

Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 광학적 성질과 나노-결정화거동 (1)

김현규[†] · 류봉기* · 차재민* · 김병관** · 이재성

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부

*부산대학교 재료공학과

**창원대학교 화학시스템공학과

(2003년 6월 20일 접수; 2003년 10월 31일 승인)

Nano-crystallization Behavior and Optical Properties of Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂ Glasses (1)

H. G. Kim,[†] B. K. Ryu,* J. M. Cha,* B. K. Kim,** and L. S. Lee

Department of Chemical Engineering and School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, San 31 Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea

*School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, 30 Jangjeon-dong, Busan 609-735, Korea.

**Department of Chemical Engineering System, Changwon National University, 9 Sarim-dong, Changwon 641-773, Korea

(Received June 20, 2003; Accepted October 31, 2003)

초 록

비선형 광학재료 및 광촉매를 개발하기 위하여, Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리를 일반적인 용융 및 급냉하는 방법으로 제조하였다. 그리고 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 광학적 성질과 나노-결정화거동을 조사하였다. Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 광학적 성질과 물리적 성질은 다음과 같다. 굴절률(n)은 2.04±0.04, 밀도(ρ/g/cm³)는 4.87±0.58, 광 에너지 밴드(eV)는 3.14±0.04 이었다. 나노결정으로 구성된 투명한 결정화유리는 350°C에서 1시간 열처리한 후, 이것을 다시 400°C에서 1시간 열처리하여 얻었다. 나노결정으로 구성된 Cubic 결정상은 470°C 이상의 온도에서 새로운 결정상으로 변화하였다.

ABSTRACT

In order to develop a new type of nonlinear optical materials or photocatalysts, Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂ glasses were prepared using conventional melt quenching method, and the crystallization behaviors and optical properties of these glasses was investigated. The optical and physical properties for Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂ glasses are: refractive index, n=2.04±0.04; density, ρ (g/cm³)=4.87±0.58; optical energy band of the transmission cut-off wavelength, E₀ (eV)=3.14±0.04. The transparent glass ceramics consisting of the nano-crystals were obtained when the Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂ glass was first heat-treated at 350°C for 1 h and then at 400°C for 1 h. A cubic crystalline phase consisting of the nano-crystals transforms into a stable phase at temperature above 470°C for 1 h.

Key words : TeO₂ glasses, Optical property, Glass-ceramics, Transparent Glass-ceramics, Nano-crystals

1. 서 론

TeO₂계 유리는 일반적인 SiO₂ 유리에 비하여 저융점 (<1000°C), 고굴절률 (>2), 고유전율(20-30) 및 적외선 투과율에 대하여 우수한 특성을 가지고 있으며,¹⁻⁶⁾ 일반적인 용융급냉법에 사용하여 유리를 만들 경우, TeO₂ 단독으로는 유리를 형성하지 않으며,⁷⁾ 알칼리금속산화물과 같은 망목수산화물을 첨가할 경우에만 유리를 형성한다.⁸⁾ 일반적인 용융급냉법으로는 순수한 TeO₂ 유리를 만들 수 없지만, 초급냉법을 도입하면 순수한 TeO₂ 유리를 만들 수 있다. TeO₂ 결정에는 α-TeO₂ (paratellurite)와 β-TeO₂

(tellurite) 2종류의 구조가 알려져 있다. 고온형의 α-TeO₂ (paratellurite)는 정방정계이면서 rutile형 구조를 나타내며, TeO₄ trigonal bipyramid(tbp)가 정점을 공유한 3차원 네트워크를 구성하고 있다. 그리고 저온형의 β-TeO₂ (tellurite)는 서방정의 bruckite형 구조를 나타내며, TeO₄ Trigonal Bipyramid (TBP)가 정점을 공유하고,^{9,10)} 그 다음 Te₂O₆을 구성하여 정점을 공유하는 형태로 2차원적 층상구조를 구성하고 있다. 이렇게 TeO₂계 유리는 일반적으로 잘 알려져 있는 전형적인 SiO₂계, B₂O₃계, P₂O₅계 유리와 비교하여 복잡한 구조와 독특한 광학적 성질을 나타내며, 새로운 광학재료로서 음향광학소자, Nd³⁺ 이온을 doped Laser유리 재료,^{11,12)} 초고속 컴퓨터 등에 응용되어 질 수 있는 비선형 광학유리(non-linear optical glasses)로써 주목받고 있다. 최근 본 연구팀은 TeO₂계 유리와 강유전체 결정의 굴절률 (>2.1)이 거의 같다는 것에 주목하여, 강유전체 결정을 함

[†]Corresponding author : Kim Hyun Gyu
E-mail : hhgkim@postech.ac.kr
Tel : +80-54-279-8276 Fax : +82-54-279-5799

유한 투명한 TeO₂계 유리의 제조와 투명한 TeO₂계 결정화 유리의 제조에 성공하였다.^{13,14} 그리고 K₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리에서 KNbO₃ 결정을 석출과정에서 지금까지 보고된 예가 없는 새로운 결정상을 발견하였고, 또한 이 결정상으로부터 SHG (Second Harmonic Generation)를 확인함과 동시에 매우 높은 $\chi^{(3)}$ 값을 확인하였다.¹⁵⁻¹⁷ 일반적인 광학 유리는 등방성이므로 $\chi^{(2)}$ (SHG)가 확인되어지지 않는데, K₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 결정화유리에서 $\chi^{(2)}$ 가 발생한다는 사실을 확인하였다. 그리고 투명한 TeO₂계 결정화유리는 390 nm (3.18 eV)에서 410 nm (3.02 eV) 부근에서 광을 흡수하는 band gap을 가지고 있다.

한편 광기능성 재료 중에서 재료의 energy band gap을 이용하여 새로운 에너지를 얻는 연구, 즉 태양에너지와 광학재료를 이용하여 물을 수소와 산소로 분해하여 수소 에너지를 얻는 광촉매 분야가 주목받고 있다. 현재까지 많은 광촉매 재료¹⁸⁻²⁰는 UV 광에서만 광촉매 반응이 일어나는 band gap($E=3.2-4$ eV)을 가지고 있다. 하지만 태양광을 효율적으로 이용하기 위해서는 재료의 band gap이 가시광($\lambda=400$ nm–700 nm)을 흡수하는 구조를 가져야 하지만, 가시광에서 광촉매 반응이 일어나는 재료의 보고는 매우 적다. 따라서 TeO₂계 유리 및 나노결정화유리의 제조와 그들의 물리적, 광학적 성질(Energy Band Gap) 및 근가시광 영역에서(390 nm–410 nm)에서 광을 흡수하는 TeO₂계 결정화 유리의 광촉매적 성질을 조사하는 것은 매우 흥미롭다.

본 연구는 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 새로운 광학적 성질(비선형광학 및 광촉매 성질)을 조사하기 위하여, 고굴절율의 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리를 제조하여 광학적 및 물리적 성질을 조사하고, Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 열적 안정성(Thermal Stability)과 새로운 나노결정의 성장 및 투명한 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 결정화유리의 제조를 검토하였다.

2. 실험방법

사용 원료로써는 특급 시약 Na₂CO₃ (Nakalai Tesque, 99.5%), Nb₂O₅ (Soekawa Chemicals, 99.9%), TeO₂ (Soekawa Chemicals, 99%)을 이용하여, 각각의 성분비대로 계산한 후, 일회 사용량으로 20 g를 평량 하였다. 그리고 시약을 잘 혼합한 후 백금 도가니에 넣어 850~1100°C에서 40분간 용융하였다. 용융 후 용액은 철판 위에서 급냉하는 방법으로 두께 1~2 mm의 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리를 제작하였다. Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리 상태의 확인은 실온에서 분말 X-선 회절(XRD)에 의하여 판단하였다. 유리 전이온도(T_g), 결정화 온도(T_x), 융점(T_m)은 가열 속도 10 K/min의 조건으로 시차 열분석(DTA)을 이용하여 결정하였다. 모든 유리는 T_g 온도보다 낮은 온도에서 열처리하였

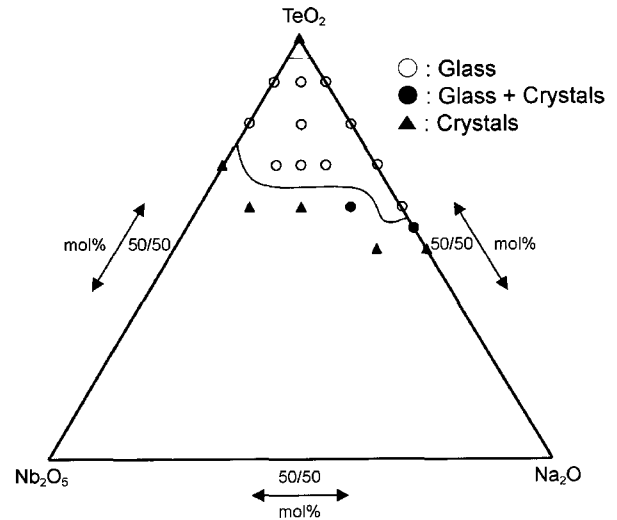


Fig. 1. Glass-forming region in the Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂ system.

다. 제조되어진 TeO₂계 유리의 광특성은 UV-Visible spectroscopy에 의하여 측정하였고, 밀도는 케록신을 투액으로 하여 Archimedes법으로 측정하였다. 굴절률은 He-Ne laser (=632.8 nm)로 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계를 용융한 후, 용액을 스테인레스강판 위에서 pressing 급냉법으로 제조된 유리를 나타낸 것이다. TeO₂와 Na₂O 2성분계의 경우, 몰비로 하여 90~58.5 mol% 정도까지 투명한 유리의 제조가 가능하였고, TeO₂와 Nb₂O₅ 2성분계는 몰비로하여 95~76%까지 투명한 유리의 제조가 가능하였다. 그리고 전체적으로 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂ 3성분계는 전체적으로 넓은 유리화 범위를 나타내고 있다. Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂ 3성분계 유리는 급냉을 하지 않으면 투명한 유리를 형성을 하지 않으며, 일반적인 용융 서냉법으로는 투명한 bulk type의 유리를 제조할 수 없는 것이 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 특징이다. Press 급냉법으로 제조된 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리는 pale orange와 pale yellow의 색으로 착색되어 있었다. Fig. 1의 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂ 유리화 범위는 Imaoka와 Yamazaki⁷)가 이전에 보고한 것 보다 조금 더 넓은 유리화 범위를 나타내고 있지만, 이것은 용융 후, press 속도의 차이에 의한 것으로 생각되어지며, 전체적으로는 거의 같은 결과를 얻었다.

Fig. 2는 대표적으로 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리의 DTA 결과를 나타낸 것이다. 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리의 유리전이온도, T_g (glass transition temperature)는 341°C를 나타내고 있다. 그리고 결정화온도, T_x (crystallization temperature)는 410°C에서 관찰되었다. 일반적으로 유리의 열적 안정성은 ΔT 로 나타내며, 이때 $\Delta T = T_x - T_g$ 이다. 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리의 ΔT 값은 69°C를 나타내

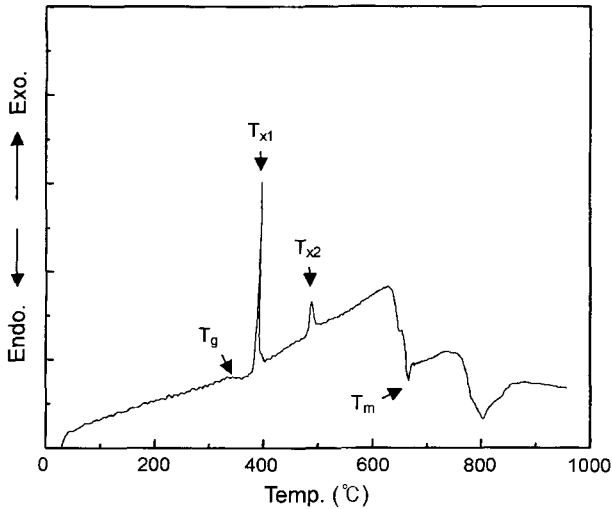


Fig. 2. DTA patterns for 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ glass. The heating rate was 10 min⁻¹.

었다. 전체적인 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 T_g와 T_x 값은 나타내지 않았지만, Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리 중에서 8Na₂O-8Nb₂O₅-84TeO₂ 유리의 ΔT 값이 107°C로 가장 높았다. 하지만 다른 알칼리 금속(Li₂O, K₂O)을 함유한 TeO₂계 유리에 비하여, 예를 들면 15K₂O-15Nb₂O₅-70TeO₂ 유리(ΔT=146°C)보다 매우 낮은 ΔT 값을 나타낸다.¹⁷⁾ 전체적으로 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 열적 안정성은 다른 TeO₂계 유리에 비하여 낮다. 일반적으로 유리의 열적 성질은 유리의 형성에 있어서 중요한 역할을 하는 것으로 생각되어진다. 실질적으로 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리는 일반적인 용융 후, 서냉으로 투명한 유리를 제조하는 것이 불가능하였으며, press 급냉법으로만 유리를 형성하였다.

Fig. 3은 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 굴절률(n)과 밀도(g/cm³)의 관계를 나타낸 것이다. 4Na₂O-4Nb₂O₅-92TeO₂ 유리의 굴절률은 2.08을 나타내고 있으며, TeO₂의 몰비가 감소할수록 굴절률은 감소하고 있지만, Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂

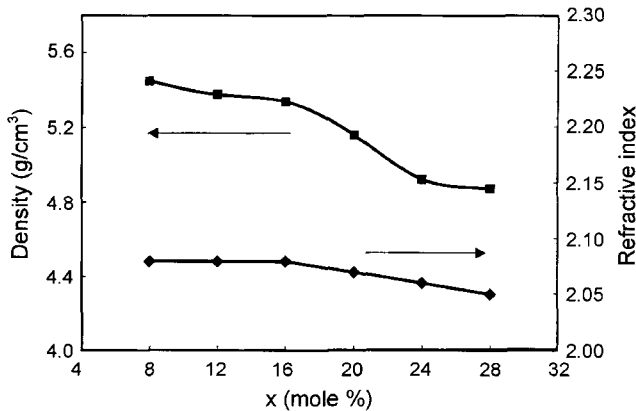


Fig. 3. Values of refractive index ($\lambda=632.8$ nm) and density at room temperature for xNaNbO₃-(100-x)TeO₂ system.

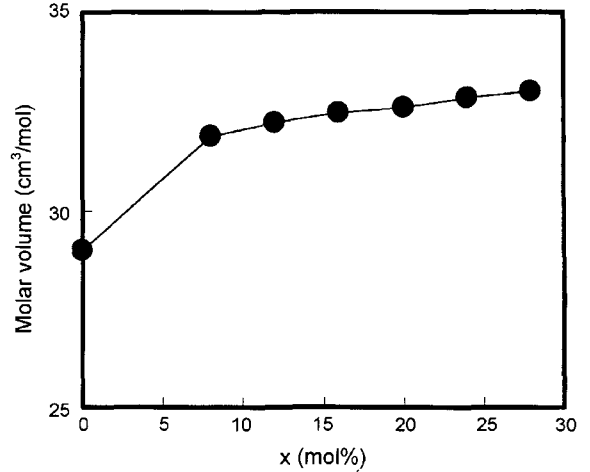


Fig. 4. Molar volume for TeO₂ and xNaNbO₃-(100-x)TeO₂ system.

Table 1. Values of Molar Refractivity, R_M, and Polarizability, α_m for xNaNbO₃-(100-x)TeO₂ System

x	R _M (cm ³ /mol)	α _m (×10 ⁻²⁴ cm ³)
8	16.75	6.63
12	16.93	6.70
16	16.95	6.71
20	17.04	6.74
24	17.06	6.75
28	17.07	6.76

계 유리는 전체적으로 2 이상의 고굴절률을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 또한 4Na₂O-4Nb₂O₅-92TeO₂ 유리는 5.45 g/cm³의 높은 밀도를 나타내고 있으며, TeO₂의 몰비가 감소할수록 밀도도 감소하고 있다. 밀도와 굴절률의 관계를 보면, 밀도의 감소와 함께 굴절률도 같이 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 4와 Table 1에 xNaNbO₃-(100-x)TeO₂ 유리(x=8, 12, 16, 20, 24, 28)의 molar volume, V_m, molar refractivity, R_M, 그리고 polarizability, α_m을 나타내었다. 일반적으로 밀도와 굴절률은 Lorentz-Lorentz 식 (21)을 이용하여 나타낸다.

$$R_M = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \cdot (M_w/\rho) \tag{1}$$

여기서 M_w는 물질의 분자량, n은 물질의 굴절률, R_M은 몰굴절(molar refractivity)이다. 그리고, 몰굴절은 물질의 분극률, α_m에 의존하며, 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$R_M = 4\pi N_A \alpha_m / 3 \tag{2}$$

여기에서 N_A는 Avogadro's number이고, 몰굴절은 광의 진동수가 일정하면 물질에 고유한 정수가 된다. 몰굴절과 분극률은 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 조성비에서 Na₂O와

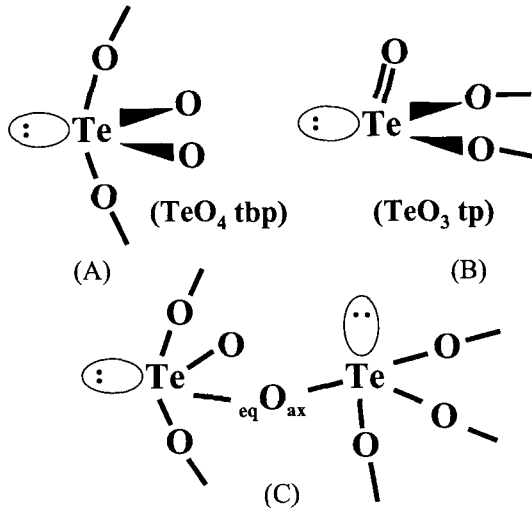


Fig. 5. Basic structure units of TeO₄ trigonal bipyramid (A) and TeO₃ trigonal (B), and Te_{eq}O_{ax}-Te band (C) in TeO₂-based glasses.

Nb₂O₅의 양의 증가와 함께 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 4와 Table 1에 나타난 것과 같이 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂ 계 유리의 조성에서 Na₂O와 Nb₂O₅의 양이 증가할수록 물체적은 증가하였다. 이것은 TeO₂계 유리의 구조변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되어진다. 즉 TeO₂계 유리의 기본구조 단위 중에서 TeO₃ trigonal (tp) 구조가 증가하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 5에 TeO₂계 유리 중에 Te와 O의 결합과 TeO₄ trigonal bipyramid (tbp) 및 TeO₃ trigonal (tp)의 기본구조단위를 나타내었다. Sekiya¹⁰⁾에 의하면 알칼리 금속산화물인 K₂O(Li₂O, Na₂O)가 TeO₂에 도입되어지면 TeO₂는 비교적 쉽게 유리를 형성하지만, TeO₂의 기본구성단위인 TeO₄ trigonal bipyramid (tbp) 구조에서 TeO₃ trigonal (tp) 구조로 변화한다. 즉 TeO₄ trigonal bipyramid 구조로 구성된 연결망목구조에 KO_{1/2}(LiO_{1/2}, NaO_{1/2})가 도입되어지면, KO_{1/2}는 Te_{eq}O_{ax}-Te 결합을 파괴하여 2종류의 비가교산소 즉 Te_{eq}O⁻, Te_{ax}O⁻를 형성하며, K⁺ 이온에 의하여 Te_{eq}O⁻ 결합은 짧게 되고, 반대로 Te_{ax}O⁻ 결합은 조금 늘어나게 되며 아주 약한 Te...O 결합을 형성한다. 그리고 수식이온(K⁺)이 약한 Te...O 결합으로 이동하여 최종적으로 Te=O 결합 형태의 TeO₃ trigonal (tp)을 형성한다. 알칼리금속이 TeO₂에 도입되어지고, 알칼리금속의 물비가 증가하면 TeO₂계 유리의 전체적인 물체적은 증가함과 동시에 TeO₃ trigonal (tp) 단위구조도 증가하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 6에 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리를 375°C, 450°C, 475°C, 490°C에서 1시간동안 열처리를 행하여 얻어진 시료의 분말 XRD 회절 patterns를 나타내었다. 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리의 XRD 회절은 결정피크가 없는 비

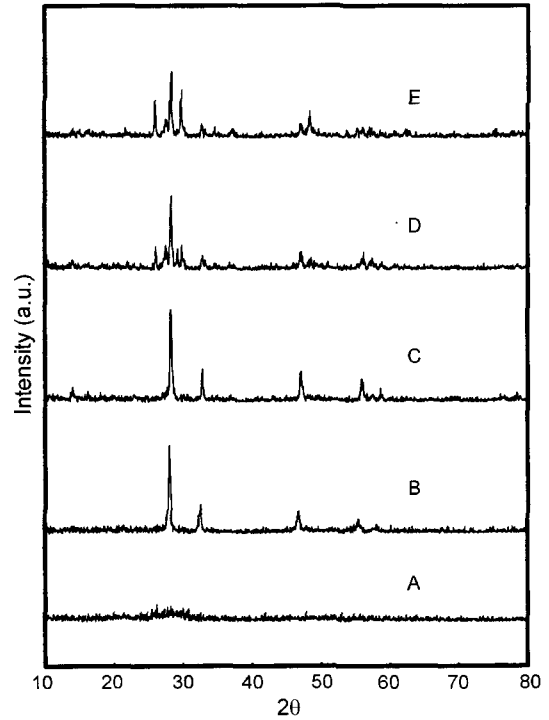


Fig. 6. Powder XRD patterns at room temperature for (A) original glass and heat-treated samples in the 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ glass : (B) 375°C, 1 h, (C) 450°C, 1 h, (D) 475°C, 1 h, and (E) 490°C, 1 h.

정질의 특성을 나타내고 있다. 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리를 375°C에서 1시간동안 열처리를 행하여 얻어진 시료의 XRD 회절은 결정피크를 나타내고 있다. 하지만 이러한 결정상(crystal phase I)은 JCPDS(Joint Committee Powder Diffraction Standards) card에 보고되어있지 않은 새로운 물질이어서, 결정상 I의 정확한 구조를 확인할 수 없었다. 결정상 I(crystal phase I)으로 구성되어진 결정화 유리 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 결정화 유리는 모체 유

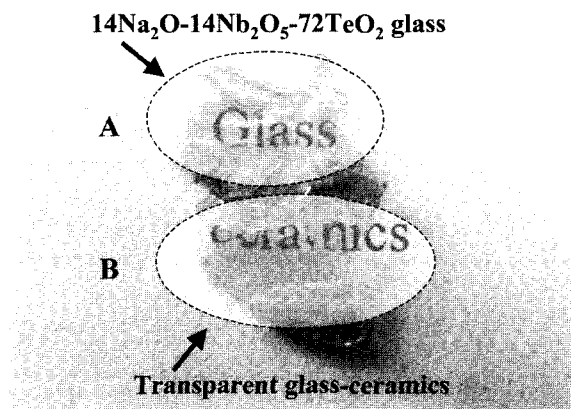


Fig. 7. Photographs of 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ glass (A) and heat-treated (375°C, 1 h) sample (B).

리의 비슷한 투명도를 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 결정화유리를 구성하고있는 결정상 I (Fig. 6(B))의 crystallite size를 구하기 위하여 Scherrer's 식을 이용하였다.

$$L = 0.94\lambda / (\text{FWHM}) \cos \theta \quad (3)$$

여기에서 L 은 crystallite size (\AA), λ 는 X-ray radiation ($\lambda=0.154 \text{ nm}$)이며, (FWHM)는 회절선의 half maximum intensity, 그리고 θ 는 bragg angle이다. Scherrer's 식을 이용하여 결정화유리를 구성하고있는 결정상 I (Fig. 6(B))의 crystallite size를 계산한 결과, 평균 결정상의 크기는 30 nm 이었다. $14\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5-72\text{TeO}_2$ 유리를 450°C , 475°C 그리고 490°C 에서 1시간 열처리한 시료 (Fig. 6(C), (D), (F))는 모두 불투명(실투)하였고, 석출되어진 결정상은 Na_2O , Nb_2O_5 와 TeO_2 의 3성분계로 구성된 혼합물이 분명 하지만, JCPDS card에 보고되어져 있지 않은 물질들이었다. $14\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5-72\text{TeO}_2$ 유리를 열처리하는 동안 생성되어진 결정상들은 정확히 확인할 수 없었지만, 375°C 의 열처리에서 평균결정크기가 30 nm 의 투명한 결정화 유리가 제조된다는 사실을 확인하였다. 투명한 결정화 유리를 구성하고있는 결정상은 본 연구자가 이전에 보고한¹⁶⁾ 결정상과 매우 흡사한 것으로 보아 Na_2O , Nb_2O_5 와 TeO_2 의 3성분계로 구성된 Cubic 결정상으로 생각되어진다.

광학재료의 광흡수 영역에서 532 nm 와 633 nm 의 파장 영역은 비선형광학성질(Non-linear optical property)을 측정하는데 있어서 중요하다. 즉 비선형광학현상 중에서 제 2 고주파발생(Second harmonic generation)은 Nd:YAG laser ($=1064 \text{ nm}$ Q-switched)를 재료에 조사하여 절반 파장인 532 nm (녹색광)광의 유무와 강도(Intensity)를 측정하며, 제 3 고주파발생(Third harmonic generation)은 Nd:YAG laser를 여기(excited)시켜 얻는 1900 nm 광을 재료에 조사하여 1/3의 633 nm 광의 강도를 maker fringe법을 이용하여 계산하여 얻는데, 이 때 재료의 광학적 성질 중에서 532 nm 와 633 nm 의 파장영역에서 특정한 흡수를 가지면, 비선형 광학 현상의 측정은 불가능하므로, 이 영역에서 광흡수를 확인하는 것은 매우 중요하다. Fig. 8에 대표적으로 $14\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5-72\text{TeO}_2$ 유리의 UV-visible spectra를 나타내었으며, Table 2에 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 계 유리의 optical band gap energy를 나타내었다. $14\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5-72\text{TeO}_2$ 계 유리(두께 2 mm)의 광흡수는 390 nm (Optical band gap, $E_{\text{opt}}=3.18 \text{ eV}$)이며, 633 nm 의 파장에서 광 투과율은 76% 를 나타내었다. 전체적으로 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 계 유리의 광흡수는 $389\sim 394 \text{ nm}$ ($3.14\sim 3.18 \text{ eV}$)이며, 633 nm 의 파장에서 광 투과율은 $76\sim 75\%$ 를 나타내었고, 또한 532 nm 에서의 광 투과율은 73% 를 나타내었다. $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 계 유리는 비선형광학현상을 측정하는데 있어서 중요한 532 nm 와 633 nm 의 파장영역에서 광 흡수가 일어나지 않는다는 것을 확인하였다. UV-visible 광흡수 spectra 실험

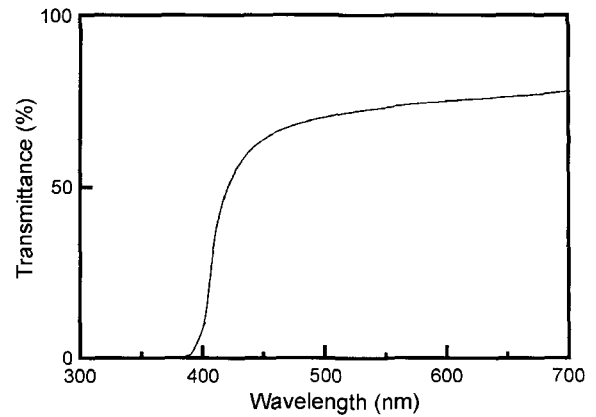


Fig. 8. Optical transmittance spectra for $14\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5-72\text{TeO}_2$ glass. The thickness of sample is 2 mm .

Table 2. Optical Band Gap Energy for $x\text{NaNbO}_3-(100-x)\text{TeO}_2$ System

x	λ_{ab} (nm)	E_g (eV)
8	389	3.18
12	390	3.18
16	389	3.18
20	392	3.16
24	394	3.14
28	390	3.18

결과는 두께 2 mm 의 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 계 유리내부의 흡수율을 알 수 없다. 따라서 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 계 유리내부의 광 흡수율을 이론적으로 고찰하는 것은 매우 중요하다. Fig. 8의 $14\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5-72\text{TeO}_2$ 유리의 광 투과율의 실험치를 보면 633 nm 의 파장영역에서 광 투과율은 76% 를 나타내고 있다. 일반적으로 $14\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5-72\text{TeO}_2$ 유리에 빛이 통과하는 동안, 광은 유리시료의 양 표면 및 내부에서 각각의 산란, 반사 그리고 흡수되어진다. 만약 어떤 시료의 표면에서 빛의 산란 및 반사가 없으면 시료내부의 흡수계수만을 고찰하면 되지만, 본 연구에서 제조한 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 계 유리의 굴절률은 2이상의 높은 굴절률을 나타내므로 시료표면에서 빛의 산란 및 반사가 일어난다. 먼저 유리시료의 양 표면에서의 광의 산란 및 반사를 고찰하기로 하다. 만약 광의 입사각도가 90° 굴절률 n_A 의 A상과 굴절률 n_B 상과의 계면에서 생기는 반사율 R 은 Fresnel의 식으로 나타낼 수 있다.

$$R = (n_A - n_B / n_A + n_B)^2 \quad (4)$$

여기서 n_A 은 $14\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5-72\text{TeO}_2$ 유리의 굴절률 ($n=2.07$), n_B 는 공기의 굴절률($n=1$)이다. 식 (3)에 의하여 $14\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5-72\text{TeO}_2$ 유리시료의 양 표면에서 생기는 반사율을 계산할 수 있다. 유리시료의 양 표면에서 빛의 반사와 산란 이외에 생각되어지는 빛의 손실은 $14\text{Na}_2\text{O}-$

14Nb₂O₅-72TeO₂ 시료내부의 빛의 흡수이다. 따라서 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리시료의 내부흡수율을 고찰하여야 한다. 흡수율의 크기는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$dI/I = -\alpha dx \quad (5)$$

또는 (4)을 적분해서 다음과 같이 식 (5)으로 나타낼 수 있다.

$$I_{out} = I_{in} e^{-\alpha x} \quad (6)$$

여기서 I_{in}은 입사광의 강도, I_{out}은 투과한 광의 강도, α는 흡수계수, x는 유리시료의 두께이다. 본 연구에서 사용한 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리의 두께는 2 mm이다. 식 (5)은 Lambert의 법칙으로 잘 알려져 있다. 식 (3)과 식 (5)을 정리하면, 빛이 물질 중으로 입사되어질 경우 물질에서 빛의 반사가 일어나므로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$I_{out} = I_{in} - RI_{in} \quad (7)$$

$$I_{out} = (1-R) I_{in} \quad (8)$$

결국, 광은 물질의 양표면(유리시료의 양표면)에서 반사되어지므로, Lambert-Beer식은 다음과 같이 된다.

$$I_{out} = I_{in} (1-R)^2 e^{-\alpha x} \quad (9)$$

그리고 광 투과율(T)은

$$T = I_{out}/I_{in} = (1-R)^2 e^{-\alpha x} \quad (10)$$

나타낼 수 있다. 식 (9)을 이용하여 이론적으로 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리의 광 투과율을 계산할 수 있다. 공기/14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리의 계면에 대하여 (1-R)² 값은 0.77로 나타났으며, α 값은 0.0654(mm⁻¹)로 나타났다. 즉 본 연구에서 제조한 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리 내부(두께 2 mm)의 흡수율 α 값이 0.0654(mm⁻¹)로 매우 작다. 즉 두께 2 mm의 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리시료 내부에서 빛이 흡수되어 손실되는 것 보다 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리 양 표면에서 공기/유리시료의 굴절률 차이로 생기는 빛의 산란 및 반사가 더 중요한 요인이라는 것을 알 수 있다. 633 nm에서의 14Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ 유리의 이론적으로 광 투과율을 계산한 결과는 77%로 나타났으며, Fig. 8의 실험 결과와 거의 일치하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리는 일반적인 용융서냉법으로는 투명한 유리가 형성되지 않고, 용융급냉법에서만 투명한 유리를 형성하였다. 제조되어진 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리는 고굴절률과 고밀도를 나타내었다.

2. Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 광 투과율을 UV-visible

spectra를 이용하여 측정된 결과 633 nm의 파장영역에서 76%를 나타내었는데, 이것은 이론적으로 계산한 광 투과율과 거의 일치하였다. 또한 He-Ne laser(=632.8 nm)로 측정된 Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 굴절률(n=2.07)을 이용하여 이론적으로 광 투과율을 계산한 결과, Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리(본 연구에서 사용된 유리는 두께 2 mm) 내부의 자체적인 광 흡수는 매우 작은 것으로 나타났다.

3. Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리의 optical band gap energy는 전체적으로 3.16-3.18 eV를 나타내었다.

4. Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂계 유리를 열처리하는 동안 375°C에서 30 nm의 결정크기로 구성되어진 투명한 결정화 유리가 만들어졌다.

감사의 글

본 연구는 한국 학술진흥재단 학문후속세대지원사업과 제와 에너지 변환-저장연구센터(RCECS) 및 산업자원부-한국산업기술평가원에서 지정한 지역기술혁신센터(TIC)인 동의대학교 전자세라믹스센터의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. E. Stanworth, "Tellurite Glasses," *Nature*, **169** 581-82 (1952).
2. R. El-Mallawany, "Structural and Vibrational Investigations of Thermal Properties," *J. Mater. Res.*, **7** [1] 224-28 (1992).
3. J. Heo, D. Lam, G. Sigel, E. Mendoza, and D. Hensley, "Spectroscopic Analysis of the Structure and Properties of Alkali Tellurite Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [2] 277-81 (1992).
4. A. Abdel-Kader and M. Elkholy, "Network Structure of Tellurite Phosphate Glasses: Optical Absorption and Infrared Spectra," *J. Appl. Phys.*, **73** [1] 71-4 (1993).
5. P. Balaya and C. S. Sunandana, "Crystallization Studies of 30Li₂O:70TeO₂ Glass," *J. Non-cryst. Solids*, **162** 253-62 (1993).
6. R. El-Mallawany, "The Optical Properties of Tellurite Glasses," *J. Appl. Phys.*, **72** 1774-77 (1992).
7. M. Imaoka and T. Yamazaki, "Studies of the Glass-formation Range of Tellurite Systems," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **76** [5] 160-72 (1968).
8. S. H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka, "Nonlinear Optical Properties of TeO₂-based Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [4] 865-69 (1993).
9. T. Sekiya, N. Mochida, and A. Ohtsuka, "Structural Study of MoO₃-TeO₂ Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **185** [1-2] 135-44 (1995).
10. T. Sekiya, N. Mochida, and A. Soejima, "Raman-spectra of Binary Tellurite Glasses containing Tri-valent or Tetra-valent Cations," *J. Non-cryst. Solids*, **191** [1-2] 115-23 (1995).

11. B. Viana, M. Palazzi, and O. LeFel, "Optical Characterization of Nd³⁺ Doped Sulphide Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **215** 96-102 (1997).
12. M. J. Weber, "Glass for Nd³⁺ Fusion Lasers," *J. Non-cryst. Solids*, **42** 189-96 (1980).
13. H. G. Kim, T. Komatsu, R. Sato, and K. Matusita, "Crystallization of LiNbO₃ in Tellurite Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **162** 201-04 (1993).
14. H. G. Kim, T. Komatsu, R. Sato, and K. Matusita, "Incorporation of Crystals into Tellurite Glasses," *J. Mater. Sci.*, **31** 2159-64 (1996).
15. K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato, and K. Matusita, "Optical Properties of Transparent Glass-ceramics in K₂O-Nb₂O₅-TeO₂ Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **189** 16-24 (1995).
16. H. G. Kim, T. Komatsu, K. Shioya, K. Matusita, K. Tanaka, and K. Hirao, "Transparent Tellurite-based Glass-ceramics with Second Harmonic Generation," *J. Non-cryst. Solids*, **208** 303-07 (1996).
17. T. Komatsu, K. Shioya, and H. G. Kim, "Thermal Stability and Optical Properties of K₂O-Nb₂O₅-TeO₂ Glasses," *Phy. Chem. Glasses*, **38** [4] 188-92 (1997).
18. K. Domen, A. Kudo, and A. Shinozaki, "Photodecomposition of Water and Hydrogen Evolution from Aqueous Methanol Solution over Novel Niobate Photocatalysts," *Chem. Commun.*, 356-57 (1986).
19. H. G. Kim, D. W. Hwang, J. Kim, and J. S. Lee, "Highly Donor-doped (110) Layered Perovskite Materials as Novel Photocatalysts for Overall Water Splitting," *Chem. Commun.*, 1077-78 (1999).
20. J. Kim, D. W. Hwang, H. G. Kim, S. W. Bae, S. M. Ji, and J. S. Lee, "Nickel-loaded La₂Ti₂O₇ as a Bifunctional Photocatalyst," *Chem. Commun.*, 2488-89 (2002).
21. S. H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka, "Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO₂ Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [10] 2486-90 (1993).