

# Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 다성분계 Glass Optical Fiber의 특성



## Properties of Multicomponent Glass Optical Fiber by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

윤상하\*, 강원호\*

(Sang-Ha Yun · Won-Ho Kang)

### Abstract

The thermal and optical properties of multicomponent oxide glass optical fiber by adding heavy metal oxide Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0~20wt%) were investigated. The fiber samples were made by the method of rod in tube. The optical loss of fiber was measured in 0.3~1.8 $\mu$ m wavelength region. As Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increased up to 20wt%, the transition and softening temperature of bulk glass were increased from 495 $^{\circ}$ C to 579 $^{\circ}$ C and from 548 $^{\circ}$ C to 641 $^{\circ}$ C, respectively. Whereas the thermal expansion coefficient was decreased from 102 to 79.1 $\times 10^{-7}$ / $^{\circ}$ C. The refractive index was increased from 1.621 to 1.665, and IR cut-off wavelength was enlarged from 4.64 $\mu$ m to 6.1 $\mu$ m. The optical loss of fiber was remarkably decreased in 1.146 $\mu$ m~1.8 $\mu$ m wavelength region

**Key Words (중요 용어)** : Multicomponent oxide(다성분계 산화물), Optical glass fiber(광유리섬유), IR cut-off wavelength(적외선 한계 파장), optical loss(광 손실)

### 1. 서 론

다성분계 산화물 Optical fiber 유리는 단거리 통신, 의학등, 산업 전반에 걸쳐 응용이 확대되어 있으며, 장파장의 적외선을 이용한 sensing, imaging 에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.<sup>1)~2)</sup>

그러나, 일반적인 다성분계 산화물 유리는 질량이 작은 원소로 이루어져 있어 원소간의 진동(vibration)에 의한 빛의 공명 현상(resonance) 때문에 장파장의 적외선 영역의 빛은 강한 흡수 현상을 나타내게 된다.<sup>3)~5)</sup> 또한 다성분계 조성 유리는 순수 실리카 조성 유리에 비해 흡수 손실이 많아 높은 광손실을 가지므로 이를 보상하기 위해 주로 짧은 거리에서 사용된다. 따라서 이러한 다성분계 산화물 유리 재료가 갖는 광학적 한계를 극복할 수 있는 새로운 재료에 대한 연구가 80년대 후반부터 활발히 진행되기 시작하였다. 이 중 대표적인 재료로는 fluorozirconate계 유리, chalcogenide계 유리, 및 heavy metal oxide계 유리등

을 들 수 있다. 그러나 이 유리들은 높은 용융 온도와 유리 형성 능력이 극히 제한 되어 있고<sup>6)~9)</sup>, fiber 제조시 실투(失透)가 일어나 대량 생산이 곤란하다는 단점이 있다. 따라서 SiO<sub>2</sub>, BaO와 PbO를 주성분으로 하고 K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물을 적량 배합한 유리 재료로 제작된 다성분계 산화물 유리로 제조된 광섬유는 fluorozirconate계 유리, chalcogenide계 유리, 및 heavy metal oxide계 유리보다는 적외선 영역의 투과도는 떨어지지만 낮은 연화점을 갖는 특성으로 인하여 fiber 제조가 용이한 이중 도가니법이나 rod in tube법으로의 제작이 가능하다. 또한 core와 clad의 굴절률 차를 크게 할 수 있으므로 의료 분야의 광섬유 스킵프, 불체 감지를 위한 센서용 광섬유, 빛을 전송하는 light guide용 광섬유 및 태양광 유도 광케이블등의 광범위한 분야에 큰 역할이 기대된다.

다성분계 Glass Fiber의 광 투과율은 Fiber의 재료 및 길이 그리고 사용 광원에 의해 결정되는데, 재료면에서는 세래의 소재 범위를 벗어나지 못하고 있어, 투과시킬 수 있는 파장 영역이 근적외선 파장 영역으로 제한되기 때문에 보다 넓은 파장 영역의 광을 투과시켜 근적외선 영역 파장을 확장하기 위해서는 중금속 이온을 치환함으로써 가능

\* : 단국대학교 재료공학과  
접수일자 : 1996년 12월 16일  
심사완료 : 1997년 1월 21일

하다.<sup>10)</sup> 즉, 비교적 가벼운 전통적 유리 형성 양이온들을 중금속 이온들로 대체함으로써 고유 진동수를 감소시키고, 빛의 공명 현상을 장파장쪽으로 이동하게 된다. 결국 multiphonon absorption edge가 장파장 쪽으로 이동하게 된다.

본 연구는 보다 넓은 영역의 광을 투과시키고, VIS/IR의 파장 영역에서 낮은 광손실을 갖는 Fiber를 제조하기 위하여 다성분계 산화물로 구성된 SiO<sub>2</sub>-PbO-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에 중금속 산화물, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 첨가량에 따른 bulk 유리의 열적 특성과 광학적 특성인 굴절율 및 IR 영역에서의 투과 특성에 미치는 영향을 규명코저 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료의 제조

다성분계 glass optical fiber의 core 유리 조성으로는 SiO<sub>2</sub>(45wt%), PbO(45wt%), K<sub>2</sub>O(5wt%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5wt%)를 채택하였으며, 이 조성에 중금속 산화물 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0(G1), 4(G2), 8(G3), 12(G4), 16(G5), 20(G6)wt% 첨가하였다. Clad조성으로는 SiO<sub>2</sub>(50wt%), PbO(30wt%), K<sub>2</sub>O(5wt%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5wt%), Na<sub>2</sub>O(10wt%)인 tube glass를 채택하였다.

기본 유리 조성은 일본 고순도 화학 연구소(주)의 Extra Pure급을 사용하였고, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 미국 CERAC의 99.99% 시료를 조성에 따라 칭량하여 V-mixer로 30분간 혼합 후 백금도가니에 넣어 800℃에서 30분간 하소 시킨 후 10℃/min의 속도로 1500℃까지 승온시켜 1시간 유지시켰다. 충분히 용융시킨 후 기포를 제거하기 위하여 1450℃에서 30분간 유지하고 용융물을 가열된 흑연판 위에 부어 냉각시켜 bulk glass를 제조하였다.

### 2.2. 특성 측정

제조된 bulk glass는 Rigaku사의 Thermo-mechanical Analyzer(TAS 100)를 사용하여 전이 온도, 연화온도와 열팽창계수를 측정하였다. 굴절율은 Abbe refractometer를 이용하여 Sodium D-line 파장 589.3nm에 대한 굴절율 n<sub>D</sub>를 측정하였다. 이 때 시편은 12×10×10mm 정도의 크기로 절단하고 표면에서의 산란 및 반사에 의한 효과를 제거하기 위하여 최대한 시편의 면을 평활하게 하고 Aluminar powder(0.5μm)로 최종 연마하여 측정하였다. 굴절율 측정 후 광 fiber core로 유도되는 빛의 세기를 알아보기 위한 척도인 이론적 N.

A.(numerical aperture)를 다음의 식으로 산출하였다.<sup>11)</sup>

$$N.A. = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$

여기서 n<sub>1</sub>은 core의 굴절율이고, n<sub>2</sub>는 clad의 굴절율이다.

또한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 적외선의 변화를 조사하기 위하여 5×8×1mm<sup>3</sup>의 크기로 가공하여 반사에 의한 손실을 최대한 줄이기 위해 경면 연마한 후 FT-IR (FT40, Digilab사)을 사용하여 400~4000cm<sup>-1</sup>의 파장 영역에서 투과도를 조사하였다.<sup>12)</sup>

### 3.3. Fiber의 제조

Core rod는 용융 유리를 예열된 metal mold에 부은 후 30초 정도 경과 후 탈형하여 제작하였고, clad는 PbO 30 wt% 함유 tube glass를 이용하여 Rod in tube preform glass를 전기로 내로 수직으로 하강시키면서 rubber roller로 drawing시켜 fiber를 제조하였다.

그림 1은 fiber를 제조하기 위한 rod in tube drawing 장치의 모식도를 나타낸 그림이다.

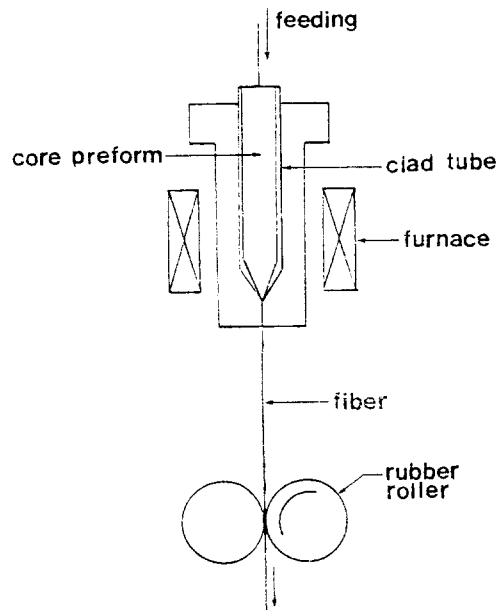


그림 1. 프리폼 드로잉 장치의 모식도

Fig. 1. Schematic diagram of preform drawing machine.

### 2.4. 광손실(Optical loss) 측정

제조된 fiber의 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 optical loss 변화를 살펴보고자 output level이 -45dBm의 광량을 갖는 Ando사 White Light Source (AQ-4303B)와 Anritsu사 Optical Spectrum Analyzer(MV02)를 사용하여 0.3~1.8 $\mu$ m 파장 영역에서 fiber의 optical loss를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열적 특성

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 전이온도(T<sub>g</sub>)와 연화온도(M<sub>g</sub>)는 증가함을 보이고 있다(그림 2). 전이온도는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0에서 20wt%로 증가함에 따라 495 $^{\circ}$ C에서 579 $^{\circ}$ C로 증가하였고, 연화온도는 548 $^{\circ}$ C에서 641 $^{\circ}$ C로 증가하였다. 그리고 그림 3에 나타낸 열팽창계수는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 단계적으로 증가함에 따라 102 $\times 10^{-7}/^{\circ}$ C에서 79.1 $\times 10^{-7}/^{\circ}$ C로 감소함을 나타내고 있다. 이것은 기본 조성에서 PbO의 함량이 45wt%로 Pb<sup>2+</sup>이온은 Si-O-Pb 결합을 형성하여 중간체로 작용하고 있다. 그러나 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가함에 따라 Ga<sup>3+</sup>이온은 GaO<sub>4</sub> 사면체의 형태를 가지며 이로 인하여 Pb<sup>2+</sup>이온의 일부는 2개

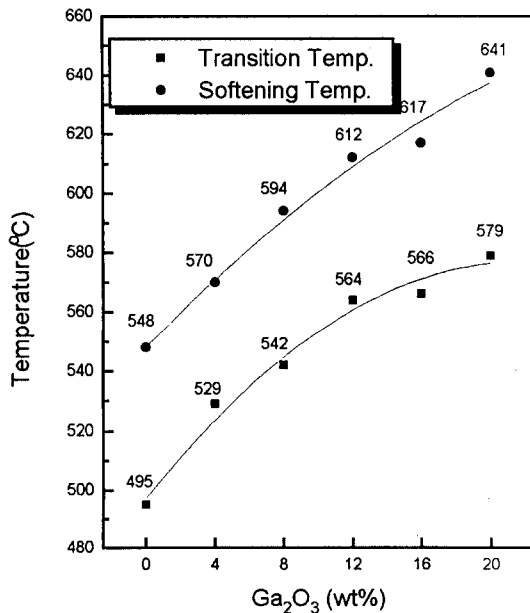


그림 2. 전이온도와 연화온도에 대한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 효과

Fig. 2. Effect by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on transition and softening temperature.

의 GaO<sub>4</sub> 사면체와 전기 중성도를 유지하기 위해 전하 보상제로 작용한다.<sup>13)-15)</sup> 따라서 Ga<sup>3+</sup>이온이 산소와의 tetrahedral 배위를 형성하는 망목 사면체와 Pb<sup>2+</sup>이온간의 결합력 강화로 전이온도와 연화온도 증가하였고, 열팽창계수는 감소하는 것으로 판단된다.

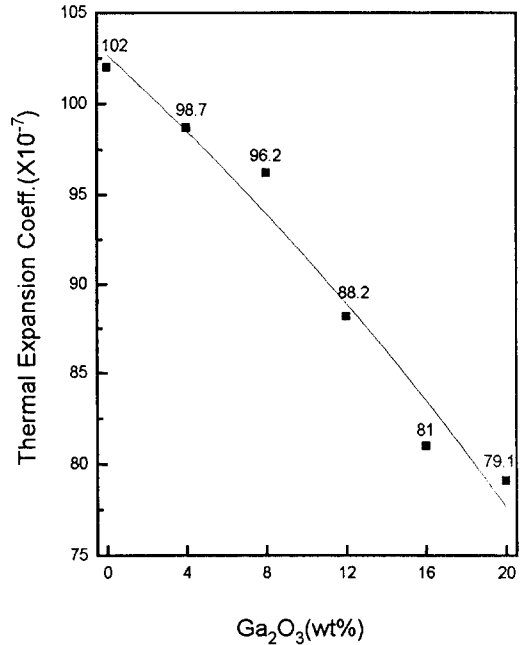


그림 3. 열팽창계수에 대한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 효과

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

### 3.2. 굴절율 조사

굴절율은 유리 미세구조에 민감히 반응하지 못하고 첨가된 원소의 성분과 원자간 결합의 강도에 강하게 의존한다. 일반적으로 굴절율의 증가 요인으로 물굴절율은 분극율에 비례하므로 분극율이 큰 이온이 증가하면 굴절율은 커진다. 그리고 산소이온과 같은 음이온은 양이온에 비해 분극율이 매우 크고 비가교 산소 이온은 가교 산소 이온보다 분극율이 더 크기 때문에 굴절율에 큰 영향을 미친다. 또한, 구조의 치밀 충전 정도를 나타내는 물체적이 감소하면 굴절율은 커지게 된다.<sup>16)</sup> Abbe refractometer를 이용하여 Sodium D-line 파장인 589.3nm에서의 굴절율(n<sub>D</sub>)을 측정할 결과 그림 4에 보인 바와 같이 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0~20wt%로 단계적으로 증가함에 따라 1.621에서 1.671로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 분극율이 큰 Ga<sup>3+</sup>

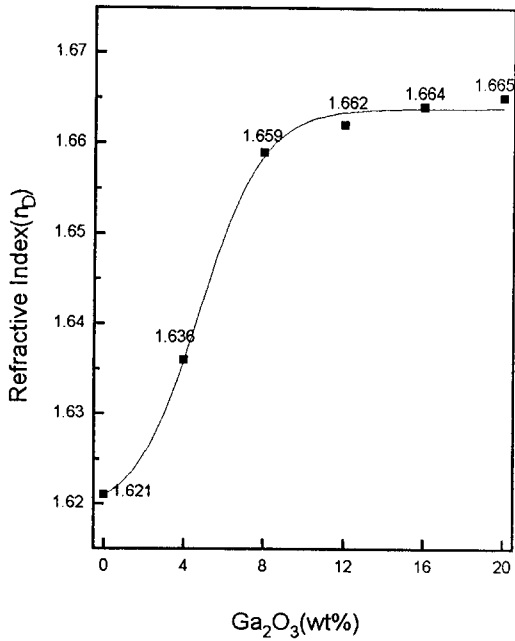


그림 4. 굴절율에 대한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 효과  
 Fig. 4. Effect by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on refractive index.

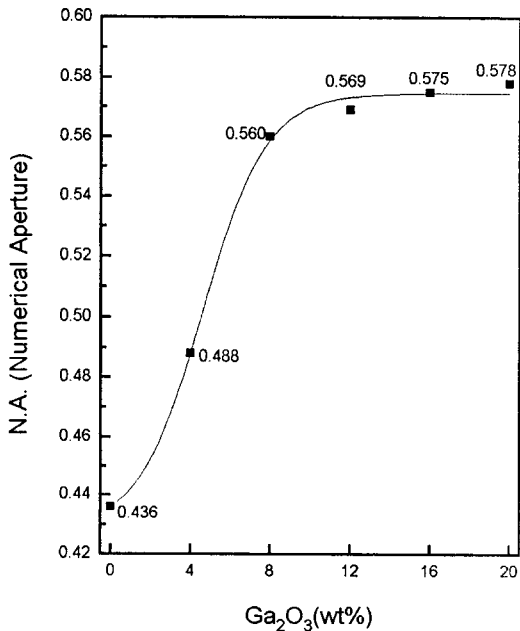


그림 5. N. A.에 대한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 효과  
 Fig. 5. Effect by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on numerical aperture.

이온의 증가가 굴절을 증가의 주된 요인으로 작용하는 것으로 판단된다. 또한 core glass의 굴절을 증가에 따른 N. A.값도 증가함을 볼 수 있다(그림 5). 이것은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량이 증가함에 따라 fiber core로 유도되는 빛의 세기가 증가하여 광원으로부터 출사되는 빛의 많은 부분을 광 fiber로 유도시킬 수 있다는 것을 이론적으로 알 수가 있다.

### 3.3. 적외선 투과도 조사

Bulk 형태로 제조된 시편의 적외선 투과도는 Wavenumber 400~4000 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 그림 6와 같다. 여기서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 흡수도의 Wavenumber가 작아지는 방향, 즉 적외선 투과 파장이 장파장쪽으로 이동함을 알 수 있다.

그림 7은 그림 6의 적외선 투과 스펙트럼을 통하여 최대 투과도의 50%에 해당하는 적외선 투과 한계 파장 (Infrared transmission cut-off wavelength, λ<sub>T50</sub>)을 나타내었다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 5wt% 첨가된 시편의 적외선 투과 한계 파장은 4.8μm인데 20wt% 첨가된 경우의 한계 파장은 6.1μm로 적외선 투과 파장 범위가 넓어짐을 알 수 있다. 또한 적외선 투과도는 측정 시편의 미소한 두께 차이와 표면 연마 상태에 따라 달라지므로 이를 배제하기 위하여 Beer Lambert법칙을 이용하여 특정 파장에서의 흡수 계수를 산출하여 그림 8에 나타내었다. 그림 8에서 보는 바와 같이 4.7μm이하에서는 비교적 낮은 흡수 계수를 보이나 그 이상의 파장 영역에서는 매우 급격히 증가함을 볼 수

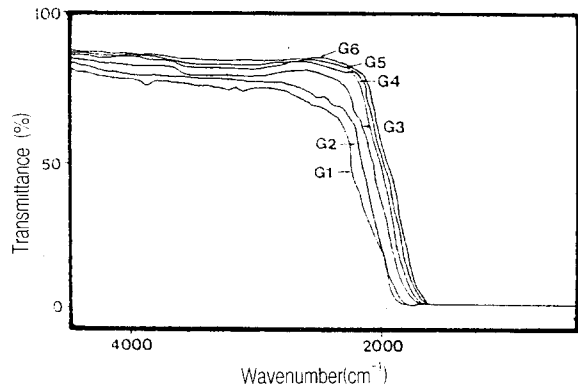


그림 6. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 보유리의 적외선 스펙트럼.  
 Fig. 6. Infrared spectrum of the bulk glasses by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

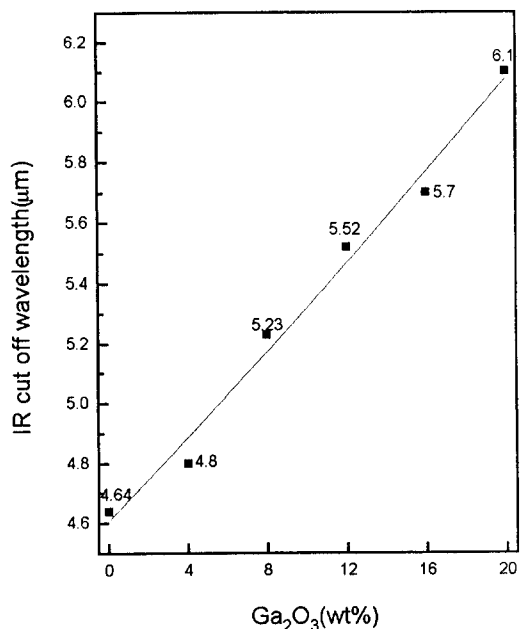


그림 7. 적외선 한계 파장에 대한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 효과  
 Fig. 7. Effect by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on IR cut off wavelength.

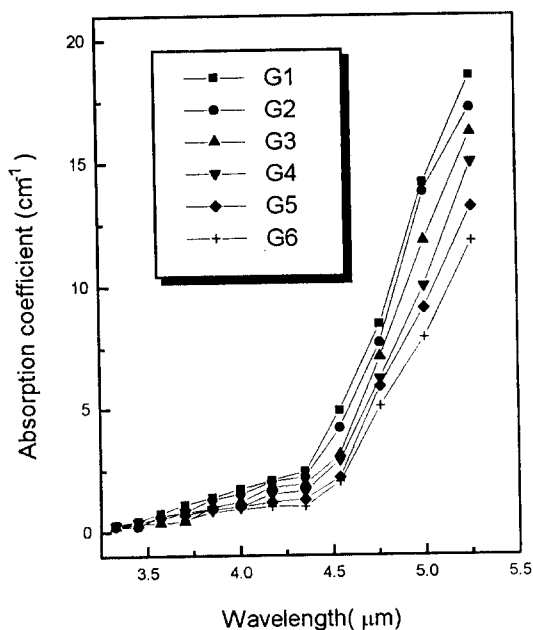


그림 8. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 모유리의 적외선 흡수 계수  
 Fig. 8. Infrared absorption coefficient of the bulk glasses by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

있다. 이것은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가가 유리 망목체의 기본 진동 주파수를 낮게 하는 효과를 유발하고 multi-phonon 흡수 현상을 감소시킴으로 적외선 투과를 상파장쪽으로 이동하게 하는 효과를 가져오는 것으로 사료된다.

### 3.4. 광손실(Optical loss) 조사

직경 125~150μm, 길이 10m 정도인 fiber의 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 optical loss의 변화를 그림 9에 나타내었다. 측정 파장은 0.3μm에서 1.8μm 파장 영역으로 하였으며 측정값은 광량의 단위인 dBm으로 측정하였다. 광손실량이 가장 낮은 1.146μm에서의 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 광량을 그림 10에 나타내었다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0~20wt%까지 증가함에 따라 최대 peak를 나타내는 1.146μm에서의 광량이 59.2 dBm에서 50.9dBm으로 점차 증가하였다. 이것은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따라 White light의 산란이 감소하였음을 알 수 있다. 따라서 다성분계 산화물 유리의 높은 산란 손실을 감소시키고, optical loss가 감소됨을 알 수 있다. 또한 주목할 만한 것은 1.146μm 파장 영역 이상에서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 광량의 증가폭이 큰 것으로 보아 1.146μm 파장 영역 이상에서 optical loss의 감소에 대한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 효과가 더 큰 것을 확인 할 수 있었다(그림 11).

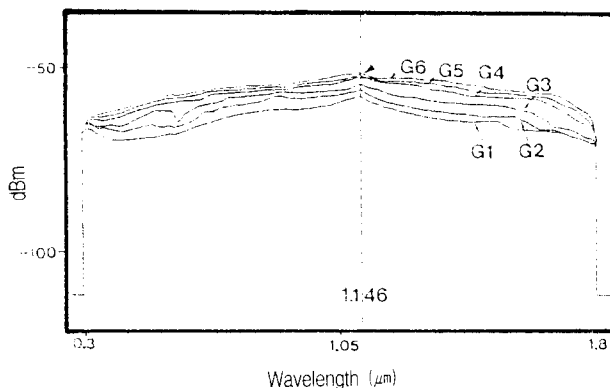


그림 9. 파이버의 광손실에 대한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 효과  
 Fig. 9. Effect by adding Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the optical loss of fiber.

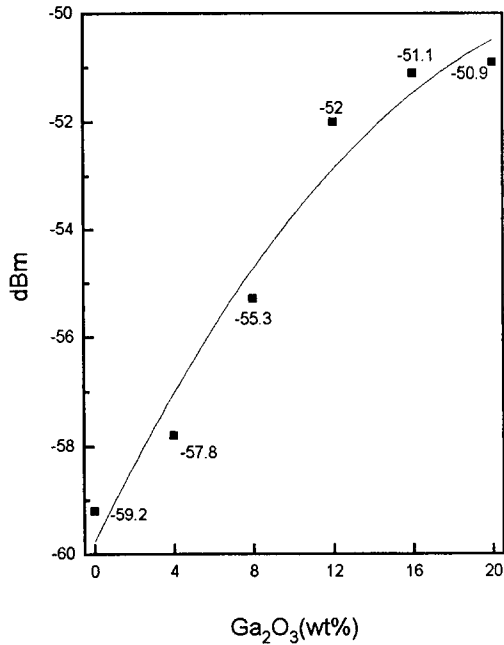


그림 10. 특정파장에서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 광손실의 변화

Fig. 10. Optical loss variation according to Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives at special wavelength.

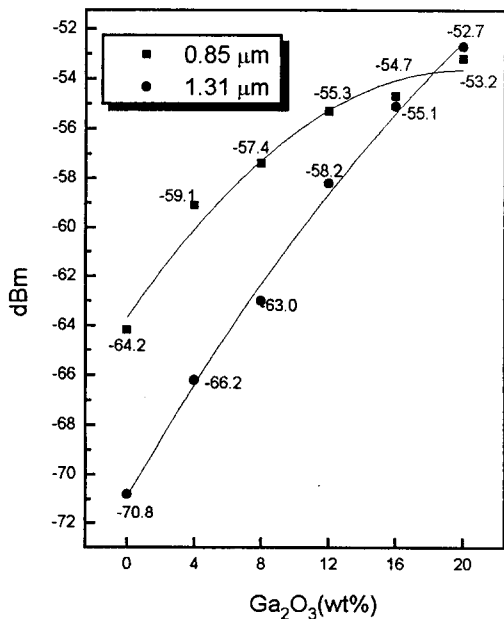


그림 11. 특정파장에서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 광손실의 변화

Fig. 11. Optical loss variation according to Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives at special wavelength.

#### 4. 결 론

SiO<sub>2</sub>-PbO-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 다성분계 산화물 유리에 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0, 4, 8, 12, 16, 20wt%로 단계적으로 첨가하여 제조된 core bulk glass의 특성과 rod in tube법으로 제조된 fiber의 광손실 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 core bulk glass의 열적 특성인 전이온도와 연화온도는 증가하였고, 열팽창계수는 감소하였다.
2. Fiber 제조시 core glass와 clad glass의 matching을 고려해 볼 때 연화온도는 600°C 부근, 열팽창계수는 90×10<sup>-7</sup>/°C 부근의 조성인 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8, 12wt%가 첨가된 조성에서 최적이었다.
3. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 core bulk glass의 광학적 특성으로 굴절율은 1.621에서 1.671로 N. A.값은 0.436에서 0.578로 증가하였다.
4. 적외선 투과 파장 영역은 장파장쪽으로 이동하는 경향을 나타내었다. IR cut off 파장은 4.64 μm에서 6.1μm로 IR 투과 영역이 확장되었고, IR 흡수 상수는 감소함을 알 수 있었다.
5. Fiber의 optical loss는 0.3~1.8μm 파장 영역에서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0~20wt%까지 증가함에 따라 감소하였고, 1.146μm에서 가장 낮은 광손실을 나타내었다. 1.146μm~1.8μm 파장 영역에서 광손실의 감소 경향이 보다 현저히 나타남을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. Laurel M. Sheppard., "Optical Fiber and Glass Technology", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 72, No. 8, Aug. (1993)
2. Martin G. Drexhage, Treatise on Material Science and Technology, Academic Press, Inc., Vol. 26, 15, (1985),
3. J. A. Savage, J. Non-Cryst. Solids, 47, 101, (1982)
4. W. H. Dumbaugh, Phys. and Chem. Glasses, 27, 119, (1986)
5. Tadashi Miyashita and Toyotaka Manabe, "Infrared Optical Fiber", Journal of Quantum Electronics, Vol. 18, No. 10, pp. 1432-1450, (1982)

6. A. W. Snyder, Proc. IEEE, 69, 6, (1981)
7. J. R. Gannon and K. C. Byron, SPIE, No. 320-07, Los Angles, CA, USA (1982)
8. H. Mori and T. Izawa, J. Appl. Phys., 51 2270, (1980)
9. T. F. Deutsch, J. Phys. Chem. Solids, 34, 2091, (1973)
10. W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, "Heavy Metal Oxide Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 75[9], pp. 2315-2326, (1992)
11. S. Shibata, S. Mitache and S. Takahashi, "High numerical aperture multicomponent glass fiber" Applied Optical, Vol. 19, No. 9, 1 May, (1980)
12. Nazanin Sahba, "Infrared Absorption Coefficients of Silicate Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 75[1], pp. 209-12, (1992)
13. J. C. Lapp and J. E. Shelby, "Viscosity and Thermal Expansion of Sodium and Potassium Galliosilicate Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 69[2] pp. 126-131, (1986)
14. J. B. MacChesney and D. J. Digiovanni, "Materials Development of optical fiber", J. Am. Ceram. Soc., 73[12], pp. 3537-56, (1990)
15. 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, 1991, pp. 77-85, (1991)
16. 李明遠, 姜元浩, "The Study on thermal and optical properties of multicomponent oxide glass for glass fiber sensor", 檀國大學校論文集 第 29輯, pp. 261-271, (1995)

저자소개



윤상하

1968년 11월 30일생, 1995년 호서대학교 공대 재료공학과 졸업 현재 단국대학교 공대 재료공학과 석사과정



강원호

1945년 3월 18일생, 1971년 한양대학교 공대 요업공학과 졸업, 1973년 동 대학교 무기재료공학과 석사, 1985년 동 대학교 무기재료공학과 박사, 1987.9-89.8 삼성코닝(주) 중앙연구소 소장, 현 재 단국대학교 공대 재료공학과 교수