



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017년 8월

석사학위 논문

중적외선 응용을 위한 텔루라이트계
광학유리 제조 및 광특성 분석

조선대학교 대학원

물리학과

최 남 건

중적외선 응용을 위한 텔루라이트계
광학유리 제조 및 광특성 분석

Fabrication of tellurite glasses and analysis of their
optical properties for mid-infrared optical
applications

2017년 8월 25일

조선대학교 대학원

물리학과

최 남 건

중적외선 응용을 위한 텔루라이트계
광학유리 제조 및 광특성 분석

지도교수 최 은 서

이 논문을 이학 석사학위 신청 논문으로 제출함

2017년 4월

조선대학교 대학원

물리학과

최 남 건

최남건의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 신 용 진 (인)

위 원 조선대학교 교수 최 은 서 (인)

위 원 광주과학기술원 연구원 김 복 현 (인)

2017년 5월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT

| | |
|--|----|
| 제 1 장 서론 | 1 |
| 제 1 절 적외선 광학소재의 종류 및 응용 분야 | 1 |
| 제 2 장 이론적 배경 | 9 |
| 제 1 절 중적외선용 중금속 산화물(heavy metal oxide) 광학유리 | 9 |
| 제 2 절 자외선 및 적외선 투과단(UV and IR transmission edge) | 11 |
| 제 3 장 연구 동향 및 연구 내용 | 16 |
| 제 1 절 관련 연구 동향 | 16 |
| 제 2 절 연구 내용 | 18 |
| 제 4 장 중적외선용 광학유리 제조 및 특성 측정 | 19 |
| 제 1 절 광학유리의 특성 및 제조 과정 | 19 |
| 제 2 절 중적외선용 광학유리 조성 설계 및 제조 | 22 |
| 1. TeO ₂ 및 PbO계 중적외선 투과 광학유리 제조 | 22 |
| 2. Bi ₂ O ₃ 가 함유된 TeO ₂ -ZnO-BaO계 광학유리 제조 | 24 |
| 3. Chloride 및 fluoride가 함유된 TeO ₂ 계 광학유리 제조 | 26 |
| 4. OH 흡수 제거를 위한 가스 분위기 제어 | 29 |
| 제 3 절 광학유리의 광투과 특성 측정 | 31 |
| 1. 적외선 분광법(Infrared spectroscopy) | 31 |
| 2. FTIR(Fourier Transform Infrared) 광투과 스펙트럼 측정 | 32 |
| 3. 자외선/가시광선/근적외선 분광법(UV/VIS/NIR spectroscopy) | 34 |
| 4. 자외선/가시광선/근적외선 광투과 스펙트럼 측정 | 35 |

제 5 장 실험 결과 및 분석37
 제 1 절 TeO_2 및 PbO 계 중적외선 광학유리 특성37
 1. $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 및 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$ 계 유리의 광투과 특성 비교37
 2. BaO , Bi_2O_3 , Na_2O 가 첨가된 $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ 계 유리의 광투과 특성 비교40
 제 2 절 Bi_2O_3 첨가에 따른 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$ 계 광학유리의 광특성 변화42
 1. Bi_2O_3 첨가에 따른 FTIR 광투과 특성 변화 분석42
 2. Bi_2O_3 첨가에 따른 UV/VIS/NIR 광투과 특성 변화 분석49
 제 3 절 중적외선용 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$ 계 광학유리의 애 광흡수밴드 제거55
 1. Ba, Ca, Mg, Zn chloride 첨가에 따른 애 광흡수 특성 분석55
 2. Ba, Ca, Mg, Zn fluoride 첨가에 따른 애 광흡수 특성 분석62
 3. 유리용융시 가스 분위기에 따른 애 광흡수밴드에 미치는 효과70
 가. 가스 종류에 따른 애 광흡수밴드 제거 효과 분석70
 나. 가스 유량에 따른 애 광흡수밴드 제거 효과 분석72

제 6 장 결론74

참고문헌77

List of Figures

| | |
|---|----|
| 그림 1-1. 파장영역에 따른 광학소재의 투과율 | 5 |
| 그림 2-1. 적외선용 광학유리의 광투과 스펙트럼 | 15 |
| 그림 3-1. 유리용융법을 이용한 광학유리 제조 과정 | 20 |
| 그림 3-2. 유리 용융법으로 제작된 TZBa-20 유리의 사진 | 21 |
| 그림 3-3. 두께 약 2.0 mm로 절단 및 연마된 TZBa-20 유리의 사진 | 21 |
| 그림 3-4. Fourier Transform Infrared Spectrometer (Jasco FTIR-4200) | 33 |
| 그림 3-5. UV/VIS/NIR Spectrometer (Jasco V-570) | 36 |
| 그림 4-1. PbO 및 TeO ₂ 계 유리의 FTIR 스펙트럼 | 38 |
| 그림 4-2. BaO, Bi ₂ O ₃ , Na ₂ O가 첨가된 TeO ₂ 계 유리의 FTIR 스펙트럼 | 41 |
| 그림 4-3. Bi ₂ O ₃ 가 첨가된 TeO ₂ -ZnO-BaO계 유리의 FTIR 스펙트럼 | 43 |
| 그림 4-4. 5.6 ~ 6.6 μm 범위에서 TZBBi 유리의 FTIR 스펙트럼 | 44 |
| 그림 4-5. Bi ₂ O ₃ 함량이 증가함에 따라 나타나는 IR cut-off 변화 | 46 |
| 그림 4-6. 6.3 μm 에서 Bi ₂ O ₃ 함량 증가에 따른 투과도 변화 | 48 |
| 그림 4-7. Bi ₂ O ₃ 가 첨가된 TeO ₂ -ZnO-BaO계 유리의 UV/VIS/NIR 스펙트럼 | 50 |
| 그림 4-8. 340 ~ 500 nm 범위에서 TZBBi 유리의 UV/VIS/NIR 스펙트럼 | 51 |
| 그림 4-9. Bi ₂ O ₃ 함량이 증가함에 따라 나타나는 UV cut-off 변화 | 53 |

그림 4-10. 400 nm 에서 Bi_2O_3 함량 증가에 따른 투과도 변화54

그림 4-11. Ba, Ca, Mg, Zn chloride가 첨가된 TeO_2 계 유리의 FTIR 스펙트럼56

그림 4-12. 2.5 ~ 4.0 μm 범위에서 Ba, Ca, Mg, Zn chloride가 첨가된 TeO_2 계 유리의 FTIR 스펙트럼57

그림 4-13. 3.2 및 4.4 μm 에서 종류별 chloride가 첨가된 유리의 투과도 변화 ...59

그림 4-14. 3.2 μm 부근에서 종류별 chloride가 첨가된 유리의 흡수 변화60

그림 4-15. 4.4 μm 부근에서 종류별 chloride가 첨가된 유리의 흡수 변화61

그림 4-16. Ba, Ca, Mg, Zn fluoride가 첨가된 TeO_2 계 유리의 FTIR 스펙트럼63

그림 4-17. 2.5 ~ 4.0 μm 범위에서 Ba, Ca, Mg, Zn fluoride가 첨가된 TeO_2 계 유리의 FTIR 스펙트럼64

그림 4-18. 3.2 및 4.4 μm 에서 종류별 Fluoride가 첨가된 유리의 투과도 변화 ...66

그림 4-19. 3.5 μm 부근에서 종류별 fluoride가 첨가된 유리의 흡수 변화67

그림 4-20. 4.5 μm 부근에서 종류별 fluoride가 첨가된 유리의 흡수 변화68

그림 4-21. 종류별 가스 분위기에 따른 TZBa-20 유리의 FTIR 스펙트럼71

그림 4-22. N_2 가스 분위기에서 유량에 따른 TZBa-20 유리의 FTIR 스펙트럼73

List of Tables

| | |
|---|----|
| 표 1-1. 적외선용 렌즈 시장동향 | 2 |
| 표 1-2. 적외선 광학계 소재 적용군 | 3 |
| 표 1-3. 광학렌즈용 적외선 결정소재의 특성 | 6 |
| 표 1-4. 광학렌즈용 적외선 광학유리의 특성 | 8 |
| 표 4-1. TeO ₂ 및 PbO계 유리 조성표 | 23 |
| 표 4-2. Bi ₂ O ₃ 를 첨가한 TeO ₂ -ZnO-BaO계 유리 조성표 | 25 |
| 표 4-3. Ba, Ca, Mg, Zn chloride를 첨가한 TeO ₂ -ZnO-BaO계 유리 조성표 | 27 |
| 표 4-4. Ba, Ca, Mg, Zn fluoride를 첨가한 TeO ₂ -ZnO-BaO계 유리 조성표 | 28 |
| 표 4-5. OH 흡수 제거를 위한 가스 분위기 제어 조건 | 30 |
| 표 5-1. RoHS 6대 규제물질 용도 및 유해성 | 39 |

ABSTRACT

Fabrication of tellurite glasses and analysis of their optical properties for mid-infrared optical applications

Nam Geon Choi

Advisor : Prof. Eun Seo Choi, Ph.D.

Department of Physics

Graduate School of Chosun University

TeO₂ and PbO based optical glasses were fabricated by conventional glass melting method and their optical properties were analyzed for mid-infrared applications.

The optical transmittance of 60TeO₂-20ZnO-20BaO(in mol%) glass was 62 ~ 73% in the mid-infrared range of 3 ~ 6 μm. It was higher than that of 50PbO-25Bi₂O₃-25Ga₂O₃(in mol%) glass. IR edge wavelength of the TeO₂ based glass was 6.5 μm and it was shorter than that of the PbO based glass (~7.5 μm).

In also, effect of Bi₂O₃ content on the IR properties was investigated in the 60TeO₂-(20-x/2)ZnO-(20-x/2)BaO-xBi₂O₃ (x= 0 ~ 12, in mol%) glass. The IR edge shifted to the longer wavelength in the range from 6.4 to 6.6 μm according to the increase of the Bi₂O₃ content in the glass. It was also found that UV edge shifted from 350 to 400 nm and the overall mid-infrared

transmittance slightly decreased with the increase of the Bi_2O_3 content.

Finally, effect of gas atmospheric condition during glass melting process on the reduction of OH absorption in the TeO_2 based glasses was investigated. Several gas compositions such as Ar, N_2 , $\text{N}_2:\text{O}_2(1:1)$, $\text{He}:\text{O}_2(1:1)$ gases with different gas flows (0.4 ~ 1.6 L/min) were tested and the optical properties of the glasses were investigated to find OH reduction effect in the melting process.

제 1 장 서 론

최근 국방, 우주, 자동차, 환경 등 다양한 분야에서 적외선 열영상 및 고감도 센서용 적외선 광학소재에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히, 중적외선(2 ~ 5 μm)영역은 화학 센서(chemical sensing), 환경 모니터링(environmental monitoring), 원거리 탐지(remote detection)와 같은 분야에 많은 응용되고 있다. 또한 광섬유 레이저 응용에서는 소형화(compactness)가능하고, 경제적인(economy) 장점을 가지고 있어 고체 레이저로서 효율성이 높다[1].

중적외선 광학유리 소재로는 fluoride, chalcogenide, 중금속 산화물(heavy metal oxide) 유리가 잘 알려져 있다. fluoride 유리는 낮은 양자에너지($\leq 550 \text{ cm}^{-1}$)와 넓은 광투과밴드(0.3 ~ 7 μm)를 가지고 있지만, 복잡한 제조과정과 광섬유 형성에서 수분에 민감하고 낮은 열적 화학적 안정성을 가지는 문제가 있다[2,3]. Chalcogenide 유리는 중적외선 영역에서 높은 비선형성과 결정화에 대한 안정성이 높지만, 레이저 손상 저항성에 약한 문제가 있다[4]. 중금속 산화물 유리에는 상대적으로 우수한 열적, 기계적 안정성과 소재 가격에서 경제성이 우수하다고 알려져 있다. 그 중 텔루라이트 산화물 유리는 높은 선형, 비선형 굴절률 특성, 낮은 양자에너지(약 750 cm^{-1}), 높은 희토류 용해성과 높은 라만 이득 계수와 같은 특성을 가지고 있다[5]. 이러한 특성들은 중적외선 광섬유 레이저 광원 개발에 매우 중요하다.

제 1 절 적외선 광학소재 종류 및 응용 분야

적외선 광학 소재는 1 ~ 14 μm 파장의 빛을 투과하는 유리로 군수 및 민수 분야에서 점차 수요가 증가하고 있다(표 2-1). 과거에는 대개 고순도의 silica 광섬유를 이용한 대륙 간 광통신에 응용되는 광섬유 개발에 국한되어 있었으나, 최근에는 자동차, 플랜트, 보안, 방위산업 등 매우 다양한 분야에 적외선 투과성이 좋은 유리재료 개발이 활발히 이루어지고 있다. 표 2-2 에 적외선 광학소재 응용분야를 정리하여 나타내었다.

표 1-1. 적외선용 렌즈 시장동향(Yole Report 2012)[6]

| 시장규모 (MUSD) | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| 군사용 | 1068 | 1109 | 1138 | 1170 | 1204 | 1231 |
| 상용 영상보완 | 485 | 545 | 636 | 768 | 938 | 1049 |
| 열화상 | 706 | 779 | 859 | 947 | 1020 | 1120 |

표 1-2. 적외선 광학계 소재 적용군[7]

| 수요 산업군 | 수요산업군의 메가트렌드 | | | 요구기능 (~2020년) |
|-------------------------|---|--|---------------------------------|--|
| | 2000~2010년 | 2010~2020년 | 2020년 이후 | |
| 자동차 | 경량화, 전장화, 고효율화 | e-Car 지능화 | Super smart | 친환경/고정밀, 다기능/저가격, 위험인식 회피 |
| 플랜트 | 대용량, 고효율화 | 친환경, 대체에너지 | Recycling, 초고효율화 | 열상 결함감시, 친환경 내화학성, 대체 에너지 |
| 보안 (감시/추적) | Smart화, 암호화, Passive detection | Biometrics 기술, Active detection | 통합보안 네트워크, 실시간 감시, 인식 | 열상감시, 식별추적 알고리즘, 암호화 기술, 복제방지기술, 인체감응기술, 데이터베이스 |
| 소재 (필름/제지/ 원단/제강) | 친환경, 다기능, 복합화 | 융합화, 감성화 | 초박형, 지능화 | 초정밀 공정제어, 친환경, 내구성, 고강도, 인체친화형, 초박형 |
| 소방방재 | IT/GPS 기반 재난감시, 조기경보 | 공간영상정보 시스템, 종합 재난관리 | 유비쿼터스 환경의 재난인식/ 방지시스템 | 열상 센서, CCD 센서, 재난감시 알고리즘, GPS 연동, Pervasive computing |
| 방위산업 (전자광학) | 대형복합화, 소형다기능화 | 무인화, 정밀타격, 네트워크화, 초소형정찰로봇 | 지능형 방어체계, 전투로봇, 원격감시정찰 | 열영상, 유도타격, 무인화, 탐지의 고강도 고정밀화, 원격제어 및 감시 |

적외선 광학계 소재로는 Germanium (Ge), Silicon (Si), Zinc Selenide (ZnSe)와 같은 결정질 소재와 fluoride, chalcogenide, Iodide, 산화물계와 같은 유리 소재로 나눌 수 있다. 광학 소재에 따른 광투과 특성을 그림 2-1에 나타내었다.

결정 소재인 Germanium은 적외선 소재로 가장 잘 알려진 물질 중 하나이다. Germanium의 굴절률은 4.0 이상으로 높은 굴절률을 가지고 있으며 수차 (Aberrations)를 쉽게 줄일 수 있는 장점이 있어 대구경으로 사용 가능하지만, $3.69 \times 10/\text{°C}$ 의 열분산 값은 BK7 유리와 비교할 때 매우 큰 값으로 상대적으로 초점거리를 쉽게 이동시키므로 비열화가 필요하다는 단점이 있다[7].

Si는 Ge와 같은 단결정 소재이며 8 ~ 14 μm 영역에서의 흡수가 일어나므로 중적외선 영역인 3 ~ 5 μm 영역에서 주로 사용된다. 광학 렌즈로 가공함에 있어서 DTM(Diamond Turning Machining)방식을 사용하며 렌즈 형상정도가 우수하여 대구경으로 제작이 가능하다는 장점이 있으나 직가공함에 있어서 제조시간이 길고 제조단가가 높으며 대량생산이 힘들다는 단점이 있다[7].

ZnSe는 낮은 분산값과 3 ~ 12 μm 파장영역에서의 좋은 투과도를 나타내므로 적외선 영역대에서 광범위하게 응용되어 사용되고 있다. 특히 높은 내열충격을 가지고 있어 고출력 CO₂ 레이저로 사용되고 있다. 하지만 Knoop 경도가 120 정도로 낮기 때문에 스크래치가 쉽게 발생하고 충격에 약하다는 단점이 있다[7]. 다음 표 2-3 에 결정소재 광학렌즈의 특성을 정리하였다.

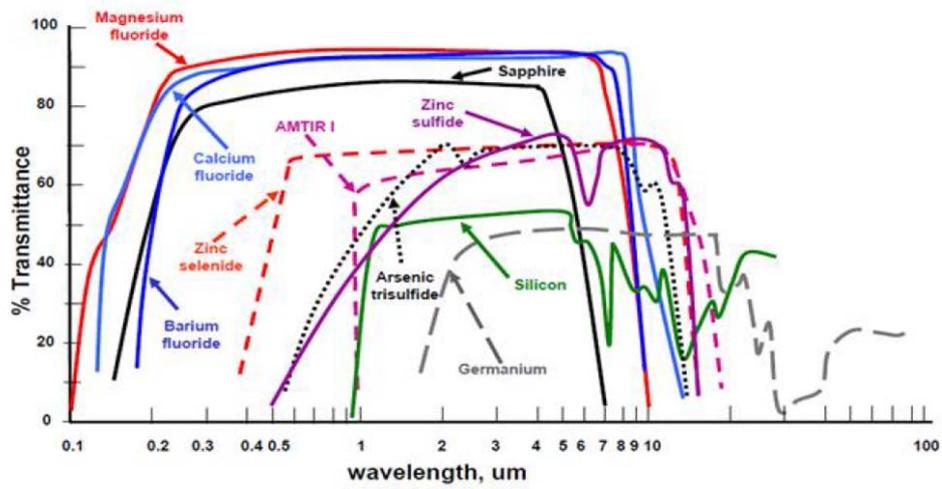


그림 1-1. 파장영역에 따른 광학소재의 투과율[8]

표 1-3. 광학렌즈용 적외선 결정소재의 특성[7,8]

| | Germanium | Silicon | Zinc Selenide | Zinc Sulfide |
|---|--|---|--|---------------------------------|
| Transmission Range | 1.8 ~ 23 μm | 1.8 ~ 23 μm | 0.5 ~ 22.0 μm | 0.3 ~ 14.0 μm |
| Refractive index (at 10 μm) | ~4.0 | 3.421 | 2.406 | 2.2 |
| Crystal Structure | Diamond | Diamond | Polycrystalline Cubic | Polycrystalline Cubic |
| Reflection Loss | 52.9% (10 μm) for 2 surfaces | 46.1% (10 μm) for 2 surfaces | 29% (10 μm) for 2 surfaces | - |
| Thermal Conductivity | 0.14 (20 $^{\circ}\text{C}$) | 0.39 (40 $^{\circ}\text{C}$) | $18\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-4}$ (25 $^{\circ}\text{C}$) | 0.16 (W/cm $^{\circ}\text{C}$) |
| Thermal Expansion coefficient | 0.16 (W/cm $^{\circ}\text{C}$) | 4.15×10^{-6} (10 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$) | $7.57 \times 10^{-6}/\text{K}$ | $6.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ |
| Knoop 경도 (kg/mm 2) | 692 | 1100 | 105 ~ 120 | 210 ~ 240 |

비정질 상태를 가지는 유리 소재의 경우, ZrF_4 를 주성분으로 하는 fluoride 유리는 $8\ \mu\text{m}$ 파장까지 투과시킬 수 있어서 silica 유리로는 투과가 불가능한 $3\sim 6\ \mu\text{m}$ 파장의 적외선을 이용한 센서 개발이 가능하다. 그러나 공기 중의 산소나 습기에 매우 민감하기 때문에 보관 및 제조과정의 분위기 조절에 주의가 요구되며, 실제 사용 중에도 화학적 안정성 유지에 많은 노력을 필요로 한다[9].

Chalcogenide 유리는 주로 S, Se, 그리고 Te 등의 chalcogen 원소가 주된 구성 원소로서 전기 양성도(electro-positivity)가 큰 P, As, Sb, Ge 등과 결합한 유리이다. $0.7\sim 25\ \mu\text{m}$ 의 비교적 장파장까지 적외선을 투과시킬 수 있으며 대기 중에서도 안정하다. 그러나 자외선 영역에서 가시광선 영역까지의 투과도의 결핍으로 최초의 빛의 정렬이 어려우며, 기계적 강도가 약하고, As를 함유한 유리는 독성이 있으며, 수소 불순물을 제거하기 어려운 단점이 있다[7].

Iodide 유리는 약 $25\ \mu\text{m}$ 이상의 파장까지 빛을 투과시킬 수 있으나 화학적 안정성이 취약하여 유리 제조과정에서의 문제로 실용화에 어려움이 있다. 그러나 최근 적외선 투과도는 chalcogenide 유리와 유사하나 열적 성질 및 화학적 안정성에서 월등히 뛰어난 새로운 조성이 개발됨에 따라 큰 관심을 끌고 있다[10].

As, Sb, Mo 또는 W 등의 산화물계 유리는 $6\sim 7\ \mu\text{m}$ 까지의 빛을 투과시키지만 다른 산화물 유리에 비해서 유리형성 능력과 물리적, 화학적 성질이 나쁘다. 그러나 본 연구에서 선택한 TeO_2 및 PbO계 유리와 같은 중금속 산화물 유리의 경우 fluoride와 유사하게 약 $7\ \mu\text{m}$ 파장까지의 빛을 투과시킬 수 있으며 fluoride와 chalcogenide 유리에 비해 비교적 제조가 용이하고, 화학적 내구성, 열적 성질, 결정화 등에서 우수한 장점을 가진다[11]. 표 2-4에 광학렌즈용 적외선 광학유리의 특성을 정리하여 나타내었다.

표 1-4. 광학렌즈용 적외선 광학유리의 특성[8]

| Glass type | 투과영역 (μm) | 굴절률 (n_d) | 아베수 (V_d) | 열팽창계수 ($10^{-6}/\text{K}$) | 비커스 경도 | 유리 전이 온도 ($^{\circ}\text{C}$) | 밀도 (g/cm^3) |
|--------------------------|------------------------|---------------|---------------|------------------------------|-----------|---------------------------------|-------------------------------|
| Fused silica | 0.17 ~ 3.7 | 1.46 | 67 | 0.51 | 800 | 1075 | 2.2 |
| Oxide glasses | 0.24 ~ 6.0 | 1.45 ~ 2.4 | 20 ~ 100 | 3.15 | 330 ~ 700 | 300 ~ 700 | 2.8 |
| Fluoro phosphate glasses | 0.2 ~ 4.1 | 1.44 ~ 1.54 | 75 ~ 90 | 13 ~ 17 | - | 400 ~ 500 | 3 ~ 4 |
| Fluoride glasses | 0.3 ~ 8.0 | 1.44 ~ 1.60 | 30 ~ 105 | 7 ~ 21 | 225 ~ 360 | 200 ~ 490 | 2.5 ~ 6.5 |
| Chalcogenide glasses | 0.7 ~ 25 | 2.3 ~ 3.2 | 105 ~ 185 | 8 ~ 30 | 100 ~ 270 | 115 ~ 370 | 3.0 ~ 5.5 |

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 중적외선 중금속 산화물 광학유리

중금속 산화물 유리는 주로 PbO , Bi_2O_3 을 중심으로 형성된 유리로 현재까지 ZnO , CdO , BaO 등이 첨가된 조성에서 유리 형성이 가능한 것으로 알려져 있다. 이러한 유리는 장파장의 적외선 (약 $7 \mu m$ 까지)에 대한 투과도가 높으며 고밀도, 고굴절률 등의 특성을 나타낸다. 또한 중금속 산화물 유리는 전통적인 망목형성제(glass network former)가 포함되어 있지 않으므로 이 자체만으로 보편적 급냉(normal quenching)하에서 유리 형성이 어렵다. 이러한 중금속 산화물 유리는 일반적 산화물 유리에 비해 특이한 분자구조를 가지고 있을 것으로 추측되며, 이의 규명을 위해 다양한 분석 기법을 이용한 구조해석 관련된 다양한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

1970년대 초반까지 유리 형성 능력을 증진시키기 위해 silica 등의 보편적 유리 형성제를 미량 첨가하거나 아주 빨리 용융체를 냉각시켜서 제조하였다. 그 후 PbO - Bi_2O_3 계에 BaO 와 ZnO 를 첨가하여 상당한 유리 형성 영역을 얻게 되었으며 Tl_2O_3 와 CdO 첨가 시에도 작은 유리 형성 영역을 발견할 수 있게 되었다. 그러나 이들은 유리 제조 시 결정화가 쉽게 일어나기 때문에 5g 이상의 유리를 얻기 어렵다[12]. PbO , Bi_2O_3 를 기본으로 하는 유리는 미국 Corning 회사의 W. H. Dumbaugh에 의해 활발히 연구되어 왔다. 이에 따르면 Al_2O_3 첨가 시에는 유리 형성 영역이 상당히 넓고 유리 형성 능력(glass stability)도 증진시키나 $Al-O$ bond에 기인한 흡수로 적외선 투과도에 나쁜 영향을 유발하며, Fe_2O_3 의 첨가의 경우 적외선 투과성은 Ga_2O_3 첨가에 비해 우수하지만 유리 형성 능력이 좋지 않으며, 반면 Ga_2O_3 를 첨가하면 유리 형성 능력의 증진과 적정 크기의 유리 형성에 가장 효과적인 것으로 보고하고 있다[12-14]. 이와 같은 유리의 대표적 응용 가능 분야로는 재료의 고굴절성을 이용한 비선형 광학 유리 개발 분야 그리고 적외선 투과 능력을 이용한 적외선 투과창 및 적외선 레이저 발진소자의 제조분야 등을 들 수 있으며 현재 많은 연구가 진행되고 있다[15,16].

중금속 산화물 연구의 목적은 크게 세 가지로 나눌 수 있다. 첫째 목적으로는 산화물을 형성하는 양이온의 큰 질량으로 인해 결합력이 SiO_2 , GeO_2 등에 비해 $1/2 \sim 1/3$ 정도로 작은 점을 이용하여 장파장의 적외선에 대한 투과도가 높은 재료 개발을 들 수 있다. SiO_2 등 망목형성(glass network former) 산화물은 질량이 작은 원소가 강하게 결합되어 있어 공진주파수가 크며 이로 인해 비교적 단파장에서 공명에 의한 흡수현상이 발생한다. 따라서 파장 $3 \mu\text{m}$ 이상의 적외선은 광도파로가 충분히 긴 경우 재료 내에 완전히 흡수되게 된다. 한편 중금속 산화물 유리는 전술한 바와 같이 SiO_2 등에 비해 약한 화학결합으로 구성되어 있어 파장 약 $7 \mu\text{m}$ 까지의 적외선에 대해 양호한 투과율을 나타낸다[17].

중금속 산화물유리 연구에 둘째 목적은 Pb^{2+} 등의 고분극성을 이용한 비선형 광학 유리의 개발이다. $(\text{Pb}, \text{Cd})\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 계 유리의 경우 3차 비선형 광학계수(χ_3)는 다른 산화물 유리보다 큰 것으로 알려져 있다[18]. 그리고 매우 낮은 광학 손실과 비선형성(non-linearity)은 photonic switching 응용에 장점이 있다[19]. 최근 $\text{PbO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 유리에 미량의 silica를 첨가하여 코어와 클래딩의 굴절율을 조절한 광섬유는 투과 손실이 파장 1084 nm 에서 약 $10 \sim 100 \text{ dB/m}$ 인 단일모드(single mode) 광섬유를 생산하는데 성공하였다[20]. $\text{PbO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 계 중에서 가장 대표적인 유리는 $57\text{PbO}-18\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 성분의 유리로 유리전이온도는 약 $325 \text{ }^\circ\text{C}$, 열팽창 계수는 $111 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ($25 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$), 밀도는 8.187 g/cm^3 , 그리고 굴절률은 2.46으로 보고되어 있다[12]. 비선형 광학유리는 재료의 선형 굴절률 외에 외부에서 가해주는 빛의 강도에 따라 변화하는 비선형 굴절률의 특성을 이용하여 빛의 변조, 스위칭 되는 2차 및 3차 고조파 발생을 유도할 수 있는 유리이다. 이러한 광재료는 비선형 굴절률이 높은 유리의 개발을 통하여 가능하며 중금속산화물 유리의 고분극성은 고굴절률의 비선형 광학유리 개발에 좋은 조건을 제공하고 있다[21].

세 번째의 응용분야로는 중적외선레이저 개발 및 광섬유 증폭기 개발 분야를 들 수 있다. 중적외선 레이저는 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 파장영역의 빛을 발진시킬 수 있는 레이저로서 실리카 등의 유리에서는 적외선 투과도의 한계로 인해 실현하기가 매우 어려운 분야이다. 그러나 중금속 산화물 유리는 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 파장 영역에 대해 투과도가 우수하므로 적절한 희토류 원소의 첨가를 통해 형광발생을 유도하여

실제로 적외선 레이저광의 발진 가능성이 실리카 유리에 비해 매우 높아질 것으로 예상된다[21]. 또한 이러한 유리는 화학적 결합상태가 기존의 산화물 유리와 상이하므로 레이저 기지 내의 에너지 준위가 상대적으로 변화하게 된다. 따라서 희토류 이온이 실리카 유리 내에 존재할 때 나타나는 여기상태 흡수현상의 감소를 기대할 수 있으며 이를 이용해 고효율의 광섬유 증폭기 개발이 가능하다.

중금속 산화물 유리는 출발물질이 산화물 형태이므로 플루오르화물 유리 등의 비산화물 유리에 비해 제조공정이 매우 단순하다. 또한 공기 중의 수분, 산소와의 반응에 대한 특성 변화도 타 유리에 비해 적어 쉽게 취급할 수 있는 장점이 있다. 그러나 전통적인 유리 형성제(glass network former)를 사용하지 않아 결정화가 잘 일어나는 단점이 있다. 이러한 단점을 각 성분이 유리 형성에 미치는 영향을 이해하기 위한 첨단 광학적 기법을 이용한 유리의 분자 구조 해석에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다.

제 2 절 UV 및 IR 투과단 (UV and IR transmission edge)

1. UV 투과단

원자 또는 분자가 빛 에너지를 흡수하면 그 에너지의 크기에 따라 전자전이 및 진동, 회전, 병진 운동과 같은 여러 가지 분자운동을 일으키게 된다. 다시 말하면, 바닥상태에 있는 원자나 분자가 그 종류에 따라 특정 파장의 자외선 또는 가시광선을 흡수하면서 전자 전이를 일으키면서 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

이 때, UV 투과단의 형성은 재료 자체의 광학적 밴드갭 에너지(optical band gap energy)와 관련이 있으며, 광학적 밴드갭 에너지는 재료의 조성, 성분, 결합관계 즉, 재료의 구조에 의해 결정된다. 산화물 유리에서 UV 투과단이 장파장 쪽으로 이동한다는 것은 광학적 밴드갭 에너지가 감소하였다는 것이고 이것은 유리 네트워크 구조를 구성하는 산소 원자의 평균 결합력이 낮아졌다고 볼 수 있다. 원자 사이에 결합이 존재할 때보다 그렇지 않을 때 전자를 여기시키는데 필요한 에너지가 더 낮으므로 산소 원자의 평균 결합력이 낮아지면 낮은 에너지

에도 쉽게 전자가 여기 될 수 있게 되어 좀 더 장파장의 빛을 흡수할 수 있게 된다.

선행연구결과에 따르면 CdO-P₂O₆계 유리에서 망목 수식제의 역할을 하는 CdO의 비율이 증가함에 따라 광학적 밴드갭 에너지가 감소한다고 보고 하였다[22]. 이것은 망목 수식제 역할을 하는 CdO가 유리 망(glass network)을 이루는 가교 산소(bridging oxygen)를 비가교 산소(non-bridging oxygen)로 변형시키면서 유리 내에 산소의 이온결합의 수를 증가시키고 결국 산소의 평균 결합력이 약해져 낮은 에너지에서도 쉽게 여기 될 수 있게 된 것이라 볼 수 있다.

2. 적외선 투과단

고체 내부의 원자들은 쿨롱 힘과 전자기력에 의하여 서로를 끌어 당기고 있다. 원자간 인력으로 인해 거리가 좁아지면 원자핵을 돌고 있는 전자의 에너지 준위의 겹침에 기인하는 파울리 배타원리에 의해 척력이 발생한다. 이와 같은 평형상태에서 절대온도 0 K 이상의 특정 온도가 되면 열에너지에 의하여 원자들은 멀어졌다 가까워지는 진동 운동을 하게 된다. 재료 내 원자들의 진동 운동을 단순한 용수철로 비유하여 조화운동 관점에서 이러한 열적 진동을 표현할 수 있다. 조화운동은 평형상태에 존재하는 물질이 그 평형을 이루는 위치 부근에서 평형상태를 벗어났을 때 되돌아가려는 복원력이 존재할 때 나타난다. 그러나 평형상태로 되돌아 갈 때, 관성으로 인해 평형상태를 지나쳐 진동 운동을 하며 다른 감쇠 또는 증폭 시키는 힘에 작용이 없다면 그 진동을 유지한다.

특히 진동자에 작용하는 힘이 하나일 때의 운동을 단순 조화 진동자라 부르며 진동자에 운동은 진폭과 진동수가 일정한 사인 모양으로 운동한다. 이러한 단순 조화 진동자는 두 개의 질량이 스프링으로 연결된 기계적 모델로 설명할 수 있다. 스프링의 축을 따라 이들 질량 중 한 개를 움직이면 조화운동이라고 불리는 진동을 유발하게 된다.

진동 에너지는 양자역학적으로 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_{vib} = (V + \frac{1}{2})hv \quad (2-1)$$

여기서 V 는 진동 양자수 (vibrational quantum No.)($V = 1, 2, 3, \dots$), v 는 주파수, h 는 프랑크 상수이다.

고정된 벽에 질량 m 인 공이 스프링에 매달려 있을 때, 스프링이 늘어났다 줄어든 때의 주파수는 후크의 법칙(Hook's law)에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2-2)$$

여기서 k 는 스프링 상수 (force constant), m 은 공의 질량이다. 이것을 파수(ν)로 나타내면, $\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{v}{c}$ 의 관계를 가지므로 다음과 같다.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2-3)$$

이 법칙을 실제 분자에 적용하면, 분자는 한쪽이 벽에 고정된 것이 아니고 질량이 각각 m_1, m_2 인 두 원자가 동시에 진동을 일으키게 되므로, 식(2-3)의 대신 원자의 질량 m_1, m_2 를 고려한 환산질량 μ 로 바꾸면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2-4)$$

여기서 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 이다.

위 식에서, 분자가 신축 진동을 일으킬 때 요구되는 파수는 그 분자 내의 결합 세기에 비례하고 분자 내 원자들의 질량에 반비례함을 알 수 있다.

단순 조화진동자의 거동은 다양한 유리 조건에 적외선 투과 스펙트럼에서 나타난 적외선 투과단의 변화를 통해서 그 영향을 뚜렷하게 관찰할 수 있다. 재료에 적외선 투과단은 재료 내부에 구성 원자들의 진동에 의해 흡수가 나타난다고 알려져 있으므로 내부 원자들의 운동을 단순 조화진동자로 표현할 수 있다. 다음 그림 2-4에서 보이는 것과 같이 산화물, 불화물, 찰코지나이드(chalcogenide) 유리의 투과단의 위치는 순차적으로 점점 길어지는 것은 산화물 및 불화물보다 찰코지나이드 유리가 비교적 무거운 구성 원소로 이루어져 있으며, 원자간 결합 강도가 상대적 약하다. 따라서 내부를 구성하는 원자들의 진동 에너지가 상대적으로 작아 그 흡수가 장파장에서 나타난다. 따라서 유리를 구성하는 원자의 진동 에너지 크기에 따라서 적외선 투과단의 위치가 결정된다.

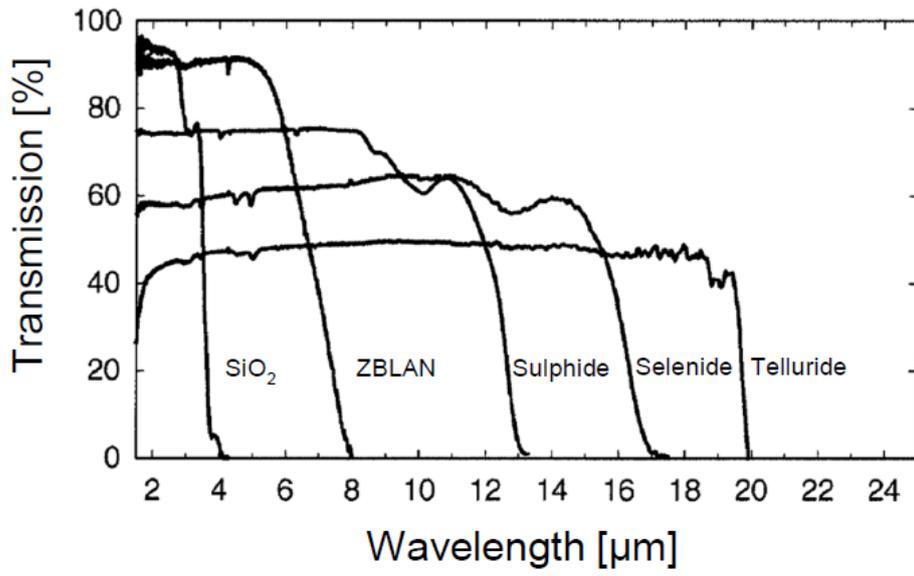


그림 2-1. 적외선용 광학유리의 광투과 스펙트럼 [4]

제 3 장 연구 동향 및 연구 내용

제 1 절 관련 연구 동향

텔루라이트 유리는 1952년 처음으로 연구가 시작되었으나, 희토류의 용해성과 1.5 μm 에서 광대역 방사가 보고되기 전까지 유리의 특성과 거동에 대한 체계적인 연구가 거의 진행되지 않았다[23,24]. 그 후, 1994년 Nd^{3+} 이 첨가된 싱글모드 텔루라이트 광섬유 레이저가 성공적으로 제작되었으며, 1997년 NTT (Nippon Telegraph and Telephone Corporation, Otemachi, Chiyoda, Tokyo, Japan) 광전지 그룹에 의해 Er^{3+} 이 첨가된 광대역 텔루라이트 광섬유 증폭기가 증명되며 현재까지 활발한 연구가 진행되어지고 있다[25,26].

텔루라이트 유리의 구조는 silicate와 phosphate 유리를 구성하는 기본 단위인 SiO_4 와 PO_4 와 같은 사면체(tetrahedra)와 달리, TeO_4 trigonal bipyramid (TBP)가 주되게 구성되어진다[27]. TBP 단위체들은 산소 원자를 공유하며 연속적인 네트워크를 형성한다. 이러한 유리 네트워크에 망목수식제(glass modifier)가 첨가되면 TeO_4 단위체는 TeO_{3+o} 단위체로 변형되며 비가교산소(non-bridging oxygen)를 생성한다[28]. 알칼리 또는 알칼리 토금속과 같은 망목수식제의 종류나 농도에 따라 TeO_{3+o} 단위체의 수와 밀도가 달라지며 따라서 유리의 특성에 변화를 준다.

순수한 TeO_2 만으로는 극한의 특별한 조건이 갖춰지지 않으면 유리 형성이 어렵다[29]. 그래서 알칼리 및 알칼리 토금속 계열의 망목수식제를 첨가한 연구가 많이 이루어져 왔다[30,31]. 그 중 ZnO 및 Na_2O 를 첨가한 삼성분계 텔루라이트 유리는 열적 안정성과 실투(devitrification)에 대한 저항성이 우수하다. 가장 많이 연구된 조성 중 $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O}$ 는 열적 안정성($T_x\text{-}T_g=105^\circ\text{C}$)과 높은 굴절률 ($n_0 \approx 2.0$)를 나타낸다고 보고되었다[5]. 또한, Na_2O 를 10 mol%로 높인 $75\text{TeO}_2\text{-}15\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$ 는 유리의 안정성 및 결정화 위험이 감소함을 나타낸다고 보고되었다[5]. 알칼리 토금속 종류의 하나인 BaO 를 첨가한 텔루라이트 유리는 유리전이온도 및 열적 안정성($T_x\text{-}T_g=136^\circ\text{C}$)이 높은 것으로 보고되었다[5].

한편, 텔루라이트 유리의 광학적 거동을 향상시키기 위하여 Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 와 같은 금속 산화물이 첨가된 유리의 연구들도 존재한다[32,33]. Tiefeng 등은 Bi_2O_3 의 증가는 광학적 비선형성을 증가시킨다고 하였다[34]. 또한, 광섬유 및 세라믹 물질 개발에서 Bi_2O_3 가 굴절률의 증가를 가져온다고 보고된 바 있다[35].

많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고 텔루라이트 유리는 수분으로 인한 광학적 손실을 가져온다[36,37]. 0-H 신축 진동으로 인한 $3.2 \mu\text{m}$, $4.4 \mu\text{m}$ 영역에서 강한 광흡수밴드를 일으키는 것으로 보고되었다[38]. 또한, 유리 안에 애는 유리의 열적, 물리적 특성에도 영향을 준다. Shelby는 silicate 유리에서 애 그룹이 유리의 점성도와 열팽창에 영향을 준다고 하며, 애 그룹의 감소는 점성도 (transformation range viscosity)와 유리전이온도 (T_g)에 두드러진 감소를 가져온다고 보고하였다[39].

애를 제거하는 방법 중 하나로 fluoride를 첨가하는 방법이 있다[40-43]. 그러나 fluoride의 첨가는 유리전이온도 및 선형, 비선형 굴절률 특성을 변화시킬 수 있어 많은 양의 fluoride 첨가는 텔루라이트 유리의 좋은 특성들을 잃게 할 수 있다[40]. 또 다른 방법으로는 건조한 가스분위기에서 용융시키거나, 버블링 (bubbling)을 통한 가스와 용융물을 반응시키는 방법이 있다. 이러한 물질의 정화 및 건조 방법을 이용하여 애 그룹의 감소를 시도한 선행 연구 사례가 보고되었다[43-49].

제 2 절 연구 내용

본 연구에서는 중적외선 응용을 위한 광학유리를 제작하고 중적외선 영역에서 좀 더 넓은 광투과밴드를 가진 광학유리를 제작하기 위하여 적외선 투과단을 장파장 쪽으로 이동시키려 노력하였다. 또한, 텔루라이트 유리에서 항상 나타나는 애 광흡수를 제거하고자 하였다.

중적외선용 광학유리 제작은 먼저 두 가지 다른 계열의 유리인 PbO 및 TeO₂계 광학유리를 제작하고 광투과 특성을 비교하였다. 그리고 TeO₂계 유리에서 BaO, Bi₂O₃, Na₂O 첨가에 따른 적외선 투과 특성을 비교하였다.

적외선 영역에서 광투과밴드 확장을 위하여 텔루라이트 유리에 중금속 산화물로 알려진 Bi₂O₃를 첨가하여 함량이 증가함에 따라 적외선 투과단의 변화를 확인하였다.

텔루라이트 유리에서 3.3 및 4.4 μm 부근에서 나타나는 애 광흡수 제거를 위하여 종류별 chloride 및 fluoride를 첨가하여 그 효과를 비교하였다. 또한, 다양한 가스 분위기 조건 하에서 용융시켜 애 광흡수 제거 효과를 확인하였다. Ar, N₂, N₂:O₂(1:1), He:O₂(1:1)와 같은 가스 종류에 따른 효과와 유량(flow rate= 0.4, 1.6L/min)에 따른 효과를 확인하였다.

제 4 장 중적외선 광학유리 제조 및 특성 측정

제 1 절 광학유리 및 시편 제조 과정

일반적인 유리용융법을 이용하여 광학유리를 제작하였다. 사용된 원료물질은 순도 99% 이상의 분말형태의 시약으로 총중량 30 g으로 측량하여 에탈올 및 zirconia ball과 함께 병에 담아 200 RPM으로 15시간 동안 분쇄(ball mill)과정을 거쳤다. 분쇄 과정이 끝난 분말은 drying oven을 이용하여 120 °C에서 12시간동안 건조하였다. 건조된 파우더를 알루미나 도가니에 담아 전기로를 이용하여 승온 속도 10 °C/min로 하여 최고 온도 900 °C에서 1시간 동안 용융(melting) 과정을 거친 후 설정온도 400 °C로 예열된 황동몰드에 부어 2시간 동안 유지한 후 상온까지 서냉(annealing)하였다. 만들어진 유리 내부에 남아있는 잔류 응력을 해소하기 위하여 추가로 전기로를 사용하여 335 °C에서 2시간 동안 서냉하였다. 전체 유리 제조 과정을 그림 3-1에 나타내었다.

제작된 유리는 광특성을 측정하기 위하여 두께가 약 2.0 mm가 되도록 절단, 연마하였다. 서냉 직후와 절단 및 연마 된 유리 사진을 그림 3-1, 3-2에 나타내었다.

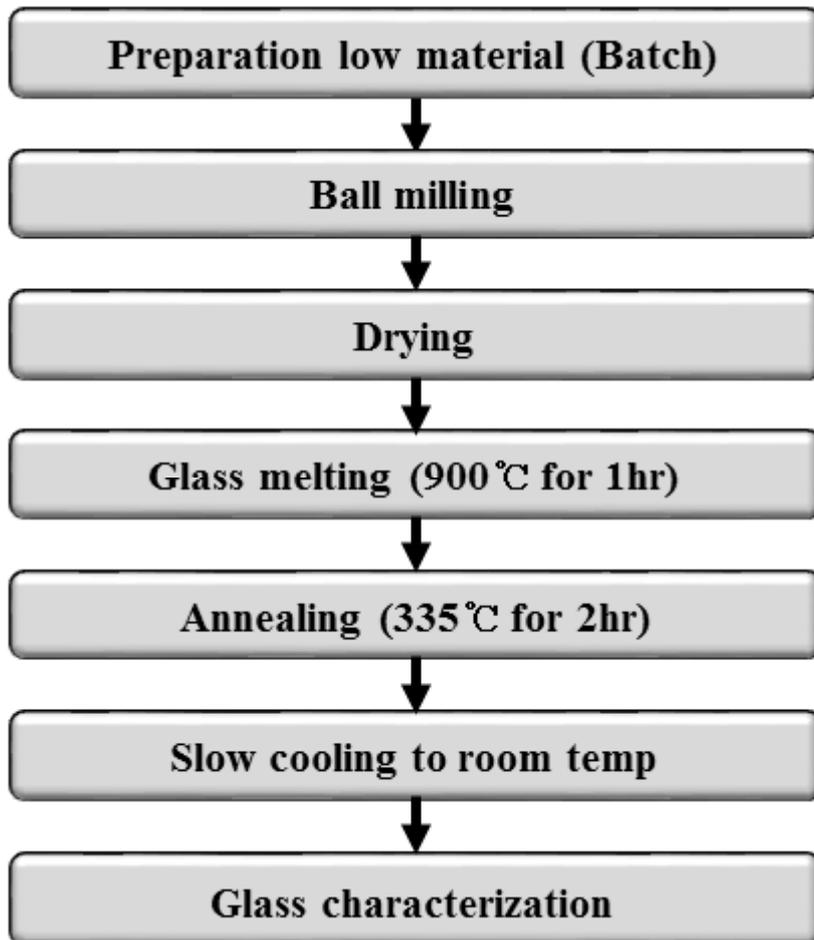


그림 3-1. 유리용융법을 이용한 광학유리 제조 과정



그림 3-2. 유리 용융법으로 제작된 TZBa-20 유리의 사진

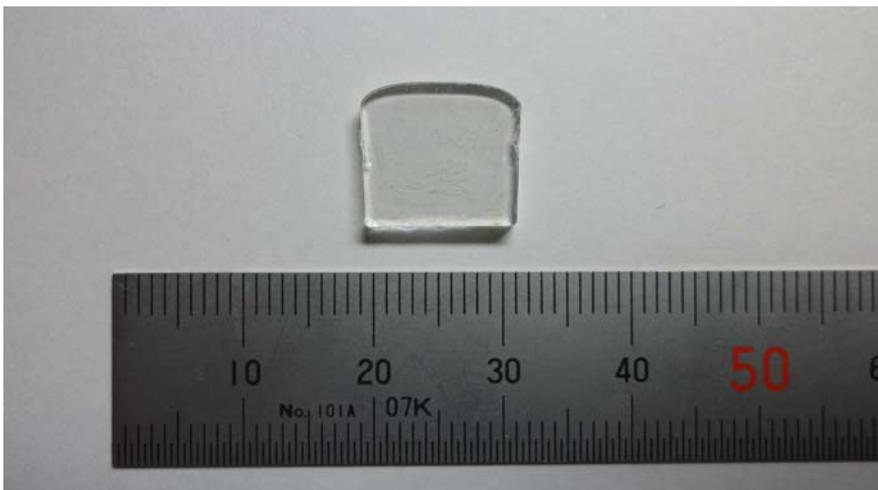


그림 3-3. 두께 약 2.0 mm로 절단 및 연마된 TZBa-20 유리의 사진

제 2 절 중적외선 광학유리 조성 설계 및 제조

1. TeO₂ 및 PbO계 중적외선 투과 광학유리 제조

산화물계 유리는 상대적으로 열적, 기계적, 화학적 안정성이 우수하다고 알려져 있다. 적외선 투과가 우수한 산화물계 유리 중 대표적으로 PbO 및 TeO₂계 유리가 있다. PbO계 유리 및 TeO₂계 유리는 6 μm 정도의 광투과 밴드를 나타내고 유리 형성 범위가 넓어 다양한 중적외선 분야에 응용될 수 있는 장점이 있다. 따라서 중적외선 응용을 위한 산화물계 유리 소재에 적합한 물질을 선정하기 위하여 PbO 및 TeO₂계 유리를 제작하고 광특성을 비교 분석하였다. 또한, TeO₂계 유리에서 BaO의 비율이 15 mol% 에서 20 mol%로 증가하는 경우와 Ba, Bi, Na 산화물이 각각 15 mol%의 비율을 가질 때 나타나는 적외선 광특성을 비교하였다. 제작한 중적외선용 유리 조성들을 표 3-1에 나타내었다.

표 4-1. TeO₂ 및 PbO계 중적외선 광학유리 조성표

| Sample | Glass composition [mol%] | | | | | | | Melting Temp. [°C] |
|---------|--------------------------|--------------------------------|------------------|-----|-----|--------------------------------|-------------------|--------------------|
| | PbO | Ga ₂ O ₃ | TeO ₂ | ZnO | BaO | Bi ₂ O ₃ | Na ₂ O | |
| PBG | 50 | 25 | - | - | - | 25 | - | 900 |
| TZBa-20 | - | - | 60 | 20 | 20 | - | - | " |
| TZBa-15 | - | - | 70 | 15 | 15 | - | - | " |
| TZBi | - | - | 70 | 15 | - | 15 | - | " |
| TZNa | - | - | 70 | 15 | - | - | 15 | " |

2. Bi_2O_3 가 함유된 TeO_2 - ZnO - BaO 계 광학유리 제조

적외선 영역에서의 광흡수는 분자의 진동에 의한 영향이 크다. 그 중 적외선 투과 한계는 다중 포논 흡수(multiphonon absorption)에 의해 결정 된다. 따라서 적외선 투과 밴드를 확장하기 위하여 IR edge를 장파장 쪽으로 이동시키려면 다중 포논 흡수를 일으키는 분자의 기본 진동 주파수(fundamental vibration frequency)를 낮추어야 한다. 기본 진동 주파수는 분자의 결합력과 질량에 관계한다. 따라서 적외선 투과 밴드 확장을 위해서는 결합력이 약하고 질량이 큰 물질을 첨가해 볼 수 있다. 본 연구에서는 TeO_2 계 유리에 Bi_2O_3 의 비율을 증가시켜 IR edge의 변화를 확인하였다. 시행한 유리 조성을 표 3-2에 나타내었다.

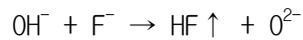
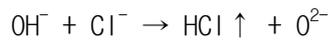
표 4-2. Bi₂O₃를 첨가한 TeO₂-ZnO-BaO계 광학유리 조성표

| Sample | Glass composition [mol%] | | | | Melting Temp. [°C] |
|---------|--------------------------|-----|-----|--------------------------------|--------------------|
| | TeO ₂ | ZnO | BaO | Bi ₂ O ₃ | |
| TZBa-20 | 60 | 20 | 20 | 0 | 900 |
| TZBBi-1 | 60 | 18 | 18 | 4 | " |
| TZBBi-2 | 60 | 17 | 17 | 6 | " |
| TZBBi-3 | 60 | 16 | 16 | 8 | " |
| TZBBi-4 | 60 | 15 | 15 | 10 | " |
| TZBBi-5 | 60 | 14 | 14 | 12 | " |

3. Chloride 및 fluoride가 함유된 TeO₂계 광학유리 제조

중적외선 영역에서 3.3 및 4.4 μm 부근에 애에 의한 강한 광흡수가 일어난다. 이것은 중적외선 영역에서 큰 투과 손실뿐만 아니라 유리의 물성에도 영향을 준다. 따라서 유리 내부에 애 함량을 낮추는 것은 매우 중요하다.

애를 제거하는 방법으로 chloride 및 fluoride와 같은 물질을 첨가하여 다음과 같은 반응을 통해 탈수(dehydration)효과를 유도하는 것이 알려져 있다.



본 연구에서는 TeO₂-ZnO-BaO계 유리에 Ba, Ca, Mg, Zn chloride 및 fluoride를 5 mol% 씩 첨가하여 적외선 투과 특성 및 애 흡수 변화를 관찰하였다. 시행한 유리 조성을 표 3-3 및 3-4에 나타내었다.

표 4-3. Ba, Ca, Mg, Zn chloride를 첨가한 TeO₂-ZnO-BaO계 광학유리 조성표

| Sample | Glass composition [mol%] | | | | | | | Melting Temp. [°C] |
|---------|--------------------------|-----|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| | TeO ₂ | ZnO | BaO | BaCl ₂ | CaCl ₂ | MgCl ₂ | ZnCl ₂ | |
| TZBa-20 | 60 | 20 | 20 | - | - | - | - | 900 |
| CB5 | 57 | 19 | 19 | 5 | - | - | - | " |
| CC5 | 57 | 19 | 19 | - | 5 | - | - | " |
| CM5 | 57 | 19 | 19 | - | - | 5 | - | " |
| CZ5 | 57 | 19 | 19 | - | - | - | 5 | " |

표 4-4. Ba, Ca, Mg, Zn fluoride를 첨가한 TeO₂-ZnO-BaO계 광학유리 조성표

| Sample | Glass composition [mol%] | | | | | | | Melting Temp. [°C] |
|---------|--------------------------|-----|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| | TeO ₂ | ZnO | BaO | BaF ₂ | CaF ₂ | MgF ₂ | ZnF ₂ | |
| TZBa-20 | 60 | 20 | 20 | - | - | - | - | 900 |
| FB5 | 57 | 19 | 19 | 5 | - | - | - | " |
| FC5 | 57 | 19 | 19 | - | 5 | - | - | " |
| FM5 | 57 | 19 | 19 | - | - | 5 | - | " |
| FZ5 | 57 | 19 | 19 | - | - | - | 5 | " |

4. OH 광흡수 제거를 위한 가스 분위기 제어

60TeO₂-20ZnO-20BaO계 유리의 가스 분위기에 따른 OH 흡수밴드 제거효과를 확인하기 위하여 순도 99.999%의 건조한 Ar, N₂, O₂:He, O₂:N₂ 가스를 각각 사용하여 유리 용융시 일정한 유량(Flow rate)으로 용융 분위기를 만들어 광학 유리를 제작하였다. 용융 중 용융물과의 반응성을 고려하여 비활성 기체인 Ar, N₂, He 가스를 선정하였으며 용융물에서 탈수효과를 위하여 N₂과 He 가스에 O₂를 1:1로 혼합한 가스를 사용하였다. 또한 유량에 따른 OH 차단 효과를 확인하기 위하여 N₂ 가스 분위기에서 유량 0.4 및 1.6 L/min 조건 하에 실험을 진행하였다. 표 3-5에 시행한 가스분위기 조건을 정리한 것을 나타내었다.

표 4-5. 0A 흡수 제거를 위한 가스 분위기 제어 조건

| Sample | Gas type | Gas Purity [%] | Gas Flow Rate [L/min] | Melting Temp. [°C] | Melting Time [h] |
|---------------|--------------------------------------|----------------|-----------------------|--------------------|------------------|
| TZBa-20-N2-04 | N ₂ | 99.999 | 0.4 | 900 | 1 |
| TZBa-20-Ar | Ar | 99.999 | 1.6 | 900 | 1 |
| TZBa-20-N2-16 | N ₂ | 99.999 | 1.6 | 900 | 1 |
| TZBa-20-02He | O ₂ :He (1:1) | 99.999 | 1.6 | 900 | 1 |
| TZBa-20-02N2 | O ₂ :N ₂ (1:1) | 99.999 | 1.6 | 900 | 1 |

제 3 절 광학유리의 광투과 특성 측정

1. 적외선 분광법 (Infrared spectroscopy)

적외선 분광 분석법은 화학분자의 작용기에 대한 정보를 스펙트럼을 이용하여 비교적 쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 광학이성질체를 제외한 모든 물질의 스펙트럼이 달라 분자의 구조를 확인하는 데 결정적인 많은 정보를 제공해준다. 따라서 적외선 분광 분석법은 무기 및 유기화학은 물론 다양한 분야에서 현재 널리 사용되고 있다.

적외선 파장은 약 0.75 ~ 1000 μm 에 해당하는 파장 범위를 말한다. 대부분의 사람이 느낄 수 있는 가시광선은 0.45 μm (보라색)에서 0.75 μm (빨간색)의 파장 영역을 가지고 있다. 따라서 적외선은 가시광선보다 작은 에너지를 가지고 있고 라디오파보다는 큰 에너지를 가지고 있다. 적외선 분석에 주로 사용되는 영역은 2.5 ~ 50 μm 파장 영역에 해당되고 광학 소재 응용에는 대기 투과도가 우수한 3 ~ 14 μm 에 해당하는 파장 영역이 주로 사용된다.

X-선이나 자외선-가시광선보다 에너지가 낮기 때문에 어떤 분자에 적외선을 주사하면 원자 내 전자의 전이 현상을 일으키지는 못하고 분자의 진동(vibration), 회전(rotation), 및 병진(translation)등과 같은 여러 가지 분자 운동을 일으키게 된다. 주로 분자의 진동에 의한 특수한 흡수 스펙트럼이 나타나며 이것을 분자 진동 스펙트럼 또는 적외선 스펙트럼이라 한다.

어떤 분자가 적외선을 흡수하기 위해서는 전기 쌍극자 상태가 되어야 한다. 전기 쌍극자는 분자 내에 존재하는 전자구름이 한쪽에 더 많이 위치하게 되어 양의 전하를 띠는 부분과 음의 전하를 띠는 부분이 서로 반대되는 위치에 존재하게 됨으로써 형성된다. 이렇게 양의 전하와 음의 전하를 띠는 분자는 적외선을 흡수 할 수 있게 되며, 적외선을 흡수한 분자는 분자를 구성하고 있는 원자들 사이에 거리가 변하는 신축진동과 원자들 사이의 결합각이 변하는 굽힘 진동을 한다. 이러한 진동운동은 분자결합의 종류, 세기, 원자의 종류에 따라 고유한 주파수의 에너지만을 흡수한다. 그러므로 어떤 분자에 적외선을 주사하면 그

분자가 진동하는 데 필요한 복사선만을 흡수하여 고유한 적외선 스펙트럼을 나타내게 된다. 따라서 이 적외선 스펙트럼을 분석하면 미지 물질의 분자구조 정보를 얻을 수 있게 된다.

2. FTIR(Fourier Transform Infrared) 광투과 스펙트럼 측정

제조된 유리 시편의 IR 영역에서 Transmission, OH absorption, IR edge를 비교 분석하기 위하여 Fourier Transform Infrared Spectrometer(Jasco FTIR-4200)를 이용하여 약 2.0mm로 연마된 유리의 광투과 스펙트럼을 측정하였다. 측정 조건으로 $7000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 범위에서 4.0cm^{-1} 의 resolution으로 20회 스캔하여 측정값을 사용하였다.



그림 3-4. Fourier Transform Infrared Spectrometer (Jasco FTIR-4200)

3. 자외선/적외선/근적외선 분광법 (UV/VIS/NIR spectroscopy)

자외선 분광기는 자외선을 사용하며, 이 영역의 빛을 사용하면 분자의 결합 전자가 들뜨게 되면서 빛의 흡수가 일어나고 이것을 측정한다. 분자의 구조를 밝히는데에는 결정적이지 못하며, 주로 파이전자계를 확인하는데 사용된다. 단일 결합의 경우 결합전자가 들뜨는데 필요한 에너지가 UV 영역보다 더 짧은 파장의 영역을 필요로 할 정도로 매우 크므로 이 영역에서는 사용할 수 없다. 또한 자외선은 가시광선영역과 같이 분석물의 농도측정에도 유용하게 쓰인다. Beer의 법칙에 따라 흡광도(빛의 흡수되는 정도)는 물질의 농도에 비례하므로 빛을 얼마나 흡수했느냐에 따라 그 물질의 농도를 계산할 수 있게 된다. 자외선/가시광선 분광광도계는 많은 유기/무기 화합물의 정량, 임상 실험 등에 널리 쓰이는 분석기기이며, 화합물의 구조를 밝히는데도 어느 정도의 정보(정성적 정보)를 제공하지만, 구조의 파악보다는 정량분석에 더 중점을 두어 사용되고 있다. 자외선/가시광선은 원자흡수분광기(AAS; Atomic Absorption Spectrometer) 같은 기기와는 달리 원자에 대한 측정이 아닌 "분자"에 대한 측정이 가능하다. 분자내의 파이결합이나 n 전자가 있는 경우 자외선/가시광선 영역의 빛을 흡수하여 최외각 전자의 들뜸 현상이 일어나기 때문이다.

들뜬 상태의 수명은 대단히 짧으므로 곧 몇 단계의 이완과정을 거쳐 에너지를 잃어버리는데 가장 일반적인 이완과정은 다음과 같이 들뜬 에너지가 열로 변화되는 경우이다. 분자가 빛에너지를 흡수하면 결합전자가 들뜨게 되는데 이는 결합 형태와 깊은 관계가 있으므로 분자 내의 작용기 확인에 유용하다. 단일 결합을 이루는 전자(Sigma 결합전자)를 들뜨게 하기 위해서는 대단히 높은 에너지가 필요하며 흡수파장은 185 nm 이하이다. 그리고 UV 및 Visible Spectrum은 IR 이나 Raman Spectrum에 비해 넓은데 그 이유는 전자 전이에 진동전이가 중첩되어 서로 합해진 Spectrum 선이 나오기 때문이다.

흡수 파장은 치환기의 종류, 사용된 용매에 따라 변화 되므로 주로 Reference 물질과 비교함으로써 성분을 확인할 수 있다. 그리고 사용된 용매는 측정 파장에서 빛의 흡수가 일어나지 않아야 한다.

두께가 b 인 용기에 농도인 용액을 채운 후 빛 P_0 를 투과시키면 빛은 용액에 흡수되므로 P 만큼만이 통과 되어 나오게 된다. 따라서 빛의 투광도 (Transmittance), $T = P/P_0$ 로 나타낸다. 그러나 농도 분석에는 투광도 대신 흡광도(Absorbance) A 를 이용하는데, $A = -\log_{10} T = \log(P/P_0)$ 로 표시된다. 흡광도는 빛이 용액을 통과하는 두께와 흡광 화학종의 농도에 정비례한다.

$$A = abc \text{ (Beer 법칙)}$$

여기서, a 는 흡광계수(Absorptivity) b 는 용기의 두께(cm), c 는 용액의 농도(mole/L)이다.

보통 용기의 크기는 고정되어 있으므로 표준용액의 농도를 다양하게 변화시켜 흡광도를 측정한 후 농도와 흡광도와의 관계그래프를 작성하여 미지시료에 대한 농도를 구한다.

4. 자외선/가시광선 광투과 스펙트럼 측정

제조된 유리 시편의 UV/VIS 영역에서 Transmission, UV edge를 비교 분석하기 위하여 UV/VIS Spectrometer (Jasco V-570)를 이용하여 약 2.0 mm로 연마된 유리의 광투과 스펙트럼을 측정하였다. 측정 조건으로 2500 ~ 190 nm 범위에서 scanning speed 400 nm/min 으로 측정한 값을 사용하였다.



그림 3-5. UV/VIS/NIR Spectrometer (Jasco V-570)

제 5 장 실험 결과 및 분석

제 1 절 TeO₂ 및 PbO계 중적외선 투과 광학유리의 광특성 특성

1. PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 및 TeO₂-ZnO-BaO계 유리의 광투과 특성 비교

유리용융법으로 제작된 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 및 TeO₂-ZnO-BaO계 유리의 FTIR 스펙트럼을 그림 4-1에 나타내었다. 2.5 μm 까지 영역에서는 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 및 TeO₂-ZnO-BaO계 유리 모두 약 80 %의 광투과도를 보였으며, 3 ~ 7 μm 영역에서는 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리가 최대 70% 정도의 광투과도를 보였고, TeO₂-ZnO-BaO계 유리는 최대 광투과도가 75% 정도를 나타내었다. IR edge는 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리가 7.5 μm 정도에 위치하였고, TeO₂-ZnO-BaO계 유리는 6.5 μm 정도에 위치해 있음을 나타내었다. PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 및 TeO₂-ZnO-BaO계 유리 모두 3.3, 4.4 μm 부근에서 강한 광흡수밴드를 관찰 할 수 있는데, 이것은 제조과정에서 유입된 수분에 의한 OH 분자의 신축 진동(stretching vibration mode)에 의한 것으로 판단된다. PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리에서 OH 분자에 의한 광흡수 밴드가 TeO₂-ZnO-BaO계 유리에서 보다 더 강한 흡수를 나타낸 것은 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리가 수분에 대한 더 높은 민감성을 가지는 것으로 볼 수 있다. PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 유리가 7.5 μm 에서 IR edge를 보이며 TeO₂-ZnO-BaO계 유리보다 더 넓은 광투과 밴드를 가졌으나 수분에 대한 광흡수가 크고 RoHS 6대 제한물질 기준 목록 [표 4-1]에 Pb가 포함된다. 따라서 TeO₂계 유리가 가지는 광투과 밴드를 좀 더 넓힐 수 있다면 중적외선 응용을 위한 광학 소재 개발에 TeO₂계 유리가 더 적절할 것으로 보여 진다.

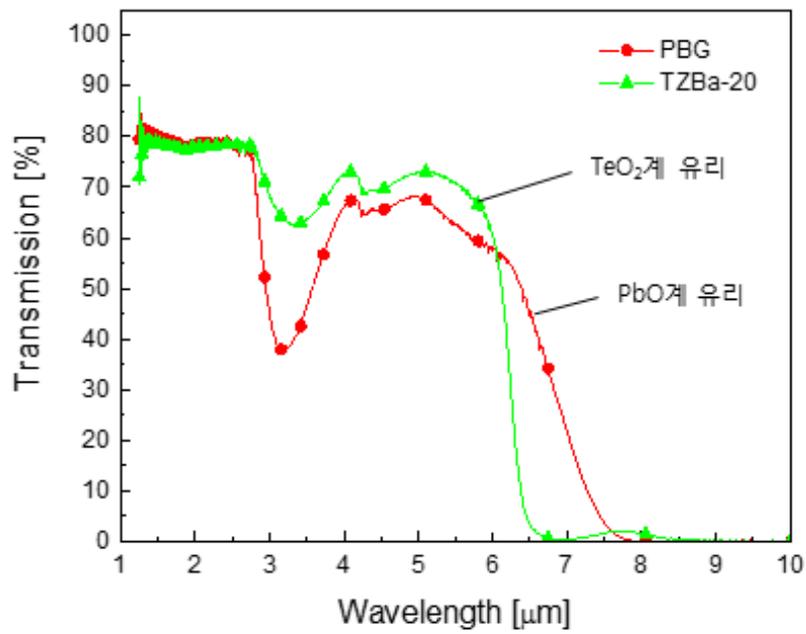


그림 4-1. PbO 및 TeO₂계 유리의 FTIR 스펙트럼

표 5-1. RoHS 6대 규제물질 용도 및 유해성[50]

| 구분 | 규제 (ppm) | 사용 목적 | 인체 유해성 |
|---------------------------|----------|--|--|
| 카드뮴 (Cd) | 100 | 플라스틱 및 고무안정제 금속표면 보호 및 광택 도금시 내식성 증가 안료 | 위경련, 신장 손상 고혈압, 혈중 철분 감소, 중추신경 및 뇌손상 아타이이타이 병 |
| 납 (Pb) | 1000 | 연납땜성 우수 주물 가공용이 사출물 내식성 증가 안료 | 중추신경손상, 관절약화, 고혈압, 불임 및 유산 지능지수, 주의력 저하 |
| 수은 (Hg) | | 발광효율 우수 전력효율 우수 의약품, 소독, 살균 | 구토, 피부발진, 눈경련 신장 및 뇌 손상 시력장애/실명 |
| 6가 크롬 (Cr ⁺⁶) | | 내식성 및 내열성 증가 전기저항 이용한 전열기 도색 및 안료의 부식방지 | 코 흘림, 재채기, 코피 경련, 천식, 폐암 신장 및 간 손상, 급사 |
| PBBs PBDEs | | 브롬계 난연재 | 피부이상, 탈모, 체중감소 중추신경, 간, 신장, 갑상선 면역계 손상 |

2. BaO, Bi₂O₃, Na₂O가 첨가된 TeO₂-ZnO계 유리의 광투과 특성 비교

60TeO₂-20ZnO-20BaO인 TZBa-20 유리를 기준으로 BaO, Bi₂O₃, Na₂O를 첨가하여 적외선 특성을 확인하였다. BaO의 비율이 15 mol%인 TZBa-15의 경우 BaO 20%인 TZBa-20과 비교하여 ~ 2.7 μm 영역에서 81 ~ 84 %의 투과도로 TZBa-20의 79% 정도 보다 높게 나타났다. 3 ~ 6 μm 영역에서는 41 ~ 60 %의 투과도로 TZBa-20의 62 ~ 72% 보다 낮게 나타났다. IR edge는 TZBa-15의 경우 6.3 μm 정도로 TZBa-20의 6.5 μm 정도 보다 작은 값을 나타냈다.

Bi₂O₃의 비율이 15 mol%인 TZBi의 경우 ~ 2.7 μm 영역에서 48 ~ 55% 정도의 투과도로 가장 낮은 투과도를 나타냈고 3 ~ 6 μm 영역에서는 41 ~ 55% 정도의 투과도를 나타냈다. IR edge는 6.5 μm 정도에 위치하여 TZBa-20과 비슷하고 TZBa-15와 TZNa보다 큰 값을 나타냈다. Na₂O의 비율이 15 mol%인 TZNa의 경우 ~ 2.7 μm 영역에서 74 ~ 75% 정도의 투과도를 나타냈고 3 ~ 6 μm 영역에서는 36 ~ 54% 정도의 투과도로 가장 낮은 범위의 투과도를 나타내었다. IR edge는 6.3 μm 정도로 TZBa-15와 비슷하게 위치하였다.

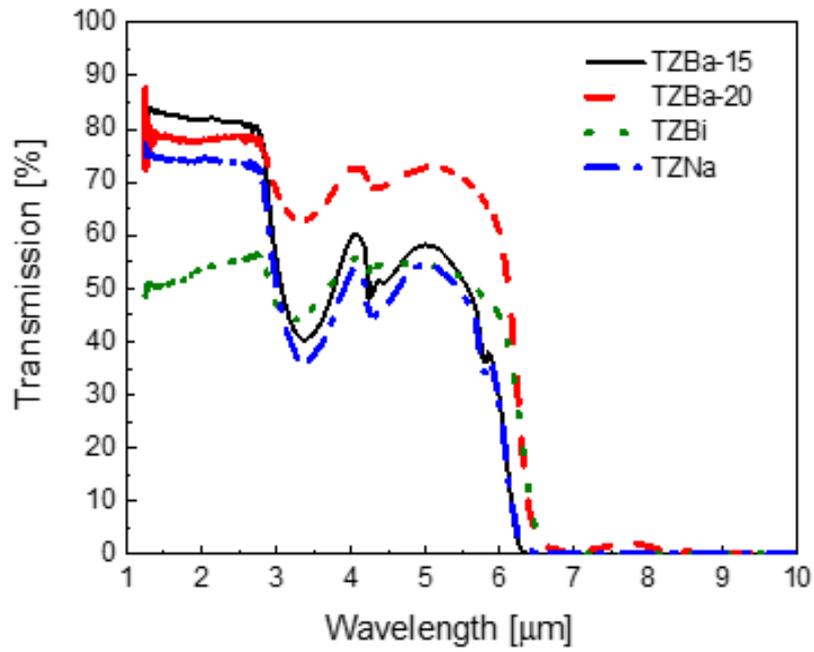


그림 4-2. BaO, Bi₂O₃, Na₂O가 첨가된 TeO₂계 유리의 FTIR 스펙트럼

제 2 절 Bi₂O₃가 첨가에 따른 TeO₂-ZnO-BaO계 광학유리의 광 특성 변화

1. Bi₂O₃ 첨가에 따른 FTIR 광투과 특성 변화 분석

Bi₂O₃가 첨가된 TeO₂-ZnO-BaO계 유리의 FTIR 스펙트럼을 그림 4-3에 나타내었다. Bi₂O₃가 증가할수록 광투과도는 TZBa-20을 기준으로 약 4~7% 낮아짐을 보였다. 3.2, 4.4 μm 부근에서 나타나는 광흡수 밴드는 OH 진동에 의한 흡수이다. 3.3 μm 에서 TZBa-20과 비교하여 OH 흡수가 매우 커진 것을 볼 수 있는데 이것은 TeO₂-ZnO-BaO계 유리에 Bi₂O₃가 첨가되면서 더 많은 OH 결합을 가능하게 하여 유리 내부에 OH 함량이 증가함에 따라 나타난 것으로 판단된다. Bi₂O₃의 첨가는 망목형성제(glass network former)인 TeO₂의 양을 유지하면서 망목수식제(network modifier)와 중간제(intermediate)에 해당하는 ZnO, BaO를 Bi₂O₃로 대체 증가시켰다. Bi₂O₃가 ZnO, BaO 보다 더 수분에 민감한 것으로 볼 수 있다.

그림 4-4에서 보이듯이, IR edge는 Bi₂O₃의 함량이 증가함에 따라 6.4 μm 에서 6.6 μm 로 약 0.2 μm 정도 장파장 쪽으로 이동하였다. 이것은 IR 영역에서 일어나는 다중 포논 흡수에 의한 것으로 상대적으로 무거운 분자에 해당하는 Bi₂O₃의 함량이 증가함에 따라 공명주파수가 낮아져 IR edge를 장파장 쪽으로 이동시킨 것으로 볼 수 있다. 따라서 더욱 넓은 광투과 밴드를 가진 적외선 소재를 개발하기 위해서는 분자의 결합력이 약하고 질량이 큰 물질을 이용하는 것이 효과적이라고 할 수 있다.

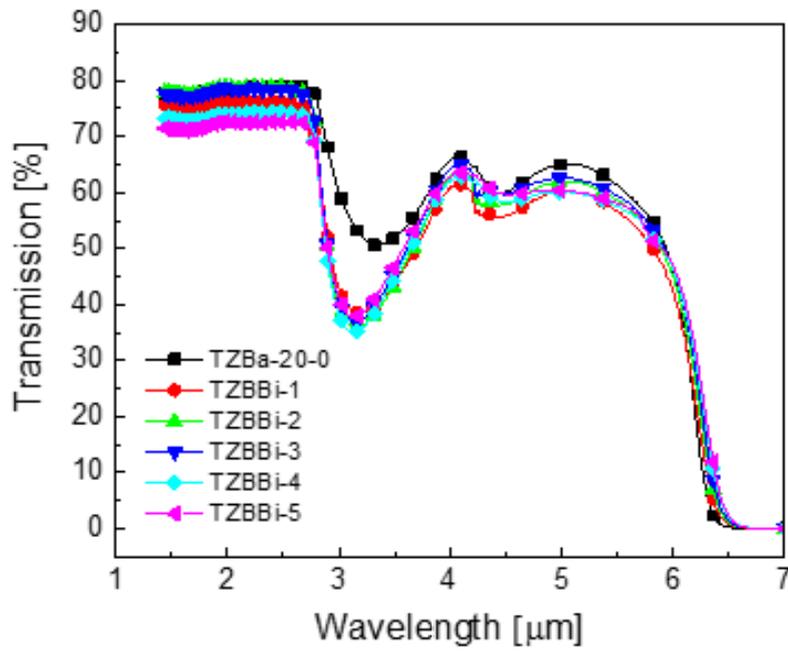


그림 4-3. Bi_2O_3 가 첨가된 TeO_2 - ZnO - BaO 계 유리의 FTIR 스펙트럼

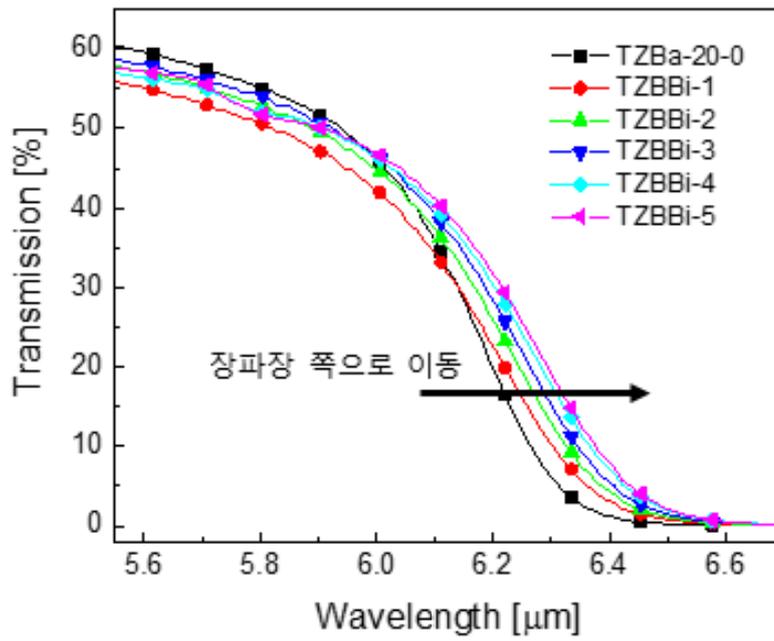


그림 4-4. 5.6 ~ 6.6 μm 범위에서 TZBBi 유리의 FTIR 스펙트럼

Bi_2O_3 의 비율이 0 ~ 12 mol%로 증가함에 따라 IR cut-off 파장의 변화를 그림 4-5에 나타내었다. IR cut-off 파장은 적외선 영역에서 최대 투과도의 40% 정도를 나타내는 파장으로 정의하였다. Bi_2O_3 의 비율이 0 mol% ~ 4 mol%로 증가할 때 IR cut-off 파장이 6.108 μm 에서 6.093 μm 로 단파장 쪽으로 이동함을 볼 수 있는데, 이것은 A_g 와의 결합을 유도하는 Bi_2O_3 성분이 4 mol% 첨가됨에 따라 3.2 및 4.4 μm 부근에서 나타나는 강한 A_g 흡수 밴드가 발생하여 IR cut-off 파장에 해당하는 위치에서 투과도를 감소시키는 영향을 주어 나타난 것이라 볼 수 있다. Bi_2O_3 의 비율이 4 mol%에서 12 mol%까지 증가함에 따라 IR cut-off 파장은 6.108 μm 에서 6.17 μm 까지 장파장 쪽으로 이동하였다. 이것은 상대적으로 질량이 큰 Bi_2O_3 의 비율이 점차 증가함에 따라 포논 진동 주파수(phonon vibration frequency)를 감소시켜 다중 포논 흡수가 장파장 쪽으로 이동하는 경향성을 잘 보여주고 있다.

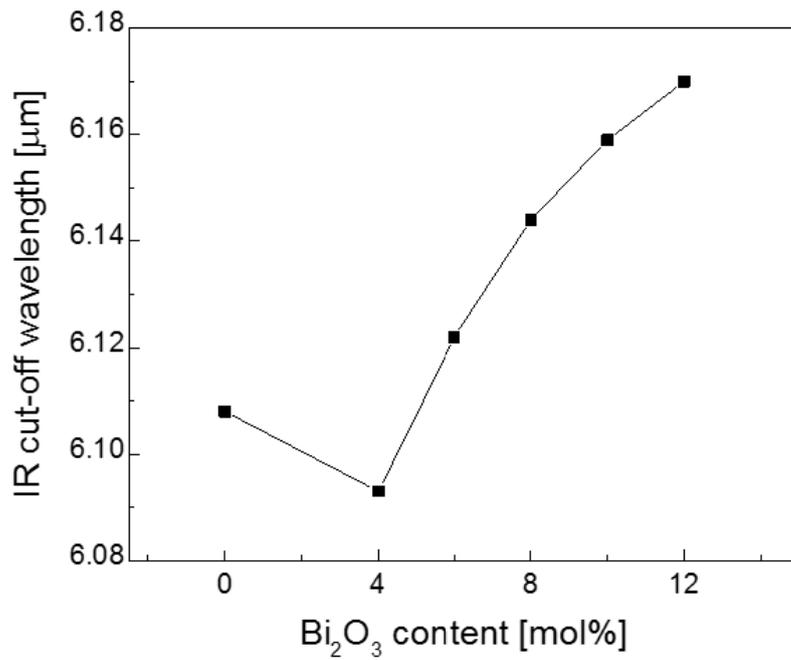


그림 4-5. Bi₂O₃ 함량이 증가함에 따라 나타나는 IR cut-off 변화

Bi_2O_3 의 비율이 0~12mol%로 증가함에 따라 6.3 μm 에서 나타나는 투과도 변화를 그림 4-6에 나타내었다. Bi_2O_3 의 함량이 0 mol%인 TZBa-20 유리의 경우 약 6.099%의 투과도로 가장 낮은 투과도를 보였다. Bi_2O_3 의 함량이 4 mol%인 TZBBI-1 유리의 경우 10.23%의 투과도를 보였으며, 6 mol%를 함유한 TZBBI-2의 경우 12.93%, 8 mol%를 함유한 TZBBI-3의 경우 12.93%, 10 mol%를 함유한 TZBBI-3의 경우 15.22%, 12 mol%를 함유한 TZBBI-4의 경우 17.70%로 점차 투과도가 증가하였다. Bi_2O_3 의 함량이 12 mol%로 증가한 경우 19.14%의 투과도로 가장 높게 나타냈다. 이것은 Bi_2O_3 성분이 장파장 영역에서 투과도를 상승시키는데 효과가 있음을 잘 보여 준다. 따라서 좀 더 넓은 적외선 투과 밴드를 가진 광학 소재 개발을 위하여 유리 형성 범위 내에서 Bi_2O_3 의 비율을 점차 높게 한다면 넓은 광투과 밴드를 가진 광학 소재를 만들어 낼 수 있을 것으로 보여 진다.

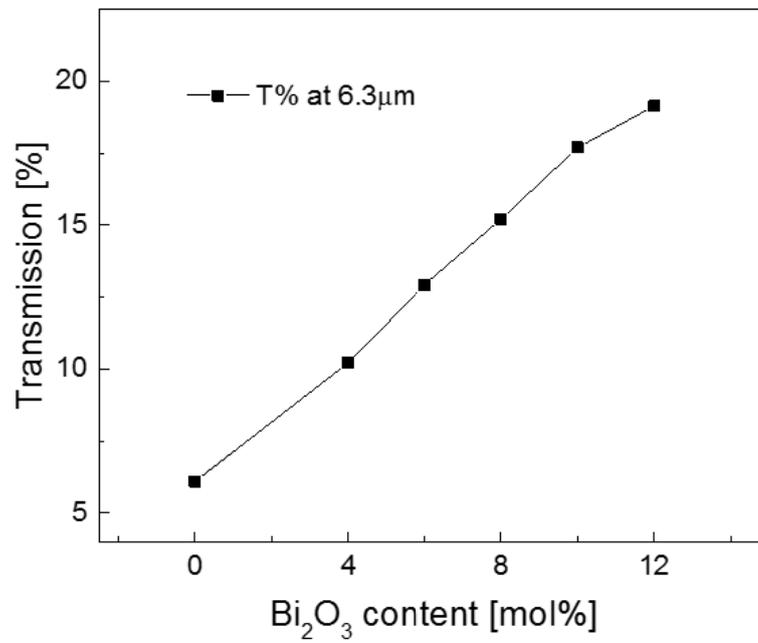


그림 4-6. 6.3 μm에서 Bi₂O₃ 함량 증가에 따른 투과도 변화

2. Bi₂O₃ 첨가에 따른 UV/VIS/NIR 광투과 특성 변화 분석

Bi₂O₃가 첨가된 TeO₂-ZnO-BaO계 유리의 UV/VIS 스펙트럼 측정 결과를 그림 4-7에 나타내었다. 가시광선 영역에서 Bi₂O₃가 첨가된 유리는 기준 샘플 TZBa-200이 나타내는 약 75% 정도의 투과도와 비교하여 전반적으로 조금 낮은 투과도를 보였다. UV edge는 TZBa-20의 경우 350 nm 정도에 위치하였고, Bi₂O₃가 증가할수록 장파장 쪽으로 이동하여 약 400 nm 정도 까지 이동 하였다.

UV edge의 장파장 쪽으로의 이동은 Bi₂O₃의 함량이 증가함에 따라 변하는 유리 구조로 설명할 수 있다. 선행연구 결과에 따르면 TeO₂계 유리에서 Bi₂O₃가 증가하게 되면 유리망(glass network)을 형성하는 가교 산소(bridging oxygen)가 Bi³⁺ 이온에 의해 비가교 산소(non-bridging oxygen) 되어 유리 내부에 있는 산소의 평균적인 결합력을 낮추게 된다. 이것은 좀 더 낮은 에너지로 전자의 여기를 가능하게 하여 광학적 밴드갭 에너지(optical band gap energy)를 감소하게 한다. 따라서 Bi₂O₃의 함량이 증가할수록 더 낮은 에너지를 가진 장파장의 흡수가 일어나 UV edge가 장파장 쪽으로 이동하게 된다(그림 4-8).

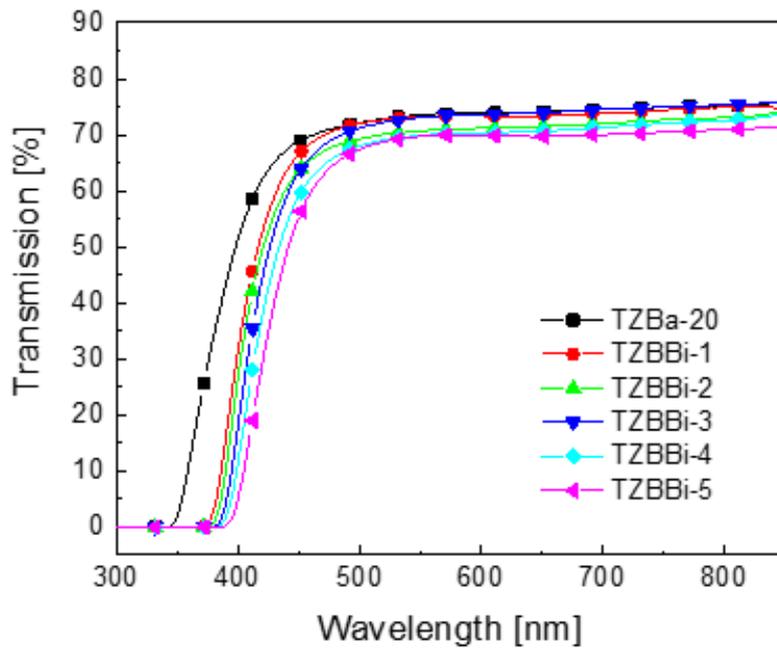


그림 4-7. Bi_2O_3 가 첨가된 TeO_2 - ZnO - BaO 계 유리의 UV/VIS/NIR 스펙트럼

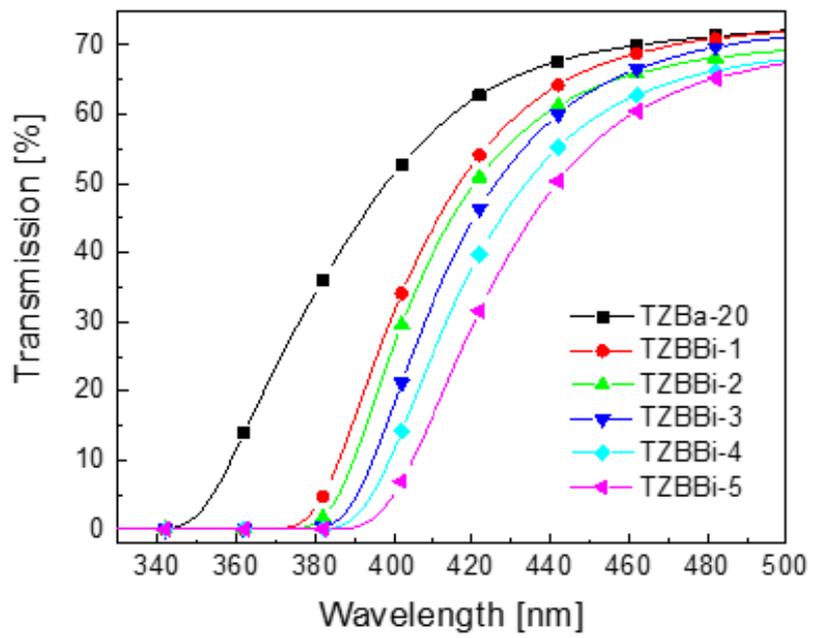


그림 4-8. 340 ~ 500 nm 범위에서 TZBBi 유리의 UV/VIS/NIR 스펙트럼

Bi_2O_3 의 비율이 0~12 mol% 증가함에 따라 나타나는 UV cut-off 파장의 변화를 그림 4-9에 나타내었다. UV cut-off 파장은 UV/VIS 영역에서 나타나는 최대 투과도의 50% 정도에 해당하는 파장을 사용하였다. Bi_2O_3 의 비율이 0 mol%인 샘플 TZBa-20의 경우 UV cut-off 파장이 382 nm로 나타났으며, Bi_2O_3 의 비율이 12 mol%인 경우 UV cut-off 파장이 426 nm로 Bi_2O_3 의 비율이 0 mol%에서 12 mol%로 증가함에 따라 UV cut-off 파장이 장파장 쪽으로 44 nm 이동하였다. 이것은 TeO_2 계 유리에 Bi_2O_3 가 첨가됨으로써 높은 극성(polarity)을 가진 Bi^{+3} 이온이 비가교 산소의 비율을 증가시켜, 결국 광학적 밴드갭 에너지가 감소함에 따라 낮은 에너지에서도 쉽게 전자가 여기 되어 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

Bi_2O_3 의 비율이 0 mol%에서 12 mol%로 증가함에 따라 400 nm에서 나타나는 투과도 변화를 그림 4-10에 나타내었다. Bi_2O_3 함량이 0 mol%에 해당하는 TZBa-20 유리의 경우 400 nm에서 투과도가 51.34% 정도로 가장 높게 나타났다. Bi_2O_3 함량이 4 mol%에 해당하는 TZBBi-1 유리의 경우는 31.43%, 6 mol%를 함유한 TZBBi-2의 경우 26.59%, 8 mol%를 함유한 TZBBi-3 유리의 경우 18.03%, 10 mol%를 함유한 TZBBi-4 유리의 경우 11.48%의 투과도를 나타내며 투과도가 점차 감소하였다. 그리고 Bi_2O_3 의 비율이 12 mol%인 TZBBi-5 유리의 경우 400 nm에서 투과도가 5.038% 정도로 가장 낮은 투과도를 보였으며, TZBa-20과 비교하여 46.30% 정도 투과도가 감소하였다.

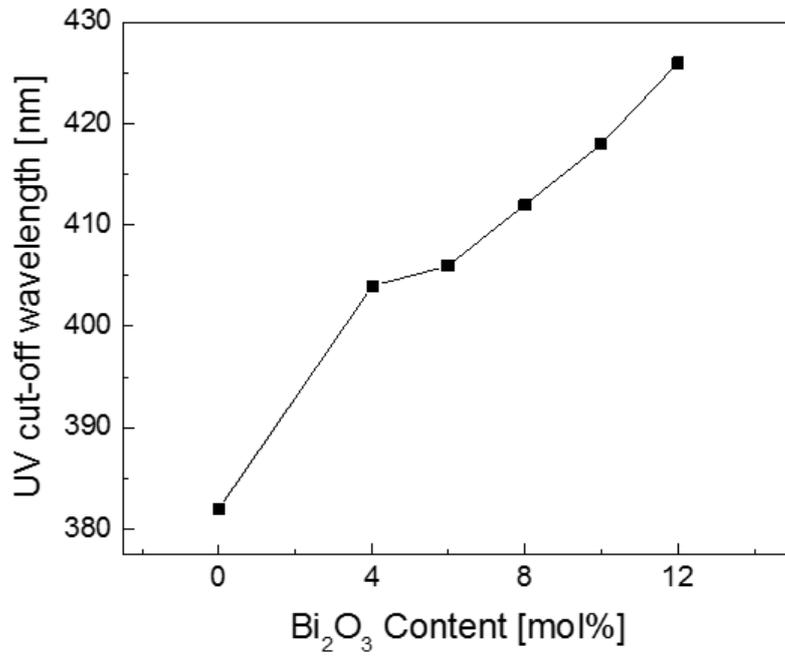


그림 4-9. Bi₂O₃ 함량이 증가함에 따라 나타나는 UV cut-off 변화

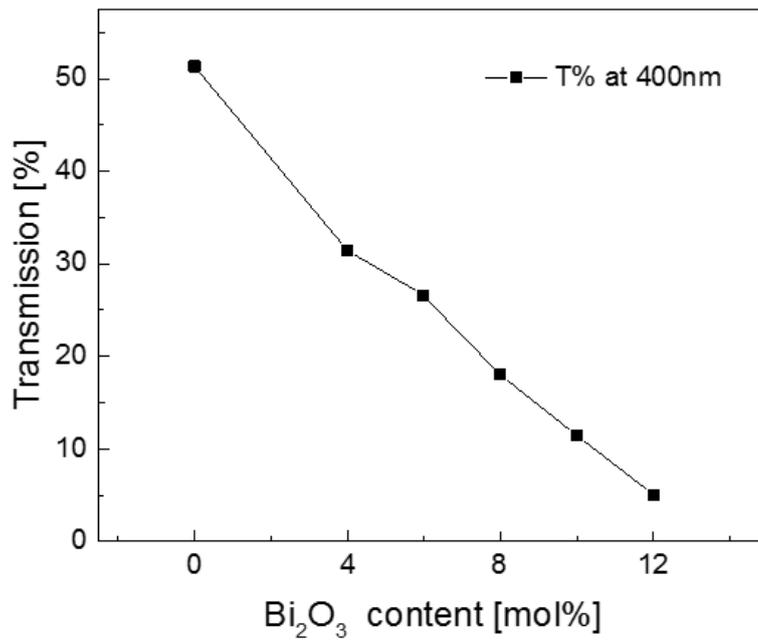


그림 4-10. 400 nm에서 Bi₂O₃ 함량 증가에 따른 투과도 변화

제 3 절 중적외선용 TeO₂-ZnO-BaO계 광학유리의 OH 광흡수밴드 제거

1. Ba, Ca, Mg, Zn chloride를 첨가에 따른 OH 광흡수 특성 분석

Ba, Ca, Mg, Zn chloride 첨가에 따른 OH 흡수 제거 효과를 확인하기 위하여 TeO₂-ZnO-BaO 삼성분계에 Ba, Ca, Mg, Zn chloride를 5 mol% 씩 첨가하여 FTIR 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 그림 4-11에 나타내었다. ~ 2.6 μm 영역에서 79 ~ 82% 정도의 투과도를 나타내었고 3 ~ 6 μm 영역에서 48 ~ 75% 정도의 투과도를 나타내었다. 전체적으로 BaCl₂를 첨가한 CB5 유리가 가장 높은 투과도를 보였다. IR edge는 약 6.4 μm 정도로 큰 차이를 보이지 않았다.

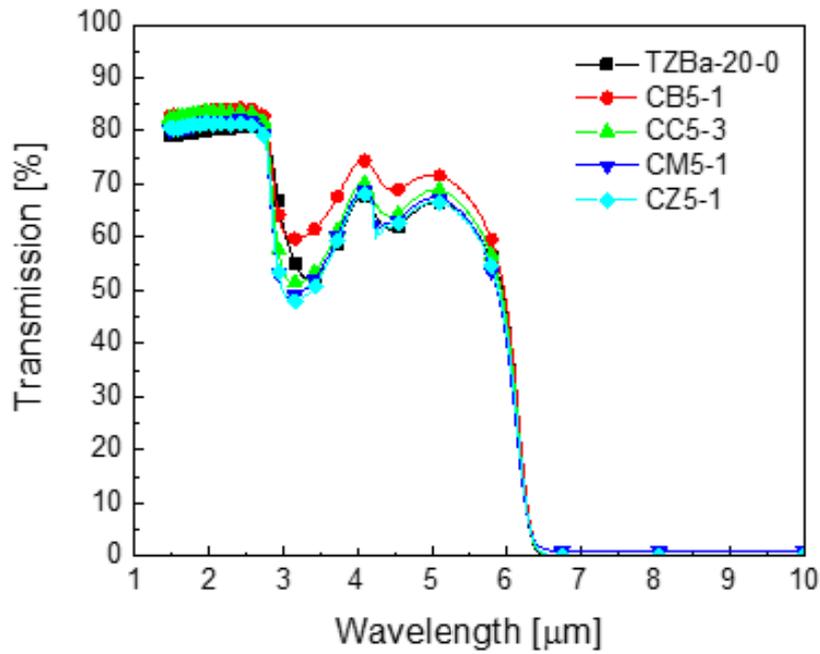


그림 4-11. Ba, Ca, Mg, Zn chloride가 첨가된 TeO₂계 유리의 FTIR 스펙트럼

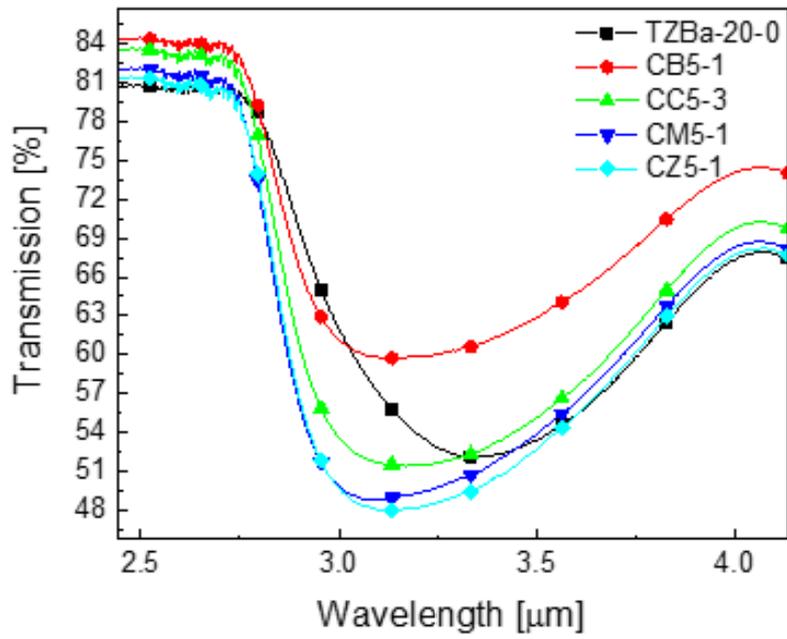


그림 4-12. 2.5 ~ 4.0 μm 범위에서 Ba, Ca, Mg, Zn chloride가 첨가된 TeO_2 계 유리의 FTIR 스펙트럼

3.2 및 4.4 μm 에서 투과도 변화를 그림 4-13에 나타내었다. BaCl_2 를 첨가한 CB5 유리가 두 영역에서 가장 높은 투과도를 나타냈다. 3.2 μm 에서의 투과도는 CZ5, CM5, CC5, TZBa-20, CB5 순으로 투과도가 높아졌다. 4.4 μm 에서는 TZBa-20, CM5, CZ5, CC5, CB5 유리의 순으로 투과도가 높아졌다.

Two point baseline method를 이용한 애 흡수 변화를 그림 4-14, 15에 나타내었다. 3.3 μm 부근에 존재하는 애 흡수는 CB5 유리가 가장 낮게 나타났고, CM5 유리가 가장 높게 나타났다. 4.4 μm 부근에 존재하는 애 흡수는 CB5 유리에서 가장 낮게 나타났고, CC5 유리에서 가장 높게 나타났다.

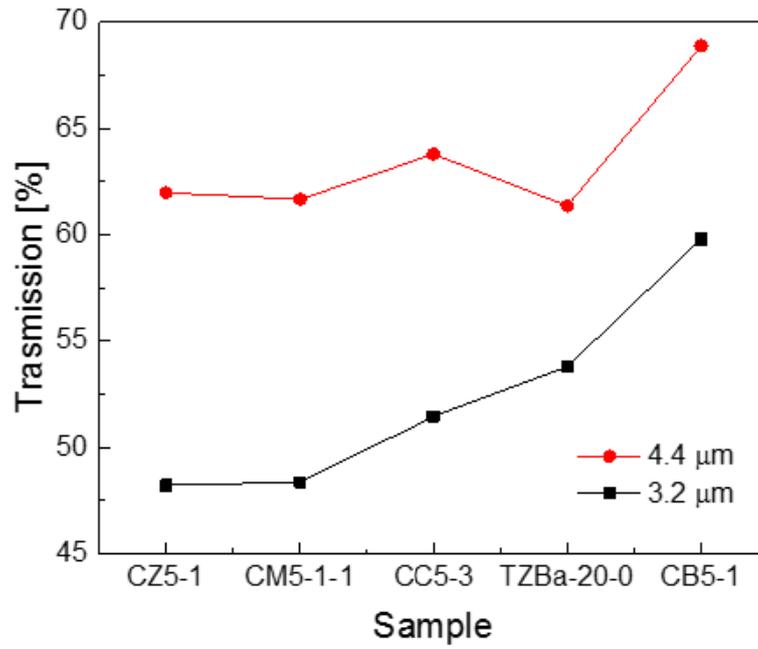


그림 4-13. 3.2 및 4.4 μm 에서 종류별 chloride가 첨가된 유리의 투과도 변화

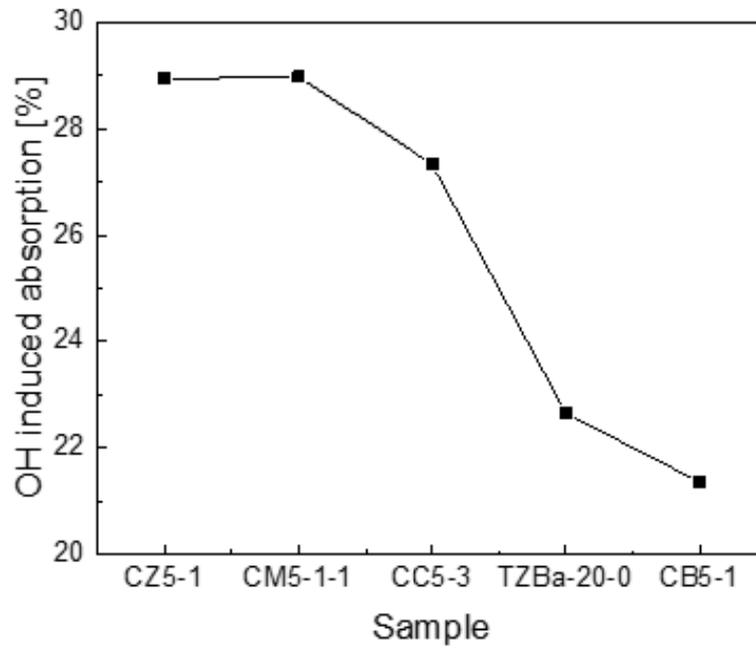


그림 4-14. 3.2 μm 부근에서 종류별 chloride가 첨가된 유리의 흡수 변화

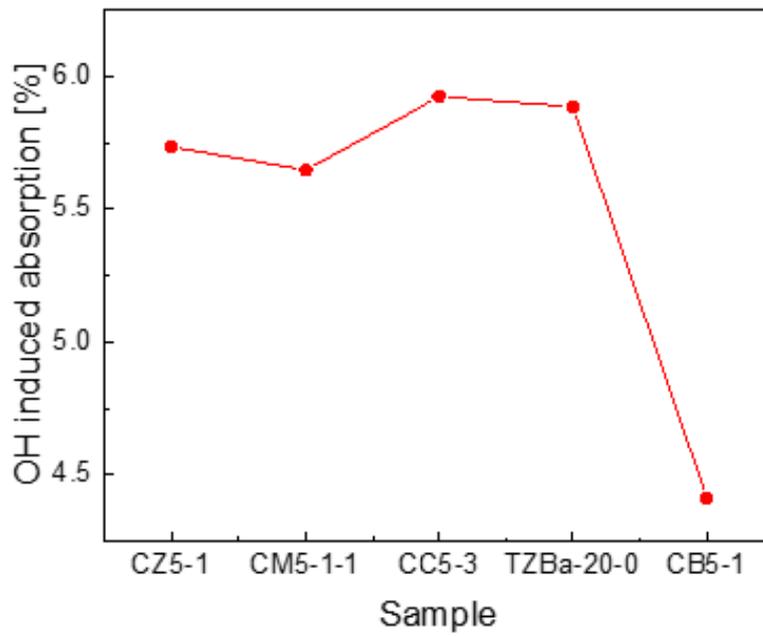


그림 4-15. 4.4 μm 부근에서 종류별 chloride가 첨가된 유리의 흡수 변화

2. Ba, Ca, Mg, Zn fluoride 첨가에 따른 애 광흡수 특성 분석

Ba, Ca, Mg, Zn fluoride 첨가에 따른 애 흡수 제거 효과를 확인하기 위하여 TeO_2 -ZnO-BaO 삼성분계에 Ba, Ca, Mg, Zn fluoride를 5 mol% 씩 첨가하여 FTIR 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 그림 4-16에 나타내었다. BaF_2 를 첨가한 경우를 제외하고, $\sim 2.7 \mu\text{m}$ 영역에서 투과도는 약 80% 정도를 나타내었고, 3 ~ 6 μm 영역에서 52 ~ 72% 정도의 투과도를 나타내며 기준 샘플 TZBa-20의 투과도와 비교하여 큰 차이를 보이지 않았다. BaF_2 의 경우 $\sim 2.7 \mu\text{m}$ 영역에서 투과도 64 ~ 64% 정도를 나타내었고, 3 ~ 6 μm 영역에서 41 ~ 55% 정도의 투과도를 나타내었다.

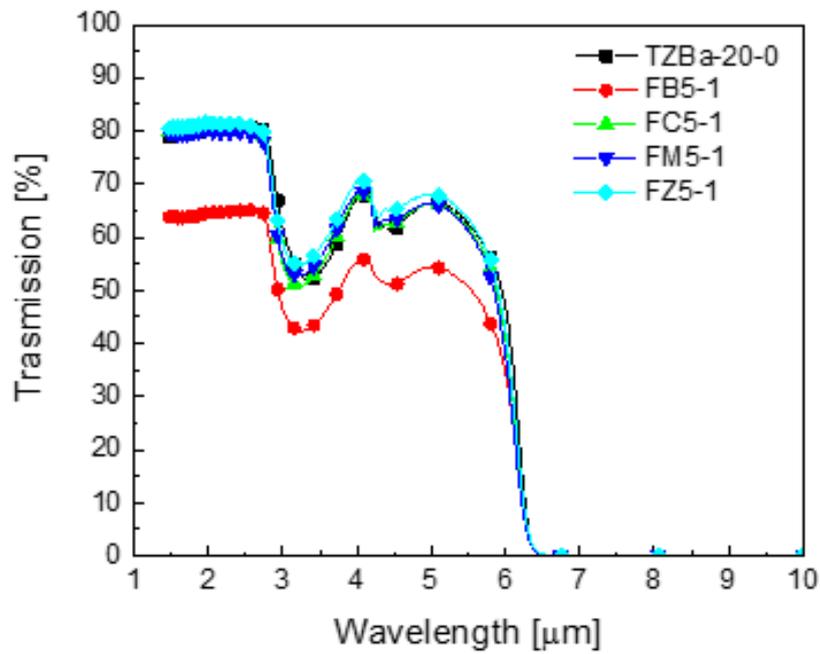


그림 4-16. Ba, Ca, Mg, Zn fluoride가 첨가된 TeO₂계 유리의 FTIR 스펙트럼

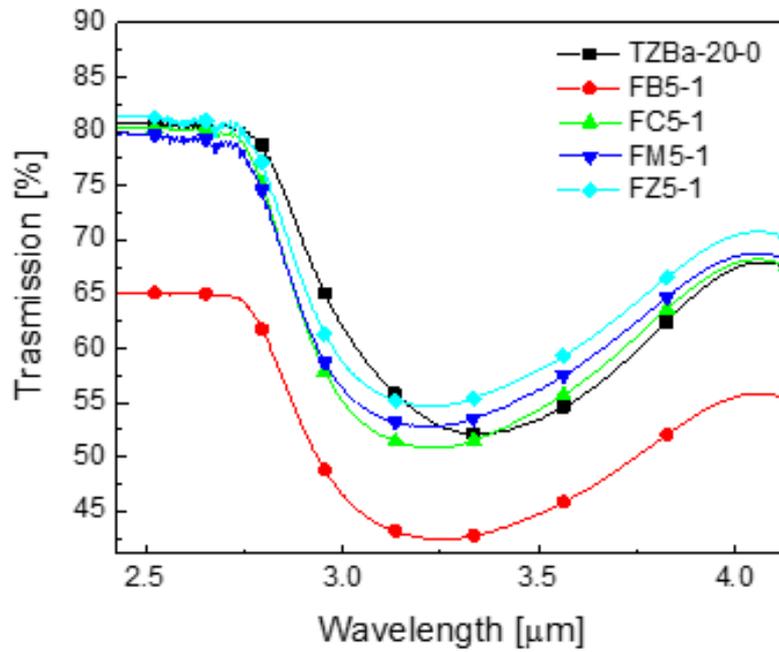


그림 4-17. 2.5 ~ 4.0 μm 범위에서 Ba, Ca, Mg, Zn fluoride가 첨가된 TeO_2 계 유리의 FTIR 스펙트럼

3.5 및 4.5 μm 에서의 투과도 변화를 그림 4-18에 나타내었다. ZnF_2 를 첨가한 FZ5 유리의 경우 3.5 및 4.5 μm 에서 가장 큰 투과도를 보였고, BaF_2 를 첨가한 FB5 유리의 경우 3.5 및 4.5 μm 에서 가장 낮은 투과도를 보였다. 3.5 및 4.5 μm 에서 투과도는 FB5, TZBa-20, FC5, FM5, FZ5 유리의 순으로 증가함을 나타내었다.

Two point baseline method를 이용한 OH 흡수 변화를 그림 4-19, 20에 나타내었다. 3.3 μm 부근에 존재하는 OH 흡수는 FB5 유리가 가장 낮게 나타났고, FC5 유리가 가장 높게 나타났다. 4.4 μm 부근에 존재하는 OH 흡수는 비교 샘플 TZBa-20을 제외하고 FB5 유리에서 가장 낮게 나타났고, FC5 유리에서 가장 높게 나타났다.

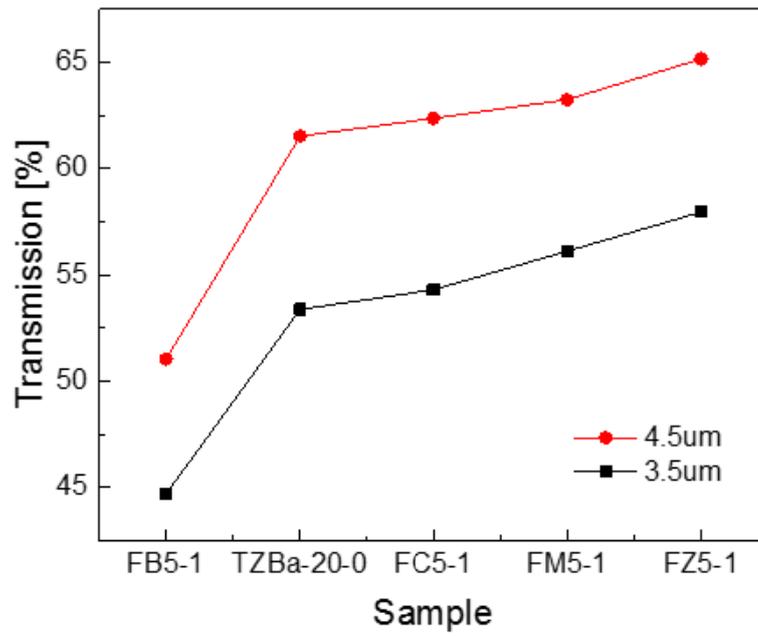


그림 4-18. 3.2 및 4.4 μm 에서 종류별 fluoride가 첨가된 유리의 투과도 변화

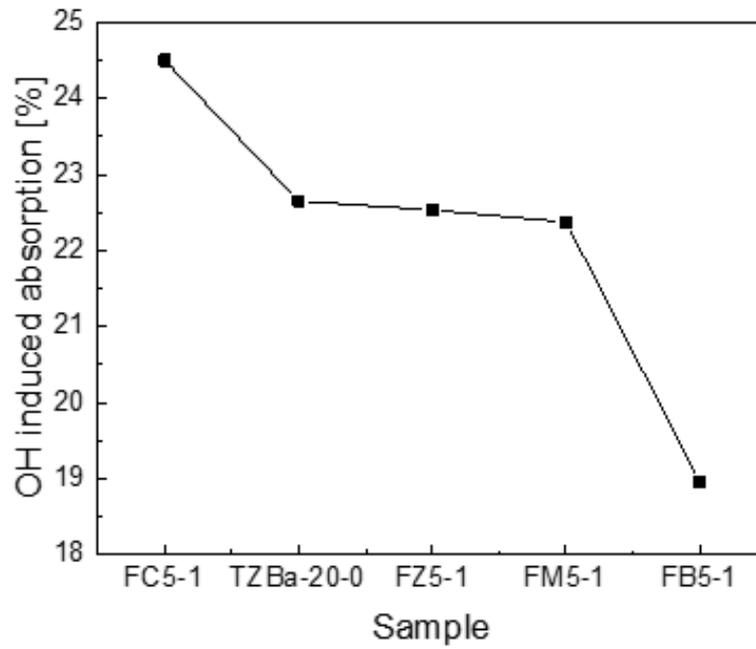


그림 4-19. 3.5 μm 부근에서 종류별 fluoride가 첨가된 유리의 흡수 변화

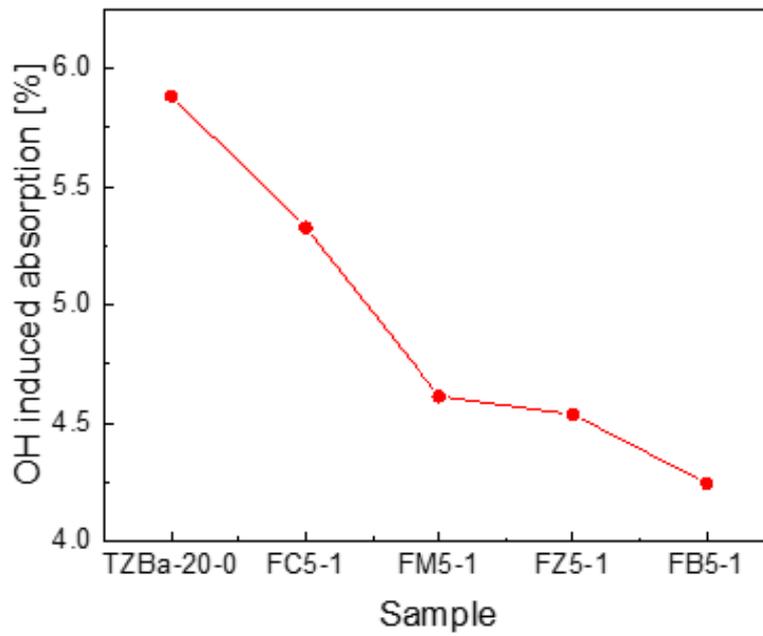


그림 4-20. 4.5 μm 부근에서 종류별 fluoride가 첨가된 유리의 흡수 변화

Ba, Ca, Mg, Zn Chloride 및 Fluoride 첨가에 따른 IR 특성 및 OH 흡수 변화를 비교 분석하였다. Two point baseline method 분석법을 이용하여 OH 흡수 변화를 비교한 결과, Chloride 물질 중에는 $BaCl_2$ 의 함량이 5 mol%인 CB5 유리에서 가장 낮은 흡수가 나타나는 것 확인하였고, Fluoride 물질 중에서 BaF_2 의 함량이 5 mol%인 FB5 유리에서 가장 낮은 흡수가 나타나는 것을 확인하였다. 그러나 Ba, Ca, Mg, Zn Chloride 및 Fluoride 물질이 첨가되지 않은 TZBa-20 샘플의 OH 흡수 정도와 비교하여 그 차이가 효과가 있다고 할 수 있는 정도로 크게 차이를 보이지 않아 chloride 및 fluoride에 의한 탈수효과가 명확히 나타났다고 보기 어렵다. 따라서 본 연구에서 시행한 화학적 반응을 통한 OH 흡수 감소는 용융 시 주변 온도, 습도 또는 가스 분위기와 같은 유리 내에 OH 형성에 영향을 줄 수 있는 요인을 통제하여 chloride 및 fluoride의 효과를 다시 확인해 볼 필요가 있다.

3. 유리 용융시 가스 분위기에 따른 애 광흡수 밴드에 미치는 효과

가. 가스 종류에 따른 애 광흡수밴드 제거 효과 분석

가스 종류에 따라 나타나는 애 제거 효과를 확인하기 위하여 Ar, N₂, O₂:He(1:1), O₂:N₂(1:1)와 같은 가스를 사용하여 유량 1.6 L/min 분위기에서 60TeO₂-20ZnO-20BaO 유리를 제작하였다. 제작된 샘플들은 애 흡수 밴드 변화를 확인하기 위하여 FTIR 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 그림 4-21에 나타내었다. 정확한 비교 분석을 위하여 같은 조성의 파우더를 공기 분위기에서 용융한 2개의 비교 샘플을 제작하였다. 가스 종류에 따른 애 흡수 밴드에 큰 차이는 나타나지 않았다.

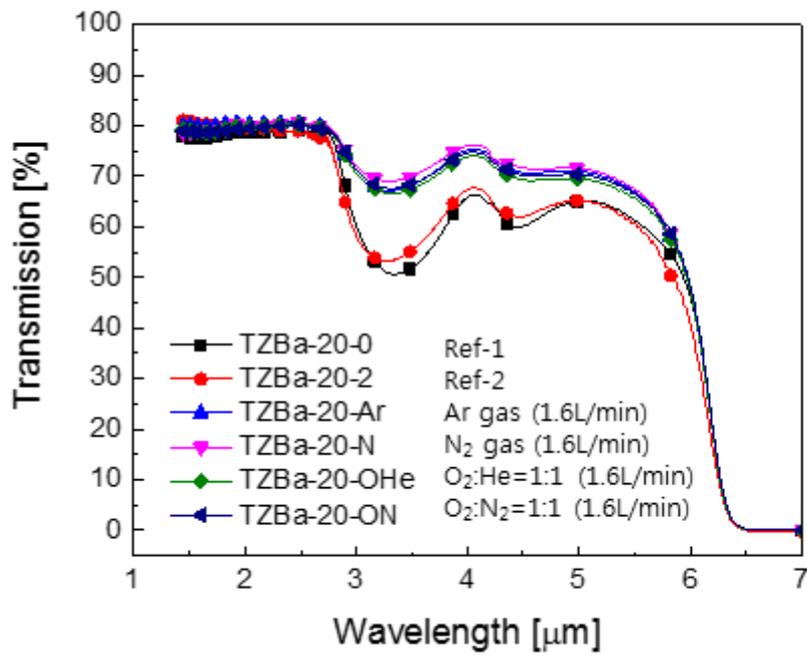


그림 4-21. 종류별 가스 분위기에 따른 TZBa-20 유리의 FTIR 스펙트럼

나. 가스 유량에 따른 애 광흡수밴드 제거 효과 분석

N_2 가스 이용하여 유량에 따른 용융시 애 차단 효과를 확인하기 위하여 0.4 및 1.6 L/min 조건에서 TeO_2 - ZnO - BaO 계 유리를 제작하였다. 제작된 샘플들은 애 흡수 밴드를 확인하기 위하여 FTIR 스펙트럼 측정하고 그 결과를 그림 4-22에 나타내었다. 정확한 비교 분석을 위하여 같은 조성의 분말을 공기 분위기에서 용융한 2개의 비교 샘플을 제작하였다. 공기 중에서 용융한 TZBa-20-0 과 TZBa-20-2의 FTIR 스펙트럼에서 3.3 및 4.4 μm 에서 나타는 애 흡수가 약간 달라짐을 볼 수 있는데 이것은 실험 과정에서 바뀌는 온도 및 습도와 같이 통제하기 어려운 변수에 의해 나타난 것으로 판단된다. 0.4 L/min 조건 하에서 제작된 TZBa-20-N-04의 경우, 비교 샘플과 비교하여 3.3 μm 부근에서 투과도가 3 ~ 5% 정도 높아진 것을 보였다. 이것은 공기 분위기에서 용융된 2개의 비교 샘플과 비교하여 애 차단에 의한 유리 내부의 애 함량이 감소한 것이라 판단된다. 1.6 L/min 조건으로 제작된 TZBa-20-N2-16의 경우, 3.3 μm 에서 약 68% 정도의 투과도를 보였다. 비교 샘플과 비교하여 15 ~ 17% 정도 투과도가 높게 나타났다. 이것은 좀 더 높은 수치의 유량 분위기가 용융시 챔버 내부에 애 양을 더 효과적으로 차단시켜 만들어진 유리 내부에 애 함량이 더 효과적으로 감소된 것이라고 보여 진다.

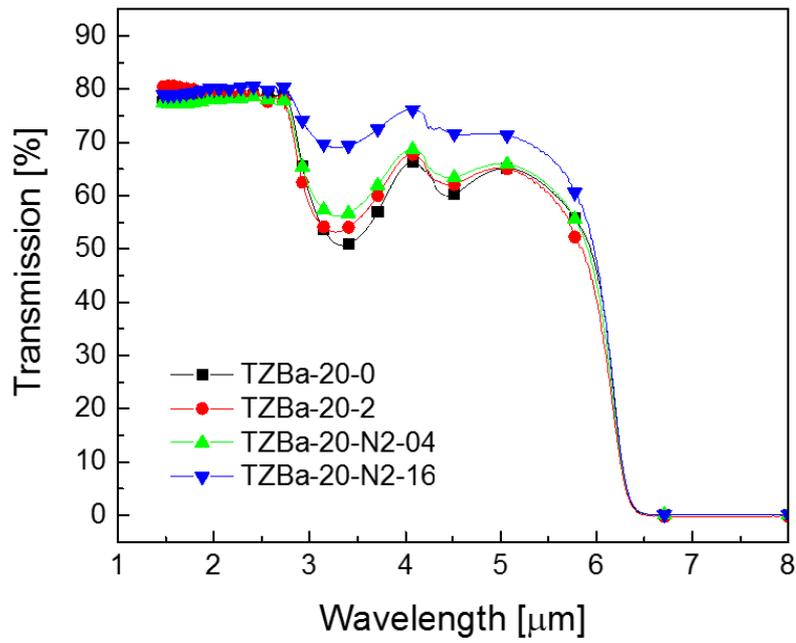


그림 4-22. N₂ 가스 분위기에서 유량에 따른 TZBa-20 유리의 FTIR 스펙트럼

제 6 장 결 론

일반적인 유리 용융법을 이용하여 TeO_2 및 PbO 계 중적외선 광학유리를 제작하고 광특성을 비교 분석하였다. 중적외선 영역($3 \sim 6 \mu\text{m}$)에서 TeO_2 - ZnO - BaO 계 유리의 투과도는 62 ~ 73% 정도의 투과도를 나타내었고, PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3 계 유리는 37 ~ 67% 정도의 투과도를 나타내었다. IR 투과단은 TeO_2 - ZnO - BaO 계 및 PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3 계 유리 각각 $6.5 \mu\text{m}$ 및 $7.5 \mu\text{m}$ 에 위치한 것을 확인하였다. PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3 계 유리가 TeO_2 - ZnO - BaO 계 유리보다 $3.2 \mu\text{m}$ 부근에서 OH 불순물에 의한 더 큰 광흡수밴드가 나타났으며 중적외선 영역에서 대체적으로 더 낮은 투과도를 보였다.

BaO 의 비율이 변화할 때 나타나는 광투과 특성 변화를 알아보기 위하여 TeO_2 - ZnO - BaO 유리에 BaO 의 비율이 15, 20 mol%인 TZBa-15, TZBa-20을 각각 제작하고 특성을 비교 하였다. BaO 의 비율이 15 mol%인 TZBa-15의 경우 BaO 20%인 TZBa-20과 비교하여 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 영역에서는 41 ~ 60%의 투과도로 TZBa-20의 62 ~ 72% 보다 낮게 나타났다. IR edge는 TZBa-15의 경우 $6.3 \mu\text{m}$ 정도로 TZBa-20의 $6.5 \mu\text{m}$ 정도 보다 작은 값을 나타내었다.

TeO_2 계 유리에서 BaO 와 같이 Bi_2O_3 및 Na_2O 가 첨가됨에 따라 나타나는 광투과 특성을 비교하기 위하여 Bi_2O_3 및 Na_2O 의 비율이 15mol%인 유리를 제작하고 적외선 투과도를 측정하였다. $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 에서 Bi_2O_3 의 비율이 15mol%인 경우, 41 ~ 55%의 투과도를 나타내었고, Na_2O 의 경우 36 ~ 54% 정도의 투과도를 나타내었다. IR edge는 Bi_2O_3 의 경우 $6.5 \mu\text{m}$ 정도에 위치하였고, Na_2O 의 경우 $6.3 \mu\text{m}$ 정도로 BaO 15mol%인 경우와 비슷하였다.

중적외선 광투과밴드를 확장시키기 위하여 TeO_2 계 유리에서 중금속 산화물인 Bi_2O_3 의 비율을 점차 증가시켜 나타나는 광투과 특성을 확인하였다. 중적외선 영역에서 투과도는 Bi_2O_3 의 비율이 증가함에 따라 전체적으로 감소함을 보였다. 또한, Bi_2O_3 에 의하여 OH 광흡수밴드가 나타나는 $3.2 \mu\text{m}$ 부근에서도 투과도가 크게 감소함을 보였다. IR edge는 Bi_2O_3 함량이 점차 증가함에 따라 $6.4 \sim 6.6 \mu\text{m}$ 로 약 $0.2 \mu\text{m}$ 정도 장파장 쪽으로 이동한 것을 확인하였다. 이것은 질량이 상대적

으로 무거운 Bi_2O_3 의 비율이 증가함에 따라 포논 진동수(phonon frequency)가 감소하여 좀 더 장파장 쪽으로 흡수단이 이동한 것이라 판단된다.

UV/VIS 영역에서는 Bi_2O_3 함량이 증가함에 따라 투과도가 전체적으로 감소함을 보였다. UV edge는 Bi_2O_3 함량이 증가함에 따라 350 ~ 400 nm 까지 약 50 nm 정도 장파장 쪽으로 이동하였다. 이것은 Bi_2O_3 의 비율이 증가함에 따라 유리 내에 비가교 산소의 비율을 증가시켜 산소의 평균적 결합에너지를 감소시켜 결국 낮은 에너지에서도 쉽게 전자가 여기 될 수 있게 되어 장파장의 빛을 흡수하게 된 것으로 판단된다.

TeO_2 계 유리에 존재하는 애 광흡수밴드를 제거하기 위하여 chloride 및 fluoride를 첨가하여 애 광흡수 변화를 확인하였다. 그 결과, chloride 물질 중에서는 BaCl_2 5mol%를 첨가한 유리에서 가장 낮은 애 광흡수를 볼 수 있었고, fluoride에서는 BaF_2 5mol%를 첨가한 유리에서 가장 낮은 애 광흡수를 볼 수 있었다. 그러나 chloride 및 fluoride를 첨가하지 않은 비교샘플 TZBa-20과 비교하여 애 흡수 정도가 눈에 띄게 큰 차이를 보이지 않아 chloride 및 fluoride 물질의 첨가에 따른 효과라고 보기 어려운 것으로 판단된다. 따라서 유리 내부에 애가 유입될 수 있는 요인을 차단하여 chloride 및 fluoride의 효과를 다시 확인해 볼 필요가 있다.

애 광흡수밴드를 줄이기 위하여 용융시 가스분위기를 제어하여 애 광흡수 제거 효과를 확인하였다. Ar, N_2 , $\text{O}_2:\text{He}(1:1)$, $\text{O}_2:\text{N}_2(1:1)$ 와 같은 가스 분위기에서 시행한 실험에서는 공기 중에서 시행한 것과 비교하여 애 광흡수 제거에 명확한 효과가 있었으나 가스 종류에 따른 차이는 크게 보이지 않았다. N_2 가스를 사용하여 유량을 0.4 L/min과 1.6 L/min으로 변화를 주어 시행한 결과, 유량이 큰 1.6 L/min 경우에 더 큰 애 광흡수 감소 효과를 보였다. 이것은 가스 유량에 따라 용융시 챔버 내에 존재하는 애를 보다 효과적으로 제거 할 수 있음을 보여주었다.

계열이 다른 두 종류의 TeO_2 및 PbO 계 유리에 대하여 광투과 특성 비교결과 TeO_2 계 유리가 적외선 투과밴드는 더 좁았으나 중적외선 영역에서 더 높은 투과 특성을 보였다. 그러나 PbO 계 유리에서는 O_2 광흡수로 인한 중적외선 영역에서 더욱 큰 광손실을 보였으며 RoHS 유해물질 기준에 포함되는 것으로 볼 때 향후 중적외선 응용을 위해서는 TeO_2 유리가 더 적합할 것으로 생각된다.

BaO , Bi_2O_3 , Na_2O 비교 실험에서는 BaO 및 Na_2O 를 함유한 유리가 비슷한 IR edge를 보였고, Bi_2O_3 를 함유한 유리가 더 장파장 쪽에 IR edge를 나타내었다. 더욱 넓은 적외선 투과밴드를 위하여 Bi_2O_3 의 함량을 증가시켜 IR 투과단 변화를 관찰하였다. 그 결과, Bi_2O_3 의 함량이 증가할수록 장파장 쪽으로 IR edge가 이동함을 확인하였다. 이것은 상대적으로 무거운 질량을 가진 Bi_2O_3 의 비율이 증가함으로써 분자 진동수가 낮아져 장파장 쪽으로 흡수가 이동한 것으로 판단된다. 향후 연구에서 이러한 추세를 고려하여 첨가물 조성을 결정하고자 한다.

O_2 광흡수 제거를 위하여 가스 유량을 변화시켜 실험한 결과, 유량이 큰 조건에서 O_2 제거 효과가 큼을 확인하였다. 이것은 용융시 전기로 내부에 존재하는 O_2 가 용융물로 유입되는 양이 컸음을 의미하며, 가스 분위기 제어를 통하여 O_2 유입을 효과적으로 차단하였음을 보여주었다.

본 연구에서 수행한 실험을 통하여 중적외선 응용을 위한 텔루라이트계 광학 유리를 제작하였고, Bi_2O_3 함량 증가에 따른 IR edge의 장파장 쪽으로 이동이 가능함을 확인하였다. 또한, 용융시 가스분위기를 제어하여 O_2 광흡수를 효과적으로 제거할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

- [1] Jing Yue al., J. Non-Cryst. Solids, 408, pp. 1-6 (2015).
- [2] H.Ebendorff-Heidepriem, T.-C. Foo, R. C. Moore, W. Zhang, Y. Li, T. M. Monro, A. Hemming, and D. G. Lancaster, Opt. Lett., 33, pp. 2861-2863 (2008).
- [3] Aoxiang Lin, Aleksandr Ryasnyanskiy, and Jean Toulouse, Opt. Lett., 36, pp. 740-742 (2011).
- [4] B.J. Eggleton, B. Luther-Davies, and K. Richardson, Nat. Photonics, 5, pp. 141-148 (2011).
- [5] N.Manikandan, Aleksandr Ryasnyanskiy, and Jean Toulouse, J. Non-Cryst. Solids, 358, pp. 947-951 (2012).
- [6] 홍연우, 이영진, 백종후, 세라미스트, 17(4), pp. 72-79 (2014).
- [7] 박흥수, 전남대 석사학위논문, pp. 12-15 (2011).
- [8] 이의영, 전남대 석사학위논문, pp. 8-10 (2015).
- [9] J. H. Choi, D. H. Cha, H. Y. Kang, J. H. Kim, and H.J. Kim, SPIE OPTO, pp. 89821U-89821U-7 (2014).
- [10] Heo, Jong, and George H. Sigel., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 172, pp.211-216 (1989)

- [11] J. A. Savage, Adam Hilger, Bristol, (1985).
- [12] W. H. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses, 27[3], pp.119-123 (1986).
- [13] W. H. Dumbaugh, OE/LASE'86 Symp, 618, pp. 160-164 (1986).
- [14] W. H. DumBaugh, Phys. Chem. Glasses, 19[6], pp.111-125 (1978).
- [15] BVJ. Rao, J. Am. Ceram. Soc, 45, pp. 555-563 (1962).
- [16] A. Bishay and C. Maghrabi, Phys. Chem. Glasses, 10, p. 1 (1969).
- [17] K. H. Sun, J. Am. Ceram. Soc., 30, pp. 277-281 (1947).
- [18] N.F. Borrelli and W. H. Dumbaugh, Proc. SPIE, 843, pp. 6-9 (1987).
- [19] D.W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borrelli, W. H. Dumbaugh, and D. L. Weidman, Appl. Phys. Lett., 54[14], pp. 1293-1295 (1989).
- [20] J. C. Lapp, W. H. Dumbaugh, and M. L. Powley, Proc. SPIE, 1327, pp. 162-170 (1990).
- [21] K. Nassuau, and D. L. Chadwick, J. Am. Ceram. Soc., 66, pp. 332-337 (1983).
- [22] 최원규, 부산대 석사학위논문, p. 60 (2014).
- [23] J. E. Stanworth, Nature, 169, pp. 581-582 (1952).

[24] J. S. Wang, E. M. Vogel, and E. Snitzer, *Opt. Mater.*, 3, pp. 187-203 (1994).

[25] J. S. Wang, D. Machewirth, F. Wu, E. Snitzer, and E. M. Vogel, *Opt. Lett.*, 19, pp. 1448-1449 (1994).

[26] A. Mori, Y. Ohishi, M. Yamada, H. Ono, and S. Sudo, *Optical Fiber Conference, Pd-1*, Washington, (1997).

[27] M. Tatsumisago, S.-K. Lee, T. Minami, and Y. Kowada, *J. Non-Cryst. Solids*, 177, pp. 154-63 (1994).

[28] H.M. Moawad, J. Toulouse, H. Jain, O. Latinovic, and A.R. Kortan, *Proc. Symp. on Optoelectronic and Technology in the Information Age, 103rd Annual Meeting of American Ceramic Society*, p. 45 (2001).

[29] P. Sarjeant, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* 50, p.500 (1967).

[30] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, *J. Non-Cryst. Solids*, 168, p. 106 (1994).

[31] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, *J. Non-Cryst. Solids*, 144, p. 128 (1992).

[32] Mori, H. Kitami, T. Sakata, H., *J. Non-Cryst. Solids* , 168, pp. 157-166 (1994).

- [33] S. Szu, FS Chang, Solid State Ion., 176, pp. 2695-2699 (2005).
- [34] Xu, T., Chen, F., Dai, S., Shen, X., Wang, X., Nie, Q., Liu, C., J. Non-Cryst. Solids, 357, pp. 2219-2222 (2011).
- [35] El-Mallawany, R., "Handbook of tellurite glasses, physical properties & data." (2002).
- [36] K. Tsujikawa, M. Ohashi, and K. Tajima, Electron. Commun. jpn. Part I: Commun., 86, pp. 21-35 (2003).
- [37] X. Feng, S. Tanabe, and T. Hanada, J. Non-Cryst. Solids, 281, pp. 48-54 (2001).
- [38] J. Jackson et al., Opt. Exp., 17(11), pp. 9071-9079 (2009).
- [39] J. Shelby, J. Non-Cryst. Solids, 263 & 264, pp. 271-276 (2000).
- [40] A. Lin, A. Ryasnyanskiy, and J. Toulouse, Opt. Lett. 36(5), pp. 740-742 (2011).
- [41] G. Liao, Q. Chen, J. Xing, H. Gebavi, D. Milanese, M. Fokine, and M. Ferraris, J. Non-Cryst. Solids, 355(7), pp. 447-452 (2009).
- [42] O' Donnell, M. D., et al., J. Non-Cryst. Solids, 331(1), pp. 48-57 (2003).
- [43] J. Massera, A. Haldeman, J. Jackson, C. Rivero-Baleine, L. Petit, and K. Richardson, J. Am. Ceram. Soc., 94(1), pp. 130-136 (2011).

- [44] A. Mori, J. Ceram. Soc. Jpn., 116(1358), pp. 1040–1051 (2008).
- [45] H. Gebavi, D. Milanese, G. Liao, Q. Chen, M. Ferraris, M. Ivanda, O. Gamulin, and S. Taccheo, J. Non-Cryst. Solids, 355(9), pp.548–555 (2009).
- [46] A. Lin, A. Zhang, E. J. Bushong, and J. Toulouse, Opt. Express 17(19), pp. 16716–16721 (2009).
- [47] X. Feng, S. Tanabe, and T. Hanada, J. Non-Cryst. Solids, 281(1–3), pp. 48–54 (2001).
- [48] A. N. Moiseev, V. V. Dorofeev, A. V. Chilyasov, I. A. Kraev, M. F. Churbanov, T. V. Kotereva, V. G. Pimenov, G. E. Snopatin, A. A. Pushkin, V. V. Gerasimenko, A. F. Kosolapov, V. G. Plotnichenko, and E. M. Dianov, Opt. Mater., 33(12), pp.858–1861 (2011).
- [49] M. F. Churbanov, A. N. Moiseev, A. V. Chilyasov, V. V. Dorofeev, I. A. Kraev, M. M. Lipatova, T. V. Kotereva, E. M. Dianov, V. G. Plotnichenko, and E. B. Kryukova, J. Optoelectron. Adv. Mater., 9, pp. 3229–3234 (2007).
- [50]http://www.doo-nam.co.kr//sub/customer/01.asp?board_idx=3&idx=9&board_mode=view&intnowpage=2&sopt=&sword=&category=