(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[7]
C03C 3/32

(11) 공개번호 특2001-0033625
(43) 공개일자 2001년04월25일

(21) 출원번호 10-2000-7007138
(22) 출원일자 2000년06월24일
번역문제출일자 2000년06월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US1998/27930
(87) 국제공개번호 WO 1999/33758
(86) 국제출원출원일자 1998년12월23일
(87) 국제공개일자 1999년07월08일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀랜드 사이프러스
국내특허 : 캐나다 일본 대한민국
(30) 우선권주장 8/997,800 1997년12월24일 미국(US)
(71) 출원인 미합중국 (관리부서 : 미합중국 해군성) 엘워드 사울
미합중국 워싱턴 디씨 20375-5325 코드 3008.2 사우쓰 웨스트 오버룩 애버뉴 4555
(72) 발명자 하비슨,배리,비.
미합중국메릴랜드주20754던커크매킨토쉬드라이브9914
상헤라,자스빈더,에스.
미합중국메릴랜드주20770그린벨트사우쓰오라코트7224
쇼,브랜든,엘.
미합중국메릴랜드주20708로렐임페리얼드라이브8114
아가왈,이쉬와,디.
미합중국버지니아주22153스프링필드감브릴코트7946
(74) 대리인 허성원, 윤창일, 서동헌

심사청구 : 없음

(54) 희토류 가용성 텔루륨 화합물 유리

요약

150℃ 이상의 유리 전이 온도, 200℃ 이상의 결정화 온도와 유리 전이 온도의 온도차 및 최대 20미크론의 적외선 방사 영역에서의 확장된 투과를 가지며, 몰 기준으로 20-60%의 텔루륨, 10-50%의 비소, 4-35%의 게르마늄, 0.5-15%의 갈륨, 최대 15%까지의 요오드, 최대 30%의 셀레늄을 포함하는 텔루륨 화합물 유리. 갈륨은 전량 또는 일부가 인듐으로 대체될 수 있고, 상기 유리는 유리 성분들의 중량을 기준으로 최대 5%의 희토류 이온을 포함하여 유리에 형광성을 줄 수 있다. 이들 유리에서 인출된 광섬유는 중간 적외선 형광을 보여주었고, IR 빛을 밝은 광원으로 가질 수 있다.

명세서

기술분야

본 발명은 희토류 이온에 대한 가용성을 갖는 텔루륨을 포함하는 적외선 투과 유리에 관한 것이다.

배경기술

적외선(IR) 투과 재료로는 결정체 할로겐화물, 실리카 및 플루오르화물 유리 및 칼코겐화합물 유리를 포함하는 다양한 재료들이 알려져 있다. 결정체 할로겐 화합물은 소성 변형을 하며 흡습성이 있어 IR 시스템 응용을 위해서는 거추장스러운 콘테이너를 필요로 한다. 레이저 유리가 희토류 이온에 대한 호스트 재료로 개발되었지만, 주로 3미크론 미만의 파장에서 동작하는 어플리케이션을 위한 것이었다. 규산염과 플루오르화물 유리가 광섬유 증폭기로 개발되었지만 칼코겐 화합물 유리에 비해 포논 에너지가 상대적으로 높다는 제한이 있다. 희토류 이온에 대한 저 포논 에너지 호스트 재료를 사용하면 더 긴 방출 시간 및 이에 따른 더 높은 효율을 얻는 것으로 널리 알려져 있다. 칼코겐 화합물 유리의 종류에는 황화물, 셀레니드 (selenides) 및 텔루륨 화합물(tellurides)이 포함되는데, 각각 큰 질량과 약한 결합력을 갖는다. 큰 질량과 약한 결합 에너지를 가지므로, 칼코겐 화합물 유리는 저 포논 에너지에 의해 더 긴 파장까지 투과한다. 황화물 유리가 잘 알려져 있는데, 본 발명에서 참고하는 하비슨 등(Harbison et

al.)의 미국특허 제5,599,751호에는 유리에 희토류 이온의 첨가를 허용하는 적외선 투과 게르마늄 황화물 유리가 개시되어 있다.

텔루륨 화합물 유리는 As-Te 및/또는 Ge-Te 조성물을 베이스로 하고 있었다. As-Te 및/또는 Ge-Te 베이스의 유리는 희토류 이온을 용해하는 능력을 결여하고 있다. 마틴(Martin)의 미국특허 제4,942,144호에는 칼코겐 화합물 IR 투과 유리가 다음의 화학식으로 만들어질 수 있다는 것을 교시한다.

$MX + M'_2X_3 + SiX_2$

여기서, M은 칼슘, 스트론튬, 바륨, 아연 및 납으로부터 선택된 금속을 나타내고, M'는 네트워크 브리징(bridging)을 형성하는데 이용되는 금속으로 알루미늄이나 갈륨을 나타내고, X는 S, Se 또는 Te를 나타낸다. 이들 유리가 갖는 주요 문제점은 X가 Te를 나타낼 때 결정화에 대한 유리의 안정성이 약해서 이들 유리로부터의 광섬유 인출(drawing)을 매우 어렵게 한다는 것이다.

루카스 등(Lucas et al.)의 미국특허 제5,352,639호는 텔루륨과 셀레늄 할로겐화물 베이스의 유리와 광섬유가 다음의 화학식으로 만들어질 수 있다는 것을 교시한다.

$Te_wSe_yX_xZ_z$ (I)

여기서, X는 염소, 브롬 및 요오드로부터 선택된 적어도 하나의 할로겐을 나타내고, Z는 비소, 안티몬과 비스무스로부터 선택된 적어도 하나의 엘리먼트를 나타낸다. 이들 유리는 결정화에 대해 충분한 안정성을 가지므로 광섬유의 인출이 용이하나, 희토류 이온을 혼합하거나 용해시킬 수 있는 능력이 결여되어 있다.

발명의 명칭 "적외선 투과 유리"로 1997년 3월 14일자 출원된 미국특허출원 제08/816,204호는 적어도 5mol%의 알칼리 토류 셀레니드와, 20-70mol%의 게르마늄 셀레니드와, 갈륨 셀레니드, 인듐 셀레니드 및 이들의 혼합물로부터 선택된 0.5-25mol%의 그룹 IIIA 셀레니드를 포함하는 셀레니드 유리 및 셀레니드 유리 조성물을 만들기 위한 공정을 개시한다. 이들 유리는 희토류 이온의 가용성을 보여주고, 본 발명에서 텔루륨 화합물 유리가 개시되기 전까지는 희토류 이온의 첨가를 허용하는 최대 파장의 IR 투과 칼코겐 화합물 유리이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 최대 20미크론을 투과시키고, 유리가 희토류 이온을 포함할 때 형광을 발하는, 희토류 이온에 대한 가용성이 개선된 텔루륨 화합물 유리를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 최대 20 미크론의 적외선 투과를 허용하여 광섬유 형태에서도 8 내지 12미크론 범위의 양호한 투과를 허용하는 희토류가 없는 텔루륨 화합물 유리를 제공하는 것이다.

본 발명의 상기 목적과 다른 목적은 몰을 기준으로 20-60%의 텔루륨, 10-50%의 비소, 4-35%의 게르마늄, 0.5-15%의 갈륨 및/또는 인듐, 최대 15%까지의 요오드, 최대 30%의 셀레늄 및 최대 5%의 희토류로 이루어진 조성물을 갖는 텔루륨 화합물 유리에 의해 달성된다.

도면의 간단한 설명

도1은 3가 테르븀 이온의 에너지 준위에 대한 다이아그램,

도2는 3000ppm 테르븀을 포함하는 표2의 유리 샘플 #2의 흡수 대 파장에 대한 도표,

도3은 3000ppm 테르븀을 포함하는 유리 샘플 #2의 3-5미크론 영역에서의 형광 강도 대 파장에 대한 도표, 및

도4는 180마이크로초의 붕괴 시간(decay lifetime)을 보여주는 2.0미크론의 광이 주입된(pumped) $^7F_4$ ==> $^7F_6$ 전이에 대하여, 3000ppm 테르븀을 포함하는 유리 샘플 #2의 형광 강도 대 시간에 대한 도표이다.

실시예

본 발명은 희토류 이온을 용해시킬 수 있고, 고온의 유리 전이 온도와, 결정화에 대한 양호한 유리 안정성을 가지며 최대 20미크론의 범위를 넘어 광 투과를 하는 텔루륨 화합물 유리에 관한 것이다.

본 발명의 텔루륨 화합물 유리는 텔루륨, 비소, 게르마늄, 갈륨 및/또는 인듐, 선택적으로 요오드 그리고 선택적으로 셀레늄을 포함한다. 비소와 게르마늄은 네트워크 형성자이고 텔루륨은 비소와 게르마늄 이온과의 1차 결합을 형성한다. 요오드와 셀레늄은 중요하지 않은 첨가제이거나 또는 텔루륨에 대한 치환제(substitution)이다.

원소 형태의 유리 성분들은 전형적으로 불순물을 최소화할 목적으로 사용되지만, 원소들의 화합물이 사용될 수 있다.

유리 조성물에서 갈륨 및/또는 인듐은 희토류를 용해시키는데 사용될 뿐만 아니라 네트워크 변경자(modifier) 또는 중개자로서 사용된다.

텔루륨 화합물 유리의 또 다른 실시예는 광학적 활성을 갖는 유리를 제공하기 위해 광학적으로 활성인 희토류를 포함한다. 광학적으로 활성인 희토류의 존재는 중간 적외선 범위에서 빛과 형광의 방출을 자극하는 결과가 된다. 바람직한 희토류는 원하는 광학적 효과를 얻기 위해 테르븀, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 에르븀, 세륨, 디스프로슘, 홀뮴, 툴륨, 이테르븀, 또는 희토류 혼합물을 포함한다. 희토류는 원

소, 할로겐화물염, 칼코겐 화합물 및 이들의 혼합물 형태로 유리 배치(batch)에 포함될 수 있다. 란탄과 가돌리늄은 희토류이긴 하지만 광학적으로 활성이 없다.

본 발명의 텔루륨 화합물 유리에서 개별 원소의 양을 성분의 몰을 기준으로 아래의 표1에 나타내었다.

표1

원소	일반적인 양	바람직한 양
텔루륨	20-60%	30-50%
비소	10-50%	25-40%
게르마늄	4-35%	5-30%
갈륨	0.5-15%	2-10%
요오드	0-15%	0-5%
셀레늄	0-30%	0-15%

셀레늄은 최대 30mol%까지 텔루륨을 대체할 수 있다. 갈륨은 전부 또는 일부가 요오드로 대체될 수 있다. 희토류 이온의 가용성을 위해 일반적으로 희토류 농도에 대하여 적어도 20/1의 몰베이스 인듐이나 10/1의 갈륨 양이 필요하다.

유리 성분의 중량 베이스에 의한 희토류나 이들 화합물의 양은 최대 5중량%여야 하고, 0.01-1.0중량% 또는 100ppm 내지 10,000ppm이 바람직하다.

할로겐화물은 최대 15%의 양에서는 선택적인 유리 안정제(stabilizer)이며, 더 많은 양의 염소, 브롬 및 요오드는 유리를 너무 흡습성으로 만든다.

다른 전통적인 적외선 유리 형성 성분도, 다른 성분이 유리의 특성에 실질적으로 영향을 미치지 않는다면 텔루륨 화합물 유리에 존재할 수 있다. 이들 희토류 첨가 텔루륨 화합물 유리는 희토류 첨가시 쉽게 결정화하는 종래의 텔루륨 화합물 유리에 비해 큰 안정성을 갖는다. 지금까지는 문헌에서 희토류가 첨가된 텔루륨 화합물 유리는 존재하지 않았다. 희토류의 첨가 외에도, 이들 유리는 희토류 없이도 안정되고 섬유화될 수 있고 최대 20미크론까지 투과시킬 수 있는 새로운 유리류를 형성하기 위해 제공될 수 있다.

본 발명의 텔루륨 화합물 유리를 위하여, T_g는 150℃ 이상이고, 보다 구체적으로는 180-250℃이다. 높은 안정성을 갖는 텔루륨 화합물 유리가 T_x 없이 만들어지는 것으로 관측되었지만, 열적 안정성(T_x-T_g)은 100℃ 이상이고, 보다 구체적으로는 110-350℃이고, 적외선 투과 범위는 1-20미크론이고 보다 구체적으로는 2-15미크론이다.

이들 텔루륨 화합물 유리는, 희토류가 유리에서 가용성이 주어지지 않으면 형광성이 손상된다는 사실에 의해 입증되는 것처럼, 양호한 희토류 가용성을 갖는다. 광학적 활성 희토류의 존재는 중간 IR 범위에서 빛과 형광의 방출을 자극하는 결과가 될 수 있다. 광학적 활성 희토류 이온을 용해시킬 수 있는 능력은 유리가 형광 및 적외선 빛의 방출 자극을 요구하는 응용 분야에서 큰 유용성을 갖게 한다. 본 발명에서 개시된 유리로 만들어진 광섬유는 그 광섬유 내에 존재하는 광학적 활성 희토류로부터 형광을 발할 수 있다.

본 발명의 유리 섬유는 종래의 방법으로 만들어질 수 있고, 다양한 횡단면 형태를 가질 수 있다. 그러나 일반적으로 섬유는 원형의 횡단면을 갖는다. 당해 기술의 통상의 전문가라면 다른 횡단면 형태를 갖는 섬유를 생산할 때 본 설명을 이용할 수 있을 것이다. 섬유는 원하는 길이를 가질 수 있고, 일반적으로는 코어와 코어를 둘러싼 클래딩만을 고려하여 약 20-500미크론의 지름을 가진다. 코어는 단일 모드인지 다중 모드인지에 따라 일반적으로 섬유 지름의 약 0.5-90%이거나 또는 0.1-450미크론이고, 그 나머지가 클래딩이다. 섬유 손실은 일반적으로 5dB/m 미만이고, 2dB/m미만인 것이 바람직하다. 투과된 빛의 대부분을 코어 내에 유지하기 위하여 코어의 굴절율은 클래딩의 굴절율보다 커야 한다.

텔루륨 화합물 유리의 물리적 특성과 광학적 특성을 개선하기 위한 공정 및 본 발명의 텔루륨 화합물 유리를 만들기 위한 공정은 원하는 텔루륨 화합물 유리의 성분을 배치(batch)하는 단계, 성분을 용융시켜 용융 유리를 형성하는 단계, 용융 유리를 냉각시켜 응고시키는 단계 및 텔루륨 화합물 유리를 어닐링하여 블랭크 내의 내부 스트레스를 완화시키는 단계를 포함한다.

성분의 배치 단계는 약 1ppm 미만의 산소와 수증기에서 그리고 불활성 분위기 하에서 유지되는 건조 상자에서 이루어진다. 적외선 투과, 특히 중간 범위의 적외선 투과를 향상시키기 위해 순도가 높은 성분들이 사용된다. 염이나 화합물의 형태보다는 원소 형태로 성분을 사용하는 것이 바람직한데, 이것이 더 낮은 정도의 불순물을 갖는 유리를 생성할 수 있기 때문이다. 모든 성분들은 금속 베이스로 99.999%를 초과하여 원하는 순도로 구입할 수 있다. 희토류가 조성물에 사용되면 원소 형태의 희토류, 희토류 칼코겐 화합물이나 희토류 할로겐화물로 첨가될 수 있다.

유리 성분을 석영 앰플로 이송시킨 후에는 앰플을 건조 상자에서 꺼내 $<10^{-5}$torr로 진공시켜 밀봉한다. 밀봉 후에는 앰플을 가열시켜 내용물을 용융시킨다. 일반적인 용융 공정은 온도를 분당 약 1 내지 10℃의 속도로 대략 실온에서 약 800 내지 900℃로 상승시키는 단계와 약 10 내지 20시간 동안 약 800 내지 900℃에서 유지하는 단계를 포함한다. 약 800 내지 900℃로 가열시킨 후에는 로(furnace)를 요동시켜 액체 상태의 내용물을 더 혼합시켜 용융 유리에서 더욱 균일한 분포를 얻을 수 있게 한다.

용융 공정 후에, 용융 유리는 유리를 응고시키기 위해 약 600 내지 900℃에서 약 T_g 또는 그 이하로 급속

냉각된다. 응고 단계 후에, 유리 블랭크의 크래킹이나 파괴를 일으키기도 하는 유리의 스트레스를 완화하기 위해 유리를 Tg보다 약간 높은 온도에서 연속 가열시킴으로써 어닐링이 행해진다. 그리고 나서 유리는 파우더 X-레이 회절 및 열 분석에 의한 특성으로 유리 형성을 확인한다.

본 발명의 텔루륨 화합물 유리는 광섬유에 적용된다. 개선된 안정성 및 확장된 적외선 투과 범위 때문에 본 발명의 유리는 적외선 센서에 사용되는 광섬유를 만드는데 사용될 수 있다. 확장된 적외선 투과 범위 때문에 본 발명의 신규한 텔루륨 화합물 유리 광섬유를 이용하여 만들어진 적외선 센서는 종래의 황화물 또는 셀레니드 유리보다 더 많은 종류의 화학 제품을 검출할 수 있다.

본 발명에 의한 유리의 또 다른 중요한 적용은 텔루륨 화합물 유리에 희토류 이온이 첨가된, 희토류 첨가 광섬유 소스에 대한 것이다. 적당한 조건 하에서 이들 희토류는 형광을 발하거나 자극된 방출을 생성하여 희토류가 첨가된 텔루륨 화합물 섬유가 소스, 레이저 또는 광 증폭기로 사용될 수 있게 한다. 이들 텔루륨 화합물 유리는, 광학적 활성 희토류 이온이 텔루륨 화합물 유리에서 뛰어난 가용성을 갖기 때문에, 우수한 레이저, 증폭기 및 인광체(phosphor) 소스 재료가 된다. 또한 이들 유리는 S 또는 Se 베이스의 다른 칼코겐 화합물 유리보다 낮은 포논 에너지를 가짐으로써 복사 방출의 확률이 높아지고 더 긴 여기 상태의 수명을 위한 포텐셜 및 높은 양자의 효율을 갖게 된다.

텔루륨 화합물 유리로부터 만들어진 유리 섬유는 또 CO_2 레이저 파워 투과 및 8-12미크론 범위의 이미징 번들(imaging bundle)과 같은 의료상 및 산업상 응용 분야에서도 사용될 수 있다. 희토류 원소가 변형된 텔루륨 화합물 유리 호스트에 첨가되면 알려진 다른 유리 호스트 재료를 사용할 때보다 긴 파장의 방출이 발생한다. 이러한 사실은 텔루륨 유리 화합물 유리에서 측정된 테르븀에 대한 도1의 에너지 준위 다이아그램으로부터 입증된다. 이에 대한 추가적인 매개변수들을 표2에 나타내었다.

표2

전이	λ(㎛)	$A(s^{-1})$	β	$\sigma_{SE}(\times 10^{-20}\ cm^2)$*
$^7F_5 \Rightarrow {}^7F_6$	4.8	81.2	1	1.1
$^7F_4 \Rightarrow {}^7F_6$	3.0	184.5	0.92	1.0
$^7F_4 \Rightarrow {}^7F_5$	8.0	16.8	0.08	0.6
$^7F_3 \Rightarrow {}^7F_6$	2.3	228.5	0.75	0.7
$^7F_3 \Rightarrow {}^7F_5$	4.5	68.8	0.22	0.8
$^7F_3 \Rightarrow {}^7F_4$	10.2	7.5	0.03	0.4

* 효과적인 라인폭으로 $300cm^{-1}$을 사용하여 측정

표2는 $^7F_4$ 레벨에서 $^7F_5$ 레벨까지 8.0미크론의 빛 방출을 보여준다. 8.0미크론의 빛 방출은 전이의 작은 분기비 β 및 검출 시스템의 한계 때문에 검출할 수 없긴 하지만, $^7F_4 \Rightarrow {}^7F_6$ 전이로부터 3미크론의 빛이 관측되었다는 사실은 $^7F_4$ 레벨이 활성이고 방사하고 있음을 나타내고, 결과적으로 강도가 약하긴 하지만 8미크론 빛이 존재한다는 것을 나타낸다. 비교적 약한 강도의 8미크론 빛이 이 영역에서 테르븀이 첨가된 텔루륨 화합물 유리가 형광소스로 사용되는 것을 방해할 수도 있지만, 레이저에 대하여 이러한 전이를 사용하여 8-12미크론 영역에서 밝은 광원을 생성하는 것을 막지는 않는다.

상기에서는 본 발명이 일반적으로 개시되었지만, 후술하는 실험예는 본 발명의 실시 및 이점을 입증하기 위한 구체적인 실시예로 제시된다. 이들 실험예는 예시를 위한 것으로 명세서 또는 후술하는 첨구범위를 어떤 식으로든 제한하려는 것이 아니다.

실험예 1

본 실험예는 후술하는 표3에서 샘플 #2의 첨가 텔루륨 화합물 유리의 제조를 보여준다.

아래에서 mol%로 제시되는 원소 성분은 1ppm 미만의 산소와 0.01ppm 미만의 수증기를 포함하는 건조 상자에서 배치되었다.

샘플 #3의 원소 성분	
텔루륨(Te)	45.4%
비소(As)	40.5%
게르마늄(Ge)	9.1%
갈륨(Ga)	5.0%
테르븀(Tb)	3000ppm

3000ppm의 테르븀이 첨가된 10g의 $Te_{45.4}As_{40.5}Ge_{9.1}Ga_{5.0}$ 조성물 샘플을 실리카 앰플에 놓고, 이 실리카 앰

플을 〈10^{-5}Torr로 진공시켜 밀봉하였다. 중량%로, 이 조성물은 3000ppm 테르븀을 가진 $Te_{58.90}As_{30.84}Ge_{6.72}Ga_{3.54}$이다. 원소인 테르븀과 비소는 진공 증류에 의해 99.999% 이상의 순도로 정제된 반면에 게르마늄과 갈륨은 99.999% 순도로 받아서 더 이상 정제될 필요가 없었다.

그 후 앰플을 약 200℃/hr의 속도로 약 800℃로 가열시켜 18시간 동안 약 800℃로 유지하고, 650℃로 냉각하고, 2분 동안 공기 중에서 급속 냉각시키고, 1-2초 동안 물 속에 담구고 나서, 계속하여 2시간 동안 200℃에서 어닐링하였다. 그렇게 하여 얻은 유리봉을 열적 특성, 유리 전이 온도(T_g) 및 10℃/min의 가열 속도를 이용한 결정화 온도(T_x)를 결정하기 위하여 미분 스캐닝 열량 측정법을 이용하여 분석하였다.

유리 전이 온도는 192℃로 판명되었고, 최대 600℃까지는 결정화가 관찰되지 않았다. 그 후 텔루륨 화합물 유리의 2-3㎜의 구간을 잘라 마무리하였고, 그 후 흡수 및 IR 방출 스펙트럼을 도2 내지 도4에서 도시된 것처럼 기록하였다.

도1에 도시된 바와 같이, 적절한 펌핑 하에서 테르븀은 $^7F_5 \Rightarrow {}^7F_6$ 전이로부터는 4.8미크론의 형광을, $^7F_4 \Rightarrow {}^7F_6$ 전이로부터는 3.0미크론의 형광을, $^7F_4 \Rightarrow {}^7F_5$ 전이로부터는 8.0미크론의 형광을 방출한다. 테르븀은 또 도2에 도시된 바와 같이 2.0미크론, 2.3미크론 및 3.0미크론에서 강력한 흡수 라인을 갖는데, 8.0미크론의 $^7F_4 \Rightarrow {}^7F_5$ 전이를 펌핑하는데 적당하다. 도3은 2미크론에서 동작하는 펌프 소스로부터 나오는 3 내지 5미크론 사이의 텔루륨 화합물 유리에서의 테르븀 형광 스펙트럼을 도시한다. $^7F_4 \Rightarrow {}^7F_6$ 방출은 약 3.2미크론에서 절정인 반면에 $^7F_5 \Rightarrow {}^7F_6$ 방출은 약 4.5미크론 근처에서 절정이다. 도4는 3.0미크론 근처에서의 $^7F_4 \Rightarrow {}^7F_6$의 형광 수명을 도시한다. 수명은 180마이크로초이다. 그렇게 긴 수명은 $^7F_4$ 레벨이 텔루륨 화합물 유리 호스트에서 활성이고 $^7F_4 \Rightarrow {}^7F_6$의 3미크론 전이 및 $^7F_4 \Rightarrow {}^7F_5$의 8미크론 전이에서 빛을 방사상으로 방출할 수 있다는 것을 가리킨다.

텔루륨 화합물 유리의 다른 샘플이 전술한대로 제조 및 시험되었다. 그에 대한 요약이 아래의 표3에 제시되어 있다.

표3

샘플	Te	As	Ge	Ga	In	I	Reppm	Se	T_g(℃)	T_x(℃)	IR(%T)
1	45.4	40.5	9.1	5	0	0	900Pr	0	189	무	X
2	45.4	40.5	9.1	5	0	0	3000Tb	0	192	무	0
3	45.4	36	9.1	10	0	0	1000Tb	0	219	358	0
4	45.4	31	9.1	15	0	0	1000Tb	0	210	342	X
5	45.4	46	4.1	5	0	0	1000Tb	0	177	315	X
6	43	39	13	4.7	0	0	1000Tb	0	200	320	0
7	35	40	10	5	0	10	1500Tb	0	196	458	0
8	39.5	40	15	0.5	0	5	1000Tb	0	176	476	0
9	40	40.5	9.1	5	0	0	1100Tb	5	160	무	0
10	45.4	40.5	9.1	0	5	0	1000Tb	0	204	316	0
11	35	40	10	0	5	10	1000Tb	0	191	440	0
12	35	40	10	0	5	5	1000Tb	5	197	511	0
13	35	40	13	2	05	10	1000Tb	0	196	427	0
14	35	40	15	0.5	0	10	2100Tb	0	174	391	0
15	35	40	14.5	0	0.5	10	2600Tb	0	190	417	0
16	35	35	10	5	0	10	0	5	183	487	0
17	40	35	15	2	0	0	2800Pr	7	190	367	0
18	40	35	15	2	0	0	4000Pr	7	201	323	0
19	80	3 Sb	15	2	0	0	4000Pr	0			X
20	40	35	15	5	0	0	2100Pr	5	214	360	0
21	35	35	15	5	0	0	2833Pr	10	219	335	0
22	40	30	15	5	0	5	1000Nd	5	211	440	0
23	40	30	15	5	0	0	3100Pr	10	211	321	0

IR 투과가 부족한 샘플은 X-레이 회절에 의해 판명된대로 결정체를 포함하였다.

실험예 2

이 실험예는 본 발명의 유리에서 유리 섬유를 인출하는 것을 보여준다. 섬유 인출에 사용된 장치는 앞에서 일찍 상세하게 밝힌 바 있는 문서번호 NC76,989호 특허출원서에 개시되어 있다.

지름이 1cm이고 길이가 7cm인 30그램짜리 유리봉이 전술한 실험예 1에서 제시된 유리와 동일한 조성물과 동일한 용융 조건 하에서 제조되었다. 약 $10^{5.5}$ poise의 점도에 대응하도록 봉을 315℃로 가열시켜서 봉을 섬유로 인출하였다. 140미크론의 지름을 갖는 클래드가 없는 또는 코어만 있는 섬유를 분당 약 2미터의 속도로 인출하였다. 총 22미터의 섬유가 인출되었다. 이 유리봉으로부터 인출된 섬유의 단면에 대한 최소 손실은 8.8미크론의 파장에서 대략 1.4dB/m으로 측정되었다.

전술한 바람직한 실시예에서는 신규한 텔루륨 화합물 유리 및 그에 대한 여러 변형예를 설명하고 있지만, 당해 기술의 숙련자는 첨부하는 청구범위에 의해 정해지고 차별화되는 본 발명의 정신을 벗어나지 않고서 추가로 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 것을 쉽게 이해할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

몰을 기준으로 20-60%의 텔루륨, 10-50%의 비소, 4-35%의 게르마늄, 0.5-15%의 갈륨, 최대 15%까지의 요오드, 최대 30%의 셀레늄을 포함하며,

상기 갈륨은 최대치로 전량이 인듐으로 치환되는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유리를 만들기 위해 사용된 성분들의 전체 중량을 기준으로, 최대 5%의 희토류 또는 희토류 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유리를 만들기 위해 사용된 성분들의 전체 중량을 기준으로, 0.01-1.0%의 희토류 또는 희토류 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 4

제1항에 있어서,

텔루륨의 양은 30-50%, 비소의 양은 25-40%, 게르마늄의 양은 5-30%, 갈륨의 양은 2-10%, 요오드의 양은 최대 5%이고, 셀레늄의 양은 최대 15%인 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유리를 만들기 위해 사용된 성분들의 전체 중량을 기준으로, 최대 5%의 희토류 또는 희토류 혼합물을 더 포함하며,

상기 유리는 150℃ 이상의 전이온도 T_g를 가지며, T_g와 결정화 온도 T_x 사이의 온도차가 100℃ 이상인 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 유리를 만들기 위해 사용된 성분들의 중량을 기준으로, 0.01-1.0%의 희토류 또는 희토류 혼합물이 첨가되며,

상기 유리가 180-250℃의 T_g 및 110-350℃의 T_x-T_g를 가지며, 그 영역에서의 적외선 투과가 1 내지 20미크론인 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 희토류는 프라세오디뮴, 테르븀, 네오디뮴, 디스프로슘, 에르븀, 이테류븀, 홀뮴, 툴륨, 세륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 8

몰을 기준으로 20-60%의 텔루륨, 10-50%의 비소, 4-35%의 게르마늄, 0.5-15%의 갈륨, 최대 15%까지의 요오드, 최대 30%의 셀레늄을 포함하며,

상기 갈륨은 최대치로 전량이 인듐으로 치환되는 것을 특징으로 하는 결정체가 없는 텔루륨 화합물 유리.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유리를 만들기 위해 사용된 성분들의 전체 중량을 기준으로, 최대 5%의 희토류 또는 희토류 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 유리를 만들기 위해 사용된 성분들의 중량을 기준으로, 0.01-1.0%의 희토류 또는 희토류 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 11

제8항에 있어서,

텔루륨의 양은 30-50%, 비소의 양은 35-45%, 게르마늄의 양은 5-10%, 갈륨의 양은 1-10%, 요오드의 양은 최대 5%이고, 셀레늄의 양은 최대 5%인 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 유리를 만들기 위해 사용된 성분들의 중량을 기준으로, 최대 5%의 희토류 또는 희토류 혼합물이 첨가된 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 유리를 만들기 위해 사용된 성분들의 중량을 기준으로, 0.01-1.0%의 희토류 또는 희토류 혼합물이 첨가된 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 희토류는 프라세오디뮴, 테르븀, 네오디뮴, 디스프로슘, 에르븀, 이테류븀, 홀뮴, 툴륨, 세륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 유리는 150℃의 유리 전이 온도를 가지며 T_g와 결정화 온도 T_x 사이의 온도차가 200℃ 이상이고, 1-20미크론의 적외선 투과를 갖는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 16

몰을 기준으로 20-60%의 텔루륨, 10-50%의 비소, 4-35%의 게르마늄, 0.5-15%의 갈륨, 최대 15%까지의 요오드, 최대 30%의 셀레늄을 포함하며,

상기 갈륨은 최대치로 전량이 인듐으로 치환되는 것을 특징으로 하는 유리로부터 제조된 유리 섬유.

청구항 17

제16항에 있어서,

5dB/m 미만의 광손실을 가지며, 유리를 만들기 위해 사용된 성분들의 중량을 기준으로 최대 5%의 희토류 또는 희토류 혼합물이 첨가된 것을 특징으로 하는 유리 섬유.

청구항 18

제16항에 있어서,

텔루륨의 양은 30-50%, 비소의 양은 25-40%, 게르마늄의 양은 5-30%, 갈륨의 양은 2-10%, 요오드의 양은 최대 5%이고, 셀레늄의 양은 최대 15%인 것을 특징으로 하는 유리 섬유.

청구항 19

제18항에 있어서,

지름이 0.1-450미크론인 코어를 가지며,

상기 유리를 만들기 위해 사용된 성분들의 전체 중량을 기준으로, 최대 5%의 희토류 또는 희토류 혼합물을 포함하며,

상기 유리는 150℃ 이상의 전이 온도 T_g를 가지며, T_g와 결정화 온도 T_x 사이의 온도차가 100℃ 이상이며,

상기 희토류는 프라세오디뮴, 테르븀, 네오디뮴, 디스프로슘, 에르븀, 이테류븀, 홀뮴, 툴륨, 세륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유리 섬유.

청구항 20

제18항에 있어서,

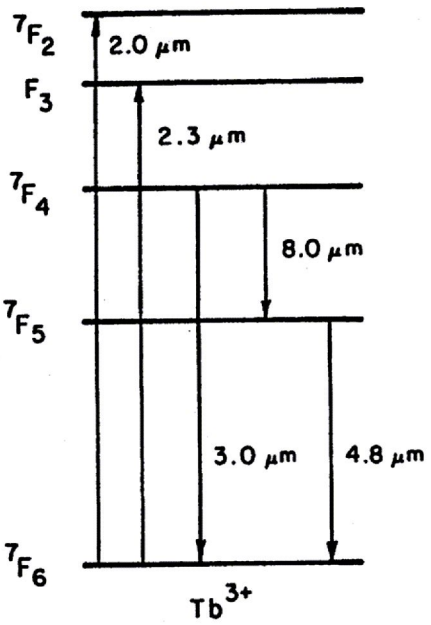
2dB/m 미만의 광손실을 가지며,

상기 유리를 만들기 위해 사용된 성분들의 전체 중량을 기준으로 최대 0.01-1.0%의 희토류 또는 희토류 혼합물을 포함하며,

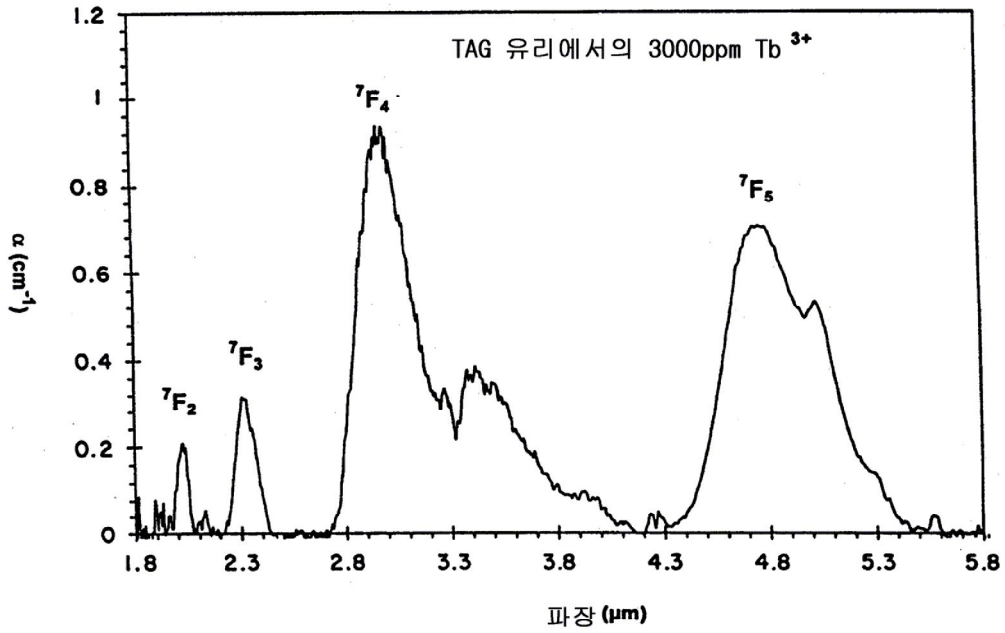
상기 유리는 180-250℃의 전이온도 T_g, 110-350℃의 T_x-T_g 및 1-20미크론의 영역에서 적외선 투과를 갖는 것을 특징으로 하는 유리 섬유.

도면

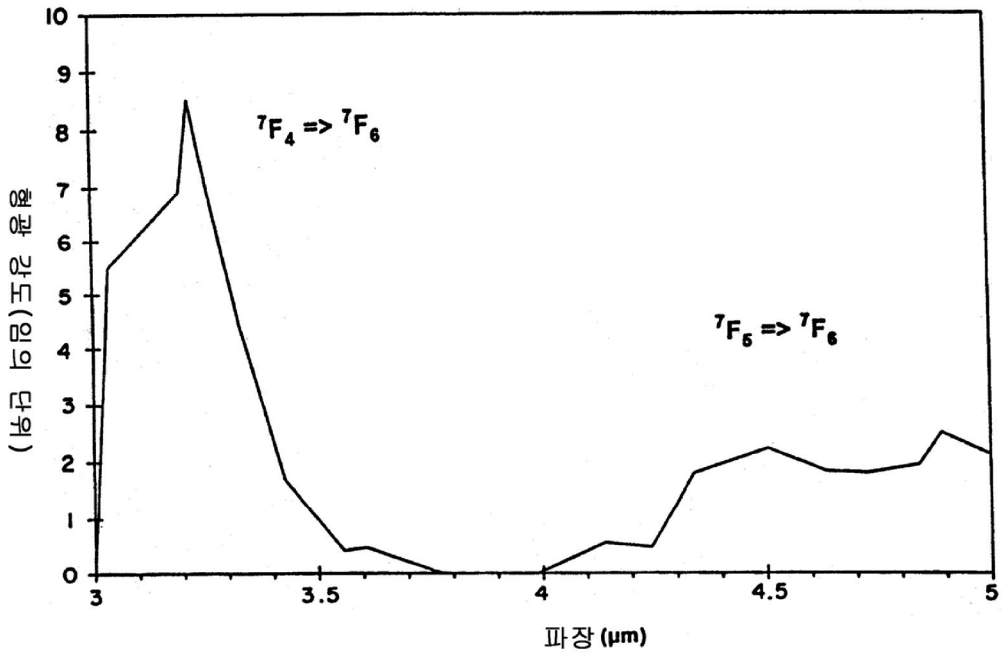
도면1



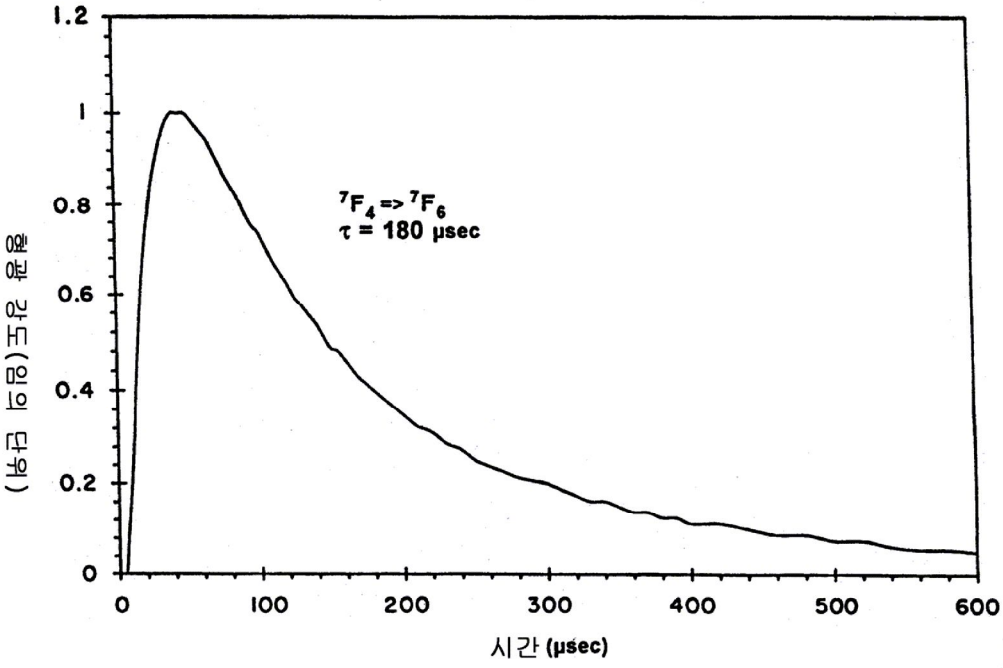
도면2



도면3


10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
3
3.5
4
4.5
5
$^7F_4$ => $^7F_6$
$^7F_5$ => $^7F_6$
(임의 단위) 강도 광 율형
파장 (μm)

도면4


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
100
200
300
400
500
600
$^7F_4$ => $^7F_6$
τ = 180 μsec
(임의 단위) 강도 광 율형
시간 (μsec)