

용제법에 의한 RIG 단결정 육성

김성현 · 이석희 · 정수진

서울대학교 무기재료공학과

(1989년 2월 23일 접수)

Growth of RIG Single Crystals by Flux Technique

Sung-Hyun Kim, Seok-Hee Lee and Su-Jin Chung

Dept. of Inorganic Materials Engineering Seoul National University

(Received February 23, 1989)

요 약

Rare-earth iron garnet 단결정을 PbO, PbF₂, B₂O₃, Fe₂O₃ 및 R₂O₃ (R=Y, Sm or Gd) 용액으로부터 서냉법을 이용하여 성장시켰다. 선택한 조성은 41.18 mol% PbO, 20.59 mol% PbF₂, 8.23 mol% B₂O₃, 20.00 mol% Fe₂O₃, 10.00 mol% R₂O₃였고, 20 cc 및 30 cc 백금 도가니와 수직의 SiC tube 로를 사용하였다. YIG의 석출 온도는 1150°C~1120°C 영역내에 있음을 관찰하였고, 본 실험의 최적 성장 조건을 결정하였다. 이때 핵생성 속도는 급냉 후의 유지 시간에 의하여, 그리고 성장 속도는 서냉 조건에 의하여 조절하고자 하였다. 성장된 YIG 단결정은 {110}과 {211} 정벽을 나타내었다. 본 실험에서 성장시킨 YIG 단결정의 크기는 최대 약 9 mm 였는데 이때의 조건은 유지시간 16 시간, 서냉 속도 2°C/hr., 서냉 구간 1150°C~900°C 였다.

SmIG의 석출 온도는 1050°C~980°C 영역내에 있음을 관찰하였고, 성장된 단결정의 크기는 최대 약 5 mm 였는데 이때의 조건은 유지 시간 16 시간, 서냉 속도 2°C/hr., 서냉 구간 1000°C~800°C 였다.

ABSTRACT

Single crystals of rare-earth iron garnets were grown from solutions of molten lead oxide, lead fluoride, boric oxide, iron oxide, and the oxides of yttrium, samarium or gadolinium. The crystals were grown by slow cooling technique. A convenient composition was 41.18 mol% PbO, 20.59 mol% PbF₂, 8.23 mol% B₂O₃, 20.00 mol% Fe₂O₃ and 10.00 mol% R₂O₃ where R is Y, Sm or Gd. For this experiment, platinum crucibles of size 20, 30 cc and a vertical siliconit tube furnace were used. The precipitation temperature of YIG was observed in the range of 1150°C~1120°C and the optimum growth conditions in this experiment were determined. The nucleation rate was controlled by the holding time after the fast cooling, the growth rate by the slow cooling conditions. The form of the grown YIG crystals showed a combination of {110} and {211}, and the size of the crystals grown in this experiment was up to about 9 mm under the conditions of holding time 16 hour, cooling rate 2°C/hr. and temperature range 1150°C~900°C.

The precipitation temperature of SmIG was observed in the range of 1050°C~980°C and the size of the crystals

grown in this experiment was up to about 5 mm under the conditions of holding time 16 hours, cooling rate 2°C/hr. and temperature range 1000°C-800°C.

1. 서 론

RIG(Rare-earth Iron Garnet ; $R_3Fe_5O_{12}$)는 garnet 구조를 가지는 soft ferrite로서 Bertaut 와 Forrat 이 1956년 YIG(Yttrium Iron Garnet ; $Y_3Fe_5O_{12}$)의 형태로 처음 합성하였다¹⁾. 이 산화물 자성 재료는 극초단파 소자 및 기포 자구 기억 소자로 주로 사용된다. 일반적으로 자성 재료의 물리적 특성은 방향성을 고려하여 단결정으로 측정하여야 하며, 특히 RIG의 경우에는 최근 주목받고 있는 기포 자구 기억 소자로의 활용을 위해서는 크고 질이 좋은 단결정의 육성이 필수적이다.

1958년 Nielsen²⁾이 용제법에 의하여 YIG 단결정 육성에 성공한 이후 a) Y_2O_3 와 Fe_2O_3 의 적당한 용해도와 점도를 가지고 b) Y_2O_3 및 Fe_2O_3 와 고용체를 형성하지 않으며 c) 육성이 끝난 후 단결정과의 분리가 용이한 용제의 개발에 관하여 많은 연구가 이루어져 왔다.

첫 육성 실험에서 PbO 용제를 사용했던 Nielsen²⁾은 그 후, "PbO 용제는 YIG의 결정화 범위가 너무 좁아 큰 결정을 얻을 수 없고, melt의 점도가 커서 불규칙한 물질이 등이 발생하여 결정에 결합이 생기는 등의 문제점이 있다"고 보고하고³⁾, PbO에 PbF_2 를 첨가한 새로운 용제를 제시하였다. PbO/ PbF_2 용제는 melt의 용점과 점도가 낮다는 장점이 있으나, PbF_2 의 휘발에 의하여 조성이 변화하며, 결정 성장 도중 F ion의 격자내 치환 때문에 결정의 질이 저하된다는 단점이 있다. Giess⁴⁾는 이러한 단점을 보완한 PbO/B_2O_3 용제를 제안하였는데, 이는 용해도가 낮아 Bulk 단결정 육성에는 적합하지 않기 때문에 주로 LPE 법에 많이 이용되었다. Linares⁵⁾는 BaO/B_2O_3 용제를 사용하였는데, 이는 고온에서의 휘발이 적고 용제의 비중이 YIG의 비중보다 낮아 도가니의 아랫 부분에서 결정을 성장시킬 수 있다는 특징이 있다. 그러나 이 용제는 용해도가 낮고 점도가 커서 큰 단결정의 육성에는 부적합하다. Grodkiewicz⁶⁾은 PbO/ PbF_2 용제에 B_2O_3 를 첨가하였는데, 첨가된 B_2O_3 는 YIG의 결정화 범위를 넓히고 자발적인 핵생성을 억제하는 역할을 한다. 이 PbO/ PbF_2 / B_2O_3 용제가 현재까지 RIG 단결정 육성의 최적 용제로 알려져 있다.

Fig.1은 산소 분위기 하에서의 $Y_2O_3-Fe_2O_3$ 의 상태도이

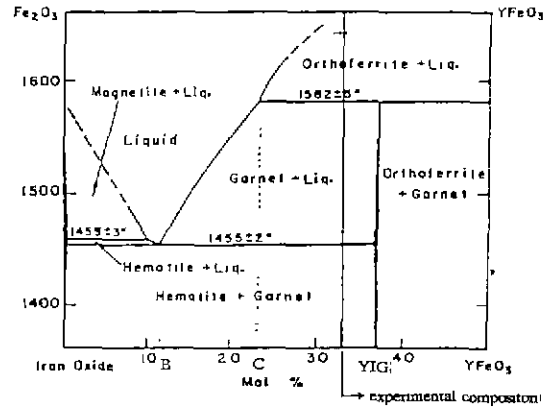


Fig.1. Phase diagram of $Y_2O_3-Fe_2O_3$ in $PO_2=1$ atm.

다¹⁰⁾. garnet의 화학 양론 조성인 A는 peritectic 조성이며, 일반적으로 결정 성장에 사용되는 조성 영역은 B-C이다. 그러나 B-C 조성 영역에서 조성을 선택한 경우 lever rule에 의하면 서냉시 석출되는 garnet 상의 양이 적다. C-A 영역에서 조성을 선택하면 garnet 상의 양은 상대적으로 많으나, 역상으로 부터 서냉시 orthoferrite ($YFeO_3$)가 먼저 석출되고 1582°C 부터 garnet이 열역학적 안정상으로서 생성된다.

1987년 이영국¹¹⁾은 용제의 조성 및 서냉 속도 등이 YIG 단결정의 크기 및 질에 미치는 영향을 보고한 바 있고, 1988년 박현민¹²⁾은 garnet의 핵생성을 일으킨 뒤 다시 승온시켜 소수의 핵만이 남게 하는 temperature cycling technique으로 YIG 단결정을 육성한 바 있다.

본 연구에서는 먼저 YIG가 석출되는 온도범위를 결정하고, 이 온도까지 급냉한 후의 유지 시간을 변화시킴으로써 자발적인 핵생성을 조절하였다. 그리고 서냉 속도 및 서냉 온도 구간에 따른 결정상의 변화를 조사하였다.

SmIG는 YIG에 비해 magnetostriction constant가 크기 때문에 육성중 유발되는 uniaxial anisotropy가 충분히 커서 기포 자구가 소자에 응용할 수 있을만한 안정도를 가지게 된다¹³⁾. 따라서 질이 좋은 SmIG 단결정 육성에 대한 연구가 시도되었으나 양질의 큰 단결정을 육성하였다는 보고는 문헌에서 찾을 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 SmIG가 석출되는 온도 범위를 찾고 육성 조건을 규명코자 하였다.

2. 실험

용제를 사용하여 서냉법으로 단결정 육성 실험을 행할 때에는 결정 육성 구간에서의 정교한 온도 조절이 요구된다. 본 실험에서는 로 내의 온도 유동이 매우 작고, 냉각 속도를 시간당 수°C로 할 수 있는 siliconit tube 로를 제작하였다.

발열체로는 spiral siliconit(210 V 90 A)를 사용하였고 isolite 와 kaowool로 단열시켰다. 제결정화 alumina tube(80 ϕ(70 ϕ)×750 L)를 발열체 내부에 장치하여 황동 end cap 과 silicon rubber o-ring 으로 양 끝을 막았으며, 이 o-ring 이 타지 않도록 end cap 내부에 냉각수를 흘려 주었다. end cap 양쪽에 구멍을 뚫어 O₂ gas 의 source 및 sink 와 연결하였다.

Thermocouple 은 Pt 13 Rh 형으로 tube 옆에 장치하였고, 온도 조절은 PID 방식의 일본 이화학공업사 제품인 Rex-P 100 형의 programmer/controller 를 사용하였다. 이 때 thermocouple 과 실제 tube 내의 온도와의 차는 미리 측정하여 program 시 보정하였다.

Fig. 2 에 본 실험에서 사용된 로의 구조를 나타내었다.

용제는 PbO/PbF₂/B₂O₃이며 이들의 조성비는 1 : 0.5 : 0.2 이다¹⁴⁾. 용질의 조성은 Fe₂O₃의 비가 화학 양론 조성인 5 : 3 보다 큰 2 : 1로 하였는데 이유는 Fe₂O₃의 용

해도가 Y₂O₃의 용해도보다 크기 때문이다. 용제 : 용질의 비는 7 : 3으로 하여, 전체 charge 의 조성이 10.00 mol% R₂O₃, 20.00 mol% Fe₂O₃, 41.18 mol% PbO, 20.59 mol% PbF₂, 8.23 mol% B₂O₃가 되게 하였다.

총 batch 의 질량은 약 50 g, 80 g, 100 g으로 하여, 이상의 조성대로 digital 저울로 소수 제 3 위까지 칭량하였다.

시료를 alumina 유발에 담아, milling machine 을 사용하여 4 시간 이상 전식 분쇄 및 혼합한 후, ethanol 을 분산제로 하여 2 시간 이상 습식 분쇄 및 혼합하였다. 이를 건조기에 넣어 약 150°C에서 12 시간 이상 건조시킨 후 다시 전식 분쇄 및 혼합을 하였다.

이 시료를 1 inch mold 에 넣어 150 N/cm²의 압력으로 pellet 의 형태로 성형하였는데, 이유는 백금 도가니 내에 시료를 충전시키기 위해서이다.

이렇게 준비된 시료를 끓는 염산으로 세척된 20 cc 및 30 cc 용량의 백금 도가니에 넣어 뚜껑으로 밀봉한 후 tube 의 중앙에 위치시켰다. 이 때 boat 로는 실험 중 기화된 PbO 와 PbF₂ 및 백금 도가니와 반응성이 적은 YSZ (Ytria Stabilized Zirconia) 소결체를 사용하였다.

로에서 꺼낸 백금 도가니는 질량을 측정하여 휘발량을 계산한 후, 묽은 질산 용액에 넣어 12-48 시간 정도 끓여 용제를 녹여 내었다. 이 때 녹지 않고 남는 것은 garnet 과 orthoferrite 결정이었다.

육성된 단결정중 길이가 1 mm 이상인 것만 골라내어 이들의 길이를 재고 평균 크기를 산출하였다. 그리고 1 회 실험시 성장된 단결정중 가장 큰 것의 길이를 최대 크기로 하였다.

단결정을 마노 유발에서 분쇄하여 Rigaku 사 제품의 D/max-3 B 형 X 선 분말 회절기로 분말 회절도를 작성하여 동정하였다. Cu-target, Ni-filter 를 사용하였으며 회절도에 나타난 2 θ 값으로부터 계산한 결과를 JCPDS card No. 13-327, 18-1472, 19-1447, 23-526 과 비교하였다.

단결정의 결정 외형은 Olympus 사 제품의 SZ-TR 형 입체 영상 현미경으로 관찰하였으며, 표면 구조를 알기 위해 단결정을 끓는 인산 용액으로 5-10 분 etching 시킨 후 ISI 사 제품의 SX-30 형 주사 전자 현미경으로 관찰하였다.

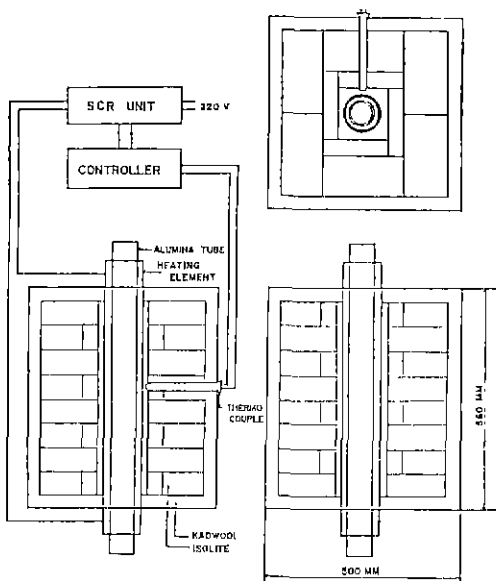


Fig. 2. Tube furnace used for the flux growth.

3. 결과 및 고찰

3. 1. YIC 결정 핵생성 온도 범위

Fig.1의 $Y_2O_3-Fe_2O_3$ 상태도에 의하면 본 실험에서 선택한 조성에서 melt로부터 서냉시키면 orthoferrite가 핵생성 및 성장 기구를 통하여 육성되고 이는 garnet의 결정 성장에 치명적 장애 요소가 된다. 따라서 액상으로부터 orthoferrite 영역까지는 급냉시키고, garnet 영역에서 서냉시켜야 하며, 이를 위하여는 garnet이 석출되는 온도를 알아야 한다. 이러한 garnet 핵생성 온도 T_G 를 결정하기 위하여 1차 실험을 하였다.

1차 실험의 온도 조절 계획을 Fig.3에 나타내었다. 최고 온도인 1300°C까지 100°C/hr의 속도로 승온시킨 후 시료가 균일하게 용융되게 하기 위하여 10시간 유지시켰다. 성장 시작 온도 T_s 까지 1°C/min의 속도로 급냉시킨 후 5시간 유지시켰다. 이 때 급냉 속도 1°C/min는 급냉 후 성장로 내의 온도 안정성을 고려하여 실험적으로 정한 값이다. T_s 로부터 성장이 끝나는 온도 T_e 까지 1°C/hr의 속도로 30시간 서냉시켰다. 성장이 끝난 후에는 power를 차단시켜 로냉이 되게 하였다.

이러한 1차 실험의 개요를 Table 1에 나타내었다. $T_s=1270^\circ C$ 부터 30°C의 간격으로 6회 행하였는데, 이 1차 실험에 의하여 garnet상이 생성된 온도 범위 내에 T_G 가 존재함을 추측할 수 있을 것이다.

Fig.4에 성장 온도 구간의 변화에 따른 생성상의 변화를 나타내었다. 성장 온도구역이 각각 1270°C-1240°C, 1240°C-1210°C, 1210°C-1180°C, 1180°C-1150°C인 경우 사각 판상 모양의 orthoferrite 결정만이 생성되었다. 이

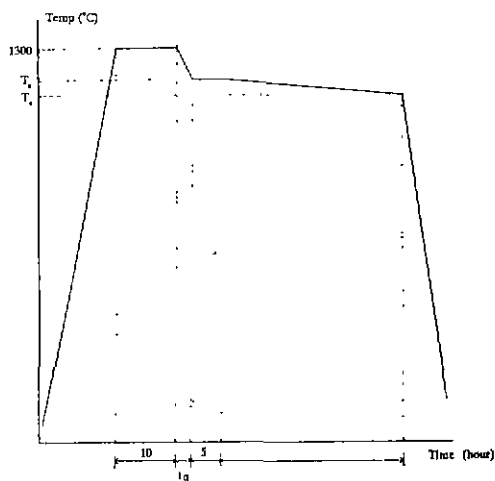


Fig.3. Schematic illustration of cooling schedule for seeking T_G .

Table 1. Experiments for Seeking T_G

Batch mass[g]	T_s [°C]	T_e [°C]
50.09	1270	1240
50.19	1240	1210
48.47	1210	1180
50.15	1180	1150
50.55	1150	1120
50.05	1120	1090

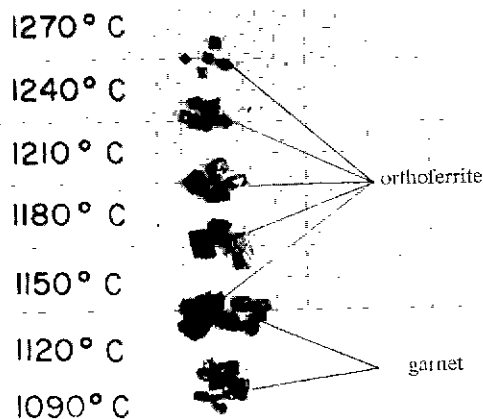


Fig.4. Change of crystal phases according to the temperature ranges

orthoferrite 결정의 크기는 성장 온도 구역이 낮을수록 큰 경향을 보였는데, 이는 용체에 대한 용질의 용해도의 저하에 기인한다고 보여진다.

성장 온도 구역이 1150°C-1120°C인 경우 생성된 상은 orthoferrite와 YIG였으며, YIG 단결정의 최대 크기는 2.5mm였다. 이 때 생성된 orthoferrite 결정은 크기가 작은 것들이 intergrowth된 형태였다. 성장 온도 구역이 1120°C-1090°C인 경우 생성된 상의 대부분은 YIG였으며 최대 크기는 3mm였다.

이상의 결과로부터, 본 실험에서 사용한 조성하에서 YIG상이 안정한 온도 구역은 1150°C 이하임을 알 수 있다. orthoferrite와 YIG상은 X선 회절분석에 의하여 확인하였는데, Fig.5는 YIG의 X선 회절도이다.

1차 실험의 결과를 Table 2에 요약하였다 YIG 석출 온도 T_G 는 1150°C-1120°C 사이에 있다고 추정하였다.

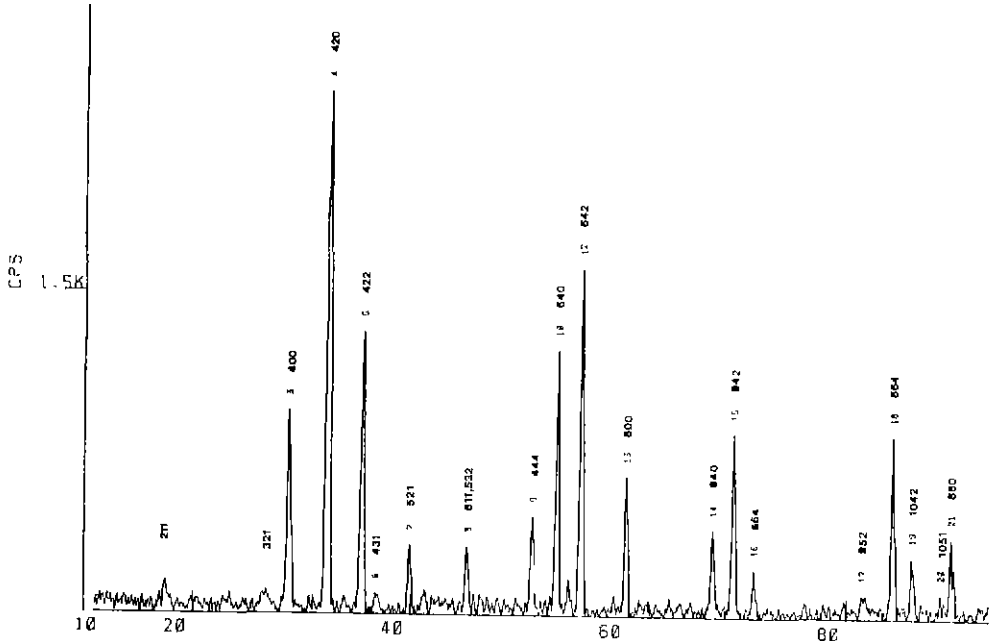


Fig.5. X-ray diffraction pattern for YIG.

Table 2. Change of Crystal Phases According to the Temperature Ranges.

Temp. range [°C]	Evap. loss [%]	Phase		Size [mm]
		G	O	
1270-1240	26.17	none	all	—
1240-1210	25.99	none	all	—
1210-1180	22.17	none	all	—
1180-1150	19.58	none	all	—
1150-1120	18.25	half	half	2.5
1120-1090	12.22	much	little	3

3. 2. 온도 조절에 따른 결정 상태의 변화

용제법에 의한 결정 성장법은 자발적인 핵생성을 조절하는 방향으로 발전해 왔다. 즉 자발적으로 생성된 핵 수를 감소시켜, 이러한 소수의 핵만을 성장시킴으로써 큰 결정을 얻는 것이다. 많은 연구자들이 용제의 종류, 조성 및 냉각 속도 등을 변화시키며 크고 질이 좋은 단결정을 얻고자 하였다. 본 실험에서는 용제의 조성, 용제와 용질과의 비 등을 일정하게 두고, 결정 성장에 가장 적합한 온도 조절 방법을 찾고자 하였다.

큰 단결정을 얻기 위하여는 서냉 직전에 존재하는

garnet 핵의 수를 극소화시켜야 한다. 즉 액상에서 T_0 에 이를 때까지의 온도 조절 방법에 따라 결정의 크기가 달라진다. 또한 서냉 속도 및 서냉 온도 구간 역시 결정의 크기 및 질을 결정하는 중요한 인자이다.

Table 3에 본 실험에서 행한 방법들을 제시하였다. 실험 1은 최고 온도인 1300°C에서부터 960°C까지 1°C/hr의 속도로 서냉시켰다. 실험 2, 3은 1230°C, 1150°C까지 급냉시킨 후 1°C/hr의 속도로 서냉시켰고, 실험 4-7은 1150°C까지 서냉시킨 후 5, 16시간 유지시켜 1, 2°C/hr의 속도로 서냉시켰다. 이 때 실험 3-7에서의 성장 시작 온도 1150°C는 앞 절에서 알아낸 T_0 를 기준으로 하였고 성장이 끝난 후에는 모두 로냉시켰다.

Fig. 6-(a)는 1300°C에서부터 960°C까지 급냉의 과정 없이 1°C/hr의 속도로 서냉시켜 얻은 결정이다. 실험 1에서 결정의 최고 크기는 5mm였으며 결정 외형은 좋지 않았다. Fig. 6-(b)는 1230°C-1130°C에서 1°C/hr의 속도로 서냉시켜 얻은 결정인데(실험 2), 대부분이 orthoferrite 결정들이었다. 실험 3-5는 1300°C에서 1150°C까지 급냉시켜 시간을 달리하여 유지시킨 후 1°C/hr의 속도로 서냉시킨 경우이다 (Fig. 6-(c)~(e)). 결정의 크기는 유지 시간 0, 5, 16시간일 때 각각 4, 5, 7mm로 커졌으며, 결정 외형

은 비교적 좋았다. 실험 3-5와 동일하게 급냉시키 각각 5, 16 시간 유지시킨 후 1150°C까지 250°C 구간을 2°C/hr

의 속도로 서냉시킨 경우이다(Fig.6-(f), (g)) 이 두 경우 결정의 크기도 크고 외형은 거의 원면상에 가까웠으며,

Table 3. Experiments According to Various Temperature Controls

No.	Batch mass[g]	Temperature Control
1	100.13	1300°C $\xrightarrow{320 \text{ hr.}}$ 980°C
2	80.02	1300°C $\xrightarrow{50 \text{ min.}}$ 1230°C $\xrightarrow{100 \text{ hr.}}$ 1130°C
3	80.08	1300°C $\xrightarrow{150 \text{ min.}}$ 1150°C $\xrightarrow{120 \text{ hr.}}$ 1030°C
4	100.24	1300°C $\xrightarrow{150 \text{ min.}}$ 1150°C $\xrightarrow{5 \text{ hr.}}$ 1150°C $\xrightarrow{120 \text{ hr.}}$ 1030°C
5	75.87	1300°C $\xrightarrow{150 \text{ min.}}$ 1150°C $\xrightarrow{16 \text{ hr.}}$ 1150°C $\xrightarrow{100 \text{ hr.}}$ 1050°C
6	84.52	1300°C $\xrightarrow{150 \text{ min.}}$ 1150°C $\xrightarrow{5 \text{ hr.}}$ 1150°C $\xrightarrow{125 \text{ hr.}}$ 900°C
7	90.02	1300°C $\xrightarrow{150 \text{ min.}}$ 1150°C $\xrightarrow{16 \text{ hr.}}$ 1150°C $\xrightarrow{125 \text{ hr.}}$ 900°C

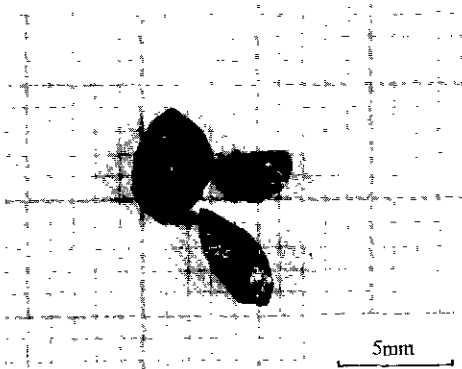


Fig.6-(a). Single crystals of YIG from experiment 1

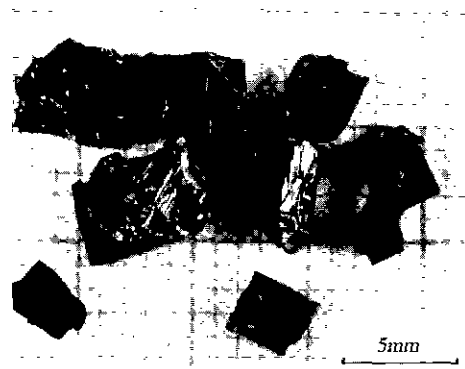


Fig.6-(b). Single crystals of YFeO₃ from experiment 2

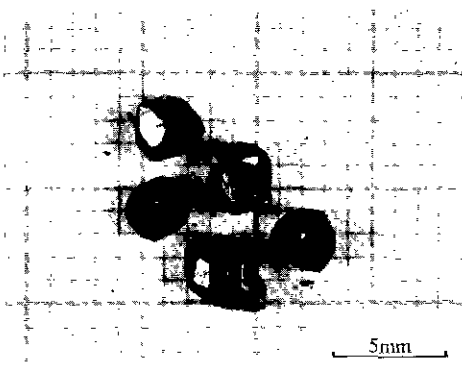


Fig.6-(c). Single crystals of YIG from experiment 3

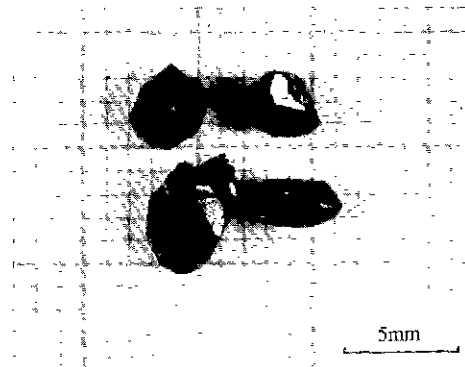


Fig.6-(d). Single crystals of YIG from experiment 4

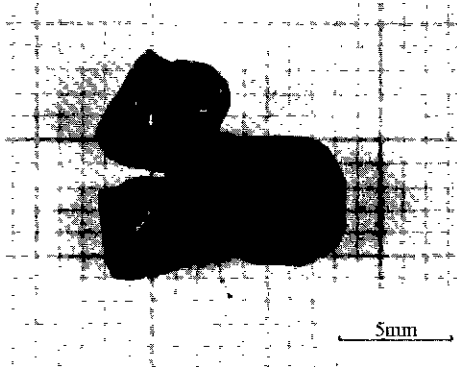


Fig.6-(e). Single crystals of YIG from experiment 5

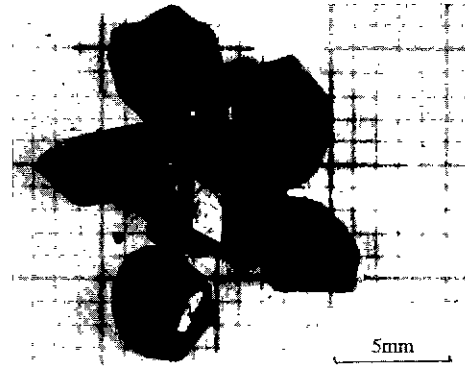


Fig.6-(f). Single crystals of YIG from experiment 6

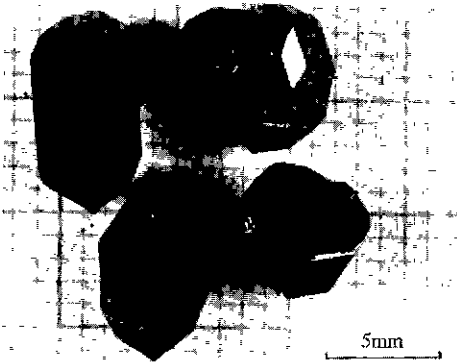


Fig.6-(g). Single crystals of YIG from experiment 7

표면도 매끄러웠다. 그런데 이 때도 역시 급냉 후의 유지 시간의 증가에 따라 결정의 크기가 커짐을 알 수 있다. 실험 6의 경우 최대 크기는 약 6 mm 였으며 실험 7의 경우 약 9 mm 였다.

이상의 실험 결과를 Table 4에 요약하였다. 실험 3-7

에 비하여 고온에서 행한 실험 1, 2의 경우 orthoferrite 결정이 성장되었다. 특히 급냉의 과정없이 최고 온도로 부터 서냉시킨 실험 1의 경우는 이영국¹¹⁾이 행한 방법과 동일한데 orthoferrite 결정이 완전히 성장된 후 garnet 결정이 성장하였기 때문에 크고 질이 좋은 YIG 단결정을 얻을

Table 4. Results of YIG Crystal Growth

No.	Temp. range [°C]	Cooling rate [°C/hr]	Phase		Size[mm]	
			Garnet	Orthoferrite	Ave.	Max
1	1300- 980	1	much	some	1	2
2	1230-1130	1	very little	large quantity	-	-
3	1150-1030	1	much	some	2	4
4	1150-1030	1	large quantity	very little	3	5
5	1150-1050	1	large quantity	very little	4	7
6	1150- 900	2	large quantity	very little	3	6
7	1150- 900	2	large quantity	very little	5	9

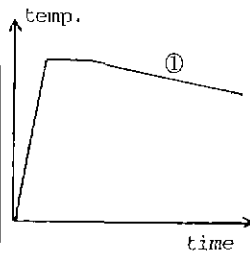
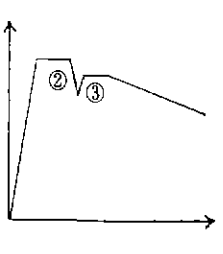
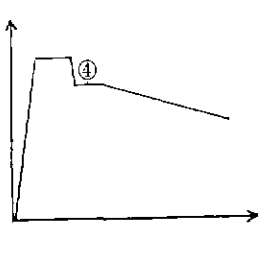
수 없었다.

급냉 후의 유지 시간이 길어짐에 따라 육성된 결정의 크기가 증가하는 경향을 보이는데, 이는 성장 초기의 핵생성 속도의 개념으로 설명할 수 있다. 즉 앞에서 행한 1차 실험의 결과에 의하면 급냉 후의 유지 온도 1150°C는 열역학적으로 orthoferrite가 안정한 온도이다. 유지 시간이 길어지면 과포화 용액으로 부터 용질이 석출되어 다수의 orthoferrite 핵이 생성되는데, 서냉에 의하여 온도가 garnet 영역에 이르면 이미 생성된 이 다수의 orthoferrite

핵들때문에 garnet 핵생성 확률이 낮아지고, garnet의 핵생성 속도의 저하는 결과적으로 큰 결정 육성에 적합한 조건이 된다. 한편 박현민¹²⁾은 garnet 생성 온도 구역 내에서 급냉, 승온 과정을 반복함으로써 자발적인 핵생성을 억제시켜 핵 수를 조절하려 하였다.

서냉 속도, 서냉 온도 구간 등의 서냉 조건은 결정의 성장 속도를 결정하는 인자들인데, 이영국¹¹⁾은 서냉 속도의 감소에 따라 성장 속도는 향상되고 따라서 결정의 크기가 커진다고 보고하였다. 실험 3-5와 6, 7의 결과에 의하면

Table 5. Various Growth Experiments of YIG

Composition	varied PbO 30.20-40.33 mol% PbF ₂ 20.18-36.50 mol% B ₂ O ₃ 3.30- 7.99 mol% Y ₂ O ₃ 10.00-11.50 mol% Fe ₂ O ₃ 20.00-20.40 mol%	fixed PbO 41.18 mol% PbF ₂ 20.59 mol% B ₂ O ₃ 8.23 mol% Y ₂ O ₃ 10.00 mol% Fe ₂ O ₃ 20.00 mol%	fixed PbO 41.18 mol% PbF ₂ 20.59 mol% B ₂ O ₃ 8.23 mol% Y ₂ O ₃ 10.00 mol% Fe ₂ O ₃ 20.00 mol%
Additive	CaO 0.05-0.20 mol%	-	-
Cooling rate	varied 1.5-4°C/hr.	fixed 1°C/hr	varied 1-2°C/hr.
Temp. range	fixed 1300-950°C	fixed 1135-1035°C	varied 1150-1030°C 1150-1050°C 1150- 900°C
Temp. control			
Experimental variations	composition additive ① slow cooling rate	② fast cooling rate ③ heating rate	④ holding time after fast cooling temp. range
Optimum conditions	PbO 36.63 mol% PbF ₂ 27.23 mol% B ₂ O ₃ 5.42 mol% Y ₂ O ₃ 10.20 mol% Fe ₂ O ₃ 20.40 mol% CaO 1.50 mol% slow cooling rate 1.5°C/hr.	fast cooling rate 0.5°C/min. heating rate 1°C/min.	holding time 16 hr. temp range 1150-900°C
No of experiments	8	3	7
Grown crystal size	8 mm	5 mm	9 mm
Reference	Y. K. Lee ¹³⁾	H. M. Park ¹²⁾	this work

1°C/hr의 속도로 100, 120°C 구간을 서냉시킨 경우보다 2°C/hr의 속도로 구간을 서냉시킨 경우가 크고 질이 좋은 결정이 얻어졌는데, 이는 서냉 속도의 영향에 의한 것이라기보다는 서냉 온도 구간의 증가에 따른 영향 때문이라고 생각된다. 박현민¹²⁾은 핵생성 속도는 조절하였으나 서냉 온도 구간을 좁게함으로써 성장 속도의 극대화를 이루지 못하였다.

이영국¹¹⁾, 박현민¹²⁾과 저자의 실험 방법 및 결과를 비교하여 Table 5에 나타내었다.

3. 3. SmIG 단결정 육성

Sm₂O₃를 첨가하였을 경우 상평형도가 나와있지 않으나 Van Hook¹⁶⁾의 Gd₂O₃-Fe₂O₃ 상평형도가 Y₂O₃-Fe₂O₃의 경우와 유사한 것으로 미루어 보아 Sm₂O₃-Fe₂O₃도 역시 이들과 유사할 것으로 생각된다.

앞의 연구에서 YIG 단결정 육성의 최적 조건인 유지시간 16 hr., 냉각속도 2°C/hr., 서냉 온도구간 1150°C-900°C을 SmIG, GdIG 단결정 육성에 적용시킨 수차에 걸친 성장실험에서 garnet상은 생성되지 않았고, 사각 판상 모양의 orthoferrite 결정만이 성장되었다. 이것은 YIG 경우와 Sm³⁺ 및 Gd³⁺를 치환한 경우와의 garnet 석출온도차이 때문이라고 생각할 수 있다. 즉 Sm³⁺ 및 Gd³⁺를 치환한 경우 역시 garnet 보다 orthoferrite가 고온 안정상이며 따라서 서냉시 orthoferrite의 결정 성장이 먼저 일어나기

때문에 SmIG 및 GdIG의 석출온도가 YIG의 경우보다 낮다고 한다면 결정성장 과정의 초기에 SmFeO₃ 및 GdFeO₃가 성장되고 결과적으로 garnet 상의 성장이 저지된다.

Sm₂O₃의 경우 녹는점이 2320°C로 Y₂O₃의 2410°C 보다 낮다는 사실로부터 SmIG의 석출온도가 YIG의 석출온도보다 낮음을 추측할 수 있다. 이러한 SmIG 핵 생성 온도를 결정하기 위하여 두차례의 실험을 하였다. 이 실험의 온도조절 계획은 Fig. 3과 유사하게 하였다. 최고온도인 1300°C까지 100°C/hr의 속도로 승온시킨 후 시료가 균일하게 용융되게 하기 위하여 10시간 유지시켰다. 성장 시작온도 T_s까지 약 15°C/min로 급냉시킨 후 16시간 유지시켰다. T_s로부터 성장이 끝나는 온도 T_e까지 2°C/hr의 속도로 서냉시켰다. 성장이 끝난후에는 power를 차단시켜 로빙이 되게 하였다. 이러한 실험의 개요를 Table 6에 나타내었다.

Fig. 7은 Table 6의 1)에서 나타낸 것과 같이 1130°C부터 900°C까지 2°C/hr의 속도로 서냉시켰을 때 성장된 결정이다. 이때 결정의 최대 크기는 3mm 이었다. Fig. 12는 Table 6의 2)에서 나타낸 것과 같이 1000°C부터 780°C까지 2°C/hr의 속도로 서냉시켰을 때 성장된 결정이다. 이때 결정의 최대 크기는 5mm 였으며 결정외형은 비교적 잘 발달하였다.

또한 Van Hook¹⁶⁾의 상평형도로 부터 알 수 있듯이

Table 6. Experiments for Seeking T_c

No.	Batch Mass[g]	T _s [°C]	T _e [°C]	Evap. loss[%]	Phase	
					Garnet	Orthoferrite
1)	84.799	1130	900	16.0	little	large quantity
2)	94.330	1000	780	15.8	much	little

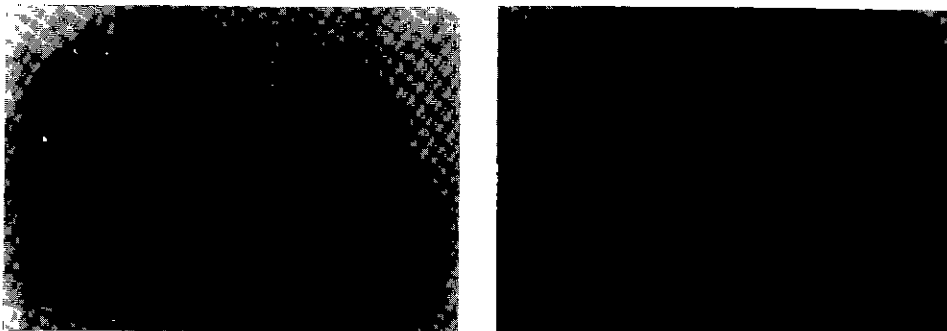


Fig. 7. Single crystals of SmIG from experiment 1.

GdIG의 경우 garnet영역의 온도 범위가 50°C 이하이므로 큰 결정을 서냉에 의해 육성하는데 어려움이 있다. SmIG의 경우도 YIG보다 좁은 온도영역을 가진다는 보고가 있으며 GdIG의 경우와 같을 것으로 미루어 생각할 수 있다.

3. 4. 결정 외형

1958년 Nielsen⁷⁾은 용제법으로 육성한 YIG 단결정의 외형은 {110}면과 {211}면이 함께 발달된 형태임을 보고 하였다. 특히 냉각 속도가 작은 경우 {110}면이 우세하게 발달하고 냉각 속도가 5°C/hr 이상이 되면 {211}면이 우세하게 발달한다고 하였는데 이는 여러 연구자들에 의하여 확인되었다^{4,8,9)}.

1963년 Gendelev⁹⁾은 YIG 단결정의 외형 변화를 성장 결정에 이웃한 용액내의 Y³⁺ion과 Fe³⁺ion의 국부적인 농도차로 설명하였다. {110}면의 Y³⁺·Fe³⁺의 비는 0.33 : 1이고 {211}면의 Y³⁺·Fe³⁺의 비는 0.60 : 1이므로 용액 내의 Fe³⁺의 농도가 커지면 {110}면의 성장이 빨라져 결국 {211}면이 발달한다. Nielsen⁷⁾이 보고한 냉각

속도의 증가에 따른 {211}면의 발달도 역시 Y₂O₃의 낮은 용해도와 비교적 반경이 큰 Y³⁺ion의 낮은 유동도에 기인한 Fe³⁺ion의 국부적인 농도 증가로 설명할 수 있다.

Fig. 8, 9에 YIG 단결정의 결정외형을 나타내었다. 성장 초기에는 {110}면으로만 이루어진 12면체의 형태를 보이다가, 결정이 커짐에 따라 {110}면 사이에 {211}면이 조금씩 발달함을 알 수 있는데, Fig. 11의 전형적인 YIG 결정 외형은 Nielsen⁷⁾의 실험 결과를 확인할 수 있었다.

한편 이영극¹¹⁾은 냉각 속도가 느려짐에 따라 결정의 정벽은 {211}에서 {110}으로 옮겨감을 관찰하였는데 이는 Gendelev⁹⁾의 이론과 잘 일치한다.

Fig. 10의 SmIG 단결정은 {211}면이 우세하게 발달한 형태를 보이고 있다. 따라서 본 실험의 냉각속도 2°C/hr는 SmIG의 경우 빠른 냉각속도임을 알 수 있다.

3. 5. 단결정의 표면 구조

용액으로부터 성장시킨 단결정에서 나타나는 전위들이 결정의 표면에 증체하면, 그 위치는 etching에 의해 약하게 패이게 되며, 패인 부분은 etch step으로 나타나게 된다.

Fig. 11은 성장시킨 YIG 단결정의 {110}면에 나타나는

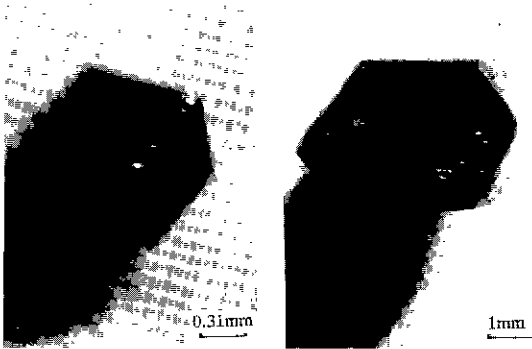


Fig. 8. Small crystals having {110} habits.

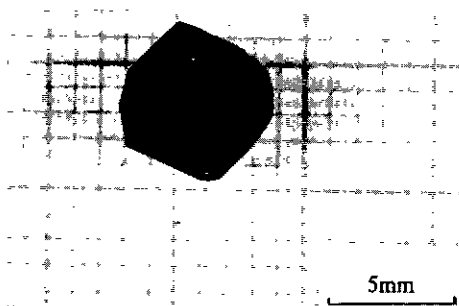


Fig. 9. Typical YIG crystal having {110} and {211} planes.

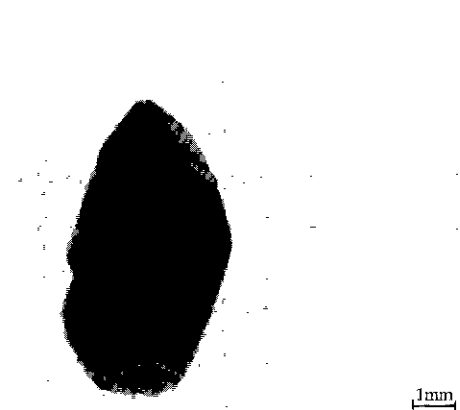


Fig. 10. Single crystals of SmIG from experiment 2.

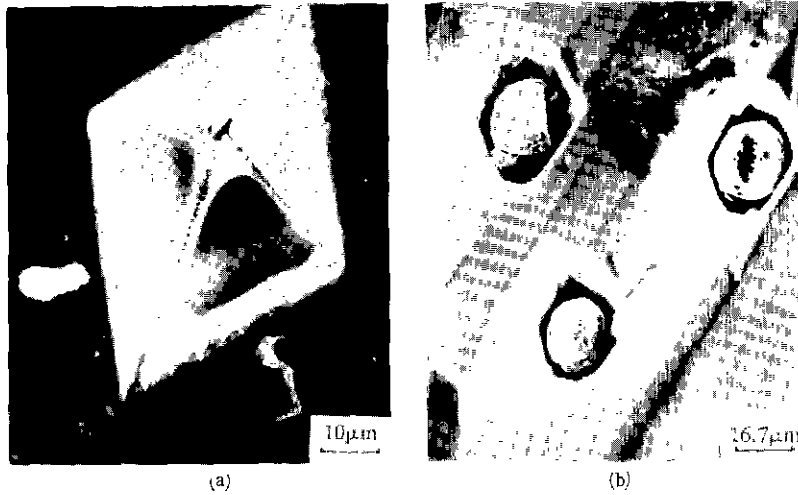


Fig. 11. Typical morphologies of YIG etch pits on {110} plane.
(a) Four sided pit (b) Six-sided pits.

전형적인 etch pit 의 모양이다. Tokuda¹⁵⁾에 의하면 일반적인 B.C.C 구조의 물질에서 {110}면 위에 나타날 수 있는 etch pit 의 모양은 사각형과 육각형이며 이것은 etching 용액에 대한 결정의 반응 속도에 의하여 달라지는데 반응 속도가 빠른 경우에는 사각 형태(Fig.11(a))이고, 반응 속도가 느린 경우에는 육각 형태(Fig.11(b))로 된다.

3. 6. YIG 단결정의 magnetic domain 구조

50 µm-100 µm 두께를 가진 YIG 단결정은 가시광선 영역에서 투광성이 있다고 알려져있다¹⁷⁾. 이것을 이용하면 자구(magnetic domain)를 편광현미경으로 관찰할 수 있다. 이를 Faraday method라 하는데 magnetic moment 방향이 서로 다른 domain이 존재하는 시편에 편광된 빛을 투과시키면, 투과될때 magnetic moment 방향에 따라

편광면의 회전방향이 달라져서 contrast 차이가 생기게 된다.

육성된 YIG 단결정의 (211)면에 평행하게 low speed saw로 잘라낸 1 mm 두께의 시편을 1 µm Al₂O₃ powder로 한쪽면을 polishing하여 slide glass에 붙인후 다른 한쪽면을 800 mesh Si-C powder로 약 0.1 mm 까지 갈아낸 다음 1 µm, 0.3 µm Al₂O₃ powder의 순으로 polishing하여 0.1 mm 이하의 두께로 만들었다. 이렇게 polishing된 시편을 투과편광현미경상에서 관찰하였으며 그 결과를 Fig 12에 나타내었다. domain size는 시편의 중앙부에서 관찰된 a)의 경우 약 10 µm였으며 중앙부에 비해 두께가 얇은쪽인 가장자리 부분에서 관찰된 b)의 경우는 약 6 µm이었다.

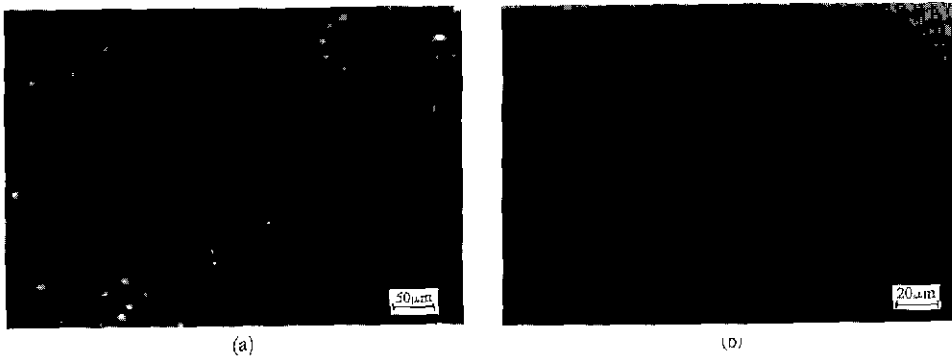


Fig. 12. Magnetic domains in YIG single crystal.

4. 결 론

PbO-0.5 PbF₂-0.2 B₂O₃ 용제를 사용하여 RIG 단결정을 육성하였다. R₂O₃와 Fe₂O₃와의 비 및 용제와 용결과의 비는 1:2와 7:3으로 하였고 산소 분위기 하에서 실험하였다.

YIG의 석출 온도는 1150°C-1120°C에 존재하였는데, 이는 박현민¹²⁾의 보고와 잘 일치한다. 결정 외형은 {110}면 사이에 {211}면이 발달한 rhombendodecahedron과 icositetrahedron의 취형이다.

최적 육성 조건은 핵생성 속도를 극소화하고 성장 속도를 극대화함으로써 이루어지는 바 급냉 후의 유지 시간이 길고 육성 온도 구간이 클수록 크고 질이 좋은 결정이 얻어졌다. 육성된 단결정 중에서 가장 큰 것은 9mm였으며 이는 유지 시간이 16시간, 서냉속도 2°C/hr., 육성 온도 구간 1150°C-900°C로 하였을 때였다. 서냉 속도를 1°C/hr. 정도로 작게 하여 육성 실험을 행하면 더욱 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다.

본 실험에서 얻은 SmIG 단결정의 최적 육성 조건은 1300°C에서 용융시킨 후에 1000°C까지 급냉 시킨 후 800°C까지 서냉 시킨 것이며 이때 육성된 단결정의 크기는 5mm였으며 서냉 속도는 YIG와는 달리 좀 느린 냉각 속도를 유지하는 것이 큰 결정을 하는데 효과적일 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. S. Geller and M. A. Gilleo, "Structure and Ferrimagnetism of Yttrium and Rare Earth Iron Garnets", *Acta Cryst.*, **10**, 239 (1957)
2. J. W. Nielson, "Growth of Magnetic Garnet Crystals", *J. Appl. Phys.*, **29** (3), 390 (1958)
3. J. W. Nielsen, "Improved Method for the Growth of Yttrium Iron and Yttrium Gallium Garnets", *J. Appl. Phys.*, **31** (5), 51 S (1960)
4. E. A. Giess, "Growth Sequence of Gadolinium Iron Garnet Crystals in Molten PbO-B₂O₃ Solutions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (2), 53 (1962)
5. R. C. Linares, "Growth of Yttrium Iron Garnet from Molten Barium Borate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (7), 307 (1962)
6. W. H. Grodkiewicz, E. F. Dearborn and L. G. V. Uiterl, "Growth of Large Yttrium and Rare Earth Aluminium and Iron Garnets", pp. 441-444 in "Crystal Growth", Edited by H. S. Peiser, Pergamon, Oxford (1967)
7. J. W. Nielsen and E. F. Dearborn, "The Growth of Single Crystals of Magnetic Garnets", *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 202 (1958)
8. R. A. Lefever, A. B. Chase and J. W. Torpy, "Characteristic Imperfections in Flux Grown Crystals of Yttrium Iron Garnet", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (3), 141 (1961)
9. D. Elwell and H. J. Scheel, p. 227 in "Crystal Growth from High Temperature Solutions", Academic Press (1975)
10. H. J. Van Hook "Phase Relations in the Ternary System Fe₂O₃-FeO-YFeO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (4), 162 (1962)
11. 이영국, "용제법에 의한 YIG 단결정 육성", 서울대학교 석사 학위 논문 (1987)
12. 박현민, "용제법에 의한 YIG 단결정 육성", 서울대학교 석사 학위 논문 (1988)
13. J. W. Nielsen, "Bubble Domain Memory Materials", *IEEE Trans. Magn.*, Vol. MAG-12, 330 (1976)
14. V. A. Timofeeva and A. B. Bykov, "Growth of Bulk Yttrium Iron Garnet Crystals from High Temperature Solutions", *Prog. Crystal Growth Charact.*, **2**, 377 (1979)
15. K. Sangwal, pp. 322-325 in "Etching of Crystals, Theory, Experiment and Application", North-Holland (1987)
16. H. J. Van Hook, "Phase Equilibrium Studies in the System Iron Oxide-Y₂O₃-Gd₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (8), 369 (1962)
17. C. S. Porter, E. G. Spencer, and R. C. LeCraw, "Transparent Ferromagnetic Light Modulator Using Yttrium Iron Garnet", *J. Appl. Phys.*, **29** (3), 495 (1958)