

〈 단 신 〉

확산제어 성장을 통한 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 유리의 결정화 메카니즘

이근우 · 임영훈* · 양용석

부산대학교 물리학과, 유전체 물성연구소

*세명대학교 전기전자공학부

(1998년 6월 30일 접수)

Crystallization Mechanism of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Glass Through the Diffusion Controlled Growth

G. W. Lee, Y. H. Rim* and Y. S. Yang

Pusan National University, Department of Physics, Reserch Center
for Dielectric and Advanced Matter Physics

*Semyung University, School of Electrical Engineering

(Received June 30, 1998)

요 약

비등온 결정화 방정식인 개선된 Ozawa 방정식을 이용하여 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}(\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2=2:3)$ 유리의 결정화 메카니즘을 연구하였다. 쌍롤러 용융 급냉법으로 제조된 유리 시료의 상전이 시의 구조적, 열적 특성을 열처리 온도 및 승온율을 변화시키면서 XRD, DTA를 사용하여 관찰하였다. 이 실험을 통하여 결정화 과정에서 중간상인 $\text{Bi}_2\text{GeO}_5(\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2=1:1)$ 이 존재함을 알았으며 비등온식으로부터 구한 BGO(1:1)의 결정화에 필요한 활성화 에너지는 4.47 ± 0.04 eV 이고 Avrami 매개변수는 약 1.5 이었다. 이로부터 유리의 결정화 메카니즘은 확산제어를 통하여 3차원으로 성장하는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The crystallization mechanism of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}(\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2=2:3)$ glass has been studied by using the non-isothermal modified Ozawa equation. XRD and DTA have been used for the measurements of structural and thermal change during the transition with the sample prepared by the twin roller melt quenching method. It is found there exists middle stage $\text{Bi}_2\text{GeO}_5(\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2=1:1)$ crystalline phase. The obtained activation energy and Avrami parameter for BGO(1:1) transition are 4.47 ± 0.04 eV and near 1.5, respectively. These indicate the crystallization occurs through the 3 dimensional diffusion controlled growth.

Key words: Crystallization, Activation energy, Avrami parameter, Diffusion controlled growth

1. 서 론

준안정 상태인 유리가 안정상태인 정질이 되는 과정은 전형적인 1차 상전이로서 구조적, 열적, 전기적 변화 등이 수반되어 다양한 이론 및 여러 가지 실험을 통하여 해석되어야 하는 복합적 현상이다.

이 중 열적 변화를 이용한 열분석법은 유리 물질의 결정화 운동학을 연구하기에 유용하다. 열분석에는 등온법이 많이 쓰이며 이 때 사용되는 JMA(Johnson-Mehl-Avrami)¹⁻³⁾식으로부터 결정화에 필요한 활성화 에너지

와 메카니즘을 설명할 수 있다. 그러나 실험적인 관점에서 보면 다음과 같은 몇 가지 이유로 비등온법이 더욱 유용하다. 비등온법은 등온법에 비해 실험 시간이 짧으며, 넓은 온도 영역에서 측정할 수 있고, 등온법에서 너무 빨리 진행되는 반응도 검출하기 쉬우며, 산업에의 적용이 용이하다. 따라서 등온식을 비등온법에 적용하는 작업들이 이루어져 왔다.

비등온식으로는 Kissinger 식과 Ozawa 식이 대표적이다.⁴⁾ 그러나 이들 식으로는 활성화 에너지만 알 수 있으며 결정화 메카니즘은 알 수 없다. 또한 등온식으로부터

유도된 비등온식을 이용하는 데는 몇 가지 제한이 따라 인제나 이용할 수 있는 것은 아니다.⁵⁾ 그 중에 하나는 결정화 최고 온도점 T_p까지 결정화된 체적율이 0.60~0.63 이내에 있어야 한다는 것이다. 그러므로 이와 같은 제한 조건이 없고 활성화 에너지를 모두 알 수 있는 다음과 같은 비등온식인 개선된 Ozawa 식이 제안되었다.⁶⁾

$$\ln(-\ln(1-x)) = -n \ln \alpha - \frac{1.052mE}{RT} + \text{const.} \quad (1)$$

여기서 x는 결정의 체적비이고 n, m은 각각 결정화 메카니즘 및 결정성장의 기하학적 차원을 나타내며, α는 승온율, E는 활성화 에너지, R은 이상기체상수, T는 온도이다. 이 식은 활성화 에너지와 결정화 메카니즘을 모두 구할 수 있기 때문에 최근까지 많이 이용되어 왔다.⁷⁾

본 연구에서는 위의 식을 다양한 승온율에 따른 실험 결과에 적용하고 중요한 변수들을 결정함으로써 Bi₄Ge₃O₁₂ 유리의 결정화 메카니즘을 규명하였다.

2. 실험방법

Bismuth Germanate(BGO)의 상도⁸⁾에 따라 Bi₂O₃ (99.99%)와 GeO₂(99.99%)의 분말을 2:3 몰비로 서로 잘 섞어 전기로에 넣어 850°C에서 20 시간 동안 1차 소결한 후 다시 분쇄하여 850°C에서 6시간 동안 2차 소결하여 Bi₄Ge₃O₁₂ 분말결정을 만들었으며 X-선 회절(XRD)실험을 통해 원하는 물질을 얻었음을 확인하였다.

시료를 백금관에 넣어 전기로 속에서 1150°C에서 용융시켜 쌍틀러 용융 급냉법으로 얇은 박편모양의 유리 시료를 얻었다. 이렇게 만들어진 유리 BGO는 두께가 약 0.1 mm인 얇은 박편 모양이었으며 색깔은 옅은 자주빛이었다. 준비된 시료는 XRD와 DTA(Differential thermal analysis) 실험을 통해 유리 상태임을 확인하였다.

결정화 과정에서의 구조변화를 조사하기 위하여 유리 시료를 여러 온도까지 열처리한후 냉각하여 XRD 실험을 수행하였다. 이 때 비등온법인 경우의 열처리온도는 승온율 2°C/min의 DTA 측정치를 바탕으로 하여 450°C, 484°C, 521°C로 하였고 각각의 온도에 달하였을 때 냉각하였다. 또한 등온법으로 500°C, 700°C에서 1 시간씩 연속하여 열처리한 후 냉각하였다. 결정화의 운동학 및 열적 특성을 조사하기 위하여는 DTA 실험을 하였다. 이때 시료는 분말로 만들 때 역학적 에너지 등 외부 영향을 최소로 하기 위해 박편 모양을 그대로 이용하였으며 직경 3 mm, 높이 2 mm의 백금 용기에 넣어 공기 중에서 실험을 하였다. 결정화에 필요한 활성화 에너지 및 매개변수를 구하기 위하여 승온율을 0.5°C/min, 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 2°C/mm인 DTA 실험(Fig. 2)을 바탕으로 하여 각각의 온도에서 냉각한 후 및 등온으로 500°C와 700°C에서 각각 1시간, 750°C에서 4시간 열처리한 후 실온에서 찍은 XRD peak 모양이다. 산란각 15~25°에 걸쳐 전반적으로 넓게 나타나는 peak은 시료를 부착하기 위해 사용한 테일 효과에 의한 것이며 peak의 강도가 작은 것은 DTA를 이용하여 열처리 할 때의 시료의 양이 작기 때문이다. Fig. 1-(a)는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 유리 전이온도 근처에서 냉각한 것으로서 여전히 유리 상태를 나타내고 있다. 이것은 결정구조의 주기성이 없이 단거리 질서에 의한 완만한 peak만 나타난 것이다. Fig. 1-(b)의 484°C는 결정화 초기의 온도 구간으로서 cubic 구조의 BGO(2:3)와 orthorhombic 구조의 BGO(1:1)의 결정 peak가 모두 나타나고 있다. 결정화가 끝난 후의 온도인

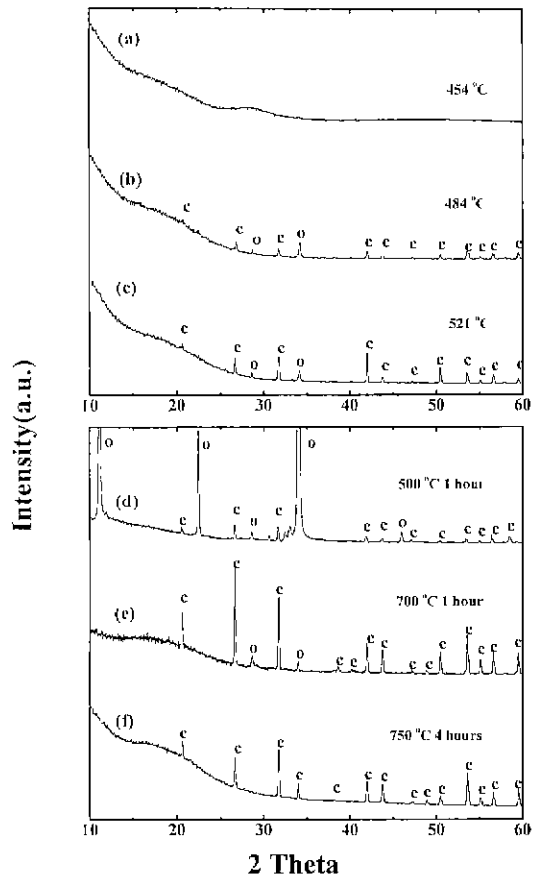


Fig. 1. X-ray patterns for the samples quenched at the indicated temperatures. Symbols o and c indicate the Bragg peaks corresponding to the orthorhombic and cubic structures.

Fig. 1-(c)의 521°C에서는 cubic구조가 상대적으로 더 성장하였다. 한편, Fig. 1-(d)의 등은 열처리 실험에서는 500°C에서 BGO(1:1)의 성장이 우세한 것을 보이며 Fig. 1-(e)의 700°C에서는 거의 BGO(2:3)의 peak들만 보인다. 그리고 Fig. 1-(f)의 750°C 4시간의 경우 orthorhombic peak는 모두 사라지고 cubic peak만 있음을 알 수 있다. 따라서 최종상은 cubic 구조의 BGO(2:3)임을 알 수 있다. 이 결과에 의해 결정화가 될 때의 구조변화를 유추해 보면 다음과 같다. 반응 초기에 두 가지 구조의 핵이 모두 만들어지나 낮은 온도에서는 BGO(1:1)상이 우세하게 성장하며 높은 온도에서는 BGO(2:3) 상이 우세하게 나타난다. 다시 말하면, 유리 BGO(2:3)의 결정화 경로는 두 가지를 가진다. 하나는 BGO(2:3)_(유리)→BGO(1:1)_(결정)→BGO(2:3)_(결정)이며 다른 하나는 BGO(2:3)_(유리)→BGO(2:3)_(결정)이다. BGO(2:3)_(유리)를 750°C에서 4 시간 열처리한 결과, 최종상은 BGO(2:3) 결정이므로 BGO(1:1)은 상전이 전체로 볼 때 준안정상이다.

Fig. 2는 다양한 승온율에 따라 질량에 대해 normalized된 DTA 곡선이다. 결정화에 대한 발열 peak의 위치는 승온율이 증가함에 따라 고온 쪽으로 이동하며 크기는 증가한다. 이는 승온율이 커지면서 반응할 시간을 충분히 갖지 못하고 반응이 좀 더 높은 온도에서 일어나는 열적 뒤처짐(Thermal delay) 현상과 잠열에 의한 것이다. 그림에서 각 승온율에 따른 곡선은 서로에 나타난 식을 이용하여 매개변수를 결정하기 위해 450°C에서 규격화하였으며 내부그림은 유리 전이온도

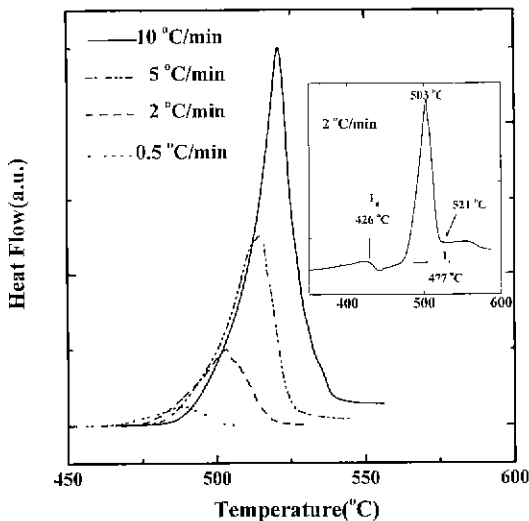


Fig. 2. DTA curves on the crystallization at various heating rates. The insert shows the glass transition and crystallization temperatures at 2°C/min heating rate.

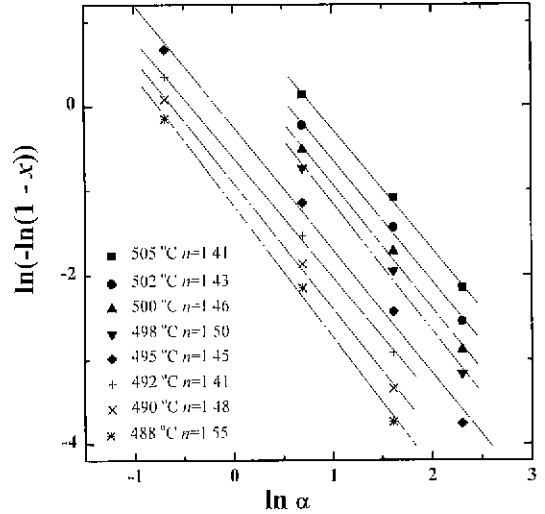


Fig. 3. Modified Ozawa plot to get the crystallization parameter n . The symbols are measured data and the lines are for the eyes from the linear fit.

및 결정화 온도 등을 보이기 위한 승온률 2°C/min의 DTA 곡선이다. DTA 곡선에서 큰 곡선 우변의 작은 언덕은 다른 상이 존재함을 암시하며 Fig. 1의 XRD 결과와 비교할 때 이 발열은 BGO(2:3)의 결정화에 의한 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 개선된 Ozawa 식과 Fig. 2의 실험결과를 이용해서 $\ln(-\ln(1-x))$ 와 $\ln\alpha$ 의 기울기로부터 결정화 매개변수를 나타내는 Avrami 매개변수 n 을 구한 것이다. 이 그림에서 보듯이 다양한 온도 곡선에서 구한 n 값의 평균은 1.46이며 1.5에 근사될 수 있다. 또한 여기서 성장 차원을 나타내는 상수 m 은 n 과 같거나 1 작으므로 1.5 또는 0.5를 가질 수 있다. 그러나 계는 1차원 성장을 나타내는 모양이나 morphology를 보이지 않으므로 m 은 삼차원을 나타내는 1.5가 되는 것이 타당하다. 따라서 결정화 메커니즘은 반응 초기에 핵이 모두 생성된 후 더 이상 핵은 생성되지 않고 결정성장만 있는 무핵생성 (Zero nucleation) 이거나 감소하는 핵생성율 (Decreasing nucleation rate)을 가진 확산 제어 성장에 해당한다. BGO(2:3) 유리의 핵생성 과정이 2가지 중 어느 것인가 정확히 결정하려면 온도에 따른 핵생성율을 실제로 측정하여야 하며 많은 시간과 정밀 실험이 필요하므로 추후 연구과제로 남겨둔다. XRD 실험결과에서 보았듯이 500°C에서 1 시간 열처리한 후 냉각한 경우에는 BGO(1:1) 결정이 많이 생기므로 계가 BGO(2:3) 유리에서 성분 변화가 생긴 것으로 생각할 수 있고, 결정의 경계면은 농도의 차가 심해져서 결정은 원자들의 확산

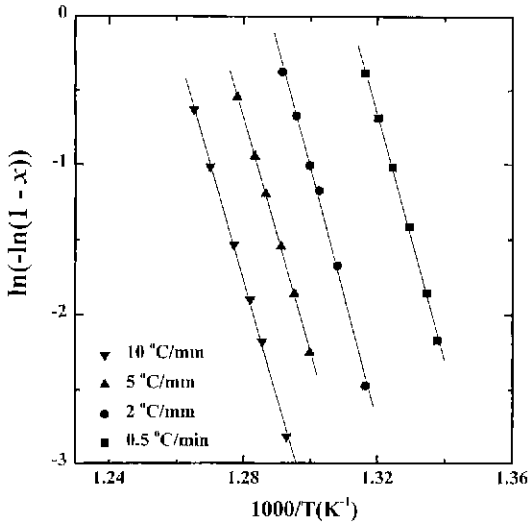


Fig. 4. Modified Ozawa plot to get the activation energy from the slope. The symbols are measured data and the lines are for the eyes from the linear fit.

에 의해 성장할 가능성이 높다. 따라서 구해진 n 값 1.5는 결정성장 메커니즘이 확산 제어 성장임을 말해준다.

활성화 에너지는 개선된 Ozawa 식의 $\ln(-\ln(1-x))$ 와 $1/T$ 의 관계로부터 구했다. Fig. 4의 fitting은 grain들이 서로 충돌하는 효과를 최소로 할 것을 고려해서 결정 체적비가 약 45 %이하가 되는 온도에서 구했다. Fig. 4에서 고온 영역으로 갈수록 측정값이 직선을 벗어나는데 이것은 반응 초기에 모든 핵이 생성되고 그 후로는 핵생성율이 줄거나, 성장만 하여 결정이 서로 충돌하는 impingement 효과에 의한 것이다. 여기서 구한 활성화 에너지는 평균 4.47 ± 0.04 eV이며 이것을 XRD의 결과와 비교하면 낮은 온도에서는 BGO(1:1)의 결정상이 많으므로 활성화 에너지는 BGO(1:1)의 결정화에 필요한 에너지라고 결론 내릴 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 개선된 Ozawa 식을 이용하여 Bi₄Ge₃O₁₂ 유리의 결정화 메커니즘을 규명하였다. DTA와

XRD 실험을 통해 상전이 때에 BGO(2:3) 유리에서 BGO(1:1) 결정으로의 성분 변화가 있으며 결정화 경로는 두 가지가 가능함을 알았다. 하나는 BGO(2:3)_(유리) → BGO(1:1)_(결정) → BGO(2:3)_(결정)이고 다른 하나는 BGO(2:3)_(유리) → BGO(2:3)_(결정)이며 BGO(1:1)은 준안정 상태를 알 수 있다. Avrami 매개변수 n 값은 약 1.5로서 결정화 메커니즘은 확산제어를 통해 3차원으로 성장하는 것에 해당된다. 여기서 구한 활성화 에너지는 BGO(1:1)의 결정화에 필요한 에너지임을 의미하며 그 값은 4.47 ± 0.04 eV이었다.

감사의 글

This work was supported by the Korea Science and Engineering Foundation through the Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics at Pusan National University.

REFERENCES

1. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change I," *J. Chem. Phys.* **7**, 1103-1112 (1939).
2. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change II," *J. Chem. Phys.* **8**, 212-224 (1940).
3. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change III," *J. Chem. Phys.* **9**, 177-184 (1941).
4. H. E. Kissinger, "Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis," *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **57**, 217-221 (1956).
5. D. W. Henderson, "Thermal Analysis of Non-isothermal Crystallization Kinetics in Glass Forming Liquid," *J. Non-Cryst. Solids* **800**, 301-315 (1979).
6. K. Matusita, T. Komatsu, R. Yokota, "Kinetics of Non-isothermal Crystallization Process and Activation energy for Crystal Growth in Amorphous Material," *J. Mater. Sci.* **19**, 291-296 (1984).
7. M. A. Abdel, A. Y. Abdel-Latif, A. El-Korashy, G. A. Mohamed, "Crystallization Study of BiGe₄Se₁₅ Glass," *J. Mater. Sci.* **30**, 5737-5742 (1995).
8. G. Corstmit, M. A. Van Drel, R. J. Elsenaar, W. Vana De Gruchte, A. M. Hoogenboom and J. C. Sens, "Thermal Analysis of Bismuth Germanate Compounds," *J. Cryst. Growth* **75**, 551-560 (1986).