

연속성장법에 의한 Mn-Zn Ferrite 단결정 성장

정재우 · 오근호

한양대학교 공과대학 무기재료공학과
(1992년 2월 13일 접수)

Manganese Zinc Ferrite Single Crystal Growth by Continuous Crystal Growing Method

J. W. Chung and K. K. Orr

Dept of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea
(Received February 13, 1992)

요 약

다결정의 Mn-Zn Ferrite 원료를 원료공급부에서 일정량으로 계속 공급하면서 R.F. 유도에 의해 가열되는 도가니에서 원료를 용융시켜 종자결정(seed)을 도가니의 hole에 접촉시킨 후 회전과 더불어 하강시켜 가면서 Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하는 새로운 공법의 연속성장법을 고안하였다. 기존의 성장법인 Bridgman법과 Floating Zone법과는 다른 방식으로 결정을 육성하면서 결정 성장에 영향을 미치는 인자 즉 도가니에서의 온도분포, Melt 높이에 따른 용융물의 하강속도, 용융물과 도가니 바닥과의 wetting 정도 등을 예비실험을 통해 확인하였다. 그리하여 도가니내에서의 적절한 melt 높이고 원료공급속도, 도가니와 계면간의 온도구배, 결정성장속도에 관한 성장조건들을 찾아내어 Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하였으며 연속성장방식에 의한 단결정 육성 가능성을 확인하였다.

ABSTRACT

The continuous growth method was developed for Mn-Zn Ferrite single crystals. It is a new process that the polycrystalline $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ raw materials are supplied continuously from the powder feeding system to the crucible heated by R.F. induction and melted in the crucible, and after the single crystal's seed is attached to crucible's hole, the crystals are pulled downward with rotation. Growing the crystals by using the growth method different from the conventional Bridgman or Floating Zone method, we defined the factors having effect on the crystal growing through the pre-experiments. They are temperature distribution in the crucible, melt velocity according to its height, wettability between the crucible's bottom and melt. Therefore, Mn-Zn Ferrite single crystals were to be grown by attaining the appropriate melt height in the crucible, powder feeding rate, temperature gradient between the crucible and interface, crystal growing speed, and this method was confirmed to have possibility for single crystal growing.

1. 서 론

오늘날 전자산업, 레이저공학, 광통신 산업 등에 있어서 초 전도성, 압전성, 유전성, 전기적, 광학적, 자기적 특성 등에 대해 이들 분야에서 단결정이 우수한 특성을 나타내고 있음에 따라 첨단공업의 재료로 널리 이용되고 있으며, 전자산업의 급속한 발전에 따라 단결정의 수요 또한 크게 증가하고 있다. Mn-Zn Ferrite 단결정은 최

근까지 개발된 Soft Ferrites 제품 가운데 가장 우수한 특성을 지니고 있어 VCR Head의 자기기록, 재생용 매체로서 사용되고 있는 자성재료이다. 특히 높은 투자율과 포화자속밀도를 갖고 있다는 것이 밝혀졌으며^{1,2}, 단결정으로서의 내마모성 및 가공성이 뛰어난 특징을 지니고 있다. Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하는 방법은 주로 Bridgman법³⁾으로써 이 방법은 결정을 육성하는 것이 단속적이며 용융물을 담고 있는 도가니를 성장 후 재

생해야 하여 제조비용이 매우 높다. 또한, $MnZnFe_2O_4$ 는 불균질 용융을 함으로써 처음의 출발조성과 성장된 조성차이가 생겨나며⁴⁾ 수율이 낮은 단점을 갖고 있다. 그리고 Floating Zone법에 의해서도 Mn-Zn Ferrite 단결정 육성이 이루어졌으나⁵⁾ 결정의 질은 우수한 반면에 결정의 크기가 작다는 단점을 내포하고 있다. 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 공법을 이용하여 Mn-Zn Ferrite 단결정을 얻기 위해 본 연구에서는 기존의 단결정 성장기술이 지니고 있는 단점을 극복하고 연속적으로 결정을 육성하는 새로운 공법을 고안하여 결정성장용 하였다.

2. 연속식 결정성장법

Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하기 위한 기존의 방법 즉 Bridgman법 및 FZ법은 결정의 크기가 정해지고 균일한 조성을 갖는 결정을 얻기가 어려우며 공정이 단속적이라는 문제점을 갖고 있다. 이러한 단점들을 극복하기 위해 chamber 내부의 고온 용융부위에 위치한 도가니에 일정조성의 원료를 계속적으로 공급, 용융시키면서 초기의 결정과 최종적인 결정 사이에 조성이 거의 일치하며 결정의 직경 및 길이를 임의로 조절할 수 있고, 도가니를 재처리하는 과정없이 반영구적으로 사용할 수 있도록 하는 연속식 결정성장법을 고안하였다. Fig. 1은 본 공법에 의한 Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하기 위한

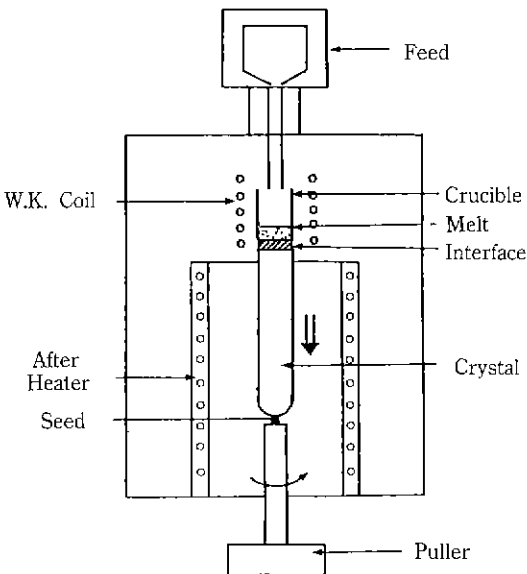


Fig. 1. Schematic drawing of continuous crystal growing method for Mn-Zn Ferrite single crystals.

모식도를 나타내고 있다. 연속식 결정성장법에 의해 Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하기 위해서는 우선 일정조성의 하소한 원료를 원료공급부에서 일정한 속도로 용융대를 형성하고 있는 도가니내에 공급한다. 용융대에서는 원료가 완전 용융되어 균일한 용융물이 형성되며 결정의 직경제어는 온도조절과 도가니바닥의 형상으로 조정한다. 그리고 도가니내의 용융물의 하강에 따라 모세관을 통과하여 흘러내려 끝부분에서 wetting될 때 seed를 얹은 rod를 상승시켜 dipping을 한다. 그리고 나서 회전과 더불어 rod를 서서히 하강시키면서 결정성장을 하고 원하는 크기의 결정성장을 이루고 나면 원료공급을 중단하고 도가니내의 잔류 용융물을 모두 결정화시키고 chamber 내부의 온도를 낮은 속도로 하강시킨다.

3. 실험

3.1. 원료준비

Mn-Zn Ferrite 단결정을 성장하기 위한 공정은 Fig. 2에 나타내었다.

처음의 원료는 $MnCO_3$, ZnO , Fe_2O_3 를 사용하였고 $MnCO_3$ 원료가 반응 중 CO_2 의 휘발이 일어나므로 휘발되는 양만큼 계산하여 $MnO : ZnO : Fe_2O_3 = 30 : 20 : 50$ 의 mol비 조성을 얻도록 건지식 저울에 정확히 계량하여 혼합된 준비하였다. 사용된 원료는 Table 1에 나타내었다.

혼합된 원료를 폴리에틸렌 재질의 mill jar에 넣고 고

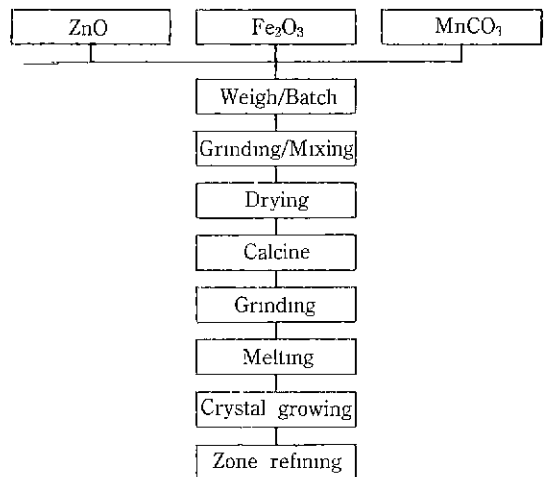


Fig. 2. Blockdiagram of crystal growing process for Mn-Zn Ferrite single crystals.

Table 1. Raw Materials Used for Mn-Zn Ferrite

원료	순도(%)	모델
Fe ₂ O ₃	99.95	R299R
MnCO ₃	99.8	R2536
ZnO	99.8	ZOCO-104

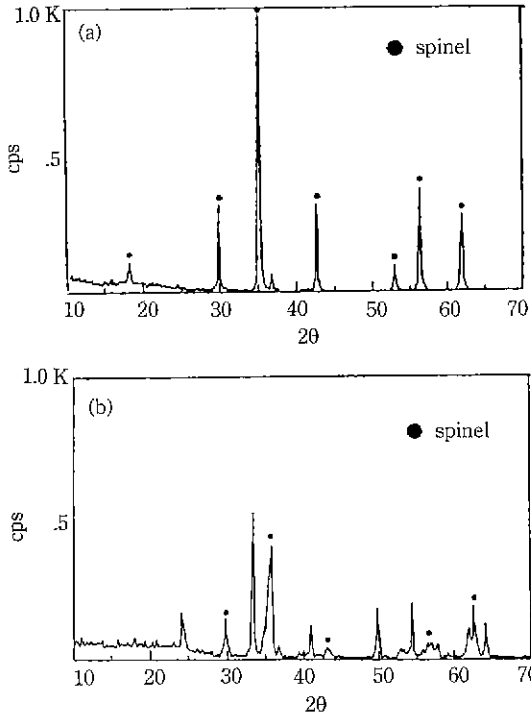


Fig. 3. X-ray diffraction patterns representing the effect of the reaction temperature on the synthesis of spinel Mn-Zn Ferrite. (a) 100% standard spinel (b) calcined (950°C)

순도 아세톤을 총 부피의 1/2 정도 채우고 약 2시간 정도 습식혼합을 하였다. 잘 혼합된 slurry를 dry oven에 넣고 200°C 에서 10시간 동안 수분을 제거하여 건조시킨 후 air 분위기에서 170°C/hr의 속도로 온도를 상승시키고 최대온도 950°C 에서 2시간 유지하고 나서 140°C/hr의 속도로 냉각하는 과정을 통해 원료를 하소(calcination) 하였다.

하소된 원료는 100% Spinel 표준원료와 X-RD 비교 분석 결과 Fig.3에 나타난 바와 같이 반응이 일어나 약 60% 정도의 Spinel을 형성함으로써 강도가 증대되었으며 다시 mill jar에 넣고 일정한 입자크기의 원료를 얻기 위해서 약 3시간 동안 분쇄를 하여 직경이 2~3 mm가

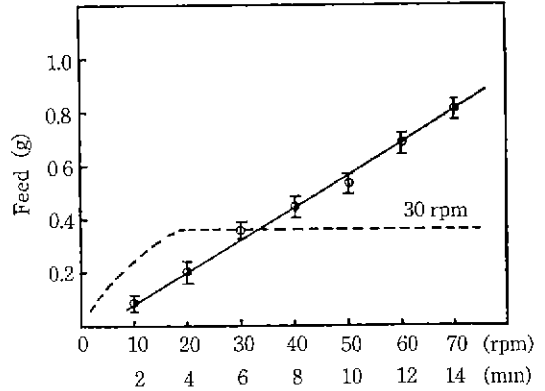


Fig. 4. Powder feeding quantity with relations to rpm of screw and time at 30 rpm.

크은 입자를 얻었다. 이것을 단결정 성장장치의 원료공급부에 담아 결정성장을 위한 원료공급을 하도록 하였다.

3.2. 연속결정성장

연속식 결정성장법에 의한 Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하기 위한 본 성장장치의 기본구조는 chamber, pulling system, 원료공급부, 열원으로 구분할 수 있으며 각 부분은 main controller에서 조정하도록 되어 있으며 열원으로 사용되는 R.F. Generator는 장치내에서 직접 제어하도록 되어 있다. Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성할 때에 ZnO의 휘발에 따라 결정에서 조성의 차이가 생겨 나므로 약 3 atm 이상의 산소분압을 유지할 수 있어야 한다⁶⁾. 그리하여 chamber는 진공 및 20 atm 정도의 압력에서 견딜 수 있도록 하였으며 chamber 내부의 고온 부위에서 발열되는 열을 냉각할 수 있도록 4 kgf/cm²의 압력으로 냉각수를 공급하여 chamber를 냉각하도록 하였다 또한 단결정 성장속도는 매우 낮으며 단결정 성장시 정속성은 매우 중요하다. Bridgman법에 의해 결정성장시 도가니 하강속도는 보통 2~5 mm/hr로써 본 장치는 속도범위가 1~50 mm/hr가 되도록 만들어져 있다. 그리고 계속적으로 일정한 양의 원료를 공급하는 것이 본 공법에서 필수적인 요건이기 때문에 DC Motor의 회전에 따른 screw의 이동을 통해 원료공급부의 reservoir에 담겨 있는 원료를 일정한 양으로 도가니 내부에 공급하도록 하였다. Fig. 4는 원료공급부에서 원료이동을 하기 위한 screw 회전수 및 일정회전수(30 rpm)에서 시간에 따른 원료공급량과의 관계를 나타내고 있다.

Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하는데 있어서 가장 고려해야 할 점은 불균질 용융(incongruent melting)에

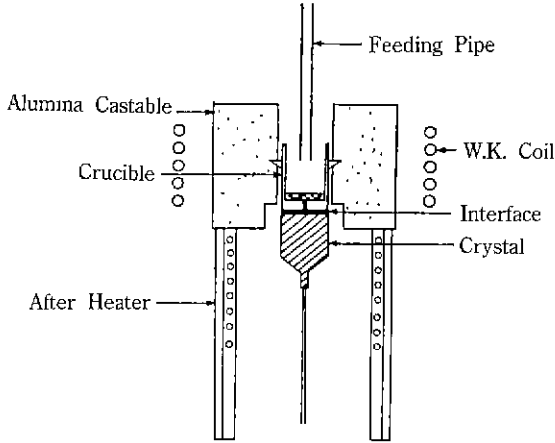


Fig. 5. Schematic drawing of crystal growing part in chamber.

의한 출발조성과 최종적인 조성 사이에서의 차이가 나는 것이며⁴⁾, 이것은 ZnO의 휘발에 따라 더욱 심화된다⁶⁾. 이러한 단점을 극복하기 위해 고안된 본 연속식 성장법에 따라 결정을 육성하였는데 Fig. 5는 본 공법에 의해 Mn-Zn Ferrite 단결정을 연속적으로 성장하기 위한 chamber 내부의 결정성장부위의 모식도를 나타내고 있다.

Pt-Rh15 합금 도가니내에 약 6g의 원료를 충전한 후 진공펌프를 사용하여 내부의 air를 빼낸 후 chamber 내부의 압력을 약 2 atm 산소분압을 유지하고 R.F. Generator의 power를 상승시켜 도가니를 유도가열함에 따라 1650°C 부근에서 원료는 용융하기 시작하였다. 이때 원료공급부에서 원료를 일정한 양으로 공급하여 도가니 내에 melt를 일정높이로 유지하고 용융물이 도가니의 모세관을 따라 도가니 바닥에 wetting되었을 때 seed를 접촉시켜 dipping한 후 crowning 과정을 거쳐 결정을 성장하였다. 성장하는 동안에 도가니내에 melt 높이를 2~3 mm 유지하도록 하였으며 고액체면의 안정된 온도 분포를 얻도록 도가니의 온도는 1660°C를 유지하였다. 성장된 결정은 냉각하는 동안 FeO상이 생성되어 투자를 떨어뜨린다⁷⁾. 따라서 산소분위기를 Ar Gas의 환원 분위기로 바꾸어 주어 산화되는 것을 방지하였고 결정 내의 defects를 없애기 위해 결정성장 중 도가니 밑에 위치한 최고온도 1300°C 온도를 갖고 높이에 따라 cm당 약 80°C의 온도구배를 갖도록 한 after heater zone을 통과시켜 자연적으로 zone refining 효과를 얻도록 하였다.

4. 결과 및 고찰

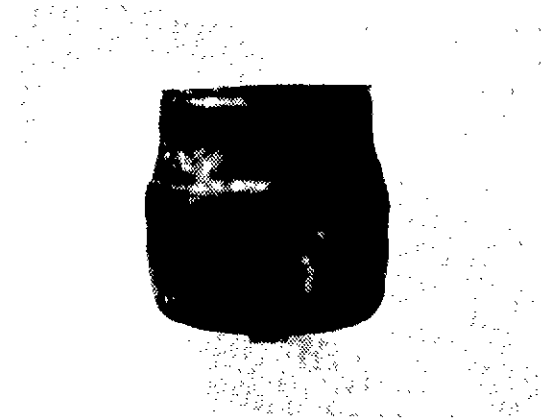


Fig. 6. Mn-Zn Ferrite single crystal grown by continuous growth method.

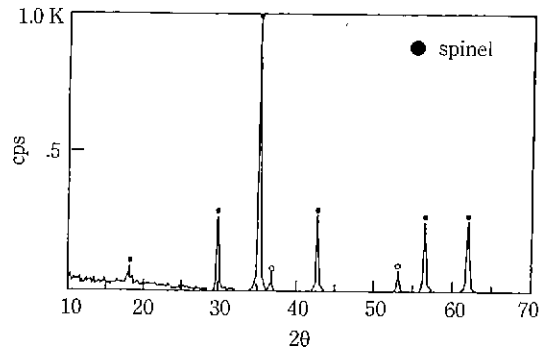


Fig. 7. X-RD patterns of Mn-Zn Ferrite single crystal grown by the continuous growth method the specimen is grinded with powder.

4.1. Mn-Zn ferrite 단결정

본 연속식 성장법에 의해 성장한 단결정은 Fig. 6에 보여주었다. 결정의 직경은 35 mm이며 결정의 직경 및 길이는 임의로 조절할 수 있다.

이 결정의 상을 확인하기 위해 성장된 결정을 미분 채하여 분말의 X-RD peaks를 분석한 결과, Fig. 7에 나타난 바와 같이 모두 Spinel상임을 알 수 있었고 미량의 Hematite상이 존재하였다.

4.2. 결정성장

본 연속성장법에 의해 단결정을 육성하기 위해 결정 성장시 열원으로 사용되고 있는 R.F. 유도가열의 power가 11.2 Kw가 되는 성장온도에서 온도편차가 +1°C 이내로 유지되어 안정된 용융대를 형성할 수 있도록 고온부 부위에서의 일정온도 유지를 위해 보온을 3중으로 하였다. 도가니에 투입되는 원료공급량과 그에 따른

melt 높이 그리고 용융대와 결정성장부분과의 온도구배가 균일하게 유지되어야 하며 도가니내에서 유지되는 용융대 높이에 의해 변화되는 melt의 하강속도에 따라 결정성장속도가 변화되기 때문에 가장 적절한 조건에서 결정을 성장할 수 있도록 하였다. 도가니내에 일정한 용융물 준위를 유지하면서 결정성장을 진행할 때 성장속도와 원료공급속도, 유도가열에 의한 도가니 주위의 온도분포를 측정하여 일정온도를 유지한 상태에서 결정성장시 원료 공급속도는 결정성장속도에 비례하였다. 결정성장은 초기에 도가니 바닥에 wetting된 용융물에 seed를 집합시키는 dipping과 seed 성장방향으로 안정하게 서서히 방향을 찾아가는 crowning 과정에서는 비교적 빠른 속도로 진행되었으며 도가니 바닥 중심부위가 바깥쪽보다 온도가 높아 바깥부분으로 열 이동이 일어나고 우선적으로 바깥부분에서 보다 빠른 결정성장이 이루어지게 되어 결정쪽으로 약간 오목한 계면을 형성하면서 성장이 이루어졌다. 이러한 계면의 구배가 크게 형성되면 급격한 radial heat loss로 인해 결정에 나쁜 영향을 미치기 때문에 가능한 도가니와 결정간 계면에서의 thermal fluctuation에 의한 불안정한 계면형성의 효과를 줄이기 위해 회전속도를 30~35 rpm으로 하였고 crowning이 끝나 도가니 직경과 동일한 크기($\Phi 35$ mm)로 성장이 시작된 것은 도가니내에 일정한 용융물 준위가 형성되고 원료공급속도와 결정성장속도가 평형을 이루었을 때이며, 매우 낮은 속도에서 안정된 계면을 유지하면서 결정성장이 이루어질 수 있었다.

5. 결 론

본 연속식 성장법으로써 Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성할 때에 일정조성의 원료를 원료공급부에서 공급하여 안정된 melt level을 유지하였고 도가니에서의 melt 높이에 따라 용융물의 하강속도는 정해지며 높이가 2~3 mm에서 도가니와 결정간의 안정된 계면상태를 유지하

여 $\Phi 35$ mm의 결정을 육성할 수 있었다. 연속성장법에 의한 적절한 결정성장조건은 결정성장속도 2~3 mm/hr, 결정회전속도 30~35 rpm, 원료공급량은 0.2~0.3 g/min 이었다. 이때의 R.F. 유도가열에 의한 주파수는 5 KHz, power는 최대 11.2 KW가 되었다. 그리고 기존의 결정 성장법과는 다른 새로운 방식에 의해 처음으로 Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성함으로써 본 공법에 의해 결정성장의 새로운 방식으로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 상공부 공급기반기술개발사업 지원과제로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J.L. Snoek, "New Development on Ferromagnetic Materials," Elsevier Pub Co. N.Y. (1947).
2. T. Imura, T. Shinohara, "Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite Single Crystals," Ferrites, Proceed. ICF. 3, Japan, 727 (1981).
3. M. Torii, U. Kihara, and I. Maeda, "New Process to Make Huge Spinel Ferrite Single Crystals," *IEEE, Trans. Magn MAG-15*, 1873 (1979).
4. S. Kobayashi, I. Yamagishi, and R. Ishii, "Growth and Properties of Large Manganese Zinc Ferrite Single Crystals," Ferrites, Proceed. ICF, Japan, 326 (1970).
5. M. Yorizumi, N. Yokoyama, and S. Takahashi, "Single Crystals of Ferrite Grown by the Floating Zone (FZ) Method," *Advances in Ceramics*, 15, 521 (1985).
6. M. Sugimoto, "Crystal Growth and Application of Manganese Zinc Ferrite Single Crystals in Japan," Ferrites, Proceed. ICF, Japan, 318 (1970).
7. T. Imura, "Effects of Fe³⁺ Ion on the Initial Permeability of MnO-ZnO-MgO-Fe₂O₃ Ferrites," *J. Am. Cer Soc.*, 59, 458 (1976).