

적외 광투과 Chalcogenide계 유리의 제조 및 특성

송순모 · 최세영

연세대학교 세라믹공학과
(1995년 9월 16일 접수)

Preparation and Characterization of Chalcogenide Glass with IR-Transmittance

Soon-Mo Song and Se-Young Choi

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.
(Received September 16, 1995)

요 약

적외(8~12 μm) 광투과 chalcogenide계 유리를 제조하여 밀도, 열적·기계적 성질, 광투과율 및 화학적 내구성을 비교·관찰하였다. Ge-As-Se계, Ge-As-Se-Te계 및 Ge-Se-Te계 유리의 유리전이온도(T_g)는 각각 280~365°C, 210~236°C 및 210~260°C, 결정화온도(T_c)는 Ge-Se-Te계 유리가 305~400°C 범위였고, 열팽창계수는 각각 $11.7\sim 15.2 \times 10^{-6}/\text{K}$, $15.4\sim 16.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 및 $17.4\sim 27.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 범위였다. 강도, 경도 그리고 파괴인성은 각각 15.2~18.6 MPa, 36.1~58.2 Kg/mm², 1.0~1.3 MPa·mm^{1/2}과 18.9~24.9 MPa, 40.9~65.1 Kg/mm², 1.3~1.5 MPa·mm^{1/2} 및 24.1~30.8 MPa, 40.9~86.0 Kg/mm², 1.4~1.8 MPa·mm^{1/2}이었다. 광투과율은 Ge-Se-Te계 유리가 약 60%로 가장 좋았으며 8, 12 μm 부근에서 나타난 Ge-O 피크는 Mg의 첨가로 제거할 수 있었다. Ge-Se-Te계 유리의 물에 대한 내구성은 양호하였으며, 온도 및 시간의 증가에 따라 용출량이 증가하고, 광투과율은 저하되었다.

ABSTRACT

Chalcogenide glasses having IR (8~12 μm) transmittance were prepared and their densities, thermal and mechanical properties, IR-transmittances and chemical durabilities were determined. Glass transition temperatures (T_g) of Ge-As-Se, Ge-As-Se-Te and Ge-Se-Te system glasses were in the range of 280~365°C, 210~236°C and 210~260°C, respectively. Crystallization temperature (T_c) of Ge-Se-Te system glass was in the range of 305~400°C. Their thermal expansion coefficients (α) were in the range of $11.7\sim 15.2 \times 10^{-6}/\text{K}$, $15.4\sim 16.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ and $17.4\sim 27.8 \times 10^{-6}/\text{K}$, respectively. Their MOR, hardness and fracture toughness were in the range of 15.2~18.6 MPa, 36.1~58.2 Kg/mm², 1.0~1.3 MPa·mm^{1/2}, 18.9~24.9 MPa, 40.9~65.1 Kg/mm², 1.3~1.5 MPa·mm^{1/2}, and 24.1~30.8 MPa, 40.9~86.0 Kg/mm², 1.4~1.8 MPa·mm^{1/2}, respectively. IR transmittance of Ge-Se-Te system glass was about 60%. Ge-O extrinsic absorption peaks at 8, 12 μm were significantly eliminated by the addition of Mg. Chemical durabilities in deionized water of Ge-Se-Te system glass were good and IR-transmittances decreased with leaching time and temperature.

Key words: Chalcogenide glasses, IR-transmittance, Glass transition temperature (T_g), Crystallization temperature (T_c), Thermal expansion coefficient (α), MOR, Hardness, Fracture toughness

1. 서 론

적외광 투과용 재료에 대한 연구는 2차 세계대전 이래로 현재에 이르기까지 구미 선진국 및 일본, 중국에서 주로 수행되고 있으며, 이들중 적외용으로는 비산화물계의 chalcogenide계 및 halide계, 혹은 두 성분이 혼합된 chalcihalide계 유리가 주목을 받고 있다. Halide계 유

리는 조성에 따라 최대 20 μm 까지 적외광을 투과하며, 광이 미사일의 dome이나 window를 투과시 산란 및 흡수가 낮기 때문에 흡수된 광의 재방출로 인한 signal-to-noise 현상¹⁾이 적어 분해능이 우수한 상을 얻을 수 있으나 기계적 강도가 다른 적외선 유리에 비해 매우 떨어지고 흡습성이 있어 사용상에 어려움이 있다. 따라서 유리의 제조가 비교적 까다롭기는 하지만 물성이 보다

안정한 chalcogenide계 및 chalcolalide계 유리에 관심이 모아져 활발한 연구가 이루어지고 있다 이들 유리는 주로 용융법에 의해 급빙하여 제조되기 때문에 대형의 시편을 얻기 어려워, 최근에는 미국의 II-IV Incorporated Co.에서는 CVD(Chemical Vapor Deposition)법³⁾에 의해 성장시킨 대형의 단결정(Ge, ZnSe, GaAs, CdTe, ZnS 등)을 요구에 맞게 절단, 제작하여 군수 및 민수 분야에서 다양하게 사용되고 있다. 그러나 CVD법에 의해 제조된 단결정은 상당히 고가이고, 제조에 장시간이 요구되며 절단시에 재료의 손실이 많다는 단점을 가지고 있다. 또한 고진공하에서 용융법으로 제조되는 chalcogenide계 유리도 중, 대형의 판상으로 제작하기가 어려울 뿐 아니라, 유리의 용융 용기로 사용되는 silica glass tube(ampoule)로부터의 불순물 유입과, 장시간 용융에 따른 ampoule과 chalcogenide계 유리간의 반응에 의해 발생할 가능성이 있는 불순물(산화에 의한 결정질)의 생성이 광투과 특성을 저하시킬 수 있기 때문에, 광투과 특성이 우수한 chalcogenide계 유리를 중, 대형의 판상으로 제작하기 위해서는 이러한 공정상의 문제점들이 먼저 해결되어야 한다.

본 연구에서는 적외(8~12 μm) 광투과 특성을 갖는 chalcogenide계 유리의 제조를 위하여 chalcogenide계 유리 중에서 광투과 특성과 기계적 강도가 비교적 양호한 조성들을 선택하여 유리의 형성 여부를 관찰하였고, 유리의 제조시에 불순물의 유입을 억제하기 위한 출발원료 및 ampoule의 세척공정과 엄격한 승온 schedule에 의해 제조된 유리의 기본 물성으로서 밀도와 유리전이온도(T_g), 결정화온도(T_c), 열팽창계수(α) 등의 열적 성질 및 강도, 경도, 파괴인성등의 기계적 성질, 광투과율 그리고 화학적 내구성을 측정하여 비교·관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리의 제조

Chalcogenide계 유리의 제조를 위한 실험 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

출발원료로 고순도(4 N)의 Ge(고순도화학, 50 mesh, Japan), Se(고순도화학, 10 micron, Japan), As(Aldrich, 100 mesh, USA), Te(Aldrich, 60 mesh, USA)를 선택하였고, 각 원료의 취급시 표면에 형성될 가능성이 있는 산화막의 제거를 위해 아세톤으로 세척을 하여 항온기에서 24시간 이상 건조한 후 진공메시케이터에 보관하여 사용하였다.

유리의 조성은 지금까지 보고되어 있는 것 중에서

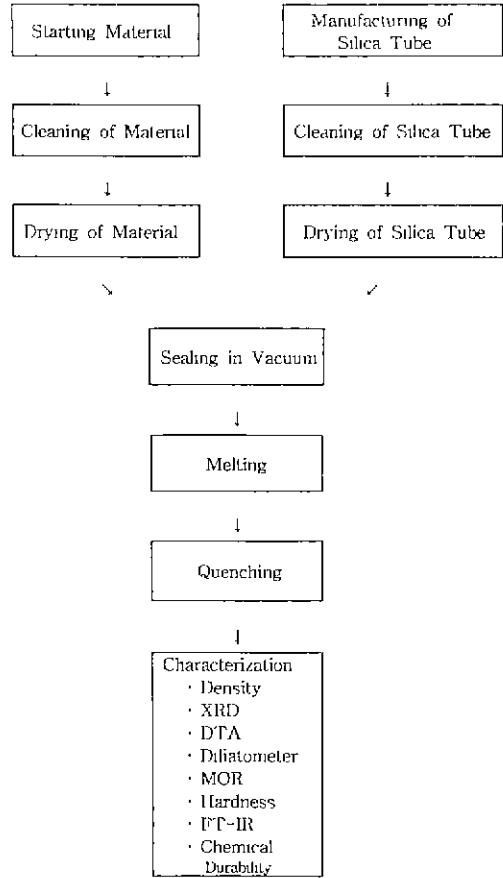


Fig. 1. Flow chart for the preparation of high purity chalcogenide glass.

광투과 성능과 기계적 물성이 비교적 우수한 것으로 알려진 것을 선택하였다 즉, 역분산력(V_{R-12})이 100 이상이고 유리전이온도(T_g)가 200°C 이상으로 기계적, 열적으로 안정하고 공업적 양산이 가능하다고 보고되어 있는 Ge-As-Se계⁴⁾와 Se의 일부를 Te로 치환한 Ge-As-Sc-Te계⁶⁾ 및 Ge-Sc-Te계⁷⁾를 기본조성으로 하였으며 이들 조성을 Table 1에 나타내었다.

Chalcogenide계 유리의 제조를 위해서는 ampoule 내부에 잔류하고 있는 불순물의 제거가 필수적이며 이를 위하여 본 실험에서는 Fig. 2와 같은 공정에 의하여 세척을 하였다. 즉, 비눗물과 증류수로 ampoule 내부를 수회 세척한 후, 아세톤/메탄올로 다시 세척하고, 플루오르산과 질산의 혼합용액(10HF : 90HNO₃) 내에 약 20분간 담그어 두었다. 그 후 다시 증류수로 수회 세척한 후 완전히 건조하여 불순물의 오염을 방지하고자 sealing film으로 봉하고 진공메시케이터에 보관하였다.

Table 1. Compositions of Chalcogenide Glasses.

	Composition (at.%)			
	Ge	As	Se	Te
GAS-1	20	30	50	
GAS-2	20	40	40	
GAS-3	30	10	60	
GAS-4	30	15	55	
GAS-5	30	20	50	
GAST-1	20	30	30	20
GAST-2	20	15	25	40
GST-1	30		60	10
GST-2	30		50	20
GST-3	30		40	30
GST-4	30		30	40
GST-5	30		20	50

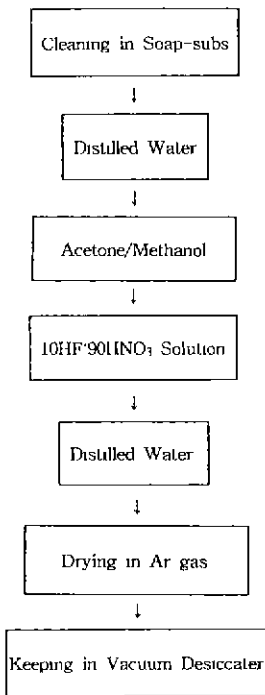


Fig. 2. Cleaning process of a silica glass tube (ampoule).

건조시킨 원료를 ampoule에 장입한 후 원료 분말이 빨리 나가지 않도록 서서히 진공매기를 행하였다. 진공매기는 ampoule 내부의 압력이 10^{-5} torr 이하가 될 때 까지 행하였으며, 배기가 종료된 후 O_2 -LPG torch로 가열하여 봉합하였다. 봉합이 완료된 ampoule은 승은과

점에서 발생할 수 있는 폭발에 의한 대기오염 및 로의 손상을 방지하기 위하여 alumina-mullite tube에 이중으로 넣어 tube로 내에 장입하여 용융하였다. 승은은 5 K/min의 속도로 각 시료의 취반온도에서 충분히 유지시킨 후 용융시 원료들 간의 균일한 혼합을 위하여 용융온도 (Ge-As-Se계 1050°C, Ge-As-Se-Te계 900°C, Ge-Se-Te계 850°C)에서 24시간 이상 유지하면서 로내의 ampoule을 회전(rocking)시킨 후 상온으로 급냉하였다. 또한 제조된 유리의 FT-IR 분석 결과 8, 12 μ m에 나타난 Ge-O 피크는 Mg의 첨가에 의해 제거할 수 있었다.

2.2. X선 회절 분석 및 밀도 측정

제조된 유리의 유리형성 여부를 확인하기 위하여 각 각의 조성에 대하여 Cu·K α 를 Target, Ni를 Filter로 하고 scan range는 10°~90°, scan speed는 2°/min, CPS는 400으로 하여 XRD(D/Max, Rikaku, Japan) 분석을 행하였다.

밀도(ρ)는 유리를 0.25~0.3 mm의 크기로 분쇄하고 비중병을 이용하여 증류수로 5회 반복 측정한 후 평균 값을 취하였다.

2.3. 시차 열분석(DTA) 및 열팽창계수(α) 측정

제조된 유리의 유리전이온도(T_g) 및 결정화온도(T_c)를 알아보기 위하여 DTA(TG-DTA 92, Setaram, France)를 이용하여 N_2 분위기 하, 5 K/min의 속도로 500°C까지 측정하였다.

유리의 열팽창계수는 25×6×3 mm³ 크기를 갖는 유리 시편의 전면을 SiC 연마지(#1200)로 연마한 후 Dilatometer(GM 13K, Motoyama, Japan)를 이용하여 측정하였다.

2.4. 강도, 경도 및 파괴인성 측정

유리의 강도를 측정하기 위하여 25×6×3 mm³ 크기를 갖는 유리 시편의 전면을 SiC 연마지(#1200)로 연마하고, 알루미늄 분말(0.03 μ m)을 이용하여 정면으로 제작하였다. 제작된 시편을 만능재료시험기(UTM 4202, Instron, USA)를 이용하여 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 15 mm의 조건으로 상온에서 파괴하중을 구한 후 3점 꺾임강도를 $\sigma=3PL/2bd^2$ 식⁶⁾에 따라 3회 측정하였다. 여기서 σ 는 3점 꺾임강도, P는 파괴하중, L은 span 거리(mm), b는 시편의 폭(mm) 그리고 d는 시편의 두께(mm)이다.

경도의 측정도 강도 측정과 마찬가지로 유리 시편을 정면으로 연마한 후에 Vickers Microhardness 시험기

(MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 압자압입법 (Indentation Method)으로 5회 측정하였으며, 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 하중속도로 압입 후 10초간 유지하였다. 경도 측정은 균열이 발생하지 않는 최대하중인 0.5 kg을 가하여 압입한 후, 압흔의 대각선 길이를 측정하여 $H=0.4636 \times (P/a^2)$ 식⁹⁾을 이용하여 계산하였다. 여기서 H는 경도, P는 압입시의 하중 그리고 a는 압입에 의해 생성된 압흔의 반경이다.

한편, 파괴인성은 만능재료시험기(UTM 4202, Instron, USA)를 이용하여 하중 1 Kg을 가하여 $K_{IC} \cdot \Phi / H \cdot a^{1/2} = 0.15 K(c/a)^{-3/2}$ 식¹⁰⁾에 의해 5회 측정하였다. 여기서 K_{IC} 는 파괴인성, P는 압입시의 하중, c는 압흔후의 균열의 길이, H는 경도, Φ 는 억제상수(≈ 3), a는 압흔후의 대각선 길이의 반 그리고 K는 상수(≈ 3.2)이다.

2.5. FT-IR 측정

광투과율을 측정하기 위하여 10×10×2 mm³ 크기를 갖는 유리 시편의 양면을 SiC 연마지(# 1200)로 연마하고, 알루미늄 분말(0.03 μm)을 사용하여 경면으로 제작한 후 FT-IR(FT-IR-300Z, Jasco, Japan)을 이용하여 2.5~25 μm (4,000~400 cm^{-1}) 파장 범위에 걸쳐 측정하였다.

Ge-O 피크(8 μm , 12 μm)를 제거하기 위하여 Nishii¹¹⁾ 등이 제안한 방법에 의해 Mg를 첨가하여 제조한 유리에 대하여 FT-IR 분석을 하였다.

2.6. 화학적 내구성 측정

화학적 내구성을 측정하기 위하여 10×10×1.5 mm³ 크기를 갖는 유리 시편의 전면을 경면으로 제작하였다. 제작된 시편을 200 ml의 증류수에 넣어 각각 25°C와 80°C에서 시간을 변화시켜가며 무게 감소량과 광투과율의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X선 회절 분석 및 밀도

광투과 특성이 우수한 chalcogenide계 유리를 재현성 있게 제조하기 위해서는 원료의 칭량으로부터 용융, 냉각에 이르는 전체 제조공정에서 불순물의 유입을 최소화하고, 배지의 혼합이 잘 되어야 한다. 제조된 chalcogenide계 유리의 XRD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 결정 피크가 나타나지 않은 것으로 보아 유리가 잘 형성되었음을 알 수 있었다.

Table 2에 제조된 유리의 밀도를 나타내었다. 밀도는 조성에 따라 4.35~5.19 g/cm^3 의 범위를 나타내었는데,

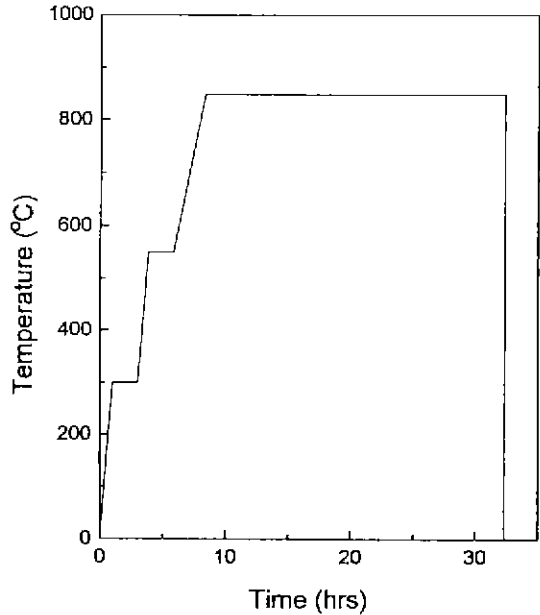


Fig. 3. Heating schedule of GST-1 glass.

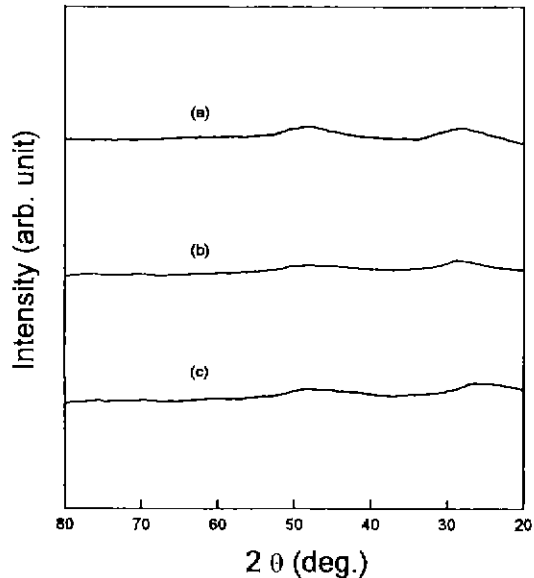


Fig. 4. XRD patterns of chalcogenide glasses.

- (a) Ge-As-Se system glass
- (b) Ge-As-Se-Te system glass
- (c) Ge-As-Te system glass

Ge-As-Se계 유리에서는 유리형성인자인 Se의 함량이 감소하고 수식인자인 As의 함량이 증가 할 수록 밀도가

Table 2. Densities of Chalcogenide Glasses.

Glass	Density (g/cm ³)
GAS-1	4.44 ± 0.02
GAS-2	4.51 ± 0.03
GAS-3	4.35 ± 0.03
GAS-4	4.42 ± 0.02
GAS-5	4.43 ± 0.03
GAST-1	4.88 ± 0.02
GAST-2	4.99 ± 0.03
GST-1	4.27 ± 0.03
GST-2	4.43 ± 0.03
GST-3	4.71 ± 0.02
GST-4	4.93 ± 0.03
GST-5	5.19 ± 0.01

Table 3. Thermal Properties of Chalcogenide Glasses.

Glass	T _g (°C)	T _c (°C)	(T _c -T _g)/T _g	α (10 ⁻⁶ /K)
GAS-1	284 ± 2	—	—	15.2
GAS-2	326 ± 2	—	—	13.7
GAS-3	340 ± 3	—	—	13.6
GAS-4	351 ± 2	—	—	12.5
GAS-5	363 ± 2	—	—	11.7
GAST-1	236 ± 3	—	—	15.4
GAST-2	212 ± 2	—	—	16.0
GST-1	260 ± 3	400 ± 3	0.538	17.4
GST-2	242 ± 2	360 ± 4	0.488	19.1
GST-3	231 ± 3	341 ± 2	0.476	21.6
GST-4	222 ± 3	325 ± 3	0.464	24.4
GST-5	210 ± 3	305 ± 1	0.452	27.8

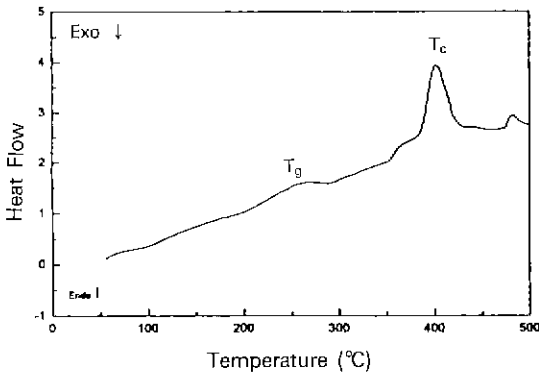


Fig. 5. DTA curve of Ge₃₀Se₆₀Te₁₀ glass.

증가하였고, Ge-As-Se-Te계 및 Ge-Se-Te계 유리에서는 Se를 Te로 치환시킴에 따라 원자량이 큰 Te의 첨가에 의하여 증가하였다.

3.2. 유리전이온도(T_g), 결정화온도(T_c) 및 열팽창계수(α)

Fig. 5에 DTA 분석 결과와 Table 3에 조성에 따른 유리전이온도(T_g), 결정화온도(T_c) 및 열팽창계수(α)를 나타내었다. 유리전이온도(T_g)는 Ge-As-Se계 유리인 경우 280~365°C 범위였으며 Ge의 함량이 일정할 경우 Se가 증가할 수록 낮아짐을 알 수 있다. Ge-As-Se-Te계 유리는 210~236°C 범위, Ge-Se-Te계 유리는 210~260°C 범위로 Se가 Te로 치환되는 양이 많을수록 유리전이온도가 감소하고 있는데 이는 결합력이 강한 Se-Se 결합이 약한 Se-Te 또는 Te-Te 결합으로 치환되기 때문으로 생각된

다. 한편 결정화온도(T_c)는 Ge-As-Se계 및 Ge-As-Se-Te계 유리의 경우 결정화 피크가 나타나지 않았고, Ge-Se-Te계의 경우만 305~400°C 사이에서 결정화 피크가 나타났으며 Te의 함량이 증가할 수록 낮아짐을 알 수 있었다. 열팽창계수(α)는 11.7~27.8×10⁻⁶ /K로 유리전이온도 및 결정화온도가 낮을 수록 열팽창계수가 증가하였다.

한편, Ge-Se-Te계 유리에서(T_c-T_g)/T_g로 표현되는 유리의 안정성 인자(glass stability factors)는 Te가 증가할 수록 감소하였다. 안정성 인자는 유리의 결정화 경향이 낮을 수록 크게 나타나는데 Ge-Se-Te계 유리에서는 Te가 증가함에 따라 결정화 경향이 커짐을 알 수 있었다. 즉, Se-Te 결합 및 Te-Te 결합이 많아질 수록 결정화가 용이¹²⁾하다는 사실과 일치한다.

3.3. 강도, 경도 및 파괴인성

Chalcogenide계 유리는 적외선영역에서 광학적 성질 및 전기적 성질이 우수한 반면에 기계적 성질이 상당히 약한 것으로 보고¹³⁻¹⁵⁾되고 있다. Table 3에 강도, 경도 및 파괴인성 값을 나타내었다. Ge-As-Se계 유리의 경우 각각 15.2~20.1 MPa, 36.1~58.2 Kg/mm², 1.0~1.3 MPa·mm^{1/2}, Ge-As-Se-Te계 유리는 각각 18.9~24.9 MPa, 40.9~65.1 Kg/mm², 1.3~1.5 MPa·mm^{1/2}의 값을 나타내었으며, Ge-Se-Te계 유리는 24.1~30.8 MPa, 40.9~86.0 Kg/mm², 1.4~1.8 MPa·mm^{1/2}로 Ge-As-Se계 및 Ge-As-Se-Te계 유리에 비하여 큰 값을 나타내었다. 이는 Se가 Te로 치환되면 광학적 물성이 변하고 강한 열적,

Table 4. Mechanical Properties of Chalcogenide Glasses.

Glass	Modulus of Rupture (MPa)	Hardness (Kg/mm ²)	Fracture Toughness (MPa·mm ^{1/2})
GAS-1	18.3±0.5	42.3±0.4	1.1±0.1
GAS-2	15.2±0.4	36.1±0.7	1.0±0.2
GAS-3	20.1±0.6	58.2±0.5	1.3±0.1
GAS-4	18.6±0.7	46.9±0.3	1.2±0.2
GAS-5	16.1±0.4	39.1±0.6	1.1±0.3
GAST-1	24.9±0.7	65.1±0.8	1.5±0.1
GAST-2	18.9±0.6	40.9±0.5	1.3±0.2
GST-1	30.8±0.7	86.0±0.3	1.8±0.1
GST-2	29.0±0.4	70.9±0.6	1.7±0.1
GST-3	27.8±0.5	64.3±0.5	1.6±0.2
GST-4	25.6±0.8	52.6±0.4	1.5±0.1
GST-5	24.1±0.3	40.9±0.6	1.4±0.2

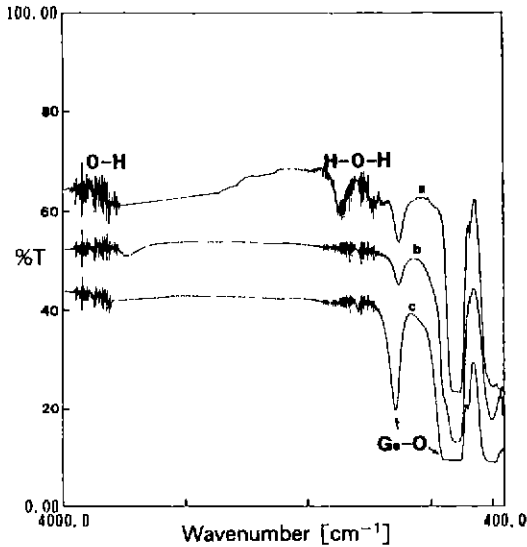


Fig. 6. IR spectra chalcogenide glasses with thickness of 2 mm.

- (a) Ge₃₀Se₆₀Te₁₀ glass
- (b) Ge₃₀As₃₀Se₃₀Te₂₀ glass
- (c) Ge₃₀As₂₀Se₅₀ glass

기계적 물성을 보유한다는 Savage¹⁶⁾의 보고와 일치하고 있다. 그러나 일반 유리에 비하여 기계적 물성이 매우 낮기 때문에 광투과율의 저하가 적은 범위내에서 기계적 물성의 향상이 필요하다.

3.4. 광투과율

일반적으로 chalcogenide계 유리의 IR cut-off는 기본적인 격자흡수(lattice absorption)의 1차 중복에 의해 결정된다. 즉, force constant가 작거나 혹은 고체내 결합이 약할 수록 그리고 원자질량이 클수록 기초흡수의 주파수는 낮아지고 따라서 장파장 투과한계가 적외역이 된다. 이에 의하여 원적외 및 극원적외(very far infrared) 파장을 투과시키는 재료들은 원자간의 약한 결합력으로 인해 물리적, 열적으로 취약해지는 특성을 갖는다¹⁶⁾.

Fig. 6에 제조된 유리의 적외광 투과율을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 Ge-Se-Te계 유리의 최대 광투과율은 약 60% 정도로 Reitter¹⁷⁾ 등이 보고한 동일 계의 투과도와 거의 일치하고 있고, Ge-As-Se-Te계 유리는 약 50%, Ge-As-Se계 유리는 약 45% 정도의 투과율을 나타내었다. 1250 cm⁻¹(8 μm) 및 830 cm⁻¹(12 μm) 부근에 나타난 흡수대는 Ge-O 결합을 나타내는 외부흡수 피크로서 Yamagishi¹⁸⁾가 보고한 바와 같이 Ge-O 결합의 신축진동에 기인한 것으로 원료중 산소에 가장 민감한 Ge가 실험의 전 공정에 있어서 산화하기 쉬움을 나타내고 있다. 3800 cm⁻¹(2.6 μm)와 1600 cm⁻¹(6.2 μm) 부근에서 각각 O-H 및 H-O-H 피크가 나타났는데 이러한 불순물은 유리 제조와 시편의 취급시 시편 표면의 부착수에 의한 약한 흡수로 생각된다. 그리고 Ge-As-Se계 유리보다는 Ge-As-Se-Te계나 Ge-Se-Te계 유리가 장파장 쪽으로 더 이동하고 있는데 이는 Te가 장파장 영역에서의 적외선 투과도를 향상시킴을 알 수 있다.

한편 Fig. 7에 8, 12 μm 부근에 나타난 Ge-O 피크의 제거를 위하여 Mg 30 ppm을 첨가하여 제조한 유리의 투과율을 측정된 결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 glass matrix 내의 metal-oxide 결합에 의하여 Ge-O 피크가 제거되면서 18 μm 부근에서 Mg-O 피크가 나타났다. 그러나 광투과율에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

3.5. 화학적 내구성

Fig. 8, 9에 Ge-Se-Te계 유리의 물에 대한 내구성을 나타내었다. 25°C에서 시간의 변화에 따른 무게감량은 32시간의 경우 약 0.03%로 아주 적은 양이 용출되었고, 80°C에서 16시간의 경우 약 0.1%로서 25°C에 비하여 많은 양이 용출되었지만, 미량으로 물에 대한 내구성은 비교적 양호한 것으로 생각된다.

Fig. 10, 11에 각각 25°C와 80°C에서 용출한 후의 투과율을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 용출 시간이 길 수록 투과율이 감소하는 경향을 나타냈고, O-H 및

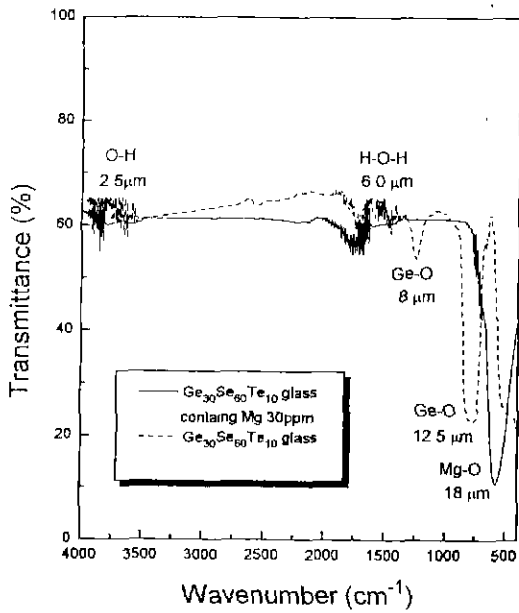


Fig. 7. IR transmittance spectrum of GST-1 glass containing 30 ppm Mg.

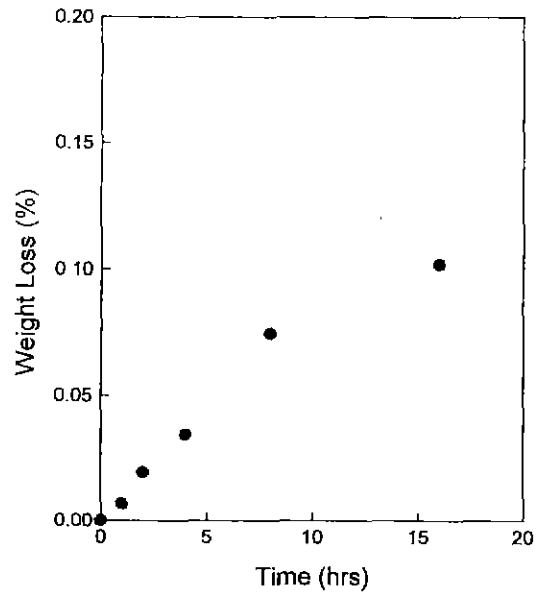


Fig. 9. Chemical durability of GST-1 glass in deionized water at 80°C.

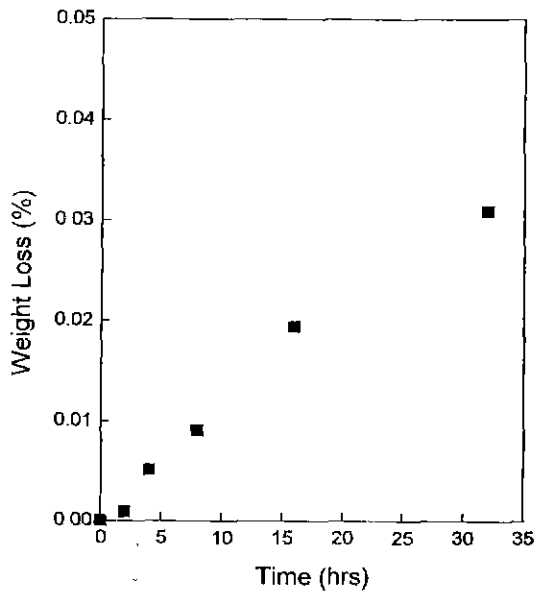


Fig. 8. Chemical durability of GST-1 glass in deionized water at 25°C.

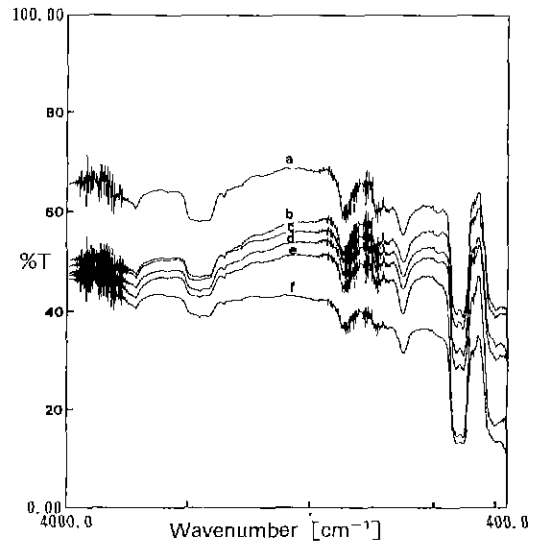


Fig. 10. IR spectra of GST-1 glasses leached in deionized water at 20°C
(a) parent glass, (b) 2 hrs, (c) 4 hrs, (d) 8 hrs, (e) 16 hrs, (f) 32 hrs

H-O-H에 의한 흡수가 약간씩 증가하였다. 이는 온도의 상승과 시간이 길어짐에 따라 유리표면에 흡착되는 수분의 양이 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 생각되어진다.

4. 결 론

적외(8~12 μm) 광투과 chalcogenide계 유리의 제조 및 특성에 대한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

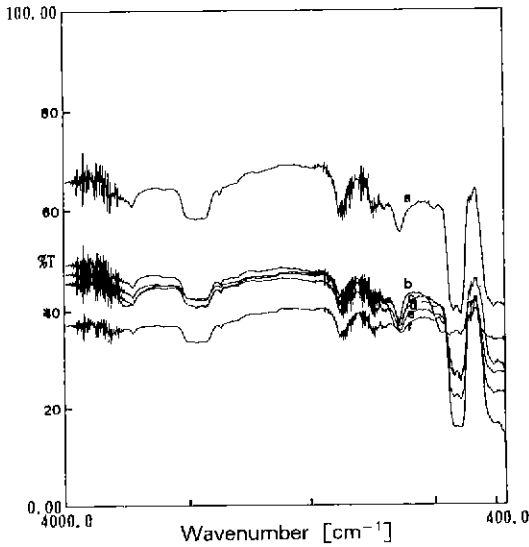


Fig. 11. IR spectra of GST-1 glasses leached in deionized water at 80°C.
(a) parent glass, (b) 1 hr, (c) 2 hrs, (d) 4 hrs, (e) 8 hrs, (f) 16 hrs

1. Ge-As-Se계, Ge-As-Se-Te계 및 Ge-Se-Te계 유리의 밀도는 4.35~4.51 g/cm³, 4.88~4.99 g/cm³ 및 4.27~5.19 g/cm³ 범위였으며 Se 및 Te의 함량이 증가할 수록 증가하였다.

2. Ge-As-Se계, Ge-As-Se-Te계 및 Ge-Se-Te계 유리의 유리전이온도(T_g)는 각각 280~365°C, 210~236°C 및 210~260°C, 결정화온도(T_c)는 Ge-Se-Te계 유리가 305~400°C 범위로 Se를 Te로 치환할 수록 약한 Se-Te 및 Te-Te 결합에 의해 감소하였고, 열팽창계수는 각각 11.7~15.2×10⁻⁶/K, 15.4~16.0×10⁻⁶/K, 17.4~27.8×10⁻⁶/K 범위로 유리전이온도(T_g)가 감소할 수록 증가하였다.

3. Ge-As-Se계, Ge-As-Se-Te계, Ge-Se-Te계 유리의 강도, 경도 및 파괴인성은 각각 15.2~18.6 MPa, 36.1~58.2 Kg/mm², 1.0~1.3 MPa·mm^{1/2}, 및 18.9~24.9 MPa, 40.9~65.1 Kg/mm², 1.3~1.5 MPa·mm^{1/2}, 그리고 24.1~30.8 MPa, 40.9~86.0 Kg/mm², 1.4~1.8 MPa·mm^{1/2} 범위로 Se가 Te로 치환된 Ge-Se-Te계 유리가 가장 양호하였다.

4. 광투과율은 Ge-Se-Te계 유리가 약 60% 정도로 Ge-As-Se계 및 Ge-As-Se-Te계 유리에 비하여 10~15% 정도 높았다.

5. 8 및 12 μm 부근에서 나타난 Ge-O 피크는 Mg 30 ppm을 첨가함으로써 제거할 수 있었다.

6. 물에 대한 내구성은 비교적 양호하였으며, 용출량은 시간에 비례하였고, 용출시간의 증가에 따라 광투과율은 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 ADD(UD940102BD)의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.W. Cahn, P Haasen and E.J Kramer, *Materials Science and Technology*, Vol. 9. pp. 381-391, pp. 441-442, Verlagsgesellschaft mbH., 1991.
2. E. Hecht, *Optics*, pp. 552-555, Addison-Wesley Publishing Co., 1987.
3. D.C. Harris, *Infrared Window and Dome Materials*, pp. 84-104, SPIE Optical Engineering Press, 1992.
4. G.H Frischat, "Glass Formation in the Chalcogenide System Se-Ge-As," *Proc SPIE*, **400**, 73-77 (1983).
5. P.J. Webber and J.A. Savage, "Some Physical Properties of Ge-As-Se Infrared Optical Glasses," *J. Non-Cryst. Sol.*, **20**, 271-283 (1976).
6. T. Inagawa, R. Iizuka, T. Yamagishi and R. Yokota, "Optical and Thermal Properties of Chalcogenide Ge-As-Se-Te Glasses," *J. Non-Cryst Sol.*, **95-96**, 801-808 (1987)
7. S. Mahadevan, A. Giridhar and A K. Singh, "Studies on Some Ge-Se-Te Glasses," *J Non-Cryst. Sol.*, **103**, 179-194 (1988).
8. D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, p. 87, Marcel Dekker Inc, 1982.
9. J. Cheng, G. Tilloca and J Zarzycki, "Infra-Red Transmitting Glass-Ceramics of the As- Ge-Se System Nucleated by Zirconium Selenide," *J. Mater. Sci.*, **16**, 2531-2543 (1981).
10. R.K. Charles, *Strength of Inorganic Glass*, pp. 389-453, Plenum press, 1983.
11. J. Nishii, Y. Kaito and T. Yamagishi, "The Glass Forming Region in and some Thermal and Infrared Transmittance Properties of Glasses of the Ge-Se-Te-Tl System," *Phys. Chem. Glass*, **28**, 55-58 (1987).
12. G.C. Das, M.B. Bever, D.R. Uhlmann and S.C. Moss, "Relaxation Phenomenon in Amorphous Selenium-Tellurium Alloys," *J. Non-Cryst Sol.*, **7**, 251-270 (1972).
13. J.A. Savage, P.J. Webber and A.N. Pitt, "Infrared Optical Glasses for Applications in 8~12 μm Thermal Imaging Systems," *Appl. Optics*, **16**, 2938-2941 (1977).
14. I.V. Chepeleva, "Paramagnetic Radiation Defects in Chalcogenide Glasses and Glassy Se," *J. Non-Cryst.*

- Sol.*, **97, 98**, 1179-1182 (1987).
15. C. Jijian, "Mechanism of Controlled Crystallization of As-Se-Ge Glasses Nucleated by Different Nucleants," *J. Non-Cryst. Sol.*, **52**, 249-262 (1982).
 16. J.A. Savage, *Infrared Optical Materials and their Anti-reflection Coatings*, pp. 58-118, Adam Hilger Ltd., 1985.
 17. A.M. Reitter, A.N. Sreeram, A.K. Varshneya and D.R. Swiler, "Modified Preparation Procedure for Laboratory Melting of Multicomponent Chalcogenide Glasses," *J. Non-Cryst. Sol.*, **139**, 121-128 (1992).
 18. J. Nishii, T. Yamashita and T. Yamagishi, "Oxide Impurity Absorptions in Ge-Se-Te Glass Fibres," *J. Mater. Sci.*, **24**, 4293-4297 (1989).