

강유전체 Fresnoite 결정을 갖는 유리의 제조 및 결정화 거동

이희관 · 채수진 · 강원호*

단국대학교 신소재공학과

Preparation and Crystallization Kinetics of Glasses with Ferroelectric Fresnoite Crystal

Hoi Kwan Lee, Su Jin Chae, and Won Ho Kang*

Department of New Materials Science and Engineering, Dankook University,
Cheonan 330-714, Korea

초 록: Fresnoite($Ba_2TiSi_2O_8$)결정을 갖는 $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ (mole%) 유리조성에서 BaO를 K_2O 로 대체함에 따른 유리화, 열적특성 및 결정화 거동에 관하여 관찰하였다. $x(0 \leq x \leq 20)$ 의 함량이 증가함에 따라 유리화가 용이하였으며, 유리 전이온도 및 결정화 온도가 저온부로 이동하였다. $Ba_2TiSi_2O_8$ 결정상의 생성을 XRD 분석을 통하여 확인하였으며, x 의 함량 증가가 이질상의 생성과는 무관함을 보였다. 결정화 거동을 DTA를 이용한 비등온법에 의하여 조사하였으며, x 의 함량증가에 따라 avrami 지수(n)가 2.26 ± 0.1 , 2.03 ± 0.1 , 1.93 ± 0.15 로, 활성화 에너지는 약 279 ± 12 kJ/mole, 302 ± 7 kJ/mole, 319 ± 1 kJ/mole 로 변화하였으며, SEM 분석결과 x 의 함량 증가 시 결정의 방향성이 두드러짐이 관찰되었다.

Abstract: Glass formation, thermal property and crystallization behavior were investigated in $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ (mol%) with fresnoite($Ba_2TiSi_2O_8$) crystal by replacement BaO for K_2O . As $x(0 \leq x \leq 20)$ contents increased, glass formation became easy, and crystallization temperature moved on to the low temperature. Crystal phase of the $Ba_2TiSi_2O_8$ was confirmed by XRD, and the replaced x was not effected on the formation of new crystals. The kinetics of crystallization of fresnoite were studied by applying the DTA measurements carried out at different heating rates. The average avrami exponent(n) and activation energy were changed 2.26 ± 0.1 , 2.03 ± 0.1 , 1.93 ± 0.15 , 279 ± 12 kJ/mole, 302 ± 7 kJ/mole, 319 ± 1 kJ/mole according to x contents, respectively. The replaced x improved the orientation of crystal growth.

Keywords: Crystallization kinetics, Fresnoite, Ferroelectric, Glass-ceramics

1. 서 론

광학적으로 유리는 주기성의 결여로 등방성 매체로 간주되어 이론적으로 비선형 특성을 보이지 않는 것으로 알려져 왔으나 최근에 들어서 유리에서 비선형 특성에 관한 많은 연구가 보고 되고

있다. 이러한 유리는 적당한 외부 여기장에 노출됨으로써 얻어지는 폴링유리와 나노, 마이크로 복합체의 결정 구조 유리를 형성함으로써 제조될 수 있으며¹⁾, 이중 전자의 경우 폴링 현상의 완화에 따른 사용에 많은 제한이 있어, 후자에 대한 연구에 초점이 맞추어져 많은 연구가 진행되고 있다. 비

*Corresponding author
E-mail: whkang@dku.edu

선형 광학 특성을 갖는 대표적인 결정상으로는 β -BaB₂O₄, LaBGeO₅, LiNbO₃, BaTiO₃, KNbO₃, KNbSi₂O₇, KTiPO₄ 등이 있으나, 제조방법이 어렵고, 특성 값이 작아 응용에 많은 제한이 따른다^{1,2)}.

Komatsu et al.³⁻⁵⁾ 연구진은 33.3BaO-16.7TiO₂-50GeO₂(BTG), 33.3SrO-16.7TiO₂-50SiO₂(STS), 33.3BaO-16.7TiO₂-50SiO₂(BTS) 유리의 결정화 과정에서 Ba₂TiGe₂O₈, Sr₂TiSi₂O₈, Ba₂TiSi₂O₈의 Fresnoite 결정상을 함유한 결정화 유리를 제조하였으며, 특히, STG, BTS의 비선형 특성의 경우 BaTiO₃, LiNbO₃의 단결정에 상응하는 큰 값을 나타냄을 보고하였다.

이러한 강유전체 투명 결정화 유리는 전자광학 응용의 핵심 재료로써, 단결정 제조과정과 비교해서 유리의 결정화 방법 및 조건의 변화를 통하여 결정상의 제어가 가능하고, 유전율이 온도에 무관하며, 강유전체 결정 형태와 크기 제어를 통하여 특성 변화가 가능한 장점을 가지고 있어, 강유전체 나노 결정화 유리는 단결정이 사용될 수 없는 다양한 응용분야에 대체성이 기대되는 재료이다. 그러나, 단결정에 근접한 화학양론의 유리 제조 시 적은양의 유리형성 산화물로 인하여 유리의 실투경향, 높은 용융온도 및 유리화가 어려운 단점이 있으며, 현재까지 STG, BTS 결정의 결정화 거동에 관한 연구가 이루어지지 않은 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 33.3BaO-16.7TiO₂-50SiO₂³⁻⁵⁾ (mol%)유리에 BaO를 K₂O로 치환함에 따른 유리화 경향, 이질상의 생성여부를 관찰하고, 결정화 거동을 DTA를 사용한 비등온법을 사용하여 활성화 에너지와 결정화기구를 조사 하고자 하였다.

2. 실험방법

유리 제조는 $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ 계 ($0 \leq x \leq 33.3$, mol%)를 각각 50 g batch 및 혼합하여 백금도가니에서 용융하였으며, 용융물은 철판에 붓고 또 다른 철판으로 가압하여 2 mm 이하의 투명한 유리를 제조하였다. 이때 사용한 시약은 K₂CO₃, BaCO₃, TiO₂, SiO₂이며, x의 함량 증가에 따른 유리화 경향을 관찰하였다. 제조된 유리는 400°C에서 1시간동안 열처리하였으며, DTA (Rigaku, Japan)를 사용한 비등온법을 사용하기 위

하여 30 μ m 이하의 유리파우더로 분쇄하였고, DTA의 승온 속도를 6, 10, 14, 18 °C/min으로 하여 열분석 결과를 얻었다. 활성화 에너지와 결정화 기구의 계산에는 제한 조건이 없는 Matushita 식⁶⁾을 사용하여 산출하였으며, 계산된 BTS 및 KBTS의 결정화 기구 및 활성화 에너지 결과와 Kissinger식⁷⁾을 이용하여 계산된 값을 비교하였다. x의 증가에 따른 이질상의 생성 및 결정화 유무는 XRD(Shimadzu, XD-D1)을 사용하여 관찰하였으며, 측정조건은 가속전압 30KV, Cu target, 2 θ =10~60deg., Scanning speed 4 deg/min로 하였고, 결정화된 샘플을 희석된 HF액에 에칭 후 SEM(JEOL JSM-5200)을 사용하여 결정 층 및 결정성장을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

$xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ 계 ($0 \leq x \leq 33.3$, mol%)유리에서 x의 함량이 증가함에 따른 즉, Ba²⁺의 자리를 K⁺ 이온이 대체함에 따른 유리의 결합에너지의 감소로 인하여 유리화 및 제조가 용이하였으며, 승온속도 변화에 따른 열분석 결과 전이 온도(795°C-507°C) 및 결정화 온도(871°C-680°C)가 저온 영역으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 또한, BaO가 모두 K₂O로 치환된 경우 유리 제조는 용이하였으나, 과도한 K₂O의 함량으로 유리가 불안정하여 대기 중의 습기와 반응하는 현상을 보였으며, 결정화 발열피크도 미세하여 이후 실험에서는 제외하였다. Fig. 1은 승온 속도 변화

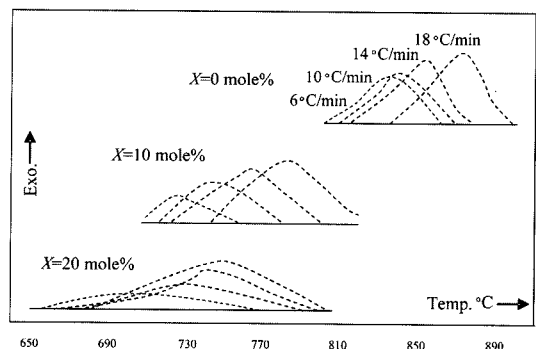


Fig. 1. DTA curves of $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ system glasses with different heating rates.

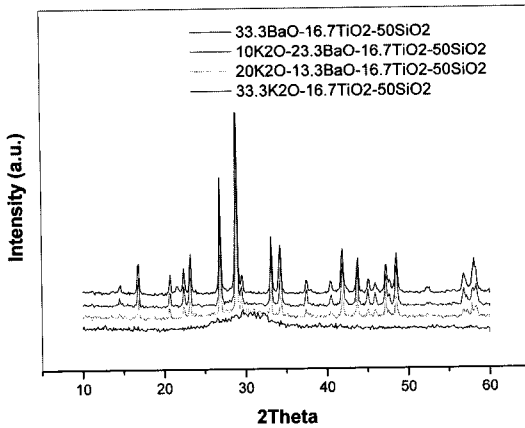


Fig. 2. XRD patterns of the $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ glasses. Each sample were heated at each nucleate temperature for 1hour.

에 따른 DTA 결과를 보여주고 있다. 승온 속도가 감소함에 따라 결정화 온도(T_p)가 낮아짐을 알 수 있으며, 이러한 현상은 DTA의 승온 속도 감소 시, 핵생성 부여시간의 증가로 핵밀도가 증가하여 결정화 피크가 낮은 온도로 이동하는 것으로 볼 수 있으며, 모든 시료에서 동일하게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 2는 각각의 결정화 온도인 $840^\circ C$, $745^\circ C$, $720^\circ C$, $680^\circ C$ 에서 1시간 열처리한 샘플의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. BaO가 K_2O 로 대체된 경우도 $Ba_2TiSi_2O_8$ 의 Fresnoite결정이 생성되며, 따라서 대체된 K_2O 가 이질상의 생성에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 그러나, x의 함량 증가 시 결정화 피크의 강도가 감소하며, 특히 K_2O 만이 존재하는 경우 $680^\circ C$ 까지 특정피크가 관찰되지 않았다. 결정화피크 강도의 감소는 이론적 최대 결정화율이 $83.3\%(x=0mole\%)$ 에서 $33.25\%(x=20mole\%)$ 로 감소하는 것으로부터도 예측할 수 있으며, 따라서, 높은 분율의 fresnoite결정을 함유할 수 있는 유리를 제조하기 위해서는 일정 분율의 결정상을 함유할 수 있는 유리조성에 이질상의 생성에 영향을 주지 못하는 산화물을 첨가하는 실험이 필요할 것으로 생각된다.

활성화에너지와 결정화 기구의 계산에는 결정립이 m차원으로 성장할 때 DTA의 가열속도 α 와 유리 내에서 생성된 결정부피분율 x와의 관계를 이용한 Matushita 식(1)을 사용하였다.

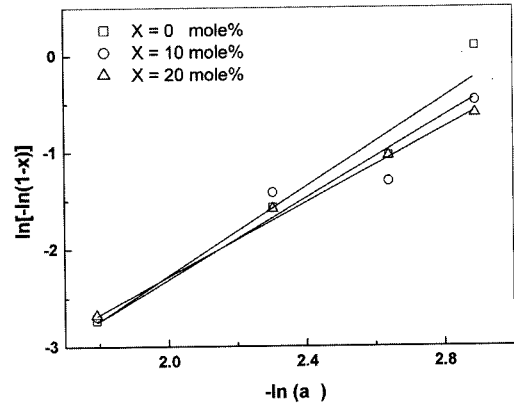


Fig. 3. Modified Ozawa plot for the $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ glasses to obtain the crystallization parameters. The value of the Avrami exponent, n, is decreased with 2.26 ± 0.1 , 2.03 ± 0.1 , 1.93 ± 0.15 for $\sim 30 \mu m$ according to increasing the K_2O contents substituted with BaO, respectively.

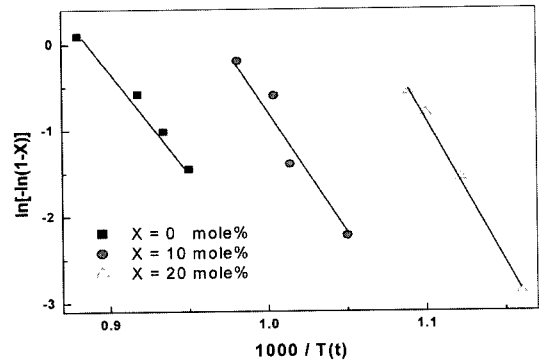


Fig. 4. Matusita plot for the $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ glasses at x fraction to obtain the activation energy. The activation energies of crystal growth for these glasses were estimated to be about 291, 307, 320kJ/mole for $\sim 30m$ according to increasing the K_2O contents substituted with BaO, respectively.

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln \alpha - 1.052mE\alpha/RT + \text{constant} \quad (1)$$

여기서, $E\alpha$ 는 결정성장을 위한 활성화에너지, R은 기체상수, m과 n은 결정화기구에 의하여 결정되는 상수이다. $\ln[-\ln(1-x)]$ 과 $\ln \alpha$ 의 plot으로부터 Avrami 지수 n값과 결정부피분율 x가 일정할 값에 도달할 때까지의 $\ln \alpha$ 와 $1/T$ 의 관계에 의하여 활성화 에너지 $E\alpha$ 를 구할 수 있으며, 이러한 결과를 Figs. 3, 4에 각각 도시하였다.

Table 1. Values of Parameter n for Various Crystallization Mechanism⁸⁾

Mechanism	n	m
Bulk nucleation		
Three-dimensional growth	4	3
Two-dimensional growth	3	2
One-dimensional growth	2	1
Surface nucleation	1	1

Fig. 3. 은 $n[-\ln(1-x)]$ 과 $\ln\alpha$ 의 plot으로부터 구한 Avrami 지수로서 K_2O 함량이 증가함에 따라 n 값이 2.26 ± 0.1 , 2.03 ± 0.1 , 1.93 ± 0.15 로 변화함을 보여주고 있다. 기보고된 Table 1의 자료를 고려하면, BTS, KBTS 유리 모두 체적 결정화를 보이며, 결정성장 차수는 모두 일차원 결정성장이 이루어짐을 예측할 수 있다.

Fig. 3의 일정한 시간의 결정화 분율에서 계산된 결정성장에 필요한 활성화 에너지 계산 결과를 Fig. 4에서 보여주고 있다. BTS에서 KBTS로 조성 변화함에 따라 활성화 에너지가 291 kJ/mole에서 320 kJ/mole로 증가함을 알 수 있으며, 이러한 값은 $\ln\alpha$ 와 $1/T$ 의 관계로부터 계산된 Fig. 5의 활성화 에너지의 값인 267kJ/mole 및 319kJ/mole의 값과도 유사함을 알 수 있다.

Matusita 식으로부터 구한 BTS 및 KBTS유리의

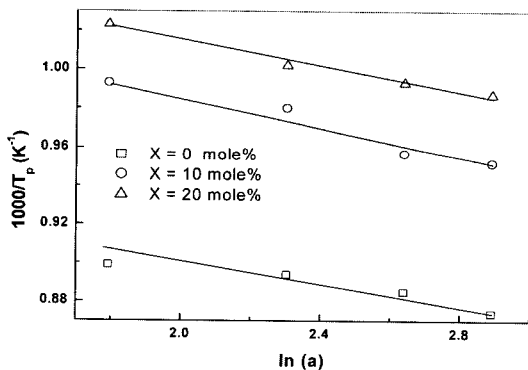


Fig. 5. Matusita plot for the $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ glasses to obtain the activation energy. The activation energies of crystal growth for these glasses were estimated to be about 267, 309, 319 kJ/mole for $\sim 30m$ according to increasing the K_2O contents substituted with BaO , respectively.

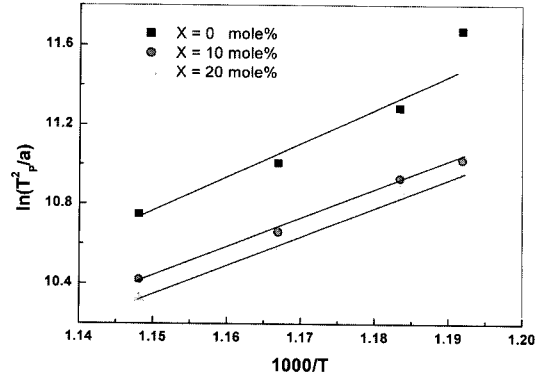


Fig. 6. Kissinger's plot for the $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ glasses to obtain the activation energy. The activation energies of crystal growth for these glasses were estimated to be about 287, 291, 320kJ/mole for $\sim 30m$ (for $m=n-1$).

Avrami 지수(n)와 결정성장 차원수(m) 값을, Kissinger식에 대입하여 활성화 에너지를 계산하고 Matusita 식에서 구한 결과 값을 비교하여, 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 계산된 활성화 에너지는 x의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며 값의 경우 287kJ/mole, 291kJ/mole, 320 kJ/mole로 Matusita 식으로부터 계산된 값과 유사하였다. 즉, 치환된 K_2O 는 유리화를 용이하게 하고, 이질상의 생성과는 무관하며, 활성화 에너지를 증가시킴을 알 수 있다.

Fig. 3의 30 μm 이하의 분말을 사용한 Avrami 지수(n)의 경우 2에 근접하여 체적 결정화가 일어날 것으로 예측하였으나, 벌크유리 샘플을 이용한 경우 Fig. 7의 SEM사진에서 보여지는 것처럼 $x=0$, $x=10$ 에서는 표면결정화와 표면으로부터의 $Ba_2TiSi_2O_8$ 결정 층과 유리층 $Ba_2TiSi_2O_8$ 결정층이 교대로 존재하는 층간 결정화가 관찰되었으며, $x=20$ 인 경우 Fig. 8의 c에서 보여지는 것처럼 표면 결정화가 우세함이 관찰되었다. 이러한 차이는 H.S.Kim의 보고⁹⁾에서와 같이 입도가 작은 경우 큰경우에 비하여 이론적 계산에 있어서 표면결정화 및 낮은 avrami 지수를 보인다는 보고와 부합되며, 따라서 벌크시료를 사용한 실제 실험과 분말을 사용하여 계산된 결과에서 오는 차이와, 또한 DTA 곡선의 피크 형태가 불명확에 기인하여 계산된 체적분율에 오차가 발생하였기 때문으로 사료된다.

Fig. 8의 SEM 사진은 샘플을 HF 희석액에 처리

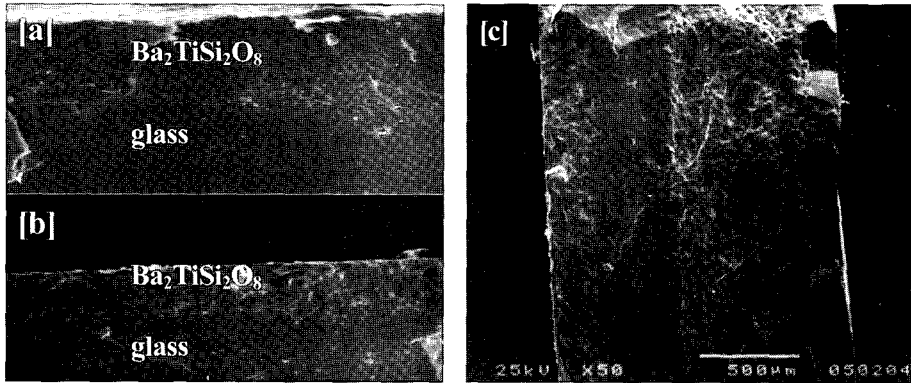


Fig. 7. SEM image of the cross-section for the Ba₂TiSi₂O₈ surface-crystallized glass.[a,c] BTS, [b] KBTS.

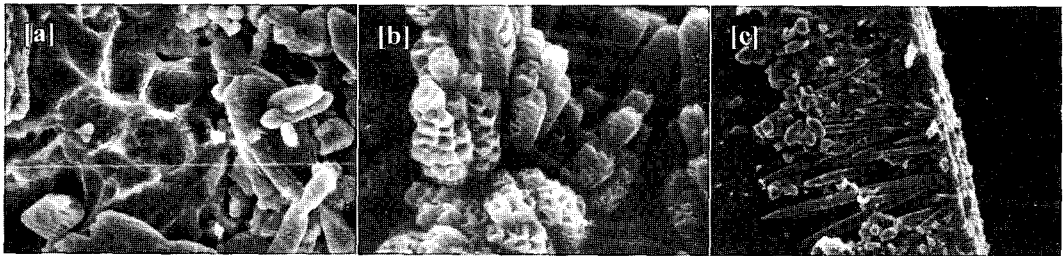


Fig. 8. SEM image of crystallized glasses at each nucleated temperature are showing the crystal growth dimension. [a] BTS(x=0), [b] KBTS (x=10), [c] KBTS (x=20).

후 결정을 관찰한 사진으로 BTS의 경우는 결정의 특별한 성장방향을 관찰 할 수 없었으나, KBST의 경우 결정성장이 방향으로 두드러짐이 관찰 되었다. 이러한 K₂O 첨가에 따른 방향성 향상 관한 현상은 Ding et al.보고¹⁰⁾와도 일치하는 결과이다.

4. 결 론

33.3BaO-16.7TiO₂-50SiO₂ (mol%)유리에 BaO를 K₂O로 치환함에 따른 유리화 경향, 이질상의 생성, DTA를 사용한 활성화 에너지와 결정화기구를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

K₂O의 함량이 증가 즉, Ba²⁺이온이 K⁺이온으로 치환됨에 따라 유리화 및 제조가 용이하였으며, 열적 특성은 저온 영역으로 이동하였다. XRD 분석 결과 치환된 K⁺이온이 목표로 하는 Fresnoite 결정상외의 이질상생성에 아무런 영향을 미치지 못함을 확인하였으나, 결정화율을 높이기 위하여 일정한 분율의 결정상을 함유할 수 있는 유리조성에 이질상의 생성에 영향을 주지 못하는 산화물을 첨

가하여 유리를 제조하는 실험이 필요할 것으로 생각된다. Matusita 식에 의하여 계산된 Avrami 지수는 x의 함량이 증가함에 따라 2.26±0.1에서 1.93±0.15의 값으로 감소함을 알 수 있으며, 벌크시료를 사용한 열처리후 SEM 분석결과 x=0, 10에서 표면 및 내부결정층이 존재하는 층간결정이 관찰되었고, x=20에서는 표면결정화만 관찰되었다. 또한, x의 함량이 증가함에 따라 결정성장 방향성이 두드러졌으며, 활성화 에너지 경우 279±12kJ/mole에서 319±1kJ/mole 으로 증가하였으며, 이러한 결과는 Kissinger식에 의하여 구한 값과도 일치하였다.

참고문헌

1. A. Aronne, L. E. Depero, V. N. Sigaev, P. Pernice, E. Bontempi, O. V. Akimova, E.Fanelli, "Structure and crystallization of potassium titanium phosphate glasses containing B₂O₃ and SiO₂", J. Non-Crystalline Solids, 324, 208-19 (2003).

2. J. E. Kim, S. J. Kim, K. I. Ohshima, Y.H.Hwang, Y. S. Yang, "Crystallization and dielectric properties of $4\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2$ glass", *Materials Science and Engineering A* 375-377, 1255-8 (2004)
3. Y. Takahashi, K. Saitoh, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, "Stoichiometric Crystallized Glasses with Large Second-Order Optical Nonlinearities", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 112, 1168-72 (2004).
4. Y.Takahashi, Y.Benino, T. Fujiwara, T.Komatsu, "Optical second order nonlinearity of transparent $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ crystallized glasses", *Appl. Phys. Lett.*, 81, 223-5 (2002)
5. Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, "Large second -order optical nonlinearities of fresnoite-type crystals in transparent surface-crystallized glasses", *J.Appl. Phys.*, 95, 3503-08 (2004).
6. K. Matusita, S. Sakka, "Kinetic study of the crystallization of glass by differential scanning calorimetry", *Phy. and Chem. of Glasses*, 20 81-4 (1979).
7. H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Analytical chemistry*, 29, 1072-6 (1957)
8. Znidarsic, V., Kolar, P. D., "The crystallization of di-base glass", *J. Mater. Sci.*, 26, 2490-4 (1991)
9. H. S. Kim, "The Crystallization Kinetics of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass System Using Thermal Analysis", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 29, 9-14 (1992)
10. Y. Dong, Y. Miura, S. Nakaoka, T. Nanba, "Oriented surface crystallization of lithium niobate on glass and second harmonic generation", *J. Non-Crystalline Solids*. 259, 132-8 (1999).