

ZnWO₄ 단결정 성장과 결함

조병곤·오근호

한양대학교 무기재료공학과

(1989년 9월 26일 접수)

The Growth of Defects ZnWO₄ Single Crystals

B.G. Cho and K.K. Orr

Dept. of Inorganic Materials Eng. Hanyang Univ

(Received September 26, 1989)

요 약

ZnWO₄ 단결정을 Czochralski 법에 의해 성장시켰다. 성장된 단결정의 방위를 Laue back reflection으로 조사하여, (100), (010), (001)면으로 cutting 한 후 polishing 하였다. 광학현미경을 사용하여 각 결정방향에 따라 나타나는 etch pits 형태 및 분포를 관찰하였다. 큰 실험의 결과 고액계면형상과 관련된 dislocation 분포와 secondary phase의 dislocation source로서의 역할을 관찰하였다. 또한 (010)면에서 (100) slip plane의 dislocation trace(etch pits)를 관찰했다.

ABSTRACT

ZnWO₄ single crystals were grown by Czochralski method. And the orientation of grown crystals were determined by Laue back reflection, and the crystals were sliced at (100), (010), (001) face before polishing. The morphologies and distribution of etch pits on each face were observed by optical microscopy. In the present study, we understood that dislocation distribution rely on shape of solid-liquid interface, and secondary phase acts on the dislocation source. We also observed dislocation trace(etch pits) of (100) slip plane on (010) cleavage plane.

1. 서 론

ZnWO₄^{1,2)}는 space group P2/c에 속하는 monoclinic으로 격자상수 a=4.96 Å, b=5.74 Å, c=4.96 Å, β=90.5°를 갖고 있는 결정으로 면간 거리가 가장 큰 (010)면은 완전한 벽계면을 갖고 있으며³⁾, slip plane으로서 (100), (010)면을 갖고 있다. 광학적 특성을 살펴보면 biaxial 재료로서 굴절률은 N_x=2.1742, N_y=2.1927, N_z=

2.3388(589nm를 사용 측정시)으로 보고되어 있으며⁴⁾ 254nm에 해당하는 X-선에 의해 여기하여 480nm의 가시광선을 발산하는 Luminescence 현상을 나타낸다.

또한 ZnWO₄는 화학적으로 안정하고 우수한 광학적 성질을 갖고 있기 때문에 많은 범위에서 응용되고 있다. Luminescence 현상⁵⁾을 이용하여 X-선을 감지하는 Scintillation counter와 Cr³⁺ 또는 Fe³⁺ 등 전이금속이온을 doping시켜 발생되는 paramagnetic resonance

spectra 를 이용한 MASER(Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) 발전봉^{6,7)}은 레이더와 전파망원경에 쓰여지고 있다.

이와 같은 특성을 갖는 ZnWO₄ 단결정은 Czochralski 법에 의해 성장시켜 왔으며, 성장된 결정을 광학기기에 적용시키기 위해 여러 연구자에 의해 결정품질 개선에 대한 연구가 실행되어 왔다³⁻¹⁰⁾ O'Hara 와 McManus⁸⁾는 저밀도 dislocation 을 갖는 ZnWO₄ 단결정을 CZ 법에 의해 성장시키기 위해 결정내 dislocation 밀도에 큰 영향을 끼치는 melt 표면 위 온도구배 효과, seed 증질, 결정성장방향과 widening시 dislocation 증가 및 (100) slip plane 이 (010) slip plane 보다 우세함을 밝혀냈다. Takaki, Oi 와 Fukazawa⁹⁾는 ZnWO₄ 단결정이 미량의 불순물에 의해 색체를 띠게되며 이 불순물은 주로 iron 에 의한 영향임을 알고, 이 불순물을 제거하여 무색의 고순도 ZnWO₄ 단결정을 얻고자 CZ 법에 의해 결정을 성장시킬 때 성장 제면에 electric field 를 가하여 iron 의 segregation coefficient 를 변화시켜 단결정을 성장시켰다. 그러나, 이러한 연구는 결정의 품질개선을 위한 dislocation 또는 불순물 제거에 미치는 dislocation 분포와 전파의 원인에 대한 연구는 미흡한 실정이라 하겠다.

본 연구에서는 CZ 방법으로 성장된 ZnWO₄ 단결정의 etch pits 를 광학현미경으로 관찰하여 CZ 법에 의해 단결

정을 성장시킬 때 나타나는 dislocation 분포를 결정성장 조건과 관련시켜 연구하였다. 또한 CZ법에 의한 성장시 dislocation 의 도입과 전파 및 분포특성에 관하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 단결정 성장장치

단결정 성장에 사용된 성장장치는 pulling system 과 성장로로 구성되어 있다. pulling system 은 인상속도 2.0 mm/hr-20.1mm/hr, 회전속도 10rpm-100rpm 내에서 자유롭게 조정할 수 있었으며, Siliconit 를 발열체로 사용하는 단결정 성장로는 PID 방식의 Eurotherm 사의 온도조절기와 Thyristor 를 사용하여 온도를 조절하였다. 이때 열전대의 위치를 용액표면에 가까이 위치시켜 온도를 조절하므로써 결정성장시 용액의 온도편차를 적게 하고자 하였다. 용액은 직경 65mm, 높이 35mm 인 백금도가니에 담겨 사용하였으며, 결정성장시 melt 표면위의 수직적 온도구배는 8-10°C/min 을 갖고 있었다. Fig 1은 단결정 성장로의 도식도 및 로내 용액으로 부터의 수직적 온도구배를 나타내고 있다.

2.2. 원료준비

사용된 시료는 등방이연회사(일본)의 99.99% ZnO 와

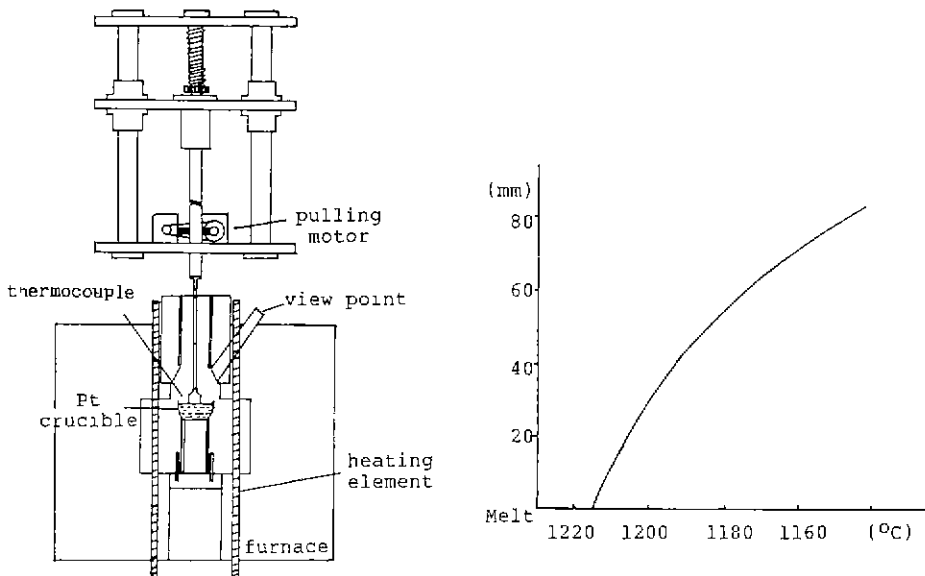


Fig.1 Schematic diagram of czochralski facility and vertical temperature gradient from the melt

일본 무기화학 공업회사의 99.99% WO₃이며, 이 ZnO와 WO₃를 mol 비로 1:1이 되게 칭량하여 ethanol을 분산제로 ball mill에서 12시간 습식혼합하였다. 혼합된 분말은 완전히 건조시킨 후 900°C에서 12시간 유지하여 ZnWO₄ 다결정을 합성하였다¹¹⁾. 이 분말을 다시 마노유발에서 분쇄 및 재혼합하여 단결정 성장원료로 사용하였다.

2.3. 단결정 성장

합성된 ZnWO₄ 분말을 백금도가니에 넣어 siliconit 발열체 로내에 장치하고 60°C/hr 속도로 온도를 올려 1214°C에서 분말이 완전히 용융되었음을 확인한 후 Fig 1에서 보여지는 것과 같은 균일한 온도분포를 얻고자 이 온도에서 다시 10°C를 올린 1224°C에서 2시간 유지하였다. (001) 방향의 seed 결정을 사용하여 Czochralski 방법^{11,12)}에 의해 다음과 같이 결정을 성장시켰다. seed 결정을 dipping 하여 단결정을 성장시, 용융온도는 1224°C에서 하강시켜 성장을 시작하였다. 1216°C는 ZnWO₄의 용융점보다 2°C 높은 온도이다. seed 결정을 55rpm으로 회전시키고 60mm/hr의 속도로 서서히 melt 표면으로 하강시킨 후 melt 표면에서 50mm 부근에 이르러, 하강속도를 30mm/hr로 감소시키고 seed 결정이 녹는 지의 여부를 자세히 관찰한 후 melt 표면부근에서 하강속도를 20mm/hr까지 감소시켜 dipping 하였다. dipping 후 seed 결정주위에 원형의 meniscus의 형성을 확인한 다음 인상속도를 5.2mm/hr로 하여 일정크기로 결정이 성장되는가를 관찰하였으며, 인상속도를 9.6mm/hr로 증가시키고 온도를 1218°C로 올려 necking을 실행하였다. necking 실행 후 결정의 직경을 원하는 크기로 증가시키기 위해 온도를 1216-1217°C로 유지하면서 인상속도 1.4-3.0mm/hr,

회전속도 48rpm으로 감소시켜 crowning을 실행하였다. 결정의 직경이 원하는 크기에 이르러 인상속도를 서서히 증가시켜 7-10.4mm/hr로 유지하면서 body growing을 하였다. 결정성장 완료후 온도를 1217°C로 1°C 올리고 pulling rate를 20.0mm/hr로 증가시켜 tailing을 하였다.

성장된 ZnWO₄ 단결정은 완전 벽계면이 존재하기 때문에 냉각시 crack이 발생할 우려가 있으므로 다음과 같은 annealing 과정을 행하였다. 결정성장 후 800°C까지는 40°C/hr로 냉각시킨 후, 800°C에서 10시간 유지시켰으며, 800°C에서 실온까지 30°C/hr로 냉각시켰다.

2.4. 결정방위 조사

(001) 방향의 seed로 성장된 결정은 facet가 잘 발달되어 있었으며, 성장된 결정의 방위를 재확인하기 위해 Laue back reflection technique을 이용하였다. 이때 시편은 성장된 결정의 facet면에 평행하게 cutting하여 SiC 분말 #1000, #4000, 1μm Al₂O₃ paste로 각각 3~4시간 polishing하였다. Laue back reflection 사진을 찍기 위하여 Rigaku사의 X-Ray를 이용하였다. (Cu target 전압 30kv, 전류 40mA) 시편과 film 간의 거리는 3cm로 약 30분간 노출시켰다.

2.5. etch pits 관찰

Laue back reflection 결과로 (100), (010), (001)으로 시편을 cutting하고, 각 면의 etch pits을 광학현미경으로 관찰하였다. 이때 cutting된 시편은 SiC #1000, #2000, #4000의 분말로 연마한 후에 Buehler사의 연마포 위에서 입도 1μm의 diamond phaste를 사용하여 중결하였다. ZnWO₄의 cleavage fracture surface의 etch pits을 관찰

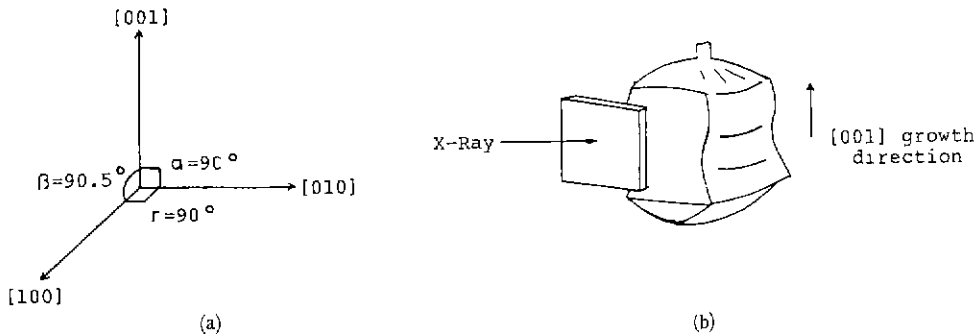


Fig.2. Representation of lattice parameter of ZnWO₄ and ZT-2 sample for determination of orientation, (a) lattice parameter, (b) specimen cut out from ZT-2 parallel to growth direction [001], for X-Ray Laue picture. Turned out to be (010) plane.

하기 위해서 시편에 충격을 주어 깨끗한 fracture surface 를 얻었다.

polishing 한 각 방향의 시편들과 충격을 가하여 얻은 벽 거편의 시편을 2mol 농도의 NaOH 용액의 etchant 로 100°C에서 4~5분간 etching 하였다. 이때 시편은 열충격 에 약하므로 etching 전후에 증류수내에서 가열냉각하여 etching 시 열충격에 의해 발생할 수 있는 crack 을 방지 하였다

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 Czochralski 법에 의해 성장된 결정의 사진 과 성장조건을 Table 1에 나타냈다 (001) 방향의 seed 결정을 사용해 성장시킨 두 결정은 facet 이 잘 발달되어 있었으며, 연한 붉은 갈색의 투명한 결정으로 성장되어 있었다.

(001) 방향으로 성장시킨 결정의 방향을 재확인하기 위하여, facet 이 잘 발달된 ZT-2 결정을 facet 면에 평행 하게 cutting 하여 Laue back reflection pattern 과 이 pattern 을 projection 한 것을 Fig.3에 나타냈다. Fig. 3(b)의 projection 결과 이 면이 (010)면으로 분석되었으며, 이 결정은 사용한 seed 와 같이 성장방향이 (001)임을 재확인했다. Fig.3(b)의 projection 의 분석을 위해서 이

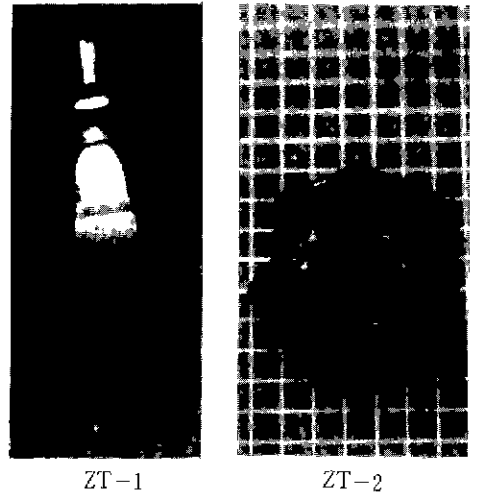


Table 1 Growth Conditions and Size of ZnWO₄ Single Crystal.

Sample	Pulling rate (mm/hr)	Rotation rate (rpm)	Growth Direction	Diameter (mm)	Length (mm)
ZT-1	10.4	48	001	15	42
ZT-2	7-8.4	38	001	32	28

론적인 ZnWO₄의 (010) stereo projection 한 것은 Fig.4 이다. 또한 ZnWO₄ 단결정의 (010)면의 cleavage

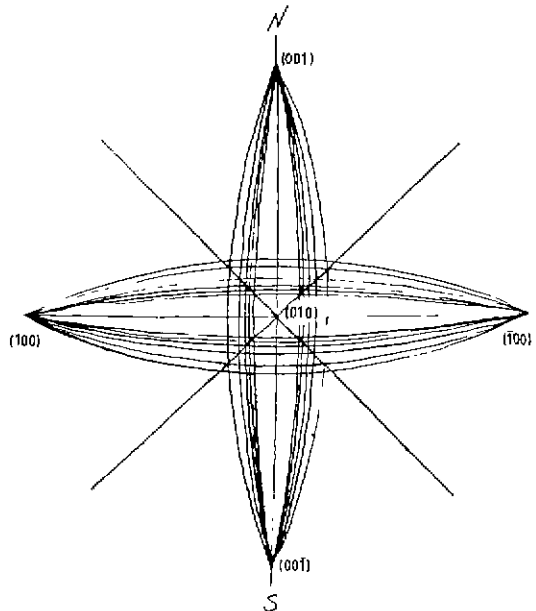


Fig.3. Laue back reflection patterns and the analysis of orientation in the ZT-2 crystal.

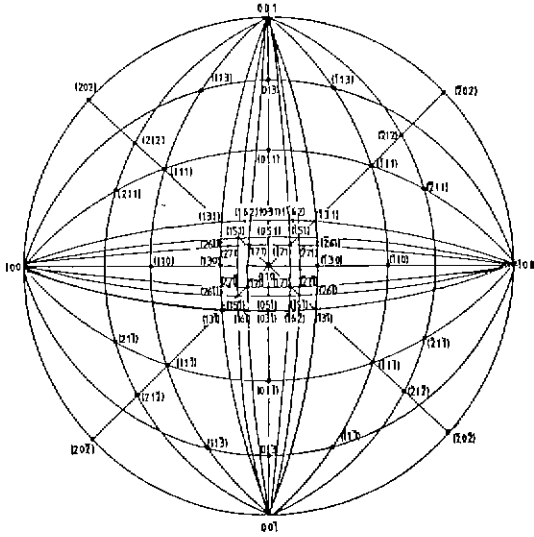


Fig.4. Stereogram of poles of prominent planes on [010] projection in ZnWO₄.

fracture 특성을 이용하여 성장된 결정의 기계적 충격을 주었을 때 Laue 사진의 (010)면과 평행하게 cleavage fracture가 생기는 것으로 제 확인하였다

Fig.2의 시편의 (010)면을 참조로 (100), (010)면의 시편을 cutting 하였고 이를 확인하고자 Laue 사진을 찍어 Fig.5의 Laue pattern을 얻었다. (100), (010), (001)면으로 준비된 시편들은 후에 각 면의 etch pits 실험에 사

용하였다

3.1. 각 방향에 따른 etch pits 모양

etch pits 형성은¹¹⁾ dislocation과 etchant와의 반응에 의한 것으로 etching rate는 Fig.6에서 보이는 것과 같이 세 방향(V_r , V_n , V_p)으로 나누어 볼 수 있으며 이 세 방향의 etching rate에 따라 etch pits 모양이 결정되게 된다. 즉 V_n 은 dislocation이 존재하는 표면에 수직인 방향의 etching rate를 나타내며, V_r 는 평행한 방향, V_p 는 dislocation이 존재하지 않는 결정표면의 etching rate를 나타낸다. 이러한 etching rate는 etchant의 특성과 조성 및 온도조건에 의해 변화되며, 특히 dislocation line을 따라 불순물이 존재하는 경우 V_r 과 V_p 값에 큰 영향을 미치게 된다. 또한 같은 결정면에서 etchant의 종류가 바뀌거나, 같은 etchant에서 결정면이 바뀌면 etch pits의 형상은 변화하게 되는데, 이는 etch pits 모양이 결정내 원자간 결합과 직접적 관련이 있음을 나타낸다. 즉 etch pits은 결정표면에 위치한 원자배열 symmetry와 관련된 형태로 발달되므로 정확한 (h, k, l) 표면의 etch pits의 symmetry는 그 면의 원자배열 symmetry와 같다.

Fig.6에서 보면 V_r 는 형성된 etch pits면의 etching rate를 나타내고 있으며, 이 V_r 가 V_p 보다 그 값이 훨씬 큰 경우 etchant에 의해 dislocation 자리의 용출이 훨씬 커지게 되므로 etch pits이 잘 발달되어 관찰할 수 있게 되지만, 그 반대의 경우인 V_p 가 V_r 보다 큰 경우에는 etch pits 형성보다 표면용출이 커지게 되므로 etch pits은 관



(a)



(b)

Fig.5. Laue back reflection patterns of ZT-2 crystal.

(a) (100) face (b) (001) face

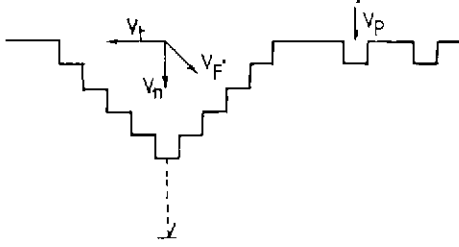


Fig.6 The different etch rates involved in the formation of an etch pit at a dislocation site¹⁴⁾.

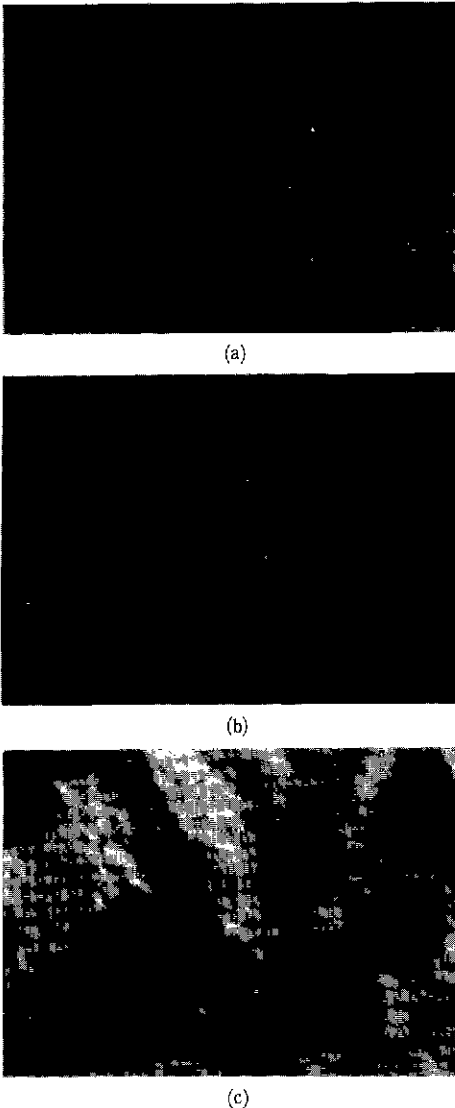


Fig.7. The shape of etch pit at each direction. ($\times 400$)
(a) (100) face, (b) (010) face, (c) (001) face

찰하기 어렵게 된다. 이러한 이유로 본 실험에서는 ZnWO₄ etch pits 관찰에 용이하다고 알려진 여러 etchant³⁾중의 하나인 2mol NaOH 용액을 사용하여 etching 하였다.

Fig.7은 (100), (010), (001) 방향으로 정확하게 준비된 시료의 etch pits 모양을 나타낸 것인데 여기서 볼 수 있듯이 (010)면의 etch pits의 경우 그 형상이 diad symmetry를 갖는 평행사변형 형태를 갖고 있으며, 나머지 (100)면은 두 변이 긴 사각형, (001)은 외곽된 육각형으로 각 면에 따라 다른 etch pits 형태를 발견할 수 있었다.

3.2. 성장된 결정의 고액 계면과 etch pits 분포

결정성장시 나타나는 고액계면에서의 etch pits의 양상을 관찰하기 위해 ZT-1 결정을 성장시키는 과정에서 빠른 속도로 끌어들인 tailing을 함으로써 성장된 결정을 순간적으로 용액으로부터 이탈시켰다.

Fig.8은 (001)방향의 seed 결정을 사용해 성장시킨 ZT-1 단결정의 증앙부위를 (010)면으로 cutting하여 얻은 박편이며, 결정의 고액계면이 결정내로 오목한 형태였음을 보여주고 있다. 이 박편은 polishing 한 후 NaOH 용액에서 etching을 행하였다. Fig.8(b)에서 보여지듯이 결정성장 초기단계의 증앙부 1과 외곽부 2 및 밀기단계의 증앙부 3과 외곽부 4를 현미경을 이용하여 etch pits 관찰을 하였다.

Fig.9에 보이는 etch pits 사진은 Fig.8(b)에 도시한 결정의 각 부분에서 관찰된 것이다. 결정성장 초기단계인

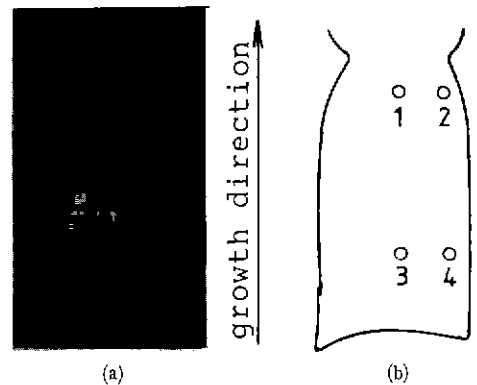


Fig.8. The cross section of ZT-1 crystal : (010) plane (a) photograph, (b) schematic diagram : 1, 2, 3, and 4 are the area to study by etch pits.

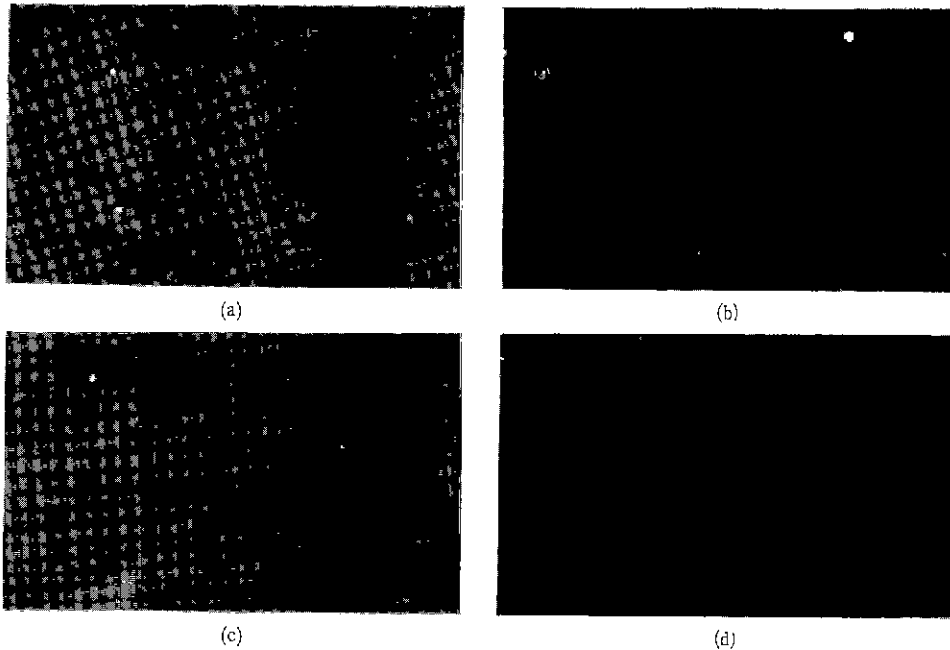


Fig.9. The etch pit pattern of (010) ZT-1 face in (a) Upper part of central region, (b) Upper part of peripheral region, (c) Lower part of central region, (d) Lower part of peripheral region in Fig.8-(b).

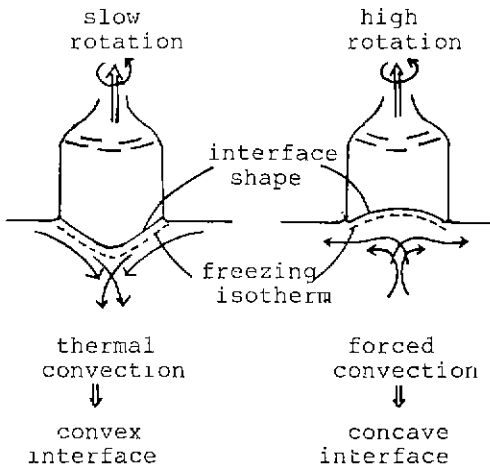


Fig.10. Schematic drawings of the relations between fluidflow convection modes and interface shape at different crystal rotation speeds.

(1), (2) 영역의 전위밀도는 $8.0 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 이며, 결정성장 후기에 해당하는 (3), (4)의 영역의 전위밀도는 $1.5 - 2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 로서 성장후기의 전위밀도가 성장후기의 전위밀

도보다 훨씬 적음을 관찰했다. 이는 일정한 결정성장 조건하에서는 결정이 성장함에 따라 dislocation이 증가함을 보여주고 있다. 또한 결정성장 후기인 (3)과 (4) 영역을 비교하면, 결정의 중앙부인 (3)은 $2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 의 전위밀도를 갖고 있었으며, (4)는 $1.5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 의 전위밀도를 갖고 있어 중앙부에 전위밀도가 높음을 관찰하였다. 이러한 현상은 Miyazawa의 보고^{15,16)}와 잘 일치함을 알 수 있다

CZ법에 의해 단결정을 성장시키는 경우 용액내에는 용액온도차에 의한 열대류(thermal convection)와 결정회전에 따른 강제대류(forced convection)가 존재하게 된다. Miyazawa는 CZ법에 의해 LiNbO₃ 결정을 성장시킬 때 30rpm의 지속회전시 Fig.10(a)에 보여지듯이 열대류는 강제대류보다 커지게 되어 성장되는 고액계면은 용액내로 불룩한 형상을 갖게됨을 관찰하였으며, 이 불룩한 결정의 중앙부에 gas-bubble이 유입할 수 있다고 하였다. 이와 반대로 60rpm의 고속회전시 Fig.10(b)처럼 강제대류가 열대류보다 우세하기 때문에 고온 용액이 결정의 중앙부에 접촉하게 되어 결정의 고액계면은 결정내로 오목한 형상을 갖게 된다고 하였으며 이러한 경우 결정 중앙

에 stress가 유입되어 crack이 발생할 수 있다고 하였다. 따라서 Fig.8(a)에 보여지는 ZT-1의 결정은 48rpm으로 회전하여 성장시킨 단결정으로서 결정말단의 형상이 결정내로 오목한 형태를 갖고 있어 결정성장시 강제대류가 우세함을 알 수 있다. 이와 같은 이유로 Fig.9(a), (b)의 결과는 강제대류가 결정성장에 큰 영향을 끼쳐 결정중앙에 stress를 집중시키므로써, 이 stress에 의해 dislocation이 증가되었다고 사료된다.

3.3. 결합에 집중된 etch pits

Fig.11은 ZT-1의 시편에 충격을 가하여 얻은 cleavage fracture 표면((010)면)을 etching하여 관찰한 것이다. (a)는 cleavage면에 존재하는 일반적인 etch pits 분포로 $4.5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 의 전위밀도를 갖고 있으며, (b), (c), (d)는 secondary phase 주변에 집중하고 있는 etch pits로 $3.2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, $1.3 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, $1.2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 의 전위밀도를 갖고 있었다. 특히 (d)는 (c)면의 바로 반

대편 cleavage 면으로 관찰된 것이다. 결정내에 존재하는 dislocation은 서로 반대 부호의 burgers vector를 갖는 dislocation이 결합하거나 결정평면으로 이동하기 전에는 소멸할 수 없게 된다. 따라서 Fig.11(b), (c), (d)에 보여지는 secondary phase에 집중된 dislocation들은 결정이 성장함에 따라 결정내로 자라나게 되어 결정내 dislocation의 밀도가 증가하게 된다. 즉 secondary phase의 도입은 dislocation의 집중을 유발시키며 이 증가된 dislocation은 결정성장과 함께 자라나 결정의 품질을 저하시키게 되는 것이다. 이로써 secondary phase는 결정성장시 dislocation source 역할을 하게 된다. 이러한 secondary phase는 성장된 결정의 외곽부분에서만 관찰할 수 있었다.

3.4. slip plane 결정

Fig 12는 ZT-1과 ZT-2에 충격을 가해 얻은 cleavage fracture 표면((010)면)에서 관찰한 etch pits의

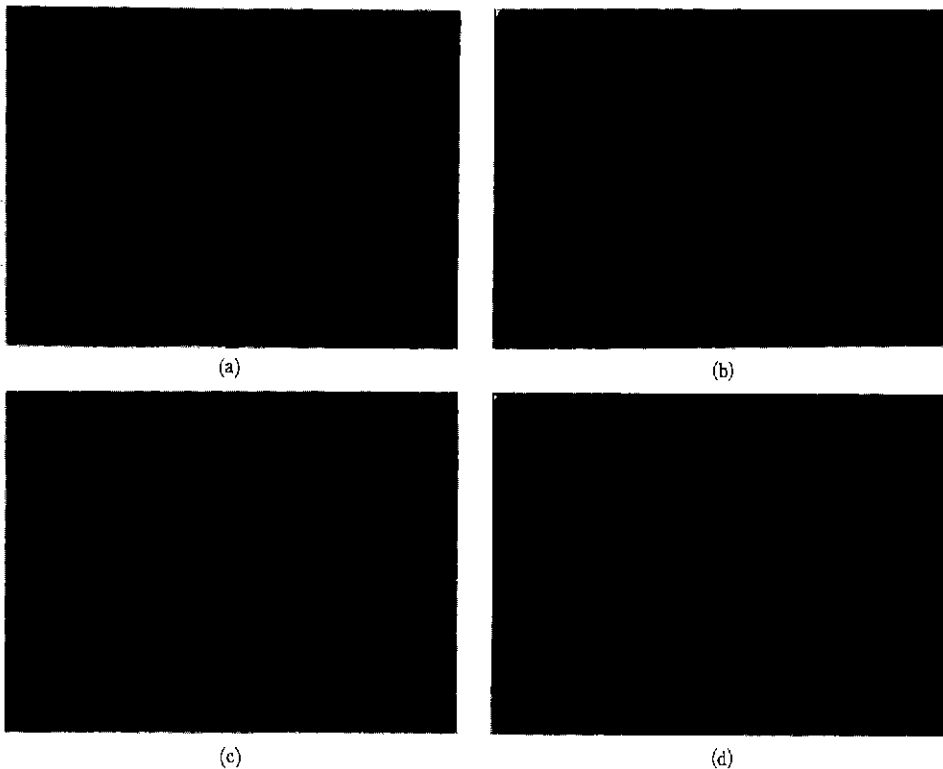


Fig.11. Cleaved (010) face of ZT-1 etched in 2mol sodium hydroxide. (100°C, 4min, $\times 400$)
 (a) upper part of central region, (b), (c) upper part of peripheral region, (d) adjacent face of same cleave as (c).



Fig.12. The arrangement of etch pit on the cleaved face (010).
 (a) upper part of peripheral region (ZT-1), (b) middle part of peripheral region (ZT-2)

배열모습을 보여주고 있다. 관찰된 etch pits은 일정한 방향으로 배열하고 있으며 이 방향은 결정성장 방향인 [001]과 평행하게 배열되어 있었다. 또한 Fig.12(a)의 etch pits 배열의 종단 부분을 자세히 관찰하면 급격한 방향전환을 관찰할 수 있게 된다.

일반적으로 dislocation은 주로 특정평면위에서 이동하려는 성질을 강하게 나타내는데, 바로 이 특정평면은 slip plane을 의미하게 된다. Fig.12에서의 etch pits은 일정한 방향으로 배열하고 있어 특정면에 존재하는 dislocation을 나타내고 있으며 배열종단의 급격한 방향전환은 다른 면으로의 dislocation climb을 보여준다 하겠다. 따라서 etch pits의 일정한 배열은 slip plane에 존재하는 dislocation을 말하고 있으며, 이 slip plane은 (010)방향과 평행함으로써 (100)면이 된다고 결론 지을 수 있다. 이러한 사실은 O·Hara가 Borrmann photograph을 이용해 ZnWO₄ 단결정의 slip plane을 관찰했던 결과¹⁷⁾와 일치하는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 Czochralski 법에 의해 ZnWO₄ 단결정을 NaOH 용액을 etchant로 사용하여 etching을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) [001] 방향의 seed결정으로 성장된 결정을 (100), (010), (001)면으로 cutting하고 etching하여 두 변이 긴 사각형, 평행사변형, 외곽된 육각형의 etch pits을 관찰하였다. 이러한 etch pits의 형상은 etch pits이 존재하는

결정면의 symmetry와 관련 있음을 알았다.

2) [001] 성장방향 즉 (010)면에서 결정성장 초기의 중앙부와 외곽부 및 결정성장 말기의 중앙부와 외곽부의 전위밀도를 비교함으로써 CZ 성장시 dislocation의 집중을 관찰했다.

3) (010)면에 존재하는 결함(secondary phase)에서 타 영역보다 높은 전위밀도를 관찰하여 이 결함이 단결정성장시 dislocation source 역할을 하여 결정의 품질을 저하시킴을 알았다.

4) cleaved fracture surface((010)면)을 etching하여 [001] 성장방향으로 배열하고 있는 etch pits을 관찰하였고, 이것이 (010)면에 수직하고 [001]방향과 평행한 (100) slip 면을 의미함을 알았다.

REFERENCES

1. In Reference (3) , F.K. Broch, Z. Physik Chem. IB, 409 (1928) , Shrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat-Natur. K1, p 8, (1929).
2. Rolland O. Keeling JR., "The Structur of NiWO₄," *Acta Cryst.*, **10**, p.209, (1957).
3. S. O'Hara. "Zinc Tungstate Crystal Growth, Dislocations and Crystallographys," *J. Applied Physics*, **35**(4) p.1312 (1964).
4. C.J. Spengler and S. O'Hara, "Zinc Tungstate-Some Optical Properties," *Applied Optics*, **3**(9) 1084 (1964).

- 5 Tetsu Oi, Kazumasa Takagi and Tokuumi Fukazawa, "Scintillation Study of ZnWO₄ Single Crystals," *Applied Phys. Lett.*, **36**(4) 278 (1980).
6. L G Van Uitert and S Preziosi, "Zinc Tungstates for Microwave Maser Application," *J. Applied Physics*, **33**, p.2908 (1962).
- 7 S.K. Kurtz and W.G. Nilsen, "Paramagnetic Resonance Spectra of Cr³⁺ in ZnWO₄," *Physical Review*, **128**(4) 1586 (1962).
8. S. O'Hara and G.M. McManus, "Czochralski Growth of Low-Dislocation-Density Zinc Tungstate Crystals," *J. Applied Physics*, **36**(5) 1741 (1965).
9. K. Takagi, T. Oi and T. Fukazawa, "Growth of High Purity ZnWO₄ Single Crystals," *J. Crystal Growth*, **52** 580 (1981).
10. I. Foldvari and A. Peter, "Improvement of the Quality of ZnWO₄ Single Crystals for Scintillation Applications," *J. Crystal Growth*, **79**, p.714 (1986)
11. 임창성, 오근호, "ZnWO₄ 단결정 성장," *J. Korean Ceramic Society* **23**(4) 69 (1986).
12. R.K. Srivastava, P A. Rama Chandran and M. P. Dudukovic, "Czochralski Growth of Crystals, Simple Models for Growth Rate and Interface Shape," *J Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology*, **133**(5) 1009 (1986).
- 13 Norman F.M. Henry and Kathleen Lonsdale, "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. 1, p.97, The Kynoch Press, Birmingham, England, (1969).
- 14 K. Sangwal, "Etching of Crystal Theory, Experiment and Application," Vol. 15, p.87, 302, North Holland Pub, Amsterdam, (1987)
- 15 Shuntaro Miyazawa, "Fluid-Flow Effects on Gas Bubble Entrapment in Czochralski Grow Oxide Crystal," *J. Crystal Growth*, **49** 515, (1980).
16. 최종진, 오근호, "Saw Device 응용을 위한 LiNbO₃ 단결정 성장," *J Korean Ceramic Society*, **25**(1) 78 (1988).
- 17 S. O'Hara, G.M. McManus and Roessler, "Dislocation Arrangements in Zinc Tungstate," *J. Applied Physics*, **39**(9) 2898 (1965).