

용액 일방향 응고법에 의한 γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 투명 다결정체의 제조

김호건·김명섭·류일환

한양대학교 화학과

(1990년 4월 11일 접수)

Preparation of Transparent γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ Polycrystals by Unidirection Solidificatiion of Melt

Ho-Kun Kim, Myong-Seab Kim and Il-Hawn Ryu

Dept. of Chemistry Hanyang Univ.

(Received April 11, 1990)

요 약

광기능소자로 응용성이 넓은 전기광학 결정 γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 의 투명다결정체를 용액 일방향 응고법으로 제조하는 기초적 조건을 조사하고, 얻어진 다결정체의 광학적, 전기적 성질을 측정하였다. 그 결과 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 조성의 용액을 $120^\circ\text{C}/\text{cm}$ 의 온도구배하에서 $0.5\text{mm}/\text{h}$ 의 느린 응고속도로 응고하면 단결정과 유사한 투명성을 보이는 γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 다결정체를 제조할 수 있음을 확인하였다. 제조된 투명 다결정체는 광전도성과 리선광도에 있어서 Chochralski 법에 의하여 육성된 단결정과 같은 값을 나타내었으나, 전기광학 효과는 단결정에서 관측되는 것과 같은 균일한 값을 보이지 않았다. 이는 투명다결정체를 구성하는 γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 주상 결정의 결정학적 방향이 한방향에 배향되지 않았기 때문이며 이 투명다결정체를 전기광학소자로 응용하기 위하여는 주상결정의 결정학적 방향을 한 방향으로 배향시킬 필요가 있음이 확인되었다

ABSTRACT

Solidification condition for preparing transparent γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ polycrystals by unidirectional solidification of melt, were investigated and the properties of the polycrystals prepared wre measured. The γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ polycrystals showing transparency like a single crystal were obtained by the unidirectional solidification of γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ melt at a solidification rate of $0.5\text{mm}/\text{h}$ under a thermal gradient of $120^\circ\text{C}/\text{cm}$. The transparent polycrystals obtained showed the same photoconduction and optical activity as the γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ single crystals grown by Czochralski method. But the electro-optic effect of polycrystals was heterogeneous because the columnar γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ crystals were not oriented to the particular crystallographic direction.

1. 서 론

γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 결정은 높은 전기광학 효과와 광전도

성을 가지며 선광성¹⁻⁴⁾을 나타내기 때문에 공간 광변조자(spatial optical modulator)⁵⁾, 광기억 소자(optical memory)^{6,7)} 등의 각종 광기능 소자로 응용할 수 있는 전

기광학결정이다. 또한 압전성⁹⁾을 가지며 전기기계결합계수¹⁰⁾가 비교적 크기 때문에 표면 탄성파소자로 사용할 수 있다. 현재 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 단결정이 Czochralski 법에 의하여 육성되고 있으나 이 방법으로는 적합한 대형 단결정을 얻기가 용이하지 않다. 한편 상하방향에 온도구배가 있는 전기로 중에서 용액을 밑에서 위로 향해 일방향으로 응고시키는 방법, 즉 용액일방향응고법(unidirectional solidification of melt)에 의하면 대형의 투명 다결정체 및 배향성 다결정체를 비교적 손쉽게 제조할 수 있다는 것이 알려져 있다. Ito¹⁰⁾, Arioka¹¹⁾ 등은 이 방법을 이용하여 $70\text{NaNbO}_3 \cdot 30\text{BaTiO}_3$ 투명다결정체 및 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 배향성 다결정체를 제조하는 데 성공하고 있다.

본 연구는 용액 일방향 응고법에 의하여 대형의 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 투명 다결정체를 제조하기 위한 기초적 조건을 밝히기 위한 것이다. 이를 위하여, 본 연구에서는 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 용액을 여러가지 응고속도로 일방향 응고하여 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 다결정체를 육성시키고 얻어진 다결정체의 미세구조를 관찰하여 투명 다결정체를 얻을 수 있는 최적응고속도를 결정하였다. 또한 육성된 다결정체에 대한 몇 가지 전기적, 광학적 특성을 추정하여 이를 광기능소자로 응용할 수 있는 가능성을 검토하였다. 이 방법에 의하여 배향성이 좋은 투명다결정체가 얻어진다면 이는 단결정의 경우와 같이 각종 광기능소자로 응용될 가능성이 있다.

2. 실험방법

2.1. 다결정체의 제조

99.9% 이상 순도의 시약 Bi_2O_3 와 GeO_2 를 이용하여 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 조성이 되도록 조합한 원료분말 약 150g을 용량 30ml의 백금도가니에 넣고 SiC 전기로 중에서 830°C 에서 2시간 가열하여 소결체를 만들었다. 이 소결체는 분말 X-선 회절분석 결과 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 결정임이 확인되었다. 소결체가 들어있는 백금도가니를 Fig.1에 나타난 온도구배 전기로 중에 넣고 도가니의 밑면을 수냉하면서 도가니 윗면을 가열하여 소결체를 용융시켰다. 이때 도가니 윗면의 가열온도를 조정하여 도가니중의 소결체중에서 밑부분에 있는 일부가 용융하지 않고 남도록 하여 이를 seed crystal로 이용하였다. $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 조성의 용액을 냉각하면 준안정상인 $\delta\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 결정이 석출한다¹²⁾. 따라서 이 조성의 용액으로부터 안정상인 $\gamma\text{-}$

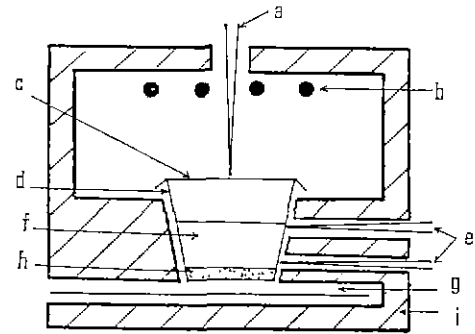


Fig.1. Temperature-gradient furnace used for unidirectional solidification of Melt.

(a) Thermocouple, (b) SiC heating element, (c) Pt lid, (d) Pt crucible, (e) Thermocouple, (f) Melt, (g) Water cooled copper jacket, (h) Seed crystals, (i) Refractory

$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 결정을 얻으려면 위와 같이 소결체 γ 결정을 일부 남겨 두어 이를 seed crystal로 이용할 필요가 있다. 이때 도가니 윗면의 온도는 1300°C 로 유지시켰다. 다음에 전기로의 온도를 $5^\circ\text{C}/\text{h}$, $25^\circ\text{C}/\text{h}$, $50^\circ\text{C}/\text{h}$, $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 강하시켜서 용액을 밑에서 위로 일방향 응고시켰다. 이때 용액중의 온도구배는 상하 방향에 $120^\circ\text{C}/\text{cm}$ 이었고 용액의 응고속도(R)는 전기로 온도의 강하속도에 의하여 $0.5\text{mm}/\text{h}$, $2.5\text{mm}/\text{h}$, $5\text{mm}/\text{h}$, $10\text{mm}/\text{h}$ 로 계산되었다. 이때 용액중의 온도구배(G)는 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$G = \frac{T_s - T_m}{d}$$

T_s 는 용액 표면의 온도로서, 도가니 윗면(도가니 뚜껑)의 온도를 1300°C 로 유지하였을 때 용액 중에 thermocouple를 삽입하여 측정하였다. T_m 는 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 조성의 용점(930°C)이며 d는 용액 표면에서 seed crystal까지의 거리이다. 용액 중의 온도구배를 $120^\circ\text{C}/\text{cm}$ 로 유지하면서 전기로의 온도를 일정한 속도(C)로 강하시키면 용점(930°C)의 위치는 C/G의 속도로 밑에서 위로 상승하게 된다. 따라서 용액의 응고도 이와 같은 속도로 진행되었다고 추정할 수 있으며 상기한 응고속도(R)은 $R=C/G$ 에 의하여 구할 것이다.

2.2. 다결정체의 확인 및 미세구조 관찰

용액 일방향 응고 결과 도가니중에 형성된 다결정체를 도가니 밖으로 꺼낸 뒤 판상시료(plate) 및 분말시료에 대

한 X-선 회절분석에 의하여 결정의 배향성 및 석출된 결정상을 조사하였다.

이 다결정체를 결정성장 방향에 수직(도가니 밑면에 평행) 또는 평행(도가니 밑면에 수직)하게 잘라내어 두께 0.1mm 박판(thin plate) 시료를 작성하고 이 시료를 광학 연마한 뒤 미세구조를 광학현미경으로 관찰하였다.

2.3. 물성측정

응고속도가 0.5mm/h의 경우에 얻어진 투명성이 좋은 다결정체에 대하여 다음과 같이 광학적, 전기적 성질을 측정하였다.

2.3.1. 광투과율 측정

투명다결정체를 성장방향에 수직하게 절단하여 만든 두께 1.0mm의 판상시료에 대한 광투과율을 0.4~8 μm 의 파장역에서 UV(Perkin-Elmer Lambda 7) 및 IR(Perkin-Elmer 1430) 분광광도계를 이용하여 측정하였다.

2.3.2. 선광성 측정

위의 판상시료의 선광방향 및 비선광도를 편광계에 의하여 측정하였다. 이때의 광원은 Na-D선(파장 589.9 nm)을 사용하였다.

2.3.3. 광전도성 측정

판상시료의 양면에 금(Au) 전극을 증착에 의하여 부착시키고 90V의 직류전압을 인가한 뒤 시료를 암상자에 넣고 암전류(dark current)를 electrometer(Takedarikan

TR-1B)로 측정하였다. 다음에 초고압 수은 등의 빛을 시료에 조사시키고 이때의 광전류(light current)를 측정하여 광전류와 암전류의 비를 구하였다. 광전도성 측정장치를 Fig.2에 나타내었다.

2.3.4. 전기광학 효과 관찰

판상시료의 양면에 투명전극(Dow Chemical ECR-77)을 부착시키고 이 시료를 silicone oil 중에 넣은 뒤 시료에 3~4kV의 직류전압을 가하여 전기광학 효과에 의하여 유기되는 복굴절을 백색광으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

용액 일방향 응고결과 도가니 중에 형성된 다결정체는 seed crystal로 부터 윗쪽으로 성장한 주상결정(columnar crystal)으로 이루어져 있었다. Fig.3에 형성된 다결정체의 형상을 모식적으로 나타내었다.

3.1. X-선 분석 및 미세구조 관찰 및 결과

형성된 다결정체의 분밀 X-선 회절분석 결과를 Fig.4(b)에 나타내었다 또한 Fig.4(a)에는 다결정체를 성장방향에 수직으로 잘라내어 만든 판상시료의 판면에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. Fig.4(b)는 JCPDS card의 $\gamma\text{-6Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 결정에 대한 회절 pattern과 완전히 일치하였다 Fig.4(a)에는 수종의 강한 peak와 약한 peak가 관찰되어 생성된 다결정체가 특정한 결정학적 방향으로 배향되지 않았음을 확인할 수 있었다 용액 일방향 응고 결과 얻어지는 다결정체가 배향성 다결정체가 되기 위하여는 결정이 특정한 우선성장방향(preferred orientation)을 갖고 있어야 하는 것이 알려져 있다¹³⁾. 따라서 본 연구에서 배향성 다결정체가 형성되지 않은 것은 $\gamma\text{-6Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 결정이 본 연구의 응고조건하에서는 특정한 우선성장방향을 가지지 않기 때문으로 판단되었다.

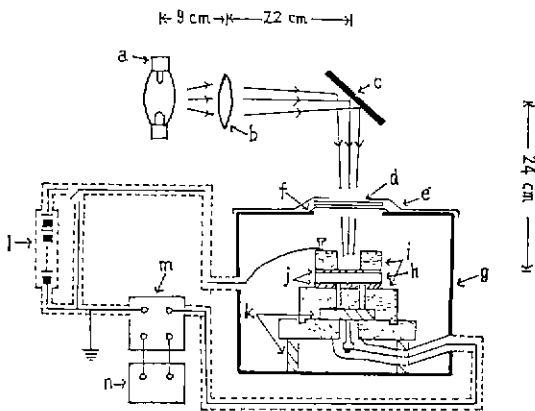


Fig.2. Equipment for measuring photoconduction. (a) 500W high pressure Hg-lamp, (b) silica glass lens(f=8cm), (c) stainless steel mirror, (d) heat absorption filter, (e) blackcloth, (f) steel net, (g) steel box, (h) sample, (i) Cu electrode, (j) Au electrode, (k) dielectrics, (l) battery, (m) electrometer, (n) recorder

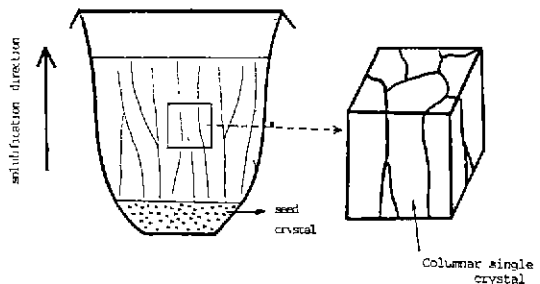


Fig.3. Schematic diagram of ingot.

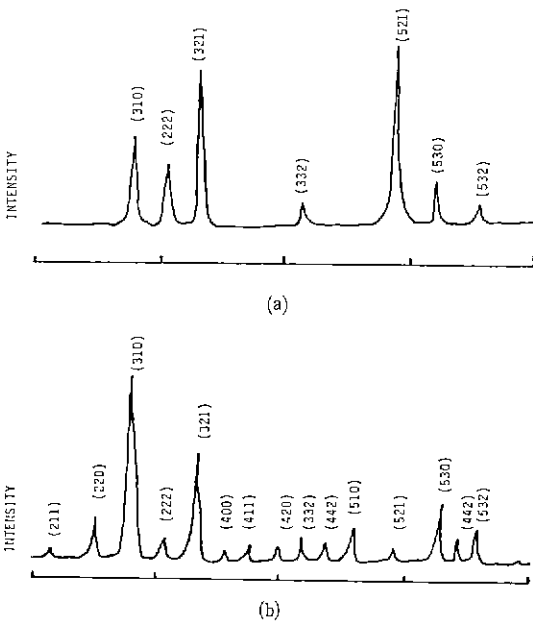


Fig.4. X-ray diffraction pattern of transverse section (a) and powder (b) γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ polycrystals obtained at a rate of 0.5mm/h.

다결정체를 결정성장방향에 수직하게 잘라내어 만든 박편시료(두께 0.1mm)의 광학현미경 사진을 Fig.5에 나타내었다. Fig.5에는 응고속도가 0.5mm/h로 느린 경우와 응고속도가 10mm/h로 비교적 빠른 경우를 비교하여 나타내었다. Fig.5로부터 응고속도가 빠른 경우에는 입계(grain boundary) 및 결정 내부에 불순물 또는 기공(pore)으로 보이는 다수의 inclusion이 관찰되는 데 반하여 응고속도가 0.5mm/h로 느린 경우에는 이러한 inclusion이 거의 존재하지 않고 다결정체 전체에 걸쳐서 균일한 미세구조를 보이는 것을 알 수 있다. 응고속도가 0.5mm/h와 10mm/h 사이일 경우 즉 2.5mm/h, 5.0

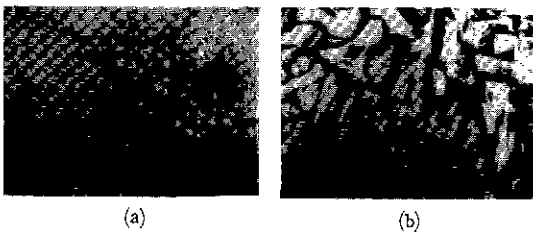


Fig.5. Transverse section of γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ crystals obtained at solidification rate 0.5mm/h (a) and 10.0mm/h (b).

mm/h의 경우는 inclusion의 양이 위 두 경우의 중간 정도이었는데 응고속도가 빨라질수록 inclusion의 양은 증가하였다. 응고속도가 빠른 경우에 결정중에 다수의 inclusion이 포함되는 것은 다음과 같이 설명된다. 응고속도가 빠르면 응고중에 결정으로부터 배출되는 불순물 등이 고액 계면으로부터 멀리 확산될 시간적 여유가 없기 때문에 고액 계면 부근에 과냉각 영역(supercooling region)이 형성되어 결정이 plane front 상으로 성장하지 못하고 cellular 상으로 성장하게 된다. 이때 불순물 및 기공이 결정 성장과정에서 결정으로부터 빠져나가지 못한 채 cellular 결정들의 틈새에 퇴적하여 다결정체중에 포함된다¹⁴⁾. Fig.6에 결정의 cellular 상 성장과 plane front 상 성장에 대한 model을 나타내었다.

용액 일방향 응고시에 고액 계면 부근에 조성적 과냉각 영역이 형성되지 않고 결정이 plane front 상으로 성장하기 위한 조건은 다음 식에 의하여 주어진다¹⁵⁾.

$$\frac{G}{R} \geq \frac{m_L C_0 (1-k)}{k D_L}$$

여기서 m_L 은 액상선구배, C_0 는 용액 조성, k 는 고액분배계수이며 D_L 은 용액의 확산계수이다. 뒷식으로 부터 결정이 plane front 상으로 성장하여 결정중에 inclusion 등을 포함하지 않으려면 온도구배를 크게 하고 응고속도를 느리게 할 필요가 있음을 알 수 있다. 뒷식의 우변은 용액계에 의하여 정해지는 상수이며, 본 연구에서는 $G=120^\circ\text{C}/\text{cm}$, $R=0.5\text{mm}/\text{h}$ 에서 inclusion을 포함하지 않는 다결정체가 얻어졌으므로 본 연구의 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂

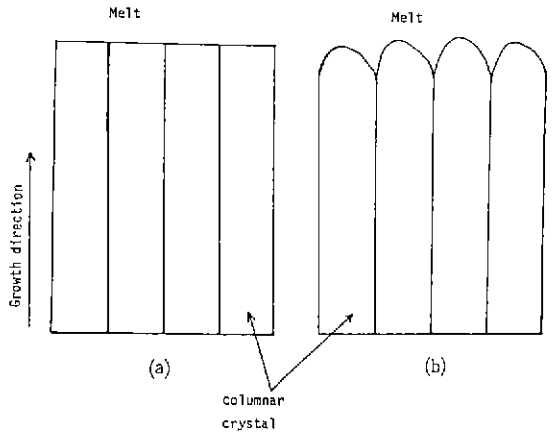


Fig.6. Schematic crystal growing model for plane front (a) and cellular (b) growth.

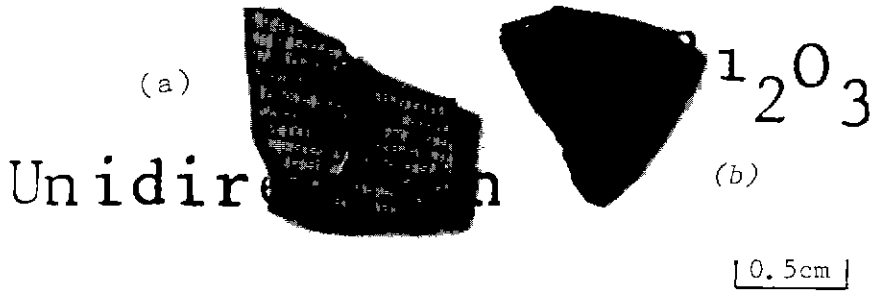


Fig. 7. $\gamma\text{-6Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ crystal plates 1 mm thick obtained at solidification rates 0.5mm/h (a) and 10.0mm/h (b).

용액계에서는 $G/R=2400^\circ\text{C h/cm}^2$ 가 결정이 plane front 상으로 성장하기 위한 한계조건임을 알 수 있었다. 위의 한계치는 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 조성 용액¹⁶⁾에 대한 일방향 응고 실험 결과 얻어진 G/R의 값($2875^\circ\text{C h/cm}^2$)에 가까운 것으로서 이들 결과로부터 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 조성 용액과 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 조성 용액은 용액의 확산 계수, 분배계수, 액상선 구배 등에 있어서 많은 유사성이 있는 것으로 추정되었다.

Fig.7에는 다결정체의 투명성을 비교하기 위하여 두께 1.0mm의 판상시료의 사진을 나타내었다. Fig.7에는 응고속도가 0.5mm/h로 느린 경우의 시료는 판면 전체에 걸쳐서 균일한 투명성을 나타내나 응고속도가 빠른 경우의 시료는 투명성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 응고속도가 빠른 경우에는 상기한 바와 같이 결정 입계 또는 결정 내부에 다수의 inclusion이 존재하기 때문에 이들에 의한

빛의 산란현상에 의하여 투명성이 저하되는 것으로 추정하였다.

3.2. 물성측정 결과

물성측정은 응고속도가 0.5mm/h의 경우에 얻어진 투

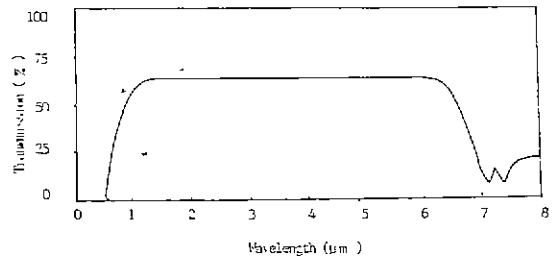


Fig. 8. Optical transmission of a transverse section 1 mm thick of $\gamma\text{-6Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ polycrystals solidified at a rate of 0.5mm/h

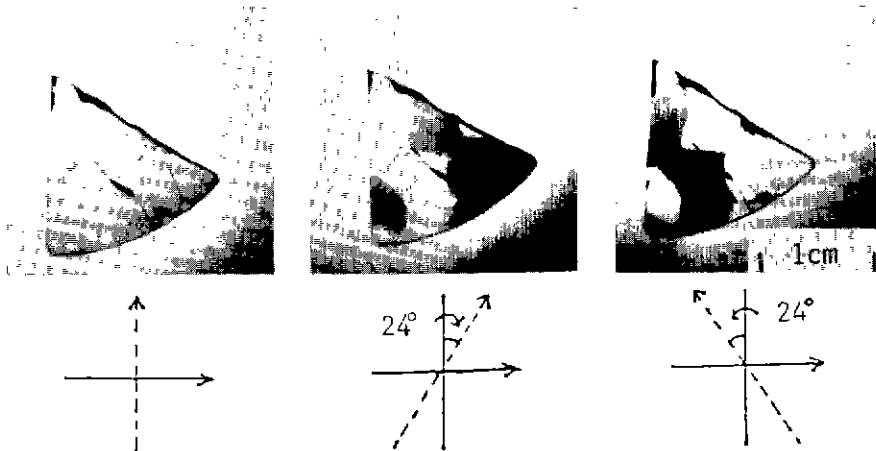


Fig. 9. A transverse section 1mm thick of $\gamma\text{-6Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ polycrystals solidified at a rate of 0.5mm/h, photographed under polariscope, \rightarrow and \uparrow show plane of vibration of polarizer and analyzer.

명성이 좋은 다결정체에 대하여 행하였다. 이 다결정체를 성장방향에 수직하게 절단하여 만든 두께 1.0mm에 대한 광투과율 측정 결과를 Fig.8에 나타내었다. 측정결과로부터 이 다결정체는 0.6~6.8 μ m 파장 범위에서 60~70%의 광투과율을 보임을 알 수 있다. 이것은 Czochralski 법으로 육성시킨 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 단결정¹⁷⁾에 유사한 광투과율이다.

상기한 시료에 대하여 선광 방향 및 비선광도를 측정된 결과를 Fig.9에 나타내었다. Fig.9에서 검광자와 편광자가 직교위치에 있을 경우에는 결정 전체가 균일한 색깔을 보였으나 검광자를 24° 오른쪽으로 회전했을 때 흰 부분과 검은 부분이 나타났고 왼쪽으로 24° 회전하였을 때는 흰 부분과 검은 부분이 역전되었다. 이 결과로부터 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 결정은 선광성을 가지고 있으며 다결정체 중에는 우선성 입자와 좌선성 입자가 섞여 있고 비선광도는 24°/mm(at 538.9nm)임을 알 수 있다 이 비선광도는 Czochralski 법에 의하여 육성된 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 단결정과 같은 값이다⁴⁾.

위의 시료에 대한 광전도성 측정결과를 Fig.10에 나타내었다. Fig.10에서 이 시료의 광전도성은 광전류/암전류의 비로 10⁶의 값을 나타내었고, 이 값은 Czochralski 법

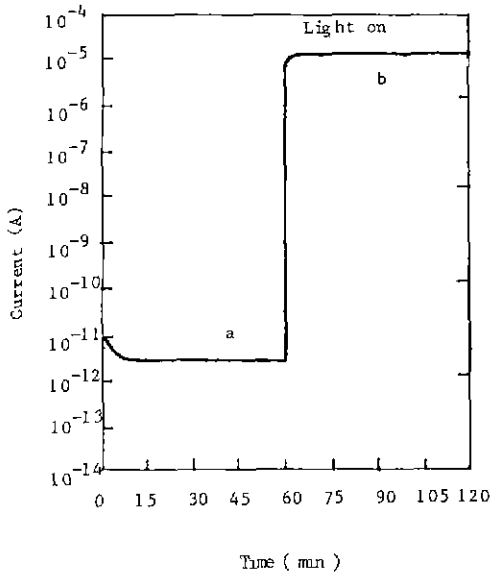


Fig.10. Photoconductivity of transverse section 1mm thick of γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ polycrystals solidified at a rate of 0.5mm/h. (a) darkcurrent (b) lightcurrent.

에 의하여 육성된 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 단결정과 유사한 값이다.

같은 시료에 대한 전기광학효과의 관찰에서는 입자마다 색깔변화의 정도가 다르기 때문에 시료 전체에 걸쳐서 균일한 전기광학 효과를 나타내지 않는 것이 확인되었다. 이것은 3.1항에서 기술한 바와 같이 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 주상 결정이 특정한 결정학적 방향에 배향되지 않았기 때문에 주상결정들이 각각 다른 전기광학 계수를 나타내기 때문이다. 따라서 본 연구에서 얻어진 투명다결정체를 전기광학소자로 이용하기 위하여는 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 주상결정들을 특정한 결정학적 방향으로 배향시킬 필요가 있음을 알았다. 그러나 상기한 바와 같이 광투과율 및 광전도성은 단결정과 비슷한 값을 나타내므로 이들 성질을 이용하는 광기능 소자로는 충분히 이용할 수 있는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

1) 6Bi₂O₃ · GeO₂ 조성의 용액을 120°C/cm의 온도구배 하에서 0.5mm/h의 느린 속도로 일방향 응고시키면, inclusion을 포함하지 않는 투명한 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 단결정체를 얻을 수 있었다.

2) 이 다결정체의 광전도성은 광전류/암전류의 비로 10⁶의 값을 나타내었고 비선광도는 24°/mm로서 이들 측정치는 Czochralski 법에 의하여 육성된 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 단결정에 대한 보고치와 유사한 것으로 확인되었다.

3) 이 다결정체는 다결정체를 구성하는 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 주상 결정들의 결정학적 방향이 한 방향에 배향되지 않았기 때문에 입자마다 다른 전기광학효과를 나타내었다.

4) 이상의 결과로부터 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 투명다결정체를 전기광학소자로 이용하기 위하여는 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 주상결정의 결정학적 방향을 한 방향으로 배향시킬 필요가 있음을 확인하였다.

5) 또한 현재 얻어진 γ -6Bi₂O₃ · GeO₂ 투명다결정체는 전기광학효과를 이용하지 않고 광전도성과 투명성만을 이용하는 광기능 소자로서는 단결정과 동등하게 사용할 수 있는 가능성이 있음을 확인하였다.

[감사의 글]

본 연구는 1987년도 한국 과학재단 일반 연구비 지원에 의하여 이루어진 것이며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. E R. Aldrich, H.L. Harvil "Electrical and Optical Properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$," *J. Appl. Phys.*, **42**, 493 (1971).
2. P.V. Lenzo, E.G. Spencer and A.A. Ballman, "Ultrasonic Properties of Bismuth Germanium Oxide," *Appl. Opt. Phys. Letters*, **9**, 290 (1966)
3. A. Morell and A. Hermosin. "Sintering of X-ray Photosensitive Ceramic $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$," *Ceram. Bull.*, **58**, 623 (1979)
4. A. Feldman, W.S. Brower and Jr. Deane Horwitz. "Optical Activity and Faraday Rotation in Bismuth Oxide Compounds," *Appl. Phys. Letters*, **16**, 201 (1970).
5. 多田絃二, "高品質酸化ケイ素ヒ 스마스 大形單結晶の育成 とでの 光學特性," 日本化學會誌, **140**, 1630 (1981).
6. R.A. Sprague and P. Nisenson, "The ITEK PROM-A Status Report," SPIE, Optical Information Processing, **83**, 51 (1976).
7. J.P. Huignard and F. Micheron, "High-Sensitivity Read-Write Volume Holographic Storage in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Crystals," *Appl. Phys. Letters*, **29**, 591 (1976).
8. A.A. Ballman, "The Growth and Properties of Piezoelectric Bismuth Germanium Oxide $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$," *J. Crystal Growth*, **1**, 37 (1967).
9. Pratt R G., Simpson, G. and Crowsley W.A., "Acoustic Surpase Wave Properties of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$," *Electron Lett.*, **8**, 271 (1970)
10. S. Ito, T. Kkokubo, and M. Tashiro, "Fabrication of Transparent $70\text{NaNbO}_3 \cdot 30\text{BaTiO}_3$ Ceramic by Unidirectional Solidification of Melt," *Am. Ceram. Bull.*, **58**, 591 (1979).
11. 有田雅行, 小久保正, 田代仁, "融液の一方方向凝固による配向性 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 多結晶體の製造," 日窯協誌, **85**, 501 (1979).
12. H.K. Kim and M.S. Kim, "Crystallization from The Melt $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ Composition," *J. Korea Ceram. Soc.*, **27**, 479 (1989)
13. A.A. Chernov, "Modern Crystallography III," Springer Verlag, Berlin, 283 (1984).
14. B. Chalmers, "Principles of Solidification," John Weily and Sons, New York, 154 (1964).
15. M.C. Flemings, "Solidification Processing," McGraw-Hill, New York, 60 (1974).
16. H.K. Kim, S. Ito, T. Kokubo and M. Tachiro, "Fabrication of Transparent Polycrystalline γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Ceramic by Temperature-Gradient Furnace Technique," *J. Ceram. Soc. Japan*, **89**, 323 (1981)
17. W. Piekarczyk, M Swirkowicz and S. Gazda, "The Czochralski Growth of Bismuth-Germanium Oxide Single Crystals," *Mat. Res. Bull.*, **13**, 889 (1974)