

Chalcogenide 유리의 결정화 및 결정화가 물성에 미치는 영향 Crystallization Characteristics of Chalcogenide Glasses

최원두¹, *고준빈², 명태식², 김홍배³

W. D. Choi¹, *J. B. Ko(kjb1002@hanbat.ac.kr)², T. S. Myung², H. B. Kim³

¹한밭대학교 공동재료 실험실, ²한밭대학교 기계설계공학과, ³전남도립대학 조선기계과

Key words : chalcogenide glass, amorphous, crystallization, glass transition

1. 서론

비정질 칼코게나이드계를 이용한 적외선 광학렌즈 등과 같은 광소자와 광기능 소자의 사용이 증가하는 가운데, 칼코게나이드는 기본적으로 비정질-비정질 구조적인 변환 특성을 나타내고 구조적으로 커다란 결함밀도(defect density)와 고립전자쌍(lone pairs)의 존재 그리고 낮은 평균 배위수(≤ 2.45) 등과 같은 특성으로 인한 구조적인 유연성이 있기 때문에 광학 에너지 갭의 이동, 굴절을 변화, 박막두께 변화, 화학적 활성도 변화 등과 같은 광유기 변화를 발생시키는 특성이 있다. 또한 에너지 대역폭에 해당하는 광조사에 의해 동일과장 내에서 흡수계수가 증가하는 광흑화 현상이 나타나며 광흑화된 영역을 열처리시킬 경우 흡수단이 단과장 영역으로 이동하는 열표백화 현상과 같은 가역적 변화가 발생하는데 동일상내에서 구조적인 변화를 수반하여 높은 분해능과 커다란 굴절을 변화를 일으켜 홀로그래피, 슈퍼 마이크로피시, 트래킹 가이드, 광도파로 등과 같은 여러 분야의 광소자들에 관하여 연구되어왔다. 그리고, 최근에는 국내에서 적외선 광학렌즈 용도의 재료로 연구되기 시작하였는데 이 소재들은 큰 굴절률을 갖는 특성이 있다. 굴절률이 클수록 같은 굴절능(power)을 갖기 위한 렌즈면의 곡률 반경(radius of curvature)이 커도 되므로 수차가 상대적으로 작아지는 잇점이 있다. 또한, 넓은 범위의 사용온도 조건에서 사용하려면 온도에 따른 굴절율의 변화 즉, 열분산(thermal dispersion)이 작아야 온도에 따른 수차의 불균형(aberration unbalancing)과 초점거리 변화가 적어 광학계 성능에 영향을 미치지 않는다. 분산(dispersion)과 흡수(absorption) 특성은 사용하는 과장 범위가 넓으므로 색수차(chromatic aberration) 보정을 위해서는 분산(dispersion)이 적을수록 좋으며, 그 과장대역에서의 흡수(absorption) 또한 적어야 한다. 그 밖에도 굽힘이나 마모에 견디기 위해서는 표면의 경도가 높아야 하며, 기계적인 강도가 클수록 진동 충격에 견디면서도 렌즈를 얇게 만들 수 있다.

본 연구에서는 비정질 칼코게나이드 소재의 열적 특성에 대한 이론적 배경과 비정질 상전이 과정에 대한 열역학적 해석 및 이와 과정을 고찰하였다. Se를 기본으로 한 비정질 칼코게나이드 소재 중에서 광학적 특성이 안정되고 광소자로서 유용성이 있는 As-Se-Ge 계와 As-Se 계의 벌크 소재를 열처리조건과 승온율의 변화에 따른 유리질 천이온도와 비정질-비정질 상변환을 확인하고, activation energy를 구하였다.

2. 실험방법 및 결과

본 연구에서는 시차주사열량계법과 시차열분석법을 사용하여 칼코게나이드계 소재의 열특성을 분석하였다. 칼코게나이드계 소재는 독일의 Vitron사에서 제작된 As-Se-Ge 계와 As-Se 계를 구입하였다. 시차주사열량계법(DSC)은 시료와 불활성 기준물질(inert reference)에 동일한 온도프로그램을 가하여 시료로부터 발생하는 열유속 차이(difference in heat flow)를 측정한다. Heat Flux DSC에서는 하나의 가열로(furnace)에서 시료와 기준물질이 이상적으로 동일한 pan에 각각 놓여져 열손실(thermal loss)과 pan의 영향이 효과

적으로 보상된다. 열유속(Heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 상당하며 와트(W)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW*s 나 mJ 로 표시된다. 전도된에너지는 시료의 엔탈피(enthalpy) 변화에 상당한다. 즉, 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 endothermic 이며 에너지를 방출하면 이 과정을 exothermic 이라 한다. 시차열분석법(Differential Thermal Analysis; DTA)에서는 시료와 기준물질을 하나의 가열로(furnace) 내에서 가열시켜 시료와 불활성 기준물질 간의 온도차이(temperature difference)를 열전쌍(thermocouple)으로 측정한다.

본 연구에서는 As-Se-Ge 계(IG4)와 As-Se 계(IG6) 벌크의 비정질상을 확인하기 위해 XRD 패턴을 분석하고 DSC, DAT, TGA 측정에 의해 비정질 물질에서 볼 수 있는 유리질 천이온도와 열분석을 측정하였다.

온도 변화율에 대한 anomaly 온도의 관계는 다음과 같은 식(1)을 따른다.

$$\text{Log}(B) = -0.4567 \cdot \Delta E / (R \cdot T) + \text{constant} \quad (1)$$

여기에서 B는 온도 변화율(°C/min)이고, T(°C)는 온도이다. 그림 1 과 그림 2 는 IG4 와 IG6 의 각각의 전형적인 DTA/TGA 의 결과를 나타낸 것이다

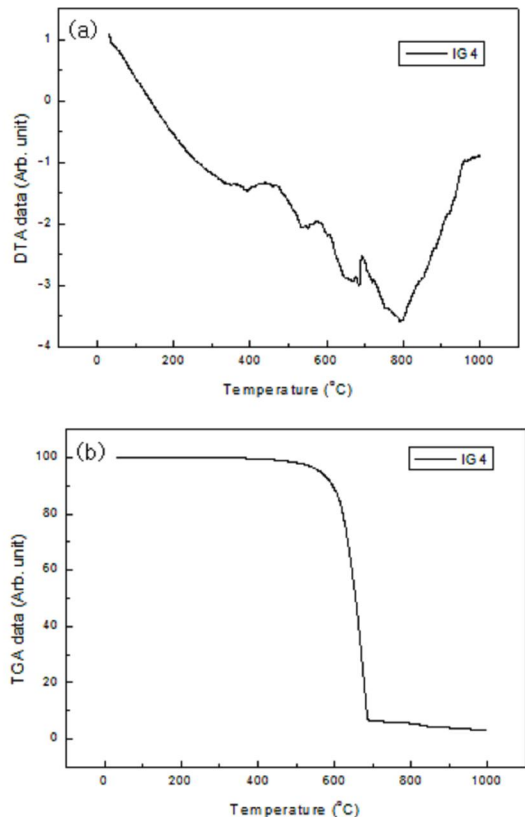


Fig. 1 DTA/TGA results of a chalcogenide glass(IG4).

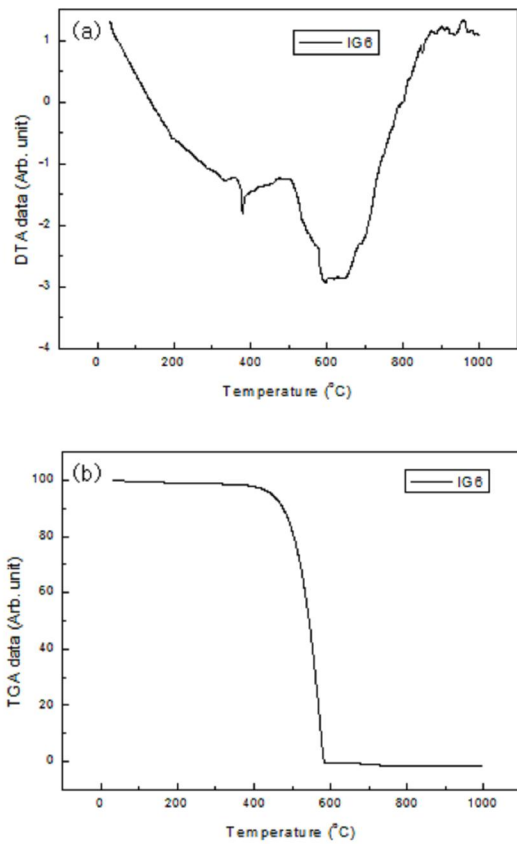


Fig. 2 DTA/TGA results of a chalcogenide glass(IG6).

3. 결론

As-Se-Ge 계와 As-Se 계 칼코게나이드 소자의 성형 전 분말상태와 벌크상태에서의 activation energy 와 같은 열적 파라미터 검사를 통한 기본적인 열적 특성에 대한 DB 화와 성형 후 벌크소재의 재료특성을 평가하였다.

참고문헌

1. Choi, S. Y., Frischat, G. H., "Influence of crystallization on some properties of ZrF₄-BaF₂-YF₃-AlF₃ glasses," J. Non-cryst. Solids, **129**, 133-136, 1991.
2. Strand, Z., "Glass-Ceramic Materials," Elsevier, Amsterdam, 185-252, 1986.
3. 이용근, "Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 계 페리자성 결정화 유리의 제조 및 물성에 관한 연구," 박사학위논문, 연세대학교 대학원, 1995.
4. 송순모, 최세영, "적외 광투과 chalcogenide 계 유리의 제조 및 특성," 한국요업학회지, **32(12)**, 1424-1432, 1995.
5. Anderson, P. C., Senapati, U., Varshneya, A. K., "Sub-T_g relaxation in Ge₅Se₉₅ and As₅Se₉₅ glasses," J. Non-cryst. Solids, **176**, 51-57, 1994.