

초크랄스키법에 의한 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 단결정 육성 및 화학조성이 광학적 성질에 미치는 영향

배인국* · 황진명

*한국자원연구소 지질연구부, 인하대학교 무기재료공학과

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Crystal Growth by Czochralski Method and the Effect of Composition on Optical Properties

In Kook Bae* and Chin Myung Whang

*Division of Geology, Korea Institute of Geology, Mining and Materials (KIGAM),
Department of Ceramic Engineering, Inha University

요 약

주파수 무게센서에 의한 자동직경제어방식으로 초크랄스키법에 의해 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 단결정을 육성하였다. $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 의 화학양론적 조성으로부터 Bi_2O_3 와 GeO_2 의 조성비를 변화시키면서 단결정을 육성하였다. 광학적인 투과도 조사결과, 화학양론적 조성에서 가장 우수한 투과도를 나타내었고 과잉의 Bi_2O_3 에서는 투과도가 현저히 낮아졌다. 또한 육성된 단결정의 결함밀도는 $\sim 1 \times 10^3/\text{cm}^2$ 이었다.

Abstract

Single crystal of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ is grown in the auto-diameter control system equipped with frequency weighing sensor by the Czochralski method. We investigated the influence of the deviation of Bi_2O_3 and GeO_2 components from stoichiometric composition on quality of crystal. The height optical transmittance was showed at stoichiometric composition and decreased remarkably at excess Bi_2O_3 . The dislocation density was $\sim 1 \times 10^3/\text{cm}^2$.

1. 서 론

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (이하 BGO라 약함)는 광물 eulytine ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$)와 유질 동상(isomorphism)이며, 공간군은 $I43d$ 에 속하는 입방정에 속하며 격자상수는 $a_0 = 10.518 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 이며 결정학적 단위포 속에 4개의 분자(formula unit)를 포함하며 76개의 원자가 있다.^{1,2)} BGO 단결정은 조해성이 없고, 유효 원자수와 밀도가 비교적 높고, 흡수계수가 크고, 신틸레이터의 발광중심이 Bi 자신이기 때문에 불순물을 도핑한 것보다 균질성이 좋은 장점을 가지고 있어, 다른 상업적인 감지기, 예를 들면 NaI(Tl) 와 CsI(Na) 와 비교하여 훨씬 작게 하여 같은 효율을 갖는 감지기를 제조할 수 있다.³⁾ 또한, 핵의학, 고 에너지 물리 실험에

대한 큰 전자기적 열량계 및 감마선 검출기와 같은 고 에너지 물리 열량계의 감지기에서 신틸레이터(scintillator) 재료로 사용되고 있어 세계적으로 수 톤 가량의 결정을 필요로 하고 있다. 그러나 BGO 결정의 한가지 단점은 상대적으로 발광효율과 에너지 분해능이 낮은 것이다. 따라서, BGO 단결정의 에너지 분해능을 향상시키기 위해 결정의 품질을 향상시키는 초크랄스키 성장법 연구^{4,5)}가 최근에 많은 관심을 끌고 있다.

일반적으로 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 계에서 성장되는 BGO 단결정은 Bi_2O_3 와 GeO_2 가 용액으로부터 휘발되어 Bi_2O_3 나 GeO_2 가 결여된 비평형 상태에서 결정이 성장됨으로써 BGO 결정내의 광산란체가 형성되며⁷⁻¹⁰⁾ 이런 광산란체는 결정의 품질을 저하시키고 또한 성

장된 단결정의 색중심(color center)의 원인이 되고 있다. 특히, Dickinson 등¹¹⁾은 Bi_2O_3 의 휘발에 의한 GeO_2 과잉 용액에서 결정화 및 냉각을 서서히 하지 않으면 비평형 상태에서 과냉각되어 준안정상이 존재할 수 있다고 하였다. BGO 결정 내에 포함되어 있는 광산란체는 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ¹¹⁾ 및 Bi_2GeO_5 ¹²⁾ 등의 준안정상으로 확인되었지만, BGO의 화학양론적 조성에서의 이탈에 따른 광산란체의 석출이 단결정에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 없다.

따라서 본 연구에서는 초크랄스키법에 의한 BGO 단결정 육성의 최적조건을 찾고, 또한 화학양론적 조성에서 Bi_2O_3 와 GeO_2 의 과잉 첨가에 따른 색의 변화와 단결정의 품질에 미치는 영향을 보기 위하여 UV-visible 및 적외선 분광법으로 광학적 투과도를 측정하고, 단결정의 결함밀도를 측정하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 육성 장치 및 성장

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 자동직경제어장치가 부착된 초크랄스키 장치의 모식도이다. 이 장치는 인상 및 회전장치, 열원과 자동직경제어장치를 포함한 본체, 온도, 회전 및 인상속도를 조절하는 조절기, 그리고 컴퓨터로 구성되어 있다. 특히, 자동직경제어장치는 한국자원연구소가 개발한 주피수 무게센서¹³⁾를 이용하였다.

BGO는 용융점이 1044°C ¹⁰⁾으로 비교적 저온이므로 BGO 단결정 육성은 rf 가열방식보다 전기적 효율이 높고, 정밀하게 온도 조절이 가능한 저항 가열 방식을 사용하였다. 사용된 로는 Fig. 2와 같이 자체 제작하였고 6개의 U자형 Superkanthal 발열체를 방사상으로 배치하였으며, 최대 1700°C 까지 가열이 가능하다. 로의 내부 크기는 직경 110 mm×높이 110 mm이고, heater로부터 도가니를 보호하기 위해 heater와 도가니 사이를 알루미늄 판으로 분리하였고, 도가니의 높이를 조절하고 도가니를 지지하기 위해 도가니 밑에 내화단열벽들을 설치하였다. 또한, 비가열식 afterheater는 알루미늄 판, 단열벽돌 및 ceramic fiber 등으로 구성되어 수직적 온도구배를 조절할 수 있고, baffle(대류제어판)은 알루미늄 및 금속의 환상(ring)판 등으로 제작되었으며 baffle의 내경 크기를 조절하여 수평적 온도구배를 조절할 수 있다. 온도조절용 열전대(thermocouple)는 heater에 가깝게 장착하였으며, 용액의 실제온도를 측정하기 위해 도가니 밑바닥에 열전대를 추가 설치하였고 열전대의 종류는 Pt-Pt:10%Rh(S-type)를 사용하였다.

출발원료는 Bi_2O_3 (4N, CERAK CO.)와 GeO_2 (4N, CERAK CO.) 시약을 2:3, 또는 화학양론적 조성보다 Bi_2O_3 또는 GeO_2 를 0~1.0 mol%까지 과잉으로 첨가하여, 볼 밀(ball mill)에서 5~6시간 혼합한 뒤, 600°C 에서 하소하여 준비하였다. 용액은 내경 53 mm×

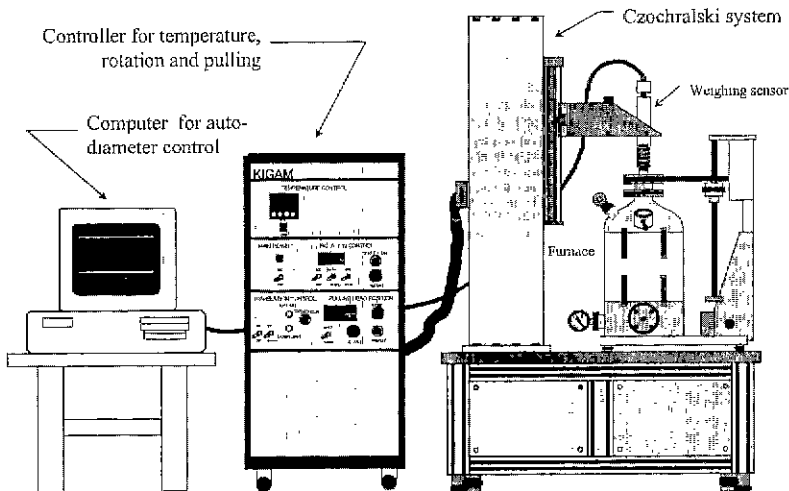


Fig. 1. Schematic diagram of Czochralski system used in this study.

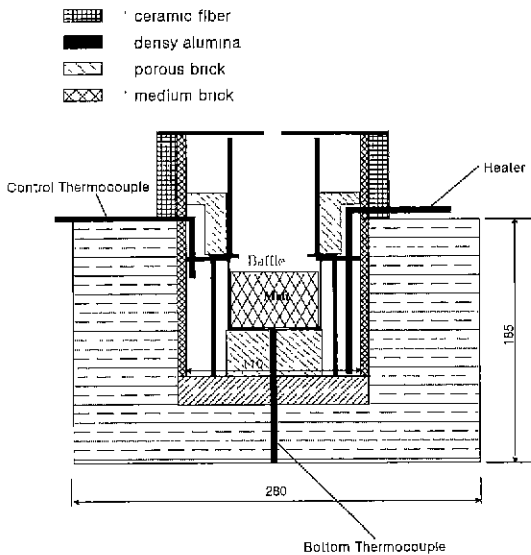


Fig. 2. Configuration of furnace used this study.

높이 57 mm×두께 2 mm인 백금 도가니에 여러 번에 걸쳐서 용융하여 80~90% 충전하여 준비하였다.

단결정 육성은 Fig. 3과 같은 공정으로 수행하였다. 산소분위기 하에서 100~20°C/hr의 속도로 승온하여 물질이 완전히 용융되면 용액과 성장로 사이의 열평형을 이루도록 1 시간 정도 유지시킨 후, 종자결정을 회전하면서 서서히 하강하여 용액과 접촉시켰다 (seeding). 직경이 3 mm인 백금 봉을 사용하여 육성

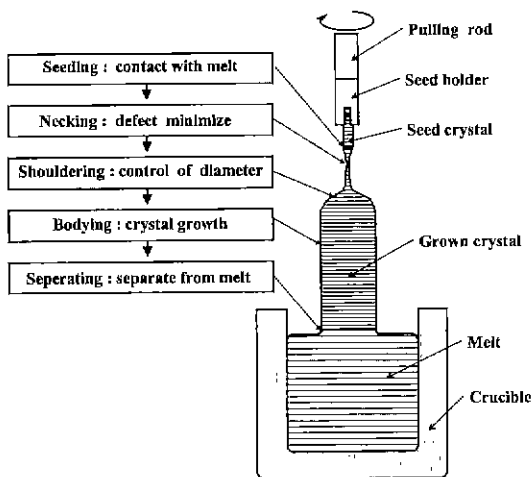


Fig. 3. Schematic of crystal growth process by Czochralski method

한 결정으로부터 종자결정은 제조되었다. 용액과 종자결정의 직경 크기를 관찰하며 분리되거나 혹은 직경이 커지지 않도록 30분 정도 온도로서 조절한 후, 인상속도는 2 mm/hr, 회전속도는 30-23 rpm으로 2~3 시간 동안 necking 과정을 실시하였다. 장영남 등¹⁾에서 측정한 온도구배 결과, 이 때 용액 근처에서의 평균 수직 및 수평 온도구배는 각각 50°C/cm와 40°C/cm이었다. 그 후, 0~3°C/hr의 속도로 서냉하여 성장되는 결정의 shoulder 부분과 성장속도의 각도 (shouldering angle)가 약 45°가 되도록 조절하였다. Shouldering 단계까지는 직경 및 무게증가량 등의 여러 자료를 토대로 수동으로 온도를 조절하였으며 목표직경에 도달되면 자동으로 직경을 제어하여 단결정을 육성하였다.

2-2. 광학적 특성 및 결함밀도 측정

성장된 단결정에 대한 투과도 및 결함밀도를 측정하고자 성장된 단결정을 성장방향에 수직하게 두께 약 5 mm로 절단한 뒤, 최종적으로 연마제 $\phi 0.3 \mu m$ 를 사용하여 양면을 정면연마하여 시편을 제작하였다. UV-Visible 스펙트럼은 UVDC 39기종을 사용하여 200~800 nm 파장 범위에서(scan speed: fast, slit width: 20, sampling interval: 0.5 sec) 측정하였고, FT-IR 스펙트럼은 Bio-Rad사 FTS 165기종을 사용하여 3000~11000 nm 파장범위에서 분해능 2 cm^{-1} , scan 수 50회의 조건으로 측정하였다. 또한 결함밀도 측정을 위해 제작된 시편을 상온에서 17% HCl 용액으로 에칭하였으며 etch pit 관찰은 Leitz사 Laborlux 간섭현미경을 사용하였다.

결과 및 고찰

3-1. 화학조성 변화에 따른 고찰

조성변화에 따른 BGO 단결정의 품질변화를 조사하기 위해 화학양론적 조성 보다 Bi_2O_3 및 GeO_2 를 0~1.0 mol%까지 과잉으로 첨가하여 단결정을 육성하였다(Fig. 4). 화학양론조성인 BGO를 중심으로 우측의 G-0.5, G-1.0과 좌측의 B-0.5, B-1.0은 각각 0.5, 1.0 mol% GeO_2 와 0.5, 1.0 mol% Bi_2O_3 를 화학양론적 조성에서 과잉 첨가하여 육성된 결정들이다. 용액의 조성이 GeO_2 가 과잉일 때는, 육성된 단결정의 색은

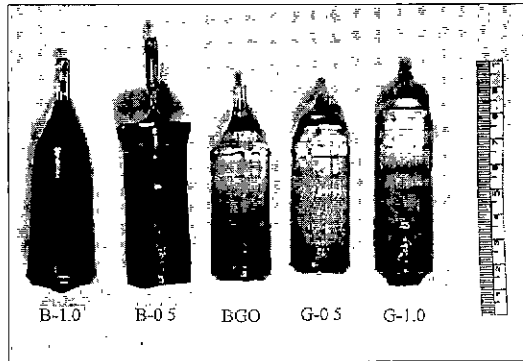


Fig. 4. Photographs of the grown $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals with various composition.

화학양론적 조성으로 육성된 단결정과 육안으로 볼 때 차이가 없었다. 그러나, 과잉의 Bi_2O_3 를 넣어 육성된 단결정들은 Bi_2O_3 의 양이 많아짐에 따라 암갈색으로 변화하였다. 특히 Bi_2O_3 를 1.0 mol% 첨가한 B-1.0 단결정의 경우, 많은 내포물이 포함되어 있어 거의 불투명하게 되었다.

조성변화에 따라 결정의 색이 변화하는 것은 단결정 내에 포함되어 있는 광산란체에 의한 것이며, 이는 투과도와 밀접한 관계가 있다. 본 연구에서는 조성변화가 BGO 단결정의 광학적 성질에 미치는 영향을 보기 위해 적외선 영역과 자외-가시선 영역에서 조성 변화에 따른 투과도를 측정하였다(Fig. 5). 그 결과, 조성의 변화에 따라 투과도는 자외-가시선 영역에서 20~60% (Fig. 5-a), 그리고 적외선 영역에서는 60~80%(Fig. 5-b)인 것으로 관찰되었고, 화학양론 조성에서 BGO 결정의 투과도가 가장 우수하게 나타났으며 300 nm 이하 및 6000 nm 이상의 영역에서는 광학적으로 불투명하다. 투과도는 과량으로 GeO_2 를 첨가할 경우에 화학양론적 조성의 BGO 보다 약간 낮아졌지만 Bi_2O_3 가 과잉인 경우, 투과도는 현저하게 낮아졌으며 이것은 Bi_2O_3 과잉의 조성에서 많은 광산란체를 생성하는 것을 의미한다. Smet 등¹⁰⁾은 Bi_2O_3 - GeO_2 계의 상태도 연구에서 GeO_2 과잉의 영역에서는 유리(glass) 상의 형성이 쉬워지며, BGO 결정은 어두운 붉은 색에서 밝은 무색의 결정으로 되는 반면에, Bi_2O_3 과잉의 영역에서는 BGO와 준안정상인 Bi_2GeO_5 가 공존하여 나타난다고 하였다. 그러므로 과잉으로 Bi_2O_3 를 첨가할 경우, 아직 명확하

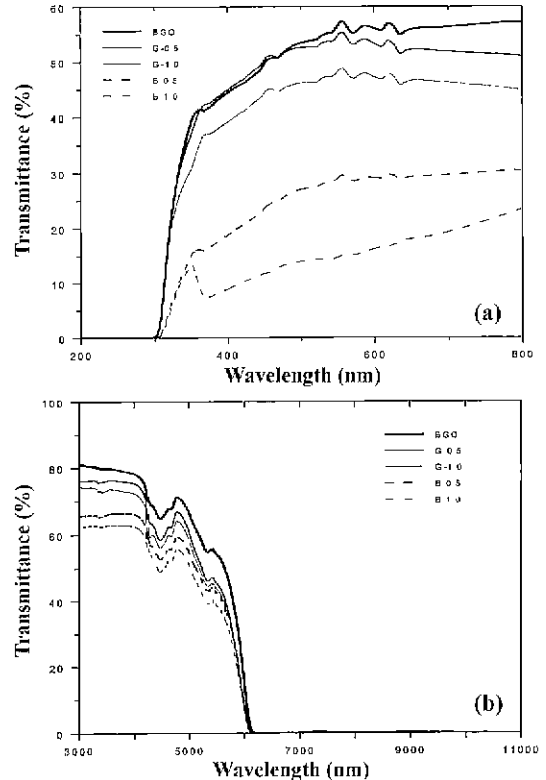


Fig. 5. Transmittance of BGO crystals grown on various compositions. (a) UV-visible region, (b) infrared region.

게 밝혀지지는 않았지만 비평형 상태에서 광산란체인 준안정상¹¹⁻¹²⁾이 더 많이 석출할 가능성이 있다고 여겨진다. 이들 준안정상인 석출물의 실체에 대해서는 연구가 진행 중이다.

3-2. 화학양론적 조성으로 육성된 단결정에 대한 고찰

조성이 화학양론적일 경우, 가장 좋은 투과도를 나타내어 자외-가시선 영역에서 60%와 적외선 영역에서 80%의 투과도를 나타낸다(Fig. 5). 즉, Bi_2O_3 와 GeO_2 성분의 휘발로 인한 화학양론적 조성으로부터의 이탈은 미약하였고 오히려 이를 보상하기 위하여 과잉으로 첨가한 경우 단결정의 광학적 투과도는 떨어져 단결정의 품질을 악화시켰음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 23 mm의 일정한 직경을 갖으며 길이가 약 70 mm인 양질의 BGO 단결정을 화학양론적 조성으로부터 육성하였다(Fig. 6). 이 때

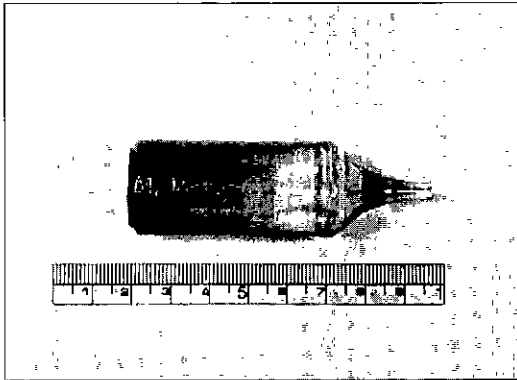


Fig. 6. Photograph of the grown $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystal.

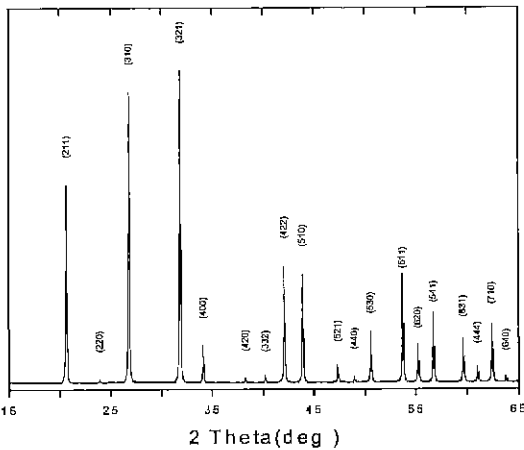


Fig. 7. XRD pattern of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystal.

의 육성 조건은 용액에서 산화물의 분리를 막기 위해 산소분위기 하에서, 인상속도는 2 mm/hr로 고정 하였고 성장이 진행됨에 따라 회전속도를 30에서 23 rpm으로 변화시켰고, X선 분말 회절 분석 결과 (Fig. 7), BGO 단일상임을 확인하였다.

결합 밀도는 육성된 단결정을 에칭한 사진 Fig. 7 에서 etch pits의 모양은 원추형이며, 이 때의 결합 밀도는 $\sim 1 \times 10^3 / \text{cm}^2$ 이었다. 이 값은 상용 BGO 광학 결정과 같은 수준이다.

4. 결 론

초크랄스키법에 의한 BGO 단결정의 최적 성장 조건은 산소 분위기 하에서, 인상속도를 2 mm/hr로 고정하고, 성장이 진행됨에 따라 회전속도를 30에서

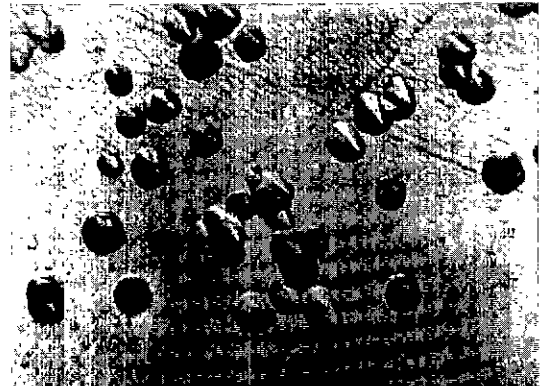


Fig. 8. Etch pits of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystal reacted in 17% HCl solution at room temperature.

23 rpm으로 변화시키는 것이며 용액의 조성은 화학양론적이었다. 이 때 육성된 결정의 결합밀도는 $\sim 1 \times 10^3 / \text{cm}^2$ 이었다.

Bi_2O_3 와 GeO_2 성분의 휘발이 단결정의 품질에 미치는 영향은 미약하며 화학양론적 조성에서 광학적 투과도가 가장 우수하였다. 또한 BGO 결정은 300 nm 이하 및 6000 nm 이상의 영역에서 광학적으로 불투명하고 화학양론적 조성보다 더 많은 Bi_2O_3 를 첨가하면 결정은 암갈색을 띠고 많은 내포물이 함유되어 투과도가 현저히 낮아졌다.

참고문헌

- 1) Menzer, G., *Z. Krist.*, **78**, 135 (1931).
- 2) Segal, D. J., Santoro R. P. and Newnhan, R. E., *Z. Krist.*, **123**, 73 (1966).
- 3) 光産業技術振興協會編, “光エレクトロニクス材料マニュアル” オプトロニクス社 (1988).
- 4) Barnes, R. G. L., *J. Crystal Growth*, **69**, 248 (1984).
- 5) Takagi, K., Oi, T., Fukazawa, T., Ishii M. and AKiyama, S., *J. Crystal Growth*, **52**, 584 (1981).
- 6) Berkowski, M., Iliev, K., Nikolov, V., Peshev, P. and Piekarczyk, W., *J. Crystal Growth*, **108**, 225 (1991).
- 7) Horowitz, A. and Kramer, G., *J. Crystal Growth*, **79**, 296 (1986).
- 8) Tananaev, I. V., Skornikov, V. M., Kargin Yu. F. and Zhreb, V. P., *Inorg. Mater.*, **14**, 1576 (1978).
- 9) Dickinson, S. K., Hilton R. M. and Lipson, H. J., *Mater. Res. Bull.*, **7**, 181 (1972).

- 10) Smet F. and Enkevort, W. J. P., *J. Crystal Growth*, **100**, 417 (1990).
- 11) Antonov, V. A., Arsen'ev, P. A., Linda, Ya. G. and Farshtendiker, V. L., *Kristall Tech.*, **10**, K59 (1975).
- 12) Corsmit, G., Driel, M. A., Elsenaar, R. J., Guchte, W., Hoogenboom, A. M. and Sens, J. C., *J. Crystal Growth*, **75**, 551 (1986).
- 13) Jang, Y. N., Sung, N. H., Chae, S. C., Bae, I. K. and Kim, I. J., *Korean J. Crystallography*, **8**, 38 (1997).
- 14) Jang, Y. N., Bae, I. K., Chae, S. C. and Sung, N. H., *MOST Report*, KR-98(T)-6 (1998).