

갈륨 K 흡수단의 저온 EXAFS를 이용한 PbO-Ga₂O₃ 유리의 구조 해석

최용규 · 김경현 · Vladimir A. Chernov* · 허 증**

한국전자통신연구원 원천기술연구본부

*Siberian Synchrotron Radiation Center, Budker Institute of Nuclear Physics,
630090, Novosibirsk, Russia

**포항공과대학교 재료금속공학과 및 환경공학부 비정질무기재료연구실
(1998년 7월 25일 접수)

Structure Study of PbO-Ga₂O₃ Glasses Using Ga K-edge EXAFS Taken at Cryogenic Temperature

Yong Gyu Choi, Kyong Hon Kim, Vladimir A. Chernov* and Jong Heo**

Telecommunication Basic Research Laboratory, Electronics and Telecommunications Research Institute

*Siberian Synchrotron Radiation Center, Budker Institute of Nuclear Physics, 630090, Novosibirsk, Russia

**Non-Crystalline Materials Laboratory, Department of Materials Science and Engineering

/School of Environmental Engineering, Pohang University of Science and Technology

(Received July 25, 1998)

요 약

PbO-Ga₂O₃ 유리내 갈륨 주위의 국부 구조를 파악하기 위하여 액체 질소 온도에서 측정된 갈륨 K 흡수단의 EXAFS 스펙트럼을 분석하였다. 저온에서 측정된 EXAFS 스펙트럼으로부터 얻은 갈륨 RDF(radial distribution function)에서 두 번째 피크가 뚜렷하게 나타났으며 이는 이웃하는 갈륨으로부터 후방 산란된 EXAFS 신호에 의한 것으로 분석되었다. 이로부터, 갈륨-갈륨간 거리는 약 3.13 Å, 배위수는 ~2.7임을 알 수 있었다. 따라서 PbO-Ga₂O₃ 유리에서 갈륨은 GaO₄ 사면체를 형성하고 각 사면체는 다른 사면체와 세 개 이상의 꼭지점을 공유하여 전체적인 망목을 만들며 일부 사면체는 꼭지점을 공유하는 사슬 또는 환형으로 존재하는 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Ga K-edge EXAFS spectra of PbO-Ga₂O₃ glasses were recorded at liquid nitrogen temperature and analyzed in order to quantitatively understand the medium-range-order arrangement around gallium in the glasses. The second peak was generated from a backscattering of the neighbor galliums and the Ga-Ga distance is ~3.13 Å with Ga coordination number of ~2.7. Therefore, GaO₄ tetrahedra are connected through the corner-sharing mode and form their own clusters made of the tetrahedra sharing more than 3 corners while some chains or rings are also present. These connection schemes of the GaO₄ tetrahedra are believed to form the substantial part of the network structure.

Key words : PbO-Ga₂O₃ glass, Ga K-edge EXAFS

1. 서 론

PbO와 Ga₂O₃는 전형적인 망목 형성제가 아님에도 불구하고 비교적 넓은 조성 영역에서 안정한 PbO-Ga₂O₃ 이성분계 유리를 형성하기 때문에 지금까지 이 유리의 구조를 파악하고자 많은 연구가 진행되었다. 적외선 및 라만 분광법과 핵-자기 공명법을 이용한 구조 해석 결과, 이 유리에서 갈륨 이온은 GaO₄ 사면체를 형성함

밝혀졌다.¹⁻³⁾ Miyaji 등⁴⁾은 X-선 회절과 중성자 회절법을 이용한 정량적 구조 해석을 통하여 전체 갈륨 이온의 약 10%가 GaO₆를 형성한다고 보고하였다. 또한 상온에서 측정된 갈륨 K 흡수단의 EXAFS(extended X-ray absorption fine structure) 스펙트럼 분석 결과, 대부분의 갈륨 이온은 산소 사면체를 형성하고 6 배위 상태로 존재하는 갈륨 이온은 거의 없는 것으로 밝혀졌다.⁵⁾ 한편, 갈륨-산소간 평균 결합길이는 1.856~1.861 Å로써

유사한 4 배위 갈륨을 갖는 결정의 갈륨-산소간 결합길이인 1.83 Å보다 긴 것으로 나타났다. 결합 길이가 길어진 이유 중의 하나는 삼배위 산소(three-coordinated oxygen)의 형성 때문이며^{4,5)} 저온에서 측정된 갈륨 K 흡수단의 EXAFS 분석과 PbGa₂O₄ 결정내 갈륨의 국부 구조와의 비교를 통하여 삼배위 산소의 존재를 확인하였다.⁶⁾ 한편, 납 이온은 납 LIII 흡수단의 EXAFS 및 XANES(X-ray absorption near edge structure) 스펙트럼 분석 결과, 유리에서 Pb²⁺ 형태로써 PbO₃와 PbO₄를 형성하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

전술한 바와 같이 다양한 분석 방법들을 통하여 유리내 갈륨의 최근접 배위는 비교적 상세히 분석되었으나 현재까지도 GaO₄ 사면체간의 연결 상태, 즉 중거리 배열 상태는 확인되지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 액체 질소 온도에서 측정된 갈륨 K 흡수단의 EXAFS 스펙트럼 분석을 통하여 GaO₄ 사면체의 연결 상태를 파악하고자 하였다. 구체적으로, EXAFS 스펙트럼을 푸리에 변환하여 얻을 수 있는 갈륨 이온 주위의 RDF(radial distribution function)에서 GaO₄ 사면체간의 연결 상태에 대한 정보를 포함하는 두 번째 피크의 분석을 시도하였다. 이를 위해서는 광전자 모멘텀(photoelectron momentum)이 큰 영역에서 양질의 EXAFS 스펙트럼이 필요하며 이를 위해 액체 질소 온도에서 스펙트럼을 측정하여 구성 성분의 열적 요동에 기인하는 무질서도를 현저히 감소시켰다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

(x)PbO-(1-x)Ga₂O₃에서 x가 각각 0.7, 0.75, 0.8 몰분율인 조성으로 99.9% 순도 yellow PbO와 β-Ga₂O₃를 칭량하여 10 g의 조합물을 만들었다. 각 조합물을 백금 도가니를 이용하여 1000°C에서 15분간 유지하여 용융하고 황동 몰드에 부어 급냉시켜 유리를 제조하였다. 이때, 용체의 낮은 점도로 인하여 15분간의 비교적 짧은 용융 시간으로도 균질한 시편의 제조가 가능하였다. 후속 열처리로써 300°C에서 1 시간 유지하고 로냉하여 내부 응력을 이완시키고자 하였으며 X-선 회절 분석 결과 제조 시편은 전형적인 비정질 회절 패턴을 보였다. 한편, EXAFS 분석시 표준 시편으로 사용된 PbGa₂O₄ 결정은 각각 99.9% 순도의 PbO와 Ga₂O₃를 1:1 비율로 혼합하여 백금 도가니에서 1300°C에서 5시간 유지 후 상온까지 로냉하여 제조하였고 X-선 회절 실험을 통하여 결정상의 생성을 확인하였다.

2.2. EXAFS 스펙트럼 측정

X-선 흡수 스펙트럼은 러시아의 Siberian Synchrotron Radiation Center내 VEPP-3 저장링의 EXAFS 전용 빔라인에서 측정하였다. 저장링 내부 전자의 가속 전압과 전류는 각각 2.0 GeV, 120 mA였다. 분말 형태의 시편을 갈륨 K 흡수단에서의 edge step이 0.5~1.0이 되도록 점착 테이프에 도포하였다. 유리 시편의 X-선 흡수 스펙트럼은 액체 질소 온도에서 Si(111) 면을 이용한 이중 결정 분광회절기(double crystal monochromator)를 사용하여 투과 모드로 측정하였다. 이 때, 비정질 실리카 거울을 사용하여 고차 조화파를 제거하였다. 분광기의 파장은 Ta 금속 박막의 LI, LII, LIII 흡수단을 사용하여 보정하였으며 갈륨 K 흡수단에서의 분해능은 약 2 eV이었다. 입사광의 강도는 아르곤 5%와 헬륨 95% 분위기의 ion chamber로 측정하였고 투과광의 경우 아르곤 100%의 ion chamber를 사용하였다.

2.3. EXAFS 스펙트럼 분석

광자 에너지 차원의 X-선 흡수 스펙트럼으로부터 광전자 모멘텀(k) 차원의 EXAFS 간섭 스펙트럼($\chi(k)$)을 추출, 변환하였다. 또한, 신호대 잡음비를 향상시키고자 최소한 다섯 개 이상의 EXAFS 스펙트럼을 평균하여 얻은 스펙트럼을 이용하여 분석을 시도하였다. 각 $\chi(k)$ 에 가중 인자로써 k³과 창 함수로써 Hanning 함수(W(k))를 곱한 후 푸리에 변환을 이용하여 RDF를 구하였다. 이 때, 푸리에 변환의 범위 k_{min}과 k_{max}는 각각 3.0±0.1 Å⁻¹과 14.5±0.2 Å⁻¹로 고정하였다. 창 함수는 비교적 좁은 k 영역에서의 푸리에 변환 시 발생하는 truncation ripple 현상을 감소시키며, 또한 RDF로부터 역 푸리에 변환을 통하여 특정 영역의 EXAFS 스펙트럼을 추출할 때 유용하게 사용된다. 본 연구에서 사용한 Hanning 함수는 다음과 같으며⁸⁾ Dk1과 Dk2를 모두 1.0 Å⁻¹로 고정하였다.

$$W(k) = \begin{cases} \sin^2 \left(\frac{\pi(k-k_{\min}+0.5Dk1)}{2Dk1} \right), & k_{\min}-0.5Dk1 \leq k \leq k_{\min}+0.5Dk1 \\ 1.0, & k_{\min}+0.5Dk1 \leq k \leq k_{\max}-0.5Dk2 \\ \cos^2 \left(\frac{\pi(k-k_{\max}+0.5Dk2)}{2Dk2} \right), & k_{\max}-0.5Dk2 \leq k \leq k_{\max}+0.5Dk2 \end{cases}$$

Ga-Ga 쌍과 Ga-Pb 쌍의 이론적인 EXAFS 스펙트럼은 FEFF6 code⁹⁾를 이용하여 계산하였다. 이러한 계산을 통해 얻은 EXAFS 스펙트럼의 타당성은 PbGa₂O₄ 결정의 스펙트럼과 비교하여 확인하였으며 이로부터 얻은 overall amplitude scaling factor(S₀²)를 유리의 스펙트

럼 분석에 사용하였다. 갈륨 RDF에서 두 번째 피크가 위치하는 약 2.5~3.6 Å 영역에 대하여 비선형 최소자승법(nonlinear least-squares fitting)을 적용하여 배위수(N_i), 결합 길이(R_i) 및 Debye-Waller 인자(σ_i^2)를 구했다. 광전자의 단순 일회 산란 조건에서 이론적인 EXAFS 스펙트럼은 아래와 같이 표현된다.¹⁰⁾

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} S_0^2 F_i(k) \exp(-2k^2\sigma_i^2) \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda_i(k)}\right) \sin(2kR_i + \delta_i(k) + \delta_{ci}(k))$$

위 식에서 $F_i(k)$ 는 이웃 원자에 의한 후방 산란(back scattering)의 강도이며, $\lambda_i(k)$ 는 electron mean free path로써 산란 과정에서 비탄성 산란 때문에 발생하는 손실을 고려한 항이다. 또한, $\delta_i(k)$ 는 이웃 원자로부터 발생하는 위상 이동(phase shift), $\delta_{ci}(k)$ 는 중심 원자의 위상 이동이다. 상기 인자들은 이론적으로 계산 가능하며 또한 표준 시편을 이용하여 이를 최적화하므로써 미지의 시편에 대한 구조적 인자들을 정확히 결정할 수 있다. 한편, 자료 처리 과정에 개입되는 모든 인자들은 유리 결정에 대하여 동일하게 적용하였으며 EXAFS 스펙트럼의 추출, 푸리에 변환 및 비선형 최소자승법 분석은 UWXAFS 3.0 프로그램⁸⁾을 사용하였다.

3. 결 과

액체 질소 온도에서 측정된 갈륨 K 흡수단의 EXAFS 스펙트럼을 상온에서 측정된 스펙트럼과 비교하였다(Figs. 1(a)-(c)). 상온에서 측정된 스펙트럼은 약 12 Å⁻¹부터 신호대 잡음비가 급격히 저하되는 반면 저온에서 측정된 스펙트럼은 약 15 Å⁻¹까지도 양호하며 전반적으로 진폭 또한 상온 스펙트럼에 비하여 향상되었다. 이는 주로 유리 구성 성분의 열적 요동의 감소에 기인한다. 한편, 상온에서 측정된 PbGa₂O₄ 결정의 스펙트럼은(Fig. 1(d)) 최근접 껍질의 EXAFS 신호와 그 다음 껍질의 EXAFS 신호간의 간섭이 존재하는 결정 특유의 스펙트럼을 나타내었고, 신호대 잡음비 또한 유리에 비하여 우수하였다.

상온 및 저온에서 측정된 유리의 EXAFS 스펙트럼의 푸리에 변환 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 유리의 경우, 푸리에 변환의 크기가 상온보다 저온에서 크며 특히 2.5~3.6 Å 영역의 두 번째 피크는 상온에서는 거의 보이지 않다가 저온에서는 뚜렷하게 나타났다. PbGa₂O₄ 결정의 경우는 상온에서 측정된 EXAFS 스펙트럼으로부터 얻은 RDF 상에서도 두 번째 피크가 명확하게 나타났으며, 이는 일반적으로 결정이 비정질 재료보다 구

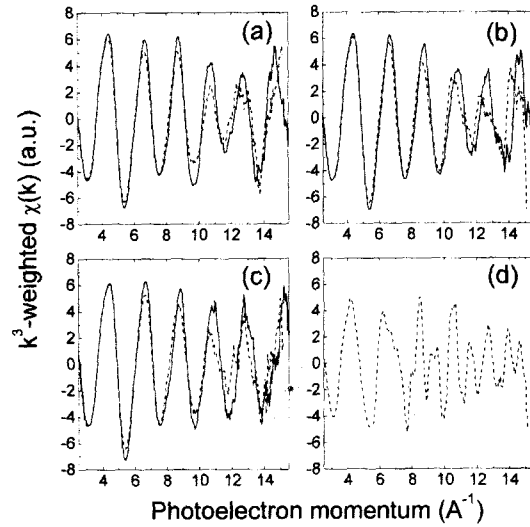


Fig. 1. k^3 -weighted $\chi(k)$ spectra from three glasses with the composition of (a) 70PbO-30Ga₂O₃, (b) 75PbO-25Ga₂O₃, (c) 80PbO-20Ga₂O₃ and crystalline standard of (d) PbGa₂O₄. Solid lines and dotted lines represent the spectra recorded at liquid nitrogen and room temperature, respectively.

성 원자 배열의 무질서도가 작기 때문이다.

FEFF6 code로부터 계산한 이론적인 Ga-Ga 쌍과 Ga-Pb 쌍의 EXAFS 스펙트럼을 이용하여 갈륨 RDF에 나타나는 두 번째 피크를 R-space에서 분석하였다. 이때, 변수로써 energy origin shift(ΔE_0), 배위수(N_i), 결합 길이(R_i) 및 Debye-Waller 인자(σ_i^2)를 설정하였으며, 그 신뢰도는 R-factor로 평가하였다. R-factor는 실험치와 이론치의 차를 실험치의 크기로 규격화한 값이다.⁸⁾ Table 1에 결정과 유리에 대하여 각각 Ga-Ga 쌍과 Ga-Pb 쌍을 적용하여 분석한 결과를 나타내었다. 우선, 두 번째 피크 분석시의 R-factor는 첫 번째 피크인 갈륨-산소쌍 분석의 R-factor보다 큰 값을 나타내었다. 이는 두 번째 피크의 진폭이 작고 또한 긴 거리에 위치하고 있어 광전자의 다중 산란(multiple scattering)에 의한 영향을 많이 받기 때문이며 EXAFS 스펙트럼 분석에서 일반적으로 나타나는 결과이다. 한편, 예상한 바와 같이 유리의 Debye-Waller 인자는 결정에 비하여 매우 큰 값을 나타내었다.

비선형 최소자승법을 동일한 조건하에서 갈륨 RDF의 두 번째 피크에 적용하면 이 피크가 갈륨과 납층 어느 원자로부터 후방 산란되어 생성되었는지를 결정할 수 있다. 분석 범위인 2.4~3.6 Å 사이에서 실험치와 Ga-Ga 쌍의 이론치를 역 푸리에 변환한 스펙트럼을 Fig.

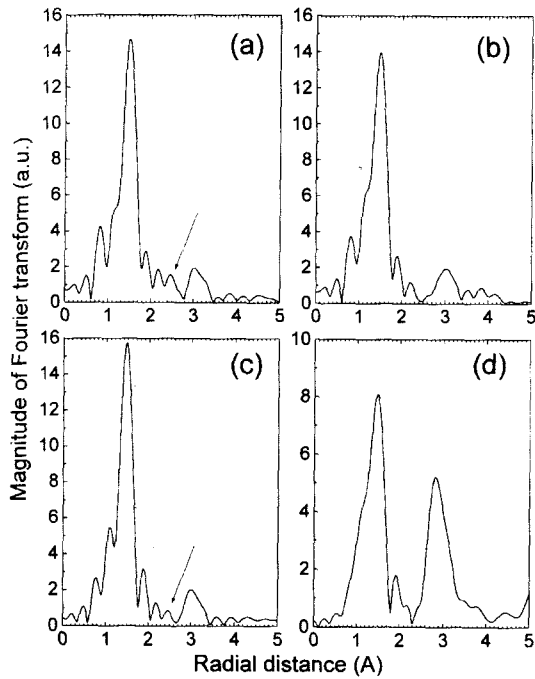


Fig. 2. Magnitude of Fourier transform of k^2 -weighted $\chi(k)$ spectra for (a) 70PbO-30Ga₂O₃, (b) 75PbO-25Ga₂O₃, (c) 80PbO-20Ga₂O₃ glasses recorded at liquid nitrogen temperature and the standard crystal (d) PbGa₂O₄ recorded at room temperature. Phase shifts were not corrected. The arrow indicates a satellite peak generated from the main Ga-O correlation peak.

3에 도시하였다. 광전자 모멘텀 차원에서의 스펙트럼 모양이 Gaussian 형태임을 알 수 있다. 한편, Ga-Ga 쌍 및 Ga-Pb 쌍 모두 결합 길이는 ~3.13 Å으로 큰 차이가 없었으나 Table 1에 나타낸 바와 같이 Ga-Pb 쌍의 경우 납의 배위수가 10 이상이 되는 신뢰성이 없는 결과를 나타내었다. 또한, Ga-Ga 쌍을 이용한 분석이 Ga-Pb 쌍을 이용한 분석보다 작은 R-factor 값을 나타내었다. 이로부터 갈륨 RDF에 나타나는 두 번째 피크는 Ga-Ga 쌍에 대한 정보를 담고 있음을 알 수 있다. 한편, Ga-Ga간 결합 길이 (~3.13 Å)는 갈륨 사면체가 꼭지점을 공유하는 경우 두 개 사면체의 중심에 위치하는 갈륨간의 거리에 해당한다.⁴⁾

4. 고 찰

비정질 재료에서 EXAFS 진동 신호가 결정에 비해 급격히 감소하는 것은 잘 알려져 있다. 그러므로 일반적으

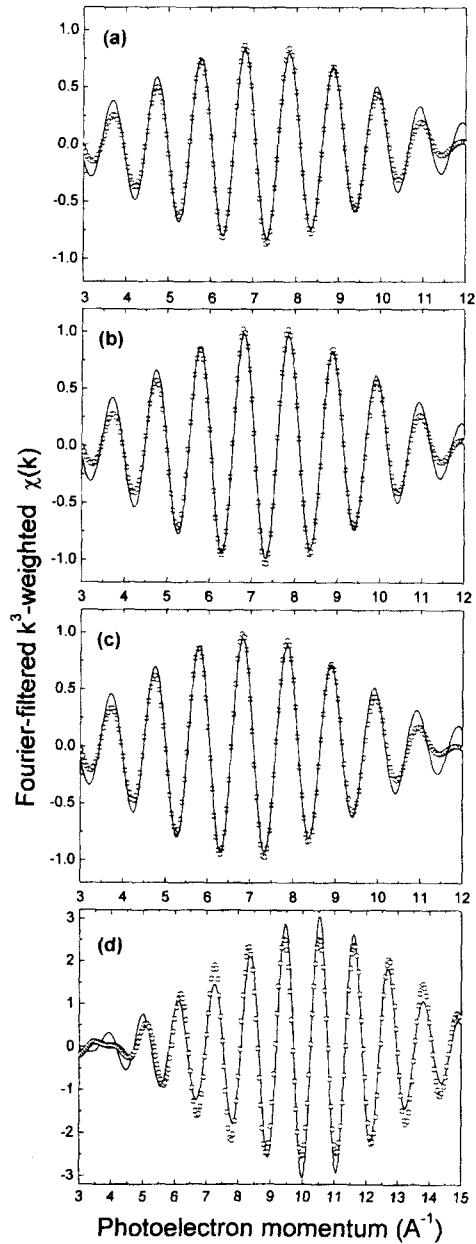


Fig. 3. Fourier-filtered $k^3\chi(k)$ spectrum of the next-nearest neighbor shell located between 2.5 and 3.6 Å for (a) 70PbO-30Ga₂O₃, (b) 75PbO-25Ga₂O₃, (c) 80PbO-20Ga₂O₃ and (d) PbGa₂O₄. Only the real part of EXAFS function was presented. Solid lines and open circles are from the experimental data and the fitted data of Ga-Ga pair, respectively. Note that the y-axis scale of (d) is different from the others and a significantly reduced damping factor inherent in (d) shifts the center of the envelop to higher photoelectron momentum side.

Table 1. Results of Fitting on the Next-nearest Neighbor Peak of Ga in Partial Radial Distribution Functions. ΔE_{0i} is Within -2~3 eV in All Cases. Numbers in the Parenthesis are the Estimated Uncertainties

composition variable	PbGa ₂ O ₄ crystal		70PbO-30Ga ₂ O ₃ glass		75PbO-25Ga ₂ O ₃ glass		80PbO-20Ga ₂ O ₃ glass	
	Ga-Ga	Ga-Pb	Ga-Ga	Ga-Pb	Ga-Ga	Ga-Pb	Ga-Ga	Ga-Pb
R-factor	0.03	0.06	0.03	0.17	0.03	0.09	0.02	0.06
bond length (Å)	3.12 (0.02)	3.10 (0.02)	3.14 (0.04)	3.13 (0.04)	3.13 (0.03)	3.14 (0.03)	3.13 (0.03)	3.13 (0.02)
coordination number	2.0 (fixed)	2.9 (1.3)	2.7 (0.6)	14.3 (6.3)	2.8 (0.8)	11.3 (3.6)	2.6 (0.6)	11.4 (3.0)
Debye-Waller factor (Å ²)	0.003 (0.001)	0.007 (0.004)	0.017 (0.006)	0.021 (0.007)	0.016 (0.005)	0.020 (0.005)	0.015 (0.004)	0.019 (0.004)

로 상온에서 측정된 비정질 재료의 EXAFS 스펙트럼은 광전자 모멘텀의 값이 약 12 \AA^{-1} 이하에서만 의미가 있다.¹⁰⁾ 그러나 저온에서 측정된 EXAFS 스펙트럼은 구성 원자간 열적 무질서도의 감소로 인하여 더 넓은 광전자 모멘텀 영역까지 확대될 수 있다. 또한 저온에서 측정된 다섯 개 이상의 스펙트럼을 평균하여 무작위로 분포하는 잡신호의 영향을 낮추면 더욱 정확한 구조적 정보를 추출해 낼 수 있다. EXAFS 스펙트럼으로부터 얻을 수 있는 Debye-Waller 인자는 구조적 인자와 열적 인자의 합이며, 극저온에서는 원자들의 열적 진동을 무시할 수 있으므로 Debye-Waller 인자를 구성 원자들의 구조적 무질서도로써 간주할 수 있다.¹¹⁾

EXAFS 분석으로부터 얻을 수 있는 구조적 인자 (structural parameter)의 수는 분석에 적용하는 거리 영역과 광전자 모멘텀 영역의 곱에 의하여 결정된다.¹²⁾ 따라서 fitting variable의 수가 늘어나면 분석의 자유도가 작아지므로 신뢰할 수 있는 구조 인자의 최적화가 어려워진다. 즉, 2.5~3.6 Å 범위에 걸쳐 나타나는 두 번째 피크를 Ga-Ga 쌍과 Ga-Pb 쌍으로 동시에 fitting하는 것은 결과적으로 정확한 구조적 인자를 얻는데 있어 바람직하지 않다. 한편, 표준 시편으로 사용한 PbGa₂O₄ 결정의 두 번째 피크는 Ga-Ga 쌍을 반영하며 Ga-Pb 쌍의 영향은 미미한 것으로 판단된다. 이는 다음과 같이 납의 후방 산란 진폭, $F_i(k)$ 로 확인할 수 있다(Fig. 4). 즉, 갈륨의 후방 산란 진폭은 광전자 모멘텀 차원에서 비교적 좌우 대칭인 양상을 보이거나 납은 불규칙한 모양을 나타낸다. 따라서 Ga-Pb쌍이 존재할 경우 푸리에 변환한 RDF상에서 두 번째 피크는 불규칙한 모양을 가지게 된다. 실제로, 실험적으로 얻은 결과와 유리의 두 번째 피크의 모양은(Fig. 2) 모의 실험을 통하여 만들어진 Ga-Ga 쌍과 Ga-Pb 쌍의 RDF 중 Ga-Ga 쌍과 더 유사함을 알 수 있다(Fig. 5). 또한 Table 1에 나타난 바와 같이 Pb의 배위수가 10 이상이 되는 비정상적인 결과가 나타

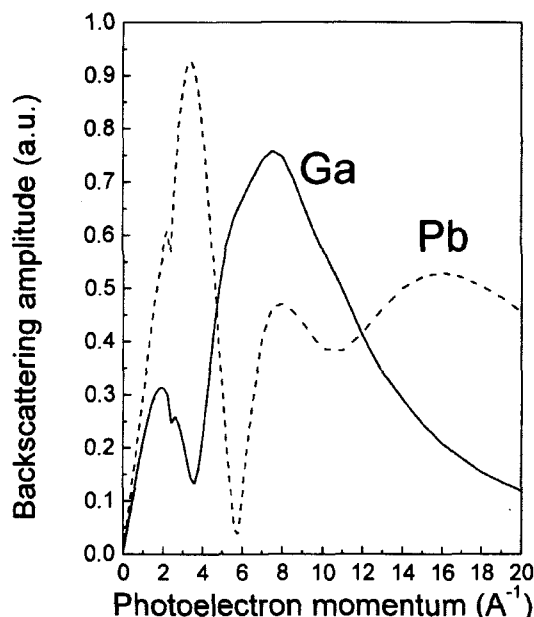


Fig. 4. Photoelectron momentum dependency of backscattering amplitude. Note that the amplitude envelop for Ga is similar to Gaussian lineshape in the k range of 3 and 15 \AA^{-1} but it is not the case for Pb.

나는 것으로 미루어 Ga-Pb쌍의 존재 가능성은 매우 낮은 것으로 평가된다. 더욱이, PbGa₂O₄ 결정에서 최근접 Ga-Ga 길이는 약 3.13 Å으로 유리의 두 번째 피크 위치와 일치하나 Ga-Pb 거리는 약 3.3 Å으로 큰 차이를 나타내고 있다.¹³⁾ 따라서 본 실험에서 얻은 갈륨 RDF의 두 번째 피크에 미치는 Ga-Pb 쌍의 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

Miyaji 등⁴⁾이 수행한 중성자 회절 분석으로부터 밝혀진 PbO-Ga₂O₃ 이성분계 유리내 Ga-Ga 거리와 Ga-Pb

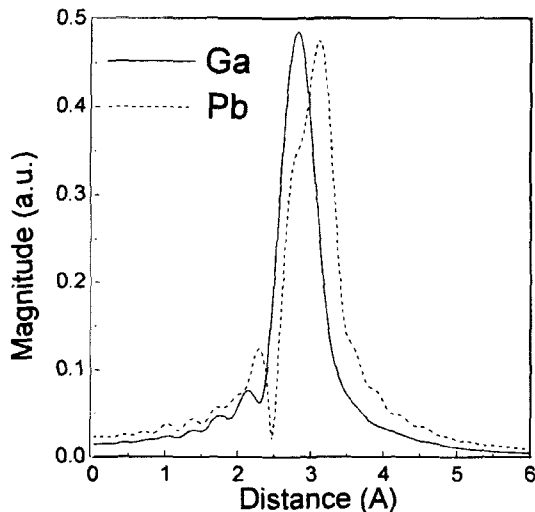


Fig. 5. Magnitude of Fourier transform obtained from a simulation. Energy origin shift, Debye-Waller factor and bond distance were assumed to be 0 eV, 0 Å² and 3.13 Å, respectively. Fourier transform was carried out between 3 and 15 Å⁻¹. Lineshape for the Ga-Pb pair is considerably distorted.

거리는 각각 ~3.13 Å과 ~3.5 Å이었다. 그러나 회절 스펙트럼에서는 다수의 pair correlation 때문에 배위수에 대한 정보의 추출이 불가능하였다. 반면, 본 연구의 EXAFS 분석에서는 RDF의 두 번째 피크가 단지 Ga-Ga 쌍에 대한 정보만을 담고 있으므로 배위수를 용이하게 결정할 수 있다. 한편, 약 3.5 Å에 위치하는 Ga-Pb 쌍을 반영하는 피크는 납의 작은 후방 산란 진폭, 다중 산란의 영향 및 원자 배열의 무질서로 인한 상쇄 간섭 등의 영향으로 본 연구에서 측정된 EXAFS 스펙트럼에서는 나타나지 않은 것으로 생각된다.

PbGa₂O₄ 결정내 갈륨 사면체는 꼭지점 공유를 통하여 six-membered ring을 형성하며 ring내 Ga-Ga 길이는 3.13 Å, 배위수는 2이다.¹³⁾ 본 연구에서 측정된 이성분계 중금속 산화물 유리의 EXAFS 스펙트럼 분석 결과, Ga-Ga 길이는 약 3.13 Å이었다. 따라서 이 길이는 꼭지점 공유 갈륨 사면체의 Ga-Ga 길이에 해당한다. 또한 이러한 갈륨의 배위수가 2.6~2.8인 것으로 보아 유리에서 갈륨 사면체는 세 개나 네 개의 꼭지점을 공유하는 집합체(cluster)를 형성하며 일부는 사슬(chain) 또는 환형(ring)을 형성하는 것으로 판단된다. 이는 GaO₄ 사면체로 이루어진 갈륨 집합체의 존재를 밝힌 적외선 및 라만 스펙트럼의 분석 결과와 일치한다.¹²⁾

한편, PbO-Ga₂O₃ 이성분계 유리의 구조는 기존 보고와¹⁻⁷⁾ 본 연구 결과를 종합하여 다음과 같이 기술할 수

있다. 유리에서 대부분의 갈륨은 GaO₄ 사면체를 형성하며, 남은 PbO₃나 PbO₄로 존재한다. GaO₄ 사면체는 세 개 이상의 꼭지점을 공유하는 망목을 형성하고 일부는 사슬을 형성한다. 또한 납 다면체는 모서리를 공유하며 PbSiO₃ 결정내 납 다면체의 배열과 유사한 사슬을 형성한다.

5. 결 론

갈륨 K 흡수단의 저온 EXAFS 스펙트럼을 이용하여 PbO-Ga₂O₃ 유리내 갈륨 사면체간의 연결 상태에 관하여 분석하였다. 갈륨 RDF의 두 번째 피크는 이웃하는 갈륨으로부터 생성된 EXAFS 신호를 담고 있으며 Ga-Ga간 길이는 약 3.13 Å, 배위수는 약 2.7이었다. 따라서 본 유리에서 갈륨은 전형적인 망목 형성제로 작용하고 갈륨 사면체는 세 개 이상의 꼭지점을 공유하는 집합체를 형성하며 일부 사면체는 꼭지점을 공유하는 사슬 또는 환형으로 존재한다.

REFERENCES

1. F. Miyaji and S. Sakka, "Structure of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, 77-85 (1991).
2. A.A. Kharlamov, R.M. Almeida and J. Heo, "Vibrational Spectra and Structure of Heavy Metal Oxide Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **202**, 233-240 (1996).
3. F. Miyaji, K. Tadanaga, T. Yoko and S. Sakka, "Coordination of Ga³⁺ Ions in PbO-Ga₂O₃ Glasses as Determined by ⁷¹Ga NMR," *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 268-270 (1992).
4. F. Miyaji, T. Yoko, J. Jin, S. Sakka, T. Fukunaga and M. Misawa, "Neutron and X-ray Diffraction Studies of PbO-Ga₂O₃ and Bi₂O₃-Ga₂O₃ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **175**, 211-223 (1994).
5. Y.G. Choi, J. Heo and V.A. Chernov, "Ga K-edge EXAFS Analysis on the Coordination of Gallium in PbO-Ga₂O₃ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **221**, 199-207 (1997).
6. Y.G. Choi, V.A. Chernov and J. Heo, "Cryogenic EXAFS Investigation on the Structural Environment of Gallium in PbO-Ga₂O₃ Glasses," 11th International Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses, 6-10 Sep. 1998, University of Sheffield, UK, 317-322.
7. Y.G. Choi, K.H. Kim, V.A. Chernov and J. Heo, "Pb LIII-edge EXAFS and XANES Analyses on the Structural Environment of Lead in PbO-Ga₂O₃ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, accepted.
8. E.A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby and D. Haskel, "The UWXAFS Analysis Package: Philosophy

- and Details," *Physica B*, **208-209**, 117-120 (1995).
9. J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky and R.C. Albers, "Theoretical X-ray Absorption Fine Structure Standards," *J. Am. Chem. Soc.* **113**(14), 5135-5140 (1991).
 10. E.D. Crozier, J.J. Rehr and R. Ingalls, "Amorphous and Liquid Systems" in X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Ed. by D. C. Koningsberger and R. Prins, John Wiley & Sons, 1988, pp. 373-442.
 11. B.K. Teo, EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, Springer-Verlag, New York, 1986, pp. 94.
 12. E.A. Stern, "Number of Relevant Independent Points in X-ray-absorption Fine-structure Spectra," *Phys. Rev. B*, **48**(13), 9825-9827 (1993).
 13. Von K.-B. Plotz and H. Muller-Buschbaum, "Synthese und Aufbau von $PbAl_2O_4$ und $PbGa_2O_4$," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **488**, 38-44 (1982).