

Traveling Solvent Floating Zone법에 의한 $Y_3Fe_5O_{12}$ 단결정 육성

이동주, 신건철
강원대학교 재료공학과

Single Crystal Growth of $Y_3Fe_5O_{12}$ by the Traveling Solvent Floating Zone(TSFZ) Method

Dong-Joo Lee and Kun-Chul Shin
Department of Materials Science & Engineering, Kangweon National University

요 약

적외선 집중가열 방식의 FZ장치를 이용하여 floatation zone결정 성장기술을 변형한 traveling solvent floating zone(TSFZ)기술로 yttrium iron garnet(YIG : $Y_3Fe_5O_{12}$) 단결정을 성장하였다. 또한 TSFZ기술을 확립하기 위하여 단결정 성장시 미치는 여러가지 영향을 조사하였다. 성장된 YIG결정은 직경이 5~6mm, 길이가 15~36mm이었으며, 이때 성장조건은 성장속도 1mm/h, 회전속도 30rpm, gas flow rate 0.2 l/min., zone aspect ratio 0.9~1, convexity 0.29이었다.

ABSTRACT

Single crystals of yttrium iron garnet(YIG : $Y_3Fe_5O_{12}$) have been grown by a modified floating zone crystal growth technique(Traveling Solvent Floating Zone, TSFZ method) using an infrared radiation convergence type heater. A series of evaluations for the resulting YIG single crystals were carried out. The grown crystals are 5~6mm in diameter and 15~35mm in length. The conditions of single crystal growth were as follows ; growth rate 1mm/h, rotation rate 30rpm, gas flow rate 0.2 l/min., zone aspect ratio 1, convexity of interface 0.29, respectively.

1. 서 론

Yttrium Iron Garnet(YIG : $Y_3Fe_5O_{12}$)는 garnet구조를 가지는 연자성체로서 마이크로파 영역에서 고주파 손실이 적기 때문에 수~수십 GHz대의 마이크로파 영역에서 고주파 자성재료로서 이용되는 산화물 자성 재료이다. 최근 U. Kihara [1]등은 광학 절연체로써 fiber-

optic communication system에도 적용됨을 보고하였다.

상기와 같이 용도가 큰 재료인 YIG단결정 성장은 Nielsen [2]에 의해서 용제법으로 최초 시도 되었으며 그후 용제를 변화시키며 대부분 용제법으로 결정을 성장하여 왔다 [3,4]. 그러나 용제법은 용제로 인하여 결정화 온도가 좁아지거나, 성장속도가 느리고, 큰 단결정 성장에는 부적합하며, 결정을 분리하기 위하여 다

른 공정이 요구되는 등의 문제점이 대두되어 왔다. 또한 Abernethy [5]는 Floating Zone (FZ)법을 변형하여 YIG 단결정을 성장하였으나 susceptor 물질(MoSi₂)에 의한 오염과 불안정한 열원 때문에 결정의 질이 낮은 결과를 가져왔다. 따라서 최근에 용제법을 개선한 Top seed solution method(TSSG) [6]와 적외선 집중 가열방식의 FZ장치를 이용한 Traveling solvent floating zone(TSFZ)법 [7,8]이 제안되면서 이 방법을 이용한 보다 양질의 큰 YIG (Y₃Fe₅O₁₂) 단결정 성장에 관한 관심이 고조되어 왔다.

단순한 FZ법을 이용한 YIG 단결정 성장은 YIG 조성을 상온에서 가열하면 O₂분위기 1582 ± 5°C에서 orthoferrite와 액상으로 분해되는 분해용융점을 갖어 [9] 단결정 성장이 불가능하기 때문에 Fe₂O₃가 과량 첨가된 용매조성을 이용한 TSFZ법을 사용하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 TSFZ기술로 halogen lamp image furnace를 사용한 적외선 집중 가열방식의 장치를 이용하여 YIG 단결정을 성장하였다. 이때 단결정 성장에 영향을 미치는 여러가지 요인을 분석하여 TSFZ기술을 확립하였으며, 성장된 단결정의 결정구조와 격자상수 및 결정성장 방위를 확인하였고 성분 분석을 하였다.

2. 실험방법

육성 장치는 두개의 타원형 반사경을 이용한 적외선 집중가열 방식의 FZ 장치(일본, NEC, SC-35HD)를 사용하였다. 단결정 성장부는 외부로부터 불순물 혼입을 방지하고 성장 분위기를 조절할 수 있도록 석영관(φ=39.5~46mm, L=331~500mm)으로 봉합되어 있다. 원료봉을 고정시키는 하축과 상축의 이동속도는 단결정 성장시 결정의 직경을 변화하거나 안정한 melt zone을 유지할 수 있도록 최고 4~40mm/h에서 최저 0.2~20mm/h까지 조절이 가능하다. 이때 성장속도를 수동으로 조절할 수 있는데 이는 고순도의 단결정을 성장하기 위하여 매우 중요하다. 또한 melt zone 내의 온도와 조성의 균일

성을 높이기 위하여 용융시키고 성장된 결정을 서냉하는 열원 공급부는 두개의 halogen lamp (3.5Kw)가 장착되어 0°C~2150°C까지 온도 조절이 가능하며 온도제어 방식은 교류전압 제어방식(정전압 정도±1% F. S)을 채택하고 있다. 결정 성장시 반응부의 온도 구배가 클 경우 melt zone으로부터 성장된 결정에 조대한 subgrain이 생겨 단결정을 성장하기 어렵다. 따라서 본 실험장치의 온도분포(Fig. 1)를 판

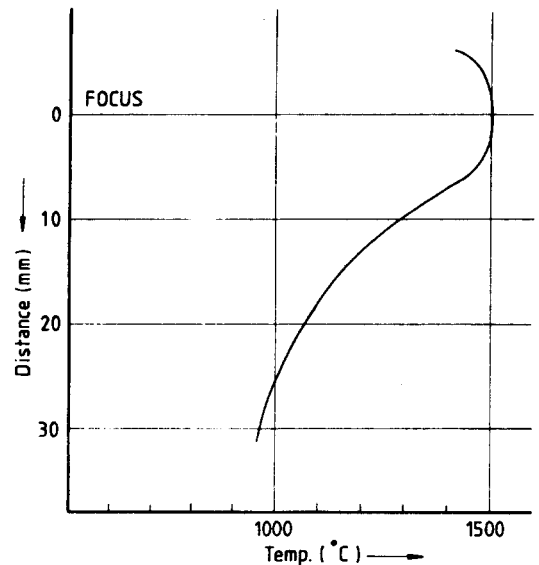


Fig. 1. Longitudinal temperature distribution of floating zone apparatus using double halogen lamp.

찰한 결과, 성장길이에 대한 온도구배는 비교적 적음을 알 수 있었다. 반사경은 적외선을 초점에 집중시키기 위하여 타원형을 사용하며, 내부는 반사 효과를 높이기 위하여 금으로 코팅되어 있다. 반사경 외부 및 램프 고정대에는 냉각수를 회유시켜 halogen lamp를 보호하고 반사경을 냉각시킨다. 단결정 육성부의 O₂분위기 유량은 0.2~2 l/min.까지 조절할 수 있다.

YIG(Y₃Fe₅O₁₂) 원료봉과 종자봉은 순도가 99.9%의 Y₂O₃와 Fe₂O₃ 분말을 사용하여 각각

몰비를 3:5($Y_2O_3:Fe_2O_3$)로 혼합하였다. 혼합시 분산효과를 높이기 위하여 메틸 알콜을 첨가하여 24h 동안 습식 혼합하였다. 혼합된 분말을 100°C에서 24h 동안 건조한 후 마노 유발로 분쇄하여 고무관에 넣고 6000~9000kg/cm²의 압력으로 CIP하여 원료봉을 제조하였다. 이때 제조된 원료봉의 크기는 $\phi=7\sim 8$ mm, L=70~100mm였다. 원료봉은 O₂ 분위기 상온에서 300°C/h 승온속도로 1500°C에서 2h~5h 동안 수직관상로에서 소결하였으며 210°C/h 속도로 냉각하였다. 용매봉은 몰비를 15:85, 18:82($Y_2O_3:Fe_2O_3$)로 각각 첨가하여 24h 동안 습식 혼합하였다. 혼합된 분말을 100°C에서 24h 동안 건조한 후 분쇄하고 고무관에 넣어 6000kg/cm² 압력으로 CIP하여 크기가 $\phi=5\sim 8$ mm, L=10~20mm의 용매봉을 제조하였다. 제조된 용매봉을 O₂ 분위기 상온에서 280°C/h 승온속도로 1400°C에서 2h 동안 수직 관상로에서 소결하였으며 200°C/h 속도로 냉각하였다.

TSFZ형성 방법은 원료봉과 종자봉에 용매조성을 접합하는 방법에 따라 여러 방법으로 구분된다. 본 실험에서는 용매 조성의 양을 조절하기가 용이한 형성 방법을 고안하여 행하였다. 첫째, 소결된 YIG 원료봉을 alumina holder에 부착시킨 후 FZ장치의 하측에 장착하였다. 소결된 용매봉($\phi=5\sim 8$, L=10~15mm)을 하측에 고정된 원료봉 위에 올려 놓고 결정성장 chamber 내에 O₂ 분위기 gas를 흘려 보낸 뒤 용매봉의 상단 부분을 가열하였다. 용매봉이 부분적으로 용융되면서 원료봉과 접합이 진행되었으며, 완전히 용융되었을 때 원료봉 상단에는 용매대를 형성하였다. 둘째, FZ장치의 상측에는 용매조성이 형성된 원료봉을 매달고 하측에는 소결된 YIG 종자봉($\phi=7\sim 8$, L=20~30mm)을 장착하였다. 이때 종자봉과 원료봉이 끝 모양은 자체 고안하여 melt zone형성시 흘러내림을 방지하고, melt zone의 안정성을 높이고, 우선성장 방향의 선택이 용이하며, 결정내의 결함을 감소시킬 목적으로 원추형으로 제작하였다(Fig. 2).

원료봉을 먼저 열원 촛점에 고정하고 용매조

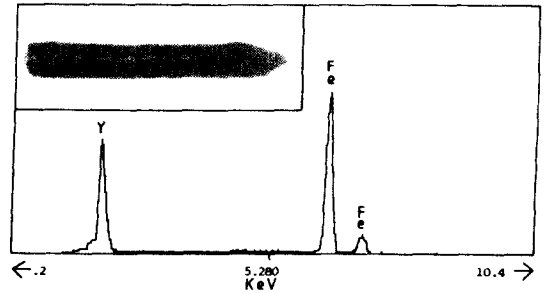


Fig. 2. Shape of the charge rod and its concentration of Iron and Yttrium by EDS analysis.

성 부분을 서서히 가열하여 상단 부분이 적당량 용융되었을 때 하측의 종자봉과 접합시켜 melt zone을 형성하였다. 이때 melt zone의 직경과 길이는 출력 조절에 매우 민감하였다. Melt zone 조성의 균질성을 높이고 안정한 melt zone을 형성할 때까지(melt zone 형성 후 30min.~60min.)성장 속도를 멈춘 후 상측은 오른쪽 방향으로, 하측은 왼쪽 방향으로 각각 회전 속도를 0.5~1rpm/min.씩 증가시켜 최종적으로 30rpm의 속도로 회전하며 유지하였다. 분위기로는 O₂ gas를 사용하여 하측에서 상측으로 방출시켰다. 결정 성장은 상-하측을 동시에 하강하고 좌-우 반대 방향으로 회전하면서 행하였으며, 원료봉이 끝까지 공급되었을 때 전원을 6h 동안 chamber 내의 온도가 상온에 도달할 때까지 일정한 속도로 감소시켜 원료봉과 성장된 결정을 분리하였다.

TSFZ법에 의한 단결정 성장시 melt zone의 상태가 결정 성장여부를 좌우하기 때문에 melt zone 상태의 규명은 매우 중요하다. 따라서 melt zone을 관찰하기 위하여 종자봉 끝으로부터 20mm 성장 후 출력을 차단시키고 성장과 회전을 동시에 중지하여 결정성장을 멈추었다. 냉각된 melt zone을 성장방향에 평행하게 절단하여 연마하였다. Melt zone내의 기포 및 기공 존재와 melt로 향한 고/액 계면형태를 입체현미경(독일, Wild, M-32)으로 관찰하였다. 성

장된 결정의 결정성과 성장 방향을 조사하기 위하여 X선 회절분석기(네덜란드, Philips, PW-1710)을 사용하였다. 성장방향 결정용 시편은 성장 방향에 수직으로 1mm~2mm 두께로 잘라 diamond lapping compound를 사용하여 연마한 후 제조하였다. 이 시편을 Laue camera로 back reflection하여 얻은 pattern을 입체 투영하여 성장방위를 결정하였다. 성장된 결정의 격자상수와 단위포 체적은 Least square method를 이용하여 계산하였다. 성장된 결정의 불순물 혼재 확인, 조성분석, 성장 길이 변화에 대한 조성 변화는 시편을 2~3mm 두께로 제작하고 표면을 연마한 다음 Energy-dispersive X-ray spectrometer(영국, Link, AN10/85S)로 분석하였다. 이때 가속 전압은 20kv이었고 분석 방법은 area방법을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료봉 평가

원료봉 내의 기공과 함유물들은 결정성장시 melt zone의 안정성에 큰 영향을 미친다. 특히 기공은 melt zone에 유입되어 기포형성을 촉진하거나 용융물의 흘러내림에 직접적인 영향을 미치며 성장된 결정에 혼입되어 결함을 유발한다. 이들의 분포는 원료봉의 소결 정도에 크게 의존하기 때문에 원료봉의 소결 정도는 매우 중요하다. 본 실험에서, 가장 안정된 melt zone을 형성한 원료봉의 소결조건은 수직 관상로 O₂ gas 분위기에서 1500 °C, 4~5h 동안 소결하였을 때였다.

또한 결정 성장시 원료봉은 균일한 출발 조성을 갖어야 하며, 불순물의 존재 여부가 성장된 결정의 질에 영향을 미치는 잘 알려진 사실이다. 본 실험의 원료봉은 Fig. 2의 EDS 결과에서 나타난 것처럼 Y₂O₃와 Fe₅O₁₂만 존재함을 알 수 있으며 타의 불순물은 존재하지 않았다. 또한 원료봉의 XRD pattern을 Fig. 3에 나타내었다. 원료봉은 (420)면을 주 peak로 하는 입방정 결정구조를 갖는 Y₃Fe₅O₁₂임이 확인되었으며 제2상의 존재는 없었다. 따라서 제조된

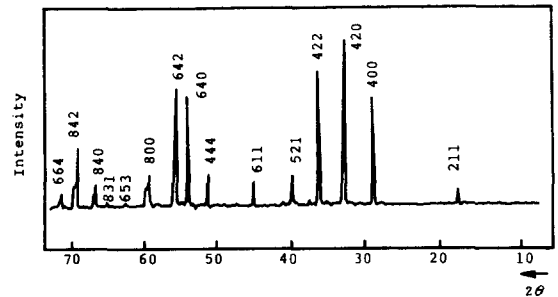


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of charge rod.

원료봉은 Y₃Fe₅O₁₂조성이 입방정 결정구조를 갖는 YIG다결정이었다.

3.2. 결정 성장속도의 영향

YIG는 FZ법으로 단결정을 성장할 경우 분해 용융점을 갖는 포징 화합물이므로 TSFZ system 형성시 화학 양론적으로 균일한 용매 조성을 유지하기 위한 성장조건의 선택이 매우 어렵다. 특히 결정 성장속도는 단결정 성장 여부를 결정하는 중요한 요인일 뿐만 아니라 성장된 결정의 질에도 큰 영향을 미친다. 만일 결정 성장속도가 빠를 경우 우선 성장방향을 갖을 수 없으며, 결정 내의 제2상이 석출하여 성장된 결정의 질이 나빠지고, 안정한 melt zone을 유지하기가 매우 어렵다. 또한 결정 성장속도의 변화에 따라 melt zone은 매우 유동성이 커서 결정의 회전 속도와 같은 작은 진동에도 흘러내리기 때문에 melt zone의 안정성이 크게 좌우되므로 결정성장시 최적 성장속도의 규명은 매우 중요하다. 본 실험에서는 결정성장속도를 1mm/h~3mm/h까지 변화시켜 결정을 육성하였다(Table 1). 원료봉의 회전속도가 30rpm이고 O₂유량이 1ℓ/min에서 성장속도가 2mm/h와 3mm/h일 때 melt zone은 매우 불안정하였고, 원료봉에 용융물의 침투부위가 매우 불규칙하여 원료봉과 melt zone의 고/액 계면이 매우 불안정하였다. 원료봉에 용융물의 침투 부위가 불규칙한 이유는 원료봉 내에 잔류 기공들이 존재하여 용융물이 기공내로 침투되면서 원료봉과 melt zone의 계면이 불안정하게

Table 1. The state of melt zone by change of growth rate.(rotation rate : 30rpm, gas flow rate : 11/min.)

Growth rate(mm/h)	Remark
1.0	stable (S/L interface smooth)
1.5	stable (S/L interface smooth)
2.0	unstable (cut out)
2.5	unstable (cut out & flow out)
3.0	unstable (cut out & flow out)

되었다고 사료된다. 또한 melt zone의 양도 원료봉에 존재하는 기공에 많이 침투될수록 감소하게 되어 melt zone의 크기가 불안정하였다. 따라서 용융물의 침투 부위를 안정하게 유지하기 위하여 원료봉 소결시 1500 °C에서 4h-5h 동안 유지하였을 때 원료봉과 melt zone의 고/액 계면이 안정하게(Fig. 4) 되었다. 그러나 성장 속도가 2~3mm/h에서는 melt zone이 계속 불안정하여 결정성장을 할 수 없음이 관찰되었다. 이는 성장 속도가 빨라 melt의 양이 감소하게 되어 상대적으로 원료봉 계면의 표면적이 성장되는 결정 계면의 표면적보다 증가하게 되므로 위로 향한 액/고 계면(Fig. 4의 B부분)의 표면장력이 아래로 향한 고/액 계면(Fig. 4의 D부분)의 표면장력을 초과하게 되어 melt zone이 끊어졌기 때문이다. 따라서 melt zone의 끊어짐을 방지하기 위해서는 melt의 양을 성장된 결정으로 흘러내리지 않는 범위에서 서서히 증가시켜 아래로 향한 표면장력이 증가되어야 한다. M. Kato [10] 등은 성장된 결정의 인상속도보다 원료봉의 하강속도를 느리게 조절하여, melt zone의 양이 감소되어 액/고 계면적을 감소시킴으로써 melt zone의 안정성을 개선하였다. 본 실험에서도 성장속도를 1mm/h~1.5mm/h로 변화하여 결정을 성장시켰을 때 melt zone

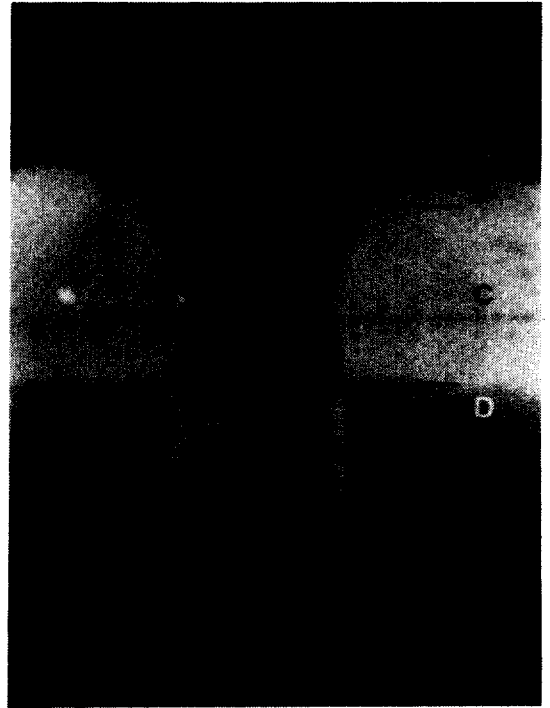


Fig. 4. Appearance of the stable melt zone during the crystal growth.

A region : Feed rod

B region : Liquid penetration

C region : Melt zone

D region : Grown crystal

이 끊어지거나 흘러 내리지 않는 안정한 melt zone을 유지할 수 있었다. 일반적으로 melt zone이 안정한 상태에서 결정 성장속도는 느리면 느릴수록 완전한 결정을 육성할 수 있다 [11,12]. 따라서 YIG결정 육성시 성장속도는 melt zone이 안정하였던 1mm/h와 1.5mm/h중 1mm/h를 선택하였다.

3.3. Melt zone 상태 관찰

Melt zone에 존재하는 기체기포와 잔류 기공들의 집중현상을 관찰하기 위하여 결정성장 도중 출력을 차단하여 Fig. 4의 melt zone을 급냉하였다. 동시에 전속도와 성장속도를 멈추어 출력 차단 후 melt zone의 파괴를 방지하였다.



Fig. 5. Vertical cross section view of the quenched zone.

급냉된 melt zone을 결정성장 방향에 평행하게 횡단면으로 절단 한 후 입체현미경으로 그 절단면을 관찰한 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Melt zone에는 크고 작은 기공들이 관찰되었는데 이는 기체기포의 집중에 의하여 작은 기포들이 큰 기포로 성장되었으며, 원료봉 내의 잔류하는 작은기공들이 유입되었다고 사료된다. 또한 성장된 결정부분에도 작은 기공들이 melt zone으로부터 유입됨이 확인되었으며 선으로 나타난 균열들은 급냉시 발생한 것임을 알 수 있다. 따라서 성장된 결정 내에도 기체기포와 잔류 기공들이 유입됨을 관찰할 수 있었다. Shindo [7]에 의하면 기공은 melt zone의 표면에서 많은 양의 산소가 유입될 경우 YIG의 결정화가 일어날 때 확산되지 못한 잔류 산소들이 액/고 계면에 고립되어 생성된 기체기포와 원료봉에 존재하는 기공들이 melt zone에 유입되면서 큰 기공을 형성하였다고 보고하였다. 또한 Saito [13,14]는 기체기포가 액/고 계면에

서 생성되고 생성된 기포들이 응축되어 결정에 혼입되는 과정을 제시함으로써 결정 내에 존재하는 기공들의 생성 과정을 규명하였다. 본 실험에서도 melt zone 내에 조성들이 비평형 조건 상태에 있거나 부분적인 조성적 과냉에 의하여 기체성분이 고립되었으며, 생성된 기체기포가 응축하여 큰 기포를 생성하였다고 사료된다. 따라서 melt zone 내의 기체 기포와 기공의 집중 현상을 감소시키기 위하여 분위기 기체의 O_2 유량을 1 l/min.에서 0.2~0.4 l/min.으로 감소하였고, 원료봉의 회전속도를 서서히 증가시키는 방법을 이용하여 기포에 의한 melt zone의 끊어지는 현상을 대부분 제거하였다.

3.4. 액/고 계면 형태

일반적으로 결정 성장시 성장된 결정과 melt zone과 성장된 결정 사이의 액/고 계면의 형태는 melt zone으로부터 성장되는 동안 전위밀도, 함유물, 균열과 같은 결함들의 생성과 증식에 영향을 준다. 따라서 melt zone으로 향한 계면의 형태는 성장된 결정의 길에 큰 영향을 미친다. 만일 melt zone으로 향한 액/고 계면의 형태가 convex한 경우 나사전위는 결정의 모서리를 향하여 전개되며 함유물이나 기공들은 결정 표면을 향하여 이동하고 그 수가 점차적으로 감소된다. 그러나 액/고 계면이 concave한 경우 선결함은 함유물과 균열의 형태로 결정의 중심에 응축되며 그 수가 점차적으로 증가하게 된다. 이는 melt zone으로부터 결정성장시 부적합한 형태임을 알 수 있다. FZ법에 의한 단결정 성장시 액/고 계면의 형태에 영향을 주는 요인은 여러 연구자에 의해 제안되어 왔다. 즉 성장계면은 melt zone의 상승속도, 성장결과 원료봉의 회전속도, 성장 결정의 직경, melt zone 길이와 직경의 비, 온도구배, 등에 의존하며 특히 회전속도가 계면 형태에 매우중요한 요소임을 보고하였다 [15,16]. 또한 Kimura [17]는 성장속도가 낮을 경우, 성장된 결정의 중간 지점에서는 약간 concave한 형태를 나타내었지만 중심 및 표면은 melt zone으로 향하여 convex함을 제시하였다. 본 실험에서는 성

장 속도가 1mm/h, 회전속도가 원료봉과 성장결정 모두 30rpm이었을 때 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 melt zone으로 향하여 convex함을 확인하였다. 한편 성장된 결정의 계면형태는 열 전달의 형상을 나타낸다. 따라서 낮은 열전도도를 갖는 재료의 성장 계면은 melt zone으로 향하여 concave한 경향을 나타내며 열전도율이 높은 재료는 convex한 경향을 갖는다. 특히 적외선 집중가열 방식의 FZ장치에 의한 단결정 성장시 색깔이 없는 재료($Y_3Al_5O_{12}$ [18]), Mg_2SiO_4 , 등)의 성장 계면은 적외선 영역 근처에서 광흡수도가 매우 낮기 때문에 성장 계면은 melt zone을 향하여 concave한 경향이 있는데 이는 본인의 광흡수도가 매우 낮은 재료인 cordierite($2MgO-2Al_2O_3-5SiO_2$) 단결정 성장 실험에서도 관찰되었다. 결국 광흡수도가 낮은 재료들은 Convex한 계면형태를 유지하도록 성장 장치나 성장요소를 변화시켜 계면을 convex하게 만들어 주어야 한다고 사료된다.

FZ법에 의한 단결정 성장시 melt zone의 길이와 성장된 결정의 직경 비는 계면 형태에 영향을 주며, 성장된 결정의 반지름과 계면의 중심 높이의 비는 액/고 계면의 convex한 정도를 제시하여 준다. 따라서 melt zone의 크기를 측정하여 각각을 계산하였다. Fig. 6은 YIG 단결정 성장시 관찰된 melt zone의 모식도이다. 여기서 L은 용융대 외부길이, D는 성장된 결정의 직경, r은 반지름이다. zone aspect ratio (L/D)가 $0.5 \sim 0.7 (L < D)$ 과 $1.3 \sim 1.6 (L > D)$ 인 경우 melt zone은 불안정하였고 흘러 내리려는 경향이 많았으나 $0.9 \sim 1.0 (L \approx D)$ 일 경우(melt zone 외부길이 : 5-5.5mm, 성장된 결정의 직경 : 5-5.5mm)에는 melt zone이 안정한 경향이 높았다. 이때 계면의 convex한 정도는 0.29이었으며 이는 Kitamura [16]의 YIG 단결정 성장시 계산된 값과 유사함을 알 수 있었다.

3.5. 육성된 단결정 및 특성평가

상기와 같이 결정 성장조건을 변화시켜 YIG 단결정을 성장한 결과 원료봉의 소결정도, 성장속도 및 회전속도, melt zone 주위의 온도분

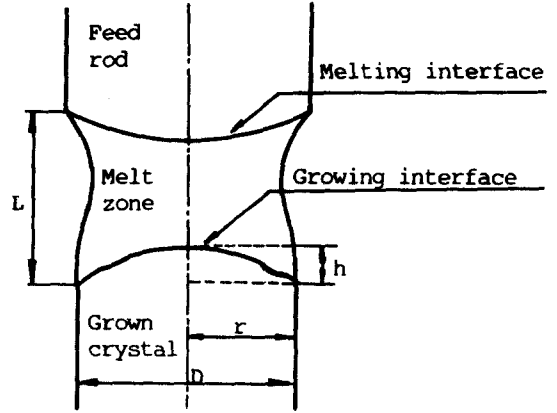


Fig. 6. Schematic illustration of FZ growth.

L : external zone length

D : diameter of the growing crystal

r : radius of the growing crystal

포 및 대류현상, melt로 향한 고/액 계면의 형태 및 표면 장력, 용매 조성과 용매량, 균일하고 일정한 전원 공급 등과 같은 요인들에 의하여 결정성장이 지배됨을 알 수 있었으며, 본 실험에서 성장이 가능하였던 성장조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Condition for growing of the $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) single crystal by TSFZ method.

Growth condition	
Growth rate(mm/h)	1
Rotation rate(rpm)	30
Gas flow rate(1/min)	0.2
Zone aspect ratio(L/D)	0.9~1
Convexity(h/r)	0.29
Atmosphere	O ₂

YIG 다결정을 종자봉으로 사용하여 얻어진 YIG 단결정을 Fig. 7에 나타내었다. 성장된 YIG 결정의 크기는 직경이 4~5mm 길이가 15~30mm였다. 일반적으로 다결정 종자봉을 사용하여 결정을 성장할 경우, 성장 초기단계에서

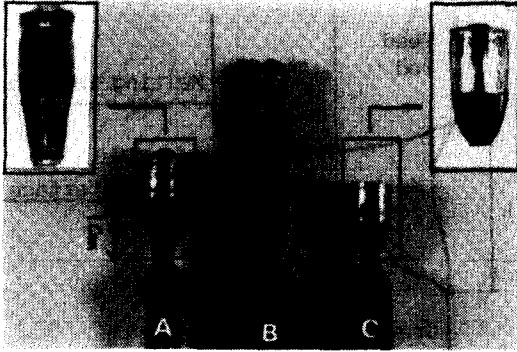


Fig. 7. As grown single crystal of YIG. Growth rate, rotation rate and gas flow rate is 1 mm/h, 30rpm and 0.2 l/min., respectively.

는 다결정질의 결정이 얻어진다. 본 실험에서도 각각의 A, B, C 결정을 차단하여 분석한 결과 성장 후 A=10mm, B=20mm, C=5mm 이후부터 단결정으로 성장되었음을 알 수 있었다. 이 단결정 부위는 결정표면이 매끄러웠으며 반사도가 좋았고 밝은 검은색이었으나, 성장 초기 부분인 다결정 부위는 표면이 거칠었으며 반사도가 매우 낮아 육안으로도 식별이 가능하였다.

결정성장 방위를 조사하기 위하여 각각의 단결정을 성장방향에 수직으로 절단하여 표면을 연마한 후 back-reflection Laue pattern을 얻었다. C 단결정의 Laue back 회절무늬를 이용하여 입체투영한 결과를 Fig. 8에 나타내었으며, 그림으로 도시하지는 않았지만 A, B 단결정에 대하여도 같은 조작을 하여 cyclographic projection(Fig. 9)에 각각의 결정 방향을 도시하였다. 성장방향이 각각 다른 것은 종자봉을 다결정으로 사용하였기 때문에 각 결정의 성장 조건에 따라 우선성장 방향이 다르게 나타남을 의미한다. 일반적으로 종자봉을 다결정으로 사용할 경우 성장된 결정의 방향은 각각의 성장 조건에 따라 우선성장 방향을 갖으며, 단결정으로 사용할 경우 단결정과 동일한 방향으로 성장된다. 따라서 종자봉을 단결정으로 사용할

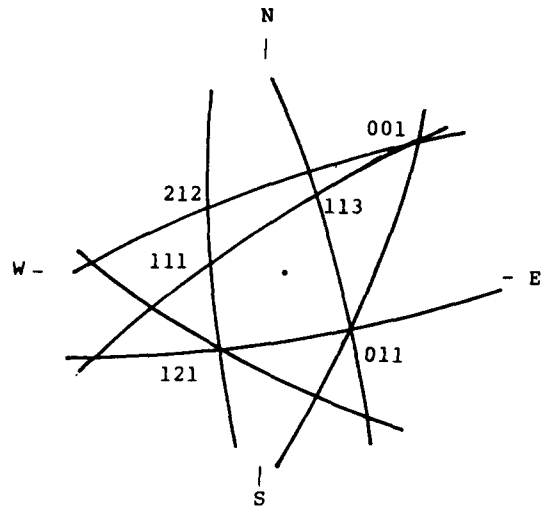
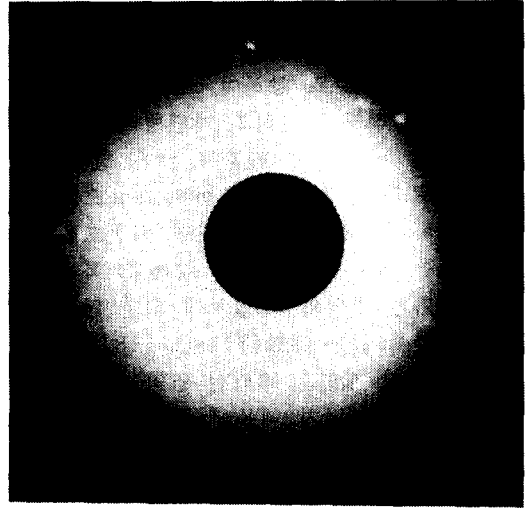


Fig. 8. Back-reflection Laue pattern of an YIG (C) crystal.

면 일정한 성장방향을 갖는 단결정을 성장하리라 사료된다.

육성된 A, B, C YIG 단결정의 XRD pattern을 Fig. 10에 나타내었다. JCPDS(33-693)과 d_{hkl} 값을 비교한 결과 A, B, C 결정 모두 제2상의 존재는 없었으며, (420)면을 주 peak로 하는 입방정 결정 구조를 갖는 $Y_3Fe_5O_{12}$ 였다. 이는 원료봉의 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. 또한 격자상수 값을 계산하기 위하여 관찰

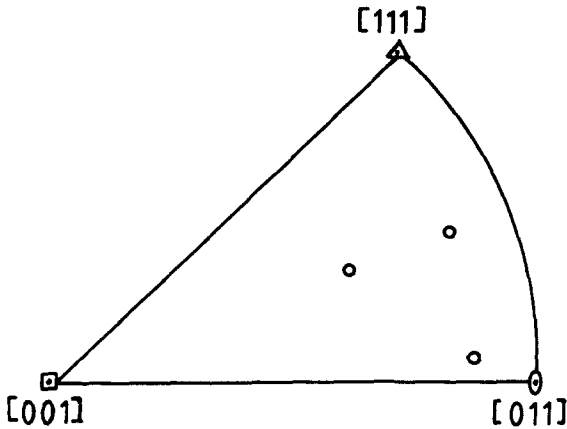


Fig. 9. Cyclographic projections onto a Wulff net of the observed growth direction of YIG single crystals grown on poly-crystal seed.

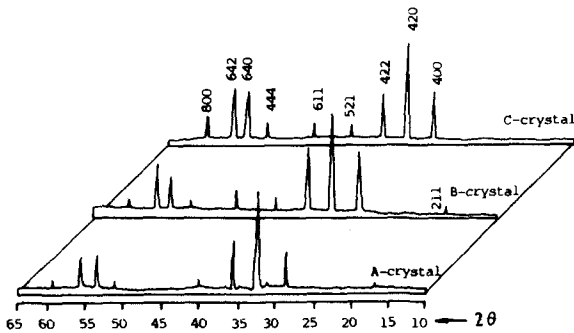


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of YIG grown crystal.

된 d_{hkl} 값과 계산된 d_{hkl} 값을 Table 3에 나타내었다. 계산된 d_{hkl} 값은 관찰된 값과 모두 일치함을 알 수 있으며, 각 격자 면의 peak 강도는 (420)면의 강도가 가장 높았고 (422), (400)면 순으로 증가하였다. 또한 각각의 결정에 대한 주 격자면의 d_{hkl} 값과 peak 강도 값을 JCPDS (33-693)과 비교한 결과 모든 격자면의 d_{hkl} 값은 일치하였으며, peak 강도는 모두 (420)면이 가장 높았고 단결정의 종류에 따라 약간의

차이가 있음을 알 수 있었다. 상기와 같이 성장된 결정의 종류에 따라 peak 강도가 약간의 차이를 보이는 것은 성장조건 차이에 의한 우선 방향의 변화를 의미한다. 상기 A, B, C 단결정의 X-선 회절 값을 얻은 후 관찰된 d_{hkl} 값과 결정 격자면의 지수를 이용하여 격자 상수를 구하였다. 성장된 YIG결정의 격자상수 값을 Table 4에 나타내었으며 A, B, C 결정의 a_0 값은 각각 $a_0=12.3899A$, $a_0=12.3822A$, $Aa_0=12.3787A$ 이었다. C결정인 경우 정확한 $Y_3Fe_5O_{12}$ 입방정 구조였으며, JCPDS(33-693)와 Table [19]의 결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다.

성장된 $Y_3Fe_5O_{12}$ 단결정의 균일한 조성 분포와 불순물의 존재 여부 및 성장길이에 대한 Fe_2O_3 와 Y_2O_3 조성 변화를 관찰하기 위하여 단결정 부위 중, 성장 길이에 각각 10mm, 25mm, 6mm 부분을 성장방향에 수직으로 잘라 표면을 연마한 후 성분 분석을 하였다. 단결정 모두 불순물의 존재는 없었으며(Fig. 11) Y_2O_3 와 Fe_2O_3 성분만 존재하였다. 이는 FZ장치로부터 성장된 결정은 열원에 의한 불순물의 혼입이 되지 않는다는 것을 의미한다. 또한 때 Fe_2O_3 와 Y_2O_3 량을 Table 5에 나타내었다. 이론적인 Fe_2O_3 와 Y_2O_3 의 wt.%는 각각 54.1wt.%, 45.9wt.%이다. 그러나 성장된 결정의 조성은 Fe_2O_3 가 약 2~6wt.% 증가하였고, Y_2O_3 는 약 2~5wt.% 감소하였다. 이는 $Y_3Fe_5O_{12}$ 조성보다 과량의 Fe_2O_3 성분을 갖는 용매조성의 melt zone으로부터 결정성장시, 최기에 melt zone과 성장된 결정의 액/고계면에서 용고가 진행될 때 과량의 Fe_2O_3 성분이 결정 내로 석출되었으며 결정성장이 서서히 진행됨에 따라 Fe_2O_3 조성이 점차 감소되어 각각 결정의 성장 길이에 대한 성분 양의 차이가 발생하였다고 사료된다. 따라서 원료봉 조성의 용고가 액/고계면에서 점진적 안정상태로 진행됨에 따라 성장된 결정의 조성이 균일한 분포를 갖게 될 것이라 사료된다. 성장된 결정의 성장길이 변화에 따른 조성 변화를 Fig. 12에 나타내었다. Fe_2O_3 는 종자봉으로부터 2mm 성장하였을 경우 이론적 조성보다 22.82wt.% 많았

Table 3. X-ray data for $Y_3Fe_5O_{12}$ grown crystals.

	This work			
	hkl	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I ₀
A crystal ($a=12.3899\text{Å}$)	211	5.0581	5.0519	23
	400	3.0974	3.0972	55
	420	2.7704	2.7697	100
	422	2.5290	2.5279	57
	521	2.2620	2.2610	29
	640	1.7181	1.7178	59
	642	1.6556	1.6560	49
B crystal ($a=12.3822\text{Å}$)	211	5.0554	5.0587	17
	400	3.0958	3.0956	47
	420	2.7689	2.7685	100
	422	2.5277	2.5260	47
	521	2.2608	2.2608	25
	640	1.7172	1.7175	36
	642	1.6547	1.6547	44
C crystal ($a=12.3787\text{Å}$)	211			
	400	3.0946	3.0959	66
	420	2.7679	2.7684	100
	422	2.5267	2.5274	60
	521	2.2600	2.2586	35
	640	1.7166	1.7174	78
	642	1.6541	1.6535	62
JCPDS ($a=12.3774\text{Å}$)	211		5.0600	6
	400		3.0600	30
	420		2.7680	100
	422		2.5270	45
	521		2.2590	10
	640		1.7171	35
	642		1.6544	40

으며 과량의 Fe_2O_3 는 13mm까지 급격한 감소를 보였으나 성장된 결정의 끝부분까지는 미세한 감소를 보여 최종적으로 종자봉 조성과 거의 일치하였다. 한편 Y_2O_3 는 Fe_2O_3 가 감소할수록 상대적인 석출량이 증가하여 성장길이 변화에 따라 증가해야 되는데 정확하게 Fe_2O_3 와는 상반된 현상을 나타내었다. 따라서 FZ법에 의한

단결정 성장시 성장된 결정의 조성을 균일하게 유지하고 최적의 성장조건을 결정하기 위해서는 TSFZ system 형성시 안정한 상태의 용매조성을 형성할 수 있도록 용매 양의 정확한 조절이 필수적이다 사료된다.

4. 결 론

Table 4. Lattice parameter of $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) grown crystals.(space group Ia3d)

	Lattice parameter(A)	
	a_0	
Measured values	12.3899	
A crystal	12.3832	
B crystal	12.3787	
C crystal	12.3774	
JCPDS(33-693)*	12.376	
R. S. Tebble et. al.[19]	12.38	
S. Geller et. al.[20]		

* Nat. Bur. Stand. (U. S) Monogr. 25, Sec. 18 (1981)

Table 5. The chemical analysis of $Y_3Fe_5O_{12}$ grown crystal

	Chemical composition(wt.%) ^{a)}	
	Fe_2O_3	Y_2O_3
This work		
A Crystal	60.719	39.281
B Crystal	56.958	43.042
C Crystal	58.270	41.730
R. G. Rudness et. al. ^{b)}		
Sample 1	51.1(foot)*	48.7
Sample 2	66.6(cap)	
Sample 3	53.6(center)	45.5
Sample 4	55.8(center)	

a) Stoichiometric composition in YIG ; Fe_2O_3 : 54.1wt.%, Y_2O_3 : 45.9wt.%

b) From rf. [21]., ()* : section of boule analyzed.

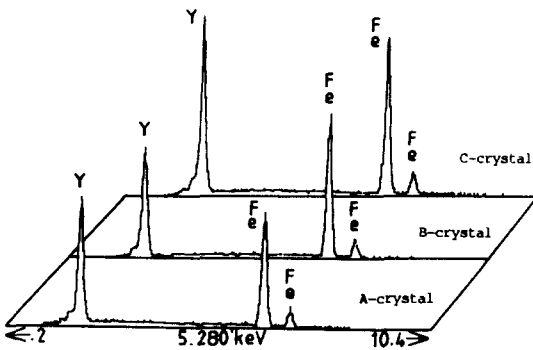


Fig. 11. The component of YIG grown crystals by EDS analysis.

TSFZ법을 이용하여 표면이 매끄럽고 반사도가 높은 $Y_3Fe_5O_{12}$ 단결정을 성장하였다. 본 실험 범위 내에서 단결정 성장이 가능한 성장조건은 성장속도 1mm/h, 회전속도 30rpm, O_2 유량 0.1^l/min, zone aspect ratio(L/D) 1, 액/고 계면의 convexity(h/r)는 0.29였다. Melt zone의 안정성은 원료봉의 소결정도, 결정 성장속도, 용융대의 크기, 액/고 계면의 형태 및 표면 장력, 균일하고 일정한 전원공급 등에 의존함을 알 수 있었다. Melt zone 내의 잔류 기공은 원료봉 소결시 holding time 증가, 성장 속도 및 O_2

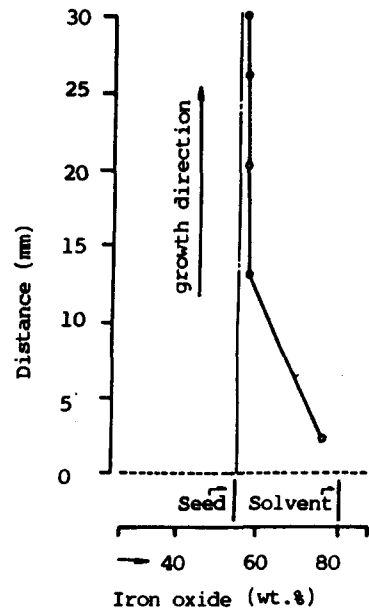


Fig. 12. The variation of the concentration of Iron oxide in YIG grown crystal as determined by EDS analysis.

유량을 감소시킴으로써 감소되었고, melt zone과 성장된 결정의 액/고 계면 형태는 melt를 향하여 convex하였다. 육성된 단결정의 성장방위는 [001], [011], [111] 내의 방위를 갖었으며, 결정구조는 입방정 구조였고, 격자 상수는 $a_0=12.38\sim 12.37\text{\AA}$ 이었다. 또한 성분 분석 결과 불순물 혼입은 없었으며, 성장 길이가 증가할수록 성장 단결정의 Fe_2O_3 는 이론적 조성과의 일치하였다.

「감사의 글」

본 연구는 1989년 한국과학재단의 목적기초 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드린다.

참고문헌

- [1] T. Nakano, H. Yuri, I. Sasaki and Kihara, Proc. 4th. Int. Conference on ferrites (1984) 223.
- [2] J. W. Nielsen, J. Appl. Phys., 29 [3] (1958) 390.
- [3] R. A. Lefever, A. B. Chase and J. W. Torpy, J. Am. Ceram. Soc., 44 [3] (1961) 141.
- [4] W. Tolksdorf, J. Cryst. Growth, 3 (1968) 463.
- [5] L. L. Abernethy, T. H. Ramsey, Jr. and J. W. Ross, J. Appl. Phys.(Suppl.), 32 [3] (1961) 376S.
- [6] K. Oka and H. Unoki, J. Appl. Phys., 56 [2] (1984) 436.
- [7] S. Kimura and I. Shindo, J. Cryst. Growth, 41 (1977) 192.
- [8] S. Kimura, I. Shindo, K. Kitamura and Y. Mori and Takamizawa, J. Cryst. Growth, 44 (1978) 621.
- [9] H. J. Van hook, J. M. Ceram. Soc., 45 [4] (1962)162.
- [10] T. Yamakawa, N. Ishizawa, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, J. Cryst. Growth, 75 (1986) 623.
- [11] J. s. Shah, "Crystal Growth", 2nd Ed., Edited by Brian R. Pamplin, Pergamon press, (1980) 330.
- [12] 大川 章哉, "結晶 成長", 日本金屬 學會 編, 金屬物性基礎講座, 17 (1975) 52.
- [13] M. Saito, J. Cryst. Growth, 71 (1985) 664.
- [14] Abid, J. Cryst. Growth, 74 (1986) 385.
- [15] W. Keller, J. Cryst. Growth, 36 (1976) 215.
- [16] K. Kitamura and S. Kimura and S. Hosoya, J. Cryst, Growth, 48 (1980) 469.
- [17] K. Kitamura, N. Ii, I. Shindo and S. Kimura, J. Cryst. Growth, 46 (1979) 277.
- [18] K. Kitamura and S. Kimura, J. Cryst. Growth, 57 (1982) 476.
- [19] R. S. Tebble and D. J. Craik, "Magnetic Materials", Wiley-Interscience, New York, (1969) 54.
- [20] S. Geller and M. A. Gilleo, Acta Cryst., 10 (1957) 239.
- [21] R. G. Rudness and R. W. Kebler, J. Am. Ceram. Soc., 43[1] (1960) 17.