig. 6. Optical absorption spectra of B2 glass doped with 3 wt% ZnS and heat-treated at various temperatures for 12 h.

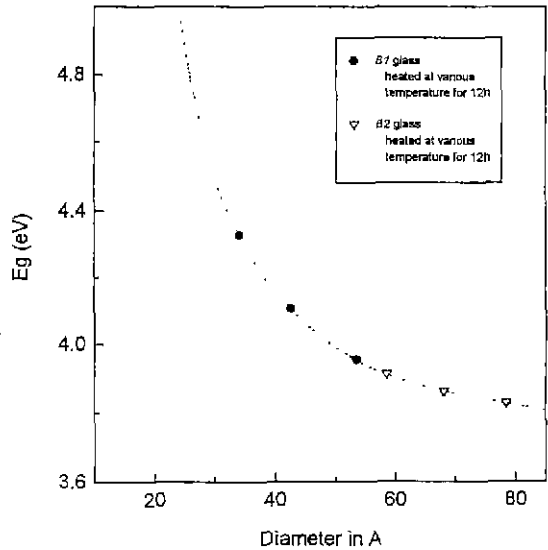


Fig. 7. The energy gap of ZnS quantum dots as a function of crystallite size based on the effective mass approximation.

열처리온도가 증가함에 따라 ZnS를 함유한 B1, B2 조성의 시편내의 ZnS 미립자 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 열처리 온도 변화에 따른 ZnS 미립자 크기는 B1 조성의 시편인 경우 약 34 에서 54 Å 범위에 있었으며, B2 조성의 경우 약 58 에서 78 Å 범위에 있었다. 이는 quantum confinement effect를 나타낼 수 있을 정도의 미세 결정으로 생각된다.

또한 550°C, 12시간 같은 열처리 조건에 의해 석출된 ZnS 미립자의 크기는 B1 조성의 경우 34 Å, B2 조성의 경우 58 Å으로 B2 조성에서 석출된 ZnS 결정의 크기가 B1 조성에 비해 상대적으로 큰 값을 나타내었다. Na₂O/B₂O₃비가 큰 B2 조성이 이의 비가 작은 B1 조성보다 유리 전이 온도가 낮고, 이는 550°C의 같은 열처리 온도에서의 점도가 상대적으로 작으므로 ZnS 확산이 용이하여 ZnS 미립자의 크기가 증가한 것으로 생각된다.

매질 유리에 분산된 ZnS 미립자의 크기는 열처리 조건에 의해 제어할 수 있으며, 매질 유리의 조성에 의해 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 ZnS 첨가에 의해 상분리가 일어 나지 않는 영역의 매질 유리에서도 분상 발생이 관찰되었으며 ZnS 미립자의 석출을 확인할 수 있었으나, 오히려 상분리가 일어 나는 영역의 매질 유리는 분상이 급격히 증가하여 열처리 전에 이미 유백화가 발생하므로 ZnS 미립자의 석출을 확인할 수 없었다. ZnS 미립자 석출을 확인할 수 있었던 B1, B2 조성의 경우, ZnS 미립자 크기에 영향을 미치는 요인으로 열처리 온도에서의 점도 변화인 것으로 생각된다.

4. 결 론

매질 유리의 상분리가 ZnS 미립자 석출에 미치는 영향을 규명하기 위하여 상분리가 일어나는 영역의 조성 과 상분리가 일어나지 않는 영역의 조성을 가진 여러 가지 종류의 붕규산염계 유리를 매질 유리로 하여 용융 및 석출법에 의해 ZnS 미립자 분산 비선형 광학 유리를 제조하였다.

유리 제조시 ZnS의 첨가는 매질유리의 상분리를 촉진 하는 분상 촉진제로 작용하는 것을 확인할 수 있었다. ZnS의 첨가에 의한 분상은 상분리 영역의 매질 유리에서 특히 정도가 심하여 유백화가 발생하므로 균일하고 투명한 유리를 얻을 수 없었다. 또한 상분리가 일어나지 않는 영역의 매질 유리에서도 ZnS를 첨가함에 따라 상분리가 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 투명한 유리의 제조가 가능하였다. 상분리가 일어나지 않는 영역의 조성을 매질 유리로 제조한 ZnS 미립자 분산 유리의 광투과 곡선에서 ZnS 결정의 석출을 확인할 수 있었으며 석출된 미립자의 크기는 열처리 온도가 증가할수록 증가하였다. 이를 EMA를 이용하여 계산한 미립자 크기는 약 30에서 80 Å 범위에 있었다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 생산기술연구소의 일부 지원으로 이루어졌으므로 감사드립니다.

REFERENCES

1. E. M. Vogel, M. H. Weber and D. M. Krol, "Nonlinear Optical Phenomena in Glass," *Phys. Chem. Glasses*, **32**(6), 231-253 (1991).
2. E. M. Vogel, "Glasses as Nonlinear Photonic Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 719-724 (1989).
3. R. K. Jain and R. C. Lind, "Degenerate Four-wave Mixing in Semiconductor Doped Glass," *J. Opt. Soc. Am.*, **73**, 647-653 (1983).
4. B. Speit, K. E. Remitzn and N. Neuroth, "Semiconductor Doped Glass as a Nonlinear Materials," *SPIE Proc.*, 1361, 1128-1133 (1990).
5. 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).
6. A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko, "Quantum Size Effect in the Optical Spectra of Semiconductor Microcrystals," *Sov. Phys. Semicond.*, **16**(7), 775-778 (1982).
7. M. Nogami, Y. Q. Zhu, Y. Tohyama and K. Nahasaka, "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).
8. A. L. Huston and B. L. Justus, "Photoreversible Birefringence in Doped Vycor Glass," *Opt. Lett.*, **20**(9), 952-954 (1995).
9. J. A. Ruller, D. A. Dutt, G. M. Williams and E. H. Friebele, "Characterization of Quatum-confined CuCl Microcrystals in Glassy Matrix," *SPIE Proc.*, 1327, 145-150 (1990).
10. K. Kadono and H. Tanaka, "Compositional Dependence of the Precipitation of Crystallites in Copper(I) Halide-doped Glasses," *Pro. Science and Tech. of New Glasses*, 223-227 (1991).
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**, 4403-4409 (1984).
12. Y. Kayanuma, "Quantum-size Effects of Interacting Electrons and Holes in Semiconductor Microcrystals with Spherical Shape," *Phys. Rev. B.*, **38**, 9797-9803 (1988).