

ZnWO₄ 單結晶 成長

林昌成 · 吳根鎬
漢陽大學校 無機材料工學科
(1986年 5月 26日 接受)

ZnWO₄ Single Crystal Growth

C. S. Lim and K. K. Orr**
Dept. of Inorganic Mater. Eng. Hanyang University
(Received May 26, 1986)

ABSTRACT

Single crystals of zinc tungstates were grown by the Czochralski method. To obtain the seed crystals, various methods were employed including 4 points platinum wires which dipped the melt and the capillary action from the melt led the 3 differently oriented seeds such as [100], [010] and [001] directions.

Optimum growing conditions were observed as neck diameter 2mm, rotation speed 50-60 rpm, maximum diameter 15mm and pulling rate 0-10 mm/hr.

Dendrites covered on the solidified surface in a platinum crucible were turned out to be [001] direction, because obviously this crystal has the strong [001] preferential growth habit. The (100) and (010) planes of single crystals showed the slip planes, and the (010) plane showed the perfect cleavage surface.

I. 序 論

Zinc tungstate 單結晶은 空間群 P2/C를 갖는 斜方晶으로, 格子常數가 $a = 4.69 \text{ \AA}$, $b = 5.74 \text{ \AA}$, $c = 4.96 \text{ \AA}$ 이고 $\beta = 90^\circ 30'$ 으로 nickel tungstate, magnesium tungstate, iron tungstate, cobalt tungstate와 異質同像이라고 報告된 바 있다.^{1,2} 또한 MASER (Micro-wave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) 特性을 갖는 物質로 軍用레이더, 宇宙通信, 電波望遠鏡등에 널리 應用되고 있다.³

本 研究에서는 出發原料로 99.99% 純度の zinc oxide와 tungsten trioxide 試藥을 使用하였다.

成長시킬때 크기와 直徑을 調節할 수 있는 Czochralski 法을 利用하여 引上速度, 回轉速度, 爐 內의 溫度分布 등을 考慮하여 最適成長條件을 찾고 成長된 結晶을 光學反射顯微鏡 등을 利用하여 etch pattern 및 缺陷을 調査하였다.

Laue back reflection pattern을 얻어 結晶의 方位를 正確히 解析하여 [100], [010], [001] 方向으로 良質의 單結晶을 成長시켰다.

II. 實驗方法

II - 1. 成長裝置 및 溫度分布

單結晶 成長에 使用한 裝置는 Fig.1에서 보여 주는

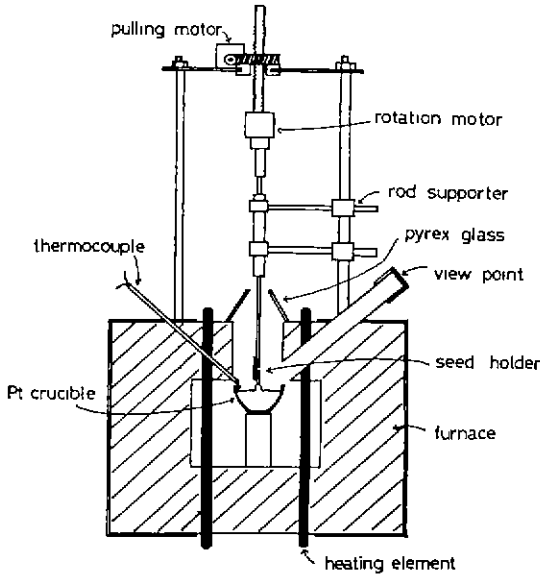


Fig. 1. Furnace body and pulling system .

것과 같이 Czochralski 법을 利用하여 引上速度는 worm gear 가 달린 motor를 使用하여 1時間에 0 cm에서 4 cm까지 引上할 수 있게 하였고, 回轉速度는 回轉 motor를 使用하여 0 rpm에서 100 rpm까지 回轉數를 調節할 수 있게 하였다.

觀察口를 設置하여 外部로부터 肉眼으로 結晶이 成長하는 모습을 觀察할 수 있게 하였다.

熱電對는 Pt-Pt/Rh 13%를 使用하여 可及的 最大限 熔融液 表面에 接近하도록 하여 正確한 溫度調節을 하였다. 이 때의 溫度調節은 Eurotherm社의 controller와 thyrister를 使用하였다.

白金도가나를 使用하였으며, 이 때의 爐 內의 溫度 分布는 도가니 밑바닥으로부터 위로 올라갈수록 溫度를 낮게 하여 熔融液面으로부터 結晶을 成長시킬 수 있게 하였다.

II - 2. 原料準備

單結晶 成長用 原料의 準備는 다음과 같은 實驗을 通하여 準備하였다.

出發原料로 99.99% 純度의 zinc oxide와 tungsten trioxide 試藥을 1 : 1의 mole 比로 正確히 秤量하여 마노乳鉢에서 ethanol 分散劑를 使用하여 濕式混合하였다. 5時間 乾燥시킨 후 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C에서 各各 合成시켰다. 이 各各의 試料를 粉末로 만들어 X-ray diffractometer로 測定해 본 結果 900°C에서 長時間 維持시켜준 試料가 JCPDS-카드 15-774와 가장 잘 一致하였다. 그래서 900°C에서 12時間 合

성한 試料를 白金도가나 안에서 熔融시켜 單結晶 成長用 原料로 使用하였다.

單結晶 成長用 原料 즉 多結晶體의 粉末 X-線 回折分析은 나중에 이것을 原料로 하여 成長시킨 單結晶의 粉末 X-線 回折分析和 II-4에서 比較 檢討해 보기로 한다.

II - 3. 單結晶 成長

II - 3 - 1 Non-seeded 單結晶 成長

먼저 原料를 도가니 안에서 Fig. 2 - (a)에서 보는 것과 같이 熔融시켰다가 溫度를 凍結現象이 나타날 때까지 낮추면, 도가니 表面에 樹枝狀 結晶을 볼 수 있었다. 이 樹枝狀 結晶은 (010) surface를 가지며 [001] 方向으로 成長시킨 結晶과 같은 方位를 가진다. 처음에 이것을 seed로 使用하여 試圖하였으나 失敗하였고 白金針 4個를 使用하여 다음과 같은 機構로 結晶을 seed 없이 成長시킬 수 있었다.

우선 (b)과 같이 白金針 4個 사이에 (c)와 같이 가운데에 구멍이 있도록 하였다. (b)에서 보는 것과 같이 이 白金針 4個가 달린 rod를 熔融液 表面에 닿는 瞬間, 白金針 사이의 구멍으로 熔融液이 毛細管現象에 의해 위로 올라오게 된다. 이 때 熔融液 表面보다 윗 부분의 구멍 속에 있는 熔融液이 溫度가 낮아 固化되면서 核이 生成하게 된다. 核이 生成되면 成長하고 있는 結晶과 熔融液 사이의 界面에 밝은 ring 이 나타나게 되는데 이 때 서서히 rod를 引上하면서 溫度와 引上速度를 相互有機的으로 調節하면서 結晶을 成長시켰다.

이렇게 하여 seed 없이 成長시킨 結晶을 Fig. 3에 圖示하였다. 이것을 光學反射顯微鏡 등으로 觀察한 結果 bicrystal이었다. 이러한 結果가 된 要因은 dipping時 溫度가 낮아 구멍 사이로 2個의 核이 生成되어 結晶이 成長되었다고 생각한다.

이 때의 成長條件은 回轉速度를 40 rpm으로 하고 引上速度는 0 mm/hr에서 10 mm/hr 사이에서 調節하였다. 이 때 最大直徑은 1.9 cm였고 褐色을 띠었다. 冷却은 室溫까지 爐冷시켰다. 그 結果 bubble과 crack을 觀察할 수 있었으나 보다 重要的 것은 이것을 바탕으로 seed를 만들어 單結晶을 成長시킬 수 있는 발판을 마련하였다는 것이다.

II - 3 - 2. Seeded 結晶成長

앞에서 說明한 seed 없이 白金針으로 成長시킨 結晶을 diamond cutter로 잘라 直徑 0.2 cm, 길이 2.5 cm 정도의 seed를 만들어 dipping, necking, crowning, body growing, tailing의 順序로 結晶을 成長시켰으며 Table 1에 各 過程에서의 溫度, 引上速度 및 回轉速度를 圖示하였다.

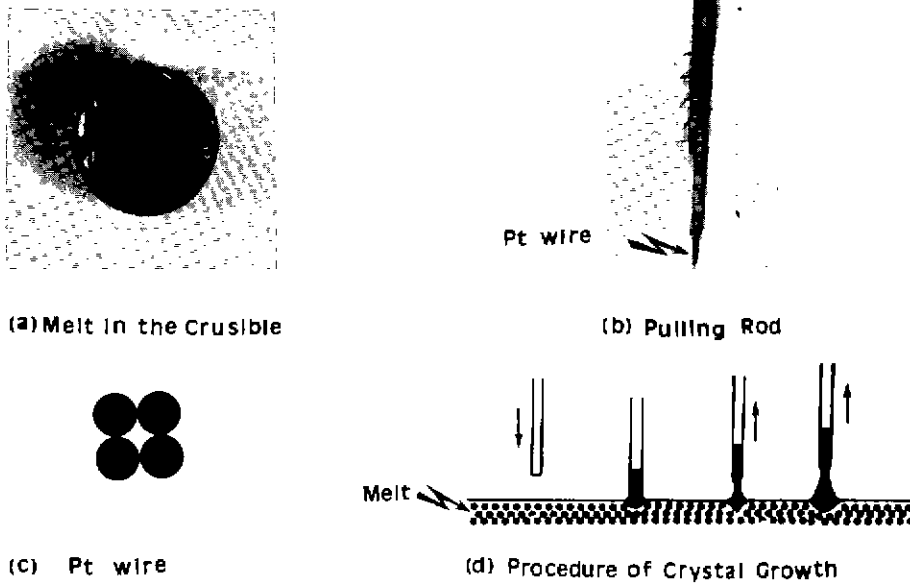


Fig. 2. Non-seeded crystal growth applied capillary action.

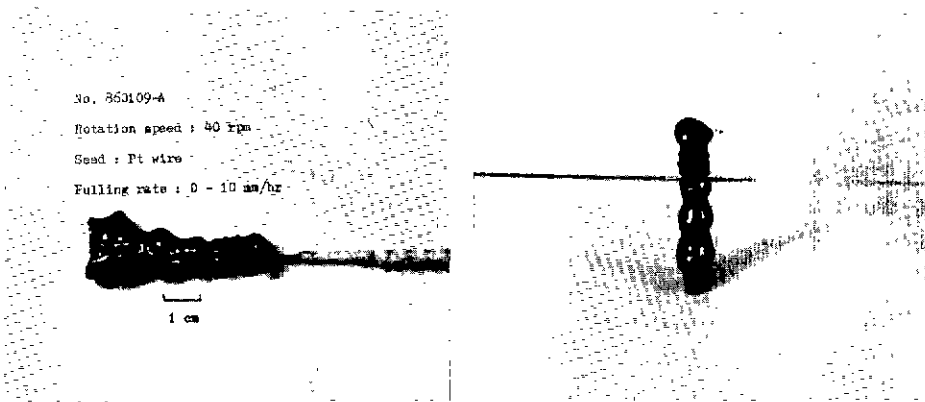


Fig. 3. ZnWO₄ crystal grown without seed.

II - 3 - 3. 回轉速度 및 結晶의 直徑의 影響

結晶成長時 成長되고 있는 結晶과 熔融液 表面사이의 界面에 影響을 주는 因子로 回轉速度와 結晶의 直徑이 있다.

Fig. 4 에는 回轉速度가 結晶의 界面에 어떠한 影響을 끼치는가를 나타내었다. (a), 回轉速度가 느린 경우 熔融液 內的 溫度 句配는 結晶의 가장자리 部分에서 中心쪽으로 fluid flow가 進行되어 溫度가 낮은 中心 部分에서의 結晶의 界面의 모양은 볼록하게 되며 中心 部分에 bubble이 發生할 確率이 높게 된다.

또한 (b), 回轉速度가 빠른 경우 熔融液 內的 溫度


句配는 結晶의 中心 部分에서 가장자리 쪽으로 fluid flow가 進行되어 溫度가 낮은 가장자리 部分의 結晶의 界面의 모양에 影響을 끼쳐 오목하게 되며 가장자리 部分에 bubble이 發生할 確率이 높게 된다.

(c)는 zinc tungstate 單結晶을 成長시킬 때 비교적 回轉速度를 느리게, 즉 40 rpm으로 하였을 경우 結晶의 界面의 모양은 볼록하게 되고 回轉速度를 빠르게, 즉 63 rpm으로 하여 成長시킨 結晶의 界面의 모양은 오목하게 됨을 보여 준다.

이 밖에 結晶의 界面의 모양에 影響을 주는 因子로 結晶의 直徑이 있다.

Table 1. Typical Growth Technique of ZnWO₄ Single Crystal.

Parameter Procedure	Temperature (°C)	Pulling Rate (mm/hr)	Rotation Speed (rpm)
Melting	1235	0	60
Dipping	1233	5	60
Necking	1234	8	60
Crowning	1231	3.5	60
Growing	1230	8 - 10	60
Tailing	1233	10	60



結晶의 直徑이 커지면 熔融液 內의 機械的 對流의 影響이 커져 結晶의 質에 큰 影響을 끼치게 된다. 즉 結晶의 直徑을 1.5 cm 以下로 하여 成長시킨 것이 良質의 單結晶으로 되었다. Table 2. 에 回轉速度 및 直徑을 變更시켜 가면서 成長시킨 結晶의 모습을 圖示하였다. 이러한 回轉速度와 結晶의 直徑의 影響을 考慮한 實驗的 data 를 바탕으로 回轉速度를 50 ~ 60 rpm, 直徑 1.5 cm 以下로 하여 成長시켰을 때 結晶의 質을

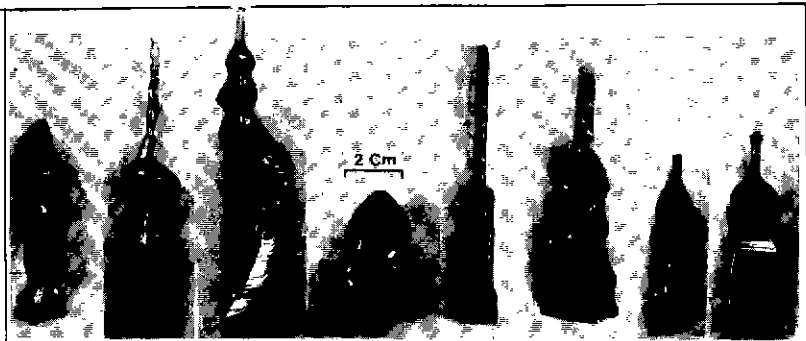
높일 수 있다는 結論을 얻었다.

II - 4. X - 線 回折分析

成長된 單結晶을 粉末로 하여 찍은 X - 線 回折 peak 와 成長시키기 前 原料로 쓰인 試料 즉, 900°C 에서 12 時間 合成한 多結晶體의 回折 peak 를 Fig. 5 에서와 같이 比較하여 보았다.

(a)는 成長시킨 單結晶의 peak 이고 (b)는 成長시키기 前 合成시킨 多結晶體의 peak 이다. (a)와 (b)

Table 2. ZnWO₄ Crystals with Various Rotation Speed and Diameter.

Crystal Shape								
	B	C	E	F	G	I	J	K
Rotation Speed (rpm)	15, 26	16	39	55	68	54, 40	46	63
Diameter (mm)	21	16	23	35	12	20	17	23

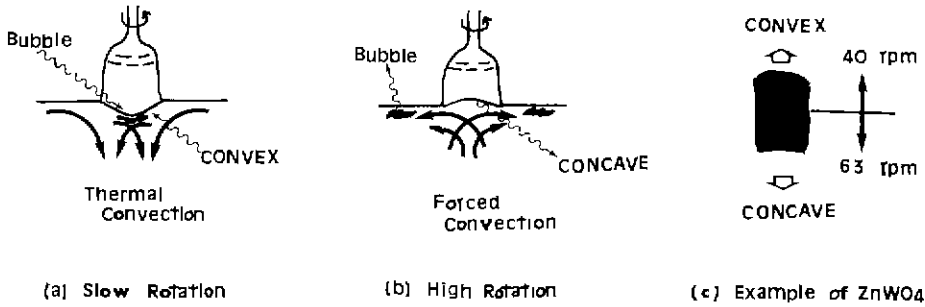


Fig. 4. Fluid flow effect depending on rotation speed.

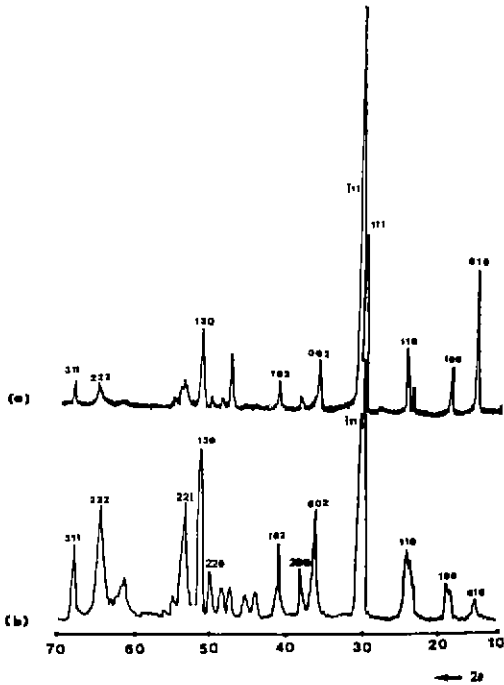


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of ZnWO₄ powder.
(a) Single crystal powder
(b) Poly crystal powder

두 peak 는 2θ 상으로는 거의一致하였으나 intensity 는 많은 차이가 있었다. 成長시킨 單結晶의 peak는 2θ 값이 작고 hkl 값이 작을수록 intensity가 크고, 合成한 多結晶體의 peak 는 2θ 값이 크고 hkl 값이 클수록 intensity가 큼을 알 수 있었다.

III. 結果 및 考察

III-1. 結晶의 方位

成長된 結晶의 方位를 決定하기 위하여 Laue back reflection pattern을 얻어 解析하였다.

Laue pattern을 解析하기 위한 原子面間距離 및 原子面間角度는 이미 報告된 格子常數 $a = 4.69 \text{ \AA}$, $b = 5.74 \text{ \AA}$, $c = 4.96 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 30'$ 에 의하여 計算하였으며 (010) 面의 解析結果를 Fig. 6에 나타내었다.

成長方向에 對해 수직으로 하여 찍었으며 (010) face를 中心으로 하여 위 쪽으로 051, 052 아래 쪽으로 051̄, 052̄의 spot를 나타내 成長方向이 [001] 方向임을 보여 주며 이것은 international standard Laue atlas의 값과 잘一致하고 있다.

또한 Fig. 7은 (100), (001) face에 따른 Laue back reflection pattern을 보여준다.

III-2. 各軸 方向으로의 結晶成長

結晶의 方位를 正確히 決定하여 各軸 [001], [010], [100], 方向으로 單結晶을 成長시켰으며 Fig. 8과 Table 3에 各 方向에 따른 單結晶의 모습과 成長條件을 圖示하였다.

A의 경우 [100] 方向으로 回轉速度는 上부분을 54 rpm, 아랫부분을 40 rpm으로 成長시켜 實溫까지 40 °C/hr로 冷却시켰다.

B는 [010] 方向으로 回轉速度를 46 rpm으로 成長시켜 800°C까지 40°C/hr. 800°C에서 10時間 徐冷시키고 實溫까지 30°C/hr로 冷却시켰다.

C는 [001] 方向으로 回轉速度를 63 rpm으로 成長시켜 800°C까지 40°C/hr, 800°C에서 10時間 徐冷시키고 室溫까지 30°C/hr로 冷却시켰다.

여기에서 A에서 發生한 crack을 B, C에서 800 °C에서 10時間 徐冷함으로써 防止할 수 있었다.

III-3. 最適成長條件

最適成長條件을 얻기 위해 Table 4에 實驗의 data를 圖示하였다. 最適成長條件은 necking時의 結晶의 直徑은 2 mm, 回轉速度는 50~60 rpm, 結晶의 最大 直徑은 1.5 cm以下로 하는 것이었다.

引上速度는 溫度와 有機的으로 調節해 最大 1 cm/hr 까지 良質의 單結晶을 成長시킬 수 있었다.

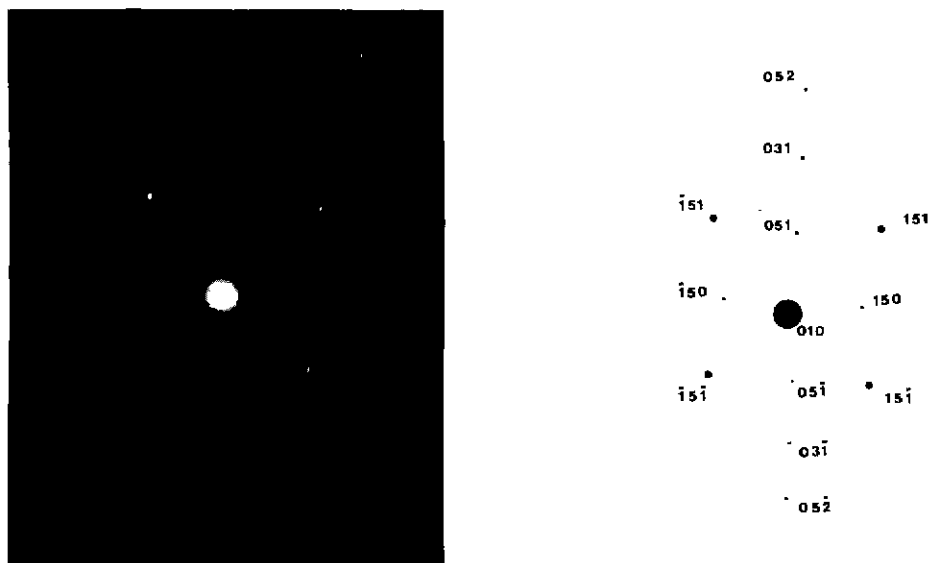


Fig. 6. Laue back reflection pattern and analysis

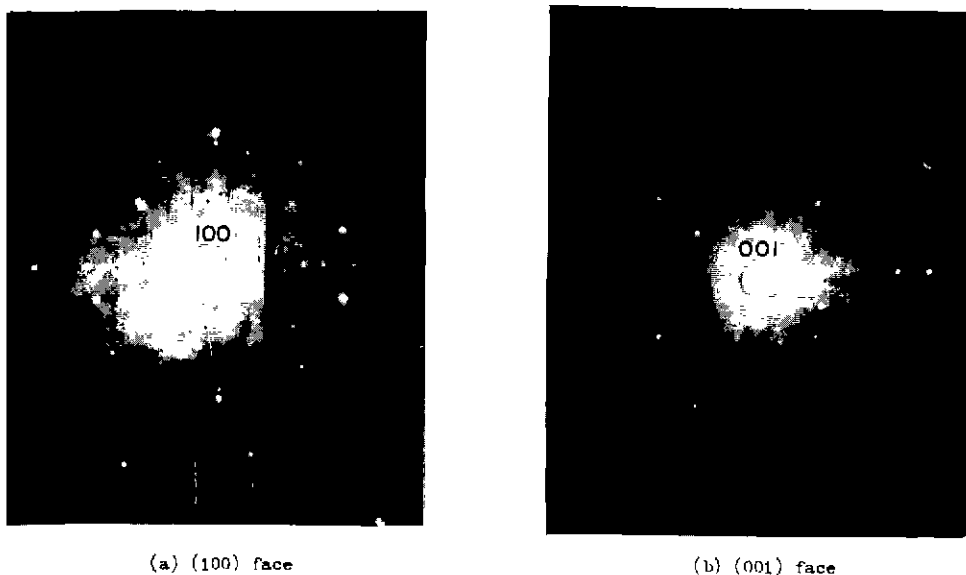


Fig. 7. Laue back reflection pattern on (100) face and (001) face.

回轉速度와 結晶의 直徑은 成長되고 있는 結晶과 熔融液 사이의 界面에 影響을 미치며 crack의 發生은 冷却過程에서 調節할 수 있었다. 즉 冷却過程中 800°C까지 40°C/hr, 800°C에서 10時間 徐冷, 室溫까지 30°C/hr로 하여 crack을 防止할 수 있었다.

이와같은 最適成長條件 下에서 各 軸 方向으로 良

質의 單結晶을 成長시킬 수 있었다.

III - 4. 定量分析

成長된 單結晶을 EDAX로 定量分析한 結果를 Fig. 9에 나타내었다. 여기에서 atomic%를 보면 tungsten이 16.64%, zinc가 16.72%, oxygen이 66.64%로 unit cell 안에 tungsten이 2개, zinc가 2개, ox-

Table 3. Condition of Growth in Each Direction

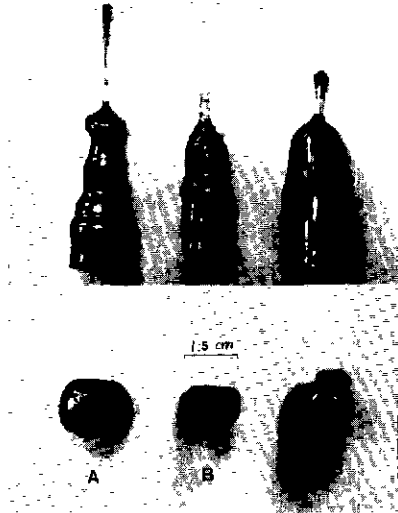


Fig. 8. Typical single crystals of ZnWO₄ grown in each direction.

CRYSTAL CONDITION	A	B	C
DIRECTION	[100]	[010]	[001]
ROTATION SPEED (rpm)	54,40	46	63
DIAMETER	20	17	23
WEIGHT (g)	85.9	47.0	90.7
ANNEALING	NO	800°C 10hrs	800°C 10hrs
REMARK	CRACK	BUBBLE	NO CRACK NO BUBBLE

Table 4. Experimental Data for ZnWO₄ Single Crystal

No. Condition	A	B	C	D	E	F	G	I	J	K	L	
Seed	Non	A	A	C	D	E	F	F	F	G	G	
Pulling Rate (mm/hr)	0~10	5.8	8~9	3~9	6~10	8~10	7~10	7~10	7~8.5	6	9~11	
Rotation Speed (rpm)	40	15, 26	16	39, 32	39	55	68	54, 40	46	63	60	
Diameter (mm)	Max.	19	21	16	9	23	35	12	20	17	23	18
	Min	5	3	2	3	2	2	3	2	2	2	2
Color	Brown	Yellow - Brown	Yellow - Brown	Yellow - Brown	Brown	Brown	Brown	Red - Brown	Yellow - Brown	Red - Brown	Red - Brown	
Transparency	Fair	Bad	Bad	Bad	Fair	Good	Good	Good	Good	Good	Good	
Bubble	Little	Many	Many	Many	Upper None Lower Many	A Little	None	None	Little	None	None	
Annealing	×	×	×	×	×	800°C, 3 hrs	800°C, 6 hrs	×	800°C, 10 hrs	800°C, 10 hrs	800°C, 10 hrs	
Crack	A Little	A Little	A Little	A Little	A Little	A Little	A Little	A Little	None	None	None	
Remark	Bi-Crystal	Poly-Crystal	20° from [001]	7° from [001]	Single Crystal [001]	Single Crystal [001]	Single Crystal [001]	Single Crystal [100]	[010]	[001]	[001]	

xygen이 8개로 즉, tungsten : zinc : oxygen이 1 : 1 : 4의 비율로 잘 결합되어 있음을 證明하고 있으며 이는 이미 報告된^{2), 6)} zinc tungstate의 構造와 잘 一致된다.

III - 5. Etch pattern

Etching solution은 NaOH 2 molar 농도의 solution을 使用하였고, etching 時間은 各 面에 따라 달라(0

10). face는 boiling solution에서 4分, (001), (100) face는 boiling solution에서 2分동안 行하였다.

Fig. 10은 [001] 方向으로 成長시킨 (010) face의 etch pattern을 보여준다. 여기에서 etch pits는 [001] 方向에 대해 平行하게 propagated하며 500 배로 확대한 그림은 twofold rotation symmetry를 함을 보여 주

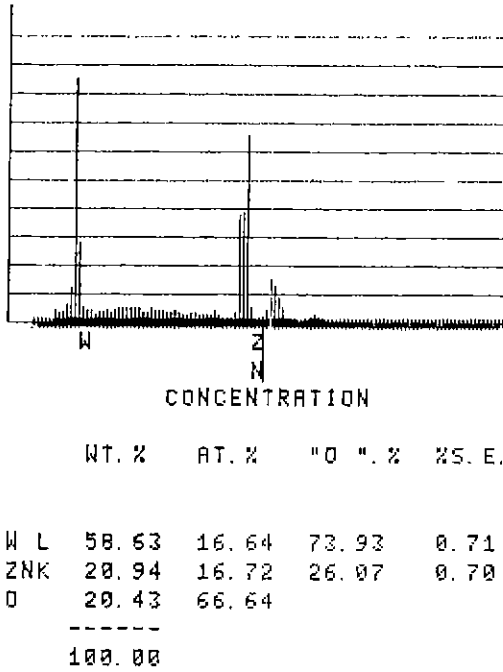


Fig. 9. Quantitative analysis of grown ZnWO₄ crystal.

며 이는 space group P2/C 와 잘 일치됨을 알 수 있다. 또한, (010) face 와 (100) face 의 slip plane 을 가지며 150배로 확대한 그림에서 (100) face 를 가진 slip step 을 보여 주며 dislocation density 는 中心보다 가장자리 쪽이 큼을 알 수 있었다.

그리고 zinc tungstate 單結晶은 (010) face 의劈開面을 가지는데劈開面은鑛物學上으로 完全, 不完全

明瞭, 不明瞭, 良好로 나뉘어진다. 이 중 zinc tungstate 單結晶은 雲母와 같이 完全한 劈開面을 가진다.

IV. 結 論

Czochralski 法으로 zinc oxide 와 tungsten trioxide 를 1:1 의 mole 比로 하여 zinc tungstate 單結晶을 成長시켰으며 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) 毛細管現象을 應用하여 처음에 seed 없이 結晶을 成長시켰다.
- 2) Seed 를 使用하여 各 軸 方向에 따라 良質의 單結晶을 成長시켰다.
- 3) 最適成長條件은 neeking 時의 結晶의 直徑은 2mm, 回轉速度는 50~60 rpm, 結晶의 直徑은 1.5cm 以下이었고 引上速度를 最大 1cm/hr 까지 良質의 單結晶을 成長시킬 수 있었다.
- 4) 熔融液 表面의 樹枝狀 結晶은 [001] 方向으로 成長시킨 結晶과 같은 方位를 가지며 [001] 方向의 結晶이 preferential growth 되었다.
- 5) Zinc tungstate 單結晶은 (100), (010) face 의 slip plane 을 가지며 (010) face 의 完全한 劈開面을 가진다.
- 6) 800°C에서 10時間 徐冷함으로써 冷却時 發生하는 crack을 防止할 수 있었다.

感謝의 글

本 研究를 遂行함에 있어서 財政的인 支援에 韓國 科學財團과 Laue 사진에 西獨 Max-Planck 研究所의 Kisela 博士님께 感謝를 포함합니다.

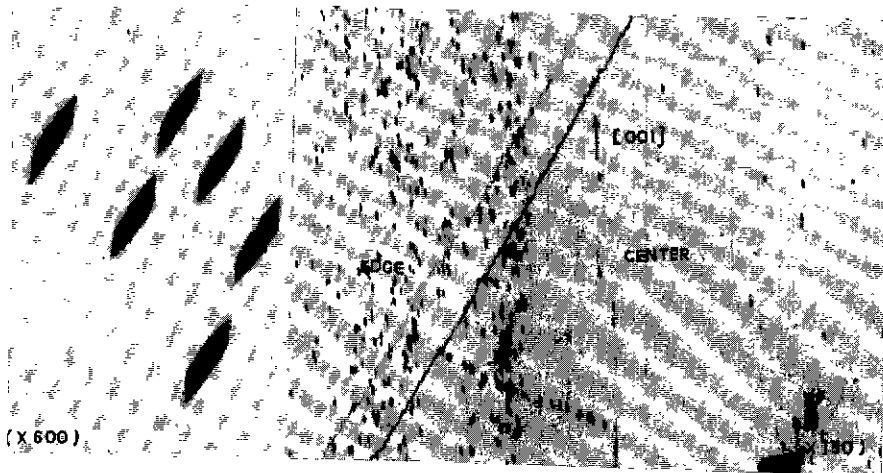


Fig. 10. Etch pattern of ZnWO₄ single crystal

參考文獻

- 1) S. O'Hara, "Zinc Tungstate Crystal Growth, Dislocation, and Crystallography", *J. of Applied Physics*, **35**(4), 1312 - 1316 (1964)
- 2) S. O'Hara and G. M. Mcmanus, "Czochralski Growth of Low-Dislocation-Density Zinc Tungstate Crystals", *J. of Applied Physics*, **36**(5), 1741 - 1746 (1965)
- 3) S. O'Hara, G. M. Mcmanus, and B. Roessler, "Dislocation Arrangements in Zinc Tungstate", *J. of Applied Physics*, **36**(9), 2898 - 2903 (1965)
- 4) L.G. Van Uitert and S. Preziosi, "Zinc Tungstates for Microwave Maser Applications", *J. of Applied physics*, **33**(9), 2903 - 2909 (1962)
- 5) L.G. Van Uitert, J.J. Rubin, and W. A. Bonner, "Preparation of Single Crystals of Tungstates and Molybdates of a Number of Divalent Metal Ions", *J. of the Amer. Ceramic Society*, **46**(10), 512 (1963)
- 6) Rolland O. Keeling, Jr. "The Structure of NiWO₄", *Acta Cryst.* **10**, 209 - 213 (1957)
- 7) S. K. Kurz and W.G. Nilsen, "Paramagnetic Resonance Spectra of Cr³⁺ in ZnWO₄", *Physics Review*, **128**(4), 1586 - 1588 (1962)