

GeS₂-Ga₂S₃-La₂S₃ 유리 구조 분석을 통한 La₂S₃ 용융성 규명

윤종민·허종·류선윤*

포항공과대학교 재료금속공학과 비정질무기재료연구소

*선문대학교 재료공학과

(1997년 7월 14일 접수)

Structural Interpretation on the Mechanism of High La₂S₃ Solubility in GeS₂-Ga₂S₃-La₂S₃ Glasses

Joong Min Yoon, Jong Heo and Sun-Youn Ryou*

Non-Crystalline Materials Laboratory

Department of Materials Science and Engineering

Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

*Department of Materials Science and Engineering, Sun-Moon University

(Received July 14, 1997)

요 약

라만 스펙트라를 이용한 유리 구조 변화 분석을 통해 Ge-Ga-S계 유리에서 나타나는 La₂S₃의 높은 희토류 용융성의 원인을 규명하였다. GeS₂-Ga₂S₃계 유리에서는 Ga₂S₃ 함량 증가에 따라 라만 스펙트라내 Ge-Ge 결합 진동에 의한 260 cm⁻¹ 피크와 모서리 공유 [GaS₄] 사면체의 진동에 의한 385 cm⁻¹ 피크의 강도가 증가하였다. GeS₂-Ga₂S₃-La₂S₃계 유리에서는 La₂S₃ 첨가에 따라 260 cm⁻¹ 피크의 강도가 감소하였고, 반대로 비가교 S를 가진 사면체의 진동에 의한 375 cm⁻¹ 피크가 증가하였다. 따라서 La³⁺는 GeS₂-Ga₂S₃ 유리내의 Ge-Ge 결합과 모서리 공유 [GaS₄] 사면체의 결합을 파괴하여 비가교 S를 형성하면서 전하 보상제의 역할을 통해 유리 망목 구조 내로 용해되는 것으로 생각된다. Ge-As-S계와 같은 유리에서는 이러한 금속간 결합 및 모서리 공유 사면체가 생성되지 않아 Ga 함유 칼코지나이드 유리에서 나타나는 구조 변화가 불가능하며 따라서 희토류 용융도가 낮은 것으로 판단된다.

ABSTRACT

Ge-Ga-S glasses, contrary to other well-known chalcogenide glasses, show high rare-earth solubility. Raman spectra of GeS₂-Ga₂S₃ glasses showed that two peaks at 260 cm⁻¹ and 385 cm⁻¹ increased in intensity with the addition of Ga₂S₃. These peaks are associated with the vibration of Ge-Ge bonds and edge-shared [GaS₄] tetrahedra, respectively. In GeS₂-Ga₂S₃-La₂S₃ glasses, the peak at 260 cm⁻¹ decreased in intensity with addition of La₂S₃ and the one at 375 cm⁻¹ due to the vibration of tetrahedra with non-bridging sulfurs increased. It indicated that La, or rare-earths in general, can easily be dissolved into the glass network as charge compensators for non-bridging sulfurs which were formed through the dissociation of Ge-Ge bonds and edge-shared [GaS₄] tetrahedra. Since no such structural modification is expected in glasses as Ge-As-S, these peculiar transitions on the connection scheme in Ga-containing chalcogenide glasses seem to be playing the most important role on the enhanced rare-earth solubility.

Key words : Rare-earth solubility, Raman spectra, Structure, Network modifier, Ga-containing chalcogenide glasses

1. 서 론

유리 레이저는 광섬유 및 박막등 다양한 형태와 크기로 성형 가능하며 기지 재료 및 희토류 종류, 농도의 적절한 선택을 통해 원하는 파장의 형광을 얻을 수 있는

장점이 있다. 특히 희토류가 첨가된 칼코지나이드 유리는 화학적 내구성과 유리 형성 능력이 우수하며 재료를 이루는 결합의 에너지(phonon energy)가 낮아, 광증폭기와 적외선 레이저 재료로서의 잠재력이 크나¹⁾, 희토류 용해도가 낮아 응용에 제한을 받고 있다. 한편 최근의

연구 결과에 의하면, Ge-As-S계 유리의 경우 회토류 용융도가 0.4 wt.% 이하인 것에 반해²⁾ Ge-Ga-S계 유리는 2 wt.% 이상의 높은 회토류 용융도를 나타내는 것으로 알려져 있다.^{3,5)} Ge-Ga-S계 유리의 이와 같은 특이한 양상은 Ga 첨가에 따라 형성된 독특한 분자 구조와 연관된 것으로 인식되나, 현재까지 이에 대한 체계적인 연구는 발표되지 않고 있다.

Ga₂S₃가 함유된 유리의 구조에 관련된 연구는 다음과 같다. 먼저 Goodyear와 Steigman⁶⁾과 Collin 등⁷⁾에 의하면 Ga₂S₃ 결정의 경우 Ga는 주위의 4개 S와 결합하여 [GaS₄] 사면체를 형성한다. 이러한 4개의 S 중 3개는 서로 다른 3개의 Ga에 결합된 3 배위 S이며 나머지 한 개는 2개의 Ga에 결합되어 있어 자체적으로 유리를 형성하기 어려운 구조를 지니고 있다. 한편 이러한 Ga₂S₃에 20~50 mol%의 La₂S₃를 첨가하면 유리 형성이 가능하다.^{8,9)} Benzath 등⁸⁾은 이러한 Ga₂S₃-La₂S₃계 유리의 Ga K-edge EXAFS 분석을 통해 Ga는 [GaS₄] 사면체 단위로 존재하며 각각의 사면체는 꼭지점의 가교 S를 공유하는 형태로 연결된 구조임을 제시하였다. 특히 La₂S₃ 첨가와 더불어 Ga₂S₃에 존재하던 3 배위 S가 거의 모두 2 배위 S로 변환되는 가설을 제시하였다. 이러한 가설은 Flahaut 등⁹⁾과 Kumta와 Risbud¹⁰⁾의 라만 분석 결과를 통해 증명되었다. 즉, 결정내 3 배위 S로 연결된 [GaS₄] 사면체의 진동은 라만 스펙트럼 상에서 233 cm⁻¹의 위치에 나타나나 Ga₂S₃-La₂S₃ 유리의 라만 스펙트럼에서는 이와 같은 피크가 존재하지 않았다. 따라서 Benzath 등⁸⁾의 분석과 같이 결정내에 존재하는 3 배위 S는 Ga-La-S 유리에서는 안정하지 않음을 알 수 있다.

한편 GeS₂-Ga₂S₃ 이성분계 유리에 대한 EXAFS 연구^{11,12)} 또한 [GaS₄]와 [GeS₄] 단위 사면체의 존재를 증명하였다. 아울러 Loireau-Lozac'h 등¹²⁾은 GeS₂에 Ga₂S₃가 첨가되면서 생성되는 [GaS₄] 사면체는 유리내 S 부족 현상을 초래하고 이 때문에 일반적인 꼭지점 공유 (corner-shared) [GaS₄] 사면체 대신 모서리 공유 (edge-shared) [GaS₄] 사면체의 생성을 예상하였다. 그러나 전체 망목 구조상에서 사면체의 연결 방식에 따른 Ga/S의 비는 일정하므로 사면체의 모서리 공유에 의해 S 부족을 해결할 수는 없다. 동일한 유리계에 대한 적외선 및 라만 스펙트라 연구^{13,15)}에서는, 이러한 S 부족 현상으로 인해 Ge-Ge 또는 Ga-Ga 등의 금속간 결합이 생성될 가능성을 제시하였다. 또한 이러한 이성분계에 Ag₂S 등이 첨가되면, 주로 금속간 결합과 작용하여 M (금속)-S 의 비가교 S를 생성하고 Ag⁺는 전하 보상제의 역할을 하는 것으로 알려지고 있다.¹³⁾

상기 구조 분석 연구 결과를 종합해 보면 Ge-Ga-S계

유리의 회토류 용융도가 높은 이유는 Ge(Ga)-Ge(Ga)의 금속 결합과 모서리 공유 [GaS₄] 사면체의 존재에 의한 것으로 추측되며, 이러한 구조 단위는 Ga₂S₃의 첨가를 통해 형성되는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 라만 스펙트라의 분석을 통해 GeS₂-Ga₂S₃계 유리의 구조와 La 첨가에 따른 기지 유리 구조의 변화를 조사하여 Ga₂S₃ 첨가에 따른 상기 구조 단위의 변화 과정을 분석하고 이를 통하여 Ge-Ga-S 유리에서 나타나는 특이한 회토류 용융성을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 제조

GeS₂-Ga₂S₃ 이성분계의 유리의 경우, Ga₂S₃ 첨가에 따른 유리 구조의 변화를 규명하기 위해 (1-X)GeS₂-XGa₂S₃의 기본 조성에서 X를 0에서 0.1 간격으로 0.4까지 증가시킨 유리를 제조하였다. Ga₂S₃의 함량이 물분을 0.4 이상인 경우는 결정화로 인해 유리 제조가 불가능하였다. GeS₂-Ga₂S₃-La₂S₃ 삼상분계의 유리는 이성분계 유리중 Ga₂S₃ 함량이 최대인 조성을 중심으로 (1-X)[0.6GeS₂-0.4Ga₂S₃]-XLa₂S₃와 같은 비율로 X를 0~0.35까지 변화시킨 시료를 제조하였다.

시편 제조는 아르곤 분위기 글로브 박스에서 순도 99.99% 이상의 Ge, S, Ga₂S₃, La₂S₃ 분말을 칭량하여 실리카 앰플에 넣은 후, 글로브 박스 외부로 꺼내 앰플내 진공 상태(~10⁻⁴ torr)를 유지하면서 가스 불꽃을 사용하여 봉합하였다. 이를 교반로를 이용하여 1000~1100°C에서 20시간에 걸쳐 용융한 후, 물 속에서 급속 냉각시켜 유리를 제조하였고 다시 250°C에서 2~3시간 동안 소둔한 후 시료를 준비하였다. 제조한 시편은 X-선 회절 분석 결과 비정질 상태인 것으로 확인되었다.

2.2. 라만 스펙트라 측정

라만 스펙트라는 Nd-YAG 레이저(1.06 μm)를 광원으로 사용한 FT-Raman (Bruker IFS120HR/FRA106)을 이용하여 측정하였다. 입사광의 세기는 100 mW였으며 4 cm⁻¹의 해상도로 0~600 cm⁻¹ 범위에서 분말 시료에 대해 20회 반복 측정 후 이의 평균치를 선택하였다. 이와 같은 실은 라만 스펙트라로부터 다음 식을 사용하여 온도에 의한 효과를 제거한 보정 라만 스펙트라를 계산하였다.¹¹⁾

$$I_R = I_0 [n(\omega) + 1]^{-1} \quad (1)$$

$$n(\omega) = [\exp(\frac{h\omega}{kT}) - 1]^{-1} \quad (2)$$

여기서 I₀는 파수에서 측정된 라만 산란 강도, I_R은

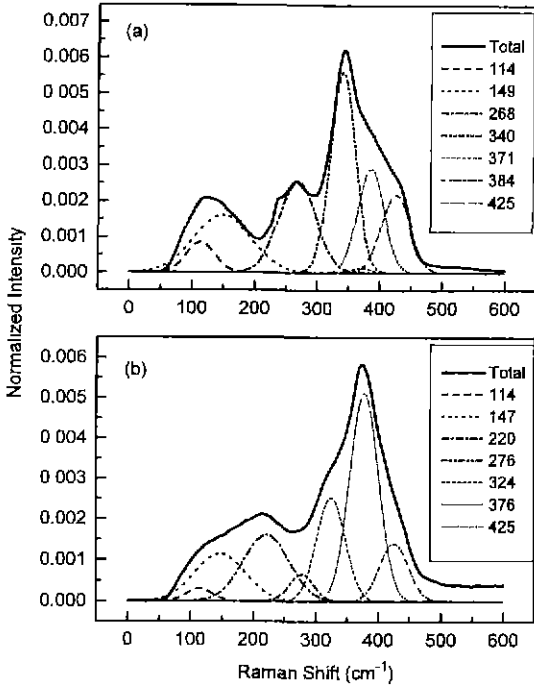


Fig. 1. Separations of the Raman spectra recorded from (a) $0.6\text{GeS}_2\text{-}0.4\text{Ga}_2\text{S}_3$ and (b) $0.65[0.6\text{GeS}_2\text{-}0.4\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-}0.35\text{La}_2\text{S}_3$ glasses in mole fraction

보정 라만 산란 강도, $n(\omega)$ 는 Bose-Einstein population 계수이다. 또 \hbar 는 플랑크 상수이고 k 는 볼츠만 상수, T 는 절대 온도를 나타낸다. 이와 같은 보정 라만 스펙트라를 이용하여 주 피크의 강도(intensity)에 대한 각 피크의 조성 의존성을 알아보기 위하여 각 유리의 라만 스펙트라 전체 면적을 동일하게 유지하는 방법을 이용하여 표준화(normalization)를 시도하였다. 이러한 스펙트라를 대상으로 기존 문헌¹³⁻¹⁵에 따라 Ge-Ga-S 계 유리에서 나타날 수 있는 피크를 Fig. 1과 같이 분리하였다.

3. 결 과

희토류가 첨가되지 않은 Ge-Ga-S의 라만 스펙트라와 La이 첨가된 Ge-Ga-La-S의 라만 스펙트라를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 5 개의 조성에 대해 나타내었다. 라만 스펙트럼에서 나타날 수 있는 XY_4 단위 사면체 분자의 내부 진동 형태는 Fig. 4에 도시한 바와 같이 사면체의 대칭 진동에 의한 $\nu_1(\text{A}_1)$ 과 사면체의 가위질 진동에 의한 $\nu_2(\text{E})$, 그리고 비대칭 진동에 의한 $\nu_3(\text{F}_2)$, $\nu_4(\text{F}_2)$ 의 4가지가 있다. GeS_4 유리에서는 $[\text{GeS}_4]$ 사면체의 대칭 신축 진동에 의한 $\nu_1(\text{A}_1)$ 모드가 340 cm^{-1} 에서 가장 강하게 나타

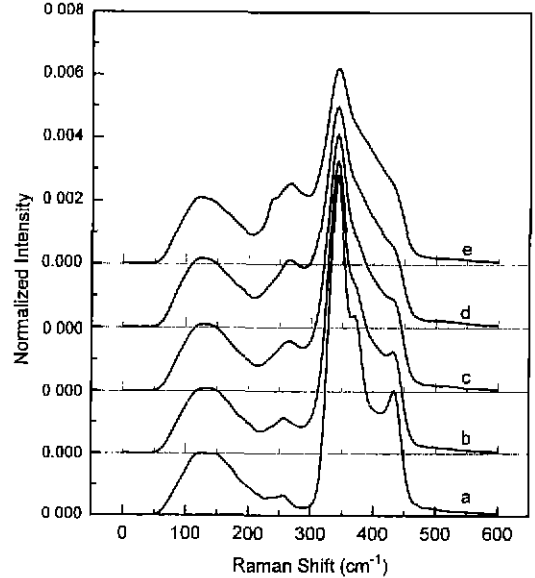


Fig. 2. Reduced normalized Raman spectra of $(1\text{-X})\text{GeS}_2\text{-XGa}_2\text{S}_3$ glasses (X : mole fraction) with (a) $X=0$ (b) $X=0.1$ (c) $X=0.2$ (d) $X=0.3$ and (e) $X=0.4$

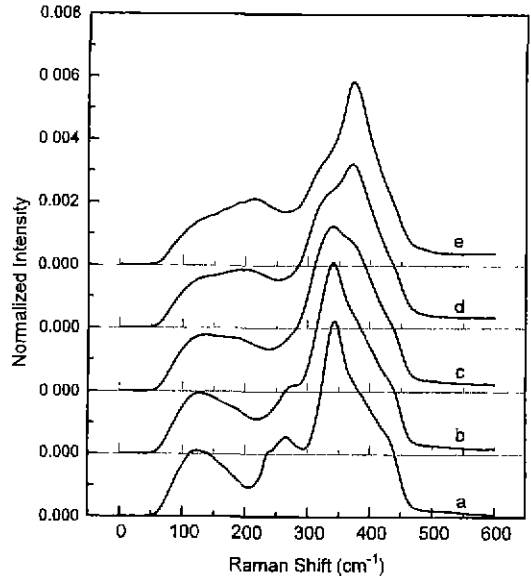


Fig. 3. Reduced normalized Raman spectra of $(1\text{-X})[0.6\text{GeS}_2\text{-}0.4\text{Ga}_2\text{S}_3]\text{-XL}_2\text{S}_3$ glasses (X : mole fraction) with (a) $X=0$ (b) $X=0.05$ (c) $X=0.15$ (d) $X=0.25$ and (e) $X=0.35$

나고 $\nu_2(\text{E})$ 는 110 cm^{-1} , 비대칭 진동에 의한 $\nu_3(\text{F}_2)$, $\nu_4(\text{F}_2)$ 는 각각 390 cm^{-1} , 150 cm^{-1} 에서 나타난다.^{16,17} 또한 XY_4 단위 사면체간의 연결 방식은 꼭지점 공유와 모서리

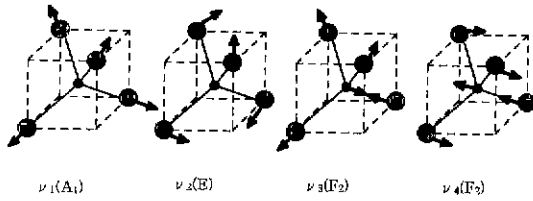


Fig. 4. Normal modes of intra-vibration in tetrahedral XY₄ molecules.¹⁹⁾

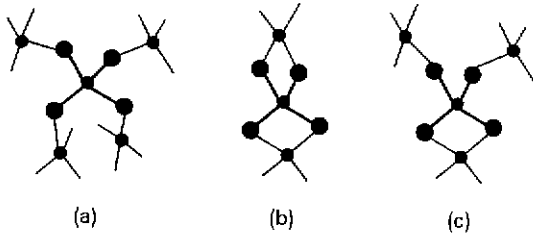


Fig. 5. Possible connection schemes of XY₄ tetrahedra.¹³⁾
(a) Corner-sharing (b) edge-sharing and (c) mixed sharing mode.

공유(A₁^C companion)가 가능하다(Fig. 5). GeS₂ 유리의 경우, 425 cm⁻¹에서 꼭지점으로 연결된 [GeS₄] 사면체의 진동에 의한 피크가 나타나고, 370 cm⁻¹에서 모서리 공유 [GeS₄] 사면체의 진동에 의한 피크가 나타난다.^{16,17)}

이러한 GeS₂ 유리에 Ga₂S₃가 첨가되면 Ga 또한 [GaS₄] 사면체를 이루고 Ge과 원자량이 비슷하므로 [GaS₄] 사면체의 진동에 의한 피크가 GeS₂ 유리의 라만 피크 보다 약간 높은 파장에서 나타난다.¹³⁾ 따라서 가장 세기가 강한 340 cm⁻¹의 ν₁(A₁)을 보면 [GaS₄] 사면체에 의한 진동은 [GeS₄] 사면체에 의한 진동보다 높은 쪽에서 나타나 340 cm⁻¹ 피크의 폭은 Ga₂S₃ 함량의 증가에 따라 증가한다. 또한 Ga₂S₃가 첨가되어 [GaS₄] 사면체가 형성되면 GeS₂-Ga₂S₃ 전체 조성에서 S 부족 현상을 유발하여 S₃-Ge(Ga)-Ge(Ga)-S₃ 결합을 생성시키고¹³⁻¹⁵⁾, 이 결합 진동에 의한 260 cm⁻¹ 피크가 Ga₂S₃ 함량 증가에 따라 증가하였다. 또한 모서리를 공유한 두 개 [GaS₄] 사면체의 진동에 의한 385 cm⁻¹ 피크도 Ga₂S₃ 함량에 따라 현저히 증가하였다.

La₂S₃가 첨가된 유리의 라만 스펙트라에서는 La₂S₃ 양의 증가에 따라 260 cm⁻¹ 피크가 급속히 감소하였고, 비가교 S를 가진 [GeS₄], [GaS₄] 사면체의 결합 진동에 의한 375 cm⁻¹ 피크와 La-S 결합 진동에 의한 220 cm⁻¹ 피크가 나타남을 발견하였다. 이와 같은 라만 스펙트라내 각 피크에 대한 진동 양상을 Table 1에 정리하였고, 조성의 변화에 따른 피크 세기의 변화를 Table 2와 3에 나타내었다. 전체 라만 스펙트라에서 α-Ga₂S₃에 존재하는

Table 1. Raman Shifts and Their Assignments in GeS₂-Ga₂S₃ and GeS₂-Ga₂S₃-La₂S₃ Glasses¹³⁻¹⁸⁾

Raman shift(cm ⁻¹)	Assignments
~112 cm ⁻¹	ν ₂ -[GeS ₄], [GaS ₄]
~148 cm ⁻¹	ν ₄ -[GeS ₄], [GaS ₄]
~220 cm ⁻¹	La-S
~260 cm ⁻¹	S ₃ Ge-GeS ₃
~270 cm ⁻¹	S ₃ Ga-GaS ₃
~340 cm ⁻¹	ν ₁ -[GeS ₄], [GaS ₄]
~370 cm ⁻¹	A ₁ ^C companion-[GaS ₄]
~375 cm ⁻¹	NBS-[GaS ₄], [GaS ₄]
~385 cm ⁻¹	A ₁ ^C companion-[GaS ₄]
~390 cm ⁻¹	ν ₃ -[GeS ₄], [GaS ₄]
~425 cm ⁻¹	S ₃ Ge-S-GeS ₃
~475 cm ⁻¹	S ₃ Ge-S-GeS ₃

Table 2. Frequency and Intensity of the Peaks in the Raman Spectra of (1-X)GeS₂-XGa₂S₃ Glasses

X=0	X=0.1	X=0.2	X=0.3	X=0.4
112 w	112 w	112 w	112 w	112 w
148 m	148 m	148 m	148 m	148 m
260 w	260 w	260 m	260 m	260 s
340 vs	340 vs	340 vs	340 vs	340 vs
370 sh	370 sh	370 sh	370 sh	370 wsh
-	385 w	385 w	385 m	385 s
390 w	390 w	390 w	390 w	390 w
425 m	425 m	425 m	425 m	425 m

vs; very strong, s; strong, sh; shoulder, wsh; weak shoulder, m; medium, w; weak

Table 3. Frequency and Intensity of the Peaks in the Raman Spectra of (1-X)[0.6GeS₂-0.4Ga₂S₃]-XLa₂S₃ Glasses

X=0.05	X=0.15	X=0.25	X=0.35
112 w	112 w	112 w	112 w
148 m	148 m	148 m	148 m
220 wsh	220 m	220 m	220 m
260 m	260 w	260 w	260 w
340 vs	340 vs	340 s	340 s
370 wsh	370 w	370 w	370 w
375 w	375 m	375 s	375 vs
385 s	385 m	385 w	385 w
390 w	390 w	390 w	390 w
425 m	425 m	425 m	425 m

vs; very strong, s; strong, sh; shoulder, wsh; weak shoulder, m; medium, w; weak

것으로 알려진 3 배위 S의 진동에 의한 233 cm⁻¹ 피크는 나타나지 않았다.

4. 고찰

4.1. Ge-Ga-S 유리의 구조 모델

Ge-S 유리의 구조는 잘 알려져 있으며^{16,17)}, GeS_2 유리의 경우 SiO_2 유리와 비슷한 형태, 즉 $[\text{GeS}_4]$ 사면체의 기본 단위가 가교 S에 의해 결합되는 방식을 통해 3차원적 망목 구조를 형성한다. 이와 같은 화학양론적 조성에 비해 S가 부족하게 되면 Ge-Ge 간 결합이 발생하며 S가 많은 조성에서는 $[\text{GeS}_4]$ 사면체가 1개 이상의 S를 통해 결합하는 S-S 케인과 환형의 S_8 이 형성된다. Ge-Ga-S계 유리의 구조 역시 $[\text{GeS}_4]$ 사면체의 진동 피크가 340 cm^{-1} 부근에서 강하게 나타나는 것으로 보아 이러한 $[\text{GeS}_4]$ 사면체로 이루어진 망목 구조에 기초하는 것으로 생각된다. 또한 Ga 역시 $[\text{GaS}_4]$ 사면체를 이루며⁸⁾ 망목 구조에 참여하는데 Ga_2S_3 조성의 $[\text{GaS}_4]$ 형성으로 인해 발생하는 S의 부족 현상으로 인해 Ge(Ga)-Ge(Ga)와 같은 금속간 결합이 형성됨을 260 cm^{-1} 피크의 생성으로부터 유추할 수 있다. 이 경우 어떤 종류의 금속 결합의 생성이 더 우세할지는 정확하지 않으나, Ga_2S_3 의 용융점($\sim 1250^\circ\text{C}$)이 GeS_2 ($\sim 800^\circ\text{C}$)보다 높은 것으로 미루어²⁰⁾ Ga-S 결합 에너지가 Ge-S의 결합 에너지 보다 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 유리내 Ge-S 결합의 파괴가 상대적으로 용이하여 Ge-Ge 결합의 생성 가능성이 높을 것으로 생각된다. 한편 $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 의 라만 스펙트럼에서 3 배위 S의 존재로 인해 나타나는 233 cm^{-1} 피크는 Ge-Ga-S 유리의 라만 스펙트럼에서는 나타나지 않는 것으로 보아 유리내에서는 3 배위 S가 존재하지 않음을 알 수 있다. 따라서 Ge-Ga-S 계 유리의 구조적 특징 중의 하나는 이러한 Ge(Ga)-Ge(Ga) 결합의 존재로 특징지을 수 있다.

Ge-Ga-S 계 유리의 라만 스펙트럼에서 두드러진 또 하나의 특징은 385 cm^{-1} 에 위치한 피크이며 이의 세기는 Ga_2S_3 의 첨가에 따라 점차 증가한다. 이 피크는 모서리를 공유하고 있는 두 개 $[\text{GaS}_4]$ 사면체 사이에 존재하는 S 원자들의 진동에 의해 생성된다.¹³⁾ Ga_2S_3 함량 증가에 따른 260 cm^{-1} 피크(금속-금속결합)와 385 cm^{-1} 피크(모서리 공유 사면체)의 세기 변화를 정량적으로 분석하기 위해 피크 분리 후 각각의 강도를 비교하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 340 cm^{-1} 피크의 세기에 대한 260 cm^{-1} 피크와 385 cm^{-1} 피크의 상대적 강도는 각각 Ga_2S_3 함량에 따라 증가함을 알 수 있다. 이는 $[\text{GeS}_4]$ 사면체로 이루어진 망목 구조의 GeS_2 유리에 Ga_2S_3 가 첨가되어 $[\text{GaS}_4]$ 사면체가 형성되면서 이로 인해 발생하는 S 부족 현상을 Ge(Ga)-Ge(Ga) 결합의 형성(260 cm^{-1} 피크)을 통해 보상하기 때문으로 생각된다. 그리고 꼭지점을 공유한 2개의 $[\text{GaS}_4]$ 사면체간의 진동에 해당하는 475 cm^{-1} 피크가 본 연구와 Julien 등¹³⁾의 라만 스펙트럼

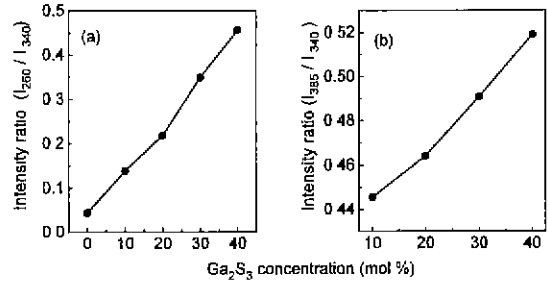


Fig. 6. Intensity ratios of the peaks in the Raman spectra of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glasses. (a) $260\text{ cm}^{-1}/340\text{ cm}^{-1}$ and (b) $385\text{ cm}^{-1}/340\text{ cm}^{-1}$.

에서는 강도가 약한 반면, 모서리 공유 $[\text{GaS}_4]$ 사면체의 진동에서 나타나는 385 cm^{-1} 피크가 Ga_2S_3 함량에 따라 증가하는 것으로 보아 $[\text{GaS}_4]$ 사면체는 $[\text{GeS}_4]$ 사면체에 비해 모서리를 공유하는 경향이 큰 것으로 판단된다. 따라서 Ge-Ga-S 계 유리의 구조는 $[\text{GeS}_4]$ 와 $[\text{GaS}_4]$ 사면체로 이루어진 망목 구조를 기본으로 Ga_2S_3 가 $[\text{GaS}_4]$ 사면체를 이루는 과정에서 발생하는 S 부족 현상을 Ge(Ga)-Ge(Ga) 결합의 형성을 통해 소화하는 것으로 요약된다. 또한 $[\text{GeS}_4]$ 사면체에 비해 $[\text{GaS}_4]$ 사면체는 모서리 공유를 통해 연결되는 성향이 높은 것으로 해석된다.

4.2. Ge-Ga-La-S 유리의 구조 모델

기존 연구에 따르면^{13,14)}, Ge-Ga-S 유리에 망목 수식제가 첨가되면 먼저 금속간의 결합이 끊어져 비가교 S를 가진 꼭지점 공유 사면체가 형성되는 것으로 알려져 있다. Ge-Ga-S 유리에 La_2S_3 를 첨가한 Ge-Ga-La-S 유리의 라만 스펙트럼(Fig. 3) 분석 결과로부터도 비슷한 현상이 나타남을 알 수 있었다. 먼저 La_2S_3 의 첨가에 따라 Ge(Ga)-Ge(Ga) 결합의 진동에 의해 발생하는 260 cm^{-1} 피크의 강도가 급격히 감소하며, 상대적으로 비가교 S를 포함한 사면체의 진동에 의한 375 cm^{-1} 피크의 강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 7 (a), (b)는 각

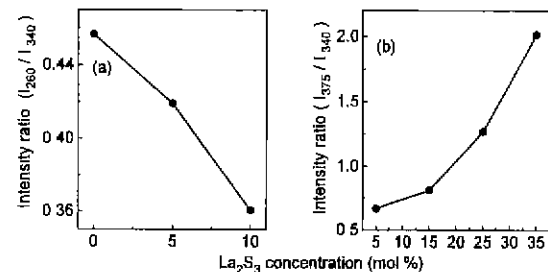


Fig. 7. Intensity ratios of the peaks in the Raman spectra of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ glasses. (a) $260\text{ cm}^{-1}/340\text{ cm}^{-1}$ and (b) $375\text{ cm}^{-1}/340\text{ cm}^{-1}$.

각 340 cm⁻¹ 피크에 대한 260 cm⁻¹ 피크와 375 cm⁻¹ 피크의 상대적 세기를 도식한 것이다. 먼저 Fig. 7 (a)에 나타나는 260 cm⁻¹ 피크의 강도는 La₂S₃ 첨가 초기에 급격히 감소하며 약 10 mol %의 La₂S₃가 첨가되면 거의 소멸됨을 알 수 있다. 반면 Fig. 7 (b)의 375 cm⁻¹ 피크, 즉 비가교 S의 생성에 의한 피크는 초기에는 비교적 느리게 성장하다가 La₂S₃ 함량이 15 mol% 이상인 경우 급격히 증가하였다. 따라서 Ge-Ga-S 유리에 La₂S₃를 첨가하면 먼저 Ge(Ga)-Ge(Ga) 결합이 끊어지며 이후 계속적인 La₂S₃ 함량 증가에 따라 [GeS₄] 또는 [GaS₄] 사면체 사이의 결합이 파괴되면서 비가교 S가 생성됨을 알 수 있다. La은 이들 사이에 La³⁺ 상태로 존재하여, 비가교 S의 전하 보상 역할을 하는 것으로 생각된다. 특히 La₂S₃ 함량 증가에 따른 사면체간의 결합 파괴는 에너지 상태가 높은 모서리 공유 [GaS₄] 사면체 사이의 결합에서 활발하게 일어날 것으로 생각되나, 비가교 S를 가진 사면체의 375 cm⁻¹ 피크와 모서리 공유 [GaS₄] 사면체의 385 cm⁻¹ 피크가 겹쳐서 라만 스펙트라에서는 확인할 수 없었다. 그러나 Pauling의 제 3법칙에 의하면²¹⁾ 재료의 에너지 상태는 다면체간의 연결 방식에 의해 변화한다. 즉, 모서리 또는 면공유의 경우 다면체 중심에 위치한 양이온간의 거리가 감소하고 이로 인해 양이온간의 반발력이 꼭지점 공유 경우에 비해 커지게 된다. 따라서 모서리 공유 다면체는 꼭지점이 공유된 형태의 연결 형태에 비해 에너지 상태가 높아 상대적으로 불안정한 결합 상태를 유지하고 있을 것으로 판단된다. 그러므로 다면체의 연결방식에서 모서리를 공유한 [GaS₄] 사면체는 꼭지점 공유에 비해 높은 에너지 상태에 있게 되며 La₂S₃의 첨가로 인해 용이하게 파괴되어 꼭지점 공유의 형태로 변화될 것으로 예상할 수 있다.

이를 종합하면 Ge-Ga-S 유리에 희토류 원소가 용해될 때는 Ge(Ga)-Ge(Ga) 결합과 모서리 공유 [GaS₄] 사이의 결합이 끊어지면서 비가교 S를 가진 사면체가 형성되고 희토류 원소는 이들 사이에 전하 보상제로서 용해되는 것으로 이해된다.

4.3. 희토류 고용해 기구

Ge-Ga-S계 유리에서 희토류 용융도가 다른 칼코지나이드 유리에 비해 높아지는 원인은 Ge-S 계 유리에 Ga₂S₃가 첨가되면서 생기는 독특한 구조에 기인한다. Ge-Ga-S계 유리의 구조적 특징중 하나는 GeS₂ 유리에 Ga₂S₃가 첨가되어 생성되는 Ge(Ga)-Ge(Ga) 금속 결합의 형성이다. 희토류 원소는 일차적으로 이러한 금속 결합을 파괴하고 비가교 S를 형성하면서 전하 보상제로서 망목 구조 내에 용해될 것으로 생각된다. 한편 Ge-S 계 유리의 경우 역시, S가 부족한 조성에서는 Ge-Ge 금속

결합을 형성하나^{16,17)}, 이 경우 희토류의 용해도가 낮은 이유는 Ge-Ga-S 계 유리에서와는 달리 모서리 공유 사면체의 형성이 없기 때문으로 설명할 수 있다. 즉, 금속간 결합이 모두 파괴된 후에는 에너지 상태가 높은 모서리 공유 [GaS₄] 사면체를 꼭지점 공유 형태로 변환시키며 이 과정에서 비가교 S를 형성하나 Ga이 포함되지 않은 유리에서는 이러한 연결 구조가 발생하지 않기 때문이다. 반면 Ge-Ga-S계 유리에 희토류 원소가 용해될 때는 이 두 가지 구조의 변형을 통해 망목 수식제로서 유리 구조 내에 용해될 수 있으므로 다른 칼코지나이드 유리에 비해서 희토류의 높은 용해도를 보이는 것으로 생각된다. 실제로 Ge-As-S계 유리에서는 As이 자체적으로 S와 평면 삼각형을 이루기 때문에 S 부족 현상이 일어나지 않아 금속 결합이 생성되지 않는다. 또한 [AsS₃]는 모서리 공유 경향이 거의 없어 Ge-Ga-S계 유리에 비해 희토류의 용해도가 매우 낮은 것으로 판단된다.

5. 결 론

Ga이 함유된 칼코지나이드 유리에서 나타나는 La₂S₃의 고용도를 라만 스펙트라를 통한 구조 변화의 해석을 통해 규명하였다. 먼저 GeS₂ 유리에 Ga₂S₃가 첨가되면 [GaS₄] 사면체를 이루면서 S 부족 현상을 유발시켜 Ge(Ga)-Ge(Ga) 결합을 형성하며, [GaS₄] 사면체는 꼭지점 공유보다는 모서리 공유를 통해 연결되는 경향이 높다. 여기에 La₂S₃가 첨가되면, 먼저 Ge(Ga)-Ge(Ga) 금속결합의 파괴를 통해 비가교 S의 형성을 야기하며 La³⁺는 전하 보상제로서 이들 사면체 사이에 위치하는 방식으로 유리 기지내에 용해된다. 이후 La₂S₃가 계속 첨가되면 모서리 공유 [GaS₄] 사면체의 결합이 끊어지면서 꼭지점 연결 방식의 사면체로 변환하는 과정에서 비가교 S가 형성된다. La³⁺는 다시 이들 사면체 사이에 전하 보상제로서 들어가게 된다. 따라서 Ge-Ga-S 계 유리는 Ge(Ga)-Ge(Ga) 금속 결합과 모서리 공유 [GaS₄] 사면체가 존재하는 Ga 함유 유리의 독특한 구조로 인해 La₂S₃의 용해도가 높은 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1995년 교육부 첨단 공학 (신소재 분야) 학술 연구 조성비에 의하여 행하여 졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- 1 A R Hilton, "Optical properties of chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **2**, 28 (1970).
- 2 J. Heo and Y. B. Shin, "Absorption and mid-infrared

- emission spectroscopy of Dy³⁺ in Ge-As(or Ga)-S glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **196** 162-167 (1996).
3. K. Wei, D. P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer and G. H. Sigel Jr., "Spectroscopy of Dy³⁺ in Ge-Ga-S glass," *Opt. Lett.*, **19**(12) 964-966 (1994).
 4. K. Wei, D. P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer and G. H. Sigel Jr., "Pr-doped Ge-Ga-S glasses for 1.3 μm optical fiber amplifiers," *J. Non-Cryst. Solids*, **182** 257-262 (1995).
 5. Y. S. Kim, W. Y. Cho, Y. B. Shin and J. Heo, "Emission characteristics of Ge-Ga-S glasses doped with Tm³⁺/Ho³⁺," *J. Non-Cryst. Solids*, **203** 176-181 (1996).
 6. J. Goodyear and G. A. Steigman, "The crystal structure of α-Ga₂S₃," *Acta Cryst.*, **16** 946-949 (1963).
 7. G. Collin, J. Flahaut, M. Guittard and A. M. Loireau-Lozach, "Preparation et structure de Ga₂S₃," *Mat. Res. Bull.*, **11** 285-292 (1976).
 8. S. Benazeth, M. H. Tuiler, A. M. Loireau-Lozach, H. Dexpert, P. Lagarde and J. Flahaut, "An EXAFS structural approach of the Lanthanum-Gallium-Sulfur Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **110** 89-100 (1989).
 9. J. Flahaut, M. Guittard and A. M. Loireau-Lozach, "Rare-earth sulfide and oxysulfide glasses," *Glass Tech.*, **24**(3) 149-156 (1983).
 10. P. N. Kumta and S. H. Risbud "Novel glasses in Rare-earth Sulfide systems," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **69**(12) 1977-1984 (1990).
 11. N. Chbani, A. M. Loireau-Lozach, F. Keller and S. Benazeth "Glass forming tendency in Ga-Ge-S glasses: a structural approach," *J. de Physique. IV*, **C9** 113-116 (1994).
 12. A. M. Loireau-Lozac'h, F. Keller-Besrest and S. Benazeth, "Short and Medium Range Order in Ga-Ge-S Glasses : An X-Ray Absorption Spectroscopy Study at Room and Low Temperatures," *J. Sol. State Chem.*, **123** 60-67 (1996).
 13. C. Julien, S. Barnier, M. Massot, N. Chbani, X. Cai, A. M. Loireau-Lozac'h and M. Guittard, "Raman and infrared spectroscopic studies of Ge-Ga-Ag sulphide glasses," *Mat. Sci. & Eng.*, **B22** 191-200 (1994).
 14. L. Koudelka, M. Pisarcik and O. L. Badakova, "The effect of MnS- and MnCl₂-doping on the structure of GeS₂-Ga₂S₃ glasses," *J. Mat. Sci. Lett.*, **8** 1161-1162 (1989).
 15. A. Tverjanovich, Yu. S. Tverjanovich and S. Lohneider, "Raman spectra of gallium sulfide based glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **208** 49-55 (1996).
 16. G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. C. Keezer, R. H. Seils and H. A. Six, "Structural interpretation of the infrared and Raman spectra of glasses in the alloy system Ge_{1-x}S_x," *Phys. Rev.*, **B10**(12) 5134-5146 (1974).
 17. G. Lucovsky, J. P. deNeufville and F. L. Galeener, "Study of the optic modes of Ge_{0.30}S_{0.70} glass by infrared and Raman spectra," *Phys Rev.*, **B9**(4) 1591-1597 (1974).
 18. G. Lucazeau, S. Barnier and A. M. Loireau-Lozac'h, "Vibrational spectra, electronic transitions and short order structure of rare earth-gallium sulphide glasses," *Spec. Acta.*, **34A**, 21-29 (1978).
 19. K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of Inorganic and coordination compounds." 4th ed., p. 130, John Wiley & Sons, N.Y., 1986.
 20. J. E. Macintyre, F. M. Daniel and V. M. Stirling, "Dictionary of Inorganic Compounds," 1st ed., vol 3, pp. 3306-3317, Chapman & Hall, London, 1992.
 21. L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1960.