

# $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 단결정 육성 및 표면탄성파 소자 제조

이 태 근 · 정 수 진

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

## Growth of Optical Quality $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Crystals and Preparation of SAW-Filter

Tae-Keun Lee and Su-Jin Chung

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

### 요 약

자체 제작한 단결정 인상 장치에 의하여  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  단결정을 육성하였으며, 회전속도, 인상 속도 그리고 조성의 변동이 결정의 질에 미치는 영향을 고찰하였다. 직경 15mm 이하의 BGO 단결정 육성 시 50rpm의 회전속도에서 평탄한 고액계면을 나타내었으며, 이때의 결정 직경은 인상속도가 증가함에 따라 증가하였다.  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  2차상의 석출이 BGO 단결정의 인상 속도를 제한하였고,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 의 석출이 억제된 광학적 고품질의 BGO 단결정은 성장과정 중에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 휘발로 생성된 Bi 결핍 용액의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 함량을 0.1 mole  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 첨가로 회복시키고, 빠른 인상속도로 인한 응력을 경감할 수 있는 2mm/hr의 인상속도에서 육성되었다. 성장시킨 직경 25mm의 연노란색 BGO 단결정은  $10^3$  개/cm<sup>2</sup>의 전위 밀도를 가지며, 70%의 투과율, 23°/mm의 회전능과 (111) 기판위의 <110> 방향 표면 탄성파 속도는 1700m/sec인 특성을 나타내었다. 전극의 폭이 9.8μm로 상용의 TV IF 휠터의 1/2 크기인 BGO 표면 탄성파 소자를 전자빔과 산을 사용하지 않는 건식 에칭 방법으로 제작하였다.

### Abstract

The effects of compositional variation, rotation speed and pulling rate on the growth of optical quality  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  crystals were examined. It was found to flatten the shape of crystal-melt interface for growing a single crystals less than about 30mm in diameter at the rotation speed of 50rpm. Diameter of crystals with flat interface was increased as the pulling rate. The precipitation of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  phase set limits to pulling rate of BGO crystals. Precipitate-free BGO crystals were grown under pulling rate of 2mm/hr which released the stress resulted from too high pulling rate, and from 6.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  batch composition obtained by addition of 0.1 mole  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  into Bi-deficient melts to fill up the deficiency resulted from gradual volatilization of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . The pale-yellow colored crystals had good quality in that dislocation density was less than  $10^3$  pits/cm<sup>2</sup>, and it also exhibited transmittance of 70% and optical activity of 23°/mm, and SAW velocity was measured 1700m/sec on 111 cut 110 propagating BGO crystals. The SAW filter with electrode thickness of 9.8μm was fabricated by using the

electron beam and dry etching technique, it makes Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> devices interesting for color TV IF filter with half device size.

## 1. 서 론

Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>(이하 BGO로 약하여 기술한다) 단결정은 우수한 광학특성과 높은 전기기계결합계수 및 낮은 표면탄성파전파속도를 가지고 있으므로 광학소자용과 표면탄성파소자로의 응용을 위한 고품질의 대형 Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> 단결정 육성기술이 요구되고 있다.<sup>1,2,3)</sup>

공간군 I23에 속하는 측은 BGO 이외에 Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>(이하 BSO로 약하여 기술한다)등이 있다<sup>4)</sup>. 인상법에 의해 성장된 BSO 단결정은 온도경시변화가 커서 주로 광학용 소자에 응용되며, BGO 단결정은 온도 경시변화가 작아 표면탄성파 소자로의 응용이 가능하지만 결정 결함의 제어기술이 확립되지 못하였고, 소자제작에 있어서 산에 대한 큰 용해도가 응용시 문제점으로 지적되어 왔다.<sup>5)</sup>

1967년 Ballman 등<sup>6)</sup>이 인상법으로 BGO, BSO 단결정 육성에 성공한 이후 많은 연구결과가 보고되었으나, BGO 단결정 육성시 최대 성장속도 및 최적 회전속도에 관하여는 명확히 밝혀져 있지않다. 고품질의 단결정을 육성하기 위해서는 결정직경, 결정과 도가니 크기의 비, 육성로 내의 온도분포, 도가니의 형상, 용액의 높이, 그리고 용액의 점성 등 여러가지 인자들의 상대적 효과를 고려하여<sup>2)</sup> 최대 성장속도와 최적 회전속도를 규명하는 것이 필요하다.

BGO단결정은 I23의 대칭성을 갖고있어 모든 방향에 의한 소자의 가공이 가능하여 기판의 수를 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 느린 표면탄성파 속도를 갖고 있어 상용되고 있는 표면탄성파 소자보다 크기를 축소할 수 있는 장점을 갖는 것으로 알려져 왔다.<sup>5,7)</sup> 그러나 BGO 단결정은 표면탄성파 소자의 IDT(Interdigital Transducer) 전극의 크기가 작아 직접 증착할 수 없으며, 모든 산에 의해 용해되므로 광마스크를 사용하는 일발적인 전극 증착 판술공정으로는 IDT 전극을 증착시켜 표면탄성파 소자를 제작할 수 없다.<sup>5)</sup>

본 실험에서는 용액조성의 변화를 통하여 광학적 고품질의 Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> 단결정 육성을 하기위한 실험

으로 조성, 회전속도와 인상속도의 영향을 조사하였다. 또한 산을 사용하지 않는 전자 빔과 건식부식 방법을 이용하여 BGO 결정 기판 위에 IDT 전극을 증착하여 표면탄성파 소자로서 실용화를 추구하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 실험장치

본 실험에서는 Fig.1과 같은 단결정 인상장치를 자체 제작하여 사용하였다. 인상장치는 0~9mm/hr의 인상속도를 갖도록 기어장치를 만들었으며, 결정의 회전은 최대 100rpm까지 가능한 직류 전동기를 사용하였다. 그리고 백금선으로 종자정을 묶어 회전축에 부착시킬 수 있도록 하였다. 발열체로는 실리코나트(siliconit A-16-1A) 4개를 직 병렬로 연결하여 최대 출력이 2KW가 되도록 하였으며, 로내의 온도 유동을 적게하기 위하여 내경 60mm의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

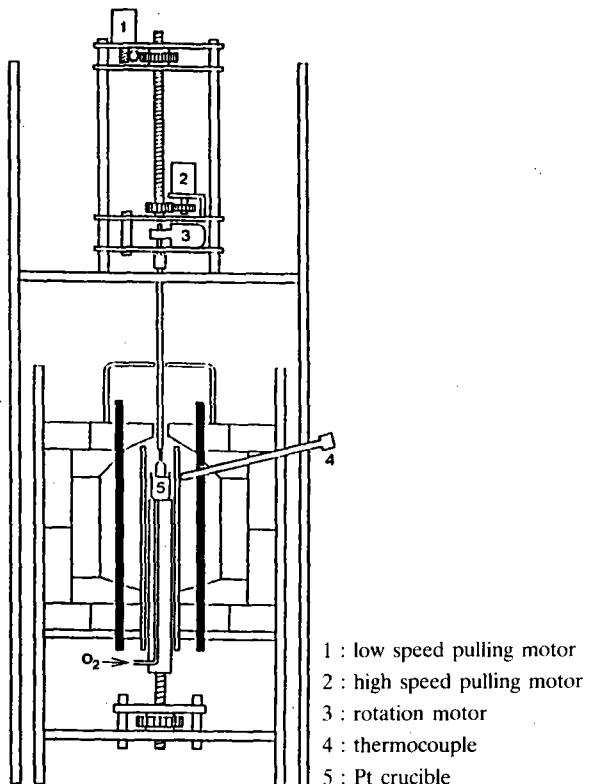


Fig. 1 Vertical tube furnace for Czochralski growth.

튜브를 수직으로 장치하였다. 온도조절용 열전대(Pt 13% R type)를 튜브 바깥쪽에 장치하고 Eurotherm 자동온도 조절기를 이용하여 온도를 조절하였다. 또한, BGO 단결정내에는 산소 공공이 존재하게 되므로<sup>1)</sup> pyrex 튜브로로의 상단부를 밀폐하여 산소 분위기하에서 단결정을 육성할 수 있도록 하였다.

## 2-2 단결정 육성 실험

사용한 원료는 일본 Yamanaka사의 99.9%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  와 99.9%  $\text{GeO}_2$  이었다. 단결정 육성은  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$  를 용융시킨 조성(이하 화학양론 조성으로 약 하여 기술한다)으로부터의 인상과  $6.1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$  를 용융시킨 조성(이하 비화학양론 조성으로 약 하여 기술한다)의 두가지 조성에 대해 실험하였으며 BGO 단결정 육성 실험과정의 개요를 Fig.2에 도시하였다.

성장조건의 결정은 용액의 깊이(dl)를 고정하고 결정직경이 도가니직경의  $1/2$ 을 넘지 않는 조건에서 정하였으며, 또한 용액온도의 안정성과 가열

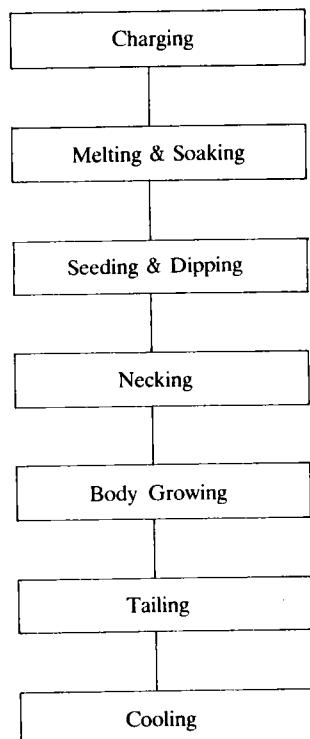


Fig. 2 Flow chart of BGO growing.

입력전원에 대한 응답완화시간은 각각  $\pm 1^\circ\text{C}$  이내 그리고 15분이었다.

## 2-3 분석 및 현미경 관찰 실험

성장시킨 결정을 마노 유발에서 분쇄하여 얻은 분말로 분말 X-선 회절분석을 하였다. 사용한 기기는 일본 Rigaku 사의 X-선 분말회절기로 Cu-타겟, Ni-휠터를 이용하여  $20-70^\circ$ 의  $2\theta$  범위에서 측정하였다. 또한 성장된 결정을 두께 1mm의 박편으로 만들어 반사(back reflection) Laue 사진을 촬영하여 성장방위를 확인하였다. 촬영조건은 Cu-타겟 15mA, 30KV에서 시편과 필름간의 거리를 3cm로 하였다.

성장시 발생하는 불순 석출물, 혼입물 그리고 기포 등을 관찰하기 위하여 성장된 결정을 성장방향에 수직하게 또는 평행하게 약 1mm의 두께로 절단하여 광학 연마한 후 Olympus사의 편광 현미경을 사용하여 관찰하였다. 또한 광학연마된 시편을 19% HC1로 5분간 에칭하여 etch pit의 모양 및 전위밀도를 측정하였다.

불순물 함량을 원자흡광분석기로 분석하고, 습식 정량분석과 JEOL 840A 주사전자현미경(SEM)과 이에 부착된 EDS를 이용하여 BGO 단결정의 조성을 정량하여 상호 비교함으로써 각 결정들의 조성 변화를 관찰하였다.

광학 연마된 1mm 두께의 단결정 시편으로 400-300nm의 파장영역에서 광투과율을 Shimadzu사의 UV Visible Spectrometer를 사용하여 조사하였다. 단결정 시편의 선광 방향 및 비선광도를 Na-D 선을 광원으로 하는 JASCO사의 Digital Polarimeter로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

고액계면의 형상은 결정내의 결합과 불순물 그리고 응력 등의 분포와 밀접한 연관을 갖고 있다, 이에따라 회전속도, 인상속도 및 온도구배등을 변수로 하여, 온도구배에 의한 자연대류와 결정회전에 의한 강제대류를 조절하여 평판한 고액계면의 형상으로 제어함으로써 양질의 단결정을 육성하려는 시도가 이루어져왔다.<sup>1,2)</sup> 육성로 내의 온도 분포는 인상속도, 결정회전수 등의 육성조건을 결정할때 전제가 되는 중요한 요인이다. 도가니 중심에서 고액

계면 상으로의 온도 분포가 2–3°C/cm로 작은 경우에는 결정중에 공동(cavity)의 발생과 고액계면의 분리가 일어나게 되고, 50°C/cm 이상의 과다한 온도 분포가 존재할 경우에는 결정직경의 제어가 어렵게 된다.<sup>2)</sup> 본 실험에서는 로내 도가니의 위치를 변화하여 온도분포를 10°C/cm로 고정하였고, BSO 단결정 육성시 최대 성장속도로 Brice 등<sup>1)</sup>과 Tada 등<sup>2)</sup>이 보고한 값의 중간치인 3mm/hr로 인상 속도를 고정하고 회전속도를 20–60rpm으로 변화하면서 화학 양론 조성에서 BGO 결정성장시 고액계면의 변화를 관찰하였다.

Fig.3에 나타난 결정들의 직경은 9.9–13.5mm이었으며 짙은 갈색을 강하게 띠고 있었다. Table 1의 a), b), c)에서 알 수 있듯이 회전속도가 50rpm보다 작은 경우에는 온도구배에 따른 자연대류가 결정의 회전에 따른 강제대류보다 우세하여 고액계면의 형상은 모두 불록한 모양이였고, 낮은 지수면으로 알려진(110)면의 화세트를 나타내고 있었다. 회전속도가 증가할수록 강제대류에 의해 결정 중심부의 불록한 부분이 재 용해되어 d)의 경우처럼 직경 10.1mm의 BGO 단결정 육성시 회전속도가 50rpm인 경우에 평탄한 고액계면의 형상을 나타내었다. 회전속도가 50rpm 이상으로 증가하게 되면 과다한 재용해로 고액계면의 형상은 점차로 e)의 경우처럼 오목하게 나타났다.

기포, 중앙의 집중적 결함, 균열 및 뒤틀림(distortion)이 없는 단결정을 얻기 위해 필요한 고액계면의 평탄성은 직경 10mm의 BGO단결을 3mm/hr의

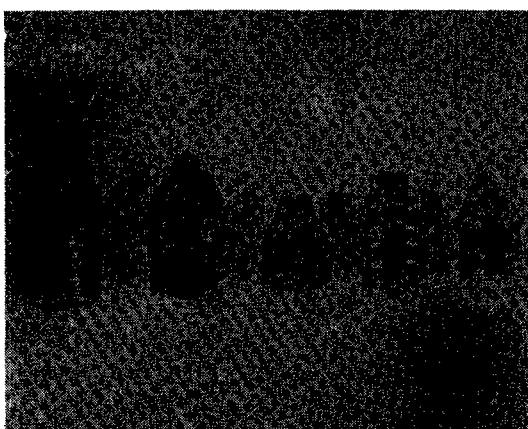


Fig. 3 Photographs of BGO crystals grown along <111> direction with the growth rate of 3mm/hr at various rotation rate.  
a) 20 rpm b) 30 rpm c) 40 rpm d) 50 rpm e) 60 rpm

Table 1 Experimental conditions and results for the pulling of BGO crystals from stoichiometric charge.

Crystals	Crucible diameter [mm]	Crystal diameter [mm]	Pulling rate [mm/hr]	Rotation rate [rpm]	Temperature gradient [°C/cm]	Interface shape to the melt
a)	37	13.5	3	20	10	convex
b)	37	13.5	3	30	10	convex
c)	37	13.5	3	40	10	convex
d)	37	10.1	3	50	10	flat
e)	37	9.9	3	60	10	small concave
f)	37	8.7	2.5	50	10	flat
g)	37	14.5	4.5	50	10	flat
h)	37	9.4	5	50	10	convex
i)	37	10.0	6	50	10	convex
j)	37	11.4	6	50	10	convex
k)	37	12.9	6	50	10	convex
l)	37	15.5	6	50	10	nearly flat
m)	37	15.6	7	50	10	flat
n)	37	18.6	7	50	10	concave

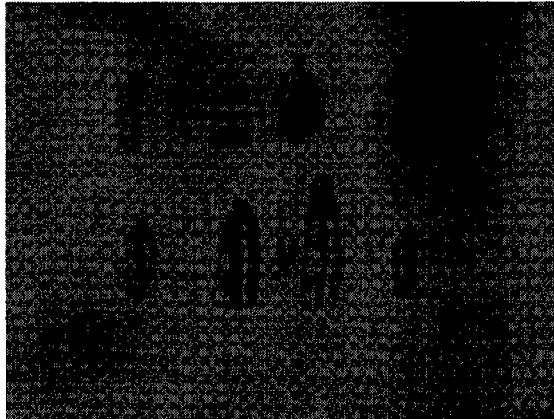
인상속도로 성장시 앞서 보고된 BSO단결정 육성 결과<sup>1,8)</sup>와 유사한 약 50rpm의 회전속도에서 얻을 수 있었다.

결정직경과 인상속도에 의한 고액계면 형상의 변화를 살펴보면, m)에서 7mm/hr의 인상속도, 15.6mm의 결정 직경이 고액계면을 평탄하게 하였다. 인상속도가 6mm/hr에서 4.5mm/hr, 3mm/hr 그리고 2.5mm/hr로 감소하게 되면 평탄한 고액계면의 형상을 갖게되는 BGO단결정의 직경은 지수함수적으로 각각 15.5mm, 14.5mm, 10.1mm와 8.7mm로 감소하였다.

결정의 회전에 대한 강제대류는 회전속도와 결정직경에 비례하여 증가하게되므로<sup>9)</sup> 50rpm의 회전속도에서 평탄한 고액계면의 형상을 갖게되는 BGO 단결정의 직경은 인상속도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하였다.

또한 BGO 단결정 육성시 조성의 영향을 알아보기 위해 0.1 mole Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 비화학양론 조성으로부터 인상속도를 2–9mm/hr로 변화시키면서 단결정 육성 실험을 하였다. 앞의 결과로 부터 회전속도를 50rpm에서 미세조절하여 평탄한 고액계면이 형성될 수 있도록 하였다.

Fig.4에 나타난 바와 같이 비화학양론 조성으로부터 고액계면의 분리없이 성장된 모든 결정의 직경은 약 15mm 이었다. 3mm/hr이상에서 성장된 결정들은 화학 양론적 조성에서 성장시킨 Fig.3, Table 1의 결정들과 같이 인상속도가 증가함에 따



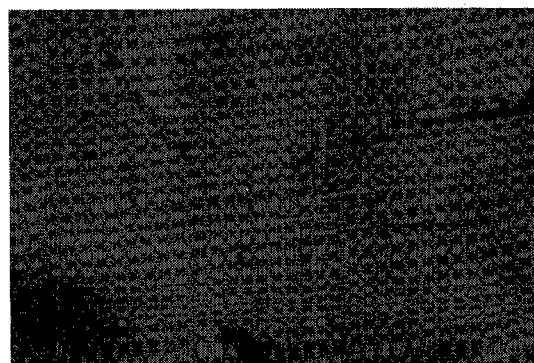
**Fig. 4** Photographs of  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  crystals grown from  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -rich melts.  
 a. 50 rpm, 2mm/h      b. 50 rpm, 3mm/h  
 c. 50 rpm, 4mm/h      d. 50 rpm, 5mm/h      e. 50 rpm, 6mm/h  
 f. 50 rpm, 7mm/h      g. 50 rpm, 8mm/h      h. 50 rpm, 9mm/h

라 짙은 갈색을 강하게 띠고 있었으며, 결정 내부에는 공용조성에 가까운 Bi 결핍 조성에서 빠른 인상 속도에 의하여 석출된다<sup>10)</sup>고 알려진  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  결정상이 Fig.5에 나타낸 석출물로 존재하였다. 2mm/h의 인상속도에서만 석출물이 존재하지 않는 연노랑색(pale yellow)의 투명한 결정이 얻어졌다.

BGO 단결정 육성시 조성 변화의 영향과 성장과정 중에 생성될 수 있는 결정결함에 미치는 영향을 알아 보기위하여, 습식 정량분석한 결과는 Table 2에 표시한 바와 같다.

**Table 2** Composition of melt surface and BGO crystals grown from stoichiometric charge and non-stoichiometric charge.

Component	Crystals grown from stoichiometric charge	Crystals grown from nonstoichiometric charge	Melt surface of stoichiometric charge
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{GeO}_2$	96 wt% 4 wt%	96.6 wt% 3.4 wt%	96.0 wt% 4.0 wt%



**Fig. 5** Optical micrograph(transmitted light) of precipitates in a BGO crystal.

화학양론 조성 6 $\text{Bi}_2\text{O}_2$  GeO<sub>2</sub>(96.4 wt% : 3.6 wt%)에서 인상시  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 2.4mg / hr · cm<sup>-1</sup>으로 회발하여<sup>11)</sup> 용액내의 조성이 화학양론 조성에서 벗어나 BGO 단결정은 용액 표면의 조성과 같은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  : GeO<sub>2</sub>=96 wt% : 4 wt%의 Bi 결핍 조성을 나타내었다. 비화학양론 조성 6.1 $\text{Bi}_2\text{O}_2$  GeO<sub>2</sub>(96.45 wt% : 3.55 wt%)으로부터 인상된 단결정은 성장 과정 중에 회발되어 생성된 Bi 결핍 용액조성의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  함량을 회복시켜  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  : GeO<sub>2</sub>=96.6 wt% : 3.4 wt%의 Bi 과잉 조성을 나타내었다.

BGO와 이질동상인 BSO 결정의 경우에 보고<sup>1,2)</sup> 된 바로는 직경이 30mm 이하이면 최대 성장속도( $f_{\max}$ )는 열의 이동과 물질전달에 지배받아  $R^{-1/2}$ 에 비례하여 1~7mm / hr이고, 결정직경이 30mm 이상이면 열적응력에 의한 균열의 생성기구에 지배받아 최대성장속도는  $R^{3/2}$ 에 비례하여 1mm / hr이하로 되어 인상속도를 제한한다고 알려져 있다. 또한 Brice 등<sup>1,8)</sup>은 화학양론 조성으로 부터 인상된 BSO 단결정은 고용법위를 갖고있으며, 용액내에서의 고용법위는 고상상태보다 훨씬 더 커서 결정성장이 이루어지는 동안 발생하는 용액의 조성변화가 BSO 결정성장을 방해하지 않는다고 하였다. 그러나 BGO 단결정육성시 2.4mg / hr · cm<sup>-1</sup>의 작은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  회발<sup>11)</sup>이 누적되어 용액의 조성은 공용조성에 가까운 Bi 결핍(Ge 과잉) 조성으로 변화하게 되고, 이조성에서  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  결정상이 빠른 인상속도 혹은 응력에 의해 짙은 갈색의 석출물로 생성되어 인상속도를 제한한다고 알려져 있다.<sup>10)</sup>

BSO 단결정 육성시와 유사하게<sup>1,2)</sup> 화학양론 조성으로 부터 7mm / hr의 인상속도로 성장시킬 때와 비화학양론 조성으로 부터 9mm / hr의 인상속도까지 고액계면의 분리가 발생하지 않고 직경 15mm의 BGO 단결정을 회전속도 50rpm에서 육성 할 수 있었지만,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  회발에 의한 Bi 결핍 용액조성과 2mm / hr 이상의 빠른 인상속도에 의해 결정내에 석출되는  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  2차상의 생성이 광학적 고품질의 BGO 단결정의 인상속도를 제한하는 것을 알 수 있었다. 즉 0.1 mole  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 첨가로 성장과정 중에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 회발하여 생성된 Bi 결핍 용액조성의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  함량을 회복시켜 용액 조성을 제어하고 2mm / hr의 인상속도로 빠른 이상속도에 의한 응력을 경감시킬 수 있어,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  2차상의 석출이 의

제된 광학적 고품질의 BGO 단결정은 비화학양론 조성에서 2mm/hr의 인상속도로 육성되었다.

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>계 결정의 색은 결정내의 짙은 갈색의 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 석출물 생성과 1-2ppm 이상의 불순물 농도(Fe, Cr, Mn)에 기인하여 생성된다고 알려져 있다.<sup>10, 12)</sup> 화학양론 조성으로 부터 인상속도 3mm/hr로 생성된 BGO 결정내의 불순물 농도는 Table 3에서와 같이 Fe의 경우 5ppm, Cr과 Mn은 1ppm 이하를 나타내었다. 결정 내부에는 Fig.5에 나타낸 짙은 갈색을 띤 석출물이 존재하였고, 인상속도가 2.5mm/hr로 감소한 경우도 석출물의 양은 감소하지만 석출물이 관찰되어 결정의 색은 갈색을 띠고 있었다.

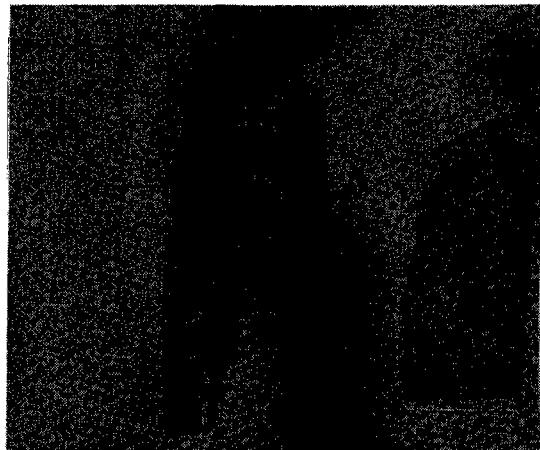
**Table 3** Impurities concentration of BGO crystals grown from stoichiometric charge and non-stoichiometric charge.

Component	Crystals grown with 3mm/hr from stoichiometric charge	Crystals grown with 2mm/hr from stoichiometric charge
Fe	5 ppm	1.65 ppm
Mn	< 1 ppm	< 1 ppm
Cr	< 1 ppm	< 1 ppm

비화학양론 조성으로부터 2mm/hr의 인상속도로 성장된 BGO 단결정은 용액내로 확산되는 불순물의 양이 많아져 결정 내부에 포획되는 Fe, Mn과 Cr의 불순물 농도는 임계농도 이하인 1.65ppm으로 낮아지게 되었고, Bi 결정 용액조성에서 빠른 인상속도에 의해 석출되는 짙은 갈색의 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 이차상이 존재하지 않아 투명한 연노란색을 띠었다.

표면탄성파 소자용으로는 고품질의 대형단결정이 요구되는 바 이상의 실험결과를 근거로 하여 직경 25mm, 길이 40mm의 큰 단결정을 직경 50mm의 50cc 백금도가니를 사용하여 성장시켰다. 이때 성장방위를 <100>, <110> 그리고 <111> 방위로 변화하여 표면탄성파 휠터의 기판으로 사용하고자 하였다. 성장시 Tada 등<sup>2)</sup>의 실험식에 의해 인상량과 더불어 회전수를 감소시켜 고액계면이 용액으로부터 분리되는 것을 막았다.

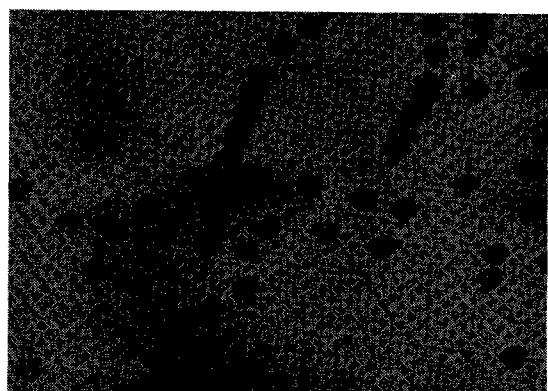
비화학양론 조성에서 2mm/hr의 인상속도, <111> 방위로 성장된 연노란색의 투명한 결정을 Fig.6에 나타내었다. 앞선 실험 결과와 마찬가지로, 짙은 갈색의 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 이차상이 결정 내부에 석출되지 않고, 불순물의 농도가 2ppm 이하를 나타



**Fig. 6** Photographs of BGO crystal grown from Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich melts with 2mm/hr pulling speed in 50cc Pt crucible.

내어 연노란색의 BGO 단결정이 육성되었다.

광학적 소자와 표면 탄성파 소자로 사용되는 결정에 큰 영향을 미치는 전위들로 결정의 질을 비교 나타낼 수 있는데, Fig.6에 나타낸 BGO 결정의 전위밀도는 Fig.7에 제시한 바와 같이 10<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>으로 응용소자의 제조에 충분한 낮은 전위 밀도를 나타내었다. 광투과율은 Fig.8에 나타낸 바와 같이 500-3000nm 영역에서 70%로 앞선 연구결과<sup>2)</sup>와 잘 일치하였고, 420-500nm에 걸쳐 존재하는 넓은 폭의 흡수대는 Ge 공공과 산소공공으로 구성된 Ge-공공복합체에 의해 생긴 불순물의 준위와 전도대(conduction band)전이<sup>13)</sup>에 기인한 것으로 생각된다. 또한 BGO 단결정은 Kargin<sup>14)</sup>과 Abrahams<sup>3)</sup> 등이 보고한 회전능(Optical activity) 수치와 일치하는 23°/mm( $\lambda = 633$ )의 특성을 나타내었다.



**Fig. 7** Photographs of the etchpits in BGO crystals grown from Bi-rich melts.

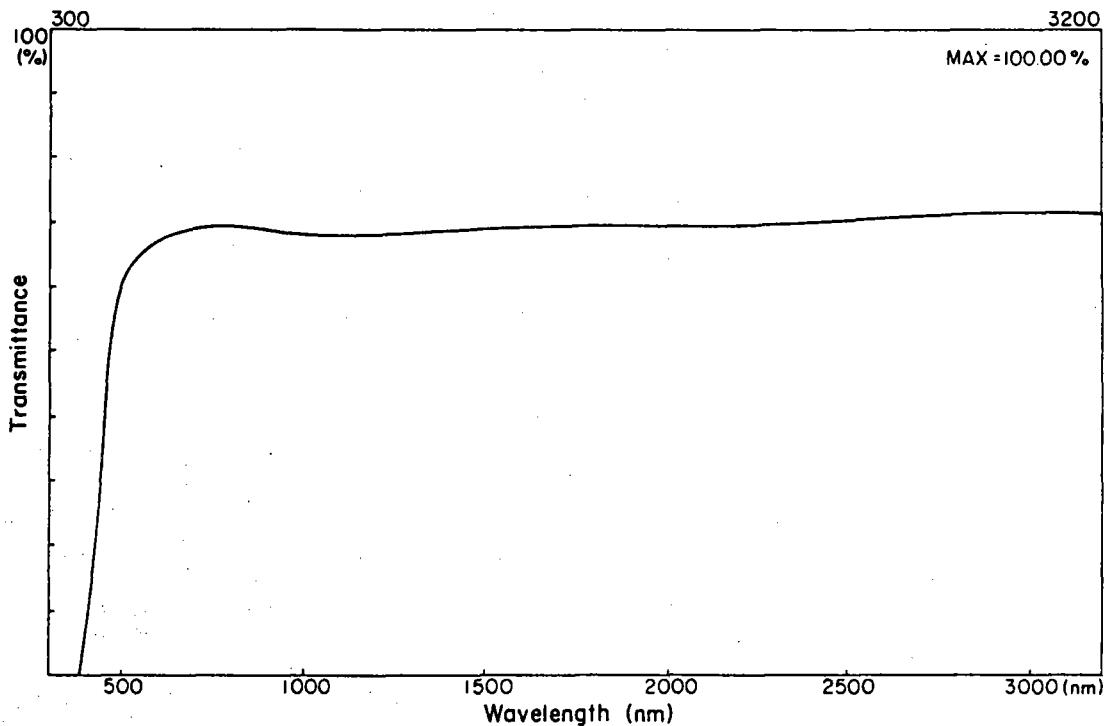


Fig. 8 Transmittance of the polished BGO crystal.

White 등<sup>5)</sup>이 IDT(Interdigital Transducer) 전극을 압전기판위에 증착하여 전계로 Rayleigh 표면파를 조절한 아래 표면 탄성파 소자는 고주파 신호 처리의 큰 부분을 차지해 오고 있다. 본 실험에서는 50  $\mu\text{m}$ 의 두께( $d$ )를 갖는 IDT mask를 사용하여 육성된(111) BGO 단결정 기판위에 알루미늄전극을 증착하여 <110> 방향으로 전파되는 표면 탄성파 속도 ( $v_s$ )를 특정하였다. 측정한 BGO의  $v_s$ 는 1700m / sec로 다른 앞선 연구자<sup>7, 15)</sup>들의 결과인 1670m / sec와 일치하였으며, LiNbO<sub>3</sub>(LN)의  $v_s$ 가 3490–4000m / sec, LiTaO<sub>3</sub>(LT)의  $v_s$ 가 3280–3430m / sec인 것<sup>5)</sup>에 비해 약 반 정도로 느린 표면 탄성파 속도를 가짐을 확인하였다. TV IF 휠터(중심주파수  $f=43.5$  MHz)로 BGO 단결정 기판을 사용할 경우 전극의 폭( $d=v_s/4 \cdot f$ ) LN, LT에 비해 약 1/2 크기인 9.8  $\mu\text{m}$ 이 되어 직접 증착할 수 있으며, 광마스크를 사용하는 보통의 리쏘그라피(lithography) 방법으로는 BGO단결정이 모든 산에 용해도를 갖고 있으므로 전극을 증착할 수 없다.

전자빔과 산을 사용하지 않는 전식 예칭방법을 선택하여 Fig.9에서 보는 바와 같이 9.8  $\mu\text{m}$ 의 IDT 전극의 폭을 갖는 표면 탄성파 소자를 제작하였고, 이와 같이 제작된 BGO 탄성파 소자는 효율이 높고 크기가 1/2로 작아 BGO 표면탄성파 소자로 기존의 LiNbO<sub>3</sub>와 LiTaO<sub>3</sub> 표면탄성파 소자를 대체할 수 있으리라 사료된다.

#### 4. 결 론

인상법에 의한 Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> 단결정 성장시 회전속도, 인상속도 그리고 조성의 영향을 고찰하였다. BGO 단결정 육성에서는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발에 의한 응액 조성의 변화를 제어하는 것이 중요한 인자로서 부각되었으며, SAW 휠터 가공에 있어서는 IDT 전극의 증착에 문제점이 되는 BGO의 모든 산에 대한 용해도 문제는 전자빔과 전식 예칭방법으로 해결할 수 있었으며 본 실험연구의 결과로부터 다음의 결론을 내릴 수 있다.

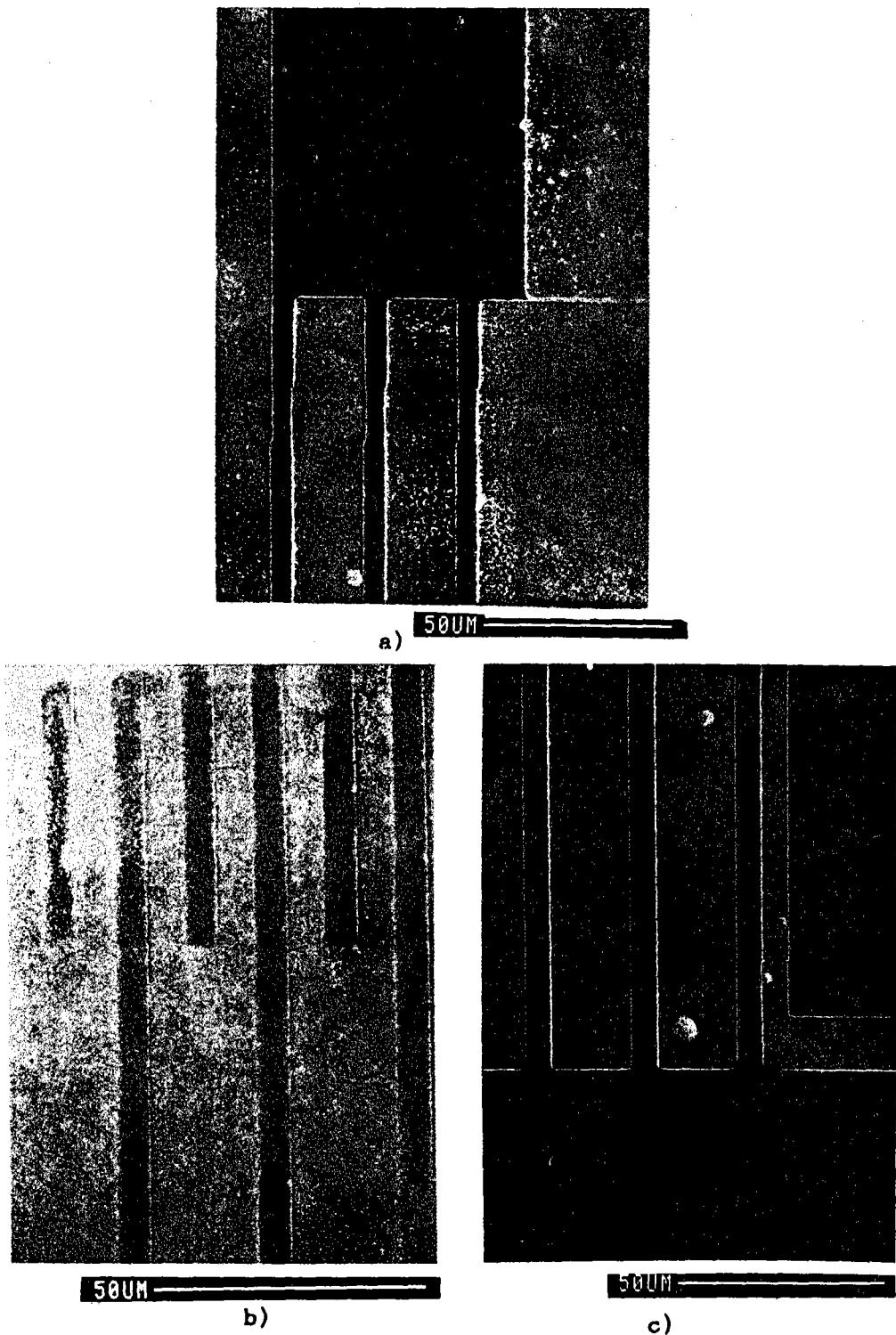


Fig. 9 IDT electrode pattern of BGO SAW filter.

반경 15mm 이하의 BGO 단결정 육성 시 양질의 결정을 얻기 위한 고액계면의 평탄성을 50rpm의 회전 속도에서 얻었으며, 평탄한 고액계면을 갖는 결정의 직경은 인상속도가 증가함에 따라 증가하였다. 성장과정 중에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 회발로 생성된 Bi 결핍 융액의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 함량을 0.1 mole  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 첨가로 회복시키고, 빠른 인상 속도로 의한 응력을 2mm/hr로 인상하여 경감시킬 수 있으므로,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  2차상의 석출이 억제된 광학적 고품질의 BGO 단결정은 비화학양론 조성에서 2mm/hr의 인상속도로 육성되었다. 성장시킨 직경 25mm의 연노란색 BGO 단결정은  $10^3$ 개/cm<sup>2</sup>의 전위 밀도를 가지며, 70%의 투과율,  $23^\circ/\text{mm}$ 의 회전능파(111) 기판위의 (110) 방향 표면 탄성파 속도는 1700m/sec인 특성을 나타내었다. 전극의 폭이  $9.8\mu\text{m}$ 로 상용의 TV IF 휠터의 1/2 크기인 BGO 표면 탄성파 소자를 전자빔과 산을 사용하지 않는 건식 에칭 방법으로 제작하였다.

## 5. 참고 문헌

1. J.C.Brice, M.J.Hight, O.F.Hill and P.A.C. Whiffen, Philips tech. Rev., **37**(9/10), 250(1977)
2. K. Tada, H. Nanba, Y.Kuhara, M.Tatsumi, S.Iguchi, Y.Hamasaki, Y.Nishiwaki and K.Tsu-
- no, J.Chem. Soc. Japan, **10**, 1630(1981)
3. S.C.Abrahams, J.C.Bernstein and C.Svensson, J. Chem. Phys., **71**(2), 788(1979)
4. S.C.Abrahams, P.B.Jamieson, and J.L.Bernstein, J. Chem. Phys., **47**(10), 4034(1967)
5. R.M. White and F.W. Voltmer, Appl. Phys. Lett., **7**, 314(1965)
6. A.A. Ballman, J. Cryst. Growth, **1**, 37(1967)
7. R.W. Whatmore, J. Cryst. Growth, **48**, 530(1980)
8. O.F. Hill and J.C. Brice, J. Cryst. Growth, **9**, 1252(1974)
9. B.R. Pamplin, "Cryatal Growth", Academic press, New York, (1980) P275
10. T.K. Lee, Ph.D. Thesis, SNU. (1991)
11. S.Miyazawa, J. Cryst. Growth, **49**, 515(1980)
12. A.R. Tanguay Jr., S.Mroczkowski and R.C. Benker, J. Cryst. Growth, **42**, 431(1977)
13. R.B. Lauer, J. Appl. Phys., **45**, 1794(1974)
14. Yu.F. Kargin, V.P. Zherb, V.M. Skorikov, A.V. Kosov, V.A. Kutvitskii and E.Z. Nuriev, Neorga. Mat. **13**(1), 135(1977)
15. B.A. Horwitz and F.J. Corbett, Opt. Eng., **17**(4), 354(1978)