

## Floating Zone법에 의한 Mn-Zn Ferrite 단결정성장에 관한 연구

정재우, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

## The Study on the Crystal Growing of Mn-Zn Ferrite Single Crystals by Floating Zone Method

J. W. Chung and K. K. Orr

Department of Inorganic Materials Engineering,  
Hanyang University  
Seoul, 133-791, Korea

### 요 약

Soft Ferrites 가운데 대표적인 자성재료로써 최근에 개발된 Mn-Zn Ferrite는 높은 초기투자율과 포화자속밀도, 낮은 손실계수를 갖고 있으며 또한, 단결정으로써의 기계적 특성이 우수하며 VTR Head의 소재로 사용되는 중요한 전자부품이다.

melt를 수용하는 도가니를 사용하지 않아 결정으로의 불순물 침입이 없으며 halogen lamp로부터 방출된 적외선을 열원으로 하여 한 곳에 초점을 이루어 온도구배를 크게 유지하여 결정성장을 이루는 Floating Zone(FZ)법에 의해 Ar 및 O<sub>2</sub> 혼합가스 분위기 하에서 직경 8mm의 Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하였다. 성장 중 용융대에서의 최고온도는 1650°C 온도를 유지하였고 결정성장 속도는 10 mm/hr, 회전속도는 20 rpm 이었으며 성장방위를 확인하기 위해 Laue 분석 및 XRD, TEM을 이용, 결정의 상등을 분석하였으며 화학적인 etching을 하여 광학현미경을 통해 etch pits 형상을 관찰하였다. 그리고 양질의 결정을 얻기 위해 원료봉 직경에 따른 결정화 속도와 적절한 melt 직경과 길이에 대한 상관관계를 찾아내었고 또한 성장계면의 양상에 대해 고찰하였다.

### ABSTRACT

Mn-Zn Ferrite has physical properties of the high initial permeability, saturation magnetic flux density, and low loss factor as a representative magnetic material of soft ferrites, in addition the mechanical property is excellent as a single crystal. Therefore it is important electronic components and used for VTR Head. Mn-Zn Ferrite single crystals with the diameter 8mm were grown in atmosphere mixed with O<sub>2</sub> and Ar gas by the Floating Zone(FZ) method that impurities can not be incorporated to

the crystals because of not-using the crucible to put in the melt, and the sharp temperature gradient results from making a focus at one point utilizing the infrared ray emitted from the halogen lamp as a heat source. During the crystal growing, the highest temperature of melting area was maintained to be 1650°C, growth rate and rotation rate were 10 mm/hr, 20 rpm respectively. The phases and the growth directions of crystals were determined from the analysis of XRD patterns, Laue, TEM diffraction patterns and etch pit shapes were observed by the optical microscope through the chemical etching. The correlation of optimum conditions for acquiring the better crystals was found out with the growth rate, the length and diameter of melt at the interface according to the diameter of feed rod, and the patterns of growing interface also studied.

## 1. 서론

Floating Zone(FZ)법은 pfann[1]이 고액 전이하는 동안 대부분의 impurities에 대해 segregation에 의한 농도변화를 이용한 multy-pass purification을 보여주는 zone refining에 대한 그의 연구에서 처음으로 시작되었고 결정성장 예로의 적용은 Floating Zone Techniques라고 하는 zone refining에서부터 출발하였다. 기본적인 특징은 freezing과 melting 계면사이에 자유로운 floating zone을 유지하여 회전을 시킴과 동시에 동일 용융대 온도에서 미소한 supercooling을 통해 핵생성을 유발하여 연속적인 성장층을 형성해 나가는 것이다. 도가니를 사용하지 않는 Floating Zone 방법은[2] 결정으로의 불순물 침입이 없어서 고순도의 결정을 얻을 수 있으나 결정의 크기가 작은 단점을 내포하고 있어서 최근에는 eccentric 성장을 시도하고 있기도 하다[3]. 아직까지 Ferrites에 적용하여 결정성장 시도는 많지 않았고, R. F. Coil을 이용하여 기존의 방식을 약간 수정하여 결정성장이 이루어졌으나 산소압 분위기에서 성장된 결정은 내부에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 주성분으로 하는 hematite 상의 생성과 thermal stress로 인한 많은 microcrack이 생성되었다[4]. 그리하여 본 연구에서는 결정성장 중 산소분압을 유지하고 Ar gas를 혼합하여 성장계면의 안정성을 유지하여 crack이 없는 결정을 성장시켰으며 성장된 결정의 상 및 내부구조와 성장계면을

고찰하는데 주안점을 두었다.

## 2. 실험방법

Floating Zone법을 이용하여 Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하기 위한 공정을 Fig.1에 나타내었다. 출발원료는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnCO<sub>3</sub>, ZnO 세가지를 혼합하는데 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 순도 99.95%의 일본 Toyo사의 것을 사용하였고, MnCO<sub>3</sub>, ZnO는 순도 99.8%의 비교적 고순도의 원료를 사용하였다. 출발조성은 MnCO<sub>3</sub>의 경우 하소(calcination)할 때 CO<sub>2</sub>가 휘발함에 따라 그 양만큼을 고려하여 MnO : ZnO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30:20:50의 mol %를 갖도록 혼합하였으며 폴리에틸렌 재질의 Mill Jar에 넣어 D.I. Water를 총 부피의 1/2정도 채운 후 원료가 고른 입자분포로 균일하게 혼합되도록 하였다. 그리하여 slurry 상태의 원료를 dry oven에서 200°C에서 12시간 건조시켜 흡착수분을 제거한 후 알루미늄 sagger에 담아 최고온도 960°C에서 2시간 유지하여 air 분위기를 유지하고 하소하였다. 하소된 원료는 반응이 일어나 100% spinel 표준시료와 XRD 비교분석 결과 약 60%정도 spinel을 형성함으로써 큰 입자를 형성하고 강도가 증가하여 다시 습식 분쇄하여 건조한 후 평균 1μm의 균일한 분말을 얻었다. 이 분말을 1차 성형 후 CIP mould에 담아 1360 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 냉간 가압하여 성형체를 만들었다. 자성재료는 소성 시 분위기 조절이 매우 중요하며 특히 산

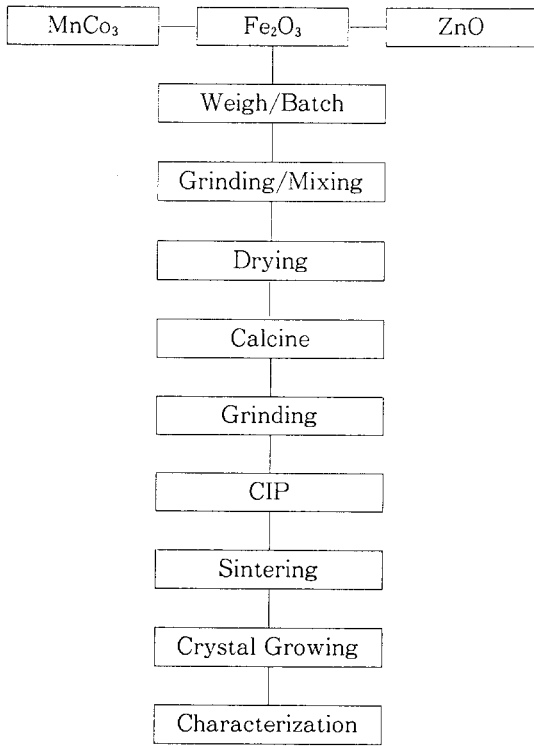


Fig.1. Blockdiagram of crystal growing process for Mn-Zn Ferrite by Floating Zone (FZ) method.

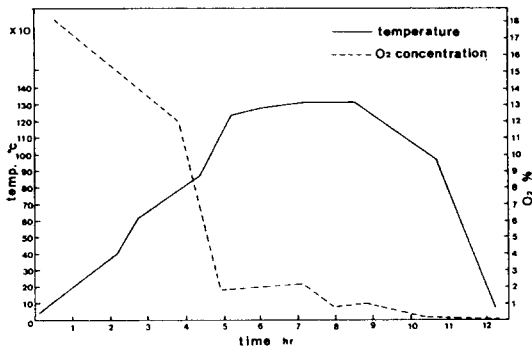


Fig.2. Sintering condition for Mn-Zn Ferrite with the temperature and the oxygen concentration in furnace.

소압 분위기에 크게 영향을 받는다[5, 6]. FZ 법에 의한 결정성장은 원료봉의 상태에 따라 성장에 커다란 영향을 받게 되는 데 다결정의 내부에 defects가 적고 microcracks이 없으며 grains의 크기가 일정할수록 결정성장시 계면에서의 안정성이 증대된다. Fig.2는 Mn-Zn Ferrite 성형체를 소성하였을 때 1 cycle을 나타낸다. 소성체는 암갈색을 띠었으며  $\phi 10$ 의 rod 형태로 가공하여 원료봉으로 준비하였다.

### 3. 단결정 육성

#### 3.1. 결정성장원리

단결정성장을 하기 위한 FZ방법의 원리는 Fig.3에서 보는 바와 같다.

회전하는 종자결정(seed)을 image furnace 내부의 중앙축점의 하부에 위치시키고 소성된 원료봉을 상부에 매달아 열원인 halogen lamp의 power를 상승시켜 축점에 위치한 원료봉 하단부를 용융시켜 seed를 접합한 후 seeding point로부터 시작하여 seed방향과 동일한 단결정이 float zone의 하부 growing interface에서 고화되면서 점차적으로 이 zone이 바닥에서 윗부분으로 원료봉을 통해 이동해 나간다. 그리하여 원료봉에서 용해된 물질이 melt zone을 형성하여 서서히 결정쪽으로 segregation되어 단결정으로 된다. 원료봉 또한 seed의 역방향으로 회전시키며, melt의 온도는 직경조절을 위한 상관관계를 갖는 변수이며 float zone의 형상은 원형을 얻기 위해 조절된다. Fig.4는 본 연구에서 Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하기 위해 사용된 장치의 모식도이다.

#### 3.2. Mn-Zn Ferrite 단결정성장

원형 막대형으로 준비된 원료봉을 mirror 내부의 상부축에 매달고 seed를 하부축에 장착하여 Ar gas를 0.8 l/min로 blowing하면서 원료봉의 표면이 약간 용융되기 시작하면 O<sub>2</sub> gas를 0.2 l/min로 함께 blowing하면서 quartz tube

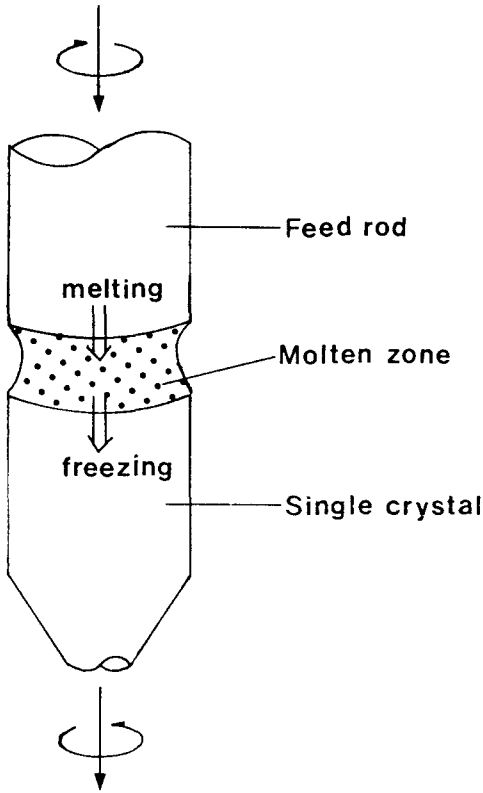


Fig.3. Principle of crystal growing by Floating Zone (FZ) method.

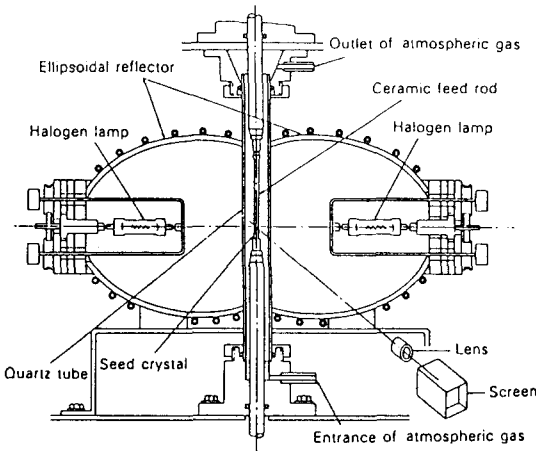


Fig.4. Schematic drawing of FZ apparatus.

내부를  $O_2$ 와 Ar 혼합가스의 분위기로 유지하였다. 초점 중앙부분에서 원료봉 끝이 용융하여 melt가 형성되면 seed를 상승시켜 접합한 후 floating zone계면을 형성한 후 원료봉과 seed의 축을 상호 역방향으로 20 rpm의 속도로 회전시키고 결정성장속도는 5~15 mm/hr 까지 변화시켜 가면서 안정된 계면이 형성되어 성장이 양호하게 이루어질 수 있는 최적의 조건을 찾아내었다. 계면이 형성되었을 때  $O_2$ 는  $Fe_2O_3$ 가 고온에서 열적분해가 일어나  $Fe_2O_3$ 가 FeO로 환원되는 것을 방지하며 oxygen vacant 생성을 억제하고 Ar은 계면에서의 안정화를 꾀하고 성장되는 결정의 표면산화를 방지하는 효과를 낳는 역할을 하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 성장결정

본 FZ법에 의해 성장된 결정은 Fig.5에 보여주고 있다.

seed는 성장축 방향이  $[110]$ ,  $[111]$ 인 2가지의 것을 사용하여 결정성장하였다. Mn-Zn Ferrite는 habitual growth 방향이  $[110]$ 이라고 알려져 있으며  $[111]$  방향으로 성장된 면에서 투자율이  $[110]$  방향으로 성장된 것보다 약간 높은 특징을 갖고 있다.

Fig.5 (a)는  $[111]$  방향으로 성장된 결정이며 (b)는  $[110]$  방향으로 성장된 것이다. 결정을 성장하는 동안 melt가 결정으로 overflowing되는 것을 방지하고 원료봉과 결정간의 계면에서 remelting 효과를 억제함으로써 segregation coefficient를 줄이기 위해 10 mm/hr의 비교적 빠른 속도를 유지하여 양질의 단결정을 얻었다. 그러나 성장속도가 적정속도보다 낮은 경우에는 계면에서의 melt 양이 증가함에 따라 직경이 커져 overflowing되는 경우가 발생하였으며 반대로 원료봉 직경보다 계면에서의 melt 직경이 60% 이상 작아지는 경우에는 원료봉으로부터 계면으로의 용해가 균일하게 이루어지

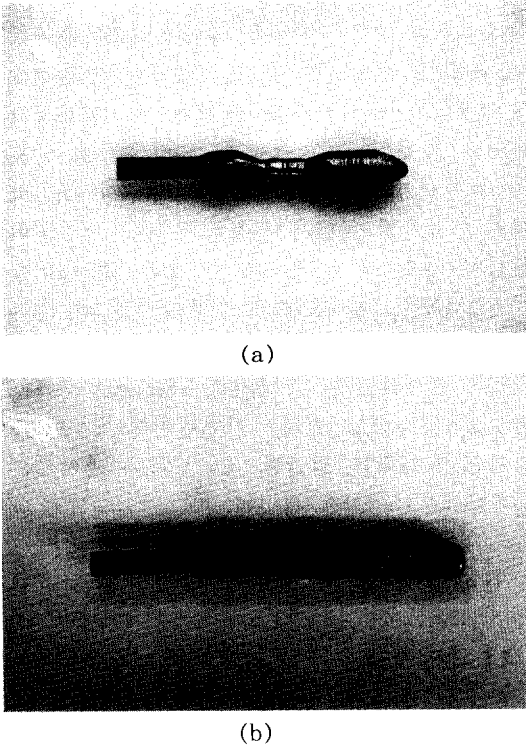


Fig.5. Photographs of Mn-Zn Ferrite single crystal grown by FZ method.  
 (a) growth axis [111]  
 (b) growth axis [110]

지 않아 melt 내부에 기포등이 발생하여 계면이 흔들리고 또 끊어지는 현상이 나타났다. 따라서 계면 중심에서 원료봉 직경의 60~70% 정도의 melt 직경과 40~50%의 계면 길이를 유지하였을 때 안정된 계면을 유지하고 결정성장이 이루어질 수 있었다. 성장 중에는  $Fe_2O_3$ 가 열적 분해되어  $FeO$ 상이 생성되기도 하는데  $Fe_2O_3$ 의 환원을 방지하기 위해  $O_2$  분압을 유지하여 열적 분해를 억제하고 화학양론적 조성을 갖도록 하였다. 또한  $ZnO$ 는 약  $1400^{\circ}C$  부근에서 휘발이 일어나며 이를 억제하기 위해서는 약 3 atm 이상의 비교적 높은 압력을 유지하는 것이 유리하나 [7]  $O_2$ 와 Ar 혼합 가스 분위기 압력이 약 1.2 atm이 되어  $ZnO$ 의 휘발이

약간 발생하였다.

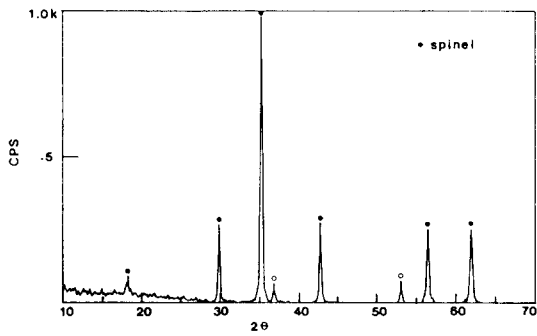
#### 4.2. 결정의 상 및 성장방향

결정의 상 및 성장방향을 확인하기 위하여 XRD, Laue back reflection, TEM의 diffraction patterns을 이용하여 분석하였다. 우선 성장된 결정의 상을 확인하기 위하여 결정을 미분쇄하여 나타난 XRD patterns를 Fig.6(a)에 나타내었다. peaks를 확인한 결과 모두 spinel결정임이 확인되었고  $Fe_2O_3$ 를 주성분으로 하는 hematite상도 미량 나타났다. 또한 Fig.6(b), (c)에서처럼 시편은 bulk상태의 결정으로 만들어 회절되어 나타난 peaks는 (110) 성장면에서는 220, 440의 면지수만이 (111) 성장면에서는 111의 면지수만이 나타남으로써 이것들을 통해 단결정임을 우선적으로 알 수 있었고 또한 [111] 방향으로 성장된 결정을 성장축 방향에 수직하게 절단한 시편의 Laue back reflection pattern을 Fig.7에서 보여주었으며 indexing한 결과 seed방향과 동일한 (111) 성장면을 갖는 결정임을 확인되어 seed방향과 동일하게 성장하였음을 알 수 있었다. 또한 Fig.8은 얇은 박편으로 시편을 만들어 TEM에서의 diffraction pattern을 나타내고 있는 데 (111)면으로 성장된 단결정에서 나타나는 전형적인 spot patterns으로써 f.c.c lattice를 갖는 결정에서 형성되는 6-fold symmetry를 갖고 있음이 확인되었다.

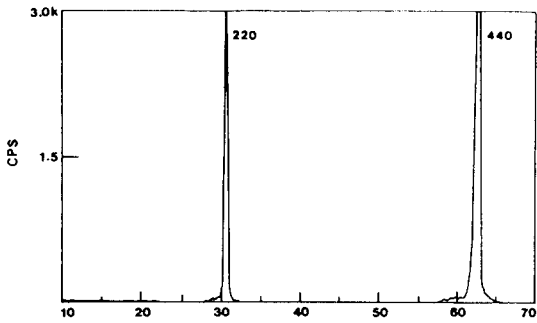
#### 4.3. Etch pits 분석

성장방향이 다른 각각의 결정에서 etch pits 형상은 각기 다르게 나타났으며 이것을 Fig.9에 나타내었다.

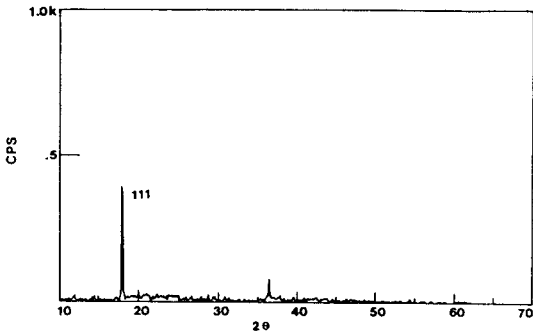
결정을 성장축 방향에 수직하게 절단하여 시편을 만들고 경면연마를 하고나서 (111) 성장면을 갖는 결정은 HCl용액으로, (110) 성장면을 갖는 결정은  $H_2SO_4$ 용액을 사용하여 chemical etching을 한 후 결정의 내부를 광학현미경을 통해 관찰하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig.6. X-Ray diffraction patterns of Mn-Zn Ferrite.

- (a) powder grinded with grown crystal, (20 KV, 20 mA,  $K\alpha$ -Cu)
- (b) single crystal with [110] growth direction, (20 KV, 20 mA,  $K\alpha$ -Cu)
- (c) single crystal with [111] growth direction, (40 KV, 40 mA,  $K\alpha$ -Cu)

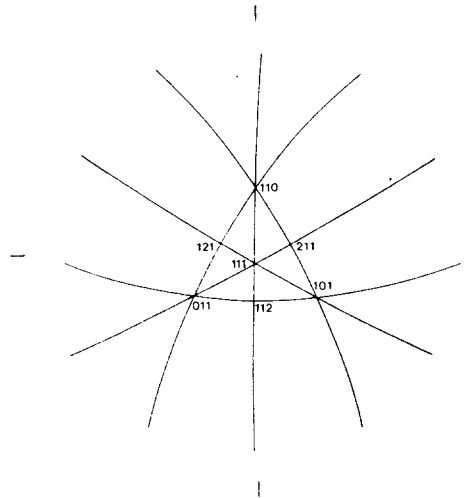
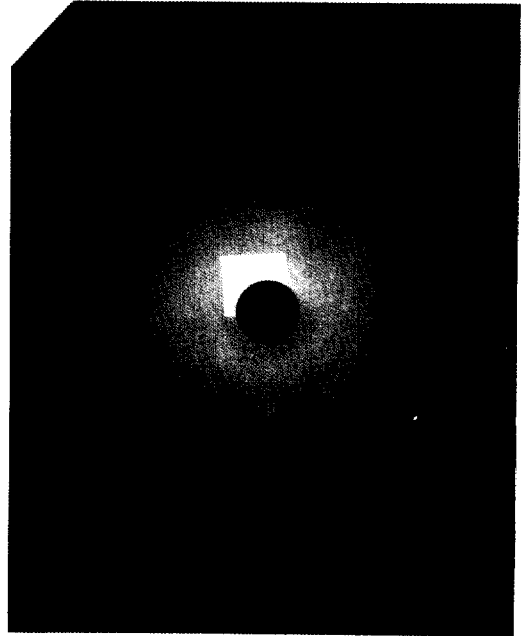


Fig.7. LAUE back reflection patterns of Mn-Zn Ferrite single crystal.  
Growth axis [111] (27.5 KV, 45 mA,  $K\alpha$ -Cu)

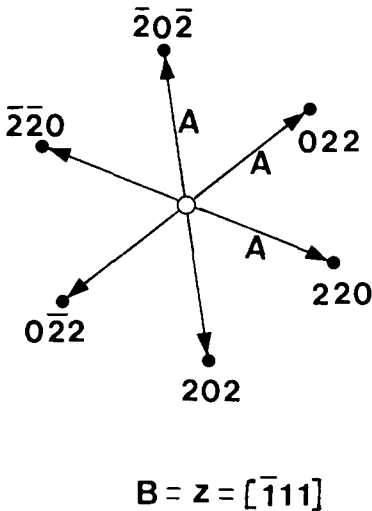
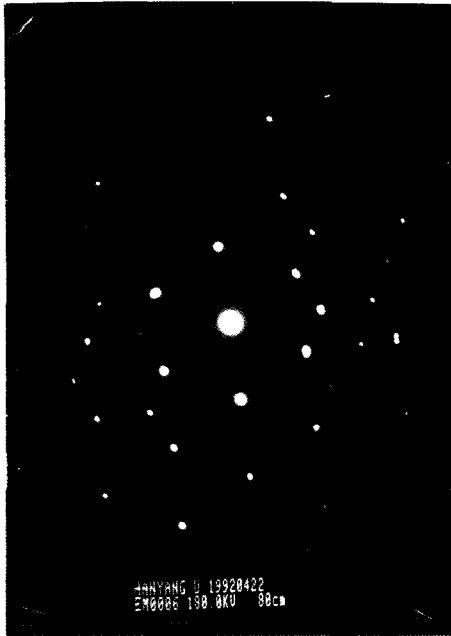


Fig.8. TEM diffraction spot patterns of Mn-Zn Ferrite single crystal with the [111] growth direction.

일반적으로 (100), (110)면에 대해서는 HCl 용액을 사용하는 경우 급격한 침투로 인한 화학적 부식속도가 빨라 chemical etching 효과가 떨어지므로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액을 사용하는 것이 좋으며[8] packing density가 가장 높아 wear resistivity가 가장 큰 (111)면은 HCl용액을 이용하여 etching을 한다. etch pits를 관찰한 결과 (111)면에서 나타날 수 있는 삼각형 모양의 전형적인 형태로 나타났으며 (110)면에서는 dust-pan형과 계란형의 2가지 형태가 나타났다. Etch pits를 통해 얻어진 dislocation density는 (111) 성장결정에서는  $3 \times 10^4 \text{Ncm}^{-2}$ , (110) 성장결정에서는  $5.2 \times 10^4 \text{Ncm}^{-2}$ 가 되어 비교적 낮은 밀도를 나타냄으로써 결정내부의 미세결함이 적은 결정임을 보여주었다.

#### 4.4. 결정계면의 형상

(111) 성장면을 갖는 결정에서 growth facet이 형성될 수 있는데 본 연구에서 성장된 결정에서도 growth facet이 생성되었으며 특히 growing interface가 convex하게 되면 그 가능성은 더욱 커진다. 물론 (111)면에서는 facet은 concave한 계면에서도 생성된다[9]. 이것은 remelting에 의하여 설명될 수 있는데 만일 remelting이 비균일한 온도영역에서 중심부분으로부터 일어나면 덜 안정한 stepped interface부분이 편평한 (111)영역에서 보다 더 쉽게 용융함으로써 수 mm의 (111) remelting facet이 남겨지게 된다. Fig.10은 [111] 성장축을 갖고 성장된 결정에서 성장계면이 convex하게 유지되어 성장함으로써 생성된 growth striations를 나타내고 있다.

이러한 convex한 growing interface 형상을 갖게 되는 것은 rotation rate에 의해 크게 영향을 받는다. rotation rate가 낮으면 회전하고 있는 growing interface에 인접한 layer에서 centrifugal force의 영향력이 작아지게 되어 우선적으로 열적인 대류가 일어나게 되며 growing interface는 방출된 잠열로 인해 concave하

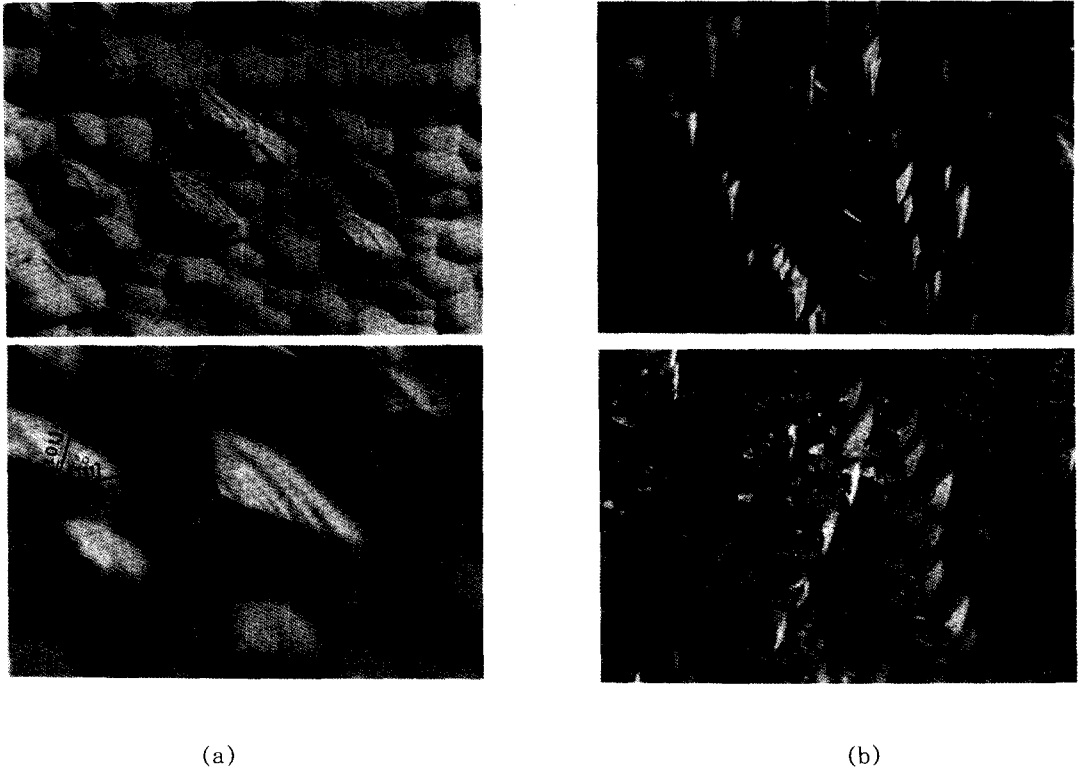


Fig.9. Etch pit patterns of Mn-Zn Ferrite single crystals.

(a) triangle pits on (111) surface

(b) dust-pan and egg like pits on (110) surface

Symmetrical axis of shape is [001] direction.

게 된다. 그러나 rotation rate가 커지면 flow양상을 바꾸는 driving force가 이들 계면에 작용하는 centrifugal force가 되어 flow pattern을 크게 변화시킴으로써 convex하게 된다. 즉 melt내의 flow는 성장계면 바로 위에서 시작하여 floating zone의 가장자리에서 상승하는 flow의 이동은 보다 높은 온도의 melt를 전달함으로써 feed rod의 가장자리는 우선적으로 용융되고 melting interface에서는 flow가 안으로 이동하여 용융되는 동안 heat loss로 인하여 상대적으로 보다 낮은 온도를 갖게 된다. 비교

적 낮은 온도의 melt 내부의 아래쪽으로는 흐름은 melt 중앙부의 growing interface로 하강하며 이것은 열적인 대류에 의한 효과와는 다르며 이러한 계면은 convex한 형상을 이루게 된다. 따라서 이렇게 형성된 결정의 growing interface의 convex한 부위에서 [111] 성장 방향을 따라 growth facets이 형성되었다.

## 5. 결론

본 연구에서 FZ법으로 육성된 Mn-Zn Fer-



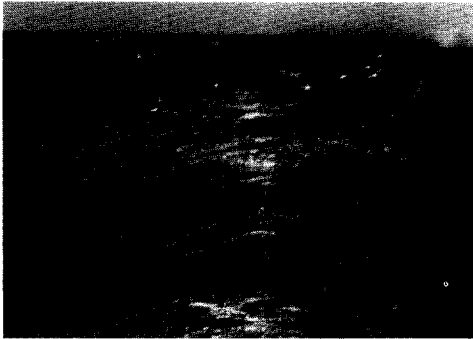
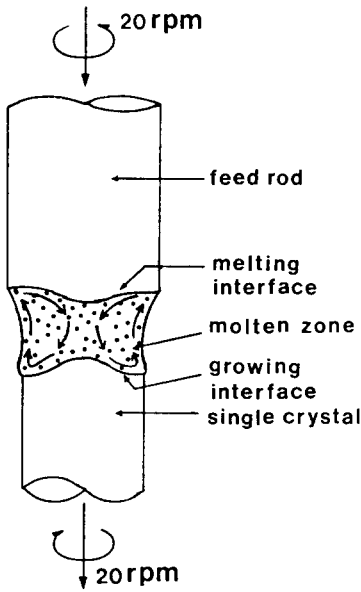


Fig.10. Model of rotational flow pattern and the resultant convex regions of the growing interface in the crystal with the [111] growth direction.

rite 단결정에서 양질의 결정성장을 하기 위한 원료봉은 최고온도 1350°C에서 O<sub>2</sub>농도 1~2%로 4시간 유지하면서 소성하여 만들었고 최적 조건은 melting interface와 growing interface간에 형성된 floating zone의 중심계면의 직경은 원료봉 직경(φ10)의 60~70%정도, 계면의 길이는 40~50%, 계면회전 속도는 20 rpm, 결정

성장속도는 10 mm/hr 이었으며 결정성장 중 공급된 O<sub>2</sub>와 Ar 혼합가스에서 O<sub>2</sub> 분압은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 열적 분해되어 FeO상이 생성되는 것을 억제하고 Ar 분압은 계면의 안정화를 이룩하는 역할을 하였다. 그러나 혼합가스 분압이 1.2 atm으로 유지되어 약간의 ZnO휘발이 성장 중에 발생하였으나 이것은 분위기 압을 보다 더 높이면 억제될 수 있다. 성장된 단결정 방위는 사용된 seed 방향에 따라 [111], [110] 2가지를 얻었는데 화학적인 etching의 결과 다른 성장면에 대해 각각 전형적인 etch pits 형태가 나타났으며, 이것에 따른 dislocation density를 측정할 결과 각각 평균  $3 \times 10^4 \text{ Ncm}^{-2}$ ,  $5.2 \times 10^4 \text{ Ncm}^{-2}$ 로써 비교적 결정내부에 결함이 적은 결정임이 확인되었다. (111)면의 결정에서는 성장중 계면에서의 melt flow 양상을 좌우하는 driving force가 이들 계면에 미치는 centrifugal force가 되어 나타난 convex한 growing interface를 형성함으로써 [111] 성장축에 나란한 방향으로 결정에 facets이 형성되었으며 이를 통해 일반적으로 결정에로의 열 손실의 구배가 크지 않아 균일하게 열 전달이 이루어짐으로써 양질의 단결정을 얻는데 유리한 convex한 growth striations이 형성되었다는 것이 관찰된 사실과 일치됨을 보여주었다.

### 참 고 문 헌

[ 1 ] W.G. Pfann, "Zone Melting" 2nd Ed. John coiley & Sons, Inc. 77-103(1965)  
 [ 2 ] T. Kobayashi, K. Tagaki, Ferrites, Proceed. International Conf., Japan, (1980) 729  
 [ 3 ] W.Keller, G. Berger, DBP 1.263.698, field Aug. 7, 1965, patented Oct. 24, 1968 ; USP 3,658, 598, field Aug. 19, 1969, patented Apr. 25, 1972  
 [ 4 ] M. Yorizumi, N. Yokoyama, S. Takahashi, Ferrites, Proceed. International Conf.,

- Japan, (1984) 521
- [ 5 ] H. Rikukawa, T. Sasaki, Ferrites, Proceed. Inter, Conf. America, (1985)215
- [ 6 ] J. M. Blank, J. Appl. phys, 32(1961) 378s
- [ 7 ] M. Sugimoto, Ferrites, Proceed. International Conf., Japan, (1971) 319
- [ 8 ] M. Mizusima, J. Appl. Phys., Japan 7, (1968) 893
- [ 9 ] A. Muhlbauer and E. Sirtl, Phys., Status Solidi A23, (1974) 555