

Czochralski법에 의한 $ZnWO_4$ 단결정 성장 및 특성분석

임 창 성*

한서대학교 신소재공학과
(2010. 3. 15. 접수, 2010. 3. 29. 승인)

Single crystal growth of $ZnWO_4$ by the Czochralski method and characterization

Chang Sung Lim*

Dept. of Advanced Materials Science & Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea
(Received March 15, 2010; Accepted March 29, 2010)

요 약: Czochralski법에 의한 $ZnWO_4$ 단결정을 [100], [010], [001] 방향으로 성공적으로 성장시켰다. $ZnWO_4$ 단결정 성장을 위한 종자결정은 백금 침을 사용하여 용융액으로부터 모세관 현상을 응용한 결정 성장으로 얻을 수 있었다. 각 축 방향에 따른 성장조건이 rotation speed, pulling rate, 성장된 결정의 직경 등의 변수를 가지고 조사되어졌다. 성장된 결정의 냉각시 발생하는 균열을 annealing 효과에 의하여 방지할 수 있었다. 성장된 결정의 방위는 Laue back reflection으로 결정하였다. 각 축 방향으로 성장된 결정의 미세구조적 특징이 논하여졌으며, 경도, 열팽창계수 및 유전상수의 물리적 특성이 평가되어졌다.

Abstract: Single crystals of $ZnWO_4$ with [100], [010] and [001] directions were successfully grown by the Czochralski method. The seed crystals for the single crystal growth of $ZnWO_4$ could be induced by the crystal growth using platinum wires applied by the capillary action from the melt. The growth conditions in each direction were investigated in terms of the variations of rotation speed, pulling rate and diameter of the grown crystals. The formation of cracking in the grown crystals during the cooling process could be prevented by annealing effect. The growth directions of the grown crystals were determined using Laue back reflection. The microscopic characteristics of the grown crystals in each direction were discussed, and their physical properties were evaluated for hardness, thermal expansion coefficients and dielectric constants.

Key words: $ZnWO_4$ single crystals, Czochralski method, growth conditions, physical properties

1. 서 론

$MgWO_4$, $ZnWO_4$, $CdWO_4$ 등의 monoclinic tungstate

는 MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) 특성을 갖는 물질로 군용 레이더, 우주통신, 전파 망원경 등에 응용되어 왔으며,

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-660-1445 Fax : +82-(0)41-660-1445

E-mail : cslim@hanseo.ac.kr

scintillation 소자의 응용이 확대되고 있다.¹⁻⁴ ZnWO₄ 단결정은 공간군 P2/C를 갖는 사방정으로, 격자상수가 $a=4.69 \text{ \AA}$, $b=5.74 \text{ \AA}$, $c=4.96 \text{ \AA}$ 이고 $\beta=90^\circ 30'$ 으로 nickel tungstate, magnesium tungstate, iron tungstate, cobalt tungstate와 이질 동상이다.¹ ZnWO₄ 단결정은 O'Hara와 McManus⁵에 의하여 Czochralski법으로 성장시킨 이후, 현재 x-ray, γ -ray, particle ray의 detecting을 위한 scintillation 소자의 응용을 위하여 Fe-doped,^{6,10,11} Mo-doped^{8,12} 및 V-doped¹³ ZnWO₄ 단결정의 특성을 비롯한 molten salt,⁷ xerogel/film¹⁴의 합성법이 보고되고 있으나, Czochralski법에 의한 양질의 ZnWO₄ 단결정 성장에 관한 전반적인 보고는 매우 미약하여 MASER 및 scintillation 소자의 응용을 위한 기본적인 ZnWO₄ 단결정의 성장기술에 관한 연구가 절실히 요구되고 있다. 따라서, 본 연구는 Czochralski법에 의한 ZnWO₄ 단결정성장의 제반 조건을 확립하고, 각 축 방향으로 성장된 결정의 미세구조적 특징을 비롯한 물리적 특성을 평가하고자 한다.

2. 실험

ZnWO₄ 단결정 성장에 사용한 장치는 Czochralski법을 이용하여 인상속도는 worm gear가 달린 motor를 사용하여 1시간에 0 cm에서 4 cm까지 인상할 수 있게 하였고, 회전속도는 회전 motor를 사용하여 0 rpm에서 100 rpm까지 회전수를 조절할 수 있게 하였다. 관찰구를 설치하여 외부로부터 육안으로 결정이 최대한 용액 표면에 접근하도록 하여 정확한 온도조절을 하였다. 이때의 온도조절은 Eurotherm사의 controller와 thyrister를 사용하였다. 백금도가니를 사용하였으며, 이때의 로 내의 온도분포는 도가니 밑바닥으로부터 위로 올라갈수록 온도를 낮게 하여 용융액면으로 부터 결정을 성장시킬 수 있게 하였다.

ZnWO₄ 단결정 성장용 출발 원료로 99.9% 순도의 zinc oxide와 tungsten trioxide 시약을 1:1의 mole비로 마노 유발에서 ethanol 분산제를 사용하여 습식 혼합하였다. 혼합 후 저온에서 합성한 분말 상태에서의 ZnWO₄의 FT-IR spectra를 측정하여 원료 분말의 구조적 결합을 확인하였다. 결정성을 파악하기 위하여, 각각의 시료를 분말로 만들어 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C에서 각각 합성시켜 X-ray diffractometer (XRD)로 측정하였다.

성장된 ZnWO₄ 결정의 방위를 결정하기 위하여 Laue back reflection pattern을 얻어 해석하였다. Laue

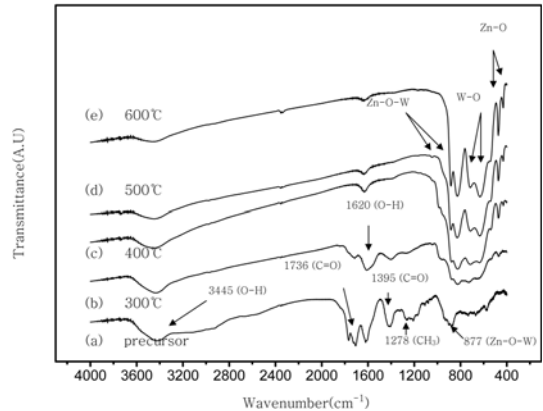


Fig. 1. FT-IR spectra of the ZnWO₄ heat-treated at (a) 300, (b) 400, (c) 500 and (d) 600°C for 3 h.

pattern을 해석하기 위한 원자 면간 거리 및 원자 면간 각도는 이미 보고된 격자상수 $a=4.69 \text{ \AA}$, $b=5.74 \text{ \AA}$, $c=4.96 \text{ \AA}$, $\beta=90^\circ 30'$ 에 의하여 계산하였다. 성장된 단결정의 미세구조적 특징은 광학현미경, EDAX로 분석하였으며, etching solution은 NaOH 2 molar 농도의 solution을 사용하였고, etching 시간은 각 면에 따라 달라 (010) face는 boiling solution에서 4분, (001), (100) face는 boiling solution에서 2분 동안 행하였다. 또한, 성장된 단결정의 각 축 방향에 따른 물리적 특성을 온도, 유전상수 및 열팽창계수의 측정으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 저온에서 합성한 분말 상태에서의 ZnWO₄의 FT-IR spectra를 보여준다. Fig. 1(a)에서는 1620, 3445 cm⁻¹에서 O-H stretching mode를 1736, 1395 cm⁻¹에서는 carboxyl group stretching mode를 나타낸다. 1278 cm⁻¹에서는 CH₃, 877 cm⁻¹ 근처에서는 W-O-Zn stretching mode를 나타낸다. Fig. 1(c)의 400°C에서는 carbonyl group이 사라지고 400과 900 cm⁻¹의 새로운 band가 나타났다. Fig. 1(c)~(e)에서, Zn-O (473, 532 cm⁻¹), W-O (633, 710 cm⁻¹)와 Zn-O-W bond (834, 877 cm⁻¹)의 ZnWO₄ 굽힘 및 신축진동이 관찰되어 진다.

Fig. 2에 (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C에서 각각 합성시킨 XRD pattern을 보여준다. Fig. 2(a)에서는 비정질 상태를 보여주며, 800°C 이상의 온도에서 ZnWO₄의 상과 일치되는 결정성을 보여준다. 너무 온도가 높으면 ZnO의 회발을 야기시켰으며, 900°C에서 장시간 유지시켜 준 시료가 JCPDS-카

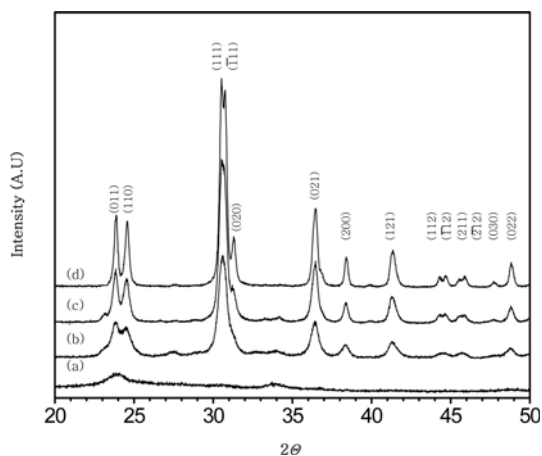


Fig. 2. XRD patterns of the synthesized ZnWO₄ heat-treated at (a) 600, (b) 800, (c) 900 and (d) 1000 °C for 3 h.

드 15-774와 가장 잘 일치하였다. 따라서, 900 °C에서 12시간 합성한 시료를 백금 도가니 안에서 용융시켜 단결정 성장용 시료로 사용하였다.

ZnWO₄ 원료를 도가니 안에서 용융시켰다가 온도를 동결현상이 나타날 때까지 낮추면, 도가니 표면에 수지상 결정을 볼 수 있었다. 이 수지상 결정은 (010) surface를 가지며 [001] 방향으로 성장시킨 결정과 같은 방향을 가진다. 최초의 결정성장은 seed 없이 백금 침 4개를 사용하였다. 백금 침 4개를 사용한 rod가 용융액 표면에 닿는 순간, 백금 침 사이의 구멍으로 용융액이 모세관 현상에 의해 위로 올라오게 된다. 이때 용융액 표면보다 위 부분의 구멍 속에 있는 용융액이 온도가 낮아 고화되면서 핵이 생성하게 되었다. 핵이 생성되면 성장하고 있는 결정과 용융액 사이의 계면에 밝은 ring (매니스커스)이 나타나게 되는데 이때 서서히 rod를 인상하면서 온도와 인상속도를 상호 유기적으로 조절하면서 seed 없이 결정을 성장시켰다. 이것을 광학반사현미경 등으로 관찰한 결과 bicrystal이었다. 이러한 요인은 dipping시 온도가 낮아 구멍 사이로 2개의 핵이 생성되어 결정이 성장되었다고 사료된다. 이 때의 성장조건은 회전속도를 40 rpm으로 하고 인상속도는 0~10 mm/h 사이에서 조절하였다. 이때 최대직경은 1.9 cm였고 갈색을 띠었다. 냉각은 실온까지 로냉시켰다. 백금 침으로 성장시킨 결정을 diamond cutter로 잘라 직경 0.2 cm, 길이 2.5 cm 정도의 seed를 만들어 dipping, necking, crowning, body growing, tailing의 순서로 결정을 성장시켰으며 대표적인 ZnWO₄ 단결정 성장 공정에 따른 온도는 1231 °C~1235 °C, 회

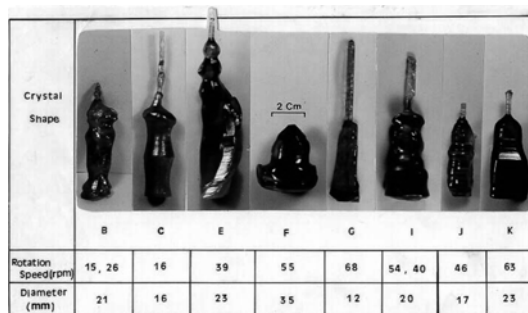


Fig. 3. The grown single crystals of ZnWO₄ with various rotation speeds and diameters.

전속도를 60 rpm으로 하고 인상속도는 0~10 mm/h 사이에서 조절하였다.

Czochralski법에 의한 단결정 성장 시 성장되고 있는 결정과 용융액 표면 사이의 계면에 영향을 주는 인자로 회전속도와 결정의 직경이 있다. Fig. 3에 여러 가지의 회전속도 및 직경을 변경시켜 가면서 성장시킨 결정의 모습을 도시하였다. 또한, Table 1에 seed 없이 성장시킨 단결정 및 다양한 인상속도, 회전속도, 직경, 색깔, bubble, annealing, crack 등의 특성을 도시하였다. 회전속도가 느린 경우 용융액 내의 온도 구배는 결정의 가장자리 부분에서 중심 쪽으로 fluid flow가 진행되어 온도가 낮은 중심부분에서의 결정의 계면의 모양은 불룩하게 되며 중심부분에 bubble이 발생할 확률이 높게 된다. 또한, 회전속도가 빠른 경우 용융액 내의 온도 구배는 결정의 중심 부분에서 가장자리 쪽으로 fluid flow가 진행되어 온도가 낮은 가장자리 부분의 결정의 계면의 모양에 영향을 끼쳐 오목하게 되며 가장자리 bubble이 발생할 확률이 높게 된다. 이 밖에 결정의 계면의 모양에 영향을 주는 인자로 결정의 직경이 있다. 결정의 직경이 커지면 용융액 내의 기계적 대류의 영향이 커져 결정의 질에 큰 영향을 끼치게 된다. Czochralski법에 의한 ZnWO₄ 단결정의 최적성장 조건은 necking시의 결정의 직경은 2 mm, 회전속도는 50~60 rpm, 결정의 최대직경은 1.5 cm 이하로 하여 성장시킨 것이 양질의 단결정을 얻을 수 있었다. 인상속도는 온도와 유기적으로 조절해 최대 1 cm/h 까지 양질의 단결정을 성장시킬 수 있었다. 회전속도와 결정의 직경은 성장되고 있는 결정과 용융액 사이의 계면에 영향을 미치며 crack의 발생은 냉각과정에서 조절할 수 있었다. 즉 냉각과정 중 800 °C까지 40 °C/h, 800 °C에서 10시간 서냉, 실온까지 30 °C/h로 냉각속도를 조절함으로써 crack을 방지

Table 1. Growth conditions and characteristics of the grown $ZnWO_4$ single crystals

No Condition	A	B	C	D	E	F	G	I	J	K	L	
Seed	none	A	A	C	D	E	F	F	F	G	G	
Pulling Rate (mm/h)	0-10	5.8	8-9	3-9	6-10	8-10	7-10	7-10	7-8.5	6	9-11	
Rotation (rpm)	Speed	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	X	X	X	X	X	800 °C 3 h	800 °C 6 h	X	800 °C 10 h	800 °C 10 h	800 °C 10 h	
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 ₀ from [001]	7 ₀ from [001]	single crystal [001]	single crystal [001]	single crystal [001]	single crystal [100]	single crystal [010]	single crystal [001]	single crystal [001]	

할 수 있었다.

성장된 $ZnWO_4$ 단결정을 분말로 하여 찍은 X-선 회절 peak와 성장시키기 전 원료로 쓰인 시료 즉, 900 °C에서 12시간 합성한 다결정체의 회절 peak를 성장된 단결정의 peak와 비교하였다. 2 θ 상으로는 거의 일치하였으나 intensity는 많은 차이가 있었다. 성장시킨 단결정의 peak는 2 θ 값이 작고 hkl값이 작을수록 intensity가 크고, 합성한 다결정체의 peak는 2 θ 값이 크고 hkl값이 클수록 intensity가 크음을 확인하였다. 성장된 $ZnWO_4$ 단결정의 (100), (010), (001) face에 따른 Laue back reflection 으로 결정의 방위를 정확히 해석하여 각 축 [001], [010], [100] 방향으로 $ZnWO_4$ 단결정을 성장시켰으며 Fig. 4에 각 방향에 따른 단결정의 모습과 성장조건을 도시하였다. Fig. 4(A)의 경우 [100] 방향으로 회전속도는 윗부분을 54 rpm, 아랫부분을 40 rpm으로 성장시켜 실온까지 40 °C/h로 냉각시켰다. Fig. 4(B)는 [010] 방향으로 회전속도를 46 rpm으로 성장시켜 800 °C까지 40 °C/h, 800 °C에서 10시간 서냉시키고 실온까지 30 °C/h로 냉각시켰다. Fig. 4(C)는 [010] 방향으로 회전속도를 63 rpm으로 성장시켜 800 °C까지 40 °C/h, 800 °C에서 10시간 서냉시키

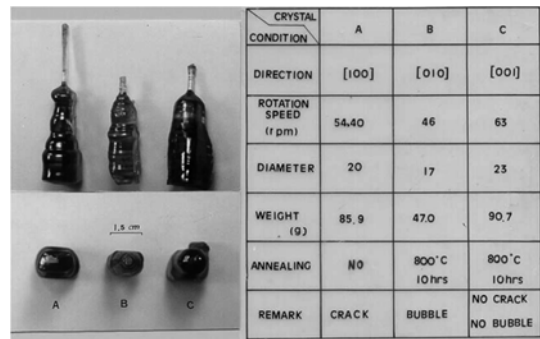


Fig. 4. Typical single crystals of $ZnWO_4$ grown in each direction and growth conditions: A; [100], B; [010] and C; [001].

고 실온까지 30 °C/h로 냉각시켰다. 여기에서 Fig. 4(A)에서 발생한 crack을 Fig. 2(B)와 Fig. 2(C)에서 800 °C에서 10시간 서냉함으로써 방지할 수 있었다.

Fig. 5는 [001] 방향으로 성장시킨 (010) face의 etch pattern을 보여준다. 여기에서 Fig. 5(a)는 600배로 확대한 사진이며, Fig. 5(b)는 150배의 사진이다. Fig. 5(b)에서 etch pits는 [001] 방향에 대해 평행하게 배열되어 가는 것을 보여주며, Fig. 5(a)의 600배로 확대한

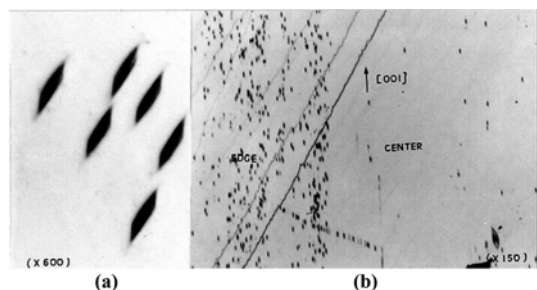


Fig. 5. Etch patterns of the grown ZnWO₄ single crystals; (a) X 600, (b) X 150.

Table 2. Physical properties of the grown ZnWO₄ single crystals

Property Direction	Hardness (kg/mm ²)	Dielectric constant	Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /°C)
[100]	334	58	13.1
[010]	373	32	11.2
[001]	371	40	8.4

사진은 ZnWO₄ 단결정의 twofold rotation symmetry 특징을 보여주는 것으로서, 이는 space group P2/C와 잘 일치됨을 알 수 있다. 또한, ZnWO₄ 단결정은 (010) face와 (100) face의 slip plane을 가지며 150배로 확대한 그림에서 (100) face를 가진 slip step을 보여 주며 dislocation density는 중심(Fig. 5(b)사진의 오른쪽)보다 가장자리 쪽이 큼을 알 수 있었다. ZnWO₄ 단결정은 (010) face의 벽개면을 가지는데 벽개면은 광물학상으로 완전, 불완전명료, 불명료, 양자로 나뉘어 진다. 이 중 ZnWO₄ 단결정은 운모와 같이 완전한 벽개면을 가진다. 이러한 벽개면의 생성요인은 원자 면간 거리가 최대인 면으로 발달하는데 ZnWO₄는 격자상수의 b가 5.74 Å으로 a=4.69 Å과 c=4.96 Å 보다 원자 면간 거리가 커서 (010) 면으로 벽개가 발달하게 된다고 사료된다.

Table 2에 성장된 단결정의 [100], [010], [001] 방향에 따른 물리적 특성을 경도, 유전상수 및 열팽창계수를 나타내었다. 경도는 [010]과 [001] 방향으로 성장시킨 결정이 각각 373, 371 kg/mm²으로 비교적 [100]으로 성장시킨 결정보다 높았으며, 유전상수는 [100] 방향으로 성장시킨 결정이 비교적 [010]과 [001] 방향으로 성장시킨 결정보다 비교적 높은 값을 나타내었다. 열팽창계수는 [100], [010], [001] 방향으로 성장시킨 결정들이 0~800 °C의 온도구간에서 각각 13.1, 11.2, 8.4 × 10⁻⁶/°C로 직선적인 변화를 나타내었다.

4. 결 론

용융액 표면에 나타난 수지상 결정은 (010) surface를 가지며 [001] 방향으로 성장시킨 결정과 같은 방위를 가졌다. 최적성장조건은 necking시의 결정의 직경은 2 mm, 회전속도는 50~60 rpm, 결정의 최대직경은 1.5 cm 이하로 하여 성장시킨 것이 양질의 단결정을 얻을 수 있었다. 냉각과정 중 800 °C에서 10시간 서냉함으로써 crack을 방지할 수 있었다. Etch pattern는 [001] 방향에 대해 평행하게 propagated하며 twofold rotation symmetry를 함을 보여 주었다. (010) face와 (100) face의 slip plane을 가졌으며, (100) face를 가진 slip step을 보여 주었으며 dislocation density는 중심보다 가장자리 쪽이 큼을 알 수 있었다. ZnWO₄ 단결정은 (010) face의 완전한 벽개면을 가지는데 이러한 벽개면의 생성요인은 ZnWO₄의 격자상수 b가 5.74 Å으로 a=4.69 Å과 c=4.96 Å보다 원자 면간 거리가 커서 (010) 면으로 벽개가 발달하게 된다고 사료된다. 경도는 [010]과 [001] 방향으로 성장시킨 결정이 각각 373, 371 kg/mm²으로 비교적 [100]으로 성장시킨 결정보다 높았으며, 유전상수는 [100]방향으로 성장시킨 결정이 비교적 [010]과 [001] 방향으로 성장시킨 결정보다 비교적 높은 값을 나타내었다. 열팽창계수는 [100], [010], [001] 방향으로 성장시킨 결정들이 0~800 °C의 온도구간에서 각각 13.1, 11.2, 8.4 × 10⁻⁶/°C로 직선적인 변화를 나타내었다.

참고문헌

1. F. Yang and C. Tu, *Materials Letters*, **61**, 3056-3058 (2007).
2. I. Foeldvari, A. Peter, S. Keszthelyi-Landori, R. Capelletti, I. Cravero and F. Schmidt, *J. Crystal Growth*, **79**, 714-719(1986).
3. P. F. Schofield, K. S. Knight and G. Cressey, *J. Mat. Sci.*, **31**, 2873-2877(1996).
4. M. Nikl, K. Blazek, G. P. Pazzi, A. Vedda, M. Martini, M. Kobayashi, K. Shimamura and T. Fukuda, *J. Mat. Sci.*, **35**, 4879-4883(2000).
5. S. O'Hara and G. M. Mcmanus, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1741-1746(1965).
6. A. Kornyló, A. Jankowska-Frydel, B. Kuklinski, M. Grinberg, N. Kruiyak, Z. Moroz and M. Pashkowsky, *Radiation Measurement*, **38**, 707-716(2004).

7. X. Jiang, J. Ma, J. Liu, Y. Ren, B. Lim, J. Tao and X. Zhu, *Materials Letters*, **61**, 4595-4598(2007).
8. V. Nagirnyi, L. Jonsson, M. Kirm, A. Kotlov,, A. Lushchik, I. Martinson, A. Watterich, B. I. Zadneprovski, *Radiation Measurement*, **38**, 519-522(2004).
9. R. O. Keeling, *Acta Cryst.*, **10**, 209-213(1957).
10. W. G. Nilsen and S. K. Kurz, *Phys. Review*, **136**, A262-266(1964) .
11. L. Malicsko, A. Peter and W. Erfurth, *J. Crystal Growth*, **151**, 127-133(1995).
12. A. Watterich, A. Hofstaetter, R. Wuerz, A. Scharmann and O.R.Gilliam, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 205-213(1998).
13. A. Watterich, G. J. Edwards, O. R. Gilliam and L. A. Kappers, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 10659-10667 (1996).
14. M. Bonanni, L. Spanhel, M. Ierch, E. Fueglein and G. Mueller, *Chem. Mater.*, **10**, 304-310(1998).