

X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용한 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 적외선 투과 유리의 구조해석

허 종 · 김춘곤 · 김유성
포항공과대학 재료금속공학과
(1993년 7월 7일 접수)

Structural Investigation of Infrared Transmitting PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ Glasses by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Jong Hco, Choon Gon Kim and You Song Kim
Department of Materials Science and Engineering
Pohang Institute of Science and Technology (POSTECH)
(Received July 7, 1993)

요 약

X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리의 구조를 분석하였다. PbO-Ga₂O₃ 이성분계의 경우 XPS O_{1s} peak에 나타난 두개의 peak 중 결합에너지가 낮은 곳에서 나타나는 peak은 비가교 산소의 생성에 의한 결과이며 이로부터 PbO가 망목 수식제로 작용함을 알 수 있다 이는 기존 연구 결과가 제시하는 PbO의 망목 형성(중간제) 및 전하 보상 역할 외에 망목 수식제로서의 역할이 더 추가되어야 함을 나타내는 결과이다. Bi₂O₃가 첨가된 경우 비가교 산소에 의한 peak의 강도가 현저히 줄어들고, 반가폭도 아울러 감소하는 것으로 보아 Bi₂O₃는 BiO₆ 팔면체의 형태로 중간제의 역할을 하는 것으로 판단된다. Ga₂O₃는 기존의 연구 결과에 나타난 바와 같이 GaO₄⁻ 사면체를 형성하며 이러한 이유로 망목 형성제로 분류할 수 있다.

ABSTRACT

X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) has been employed to investigate the structure of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses. XPS O_{1s} spectra recorded from binary PbO-Ga₂O₃ glasses clearly showed the presence of two peaks due to bridging and non-bridging oxygens, respectively. Gaussian best-fit deconvolution of the O_{1s} peaks suggested there are substantial amount of non-bridging oxygens in the structure. Therefore, in addition to the glass-forming and charge compensating roles of PbO as suggested from the previous works, role of PbO as network modifiers needs to be considered. Addition of Bi₂O₃ to binary glasses resulted in the rapid decrease in the amount of non-bridging oxygens as well as in values of FWHM (Full Width at the Half Maximum intensity). It is believed that Bi₂O₃ form distorted BiO₆ octahedra and therefore, work as intermediates. Infrared spectra also suggested that Ga₂O₃ behave as network-formers in the form of GaO₄⁻ tetrahedra.

1. 서 론

중금속 산화물계(heavy metal oxide) 유리는 주로 Bi₂O₃나 PbO 등을 주성분으로 하여 형성된 유리로 정의한다. 대표적인 유리 형성제로는 PbO-Bi₂O₃-CdO¹⁾, ZnO-BaO-PbO-Bi₂O₃²⁾, PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃²⁾ 등을 들 수 있으며, 이중 후자의 경우 유리 형성 능력이 뛰어나 적외선 투과 재료로의 응용을 목적으로 많은 연구가 진행되고 있다^{2,3)}.

일반적으로 중금속 산화물계 유리는 고밀도, 고굴절율, 고열팽창 계수를 지닌것으로 평가되며 특히 약 7 μm 파장까지의 적외선에 대한 투과도가 우수한 것이 특징이다^{2, 4)}.

유리 형성 요인으로 볼 때, PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리는 SiO₂, B₂O₃ 등의 전통적 망목 형성제를 함유하지 않아 구조상 매우 특이한 유리이다. Dumbaugh와 Lapp⁴⁾ 및 Dumbaugh²⁾ 등은 Pb²⁺이온의 고분극성으로 인해 PbO₆

또는 PbO_4 다면체의 규칙적 배열이 매우 어려운 점을 들어 PbO 를 망목 형성제(glass formers)로 규정하였고, Bi^{3+} 이온 또한 Pb^{2+} 와 전자구조가 같다는 이유로 역시 망목 형성제로 분류하였다. 한편 Ga_2O_3 는 유리 형성 능력에 매우 큰 영향을 주는 것으로 인식되어²⁾ 망목 안정제(stabilizer) 즉, 망목 구조 자체에는 참여하지 않으나 PbO 및 Bi_2O_3 으로 이루어진 다면체의 규칙적 배열을 방해하여 유리 형성에 도움을 주는 것으로 해석하였다. 그러나 상기와 같은 분류는 타 유리계에서 나타나는 현상을 중금속 산화물계에 원용하였기 때문에 실제 유리내에 존재하고 있는 구조를 정확히 설명하였다고 보기에는 무리가 있다.

최근들어 Miyaji와 Sakka⁶⁾는 IR과 Raman spectroscopy를 이용하여 $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ 계 유리의 구조 분석을 시도하였다. 그 결과 Raman spectra의 550 cm^{-1} 과 650 cm^{-1} 밴드의 존재를 통해 Ga^{3+} 은 GaO_4^- 사면체로 구성되어 있으며, Ga-O 결합의 강도는 Ga_2O_3 의 함량 증가에 따라 증가하는 것을 발견하였다. 또한 대부분의 Pb^{2+} 이온과 Bi^{3+} 이온은 각각 PbO_4 삼면체, PbO_4 피라미드 또는 BiO_6 팔면체의 형태를 이루어 망목 형성제로 작용하고 있으며, PbO 와 Bi_2O_3 함량이 증가함에 따라 GaO_4^- 사면체내 비가교 산소의 양은 감소하는 것으로 설명하였다. 또한 Miyaji 등⁶⁾은 ^{71}Ga NMR 연구를 통해 $PbO-Ga_2O_3$ 계 유리내에서 Ga^{3+} 이온은 GaO_4^- 의 사면체 배위 형태를 나타내는 것을 증명하여 Ga_2O_3 가 망목 형성제로 작용할 수 있음을 증명하였다. 이후 계속된 유사 유리계의 연구에서도 Pb^{2+} 는 전하 보상제(charge compensators)와 망목 형성제로 작용하며 Ga_2O_3 는 망목 형성제로 작용함이 입증되었다⁷⁾.

현재까지 발표된 $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ 계 유리의 구조분석 결과를 살펴보면 몇가지 문제점을 발견할 수 있다. 첫째는 PbO 가 망목 수식제(network modifiers)로 작용할 수 있는 가능성을 전혀 고려하지 않고 있는 점을 들 수 있다. PbO 는 $PbO-SiO_2$ 계의 경우 PbO 의 양이 30 mol% 이하인 경우 망목 수식제로 작용함이 이미 밝혀졌으며⁸⁾, PbO 양이 이를 초과하였을 경우 망목 형성제로 작용하는 경향이 나타남이 증명된 바 있다⁹⁾. 그러므로 상기 인용 문헌과 같이 PbO 가 전하 보상제 및 망목 형성제로만 작용하는 것으로 해석하는 것은 재고되어야 할 것이다. 이와 더불어 BiO_6 팔면체가 망목 형성제로 작용할 가능성은 일반적인 산화물 유리내에서 산소 다면체의 역할을 배위수와 연결시켜 설명한 Zachariasen의 법칙과 정면으로 위배됨을 발견할 수 있다. 아울러, BiO_6 팔면체가 망목 형성제로의 역할을 수행하지 않는 또하나의 증거로는 Dumbaugh²⁾가 발표한 유리 형성 영역이 $PbO-$

Ga_2O_3 의 이성분계의 조성은 포함하고 있으나 Bi_2O_3 를 다량 함유한 조성 영역은 유리 형성이 불가능한 것으로 나타난 것을 들 수 있다.

X-선 광전자 분광법은 여러 종류의 산화물 유리내 가교 산소와 비가교 산소를 정량, 정성적으로 분석하는데 많이 사용되고 있다. 예를들면, alkali silicate 유리의 경우¹⁰⁾ 알칼리 원소의 함량이 증가함에 따라 O_{1s} peak에서 순수한 실리카 유리에서는 존재하지 않던 peak이 발견되었으며 이를 산소 주위의 전자 밀도의 변화를 미루어 보아 비가교 산소의 생성에 의한 것으로 설명하였다. 이와 유사한 현상이 인산염 유리 등¹¹⁾에서도 발견되었다. 또한 최근에 이르러서는 산화물 유리에서 뿐만 아니라 불화물 유리¹²⁾, chalcogenide 유리¹³⁾ 및 sol-gel 유리¹⁴⁾에도 적용되어 분자 구조 해석에 대한 새로운 결과를 제시하는데 사용되었다.

본 연구에서는 $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ 계 유리에서 PbO 가 망목 형성제 및 전하 보상제로 뿐만 아니라 망목 수식제로도 작용할 수 있음을 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)을 이용하여 증명하였다. 조성의 변화에 따른 O_{1s} peak에서의 가교 산소(bridging oxygens) 대 비가교 산소(non-bridging oxygens)의 상대적인 양의 변화를 관찰하여 유리 구조내에서 각 유리 형성 산화물, 특히 PbO 의 역할 규명에 주력하였다.

2. 실험방법

시편의 조성은 i) $PbO-Ga_2O_3$ 의 이성분계에서 PbO 의 함량을 0.7, 0.75 및 0.8(몰분율)로 변화시켜 PbO 의 함량 증가에 따른 연구를 수행하였고, ii) $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ 의 삼성분계에서는 $[(1-X)(0.75PbO-0.25Ga_2O_3)+XBi_2O_3]$ 에서 $X=0.1\sim 0.5$ 로 조성을 변화시켜 Bi_2O_3 의 첨가에 따른 구조변화의 해석을 시도하였다. 각각 순도 99.9%의 출발원료를 칭량후 백금 도가니를 이용하여 1000°C 에서 15분간 용융후 냉각하여 300°C 에서 열처리하여 시편을 제조하였다. 상세한 시편 제작 방법은 참고 문헌에 수록하였다⁵⁾.

X-선 광전자 분광 실험은 PHI 5400 ESCA를 이용하여 수행하였고 여기 광원(excitation source)으로는 $MgK\alpha$ ($h\nu=1254.6\text{ eV}$)를 이용하였다. 이때 시료의 표면 오염을 제거하기 위해 Ar^+ sputtering으로 표면층 약 50 \AA 를 제거하여 오염되지 않은 부분을 노출시켜 측정하였다. 기기 분해능(resolution)은 통과 에너지를 71.77 eV 로 설정하였을 때 약 1 eV 이며 분석 영역은 직경 0.6 mm , 측정 간격은 0.2 eV/step 으로 각각의 에너지 상태에서 방출되

는 광전자의 강도(intensity)를 측정하였다. 유리 시편이 절연체인 관계로 대전 효과(charging effect)를 보정하기 위해 유리 표면에 불순물 상태로 존재하는 C_{1s}(결합에너지 284.3 eV)를 기준으로, 측정된 O_{1s} peak 에너지의 보정을 시도하였다. 각각의 조성을 가진 유리에 대해 결합에너지 100~1254.6 eV 범위에서의 스펙트럼(wide scan)을 우선 측정 후 C_{1s}, O_{1s} peak가 나타나는 에너지 범위에서의 스펙트럼을 측정, 분석하였다.

각 에너지준위에서 광전자의 결합에너지는 다음식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \quad (1)$$

이 식에서 E_b, E_k는 각각 특정 에너지준위에서의 결합에너지 및 운동 에너지이며 hν는 여기 광선의 에너지(본 실험의 경우 1254.6 eV), φ는 분석기기의 일함수(work function) 및 시료의 절연성으로 인한 대전 효과이다. 본 연구에서는 실제로 측정된 C_{1s} peak의 결합에너지와 C_{1s} 준위의 Fermi 준위에 대한 이론적 결합에너지(284.3 eV)의 차이를 각 시료에 대해 측정하여 이를 각 시료에서의 대전 효과로 설정하여 φ의 값으로 사용하였다¹³⁾.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. PbO-Ga₂O₃계 이성분계 유리

Fig. 1은 PbO의 몰분율이 각각 0.7, 0.75 및 0.8인 유리내 O_{1s} 에너지준위에서 발생한 광전자의 강도를 결합에너지에 대해 나타낸 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 3개의 spectra 모두 두개의 peak이 중첩되어 있으며 이는 순수한 실리카 유리의 O_{1s} peak의 모습이 좌우 대칭형을 나타내는 실험결과¹⁰⁾와 매우 다름을 알 수 있다. 이러한 peak 형태의 변화는 유리내에 존재하는 산소의 결합 형태가 다양해 지면서 생기는 결과이며 구체적으로 PbO의 첨가에 따른 비가교 산소의 생성에 기인한 것으로 설명할 수 있다. 즉, 비가교 산소 주위의 전자 밀도는 가교 산소에 비해 높으며¹⁰⁾ 이러한 이유로 비가교 산소로부터 발생하는 광전자는 주위의 다른 전자로부터 큰 반발력을 받게 된다. 따라서 비가교 산소의 O_{1s} 준위에서 발생하는 광전자는 높은 운동 에너지를 가지며 이로 인해 결합에너지가 낮은 쪽에 비가교 산소에 의한 peak이 나타나게 된다. 그러므로, Fig. 1의 O_{1s} peak 중 결합에너지가 낮은 곳에 나타나는 peak은 비가교 산소에 기인하는 것으로 해석이 가능하다. 아울러 Table 1에 나타난 바와 같이 가교 산소와 비가교 산소간의 결합 에너지의 차이(ΔE)도 1.4~1.9 eV로 측정되었다. 이러한

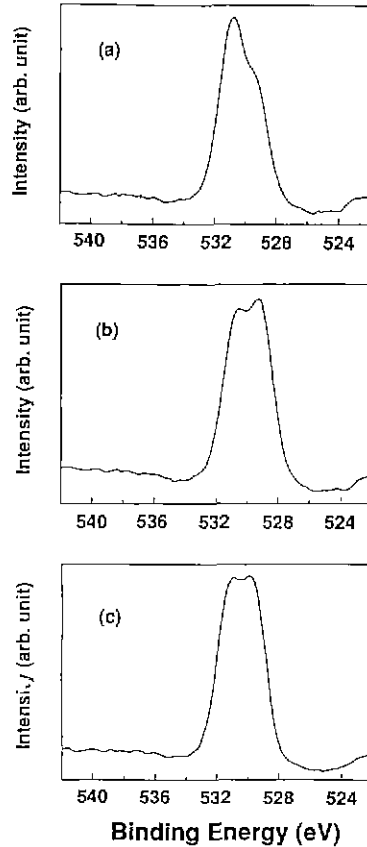


Fig. 1. XPS O_{1s} spectra of binary glasses in the PbO-Ga₂O₃ system where mole fraction of PbO is (a) 0.7, (b) 0.75 and (c) 0.8, respectively.

결과는 기 발표된 silicate¹⁰⁾ 및 인산염¹¹⁾ 유리등에 나타난 결과와 유사하며, 이로부터 Fig. 1의 낮은 결합에너지 peak이 비가교 산소에 기인한 것임을 재차 확인할 수 있다.

조성에 따른 비가교 산소의 양을 측정하기 위해 Fig. 1의 O_{1s} peak 을 Gaussian best-fit 계산법을 이용하여 Fig. 2와 같이(0.75PbO-0.25Ga₂O₃의 경우) 두개의 peak으로 분리하였다. 계산결과 전체 산소에 대한 비가교 산소의 양은 PbO의 몰분율이 0.7인 유리의 경우 40.7%인 것으로 나타났고 몰분율이 0.75인 경우 51.7%로 급격히 증가함을 발견하였다. 반면 PbO의 몰분율이 0.8로 증가한 경우 50.8%를 나타내어 0.75인 유리 와 거의 비슷한 양의 비가교 산소가 존재함을 알 수 있었다. 또한 ΔE값이 0.8 PbO-0.2Ga₂O₃의 경우 1.4 eV로 급격히 감소하는데, 이는 PbO 중 망목 형성제로 작용하는 양이 증가하면서 가교 산소 주위의 전자 밀도가 전체적으로 증가하게 되고 이로

Table 1. O_{1s} Peak Parameters of Binary $PbO-Ga_2O_3$ Glasses

Composition (mole fraction PbO)	O_b^*		O_{nb}^*		ΔE (eV)**
	BE (eV)	area (%)	BE (eV)	area (%)	
0.7	531.1	59.3	529.2	40.7	1.9
0.75	532.1	48.9	530.2	51.1	1.9
0.8	531.1	49.2	529.7	50.8	1.4

* O_b : bridging oxygens

O_{nb} : non-bridging oxygens

** ΔE : (BE of O_b)-(BE of O_{nb})

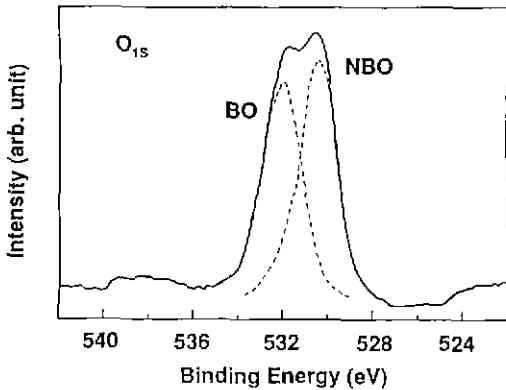


Fig. 2. Deconvolution of the O_{1s} spectrum recorded from the 0.75PbO-0.25Ga₂O₃ glass.

인해 실험을 통해서 측정하는 비가교 산소의 결합 에너지가 증가하며 결과적으로 ΔE 의 값의 감소로 나타난 것으로 생각된다.

3.2. PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 삼성분계 유리

0.75PbO-0.25Ga₂O₃ 조성을 기본으로 하여 Bi₂O₃의 함량을 점차 증가시킨 유리로부터 얻은 O_{1s} peak은 Fig. 3과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 이성분계 유리에서 나타났던 비가교 산소에 의한 peak이 급격히 감소하였음을 알 수 있다. 특히 Fig. 3(a)에서와 같이 소량의 Bi₂O₃ 첨가의 경우에도 비가교 산소의 peak이 현저하게 줄어드는 것으로 보아 Bi₂O₃가 유리구조 내에서 비가교 산소와의 결합을 통해 망목 결합도(network connectivity)를 증진시킨 것으로 생각할 수 있다.

산소 결합 환경의 변화를 나타내는 또하나의 척도로는 반가폭(FWHM : Full Width at the Half Maximum intensity)을 들 수 있다. 일반적으로 산소의 결합 환경이 다양할수록, 즉 산소가 전기 음성도가 다양한 여러가지 양이온에 결합되었을 경우, 각각의 산소 주위의 전자

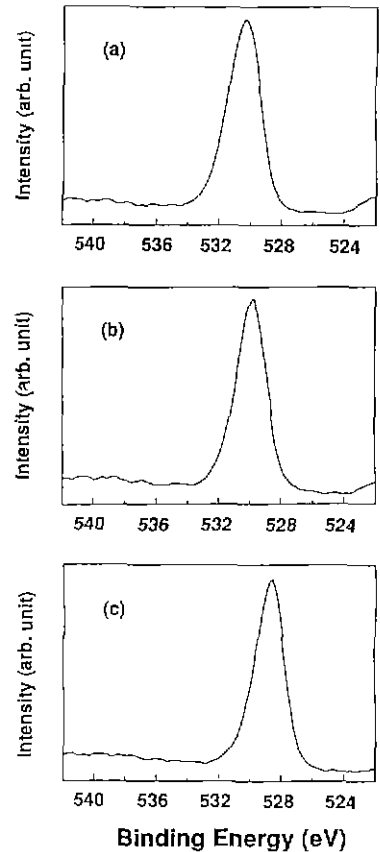


Fig. 3. XPS O_{1s} spectra of ternary glasses with the compositions of $[(1-X)(0.75PbO-0.25Ga_2O_3)+XBi_2O_3]$ where the value of X being (a) 0.1, (b) 0.3 and (c) 0.5, respectively.

밀도가 미세하나마 다양해진다. 이로 인해 산소의 결합 환경이 단순한 경우에 비해 O_{1s} 준위에서 발생하는 광전자의 결합에너지의 분포가 다양해지며 이 결과로써 peak 반가폭이 증가하게 된다. PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 삼성분

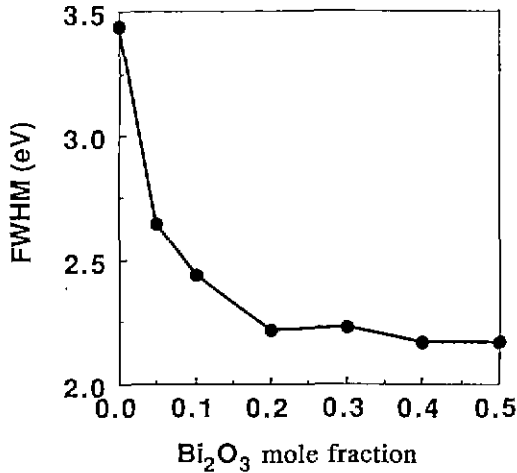


Fig. 4. Variation of FWHM(Full Width at the Half Maximum intensity) values with the addition of Bi₂O₃ in ternary glasses.

계 유리의 경우 Bi₂O₃의 함량이 증가함에 따라 O_{1s} peak의 반가폭이 감소하는 경향을 나타내었고 특히 Bi₂O₃의 함량이 x=0에서 0.2로 증가하는 사이에 급격히 감소하였다(Fig. 4). 유리내에 존재하는 양이온과 산소와의 전기 음성도의 차이를 살펴보면¹⁵⁾, Pb와 Bi는 1.6으로 같은 반면 Ga의 경우 1.9로서 타 원소에 비해 높은 것을 알 수 있다. 따라서 Bi₂O₃의 첨가로 인해 전체 산소중 Pb와 Bi에 결합되어 있는 산소의 상대적인 양이 늘어났을 경우 각 산소간의 전자 밀도 차이가 감소하게 되며, 따라서 Fig. 4에 나타난 바와 같은 반가폭의 감소를 기대할 수 있다. 주어진 결과로부터 Bi₂O₃가 첨가됨에 따라 산소는 Pb, Ga 대신에 Bi와 점차 결합해가는 것으로 이해할 수 있다.

4. 분자구조에 관한 고찰

전술한 바와 같이 본 연구의 대상인 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리는 전통적인 유리 형성 양이온을 포함하지 않으므로 각 성분에 대한 개별적 분석이 필요하다. 더우기 각각의 성분들이 그 자체로는 유리를 형성하지 못하므로 엄밀한 의미에서 망목 형성제, 망목 수식제 또는 중간제(intermediate)로의 구분이 불가능하다. 그러므로 본 연구에서는 상기의 성분이 일부 포함되어 있는 유리, 즉 PbO-SiO₂, PbO-B₂O₃, PbO-Ga₂O₃-SiO₂ 등의 유리를 대상으로한 기존의 연구 결과와 본 연구에서 얻은 결과를 토대로 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리의 분자구조를 제시하고

자 한다.

먼저 Ga₂O₃의 경우 R₂O-Ga₂O₃-SiO₂(R=알칼리 이온) 유리¹⁶⁾, PbO-Ga₂O₃ 유리^{5,6)} 및 Y₂O₃-Ga₂O₃-SiO₂ 유리¹⁷⁾의 구조에 대한 적외선, Raman 및 핵자기 공명법(NMR) 연구가 수행되었다. 먼저 Fukumi와 Sakka¹⁶⁾는 Raman 스펙트럼상의 480~550 cm⁻¹ 흡수대를 두개의 GaO₄⁻ 사면체 사이의 Ga-O-Ga 결합에 의한 흡수대로 해석하였다. 아울러 660~680 cm⁻¹ 사이에서 나타나는 흡수대는 비가교 산소를 포함한 GaO₄⁻ 사면체의 진동에 의한 흡수 현상으로 규정하였다. 이러한 결과를 바탕으로 R₂O-Ga₂O₃ 유리중 Ga³⁺이온은 GaO₄⁻ 사면체의 배위형태를 가지며 따라서 유리의 망목 구조는 기본적으로 GaO₄⁻의 결합에 의해 형성된 것으로 설명하였다. Shelby 등¹⁷⁾도 gallosilicate 유리와 aluminosilicate 유리의 구조를 비교 분석한 결과 Ga³⁺ 이온은 구조내에서 Al³⁺이온과 같은 위치를 점유하는 것으로 생각하였고 이를 기본으로 GaO₄⁻ 사면체가 존재할 수 있음을 주장하였다.

이와 더불어 Miyaji와 Sakka³⁾도 적외선 및 Raman 분광법을 이용하여 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 유리의 구조를 분석한 결과, 역시 550 cm⁻¹와 660 cm⁻¹에 나타나는 흡수대를 GaO₄⁻ 사면체의 존재로 인하여 생성된 것으로 확인하였다. 또한 Miyaji 등³⁾은 ⁷¹Ga의 핵자기 공명 분석을 통해 PbO-Ga₂O₃ 유리의 화학적 이동 현상(chemical shift)을 여러 결정체의 결과와 비교하였고, 이로부터 또한 Ga³⁺ 이온은 주로 4개의 산소를 지니고 있는 사면체의 구조를 가짐을 증명하였다. 이와같이 Ga₂O₃를 함유한 여러 종류의 유리를 다양한 분석 방법을 통해 얻은 결과는 모두 GaO₄⁻ 사면체의 존재를 증명하고 있다. 본 연구진이 다중 흡수의 원인 분석을 위해 측정된 적외선 기본 진동 주파수 측정³⁾의 결과에서도 630 cm⁻¹에서 GaO₄⁻ 사면체내의 Ga-O 흡수대가 발견되었고 이는 이미 인용한 여러 문헌^{5,16)}에서의 결과와 일치한다.

PbO의 경우는 다른 +2가의 알칼리 토금속 산화물과는 달리 유리 형성 능력을 크게 향상시키는 역할을 수행한다. 예를 들어 PbO-SiO₂의 경우 PbO의 함량이 90 mol%까지 증가하여도 유리가 형성되는 것으로 밝혀진 바 있다³⁾. 이에 따라 PbO가 유리의 구조내에서 수행하는 역할에 대한 다양한 연구가 수행되었다. 먼저 Leventhal과 Bray¹⁸⁾는 PbO-SiO₂ 유리의 ²⁰⁷Pb의 핵자기 공명 연구를 통하여 PbO의 함량이 30~75 mol%인 범위에서는 이온 결합성의 화학적 이동 현상(chemical shift)이 발견되지 않았으며 오히려 공유 결합성의 화학적 이동 현상이 나타남을 확인하였다. 이러한 결과로부터 PbO의 함량이 30 mol% 이상인 경우 PbO-SiO₂ 유리에 함유된

PbO의 대부분은 PbO₄의 공유 결합성 피라미드형 사면체의 형태로 망목 형성제 또는 중간제의 역할을 하는 것으로 규정하였다.

한편 Smets와 Lommen¹⁰⁾은 PbO의 조성을 30~70 mol%까지 변화시킨 PbO-SiO₂ 유리의 XPS O_{1s} peak을 조사한 결과 PbO의 함량이 증가함에 따라 유리내 비가교 산소의 양이 증가함을 발견하였다. 그러나 조성 변화에 따른 비가교 산소의 변화 경향은 PbO의 조성이 낮을 경우에는(~30 mol%) alkali silicate 유리에서와 비슷하나 PbO의 함량이 높은 유리에서는 비가교 산소의 형성이 점차 둔화되었다. 이러한 결과로부터 PbO 함량이 높은 유리에서는 silicate의 망목 구조가 같은 양의 알칼리 토금속이 함유된 경우에 비해 비교적 많이 보전된 것으로 결론지었다. 이러한 비가교 산소의 존재 확인은 전술한 Leventhal과 Bray¹⁸⁾의 결과와 상충되며, PbO가 조성에 따라 망목 수식제 또는 중간제로 작용한다는 가설이 성립됨을 알 수 있다.

한편 Dupree 등⁸⁾은 PbO-SiO₂ 유리의 ²⁹Si NMR 연구를 통하여 Si 주위 환경의 변화를 측정함으로써 유리 구조내에서 PbO의 역할을 추론하였다. 이들의 결과를 살펴보면 PbO의 함량이 30 mol% 이하인 경우에는 Pb²⁺ 이온은 망목 수식제로 작용하나 그 이상에서는 Si-O-Pb 결합을 형성하여 중간제로 작용할 수 있는 가능성을 나타내어 Smets와 Lommen¹⁰⁾의 결과와 일치함을 알 수 있다. 그러나 PbO의 함량이 70 mol%에 가까워지면 고립된 SiO₄⁴⁻가 형성된 것으로 나타나 같은 조성에서 아직 상당량의 가교 산소가 존재하는 것으로 나타난 XPS¹⁹⁾의 결과와 다소 차이를 보이고 있다. 최근들어 Damodaran 등²⁰⁾도 molecular dynamics 계산을 통해 PbO-SiO₂ 조성의 유리에서 PbO는 망목수식제 및 PbO₄ 형태의 중간제로 작용함을 증명하였다.

PbO와 Ga₂O₃가 공존하고 있는 유리의 구조에 대한 연구도 최근에 활발하게 이루어지고 있다. Jewell과 Ruller⁷⁾는 PbO-Ga₂O₃-SiO₂ 유리의 특성 조사 및 구조에 대한 문헌 조사를 통해 Ga₂O₃는 GaO₄⁻의 사면체의 형태로 망목 구조를 이루고 있음을 밝혔다. 또한 Pb²⁺의 일부는 전기 중성도의 유지를 위해 2개의 GaO₄⁻당 1개씩 전하 보상제로 작용하고 일부는 PbO₃ 또는 PbO₄의 피라미드로 망목 형성에 도움을 주고 있는 것으로 설명하였다. Ruller와 Jewell²¹⁾은 상기 유리계의 IR과 Raman 연구를 통해서 위 결론의 타당성을 제시하였다. Miyaji와 Sakka⁵⁾는 본 연구의 대상과 같은 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리의 IR과 Raman 연구를 통하여 Ga³⁺이온의 산소 배위수는 4이며, 대부분의 Pb²⁺ 이온은 망목 형성제로 존재하며

비가교 산소의 양은 PbO의 함량이 증가함에 따라 감소한다고 주장하였다. 이러한 결과를 토대로 PbO와 Bi₂O₃는 모두 망목 형성제이며 그때의 배위수는 PbO는 PbO₃ 삼면체 또는 PbO₄ 피라미드의 형태, Bi₂O₃는 BiO₆ 팔면체로 형성되었음을 증명하였다.

본 연구에서 수행한 X-선 광전자 분광법의 결과는 Pb²⁺ 이온의 역할에 대해 앞의 Miyaji와 Sakka⁵⁾와 상반된 결과를 나타내었다. 즉, O_{1s} peak의 분석에 따르면 PbO-Ga₂O₃ 이성분계 유리는 모두 비가교 산소를 함유하고 있음이 확인되어 PbO는 망목 수식제의 역할도 수행하는 것으로 생각된다. 또한 PbO의 함량이 증가함에 따라 비가교 산소의 함량이 증가하여(Table 1), 이 또한 상기의 Raman 결과와 일치하지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과의 요인으로는 Miyaji와 Sakka⁵⁾의 Raman 흡수대에 대한 peak 분리 방법의 문제점을 들 수 있다. 즉 이들은 300~800 cm⁻¹에 이르는 매우 넓은 흡수대를 최소자승법을 이용하여 약 4개의 흡수대로 분리하였고, 분리된 각각의 peak를 유리 구조내의 특정 단위와 연관시켜 구조분석을 시도하였다. 이중 비가교 산소로부터 나타난 것으로 규정한 650 cm⁻¹ 흡수대는 강도가 비교적 미약하여 전체 peak의 강도에 미치는 영향이 매우 적다. 따라서 강도 계산의 오차가 발생하여도 전체 peak 분리 계산 과정에 큰 영향을 나타내지 않아 오차 발생 여부의 식별이 용이하지 않다. 따라서 peak 분리 계산에 의해 나타나는 650 cm⁻¹ 흡수대의 절대적 강도를 실제 구조 해석의 정량적인 증거로 이용하는 데는 무리가 따르게 된다.

반면 본 연구의 XPS O_{1s} peak은 단지 가교 산소와 비가교 산소의 두개 peak로 이루어져 있어 정량 분석을 위한 peak 분리 과정이 훨씬 간단하며 따라서 오차가 발생할 여지가 적다. 또한 계산에 필요한 초기 입력치를 약간 바꾸어도 같은 결과가 나타나는 것으로 보아 Table 1의 비가교 산소의 양은 오차범위 ±3% 내에서 매우 정확한 결과로 생각할 수 있다. 또한 기존의 여러 연구 결과를 토대로 볼 때 유리 구조내에 존재하는 비가교 산소의 양을 가장 정확하게 측정할 수 있는 분석법이 바로 본 연구에서 사용한 X-선 광전자 분석법임을 알 수 있다¹⁰⁻¹⁴⁾. 따라서 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계에서 PbO는 문헌 [5]에서 밝힌 바와는 달리 망목 형성제로 뿐만 아니라 망목 수식제로도 작용하며 이러한 현상은 전술한 PbO-SiO₂계^{8,9,19)}에서도 이미 밝혀진 바 있다. 아울러 PbO 자체로는 유리를 형성하지 못하므로 망목 형성제로 분류하는 것보다 중간제(intermediate)의 역할을 수행하여 GaO₄⁻로 이루어진 망목 구조를 보충하는 것으로 설명

합이 가장 바람직하다.

한편 GaO₄⁻ 사면체는 SiO₄ 사면체와는 달리 전기 중성도가 충족되지 않고 -1가의 전하를 가지고 있다. 또한 Ga₂O₃ 조성으로부터 GaO₄⁻ 사면체를 형성하기 위하여는 다른 조성으로부터 1개의 사면체당 1/2개의 산소를 얻어야 함을 알 수 있다. 이러한 조건을 충족시키기 위해서는 두개의 GaO₄⁻ 사면체당 1개의 Pb²⁺이온이 전하 보상제로 작용해야 한다^{7,21)}. 이러한 현상은 CaO-Al₂O₃계 유리에서도 나타나는 현상²²⁾으로 결과적으로 PbO는 앞서 설명한 대로 중간체와 망목 수식제로 뿐만 아니라 전하 보상제로도 사용되고 있음을 알 수 있다.

Bi₂O₃의 경우는 Miyaji와 Sakka³⁾의 연구를 제외하고는 유리 구조내에서의 역할에 대해 잘 알려져 있지 않다. 그러나 본 연구에 의하면 Fig. 3에 나타난 바와 같이 Bi₂O₃가 첨가된 경우 비가교 산소의 양이 현저하게 줄어들음을 알 수 있다. 이러한 현상은 alkali silicate에 Al₂O₃가 첨가되었을 때 나타나는 현상과 일치하며²³⁾, Bi₂O₃가 Al₂O₃와 같이 중간체로 작용하는 때문으로 생각된다. 문헌 [5]에서도 α-Bi₂O₃의 결정 구조로부터 유추하여 BiO₆ 팔면체의 형성을 제시하였고 이 역시 Al₂O₃가 일반적으로 AlO₆ 팔면체를 형성하는 현상과 일치한다. 단, 문헌 [5]에서는 상기와 같은 이유로 Bi₂O₃를 망목 형성제로 분류하였으나, Bi₂O₃ 자체로는 유리 형성이 불가능하고 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계에서 다량의 Bi₂O₃가 첨가되면 유리 형성 능력이 오히려 감소하는 것으로 보이²⁴⁾ 중간체로 분류함이 더 바람직하다.

이상과 같은 구조 모델을 설정하면 Table 1의 비가교 산소의 양을 이용하여 유리 구조내 PbO의 역할에 대한 정량적 계산을 시도할 수 있다. 예를들어 0.75PbO-0.25Ga₂O₃의 경우 두개의 GaO₄⁻ 사면체당 1개의 PbO가 전하 보상제로 소요되므로 전체 0.75 몰분율의 PbO 중 0.25가 전하 보상제로 사용되는 것으로 생각된다. 나머지 0.50 몰분율의 PbO가 모두 비가교 산소를 형성하는 망목 수식제로 작용한다면 비가교 산소의 양은 다음식을 사용하면

$$\text{비가교 산소의 양(\%)} = \frac{[\text{PbO}] - [\text{Ga}_2\text{O}_3] \times 2}{[\text{PbO}] + [\text{Ga}_2\text{O}_3] \times 3} \times 100$$

약 67%가 되어야 함을 알 수 있다. 그러나 실제로 측정된 비가교 산소의 양은 50%에 불과하다. 따라서 나머지 0.5 몰분율의 PbO 중 0.375 몰분율에 해당하는 PbO만이 망목 수식제로 작용하고 나머지 0.125 몰분율의 PbO가 PbO₄ 등의 형태로 중간체로 작용함을 알 수 있다. 아울러

PbO의 함량이 0.75에서 0.80으로 증가하여도 비가교 산소의 양이 거의 변화하지 않은 이유는(Table 1) 이때 증가된 PbO가 모두 중간체로 작용하기 때문으로 생각되며 이는 기존의 PbO-SiO₂계 유리의 결과와도 일치한다^{8,9,19,20)}.

5. 결 론

X-선 광전자 분광법을 이용하여 PbO-Ga₂O₃ 이성분계 유리의 O_{1s} peak을 조사한 결과 각각 가교 산소와 비가교 산소의 존재로 인한 두개의 peak이 존재함이 확인되었다. 또한 비가교 산소의 양은 PbO의 몰분율이 0.7에서 0.75로 변화함에 따라 40.7%에서 51.1%로 증가하였고 이후 50.8%로 거의 비슷한 수준을 유지하였다. 이러한 비가교 산소의 존재로 인해 PbO가 망목 수식제로 작용하는 것을 알 수 있다.

PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃의 삼성분계 유리의 경우 Bi₂O₃가 첨가됨에 따라 이성분계에서 나타난 비가교 산소의 peak이 급격히 감소하였고, 반가폭이 줄어드는 현상이 발견되었다. 이로부터 Bi₂O₃가 BiO₆ 팔면체의 형태로 존재하여 중간체의 역할을 하는 것으로 생각된다. Ga₂O₃는 GaO₄⁻의 사면체 형태를 띠고 있으며 망목 형성제로 작용할 가능성이 매우 높은것으로 판단된다.

이상의 실험 결과로 볼 때 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리에서 PbO는 기존의 연구 결과와는 달리 중간체(또는 망목 형성제)와 전하 보상제로만 작용하는 것이 아니고 망목 수식제로도 작용함을 알 수 있다. 아울러 Bi₂O₃는 중간체, Ga₂O₃는 망목 형성제로 분류함이 바람직하다.

감사의 글

본 연구는 1992년 교육부 학술연구 조성비(신소재 분야)의 지원으로 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. W.H. Dumbaugh, "Lead Bismuthate Glasses," *Phys Chem. Glasses*, **19**(6), 121-125 (1978).
2. W.H. Dumbaugh, "Heavy Metal Oxide Glasses Containing Bi₂O₃," *Phys. Chem. Glasses*, **27**(3), 119-123 (1986).
3. 김준곤, 허 중, 김유섬, "PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 적외선 투과 유리의 제조 및 특성," *한국요업학회지*, **30**(9), 709-716 (1993).
4. W.H. Dumbaugh and J.C. Lapp, "Heavy Metal Oxide Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2315-26 (1992).
5. F. Miyaji and S. Sakka, "Structure of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃

- Glasses," *J Non-Cryst Solids*, **134**, 77-85 (1991).
6. F. Miyaji, K. Tadanaga, T. Toko and S. Sakka, "Coordination of Ga^{3+} Ions in $PbO-Ga_2O_3$ Glasses as Determined by ^{71}Ga NMR," *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 268-270 (1992).
 7. J.M. Jewell and J.A. Ruller, "A Structural Model for $PbO-Ga_2O_3-SiO_2$ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **152**, 179-187 (1993).
 8. R. Dupree, N. Ford and D. Holland, "An Examination of the ^{29}Si Environment in the $PbO-SiO_2$ System by Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance; Part 1. Glass," *Phys Chem. Glasses*, **28**, 78-84 (1987).
 9. H. Hagiwara, R. Oyamada, T. Kurosawa and T. Yagihashi, "Infrared Absorption and Dielectric Properties of Glassy Powder of $PbO-SiO_2$ Binary System," *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, **37**, 193-199 (1969).
 10. R. Bruckner, H.-U. Chun, H. Gorezki and M. Sammet, "XPS Measurements and Structural Aspects of Silicate and Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 49-60 (1980).
 11. R. Gresch, W. Muller-Warmuth and H. Dutz, "X-ray Photoelectron Spectroscopy of Sodium Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **34**, 127-136 (1979).
 12. R.M. Almeida, J. Lau and J.D. Mackenzie, "X-ray Photoemission Study of Fluorozirconate Glasses and Related Crystals," *J. Non-Cryst. Solids*, **69**, 161-165 (1984).
 13. J. Heo, J.S. Sanghera and J.D. Mackenzie, "A Structural Investigation of $As_2S_3-Tl_2S$ Glasses by XPS," *J Non-Cryst. Solids*, **101**, 23-30 (1988).
 14. H. Nasu, J. Heo and J.D. Mackenzie, "XPS Study of Non-bridging Oxygens in Na_2O-SiO_2 Gels," *J. Non-Cryst. Solids*, **99**, 140-150 (1988).
 15. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bonds," 3rd ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1960).
 16. K. Fukumi and S. Sakka, "Raman Spectra of Binary Alkali and Alkaline Earth Gallate Crystals and Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **29**, 1-8 (1988).
 17. J.E. Shelby, C.M. Shaw, S.M. Minton and C.E. Lord, "Yttrium Gallosilicate Glasses," *Phys Chem. Glasses*, **31**, 49-53 (1990).
 18. M. Leventhal and P.J. Bray, "Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Compounds and Glasses in the Systems $PbO-B_2O_3$ and $PbO-SiO_2$," *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 113-125 (1965).
 19. B.M.J. Smets and T.P.A. Lommen, "The Structure of Glasses and Crystalline Compounds in the System $PbO-SiO_2$ Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy," *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 423-430 (1982).
 20. K.V. Damodaran, B.G. Rao and K.J. Rao, "A Molecular Dynamics Study of a $PbO-SiO_2$ Glass and Melt," *Phys Chem. Glasses*, **31**, 212-216 (1990).
 21. J.A. Ruller and J.M. Jewell, "Raman and Infrared Spectra of Lead Gallosilicate Glasses," submitted to *J. Non-Cryst. Solids* (1993).
 22. P.L. Hugby, R.J. Ginther, I.D. Aggarwal and E.J. Friebele, "Glass Formation and Thermal Properties of Low-Silica Calcium Aluminate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **126**, 209-215 (1990).
 23. B.M.J. Smets and T.P.A. Lommen, "The Incorporation of Aluminum Oxide and Boron Oxide in Sodium Silicate Glasses, Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy," *Phys. Chem. Glasses*, **22**, 158-162 (1981).