Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 25, No. 1, pp. 27～34, 1988.

FT-IR 및 Raman 分光法에 의한 Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2 系 유리의 構造分析

黃鎭明・李 銓・裵仁國
仁荷大學校 工科大學 無機材料 工學科
(1987年 12月 21日 接受)

Structural Analysis of Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2 System Glasses by FT-IR and Raman Spectroscopy

Chin Myung Whang, Jhun Rhee and In Kook Bae
Dept. of Ceramic Engineering, College of Engineering, Inha University
(Received December 21, 1987)

要 約

Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2 系 유리의 R (Ga/Na) 값이 1인 附近에서 나타나는 物理的 性質의 變化에 대한 原因을 究明하기 위하여 $Na_2O \cdot 2SiO_2$ 가 되는 基本組成에 Ga_2O_3를 0～35 mol % 까지 添加하여 R값이 0～1.61이 되는 유리를 製造하고 FT-IR 및 Raman 分光分析을 하여 組成의 變化에 따른 Ga^{3+} 의 配位數를 究明하고자 하였다.

ABSTRACT

In order to investigate the reason of changes in the physical properties of glasses near the region for which R (Ga/Na) = 1, spectroscopic studies using FT-IR and Raman spectroscopy have been carried out on $Na_2O \cdot 2SiO_2$ glass with addition of Ga_2O_3 from 0 to 35 mole %, i.e., from R = 0 to 1.61. The main purpose of this work is to investigate the coordination number of Ga^{3+} in glass with variation of glass composition and to determine the existence of tricluster in the Ga-rich region for which R > 1.0 in Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2 system.

1. 緖 論

Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 系 유리의 物理的 性質이 Al/Na의 몰비 R가 1인 組成附近에서 變하는데 이런 物理的 性質의 變化를 Al의 酸素配位數 變化에 의한 것으로 說明하고 있다.[1~6] 즉 Al/Na < 1 에서는 Al^{3+}가 4配位로 存在하여 網目形成體로 作用하나 Al/Na > 1에서는 Al^{3+}가 6配位하여 網目修飾體로 作用한다고 報告하고 있으며, Lacy[3]는 Al/Na > 1 에서도 계속 4配位로 存在하며 Al/Na = 1인 附近에서 物理的 性質이 變하는 原因은 3個의 4面體가 酸素를 共有한 "tricluster"로서 存在하기 때문이라고 報告하였다. 이와 같은 相反된 報告로 因하여 Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 系 유리에서의 Al^{3+}의 거동에 대하여는 아직도

논란이 계속되고 있다.

Ga과 Al은 同族이기 때문에 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$系 및 $Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2$系 유리에서 서로 비슷한 거동을 하리라고 推論할 수 있으며, Hanada 等[7]과 Shelby 等[8]은 실제로 $Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2$系 유리의 物理的 性質이 R값의 變化에 따라 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$系 유리와 類似하게 變하고 있음을 報告한 바가 있다. 그러나 $Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2$系 유리에 대한 構造分析을 함으로써 物理的 性質의 變化와 相關시킨 報告는 거의 없다.[15, 13]

따라서 本研究에서는 $Na_2O\cdot 2SiO_2$를 基本유리의 組成으로 定함으로써 Na_2O와 SiO_2의 몰比를 1:2로 維持시키면서 여기에 Al代身 그와 同族인 Ga을 含有한 유리를 만들기 위하여 Ga_2O_3를 0에서부터 이系의 유리化의 限界値인 35 mol %[7]까지 添加하여 Ga/Na의 몰비 즉 R값을 0～1.61까지 變化시킨 유리를 製造하고, 이들 유리에 대하여 分子振動 分光法인 FT-IR과 Raman 分光法을 利用하여 R값의 變化에 따른 物理的 性質의 變化를 유리構造의 變化와 聯關시켜 究明하고자 하였다.

2. 實 驗

2.1 유리벳치의 熔融 및 試片의 製作

$Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2$系 유리에서 $Na_2O:SiO_2$를 몰比로서 1:2로 維持시키면서 Ga_2O_3를 0～35 mol %로 變化(Ga/Na=R, R=0～1.61)시켜 Table 1과 같이 9個의 유리벳치를 調合하였으며, 結果的으로 本研究에서의 유리組成의 벳치는 一般式으로 $X\,Ga_2O_3\cdot(100-X)/3\ (Na_2O\cdot 2SiO_2)$가 된다.

Table. 1. Glass Batch Composition in the System of $X\,Ga_2O_3\cdot(100-X)/3\ (Na_2O\cdot 2SiO_2)$.

(mole %)

Sample	Chemical composition			R (Ga/Na)
	Na_2O	Ga_2O_3	SiO_2	
A, x = 0	33.3	0.0	66.7	0.00
B, x=10	30.0	10.0	60.0	0.33
C, x=20	26.7	20.0	53.3	0.75
D, x=23	25.7	23.0	51.3	0.89
E, x=25	25.0	25.0	50.0	1.00
F, x=27	24.3	27.0	48.7	1.11
G, x=30	23.3	30.0	46.7	1.28
H, x=32.5	22.5	32.5	45.0	1.44
I, x=35	21.7	35.0	43.3	1.61

出發原料는 Alpha社製 Na_2CO_3 (ACS), $\beta-Ga_2O_3$ (99.99 %), SiO_2 (99.9 %)의 粉末을 使用하였다. Table 1의 組成이 되도록 秤量하여 아세톤을 써서 充分히 濕式粉碎 混合한 후 Pt-10 %Rh 도가니에 담아 乾燥하고, 900℃에서 1時間 假燒시켰으며, 電氣爐에서 各 벳치의 組成에 따라 1,350～1,450℃에서 1時間 維持하여 熔融하였다. 유리의 均質度를 높이기 위하여 다시 粉碎 再熔融하는 操作을 2回 反復하였으며, 도가니속에서 空冷시켜 얻은 試料로 FT-IR과 Raman 分光分析을 하였다.

2.2 赤外線 分光分析

乾燥器內에서 105℃로 12時間以上 乾燥한 KBr과 粉碎한 各 유리試料를 100:1로 마노유발에서 混合하고 乾燥器內에서 다시 12時間以上 維持시킨 다음 데시케이터內에서 冷却한 후 2,000 kg/cm^2의 壓力으로 赤外線分光分析用 試片을 成形하였다. Nicolet Analytical Instrument社製 10 MX FT-IR를 使用하여 赤外線스펙트라를 얻었으며, 이때 얻어진 結果에서 純粹한 KBr만의 스펙트라를 減하여 유리만의 스펙트라를 얻었다. 分解能은 2 cm^{-1}이었고 100번 反復 走査하여 얻은 interferogram으로부터 平均스펙트리를 얻었다.

2.3 Raman 分光分析

Raman스펙트라 測定用 試片은 熔融하여 얻은 各組成의 유리를 4×4×10 mm의 크기로 切斷하고 4個의 4×10 mm面이 서로 平行이 되도록 1,200메쉬 硏磨紙로 硏磨하여 準備하였다. 勵起光源으로서 아르곤이온 laser의 514.5 nm의 綠色線을 700 mW의 出力으로 하여 使用하였으며, 90°散亂法에 의하여 散亂된 빛이 電磁氣的 씨터에 平行한 偏光의 Raman스펙트라를 얻었다. 이때 S/N을 높이기 위하여 100～1,600 cm^{-1}의 範圍를 4回 反復走査하고 Datamate를 使用하여 平均스펙트라를 얻었다. R값이 1인 組成의 $Na_2O\cdot Ga_2O_3\cdot 2SiO_2$ 유리와 同組成인 結晶과의 構造를 比較하기 위하여 이 組成의 벳치로 유리를 만들고, 이 유리의 DTA 曲線에서 發熱피이크가 나타난 750℃에서 48時間 維持하여 結晶을 成長시켰으며, X線回折分析을 하여 유리에 起因된 無晶質散亂의 强度가 거의 無視될 만큼 減小됨을 觀察함으로써 結晶이 充分히 生成된 것을 確認하였다. 生成된 結晶相은 JCPDS 카아드로 確認하였으며, 結晶成長 試片에 대하여서도 유리試片과 같은 方法으로 스펙트라를 얻었다. 使用한 機器는 Spex社製 1408 Spectrophotometer, Datamate 및 Spectra Physics社製 Argon Ion Laser, Model 165 이었다. 이때 스릿트의 幅은 5 cm^{-1} 이었다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 赤外線 分光分析

各組成의 유리에 대한 赤外線分光分析 結果를 Fig.1에 나타내었다. Fig.1에서 보는 바와 같이 Ga_2O_3 가 添加되지 않은 $Na_2O \cdot 2SiO_2$ 2成分系 유리의 赤外線 스펙트라는 1,060, 950 cm^{-1} 附近에서 아주 强하며 吸收帶의 幅이 넓어서 서로 겹쳐진 2個의 봉우리 形態의 피이크를, 760 cm^{-1} 附近의 弱한 吸收帶를 그리고 470 cm^{-1} 附近에서 强한 吸收帶를 나타내었다.

알칼리 硅酸鹽 유리와 알칼리 알루미노 硅酸鹽 유리의 IR分析 結果[1,5,10]로부터 ~1,060 cm^{-1} 의 吸收帶는 SiO_4 4面體內의 架橋酸素에 의한 Si-O 非對稱 伸縮振動에 의한 것이고, ~950 cm^{-1} 의 吸收帶는 SiO_4 4面體內의 非架橋酸素에 의한 Si-O 對稱 伸縮振動에 의한 것으로 解析되며, ~760 cm^{-1} 의 吸收帶는 SiO_4 4面體間의 Si-O-Si 伸縮振動에 의한 것이고, ~470 cm^{-1} 의 吸收帶는 Si-O-Si 와 O-Si-O의 對稱 굽힘 振動에 의한 것으로 解析된다.

Ga_2O_3 의 添加量에 따른 赤外線 스펙트라의 波數移動을 Table 2에 나타내었다. 알칼리 硅酸鹽의 2成分系유리에서 Ga_2O_3 의 添加量이 增加됨에 따라 즉 R값이 커짐에 따라 ~1,060 cm^{-1} 의 吸收帶는 低波數쪽으로 移動하여 950 cm^{-1} 의 吸收帶와 겹쳐져 幅이 넓고 强한 하나의 피이크로 되었다. 그 原因은 Ga가 硅酸鹽의 網目構造로 들어가 網目形成體로 存在하게 되면 Si-O와 Ga-O 結合의 結合길이를 增加시키고 Ga^{3+} 가 Si^{4+} 보다 낮은 荷電을 갖고 있기때문에 Ga-O 結合의 힘常數가 Si-O結合의 힘常數보다 작은 값을 갖게되며 따라서 ~1,060 cm^{-1} 의 吸收帶는 低波數쪽으로 移動하게되는 데에 있다. 그러므로 R값이 커짐에 따라 ~1,060 cm^{-1} 의 吸收帶는 低波數쪽으로 移動하여 ~950 cm^{-1}의

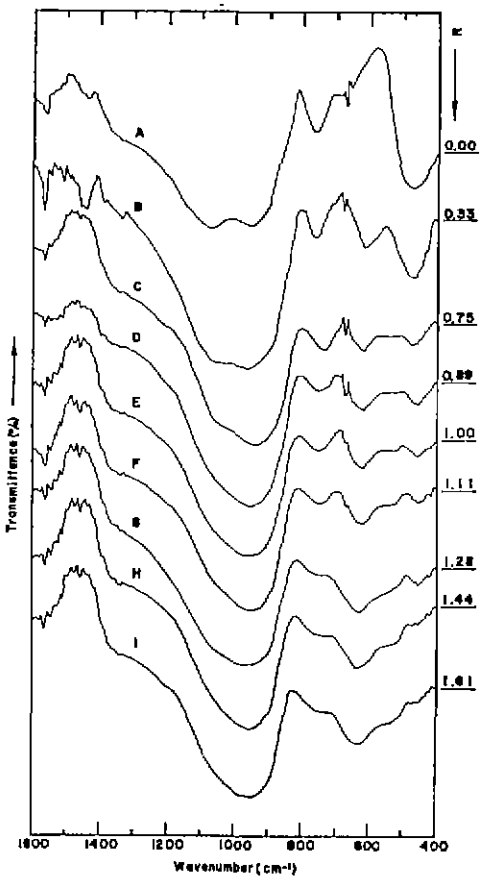

Fig. 1. FT-IR spectrogram of glasses in the system of $X\,Ga_2O_3 \cdot (100-X)/3\ (Na_2O \cdot 2SiO_2)$.

Table. 2. FT-IR Spectral Data of Glasses in the System of $X\,Ga_2O_3 \cdot (100-X)/3\ (Na_2O \cdot 2\,SiO_2)$.

Sample	Wavenumber (cm^{-1})							R(Ga/Na)
A, x = 0	470 (s)			765 (w)	955 (s)		1065(vs)	0. 00
B, x = 10	470 (s)		605 (w)	755 (w)	955 (s)		1035(vs)	0. 33
C, x = 20	465 (w)		615 (w)	740 (w)	950(vs)		1030(sh)	0. 75
D, x = 23	460 (w)		615 (w)	745 (w)	955(vs)		1030(sh)	0. 89
E, x = 25	460 (w)	520(sh)	615 (w)	740(sh)	955(vs)		1030(sh)	1. 00
F, x = 27	455 (w)	520(sh)	615 (w)	740(sh)		955(vs)		1. 11
G, x = 30	455 (w)	520(sh)	620 (m)	740(sh)		955(vs)		1. 28
H, x = 32.5	455 (w)	520(sh)	630 (m)	740(sh)		955(vs)		1. 44
I, x = 35	455 (w)	520(sh)	630 (m)	740(sh)		955(vs)		1. 61

s: strong, vs: very strong, w: weak, vw: very weak, m: medium, sh: shoulder

피이크와 겹쳐지며 R값이 1보다 커지게되면 完全히 겹쳐져 더以上의 變動이 없게되고, 따라서 이 피이크로부터는 R값이 1前後인 경우의 Ga의 配位數의 變化與否를 判斷하기에는 어려움이 있다. R값이 커짐에 따라 4面體間의 Si-O-Si 伸縮振動인 ~760 cm^{-1}의 吸收帶는 若干 低波數쪽으로 移動하며 세기도 점점 强해지고 幅도 점차 넓어지고 있다. 一般的으로 吸收帶의 幅이 넓어진다는 것은 硅酸鹽의 網目構造에서 Si-O의 結合길이, Si-O-Si의 結合角度, 4面體間의 相對的인 配位等이 좀더 無秩序하게 된다는 것을 意味한다. 그리고 R값이 커짐에 따라 2成分系유리에서는 나타나지 않던 吸收帶가 ~630 cm^{-1}에서 나타나며 그 세기와 幅이 점점 커지는 것을 觀察할 수 있는데 이는 Si-O-Ga結合에 의한 伸縮振動[18]으로 解析된다. ~660 cm^{-1}의 銳利한 吸收피이크는 FT-IR機器內의 空氣中의 CO_2 分子에 의한 굽힘振動에 起因한다. 2成分系 알칼리 硅酸鹽에서 아주 强한 피이크로 ~470 cm^{-1}에서 觀察되었던 SiO_4 4面體의 굽힘振動은 R값이 커짐에 따라 점점 그 세기가 弱해지고 그 代身 相當히 많은 Ga_2O_3가 添加되었을 때 520 cm^{-1}에서 弱한 吸收帶가 어깨形態로 나타났다.

Saine 等[19]은 갈륨 가아네트의 IR 및 Raman 分光分析 結果에서 GaO_4 4面體에 의한 振動은 700~580 cm^{-1} 領域에서, GaO_6 8面體에 의한 振動은 500~390 cm^{-1} 領域에서 觀察되었다고 報告하였다. 따라서 위 結果로부터 類推하여 보면 ~470 cm^{-1}의 吸收帶가 점차 弱해지며, Ga_2O_3가 多量 添加되었을 때 ($R>1$) 520 cm^{-1}에서 弱한 吸收帶가 생긴 것으로 보아 이 새로운 吸收帶는 GaO_6의 振動에 의한 것이라기 보다는 GaO_4 4面體의 굽힘振動에 의한 것으로 解析된다.

위의 結果로 미루어 Ga^{3+}는 R값이 어떤 경우에도 4面體로 存在하고 있는 것으로 생각되며 이는 Iwamoto 等[16]에 의한 $Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2$ 系의 유리에 대한 X線回折分析 結果와도 一致하고 있다. 다만 R값이 1보다 클때도 Ga^{3+}가 Lacy [3]에 의하여 主張된 tricluster 形態로 存在하는지에 대하여서는 IR分光分析 結果로부터는 確實하게 說明할 수 없었으며,이에 대하여 Raman 分光分析 結果를 利用하여 다음 節에서 자세히 言及하겠다.

3.2 Raman 分光分析

各組成의 유리에 대한 Raman 分光分析 結果를 Fig. 2에, Ga_2O_3의 添加量에 따른 Raman 스펙트라의 波數移動을 Table 3에 나타내었다. Ga가 添加되지 않은 $Na_2O \cdot 2SiO_2$ 2成分系 유리의 Raman 스펙트라에서 幅이 좁고 强한 1,100 cm^{-1}, 574 cm^{-1} 피이크, 幅이 좁으며 弱한 945 cm^{-1} 피이크 그리고 幅이 넓고 弱한 776 cm^{-1}의 피이크가 나타났다. $Na_2O \cdot 2SiO_2$ 2成分系 유리에 Ga_2O_3의 添加量을 增加시킴에 따라 나타난 스펙트라를 650 cm^{-1} 以上의 高波數와 그以下의 低波數의 2領域으로 나누어 考察하여 보겠다.

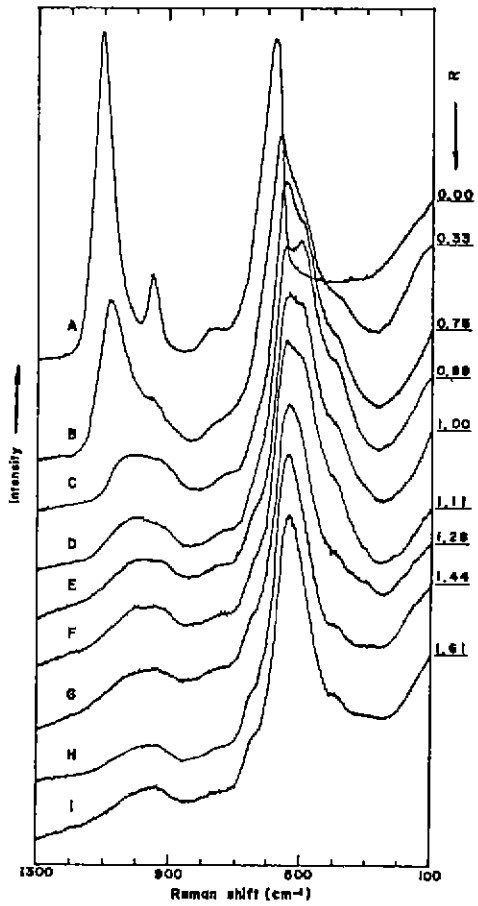

Fig. 2. Parallel polarization Raman spectra of glasses in the system of $X\,Ga_2O_3 \cdot (100-X)/3\,(Na_2O \cdot 2SiO_2)$.

Brawer, Iwamoto 等[12,14]은 알칼리 硅酸鹽系 유리의 Raman 分光分析 結果에서, Mckeown, Mysen [6,13] 等은 알칼리 알루미노 硅酸鹽系 유리의 Raman 分光分析 結果에서 ~1,100 cm^{-1}와 ~945 cm^{-1}에서 나타난 피이크는 非架橋酸素를 各各 1個(Si_2O_5 板狀), 2個(SiO_3 鎖狀) 가지고 있는 SiO_4 4面體의 Si-O 對稱伸縮振動에 의한 것으로 解析하였다.

本硏究에서 R값이 커짐에 따라 즉 Ga_2O_3의 添加量이 增加됨에 따라 上記 2個 피이크의 세기는 減小하

며 低波數쪽으로 移動하여 하나의 피이크로 겹쳐지면서 幅도 넓어지나 完全히 없어지지는 않았는데, Ga^{3+}가 網目構造속으로 4配位로 들어감으로써 非架橋酸素를 減小시키기 때문으로 解析되며 피이크가 完全히 사라지지 않는다는 것은 非架橋酸素의 一部가 남아 있다는 것을 意味한다. R값이 1보다 큰 組成의 유리에서도 이 피이크의 모양은 더 以上 變하지 않았다. R값이 1보다 클 경우에 Ga^{3+}의 配位數가 4에서 6으로 變하였다면 Ga^{3+}가 網目修飾體로 作用하여[8] 非架橋酸素를 增加시키고 따라서 피이크의 세기가 增加해야 한다.[13] 그런데 이와 같은 變化가 없었으므로 Ga^{3+}는 4配位하여서만 存在함을 알 수 있다. 그러나 이러한 事實만으로 R값이 1인 부근에서 유리의 物理的 性質이 變하는 理由를 說明하기에는 어려움이 있다.

弱한 ~770 cm^{-1}의 피이크는 R값의 增加에 따라 큰 變化를 나타내지 않으나 세기가 若干 減小하였고 低波數쪽으로 조금 移動하였다. 이 피이크는 Etchepare[20]의 硅酸鹽 유리에 대한 Raman 分光分析 結果처럼 Si-O-Si의 對稱 伸縮振動으로 解析된다.

低波數領域인 650 cm^{-1} 以下의 피이크는 R값에 따라 큰 變化를 나타내고 있으며, 特히 R값이 1보다 커질 때에 많은 變化를 보여주고 있다. 이 低波數領域의 피이크가 R값의 變化에 따른 Ga^{3+}의 配位數의 變化를 밝혀 줄 수 있다고 생각하며, R<1, R=1 그리고 R>1인 組成의 경우로 나누어 考察하기로 한다.

알칼리 硅酸鹽 2成分系 유리에서는 나타나지 않던 피이크가 R=1인 組成에서부터 아주 弱하게 ~ 630 cm^{-1}에서 나타나기 시작하여 R>1인 組成에서 弱한 어깨形態로 되었는데, 이 피이크는 Si-O-Ga에 의한 伸縮振動으로 解析[15]된다.

Ga가 添加되지 않은 $Na_2O\cdot 2SiO_2$ 유리에서 나타난 强한 574 cm^{-1}의 피이크는 Brawer 等[12]에 의한 硏究에서 처럼 非架橋酸素를 1個 包含하고 있는 板狀構造에서의 Si-O-Si 對稱 굽힘振動에 의한 것이라고 解析된다. 이 피이크는 Ga가 10 mol % (R=0.33) 添加되면 ~560 cm^{-1}로 移動하고, Ga가 25 mol % (R=1) 添加되면 537 cm^{-1}로 移動하였다. 한편 $Na_2O\cdot 2SiO_2$ 유리에 Ga가 添加되면 ~500 cm^{-1}에서 아주 弱한 어깨形態의 새로운 피이크가 나타났으며, 이 피이크는 Ga의 量이 增加될수록 더욱 커져 R=0.89인 組成에서는 537 cm^{-1} 피이크 보다 相對的인 세기가 더 增加했다. 그러나 R=1인 組成에서는 그 세기가 相對的으로 537 cm^{-1} 것 보다 減小하였으며, Ga가 30 mol % (R=1.28) 添加되면 이 두 피이크가 하나의 피이크로 되었다. R<1인 경우인 R=0.89에서 이 두 피이크의 相對的인 세기가 뒤바뀌는 것은 알루미노 硅酸鹽의 경우에서도 마찬가지로 觀察되었으며, Ga의 添加量이 增加될수록 Ga은 網目構造속으로 들어가 網目結合을 더욱더 일으키어 주기때문에 574 cm^{-1}의 피이크는 그 세기가 減小되고 低波數쪽으로 移動한 것으로 解析되며 세기가 점차 增加하는 ~500 cm^{-1}의 피이크는 3次元 網目構造의 Si-O 굽힘振動으로 解析된다. Ga_2O_3가 添加되어 R=1 以上이 되는 組成에서는 574 cm^{-1}, 500 cm^{-1}의 두 피이크가 幅이 넓고 强한 하나의 피이크로 537 cm^{-1}에서 나타난 것은 Ga가 Na보다 多量으로 存在할 때 Lacy[3]에 의하여 그 存在가 主張된 tricluster의 生成에 起因한다고 推定된다. Zhao[9] 等도 $CaO-Ga_2O_3-B_2O_3$ 系 유리와 $CaO\cdot 2Ga_2O_3$의 結晶에 대한 Raman 分光分析 結果에서 $CaO\cdot 2Ga_2O_3$의 結晶에서는 GaO_4 4面體 3個가 1個의 酸素를 共

Table. 3. Raman Spectral Data of Glasses in the System of $XGa_2O_3\cdot(100-X)/3\ (Na_2O\cdot 2SiO_2)$.

Sample	Wavenumber (cm^{-1})								R (Ga/Na)
A, x = 0			574(vs)		776 (w, dp)	945(m)		1100(vs)	0.00
B, x = 10	400(sh)	500(sh)	561(vs)		736(vw, dp)	945(w)		1085 (m)	0.33
C, x = 20	400(sh)	500(sh)	541(vs)		733(vw, dp)	936(w)		1004 (w)	0.75
D, x = 23	400(sh)	500(sh)	535(vs)		731(vw, dp)	936(w)		996 (w)	0.89
E, x = 25	392(sh)	500 (s)	537(vs)	628(sh, dp)			957(w, bd, dp)		1.00
F, x = 27	394(sh)	502(sh)	536(vs)	638(sh, dp)			949(w, bd, dp)		1.11
G, x = 30	394(sh)		536(vs)	637(sh, dp)			930(w, bd, dp)		1.28
H, x = 32.5	395(sh)		536(vs)	636(sh, dp)			932(w, bd, dp)		1.44
I, x = 35	392(sh)		535(vs)	633(sh, dp)			933(w, bd, dp)		1.61

s: strong, vs: very strong, w: weak, vw: very weak, m: medium, sh: shoulder, bd: broad, dp: depolarized

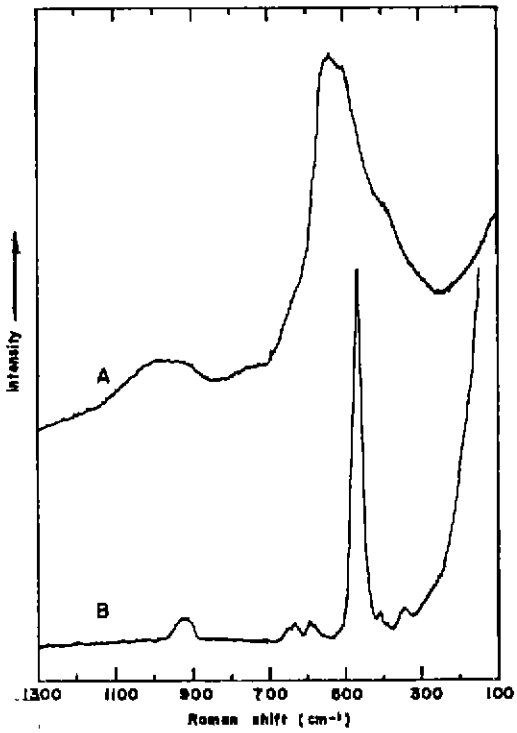

Fig. 3. Raman spectra of $Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 2SiO$ glass and crystallized body.
A: glass B: crystallized glass

有하고 있는 tricluster를 形成하고 있고, 이 結晶과 가까운 組成의 $CaO-Ga_2O_3-B_2O_3$ 系 유리의 Raman스펙트라에서 結晶의 그것과 서로 類似한 結果를 얻었으므로 Ga은 結晶內에서와 아주 類似하게 이 系의 유리內에서 擧動하여 유리의 構造에 參與한다고 推定한 바 있다. 따라서 R=1 以上의 組成에서 觀察된 537 cm^{-1}의 피이크는 過剩의 Ga가 tricluster 形態로 存在함에 따른 振動과 3次元 網目構造의 Si-O-Si 굽힘振動이 서로 겹쳐진 데에 起因한 것으로 解析할 수 있다. 그러므로 R=1인 組成 附近에서 유리의 物性이 變하는 것[7,8]은 Ga^{3+}의 酸素配位數가 變하기 때문이라기 보다는 GaO_4 4面體 3個가 酸素 1原子를 共有하는 tricluster를 이루기 때문인 것으로 생각된다.

400 cm^{-1} 附近에서 아주 弱한 피이크가 Ga_2O_3의 添加量이 增加되었을 때 어깨形態로 나타났다. Sharma 等[2]이 硏究한 $Na_2O-Al_2O_3-GeO_2$ 系 유리에서는 384 cm^{-1}에서 弱한 세기의 피이크가 觀察되어 이 피이크를 4面體中心 陽이온의 움직임에 의한 피이크로 解析하였으며, 本 硏究에서도 400 cm^{-1}의 피이크를 Ga^{3+}의 움직임과 聯關된 것으로 解析하였다.

3.3 $Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 유리와 그 結晶化體의 Raman 分光分析

基本 유리 組成에서 R=1인 組成의 유리 즉 $Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 2SiO_2$의 유리와 이 유리를 結晶化하여 $NaGaSiO_4$, $\delta-Na_2Si_2O_5$ 및 Na_2SiO_3의 結晶이 充分히 發達 生成된 試片의 Raman스펙트라는 Fig.3과 같으며, 여기서 보는 바와 같이 結晶과 유리의 Raman스펙트라는 相互 類似하다. 단지 結晶의 스펙트라보다 유리의 스펙트라는 피이크의 幅이 넓고 波數에 있어서의 若干의 差가 있을뿐이다. 이로부터 유리는 結晶과 類似한 構造를 가지고 있으며, 그러나 結晶의 構造에 比하여 유리의 構造는 Si-O 結合의 길이, Si-O-Si 結合의 角度 그리고 4面體의 相對的인 配位等에서 더 無秩序하다는 것을 알 수 있다.

4. 結 論

$Na_2O \cdot 2SiO_2$ 組成에 Ga_2O_3를 0~35 mol%까지 添加하여 Na_2O에 대한 Ga_2O_3의 몰比인 R값을 0~1.61까지 變化시켜 유리를 만들고 R값이 1인 附近에서 隨伴하는 이 系의 유리의 物理的 性質의 變化에 대한 原因을 究明하기 위하여 FT-IR과 Raman 分光分析法으로 유리의 構造를 解析하는 硏究를 하였으며, 얻어진 結果는 다음과 같다.

1. R<1인 경우

a) IR스펙트라에서 1,065, 765, 470 cm^{-1}의 피이크와 Raman 스펙트라에서 1,100, 776, 574 cm^{-1}의 피이크는 Ga_2O_3의 量이 增加함에 따라 낮은 波數쪽으로 移動하였다.

b) IR 스펙트라에서 GaO_4의 伸縮振動과 굽힘振動에 의한 피이크가 各各 ~615과 520 cm^{-1}에서 나타났다.

c) Raman 스펙트라에서 SiO_4 4面體에서 非架橋酸素를 2個, 1個 包含하는 Si-O 伸縮振動에 의한 945와 1,100 cm^{-1}의 피이크는 Ga_2O_3의 量이 增加됨에 따라 減小하였으며, 또한 3次元 網目構造의 Si-O-Si 굽힘振動에 의한 500과 400 cm^{-1}의 피이크가 새로이 나타났다.

d) 이러한 變化들은 Ga^{3+}가 非架橋酸素를 減小시키기 때문이며, 이로써 Ga^{3+}는 網目構造內로 들어가 GaO_4의 4配位를 하는 網目形成體로 作用함을 알 수 있었다.

2. R>1인 경우

a) IR 스펙트라에서 Ga_2O_3의 量이 增加됨에 따라 GaO_4 4面體에서 Ga-O의 伸縮振動과 굽힘振動에 의한 ~630과 520 cm^{-1}의 各 피이크의 세기가 增加하였다.

b) Raman 스펙트라에서 Ga_2O_3의 量이 增加됨에 따라 GaO_4 4面體의 Ga-O 伸縮振動과 굽힘振動에 의한 ~630과 536 cm^{-1}의 各 피이크의 세기가 增加하였다.

c) 이러한 變化들은 Ga^{3+}가 계속 4配位한 GaO_4로 存在함에 起因함을 알 수 있었다.

3. Raman 스펙트라에서 Ga_2O_3의 量이 增加됨에 따라 3次元 網目構造의 Si-O-Si 굽힘振動에 의한 500 cm^{-1} 피이크의 세기는 增加하여 R = 0.86 (23 mol % Ga_2O_3)에서 最大를 이루었으며, R = 1 (25 mol % Ga_2O_3) 以上이 添加된 경우에는 GaO_4 4面體가 tricluster로 存在하기 때문에 나타나는 피이크와 Si-O-Si 굽힘振動에 의한 피이크가 중첩되어 ~537 cm^{-1}에서 아주 强한 피이크로 나타났다. 따라서 R = 1 인 附近에서 物理的 性質이 變하는 原因은 3個의 GaO_4 4面體가 1個의 酸素를 共有한 tricluster를 이루기 때문이라 생각된다.

REFERENCES

1. D.E. Day and G.E. Rindone, "Properties of Soda Aluminosilicate Glasses: 1, Refractive Index, Density, Molar Refractivity, and Infrared Absorption Spectra", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(10), 489-496 (1962).
2. E.F. Riebling, "Structure of Sodium Aluminosilicate Melt Containing at Least 50mol% SiO_2 at 1500°C", *J. Chem. Phys.*, **44**(8), 2857-2865 (1966).
3. E.D. Lacy, "Aluminium in Glasses and in Melts", *Phys. Chem. Glasses*, **4**(6), 234-238 (1963).
4. T. Moori, H. Morikawa, S. Iwai and H. Tagai, "Study on the X-ray Radial Distribution Function of High Alumina Glass", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **78**(12), 396-400 (1970).
5. K. Kusabiraki and Y. Shiraishi, "On the Infrared Emission Spectra of the Molten $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ System", *J. Japan Inst. Metals*, **45**(9), 885-895 (1981).
6. M.A. Mckeown, F.L. Galeener and G.E. Brown, "Raman Studies of Al Coordination in Silica-Rich Sodium Aluminosilicate Glasses and Some Related Minerals", *J. Non-Cryst. Solids*, **68**, 361-378 (1984).
7. T. Hanada, S. Goto, R. Ota and N. Soga, "Some Physical Properties and State Analysis of Glasses in the System of $Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2$", *J. Chem. Soc. Japan*, **10**, 1577-1581 (1981).
8. J. E. Shelby, "Helium Migration in Alkali Galliosilicate Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **45**, 411-418 (1981).
9. X-J. Zhao, J. Fukunaga, N. Yoshida and M. Ihara, "Raman Study of Glasses in the System $CaO-Ga_2O_3-B_2O_3$", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(11), 708-716 (1985).
10. J.R. Ferraro, "Infrared Absorption Spectra of Sodium Silicate Glass at High Pressures", *J. Appl. Phys.*, **43**(11), 4595-4599 (1972).
11. G. Whichard and D.E. Day, "Glass Formation and Properties in the Gallia-Calcia System", *J. Non-Cryst. Solids*, **66**, 477-498 (1984).
12. S.A. Brawer and W.B. White, "Raman Spectroscopic Investigation of the Structure of Silicate Glasses, II. Soda-Alkaline Earth-Alumina Ternary and Quarternery Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **23**, 251-278 (1977).
13. B.O. Mysen, D. Virgo and I. Kushiro, "The Structural Role of Aluminum in Silicate Melts – A Raman Spectroscopic Study at 1 Atmosphere", *Am. Mineral.*, **66**, 678-701 (1981).
14. N. Iwamoto, N. Umesaki and K. Dohi, "Structural Investigation of $Rb_2O \cdot 4SiO_2$ Glass and Melt by Raman Spectroscopy", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(4), 201-209 (1984).
15. P.L. Higby, J.E. Shelby and R.A. Condrate, "Raman Spectra of Alkali Galliosilicate Glasses of the Series $20R_2O-XGa_2O_3-$

(80−X) SiO_2", *J. Non-Cryst. Solids,* **84**, 93-99 (1986).

16. N. Iwamoto, N. Umesaki, S. Goto, T. Hanada and N. Soga, "Structural Analysis of Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2 Glasses by the X-Ray Diffraction Method", *J. Non-Cryst. Solids,* **45**, 411-418 (1981).
17 S.L. Bragg, G.F. Claringbull and W.H. Taylor, "Crystal Structure of Mineral", pp. 190-200, in The Crystalline State Vol. IV; Edited by L. Bragg, Cornell University Press (1964).
18. P.L. Higby, J.E. Shelby and R.A. Condrate, Snt "Infrared Spectra of Alkali Gallio-silicate and Aluminosilicate Glass", *Phys. Chem. Glasses,* **28**, 115-120 (1987).
19. M.C. Saine, E. Husson et H. Brusset "Etude Vibrationnelle d'aluminates et de Gallates de Terres rares −III. Aluminates et Gallates de Structure Grenat", *Spectrochim. Acta,* **38A**, 25-29 (1982).
20. J. Etchepare, "Interpretation des spectres de Raman de Verres de Silice binaires" Spectrochim. Acta, **26A**, 2147-2154 (1970).
21. Shiv K. Sharma and Dean W. Matson, "Raman Spectra and Structure of Sodium Aluminogermanate Glasses", *J. Non-Cryst. Solids,* **69**, 81-96 (1984).