Journal of the Korean Ceramic Society
Vol.27, No 5, PP 698~701, 1990.

단 신

Czochralski 법에 의한 $Bi_{12}SiO_{20}$ 단결정 성장

정광철·오근호
한양대학교 무기재료공학과
(1989년 11월 21일 접수)

Czochralski Growth of $Bi_{12}SiO_{20}$ Single Crystals

K.C. Chung and K.K. Orr
Dept. of Inorgainc Materials Engineering Hanyang Univ.
(Received November 21, 1989)

요 약

Czochralski 방법에 의해 양질의 $Bi_{12}SiO_{20}$ 단결정을 성장시키기 위한 조건을 확립하였다. 융액과 결정의 계면은 결정의 회전속도가 7rpm 이상에서 convex에서 concave로 변화하였다. 〈001〉과 〈111〉방향으로 성장시켰을 때 4-fold와 6-flod 대칭의 facet morphology를 나타내었다. 또한, 〈001〉 성장방향의 결정을 broadening시킬 때 미 발달의 {110} facet의 발달이 현저하게 나타났다.

ABSTRACT

The necessary conditions for the growth of high quality $Bi_{12}SiO_{20}$ single crystals by the Czochralski method have been determined. The interface of melt and crystal was transformed convex to concave above 7 rpm. For growth 〈001〉 and 〈111〉 directions, facet morphology exhibited 4-fold and 6-fold symmetry. When the crystal of 〈001〉 growth direction was broadened, minor facet {110} was developed outstandingly.

1. 서 론

Bismuth Oxide는 몇몇의 산화물(GeO_2, SiO_2, ZnO 등)의 첨가로 인해 안정화 된 cubic γ-form(space group I 23)을 나타내며 위 물질들과 공융을 하기 때문에 Czochralski 기술과 EFG(Edge Defined Film Fed Growth)방법으로 단결정을 성장시키고 있다[1]. 이중 Bismuth Silicon Oxide ($Bi_{12}SiO_{20}$; BSO)는 광전도성(photoconductivity)과 전기광학효과(electrooptic effect)[2], 자기광학효과(magnetooptic effect), 압전특성(piezoelectricity)[3], 음향광학효과(accustoptic effect) 등을 나타내는 결정으로서 Pockels Readout Optical Memory(PROM)[4]와 photorefractive read-write holographic memory, 박막 광파 가이드 등의 interface device(LCLV)[5]에 응용되고 있다. 현재 좋은 화상의 재구성에 쓰이는 read-write volume holographic storage는 광전도회절에 민감하다고 보고 되어있다[6] 그러므로 광학적 응용에 사용될 경우 BSO 결정은 굴절 계수의 균일성과 변형에 의한 복굴절, 광밀도의 일정함, 결함에 의한 빛의 산란이 없어야 하는 광학적 성질이 응용에 필요하게 된다[7]. 그리므로 본 연구에서는 양질의 BSO 단결정을 얻기 위해서 Czochralski 방법으로 결정을 성장시킬 때의 조

건들을 징립하려 하였다

2. 실험과정 및 방법

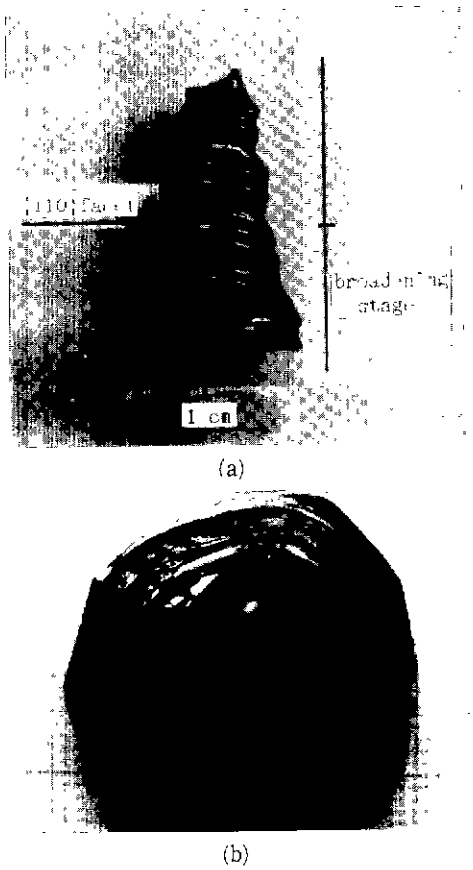
출발물질로는 Bi_2O_3와 SiO_2(KOJUNDO Chemical Lab. Co Ltd, 순도 99.99%이상)를 BSO의 화학양론적인 조성(몰비 ; 6 . 1)[8]으로 정확히 핑량한 후 분산제로 ethanol을 사용하여 우레탄볼과 함께 24시간 습식혼합한 후 건조시켰다. 건조된 분말은 순수한 백금도가니(50 cm^3, 깊이 4cm)에 약 100g을 충진시켜 로에 장착하였다.

로의 발열체는 저항발열체인 siliconit를 사용하였다. 온도제어는 B-type 열전쌍(Pt/13Rh-Pt/6Rh)을 사용한 PID방식의 Eurotherm사의 온도제어기를 사용하여 0.1℃/min의 속도까지 제어하여 950-1000℃에서 용융시켰다 용융시킨 후 인상속도는 5-10mm/hr로 하였으며 여기에 수반하여 결정의 회전속도는 5-15rpm으로 해주었다. 결정성장 동안 도가니는 회전시키지 않았으며 대기압 상태에서 성장시켰다. 결정성장을 끝마친 후 결정은 융액에서 2cm 위에 위치시켰으며 850℃ 까지 4℃/min로 냉각시킨 후 이 온도에서 10시간 annealing시켜 결정성장을 마쳤다.

성장된 결정에 대해 BSO상임을 확인하기 위하여 위에서 준비한 분말을 820℃에서 3시간 반응시킨 결정과 함께 성장시킨 결정을 분말 X-선 회절 분석을 행하였다. (Rigaku사의 RAD-C모델, Cu target, 출력 30kv, 20 mA, scan speed 8°/min). 성장시킨 결정은 facet morphology를 관찰하여 결정방향을 고찰하였으며 결정내의 기공의 분포를 통하여 최적의 BSO 결정성장조건을 분석, 고찰하였다

3. 결과 및 고찰

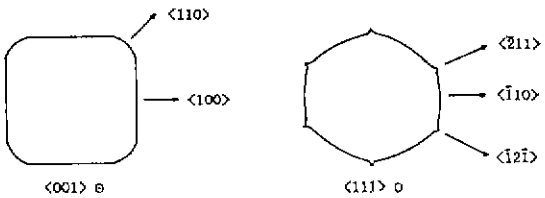
원하는 방향의 단결정을 성장시키기 위해서는 seed가 필요하지만 seed가 없었으므로 seed 대신 Pt wire로써 결정을 1차 성장시킨 후〈001〉방향과 〈111〉방향의 seed를 얻기 위해서 이를 Laue back reflection 방법을 통하여 seed를 얻을 수 있었다. 이를 사용하여 직경이 10-20mm, 그리고 길이가 35mm 정도인 BSO 단결정을 성장시켰다. 성장된 결정은 담황색을 나타내고 있었으며 뚜렷하게 facet이 발달된 형태를 가지고 있었다. 성장시킨 결정은 Fig. 1에 나타내었다. 〈001〉방향으로 성장시켰을 때 facet은



(a)

(b)

Fig.1. The photographes of single crystal $Bi_{12}SiO_{20}$ for growth along (a) 〈001〉, (b)〈111〉 directions.



(a) (b)

Fig.2. Facet morphology of $Bi_{12}SiO_{20}$ for growth directions along (a) 〈001〉, (b) 〈111〉.

{100}과 {110}이었다. 이 결정의 성장과정 중 인상속도를 3mm/hr 이하로 하여 broadening하였을 때 결정에 수반된 {110}면의 발달을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 제 2의 facet이 발달할 수 있었던 것은 인상속도가 늦이짐에

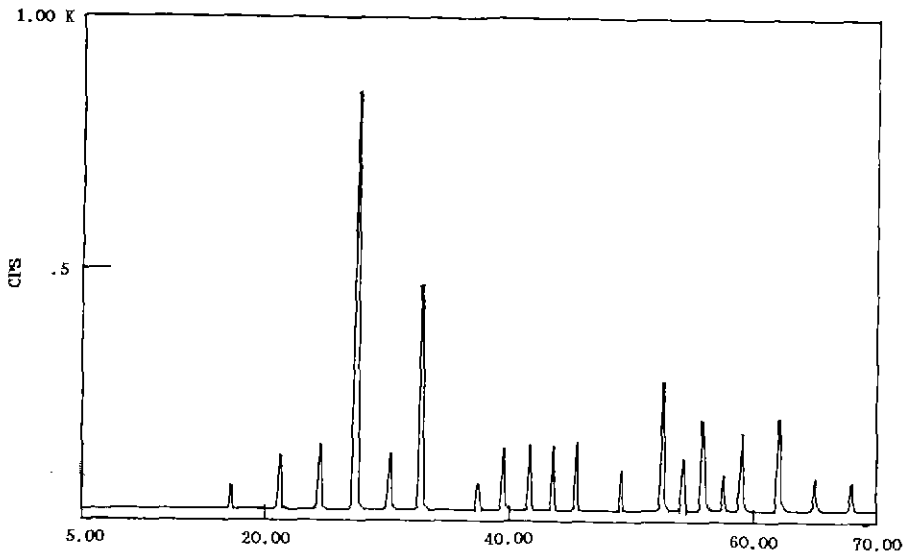


Fig.3. The XRD patterns of $Bi_{12}SiO_{20}$ single crystal with γ-BSO single phase.

따라 모든 원자배열이 가능하게 되어 {110} facet이 발달할 수 있었다고 사료된다. 〈111〉방향으로 성장시켰을 때에는 {110} facet이 나타났다. Fig. 2에는 도식적으로 위 결정들에 대하여 facet morphology를 나타내었다. 또한, 성장시킨 결정의 상분석을 위하여 성장된 결정과 Bi_2O_3와 SiO_2를 6 : 1의 몰 비로 혼합한 분말을 820℃에서 3시간 반응시킨 것을 분쇄하여 분말 X-선 회절 분석을 행한 결과 Fig.3과 같은 γ-$6Bi_2O_3$ SiO_2의 X-선 patterns을 관찰할 수 있었다.

일반적으로 Czochralski방법으로 결정을 성장시켰을 때에는 인상속도와 회전속도가 결정질에 큰 영향을 미친다고 보고되어 있다. 즉, 융액의 대류는 크게 열적대류와 강제대류로 나눌 수 있으며 Miyazawa[9]에 의하면 결정의 회전속도가 느리면 열적 대류에 의해 등온 경계면은 융액 쪽으로 convex하게 되어 기공이 침투되며 회전속도가 빠를 때에는 강제대류가 등온경계면을 지배하여 융액 쪽으로 concave한 면을 형성하기 때문에 기공들을 결정 밖으로 밀어내어 양질의 결정을 성장시킬 수 가 있다고 보고하고 있다. 본 연구에서 성장시킨 BSO 단결정의 경우 성장된 결정을 수직절단하여 단면을 관찰한 결과 6rpm 이하에서는 계면이 convex 하게 되며 7rmp에서는 계면의 곡률이 거의 0에 가깝게 되었으며 그 이상에서는 계면이 concave하게된 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

화학양론적인 조성 $6Bi_2O_3/SiO_2$를 Czochralski 인상방법으로 BSO 단결정을 성장시킨 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 성장결정은 담황색을 나타내고 있었으며 크기는 직경 2cm, 길이 30-40mm 정도였다. 융액과 결정과의 계면 형상은 7rpm에서 부터 convex와 concave로 구분이 되었다. 그러므로, 7rpm 이상으로 성장시켰을 때 결정에 기공의 함입없는 양질의 단결정을 성장시킬 수 있었다.

2) 〈001〉과 〈111〉방향으로 결정을 성장시켰을 때 4-fold와 6-fold 대칭의 facet을 갖는 결정을 성장시킬 수 있었다.

3) 〈001〉방향으로 결정을 성장시킬 때 급격히 성장속도를 감소시켜 broadening 시킬 경우 미발달의 facet {110}의 발달이 수반됨을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. J.C Brice and T.M. Bruton, "The Czochralski Growth of $Bi_{12}SiO_{20}$ Crystals," *J. Crystal Growth*, **24/25** 429(1974).
2. M. Henry et al., "Propagation of Light in an Optically Active Electro-Optic Crystal of Bi_{12}

SiO_{20} Measurement of the Electro-Optic Coefficient," *J. Appl. Phys.*, **59** (8) 2650(1986).

3. S.C. Abrahams et al., "Crystal Structure and Absolute Piezoelectric d_{14} Coefficient in Laevorotatory $Bi_{12}SiO_{20}$," *J. Chem. Phys.*, **71** (2) 788(1979).
4. Bruce A. Horwitz et al., "The PROM-Theory and Applications for the Pockels Readout Optical Modulator," *Opt. Eng.*, **17** (4) 353(1978).
5. S.S. Makh et al., "Development of Liquid Crystal Light Valves Using $Bi_{12}SiO_{20}$ as the Photoconductor," *IEE Proc.*, **133** part J 60(1986).
6. J.P. Fluignard and F Micheron, *Appl. Phys. Lett* **29**, 591(1976).
7. A.R. Tanguay et al., "The Czochralski Growth of Optical Quality Bismuth silicon Oxide($Bi_{12}SiO_{20}$)," *J. Crystal Growth*, **42** 431(1977).
8. Ernest M. Levin et al., "Polymorphism of Bismuth Sesquioxide. II. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of $Bi_{12}SiO_{20}$," *J. R. NBS-A, Physics and Chemistry*, **68** A(2) 197(1984).
9. Shintaro Miyazawa, "Fluid-flow Effect on Gas-Bubble Entrapment in Czochralski-Grown Oxide Crystals," *J. Crystal Growth*, **49**, 515 (1980).