

SiO₂ 첨가에 따른 알루미네이트 유리의 굴절을 분산 특성

원종원* · 정용선* · 오근호

한양대학교 세라믹공학과
*한양대학교 세라믹공정연구센터
(1997년 6월 18일 접수)

Refractive Index Dispersion of Aluminate Glasses on the Addition of SiO₂

Jong-Won Won*, Yong-Sun Chung* and Keun-Ho Auh

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University
*Ceramic Processing Research Center, Hanyang University
(Received June 18, 1997)

요 약

(100-x)(0.6CaO · 0.4Al₂O₃) xSiO₂(x=0~30)계 유리의 굴절률 및 분산 특성을 조사하였다. SiO₂ 함량이 증가함에 따라 굴절률은 선형적으로 감소하였다. 굴절을 변화는 구조 조밀화에 따른 요인보다는 분극률이 큰 비가교산소 이온 및 Ca 이온의 농도 감소로 인한 물굴절 변화에 의존하였다. SiO₂의 함량이 20 mol% 이하인 경우, 평균 전자전이 에너지 간격 E₀는 10.9(±0.1)eV, E_d는 18.0(±0.5)eV이었으나, SiO₂의 함량이 30 mol%인 경우 E₀가 12.6eV, E_d가 19.9eV로 크게 증가하였다. 이러한 변화는 Abbe수 변화에서도 동일하게 나타났다. Abbe수는 SiO₂ 함량이 20 mol% 이하인 경우 약 46정도였으나, 30 mol%인 경우의 Abbe수는 60으로 크게 증가하였다. zero 물질분산파장(λ₀)은 SiO₂가 첨가되지 않은 경우 1.8 μm로부터 첨가량이 증가함에 따라 점차 단파장쪽으로 이동하였으며, 30 mol%의 SiO₂를 함유한 경우, 현재 광통신에 이용되는 1.5 μm 파장에서 zero 분산을 나타내었다.

ABSTRACT

The refractive index and dispersion in the (100-x)(0.6CaO · 0.4Al₂O₃) xSiO₂(x=0~30) glasses were investigated. As the amount of SiO₂ increased, the refractive index decreased. The change of refractive index was attributed to the change of the molar refraction rather than the molar volume. When the amount of SiO₂ was smaller than 20 mol%, the average electronic transition energy gaps(E₀) and the electronic oscillator strengths(E_d) were about 10.9(±0.1) and 18(±0.5)eV, respectively. However E₀ and E_d of the glass (CAS30) with 30 mol% SiO₂ increased to 12.63 and 19.89eV, respectively. The similar results was observed in the variation of Abbe Number. Abbe number of the glass in the range of 0~20 mol% SiO₂ was about 46 and that of CAS30 increased to 60. The zero-material dispersion wavelength(λ₀) of pure calcium aluminate glass was 1.8 μm. As the amount of SiO₂ increased, the zero-material dispersion wavelength shifted to a shorter wavelength. λ₀ of CAS30 was 1.5 μm, that is currently using for the optical telecommunication system.

Key words : Aluminate glass, Refractive index, Material dispersion, Optical fiber

1. 서 론

현재 광통신에 이용되는 파장은 기존의 1.3 μm로부터 실리카 광섬유의 광흡수손실이 최저치(≈0.16 dB/km)인 1.5 μm 파장대로 전환되고 있다. 그러나 실리카 광섬유의 zero 분산 파장은 1.27 μm이기 때문에 현재 운용

되는 1.5 μm 파장대에서는 상대적으로 큰 굴절률 분산으로 인하여, 신호전달 속도의 고속화에 따른 신호 퍼짐 및 겹침이 점차 문제시되고 있다. 이러한 측면에서, 기존의 실리카 광섬유를 대체하여 보다 효율적으로 장거리 초고속 광통신망을 구축할 수 있는 광전송손실 및 분산이 작은 새로운 광통신용 유리 재료에 관한 연구가 활발

히 진행되고 있으며, soda-aluminosilicate¹²⁾, alkali-silicate^{3,4)}, germanate^{5,6)} 등의 다양한 유리들이 활발히 연구되고 있다. calcium aluminate 유리 역시 저손실재료로 기대되는 재료로서, 1.55 μm 파장에서 광흡수손실이 0.04 dB/km로 실리카 유리의 1/4 정도의 작은 손실값을 갖고 있지만⁷⁾, 실투 경향성이 큰 단점을 가지고 있기 때문에^{8,9)} 적절한 조성 조절에 의하여 유리화 능력을 향상시켜야 한다.

어떤 재료를 광전송 재료로 활용하기 위해서는 굴절률 분산 특성이 우선적으로 파악되어야 한다. 분산 특성은 자외선 및 적외선 영역에서의 재료의 전자전이 및 격자진동에 의한 광흡수 특성에 의하여 좌우되는데, 이러한 관계는 Sellmeier식¹⁰⁾, Drude-Voigt식¹¹⁾, Wemple식¹²⁾ 등 다양한 모델에 의하여 기술될 수 있다.

본 연구에서는 calcium aluminate 유리의 유리화 특성을 향상시키기 위하여 SiO_2 를 첨가하고, 그 첨가량 변화에 따른 굴절률 분산 특성을 Wemple 식을 적용하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 1.5인 조성에 SiO_2 를 0~30 mol% 첨가한 $(100-x)(0.6\text{CaO} \cdot 0.4\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot x\text{SiO}_2$ 계 조성의 원료를 백금도가니에 충전하여 1600°C에서 용융시킨 후, 황동 몰드에 부어 성형 냉각하였다. 냉각된 유리는 급냉시의 열응력으로 인한 변형을 제거하기 위하여, 각각의 전이온도 부근에서 1시간 유지한 후에 실온까지 2°C/min의 속도로 냉각하였다. Table 1에 제조된 유리의 조성과 기본 물성을 나타내었다.

단위체적당 구성물질의 충전정도를 알기 위하여, Archimedes법으로 측정된 밀도와 조성식을 이용하여 몰체적(V_M)과 산소 이온 몰체적(V_O)을 다음 식으로 계산하였다.

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad (1)$$

Table 1. Density and Glass Transition Temperature (T_g) of Aluminate Glass as a Function of Composition.

Glass	CaO	Al_2O_3	SiO_2	T_g (°C)	Density (g/cm ³)
CAS0	60	40	0	845	2.908
CAS5	57	38	5	852	2.897
CAS10	54	36	10	857	2.892
CAS15	51	34	15	854	2.883
CAS20	48	32	20	849	2.873
CAS30	42	28	30	827	2.830

$$V_O = \frac{M}{\rho \sum X_i n_i} \quad (2)$$

여기서 ρ 는 밀도, X_i 는 구성 산화물의 몰분율, n_i 는 구성 산화물 1몰당의 산소의 몰수를 나타내며, $M(= \sum X_i m_i)$ 는 유리의 몰중량, m_i 는 구성 산화물의 몰중량이다.

제조된 유리를 절단, 경면 연마하여 변각이 90°인 직육면체형 프리즘으로 만들어 굴절률 측정에 이용하였다. 굴절률은 직각프리즘형 정밀굴절계(일본, Kalnew Optical Industrial Co., KTR-2)를 이용하여, 486.13 nm(n_F), 587.56 nm(n_d), 656.28 nm(n_C)에서 4회 측정하여 그 평균값을 취하였다.

각 조성에 따른 유리의 격자진동(lattice vibration)의 기본(fundermental) 진동에너지를 조사하기 위하여 유리분말을 KBr과 1:100의 무게비로 균질하게 혼합하고, 가압하여 측정용 pellet을 만든 후, KBr을 표준으로 FT-IR 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 굴절률

SiO_2 의 함량이 굴절률에 미치는 효과를 Fig. 1에 나타내었으며, SiO_2 의 함량이 증가함에 따라 n_F , n_d , n_C 가 선형적으로 감소하는 경향을 보여주고 있다.

굴절률(n)은 아래 식에서 보는 바와 같이 몰굴절률을 수축, 그리고 몰 체적은 작을수록 커진다.¹³⁾

$$n^2 = \frac{1+2Y}{1-Y} \quad (3)$$

여기서 Y 는 $(\frac{4}{3}\pi N_L \alpha) \cdot \frac{\rho}{M}$ 이고, α , ρ , N_L , M 은 각각 분극률, 밀도, Loschmidt수 및 몰중량을 의미한다.

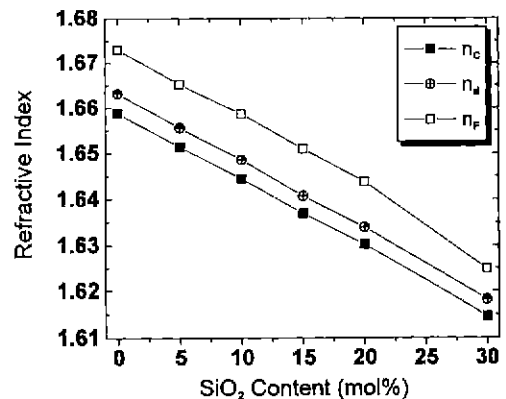


Fig. 1. Effect of SiO_2 content on refractive index.

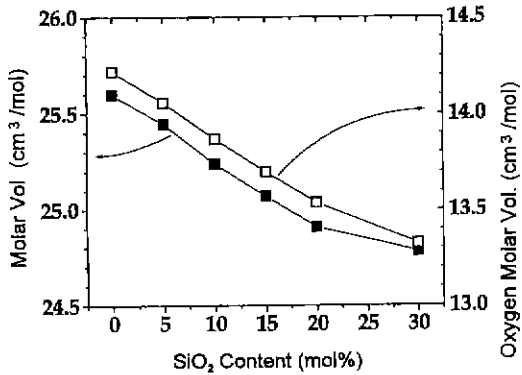


Fig. 2. Effect of SiO₂ content on the molar volume and oxygen molar volume.

(3)식에서 $(4/3)\pi N_1 \alpha$ 로 나타나는 몰 굴절은 분극률 α 에 비례하므로 분극률이 큰 이온이 존재하면 굴절률은 커진다. 또한 산소이온과 같은 음이온은 양이온에 비하여 분극률이 매우 크고, 특히 비가교 산소(non-bridging oxygen)는 가교 산소 이온보다 분극률이 더 크기 때문에 굴절률에 매우 큰 영향을 미친다. 또한 구조의 조밀 충전 정도를 나타내는 물체적이 감소하면 굴절률은 커지게 된다.

Fig. 2는 SiO₂ 함량에 따른 물체적 및 산소이온 물체적 변화로서, SiO₂ 함량이 증가함에 따라 구조가 조밀해짐을 보여주고 있다. 물체적 및 산소이온 물체적 변화가 나타내는 바와 같이 SiO₂의 함량이 증가하면 구조가 조밀해지고, 분극률이 큰 산소 이온의 농도가 증가하여 굴절률은 커질 것으로 예상된다. 그러나, SiO₂의 양이 증가할수록 오히려 굴절률이 작아지는 것은 구조 조밀화와 산소 이온의 농도 증가로 인한 굴절률 상승 요인에 비해 굴절률을 감소시키는 다른 요인이 보다 더 우세하게 작용함을 의미하는 것이다. 이러한 감소 요인으로는 이온 분극률¹⁴⁾이 각각 1.39, 0.14 정도로 큰 Ca²⁺와 Al³⁺ 이온들이 0.08 정도의 작은 분극률을 갖는 Si⁴⁺ 이온에 의해 치환되고, 특히 SiO₂의 첨가에 따라 망목의 연결도가 향상되어 분극률이 매우 큰 비가교 산소의 농도가 감소되기 때문이라고 해석된다. 즉, 본 조성계에서는 분극률이 큰 Ca²⁺ 이온 및 비가교 산소의 농도 감소로 인한 몰 굴절 변화가 굴절률을 결정하는 주된 요소로 작용하는 것으로 판단된다.

3.2. 굴절률 분산

굴절률 분산 특성은 물질과 빛의 상호작용에 기인하는 것으로, 유전적(dielectric) 물질 속을 통과하는 빛은 자외선 및 적외선 영역에서 각각 물질의 전자 천이 및 격자진동에 공명되어 특정 파장대에서 흡수되는 현상을

보인다. 이와 같은 물질의 전자 구조 및 격자진동을 고려하면, 물질의 굴절률 분산 곡선은 다음의 Wemple 식으로 잘 표현될 수 있다.¹²⁾

$$n^2 - 1 = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} - \frac{E_1^2}{E^2} \tag{4}$$

여기서 $E(=hc/\lambda)$ 는 광속 c 와 플랑크상수 h 로 표현되는 빛의 에너지이며, E_0 는 전자천이의 평균 에너지간격(energy gap)이고, E_d 와 E_1 는 각각 전자천이와 격자진동의 에너지이다. (4)식을 이용하면, 가시광, 근자외선 및 근적외선 영역에서의 투명한 물질의 파장에 따른 분산 특성을 상당히 정확하게 계산할 수 있다.

그러나 (4)식을 이용하기 위해서는 물질상수 E_0 , E_d 및 E_1 이 결정되어야 한다. 일반적으로 E_1 값은 FT-IR을 이용하여 적외선 투과 또는 반사 스펙트럼을 측정하여¹⁵⁾ 비교적 용이하게 결정할 수 있는 반면에, 자외선 영역에 존재하는 E_0 와 E_d 값은 특별한 장치를 필요로 하는 어려

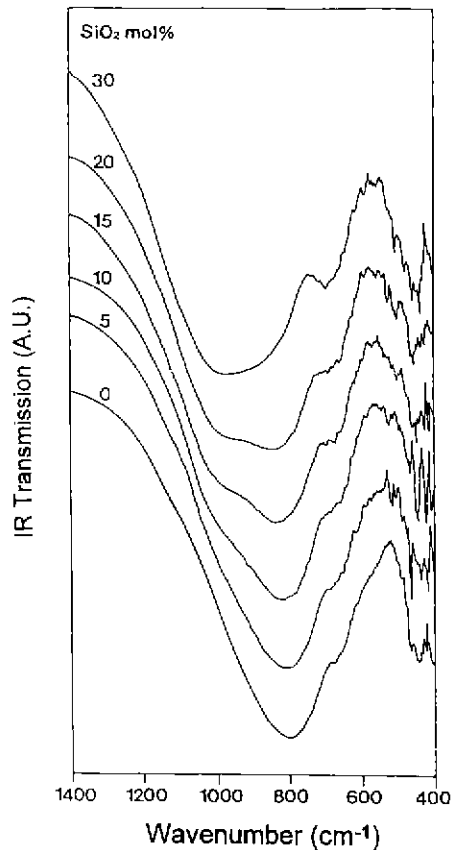


Fig. 3. FT-IR spectra of $(100-x)(0.6CaO \cdot 0.4Al_2O_3) \cdot xSiO_2$ glasses.

움이 있다. 본 실험에서는 FT-IR로 결정한 평균 기본진동에너지 E_1 과 486.13 nm, 587.56 nm, 656.28 nm 파장에서의 굴절률을 이용하여, (4)식을 최적 상태로 fitting하여 물질상수 E_0 와 E_d 를 결정하여 굴절률 분산곡선을 구하였다.

Fig. 3은 SiO_2 첨가에 따른 기본 진동에너지 변화를 보여주고 있다. SiO_2 가 첨가되지 않은 순수한 $CaO-Al_2O_3$ 계 유리의 경우, 기본 진동에 의한 흡수대는 450, 690, 800 cm^{-1} 영역에 존재한다. 450 cm^{-1} 부근의 진동은 가교 산소의 굽힘(bending) 진동, 690 cm^{-1} 부근의 진동은 $(AlO_4)^-$ 사면체의 'Al-O' 결합의 대칭 신축(stretching) 진동, 800 cm^{-1} 영역은 'Al-O' 결합의 비대칭 신축 진동에 의한 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 그러나, $CaO-Al_2O_3$ 계 유리에 SiO_2 가 도입됨에 따라, 보다 강한 force constant를 갖는 'Si-O' 결합의 생성으로 인하여, $CaO-Al_2O_3$ 계 유리의 800 cm^{-1} 영역의 흡수대는 점차 약해지고, 'Si-O' 결합의 비대칭 신축 진동에 의하여 주흡수대는 1000 cm^{-1} 영역으로 점진적으로 이동한다.

굴절률 측정과 FT-IR로 결정된 E_1 을 이용하여, 식(4)를 최적상태로 fitting한 결과를 Table 2에 나타내었으며, 식(4)에 적용하여 얻어진 분산 곡선을 Fig. 4에 나타내었다.

E_1 과 E_0 는 Table 2에 나타낸 바와 같이 SiO_2 의 함량이 20 mol% 이하인 경우에는 거의 유사한 값을 보였으나, SiO_2 의 함량이 30 mol%인 경우에는 2eV 정도 증가하였다. 이러한 양상은 Abbe수 변화와 관련되는데, Abbe수는 전자천이에 의한 자외선 영역의 흡수대에 의해서 영향을 받고 자외선 영역의 흡수에너지가 커질수록 증가한다.¹⁷⁾ 그러므로, SiO_2 첨가량이 30 mol%인 조성에서 Abbe수 역시 증가하는 양상을 보여야 할 것이다. Fig. 5에 이러한 변화를 나타내었으며, 서로 잘 일치하는 변화를 보여준다.

물질분산(material dispersion)은 다음의 식으로 정의된다.¹⁸⁾

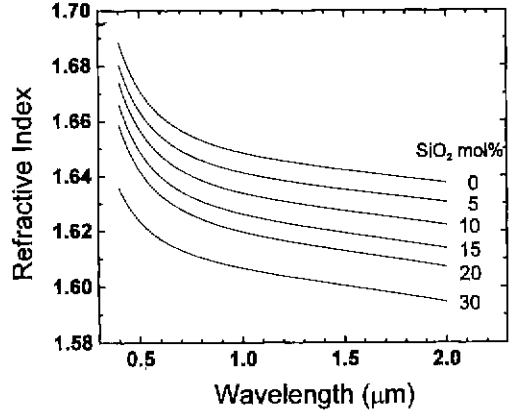


Fig. 4. Refractive index dispersion curves for CAS glasses.

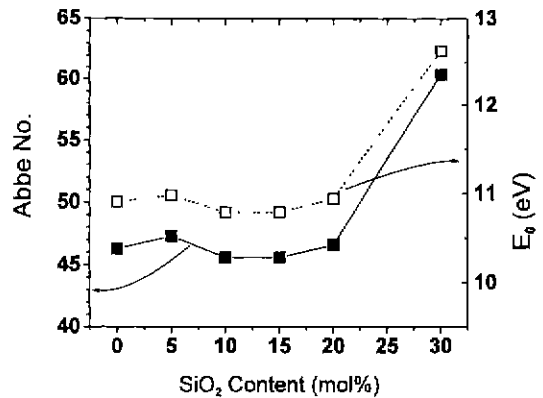


Fig. 5. Effect of SiO_2 content on the Abbe No. and average electronic transition energy(E_0).

$$M(\lambda) = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2n(\lambda)}{d\lambda^2} \tag{5}$$

여기서 c 는 광속, $n(\lambda)$ 는 파장에 따른 굴절률을 나타낸

Table 2. Refractive Index Parameters for Eq.(3) and Zero-Material Dispersion Wavelength(λ_0)

SiO_2 content	n_F	n_d	n_c	Abbe No.	E_1 (eV)	E_d (eV)	E_0 (eV)	λ_0^{mes} (μm)
0	1.67300	1.66326	1.65877	46.3	0.099	18.56	10.91	1.797
5	1.66535	1.65566	1.65149	47.3	0.099	18.43	10.98	1.785
10	1.65874	1.64863	1.64451	45.6	0.105	17.86	10.79	1.742
15	1.65102	1.64072	1.63696	45.6	0.110	17.59	10.79	1.695
20	1.64381	1.63397	1.63021	46.6	0.113	17.63	10.94	1.656
30	1.62484	1.61818	1.61460	60.4	0.118	19.89	12.63	1.500
Silica glass					0.129	14.73	13.34	1.271
GeO ₂ glass					0.106	15.82	10.52	1.734
GPC80 ^{a)}					0.117	17.19	11.26	1.581

a) composition(mol%) : GeO₂ : P₂₅ : CaF₂=80 : 15 : 5, from ref. 6

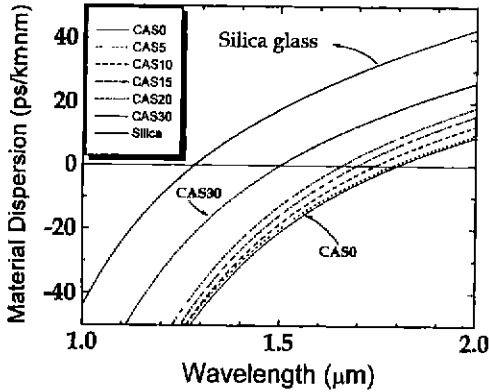


Fig. 6. Material dispersion curves for CAS glasses.

다. Fig. 6은 (4)식과 (5)식 그리고 Table 2의 결과를 이용하여, 유리 조성에 따른 물질분산 곡선을 나타낸 것으로, SiO₂의 함량이 증가함에 따라 물질분산 곡선은 단파장 쪽으로 이동한다. zero 분산파장은 순수한 calcium aluminate 유리인 경우에는 약 1.8 μm이지만, SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 조금씩 단파장 쪽으로 이동하는데, 이 경우에도 역시 Abbe수와 자외선 영역의 흡수에너지 변화와 유사하게, SiO₂의 함량이 20 mol%인 영역을 경계로 크게 변화하는 양상을 보였으며, SiO₂의 함량이 30 mol%인 경우 현재 광통신망에서 이용되고 있는 파장대인 1.5 μm 파장에서 zero 분산값을 나타내었다.

4. 결 론

CaO/Al₂O₃ 몰비가 1.5인 유리에 SiO₂ 함량을 0~30 mol% 범위에서 변화시키며, 굴절률 및 분산 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 굴절률은 SiO₂ 함량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하였으며, 이는 구조 조밀화에 따른 요인보다는 분극률이 큰 비가교산소 이온 및 Ca 이온의 농도 감소로 인한 물굴절 감소에 기인한다.

2. 자외선 영역의 전자천이에너지 E₀, E_d는 SiO₂의 함량이 20 mol% 이하인 경우, E₀는 약 10.9(±0.1)eV, E_d는 약 18(±0.5)eV이었으나, SiO₂의 함량이 30 mol%인 유리는 E₀가 12.63eV, E_d가 19.89eV로 증가하였다. 이러한 변화는 Abbe수에서도 동일한 양상으로 나타났으며, SiO₂ 함량이 20 mol% 이하인 경우 Abbe수는 약 45~47정도였으나, 30 mol%인 경우의 Abbe수는 60으로 증가하였다.

3. 분산곡선으로부터 구한 zero 물질분산파장은 SiO₂가 첨가되지 않은 경우 1.8 μm로부터 첨가량이 증가함에 따라 점차 단파장쪽으로 이동하였으며, 30 mol%의

SiO₂를 함유한 경우 현재 광통신에 이용되는 1.5 μm 파장에서 zero 분산을 나타내었다.

REFERENCES

1. D.A. Pinnow, L.G. Uiter, T.C. Rich, F.W. Ostermayer and W.H. Grodkiewicz, "Investigation of the Soda Aluminosilicate Glass System for Application to Fiber Optical Waveguides," *Mater. Res. Bull.*, **10**(99) 133-46 (1975).
2. K. Shiraki and M. Ohashi, "Optical Properties of Sodio Aluminosilicate Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **149**, 243-49 (1992).
3. M.E. Lines, "Can the Minimum Attenuation of Fused Silica be Significantly Reduced by Small Compositional Variations? I. Alkali Metal Dopants," *J. Non-Cryst. Solids*, **171**, 209-218 (1994).
4. S. Todoroki and S. Sakaguchi, "Alkali Magnesium/Zinc Silicate Glasses with Low Rayleigh Scattering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(9), 2566-2568 (1995).
5. P.L. Higby, C.I. Merzbacher and E.J. Friebele, "Gallogermanate Glasses as Near IR Optical Waveguides," *Mater. Res. Soc Symp. Proc.*, **244**, 115-120 (1992).
6. S. Sakaguchi and S. Todoroki and N. Rigout, "Refractive Index Dispersion in Ternary Germanate Glasses," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, Part 1(10), 5615-5620 (1995).
7. M.E. Lines, J.B. Macchesney, K.B. Lyons, A.J. Bruce, A.E. Miller and J. Nassuc, "Calcium Aluminate Glasses as Potential Ultralow-Loss Optical Materials at 1.5-1.9 μm," *J. Non-Cryst. Solids*, **107**, 251-260 (1989).
8. H. Rawson, *Inorganic Glass Forming Systems*, pp. 199-200, Academic Press Inc. LTD., London, 1967.
9. H. Rawson, "Oxide Glasses," p 317 in *Materials Science and Technology*, Vol 9, Glasses and Amorphous Materials, Ed. by J. Zarzycki, VCH Publishers Inc., New York, 1991.
10. H. Takebe, S. Fujino and K. Morinaga, "Refractive-Index Dispersion of Tellurite Glasses in the Region from 0.40 to 1.71 μm," *J Am Ceram. Soc.*, **77**(9), 2455-2457 (1994).
11. F.A. Jenkins and H.E. White, *Fundamentals of Optics*, pp. 482-485, McGRAW-HILL Book Co., Singapore, 1981.
12. S.H. Wemple, "Material Dispersion in Optical Fibers," *Appl. Phys.*, **18**(1), 31-35 (1979).
13. M.B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, pp. 43-46, Elsevier Sci. Pub. Company Inc, New York, 1984.
14. Milos B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, pp.118-127, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, 1984.
15. J. R. Sweet and W.B. White, "Study of Sodium Silicate Glass and Liquids by Infraed Reflectance Spectroscopy," *Phys. Chem. Glasses*, **10**(6), 246-251 (196).

16. C. Haung and E.C. Behrman, "Structure and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **136**, 249-259 (1991).
17. S. Fujino, H. Takébe and K. Morinaga, "Measurements of Refractive Index and Factors Affecting Dispersion in Oxide Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(5), 179-184 (1995).
18. Shin-ich Todoroki, Shigeki Sakaguchi and Miguel Peeters, "Refractive Index Dispersion of Sodium Magnesium Silicate Glasses for Ultralow-Loss Fibers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(2), 313-316 (1997).