Journal of the Korean Ceramic Society
Vol 27, No 4, PP.479~486, 1989.

$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성 융액의 결정화

김호건·김명섭
한양대학교 화학과
(1989년 4월 10일 접수)

Crystallization from The Melt of $6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ Composition

Ho-Kun Kim and Myoung-Seab Kim
Dept. of Chemistry, Hanyang University
(Received April 10, 1989)

요 약

$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성은 합치용융조성(congruent melting composition)이며, 930℃의 융점을 가지고, 융점 이하의 온도에서는 실온까지 γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 안정한 상이다. 그러나 완전히 녹은 이 조성의 융액을 1-150℃/min의 냉각 속도로, 기계적 충격이나, 불순물의 첨가 없이 그대로 냉각시키면, 냉각 속도에 관계없이 준안정상인 δ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 생성되었다. 준안정한 결정이 생성되는 것은, 이 결정이 보다 개방적이고 결함이 많은 구조를 가지기 때문에 결정의 핵 형성 에너지 장벽이 γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 경우로다 낮기 때문인 것으로 추정되었다.

융액 중에 불순물 또는 γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 존재할 경우에는 위의 냉각 속도에서 언제나 안정상인 γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 생성되었다. 이것은 불순물 또는 γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 seed 결정으로 작용하여, γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 핵 형성 에너지 장벽이 낮아졌기 때문인 것으로 추정되었다.

ABSTRACT

According to the phase diagram, $6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ composition melts congruently at 930℃ and forms a stable γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal phase below the melting point. But when the melt of this composition was cooled at a rate 1-150℃/min without tapping by a glass rod or impurity addition, a metastable δ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal phase was formed. It is due to that as the nucleation energy barrier of δ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystals, which have more open and defective structure, is lower than that of γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystals.

When impurities or γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystals existed in the melt, stable γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal phase was formed at various cooling rate. It is because of that the impurities or the γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystals role as a seed crystal and as a result the nucleation energy barrier of γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystals is lowered.

1. 서 론

γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정은 공간군 I 23[1]에 속하는 물질로서 비교적 높은 진기 광학효과, 광전도성, 선광성[2-5]등을 나타내기 때문에 광전소자[6], 광공간변조소자[7]등의 광기능 소자로 이용할 수 있다. 또한 압전성[8]을 가지며, 전

기기계결합계수가 크므로 표면탄성파소자[9]로서도 이용될 가능성이 있다. 따라서, γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$결정을 작성하기 위한 여러가지 방법이 연구되고 있고[8,10-13], 특히, 단결정을 Czochralski 법에 의해 용액으로 부터 육성시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 이 결정을 용액으로 부터 육성시킬 경우의 구체적인 결정화 과정에 대한 연구는 아직 이루어지지 않고 있다.

Levin 등[14]에 의해 작성된 Bi_2O_3–GeO_2계의 상평형도에 의하면 Bi_2O_3와 GeO_2가 6 : 1 몰비, 즉 6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$조성은 930℃의 융점을 가지는 합치용융조성(congruent melting composition)이라는 것을 알 수 있고, 또한 이 조성의 결정상은 γ-형이 실온까지 안정하기 때문에, 6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성의 융액을 냉각시키면, γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 생성될 것이 예상된다. 그러나 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정과 비슷한 결정 구조와 특성을 가지는 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ 결정을 육성시키는 연구 보고에 의하면[15,6], 6 $Bi_2O_3 \cdot SiO_2$조성의 융액을 그대로 냉각시켰을때, 안정상인 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ 결정이 생성되지 않고, 준안정상인 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot SiO_2$결정이 생성된다는 것이 알려져 있다. 따라서, 6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성의 경우에도 융액을 그대로 냉각시켰을 때, 6 $Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ 조성의 경우와 비슷한 결정화 현상이 일어날 가능성이 있다.

본 연구에서는 6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성의 융액을 여러가지 조건으로 냉각시켰을때 생성되는 결정상의 종류를 확인하고, 각 결정상의 생성 조건 및 결정 구조에 대하여 고찰하였다. 본 연구의 결과는 각종 기능 소자로서 유용한 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정을 융액으로 부터 육성시키는 연구의 기초적 자료로서 활용될 것이 기대된다.

2. 실험 방법

2. 1. 6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성 융액의 냉각 실험

2.1.1 균일하게 녹은 융액의 냉각

시약 순도가 99.9% 이상인 Bi_2O_3와 GeO_2를 6 : 1 몰비로 각각 칭량하여 6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성의 batch 30 g을 만들었다. 이것을 직경 20 cm인 자기제 유발에 넣고, acetone을 첨가하면서 약 1시간 동안 잘 혼합하였다. 혼합후 가열망태기 중에서 2시간 이상 건조시킨 다음 용량이 30 ml인 백금도가니(구경 3.5 cm, 밑면의 직경 1.8 cm, 높이 4 cm)에 넣고 백금 뚜껑을 한뒤, 이 백금도가니를 온도 구배가 거의 없는 Muffle 전기로 중에서, 1000℃에서 1시간 가열하여, 도가니안의 물질을 전부 용융시켰다. 이 융액을 냉각 속도 1-150℃/min으로 실온까지 냉각시켰다. 또한, 이 융액을 전기로 밖으로 꺼내어 융액의 온도가 약 900℃가 되었을때, 도가니의 외부를 유리봉으로 가볍게 여러 차례 두드리거나, 또는 융액 속에 평균입경이 149 μm인 mulite 재질의 내화 벽돌 가루를 불순물로 첨가하여 실온까지 냉각시켰다.

2. 1. 2. 부분적으로 녹은 융액의 냉각

2.1.1.항에서 기술한 것과 같은 방법으로 만든 6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성의 batch 약 150 g을 백금도가니에 넣고 백금뚜껑을 한후, 온도구배가 거의없는 Muffle 전기로 중에서 830℃의 온도로 2시간 소결시켰다. 이러한 소결은 부분적으로 녹인 융액을 냉각시키는 실험에서 녹지않고, 도가니 바닥에 남아있는 분말이 종자결정으로 이용될 수 있는 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정상을 만들기 위한 것이다. 소결 결과 생성된 결정상이 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정임은 분말 X-선 회절분석에 의하여 확인되었다. 이 소결체를 평균입경이 74 μm 이하인 입도로 분쇄한뒤 백금도가니에 넣고, 상하방향에 온도 구배가 있는 전기로 중에서 도가니 밑부분을 수냉시키면서, 윗부분의 온도를 1300℃로 가열하였다. 그 결과 도가니 밑면으로부터 0.2-0.5 cm 사이에는 소결체 분말이 남아 있었고, 그 윗부분은 모두 용융되었다. 이렇게 부분적으로 녹은 융액을 2.1.1.항과 같은 여러가지 냉각 속도로 실온까지 냉각시켰다.

2. 2. 분말 X-선 회절분석

2. 1. 항에서 기술한 여러가지 조건하에서 생성된 고화물의 결정상을 확인하기 위하여 생성된 고화물을 평균입경이 74 μm 이하인 입도로 분쇄한 후 분말 X-선 회절분석을 하였다. 분말 X-선 회절분석 결과 나타난 Peak를 JCPDS 카드와 비교하여 생성된 고화물의 결정상을 확인하였다.

2. 3. 생성된 고화물의 미세 구조 관찰

생성된 고화물의 미세 구조를 관찰하기 위하여 고화물의 그 표면에 평행 또는 수직하게 잘라내어, 두께 0.1 mm의 박편시료(thin plate)를 만들었다. 이 시료를 광학 연마한후 광학 현미경의 투과광을 사용하여 관찰하였다.

2. 4. DTA 측정

2. 1. 2. 항에 기술한 방법에 의하여 작성된 고화물의 분말을 백금제 sample holder에 넣고, DTA 장치(Shimadzu Ltd. Model DT-30)에서 표준물질로 α-Al_2O_3 분말을 사용하여, 10℃/min의 승온 속도로 실온에서

1000℃까지 가열한뒤 1000℃에서 680℃까지 같은 속도로 냉각시킨 다음, 다시 1000℃로 재가열하였다.

2. 5 IR 측정

고화물 분말에 KBr 분말을 첨가하여 고르게 잘 혼합하였다. 이 혼합물을 압축기를 이용하여 pellet를 만들고, 1200–200 cm^{-1} 범위에서 IR 흡수스펙트럼 측정을 하였다. 위와 같은 방법으로 α–Bi_2O_3 결정에 대해서도 IR 흡수 스펙트럼 측정을 하였다.

3. 실험 결과

3. 1. 생성된 결정의 확인(Identification)

균일하게 녹은 $6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성의 융액을 기계적 충격 또는 불순물의 첨가없이 그대로 냉각시켰을 때, 융점인 930℃에서 고화(solidification)가 일어나지 않고 계속 냉각되다가 780℃ 부근에서 백금도가니의 바깥쪽으로부터 내부로 고화(solidification)가 진행되어, 약 730℃에서 고화(solidification)가 완결되었다. 이러한 현상은 냉각 속도를 여러가지로 변화시켜도 마찬가지로 관찰되었다. 냉각 속도가 10℃/min 이하의 느린 경우에는 고화물의 중앙에 노란색을 띠는 다른 결정상이 미량 관찰되었고, 10℃/min 보다 빠른 냉각 속도의 경우에는 고화물에 다른 결정상이 관찰되지 않았다. 고화물의 결정상을 확인하기 위한 분말 X-선 회절분석 결과를 Fig.1과 Fig.2에 나타내었다.

Fig.1은 냉각 속도가 10℃/min 이하의 느린 경우에 나타난 결정상으로 준안정상인 δ–$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 생성되었고, α–Bi_2O_3 결정이 소량 섞여있음이 확인되었다. α–Bi_2O_3 결정은 준안정한 δ–$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 극히 일부가 느린 냉각 속도에서 분해하여 생성된 것으로 추정된다. Fig.2는 냉각 속도가 10℃/min 보다 빠른 경우에 생성된 결정상을 나타내며, 이 경우에는 준안정상인 δ–$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정만이 생성되었음을 알 수 있었다.

융액을 전기로 밖으로 꺼내어 냉각시키면서, 유리봉으로 과냉각된 융액이 들어있는 백금도가니의 측면을 가볍게 두드렸을 때는 백금도가니의 중앙 부분에서 도가니 가장자리 부분을 향하여 방사형으로 고화(solidification) 가 일어났다. 또한, 냉각 과정중 불순물을 첨가했을 경우에도 위와 같은 고화 현상을 관찰할 수 있었다. 이때, 생성된 고화물에 대한 분말 X-선 회절분석 결과를 Fig.3에 나타내었다 Fig.3으로 부터 생성된 결정상은 안정상인 γ–$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정임을 알 수 있었다.

부분적으로 녹은 융액을 냉각시켜 얻은 고화물의 분말 X-선 회절분석 결과는 냉각 속도에 관계없이, Fig.3과 같은 pattern을 나타내며, 생성된 결정상이 안정상인

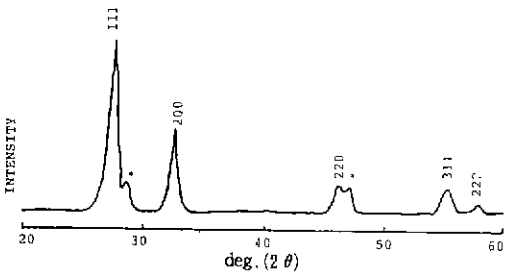

Fig.1. Powder X-ray diffraction pattern of the ingot solidified at slow cooling rate less than 10℃/min. Miller indeces show the planes of δ–$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal.
* ; α–Bi_2O_3

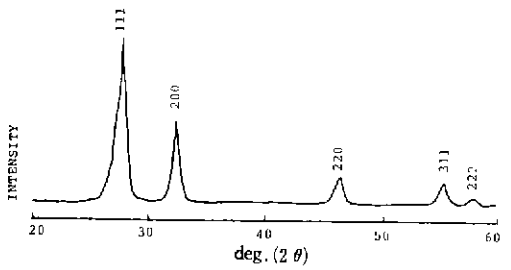

Fig.2. Powder X-ray diffraction pattern of the ingot solidified at faster cooling rate than 10℃/min. Miller indeces show the planes of δ–$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal.

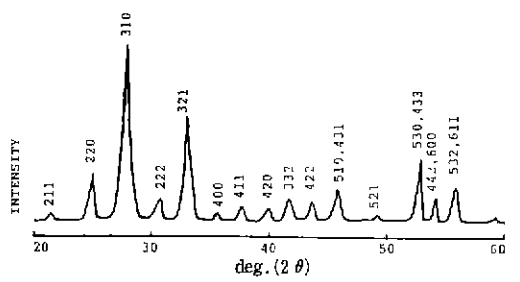

Fig.3. Powder X-ray diffraction pattern of the ingot obtained by tapping or addition of impurity in the solidification process. Miller indeces show the planes of γ–$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal.

Table 1. Crystal Phase.

	Experiment condition		Crystal identification
Completely molten melt	Cooling rate (℃/min)	1	δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2 + \alpha$-$Bi_2O_3$
		2	δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2 + \alpha$-$Bi_2O_3$
		10	δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2 + \alpha$-$Bi_2O_3$
		60	δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$
		120	δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$
		150	δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$
	Tapping		γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$
	Impurity addition		γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$
Partially molten melt	Cooling rate (℃/min)	1	γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$
		2	γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$
		10	γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$
		60	γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$
		120	γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$
		150	γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$

γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정임이 확인되었다.

이상의 결과를 종합하여 Table 1에 나타내었다.

3. 2. 생성된 결정의 미세 구조

2.1.1.항에 기술한 실험 방법에 의하여 냉각 속도가 2℃/min 일때, 생성된 고화물의 미세 구조를 Fig.4에 나타내었다. Fig.4(a)는 생성된 고화물의 표면 아래 5 mm에서 고화물을 평행하게 자른 단면이고, Fig.4(b)는 수직으로 자른 단면의 미세 구조를 나타내었다. Fig.4로 부터 수평 단면과 수직 단면의 미세 구조는 차이가 거의 없고, 미세한 크기의 많은 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정들이 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig.5는 2.1.2.항에 기술한 실험 방법에 의해 냉각 속도가 1℃/min 일때, 생성된 고화물의 미세구조이다. Fig.5(a)는 생성된 고화물 표면 아래 5 mm에서 평행하게 자른 단면의 미세 구조로써 입계(grain boundary)로 추측되는 선들이 선명하게 관찰되었고, 입자의 크기는 직경이 대략 0.5-0.6 mm 이었다. Fig.5(b)는 생성된 고화물을 수직하게 자른 단면의 미세구조로 결정들이 도가니 밑에

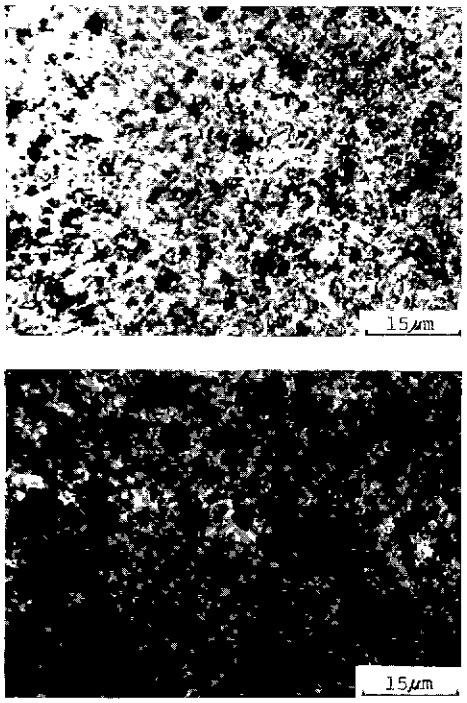

Fig.4. Microstructures of δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal.
(a) transverse section
(b) longitudinal section

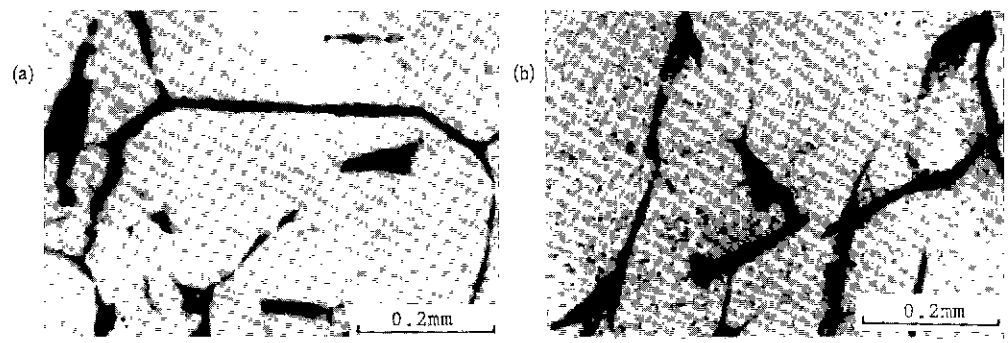

Fig.5. Microstructures of γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal.
(a) transverse section (b) longitudinal section

서 위를 향하여 주상(columnar)으로 성장 하였음을 나타내고 있다. 또한, 생성된 고화물을 확인한 결과, 도가니 밑면 위 0.2-0.5 cm 사이에 남아있던 γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 분말들은 seed 결정으로작용하고, 새로이 생성된 γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정은 이 seed 결정으로 부터 성장하였음을 알 수 있었다.

3. 3. DTA 측정 결과

Fig.6(a)의 가열 곡선에서 930℃부근에 γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 용융에 기인하는 큰 흡열피크(endothermic peak)가 관찰되었다. Fig.6(b)의 냉각 곡선에서는 930℃ 부근에서 발열피크(exothermic peak)가 관찰되지 않고 용액이 계속 과냉각되어 약 780℃ 부근에서 δ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 생성에 의한 작은 발열피크(exothermic peak)를 나타내었다. 또한 Fig.6(c)의 재가열 곡선에서

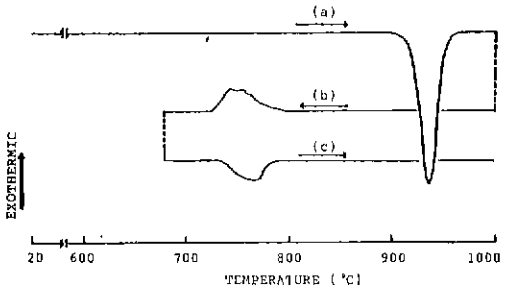

Fig.6. DTA curves of γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal on heating and cooling at a rate of 10℃/min.

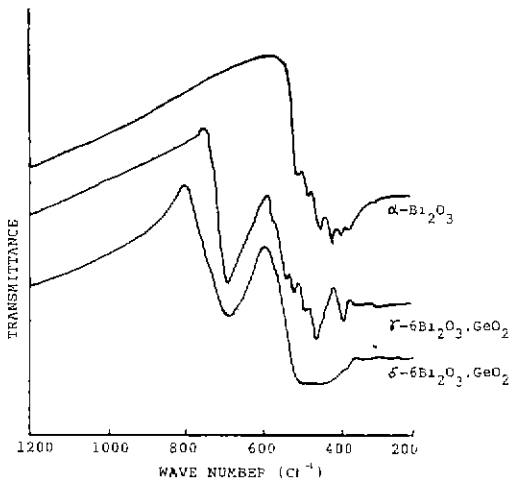

Fig.7. Infrared spectra of δ-, γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ and α-Bi_2O_3 crystals.

δ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 용융에 기인하는 흡열피크(endothermic peak)가 780℃ 부근에 나타났다.

3. 4. IR 측정 결과

Fig.7은 δ-와 γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 구조적 차이점을 알기 위하여 IR 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 참고로 α-Bi_2O_3 결정의 흡수 스펙트럼도 함께 나타내었다. δ-와 γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 흡수 스펙트럼에서 800 cm^{-1}와 600 cm^{-1} 근처에 나타나는 흡수띠는 각각 Ge-O의 stretching vibration과 bending vibration에 의한 것이며, 600-380 cm^{-1} 사이에 나타나는 흡수띠는 Bi-O의 bond vibration에 의한 것이다. 일반적으로 α-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 모든 흡수띠는 γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 모든 흡수띠보다 더 넓다.

4. 고 찰

4. 1. 고화물의 생성과 핵 형성 사이의 관계

핵 형성 이론[17-19]을 바탕으로 본 연구에서 얻구된 고화물의 생성을 다음과 같이 설명할 수 있다. 용액의 냉각 과정중 외부 충격이나, 불순물의 첨가없이 냉각된 고화물의 미세 구조는 Fig.4에서 관찰된 것과 같이 미세한 크기의 δ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 고르게 분포되어 있었다. 이것은 과냉각된 $6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성 용액의 모든 점에서 균일하게 핵 형성이 이루어졌고, 느린 성장속도로 결정이 성장하였음을 나타내 주는 것이다. 그러나, 부분적으로 녹은 용액의 경우에 있어서 Fig.5에서 보는 바와 같이, 결정이 도가니의 밑면에서 위로 주상으로 성장하였다. 이것은 녹지않고 부분적으로 남아있는 γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정에 의한 불균일 핵 형성이 일어나서 결정위에 새로운 핵이 다수 형성되고, 이들 핵이 크게 성장하였음을 나타낸다. 또한, 불순물을 첨가하는 경우에도 마찬가지로 불순물이 γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 핵 형성을 촉진하는 불균일 핵 형성이 일어났다고 추정된다.

4. 2. 안정상과 준안정상의 생성 조건

본 연구에서 $6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성의 용액을 여러가지 냉각조건에 의해냉각시키면 δ-또는 γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$결정이 생성됨을 알았다. 이러한 현상은 온도에 대한 δ-, γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정과 용액의 자유에너지 변화 및 δ-, γ-$6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 핵 형성에 대한 에너지 장벽을 고려하여 다음과 같이 설명할 수 있다.

Fig.8은 본 연구에서 얻어진 결과를 바탕으로 하여 온

도와 자유 에너지의 관계를 추정하여 나타낸 것이다. 융액의 온도에 대한 자유 에너지 곡선과 δ- 및 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 온도에 대한 자유 에너지 곡선이 교차하는 두 온도 780℃와 930℃는 각각 δ-와 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 융점과 일치한다. 결정구조로 부터 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정보다 개방적이고, 결함이 많은 구조라는 것이 알려져 있다[1]. 일반적으로 개방적인 구조를 가지는 결정의 Gibbs 자유에너지는 조밀한 구조를 가지는 결정의 Gibbs 자유에너지보다 더 크다. 그리고 온도가 증가함에 따라 개방적인 구조를 가지는 결정의 Gibbs 자유에너지는 조밀한 구조를 가지는 결정의 Gibbs 자유에너지보다 더 빨리 감소한다[20].

Fig.8 로 부터 융액이 융점 Tm^{γ} 이하로 냉각되었을때, 안정상인 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 생성될 것으로 예상된다. 그러나 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 핵 형성에 대한 에너지 장벽이 높다면 융액은 냉각을 계속하여 과냉각 상태가 되고, 융점보다 낮은 온도, Tm^{δ}에서 준안정상인 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 생성될 것이다. 실제로 본 연구에서 완전히 균일한 융액이 어떠한 기계적 충격이나 불순물의 첨가없이 냉각되었을 때, 냉각 속도에 관계없이 준안정상인 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 생성되었다. 또한, 융액이 과냉각된다는 것은 Fig.6(b)의 냉각 곡선에서 930℃부근에서 발열피크(exothermic peak)가 나타나지 않고, 과냉각된 780℃에서 발열피크(exothermic peak)가 관찰되는 것으로 확인되었다.

냉각 과정 중 도가니벽을 유리봉으로 두드려서 기계적

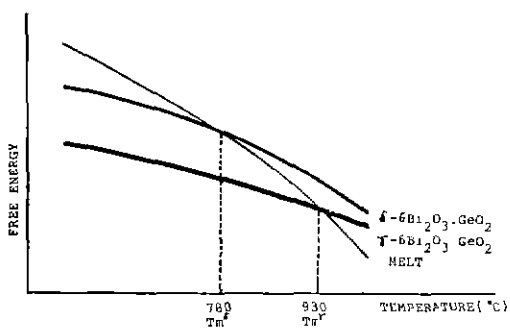

Fig.8. Relationshih among free energies of melt, δ-and γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal.
Tm^{δ} ; melting temperature of δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal,
Tm^{γ} ; melting temperature of γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal.

인 충격을 주면, 생성되는 결정상은 안정상인 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이었다. 이것은 기계적인 충격에 의해 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 핵 형성에 대한 에너지 장벽이 낮아졌음을 나타내는 것이다. 이러한 현상을 설명하기 위한 이론중의 하나가 Cavitation mechanism theory[21]이다. 융액에 고의적으로 진동을 주면, 융액내에 동공(cavities)이 형성되고, 이 동공이 붕괴될때 매우 높은 압력 진동이 일어나 융점이 높아지게 되며, 그 결과 새로운 결정의 핵 형성에 대한 열역학적 에너지 장벽이 낮아지게 된다. 기계적 충격에 의한 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 형성은 이 Cavitation mechanism에 의해 일어나는 것으로 추정된다. 도가니벽을 통하여 융액에 전달된 기계적 충격은 융액내에 동공(cavities)을 형성하는 원인이 되고, 이것은 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 핵 형성에 대한 에너지 장벽을 낮춘다. 여기서 과냉각된 융액에 형성된 동공은 준안정한 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 핵 형성에 대한 에너지 장벽도 낮게 할 수 있다. 그러나, 기계적 충격에 의해 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정핵과 함께 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정핵이 형성되더라도 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 성장 속도가 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정보다 매우 느리기 때문에 최종적으로 안정한 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 얻어진다.

4. 3. δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$와 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$의 결정 구조

일반적으로 안정상의 형성에 대한 에너지 장벽이 준안정상의 형성에 대한 에너지 장벽보다 높을 때, 준안정한 상이 형성되고, 이러한 현상은 결정의 구조가 모융액(mother melt)의 구조와 비슷할 때 잘 일어난다[22].

Fig.9 는 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_3$ 결정의 결정 구조를 나타낸 것으로 이 결정은 형석 결함구조(fluorite defect structure)를 가진다[16]. 이 구조안에서 bismuth 원자는 대칭적인 단위 입방 정계의 구석(corner)에 위치한 8 개 또는, 8 개보다 적은 산소 원자(oxygen atom)에 둘러 싸여 있고, 구조내에 Oxygen vacancise 가 무작위로 분포되어 있다. Oxygen vacancies를 가지는 결함 구조라는 것은 Fig.7 에서 나타낸 바와같이 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 IR 흡수 스펙트럼 측정 결과에 의해서 확인되었다. 즉, Oxygen vacancies의 존재에 의해서 발생되는 bismuth 원자와 산소 원자 사이의 결합각의 변화는 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 넓은 흡수띠에 의해 잘 나타나 있다. γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정은 Fig.10 에서 보는바와 같이 각각의 bismuth 원자가 비대칭적으로 7 개의 산소에 의해 둘러 싸

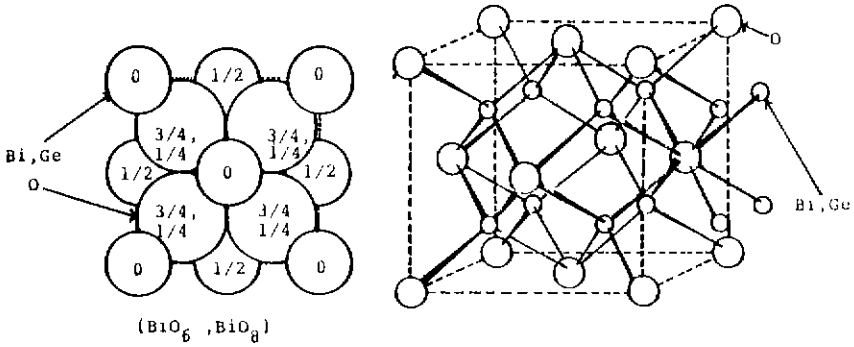

Fig.9. Crystal structure of δ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal.

여있다. 5개의 산소들은 완전히 Octahedral을 형성하고, 나머지 두개의 산소들은 좀 더 약하게 결합되어 있다[1]. 이 결정 구조로부터 γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정은 δ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정보다 조밀하고 결함이 적으며 비대칭이라는 것을 알 수 있다. 따라서, 이러한 구조의 결정이 용액으로부터 생성되려면 핵 형성 에너지 장벽이 매우 클 것으로 예상된다. 이에 비하여 δ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정은 보다 개방적이고, 결함이 많은 구조이므로 γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정보다 비교적 쉽게 용액으로 부터 생성될 것으로 생각된다.

5. 결 론

900℃의 융점을 가지며, 합치용융조성인 $6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 조성의 용액을 여러가지 다른 냉각 조건으로 냉각하여 결정화시켰다. 그 결과 생성된 결정에 대하여 그 결정상을 확인하고, 결정 구조를 조사하여 각 결정상의 생성 조건을 규명하였다.

연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 완전히 녹은 이 조성의 용액을 1-150℃/min의 냉각 속도로 기계적 충격이나, 불순물의 첨가없이 그대로 냉각시켰을 때 얻어지는 결정상은, 냉각 속도에 관계없이 준안정상인 δ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 얻어졌다. 또한 10℃/min보다 느린 냉각 속도에서 준안정상인 δ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 분해하여 α-Bi_2O_3 결정이 생성되었다.

2) 완전히 녹은 이 조성의 용액을 냉각하는 과정에서 용액의 온도가 약 900℃가 되었을 때, 용액에 기계적 충격이나 불순물을 첨가하면 안정상인 γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 얻어졌다.

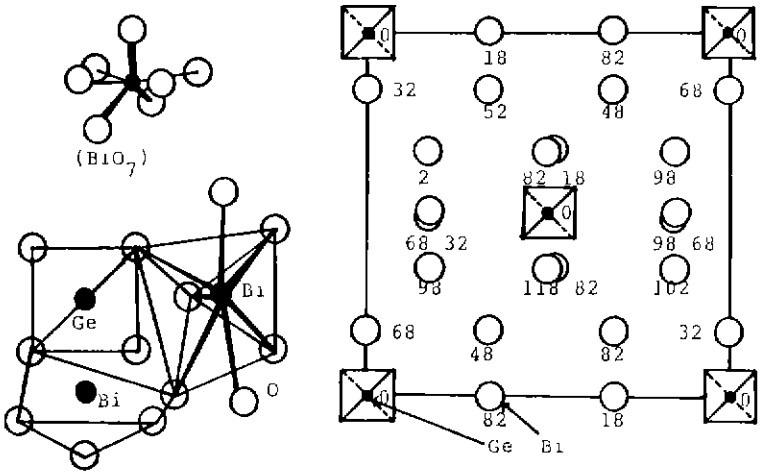

Fig.10 Crystal structure of γ-$6\,Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ crystal.

3) 융액중에 안정상인 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 존재할 경우, 이 결정이 종자 결정으로 작용하여 냉각 조건에 관계없이 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 얻어졌다.

4) 완전히 균일하게 녹은 융액에서 준안정상인 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 생성되는 것은 안정상인 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 핵 형성 에너지 장벽이 δ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 핵 형성 에너지 장벽보다 높기 때문이며, 융액 중에 불순물 또는 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 존재할 경우, γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 생성되는 것은 불순물 또는, γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정이 종자 결정으로 작용하여 γ-6 $Bi_2O_3 \cdot GeO_2$ 결정의 핵 형성 에너지 장벽이 낮아졌기 때문으로 추정되었다.

「감사의 글」

본 연구는 1987년도 과학 재단 목적기초연구의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S.C. Abrahams, P.B. Jamieson and J.L. Bernstein, "Crystal Structure of Piezoelectric Bismuth Germanium Oxide $Bi_{12}GeO_{20}$", *J. Chem. Phys.* **47**, 4034 (1967).
2. E.R. Aldrich, H.L. Hou and M.L. Harvil, "Electrical and Optical Properties of $Bi_{12}SiO_{20}$", *J. Appl. Phys.*, **42**, 493 (1971).
3. P.V. Lenzo, E.G. Spencer and A.A. Ballman, *Appl. Opt.* **5**, 1688 (1966).
4. A. Morell and A. Hermosin, "Sintering of an X-Ray Photosensitive Ceramic : $Bi_{12}GeO_{20}$", *Ceram. Bull.*, **58**, 623 (1979).
5. A. Feldman, W.S. Brower and Jr, Deane Horwitz, *Appl. Phys. Letters*, **16**, 201 (1970).
6. S. Iguchi, H. Goto, M. Kato, S. Takeuchi, Y. Kuhara and K. Tada, Sixth European Conference on Optical Communication, Conference Publication Number 190.
7. S.L. Hou and S. Oliver, *Appl. Phys. Letters*, **18**, 325 (1971).
8. A.A. Ballman, "The Growth and Properties of Piezoelectric Bismuth Germanium Oxide $Bi_{12}GeO_{20}$", *J. Crystal Growth*, **1**, 37 (1967).
9. Pratt. R.G., Simpson, G. and Crorsley W.A., "Acoustic Surface Wave Properties of $Bi_{12}GeO_{20}$", *Electron Lett.*, 8, 271 (1970).
10. A.A. Ballman, H. Brown, P.K. Tien and R.J. Martin, "The Growth of Single Crystalline Waveguiding Thin Films of Piezoelectric Sillenites", *J. Crystal Growth*, **20**, 251 (1973).
11. J.C. Brice, T.M. Bruton, O.F. Hill and P.A.C. Whiffin, "The Czochralski Growth of $Bi_{12}SiO_{20}$ Crystals", *J. Crystal Growth*, **24/25**, 429 (1974).
12. W. Piekarczyk, M. Swirkowicz and S. Gazda, "The Czochralski Growth of Bismuth-Germanium Oxide Single Crystals", *Mat. Res. Bull.*, **13**, 889 (1974).
13. K. Miyamoto, H. Miyamoto and S. Komoda, "Growth of Thin Plates of $Bi_{12}SiO_{20}$ Single Crystals", *Mat. Res. Bull.*, **15**, 729 (1980).
14. E.M. Levin and R.S. Roth, J. Research Natl. Bur. Standards, 68 A (2) 201 (1964).
15. S. Ito, T. Kokubo and M. Tashiro, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **55**, 447 (1977).
16. G. Gattow and H. Schroder, Z. Anog. *Allg. Chem.* **318**, 197 (1962).
17. W.D Kingery et al., "Introduction to Ceramics", 2nd ed, John Wiley and sons, New York, p. 328 (1976).
18. Atsumi Ohno, "The Solidification of Metals", 1st ed Chijin Shokan Co. LTD. p. 11.
19. M.C. Flemings, "Solidification Processing", 1st ed. McGraw-Hill, p. 290 (1974).
20. V. Raghanan and M. Cohen in : "Treaties on Solide State Chemistry", Vol. 5, N.B. Hannay, Ed., Plenun. Press, New York, p. 71 (1975).
21. J.D. Hunt and K.A. Jackson, *J. Appl. Phys.*, **37**, 254, (1966).
22. W.D. Kingery et al., "Introduction to Ceramics", 2nd ed, John Wiley and Sons, New York, p. 314 (1976).