

새로운 무게센서에 의한 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 단결정 육성연구(II)

장영남 · 배인국 · 채수천 · 이무성 · 성낙훈 · 황진명*
한국자원연구소, *인하대학교

The Crystal Growth of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Single Crystal by the CZ Technique with New Weighing Sensor (II)

Y. N. Jang, I. K. Bae, S. C. Chae, M. S. Lee, N. H. Sung and J. M. Whang*
Korean Institute of Geology, Mining and Materials
*Inha University

요 약

주파수 무게센서를 장착한 자동직경제어 방식에 의해 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 단결정을 초크랄스키법으로 육성하였다. 회전속도에 따른 계면모양의 변화를 관찰하기 위해, 회전속도를 변화시키면서 육성한 결과, 23~21 rpm에서 평평한 계면이 형성되었다. Bi_2O_3 의 휘발에 의한 화학 양론적 조성으로부터 이탈에 따른 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 의 생성과 이로 인한 색 변화를 관찰하기 위해, Bi_2O_3 의 함량을 0.1~1 mol% 보충한 결과, 0.3 mol% 증발 보상을 하였을 때, 내포물이 적은 연한 갈색의 광학용 단결정을 육성할 수 있었다. 이러한 성장조건 하에서 직경 25 mm×길이 70 mm인 거의 일정한 직경을 갖는 단결정이 육성되었고 결함밀도는 $10^3/\text{cm}^2$ 를 나타내었다. XRD 및 TEM에 의해 단결정의 우선 성장방향을 측정한 결과 <110>이었다.

Abstract

A new frequency weighing sensor was applied to grow $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals in the auto-diameter control system of Czochralski method. The rotation rate was varied in the range of 23 to 21 rpm to preserve flat interface in a given heat configuration. To prevent the constitutional super-cooling from the evaporation loss, 105% stoichiometric amount of Bi_2O_3 was employed, equivalent to 6.18 molar ratio of Bi_2O_3 to GeO_2 . Transparent and light brown $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ single crystal in uniform diameter was grown. The dislocation density was determined to be $10^3/\text{cm}^2$ corresponding to the optical quality in commercial applications. The grown crystal measured diameter 25 mm and length 70 mm and the preferred growth direction was confirmed to be <110>.

1. 서 론

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (이하 BGO로 약술함) 결정은 공간군 I 23이며, 298 K에서 격자상수 $a = 10.1455 \pm 0.0008$ Å인 등축정계에 속하는 sillenite(Bi_2O_3)계 산화물이다.¹⁾ BGO 결정은 높은 전자광학계수, 매우 강력한 고유저항(Resistivity), 큰 감광성(Photosensitivity) 및 굴절률을 변조하는 능력²⁾ 때문에 광굴절(Photorefractive) 재료로 널리 사용되며, 그밖에

홀로그래피 저장(Holographic storage),³⁾ 상결합(Phase conjugation), 2차원 통신⁴⁾ 및 간섭기(Interferometry)⁵⁾ 등 광학분야에서 많이 응용되고 있는 물질이다. BGO 단결정은 1967년 Ballman⁶⁾이 초크랄스키법에 의해 처음 육성에 성공한 후, 현재에도 연구가 계속되고 있다.⁷⁻¹¹⁾

최근, 초크랄스키법(용융인상법)에 의해 단결정을 육성할 때 대부분의 경우 무게센서와 컴퓨터에 의해 직경을 자동 제어하는 방식을 이용하고 있으

며¹²⁻¹⁵⁾ 자동직경제어방식의 장점은 일관성, 재현성이 보장되어 구조적으로 우위의 품질과 보다 균일한 불순물 분포를 기대할 수 있다는 점이다. 본 연구에서는 성장결정의 무게를 직접 측정¹⁴⁻¹⁶⁾하는 방법 중 당 연구팀에서 개발한 주파수 무게센서(frequency weighing sensor)¹⁶⁾ 방법을 이용하였다. 이 장치의 장점은 무접촉 방식이므로, 회전부분에서 발생하는 노이즈의 영향을 배제함으로써 분해능이 크게 향상되며 또한 주파수를 감지하므로 ADC(Analogue Digital Converter)를 사용하지 않고 고온 및 고압에서 안정적으로 작동하므로 GaAs 등과 같은 반도체 재료의 성장에도 적합하여 많은 응용이 기대된다. 본 연구는 주파수 무게센서를 이용한 자동직경제어시스템을 실제로 육성실험에 적용하여 광학용 BGO 단결정을 육성하기 위해 최적조건을 찾고자 하였다.

2. 무게센서의 보정 및 직경제어

2-1. 무게센서의 보정(calibration)

자동직경제어방식에서 주파수 무게센서에 대해서는 '새로운 무게센서 개발과 단결정성장(I)'(장영남 외, 1997)¹⁶⁾에서 자세하게 논의된 바 있으므로 본문에서는 실제 사용할 때의 문제점에 대해서 논하고자 한다. 일반적으로 무게센서는 상대적인 무게를 측정하는 바, 여러 가지 요인에 의해 무게값이 변화되므로 무게값을 자주 초기화하여, 전달되는 신호와 이에 해당하는 무게값을 적절히 보정해야 한다. 주파수 무게센서의 보정은 무게센서에 종자결정 지지대와 종자결정들을 모두 매달고 여러 개의 표준분동을 차례로 매달아 그 무게에 따라 발진한 주파수를 수십 회 측정한 평균값을 구하는 과정이다. 주파수 무게센서는 무게센서에 매달린 초기 무게(W_0)가 2 kg 정도이어야 정확도 및 효율성이 증가된다. 실제무게와 이에 상응하는 주파수값은 아래 식에 의해 보정된 상수 및 변수들을 구할 수 있으며 Table 1에 그 예를 나타내었다:

$$W = f^2(k_1 + k_2 f^2 \cdot 10^{-9}) + W_0$$

W : real weight (g); W_0 : initial weight (g);

f : measured average frequency (1/s);

Table 1. The measured frequency in weight and the constants calibrated in this study

Weight (g)	Frequency
0	510.90
5	511.40
10	511.88
20	512.88
50	515.89
100	520.84
200	530.69
Constant	Value
k_1	$1.15419573876656 \times 10^{-3}$
k_2	-3.38455837542780
W_0	$-2.78199000031632 \times 10^3$

k_1 & k_2 : constants varying with gas pressure and string thickness.

2-2. 자동직경제어

단결정 육성을 위해 프로그램을 실행시킬 때 목표직경, 도가니 직경, 결정밀도, 용액밀도 및 인상속도 등은 사전에 입력이 가능한 상수들이고, 컴퓨터 프로그램에서 계산된 자료들인 무게센서에서 감지하는 총무게, 성장된 결정무게, 성장된 결정의 직경 및 길이, 성장속도, 무게증가분(g/min), dispersion 및 제어전압(control voltage, DC) 값들을 볼 수 있으므로 성장과정에서 PID를 추가로 조절할 수 있다. 이 때 결정직경, 무게 증가분 및 온도조절기에 analogue 신호로 전달되는 제어전압값 등이 자동으로 저장된다.

결정성장속도는 아래식으로 계산된다.

$$V_c = V + V_m$$

$$V_m = \frac{4M}{\pi \cdot D^2 \cdot \rho_m}$$

윗 식에서 V_c 는 실제 결정성장속도, V 와 V_m 은 각각 인상속도 및 용액의 높이가 결정의 성장함에 따라 감소하는 속도이다. 여기서 D 는 도가니의 직경(mm), M 은 무게증가분(g/sec), ρ_m 은 용액밀도(g/cm³)이다.

매초마다 구해지는 결정의 직경과 목적 직경과의 차이에 의해 제어전압(DC 0~10 V)이 결정된다. 이 제어전압은 컴퓨터 보드의 DAC(Digital Analogue

Converter, 12비트) 포트를 통하여 온도조절기의 원격 아날로그 입력(Remote Analogue Input) 포트 로 전달된다. 전달된 제어신호는 Eurotherm 904P 온도조절기의 기능 중, 원격제어기능인 아날로그 교신(Analogue Communication) 방식에 의해 온도 조절기를 제어한다.

3. 실험 방법

3-1. 단결정 육성

본 연구에서 사용된 결정육성장치는 주파수 무게 센서가 장착된 인상 및 회전장치, 열원을 포함한 로(furnace) 부분, 온도, 회전 및 인상속도를 조절하기 위한 조절기 그리고 컴퓨터로 구성되어 있다 (Fig. 1).

BGO는 용융점이 930°C으로 비교적 저온이므로 전기적 효율이 높고, 온도구배가 적은 Ni-Cr 저항 발열체를 사용하였다. 온도조절용 열전대는 로의 중심부에 위치시켰고, 용액내의 온도변화를 측정하기 위해 별도의 열전대를 도가니 밑에 설치하였다. 백금 도가니의 크기는 내경 50 mm, 높이 57 mm, 두께 2 mm이었으며, 출발원료로 Bi₂O₃(4 N, CERAK CO.)과 GeO₂(4 N, CERAK CO.)를 6:1 또

는 화학양론적 조성보다 Bi₂O₃를 0.1~1 mol%를 첨가하여, 불밀에서 5~6시간 혼합한 뒤 600°C에서 하소하였다.

육성조건을 항상 일정하게 하기 위해 용액을 도가니에 80~90% 충전시키고 용융은 산소분위기 하에서 100°C/hr의 속도로 1000°C까지 비교적 빠르게 가열한 뒤, 로 내에서 원료가 녹는 온도(1060°C) 부근에서는 10~20°C/hr로 승온하였다. 물질이 완전히 용융되면 성장로 전체 시스템이 평형을 이룰 때까지 2~3시간 유지시킨 후 종자결정을 회전시키면서, 용액과 접촉시켰다. 30~60분 동안 용액과 종자결정의 분리여부 및 직경의 변화를 관찰하면서 직경이 종자결정과 비슷하게 되었을 때, 인상속도 2 mm/hr, 회전속도 18~30 rpm로 2~3시간 동안 necking 작업을 실시하였다. 그후, 1~5°C/hr로 서냉하여 성장되는 결정의 shoulder 부분과 성장축과의 각도(shouldering angle)가 약 40°가 되도록 조절한 후 bodying 성장을 하였다.

본 연구에서는 shouldering 단계까지는 직경 및 무게증가량 자료를 토대로 수동으로 온도를 조절하며 목표직경에 도달되면 자동으로 직경을 제어하였다. 그러나 컴퓨터에 의한 온도제어 초기 단계에서 직경이 계속적으로 증가하려는 경향이 있으므로 프

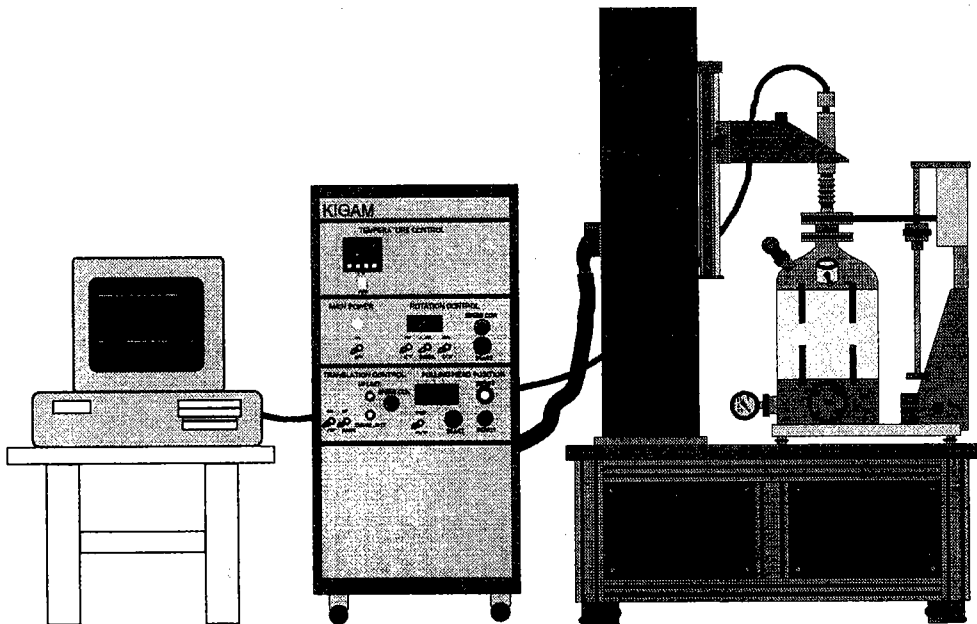


Fig. 1. Schematic diagram of Czochralski system used in this study.

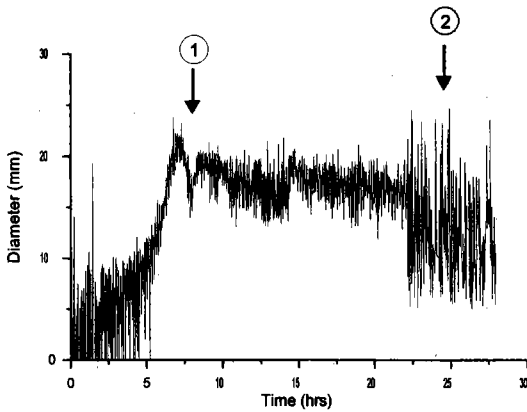


Fig. 2. A example of signal pattern of diameter re-recorded in computer: ① a plunge of diameter, ② unstable signals induced by abrupt change of interface shape.

로그래머는 직경을 감소시키기 위해 온도를 계속 상승시켜 어느 순간에 갑자기 반경이 감소하며 감소된 직경을 증가하기 위해 다시 온도가 감소하는 등 온도변화가 심하게 되어(Fig. 2-①) 단결정의 품질에 악영향을 미친다. 그러므로 직경제어방식으로 전환하였을 때 이러한 현상을 억제하기 위해 온도 조절을 정밀하게 하고 성장프로그램의 PID를 적절히 조절하였다.

결정이 계속 성장되면 성장한 결정의 무게만큼 용액의 높이가 감소함에 따라 온도차에 의한 자연대류가 점차 감소하고 회전에 의한 강제대류가 상대적으로 증가되어 고액계면의 모양이 변하므로(Fig. 2-②) 계속적으로 안정한 단결정을 성장시키기 위해서는 용액이 깊이에 따라 회전속도를 변화시켜야 했다.

성장된 단결정의 계면의 모양을 관찰하기 위해, 성장된 결정을 빠른 속도로 10 mm 정도 인상하여 용액으로부터 분리시키고 성장된 단결정의 균열을 방지하기 위해 48시간 동안 5단계로 서서히 냉각하였다.

3-2. 결합밀도 측정

단결정의 품질을 좌우하는 격자결함을 관찰하기 위해, 단결정을 약 5 mm 정도의 두께로 성장축에 수직하게 절단하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편을 1000, 2000, 3000, 6000 mesh 등의 카보럼덤

순서로 유리판 위에서 연마한 다음 0.3 μ m 알루미나를 사용하여 연마포위에서 최종 연마하여 준비하였다. etchant 용액은 19% HCl 용액을 사용하였다. 연마하여 준비된 시편을 상온에서 약 2분 동안 용액 내에서 유지하여 etching을 실시하였다. Etching된 단결정을 Leitz사 Laborlux 간접현미경으로 관찰하였다.

3-3. TEM 전자현미경용 시편제작

성장된 단결정을 성장축에 수직하게 절단하여 한쪽 면을 etching 시험 시편과 동일하게 제작한 다음, 연마한 면을 아세톤에 용해되는 접착제를 사용하여 유리판에 접착시키고 접착된 시편을 같은 방법으로 연마하면서 두께가 3 μ m 정도되게 연마편을 제조하였다. 제조된 연마편의 파손을 방지하기 위해 5 mm의 Cu 링을 광학현미경으로 관찰하면서 에폭시로 접착시키고, 링을 접착시킨 연마편을 드릴로 절단한 다음, 아세톤으로 접착제를 제거하여 연마편을 유리로부터 제거하였다. 유리로부터 제거된 이 연마편을 ion beam을 주사하여 hole을 만들고 거기에 흑연을 코팅하여 TEM 시편을 제작하였다.

4. BGO 단결정 육성 결과 및 고찰

4-1. BGO 단결정 육성시 조성이 미치는 영향

광학용 단결정은 불순물, 결정결함 또는 침출물에 기인된 광산란을 야기할 수 있는 광학적 흡수(Optical absorption)가 없도록 출발물질의 조성, 성장속도, 온도구배 및 종자결정의 회전속도 등을 최적조건으로 조절해야 한다.⁷⁻¹¹⁾ 특히 종자결정의 회전속도 변화와 온도구배에 의해 형성되는 대류현상은 결정의 계면모양, 결합밀도, 성장조선(Growth striations) 등에 크게 영향을 미친다.¹⁸⁻¹⁹⁾

광학용 BGO 단결정을 육성하기 위해 수동제어방식에 의해 백금봉을 사용하여 우선 종자결정을 육성하였다(Fig. 3). 육안으로 직경을 관찰하고 온도 조절기를 제어하여 결정을 육성한 결과, 많은 내포물이 포함되어 있으므로 육성된 결정은 다결정으로 보이며 검고 불투명하였다.

화학양론적 조성으로 성장시킨 단결정(백금시드)을 0.03 mm 두께의 박편으로 제작하여 X400 배율

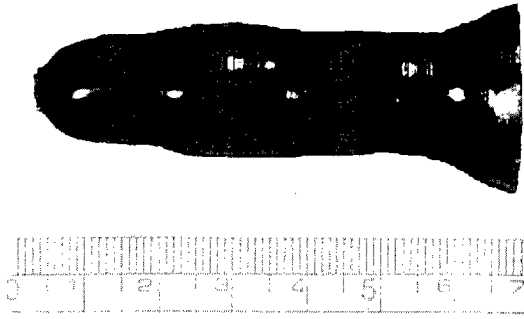


Fig. 3. Photograph of grown BGO crystal using Pt seed.

로 현미경 하에서 BGO 매트릭스에 초미립질(0.01 mm 이하)의 '혼합체'가 전체적으로 약 20~25%를 차지하고 있는 것이 관찰되었다. 따라서 우선 Bi_2O_3 의 첨가량에 따른 변화를 관찰하기 위해 회전 및 인상속도를 고정시키고 Bi_2O_3 를 0.1~1.0 mol% 첨가시키면서, 단결정의 색깔변화를 비교, 관찰하였다. Bi_2O_3 0.1 mol%(Fig. 4a), 0.2 mol%(Fig. 4b) 및 0.3 mol%(Fig. 4c) 첨가함에 따라 농도증가에 비례하여 점차적으로 불투명한 검은 색에서 투명하고 연한 갈색으로 변화하였다.

Bi_2O_3 0.2 mol%를 추가하고 백금종자와 증결정을 사용하여 단결정 육성을 시도하였다. X20 배율의 실체 현미경 하에서 관찰한 결과, 전자의 경우는 '혼

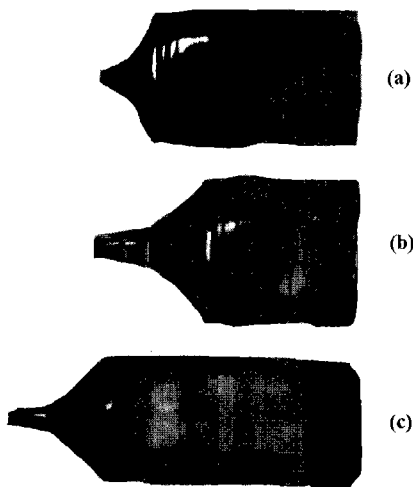


Fig. 4. Photographs of the grown BGO crystals with different complementary Bi_2O_3 contents, a) 0.1 mol% Bi_2O_3 , b) 0.2 mol% Bi_2O_3 , c) 0.3 mol% Bi_2O_3 .

합체'의 양은 급격히 감소하였으며(Fig. 5a) 후자의 경우는 붉은색 염상구조의 내포물들이 서로 평행하게 배열되어 있었으므로 일정한 결정구조적 영향을 받으면서 형성되었음을 입증하고 있다(Fig. 5b). TEM 분석결과 이들 내포물에는 2차상인 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 이 포함되어 있는 것으로 판단되었다.¹¹⁾ 그러나 화학양론적 조성 혹은 Bi_2O_3 0.2 mol%으로 성장시킨 단결정의 XRD 분석결과 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 의 존재는 확인할 수 없었으므로 제 2차상의 vol%는 3% 미만으로 판단되며 정확한 화학조성은 EPMA 등에 의한 추가연구를 진행하고 있다.

Bi_2O_3 를 0.3 mol%를 추가하여 결정을 성장시켰을 때 제 2차상은 거의 정출되지 않았으며 내포물의 형상은 침상, 수지상 혹은 밴드 구조를 형성하고 있다(Fig. 6). 제 2차상의 생성원인은 Bi_2O_3 가 휘발됨에 따라 BGO 용액은 화학양론적 조성에서 벗어나고 조성적 과냉현상(constitutional supercooling)에 의해, 이성분계 공융점(binary eutectic point)에서 순간적으로 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 와 제 2차상이 동시에 형성되

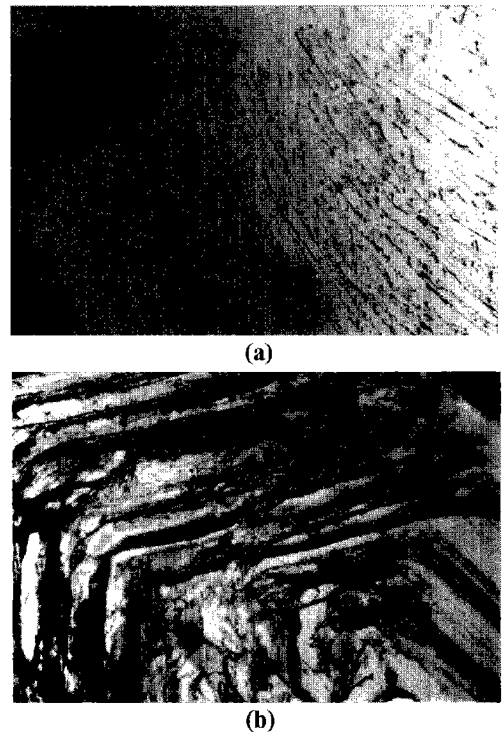


Fig. 5. Photographs of the grown BGO crystal. 0.2 mol% Bi_2O_3 was added for the compensation: a) used seed crystal, b) Pt seed.

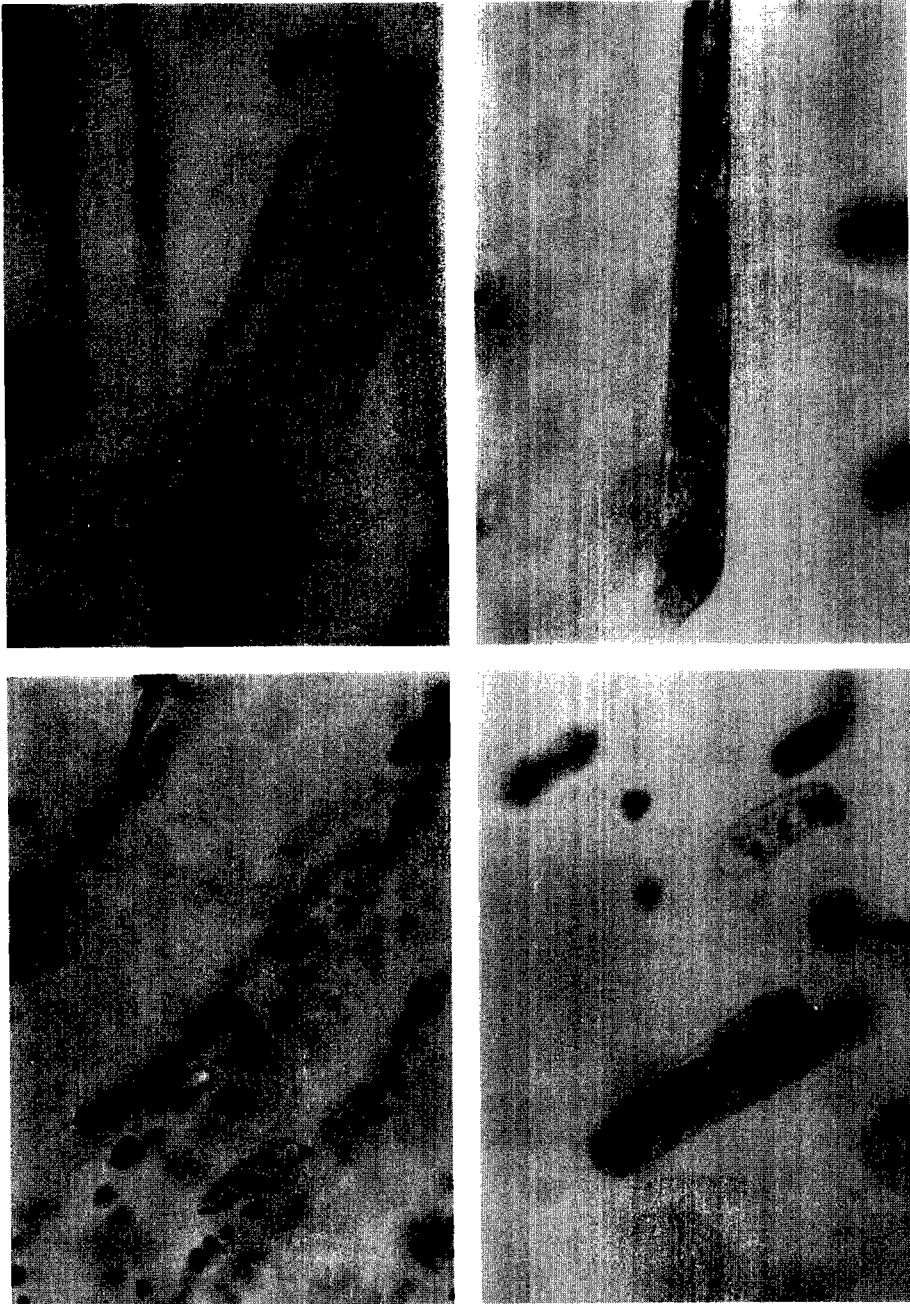


Fig. 6. Photographs of inclusions in BGO crystal.

며 따라서 두 개의 상이 내포물로서 결정화된다고 판단된다. 결과적으로 성장된 BGO 단결정의 색깔과 투명도는 제 2차상의 정출양과 비례하여 증감하며, 동시에 결정결함 또는 침출물에 기인된 광학적 흡수와 광산란을 야기할 수 있다.

그러나 Bi_2O_3 를 0.4 mol% 이상 첨가하였을 때에는 Bi_2O_3 를 0.3 mol% 추가하였을 때와 비교하여 BGO 단결정의 색깔, 투명도 및 내포물의 양 등에 큰 변화를 보이지 않았고, 1 mol%을 첨가하였을 때에는 결정화 자체가 일어나지 않았다. 따라서

BGO 단결정을 육성할 때 Bi_2O_3 를 0.3 mol%를 추가 하였을 때, 우수한 품질의 BGO 단결정을 육성하기 위한 가장 적당한 화학조성으로 판단되었다.

4-2. 육성시 회전속도가 미치는 영향

용융인상법의 경우, 온도구배에 의한 용액의 밀도차에 의해 야기되는 자연대류는 도가니의 벽을 따라 상승하여 고액계면에서 하강하는 흐름을 나타내며 자연대류의 크기는 Grashof 수에 의해 표현되고 자연대류가 우세시 고액계면 모양은 볼록하게 된다. 결정 회전에 의해 발생하는 강제대류는 용액 표면의 중심에서 도가니의 벽면을 향해 흐르고 도가니 중심부에서는 용액이 상승하는 흐름을 보이며 그 크기는 Reynolds 수로 표시된다.¹⁷⁾ 용액내의 유체역학적 대류는 고액계면의 모양과 성장 안정도에 영향을 미치므로 자연대류와 강제대류가 잘 조화를 이루어야만 우수한 결정을 육성할 수 있다.

육성된 단결정의 계면을 관찰하기 위해 화학양론적 조성에서 Bi_2O_3 를 0.3 mol%를 첨가하고, 인상속도는 2 mm/hr로 고정하고, 회전속도를 18~30 rpm까지 변화시켰다. 회전속도가 30 rpm일 때, 오목한 계면이 형성되었으므로 강제대류가 우세한 것으로 나타났으며, 이는 표면장력의 약화로 인한 계면의 불안정을 야기하여 용액으로부터 결정이 분리되어 결정의 성장이 스스로 중단되었다(Fig. 7). 오목한 계면을 갖을 경우 균열(crack) 등의 발생이 우려되나¹⁸⁾ 본 실험에서는 균열은 보이지 않았다. 회전속도가 18 rpm일 때, 볼록한 계면을 나타내며(Fig. 8) 자연대류가 우세함을 보였다. 이때에는 결정의 중심부에 core가 발달되며 bubble, 내포물 등

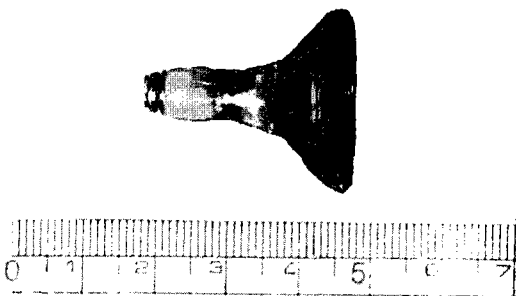


Fig. 7. Photographs of grown BGO crystal (0.3 mol% Bi_2O_3 added; rotation rate: 30 rpm; growth rate: 2 mm/hr).

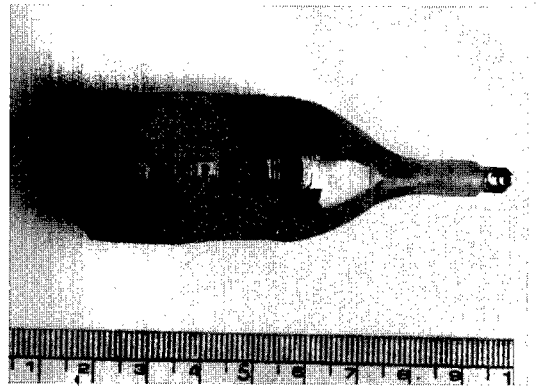


Fig. 8. Photographs of grown BGO crystal (0.3 mol% Bi_2O_3 added; rotation rate: 18 rpm; growth rate: 2 mm/hr).

의 결함이 많이 포함되었다. 회전속도를 23~21 rpm으로 변화시키면서 육성한 결과 약간 볼록한 계면을 보이며 이 경우 자연대류와 강제대류가 상호 조화를 이루어 우수한 결정을 육성할 수 있는 조건임을 확인하였다(Fig. 12).

4-3. 결정의 성장방향 및 결함

육성된 단결정의 개략적인 성장방향을 측정하기

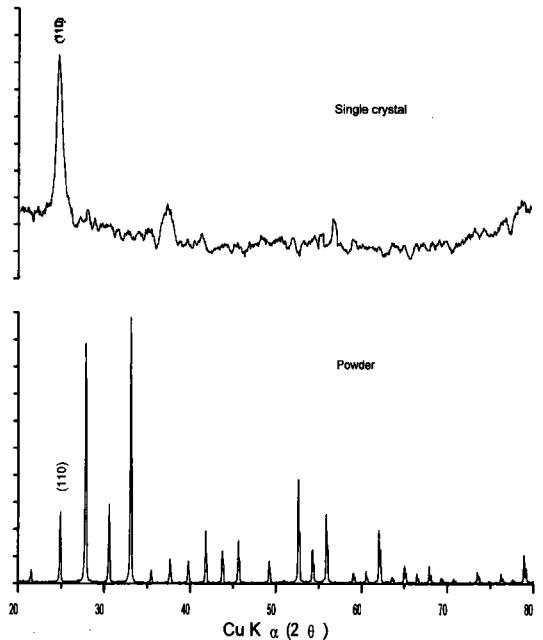


Fig. 9. Comparison of XRD patterns for BGO single crystal and powder.

위해 성장축에 수직하게 절단한 면과 합성된 출발 물질에 대해 XRD분석(Fig. 9)을 하였다. 단결정과 출발물질을 비교한 결과, 단결정에서 (110), (220), (330) 회전면만이 나오는 것으로 보아서 이 단결정은 <110> 방향으로 성장되었음을 알 수 있었다.

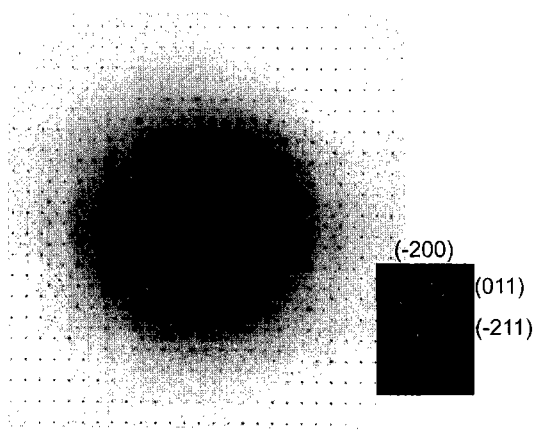


Fig. 10. Photography of TEM for BGO single crystal.

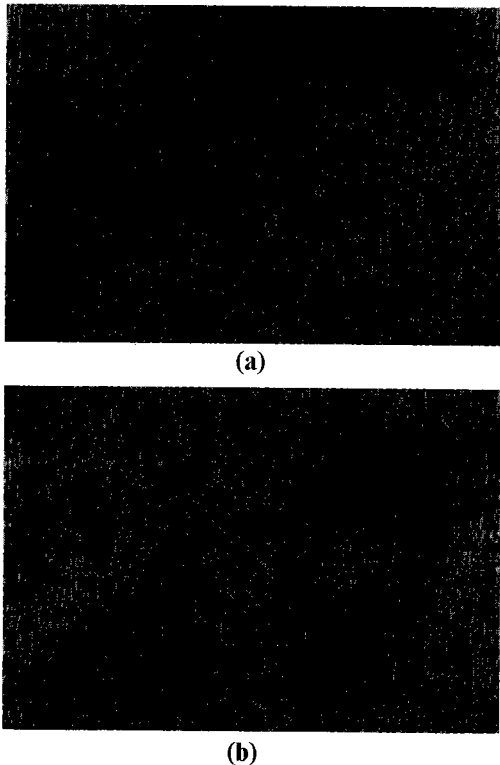


Fig. 11. Etch figures of BGO crystal reacted in 19% HCl solution at room temperature: a) Inside BGO crystal, b) Outside BGO crystal.

또한 성장된 단결정에 대한 TEM 관찰을 한 결과는 Fig. 10과 같다. 공간군이 I23인 Bi₁₂GeO₂₀ 단결정에서 저 기수면 ($\bar{1} 10$) 면상에 ($\bar{2} 00$), (011), ($\bar{2} 11$)의 회전반점이 나타났다. 이로써 이는 (110) 방향으로 육성된 단결정을 알 수 있다. 이 결과는 XRD에 의해 측정된 (110) 방향으로 성장된 방향과 잘 일치하고 있다.

단결정의 품질을 평가하기 위해 etching을 한 결과, 격자결합을 내부(Fig. 11a) 보다는 외부의 경우(Fig. 11b)가 격자결합이 많이 있었으며 이는 결정이 냉각시 열팽창의 차이가 외부가 내부보다 크기 때문에 발생하는 더 많은 열응력에 기인한 것이며, 결합밀도는 평균 수 10³개/cm²이었고, 이 값은 상용(商用) BGO 광학결정과 비슷한 수준으로 광학용 결정에 속하는 것으로 판단되었다.

Fig. 12와 13은 각각 Bi₂O₃을 화학 양론적 조성보다 0.3 mol% 첨가하고 인상속도 2 mm/hr, 회전속도 23 rpm에서 21 rpm으로 변화시키면서 육성한 실험에서 얻은 자료를 근거로 작성한 그래프와 육성한 단결정의 사진이다. 그래프에서 보는 바와 같이 자동직경제어방식으로 전환 후에 직경이 적절히 제어되어 무게증가분(growth rate)의 변화폭이 적

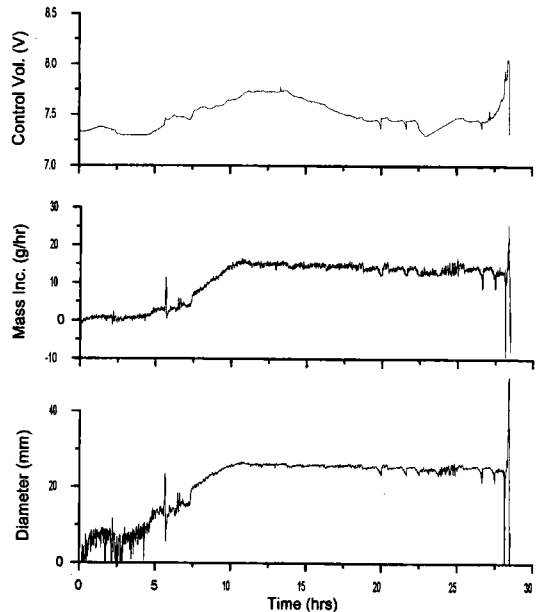


Fig. 12. Patterns of the signals recorded in computer during BGO crystal growth process (0.3 mol% Bi₂O₃ added; rotation rate: 23 to 21 rpm).

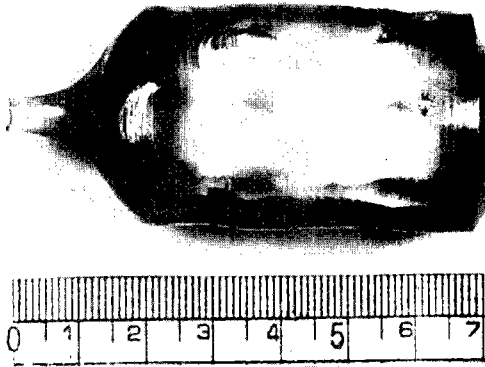


Fig. 13. Photograph of the grown BGO crystal (0.3 mol% Bi_2O_3 added; rotation rate: 23 to 21 rpm; growth rate: 2 mm/hr).

으며 또한 육성된 단결정의 직경이 일정함을 보여 주고 있다.

4. 결 론

주파수 무게센서(frequency weighing sensor)를 사용하여 길이 70 mm이고 직경 25 mm인 BGO 단결정을 육성하였다. 성장된 단결정은 직경이 일정하고 양질의 연한 갈색을 나타낸다. 최적성장조건은 Bi_2O_3 의 휘발보상을 0.3 mol%하고 인상속도가 2 mm/hr이고, 회전속도가 23~21 rpm이고 도가니 직경/성장된 단결정의 직경의 비가 0.5 이하일 때이다. 단결정에 대한 XRD 및 TEM 분석 결과, 우선 성장방향은 $\langle 110 \rangle$ 이었고 결함밀도를 측정한 결과 수 10^3 개/cm²으로 상업적으로 사용되는 BGO 광학 결정 품질에 속하였다. 암갈색을 띠는 원인은 조성적 과냉현상에 의해 형성된 내포물에 의한 것이며 내포물의 형상은 침상, 수지상 혹은 밴드 구조를 보여주고 있다.

사 사

본 연구는 과학기술부에서 시행된 특정연구사업과 과학재단의 Post-Doc 지원사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) Abrahams, S. C., Jamieson, P. B. and Bernstein, J. L. *J. Chem. Phys.*, **47**(10), (1967), 4034.
- 2) Günter, P. and Huignard, J. P. Eds., *Photo-reflective Materials and their Applications*, Vol. 1 (Springer, Berlin, 1988).
- 3) Huignard, J. P. and Micheron, F. *Appl. Phys. Lett.*, **29**, (1976), 591.
- 4) Herriau, J. P., Marrakchi, A. and Huignard, J. P. *Rev. Tech. Thosom-CSF*, **13**, (1981), 501.
- 5) Herriau, J. P., Delboulbé, A., Loiseaux, B. and Huignard, J. P. *J. Optica.*, **15**, (1984), 314.
- 6) Ballman, A. A. *J. Crystal Growth*, **1**, (1967), 37.
- 7) Whiffin, P. A. C., Bruton, T. M., Brice, J. C. *J. Crystal Growth*, **32**, (1976), 205.
- 8) Martinez-Lopez, J., Caballero, M. A., Santos, M. T., Arizmendi, L. and Dieguez, E. *J. Crystal Growth*, **128**, (1993), 852.
- 9) Fontaine, J. P., Extremet, G. P., Chevrier, V. and Launay, J. C. *J. Crystal Growth*, **139**, (1994), 67.
- 10) Santos, M. T., Rojo, J. C., Arizmendi, L. and Dieguez, E. *J. Crystal Growth*, **142**, (1994), 103.
- 11) Lee, T. K. and Chung, S. J. *J. Korean Ceram. Soc.*, **28**(12), (1991), 981 (in Korean).
- 12) Zinnen, A. E., Nevis, B. E. and Brandle, C. D. *J. Crystal Growth*, **19**, (1973), 187.
- 13) Valentino, A. J. and Brandle, C. D. *J. Crystal Growth*, **26**, (1974), 1.
- 14) Sohn, W., Jang, Y. N., Bae, I. K., Chae, S. C. and Moon, H. S. *Korean J. Crystallography*, **6**(2) (1995), 141 (in Korean).
- 15) Bae, S. I., Lee, S. H. and Kim, H. T. *Korean J. Crystallography*, **7**(1), (1996), 1 (in Korean).
- 16) Jang, Y. N., Sung, N. H., Chae, S. C., Bae, I. K. and Kim, I. J. *Korean J. Crystallography*, **8**(1), (1997), 38 (in Korean).
- 17) Carruthers, J. R. *J. Crystal Growth*, **32**, (1976), 13.
- 18) Miyazawa, S. *J. Crystal Growth*, **49**, (1980), 515.