

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 SiO<sub>2</sub>-PbO-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계  
적외선 센서용 Glass fiber의 광학적 특성  
Optical properties of the glass fiber by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
in the SiO<sub>2</sub>-PbO-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for Infrared sensor

윤 상 하\* 강 원 호  
단국대학교 재료공학과  
충남 천안시 안서동 산 29번지

Sang-ha Yun Won-ho Kang  
Dept. of Mater. Eng., Dankook Univ.  
#29 Ansoedong Cheonan Choongnam

Abstract

In the study, the thermal and optical properties of SiO<sub>2</sub>-PbO-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses were investigated. According to Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions, the properties of bulk glass, transition temperature and softening temperature were increased, whereas thermal expansion coefficient was decreased; In the optical properties, refractive index was increased, and IR cut-off wavelength was enlarged from 4.64 $\mu$ m to 5.22 $\mu$ m. But, the optical loss of fiber was decreased.

이에 본 연구는 실리카 광섬유가 투과시킬 수 있는 파장이 3 $\mu$ m로 제한되기 때문에 보다 넓은 파장 영역의 광을 투과시키기 위해 적외선 센서용 파이버로서 사용할 수 있는 PbO 함유 다성분계 유리조성에 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가시킴으로 유리의 열적성질, 굴절률 및 적외선 영역에서의 투과 특성에 미치는 영향을 조사하고 상용 PbO 함유 유리관을 clad로 하여 optical core fiber를 제조한 후 optical loss를 조사하였다.

광투과용 재료는 투과손실이 적은 재료를 사용하는 것이 그 궁극적인 목적인데 다성분계 유리조성에서 양질의 투과 재료를 얻기 위해 2.5~5 $\mu$ m 영역에서 흡수를 줄일 수 있는 조성의 연구가 계속되어야 한다.

I. 서론

미래의 광산업이 가시영역에만 국한되지 않고 적외선 영역으로 확장되어 갈 전망이므로 적외선 투과가 가능한 광 섬유분야에 대한 연구가 필요하다.<sup>1)</sup> 실리카계의 광학은 잘 발달된 기술로서 통신, 의학, 산업 전반에 주로 영향을 미치고 있고 장파장의 적외선을 이용한 sensing, imagin 및 레이저 광산업 등에 관한 연구가 활발하게 이루어지면서 파장 3 $\mu$ m 이상의 적외선에 대한 투과도가 높은 재료의 개발이 시급한 과제로 떠오르고 있다.<sup>2)</sup> 실리카 유리의 경우 비교적 가벼운 이온들로 이루어져 있기 때문에 3 $\mu$ m 이상의 빛을 물질내에서 대부분 흡수하게 된다. 이러한 이유로 장파장의 적외선을 투과하기 위해서는 비교적 질량이 무거운 이온을 치환함으로써 이온간의 진동에 의한 빛의 공명현상을 장파장쪽으로 이동시킬 수 있다.<sup>3)</sup>

II. 실험방법

1. 유리제조 및 특성측정

본 연구에서는 유리의 기본 조성을 SiO<sub>2</sub>(40 wt%), PbO(45wt%), K<sub>2</sub>O(5wt%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5wt%)로 하여 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0, 4, 8, 12wt%로 단계적으로 첨가하였다.

전반적인 실험 과정은 그림 1에 도식적으로 나타내었다. 유리원료의 melting은 백금도가니를 사용하여 1500 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 전기로에 용융하여 유리를 제조하였다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 열적특성을 조사하기 위해 TAM-100(Rigaku사)를 이용하여 전이온도(T<sub>g</sub>), 연화온도(M<sub>g</sub>) 및 열팽창 계수( $\alpha$ )를 측정하였다. 또한 Abbe refractometer를 이용하여 sodium D-lime 파장 589.3nm에 대한 굴절률(N<sub>d</sub>)을 측정하였고, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 적외선의 변화를 조사하기 위해 FTIR(Digilab사)를 사용하여 400~4000cm<sup>-1</sup>의 파장영역에서 적외선 투과도를 조사한다.

## 2. Fiber 제조 및 광손실 측정

일정한 직경을 가지는 fiber를 제조하기 위하여 본 실험에서는 preform drawing machine을 직접 제작하여 rod in tube법을 이용하였다. Core preform는 용융된 유리를 예열된 metal mold에 부은 후 30초 정도 경과 후 탈형하여 제작하였고, clad tube는 제조된 core preform에 알맞은 크기의 상용 Pb함유 유리관을 입수하여 굴절률과 연화점을 측정하여 core의 물성에 맞는 tube를 사용하였다. 그림 2는 fiber를 제조하기 위한 preform drawing machine의 모식도를 나타낸 그림이다. 이상의 제조된 fiber의 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 optical loss 변화를 살펴보고자 optical spectrum analyzer(Anritsu사)와 White light source(Ando사)를 사용하여 wavelength 400~1800nm까지의 각 파장대별로 fiber의 optical loss를 측정하였다.

## III 결과 및 고찰

### 1 열적 특성

그림 3은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 TMA 곡선을 나타내고 있다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 전이온도(T<sub>g</sub>), 연화온도(M<sub>g</sub>)가 증가하였고, 열팽창계수는 감소하였다. 그림 4, 5는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 전이온도(T<sub>g</sub>)와 연화온도(M<sub>g</sub>)의 변화를 나타내고 있다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0, 4, 8, 12wt%로 증가함에 따라 전이온도(T<sub>g</sub>)는 495°C에서 564°C로, 연화온도(M<sub>g</sub>)는 548°C에서 612°C로 증가함을 나타내고 있다. 그림 6은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 열팽창계수의 변화를 나타내고 있다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 열팽창계수는 102에서 88.2로 감소함을 나타내고 있다. 이는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 망목 형성제로 작용하여 Ga<sup>3+</sup> 이온이 산소와의 tetrahedral 배위인 망목사면체간의 결합력 강화에<sup>4),5)</sup> 기인한 것으로 판단된다.

### 2. 광학적 특성

#### 2.1 굴절률

그림 7은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 증가에 따른 굴절률 증가를 나타내고 있다. 굴절률의 증가요인은 분극률에 비례하고, 구조의 치밀 충전 정도를 나타내는 몰 체적이 감소하면 굴절률은 커지게 된다. 따라서 분극률이 큰 Ga<sup>3+</sup>이온의 증가로 인해 굴절률이 증가하는 주된 요인으로 작용하는 것으로 판단된다.

#### 2.2 적외선 투과도

그림 8은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 증가에 따른 적외선 스펙트럼으로 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 0~12wt%로 증가함에 따른 적외선 투과도를 나타낸 것이다. 그림 9는 최대 투과도의 50%에 해당하는 투과도를 보이는 적외선 투과한계파장(Infrared transmittance cut-off wavelength)이 4.64~5.52로 점차 장파장 영역으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 즉 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 증가는 적외선 투과도를 증진시키는 효과를<sup>6)</sup> 나타냄이 증명되었다.

## 2.3 Fiber의 optical loss

Pb 함유 clad tube는 연화온도가 615°C이고 굴절률이 1.562인 것을 선정하여 사용하였다. Preform drawing machine으로 직경 125~150 μm, 길이 2~3m정도인 fiber를 제조하였다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 optical loss의 변화를 그림 10에 나타내었다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 최대 peak를 나타내는 1.146 μm에서의 광량이 -59.22dBm에서 -52dBm으로 점차 증가하는 것으로 보아 optical loss가 감소됨을 알 수 있다. 측정결과에서 보듯이 기존의 통신용 fiber의 optical loss에 비해 손실이 큰 것으로 나타난다. 이것은 센서용 fiber가 다성분 조성을 사용하고 있기 때문에 흡수손실이 많은 데 기인한 것으로 판단된다. 그러나 센서용 fiber는 단거리에 사용되므로 높은 optical loss는 크게 문제되지 않은 것으로 판단된다.

## IV. 결 론

1. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 단계적으로 증가함에 따라 전이온도(T<sub>g</sub>), 연화온도(M<sub>g</sub>), 굴절률은 증가하였고 열팽창계수는 감소하였다.
2. 적외선 영역에서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 12wt%까지 증가함에 따라 적외선 투과도는 장파장영역으로 확대되었고, 적외선투과한계파장은 4.64 μm에서 5.52 μm로 이동하였다.
3. Preform drawing machine으로 rod-in tube법을 이용하여 제조된 직경 125~150 μm인 fiber의 optical loss는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다.

## 참 고 문 헌

- [1] J. B. MacChesney and D. J. Digiovanni, "Materials Development of optical fiber", J. Am. Ceram. Soc. 73[12], 3537-56 (1990).
- [2] T. MIYA, Y. Terunma, T. Hosaka, and T. Miyashita., "Ultimate low singlemode fiber at 1.55 μm", Electron. Lett., 15, Feb. 100-108 (1979).
- [3] 김춘곤, 허중, 김유성, "PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 적외선 투과유리의 제조 및 특성" J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 30, 709-716 (1993).
- [4] JOSEF. LAPP & JAMES E. SHELBY, "Viscosity and Thermal Expansion of Sodium and Potassium Galliosilicate Glasses" J. Am. Ceram. Soc. 69[2], 126-31 (1991).
- [5] F. Miyaji and S. Sakka, "Structure of PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses" J. Non-Cryst. Solids, 134, 77-85 (1991)
- [6] P. L. Higby, J. E. Shelby & R. A. Condrate, "Infrared spectra of alkali gallosilicate and aluminosilicate glasses", Phys. Chem. Glasses, 28[3], 115-120 (1987).

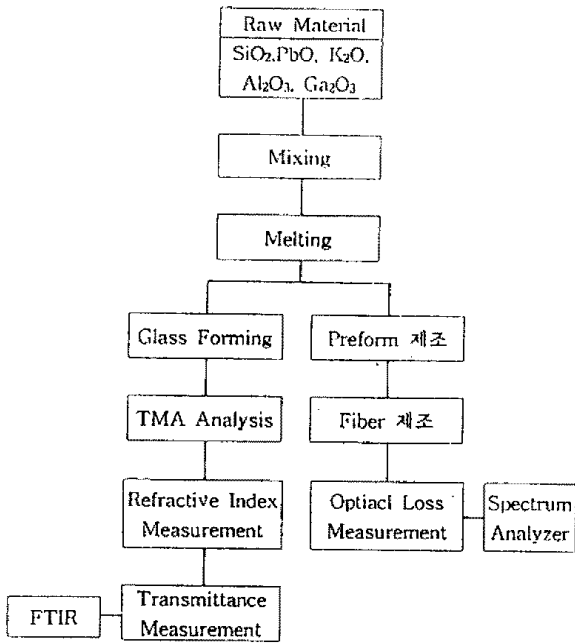


Fig.1 Schematic flow diagram of experimental procedure

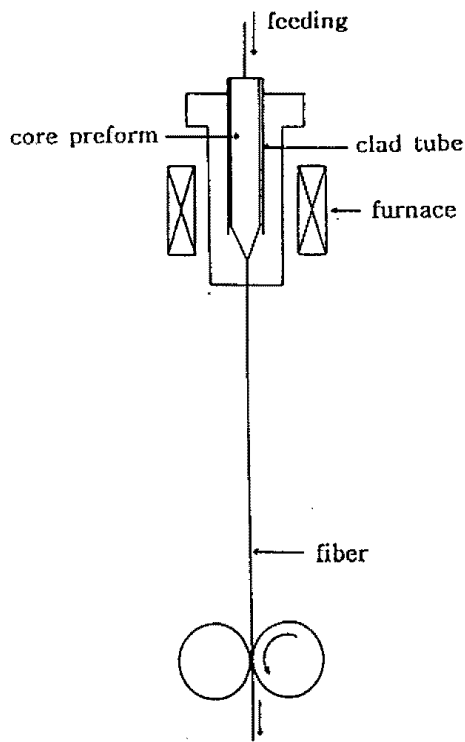


Fig. 2 Schematic diagram of preform drawing machine

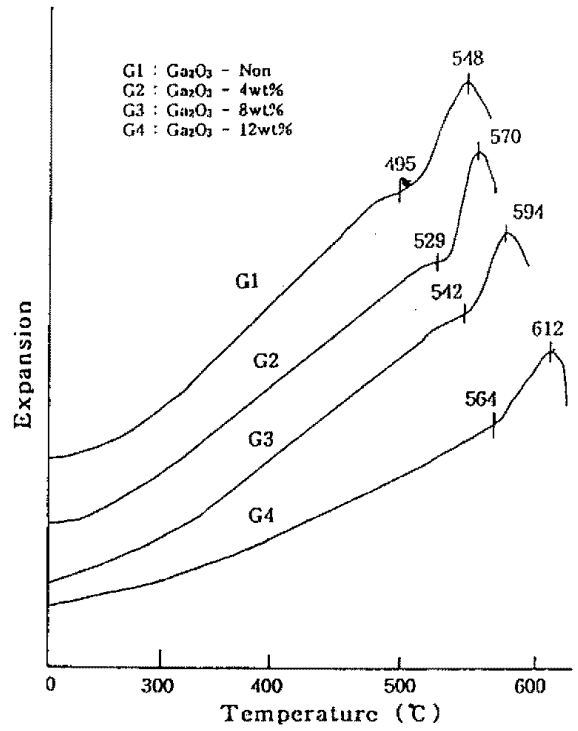


Fig. 3 TMA curve of the glass by adding  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

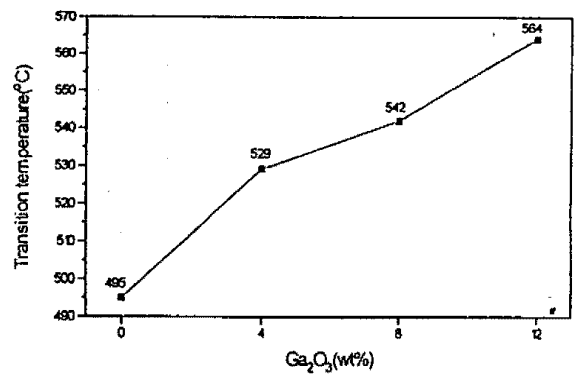


Fig. 4 Effect by adding  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  on transition temperature

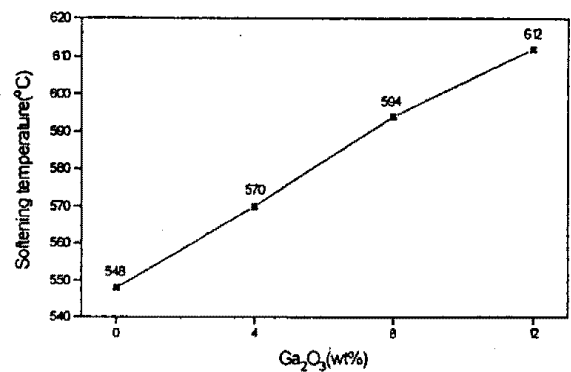


Fig. 5 Effect by adding  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  on softening temperature

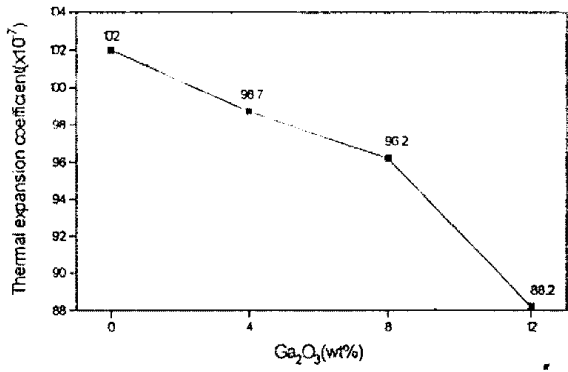


Fig. 6 Effect by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on thermal expansion coefficient

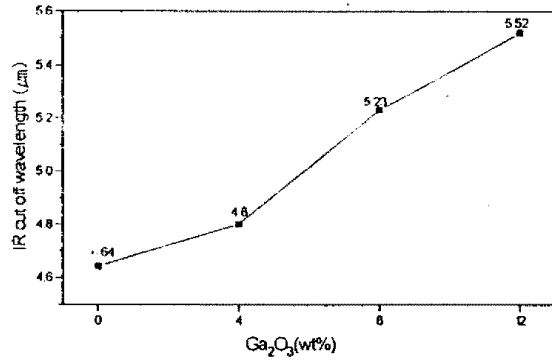


Fig. 9 Effect by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on IR cut-off wavelength

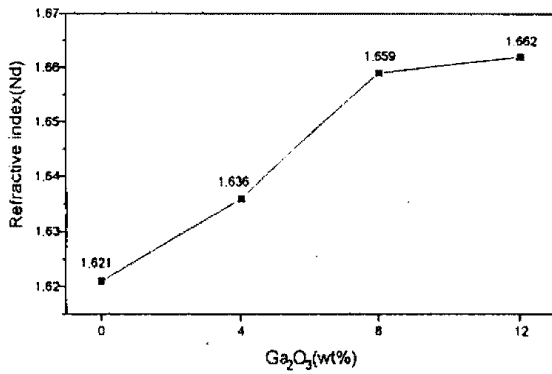


Fig. 7 Effect by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on refractive index

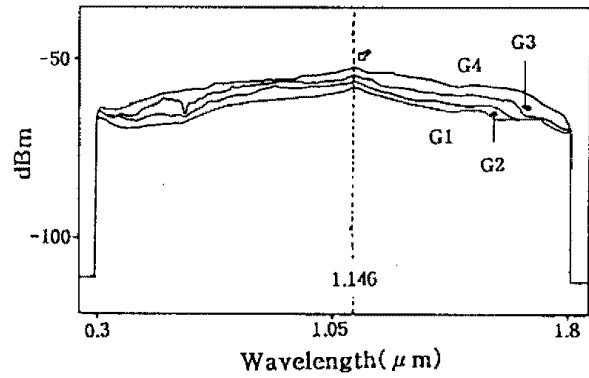


Fig. 10 Effect by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on optical loss

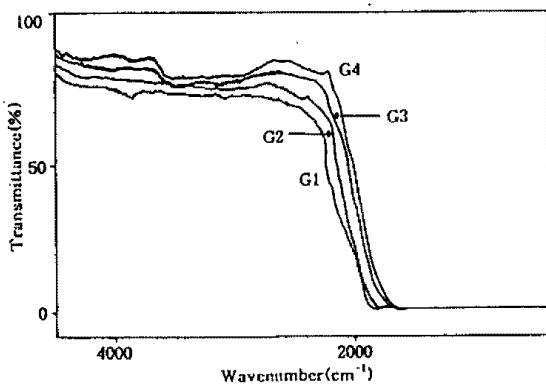


Fig. 8 Infrared spectrum of the glass by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>