

## Nonlinear Optical and Luminescent Properties of $x\text{K}_2\text{O}-(33.3-x)\text{BaO}-16.7\text{TiO}_2-50\text{SiO}_2(\text{mole}\%)$ Glasses

Hoi Kwan Lee, Eun Sung Yoo, Su Jin Chae, and Won Ho Kang<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea  
(Received July 19, 2006; Accepted August 16, 2006)

### $x\text{K}_2\text{O}-(33.3-x)\text{BaO}-16.7\text{TiO}_2-50\text{SiO}_2(\text{mole}\%)$ 유리의 비선형 광학 및 형광 특성

이희관 · 유은성 · 채수진 · 강원호<sup>†</sup>

단국대학교 신소재공학과

(2006년 7월 19일 접수; 2006년 8월 16일 승인)

#### ABSTRACT

Transparent glass-ceramics containing fresnoite crystals have been prepared by controlled heat treatment in  $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ , and their nonlinear optical and luminescent properties were investigated using Maker fringe method and Spectrofluorometer. The second harmonic generation was observed in all samples and the values decreased with increasing  $\text{K}_2\text{O}$  content. The luminescence of blue light at  $\sim 482$  nm could be observed and it was shown that the luminescent property was controlled by the  $\text{K}_2\text{O}$  content.

**Key words :** Nonlinear optics, SHG, Transparent glass-ceramics, Fresnoite

#### 1. 서 론

비선형 광학 분야의 활발한 연구에 맞추어 비선형 광학재료에 대한 요구 특성도 증가하고 있다. 현재 비선형 광학용으로 이용되는 단결정의 경우 높은 비선형 특성은 확보되나, 제조, 가공, 사용조건과 비선형 응답성 등에서 문제를 가지고 있다. 이에 최근에는 전자세라믹스로의 응용을 가능케 했던 분극 특성을 갖는 결정을 나노 또는 마이크로 크기로 유리표면에 석출시켜 투명 결정화 유리를 제조함으로써, 그 사용분야를 전자세라믹스 뿐만 아니라, 기능성 광학 소재인 비선형 광학재료로서의 사용을 가능케 하고 있다.<sup>1,2)</sup>

이러한 재료중 하나인 fresnoite 결정( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ )은 전자세라믹스 재료로 연구가 되어 왔으며, 최근 비선형 광학재료로 사용을 위한 특성평가 연구가 일부 연구가들로부터 보고되고 있다. 그러나 제한된 유리 조성에서만 연구가 이루어지고 있으며, 조성의 개량을 통한 넓은 범위에서 최적의 특성을 갖는 유리 및 투명 결정화 유리의 제조와 특성평가에 대한 연구가 미진한 상태이다. 특히, fresnoite 시스템의 화학양론 조성은 융점이  $>1450^\circ\text{C}$ 로 매우 높고, 유리화가 어려워, 제조시 냉각된 철판에 붙고 다

른 철판으로 가압하는 급냉처리 방법이 사용된다. 이러한 방법의 경우, 부분적으로 투명한 유리가 제조 될 수 있으나, 벌크샘플의 제조가 어렵게 된다. 또한 유리의 결정화 역시 균일하지 않고, 물성에서의 문제점이 보고되고 있어 이를 해결하기 위하여 개량된, 다양한 조성에 대한 연구를 통한 유리 제조 및 결정화 실험과, 물리적, 광학적 특성을 향상시키는 연구가 요구된다.<sup>3-6)</sup> 이러한 관점에서 물리적 특성향상을 위한 방법으로 적은 양의  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ 를 첨가하거나,  $\text{BaO}$ 와  $\text{TiO}_2$ 의 함량의 변화로 특성을 향상시킬 수 있으며,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$  등의 첨가를 통하여 유리 및 결정화 유리의 제조에 영향을 미칠 수 있게 된다. 특히, 이중 유리의 결정화 및 2차 비선형 광학 특성에 영향을 미치는  $\text{K}_2\text{O}$ 에 관한 보고가 Sahu *et al.*<sup>15)</sup>에 의해 보고된 바 있다.

본 연구진은 앞선 연구에서  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  결정을 얻을 수 있는  $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  유리 조성에서  $\text{K}_2\text{O}/\text{BaO}$  비의 변화가 유리 제조 및 결정화 유리 제조에 미치는 영향을 조사하였으며, 또한 열처리 온도 및 시간의 제어를 통해 fresnoite 결정 분산 투명 결정화 유리를 제조하였다.<sup>7-10)</sup>

따라서 본 연구에서는 열처리과정을 통하여 제조된 투명 결정화 유리의 광학특성을 평가하고자 한다. 2차 비선형 광학 현상인 second harmonic generation과 형광특성을 Maker fringe method와 Spectrofluorometer를 사용하여,  $\text{K}_2\text{O}/\text{BaO}$ 비의 변화가 비선형 특성 및 형광특성에 미치는 영향에 관하여 평가하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Won Ho Kang

E-mail : whkang@dku.edu

Tel : +82-41-550-3532 Fax : +82-41-550-3530

2. 실험 방법

Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 결정을 석출시키기 위한 유리조성으로 xK<sub>2</sub>O-(33.3-x)BaO-16.7TiO<sub>2</sub>-50SiO<sub>2</sub>(0≤x≤20, x의 함량에 따라 BTS, 10KBTS, 20KBTS로 명명)를 선정하였으며, K<sub>2</sub>O/BaO 비의 변화를 준 조성으로부터 용융법을 사용하여 유리를 제조하였다. 모유리는 유리 전이온도(Tg) 및 결정화 온도(Tp) 등의 열특성 분석 결과를 바탕으로 전기로에서 열처리 하여 투명 결정화 유리를 제조하였다.<sup>5-8)</sup>

UV-VIS spectrophotometer(UV-1601 PC, Shimazu, Japan)를 사용하여 200~1000 nm 영역에서 1000 nm/min의 속도로 광투과율을 측정하였으며, reference는 air로 하였다.

투명 결정화 유리의 2차 비선형 특성 유·무를 Osillation spectra의 signal과 1064 nm의 Nd:YAG 레이저 조사 시 532 nm 빛의 생성으로부터 확인하였으며, 정확한 값은 Maker fringe method를 사용하여 측정 및 계산하였다. Fig. 1은 본 실험에서 사용된 Maker fringe method의 개략도를 나타낸 것이다. 샘플의 비선형 특성 값은 1064 nm의 파장을 갖는 Nd:YAG 레이저를 사용하여 -80°~+80°의 각도에서 측정하였으며, 이때 Y-cut, α-quartz가 reference로 사용되었다. 또한, SH 강도측정에서의 분석은 p-excitation과 p-detection(PP polarization)이 사용되었다.

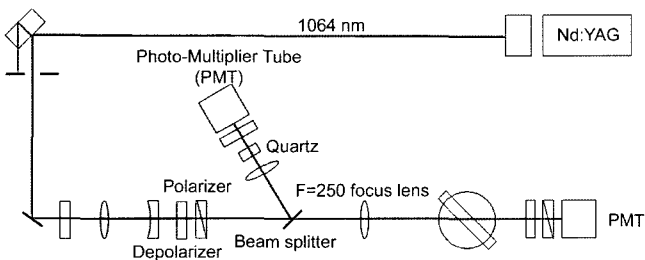


Fig. 1. Experimental layout for the maker fringe method.

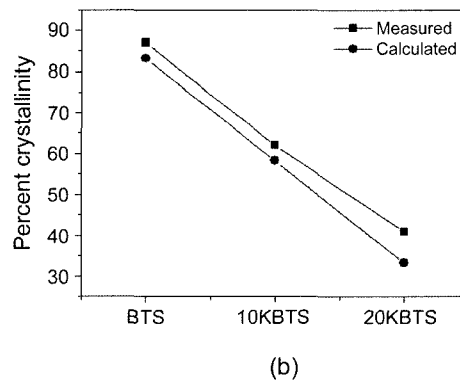
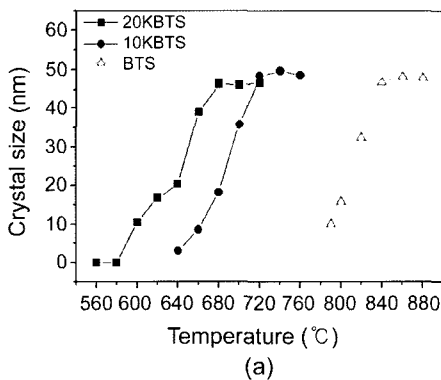


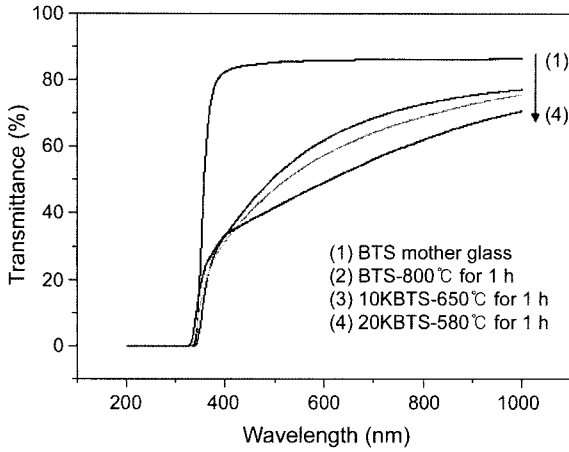
Fig. 2. Change of crystal size and crystallinity according to heat treatment time and temperature: (a) relation between crystal size and heat treatment temperature of BTS, 10KBTS, and 20KBTS bulk glass-ceramics and (b) crystallinity experimentally measured and calculated.

열처리된 샘플의 형광특성은 Spectrofluorometer(FP-6500, JASCO, Japan)을 사용하여 300~750 nm 영역에서 관찰하였으며, 광원으로는 150 W Xenon lamp를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

열처리 온도에 따라 제조된 결정화 유리 표면에 생성된 결정 크기의 변화를 Scherrer식을 이용하여 계산하였으며, 그 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 열처리 온도가 증가할수록 결정의 크기는 증가하였으며, 최대 결정의 크기는 45~50 nm를 나타내었다. 결정화도의 경우 Ohlberg's equation을 사용하여 파우더 샘플에서의 실험적으로 측정된 결정화도와 유리 조성으로부터 계산된 결정화도를 관찰하였으며, Fig. 2(b)에서 보여주고 있다. Fig. 2(b)에서 보여지는 것처럼 K<sub>2</sub>O/BaO의 비가 증가함에 따라 결정화도가 87%에서 42%로 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 K<sub>2</sub>O/BaO 비의 변화에 따른 투명 결정화 유리의 투과율 변화를 보여주고 있다. 측정에 사용된 샘플의 두께는 0.9±0.1 mm이며, 비선형 측정시 계산의 간소화를 위하여 양면의 결정층 중 한면을 폴리싱하여 샘플을 제조하였다. 투명성의 기준으로는 2차 비선형성을 나타내는 Maker fringe patterns의 분석 가능한 정도를 투명 표면결정화 유리의 제조 기준으로 하였다. 측정결과 Fig. 3에 나타낸 것처럼 K<sub>2</sub>O-BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 유리조성에서도 열처리 온도 및 시간의 제어를 통하여 투명결정화 유리의 제조가 가능함을 알 수 있다. 투과율의 경우 열처리 온도 및 시간이 증가함에 따라 결정화율 증가와 결정의 성장으로 인하여 급격한 감소를 보였으며, 산란 특성에 의한 손실을 최소화하고 정확한 광학 특성 평가에서 요구되는 1064 nm 영역에서의 투과율의 경우 70%였으며, 약 50% 이상의 투과율을 보이는 시료에서도 2차 조화파의 세기가 관찰되었으나, 산란특성으로 인하여 세기가 감소하는 경향



**Fig. 3.** Optical transmittance spectra for BTS, 10KBTS, and 20KBTS transparent crystallized glasses (the sample thickness was  $0.9 \pm 0.1$  mm and the surface crystallized layer in one face).

을 보였다.

Fig. 4는 BTS, 10KBTS, 20KBTS 유리 각각의 결정화 온도에서 열처리하여 제조된  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  결정화 유리에 1064 nm의 레이저를 조사하여 532 nm의 파장을 갖는 green 색의 생성을 관찰한 결과로 결정화 유리가 SHG 즉, 2차 비선형 특성을 가짐을 보여주고 있다. 재료가 2차 비선형 광학 특성을 갖는 경우 2차 고조파에 해당되는 입사 빔 파장의 1/2 파장을 생성하게 되며, 따라서 2차 비선형성의 유·무는 이러한 특성을 이용하여 간단하게 관찰할 수 있

다. 본 실험에서 제조된 결정화 유리 중 BTS와 10KBTS는 YAG 레이저(1064 nm)에 의해 SH wave(532 nm)가 생성됨을 육안으로 확인 가능하며, 이것은 유리에 석출된 결정이 2차 광학 비선형성을 가지고 있음을 의미한다. 20KBTS의 경우 육안으로는 약한 green 빛이 확인 되었으나, BTS와 10KBTS보다 2차 광학 비선형성을 갖는 결정의 낮은 결정화율로 인해 Fig. 4(c) 사진의 경우 green 색의 관찰이 어려움을 알 수 있다. 그러나 oscilloscope를 사용하여 제조된 샘플의 비선형 signal을 분석한 결과 20KBTS 샘플을 포함한 모든 샘플에서 비선형 신호의 확인이 가능하였으며, oscilloscope 강도는  $\text{BTS} > \text{10KBTS} > \text{20KBTS}$ 으로, 결정화율 순으로 감소하는 것을 알 수 있으며, 이는 비선형성의 근원이  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 의 결정임을 보여주고 있다.

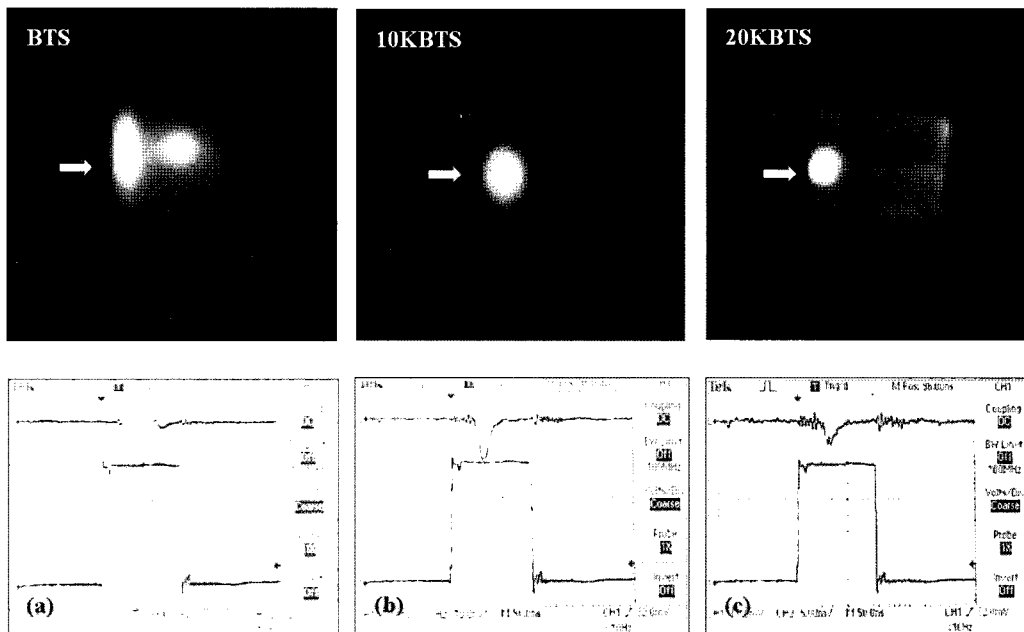
Marker fringe theory에 기초한 Marker fringe pattern은 다음과 같은 식으로 표현된다.<sup>11)</sup>

$$P_{2\omega} = C d_{\text{eff}}^2 t_{\omega}^4 T_{2\omega}'' R(\theta) P_{\omega}^2 \frac{\sin^2 \Psi}{(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)^2}$$

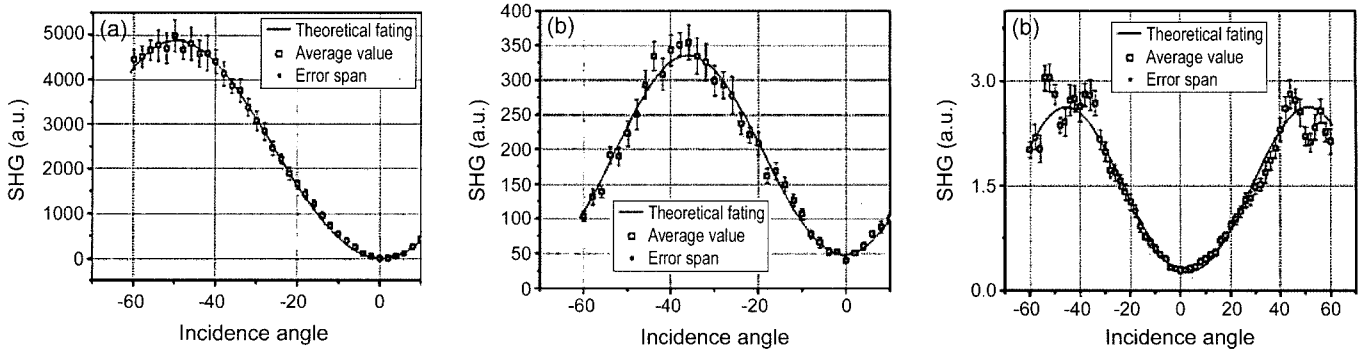
여기서,  $P_{2\omega}$ 와  $P_{\omega}$ 는 SH wave와 입사 빛의 세기,  $t_{\omega}$ 와  $T_{2\omega}''$ 는 입사 빛과 SH wave의 투과 인자,  $R(\theta)$ 는 다중 반사 보정,  $n_{\omega}$ 과  $n_{2\omega}$ 는 입사 빛과 SH wave의 굴절률 그리고 C는 레이저 빔의 면적에 관계된 상수를 나타낸다. 또한,

$$\Psi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_{\omega} \cos \theta'_{\omega} - n_{2\omega} \cos \theta'_{2\omega})$$

$\lambda$ 는 입사 빛의 파장,  $\theta'_{\omega}$ 와  $\theta'_{2\omega}$ 는 입사 빛과 SH wave



**Fig. 4.** SHG for the  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  crystallized glasses fabricated by heat treatment process. The incident laser light ( $\lambda = 1064$  nm) came from the left side of the picture (upper pictures) and oscilloscope of BTS (a), 10KBTS (b), and 20KBTS (c) glass-ceramics: (a)  $790^\circ\text{C}$  for 1 h, (b)  $670^\circ\text{C}$  for 1 h, and (c)  $600^\circ\text{C}$  for 10 h.



**Fig. 5.** Maker fringe patterns for transparent surface crystallized glasses: (a) BTS heat treated at 805°C for 3 h, (b) 10KBTS heat treated at 695°C for 1 h, and (c) 20KBTS heat treated at 600°C for 10 h (0.35 pm/V).

의 반사각이다.

위 식에서 Marker fringe pattern이 굴절률과 샘플의 두께에 따라 값이 변하는 것을 알 수 있으며, 여기서 샘플의 두께는 표면 결정층의 두께를 나타낸다. 본 실험에서는 조성의 변화에 따른 유리의 굴절률 변화와 열처리 온도 및 시간의 변화에 따른 결정층의 변화에 따라 fresnoite ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) 결정의 Marker fringe pattern의 변화를 예측할 수 있다. Fig. 5는 열처리에 의해 제조된 BTS, 10KBTS, 20KBTS의 투명 결정화 유리의 Maker fringe pattern을 나타내었다. Fig. 5에서 실선은 이론적으로 계산된 Maker fringe pattern을 나타내며, 나머지는 실험적 측정값과 오차범위를 보여주고 있다. Fig. 5에서 보여주고 있는 결과는 각각의 조성에서 실험을 통하여 얻어진 최대값을 보여주고 있으며, 낮은 결정화율을 갖는 20KBTS의 경우 SH의 세기가 작게 측정되었으며, 이 같은 결과는 SH가 fresnoite 결정에 의해 생성되며, 결정화율에 비례함을 보여주는 것이다. 또한 열처리 조건 및 결정성장의 제어가 추가적으로 도입된다면 더욱 높은 비선형 값을 갖는 재료의 개발이 가능하리라 사료된다. 일반적으로 2차비선형성 값은 비선형 값이 알려진 quartz의  $d_{11}$  값 0.503 pm/V에 배수로 표현하게 되며, 실험 및 fitting을 통하여 얻어진 결과를 이용하여  $d_{33}$  값을 예측한 결과 BTS가 13.46 pm/V, 10KBTS가 8.27 pm/V로 LN 단결정의  $d_{22}$  값인 ~4 pm/V 보다 큰 값을 보였으며, 결정화율이 낮은 20KBTS의 경우 0.35 pm/V로 quartz 보다 작은 값을 보였다. 이러한 fresnoite 형태 결정에서의 2차 비선형성은 coner에서 연결된  $\text{TiO}_5$ 와  $\text{Si}_2\text{O}_7$ 이 [001]축에 수직하며, 이러한 층이 Ba 이온으로 연결된 구조에서 Ti 이온의 독특한 배위로 인한 결정의 [001]방향과 같은 영구 전자 쌍극자로 인한 것으로 설명된다. Gopalakrishnan *et al.*<sup>2)</sup>은 pyramidal  $\text{TiO}_5$  단위를 갖는  $\text{Cs}_2\text{TiSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  결정의 SH세기가 매우 약하다는 보고를 한 바 있으나, 이 연구에서는  $\text{TiO}_5$  pyramidal 단위가 독립된(서로 연결되지 않은) 존재임을 밝혔으며, fresnoite 형태의 결정에서  $\text{TiO}_5$  단위는 c축을

따라 서로 연결되어 있는 점이 다르다. 또한, Cardinal *et al.*<sup>12)</sup>은  $\text{TiO}_5$  pyramidal 단량체와 이량체의 분극특성을 예측하여 보고한 바 있으며, 보고에서 분극특성 값은 이량체  $\text{TiO}_5$  단위때문에 급진적으로 증가한다는 것을 보였다.

따라서 fresnoite 결정의 2차 광학 비선형성은 서로 연결된  $\text{TiO}_5$  pyramidal 단위의 존재에 기인한 것이며, BTS 보다 결정화율이 낮은 10KBTS와 20KBTS의 경우 BTS 보다 낮은 값을 보이는 것 또한, 위와 같은 결과에 따른 것으로 판단된다. 또 다른 원인으로는  $\text{K}_2\text{O}/\text{BaO}$ 의 비가 증가함에 따라 비가교산소가 증가하게 되고, Cardinal *et al.*의 보고에서와 같이 단량체의  $\text{TiO}_5$  pyramidal 단위의 형성에 따른 것으로 2차 비선형 값이 급격하게 감소를 보인 20KBTS가 이와 같은 이유에 의한 것으로 해석된다.

Fig. 6은  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 의 결정을 함유하고 있는 모유리 조성인 BTS, 10KBTS, 20KBTS 유리를 다양한 온도에서 열처리 하고, 그때의 PL특성을 관찰한 결과를 나타내었다. 모유리 및 결정화유리 모두 Blasse<sup>13)</sup>의 보고에서와 같은 470 nm 근방의 넓은 영역에서 청색 빛이 관찰되었으며, UV( $\lambda=254$  nm)로 조사된 투명  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  결정화 유리는 선명한 청색형광이 관찰되었다. 또한 470 nm에서의 청색형광의 세기는 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  결정의 부피 분율이 증가하기 때문에 증가하는 것으로 사료된다. Fig. 7은  $\text{K}_2\text{O}$ 의 함량이 증가함에 따른 상대적인 PL 강도와 최대값의 위치를 그래프로 나타낸 것이다. 앞에서 언급한 바와 같이 결정화율이 높은 BTS의 PL 강도의 세기가 가장 큼을 알 수 있으며,  $\text{K}_2\text{O}$ 의 함량이 증가함에 따라 최대값을 갖는 파장의 위치가 장파장 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이러한 원인은  $\text{K}_2\text{O}$ 가 결정의 격자 상수에 영향을 주어 격자 변형을 유도하였기 때문으로 생각된다.

$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  결정의 청색 형광 메커니즘은 현재까지 논쟁거리이며, 가장 근접한 주장으로는 Gaft *et al.*<sup>14)</sup>에 의한 fresnoite 형태 결정구조에  $\text{Ti}^{4+}$ 가 결합하여 존재함으로써

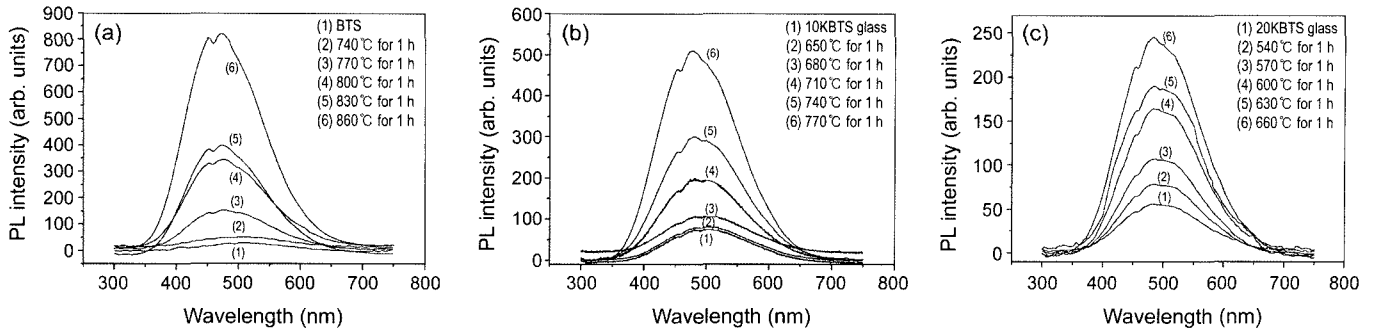


Fig. 6. Photoluminescent spectra for the BTS, 10KBTS, 20KBTS glass and glass-ceramics heat treated at various temperature ( $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$ ).

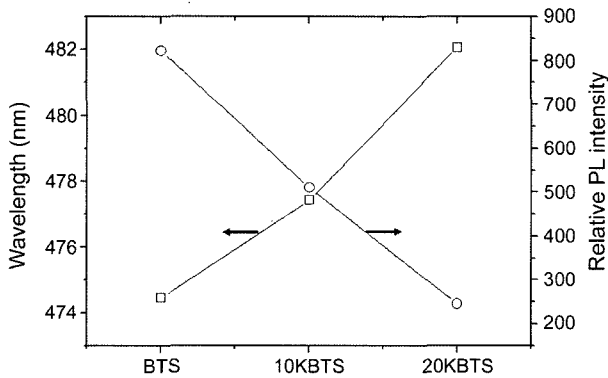


Fig. 7. Relative PL intensity and wavelength at maximum value of PL.

나온다는 주장이 가장 근접한 것으로 고려되고 있다.

본 실험을 통하여  $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  유리 조성으로부터 열처리에 의해 비선형 광학 특성인 second harmonic generation과 luminescent 특성을 갖는 fresnoite( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) 결정의 제조가 가능하였다. 또한 이러한 특성의 경우  $\text{K}_2\text{O}/\text{BaO}$ 비의 변화와 열처리조건의 변화를 통하여 제어 가능함을 보였으며, 결과적으로 본 유리지조성이 광학다기능재료로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

$\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  유리 조성에서  $\text{K}_2\text{O}/\text{BaO}$ 의 비 변화에 따른 투명 결정화 유리를 제조하였으며, 광학적 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Maker fringe method를 사용하여 제조된 투명 결정화 유리가 second harmonic generation 특성을 가짐을 알 수 있었다. BTS, 10KBTS, 20KBTS의 SHG 값은 각각 13.46 pm/V, 8.27 pm/V, 0.35 pm/V으로  $\text{K}_2\text{O}/\text{BaO}$  비 증가에 따라 결정화율의 감소와 비가교 산소증가에 따른 SH세기에 영향을 주지 못하는  $\text{TiO}_5$  단량체의 생성으로 SHG의 감소를 보였다. PL 분석결과  $\text{K}_2\text{O}/\text{BaO}$ 가 증가할수록 상대

강도는 결정화율의 감소로 감소하였으며, 최대피크의 경우 장파장 쪽으로의 이동하였다. 이러한 결과는 본 유리지조성이 광학다기능재료로 사용될 수 있음을 보였다.

#### Acknowledgment

이 연구는 2005학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

#### REFERENCES

1. Y. Tkakhashi, K. Saito, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Stoichiometric Crystallized Glasses with Large Second-Order Optical Nonlinearities," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122** [5] S1168-72 (2004).
2. J. Gopalakrishnan, K. Ramesha, K. K. Rangan, and S. Pandey, "In Search of Inorganic Nonlinear Optical Materials for Second Harmonic Generation," *J. Solid State Chem.*, **148** 75-80 (1999).
3. T. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Second-Order Optical Nonlinearity of  $\text{LaBGeO}_5$ ,  $\text{LiBGeO}_4$ , and  $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$  Crystals in Corresponding Crystallized Glasses," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** L1455-58 (2002).
4. Y. Takahashi, K. Saito, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Optical Second Order Nonlinearity of Transparent  $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$  Crystallized Glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **82** [2] 223-25 (2002).
5. A. Halliyal, A. S. Bhalla, R. E. Newnham, and L. E. Cross, " $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$  and  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  Pyroelectric Glass-Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **16** 1023-28 (1981).
6. A. Halliyal, A. S. Bhalla, R. E. Newnham, L. E. Cross, and T. R. Gururaja, "Study of the Piezoelectric Properties of  $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$  Glass-Ceramics and Single Crystals," *J. Mat. Sci.*, **17** 295-300 (1982).
7. H. K. Lee, Y. S. Lee, A. S. Bhalla, and W. H. Kang, "Preparation and Properties of Transparent Glass-Ceramics in  $x\text{K}_2\text{O}-(33.3-x)\text{BaO}-16.7\text{TiO}_2-50\text{SiO}_2$  Glasses," *Ferroelectrics*, **330** 9-18 (2006).
8. H. K. Lee, Y. S. Lee, A. S. Bhalla, and W. H. Kang, "The Effect of  $\text{K}_2\text{O}$  in the Glass-Ceramics Based on the  $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  Glasses," *Mater. Lett.*, **60** 2457-60 (2006).

9. H. K. Lee, E. S. Yoo, S. J. Chae, and W. H. Kang, "Surface Crystallization of BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass by a Nd:YAG Laser Irradiation," *J. New Mater. Tech.*, **12** [1] 97-104 (2005).
10. H. K. Lee, S. J. Chae, and W. H. Kang, "Preparation and Crystallization Kinetics of Glass with Ferroelectric Fresnoite Crystal," *J. Microelectron. Packag.*, **12** [2] 161-66 (2005).
11. J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, "Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals," *J. Appl. Phys.*, **41** [4] 1667-81 (1970).
12. T. Cardinal, E. Fargin, V. Nazabal, G. L. Flem, S. L. Boiteux, and L. Ducasse, "Glass Local Structure and Optical Nonlinearities of Oxide Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **239** 131-38 (1998).
13. G. Blasse, "Fluorescence of Compounds with Fresnoite (Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) Structure," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30** 2283-84 (1967).
14. M. Gaft, L. Nagli, G. Waychunas, and D. Weiss, "The Nature of Blue Luminescence from Natural Benitoite BaTiSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>," *Phys. Chem. Minerals*, **31** 365-73 (2004).
15. A. K. Sahu, D. Kumar, O. Parkash, O. P. Thakur, and C. Prakash, "Effect of K<sub>2</sub>O/BaO Ration on Crystallization, Microstructure and Dielectric Properties of Strontium Titanate Borosilicate Glass Ceramics," *Ceramics International*, **30** 477-83 (2004).