

## TeO<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub>계 유리 내 비선형 광학 특성의 구조 의존성

김원호 · 허 종 · 김유성 · 류선윤\*

포항공과대학교 재료금속공학과 비정질 무기재료 연구실

\*선문대학교 재료공학과

(1995년 8월 31일 접수)

### Structural Dependence of Nonlinear Optical Properties in TeO<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub> Glasses

Weon Hyo Kim, Jong Heo, You Song Kim and Sun-Youn Ryou\*

Non-Crystalline Mater. Laboratory, Dept of Mater. Sci. and Eng., Pohang Univ of Sci. and Tech.

\*Dept. of Mater. Sci. and Eng., Sun-Moon Univ.

(Received August 31, 1995)

#### 요 약

TeO<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub>계 유리의 비선형 광특성을 조사하고 비선형 광특성과 유리 구조와의 상관 관계를 고찰하였다. 3차 비선형 감수율( $\chi^{(3)}$ )은  $5.0 \sim 10.7 \times 10^{-13}$  esu로 실리카 유리보다 약 20~40배 정도 큰 값을 나타내었다.  $\chi^{(3)}$ 와 결정화에 대한 안정성을 고려한 결과, 85(80TeO<sub>2</sub>-20PbO)-15GeO<sub>2</sub>(mol%) 조성이 비선형 광학 유리로서의 응용을 위한 최적 조성으로 평가된다. 라만 분광 분석 결과 상기 유리는 [TeO<sub>4</sub>]tbp, [TeO<sub>3</sub>]tp 및 [GeO<sub>4</sub>] 사면체물 구조 단위로 하고 있으며, TeO<sub>2</sub>-PbO계 유리에서 Pb<sup>2+</sup> 이온 첨가에 의한  $\chi^{(3)}$  값의 향상 효과가 [TeO<sub>4</sub>]tbp → [TeO<sub>3</sub>]tp 구조 전이에 의한 감소 효과보다 훨씬 큰 것으로 밝혀졌다. TeO<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub> 삼성분계 유리의  $\chi^{(3)}$  값은 GeO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 감소하였으며, 이는 분극율이 작은 [GeO<sub>4</sub>]가  $\chi^{(3)}$ 에 대한 기여도가 큰 [TeO<sub>n</sub>] 다면체와 Pb<sup>2+</sup> 이온을 치환하기 때문으로 생각된다.

#### ABSTRACT

Nonlinear optical properties of TeO<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub> glasses were investigated and their correlation with the structural modification was investigated. Third-order nonlinear susceptibility,  $\chi^{(3)}$ , ranged between  $5.0 \times 10^{-13}$  esu and  $10.7 \times 10^{-13}$  esu which are approximately 20~40 times larger than that of silica glass. The glass with a composition of 85(80TeO<sub>2</sub>-20PbO)-15GeO<sub>2</sub> (mol%) seemed to provide an optimum compromise between  $\chi^{(3)}$  and the stability against crystallization. Analyses of the Raman spectra suggested that these glasses are mainly composed of [TeO<sub>4</sub>]tbp, [TeO<sub>3</sub>]tp and [GeO<sub>4</sub>] tetrahedral structural units. It was concluded that the positive contribution of Pb<sup>2+</sup> with high polarizability to  $\chi^{(4)}$  in TeO<sub>2</sub>-PbO glasses overwhelmed the negative influence due to the structural modification of [TeO<sub>4</sub>]tbp → [TeO<sub>3</sub>]tp. On the other hand, addition of GeO<sub>2</sub> in TeO<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub> glasses resulted in the decrease of  $\chi^{(3)}$  values. This behavior was attributed to the formation of [GeO<sub>4</sub>] polyhedra at the expense of [TeO<sub>n</sub>] polyhedra and Pb<sup>2+</sup> ions which normally showed a higher contribution to  $\chi^{(3)}$  than [GeO<sub>4</sub>] polyhedra.

**Key words:** Nonlinear optical properties, Third harmonic generation, Raman spectra, Tellurite glasses

#### 1. 서 론

실리콘 소자를 중심으로 한 전자 소자가 지난 30년간 반도체 기술의 눈부신 발전에 힘입어 전성기를 구가하고 있다. 그러나 전자 소자는 광소자에 비해 화상, 음성, 문자등 다양한 형태의 정보를 고속으로 효율성 있게

처리하는 데에는 한계가 있으며, 이로 인해 정보전달의 전과정을 광신호로 처리할 수 있는 전 광학적 소자(all-optical device)에 대한 관심이 높아지고 있다<sup>1-3)</sup>. 특히 광통신 및 광컴퓨터에 사용될 광소자는 현재의 전자 소자와 마찬가지로 스위칭 기능을 가져야 하며, 이 경우 식 (1)과 같이 정의되는 비선형 굴절률( $n_2$ ) 효과가 가장

중요하다.

$$n = n_0 + n_2 \langle E^2 \rangle \quad (1)$$

여기서  $n$ 은 재료의 굴절률,  $n_0$ 는 선형 굴절률이며  $\langle E^2 \rangle$ 은 입사광의 전기장의 제곱을 시간에 대하여 평균한 것이다. 비선형 굴절률  $n_2$ 는 3차 비선형 감수율(third-order nonlinear susceptibility,  $\chi^{(3)}$ )의 실수부와 관련되며, 주파수가  $\omega$ 인 선편광된 광이 등방성 매질에 입사될 때  $n_2$ 와  $\chi^{(3)}$ 는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$n_2(\text{esu}) = \frac{12\pi}{n_0} \text{Re} \chi_{\text{III}}^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega) \quad (2)$$

비선형 광학 유리는 유리 자체의 비선형 특성을 이용하는 균질계 유리와 유리 내에 분산된 제 2상의 비선형 특성을 이용하는 비균질계 유리로 나눌 수 있으며, 본 연구에서는 균질계 유리를 연구 대상으로 하였다. 균질계 유리는 비공명형 비선형성(nonresonant nonlinearity)을 이용하기 때문에 광학적 비선형성은 작은 편이지만 광손실이 적은 특징이 있다. 따라서 광섬유 형태로 제조하여 전기장파와 재료간의 간섭 작용이 발생하는 길이를 증가시켜 전체적인 비선형 효과를 크게 할 수 있다. 또한 응답 속도가 빠르며 광이 투과하는 다양한 파장에서 비선형 효과를 기대할 수 있다는 장점이 있다<sup>2)</sup>.

기존의 연구 결과에 의하면 선형 굴절률과 분산이 큰 유리일수록 큰 광학적 비선형성을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>3,4)</sup>. 이러한 이유로 균질계 비선형 광학 유리에 대한 연구는 선형 굴절률이 큰 중금속 산화물 유리, tellurite 유리 및 칼코지나이드 유리에 집중되어 있다. 이중 tellurite 유리는 2.0 이상의 선형 굴절률과 작은 Abbe 수를 나타내는 전형적인 고굴절률, 고분산 유리로 비선형 광특성이 우수할 것으로 기대된다. 또한 용융점이 낮고 화학적 안정성이 비교적 우수하여 매우 유망한 비선형 광학 재료로 평가되고 있다<sup>5)</sup>.

Tellurite 결정 및 유리에서  $\text{Te}^{4+}$  이온은  $[\text{TeO}_4]\text{tpb}$  (trigonal bipyramid) 또는  $[\text{TeO}_3]\text{tp}$  (trigonal pyramid)의 배위 상태를 갖는다<sup>6)</sup>.  $[\text{TeO}_4]\text{tpb}$ 는 거울면에 놓인 꼭지점(equatorial site)과 주축의 꼭지점(axial site)을 점유하는 산소 각각 2개와 거울면에 놓인 꼭지점에 위치하는 비공유 전자쌍으로 구성된다.  $[\text{TeO}_3]\text{tp}$ 를 형성하는 산소중 1개는 Te과 이중 결합을 형성하며 비공유 전자쌍은 사면체의 꼭지점에 위치한다.  $\text{TeO}_2$  유리는  $[\text{TeO}_4]\text{tpb}$ 로 형성된 연속적인 망목 구조를 가지며, 망목 수식체인 알칼리 이온이 첨가될 경우  $\text{Te}^{4+}$  이온의 배위 상태는  $[\text{TeO}_4]\text{tpb}$ 에서  $[\text{TeO}_3]\text{tp}$ 로 전이한다<sup>6-9)</sup>. Tellurite

유리의 큰 광학적 비선형성은 비공유 전자쌍과 이 유리의 독특한 구조에 기인하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 비선형 광특성이 우수한  $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ 를 기본으로 하여  $\text{GeO}_2$  첨가량을 증가시킨 삼성분계 유리를 제조하고 열특성과 비선형 광특성을 조사하였다.  $\text{TeO}_2\text{-PbO}$  이성분계 유리는  $\chi^{(3)} = 1.4 \sim 1.6 \times 10^{-12}$  esu로 우수한 비선형 광특성을 나타내지만<sup>10)</sup>, 열적 안정성이 나빠 쉽게 결정화가 진행되는 단점이 있으므로<sup>11)</sup> 망목 형성체인  $\text{GeO}_2$ 를 첨가하여 열적 안정성을 향상시키고자 하였다. 또한 라만분광법(Raman spectroscopy)을 이용하여  $\text{TeO}_2\text{-PbO}$  이성분계 및  $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$  삼성분계 유리의 구조를 해석하고, 유리 구조와 비선형 광특성과의 상관 관계를 규명하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 유리 제조

유리 조성은  $\text{TeO}_2\text{-PbO}$  이성분계 중에서 보편적 급냉 조건에서도 유리화가 가능하고 비선형 특성이 우수하다고 알려진  $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{PbO}$ 를 기본으로 하여 (100-x) ( $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{PbO}$ )-x $\text{GeO}_2$ (x=0, 5, 10, 15, 20 mol%)의 조성을 가진 삼성분계 유리를 제조하였다. 또한 유리의 구조 해석을 위해 (100-x) $\text{TeO}_2\text{-}x\text{PbO}$  조성에서 PbO의 함량을 5, 10, 15, 20, 25 mol%까지 증가시킨 이성분계 유리를 제조하였다.

출발 원료로는 일본 고순도 화학연구소(주)의 순도 99.9%  $\text{TeO}_2(\alpha\text{-TeO}_2)$ , 99.9% PbO 및 99.99%  $\text{GeO}_2$  분말을 사용하였다. 조성에 맞게 칭량하여 혼합한 10g batch의 분말을 금 도가니에 넣어 750~950°C로 가열된 전기로에서 약 20분간 용융하였고, 용융액을 공기중에서 황동판에 부어 냉각하였다. 또 제조된 유리의 열응력을 제거하기 위해 250~270°C에서 약 2시간 동안 열처리(annealing)한 후 서냉하였다.

PbO- $\text{TeO}_2$ 계 유리의 경우, 공기중에서 냉각할 때 유리화가 가능한 유리화 범위는 PbO 조성이 13.6~21.8 mol%로 알려져 있으나<sup>12)</sup>, 실험 결과 PbO 함량이 10 mol%인 경우에도 유리화가 가능하였다. 한편 이성분계 유리중 5, 25 mol% PbO를 함유한 경우는 batch를 5g으로 하였고, 도가니의 밑바닥을 물 속에 담겨 급냉하는 방법으로 유리를 제조하였다.

### 2.2. 비선형 광학 특성 및 열특성

3차 비선형 감수율( $\chi^{(3)}$ )은 비선형 광학 측정 장치(Kyoto Instrument사)를 사용하여 THG(third harmonic ge-

**Table 1.** Linear and Nonlinear Optical Properties of (100-x)(80TeO<sub>2</sub>-20PbO)-xGeO<sub>2</sub> Glasses.

x (mol%)	$I_{3\omega_s}$	$I_{3\omega}$	$l_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$n_{632.8}$	$\chi^{(3)}$ ( $10^{-13}$ esu)
0	$2.33 \times 10^{-2}$	0.233	4.2	2.18	10.70
5	$1.33 \times 10^{-2}$	0.133	4.3	2.12	9.68
10	$1.36 \times 10^{-2}$	0.143	4.7	2.10	8.84
15	$1.47 \times 10^{-2}$	0.123	5.0	2.08	7.23
20	$1.57 \times 10^{-2}$	0.077	5.3	2.04	4.95

neration) 방법으로 결정하였다<sup>17)</sup>. Q-switched Nd : YAG 레이저에서 출력된 파장이 1.06  $\mu\text{m}$ 이고 펄스 지속 시간이 10 ns인 광을 수소 라만 시프터를 이용하여 파장이 1.9  $\mu\text{m}$ 인 광( $I_{\omega}$ )으로 변환하였다. 이를 1  $\mu\text{m}$  다이아몬드 연마제로 마무리 연마한 시편에 입사하여 이때 발생하는 3차 조화파의 강도( $I_{3\omega}$ )를 측정하였다. 시편을  $-45^\circ$ 에서  $45^\circ$ 까지 회전시켜 Maker 간섭 무늬(fringe pattern)를 얻었으며, 이로부터 THG 강도와 가간섭 길이(coherent length)를 구하였다. 시편의  $\chi^{(3)}$ 는 실리카 유리를 표준 시편으로 사용하여 식 (3)을 이용하여 계산하였다<sup>14)</sup>.

$$\chi^{(3)} = \chi_s^{(3)} \left( \frac{l_{cs}}{l_c} \right) \left( \frac{I_{3\omega}}{I_{3\omega_s}} \right)^{1/2} \left( \frac{n+1}{n_s+1} \right)^4 \quad (3)$$

여기서  $l_c$ ,  $n$ ,  $I_{3\omega}$ 는 각각 가간섭 길이, 선형 굴절률 및 THG 강도이며 아래첨자 s는 표준 시편을 가르킨다. 실리카 유리의 표준 값으로는  $\chi_s^{(3)} = 2.8 \times 10^{-14}$  esu,  $l_{cs} = 18.1 \mu\text{m}$ ,  $n_s = 1.45$ 를 사용하였다<sup>13)</sup>. 시편의  $l_c$ 는 식 (4)를 이용하여 계산하였다<sup>15)</sup>.

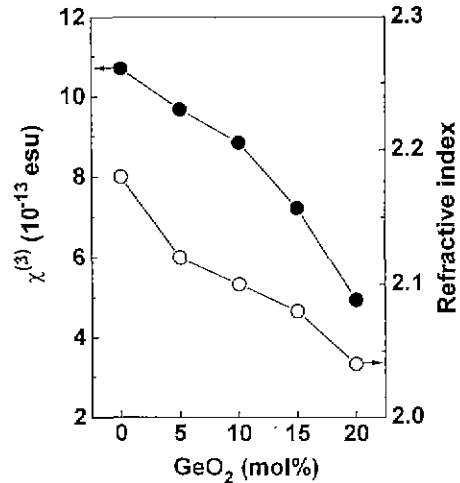
$$l_c = \frac{d}{2\Delta m} \left\{ \frac{1}{(1 - \sin^2 \theta_i/n^2)^{1/2}} - \frac{1}{(1 - \sin^2 \theta_j/n^2)^{1/2}} \right\} \quad (4)$$

여기서 d는 시편의 두께, i와 j는 fringe 번호,  $\theta_i$ 와  $\theta_j$ 는 입사광의 각도 그리고  $\Delta m = j - i$ 이다. 굴절률은 두께 1 mm의 유리 시편을 1  $\mu\text{m}$  다이아몬드 연마제로 마무리 연마한 후 ellipsometer(Niic model EL-101)를 사용하여 632.8 nm에서 측정하였다.

유리의 열적 안정성을 평가하기 위해 DSC(Perkin-Elmer model DSC-7)를 이용하여 승온속도 10°C/min, 측정온도 50~450°C 범위에서 열의 출입 및 유리 전이 온도( $T_g$ )와 결정화 온도( $T_x$ )의 변화 추이를 조사하였다.

### 2.3. 라만 분광 분석

라만 스펙트라는 Ar<sup>+</sup> 레이저(514.5 nm, 100 mW)를

**Fig. 1.** Third-order nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$  and linear refractive index of TeO<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub> glasses as a function of GeO<sub>2</sub> content.

여기 광원으로 하여 1200~100  $\text{cm}^{-1}$  영역의 라만 산란 강도를 double spectrometer(Spex model 4103)를 이용하여 측정하였다. 또 측정된 라만 스펙트라로부터  $I_R = I_{\omega} [n(\omega)+1]^{-1}$  식을 이용하여 thermal population 효과를 제거한 보정 라만 스펙트라를 얻었다<sup>16)</sup>. 여기서 I는 파수  $\omega$ 에서 측정한 라만 산란 강도,  $I_R$ 는 보정 라만 산란 강도,  $n(\omega)$ 는 Bose-Einstein population 인자( $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$ )이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 비선형 광학 특성 및 열특성

Maker 간섭 무늬로부터 얻은  $I_{3\omega}$ ,  $l_c$  식 (3)을 이용하여 계산한  $\chi^{(3)}$  값 및 굴절률 측정 결과를 Table 1에 나타내었다.  $\chi^{(3)}$  값은  $5.0 \sim 10.7 \times 10^{-13}$  esu로 실리카 유리의 20~40배에 해당하는 큰 값을 나타내었다. 한편 GeO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록  $\chi^{(3)}$ 와 굴절률이 감소하며(Fig. 1), 굴절률이 작은 유리일수록  $\chi^{(3)}$  값이 작음을 알 수 있다. 이는 GeO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 유리를 형성하는 화학 결합(chemical bonds)의 분극률이 감소하기 때문이다.

유리 분말의 DSC 측정 결과를 보면(Fig. 2), 유리 전이 온도( $T_g$ )는 GeO<sub>2</sub>를 첨가하지 않았을 경우 267°C에서 20 mol% GeO<sub>2</sub> 첨가시 315°C까지 증가하였으며, 결정화 온도( $T_x$ , onset of crystallization)도 301°C에서 407°C로 증가하였다. 유리의 열적 안정성은  $T_x$ 와  $T_g$ 의 차이와 관련되며 열적 안정성의 척도로는  $(T_x - T_g)/T_g$ 로 정의되는 가중 열적 안정도 인자(weighted thermal stability fac-

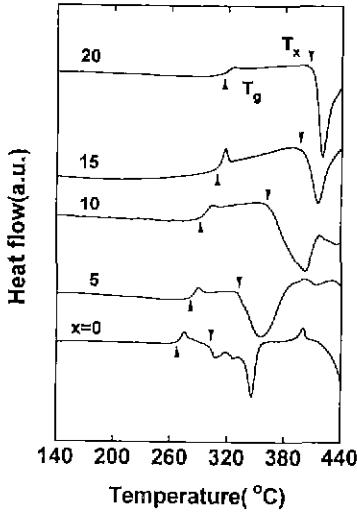


Fig. 2. DSC thermograms of  $(100-x)(80\text{TeO}_2\text{-}20\text{PbO})\text{-}x\text{GeO}_2$  glasses.

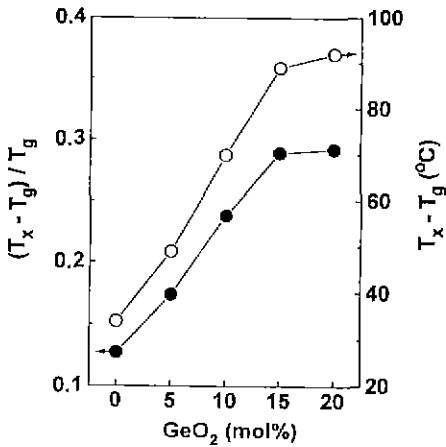


Fig. 3. Weighted thermal stability factors  $[(T_x-T_g)/T_g]$  and  $(T_x-T_g)$  of  $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$  glasses as a function of  $\text{GeO}_2$  content.

tor)가 주로 이용된다<sup>17)</sup>.  $(T_x-T_g)$ 와  $(T_x-T_g)/T_g$  값은  $\text{GeO}_2$  함량이 15 mol%에 이를 때까지는 급속히 증가하였으나 20 mol%  $\text{GeO}_2$  첨가시 증가 속도가 감소하였다(Fig. 3).  $\text{GeO}_2$  첨가량이 증가할수록 유리의 열적 안정성은 향상되지만 비선형 광학 특성은 열화하므로(Fig. 1) 비선형 광학 유리로서의 응용을 위한 최적 조성은  $85(80\text{TeO}_2\text{-}20\text{PbO})\text{-}15\text{GeO}_2(\text{mol}\%)$ 으로 판단된다.

### 3.2. 유리 구조

$\text{TeO}_2\text{-PbO}$  이성분계 유리의 보정 라만 스펙트라(Fig. 4)

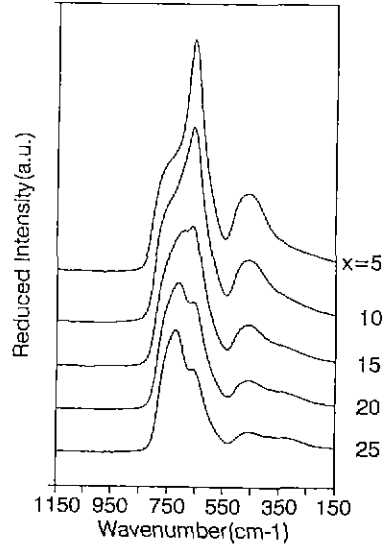


Fig. 4. Reduced Raman spectra of  $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{PbO}$  glasses.

의 큰 특징은  $660\text{ cm}^{-1}$  및  $720\text{ cm}^{-1}$  근처에 위치하는 강한 피크와  $465\text{ cm}^{-1}$  근처에 위치하는 broad한 피크로 나눌 수 있다. 또  $\text{PbO}$ 의 첨가량이 증가할수록  $660\text{ cm}^{-1}$ 과  $465\text{ cm}^{-1}$ 의 강도가 급격히 감소하면서  $720\text{ cm}^{-1}$ 의 강도는 상대적으로 증가하였다.  $660\text{ cm}^{-1}$ 에 위치하는 피크는  $[\text{TeO}_4]\text{tp}$ 의  $\text{Te-O}$  비대칭 신축 진동(asymmetric stretching vibration)에 의한 것이다<sup>6,7)</sup>.  $720\text{ cm}^{-1}$ 에 위치하는 피크는  $[\text{TeO}_4]\text{tp}$ 의  $\text{Te-O}$  신축 진동(stretching vibration) 및 비가교 산소를 갖는  $[\text{TeO}_3]\text{tp}$ 의  $\text{Te-O}^-$  또는  $\text{Te=O}$  신축 진동에 기인한다<sup>6,7)</sup>.  $465\text{ cm}^{-1}$ 에 위치하는 broad한 피크는 꼭지점을 공유하는  $[\text{TeO}_n]$  ( $n=4, 3$ ) 다면체의  $\text{Te-O-Te}$  대칭 신축 진동(symmetric stretching vibration) 또는 굽힘 진동(bending vibration)에 의한 것이며, 이 피크가 나타나는 경우 유리는  $[\text{TeO}_n]$  다면체의 연속적인 망목 구조를 가진다고 할 수 있다<sup>9)</sup>. 이상의 결과를 종합해 볼 때  $660\text{ cm}^{-1}$  피크에 대한  $720\text{ cm}^{-1}$  피크의 강도가 상대적으로 증가하는 경향으로부터  $\text{PbO}$ 가 첨가됨에 따라  $[\text{TeO}_4]\text{tp} \rightarrow [\text{TeO}_3]\text{tp}$  구조 전이가 발생함을 알 수 있다. 아울러  $720\text{ cm}^{-1}$  피크에 대한  $465\text{ cm}^{-1}$  피크의 강도가 상대적으로 감소하는 경향으로부터  $\text{Pb}$ 는 망목 수식제로 작용하는 것으로 판단된다.

$\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$  삼성분계 유리의 보정 라만 스펙트라를 Fig. 5에 나타내었다.  $720\text{~}725\text{ cm}^{-1}$  및  $660\text{~}670\text{ cm}^{-1}$ 에 위치하는 강한 피크와  $465\text{~}485\text{ cm}^{-1}$ 에 위치하는 broad한 피크가 관찰되었다. 또  $\text{GeO}_2$ 를 첨가하지 않았을 때  $465\text{ cm}^{-1}$ 에 위치하던 피크는  $\text{GeO}_2$ 의 첨가량

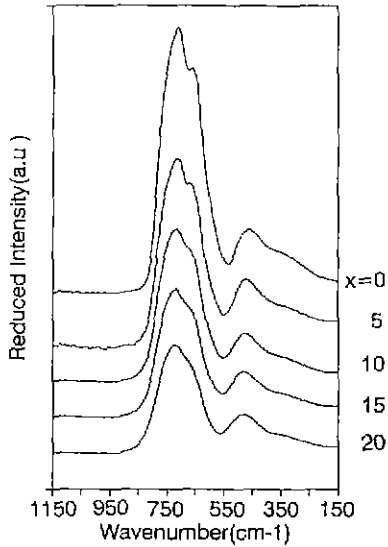


Fig. 5. Reduced Raman spectra of (100-x)(80TeO<sub>2</sub>-20PbO)-xGeO<sub>2</sub> glasses.

이 증가함에 따라 현저하게 단파장 쪽으로 이동하였다. 그리고 TeO<sub>2</sub>-PbO 유리의 경우와는 달리 660~670 cm<sup>-1</sup> 피크에 대한 720~725 cm<sup>-1</sup> 피크의 상대 강도는 거의 일정하였으나, 720~725 cm<sup>-1</sup>에 대한 465~485 cm<sup>-1</sup>의 강도는 상대적으로 증가하였다.

알칼리 germanate 유리는 알칼리 함량에 따라 Ge의 배위수가 4([GeO<sub>4</sub>] 사면체를 형성함)에서 6([GeO<sub>6</sub>] 팔면체를 형성함)으로 변화하며, 게르마늄 이상 현상(germanate anomaly)은 Ge의 배위수 변화에 기인하는 것으로 알려지고 있다. GeO<sub>2</sub> 유리의 라만 스펙트럼에서는 420 cm<sup>-1</sup> 근처에서 강도가 센 피크가 나타나며, 알칼리가 첨가되면 이 피크는 점차 단파장쪽으로 이동한다<sup>18)</sup>. PbO-GeO<sub>2</sub> 유리도 알칼리 germanate 유리와 유사한 거동을 보여 PbO를 20 mol% 첨가한 유리에서는(이 경우에는 [GeO<sub>4</sub>] 사면체와 [GeO<sub>6</sub>] 팔면체만 존재함) 520~550 cm<sup>-1</sup>에 위치하는 강도가 세고 broad한 피크가 발견된다. 그런데 PbO가 56 mol% 첨가된 유리에서는(이 경우에는 [GeO<sub>4</sub>] 사면체와 비가교 산소를 가진 [GeO<sub>4</sub>] 사면체만 존재함) 520~550 cm<sup>-1</sup>에 위치하던 피크의 강도는 현저하게 저하된다<sup>16)</sup>.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 GeO<sub>2</sub>를 첨가하지 않았을 때 465 cm<sup>-1</sup>에 위치하였던 피크가 GeO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 점차 단파장쪽으로 이동하는 이유는 Ge<sup>4+</sup> 이온의 일부가 [GeO<sub>6</sub>] 팔면체를 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 660~670 cm<sup>-1</sup> 피크에 대한 720~725 cm<sup>-1</sup> 피크의 상대 강도 변화는 거의 없는 것으로 보아

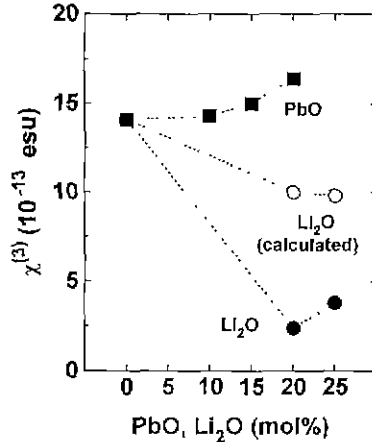


Fig. 6. Reported third-order nonlinear susceptibilities of TeO<sub>2</sub>-PbO glasses as a function of PbO content [10] and TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O glasses as a function of Li<sub>2</sub>O content [19].

[GeO<sub>6</sub>] 팔면체의 생성량은 매우 적은 것으로 생각된다. 한편 PbO-GeO<sub>2</sub>계 유리의 경우에는 망목내에 비가교 산소를 가진 [GeO<sub>4</sub>] 사면체가 생성되면 520~550 cm<sup>-1</sup> 피크의 상대 강도는 매우 약해지는 현상이 발견되었다. 그러나 TeO<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub>계 유리에서 465~485 cm<sup>-1</sup> 피크의 상대 강도는 GeO<sub>2</sub> 첨가와 함께 증가하였으므로 비가교 산소를 갖는 [GeO<sub>4</sub>] 사면체는 거의 생성되지 않는 것으로 이해할 수 있다. 따라서 TeO<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub>계 유리는 주로 [TeO<sub>4</sub>]tbp, [TeO<sub>3</sub>]tp 및 [GeO<sub>4</sub>] 사면체로 형성된 망목 구조로 되어 있음을 알 수 있다. 다만 GeO<sub>2</sub>가 첨가되면서 소량의 Ge<sup>4+</sup> 이온이 [GeO<sub>6</sub>] 팔면체를 형성한 경우 전기 중성도를 유지하기 위하여 [GeO<sub>6</sub>] 팔면체의 생성량에 해당하는 [TeO<sub>3</sub>]tp가 [TeO<sub>4</sub>]tbp로 역전이 할 것으로 생각된다.

### 3.3. χ<sup>(3)</sup>의 구조 의존성

일반적으로 배위수의 변화는 결합에너지의 변화를 야기하므로 결합 전자의 에너지 준위에 영향을 미치게 된다. 따라서 유리의 광학적 특성은 구조 의존성을 가지게 된다. Fig. 6은 TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O 유리<sup>19)</sup>와 TeO<sub>2</sub>-PbO 유리<sup>10)</sup>의 χ<sup>(3)</sup>를 Li<sub>2</sub>O 및 PbO의 함량에 대하여 도시한 것이다. TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O 유리의 경우에는 Li<sub>2</sub>O의 첨가량이 증가할수록 χ<sup>(3)</sup>가 감소하는 것을 볼 수 있다. Yamamoto 등<sup>19)</sup>은 Li<sub>2</sub>O를 20, 25 mol% 첨가하여도 Te의 배위수는 4를 유지한다고 가정하여 χ<sup>(3)</sup>를 계산한 결과 계산치가 측정치보다 크다는 결과를 얻었다. 이로부터 χ<sup>(3)</sup>에 대한 기여도는 [TeO<sub>4</sub>]tbp가 [TeO<sub>3</sub>]tp에 비해 크다는 결론을 제

시하였다. 한편  $\text{TeO}_2\text{-PbO}$  유리의 경우에는  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  유리의 경우와는 반대로  $\text{PbO}$ 의 첨가량이 증가할수록  $\chi^{(3)}$ 가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그런데 구조 해석 결과  $\text{TeO}_2\text{-PbO}$  유리의 경우에도  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  유리에서와 마찬가지로  $[\text{TeO}_4]\text{tbp} \rightarrow [\text{TeO}_3]\text{tp}$  구조 전이가 발생함을 발견하였다. 이로부터  $\chi^{(3)}$ 에 대한 기여도는 분극률이 큰  $\text{Pb}^{2+}$ 의 첨가로 인한 증가 효과가  $[\text{TeO}_4]\text{tbp} \rightarrow [\text{TeO}_3]\text{tp}$  구조 전이에 의한 감소 효과보다 훨씬 큰 것으로 생각된다. 아울러 이러한 결과로부터  $\chi^{(3)}$ 는 유리의 구조보다는 유리의 조성에 더욱 민감하며, 비선형성이 큰 유리를 얻기 위해서는  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$  등과 같이 이온 분극률이 큰 원소의 첨가가 효과적임을 알 수 있다.

한편  $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$  유리의 경우, 소량의  $\text{Ge}^{4+}$  이온은  $[\text{GeO}_6]$  팔면체를 형성하므로 전기 중성도를 만족시키기 위해  $[\text{GeO}_6]$  팔면체의 생성량에 해당하는  $[\text{TeO}_3]\text{tp}$ 가  $[\text{TeO}_4]\text{tbp}$ 로 전이하는 것으로 판단하였다. 또  $[\text{GeO}_6]$  팔면체의  $\chi^{(3)}$ 에 대한 기여도는  $[\text{GeO}_4]$  사면체의 기여도에 비해 약 4배 정도 큰 것으로 보고되고 있다<sup>20)</sup>. 따라서  $[\text{GeO}_6]$  팔면체 생성 및  $[\text{TeO}_3]\text{tp} \rightarrow [\text{TeO}_4]\text{tbp}$  구조 전이에 따른 약간의  $\chi^{(3)}$  증대 효과를 기대할 수 있다. 그러나 구조 전이의 양이 매우 적고,  $[\text{GeO}_4]$  사면체의  $\chi^{(3)}$ 에 대한 기여도는  $[\text{TeO}_6]$  다면체나  $\text{Pb}^{2+}$  이온의 기여도에 비해 작기 때문에,  $[\text{GeO}_4]$  사면체의 생성량이 증가함에 따라  $\chi^{(3)}$ 는 점점 더 급격하게 감소하였으며, 구조 변화에 따른  $\chi^{(3)}$ 의 변화 경향은 나타나지 않았다.

#### 4. 결 론

$\text{TeO}_2$ 계 유리의 비선형 광특성에 미치는  $\text{PbO}$ 와  $\text{GeO}_2$ 의 영향을 분석하기 위해  $\text{TeO}_2\text{-PbO}$  및  $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$ 계 유리를 제조하고 이의 분자 구조 및 비선형 광특성을 분석하였다. THG 방법으로 측정된  $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$ 계 유리의  $\chi^{(3)}$  값은  $5.0 \sim 10.7 \times 10^{-13}$  esu로 실리카 유리보다 약 20~40배 정도 큰 값을 나타내었다. 유리 전이 온도( $T_g$ )는  $\text{GeO}_2$ 를 첨가하지 않았을 경우 267°C에서  $\text{GeO}_2$ 를 20 mol% 첨가시 315°C까지 증가하였으며, 결정화 온도( $T_x$ )도 301°C에서 407°C로 증가하였다.  $\chi^{(3)}$ 의 크기와 열적 안정성을 고려하여 본 결과, 비선형 광학 유리로서의 응용을 위해서는 15 mol% 정도의  $\text{GeO}_2$  첨가가 가장 적절함을 알 수 있었다.

라만 분광 분석 결과  $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ 계 유리는  $\text{PbO}$ 가 첨가됨에 따라  $[\text{TeO}_4]\text{tbp} \rightarrow [\text{TeO}_3]\text{tp}$  구조 전이가 발생하였으나 동시에  $\chi^{(3)}$  값은 증가하였다. 이로부터  $\chi^{(3)}$ 에 대

한 기여도는  $\text{Pb}^{2+}$  이온의 첨가  $[\text{TeO}_4]\text{tbp} \rightarrow [\text{TeO}_3]\text{tp}$  구조 전이 효과보다 큰 것을 알 수 있었다.  $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$  삼성분계 유리는  $[\text{TeO}_4]\text{tbp}$ ,  $[\text{TeO}_3]\text{tp}$  및  $[\text{GeO}_4]$  사면체를 구조 단위로 하며,  $\text{GeO}_2$  함량이 증가하여도  $[\text{TeO}_4]\text{tbp}$ 와  $[\text{TeO}_3]\text{tp}$ 의 상대적인 양은 거의 일정하였다.  $\text{GeO}_2$ 가 첨가됨에 따라 분극률이 작은  $[\text{GeO}_4]$  사면체에 의해  $[\text{TeO}_4]$  다면체와  $\text{Pb}^{2+}$  이온이 치환되기 때문에  $\chi^{(3)}$ 는 점차 감소하였다.

#### 감사의 글

라만 스펙트라 측정에 도움을 주신 인하대학교의 황진명 교수님과 길재수씨,  $\chi^{(3)}$  측정에 도움을 주신 일본 Mie 대학의 H. Nasu 교수님께 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. A.M. Glass, "Materials for Optical Information Processing," *Science*, **266**(9), 657-62 (1984).
2. E.M. Vogel, "Glasses as Nonlinear Photonic Materials," *J Am Ceram. Soc.*, **72**(5), 719-24 (1989).
3. E.M. Vogel, M.J. Weber, and D.M. Kroj, "Nonlinear Optical Phenomena in Glass," *Phys Chem Glass*, **32**(6), 231-54 (1991).
4. N.L. Boiling, A.J. Glass, and A. Owyong, "Empirical Relationships for Predicting Nonlinear Refractive Index Change in Optical Solids," *IEEE Quant. Electron*, **QE-14**(8), 601-08 (1978).
5. T. Yoko, "Structure and Non-linear Optical Properties of Tellurite-Based Glasses," *New Glass*, **7**(1), 6-11 (1992).
6. T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, and M. Tonokawa, "Raman Spectra of  $\text{MO}_{1,2}\text{-TeO}_2$  (M=Li, Na, K, Rb, Cs, and Tl) Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **144**, 128-144 (1992).
7. J. Heo, D. Lam, G.H. Sigel Jr., E.A. Mendoza, and D.A. Hensley, "Spectroscopic Analysis of the Structure and Properties of Alkali Tellurite Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(2), 277-81 (1992).
8. Y. Dimitriev, V. Dimitriev, and M. Arnaudov, "IR Spectra and Structures of Tellurite Glasses," *J. Mater. Sci.*, **18**, 1353-58 (1983).
9. Y. Himei, A. Osaka, T. Nanba, and Y. Miura, "Coordination Change of Te Atoms in Binary Tellurite Glasses," *J Non-Cryst. Solids*, **177**, 164-169 (1994).
10. S.H. Kim, T. Yoko, F. Miyaji, H. Kozuka, and S. Sakka, "Third Harmonic Generation in  $\text{PbO-TeO}_2$  and  $\text{PbX}_2$  ( $X=\text{F, Cl, Br, I}$ )- $\text{TeO}_2$  Glasses," in: Abstracts Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan, Tokyo (Ce-

- ramic Society of Japan, Tokyo, 1992), p231.
11. S. Inoue and A. Nukui, "Crystallization of Binary Tellurite Glasses," Proc. of the Inter. Conf. on Science and Technology of New Glasses, S. Sakka and N. Soga, Kyoto (Ceramic Society of Japan, Tokyo, 1991), pp 77-82.
  12. W. Vogel, Chemistry of Glass, pp. 126-132, Am. Ceram. Soc., Ohio, 1985.
  13. S.H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka, "Nonlinear Optical Properties of TeO<sub>2</sub>-Based Glasses: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> Binary Glasses," *J Am. Ceram. Soc.*, **75**(4), 865-69 (1993).
  14. H. Kobayashi and K. Kubodera, "Analysis of Asymmetric Patterns of Third-Harmonic Generation in a Molecular Crystal," *J Appl. Phys.*, **69**(7), 3807-10 (1991).
  15. H. Nasu, J. Matsuoka, O. Sugimoto, M. Kida, and K. Kamiya, "Non-Resonant Type Third-Order Optical Nonlinearity of Rare Earth Oxides-Containing GeO<sub>2</sub> Glasses," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(1), 43-47 (1993).
  16. S.T.L. Ribeiro, J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, and V.R. Mastelaro, "Structural Studies in Lead Germanate Glasses: EXAFS and Vibrational Spectroscopy," *J. Non-Cryst. Solids*, **159**, 213-221 (1993).
  17. M. Saad and M. Poulain, "Glass Forming Ability Criterion," *Mat. Sci Forum*, 19-20, 11-18 (1989).
  18. T. Furukawa and W.B. White, "Raman Spectroscopic Investigation of the Structure and Crystallization of Binary Alkali Germanate Glasses," *J Mat Sci.*, **15**, 1648-1662 (1980).
  19. H. Yamamoto, H. Nasu, J. Matsuoka, and K. Kamiya, "X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Study on the Coordination of Te in PbO-TiO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub> Glasses with High Third-Order Optical Non-linearity," *J. Non-Cryst Solids*, **170**, 87-96 (1994).
  20. O. Sugimoto, H. Nasu, J. Matsuoka, and K. Kamiya, "Relation Between Third-Order Optical Non-linearity and Structure of Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> Glasses," *J. Non-Cryst Solids*, **162**, 118-122 (1993).