

인상 육성한 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 결정내의 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 석출상

이태근 · 정수진

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1991년 10월 25일 접수)

Exsolution of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Crystals Grown by Pulling Method

Tae-Keun Lee and Su-Jin Chung

Dept. of Inorganic Materials Eng., Seoul Nat'l. Univ.

(Received October 25, 1991)

요 약

인상법으로 육성한 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 단결정내의 공공, 혼입물, 전위, 적층결함 및 석출물 등의 결정결함을 EPMA 분석과 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 이 결함 중 결정 내부 전반에 석출된 상은 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 이었으며, 석출물은 비화학양론 용액 조성에서 빠른 인상속도로 성장될 때 생성되었다. 대기 중에서 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 단결정을 인상시, 용액의 화학양론 조성은 Bi_2O_3 의 휘발로 공용조성에 가까운 Bi결손조성이 되며, 성장과정 중에 추가된 급격한 열적 응력에 의해 석출물은 이차상으로 생성되었다. Bi결손조성의 용액에 0.1 mole Bi_2O_3 의 첨가는 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 석출물 생성을 억제하였고, 2 mm/hr의 인상속도로 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 단결정을 성장시 석출물이 없는 깨끗한 결정을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Various crystal defects such as voids, inclusions, dislocations, stacking faults and precipitates were observed in the Czochralski-grown $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals. Particularly, precipitates were found in the whole crystals. The phase of these precipitates was identified as $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ by EPMA and transmission electron microscopy. The precipitates were produced by pulling rapidly from a non-stoichiometric charge. During the pulling of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals, the melt composition of stoichiometric charge was changed Bi-deficient with gradual volatilization of Bi_2O_3 . Precipitation of the second phase may have been affected by an abrupt thermal stress. By adding excess Bi_2O_3 into the stoichiometric batch, the precipitation of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ was suppressed. At a pulling speed of 2 mm/hr, clear and precipitate free crystals of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ were grown from the melt of the Bi_2O_3 excess charge.

1. 서 론

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (이하 BGO로 약하여 기술한다)는 공간군 I 23에 속하는 Bi-sillenite 구조를 가지며¹⁾, 1차전기광학 효과와 광전도 효과 등의 우수한 물성을 이용하여 전계제어형 광 스위치, 광용용 전계센서, 광화상 변환 소자, 홀로그래프 소자와 광학센서 등으로 사용되는 광학소자용²⁾과 높은 전기기계결합계수와 낮은 표면탄성과 전파속도를 이용한 탄성표면파 소자용^{3,4)} 등으로 그 응용범위가 넓다. 그러나 용액의 GeO_2 성분 특성⁵⁾과 Bi_2O_3 의 휘발⁶⁾로 결정내의 결함이 커 응용시 문제점으로 지적되고 있다.

Miyamoto 등⁶⁾은 Bi_2O_3 의 휘발량이 2.4 mg/hr·cm²으로

극히 미세하여, 공용조성에서 BGO 단결정을 안정하게 육성할 수 있어 조성의 변화를 무시할 수 있다고 보고 하였으나, Cosmit 등⁷⁾과 Dickinson 등⁸⁾은 Bi_2O_3 - GeO_2 계의 상태도연구에서 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 와 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 의 경우 화학양론 공용조성에 가까운 Ge 과잉 용액조성에서는 충분한 서냉이 이루어지지 않으면 과냉각되어 비평형상태에서 결정화되므로 각각 Bi_2GeO_5 와 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 의 준안정상이 존재할 수 있는 가능성을 시사하였다. 또한 Kargin 등⁹⁾은 점도와 밀도를 온도와 조성의 함수로써 나타내었으며, 안정한 BGO상의 용융점인 930°C 이상에서 또 다른 구조변화가 960°C에 있음을 발표하였는데, 960°C 이상으로 용액을 가열하면 BGO의 안정상으로 결정화될 때 필요한 용액의 구조가 파괴되어 준안정상에 알맞는

미지의 고온 용액구조를 갖게 되는 것이라고 하였다.

BGO의 다른 조성인 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 결정에서 Barnes¹⁰⁾가 베일 형태의 석출물을 관찰한 이후, Horowitz 등¹¹⁾은 1040°C에서 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 단결정 육성시, 용융온도 이상인 1065°C에서 안정상으로 결정화될 때 필요한 용액구조가 파괴되어 결정 내부에 Bi_2GeO_5 조성의 석출물이 형성됨을 관찰하였다. 그러나 석출물의 결정상과 주위의 응력을 수반하는 혼입물 주위에서 석출물을 관찰할 수 없어 생성기구를 명확히 규명하지 못하였다.

본 연구에서는 인상법을 이용하여 BGO 단결정 육성시 아직까지 관찰되지 않았던 석출물의 동정 및 생성기구와 석출물 생성에 미치는 조성과 인상속도의 영향을 고찰하여, 광학 소자용과 표면탄성파 소자용으로 응용시 필요한 양질의 BGO 결정 기판으로서 실용화를 추구하고자 하였다.

2. 실 험

본 실험에서는 단결정 인상장치를 직접 제작하여 사용하였으며 BGO 단결정내에는 산소 공공이 존재하게 되므로, pyrex 튜브로 로의 상단부를 밀폐하여 산소분위기하에서¹²⁾ BGO 단결정을 육성하였다.

화학양론 조성($6\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2$ 를 용융시킨 조성)과 비화학양론 조성($6.1\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2$ 를 용융시킨 조성)으로부터 직경 15~25 mm의 BGO 단결정을 육성하였으며, 종자정의 성장축 방향은 $\langle 111 \rangle$ 이며, 결정회전속도는 40~50 rpm에서 미세조절하여 평탄한 고액계면을 유지하도록 하였다.

성장된 결정을 수직하게 또는 평행하게 약 1 mm의 두께로 절단하여 광학 연마한 후 Olympus사의 편광현미경과 JEOL 840A 주사전자현미경을 이용하여 BGO 단결정 성장시 생성되는 석출물, 혼입물 그리고 기포 등을 관찰하였다. 습식 정량분석과 주사전자현미경에 부착된 EDS 분석에 의해 각 상의 조성변화를 관찰하였다. 또한 BGO 단결정내에 포함된 석출물과 생성된 결함들을 JEOL 2000FX 투과 전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 의 석출

성장된 BGO 단결정의 결함을 관찰하기 위하여 화학양론 조성에서 인상한 결정의 중간과 끝 부분에서 성장방향에 수직하게 자른 절정단면을 Fig. 1에 나타내었다.

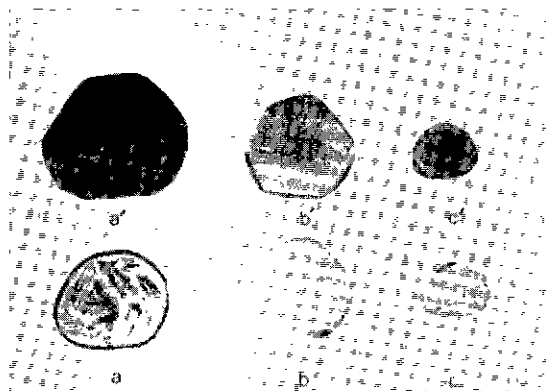


Fig. 1. Photographs of transverse wafers showing the crystal-melt interface. a) concave, b) flat and c) convex interface.

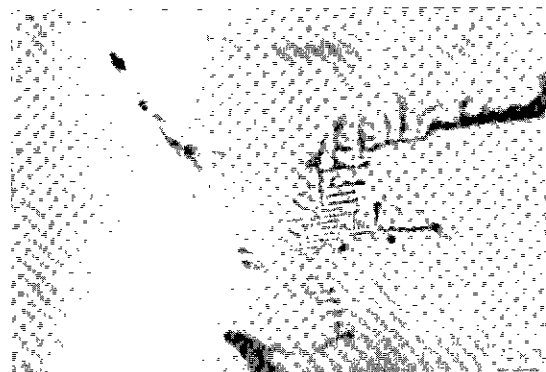


Fig. 2. Optical micrograph (transmitted light) of precipitates in a BGO crystal.

a), b), c)는 각각 고액 계면의 형상이 오목한 경우, 평탄한 경우, 볼록한 경우이며, a)', b)', c)'는 각각의 경우에서 결정 중간 부분의 단면 사진이다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 짙은 갈색을 갖는 석출물은 축 방향에 수직하게 방사상으로 분포하였다. 석출물은 고액계면 형상이 다름에도 불구하고 용액 흐름 모양으로 결정내부에 전체적으로 분포되어 있었다. 모체인 BGO 결정내에 존재하는 석출물은 Fig. 2에서의 같이 가지모양과 베일(veil) 형태로 기포이거나 기포의 흔적형태와 고액계면이 형성되어 성장된 결정 외부에 환형으로 나타나게 되고, 자연대류가 지배적인 경우에는 볼록한 고액계면이 형성되어 증상에 집중적인 결함이 나타난다. 즉 용액 흐름을 조절하므로써 결함을 제어할 수 있다고 알려져 있다¹³⁾. 그러나 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 a), b), c)의 결정들은 각각 다른 형상의 고액계면에도 불구하고 석출물의 분

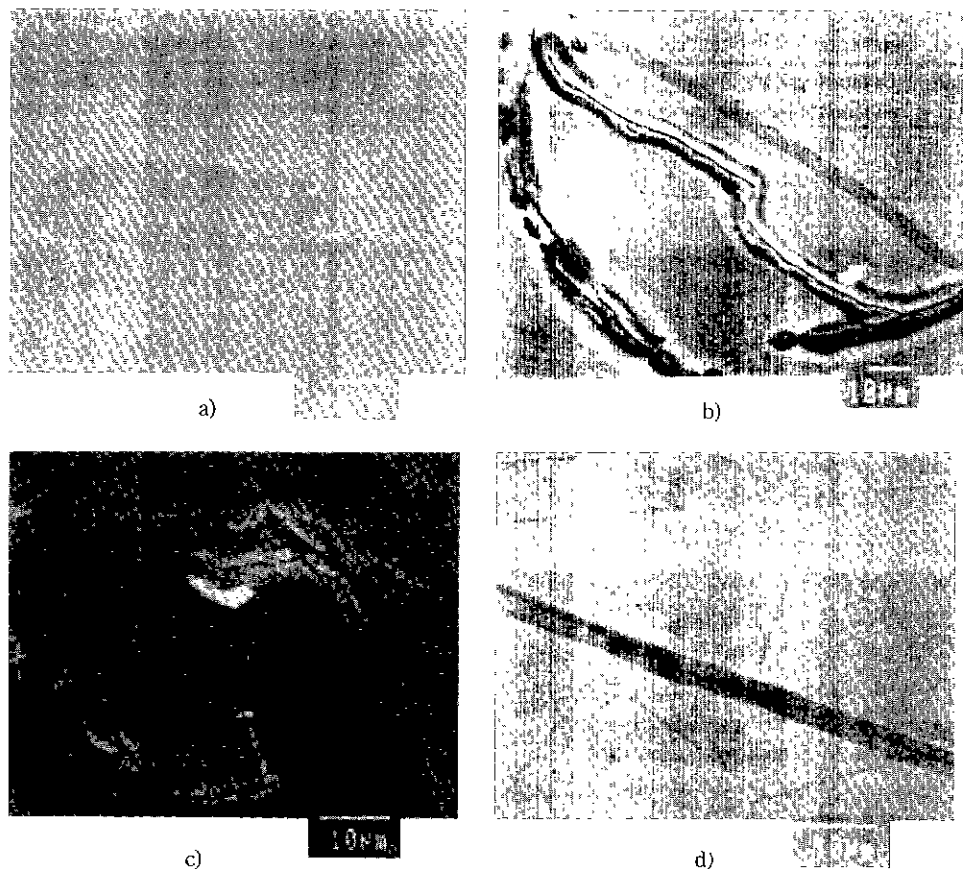


Fig. 3. SEM photographs of precipitates in BGO crystals a), b) and c) cut normal to growth axis, d) cut parallel to growth axis.

또는 거의 비슷한 양상을 나타내므로, 이들 석출물은 성장과정 중의 고액계면에서 어떤 한순간에 석출현상이 일어난 후 용액흐름을 따라 배열된 것임을 알 수 있었다.

이러한 석출물의 형상과 석출물내의 조성상의 불균질성을 알아보기 위해 모체인 BGO 단결정을 습식 정량 분석하였고, SEM과 이에 부착된 EDS를 이용한 분석을 행하여 습식 정량 분석 결과와 비교 분석하였다. 측정시 재현성을 높이기 위하여 석출물의 영역과 석출물이 없는 영역에서 각각 5부분을 선택하여 수회 반복 분석하였다.

성장된 결정내의 고액계면을 따라 주기적으로 형성된 석출물은 Fig. 3과 같이 약 $50\ \mu\text{m}$ 의 크기와 $1\ \mu\text{m}$ 의 두께로 관찰되었고, 석출물 내부에 혹은 그 주위에 균열들이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이 석출물의 조성은 Fig. 4의 EDS 분석결과에서 볼 수 있듯이 Bi/Ge의 비가 12/1의 화학양론적 조성에서 크게 벗어나 있음을 알 수 있었다. 성장된 BGO 결정의 모체에서는 97.0 wt%~96.1 wt%의 Bi_2O_3 와 3.0 wt%~3.9 wt%의 GeO_2 조성이었으

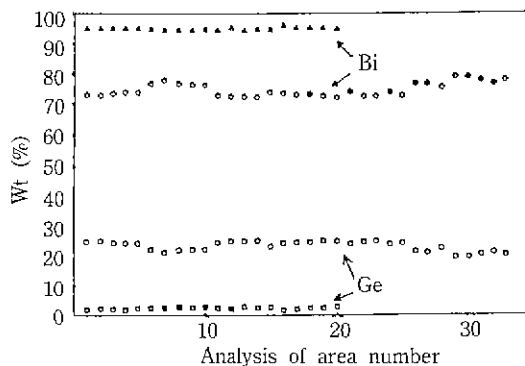


Fig. 4. Schematic diagram of compositional variation between BGO matrix and precipitates determined from EPMA.

△, □; Matrix, ◇, ○; Precipitates

며, Table 1에서의 정량분석 결과의 조성비와 매우 잘 일치함을 확인하였다. 석출물의 조성은 Bi_2O_3 가 77.4 wt

Table 1. Composition of BGO Crystals Grown from Stoichiometric and Non-stoichiometric Charge and Melt Surface Determined for Chemical Analysis (compared with stoichiometric composition)

Component	Crystals grown from stoichiometric charge	Crystals grown from nonstoichiometric charge	Melt surface of stoichiometric charge	Stoichiometric composition
Bi ₂ O ₃	96.0 wt%	96.6 wt%	96.0 wt%	96.4 wt%
GeO ₂	4.0 wt%	3.4 wt%	4.0 wt%	3.4 wt%

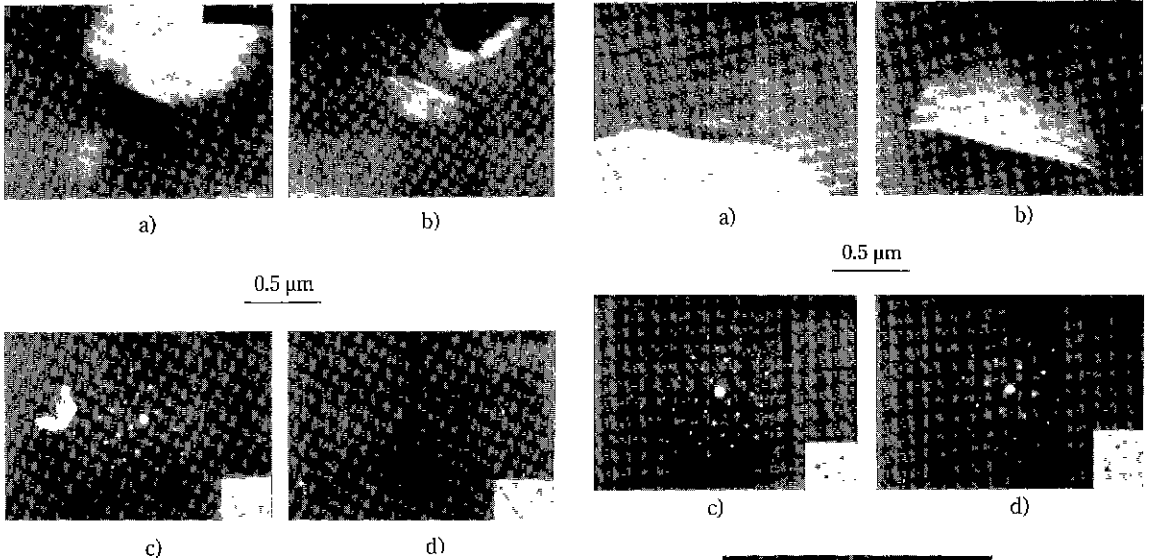


Fig. 5. TEM photographs of precipitate-matrix interface. a) Bright field image, b) Dark field image, c) SADP of matrix crystal (beam direction $[113]_M$), d) SADP of precipitate (beam direction $[0012]_P$).

%~75.4 wt% 그리고 GeO₂는 22.4 wt%~24.6 wt%의 범위로 Bi₂O_{1-GeO₂} 상태도에서 BGO보다 Bi₂O₃ 결손 조성인 2Bi₂O₃·2GeO₂(74.7 wt% Bi₂O₃, 25.3 wt% GeO₂)에 가까운 조성을 나타내었다.

2Bi₂O₃·3GeO₂ 조성을 갖는 석출물을 결정상을 알아 보기 위하여 TEM 관찰을 한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. a)의 명시야상과 b)의 암시야상의 명암대조 차이로 성장된 BGO 결정내에 석출물을 확인할 수 있었으며, 저지수면인 (110)면상에서 모체 BGO의 I23 결정은 (110), (220), (330), (440)으로 $h+1=2n$ 의 소멸규칙에 따라 회절 반점을 나타내었으며, 석출물은 (100)면상에서 (400), (800)으로 $h=4n$ 인 경우만 회절 반점을 나타내었다.

BGO의 공간군은 I23로 소멸규칙은 $hkl; h+k+1=2n, h00; h=2n$ 으로 나타나며, Bi₄Ge₃O₁₂의 공간군은 $\bar{I}43d$ 로서 소멸규칙은 $hkl; h+k+1=2n, hhl; 1=2n, 2h+1$

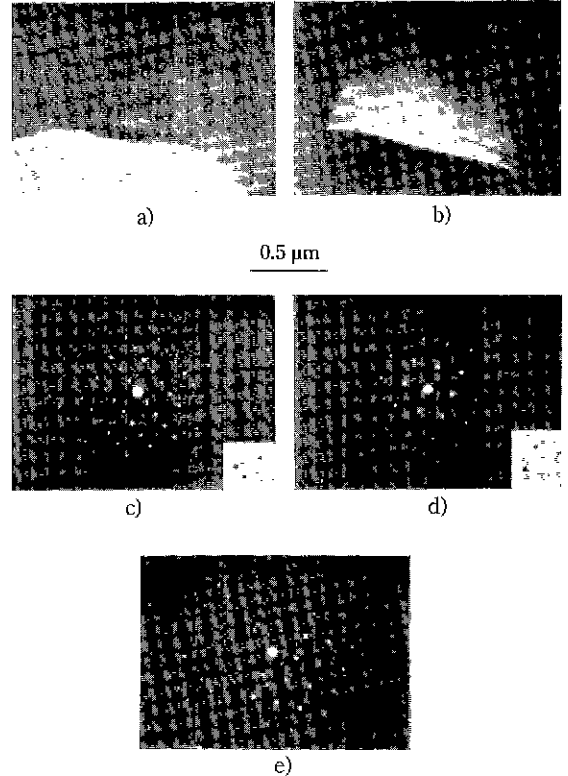


Fig. 6. TEM photographs of precipitate-matrix interface. a) Bright field image, b) Dark field image (121)_P, c) SADP of matrix crystal (beam direction $[1\bar{1}3]_M$), d) SADP of interface (beam direction $[1\bar{1}35]_P$).

$=4n, h00; h=4n$ 으로 나타나게 됨에 따라¹⁰⁾, 공간군 I23와 공간군 $\bar{I}43d$ 는 저지수면인 (hh0)이나, (h00)면들의 회절반점의 비교로 구별할 수 있다.

EDS 조성분석결과와 함께 (400), (800)으로 $h=4n$ 인 경우만 회절 반점을 나타낸 석출물은 공간군 $\bar{I}43d$ 의 Bi₄Ge₃O₁₂이었다. 성장된 모체 BGO의 격자상수는 10.1529 Å이고, 석출물 Bi₄Ge₃O₁₂는 10.520Å으로¹¹⁾ 격자상수의 차이를 나타내므로, Fig. 6에서 $hkl; h+k+1=2n$ 의 같은 소멸규칙에서도 석출물은 공간군 $\bar{I}43d$ 로 해석할 수 있었다.

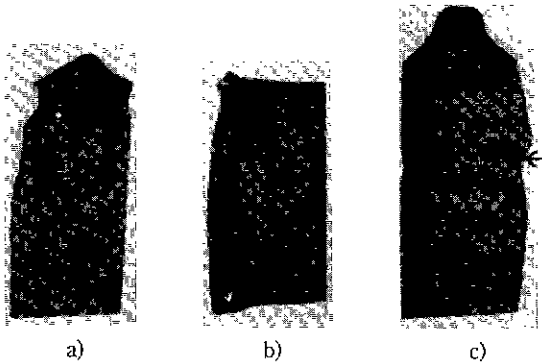


Fig. 7. Photographs of BGO wafers (parallel to growth direction) of crystals grown from Bi-rich melts with various pulling speed. a) 2 mm/hr, b) 3 mm/hr, c) 4 mm/hr.

석출물의 생성에 대한 조성의 영향을 알아보기 위하여 화학양론 조성에 0.1 mol Bi_2O_3 가 첨가된 용액으로부터 인상속도를 2, 3 그리고 4 mm/hr로 변화시키면서 성장한 결정을 성장축 방향에 평행하게 절단한 단면을 Fig. 7에 나타내었다. Tada 등¹⁵⁾의 실험식을 통한 회전속도를 조절하여 성장된 BGO 단결정들의 고액계면은 모두 평탄 하였으므로 결정 외부에 환형으로 나타나는 전위결함 또는 중앙의 집중적 결함은 용액흐름을 조절하여 제거할 수 있었다.

인상속도가 4 mm/hr인 c)의 경우는 화학양론 조성에서 성장된 단결정과 마찬가지로 석출물이 고액계면의 형상을 따라 층을 이루며 주기적으로 형성되었고, 3 mm/hr의 인상속도로 성장된 b)의 결정에서도 석출물이 고액계면의 형상을 따라 주로 결정외부에 층을 이루며 형성되었다. 그러나 a)의 경우처럼 2 mm/hr의 인상속도로 성장시켰을 때 결정내부에 석출물이 형성되지 않은 깨끗한 단결정이 육성되었다. 즉 결정내부에 생성되는 석출물은 빠른 인상속도에 의한 기계적 응력에 의해 생성된다는 것을 알 수 있었다. 용액내에 가해지는 응력으로는 결정의 인상과 회전 외에 의한 기계적 응력 이외에 급격한 온도변화에 의한 열적 응력이 있을 수 있다. 외부에서 인위적인 열적변화를 용액내에 가하게 되면 결정의 직경에 심한 변화가 나타나게 된다. Fig. 7의 (c)의 화살표 부분에서 볼 수 있듯이 결정 직경의 심한 변화가 나타난 곳에 석출물이 층을 이루며 형성되어 있다. 즉 성장과정 중에 생성되는 석출물은 2 mm/hr 이상의 빠른 인상속도의 영향과 용액내에 가해지는 응력에 의해 생성된다는 것을 알 수 있었다.

Miyamoto 등⁶⁾은 Bi_2O_3 의 휘발량이 2.4 mg/hr·cm²으로

크지않기 때문에 대기 중에서 BGO 결정을 성장시킬 수 있다고 보고하였지만, 결정성장과정 중에 이러한 작은 Bi_2O_3 의 휘발이 누적되어 용액내의 조성은 공용조성에서 벗어나 Bi결손조성으로 변화하게 되고 특히 표면인 고액계면은 공용조성에서 벗어날 수 있다.

Table 1에서 보는 바와 같이 결정성장과정 중에 용액의 조성은 공용조성(96.4 wt% Bi_2O_3 , 3.6 wt% GeO_2)에 근접한 96.07wt% Bi_2O_3 , 4.0 wt% GeO_2 의 Bi결손조성이 되고, Bi결손조성 용액내에 열적 응력이 가해지거나 2 mm/hr 이상의 빠른 속도로 결정이 성장하게 되면 BGO 결정의 조성보다 Ge과잉조성인 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$ 의 조성을 갖는 석출물이 형성되면서 결정으로 빠져나가서 용액은 회복되어 석출물이 없는 결정으로 성장되었다. 그러나 결정 성장이 진행됨에 따라 제차 Bi_2O_3 의 휘발이 누적되어 용액이 Bi결손조성이 되면 석출물이 재석출하게 되어 결정내에 주기적으로 형성되었다고 생각된다.

Cosmit 등^{7a)}은 DTA와 X-ray 연구를 통해 Bi_2O_3 - GeO_2 계에서 공용조성보다 Bi_2O_3 함량이 낮은 용액에서의 결정화는 냉각이 매우 서서히 이루어지지 않으면 과냉각되어 비평형상태에서 준안정상으로 결정화된다고 하였다. 안정한 상태에서는 공용조성으로 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 과 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 의 두가지 화합물이 발견되지만 BGO에 가까운 Bi결손조성에서 준안정상으로 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 가 존재할 수 있다고 하였다. 또한 Kargin 등⁹⁾은 점도와 밀도를 온도와 조성의 함수로써 나타내었으며, 안정한 BGO상의 용융점 930°C 이상에서 또다른 하나의 구조변화가 960°C에 있음을 발표하였는데, 이들은 냉각시 BGO의 안정상으로 결정화될 때 필요한 용액의 구조가 파괴되어 다른 조성의 BGO 화합물에 알맞은 미지의 고온 용액구조를 갖게 되는 것이라고 하였다.

BGO 결정성장시 Bi_2O_3 의 휘발로 인해 용액내의 조성은 공용조성보다 Bi결손조성 즉 Ge과잉조성으로 변화하게 된다. 이러한 Bi결손조성 용액에 열적인 응력이 가해지거나 빠른 인상속도로 인상하게 되어 기계적인 응력이 가해지게 되면 용액의 구조는 석출물 생성에 알맞은 고온 용액구조를 갖게 되고 Bi결손조성인 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 석출물이 용액과 고액계면 사이에 이차상으로 결정화되어진다. 먼저 결정화된 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 결정상의 석출물은 용액흐름을 따라 배열하여 고액계면의 형상으로 부착하게 되며 용액조성은 Bi부족조성에서 회복되어 석출물이 없는 BGO 결정이 성장하였다고 생각되었다. 그러나 결정성장이 진행되게 되면 다시 Bi_2O_3 의 휘발이 누적되어 용액이 불안정한 Ge과잉조건으로 변화하게 되고 석출물이 재석출하여 결정내에 주기적인 줄무늬 형상으로

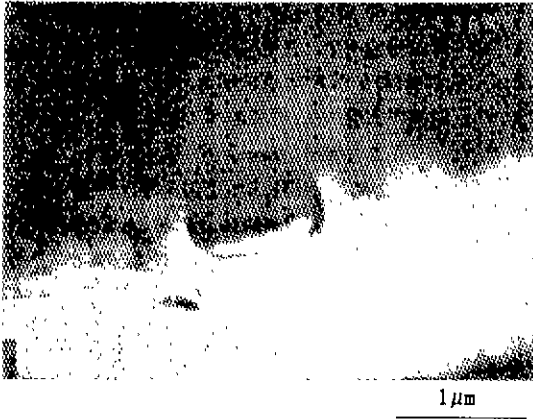


Fig. 8. TEM micrograph of microvoid formed in BGO crystals.

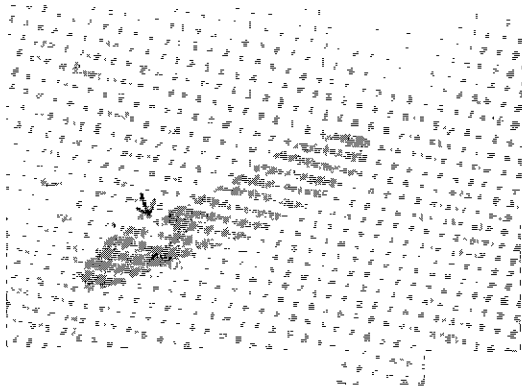


Fig. 9. SEM micrograph of Pt particle in precipitate of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

형성되었다고 생각할 수 있었다.

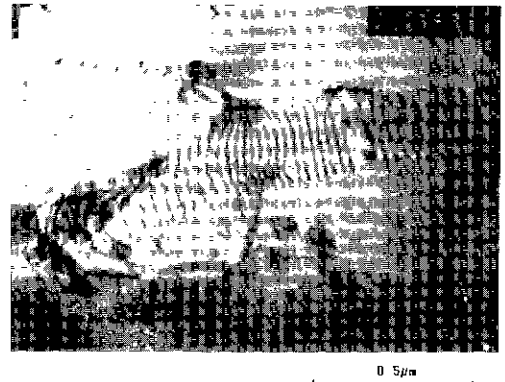
Bi_2O_3 휘발에 의한 Bi결손조성의 용액에 0.1 mole Bi_2O_3 의 첨가는 석출물 생성에 알맞은 고온 용액구조로의 변화를 제어하였고, 빠른 인상속도에 기인한 기계적인 응력을 2 mm/hr의 인상속도로 경감시켜 BGO 결정내에 석출물 생성을 억제하였다

3.2. 기포 및 혼입물(Inclusion)

성장된 단결정내에는 주기적인 줄무늬의 석출물 이외에 기포 또는 고립되고 작은 혼입물들이 존재하여 결정의 질을 저하시킨다¹¹⁾. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 성장된 결정내에 가스가 포획된 구형의 기포가 존재하였는데, 이런 기포들은 용액과 결정내에 열역학적으로 용해될 수 있는 가스의 양에 불연속성이 존재하므로 성장이 진행됨에 따라 고액계면에서 큰 차이의 가스양이 방출되고



Fig. 10. SEM micrograph of firebrick (Al_2O_3) in precipitate of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$



a)



b)

Fig. 11. TEM photographs of (a) Dislocation loop (L) and Dislocation network (N), (b) Stacking fault.

계면에서 핵생성하여 결정내에 포획되어지는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 또한 이 기포들은 용액의 흐름에 의해 분포가 변하게 된다. 불룩한 계면의 경우 기포는 자인대류에 의해 압력이 낮은 지역인 결정의 선단에 기포의

포획이 더욱 쉽게 일어날 수 있어¹⁵⁾ 결정의 중앙부에 주로 분포되어지고, 고액계면의 형상이 오목하게 변화하게 되면 결정내부에서 보다 외부에 더 많이 존재하게 되므로 용액의 흐름을 조절하여 제거할 수 있다.

SEM 관찰 결과 혼입물들을 Fig. 9, 10에 나타내었는데 관찰된 두개의 입자들은 EDS 분석결과 Bi₂O₃와 백금도가니의 반응에 의한¹²⁾ 백금입자(Fig. 9)이거나, 육성로의 내화벽돌 성분인 Al₂O₃이었다(Fig. 10). 결정내에 포획된 백금과 내화벽돌 성분 등의 혼입물들 주위로 Bi₄Ge₃O₁₂ 결정상인 석출물이 형성되어 있음을 관찰하였는데, 앞선 석출물 생성기구에서 설명한 바와 같이 혼합물 주위에 생성된 빈형률 때문에 Bi₄Ge₃O₁₂ 결정상의 석출물이 형성되었다.

3.3. 전위 및 면결합

<111> 방위로 BGO 단결정 육성시 나타나는 전위탄(L)과, 저각 입계에서 나타나는 전위망(dislocation network)의 화상¹⁶⁾과 유사한 Bi₄Ge₃O₁₂ 석출물 계면에서 평행한 전위의 배열에 의한 전위망(N)을 Fig. 11(a)에 나타내었다. 성장된 결정내에 생성된 석출물에 의해 전위밀도는 10³개/cm² 이상이었고 석출물이 배제된 단결정에서는 10¹개/cm²의 전위밀도를 나타내었다. 또한 성장축에 수직인 방향으로 BGO 단결정내의 어둡고 밝은 줄무늬가 고대로 나타나는 적층결합을 Fig. 11(b)에서 관찰할 수 있었다. BGO 결정은 큰 격자상수 a=10.1529 Å으로¹⁾ 큰 전위생성 활성화에너지를 나타내므로 낮은 전위밀도를 갖는 물질로서¹⁷⁾, 앞으로 전위와 적층결합에 대한 회절연구를 통해 전위의 전파 방향, 전위 및 적층결합의 생성기구를 규명하므로써 광학소자용과 표면탄성파소자용으로 응용될 수 있으리라 사료된다.

4. 결 론

BGO 단결정 육성, 결합관찰 연구를 통하여 결합의 종류를 규명하고, 인상육성 실험에서 이들 결합을 배제할 수 있는 방법을 제시하였다. 결과로서 BGO 단결정 육성에서는 Bi₂O₃의 휘발이나 기계적 및 열적 충격에 의한 고액계면부근의 조성의 변화를 제어하는 것이 하나의 중요한 인자이었다. 본 실험연구의 결과로부터 다음의 결론을 내릴 수 있다.

1. 인상법으로 육성한 BGO 단결정 내부에 생성되는 결합으로 공공, 혼입물, 전위, 적층결합과 석출물 등이 관찰되었으며, 이 결합 중 결정 전반에 석출된 상은 SEM의 EDS 분석 및 TEM 회절 분석 결과 또다른 조

성의 BGO인 Bi₄Ge₃O₁₂ 결정인 것으로 동정되었다.

2. Bi₂O₃의 휘발로 인해 비화학양론 조성으로 변화된 Bi결손조성의 용액에 열적인 응력이 가해지거나 빠른 인상속도로 인상하게 되어 기계적인 응력이 가해지게 되면 Bi결손조성인 Bi₄Ge₃O₁₂가 용액과 고액계면 사이에 우선적으로 결정화되어 이차상으로 석출되었다.

3. Bi₂O₃ 휘발에 의한 Bi결손조성의 용액에 0.1 mole Bi₂O₃의 첨가로 석출물 생성을 억제하고, 빠른 인상속도에 기인한 기계적인 응력은 2 mm/hr의 인상속도로 경감시켜 석출물 생성을 배제하였다.

REFERENCES

1. S.C. Abrahams, J.C. Bernstein and C. Svensson, "Crystal Structure and Absolute Piezoelectric d₁₁ Coefficient in Laevorotory Bi₁₂SiO₂₀," *J Chem Phys*, **71**(2), 788 (1979).
2. B.A. Horwitz and F.J. Corbett, "The PROM-Theory and Applications for the Pockels Readout Optical Modulator," *Opt Eng*, **17**(4), 354 (1978)
3. H. Schweppe, P. Quadflieg, "Electromechanical Properties of Bismuth Silicon Oxide (Bi₁₂SiO₂₀)," *IEEE Trans. Sonics Ultrasonics*, **SU-21**, 56 (1974).
4. R.W. Whatmore, "New Polar Materials Their Application of SAW and Other Devices," *J. Cryst Growth*, **48**, 530 (1980).
5. Yu. F. Kargin, A.V. Marin, A. Ya. Vaslev, V.I. Chmyrev, and V.M. Skorikov, "Growth of Enantiomorphic Crystals Having the Sillenite Structure," *Neorga Mater*, **17**(8), 1428 (1981).
6. K. Miyamoto, H. Miyamoto and S. Komoda, "Growth Method of BSO Single Crystals," *Laser 研究*, **9**, 3, 288 (1981).
7. G. Cosmit, M.A. Van Driel, R.J. Elsenaan, W.V. De Guchte, A.M. Hoogenboom and J.C. Sens, "Thermal Analysis of Bismuth Germanate Compound," *J. Cryst. Growth*, **75**, 551 (1986).
8. S.K. Dickinson, R.M. Hiron and H.J. Lipson, "Czochralski Synthesis and Properties of Rare-Earth-Doped Bismuth Germanate," *Mat. Res Bull.*, **7**, 181 (1972).
9. Yu. F. Kargin, V.P. Zherb, V.M. Skorikov, A.V. Kosov, V.A. Kutvitskii and E.Z. Nuriev, "Properties of Melts in the System Bi₁₂O₃-GeO₂," *Neorga. Mat* **13**(1), 135 (1977).
10. R.G.C. Barnes, "The Influence of Impurities on the Quality of Bismuth Germanate (BGO) Scintillator," *J. Cryst. Growth*, **69**, 248 (1984).
11. S. Horowitz and G. Krammer, "The Nature of Imperfections in Bismuth Germanate (BGO) Crystals," *J*

- Cryst. Growth*, **78**, 121 (1986).
12. J.G. Brice, M.J. Hight, O.F. Hill and P.A.C. Whiffin, "Pulling Large Bismuth-Silicon-Oxide Crystals," *Philips tech. Rev.*, **37**(9/10), 250 (1977).
 13. J.C. Brice, T.M. Bruton, O.F. Hill and P.A.C. Whiffin, "The Czochralski Growth of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Crystals," *J. Crystal Growth*, **24/25**, 429 (1974).
 14. T. Hahn, "International Tables for Crystallography," D. Reidal Pub. Co. Dordrecht:Holland/Boston:USA (1983) P598, 660.
 15. K. Tada, H. Nanba, Y. Kuhara, M. Tatsumi, S. Iguchi, Y. Hamasaki, Y. Nishiwaki and K. Tsuno, "Crystal Growth and Optical Properties of Large Single-Crystals of Bismuth Silicon Oxide," *J. Chem Soc. Japan*, **10**, 1630 (1981).
 16. H.R. Wenk, "Electron Microscopy in Mineralogy," Springer-Verlag Pub. Co. (1976) P419-427.
 17. D.J.J. Hurle, "Crystal Growth 2," North-Holland Pub. Co. Amsterdam, (1979), P91.