

적외선 투과성 플루오르화 중금속 유리의 $3,400\text{cm}^{-1}$ -OH 흡수에 미치는 가공조건의 영향

鄭基浩, C. T. Moynihan*

陸軍士官學校 化學科

*美 RPI 工大 材料工學科

(1984년 4월 4일 접수)

Effect of Processing Conditions on $3,400\text{cm}^{-1}$ -OH Peak in IR Transmitting Heavy Metal Fluoride Glasses

Ki-Ho Chung and C. T. Moynihan*

Dept. of Chemistry, Korea Military Academy

*Materials Engr. Dept., Rensselaer Polytechnic Institute

(Received 4 April, 1984)

ABSTRACT

Heavy metal fluoride glasses exhibit considerable promise as high transparency materials from the UV to the IR. These glasses are prepared by fusion of the mixture of metal fluorides (ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 etc.) at $800\text{--}1,000^\circ\text{C}$ under the inert (N_2) or reactive (CCl_4 , Cl_2) atmosphere following the casting into glass on cooling.

Infrared absorption at the $3,400\text{cm}^{-1}$ -OH peak has been measured as a function of thickness for several ZrF - BaF_2 - LaF and HfF_4 - BaF_2 - LaF_3 glasses to separate contributions from bulk and surface -OH. For glasses melted under CCl_4 reative atmosphere, the peak is due almost entirely to surface -OH, and melting in a closed reactor was best for removing -OH. In ambient atmosphere the -OH peak exhibited no time dependence over a 30 d period, indicating a very small rate of surface attack by atmospheric H_2O .

Removal of -OH absorption by reactive atmosphere processing was generally easier and more complete for the $\text{BaF}_2/\text{ThF}_4$ -glasses than for the ZrF_4 - or HfF_4 -based glasses.

1. 서 론

실리카 유리의 적외선 투과파장($\sim 5\mu\text{m}$)이상의 파장대에서 빛을 투과시킬 수 있는 적외선 광학유리는 그 용도가 매우 다양하다. BeF_2 유리는 제조가 용이하고, 낮은 빛 굴절률 및 적은 광분산(optical dispersion) 등의 특성을 지니는 반면, 적외선 투과 파장대가 실리카 유리와 비교하여 별 차이가 없고, Be 성분의 독성 및 흡습성 때문에 실제로는 사용상 많은 제약을 받는다. 칼코겐 유리는 $12\mu\text{m}$ 까지도 빛을 투과하지만, 독성이 또한 문제이고 기계적 성질이 좋지 않으며 가시광선

파장대의 투과율이 낮다.

한편 최근에 발견되어 연구가 활발히 진행중인 플루오르화 중금속 유리(ZrF_4 , HfF_4 , $\text{BaF}_2/\text{ThF}_4$ 등이 주성분임)는 중-적외선 영역($2\text{--}7\mu\text{m}$)에서 매우 높은(92% 이상) 광 투과율을 보여주는 새로운 유리로, 광 도파관(optical waveguide), 레이저 창(laser window) 등에 이용 가능성이 높고 또 장거리(실리카 유리의 10배) 무중계 광통신을 가능하게 할 것으로 기대된다. 현재까지의 연구결과, 이 유리의 적외선 투과를 저해하는 가장 큰 요인은 -OH 및 금속 산화물이 유리중에 불순물로 존재하는데 연유되고 있다. 이론적으로는 이들 유리의

최소 광 투과손실(minimum optical transmission loss)이 3~4 μm 에서 있을 것으로 계산되는데, 이는 -OH 흡수가 일어나는 파장대와 중첩되고 있으므로 특히 -OH 분순몰을 제거하는 것은 이 유리를 사용하기 위해 서둘러 해결해야 할 중요한 문제중의 하나이다.

2. 실험방법

유리를 용융(melting) 시키기 위해 2가지 형태(개방형 및 폐쇄형)의 반응로를 사용했다[1]. 개방형 반응로(open reactor)에서는 용융 유리벡치(batch)를 데기로부터 완전히 차단시키지는 않은 반면, 폐쇄형반응로(closed reactor)는 용융 유리벡치가 데기에 노출되지 않도록 완전히 밀폐하였다. 유리벡치를 용융시키는 동안에는 유량계를 통해 조절된 양의 건조한 비활성(N_2) 및 활성(CCl_4) 기체[2]를 주입시킴으로써 공기중의 O_2 및 H_2O 와 용융유리와의 반응을 억제했다.

유리는 모두 유리생성영역 [1]의 중앙부분의 조성을 택하여, 순수한 금속 플루오르화물의 혼합물(ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 등)을 적절 용융(750~950°C) 시키거나, 금속 산화물(ZrO_2 , BaO , La_2O_3 등)을 과량의 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 와 반응(300~400°C)시켜 금속 플루오르화물로 만든 후 이를 다시 용융시켜 제조했다. 연구용 사용용 시약은 모두 시약회사에서 구입한 99.5% 이상의 순수한 것이었으며, Cl_2 가스(3.5% in N_2 , Matheson), CCl_4 (ACS, Fisher), N_2 가스(99.997%, Matheson)는 건조관을 통해 주입시켰다. 용융된 유리는 유리 전이온도 (~300°C) 이하에서 판 모양(3~5mm 두께)으로 급냉 성형하여, 유리전이온도보다 2~3°C 낮은 온도에서 어니얼링(annealing)시켰다. 판유리는 SiC로 얼마하고 0.05 μm Al_2O_3 와 윤활제(물 및 Lapping oil)로 마감 연마했다. 연마 후에 매탄올을 적신 렌즈용 부드러운 종이로 깨끗이 닦아 현미경(10~140X)으로 조사하여 결정이나 기포가 없는 깨끗한 표본감 골라 적외선 스펙트럼을 찍었다. 적외선 스펙트럼은 정상 투과율 측정(normal transmission scale) (1,000~4,000 cm^{-1})과 확대 투과율 측정(5X) (2,000~4,000 cm^{-1}) (그림 1 참조)으로 조사했다. 유리표본중 하나(ZBL-12-9-80)는 적외선 분광기 표본걸이(specimen holder)에 끼워둔채 1개월간 느슨하게 덮개를 덮어 먼지로부터 보호하며 상온의 실험실에 보관하고 주기적으로 적외선 스펙트럼을 측정했다. 나머지 5개의 도본은 연마기를 사용하여 두께를 감소시키며 적외선 스펙트럼을 조사했다. 이중한 표본(HBL-5-8-80 A)에 대해서는 물과 lapping oil을 교대로 사용하면 서 얼마하여 -OH 흡수에 대한 윤

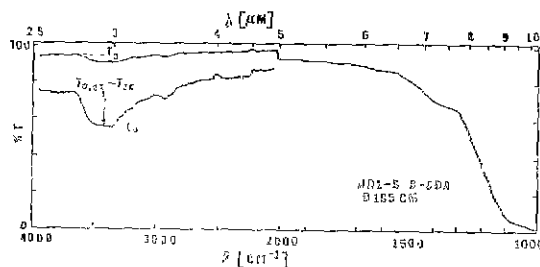


Fig. 1. IR Spectrum of 60HfF₄-25BaF₂-5LaF₃ Glass Normal Transmission Scale and Scale Expanded X5.

활제의 영향은 조사했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZrF₄ 및 HfF₄ 유리의 -OH 흡수에 대한 유리내부 및 표면효과

2개의 유리표본에 대한 -OH 흡수며 근지에서 찍은 확대 측정 적외선 스펙트럼이 두께에 따라 변하는 모양을 그림 2에 보였다. 확대 측적으로 본 -OH 흡수계수는($T_{0,ex} - T_{ex}$)로 표시하였으며, 여기서 $T_{0,ex}$ 는 대부분의 손실이 오직 반사에 의해 발생하는 영역(흡수 스펙트럼이 수평인 부분)에서 측정된 투과율이다. N_2 가스 조건하에서 제조된 유리(HBL-5-8-80 A)에 대한($T_{0,ex} - T_{ex}$)값은 유리의 두께가 감소함에 따라 같이 감소하는데, 이는 3,400 cm^{-1} -OH 흡수의 대부분이 유리내부에 존재하는 -OH에 의한 흡수일 것으로 해석된다. 한편, CCl_4 증기 조건하에서 제조된 HBL-081 유리에 대한($T_{0,ex} - T_{ex}$)값은 HBL-5-8-80 A 유리보다 훨씬 작으며 실험오차 범위내에서 유리의 두께에 무관함을 보여준다. 결과적으로 CCl_4 증기로 제조된 HBL-081 유리의 -OH 함량은 N_2 가스로 제조된 HBL-5-8-80 A 유리보다 훨씬 적으며 HBL-081 유리의 -OH는 대부분 유리표면에 존재함을 의미한다.

-OH 흡수가 비교적 작은 경우에는 표면 및 내부효과를 동시에 고려해야 하며, 이때 유리두께(X)와 흡수세기와의 관계를 다음과 같이 나타낸다.

$$\ln(T_0/T) = \alpha_{\text{bulk}} X + B \quad (1)$$

여기서 T는 정상스펙트럼 측정으로 측정된 3,400 cm^{-1} 에서의 투과율이며, T_0 는 반사 손실만에 의한 수평스펙트럼 부분에서의 정상 측정 투과율이다. (그림 1 참조)

α_{bulk} 는 3,400 cm^{-1} 에서 내부 -OH에 의한 흡수계수이며 B는 표면 -OH가 $\ln(T_0/T)$ 에 기여하는 척도가 된다. 이들 유리에 대한 3,400 cm^{-1} 에서의 투과율(T)은 S별로

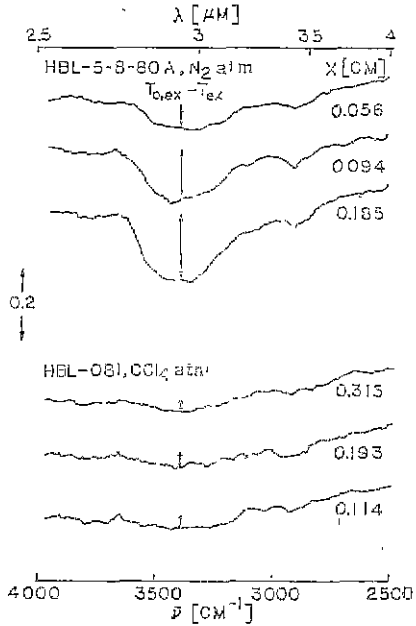


Fig. 2. IR Spectra Scale Expanded XS in the Vicinity of the -OH Absorption Peak for HBL-5-8-80A (60HfF₄-35BaF₂-5LaF₃) and HBL-081 (52HfF₄-33BaF₂-5LaF₃) Glasses of Thicknesses Indicated.

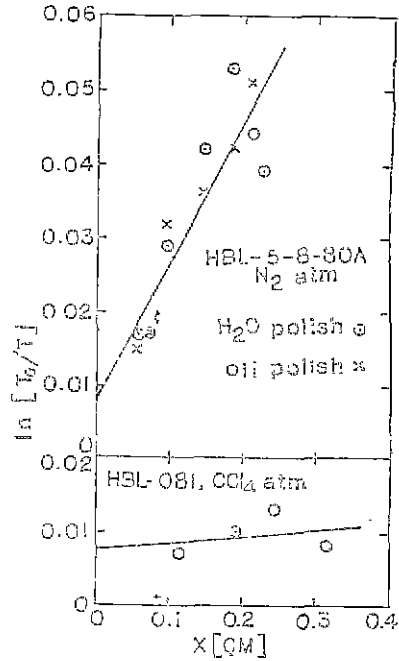


Fig. 3. Thickness Dependence of ln(T₀/T) at 3,400 cm⁻¹ for HBL Glasses.

확대된 축척의 스펙트럼으로부터 다음과 같이 환산된다.

$$T = T_0 - (T_{0,ex} - T_{ex})/5 \quad (2)$$

그림 3과 그림 4는 HBL 및 ZBL 유리 몇 가지에 대한 ln(T₀/T)값을 유리두께(X)의 변화에 따라 그린 것이다. 그림에 보인 직선은 최소 자승법에 의해 그렸으며, 방정식(1)에 대한 각 유리의 최소 자승 변수는 표 1에 주어졌다. ln(T₀/T)의 실험값과 최소 자승 결과와의 표준편차는 ln(T₀/T)의 실험오차(±0.004) 범위안에 있으며, 3,400cm⁻¹에서 내부 -OH 흡수계수(α_{bulk})의 오차 범위는 ±0.01cm⁻¹로 계산된다.

실험결과 N₂ 가스로 제조된 유리(HBL-5-8-80A, ZBL-2-10-80, ZBL-16-5-80)의 α_{bulk} 값이 0~0.19cm⁻¹임을 볼 때, 비활성 기체(N₂)로 제조된 유리는 내부에 상당량의 -OH를 포함하고 있으며 내부 -OH의 양 또한 유리벡치에 따라 상당한 차이가 있음을 알 수 있다.

한편, CCl₄ 증기로 제조된 유리(HBL-081, ZBL-083)의 α_{bulk}는 ±0.01cm⁻¹의 오차 범위내에서 사실상 영(Zero)이다. Robinson 등 [2]은 CCl₄로 제조한 60 ZrF₄-33BaF₂-7ThF₄ 유리에 대해 3,600cm⁻¹(2.8μm, HF laser)에서의 흡수를 측정하고 흡수계수가 0.006cm⁻¹이

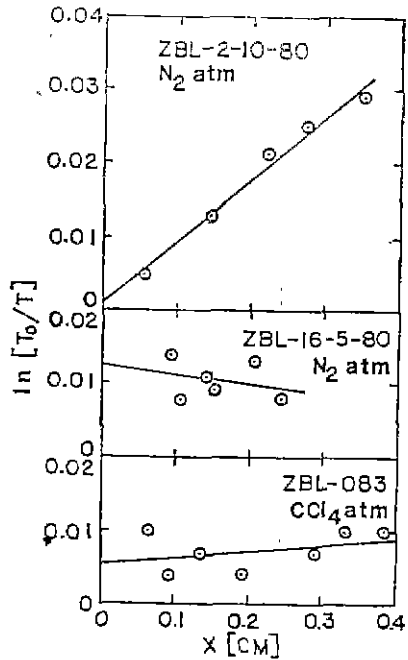


Fig. 4. Thickness Dependence of ln(T₀/T) at 3,400 cm⁻¹ for ZBL Glasses.

Table 1. Melting Conditions and Thickness Dependence of Absorption Loss at 3400cm^{-1} for Fluorohafate and Fluorozirconate.

| Sample No. | Composition (mol %) | Reactor | Melting atm. | α_{thick} (cm^{-1}) | B | std. deviation |
|-------------|---|---------|------------------|--|-------|----------------|
| HBL-5-8-80A | 60HF ₄ -35BaF ₂ -5LaF ₃ | open | N ₂ | 0.19 | 0.008 | 0.006 |
| HBL-081 | 62HfF ₄ -33BaF ₂ -5LaF ₃ | open | CCl ₄ | 0.01 | 0.008 | 0.003 |
| ZBL-2-10-80 | 62ZrF ₄ -33BaF ₂ -5LaF ₃ | open | N ₂ | 0.08 | 0.001 | 0.001 |
| ZBL-16-5-80 | 62ZrF ₄ -33BaF ₂ -5LaF ₃ | open | N ₂ | -0.01 | 0.012 | 0.003 |
| ZBL-083 | 62ZrF ₄ -33BaF ₂ -5LaF ₂ | open | CCl ₄ | 0.01 | 0.006 | 0.002 |
| ZBL-12-9-80 | 62ZrF ₄ -3 BaF ₂ -5LaF | open | N ₂ | — | — | — |

Table 2. Values of Thickness, T , $\ln(T_0/T)$ at 3400cm^{-1} and appearance of $62\text{ZrF}_4\text{-}33\text{BaF}_2\text{-}5\text{LaF}_3$ Glasses prepared Under Various Processing Conditions.

(Appearance; C-clear, B-black, G-gray, P-pink, W-white, Y-yellow, S-slight, I-inclusion)

| Sample No. | Crucible + lid | Temp. (°C) | Atmos. (L/min) | NH ₄ F · HF | Reactor | Thickness (cm) | T ₀ | $\ln(T_0/T)$ 3400cm^{-1} | Remarks |
|------------|----------------|------------|------------------------|------------------------|---------|----------------|----------------|-----------------------------------|---|
| 2-10-80 | pt, pt | 760 | N ₂ (2.0) | X | open | 0.351 | 0.895 | 0.029 | C, oxide |
| 16-5-80 | pt, pt | 760 | N ₂ (2.0) | X | open | 0.244 | 0.93 | 0.008 | C, oxide |
| 12-9-80 | pt, pt | 760 | N ₂ (2.0) | X | open | 0.259 | 0.94 | 0.013 | C, oxide |
| 25-9-80 | pt, pt | 760 | N ₂ (2.0) | X | open | 0.254 | 0.92 | 0.034 | C, oxide |
| 29-1-81 | pt, pt | 750 | N ₂ (0.5) | | open | 0.415 | 0.93 | 0.027 | C, WI |
| 4-2-81 | pt, pt | 730 | N ₂ (0.5) | | open | 0.395 | 0.908 | 0.036 | SP, WI |
| 13-7-81 | vc, pt | 800 | N ₂ (0.2) | | open | 0.229 | 0.925 | 0.028 | WI, BI |
| 14-7-81 | vc, pt | 800 | N ₂ (0.2) | X | open | 0.398 | 0.93 | 0.030 | SWI, SBI |
| 083 | pt, pt | 800 | CCl ₄ (0.1) | X | open | 0.333 | 0.92 | 0.01 | Y, oxide |
| 29-1-81A | pt, pt | 750 | CCl ₄ (0.5) | | open | 0.381 | 0.867 | 0.01 | SP, SWI |
| 30-1-81 | pt, pt | 750 | CCl ₄ (0.5) | | open | 0.396 | 0.912 | 0.043 | C, (melting finished under N ₂) |
| 21-7-81 | vc, pt | 800 | CCl ₄ (0.1) | X | open | 0.347 | 0.925 | 0.025 | SWI |
| 27-1-81 | vc, pt | 800 | CCl ₄ (0.2) | X | open | 0.223 | 0.874 | 0.006 | BI |
| 24-7-81 | vc, pt | 800 | Cl ₂ (0.2) | | open | 0.268 | 0.97 | 0.017 | SWI |
| 27-7-81 | vc, pt | 800 | Cl ₂ (0.2) | X | open | 0.382 | 0.92 | 0.017 | SY |
| 7-7-81 | vc, vc | 800 | N ₂ (0.5) | | closed | 0.234 | 0.842 | 0.010 | G |
| 7-7-81A | vc, vc | 800 | N ₂ (1.0) | | closed | 0.223 | 0.92 | 0.017 | SWI |
| 18-2-82 | vc, vc | 850 | N ₂ (0.2) | X | closed | 0.249 | 0.69 | 0.018 | PG, BI |
| 23-2-82 | vc, vc | 850 | N ₂ (0.2) | X | closed | 0.248 | 0.75 | 0.008 | WI |
| 8-10-81 | vc, vc | 800 | CCl ₄ (0.2) | X | closed | 0.329 | 0.87 | 0.021 | Y, WI, BI, CCl ₄ bubble |
| 9-2-82 | vc, vc | 850 | CCl ₄ (0.2) | X | closed | 0.219 | 0.90 | 0.005 | C |
| 3-3-82 | vc, vc | 800 | CCl ₄ (0.2) | | closed | 0.261 | 0.85 | 0.006 | SWI |
| 15-6-81 | vc, vc | 850 | Cl ₂ (0.2) | | closed | 0.249 | 0.915 | 0.016 | SWI |
| 26-6-81 | vc, vc | 800 | Cl ₂ (0.5) | | closed | 0.234 | 0.92 | 0.016 | C |
| 4-8-81 | vc, vc | 800 | Cl ₂ (0.2) | X | closed | 0.375 | 0.87 | 0.025 | SWI |
| 11-8-81 | vc, vc | 800 | Cl ₂ (0.2) | X | closed | 0.342 | 0.875 | 0.023 | SWI |
| 14-12-81 | vc, vc | 850 | Cl ₂ (0.2) | X | closed | 0.632 | 0.805 | 0.030 | C, unpolished |
| 16-12-81 | vc, vc | 870 | Cl ₂ (0.2) | X | closed | 0.658 | 0.88 | 0.031 | SY, unpolished |

있다고 보고한 바 있다. $3,600\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수 세기는 할 유리에 대한 본 실험의 결과($3,400\text{cm}^{-1}$ 에서 ± 0.01 대략 $3,400\text{cm}^{-1}$ 에서의 결판 정도이므로, CCl₄로 제조 cm^{-1})는 $3,600\text{cm}^{-1}$ 에서는 $\sim 0.005\text{cm}^{-1}$ 로 환산되고,

적외선 투과성 플루오르화 중금속 유리의 3,400cm⁻¹-OH 흡수에 미치는 가공조건의 영향

Table 3. Values of Thickness, T_0 , $\ln(T_0/T)$ at 3400cm⁻¹ and Appearance of 62HfF₄-33BaF₂-5LaF₃ Glasses Prepared Under Various Processing Conditions. *Composition is 60HfF₄-35BaF₂-5LaF₃. (Appearance; C-clear, Y-yellow, G-gray)

| Sample No. | Crucible + lid | Temp. (°C) | Atmos. (L/min) | NH ₄ F · HF | Reactor | Thickness (cm) | T ₀ | ln(T ₀ /T) _{3400cm⁻¹} | Remarks |
|------------|----------------|------------|------------------------|------------------------|---------|----------------|----------------|--|---------------------------------|
| *5-8-80A | pt, pt | 800 | N ₂ (2.0) | X | open | 0.226 | 0.965 | 0.039 | C, oxide |
| 11-9-80 | pt, pt | 800 | N ₂ (2.0) | X | open | 0.152 | 0.944 | 0.016 | C oxide |
| 11-9-80B | pt, pt | 800 | N ₂ (2.0) | X | open | 0.245 | 0.90 | 0.0371 | C, oxide |
| 080 | pt, pt | 800 | CCl ₄ (0.1) | X | open | 0.058 | 0.93 | 0.016 | Y, oxide |
| 081 | pt, pt | 800 | CCl ₄ (0.1) | X | open | 0.236 | 0.935 | 0.027 | Y, oxide |
| 074 | pt, pt | 800 | CCl ₄ (0.2) | X | open | 0.243 | 0.90 | — | Y, oxide |
| 6-4-82 | vc, pt | 850 | CCl ₄ (0.2) | X | open | 0.318 | 0.875 | 0.030 | C |
| 22-6-81 | vc, vc | 800 | CCl ₄ (1.0) | X | open | 0.381 | 0.88 | 0.095 | G, CCl ₄ from bottom |
| 9-4-82 | vc, pt | 880 | CCl ₄ (0.5) | X | open | 0.302 | 0.895 | 0.006 | C |
| 25-3-82 | vc, pt | 850 | Cl ₂ (0.2) | X | open | 0.353 | 0.88 | 0.008 | C |
| 3-12-81 | vc, vc | 870 | Cl ₂ (0.2) | X | closed | 0.456 | 0.88 | 0.008 | C |
| 11-3-82 | vc, vc | 880 | Cl ₂ (0.2) | X | losed | 0.458 | 0.89 | 0.045 | C |

Table 4. Values of Thickness, T₀, $\ln(T_0/T)$ at 3400cm⁻¹ and Appearance of 58ZrF₄-33BaF₂-5LaF₃-4AlF₃ Glasses Prepared Under Various Processing Conditions. (Appearance; C-clear, B-black, G-gray, P-pink, W-white, Y-yellow, S-slight, I-inclusion)

| Sample No. | Crucible + lid | Temp. (°C) | Atmos. (L/min) | NH ₄ F · HF | Reactor | Thickness (cm) | T ₀ | ln(T ₀ /T) _{3400cm⁻¹} | Remark |
|------------|----------------|------------|------------------------|------------------------|---------|----------------|----------------|--|-----------------------------|
| 13-7-81 | vc, pt | 800 | N ₂ (0.5) | | open | 0.156 | 0.855 | 0.025 | WI |
| 14-7-81 | vc, pt | 775 | N ₂ (0.2) | X | open | 0.256 | 0.92 | 0.062 | SWI |
| 21-7-81 | vc, pt | 800 | CCl ₄ (0.1) | X | open | 0.383 | 0.935 | 0.031 | SWI |
| 22-7-81 | vc, pt | 800 | CCl ₄ (0.1) | | open | 0.289 | 0.88 | 0.035 | SP, BI |
| 8-2-82 | vc, pt | 850 | CCl ₄ (0.2) | X | open | 0.194 | 0.779 | 0.003 | WI |
| 10-2-82 | vc, pt | 860 | CCl ₄ (0.2) | X | open | 0.237 | 0.855 | 0.010 | C |
| 27-7-81 | vc, pt | 800 | Cl ₂ (0.2) | | open | 0.387 | 0.76 | 0.035 | WI |
| 28-7-81 | vc, pt | 800 | Cl ₂ (0.2) | X | open | 0.405 | 0.93 | 0.055 | SY, WI |
| 5-2-81 | vc, pt | 850 | Cl ₂ (0.2) | X | open | 0.204 | 0.894 | 0.009 | C |
| 8-7-81 | vc, vc | 800 | N ₂ (1.0) | | closed | 0.226 | 0.885 | 0.008 | G, BI |
| 9-7-81 | vc, vc | 800 | N ₂ (1.0) | | closed | 0.224 | 0.885 | 0.011 | G, BI |
| 19-11-81 | vc, vc | 880 | N ₂ (0.2) | X | closed | 0.127 | 0.508 | 0.011 | G, SBI |
| 22-2-82 | vc, vc | 880 | N ₂ (0.2) | X | closed | 0.243 | 0.86 | 0.007 | SG |
| 26-5-81 | vc, vc | 800 | CCl ₄ (0.2) | | closed | 0.199 | 0.854 | 0.018 | P, CCl ₄ bubble |
| 28-5-81 | vc, vc | 800 | CCl ₄ (0.2) | | closed | 0.158 | 0.895 | 0.012 | SP, CCl ₄ bubble |
| 16-2-82 | vc, vc | 850 | CCl ₄ (0.2) | X | closed | 0.226 | 0.865 | 0.003 | SY |
| 25-6-81 | vc, vc | 800 | Cl ₂ (0.2) | | closed | 0.250 | 0.895 | 0.022 | SWI |
| 3-8-81 | vc, vc | 800 | Cl ₂ (0.2) | X | closed | 0.248 | 0.87 | 0.039 | C |
| 12-8-81 | vc, vc | 800 | Cl ₂ (0.2) | X | closed | 0.318 | 0.865 | 0.024 | SWI |
| 22-12-81 | vc, vc | 880 | Cl ₂ (0.2) | X | closed | 0.658 | 0.88 | 0.065 | SY, unpolished |
| 11-2-82 | vc, vc | 860 | Cl ₂ (1.0) | X | closed | 0.230 | 0.87 | 0.007 | Y, SWI |

Robinson 등[2]이 사용한 열량계법이 -OH의 내부 흡수 측정에 대해 정확하다고 가정하면 이는 Robinson 등[2]의 결과와 잘 일치함을 볼 수 있다.

비교적 많은 양의 -OH를 함유한 유리에 대한 -OH 흡수띠의 모양은 모두 유사하므로, CCl_4 로 제조된 제 3의 유리에 대한 임의의 파장에서 내부 -OH 흡수 계수는 $3,400cm^{-1}$ 에서의 최소값($\sim 0.01cm^{-1}$)을 기준으로 환산이 가능하다. 예를들면 $3,000cm^{-1}$ 에서의 -OH 흡수 세기는 $3,400cm^{-1}$ 흡수의 10%로 떨어지므로, 흡수계수는 $\sim 10^{-3}cm^{-1}$ ($10^{-2} \times 0.1$)가 될 것이며, 이 값 또한 ZrF_4 - BaF_2 - GdF_3 및 ZrF_4 - BaF_2 - GdF_3 - AlF_3 유리섬유[3, 4, 5, 6]에 대한 광손실계수($2,950cm^{-1}$ 에서 $0.7 \sim 1.12 \times 10^{-3}cm^{-1}$)와 잘 일치한다.

그림 3에서는 임의의 두께의 HBL-5-8-80A 유리에 대한 -OH 흡수세기가 최종 마감 연마시에 사용한 윤활제의 종류(물 또는 lapping oil)에 전혀 영향을 받지 않음을 볼 수 있다. 끝이들 유리의 표면 -OH 생성을 염려해서 연마시에 특별한 주의할 필요는 없으며, 그보다 오히려 연마 후에 따르는 공기중의 유리 표면과의 반응이 표면 -OH 생성에 더 많은 영향을 줄 것으로 믿어진다.

그림 5는 30일동안 상온의 실험실에서 공기중에 노출시킨 채 보관하면서 조사한 ZBL-12-9-80 유리에 대한 $3,400cm^{-1}$ -OH 흡수를 시간에 대해 그린 것이다. $\ln(T_0/T)$ 의 평균치(점선)는 $0.015 \pm 0.004cm^{-1}$ 이며 실험값 중 단지 한 점만이 평균치로부터 편차의 약 2배를 벗어나고 있다. 계산에 의한 $\ln(T_0/T)$ 의 실험오차 또한 ± 0.004 이며, 따라서 이 기간동안 대기중의 수분

에 의한 표면 -OH의 증가는 없었다고 볼 수 있다.

이는 이미 보고된[2, 7]바와 같이 이들 유리가 증성 및 염기성 환경에서 화학적으로 비교적 안정함을 뒷받침해 준다.

방정식 (1)에 대한 B 값은 표 1에 나타난 바와 같이 조사한 모든 유리에 대해 ~ 0.01 이다. 이는 $3,400cm^{-1}$ 에서는 유리두께에 무관하게 $\sim 1\%$ 의 광 투과손실이 있으며, -OH 흡수가 가장 센 파장에서 떨어져서 이보다 작은 손실이 일어남을 암시한다. 이와 같은 정도의 광 손실은 광 도파관등의 저광도 및 중광도의 응용에 별 지장이 없을 것이며, 고 에너지 레이저 창과 같은 고광도의 응용에는 저해 요소가 될 것으로 판단된다.

3.2 -OH 흡수 세기에 미치는 가공조건의 영향

서로 다른 가공 조건하에서 제조된 유리에 대한 $3,400cm^{-1}$ 에서의 $\ln(T_0/T)$ 값을 표 2~4에 실었다. ZBL(표 2) 및 HBL(표 3) 유리에 대한 $\ln(T_0/T)$ 값은 비교적 서로 비슷하지만, ZBLA(표 4) 유리의 $3,400cm^{-1}$ 에서의 $\ln(T_0/T)$ 값은 탠치에 따라 차이가 많음을 볼 수 있다. 그러나 ZBLA 유리에 대한 $\ln(T_0/T)$ 값도 온도를 $800^\circ C$ 로부터 $850^\circ C$ 이상으로 올림으로써 작아질 뿐만 아니라 또 변화가 작아짐을 볼 때, 소량의 Al의 첨가는 보다 높은 온도에서 유리를 용융시켜야 할을 알 수 있다. N_2 가스조 개방형 반응로에서 제조한 유리는 일반적으로 큰 $\ln(T_0/T)$ 값을 보이고 또 유리는 낮은 $\ln(T_0/T)$ 및 작은 편차를 보인다. 반응성 가스(CCl_4 및 Cl_2)로 제조한 유리는 개방형 및 폐쇄형 반응로 중 어느 것을 사용하더라도 $2mm$ 이상 두께의 유리에 대해 $\ln(T_0/T)$ 값이 ~ 0.01 이며 편차가 아주

Table 5. Values of Thickness, T_0 and $\ln(T_0/T)$ at $3,400cm^{-1}$ of BaF_2/ThF_4 -based Glasses. Compositions(mol %)

| Glass | BaF ₂ | ThF ₄ | ZnF ₂ | YbF ₃ | MF ₃ | M'F | Melting Atmos. | Thickness X(cm) | T ₀ | ln(T ₀ /T) @3400 cm ⁻¹ |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------|----------------|--|
| BZnYbT-6F | 15.0 | 28.33 | 28.33 | 28.33 | | | inert | 0.325 | 0.86 | 0.192 |
| BZnYbT-20-10-81 | 19 | 27 | 27 | 27 | | | CCl ₄ | 0.246 | 0.90 | 0.008 |
| BZnYbT-30-10-81 | 19 | 27 | 27 | 27 | | | CCl ₄ | 0.216 | 0.905 | 0.002 |
| BZnYbLT-12-11-81 | 19 | 27 | 27 | 24 | 3(Li) | | Cl ₂ | 0.258 | 0.865 | 0.002 |
| BZnYbYT-9-11-81 | 19 | 27 | 27 | 13.5 | 13.5(Y) | | CCl ₄ | 0.209 | 0.885 | 0 |
| BZnYbGdT-17-11-81 | 19 | 27 | 27 | 22 | 5(Gd) | | Cl ₂ | 0.238 | 0.89 | 0.006 |
| BZnYbTN-4-3-82 | 14 | 27 | 27 | 27 | | 5(Na) | Cl ₂ | 0.315 | 0.895 | 0.006 |
| BZnYbTN-9-3-82 | 10 | 27 | 27 | 27 | | 9(Na) | Cl ₂ | 0.254 | 0.90 | 0.028 |
| BZnYbTLi-24-3-82 | 14 | 27 | 27 | 27 | | 5(Li) | Cl ₂ | 0.260 | 0.905 | 0.025 |
| BZnYbTNLi-1-4-82 | 14 | 27 | 27 | 27 | | 2.5(Na) 2.5(Li) | Cl ₂ | 0.278 | 0.895 | 0.008 |

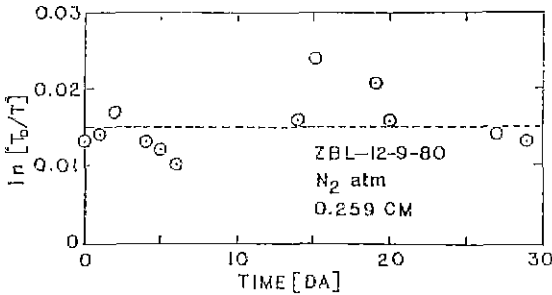


Fig. 5. Time Dependence of $\ln(T_0/T)$ at $3,400\text{cm}^{-1}$ for $62\text{ZrF}_4\text{-}33\text{BaF}_2\text{-}5\text{LaF}_3$ Glass Exposed to Ambient Laboratory Atmosphere.

작음을 알 수 있다. 앞절에서 보인 바와 같이 $\ln(T_0/T)$ 값은 내부손실 (α_{bulk}) 및 표면손실 (B)을 모두 포함하며 $3,400\text{cm}^{-1}$ 에서 포낸 -OH의 $\ln(T_0/T)$ 값에 대한 영향은 ~ 0.01 이었음을 상기할 때, 이들 유리에 대한 대부분의 -OH는 유리표면에 존재함을 다시 한번 확인할 수 있다.

실험결과에 의하면 일반적으로 CCl_4 로 제조된 유리가 Cl_2 로 제조된 유리보다 적은 양의 -OH를 함유하고, 또 폐쇄형 반응로를 사용함으로써 효과적으로 -OH를 제거할 수 있었다. CCl_4 와 Cl_2 의 효과를 비교하려면 농도 및 유량이 함께 고려되어야 하는데, 여기에서는 농도의 차이가 있었음을 밝혀둔다. CCl_4 농도는 대략 13% (CCl_4 증기는 액체 CCl_4 위로 N_2 가스를 흘려 보내서 사용했음 : 23°C 에서 CCl_4 의 증기압 = 100mm Hg , 따라서 농도 = $(100/760) \times 100 = 13\%$)이고, Cl_2 는 N_2 와의 3.5% 혼합기체였다. -OH를 완전히 제거하기 위한 장치의 연구는 유리성분 시약을 용융전에 체처리하여 고순도로 만들고, 유리벤티치의 준비, 용융 및 기타 유리섬유 피복등 일체의 작업을 모두 폐쇄된 밀실 (예를들면 golve box 등) 안에서 시행하는 것이 바람직할 것이다.

3.3 BaF₂/ThF₄ 유리에 대한 -OH 흡수

표 5에는 BaF₂/ThF₄ 유리 빛가자에 대한 $3,400\text{cm}^{-1}$ 에서 측정된 $\ln(T_0/T)$ 값을 실었다. BZnYbT-6F(개방형 반응로, University of Rennes)를 제외한 모든 유리는 폐쇄형 반응로에서 제조했다. BZnYbT 유리는 $\ln(T_0/T)$ 값이 0.01 이하이고 YbF₃을 LaF₃, GdF₃, YF₃으로 치환한 경우도 같은 결과를 얻었다. 그러나 플루오르화 알카리 금속(NaF, LiF)을 이 유리에 소량 첨

가하던 유리의 -OH 함량은 약간 증가함(높은 $\ln(T_0/T)$ 값)을 보인다. 일반적으로 BaF₂/ThF₄ 유리는 ZrF₄ 및 HfF₄ 유리에 비해 -OH 흡수가 심각하지 않음을 알 수 있다. 그러나 이는 아마도 이 유리가 높은 온도 (BaF₂/ThF₄ 유리는 950°C , ZrF₄ 유리는 $800\text{-}850^\circ\text{C}$)에서 용융시켰기 때문인지도 모른다.

4. 결 론

플루오르화 중금속유리는 자외선 영역으로부터 적외선 영역에 이르기까지 높은 광투과율을 보이는 새로운 광학유리이다.

이들 유리는 $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 금속 플루오르화물의 혼합물($62\text{ZrF}_4\text{-}33\text{BaF}_2\text{-}5\text{LaF}_3$, $19\text{BaF}_2\text{-}27\text{ZnF}_2\text{-}27\text{YbF}_3\text{-}27\text{ThF}_4$ 등)을 용융시킨후 급냉 성형하여 제조했다. 유리 용융은 2가지 형태(개방형 및 폐쇄형)의 반응로를 사용하여, 비활성(N_2) 및 활성(CCl_4 , Cl_2) 기체 존재하에서 실시했다.

몇 개의 ZrF₄-BaF₂-LaF₃ 및 HfF₄-BaF₂-LaF₃ 유리에 대한 3400cm^{-1} -OH 흡수세기를 시편 두께에 따라 측정 조사하여 유리내부 및 표면 -OH 영향을 분석했다. 활성기체 존재하에서 제조한 유리의 -OH 흡수는 거의 표면 -OH에 기인하며, 폐쇄형 반응로를 사용하면 보다 효과적으로 -OH 불순물을 제거할 수 있다. 30일 동안 상온의 실험실에서 공기중에 노출시킨채 보관하 던서 조사한 유리의 -OH 흡수세기는 시간에 따라 변화가 없었으며, 따라서 이 기간동안 대기중의 수분에 의한 표면 -OH의 증가는 없었다고 본다.

일반적으로 BaF₂/ThF₄ 유리는 ZrF₄ 및 HfF₄ 유리에 비해 보다 쉽게 -OH 불순물을 제거할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) K. H. Chung, Ph. D. Thesis, The Catholic University of America (1982).
- 2) M. Robinson, R. C. Pastor, R. R. Turk, M. Braunstein and R. Braunstein, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 735 (1980).
- 3) S. Takahashi, S. Shibata, T. Kanamori, S. Mitachi and T. Manabe, pp. 74-83 in *Physics of Fiber Optics*, B. Bendow and S. S. Mitra, Eds. (Am. Cream. Soc., Columbus, OH, 1981).
- 4) S. Mitachi, S. Shibata and T. Manabe, *Elec. Lett.*, **17**, 128 (1981).
- 5) K. Jinguji, M. Honguchi, T. Kanamori and T.

鄭 基 浩

- Manabe, *Jap. J. Appl. Phys.*, **20**, L329 (1981). 7) M. Poulain and J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids*,
6) S. Mitachi and T. Manabe, *Jap. J. Appl. Phys.*, **34**, 101 (1979).
19, L313 (1980).