

플루오르화重金屬 유리의 赤外線에지 및 酸化物(不純物) 吸收

鄭 基 浩
陸軍士官學校 化學科
(1985년 3월 21일 접수)

IR Edge and Oxide Impurity Absorption in Heavy Metal Fluoride Glasses

Ki-Ho Chung

Department of Chemistry, Korea Military Academy
(Received 21 March, 1985)

ABSTRACT

The IR spectra of the heavy metal fluoride glasses showed peaks at $1,400\text{cm}^{-1}$ or $1,100\text{cm}^{-1}$ due to metal oxyfluoride impurities. The intensity of this band, and hence the oxide impurity content of the glass, could be reduced considerably by the use of reactive atmosphere melting under CCl_4 . In comparison with the fundamental IR absorption band of heavy metal oxides, the oxide impurity bands observed in the heavy metal fluoride glasses are multiphonon bands due to a 2-phonon absorption process.

The envelope of the α vs. ν curve beyond the fundamental region shows the exponential fall off of α with increasing ν - typical of intrinsic multiphonon absorption. In the multiphonon region, the amount of structure is intermediate between that observed for covalent solids and that for ionic solids.

1. 緒 論

近來에 發見된 플루오르화重金屬 유리 (heavy metal fluoride glasses)는 中-赤外線 領域 ($2 \sim 7 \mu\text{m}$)에서의 光 透過率이 매우 높은 유리로써, 光 導波管(optical waveguide) 및 레이저窓(laser window)等に 이용 가능성이 높으며, 大陸間 또는 大洋橫斷用 長距離 無中繼 光通信을 가능하게 할 것으로 기대된다. fluorozirconate 및 fluorohafnate는 50~70mol%의 ZrF_4 및 HfF_4 를 主成分으로 하고 기타 少量의 알칼리, 稀土類 또는 악티늄族의 金屬 플루오르화물을 第2 및 第3의 成分으로 해서 만들어진다. 한편 最近에는 ZrF_4 및 HfF_4 를 舍有하지 않고 製造된 새로운 플루오르화重金屬 유리가 開發되었으며, 이 유리는 fluorozirconate 보다 긴장된 波長에서도 赤外線を 透過한다.

이들 플루오르화重金屬 유리에 不純物로 존재하는 酸素 및 酸素이온은 쉽게 熔融유리中의 陽이온과 결합

하여 옥시플루오르화 金屬(metal oxyfluoride)을 만들어 赤外線 吸收에지(edge)에서의 非固有 吸收(extrinsic absorption)에 영향을 미치게 된다. 本 研究에서는 유리에 存在하는 不純物인 酸化物에 依한 吸收를 分析하고, 赤外線에지의 吸收현상을 闡明하였다.

2. 實驗方法

유리는 金屬 플루오르화물을 직접 熔融하거나, 金屬 酸化物을 fluorinate 시킨 後 계속 熔融해서 만들었다^{1,2}. 成形후 研磨한 유리샘플은 Perkin-Elmer Model 467 및 Perkin-Elmer Model 298 赤外線 吸收 分光器를 사용하여 $250 \sim 4,000\text{cm}^{-1}$ ($40 \sim 2.5 \mu\text{m}$) 波長範圍에서 기록하였다.

유리샘플을 通過한 빛은 Beer의 法則(式1)에 따라 그 세기가 감소할 것이므로 吸收係數(α)는 式(2)에 依해 계산했다.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1)$$

Table I. Compositions and Melting Conditions for Heavy Metal Fluoride Glasses in Fig. 1~4. (pt : platinum, vc : vitreous carbon)

Sample No.	Composition(mol %)	Reactor	Crucible & lid	Temp. (°C)	Atmosphere (L/min)
ZBL-25-9-80	62ZrF ₄ -33BaF ₂ -5LaF ₃	open	pt, pt	760	N ₂ (2.0)
ZBL-083	"	"	"	800	CCl ₄ (0.1)
ZBL-27-1-82	"	"	vc, pt	800	CCl ₄ (0.2)
HBL-11-9-80	62HfF ₄ -33BaF ₂ -5LaF ₃	"	pt, pt	800	N ₂ (2.0)
HBL-080	"	"	"	800	CCl ₄ (0.1)
HBL-074	"	"	"	800	CCl ₄ (0.2)
ZBLA-14-7-81	58ZrF ₄ -33BaF ₂ -5LaF ₃ -4AlF ₃	"	vc, pt	775	N ₂ (0.2)
ZBLA-5-2-82	"	"	"	850	Cl ₂ (0.2)
ZBLA-10-2-82	"	"	"	860	CCl ₄ (0.2)
BZnYbT-6F	15BaF ₂ -28.33ThF ₄ -28.33ZnF ₂ -28.33YbF ₃	"	pt, -	850	inert
BZnYbT-18-11-81	19BaF ₂ -27ThF ₄ -27ZnF ₂ -27YbF ₃	closed	vc, vc	950	Cl ₂ (0.2)
BZnYbT-30-10-81	"	"	"	950	CCl ₄ (0.1)
BZnYbT-20-10-81	"	"	"	950	CCl ₄ (0.2)

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \left[\frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2R^2T} \right] \quad (2)$$

위 식에서 I_0 및 I 는 각각 유리샘플(두께 x)을 통과하기 전과 통과한 후의 빛의 세기이며, R 은 反射率(reflectivity), T 는 透過率(transmittance)을 나타낸다. 反射率(R)은 同一 스펙트럼에서 吸收損失이 무시할 만큼 작은 波長 領域(뚜렷한 吸收가 나타나지 않는 水平한 스펙트럼 曲線 領域)에서 측정된 透過率(T_0)로부터 식 (3)에 의해 얻었다.

$$R = \frac{1 - T_0}{1 + T_0} \quad (3)$$

3. 實驗結果 및 考察

3.1 赤外線에지(edge) 吸收스펙트럼

Fig. 1~4는 代表的인 ZBL, HBL, ZBLA 및 BZnYbT 유리(Table. I)에 대한 赤外線 吸收스펙트럼을 赤外線에지(IR edge) 領域에서 기록한 것이다. 定性的으로 스펙트럼을 서로 比較하는데 도움을 주기 위하여 各 그림(Fig)에는 各各 加工條件이 다른 3個의 유리에 대한 스펙트럼을 함께 그리고 또 縱抽(透過率)의 눈금은 任意로 조금씩 移動시켰다.

N₂ 雰圈氣에서 熔融한 ZBL 유리(Fig. 1에서 ZBL-25-9-80)의 스펙트럼을 잘 관찰해 보면 1,400cm⁻¹ 근처에 弱한 屈曲(吸收띠)이 있다. 한편 이러한 吸收는 CCl₄ 雰圈氣에서 제조한 유리 (Fig. 1의 ZBL-083, ZBL-27-1-82)에 대한 스펙트럼에는 거의 나타나지 않으며, 이 結果는 Robinson 等³⁾의 研究結果와도 잘 일치한다.

HBL 유리(Fig. 2) 또한 熔融時에 活性氣體(CCl₄)를 많이 사용한 유리에서는 스펙트럼의 1,400cm⁻¹ 吸收가 더 감소함을 볼 수 있다. 뿐만 아니라 HBL 유리는 ZBL 유리와는 달리 活性氣體 雰圈氣를 사용한 경우에도 거의 모두 1,400cm⁻¹ 吸收가 비교적 뚜렷하게 나타났다⁴⁾. 이는 HBL 유리의 multiphonon edge가 ZBL 유리보다 長波長쪽에 위치해 있기 때문인 것으로 보인다⁵⁾. Fig. 3에 보인바와 같이 1,400cm⁻¹ 吸收는 ZBLA 유리의 스펙트럼에도 나타났으며, 그 모양은 ZBL 및 HBL 유리

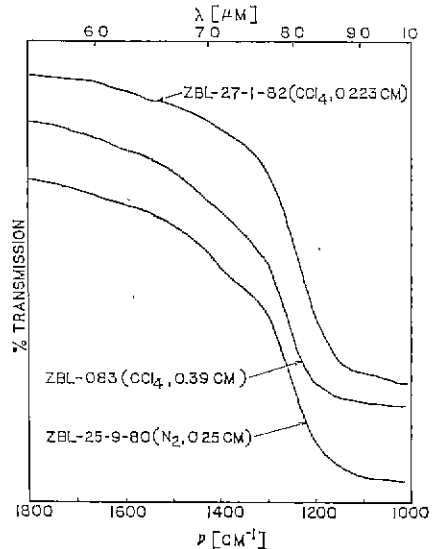


Fig. 1. Transmission spectra for ZBL glasses.

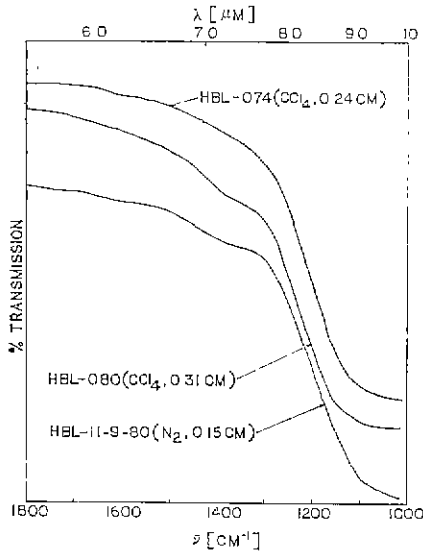


Fig. 2. Transmission spectra for HBL glasses

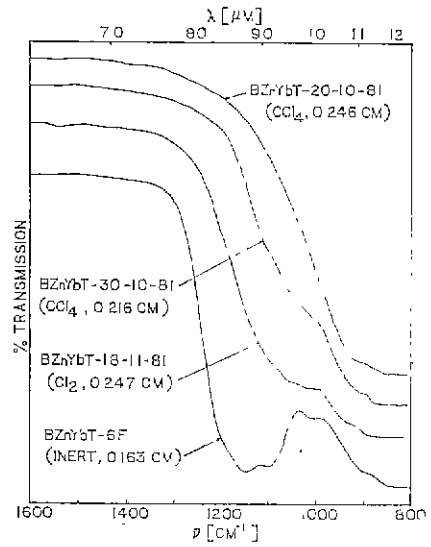


Fig. 4. Transmission spectra for BZnYbT glasses

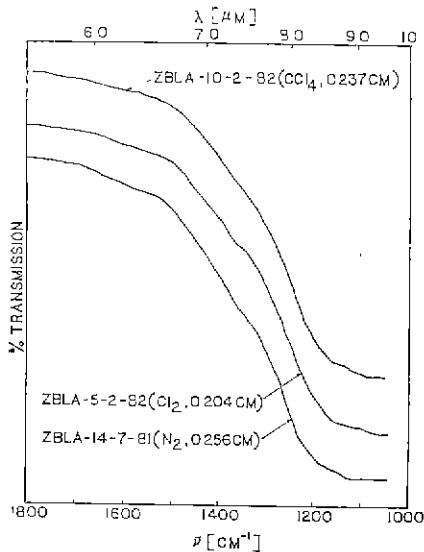


Fig. 3. Transmission spectra for ZBLA glasses

와는 달리 N_2 雰圍氣로 제조한 유리에 대해서도 뚜렷하지 않고 또 $1,400\text{cm}^{-1}$ 이하에서 曲線의 기울기도 비교적 緩慢함을 볼 수 있다. 非活性氣體 雰圍氣로 제조한 BZnYbT 유리 (Fig. 4 에서 BZnYbT-6F)의 赤外線 스펙트럼은 $1,400\text{cm}^{-1}$ 근처에서 特別한 吸收가 없으며 약 $1,100\text{cm}^{-1}$ 에서 깊은 흡수띠를 갖는다. 한편 Cl_2 및 CCl_4 雰圍氣로 제조한 유리 (Fig. 4 에서 BZnYbT-18-11-81, BZnYbT-30-10-81, BZnYbT-20-10-81)

는 $1,100\text{cm}^{-1}$ 에서의 吸收가 훨씬 減少하거나 없어진다.

Drexhage 등^{5,7)}은 金屬 酸化物이 플루오르화중금속 유리에 不純物로 존재하면 酸化物에 의한 吸收가 赤外線에 영향을 미치며, 特別히 ZrF_4 - 및 HfF_4 -유리의 스펙트럼에 나타난 $1,400\text{cm}^{-1}$ 吸收는 酸化物에 기인한 것으로 생각했다. 그림에서 ZBLA 유리의 스펙트럼 曲線이 緩慢한 기울기를 갖고 또 各各 相異한 加工條件 (非活性 또는 活性氣體 雰圍氣)하에서 제조한 유리에 대해서도 $1,400\text{cm}^{-1}$ 吸收세기의 차이가 크게 나타나지 않은 것은 (Fig. 3 참조) 아마도 AlF_3 -含有 유리의 固有 吸收 (intrinsic absorption)가 상대적으로 크고, $Al-O$ 結合이 $Zr-O$ 및 $Hf-O$ 結合보다 더욱 安定하기 때문인 것으로 판단된다. 일반적으로 이온結合을 하고있는 結晶性 物質에서 酸化物의 伸縮振動 常數 (stretching force constant)는 플루오르화物의 약 2 倍로서 陰이온의 原子價에 비례한다⁸⁾. 따라서 $Al-O$, $Zr-O$ 및 $Hf-O$ 등의 結合은 Cl_2 및 CCl_4 의 存在하에서도 쉽게 끊어지지 않는 것으로 보이며, 특히 $Al-O$ 結合은 더욱 安定한 것으로 생각된다.

3.2 振動數(ν)-吸收係數(α)의 關係

Fig. 5 ~ 8은 前節의 Fig. 1 ~ 4에 보이는 赤外線 스펙트럼에서 얻은 吸收係數(α)를 振動數(ν)에 대해 半 로그 圖에 圖示 (semi-logarithmic plot)한 것이다. ZBL 및 HBL 유리에 대한 $\nu-\alpha$ 關係는 두께가 다른 數 많은 유리 샘플로부터 얻은 것이 극大(極值)을 보인다

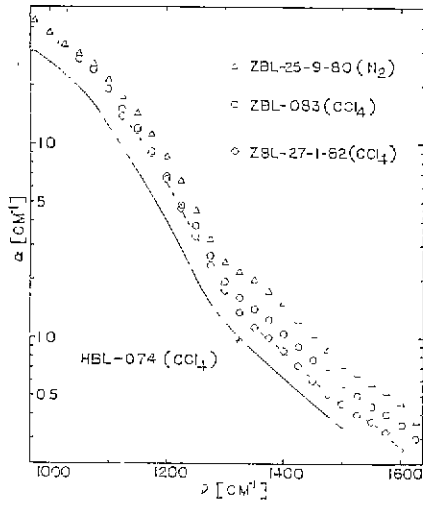


Fig. 5. Absorption coefficient α versus frequency $\bar{\nu}$ for ZBL glasses of Fig. 1

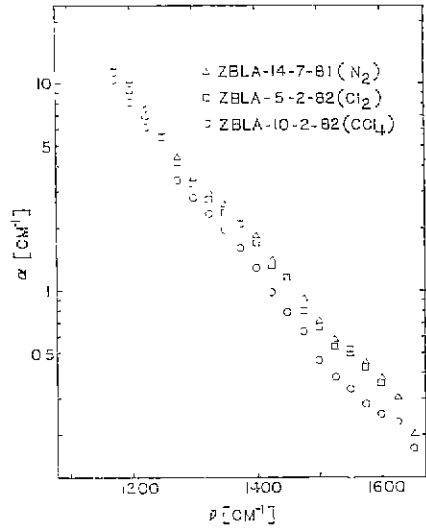


Fig. 7. Absorption coefficient α versus frequency $\bar{\nu}$ for ZBLA glasses of Fig. 3

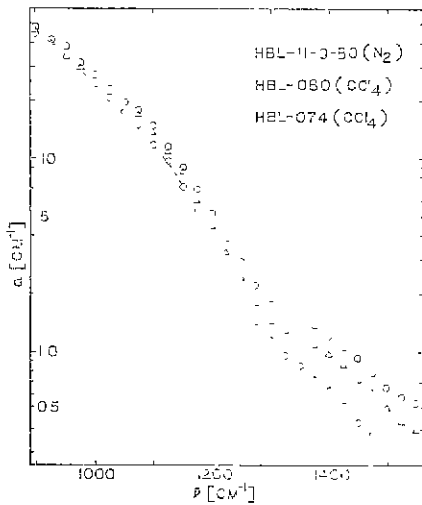


Fig. 6 Absorption coefficient α versus frequency $\bar{\nu}$ for HBL glasses of Fig. 2

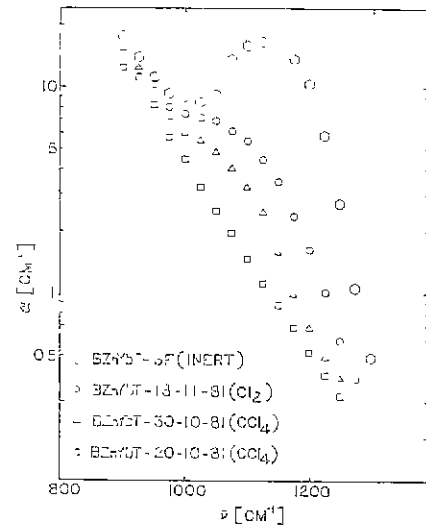


Fig. 8. Absorption coefficient α versus frequency $\bar{\nu}$ for BZnYbT glasses of Fig. 4

것이며, 특히 $1,000\text{cm}^{-1}$ 이하의 낮은 振動數 領域에서의 α 는 아주 얇은($\sim 0.5\text{mm}$ 이하 두께) 유리샘플로부터만 求할 수 있었다.

組成이 各各 같은 ZBL, HBL 및 ZBLA 유리는 加工 條件이 서로 다르더라도 낮은 振動數 領域($1,100\text{cm}^{-1}$ 이하)에서는 各 振動數에서의 吸收係數가 一定한 값에 收斂함을 볼 수 있다. 이는 곧 $1,100\text{cm}^{-1}$ 以下에서는

不純物에 의한 吸收가 거의 없고 固有吸收 (intrinsic absorption)의 영향만 나타나는 것으로 보인다. 한편 $1,100\text{cm}^{-1}$ 以上에서는 같은 振動數에서의 α 값이 유리에 따라 큰 偏差를 보이는데, 이 偏差는 곧 유리중에 존재하는 不純物에 依해 발생한 것임을 암시한다. 스펙트럼 (Fig. 1 ~ 3)에서 $1,400\text{cm}^{-1}$ 吸收가 가장 뚜렷하게 나타난 유리는 같은 振動數에서의 α 값도 역시 제

일 큰 값을 갖는다(Fig. 5~6). 뿐만 아니라, 가장 激烈한 酸化物 除去方法(多量의 活性氣體 사용)을 사용하여 제조한 유리가 가장 낮은 $1,400\text{cm}^{-1}$ 吸收를 보이는 것은 $1,400\text{cm}^{-1}$ 吸收가 곧 酸化物에 基因한 것임을 확인케 한다. BZnYbT 유리에 대한 $\bar{\nu}-\alpha$ 關係(Fig. 3)도 마찬가지로 낮은 振動數 領域(950cm^{-1} 以下)에서는 α 값이 一定값에 收斂하여, 이 領域에서의 吸收는 대부분 固有吸收에 의한 것임을 암시한다. 한편 950cm^{-1} 以上에서는 유리에 따라 各 振動數에서의 α 값 偏差가 크고, 특히 $1,100\text{cm}^{-1}$ 근처의 α 값은 加工條件에 따라 뚜렷한 差異를 보여, 마찬가지로 $1,100\text{cm}^{-1}$ 吸收가 不純物로 존재하는 酸化物에 의한 것임을 말해 준다. 일반적으로 重金屬 酸化物의 基本 赤外線 吸收(fundamental IR absorption)는 $500\sim 700\text{cm}^{-1}$ ($18\sim 14\mu\text{m}$)에서 일어난다⁸⁾. 따라서 ZrF_4 및 HfF_4 유리의 赤外線 스펙트럼에 나타난 $1,400\text{cm}^{-1}$ 吸收 및 BZnYbT 유리의 $1,100\text{cm}^{-1}$ 吸收는 不純物인 酸化物의 2-phonon 吸收에 의한 것으로 생각하는 것이 타당하고^{9,10)}, 또 이러한 생각은 實驗結果와도 잘 일치한다.

앞서 實驗結果로 부터 豫想한 固有吸收의 값들이 실제의 固有值(intrinsic limit)에 얼마나 접근하고 있는지는 아직 알 수 없다. 그러나 여기에서는 比較目的上 이 研究中에 일은 “가장 좋은 유리”(各 振動數에서 가장 낮은 α 값을 갖는 유리)의 $\bar{\nu}-\alpha$ 曲線을 固有 赤外線에지의 上限으로 사용하기로 한다. 卽, ZBL 및 HBL 유리의 固有 赤外線에지의 어림값을 實驗적으로 推定하여 實驗結果를 해석하고자 한다. 이렇게 求한 固有 赤外線에지를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 點線으로 그렸으며, Fig. 6의 點線은 다시 Fig. 5에 實線으로 주어 서로 比較하는데 도움이 되게 하였다.

不純物인 酸化物에 의한 吸收는 加工條件을 개선하여 효율적으로 酸化物을 제거하면 보다 더 감소시킬 수 있을 것이다. 한편 本 研究結果에 의하면, ZBL 및 HBL 유리에 대해 活性氣體 方法을 사용하면 $1,400\text{cm}^{-1}$ 에서의 α 값을 大部分 절반 이하로 줄일 수 있었으며, 40個의 유리에 대한 α 값 偏差는 모두 Fig. 5와 6에 보인 극값의 사이에 들어 있었다. 따라서 앞에서 擧한 “가장 좋은 유리”(ZBL-27-1-82, HBL-074)의 $\bar{\nu}-\alpha$ 曲線은 사실상 固有 吸收에지에 충분히 접근해 있는 것으로 생각할 수 있다.

뿐만 아니라, ZBL-27-1-82에 대한 赤外線에지에서의 $\bar{\nu}-\alpha$ 曲線은 基本振動 領域(fundamental vibration region)에서의 $\bar{\nu}-\alpha$ 關係와 비교할 때 固有 멀티포논 吸收에지(intrinsic multiphonon absorption edge)의 프

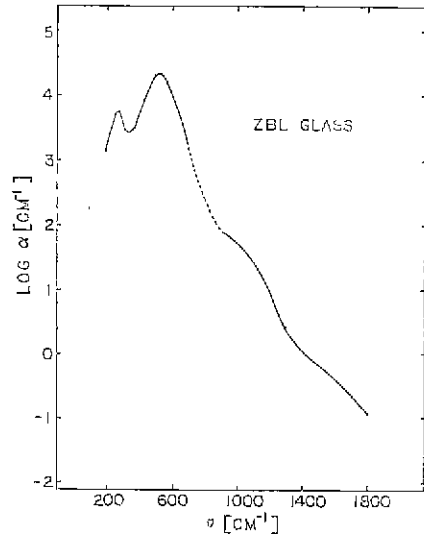


Fig. 9 Semi-logarithmic plot of α versus $\bar{\nu}$ for ZBL glass in the fundamental and multiphonon region.

양과 잘 일치한다 (Fig. 9). Fig. 9에서 基本 吸收 領域(fundamental absorption regime) ($200\sim 600\text{cm}^{-1}$)의 $\bar{\nu}-\alpha$ 曲線은 赤外線 反射率(IR reflectivity)¹¹⁾로부터 얻었으며, $900\sim 1,800\text{cm}^{-1}$ 사이의 곡선은 ZBL-27-1-82의 赤外線 吸收스펙트럼으로부터 計算해서 求했다. 한편, $600\sim 900\text{cm}^{-1}$ 사이는 可用한 資料가 없으므로 두 曲線사이를 內插(interpolate)하여 點線으로 나타내었다.

Fig. 9를 자세히 관찰하면, 基本 吸收 領域에서 멀티포논 吸收 領域으로 갈수록 吸收계기가 점점 弱해짐을 볼 수 있다. 基本 吸收 領域의 높은 振動數(500cm^{-1})에 나타난 강한 吸收는 Zr-F 伸縮振動에 의한 것이다¹²⁾. 이 吸收는 2-phonon 領域($1,000\text{cm}^{-1}$)에서는 弱한 屈曲으로 나타나고, 3-phonon 領域($1,500\text{cm}^{-1}$)에 이르러 더욱 弱해져서 단순한 曲線의 變曲點 모양으로 변한다. 일반적으로 固有 멀티포논 吸收에지의 전형적인 모양은 基本 領域으로부터 $\bar{\nu}$ 가 증가하여 멀티포논 領域으로 갈 때 따라 α 값이 指數函數의 形式으로 감소한다^{6,12)}. 특히 共有結合 物質은 2-phonon 및 3-phonon 領域에서도 비교적 강한 吸收로 인해 各 振動數에서 山봉우리 모양을 띤 曲線을 보이며, 이온結合 物質은 멀티포논 에지의 모양이 거의 밧밧한 것이 특징이다¹³⁾. 한편, Fig. 9에 있는 ZBL 유리의 固有 멀티포논 에지는 그곳에서 弱한 屈曲을 보이고 있어, 共有結合과 이온

結合 特性의 中間 모양을 갖고 있다.

4. 結 論

플루오르화중금속 유리에 不純物로 存在하는 酸素 및 酸素이온은 熔融유리中の 陽이온과 쉽게 결합하여 옥시플루오르화 金屬을 만들어 赤外線에서에서의 吸收에 영향을 미친다. ZrF_4 - 및 HfF_4 - 유리의 스펙트럼은 $1,400\text{cm}^{-1}$ 근처에, 또 BaF_2/ThF_4 - 유리는 $1,100\text{cm}^{-1}$ 근처에 吸收띠를 보이는데, 이 吸收는 옥시플루오르화 金屬 不純物에 기인한 것이다. 이러한 吸收띠의 세기는 유리 熔融時에 活性氣體(Cl_2 , CCl_4) 雰圍氣를 사용함으로써 유리中の 酸化物을 감소시키면 絶반 이상으로 줄일 수 있었다.

일반적으로 酸化 重金屬은 基本 振動 領域에서의 吸收가 $500\sim 700\text{cm}^{-1}$ 에서 일어난다. 이와 比較에 볼 때, 플루오르화중금속 유리의 스펙트럼에 나타난 $1,400$ 및 $1,100\text{cm}^{-1}$ 吸收는 重金屬 酸化物의 2-phonon 吸收에 의한 것으로 생각된다.

이들 유리에 대한 基本 領域 以上에서의 $\nu-\alpha$ 曲線은 典型的인 固有 필터포는 에지의 모양이며, ν 가 증가함에 따라 α 는 指數函數의으로 감소한다. ZBL 유리의 $\nu-\alpha$ 曲線에서 2-phonon 및 3-phonon 흡수세기의 모양은 共有結合과 이온結合 特性의 中間 性質을 보인다.

끝으로 本 研究의 一部分은 韓國 科學財團의 借款研究費로 이루어 졌기에 感謝를 드린다.

參 考 文 獻

- 1) K. H. Chung, "Synthesis and Characterization of IR Transmitting Fluoride Glasses", Ph. D. Thesis, The Catholic University of America (1982).
- 2) 鄭基浩, C. T. Moynihan, "외선 투과성 플루오르화 중금속 유리의 $3,400\text{cm}^{-1}$ -OH 흡수에 미치는 가공조건의 영향", 요업학회지, 21(3), 231~238 (1984)
- 3) M. Robinson, R. C. Pastor, R. R. Turk, M. Brauns-stein, "Infrared Transparent Glasses Derived from the Fluorides of Zr, Th and Ba", *Mat. Res. Bull.*, 15, 735~742(1980)
- 4) 鄭基浩, "플루오르화중금속 유리의 赤外線吸收 및

유리의 質에 미치는 加工條件의 影響", 陸士論文 集, 28, 인쇄중(1985)

- 5) M. G. Drexhage, C. T. Moynihan and M. Saleh, "Infrared Transmitting Glasses Based on Hafnium Fluoride", *Mat. Res. Bull.*, 15, 213~219(1980)
- 6) B. Bendow, "Frequency and Temperature Dependence of Anharmonicity-Induced Multiphonon Absorption", *Phys. Rev. B*, 8(12), 5821~5827 (1973)
- 7) M. G. Drexhage, C. T. Moynihan, M. Saleh Boulos and K. P. Quinlan, "Fluoride Glasses for Visible to mid-IR Guides-Wave Optics", *Physics of Fiber Optics*, B. Bendow and S. S. Mitra. (Am. Ceram. Soc., Columbus, OH), 57~73(1981)
- 8) V. G. Keramidis and W. B. White, "Raman Spectra Oxides with the Fluorite Structure", *J. Chem. Phys.*, 59(3), 1561~1562(1973)
- 9) R. E. Howard, P. S. Danielson, M. S. Maklad, R. K. Mohr, P. B. Macedo and C. T. Moynihan, "Multiphonon Absorption in Chalcogenide Glasses", *Optical Properties of Highly Transparent Solides*, Mitra and B. Bendow, Plenum, New York, 271~285(1975)
- 10) D. S. Ma, P. S. Danielson and C. T. Moynihan, "Bulk and Impurity Infrared Absorption in 0.5 As_2Se_3 -0.5 $GeSe_2$ Glass", *J. Non-Cryst. Solids*, 37(2), 181~190(1980)
- 11) M. G. Drexhage, B. Bendow, R. N. Brown, P. K. Banerjee, H. G. Lipson, G. Fonteneau, J. Lucas and C. T. Moynihan. "Extended IR Absorption of Multicomponent Glasses Based on the Fluorides of Thorium, Barium and other Metal" *Appl. Opt.*, 21(6), 971~972(1982)
- 12) L. J. Sham and M. Sparks, "Explicit Exponential Dependence of Multiphonon Infrared Absorption", *Phys. Rev. B*, 9(2), 827~829(1974)
- 13) T. F. Deutsch, "Absorption Coefficient of Infrared Laser Window Materials", *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 2091~2104(1973).