

## CdS, CdSe, ZnS 및 ZnSe 미세결정을 이용한 Filter용 유리의 광흡수특성

신용태\*, 윤수인

부산대학교 자연과학대학 물리학과 및 유전체물성연구소

(1992년 1월 13일 받음)

본 연구에서는 CdS, CdSe, ZnS, ZnSe 반도체를 첨가한 SK-16 유리와 ZK-1 유리를 직접 제작하고 열처리하여 유리속에 반도체의 미세결정을 생성시켜 착색유리를 만들고 sharp-cut용 광학 filter로써의 특성을 조사 하였다. CdS, CdSe, ZnS 및 ZnSe 반도체를 첨가한 SK-16유리는 열처리온도를 달리하였을 경우 광흡수단을 변화시킬 수 있는 범위가 30 nm 정도로 아주 좁았다. 그러나 CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>를 첨가한 SK-16 유리는 x 값을 변화시키면서 열처리 함으로써 광흡수단을 ~130 nm 범위에서 변화시킬 수 있었고 광흡수계수도 높아 sharp-cut용 광학 filter용으로 좋은 특성을 나타내었다. CdSe와 CdS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> 반도체를 첨가한 ZK-1 유리는 열처리온도를 달리 함으로서 흡수단을 변화시킬 수 있는 범위가 ~100 nm나 되고 광흡수계수도 아주 높아 sharp-cut용 광학 filter로 아주 우수한 특성을 나타내었다.

### I. 서 론

반도체를 첨가한 유리(semiconductor doped glass, 약하여 SDG)는 착색유리의 일종으로 오늘날 sharp-cut용 광학filter로 많이 사용되고 있다.<sup>[1-3]</sup> 유리에 첨가된 반도체는 용융, 성형 및 열처리과정을 거치면서 미세결정을 형성하게 되는데, 열처리온도와 시간에 따라 이들 결정의 크기가 달라져 결과적으로 SDG 유리의 광흡수단이 위치하는 파장이 달라진다. 이러한 방법으로 만들어진 착색유리는 상품화 되어있는 sharp-cut용 광학filter(예를 들면 Corning과 Schott 사)의 기초재료가 되고있다.<sup>[1,3]</sup> Sharp-cut용 광학 filter는 그 흡수단의 기울기가 크고, 광범위한 파장영역에서 sharp-cut성을 가지는 것이 요망되고 있다. 오늘날 상품화되어 있는 sharp-cut용 광학 filter는 대부분 유리속에 첨가된 CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>의 x값을 변화시켜 sharp-cut 파장을 결정하고 있다.<sup>[4]</sup>

최근 SDG 유리는 광학 filter 이외에도 이 유리가 가진 큰 3차 감수율을 이용한 비선형광학적 device(예를들면 고속 bistable device 및 광섬유, 포화흡수체, four-wave mixer 등) 개발 대상물질로 각광을 받고있다.<sup>[4,9]</sup> Jain과 Lind<sup>[4,9]</sup>는 SDG의 비선형광학적 성질을 조사하기 위하여 degenerate four-wave-mixing(DFWM)법으로 SDG의 3차 감수율을 측정하였다. 그리고 Hall 등<sup>[1,3,10,11]</sup>은 투과형

전자현미경(TEM)을 이용하여 SDG 속에 들어있는 반도체입자의 크기를 실제로 측정하는데 성공하였다. 또 Zheludev 등<sup>[12,13]</sup>은 SDG를 사용하여 광으로 광을 변조시키는 연구를 시도하였고, Efros<sup>[14]</sup>와 Schmitt-Rink 등<sup>[15]</sup>은 SDG의 착색기구를 설명하는 이론을 세웠으며, Brus<sup>[16]</sup>와 Warnock 등<sup>[17,18]</sup>은 SDG의 quantum size effect에 대한 연구를 했다. 그리고 Ekimov 등<sup>[19]</sup>은 SDG의 비선형광학적 성질에 대한 보다 체계적인 연구를 시작했고, Kull과 Yao 등<sup>[20,22]</sup>은 SDG의 광에 의한 암색화(photodarkening) 효과에 대하여 연구했는데, 이들 현상이 매우 빠르게 가역적으로 일어나기 때문에 SDG를 광신호처리용 물질로 추천하고 있다. Russigal 등<sup>[23-27]</sup>은 광에 의한 암색화 효과의 회복시간은 carrier의 재결합시간에 의해 지배된다는 사실을 밝혔는데 암색화된(darkened) 시료가 암색화 되지않은(undarkened) 시료보다 훨씬 빠른 재결합시간을 가진다는 것을 확인 하였다. 이 SDG 속에 있는 반도체는 band gap이 큰 유리속에서 강한 속박 potential의 영향하에 있기 때문에 거의 완전한 “상자속의 입자”와 같은 양자효과, 즉 양자점과 같은 거동을 한다.

본 연구에서는 많은 연구자들이 연구하고 있는 Cd S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> 뿐 아니라 CdS, CdSe, ZnS, ZnSe를 첨가한 SK-16 유리와 ZK-1유리를 직접 제작했다. 그리고 이 유리에

\*원주소: 산업과학기술연구소

대하여 반도체의 첨가농도 및 열처리 온도별로 광흡수 스펙트럼을 측정하여 광흡수단의 이동과 광흡수단의 기울기 변화를 얻었다. 또 이들 결과와 bulk 반도체 단결정의 광흡수단과 비교하여 quantum size 효과를 확인해 보았다. 특히 광흡수단과 열처리 온도와의 관계에 주목하여 실험을 실시했다. 한편 이렇게 제작한 착색유리의 sharp-cut성을 조사하여 광학 filter로서의 성능도 함께 평가하였다.

## II. 실험방법

Borosilicate 유리의 일종인 SK-16 유리는  $\text{SiO}_2$  30.9 wt%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  18.1 wt%,  $\text{BaO}$  49.5 wt%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.5 wt%로 구성되어 있고, ZK-1 유리는  $\text{K}_2\text{O}$  28.0 wt%,  $\text{ZnO}$  20.0 wt%,  $\text{SiO}_2$  47.0 wt%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  5.0 wt%로 구성되어 있다. 여기서 Ba 와 Al은 유리속에서 network modifier(NWM)로 작용하여  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 와 같은 network former(NWF)의 결합을 끊어줌으로서 유리가 결정화 되는 것을 막는 역할을 하고 있다.

SK-16유리의 제조과정을 간략하게 설명하면 다음과 같다. 먼저 순도 99.5% 이상인 원료분말을 잘 칭량하여 batch를 만든다. 이 batch를 잘 혼합한 다음 30 cc 아르미나 도가니에 담아 전기로 속에 넣고  $550^\circ\text{C}$ 에서 24시간 가열하면 열분해하여  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  등이 발생하여 날아가고, 응집이 낮은 원료를 중심으로 부분적인 반응이 일어난다. 이것을 식힌후 막자사발로 잘게 갈아 유리원료( grit)로 사용하였다. 이 유리원료에 원하는 반도체를 wt% 단위로 섞은 다음 환원분위기에서 용융시키기 위하여 환원제로 녹말이나 sucrose를 사용하였다. 이때 환원분위기를 유지하지 못하면 CdS, CdSe는 산화되어  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ 가 되어 날아가 버리고 유리속에는 CdO 만 남게 되는데, CdO는 가시광선 영역의 광을 흡수하지 않는다. 환원분위기에서 용융할 때 사용할 발열체는  $1300^\circ\text{C}$  까지 사용할 수 있는 실리코니트 있고, 온도제어는 전류조절형 온도조절기(SHINKO PC-600)로 했다.

ZK-1 유리의 제조에는 환원분위기를 유지하지 않아도 된다. 왜냐하면  $1300^\circ\text{C}$  에서 ZnO, CdS 및 CdSe는 서로 반응하여 ZnS, ZnSe, CdO로 결합되므로 S와 Se는 날아가지 아니하고 유리속에 남게되기 때문이다. 용융유리를 급냉시켜 만든 유리는 가시광선 영역에 광흡수가 없다. 그러나 이 유리를  $450^\circ\text{C}$   $680^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 12시간 열처리하면 ZnS 및 ZnSe가 CdO와 환원반응하여 ZnO, CdS 및 CdSe의 미세결정을 형성하기 때문에 유리는 점차 가시광선 영역에서 광을 흡수하기 시작한다.

이때 유리원료에서 발생하는 분해가스는 유리속의 기포로 남는 수가 있다. 높은 온도에서는 기포의 상승속도가 커짐으로 유리속의 기포를 줄일수 있으나 유리성분의 일부가 휘발되므로 적절한 용융온도와 용융시간의 선택은 매우 중요하다.<sup>28)</sup> 본 연구에서 사용한 borosilicate 유리는  $1300^\circ\text{C}$  에서 30분간 용융시켰고, 용융된 유리는 탄소형틀에 부어 급냉 시켰다. 이렇게 만들어진 유리의 내부에는 열적 응력이 남아있다. 이 응력을 제거하고 또 유리에 첨가된 반도체입자의 크기를 증가시키기 위하여 각 온도에서 12시간 열처리 한 다음 천천히 실온까지 냉각시켰다. 열처리된 유리는 다이아몬드 절단기(SO-MET, Buehler)로 자르고  $0.05 \mu\text{m}$  알루미나 분말로 연마했다. 만족 할 만한 광흡수곡선의 기울기를 주고, 열처리에 의해 유리의 결정화가 일어나지 않는 열처리 최적시간을 초기실험을 실시하여 결정하였다. 사용한 가장 높은 열처리온도에서 최적 열처리시간이 12시간 이었기 때문에 각 온도에서 12시간 열처리 하였다. 제작된 유리의 광흡수 스펙트럼은 분광광도계(Cary 2390, Varian)로 측정하였다.

## III. 결과 및 논의

반도체를 첨가하지 않은 순수한 SK-16유리의 광흡수 스펙트럼은 그림 1과 같다. 이 유리에 CdS를 2.0 wt% 첨가하고 열처리하면 그림 2과 같이 흡수단이 CdS 단결정의 band gap 2.42 eV(518 nm) 부근으로 이동한다. 그림에서 A는  $550^\circ\text{C}$ 에서 12시간 열처리한 것인데 493 nm 에 흡수단이 나타났다. B는  $600^\circ\text{C}$ , C는  $650^\circ\text{C}$ , D는  $700^\circ\text{C}$ 에서 각각 12시간 열처리 한것이다. 열처리온도가 유리의 연화온도( $680^\circ\text{C}$ )에 가까워 질수록 흡수단의 기울기가 더 예리해 지는 것을 볼수 있다. Brus<sup>16)</sup>는 유리와 같은 유전체속에 들어있는 반도체 미세결정의 유효 band gap( $E$ )을 Coulomb 상호작용을 섭동으로 포함시켜 계산한 결과 다음식을 얻었다.

$$E = E_g + h^2 / (8 \mu a^2) - 1.8e^2 / (\epsilon a). \quad (1)$$

여기서  $E_g$ 는 bulk 반도체의 band gap,  $\mu$ 는 전자와 hole의 환산질량,  $a$ 는 반도체 미세결정의 반지름,  $h$ 는 Planck 상수,  $e$ 는 전자의 전기양,  $\epsilon$ 는 유전상수이다. 이 식의 오른쪽 두번째 항은 전자와 hole의 양자구속(quantum confinement) 에너지 항이고 세번째 항은 Coulomb 상호작용 항인데,  $a$ 가 작아지면 Coulomb 상호작용 항은 양자구속 항에 비하여 무시 할 수 있어 가장낮은 여기 상태( $E$ )는  $E_g$  보다 높은 에너지를 가지게된다. 이 식은

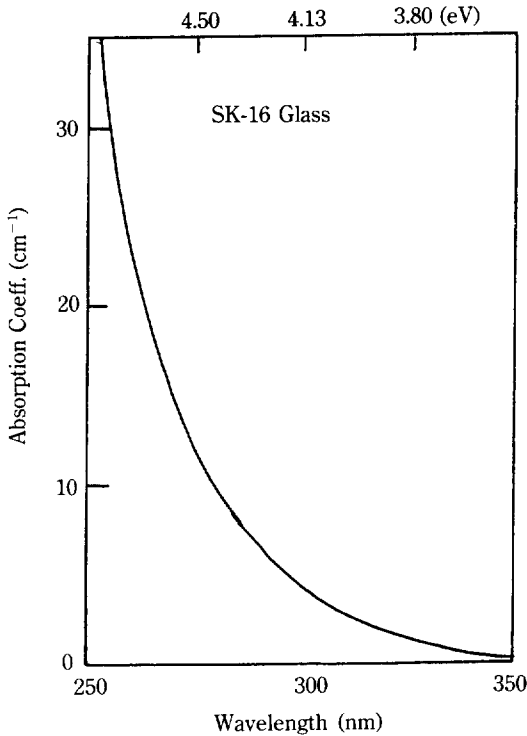


그림 1. SK-16 유리의 광흡수 스펙트럼

이미 실험적으로 검증되었고 이 식을 이용하면 그림에 나타난 광흡수 스펙트럼의 위치를 설명할 수 있다. 즉 열처리온도가 높아지면 첨가한 반도체 미세결정의 반지름  $a$ 가 커짐을 말해 준다.<sup>[19]</sup> 그리고 유리의 연화온도 근방에서 열처리한 D시료의 흡수단은 515 nm로 bulk CdS의 흡수단(518 nm)에 거의 접근하고 있다. 이 실험에서 열처리에 의하여 흡수단을 이동시킬수 있었던 범위는 약 20 nm 이었다. 시료두께가 3.0 mm이고, 광흡수계수는  $21 \text{ cm}^{-1}$ 이므로 optical density로 환산하면 2.7 nm 정도인데 이는 입사광선의 약 1천분의 1 정도를 통과시키는 투과도에 해당한다.

CdSe단결정은 bulk상태에서 band gap 에너지가 1.73 eV(711 nm)이다. 그림 3은 CdSe를 2.0 wt% 첨가시킨 SK-16 유리의 광흡수 스펙트럼 이다. 그림에서 A는 650 °C 에서 12 시간 열처리한 것인데 CdS의 경우와는 달리 거의 광흡수가 일어나지 않았다. B는 700°C에서 12 시간 열처리한 시료의 광흡수 스펙트럼이다. 660 nm 부터 흡수가 일어나기 시작하여 600 nm에서 한개의 peak를 만들고 다시 흡수가 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉 이 시료는 유리의 연화온도 근방에서 열처리했을 때에만

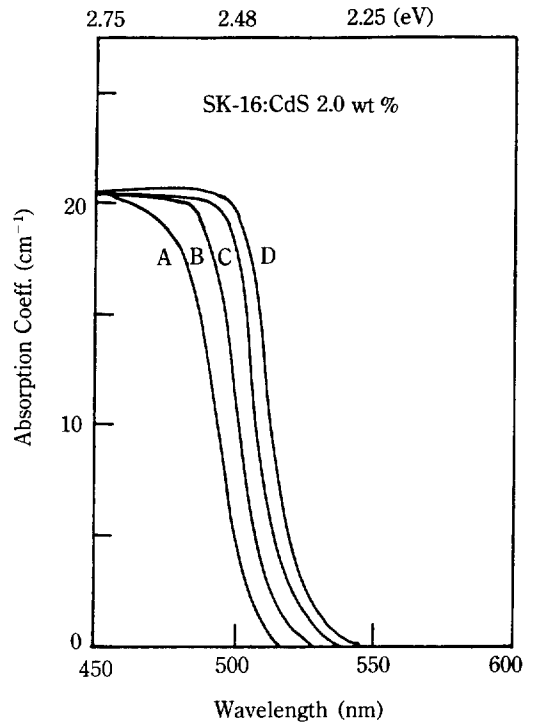


그림 2. CdS 2 wt% 첨가한 SK-16 유리의 열처리 조건에 따른 광흡수 스펙트럼.

A: 550°C, B: 600°C, C: 650°C, D: 700°C 에서 각각 12시간 열처리한 시료

첨가된 반도체 미세결정의 반경이 작아지기 커지면서 착색되는 성질을 가지고 있다. 따라서 CdSe만을 첨가 한 SK-16 유리로는 열처리온도를 달리한다 하더라도 다양한 흡수단을 가진 sharp-cut용 광학 filter를 만들수 없다는 것을 알 수 있었다. 실험에서 얻은 결과는 500 nm 보다 짧은 파장에서 광흡수계수가  $21 \text{ cm}^{-1}$ 인데 시료두께가 2.9 mm 이므로 optical density는 2.7이 되어 sharp-cut용 filter로 충분한 성능을 가지고 있다. 500 nm 보다 긴 파장에서는 광흡수계수가  $13 \text{ cm}^{-1}$ 인데 이는 optical density 1.7에 해당한다.

그림 4은 SK-16 유리에  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )를 2.0 wt% 첨가시키고 700°C에서 12시간 열처리 했을때 나타나는 광흡수 스펙트럼이다.  $x$ 의 값을 0에서 부터 1까지 변화 시키면 광흡수단이 장파장 쪽으로 이동하는데, S와 Se의 비는 흡수단의 위치를 결정하는 중요한 요소가 됨을 알 수 있다. 그림 5는 그림 4를 광투과곡선으로 바꾼것이고, 그림 6은 비교하기 위한 Corning sharp-cut용 광학 filter 몇개의 광투과곡선을 보여주고있다. Corning의 CS3-70

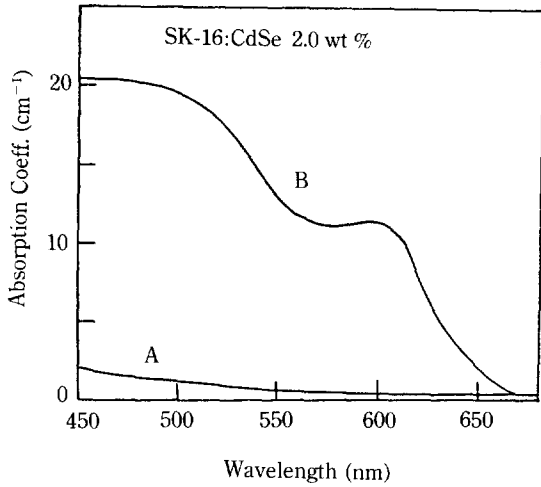


그림 3. CdSe 2 wt% 첨가한 SK-16 유리의 열처리 조건에 따른 광흡수 스펙트럼.  
A: 650°C, B: 700°C에서 각각 12시간 열처리한 시료.

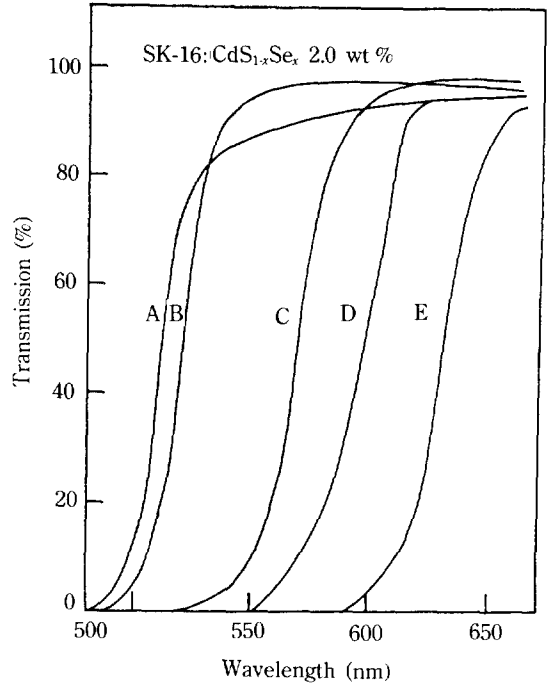


그림 5. CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> 2 wt% 첨가한 SK-16유리의 x-값에 따른 광투과곡선.  
A: x=0, B: x=0.3, C: x=0.5, D: x=0.7, E: x=1

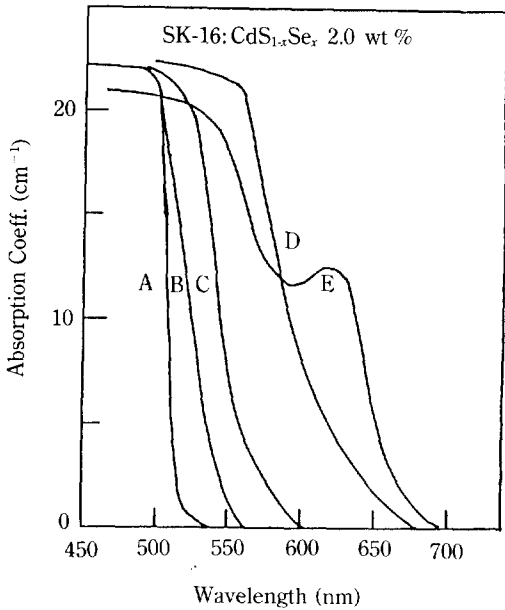


그림 4. CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> 2 wt% 첨가한 SK-16유리의 x-값에 따른 광흡수 스펙트럼  
A: x=0, B: x=0.3, C: x=0.5, D: x=0.7, E: x=1

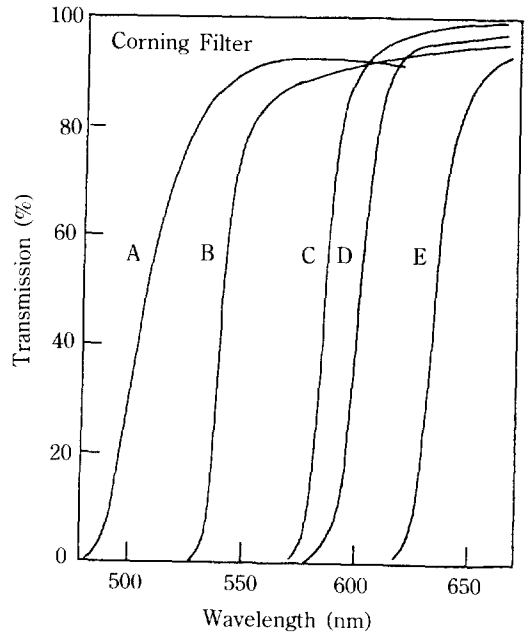


그림 6. Corning사 제품인 sharp-cut 용 광학 filter의 광투과곡선.  
A: CS3-7, B: CS3-69, C: CS3-66, D: CS2-63, E: CS2-60

filter는  $x=0$ 인 A와 일치하고, CS2-63은  $x=0.7$ 인 D와, CS2-60은  $x=1$ 인 E와 일치하였다.  $CdSi_xSe_x$ 가 첨가된 유리를 열처리하여 얻을수 있는 흡수단의 이동 가능범위는 500 nm~630 nm 사이로 약 130 nm 였다. 그림 4에서 광흡수곡선 E는 광흡수계수가  $12\text{ cm}^{-1}$ , 두께가 2.9 mm이므로 optical density가 1.6이지만 광흡수곡선 A, B, C, D는 광흡수계수가  $23\text{ cm}^{-1}$  정도로 optical density가 3.0인 우수한 특성을 나타내고 있다.

ZnS(단결정의 band gap 에너지 3.54 eV, 350 nm)를 3.0 wt% 첨가한 SK-16유리는 그림 7과 같이 600°C에서 열처리하면 330 nm에(곡선 A) 광흡수단이 나타나고, 700°C에서 열처리하면 355 nm 근방(곡선 D)에 흡수단이 나타나는데, 열처리온도가 높아 질수록 흡수단이 장파장 쪽으로 이동하고 있다. 이때 열처리 시간은 12시간이었다. 곡선 A, B, C, D 모두 sharp-cut용 filter로써 좋은 특성을 나타내고 있다. 이 경우 열처리에 의하여 광흡수단을 이동시킬 수 있는 범위는 약 15 nm 이었고, 광흡수계수는 약  $19\text{ cm}^{-1}$ 이므로 두께 3.0 mm를 고려하면 optical density는 약 2.5에 해당한다.

ZnSe(단결정의 band gap 에너지 2.56 eV, 480 nm)를 3.0 wt% 첨가한 SK-16유리의 경우 그림 8과 같이 600°C에서 12시간 열처리하면 405 nm에 광흡수단이 나타

나고 700°C 에서 12시간 열처리하면 435 nm에 광흡수단이 나타났다. 여기서도 열처리온도가 높아짐에 따라 광흡수단이 장파장 쪽으로 이동하고 있다. 또 열처리시간을 12시간에서 44시간으로 늘려 줌에 따라 흡수단이 예리하게 되는것은 반도체 미세결정의 농도가 높아지기 때문이다. 즉 고온에서 장시간 열처리하면 반도체 미세결정의 크기가 커질 뿐 아니라 그 밀도가 증가한다는 것을 알수있다. 이 유리의 경우 열처리에 의한 광흡수단의 이동범위는 약 30 nm 이고, 광흡수계수는  $21\text{ cm}^{-1}$ 로 3.0 mm인 두께를 고려하면 optical density는 2.7에 해당한다. 그런데 ZnSe를 첨가한 유리에서는 흡수단의 꼬리가 장파장 쪽으로 길게 뻗어있는 것이 특징이다. 따라서 ZnSe를 첨가한 SK-16유리는 sharp-cut성이 약간 떨어진다.

그림 9은 반도체를 첨가하지 않은 ZK-1유리의 광흡수 스펙트럼이다. 이 흡수곡선 자체만으로도 좋은 sharp-cut 성을 보이고 있다. ZK-1유리에 CdSe를 첨가시키면 유리속의 Zn에 의하여 Se가 휘발되지 아니하고 ZnSe로 결합하여 남아있다가 열처리하면 CdSe로 변한다. 이와 같은 사실은 Zhien과 Jjian에 의하여 밝혀졌다.<sup>[2]</sup> 그림

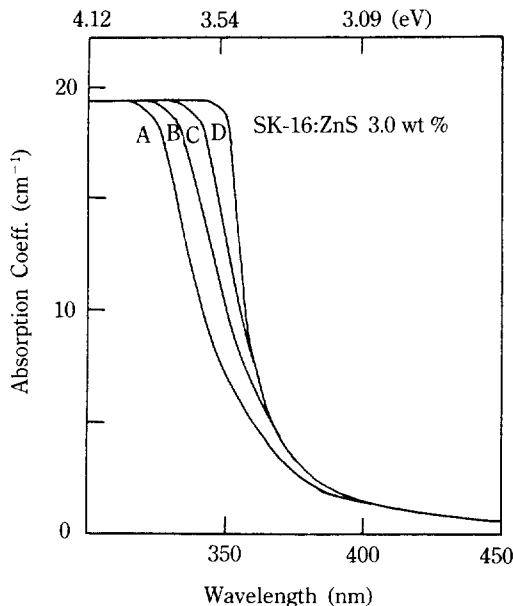


그림 7. ZnS 3 wt% 첨가한 SK-16 유리의 열처리 조건에 따른 광흡수 스펙트럼  
A: 600°C, B: 650°C, C: 675°C, D: 700°C 에서 12시간 열처리한 시료.

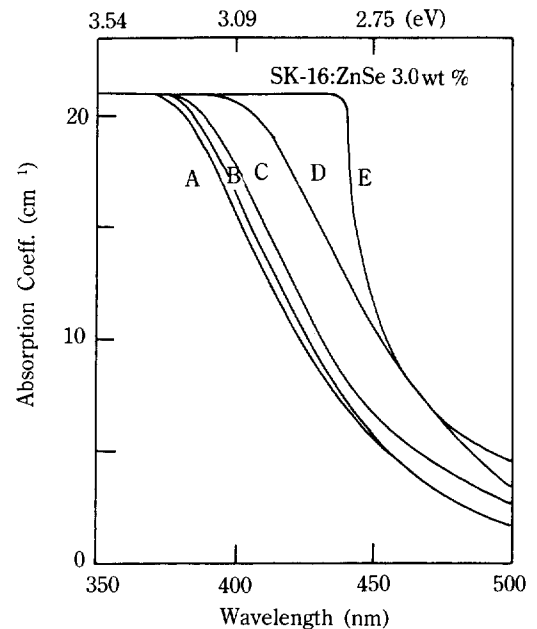


그림 8. ZnSe 3 wt% 첨가한 SK-16 유리의 열처리 조건에 따른 광흡수 스펙트럼  
A: 600°C, B: 650°C, C: 675°C, D: 700°C 에서 12시간 열처리한 시료.  
E: 700°C 에서 44시간 열처리한 시료.

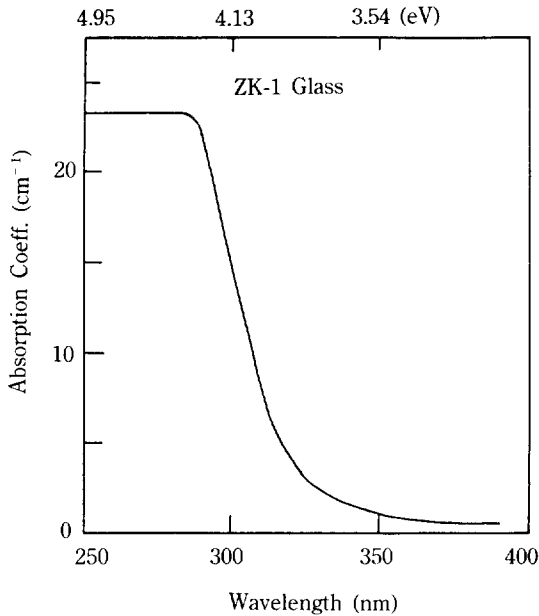


그림 9. ZK-1 유리의 광흡수 스펙트럼

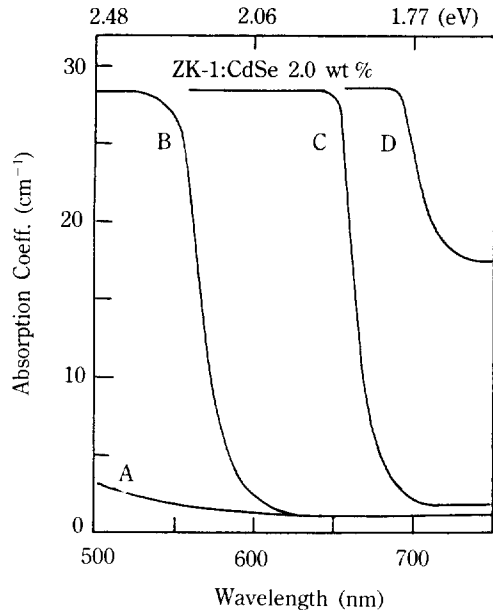


그림 10. CdSe 2 wt% 첨가한 ZK-1 유리의 열처리 조건에 따른 광흡수 스펙트럼.

A: 450°C, B: 600°C, C: 650°C, D: 680°C 에서 각각 12시간 열처리한 시료.

10은 CdSe를 2.0 wt% 첨가한 ZK-1유리를 12시간 열처리했을 때의 광흡수 스펙트럼이다. 그림에서 A는 450°C에서 열처리한 것이고, B는 600°C에서 열처리한 것으로 광흡수단이 565 nm에 나타났다. C는 650°C에서 열처리한 것으로 광흡수단이 670 nm, D는 680°C에서 열처리한 것으로 705 nm에 광흡수단이 나타나 bulk CdSe의 광흡수단 711 nm에 접근하고 있다. 이 시료는 711 nm 이상의 파장에서도 상당한 광흡수가 있는 것으로 보아 유리에 결정화가 일어난 것을 알 수 있다. 따라서 이 유리는 680°C 이상의 온도에서 열처리할 경우 sharp-cut용 광학 filter로 사용할 수 없다. CdSe를 첨가한 ZK-1유리의 광흡수단은 열처리에 의하여 105 nm 정도 변화시킬 수 있었다. 그림 10에서 광흡수곡선 B와 C는 좋은 sharp-cut 성을 가지고 있을 뿐 아니라, 광흡수계수가  $28 \text{ cm}^{-1}$  이어서 두께 3.0 mm를 고려하면 optical density가 3.7이 되어 아주 좋은 sharp-cut 성을 나타내고 있다.

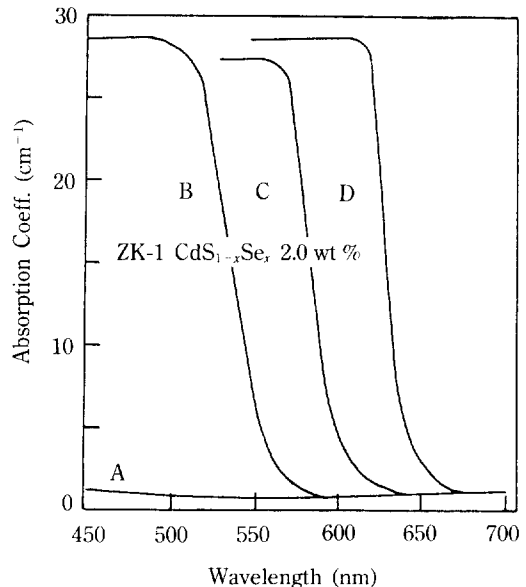


그림 11. CdS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> 2 wt% 3첨가한 ZK-1 유리의 열처리 조건에 따른 광흡수 스펙트럼.

A: 450°C, B: 600°C, C: 650°C 에서 각각 12시간 열처리한 시료.

그림 11은 CdS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>를 2.0 wt% 첨가한 ZK-1 유리의 광흡수 스펙트럼이다. 그림에서 A는 450°C에서 12시간 열처리한 것인데 광흡수가 나타나지 않고 있으며, B는 600°C에서 열처리한 것으로 540 nm에, C는 650°C에서 열처리한 것으로 585 nm에, D는 680°C에서 열처리한 것으로 635 nm에 광흡수단이 나타났다. 이 광흡수단들은 모두 CdS와 CdSe의 band gap 사이에 나타나고 있지만 CdS 보다는 CdSe의 band gap 쪽으로 치우쳐 있

표 1. 반도체를 첨가한 SK-16 유리와 ZK-1 유리의 광학 filter로서의 특성.

반도체 종류	bulk	광흡수단	처리방법	Optical Density (두께 3 mm 경우) (광흡수 계수)	그림 번호	유리 종류	비 고
	반도체의 band gap	이동범위					
CdS(2.0 wt%)	2.43 eV (518 nm)	493~515 nm (~222 nm)	열처리 온도 변화	2.7 (21 cm <sup>-1</sup> )	2	SK-16	
CdSe(2.0 wt%)	1.73 eV (711 nm)	625 nm (0 nm)	열처리 온도 변화	1.7 (13 cm <sup>-1</sup> )	3	SK-16	흡수단 이동 불가능
CdS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> (0≤x≤1) (2.0 wt%)		500~630 nm (~130 nm)	x 변화	1.6~3.0 (12 cm <sup>-1</sup> ~23 cm <sup>-1</sup> )	4,5	SK-16	
ZnS(3.0 wt%)	3.54 eV (350 nm)	335~350 nm (~15 nm)	열처리 온도 변화	2.5 (19 cm <sup>-1</sup> )	7	SK-16	
ZnSe(3.0 wt%)	2.56 eV (480 nm)	405~435 nm (~30 nm)	열처리 온도 변화	2.7 (21 cm <sup>-1</sup> )	8	SK-16	광흡수단의 코리가 길어 sharp-cut성이 약간 떨어짐.
CdSe(2.0 wt%)	1.73 eV (711 nm)	565~670 nm (~105 nm)	열처리 온도 변화	3.7 (28 cm <sup>-1</sup> )	10	ZK-1	
CdS <sub>0.5</sub> Se <sub>0.5</sub> (2.0 wt%)		540~635 nm (~95 nm)	열처리 온도 변화	3.5 (27 cm <sup>-1</sup> )	11	ZK-1	

음을 볼 수 있다. 광흡수곡선 B, C 및 D 모두 광흡수 계수가 27 cm<sup>-1</sup> 이상 이어서 두께 2.9 mm를 고려하면 optical density는 3.5이 되어 sharp-cut용 filter로 아주 좋은 특성을 보여주고 있다. 이 시료에서는 열처리에 의하여 광흡수단을 이동시킬 수 있는 범위는 95 nm 정도였다. 이상의 결과를 모두 종합한 것이 표 1이다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 4종의 반도체 CdS, CdSe, ZnS, ZnSe를 첨가한 SK-16 유리와 ZK-1유리를 이용하여 착색유리를 직접 제작하고 반도체의 첨가농도, 열처리온도, 열처리 시간별로 광흡수 스펙트럼을 측정하여 광흡수단의 이동과 광흡수단의 기울기 변화를 조사하였다. 또 이들 착색유리의 광흡수 스펙트럼을 첨가한 반도체와 같은 bulk 반도체 단결정의 광흡수 스펙트럼과 비교하고 sharp-cut용 광학filter로서의 성능도 평가하여 다음과 같은 사실을 알아 내었다.

1. CdS, CdSe, ZnS, ZnSe를 첨가한 SK-16 유리의 경우 열처리온도를 바꾸어줌으로써 광흡수단을 변동시킬 수 있는 범위는 30 nm 이하로 매우 제한 되어 있었다. 그러나 CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>를 첨가한 SK-16 유리는 x 값을 달리하고 700°C 에서 열처리하면 광흡수단을 약 130 nm 범위에서 변동시킬 수 있을 뿐 아니라, 광흡수단 보다 짧은 파장에 대한 광흡수계수가 큰 좋은 sharp-cut성을 나타내었다.

2. CdSe 와 CdS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>를 첨가한 ZK-1 유리의 경우 열처리온도를 달리하여 광흡수단을 이동시킬 수 있는 범위는 100 nm 이상으로 아주 넓었고, 흡수단 보다 짧은 파장에 대한 광흡수계수가 아주 큰 좋은 sharp-cut성을 가지고 있었다. 따라서 초록(green)에서 적(red)영역의 sharp-cut용 filter로 적당하다.

3. 본 연구에서 사용한 반도체를 첨가한 SK-16과 ZK-1 유리를 모두 sharp-cut용 filter로 사용할 경우 그 파장범위는 340 nm 에서 700 nm 까지이다.

ZnS와 ZnSe를 첨가한 ZK-1유리는 ZK-1유리 자체에 Zn이 들어 있어 별도로 실험 할 필요가 없었으나, CdS를 첨가한 ZK-1유리는 제조과정에서 문제가 있어 이를 극복하기 위한 연구와 ZnS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>를 첨가한 SK-16유리에 대한 연구를 계속 할 계획이다.

#### 감사의 글

본 연구는 1990년도 교육부 기초과학육성연구비(과제 번호 BSRI-90-205)와 한국과학재단 우수연구센터 지원 연구비에 의한 것임.

#### 참 고 문 헌

[1] D. W. Hall and N. F. Bolli, J. Opt. Soc. Am. **B5**, 1650 (1988).

- [2] Liu Zhien and Cheng Jijian, *J. Non-crystalline Solids* **112**, 180 (1989).
- [3] H. Shinojima, J. Yumoto, N. Uesugi, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1519 (1989).
- [4] R. K. Jain and R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 647 (1983).
- [5] Y. T. Hayden, *J. Opt. Soc. Korea* **2**, 103 (1991).
- [6] L. H. Acioli, A. S. L. Gomes, J. M. Hickmann and Cid B. de Araujo, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2279 (1990).
- [7] J. P. Zheng, L. Shi, F. S. Choa, P. L. Liu and H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 643 (1988).
- [8] S. M. Saliel, B. van Wonerghem and P. M. Rentzepis, *Opt. Commun.* **77**, 59 (1990).
- [9] H. Kawaguchi, T. Miyakawa, N. Tan-no, Y. Kobayashi and Y. Kurokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L280 (1991).
- [10] D. W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borrelli, W. H. Dumbaugh and D. L. Weidman, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1293 (1989).
- [11] T. Yanagawa, Y. Sasaki, H. Nakano, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1495 (1991).
- [12] N. I. Zheludev, I. S. Ruddock and R. Illingworth, *Opt. Quantum Electron.* **20**, 119 (1988).
- [13] N. I. Zheludev, I. S. Ruddock and R. Illingworth, *J. Mod. Opt.* **34**, 1257 (1987).
- [14] A. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772 (1982).
- [15] S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller and D. S. Chemia, *Phys. Rev.* **B32**, 8113 (1987).
- [16] L. Brus, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-22**, 1909 (1986).
- [17] J. Warnock and D. D. Awschalom, *Phys. Rev.* **B32**, 5529 (1985).
- [18] F. Hache, M. C. Klein, D. Ricard and C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am.* **B8**, 1802 (1991).
- [19] A. I. Ekimov and A. L. Efros, *Phys. Stat Sol.(b)* **150**, 627 (1988).
- [20] M. Kull, J. L. Coutaz, G. Manneberg and V. Grivickas, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1830 (1989).
- [21] S. S. Yao, C. Karaguleff, A. Gabel, R. Fortenberry, C. T. Seaton and G. I. Stegeman, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 801 (1985).
- [22] T. Yanagawa and H. Nakano, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1690 (1991).
- [23] P. Roussignol, D. Richard, J. Lukasik and C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am.* **B4**, 5 (1987).
- [24] M. Tomita and M. Matsuoka, *J. Opt. Soc. Am.* **B7**, 1198 (1990).
- [25] J. Malhotra, D. J. Hagan and B. G. Potter, *J. Opt. Soc. Am.* **B8**, 1531 (1991).
- [26] P. Horan and W. Blau, *J. Opt. Soc. Am.* **B7**, 304 (1990).
- [27] D. Cotter, H. P. Girdlestone and K. Moulding, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1455 (1991).
- [28] 김병호, *유리공학*(청문각, 서울, 1989).

### Optical Absorption of Filter Glasses Colored by CdS, CdSe, ZnS, and ZnSe Microcrystallites

Y. T. Shin and S. I. Yun

*Physics Department and Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics, Pusan National University, Pusan 609-935 Republic of Korea*

(Received: January 13, 1992)

The optical absorption characteristics of glasses colored by CdS, CdSe, CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, ZnS, and ZnSe microcrystallites have been studied with emphasis on changes of the cut-off wavelength. The sharp-cut filters with various cut-off wavelengths were fabricated by controlling the composition and the heat-treatment temperature. The cut-off wavelength shifts due to the different heat-treatment temperatures for CdS, CdSe, ZnS, and ZnSe doped SK-16 glasses were found to be relatively small (~30 nm). However, by treating the CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> doped SK-16 glasses with different x values at the same heat-treatment temperature, it was possible to obtain the filters with various cut-off wavelengths (~130 nm) without losing the high extinction coefficients of the filters. The filter glasses with various cut-off wavelengths (~100 nm) and high extinction coefficients were also produced by treating the CdSe and CdS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> doped ZK-1 glasses at different temperatures.