

Effect of strontium ions on $K_2O-TiO_2-SiO_2$ glass soaked in molten $Sr(NO_3)_2$

No-Hyung Park, Eun-Sung Yoo, Hoi-Kwan Lee* and Hoon Huh†

Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Cheonan 331-825, Korea

*Samsung Corning Ltd., Asan 336-840, Korea

(Received September 21, 2011)

(Revised October 5, 2011)

(Accepted October 7, 2011)

Abstract A fresnoite glass-ceramics has been investigating considerably because of the second order nonlinearity as well as its permanent optical nonlinearity. However, the chemical compositions of transparent glass-ceramics examined in the previous studies have been limited to adjust the composition close to fresnoite stoichiometrically. In this study, to investigate the effect of strontium ions in glass-ceramics on second order nonlinearity, $K_2O-TiO_2-SiO_2$ (KTS) glasses soaked in molten $Sr(NO_3)_2$ were prepared. Crystalline phases of the soaked glasses were measured by X-ray diffraction (XRD) as soaking times and additional heat treatment. The exchange of strontium ions into the glass was verified by Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM). And the phenomena of second order harmonic generation (SHG) was observed using Nd-YAG laser.

Key words Strontium ions, Molten $Sr(NO_3)_2$, Soaking process, Fresnoite

$Sr(NO_3)_2$ 용융염에서 이온교환이 $K_2O-TiO_2-SiO_2$ glass에 미치는 영향

박노형, 유은성, 이희관*, 허훈†

한국생산기술연구원, 천안, 331-825

*삼성코닝주식회사, 아산, 336-840

(2011년 9월 21일 접수)

(2011년 10월 5일 심사완료)

(2011년 10월 7일 게재확정)

요약 Fresnoite 결정화 유리는 최근 비선형 광학특성으로 인하여 널리 연구되어 지고 있다. 그러나, 이전 연구 결과를 통하여 투명결정화 유리의 화학 조성으로는 정량적으로 Fresnoite 구조에 유사한 조성을 조절하는 것에 한계가 있음을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 $K_2O-TiO_2-SiO_2$ glass의 제조한 후, 제조된 유리를 $Sr(NO_3)_2$ 용융염에 담지하여 모유리의 표면에 Fresnoite 결정을 형성시키는 방법으로 투명결정화 유리를 제조하고, 이 때 Sr 이온이 비선형광학효과에 미치는 영향을 살펴 보았다. XRD를 통하여 담지 시간에 따른 결정상 변화와 열처리를 통한 결정상 변화를 관찰하였으며, FE-SEM을 사용하여 생성된 결정의 미세구조와 Nd:YAG laser를 사용하여 2차비선형특성의 유무를 관찰하였다.

1. 서론

비선형광학분야의 활발한 연구에 맞추어 비선형 광학 재료에 대한 요구특성도 증가하고 있다. 현재 비선형 광학 용으로 이용되는 단결정의 경우 높은 비선형 특성은 확보되어 있으나, 제조, 가공, 사용조건 및 비선형 응답성 등에서 문제를 가지고 있는 실정이다. 이에 최근에는 전자세라믹스로의 응용을 가능케 했던 분극특성을 갖는

결정을 나노 또는 마이크로 크기로 유리표면에 석출시켜 투명결정화 유리를 제조함으로써, 그 사용 분야를 전자 세라믹스 뿐만 아니라, 기능성 광학소재인 비선형 광학 재료로서의 사용을 가능케 하고 있다[1, 2].

최근 $Ba_2TiSi_2O_8$ 결정을 얻을 수 있는 $K_2O-BaO-TiO_2-SiO_2$ 유리 조성에서 K_2O/BaO 비의 변화가 유리 제조 및 결정화 유리 제조에 미치는 영향에 대한 연구가 진행 되었으며[3-6], 또한 열처리 온도 및 시간의 제어를 통해 Fresnoite 결정 분산 투명 결정화 유리를 제조한 결과가 보고되었다. 뿐만 아니라 $K_2O-TiO_2-SiO_2$ 조성의 유리를 $Ba(NO_3)_2$ 용융염에 담지하여 글라스 표면에 이온교환을 통한 Fresnoite 결정상을 생성시키고자 하는 연구가 진

†Corresponding author

Tel: +82-41-589-8530

Fax: +82-41-589-8360

E-mail: nohyung@kitech.re.kr

행되었으며[7-11], 이렇게 제조된 결정상에서 2차비선형 특성이 나타나는 것으로 보고되었다.

이러한 재료중 하나인 Fresnoite 결정($Ba_2TiSi_2O_8$)은 전자세라믹스 재료로 연구가 되어 왔으나 제한된 유리 조성에서만 연구가 이루어지고 있으며, 조성의 개량을 통한 넓은 범위에서 최적의 특성을 갖는 유리 및 투명 결정화 유리의 제조와 특성평가에 대한 연구가 더 필요한 상태이다.

본 연구에서는 $K_2O-TiO_2-SiO_2$ 유리 조성에서 $Sr(NO_3)_2$ 용융염에 담지를 통해 Sr 이온을 글라스 표면에 이온교환 시킴으로써 글라스의 표면에 선택적으로 2차 비선형 특성을 갖는 Fresnoite 결정을 생성시키고자 하였다.

2. 실험

2.1. Mother glass의 제조

$K_2O-TiO_2-SiO_2$ 조성의 유리(KTS glass)를 제조하기 위한 원료로 K_2CO_3 (Duksan Pure Chemical Co., Ltd., Extra Pure), TiO_2 (Duksan Pure Chemical Co., Ltd., Extra Pure Reagent), SiO_2 (Duksan Pure Chemical Co., Ltd., Extra Pure)를 사용하였다. 모유리의 제조공정은 다음과 같다. 일정 비율로 측량한 원료를 12시간 동안 Ball-milling하여 균일한 혼합물을 제조하였다. 이를 $10^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1500^\circ C$ 까지 승온시킨 후 1시간 동안 유지시키고, 급냉하여 1차적으로 모유리 조성물을 제조하였다. 제조된 조성물을 분쇄시키고, 다시 $1550^\circ C$ 까지

Table 1
Glass composition (wt%)

Sample	K_2O	TiO_2	SiO_2
KTS glass	20	30	50

승온시킨 후 30분간 유지, 재용융된 용융물을 급냉하여 모유리를 제조하였다. 각각의 조성을 Table 1에 정리하였다. 그리고 제조된 모유리의 열적 특성을 확인하기 위하여 TG-DTA(Rigaku Co. TAS 100)를 측정하였다.

2.2. 이온 교환 및 결정 구조 분석

제조된 KTS glass 샘플에 K^+ 이온을 Sr^+ 이온으로 교환하기 위하여 $Sr(NO_3)_2$ 용융염을 이용하였다. 이온교환 방법은 알루미늄 도가니에 $Sr(NO_3)_2$ 파우더를 채워 $650^\circ C$ 까지 승온하여 용융시킨 후 KTS glass 샘플을 넣어 담지시간별(10, 20, 30, 60분)로 꺼내어 표면에 결정 생성의 유무를 관찰하였다.

결정 구조를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(Shimadzu Co., XD-D1)를 사용하였고, 측정 조건은 $2\theta = 10\sim 90^\circ$ 로 하였고, scanning speed = $4^\circ/min$ 로 하였다.

제조된 결정상의 미세구조 분석은 FE-SEM(Jeol, JES-6701F)을 사용하여 관찰하였으며, 생성된 결정상의 2차 비선형 특성의 유무는 Q-switched Nd:YAG laser(Brilliant 10 Hz)를 사용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적특성

제조된 KTS glass 샘플과 $Sr(NO_3)_2$ 의 열적특성을 TG-DTA를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 측정결과 KTS glass의 전이온도는 $639^\circ C$ 로 측정되었으며, $Sr(NO_3)_2$ 의 용융온도는 $650^\circ C$ 였다. 이 결과를 활용하여 $Sr(NO_3)_2$ 의 용융온도인 $650^\circ C$ 까지 승온시킨 뒤 제조된 KTS 글라스를 담지하여 이온교환을 하였으며, 담지시간별로 결정상의 생성유무를 관찰하였다.

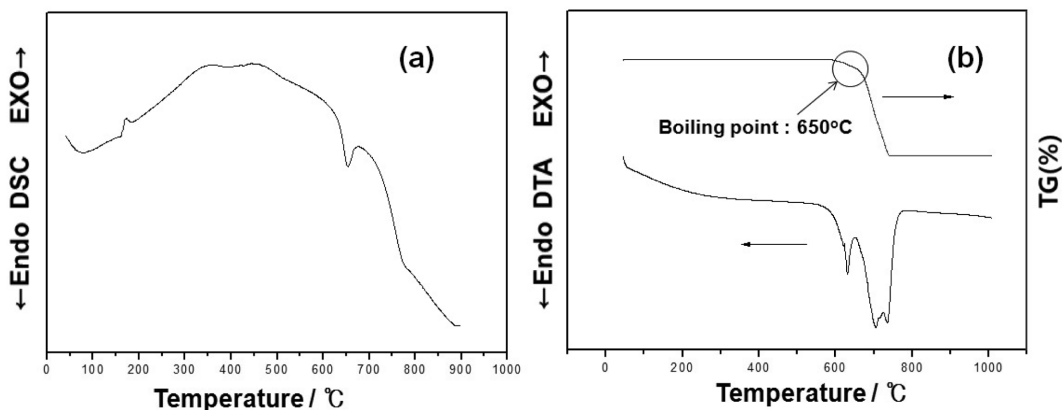


Fig. 1. DTA-TG curves; (a) KTS glass (b) $Sr(NO_3)_2$.

3.2. 이온교환 및 결정상변화 관찰

Fig. 1의 열분석데이터를 이용하여 $Sr(NO_3)_2$ 에 담지온도를 선택하여 이온교환을 실시하였으며, 이 조건에서의 이온교환 여부를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2와 같이 Sr^{+} 이온이 첨가됨에 따라 결정상이 형성되는 것을 XRD 분석결과 확인할 수 있었다. 형성된 결정상은 (001), (002)와 (003)의 피크를 통해 Fresnoite로 확인할 수 있었다. $Sr(NO_3)_2$ 에 담지시간을 10, 20, 30, 60분으로 달리하여 결정상 형성과정을 본 결과 30분 담지시 결정성장이 최대로 이루어졌으며, 그 이상의 담지시간 경과시 더 이상 XRD 패턴에서의 변화가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 침지 공정을 통하여 $K_2Ti_6O_{13}$, $K_{0.52}Ti_4O_8$ 및 TiO_2 결정구조를 생성하지는 않는다. 패턴

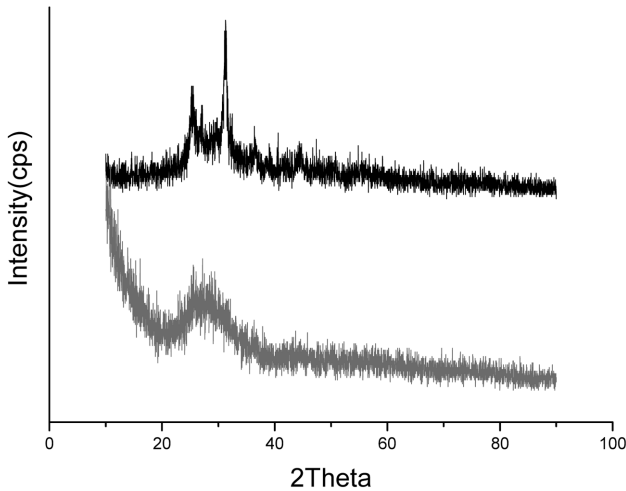


Fig. 2. XRD patterns of glass before and after heat treatment.

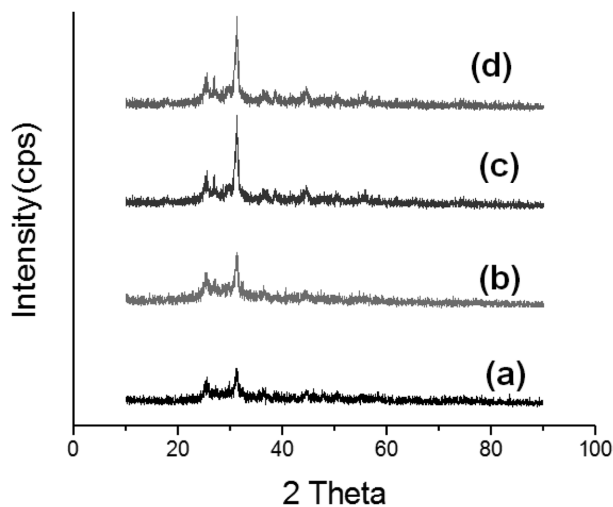


Fig. 3. XRD pattern observed on the glass surface according to the soaking time in molten $Sr(NO_3)_2$; (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, and (d) 60 min.

분석 시 본 결정상은 모유리의 표면의 Sr는 Ti와 Si와 반응하여 Fresnoite결정인 $Sr_2TiSi_2O_8$ 를 생성하는 것으로 판단되며, 이 결정구조는 2차비선형 특성을 나타내는 것으로 보고되어지고 있다.

3.3. 이온교환 유리의 표면 구조 및 외형

SEM을 통해 이온 교환된 glass의 미세구조를 살펴본 결과, Fig. 4와 같이 KTS 글라스의 표면부분에 이온교환이 이루어진 것으로 보이는 결정의 형태를 확인할 수 있었다. Fig. 5에서는 이온교환 전후의 이미지를 나타내었으며, 이온 교환 후에도 어느 정도의 투명성을 확보하고 있음을 알 수 있었다. 이 때 표면의 depth profile에 따른 조성은 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy)로 살펴본 결과 K의 함량이 줄어들고, Sr의 함량이 증가함을 통하여 표면에 이온 교환이 일어나고 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

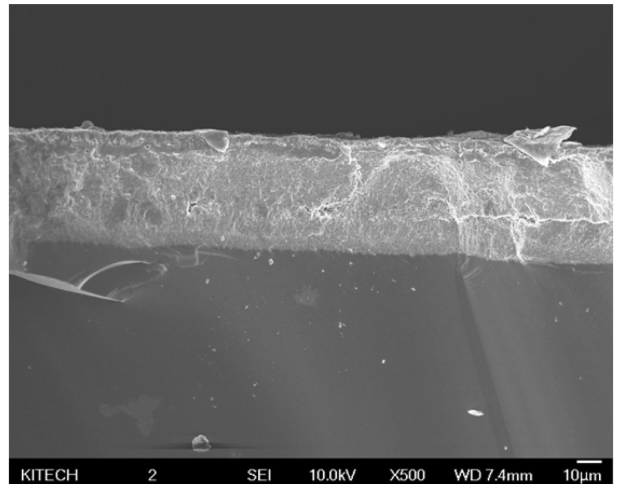


Fig. 4. SEM image of ion exchanged KTS glass (for 30 min at $650^{\circ}C$).

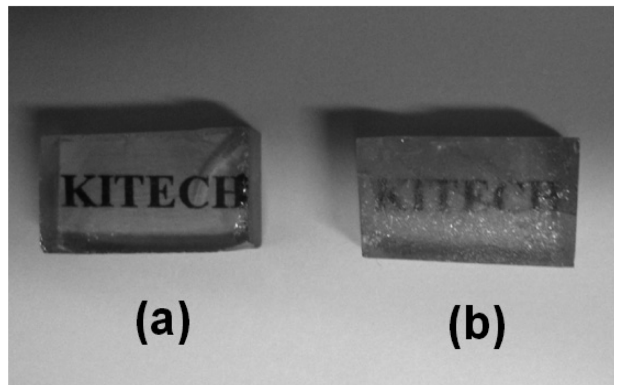


Fig. 5. Photo image of glass before and after heat treatment; (a) KTS mother glass and (b) ion exchanged KTS glass.

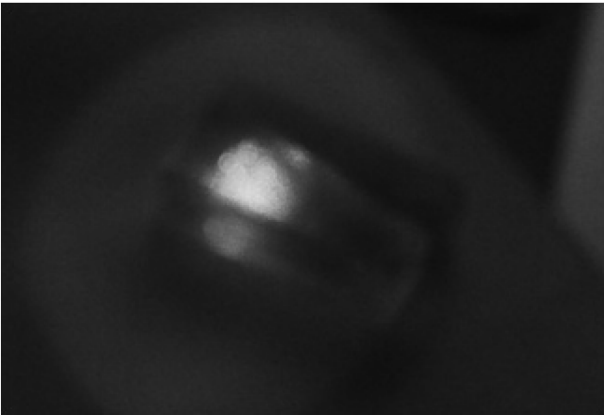


Fig. 6. Image of glass surface irradiated with focused beam (Nd : YAG laser, 1064 nm, 8 ns, 50 mJ/s).

3.4. 2차 비선형 특성 확인

이렇게 이온 교환된 Glass 표면에 Nd : YAG laser를 사용하여 1064 nm, 8 ns, 50 mJ/s의 조건으로 조사하였을 때 Fig. 6과 같이 표면에서 532 nm의 파장을 갖는 녹색광의 생성을 관찰한 결과로 표면결정화 유리가 SHG 즉, 2차 비선형 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 2차 비선형 광학특성을 갖는 경우 2차 고주파에 해당되는 입사광 파장의 1/2파장을 생성하게 되며, 따라서 2차 비선형성의 유무는 이러한 특성을 이용하여 간단하게 관찰할 수 있다. 본 실험에서 이온 교환시켜 제조된 표면에 2차 비선형특성의 결정의 생성되었으며, 이를 통해 투명성을 갖는 표면결정화가 제조가 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

$K_2O-TiO_2-SiO_2$ 유리 조성에서 K^+ 와 Sr^+ 의 이온교환을 통하여 표면에 2차 비선형특성을 갖는 투명결정화유리를 제조하였다. 이 때, $Sr(NO_3)_2$ 용융염에서의 이온 교환온도는 $650^\circ C$ 이고, 담지시간은 30분임을 확인했다. 제조된 투명결정화유리의 경우 Nd : YAG laser를 결정상이 형성된 표면에 조사시켜봄으로써 제조된 투명결정화 유리가 2차 비선형 특성을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 결

과를 이용하여 광학 다기능재료로의 적용이 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [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] (2004) S1168.
- [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. (1999) 14875.
- [3] T. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, "Second-order optical nonlinearity of $LaBGeO_5$, $LiBGeO_4$, and $Ba_2TiGe_2O_8$ crystals in corresponding crystallized glasses", Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) L1455.
- [4] Y. Takahashi, K. Saito, T. Fujiwara and T. Komatsu, "Optical second order nonlinearity of transparent $Ba_2TiGe_2O_8$ crystallized glasses", Appl. Phys. Lett. 82[2] (2002) 223.
- [5] A. Halliyal, A.S. Bhalla, R.E. Newnham and L.E. Cross, " $Ba_2TiGe_2O_8$ and $Ba_2TiSi_2O_8$ pyroelectric glass-ceramics", J. Mat. Sci. 16 (1981) 1023.
- [6] A. Halliyal, A.S. Bhalla, R.E. Newnham, L.E. Gross and T.R. Gururaja, "Study of the piezoelectric properties of $Ba_2Ge_2TiO_8$ glass-ceramics and single crystals", J. Mat. Sci. 17 (1982) 295.
- [7] H.K. Lee, Y.S. Lee, A.S. Bhalla and W.H. Kang, "Preparation and properties of transparent glass-ceramics in $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ glasses", Ferroelectrics 330 (2006) 9.
- [8] H.K. Lee, Y.S. Lee, A.S. Bhalla and W.H. Kang, "The effect of K_2O in the glass-ceramics based on the $BaOTiO_2-SiO_2$ glasses", Mater. Lett. 60 (2006) 2457.
- [9] H.K. Lee, E.S. Yoo, S.J. Chae and W.H. Kang, "Surface crystallization of $BaO-TiO_2-SiO_2$ glass by a Nd : YAG laser irradiation", J. New Mater. Tech. 12[1] (2005) 97.
- [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] (2005) 161.
- [11] H.K. Lee, M.G. Park and W.H. Kang, "Effect of barium ion on $K_2O-TiO_2-SiO_2$ glass soaked in molten $Ba(NO_3)_2$ ", J. Ceram. Soc. Jpn. 117[9] (2009) 1044.