

스컬(Skull)법에 의한 큐빅 ZrO_2 단결정 성장 :
용액의 균질화가 결정성장에 미치는 영향

정대식·오근호
한양대학교 무기재료공학과
(1990년 4월 6일 접수)

Cubic ZrO_2 Single Crystals Growth by Skull Method :
Effect of Melt Homogenization in Crystallization

D.S. Chung and K.K. Orr
Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang University
(Received April 6, 1990)

요 약

스컬법에 의한 큐빅 ZrO_2 결정성장에 있어서 용액의 균질화가 결정성장에 미치는 영향을 조사하기 위하여 ZrO_2 (90 mol%) - Y_2O_3 (10 mol%)의 원료를 용융 시킨후 그 용액을 각각 1hr, 2hrs, 4hrs, 8hrs, 16hrs으로 유지하였다. 성장된 결정결과 용액을 유지한 시간과의 관계를 조사하여 최적 유지시간이 존재함을 실험적으로 증명하였다. 스컬법(cold crucible process)에서는 용액의 안정성이 대류적 상황에 민감하게 지배되어 장시간 유지한 용액에서 성장된 결정은 균질화가 더 잘 되었음에도 불구하고 오히려 저질의 결정을 얻을 수 있다는 사실을 확인하였다.

ABSTRACT

In Cubic ZrO_2 crystal growth by Skull method, it was examined on effect of homonization on melt as keeping ZrO_2 (90mol%) - Y_2O_3 (10mol%) melt with 1hr, 2hr, 4hrs, 8hrs, 16hrs, respectively. The optimum homonizing condition in this system was obtained by the examination between quality of grown crystals and soaking time of melt. It was obtained that the lower quality crystal could be produced in the longer holding melt than the optimum soaking time of melt in spite of the supposedly well homonized state, because the melt stability is sensibly dependent on the convective state of melt in skull method (cold crucible process).

1. 서 론

순수한 ZrO_2 에 CaO, MgO, 또는 희토류 산화물(Y_2O_3 등)을 첨가하여 가열 냉각시에 일어나는 monoclinic tetragonal 상전이를 방지할 수 있으므로 상온에서도 안정한 큐빅상(cubic phase)을 유지할 수 있음은 이미 널리 잘

알려져 있는 사실이다¹⁾. 이와 같은 큐빅 ZrO_2 는 다음과 같은 우수한 특성 즉, (1) 난용성(m.p. 2750°C), 고강도(microhardness 1500kg/mm²), 화학적 내식성, (2) 높은 산소 이온 전도도, (3) 광학적 성질 등으로 인하여 다이아몬드 대치품, 고온용렌즈, 적외선 window, 레이저 발진봉, 산소센서 등에 많은 연구가 진행되고 있는 중요한

재료이다¹⁴⁾. 그러나 이러한 우수한 특성에도 불구하고 용융온도가 너무 높은 까닭에 결정성장의 전제조건인 용융 그 자체에 어려움이 있었으며, 종래의 arc fusion 등으로 용융한다 하더라도 화학적 순도를 오염시킬 수 있을 뿐더러 적절한 crucible 을 찾을수도 없었다. 이와 같은 어려움을 해결할 수 있는 방법으로 스킨 용융방법이 ZrO₂ 같은 재료의 단결정 성장에 도입되었다^{14,15-17)}. 이 방법은 물(water)로 냉각되는 도가니 내부의 재료와 고주파가 직접 결합(coupling)에 의해 수행되는데 결정성장 하기위한 기본과정은 (1) 초기발열에 의한 고주파와의 coupling, (2) 용액과 같은 조성으로 얇게 소결된(sintered shell) 콘테이너 내부에 용액 유지, (3) 냉각도가니 하강으로 인한 아래 크리스트에서 결정 성장의 과정을 거친다. 스킨법을 이용한 ZrO₂ 단결정 성장에 관한 연구는 이미 다수의 연구논문이 발표되었지만 연구의 대부분이 단결정 성장 그 자체에만 국한 되어있으며 결정성장에 직접 영향을 미치는 용액에 관해서는 연구가 미흡하다^{2,3,7-9)}. 물론 용액은 직접 관찰할 수도 없을 뿐만 아니라 온도도 측정할 수 없다. 하지만 성장된 결정의 성장띠(growth striation)를 관찰함으로써 결정이 성장될 때의 용액 상태를 추정할 수는 있다.

본 연구에서는 용액을 1hrs, 2hrs, 4hrs, 8hrs, 16hrs 각각의 유지 시간으로 하였을 때의 조건에서 하강속도 0.5cm/hr, 의 속도로 1hr 동안 아래로 서서히 하강 하였을 때의 성장띠 관찰과 더불어 순간적으로 열원을 중단하였을 때 성장띠를 관찰함으로써 각각의 용액을 유지하는 시간에서 용액의 균질화 상태와 함께 결정성장에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 고주파 유도에 의한 스킨용융의 원리

일반적으로 산화물 세라믹은 낮은 온도에서 높은 전기비저항을 갖고 자성이 없다($\mu=1$). 차츰 온도가 증가하여 용융온도에 접근함에 따라 비저항은 크게 감소하여 표피깊이(skin depth)가 주파수 범위($\sim 10\text{MHz}$)까지는 사용된 냉각도가니의 크기에 의존하며 수 cm 이하로 될 수 있고, 이 표피깊이 내에서 고주파 에너지의 80% 이상이 재료에 흡수된다. 표피깊이(δ)의 재료의 비저항(ρ) 그리고 주파수(f)와의 관계는 다음과 같이 정의된다^{1,10)}.

$$\delta = (2\rho / \mu\omega)^{1/2}$$

여기에서 δ : 표피깊이(skin depth)

ρ . 재료의 비저항

ω . 각 주파수($2\pi f$)

μ . 자기 투자율

μ_0 : 자유공간의 투자율

산화물세라믹스의 스킨용융이 가능한 이유는 온도증가에 따라 전기비저항이 증가하는 금속과는 달리 온도증가에 따라 비저항이 감소하며 용점 근방에서는 갑자기 비저항이 급격히 감소(Al_2O_3 의 경우, 2100°C 때 $330\text{ohm}\cdot\text{cm}$ 에서 $0.1\text{ohm}\cdot\text{cm}$)¹¹⁾하는 현상을 보이므로 고주파 에너지의 흡수가 금속에서는 냉각도가니 바로 옆의 소결체에서 최대인데 반해 산화물세라믹에서는 용액에서 최대로 에너지의 흡수가 이루어지므로 냉각도가니 주위의 소결체들은 용융되지 않고 용액을 유지할 수 있게 된다.

2.2. 단결정 성장장치

결정성장 장치는 고주파 발전장치, 냉각도가니 하강장치로 구분할 수 있다. 고주파 발전 장치는 진공관 발전형으로 2~6MHz의 고주파와 50kw의 출력을 공급할 수 있도록 제작되었다. 냉각도가니는(높이 : 10cm, 내부직경 : 8cm) Fig.1에서 볼 수 있는 것처럼 고순도의 동(Cu)으로

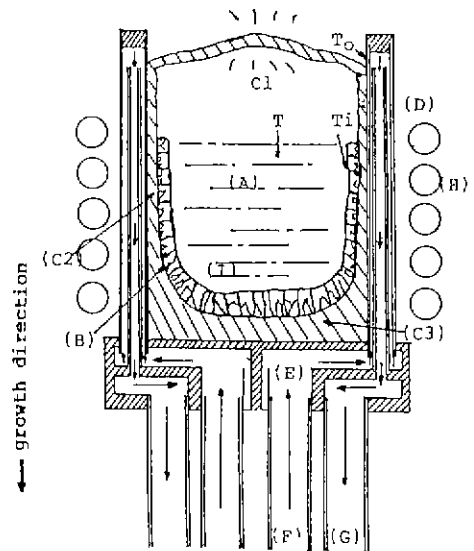


Fig.1. Schematic diagram of the RF skull method. (A) melt, (B) sintered shell, (C1) upper crust, (C2) side crust, (C3) bottom crust, (D) coaxial water cooled tubes(finger), (E) crucible based constructed in two halves, (F) water flow in, (G) water flow out, (H) work coil, (I) single crystals.

민들어졌으며, 냉각수가 화살표 방향으로(F, G) 순환하여 전 냉각도가니를 냉각하고 각각의 finger(D)사이의 자장이 통과할 수 있도록 틈을 만들어 자체유도를 방지하고 내부 시료의 가열 및 용융(A)과 얇게 소결된 (sintered shell)층 (B) 및 상부 크리스트(C) 형성(스컬 형성)이 쉽도록 제작하였다. 냉각도가니 하강 장치는 결정성장시 150mm/h의 속도로 변환할 수 있도록 제작되었으며, 일정한 속도로 하강시킬 수 있도록 제작하였다. 냉각장치는 냉각수가 일정한 온도를 유지하도록 냉각탑을 거쳐 고주파 발전부와 냉각도가니에 공급 되도록 설계 하였다. 각 장치에 공급되는 냉각수의 유량은 유속과 압력으로 조절 하였다.

2.3. ZrO₂(90mol%)–Y₂O₃(10mol%)의 원료준비, 용융, 결정성장 및 고화과정

결정성장을 위한 출발원료는 99.9%의 고순도 ZrO₂와 Y₂O₃시약을 사용하여 ZrO₂(90mol%)–Y₂O₃(10mol%)를 칭량하고 용기에 넣은 후 24hr 동안 건식 혼합하여 700g의 원료를 동(Cu)으로 제작된 냉각도가니에 넣었다. 이때 냉각도가니의 중심부에는 초기에 유도를 잘 받도록 하기 위하여 Zr 금속 10g을 놓은 다음 잘 충전한 후 고주파 출력 40kw로 높였을 때 Zr 금속의 유도발열에 의한 주위 원료들의 온도증가로 인하여 전기전도도가 증가하게 되어 더욱 유도를 잘 받게되며 수 분후 용융되었다. 용액의 양을 더럽게 하기 위하여 상부 크리스트에 구멍을 뚫어 400g을 더 투입하여 각각의 실험조건(용액의 유지시간을 달

리한)에서 용액의 양을 일정하게 하였다. 또한 본 실험의 변수인 용액유지시간 각각의 실험결과가 신뢰성을 갖도록 하기 위하여 용액에 영향을 줄 수 있는 다른 모든 조건들을 고정(fix)시켜 Table 1에 나열하였다. 용액의 유지시간을 달리한 1hr, 2hrs, 4hrs, 8hrs, 16hrs 각각의 조건에서 하강속도 0.5cm/h로서 1hr 하강하여 결정화하였다. 또한 이때의 용액상태를 알아보기 위하여 순간적으로 열원의 공급을 중단하여 냉각도가니 내부의 용액을 고화시켰다.

2.4. 결정분석

각각의 균질화 시간에서 고화된 시편들의 상태를 사진 촬영하여 Fig.2에 나열하였다. 크리스트의 두께, 결정화

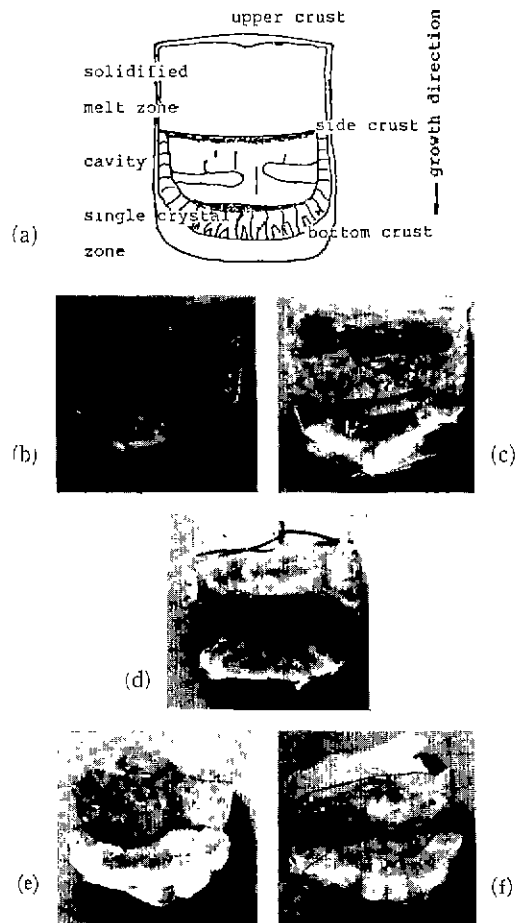


Fig. 2 Typical skull morphology in various homonizing time
(a) schematic drawing, (b) 1hr, (c) 2hrs, (d) 4hrs, (e) 8hrs, (f) 16hrs.

Table 1. Experimental Conditions for Melting and Growing ZrO₂-Y₂O₃(10mol%) Crystals.

variables	fixed conditions
input power	40Kw
frequency	4MHz
cold crucible size	inner dia 8cm, height : 10cm
powder amount	700(initial charge) + 400(Feeding) = 1,100g
Zr metal	10g
homonizing time	(a) 1hr, (b) 2hr, (c) 4hr, (d) 8hr, (e) 16hr (variable condition)
lowering speed	0.5cm/h
lowering period	1hr
cooling water temp	initial temp. : 24°C working temp. : 27–28°C

Table 2. Difference of Each Region in Sintered Curst, Crystallized with Various Homonizing Time (Unit : mm)

homonizing time region	1hr	2hrs	4hrs	8hrs	16hrs
upper crust	5	3	3	3	3
side crust	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3
bottom crust	15	12	12	12	12
single crystal zone	12	12	12	7	8
solidified melt zone	30	33	35	30	30

된 부분, 고화된 부분의 높이를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 각기 다른 조건에서 성장된 결정층 두께 2mm의 얇은 박판(slice)으로 만든 뒤에 SiC 분말 #2000, #4000, #6000, #8000순서로 연마하여 두개의 polarizer 사이에 시편을 넣고 백색원광을 이용하여 closed nicol 상태에서 결정의 질을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 스킵법으로 성장된 결정의 관찰

3.1.1. 스킵 morphology 관찰

각각의 균질화 시간(용액의 유지시간)에서 1hr 동안 0.5cm/h의 속도로 하강하여 결정화 하고 나서 순간적으로 열원의 공급을 중단하였을 때의 스킵 morphology 사진을 Fig.2에서 보여 준다. (a)는 이상적인 계략도를 도시하였으며, (b)~(f)까지는 유지시간을 달리하였을 때의 각각의 양상을 보여준다. 사진에서 심부 크러스트가 제거되어 있으며, 하부 크러스트의 두께는 (b)의 1hr 유지한 경우를 제외하고는 거의 같은 두께였다(Table 2). 결정화된 부분의 크기는 (b, c, d)의 경우는 비슷하였으나 각 경우에 육안으로도 균질성의 차이를 볼 수 있었으며 (c, f)의 경우에는 같은 결정화시간에 성장된 결정이 현저하게 줄어들었음을 볼 수 있다. 또한 순간적으로 열원의 공급을 중단하였을 때의 고화상태는 (c)경우에 (b, d, e, f)에서 줄무늬의 다결정들이 형성된 것과는 달리 본래의 성장 방향을 유지하며 고화 되었음을 알 수 있다

3.1.2. 성장미(growth striation)의 관찰

일반적으로 성장미는 다성분계에서 불순물의 석출 또는 구성되어 있는 성분중에 한 성분의 석출에 의한다. 즉, 띠(striation)에서의 불균일을 일으키는 성장율(growth rate)의 변동은 용액에서의 불안정한 대류(convection)에 기인하고 있는 온도변동에 직접적으로 연관되어 있다. 성장미의 발생은 광학용으로 사용되는 투명한 결정에서 특

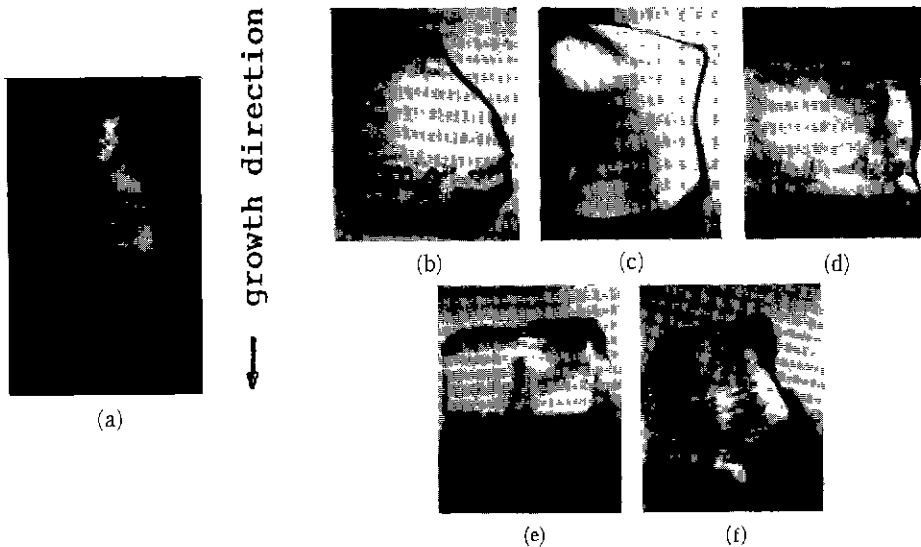


Fig. 3. Growth striation morphology in various homonizing condition.

(a) after 2hrs homonization, direct solidified region, (b) 1hr, (c) 2hrs, (d) 4hrs, (e) 8hrs, (f) 16hrs.

히 심각한데 흡수(absorption)나 굴절률(refractive index) 변화에 따른 광학적 손실을 가져올 수 있다. 그러나 성장때의 관찰은 결정성장될 때의 용액상태를 알아볼 수 있는 훌륭한 증거를 제공하여 준다¹¹⁾. 본 실험 결과 결정화된 부분과 고화된 부분의 박편에서 각각의 경우의 성장때 사진을 Fig. 3에 나열하였다. 전체적으로 구분이 명확하지는 않지만 (b, c)의 경우는 성장방향에 수직인 방향으로 거의 일직선상의 띠를 이루고 있으며, (d)의 경우는 약간의 굴곡성의 띠 형태를 보이며 (e, f)에는 성장방향에 수직으로 정렬된 띠가 파동(wave)의 형태를 띠고 있다. 또한 이때 (e, f)의 striation 사이의 간격은 (a, b)의 경우에 비하여 현저하게 좁았다. 그것은 고체-액체상에 조성적 용질 profile에서 볼 수 있는 것처럼 용질석출의 조성적 차이가 빠른 주기로 나타났음을 의미하며, 열변동이 빠른 주기를 가지며 일어났음을 추론할 수 있다 또한 상대적으로 (c)의 경우에는 열변동의 주기가 느렸음을 알 수 있다. 결국 빠른 열변동은 불안정한 용액의 데류에 기인하며 성장속도의 변동을 야기할 수 있음을 확인할 수 있었다.

3.2. 균질화가 결정성장에 미치는 영향

3.2.1. 열전도만을 고려하였을 때

일반적으로 결정성장을 행할 때 균질화 시간(용액의 유지시간)이 많아지면 용액의 용질분포 즉, 혼합상태를 좋게할 것이라는 생각을 가질 수 있다 그러나 스킴법에서는 균질화 시간이 달라짐에 따라 크리스트의 두께가 달라지거나 구성하고 있는 재료의 밀도가 변화함으로써 인하여 열전도도가 달라질 수 있고 그 결과로 인하여 용액에 좋지않은 결함이 생길수도 있다 우선 측면에서의 열전도도를 고찰해보면 먼저 Fig.1의 스킴 콘테이너에서 용액이 유지되기 위해서는 용액으로 부터 크리스트로 주어진 열의 양 Q₁과 크리스트를 통하여 손실된 열의 양 Q₂가 같아야 한다.

$$Q_1 = \alpha(T_1 - T_0)F \cdot \tau \dots\dots\dots(1)$$

$$Q_2 = \lambda(T_1 - T_0)F \cdot \tau \dots\dots\dots(2)$$

여기에서, α : 열전달 계수 (cal/cm² K sec)

T : 용액의 온도(K)

T₁ : 고체-액체 계면에서의 온도(T_M) (K)

T₀ : 냉각수의 온도(K)

F : 표면적 (cm²)

τ : 시간(sec)

Δ : 크리스트의 두께 (cm)

λ 열전도도(cal/cm K sec)

Q₁=Q₂에서,

$$\lambda/\Delta\alpha = (T - T_1)/(T_1 - T_0) \dots\dots\dots(3)$$

T₁-T₀가 거의 일정하다면 T₁는 용융온도 (T_M)과 거의 같다고 볼 수 있으므로

$$T - T_1 = T - T_M = \Delta T \dots\dots\dots(4)$$

즉, 용액을 유지하기 위해서는 ΔT 에 해당하는 부과가 열(overheating)이 필요함을 알 수 있고 만약 $\Delta T \rightarrow 0$ 으로 되면 $\Delta \rightarrow$ 로 되어 용액은 빙결(freezing)되고 만다. 결국 Q₁이 일정하더라도 용액유지가 계속됨에 따라 주어진 power에 따른 크리스트 두께, 표면적 그리고 crust의 sinterbility 등이 변하므로 열전도도(λ)는 달라질 수 있고 결국 ΔT 는 변화하게 된다. 용액유지 시간을 달리하였을 때, ZrO₂(90mol%) - Y₂O₃(10mol%)의 용융 및 결정화 상태에서 열전도도를 고려하였을 때의 역할을 살펴보면 열면의 크리스트는 거의 비슷하였지만 1hr 용액유지의 경우 밀면의 크리스트 두께가 용액유지 시간이 더 많은 경우보다 상당히 두꺼웠는데도 (Table 2) Fig.2에서 (a), (b), (c)의 1hr 동안에 결정화된 두께가 비슷한 것으로 판단하면 아래 방향으로의 열전도도가 (b), (c)의 경우보다 크게 차이가 나지 않은 것으로 보아 그것은 용액유지 시간이 짧아 크리스트의 소결도(sinterbility)가 상대적으로 낮으므로 (기공율이 크다) 열전도도가 낮은데 기인한다고 볼 수 있다. 또 열면보다는 아래로의 열전도도가 크므로 1hr 동안 하강하는 동안에 결정화된 부분은 측면보다 밀면이 더 많았으며 계속 하강이 된다면 아래방향으로 더 결정화가 계속 되리라는 것을 예견할 수 있다. 그렇지만 용액유지시간이 8hrs 부터는 크리스트의 두께는 2hrs 이후와 별로 변동이 없는데 용액유지시간 8hrs을 기점으로 같은 결정화 시간에 밀로의 결정화가 적게 되었음을 볼 수 있다. 그것은 상대적으로 ΔT 가 커진 결과로서 판단되는데 결국 8hrs 용액유지 이후는 ΔT 가 증가하여 용액의 온도가 상대적으로 높아져 결정화율이 낮아졌으리라 본다.

3.2.2. 열대류를 고려했을 때

일대류가 불안정하다면 용액내에서 용질이 침투해 들어갈 수 있는 확산 경계층의 두께(diffusion boundary layer thickness)와 성장률 변동에 따른 침투되는 용질농도에 영향을 미칠 수 있다. 불안정한 열대류는 일반적으로 용액

내에서의 온도구배 ΔT 의 변화에 의하여 일어나게 되는데 ΔT 가 증가함에 따라 열의 손실은 전도기구(conduction mechanism)에만 의존하지 않고 용액의 아래로부터 위로 유체의 이동이 생기게 되므로 규칙적인 롤(roll) 형태의 대류가 생기게 된다. 이러한 유체의 흐름의 크기를 정량화하기 위하여 Rayleigh는 Navier-Stokes 방정식에서 용액 속의 고상(solid phase)표면에서 슬립(slip)이 일어나지 않을 경우를 가정하고 나서 답(solution)을 구하였는데 Rayleigh Number라고 다음과 같이 정의하였다¹²⁾.

$$R_a = g\beta H^3 \Delta T / \alpha \nu \dots\dots\dots(5)$$

- 여기에서, β : 열팽창 계수
- α : 열 확산
- ν : 운동학적(kinematic)인 점도
- H : 액상(liquid phase)의 높이
- ΔT : 특성적 온도차이
- g : 중력가속도

Rayleigh Number, R_a 는 ΔT 에 연관된 무차원 온도구배(dimensionless temperature gradient)로 볼 수 있으며 Fig.4에는 Rayleigh Number와 용액내에서의 유체속도와의 관계를 보여주고 있다. 용액내에서 유체흐름의 속도는 어떠한 임계값(critical Rayleigh Number)을 넘어서면서 변화를 보이며 극심한 혼돈의 양상을 보인다. 물론 용액내에서 ΔT 의 변화로 대류의 움직임이 불안정해지면 결정성장에서의 성장률(growth rate)의 변동을 가져올 수

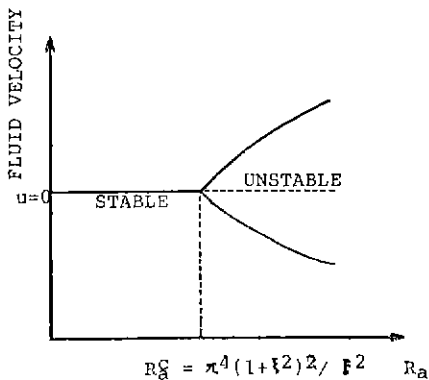


Fig.4. Onset of flow patterns in natural convective flow as a function of the rayleigh number. The critical rayleigh number is a function of the aspect ratio ξ of the considered system .
 $R_a = \pi^4(1 + \xi^2)^2 / \xi^2$ (ref. 12).

있다. 이러한 성장률의 변화는 microsegregation (일반적으로 수 μm 에서 수 mm까지)을 가져올 것이며 결정 내부의 용질분포가 변화되어 고체-액체 계면의 확산 경계층(diffusion boundary layer)은 파동(wave)의 형태를 보일 것이며 확산층의 두께나 주기성의 변화를 가져올 수 있다¹³⁾.

Fig.4의 사진에는 본 실험에서 성장된 결정의 얇은 박판을 나열하였다. 투광성 단결정 재료에서 용질의 분포가 변화된 지역은 굴절률의 변화를 가져와 성장띠(growth striation)의 모습을 보이게 된다. (b, c)의 경우에는 성장방향에 수직한 줄무늬의 형태를 보이지만 4hr 이후 (d, e, f)부터는 파동의 형태를 띠는 성장띠를 볼 수 있으며, 이 결과는 Fig.4의 무차원 온도구배, Rayleigh Number (R_a)와 용액흐름속도와와의 관계에서 R_{ac} 이상에서 용액의 흐름이 혼돈을 보이는 사실과 거의 일치하는 것으로 보아 용액의 유지시간에 따라 용액내부에는 온도구배에 의한 영향이 관련되어 있음은 틀림없다. 또 Fig.3의 (a) 사진

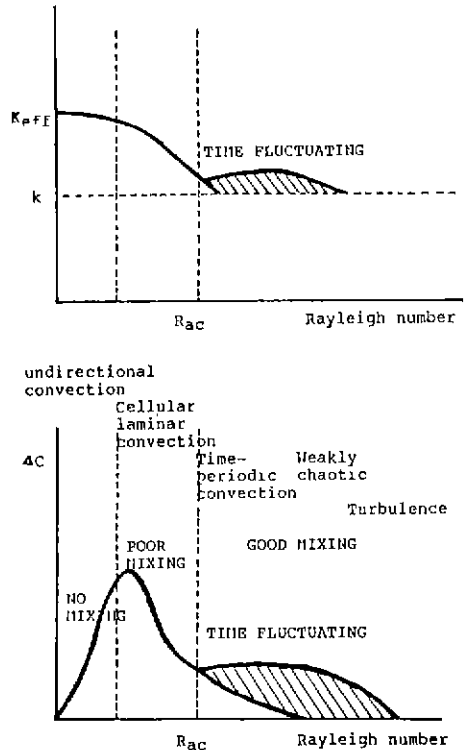


Fig.5. Effect of rayleigh number on the axial and radial segregation coefficient(ref 13).

은 2hrs 동안 용액을 유지한 후 1hr 결정화 하고나서 순간적으로 열원의 공급을 중단하였을 때 고화된 영역의 striation 을 보여주고 있다. 성장되는 결정성장 방향에 수직하게 직선적으로 나타났으며 그들 사이의 간격은 무척 좁았다. 그것은 결정성장 속도는 무척 빨랐지만 이미 성장하고 있는 방향으로 연속적인 온도구배와 더불어 안정한 용액상태를 유지하고 있었음을 추론할 수 있으므로 결국 양호한 결정성장을 위해서는 안정한 용액상태와 더불어 어떤 특정한 용액의 유지시간이 존재한다는 것을 확인할 수 있다.

Fig.3에서 보여주고 있는 결과는 Fig.5의 무차원 온도구배(Rayleigh Number)와 편석계수(keff), 농도구배(Δc)들과의 관계를 개략적으로 도시한 그림¹⁹⁾과 거의 일치함을 보인다. 즉 실험적으로 1hr 유지한 경우에는 결정내부에 완전히 혼합되지 않은 상태에서 결정이 육성된 것으로 보이는 조성적 피냉각의 분포영역이 존재하였으며 2 hrs 유지 이후에는 이러한 결과를 관찰할 수 없었다. 그러한 결과는 2hrs 유지(즉, 용액 내에서의 ΔT 증가)를 정점으로 하여 축상의 편석계수는 일정한 값을 지니게 되며, poor mixing 에서 good mixing 상태로 전환되어 radial segregation 은 안정하여짐을 알 수 있다. 또한 Rayleigh Number 에 따른 convection 의 양상은 임계 Raleigh Number 를 지나서는 주기적인 대류의 혼돈이 생기며 요동(turbulent)치는 대류로 변화됨을 보여주고 있는데 그것은 본 실험의 결과인 4hr 유지이후에 결정내부에 생긴 성장띠(growth striation)의 형태가 굴곡을 보이는 현상을 잘 설명하여 준다.

4. 결 론

용액으로 부터 결정성장 하는 중에 균질화 시간이 용액에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 ZrO₂-Y₂O₃(10mol%)를 스컬법으로 용융, 결정화 그리고 순간적으로 열원을 중단하여 고화 상태를 관찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 용액으로 부터 결정성장할 때 적절한 균질화 시간이 존재한다.

2) 짧은 균질화 시간인 경우의 불균질은 용액의 혼합상태가 좋지 않음에 의존하는 반면 적정 균질화 시간을 넘어서는 경우에는 크리스트에서 열전도의 변동으로 생긴 용액에서의 ΔT 증가로 인한 불안정한 대류의 움직임에 연

유한다.

3) 순간적으로 열원을 중단한 경우의 고화 상태가 적정 균질화 시간에서는 결정성장 방향에 평행하게 고화된 것을 볼때 성장되는 결정의 질을 좌우하는 인자로서 성장속도 보다는 용액의 대류적 안정성이 더 우위에 있음을 추론할 수 있다.

REFERENCES

1. V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A.M. Prokhrov and V.M. Tatarintsev, "Synthesis and Crystal Growth of Refractory Materials by RF Melting in a Cold Container," pp.421-80 in Current Topics in Materials Science, vol.1. Edited by E. Kaldis, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, (1978).
2. A. Baermann, W. Guse and H. Saalfeld, "Characterization of Different(Me, Zr)O₂ Single Crystals Grown by The "Skull-Melting" Technique," *J of Crystal Growth*, **79** 331-335, (1986).
3. D.B. Zhang, X.M. He, J.P. Chen, J.C. Wang, Y.F. Tang, and B.L. Hu, "Research on Crystal Growth and Defects in Cubic Zirconia," *J. of Crystal Growth*, **79** 336-340, (1986).
4. R.C. Buchanan and S. Pope, "Optical and Electrical Properties of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) Crystals," *J. Electrochem Soc. Solid-State Science and Technology*, 962-966, April (1983).
5. K. Nassau, "Cubic Zirconia: an Update," *Gems & Gemology*, 9-19, Spring (1981).
6. R. Aragon, et al., "Skull Melter Single Crystal Growth of Magnetite (Fe₃O₄)-Ulvospinel (Fe₂TiO₄) Solid Solution Members," *J. of Crystal Growth*, **61** 221-228 (1983).
7. D. Michel, M. Perez, Y. Jorba and R. Collongues, "Growth from Skull-Melting of Zirconia-Rare Earth Oxide Crystals," *J. of Crystal Growth*, **43**, 546-548 (1978).
8. S.H. Kim, J.K. Choi, K.K. Orr, Y.H. Cho, Y.J. Kim, B.I. Ohn and W.H. Kang,

- "Single Crystals Growth of Cubic Zirconia by Skull Method," *J. of the Korean Ceramic Society*, 161-167, (1988).
9. S.H. Kim, J.K. Choi, D.S. Chung and K.K. Orr, "Colored Cubic Zirconia (CCZ) Single Crystal Growth by Skull Method," *J. of the Korean Ceramic Society*, 443-448 (1988).
 10. V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, V.M. Tatarintsev, and V.T. Vdovenchik, "Melting Refractory Dielectrics by Direct High-Frequency Heating in a Cold Container," *Translated from Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 9 (2) pp. 236-238, February, (1973).
 11. J.R. Carruthers and A.F. Witt, "Transient Segregation Effects in Czochralski Growth," pp. 107-134 in *Crystal Growth and Characterization, Proceedings of the ISSCG2 Spring School, Japan, 1974*, Edited by R. Ueda and J.B. Mullin, North-Holland Publishing Company, (1975).
 12. S. Carra, M. Masi and M. Morbidelli, "Fundamentals of Convection in Melt Growth," *J. of Crystal Growth*, 99 1-8 (1988).
 13. R.A. Brown, "Interactions between Convection, Segregation and Interface Morphology," pp.41-95 in *Advanced Crystal Growth, Lectures Presented at the Sixth International Summer School on Crystal Growth(ISSCG 6) Held in Edinburgh, Scotland 6-11 July, 1986*, Edited by P.M. Dryburgh, B. Cockayne and K.G. Barraclough, Prentice Hall International Ltd., (1987).