

자외선 조사에 따른 게르마늄 함유 다성분계 산화물 유리의 광흑화와 열표백화 현상

이회관* · 오영석* · 강원호*

Photodarkening and Thermal Bleaching Effect in Ge-doped Multicomponent Oxide Glasses by UV Irradiation

Hoi Kwan Lee*, Young Suck Oh* and Won Ho Kang*

요 약 게르마늄첨가 다성분계 산화물 유리를 제조하여 자외선(UV) 조사에 따른 유리의 미세 구조변화를 PL(photo-luminescence)과 ESR(electron spin resonance)을 이용하여 관찰하였다. 게르마늄 첨가량이 증가함에 따라 PL 방사량은 증가하였으며, UV 조사 후에는 처음과 반대되는 광흑화 현상으로 감소하는 현상을 나타냈다. UV조사로 변화된 특성은 열처리를 통하여 회복이 가능하였으며, ESR 측정에서도 PL결과와 같은 광흑화 현상(photodarkening effect)과 열표백화 현상(thermal bleaching effect)이 확인되었다. 또한, XRD 분석을 통하여 이러한 현상이 비정질 상은 그대로 유지하는 미세구조 변화임을 알 수 있었다.

Abstract Ge-doped multicomponent oxide glasses were prepared by a conventional melting method. The change of micro structure in glasses was investigated by using PL (photoluminescence) and ESR (electron spin resonance). Before UV irradiation, the PL intensity increased according to germanium contents, but decreased the intensity as soon as UV irradiation. A changed property was recovered near its original properties when it was annealed. These photodarkening and thermal bleaching effect were observed by ESR instrument. These effects did not change the glass phase but vary only change of micro structure.

Key Words : Ge-doped glass, Photodarkening, Thermal bleaching, ESR, PL

1. 서 론

Chalcogenide, germanate와 같은 게르마늄 함유 유리는 광조사와 열처리에 따른 광학적 특성 변화 때문에 switching재료, waveguide, 광파이버 등의 응용연구 대상으로 대두되고 있으며, 현재까지 많은 연구가 이루어지고 있다[1]. 특히, 비정질 chalcogenide유리에 자외선, 레이저 등을 사용하여 밴드갭 부근의 에너지를 조사하면 광흡수계가 커지는 광흑화 현상과 유리내의 미세구조가 변화하는 광구조 변화(photostructural change)가 나타나게 된다. 또한, 광구조 변화에 따른 결합의 변화는 광흡수단(optical absorption edge)을 장파장 쪽으로 이동시키며, 이로 인해 유리는 굴절률과 반사율의 변화를 나타낸다. 광 에너지 조사에 따른 광학적 특성 변화는 유리 전이온도(T_g) 이하의 온도에서 열처리를 통하

여 회복시킬 수 있는 가역적 현상이 확인되었으며, 이러한 특성변화는 높은 결합밀도와 고립전자쌍이 존재하는 게르마늄 이온 주위의 구조가 광에너지에 의해 변화하는 구조적 유연성 때문으로 보고되어 왔다[2]. 그러나, 대부분 이러한 연구 대상이 되는 유리는 높은 융점을 갖거나, 제조 과정 중 실패현상을 나타내는 chalcogenide, semiconductor-doped glass, germanosilicate 유리 등이 사용되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 유리화가 쉽고 융점이 낮은 다성분계 산화물 유리에 광조사에 의한 특성변화를 목적으로 하는 게르마늄을 첨가함으로써, 자외선 조사와 열처리에 따른 광흑화현상 및 열표백화 현상을 유도할 수 있는지를 PL과 ESR을 사용하여 관찰하고자 한다.

2. 실험방법

출발원료로는 1급시약(Junsei)인 SiO_2 , B_2O_3 , Na_2CO_3 , Sb_2O_3 , Ge(Cerac社, 99.999%)를 사용하였으며, 자외선

*단국대학교 신소재 공학과
Tel: 041-550-1816

Table 1. Chemical Compositions of Glasses (wt%)

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	addition (g)	
				Sb ₂ O ₃	Ge
SBN	70	5	25	0.2	0
SBNG1					1
SBNG2					2
SBNG3					3

조사에 의한 특성변화를 목적으로 Ge과 B₂O₃을 첨가하였다. 이때 모유리 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 유리는 전통적인 제조방법을 사용하였으며, 알루미늄 도가니를 사용하여 산화분위기에서 실시하였다. 승온속도는 10°C/min하여 탄산가스 분해온도인 800°C에서 1시간, 용융 온도인 1400°C 1시간 유지 후 가열된 흑연 판에 부어 벌크 유리를 제조하였다. 모유리의 균질화를 위하여 재용융을 실시하였으며, 500°C에서 2시간 서냉 처리를 하였다.

제조된 유리는 아메굴절기(Sodium D-line, 589.3 nm)를 이용하여 게르마늄첨가에 따른 굴절률 변화를 관찰하였으며, 자외선 조사에 의한 게르마늄첨가 산화물 유리의 광특성 변화를 유도하기 위하여 제조된 유리를 두께 1.5 mm의 얇은 판으로 절단 후, 자외선 조사시 반사나 굴절에 의한 오차를 줄이기 위해 절단면을 연마지와 CeO₂를 이용하여 연마하였다.

자외선 조사는 UV 램프(peak intensity: 4 W/cm², wavelength: 254 nm)를 사용하여 상온에서 9시간 조사하였으며, PL측정은 Spectrofluorophotometer(SUMADAZU, RF-5301PC, Japan)를 이용하여 200~800 nm 파장범위에서 측정하였다. 또한, 자외선 조사에 따른 미세 반응구조를 관찰하기 위해 X-band Electron Spin Resonance(ESR, power: 1 mw, modulation: 100 kHz, frequency: 9.4 GHz)를 사용하여 상온에서 측정하였으며, X-선회절(XRD, Cu K α target, 30 KV, 30 mA, speed: 4 deg./min) 분석을 이용하여 자외선 조사와 열처리에 의한 게르마늄첨가 산화물 유리의 상변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

게르마늄첨가에 따른 유리의 광학적 특성을 알아보기 위하여 측정한 굴절률 변화를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 게르마늄 함량 증가에 따라 굴절률이 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 Kolesova *et al.*가 SiO₂-GeO₂계에서 관찰한 굴절률 변화와 일치

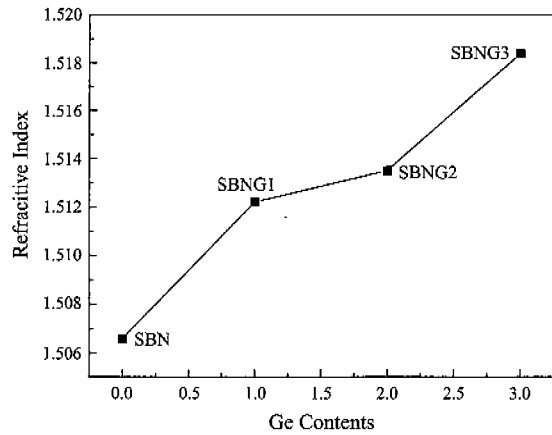


Figure 1. Variation of refractive index follow by Ge contents.

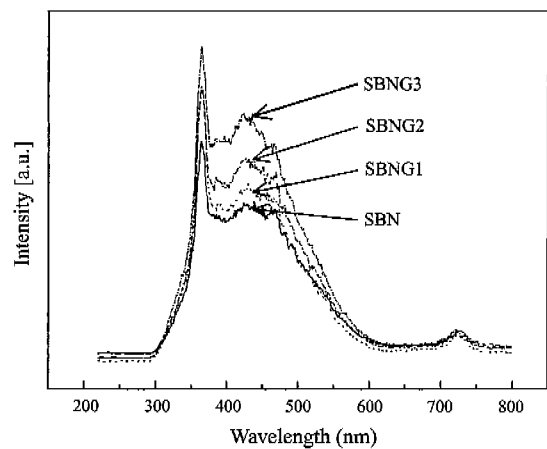


Figure 2. PL spectra under 254 nm excitation before irradiation.

하는 것이다[3].

Figure 2는 게르마늄첨가에 따른 PL특성을 나타낸 것으로, 게르마늄 함유 유리에서 주요한 형광밴드는 약 440 nm에서 관찰되었으며, 이 밴드는 일시적인 트랩핑 상태에서 밴드형태로의 변형에 관계하는 것으로 게르마늄의 함유량이 증가함에 따라 형광밴드가 증가함을 알 수 있으며, 더 많은 밴드형태로의 변형을 예상할 수 있다. 즉, 게르마늄첨가가 밴드갭을 감소시킴으로써 전자 전이를 용이하게 하여 나타나는 현상으로 사료된다[4].

Figure 3는 형광의 세기가 자외선 조사에 의해 감소하는 특성을 나타냈고 있으며, 이러한 결과는 자외선 조사에 의한 비방사성 재결합 센터(non-radiative recombination center)가 밴드갭 사이에 생성되었음을 의미한다. 생성된 센터는 여기된 전자의 재결합을 위한 부가적인

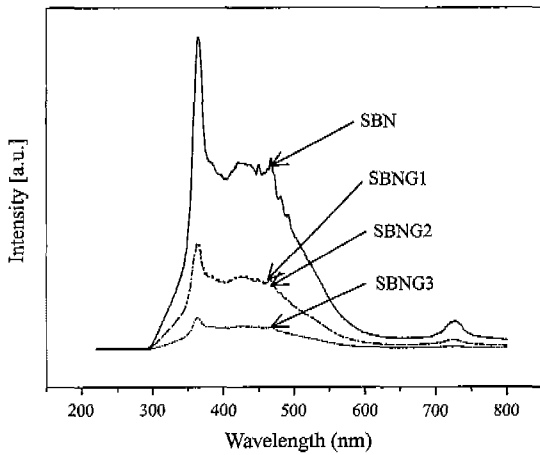


Figure 3. PL spectra under 254 nm excitation after irradiation of UV lamp (4W, 9 hrs).

통로를 제공하여 형광의 파괴속도가 증가하게된다. 이것은 에너지 밴드갭에 상응하는 광을 흡수하여 유리구조의 무질서도가 증가하고 밴드갭 에너지가 감소하며, 그 결과 흡수단이 장파장 쪽으로 이동하여 동일 파장에서 굴절률 및 흡수단이 증가하는 대표적인 광유기 현상(photo-induced effect) 중에 하나인 광흑화 현상(photo-darkening effect)이다[5, 6]. 또한 이러한 특성은 유리전이온도 이하에서 열처리를 의하여 회복 가능한 가역적 반응이다.

Figure 4는 TMA 분석을 통하여 얻어진 유리 전이온

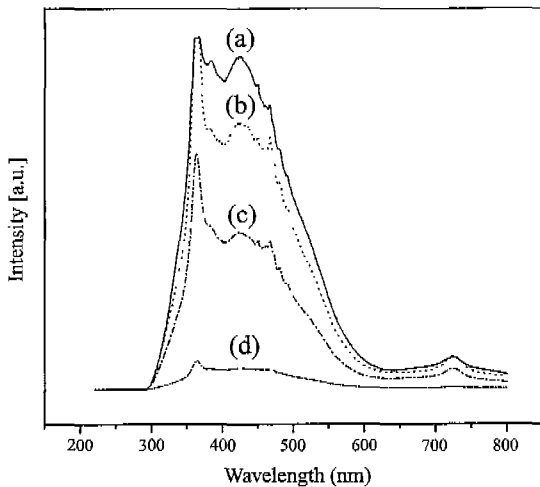


Figure 4. PL spectra under 254 excitation (SBNG2).

- (a) before irradiation
- (b) after annealing (400°C, 2 hrs)
- (c) after annealing (200°C, 2 hrs)
- (d) after irradiation of UV lamp (4W, 9 hrs)

도 인 500°C 이하의 온도 200, 400°C에서 2시간 열처리 후 초기의 특성이 회복되는 열표백화 현상을 관찰한 것이다.

즉, 자외선 조사 전·후로 측정된 PL 결과를 통하여 게르마늄함유 다성분계 산화물 유리에서도 광흑화 현상을 확인할 수 있었으며, 이는 여기된 전자가 자외선 조사시 구조의 변화에 의해 생성된 트랩에 갇혀짐으로서 방사량이 감소하는 것으로 게르마늄함유 다성분계 산화물 유리에 자외선 조사에 의해 유리 내부에 구조변화가 발생하였으리라 여겨지며[7], Figure 3의 자외선 조사후 PL 측정 데이터 중 게르마늄 함유량이 많은 SBNG3 조성이 SBNG1에 비해 변화가 큰 것으로 보아 게르마늄이 본 특성에 많은 영향을 미친 것으로 생각된다.

Figure 5는 자외선 조사에 의해 생성되는 미세 반응구조를 ESR을 사용하여 관찰한 것으로, 자외선 조사 전에는 모든 유리에 있어 signal이 관찰되지 않았으나, 자외선 조사 후에는 게르마늄을 첨가하지 않은 (a)이외의 유리의 경우 자외선 조사 후 약 340 mT 부근에서 signal이 생성되는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 이러한 변화가 게르마늄이온에 의한 특성 변화임을 알 수 있으며, 이 추정을 좀더 뒷받침하기 위하여 SBNG2 유리에서의 자외선 조사에 따른 광흑화 현상 및 열표백화 현상을 Figure 6에 나타내었다. 유리 전이온도 보다 낮은 400°C에서 2시간 서냉처리 과정을 통하여 처음 상태로 회복되는 현상을 확인할 수 있었으며, 이것은 앞선 PL 측정 결과와도 일치하는 것이다. 그러나, 본 실험에 있어서 정확한 ESR signal의 g-factor는 상온 측정에 따른 게르마늄의 큰 진동에 의해 확인할 수 없었으나,

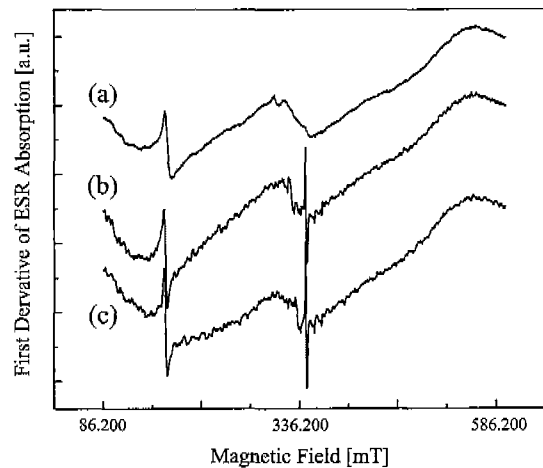


Figure 5. ESR spectra of glasses irradiated with UV lamp (9 hrs).

- (a) SBN, (b) SBNG2, (c) SBNG3.

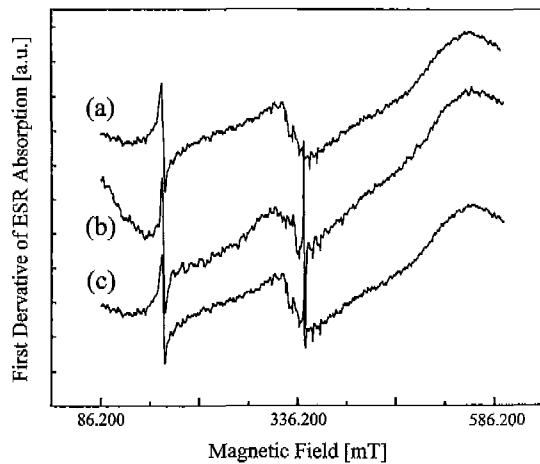


Figure 6. ESR spectra of (a) non-irradiated SBNG2, (b) irradiated SBNG2 by 5w UV lamp for 9 hrs, (c) after annealing (400°C, 2 hrs) SBNG2 irradiated.

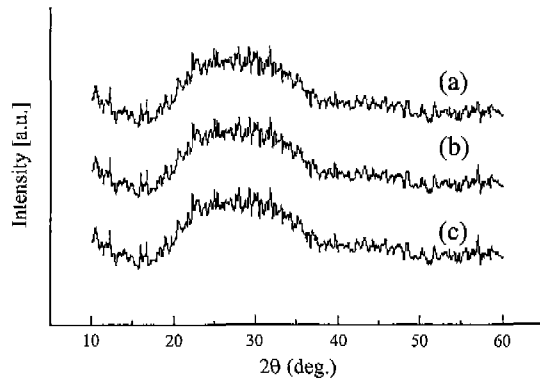


Figure 7. XRD patterns of SBNG2. (a) non-irradiated, (b) irradiated by 5w UV lamp for 9 hrs, (c) heat-treated at 400°C for 2 hrs.

Figure 5과 Figure 6의 스펙트럼의 비교 검토를 통하여 게르마늄에 의한 변화임을 알 수 있었다[8].

Figure 7은 비정질과 비정질 사이의 변화를 XRD로 분석한 결과로, 자외선 조사가 비정질상은 그대로 유지되면서 미세구조의 변화만을 나타낸다는 것을 알 수 있다[2].

4. 결 론

게르마늄 첨가 다성분계 산화물 유리를 제조하였으며, 이들 유리에 자외선 조사 및 열처리에 의한 광학적 물성변화를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 게르마늄원소의 첨가량이 증가함에 따라, 굴절률과 PL 방

사량이 증가하였으며, UV조사 후에는 PL 방사량이 감소하는 광흑화 현상을 나타내었다. 또한, 200°C, 400°C에서 각각 2시간씩 서냉 후에는 그 특성이 회복되는 것을 알 수 있었다. ESR을 사용한 측정결과 정확한 signal의 g-factor를 확인할 수 없었으나, 스펙트럼의 비교 검토를 통하여 PL 측정과 같은 광흑화 및 열표백화 현상을 확인할 수 있었으며, 또한 XRD조사를 통해서 UV조사에 의한 광학 특성변화가 비정질 상은 그대로 유지하면서 단지 미세구조의 변화만을 나타내는 것임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2001년도 단국대학교 의학레이저 연구센터 지원(RRC)에 의하여 (주)비토넷과 공동개발하였으며, 그 핵심 내용은 레이저 전달을 위한 광파이버 제조용 모유리의 개발이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] J. Nishii, "Permanent index changes in Ge-SiO₂ glasses by excimer laser irradiation", *Materials Science and Engineering*, B54, pp. 1-10, 1998.
- [2] K. G. Lee and S. Y. Choi, "Preparation and Characterization of Ge₂₀As₂₀Se₆₀ Amorphous Chalcogenide Thin Film by Spin Coation", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 37, No. 3, pp. 219-226, 2000.
- [3] V. A. Kolesova and E. S. Sher, "Two-component Glasses of the GeO₂-SiO₂ System", *Inorgan. Mat.*, Vol. 9, pp. 1018-20, 1973.
- [4] T. Miyoshi, K. Jowata, H. Matsuki, and N. Matsuo, "Luminescence and ESR studies of photodarkening in CdS-doped glasses", *J. Luminescence*, 72-77, pp. 368-369, 1997.
- [5] M. Yamane and Y. Asahara, "Glasses for Photonics", Cambridge university press, pp. 198-203, 2000.
- [6] H. Ogura, K. Matsuishi, and S. Onari, "Raman scattering and photodarkening of amorphous Ge_{1-x}S_x (0 ≤ X ≤ 0.65) films", *J. Non-Cryst. Solids* 270, pp. 147-153, 2000.
- [7] A. Chayahara and K. Fukumi, "Comparison of formation process of ultraviolet induced color centers in GeO₂-SiO₂ glass fiber preform and Ge-implanted SiO₂", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 116, pp. 150-153, 1996.
- [8] H. G. Kim, "Study of the Reaction between the Dielectric and the Electrode during the Manufacturing of the Ceramic Capacitor", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 21, No. 1, pp. 60-66, 1984.