

Ge-Se-Te계 Chalcogenide 유리의 결정화 및 결정화가 물성에 미치는 영향

송순모 · 최세영 · 이용근

연세대학교 세라믹공학과

(1996년 1월 5일 접수)

Controlled Crystallization and its Effect on Some Properties of Ge-Se-Te Chalcogenide Glass

Soon-Mo Song, Se-Young Choi and Yong-Keun Lee

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received January 5, 1996)

요 약

Ge-Se-Te계 chalcogenide 유리를 2 단계 결정화 열처리하여 핵생성 및 결정성장속도를 구하고, 결정화가 기계적, 광학적 성질 및 내수성에 미치는 영향을 관찰하였다. 최대핵생성 및 최대결정성장속도는 각각 280°C에서 $2.1 \times 10^3 / \text{mm}^3 \cdot \text{min}$, 330°C에서 0.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 였다. 약 1.5 μm 크기 결정의 부피분율이 약 4%일 때 경도는 99.5에서 117 kg/mm^2 으로 약 15%, 파괴인성은 3.1에서 6.0 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^{1/2}$ 으로 약 48% 증가하였고, 내수성은 상온에서 32시간 일 때 0.01%, 80°C에서 16시간일 때 0.03%의 무게감량을 보여 모유리(상온 : 0.03%, 80°C : 0.1%)에 비해 향상되었다. 또한 광투과율은 결정크기 및 결정부피분율이 증가함에 따라 감소하였으며, 결정크기가 약 1.5 μm , 결정부피분율이 약 4%일 때의 광투과율은 약 56%로 모유리에 비하여 약 4% 감소하였다.

ABSTRACT

The nucleation and the crystal growth rates of Ge-Se-Te chalcogenide glass by two step heat-treatment and its effect on the mechanical, optical properties and water-resistance were determined. The maximum nucleation and crystal growth rate were $2.1 \times 10^3 / \text{mm}^3 \cdot \text{min}$ at 280°C and 0.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ at 330°C, respectively. When the crystal volume fraction with crystal size 1.5 μm was about 4%, the hardness and fracture toughness were about 117 kg/mm^2 and 6.0 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^{1/2}$, which were 15% and 48% higher than those of parent glass (hardness : 99.5 kg/mm^2 , fracture toughness : 3.1 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^{1/2}$), respectively. The weight loss of crystallized glass in water was lower than parent glass (25°C for 32 hrs : 0.03%, 80°C for 16 hrs : 0.1%) as 0.01% at 25°C, 0.03% at 80°C, respectively. The IR-transmittance decreased with increasing crystal size and crystal volume fraction. The IR-transmittance of crystallized glass with the crystal size of 1.5 μm (crystal volume fraction : 4%) presented 56%, which was about 4% lower than that of parent glass.

Key words: Chalcogenide glass, Controlled crystallization, IR-transmittance, Microhardness, Fracture toughness, Water-resistance

1. 서 론

유리는 열역학적으로 준안정 상태로 유리전이온도(T_g) 이상의 온도에서 유지하면 결정화하여 보다 안정한 상태로 전이하는 성질이 있다.

결정화유리는 일반유리의 제조 및 열가공중에 발생하는 실패와는 달리, 유리의 조섬 및 열처리를 제어하여 유리를 결정화시킴으로서 우수한 성질을 가진 재료를

얻는 것이다. 성형이 용이하고 내약품성, 내열성이 좋은 유리의 특징을 희생하지 않고 유리의 결점을 보충하는 것으로 기대되는 것이 결정화유리이다, 반드시 유리의 성능을 높이는데 그치지 않고 종래의 유리에서 보지 못했던 새로운 성질을 결정화유리중에 구비시키는 방향의 연구도 각 분야에서 연구되고 있다^{1,2)}.

결정화 과정은 핵생성(nucleation) 및 결정성장(crystal growth)으로 모유리를 유리전이온도(T_g) 근처에서 핵생

성을 위한 열처리를 시키고 빠른 속도로 승온시켜 결정을 성장시키는 2 단계 열처리과정이다³⁻⁵. 핵생성에는 핵이 유리 내부에서 균일하게 생성되는 균일핵생성(homogeneous nucleation)과 표면이나 이물질과의 계면에서 생성되는 불균일핵생성(heterogeneous nucleation)이 있는데 대부분 유리에서의 결정화는 일반적으로 표면으로부터 내부로 진행되는 불균일핵생성이 발생하기 쉽다.

결정화유리는 기공이 없고 균일한 결정을 가진 다결정질로, 기계적 강도를 높이고 우수한 전기절연성을 가진 재료를 얻을 수 있으며^{6,7}, 생성된 결정의 크기를 제어하여 투명하면서도 강도를 향상시켜 광학재료의 응용에도 널리 사용되고 있다.

적외투과용 chalcogenide 유리는 현재 가장 광범위하게 사용되는 광학재료종의 하나로 특히 IR 투과용재료로 잘 알려져 있다. 최근에 chalcogenide 유리는 temperature monitoring, thermal imaging 그리고 CO 및 CO₂ laser의 power delivery로 사용되어 큰 주목을 받고 있는데 뛰어난 화학적 내구성을 가진 반면, 열적·기계적 성질은 상당히 약한 것으로 보고되고 있다. 그러나 chalcogenide 유리가 제어된 결정화에 의한 열처리 공정을 거쳐 작은 결정크기를 가진 결정화유리로 전환된다면 적외 투과율에 최소한의 영향을 미치면서 열적·기계적 성질을 향상시킬 수 있게 될 것이다⁸⁻¹¹.

따라서 본 연구에서는 유리의 물성 향상을 위하여 결정화(controlled crystallization)로서 2 단계 열처리에 의해 핵생성 및 결정성장속도를 구하고 결정화에 따른 경도, 파괴인성, 광투과율 및 내수성을 측정하여 모유리와 비교·관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 모유리의 제조

모유리는 광학적 성질이 우수하며 기계적 성질이 비교적 양호한 Ge₃₀Se₆₀Te₁₀ 조성(at.%)¹²에 Ge-O 결합 피크를 제거하기 위하여 30 p.p.m wt.의 Mg를 첨가하여 제조하였다. 출발원료로 고순도의 Ge(고순도화학, 50 mesh, Japan), Se(고순도화학, 10 micron, Japan), Te(Aldrich, 60 mesh, USA), Mg(Aldrich, 50 mesh, USA)를 선택하였고, 원료를 silica ampoule에 장입한 후 10⁻⁵ torr 이하의 압력을 유지하면서 O₂-LPG torch로 가열하여 봉합하였다. 승온은 silica ampoule을 tube furnace에 넣어 5 K/min의 속도로 각 시료의 취합온도에서 충분히 유지시킨 후 용융시 원료들 간의 균일한 혼합을 위하여 용융온도(850°C)에서 24시간 이상 유지하면서 로내의

ampoule을 회전(rocking)시킨 후 상온으로 급냉하였다. 그 후 유리전이온도(T_g) 이하에서 2시간 열처리한 후 서냉시켜 직경 19 mm, 길이 20 mm 크기의 봉상형 유리를 제조하였다.

2.2. 열처리조건 측정

모유리의 결정화조건을 알아보기 위하여 DTA(TG-DTA 92, Setaram, France)를 이용하여 N₂ 분위기 하에서, 5 K/min의 승온속도로 500°C까지 측정하여 핵생성 및 결정성장온도범위를 규명하고 2 단계에 의한 열처리를 시행하였다.

또한, 열처리 후 생성된 결정상을 알아보기 위하여 결정화유리를 분말로 하여 Cu-Kα를 Target, Ni를 Filter로 하고 scan range는 10°~60°, scan speed는 2°/min, CPS는 400으로하여 XRD(D/Max, Rikaku, Japan) 분석을 행하였다.

2.3. 핵생성 및 결정성장속도 측정

핵생성속도는 유리시편을 일정한 크기(5×5×3 mm³)로 절단한 후 5 K/min의 속도로 핵생성온도범위(270~290°C)까지 승온하여 5 K 간격으로 1~4시간(1시간 간격)까지 유지한 후 관찰이 가능한 크기로 성장시키기 위하여 320°C에서 10분간 열처리하였다. 상온으로 냉각한 후 광학현미경(Model XN, Nikon, Japan)으로 단위면적당의 핵의 수를 측정하고, $N_v = 2/\pi \cdot N_A \cdot Y$ 식^{4,13}을 이용하여 단위 부피당의 핵의 수 N_v 를 계산하였다. 여기서 N_A 는 단위면적당의 핵의 수, Y 는 핵의 평균 반경의 역수이다. 결정성장속도도 핵생성속도와 유사한 방법으로 측정하였다. 최대핵생성온도인 280°C에서 1시간 핵생성시킨 후 결정성장온도를 315~340°C 범위에서 5 K 간격으로, 시간은 5~20분(5분 간격)으로 변화시키며 열처리한 후 성장한 결정크기를 광학현미경으로 측정하였다.

한편, $F_v = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot N_v \cdot V_0 \cdot 100$ 식을 이용하여 단위 부피당의 결정의 부피분율을 계산하였다. 여기서 F_v 는 단위 부피당 결정의 부피분율, r 은 결정의 반경, V_0 는 단위 부피이다.

2.4. 광학적 성질 측정

광투과율을 측정하기 위하여 10×10×2 mm³ 크기를 갖는 유리 시편의 양면을 SiC 연마지(#1200)로 연마하고, 알루미나 분말(0.03 μm)을 사용하여 경면으로 제작한 후, FT-IR(FT-IR-300Z, Jasco, Japan)을 이용하여 2.5~25 μm(4,000~400 cm⁻¹) 파장 범위에 걸쳐 측정하였다.

2.5. 기계적 성질 측정

경도를 측정하기 위하여 결정화 시킨 $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ 크기의 유리 시편을 SiC 연마지(#1200)로 연마하고, 알루미늄 분말($0.03 \mu\text{m}$)을 사용하여 경면으로 제작한 후, Vickers Microhardness Tester(MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 압자압입법(Indentation Method)으로 5회 측정하였으며, $100 \mu\text{m}/\text{sec}$ 의 하중속도로 압입 후 10 초간 유지하였다. 경도 측정은 하중 0.5 kg 을 가하여 압입한 후, 압흔의 대각선 길이를 측정하여 $H=0.4636 \times (P/a^2)$ 식¹⁴⁾을 이용하여 계산하였다. 여기서 H는 경도, P는 압입시의 하중 그리고 a는 압입에 의해 생성된 압흔의 반경이다.

파괴인성은 $K_{IC} \cdot \Phi / H \cdot a^{3/2} = 0.15 \text{ K(c/a)}^{-3/2}$ 식¹⁴⁾에 의해 계산하였다. 여기서 K_{IC} 는 파괴인성, P는 압입시의 하중, c는 압흔후의 균열의 길이, H는 경도, Φ 는 역제상수(≈ 3), a는 압흔후의 대각선 길이의 반 그리고 K는 상수(≈ 3.2)이다.

2.6. 내수성 측정

내수성을 측정하기 위하여 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ 크기를 갖는 유리 시편의 전면을 경면으로 제작한 후, 200 ml의 증류수에 넣어 각각 25°C 와 80°C 에서 시간을 변화시키며 무게 감소량과 광투과율의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리

Fig. 1은 제조된 유리의 DTA 결과를 나타낸 것으로 유리전이온도(T_g)는 약 280°C , 결정화온도(T_c)는 약 370°C 였다. 이 결과에 따라 핵생성속도를 알아보기 위하여 5 K/min의 승온속도로 $270 \sim 290^\circ\text{C}$ (5 K 간격으로) 범위에서

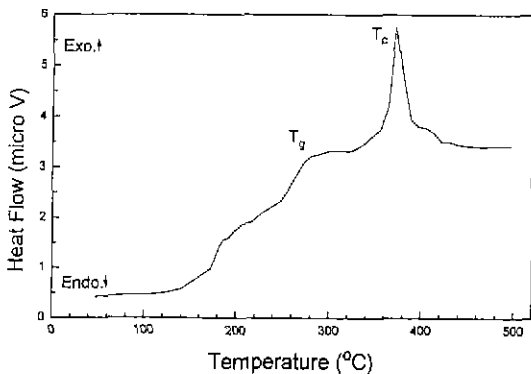


Fig. 1. DTA curve of glass at 5 K/min heating rate.

서 1~4시간 유지하여 핵생성을 시키고, 320°C 에서 10 분간 유지하여 결정성장을 하였다. 결정성장속도는 최대핵생성온도인 280°C 에서 1시간 유지한 후 $315 \sim 340^\circ\text{C}$ (5 K 간격으로) 범위에서 5~20분 유지하여 결정성장속도를 구하였다.

Fig. 2는 결정화를 위한 열처리 조건의 변화에 따른 chalcogenide 유리의 XRD 분석 결과로 (a)는 모유리, (b)와 (c)는 결정부피분율이 각각 4% 및 6%일 때이다. 생성된 결정상은 결정의 부피분율에 관계없이 Te, GeTe 및 GeSe_2 였으며, 결정의 부피분율이 증가함에 따라 피크의 강도가 증가하고 있다.

3.2. 핵생성 및 결정성장속도

핵생성시간에 따른 핵의 수를 Fig. 3에 나타내었다. 핵의 수는 시간에 따라 직선적으로 증가하였으며, 280°C 에서 최대핵생성속도를 나타내었다. Fig. 3으로 부터 계산한 핵생성속도를 핵생성온도에 대하여 Fig. 4에 나타내었다. 최대핵생성속도는 280°C 에서 $2.1 \times 10^3 / \text{mm}^3 \cdot \text{min}$ 이었다.

최대핵생성온도인 280°C 에서 1시간 핵생성시킨 후, 열처리 조건에 따른 결정크기의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 결정크기는 열처리 시간에 비례하여 직선적으로 증가하였다. Fig. 5로 부터 계산한 결정성장속도를 결정성장온도에 대하여 Fig. 6에 나타내었다. 최대결정성장

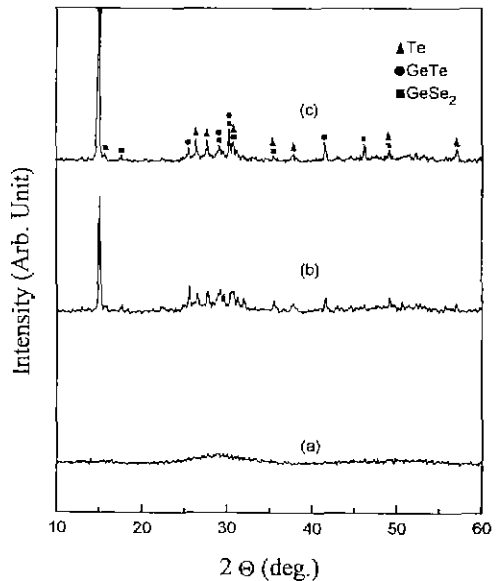


Fig. 2. XRD patterns of crystallized glass: crystal volume fraction (a) 0%, (b) 4% and (c) 6%.

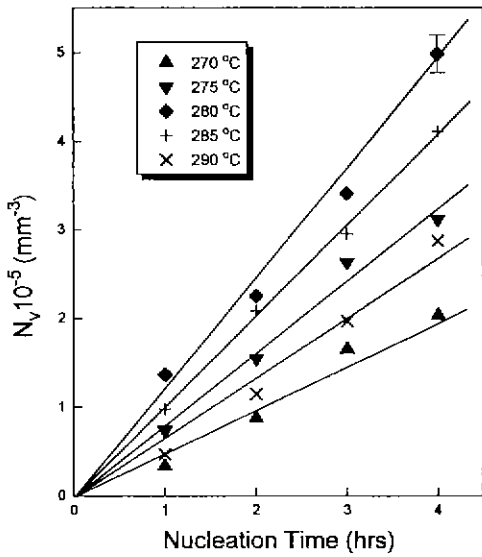


Fig. 3. Number of nuclei as a function of nucleation time for glass (crystal growth at 320°C, 10 min).

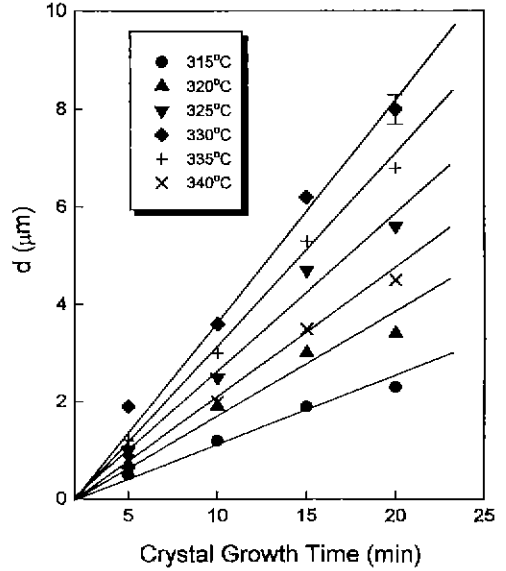


Fig. 5. Mean crystal diameter as a function of crystal growth time for glass (nucleation at 280°C, 1 hr).

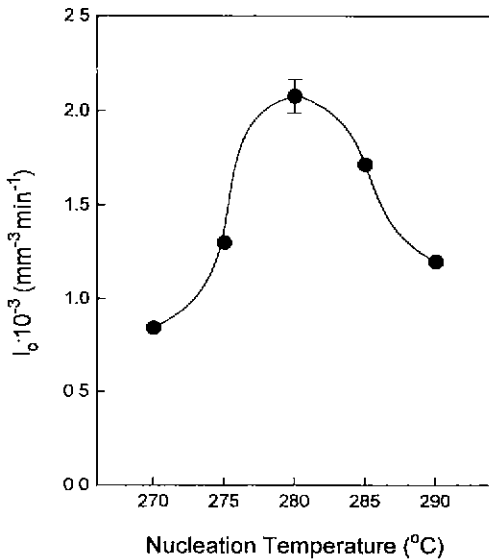


Fig. 4. Nucleation rates as a function of nucleation temperature for glass (crystal growth at 320°C, 10 min).

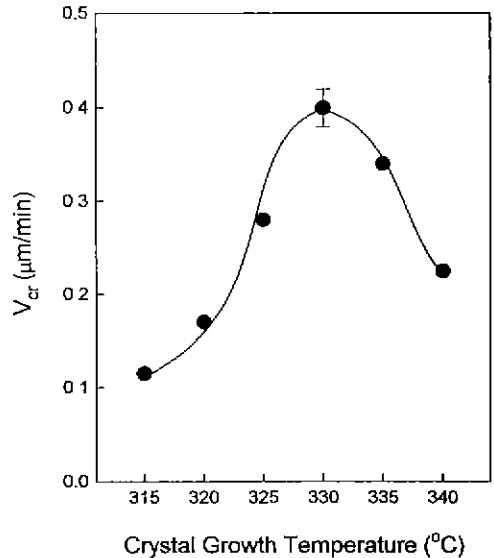


Fig. 6. Crystal growth rates as a function of temperature for glass (nucleation at 280°C, 1 hr).

속도는 330°C에서 0.4 $\mu\text{m/min}$ 이었다.

3.3. 광학적 성질

적외 광투과용 재료로 쓰여지기 위해서는 요구되는 파장에서 광투과성이 좋아야 한다. Fig. 7에서 보여주는 모유리의 광투과 스펙트럼은 8~12 μm 부근에서 약 60%

의 광투과율을 나타내고 있다. Chalcogenide 유리는 8 및 12 μm 부근에서 신축진동에 의한 Ge-O 결합 피크가 나타나는데 Nishii는 소량의 Mg를 첨가하여 유리를 제조하면 유리 매트릭스 내의 metal-oxide 결합에 의하여 Ge-O 결합 피크가 제거되면서 18 μm 부근에서 Mg-O

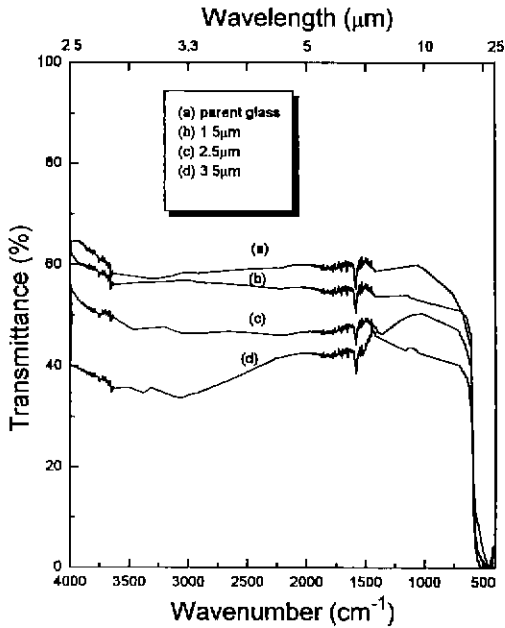


Fig. 7. IR spectra of crystallized glass with crystal size ($t=2$ mm, nucleation at 280°C , 4 hrs).

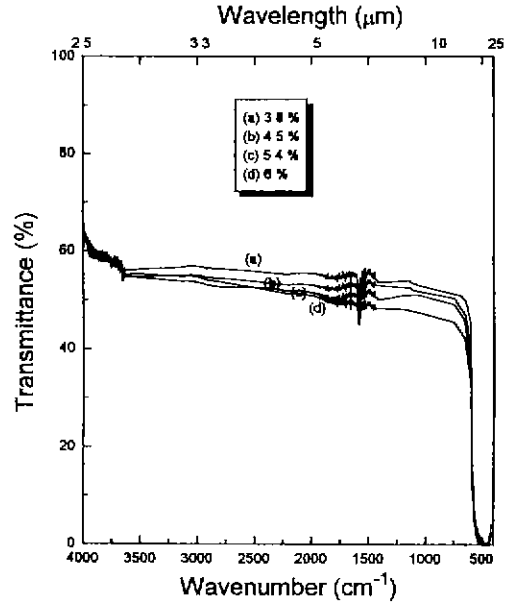


Fig. 8. IR spectra of crystallized glass with crystal volume fraction ($t=2$ mm, crystal growth at 330°C , 4 min).

피크가 나타난다고 보고¹⁵⁾하고 있고 또한 $18\ \mu\text{m}$ 부근에서의 급흡진동에 의한 Ge-O-Ge 결합은 Ge-Se의 결합진동의 phonon process와 같은 intrinsic absorption과 겹치므로 감지되지 않는다고 보고¹⁶⁾하고 있다.

Fig. 7은 결정부피분율이 약 4%일 때 결정크기에 따른 적외 광투과율이다. 모유리의 경우 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 사이에서 약 60%의 광투과율을 나타내고 있으나 결정크기가 증가함에 따라 광투과율은 감소함을 보여주고 있다. 이는 생성된 Te, GeTe 및 GeSe_2 등의 결정상에 의해 빛이 산란되기 때문이다. 산란의 정도는 결정크기에 강하게 의존하고, 결정크기와 복사파장의 크기가 비슷할 때 최대 산란을 나타낸다. 입사광의 파장보다 작은 결정크기를 가질 때 산란은 결정크기가 커짐에 따라 증가하고, 결정크기가 파장의 1/4 이하일 때 광투과율에 미치는 영향이 작아진다. 본 실험에서는 결정크기가 약 $1.5\ \mu\text{m}$ 일 때 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 사이에서 광투과율이 약 56%로 이론값에 비하여 약간 감소하였는데 이는 결정크기에 차이와 Te, GeTe 및 GeSe_2 의 서로 다른 결정상이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 한편 Fig. 8은 결정크기가 약 $1.5\ \mu\text{m}$ 로 동일할 때 결정부피분율에 따른 유리의 적외 광투과율로 결정부피분율이 증가함에 따라 광투과율이 감소함을 보여주고 있다.

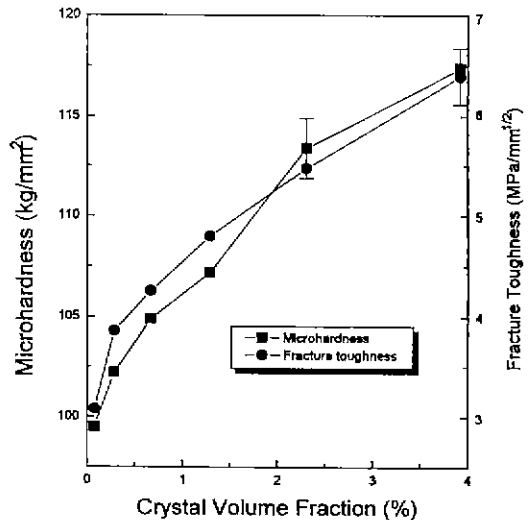


Fig. 9. The variation of microhardness and fracture toughness of crystallized glass with crystal volume fraction (nucleation at 280°C for 4 hrs, crystal growth at 330°C for 4 min).

3.4. 기계적 성질

Fig. 9에 결정크기가 $1.5\ \mu\text{m}$ 일 때 결정부피분율에 따른 유리의 경도 및 파괴인성 값의 변화를 나타내었다. 상

온까지 급냉시킨 유리의 경도 및 파괴인성은 각각 40.9 kg/mm² 및 1.5 MPa·mm^{1/2}이고 유리전이온도(T_g) 이하에서 장시간 유지시킨 후 서냉시킨 유리의 경도 및 파괴인성은 각각 99.5 kg/mm² 및 3.1 MPa·mm^{1/2}였다. 이러한 물성의 차이는 유리가 동일한 조성의 결정체에 비하여 열역학적으로 불안정하므로 유리전이온도(T_g) 이하에서 장시간 유지시키면 보다 안정한 비정질상태를 향해서 변화하여 안정화되기 때문인데 이는 유리전이온도 이상의 온도에서 유리의 mol 부피는 순간적으로 그 온도에 대응하는 값을 취하는 반면, 유리전이온도 범위에서는 유리의 온도를 변화시켰을 때 그 온도에서의 mol 부피를 취하는데 시간이 걸리며 유리전이온도 범위내의 임의의 온도에서 급냉할 때 보다는 장시간 유지할 때

mol 부피가 감소하고 이에 따라 밀도와 굴절율이 증가하게 된다. 본 실험에서 급냉한 유리의 경우에는 Se-Se와 Te-Te 같은 동종 원자간의 결합이 많지만 유리전이온도(T_g) 이하에서 가열하면 그 일부가 Se-Te 같은 이종 원자간의 결합으로 변한다. 이는 Se-Te의 결합력(40.6 kcal/bond)이 Te-Te의 결합력(33 kcal/bond)과 Se-Se의 결합력(44.1 kcal/bond)의 평균값보다 크므로 더욱 안정한 상태가 된다는 보고¹⁷⁻¹⁹⁾와 일치하고 있다. 결정부피 분율이 약 4%일 때 경도 및 파괴인성은 117 kg/mm² 및 6.0 MPa·mm^{1/2}로 서냉시킨 모유리보다 경도는 약 15%, 파괴인성은 약 48% 증가하였다. 모유리의 경우 균열이 거의 직선적으로 자연스럽게 전파되고 있지만 결정이 생성되면 crack의 전파가 결정에 의하여 방해를 받아 정지되거나 비켜가게 된다. 이러한 현상은 유리 매트릭스와 결정상 사이의 열팽창계수와 탄성률의 차이에 의하여 냉각시 잔류응력이 발생하기 때문이라 생각되며, Cheng⁸⁾은 사방정(orthorhombic)의 GeSe₂ 결정상이 서로 겹치고, 엇갈려 있기 때문이라고 보고하고 있다.

3.5. 내수성

물에 의한 침식은 알카리이온-H⁺ 이온간에 이온교환이 일어나 물속의 H⁺ 이온압소를 초래하여 물이 염기성으로 되어 유리구조의 붕괴, 즉 유리를 용해시키고,

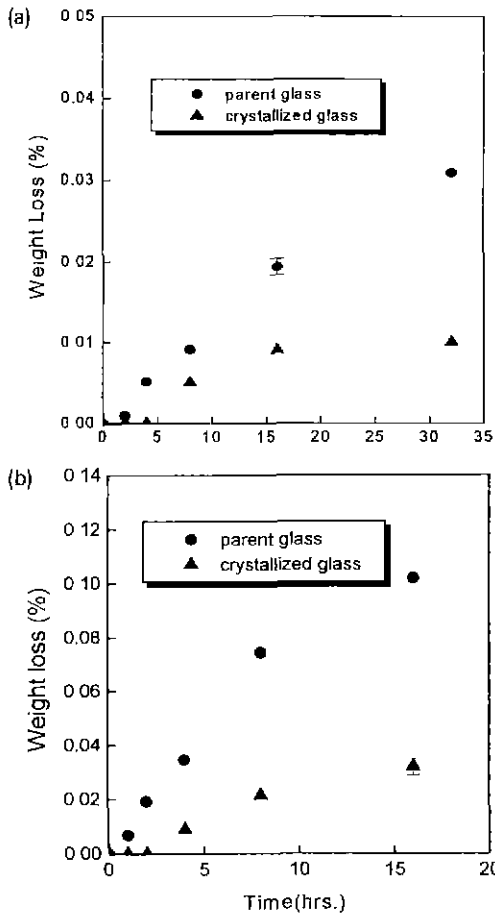


Fig. 10. Water-resistance of crystallized glass in deionized water; (a) 25°C and 80°C (nucleation at 280°C for 4 hrs, crystal growth at 330°C for 4 min).

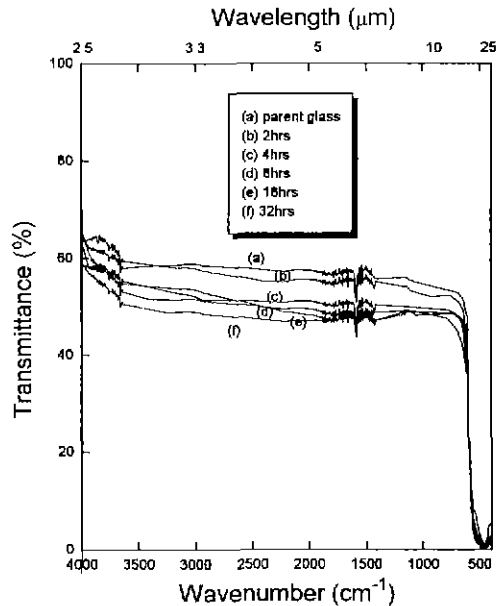


Fig. 11. IR spectra of crystallized glass in deionized water at 25°C (t=2 mm).

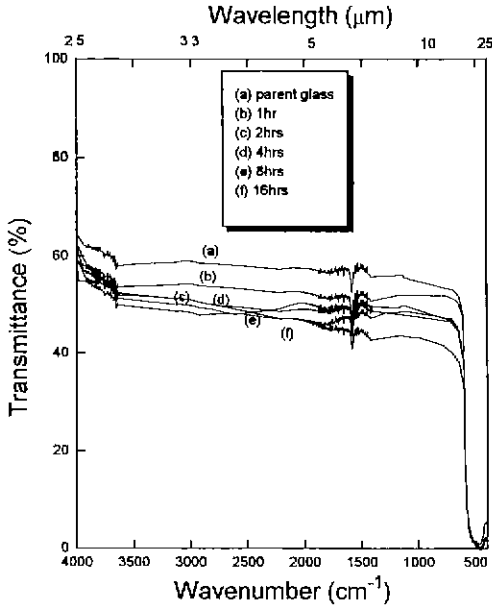


Fig. 12. IR spectra of crystallized glass in deionized water at 80°C (t=2 mm).

물이 유리 와 접촉하면 반응의 초기단계에서는 무게감량이 $t^{1/2}$ 에 비례하여 증가하나 일정시간 이후에는 직선적 즉 t 에 비례하여 증가한다고 알려져 있다. Fig. 10에 결정화시킨 유리의 내수성을 나타내었다. 시간의 변화에 따라 25°C에서 32시간의 경우 약 0.01%, 80°C에서 16시간의 경우 약 0.03%의 무게감량을 나타내었다. 유리를 결정화 후 서냉시키면 Se-Se와 Te-Te 같은 동종 원자간의 결합이 Se-Te 같은 이종 원자간의 결합으로 변하여 결합력이 증가하고 이로인한 구조의 치밀화로 모유리에 비해 용출량이 감소한다. 또한 온도 의존성은 $A = K \cdot \exp(-E_{ch}/RT)$ 식(A는 수용액의 침식도, K, K'는 상수, E_{ch} 는 반응과정중의 활성화에너지)에 의하여 상온보다는 80°C에서 많은 양이 용출되었다.

Fig. 11 및 12에 25°C와 80°C에서 용출한 후의 광투과율의 변화를 나타내었다. 용출 시간이 증가할 수록 약 10% 이내에서의 광투과율의 감소를 나타내고 있는데 이는 표면의 침식으로 인한 산란과 굴절률의 증가 때문인 것으로 생각되며, 용출 시간의 증가에 따라 수분에 의한 O-H 및 H-O-H 피크의 강도가 약간씩 증가하고 있다.

4. 결 론

Ge-Se-Te계 chalcogenide 유리의 결정화가 물성에

미치는 영향에 대한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유리전이온도(T_g)는 280°C, 결정화온도(T_c)는 370°C였고, 결정화 후 Te, GeTe 및 GeSe₂ 결정상이 석출되었다.
2. 최대핵생성속도는 280°C에서 $2.1 \times 10^5 / \text{mm}^3 \cdot \text{min}$, 최대결정성장속도는 330°C에서 $0.4 \mu\text{m}/\text{min}$ 이었다.
3. 유리상과 결정상 사이의 응력과 결정상에 의한 crack 전파의 방해로 결정부피분율이 약 4%일 때 경도 및 파괴인성은 모유리보다 각각 99.5에서 117 kg/mm²로 약 15%, 3.1에서 6.0 MPa·mm^{1/2}로 약 48% 증가하였다.
4. 결정부피분율이 일정하고 결정크기가 커짐에 따라 산란이 증가하여 광투과율은 감소하였고, 결정부피분율이 약 4%이고 결정크기가 약 1.5 μm일 때 8~12 μm 사이에서 광투과율은 약 56%였다.
5. 내수성은 결정화에 의한 구조의 치밀화 및 결합력의 증가로 모유리에 비해 용출량이 각각 상온에서 0.03에서 0.01%, 80°C에서 0.1에서 0.03%로 감소하였고, 광투과율은 모유리보다 증가하여 약 10%의 감소를 보였다.

감사의 글

본 연구는 ADD(UD940102BD)의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Z. Strnad, Glass-Ceramic Materials, pp. 185-252, Elsevier, Amsterdam, 1986.
2. P.W. McMillan, Glass-Ceramics, pp. 245-66, Academic Press, London, 1979.
3. S.Y. Choi and G.H. Frischat, "Influence of crystallization on some properties of ZrF₄-BaF₂-YF₃-AlF₃ glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **129**, 133-136 (1991).
4. S.Y. Choi and G.H. Frischat, "Controlled nucleation and crystallization in ZrF₄-BaF₂-YF₃-AlF₃ glasses," *Mater. Sci. Forum*, **67-68**, 203-210 (1991).
5. 이용근, "Fe₂O₃-CaO-SiO₂계 페리자성 결정화 유리의 제조 및 물성에 관한 연구," 박사학위논문, 연세대학교 대학원 (1995).
6. 金炳熙, 結晶化유리, pp. 1-71, 민음사, 1984.
7. M. Cable and J.M. Parker, High-Performance Glasses, pp. 102-132, Blackie, New York, 1992.
8. J. Cheng, G. Tilloca and J. Zarzycki, "Mechanism of controlled crystallization of As-Ge-Se glasses nucleated by different nucleants," *J. Non-Cryst. Solids*, **52**, 249-262 (1982).

9. J. Cheng, "Phase separation and crystallization of chalcogenide glass-forming systems," *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 304-308 (1993).
10. J. Cheng, G. Tilloca and J. Zarzycki, "Infra-red transmitting glass-ceramics of the As-Ge-Se system nucleated by zirconium selenide," *J. Mater. Sci.*, **16**, 2531-2543 (1981).
11. N. Afify, M.A. Abdel-Rahim, A.S. Abd El-Halim and M.M. Hafiz, "Kinetics study of non-isothermal crystallization in $Se_{0.7}Ge_{0.2}Sb_{0.1}$ chalcogenide glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **128**, 269-278 (1991).
12. 송순모, 최세영, "적외 광투과 chalcogenide계 유리의 제조 및 특성," 한국요업학회지, **32**(12), 1424-1432, (1995).
13. P.F. James, "Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses," *Physics Chem. Glasses*, **15**, 4, 95-105 (1974).
14. R.K. Charles, Strength of Inorganic Glass, pp. 389-453, Plenum press. New York, 1983.
15. J. Nishii, Y. Kaite and T. Yamagishi, "The glass forming region in and some thermal and infrared transmittance properties of glasses of the Ge-Se-Te-Tl system," *Phys. Chem. Glass*, **28**, 55-58 (1987).
16. J. Nishii, T. Yamashita and T. Yamagishi, "Oxide impurity absorptions in Ge-Se-Te glass fibres," *J. Mater. Sci.*, **24**, 4293-4297 (1989).
17. P.C. Anderson, U. Senapati and A.K. Varshneya, "Sub- T_g relaxation in Ge_5Se_{95} and As_5Se_{95} glasses," *J. Non-Cryst Solids*, **176**, 51-57 (1994).
18. L. Tichy and H. Ticha, "Covalent bond approach to the glass-transition temperature of chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **189**, 141-146 (1995).
19. D.J. Sarrach and J.P. De Neufville, "Studies of amorphous Ge-Se-Te alloys (I): Preparation and calorimetric observations," *J. Non-Cryst. Solids*, **22**, 245-267 (1976).