

부유대역용융법 (F. Z) 에 의한  
YIG 및  $PbTiO_3$  단결정육성연구

Study on the Crystal Growth of YIG and  $PbTiO_3$  by F. Z. Method

研 究 機 關

財團法人 韓國動力資源研究所

寄贈

一九九一年十月廿日  
과학기술처  
寄贈本

科 學 技 術 處

# 提 出 文

科學技術處長官 貴下

本 研究는 科學技術處 特定研究事業(핵심요소기술)인 “浮遊帶域熔  
融法(F.Z.)에 의한 單結晶 育成”에 關係 수행한 研究課題로서 1  
次年度(1990.7.12 ~ 1991.7.12) 報告書를 提出합니다.

1991 年 5 月 日

주관연구기관명 : 한국동력자원연구소

총괄연구책임자 : 오 정 무

연구책임자 : 장 영 남

연구원 : 배 인 국

김 문 영

안 기 오

여 백

# 要 約 文

## I. 題 目

YIGaG 單結晶 育成研究

## II. 研究開發의 目的 및 重要性

單結晶 育成技術은 전자, 통신 등 첨단사업분야의 기초단계인 동시에 가장 핵심적인 기술이다. 모든 물질은 物理·化學的 特性을 규명해야 그 용도와 적용범위, 적용대상 등을 규정할 수 있는데 이것은 반드시 균질하고 대형의 물질, 즉 단결정으로서만이 諸般 特性을 측정할 수 있기 때문이며 동시에 단결정 자체가 직접 제품이므로 고성능의 각종 제품(특히 전자제품)을 개발하기 위해서는 단결정 육성기술 개발이 先決課題이다. 특히 電子, 半導體, 光學分野에서는 自然鑛物 보다 缺陷이 적은 고순도 물질을 필요로 하므로 소성체 혹은 단결정 육성을 위해서 기술개발이 요구된다. 최근에는 용도가 다양하고 고성능의 화합물들이 선진국에서는 부분적으로 개발 상품화되었거나 연구단계에 있으므로 이를 國産化하기 위한, 혹은 獨自적으로 더욱 새로운 물질을 創出하기 위한 연구가 필요하다. 이러한 화합물들은 마이크로웨이브 및 IC 메모리, 레이저 發振子 등의 상품에 응용(70년대 이후에) 되는 주요한 재료물질이고 주

로 perovskite와 가네트, 스피넬류와 황化物類가 주요 개발대상이다.

新素材 開發을 위해서는 반드시 單結晶을 育成하여야 하며 育成된 單結晶의 光學的, 電氣的, 磁氣的 特性을 밝혀 상품화하여야 한다. 소위 新素材는 중소기업으로의 산업화가 용이하므로 우리나라 현실에 비추어 시급히 經濟的 支援을 증가시켜 研究에 활성화를 기하여야 한다. 현재까지 우리나라에서 開發된 單結晶은 주로 congruent melting compound (예를들면 YAG)이거나 寶石用 (ex. ruby)으로 쓰기 위해 베르누이법 등의 방법을 사용하였다.

당 연구소에서는 Floating zone법에 의한 단결정을 중점적으로 연구하고 있다. 물질은 熔融時에 고체와 액체상태에서의 화학조성이 서로 판이할 경우와 동일한 경우로 나눌수 있는데, 당연구실에서는 前者의 경우에 국한하고 있다. 前者의 경우는 소재 물질 중에 약 50 % 이상을 차지하며 초크랄스키, 브릿지멘법, flux법 등으로 사실상 육성이 불가능한 물질이거나 가능하더라도 경제적 측면에서 F.Z 법에 비해 비효율적이다.

不調和熔融體 (incongruently melting compound)의 대형 단결정은 電子材料, 光學材料 등 응용분야는 넓으나 육성상의 애로점 때문에 개발이 지연되어 왔으므로 당연구소에서 이번에 개발한 가네트 단결정은 그 의의가 크다.

또한 신소재 개발을 성공적으로 수행하면 제조공정, 제조설비 등이 중화학 공업에 비해 비교적 쉬워 중소기업화하기 용이하므로, 勞動集約的 産業의 衰退와 技術集約的 産業育成的 필요성이 절실한 1990년대 이

후에는 우리나라의 산업구조 개선에 매우 중요한 역할을 할 것으로 사료된다.

### III. 研究開發의 內容 및 範圍

본 연구의 내용은 현재 상품화되었거나 혹은 미래에 각광을 받을 수 있는 소재를 합성하는 것인데, 대상은 주로 機能材料로 응용되는 酸化物 單結晶과 燒結體를 개발하고자 한다.

신소재 개발을 위해서 필요한 단계는

- a. 成形 및 燒成法 개발
- b. 完全 單結晶 育成法 개발
- c. characterization法 등의 개발
- d. 育成된 물질의 物性測定 및 經濟性 판단
- e. 産業化 추진

등의 단계가 연속적, 체계적으로 필요하다. 당연구팀은 당해년도에 단결정 육성 과정까지 성공리에 수행하였으나 characterization 이후의 과정은 추후에 수행할 것이다.

#### IV. 研究結果 및 活用に 대한 建議

##### 1. 研究結果

a) 成長速度 : 1.5 mm/h

b) 燒成體의 化學組成 :  $Y_2O_3 : Fe_2O_3 : Ga_2O_3 = 3 : 4 : 1$

燒成體 燒結溫度 : 1550 °C / 10 시간

燒結密度 : 90 - 95 %

c) 溶媒의 化學組成:  $Y_2O_3 : Fe_2O_3 : Ga_2O_3 = 2.0 \sim 2.5 : 4 \sim 5 : 1$

d) 育成된 YIGaG의 色調는 진한 褐色이며 유리광택을 보여주고 있고 單結晶의 結晶學的 方位는 [100] (育成方向)이었다.

##### 2) 活用に 대한 建議

光通信用 素材(optical communication) 및 마이크로 웨이브용 전자 제품에 응용되므로 育成方向, 品質 및 物性測定, 産業化 推進 등을 위해 1-2 年間の 연속적인 연구가 필요하다.

또한 素材開發이란 물질의 물리화학적 특성규명이 전제조건이므로 이를 위해서 균질한 大型의 물질 즉 單結晶이 필수적이고 單結晶은 新素

材의 하나로서 용도개발 및 次世代 素材開發을 위한 物性把握을 위해 필요 불가결한 것이다. 單結晶은 그 자체가 소재로 활용되는바, 특히 電子, 通信, 레이저, 半導體用 素子로 이용됨으로 육성 기술개발은 용도개발과 더불어 중요한 과제이다. 單結晶 育成技術은 물질에 따라 매우 다양하다 (약 50여 가지). 당연구소에서는 F.Z 法, 熱水合成法을 현재 수행중이며 追後 蒸着法(Vaporization method), TSSD(Top-Seeded Solution Growth method)法 등도 도입하여 방법의 다양화를 추구하고자 한다.



여 백

## Abstract

The single crystal of  $Y_2Fe_4GaO_{12}$  up to 7 mm diameter and 60 mm long along the preferential direction ([100]) were grown by the travelling solvent floating zone technique using a halogen lamp image furnace. This compound melts incongruently and some component must be substituted to enhance the the stability of crystal structure and the sutability of industrial application. During the Growth procedure some difficulties arise. For the elimination of foreign phases, its growth speed must be lowed slow as possible, from which induce the deformation of feed rod to cease the growing process. And the melt of YIGaG can absorbed the infrared so that the source power should be lowered. The chararacterization procedure is now in progress. The grown boul is black and very brittle.

The optimum conditions for the growth of good crystal were as follows: Sintering temperature of the charge rod,  $1550^{\circ}C$ , the growth rate, 1.5 mm/h (Max), the composition of the charge rod in molar ratio,  $Y_2O_3 : Fe_2O_3 : Ga_2O_3 = 3 : 4 : 1$  and that of molten zone, 2.5 : 4.5 : 1(in approximation).

여 백

# CONTENTS

Abstract	-----	9
I. Introduction	-----	25
II. Crystallography and characteristics in phase		
	relation of YIG -----	32
2.1. Crystal chemistry of YIG	-----	32
2.2. The Phase relation in the ternary system Y-Fe-O	-----	40
2.2.1. The binary system $Y_2O_3-Fe_2O_3$	-----	40
2.2.2. Quarternary system Y-Fe-Al-O	-----	44
III. Instrumation of travelling solvent		
	floating zone method -----	50
3.1. Introduction on the general growth method	-----	50
3.2. Growth of incongruently melting compound	-----	53
3.3. Floating zone system and its characteristics	-----	58
3.3.1. Apparatus general	-----	62

3.3.2.	Press (Forming of feed rod)	- - - - -	63
3.3.3.	Sintering control system	- - - - -	65
3.3.4.	Sintering furnace	- - - - -	66
IV. Growth of YIGaG single crystal by travelling			
	solvent floating zone method	- -	67
4.1.	Preparation of feed rod	- - - - -	67
4.1.1.	Forming under hydrostatic pressure	- - - - -	67
4.1.2.	Sintering process	- - - - -	69
4.2.	Crystal growing procedure	- - - - -	73
4.2.1.	Condition for the crystal growing	- - - - -	73
4.2.2.	Preparation	- - - - -	73
4.2.3.	Single crystal growth of YIG	- - - - -	74
V. Application of YIG single crystal to the			
	industrial purpose	- - - - -	85
5.1.	The compound for the microwave	- - - - -	85
5.1.1.	YIG for the microwave device	- - - - -	85
5.1.2.	Hybrid vanadium YIG for the microwave device	- -	86
5.1.3.	Structural property of substitution element		
	to the crystal structure	- - - - -	87
5.2.	Application of YIG single crystal	- - - - -	90
5.2.1.	Microwave and magnetism of YIG	- - - - -	91

5.2.2. Opto-magnetic properties of YIG	- - - - -	94
5.2.3. YIG for the magnetic bubble	- - - - -	95
5.3. Garnet as microwave magnetic materials	- - - - -	97
5.3.1. Industrial application of ferrite	- - - - -	99
5.3.1.1. Coaxial cable and waveguide	- - - - -	99
5.3.1.2. Isolator	- - - - -	99
5.3.1.3. Circulator	- - - - -	100
5.3.1.4. Switch of microwave	- - - - -	102
5.3.2. Gyro-magnetic application of ferrite	- - - - -	103
5.3.3. Ferrite for the absorption of microwave	- - - - -	107
VI. Other methods for single crystal growth (review)	- - -	109
6.1. Top-seeded solution growth method	- - - - -	109
6.2. DC method and HEM	- - - - -	112
6.3. Fiber crystal growth by pedestal method	- - - - -	116
VII. Conclusion	- - - - -	120
Submission of patent	- - - - -	121
Reference	- - - - -	122

여 백

# 目 次

要約文	-----	3
第 1 章	序論 -----	25
第 2 章	YIG 의 結晶化學과 相關係 -----	32
2.1.	YIG 의 結晶構造 -----	33
2.2.	三成分系 Y-Fe-O 시스템의 相關係 -----	40
2.2.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 시스템의 相關係 -----	40
2.2.2	Quarternary system Y-Fe-Al-O -----	44
第 3 章	부유대역용융장치의 특성 -----	50
3.1.	單結晶 育成法 일반 -----	50
3.2.	非調和熔融體 單結晶의 育成法 -----	53
3.3.	Floating Zone (F.Z.) system의 概要 -----	58
3.3.1.	機器一般 -----	62
3.3.2.	프레스(성형장치) -----	63
3.3.3.	시료 소성 조절장치 -----	65
3.3.4.	燒成爐 -----	66



第 4 章	솔벤트 이동식 부유대역용융법에 의한		
	YIGaG 單結晶 育成	- - - - -	67
4.1.	試料棒 製作	- - - - -	67
4.1.1.	정수압에 의한 시료의 성형	- - - - -	67
4.1.2.	시료의 소성실험	- - - - -	69
4.2.	YIG 單結晶 育成	- - - - -	73
4.2.1.	單結晶 육성의 조건	- - - - -	73
4.2.2.	單結晶 육성단계	- - - - -	73
4.2.3.	YIG 單結晶 육성의 특이점	- - - - -	74
第 5 章	YIG 單結晶의 産業的 應用性	- - - - -	85
5.1.	마이크로파 특성의 화합물	- - - - -	85
5.1.1.	마이크로파 응용을 위한 YIG	- - - - -	85
5.1.2.	마이크로파 응용을 위한 Hybrid vanadium iron garnet	- - - - -	86
5.1.3.	치환재료의 구조적 및 이온적 성질	- - - - -	87
5.2.	이트륨 아이언 가네트 단결정의 산업적 응용	- - - - -	90
5.2.1.	YIG 의 마이크로파 자성재료	- - - - -	91
5.2.2.	YIG 의 광자기재료	- - - - -	94
5.2.3.	YIG 의 자기바블재료	- - - - -	95
5.3.	Ferrite 마이크로파용 소자	- - - - -	97

5.3.1. Ferrite 응용소자의 예	- - - - -	99
5.3.1.1. 同軸線, 導波管	- - - - -	99
5.3.1.2. 아이소레이터	- - - - -	99
5.3.1.3. 서큘레이터	- - - - -	100
5.3.1.4. 마이크로파 스위치	- - - - -	102
5.3.2. Gyro 자기소자용 자성재료	- - - - -	103
5.3.3. 마이크로파 흡수소자용 자성재료	- - - - -	107
第 6 章 기타 새로운 육성법 고찰	- - - - -	109
6. 1. Top-seeded solution growth법	- - - - -	109
6. 2. DC법 및 HEM	- - - - -	112
6. 3. Pedestal법에 의한 화이버 결정	- - - - -	116
第 7 章 結論	- - - - -	120
特許出願	- - - - -	121
參考文獻	- - - - -	122

여 백

## Table Index

- Table. 1. 1. The classification of crystal growth techniques.
- Table. 2. 1. Phases which can be derived from the basic crystal structure as YIG.
- Table. 2. 2. Crystallographic data of  $A_3B_5O_{12}$  (rare-earth garnet) type compound.
- Table. 2. 3. Phases which can be derived from the basic primitive cell of the the  $\beta$  - tungsten type structure.
- Table. 2. 4. Physical data of the natural garnet group (Phillips & Griffen).
- Table. 2. 5. Invariant reaction data for the growth of garnet single crystal in the ternary system Fe-Y- $O_3$ .
- Table. 3. 1. List of the grown oxide single by the floating zone method.

- Table. 3. 2. List of single crystals grown by the travelling solvent floating zone methods.
- Table. 4. 1. One example of sintering program.
- Table. 4. 2. Experimental conditions for the growth of garnet crystal by floating zone method.
- Table. 4. 3. X-ray powder diffraction data of the  $Y_3Fe_4GaO_{12}$ .
- Table. 5. 1. Structural properties of the substituted ions.
- Table. 5. 2. Physical characteristics of YIG single crystal on the market (Sakurai, Y. & Kanemaru, B., 1986).
- Table. 6. 1. The grown crystals by the Laser-Heating Pedestal Method(LHPG).

## Figure Index

- Fig. 1. 1. Parameters of crystal growth and for the selection of growth (Rosenberger, 1982)
- Fig. 2. 1. The garnet structure showing metal atoms in four-fold, six-fold and eight-fold coordination with oxygen atoms.
- Fig. 2. 2. The octants of the garnet unit structure.
- Fig. 2. 3. Phase relations in the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-YFeO}_3$  a) in air b) in oxygen (Von Hook, 1962).
- Fig. 2. 4. Dependence of the oxygen partial pressure, showing the melting relation in the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-YFeO}_3$  (Von Hook, 1963).
- Fig. 3. 1. A kind of binary eutectic system showing the partial solid solution formation.
- Fig. 3. 2. Schematic diagram of the floating melt system.

- Fig. 3. 3. Double-ellipsoidal image furnace of floating zone system, using halogen lamp as heat source.
- Fig. 3. 4. The floating zone system
- Fig. 3. 5. Press, using hydrostatic pressure (max. 1.5 ton/cm )
- Fig. 4. 1. The flow chart of  $Y_2Fe_4GaO_{12}$  single crystal growth
- Fig. 4. 2. Sintering furnace (Bridgeman type).
- Fig. 4. 3. Microphotographs of feed rods (scanning electron microscope).
- Fig. 4. 4. The shape of melting zone and feed rod
- Fig. 4. 5. Various phases incorporated during the growing process  
Groundmass: garnet, brownish; orthoferrite, gray;  
spinel.
- Fig. 4. 6. X-ray diffraction pattern of the  $Y_2Fe_4GaO_{12}$  powder  
data a) Polycrystalline YIGaG, b) Grown YIGaG single  
crystal.

- Fig. 4. 7. The grown YIGaG single crystal in this study.
- Fig. 4. 8. Raue back reflection pattern of the  $Y_2Fe_4GaO_{12}$  single crystal.
- Fig. 5. 1. The configuration of magnetic moment in YIG (Mitokugijutsukyokai, 1986).
- Fig. 5. 2. The crystal axis in YIG crystal.
- Fig. 5. 3. The various magneto-optical effect.
- Fig. 5. 4. Schematic diagram of a) coaxial and b) waveguide.
- Fig. 5. 5. Schematic diagram of isolator of Faraday-rotation type.
- Fig. 5. 6. Schematic diagram of isolator of electrical polarization type.
- Fig. 5. 7. Schematic sketch of a circulator.
- Fig. 5. 8. A waveguide type of circulator.



Fig. 5. 9. Magnetization of a ferrite by microwave.

Fig. 6. 1. A type of top-seed solution growth system

Fig. 6. 2. A type of "double crucible" system.

Fig. 6. 3. A type of "heat exchange method" system

Fig. 6. 4. A pedestal system heated by laser.

## 제 1 장 序 論

최근 급속한 技術革新을 이룬 宇宙, 航空, 전기 전자산업에서는 종래에 사용되던 素材와는 전혀 다른 즉 새로운 機能과 새로운 役活을 할 수 있는 소재를 필요로 하므로 특히 우리나라와 같이 수출 主導型 산업 구조에서는 수출증대와 高附加價値 상품개발을 위해서는 신소재 發掘에 노력을 競走해야 한다.

신소재를 분류하는 방법에는 여러가지가 있으나 크게 機能(혹은 기능성 세라믹스)재료와 構造재료로 나눌 경우 기능재료에는 전자재료, 磁性재료, 고온耐熱재료가 있고 구조재료에는 超硬재료, 건축재료 등이 있으며 이러한 소재들은 이미 현재에도 그렇지만 멀지 않은 장래에는 사회, 문화, 경제 등의 전분야에 막대한 영향을 미치게 될 것은 自明하다. 신소재 산업은 종래의 노동집약적 산업에 비해 기술 혹은 지식집약적 산업이며 연구개발에 필요한 자료와 시간이 비교적 많이 소요되므로 개발에는 위험부담이 따르는 research & development형 산업이며 연구를 통하여 차세대의 소재를 개발해야 하는 특성이 있으므로 영원히 미완성의 산업이라 할 수 있다. 기능재료로 쓰이는 파인세라믹스는 종래의 세라믹스에 비해 高度의 기능을 갖는 것으로 재료의 특성에 따라 超傳導재료, 壓電세라믹스, 반도체세라믹스, 자성체, 유전체재료 등으로 분류된다.

上記한 분류에 의한 機能性 재료를 다시 細分할수있다. 絶緣性세라믹스는 전기絶緣성이 좋고, 친밀성 및 용기보호 등의 複合기능이 있으므로 고압애자, 저항기용 절연봉, 點火鎗, 高壓나트륨 램프 등에 이용되어 왔다. 현재는 電子機器의 고속, 고성능화, 소형화, 輕量化를 위해서 반도체 소자로 부터 발생하는 熱의 放熱性이 매우 우수해야 한다. 물체에 전압을 가하면 伸縮하고 또 힘을 가하면 물체의 양 끝에 전압이 발생하는 성질을 壓電性이라 하는데 단결정을 육성하거나(ex.  $\text{SiO}_2$ ) 혹은 유전성이 강한 물질의 소결체에 강전압을 가하여 分極方向을 整列시켜 사용하는( $\text{BaTiO}_3$ ) 경우도 있다. 소위 PZT( $\text{PbZrO}_3$ 와  $\text{PbTiO}_3$ 의 고용체)가 잘 알려져 예이다. 용도는 壓電着火素子, 초음파 진동자 등 매우 다양하다(cf. Kim et al., 1987). 반도체세라믹스는 온도의 增減에 따라 전기저항이 급격히 증감하는 재료를 말하는데 온도, 습도, 가스센서와 베리스터에 응용된다.

單結晶(single crystal)이란 “시료전체를 통해서 유일한 結晶軸을 선택할 수 있는 結晶質의 물체”라고 표현할 수 있다. 혹은 어떤 物體 전체에 걸쳐서 주기적 구조가 유지되어 있으며 “粒境界(grain boundary)를 가지지 않는 結晶性 물질”로 定義할 수 있다. Verneuil가 처음으로 루비합성에 성공한 이후 많은 새로운 합성방법의 발명과 개량(Fig.1.1)에 의해 많은 단결정이 육성되었고 또한 새로운 성장이론의 도입으로 高品質의 단결정을 만들고 단결정 공업(ex. 전자공업분야)에 많은 발전을 가져 왔다.

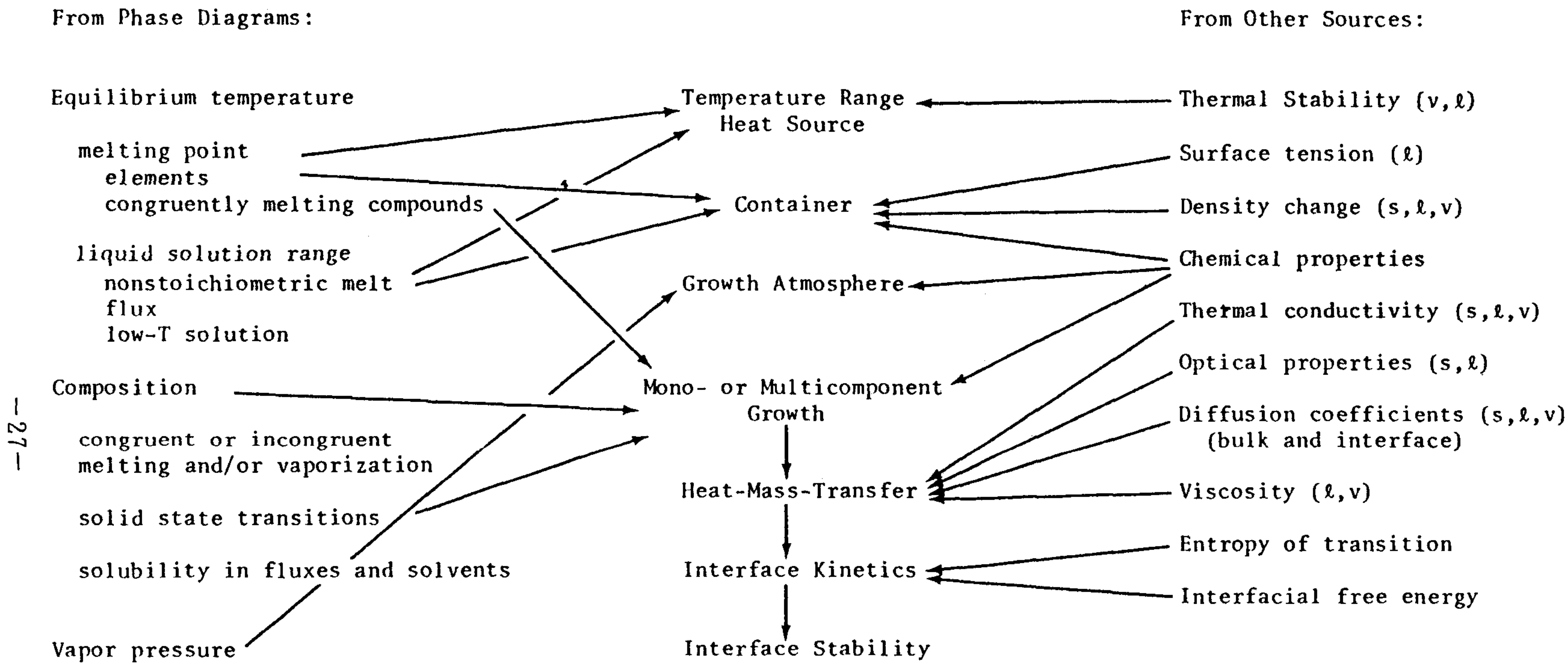


Fig.1.1. Parameters of crystal growth and for the selection of growth(Rosenberger, 1982  
 (s: solid, l: liquid, v: vapor)

단결정은 시료 전체를 통해서 構成原子, 또는 分子가 3次元적으로 規則配列한 주기적 구조를 가지는 특징에 의하여 여러가지 物理的 性質이 결정축 방향에 따라 다른 점, 즉 빛에 대한 屈折率, 電氣나 熱傳導率, 誘電率, 熱膨脹係數 등에 관하여 異方的 性質을 나타내며 이러한 특성은 단결정이 소재로서 각광을 받고 있는 이유가 된다. 또한 전술한 바와같이 단결정은 粒境界가 존재하지 않기 때문에 시료 전체가 microlevel까지 균질하다는 특징과 異方性 (anisotropic property)을 이용하여 光學的, 磁氣的, 機械的 또는 熱的 特性을 가지는 高附加價値의 機能材料로서 개발되어 왔다. 예를들면 전자제품에 절대적으로 중요한 silicon과 人工水晶이 가장 유명하고 다른 많은 단결정들의 경우에도 Laser, 分光系의 광학기구, 통신, Osillator, Bearing material, Light-emitting diode, 전자현미경용 electron emitter 등 많은 용도로 사용되고 있다 .

따라서 단결정 合成의 궁극적인 목표는 완전히 모든방향으로 crystallographic continuity를 지닌 結晶質 物質을 肉眼觀察이 가능한 크기로 제조하는데 있다. 이런 단결정을 육성하는 방법으로 氣相法, 溶液法, 熔融法과 固相法 등의 방법으로 분류할 수 있으나 본 연구보고서에서는 熔融法중에 floating zone system을 이용한 단결정 육성법을 중심으로 기술하고자 한다.

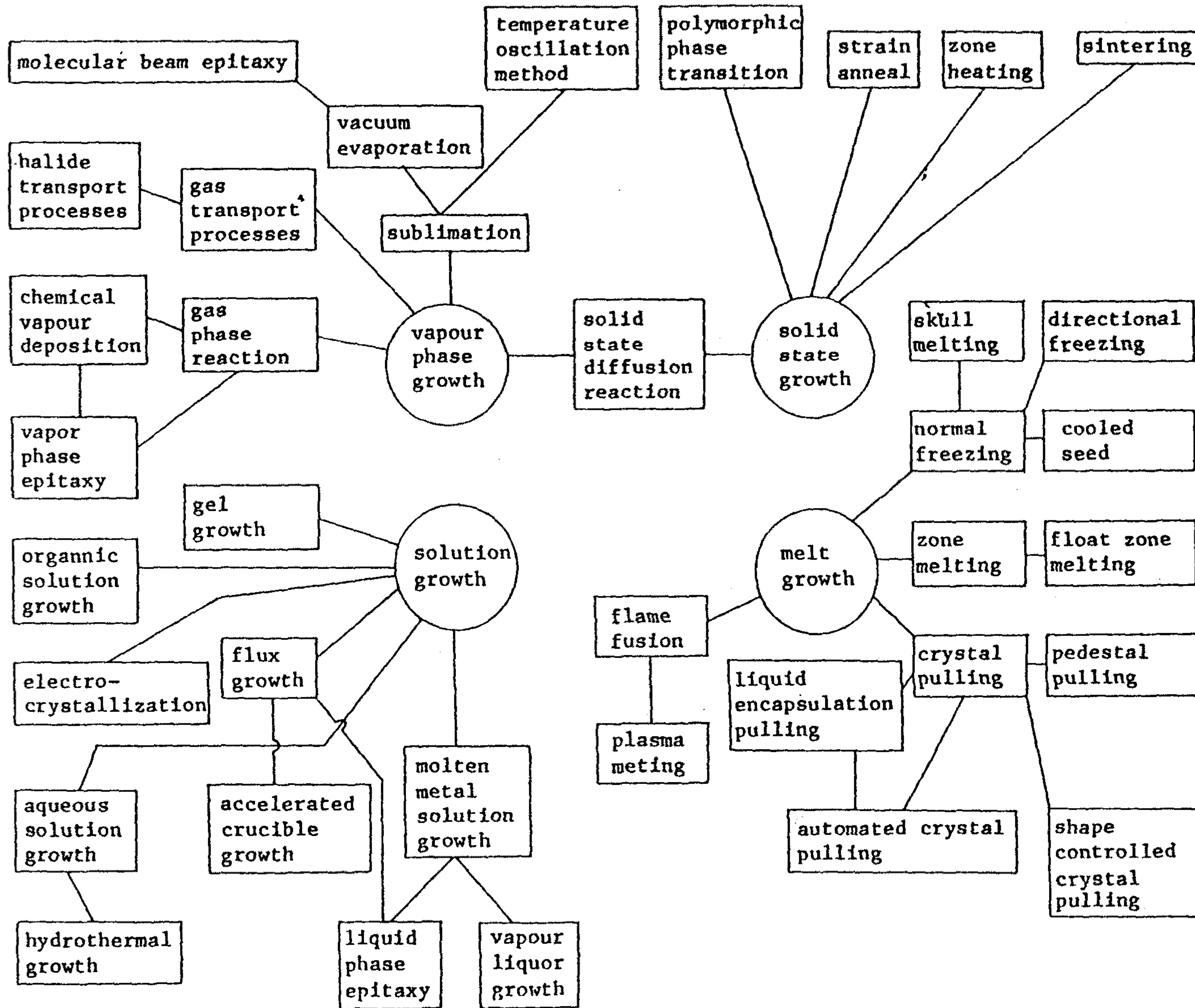
Floating zone system에는 두가지 방법이 있는데 우선 보통의 調和 熔融體 (congruent melting compound)를 熔融, 固化시켜 단결정을 육성시키는 방법이며 다른 방법은 不調和 熔融體 (incongruent melting

compound) 를 溶媒(solvent) 를 이용하여 熔融, 固化시켜 단결정을 육성시키는 溶媒移動浮遊帶域熔融法 (Travelling Solvent Floating Zone method, TSFZ)이 있다.

단결정의 합성 및 그 이용은 현대과학 및 공업의 발달에 중요한 역할을 하였으므로 단결정 공업은 다른 分野와 깊은 緣繼性을 가지고 있다. 특히 최근 1950년대 이후 많은 새로운 합성방법의 발명과 改良에 의해 새로운 많은 단결정이 육성되었고 또한 새로운 성장이론의 도입으로 고품질의 단결정을 만들고 따라서 단결정 공업 (특히 전자소재분야)에 많은 발전을 가져 왔다.

따라서 육성해야할 물질이 순수하거나 調和熔融을 하고 증기압, 고화열, 용융점이 낮으며 열전도율이 높고 相轉移가 없는 경우에 단결정으로 육성하기 용이하지만 현재 개발 중이거나 미래에 개발될 소재들은 대개 multi-component system에 속해 있으며 調和熔融하지 않는 경우도 매우 많다. 이와 같이 복잡한 물질은 초크랄스키법, 브릿지멘법 등으로는 육성이 가능하지 않으며 단순한 물질이 대형의 단결정을 성장시킬 수 있는 반면에 다성분계에 속하는 화합물은 규모에서 소형화할 수 밖에 없다. 완전 단결정을 육성하기 위하여는 熱化學的, 熱物理學的 자료가 필요하며 (Table.1.1) 이자료에 의해 육성방법을 선택해야 하고 육성과정에서는 물질이 주변 (ex. heater, crucible etc.)과의 상호반응에 대한 정보, 즉 물질과 컨테이너와의 반응 혹은 전체 시스템의 光學性 (ex. heat transfer) 를 事前에 알고있어야 한다.

Tab.1.1. The classification of crystal growth techniques.



당연구팀은 1차년도에 YIG에 Ga를 치환시킨 YIGaG 단결정을 성공리에 育成하였다. 여러가지의 육성조건상 60mm( $\phi$  9mm) 정도를 성장시킬 수 있었으나 길이와 直徑조절은 용이하므로 경제적 측면에서 전혀 문제되지 않고 optical isolator 소재로 사용이 가능하다. Characterization 및 結晶의 물리적 특성 등은 반드시 해결해야 하는 연구과제이므로 追後에 보완실험을 실시하여야 할 것이다.



## 제 2 장 YIG의 결정화학과 상관계

### 2.1. YIG의 결정구조

Yttrium Iron Garnet를 통稱 YIG라 하며 그 結晶構造는  $\beta$ -tungsten 타입의 單位包가 모두 8개가 합해진 형태의 일종의 superstructure 이며 空間群은  $Ia3d$  에 속한다. 즉  $A_3B_2C_3O_{12}$  8개가 겹쳐진 형태이다. 이러한 결정구조를 갖는 화합물들 중에서 이미 연구가 이루어진 것들을 Table. 2.1. 에 수록했다. 結晶格子내에는 모두 96개의 산소이온이 존재하며 모두 3종류의 금속 陽이온 site 가 존재하는데 16개의 tetrahedral coordination site (d) 에는 C 금속이온이, 16개의 octahedral coordination site (a) 에는 B 금속이온이 그리고 24개의 dodecahedral site (c) 에는 A 금속이온이 존재하게 된다.

單位 結晶格子내의 octant 내의 금속이온의 배열상태를 보면 C 원자가 體心立方格子를 이루며 (즉 각 꼭지점 및 중심에 위치) A 와 B 원자가 하나씩 아령 모양으로 각면에 위치하는데 이때 A-B 아령은 각 모서리에 평행하다. 또한 A-B 아령은 인접한 octant의 아령과 서로 수직으로 만나게 된다 (Fig.2.1 & Fig.2.2). Fig.2.1 에서는 octant의 꼭지점에서 산소이온의 八面體가 사면체 및 십이면체와의 연결관계를 알 수 있으며 Fig.2.2 에서는 결정격자내에는 4종류의 octant 가 존재하는 것을 보여

Table. 2.1. Phases which can be derived from basic crystal structure as YIG.

Phase	$a_0$ (Å)	Phase	$a_0$ (Å)
Gd <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.12	CdY <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.300
Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.44	CuGd <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.475
Ho <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	11.981	Gd <sub>2</sub> CaFe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.366
Ho <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.380	GdCa <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> FeSi <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.222
Lu <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.277	GdCa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.389
Nd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.60	Gd <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> GaGe <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.45
Sm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.530	Gd <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.267
Tb <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.072	Gd <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.338
Tb <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.447	Gd <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.265
Tm <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	11.957	Gd <sub>3</sub> MgFeFe <sub>2</sub> SiO <sub>12</sub>	12.385
Tm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.325	Gd <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> GaGe <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.425
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.01	Gd <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> GaGe <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.550
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.1117	Gd <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> GaGe <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.401
Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.262	Gd <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub> GaGe <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.464
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> GeVO <sub>12</sub>	12.418	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	11.902
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.728	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	11.64
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.048	Mn <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.027
Ca <sub>3</sub> TiCoGe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.356	Mn <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.087
Ca <sub>3</sub> TiMgGe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.35	Mn <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.00
Ca <sub>3</sub> TiNiGe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.341	MnGd <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.555
Ca <sub>3</sub> V <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.32	MnY <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.392
Ca <sub>3</sub> V <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.070	NaCa <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.431
Ca <sub>3</sub> ZrCoGe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.54	NaCa <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.423
Ca <sub>3</sub> ZrMgGe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.51	NaCa <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.446
Cd <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.08	NaCa <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.439
Cd <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	11.82	YCa <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.684
Cd <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.70	Y <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.161

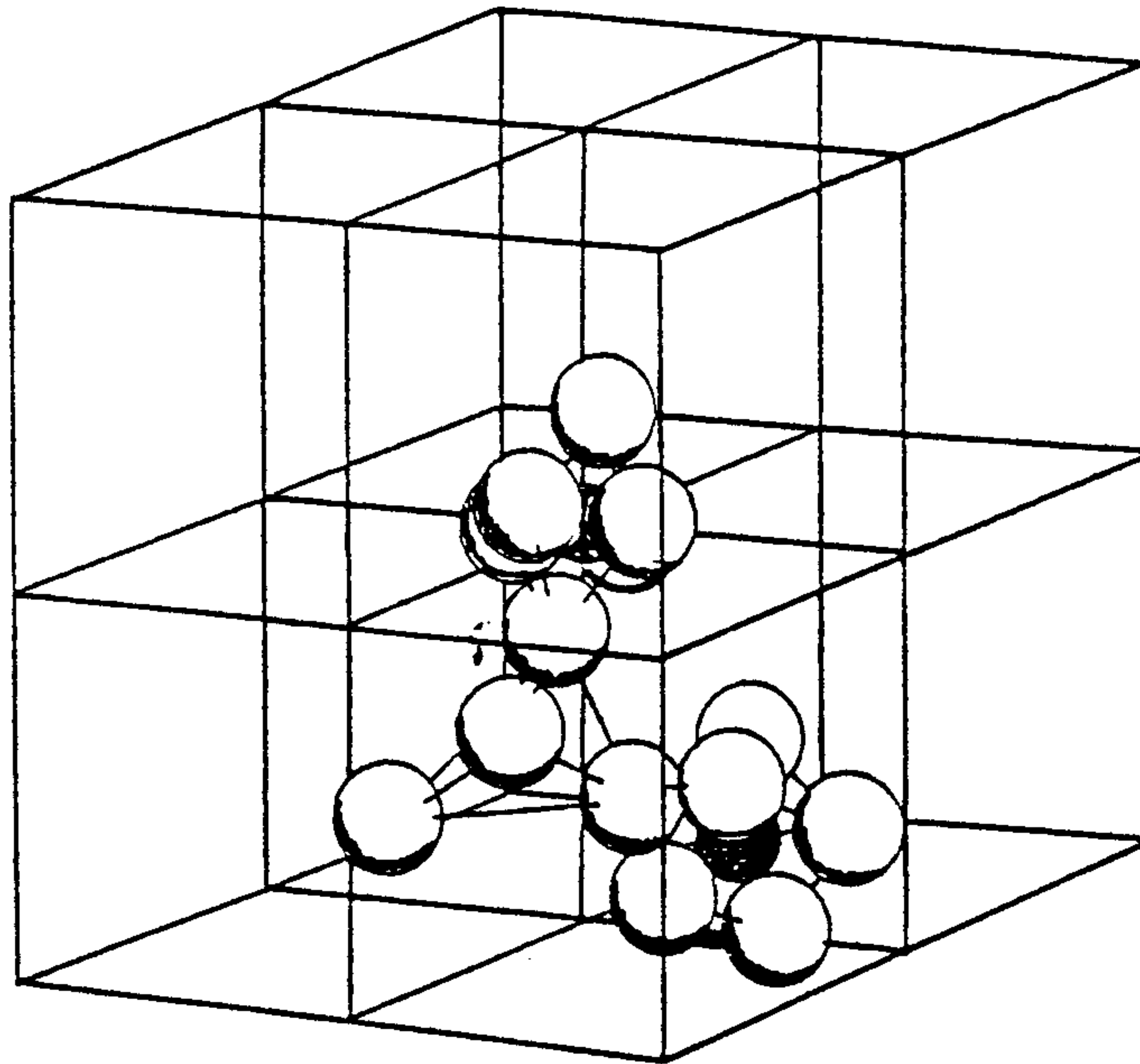


Fig. 2. 1. The garnet structure showing metal atoms in four-fold, six-fold and eight-fold coordination with oxygen atoms

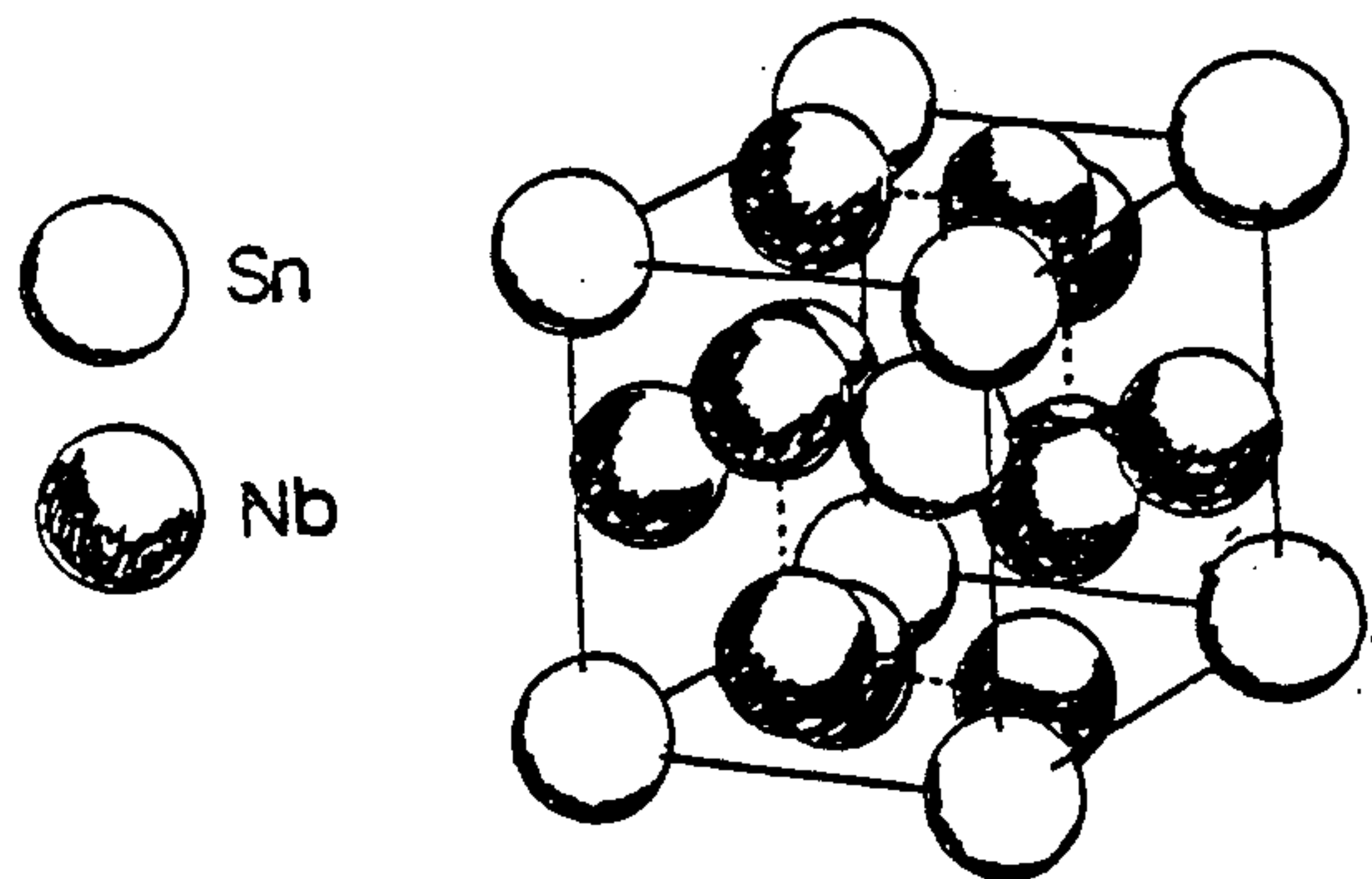


Fig. 2. 2. The octants of the garnet unit structure.

주고 있다. 이러한 속 稀土類금속 석류석의 결정학적 사항들을 Table. 2.2. 에 정리하였다. 이러한 종류의 결정 구조를 갖는 화합물들은 재료학적으로 여러가지 有用한 성질을 갖고 있다.

$\beta$ -tungsten 구조를 갖는 금속의 화합물 (intermetallic compound) (Table. 2.3.) 들은 높은 超傳導 轉移溫度를 나타내며 전도도도 매우 큰데 구조자체가 빈 공간이 많은(packing degree가 낮은) 소위 "open structure" 이라는 점 혹은 단위포의 각면에서 두개의 서로 다른 금속원자의 配合에 의해 생기는 "atom chain"의 존재 그리고 이러한 결정구조의 화합물들은 원자당 전자수의 비율이 理想的이기 때문에 해석할 수 있다. 이러한 요인들은 물론 경험적이지만 연구 대상 選定에 주요한 구실을 하고 있다 (Galasso, 1970).

석류석 구조를 갖는 경우도 매우 다양한 物性を 보여주고 있는데  $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) 와 같은 화합물은 稀土類 금속이나 Cr 을 dopping 시켜 레이저 發振子 (Laser host) 로 쓰이는 좋은 예인데 dodecahedral site 는 희토류 금속이온이 그리고 octahedral site 는  $Cr^{+3}$  이온이 置換하기 용이하기 때문이다. Al 원자가 모두 Fe 로 치환될때 소위 YIG 라고 부르며 ferrimagnetism 특성 때문에 전자오븐과 같은 마이크로파 應用機器에 사용된다. 특히 ferromagnetic line width 이 좁고 anisotropic field 가 작아서 低周波 응용에 적당하다 (제 5 장 참조).

가장 일반적인 自然産 가네트는 Fe- 혹은 Ca-aluminum silicate이다. 이들은 대개 붉은 색 혹은 브라운 색이다. 투명하며 섬유광택을 보

Table.2.2. Crystallographic data of  $A_3B_5O_{12}$  (rare-earth garnet) type compound.

General formular	$A_3B_5O_{12}$
example	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ (the mineral Andradite)
atomic number	160
lattice	derived from $\beta$ -tungsten structure
cell parameter	$a = 12.01 \text{ \AA}$ (YIG) $a = 12.376 \text{ \AA}$ (YAG)
cell content	8
space group	Ia3d
atomic coodinate	

여주고 있으며 硬度는 6-7.5이고 劈開面이 없다. dodecahedra 혹은 trapezohedra 상태로 산출되며 경도가 높고 angular fracture이기 때문에 鍊磨材로 사용된다.

석류석이란 자연상태에서 소위 nesosilicate 라는 그룹의 하나로 성분이 매우 다양하게 산출되고 있다 (Table. 2.4.). 등축정계에 속하는 자연산 가네트는 대부분 endmember 상태가 아닌 固溶體 형태로 산출되고 있다. 이때  $\text{SiO}_4^{-4}$  tetrahedra 는 산소와 octahedral coordination 을 이루는 +3가의 양이온 그리고 eighth fold coordination 을 이루는 +2가의 양이온과 연결됨으로써  $\text{R}_3^{+2}\text{R}_2^{+3}(\text{SiO}_4)_3$  (혹은  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ ) 형식의 一般式을 보여주게 된다. 가네트의 결정구조는  $\beta$ -tungsten 결정구조에서 유도할 수 있다.  $\beta$ -tungsten 결정구조는 한종류의 원자가 體心格子 (body-centered cubic, bcc) 를 이루며 한종류의 원자는 立方體 單位包 (cubic unit cell) 의 각면에 두개의 원자가 위치한 형태의 (마치 아령 모양으로) 격자를 이룰때 이 두격자를 결합시킨 형태이다. 즉 체심격자의 각면에 두개의 원자가 배치되어 있는 형태이다. 이러한 格子를 갖는 화합물은 상당히 많은데 超傳導體로 응용되는  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  등이 있다 (Table. 2.3.).

YIG의 경우 Si 原子를 Cr, Al, Ga 등의 原子가 그리고 Fe 를 Ga 등의 원자에 의해 置換되며 Y 를 기타 稀土類 원소의 이온들이 치환한다. 특히 Si 즉 tetrahedral site 에 치환된 Al 및 Ga 원자의 비율에 따라 curie point 가  $560^\circ\text{K}$  에서 正比例하여 감소한다.

Table. 2.3. Phase which can be derived from the basic primitive cell of the  $\beta$ -Tungstan type structure.

Phase	Cell size, $a_0(\text{\AA})$	Phase	cell size, $a_0(\text{\AA})$
GeMo <sub>3</sub>	4.933	SbTi <sub>3</sub>	5.217
GeNb <sub>3</sub>	5.1743	SbTi <sub>3</sub>	4.932
GeV <sub>3</sub>	4.767	SiV <sub>3</sub>	4.721
$\gamma$ -HgTi <sub>3</sub> (540-760°C)	5.189	SnV <sub>3</sub>	4.96
AlMo <sub>3</sub>	4.950	HgZr <sub>3</sub>	5.558
AlNb <sub>3</sub>	5.187	InNb <sub>3</sub> (H. P)	5.303
AsV <sub>3</sub>	4.75	IrMo <sub>3</sub>	4.959
AuNb <sub>3</sub>	5.21	IrTi <sub>3</sub>	5.009
AuTi <sub>3</sub>	5.094	IrV <sub>3</sub>	4.79
AuV <sub>3</sub>	4.88	Mo <sub>3</sub> Os	4.973
AuZr <sub>3</sub>	5.482	Mo <sub>3</sub> Sn	5.094
BiNb <sub>3</sub>	5.320	Nb <sub>3</sub> Os	5.121
CoV <sub>3</sub>	4.675	Nb <sub>3</sub> Pt	5.147-5.166
Cr <sub>3</sub> Ge	4.623	Nb <sub>3</sub> Rh	5.115
Cr <sub>3</sub> Ir	4.668	Nb <sub>3</sub> Sb	5.262
Cr <sub>3</sub> Pt	4.706	Nb <sub>3</sub> Sn	5.289
Cr <sub>3</sub> Rh	4.656	NiV <sub>3</sub>	4.71
Cr <sub>3</sub> Ru	4.673	PbV <sub>3</sub>	5.76
$\beta$ -Cr <sub>3</sub> Si(18at.%Si)	4.576	PtTi <sub>3</sub>	5.024
GaMo <sub>3</sub>	4.943	PtV <sub>3</sub>	4.814
GaV <sub>3</sub>	4.816	RhV <sub>3</sub>	4.767

Tab.2.4. Physical data of the natural garnet group (Phillips & Griffen).

n	Mineral	System 2V	Optic Sign	Cleavage	Color in Section	Physical Properties
1.71	Pyrope $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	Isometric		Possible parting on {1 1 0}	Colorless pale red	H = 7½. Sp.Gr. = 3.6 pink, deep red, purplish
1.67- 1.73	Hydrogrossular $Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4$	Isometric	0°-90° v>r strong	- Possible parting on {1 1 0}	Colorless	H = 6½. Sp.Gr. = 3.1-3.6 white, pale brown, pink pale green, gray
1.73	Grossular $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	Isometric		Possible parting on {1 1 0}	Colorless	H = 6½-7. Sp.Gr. = 3.6 colorless, yellow, cinnamon red-brown, gray green
1.80	Spessartine $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	Isometric		Possible parting on {1 1 0}	Pink. pale brown	H = 7-7½. Sp.Gr. = 4.2 dark red, violet, black brown-red
1.83	Almandine $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	Isometric		Possible parting on {1 1 0}	Colorless pale pink-red pale brown	H = 7-7½. Sp.Gr. = 4.3 dark red, brown-red, black
1.86	Uvarovite $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	Isometric	0°-90° v>r strong	- Possible parting on {1 1 0}	Pale emerald green	H = 7½. Sp.Gr. = 3.9 dark green, emerald green
1.89	Andradite $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	Isometric	0°-90° v>r strong	- Possible parting on {1 1 0}	Yellow, pale brown deep brown	H = 6½-7. Sp.Gr. = 3.96 brown, yellow, green, red-brown, black



## 2. 2. 三成分系 Y-Fe-O 시스템의 相關係

### 2. 2. 1. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시스템의 相關係

이트륨 아이언 가네트는 산업적 응용성이 크기 때문에 상관계에 대해서 비교적 상세히 연구되었다. YIG의 熔融特性은 peritectic relation (非調和 熔融反應)에 의해 아래와 같이 분해되는 것이다.



따라서 시료물질을 熔融시켜서(예를들면 Cz법과 같은 引上法으로)는 결코 순수한 YIG를 얻을 수 없다. 또한 酸化鐵은 고온에서 부분적으로 還元된다.



따라서 YIG 자체의 논스티키오메트는 물론이고 용융상태에서의 酸化鐵의 原子價가 일정하지 않으며 온도, 압력에 따라 변하게 된다는 점이 이 시스템상의 intermediate phases의 육성과 혹은 완전한 相關係 이해에 어려운 점이다. 따라서 이 시스템은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혹은 Y-Fe-O 시스템에서 원칙적으로 이해해야 한다. 이 시스템에 대해서는 Van Hook (1961, 1962, 1963)의 연구가 있으며 우선 空氣中에서의 相關係는 Fig.2.3a에서 보는 바와 같다.

아래의 二成分系는 急冷法(quenching method)에 의해서 상관계를 규명한 것이므로 단지 starting material의 화학조성을 표시하고 있으며 각 해당 온도범위에서의 산소의 손실을 고려되지 않았다. 이 시스템에서는 3종류의 invariant reaction 이 존재하는데 그림에서는 직선으로 표시된다. 첫번째 invariant reaction은 공기중에서의 非調和熔融反應으로서



이다. 이 반응은 1550°C에서 발생하는데 위에서 언급한 바와같이 YIG를 大體으로 육성하는데 방해요소로 작용하는 이유가 된다. 둘째반응은



와 같이 표시할 수 있다. 즉 eutectic reaction으로서 酸化鐵과 YIG의 共融點이다. 첫째반응과 둘째반응의 반응온도차가 YIG를 육성할 수 있는 온도범위 즉 solvent의 화학조성 범위를 指稱한다. 셋째 invariant reaction은



즉 위에서 언급한 還元反應이다.

hematite - magnetite 轉移反應은 酸素分壓이 증가함에 따라 共融點 위로 까지 상승하여 hematite 는 primary crystallization field 를

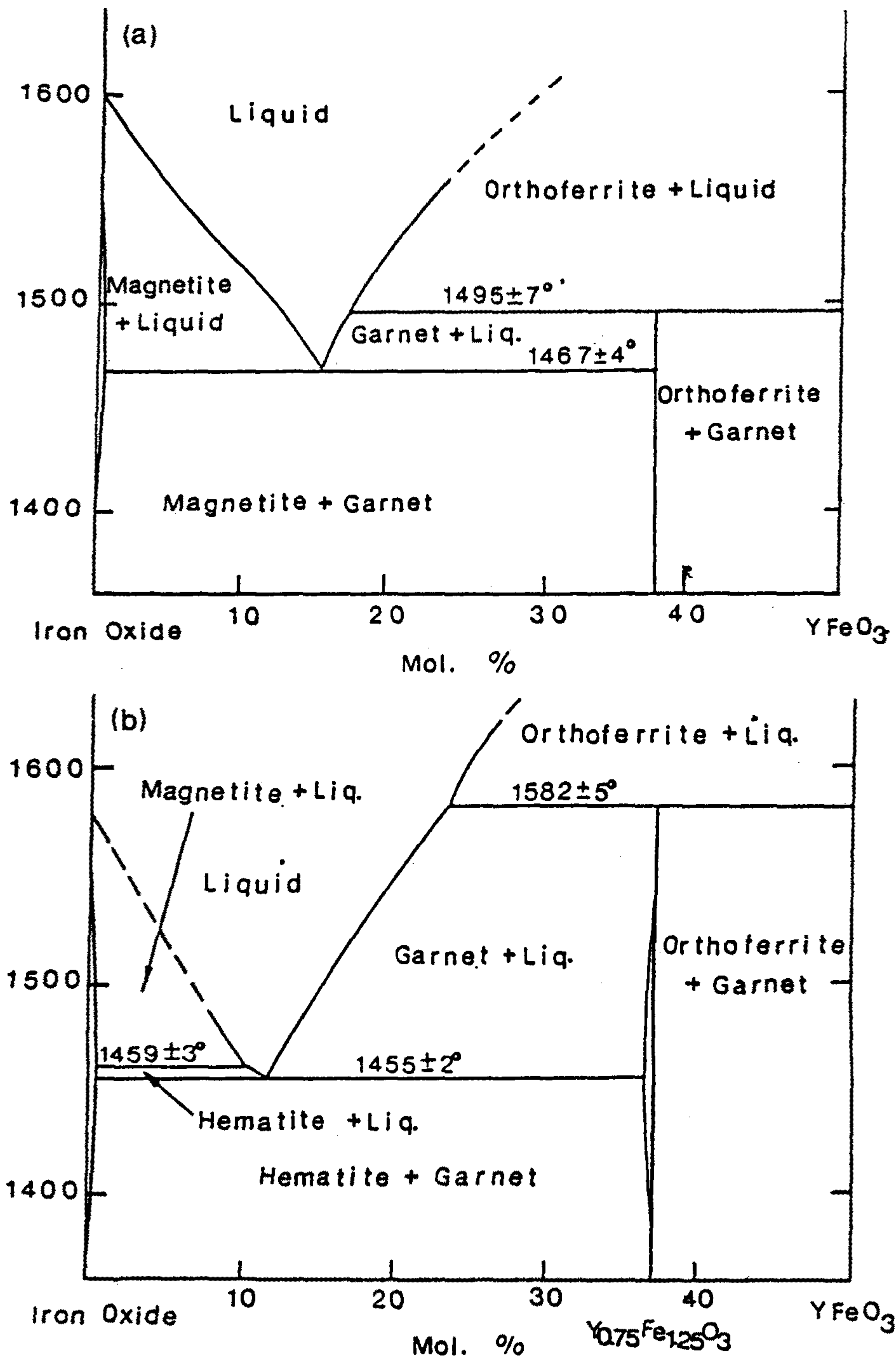


Fig. 2.3. Phase relations in the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}$ - $\text{YFeO}_3$  a) in air b) in oxygen (Von Hook, 1962).

갖게 된다. 이때 共融點은 1455 °C 이며 YIG 의 분해반응은 1582 °C 에서 발생하며 YIG 와 熔融體가 공존하는 지역이 공기중에서는 86 °C 이나 1기압하에서는 127 °C의 격차를 갖게 된다. 1기압하의 3개의 invariant reaction은 Tab.2.5에 기록되어 있다. 이와같이 산소분압이 1기압 (=760mmHg) 하에서의 실험결과는 공기중에서와 판이하게 다르다 (Fig. 2.3b).

용융반응은 산소분압의 변화에 따라 크게 달라졌으나 결정화되는 YIG의 화학조성은 큰 변화가 없다. 특히 격자구조 변화에 민감한 격자상수를 측정 한 결과로 산소분압변화에 따른 차이를 나타내지 않은 것으로 보고되어 있다.

한편 CO<sub>2</sub> 가스의 분해에 의해 형성되는 분위기에서는 산소분압이 낮게 되므로 1450 °C 에서 0.96 mmHg, 1600 °C 에서 0.14 mmHg 이며 YIG 와 melt 가 共存하는 범위는 산소분압이 낮아짐에 따라 현저하게 축소된다. 또한 invariant reaction 은 peritectic 과 eutectic reaction 이 각기 1개씩 존재한다. 이 시스템에서 산소분압은 용융에 관련된 invariant reaction들에 가장 중요한 영향을 미친다. 위의 산소분압변화에 따른 상관계의 차이를 Fig.2.4에서 볼 수 있다. 여기에서 isobar 곡선과 liquidus surface 와의 교차점은 結晶相과 平衡을 이루고 있는 熔融體의 화학조성을 나타내고 있으며 boundary curve와의 교차점은 온도와 화학조성을 표시하게 된다. 이러한 관계를 Tab.2.5에 종합하였다.

三成分系  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-YFeO}_3$ 에서의 상관계((당소 보고서 KR 90-B-14의 Fig.6, 7, 8 참조)에서 나타나듯이 즉 YIG, orthophase, 熔融體, vapor 등의 相이 존재하는 영역은 T 와 산소분압의 함수이다. U 점과 V 점은 각기 3성분계에서의 共融點과 非調和熔融點을 표시하게 되는데 (주어진 산소분압하에서는 5개의 相이 존재하므로 순수한 invariant point) 이성분계에서와 마찬가지로 共融點과 非調和熔融點사이에 YIG와 熔融體가 안정한 영역이므로 U 점 이하에서는 熔融體가 존재할 수 없으며 V 점 이상에서는 YIG가 존재할 수 없다.

### 2. 2. 2. Quarternary system Y-Fe-Al-O

당 연구에서는 Ga 및 Al이 20% dopping된 YIG와 순수한 YIG를 육성하려고 시도하였다. 합 회토류 가네트 結晶構造에는 다수의 금속이온이 치환이 가능하다(Tab.2.1). 이러한 모든 시스템에 대한 상관계 연구가 이루어져 있지 않고 다만 Al-YIG에 대해서는 相平衡圖가 보고되어 있으므로 기타 금속류는 이에 준하는 것으로 판단하고 단결정을 육성해야 한다. 실제로 Ga-YIG의 경우 이러한 가정이 적용되고 있으므로 따라서 Y-Fe-Al-O 시스템에 대한 고찰이 필요하다.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  가 전술한 바와 같이 공기 중에서도 산소분위기 하에서 각기 1390 및 1453°C 에서 분해되어 버리기 때문에 4성분계에서 다루는 것이 오히려 바람직하다. Subsystem Y-Fe-O (Nielson & Dearborn, 1958) Fe-Al-O (Muan & Gee, 1956), Y-Al-O (Warshaw & Roy, 1959) 은 이미 연구가 이루어 졌으며 공기 중에서 Fe-YIG 는 1555 °C 에서 不調和熔融을

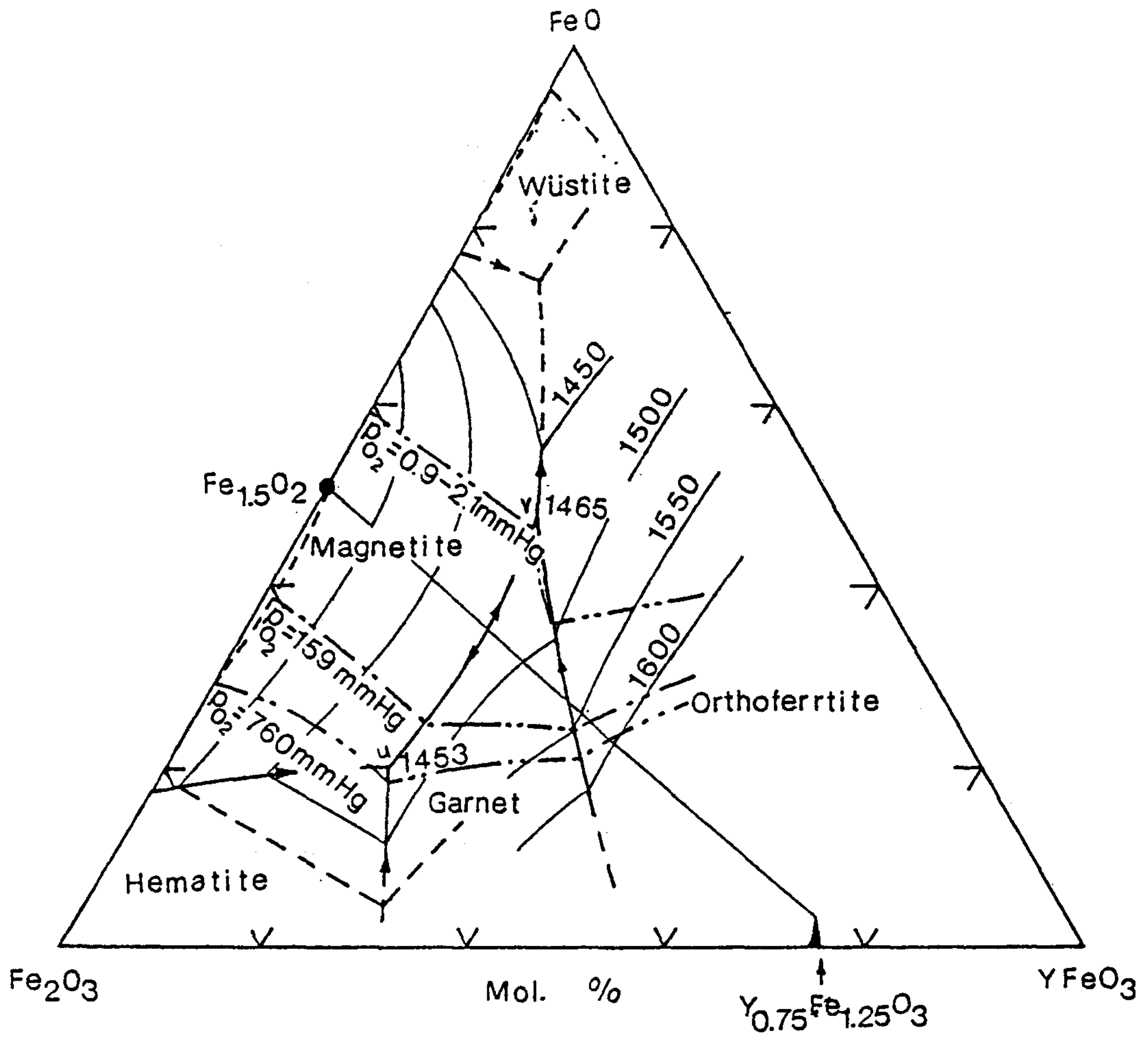


Fig.2.4. Dependence of the oxygen partial pressure, showing the melting relation in the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-YFeO}_3$  (Von Hook, 1963).

Tab.2.5. Invariant reaction data for the growth of garnet single crystal  
in the ternary system Fe-Y-O<sub>3</sub>.

Atmosphere	stability range (Garnet+L, °C)	invariant reaction	pressure (O <sub>2</sub> , mmHg)
O <sub>2</sub>	127	$\begin{array}{l} 1) \text{ Hematite} + \text{garnet} \xrightleftharpoons{1455} \text{melt} \\ 2) \text{ Magnetite} + \text{melt} \xrightleftharpoons{1459} \text{Hematite} \\ 3) \text{ Othophase} + \text{melt} \xrightleftharpoons{1582} \text{Garnet} \end{array}$	760
air	86	$\begin{array}{l} 1) \text{ Hematite} \xrightleftharpoons{1387} \text{Magnetite} + \text{O}_2 \\ 2) \text{ Magnetite} + \text{Garnet} \xrightleftharpoons{1469} \text{melt} \\ 3) \text{ Garnet} + \text{Melt} \xrightleftharpoons{1555} \text{orthophase} \end{array}$	159
CO <sub>2</sub>	28	$\begin{array}{l} 1) \text{ Melt} \xrightleftharpoons{1467} \text{Magnetite} + \text{Garnet} \\ 2) \text{ Garnet} + \text{Melt} \xrightleftharpoons{1495} \text{orthophase} \end{array}$	0.96-2.14

하며 Al-YIG는 약 1970°C 에서 調和熔融을 하는 것으로 확인된 바 있다. Geller (1960) 는 두 YIG가 完全固溶體를 형성하는 것으로 보고한 바 있으며 完全固溶體를 이루는 경우 두개의 endmember 사이의 格子常數는 화학조성에 비례하여 증감하는 것이 일반적이며 Fe 및 Al YIG의 경우도 예외는 아니다. 즉 이온 반경에 반비례하여 格子常數는 증감한다.

이 시스템 내에서 orthoferrite ( $YFeO_3$ ) 相도 固溶體를 이루는 화합물로서 4성분계 내에서  $YAIO_3$  방향으로 안정영역이 확장되고 있으나 完全固溶體를 이루지 못한다.  $YAIO_3$  compound 는 안정하지 못한 화합물이다. YIAG 단결정 육성과 관련하여 대체로  $Y_2O_3 - Fe_2O_3$  시스템내에서의 반응을 생략하며  $Al_2O_3$  성분이 추가됨으로써 유발되는 반응에 대해서만 논하고자 한다. Y-Fe-O 시스템 내에서 스피넬 相과 YIG 相 사이의 binary eutectic reaction point (isobaric) 가 3성분계 내에서는 Al 함유 스피넬 結晶 및 YIG 고용체 結晶의 primary crystallization field 를 분리시켜 주는 boundary curve이다. 이 곡선은 3성분계 相平衡圖의 중앙 부근으로 연결되고 이 boundary curve 는 코럼덤 (강옥), 스피넬, 이트륨 아이언 가네트의 안정영역 (熔融體와 함께) 이 교차되는 3성분계 상에서의 invariant reaction 이 작용하게 됨으로서 非調和熔融點 까지 도달하게 된다. 이때의 온도는 1547°C 이며 平衡을 이루는 용액의 성분은  $Y_{0.22}Fe_{1.08}Al_{0.70}O_{2.83}$  이다.

따라서 二成分系 相의 共融點 (1469°C) 으로 부터 3성분계 상의 invariant point (1547°C) 까지 YIG 固溶體는 화학조성이  $Y_{0.75}Fe_{0.31}Al_{0.94}O_3 - Y_{0.75}Fe_{1.25}O_3$  이며 融液과 안정하게 존재하게 된다. Pseudobinary 시스템 내에서 희유금속 이트륨 아이언 가네트는 용액과



orthoferrite로 분해되는 非調和熔融을 하는데 이러한 현상은 pseudo-ternary 시스템 내에서 공간으로 연결되어 이트륨 아이언 가네트, orthoferrite, 融液이 공존하는 boundary curve 와 garnet 영역을 연결하는 join 이 교차하는 점까지 확대된다 .

위에 기술된 air isobar 조건에서의 상평형관계는 4성분계 Fe-Al-Y-O 내에서는 다른 산소분압 상태에서도 적용된다. 일반적으로 酸素分壓이 높아지면 YIG의 分解作用 온도가 상승하게 되며 따라서 YIG + 融液의 안전영역도 확대된다. 또한 산소분압이 낮아지면 非調和熔融點은 하강하게된다. 이러한 현상은 궁극적으로  $+3\text{Fe}/+2\text{Fe}$  비율에 의해 좌우되는 것이다.

즉 이런 경우란 YIAG 가 非調和熔融을 하는 화학조성이지만 평형조건 하에서의 結晶化 作用이 온도가 하강함에 따라 고체 및 액체의 조성이 연속작용으로 변하므로 복잡한 양상을 띄게될 것이다. 상평형관계 연구를 통하여 “완전단결정”을 육성하기 위해서는 Fe 가 Al 에 비해 (mol 비율) 많을수록 양호한 조건임을 제시해야 한다.

또한 고온에서 結晶化 作用이 있을때는 Al 이 Fe 에 비해 상대적으로 많은 결정이 생기며 상대적으로 저온일때는 Fe compound 가 증가하게 된다. 이러한 치환반응은 이 시스템은 실제 경제적으로 가치가 있는 YIG 즉 전기적, 자기적 특성이 우수한 물질을 생산하기 위해 연구되었다. 즉 단순한 ternary compound  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  의 자기적 특성의 한계가 있고 경제적 가치를 지닐 수 없기 때문이다. 실제로 상품으로서 가치가 있는 것은 飽和磁化值 ( $4\pi \text{ Ms}$ , Gauss), 光透過率, 웨러데이 回轉角, 消光比, 磁氣

共鳴線幅 ( $\Delta H$ ), 臨界溫度 ( $T_c$ ) 등의 요구조건에 맞는 것이어야 하므로  $+^3Fe$  를 약 20% Al 금속이온으로 치환하고 희토류 금속을 적당량 기타의 금속으로 치환시켜야 한다.

평형을 유지하지 못할 경우 즉 擴散作用 및 均質化作用이 온도하강 속도와 균형을 이루지 못하면 coring 구조가 생길 수 있을 것이다 (Fig.4.4, 본 보고서 제4장 참조). 온도변화에 따라 평형에 도달하기 위하여 화학조성의 연속적 변화가 필요하므로 성장된 YIG 내에서 fractional crystallization 을 발견하기는 어렵지 않게 된다.

위에서 고찰한 내용들은 모두 단결정을 육성할시에 필요불가결한 사항들이다. 이러한 열물리화학적 자료를 근간으로 하여 솔벤트 및 feed 의 화학조성을 결정하고 실험을 실시해야 한다.

## 제 3 장 부유대역용용장치의 특성

### 3. 1. 단결정 육성법 일반

單結晶 育成法은 그 재료의 성질과 사용목적에 따라 여러 육성법을 이용하여 高品質 結晶 즉 재료물질을 製造하고 있다. 예를들면 진동자용 水晶單結晶, 보석용 유색수정과 레이저용 루비 단결정의 육성 등은 autoclave를 이용한 水熱 育成法에 의해 대량 생산하고 있으며 國內에서도 이미 동아정공(株)에서 振動子用 水晶이 개발되어 연간 40 ton 규모로 (國內 需要 年間 150 ton) 생산되고 있다.

다른 한가지 방법으로 融液(melt)으로 부터 溫度差에 의해 단결정을 육성하는 방법인데 Verunil, Czochralski(CZ법), Floating zone(FZ법) 등의 방법이 있으나 각 方法들은 물질의 각종 물질에 따라 혹은 물질의 用途에 따라 육성법을 선택하여야 한다. 大型의 單結晶은 대개 RF(고주파) 가열식의 CZ법 혹은 Bridgeman법이 많이 사용되나 短點은 汚染과 비분해 용융 화합물에 局限된다는 점 외에도 Vernuil법은 結晶 成熟度(perfection degree)가 낮아 산업용으로는 사용이 불가능하다. FZ법은 1960년대 이후에 개발된 비교적 새로운 방법으로서 工程이 다소 복잡하지만 결정의 성숙도는 높아서 오염이 적고 缺陷이 상대적으로 낮으므로 高品質의 단결정 및 分解型 熔融 化合物 (incongruent melting compound)에 많이 응용될 수 있다.

한편 稀土類가 dopping된 이트륨 아이언 가네트의 단결정이 非調和용융 樣相을 보임으로써 그리고 缺陷이 적은 완전 단결정을 육성한다는 원칙하에서 上記한 방법으로는 상당한 한계가 발견되었으며 또한 용융법에 의한 단결정 육성에서는  $Fe_2O_3$  성분이 雰囲気에 따라 변화함으로써 熔融點 부근에서의 關係는 상당히 복잡하게 하는 주요 요인이 되었다. Van Hook (1961, 1962) 는 이러한 상관계를 공기 중에서도와 雰囲気下에서 연구함으로써 단결정 육성에 크게 기여하였다.

경제적 가치가 높은 산화물을 단결정으로 성장시키는 연구는 30-40년전 부터 이론적으로 혹은 실제적인 (즉 경제적 가치를 지닌) 측면에서 중요한 의미를 갖고 있으므로 질적으로 그리고 양적으로 상당히 확대되어 있다. 이러한 추세는 산화물이 전기적 및 자기적 특성의 이상치가 산업적 가치를 지닐 수 있다는 사실과 이러한 특성을 단결정을 육성함으로써 쉽고 명확하게 확인할 수 있다는 점이다. 국내에서는 당 연구소가 唯一하게 F.Z 장치를 보유하고 있으며 특히 이 機器는 RF 방식이 아닌 할로겐 램프의 적외선을 이용한 가열방법인데 88년도에 예비실험은 이미 실시하였다.

工程은 평량-성형-소성-단결정육성-검사 과정을 거치는데 현재까지 지장없이 全工程에 대한 연구를 수행하고 있다. 특히 소성과정은 특수장치를 개발하여 완만한 속도로 2-5회 반복시킴으로 성장된 결정에 결함(dislocation)이 없도록 완벽을 기하고 있다. 현재까지  $YFeO_3$  (orthoferrite : 자성체),  $MgTiO_3$  (유전체) 등의 단결정을 육성하였다.

일본 (무기재질연구소)의 경우 이 기기를 이용하여 각종 단결정을 육성하여 많은 기술을 기업체에 이전해 주고 있다.

경제적 側面에서는 현재 소위 Advanced ceramics가 선진국에서 경쟁적으로 개발하려는 대상이며 또 이러한 新物質들은 첨단 전자장비, 민생용 전자부품에 그 수요가 급증하고 있다. 예를 들면 YIG 와 GGG는 1-2년 내에 개발, 상품화 될 수 있는 마이크로웨이브용 소재로서 附加價値가 매우 높다. 이러한 소재는 현재 수입하거나 수입해야하는 것들이지만 自體 연구에 의해 충분히 개발될 수 있는 재료물질들이다. 관련기술로는 CZ법이나 Bridgeman법에 의한 방법으로 경우에 따라 가능하지만 YIG의 경우 육성이 불가능하다. 당 보고서에서는 용융법 중에서 floating zone 법에 의해 단결정을 육성하는 기술에 대해서만 논하고자 한다.

단결정을 再現性있게 육성하며 스티오메트리가 성장조건에 미치는 영향을 알기 위해서는 熔融点 근처 (ex.  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ ) 에서의 상관계를 사전에 파악하는 것이 필수이고 (Fig.1.1) 平衡에 관한 자료 확보문제는 연구대상 화합물이 부조화용융을 하는 경우와 기체상 (vapor phase) 을 변수 (variable) 로 고려해야 할 경우에 특히 중요하다. Bertant & F. Forrat (1956) 등이 YIG 타입의 산화물에서 ferrimagnetism을 최초로 발견하였으며 Nielson & Dearborn (1958) 에 의해 Flux 법에 의해 單結晶을 성장시켰고 그후 베르누이법 (Rudness & Kebler, 1960), zone melting 법 (Abernethy et al., 1961)과 floating zone 법 (kimura et al. 1978, Shindo et al. 1979) 에 의해 YIG의 단결정 육성법이 개발되었다.

### 3. 2. 비조화용용체 단결정 육성법

單結晶을 육성하는 목적은 산업용인 경우 반도체용이 주요 用途이므로 高純度의 완전한 結晶을 필요로 하지만 단순히 보석용으로 사용하기 위해서는 미세한 結晶上의 결함이 문제를 惹起시키지 않으므로 주로 가장 신속한 방법인 베르누이법으로 成長시킨다. 일반적으로 단결정을 육성하는 방법중에서 가장 간단하고 광범위하게 사용되는 방법은 單純固 化法으로 적당한 도가니 (석영유리나 熔融點이 높은 금속 예를들면 Ir, Pt) 내에서 결정의 원료분말을 熔融시켜 冷却시키며 결정화시키는 것이다. LSI용 실리콘, 전기광학용인 LN, LT, 버블메모리용 가돌리니움 갈 리움 가네트 ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) 등 수많은 재료물질들이 이러한 방법중에 하 나인 초크랄스키법 (引上法)에 의해 대량 생산되고 있다.

그러나 이러한 방법은 熔融된 용액의 성분과 육성될 結晶의 성분이 일치할 때 즉 固體상태와 熔融됐을 때의 組成이 동일한 경우 즉 調和熔 融體 (congruent melting compound)에 국한되어 성장이 가능하며 熔融體 의 화학조성과 육성될 결정의 조성이 서로 다른 경우 즉 固溶體나 특히 分解形化合物 (peritectic compound)의 결정을 육성하고자 할때는 적용 이 안될 것이다.

소재용 순수 단결정 성장의 방해요소에는 exsolution(溶離作用)이 라는 현상이 있다. 溶離作用이란 固溶體 結晶이 나타내는 현상으로서 固體

상태에서 고온에서와 저온에서의 용해도 차이에 의해 유발되는 일종의 분해반응이다. 일반적으로 어떤 임의의 融液 (melt)으로 부터 결정이 생성될때 融液중에 포함된 제2성분이 생성되는 결정내에 용해되는데 (즉 固溶體를 이룸) 이때 용해도는 온도에 따라 변화하고 소위 solidus 곡선으로 표시되는데 최대용해도는 eutectic point에서 나타나게 되며 온도가 더욱 하강하게 되면 용해도는 다시 감소하게 된다.

Fig. 3.1.은 임의의 2성분계의 상평형도를 나타내는데 A, B는 endmember를 a는 고용체 (이때는 특히 terminal phase라 부른다)를 나타낸다. 이 그림에서 보듯이 A는 B성분의 일부를 용해하여  $T_1$ 에서 (a 化學組成은  $X_1$ ) 결정을 석출시키며 결정이 석출된 후 초기단계에서는 온도가 하강할수록 용해도가 증가하고  $T_2$  (성분은  $X_2$ )에서 최대를 보이며  $T_2$ 를 基点으로 다시 감소하여  $T_3$ 에서는 B성분에 대한 용해도가 없게된다.  $T_2$  이하에서는 실제로 solid-solid의 반응이며 소위 solvus라고 부르는 飽和曲線 (Fig. 3.1에서 a -  $T_3$ )을 따라 용해도가 감소하게 되므로 이때 B 성분은 a 結晶내에서 감소된 양 만큼 배출 (rejection)되게 된다. 이러한 solid-solid reaction은 溶離現狀이라고 부르며 배출된 성분은 임의의 방향이나 위치에 존재할 수 없으며 모체가 단결정인 경우 方位에 의존성이 크므로 특정방위에 따라 규칙적으로 배열되어 석출된다.

따라서, 순수한 단결정을 육성하기 위해서는 필요한 양 만큼의 제 2성분 (혹은 불순물)을 결정내에 균질하게 용해시킬 수 있어야 하며 이러한 固溶體 단결정을 exsolution 되지 않고 육성하기 위해서는 단순고화법에 의한 성장법 즉 베르뉴이법이나 초크랄스키법 등으로는 불가능하

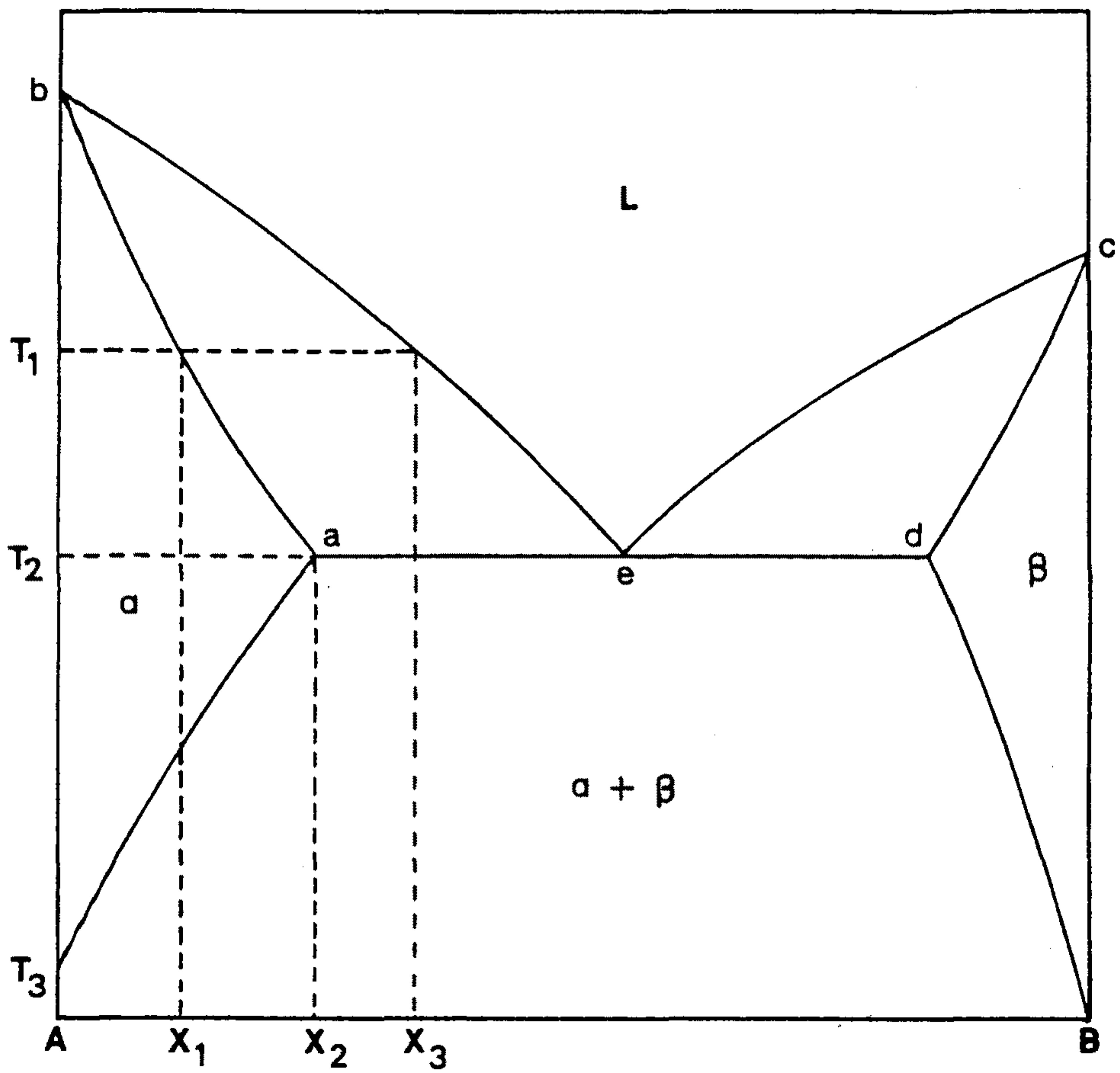


Fig.3.1. A kind of binary eutectic system showing the partial solid solution formation.



다. 예를들면 Fig. 3.2.에서  $X_1$ 의 화학조성을 갖는 균질한 결정을 육성하기 위해서는 融液의 성분이 계속적으로  $X_3$ 의 조성을 취해야만 한다. 이러한 경우 Flux법이나 熱水合成에 의한 溫度差法에 의해서도 육성이 가능하지만 두 방법 모두 육성속도가 완만하고 실험 최적조건 확립에 막대한 시간이 소요되므로 부적합하다.

單純凝固法(simple solidification)이 물질전체를 일시에 熔融시키고 점진적으로 결정화하는데 반해 용매이동식 熔融帶域法 (Travelling solvent floating zone method)는 물질의 일부분만 熔融시키고 이 熔融帶를 완만한 속도로 이동시킨다는 점이 두 방법의 차이이다. 두 방법 모두 결함이 적은 결정육성을 위해서는 씨드결정을 사용해야 하며, 또한 熔融帶域法の 응용인 TSFZ법은 시료는 棒狀으로 제작하며 시료의 조성과 동일조성의 씨드결정과 棒狀시료사이에 적당한 조성의 시료를 (Fig. 3.2.의  $X_3$  조성에 해당, 솔벤트라 칭할 수 있음) 위치시킨후 적당한 加熱源을 이용하여 솔벤트부분을 熔融시키고 점차적으로 상부 또는 하부로 이동시키면서 결정을 육성한다.

熔融帶는 表面張力(Surface tension)에 의해 유지되며 原料棒(Seed shaft) 및 試料棒(Feed shaft)은 각기 반대방향 혹은 동일방향으로 회전시켜서 熔融帶를 균질한 상태로 해준다. 이러한 방법에 의해 도가니를 사용할 때 생기는 제반문제가 해결되며 또한 constitutional supercooling 현상도 극소화할 수 있으므로 고품질의 結晶을 비교적 신속하게 성장시킬 수 있는 장점이 있다. Fig. 3.2에서  $X_1$ 과  $X_2$ 로 표시된 조성은 Fig. 3.1의 내용과 일치된다. Floating zone법에 의해 육성된 단

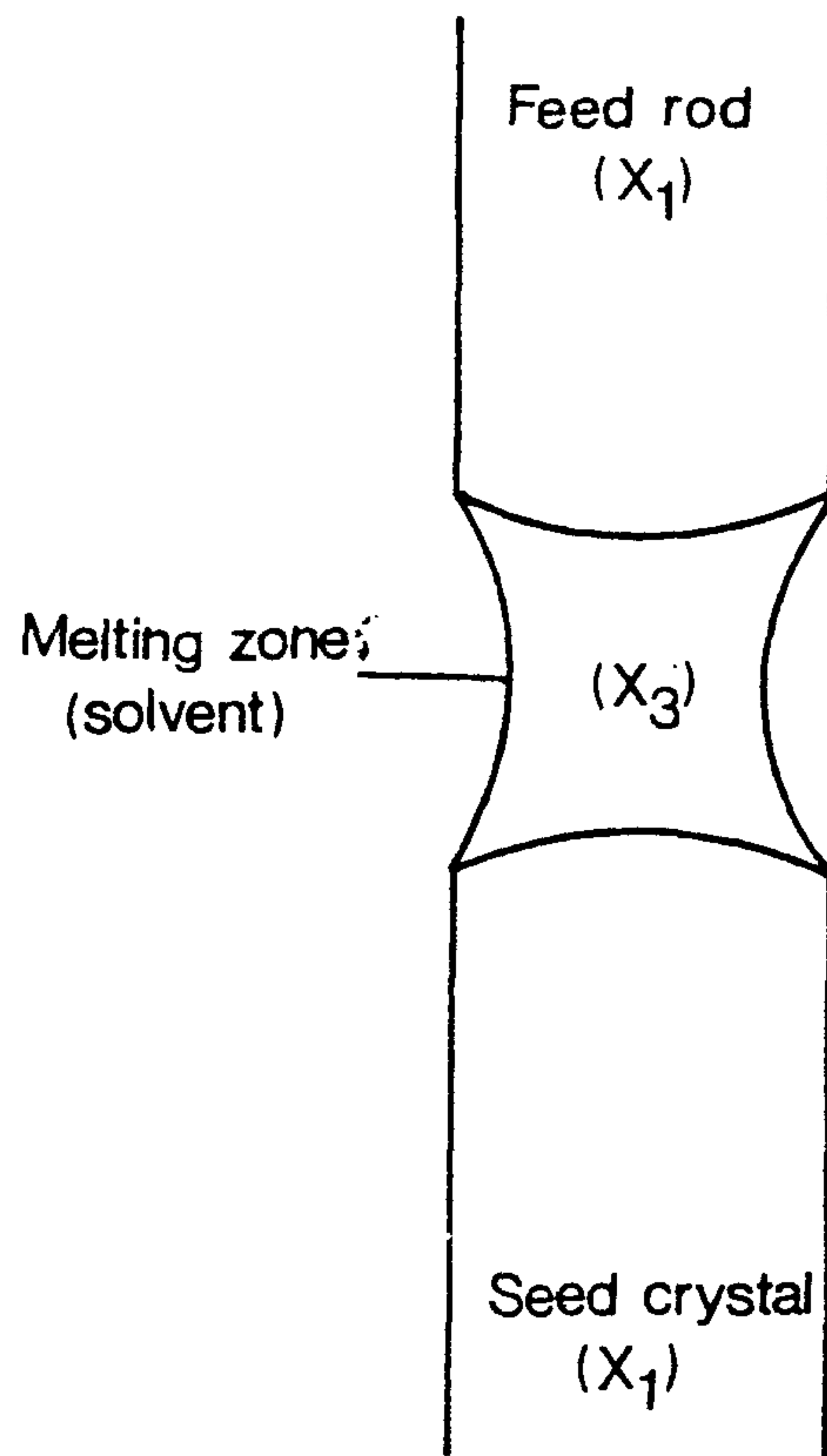


Fig.3.2. Schematic diagram of the floating melt system

결정 종류를 Tab.3.1, 그리고 travelling solvent floating zone법에 의해 성장시킨 종류는 Tab.3.2에 종합 수록하였다.

### 3. 3. Floating Zone(F.Z.) 시스템의 개요

本 연구에 사용된 floating zone system 은 일본 ASGAL社에서 제작한 FZ SS-35W 기종이다 (Fig.3.3). 이 시스템은 대략 加熱源으로 쓰이는 할로겐 램프 (3.5kw x 2)와 mirror라고 부르는 반사경으로 이루어진 소위 image furnace 부분과 계속적으로 안정된 전원을 공급해 주도록 프로그래밍 그리고 동시에 샤프트의 회전속도 및 하강, 상승속도를 제어해 주는 콘트롤라 부분으로 대분할 수 있다. Image furnace는 타원형이므로 두개의 초점이 있는데 하나는 赤外線을 放射하는 할로겐 램프가 그리고 또 하나의 초점에는 샤프트 두개가 함께 만나는 부분 즉 furnace의 중심에 위치해 있다. 일반적으로 상부샤프트에는 feed material을 그리고 하부샤프트에는 seed crystal (種結晶)을 견고하게 고정시킬 수 있도록 설계되어 있다.

상·하부샤프트를 이동시켜 image furnace 초점에 맞추어 燒成體를 熔融시키고 다시 種結晶을 融體에 접촉시켜서 성장시킨다. 분위기를 조정하기 쉽도록 석영관을 중심에 장치하여 이 管 내에서 單結晶을 성장시킨다. FZ 시스템은 성장시에 固液界面을 관찰하기 쉽도록 렌즈와 거울을 이용하여 映像으로 나타나도록 스크린을 설치해 놓았다.

Table.3.1. List of the oxide single crystals grown by the floating zone method(Data from ASGAL Co.)

Crystals	m. p. (°C)
Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> FeTiO <sub>3</sub> CoTiO <sub>3</sub> SrFeO <sub>3-x</sub> SrCoO <sub>3-x</sub>	1345 1205 1415 1400 1475 1335 1500
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Ni, Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Mn, Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	approx. 1700 1650 1550
YFeO <sub>3</sub> TbFeO <sub>3</sub> ErFeO <sub>3</sub> YbFeO <sub>3</sub> LaFeO <sub>3</sub>	approx. 1700 approx. 1720 approx. 1680 approx. 1690 approx. 1920
Sm <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	approx. 1620 approx. 1750
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1790 1675
CaTiO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr	approx. 1960 approx. 1970 approx. 2060
TiO <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> SiO <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BeO ZrO <sub>2</sub> -CaO (15 %) CaO MgO Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1850 1850 2050 2150 2300 2440 2520 2600 2600 2800 2800

Table.3.2. Crystals grown by traveling-solvent floating-zone method (Data from ASGAL Co.).

Crystal	Properties
MgTiO <sub>3</sub>	1680 °C decomp.
Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	1740 °C decomp.
YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1300 °C decomp.
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1582 °C decomp.
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	1460 °C decomp.

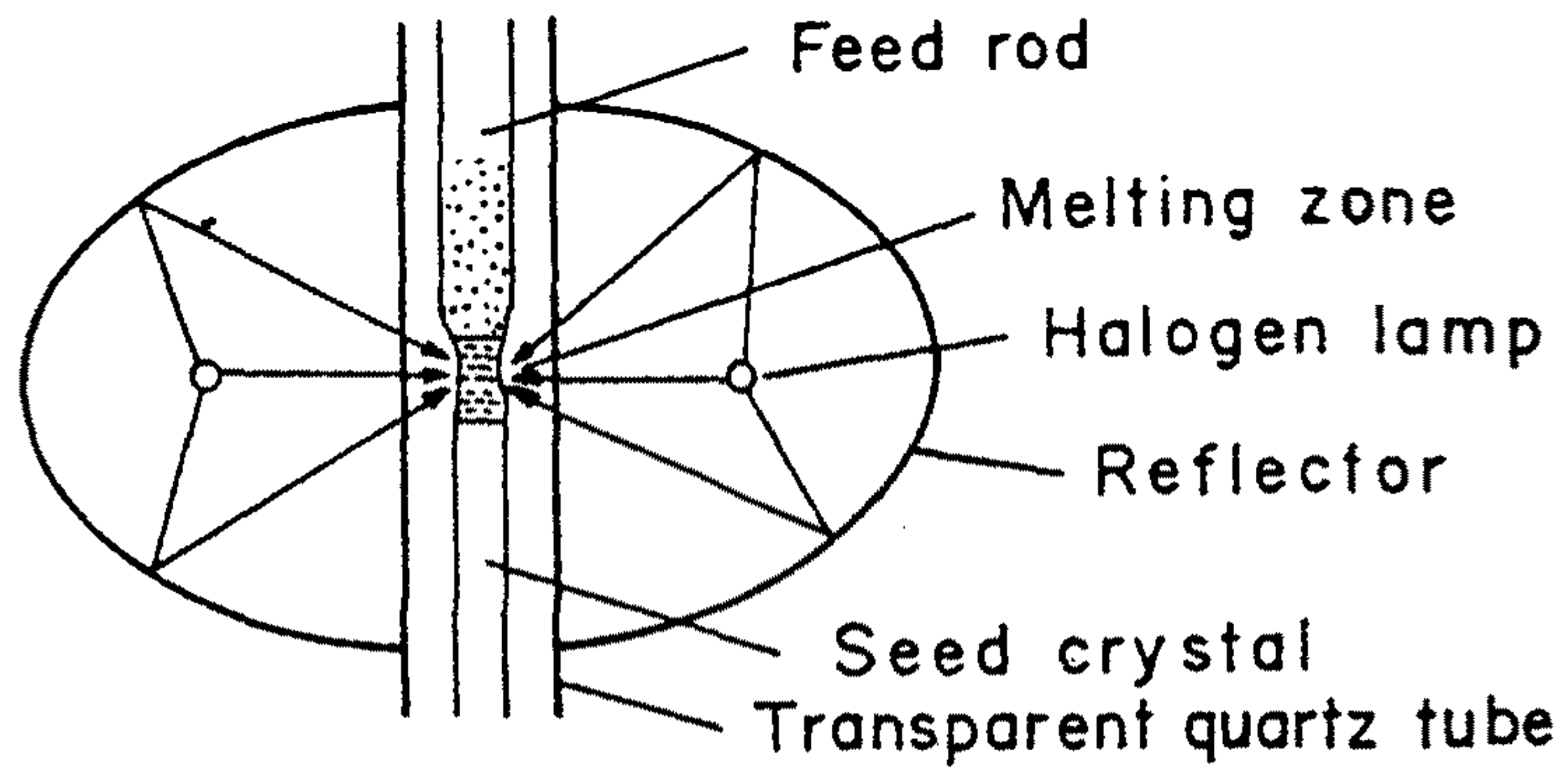


Fig. 3.3. Double-ellipsoidal image furnace of floating zone system, using halogen lamp as heat source.

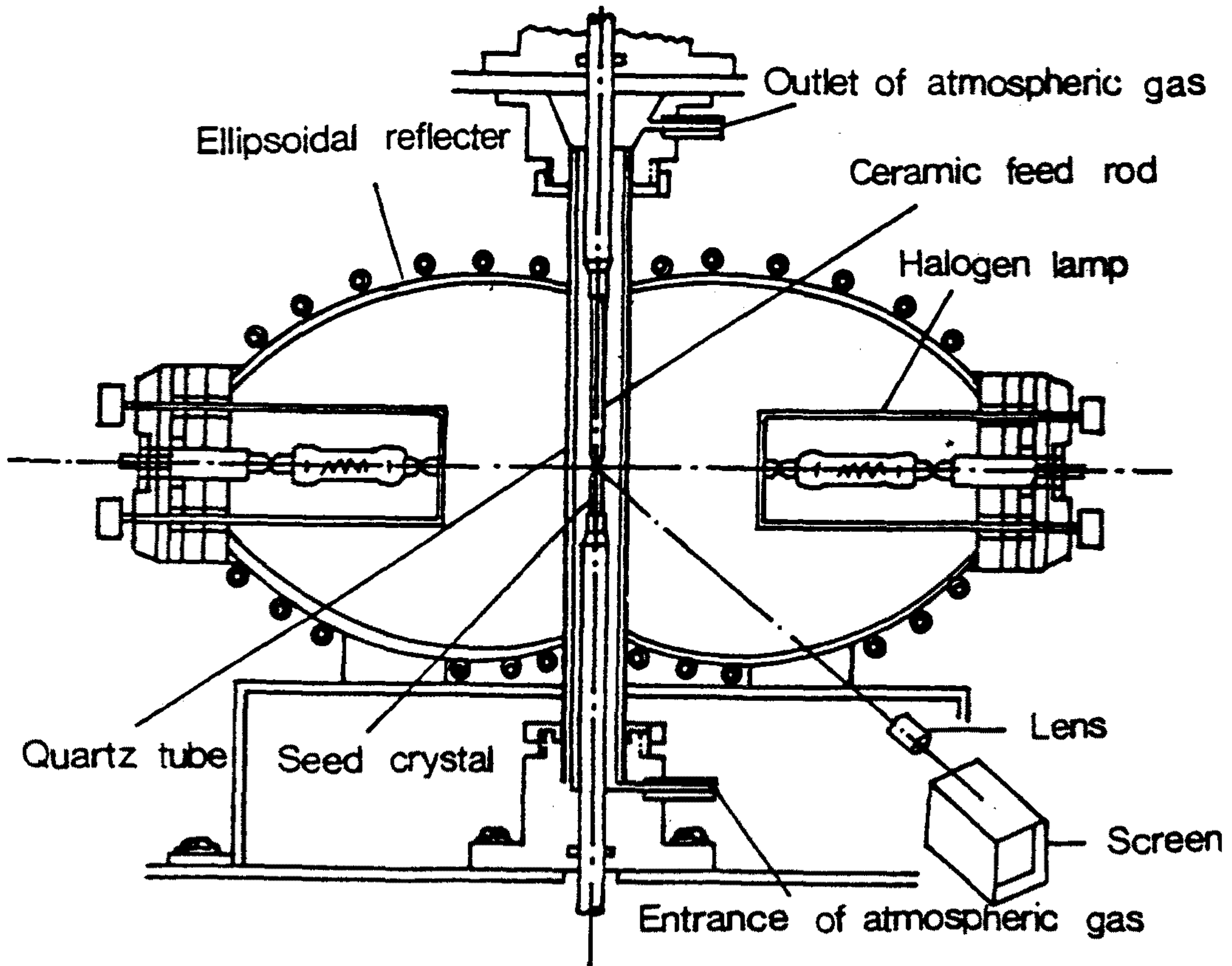


Fig. 3. 4. The floating zone system

### 3. 3. 1 기기 일반

加熱源으로서 2개의 할로겐 램프를 사용하여 램프에서 방출되는 적외선을 회전 타원면경으로 집중시켜 원료봉을 녹여 種子結晶 위에 고화시켜 결정을 성장시키는 부유대역 기술에 의해 單結晶을 육성한다. 單結晶을 성장시키는 부유대역 기술에 의해 단결정을 육성한다. 單結晶의 육성에는 1.5kw 할로겐 램프 2개를 가열원으로 하는 光學式 集光型 부유대역장치(ASGAL사, FZ SS-3.5kw)를 이용하였다.

Gold coating 된 두개의 橢圓型 reflector는 내부에 냉각수를 순환시킬 수 있도록 배관되어 있는데 10 l/min의 水量이 흐르며 약 2 kg/cm<sup>2</sup> 정도의 水壓이 걸린다. 할로겐 램프는 高熱을 발생시키므로 수명연장을 위해 홀더부분은 水冷, 램프는 空冷시킬 수 있도록 설계됐다. 최대 사용온도는 2150 °C이며 상용 1800 °C 정도이다. 단결정의 최대 성장길이는 120 mm 까지, 최대직경은 물질에 따라 다소의 차이가 있으나  $\phi$  15 mm 까지 육성할 수 있다. Growing chamber는 透明한 석영관으로 외부와 차단되어 있으므로 분위기 조절이 용이한데 流量조절에 의해 0.2-2 l/min 까지 콘트롤하며 석영관의 크기는  $\phi$  46 mm x 470 mm이다.

FZ 시스템을 다른 성장장치에 비교해보면 장점은 다음과 같다. 즉 不調和熔融體를 성장시킬 수 있고 反應用器 (crucible) 가 없으므로 오염문제를 해결할 수 있다. 또한 결정결함이 비교적 적은 結晶을 성장시킬 수 있으며 dopant의 함량분포를 균질화할 수 있다는 점이다.

specification

---

Power supply	AC 220V/three phase/7.5kVA x 2
Heat source	AC 110V/single phase/15A
Reflector	A doubled ellipsoidal mirror
Cooling	Cooling water: water flow - 10 $\ell$ /min water pressure-more than 2kg/cm <sup>2</sup> (back pressure to be less than 1kg/cm <sup>2</sup> ) Cooling air: air flow-less than 10 $\ell$ /min
Maximum operating temp.	2150°C
Ordinary operating temp.	1800°C
Maximum travelling length	150 mm
Shaft drive speed	high speed: 4-40 mm/min low speed: 0.2-20 mm/min
Shaft rotating speed	5-55 rpm
Sample housing	· Transparent quartz tube size: 46 mm Dia x 470 mL · Atmosphere control: 0.2-2 $\ell$ /min(by flow controller)

---

3. 3. 2. 프레스(成形裝置)

이 기기는 원료봉 제작하기 위해 고무튜브속에 밀폐충진된 원료를 靜水壓으로 加壓成形하는데 사용한다.



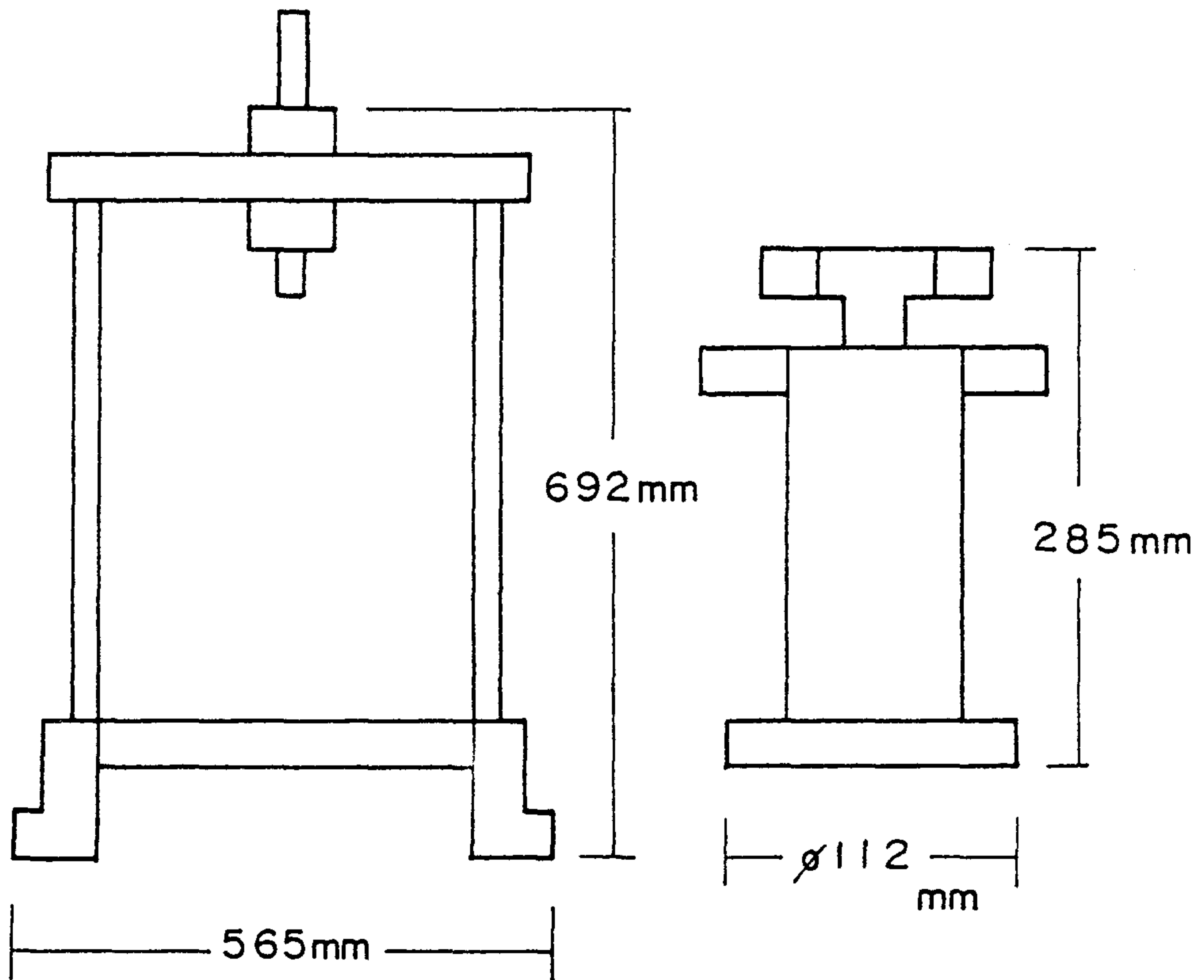


Fig.3.5. Press, using hydrostatic pressure (max. 1.5 ton/cm )

### Specifications

---

Container size	65 mm Dia x 285 mm L
Container inside capacity	26 mm Dia x 250 mm L
Sample size	10 mm Dia x 120 mm L
Pressure	1 ton/cm <sup>2</sup>
Frame size	700 mm W x 300 mm H x 700 mm L
Pump size	180 mm W x 165 mm H x 590 mm L

---

### 3. 3. 3 試料燒成 조절장치

이 장치는 균일하고 고밀도의 燒結 원료봉 제조에 사용된다. 이 장치의 乘降작동은 전기로에서 일정한 시간동안, 일정한 속도로 시료를 자동으로 승강하면서 燒結할 수 있다.

### Specifications

---

Maximum load	300 g
Stroke	100 cm
Up and down speed	100-500 cm/hr
Sintering time	0.1-100 hrs
Travelling length at maximum temperature	10-50 mm

---

### 3. 3. 4 燒成爐

이 장치는 單結晶 육성을 하기 위해 봉상으로 성형된 원료봉을 소결 시키고 또는 결정의 豫備成長을 위한 전기로이다.

가열원은 tube형 SiC 發熱體를 사용하였고 시료를 燒成하는 부분은 alumina tube로 둘러 쌓여 있어 雰圍氣 조절이 자유로운 Bridgman식 전기로이다.

#### Specifications

---

Power supply	AC 220V/single phase/15kw
Ordinary operating temp.	1600°C
Maximum operating temp.	1700°C
Heat source	Siliconit SPL 37
Temperature control system	Program digital PID controller REX P 100 P/R 6%-30% (B type)

---

## 제 4 장 솔벤트 이동식 부유대역 용융법에 의한 YIG 단결정 육성

### 4. 1. 試料棒 製作

#### 4. 1. 1. 靜水壓에 의한 시료의 성형

YIGaG 단결정을 육성하는 과정은 제조공정도 (Fig. 4.1)에서 보는 바와 같다. 실험에 사용한 출발원료는 다음과 같다.

$Y_2O_3$  : 99.9 %, High purity Co.

$Fe_2O_3$  : 99.9 %, High purity Co.

$Ga_2O_3$  : 99.99 % Aldrich Co.

$Al_2O_3$  : 99.99 % TAI MEI Chemical Co.

上記한 분말형의 원료물질을 所定の 조성 비율로 정밀저울 ( $\pm 0.001$  g)에서 평량한다. 분말내의 용어리를 없애고 산화방지를 위해 분산제인 에틸알코올(>99.99%)와 함께 약 2시간동안 알루미나 몰타르에서 분쇄, 혼합한 후 진공오븐 內에서 50-80°C로 완전 건조시킨다. 얻어진 분말을 한쪽 끝이 봉해진 rubber tube에 충전하고 그 충전물 중의 공기를 진공펌프를 이용하여 빼내고 밀봉하여 靜水壓 (isostatic pressure)

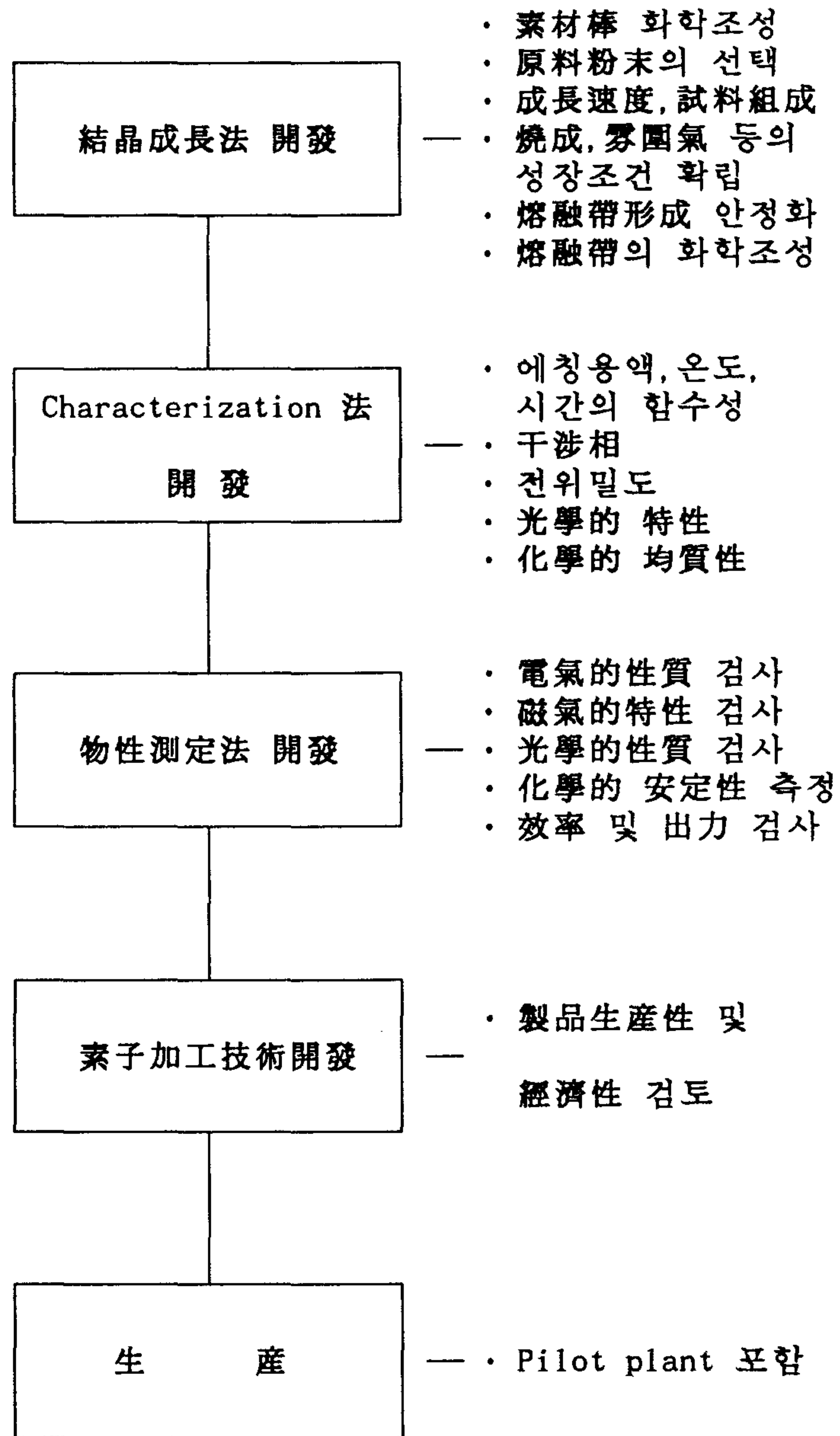
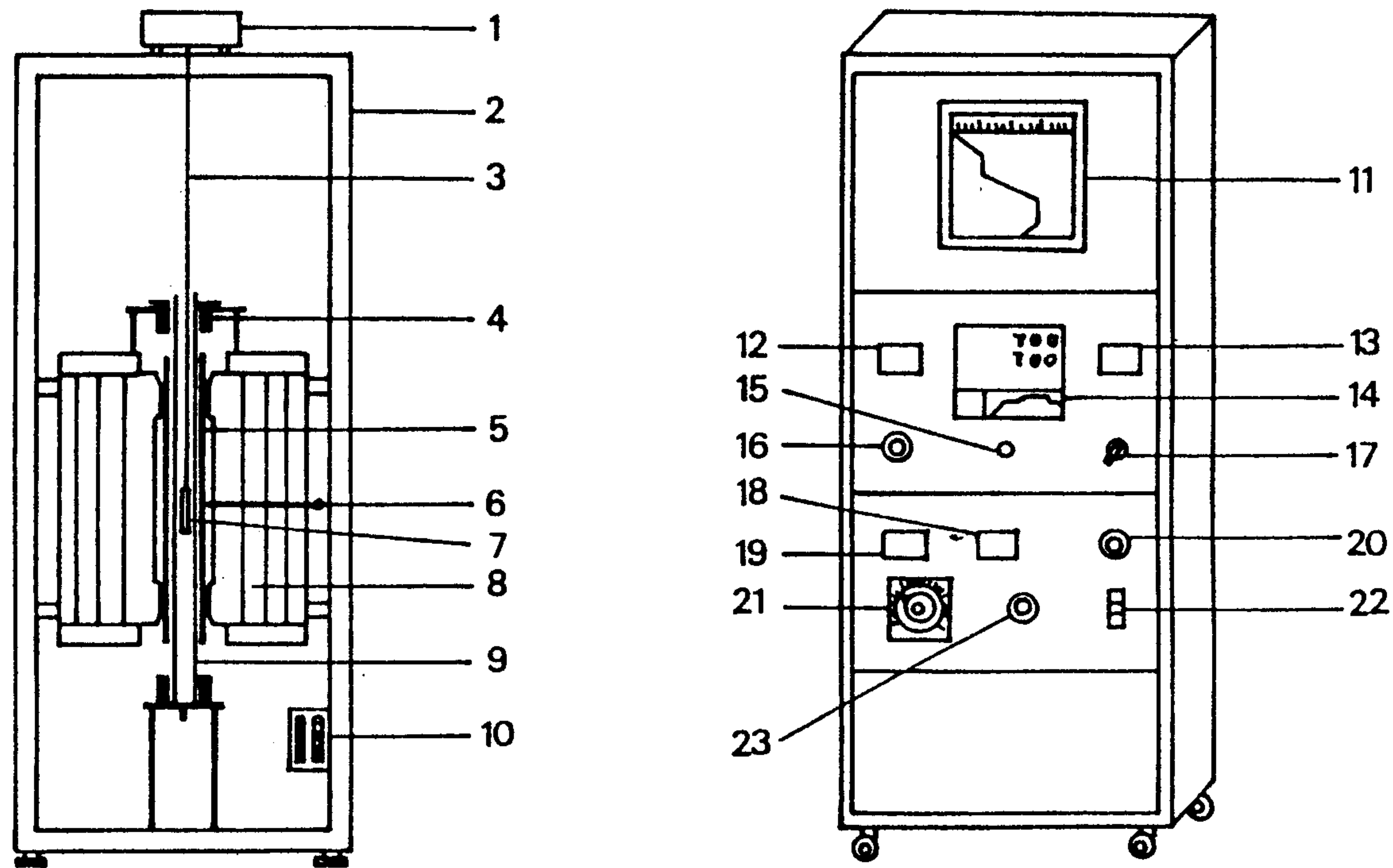


Fig.4.1. The flow chart for the crystal growth and industrialization of the grown crystal

하에서 약 1000 kg/cm<sup>2</sup>으로 加壓하여 직경 8-10mm, 길이 120-140mm의 棒으로 成形한다.

#### 4. 1. 2. 시료의 燒成實驗

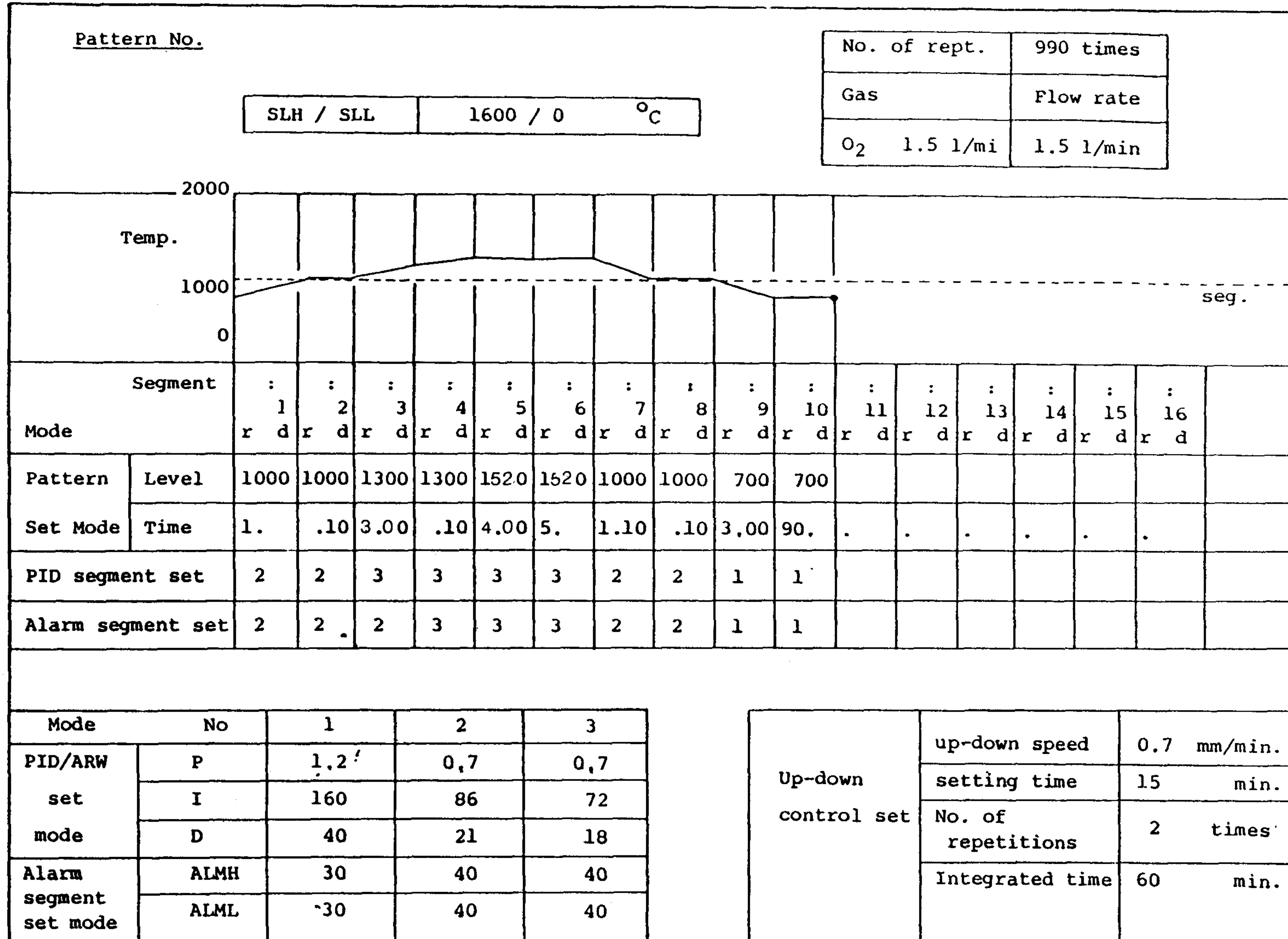
성형된 시료는  $\phi$  0.2mm의 드릴핀을 이용하여 한쪽 끝에 구멍을 뚫어 Pt선으로 매달 수 있게 하고 시료 소성조절장치(sintering control system)의 모터와 연결시켜 소성시간과 소성속도를 조절하면서 산소 분위기하에서 1500-1600 °C 범위로 소성시킨다. 이러한 이동식 소성방법은 종래의 방법에 비해 소결정도가 매우 균질하므로 우수한 품질의 단결정 육성에 크게 기여할 수 있다. 소성로는 시료를 상하로 이동시키야 하므로 Bridgeman식 수직로이어야 하는데 자체설계에 의해 국내에서 제작되었다(Fig.4.2). 고온소성을 위해 siliconit spl 37(Max. 1800°C)를 발열체로 하고 외부에는 3중으로 단열재를 사용하고 내부에는 특수 알루미늄관을 설치시켰으며 분위기 가스의 송입장치에 연결시키기 위해 水冷式 냉각장치를 부착시켰다. Tab.4.1은 실제 YIGaG 단결정육성을 위해 제작된 소결체 제조과정의 테이터의 예를 나타내고 있다. 본 연구에서 소성시킨 feed용 다결정체의 microstructure를 주사현미경을 이용하여 관찰하였다. Fig.4.3에서는 최적 소성조건의 미세조건을 보여주고 있다.



- |                              |                           |                      |
|------------------------------|---------------------------|----------------------|
| 1. Sintering control system. | 2. Furnace body.          | 3. Pt-line           |
| 4. Cooling system.           | 5. Siliconit heat element | 6. Thermocouple      |
| 7. Specimen                  | 8. Refractory brick       | 9. Alumina tube      |
| 10. Flowmeter                | 11. Recorder              | 12. Output voltmeter |
| 13. Output ampermeter        | 14. Controller            | 15. Power lamp       |
| 16. Power limit s/w          | 17. Controller s/w        | 18. Input ampermeter |
| 19. Input voltmeter          | 20. Main power lamp       | 21. Safty s/w        |
| 22. Main power breaker s/w   | 23. Alarm lamp            |                      |

Fig.4.2. Sintering furnace (Bridgeman type)

Tab.4.1. One example of sintering program.



-71-



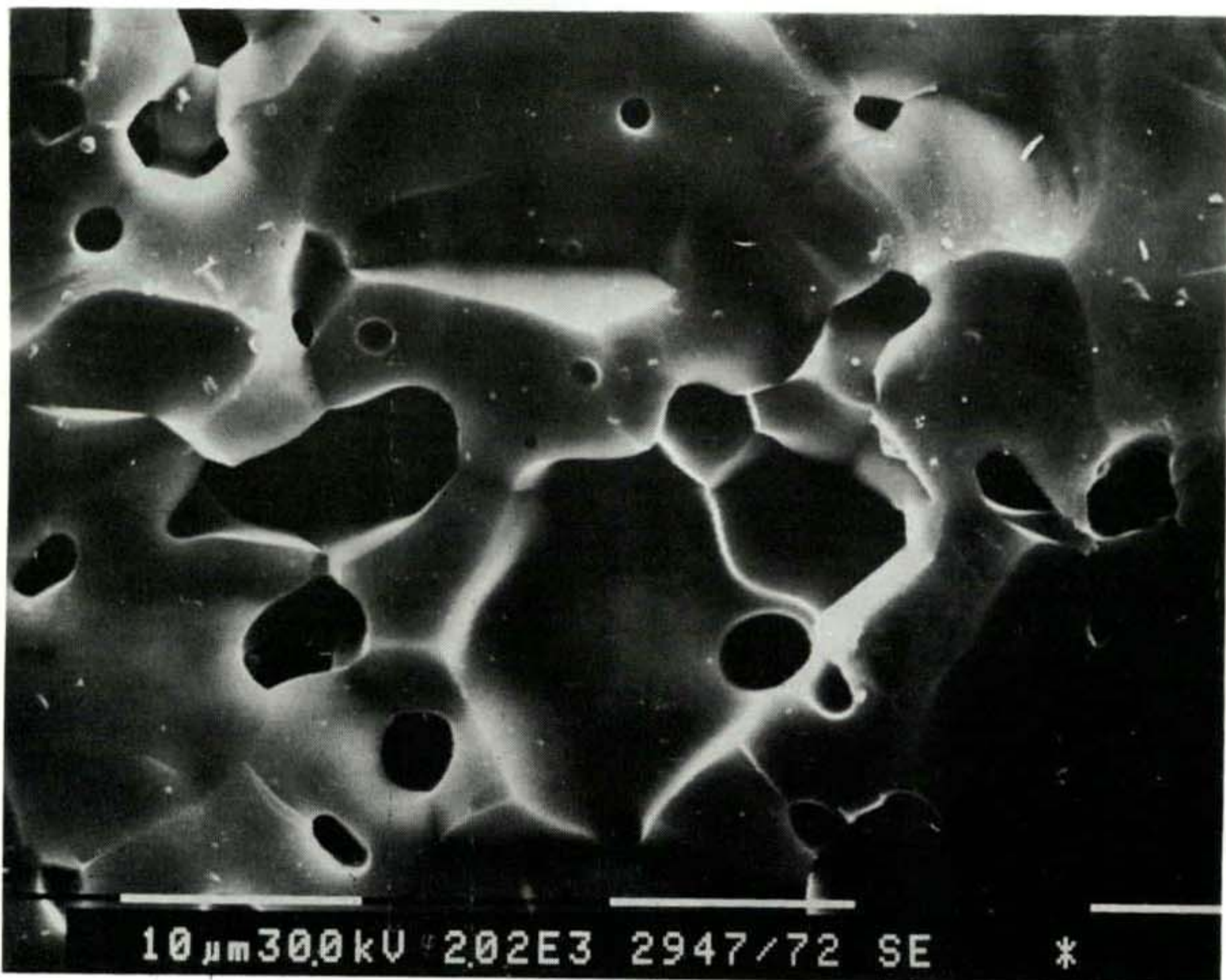


Fig. 4.3. Microphotographs of feed rods (scanning electron microscope).

## 4. 2. YIG 單結晶 육성

### 4. 2. 1. 單結晶 육성의 조건

육성된 단결정의 품질은 혹은 단결정이 육성될 수 있을 것인가하는 점은 소성체의 燒結密度와 화학조성, solvent의 量과 화학조성 그리고 solvent의 형태 등이 있다. 특히 YIG 혹은 YIAIG 같은 경우는 발열체의 특수성 때문에 화학조성은 특히 중요한 역할을 한다. 물론 try and error method가 필요하지만 이 방법의 한계와 단점은 主旨의 사실이다.

본 연구에서 최초로 시도한  $Y_3Fe_4GaO_{12}$  조성은 비교적 용이하게 단결정화할 수 있다. 이러한 사실은 gallium oxide가 YIG 결정구조에 긍정적으로 작용하는 substitution capability, 이온반경, 結晶格子的 stability 등의 요건들에 의해서 순수 YIG에 비해 더욱 안정된 格子를 구성할 수 있다는 것을 암시한다.

단결정 육성시의 전제조건은 feed rod의 straightness, uniformness 및 上記한 조건을 만족시켜야 한다. 또한 set-up시에도 샤프트에 평행하게 회전 및 이동이 가능한지를 확인해야 한다.

### 4. 2. 2. 단결정 육성단계

제작된 燒結體를 F.Z 육성장치의 상부샤프트 (shaft)에 걸어두고 種結晶 혹은 燒結體를 하부 샤프트의 고온용 알루미나 지그에 움직이지

않도록 고정시킨다. 이때 상하부 회전축 자체는 수직적으로 일치되도록 설계되어 있으므로 燒結體 및 種結晶의 반경은  $\pm 2$  mm 이내의 차이가 적당하며 그 이상의 차이는 육성시에 熔融體의 불안정을 誘發시키고 따라서 양질의 결정을 기대할 수 없다.

적외선에 투명한 試料室은 고순도  $\text{SiO}_2$ 로 되어 있으며 이 管狀의 육성실 內에서 結晶을 성장시킨다. 시료실 (99.9 %  $\text{SiO}_2$ , Silica tube)을 설치한 후 상·하부샤프트를 회전시키면서 프로그램에 따라 전류를 증가시키면 비례적으로 온도가 증가한다. 온도상승은 용점 직전까지 일정한 상승속도를 유지할 수 있도록 입력시키며 동시에 분위기 가스를 送入하여 용점을 조정한다. YIG 단결정의 경우 1.0 l/min가 적당한 것으로 판단된다.

시료 및 種結晶의 온도가 용점에 도달하면 자동승온을 중단하고 手動으로 서서히 증온 혹은 하강시켜 외형적으로 둥근 모양이 되도록 확인한 후 種結晶과 시료를 도킹시킨다. 이때 固液界面을 관찰하면서 熔融體가 낙하하지 않도록, 불안정하게 되지 않도록 온도를 조정해 주면서 熔融帶의 길이와 직경의 비율을 일정하게 유지시켜 주어야 한다. 熔融帶가 안정되면 상하샤프트를 동시에 상부 또는 하부로 적당한 속도로 일정하게 이동시키면서 성장시킨다.

#### 4. 2. 3. YIG 단결정 육성의 특이점

희토류 이트륨 아이언 가네트 단결정을 육성하는데 있어서의 특이점은 다음과 같다.

- 熔融體가 feeding rod 에 일정량 흡수되는 것이다. 일단 feed 에 흡수된 熔融體는 feed 의 형태를 slurry 모양으로 심하게 deformation 시키며 이러한 현상에 의해 용융되지 않은 부분이 zone 내에 流入되어 zone 을 불안정하게 하며 또한 feeding 되는 물질의 量이 일정하지 않아서 zone 의 직경과 길이의 비율을 제어할 수 없게 된다 (Fig.4.4). 또한 이러한 현상을 용융대의 안정을 해쳐서 결국 성장을 중단하게 된다.
- 육성과정은 산소 雰圍氣하에서 실행되지만  $Fe_2O_3$ 가 부분적으로 환원되어 熔融點변화가 발생하며 이러한 현상은 용융 zone 내에 vapor 를 固着시키는 현상으로 발전하며 따라서 성장이 진행되면 zone 이 불안정하고 궁극적으로 붕괴하게 된다. 이러한 현상을 방지하기 위해서는 solvent의 형태와 양을 조절해야 한다. 일반적으로 disc 형태의 solvent로는 안전한 용융대를 형성시킬 수 없었다.
- 이트륨 아이언 가네트는 상평형도에서 보듯이(Fig.2.3)고 용영역이 극히 적어서 solvent와 feed 의 화학조성 決定에 많은 시간과 노력이 필요하다. 또한 溶媒의 화학 조성과 이트륨 아이언 가네트의 화학조성의 차이가 현저하므로 성장속도 역시 상당히 완만하여 용융대가 안정하게 유지되는 데 방해요소로 작용한다.

調和熔融體는 대체로 육성이 용이하므로 성장속도를 5 mm/hr 이상으로 세트해 놓을 수 있으나 不調和熔融體는 3 mm/hr 이하로 육성해야

제 2의 합성상 (secondary phase) 및 內包物의 양을 극소화할 수 있다 (Fig.4.5). 또한 투명결정의 경우 赤外線 吸收率이 낮아 육성속도를 높힐 수 없다. 상, 하샤프트의 회전속도는 固液界面 (solid-liquid interface) 의 형태에 중요한 영향을 미치게 되므로 결국 단결정 육성 여부, 良質性 여부에 핵심적 媒介變數로 작용된다. 따라서 성장속도 및 상 하샤프트 회전속도는 물질에 따라 상당한 격차가 있다.

육성된 단결정의 상태여부는 우선 시각적으로 확인이 가능하므로 적절한 길이의 단결정이 완성되면 전기의 출력을 줄이면서 融液의 직경을 점차 축소시켜 주어 단결정과 燒結體를 분리시킨다. 급작스러운 냉각은 결정에 열충격을 주거나 혹은 분위기 조절가스의 분산을 저해하게 되어 결정의 화학적 조성에 영향을 주게되거나 균열을 유발시키는 주요 원인이므로 프로그램에 따라 약 1/2-3 시간 정도의 냉각속도를 유지해 주어야 한다.

이러한 과정을 거쳐 육성된 이트륨 아이언 가넷 단결정의 육성조건의 예를 Tab.4.2에서 볼 수 있다. 완전결정 즉 缺陷이 극소화된 결정을 육성하는 방법은 반복실험에 의해 실험조건을 변화시키면서 자료를 분석하고 성장시켜야 한다. 완전결정을 육성하는 媒介變數로서 가장 중요한 요인은 固液界面의 형태이며 이것의 변수로서 성장속도, 샤프트의 회전속도, feeding material의 성분, 용매의 화학조성과 양, 소성밀도, 融液의 직경, 融液직경과 길이의 비율, 融液의 thermal gradient등의 融液에 대한 물리적 성질이다. 본 연구에서 소결시킨  $Y_3Fe_4GaO_{12}$ 의 X-선 분말회절법에 의한 결정기재학적 자료와 powder pattern을 Fig.4.6와 Tab.4.3에 수록하였다. refining을 하지 않은 자료는 JCPDS card의 자료와 거의 일치하였다. 회절Fig. 4.7에서는 본연구에서 육성시킨 YIGaG 단

결정의 실물사진을 보여주고 있는 바 growth striation 관찰이 가능하다. 성장된 단결정을 절단, 연마한 후 Raue back reflection camera를 이용하여 단결정 여부를 확인하였다(Fig.4.8). 단결정을 육성시킨 최적 조건과 결과는 다음과 같다.

- 成長速度 : 1.5 mm/h
- 燒成體의 化學組成 :  $Y_2O_3 : Fe_2O_3 : Ga_2O_3 = 3 : 4 : 1$
- 燒成體 燒結溫度 : 1550 °C / 10 시간
- 燒結密度 : 90 - 95 %
- 溶媒의 化學組成:  $Y_2O_3 : Fe_2O_3 : Ga_2O_3 = 2.0 \sim 2.5 : 4 \sim 5 : 1$
- 育成된 YIGaG의 色調는 진한 흑색이며 유리광택을 보여주고 있고 單結晶의 結晶學的 方位는 [100] (育成方向)이었다.

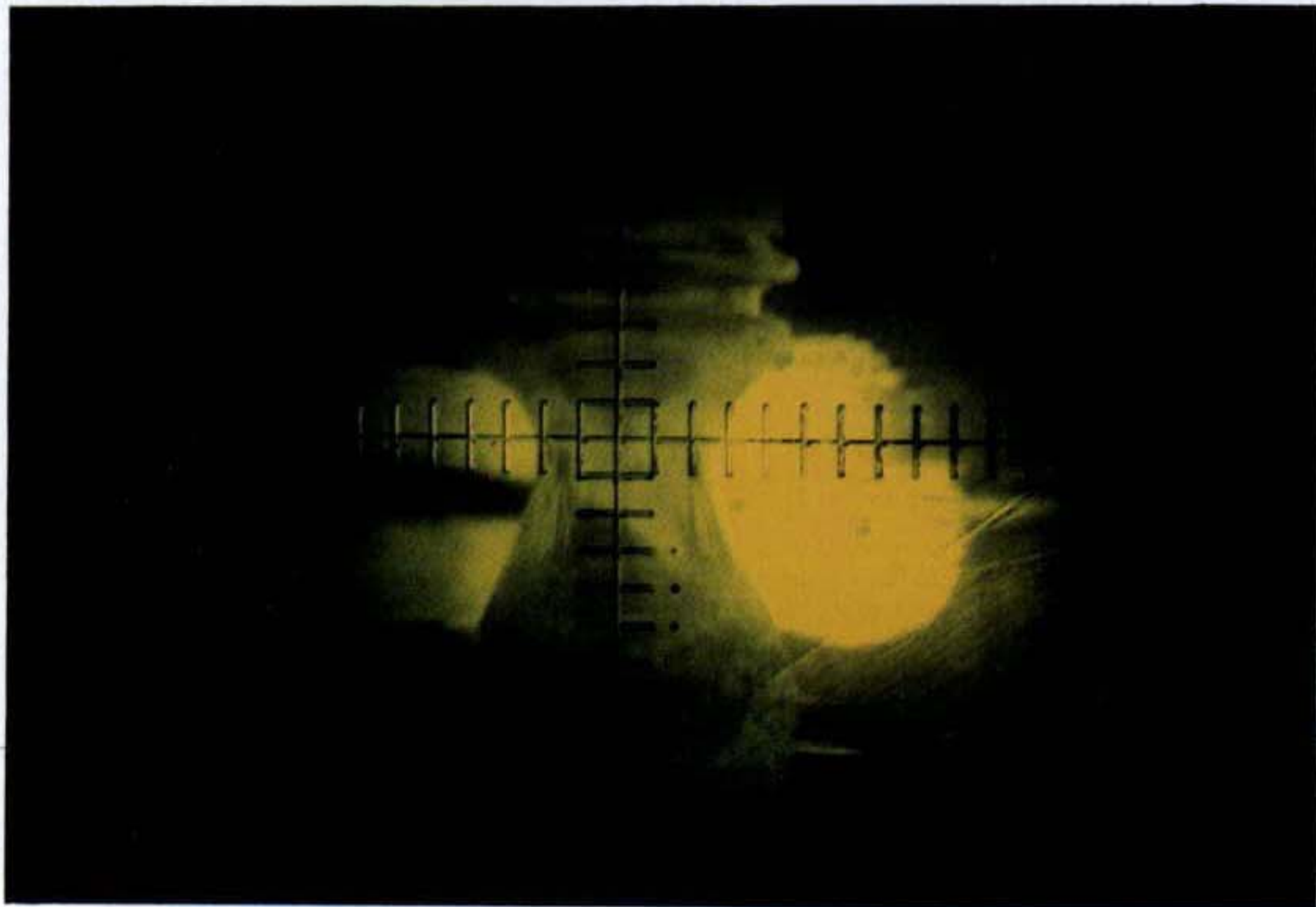
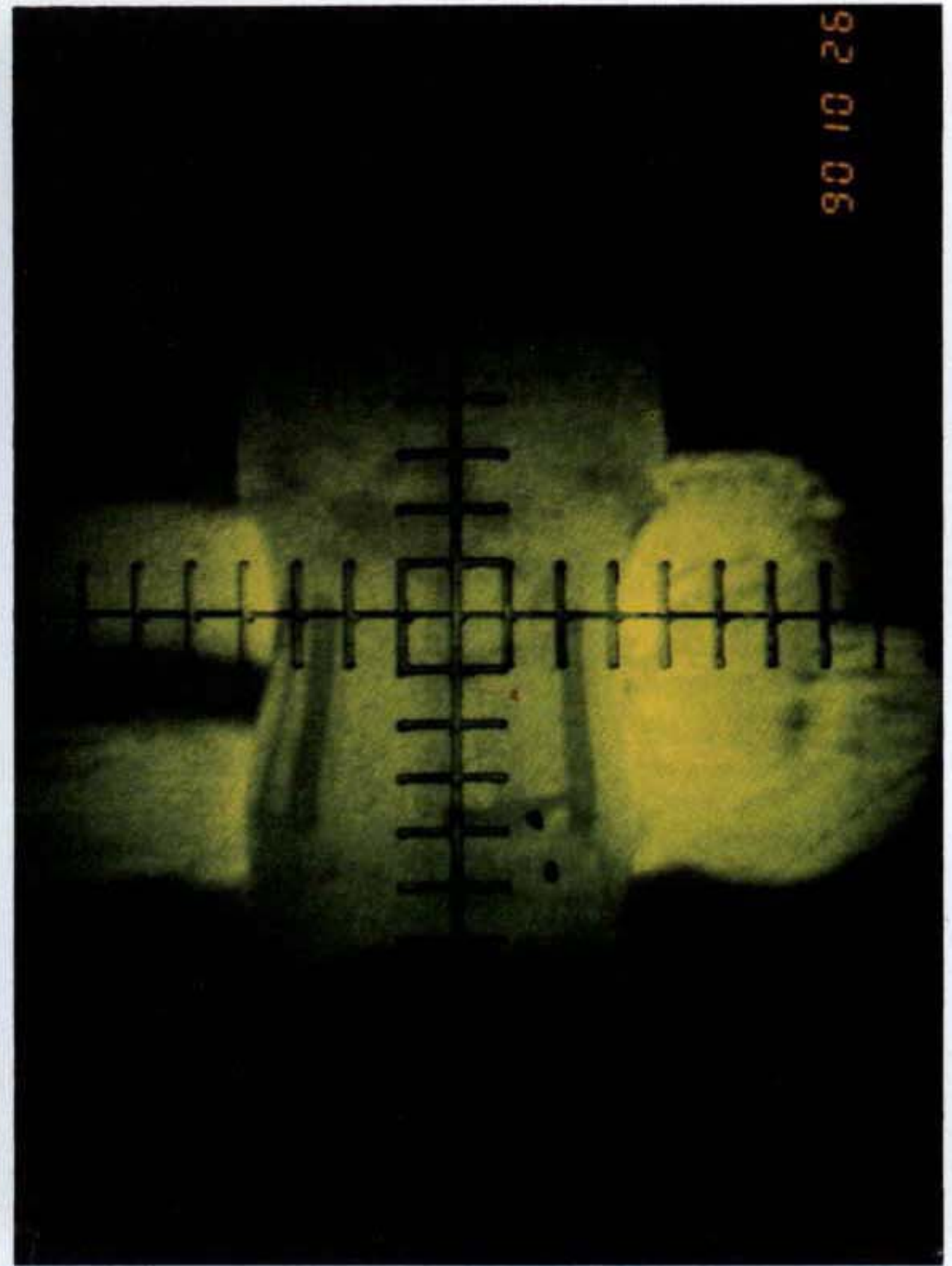
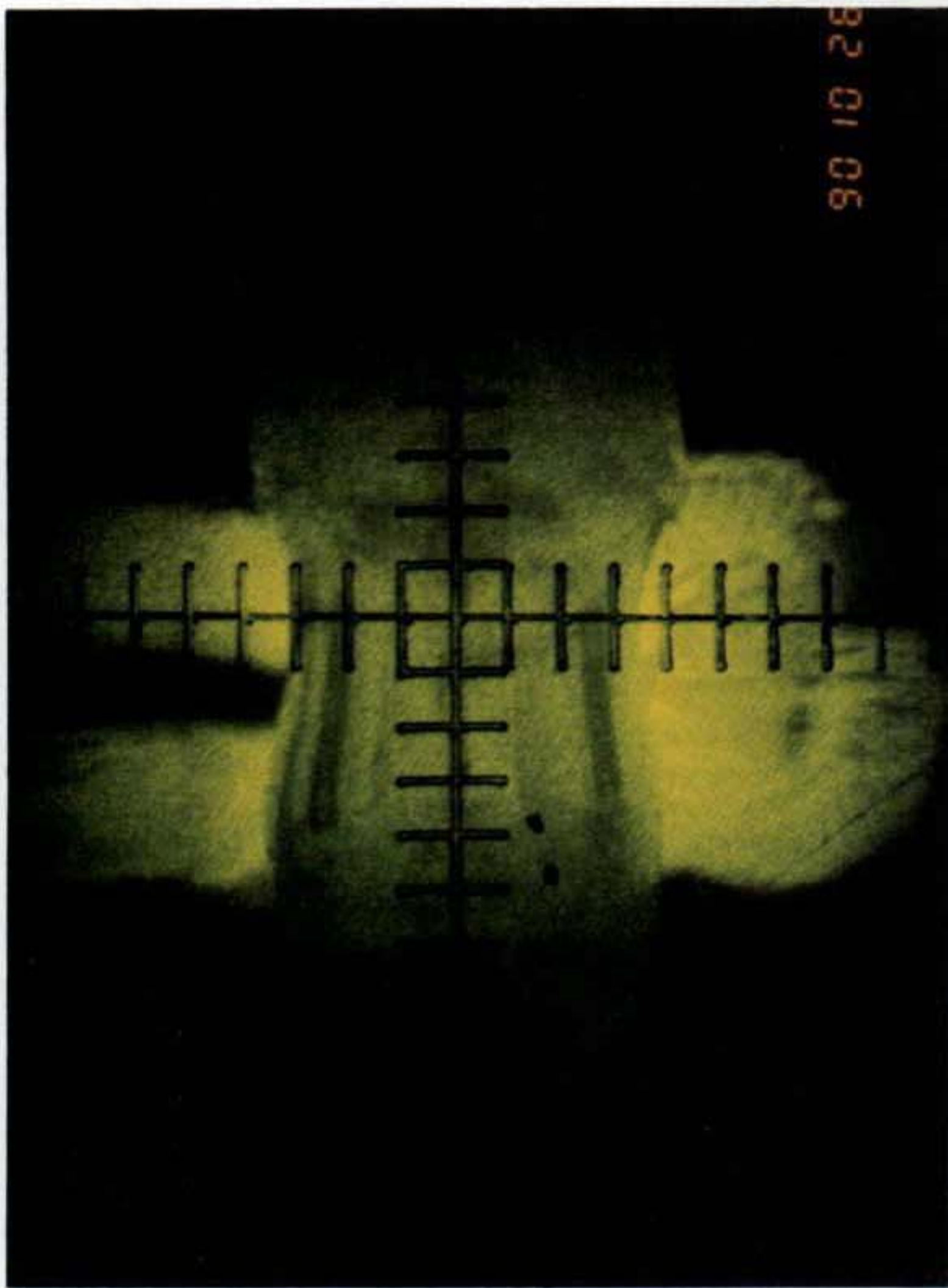


Fig.4.4. The shape of melting zone and feed rod

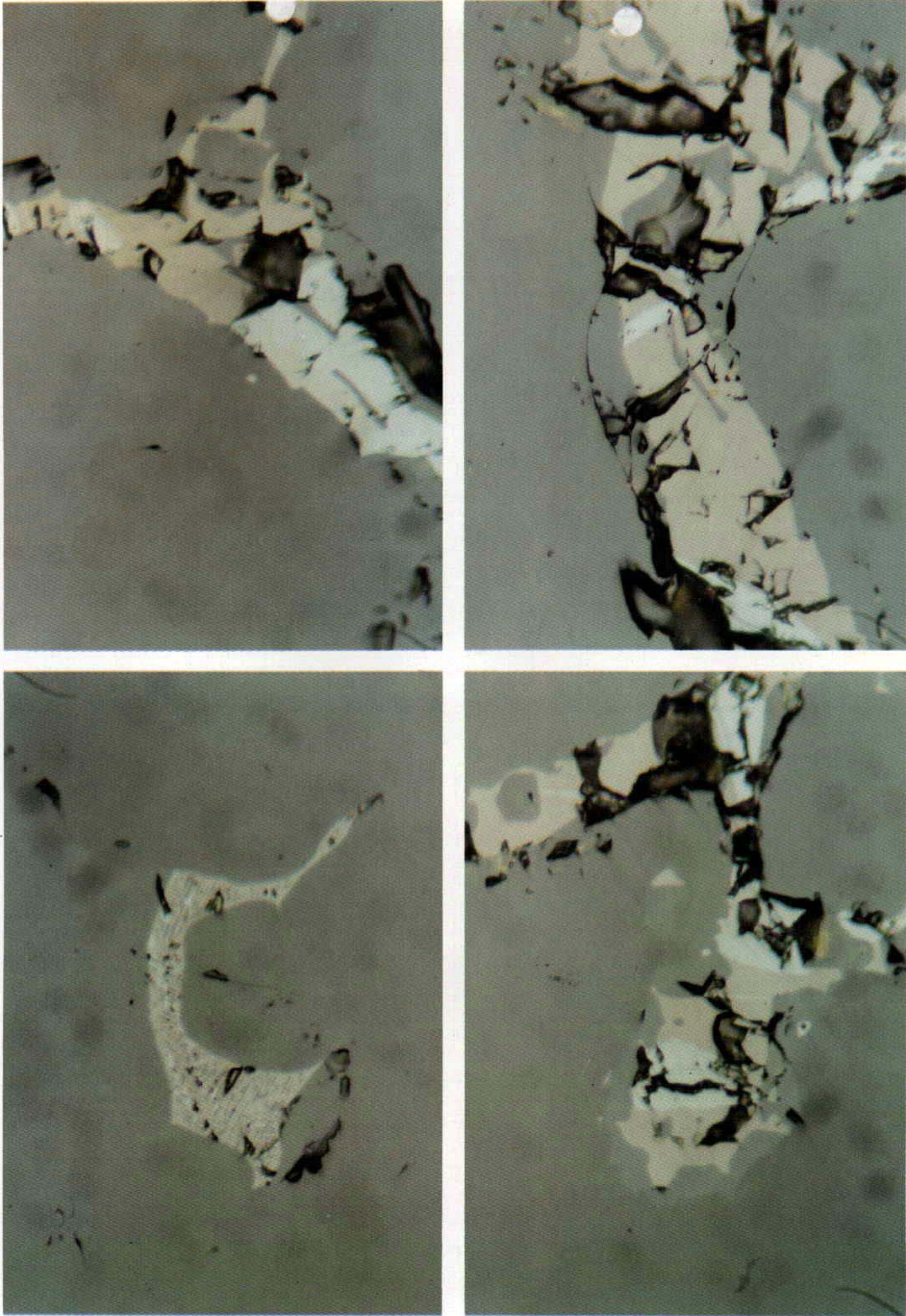


Fig.4.5. Various phases incorporated during the growing process. Groundmass: garnet, brownish: orthoferrite, gray: spinel.



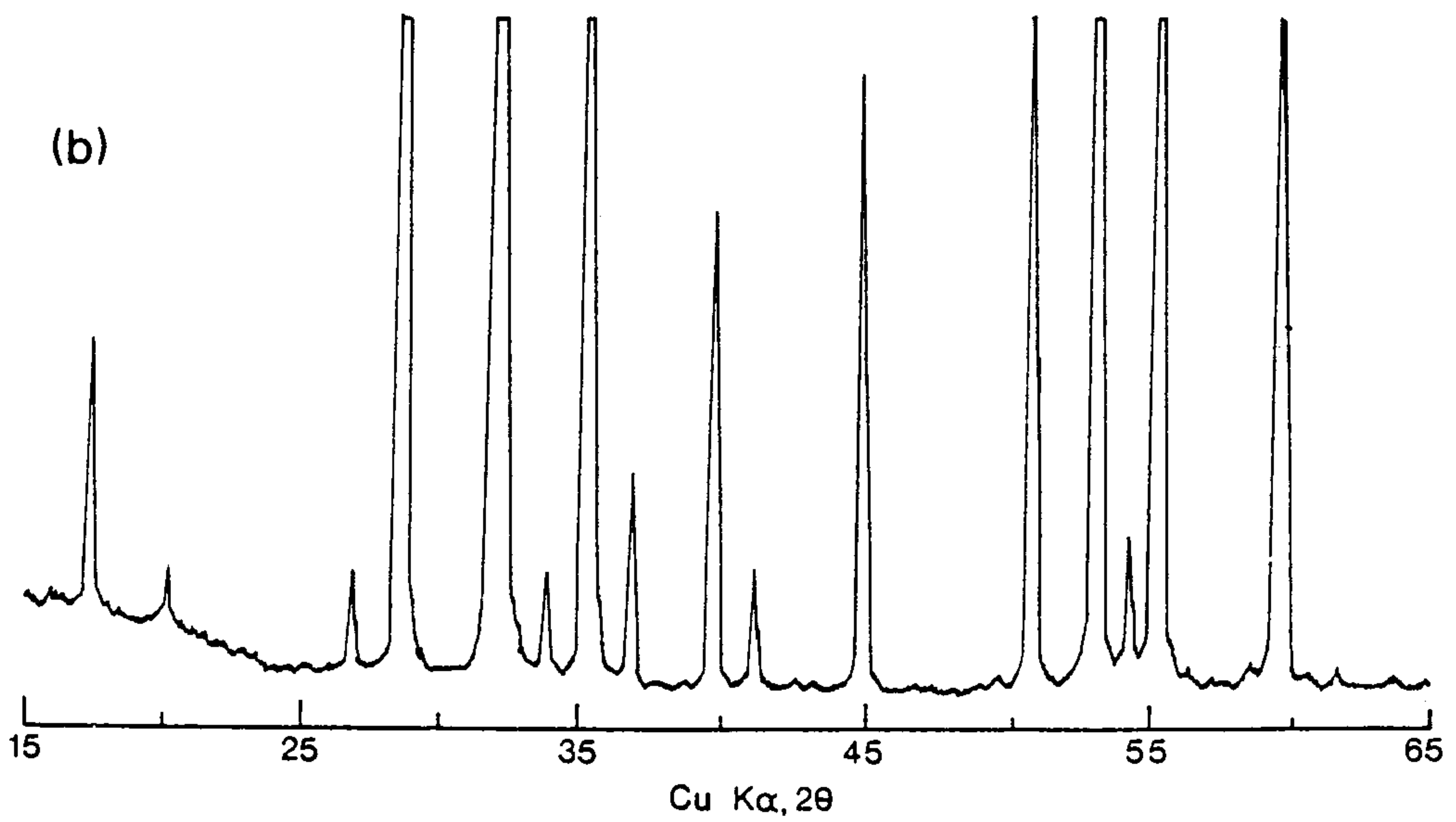
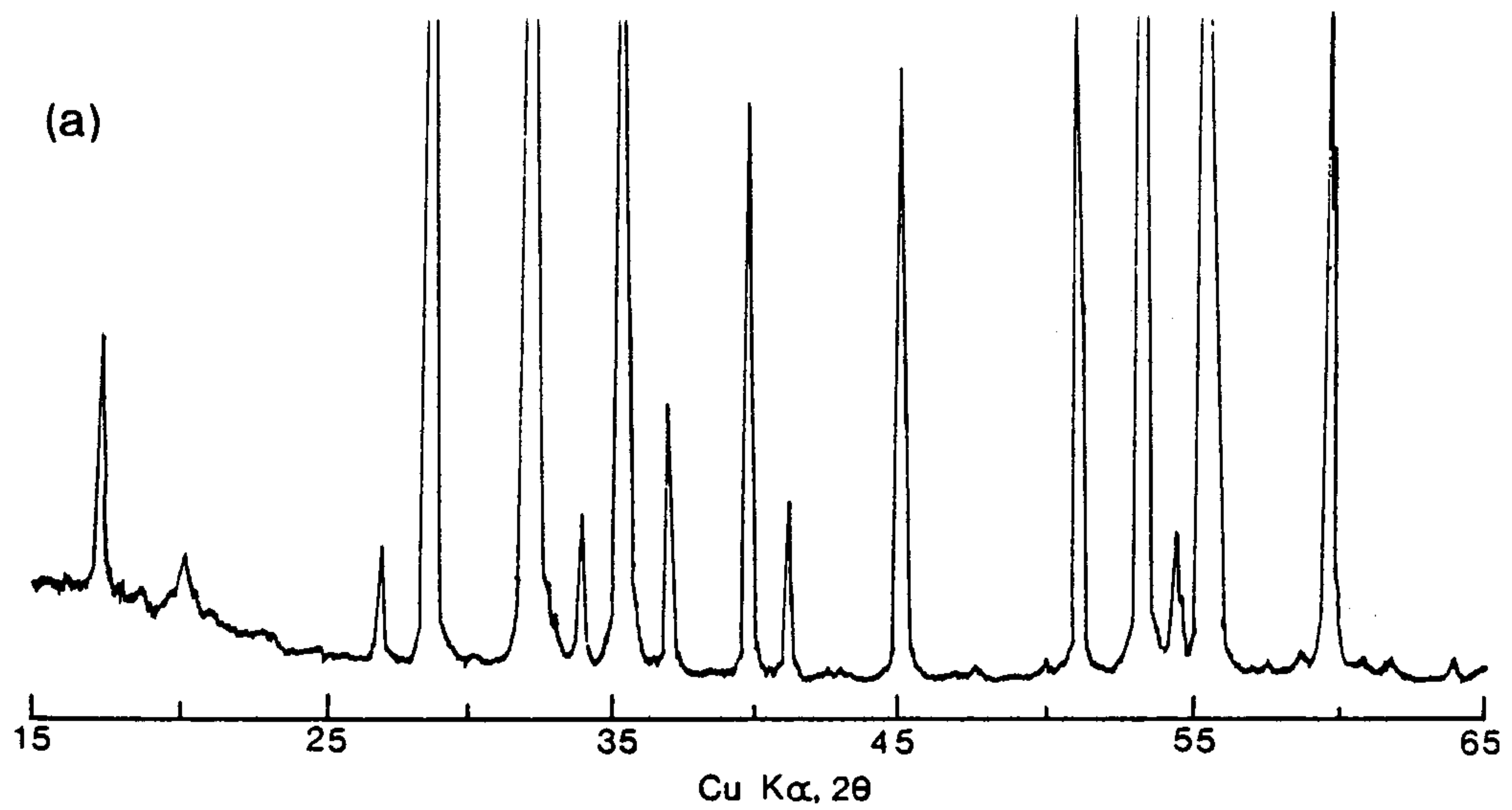


Fig.4.6. X-ray diffraction pattern of the  $Y_2Fe_4GaO_{12}$  powder data a) Polycrystalline YIGaG, b) Grown YIGaG single crystal.

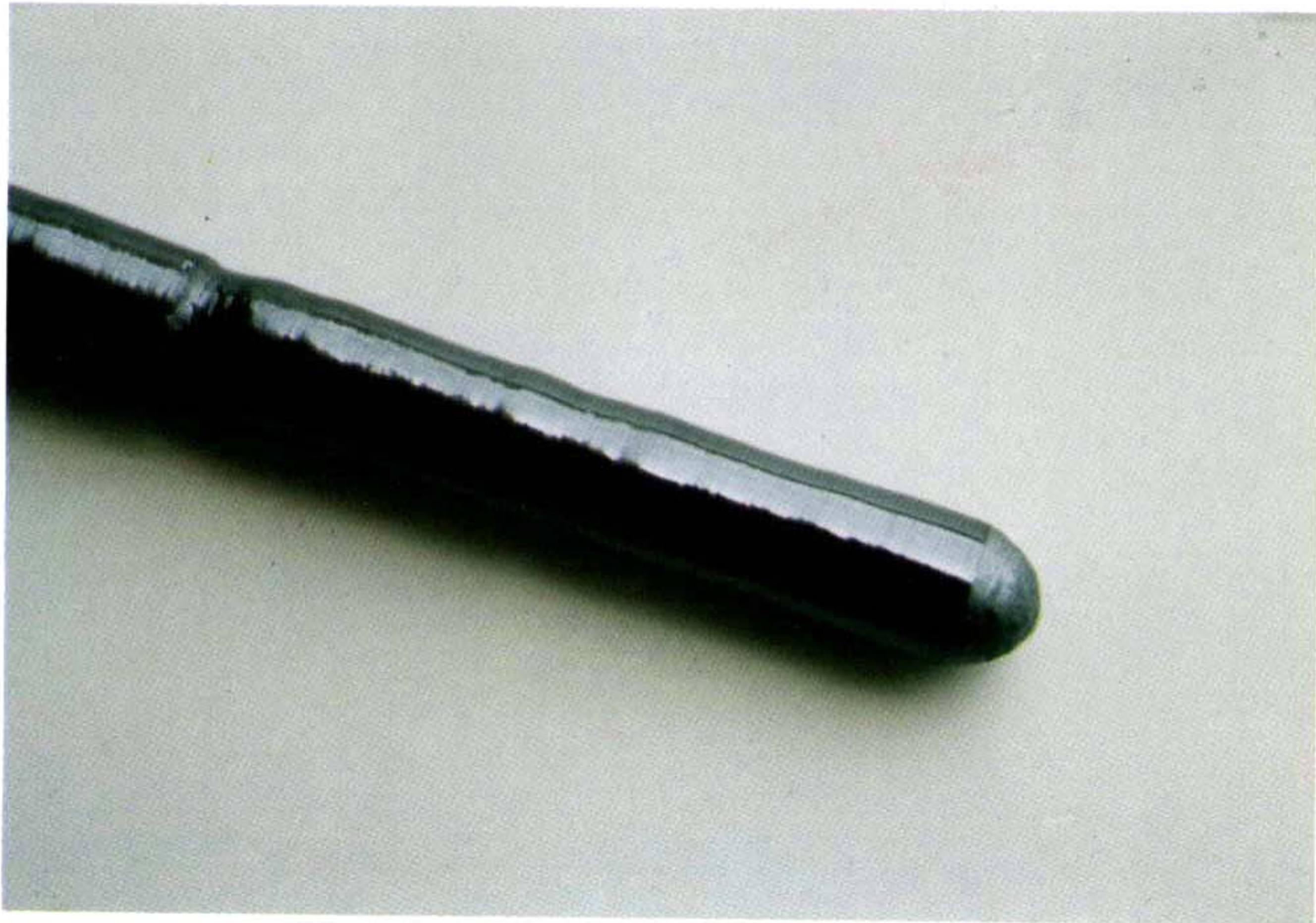
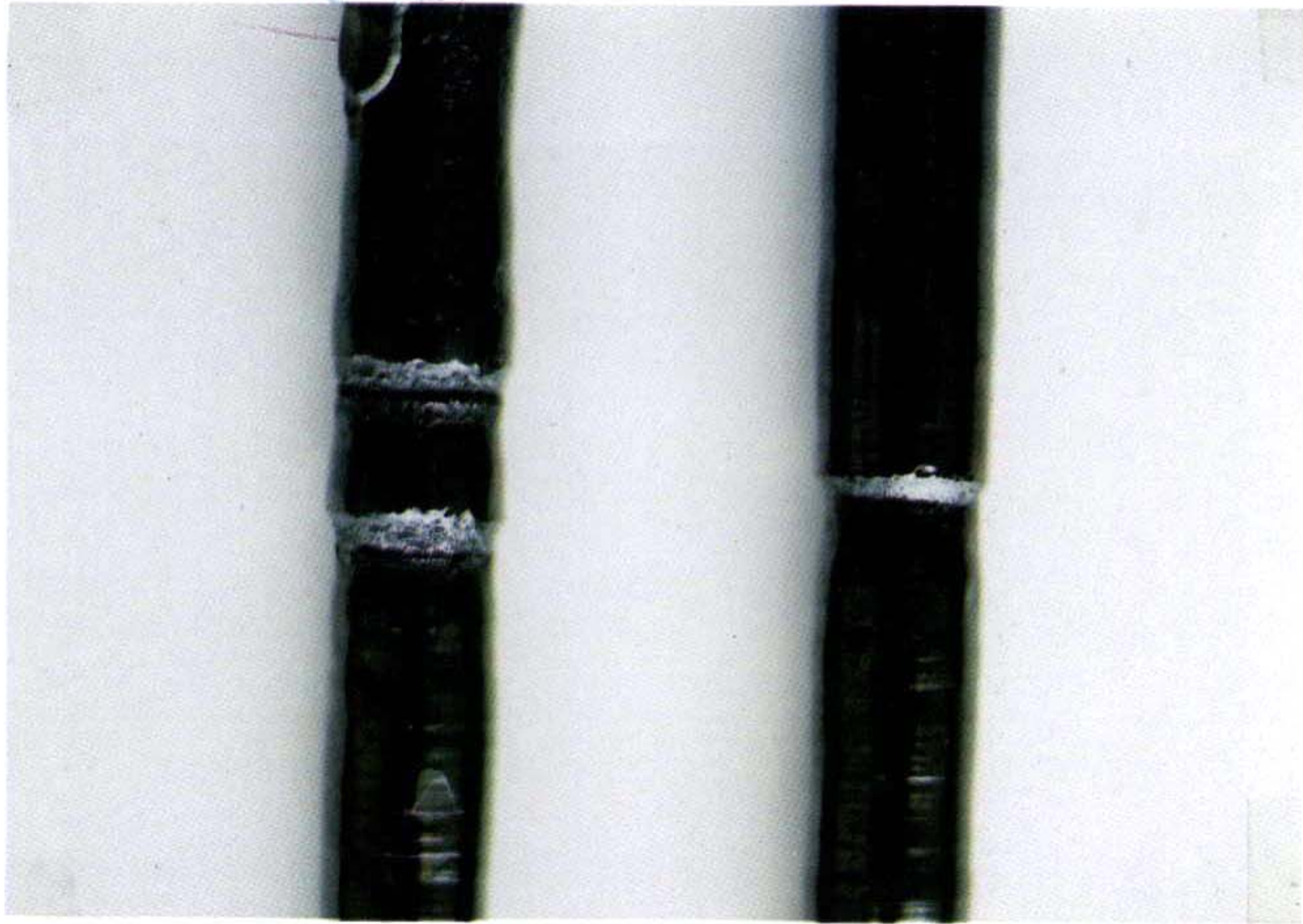


Fig.4.7. The grown YIGaG single crystal in this study.

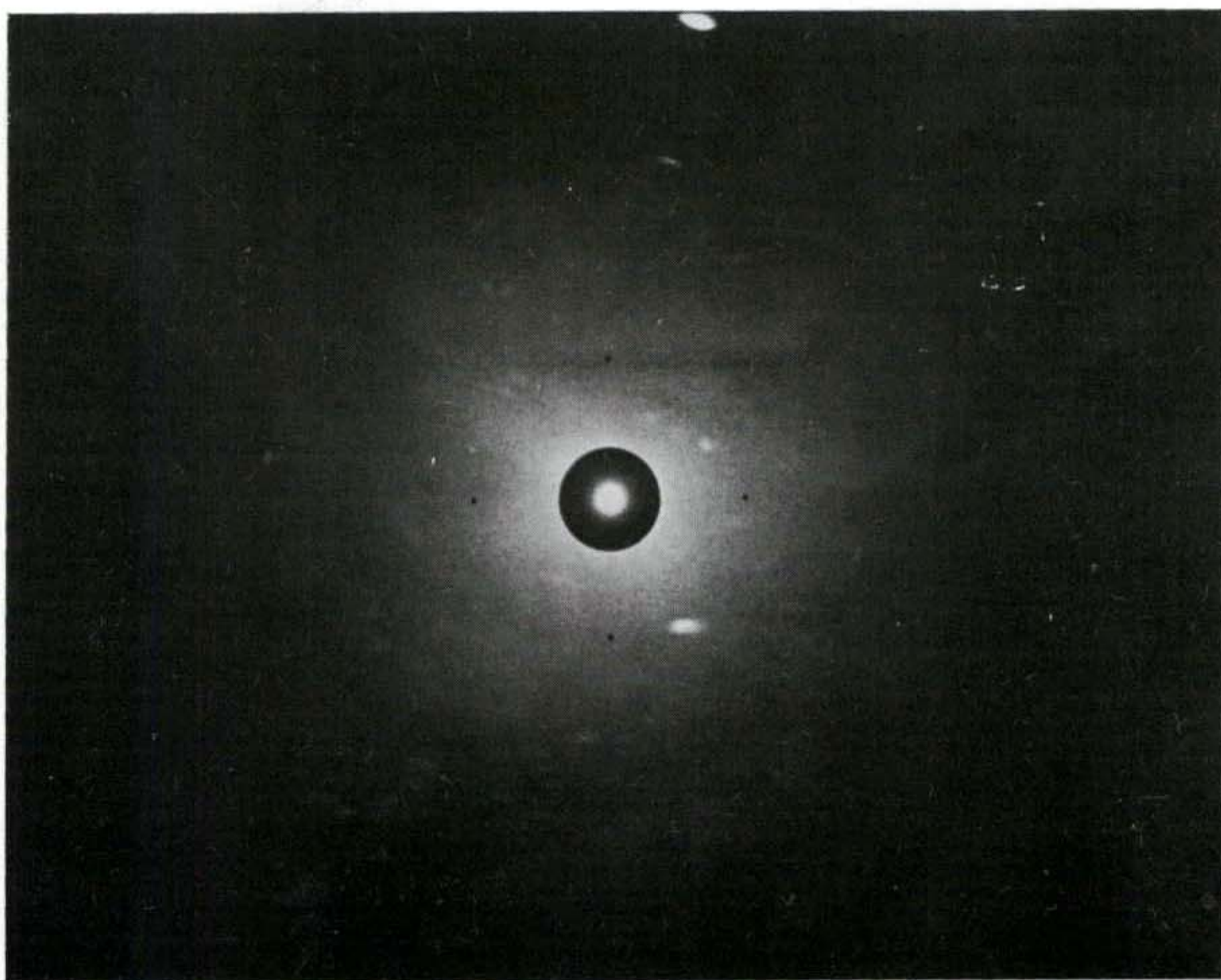


Fig. 4. 8. Raue back reflection pattern of the  $Y_2Fe_4GaO_{12}$  single crystal.

Table.4.2. Experimental conditions for the growth of YIGaG single crystal by floating zone method.

---

Sample No.	90-069	Comp.	Y <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> GaO <sub>12</sub>		
Date	'91. 3. 10				
Feed mat.	No.385	Solv.	No.366		
	Length	81.4 mm, $\phi$	8.8 mm	wt.	21.520 g
	S.T.	1520 °C,	gas (O <sub>2</sub> )	1	l/min
Seed mat.	No.90-068		<input type="checkbox"/> sing.	<input type="checkbox"/> poly.	
	Length	30.2 mm, $\phi$	9.0 mm	wt.	5.424 g
Lamp Amp.	11.4 A,		56.9 %		
Rotation	29.6 rpm, (cw, <input type="checkbox"/> ccw., <input type="checkbox"/> cw, ccw.)				
Growth speed	1.5 mm/hr,		gas (O <sub>2</sub> )	1.2	l/min
Grown crystal					
	Length	48.5 mm, $\phi$	8.5 mm,	wt.	g

---

Abb.

mat. : material, S.T. : sintering tempature, Amp. : ampere  
 cw : clockwise, ccw : counterclockwise, Solv. : solvent,  
 Comp. : composition, sing. : single crystal, poly. : poly-  
 crystalline rod.

Table.4.3. X-ray powder diffraction data of the  $Y_3Fe_4GaO_{12}$ .

h k l	d(Å) <sup>1)</sup>	I/I <sub>0</sub> <sup>1)</sup>	d(Å) <sup>2)</sup>	I/I <sub>0</sub> <sup>2)</sup>
2 1 1	5.06	6	5.08	5
2 2 0	4.377	1	4.398	1
3 2 1	3.307	3	3.323	3
4 0 0	3.093	30	3.106	60
4 2 0	2.768	100	2.778	100
3 3 2	2.639	2	2.645	3
4 2 2	2.527	45	2.532	50
4 3 1	2.428	4	2.434	5
5 2 1	2.259	10	2.655	10
4 4 0	2.188	2	2.194	3
6 1 1	2.008	9	2.011	15
6 3 1	1.826	<1	1.830	<1
4 4 4	1.7870	14	1.7901	20
6 4 0	1.7171	35	1.7194	35
7 2 1	1.6840	3	1.6883	3
6 4 2	1.6544	40	1.6560	40
7 3 2	1.5718	1	1.5748	1
8 0 0	1.5469	14	1.5494	30
7 4 1	1.5236	<1	1.5267	<1
8 2 0	1.5013	<1	1.5039	<1
6 5 3	1.4791	<1	-	-
8 2 2	1.4589	<1	1.4597	<1

1) JCPDS card No. 33-693.

2) This study, unrefined.

## 제 5 장 YIG 단결정의 産業的 應用性

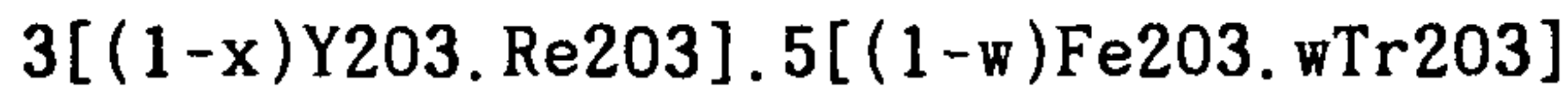
### 5. 1. 마이크로파 特性의 YIG 化合物

Ferrimagnetic 구조의 磁性材料는 마이크로파 분야에서 넓게 사용되고 있다. 자성 결정구조를 가진 ferrimagnetic 산화물들의 세가지 종류는 spinel ferrites, 가네트류 및 hexagonal orthoferrite류 등의 재료이며 마이크로파 소자에서 넓은 응용성이 있는 기본적인 종류는 마이크로파 소자에 적용할 수 있는 독특한 성질 및 특성을 가진 모든 것이다. 가네트 성분들은 마이크로파 분야에서 보면 ferrimagnetic 재료 중에서 가장 우수하고 첫번째로 꼽히는 마이크로파 ferrite의 종류이다.

#### 5. 1. 1. 마이크로파 응용을 위한 YIG

Ferrimagnetic 가네트재료는 그것들이 발견된 이래 특히 마이크로파 디바이스에 적용면에서 많은 관심을 가져 왔으며 집중적인 연구에 의해 가네트 결정구조에 주기율표에서 금속이온의 1/2이상의 치환이 가능해 졌다. 이들 ferrimagnetic 가네트재료 중에서 YIG는 지금까지 마이크로파 응용에서 가장 유용한 재료이다. 많은 유용한 hybrid component들은 수많은 다결정질 혼합 가네트의 마이크로파 특성에 관해 조사한 기본적인 조성으로 사용되는 공식으로도 표현될 수 있다. 이미 연구된 일부 조성에는 YIG의 고용체를 이루는 gadolinium iron, ytterbium iron, erbium iron, samarium

iron, dysprosium iron, holmium iron, terbium iron, neodymium iron, yttrium aluminum, yttrium gallium, yttrium chromium과 gadolinium aluminum이다. 이들 재료들은 다음의 식으로 나타낼 수 있다.



여기서 Re는 Gd, Ho 등과 같은 희토류 금속을 나타내고 Tr은 Al, Ga 등과 같은 치환 금속이온을 나타낸다. magnetization, linewidth, curie temp. 와 g-factor 등은 공학적인 특성의 기준이 되고 있으며 온도와의 관계 등으로 연구에 의하여 이들 재료의 우수성 및 특성이 파악되고 있다.

#### 5. 1. 2. 마이크로파 응용을 위한 Hybrid Vanadium Iron Garnet

가네트구조에서 재료의 또 다른 매우 유용한 면은 금속이온의 치환연구이다. 이들 ferrimagnetic 가네트 성분들은 pentavalent vanadium 치환에 의해 특성화되었다. 지금까지 연구된 가장 유용한 것의 일부를 다음의 식에 의해 나타낼 수 있다.

---

YCaVIG	$\{Y_{3-2x}\}[Fe_2](Fe_{3-x}V_x)O_{12}$
BiCaVIG	$\{Bi_{3-2y}Ca_{2y}\}[Fe_2](Fe_{3-y}V_y)O_{12}$
YGdCaVIG	$\{Y_{0.5}Gd_{0.5}\}_{3-2x}Ca_{2x}[Fe_2](Fe_{3-x}V_x)O_{12}$
BiCaV(Al)IG)	$\{Bi_{0.4}Ca_{2.6}\}[Fe_2](V_{1.3}Fe_{1.7-w}Al_w)O_{12}$

---

{24c} = dodecahedral sites; [16a] = octahedral sites; and (24d) = tetrahedral sites

---

### 5. 1. 3. 置換材料의 구조적 및 이온적 성질

#### 1) 치환된 이온(YIG)의 구조 및 이온의 성질

가네트 구조에 치환되는 금속이온의 구조적 배열은 치환된 금속이온의 마이크로파 성질을 예견하는데 중요하다. 치환된 금속이온들에 유용한 3개의 격자위치는 16a, 24c 및 24d site로서 알려져 있다. 격자 site location은 이온의 크기에 의해 일부 결정된다. YIG 즉,  $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  에서 yttrium 이온의 모두는 24c site에 위치하고 iron 이온(unit 당 10개)은 다른 두개의 site (24d site에 6개, 16a site에 4개)로 나뉜다. gadolinium, Ytterbium, erbium, samarium, dysprosium, holmium, terbium과 neodymium ion은 yttrium와 같은 위치에 들어간다. Iron 보다 더 작은 크기의 aluminum과 gallium은 두개의 iron 副格子에서 더 작은 24d site에 우선적으로 들어간다. 비록 chromium 이온은 iron 이온보다 작지만 전자배열 때문에 이것은 16c site를 선택한다.

기본적으로 ferrimagnetic 가네트계의 모든 마이크로파 특성은 결정 구조에서 이온의 위치에 기준을 두고 있다. Table. 5.1에서와 같이 反平行 (antiferromagnetic) 상호작용은 16a와 24d site 사이에 존재하고 약한 coupling은 24c와 24d site에서 나타난다. 금속이온의 magnetic 모멘트 사이의 상호작용은 재료의 자화율로 설명된다. Neel에 의하면 magnetic 모멘트의 단순한 수학적인 합계에 의해 자화율을 결정할 수 있다. Curie 온도는 iron-iron과의 상호작용의 수에 의해 1차적으로 결정된다. Kittel의 이론에 따르면 linewidth는 24c site에 위치한 이온에 의해 우선 조절된다. 또한 iron과 rare earth 이온들 둘다 재료의 g-factor에 기여한다.



Table. 5.1. Structural properties of the substituted ions.

Ion	Lattice site preference in garnets			No. of unpaired electrons <sup>a</sup>	Ionic radii <sup>b</sup> (Å)
	↓ 16a	↓ 24c	↑ 24d		
Y <sup>+++</sup>		1.0		0	0.95
Gd <sup>+++</sup>		1.0		7	0.97
Yb <sup>+++</sup>		1.0		1	0.93
Er <sup>+++</sup>		1.0		3	0.97
Sm <sup>+++</sup>		1.0		5	1.00
Dy <sup>+++</sup>		1.0		5	0.92
Ho <sup>+++</sup>		1.0		4	0.91
Tb <sup>+++</sup>		1.0		6	0.93
Nb <sup>+++</sup>		1.0		3	1.04
Fe <sup>+++</sup>	0.4		0.6	5	0.66
Al <sup>+++</sup>			1.0	0	0.51
Ga <sup>+++</sup>			1.0	0	0.62
Cr <sup>+++</sup>	1.0			3	0.64
V <sup>++++</sup>			1.0	0	0.59
Bi <sup>+++</sup>		1.0		0	0.93
Ca <sup>++</sup>		1.0		0	0.99

a : These unpaired electrons determine the magnetic moments per ions.

b : Average values after Goldschmidt, Pauling, Zacharisen, and Ahrens, Table of Ionic Radii, TEM-PRES, Inc., State College, Pa.

## 2) 치환된 이온 (BiCaVIG)의 구조 및 이온의 특성

YIG와 같이 마이크로파 가네트에서 일반적으로 사용되는 금속이온은 모두 trivalent 이온이다(Table. 5.1.). 각각의 금속이온은 가네트 구조에서 3개의 격자 site 중의 하나를 선택하여 일반적으로 존재하며 이 선택은 보통 예측할 수 있다. 여기서의 관심은 되는 조성으로 pentavalent vanadium 이온이 가네트 구조에 치환되는 것이다. 그렇게 되어서 전기적 중성을 유지하기 위해서는 divalent calcium 이온이 약간의 비율로 치환이 되어야 한다. 그러므로서 모든 성분에서 calcium과 vanadium은 동시에 구조로 치환되어 들어갈 것이다. 즉 이상적인 경우 한개의 vanadium과 두개의 calcium 이온들이 구조에서 3개의 trivalent 이온으로 치환된다.

Calcium과 vanadium은 둘다 비자성이고 vanadium은 24d site에 들어간다. 순수한 YIG에서 3개의 yttrium 이온은 24c site에 위치하고 16a site에 2개의 iron이 있고 24d site에 3개가 있다. 즉  $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$  이다. 그러므로 vanadium은 iron site에 치환되어야 한다. calcium 이온은 24c site에 선택된다(일반적으로 가네트 재료에서 rare earth 혹은 yttrium site로서 언급된다). 가네트에서 magnetic coupling은 antiferromagnetic 특성을 나타낸다. 즉 16a와 24d site의 magnetic moment는 反平行이다. Vanadium이 일반적으로 magnetic iron 이온에 의해 점유된 site에 위치하기 때문에 조성은 16a site가 우세할때 까지 vanadium 치환이 증가함에 따라 자화율이 감소함을 예측할 수 있으며 이것은 또한 gallium과 aluminium은 가네트 물질에 치환할때 일어나는 현상과 비슷하다. 왜냐하면

여기에 다시 非磁性의 이온들이 높은 磁性 이온들에 의해 치환되기 때문이다.

YIG에 calcium과 vanadium의 치환으로 이들 성분들의 磁化率은 vanadium량이 0에서 1로 감에 따라 거의 직선적으로 감소하게 되고 vanadium량이 더 증가되면 다시 증가한다. 일반식  $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ 에서 5개의 iron 이온이 16a와 24d site로 분리되어 두개의 iron 이온이 16a site에 위치하고 3개는 24d site에 위치한다. vanadium은 24d site에 우세하게 들어가고 非磁性이다. unit 당 한개의 vanadium이 재료속으로 치환될 때 magnetic iron 이온의 같은 수가 24d와 16a site에 위치한다. yttrium, calcium, vanadium은 magnetic 모멘트가 없기 때문에 이것은 정확히 0인 자화율을 나타낸다. 더 많은 vanadium이 구조내로 치환함에 따라 16a site는 우세한 magnetic site가 되고 재료의 자화율을 좌우하는 것은 이 site에 위치한 iron 이온들의 우세한 결과이다. calcium-vanadium 성분에서 특히 관심이 되는 것은 많은 량을 치환할지라도 vanadium 이온은 24d site를 선택한다는 사실이다. 이것에 의해 16a site가 우세한 magnetic site로 될 수 있는 독특한 상황에 대한 설명될 수 있다.

## 5. 2. 합희토류 단결정의 산업적 응용

YIG는 立方晶系の 천연의 가네트(석류석)와 동일한 결정구조를 가지고 있는 ferri자성체이며 일반식은  $R_3Fe_5O_{12}$ 이고 여기서 R은 이트륨 (Y) 또는 가돌니움 (Gd) 등의 희토류 元素를 말한다. 이 가네트형 페라이트는 결정구조에 세가지 格子點이 존재하며  $Y^{3+}$  및  $Gd^{3+}$ 는 모두 c site에 들어가고  $Fe^{3+}$

는 a site 및 d site에 2 : 3 의 비율로 분포되어 있다(본 연구보고서 2장 참조). 이들의 각 副格子點의 자기모멘트는 超交換作用에 의하여 자기적으로 결합되어 있고 자기모멘트의 방향이 서로 역방향으로 향하고 있는 ferri 자성체이다(Fig. 5.1). 각 副格子의 이온을 자기특성이 다른 이온으로 치환함에 의해 산업계에서 요구되는 특성에 맞는 각종의 재료를 얻을 수 있다. 1956년에 YIG가 발견된 이래 자성재료로서 급속한 연구와 개발이 진행되었고 현재 마이크로파용 磁性材料, 光磁氣材料, 磁氣바블材料 등으로 사용되고 있다. YIG 단결정은 현재 알려져 있는 마이크로파용 자성재료 중에서 가장 손실이 적은 재료이고  $\Delta H$  는 40 A/m (0.5 Oe) 이하로 되고 있다.

### 5. 2. 1. YIG의 마이크로파 磁性材料

YIG는 마이크로파 영역에서도 가장 손실이 적은 중요한 소재이며 이 계의 재료는 YIG계, GdYIG계 및 CaYIG계의 3가지로 크게 나눌수 있다. 이들 재료는 특성에 따라 서큘레이터 (circulator), 아이소레이터 (isolator), 자이레이터 (gyrator) 라는 非相反素子, 移相器, 리미터 (limiter), 튜너, 휠타, 吸收體 등으로 이용된다. YIG계 페라이트는 사용 주파수 범위는 30MHz 으로부터 100 GHz 에 미치고 이들 재료는 저주파수 자성재료와 달리 過電流損失이 없는 절연체인 것이 특징이다. YIG 에서 Fe의 일부를 Al 또는 Ga로 치환한 YAlIG, YGaIG의 단결정은 현재 알려져 있는 자성재료 중 가장 좁은 共鳴線幅(40 A/m = 0.5 Oe)을 나타내고 있어 共鳴發振機, 휠타 등에 이용되고 있다. 시판되고 있는 이들 단결정 球狀試料의 제특성은 Table. 5.2.에 나타내었다. 단결정시료에는 반드시 磁氣異方性이 있고 이 異方性 자계의 온도변화에 따라서 共鳴周波數도 변화한다. YIG 단결정의 경우에는 {110} 면내에 있

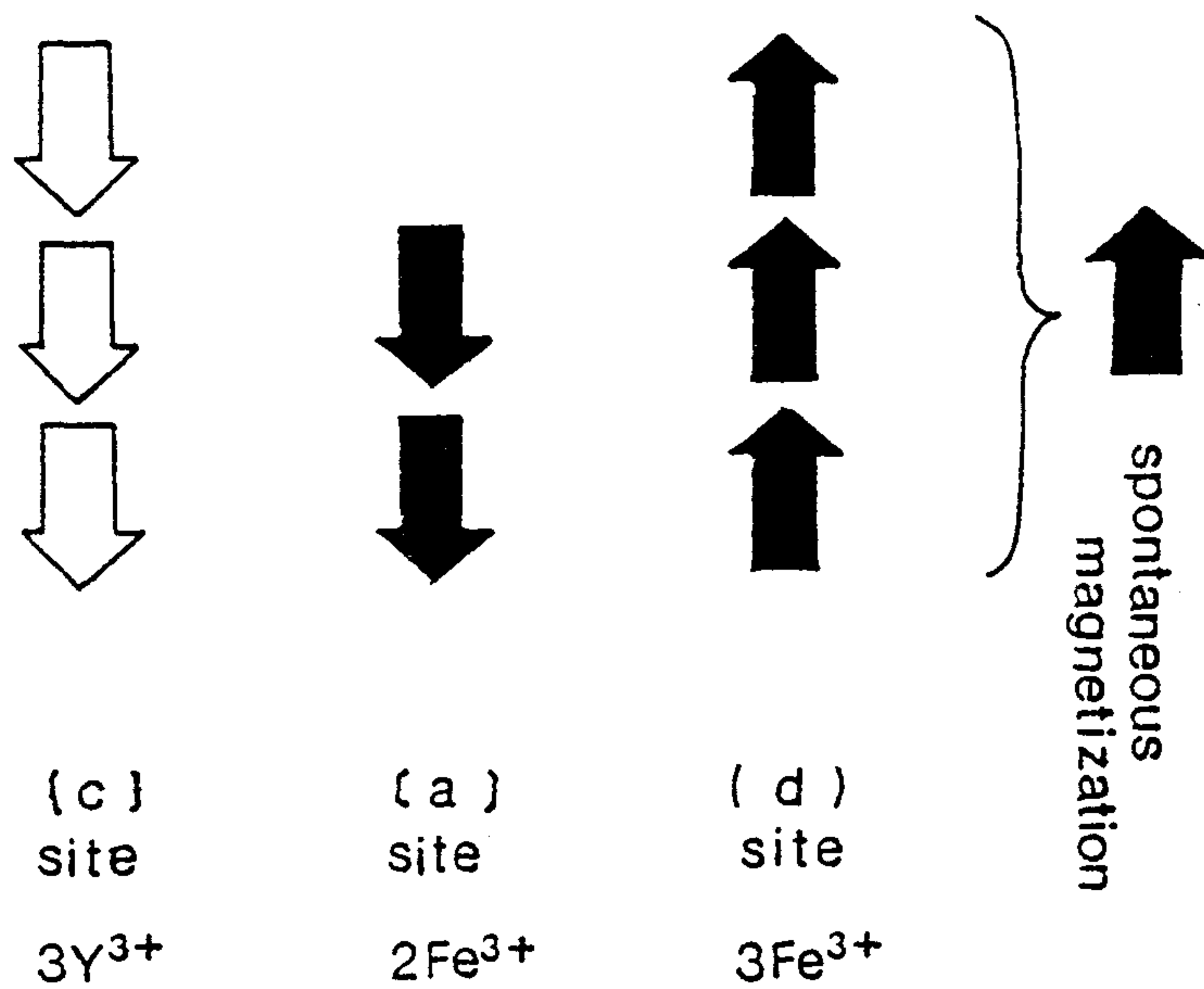


Fig. 5.1. The configuration of magnetic moment in YIG (Mitokogijutsukyokai, 1986).

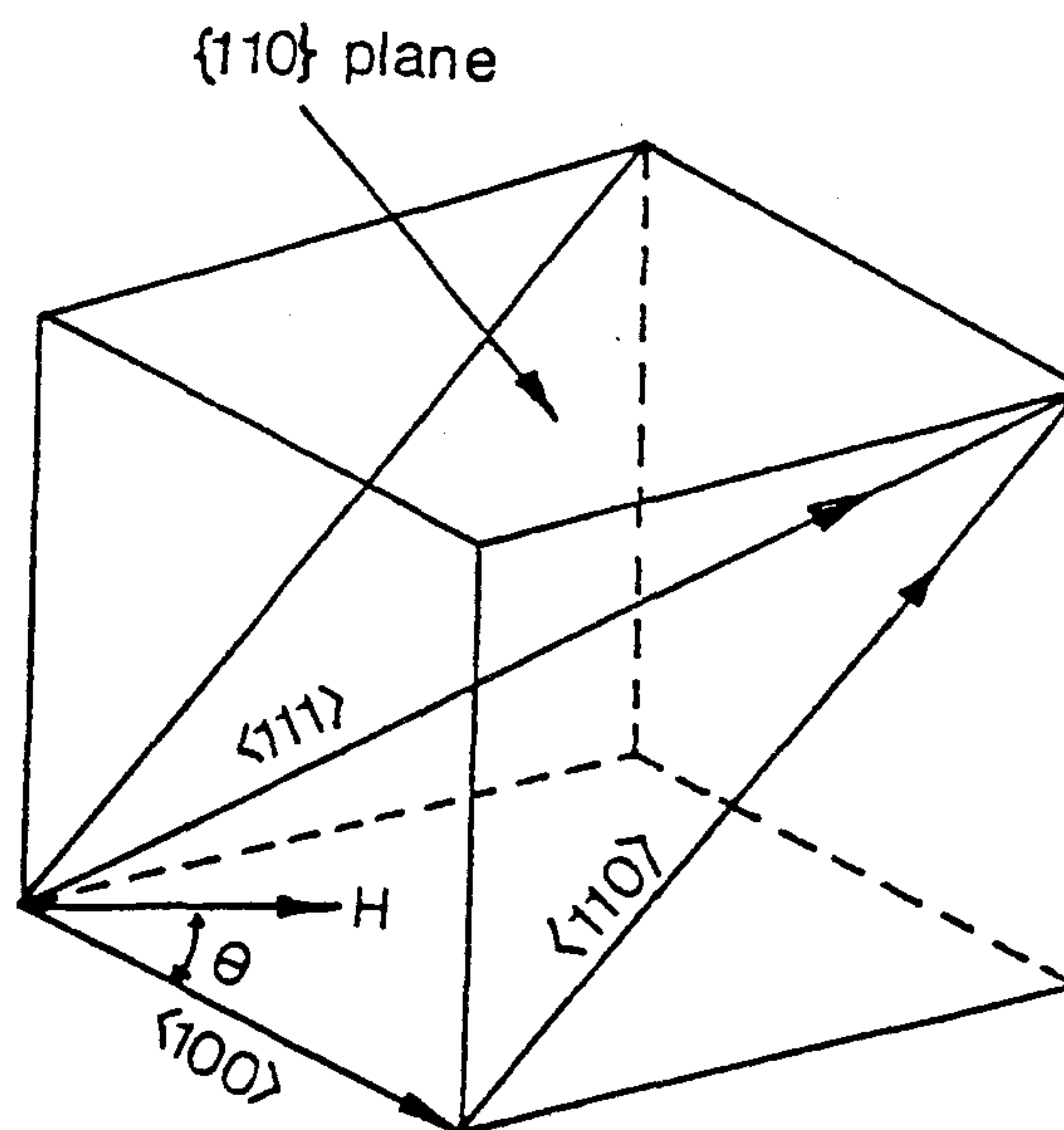


Fig. 5. 2. The crystal axis in YIG crystal.

어서 <100> 방향으로 부터 <111> 로 향하고 30° 경사를 이룬 점이고 異方性 磁系의 기여가 거의 0으로 되고 共鳴周波數의 온도변화도 극소로 되기 때문에 이 각도에 맞추어 사용된다(Fig. 5.2.).

Table. 5.2. Physical characteristics of YIG single crystal on the market (Sakurai, Y. & Kanemaru, B., 1986).

material	saturation magnetization $I_s$ [T]	linewidth $\Delta H$ [A/m]	Curie temperature $T_c$ [°C]	diameter d [mm]
YIG	0.178	< 40	280	0.5 - 5
YAIG	0.120	< 120	240	"
	0.060	< 280	175	"
YGaIG	0.060	< 80	200	"
	0.040	< 120	167	"
	0.025	< 240	157	"

마이크로파용 ferrite는 최근 순수한 YIG에 다른 금속이온을 치환함으로써 그 특성을 향상시키는 개발연구가 거의 모든 선진국들의 기업에서 진행되고 있다. YIG에 Fe의 일부를 Al로 치환에 의해 Curie 온도를 그다지 내리지 않고 飽和磁化를 작게 할 수 있기 때문에(0.18-0.015T) 1GHz 근방 또는 그 이하의 오히려 낮은 주파수에 적당한 재료로서 귀중하다. 이트륨의 일부를 Gd로 치환한 GdYIG는 적당한 조성을 선택함에 의해 사용온도 부근에서의 飽和磁化의 온도계수를 극히 작게 할 수 있어 온도변화가 문제로 되는 대전력 장치용 재료에 적절하다. CaYIG는 共鳴半值幅이 다결정 재료 중에서는 최소인 것으로서 단결정이 이용되는 YIG 발진기나 휠타에서의 이용이 기대되고

있다.

### 5. 2. 2 YIG의 光磁氣材料

YIG계 페라이트의 자기광학 Faraday효과 및 Cotton-Mouton 효과를 이용한 광자기재료로서 이용되고 있다. YIG의 Faraday 회전계수를 희토류 금속의 종류에 따라서 약간 차이가 있지만 RIG의 光吸收係數는 파장이 대략  $1\ \mu\text{m}$ 로 부터  $7\ \mu\text{m}$  사이에서 대단히 작은 바(이것을 와인드 영역이라 한다). 그 이유는 이 부분에서 성능지수가 향상되기 때문이다. R의 일부를 Bi로 치환하면 흡수에는 많은 변화를 주지 않고 그대로 Faraday 회전계수를 증대시킬 수 있으며 더우기 성능지수도 향상한다. 그러나 Bi의 고농도 치환을 위해 여러 가지의 제작법이 연구되고 있다. Faraday 회전각은 자성체를 광이 투과한 거리에 비례하기 때문에 이 투과거리를 증가시킴으로 원리적으로는 얼마든지 크게 할 수 있다. 그렇지만 빛이 자성체를 투과함에 따라서 흡수되어 그 강도가 감소하기 때문에 지나치게 투과거리를 크게 해서는 안된다. 非相反素子나 modulator 등의 광자기 디바이스에 있어서 Faraday 효과를 이용한 광자기 재료가 좋고 즉 성능지수는 Faraday 회전계수  $\theta_F$  (단위길이 당 의 회전각)/흡수계수  $\alpha$ 로 주어진다.

물질에 빛이 통과할때 즉 直線偏光이 자화방향으로 진행할때 그 偏向面이 회전하는 현상을 자기광학 Faraday효과(Fig. 5.3.(a))라 한다. 이 偏向面の 회전은 直線偏光의 경우 磁化의 首振 (gyro) 運動과 동일한 회전방향의 성분에 대하여 굴절률이  $n^+$ 와 역회전에 대한 굴절률  $n^-$ 로 서로 상이하기 때문에 발생하는 2개 圓偏光의 고유모드로 분해된다. 光吸收係數도 正負 2개 圓偏光 성분으로 인하여 直線偏光을 圓偏光으로 변하는 현상, 즉 磁氣圓異色

性이라 한다. 굴절률의 차이 및 磁氣圓異色性에 의해 偏向面の 회전이 일어난다. 또한 직선편광이 자화방향과 수직으로 투과할 때 전자기벡타가 자화에 평행한 正常波와 수직한 異常波를 생기고 이 2 개의 파 사이에 위상차를 생겨서 복굴절하는 현상을 Cotton-Mouton 효과라 부른다(Fig. 5.3(b)). Fig. 5.3(a)에 나타난 바와 같이 직선편광이 자성체 표면에 반사될 때 자화의 존재에 의하여 생기는 偏光面の 회전을 자기광학 Kerr효과라고 한다. Kerr효과는 자화가 반사면에 수직한 極(polar) Kerr효과 (Fig. 5.3.(a)의 경우), 반사면에 평행으로 광의 입사면에 수직한 橫(transversal) Kerr 효과, 쌍방에 평행한 從(longitudinal) Kerr효과의 3가지로 분류된다.

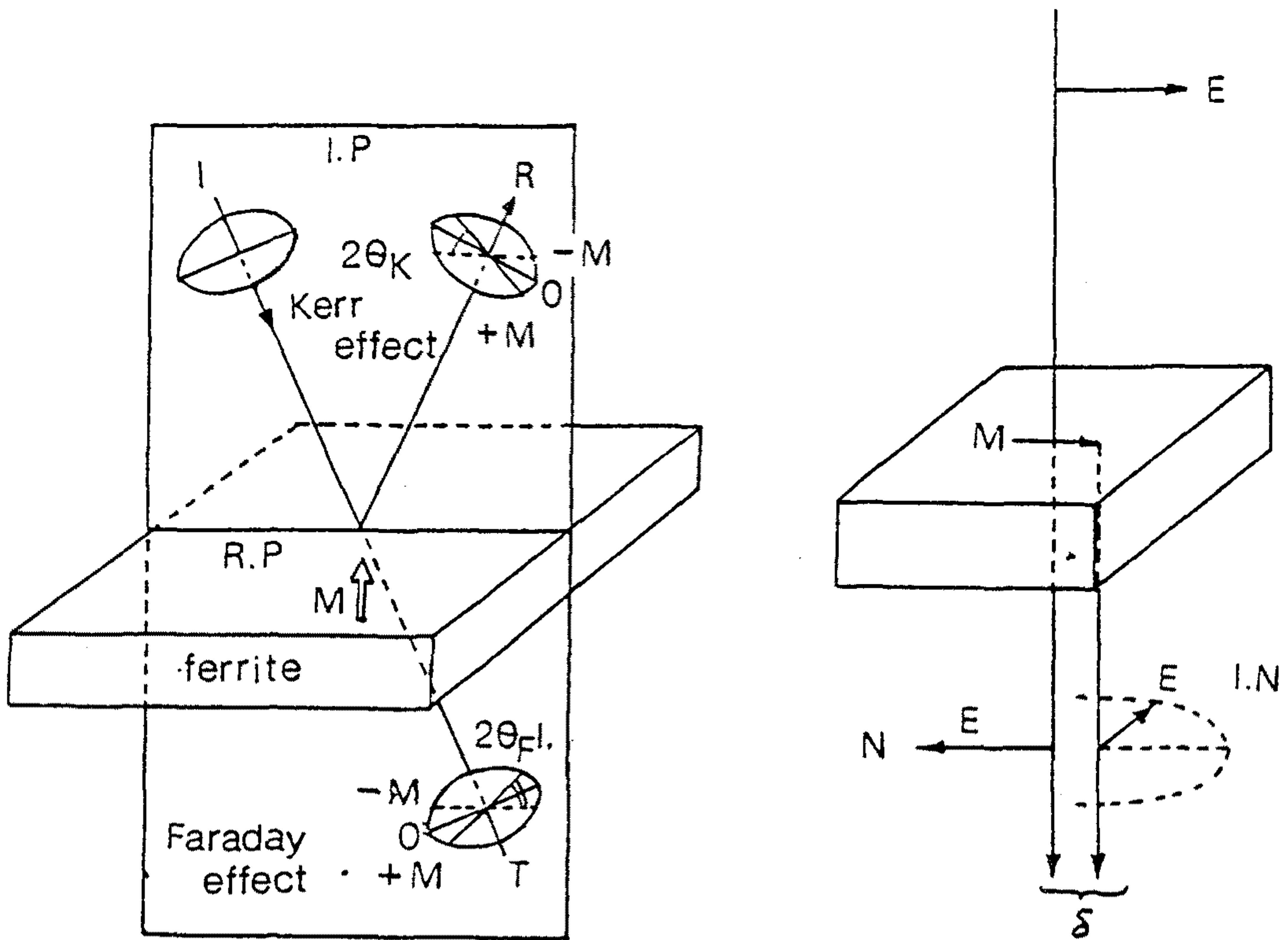
여러가지의 광자기디바이스에 있어서 소재로 사용되는 YIG는 자성체가 빛에 대하여 투명한 경우에는 Faraday 효과 또는 Cotton-Mouton 효과가 이용되고 금속, 합금과 같이 빛에 대하여 불투명한 경우에는 Kerr 효과가 주로 이용된다.

### 5. 2. 3. YIG의 자기바블재료

바블메모리에 유용한 YIG는  $\{R_3^{3+}\}[Fe_{2-x}^{3+}M_x^{3+}](Fe_{3-y}My^{3+})O_{12}$  및 온도특성 고주파수특성이 우수한  $Ca^{2+} - M^{4+}$ 를 치환한  $\{R_{3-y}^{3+}Ca^{2+}\}[Fe_2^{3+}](Fe_{3-x}M_x^{4+})O_{12}$  등이 있는데 여기서  $R^{3+}$ 은 희토류이온,  $M^{3+}$ 는  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $M^{4+}$ 는  $Ge^{4+}$ ,  $Si^{4+}$ 이다.

자기바블재료로서는 orthoferrite, garnet, 아말포스합금 등이 있다.





(a) Faraday effect and Kerr effect

(b) Cotton-Mouton effect

I : incident beam, I.P : incident plane, R : reflect beam,

R.P : reflect plane, N : normal wave, I.N : innormal wave

Fig. 5. 3. The various magneto-optical effect.

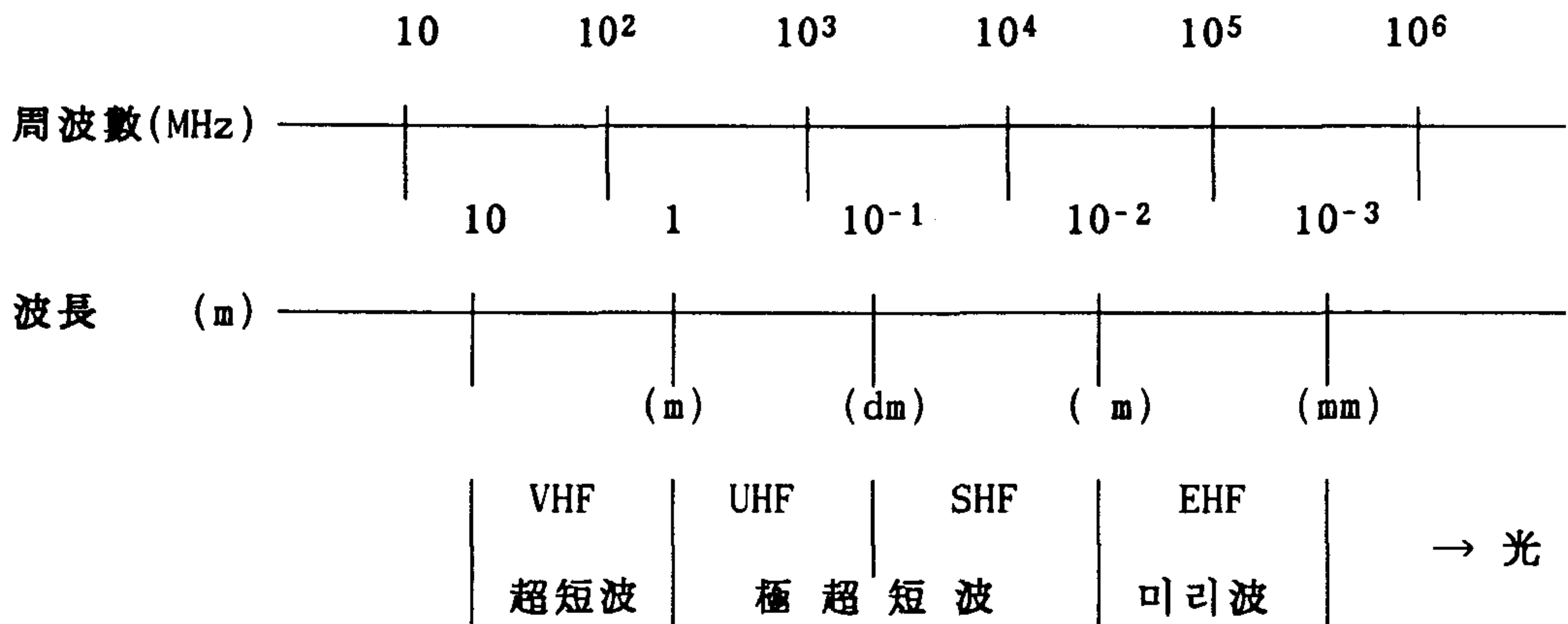
그러나, 오늘날 실용화가 되고 있는 것은 YIG계 페라이트이다. YIG계 바블이 유리한 점은 다음과 같다.

- 1) 경이 작고 bit 의 고밀도화,
- 2) 이동속도가 크고 전송 비율의 향상,
- 3) 구동력이 작고 소비전력을 저하,
- 4) 온도특성이 좋고 고신뢰성,
- 5) 에피탁셀막을 제조의 용이성 등이다.

자기바블은 두께 수  $\mu\text{m}$ 의 수직자화막을 생성하는 직경 1 - 3  $\mu\text{m}$ 의 圓柱狀 反轉磁區를 칭하며 정보매체로서 이용된다. 따라서 이방성 자계와 포화자화와의 사이에는 수직자화막과 동일한  $H_k > 4\pi M_s$ 의 조건이 필요로 된다. 디바이스면에서 기본적인 요구특성으로서 바블경, 바블이동속도, 온도특성, 마진의 넓이 등이고 이것들을 재료특성으로 각각 바꿔어 말하면 飽和磁化( $4\pi M_s$ ), 異方性 에너지( $K_u$ ), 磁極의 移動度( $\mu_w$ ), 材料의 溫度特性을 지칭한다.

### 5. 3. Ferrite의 마이크로파용 소자로서 이용

마이크로파는  $10^2\text{MHz}$ 로 부터  $10^5\text{MHz}(=10^2\text{GHz})$ 에 걸친 電磁波이다. 주파수는 파장으로 자주 표현된다. 파장  $\times$  주파수( $\lambda f$ ) = 광속( $c=3 \times 10^8\text{m/s}$ )이기 때문에  $3 \times 10^3$ ,  $3 \times 10^4$ ,  $3 \times 10^5$  MHz의 주파수는 여러가지 dm, cm, mm의 파장을 가지고 있다.  $3 \times 10^2 - 3 \times 10^4$  MHz의 電磁波는 ultra high frequencies(UHF),  $3 \times 10^4\text{MHz}$  이상은 extra high frequencies(EHF)라 부른다. 마이크로파 근처의 電磁波의 분류를 나타내면 다음과 같다.



이와 같은 마이크로파는 광에 근사하기 때문에 광에 유사한 성질을 가지므로 直進性과 反射性이 있다. 마이크로파는 텔레비 그외의 영상통신, 데이터통신, 전화, 레이다 등의 통신분야를 시작으로 전자렌지 등의 가전 제품이나 의료기기에 사용되고 이와 같이 응용범위가 넓기 때문에 마이크로파대는 고밀도화하고 혼잡하여 파장이 짧은ミリ파 영역이 개척될 예정이다. 마이크로파용 기기에는 마그네트론, 크라이스트론, 進行派管 등의 진공관 및 칸다이드, 트랜지스타 등의 반도체 소자가 이용되고 있으며 주파수가 크고 파장이 짧은 전자파에서 사용되는 회전소자에 대해서는 특별한 연구가 필요하다. 예를들면 한개의 선으로는 인덕턴스가 되지 않을 것이고, 약간의 코일도 卷線間의 capacity가 크게 되어서 마이크로파에 대해서는 독특한 소자가 필요하다. 그 중에서 ferrite계 자성재료는 전자파에 대한 共鳴吸收나 패러데이 회전 등의 특성을 이용하여 각종의 마이크로파 소자로 이용되고 있다.

### 5. 3. 1. Ferrite 응용소자의 예

#### 5. 3. 1. 1. 同軸線, 導波管

同軸線(coaxial)이나 導波管(waveguide)은 직접 자성재료가 관련되지는 않지만 마이크로파 소자의 기본이 된다. 발진기로 부터 안테나까지, 안테나로 부터 수신기 사이로 電波를 이동시키기 위해 도선이 필요하지만 비교적 저주파라면 평행 2선을 이용할 수는 있다. 그러나 주파수가 높아지면 손실이 증대하여 전력을 전도할 수 없게 되고 이것에 대응하여 同軸線과 導波管이 연구되었다. 同軸線으로는 Fig. 5.4(a)에서 보는 바와 같이 금속중심선과 외측의 금속파이프가 있고 그 사이가 플라스틱 등으로 채워져 있기 때문에 전파는 중심선과 외측의 도관 사이를 전파해 간다. 導波管은 Fig. 5.4(b)와 같이 각형 또는 장방형, 원형의 금속파이프로 내측은 Au, Ag 도금을 하였다. 마이크로파는 이 파이프 중에 가두어, 반사를 반복하면서 전달되어 간다.

#### 5. 3. 1. 2. 아이소레이터

順方向으로는 마이크로파를 통과하지만 逆方向으로는 통과하지 않는 마이크로파용 부품을 아이소레이터(isolator)라 한다. 이것은 (1)의 導波管에 ferrite 등의 자성체를 넣고 외부로 부터 자화시킨 것으로 마그네트

론 진공관 등의 출구 등에 두어 강한 반사파가 들어가서 진공관을 파괴하는 것을 방지하는 등의 목적으로 사용된다. 다음과 같은 현상이 이용된다.

(1) 패러데이 回轉, (2) 電界偏移, (3) 共鳴吸收

어느 것으로 하나 磁性體에 直流磁場을 가함으로서 가동하는 유용한 마이크로파 소자로 이용할 수 있다.

(1) 패러데이 회전형 아이소레이터

Fig. 5.5에서 보는 바와 같이 導波管에 ferrite를 넣어 외부로 부터 코일 또는 영구자석으로 마이크로파 진행방향으로 자장을 가하고 그 導波管에 마이크로파를 넣으면 패러데이 회전에 의하여 전파의 偏光面이 회전한다. 그리고 ferrite의 앞에 整合負荷로 되는 수평저항판과 뒤에 45° 경사의 저항판을 넣고 거기에 수직인 마이크로파를 넣으면 수평저항판에서는 감쇠되지 않고 ferrite에 들어가게 되며 ferrite를 통과하는 사이에 패러데이 회전에 의해서 45° 회전하게 된다. 이것이 다음에 어떤 저항판을 통과하지만 이 저항판은 수평에 대하여 그리고 45° 경사저항에 대하여 수직이기 때문에 감쇠되지 않고 ferrite에 들어가게 되는데 ferrite에 들어간 마이크로파는 또한 45° 회전하여 수평으로 되고 이것은 수평저항판에 들어가 감쇠되어서 입구까지는 도달하지 않는다. 그 결과 아이소레이터는 한쪽 방향으로만 마이크로파를 통과시키는 역할을 수행한다.

## (2) 電界偏移型 아이소레이터

Fig. 5.6에서 보는 바와 같이 導波管 內에 ferrite와 같은 자성체를 넣어서 외측으로 부터 자장을 그림과 같이 가한다. 이러한 구조적 배열은 磁場方向와 그 強度에 의해서 전파의 진행방향에 따라서 그림 중의 점선과 같이 電界分布의 偏移를 유발시킨다. 그러나 자성체에 그림과 같이 저항판을 매달아 두면 입사의 경우에 감소되지 않고 導波管內을 통과하지만 반사파는 탄소저항막에 의해서 감소하기 때문에 통과하는 것을 방해할 수 있다.

## (3) 共鳴吸收型 아이소레이터

구조(configuration)적으로는 (2)의 경우와 거의 유사하지만 導波管 內에 ferrite를 넣어서 이것에 강한 直流磁界를 가하여 共鳴을 일으키도록 한다. 그리고 동작점 근처를 선택하여 두고 입사파에 의한 共鳴을 제어시키고 반사파에 의한 共鳴吸收가 일어나도록 조절한다.

### 5. 3. 1. 3. 서클레이터

Fig. 5.7에서 보는 바와 같이 1, 2, 3, 4, 의 端子가 있을 때 (1)로 부터 들어온 마이크로파가 (2)에 도달되지만 (3), (4)에는 도달되지 않는다.

(2)에서 들어온 마이크로파는 (3)에 도달되지만 (4), (1)에는 도달되지 않는다. 이하 마찬가지로 작용되는 기기를 서큘레이터(circulator)라 부른다. 서큘레이터의 원리는 앞에서의 아이소레이터와 같고 導波管 內에 ferrite를 넣고 외부로 부터 자화하여 마이크로파를 원하는 방향으로 도달시키는 것이다. 방식에는 여러가지가 있지만 그 일례를 나타내면 Fig. 5.8.에서와 같다. 이것을 導波管 서큘레이터라 부르며 (1)로 부터 (2)로, (2)에서 부터 (3)으로, (3)에서 부터 (1)로 마이크로파의 傳搬방향을 조절할 수 있다. 역시 서큘레이터는 단순히 마이크로파의 진행방향을 조절할 뿐만 아니고 증폭기, 발진기 등 그 응용면이 넓다. 우리 주변의 예로서는 送受共用路가 있다. 서큘레이터를 이용하면 한개의 안테나를 송신에도 수신에도 이용할 수 있다.

#### 5. 3. 1. 4. 마이크로파 스위치

마이크로파의 漏波를 방지하고 切換되어 흐르게 하기 위한 것이 스위치이다. 크게 분류하여 이것으로는 半導體 스위치, 機械的 스위치 및 ferrite 스위치가 있다. 前者의 두개는 자성재료에 관계하지 않기 때문에 생략하고 ferrite 스위치만 고찰하고자 한다.

##### (1) 遮斷 스위치

이것은 ferrite에 마이크로파를 共鳴吸收하여 차단하는 방식이고 마이크로파를 ferrite의 열에너지로 변환하여 흡수한다. 그렇지만 대전력의

스위치에는 부적당하다. 또한 스위치로는 다소 다르지만 예를들면 렌지에서 누설되는 마이크로파를 방지하기 위해서 ferrite 등을 주체로 한 흡수체에 포함되고 마이크로파를 흡수시키는 것이다.

## (2) 切換 스위치

Fig. 5.8.의 (1), (2), (3)의 단자에서 (1)에 의해 들어간 마이크로파를 (2)로 통과하기도 하고 또한 (3)으로 통과하기도 하는 스위치이다. 원리는 ferrite에 가한 자장의 방향을 변화하는 것에 의해서 切換하고 있다.

이상은 ferrite를 이용한 마이크로파 소자의 예이다. 그 외 많은 새로운 소자가 만들어 지고 있으며 따라서 ferrite에 요구되는 성질도 사용 목적에 따라서 다르다.

### 5. 3. 2. Gyro 磁氣素子用 자성재료

우선 패러데이 회전소자용의 ferrite에 요구되는 자기특성에 대해서 고찰해 보면 전자파가 직류자장에 의해서 자화되고 있는 ferrite 중에 들어갈때 전자파가 가지고 있는 交流磁場에 의해서 ferrite의 자기 모멘트와의 사이에서 gyro 자기효과가 생기므로 그 결과 전자파의 偏波面이 회전하게 된다. 이것은 편광이 자성체내를 통과할 때에 偏光面이 회전하는 것과



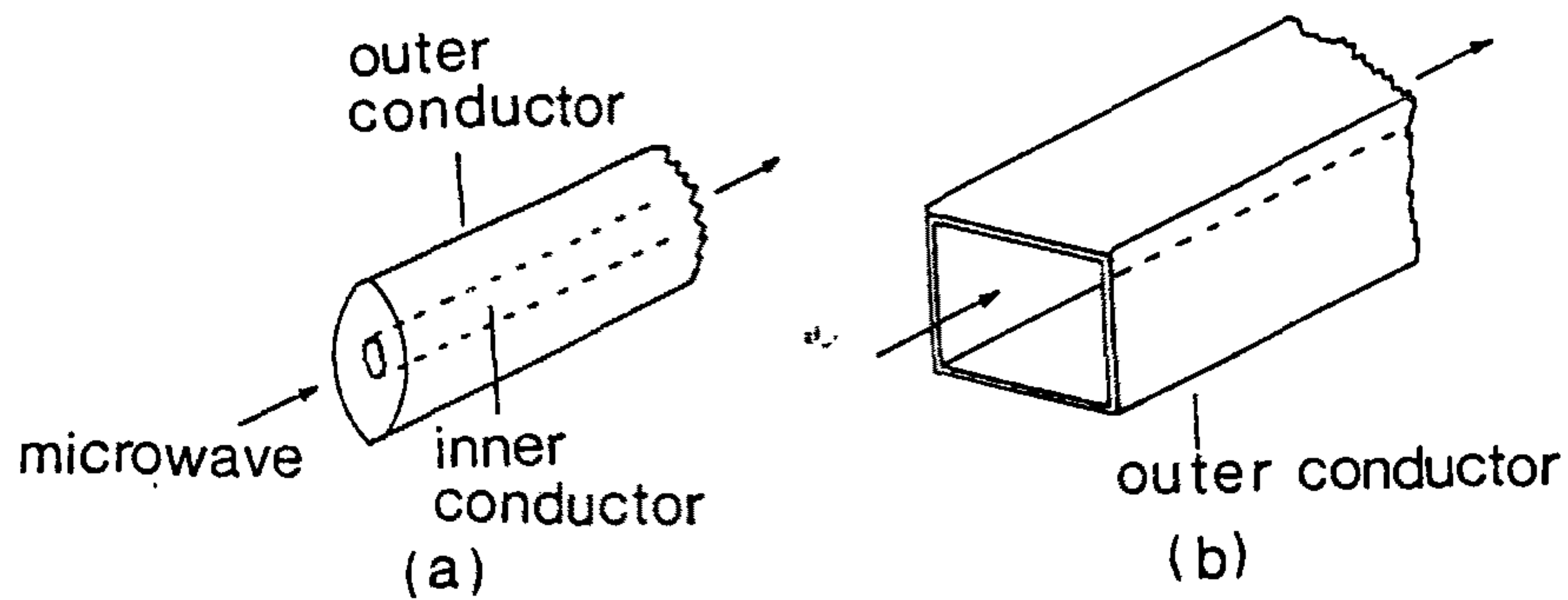
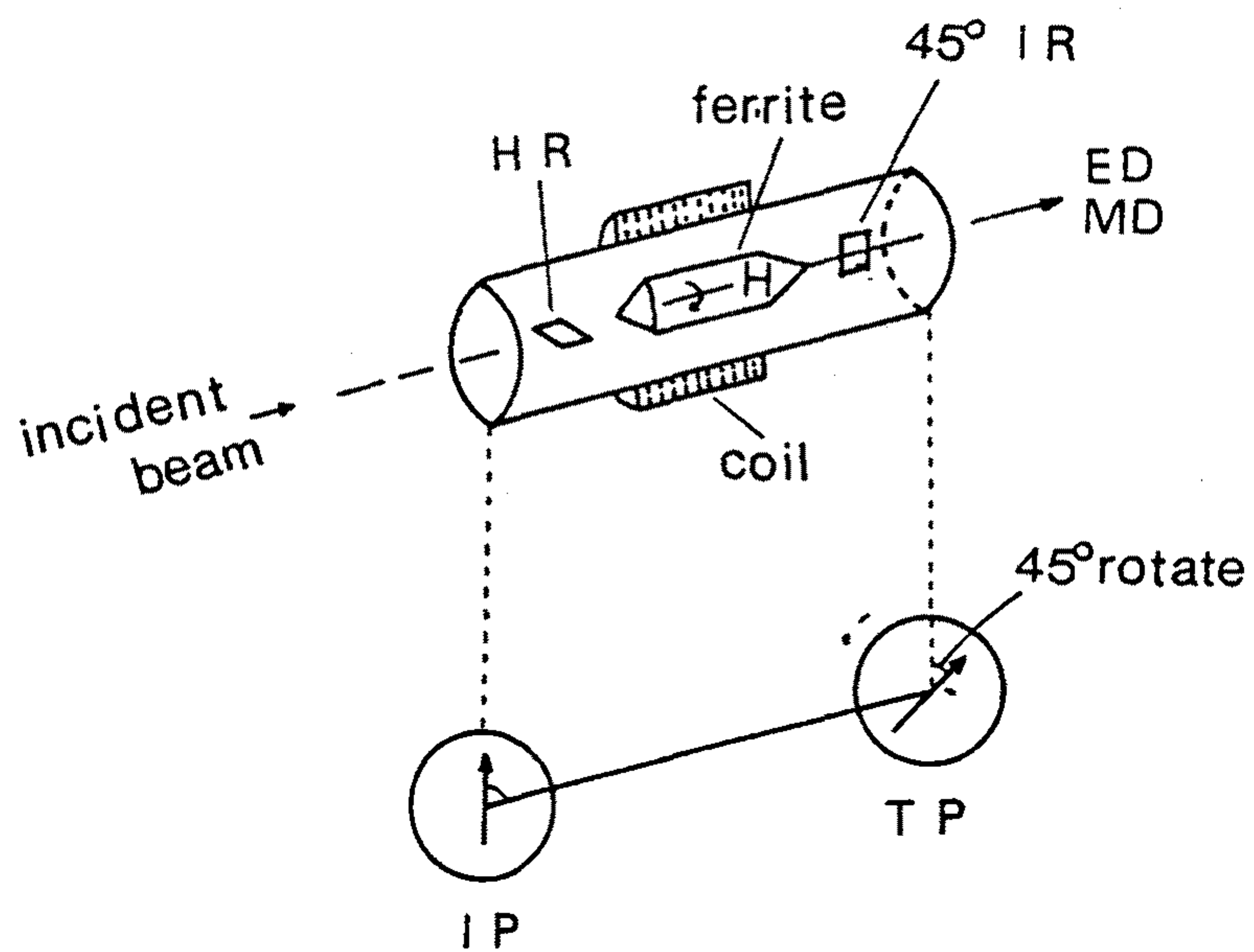
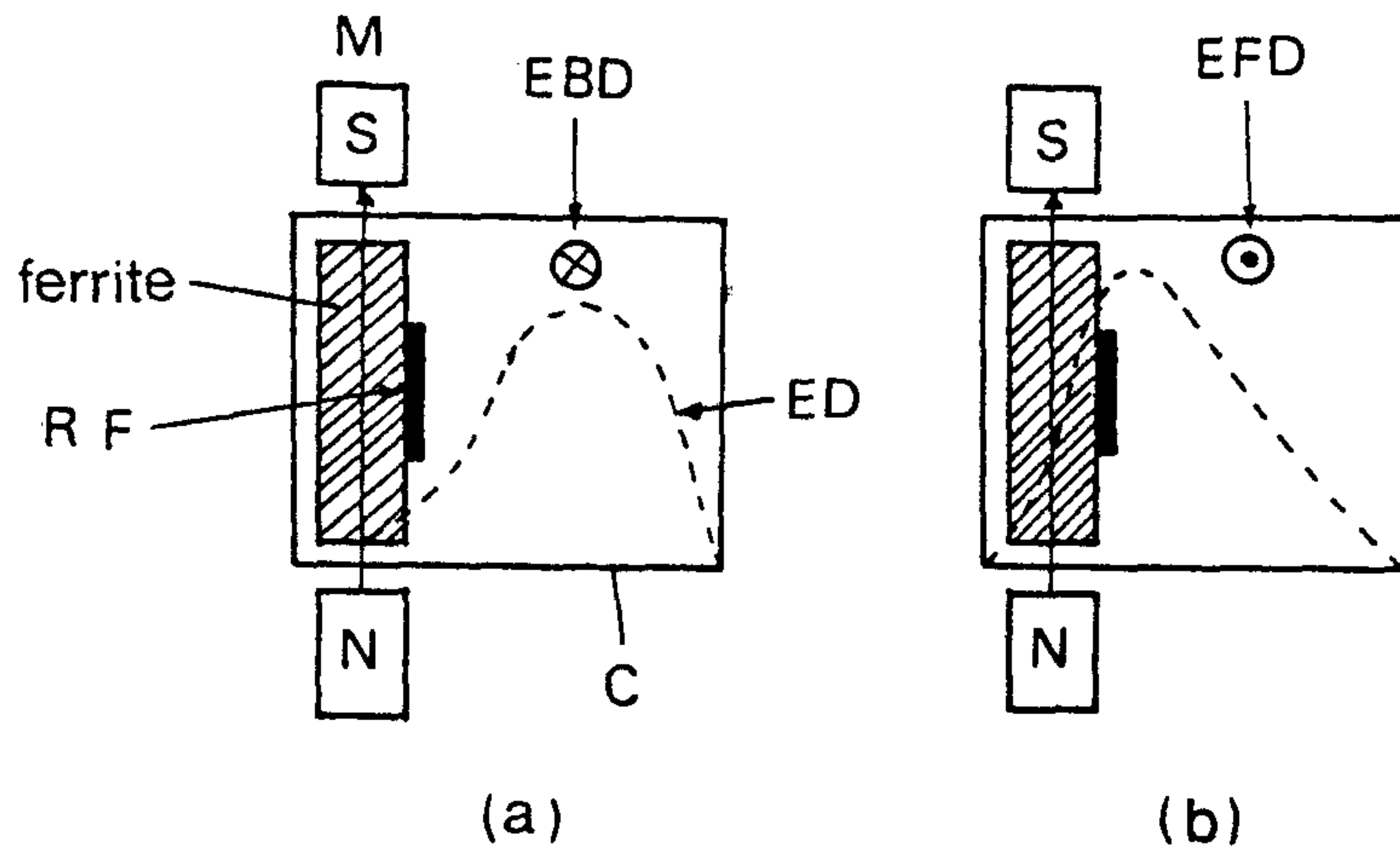


Fig.5.4. Schematic diagram of a) coaxial and b) waveguide.



HR: Horizontal Resisting plate, IR: Inclined Resisting plate,  
 IP: Incident Polarizing face, TP: Transmittance Polarizing face

Fig.5.5. Schematic diagram of isolator of Faraday-rotation type.



M: Magnet, RF: Resisting Filter, ED: Electric field Distribution, C: Waveguide, EBD: Electric-wave Backward Direction, EFD: Electric-wave Forward Direction

Fig. 5. 6. Schematic diagram of isolator of electrical polarization type.

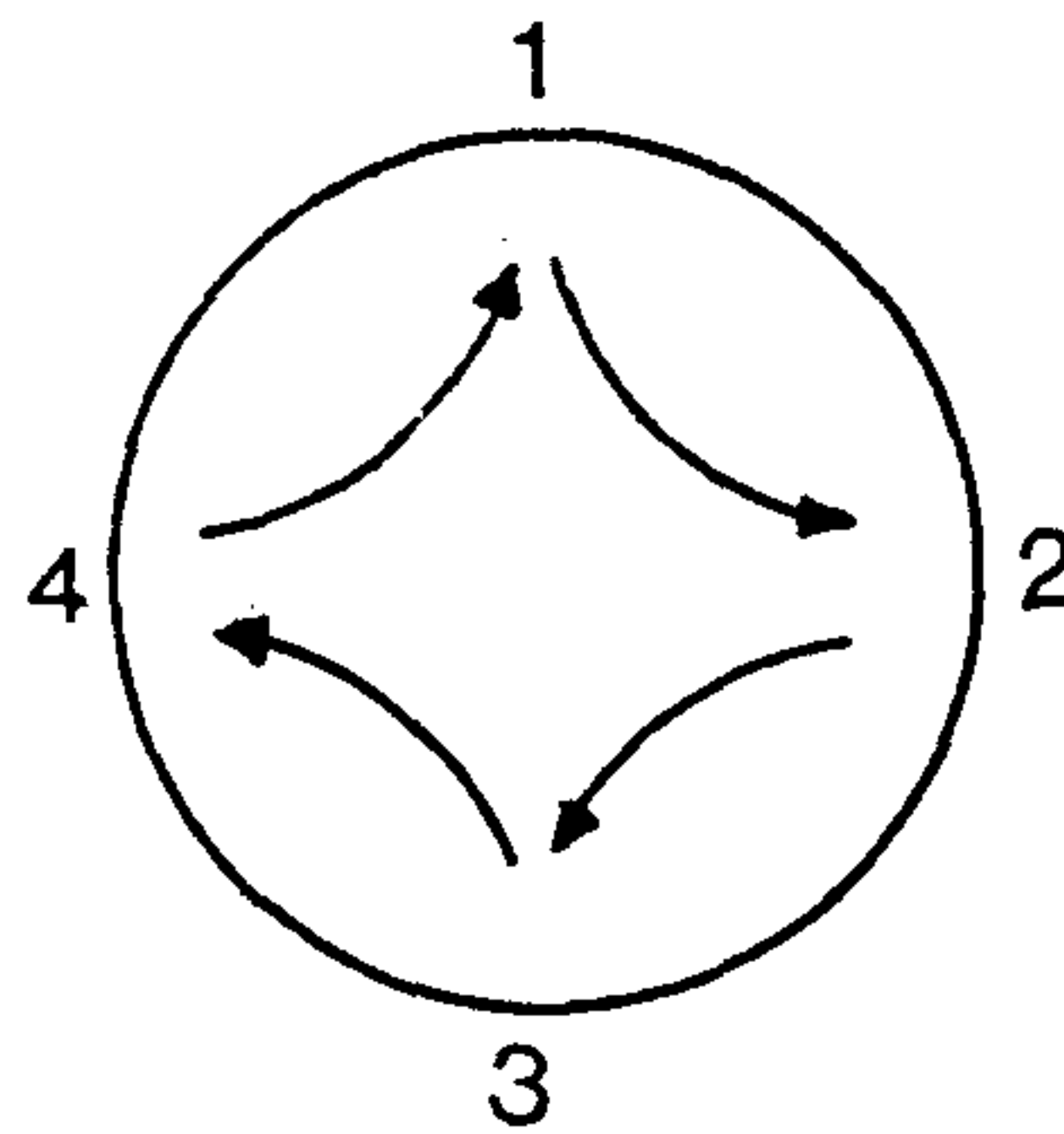


Fig. 5. 7. Schematic sketch of a circulator

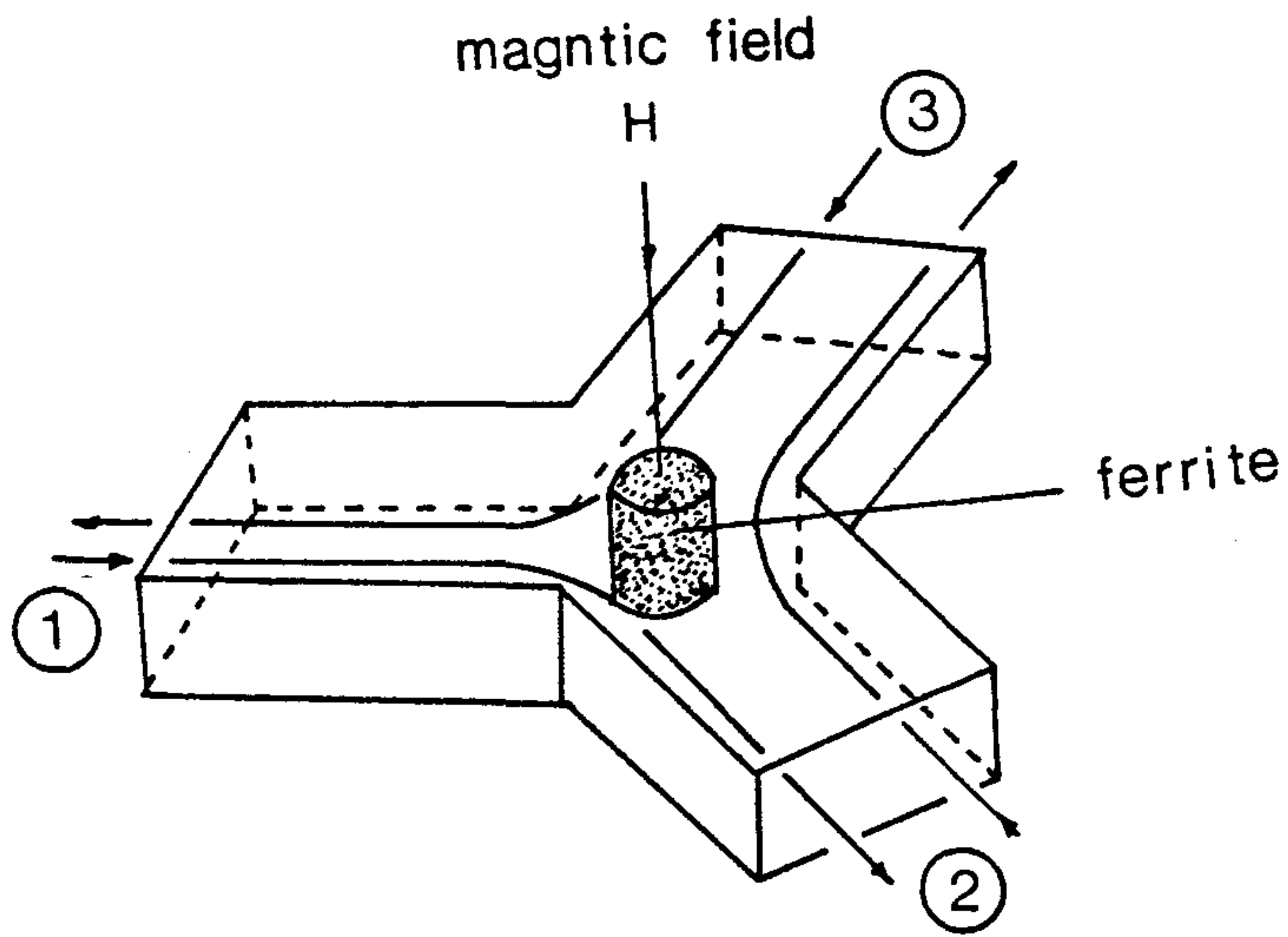
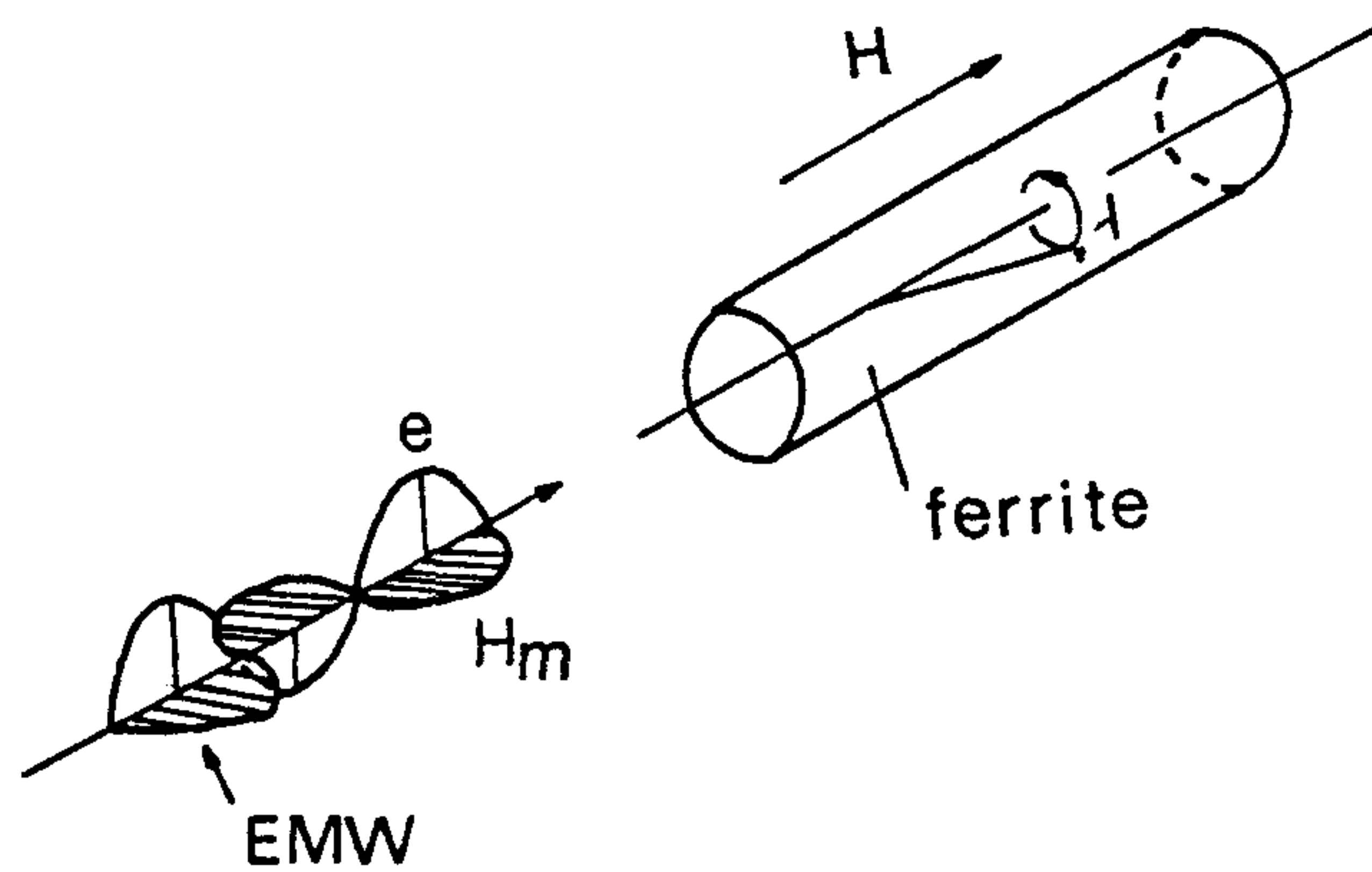


Fig. 5. 8. A waveguide type of circulator.



EMW: Electro-Magnetic Wave

Fig. 5. 9. Magnetization of a ferrite by microwave

마찬가지이고 패러데이 회전이라 부른다. 이와 같은 偏波面의 회전을 이용하면 독특한 성질을 나타내는 소자가 제작될 수 있다. 그러나 전자파가 자성체를 통과할 때 발생하는 각종 손실이 문제를 야기시킨다. Fig. 5.9.에서 보는 바와 같이 전자파가 가지는 고주파 자장  $H_m$ 에 의해서 자성체는 자화된다. 이때 자성체의 전기저항이 낮으면 소용돌이 전류손실에 의해서 전자파는 흡수되는 에너지를 잃는다. 한편 자성체는 그 에너지를 받아서 발열할 경우가 있지만 ferrite와 같은 전기저항이 높은 자성체가 이용되고 있다. 또한 전자파이기 때문에 유전체가 큰 경우도 흡수되어서 오히려 낮은 쪽이 좋다. 그러나 이와 같은 조건을 만족할지라도 다음에 磁氣共鳴吸收가 문제가 된다. 실제 자성체에서는 결정결함, 입계 혹은 소결체일 경우 기공 등이 존재하기 때문에 共鳴吸收는 넓은 주파수 영역에 걸쳐서 일어나고 있으므로 패러데이 회전소자에 이용되는 자성체에서는 이런 共鳴에 의한 손실을 극히 적게할 필요가 있다.

가네트계 ferrite는  $\Delta H$ (共鳴 半值幅)가 작아서 손실이 적은 재료로서 넓게 사용되고 있으며 또한 飽和磁化가 작아서 Curie 온도가 높기 때문에 낮은 주파수 영역에 적합한 재료로서 중요하다.

### 5. 3. 3. 마이크로파 吸收素子用 자성재료

자성재료의 自然共鳴領域은 透磁率의 虛數部の  $\mu''$ 가 크기때문에 전자파의 흡수재료로서 이용되는데 통상 消磁狀態에서 이용된다. Ferrite는 산

화물로 내화성이 좋기때문에 비교적 고전력용의 흡수체로 이용되며 이와 같은 용도로 만들어진 ferrite를 非마이크로파 ferrite라 부르기도 한다. Ferrite의  $\mu''$ 를 분산시켜서 VHF-UHF의 넓은 영역의 전파를 흡수할 경우도 있으며 1GHz이상에서는 카본니켈鐵粉(직경 $\sim 20\mu\text{m}$ )을 절연수지에 싸서 재료로 이용하는데 이것은 폴리아이안이라고도 부르고 있다.

## 제 6 장 기타 새로운 육성법 고찰

New ceramics의 분야에서 단결정에 대한 기대는 크게 나누어 두개로 나눌 수 있다. 한가지는 단결정을 이용한 結晶構造解析과 物性測定에 있고 이 분야는 주로 기초적인 측면에서 연구의 초점이 되는 것이다. 또 한가지는 응용의 입장으로 부터 단결정에 의한 고기능 디바이스의 개발·제조를 목적으로 하는 것이다. 산화물을 중심으로 한 단결정 육성 역사에 대해서 단결정재료의 실용성의 관점으로 보면 우선 최근의 새로운 結晶群, 새로운 육성법에 대해서도 간단히 다루고 있다. 단결정 재료가 실용화되어 공업화 될 수 있는가의 여부에는 경제성 요소가 대단히 크고 어떻게 대량으로, 값싸게 하고 또한 고품질 결정을 공급하는가라는 능력에 의해 좌우된다. 현재 이용되고 있는 단결정은 몇가지 예외를 감안하면 대형화에 의하여 이 문제를 해결할 수 있다.

새로운 결정, 새로운 육성법이 계속 발표되고 있으므로 구체적으로 모든 정보를 입수할 수는 없으나 역시 경제성에 대한 문제해결이 중요한 문제이다.

### 6. 1. Top-seeded Solution Growth법

KTP( $\text{KTiOPO}_4$ ) 및  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 는 레이저광의 높은 單波長變換(SHG, THG, FHG 등)을 위해 사용되는데 효율의 극대화라는 측면에서 주목되고 있는 결

정균이다. KTP는 처음에 열수법으로 육성하였지만 그후 Flux법에 의해 양질의 결정을 육성하게 되었다. 또한  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정은 Flux법의 검토가 중국에서 진행되었고 대형결정의 육성에 성공하였다.

중국의 Cai들은 인산염계 flux에 K<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, K<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 등을 이용하여 15x8x12mm<sup>3</sup>의 결정을 육성하였으며 이 결정은 투명도가 높고 이미 通倍用結晶으로서 시판되고 있다. Flux법이 수열법보다 우수한 점은 그 성장속도에 있다. 즉 KTP의 flux법의 성장속도는 약 0.4mm/day이고 水熱法에 비해 약 4-7배 정도 빠르다.

또한 Philips사의 Bordui들은 KTP결정육성에 Top-Seeded Solution Growth(TSSG)법을 사용하여 대형의 양질결정을 육성하였다. 이 경우 flux로서는 K<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>를 사용했으며 균열성을 증시한 특수한 전기로를 이용하였다(Fig. 6.1.). 즉 금속나트륨을 熱傳導劑로 한 스텐레스·히트파이프를 로 내에 설치하여 도가니내 온도의 균일도를  $\pm 1.9^{\circ}\text{C}$ , 온도변동은  $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$  범위내에서 실현하였고 그 결과 약 20 x 20 x 20cm<sup>3</sup>의 투명한 결정을 육성하였다.

$\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 단결정의 최고 대형화에 성공한 것은 아마도 중국의 그룹이다. Chen들은 이 결정의 우수한 물성에 착안하여 여러가지 flux에 의한 육성을 시작한 결과 Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 또는 Na<sub>2</sub>O·Ba<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 가장 양질이라는 사실을 발견하였다. BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 菱面體의 구조이지만 925°C에 R3C(高溫  $\alpha$ 相)으로부터 R3(低溫  $\beta$ 相)으로의 相轉移가 있기때문에 이 전이점이하에서 결정을 성장할 필요가 있다. Chen 등에 의하면 예를들면 Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 용제로 할때

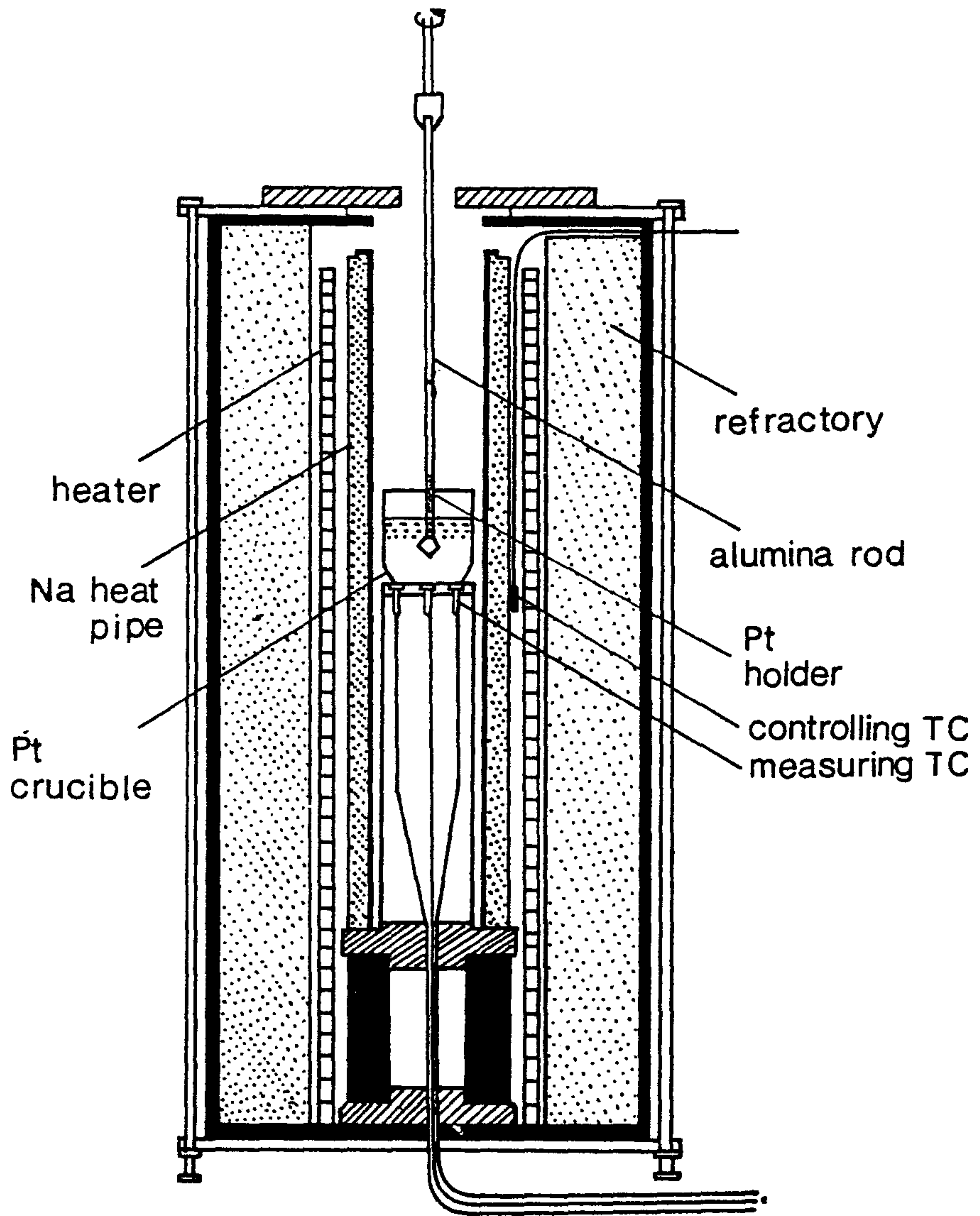


Fig.6.1. A type of top-seed solution growth system.



826°C 에 공용점이 존재하기 때문에 925°C 이하에서의 성장이 가능하다.

$\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 육성법은 KTP와 마찬가지로 TSSG법이 이용되고 있으며 flux로서 Na<sub>2</sub>O·BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 사용하여 최대직경76mm x 두께15mm의 투명한 결정을 얻었다. 이 결정도 KTP와 마찬가지로 이미 시판되고 있다.

## 6. 2. DC법 및 HEM

용점이 2000°C를 넘는 산화물을 인상법 등과 같이 도가니를 사용하여 단결정화 하는 것은 극히 곤란한데 그 이유는 적당한 도가니 재료가 없다는 극히 간단한 사실이다. Ta, W, Mo 및 graphite는 어느 것도 용점이 2000°C를 훨씬 초과하지만 산화물과 반응하여 사용할 수 없다. 유일한 예외는 Ir이지만 용점이 2400°C이어서 2000°C 이상의 사용은 곤란하다. 또한 일반적으로 이 온도영역에서는 도가니를 고주파가열하기 때문에 국부적으로 용점을 넘는 부분이 생기는 것은 피할 수 없다.

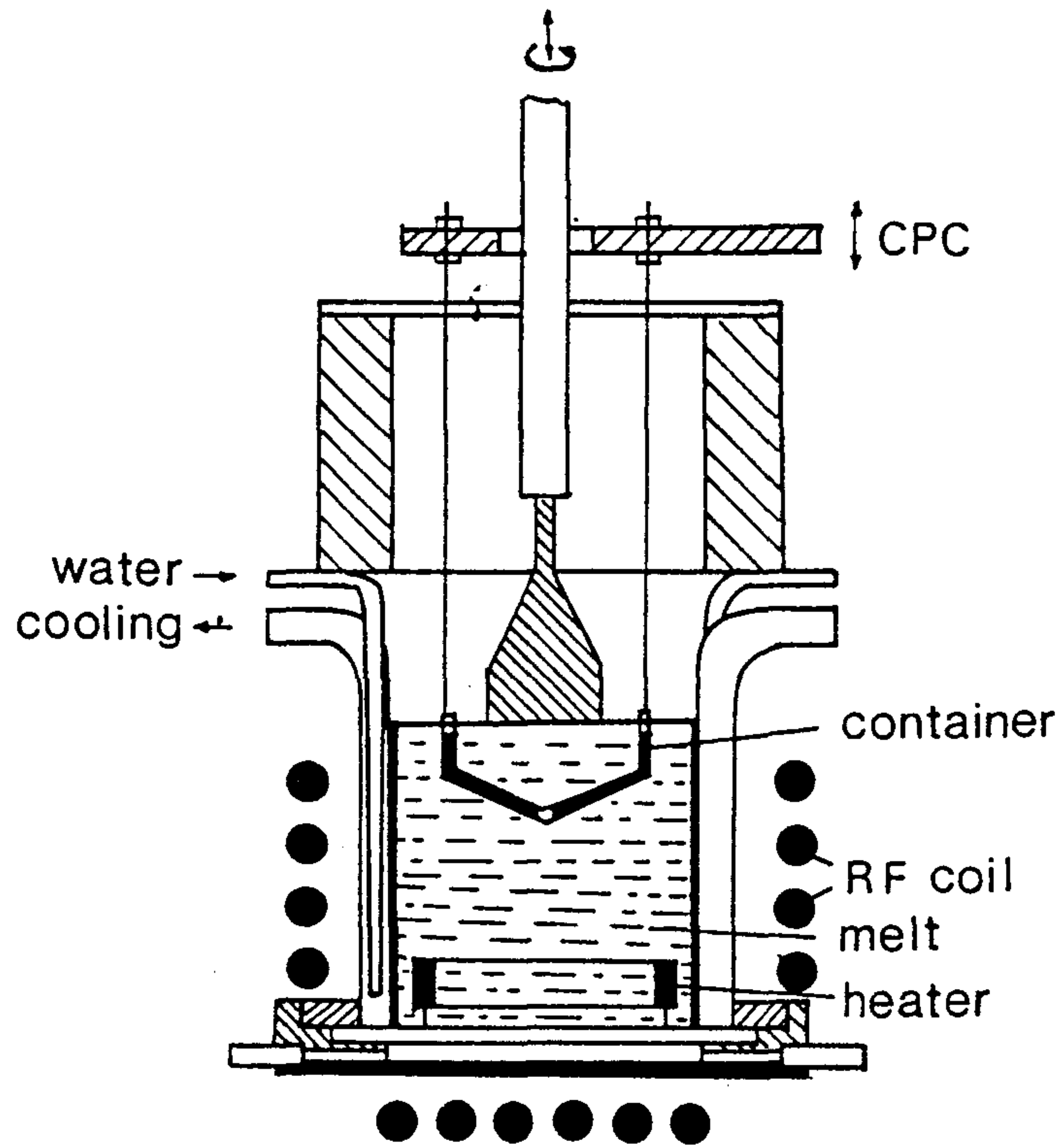
이 문제에 대한 해결방법으로 DC(二重 도가니)법이 있다. 이것은 즉 capitation을 이용한 水冷도가니법(skell법)의 변형이고 Fig. 6.2.에 보여준 바와같이 이중구조로 되어 있다. 즉 銅으로 만든 水冷도가니(skull)의 내측에 또 하나의 구멍이 비어 있는 Ir제 도가니를 넣고 인상작업은 이 내측 도가니 內에서 행하도록 고안하였다. 도가니를 이중으로 하는 것에 착안하여 얻어진 이점은 (1) skull에 의하여 생기는 격심한 熱對流를 저지하는 것, (2) 내측의 도가니에는 고주파 가열을 행하기 때문에 熱負荷가 작

고 2400°C의 融點 근처까지 사용가능하다는 사실이다.

DC법에 의한 NGG( $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) 결정이 인상되었다. 크기는 직경 20mm, 길이 100mm이고 전이밀도는 가장 좋은 것이 약  $10 \text{ cm}^{-2}$ 으로 꽤 양호하였다. 스트리에이션 등의 내부적인 缺陷은 Czochralski법과 동등하였다.

HEM(Heat Exchange Method 또는 Heat Exchanger Method)는 고안자의 이름을 붙여서 Schmidt법이라고도 부르는 방법인데 원리는 Fig. 6.3.에서와 같이 일축응고법의 일종이고 헬륨가스에 의한 熱交換器를 도가니의 바닥에 붙혀 응고시키는 것이다. 이와 같은 열교환기를 이용한 방법은 제2차 세계대전 前에 금속결정을 만들때 좋은 결과를 도출해 냈으므로 산화물에 이것을 적용한 것은 당연히 시도해 볼만하다.

HEM의 특징은 다음의 사항이다. (1) 비교적 간단한 방법으로 대형결정이 육성될 수 있다. (2) 고도의 제어기술이 불필요하고 재현성이 좋다. (3) 가격이 낮은 한편 결정의 품질은 그다지 높지 않다. 예를들면 사파이어의 전이밀도는  $10^5 \text{ cm}^{-2}$ 의 order이며 이것은 주로 열적 결함에 의한 것으로 사려된다. 이 방법으로 만든 결정은 사파이어, 루비, 스피넬, YAG/Nd,  $\text{MgF}_2/\text{Co}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 이고 후자의 두가지 결정은 波長變換 레이저소자로 이용된다. 사파이어의 최대결정은 32cm 직경으로 무게가 50kg에 달하는 것을 만들었다.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 는 약 65mm 직경, 60mm 높이의 것을 육성하였고 이것을 절단하여 레이저 튕트는 약 660-986nm의 파장으로 레이저발전하였다. YAG는 약 100mm 직경이고 150mm 높이의 것이 얻었지만 산란체가 많아서 레이저 특성은 그다지 좋지 않은 것으로 보고되었다. 또한  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 의 결정은 Crystal Systems Inc.에 의해 시판된다.



CPC: Container Position Controller

Fig.6.2. A type of "double crucible" system

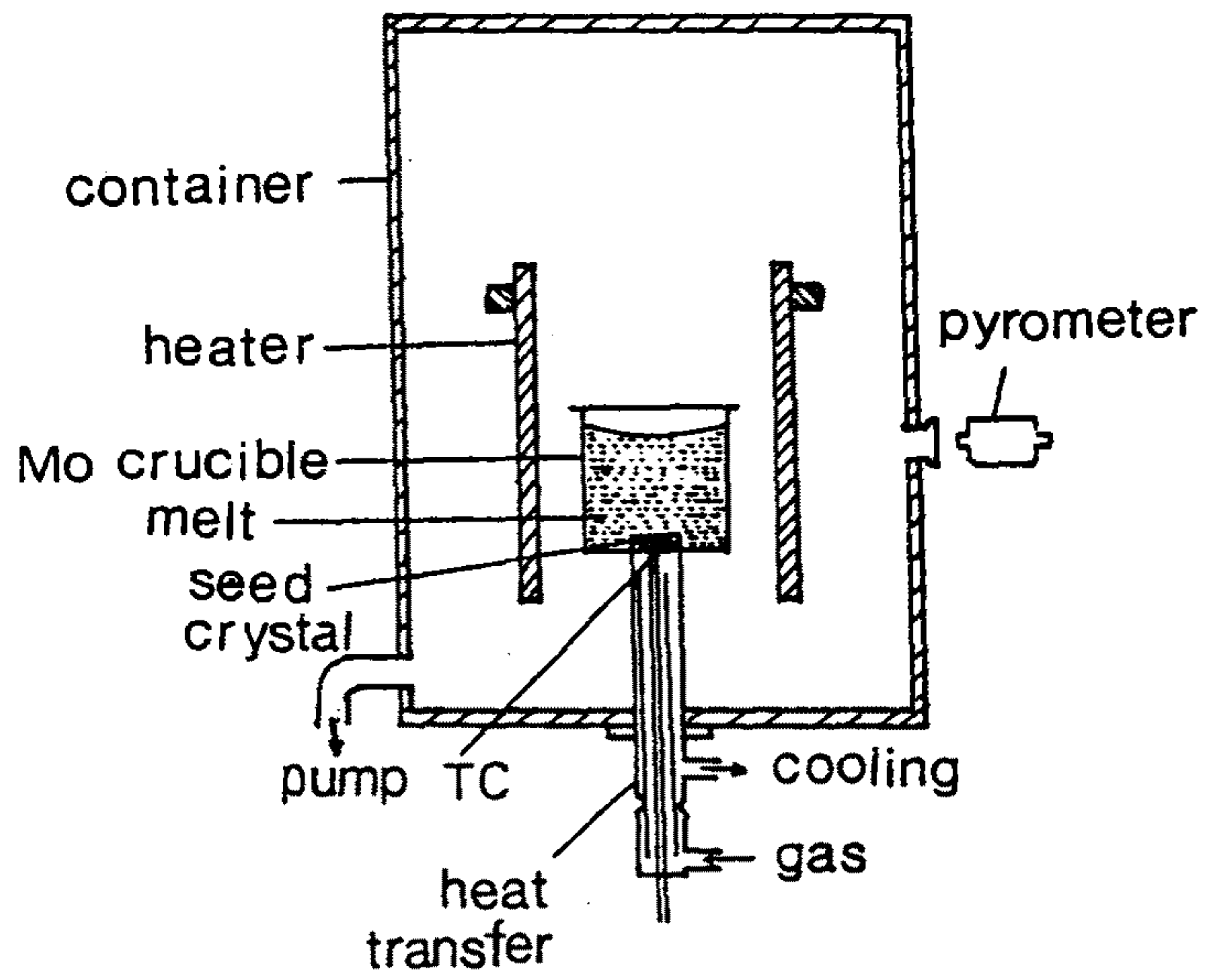


Fig. 6. 3. A type of "heat exchange method" system

### 6. 3. Pedestal법에 의한 화이버 결정

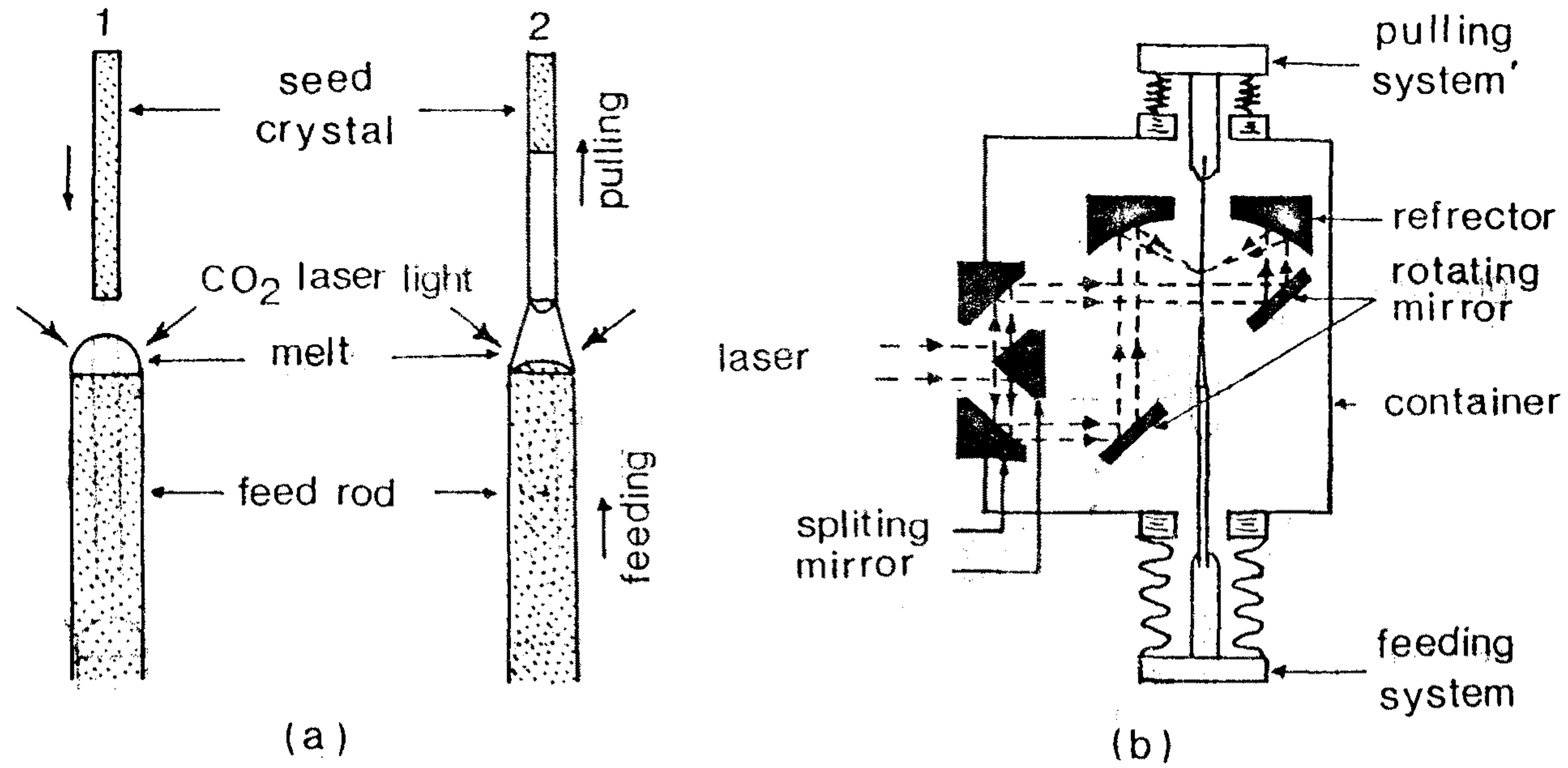
지금까지의 벌크 결정의 육성기술은 어떻게 대형의 결정을 재현성 좋게 경제적으로 공급하는가에 주안을 두었지만 화이버결정의 육성은 명확하게 이 방향과는 다르고 대단히 특수한 셀을 형성하고 있다. 화이버상(와이어상) 단결정의 육성은 또한 금속에 대해서도 시도되었지만 산화물은 La Belle 등의 EFG(Edge-Defined Film-fed Growth)법의 응용으로서 사파이어 화이버를 육성한 것이 최초이다. 日本 電總研의 大西는 EFG를 개량한 Czochralski法을 개발하여  $\text{LiNbO}_3$ 나  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_3$ 의 단결정 화이버를 육성하였다.

화이버 결정을 가장 활발하게 연구한 것은 Stanford대의 Feigelson들이다. 그들은  $\text{CO}_2$  레이저 가열 Pedestal법(Laser-Heated Pedestal Growth, 약해서 LHPG법)을 개발하였고 이것에 의하여 대단히 많은 종류의 화이버 결정을 얻었다. 이와 같은 결정은 만드는데 목적은 레이저 응용에 있고 레이저의 小型化, 長波長化, 단일모드화 등에 대응하는 것이다.

Pedestal법은 도가니를 사용하지 않는 인상법으로서 또한 Si결정의 육성에 이용되고 있다. 그러나 결정의 대형화가 어려운 것, 품질면에서 충분하지 않은 것 등의 이유에서 현재에는 연구용 이외에는 그다지 사용되지 않는다. Feigelson들은 가열에  $\text{CO}_2$  레이저를 이용하여 산화물중에서 고용점 화합물을 용융하여 용액으로 부터 細線結晶을 引上하였다 (Fig. 6.4.). 이용된  $\text{CO}_2$  레이저는 50W( $10.6\mu\text{m}$ )이고 회전하는 두개의 거울을 이용하여

집광가열하였다.

Table. 6.1.에 Feigelson의 그룹이 육성한 결정이 있으며 여기서 특징적인 것은 고온분해형의 결정(ex.  $\text{ScTaO}_4$ )이 육성될 수 있다는 사실이며 이것은 mm/min의 order의 극히 빠른 성장속도가 그 원인이라 한다. 마찬가지로 分解型 熔融의  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_3$ 이나  $\text{BaTiO}_3$  결정도 리스되었다.  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_3$ 의 경우  $\text{B}_2\text{O}_3$  過剩의 용액이 이용되었다. LHPG법에서 가장 주목되는 결과는 고온산화물 초전도체의 화이버 결정화일 것이다. 특히 Bi계 초전도체,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  및  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_8$ 에 대하여 연구가 행하여 졌다. 약  $900^\circ\text{C}$ 의 용체로 부터 1-0.25mm직경의 화이버를 4.8mm/hr로 수십 센티 인상하여 그 특성을 조사하였다. 직경 0.3mm의 단면은 수개의 단결정으로 부터 만들었고 지름을 0.1mm 정도로 하면 굴곡이 있는 것도 있다. 성장속도를 1.5mm/hr, 직경을 0.2mm로 할때 화이버는 대략 단결정이었다. 양질결정의 초고온 전이점은 85K와 105K의 두단계로 되고 또한 4K에 있어서는 臨界電流는  $3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 이었다. 이것들의 결과는 대단히 흥미있어서 화이버결정의 새로운 응용을 개척하게 되었으므로 이후의 발전이 크게 기대된다.



a) Operation procedure 1→2, b) A schematic diagram of apparatus

Fig.6.4. A pedestal system heated by laser.

Table. 6.1. The grown fiber crystals by the Laser-Heating Pedestal Method(LHPG).

crystal	melting temp.(°C)	crystal	melting temp.(°C)
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /Nd	1940	BaF <sub>2</sub>	1280
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti	2045	CaF <sub>2</sub>	1360
LiNbO <sub>3</sub>	1260	NaF-LiF	652
LiGeO <sub>3</sub>	1170	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1345
Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1157		
CaSc <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2110	BaTiO <sub>3</sub>	-
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1555	BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Eu	2410	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1495	ScTaO <sub>4</sub>	(2300)
ScNbO <sub>4</sub>	2100		



## 第 7 章 結 論

본연구에서는 솔벤트移動式浮遊帶域熔融法 (travelling solvent floating zone)에 의해 peritectic compound인 YIG 單結晶을 Ga dopping 시켜 육성하는데 성공하였다. 본연구에서 수행한 조건하에서 단결정 육성을 제반 조건 및 몇가지 媒介變數는 다음과 같다.

1. 육성된 YIGaG( $Y_3Fe_4GaO_{12}$ ) 단결정은 preferential direction [100]에 따라 육성되었다
2. 成長速度는 1.5 mm/h 이하에서 양질의 결정을 성장시킬 수 있다.
3. feed 물질의 화학조성은  $Y_2O_3 : Fe_2O_3 : Ga_2O_3 = 3 : 4 : 1$ 이며 솔벤트역활을 하는 熔融帶의 화학조성은 2.5 : 4.5 : 1 (각각 몰비율)이었다.
4. 燒成條件은  $1530^{\circ}C \pm 20$ 에서 약 12-15시간 정도 소결시켰을때 최적의 熔融帶를 형성할 수 있었으며 이때의 燒結密度는 93-95 % 범위내였다.
5. 산소분위기( 1.2 l/min) 하에서 육성하였으며 성장이 완료된 단결정은 유리광택을 내는 흑색이었으며 열충격에 약했다.
6. 성장된 YIGaG 단결정은 결정·물리학적 특성이 우수하므로 각종 기계의 부품으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

特許出願

이트륨아이언가네트 ( $Y_3Fe_4GaO_{12}$ ) 단결정 육성법

일 자 : 1991 年 4 月

출 원 인 : 한국동력자원연구소

## 参 考 文 献

- Abernethy, L., Ramsey, T.H. and Ross, J.W. (1961) : Growth of Yttrium Iron Garnet Single Crystals by Floating Zone Technique, J. Appl. Phys., 32, 376-377.
- Bertant, F. and Forrat, F. (1956) : Structure of the ferrimagnetic rare earth ferrite, Compt. rend., 242, 382-384.
- Galasso, F.S. (1970) : Structure and properties of inorganic solids, Pergamon press. 297p.
- Geller, S. (1960) : Magnetic interaction and distribution of ions in garnets, J. Appl. Phys., 31, 30-37.
- Jang, Y.N., Bae, I.K. & Kim, M.Y. (1990) : Growth of MgTiO<sub>3</sub> single crystal by the floating zone method, J. Crystallog. Asso. Kor. No.1 29-34.
- Kimura, S., Kitamura, K. Mori and Shindo, I. (1978) : A Study on the Yttrium Garnet, Annual report, NIRIM, Japan 18, 24-25 (in Japanese).
- Mitokukogijutsukyokai (1986) : A new age of magnetic materials, Kougyoutyousakai, 158 (in Japanese).
- Muan, A. and Gee, C.L. (1956) : Phase equilibrium studies in the system iron oxide-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in air and at 1 atm O<sub>2</sub> pressure, J. Am. Cer. Soc., 39 207-214.

Nielson, J.W. and Dearborn, E.F. (1958) : Growth of single crystals of magnetic garnet, Phys. and Chem. Solids, 5(3) 202-207.

Pfann, W. G. (1961) : Zone Melting, 2nd Ed., Wiley, N. Y.

Rosenberger (1981) : Fundamentals of crystal growth, Springer Verlag.

Rudness, R.G. and Kebler, R.W. (1960) : Growth of single crystals of incongruently melting yttrium ion garnet by flame fusion process. J. Am. Ceram. Soc., 43, 17-22.

Sakurai, Y. and Kanemaru, B. (1986) : Fine ceramics technology, Vol.4, Magnetic material ceramics, Ohm Co., 182 (in Japanese).

Shindo, I., Kitamura, K. and Kimura, S. (1979) : Single Crystal Growth of Substituted Yttrium Iron Garnets  $Y_2Fe_{5-x}(Ga,Al)_xO_{12}$  by the Floating Zone Method, J. Crystal Growth, Vol. 46, 307-313.

Van Hook, M.J. (1961) : Phase relations in the ternary system  $Fe_2O_3$ - $FeO$ - $YFeO_3$  in air, J. Am. Ceram. Soc., 45(4), p. 162-165.

Van Hook, M.J. (1962) : Phase relations in the ternary system  $Fe_2O_3$ - $FeO$ - $YFeO_3$ , J. Am. Ceram. Soc., Vol. 46, p. 162-165.

Van Hook, M.J. (1963) : Phase relations in the garnet region of the system  $Y_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $FeO$ - $Al_2O_3$ , J. Am. Ceram. Soc., 46, p. 121-124.

Warshaw, I. and Roy, R. (1959) : Stable and metastable equilibrium in the system  $Y_2O_3-Al_2O_3$  and  $Gd_2O_3-Fe_2O_3$ , J. Am. Cer. Soc., 42, 434-438.

Hench, L.L. and Dove, D.B. (1972) : Physic of electronic ceramics(Part B), Marcel Dekker, Inc.

金子 秀夫 and 本間 基文 (1977) : Ferrite materials, Japan Institute of metals (in Japanese).

武居 文彦 (1989) : Crystal growth, J. Crystallo. Soc. Japan, 31, 89-97 (in Japanese).

제 2 차 년 도  
최 종 보 고 서

KR-92(T)-21

부유대역용융법 (F.Z)에 의한 YIG 및  
PbTiO<sub>3</sub> 단결정 육성연구

Study on the Crystal Growth of YIG and  
PbTiO<sub>3</sub> by F. Z. Method

研 究 機 關

財團法人 韓國資源研究所

科 學 技 術 處



# 提 出 文

科學技術處長官 貴下

本 研究는 科學技術處 特定研究 事業 (핵심요소기술) 인 “浮遊  
帶域熔融法 (F.Z.)에 의한 單結晶 育成” 에 關해 1990. 7. 12 부터  
1992. 12. 24 까지 2년간 수행한 研究 課題로서 최종 報告書를 提出  
합니다.

1992 年 12 月 20 日

주관연구기관명 : 한국자원연구소

총괄연구책임자 : 김 동 학

연구책임자 : 장 영 남

연구원 : 김 문 영

배 인 국

안 기 오

채 수 천



여 백

# 要 約 文

## I. 題 目

浮遊帶域熔融法(F.Z.)에 의한 YIG 및  $\text{PbTiO}_3$  單結晶 育成研究

## II. 研究開發의 目的 및 重要性

新素材 開發을 위해서는 반드시 單結晶을 育成하여야 하며 育成된 單結晶의 光學的, 電氣的, 磁氣的 特性을 밝혀 상품화하여야 한다. 소위 新素材는 중소기업으로의 산업화가 용이하므로 우리나라 현실에 비추어 시급히 經濟的 支援을 증가시켜 研究에 활성화를 기하여야 한다. 현재까지 우리나라에서 開發된 單結晶은 주로 congruent melting compound (예를들면 YAG)이거나 寶石用 (ex. ruby)으로 쓰기 위해 베르뉴이법 등의 방법을 사용하였다.

單結晶 育成技術은 전자, 통신 등 첨단사업분야의 기초단계인 동시에 가장 핵심적인 기술이다. 모든 물질은 物理·化學的 特性을 규명해야 그 용도와 적용범위, 적용대상 등을 규정할 수 있는데 이것은 반드시 균질하고 대형의 물질, 즉 단결정으로서만이 諸般 特性을 측정할 수 있기 때문이며 동시에 단결정 자체가 직접 제품이므로 고성능의 각종 제품 (특히 전자제

품) 을 개발하기 위해서는 단결정 육성기술 개발이 先決課題이다.

특히 電子, 半導體, 光學分野에서는 自然鑛物 보다 缺陷이 적은 고순도 물질을 필요로 하므로 소성체 혹은 단결정 육성을 위해서 기술개발이 요구된다. 최근에는 용도가 다양하고 고성능의 화합물들이 선진국에서는 부분적으로 개발 상품화되었거나 연구단계에 있으므로 이를 國産化하기 위한, 혹은 獨自적으로 더욱 새로운 물질을 創出하기 위한 연구가 필요하다. 이러한 화합물들은 마이크로웨이브 및 레이저 發振子 등의 상품에 응용(70년대 이후에) 되는 주요한 재료물질이고 주로 perovskite와 가네트, 스피넬류와 黃化物類가 주요 개발대상이다.

또한 신소재 개발을 성공적으로 수행하면 제조공정, 제조설비 등이 중화학 공업에 비해 비교적 쉬워 중소기업화하기 용이하므로, 勞動集約的 産業의 衰退와 技術集約的 産業育成的 필요성이 절실한 1990년대 이후에는 우리나라의 산업구조 개선에 매우 중요한 역할을 할 것으로 사료된다.

不調和熔融體 (incongruently melting compound)의 대형 단결정은 電子材料, 光學材料 등 응용분야는 넓으나 육성상의 애로점 때문에 개발이 지연되어 왔으므로 당연구소에서 이번에 개발한 가네트 단결정은 그 의의가 크다.

### III. 研究開發의 內容 및 範圍

신소재 개발을 위해서 필요한 단계는 成形 및 燒成法 개발, 完全 單

結晶 育成法 개발, characterization法 등의 개발, 육성된 물질의 物性測定 및 經濟性 판단, 産業化 추진 등의 단계가 연속적, 체계적으로 필요하다. 당연구팀은 당해년도에 단결정 육성 과정까지 성공리에 수행하였으나 characterization 이후의 과정은 추후에 수행할 것이다.

본 연구의 내용은 현재 상품화되었거나 혹은 미래에 각광을 받을 수 있는 소재를 합성하는 것인데, 대상은 주로 機能材料로 응용되는 酸化物 單結晶과 燒結體를 개발하고자 한다.

#### IV. 研究結果 및 活用に 대한 建議

##### 1. 研究結果

a) 成長速度 : 0.5-0.7 mm/h (YIG)

1.5 mm/h (YIGaG)

b) 燒成體의 化學組成 :  $Y_2O_3 : Fe_2O_3 = 3 : 5$

$Y_2O_3 : Fe_2O_3 : Ga_2O_3 = 3 : 4 : 1$

燒成體 燒結溫度 : 각각  $1530 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$  / 10 시간

燒結密度 : 90 - 95 %

c) 溶媒의 化學組成: 1) YIG  $Y_2O_3 : Fe_2O_3 = 3 : 8.3$

2) YIGAG  $Y_2O_3 : Fe_2O_3 : Ga_2O_3 = 3 : 3.5 : 1$

d) 育成된 YIG 및 YIGaG 단결정의 色調는 진한 흑색이며 유리광택을 보여 주고 있고 單結晶의 結晶學的 方位는 [100] (育成方向)이고 결함밀도가  $10^2/\text{cm}^2$  인 양질의 결정을 얻었다.

## 2) 活用に 대한 建議

光通信用 素材(optical communication) 및 마이크로 웨이브용 전자제품에 응용되므로 育成方向, 品質 및 物性測定, 産業化 推進 등을 위해 1-2 年間の 추가 연구가 필요하다.

## Abstract

The high quality single crystals of YIG ( $Y_3Fe_4GaO_{12}$ ) and YIGaG ( $Y_3Fe_4GaO_{12}$ ) up to 7 mm diameter and 60 mm long along the preferential direction ([100]) were grown by the travelling solvent floating zone technique using a halogen lamp image furnace. Both compounds melt incongruently and some component must be substituted to enhance the the stability of crystal structure and the sutability of industrial application. During the Growth procedure some difficulties arise. For the elimination of foreign phases, its growth speed must be lowered as slow as possible, from which induce the deformation of feed rod to cease the growing process. The grown boul is black and very brittle.

The optimum conditions for the growth of good crystals were as follows:

	YIGaG	YIG
Growth speed	1.5 mm/h	0.5-0.7 mm/h
Comp. of sintered body	$Y_2O_3:Fe_2O_3:Ga_2O_3$ = 3 : 4 : 1	$Y_2O_3 : Fe_2O_3$ = 3 : 5
sintering temperature	1520 °C / 10 hr	1550 °C / 10 hr
sintering density	90 - 95 %	90 - 95 %
Comp. of solvent	$Y_2O_3:Fe_2O_3:Ga_2O_3$ = 3 : 3.5 : 1	$Y_2O_3 : Fe_2O_3$ = 3 : 8.3
color of grown crystal	black, glassy luster	black glassy luster
orientation	[100]	[100]

A 15 mm YIG specimen of the grown boul which is cut and not polished, has a transmittance of 8 % infrared (1.55  $\mu$ m). And the

dislocation density of the grown YIG single crystal was  $10^6$  /cm.

For the growth of piezoelectric PbTiO<sub>3</sub> a long term research will be needed.

## CONTENTS

Abstract. ....	3
I. Introduction. ....	23
II. Crystallography and characteristics in phase relation of rare earth garnet. ....	30
2.1. Crystal chemistry of garnet. ....	30
2.2. The Phase relation in the ternary system Y-Fe-O. ....	37
2.2.1. The binary system $Y_2O_3$ - $Fe_2O_3$ . ....	37
2.2.2. Quarternary system Y-Fe-Al-O. ....	43
III. Instrumentation of travelling solvent floating zone method. ....	47
3.1. The general growth method. ....	47
3.2. Growth of incongruently melting compound. ....	50
3.3. Floating zone system and its characteristics. ....	55
3.3.1. Instrumentation. ....	57
3.3.2. Forming apparatus. ....	59
3.3.3. Sintering control system. ....	59
3.3.4. Sintering furnace. ....	59
IV. Growth of rare earth garnet single crystal by travelling solvent floating zone method. ....	62



4.1. Preparation of feed rod. ....	62
4.1.1. Forming under hydrostatic pressure. ....	62
4.1.2. Sintering process. ....	64
4.2. Crystal growing procedure. ....	64
4.3. Charecterization of single crystal. ....	82
V. Application of rare earth garnet single crystal to the industrial purpose. ....	87
5.1. Ferrimagnetism. ....	87
5.1.1. Rare earth garnet for the microwave device. ....	87
5.1.2. Hybrid vanadium rare earth garnet for the microwave device. ....	88
5.1.3. Structural property of substitution element to the crystal structure. ....	89
5.2. Application of rare earth garnet single crystal. ....	93
5.2.1. Micorwave and magnetism of rare earth garnet. ...	93
5.2.2. Opto-magnetic properties of rare earth garnet. ..	96
5.2.3. Rare earth garnet for the magnetic bubble. ....	99
5.3. Garnet as microwave magnetic materials. ....	100
5.3.1. Indurstrual application of ferrite. ....	101
5.3.2. Gyro-magnetic application of ferrite. ....	107
5.3.3. Ferrite for the absorption of microwave. ....	108
VI. Properties of $\text{PbTiO}_3$ . ....	110
6.1. Piezoelectric properties of $\text{PbTiO}_3$ . ....	110
6.1.1. $\text{PbTiO}_3$ endmember. ....	110
6.1.2. Isovalent substitution. ....	114

6.1.3. Compensating valence substitution. ....	116
6.1.4. A-Valency substitution. ....	118
6.2. Pyroelectric properties of $\text{PbTiO}_3$ . ....	119
6.2.1. Pyroelectricity. ....	120
6.2.2. Application of pyroelectricity. ....	122
6.2.2.1. Infrared and pyroelectric effect. ....	122
6.2.2.2. Infrared vidicon. ....	125
6.2.2.3. Radiation detector. ....	126
6.2.2.4. Spectoscopy. ....	130
6.2.2.5. Laser detector. ....	131
6.2.2.6. Electromagnetic detector. ....	133
VII. Conclusion. ....	135
Submission of patent. ....	136
Reference. ....	137

여 백

## 目 次

要約文. ....	3
제 1 장 序 論 .....	23
제 2 장  희토류 원소 가네트의 결정화학과 상관계. ....	30
2.1. 가네트의 결정구조. ....	30
2.2. 三成分系 Y-Fe-O 시스템의 相關係. ....	37
2.2.1. Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 시스템의 相關係. ....	37
2.2.2. Quarternary system Y-Fe-Al-O. ....	43
제 3 장  부유대역용융장치의 특성. ....	47
3.1. 단결정 육성법 일반. ....	47
3.2. F.Z법에 의한 단결정 육성법. ....	50
3.3. 시스템에 대한 장치적 특징. ....	55
3.3.1. 기기 일반. ....	57
3.3.2. 成形裝置. ....	59
3.3.3. 試料燒成  조절장치. ....	59
3.3.4. 燒成爐. ....	59
제 4 장  솔벤트 이동식 부유대역 용법에 의한 희토류류 가네트 단결정 육성. ....	62
4.1. 試料棒 製作. ....	62
4.1.1. 靜水壓에 의한 시료의 성형. ....	62

4.1.2.	시료의 燒成實驗. ....	64
4.2.	희토류 가네트 單結晶 育成. ....	64
4.3.	단결정의 품질평가. ....	82
제 5 장	희토류 가네트 단결정의 應用. ....	87
5.1.	Ferrimagnetism. ....	87
5.1.1.	마이크로파 응용. ....	87
5.1.2.	Hybrid Vanadium Iron Garnet. ....	88
5.1.3.	置換材料의 특성. ....	89
5.2.	함 희토류 단결정의 산업성. ....	93
5.2.1.	마이크로파 磁性材料. ....	93
5.2.2.	光磁氣材料. ....	96
5.2.3.	자기바블재료. ....	99
5.3.	마이크로파용 소자. ....	100
5.3.1.	Ferrite 응용소자. ....	101
5.3.2.	Gyro 磁氣素子. ....	107
5.3.3.	마이크로파 吸收素子. ....	108
제 6 장	PbTiO <sub>3</sub> 의 特性. ....	110
6.1.	PbTiO <sub>3</sub> 의 壓電體로서의 특성. ....	110
6.1.1.	純粹 PbTiO <sub>3</sub> (PbTiO <sub>3</sub> endmember). ....	110
6.1.2.	PbTiO <sub>3</sub> 와 同價 置換. ....	114
6.1.3.	PbTiO <sub>3</sub> 의 電荷補充 置換. ....	116
6.1.4.	PbTiO <sub>3</sub> 의 A 위치 置換. ....	118

6.2. PbTiO <sub>3</sub> 의 焦電材料로서의 특성 및 응용. ....	119
6.2.1. 焦電材料(pyroelectrics)에 필요한 특성. ....	120
6.2.2. 焦電 特性의 응용. ....	122
6.2.2.1. 적외선 검출과 焦電效果. ....	122
6.2.2.2. 적외선 vidicon. ....	125
6.2.2.3. 복사계형 응용. ....	126
6.2.2.4. 分光光度計形 응용. ....	130
6.2.2.5. 레이저 검출기에의 응용. ....	131
6.2.2.6. 微波 검출기. ....	133
제 7 장 結 論. ....	135
特 許 出 願. ....	136
參 考 文 獻. ....	137

여 백

## Table Index

Table.1.1. The classification of crystal growth techniques ....	26
Table.2.1. Phases which can be derived from basic crystal structure as YIG .....	31
Table.2.2. Crystallographic data of $A_3B_5O_{12}$ (rare-earth garnet) type compound. ....	32
Table.2.3. Phase which can be derived from the basic primitive cell of the $\beta$ -Tungstan type structure. ....	35
Table.2.4. Physical data of the natural garnet group. ....	36
Table.2.5. Invariant reaction data for the growth of garnet single crystal in the ternary system Fe-Y-O. ....	42
Table.3.1. List of the oxide single crystals grown by the floating zone method(Data from ASGAL Co.) .....	56
Table.3.2. Crystals grown by traveling-solvent floating-zone method (Data from ASGAL Co.). ....	57
Table.3.3. The specification of crystal growth system F.Z. ....	60
Table.3.4. The specifications of the cold isostatic press. ....	61
Table.3.5. The specifications of automatic control system for the sintering furnace. ....	61
Table.3.6. The specifications of the sintering furnace. ....	61
Table.4.1. One example of sintering program. ....	66
Table.4.2. Experimental conditions for the growth of YIGaG and YIG single crystal by floating zone method. ...	74
Table.4.3. X-ray powder diffraction data of the $Y_3Fe_5O_{12}$ . ....	77



Table.4.4.	X-ray powder diffraction data of the $Y_3Fe_4GaO_{12}$ .	... 78
Table.5.1.	Structural properties of the substituted ions.	..... 90
Table.5.2.	Physical characteristics of YIG single crystal.	.... 96
Table.6.1.	The list of physical and dielectrical properties for the pyroelectric materials.	..... 123

## Figure Index

Fig.1. 1. Parameters of crystal growth and for the selection of growth (Rosenberger, 1982) .....	24
Fig.2. 1. Phase relations in the system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-YFeO}_3$ a) in air, b) in oxygen (Von Hook, 1962). .....	40
Fig.2. 2. Dependence of the oxygen partial pressure, showing the melting relation in the system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-YFeO}_3$ . .	41
Fig.3. 1. A kind of binary eutectic system showing the partial solid solution formation. ....	52
Fig.3. 2. Schematic diagram of the floating melt system. ....	54
Fig.3. 3. The floating zone system. ....	58
Fig.4. 1. The flow chart for the crystal growth and industrialization of the grown crystal .....	63
Fig.4. 2. Sintering furnace (Bridgeman type). ....	65
Fig.4. 3. Microphotographs of feed rods (scanning electron microscope). ....	67
Fig.4. 4. The shape of melting zone and feed rod. ....	71
Fig.4. 5. Various phases incorporated during the growing process. Groundmass; garnet, brownish; orthoferrite, gray; spinel.	72
Fig.4. 6. X-ray diffraction pattern of the $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ powder data c) Polycrystalline YIG, d) Grown YIG single crystal, c) Polycrystalline YIGaG, d) Grown YIGaG single crystal. ....	75

Fig.4. 7.	The grown YIGaG and YIG single crystal in this study.	79
Fig.4. 8.	Raue back reflection pattern of the $Y_3Fe_4GaO_{12}$ single crystal. ....	81
Fig.4. 9.	A cross section of the single crystal in this study..	82
Fig.4.10.	The XRD pattern of cross section of the single crystal in this study. ....	83
Fig.4.11.	The IR transmittance of the grown single crystal in this study .....	85
Fig.4.12.	The SEM photography of etched single crystal by boiling $H_3PO_4$ . ....	86
Fig.5. 1.	The configuration of magnetic moment in YIG (Mitokogijutsukyokai, 1986). ....	95
Fig.5. 2.	The crystal axis in YIG crystal. ....	95
Fig.5. 3.	The various magneto-optical effect. ....	98
Fig.5. 4.	Schematic diagram of a) coaxial and b) waveguide. ...	103
Fig.5. 5.	Schematic diagram of isolator of Faraday-rotation type. ....	103
Fig.5. 6.	Schematic diagram of isolator of electrical polarization type. ....	105
Fig.5. 7.	Schematic sketch of a circulator. ....	105
Fig.5. 8.	A waveguide type of circulator. ....	109
Fig.5. 9.	Magnetization of a ferrite by microwave. ....	109
Fig.6. 1.	Lattice constants versus temperature for $PbTiO_3$ . ....	111

Fig.6. 2. Phase equilibria in the system PbO-TiO <sub>2</sub> . . . . .	112
Fig.6. 3. Variation of curie point, dielectric constant, dissipation factor, and planar coupling factor with La <sup>3+</sup> constant in Pb <sub>1-1.5x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> . . . . .	115
Fig.6. 4. The single type of pyroelectric component. . . . .	127
Fig.6. 5. Pyroelectric component for laser light sensor. . . . .	134

여 백

## 제 1 장 序 論

單結晶(single crystal)이란 “시료전체를 통해서 유일한 結晶軸을 선택할 수 있는 結晶質의 물체”라고 표현할 수 있다. 혹은 어떤 物體 전체에 걸쳐서 주기적 구조가 유지되어 있으며 “粒境界(grain boundary)를 가지지 않는 結晶性 물질”로 定義할 수 있다. Verneuil가 처음으로 루비합성에 성공한 이후 많은 새로운 합성방법의 발명과 개량 (Fig.1.1) 에 의해 많은 단결정이 육성되었고 또한 새로운 성장이론의 도입으로 高品質의 단결정을 만들고 단결정 공업 (ex. 전자공업분야)에 많은 발전을 가져 왔다.

單結晶은 시료 전체를 통해서 構成原子, 또는 分子가 3次元적으로 規則配列한 주기적 구조를 가지는 특징에 의하여 여러가지 物理的 性質이 결정축 방향에 따라 다른 점, 즉 빛에 대한 屈折率, 電氣나 熱傳導率, 誘電率, 熱膨脹係數 등에 관하여 異方的 성질을 나타내며 이러한 특성은 단결정이 소재로서 각광을 받고 있는 이유가 된다.

또한 전술한 바와 같이 단결정은 粒境界 (grain boundary) 가 존재하지 않기 때문에 시료 전체가 microlevel 까지 균질하다는 특징과 異方性 (anisotropic property) 을 이용하여 光學的, 磁氣的, 機械的 또는 熱的 特性을 가지는 高附加價値의 機能材料로서 개발되어 왔다. 예를들면 電子 製品에 절대적으로 중요한 silicon과 人工水晶이 가장 유명하고 다른 많은

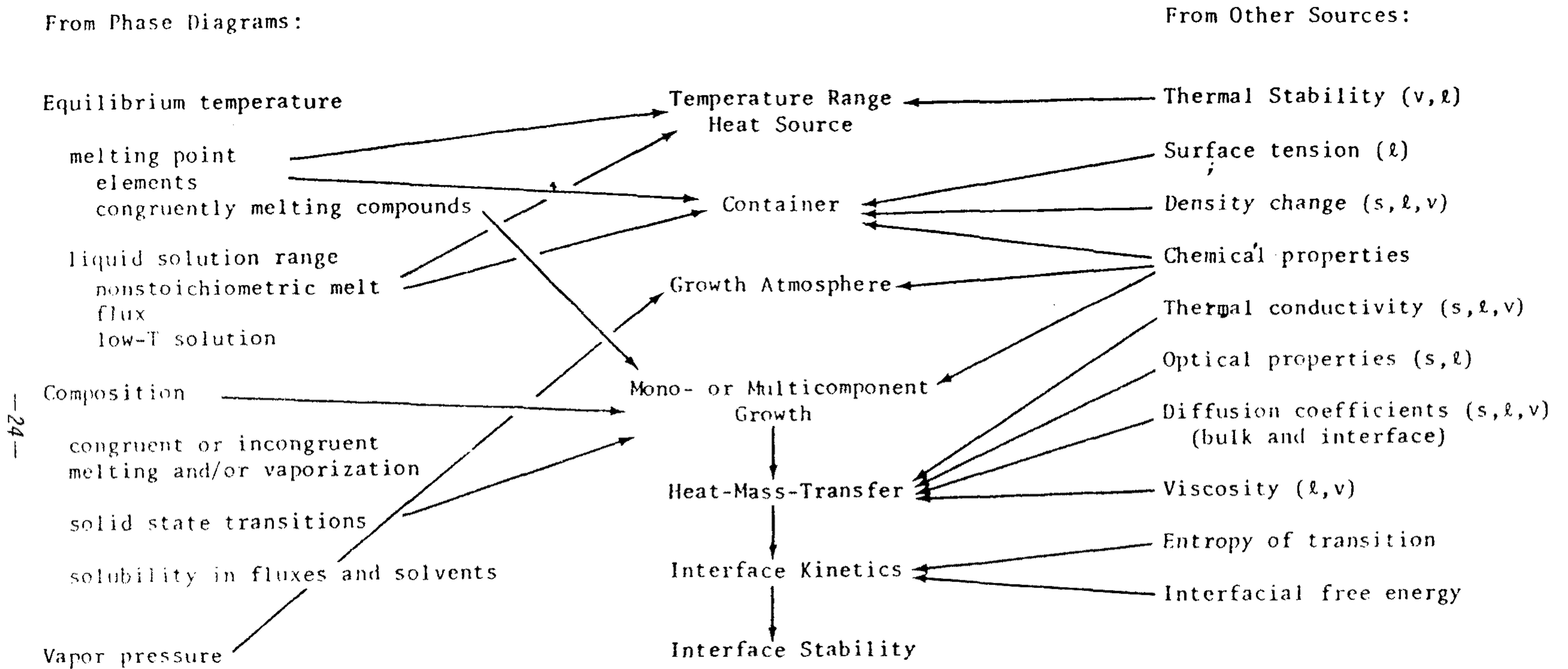


Fig.1.1. Parameters of crystal growth and for the selection of growth(Rosenberger, 1982)

(s: solid, ℓ: liquid, v: vapor)

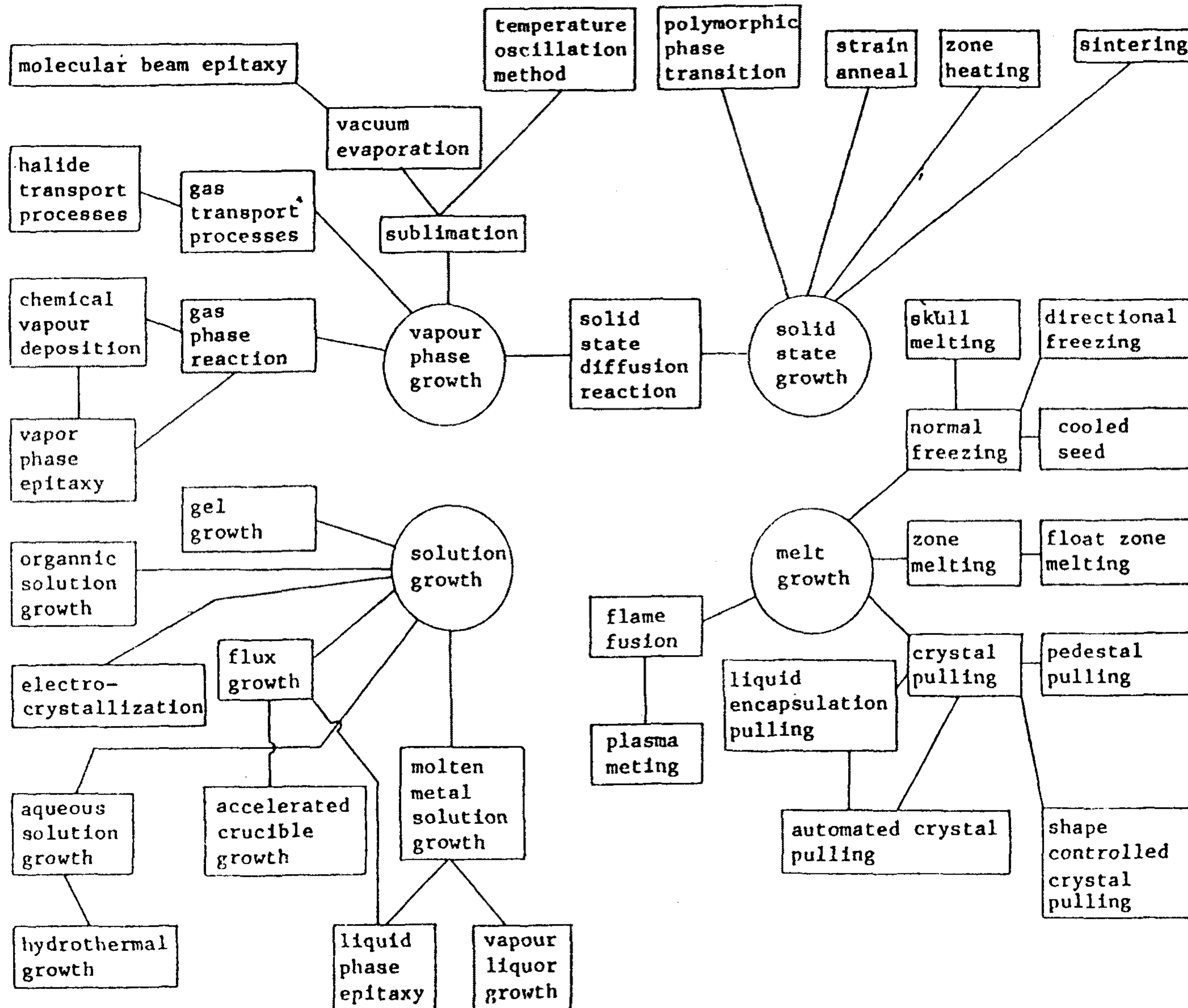
단결정들의 경우에도 Laser, 分光系의 광학기구, 통신, Osillator, Bearing material, Light-emitting diode, 전자현미경용 electron emitter 등 많은 용도로 사용되고 있다. 따라서 단결정 合成의 궁극적인 목표는 완전히 모든방향으로 crystallographic continuity를 지닌 結晶質 物質을 肉眼觀察이 가능한 크기로 제조하는데 있다.

단결정의 합성 및 그 이용은 현대과학 및 공업의 발달에 중요한 역할을 하였으므로 단결정 공업은 다른 分野와 깊은 緣繼性을 가지고 있다. 특히 최근 1950년대 이후 많은 새로운 합성방법의 발명과 改良에 의해 새로운 많은 단결정이 육성되었고 또한 새로운 성장이론의 도입으로 고품질의 단결정을 만들고 따라서 단결정 공업 (특히 전자소재분야)에 많은 발전을 가져 왔다.

따라서 육성해야 할 물질이 순수하거나 調和熔融을 하고 증기압, 고화열, 용융점이 낮으며 열전도율이 높고 相轉移가 없는 경우에 단결정으로 육성하기 용이하지만 현재 개발 중이거나 미래에 개발될 소재들은 대개 multi-component system에 속해 있으며 調和熔融하지 않는 경우도 매우 많다. 이와 같이 복잡한 물질은 초크랄스키법, 브릿지멘법 등으로는 육성이 가능하지 않으며 단순한 물질이 대형의 단결정을 성장시킬 수 있는 반면에 다성분계에 속하는 화합물은 규모에서 소형화할 수 밖에 없다. 완전 단결정을 육성하기 위하여는 熱化學的, 熱物理學的 자료가 필요하며 (Table.1.1) 이 자료에 의해 육성방법을 선택해야 하고 육성과정에서는 물질이 주변 (ex. heater, crucible etc.)과의 상호반응에 대한 정보, 즉 물



Tab.1.1. The classification of crystal growth techniques.



질과 컨테이너와의 반응 혹은 전체 시스템의 光學性 (ex. heat transfer) 를 事前에 알고 있어야 한다.

최근 급속한 技術革新을 이룬 宇宙, 航空, 전기 전자산업에서는 종래에 사용되던 素材와는 전혀 다른 즉 새로운 機能과 새로운 役活을 할 수 있는 소재를 필요로 하므로 특히 우리나라와 같이 수출 主導型 산업구조에서는 수출증대와 高附加價值 상품개발을 위해서는 신소재 發掘에 노력을 競走해야 한다.

신소재 산업은 종래의 노동집약적 산업에 비해 기술 혹은 지식집약적 산업이며 연구개발에 필요한 자료와 시간이 비교적 많이 소요되므로 개발에는 위험부담이 따르는 research & development형 산업이며 연구를 통하여 차세대의 소재를 개발해야 하는 특성이 있으므로 영원히 미완성의 산업이라 할 수 있다. 기능재료로 쓰이는 파인세라믹스는 종래의 세라믹스에 비해 高度의 기능을 갖는 것으로 재료의 특성에 따라 超傳導材料, 壓電세라믹스, 반도체세라믹스, 자성체, 유전체재료 등으로 분류된다.

신소재를 분류하는 방법에는 여러가지가 있으나 크게 機能(혹은 기능성 세라믹스)材料와 構造材料로 나눌 경우 기능재료에는 전자재료, 磁性材料, 高溫耐熱材料가 있고 構造材料에는 超硬材料, 建築材料 등이 있으며 이러한 소재들은 이미 현재에도 그렇지만 멀지 않은 장래에는 사회, 문화, 경제 등의 전분야에 막대한 영향을 미치게 될 것은 自明하다.

上記한 분류에 의한 機能性 材料를 다시 細分할 수 있다. 絶緣性세라

믹스는 전기절연성이 좋고, 친밀성 및 용기보호 등의 복합기능이 있으므로 고압애자, 저항기용 절연봉, 點火鎗, 高壓나트륨 램프 등에 이용되어 왔다. 현재는 電子機器의 고속, 고성능화, 소형화, 輕量化를 위해서 반도체 소자로 부터 발생하는 熱의 放熱性이 매우 우수해야 한다. 물체에 전압을 가하면 伸縮하고 또 힘을 가하면 물체의 양 끝에 전압이 발생하는 성질을 壓電性이라 하는데 단결정을 육성하거나(ex.  $\text{SiO}_2$ ) 혹은 유전성이 강한 물질의 소결체에 강전압을 가하여 分極方向을 整列시켜 사용하는( $\text{BaTiO}_3$ ) 경우도 있다. 소위 PZT ( $\text{PbZrO}_3$ 와  $\text{PbTiO}_3$ 의 고용체)가 잘 알려져 있는 예이다. 용도는 壓電着火素子, 초음파 진동자 등 매우 다양하다(cf. Kim et al., 1987). 반도체 세라믹스는 온도의 增減에 따라 전기저항이 급격히 증감하는 재료를 말하는데 온도, 습도, 가스센서와 베리스터에 응용된다.

이런 단결정을 육성하는 방법으로 氣相法, 溶液法, 熔融法과 固相法 등의 방법으로 분류할 수 있으나 본 연구보고서에서는 熔融法중에 floating zone system을 이용한 단결정 육성법을 중심으로 기술하고자 한다.

Floating zone system에는 두가지 방법이 있는데 우선 보통의 調和 熔融體 (congruent melting compound)를 熔融, 固化시켜 단결정을 육성시키는 방법이며 다른 방법은 不調和 熔融體 (incongruent melting compound)를 溶媒(solvent)를 이용하여 熔融, 固化시켜 단결정을 육성시키는 溶媒 移動浮遊帶域 熔融法 (Travelling Solvent Floating Zone method, TSFZ)이 있다.

당연구팀은 YIG에 Ga를 치환시킨  $Y_2Fe_4GaO_{12}$ 와 순수한  $Y_2Fe_5O_{12}$  단결정을 국내에서 최초로 성공리에 育成하였다. 여러가지의 육성조건 상 60mm ( $\phi$  9 mm) 정도를 성장시킬 수 있었으나 길이와 直徑조절은 용이하므로 경제적 측면에서 전혀 문제되지 않고 optical isolator 소재로 사용이 가능하다. Characterization 및 結晶의 물리적 특성 등은 반드시 해결해야 하는 연구과제이므로 追後에 보완실험을 실시하여야 할 것이다. 우선적으로 광학적 특성과 성장방위는 자문위원인 방건웅 박사의 도움이 컸으며 또한 KIST 응용광학연구실의 협조에 감사한다. 연구기간 및 시설 등의 제약으로  $PbTiO_3$  단결정 성장은 좋은 결과를 얻지 못하였다.

## 제 2 장 함희토류 원소 가네트의 결정화학과 상관계

### 2. 1. 가네트의 결정구조

$Y_3Fe_5O_{12}$ 의 화학식으로 표현되는 Yttrium Iron Garnet를 通稱 YIG라 하며 그 結晶構造는  $\beta$ - tungsten 타입의 單位包가 모두 8개가 합해진 형태의 일종의 superstructure 이며 空間群은  $Ia3d$  에 속한다. 즉  $A_3B_2C_3O_{12}$  8개가 겹쳐진 형태이다. 이러한 결정구조를 갖는 화합물들 중에서 이미 연구가 이루어진 것들을 Table. 2.1. 에 수록했다. 結晶格子내에는 모두 96개의 산소이온이 존재하며 모두 3종류의 금속 陽이온 site 가 존재하는데 16 개의 tetrahedral coordination site (d) 에는 C 금속이온이, 16 개의 octahedral coordination site (a) 에는 B 금속이온이 그리고 24 개의 dodecahedral site (c) 에는 A 금속이온이 존재하게 된다.

單位 結晶格子 내의 octant 내의 금속이온의 배열상태를 보면 C 원자가 體心立方格子를 이루며 (즉 각 꼭지점 및 중심에 위치) A 와 B 원자가 하나씩 아령 모양으로 각면에 위치하는데 이때 A-B 아령은 각 모서리에 평행하다. 또한 A-B 아령은 인접한 octant의 아령과 서로 수직으로 만나게 된다.

이러한 含稀土類 금속 석류석의 결정학적 사항들을 Table. 2.2. 에 정리하였다. 이러한 종류의 결정 구조를 갖는 화합물들은 재료학적으로 여러

Table. 2.1. Phases which can be derived from basic crystal structure as YIG.

Phase	$a_0$ (Å)	Phase	$a_0$ (Å)
Gd <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.12	CdY <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.300
Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.44	CuGd <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.475
Ho <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	11.981	Gd <sub>2</sub> CaFe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.366
Ho <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.380	GdCa <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> FeSi <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.222
Lu <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.277	GdCa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.389
Nd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.60	Gd <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> GaGe <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.45
Sm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.530	Gd <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.267
Tb <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.072	Gd <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.338
Tb <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.447	Gd <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.265
Tm <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	11.957	Gd <sub>3</sub> MgFeFe <sub>2</sub> SiO <sub>12</sub>	12.385
Tm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.325	Gd <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> GaGe <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.425
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12.01	Gd <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> GaGe <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.550
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.1117	Gd <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> GaGe <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.401
Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.262	Gd <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub> GaGe <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	12.464
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> GeVO <sub>12</sub>	12.418	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	11.902
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.728	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	11.64
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.048	Mn <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.027
Ca <sub>3</sub> TiCoGe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.356	Mn <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.087
Ca <sub>3</sub> TiMgGe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.35	Mn <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.00
Ca <sub>3</sub> TiNiGe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.341	MnGd <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.555
Ca <sub>3</sub> V <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.32	MnY <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.392
Ca <sub>3</sub> V <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.070	NaCa <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.431
Ca <sub>3</sub> ZrCoGe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.54	NaCa <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.423
Ca <sub>3</sub> ZrMgGe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.51	NaCa <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.446
Cd <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.08	NaCa <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.439
Cd <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	11.82	YCa <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.684
Cd <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.70	Y <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12.161

Table.2.2. Crystallographic data of  $A_3B_5O_{12}$  (rare-earth garnet) type compound.

General formular	$A_3B_5O_{12}$
example	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ (the mineral Andradite)
atomic number	160
lattice	derived from $\beta$ -tungsten structure
cell parameter	$a = 12.01 \text{ \AA}$ (YIG) $a = 12.376 \text{ \AA}$ (YAG)
cell content	8
space group	Ia3d
atomic coodinate	

가지 有用한 성질을 갖고 있다.

$\beta$ -tungsten 구조를 갖는 금속의 화합물 (intermetallic compound) (Table. 2.3.) 들은 높은 超傳導 轉移溫度를 나타내며 傳導度도 매우 큰데 구조자체가 빈 공간이 많은 (packing degree가 낮은) 소위 "open

structure”이라는 점 혹은 단위포의 각면에서 두개의 서로 다른 금속원자의 配合에 의해 생기는 “atom chain”의 존재 그리고 이러한 결정구조의 화합물들은 원자당 전자수의 비율이 理想的이기 때문에 해석할 수 있다.

이러한 요인들은 물론 경험적이지만 연구 대상 選定에 주요한 구실을 하고 있다 (Galasso, 1970). 석류석 구조를 갖는 경우도 매우 다양한 物性を 보여주고 있는데  $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) 와 같은 화합물은 稀土類 금속이나 Cr 을 dopping 시켜 레이저 發振子 (Laser host) 로 쓰이는 좋은 예인데 dodecahedral site 는 희토류 금속이온이 그리고 octahedral site 는  $Cr^{+3}$  이온이 置換하기 용이하기 때문이다.

Al원자가 모두 Fe 로 치환될때 소위 YIG 라고 부르며 ferrimagnetism 특성 때문에 전자오븐과 같은 마이크로파 應用機器에 사용된다. 특히 ferromagnetic line width 이 좁고 anisotropic field 가 작아서 低周波 응용에 적당하다 (제 5 장 참조). 가장 일반적인 自然産 가네트는 Fe- 혹은 Ca-aluminum silicate이다. 이들은 대개 붉은 색 혹은 브라운 색이다. 투명하며 섬유광택을 보여 주고 있으며 硬度는 6 - 7.5이고 劈開面이 없다. dodecahedra 혹은 trapezohedra 상태로 산출되며 경도가 높고 angular fracture이기 때문에 鍊磨材로 사용된다. 석류석이란 자연상태에서 소위 nesosilicate 라는 그룹의 하나로 성분이 매우 다양하게 산출되고 있다 (Table. 2.4.).

등축정계에 속하는 자연산 가네트는 대부분 endmember 상태가 아닌 固溶體 형태로 산출되고 있다. 이때  $SiO_4^{-4}$  tetrahedra 는 산소와



octahedral coordination 을 이루는 +3가의 양이온 그리고 eighth fold coordination 을 이루는 +2가의 양이온과 연결됨으로써  $R_3^{+2}R_2^{+3}(SiO_4)_3$  (혹은  $A_3B_2C_3O_{12}$ ) 형식의 一般式을 보여주게 된다. 가네트의 결정구조는  $\beta$ -tungsten 결정구조에서 유도할 수 있다.

$\beta$ -tungsten 결정구조는 한종류의 원자가 體心格子 (body-centered cubic, bcc) 를 이루며 한종류의 원자는 立方體 單位包 (cubic unit cell) 의 각면에 두개의 원자가 위치한 형태의 (마치 아령모양으로) 격자를 이룰 때 이 두격자를 결합시킨 형태이다. 즉 체심격자의 각면에 두개의 원자가 배치되어 있는 형태이다. 이러한 格子를 갖는 화합물은 상당히 많은데 超傳導體로 응용되는  $Nb_3Sn$  등이 있다 (Table. 2.3.). YIG의 경우 Si 原子를 Cr, Al, Ga 등의 原子가 그리고 Fe 를 Ga 등의 원자에 의해 置換되며 Y 를 기타 稀土類 원소의 이온들이 치환한다. 특히 Si 즉 tetrahedral site 에 치환된 Al 및 Ga 원자의 비율에 따라 curie point 가 560°K 에서 正比例하여 감소한다.

Table. 2.3. Phase which can be derived from the basic primitive cell of the  $\beta$ -Tungstan type structure.

Phase	Cell size, $a_0(\text{\AA})$	Phase	cell size, $a_0(\text{\AA})$
GeMo <sub>3</sub>	4.933	SbTi <sub>3</sub>	5.217
GeNb <sub>3</sub>	5.1743	SbTi <sub>3</sub>	4.932
GeV <sub>3</sub>	4.767	SiV <sub>3</sub>	4.721
$\gamma$ -HgTi <sub>3</sub> (540-760°C)	5.189	SnV <sub>3</sub>	4.96
AlMo <sub>3</sub>	4.950	HgZr <sub>3</sub>	5.558
AlNb <sub>3</sub>	5.187	InNb <sub>3</sub> (H. P)	5.303
AsV <sub>3</sub>	4.75	IrMo <sub>3</sub>	4.959
AuNb <sub>3</sub>	5.21	IrTi <sub>3</sub>	5.009
AuTi <sub>3</sub>	5.094	IrV <sub>3</sub>	4.79
AuV <sub>3</sub>	4.88	Mo <sub>3</sub> Os	4.973
AuZr <sub>3</sub>	5.482	Mo <sub>3</sub> Sn	5.094
BiNb <sub>3</sub>	5.320	Nb <sub>3</sub> Os	5.121
CoV <sub>3</sub>	4.675	Nb <sub>3</sub> Pt	5.147-5.166
Cr <sub>3</sub> Ge	4.623	Nb <sub>3</sub> Rh	5.115
Cr <sub>3</sub> Ir	4.668	Nb <sub>3</sub> Sb	5.262
Cr <sub>3</sub> Pt	4.706	Nb <sub>3</sub> Sn	5.289
Cr <sub>3</sub> Rh	4.656	NiV <sub>3</sub>	4.71
Cr <sub>3</sub> Ru	4.673	PbV <sub>3</sub>	5.76
$\beta$ -Cr <sub>3</sub> Si (18at.%Si)	4.576	PtTi <sub>3</sub>	5.024
GaMo <sub>3</sub>	4.943	PtV <sub>3</sub>	4.814
GaV <sub>3</sub>	4.816	RhV <sub>3</sub>	4.767

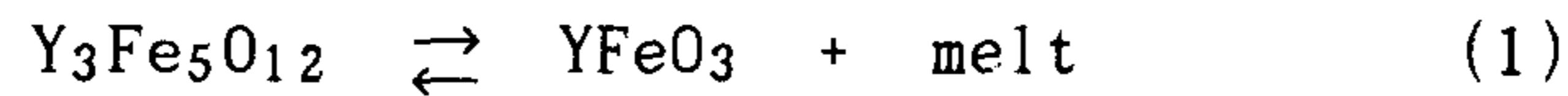
Tab.2.4. Physical data of the natural garnet group (Phillips & Griffen).

n	Mineral	System 2V	Optic Sign	Cleavage	Color in Section	Physical Properties
1.71	Pyrope $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	Isometric		Possible parting on {1 1 0}	Colorless pale red	H = 7½. Sp.Gr. = 3.6 pink, deep red, purplish
1.67- 1.73	Hydrogrossular $Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4$	Isometric	0°-90° v>r strong	- Possible parting on {1 1 0}	Colorless	H = 6½. Sp.Gr. = 3.1-3.6 white, pale brown, pink pale green, gray
1.73	Grossular $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	Isometric		Possible parting on {1 1 0}	Colorless	H = 6½-7. Sp.Gr. = 3.6 colorless, yellow, cinnamon red-brown, gray green
1.80	Spessartine $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	Isometric		Possible parting on {1 1 0}	Pink. pale brown	H = 7-7½. Sp.Gr. = 4.2 dark red, violet, black brown-red
1.83	Almandine $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	Isometric		Possible parting on {1 1 0}	Colorless pale pink-red pale brown	H = 7-7½. Sp.Gr. = 4.3 dark red, brown-red, black
1.86	Uvarovite $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	Isometric	0°-90° v>r strong	- Possible parting on {1 1 0}	Pale emerald green	H = 7½. Sp.Gr. = 3.9 dark green, emerald green
1.89	Andradite $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	Isometric	0°-90° v>r strong	- Possible parting on {1 1 0}	Yellow, pale brown deep brown	H = 6½-7. Sp.Gr. = 3.96 brown, yellow, green, red-brown, black

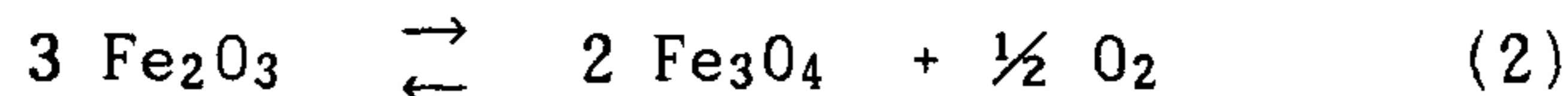
## 2. 2. 三成分系 Y-Fe-O 시스템의 相關係

### 2. 2. 1. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시스템의 相關係

이트륨 아이언 가네트는 산업적 응용성이 크기 때문에 상관계에 대해서 비교적 상세히 연구되었다. YIG의 熔融特性은 非調和 熔融反應에 의해 아래와 같이 분해되는 것이다.

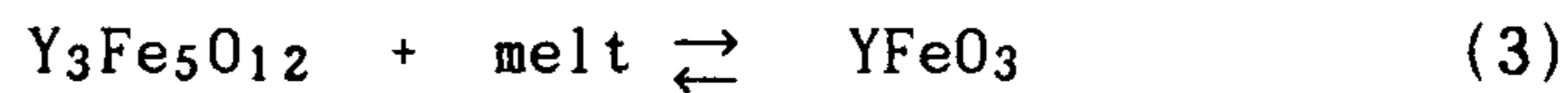


따라서 시료물질을 熔融시켜서(예를들면 Cz법과 같은 引上法으로)는 결코 순수한 YIG를 얻을 수 없다. 또한 酸化鐵은 고온에서 부분적으로 還元된다.

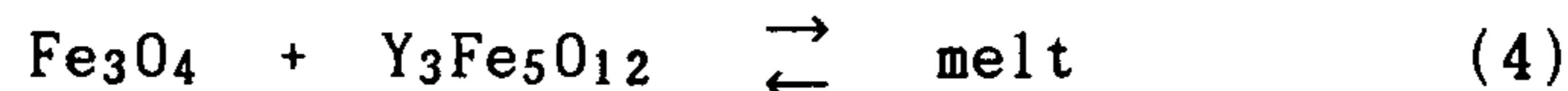


따라서 YIG 자체의 논스티키오메트는 물론이고 용융상태에서의 酸化鐵의 原子價가 일정하지 않으며 온도, 압력에 따라 변하게 된다는 점이 이 시스템 상의 intermediate phases의 육성과 혹은 완전한 相關係 이해에 어려운 점이다. 따라서 이 시스템은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혹은 Y-Fe-O 시스템에서 원칙적으로 이해해야 한다. 이 시스템에 대해서는 Van Hook (1961, 1962, 1963)의 연구가 있으며 우선 空氣中에서의 相關係는 Fig.2.1a에서 보는 바와 같다.

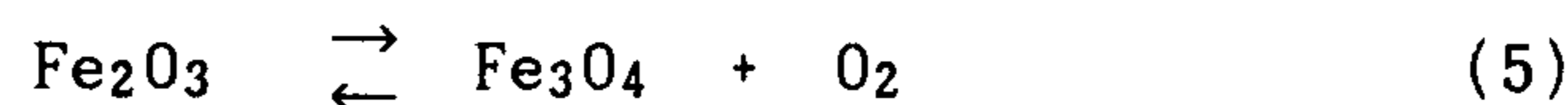
아래의 二成分系는 急冷法(quenching method)에 의해서 상관계를 규명한 것이므로 단지 starting material의 화학조성을 표시하고 있으며 각 해당 온도범위에서의 산소의 손실을 고려되지 않았다. 이 시스템에서는 3 종류의 invariant reaction 이 존재하는데 그림에서는 직선으로 표시된다. 첫번째 invariant reaction은 공기중에서의 非調和熔融反應으로서



이다. 이 반응은 1550°C에서 발생하는데 위에서 언급한 바와같이 YIG를 大體으로 육성하는데 방해요소로 작용하는 이유가 된다. 둘째반응은



와 같이 표시할 수 있다. 즉 eutectic reaction으로서 酸化鐵과 YIG의 共融點이다. 첫째반응과 둘째반응의 반응온도차가 YIG를 육성할 수 있는 온도범위 즉 solvent의 화학조성 범위를 指稱한다. 셋째 invariant reaction은



즉 위에서 언급한 還元反應이다.

CO<sub>2</sub> 가스의 분해에 의해 형성되는 분위기에서는 산소분압이 낮게 되

므로 1450 °C 에서 0.96 mmHg, 1600 °C 에서 0.14 mmHg 이며 YIG와 melt 가 共存하는 범위는 산소분압이 낮아짐에 따라 현저하게 축소된다. 또한 invariant reaction 은 peritectic 과 eutectic reaction 이 각기 1개씩 존재한다. 이 시스템에서 산소분압은 용융에 관련된 invariant reaction들에 가장 중요한 영향을 미친다. 위의 산소분압변화에 따른 상관계의 차이를 Fig.2.2에서 볼 수 있다.

여기에서 isobar 곡선과 liquidus surface 와의 교차점은 結晶相과 平衡을 이루고 있는 熔融體의 화학조성을 나타내고 있으며 boundary curve 와의 교차점은 온도와 화학조성을 표시하게 된다. 이러한 관계를 Tab.2.5 에 종합하였다. Hematite - magnetite 轉移反應은 酸素分壓이 증가함에 따라 共融點 위로 까지 상승하여 hematite 는 primary crystallization field 를 갖게된다.

이 때 共融點은 1455 °C 이며 YIG 의 분해반응은 1582 °C 에서 발생하며 YIG 와 熔融體가 공존하는 지역이 공기중에서는 86 °C 이나 1기압하에서는 127 °C의 격차를 갖게 된다. 1기압하의 3개의 invariant reaction 은 Tab.2.5에 기록되어 있다. 이와같이 산소분압이 1기압 (=760mmHg) 하에서의 실험결과는 공기중에서와 판이하게 다르다 (Fig.2.1b). 용융반응은 산소분압의 변화에 따라 크게 달라졌으나 결정화되는 YIG의 화학조성은 큰 변화가 없다. 특히 격자구조 변화에 민감한 격자상수를 측정한 결과로 산소분압변화에 따른 차이를 나타내지 않은 것으로 보고되어 있다.

三成分系 FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFeO<sub>3</sub>에서의 상관계((당소 보고서 KR 90-B-14의 Fig.6, 7, 8 참조)에서 나타나듯이 즉 YIG, orthophase, 熔融體, vapor 등의 相이 존재하는 영역은 T 와 산소분압의 함수이다.

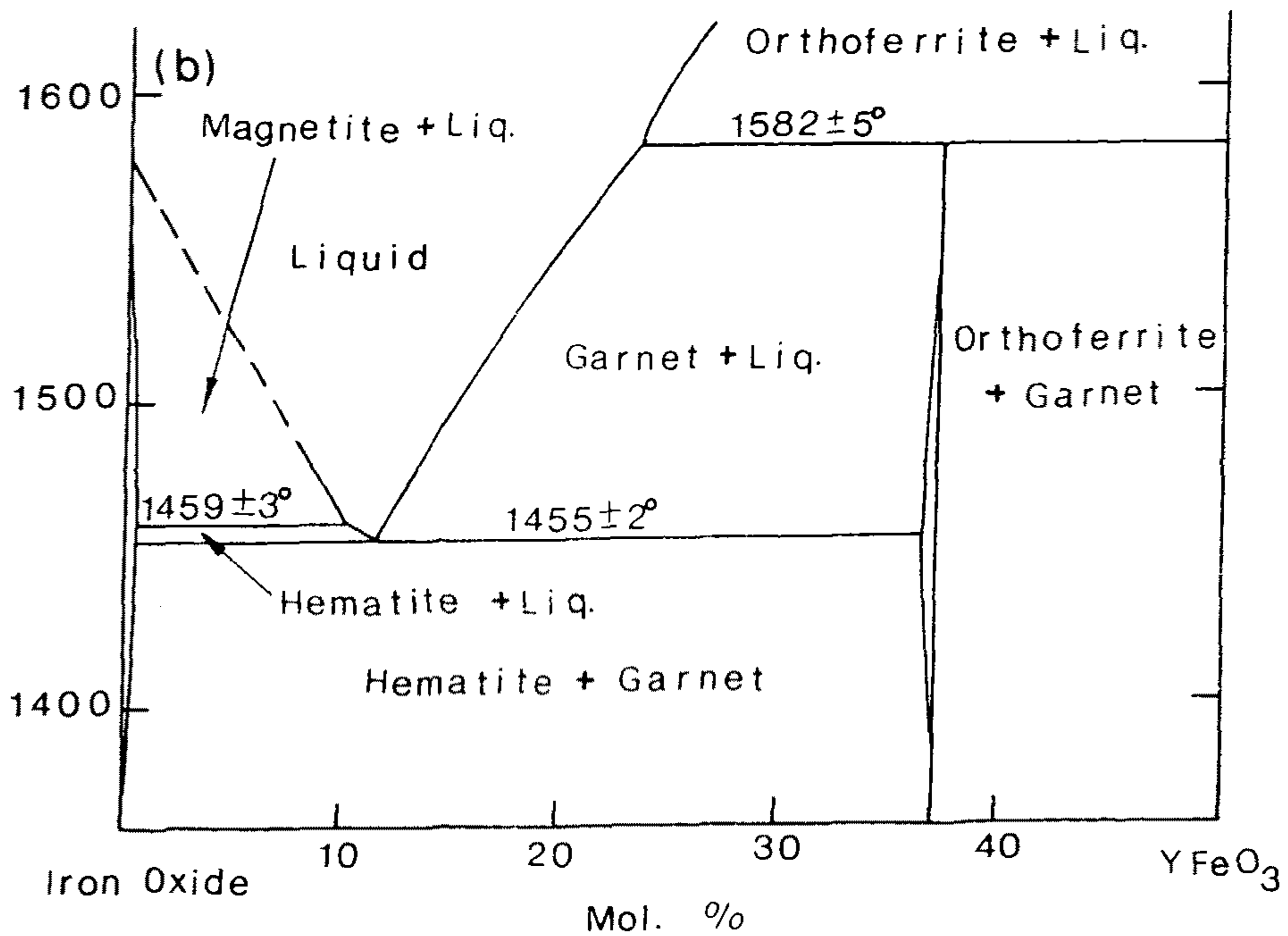
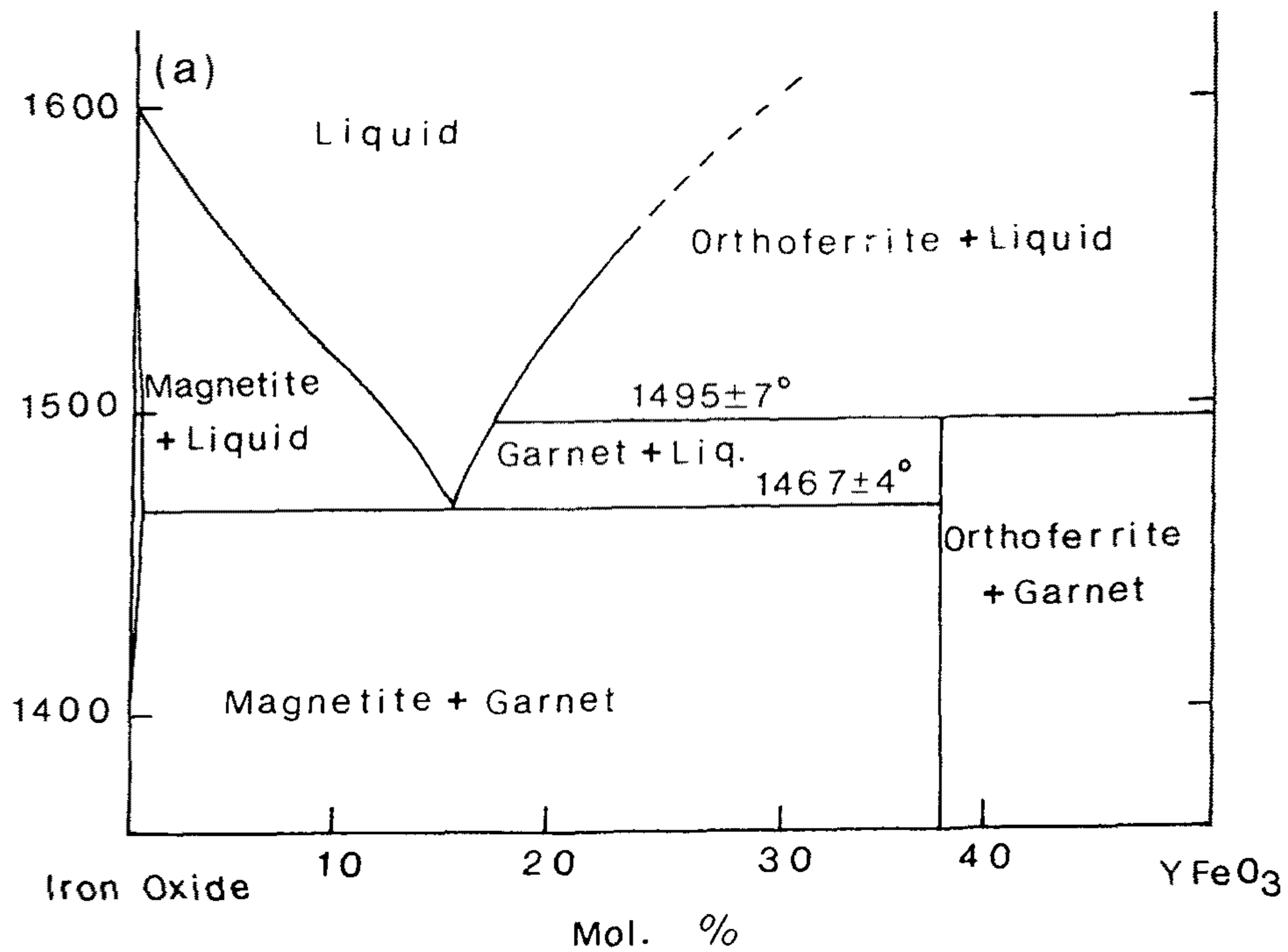


Fig.2.1. Phase relations in the system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-YFeO<sub>3</sub> a) in air b) in oxygen (Von Hook, 1962).

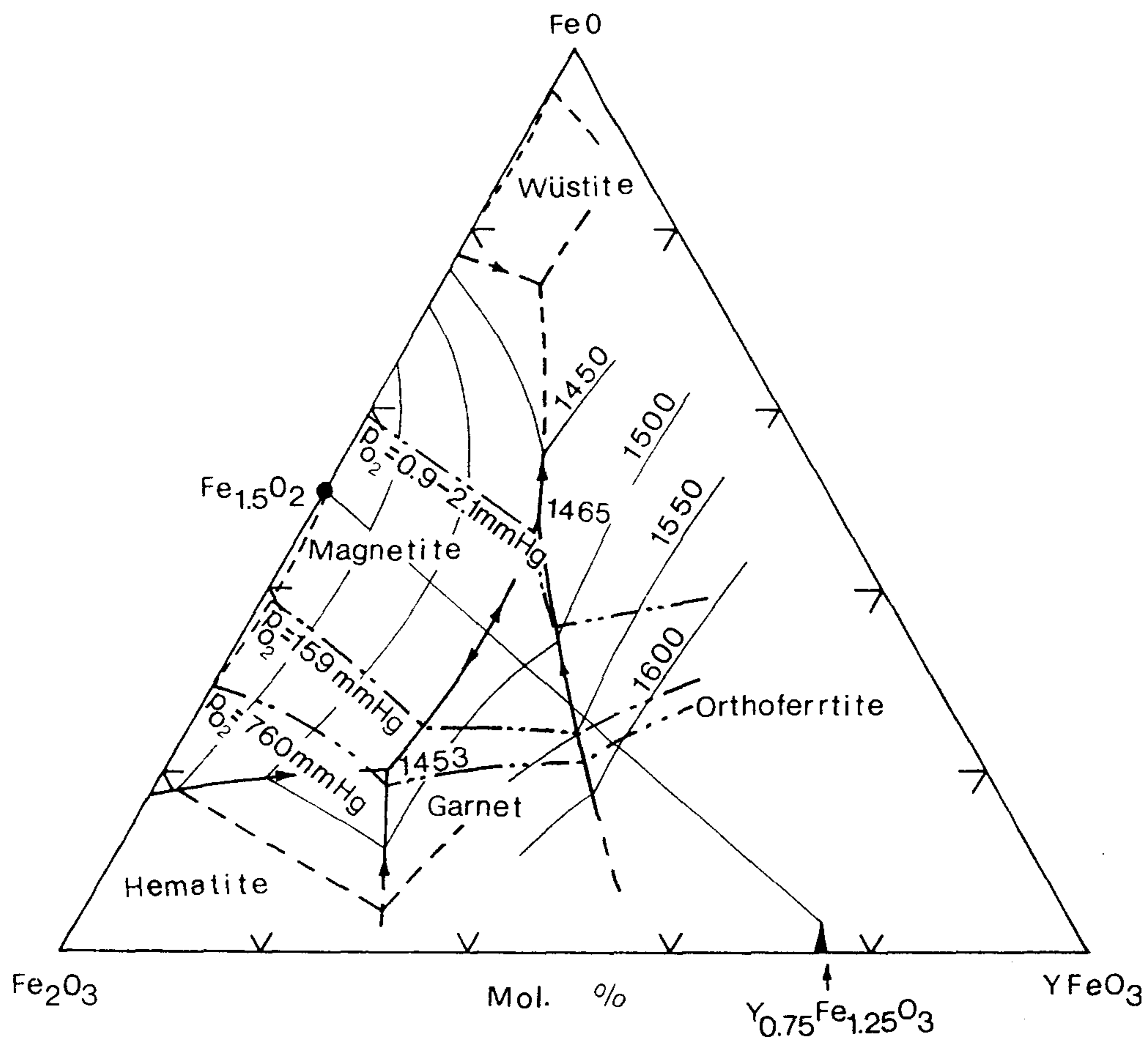


Fig. 2.2. Dependence of the oxygen partial pressure, showing the melting relation in the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{YFeO}_3$  (Von Hook, 1963).



Tab.2.5. Invariant reaction data for the growth of garnet single crystal  
in the ternary system Fe-Y-O<sub>3</sub>.

Atmosphere	stability range (Garnet+L, °C)	invariant reaction	pressure (O <sub>2</sub> , mmHg)
O <sub>2</sub>	127	$\begin{array}{l} 1) \text{ Hematite} + \text{garnet} \xrightleftharpoons{1455} \text{melt} \\ 2) \text{ Magnetite} + \text{melt} \xrightleftharpoons{1459} \text{Hematite} \\ 3) \text{ Othophase} + \text{melt} \xrightleftharpoons{1582} \text{Garnet} \end{array}$	760
air	86	$\begin{array}{l} 1) \text{ Hematite} \xrightleftharpoons{1387} \text{Magnetite} + \text{O}_2 \\ 2) \text{ Magnetite} + \text{Garnet} \xrightleftharpoons{1469} \text{melt} \\ 3) \text{ Garnet} + \text{Melt} \xrightleftharpoons{1555} \text{orthophase} \end{array}$	159
CO <sub>2</sub>	28	$\begin{array}{l} 1) \text{ Melt} \xrightleftharpoons{1467} \text{Magnetite} + \text{Garnet} \\ 2) \text{ Garnet} + \text{Melt} \xrightleftharpoons{1495} \text{orthophase} \end{array}$	0.96-2.14

U점과 V점은 각기 3성분계에서의 共融點과 非調和熔融點을 표시하게 되는데(주어진 산소분압하에서는 5개의 相이 존재하므로 순수한 invariant point) 이성분계에서와 마찬가지로 共融點과 非調和熔融點사이에 YIG와 熔融體가 안정한 영역이므로 U 점 이하에서는 熔融體가 존재할 수 없으며 V 점 이상에서는 YIG가 존재할 수 없다.

### 2. 2. 2. Quarternary system Y-Fe-Al-O

합희토류 가네트 結晶構造에는 다수의 금속이온이 치환이 가능하다 (Tab.2.1). 이러한 모든 시스템에 대한 상관계 연구가 이루어져 있지 않고 다만 Al-YIG에 대해서는 相平衡圖가 보고되어 있으므로 기타 금속류는 이에 준하는 것으로 판단하고 단결정을 육성해야 한다. 실제로 Ga-YIG의 경우 이러한 가정이 적용되고 있으므로 따라서 Y-Fe-Al-O 시스템에 대한 고찰이 필요하다. 당 연구에서는 Ga 및 Al이 20% dopping된 YIG와 순수한 YIG를 육성하려고 시도하였다.  $Fe_2O_3$  가 전술한 바와 같이 공기 중에서도 산소분위기 하에서 각기 1390 및 1453°C 에서 분해되어 버리기 때문에 4성분계에서 다루는 것이 오히려 바람직하다.

Subsystem Y-Fe-O (Nielson & Dearborn, 1958) Fe-Al-O (Muan & Gee, 1956), Y-Al-O (Warshaw & Roy, 1959) 은 이미 연구가 이루어 졌으며 공기 중에서 Fe-YIG 는 1555 °C 에서 不調和熔融을 하며 Al-YIG는 약 1970°C 에서 調和熔融을 하는 것으로 확인된 바 있다.

Geller (1960) 는 두 YIG가 完全固溶體를 형성하는 것으로 보고한 바 있으며 完全固溶體를 이루는 경우 두개의 endmember 사이의 格子常數는 화

화합물 조성에 비례하여 증감하는 것이 일반적이며 Fe 및 Al YIG의 경우도 예외는 아니다. 즉 이온 반경에 반비례하여 格子常數는 증감한다. 이 시스템 내에서 orthoferrite ( $YFeO_3$ ) 相도 固溶體를 이루는 화합물로서 4성분계 내에서  $YAIO_3$  방향으로 안정영역이 확장되고 있으나 完全固溶體를 이루지 못한다.

$YAIO_3$  compound 는 안정하지 못한 화합물이다. YIAG 단결정 육성과 관련하여 대체로  $Y_2O_3 - Fe_2O_3$  시스템내에서의 반응을 생략하며  $Al_2O_3$  성분이 추가됨으로써 유발되는 반응에 대해서만 논하고자 한다. Y-Fe-O 시스템 내에서 스피넬 相과 YIG 相 사이의 binary eutectic reaction point (isobaric) 가 3성분계 내에서는 Al 함유 스피넬 結晶 및 YIG 고용체 結晶의 primary crystallization field 를 분리시켜 주는 boundary curve이다. 이 곡선은 3성분계 相平衡圖의 중앙 부근으로 연결되고 이 boundary curve 는 코렘덤 (강옥), 스피넬, 이트륨 아이언 가네트의 안정영역 (熔融體와 함께) 이 교차되는 3성분계 상에서의 invariant reaction 이 작용하게 됨으로서 非調和熔融點 까지 도달하게 된다. 이때의 온도는  $1547^\circ C$  이며 平衡을 이루는 용액의 성분은  $Y_{0.22}Fe_{1.08}Al_{0.70}O_{2.83}$  이다.

따라서 二成分系 相의 共融點 ( $1469^\circ C$ ) 으로 부터 3성분계 상의 invariant point ( $1547^\circ C$ ) 까지 YIG 固溶體는 화학조성이  $Y_{0.75}Fe_{0.31}Al_{0.94}O_3 - Y_{0.75}Fe_{1.25}O_3$  이며 融液과 안정하게 존재하게 된다. Pseudo-binary 시스템 내에서 희토류금속 이트륨 아이언 가네트는 용액과 orthoferrite로 분해되는 非調和熔融을 하는데 이러한 현상은 pseudoternary 시스템 내에서 공간으로 연결되어 이트륨 아이언 가네트, orthoferrite, 融液이 공존하는 boundary curve 와 garnet 영역을 연결하는 join 이 교차하

는 점까지 확대된다 .

위에 기술된 air isobar 조건에서의 상평형관계는 4성분계 Fe-Al-Y-O 내에서는 다른 산소분압 상태에서도 적용된다. 일반적으로 酸素分壓이 높아지면 YIG의 分解作用 온도가 상승하게 되며 따라서 YIG + 融液의 안전영역도 확대된다.

또한 산소분압이 낮아지면 非調和熔融點은 하강하게 된다. 이러한 현상은 궁극적으로  $+3\text{Fe}/+2\text{Fe}$  비율에 의해 좌우되는 것이다. 즉 이런 경우란 YIAG 가 非調和熔融을 하는 화학조성이지만 평형조건 하에서의 結晶化作用이 온도가 하강함에 따라 고체 및 액체의 조성이 연속작용으로 변하므로 복잡한 양상을 띠게 될 것이다. 상평형관계 연구를 통하여 “완전단결정”을 육성하기 위해서는 Fe 가 Al 에 비해 (mol 비율) 많을수록 양호한 조건임을 제시해야 한다.

또한 고온에서 結晶化作用이 있을때는 Al 이 Fe 에 비해 상대적으로 많은 결정이 생기며 상대적으로 저온일때는 Fe compound 가 증가하게 된다. 이러한 치환반응은 이 시스템은 실제 경제적으로 가치가 있는 YIG 즉 전기적, 자기적 특성이 우수한 물질을 생산하기 위해 연구되었다. 즉 단순한 ternary compound  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  의 자기적 특성의 한계가 있고 경제적 가치를 지닐 수 없기 때문이다.

실제로 상품으로서 가치가 있는 것은 飽和磁化值 ( $4\pi \text{ Ms}$ , Gauss), 光透過率, 웨러데이 回轉角, 消光比, 磁氣共鳴線幅 ( $\Delta H$ ), 臨界溫度 ( $T_c$ ) 등의 요구조건에 맞는 것이어야 하므로  $+3\text{Fe}$  를 약 20% Al 금속이온으로 치

환하고 희토류 금속을 적당량 기타의 금속으로 치환시켜야 한다. 평형을 유지하지 못할 경우 즉 擴散作用 및 均質化作用이 온도하강속도와 균형을 이루지 못하면 coring 구조가 생길 수 있을 것이다 (Fig.4.4, 본 보고서 제4장 참조). 온도변화에 따라 평형에 도달하기 위하여 화학조성의 연속적 변화가 필요하므로 성장된 YIG 내에서 fractional crystallization 을 발견하기는 어렵지 않게 된다.

## 제 3 장 부유대역용용장치의 특성

### 3. 1. 단결정 육성법 일반

單結晶 育成法은 그 재료의 성질과 사용목적에 따라 여러 육성법을 이용하여 高品質 結晶 즉 재료물질을 제조하고 있다. 한가지 방법으로 融液(melt)으로 부터 溫度差에 의해 단결정을 육성하는 방법인데 Verunuil, Czochralski(CZ법), Floating zone(FZ법) 등의 방법이 있으나 각 方法들은 물질의 각종 물질에 따라 혹은 물질의 用途에 따라 육성법을 선택하여야 한다. 大型의 單結晶은 대개 RF(고주파) 가열식의 CZ법 혹은 Bridgeman법이 많이 사용되나 短點은 汚染과 비분해 용융 화합물에 局限된다는 점 외에도 Vernuil법은 結晶 成熟度(perfection degree)가 낮아 산업용으로는 사용이 불가능하다. FZ법은 1960년대 이후에 개발된 비교적 새로운 방법으로서 工程이 다소 복잡하지만 결정의 성숙도는 높아서 오염이 적고 缺陷이 상대적으로 낮으므로 高品質의 단결정 및 分解型 熔融 化合物 (incongruent melting compound)에 많이 응용될 수 있다.

예를들면 진동자용 水晶單結晶, 보석용 유색수정과 레이저용 루비 단결정의 육성 등은 autoclave를 이용한 水熱 育成法에 의해 대량 생산하고 있으며 國內에서도 이미 동아정공(株)에서 振動子用 水晶이 개발되어 연간 40 ton 규모로 (國內 需要 年間 150 ton) 생산되고 있다.

한편 稀土類가 dopping된 이트륨 아이언 가네트의 단결정이 非調和

용융 樣相을 보임으로써 그리고 缺陷이 적은 완전 단결정을 육성한다는 원칙하에서 上記한 방법으로는 상당한 한계가 발견되었으며 또한 용융법에 의한 단결정 육성에서는  $Fe_2O_3$  성분이 雰圍氣에 따라 변화함으로써 熔融點 부근에서의 相關係는 상당히 복잡하게 하는 주요 요인이 되었다.

Van Hook (1961, 1962) 는 이러한 상관계를 공기 중에서도 雰圍氣 下에서 연구함으로써 단결정 육성에 크게 기여하였다. 경제적 가치가 높은 산화물을 단결정으로 성장시키는 연구는 30-40년전 부터 이론적으로 혹은 실제적인 (즉 경제적 가치를 지닌) 측면에서 중요한 의미를 갖고 있으므로 질적으로 그리고 양적으로 상당히 확대되어 있다.

이러한 추세는 산화물이 전기적 및 자기적 특성의 이상치가 산업적 가치를 지닐 수 있다는 사실과 이러한 특성을 단결정을 육성함으로써 쉽고 명확하게 확인할 수 있다는 점이다.

국내에서는 당 연구소가 唯一하게 F.Z 장치를 보유하고 있으며 특히 이 機器는 RF 方式이 아닌 할로겐 램프의 적외선을 이용한 가열방법인데 88년도에 예비실험은 이미 실시하였다. 工程은 평량-성형-소성-단결정육성-검사 과정을 거치는데 현재까지 지장없이 全工程에 대한 연구를 수행하고 있다.

특히 소성과정은 특수장치를 개발하여 완만한 속도로 2-5회 반복시킴으로 성장된 결정에 결함(dislocation)이 없도록 완벽을 기하고 있다. 현재까지  $YFeO_3$  (orthoferrite : 자성체),  $MgTiO_3$  (유전체) 등의 단결정을

육성하였다.

일본 (무기재질연구소)의 경우 이 기기를 이용하여 각종 단결정을 육성하여 많은 기술을 기업체에 이전해 주고 있다. 경제적 側面에서는 현재 소위 Advanced ceramics가 선진국에서 경쟁적으로 개발하려는 대상이며 또 이러한 新物質들은 첨단 전자장비, 민생용 전자부품에 그 수요가 급증하고 있다.

예를 들면 YIG 와 GGG는 1-2년 내에 개발, 상품화 될 수 있는 마이크로웨이브용 소재로서 附加價値가 매우 높다. 이러한 소재는 현재 수입하거나 수입해야하는 것들이지만 自體 연구에 의해 충분히 개발될 수 있는 재료물질들이다. 관련기술로는 CZ법이나 Bridgeman법에 의한 방법으로 경우에 따라 가능하지만 YIG의 경우 육성이 불가능하다.

당 보고서에서는 용융법 중에서 floating zone 법에 의해 단결정을 육성하는 기술에 대해서만 논하고자 한다.

단결정을 再現性있게 육성하며 스티오메트리가 성장조건에 미치는 영향을 알기 위해서는 熔融点 근처 (ex.  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ ) 에서의 상관계를 사전에 파악하는 것이 필수이고 (Fig.1.1) 平衡에 관한 자료 확보문제는 연구대상 화합물이 부조화용융을 하는 경우와 기체상 (vapor phase) 을 변수 (variable) 로 고려해야 할 경우에 특히 중요하다.

Bertant & F. Forrat (1956) 등이 YIG 타입의 산화물에서 ferri-



magnetism을 최초로 발견하였으며 Nielson & Dearborn (1958) 에 의해 Flux 법에 의해 單結晶을 성장시켰고 그후 베르누이법 (Rudness & Kebler, 1960), zone melting 법 (Abernethy et al., 1961)과 floating zone 법 (kimura et al. 1978, Shindo et al. 1979) 에 의해 YIG의 단결정 육성법이 개발되었다.

### 3. 2. F.Z법에 의한 단결정 육성법

單結晶을 육성하는 목적은 산업용인 경우 반도체용이 주요 用途이므로 高純度의 완전한 結晶을 필요로 하지만 단순히 보석용으로 사용하기 위해서는 미세한 結晶上的 결함이 문제를 야기시키지 않으므로 주로 가장 신속한 방법인 베르누이법으로 成長시킨다. 일반적으로 단결정을 육성하는 방법중에서 가장 간단하고 광범위하게 사용되는 방법은 單純固化法으로 적당한 도가니 (석영유리나 熔融點이 높은 금속 예를들면 Ir, Pt) 내에서 결정의 원료분말을 熔融시켜 冷却시키며 결정화시키는 것이다.

LSI용 실리콘, 전기광학용인 LN, LT, 버블메모리용 가돌리니움 갈리움 가네트 ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) 등 수많은 재료물질들이 이러한 방법중에 하나인 초크랄스키법 (引上法)에 의해 대량 생산되고 있다.

그러나 이러한 방법은 熔融된 용액의 성분과 육성될 結晶의 성분이 일치할 때 즉 固體상태와 熔融됐을 때의 組成이 동일한 경우 즉 調和熔融體 (congruent melting compound)에 국한되어 성장이 가능하며 熔融體의 화학조성과 육성될 결정의 조성이 서로 다른 경우 즉 固溶體나 특히 分解

形化合物 (peritectic compound)의 결정을 육성하고자 할때는 적용이 안될 것이다.

소재용 순수 단결정 성장의 방해요소에는 exsolution(溶離作用)이라는 현상이있다. 溶離作用이란 固溶體 結晶이 나타내는 현상으로서 固體 상태에서 고온에서와 저온에서의 용해도 차이에 의해 유발되는 일종의 분해 반응이다. 일반적으로 어떤 임의의 融液 (melt)으로 부터 결정이 생성될때 融液중에 포함된 제2성분이 생성되는 결정내에 용해되는데 (즉 固溶體를 이룸) 이때 용해도는 온도에 따라 변화하고 소위 solidus 곡선으로 표시되는데 최대용해도는 eutectic point에서 나타나게 되며 온도가 더욱 하강하게 되면 용해도는 다시 감소하게 된다.

Fig. 3.1.은 임의의 2성분계의 상평형도를 나타내는데 A, B는 end-member 를  $\alpha$ 는 고용체 (이 때는 특히 terminal phase라 부른다)를 나타낸다. 이 그림에서 보듯이 A는 B성분의 일부를 용해하여  $T_1$ 에서 ( $\alpha$  化學組成은  $X_1$ ) 결정을 석출시키며 결정이 석출된 후 초기단계에서는 온도가 하강할수록 용해도가 증가하고  $T_2$  (성분은  $X_2$ )에서 최대를 보이며  $T_2$ 를 基点으로 다시 감소하여  $T_3$ 에서는 B성분에 대한 용해도가 없게된다.

$T_2$  이하에서는 실제로 solid-solid의 반응이며 소위 solvus라고 부르는 飽和曲線 (Fig.3.1에서  $\alpha - T_3$ )을 따라 용해도가 감소하게 되므로 이때 B성분은  $\alpha$  結晶내에서 감소된 양 만큼 배출 (rejection)되게 된다.

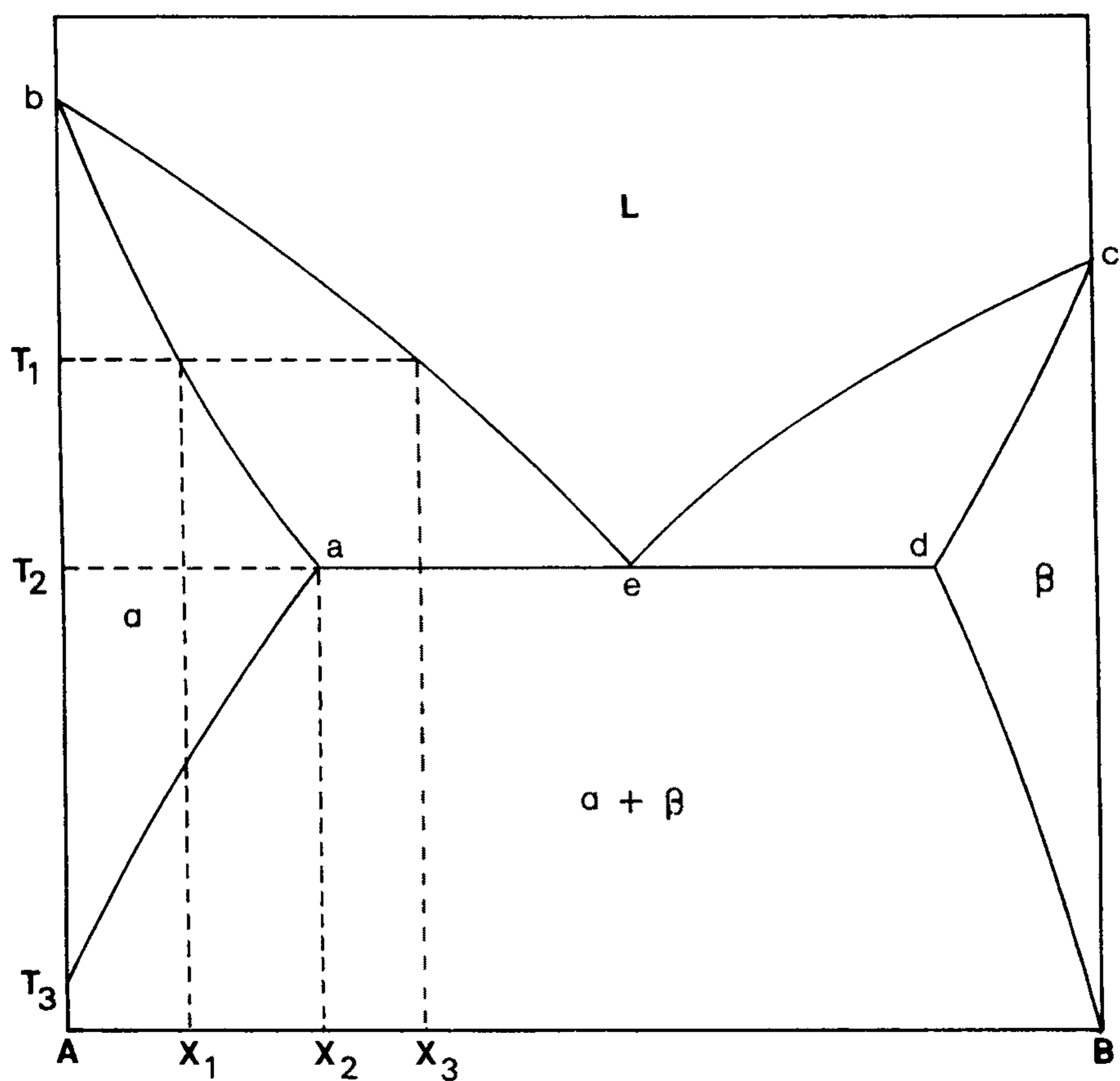


Fig.3.1. A kind of binary eutectic system showing the partial solid solution formation.

이러한 solid-solid reaction은 溶離現狀이라고 부르며 배출된 성분은 임의의 방향이나 위치에 존재할 수 없으며 모체가 단결정인 경우 方位에 의존성이 크므로 특정방위에 따라 규칙적으로 배열되어 석출된다. 따라서, 순수한 단결정을 육성하기 위해서는 필요한 양 만큼의 제 2 성분 (혹은 불순물)을 결정내에 균질하게 용해시킬 수 있어야 하며 이러한 固溶體 단결정을 exsolution 되지 않고 육성하기 위해서는 단순고화법에 의한 성장법 즉 베르누이법이나 초크랄스키법 등으로는 불가능하다. 예를들면 Fig. 3.2.에서  $X_1$ 의 화학조성을 갖는 균질한 결정을 육성하기 위해서는 融液의 성분이 계속적으로  $X_3$ 의 조성을 취해야만 한다. 이러한 경우 Flux법이나 熱水合成에 의한 溫度差法에 의해서도 육성이 가능하지만 두 방법 모두 육성속도가 완만하고 실험 최적조건 확립에 막대한 시간이 소요되므로 부적합하다. 單純凝固法 (simple solidification) 이 물질 전체를 일시에 熔融시키고 점진적으로 결정화하는데 반해 용매이동식 熔融帶域法 (Travelling solvent floating zone method)는 물질의 일부분만 熔融시키고 이 熔融帶를 완만한 속도로 이동시킨다는 점이 두 방법의 차이이다.

두 방법 모두 결함이 적은 결정육성을 위해서는 씨드결정을 사용해야 하며, 또한 熔融帶域法の 응용인 TSFZ법은 시료는 棒狀으로 제작하며 시료의 조성과 동일조성의 씨드결정과 棒狀시료사이에 적당한 조성의 시료를 (Fig. 3.2.의  $X_3$  조성에 해당, 솔벤트라 칭할 수 있음) 위치시킨후 적당한 加熱源을 이용하여 솔벤트부분을 熔融시키고 점차적으로 상부 또는 하부로 이동시키면서 결정을 육성한다.

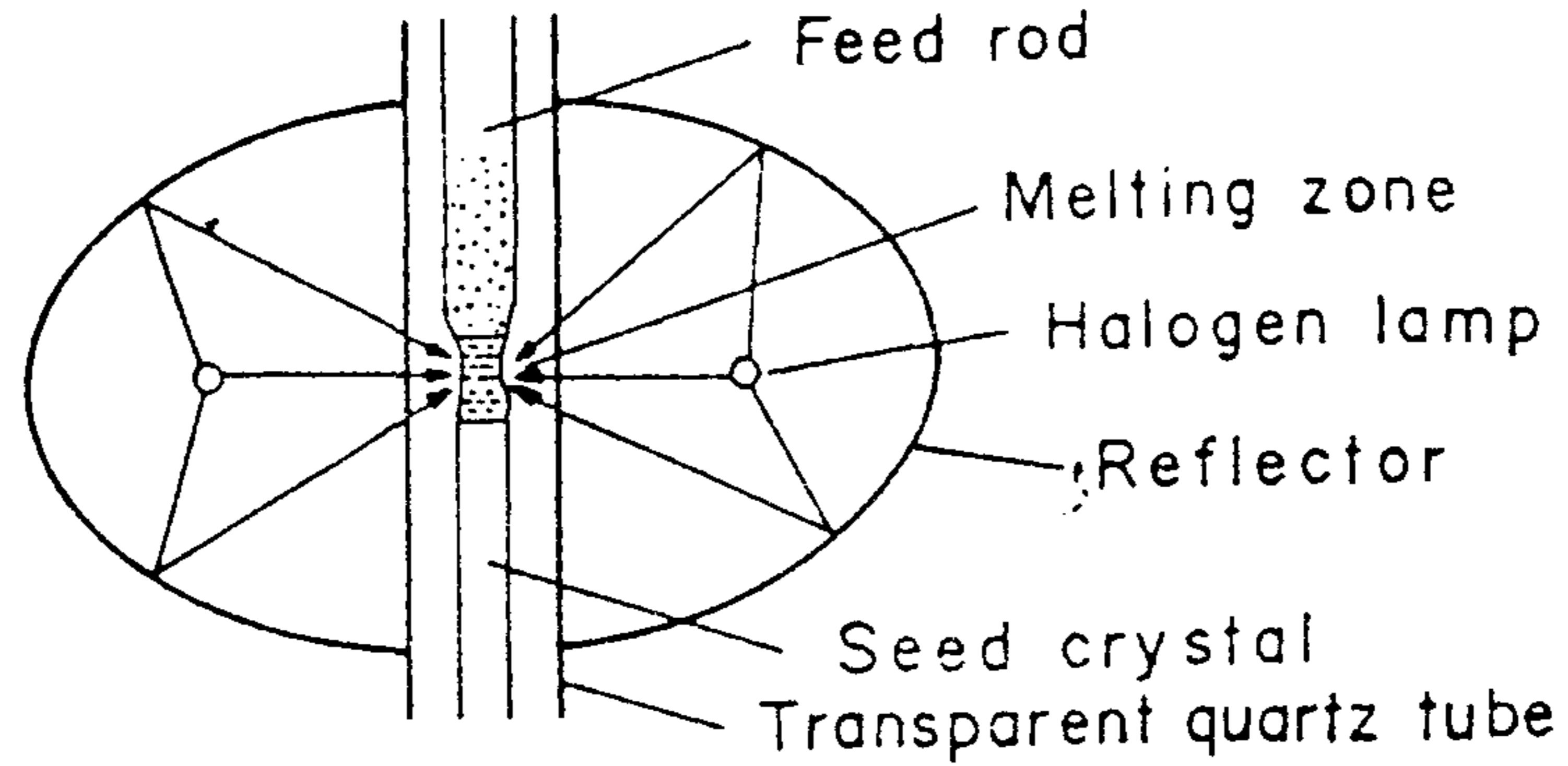


Fig.3.2. Double-ellipsoidal image furnace of floating zone system, using halogen lamp as heat source.

熔融帶는 表面張力(Surface tension)에 의해 유지되며 原料棒(Seed shaft) 및 試料棒(Feed shaft)은 각기 반대방향 혹은 동일방향으로 회전시켜서 熔融帶를 균질한 상태로 해준다. 이러한 방법에 의해 도가니를 사용할 때 생기는 제반문제가 해결되며 또한 constitutional supercooling 현상도 극소화할 수 있으므로 고품질의 結晶을 비교적 신속하게 성장시킬 수 있는 장점이 있다.

Fig. 3.2에서  $X_1$  과  $X_2$  로 표시된 조성은 Fig. 3.1의 내용과 일치된다. Floating zone법에 의해 육성된 단결정 종류를 Tab.3.1, 그리고 travelling solvent floating zone법에 의해 성장시킨 종류는 Tab.3.2에 종합 수록하였다.

### 3. 3. 시스템에 대한 장치적 특징

本 연구에 사용된 floating zone system 은 일본 ASGAL社에서 제작한 FZ SS-35W 기종이다 (Fig.3.3). 이 시스템은 대략 加熱源으로 쓰이는 할로겐 램프 (3.5kw x 2)와 mirror라고 부르는 반사경으로 이루어진 소위 image furnace 부분과 계속적으로 안정된 전원을 공급해 주도록 프로그래밍 그리고 동시에 샤프트의 회전속도 및 하강, 상승속도를 제어해 주는 콘트롤러 부분으로 대분할 수 있다. Image furnace는 타원형이므로 두개의 초점이 있는데 하나는 赤外線을 放射하는 할로겐 램프가 그리고 또 하나의 초점에는 샤프트 두개가 함께 만나는 부분 즉 furnace의 중심에 위치해 있다.

일반적으로 상부샤프트에는 feed material을 그리고 하부샤프트에는 seed crystal (種結晶)을 견고하게 고정시킬 수 있도록 설계되어 있다. 상·하부샤프트를 이동시켜 image furnace 초점에 맞추어 燒成體를 熔融시키고 다시 種結晶을 融體에 접촉시켜서 성장시킨다. 분위기를 조정하기 쉽도록 석영관을 중심에 장치하여 이 管 내에서 單結晶을 성장시킨다. FZ 시스템은 성장시에 固液界面을 관찰하기 쉽도록 렌즈와 거울을 이용하여 映像으로 나타나도록 스크린을 설치해 놓았다.

Table.3.1. List of the oxide single crystals grown by the floating zone method(Data from ASGAL Co.)

Crystals	m. p. (°C)
Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> FeTiO <sub>3</sub> CoTiO <sub>3</sub> SrFeO <sub>3-x</sub> SrCoO <sub>3-x</sub>	1345 1205 1415 1400 1475 1335 1500
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Ni, Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Mn, Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	approx. 1700 1650 1550
YFeO <sub>3</sub> TbFeO <sub>3</sub> ErFeO <sub>3</sub> YbFeO <sub>3</sub> LaFeO <sub>3</sub>	approx. 1700 approx. 1720 approx. 1680 approx. 1690 approx. 1920
Sm <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	approx. 1620 approx. 1750
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1790 1675
CaTiO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr	approx. 1960 approx. 1970 approx. 2060
TiO <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> SiO <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BeO ZrO <sub>2</sub> -CaO (15 %) CaO MgO Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1850 1850 2050 2150 2300 2440 2520 2600 2600 2800 2800

Table.3.2. Crystals grown by traveling-solvent floating-zone method (Data from ASGAL Co.).

Crystal	Properties
MgTiO <sub>3</sub>	1680 °C decomp.
Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	1740 °C decomp.
YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1300 °C decomp.
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1582 °C decomp.
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	1460 °C decomp.

### 3. 3. 1 기기 일반

FZ 시스템을 다른 성장장치에 비교해보면 장점은 다음과 같다. 즉 不調和熔融體를 성장시킬 수 있고 反應用器 (crucible) 가 없으므로 오염문제를 해결할 수 있다. 또한 결정결함이 비교적 적은 結晶을 성장시킬 수 있으며 dopant의 함량분포를 균질화할 수 있다는 점이다. 加熱源으로서 2개의 할로겐 램프를 사용하여 램프에서 방출되는 적외선을 회전 타원면경으로 집중시켜 원료봉을 녹여 種子結晶 위에 고화시켜 결정을 성장시키는 부유대역 기술에 의해 單結晶을 육성한다.



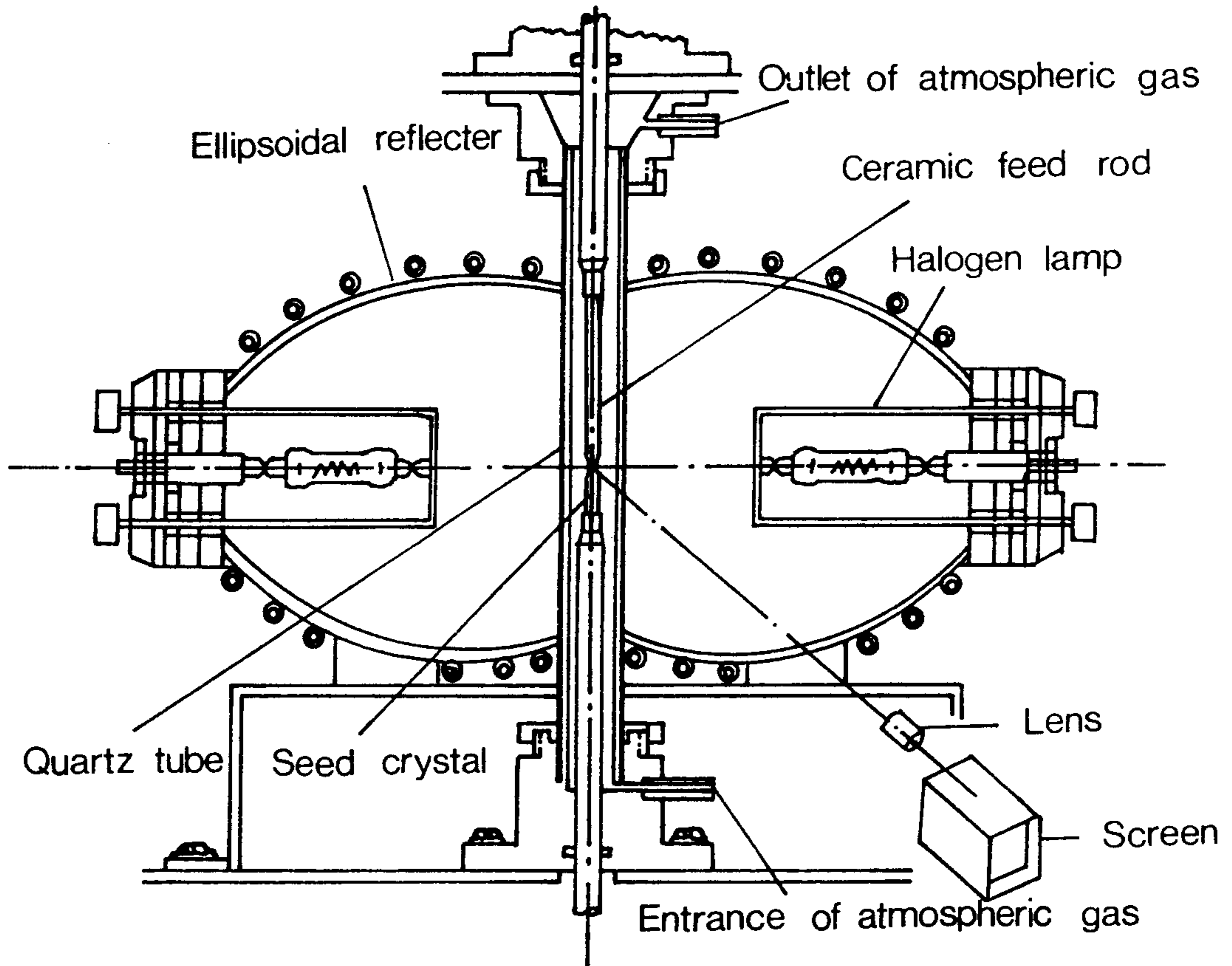


Fig. 3. 3. The floating zone system

單結晶을 성장시키는 부유대역 기술에 의해 단결정을 육성한다. 單結晶의 육성에는 1.5 kw 할로겐 램프 2개를 가열원으로 하는 光學式 集光型 부유대역장치 (ASGAL社, FZ SS-3.5 kw) 를 이용하였다. Gold coating 된 두개의 橢圓型 reflector 는 내부에 냉각수를 순환시킬 수 있도록 배관되어 있는데 10 l/min의 水量이 흐르며 약 2 kg/cm<sup>2</sup> 정도의 水壓이 걸린다. 할로겐 램프는 高熱을 발생시키므로 수명연장을 위해 홀더부분은 水冷, 램프는 空冷시킬 수 있도록 설계됐다. 최대 사용온도는 2150 °C 이며 상용

1800 °C 정도이다.

단결정의 최대 성장길이는 120 mm 까지, 최대직경은 물질에 따라 다소의 차이가 있으나  $\phi$  15 mm 까지 육성할 수 있다. Growing chamber는 透明的 석영관으로 외부와 차단되어 있으므로 분위기 조절이 용이한데 流量 조절에 의해 0.2-2 l/min 까지 콘트롤하며 석영관의 크기는  $\phi$  46 mm x 470 mm이다.

### 3. 3. 2. 成形裝置

이 기기는 원료봉 제작하기 위해 고무튜브속에 밀폐충진된 원료를 靜水壓으로 加壓成形하는데 사용한다.

### 3. 3. 3. 試料燒成 조절장치

이 장치는 균일하고 고밀도의 燒結 원료봉 제조에 사용된다. 이 장치의 乘降작동은 전기로에서 일정한 시간동안, 일정한 속도로 시료를 자동으로 승강하면서 燒結할 수 있다.

### 3. 3. 4. 燒成爐

이 장치는 單結晶 육성을 하기 위해 봉상으로 성형된 원료봉을 소결

시키고 또는 결정의 豫備成長을 위한 전기로이다.

가열원은 tube형 SiC 發熱體를 사용하였고 시료를 燒成하는 부분은 alumina tube로 둘러 쌓여 있어 雰圍氣 조절이 자유로운 Bridgman식 전기로이다.

Table 3.3. The specification of crystal growth system F.Z.

Power supply	AC 220V/three phase/7.5kVA x 2
Heat source	AC 110V/single phase/15A
Reflector	A doubled ellipsoidal mirror
Cooling	Cooling water; water flow - 10ℓ/min water pressure-more than 2kg/cm <sup>2</sup> (back pressure to be less than 1kg/cm <sup>2</sup> ) Cooling air; air flow-less than 10ℓ/min
Maximum operating temp.	2150°C
Ordinary operating temp.	1800°C
Maximum travelling length	150 mm
Shaft drive speed	high speed: 4-40 mm/min low speed: 0.2-20 mm/min
Shaft rotating speed	5-55 rpm
Sample housing	· Transparent quartz tube size: 46 mm Dia x 470 mL · Atmosphere control: 0.2-2ℓ/min(by flow controller)

Table.3.4. The specifications of the cold isostatic press.

---

Container size	65 mm Dia x 285 mm L
Container inside capacity	26 mm Dia x 250 mm L
Sample size	10 mm Dia x 120 mm L
Pressure	1 ton/cm <sup>2</sup>
Frame size	700 mm W x 300 mm H x 700 mm L
Pump size	180 mm W x 165 mm H x 590 mm L

---

Table 3.5 The specifications of automatic control system for the sintering furnace

---

Maximum load	300 g
Stroke	100 cm
Up and down speed	100-500 cm/hr
Sintering time	0.1-100 hrs
Travelling length at maximum temperature	10-50 mm

---

Table 3.6. The specifications of the sinterinf furnace.

---

Power supply	AC 220V/single phase/15kw
Ordinary operating temp.	1600°C
Maximum operating temp.	1700°C
Heat source	Siliconit SPL 37
Temperature control system	Program digital PID controller REX P 100 P/R 6%-30% (B type)

---

## 제 4 장 솔벤트 이동식 부유대역 용융법에 의한 희토류 가네트 단결정 육성

### 4. 1. 試料棒 製作

#### 4. 1. 1. 靜水壓에 의한 시료의 성형

희토류 가네트 단결정을 육성하는 과정은 제조공정도 (Fig. 4.1)에서 보는 바와 같다. 실험에 사용한 출발원료는  $Y_2O_3$  : 99.9%, (High purity Co.),  $Fe_2O_3$  : 99.9%, (High purity Co.),  $Ga_2O_3$  : 99.99% (Aldrich Co.),  $Al_2O_3$  : 99.99% (TAI MEI Chemical Co. ) 을 사용 하였다. 上記한 분말형의 원료물질을 所定の 조성 비율로 정밀저울 ( $\pm 0.001$  g)에서 평량한다. 분말내의 응어리를 없애고 산화방지를 위해 분산제인 에틸알코올(>99.99%)와 함께 약 2시간동안 알루미나 몰타르에서 분쇄, 혼합한 후 진공오븐 內에서 50-80°C로 완전 건조시킨다.

얻어진 분말을 한쪽 끝이 봉해진 rubber tube에 충전하고 그 충전물 중의 공기를 진공펌프를 이용하여 빼내고 밀봉하여 靜水壓 (isostatic pressure) 하에서 약 1000 kg/cm<sup>2</sup>으로 加壓하여 직경 8-10mm, 길이 120-140mm의 棒으로 成形한다.

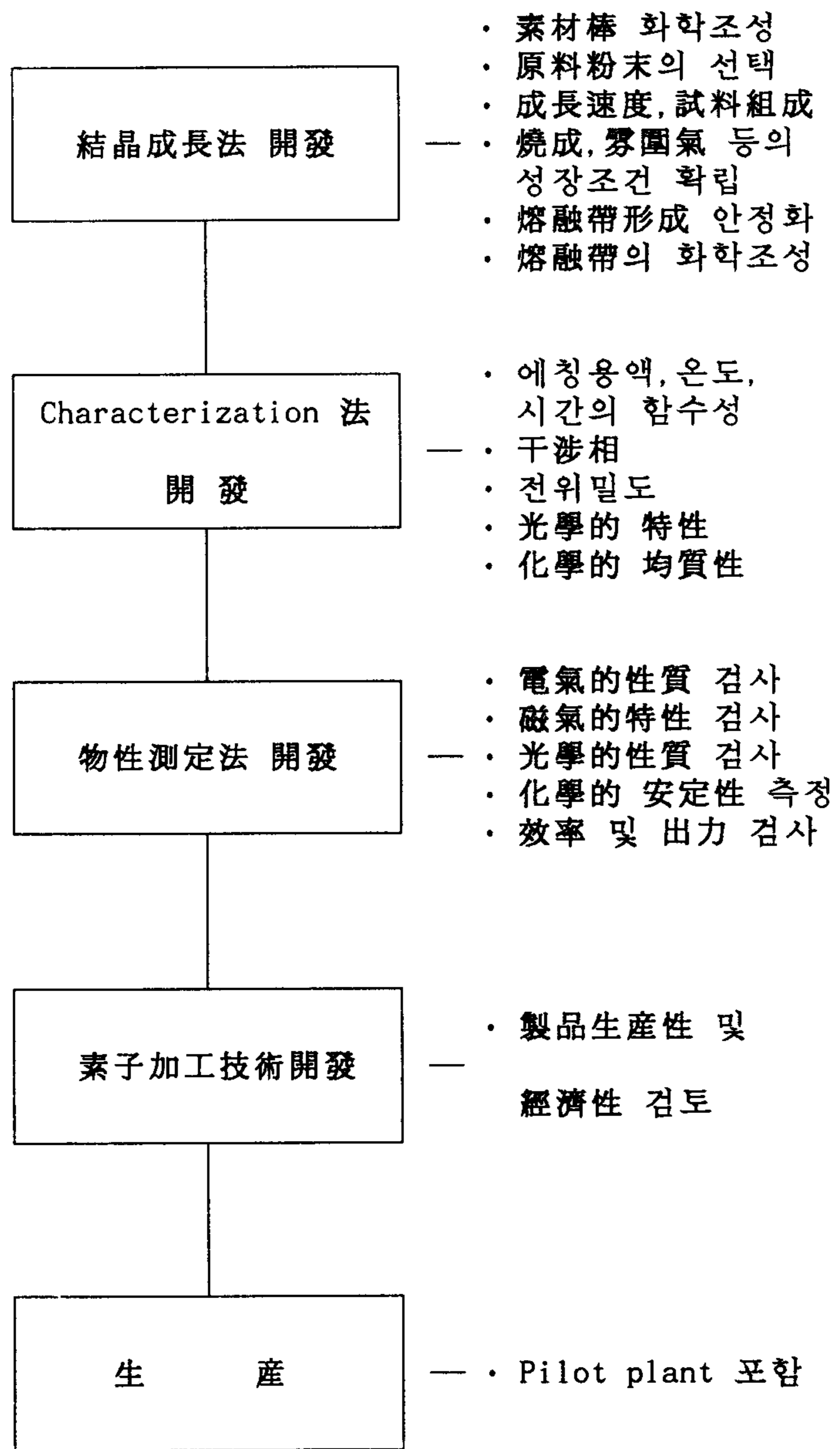


Fig.4.1. The flow chart for the crystal growth and industrialization of the grown crystal

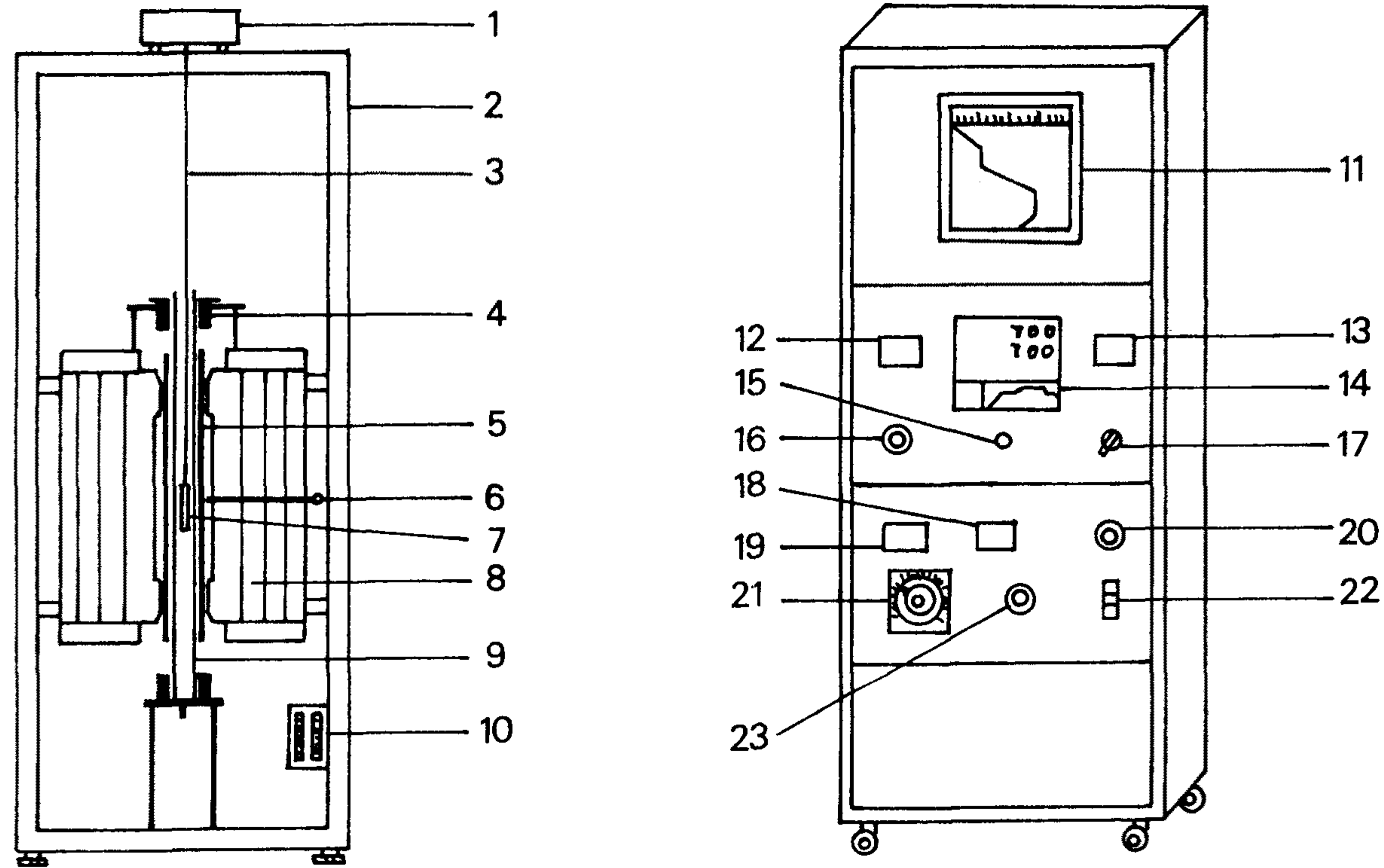
#### 4. 1. 2. 시료의 燒成實驗

YIG 및 YIGaG의 시료소성법은 동일하다. 성형된 시료는  $\phi$  0.2mm의 드릴핀을 이용하여 한쪽 끝에 구멍을 뚫어 Pt선으로 매달 수 있게 하고 시료 소성조절장치(sintering control system)의 모터와 연결시켜 소성시간과 소성속도를 조절하면서 산소 분위기하에서 1500-1600 °C 범위로 소성시킨다. 이러한 이동식 소성방법은 종래의 방법에 비해 소결정도가 매우 균질하므로 우수한 품질의 단결정 육성에 크게 기여할 수 있다. 소성로는 시료를 상하로 이동시키야 하므로 Bridgeman式 垂直爐이어야 하는데 자체설계에 의해 국내에서 제작되었다 (Fig.4.2).

고온소성을 위해 siliconit SPL 37(Max. 1800°C)를 발열체로 하고 외부에는 3중으로 단열재를 사용하고 내부에는 특수 알루미늄관을 설치시켰으며 분위기 가스의 송입장치에 연결시키기 위해 水冷式 냉각장치를 부착시켰다. Tab.4.1은 실제 희토류 가네트 단결정육성을 위해 제작된 소결체 제조과정의 테이터의 예를 나타내고 있다. 본 연구에서 소성시킨 feed용 다결정체의 microstructure를 주사현미경을 이용하여 관찰하였다. Fig.4.3에서는 최적 소성조건의 미세조건을 보여주고 있다.

#### 4. 2. 희토류 가네트 單結晶 육성

육성된 단결정의 품질은 혹은 단결정이 육성될 수 있을 것인가 하는 점은 소성체의 燒結密度와 화학조성, solvent의 量과 화학조성 그리고 solvent의 형태 등이 있다. 특히 희토류 가네트 혹은 YIAIG 같은 경우는

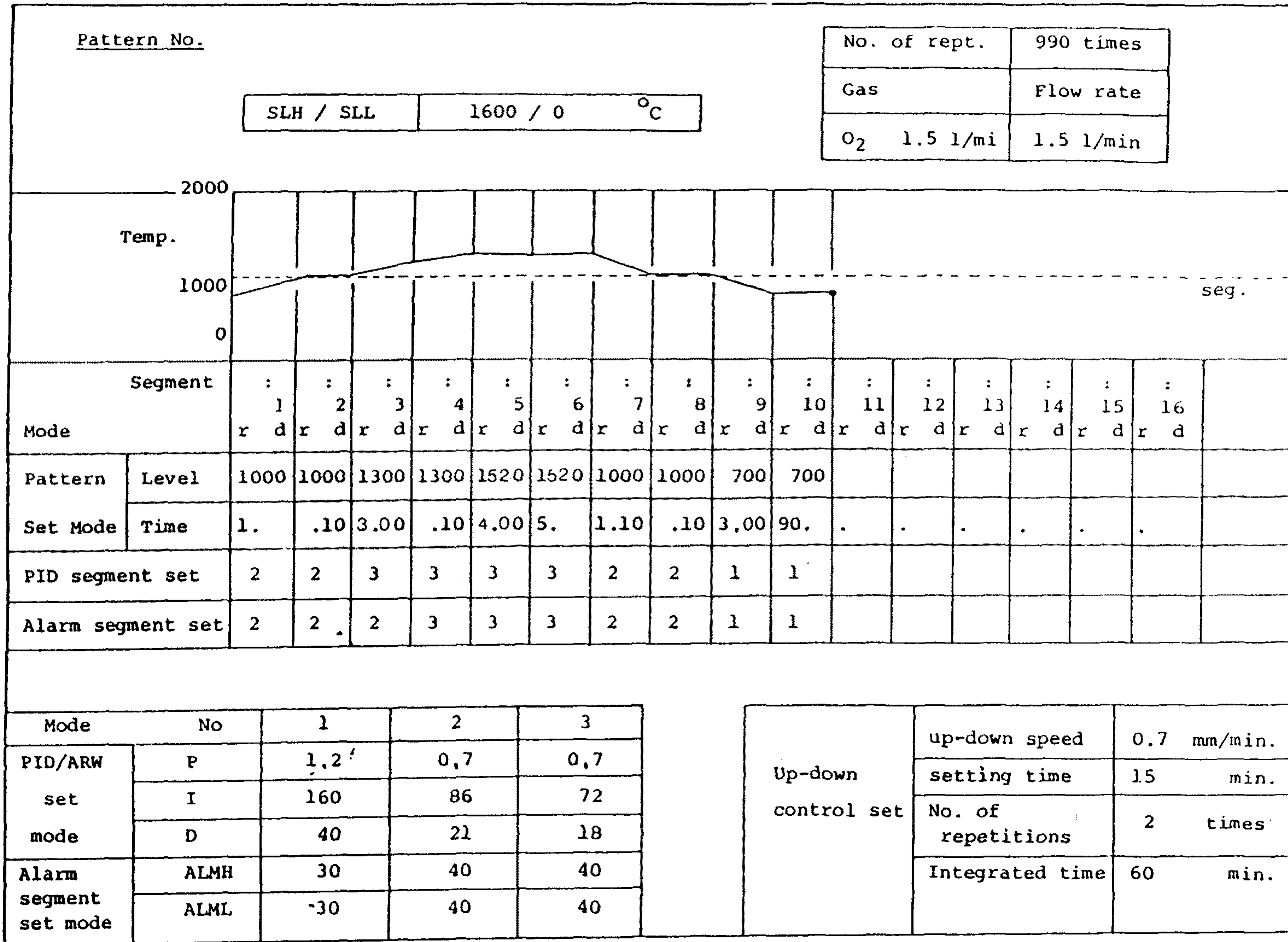


- |                              |                           |                      |
|------------------------------|---------------------------|----------------------|
| 1. Sintering control system. | 2. Furnace body.          | 3. Pt-line           |
| 4. Cooling system.           | 5. Siliconit heat element | 6. Thermocouple      |
| 7. Specimen                  | 8. Refractory brick       | 9. Alumina tube      |
| 10. Flowmeter                | 11. Recorder              | 12. Output voltmeter |
| 13. Output ampermeter        | 14. Controller            | 15. Power lamp       |
| 16. Power limit s/w          | 17. Controller s/w        | 18. Input ampermeter |
| 19. Input voltmeter          | 20. Main power lamp       | 21. Safty s/w        |
| 22. Main power breaker s/w   | 23. Alarm lamp            |                      |

Fig.4.2. Sintering furnace (Bridgeman type)



Tab.4.1. One example of sintering program.



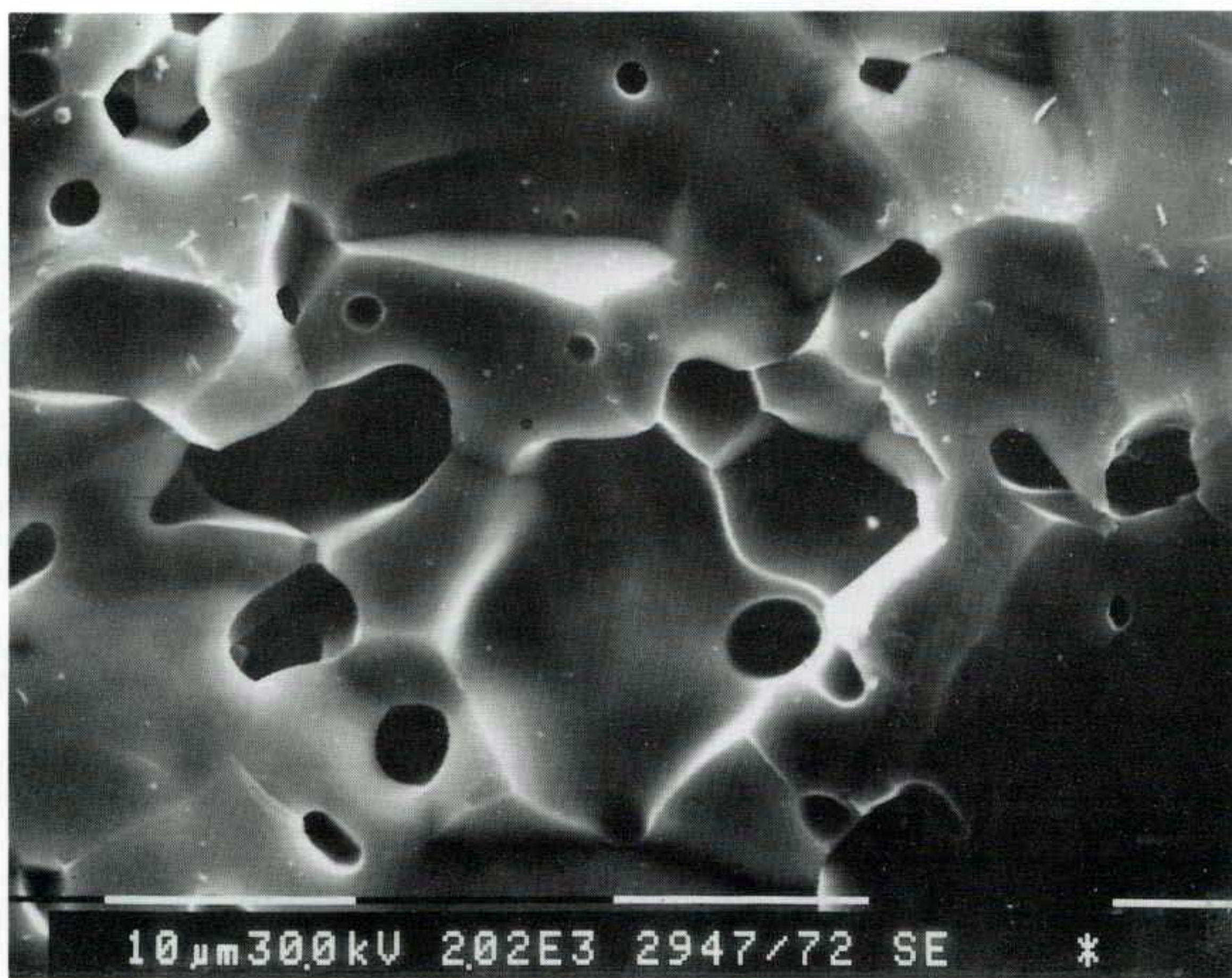


Fig. 4.3. Microphotographs of feed rods (scanning electron microscope).

발열체의 특수성 때문에 화학조성은 특히 중요한 역할을 한다. 물론 try and error method가 필요하지만 이 방법의 한계와 단점은 주제의 사실이다. 본 연구에서 최초로 시도한  $Y_3Fe_4GaO_{12}$  조성은 비교적 용이하게 단결정화할 수 있다.

이러한 사실은 gallium oxide가 희토류 가네트 결정구조에 긍정적으로 작용하는 substitution capability, 이온반경, 結晶格子的 stability 등의 요건들에 의해서 순수 희토류 가네트에 비해 더욱 안정된 格子를 구성할 수 있다는 것을 암시한다. 단결정 육성시의 전제조건은 feed rod의 straightness, uniformness 및 上記한 조건을 만족시켜야 한다. 또한 set-up시에도 샤프트에 평행하게 회전 및 이동이 가능한지를 확인해야 한다. 제작된 燒結體를 F.Z 육성장치의 상부샤프트 (shaft)에 걸어두고 種結晶 혹은 燒結體를 하부 샤프트의 고온용 알루미늄 지그에 움직이지 않도록 고정시킨다.

이 때 상하부 회전축 자체는 수직적으로 일치되도록 설계되어 있으므로 燒結體 및 種結晶의 반경은  $\pm 2$  mm 이내의 차이가 적당하며 그 이상의 차이는 육성시에 熔融體의 불안정을 誘發시키고 따라서 양질의 결정을 기대할 수 없다. 적외선에 투명한 試料室은 고순도  $SiO_2$ 로 되어 있으며 이 管狀의 육성실 내에서 結晶을 성장시킨다. 시료실 (99.9 %  $SiO_2$ , Silica tube)을 설치한 후 상·하부샤프트를 회전시키면서 프로그램에 따라 전류를 증가시키면 비례적으로 온도가 증가한다.

온도상승은 용점 직전까지 일정한 승온속도를 유지할 수 있도록 입력시키며 동시에 분위기 가스를 送入하여 용점을 조정한다. 희토류 가네트 단결정의 경우 1.0 l/min가 적당한 것으로 판단된다.

시료 및 種結晶의 온도가 용점에 도달하면 자동승온을 중단하고 手動으로 서서히 증온 혹은 하강시켜 외형적으로 등근 모양이 되도록 확인한 후 種結晶과 시료를 도킹시킨다. 이때 固液界面을 관찰하면서 熔融體가 낙하하지 않도록, 불안정하게 되지 않도록 온도를 조정해 주면서 熔融帶의 길이와 직경의 비율을 일정하게 유지시켜 주어야 한다. 熔融帶가 안정되면 상하샤프트를 동시에 상부 또는 하부로 적당한 속도로 일정하게 이동시키면서 성장시킨다.

희토류 이트륨 아이언 가넷 단결정 YIG 및 YIGaG를 육성하는데 있어서의 특이점은 다음과 같다.

a. 熔融體가 feeding rod 에 일정량 흡수되는 것이다. 일단 feed 에 흡수된 熔融體는 feed 의 형태를 slurry 모양으로 심하게 deformation 시키며 이러한 현상에 의해 용융되지 않은 부분이 zone 내에 流入되어 zone 을 불안정하게 하며 또한 feeding 되는 물질의 量이 일정하지 않아서 zone 의 직경과 길이의 비율을 제어할 수 없게 된다 (Fig. 4.4). 또한 이러한 현상을 용융대의 안정을 해쳐서 결국 성장을 중단하게 된다.

b. 육성과정에서 산소 雰圍氣하에서 실행되지만  $Fe_2O_3$ 가 부분적으로 환원되어 熔融點변화가 발생하며 이러한 현상은 용융 zone 내에 vapor 를 固着시키는 현상으로 발전하며 따라서 성장이 진행되면 zone 이 불안정하고 궁극적으로 붕괴하게 된다. 이러한 현상을 방지하기 위해서는 solvent의 형태와 양을 조절해야 한다. 일반적으로 disc 형태의 solvent

로는 안전한 용융대를 형성시킬 수 없었다.

c. 이트륨 아이언 가네트는 상평형도에서 보듯이(Fig.2.3) 고용영역이 극히 적어서 solvent와 feed의 화학조성 결정에 많은 시간과 노력이 필요하다. 또한 용매의 화학조성과 이트륨 아이언 가네트의 화학조성의 차이가 현저하므로 성장속도 역시 상당히 완만하여 용융대가 안정하게 유지되는데 방해요소로 작용한다.

調和熔融體는 대체로 육성이 용이하므로 성장속도를 5 mm/hr 이상으로 세트해 놓을 수 있으나 不調和熔融體는 3 mm/hr 이하로 육성해야 제2의 합성상 (secondary phase) 및 內包物의 양을 극소화할 수 있다 (Fig.4.5). 또한 투명결정의 경우 赤外線 吸收率이 낮아 육성속도를 높힐 수 없다. 상, 하샤프트의 회전속도는 固液界面 (solid-liquid interface)의 형태에 중요한 영향을 미치게 되므로 결국 단결정 육성 여부, 良質性 여부에 핵심적 媒介變數로 작용된다.

따라서 성장속도 및 상 하샤프트 회전속도는 물질에 따라 상당한 격차가 있다. 육성된 단결정의 상태여부는 우선 시각적으로 확인이 가능하므로 적절한 길이의 단결정이 완성되면 전기의 출력을 줄이면서 融液의 직경을 점차 축소시켜 주어 단결정과 燒結體를 분리시킨다. 급작스러운 냉각은 결정에 열충격을 주거나 혹은 분위기 조절가스의 분산을 저해하게 되어 결정의 화학적 조성에 영향을 주게되거나 균열을 유발시키는 주요 원인이므로 프로그램에 따라 약 1/2-3 시간 정도의 냉각속도를 유지해 주어야 한다.

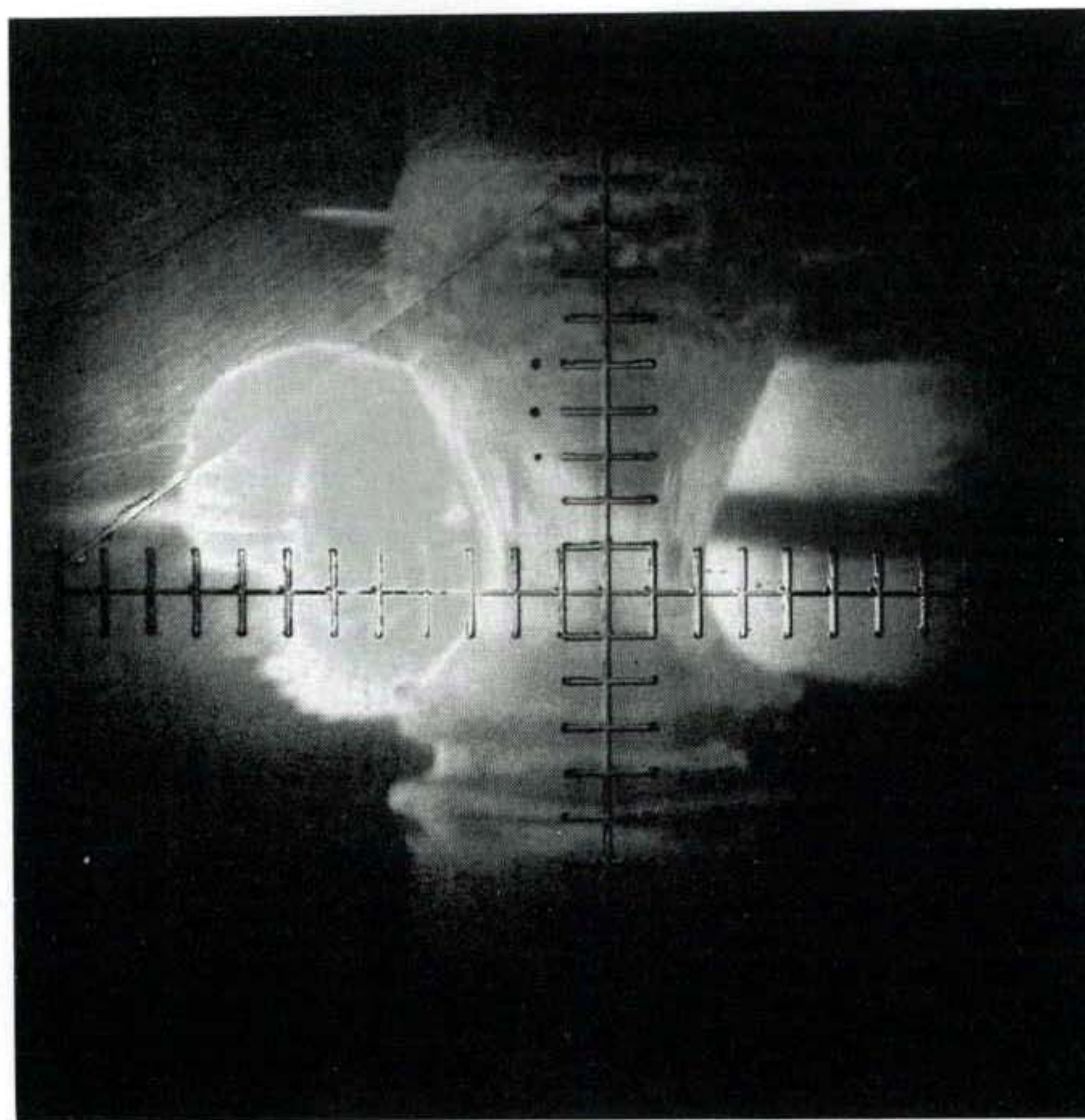
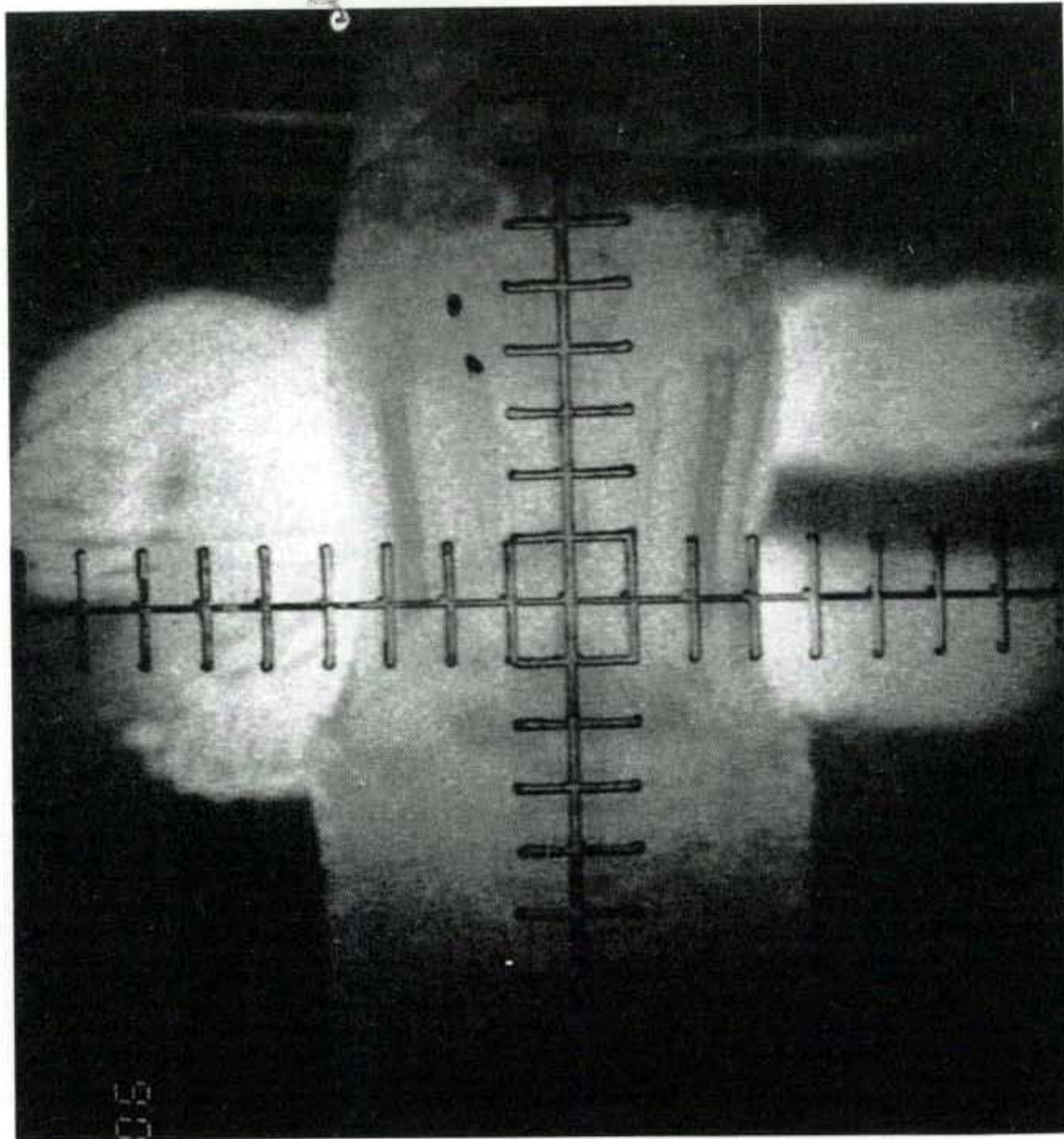


Fig.4.4. The shape of melting zone and feed rod

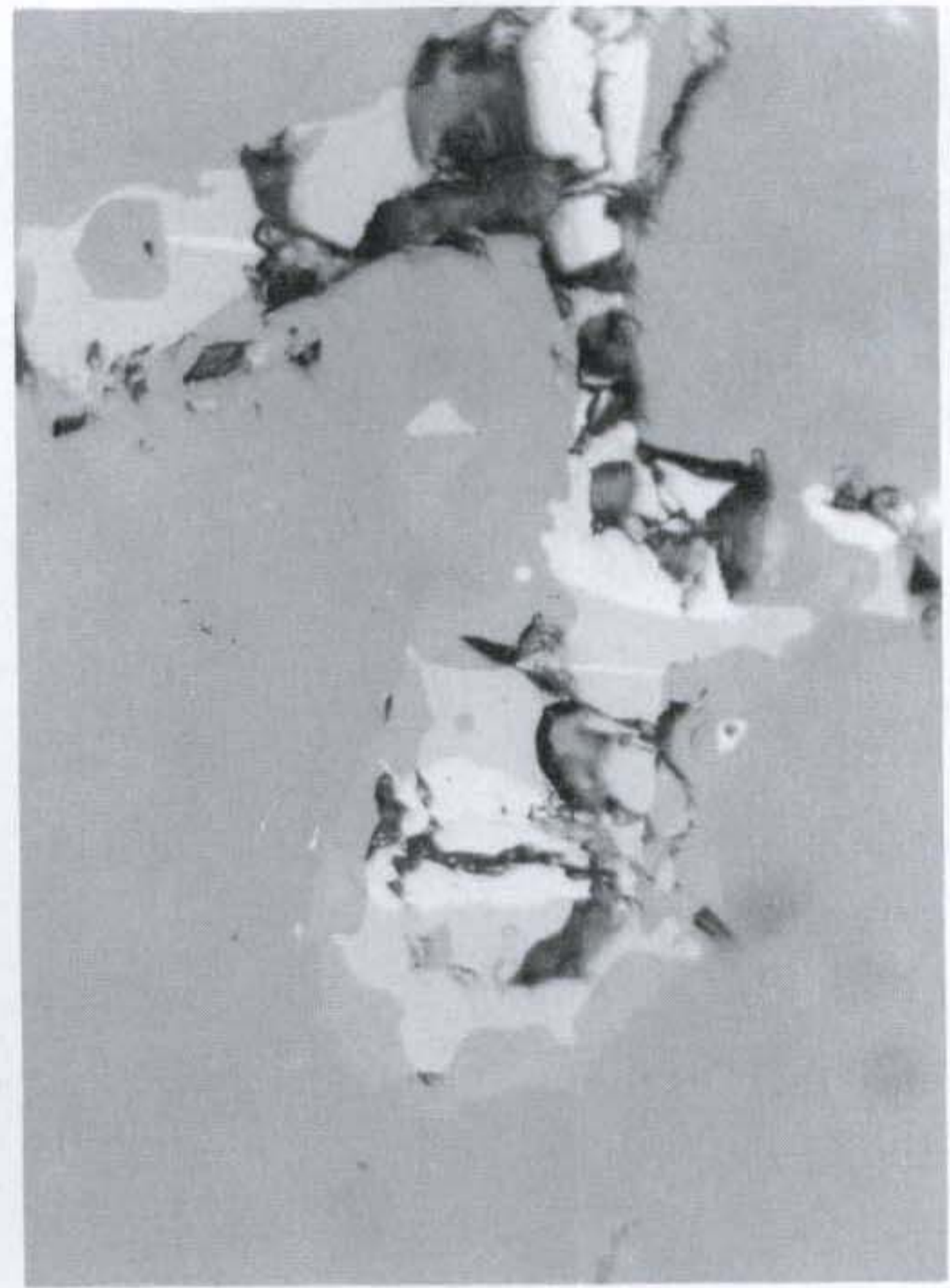
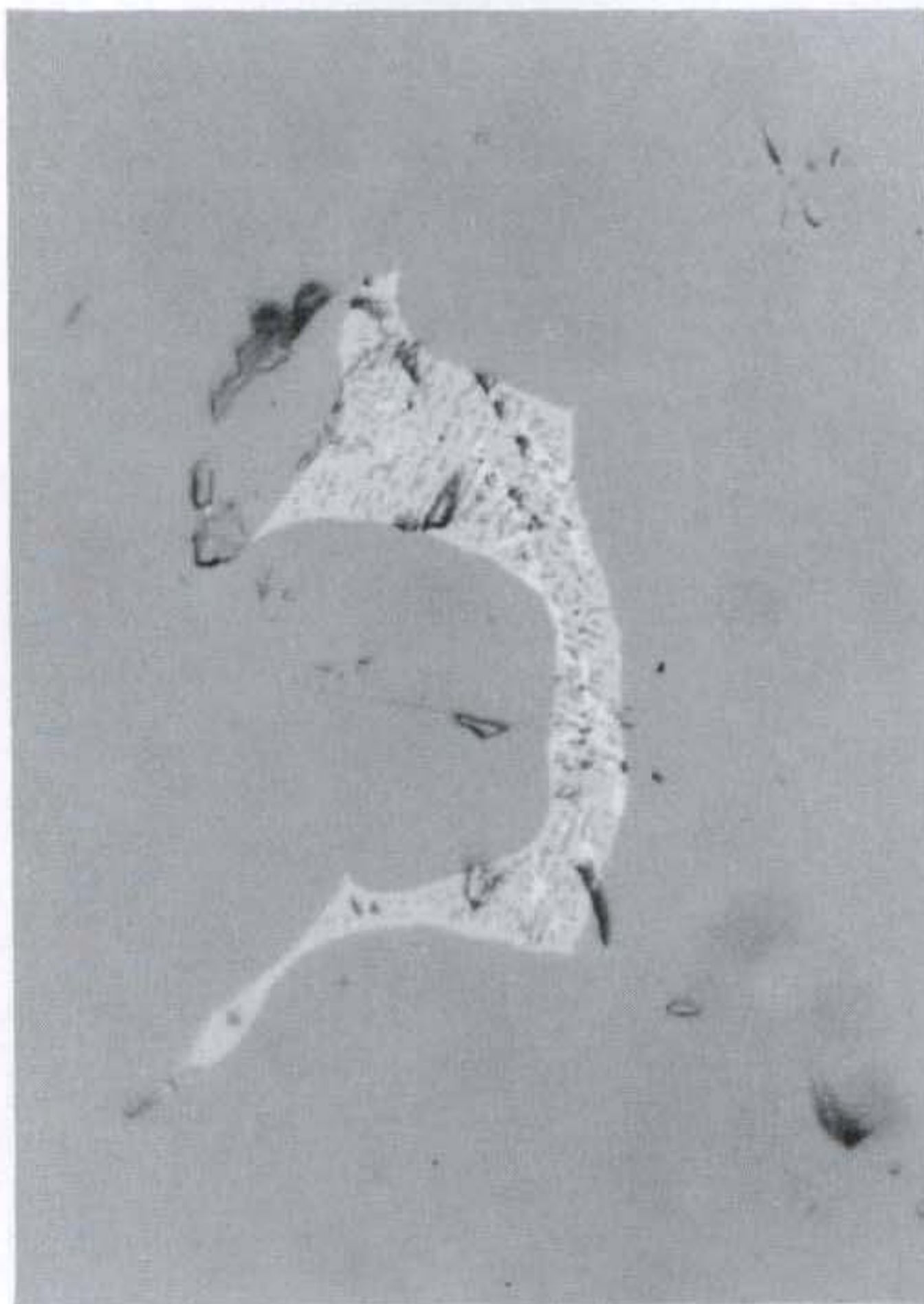


Fig.4.5. Various phases incorporated during the growing process. Groundmass; garnet, brownish; orthoferrite, gray; spinel.

이러한 과정을 거쳐 육성된 이트륨 아이언 가네트 단결정의 육성조건  
의 예를 Tab.4.2에서 볼 수 있다. 완전결정 즉 缺陷이 극소화된 결정을  
육성하는 방법은 반복실험에 의해 실험조건을 변화시키면서 자료를 분석하  
고 성장시켜야 한다. 완전결정을 육성하는 媒介變數로서 가장 중요한 요인  
은 固液界面의 형태이며 이것의 변수로서 성장속도, 샤프트의 회전속도,  
feeding material의 성분, 용매의 화학조성과 양, 소성밀도, 融液의 직경,  
融液직경과 길이의 비율, 融液의 thermal gradient등의 融液에 대한 물리  
적 성질이다.

본 연구에서 소결체 및 단결정  $Y_3Fe_4GaO_{12}$  및  $Y_3Fe_5O_{12}$  의 X-선 분말  
회절법에 의한 결정기재학적 자료와 powder pattern을 Fig.4.6와 Tab.4.3  
및 Tab.4.4에 수록하였다. refining을 하지 않은 자료는 JCPDS card의  
자료와 거의 일치하였다. Fig. 4.7에서는 본연구에서 육성시킨 희토류 가  
네트 단결정의 실물사진을 보여주고 있는 바 growth striation 관찰이 가  
능하다. 성장된 단결정을 절단, 연마한 후 Raue back reflection camera를  
이용하여 단결정 여부를 확인하였다(Fig.4.8).

단결정을 육성시킨 최적조건과 결과는 다음과 같다.

	YIGaG	YIG
成長速度	1.5 mm/h	0.5-0.7 mm/h
燒成體의 化學組成	$Y_2O_3:Fe_2O_3:Ga_2O_3$ = 3 : 4 : 1	$Y_2O_3 : Fe_2O_3$ = 3 : 5
燒成體 燒結溫度	1520 °C / 10 시간	1550 °C / 10 시간
燒結密度	90 - 95 %	90 - 95 %
溶媒의 化學組成	$Y_2O_3:Fe_2O_3:Ga_2O_3$ = 3 : 3.5 : 1	$Y_2O_3 : Fe_2O_3$ = 3 : 8.3
育成된 單結晶의 色調	진한 흑색이며 유리광택을 보여줌	진한 흑색이며 유리광택을 보여줌
單結晶의 結晶學的 方位	[100] (育成方向)	[100] (育成方向)



Table.4.2. Experimental conditions for the growth of YIGaG and YIG single crystal by floating zone method.

---

Sample No.	90-069	Comp.	Y <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> GaO <sub>12</sub>		
Date	'91. 3. 10				
Feed mat.	No.385	Solv.	No.366		
	Length	81.4 mm, $\phi$	8.8 mm	wt.	21.520 g
	S.T.	1520 °C,	gas (O <sub>2</sub> )	1	ℓ/min
Seed mat.	No.90-068		<input type="checkbox"/> sing.	<input type="checkbox"/> poly.	
	Length	30.2 mm, $\phi$	9.0 mm	wt.	5.424 g
Lamp Amp.	11.4 A,		56.9 %		
Rotation	29.6 rpm, (cw, <input type="checkbox"/> ccw., <input type="checkbox"/> cw, ccw.)				
Growth speed	1.5 mm/hr,		gas (O <sub>2</sub> )	1.2	ℓ/min
Grown crystal					
	Length	48.5 mm, $\phi$	8.5 mm,	wt.	g

---

<p>Abb.</p> <p>mat. : material, S.T. : sintering tempature, Amp. : ampere          cw : clockwise, ccw : counterclockwise, Solv. : solvent,          Comp. : composition, sing. : single crystal, poly. : poly-          crystalline rod.</p>
---

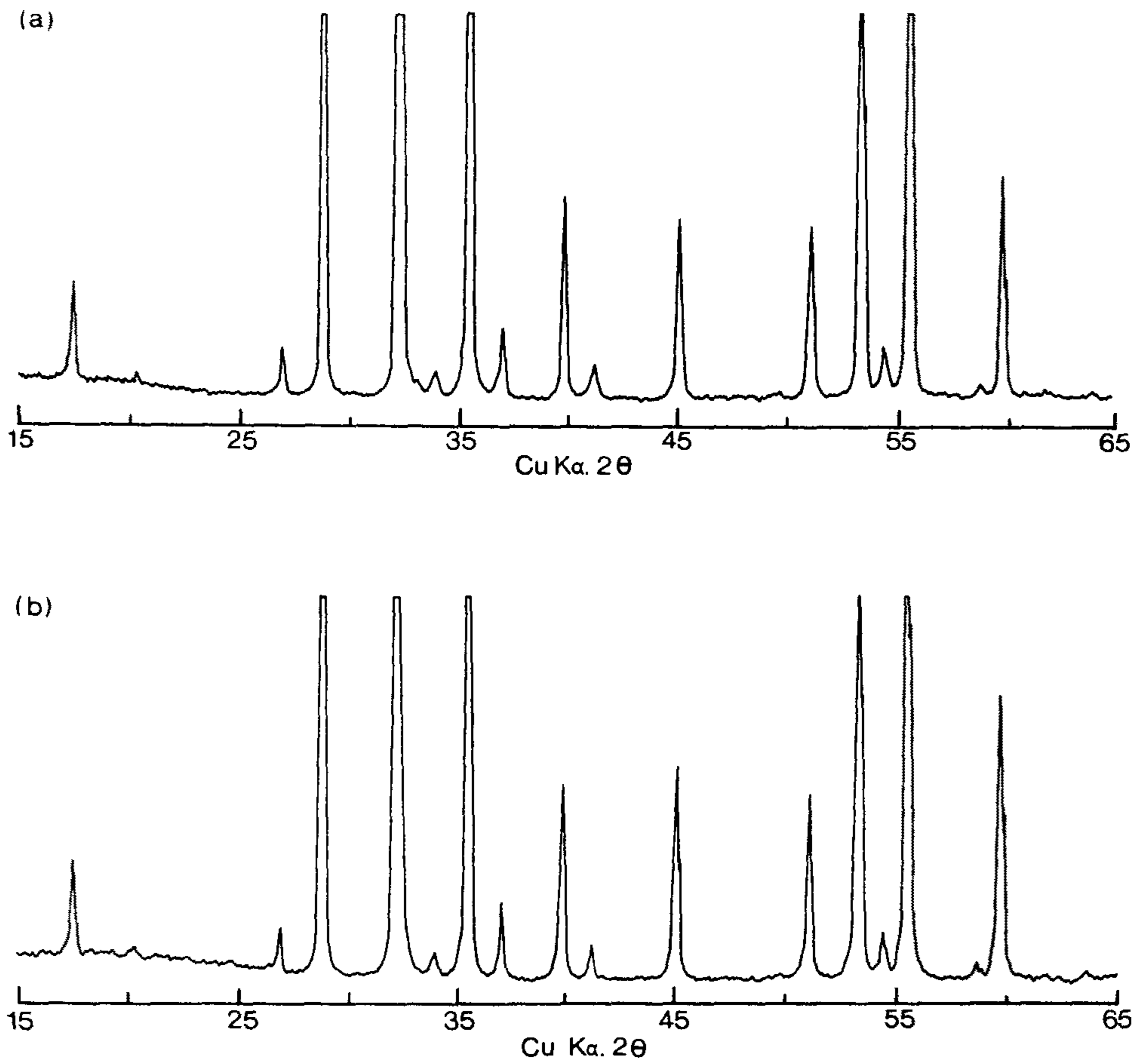


Fig.4.6. X-ray diffraction pattern of the  $Y_2Fe_4GaO_{12}$  powder data  
 a) Polycrystalline YIG, b) Grown YIG single crystal,  
 c) Polycrystalline YIGaG, d) Grown YIGaG single crystal.

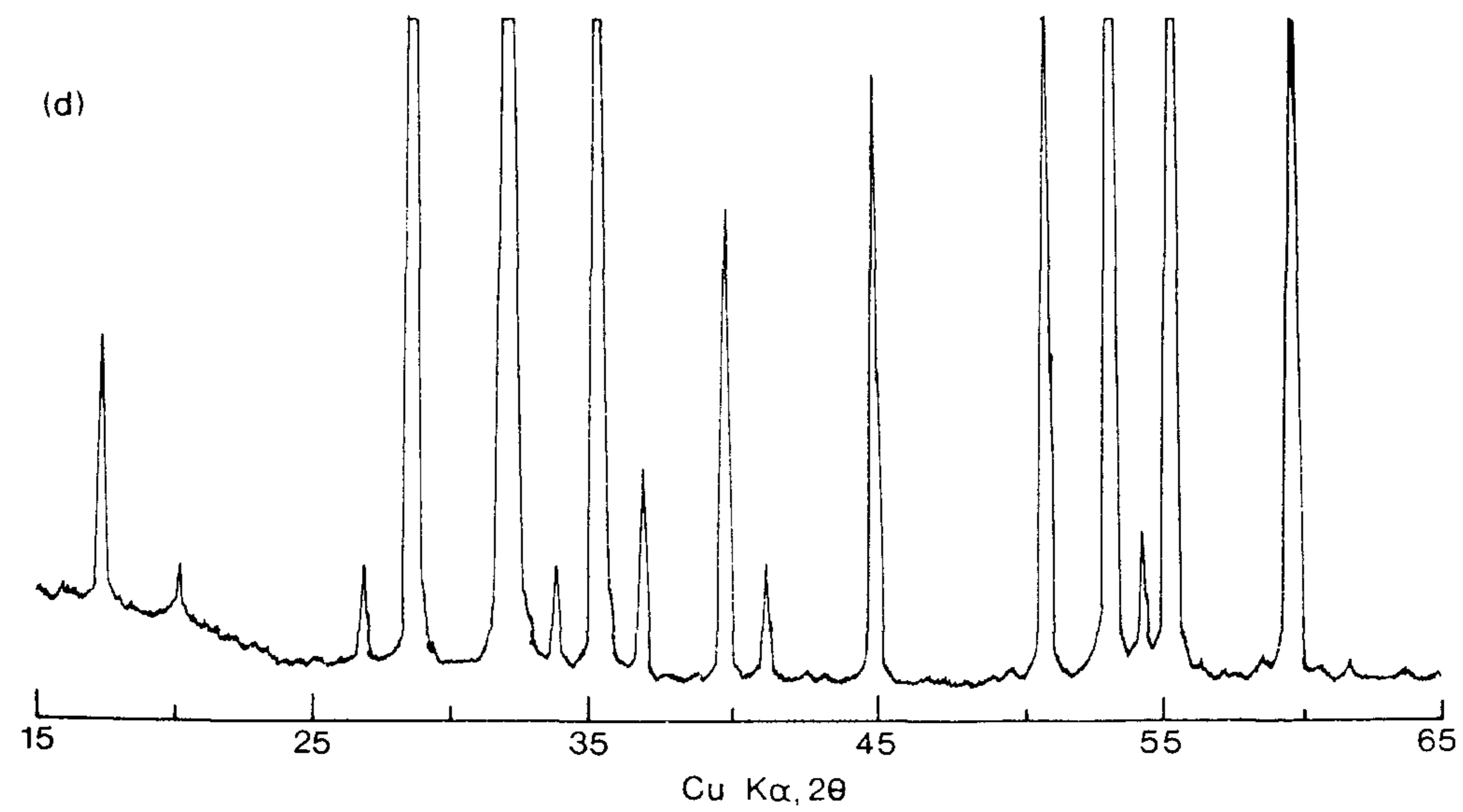
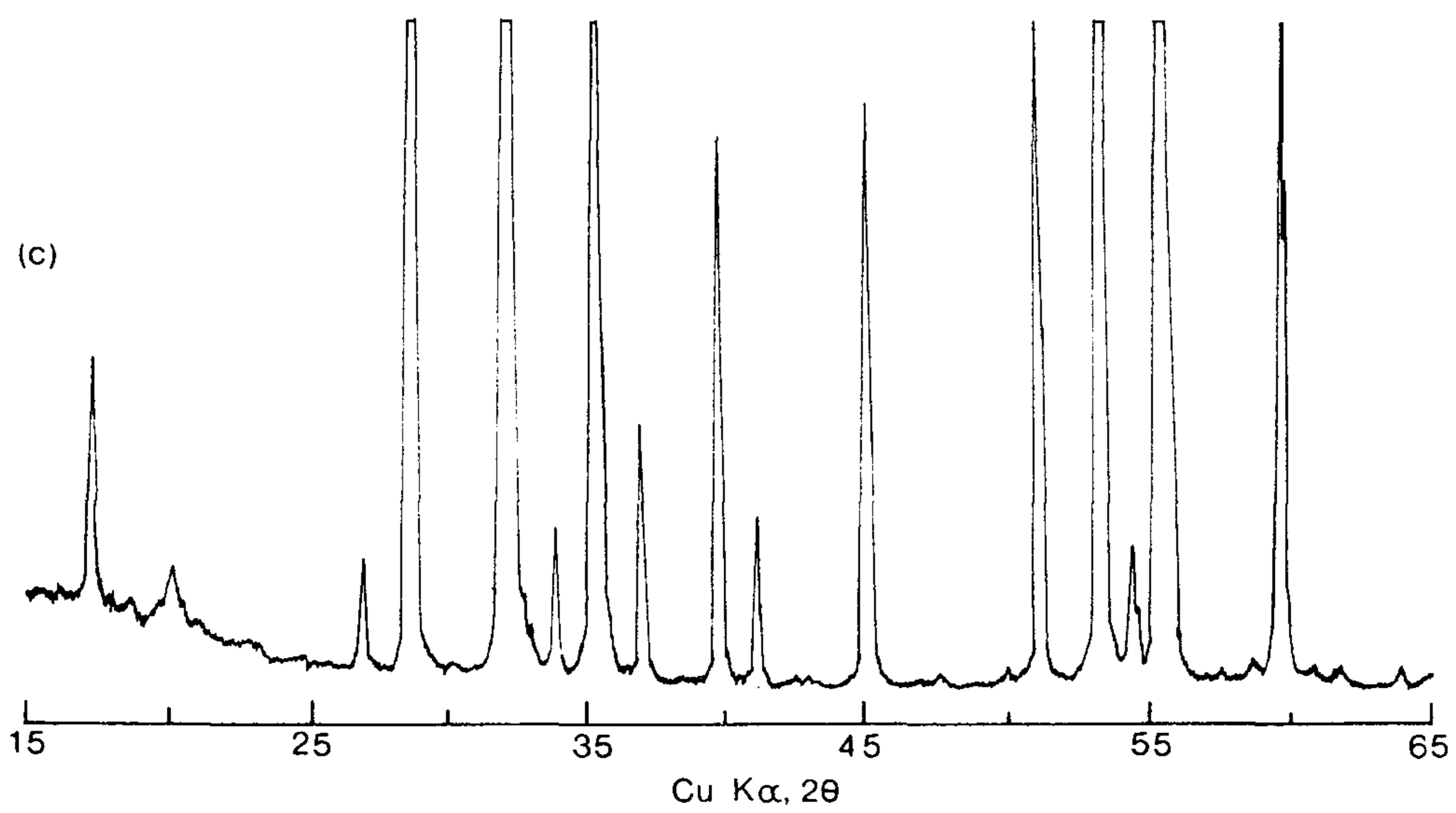


Fig. 4.6. (continued)

Table.4.3. X-ray powder diffraction data of the  $Y_3Fe_5O_{12}$ .

h k l	d(Å) <sup>1)</sup>	I/I <sub>0</sub> <sup>1)</sup>	d(Å) <sup>2)</sup>	I/I <sub>0</sub> <sup>2)</sup>
2 1 1	5.06	6	5.06	5
2 2 0	4.377	1	4.377	1
3 2 1	3.307	3	3.310	3
4 0 0	3.093	30	3.097	60
4 2 0	2.768	100	2.768	100
3 3 2	2.639	2	2.640	2
4 2 2	2.527	45	2.527	50
4 3 1	2.428	4	2.427	4
5 2 1	2.259	10	2.260	10
4 4 0	2.188	2	2.189	2
6 1 1	2.008	9	2.009	10
6 3 1	1.826	<1	1.828	<1
4 4 4	1.7870	14	1.7861	10
6 4 0	1.7171	35	1.7181	35
7 2 1	1.6840	3	1.6848	2
6 4 2	1.6544	40	1.6548	50
7 3 2	1.5718	1	1.5733	1
8 0 0	1.5469	14	1.5479	20
7 4 1	1.5236	<1	1.5236	<1
8 2 0	1.5013	<1	1.5023	<1
6 5 3	1.4791	<1	-	-
8 2 2	1.4589	<1	1.4592	<1

1) JCPDS card No. 33-693

2) This study(YIG), unrefined.

Table.4.4. X-ray powder diffraction data of the  $Y_3Fe_4GaO_{12}$ .

h k l	d(Å) <sup>1)</sup>	I/I <sub>0</sub> <sup>1)</sup>	d(Å) <sup>2)</sup>	I/I <sub>0</sub> <sup>2)</sup>
2 1 1	5.06	6	5.08	5
2 2 0	4.377	1	4.398	1
3 2 1	3.307	3	3.323	3
4 0 0	3.093	30	3.106	60
4 2 0	2.768	100	2.778	100
3 3 2	2.639	2	2.645	3
4 2 2	2.527	45	2.532	50
4 3 1	2.428	4	2.434	5
5 2 1	2.259	10	2.655	10
4 4 0	2.188	2	2.194	3
6 1 1	2.008	9	2.011	15
6 3 1	1.826	<1	1.830	<1
4 4 4	1.7870	14	1.7901	20
6 4 0	1.7171	35	1.7194	35
7 2 1	1.6840	3	1.6883	3
6 4 2	1.6544	40	1.6560	40
7 3 2	1.5718	1	1.5748	1
8 0 0	1.5469	14	1.5494	30
7 4 1	1.5236	<1	1.5267	<1
8 2 0	1.5013	<1	1.5039	<1
6 5 3	1.4791	<1	-	-
8 2 2	1.4589	<1	1.4597	<1

1) JCPDS card No. 33-693.

2) This study, unrefined.

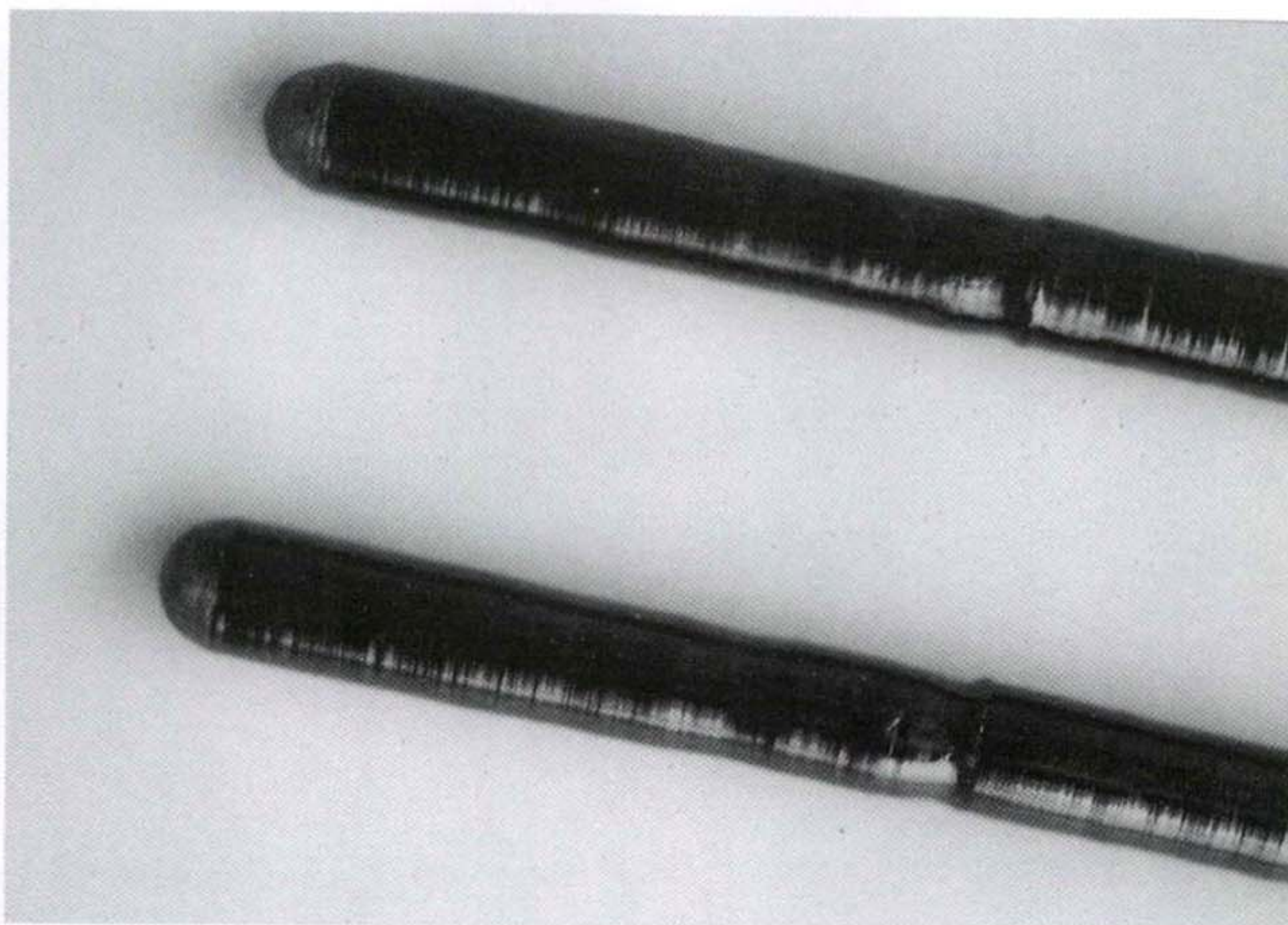
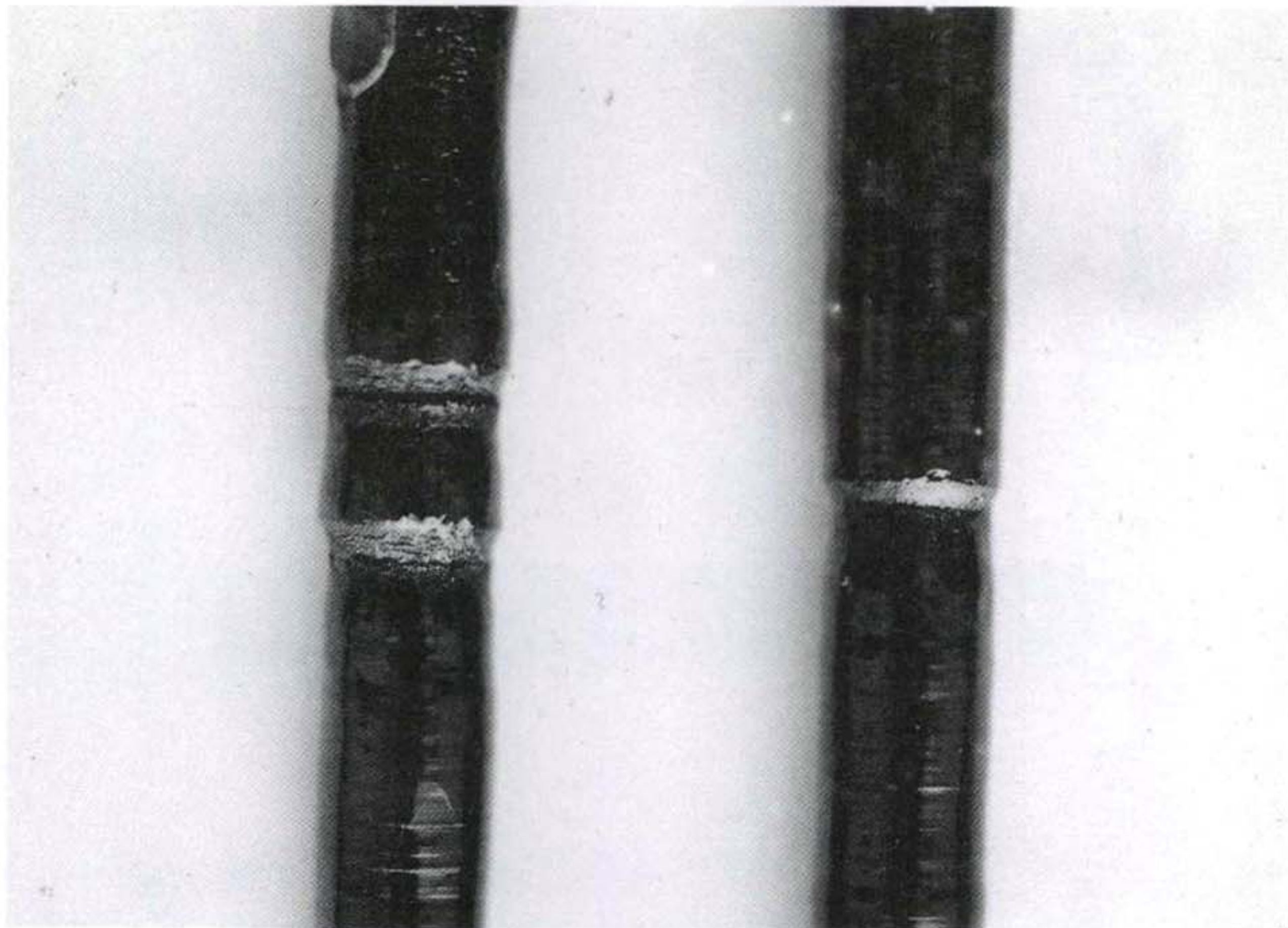


Fig.4.7. The grown single crystal in this study.

a) YIGaG and b) YIG

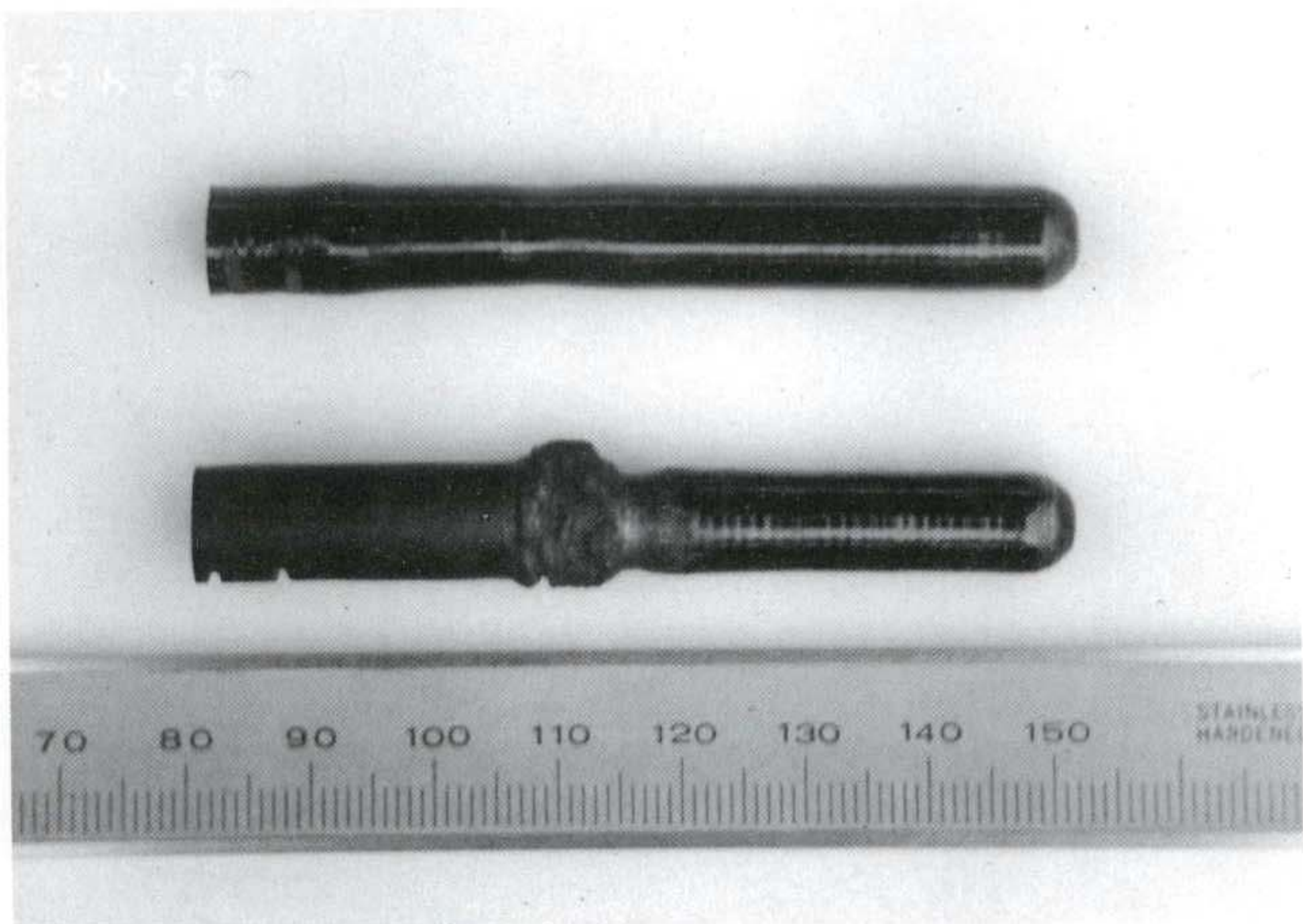


Fig.4.7 (continued)

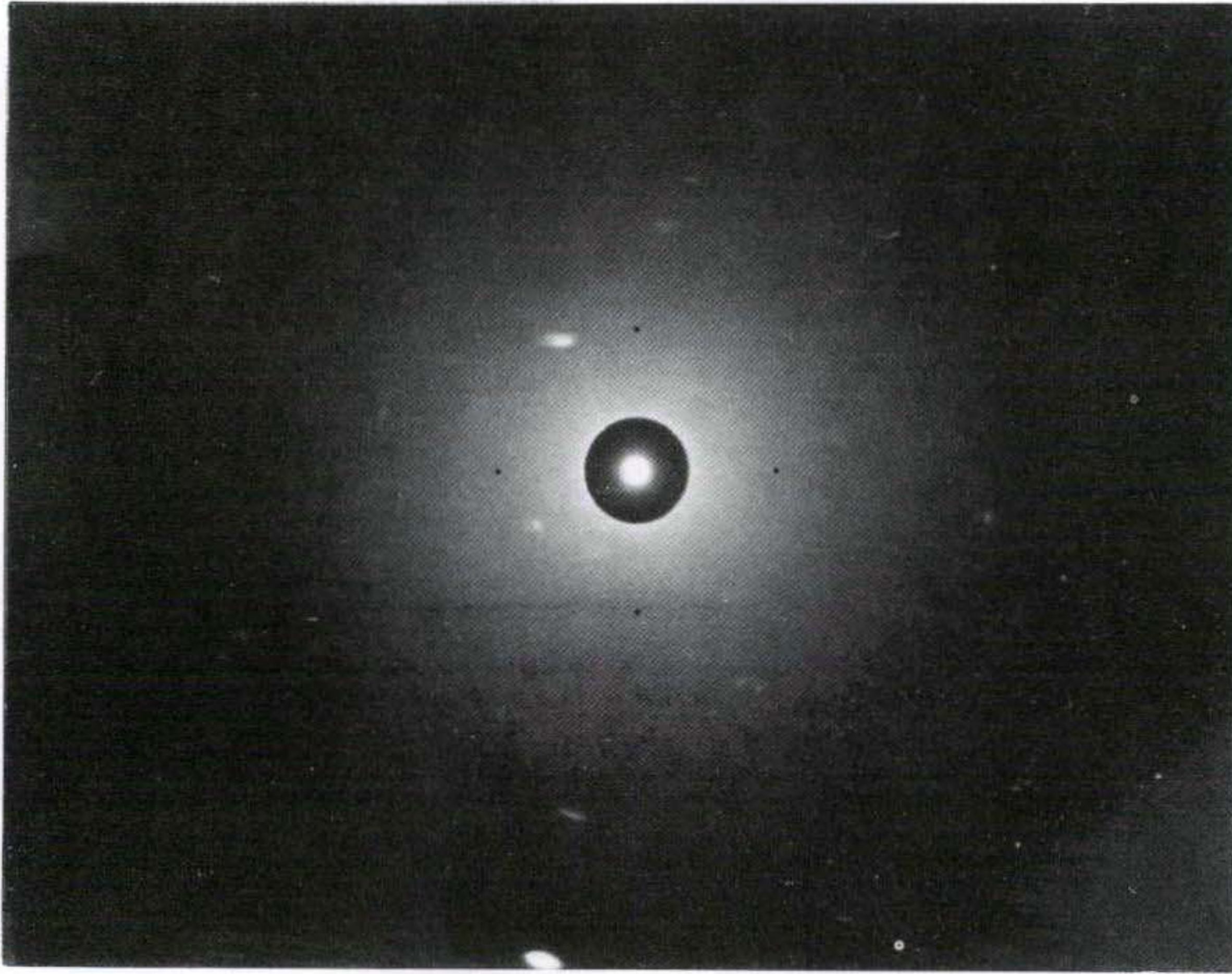


Fig. 4. 8. Raue back reflection pattern of the  $Y_3Fe_4GaO_{12}$  single crystal.



### 4. 3. 단결정의 품질평가

#### 1) 断面寫眞

F.Z법에 의해 육성된 YIG 단결정을 성장방향에 수직하게 절단하여 본 단면사진은 Fig. 4.9와 같이 균열이 나타나고 있었다. 이는 단결정을 육성할때 종자결정을 다결정(YIG 소결체)를 사용함에 의해 다결정에서 단결정으로 변화하는 과정에서의 균열의 발생으로 생각되며 이는 종자결정을 단결정으로 사용하면 균열을 방지할 수 있다.

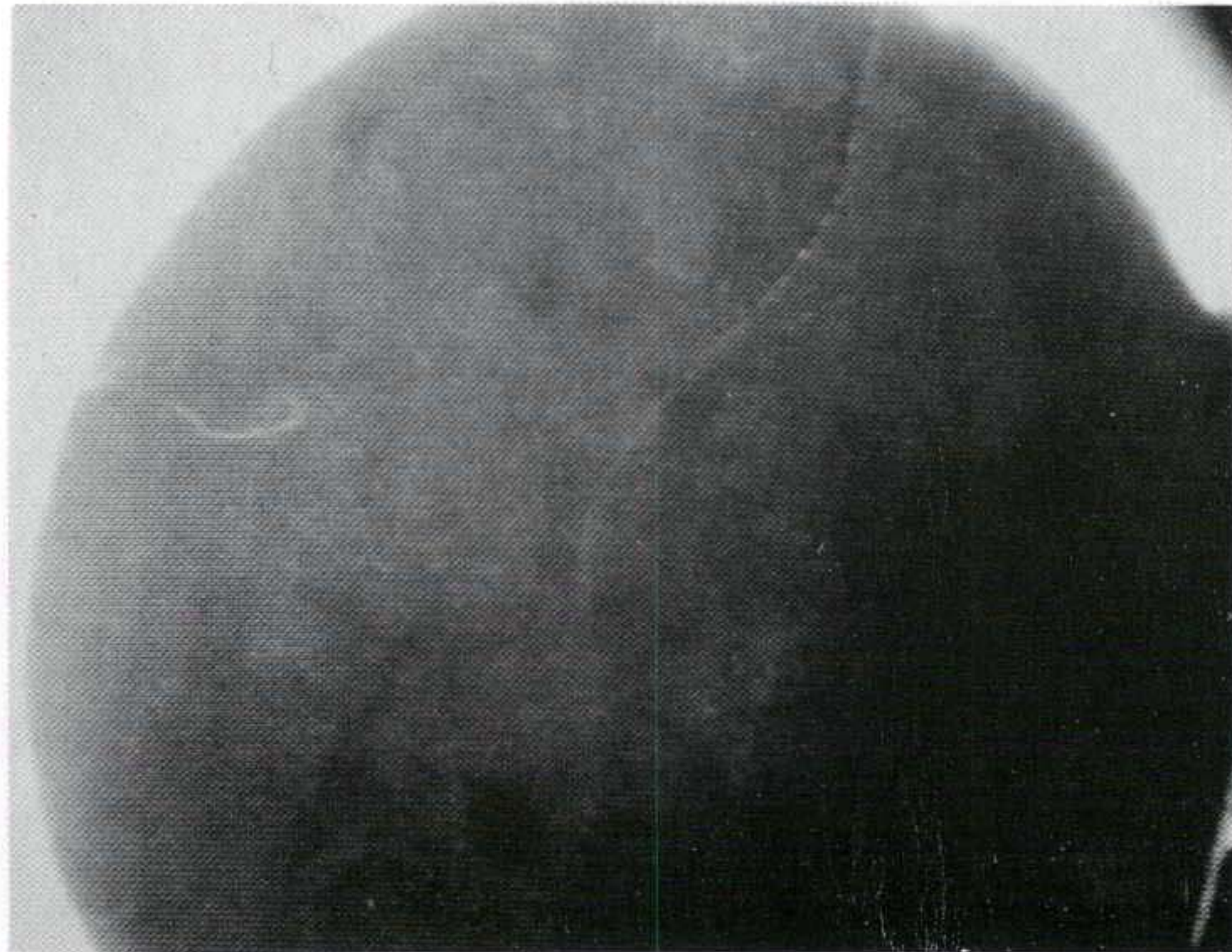


Fig. 4.9. A cross section of the single crystal in this study

## 2) 斷面의 XRD 측정

이 단면을 가지고 XRD 측정을 행한 결과 Fig. 4.10과 같은 회절 pattern을 보였으며 여기에서 회절 pattern은 (211)과 (411)면에 의한 회절 peak이며 그외에 다른 특별한 회절 pattern은 보이지 않았다.

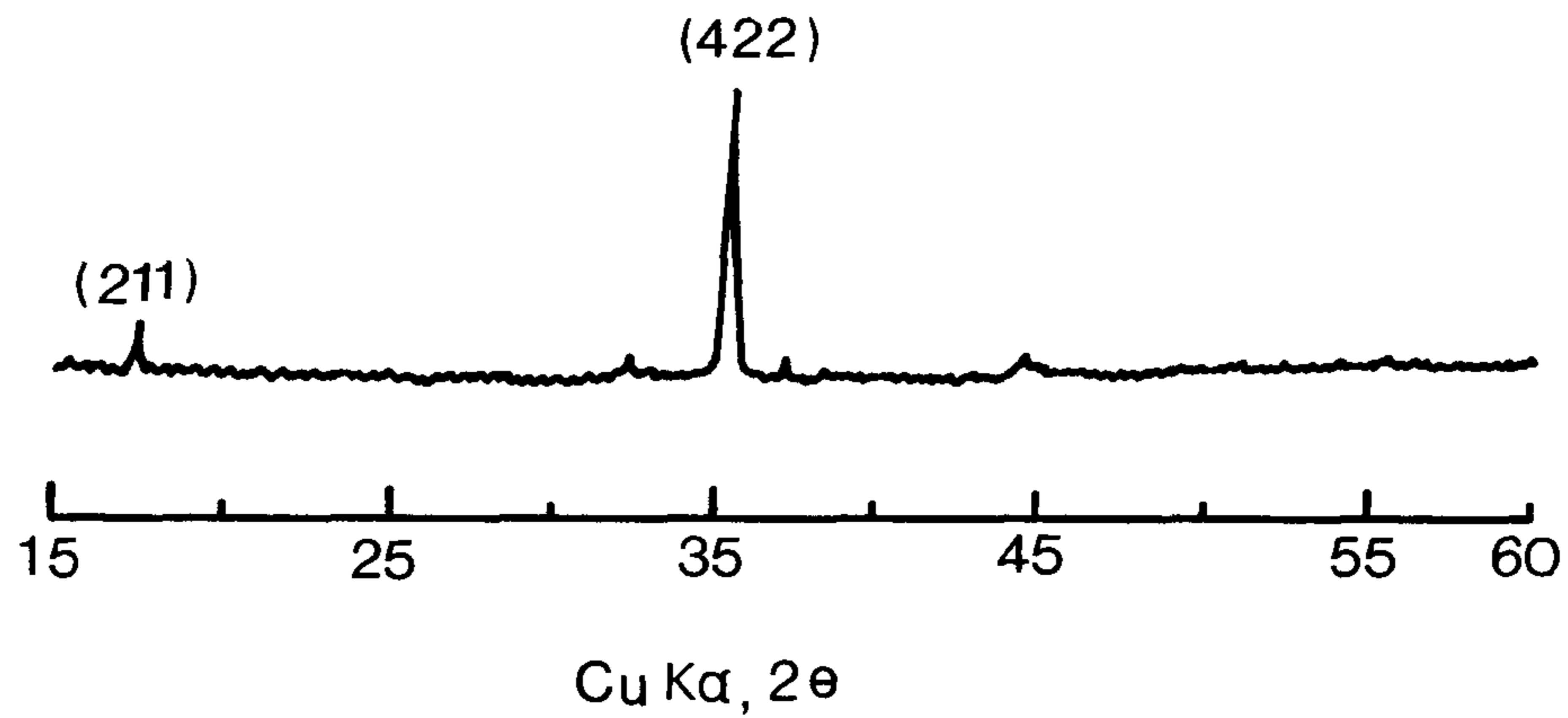


Fig. 4.10. The XRD pattern of cross section of the single crystal in this study

### 3) 단결정의 결정축 측정

육성방향에 수직인 방향으로 측정한 결과 검지기 각도에 따른 결정축 측정결과 시료는 (010) 축에서  $\leftrightarrow 3^\circ 19'$ ,  $\updownarrow 3^\circ 12'$  정도 tilt 되어 있었다.

### 4) 광투과 특성

(010) 축으로 cutting 후 시료 길이 15 mm 의 광투과 특성측정 그래프는 Fig. 4.11과 같다.  $1.55\mu\text{m}$ 에서 광투과율은 8%(-13dB) 정도 이었고 결정의 단면을 fine polishing하지 않은 상태이므로 fine polishing을 행할 경우 광투과 특성이 더 좋을 가능성이 있는 것으로 사려된다.

### 5) etching

육성된 단결정을 일단 carborundum으로 물리적인 방법으로 연마를 행한 후 끓는 물은  $\text{H}_3\text{PO}_4$  인산용액에 넣어 수십초간 etching을 행하였다. 이 시편을 SEM으로 etch pit를 관찰한 결과는 Fig. 4.12와 같고 여기서 계산된 결함밀도는  $10^2/\text{cm}^2$  이고 flux법으로 성장된 결정( $10^2-10^4/\text{cm}^2$ , Gendelev, 1971) 에 비하여도 우수하며 Shindo (1979) 등에 의해 성장된 결정과 유사한 결함밀도를 가지는 매우 양호한 결정이 육성되었음을 알 수 있었다.

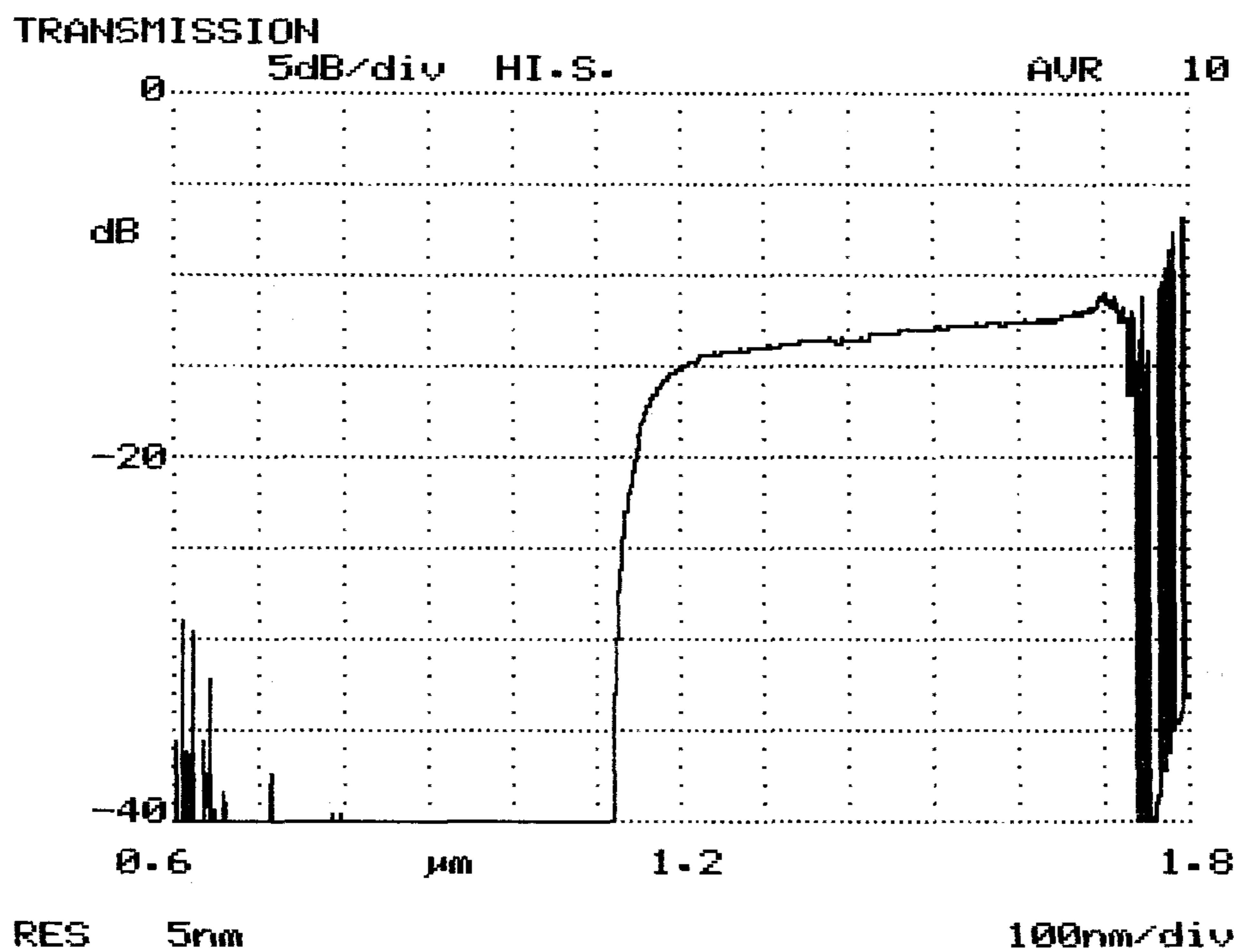


Fig. 4.11. The IR transmittance of the grown single crystal  
in this study

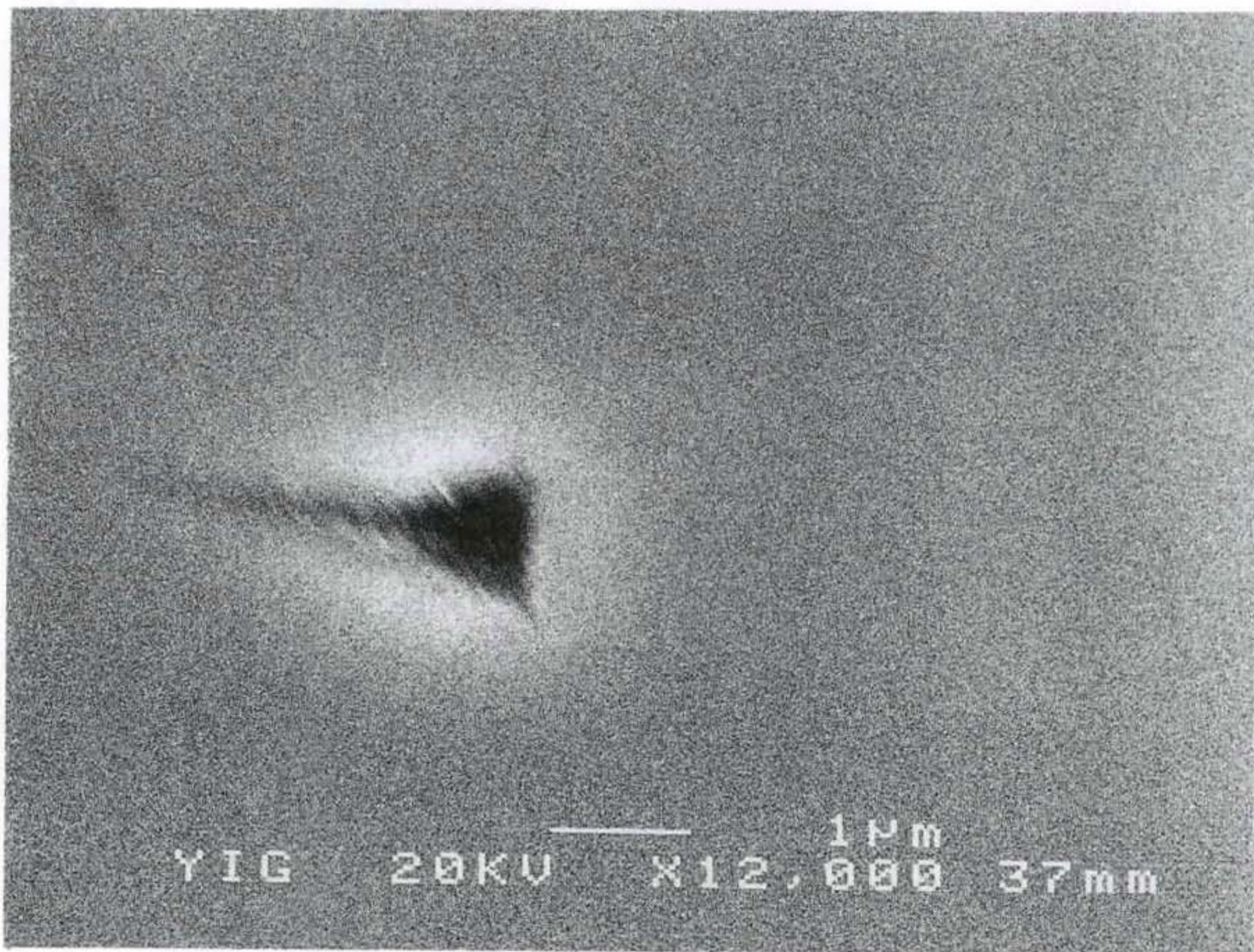
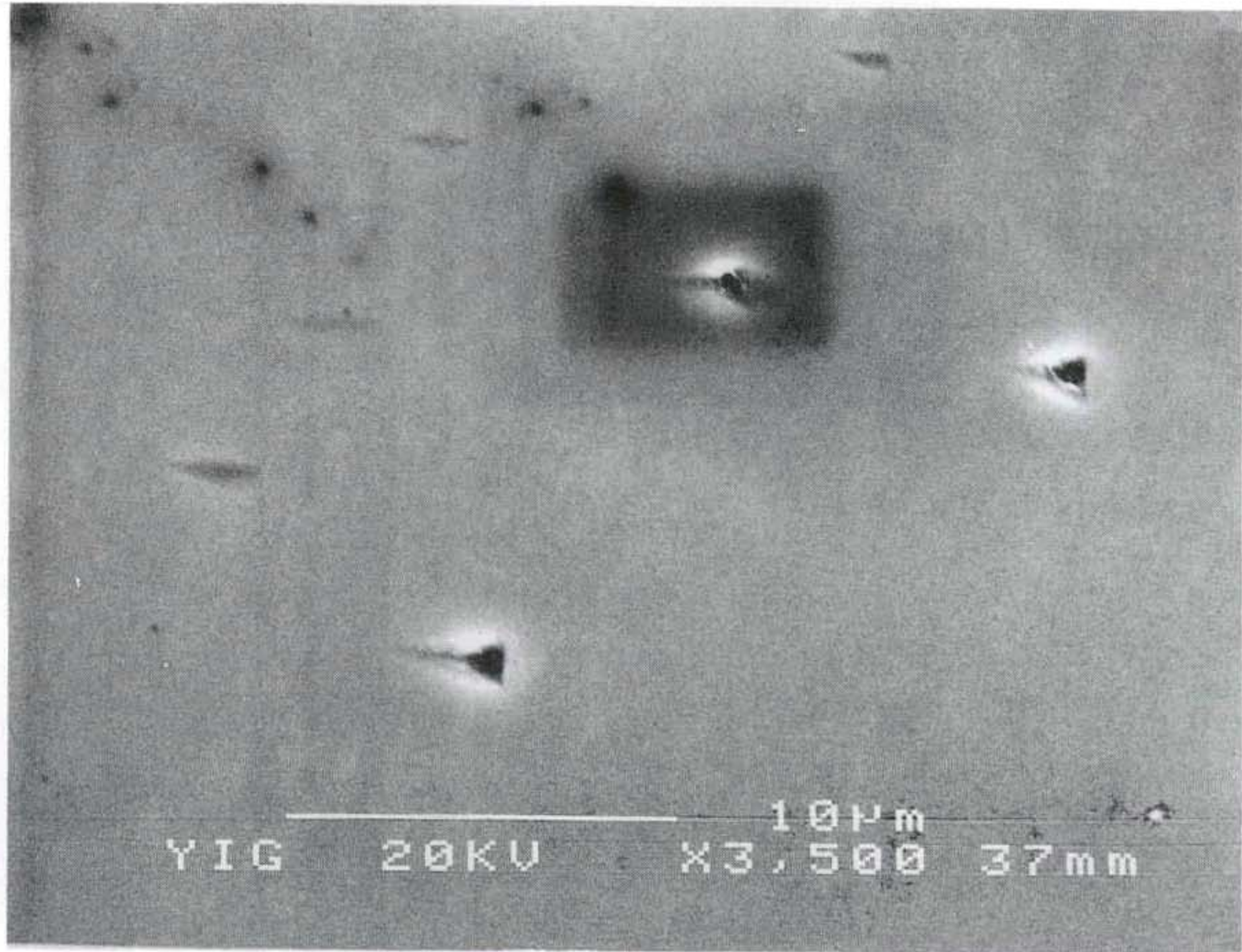


Fig. 4.12. The SEM photography of etched single crystal by boiling  $H_3PO_4$ .

## 제 5 장      희토류 가네트 단결정의                  應用

### 5. 1. Ferrimagnetism

Ferrimagnetic 구조의 磁性材料는 마이크로파 분야에서 넓게 사용되고 있다. 자성 결정구조를 가진 ferrimagnetic 산화물들의 세가지 종류는 spinel ferrites, 가네트류 및 hexagonal orthoferrite류 등의 재료이며 마이크로파 소자에서 넓은 응용성이 있는 기본적인 종류는 마이크로파 소자에 적용할 수 있는 독특한 성질 및 특성을 가진 모든 것이다. 가네트 성분들은 마이크로파 분야에서 보면 강자성체 재료 중에서 가장 우수하고 첫 번째로 꼽히는 마이크로파 ferrite의 종류이다.

#### 5. 1. 1. 마이크로파 응용

Ferrimagnetic 가네트재료는 그것들이 발견된 이래 특히 마이크로파 디바이스에 적용면에서 많은 관심을 가져 왔으며 집중적인 연구에 의해 가네트 결정구조에 주기율표에서 금속이온의 1/2이상의 치환이 가능해 졌다. 이들 ferrimagnetic 가네트재료 중에서 희토류 가네트는 지금까지 마이크로파 응용에서 가장 유용한 재료이다. 많은 유용한 hybrid component들은 수많은 다결정질 혼합 가네트의 마이크로파 특성에 관해 조사한 기본적인

조성으로 사용되는 공식으로도 표현될 수 있다. 이미 연구된 일부 조성에는 희토류 가네트의 고용체를 이루는 gadolinium iron, ytterbium iron, erbium iron, samarium iron, dysprosium iron, holmium iron, terbium iron, neodymium iron, yttrium aluminum, yttrium gallium, yttrium chromium과 gadolinium aluminum이다. Magnetization, linewidth, curie temp.와 g-factor 등은 공학적인 특성의 기준이 되고 있으며 온도와의 관계 등으로 연구에 의하여 이들 재료의 우수성 및 특성이 파악되고 있다.

### 5. 1. 2. Hybrid Vanadium Iron Garnet

가네트 구조에서 재료의 또 다른 매우 유용한 면은 금속이온의 치환 연구이다. 이들 ferrimagnetic 가네트 성분들은 pentavalent vanadium 치환에 의해 특성화되었다. 지금까지 연구된 가장 유용한 것의 일부를 다음의 식에 의해 나타낼 수 있다.

YCaVIG	$\{Y_{3-2x}\}[Fe_2](Fe_{3-x}V_x)O_{12}$
BiCaVIG	$\{Bi_{3-2y}Ca_{2y}\}[Fe_2](Fe_{3-y}V_y)O_{12}$
YGdCaVIG	$\{Y_{0.5}Gd_{0.5}\}_{3-2x}Ca_{2x}[Fe_2](Fe_{3-x}V_x)O_{12}$
BiCaV(Al)IG)	$\{Bi_{0.4}Ca_{2.6}\}[Fe_2](V_{1.3}Fe_{1.7-w}Al_w)O_{12}$
{24c} = dodecahedral sites; [16a] = octahedral sites; and (24d) = tetrahedral sites	

### 5. 1. 3. 置換材料의 특성

#### 1) 희토류 가네트의 치환특성

기본적으로 ferrimagnetic 가네트계의 모든 마이크로파 특성은 결정 구조에서 이온의 위치에 기준을 두고 있다. 가네트 구조에 치환되는 금속 이온의 구조적 배열은 치환된 금속이온의 마이크로파 성질을 예견하는데 중요하다. 치환된 금속이온들에 유용한 3개의 격자위치는 16a, 24c 및 24d site로서 알려져 있다. 격자 site location은 이온의 크기에 의해 일부 결정된다. 희토류 가네트 즉,  $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  에서 yttrium 이온의 모두는 24c site에 위치하고 iron 이온(unit 당 10개)은 다른 두개의 site (24d site 에 6개, 16a site에 4개) 로 나뉜다.

Gadolinium, Ytterbium, erbium, samarium, dysprosium, holmium, terbium과 neodymium ion은 yttrium와 같은 위치에 들어간다. Iron 보다 더 작은 크기의 aluminum과 gallium은 두개의 iron 副格子에서 더 작은 24d site에 우선적으로 들어간다. 비록 chromium 이온은 iron 이온보다 작지만 전자배열 때문에 이것은 16c site를 선택한다.

Table. 5.1에서와 같이 反平行(antiferromagnetic) 상호작용은 16a와 24d site 사이에 존재하고 약한 coupling은 24c와 24d site에서 나타난다. 금속이온의 magnetic 모멘트 사이의 상호작용은 재료의 자화율로 설명된다. Neel에 의하면 magnetic 모멘트의 단순한 수학적인 합계에 의해 자화율을 결정할 수 있다. Curie 온도는 iron-iron과의 상호작용의 수에 의해 1차적으로 결정된다. Kittel의 이론에 따르면 linewidth는 24c site에 위



Table. 5.1. Structural properties of the substituted ions.

Ion	Lattice site preference in garnets			No. of unpaired electrons <sup>a</sup>	Ionic radii <sup>b</sup> (Å)
	↓ 16a	↓ 24c	↑ 24d		
Y <sup>+++</sup>		1.0		0	0.95
Gd <sup>+++</sup>		1.0		7	0.97
Yb <sup>+++</sup>		1.0		1	0.93
Er <sup>+++</sup>		1.0		3	0.97
Sm <sup>+++</sup>		1.0		5	1.00
Dy <sup>+++</sup>		1.0		5	0.92
Ho <sup>+++</sup>		1.0		4	0.91
Tb <sup>+++</sup>		1.0		6	0.93
Nb <sup>+++</sup>		1.0		3	1.04
Fe <sup>+++</sup>	0.4		0.6	5	0.66
Al <sup>+++</sup>			1.0	0	0.51
Ga <sup>+++</sup>			1.0	0	0.62
Cr <sup>+++</sup>	1.0			3	0.64
V <sup>++++</sup>			1.0	0	0.59
Bi <sup>+++</sup>		1.0		0	0.93
Ca <sup>++</sup>		1.0		0	0.99

a : These unpaired electrons determine the magnetic moments per ions.

b : Average values after Goldschmidt, Pauling, Zacharisen, and Ahrens, Table of Ionic Radii, TEM-PRES, Inc., State College, Pa.

치한 이온에 의해 우선 조절된다. 또한 iron과 rare earth 이온들 둘다 재료의 g-factor에 기여한다.

## 2) BiCaVIG 의 구조 및 이온의 특성

희토류 가네트와 같이 마이크로파 가네트에서 일반적으로 사용되는 금속이온은 모두 trivalent 이온이다(Table. 5.1.). 각각의 금속이온은 가네트 구조에서 3개의 격자 site 중의 하나를 선택하여 일반적으로 존재하며 이 선택은 보통 예측할 수 있다. 여기서는 관심이 되는 조성으로 pentavalent vanadium 이온이 가네트 구조에 치환되는 것이다. 그렇게 되어서 전기적 중성을 유지하기 위해서는 divalent calcium 이온이 약간의 비율로 치환이 되어야 한다. 그러므로 모든 성분에서 calcium과 vanadium은 동시에 구조로 치환되어 들어가야 할 것이다. 즉 이상적인 경우 한개의 vanadium과 두개의 calcium 이온들이 구조에서 3개의 trivalent 이온으로 치환된다.

Calcium과 vanadium은 둘다 비자성이고 vanadium은 24d site에 들어간다. 순수한 희토류 가네트에서 3개의 yttrium 이온은 24c site에 위치하고 16a site에 2개의 iron이 있고 24d site에 3개가 있다. 즉  $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$  이다. 그러므로 vanadium은 iron site에 치환되어야 한다. calcium 이온은 24c site에 선택된다(일반적으로 가네트 재료에서 rare earth 혹은 yttrium site로서 언급된다).

가네트에서 magnetic coupling은 antiferro- magnetic 특성을 나타낸

다. 즉 16a와 24d site의 magnetic moment는 反平行이다. Vanadium이 일반적으로 magnetic iron 이온에 의해 점유된 site에 위치하기 때문에 조성은 16a site가 우세할때 까지 vanadium 치환이 증가함에 따라 자화율이 감소함을 예측할 수 있으며 이것은 또한 gallium과 alumium은 가네트 물질에 치환할때 일어나는 현상과 비슷하다. 왜냐하면 여기에 다시 非磁性의 이온들이 높은 磁性 이온들에 의해 치환되기 때문이다.

희토류 가네트에 calcium과 vanadium의 치환으로 이들 성분들의 磁化率은 vanadium량이 0에서 1로 감에 따라 거의 직선적으로 감소하게 되고 vanadium량이 더 증가되면 다시 증가한다. 일반식  $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ 에서 5개의 iron 이온이 16a와 24d site로 분리되어 두개의 iron 이온이 16a site에 위치하고 3개는 24d site에 위치한다. vanadium은 24d site에 우세하게 들어가고 非磁性이다. unit 당 한개의 vanadium이 재료속으로 치환될 때 magnetic iron 이온의 같은 수가 24d와 16a site에 위치한다.

Yttrium, calcium, vanadium은 magnetic 모멘트가 없기 때문에 이것은 정확히 0인 자화율을 나타낸다. 더 많은 vanadium이 구조내로 치환함에 따라 16a site는 우세한 magnetic site가 되고 재료의 자화율을 좌우하는 것은 이 site에 위치한 iron 이온들의 우세한 결과이다. calcium-vanadium 성분에서 특히 관심이 되는 것은 많은 량을 치환할지라도 vanadium 이온은 24d site을 선택한다는 사실이다. 이것에 의해 16a site가 우세한 magnetic site로 될 수 있는 독특한 상황에 대한 설명될 수 있다.

## 5. 2. 함 희토류 단결정의 산업성

희토류 가네트는 立方晶系の 천연의 가네트(석류석)와 동일한 결정구조를 가지고 있는 ferri자성체이며 일반식은  $R_3Fe_5O_{12}$ 이고 여기서 R은 이트륨 (Y) 또는 가돌니움 (Gd) 등의 희토류 元素를 말한다. 이 가네트형 페라이트는 결정구조에 세가지 格子點이 존재하며  $Y^{3+}$  및  $Gd^{3+}$ 는 모두 c site에 들어가고  $Fe^{3+}$ 는 a site 및 d site에 2 : 3의 비율로 분포되어 있다(본 연구보고서 2장 참조). 이들의 각 副 格子點의 자기모멘트는 超交換作用에 의하여 자기적으로 결합되어 있고 자기모멘트의 방향이 서로 역방향으로 향하고 있는 ferri 자성체이다(Fig. 5.1).

各 副 格子의 이온을 자기특성이 다른 이온으로 치환함에 의해 산업계에서 요구되는 특성에 맞는 각종의 재료를 얻을 수 있다. 1956년에 희토류 가네트가 발견된 이래 자성재료로서 급속한 연구와 개발이 진행되었고 현재 마이크로파용 磁性材料, 光磁氣材料, 磁氣바블材料 등으로 사용되고 있다. 희토류 가네트 단결정은 현재 알려져 있는 마이크로파용 자성재료 중에서 가장 손실이 적은 재료이고  $\Delta H$ 는 40 A/m (0.5 Oe) 이하로 되고 있다.

### 5. 2. 1. 마이크로파 磁性材料

희토류 가네트계 페라이트는 사용 주파수 범위는 30MHz 으로부터 100 GHz 에 미치고 이들 재료는 저주파수 자성재료와 달리 過電流損失이 없는 절연체인 것이 특징이다. 희토류 가네트는 마이크로파 영역에서도 가

장 손실이 적은 중요한 소재이며 이 계의 재료는 희토류 가네트계, GdYIG 계 및 CaVIG계의 3가지로 크게 나눌수 있다. 이들 재료는 특성에 따라 서큘레이터 (circulator), 아이소레이터 (isolator), 자이레이터 (gyrator) 라는 非相反素子, 移相器, 리미터 (limiter), 튜너, 필터, 吸收體 등으로 이용된다.

희토류 가네트 에서 Fe의 일부를 Al 또는 Ga로 치환한 YAlIG, YGaIG의 단결정은 현재 알려져 있는 자성재료 중 가장 좁은 共鳴線幅( $40 \text{ A/m} = 0.5 \text{ Oe}$ )을 나타내고 있어 共鳴發振機, 필터 등에 이용되고 있다. 시판되고 있는 이들 단결정 球狀試料의 제특성은 Table. 5.2.에 나타내었다. 단결정시료에는 반드시 磁氣異方性이 있고 이 異方性 자계의 온도변화에 따라서 共鳴周波數도 변화한다. 희토류 가네트 단결정의 경우에는 {110} 면내에 있어서  $\langle 100 \rangle$  방향으로 부터  $\langle 111 \rangle$  로 향하고  $30^\circ$  경사를 이룬 점이고 異方性 磁系의 기여가 거의 0으로 되고 共鳴周波數의 온도변화도 극소로 되기 때문에 이 각도에 맞추어 사용된다(Fig. 5.2.).

마이크로파용 ferrite는 최근 순수한 희토류 가네트에 다른 금속이온을 치환함으로써 그 특성을 향상시키는 개발연구가 거의 모든 선진국들의 기업에서 진행되고 있다. 희토류 가네트에 Fe의 일부를 Al로 치환에 의해 Curie 온도를 그다지 내리지 않고 飽和磁化를 작게 할 수 있기 때문에(0.18-0.015T) 1GHz 근방 또는 그 이하의 오히려 낮은 주파수에 적당한 재료로서 귀중하다. 이트륨의 일부를 Gd로 치환한 GdYIG는 적당한 조성을 선택함에 의해 사용온도 부근에서의 飽和磁化의 온도계수를 극히 작게 할 수 있어 온도변화가 문제로 되는 대전력 장치용 재료에 적절하다. CaVIG는 共鳴半值幅이 다결정 재료 중에서는 최소인 것으로서 단결정이 이용되는 희토류 가네트 발진기나 필터에서의 이용이 기대되고 있다.

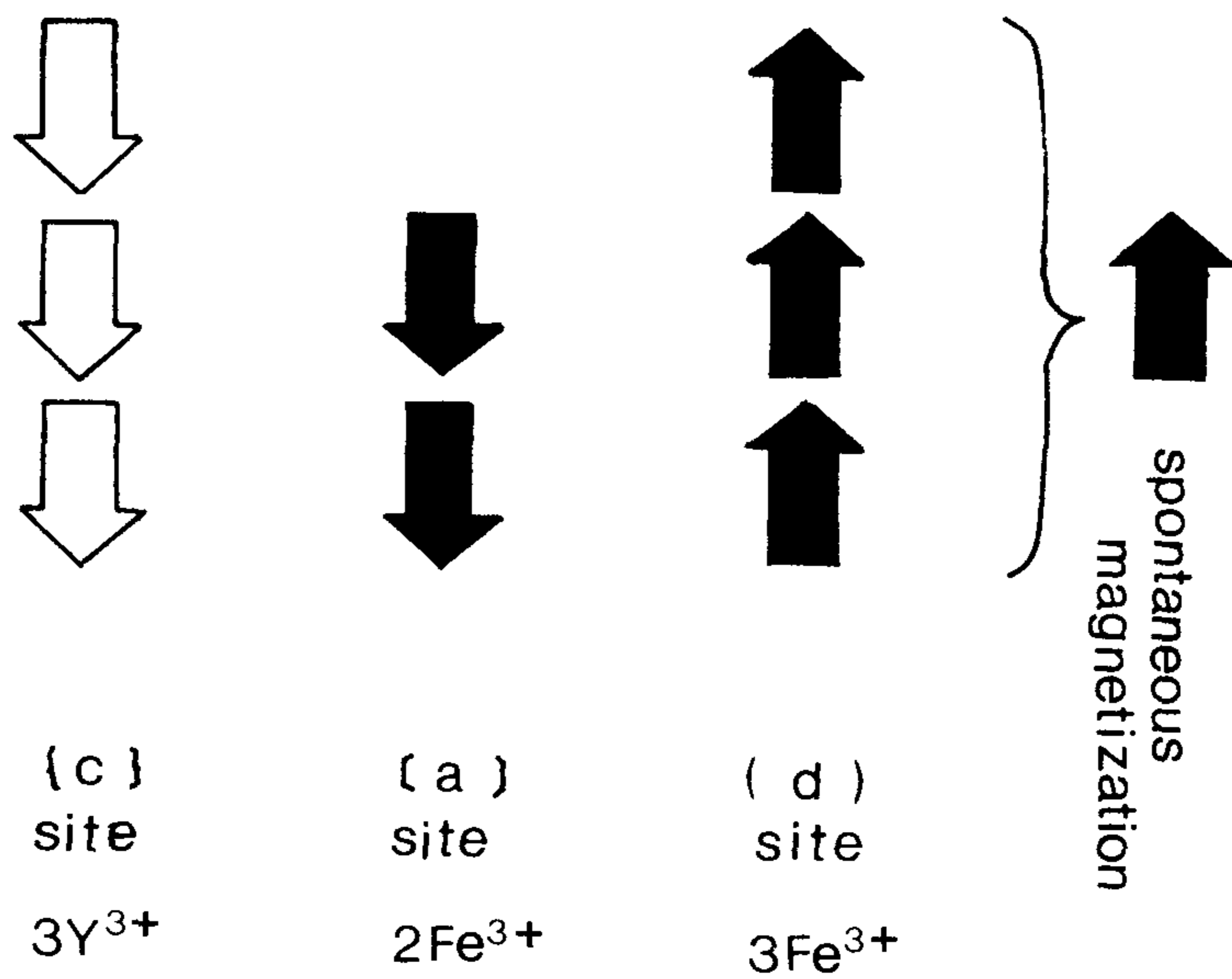


Fig. 5.1. The configuration of magnetic moment in YIG (Mitokogijutsukyokai, 1986).

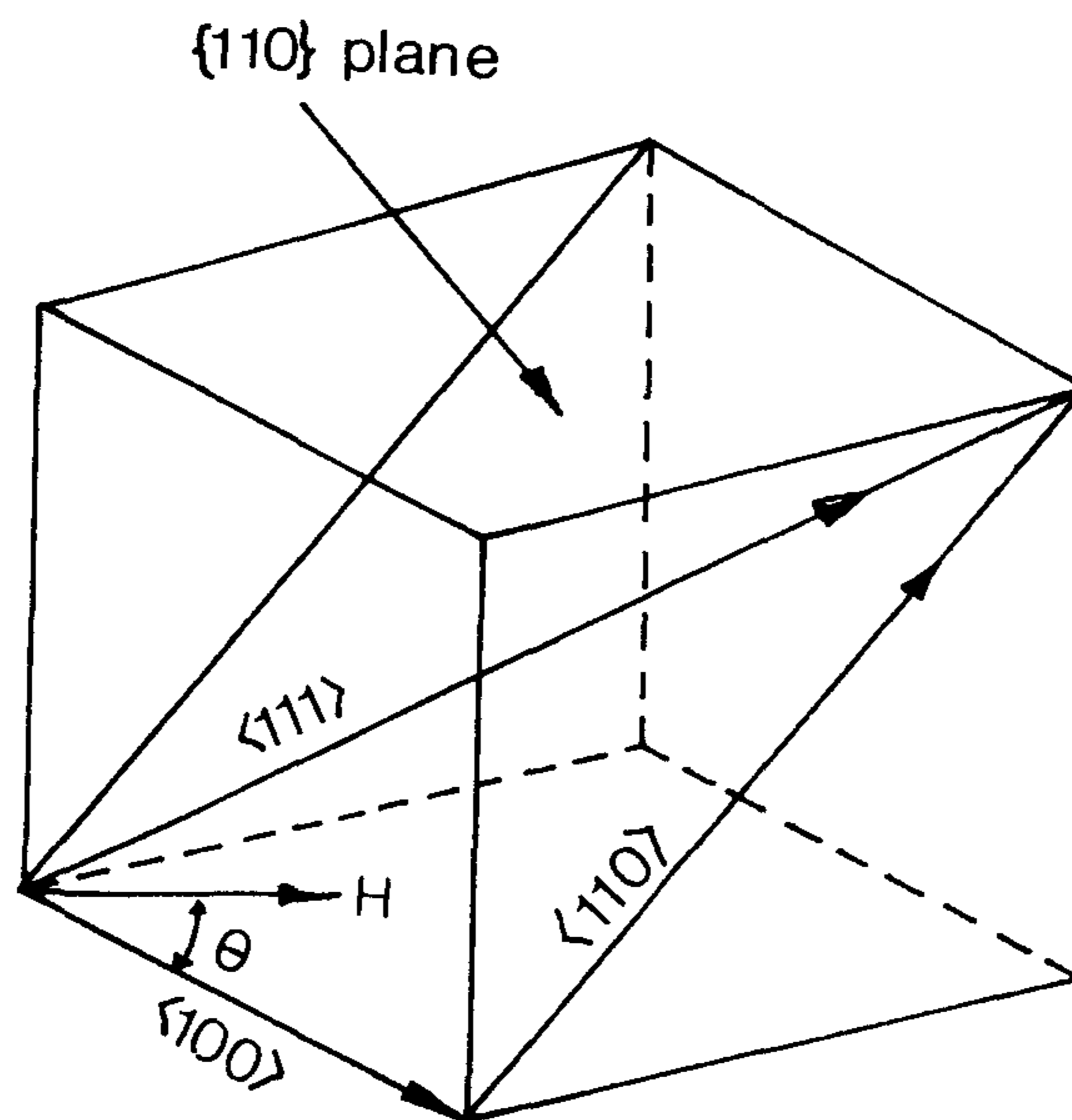


Fig. 5. 2. The crystal axis in YIG crystal.

Table. 5.2. Physical characteristics of YIG single crystal (Sakurai, Y. & Kanemaru, B., 1986).

material	saturation magnetization $I_s$ [T]	linewidth $\Delta H$ [A/m]	Curie temperature $T_c$ [°C]	diameter d [mm]
YIG	0.178	< 40	280	0.5 - 5
YAIG	0.120	< 120	240	"
	0.060	< 280	175	"
YGaIG	0.060	< 80	200	"
	0.040	< 120	167	"
	0.025	< 240	157	"

### 5. 2. 2 光磁氣材料

희토류 가네트계 페라이트의 자기광학 Faraday효과 및 Cotton-Mouton 효과를 이용한 광자기재료로서 이용되고 있다. 희토류 가네트의 Faraday 회전계수를 희토류 금속의 종류에 따라서 약간 차이가 있지만 RIG의 光吸收係數는 파장이 대략  $1 \mu\text{m}$  로 부터  $7 \mu\text{m}$  사이에서 대단히 작은 바(이것을 와인드 영역이라 한다). 그 이유는 이 부분에서 성능지수가 향상되기 때문이다. R의 일부를 Bi로 치환하면 흡수에는 많은 변화를 주지 않고 그 대로 Faraday 회전계수를 증대시킬 수 있으며 더우기 성능지수도 향상한다.

그러나 Bi의 고농도 치환을 위해 여러가지의 제작법이 연구되고 있다. Faraday 회전각은 자성체를 광이 투과한 거리에 비례하기 때문에 이 투과

거리를 증가시킴으로 원리적으로는 얼마든지 크게 할 수 있다. 그렇지만 빛이 자성체를 투과함에 따라서 흡수되어 그 강도가 감소하기 때문에 지나치게 투과거리를 크게 해서는 안된다. 非相反素子나 modulator 등의 광자기 디바이스에 있어서 Faraday 효과를 이용한 광자기재료가 좋고 즉 성능지수는 Faraday 회전계수  $\theta_F$  (단위길이 당 의 회전각)/ 흡수계수  $\alpha$ 로 주어진다.

물질에 빛이 통과할때 즉 直線偏光이 자화방향으로 진행할때 그 偏向面이 회전하는 현상을 자기광학 Faraday효과(Fig. 5.3.(a))라 한다. 이 偏向面の 회전은 直線偏光의 경우 磁化의 首振 (gyro) 運動과 동일한 회전방향의 성분에 대하여 굴절률이  $n^+$ 와 역회전에 대한 굴절률  $n^-$ 로 서로 상이하기 때문에 발생하는 2개 圓偏光의 고유모드로 분해된다. 光吸收係數도 正負 2개 圓偏光 성분으로 인하여 直線偏光을 圓偏光으로 변하는 현상, 즉 磁氣圓異色性이라 한다. 굴절률의 차이 및 磁氣圓異色性에 의해 偏向面の 회전이 일어난다. 또한 직선편광이 자화방향과 수직으로 투과할 때 전자기 벡타가 자화에 평행한 正常波와 수직한 異常波를 생기고 이 2개의 파 사이에 위상차를 생겨서 복굴절하는 현상을 Cotton-Mouton 효과라 부른다 (Fig. 5.3(b)).

Fig. 5.3(a)에 나타난 바와 같이 직선편광이 자성체 표면에 반사될 때 자화의 존재에 의하여 생기는 偏光面の 회전을 자기광학 Kerr효과라고 한다. Kerr효과는 자화가 반사면에 수직한 極(polar) Kerr효과 (Fig. 5.3.(a)의 경우), 반사면에 평행으로 광의 입사면에 수직한 橫(transversal) Kerr 효과, 쌍방에 평행한 從(longitudinal) Kerr효과의 3



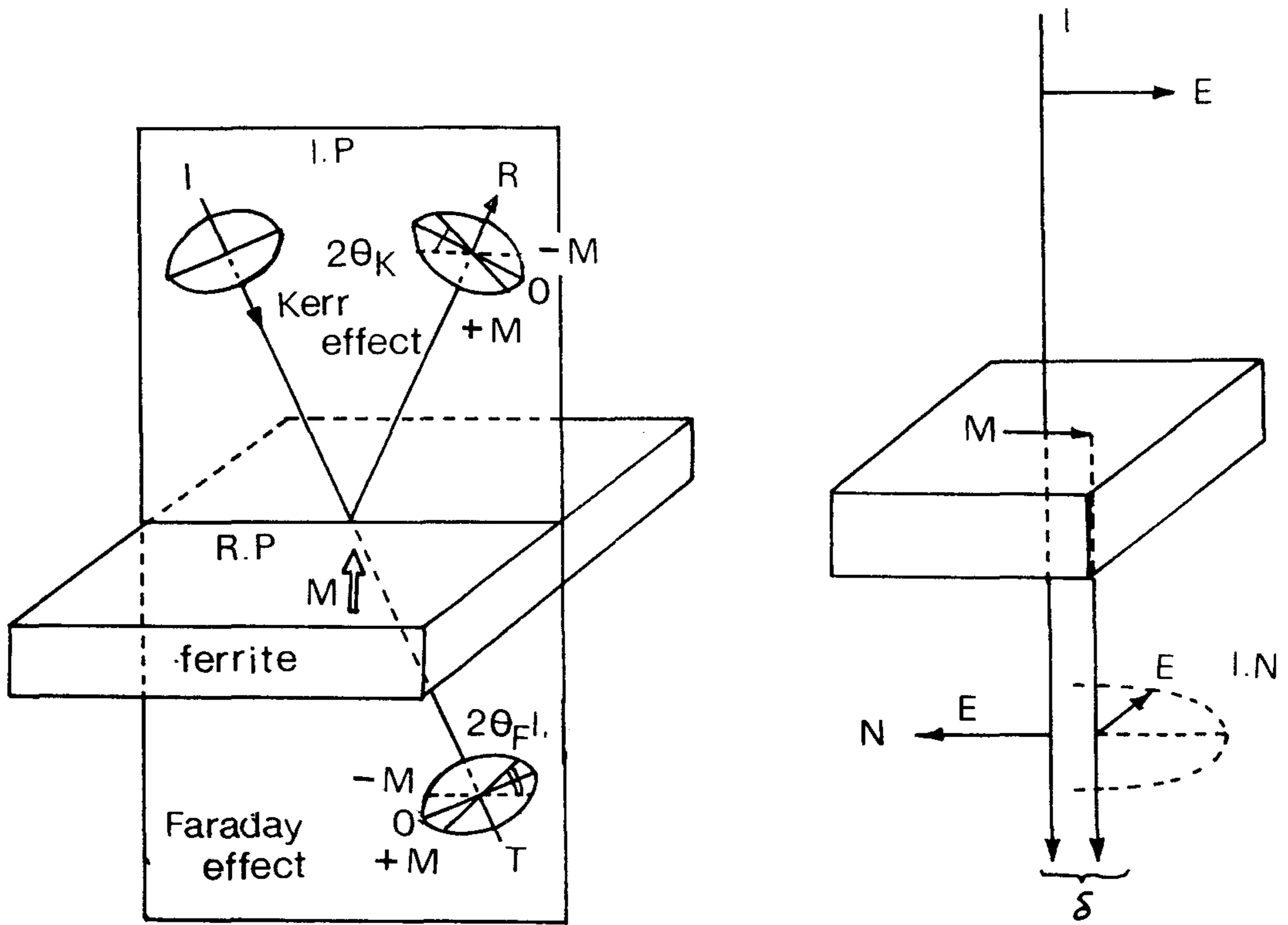


Fig. 5. 3. The various magneto-optical effect.

가지로 분류된다. 여러가지의 광자기디바이스에 있어서 소재로 사용되는 희토류 가네트는 자성체가 빛에 대하여 투명한 경우에는 Faraday 효과 또는 Cotton-Mouton 효과가 이용되고 금속, 합금과 같이 빛에 대하여 불투명한 경우에는 Kerr 효과가 주로 이용된다.

### 5. 2. 3. 자기바블재료

바블메모리에 유용한 희토류 가네트는  $\{R_3^{3+}\}[Fe_{2-x}^{3+}M_x^{3+}](Fe_{3-y}^{3+}My^{3+})O_{12}$  및 온도특성 고주파수특성이 우수한  $Ca^{2+} - M^{4+}$ 를 치환한  $\{R_{3-y}^{3+}Ca^{2+}\}[Fe_2^{3+}](Fe_{3-x}M_x^{4+})O_{12}$  등이 있는데 여기서  $R^{3+}$ 은 희토류이온,  $M^{3+}$ 는  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $M^{4+}$ 는  $Ge^{4+}$ ,  $Si^{4+}$ 이다.

자기바블재료로서는 orthoferrite, garnet, 아말포스합금 등이 있다. 그러나, 오늘날 실용화가 되고 있는 것은 희토류 가네트계 페라이트이다. 희토류 가네트계 바블이 유리한 점은 경이 작고 bit 의 고밀도화, 이동속도가 크고 전송 비율의 향상, 구동력이 작고 소비전력을 저하, 온도특성이 좋고 고신뢰성, 에피탁셀막을 제조의 용이성 등이다. 자기바블은 두께 수  $\mu m$ 의 수직자화막을 생성하는 직경 1 - 3  $\mu m$ 의 圓柱狀 反轉磁區를 칭하며 정보매체로서

이용된다.

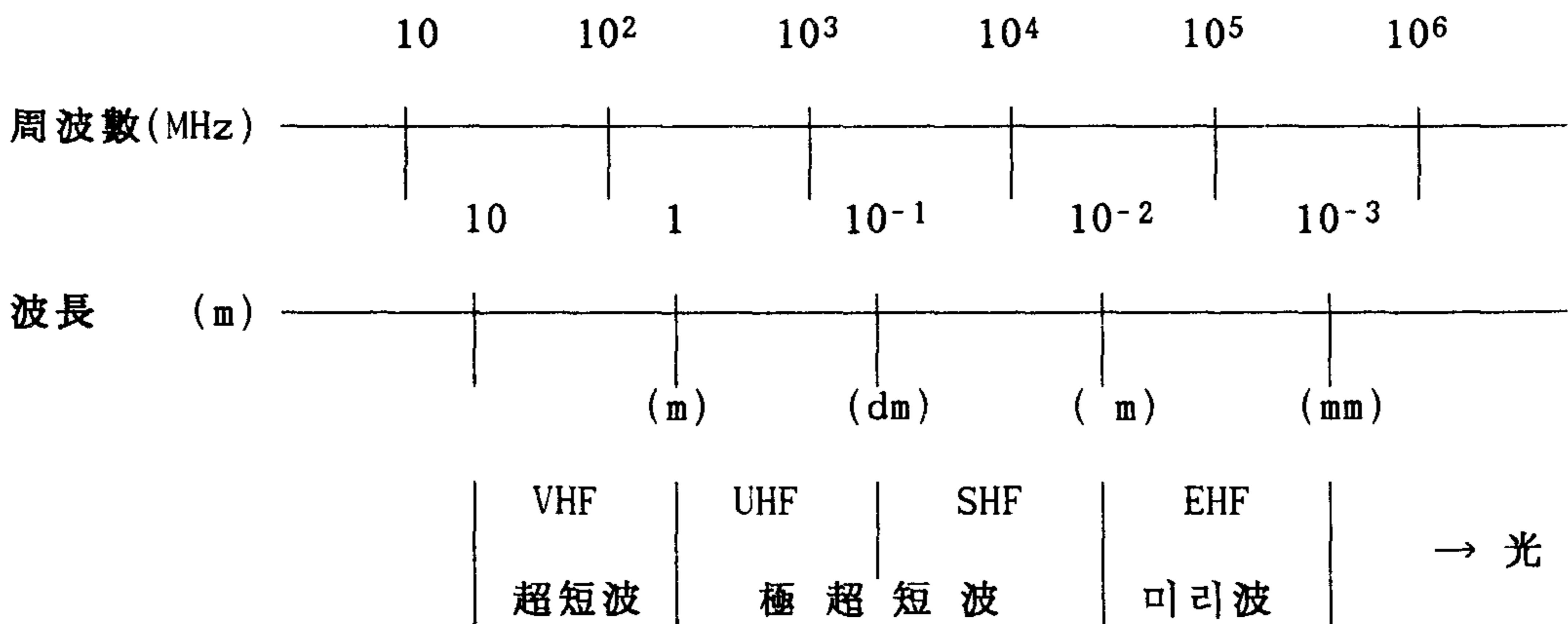
따라서 이방성 자계와 포화자화와의 사이에는 수직자화막과 동일한  $H_k > 4\pi M_s$ 의 조건이 필요로 된다. 디바이스면에서 기본적인 요구특성으로서 바블경, 바블이동속도, 온도특성, 마진의 넓이 등이고 이것들을 재료

특성으로 각각 바뀌어 말하면 飽和磁化( $4\pi M_s$ ), 異方性 에너지( $K_u$ ), 磁極의 移動度( $\mu_w$ ), 材料의 溫度特性을 지칭한다.

### 5. 3. 마이크로파용 소자

마이크로파는  $10^2\text{MHz}$ 로 부터  $10^5\text{MHz}(=10^2\text{GHz})$ 에 걸친 電磁波이다. 주

파수는 파장으로 자주 표현된다. 파장  $\times$  주파수( $\lambda f$ ) = 광속( $c=3 \times 10^8\text{m/s}$ )이기 때문에  $3 \times 10^3$ ,  $3 \times 10^4$ ,  $3 \times 10^5$  MHz의 주파수는 여러가지 dm, cm, mm의 파장을 가지고 있다.  $3 \times 10^2 - 3 \times 10^4$  MHz의 電磁波는 ultra high frequencies(UHF),  $3 \times 10^4\text{MHz}$  이상은 extra high frequencies(EHF)라 부른다. 마이크로파 근처의 電磁波의 분류를 나타내면 다음과 같다.



마이크로파는 광에 근사하기 때문에 광에 유사한 성질을 가지므로

直進性과 反射性이 있다. 마이크로파는 텔레비 그외의 영상통신, 데이터통신, 전화, 레이다 등의 통신분야를 시작으로 전자렌지 등의 가전제품이나 의료기기에 사용되고 이와 같이 응용범위가 넓기 때문에 마이크로파대는 고밀도화하고 혼잡하여 파장이 짧은 미리파 영역이 개척될 예정이다. 마이크로파용 기기에는 마그네트론, 크라이스트론, 進行派管 등의 진공관 및 칸다이오드, 트랜지스터 등의 반도체 소자가 이용되고 있으며 주파수가 크고 파장이 짧은 전자파에서 사용되는 회전소자에 대해서는 특별한 연구가 필요하다.

예를들면 한개의 선으로는 인덕턴스가 되지 않을 것이고, 약간의 코일도 卷線間의 capacity가 크게 되어서 마이크로파에 대해서는 독특한 소자가 필요하다. 그 중에서 ferrite계 자성재료는 전자파에 대한 共鳴吸收나 패러데이 회전 등의 특성을 이용하여 각종의 마이크로파 소자로 이용되고 있다.

### 5. 3. 1. Ferrite 응용소자

(1) 同軸線, 導波管 : 同軸線(coaxial)이나 導波管(waveguide)은 직접 자성재료가 관련되지는 않지만 마이크로파 소자의 기본이 된다. 발진기로부터 안테나까지, 안테나로부터 수신기 사이로 電波를 이동시키기 위해 도선이 필요하지만 비교적 저주파이라면 평행 2선을 이용할 수는 있다. 그러나 주파수가 높아지면 손실이 증대하여 전력을 전도할 수 없게 되고 이것에 대응하여 同軸線과 導波管이 연구되었다. 同軸線으로는 Fig. 5.4(a)에

서 보는 바와 같이 금속중심선과 외측의 금속파이프가 있고 그 사이가 플라스틱 등으로 채워져 있기 때문에 전파는 중심선과 외측의 도관 사이를 전파해 간다. 導波管은 Fig. 5.4(b)와 같이 각형 또는 장방형, 원형의 금속파이프로 내측은 Au, Ag 도금을 하였다. 마이크로파는 이 파이프 중에 가두어, 반사를 반복하면서 전달되어 간다.

(2) 아이소레이터 : 順方向으로는 마이크로파를 통과하지만 逆方向으로는 통과하지 않는 마이크로파용 부품을 아이소레이터(isolator)라 한다. 이것은 (1)의 導波管에 ferrite 등의 자성체를 넣고 외부로 부터 자화시킨 것으로 마그네트론 진공관 등의 출구 등에 두어 강한 반사파가 들어가서 진공관을 파괴하는 것을 방지하는 등의 목적으로 사용된다. 다음과 같은 현상이 이용된다.

(1) 패러데이 回轉, (2) 電界偏移, (3) 共鳴吸收

어느 것으로 하나 磁性體에 直流磁場을 가함으로서 가동하는 유용한 마이크로파 소자로 이용할 수 있다.

① 패러데이 회전형 아이소레이터 : Fig. 5.5에서 보는 바와 같이 導波管에 ferrite를 넣어 외부로 부터 코일 또는 영구자석으로 마이크로파 진행 방향으로 자장을 가하고 그 導波管에 마이크로파를 넣으면 패러데이 회전에 의하여 전파의 偏光面이 회전한다. 그리고 ferrite의 앞에 整合負荷로 되는 수평저항판과 뒤에 45° 경사의 저항판을 넣고 거기에 수직인 마이크로파를 넣으면 수평저항판에서는 감쇠되지 않고 ferrite에 들어가게 되며 ferrite를 통과하는 사이에 패러데이 회전에 의해서 45° 회전하게 된다.

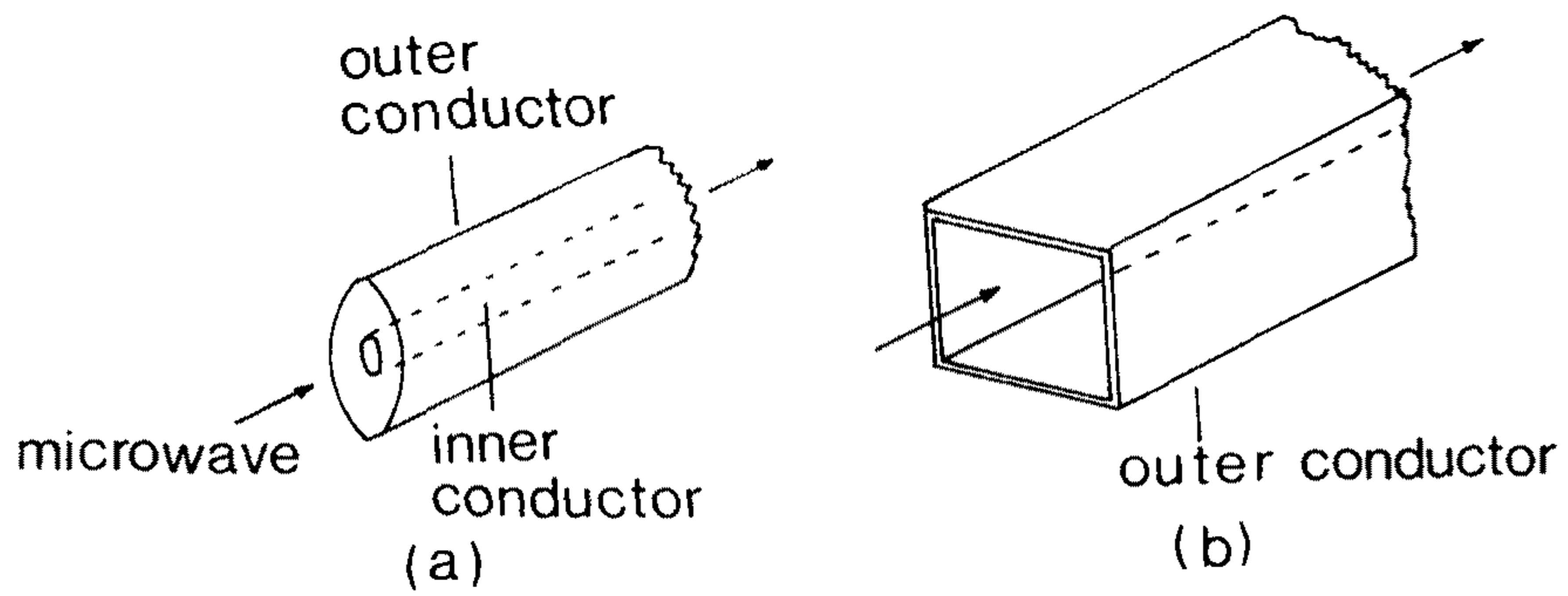
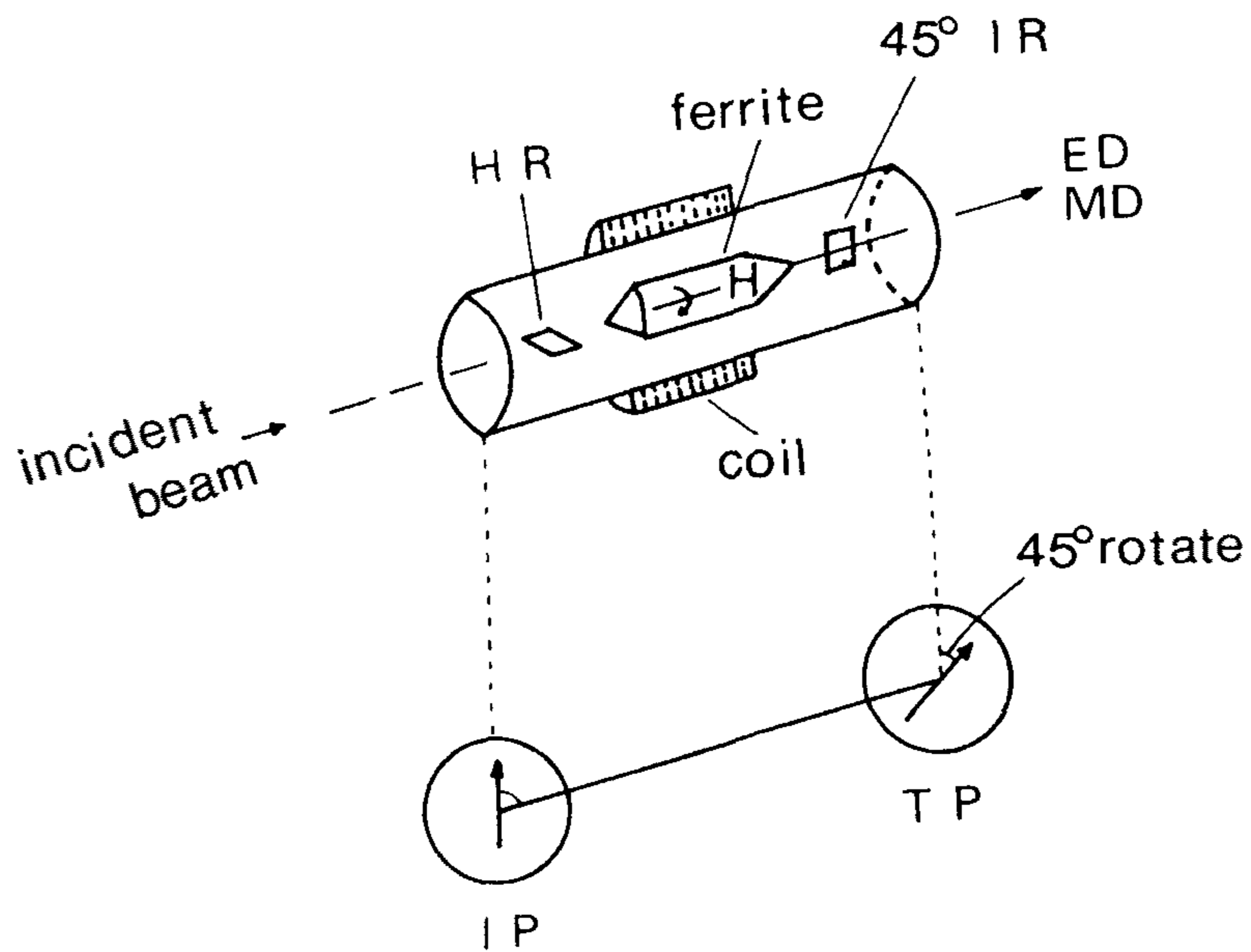


Fig.5.4. Schematic diagram of a) coaxial and b) waveguide.



HR: Horizontal Resisting plate, IR: Inclined Resisting plate,  
IP: Incident Polarizing face, TP: Transmittance Polarizing face

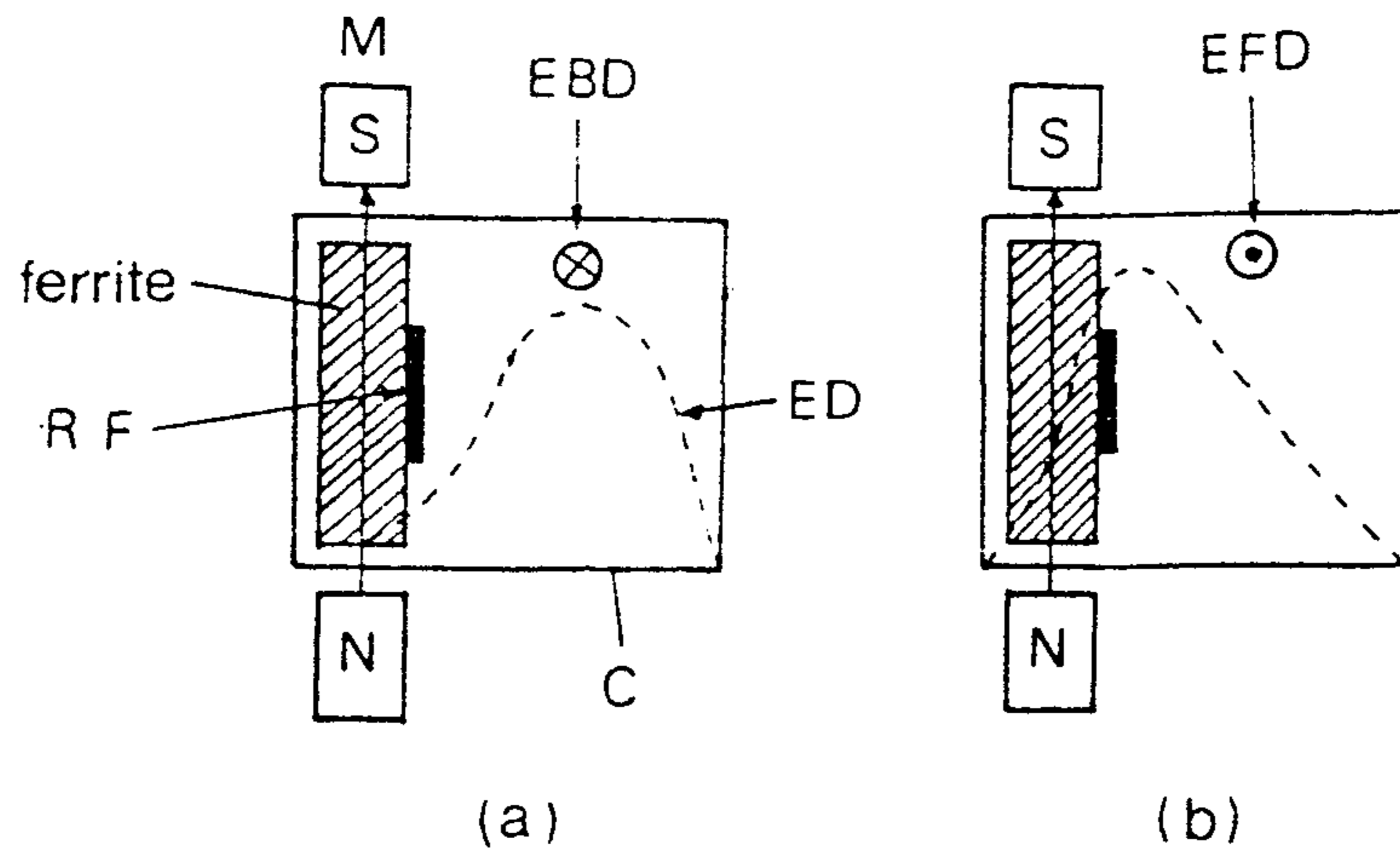
Fig.5.5. Schematic diagram of isolator of Faraday-rotation type.

이것이 다음에 어떤 저항판을 통과하지만 이 저항판은 수평에 대하여 그리고 45° 경사저항에 대하여 수직이기 때문에 감쇠되지 않고 ferrite에 들어가게 되는데 ferrite에 들어간 마이크로파는 또한 45° 회전하여 수평으로 되고 이것은 수평저항판에 들어가 감쇠되어서 입구까지는 도달하지 않는다. 그 결과 아이소레이터는 한쪽 방향으로만 마이크로파를 통과시키는 역할을 수행한다.

② 電界偏移型 아이소레이터 : Fig. 5.6에서 보는 바와 같이 導波管 內에 ferrite와 같은 자성체를 넣어서 외측으로 부터 자장을 그림과 같이 가한다. 이러한 구조적 배열은 磁場方向와 그 強度에 의해서 전파의 진행방향에 따라서 그림 중의 점선과 같이 電界分布의 偏移를 유발시킨다. 그러나 자성체에 그림과 같이 저항판을 매달아 두면 입사의 경우에 감소되지 않고 導波管內를 통과하지만 반사파는 탄소저항막에 의해서 감소하기 때문에 통과하는 것을 방해할 수 있다.

③ 共鳴吸收型 아이소레이터 : 구조(configuration)적으로는 (2)의 경우와 거의 유사하지만 導波管內에 ferrite를 넣어서 이것에 강한 直流磁界를 가하여 共鳴을 일으키도록 한다. 그리고 동작점 근처를 선택하여 두고 입사파에 의한 共鳴을 제어시키고 반사파에 의한 共鳴吸收가 일어나도록 조절한다.

④ 서클레이터 : Fig. 5.7에서 보는 바와 같이 1, 2, 3, 4, 의 端子가 있을 때 (1)로 부터 들어온 마이크로파가 (2)에 도달되지만 (3), (4)에는 도달되지 않는다. (2)에서 들어온 마이크로파는 (3)에 도달되지만 (4), (1)



M: Magnet, RF: Resisting Filter, ED: Electric field Distribution, C: Waveguide, EBD: Electric-wave Backward Direction, EFD: Electric-wave Forward Direction

Fig. 5. 6. Schematic diagram of isolator of electrical polarization type.

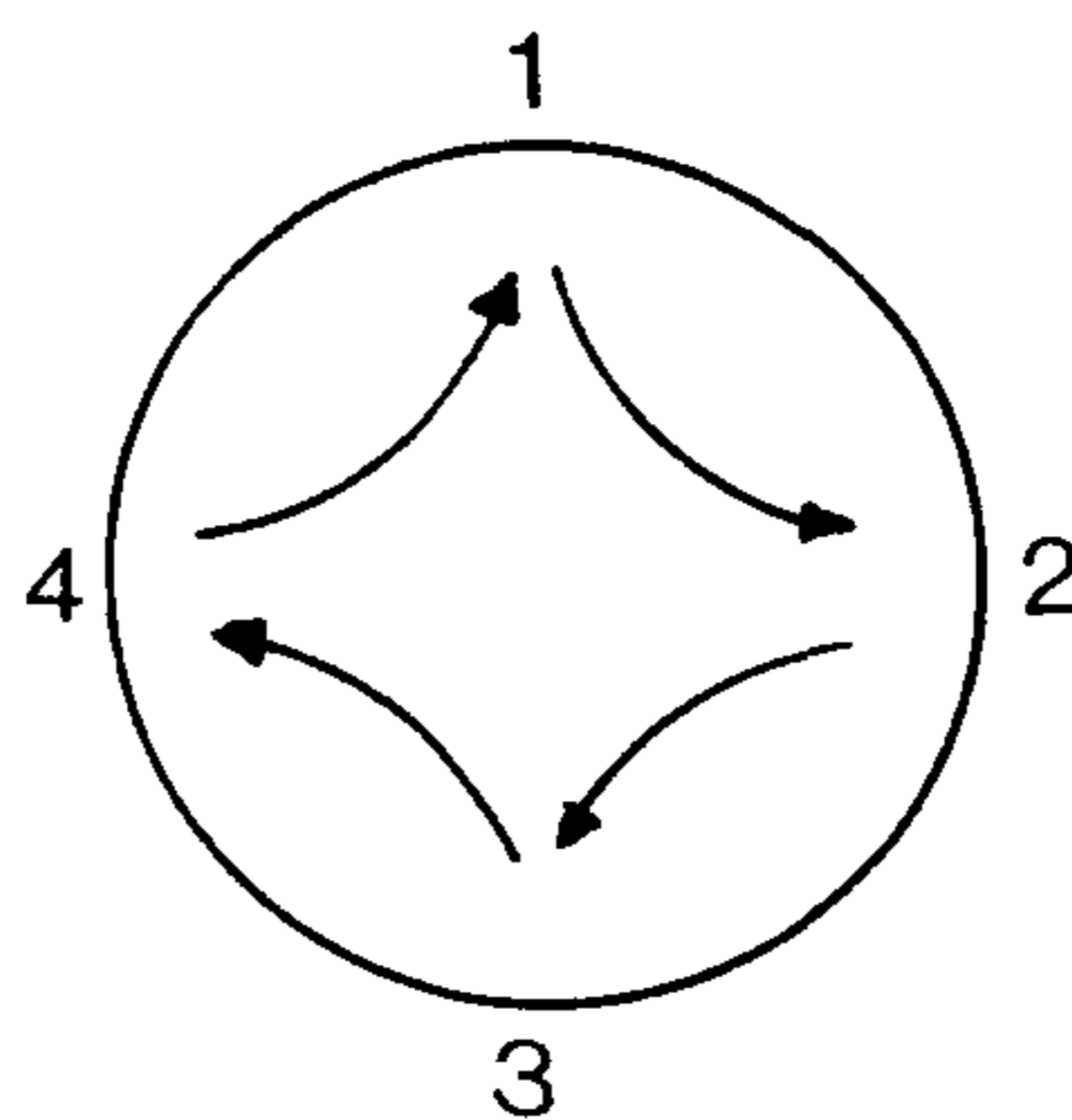


Fig. 5. 7. Schematic sketch of a circulator



에는 도달되지 않는다. 이하 마찬가지로 작용되는 기기를 서큘레이터 (circulator)라 부른다. 서큘레이터의 원리는 앞에서의 아이소레이터와 같고 導波管 內에 ferrite를 넣고 외부로 부터 자화하여 마이크로파를 원하는 방향으로 도달시키는 것이다. 방식에는 여러가지가 있지만 그 일례를 나타내면 Fig. 5.8.에서와 같다. 이것을 導波管 서큘레이터라 부르며 (1)로 부터 (2)로, (2)에서 부터 (3)으로, (3)에서 부터 (1)로 마이크로파의 傳搬 방향을 조절할 수 있다. 역시 서큘레이터는 단순히 마이크로파의 진행 방향을 조절할 뿐만 아니고 증폭기, 발진기 등 그 응용면이 넓다. 우리 주변의 예로서는 送受共用路가 있다. 서큘레이터를 이용하면 한개의 안테나를 송신에도 수신에도 이용할 수 있다.

⑤ 마이크로파 스위치 : 마이크로파의 漏波를 방지하고 切換되어 흐르게 하기 위한 것이 스위치이다. 크게 분류하여 이것으로는 半導體 스위치, 機械的 스위치 및 ferrite 스위치가 있다. 前者의 두개는 자성재료에 관계하지 않기 때문에 생략하고 ferrite 스위치만 고찰하고자 한다.

i) 遮斷 스위치 : 이것은 ferrite에 마이크로파를 共鳴吸收하여 차단하는 방식이고 마이크로파를 ferrite의 열에너지로 변환하여 흡수한다. 그렇지만 대전력의 스위치에는 부적당하다. 또한 스위치로는 다소 다르지만 예를 들면 렌지에서 누설되는 마이크로파를 방지하기 위해서 ferrite 등을 주체로 한 흡수체에 포함되고 마이크로파를 흡수시키는 것이다.

ii) 切換 스위치 : Fig. 5.8.의 (1), (2), (3)의 단자에서 (1)에 의해 들어간 마이크로파를 (2)로 통과하기도 하고 또한 (3)으로 통과하기도 하는

스위치이다. 원리는 ferrite에 가한 자장의 방향을 변화하는 것에 의해서 切換하고 있다. 이상은 ferrite를 이용한 마이크로파 소자의 예이다. 그 외 많은 새로운 소자가 만들어 지고 있으며 따라서 ferrite에 요구되는 성질도 사용목적에 따라서 다르다.

### 5. 3. 2. Gyro 磁氣素子

패러데이 회전소자용의 ferrite에 요구되는 자기특성은 전자파가 직류자장에 의해서 자화되고 있는 ferrite 중에 들어갈때 전자파가 가지고 있는 交流磁場에 의해서 ferrite의 자기 모멘트와의 사이에서 gyro 자기효과가 생기므로 그 결과 전자파의 偏波面이 회전하게 된다. 이것은 편광이 자성체내를 통과할 때에 偏光面이 회전하는 것과 마찬가지로 패러데이 회전이라 부른다. 이와 같은 偏波面의 회전을 이용하면 독특한 성질을 나타내는 소자가 제작될 수 있다. 그러나 전자파가 자성체를 통과할 때 발생하는 각종 손실이 문제를 야기시킨다.

Fig. 5.9.에서 보는 바와 같이 전자파가 가지는 고주파 자장  $H_m$ 에 의해서 자성체는 자화된다. 이때 자성체의 전기저항이 낮으면 소용들이 전류 손실에 의해서 전자파는 흡수되는 에너지를 잃는다. 한편 자성체는 그 에너지를 받아서 발열할 경우가 있지만 ferrite와 같은 전기저항이 높은 자성체가 이용되고 있다. 또한 전자파이기 때문에 유전체가 큰 경우도 흡수되어서 오히려 낮은 쪽이 좋다. 그러나 이와 같은 조건을 만족할지라도 다음에 磁氣共鳴吸收가 문제가 된다. 실제 자성체에서는 결정결함, 입계 혹

은 소결체일 경우 기공 등이 존재하기 때문에 共鳴吸收는 넓은 주파수 영역에 걸쳐서 일어나고 있으므로 패러데이 회전소자에 이용되는 자성체에서는 이런 共鳴에 의한 손실을 극히 적게할 필요가 있다. 가네트계 ferrite는  $\Delta H$ (共鳴 半值幅)가 작아서 손실이 적은 재료로서 넓게 사용되고 있으며 또한 飽和磁化가 작아서 Curie 온도가 높기 때문에 낮은 주파수 영역에 적합한 재료로서 중요하다.

### 5. 3. 3. 마이크로파 吸收素子

자성재료의 自然共鳴領域은 透磁率의 虛數部の  $\mu''$ 가 크기때문에 전자파의 흡수재료로서 이용되는데 통상 消磁狀態에서 이용된다. Ferrite는 산화물로 내화성이 좋기때문에 비교적 고전력용의 흡수체로 이용되며 이와 같은 용도로 만들어진 ferrite를 非마이크로파 ferrite라 부르기도 한다. Ferrite의  $\mu''$ 를 분산시켜서 VHF-UHF의 넓은 영역의 전파를 흡수할 경우도 있으며 1GHz이상에서는 카본니켈 鐵粉(직경 $\sim 20\mu\text{m}$ )을 절연수지에 싸서 재료로 이용하는데 이것이 폴리아이안이다.

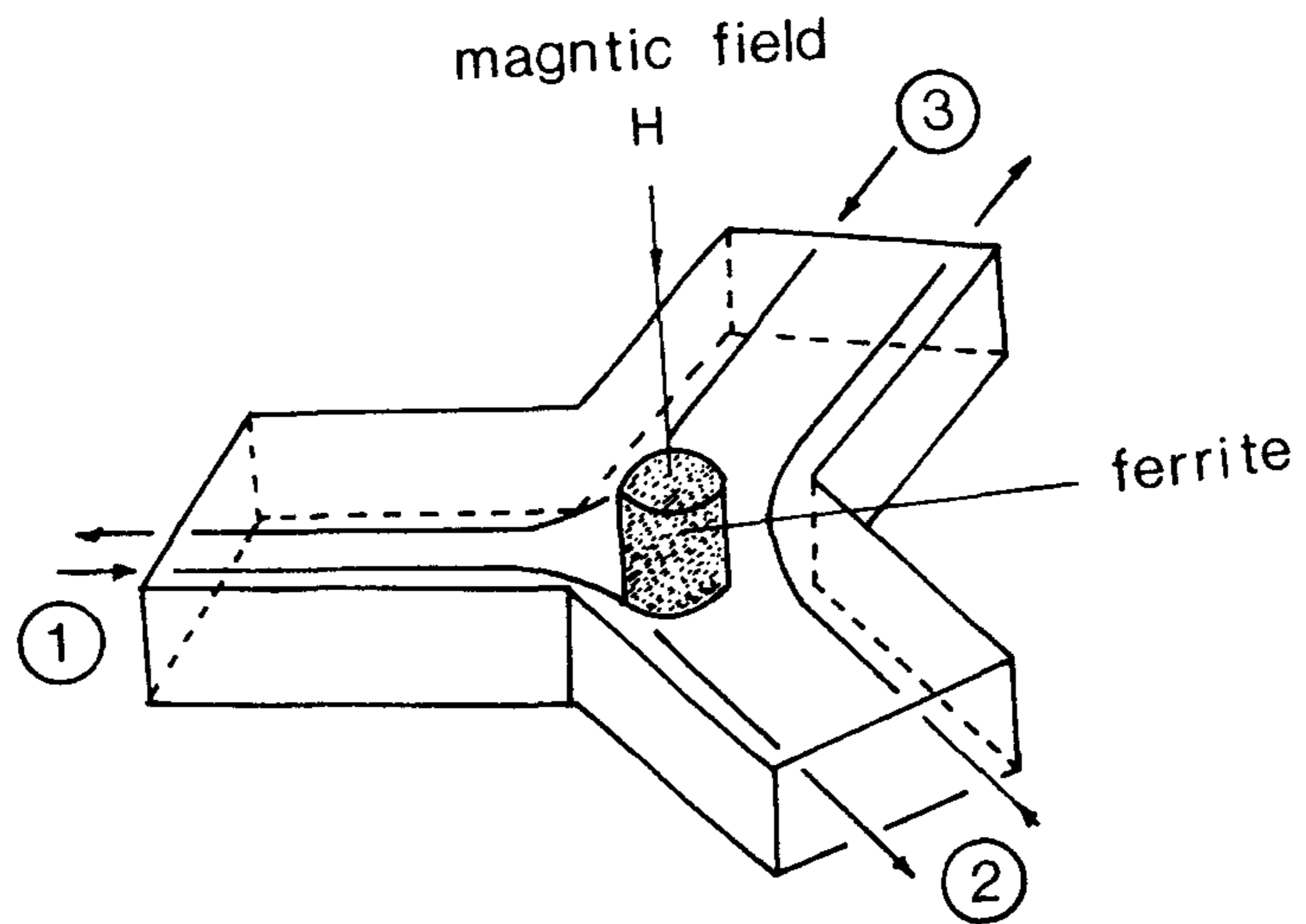
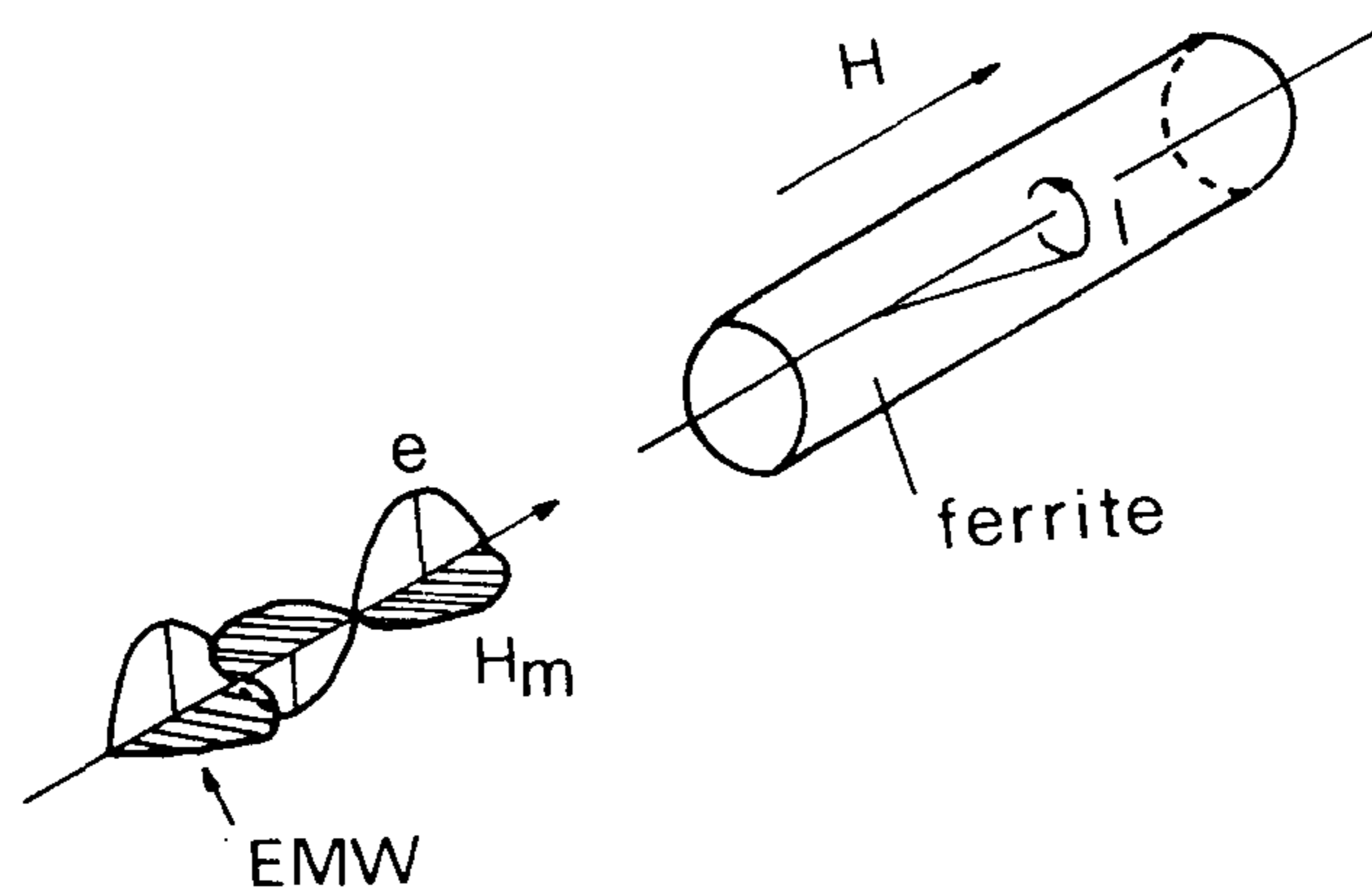


Fig. 5. 8. A waveguide type of circulator.



EMW: Electro-Magnetic Wave

Fig. 5. 9. Magnetization of a ferrite by microwave

## 제 6 장 $\text{PbTiO}_3$ 의 特性

### 6. 1. $\text{PbTiO}_3$ 의 壓電體로서의 特性

화합물  $\text{BaTiO}_3$ 가 압전성 트랜스듀서로서의 용도가 확인된 이후에 기타의 페로우스카이트형 결정에 대해 연구가 시작되었으며 대개 이들의 純粹 endmember는 특성이 없으나 固溶體 상태로는 중요한 압전재료가 될 수 있음이 밝혀졌다.

#### 6. 1. 1. 純粹 $\text{PbTiO}_3$ ( $\text{PbTiO}_3$ endmember)

$\text{BaTiO}_3$ 와 동일한 결정구조를 나타내는  $\text{PbTiO}_3$ 는 500 °C 부근에서 高溫形으로 相轉移하는 強誘電體(ferroelectric material)로 이미 1950년에 보고되었다. 그 후  $\text{PbTiO}_3$ 에 대한 연구가 활발히 진행되었지만 진정한 의미의 ferroelectricity 즉 電氣場 하에서 polarization reversal 현상은 Gavril'yachenko 등에 의해 1969 년에 확인되었다.

正方晶系 결정구조에 대해서 neutron diffraction법에 의해 정확히 규명되었으며 歪曲 현상은  $\text{BaTiO}_3$ 에서와 상당히 유사한 양상이지만 규모는 훨씬 크다. 單位胞 상수는 Fig. 6.1에 나타난 바와 같이 온도에 따라 변화한다. 熱膨脹率 測定, -100 °C에서 超格子가 나타나는 현상 그리고 hys-

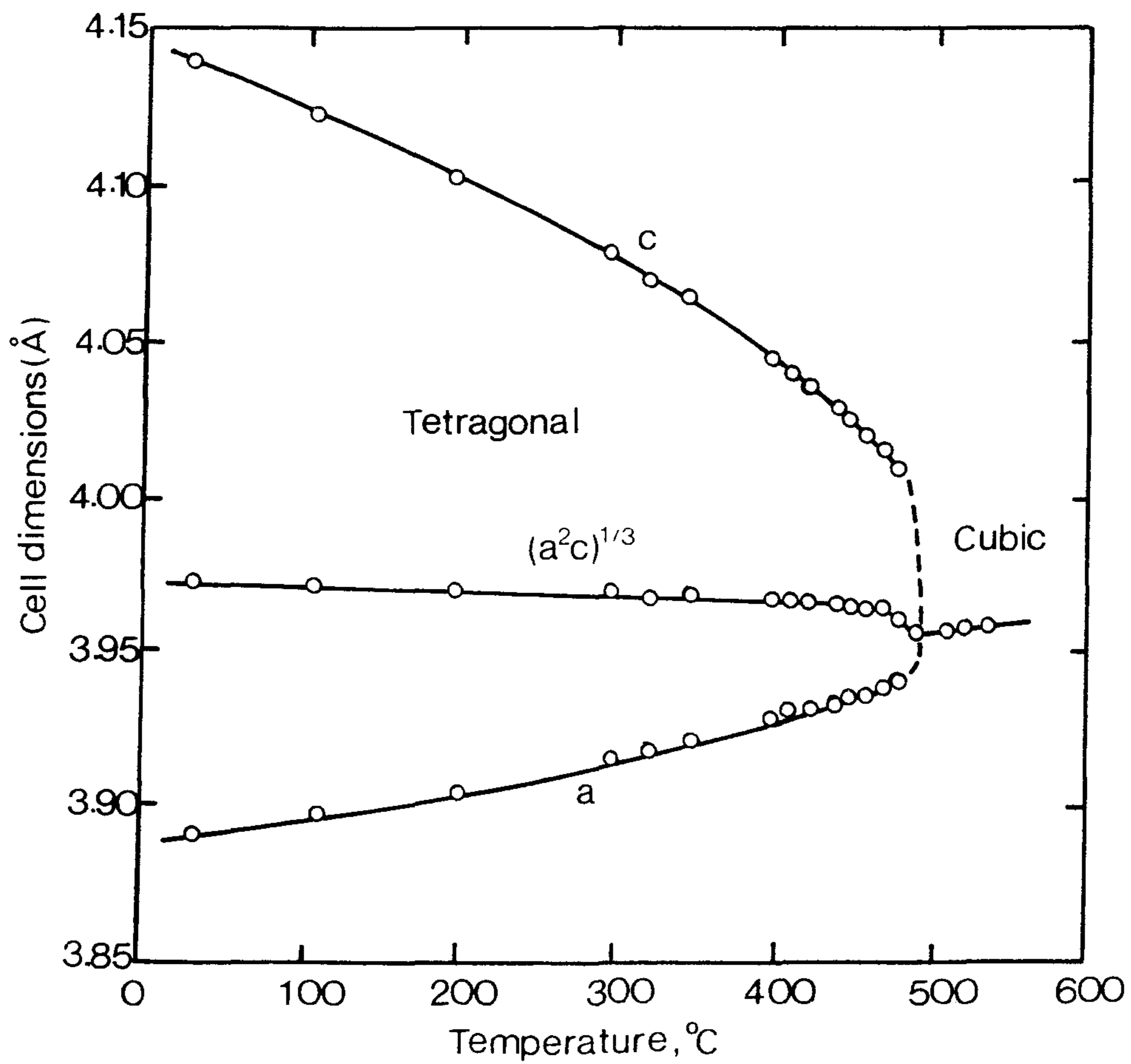


Fig. 6.1. Lattice constants versus temperature for PbTiO<sub>3</sub>.

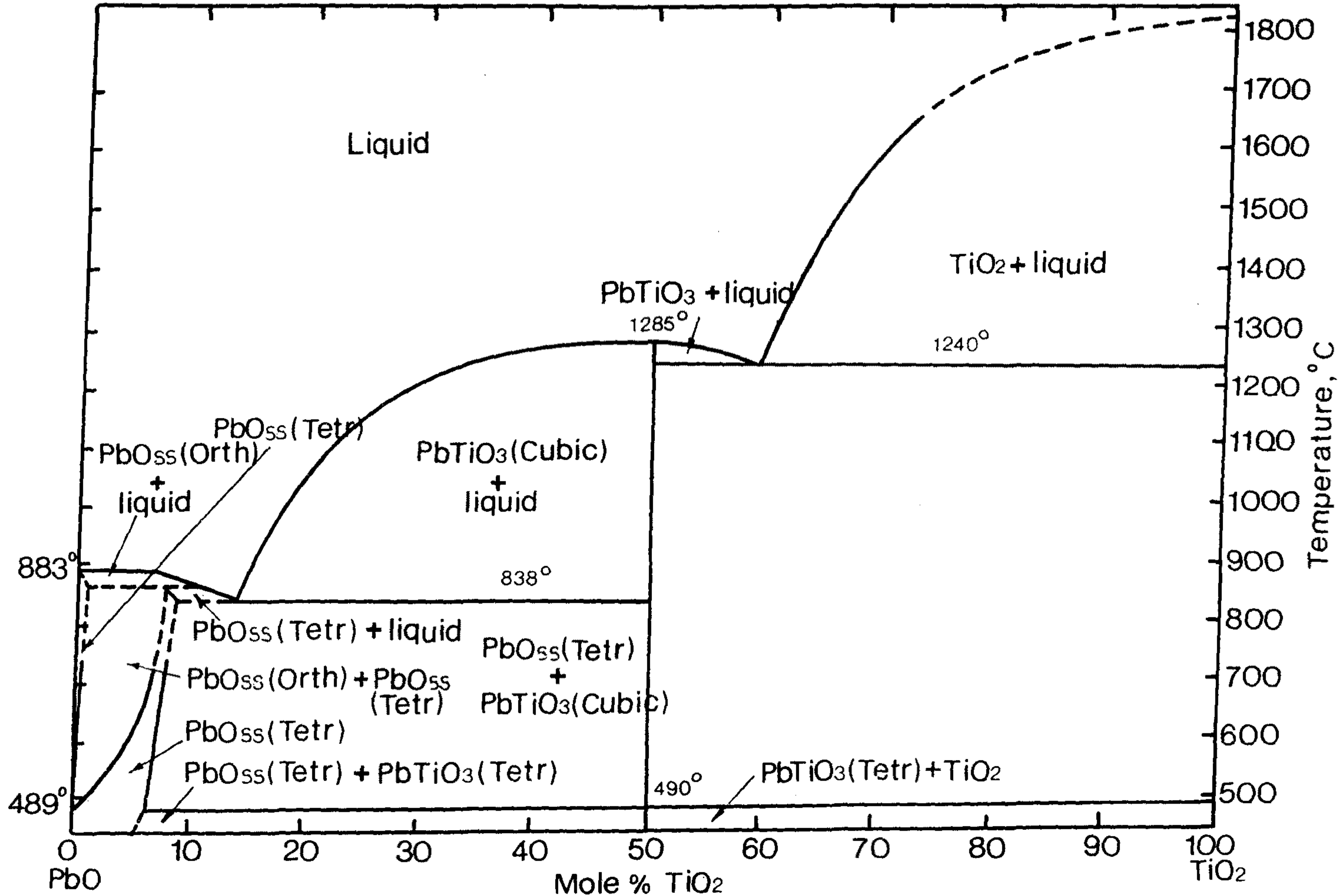


Fig. 6.2. Phase equilibria in the system PbO-TiO<sub>2</sub>.

teresis loop 圖形 상에서 보듯이 偏向現狀의 급격한 감소 등의 제반 현상을 종합한 결과 상전이 현상은  $-30^{\circ}\text{C}$  (Smolenskii, 1951) 이하에서 나타난다.

저온에서 超格子가 발견된다고해서 반드시 ferroelectricity라고 속단할 수 없고 自發偏向現狀은 상당히 저온에서 발생하므로 의미가 없지만 전장 하에서 전이온도가 급격히 저하하는 현상은 저온전이가 antiferroelectric structure로 전환한다는 것을 시사하는 것이다 (Kobayashi and Ueda, 1955). 또한  $\text{PbTiO}_3$ 는  $\text{PbO}$ 와  $\text{TiO}_2$ 를 출발원료로하여  $360\sim 375^{\circ}\text{C}$  범위에서 가열하면 고상반응에 의해 합성할 수 있다.

Fig. 6.2에는 급냉법 및 DTA에 의해 실험적으로 작성한 상태도를 나타내었다. 이 시스템에는 2개의 共融點이 있고  $\text{PbTiO}_3$ 는 調和熔融을 한다.  $\text{Pb}_2\text{TiO}_4$  phase가 보고된 바 있으나 실존하지 않으며  $\text{Pb}_3\text{TiO}_7$ 은 최근에 보고된 바 있다. 세라믹 시료에 대해 유전율 측정결과는 800이며 (Aykan, 1968) 단결정에 대한 측정 결과 큐리점 이상에서는 유전율이 Curie-Weiss 법칙에 맞게 변화하며  $495^{\circ}\text{C}$ 에서 최대점인 10,000에 접근한다. 이 값은  $\text{BaTiO}_3$ 의 값과 매우 유사하다. 결정구조를 확정된 후에 측정한 편향값은  $81\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다 (Nomura and Sawada, 1950).

$\text{PbTiO}_3$ 의 強誘電性에 대한 연구로서 Giebe-Scheibe 법에 의해 단결정을 이용하여 壓電特性을 직접 관찰한 경우가 있으며 디스크 형태의 세라믹을 이용한 측정,  $0.05\text{mm}$  두께의 단결정에서 히스테리시스를 측정하려는 시도 등이 있었으나, 強誘電性を 증명할 수 없었다. 더구나  $\text{PbTiO}_3$  세라믹



으로 측정할 경우 밀도가 낮고 순수하지 않아야 유지가 가능하며 세라믹 시료의 전도도 측정 결과 고온에서 전도성이 매우 높은 것으로 확인된 바 있다. 따라서 균열과 분말화를 막기 위해서는 다른 물질을 추가하거나 hot pressing을 시행해야 한다(Subbarao, 1960). 그럴 경우 자발적 변형 (spontaneous strain)이 감소하고 입자 크기가 작게 유지된다(Matsuo and Sasaki, 1966).

#### 6. 1. 2. $PbTiO_3$ 와 同價 置換

$PbTiO_3$ 와 固溶體를 이루는 화합물들은 연구 보고된 것이 상당히 많으나 본 보고서에서는 생략하고자 한다. 이러한 연구결과들 중에는 일반적이 아닌 양이온을 함유한 endmember가 많이 포함되어 있으며, 이 시스템들은 4성분계, 예를 들면  $PbTiO_3$ - $SrTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $SrZrO_3$  (Ikeda, 1959)와 같이 표현이 가능할 것이다. 그러나 Fig. 6.3에 표시된 것과 같이  $PbTiO_3$ - $SrZrO_3$  ion에서는 morphotropic 相 境界에 대한 정보를 얻을 수 없으므로 압전현상에 대한 판단이 불가능하며 따라서 이 이온에 대해 이 성분계로서의 독립적인 연구가 필요하다.

##### 1) $Ca^{+2}$ 의 置換

Ca 이온이 置換되면 큐리점이 저하되고 결정구조의 distortion이 다소 줄어들어 대칭성이 증가하며 50/50치환의 경우 큐리점이 80°C까지 감소하게 된다(Sawaguchi et al, 1956). 壓電特性은 보고된 바 없으며 히스테리시스 곡선은 다소 축소되지만 전장 하에서 점차 정상적으로 변한다.

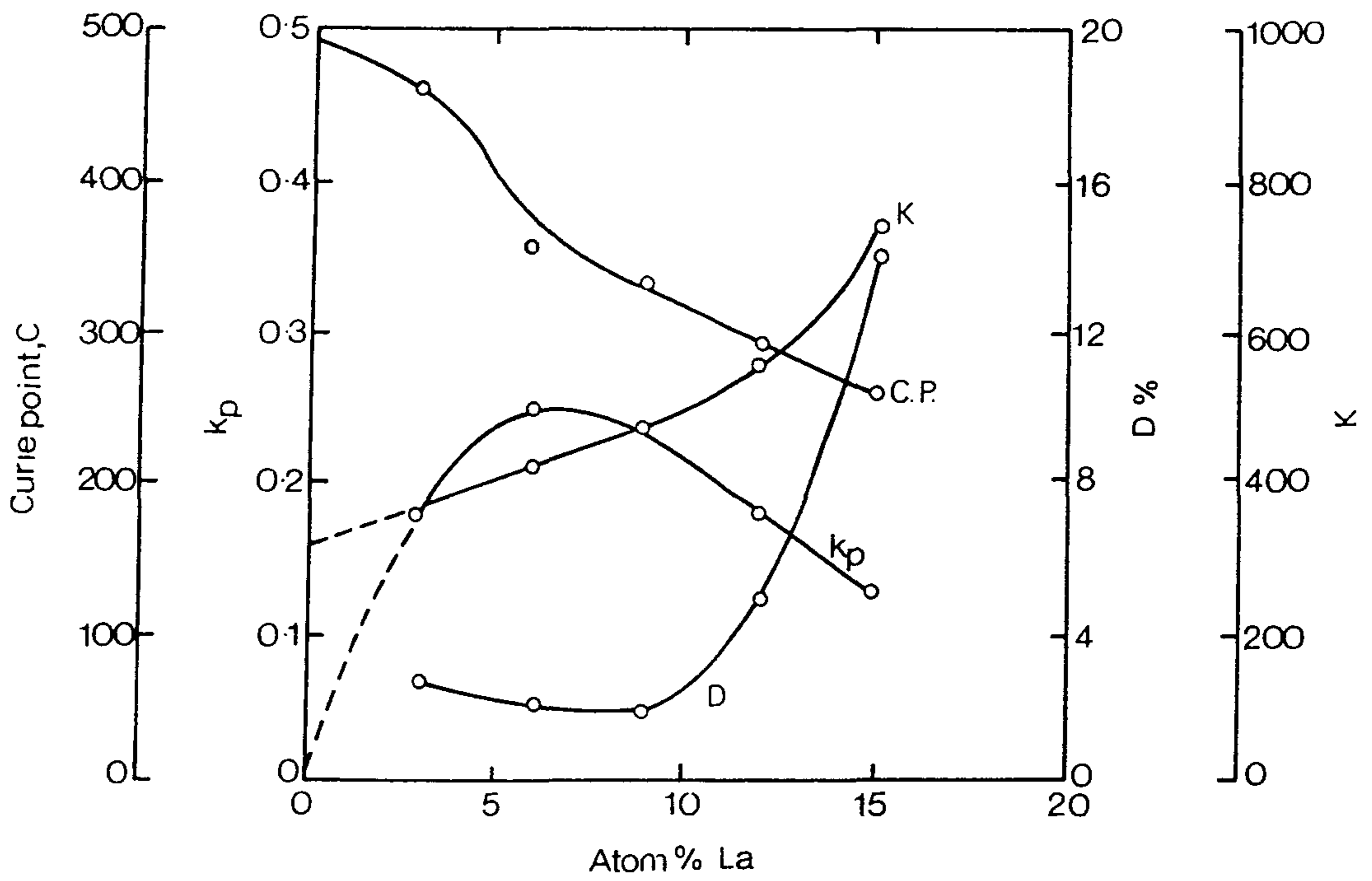


Fig. 6.3. Variation of curie point, dielectric constant, dissipation factor, and planar coupling factor with La<sup>3+</sup> concentration in Pb<sub>1-1.5x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>.

## 2) $\text{Sr}^{+2}$ 의 置換

Sr이온이 置換되면  $\text{PbTiO}_3$ 의 큐리점이 비례적으로 감소하며 正方晶系の c/a비율을 감소시킨다(Nomura and Sawada, 1955). 分極된 고밀도 燒成體의 PbO 함량을 조절할 경우 50, 60, 70 atom%에서 壓電特性이 나타나는데 이때 큐리점은 각기 130, 70, 0 °C로 변한다(Bogdanov and Khomutetskaya, 1957). 큐리점 이하에서의  $d_{31}$ 값은  $15\sim 30 \times 10^{-12}$  C/N이다. Pb의 함량이 많은 경우는 分子力이 증가하지만 偏向은 감소하고 또한 壓電特性도 발견되지 않는다.

## 3) $\text{Ba}^{+2}$ 의 置換

PbO의 함량이 높으면 압전특성이 나타나지 않는데 이는 補磁力이 높기 때문으로 판단된다.

## 4) $\text{Cd}^{+2}$ 의 置換

$(\text{Pb}, \text{Cd})\text{TiO}_3$  燒結體는 半導體로 사용된다(Golovko and Volk, 1958).

### 6. 1. 3. $\text{PbTiO}_3$ 의 電荷補充 置換

電荷補充置換 물질에 대한 연구가 대단히 많지만 壓電特性을 나타내는 경우는 매우 드물다. 이러한 시스템으로 4성분계의 사각형에서 대각선

으로 표현이 가능하여 대각선 주위에서만 단일성분이 안정한 페로우스카이트구조를 나타낸다.  $\text{PbTiO}_3\text{-LaAlO}_3$  시스템(Fedulov et al, 1962),  $\text{PbTiO}_3\text{-LaFeO}_3$  (Fedulov et. al 1962)시스템도 完全 固溶體를 보여주는데 La-화합물이 20~25 mol%이상일때는 상온에서 正方晶系 phase는 존재하지 않으므로 壓電特性을 기대할 수 없다.  $\text{PbTiO}_3\text{-Pb(Fe}_{0.5}\text{-Ta}_{0.5})\text{O}_3$  시스템에서도 完全 固溶體가 나타나는데 이때 큐리점이 정비례 관계로 증감한다(Nomura and Kawakubo, 1962).

$\text{PbTiO}_3\text{-PbMg}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$  (kFedulov et al, 1962)시스템도 完全固溶體이며  $\text{PbMg}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$  성분이 55 mol%이상일때 정방정계 큐리점이 상온이하로 감소하며  $\text{PbTiO}_3$ 가 10 mole%일때 반강유전체 (antiferroelectric) phases 사이에 상전이 (morphotropic transition)가 발생하여 이 성분에서 상경계가 생기게 된다.  $\text{PbTiO}_3\text{-Pb(Mg}_{0.33}\text{Nb}_{0.66})\text{O}_3$ 시스템의  $\text{PbTiO}_3$  35 mol%에 역시 상전이 현상이 관찰되며 이 성분에서 강한 압전현상이 관찰된다. 이러한 화학성분을 갖는 화합물은  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 시스템내의 특성들과 유사하여 planar coupling상수가 0.6, 유전율이 3000,  $d_{31}$ 은 230으로 측정되었다. 이러한 相境界地域에서의 큐리점은 160 °C이다 (Nomura and Kawa-kubo, 1962).

$\text{PbTiO}_3 - \text{Pb(Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  시스템 (Berlincourt, 1960) 내에서는  $\text{PbTiO}_3$  가 6 % 와 5 % 의 성분일때 역시 상전이 현상이 正方晶系와 斜方晶系 phase사이에 발생한다.  $\text{PbTiO}_3$  가 10 % 인 성분에서 planar coupling 상수가 0.075 였으나 바로 인접한 부근에서는 전혀 감지되지 않았다.  $\text{Pb(Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  상 (즉 Ti가 포함되지 않은) 의 상수값을  $-196^\circ\text{C}$ 에서 측

정한 결과 0.24로 확인되었다.

5 mol %  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66})\text{O}_3$  를 함유한  $\text{PbTiO}_3$  의 유전율은 235 (상온에서) 이며 큐리점은  $482^\circ\text{C}$ 이며, 압전성이 매우 뛰어나다. 즉  $k_{33} = 0.33$ ,  $k_{0.15} = 0.27$ ,  $d_{33} = 47 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ ,  $g_{33} = 23 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  였다. 또한  $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  를 5 mol% 함유한 시료의 큐리점은  $524^\circ\text{C}$ 이며  $k_{15}$  는 0.43이다 (Ueda and Ikegami, 1968).

$\text{PbTiO}_3 - \text{KNbO}_3$  시스템에서의 큐리점은 상당히 저하되어 80 mol%  $\text{KNbO}_3$ 의 성분에서  $175^\circ\text{C}$ 에 달한다 (Tien et al. 1962). 일반적으로 強誘電體와 半強誘電體 사이에 完全固溶體가 성립될때 큐리점과 성분의 관계는 두개의 화합물이 공동 양이온을 함유할때 비례하여 변화하고 전혀 다른 양이온을 함유하면 "minimum"이 생긴다 (Tien et al, 1962).

#### 6. 1. 4. $\text{PbTiO}_3$ 의 A 위치 置換

$\text{PbTiO}_3$  구조내에 Vacancy를 추가로 치환하면 별도의 특성이 발생한다.  $\text{Nb}^{+5}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$ ,  $\text{La}^{+3}$  등의 금속이온들이 A위치에 치환되면  $\text{PbTiO}_3$  소결체가 cracking되는 것이 방지되며 poling도 잘 이루어지어 압전효과가 생긴다. 4 atom %  $\text{Nb}^{+5}$ 가 치환될 때  $200^\circ\text{C}$ ,  $60\mu\text{V/cm}$ 의 조건하에서 poling하면  $d_{33}$ 의 값이  $40 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ 로 된다. 또한 c/a비율도 1.063에서 1.046으로 감소된다 (Berlincourt, 1958).

15 atom% 이상의 광범위한 범위의 固溶體를 형성하는  $\text{La}^{+3}$  이온의 영향은 더욱 커서 6 atom%  $\text{La}^{+3}$ 가 치환될때 planar coupling factor는 0.25에 달하며 또한 단위포의 부피와 c/a 비율도 감소한다. 약 15 atom %의 La 이온이 치환되면 c/a 비율이 1.023에 달한다. Coupling factor의 최대치는 正方晶系 결정구조의 distortion 정도와 무관하다. 즉 coupling 값이  $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.06}\text{TiO}_3$ 의 화학조성일때 가장 큰데 이때의 c/a비율은 1.04이다.  $\text{Bi}^{+3}$ 이온이 치환되면 큐리점이 증가하며 shear coupling값  $k_{15}$ 는 0.30이다 (Ueda and Ikegami, 1968).

$\text{Nb}^{+5}$  혹은  $\text{Ta}^{+5}$ 가  $\text{PbTiO}_3$ 를 치환할때는 Pb 이온이 결핍된다 (Subbarao, 1960). 2 atom %  $\text{Nb}^{+5}$ 가  $\text{PbTiO}_3$ 를 치환할때 465 °C에서 유전상수는 최대 13,500 이고 히스테리시스곡선은 50  $\mu\text{V}/\text{cm}$ 의 전장 하에서 300 °C 까지 관찰이 가능하다. 최대 치환능력은 2 - 5 atm%이다.

$\text{PbTiO}_3$ 에 대한 off-valent 타입 치환의 경우에 유전특성, 압전성 등을 측정된 결과 특히  $\text{ZnTiO}_3$ 와  $\text{CaF}_2$ 를 미량 혼합했을때 압전상수 d 값이 상당히 높아진다 (Tien and Carlson, 1962). 彈性 모듈 값은  $1 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ 이며  $d_{33}$  값과 유전율을 고려해보면 electromechanical coupling constant 값이 100 %에 가깝게 된다.

## 6. 2. $\text{PbTiO}_3$ 의 焦電材料로서의 특성 및 응용

provskite 결정구조를 가지고 있는  $\text{PbTiO}_3$ 는 490°C의 높은 Curie 온

도와 큰 자발분극을 가지고 있고 비유전률  $\epsilon_r^T$  가 약 200를 나타내므로서 압전재료로서 뿐만이 아니라 焦電材料로서도 우수한 특성을 가지는 강유전체이다. 이 焦電效果를 이용하여 焦電形 적외선 검출기 및 비접촉형 온도계 재료로서 주목을 받고 있으며 焦電材料로서 유망한 재료로서는 ① TGS ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 족 단결정, ② 산화물 단결정, ③ 산화물자기, ④ 박막, ⑤ 고분자 필름 및 복합체 등이 있다. 본 장에서는 이들재료가 焦電素子로 가공될 때에 필요한 특성 및 焦電效果를 이용하여 응용되는 분야에 대하여 설명하기로 한다.

#### 6. 2. 1. 焦電材料(pyroelectrics)에 필요한 특성

焦電材料를 이용하여 성능이 우수한 적외선 검출기 등을 제작하고자 할 때에는 焦電材料의 性能指數뿐만이 아니라 아래와 같은 여러가지의 재료특성을 검토할 필요가 있다.

##### (1) 熱的 特性

흡수된 輻射에너지 값에 대하여 온도상승이 큰, 즉 熱容量이 작은 특성이 요구됨으로 體積比熱  $c'$  (밀도  $\rho$ 와 質量比熱  $c$ 의 積)가 작고 또 시료를 얇게 가공하므로써  $D^*$  를 증대시키고 가공성이 좋은 것이 요구된다. 복사에너지는 焦電體의 표면 또는 焦電體 내로 흡수되어야 하며 적외선 흡수막을 표면에 형성시키므로써 넓은 파장 범위의 적외선을 검출할 수 있으며 광필타를 이용하여 광파장에 따라 검출기의 감도를 증대시킬 수 있다. 焦

電形 vidicon이나 1차원, 2차원 array 검출기로서 사용할 경우 面内方向의 열전도율이 작은 것이 요구되며 열전도율이 크면 열의 확산에 의해 상이 희미하게 되는 원인이 되기 때문이다.

## (2) 焦電計數와 Curie 온도

온도변화에 대한 전하량의 변화 즉 焦電計數  $p$ 가 큰 특성이 요구된다. 강유전체에서는 Curie 온도에서 자발분극이 0으로 되는 온도특성을 나타내므로 일반적으로 焦電計數가 크다고 할 수 있다. 실제로 焦電計數가 큰 焦電材料는 거의 강유전체이며 실온에서의 자발분극  $P_s$ 가 크고 또 Curie 온도  $T_c$ 가 낮은 강유전체의 焦電計數는 일반적으로 크다. 그러나  $T_c$ 가 낮고 실온보다 조금 높을 경우 焦電計數  $p$  및  $p/\epsilon_r$ 의 온도계수가 크게 된다. 온도가  $T_c$ 보다 높게 될 경우 다시 분극하지 않으므로 사용이 불가능하며 또 가공시에 分極反轉이 일어나는 경우도 많다. 이들을 종합하면 Curie 온도  $T_c$ 는 100 °C 이상이 바람직하다.

## (3) 전기회로와의 적합성

전압감도는 온도변화에 의해 발생한 일정한 電荷에 대하여 큰 전압을 부여하기 위해서는 比誘電率  $\epsilon_r$ 이 작은 쪽이 좋다. 그러나 焦電素子の 면적을 작게 할 경우 소자의 정전용량이 외부회로의 용량 (FET gate 容量과 浮遊容量의 합)보다 작게 되어 감도가 감소하며 응답이 늦게 되므로 외부 전기회로와의 적응성이라는 점에서  $\epsilon_r$ 이 어느 정도 크게 하든가 (100 이상) 얇게 (10 $\mu$ m 정도로) 가공할 필요가 있다.



#### (4) noise 特性

Johnson noise의 식에 의하면  $\tan \delta$ 가 작은 것이 필요하다.

#### (5) 화학적 안정성

가공적인 면에서 비승화성, 내열성, 내약품성, 내수성이 요구된다.

#### (6) 소재제작에 관련된 특성

소재를 균일하고 재연성이 좋게 제작된 것, 온도제어가 용이하고 낮은 가격으로 제작할 수 있는 것, 분극처리가 용이하고 또한 가공이나 사용시에 자발분극이 부분적으로 일어나 반전하는 등의 이유에 의한 분극감소가 없는 것이 바람직 하다.

실용적인 焦電材料와 그 평가에 필요한 물질정수를 Table 6.1 에 종합하였다.  $\tan \delta$ 는 제작조건에 의해 크게 변화하지만 noise을 작게 하고 검출능을 크게 하기 위해서는  $\tan \delta$ 를 작게 할 필요가 있다.

### 6. 2. 2. 焦電 特性의 응용

#### 6. 2. 2. 1 적외선 검출과 焦電效果

실은 부근에서의 非接觸 온도측정이나 적외선 vidicon, 인체감지기,

Table 6.1. The list of physical and dielectrical properties for the pyroelectric materials.

	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\epsilon_r$	$p(10^{-8}$ $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ $\text{K}^{-1})$	$c'$ ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ $\text{C}\cdot\text{K}^{-1})$	$p/c'\cdot\epsilon_r$ ( $10^{-10}\text{C}\cdot$ $\text{cm}\cdot\text{J}^{-1})$	$p/c'\sqrt{\epsilon_r}$ ( $10^{-10}\text{C}\cdot$ $\text{cm}\cdot\text{J}^{-1})$	$K(10^{-3}\cdot$ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot$ $\text{K}^{-1})$
TGS	49.5	38	3.5	2.4	4.3	24	6.4
DTGS	61	18	2.7	2.5	6.0	26	~6.5
LiTaO <sub>3</sub>	618	54	2.3	3.1	1.4	10	40
Sr <sub>0.48</sub> B <sub>0.52</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	115	380	6.5	2.3	0.73	14	
PbTiO <sub>3</sub>	490	190	1.8	3.2	0.30	4.1	32
PbTiO <sub>3</sub> thin film		97	3.0	≈3.2	0.97	9.5	
Pb(Sn <sub>1/2</sub> Sb <sub>1/2</sub> )Ti	220	380	5.0	2.4	0.53	11	11.0
ZrO <sub>3</sub> 系 ceramic							
PVF <sub>2</sub>	120	11	0.24	2.4	2.4	3.0	1.3
ZnO	무	8.2	0.094	2.8	0.39	1.2	
Tl <sub>3</sub> AsSe <sub>3</sub>	무	34.5	0.38	2.0	0.54	3.1	

화재경보기, 적외 레이저광 검출 등의 분야에서는 양호한 광검출기가 요망되며 검출하는 대상이 광이고 파장은 소위 적외선 영역이기 때문에 적외선 검출기를 필요로 한다. 적외선 검출기를 그 원리에 따라서 분류하면 量子形과 熱形으로 나눌 수 있다. 量子形은 照射光의 광자 에너지 ( $h\nu$ ) 에 의해 勵起된 電子에 의해서 발생하는 焦電率의 변화나 광기전력의 발생에 의해 검출하는 것이며 주로 반도체를 이용한 광검출기이다. 열형은 조사광의 광자에너지의 흡수에 의해 발생한 온도변화를 이용한 것이다.

양자형은 감도가 높고 빠른 응답속도 즉 높은 검출능  $D^*$  를 가지지만 그 감도가 파장에 따른 의존성이 강하고 또 장파장의 적외영역에서의 광검출의 경우에는 둔하며 열에 의해서 발생하는 전자의 여기를 억제하기 위해서 반도체를 극저온으로 냉각해야 하는 등의 결점이 있다.

열형의 광검출기의 검출능  $D^*$  는 양자형에 비해서 낮으나 감도의 파장의존성을 없고 자외광으로부터 원적외광 또는 mm파 까지의 매우 넓은 파장영역에서의 광검출을 하고 또 실온에서도 사용이 가능하다. 이런 특징으로부터 열형 광검출기는 적외영역에서의 광검출에 유용하다. 열형에 속하는 검출기로는 광의 흡수에 의한 기체의 팽창을 이용한 Golay cell, thermocouple, Thermister, Bolometer 및 焦電形 검출기가 있으며 焦電形 검출기가 다른 열형 검출기보다 검출능이 뛰어나다. 焦電形 센서는 bias 전압 등도 필요로 하지 않으며 焦電素子는 본질적으로는 순수한 정전용량 (capacitence) 이고 온도변화에 의해서 생기는 전하를 장시간 유지할수 있기 때문에 적외선 vidicon 등에서의 응용에도 이용되고 있다. 焦電效果는 온도의 변화를 검출하는 것이기 때문에 일종의 입사광을 광 chopper로 단속하여 주기적으로 照射·非照射를 반복하는 것에 의해 감도를 높이고 검출할 수 있으나 때때로 1회만의 조사의 pulsed 레이저광의 Power 측정이나 1회만의 온도변화의 검출도 가능하다.

焦電形 광검출기의 응용으로는 보통 가시광의 텔레비전 촬상관과 유사한 焦電形 적외선 vidicon의 受光面 (Target) 으로서의 응용, 복사계형의 응용, 분광계형의 응용, 레이저 Power검출계의 응용, mm파 검출기의 응용, 에너지 변환기로서의 응용 등이 있다.

#### 6. 2. 2. 2. 적외선 vidicon

현재 사용되고 있는 보통의 텔레비전촬상관 vidicon으로는 가시광에 응답하는 광전도체가 이용되고 있고 광의 입사에 의해 생기는 전하를 각 frame 마다 판독될 때까지 축적하는데에 높은 전기 impedance (고저항)을 필요로 한다. 이런 광전도체를 Target로서 이용하는 형의 촬상관은 광파장이 긴 적외영역에서 사용하는 것은 곤란하며 적외광용의 광전도체를 실온에서 사용하면 실온에서는 열에 의해 생성된 carrier의 수가 광에 의해 생성된 carrier의 수 보다도 훨씬 크게 되고 또 impedance도 대단히 작게 되기 때문이다. 적외용의 광전도체를 액체질소온도 이하로 생각하면 暗電流가 작은 impedance를 크게 하는 것이 가능하지만 촬영관의 Target를 액체질소온도 이하로 생각하는 것은 실용적이지 아니다.

焦電體의 薄板은 vidicon 형의 撮象管의 속에 Target로서 쓰면 全赤外線 영역까지 감지가 가능하고 우선 실온에서 동작 가능한 적외상촬상관(가시광은 광학필터로 제거한다.)이므로 보통의 가시텔레비전촬상관에 필적된다. 焦電形 vidicon은 2차원의 열상을 촬영할 수 있으므로

- ① 회전체, 이동체, 고온체의 비접촉온도 측정
- ② 매연, 배수등의 공해감시
- ③ 구름, 화산활동 등의 기상관측
- ④ 침입자 발견, 화재발견
- ⑤ 의료
- ⑥ 미사일 발견

등에 이용되고 있다.

TGS 단결정을 이용한 焦電形 vidicon이 최초로 만들어 졌고  $PbTiO_3$ 나 PVDF 필름을 이용한 것도 만들어 지고 있다. 焦電形 vidicon에 의한 화상의 품질을 열화시키는 것은 Target면 내에서의 열전도이고 즉 본래의 광이 입사하여 온도가 상승하는 경우 주위에 열을 전달하여 광상을 희미하게 하는 것이 원인이다. PVDF의 열전도율은 가장 작고 TGS가 그것에 대해서 작다(Table 6.1).

$PbTiO_3$  등의 중금속을 포함한 산화물 강유전체에서는 열전도율이 크다. PVDF나 TGS를 재료로서 선택으로 이온 빔 가공에 의해 target의 전자 빔 주사면측을 도상화하는 것에 의해 주위로의 열전도를 방지할 수 있다. 도상화 가공에 의해 타겟트가 기계적 충격에 둔해져 압전효과에 기인하는 microphoning noise도 감소한다.

### 6. 2. 2. 3. 복사계형 응용

복사계형의 응용이란 표적 물체로부터 방사되어 나오는 넓은 파장범위의 열복사를 分光하는 것이 아니고 이용하는 방식의 응용을 말한다. 간단한 복사계에 있어서는 복사의 空間分布分解能은 필요하지 않으며 공간분포분해능을 필요로 하는 경우는 복사계라기 보다 熱攝影裝置라고 할 수 있다. 복사계형 응용에 이용되는 單一形의 焦電素子を Fig. 6.4에 나타냈다.

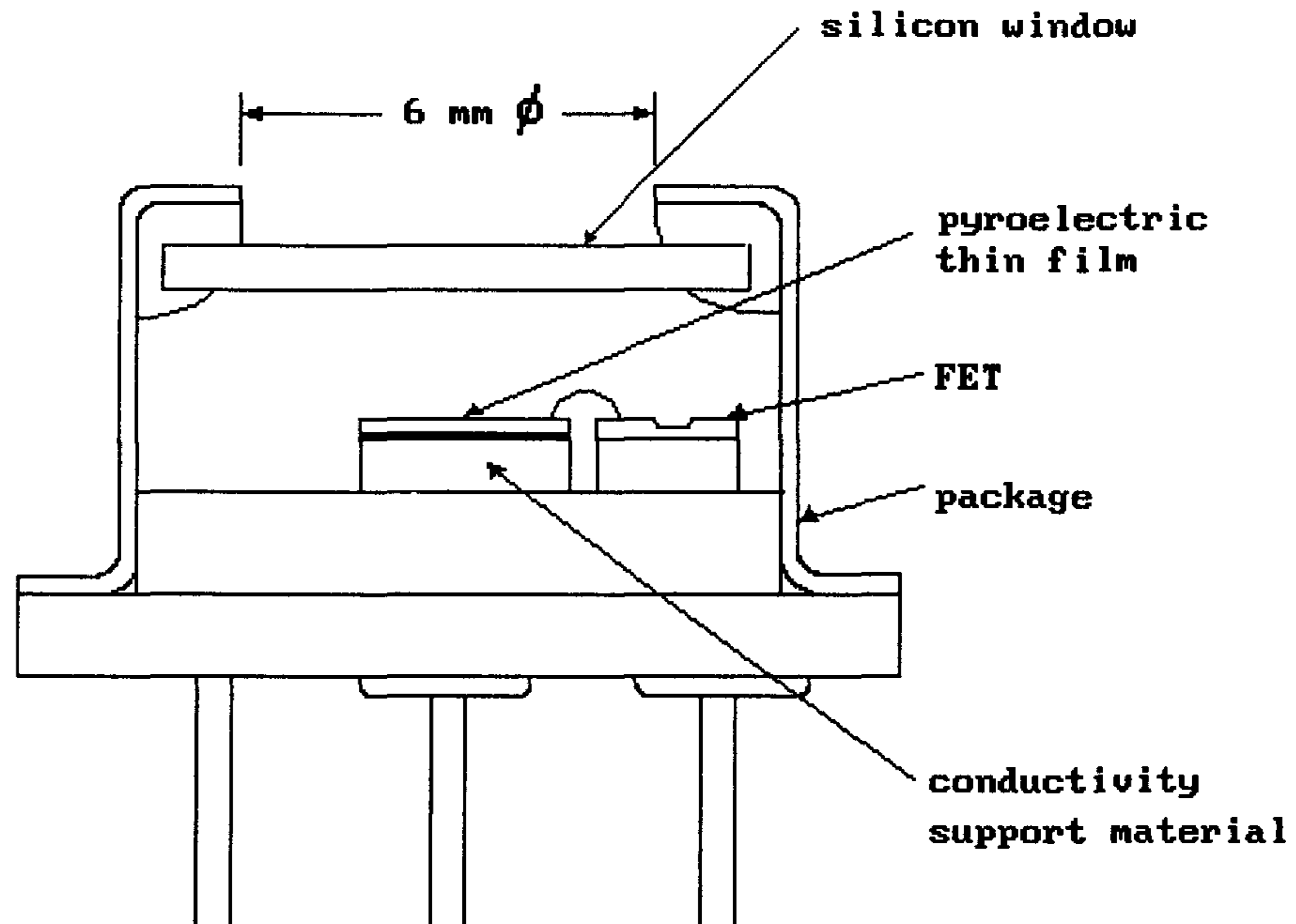


Fig. 6.4 The single type of pyroelectric component.

(1) 침입자검출기, 인체감지기

가장 간단하지만 가장 넓게 이용되고 있는 복사계형의 응용은 침입자 검출기 또는 泥棒 경보기이고 가정용 및 경찰용이나 군용의 특별한 경보기 등이 만들어지고 있다.  $Pb(Zr,Ti)O_3$  계 자기나  $PbTiO_3$ ,  $LiTaO_3$  단결정 및 PVDF 필름이 사용되고 있다. 침입경보기는 어떤 의미에서는 焦電體의 가장 이상적인 응용이라 할 수 있다. 침입자가 없을 때 무인 건물의 내측은 균

일한 온도분포를 하고 있지만 그곳에 침입자 침입하면 침입자의 온도와 주위와 온도 차이로 인해 그 장면을 감지하여 검출기에 입사되는 적외선 射束에 변화를 일으키므로서 焦電效果에 의해 검출된다. 실온 (300 K)에 있어서 흑체의 복사의 최대를 주는 파장인  $10\ \mu\text{m}$  전후의  $8-14\ \mu\text{m}$  의 파장역에서 동작시킨다. 파장이  $6-7\ \mu\text{m}$  보다 짧고 모든 복사를 필터로 제거함에 의해 검출기에 일광 등에 응답하지 않도록 되어 있다.

다면체 mirror를 사용하여 감시영역을 많은 영역으로 분할한다면 그 영역을 횡단하여 침입자가 이동할 때 검출기에는 斷續的으로 광을 받아 광 chopper를 이용하지 않아도 교류신호 주파수가 부여됨으로서 감도를 높힐 수 있다. 보통 인체의 이동에 따른 이 교류신호는  $0.1-10\ \text{Hz}$  이고 焦電검출기가 작동이 잘되는 영역이다.

주위온도가 급격히 변화하는 것에 의한 焦電體의 온도상승에 의해서도 焦電效果가 생기기 때문에 오판된 경보를 발생하는 경우도 있으며 이를 방지하기 위해 2개의 焦電素子が 역방향으로 접속된 것과 等價로 일체화된 온도보상형 검출기를 이용함으로써 주위온도의 변화에 따른 전하의 變化分은 2개의 소자에서 서로 부정하여 적외선에 의한 온도 변화만을 검출하도록 하여 오판된 경보의 발생을 방지하고 있다.

## (2) 비접촉온도측정기

마이크로파 오븐 내에 있는 식품의 표면온도측정이나 기상관측용 인공위성·흑성간 탐측선에 적재되어 있는 온도분포측정기 등에 사용되고 있

다. 정확한 온도측정을 위해서는 여러가지로 주의할 필요가 있다. 焦電形 검출기는 광 chopper의 off를 주는 광차단물체로 부터의 복사와 측정되는 물체로 부터의 복사의 차를 측정하는 것이므로 chopper 물체의 온도를 정확하게 측정할 필요가 있다. 또 측정되는 물체로 부터의 복사가 아니라 표면온도를 측정하기 위해서는 보통 사용되는 10  $\mu\text{m}$  의 광파장 부근에서의 물체의 복사계수를 알아야만 한다. 또 chopper의 온도와 측정되는 물체의 온도차의 절대치가 동일하면 어느 쪽을 높게 하여도 동일한 출력을 부여하기 때문에 chopper를 기준으로 한 위상검출 시스템을 필요로 한다.

### (3) 絶對輻射計

입사복사 power에 의해서 생긴 전압과 히타에 공급된 power 에 의해서 생긴 전압을 평형화함으로써 복사 power를 절대적으로 측정할 수 있다. 焦電素子 그 자체의 보정의 능력에 상관없이 정확하게 측정할 수 있다. 그 용도에는 PVDF 필름과 LiTaO<sub>3</sub> 단결정이 사용되고 있다.

### (4) 과학용.의료용 장치

단순한 침입자 검출기 및 우주시대에 어울리는 고도의 비접촉 온도측정기 등에 사용되는 복사계형 장치외에도 과학용이나 의료용의 복사계형의 장치도 많이 있고 종래에 사용되어 왔던 공업용 원격온도계측인 thermopile (熱電堆)의 대응으로 焦電形 검출기를 사용되고 있고 의료용의 응용으로서는 원통형의 늦쇠 중에 PVDF 필름을 부착한 복사온도계가 있고 손의 온도측정에 이용된다.



## (5) 화재경보기

화재경보기의 방식에는 여러가지가 있으며 탄화물의 연소에 따른 탄산가스의 共鳴輻射인 파장  $4.5 \mu\text{m}$ 를 감지할 수 있도록 쥘타를 사용하는 방식과, 또한 전형적인 화염의 깜박이는 주파수 (5-40Hz)로 변화한 입력만을 받을 때 경보를 주도록 하는 방식이 있다. 이 방식에 의해 日光, 照光, stove 등의 정상적인 복사에도 응답하지 않고 화재시에만 경보를 줄 수 있다. 화재경보기는  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  이상에서도 동작해야 되기 때문에  $\text{LiTaO}_3$  단결정,  $\text{PbTiO}_3$  계 및  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  계 자기, PVDF 필름이 사용된다.

## 6. 2. 2. 4. 分光光度計形 응용

### (1) 분광광도계

분광광도계나 가스분석기를 구성하는데는 광검출기만이 아니고 파장 식별 기구가 필요하다. 간단한 분광계에서는 프리즘 또는 回折格子를 이용하여 광의 스펙트럼을 공간적으로 분산하여 얻는다. 이 스펙트럼 중에서 단일형 검출기를 이동시켜, 또는 필요한 분산능을 부여하기 위해서 충분히 많은 수의 소자를 이용한 다소자 센서를 사용함에 의해 분광강도 특성을 측정할 수 있다. 후자의 방식은 기계적인 검출기의 이동이 필요치 않고 지속시간이 짧은 형상을 단시간에 동시에 계측하는 것을 가능하게 한다. 가시영역에서는 가시분광기 텔레비전이나 Si의 광다이오드의 선형 array가 이 목적으로 사용되고 있으며 적외선 영역에서는 焦電形 vidicon이 이 목적으로 이용되고 있다. 가시영역의 Si 광다이오드 array는 1024개의 다소

자 센서까지 가능하지만 현재 焦電形 array는 256개의 다소자 센서까지만 들어져 있다.

## (2) 가스분광기

분광분광계와 동일한 원리로 회절격자 등의 공간분산을 주는 것과 焦電形 검출기의 성형 array를 조합시키면 가스분석에 응용할 수 있다. 가스의 분자진동에 의해 각각의 가스는 특유한 특정파장에서 공명흡수를 일으키며 이를 이용하여 가스의 종류와 양을 측정할 수 있다.

특정의 가스의 농도를 측정하기 위해서는 그 가스의 공명흡수선에 맞는 적당한 빛을 사용한다. 표준가스와 피검가스 각각으로 부터의 적외선흡수량을 2개의 焦電形 검출기로 측정하여 표준가스 표본의 흡수량과 비교하면 좋은 결과를 얻을 수 있다. 박막 간섭계형의 가변파장 휠타를 이용함으로써 간단하게 공간분산을 하지 않고도 분광기를 제작할 수 있으므로 이것을 가스분석에 이용할 수도 있다.

### 6. 2. 2. 5. 레이저 검출기에의 응용

焦電形 광검출기는 CO<sub>2</sub> 레이저, HCN 레이저, 원적외 레이저의 광을 검출하기 위해 필요한 몇개의 조건을 만족하고 있고 고출력 레이저의 조정 이든가, 光縮습이든가, 모니터에 얻기 위해서는 높은 감도를 필요로 하지 않고 그것보다는 역으로 검출기가 레이저에 의해서 손상, 파손되지 않아야

한다. 또한 감도는 그다지 중요하지 않는 반면 보다 정밀한 응용에 있어서는 pulsed 레이저 파형을 관측하기 위해서는 응답속도가 빠를 필요가 있다. 이론적으로는 焦電形 검출기의 응답시간은 가장 짧아서 1 ps 까지 이르는 것이 가능하다. 실제로는 개시 15 ps, 개시 31ps의 焦電形 고속레이저 검출기가 제작되고 있다. 이 검출기는 1.5 ns폭의 CO<sub>2</sub> 레이저 pulse에 대하여 170 mJ/cm<sup>2</sup>의 損傷限界를 가진다고 보고되어 있다. 이런 고속신호를 검출하기 위해 5 GHz의 오실로스코프의 입력 impedance 50 Ω으로 직접 연결하고 Fig. 6.5에 나타낸 것과 같은 BNC connector 위에 단면 전극형의 焦電素子를 직접 마운트하여야 한다. 증폭이나 직접 오실로스코프를 동작시키기 위해서는 1 V 정도의 신호가 필요하고 검출기의 전압감도는 10 V/MV이다.

이런 예와 같이 焦電形 검출기를 고속신호의 검출에 사용하는 경우에는 焦電體판의 정전용량 C<sub>p</sub>를 작게 하여야 하며 자발분극의 방향을 면 방향으로 하여 전극을 단면에 붙치든지 planar electrode가 필요하다.

펄스 동작의 CO<sub>2</sub> 레이저나 원적외 레이저의 강도의 공간적 분포를 관측하기 위한 線形 array 검출기도 개발되고 있다.

고속도와 고감도의 양쪽이 필요한 응용면에 있어서는 焦電形 검출기가 개발되는데는 성공하지 못하였다. 1 MHz에 있어서 焦電形 센서의 검출능은 이상적인 광검출기의 한계, 즉 300 K에 있어서 흑체복사에 의한 한계보다도 3-5배 정도 나쁘다.

#### 6. 2. 2. 6.  미리波 검출기

  焦電形 검출기는 주파수가 10 GHz 전후의 전자파 즉 미리파의 검출에도 사용할 수 있다. 이 경우에도 종래에 사용되어 왔던 점접촉형 다이오드 검출기든가, bolometer, Golay cell, thermopile 등의 검출기와의 성능, 가격, 취급 난이도 등에 의하여 비교검토할 필요가 있을 것이다. 점접촉 다이오드는 고속·고감도이지만 기계적으로 대단히 불안정하다. 30 Hz의 chop 주파수와 1 Hz의 帶領域幅에서, 等價 noise 입력  $P_N$  이  $8 \times 10^{-9}$  W·Hz<sup>-1/2</sup>의 PVDF 검출기가 보고되어 있다. 이 미리파 전력계는 미리파 入力과 焦電出力의 관계가 좋은 선형성을 유지하고 있으므로 고 레벨의 미리파 전력으로 교정하여 低레벨의 미리파 전력계로서 사용할 수 있다.

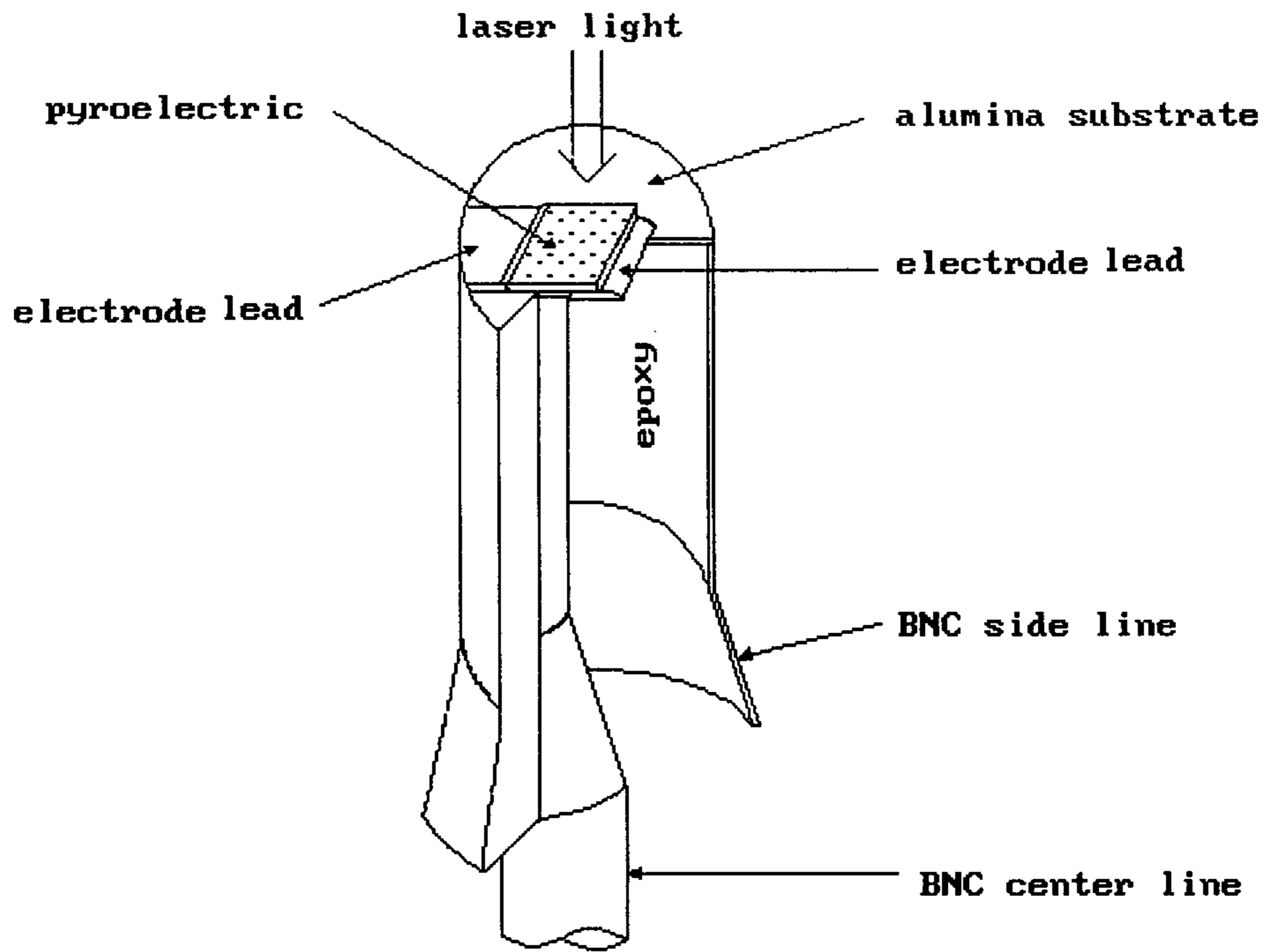


Fig. 6.5. Pyroelectric component for laser light sensor.

## 第 7 章 結 論

본연구에서는 솔벤트移動式浮遊帶域熔融法 (travelling solvent floating zone)에 의해 peritectic compound인 YIG 單結晶과 Ga doping 시킨 YIGaG를 육성하는데 성공하였다. 본연구에서 수행한 조건하에서 단결정 육성을 제반 조건 및 몇가지 媒介變數는 다음과 같다.

1. 육성된 YIGaG( $Y_3Fe_4GaO_{12}$ ) 및 YIG( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) 단결정은 우선성장 방향 [100]에 따라 육성되었다.
2. 成長速度는 YIGaG는 1.5 mm/h 이하에서, YIG는 0.8 mm/h 이하에서 양질의 결정을 성장시킬 수 있다.
3. YIGaG 성장을 위한 feed 물질의 화학조성은  $Y_2O_3 : Fe_2O_3 : Ga_2O_3 = 3 : 4 : 1$ 이며 솔벤트역활을 하는 熔融帶의 화학조성은 2.5 : 4.5 : 1 (각각 몰비율)이었다. YIG성장을 위한 feed 물질의 화학조성은  $Y_2O_3 : Fe_2O_3 : = 3 : 5$ 이며 솔벤트역활을 하는 熔融帶의 화학조성은 3 : 8.3 (각각 몰비율)이었다.
4. 燒成條件은  $1530 \text{ }^\circ\text{C} \pm 20$ 에서 약 12 - 15시간 정도 소결시켰을 때 최적의 熔融帶를 형성할 수 있었으며 이때의 燒結密度는 93 - 95 % 범위내였다.
5. 산소분위기 ( 1.2 l/min) 하에서 육성하였으며 성장이 완료된 단결정은 유리광택을 내는 흑색이었으며 열충격에 약했다.
6.  $PbTiO_3$  단결정 성장을 위해서는 추가연구가 필요하다.

特 許 出 願

이트륨아이언가네트 ( $Y_3Fe_4GaO_{12}$ ) 단결정 육성법

일 자 : 1991 年 4 月

출 원 인 : 한국동력자원연구소

## 参 考 文 献

- Abernethy, L., Ramsey, T.H. and Ross, J.W. (1961) : Growth of Yttrium Iron Garnet Single Crystals by Floating Zone Technique, J. Appl. Phys., 32, 376-377.
- Aykan, K. (1968) : J. Am. Ceram. Soc. 51 577-82
- Berlincourt, D. (1958). SC-4203(TR), Sandis Corp. Tech. Rept. U.S. Dept. Commerce, Washington 25, D.C.
- Berlincourt, D. (1960). SC-4443(RR), Sandis Corp. Tech. Rept. U.S. Dept. Commerce, Washington 25, D.C.
- Bertant, F. and Forrat, F. (1956) : Structure of the ferrimagnetic rare earth ferrite, Compt. rend., 242, 382-384.
- Fedulov, S.A. Venev, Yu. N. and Dzhumkhadze, D.F. (1962). Kristallografiya, 7, 408-11; Soviet Phys. Cryst., 7, 323-5.
- Fedulov, S.A. Venev, Yu. N., Zhdanov, G.S. and Dzhumkhadze, D.F. (1962). Izv.. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 26. 357-61
- Gogdanov, A.G. and Khomutetskaya, R.A. (1957). Izv. Kakad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 21. 433-8
- Galasso, F.S. (1970) : Structure and properties of inorganic solids, Pergamon press. 297p.



- Geller, S. (1960) : Magnetic interaction and distribution of ions in garnets, J. Appl. Phys., 31, 30-37.
- Gendelev, S.SH., Fedorovich, L.D., and Titova, A.G. (1971) : Dislocation on magnetic granet crystals, Krist. Tech., 6, No.4, 539-545.
- Golovko, P. Ya. and Volk, A.S.(1958). Uchenye Zapiski Armavirsk Gosudarst. Pedagogl. Inst. 3. No. 3. 35-46
- Hench, L.L. and Dove, D.B. (1972) : Physics of electronic ceramics (Part B), Marcel Dekker, Inc.
- Ikaeda, T. (1959) J. phys. Soc.Japan 14. 1286-94
- Jaffe, B., Cook, W.R.Jr., Mattiat, O., Lungo, A. and Curran, D.R.(Oct. 1957). W.A.D.C. Tech. Rept. 57-569, Wright Air Development Center, Dayton, Ohio.
- Jang, Y.N., Bae, I.K. & Kim, M.Y. (1990) : Growth of MgTiO<sub>3</sub> single crystal by the floating zone method, J. Crystallog. Asso. Kor. No.1 29- 34.
- Kimura, S., Kitamura, K. Mori and Shindo, I. (1978) : A Study on the Yttrium Garnet, Annual report, NIRIM, Japan 18, 24-25 (in Japanese). Kobayashi, J and Ueda, R.(1955) : Phys.Rev. 99. 1900-1
- Lang, S.B., (1981) : Special issue on pyroelectricity,

- Ferroelectrics, 33, No.1-4, 34, No.1.2, (1981)
- Mitokukogijutsukyokai (1986) : A new age of magnetic materials,  
Kougyou-yousakai, 158 (in Japanese).
- Muan, A. and Gee, C.L. (1956) : Phase equilibrium studies in the  
system iron oxide- $\text{Al}_2\text{O}_3$  in air and at 1 atm  $\text{O}_2$  pressure, J. Am.  
Cer. Soc., 39, 207-214.
- Nomura, S. and Sawada, S. (1956) J. Phys. Soc. Japan 10. 108-11
- Nomura, S. and Kawakubo, T. (1962) J. phys. Soc. Japan 17, 573-4.
- Nielson, J.W. and Dearborn, E.F. (1958) : Growth of single crystals  
of magnetic garnet, Phys. and Chem. Solids, 5(3) 202-207.
- Nomura, S and Sawada, S (1950) : J. Phys. Soc. Japan 6. 329-32
- Pfann, W. G. (1961) : Zone Melting, 2nd Ed., Wiley, N. Y.
- Rosenberger (1981) : Fundamentals of crystal growth, Springer  
Verlag.
- Rudness, R.G. and Kebler, R.W. (1960) : Growth of single crystals of  
incongruently melting yttrium ion garnet by flame fusion  
process. J. Am. Ceram. Soc., 43, 17-22.
- Sakurai, Y. and Kanemaru, B. (1986) : Fine ceramics technology,  
Vol.4, Magnetic material ceramics, Ohm Co., 182 (in Japanese).

Sawaguchi, E., Mitsuma, T. and Ishii, Z. (1956) J. phys. Soc. Japan  
11.1298.

Shindo, I., Kitamura, K. and Kimura, S. (1979) : Single Crystal  
Growth of Substituted Yttrium Iron Garnets  $Y_2Fe_{5-x}(Ga,Al)_xO_{12}$   
by the Floating Zone Method, J. Crystal Growth, Vol. 46,  
307-313.

Smolenskii, G.A. (1951) : Zh. Tekhn. Fiz. 21, 1945-9

Subbarao, E.C. (1960) : J. am. Ceram. Soc. 43. 119-22

Tien, T.Y. and Carlson, W.G. (1962): J. am. Ceram. Soc. 45. 567-71

Ueda, and Ikegami, s. (1968) : Japan J. appl. Phys. 7. 236-42

Tien, T.Y., Subbarao, E.C. and Hrizo, J. (1962) J. Am. Ceram. Soc.,  
45, 572-5.

Van Hook, M.J. (1961) : Phase relations in the ternary system  $Fe_2O_3-$   
 $FeO-YFeO_3$  in air, J. Am. Ceram, Soc., 45(4), p. 162-165.

Van Hook, M.J. (1962) : Phase relations in the ternary system  $Fe_2O_3-$   
 $FeO-YFeO_3$ , J. Am. Ceram, Soc., Vol. 46, p. 162-165.

Van Hook, M.J. (1963) : Phase relations in the garnet region of the  
system  $Y_2O_3-Fe_2O_3-FeO-Al_2O_3$ , J. Am. Ceram, Soc., 46, p.  
121-124.

Warshaw, I. and Roy, R. (1959) : Stable and metastable equilibrium in the system  $Y_2O_3-Al_2O_3$  and  $Gd_2O_3-Fe_2O_3$ , J. Am. Cer. Soc., 42, 434-438.

金子 秀夫 and 本間 基文 (1977) : Ferrite materials, Japan Institute of metals (in Japanese).

武居 文彦 (1989) : Crystal growth, J. Crystallo. Soc. Japan, 31, 89-97 (in Japanese).