

# 다성분계 Glass Fiber의 $\text{La}_2\text{O}_3$ 첨가에 따른 광학적 특성에 관한 연구

The Study on Optical Properties by Adding  $\text{La}_2\text{O}_3$   
in Multicomponent Glass Fiber

김 용 호\*, 강 원 호

단국대학교 재료공학과

Kim Yong-Ho\*, Kang Won-Ho

Dept. of Materials Science Eng.  
Dankook University

## I. 서 론

By adding  $\text{La}_2\text{O}_3$  to optical multicomponent glass composition, after making mother glass and core fiber that enable to enlarge the infrared transmittance region, then surveyed the optical properties.

Through thermal analysis of the glass abstained by melt-quenching after selecting stable basic composition on devitrification and replace  $\text{SiO}_2$  by 4-12wt%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . As  $\text{La}_2\text{O}_3$  increases up to 12wt% transition temperature, refractive index, density, deformation temperature increased, whereas thermal expansion coefficient decreased. As a result of inspectig transmittance in UV/VIS/IR region, visable region indicated the decrease of transmittance by increasing the  $\text{La}_2\text{O}_3$  and transmittance region was enlarged by increasing the  $\text{La}_2\text{O}_3$  in IR region.

Also, fabricate core fiber at 820  $^{\circ}\text{C}$  and severy the optical loss we could fact that  $\text{La}_2\text{O}_3$  composition added 12wt% showed the minimum optical loss.

광신호 전달의 매체가 되는 광섬유 재료 및 제조공정에 관한 연구는 1960년대 유리 섬유를 이용한 광통신의 개념이 최초로 정립된 이후 비약적인 발전을 거듭하였고 1970년대 초반, 주로 광통신에 사용하기 위해 개발되기 시작한 저손실 광섬유는 광통신 이외에도 여러가지 형태의 광학계를 구성하는 광통신으로도 이용되어 왔다. 실용화가 가능한 광섬유는 흡수, 반사 및 산란 등에 의한 광손실이 적어야 하며 다양한 주위환경 변화에도 견딜 수 있는 열적, 화학적, 기계적 특성을 지니고 있어야 한다. 미래의 광산업이 가시영역에만 국한되지 않고 적외선 영역으로 확장되어갈 전망이므로 적외선 투과가 가능한 광섬유 분야에 대한 연구가 필요하다. 실리카계의 광학은 잘 발달된 기술로서 통신, 의학, 산업 전반에 주로 영향을 미치고 있고 장파장의 적외선을 이용한 sensing, imaging 및 레이저 광산업 등에 대한 연구가 활발하게 이루어 지면서, 파장  $3\mu\text{m}$  이상의 적외선에 대한 투과도가 높은 재료의 개발이 시급한 과제로 떠오르고 있다. 이에 본 연구에서는 실리카 광섬유가 투과시킬수 있는 파장이  $3\mu\text{m}$ 도 제한되기 때문에 보다 넓은 파장영역의 광을 투과시키기 위해 광센서용 파이버 재료와 적외선 재료로서 사용할 수 있는 유리로 광학적 특성에 이용되는 multicomponent 조성에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가 시킴으로 유리의 열적 성질, 굴절을 및 UV/VIS 영

역과 IR 영역에서의 투과특성에 미치는 영향을 조사하고 광손실이 작은 optical core fiber를 제조하는데 목적이 있다.

## II. 실험 방법

### 2.1 유리의 제조 (Glass fabrication)

본 연구에서는 기본 조성 산화물을  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaO}$ (37wt%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ (11wt%)로 하고  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 4-12wt%까지 변화시켜 최적의 조성을 선정 한 후에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 0-12wt%까지  $\text{SiO}_2$ 와 치환하여 단계적으로 증가시켰다. 유리원료는 순도 extra pure 99.9%  $\text{SiO}_2$ , 99.9%  $\text{BaO}$ , 99.9%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 99.9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 99.99%  $\text{La}_2\text{O}_3$ 을 선정하여 백금 도가니를 사용해 1450°C에서 1시간동안 전기로에 용융하여 유리를 형성하고 유리상태를 확인하였다.

### 2.2 열특성 실험

유리의 열적 특성은 분말형태의 시편을 무게를 단후 Al pan에 넣고 밀봉한 후 승온속도(heating rate) 10°C/min으로 DTA를 사용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  유리조성 변화에 따른 유리전이온도( $T_g$ )와 결정화 온도( $T_x$ )의 열적 변화 추이를 조사하였다. 또한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 표준시료로 하여 지름 5  $\phi$ , 길이 20mm rod 형태의 시편을 27-300°C 온도범위에서 승온속도 10°C/min으로 TMA를 사용하여 성분변화에 따른 열팽창계수를 조사하였다.

### 2.3 광학적 특성

#### 2.3.1 굴절을 측정

굴절율은 Abbe refractometer를 이용하여 Sodium D-line 파장 589.3nm에 대한 굴절을  $n_D$ 를 측정한다. 이때 시편은 15×10×10mm 정도의 크기로 절단하고 표면에서의 산란 및 반사에 의한 효과를 제거하기 위하여 최대한 시편의 면을 평활하게 하고 alumina powder(0.5  $\mu\text{m}$ )로 최종연마하여 측정한다.

#### 2.3.2 UV/VIS 투과도 측정

$\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량 변화에 따른 자외선 및 가시광선 등의 단파장 영역에서의 빛에 대한 투과도를 조사하기 위하여 8×8×2mm의 크기의 시편을 0.5  $\mu\text{m}$ 의 alumina powder로 마무리 연마하여 시편을 제조하고 UV-2100S UV-VIS recording spectrophotometer를 이용하여 투과도를 조사한다. Beer-Lambert법칙을 써서 각 파장 영역에서의 흡수계수(absorption coefficient)를 계산하여 조성에 따른 흡수계수의 변화를 관찰한다.

#### 2.3.3 적외선 투과도 측정

$\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량 변화에 따른 적외선의 변화를 조사하기 위하여 8×8×2mm의 크기의 시편을 단계적으로 연마하여 제조 한다. FTIR를 사용하여 400-4000 $\text{cm}^{-1}$ 의 파장영역에서의 적외선 투과도를 조사한다. 투과도는 시료의 두께가 증가함에 따라 지수적으로 감소함으로 두께의 차이로 인한 효과를 배제하기 위하여 Beer Lambert의 법칙을 써서 적외선 한계 파장은 계산한다.

또한 조성변화에 따라 최대 투과도의 50%에 해당하는 적외선 투과 한계파장의 이동을 확인하고 적외선 투과량의 변화를 조사하기 위하여 유리 시료를 마노 사발에서 1.5-2 $\mu\text{m}$ 의 아주 고온 분말 형태로 갈아 KBr가루와 1:50(유리:KBr)의 비율로 혼합한 후, 이를 mold에 담고 약 10MPa/ $\text{cm}^2$ 의 압력으로 압축시켜 원반모양의 pellet을 제조하여 같은 FTIR에서 적외선의 투과도를 조사한다. 그리하여 각 파장대별로 나타나는 absorption peak를 통하여 첨가량의 변화에 따른 유리내의 결합 종류의 변화와 그 상대적인 양적 증감을 알아 구조적인 상태를 규명코져 하였다.

#### 2.3.4 Fiber의 제조 및 광손실 측정

일정한 직경을 가지는 Fiber를 제조하기 위하여 본 실험에서는 Up-drawing 장치를 이용하였다. 이때 온도와 roller의 속도를 변화시켜 fiber의 직경을 조절하였고 White light source와 Optical spectrum analyzer를 사용하여 각 파장대에서의 손실파장 특성을 측정하여 광파이버를 전파하는 광이 파장의 변화에 따라 어떻게 감쇄하는 가를 알아보았다.

## III. 결과 및 고찰

### 3.1. 유리의 열적성질

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 변화량이 증가할수록  $T_x - T_g$ 가 작아지는 경향을 보이며, 실투경향이 매우 큰 A3조성은  $T_x - T_g$ 가 매우 작은 값을 나타내고 있다. 또한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 증가함에 따라 전이온도는 517°C에서 494°C로 감소하였고, 연화온도 역시 565°C에서 544°C로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 망목수식제로 작용해 비가교 산소의 수가 증가함에 따라 망목의 연결도가 끊어져 감소된다고 생각된다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가하지 않았을 때 전이온도는 514°C에서 나타났고 4-8wt%까지 증가시 532°C에서 542°C로 점차로 증가하다가 12wt%에서는 598°C로 급격히 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 연화온도 역시  $\text{La}_2\text{O}_3$ 함량이 증가함에 따라 567°C에서 602°C까지 증가함을 보여주고 있다. 이것은 비가교 산소의 농도 증가로 망목연결도가 끊

어지면서 계속해서 낮아질것으로 예상되나 반대로 증가하는 경향성이 나타났다. 이와같은 이상 현상의 원인으로서는  $La^{3+}$ 이온의 배위수 변화 또는 분상현상으로생각할 수 있다.

### 3.2. 열팽창조사

열팽창계수는  $Al_2O_3$ 의 조성의 함량이 증가하였을때 8wt%까지는 증가하다가 12wt%에서는 감소함을 볼 수 있었다. 이는  $Al_2O_3/Na_2O$ 가 1 이하에서는  $SiO_2$ 의 영향으로 볼 수 있는데  $Al_2O_3$ 가 8wt%까지 증가시  $SiO_2$ 는 상대적으로 감소하여 망목 사면체간의 결합력이 약해져서 열팽창 계수가 증가되고, 12wt%에서는  $Al_2O_3$ 의 영향으로 망목형성제로 작용되 결합력이 증진되어 팽창계수가 감소된다고 생각된다. 또한  $La_2O_3$ 함량을 증가시켰을 때에는  $103.6 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 에서  $89.2 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 까지 점차로 감소함을 볼 수 있었다.

### 3.3. 굴절률 조사

$Al_2O_3$ 의 함량이 4-12wt%로 단계적으로 증가함에 따라 1.5791에서 1.5735까지 감소하는 경향을 보였다. 반면  $La_2O_3$  첨가량이 0-12wt%로 증가함에 따라 굴절률은 1.570에서 1.620로 계속하여 증가하는 경향을 보였다.  $La_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 굴절률이 증가하는 이유는 분극률이 작은  $Si^{4+}$ 이온은 감소하고 분극률이 큰 비가교 산소의 농도가 증가하기 때문이라고 해석된다. 즉, 본 조성에서는 분극률이 큰  $La^{3+}$ 이온 및 비가교 산소의 농도증가로 인한 몰굴절 변화가 굴절률을 결정하는 주된 요인으로 작용하는 것으로 판단된다.

### 3.4. 적외선 투과도 조사

$La_2O_3$ 를 첨가한 multicomponent glass의 적외선 스펙트럼을 관찰한 결과  $La_2O_3$  첨가량이 0-12wt%로 증가함에 따라 최대 투과도의 50%에 해당하는 투과도를 보이는 파장을 잃은 적외선 투과한계파장 (Infrared transmission cut-off wavelength :  $\lambda_T = 50$ )이 점차 장파장 영역으로 이동 ( $2.75-3.2\mu m$ )하는 것을 확인할 수 있었다. 또한  $La_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 특정 파장에서 흡수계수가 감소하는 것으로 보아 장파장 영역에서의 흡수도가 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 즉,  $La_2O_3$ 의 첨가는 적외선 투과도를 증진시키는 효과를 나타냄이 증명되었다.  $La_2O_3$ 가 첨가되지 않았을 경우  $1447.7\text{ cm}^{-1}$ 와  $930\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 흡수 피크가 나타난 반면  $La_2O_3$ 가 증가함에 따라  $1447.7\text{ cm}^{-1}$ 에서의 La-O 결합의 비대칭 신축진동에 의한 흡수 피크의 강도는 감소하고 La-O 결합의 대칭 신축 진동에 의한 흡수 피크는  $930\text{ cm}^{-1}$ 에서  $901.4\text{ cm}^{-1}$ 로 이동함을 알 수 있었다. 결국 multiphonon edge

를 결정하는  $1447.7\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수 피크의 강도 감소로 인하여 장파장 영역에서의 투과도가 증가함을 알 수 있다.

### 3.5. UV/VIS/NIR 투과도 조사

$La_2O_3$ 의 함량이 증가함에 따라 흡수계수가 358nm이하에서는 일정한 경향성을 발견할 수가 없었는데 358nm이상에서는 흡수계수가 증가하는 것으로 보아  $La_2O_3$ 의 첨가는 가시광선 영역에서 투과도를 감소시킴을 확인할 수 있었다.

### 3.6. Core fiber 제조

Multicomponent glass에서  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ 의 함량을 변화시킨 core유리 조성을 가지고 fiber링을 할 때 연화온도가  $700^{\circ}C$ 이하에서는 점도가 너무 커서 섬유로 뽑아 올릴 수 없고  $860^{\circ}C$ 이상의 온도에서는 점도가 너무 작아 drawing이 곤란했다. Flow meter의 유속을 일정하게 고정시킨 상태에서 drawing의 온도와 속도에 따른 fiber의 직경의 변화를 관찰한 결과  $800-820^{\circ}C$ 에서  $70-260\mu m$ 의 Fiber를 제조할 수 있었다.

### 3.7. Fiber의 optical loss 조사

$Al_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따른 직경  $100\mu m$ 의 fiber을 제조하여 optical loss를 측정된 결과 최대 광손실 피크를 나타내는  $1.149\mu m$ 에서 광손실이 점차로 증가함을 알 수 있었고  $La_2O_3$ 가 증가함에 따라 광량이 점차로 증가하는 것으로 보아 optical loss가 점차로 감소됨을 알 수 있었다.

## IV. 결론

$La_2O_3$ 의 첨가량이 12wt%까지 증가함에 따라 전이온도, 연화온도, 밀도, 굴절률은 증가하고 열팽창 계수는 감소하였다. 또한 IR영역에서의 적외선 투과 한계 파장은  $La_2O_3$ 의 함량이 12wt%까지 증가함에 따라  $2.75-3.2\mu m$ 로 증가하였고 visible 영역에서는 감소했다.

multiphonon edge를 결정하는  $1447\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수피크의 강도 감소를 보였고,  $930\text{ cm}^{-1}$ 에서 보이는 흡수피크는  $La_2O_3$ 가 첨가함에 따라  $900\text{ cm}^{-1}$ 로 이동해 장파장 영역에서 투과도가 증가함을 알 수 있었다. 또한  $La_2O_3$ 의 첨가량이 12wt%일때 optical loss가 가장 적게 나타나 최적 조성으로 판명되었다.