

## Ge-Se-Te 계 칼코지나이드 유리의 결정 생성 현상 및 특성

이용우 · 허 종

포항공과대학교 재료금속공학과 비정질무기재료 연구실  
(1994년 9월 15일 접수)

### Properties and Crystallization Characteristics of Ge-Se-Te Glasses

Yong Woo Lee and Jong Heo

Non-Crystalline Materials Laboratory, Department of Materials Science and Engineering,  
Pohang University of Science and Technology (POSTECH)  
(Received September 15, 1994)

#### 요 약

파장 8~12  $\mu\text{m}$  영역에서 칼코지나이드(chalcogenide) 유리의 적외선 투과도에 미치는 Te의 영향을 분석하기 위해 Ge-Se계의 Se를 Te으로 점진적으로 치환한  $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ ( $X=0\sim 50$  at.%) 유리를 제조하고 이의 광특성을 분석하였다. Te의 치환에 따라 장파장 영역에서의 흡수 계수는 점차 감소하는 경향을 나타내어 유리의 적외선 투과도가 향상됨을 알 수 있었다. 결정화 유리의 결정상 분석 결과, Te은 Ge-Se계 이성분계 유리내에 존재하는 Se-Se 결합을 Se-Te 또는 Te-Te 결합으로 치환하여 결과적으로 전체 망목 구조의 공유 결합성이 감소되었고 이로 인해 Te의 함량 증가에 따라 유리의 결정화 경향이 증가하였다. 동시에 망목 구조의 약화로 인해 유리 전이 온도, 결정화 온도 및 유리의 결정화 안정성 인자는 Te 함량의 증가에 따라 감소하였다.

#### ABSTRACT

Chalcogenide glasses with compositions of  $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ ( $X=0\sim 50$  at.%) were prepared in order to investigate the effects of Te substitution on the transmission characteristics of Ge-Se glasses in the 8~12  $\mu\text{m}$  wavelength region. Absorption coefficients were observed to decrease with Te addition, indicating the improved transmission capabilities of Ge-Se-Te glasses as compared to binary Ge-Se glasses. XRD analysis of crystallized glasses suggested the formation of weaker Se-Te and/or Te-Te bonds with addition of Te substituting for Se in stronger Se-Se bonds. Incorporation of Te in excess of 20 at% resulted in the formation of hexagonal Te phases when crystallized. It is speculated that the presence of Te-Te bonds with highly metallic bond character resulted in the enhanced crystallization tendencies of glasses. Formation of Te-rich chains through gradual replacement of Se-Se with Se-Te and/or Te-Te bonds was further supported by decreases in glass transition and crystallization temperatures.

**Key words:** Chalcogenide glasses, Infrared-transmitting, Crystallization, Structure, Properties

#### 1. 서 론

실리카로 대변되는 전통적인 산화물 유리는 Si, 산소등 비교적 가벼운 원소로 이루어져 있으며 재료를 이루는 결합이 강하여 단파장 영역에서 공명 현상(resonance)이 나타나며 이 때문에 파장 3  $\mu\text{m}$  이상의 적외선을 강하게 흡수한다<sup>1)</sup>. 따라서 적외선 레이저 발진 소자, 적외선 광섬유 센서, CO<sub>2</sub> 레이저 광 전달등 적외선의 투과가 필요한 응용 분야의 재료로는 부적합하다. 적외선을 효

율적으로 투과시키기 위해서는 적외선 흡수단(IR-transmission edge)이 실리카에 비해 장파장에 위치한 재료가 필요하며, 이를 위해 Si이나 산소에 비해 질량이 큰 원소로 구성된 재료의 합성이 요구된다. 1970년대 이후 중금속 산화물 유리<sup>2,3)</sup>, 후르오르화물 유리<sup>4)</sup> 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 이들 유리의 적외선 흡수단이 6~7  $\mu\text{m}$  파장대에 위치하고 있으며 따라서 8~12  $\mu\text{m}$  대 중적외선 영역의 응용에는 부적합한 단점이 있다.

칼코지나이드(chalcogenide) 유리는 S, Se, Te 등의 원소를 하나 이상 포함하며 이러한 원소들이 Ge, As, Sb 등과 결합하여 생성된 유리를 말한다. 이들 유리는 장파장(8~12  $\mu\text{m}$ )의 적외선에 대한 투과도가 높으며 화학적으로 안정하여<sup>5)</sup> 중적외선 영역의 광투과성을 이용한 응용에 적합한 물질로 평가된다. 한편 칼코지나이드 유리는 투과 가능 영역은 넓으나, 의료 수술용 CO<sub>2</sub> 레이저 광(파장 10.6  $\mu\text{m}$ )에 대한 흡수도는 약 3 dB/m로 실용화 가능치인 1 dB/m에 비해 높은 단점이 있다<sup>6)</sup>. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Se 중의 일부를 질량이 큰 Te, I 또는 Br 등으로 치환하여 적외선 흡수단을 장파장 쪽으로 이동시킴으로써 투과 손실을 낮추려는 시도가 진행되고 있다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는 칼코지나이드 유리중 Ge-Se계 유리를 기본으로 Se의 일부를 Te으로 점진적으로 치환한 유리를 제조하였다. 이러한 Ge-Se-Te계 유리의 물리 화학적 특성을 분석하고 특히 Te의 치환에 따른 중적외선 영역의 광투과도 향상 가능성을 규명함을 목적으로 하였다. 또한 Te의 첨가에 따른 결정화 경향의 변화를 조사하고 결정상의 XRD 분석을 통하여 유리 구조의 변화를 유추하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 유리 제조 및 밀도

측정 유리의 조성은 유리 형성이 쉽고 다량의 Te 첨가를 통한 광학적 특성 변화의 규명이 용이한 Ge<sub>10</sub>Se<sub>90</sub> (at.%)를 기본으로 선택하였다. 여기에 Se을 Te으로 10 at.% 간격으로 50 at.%까지 치환한 Ge<sub>10</sub>Se<sub>90-x</sub>Te<sub>x</sub>(X=0~50 at.%) 조성의 유리를 제조하여 Te 함량 증가에 따른 제반 특성의 변화를 조사하였다.

출발 시료로는 순도 99.999% 이상의 Se shot(Johnson Matthey, U.S.A)과 zone-refined ingot을 분쇄한 Ge(Advanced Technologies Inc., U.S.A)과 Te(Advanced Technologies Inc., U.S.A)분말을 사용하였다. 칭량은 출발 원료와 산소와의 반응으로 인한 표면 산화물의 형성을 최소화하기 위해 산소의 함량이 1 ppm 이하로 조절된 Ar 분위기의 glove box 내에서 행하였고 이를 도가니로 사용될 실리카 튜브에 장입하였다. 칭량 후 튜브를 glove box 외부로 반출하여 튜브내의 Ar을 제거하고 진공상태(약 10<sup>-4</sup> torr)를 유지하면서 torch를 사용하여 밀봉하였다. 이를 관상로(tube furnace)를 이용하여 분당 5°C의 승온 속도로 550°C 까지 가열한 후 3시간 동안 유지하고, 다시 분당 1°C로 950°C 까지 가열하였다. 950°C에서 출발

물질간의 혼합 및 반응을 촉진시키기 위하여 약 24시간 동안 교반(rocking)한 후 용융물이 함유되어 있는 실리카 튜브를 교반로에서 꺼내 공기중 또는 물속에서 냉각하였다. 이후 유리 전이 온도 부근에서 3~4시간 담금을 통해 직경 1 cm 길이 6 cm 크기의 유리를 제조하였다. X-선 회절 실험의 결과 Te의 함량이 50 at.%로 증가할 때까지는 유리상태 특유의 diffuse 형태를 나타내어 제조한 시편이 비정질 상태로 존재함을 확인하였다.

유리의 겉보기 밀도는 상온에서 물을 매개체로 하여 Archimedeian 방식에 의해 측정하였다. 측정치의 재현성 확립을 위해 동일 조성에서 서로 다른 3개의 시편을 사용하여 측정하였고 이의 평균값을 해당 조성의 겉보기 밀도로 하였다.

### 2.2. 열특성

유리 전이 온도(T<sub>g</sub>) 및 결정화 온도(T<sub>x</sub>)는 분말 형태의 시료를 Al pan에 밀봉하여 Perkin-Elmer Differential Scanning Calorimeter(DSC-7)를 이용하여 승온 속도 분당 10°C로 50~400°C의 온도 범위에서 측정하였다. 열팽창 계수는 Gerateban 413 model의 열팽창 측정기(Thermal dilatometric analyzer)를 사용하여 길이 약 7 mm의 시편을 분당 5°C로 T<sub>g</sub>까지 가열하면서 온도에 따른 시편 길이의 변화량을 측정하였다.

### 2.3. 적외선 및 가시 광선 투과도

적외선 영역에서의 투과도는 두께 4~5 mm, 직경 10 mm의 유리 시편을 0.05  $\mu\text{m}$  크기의 알루미늄 분말로 마무리 연마한 후 Bomem FTIR 102S를 이용하여 파장 범위 2.5~33  $\mu\text{m}$ 에 걸쳐 측정하였다. 단파장 영역에서의 투과도는 두께 1 mm, 직경 10 mm의 시편을 같은 방법으로 연마하여 0.2~2  $\mu\text{m}$  파장 영역에서 Perkin-Elmer Lambda 19 UV/VIS/NIR 분광기를 이용하여 측정하였다.

### 2.4. 전기 전도도

전기 전도도는 DC 2단자법을 이용하여 전원으로부터 가해진 전류가 시편을 통과할 때 발생하는 전압 강하를 측정하는 방법으로 온도 범위 50~120°C 사이에서 5°C 간격으로 측정하였다. 각 온도에서의 평형 상태 유지를 위해 측정하고자 하는 온도로 승온 후 매 1분마다 온도를 측정하여 마지막 10회 온도 측정치의 표준 편차가 1°C 이하일 때 전기 전도도를 측정하였다.

### 2.5. 굴절률

두께 1 mm, 직경 10 mm의 시편을 1  $\mu\text{m}$  알루미늄

분말을 이용하여 최종 연마한 후 Niic Ellipsometer Model EL-101을 이용하여 입사각 70°, 파장 632.8 nm에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 밀도 및 몰부피

유리의 밀도는 Te이 첨가되지 않은  $Ge_{10}Se_{90}$  유리의 경우  $4.34 \text{ g/cm}^3$ 를 나타내었고 Te 첨가에 따라 점차 증가하여  $Ge_{10}Se_{40}Te_{50}$  조성의 경우  $5.19 \text{ g/cm}^3$ 으로 증가하였다(Fig. 1). 이는 분자량이 적은 Se(78.96)을 분자량이 큰 Te(127.60)으로 치환하였기 때문에 발생한 것으로 해석된다. 한편 몰 부피( $V_m$ )는  $V_m = W_m/D_a$ 의 식을 이용하여 계산하였고 여기서  $W_m$ 은 몰무게(g/mole),  $D_a$ 는 겉보기 밀도( $\text{g/cm}^3$ )를 의미한다. 몰부피의 경우 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Te이 첨가되지 않았을 경우  $18.0 \text{ cm}^3/\text{mole}$ 에서 50% Te 첨가시  $19.9 \text{ cm}^3/\text{mole}$ 까지 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 밀도의 증가는 충진도의 증가로 인한 경우가 많아 동시에 몰부피의 감소를 수반하나 본 Ge-Se-Te 유리의 경우 Se과 Te 사이의 분자량 차이가 매우 커서 충진도의 감소에도 불구하고 밀도의 증가가 나타난 것으로 생각된다.

#### 3.2. 열특성

유리 전이 온도( $T_g$ )는 Te 첨가에 따라 Fig. 2에 나타난 바와 같이  $109^\circ\text{C}$ 로부터  $94^\circ\text{C}$ 까지 감소하였다. 한편 결정화 온도는 Te=0, 10 at.%의 조성에서는  $400^\circ\text{C}$  이하에서는 발견되지 않았다. Te 20% 조성의 유리는  $265^\circ\text{C}$ 에

서 결정화에 의한 발열 피크가 나타났으며 이후 결정화 온도는 Te의 첨가에 따라 계속 감소하였다. 또한 Te 50%의 조성에서는 1차 결정화 외에  $365^\circ\text{C}$ 에서 두번째의 결정화 현상이 발생하였다(Fig. 3).

한편  $(T_x - T_g)/T_g$ 로 표현되는 결정화에 대한 유리의 안정성 인자(glass stability factors)는 Table 1에서 볼 수 있듯이 Te이 20% 첨가되었을 경우, 1.548로부터 Te 50%의 경우 0.723으로 감소하였다. 안정성 인자는 유리의 결정화 경향이 낮을 수록 크게 나타나는데 본 유리계의 경우 Te의 함량 증가에 따라 결정화 경향이 커짐을 뜻하는 것으로 해석된다. 열팽창 계수는  $Ge_{10}Se_{90}$  이성분계의 경우  $6.41 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 에서 Te이 50% 첨가되었을 경우  $29.82 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 까지 증가하였다(Table 1).

#### 3.3. 적외선 및 가시 광선/근적외선 투과도

##### 3.3.1 적외선 투과도

Fig. 4는 파수(wavenumber)  $4000 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$  영역내  $Ge_{10}Se_{90}$  유리의 적외선 투과도를 나타낸 그림이다. 적외선 투과 한계 파장(IR transmission cutoff)을 최초 투과도의 50%가 감소되는 파장으로 설정하면 상기 유리의 경우 한계 파장은 약  $16.2 \mu\text{m}$ 임을 알 수 있으며 이는 여러 문헌에서 나타난 Ge-Se계 유리의 투과도와 일치한다<sup>8-10</sup>. 또한  $2250 \text{ cm}^{-1}$ 와  $850 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 작은 흡수대는 각각 Se-H와 Ge-O의 진동에 의한 흡수로써 유리내에 미량의 수소와 산소 불순물이 존재함을 의미한다.

조성에 따른 투과도의 변화를 알아보기 위하여 Beer의

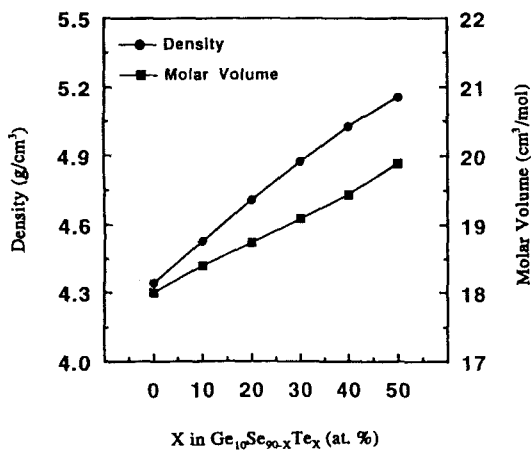


Fig. 1. Densities and molar volumes of glasses in the Ge-Se-Te system.

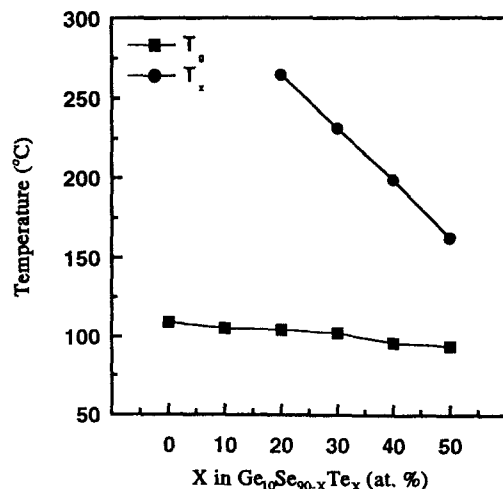


Fig. 2. Glass transition( $T_g$ ) and crystallization( $T_x$ ) temperatures of glasses in the Ge-Se-Te system.

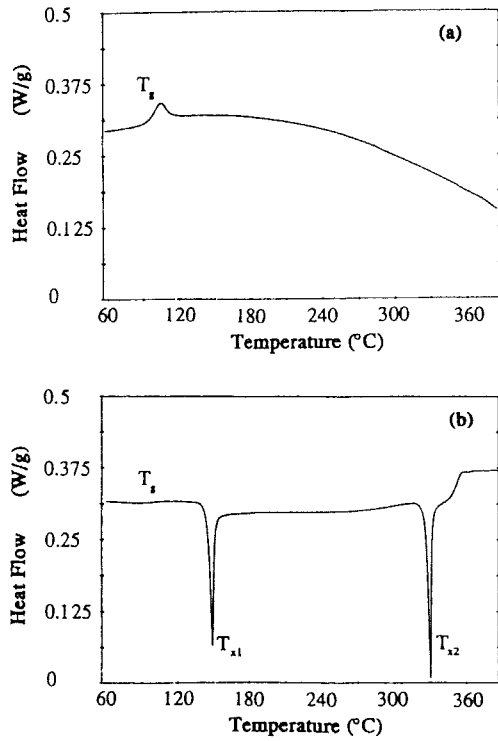


Fig. 3. DSC thermograms of (a)  $Ge_{10}Se_{80}Te_{10}$  and (b)  $Ge_{10}Se_{40}Te_{50}$  glasses.

법칙  $I_t = I_0 \exp(-\alpha t)$ 를 이용하여 파장에 따른 흡수 계수의 변화를 계산하였다(Fig. 5). 여기서  $I_0$ ,  $I_t$ 는 각각 광원 및 투과광의 강도,  $\alpha$ 는 흡수 계수 그리고  $t$ 는 시료의 두께를 나타낸다. 계산시 Rayleigh 산란과 표면 반사의 영향을 제거하기 위해 측정 시편이 나타내는 최대 적외선 투과도를  $I_t$  값으로 선정하여 흡수 계수  $\alpha$ 를 계산하였다. 따라서 절대적인 흡수 계수를 의미하지는 않으나 특정 파장 영역에서 조성의 변화에 따른 상대적인 흡수 계수의 변화는 비교가 가능하다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 Te의

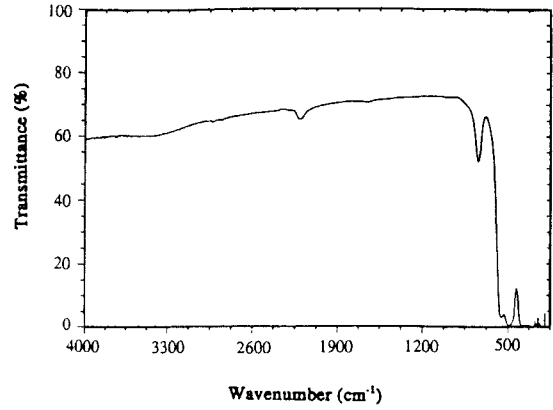


Fig. 4. Infrared spectrum of  $Ge_{10}Se_{90}$  glass with thickness of 5.41 mm.

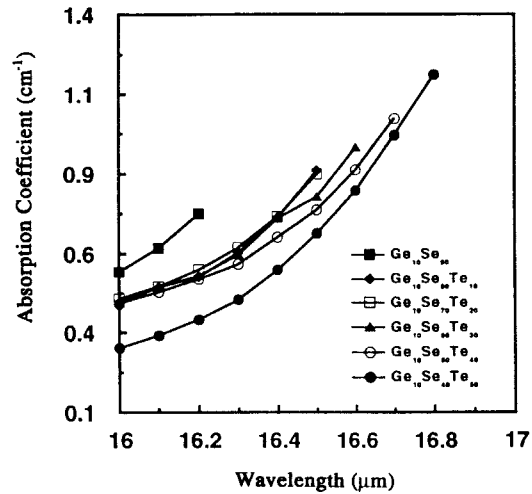


Fig. 5. Absorption coefficients of Ge-Se-Te glasses in the vicinity of infrared absorption edge.

함량이 증가함에 따라 8~16  $\mu m$  파장에서의 흡수 계수가 감소하는 현상이 발견되었고 이로부터 Te의 첨가가 장

Table 1. Thermal Properties of Glass in the Ge-Se-Te System: [ $Ge_{10}Se_{90-X}Te_X$ ( $X=0-50$  at.%)]

Composition X(at.%)	Temperature			Stability factor ( $T_{x1} - T_g$ )/ $T_g$	Thermal expansion coeff. ( $\times 10^{-6}$ °C)
	$T_g$ (°C)	$T_{x1}$ (°C)	$T_{x2}$ (°C)		
0.0	109	—	—	—	6.41
10.0	105	—	—	—	16.89
20.0	104	265	—	1.548	20.12
30.0	102	231	—	1.265	21.08
40.0	96	198	—	1.063	22.56
50.0	94	162	365	0.723	29.82

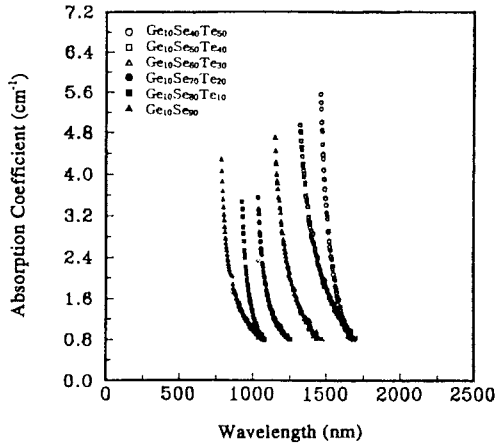


Fig. 6. VIS/NIR absorptions of Ge-Se-Te glasses.

파장 영역에서의 적외선 투과도를 증진시킴을 알 수 있다. 이는 Ge-Se-Te계 유리내에서 Ge-Te, Se-Te 및 Te-Te 결합의 생성으로 인해 적외선 투과도를 좌우하는 강한 Ge-Se 결합의 수가 감소하였고 따라서 475 cm<sup>-1</sup>에 위치한 Ge-Se 결합<sup>10)</sup>의 공명 현상(intrinsic two-phonon process)이 약해졌기 때문으로 생각된다. 이러한 공명 현상의 약화는 8~16 μm 파장대에 나타나는 multiphonon 흡수 tail의 강도를 감소시키며 이의 결과로 Fig. 5에 나타난 바와 같은 흡수 계수의 감소가 초래된다.

### 3.3.2 가시광선/근적외선 투과도

단파장 영역에서 전자 천이에 의한 흡수 현상을 조사한 결과 전체적으로 0.8 μm 이하의 파장대에서 흡수 계수가 급격히 증가하였고, Te 첨가에 따라 근적외선 흡수단은 장파장 영역으로 이동함을 발견하였다(Fig. 6). Te 함량 증가에 따른 이러한 흡수단의 이동 현상은 광학 밴드갭(optical band gap)이 감소함을 의미하며 이는 Te의 금속적 특성(metallic character)에 의한 현상으로 해석된다. 측정된 투과도로부터 계산한 흡수 계수를 이용하여 다음 식을 통해 광학 밴드갭의 계산이 가능하다.

$$\alpha = A(h\nu - E_g^{opt})^2/h\nu \quad (1)$$

여기서 A는 상수, E<sub>g</sub><sup>opt</sup>는 광학 밴드갭, ν는 빛의 주파수, h는 Planck 상수를 의미한다. 따라서 (ahν)<sup>1/2</sup>와 hν의 그림에서 (ahν)<sup>1/2</sup>의 직선 부분과 hν 축상의 교점은 E<sub>g</sub><sup>opt</sup>를 나타내며 이로부터 광학 밴드갭을 구할 수 있다<sup>11, 13)</sup>. Fig. 7에 나타난 바와 같이 밴드갭은 Te를 첨가하지 않았을 경우의 1.57 eV에서 Te 50%를 첨가했을 경우 0.82 eV로 감소하였고 이는 Fig. 6의 흡수 계수 변화 현상과 일치한다.

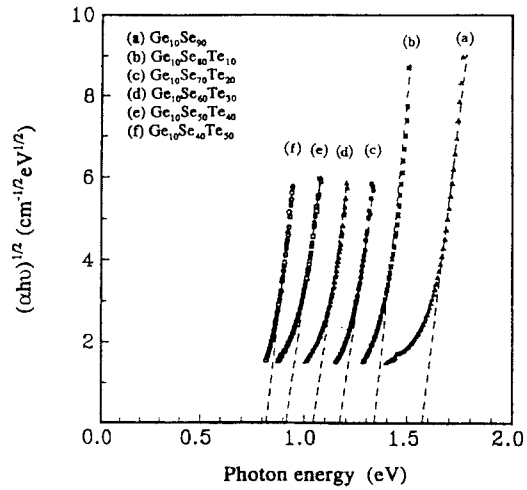


Fig. 7. Effect of Te addition on the optical band gap of Ge-Se-Te glasses.

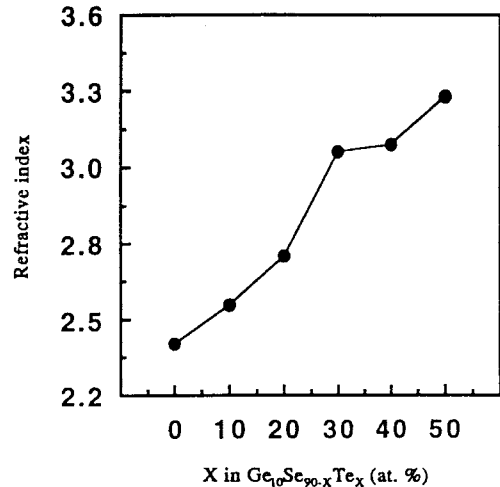


Fig. 8. Refractive indices of Ge<sub>10</sub>Se<sub>90-x</sub>Te<sub>x</sub> glasses at 632.8 nm.

### 3.4. 전기 전도도

50°C에서 Ge<sub>10</sub>Se<sub>70</sub>Te<sub>20</sub> 조성의 유리는 10<sup>-96</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>의 전기 전도도를 나타내었고 Te이 50%까지 증가된 유리에서는 10<sup>-59</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>까지 증가하였다. Te이 20% 미만 첨가된 유리는 저항이 측정 기기의 한계를 초과하여 측정이 불가능하였다. Te 첨가에 따른 전도도의 증가는 유리내 밴드갭의 감소를 의미하여 이는 광학 밴드갭의 감소와 일치하는 경향을 나타내었다.

### 3.5. 굴절율

632.8 nm의 파장에서의 굴절율은 Te 첨가량이 증가함에 따라 2.39에서 3.38로 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 8). 이는 원자 반경이 큰 Te의 함량이 증가함에 따라 분극율(polarizability)이 증가하였기 때문으로 해석된다. 또한  $x=30$  경우 측정 굴절율은 일반적 선형 증가의 경우 예측치보다 높게 나타났으며 이는 본 실험의 최대 오차( $\pm 0.03$ )보다 큰 값으로 측정상의 오차에 기인했을 가능성은 매우 낮다. 그러나 열특성 등에서는 같은 조성에서도 이와 같은 이상 현상이 발견되지 않아 추후 이에 대한 정확한 원인 분석이 필요하다.

#### 4. 결정상 분석을 통한 구조 변화 해석

##### 4.1. 결정화 유리의 X선 회절 분석 결과

유리의 열특성 조사 결과 Te의 함량이 20 at.% 미만일 경우 400°C 까지 결정화 현상이 발견되지 않았으나 이후 20 at.% 이상의 조성에서는 점차 뚜렷해짐을 알 수 있다(Fig. 2). 이로부터 Te의 함량이 증가함에 따라 결정화에 대한 유리의 안정성이 저하됨을 알 수 있으며 이러한 결정화 경향의 증가 요인을 분석하기 위해 각 단계에서 발생하는 결정상을 분석하고 이로부터 유리의 분자 구조를 유추하였다. 전 조성의 유리에 대해 Table 1의 결정화 피크 온도보다 10°C 높은 온도에서 약 3시간 유지하여 결정화를 유도하였다.  $Ge_{10}Se_{40}Te_{50}$ 의 경우 2차 결정화시 새롭게 발생하는 결정상을 조사하기 위해 1차 결정화가 끝난 시료를 2차 결정화 온도보다 높은 375°C에서 다시 3시간 동안 열처리 하였다.

Fig. 9는 Te이 20 at.% 이상 첨가된 결정화 유리의 XRD 분석 결과이다. 먼저 Te이 20 at.% 첨가된 시편의 경우 결정화 현상이 미약하여 전체적으로는 유리상의 형태를 나타내고 있음을 알 수 있다(Fig. 9(a)). 그러나 Te의 함량이 30 at.%로 증가하였을 경우 Fig. 9(b)에 나타난 바와 같이 Te 결정상이 최초의 결정상으로 형성되었다. 이후 Te의 양이 50 at.%까지 계속 증가됨에 따라 hexagonal 형태로 생각되는 Te 결정상(JCPDS file과의 비교 결과)의 형성이 뚜렷하게 나타난다(Fig. 9(c), (d)). 한편 50 at.%의 Te를 함유한 시료를 2차 결정화 온도 이상인 375°C로 열처리 한 경우(Fig. 9(e)) 먼저  $GeSe_2$ 의 결정상이 발견되었고 아울러 미세한 양의  $GeTe$  결정상 석출이 확인되었다.

##### 4.2. 구조 변화 및 결정화 경향

Ge-Se계 유리의 구조는 IR<sup>14)</sup>, Raman<sup>15)</sup>, neutron scattering<sup>16)</sup> 등의 분석을 통해 비교적 상세히 밝혀져 있다.

예를 들면  $GeSe_2$  유리는 1개의 Ge에 4개의 Se이 결합되어 생성된  $GeSe_4$  사면체로 이루어져 있으며 Ge-Ge 결합은 거의 없는 것으로 발표되었다. 또한  $GeSe_4$  사면체를 이루는 4개의 Se이 각각 2개의 Ge에 연결되어 두개의 사면체를 연결하는 역할을 수행한다. 따라서 medium-range order에서는 차이가 있으나<sup>17)</sup> 유리의 구조를 이루는 최소 단위의 short-range order는 실리카 유리의 기본 구조와 유사함을 알 수 있다. 한편  $GeSe_3$ 의 조성과 같이 Se의 함량이  $GeSe_4$  사면체를 구성하는데 필요한 Se의 양(stoichiometric 조성)보다 많을 경우는  $Se_8$ 의 환형(ring) 및  $Se_n$  형태의 쇠상(chain-like)이 형성되며 일부 Se의 경우 두개의  $GeSe_4$  사면체 사이에 Se-Se의 짧은 chain을 형성한다<sup>15)</sup>.

$GeSe_3$ 의 조성을 지닌 유리에 소량의 Te이 첨가되는 경우 Te은 자체적으로 Te-Te의 결합을 형성하지 않고  $Se_8$ 의 환형 또는  $Se_n$ 의 쇠상내에 위치한 Se을 일부 치환하여 Se-Te의 결합을 형성한다<sup>18)</sup>. 이는 Se-Te의 결합력(40.6 kcal/bond)이 Se-Se 결합력(44.1 kcal/bond)과 Te-Te 결합력(33 kcal/bond)의 평균치보다 크므로 가능한 많은 수의 Se-Te 결합을 형성하려는 경향 때문인 것으로 밝혀진 바 있다<sup>18,19)</sup>. 한편  $Se_8$  및  $Se_n$ 을 형성하는 Se-Se 결합은 매우 강한 공유 결합성을 지니고 있으며 쇠상과 환형이 공존하고 있어 trigonal 또는 monoclinic 상의 Se 결정상 생성이 어려워 비정질 Se의 형태로 나타난다<sup>20)</sup>. 그러므로 Te의 함량이 20 at.% 이하인 경우 대부분의 Te이 환형 또는 쇠상의 Se에 일부 치환되어 있는 상태이므로 전체적으로 Se의 강한 공유결합에 큰 영향을 미치지 못해 결정화 경향의 증가를 기대할 수 없을 것으로 생각된다. 이는 본 연구의 DSC 분석 결과 Te이 20 at.% 미만일 경우 400°C 까지 가열하여도 특별한 결정화 피크가 나타나지 않았던 현상과 일치한다.

한편 Te이 20 at.% 이상 함유되면서 결정화 현상이 뚜렷하여지고(Table 1) 결정상 분석의 결과 hexagonal Te의 생성이(Fig. 9) 확인되었다. 이로 미루어 보아 다량의 Te이 함유되면서 Se-Te 결합 외에 Te-Te 결합만으로 이루어진 쇠상의 Te 형성을 예상할 수 있다. 이러한 Te-Te 결합은 금속 결합의 특성이 매우 강하며 열처리에 따라 Se에 비해 결정화가 비교적 용이하게 나타난다. 이는 순수한 비정질 상태의 Se은 통상적인 용융-냉각을 통해 제조가 가능하나 Te의 경우는 불가능한 실험 결과와 일치한다<sup>20)</sup>. 이후 Te 조성의 계속적인 증가는 유리내 Te-Te 결합의 수를 증가시켜 Te 쇠상의 양이 증가하며 이는 Fig. 9(b)~(e)에 나타난 바와 같이 hexagonal Te 결정상의 생성을 촉진시킬 것으로 생각된다.

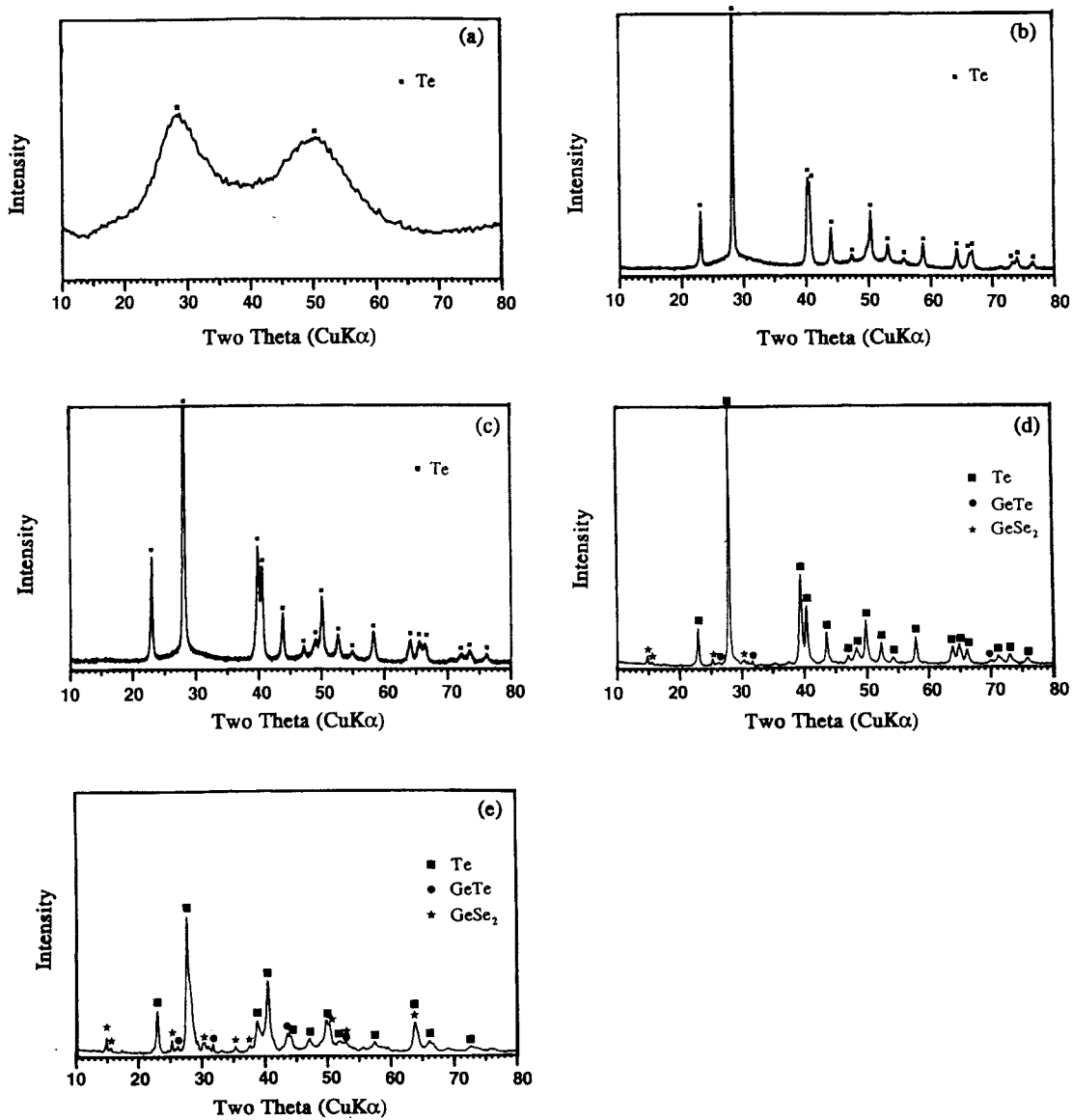


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of crystallized glasses with  $Ge_{10}Se_{90-x}Te_x$  compositions where (a)  $X=20$ , (b)  $X=30$ , (c)  $X=40$ , (d)  $X=50$ , crystallized at  $175^\circ C$  and (e)  $X=50$ , crystallized at  $375^\circ C$ .

Fig. 9(d)와 (e) 즉,  $Ge_{10}Se_{40}Te_{50}$  조성의 결정화 유리에서 나타나는 GeTe 결정상은 Te 함량의 증가에 따라  $GeSe_4$  사면체내 Se의 전체 또는 일부가 Te으로 치환된 결과로 해석되며 이로부터 유리내에 Ge-Te의 결합이 형성되어 있음을 유추할 수 있다. 한편 소량의  $GeSe_2$  결정 피크의 존재로 미루어 볼 때 아직도 다수의  $GeSe_4$  사면체가 잔존하여 유리의 망목 구조를 형성하고 있음이 증명되었다. 특히 2차 결정화 온도에서 열처리한 결정화

유리(Fig. 9(e))의 경우  $GeSe_2$ 의 결정화 현상이 더욱 현저하게 나타나 상기조성의 DSC 분석에서 발견된 2차 결정화 피크는  $GeSe_2$  상의 결정화로 인한 발열 반응임을 알 수 있다.

이상과 같은 결정화 유리의 XRD 분석을 통해 Te 첨가에 따른  $Ge_{10}Se_{90-x}Te_x$  유리의 구조 변화에 대한 해석이 가능하다. 첫째로 Te이 20 at.% 이하 첨가된 경우 유리 전체의 망목 구조는  $GeSe_4$  사면체로 구성되었고

Se<sub>8</sub>의 환형 및 쇄상의 Sen 등에 부분적으로 Te이 치환되어 있는 구조를 나타낸다. Te이 20~40 at.% 함유된 조성에서는 환형 또는 쇄상의 Se에 대한 Te의 치환이 진행되어 부분적으로 Te이 많은 쇄상이 형성되어 있어 열처리 후 결정상의 hexagonal Te으로 나타난 것으로 생각된다. 마지막으로 Te이 50 at.% 함유된 Ge<sub>10</sub>Se<sub>40</sub>Te<sub>50</sub> 조성은 대부분의 Se 환형 및 쇄상이 Te으로 치환되었고 부분적으로 GeSe<sub>4</sub> 사면체의 Se이 Te으로 치환되어 안정된 결정상 중의 하나인 rhombohedral GeTe 결정이 석출되었다. 그러나 이 경우 GeSe<sub>2</sub> 결정상도 동시에 석출되는 것으로 미루어 보아 유리의 기본 망목구조는 GeSe<sub>4</sub>의 사면체로 이루어져 있음을 알 수 있고 이는 기존의 구조 연구 문헌의 결과와 일치한다<sup>14)</sup>. 상기와 같은 구조의 변화 즉 결합력이 강한 Se-Se 결합이 보다 약한 Se-Te 또는 Te-Te 결합으로 치환되는 과정은 Te 첨가에 따른 유리 전이 온도와 결정화에 대한 유리의 안정성 인자의 감소 및 열팽창 계수의 증가(Table 1)로부터도 확인되었다.

## 5. 결 론

Ge<sub>10</sub>Se<sub>90-x</sub>Tex(X=0~50 at.%)의 유리는 파장 1~16 μm 대의 적외선에 대해 60% 이상의 투과도를 보였으며 특히 10 μm 이상의 장파장에 대해 기존의 산화물 유리에 비해 독특한 투과 특성을 나타내었다. 또한 8~12 μm 영역에서의 흡수 계수는 Te의 함량이 증가함에 따라 감소하여 상기 파장대에서의 투과도가 증가하였다. Te 첨가에 따라 유리 전이 온도는 109°C에서 94°C로, 가시광선 영역의 광학 밴드갭은 1.57 eV에서 0.82 eV로 각각 감소하였다. 한편 열팽창 계수, 전기 전도도 및 굴절율은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Ge<sub>10</sub>Se<sub>90</sub> 유리에 존재하는 Se<sub>8</sub>의 환형 및 Sen의 쇄상에 존재하는 Se-Se의 강한 결합이 Se-Te 또는 Te-Te의 비교적 약한 결합으로 치환되었기 때문이다. 또한 결정화 유리의 XRD 분석 결과 Te이 20 at.% 이상 첨가되면 Te-Te의 결합으로 이루어진 hexagonal Te 결정상이 발견되었고, 이러한 Te-Te 결합의 생성은 유리의 결정화를 용이하게 하는 요인으로 작용한다. 이는 Te 첨가에 따른 유리의 결정화에 대한 안정성 인자(glass stability factors)의 감소와 일치한다.

## 감사의 말씀

본 연구는 1994년 교육부 학술연구 조성비(신소재 분

야)의 지원으로 수행되었습니다.

## REFERENCES

1. J.B. MacChesney and D.J. DiGiovanni, "Materials Development of Optical Fiber," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (12), 3537-56 (1990).
2. 김춘곤, 허종, 김유성, "PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계 적외선 투과유리의 제조 및 특성," 한국요업학회지, **30**(9), 709-716 (1993).
3. 허종, "중금속 산화물 유리," 요업 재료의 과학과 기술, **8**(4), 407-418 (1993).
4. P. Klocek, and G.H. Sigel, Jr., "Infrared Fiber Optics," *SPIE Optical Engr. Press* (1989).
5. P.J. Webber and J.A. Savage, "Some Physical Properties of Ge-As-Se Infrared Optical Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 271-283 (1976).
6. J. Nishii, T. Yamashita and T. Yamagishi, "Chalcogenide Glass Fiber with a Core-cladding Structure," *Appl. Optics*, **28**, 5112-5127 (1989).
7. V. Trnovcova, T. Pazurova, T. Sramkova and D. Lezal, "Optimizing of Multicomponent Seleno-Telluride Glasses for Optical Fibers Applied to Power Transmission at 10.6 μm," *J. Non-Cryst. Solids*, **90**, 561-564 (1987).
8. J. Nishii, T. Yamashita and T. Yamagishi, "Oxide Impurity Absorptions in Ge-Se-Te Glass Fibers," *J. Mat. Sci.*, **24**, 4293-4297 (1989).
9. J.A. Savage, P.J. Webber and A.M. Pitt, "Infrared Optical Glasses for Applications in 8~12 μm Thermal Imaging Systems," *Appl. Optics*, **16**, 2398-2941 (1977).
10. J.A. Savage, P.J. Webber and A.M. Pitt, "An Assessment of Ge-Sb-Se Glasses as 8 to 12 μm Infra-red Optical Materials," *J. Mat. Sci.*, **13**, 859-864 (1978).
11. C.A. Hogarth and M.Y. Nadeem, "The Optical Absorption Edge in Amorphous Thin Films of Germania and of Germania with Barium Oxide," *Phys. Stat. Sol.*, (**a**) **68**, K181 (1981).
12. P. Klocek and L. Colombo, "Index of Refraction, Dispersion, Bandgap and Light Scattering in GeSe and GeSbSe Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **93**, 1-16 (1987).
13. S.K.J. Alani, C.A. Hogarth, R.A. Elmawany, "A Study of Optical Absorption in Tellurite and Tungsten-Tellurite Glasses," *J. Mat. Sci.*, **20**, 661-667 (1985).
14. G.J. Ball and J.M. Chamberlain, "Infrared Structural Studies of Ge<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **29**, 239-248 (1978).
15. P. Tronc, M. Bensoussan, A. Brenac and C. Sebenne, "Optical-absorption Edge and Raman Scattering in Ge<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Glasses," *Phys. Rev.*, **B8**, 5947-5956 (1973).
16. R.J. Nemanich, F.L. Galeener, J.C. Mikkelsen Jr., G.A.



- N. Connell, G. Etherington, A.C. Wright and R.N. Sinclair, "Configurations of a Chemically Ordered Continuous Random Network to Describe the Structure of GeSe<sub>2</sub> Glass," *Physica*, **117B & 118B**, 959-961 (1983).
17. K. Murase, T. Fukunaga, Y. Tanaka, K. Yakashiji and I. Yunoki, "Investigation of Large Molecular Fragments in Glassy Ge<sub>1-x</sub>(Se or S)<sub>x</sub>," *Physica*, **117B & 118B**, 962-964 (1983).
18. J. Schottmiller, M. Tabak, G. Lucovsky and A. Ward, "The Effects of Valency on Transport Properties in Vitreous Binary Alloys of Selenium," *J. Non-Cryst. Solids*, **4**, 80-96 (1970).
19. G.C. Das, M.B. Bever, D.R. Uhlmann and S.C. Moss, "Relaxation Phenomena in Amorphous Selenium-Tellurium Alloys," *J. Non-Cryst. Solids*, **7**, 251-270 (1972).
20. G. Lucovsky, A. Mooradian, W. Taylor, G.B. Wright and R.C. Keezer, "Identification of the Fundamental Vibrational Modes of Trigonal,  $\alpha$ -Monoclinic and Amorphous Selenium," *Solid St. Comm.*, **5**, 113-117 (1967).