

## ZBLAN계 유리의 제조 및 특성 연구

정 기 호

육군사관학교 화학과

(1993년 9월 18일 접수)

### Preparation and Characterization of ZBLAN Group Glasses

Ki-Ho Chung

Dept. of Chemistry, Korea Military Academy

(Received September 18, 1993)

#### 요 약

56ZrF<sub>4</sub>-14BaF<sub>2</sub>-6LaF<sub>3</sub>-4AlF<sub>3</sub>-(20-x)NaF-xLiF 조성의 유리를 제조하고, 이들 유리의 전이온도와 적외선선단 광흡수를 측정하여 이를 비교 분석하였다. 이들 유리의 전이온도는 LiF mol%(x)가 증가함에 따라 0<x<9 범위에서는 x 증가에 반비례하여 감소하고, LiF농도가 더 높을 때(9<x<20)는 x값에 무관하게 일정한 값(533 K)을 보였다. 적외선선단 광흡수는 x가 증가함에 따라 이에 비례해서 증가하며, 모든 유리의 적외선선단 광흡수계수는 파수가 증가할 때에 이의 지수함수에 반비례하여 감소하는 것으로 나타났다.

#### ABSTRACT

Glasses being prepared, measurements and investigations of glass transition temperature and IR edge optical absorption have been performed for the compositions of 56ZrF<sub>4</sub>-14BaF<sub>2</sub>-6LaF<sub>3</sub>-4AlF<sub>3</sub>-(20-x)NaF-xLiF. Values for transition temperature of these glasses decrease in proportion to increasing LiF mol%(x) in the range of 0<x<9, whereas it shows constant value (533 K) regardless of x at higher LiF concentrations (9<x<20). IR edge optical absorption increases are directly proportional to increasing x, and values of IR edge optical absorption coefficient exhibit exponential like decreases with increasing wave numbers for all the glasses.

#### 1. 서 론

ZrF<sub>4</sub>-유리는 자외선으로부터 중적외선에 이르는 빛을 투과하는 광학유리로서 산화물유리에 비해 장파장의 적외선까지도 투과한다는 데에 그 매력 있다. ZrF<sub>4</sub>-유리는 최초 ZBL(ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>)의 3성분 혼합물 유리로 개발되었으나, 그 후 생성성과 기계적 성질이 개선된 4성분의 ZBLA(ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>) 및 5성분의 ZBLAN(ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF) 유리도 연구되었으며, 특히 ZBLAN유리는 그 광학적 및 기계적 성질이 매우 우수한 것으로 평가되고 있다. 대표적인 ZBLAN 유리의 조성(mol%)은 56ZrF<sub>4</sub>-14BaF<sub>2</sub>-6LaF<sub>3</sub>-4AlF<sub>3</sub>-20NaF이며, ZBLAN 유리 및 이 유리 성분 중 NaF의 일부 또는 전부를 LiF로 치환하여 만든 유리를 통틀어 ZBLAN계 유리라 부르기로 한다.

ZBLAN계 유리는 파장이 0.2 μm과 7 μm 사이에 있는

자외선으로부터 적외선까지의 빛을 투과하며, 특히 적외선선단이 SiO<sub>2</sub>-유리의 약 5 μm에 비해 장파장쪽에 위치해 있으므로 가용 파장영역의 확장 및 광손실의 감소 등 광학적 응용상 매우 중요한 의미를 가진다. 불순물이 없는 깨끗한 유리에서 적외선선단 광흡수는 주로 개개 유리성분의 멀티포논흡수(multiphonon absorption)의 조합에 의해 일어난다. 본 연구에서는 ZBLAN 유리의 성분 중 NaF를 LiF와 치환하여 조성이 56ZrF<sub>4</sub>-14BaF<sub>2</sub>-6LaF<sub>3</sub>-4AlF<sub>3</sub>-(20-x)NaF-xLiF인 ZBLAN계 유리를 제조하고, 이 유리의 유리전이온도와 적외선선단 광흡수에 LiF의 치환이 미치는 영향을 비교 조사하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1. 유리의 제조

본 연구에서는 조성이 56ZrF<sub>4</sub>-14BaF<sub>2</sub>-6LaF<sub>3</sub>-4AlF<sub>3</sub>-

(20-x)NaF-xLiF(x=0, 5, 10, 15, 20)인 5종의 ZBLAN계 유리를 만들어 그 광학적 및 기타 물리적 성질을 조사하였다. 유리는 순도 높은(99.5% 이상의 Cerac Inc. 제품) 금속 플루오르화물의 혼합물을 vitreous carbon crucible에서 용융한 후 성형하여 제조하였다<sup>1)</sup>. 유리성분의 원료 중 흡습성이 상당히 높은  $ZrF_4$ 는 용융 직전에 승화 정제(purification by sublimation)한 후 사용하여 산소 화합물 등 불순물의 오염을 줄이도록 노력하였다. 용융 batch는 최초  $N_2$ (99.997%, Matheson ; Union Carbide) 분위기하에서 가열하다가 용융온도(850°C)에서 30분간  $CCl_4$  분위기(ACS의  $CCl_4$  액면 위로 건조한  $N_2$  기체를 0.1 l/min로 유입시켜 발생한 증기 사용)로 유지한 후, 이어 전원을 끄고 다시  $N_2$  분위기로 바꾸어 유리중에 과량으로 존재할 수도 있는  $CCl_4$ 가 제거되도록 하였다. 750°C의 용융물을 실온의 brass mold에 부어 성형하고, 약 260°C의 muffle furnace내에서 5분간 어니일링한 후 전원을 끄고 서서히 실온까지 식혔다. 시약의 보관, 성형 및 어니일링 등 모든 작업은 수분과 산소의 함량이 5 ppm 이하가 되도록 양질의  $N_2$  기체를 채운 dry box 안에서 실시했다.

## 2.2. 유리전이온도의 측정

ZBLAN계 유리의 유리전이온도( $T_g$ )는 Perkin-Elmer Model DSC-2를 이용하여 측정하였다. DSC 측정시에는 시편을 미리 microscope로 관찰하여 결정 및 기타 이물질이 없는 깨끗한 유리시편에서 떼어 낸 작은 유리조각 약 8 mg을 DSC gold sample pan에 넣고 봉한 후 10 K/min의 속도로 가열하였으며, 유리전이온도 값은 그 정의에 따라 유리의 열용량이 변하기 시작되는 온도인, DSC 출력에서 흡열peak가 시작되는 곡선의 접선을 외삽(extrapolation)하여 기준선과 만나는 점으로 결정했다(Fig. 1).

## 2.3. 멀티포논 광흡수의 측정

ZBLAN계 유리의 적외선선단에서 일어나는 멀티포논 광흡수 특성을 조사하기 위해 microscope로 관찰하여 결정 및 기타 이물질이 없이 깨끗한 유리시편을 양면이 평행하고 매끈하게 연마<sup>2)</sup>한 후, Perkin-Elmer Model 983-G Spectrometer를 이용해서 적외선스펙트럼을 얻고, 적외선선단 영역(IR edge region)에서 파수(wavenumber)  $25\text{ cm}^{-1}$ 의 간격으로 투광도(transmission)를 읽어 이로부터 광흡수계수( $\alpha$ )를 계산하였다<sup>3)</sup>. 이렇게 구한 광흡수계수 값( $\alpha$ )을 파수( $\nu$ , 파장의 역수)에 대해 도시하여 두 변수간에 있는 일차함수적인 상관관계를 확인한 후,

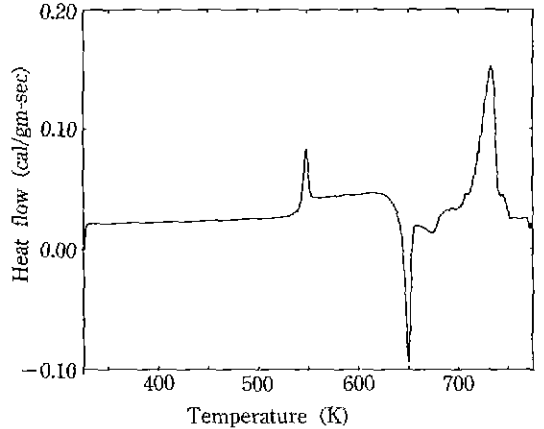


Fig. 1. DSC Scan During Heating at 10K/min for ZBLAN Glass.

이 관계가 만든 직선을  $ZrF_4$ -유리의 최소광손실이 있을 것으로 예상되는 파장( $\lambda_{\text{min}}$ )까지 외삽(extrapolation)하여 최소광손실계수( $\alpha_{\text{min}}$ )를 구하고 이들 값을 서로 비교 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

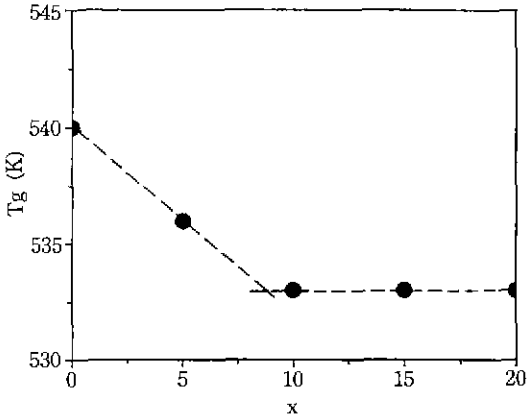
### 3.1. ZBLAN계 유리의 전이온도

Fig. 1은 ZBLAN 유리를 10 K/min의 속도로 가열하면서 측정한 DSC scan 결과이다. 550 K 근처에서 관찰되는 흡열 peak는 분자의 미소한 열운동이 시작되는 유리전이에 의한 것이며, 650 K의 발열 peak는 유리구조가 결정구조로 변화하는데에 기인한다.

Table 1에는 5종의 ZBLAN계 유리의 조성과 전이온도 측정값을 수록하고, 비교를 위해 ZBLA 유리에 대한 자료<sup>1)</sup>도 함께 실어 놓았으며, Fig. 2에는 그 조성이 Table 1에 주어진 ZBLAN계 유리의 유리전이온도( $T_g$ )를 LiF의 mol%(x)에 대해 도시하였다. Table 1에 의하면 알칼리 금속 성분이 없는 ZBLA 유리의 전이온도는 585 K인데 비해 ZBLAN 유리의 전이온도는 540 K인 것을 비롯해, 일반적으로 알칼리금속 성분을 함유한 ZBLAN계 유리의 전이온도가 ZBLA 유리보다 낮은 것을 알 수 있다. 이와같이 NaF 또는 LiF를 첨가함에 따라 유리전이온도가 낮아지는 현상은 ZBLAN계 유리구조에서 이들 알칼리금속 성분이 유리의 구조를 약화시켜 성질에 변화를 주는 network modifier<sup>4)</sup>로의 역할을 하는데에 기인하는 것으로 생각된다. 한편, ZBLAN계 유리를 포함한 모든  $ZrF_4$ -유리의 구조는 아직 명확히 밝혀지지 않은 상태이

**Table 1.** Compositions and Glass Transition Temperatures of the ZBLAN Group and ZBLA Glasses

Glass	Composition (mol%)	Transition temp. (K)
ZBLAN	56ZrF <sub>4</sub> -14BaF <sub>2</sub> -6LaF <sub>3</sub> -4AlF <sub>3</sub> -20NaF	540
ZBLANLi-1	56ZrF <sub>4</sub> -14BaF <sub>2</sub> -6LaF <sub>3</sub> -4AlF <sub>3</sub> -15NaF-5LiF	536
ZBLANLi-2	56ZrF <sub>4</sub> -14BaF <sub>2</sub> -6LaF <sub>3</sub> -4AlF <sub>3</sub> -10NaF-10LiF	533
ZBLANLi-3	56ZrF <sub>4</sub> -14BaF <sub>2</sub> -6LaF <sub>3</sub> -4AlF <sub>3</sub> -5NaF-15LiF	533
ZBLALi	56ZrF <sub>4</sub> -14BaF <sub>2</sub> -6LaF <sub>3</sub> -4AlF <sub>3</sub> -20LiF	533
ZBLA	58ZrF <sub>4</sub> -33BaF <sub>2</sub> -5LaF <sub>3</sub> -4AlF <sub>3</sub>	585



**Fig. 2.** Transition Temperature ( $T_g$ ) vs. LiF mol% ( $x$ ) for 56ZrF<sub>4</sub>-14BaF<sub>2</sub>-6LaF<sub>3</sub>-4AlF<sub>3</sub>-(20-x)NaF-xLiF Glasses.

나, 이 유리에서 Zr<sup>4+</sup>의 배위수는 7 또는 8이며 이들 ZrF<sub>x</sub> 다면체가 모서리 또는 꼭지점을 서로 공유하여 3차원 연속구조를 만들고 그 사이 사이에는 직경이 큰 Ba<sup>2+</sup>가 위치해 있는 망상구조와 이온구조의 중간형태인 것으로 보인다<sup>4,5</sup>.

Fig. 2는 ZBLAN 유리의 알칼리금속 성분 NaF 일부를 LiF로 치환하여 혼합 알칼리 유리가 되면 LiF의 양이 약 9 mol%에 이를 때까지(0 < x < 9)는 전이온도가 이에 비례해서 점차 낮아지는 것을 보여준다. 이와같이 0 < x < 9 범위에서 LiF 치환에 따라 유리의 T<sub>g</sub>가 점진적으로 규칙적인 감소를 하는 현상으로부터 추측할 수 있는 것은 이 유리조성에서 LiF나 NaF의 역할은 다 같이 network modifier이며, 크기가 작은 Li<sup>+</sup>이 크기가 큰 Na<sup>+</sup>(Table 2 참조) 자리에 1:1로 치환됨에 따라 상대적으로 팩킹밀도가 낮아지기 때문에 분자의 열운동이 보다 활발해진 데에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 또 ZBLAN계 유리의 혼합 알칼리 성분(NaF + LiF) 20 mol% 중 LiF 함량이 9 mol% 이상일 경우에는

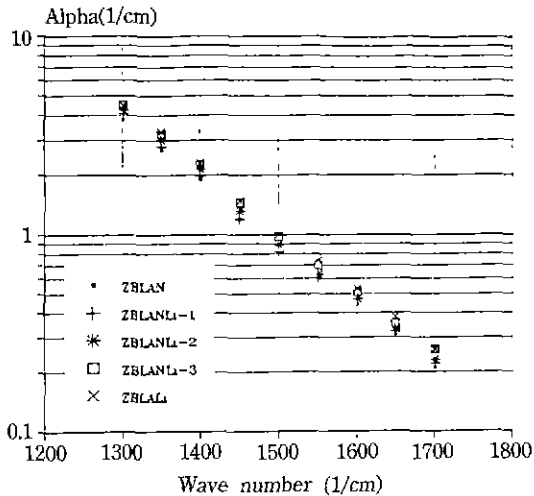
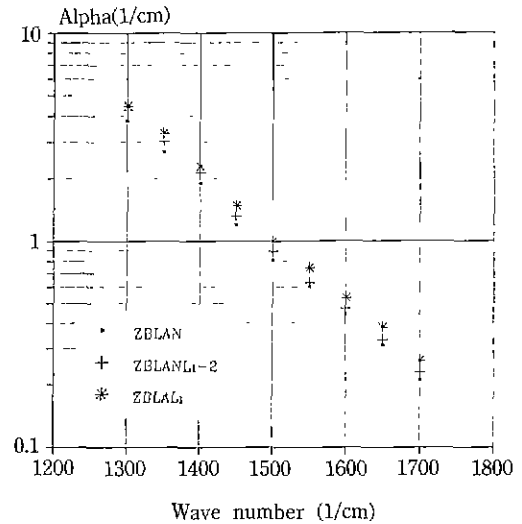
LiF 치환량이 계속 증가하여 LiF(20 mol%)만의 단일 알칼리유리(ZBLALi 유리)가 될 때까지(9 < x < 20)도 전이온도는 변하지 않고 일정한 값(533 K)을 유지하는 것을 보여준다. 한편, 이와 매우 유사한 연구결과가 A.Lecoq 등<sup>6</sup>에 의해 보고된 바 있다. 그들은 조성이 (62-0.4x)ZrF<sub>4</sub>-(30-0.5x)BaF<sub>2</sub>-(8-0.1x)LaF<sub>3</sub>-xMF(M은 Na 또는 Li, 0 < x < 30)인 4성분유리에서 M=Na인 ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-NaF 유리의 전이온도(T<sub>g</sub>) 및 굴절률(n)은 0 < x < 30의 전 구간에서 x 증가에 따라 일정한 변화율로 선형적 감소를 하지만, M=Li인 ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-LiF 유리의 경우에는 10 < x < 20 사이에서 T<sub>g</sub>(or n<sub>D</sub>) vs. v 직선의 기울기가 급변하여 완만해지는 현상을 발견했다. 이 두 연구결과는 ZBLAN계 유리 등 LiF를 함유한 유리에서 LiF의 농도가 높을 때 초래되는 유리 성질상의 불연속적 변화 또는 무변화는 이때의 LiF가 위에서 보인 NaF나 LiF와 똑같이 network modifier 역할을 할 가능성을 배제한다. 여기서 Mn<sup>+</sup>의 배위수 및 M-F 결합력(Table 2 참조) 등을 고려해 볼 때 Li-F 결합은 Zr-F나 Ba-F 결합만큼 세지는 않지만 Na-F 결합보다 다소 강한 것으로 보아 network stabilizer 또는 network former로 작용할 가능성이 있는 것으로 생각되나, 유리성분의 확실한 구조상 역할 판단은 보다 심층적인 연구가 있는 후로 유보한다.

**3.2. ZBLAN계 유리의 적외선선단 광흡수**

Fig. 3~4는 Table 1에 그 조성이 주어진 ZBLAN계 유리의 적외선선단에서 측정된 광흡수계수(optical absorption coefficient, α)를 파수(wave number, ν=1/λ)에 대해 도식한 것이다. Fig. 3에 의하면 적외선선단에서의 광흡수는 파수의 함수로서 log α는 ν의 증가에 따라 거의 일차적으로 비례 감소하고, 이 log α vs. ν 직선은 LiF mol%(x)가 5 증가할 때마다 위로 일정 간격 평행 이동하여 광흡수계수의 크기가 x에 비례하여 증가함을 보여준다. 이러한 경향은 ZBLAN, ZBLANLi-2 및 ZBLALi만을 비교해 놓은 Fig. 4에서 그 차이를 더욱 뚜렷

**Table 2.** Dissociation Energy and Ionic Size for Fluorides<sup>19)</sup>

M in MF <sub>n</sub>	Valence	Ionic radius (Å <sup>o</sup> )	Dissociation energy per MF <sub>n</sub> (kcal/mol)	Coordination number	Single bond strength (kcal/mol)
Zr	+4	0.80	681	8	85
Ba	+2	1.35	368	8	46
Li	+1	0.60	203	6	34
Na	+1	0.95	182	6	30

**Fig. 3.** Absorption Coefficient ( $\alpha$ ) vs. Wave Number ( $\nu$ ) for ZBLAN, ZBLANLi-1, ZBLANLi-2, ZBLANLi-3 and ZBLALi Glasses.**Fig. 4.** Absorption Coefficient ( $\alpha$ ) vs. Wave Number ( $\nu$ ) for ZBLAN, ZBLANLi-2 and ZBLALi Glasses.

하게 볼 수 있다.

일반적으로 이온성고체의 적외선선단 광흡수계수의 대수값( $\log \alpha$ )은 파수( $\nu$ )의 증가에 일차적으로 비례하여 감소하는 반면, 공유결합에 의한 망상구조를 하고 있는 물질의 경우에는  $\log \alpha$  vs.  $\nu$  도식(plot)에서 부분적으로 낙타등 모양의 굴곡이 나타난다<sup>2)</sup>. 한편, ZrF<sub>4</sub>-유리의 경우에는 멀티포논(2-phonon or 3-phonon)흡수 파장에서 약한 굴곡이 있는 것을 제외하고 대체로 이온성고체에 서와 같은 경향을 보인다<sup>18)</sup>. Fig. 3~4에서 보는 완전 직선에 가까운  $\log \alpha$  vs.  $\nu$  관계는 이들 유리구조가 공유결합보다는 대부분 이온결합에 의존하는 결과인 것으로 판단된다. 한편, LiF mol%(x)가 5 증가함에 따라  $\log \alpha$  vs.  $\nu$  직선이 일정한 간격 위로 평행이동하는 것은 LiF의 적외선선단이 NaF보다 짧은 파장영역에 있기 때문이며<sup>9)</sup>, 다성분유리의 광흡수계수는 개개 성분의 광흡수계수와 부피분율을 곱한 값의 합으로 얻어진다는 경험적 법칙<sup>1)</sup>이 이 유리에도 잘 적용되는 결과이다.

산란손실(scattering loss)과 적외선선단에서의 멀티포논흡수손실(multiphonon absorption loss)을 모두 고려한 ZrF<sub>4</sub>-유리의 고유최저광손실(intrinsic minimum optical loss,  $\alpha_{min}$ )은 2.5  $\mu$ m에서 약  $10^{-3}$  dB/Km(약  $10^{-8}$  cm<sup>-1</sup>)일 것으로 예상되고 있다<sup>10,11)</sup>. Fig. 3~4의  $\log \alpha$  vs.  $\nu$  직선을 외삽(extrapolation)하여 구한 2.5  $\mu$ m에서의  $\alpha$ 값을 구해보면, ZBLAN와 ZBLALi에 대해 각각  $1.49 \times 10^{-8}$  cm<sup>-1</sup>와  $2.36 \times 10^{-8}$  cm<sup>-1</sup>로서 위의 예상값과 잘 일치하는 결과를 보인다. 여기에서 ZBLAN보다 ZBLALi의  $\alpha_{min}$ 값이 약 1.6 배 더 큰 것은 물론 NaF와 LiF 결정의 광흡수가 서로 다른데에 기인하지만, 그 차이가 NaF와 LiF 결정에서의 차이만큼 크지 않은 이유는 이들 유리의 멀티포논흡수가 성분의 양이 가장 많은 ZrF<sub>4</sub>에 의해 주로 결정되고 NaF 및 LiF는 상대적으로 적은 영향을 미치기 때문이다<sup>9)</sup>. 그러나 현재까지 얻은 가장 우수한 ZBLAN 유리의 실제 최저광손실은 2.5  $\mu$ m에서 0.7 dB/Km(약  $10^{-6}$  cm<sup>-1</sup>)에 불과하며<sup>12)</sup>, 이처럼 실험값이 이론값에 훨씬 못 미치는

것은 주로 -OH, 전이금속 등 불순물에 의한 2.5  $\mu\text{m}$  근처에서의 광흡수 및 광산란에 기인한 것으로 판단되며, 이들 불순물의 제거를 위해 많은 연구가 진행중에 있다.

#### 4. 결 론

5종의  $56\text{ZrF}_4\text{-}14\text{BaF}_2\text{-}6\text{LaF}_3\text{-}4\text{AlF}_3\text{-}(20\text{-}x)\text{NaF-xLiF}$  ( $x=0, 5, 10, 15, 20$ ) 유리를 제조하여 유리전이온도와 적외선선단 광흡수를 측정하고 이를 비교 분석하였다. 유리전이온도는  $x$ 가 증가하면  $x$ 값이 약 9가 될 때까지 ( $0 < x < 9$ ) 이에 반비례하여 감소하였으나, 그 이상 ( $9 < x < 20$ )에서는 변하지 않고 일정한 값(533 K)을 유지하였다. 한편, 적외선선단 광흡수는  $x$ 가 증가함에 따라 이에 비례하여 증가하고, 또 적외선선단 광흡수계수는 모든 유리에서 공히 파수(파장의 역수)가 증가할 때 파수의 지수함수에 반비례하여 감소하는 경향을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. K.H. Chung, "Synthesis and Characterization of IR Transmitting Fluoride Glasses," Ph.D. Thesis, The Catholic University of America, USA (1982).
2. E.O. Gbogi, K.-H. Chung, C.T. Moynihan, M.G. Drexhage, "Surface and Bulk -OH Infrared Absorption in  $\text{ZrF}_4$ - and  $\text{HfF}_4$ -based Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-51 (1981).
3. K.H. Sun, "Fundamental Condition of Glass Formation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 277 (1947).
4. I. Yasui and H. Inoue, "Molecular Dynamic Simulations of Changes in Structure in  $\text{ZrF}_4$  Based Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **71**, 39 (1985).
5. C.A. Angell and C.C. Phifer, "Structural Investigation of Halide Glasses," pp. 282-292 in Proceedings for the 5th International Symposium on Halide Glasses. Shizuoka, Japan (May 29-June 2, 1988).
6. A. Lecoq and M. Poulain, "Lanthanum Fluorozirconate Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **34**, 101 (1979).
7. H.G. Lipson, B. Bendow, N.E. Massa and S.S. Mitra, "Multiphonon Infrared Absorption in the Transparent Regime of Alkaline-earth Fluorides," *Phys. Rev. B*, **13** (6), 2614 (1976).
8. C.T. Moynihan, M.G. Drexhage, B. Bendow, M. Saleh Boulos, K.P. Quinlan, K.H. Chung and E. Gbogi, "Composition Dependence of Infrared Edge Absorption in  $\text{ZrF}_4$  and  $\text{HfF}_4$  Based Glasses," *Mat. Res. Bull.*, **16**, 25 (1981).
9. K.H. Chung, S.S. Choi and C.T. Moynihan, "Contribution of Components of  $\text{ZrF}_4$ -Based Glasses to IR Edge Absorption," *J. Korean Ceram. Soc.*, **25**(1), 1 (1988).
10. K. Nassau and M.E. Lines, "Calculation of Scattering and other Parameters for Ultra-low Loss Optical Fibers," Proceedings of SPIE '84, Arlington, VA, USA (1984).
11. P. France et al., "OH-absorption in Fluoride Glass Infrared Fibers," *Electron Lett.*, **20**, 14 (1984).
12. S. Sakaguchi, K. Fujiura, Y. Ohishi, Y. Terunuma and T. Kanamori, "Formation of Extrinsic Scatterers in  $\text{ZrF}_4$ -based Fluoride Optical Fibers," *J. Non-Cryst. Solids*, **95**, 617 (1987).
13. C.M. Baldwin and J.D. Mackenzie, "Fundamental Condition for Glass Formation in Fluoride Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 537 (1979).