

FZ법에 의한 YbFeCoO₄ 단결정 성장

강승민, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

YbFeCoO₄ single crystal growth by FZ method

S.M. Kang and K.K. Orr

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

요 약 FZ법을 이용하여 YbFeCoO₄ 단결정을 성장하였다. 결정 성장은 공기분위기 중에서 이루어졌으며, 성장 속도는 1~2mm/hr로 조절하였으며, 성장 초기는 YbFeO₃와 CoO로 분해되었으나 용융 후 액상의 조성이 변화됨에 따라 YbFeCoO₄ 단일상의 단결정이 육성되었다. 결정의 성장 방향은 c축에 수직으로 성장하였으며 다결정의 종자 결정을 이용하여 용이성장축으로 성장된 결정의 성장 방향은 [110] 방향이었다.

Abstract YbFeCoO₄ single crystal was grown by floating zone method. The atmospheric condition of the growth was controlled in air and the growth rate was 1~2 mm/hr. After melting the feed rod of the composition of YbFeCoO₄, YbFeCoO₄ was decomposed to YbFeO₃ and CoO phase in the initial state of the growth. The liquid composition, however, changed to the direction of the eutectic point along the liquidus line and then stopped at the point in which YbFeCoO₄ single crystal could be grown. The growth direction of the crystal was preferred orientation [110], perpendicular to the c-axis in the hexagonal system due to using the polycrystalline seed.

1. 서 론

YbFeCoO₄ 결정은 R₂O₃-M₂O₃-M' O (R: Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, In의 희토류 원소, M: Fe, Ga, Al 등의 3가 양이온 원소, M': Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Fe 등의 2가 양이온 원소)계의 화합물 중 하나이며, 결정계로는 삼사 정계이고, 공간군은 R3m에 속한다. 결정은 층상 구조로 되어

있으며, Yb-O 층과 Fe-Co-O 층이 교차적으로 c축을 따라 배열되어 있다[1]. 특히 RFe₂O₄ (R Fe³⁺ Fe²⁺O₄; R= 희토류 원소) 결정은 상온에서 자기를 띠는 성질이 있어 새로운 자성 재료로 주목받고 있다[2-5]. 하지만 자성 등 제반 물성을 연구하기 위해서는 일정크기의 단결정이 필요함에도 불구하고 지금까지 YFe₂O₄, YbFe₂O₄가 floating zone 법으로 성장된 바 있고[6,7],

크기 $3 \times 3 \times 15 \text{mm}$ 이하의 LuFe_2O_4 , LuFeCoO_4 , 그리고 YbFeMgO_4 의 단결정만이 보고되어 있다[8]. 따라서 본 연구에서는 YbFeCoO_4 단결정의 성장을 시도하였으며 이에 대한 결정성장의 조건에 대해 보고한다.

2. 실험

2.1. 장치 및 실험원료

두 개의 3.5kw의 적외선 할로겐 램프를 열원으로 하는 광학식 이중 타원형 적외선 집중식로를 이용하였다. 원료는 Yb_2O_3 (99.99%), Fe_2O_3 (99.9%), CoO (99.9%)를 1000°C 에서 24시간 하소하여 사용하였다.

2.2. 원료봉 제작

하소된 원료를 $\text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CoO} = 1 : 1 : 2$ 의 몰비로 칭량한 후 알코올을 이용하여 습식혼합

하고, 실리콘 튜브에 넣어 10kg/cm^2 의 압력으로 CIP 성형한 후 1350°C 에서 24시간 동안 산소 분위기에서 소성하여 결정 성장용 원료봉을 제작하였다. 원료봉의 조성은 N. Kimizuka가 보고한 Fig. 1과 같은 상평형도에 근거하였는데[1], 1350°C 이상의 온도부터는 보고된 상평형도가 없다. 따라서 1350°C 에서 단일상으로 하는 것을 근본적으로 해결하고 결정 성장을 시도하였다.

2.3. 결정 성장

YbFeCoO_4 결정은 단일상으로 1350°C 부터 형성되어 그 온도에서 YbFeO_3 와 CoO 로 분해된다고 보고되어 있다. 따라서 분해용융 화합물의 단결정 성장에 적용되는 zone melting 이론[9]을 도입하여 결정성장을 시도하였다. 성장시 형성된 용융액상의 조성은 액상선을 따라 이동하기 시작하여 YbFeCoO_4 와 CoO 또는 YbFeCoO_4 와 YbFeO_3 로 이루어지는 공정점(eutectic point)을 향해서 계속 이동되어 변화

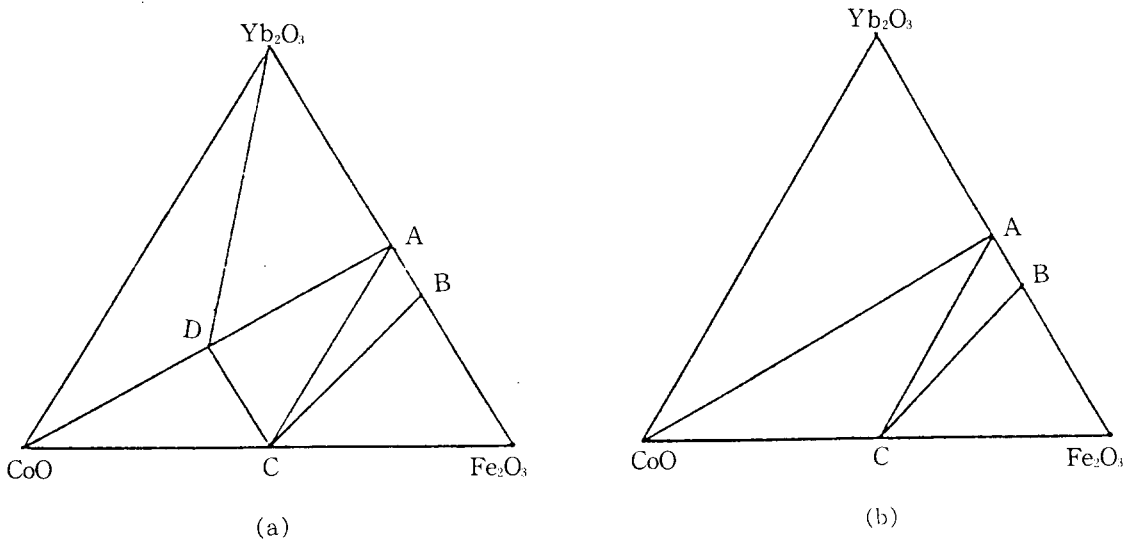


Fig. 1. (a) The phase relationships in the system $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ at 1350°C . A: YbFeO_3 , B: $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, C: Fe_2CoO_4 and D: YbFeCoO_4 . (b) The phase relationships in the system $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ at 1300°C . A: YbFeO_3 , B: $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and C: Fe_2CoO_4 .

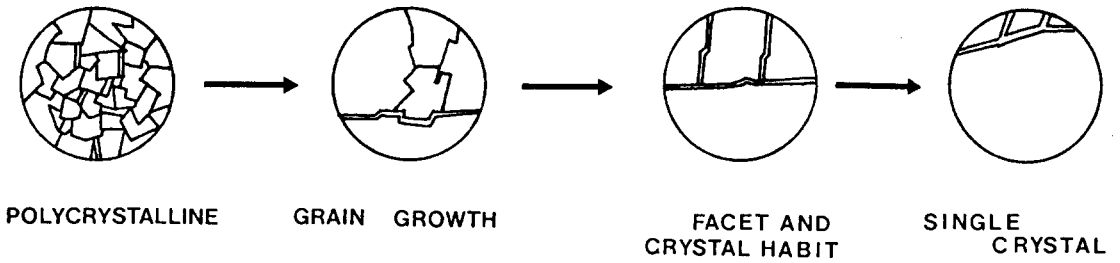


Fig. 2. Schematic procedure for a single grain of the crystalline from the polycrystalline seed.

한다. 따라서 성장 초기까지는 두 상이 공존하는 결정 부분이 존재하지만 일정시간 후에는 YbFeCoO₄의 단일상이 나타나기 시작하여 원료 봉으로부터의 용해와 결정으로의 석출량이 같아지는 정상상태가 형성되어 목적으로 하는 결정을 얻어낼 수 있다.

성장 속도는 결정성장시의 중요 인자로 최적 성장속도 이상에서 부터는 Cell 성장에 의한 다결정의 생성을 야기시킨다. 따라서 본 연구에서는 최저 1 mm/hr 부터 성장을 시작하여 2 mm/hr 까지 조절하면서 결정을 육성하였다.

결정 육성시의 분위기로 공기를 1~2 l/min 로 불어 넣어 주어 용융액에 생성가능한 기포로 인해 용융대가 불안정하게 되는 현상을 제거하였다. 이를 원료봉 소결시 산소 분위기에서 해중으로 소결체 내부의 공극을 산소의 빠른 확산속도를 이용하여 모두 교환, 채워줌으로 결정성장시 용융대 주위와 산소 분압차에 의하여 용융대로부터 기포가 제거될 수 있게 하여줌으로써 안정된 용융대를 얻을 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

성장된 결정은 순흑색으로 Fig. 2와 같은 모식적인 과정을 거쳐 결정화한 것으로 사료된다. 이러한 현상은 다결정 종자 결정을 사용할 경우 결정의 용이성장 축으로의 육성을 유도하

여 본래 결정의 성장 특성을 알아보는데 중요한 역할을 한다.

Fig. 3과 같이 육성된 결정은 성장 후기에 단일상의 결정이 나타났으며, 이 결정에 대하여 성장 방향에 수직 방향으로 절단하여 Laue back reflection pattern을 얻은 결과 성장방향은 [110]임을 알았다. 따라서 이 방향은 다결정 종자 결정으로 부터 성장된 YbFeCoO₄ 결정의 용이 성장축으로 볼 수 있다. 또한 Table 1 과 같이 격자 상수의 비가 $c/a \cong 8$ 정도의 큰 값을 가짐으로 인하여 결정성장 후기에 나타난 결정에 c축에 수직한 방향으로 발달한 facet을 관찰할 수가 있었다.

성장된 결정에 대해 단일상으로 합성을 확인하기 위해 X-ray powder diffraction pattern을 얻었다. 40kv×25mA의 출력으로 Cu target을

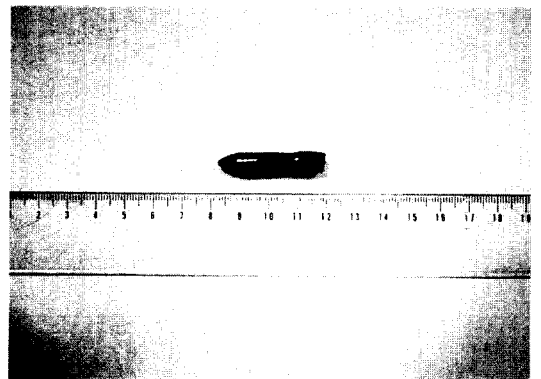
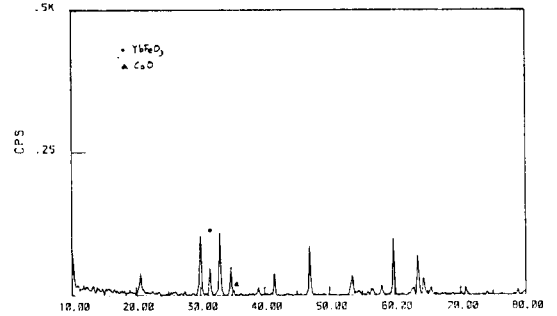


Fig. 3. As grown crystal of YbFeCoO₄.

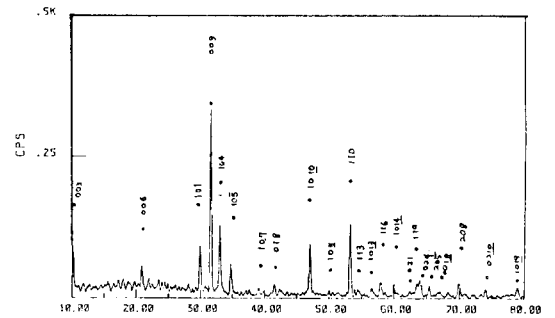
Table 1
YbFeCoO₄ lattice constant

a	c
3.435	25.20 [1]
3.430	25.20 [1]
3.43	25.21 (from XRD pattern)
3.4226(1)	25.167(5) (from 4 - CSXRD)

사용하였다. Fig. 4 (a)는 용융대에 대한 XRD pattern이고 (b)는 육성된 결정에 대한 XRD pattern이다. 그림에서 알 수 있듯이 액상의 조성은 YbFeCoO₄를 주된 성분으로 하고 YbFeO₃ 그리고 CoO의 3상이 공존하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 위에 언급하였던 것처럼 액상 선을 따라 이동한 결정 성장시의 용융 액상의 조성은 YbFeCoO₄가 형성되는 액상의 조성임을 알 수 있다. 결정에 대한 XRD pattern은 모든 peak에 대하여 최소자승법으로 계산한 결과 모든 peak에 대하여 indexing할 수 있었으며 이로부터 단일상임을 확인하였다. 격자 상수를 계산한 결과 $a = b = 3.43$, $c = 25.21$ 임을 알았으며, 이 값은 N. Kimizuka등이 closed system에서 고상반응시켜 얻은 단결정에 대한 값 (Table 1)과 약간의 차이를 보이는데 이는 성장된 결정의 격자가 결정 성장시의 분위기에 영향을 받는 것으로 Yb, Fe, Co의 원자가 결정 성장시 계면에서 형성되는 step과 terrace 원자 층에 결합되어지지 않음으로서 단위격자는 다소 부피 및 격자 상수의 변화가 일어나게 된다. 따라서 격자가 변형됨으로 인해 나타나는 현상으로 비화학 양론적 결합에 의한 격자상수의 변화라고 분석할 수 있다. 또한 4축 X선 단결정 회절 분석(4-circle X-ray single crystal diffraction)에 의한 격자 상수값을 조사하여 본 결과 $a = b = 3.4226(1)$, $c = 25.167(5)$ 를 얻었다. Mo K α 선을 주사선으로 사용하였으며, 결정시료 크기는 0.067mm의 구형 결정을 이용하였다. XRD 회절분석에 의한 격자 상수값과 차



(a)



(b)

Fig. 4. XRD pattern for (a) melt zone and (b) the crystal.

이가 있는 것은 시료 결정의 모양과 크기에 대한 X선의 손실도 영향이 있겠지만, 구성 성분 원자들의 격자 결합에 의한 원인에 기인한다고 사료된다. 이를 위해 EPMA를 이용하여 화학양론적 조성을 조사하였다.

비화학 양론비로의 결합은 주로 분해 용융 화합물뿐 아니라 산화물 단결정에서 발생하는 주된 격자 결합으로 주로 산소의 결합으로 해석된다. YbFeCoO₄ 결정의 경우는 Fe 또는 Co의 원자가의 변화가 용이하게 발생되므로, 원자 결합에 의한 결합으로 형성될 수 있다. 따라서 EPMA 조사를 통해 이를 확인하고자 하였다. 성장된 결정을 성장축 방향으로 절단하여 연마 후 탄소 coating하여 시료로 하였다.

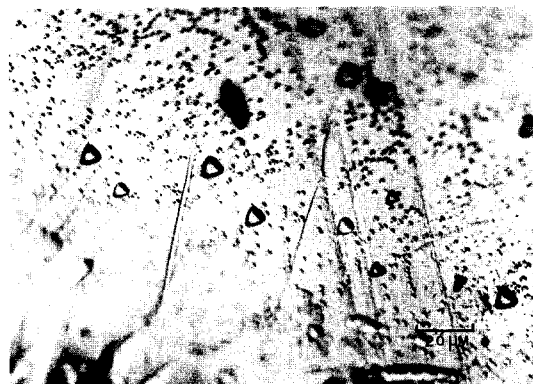
표준 시료로는 Yb, Fe에 대해서는 YbFeO₃를 사용하였고, Co에 대해서는 CoO를 이용하였다. 분석 결과 결정의 조성은 Yb_{1-x}FeCo_{1-x}O₄ (x = 0.01 - 0.02)로 됨을 확인하였다.

결정의 벽계면은 결정에 따라 다르게 형성되는 결정 고유의 특성이며, 결정 성장시 facet로 나타나는 현상이 있고 성장 후 결정 내부에 존재하는 응력에 의해 깨어짐이 일어나기 쉬운 면으로 원자간의 결합에너지가 다른 결합 방향에 비해 비교적 작은 방향으로 결정학적으로 저값의 면지수(low index plane)를 갖는 면으로 결정된다. 육성된 YbFeCoO₄의 벽계면은 c면으

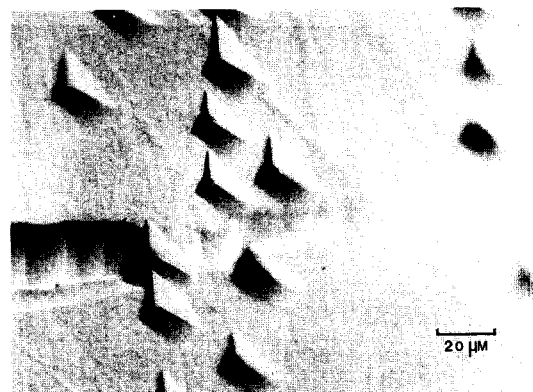
로 이에 대하여 etching 실험을 통하여 관찰, 확인하였다. etching의 조건으로는 20mol% 농도의 H₂SO₄ 용액에서 4-5분간, 80°C로 끓이면서 실행하였다. 이를 광학 현미경으로 관찰한 것을 Fig. 5에 보였다. Fig. 5의 (a)는 결정 성장 방향에 수직한 벽계면에서 관찰된 etch pit pattern으로 전형적인 hexagonal symmetry를 보이는 반면, (b)의 성장 방향에 수직하게 절단한 면에서의 etch pit pattern은 [110] 성장축에 대하여 2-fold symmetry를 나타내고 있다.

4. 결 론

용융액으로부터 결정성장된 분해 용융 화합물 YbFeCoO₄의 결정 성장 조건으로 성장 속도 2mm/hr를 넘지않는 범위에서의 성장 속도가 cellular growth를 일으키지 않는 최적 성장 속도범위임을 알았으며, 결정의 격자상수는 측정법에 따른 차이도 있지만 주된 이유는 비화학 양론비 조성의 화합물일 경우 구성 성분 원자들간의 비결합에 의한 격자 결함에 의한 것에 기인함을 알았다.



(a)



(b)

Fig. 5. Etch pits pattern on (a) the (0001) cleavage plane and (b) (1120) plane perpendicular to the growth axis.

참고문헌

- [1] N. Kimizuka et al., Handbook on the physics and chemistry of rare earths, vol. 13(Elsevier science publishers, 1990) p. 283.
- [2] T. Sugihara, K. Siratori, I. Shindo and T. Katsura, J. Phys. Soc. Japan 45 (1978) 176.
- [3] T. Sugihara, K. Siratori, N. Kimizuka, J. Iida, H. Hiroyoshi and Y. Nakagawa, J. Phys. Soc. Japan 54 (1985) 1339.
- [4] M. Tanaka, J. Akimitsu, Y. Inada, N.

- Kimizuka, I. Shindo and K. Siratori, *Solid State Comm.* 44 (1982) 687.
- [5] K. Siratori and N. Kimizuka, *J. Solid State Chem.* 99 (1992) 243.
- [6] I. Shindo, N. Kimizuka and S. Kimura, *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 637.
- [7] N. Kimizuka and T. Katsura, *J. Solid State Chem.* 13 (1975) 176.
- [8] J. Iida, S. Takekawa and N. Kimizuka, *J. Cryst. Growth* 102 (1990) 398.
- [9] W. G. Pfann, *Zone Melting*, (John Wiley and Sons. Inc., 1965) 125.