

The optical and thermal properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ mid-infrared transmission glass

Minsung Hwang and Jaeyeop Chung[†]

Display Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received November 14, 2023)

(Revised November 28, 2023)

(Accepted December 1, 2023)

Abstract In this study, $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ glasses with high transmittance in mid-infrared region and high refractive indices were successfully synthesized. The relationship between glass properties and glass composition was analyzed. In $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ glass system, as increasing TeO_2 concentration, the refractive index increases and the glass transition temperature decreases. In addition, as increasing BaO concentration, the refractive index increases without decrease of Abbe number. The IR-cut off wavelength shifted to the longer wavelength with increasing TeO_2 and BaO contents due to their large molecular weight. The glass transition temperature significantly decreases when BaO was replaced with Li_2O .

Key words Optical glass, Mid-infrared transmission glass, Refractive index, Abbe number

$\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 계 중적외선 투과 유리의 조성에 따른 광학적, 열적 특성

황민성, 정재엽[†]

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터, 진주, 52851

(2023년 11월 14일 접수)

(2023년 11월 28일 심사완료)

(2023년 12월 1일 게재확정)

요약 본 연구에서는 중적외선 영역에서 투과 성능이 우수하며, 높은 굴절률을 갖는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 계 유리를 합성하였으며, 각 성분의 함량 변화에 따른 열적, 광학적 특성을 분석하였다. $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 계 유리에서, TeO_2 의 함량이 증가함에 따라 굴절률이 증가하며 동시에 유리 전이 온도가 낮아짐을 확인하였다. 또한 BaO 의 함량이 증가함에 따라 아베수의 감소 없이 굴절률이 증가하였다. IR cut-off 파장은 TeO_2 및 BaO 의 함량이 증가함에 따라 장파장으로 이동하는 것을 확인하였으며 이는 TeO_2 및 BaO 의 큰 분자량 때문인 것으로 예상된다. Li_2O 의 경우, BaO 와 치환 형태로 첨가되었으며, 그 함량이 늘어날수록 굴절률의 큰 감소 없이, 유리 전이온도를 감소시킬 수 있는 것으로 확인되었다.

1. 서론

최근 광학분야에서 적외선 광학 시스템이 광범위하게 사용되면서 이에 대한 관심이 높아지고 있다[1]. 이러한 광학 시스템은 일반적으로 3~12 μm 범위의 중적외선 영역에서 대기의 전자기 복사를 활용한다[2-4]. 적외선 투과율이 있는 결정질 재료는 전통적으로 적외선 렌즈를 제조하는 데 사용되어 왔으나[5,6], 결정질 소재의 경우 제작과

정에서 시간과 비용이 많이 들고 대량 생산이 매우 어렵다는 단점이 있다. 한편, 중적외선 투과 광학 유리는 결정질 소재와는 달리 생산 비용과 대량 생산 측면에서 많은 장점을 가지고 있으며, 이러한 이유로 중적외선 투과용 광학 유리에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다[1].

중적외선 광학 유리로는 칼코게나이드계(Chalcogenide), 알루미네이트계(Aluminate), 중금속 산화물계(Heavy metal oxide) 및 게르마늄계(Germanium) 시스템 등이 있다[7]. 그러나 칼코게나이드계 유리 시스템의 경우 낮은 투과율 및 열적 안정성을 가지며 용융과정에서 결정화가 발생하기 쉬우므로 그 활용이 제한적이다[8]. 알루미네이트계

[†]Corresponding author
E-mail: jyyj.chung@kicet.re.kr

유리는 적외선 투과범위가 $4\sim 5\ \mu\text{m}$ 수준으로 매우 짧으며, 1.4~1.6의 낮은 굴절률을 가진다. 또한 용융 온도가 1550°C 이상으로 매우 높아 유리를 얻기 위해서는 빠른 냉각이 필요하다는 단점이 있다[9]. 중금속 산화물 시스템은 굴절률이 2 이상으로 높고 유리 전이 온도가 상대적으로 낮아 렌즈 성형에 유리하지만, 유리 전이 온도와 결정화 온도 사이의 좁은 온도차이로 인해 쉽게 결정화되는 경향이 있고 열 안정성이 매우 낮다는 단점이 있다[10]. 산화 게르마늄 기반(GeO_2) 유리계는 약 1.7의 높은 굴절률, 적외선 영역의 넓은 투과도, $500\sim 600^\circ\text{C}$ 내외의 상대적으로 낮은 유리 전이 온도 등으로 인해 최근 중적외선 투과 유리로 주목받고 있다[11]. 또한 칼코게나이드 및 중금속 산화물 유리 시스템에 비해 화학적 및 열적 안정성이 높다는 장점도 있다.

한편, BaO는 유리의 원자 충전율(atomic packing factor, APF)를 효과적으로 증가시킬 수 있기 때문에 고굴절률 유리를 얻는 데 매우 효과적이다[12]. Ga_2O_3 기반 유리는 규산염, 붕산염 및 인산염 유리와 비교하여 높은 굴절률[12]을 가지기 때문에 새로운 광학 재료로 주목받고 있으며, 적외선 영역에서 매우 넓은 투과범위를 가진다는 장점이 있다[12].

본 연구에서는 기존에 보고되지 않았던, $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{GeO}_2$ 계 유리를 성공적으로 합성하였고, 유리 조성과 광학적 및 열적 특성 간의 상관관계를 분석하였다.

2. 실험 방법

유리의 열적 및 광학적 특성에 대한 $\text{TeO}_2/\text{GeO}_2$, BaO/ Ga_2O_3 및 $\text{Li}_2\text{O}/\text{BaO}$ 의 치환효과를 평가하기 위해 총 7종의 신규 유리를 합성하였다. 신규 유리의 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다.

유리의 합성을 위해 고순도의 Li_2CO_3 , BaCO_3 , Ga_2O_3 , TeO_2 , TiO_2 및 GeO_2 분말을 사용하였으며, 50 g의 원료를 볼 밀을 사용하여 1시간 동안 mixing 한 다음 혼합

(mixing) 분말을 Pt 도가니에 넣고 1100°C 에서 1시간 동안 용융하였다. 이후 유리 용융물을 강판 위에 붓고 유리 샘플을 유리전이온도(T_g) 근처에서 2시간 동안 어닐링 한후, 광학 특성 평가를 위해 유리 샘플을 $15\ \text{cm} \times 10\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ 크기로 가공하고 양면을 연마하였다.

유리 샘플의 열물성은 열기계분석법(thermomechanical analyzer, TMA)을 활용하여 분석하였으며, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 조건하에서 이루어졌다. 유리 샘플의 열팽창 선형 계수(α)는 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 온도 범위의 평균값으로 구하였다. 굴절률은 Ellipsometer를 활용하여 평가되었으며, 굴절률의 파장에 따른 분산 정도는 아베수(Abbe number)를 사용하여 추정하였다. 이때 아베수는 $v_d = (n_d - 1)/(n_F - n_C)$ 로 정의되며, 여기서 n_d , n_F 및 n_C 는 각각 587.6, 486.1 및 656.3 nm 파장에서의 굴절률 값이다. 아베수가 높을수록 굴절률의 파장에 따른 분산정도가 낮음을 의미한다. n_d 와 v_d 를 결정하기 위해 Drude-Voigt 모델[13,14]을 활용하였다. 자외선 영역의 투과율은 FT-IR spectrometer를 활용하여 분석되었다. 샘플의 표면 경도는 비커스 마이크로 경도기(micro vickers hardness tester, HVM)를 활용하여 평가되었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에서 나타낸 것처럼 melt-quenching 법으로 용융된 유리 샘플 모두 용융과정에서 실투가 발생되지 않았고, 가시광 영역에서 투명하였다.

제조된 유리샘플의 표면 경도 값은 Table 2에 나타내었으며, 550~580 H_v 사이의 경도를 가짐을 확인할 수 있다. Table 2에 따르면 표면 경도는 $\text{TeO}_2/\text{GeO}_2$ 의 비율이 증가함에 따라 감소하였고, Table 2에서는 BaO/ Ga_2O_3 비율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. Li_2O 와 BaO의 치환 효과는 경도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

Table 2에는 유리 샘플의 열물성 결과를 나타내었다. TeO_2 의 함량이 늘어날수록 T_g 가 감소하는 것을 확인

Table 1
Chemical compositions of $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{GeO}_2$ glasses BaO- $\text{TiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{GeO}_2$ glasses

Glass name	TiO_2 (mol%)	Li_2O (mol%)	BaO (mol%)	Ga_2O_3 (mol%)	TeO_2 (mol%)	GeO_2 (mol%)
20Ba40Ge	15	-	20	5	20	40
20Ba35Ge	15	-	20	5	25	35
20Ba30Ge	15	-	20	5	30	30
15Ba10Ga40Ge	15	-	15	10	20	40
25Ba40Ge	15	-	25	-	20	40
5Li20Ba30Ge	15	5	15	5	30	30
10Li20Ba30Ge	15	10	10	5	30	30

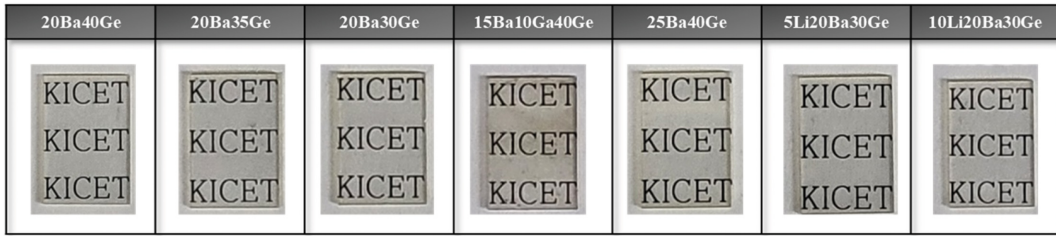


Fig. 1. Images of glass samples.

Table 2
The thermal and physical properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{GeO}_2$ glasses and $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{GeO}_2$ glasses

Glass name	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	CTE ($10^{-6}/\text{K}$)	Vickers hardness (MPa)
20Ba40Ge	562.2	10.44	576.0
20Ba35Ge	539.2	11.17	557.9
20Ba30Ge	521.3	11.61	559.2
15Ba10Ga40Ge	554.8	9.45	549.1
25Ba40Ge	591.5	10.83	576.0
5Li20Ba30Ge	471.29	11.81	576.0
10Li20Ba30Ge	441.22	12.18	557.9

하였다. 또한 T_g 값이 521.3°C 인 20Ba30Ge 유리에서 BaO 5 mol% 및 10 mol%를 Li_2O 로 치환한 5Li20Ba30Ge 유리와 10Li20Ba30Ge 유리에서의 T_g 값은 471.29°C 와 441.22°C 로 감소하는 것으로 보아 Li_2O 는 T_g 를 가장 급격하게 낮추는 성분임을 알 수 있다.

유리 샘플들의 열팽창계수는 Table 2와 Fig. 2에 나타내었다. TeO_2 의 함량이 늘어날 수록 CTE 값은 증가하였고, 반대로 GeO_2 의 함량이 증가하면 CTE의 값은 감소하였다. 또한 BaO의 함량이 증가하면 CTE 값이 증가하였고, Ga_2O_3 가 증가함에 따라 CTE 값은 감소하였다. 5Li20Ba30Ge 유리와 10Li20Ba30Ge 유리에서의 CTE

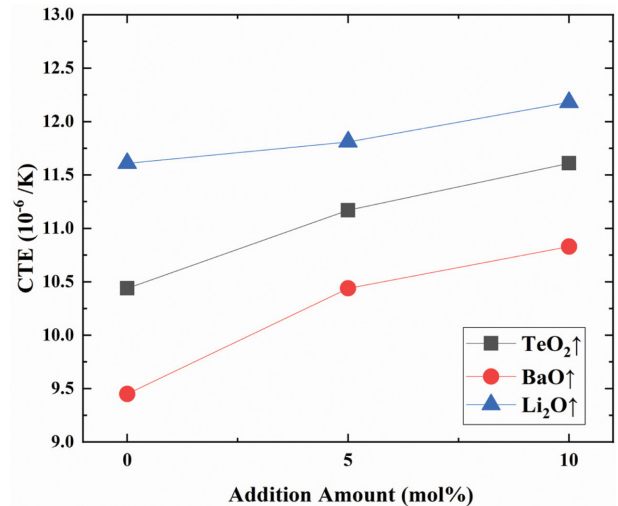


Fig. 2. The result of CTE of thermal properties.

값은 11.81 및 12.18이고, 20Ba30Ge 유리의 CTE 값인 11.61보다 큰 값을 확인하였다. 이는 Li_2O 가 CTE 값을 증가시키는 성분임을 나타내는 결과이다.

Figure 3(a)는 TeO_2 , BaO, Li_2O 함량에 따른 굴절률 n_d 와 아베수 v_d 를 나타낸다. TeO_2 의 함량이 증가할수록 굴절률이 증가하였고, 아베수는 감소하는 경향을 확인하

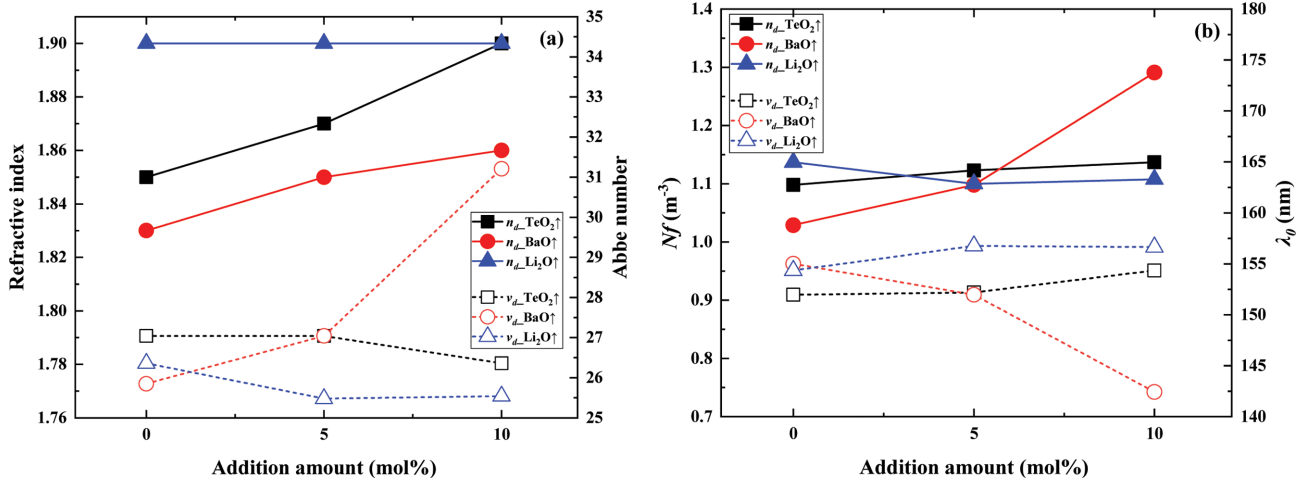


Fig. 3. (a) Refractive index and Abbe number and (b) Optical parameters of novel $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{GeO}_2$ glasses and $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{GeO}_2$ glasses.

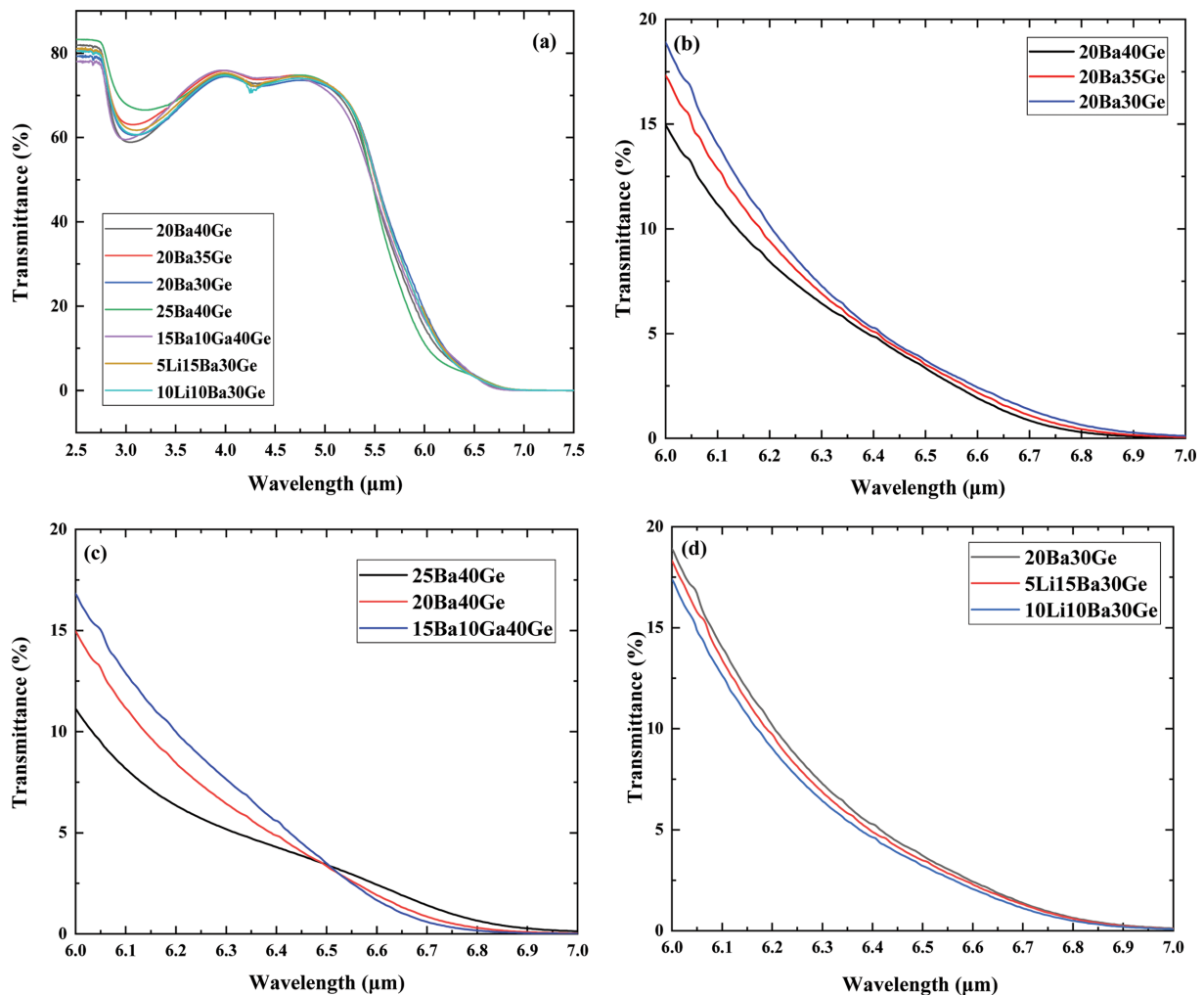


Fig. 4. (a) IR transmittance and (b) IR cut-off wavelength of 20Ba40Ge, 20Ba35Ge and 20Ba30Ge glasses and (c) IR cut-off wavelength of 25Ba40Ge, 20Ba40Ge and 15Ba10Ga40Ge glasses and (d) IR cut-off wavelength of 5Li20Ba30Ge 10Li20Ba30Ge.

었다. BaO의 경우, 굴절률과 아베수가 모두 증가하는 경향을 보였으며, Li_2O 를 첨가했을 때 굴절률은 큰 변화가 없었지만, 아베수가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 굴절률과 아베수가 변화하는 요인을 자세히 분석하기 위해서 Drude-Voigt 모델을 사용하여 Oscillator-density value (Nf)와 평균공명파장(λ_0)를 분석하였다. Figure 3(b)에 따르면 BaO와 TeO_2 의 함량이 증가함에 따라 Nf 의 값이 증가하는 경향을 보였는데 이는 굴절률 결과와 유사하다. 즉 Nf 의 증가가 굴절률을 증가시킨 요인이라고 볼 수 있다. 반대로 λ_0 값은 TeO_2 와 Li_2O 의 함량 증가에 따라 단파장 영역으로 shift 하는 것을 확인할 수 있었으며 이는 유리의 광학적 밴드갭이 감소함을 의미한다. 이러한 이유로 TeO_2 와 Li_2O 의 함량이 증가할수록 유리의 아베수가 감소한 것으로 예상된다. 한편 BaO의 함량이 증가하면 λ_0 가 장파장 영역으로 shift 됨을 확인할 수 있는데, 이는 유리의 bandgap이 넓어진다는 것을 의미하고, 이러한 이유로 아베수가 증가하는 것으로 예상된다.

Figure 4(a)는 전체 조성의 IR 투과 스펙트럼을 나타내었다. $3.0 \mu\text{m}$ 와 $4.0\sim 4.5 \mu\text{m}$ 에서 발견된 흡수 peak은 OH와 관련된 peak이며, 전체 샘플의 투과율은 $4 \mu\text{m}$ 및 $5 \mu\text{m}$ 에서 약 70% 이상으로 확인되었다. Figure 4(b)와 Fig. 4(c)에서 보이듯, TeO_2 및 BaO의 함량이 증가할수록 IR cut-off 파장이 장파장 영역으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Te^{4+} 및 Ba^{2+} 의 원자질량이 각각 127.6 g/mol 과 137.3 g/mol 로 Ge^{4+} 및 Ga^{3+} 의 몰 질량인 72.6 g/mol 과 69.7 g/mol 보다 더 크기 때문으로 예상된다. Figure 4(d)는 Li_2O 의 함량이 줄어들고 BaO의 함량이 증가할수록 IR cut-off 파장이 장파장 영역으로 이동하는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{TeO}_2/\text{GeO}_2$, BaO/ Ga_2O_3 및 $\text{Li}_2\text{O}/\text{BaO}$

의 치환효과를 확인하기 위해 $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{GeO}_2$ 계 신규 유리 조성을 합성하였다. 제조된 유리 샘플들의 경도는 550~580 H_v 로 분석되었다. TeO_2 의 경우 함량이 늘어날수록 유리전이온도가 감소하였으며, 굴절률이 증가됨을 확인하였다. 또한 BaO 의 경우 함량이 증가할수록 굴절률과 아베수 모두 증가하는 경향을 보였다. BaO 와 치환 형태로 첨가된 Li_2O 는 그 함량이 늘어날수록 굴절률의 큰 변화 없이 유리 전이온도를 감소시킬 수 있는 것으로 확인되었다. 제조된 유리 샘플들의 투과율은 4 μm 및 5 μm 에서 약 70% 이상으로 확인되었으며, TeO_2 와 BaO 의 함량이 증가할수록 흡수단이 장파장영역으로 이동하는 경향을 확인할 수 있었다.

본 연구를 통해 확인된 유리조성과 광학적, 열적특성과의 상관관계 결과는 향후 중적외선 뿐만 아니라 광학 유리 연구 분야 전반에 폭넓게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 지원하는 전략 핵심소재 자립화 기술개발 사업(20010150)으로 수행되었습니다.

References

- [1] P. Hartmann, R. Jedamzik, S. Reichel and B. Schreder, "Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a schott view", *Appl. Opt.* 49 (2010) 16.
- [2] G.M.V. Greco and F. Quercioli, "Telescopes of galilei", *Appl. Opt.* 32 (1993) 157.
- [3] X.H. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C.B. Pledel and J. Lucas, "Glasses for seeing beyond visible", *J. Chem. Eur.* 14 (2008) 432.
- [4] Y. Satoshi, A. Sohei, M. Jun and S. Naohiro, "Indentation behavior of zinc tellurite glasses by using a knoop indenter", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 109 (2001) 753.
- [5] M. Micoulaut, L. Cormier and G.S. Henderson, "The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2 ", *J. Phys.: Condens. Matter.* 18 (2006) 753.
- [6] W.H. Dumbaugh, "Lead bismuthate glasses", *Phys. Chem. Glasses.* 19 (1978) 111.
- [7] K. Keiji, "Development of infrared transmitting glasses", *J. Non-cryst. Solids.* 316 (2003) 403.
- [8] J. Huddleston, J. Novak, W.V. Moreshead and A. Symons, "Investigation of $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ chalcogenide glass in precision glass molding for high-volume thermal imaging lenses", *Proc. SPIE.* 9541 (2015) 945110.
- [9] J.M. Florence, F.W. Glaze and M.H. Black, "Infrared transmittance of some calcium aluminate and germanate glasses", *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 55 (1955) 2625.
- [10] W.H. Dumbaugh, "Lead bismuthate glasses", *Phys. Chem. Glasses.* 19 (1978) 111.
- [11] P.L. Higby and I.D. Aggarwal, "Properties of barium gallium germanate glasses", *J. Non-cryst. Solids.* 163 (1993) 303.
- [12] C. Jaeyeop, W. Yasuhiro, Y. Yutaka, N. Yuko and I. Hiroyuki "Novel Gallate based oxide and oxyfluoride glasses with wide transparency, high refractive indices and low dispersions", *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 167.
- [13] T. Mito, S. Fujino, H. Takabe and K. Morinaga, "Effect of high valency cations on high refractive-index and low dispersion characteristics of borate glasses", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 102 (1994) 1163.
- [14] S. Hirota and T. Izumitani, "Effect of cations on the inherent absorption wavelength and the oscillator strength of ultraviolet absorptions in Borate Glasses", *J. Non-Cryst. Sol.* 29 (1978) 109.