Sm 농도에 따른 무연 3상 유리계의 합성과 물리적 성질

박종호[†]

진주교육대학교 과학교육과

Synthesis and Physical Properties of Sm Doped Pb Free 3 Phase-Glasses

Jong-Ho Park[†]

Department of Science Education, Chinju National University of Education, 380 Shinandong, Jinju 660-756, Korea

(2012년 5월 10일 접수 : 2012년 7월 2일 최종수정 : 2012년 7월 2일 채택)

Abstract Glasses were prepared with compositions of $(13-x)\text{BaO}-80\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Sm}_2\text{O}_3$, BBLSx($x=0.5, 0.4, 0.3$) by melting the starting materials of boron oxide(99.9%), lithium oxide(99.9%), barium carbon oxide(99.9%), and samarium oxide(99.9%) and then quenching the melt at 1350°C. This led to good-quality BBLSx($x=0.4, 0.3$) and poor-quality BBLSx($x=0.5$) glasses. The physical and structural properties of the BBLSx glasses were studied by means x-ray diffraction, scanning electron microscopy(SEM), differential scanning calorimetry(DSC), and dielectric spectroscopy. From the x-ray diffraction and SEM results, the quality of the BBLSx glasses significantly depends on the Sm_2O_3 concentration. The x-ray diffraction pattern showed that the crystallites in the BBLSx glasses after heat treatment at 700°C may be $\text{LiBaB}_5\text{O}_{15}$. From the DSC results, the glass transition temperatures(T_g), crystallization temperatures(T_c), and the maximum temperatures of the crystallized(T_p) BBLSx glasses all changed with the Sm_2O_3 concentration. According to the dielectric spectroscopy results, the values of the real dielectric constant and $\tan \delta$ of the BBLSx glasses depended on the Sm_2O_3 concentration. The values of the real dielectric constant and $\tan \delta$ were also shown to depend on the measuring temperature, possibly due to the ion migration in the bulk of the BBLSx glasses.

Key words rare earth, Pb free, glass, BaO-B₂O₃-Li₂O, crystallization.

1. 서 론

현대의 전기·전자·광 소재 산업은 많은 연구자들의 연구에 의해 고도로 발전되고 있으며 지구환경문제를 고려한 소재의 개발을 필요로 하고 있다. 전기, 전자 광 부품 소재들 중에서 가장 많이 사용하고 있는 유리 소재는 Pb를 기반으로 하는 Pb-B₂O₃, PbO-B₂O₃-SiO₂, Pb-ZnO-B₂O₃계 유리이다.¹⁻⁵⁾ PbO 성분을 함유한 유리들은 열처리 전후로 화학적·물리적으로 매우 안정하며 용접이 낮기 때문에 부품 산업의 응용에 있어서 용이하다. 최근에 세계적으로 유해 물질의 규제가 강화됨에 따라 PbO 성분이 함유된 전기·전자·광 부품소재는 유해한 물질로서 규제의 대상이 되고 있다. 유리 내에서 PbO 성분은 안정한 상태이지만 주변 환경 변화(산성비의 산에 용해되어 Pb 이온으로 용출됨)에 따른 환경오염의 원인이 된다. 따라서 학계와 산업계에서는 Pb를 대체할 수 있는 무연(Pb-Free) 유리의 개발에 대한 연구를 활발히

진행하고 있다. 대부분 연구자들은 Pb의 대체 가능 유리 소재로서 Bi₂O₃ 유리계에 대한 연구를 많이 하고 있지만 Bi₂O₃ 유리는 강한 환원성 때문에 유리 제조 공정상 어려움이 많고, 또한 귀금속 산화물이기 때문에 산업계에서는 경제적으로 타당하지 않다고 판단하고 있다.

최근에 많은 연구자들에 의하면 PbO와 Bi₂O₃ 유리계의 단점을 보완 할 수 있는 유리로서 P₂O₅ 유리계의 조성에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나 P₂O₅의 유리계는 PbO와 Bi₂O₃ 유리계 보다 강한 흡습성을 가지고 있어 화학적으로 불안정하다는 단점이 있다. P₂O₅ 유리계의 강한 흡습성을 갖는 단점을 극복하기 위하여 연구자들은 P₂O₅ 유리계에 란타노이드 산화물의 도입과 In₂O₃를 첨가하여 유리의 특성을 향상시킬 수 있는 방법을 제시하고 있다.⁴⁾ P₂O₅ 유리계의 흡습성 개선을 위하여 소량의 란타노이드 산화물이나 In₂O₃ 물질들을 사용하고 있지만 이 물질들은 고가의 재료들이기 때문에 Bi₂O₃ 유리계와 마찬가지로 유리 제조 시 경제적인 부담으로 인해 산업에 적용하기에는 어려움이 있다.¹⁻⁵⁾ 또한 공기분위기에서 용융하여 유리를 제조할 때 P₂O₅ 유리계는 화학적으로 불안정하여 유리 제조 공정상 해결

[†]Corresponding author
E-Mail : parkkdp@cue.ac.kr (J. -H. Park)

해야할 많은 문제점이 있다. 그러나 B_2O_3 를 P_2O_5 유리계에 첨가하면 봉산염 유리의 구조의 4배위 형성에 의한 결합력이 향상되어 P_2O_5 유리계의 화학적으로 불안정한 강한 흡습성과 물리적으로 약한 내구성이 개선된다. 이는 B_2O_3 는 순수한 상태 일 때 $[BO_3]$ 구조로 유리형성 하지만 알칼리 산화물 첨가량이 증가하면 $[BO_4]$ 구조로 배위수 전환이 일어나게 되어 다면체 상호간의 결합 숫자가 3에서 4로 증가하므로 비가교산소의 수가 감소하여 화학적 내구성과 내열 충격성을 향상시켜 준다고 알려져 있다. 그리고 $K_2O-Li_2O-B_2O_3$ 계 유리에 BaO를 약 10 mol% 첨가하면 화학적으로 불안정한 유리 표면의 흡습성이 사라짐을 보고하였다.⁶⁻⁷⁾

한편, 박막화에 유리하고 화학적으로 안정한 산화물계 유리전해질은 전기 전도도의 값이 $10^{-7} \sim 10^{-8} S/cm$ 로 낮기 때문에 부품소재로 이용되기에는 한계점이 많다. 따라서 연구자들은 전기전도도의 향상을 위하여 산소이온을 황화물 이온으로 치환한 황화물계 유리를 많이 연구하였다. 황이온의 분극성이 산소이온 보다 크기 때문에 전기전도도의 값이 $10^{-3} \sim 10^{-4} S/cm$ 로 매우 높은 반면에 박막화를 위해 증착하는 동안 리튬이 반응하여 절연성막이 형성되어 증착 장비를 오염시키는 단점이 있다.⁶⁻¹¹⁾ 그러나 산화물계 유리는 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 등의 망목 형성제에 망목 수식제로 Li_2O 사용하면 전기전도도가 증가한다고 알려져 있다. 일반적으로 유리는 첨가한 망목 수식제의 양에 따라 이온 전도가 증가하여 전기전도도가 향상된다고 보고되고 있다. 망목 수식제의 첨가량에 따라 그물구조를 형성하는 산소결합이 감소하여 유리의 특성이 변화하여 유리 전이 온도도 감소하게 된다. 용융 급냉법에 의해 제조된 유리 전해질은 망목 수식제인 Li_2O 를 첨가하면 자유 양이온 운반자의 양이 증가하여 이온 전도가 향상되며 이온 이동도에 영향을 미치는 그물 구조의 구조적 변화를 수반된다. 그러나 Li_2O 의 첨가량이 50 mol%를 초과하면 유리 망목 상에 공유결합하는 산소이온은 움직이지 못하고 Li^+ 이온만 움직일 수 있기 때문에 유리형성이 어렵다고 알려져 있다. 그리고 망목 수식제와 망목 형성제를 분극률이 높은 이온을 망목수식제와 망목형성제로 사용하면 제조한 유리는 전기 전도도가 향상된다고 알려져 있다. 또한 유리 형광체의 경우 전도성을 최대한 증가시키면 표면의 대전현상이 억제되어 발광효율이 향상된다고 보고되었다.¹²⁻¹⁶⁾

그러므로, 본 연구에서는 환경문제를 고려하여 PbO를 대체할 수 있는 안정한 B_2O_3 유리계, 화학적으로 불안정한 흡습성 감소와 분극률을 고려한 BaO, 전기전도의 향상을 고려한 Li_2O (50 mol%이하), 형광특성을 위해 Sm_2O_3 물질을 사용하여 Sm이 첨가된 Pb-free 3상 $BaO-B_2O_3-Li_2O$ 유리를 제조하여 그 기초물성을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

유리의 제조 원리는 상이 그 온도에서 가지는 평형상태의 구조적인 완화시간 τ 보다 빠른 $\Delta t = \Delta T/q$ (q 는 냉각율)로 시료의 열을 제거하여 시료내의 온도변화에 의해 액상의 원자들이 낮은 자유에너지 상태의 규칙적인 배열을 가질 시간이 주어지지 않고 국소적인 최소의 위치를 점하게 되어 구조적으로 무질서한 준 평형상태에 있게 하는 것이다.

본 연구에서는 액상법으로 유리를 제조하였다. 시그마알드리치사의 순도가 매우 좋은 희토류 원소인 Sm_2O_3 (99.9%)와 모체가 되는 B_2O_3 (99.9%), $BaCO_3$ (99.9%), Li_2O (99.9%) 원료분말로부터 $(13-x)BaO-80B_2O_3-7Li_2O \cdot xSm_2O_3$, BBLs($x=0.5, 0.4, 0.3$) 즉, 세 가지의 조성인 $12.5BaO-80B_2O_3-7Li_2O \cdot 0.5Sm_2O_3$ (BBLS1), $12.6BaO-80B_2O_3-7Li_2O \cdot 0.4Sm_2O_3$ (BBLS2) 그리고 $12.7BaO-80B_2O_3-7Li_2O \cdot 0.3Sm_2O_3$ (BBLS3) 분말을 만든 다음 볼밀 작업을 하여 원료분말이 잘 섞이게 하였다. BBLS1, BBLS2, BBLS3 분말의 용융온도를 알아보기 위해 승온율 $5^\circ C/min$ 로 각각의 온도 $1150^\circ C$, $1200^\circ C$, $1350^\circ C$ 에서 12시간 용융하였다. 준비한 세 가지의 분말은 모두 $1350^\circ C$ 에서 12시간 두었을 때 완전히 용융되는 것을 확인하였다. 유리 제조 온도가 고온이므로 도가니와 원료분말과의 화학적 반응을 막기 위하여 백금도가니를 사용하였다. $1350^\circ C$ 에서 용융된 BBLS1, BBLS2, BBLS3 액상을 공기 중의 구리판에서 급랭하여 유리를 제조하였다. Li 원자는 가볍고 증기압이 낮아 용융상태에서 휘발이 잘되므로 용융상태로 두는 시간을 적절히 조절하였다. 급냉 후 만들어진 유리를 $550^\circ C$ 에서 열처리하였다.

제조한 BBLs 유리 비정질 상을 조사하기 위하여 x-선 회절(Rigaku, D/Max-2400, Japan)실험을 하였다. x-선은 $Cu-K\alpha(1.5406 \text{ \AA})$ 선을 사용하였다. x-선 튜브의 가속전압 및 전류는 30 kV, 20 mA 였으며, 발산 슬릿폭, 수광 슬릿폭은 각각 1 mm, 1 mm이고, Ni filter를 사용하여 $K\beta$ 선을 차단하였다. 주사속도는 $4^\circ/min$ 로 2 θ 는 $10^\circ \sim 80^\circ$ 범위를 0.01° 간격으로 step scan하면서 회절강도를 측정하였다.

주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 제작된 유리 시료의 표면을 관찰하였다. 측정하기구는 HITACHI S-2400 으로 초점심도가 깊어 관찰하고자 하는 시료의 표면을 입체적으로 관찰이 가능하다. 또 시료의 전처리가 쉬우며 분해능이 높고 배율을 넓은 범위로 손쉽게 변화시킬 수 있다. 먼저 시료를 관찰가능하게 쪼개진 단면의 평평한 부분을 전 처리하여 표면현상을 관찰하였다. 배율은 500배로 하여 관찰하였다.

DTA(Differential Thermal Analysis)는 같은 열량을 주

면서 두 시료 사이의 온도차를 열전대의 기전력의 차이로 기록하는 측정 장치인 반면에 DSC(Differential Scanning Calorimetry)는 같은 온도를 유지하기 위하여 표준 시료와 측정시료에 들어가는 전력을 조절하여 두 실의 열량차이를 측정하는 장치로서 두 방법 모두 정량적인 측정이 가능하다. DSC에서는 온도 변화에 따른 시료의 비열을 얻을 수 있다. 특히 측정시료에 따른 열적인 사건이 있게 되면 그와 관련된 시료내의 새로운 자유도가 주어지므로 정도에 따라 이전의 DSC 곡선과는 상당히 벗어나게 되고 따라서 다른 보충실험을 통하여 시료의 열적 변화를 알 수 있게 된다. 본 연구에서는 시료의 열적 특성을 DSC(MAC Science, DSC 3100S, Japan)를 통해 조사하였다. 시료를 잘게 부수면 채움 비율을 높일 수 있어 열접촉 및 열전달이 잘 되므로 실험측정값을 얻기에는 좋은 조건이 되나 시료를 분쇄하면서 주어진 기계적인 에너지가 활성화 에너지에 영향을 미칠 수 있고 체적 대 표면의 비가 높아지면 또 다른 결정화 기구가 작용할 수 있다. 따라서 시료는 외부영향을 최소로 하기 위해 유리 덩어리를 그대로 이용하였다. 직경 3 mm, 높이 2 mm의 백금 용기에 약 20~40 mg의 덩어리 유리 시료를 넣고 실험 했다. 표준시료는 알루미늄 가루를 사용하였으며 아르곤 분위기에서 실험을 하였다. 또한 BBLSx 유리의 열적변화에 대한 실험 온도구간은 상온에서 800°C 까지 승온을 5°C/min로 측정하였다.

BBLSx 유리의 전기적 성질(유전특성)을 알아보기 위하여 유리의 표면을 연마하여 시료 양면에 금으로 전극을 코팅하였다. 이 때 전극의 면적은 20 mm², 두께 0.5 mm로 하였다. 유전을 실험은 임피던스 분석기(SI 1260)을 이용하여, 100 kHz의 주파수에 대해서 측정하였다. 그리고 BBLSx 복소 유전율 측정 온도 구간은 30°C에서 700°C 까지 2°C간격으로 측정하였다. 이 때 온도 승온율은 2°C/min으로 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

BBLSx 유리 내부의 물리적 성질을 완화시키기 위해서 상온에서 550°C까지 승온을 9.2°C/min 로 온도를 올린 다음 550°C에서 20 분을 기다린 후 온도 하강을 5°C/min로 상온까지 냉각하여 열처리하였다. 열처리 된 BBLS1, BBLS2, BBLS3 유리를 육안으로 유리 형성 여

Fig. 1. Comparison of X-ray diffraction patterns of the (a) BBLS1, (b) BBLS2 and (c) BBLS3 glasses before and after heat treatment.

부와 색 특성을 관찰하였다.

Table 1은 BBLSx 유리의 각 조성에 따른 유리 형성 여부 및 색 특성을 정리한 것이다. BBLS1 유리는 부분 실투 되었으며, 불투명하고 밝은 흰색을 띤 유리가 형성되어 양질의 유리를 얻지 못하였다. 이와 같은 조성의 샘플의 경우 추가적인 분석을 통하여 원인을 규명하거나 조건을 찾아내는 것이 중요하겠다. 그러나 BBLS2와 BBLS3 유리는 색 특성에 있어서 무색의 투명한 양질의 유리가 형성되었음을 확인하였다. 위의 결과로부터 희토류 원소인 Sm의 첨가량에 따라 유리의 투명도와 색 특성이 의존하는 것으로 생각된다.

Fig. 1은 700°C에서 열적 경험을 한 BBLSx 유리과 열적 경험을 하지 않은 BBLSx 유리의 x-선 회절 모양을

Table 1. Color characteristics and formation of the BBLSx glasses.

	Composition(mol percent)	Glass formation	Color characteristics
BBLS1	12.5BaCO ₃ · 80B ₂ O ₃ · 7Li ₂ O · 0.5Sm ₂ O ₃	Partial devitrification	opaque, Bright white
BBLS2	12.6BaCO ₃ · 80B ₂ O ₃ · 7Li ₂ O · 0.4Sm ₂ O ₃	formation	transparent
BBLS3	12.7BaCO ₃ · 80B ₂ O ₃ · 7Li ₂ O · 0.3Sm ₂ O ₃	formation	transparent

비교하여 나타난 것이다. 열적경험을 하지 않은 BBLS2와 BBLS3 유리는 뾰족한 x-선 회절 피크가 관찰되지 않았으며 비정질 고유의 x-선 회절 모양인 2 θ 가 약 12°에서 단거리 질서에 의한 완만한 봉우리가 관찰되었다. BBLS2와 BBLS3 유리의 x-ray 결과는 첫 번째 완만 봉우리는 기준원자를 중심으로 최근접 원자와의 질서에 의한 것이며, 두 번째 2 θ 가 약 27°근방의 두 번째 봉우리는 그 다음으로 이웃해 있는 원자와의 상관에 의한 것이다. 이 x-선 측정값을 Fourier 변환하여 실공간에서의 원자분포에 대한 정보, 즉 원자의 반경 분포 함수를 얻을 수 있다. 각 봉우리에 대응하는 면적으로부터 최근접 원자의 개수 및 결합거리와 결합각을 구할 수 있다. 따라서 육안 관찰 결과와 x-선 회절 실험 결과로부터 본 연구에서 제조한 BBLS2와 BBLS3 유리가 양질의 무색 투명한 유리로 잘 형성되었음을 확인하였다.

BBLSx 유리가 어떤 안정한 결정상을 갖는지 확인하기 위하여 700°C에서 열처리하였다. 700°C에서 열처리한 BBLS1, BBLS2 그리고 BBLS3 유리는 고유한 비정질상의 x-선 회절 모양을 보이지 않고 결정에서 나타나는 형태의 x-선 회절 모양을 보였다. 이 x-선 회절 모양은 JCPDS(Reference code:00-047-0341)카드의 정보로부터 열처리한 BBLSx 유리와 가장 유사한 x-선 회절 모양을 갖는 세 가지 물질을 발견하였다. 즉 Orthorhombic 구조를 갖는 Ba₂Li₂B₄O₁₁, Ba₄Li₂B₁₀O₂₀ 그리고 LiBaB₉O₁₅ 결정으로 나타났다. 이 물질들 중에서 본 연구의 BBLSx의 결정화된 물질과 가장 잘 일치한 x-선 회절 모양을 보인 물질은 LiBaB₉O₁₅ 결정이었다. 따라서 BBLSx 유리는 결정화 후 안정된 결정 물질이 LiBaB₉O₁₅임을 확인하였다.

한편, BBLS1 유리는 완전한 유리가 만들어지지 못하고 LiBaB₉O₁₅ 결정의 x-ray 피크인(110), (212), (220), (312), (322), (404)이 관찰되었다. 육안으로 관찰된 결과에서 BBLS1은 부분 실투와 밝은 흰색을 띤 현상을 관찰했는데 이는 부분적으로 BBLS1이 유리화 되지 못하고 LiBaB₉O₁₅ 결정화로 인한 결과로 보아진다. BBLSx 유리에 Sm이 첨가될수록 유리화가 잘 되지 않았으며 BBLS1에 첨가한 Sm의 양($x=0.5$)이상은 유리화하기 어려운 조성비라고 할 수 있다. 700°C의 열적 경험에 의해 결정화 된 BBLS1, BBLS2, BBLS3 유리의 x-선 회절 피크가 Sm의 첨가량이 증가할수록 강하게 나타났으며 피크의 숫자도 많이 나타난 것으로 보아 희토류 원소들이 BBLSx 유리의 결정화하는 과정에 영향을 미친다고 할 수 있다.

Fig. 2는 SEM을 이용하여 700°C 이상의 온도에서 열적 경험을 한 BBLSx 유리와 열적 경험을 하지 않은 BBLSx 유리의 미세 표면을 관찰한 것이다. BBLS1 유

Fig. 2. The morphologies of the (a) BBLS1, (b) BBLS2 and (c) BBLS3 glasses measured by SEM.

리의 경우 열적 경험을 하지 않은 유리의 표면은 아주 작고 불규칙적인 알갱이체들이 관찰되었으며 열적 경험을 한 후의 BBLS1 유리 표면의 알갱이체들이 열적경험을 하지 않은 유리보다 더 커졌으며, 알갱이체들은 규칙적인 배열을 하였다. BBLS1 유리의 경우 육안으로 관찰한 결과 불투명하면서 부분 실투로 관찰되었는데 SEM을 이용한 유리의 표면 관찰 실험에서 표면이 열처리 전에도 매우 거칠고 유리-세라믹화 되어 있는 표면을 관찰 할 수 있었다. 따라서 BBLS1 유리의 경우 질이 좋지 않은 유리가 되었음을 SEM으로부터 확인할 수 있었다. 이런 관찰은 BBLS1 유리의 x-선 회절 실험 결과와 육안 관찰 결과를 비교 했을 때 BBLS1 유리는 양질의 유리가 형성되지 못한 결과와 일치한다고 할 수 있다.

그러나 열적 경험을 하지 않은 BBLS2와 BBLS3 유리에서는 매끄러운 표면이 관찰되었다. 반면 열적 경험을 한 BBLS2와 BBLS3 유리는 매우 거친 표면이 관찰되었다. 이 거친 유리 표면은 x-선 회절 실험 결과로부터 유추한다면 열적 경험을 하는 동안 유리 표면에서부터 부분적으로 LiBaB₉O₁₅ 결정이 생성되어 나타난 결과로 해석된다. 육안 관찰 실험으로부터 양질의 무색 투명한 BBLS2와 BBLS3유리가 형성된 것을 관찰한 것과 같이 SEM 실험 결과에서 BBLS2와 BBLS3는 미세 표면이 매끄러운 것을 관찰하였다. 따라서, BBLS1 유리에 비해 BBLS2와 BBLS3 유리는 양질의 유리가 잘 형성

Fig. 3. DSC curves for the (a) BBLS1, (b) BBLS2 and (c) BBLS3 glasses heated in air from room temperature to 700°C at a heating rate of 5°C/min.

되었다고 할 수 있다.

Fig. 3은 온도에 따른 BBLSx 유리의 열적 특성을 조사하기 위하여 승온율 5°C/min로 상온에서부터 800°C까지 열적 변화를 측정한 DSC 곡선이다. BBLSx 유리들은 400~500°C 사이에서 유리 전이 온도, T_g 라고 할 수 있는 약한 흡열반응이 나타났으며, BBLSx 유리의 T_g 가 Sm의 첨가량에 따라 변화하였다. BBLSx 유리는 더 높은 온도로 승온시키면 발열반응이 단조 증가를 하다가 급격한 변화를 시작하여 발열 봉우리가 형성되었다. 이때 봉우리 왼쪽의 두 기울기를 연결하여 만나는 부분이 결정화가 시작되는 BBLSx 유리의 결정화 온도, T_c 로 결정하였다. BBLS1 유리의 경우 DSC 곡선에서 결정화와 관련된 발열 봉우리는 하나만이 관측되었으나 전체적인 모양은 상당히 비대칭적으로 봉우리가 중심에서 고온으로 이동하여 있는 것을 관찰하였다. 이러한 현상은 BBLS2와 BBLS3 유리에서도 마찬가지로 관찰되었다. BBLSx 유리는 결정화 시작 온도와 반응 최대점의 온도, T_p 사이에 새로운 열적 사건과 관련한 약한 발열 봉우리가 관찰되었다. DSC 실험 결과로부터 유리 전이 온도, T_g 와

Fig. 4. Temperature dependence of (a) real dielectric constant and (b) $\tan \delta$ of BBLSx glasses at 100 kHz. The heating rate is 2°C/min.

결정화 시작 온도 T_c 그리고 결정화 반응이 최대로 일어나는 온도 T_p 를 Table 2에 정리하였다. 희토류 원소 Sm의 첨가량이 증가할수록 BBLSx 3상 무연 유리의 T_g , T_c 그리고 T_p 온도가 의존하였으며, T_g 와 T_c 사이의 온도 간격도 의존하였다. 온도변화에 따라 유리의 결정화 진행 과정 중에 T_c 는 결정화에 따른 핵생성이 최대가 되고 핵이 생성된 후 결정 성장이 시작되므로 유리의 형성은 낮은 온도로 부터 얼마나 빨리 T_c 아래로 냉각하는가에 달렸으며, T_c - T_g 가 클수록 유리를 쉽게 얻을 수 있다. 따라서 Sm의 첨가량에 따라 T_c - T_g 의 온도 간격이 의존하므로 BBLSx 유리의 형성은 Sm 첨가량에 따라 의존한다고 할 수 있다.

Fig. 4(a)와 (b)는 BBLSx 유리의 복소 유전율의 실수부와 $\tan \delta$ 를 온도의 함수로 주파수 100 kHz에 대해 나타낸 것이다. DSC 실험 결과와 비교하기 위하여 승온율은 2°C/min으로 하였다. 유리 전이 온도 아래의 온도에서 복소 유전율의 실수부는 거의 온도 의존성이 없었으며 온도가 증가함에 따라 복소 유전율의 실수부가 과냉각 액체상태 및 결정화와 관련한 확산 상전이 같은 하나의 비대칭적인 넓은 봉우리가 나타났다. 이 봉우리는

Table 2. Glass transition temperatures(T_g), crystallization temperatures(T_c) and the maximum temperatures of crystallization(T_p) obtained by DSC results of the BBLSx glasses.

Samples	T_g	T_c	T_p
BBLS1	470°C	590°C	620°C
BBLS2	440°C	585°C	621°C
BBLS3	445°C	562°C	618°C

단거리, 장거리를 강충뛰기 하는 이온에 의한 기여와 전극분극의 기여에 의한 것으로 생각된다. 또한 이 봉우리는 Sm의 첨가량에 의존하였다. 그리고 온도에 따른 BBLSx 유리의 복소 유전율의 실수부 거동을 DSC 실험결과와 비교하여 보면 유리 전이 온도, T_g 이상에서 복소 유전율의 실수부 봉우리는 결정화가 시작하는 온도보다 낮은 온도임을 알 수 있었다. Tan δ 값은 전기전도도와 관련한 물리적 값이다. Fig. 4(b)와 같이 BBLSx 유리의 Tan δ 값이 온도에 따라 단조증가를 보이고 있다.

유리 전이 온도 아래에서 유전율은 모체 유리기반 내에서의 얼어 있는 장벽을 통과하는 불연속적인 전하운반자의 강충뛰기에 의한 것으로서 고체와 같은 거동을 보인다. 이온 개개의 강충뛰기는 국소변형력의 역학적 완화에 관계된다. 유리 전이 온도 이상에서는 전하 운반자의 강충뛰기와 부분적인 주위 매질의 점성흐름과 함께 움직여서 보다 높은 유전율 값을 나타내게 된다. 보다 높은 온도에서는 불안정한 과냉각 액체상이 안정한 결정 상태로 전이되며 구조적인 요동이 커지게 된다. 상전이 초기에는 과냉각 액체의 구조적 물러짐이 일어나면서 조그만 결정핵이 생겨나게 된다. 이때 물러짐에 의한 유전율 증가 및 안정한 결정핵 생성으로 인한 유전율 감소 기여가 더해지면서 결정핵의 유한 트기 효과도 더불어 나타난다. 이들의 경쟁은 유리 전이 초기에는 물러짐 효과가, 중기 및 후기에는 결정의 기여가 더욱 커지게 되어 유리 전이 과정 동안 넓은 봉우리를 형성하는 것으로 생각된다. 유리등은 결정화 온도 근방에서 유전율 증가상전이 전구체로서의 유전적 물러짐 또는 이온전도도가 커지기 때문에 Tan δ 값이 온도가 증가함에 따라 단조증가 한다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 액상법으로 $(13-x)\text{BaO}-80\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Sm}_2\text{O}_3$, BBLSx ($x = 0.5, 0.4, 0.3$) 유리를 제조하였다. 순도가 매우 좋은 회토류 원소(Sm_2O_3)와 모체가 되는 B_2O_3 , BaCO_3 , Li_2O 원료분말을 볼밀 후 1350°C 에서 12시간 녹인 후 녹은 액상을 공기 중의 구리판에서 급랭하여 Sm이 첨가된 무연 3상 유리를 제조하였다. 제조된 유리의 물리적, 구조적 특성을 알아보기 위하여 x-선 회절, SEM, 열적실험(DSC), 복소 유전율 실험을 하였다. x-선 회절과 SEM 실험 결과로부터, BBLSx 유리가 잘 제조되었음을 확인하였다. 회토류 원소인 Sm의 첨가량에 따라서 BBLSx 유리의 질이 의존하였으며, Sm의 첨가 양($x =$

0.5)일 때 유리가 잘 형성되지 않았다. BBLSx 유리의 결정화 온도(T_c), 유리 전이 온도(T_g), 결정화 최대 온도(T_p)가 Sm의 첨가량에 의존함을 관찰하였다. 그리고 T_c 이상의 온도를 경험한 BBLSx 유리는 $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$ 결정으로 변화하였다. 복소 유전율 실험을 통하여 Sm의 첨가량과 온도에 따라 복소 유전율의 실수부 값이 의존하였다. BBLSx 유리의 Tan δ 값은 온도의 증가에 따라 단조증가를 보였다. 온도에 따라 단조 증가하는 BBLSx 유리의 Tan δ 는 유리 내부의 이온들의 이주에 의한 현상으로 보인다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0024336).

참 고 문 헌

1. B. V. R. Chowdari, K. L. Tan and W. T. Chia, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **293**, 325 (1992).
2. G. X. Wang, D. H. Bradhurst, S. X. Dou and H. K. Liu, J. Power Sourc., **124**, 231 (2003).
3. D. Ravaine, J. Non-Cryst. Solids, **38-39**, 353 (1980).
4. S. W. Martin, J. Schrooten and B. Meyer J. Non-Cryst. Solids, **307-310**, 981 (2002).
5. E. Mansour, Phys. B Condens. Matter, **362**, 88 (2005).
6. M. M. El-Desoky, Phys. Status Solidi, **195**, 422 (2003).
7. H. S. Kim and B. H. Jung, in Proceedings of the 3rd International Meeting on Information Display, (Daegu, Korea, July 2003). ed. Y. B. Kim (Korea Information Display Society, Seoul, Korea, 2003) p.3391.
8. J. Y. Song, T. -J. Park and S. -Y. Choi, J. Non-Cryst. Solids, **352**, 5403 (2006).
9. H. Y. Koo, S. K. Hong, S. H. Ju, I. S. Seo and Y. C. Kang, J. Non-Cryst. Solids, **352**, 3270 (2006).
10. R. Morena, J. Non-Cryst. Solids, **263-264**, 382 (2000).
11. L. Koudelka and P. Mosner, Mater. Lett., **42**, 194 (2000).
12. B. Di Bartolo and G. Armagan, Spectroscopy of Solid State Laser-Type Materials, p. 145, Plenum Press, New York, USA (1987).
13. S. N. Bodrag, E. G. Valyashko and V. A. Smirnov, Optic. Spectros., **34**, 176 (1973).
14. S. Kubota, S. Sakuragi, S. Hashimoto and J. -Z. Ruan, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, **268**, 275 (1988).
15. B. C. Sales, L. A. Boatner, Science, **226**, 45 (1984).
16. A. Hunt, J. Phys. Condense Matter, **2**, 9055 (1990).