

ZrF₄-유리의 적외선선단 광흡수에 미치는 유리성분의 영향

정 기 호 · 최 삼 삼* · C. T. Moynihan**

육사 화학과

*한국과학기술원 응용광학실

**RPI 재료공학과

(1987년 11월 16일 접수)

Contribution of Components of ZrF₄ - Based Glasses to IR Edge Absorption

K. H. Chung, S. S. Choi* and C. T. Moynihan**

Dept. of Chem., Korea Military Academy

*Applied Optics Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology

**Materials Engr. Dept., RPI, USA

(Received November 16, 1987)

요 약

지금까지 그 광특성이 잘 알려지지 않은 ZrF₄ 및 AlF₃를 포함한 ZrF₄-유리의 중요 성분결정의 적외선선단 광흡수를 측정하였다. 이 결과로부터 가법법칙의 가정하에 적외선선단 광흡수계수를 계산하고, 이 값을 유리의 실제 광흡수계수와 비교 분석하였다. ZrF₄-유리의 α 계산값은 α 실험값에 비해 $\frac{1}{2}$ 정도로 작으며, 성분중 ZrF₄가 α 계산값에 가장 큰 기여를 한다.

ABSTRACT

The IR edge absorption of the important pure components of ZrF₄ - based glasses, including two previously uncharacterized components (ZrF₄ and AlF₃), has been measured. Values of the glass IR edge absorption coefficients have been calculated from these results, assuming additivity, and are compared with experimental glass absorption coefficients. The calculated α values are about a factor of two lower than the experimental values for ZrF₄ - based glasses, and the ZrF₄ makes the largest contribution to the calculated α value.

1. 서 론

ZrF₄-유리를 통해 빛을 투과할 때에 적외선선단 (IR edge)에서 발생하는 광흡수는 주로 멀티포논 흡

수(multiphonon absorption)에 기인한다. 고체물질에서 의 멀티포논흡수는 고에너지의 광자(photon)가 媒質 의 transverse optical mode(TO mode)와 약하게 결합하였다가, 이 TO mode가 다시 기본진동모드에 상

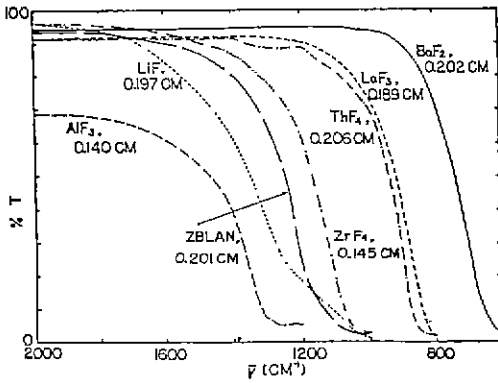


Fig. 1. IR Spectra of pure crystalline fluoride glass components and ZBLAN glass. Sample thicknesses are given in figure.

응하는 진동수의 에너지가 낮은 2개 이상의 포논(phonon)으로 분열하면서 발생한다. 그 결과 멀티포논흡수의 실제 효과는 기본진동의 배진동(overtone) 및 조화(harmonics)에 의한 광흡수로 나타난다. 유리에서의 멀티포논흡수는 개개 유리성분의 광특성에 따라 다르며, 특히 성분중 가볍고 전하가 높은 양이온이 멀티포논흡수의 주 원인이 된다.⁽⁶⁾ 본 연구에서는 지금까지 그 광특성이 잘 알려지지 않은 ZrF₄ 및 AlF₃를 포함한 ZrF₄-유리 성분의 결정상 적외선선단 광흡수를 측정하여 이로부터 유리의 적외선선단 광흡수를 예측하고, 이 결과를 실제 측정된 유리의 적외선선단 광흡수와 비교 분석하였다.

2. 실험방법

비교적 순도가 높은(99.9% 이상) 플루오르화금속(ZrF₄, ThF₄, AlF₃, LaF₃, BaF₂, LiF) 및 조성이 서로 다른(Table II 참조) 3종의 ZrF₄-유리에 대해 Perkin Elmer Model 983 G Spectrophoto meter를 사용하여 적외선스펙트럼을 조사하였다. 한편 결정 및 유리 시편의 밀도는 Archimedes 방법으로 측정하였다. 실험에 사용한 플루오르화금속 결정은 광학재료연구

실(BDH, HRL)에 의뢰하여 제조하였다. ThF₄, LaF₃, BaF₂ 및 LiF는 순도높은 단결정(single crystal)이었으며, ZrF₄와 AlF₃는 ~99.9%의 분말을 N₂분위기에서 승화시킨 후 서서히 냉각시켜 재결정화 하였는바 이들 결정 내부에서는 약간의 상 경계면이 관찰되는 多結晶(poly-crystal)이었다. 각 결정의 결정형태와 밀도는 Table I에 열거한 바와 같고, Table I에 보인 NaF에 대한 제원은 참고문헌⁽⁶⁾에서 인용한 것이다.

우리는 순도가 높은 플루오르화금속을 조성에 따라 혼합하여 질소로 채워진 dry box 안에서 직접 용융(850 °C) 시킨 후 성형 및 어닐링하여 제조하였다.⁽⁶⁾ 용융로(furnace) 내부도 계속 N₂분위기(0.1 l/min로 유입)를 유지하였으며, 용융온도에서는 30분간 CCl₄ 증기(CCl₄ 액면위로 흐르는 N₂와의 혼합기체)에 의한 RAP 방법⁽⁶⁾을 사용했다. 이들 유리의 조성과 밀도는 Table II에 실어 놓았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 플루오르화금속 결정의 적외선선단 광흡수

Fig. 1은 몇 가지 플루오르화금속 결정 및 ZBLAN 유리의 중적외선 영역에서의 스펙트럼을 그린 것이며, 스펙트럼과 함께 명기할 수치는 각 시편의 두께(cm)이다. 이들 결정은 ZrF₄-유리를 만드는데 흔히 쓰이는 성분들이며, 그 적외선선단(IR edge)간에는 서로 차이가 있어 ZrF₄ 및 AlF₃의 적외선선단은 BaF₂에 비해 400 cm⁻¹ 이상 높은 波數($\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$) 쪽에 위치함이 쉽게 관찰된다. 또 각 물질 공히 적외선선단으로부터 충분히 떨어진 영역에서의 스펙트럼 모양은 거의 수평에 가깝다. 스펙트럼이 수평인 영역에서의 투광도(transmission)는 대부분의 결정에서 모두 90%를 넘지만, AlF₃만이 70% 이하의 낮은 투광도를 보이고 있는데 이는 사용한 AlF₃ 결정이 순도가 낮고 부분적으로만 투명한 多結晶으로서 크기가 작음(~4 mm)에 연유한다. 적외선선단에서 각 결정의 광흡수계수(α)는 다음과 같은 식으로부터 계산한다.

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{T_0}{T} \dots\dots\dots (1)$$

Table 1. Physical Properties of Crystalline Fluorides.

	AlF ₃	BaF ₂	LaF ₃	LiF	NaF	ThF ₄	ZrF ₄
Type of Crystal	poly	single	single	single	-	single	poly
Density (g/cm ³)	3.27	4.85	5.89	2.62	2.79	6.38	4.72

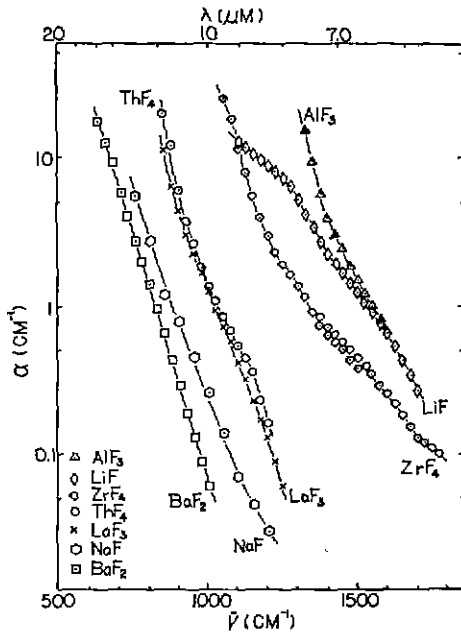


Fig. 2. IR edge absorption coefficient versus frequency for crystalline fluorides.

이 식에서 T_0 는 빛의 손실이 산란 및 굴절에 의해서만 나타나는 스펙트럼이 수평한 파장에서의 투광도이며, T 는 광흡수계수를 구하려고 하는 파장에서의 투광도, x 는 시편의 두께(cm)이다. Fig. 1에서 읽은 T_0 , T 및 x 값을 식 (1)에 대입하여 구한 광흡수계수를 波數의 변화에 따라 도시하면 Fig. 2와 같다. 여기에서도 NaF에 대한 α 는 문헌⁽²⁾에서 얻은 자료이다. 한편 ZrF₄의 α 곡선은 두께가 서로 다르고 제조원이 다른 2개의 시편에 대해 보이고 있는데, 두 시편이 각각 다른 실험실에서 제조된 것임에도 두 곡선은 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 이들 결정은 광흡수계수를 정량적으로 비교하여 대략 2개의 群으로 나누어 생각할 수 있다. 그 한 群에는 광흡수가 큰 ZrF₄, AlF₃, LiF가 속해있고, 다른 한 群은 광흡수가 작은 ThF₄, LaF₃, BaF₂ 및 NaF로 이루어져 있으며, 각 波數에서 2개의 群사이의 α 값의 차는 10~100 배의 차이를 보인다. 따라서 이들 결정을 성분으로 해서 유리를 만든다면 ZrF₄, AlF₃ 및 LiF는 다른 群에 속하는 결정들에 비해 적외선선단의 광흡수에 더 많은 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있으며, 이는 문헌⁽²⁾에서도 거론된 바 있다.

3.2 ZrF₄-유리의 적외선선단 광흡수

유리의 밀티로는 광흡수는 각 성분결정의 밀티로는

광흡수의 부분분율의 합으로 얻어진다⁽²⁾. 이러한 모델을 이용하여 계산한 As₂S₃-GeS₂ 혼합유리⁽²⁾ 및 KF·MgF₂ 결정⁽²⁾의 밀티로는 광흡수는 실제 측정값과 매우 잘 일치하며, 또 As₂S₃-As₂Se₃ 혼합유리⁽²⁾에 대해서도 비교적 잘 적용된다. 다음의 식 (2)는 이 모델의 수학적 표현이다.

$$\alpha = \sum_i f_i \alpha_i \dots\dots\dots (2)$$

이 식에서 f_i 및 α_i 는 각각 유리성분결정 i 의 부분분율(f_i) 및 적외선선단의 임의 파장에서의 광흡수계수(α_i)이다. 한편 f_i 는 식 (3)에 의해 계산이 가능하다.

$$f_i = \frac{\frac{x_i M_i}{\rho_i}}{\sum_j \left(\frac{x_j M_j}{\rho_j} \right)} \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 x_i , M_i 및 ρ_i 는 각각 성분 i 의 몰분율, 분자량 및 밀도를 나타낸다.

波數 1500 cm^{-1} 에서 계산으로 구한 유리의 적외선선단 광흡수계수에 미치는 각 성분의 영향을 비교해보면 (Table II 참고), 광흡수의 대부분은 ZrF₄에 의한 것이고 AlF₃ 및 LiF도 또한 무시할 수 없는 광흡수의 요인이 되지만 BaF₂, LaF₃ 및 NaF는 유리의 적외선선단 광흡수에 전혀 영향을 주지 않고 있는데, 이는 이미 예상했던 바와 같다. 특히 ZrF₄는 그 자체의 적외선선단 광흡수가 클 뿐만 아니라 ($\alpha_{AlF_3}, \alpha_{LiF} > \alpha_{ZrF_4} \gg \alpha_{BaF_2}, \alpha_{NaF}$) ZrF₄-유리중에는 가장 많이 존재하는 성분이므로 유리의 적외선선단 광흡수는 대부분이 ZrF₄의 존재에 의하게 될 수 밖에 없고, ZrF₄ 성분이 없는 BaF₂/ThF₄-유리의 적외선선단이 ZrF₄-유리보다 ~2 μm 정도 장파장쪽에 이동해 있는 것도 이런 연유로 온 것이다⁽²⁾.

Fig. 3, 4 및 5는 각각 ZBLA, ZBLAN 및 ZBLALi 유리의 적외선선단에서의 광흡수계수의 실험값과 식 (2) 및 (3)에 의해 계산한 값을 함께 비교 도시한 것이다. 대체적으로 각 波數에서 비교한 α 계산값은 α 실험값의 $\frac{1}{2}$ 정도의 낮은 값을 보이나, 이들 두 곡선은 서로 평행함을 알 수 있다. 또 평행한 두 곡선간의 전이 정도를 일정한 α 값을 갖는 波數의 차이로 비교하면 α 실험곡선은 α 계산곡선에 비해 100 cm^{-1} 정도 波數가 높은 쪽에 위치하고 있음을 알 수 있다. 이처럼 두 곡선이 서로 일치하지 않은 것은 식 (3)에 의해 유리의 부분분율을 계산할 때에 유리구조에 있는 각 성분의 실제 밀도를 알 수 없으므로 편의상 각 성분결정의

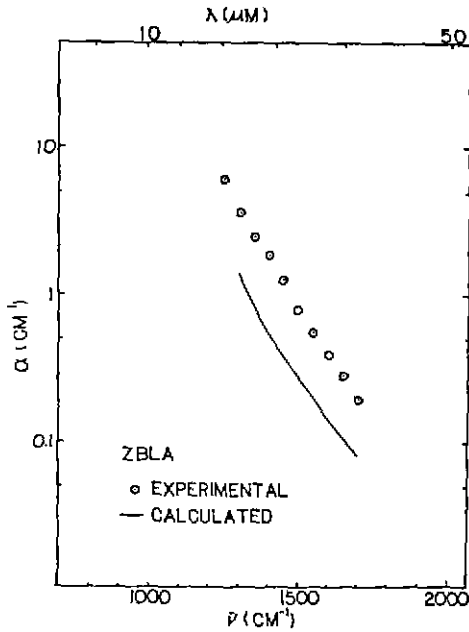


Fig. 3. Comparison of experimental IR edge absorption coefficients of ZBLA glass with absorption coefficients calculated via Eqs. (2) and (3) from data in Fig. 2.

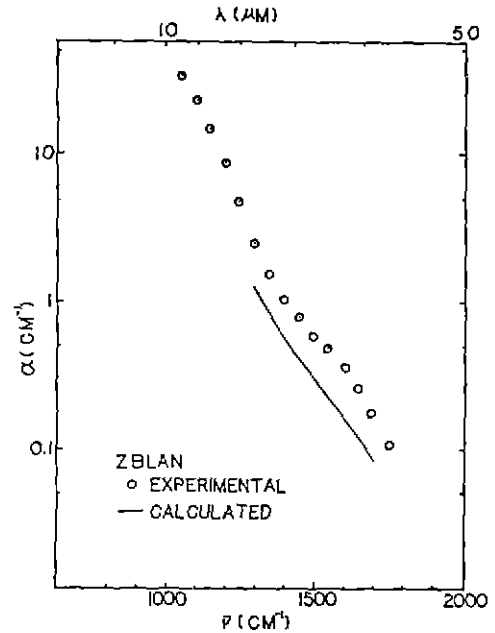


Fig. 4. Comparison of experimental IR edge absorption coefficients of ZBLAN glass with absorption coefficients calculated via Eqs. (2) and (3) from data in Fig. 2.

밀도를 대신 사용한 배에 일부 기인할 것으로 보인다. 그러나 Table II에 보인바와 같이 유리의 몰부피의 계산값은 5% 범위 내에서 실험값과 서로 잘 일치함을 감안하면 식(3)에 결정의 밀도를 대입해서 오는 오차는 그렇게 크지 않음이 확실하다. 차라리 보다 근본적인 원인은 결정과 유리에 대해 각각의 금속-플루오르 사이의 결합 특성을 비교함으로써 찾을 수 있을 것이다. ZrF_4 -유리의 적외선선단 광흡수는 주로 Zr-F 실측진동의 배진동에 의한 것임을 이미 언급했다(Table III 참고). 구조적으로 고찰할 때, 순수 ZrF_4 결정에서 F는 극성이 큰 Zr^{4+} 사이에 위치하며 Zr-F-Zr 결합을 한다. 한편 유리에 있는 ZrF_4 는 이와같은 Zr-

F-Zr 결합 외에도 상당수의 F는 Zr^{4+} 과 극성이 작은 다른 양이온(Na^+ , Ba^{2+} 등) 사이에서 결합(Zr-F-Na, Zr-F-Ba 등)하게 되므로(Fig. 6 참고), Zr-F 평균결합은 결정에서보다 유리에서 더 강하다. 즉, 유리는 결정보다 더 큰 Zr-F 결합상수(k)를 가지게 되고 따라서 Zr-F 실측모드의 기본진동수($\bar{\nu}_t$)도 높다(식(4) 참고).

$$\bar{\nu}_t = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \dots\dots\dots (4)$$

결과적으로 기본진동수의 2~3배의 진동수로 발생하는 멀티포논 광흡수는 결정에서보다 높은 波數영역에서 발생하며, 단순한 결정구조의 연속으로 가정한 유리(α 계산

Table 2. Compositions and Physical Properties of ZrF_4 -Based Glasses.

Glass	Composition (mol %)	Molar Volume(cm^3/mol)		Density(g/cm^3)
		V_{exp}	V_{calc}	
ZBLA	57 ZrF_4 - 36 BaF_2 - 3 LaF_3 - 4 AlF_3	36.4	35.3	4.60
ZBLAN	53 ZrF_4 - 20 BaF_2 - 4 LaF_3 - 3 AlF_3 - 20 NaF	32.7	31.1	4.34
ZBLALi	52 ZrF_4 - 20 BaF_2 - 5 LaF_3 - 3 AlF_3 - 20 LiF	32.7	30.1	4.26

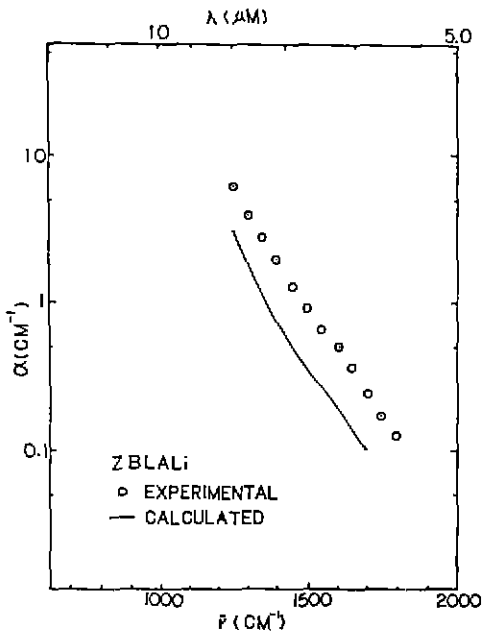


Fig. 5. Comparison of experimental IR edge absorption coefficients of ZBLALi glass with absorption coefficients calculated via Eqs. (2) and (3) from data in Fig. 2.

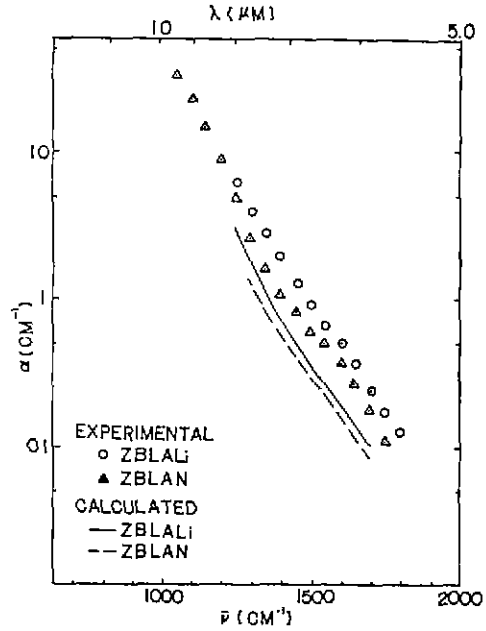


Fig. 7. Comparison of experimental IR edge absorption coefficients of ZBLAN and ZBLALi glasses with absorption coefficients calculated via Eqs. (2) and (3) from data in Fig. 2.

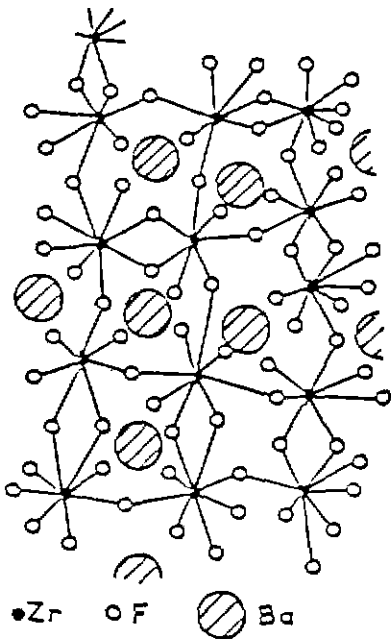


Fig. 6. Structural model for the glass BaZr₂F₁₀⁽⁶⁾

값)는 적외선선단에서 실제 유리보다 낮은 α 값을 갖게 된다. 즉, ZrF₄-유리의 적외선선단의 α 실험곡선은 성분결정 α 의 부피분율의 합으로 계산한 α 계산곡선에 비해 높은 波數 쪽에 위치하게 된다. 이 현상은 Kawamoto⁽⁶⁾의 Raman Vibrational Spectroscopy 연구결과와도 유사하다. 이 연구에 의하면, 순수한 ZrF₄ 결정에서 Zr-F 신축진동에 의한 fundamental Raman band는 415 cm^{-1} 에서 그 최대값을 가지는 반면, BaF₂-ZrF₄ 이성분유리와 BaZrF₆ 및 Na₃ZrF₇ 등 fluorozirconate 결정에서는 보다 높은 波數(520 ~ 600 cm^{-1})에서 Raman band가 나타난다.

Table 3. Percentage Contribution of Various Components of ZrF₄-Based Glasses to Calculated Absorption Coefficient at 1500 cm^{-1} .

$$100 i_1 \alpha_1 / \sum_1 i_1 \alpha_1$$

Glass	ZrF ₄	BaF ₂	LaF ₃	AlF ₃	NaF	LiF
ZBLA	84	0	0	16	—	—
ZBLAN	86	0	0	14	0	—
ZBLALi	67	0	0	11	—	22

ZBLAN 및 ZBLALi 유리는 다른 플루오르화중금속유리에 비해 유리전이온도 부근에서의 결정화경향이 낮기 때문에 유리섬유로의 drawing이 용이하여 적외선 투과성 광섬유 제조용으로 유망하다. 이들 두 유리는 Li와 Na를 서로 치환한 외에는 다른 모든 조성으로서도 같으며, 광산란도 사실상 같다. 그러나 ZBLALi는 ZBLAN에 비해 그 적외선전단이 높은 波數(짧은 파장) 쪽에 위치하고(Fig. 7), 따라서 V곡선에서 광산란 곡선과 적외선전단 곡선과의 교점($\sim 2.5 \mu\text{m}$)에서 예상되는 광섬유의 최소광손실은 ZBLAN 유리가 더 유리할 것으로 기대된다.

4. 결 론

지금까지 그 광특성이 잘 알려지지 않은 ZrF_4 및 AlF_3 를 포함한 ZrF_4 -유리의 성분 결정의 적외선전단 광흡수를 측정하여 이로부터 이를 결정을 성분으로 하는 유리의 적외선전단 광흡수계수를 계산하고, 이 결과를 유리의 실제 광흡수계수와 비교 분석하였다. ZrF_4 , AlF_3 및 LiF 는 ThF_4 , BaF_2 , LaF_3 및 NaF 에 비해 유리의 적외선전단 광흡수에 미치는 영향이 크며, 성분 결정의 광흡수계수의 부피분율의 합으로 계산한 유리의 적외선전단 광흡수는 실제 유리의 적외선전단 광흡수보다 작았다.

REFERENCES

1. C. T. Moynihan, M. G. Drexhage, B. Bendow, M. Saleh Boulos, K. P. Quinlan, K. H. Chung and E. Gbogi, "Composition Dependence of Infrared Edge Absorption in ZrF_4 - and HfF_4 -Based Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-51 (1981).
2. S. Musikant, "Optical Materials," Marcel Dekker, Inc., New York, 1985, p. 103.
3. M. J. Suscavage, J. J. Hutta, M. G. Drexhage, N. Perrazo, R. Mossadegh and C. T. Moynihan, "Dry Box Melting of Heavy Metal Fluoride Glasses; Apparatus, Techniques and Problems", Third International Symposium on Halide Glasses, Universite de Rennes, France, June 24-28, 1985.
4. M. Robinson, R. C. Pastor, R. R. Turk, M. Braunstein and R. Braunstein, "Infrared-transparent Glasses Derived from the Fluorides of Zirconium, Thorium and Barium," *Mat. Res. Bull.*, **15**, 735 (1980).
5. D. S. Ma, P. S. Danielson and C. T. Moynihan, "Bulk and Impurity Infrared Absorption in $0.5 \text{As}_2\text{Se}_3 - 0.5 \text{GeS}_2$ Glass", *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, 181 (1980).
6. M. S. Maklad, R. K. Mohr, R. E. Howard, P. B. Macedo and C. T. Moynihan, "Multiphonon Absorption in $\text{AS}_2\text{S}_3 - \text{AS}_2\text{Se}_3$ Glasses", *Solid State Commun.*, **15**, 855 (1974).
7. K. H. Chung, "Synthesis and Characterization of Infrared Transmitting Fluoride Glasses", Ph.D. Thesis, The Catholic University of America, USA (1982).
8. J. Lucas, D. Louer and C. A. Angel, "A Structural Model for Fluorozirconate Glass", Third International Symposium on Halide Glasses, Universite de Rennes, France, June 24-28, 1985.
9. Y. Kawamoto, "The Raman Spectra of Barium Fluorozirconate Glass and their Interpretation", *Phys. Chem. Glasses*, **25**, 88 (1984).