

# BaO-GeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 계에 있어서 BaO 첨가량 변화에 따른 광학 특성

조재영<sup>1,2</sup> · 김진호<sup>1</sup> · 김세훈<sup>3</sup> · 이미재<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>한국세라믹기술원 소재융합고도화본부 디스플레이소재센터  
<sup>2</sup>경북대학교 자연과학대학 물리학과, <sup>3</sup>강릉원주대학교 세라믹신소재공학과

## Optical Properties according to BaO Addition for BaO-GeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO System

Jaeyoung Cho<sup>1,2</sup>, Jinho Kim<sup>1</sup>, Sae-Hoon Kim<sup>3</sup>, and Mijai Lee<sup>†</sup>

<sup>1</sup>Display Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Physics, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

<sup>3</sup>Department of Ceramic Engineering, Gangneung Wonju National University, Gangneung 25457, Republic of Korea

(Received June 14, 2022 : Revised August 3, 2022 : Accepted September 7, 2022)

**Abstract** In this study, Barium Germanium glasses were prepared with a composition of xBaO-(72-x)GeO<sub>2</sub>-8La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20ZnO where x = 16.0, 18.0, 20.0, 22.0 and 24.0 mol% respectively. Their physical and optical properties, such as refractiveness index, glass transition temperature (T<sub>g</sub>), softening temperature (T<sub>s</sub>), transmittance and Knoop hardness were studied. The results showed that refractive index, T<sub>g</sub>, T<sub>s</sub> and coefficient of thermal expansion (CTE) increased with increasing BaO concentration. The refractive index of all the prepared samples was observed between 1.7811 to 1.7881. The Abbe number was calculated by formula using n<sub>d</sub> (589.3 nm), n<sub>f</sub> (656.3 nm) and n<sub>c</sub> (486.1 nm) and observed to be between 38 to 40. The Abbe number of the prepared sample was similar to that of BaO and GeO<sub>2</sub>. The transmittance of the prepared glasses was observed to be between 80 ~ 82 % throughout the range from 200 nm to 800 nm. Knoop hardness divided into seven steps were measured 5 class (≥ 450 ~ < 550) of all prepared samples.

**Key words** bao-geo<sub>2</sub> glass, t<sub>g</sub>, knoop hardness, abbe number.

## 1. 서 론

광학유리는 광학산업에 있어서 중요한 재료로, 현대인의 삶에서 매우 중요한 요소이다. 광학유리의 사용은 갈릴레이에 의해 시작되었는데, 1992년에는 높은 품질을 가진 구형 평면 렌즈가 등장하여 산업뿐만 아니라 의학에서도 혁신적인 진전을 가져왔다.<sup>1,2)</sup> 이후 인간 삶의 편리와 안전을 위해 광학유리는 빠르게 발전하여 현대에는 산업뿐만 아니라 다양한 영역에서 적용되어지고 있다. 최근 디지털 광학기기의 보급, 발전으로 광학렌즈의

고성능화 및 소형화가 요구되고 있어 비구면 렌즈에 대한 요구가 높아지고 있다. 비구면 렌즈는 렌즈의 면이 구면이 아닌, 포물면이나 타원면, 쌍곡면, 4차 곡면 등으로 이루어져 있는데, 이러한 비구면 렌즈의 특징은 구면 수차가 없다는 것이다. 점점 작아지고 있는 광학 기기는 이러한 기기를 구성하고 있는 구성 부품의 소형화를 요구하고 있는데, 이러한 요구를 충족시키기 위해서는 고굴절률 또는 높은 굴절 지수를 가진 유리가 필요하다. 고굴절 유리는 렌즈의 초점 길이를 단축시킴으로써 렌즈 크기를 축소시킬 수 있을 뿐만 아니라 작은 곡

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : im1004@kicet.re.kr (Mijai Lee, KICET)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

를 반경을 가진 렌즈의 제조가 가능하고, 이에 따라서 광학 렌즈의 제조가 단순해지는 장점이 있다. 일반적으로 렌즈의 굴절력  $1/f$ 는  $(n-1)$ 에 비례하는데, 굴절률이 1.5에서 1.7로 증가하면  $(n-1)$ 에 의해 40 % 정도의 굴절력이 증가하게 되고, 구면 수차(단색 수차)는  $1/n^2$ 에 비례하게 된다. 여기서  $n$ 은 렌즈의 굴절률로, 높은 굴절 율은 렌즈의 높은 굴절력과 구면 수차의 감소를 가져오므로 더 높은 굴절력은 렌즈의 무게를 감소할 뿐만 아니라 단색 수차 감소로 렌즈의 곡률을 줄일 수 있다.<sup>3,4)</sup>

보통 광학유리 소재는 다양한 원료들을 사용할 수 있는데, silicate를 기반으로 하는 유리뿐만 아니라 주기율표의 모든 안정한 산화물을 사용할 수 있고, 이외에도 할라이드(halides), 칼코지나이드(chalcogenide)를 사용하거나, 질소를 함유하여 광학유리를 제조하기도 한다.<sup>5-8)</sup> 일반적으로 산화물계 former를 사용하는 경우  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  및  $\text{P}_2\text{O}_5$ 가 알려져 있다.<sup>9)</sup> 이들 계를 적용한 유리의 경우 1.5 이상의 높은 굴절률을 나타내기 위해서는 굴절률이 높은 중금속 산화물을 첨가하여야 하는데,<sup>10)</sup> 이 경우 용융온도가 높아지는 문제가 있다. 따라서 용융온도가 높지 않으면서도 높은 굴절률을 가지는 광학 유리가 필요하다. 이러한 요구를 만족하는 원료로 대표적 원료는  $\text{GeO}_2$ 로,  $\text{GeO}_2$ 는  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{B}_2\text{O}_3$ 처럼 유리 제조 시 매우 좋은 former로 작용하면서도,  $\text{SiO}_2$  계 유리에 비해 용융온도가 낮고, 낮은 전이온도(~790 K)를 가져 몰드 성형이 가능할 뿐만 아니라, 높은 굴절률을 갖는 장점이 있다.<sup>11-14)</sup> 또한,  $\text{GeO}_2$ 계 유리는 가시광부터 중 적외선 대역까지 넓은 범위에서 사용 가능하고, 다양한 물질을 첨가하여, 광학 특성을 조절할 수 있는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 현재 광학시스템에서 광학 유리로 가장 많이 사용되고 있는 굴절률 1.7대를 갖으면서 용융온도가 1,300 °C 이하, 전이온도가 700 °C 미만인 BaO가 첨가된  $\text{GeO}_2$ 계 조성으로 광학 유리를 제조하였다. 첨가제로 BaO 외에도 고굴절 및 안정한 광학 특성을 유지하기 위해  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와 ZnO를 첨가하여, BaO 첨가에 따른 가시 광 영역에서의 광학유리의 특성에 대해 연구하였다.

## 2. 실험방법

BaO- $\text{GeO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ -ZnO계 광학유리는 일반적인 melting & quenching 공정에 따라 실험을 진행하였으며, 이때 제조한 유리의 조성은 Table 1에 나타내었다. 출발원료는 BaO (99.95 %, KOJUNDO Co.),  $\text{GeO}_2$  (99.99 %, Changha Co.),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.9 %, KOJUNDO Co.)와 ZnO (99.9 %, KOJUNDO Co.)를 사용하였다. 각 원료는 Table 1 및 Fig. 1의 조성에 따라 30 g 배치로 칭량한 후 3-D 믹서를 사용하여 1시간 동안 혼합하였다. 혼합한 원료는 지름 Ø41.8 mm 몰드에 넣어 성형한 후 알루미늄 도가니를 이용하여 1,300 °C에서 2시간 동안 용융하였다. 용융한 유리물은 600 °C에서 미리 예열된 사각 카본 몰드에 부은 후 유리를 제조하고, 유리 내 stress를 제거하기 위해 어닐링을 진행하였다. 어닐링은 600 °C에서 665 °C까지 100 °C/hr로 승온하고 665 °C에서 30분 유지하였다. 그 이후, 665 °C에서 400 °C까지 5 °C/min.의 속도로 냉각하고, 400 °C부터 상온까지는 로냉하였다. 어닐링은 유리의 전이온도를 상회하는 것이 유리 내 stress를 제거하기 위한 최적의 조건임으로 위와 같은 스케줄로 진행

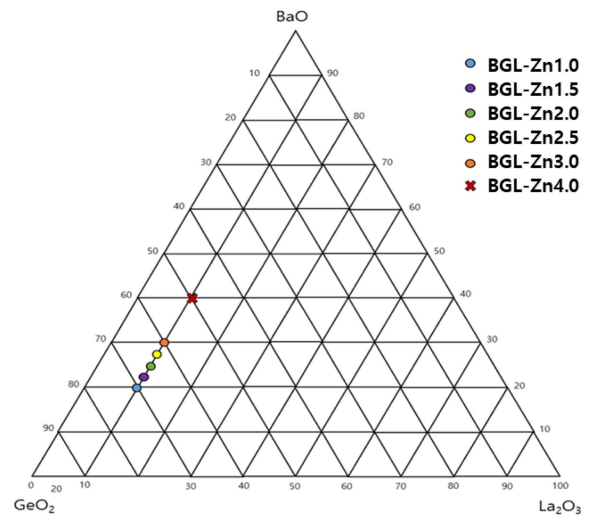


Fig. 1. Phase diagram of experimental compositions.

Table 1. Glass composition

No.	Glass System	Composition (mol %)			
		BaO	$\text{GeO}_2$	$\text{La}_2\text{O}_3$	ZnO
BGL-Zn1.0	16BaO-56 $\text{GeO}_2$ -8 $\text{La}_2\text{O}_3$ -20ZnO	16	56	8	20
BGL-Zn1.5	18BaO-54 $\text{GeO}_2$ -8 $\text{La}_2\text{O}_3$ -20ZnO	18	54	8	20
BGL-Zn2.0	20BaO-52 $\text{GeO}_2$ -8 $\text{La}_2\text{O}_3$ -20ZnO	20	52	8	20
BGL-Zn2.5	22BaO-50 $\text{GeO}_2$ -8 $\text{La}_2\text{O}_3$ -20ZnO	22	50	8	20
BGL-Zn3.0	24BaO-48 $\text{GeO}_2$ -8 $\text{La}_2\text{O}_3$ -20ZnO	24	48	8	20
BGL-Zn4.0	32BaO-40 $\text{GeO}_2$ -8 $\text{La}_2\text{O}_3$ -20ZnO	32	40	8	20

하였다.<sup>15)</sup> 이렇게 제조된 광학유리는 유리내의 불순물 또는 기포 여부를 확인하고 Manual Strain Viewer (HKL-MSV-300, HANKOOKLAB)를 이용하여 내부 응력을 관찰하였다. 또한 Thermomechanical Analysis (Q400, TA instruments)를 이용하여 상온부터 500 °C까지 제조한 유리의 전이점과 연화점 및 열팽창계수를 분석하고, UV-visible Spectrometer (V-770, JASCO Co.)를 이용하여 가시 광 영역(400 nm ~ 700 nm)에서의 투과율을 분석한 후, Abbe 굴절계(DR-M4, ATAGO Co.)를 이용하여 굴절률과 아베 수를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

1,300 °C에서 2시간 동안 용융하여 제조한 유리의 형상과 제조한 유리를 strain viewer로 관찰한 결과를 Table 2에 나타내었다. Ba 함량을 16 ~ 24 mol % 범위에서는 맑고 투명한 유리를 제조할 수 있었으나, Ba 함량을 32 mol % 첨가한 경우는 불투명한 유리 상태임을 확인할 수 있었다. 실제 광학유리로 사용되기 위해서는 투명하여야 하므로 BGL-Zn4.0은 광학 유리로 사용할 수 없으므로 분석에서는 제외하였다. Ba 함량 16 ~ 24 mol % 범위에서 용융한 유리의 strain viewer 결과 stress를 의미하는 다른 색은 존재하지 않으므로, 제조된 유리 모두 stress는 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

BGL-Zn4.0의 Ba 함량을 16 ~ 24 mol % 범위의 조성에서의 TMA 결과를 Fig. 2에, TMA로부터 얻어진 전이점과 연화점 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전이점은 BGL-Zn1.0 652 °C, BGL-Zn1.5 653 °C, BGL-Zn2.0 662 °C, BGL-Zn2.5 670 °C 및 BGL-Zn3.0 672 °C로 Ba 함량이 증가함에 따라 높아지는 것을 확인하였다. 이러한 경향은 연화점에서 같이 나타났는데, Ba 함량이 16 mol %인 BGL-Zn1.0은 688 °C임에 반해 Ba 함량이 24 mol %인 BGL-Zn3.0은 703 °C를 나타내었다. 열팽창계수의 경

우, 25 °C ~ 100 °C 범위에서 측정된 결과, Ba 함량이 증가함에 따라 증가하고 있는데, Ba 함량이 16 mol %인 BGL-Zn1.0은  $58.4 \times 10^{-7}/(m \cdot ^\circ C)$ 임에 반해 Ba 함량이 24 mol %인 BGL-Zn3.0은  $79.5 \times 10^{-7}/(m \cdot ^\circ C)$ 를 나타내

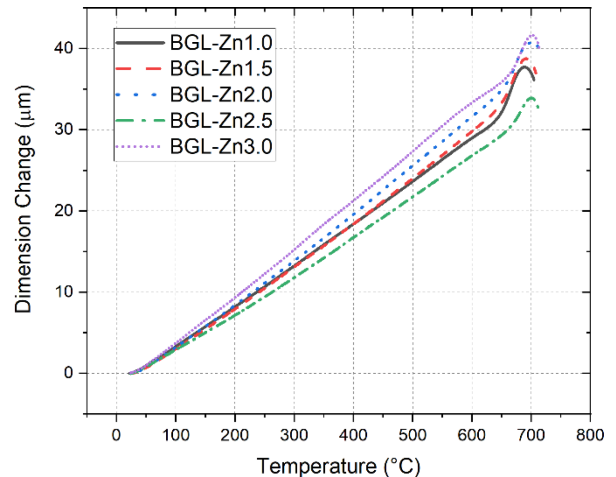


Fig. 2. TMA results as a function of BaO concentration.

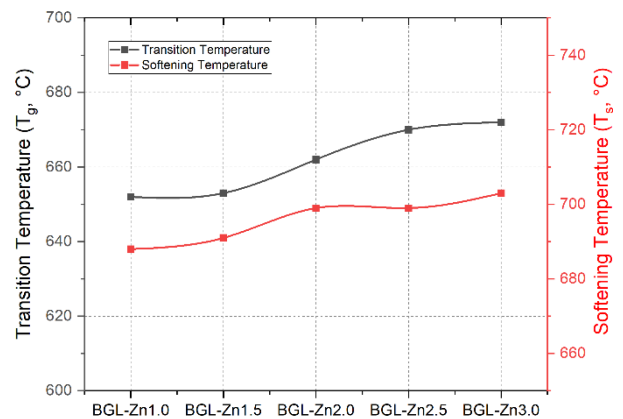


Fig. 3. Glass transition temperature and softening temperature as a function of BaO concentration.

Table 2. Shape and stress as a function of BaO concentration.

NO.	BGL-Zn1.0	BGL-Zn1.5	BGL-Zn2.0	BGL-Zn2.5	BGL-Zn3.0	BGL-Zn4.0
Shape						
Stress						Unable to measure

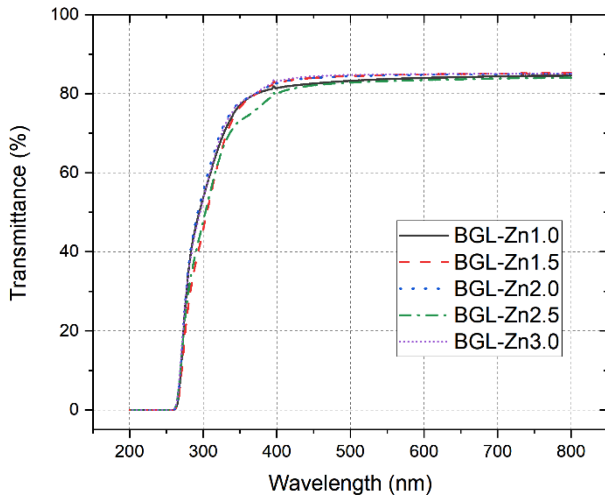


Fig. 4. Transmittance as a function of BaO concentration.

Table 3. Knoop Hardness as a Function of BaO Concentration.

No.	Knoop Hardness ( $H_K$ )
BGL-Zn1.0	500.7
BGL-Zn1.5	511.0
BGL-Zn2.0	493.2
BGL-Zn2.5	453.7
BGL-Zn3.0	491.0

었다. BaO는 유리 구조내에서 Modifier로 적용된다. BaO 함량 증가에 따른 전이점 증가는 BaO 증가에 따라 유리 구조 내에서 Non-Bridging Oxygens (NBOs)의 양이 감소하게 되고 상대적으로 Bridging Oxygen (BOs)가 증가하면 유리 구조의 안정성을 증가시키게 됨으로 BaO 증가에 따라 전이 온도가 증가한다고 보고되어 있는 결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.<sup>16)</sup>

Ba 함량 변화에 따라 제조한 유리의 가시광 영역에서의 투과율 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 투과율 결과는 Ba 함량 16~24 mol % 범위에서 Ba 함량에 상관없이 80~82 % 정도의 투과율을 나타내고 있었다. 이러한 투과율은 제조한 광학 유리의 굴절률과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되어진다. 실제로 렌즈에 적용되어지는 광학 유리는 약 75 % 이상의 투과율이 요구되어 지며, 일반적으로 400~800 nm의 가시광 영역에서 높은 투과율이 요구되지만, 이 영역에서 굴절률이 적은 유리가 비교적 높은 굴절률을 나타낸다고 보고되어지고 있다.<sup>17)</sup>

Ba 함량 16~24 mol %로 제조한 광학 유리의 Knoop hardness를 Table 3에 나타내었다. 제조한 유리의 경도는  $H_K$  491~511를 나타내고 있는데, Knoop hardness는 빛의 투과에 대한 광학 유리의 표면에서의 경도를 나타낸다. 렌즈 적용을 위한 광학 유리의 Knoop hardness는 전통적으로 7단계로 나뉘어지는데, 본 연구에서 제조한

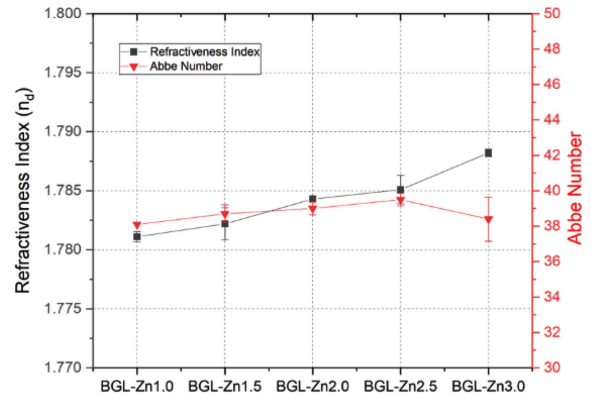


Fig. 5. Refractive index and the Abbe number for the manufactured glass samples.

유리는  $\geq 450 \sim < 550$  범위로 Class 5에 해당되었다.<sup>18)</sup>

Ba 함량 변화에 따라 제조한 유리의 굴절률과 아베수 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 굴절률은 Ba 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 나타낸 반면, 아베수는 BGL\_Zn2.5까지는 오차 범위 내 일정한 경향을 나타내고 있었지만 굴절률이 대폭 증가하는 BGL\_Zn2.5~BGL\_Zn3.0 구간에서는 굴절률이 증가함에 따라 아베수가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 굴절률은 Ba 함량이 16 mol %인 BGL-Zn1.0은 1.7811를 나타내었고, Ba 함량이 24 mol %인 BGL-Zn3.0은 1.7881로  $GeO_2$  함량을 줄이고 BaO의 함량을 증가함에 따라 굴절률은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는  $GeO_2$ 의 굴절률이 1.6085를 갖는 반면,<sup>19)</sup> BaO는 1.9841로<sup>20)</sup> 높은 값을 가지고 있어,  $GeO_2$ 의 함량을 줄이고 BaO의 함량을 증가함에 따라 굴절률이 높은 값을 나타낸 것으로 보인다. 아베수의 경우 BGL\_Zn2.5까지는 굴절률의 차이가 크지 않아 아베수가 오차 범위 내 일정한 것처럼 보이지만 굴절률이 대폭 증가한 경우에는 아베수가 감소하는 것을 볼 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 BaO- $GeO_2$  성분계 유리에서 BaO- $GeO_2$  치환, BaO 함량 증가에 따른 광학적 특성 조사에 대한 연구이다. 우리는 melting-annealing 방법을 통해  $xBaO-(72-x)GeO_2-8La_2O_3-20ZnO$  성분계 유리에서 최대 24 BaO 함량의 유리를 형성하였다. 각각의 조성에 대하여 BaO의 함량이 증가할수록 굴절률, 전이점, 연화점 및 열팽창계수가 증가하는 것을 확인하였다 전이점의 경우 BaO의 함량이 증가함에 따라 구조내 NBOs의 함량이 감소하고 BOs는 유리 구조의 안정성을 높이므로 전이점이 증가하는 결과를 보였다. 투과율의 경우 BaO의 함량에 상관없이 일반적으로 요구되어지는 렌즈의 투과율보다 높은 80~82 %의 투과율을 가지는 것을 확인하였다. 유리

경도의 경우에는 Knoop hardness의 단계에서 class 5에 속하는 것을 확인하였다. 굴절률은 높은 굴절률을 가지는 BaO의 함량이 증가함에 따라 BaO-GeO<sub>2</sub> 성분계 유리 굴절률도 증가하는 것을 볼 수 있었지만, 아베 수의 경우에는 굴절률의 차이가 크지 않은 BaO 함량 구간에서는 오차 범위 내 일정하게 보였고 굴절률 차이가 많은 BaO 함량 구간에서는 감소함을 볼 수 있었다.

## Acknowledgement

This work was supported by the Industrial Strategic Technology Development program funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy, KOREA, Project No. 20011325.

## References

1. P. Hartmann, R. Jedamzik, S. Reichel and B. Schreder, *Appl. Opt.*, **49**, D157 (2010).
2. V. Greco, G. Molesini and F. Quercioli, *Appl. Opt.*, **32**, 6219 (1993).
3. E. Hecht, *Optics*, 4th ed., p.1, Pearson Education, India (2006).
4. H. Bach and N. Neuroth, eds., *The Properties of Optical Glass*, Springer, p.169, United States (1998).
5. D. L. Wood, K. Nassau and D. L. Chadwick, *Appl. Opt.*, **21**, 4276 (1982).
6. Poulain and Marcel, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 1 (1981).
7. A. Zakery, *Introduction to Chalcogenide Glasses*. In: *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications.*, p.726, Springer Series in Optical Science, Berlin (2007).
8. Schott, *The Catalog Optical Glass*, Schott Optical Glass Inc., Pa. No10000 (1987).
9. S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C.-K. Loong, M. Grimsditch, J. K. R. Weber, J. A. Tangeman and T. S. Key, *Science*, **303**, 1649 (2004).
10. Z. Mao, J. Duan, X. Zheng, M. Zhang, L. Zhang, H. Zhao and J. Yu, *Ceram. Int.*, **41**, S51 (2015).
11. M. Micoulaut, L. Cormier and G. Henderson, *J. Condens. Matter Phys.*, **18**, R753 (2006).
12. S. Valligatla, A. Chiasera, N. Bazzanella, L. Lunelli, A. Miotello, M. Mazzola, D. N. Rao and M. Ferrari, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. (discontin.)*, **73**, 012006 (2015).
13. S. Sebastiani, G. N. Conti, S. Pelli, G. C. Righini, A. Chiasera, M. Ferrari and C. Tosello, *Opt. Express*, **13**, 1696 (2005).
14. A. V. Anan'ev, V. N. Bogdanov, B. Champagnon, M. Ferrari, G. O. Karapetyan, L. V. Maksimov, S. N. Smerdin, V. A. Solovyev, *J Non Cryst Solids*, **354**, 3049 (2008).
15. J. T. Littleton and E. H. Roberts, *J. Opt. Soc. Am.*, **4**, 224 (1920).
16. E. S. Lim, B. S. Kim, J. H. Lee, J. H. Lee and J. J. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 825 (2007).
17. SCHOTT, TIE-35: Transmittance of optical glass, 2020 from SCHOTT Technical Information database
18. HOYA GROUP Optics Division, Mechanical Properties On the Web. Retrieved July 1, 2022 from <https://www.hoya-opticalworld.com>
19. M. N. Polyanskiy, Refractive Index INFO On the Web. Retrieved July 1, 2022 from <https://refractiveindex.info>
20. R. D. Shannon, R. C. Shannon, O. Medenbach and R. X. Fischer, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 931 (2002).

## <저자소개>

### 조재영

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터 연구원

### 김진호

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터 책임연구원

### 김세훈

강릉원주대학교 세라믹신소재공학과 교수

### 이미재

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터 수석연구원