

적외선 렌즈용 Ge-Sb-Se계 칼코게나이드의 유리안정성 평가

정건홍¹, 공헌¹, 여종빈², 이현용^{3,a}

¹ 전남대학교 신화학소재공학과

² 전남대학교 촉매연구소

³ 전남대학교 화학공학부

Glass Forming Stability in Chalcogenide-based GeSbSe Materials for IR-Lens

Gun-Hong Jung¹, Heon Kong¹, Jong-Bin Yeo², and Hyun-Yong Lee^{3,a}

¹ Department of Advanced Chemicals and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

² The Research Institute of Catalysis, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

³ School of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

(Received November 4, 2016; Revised January 16, 2017; Accepted February 15, 2017)

Abstract: Thermal and structural stability in the glass transition region of chalcogenide glasses has been investigated in terms of thermodynamics for application to various optoelectronic devices. In this study, the compositions of $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$ ($x = 10, 15, 20, 25, \text{ and } 30$) were selected to investigate the glass stability according to germanium ratios. The chalcogenide bulks were fabricated by using a traditional melt-quenching method. Thin films were deposited by a thermal evaporation system, maintaining the deposition ratio of 3~5 Å in order to have uniformity. The thermal and structural properties were measured by a differential scanning calorimeter (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The DSC analysis provided thermal parameters and theoretical glass region stabilities. The XRD analysis supported the theoretical stabilities because of where the crystallization peak data occurred.

Keywords: Chalcogenide glasses, DSC, XRD, Glass region stability

1. 서론

8~12 μm 적외선 영역대에서 사용되는 적외선 광학장비의 크기가 감소함에 따라 기존 군사용으로만 사용되었던 예전과 달리 실생활에서 여러 응용분야로 사용되고 있다. 칼코게나이드 유리는 뛰어난 적외선 영역의 투과도를 가지고 있어 적외선 렌즈, 적외선 센서, 모바일, 나이트 비전 등으로 그 응용분야를 확장시켜 나가고 있는 중이다 [1].

최근 칼코게나이드 적외선 렌즈 제작 공정은 양산성이 우수한 GMP (glass molding press)를 통한 제작에 관심을 두고 있으며, 이러한 몰드성형용 방식에 적합한 소재라는 점과 동시에 기존의 값비싼 결정소재 적외선 렌즈를 대체하기 위하여 원가가 상대적으로 저렴한 칼코게나이드 유리를 주목하고 있다 [2]. 최근 문헌에서는 몰드 성형법을 통한 적외선 렌즈 제작 시 열팽창, 응력 등에 의해 발생하는 성형오차 및 형상오차에 대한 연구 등이 활발하지만 [3,4] 정작 그 원소재 개발에 대한 연구는 상대적으로 부족하다.

몰드 성형법을 활용하여 적외선 광학렌즈를 제작하기 위해서는 칼코게나이드 유리전이온도 이상의 비정질 상태에서 가열단계, 가압단계, 및 서냉단계 등 여러 가지 성형 단계를 거쳐야 하며, 이 성형 환경에서 적외선

a. Corresponding author; hylee@chonnam.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

광학렌즈의 물성 변화가 최소화되어야 한다 [5]. 즉, 성형공정 내 유리질 안정성이 확립이 되어야 한다.

본 연구에서는 Ge 함량에 따른 GeSbSe계 칼코게나이드의 구조적, 열적 분석을 통해 유리질 안정성을 연구하였다. 열 분석을 통해 얻어진 결과를 활용하여 최적의 이론적 유리질 안정성을 도출하였으며, 이를 현상학적으로 증명하기 위해 구조적 분석을 통하여 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 벌크 제작

칼코게나이드 유리 제작은 석영관을 이용한 용융-냉각 방법을 통해 제작되었으며, 이 방법에 사용된 석영관은 SiO₂의 재질로 제작되었다. 석영관 내벽에 의한 오염을 줄이기 위해 석영관 세척을 진행하였으며, 석영관 세척은 질산(nitric acid), 황산(sulfuric acid), IPA (isopropyl alcohol), DI-water 순으로 세척하였고, 석영관 내부의 완전 건조를 위해 진공 건조기에서 수분을 완전히 날렸다. 칼코게나이드 유리의 조성 원소는 Ge, Sb, Se 3원계로 결정하였으며, 그 조성비는 Ge 함량에 따른 변화를 알아보기 위해 Ge_xSb₂₀Se_{80-x} (x = 10, 15, 20, 25, 30)으로 결정하였다. 본 연구에 사용된 칼코게나이드 유리 벌크 시료는 5 N의 Ge (OREA), Sb (SIGMA-ALDRICH), Se (Alfa Aesar)의 원재료를 조성에 따라 원자량 조성에 맞춘 후 각 원소를 칭량하여 세척된 석영관을 통해 제작되었다. 칭량된 시료들이 담긴 세척된 석영관의 봉입 및 용융과정에서 공기에 의한 산화를 막기 위해 약 1×10⁻⁵ Torr의 진공 하에 봉입이 이루어 졌다. 용융 조건은 시료의 녹는점과 끓는점을 고려하여 수평 전기로에서 230°C, 425°C, 690°C, 960°C에서 각각 2시간씩 용융 후 1,000°C에서 칼코게나이드 유리의 균질화를 위해 16시간동안 유지하였다. 용융 도중 조성 간의 혼합이 잘 이루어지도록 용융과정동안 계속 흔들어주었다. 이후 용융된 시료는 공기 중에서 약 5초간 냉각 후 차가운 물속에서 급랭시켜 비정질상태의 칼코게나이드 유리 벌크를 제작하였다.

2.2 박막 제작

제조된 칼코게나이드 유리 벌크의 구조물성을 확인하기 위하여 제작된 벌크를 열 증착 기법을 통해 성막하였

다. 박막 증착을 위한 기판은 Boron doped p-type Si (100) 기판을 사용하였으며, 공정 압력은 평균 자유행로, MFP (mean free path)를 고려하여 약 5×10⁻⁶ Torr 하에 진행하였다. 박막의 증착 속도는 박막의 균일화를 위해 3 Å/s를 유지하였으며, 증착된 박막은 210°C부터 390°C까지 30°C 간격으로 열처리하였다. 열처리 과정에서 박막의 산화로 인한 영향을 최소화하기 위하여 200 sccm의 N₂ 분위기 하에서 진행하고, 열처리 승온 속도는 5°C/min으로 고정하였다.

2.3 물성분석

칼코게나이드 유리의 열 물성을 분석하기 위한 열분석은 시차주사열량계(DSC, mettler toledo model DSC823e)를 통해 이루어졌으며, 비 등온 조건으로 분석했다. 시료는 알루미늄 팬에 파우더 형태로 칭량하여 밀봉하였고, 분석 조건은 각기 다른 승온 속도에 따라 DSC 결과 값의 차이를 알기 위해 승온 속도는 각 시료당 5, 10, 15, 20°C/min으로 각각 측정하였다.

각기 열처리 된 박막 시료의 구조물성을 분석하기 위해 X선 회절분석(XRD, X'pert PRO multi propose X-ray diffractometer)을 이용하였다. Scan range는 20~80°에서 측정하였으며, X-ray 광원은 Cu Kα (λ = 1.542 Å)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ge_xSb₂₀Se_{80-x} (x=10, 15, 20, 25, 30) 칼코게나이드 유리의 5°C/min의 승온 속도 조건하 DSC data를 나타낸다. x=25까지는 비정질 특성인 유리전이온도 (T_g), 결정화온도(T_c)가 잘 드러나 유리 상태로 잘 만들어짐을 확인할 수 있었다.

하지만 x=30에서의 DSC 결과는 유리 특성이 아닌 전형적인 금속의 열분석 결과와 유사한 data가 도출되었다. 이는 전혀 유리 특성을 띄지 않으며, 벌크 생성 시 결정 상태로 형성됨을 알 수 있었다.

그림 2는 x=10에 해당하는 칼코게나이드 유리의 DSC 결과를 보여준다. 각기 다른 승온 속도 조건 하에 측정되었으며, 승온 속도는 5°C/min부터 20°C/min까지 5°C 간격으로 각각 측정하였다. 유리 특성인 T_g, T_c가 잘 드러나며, 승온 속도가 증가할수록 이 결과 값들은

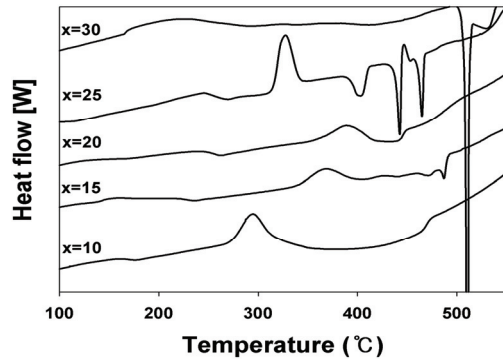


Fig. 1. The DSC graph of $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$ ($x=10, 15, 20, 25,$ and 30) chalcogenide bulks when the heating rate is $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Until the germanium content is 25 at%, the data shows the general glass-crystal property well. However once the Ge content over 25 at%, this GeSbSe bulk loss the glass property.

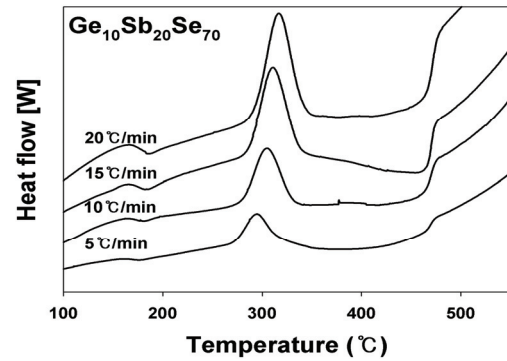


Fig. 2. DSC data according to $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{70}$ chalcogenide glasses in the each heating rate $5, 10, 15,$ and $20^\circ\text{C}/\text{min}$. The more the heating rate is increasing, the more T_g and T_c are increased proportionally.

Table 1. The phase transition temperatures of chalcogenide glasses according to the each compositions and heating rates.

Ge at%	Heating rate [$^\circ\text{C}/\text{min}$]	T_g [$^\circ\text{C}$]	T_{gp} [$^\circ\text{C}$]	T_c peak, T_p [$^\circ\text{C}$]	$T_p - T_g$ [$^\circ\text{C}$]
x=10	5	162.90	172.50	294.75	131.85
	10	167.83	175.83	305.21	137.88
	15	170.25	180.25	311.30	141.05
	20	171.60	181.66	318.60	147.00
x=15	5	229.87	232.58	367.49	134.91
	10	230.41	236.67	379.50	142.83
	15	230.75	238.25	386.18	147.93
	20	233.05	242.35	394.97	152.62
x=20	5	254.68	258.25	388.18	133.45
	10	257.47	263.33	399.59	142.12
	15	259.96	269.00	404.18	144.22
	20	260.57	271.33	406.66	146.09
x=25	5	258.56	263.50	326.24	67.68
	10	262.72	269.33	332.65	69.93
	15	264.25	272.25	334.36	70.11
	20	266.72	275.33	337.03	70.31

점점 증가하는 경향을 보였다. 다른 조성에 대한 data들은 표 1에 정리하였다.

표 1을 보면 모든 유리전이온도는 승온 속도가 증가함에 따라 그 값도 증가함을 보였다. 이는 실험적인 식인 Lossocka equation [6]과 상응하는 결과를 나타내며, 이는 그림 3과 식 (1)에 부합함을 보였다.

$$T_g = A + B \ln \beta \quad (1)$$

식 (1)은 Lossocka equation을 나타내며, 여기서 β 는 승온 속도를 의미한다. 그리고 A는 승온 속도가 1°C

/min일 때 유리전이온도, B는 시간에 관한 상수를 의미한다. 그림 3은 이 식에 의해 승온 속도와 유리전이온도의 관계를 그래프로 나타낸 것이다. 이 그래프를 통해 기 제작된 칼코게나이드 유리의 유리전이온도는 Lossocka equation과 부합하여 승온 속도에 따라 증가함을 보였고 이는 충분히 이상적으로 제작되었음을 알 수 있다.

칼코게나이드 유리에서 상변화 지점인 유리전이 부분과 결정화 부분의 승온 속도에 따른 상변환 온도의 변화를 통해 각 상변환 활성화 에너지를 Kissinger equation 및 Augis-Bennett model [7-10]을 통해 도출할 수 있다.

유리전이 영역에서는 수많은 metastable state가 존

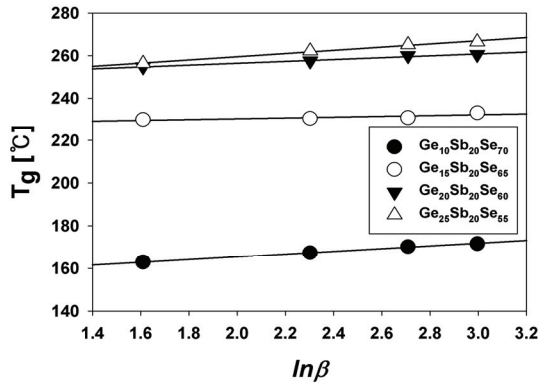


Fig. 3. Plot of T_g versus $\ln\beta$. It means that the increasing glass transition temperature have the linear relationship between the heating rate.

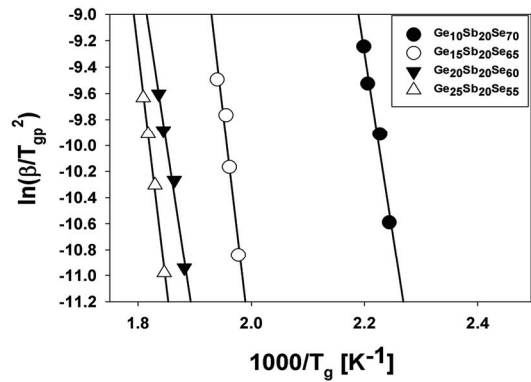


Fig. 4. Plot of Kissinger equation according to the glass transition activation energies. The slope of $\ln(\beta T_{gp}^2)$ versus $1000/T_{gp}$ was associated with the glass transition activation energy.

재하며, 각각 에너지 장벽에 의해 분할되어 있다. 유리 전이화는 이 metastable state중 가장 안정화된 준위로 정착하여 그 에너지 상태를 유지하는 상태를 의미한다. 즉 유리전이상태는 가장 안정한 상태까지의 에너지 장벽을 뛰어 넘어야 하며, 이 장벽을 유리전이 활성화 에너지로 불린다 [9,11]. 이 유리전이 활성화 에너지는 Kissinger equation에 의해 도출하며, 식 (2)와 그림 4를 통해 표현하였다.

$$\ln(\beta/T_{gp}^2) = -E_g/RT_{gp} + \ln(RK_0/E_g) \quad (2)$$

식 (2)는 유리전이 활성화 에너지에 대한 Kissinger equation을 의미하며, β 는 승온 속도, T_{gp} 는 유리전이

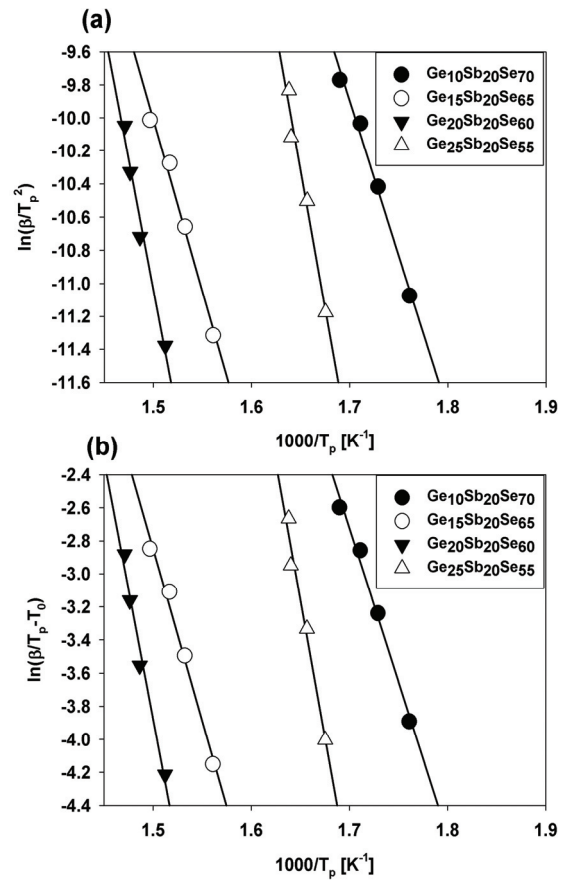


Fig. 5. Plots of (a) the Kissinger equation according to crystallization activation energy and (b) Augis-bennett model. The slopes lead to the value of crystallization activation energy. Especially, in the case of (b), the frequency factor, K_0 can be obtained by the value of y-intercepts.

온도 부근 흡열 peak, E_g 는 유리전이 활성화 에너지, R 은 이상기체 상수를 의미한다. $\ln(\beta/T_{gp}^2)$ 과 $1000/T_{gp}$ 의 기울기를 통해 E_g , 유리전이 활성화 에너지를 도출할 수 있다.

결정화는 핵 생성 단계 후 가장 안정한 규칙적인 배열을 이루는 과정을 뜻한다. 이 결정화 활성화 에너지는 Kissinger equation과 Augis-Bennett model을 통해 도출할 수 있다.

$$\ln(\beta/T_p^2) = -E_c/RT_p + \ln(RK_0/E_c) \quad (3)$$

$$\ln[\beta/(T_p - T_0)] = -E_c/RT_p + \ln K_0 \quad (4)$$

식 3은 결정화에 대한 Kissinger equation [7]이고

Table 2. The values of transition activation energies of chalcogenide glasses according to Ge composition and the frequency factor K_0 .

Sample	E_g [KJ/mol]	E_c	E_c	Frequency factor K_0
		[KJ/mol] Kissinger	[KJ/mol] Augis-Bennett	
x=10	230.80	155.89	154.56	3.48×10^{12}
x=15	305.70	172.43	172.59	1.95×10^{12}
x=20	235.04	259.39	259.81	4.73×10^{18}
x=25	282.84	384.27	383.52	4.71×10^{31}

식 4는 Augis-Bennett model [8]을 나타낸다. 여기서 E_c 는 결정화 활성화 에너지를 뜻하며, T_p 는 결정화 온도 영역의 peak를 의미한다. 식 4에서 K_0 는 frequency factor [12]로서 내부 원소들이 결정화가 되기 위해 그 상태까지의 에너지 준위에 충돌하는 최대 횟수 또는 진동수를 의미한다. 결정화 활성화 에너지 또한 유리전이 활성화 에너지를 구하는 방법과 동일하게 좌항과 $1000/T_p$ 에 대한 그래프의 기울기를 통해 도출할 수 있다. 이 결과들은 그림 5와 표 2를 통하여 표현하였다.

유리질 영역의 안정성이란 말 그대로 여러 공정이 일어나는 유리 영역에서 그 상태를 유지하는 정도를 의미한다. 즉 유리질 안정성을 평가하기 위해서 첫 번째로 유리 전

이의 용이함, 두 번째로 결정화에 대한 저항성을 관점에 두었다. 두 가지 요인들을 통해 안정성을 평가하였다.

첫 번째로 유리 영역에서의 높은 안정성을 위해선 두 번째 요인인 결정화가 잘 일어나지 않아야 한다. 이는 결정화 온도가 높아야 함과 동시에 결정화 활성화 에너지가 높을수록 유리하다. 표 1과 표 2를 통해 Ge 함량이 15 at%와 20 at%에서 결정화 온도가 다른 조성에 비해 매우 높음을 알 수 있었고, 이 둘을 비교하였을 때 Ge 함량이 20 at%일 때 결정화 활성화 에너지가 더욱 높음을 알 수 있었다. K_0 또한 20 at%일 때 비교적 높은 값을 보여 결정화가 잘 일어나지 않음을 반증할 수 있다. 첫 번째 요인인 유리 전이의 용이성 또한 이 조성에서 Ge 함량이 10 at%를 제외하고 가장 작은 값을 보였다. 위 결과에 따라 열분석을 통해 이론적으로 가장 뛰어난 유리 안정성을 보이는 조성은 $Ge_{20}Sb_{20}Se_{60}$ 이다.

이론적인 결과를 현상학적으로 설명하기 위해 기 제작된 벌크를 박막으로 성막 시킨 후 열처리 하여 그림 6과 같이 XRD 구조분석을 시행하였다.

열분석 결과 유리안정성이 이론적으로 가장 뛰어난 $Ge_{20}Sb_{20}Se_{60}$ 조성의 칼코게나이드 유리는 XRD 결과상에서도 다른 조성의 결과와는 확연한 차이를 보였다.

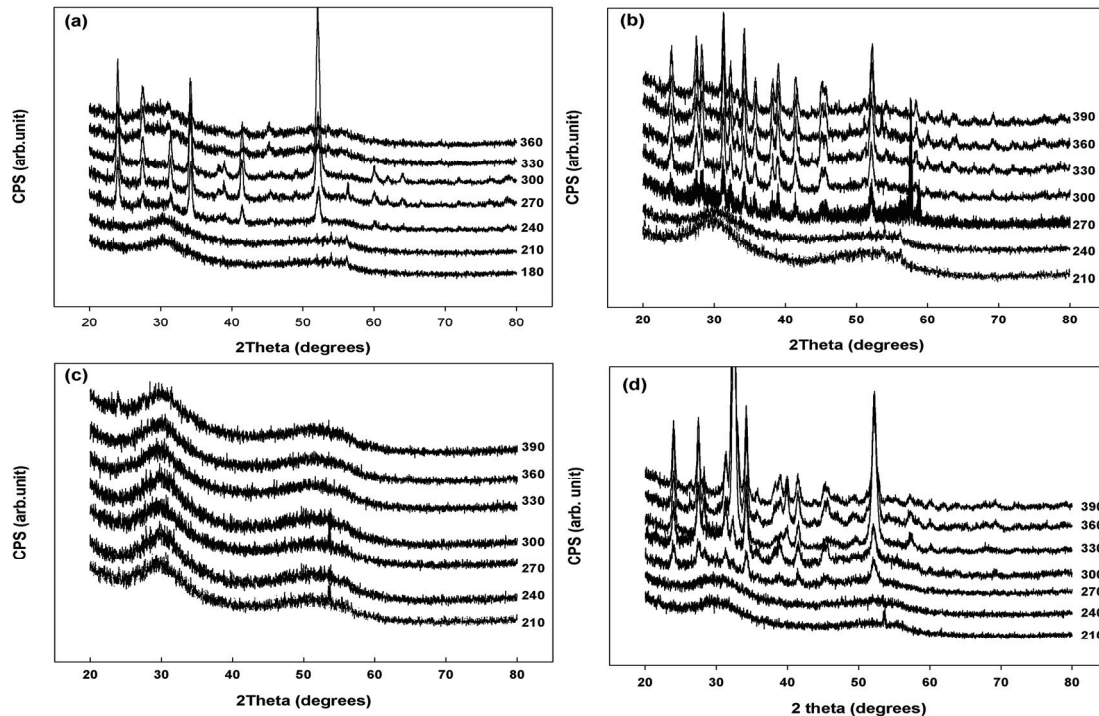
**Fig. 6.** The XRD data according to (a) $Ge_{10}Sb_{20}Se_{70}$, (b) $Ge_{15}Sb_{20}Se_{65}$, (c) $Ge_{20}Sb_{20}Se_{60}$, and (d) $Ge_{25}Sb_{20}Se_{55}$ chalcogenide glasses thin films.

그림 6은 각 조성에 따라 온도별로 열처리한 박막의 XRD data를 나타낸다. 그림 6(a)의 경우 360°C부터 표면에서 박막 시료가 녹은 후 다시 냉각되어 결정에서 다시 비정질로 돌아가는 결과를 보였고, 그림 6(b)의 경우 DSC 결과보다 훨씬 낮은 온도에서 결정 잔 피크들이 보이지만 더욱 높은 온도에서도 비정질 특성인 Halo-형태가 남아있음을 알 수 있다. 이는 내부 전체적으로는 비정질 형태를 보이지만, 상대적으로 낮은 결정화 활성화 에너지에 의해 부분적으로 결정화가 되어 낮은 intensity의 결정화 피크들이 형성되었다고 도출할 수 있다. 그림 6(d)에 해당하는 $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{55}$ 는 ACN (average coordination number)로 환산했을 시 2.7에 해당한다. ACN=2.67부터 cross-link site가 늘어나 구조적으로 2D→3D network로 넘어가는 현상이 알려진 바 있다 [13,14]. 이에 따라 열적, 구조적 특성의 변화가 일어남을 DSC, XRD 결과를 통해서도 알 수 있었다. DSC상 결정화 온도보다 더 낮은 온도에서 결정화 잔 피크가 보이는 타 조성에 비해 그림 6(c)에 해당하는 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ 조성의 칼코게나이드는 390°C까지 열처리 함에도 불구하고 결정화가 되지 않은 뛰어난 유리안정성을 보였다. 이를 통해 XRD 결과를 통해서도 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ 조성의 유리 안정성이 가장 뛰어남을 알 수 있다.

4. 결론

$\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$ ($x=10, 15, 20, 25, 30$) 칼코게나이드 유리의 열분석을 각기 다른 승온 속도를 통하여 시행하였다. Ge 함량이 증가할수록 유리전이온도는 그에 비례하면서 증가하였다. 결정화온도의 경우, Ge 함량이 20 at%까지는 증가하다가 25 at% 이후에서는 감소하는 경향을 보였다. 또한 Ge의 함량이 30 at%에서는 더 이상 유리 특성을 띄지 않았으며, 일반적인 금속 특성을 띄었다. 유리 특성을 보이는 조성 중 가장 뛰어난 유리안정성을 갖는 조성을 구하기 위해 승온 속도의 변화에 따른 유리전이온도 및 결정화 온도의 변화되는 정도를 Kissinger equation과 Augis-Bennett model을 통해 상변환 활성화 에너지를 도출하였다. 그 결과 뛰어난 유리 안정성의 조건인 결정화의 지양성과 유리전이화의 용이성이 모두 충족되는 조성은 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ 이었다. 이 결과를 현상학적으로 설명하기 위해 열처리된 박막 시료를 XRD 분석을 통해 구조분석을 시행하였다. 그 결과 열분석과 상응하는

경향을 보였으며, 이를 통해 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ 의 조성에서 가장 뛰어난 유리 안정성을 가지는 결론을 도출하였다.

감사의 글

이 논문은 전남대학교 학술연구비(과제번호:2015-0481) 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] K. B. Song, S. S. Lee, M. A. Cheong, and S. W. Sohn, *Electron. Telecommun. Trends*, **23**, 89 (2008).
- [2] D. H. Cha, H. J. Kim, H. S. Park, Y. Hwang, J. H. Kim, J. H. Hong, and K. S. Lee, *Appl. Opt.*, **49**, 1609 (2010).
- [3] D. H. Cha, J. H. Kim, and H. J. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 91 (2014).
- [4] D. S. Bae, J. B. Yeo, and H. Y. Lee, *J. Korean Phys. Soc.*, **68**, 1610 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.62.1610>]
- [5] H. S. Park, D. H. Cha, H. J. Kim, J. H. Kim, and H. Y. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **22**, 204 (2009).
- [6] M. Lasocka, *Mater. Sci. Eng.*, **23**, 173 (1976). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(76\)90189-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(76)90189-0)]
- [7] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>]
- [8] J. A. Augis and J. E. Bennett, *J. Therm. Anal.*, **13**, 283 (1978). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01912301>]
- [9] S. Sharda, N. Sharma, P. Sharma, and V. Sharma, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **115**, 361 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3200-6>]
- [10] N. Tanwar and V. K. Saraswat, *J. Non-Cryst. Solids*, **394**, 1 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.029>]
- [11] A. A. Al-Ghamdi, M. A. Alvi, and S. A. Khan, *J. Alloy Compd.*, **509**, 2087 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.145>]
- [12] M. Muiva, T. Stephan, and M. Julius, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 3726 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.07.033>]
- [13] K. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **39**, 1270 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.1270>]
- [14] A. K. Varshneya and D. J. Mauro, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 1291 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.072>]