

## Hexagonal Ferrite에 관한 연구 (I)

### Ferroxplana $Zn_{1-x}Mn_xY[(Ba_2Zn_{2(1-x)}Mn_{2x}Fe_{12}O_{22})]$ 의 磁性

金 泰 玉

釜山大學校 工科大学

(1976年 6月 7日 接受)

## Studies on the Hexagonal Ferrites (I)

### The Magnetic Properties of Ferroxplana $Zn_{1-x}Mn_xY (Ba_2Zn_{2(1-x)}Mn_{2x}Fe_{12}O_{22})$

Tae-OK Kim

College of Engineering, Busan National University

(Received June 7, 1976)

#### ABSTRACT

The magnetic properties, especially the magnetostriction, of ferroxplana  $Zn_{1-x}Mn_xY$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) were investigated at room temperature. In general, the Curie temperature and the permeability of ferroxplana  $Zn_{1-x}Mn_xY$  increased while the amount of the other phase decrease with increased concentration of dopant  $Mn^{2+}$  for  $Zn^{2+}$ . The magnetostriction constants  $K_1, K_2, K_3$  and  $K_4$  for  $ZnY$  were  $+0.3, -5.0, -4.3$  and  $-4.8 \times 10^{-6}$  while that for  $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Y$  were  $+2.5, -5.4, -6.0$  and  $-3.4 \times 10^{-6}$ , respectively.

#### 1. 緒 論

Y形 ferrite( $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ , Me: 2金屬 ion)는 c-面(basal plane)을 磁化容易面으로 하고 이 面內의 磁氣異方性이 거의 없음에 反하여, c-軸을 磁化困難軸으로 하고, c-軸 磁氣異方性이 매우 큰 特異한 磁性을 갖인 六方晶酸化物磁性體로서 Jonker 등<sup>1)</sup>에 依하여 發見되어 위의 特性을 考慮하여 ferroxplana라고 命名하였다. 그 組成은  $BaO-MnO-Fe_2O_3$ 의 3成分系로서 M, Z, X, W, 및 U型 등과 關聯되어 있으며, 그 空間群은  $R\bar{3}m$ 으로 Braun<sup>2)</sup>에 依하여 仔細히 研究되었다.

酸化物軟磁性體로서 從來 使用되어 오던 spinel ferrite (ferroxcube)는 立方晶系結晶體로서 a, b, 및 c-軸의 結晶磁氣異方성에 因한 Snoeck 限界<sup>3)</sup>에 依하여 數 10MHz 程度까지가 그 使用範圍이나, ferroxplana는 위에서 記述한 바와 같은 c-軸의 큰 一軸異方성과 c面(basal plane) 磁化容易성에 依하여 Snoeck 限界를 突破하여 數 100MHz 부터 數 GHz 까지도 그 透磁率의 減少하지

않고, 損失率이 增加하지 않으므로 마이크로 波帶의 trans 材料, isolator, circulator, magnetic head 및 電磁波吸收體等으로서 그 重要性이 새로히 注目받게 되어 이 ferroxplana의 製法과 物性에 關한 研究가 盛行되고 있다<sup>4, 5, 6, 7, 8)</sup>. 그러나  $ZnY$  (Me= $Zn^{2+}$ 의 Y型 ferroxplana)은 spinel ferrite에 比하여 透磁率과 Curie 溫度가 낮은 缺點을 갖이고 있다. 그러나  $Zn^{2+}$  代身  $M^{2+}$ 으로 一部 置換시키므로써 ferri 磁氣共鳴線幅을 좁힐 수 있으므로 마이크로 波電力制限器로서 有用한 物質임이 報告되어 있으므로<sup>9)</sup> 本 研究에서도  $Zn^{2+}$  代身  $Mn^{2+}$ 을 0.0, 0.2, 0.4, 0.6의 molé 比로 置換한  $Zn_{1-x}Mn_xY$ 의 高配向 및 無配向多結體의 一般의 磁性과 基礎研究 및 應用上 重要한 magnetostriction (磁氣歪曲)에 關하여 研究한 바를 報告한다.

Magnetostriction은 強磁性體를 磁化시킬 때 따라 外形이 變하는 現象으로서 이 變形은 spin 磁氣雙極子 相互作用과 그 磁性體의 彈性과 密接히 關聯되어 있다. 一般의 磁率 ( $dL/L$ )은 매우 작아서  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  程度이므로 精密히 測定하지 않으면 檢知되지 않

으나, 이와 같이 微少한 變形이라도 磁區構造와 磁化機構의 重要한 因子가 되고, 또 超音波發生裝置等 實用上으로도 매우 重要하다. 그러나 그 값이 매우 작아서 測定이 困難하여 이에 關한 研究은 比較的 低다. 그러나 金屬系強磁性體와 spinel ferrite에 關한 것 뿐이요<sup>10) 11) 12)</sup> 아직 Y型 ferroplana의 magnetostriction에 關한 充分한 研究 報告가 없는 實情이다. 또한 이에 對한 理論的 研究도 完全히 究明되어 있지 못하므로, 本報에서는 이에 關하여 研究한 바를 報告하여 理論的 研究 및 應用的 基礎的 資料로 삼고자 하였다.

## 2. 實 驗

### 2.1 試料製作, 相 및 磁性測定

ZnY는 一般적으로 Curie 溫度가 낮고 製作時 異相이 많이 發生하는 등의 缺點을 가지고 있으므로<sup>13)</sup> 缺點을 補充하기 爲하여 ZnY中的  $Zn^{2+}$  대신  $Mn^{2+}$ 를 一部 置換한  $Zn_{1-x}Mn_xY$  ( $BaZn_{2(1-x)}Mn_xFe_{12}O_{22}$ ,  $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ .) 細成의 試料을 다음과 같이 製作하였다.

即, 針狀試藥  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $ZnO$ ,  $MnCO_3$  등을 所定의 mole 比로 秤量하여 1 kg 룯드로 만들고, 鐵製 불필에서 20分間 混合하고, 이것을 乾燥後 1 ton/cm<sup>2</sup>의 壓力에서 成形하고, 1,300°C에서 4時間 煨燒한 다음 空氣中에서 急冷하였다. 이를 粗粉碎한 後 다시 불필에서 平均粒徑이 1 $\mu$  程度로 濕式粉碎한 다음 有機 binder를 混合, 成形하여 無配向試料을 만들었으며, 假使後 再成形時 約 10K $\alpha$ 의 磁場은 壓縮方向과 直角으로 印加하여 成形하므로써 c-軸方向의 高配試料을 만들었다. 이 試料을 c-軸에 對하여 平行, 및 直角인 面으로 切斷, 研磨하여 50倍率의 金屬顯微鏡으로 그 微構造를 調査하였다.  $Mn^{2+}$ 을 置換함에 依한 異相量, 透磁率, Curie 溫度 등의 變化를 다음과 같이 測定하였다. 異相量은 Y-型 ferroplana 以外的 X線回折像 높이의 全合計와 存在하는 全部의 回折像 높이의 合計의 百分率로 測定하였다. 透磁率 및 Curie 溫度는 Bozorth's pendulum magnetometer 로써 測定하였다.

### 2.2 Magnetostriction의 測定

2.2.1 六方晶系磁性體의 magnetostriction의 測定理論 및 方法

c-軸을 磁化容易軸으로 갖이고 있는 Co와  $BaFe_{12}O_{19}$  (hexagonal magnetoplumbite)와 같은 一般의인 六方晶系磁性體의 magnetostriction에 關하여서는 Mason<sup>14)</sup>에 依하여 表現되었으나, 特히 c-面을 磁化容易面으로 하고 c-軸을 磁化困難軸으로 갖이는 ferroplana에 對하여서는 Gerdorf<sup>15)</sup> 및 Verweel<sup>16)</sup>이 現象論적으로 다음

과 같이 高單히 表現하였다.

$$\begin{aligned} \lambda &\equiv \frac{\delta l}{l} \\ &= K_1 \left( \alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right) + K_2 \left( \alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right) \left( \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) \\ &\quad + K_3 \left\{ (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2)^2 - \frac{1}{2} (\alpha_1^2 + \alpha_2^2) (\beta_1^2 + \beta_2^2) \right\} \\ &\quad + 2K_4 \alpha_3 \beta_3 (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \end{aligned}$$

여기서

$\lambda$ : magnetostriction

$l$ : 試料의 길이

$\delta l$ : 試料길이의 變形

$K_1, K_2, K_3, K_4$ : magnetostriction constants

$\alpha_1, \alpha_2$  및  $\alpha_3$ 는 c-軸을 Z-軸으로 하고, c-面(basal plane) 內에 相互直角인 a, b-軸을 x, y-軸으로 하는 直角座標系를 設定하였을 때 x, y, z 直角座標로써, 나 크면 磁化의 方向餘弦이고,  $\beta_1, \beta_2$  및  $\beta_3$ 는 magnetostriction의 測定方向餘弦을 뜻한다.

(1)式에 依하여 c-面을 磁化容易面으로 갖이는 多結晶六方晶系磁性體의 magnetostriction constant  $K_1, K_2, K_3$  및  $K_4$ 의 測定理論은 다음과 같다.

A. c-軸高配向試料

① c-軸方向 magnetostriction 測定 ( $\beta_1 = \beta_2 = 0, \beta_3 = 1$ ) 및 c-軸包含面內 磁場回轉

磁場이 測定方向인 c-軸에 平行時( $\alpha_3 = 1$ )의 magnetostriction  $\lambda_y$ 와 磁場이 c-軸에 直角인 때( $\alpha_3 = 0$ )의 magnetostriction  $\lambda_x$ 와의 差  $\lambda_A$ 는 (1)式에서 다음과 같이 誘導된다.

$$\begin{aligned} \lambda_A &\equiv \lambda_y - \lambda_x \\ &= K_1 + \frac{2}{3} K_2 \end{aligned} \quad (2)$$

② c-軸直角方向 magnetostriction 測定 ( $\beta_1^2 + \beta_2^2 = 1, \alpha_3 = 0$ )

c-面內에 磁場의 回轉시켜 磁場이 測定方向과 平行時( $\alpha_1 = \beta_1, \alpha_2 = \beta_2, \alpha_3 = \beta_3 = 0$ )의 magnetostriction  $\lambda_y$ 와 直角時( $\alpha_1 = -\beta_1, \alpha_2 = -\beta_2, \alpha_3 = \beta_3 = 0$ )의 magnetostriction  $\lambda_x$ 와의 差  $\lambda_B$ 는 (1)式에서 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \lambda_B &\equiv \lambda_y - \lambda_x \\ &= K_3 \end{aligned} \quad (3)$$

③ c-軸直角方向 magnetostriction 測定 및 c-軸包含面內 磁場回轉

測定方向이 磁場方向과 平行時( $\beta_1^2 + \beta_2^2 = 1, \beta_3 = 0$ )의 magnetostriction  $\lambda_y$ 와 直角時( $\beta_1 = \beta_2 = 0, \beta_3 = 1$ )의 magnetostriction  $\lambda_z$ 의 差  $\lambda_C$ 는 (1)式에서 다음과 같이 주어진다.

$$\lambda_C \equiv \lambda_H - \lambda_L$$

$$= -K_1 + \frac{1}{3}K_2 + \frac{1}{2}K_3 \quad (3)$$

## B. 無配向試料

無配向試料는 各 結晶粒子가 任意의 方向으로 配列되어 있으므로 어떤 測定方向을 包含하는 面內에 磁場을 回轉시킬 때 磁場에 直角方向의 magnetostriction  $\lambda_L$  와 平行方向의 magnetostriction  $\lambda_H$ 는 다음과 같은 關係가 成立한다.

$$\lambda_L = -\frac{1}{2}\lambda_S$$

$$= -\frac{2}{45}(K_2 + 3K_3 + 3K_4) \quad (5)$$

따라서 平均magnetostriction  $\lambda_S$ 는

$$\lambda_S = \frac{2}{3}(\lambda_H - \lambda_L)$$

$$= \frac{4}{45}(K_2 + 3K_3 + 3K_4) \quad (6)$$

과 같이 된다.

위의 (2)~(6)式에 依하여 magnetostriction constants  $K_1, K_2, K_3$  및  $K_4$ 는 다음과 같이 決定된다.

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{1}{3}(\lambda_A + \lambda_B - 2\lambda_C) \\ K_2 &= \frac{1}{2}(2\lambda_A - \lambda_B - 2\lambda_C) \\ K_3 &= \lambda_B \\ K_4 &= \frac{1}{12}(45\lambda_S - 4K_2 - 12K_3) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

따라서  $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C$  및  $\lambda_S$ 를 測定하므로써 magnetostriction constant  $K_1, K_2, K_3$  및  $K_4$ 가 얻어질 수 있다.

## 2.2.2 Magnetostriction 測定裝置

Magnetostriction  $\delta l/l$ 은 大概  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  order 이므로 그 測定에 있어서 매우 精密性을 要한다. 이를 위한 여러가지 方法이 考案되어 있으나, 그 中에서도 optical and mechanical lever method, strain gauge method, ferromagnetic resonance method<sup>12) 16)</sup> 등이 있으나 그 大部分이 精密度가 낮고, 또 比較的 큰 試料가 必要하며, 試料의 電導性 등에 依하여 影響을 받는 등 缺點이 있다. 本 研究에 있어서는 三端子容量法(three terminal capacitor method)이라는 새로운 測定方法을 採擇하여 magnetostriction 을 測定하였다. 이 方法은 0.1Å의 變形도 檢知할 수 있는 높은 精度를 갖으며, 比較的 작은 0.1mm 程度 以上の 크기와 任意形態의 試料에 對하여서도, 그리고 電導性 등에 無關係하게 測定할 수 있는 利點이 있다. 本 實驗에서 使用한 裝置는 Fig 1 및 2와 같으며, 磁場을 印加함에 따라 試料가 變形되면, 固定電極과 移動電極間의 距離 變化에 依한 capacitance 變化를 oscillator, capacitance bridge, lock-in

amplifier 및 X-Y recorder 로써 測定한다.

即 電極이 平行할 때 capacitance C는 다음과 같이 된다.

$$C = \epsilon_0 \frac{S}{d} + C_0 \quad (8)$$

이거시  $\epsilon_0$ 는 眞空의 誘電常數(約  $8.85 \times 10^{-3}$  pF/mm), S는 電極의 面積,  $C_0$ 는 lead間의 stray capacitance 로서 電極間의 距離와 capacitance의 關係에 對한 豫備實驗으로 定할 수 있다. 試料가 磁化됨에 따라 變形이 일어나면, 電極間의 距離 d의 變化量  $\Delta d$ 에 依한 capacitance의 變化  $\Delta C$ 는  $\Delta d$ 와 다음 關係가 成立한다.

$$\Delta d = -\epsilon_0 S \Delta C / (C - C_0)^2 \quad (9)$$

위 (9)式은 利用하여 capacitance C와  $\Delta C$ 를 測定하므로써  $\Delta d$  即 magnetostriction  $\Delta l/l (= -\Delta d/l)$ 를 決定할 수 있다.

本 實驗에서는 試料의 形態係數의 影響을 除去하기爲 하여 試料를 Bond's method를 使用하여 球形으로 만들고, c-軸高配向試料는 強한 平行磁場에 놓아 磁化容易面(c-面) 및 磁化困難軸(c-軸)을 決定하고 測定方向 및 磁場回轉面에 따라 sample holder에 瞬間強力接着劑로써 接着시켜 이를 移動電極에 가깝게 接觸시켰다. 無配向試料는 任意의 方向으로 sample holder에 接着

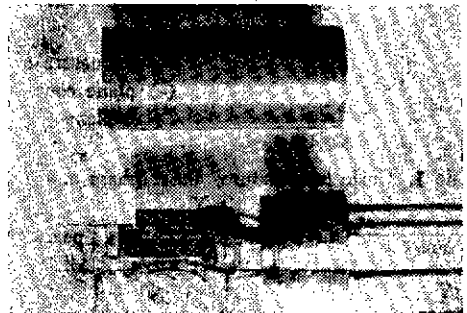


Fig. 1 Three terminal capacitor with sample.

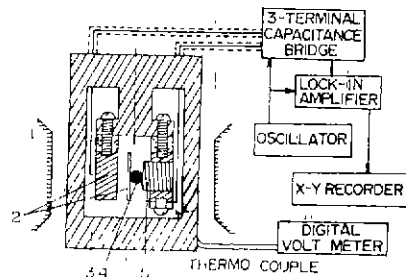


Fig. 2 Measuring apparatus of the magnetostriction with three terminal capacitor. 1. electromagnet, 2. electrodes, 3. copper shield case, 4. sample, 5. copper screw

시켜 實驗하였다. 이 capacitor를 純銅의 cell로서 shielding 하고 大氣의 移動等에 因한 溫度 變化로 電極 間의 距離 變化를 除去하기 爲하여 cryostat 內에 넣고 眞空 pump에 連結시켜 約  $10^{-5}$ mmHg 程度로 排氣시켰다. N. Tsuya<sup>17)</sup>은 이 裝置에 關하여 詳細히 報告하고 있다.

3. 結果 및 考察

3.1 微構造

2.1 項에서 記述한 方法으로 製作한 試料의 c-軸과

垂直인 面과 c-軸을 包含하는 面의 微構造를 金屬顯微鏡으로 調査한 結果 Fig. 3과 같았다. 이 寫眞에서 보 는 바와 같이 各 grain의 c-軸은 거의 平行되어 있으 니, c-面의 方位는 random하게 配列되어 있음을 知인 다. 氣孔은 나타내는 點은 部分이 約 10% 程度 보이 므로, 더욱 緻密한 組織을 얻기 爲하여서 hot-pressing 이 必要함을 알 수 있다.

3.2 Mn 置換効果

Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Y의 一般的 磁性과 異相量을 2.1項에서 記述한 方法으로 測定한 結果는 Table 1과 같았다.



(a)



(b)

Fig. 3 Microstructure of oriented ZnY (×50)

(a) plane containing c-axis  
(b) c-plane

Table 1. Curie temperature, other phase and permeability of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Y

Sample	Curie temp. (°C)	other phase (%)	permeability (μ at 1 KHz)
ZnY	110	20	14
Zn <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> Y	129	3	60
Zn <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> Y	160	2	32
Zn <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.6</sub> Y	190	3	10

Table 1을 보면 Zn 대신 Mn을 一部 置換시키므로써 Curie 溫度와 透磁率의 增加, 異相量의 減少를 期할 수 있음을 보인다. 이것은 MnY의 Curie 溫度가 290°C로 서 ZnY 보다 훨씬 높은 特性을 가지고 있으므로 MnY와 ZnY의 置換固溶體의 Curie 溫度가 높아지는 것은 豫想되는 바이나, Yamamoto 등<sup>18)</sup>의 研究에 依하면 MnY의 異相量 및 透磁率은 各各 20.0%, 3(1KHz에서)로서 ZnY 보다 異相量이 많고 透磁率이 낮음에도

不拘하고 ZnY와 MnY의 固溶體의 이런 効果는 아직 도 그 mechanism이 究明되어 있지 않다. 따라서 이에 關한 더욱 詳細한 研究가 必要하리라고 본다.

3.3 Magnetostriction

3.3.1 磁場에 依한 magnetostriction의 變化

2.2.2項에서 記述한 方法으로 各種의 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Y의 magnetostriction의 測定方向 및 磁場依存性의 測定結果는 Fig. 4~7과 같다.

Fig. 4~7를 보면 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Y의 모든 組成에서 magnetostriction은 c-面內에서는 거의 2Kce에서, c-軸方向은 約 10Kce에서 飽和되고, 그 以上의 磁場에서는 paraprocess magnetostriction을 나타내고 있다. 그리고 c-軸方向은 正(+), 그 外의 方向은 負(-)의 paraprocess magnetostriction을 보이고 있다. 各 組成 및 方向別 paraprocess magnetostriction dλ/dH는 Table 2와 같다.

Fig. 4는 高配向 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Y의 c-軸方向으로 測定한 magnetostriction과 磁場의 關係로서 다음 Fig. 5에

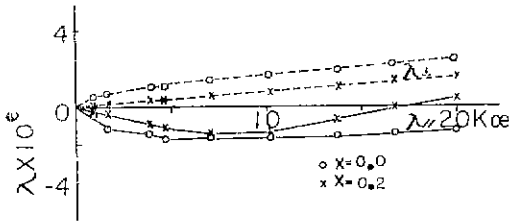


Fig. 4 Magnetic field dependence of the magnetostriction of oriented  $Zn_{1-x}Mn_xY$ , observing along  $c$ -axis under magnetic field rotating in the plane containing  $c$ -axis, where  $\lambda_{\parallel}$  and  $\lambda_{\perp}$  are magnetostrictions whose observing directions are parallel and perpendicular to magnetic field, respectively.

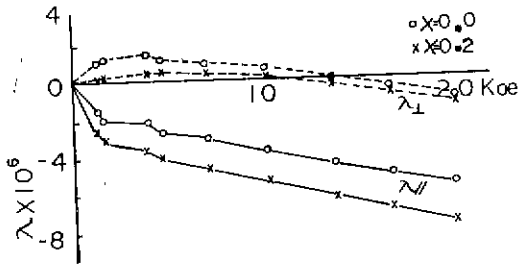


Fig. 5 Magnetic field dependence of the magnetostriction of oriented  $Zn_{1-x}Mn_xY$ , observing perpendicularly to  $c$ -axis under magnetic field rotating in the basal plane, where  $\lambda_{\parallel}$  and  $\lambda_{\perp}$  are magnetostrictions whose observing directions are parallel and perpendicular to magnetic field, respectively.

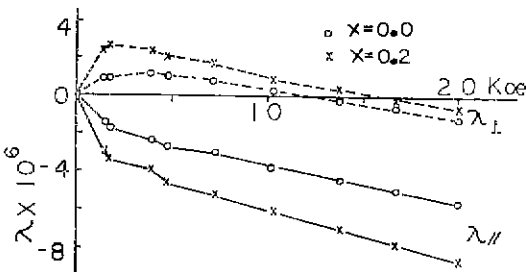


Fig. 6 Magnetic field dependence of the magnetostriction of oriented  $Zn_{1-x}Mn_xY$ , observing perpendicularly to  $c$ -axis under magnetic field rotating in the plane containing  $c$ -axis, where  $\lambda_{\parallel}$  and  $\lambda_{\perp}$  are magnetostrictions whose observing directions are parallel and perpendicular to magnetic field, respectively.

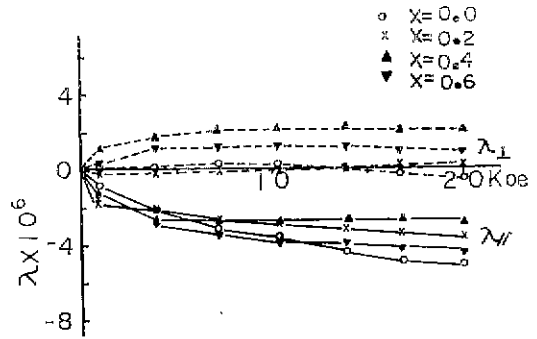


Fig. 7 Magnetic field dependence of the magnetostriction of non-oriented  $Zn_{1-x}Mn_xY$ , where  $\lambda_{\parallel}$  and  $\lambda_{\perp}$  are magnetostrictions whose observing directions are parallel and perpendicular to magnetic field, respectively.

시의  $c$ -面 任意方向의 測定과 比較하면  $Mn^{2+}$ 을  $Zn^{2+}$  대신 0.2mole 比로 置換하면 約 1/40로 減少됨과 同時에 符號도 달라짐을 보인다. 反面 置換하지 않은 境遇는 1/2程度 減少할 뿐이다. 또  $c$ -軸 方向은  $Mn^{2+}$ 을 置換하면 約 1/3로 작아진다. Fig. 5는  $c$ -面內 任意方向으로 magnetostriction을 測定하고  $c$ -面內에 磁場을 回轉시켰을 때 magnetostriction과 磁場間의 關係로서  $Mn^{2+}$ 을 置換하여도  $\lambda_{\perp}$ 은 거의 變化가 있으나  $\lambda_{\parallel}$ 은 約  $2 \times 10^{-6}$ 程度 變化함을 보인다. Fig. 6은  $c$ -軸을 包含하는 面內에 磁場을 回轉하였을 때 magnetostriction과 磁場의 關係로서  $Mn^{2+}$ 을 0.2mole 比 置換하면 magnetostriction은 約 2倍로 된다. 測定 方向이  $c$ -面에 平行하면 負(-), 直角이면 正(+)으로 되며 2Koe 程度에서 거의 飽和된다. Fig. 7은 無配向試料의 magnetostriction과 磁場의 關係로서  $Mn^{2+}$ 을 0.4mole 比 置換시키면 最大가 된다는 事實을 나타내고 있다.

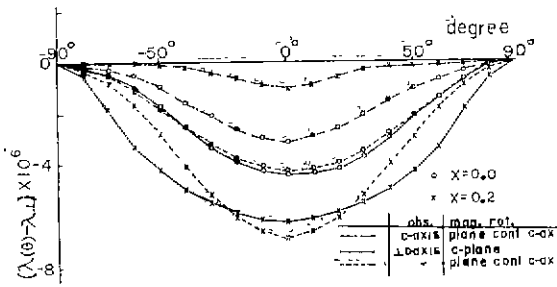
3.3.2 Magnetostriction과 印加磁場과의 角度依存性

高配向 및 無配向  $Zn_{1-x}Mn_xY$ 의 試料를 20Koe의 強磁場內에서 回轉시켰을 때 Magnetostriction과 磁場間의 角度關係를 測定한 結果는 Fig. 8~9와 같다.

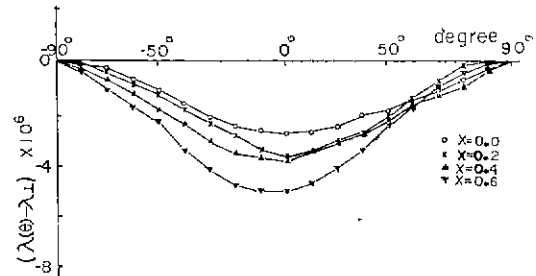
Fig. 8은 高配向試料를 各 方向으로 測定하고 磁場을 回轉시킨 結果로서 任意 角度에서 測定한 magnetostriction  $\lambda(\theta)$ 와 測定 方向과 磁場이 直角인 境遇의 magnetostriction  $\lambda_{\perp}$ 와의 差( $\lambda(\theta) - \lambda_{\perp}$ )는 大體로  $\cos 2\theta$ 로써 나타내어 짐을 보인다.  $Mn^{2+}$ 으로  $Zn^{2+}$ 을 0.2mole 比 置換하였을 때, 磁場回轉面이  $c$ -軸을 包含하는 面內일 境遇는  $c$ -軸 方向의 變化는  $c$ -軸直角方向과의 것 과 比較하면 約 1/7程度로 顯著히 작아진다. 이것은

**Table 2.** Paraprocess magnetostriction  $d\lambda/dH$  of  $Zn_{1-x}Mn_xY$ , where  $\lambda_{\parallel}$  and  $\lambda_{\perp}$  are magnetostrictions whose observing directions are parallel and perpendicular to magnetic field, respectively.

observation mag. rotation magnetostriction sample		paralle to c-axis		perpendicular to c-axis		perpendicular to c-axis	
		plane containing c-axis		c-plane		plane containing c-axis	
		$d\lambda_{\parallel}/dH \times 10^{10}$	$d\lambda_{\perp}/dH \times 10^{10}$	$d\lambda_{\parallel}/dH \times 10^{10}$	$d\lambda_{\perp}/dH \times 10^{10}$	$d\lambda_{\parallel}/dH \times 10^{10}$	$d\lambda_{\perp}/dH \times 10^{10}$
oriented	ZnY	+0.5	+0.6	-1.7	-1.6	-2.0	-1.6
	$Zn_{0.8}Mn_{0.2}Y$	+1.6	+0.6	-2.2	-1.6	-2.7	-1.6
nonoriented	ZnY	$d_{\parallel}/dH \times 10^{10}$		$d\lambda_{\perp}/dH \times 10^{10}$			
	$Zn_{0.8}Mn_{0.2}Y$	-1.4		-1.0			
	$Zn_{0.6}Mn_{0.4}Y$	-0.9		-0.1			
	$Zn_{0.4}Mn_{0.6}Y$	-0.2		-0.4			
		-0.9		-0.6			



**Fig. 8** Angular dependence of magnetostriction of oriented  $Zn_{1-x}Mn_xY$  at 20K $\omega$ .



**Fig. 9** Angular dependence of the magnetostriction of non-oriented  $Zn_{1-x}Mn_xY$  at 20 K $\omega$ .

**Table 3.** Differences in magnetostrictions parallel and perpendicular to magnetic field ( $\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$  at 20K $\omega$ ).

observation mag. rotation diff. in magnetostriction sample		parallel to c-axis	perpendicular to c-axis	perpendicular to c-axis	random
		plane containing c-axis	c-plane	plane containing c-axis	"
		$\lambda_A (= \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \times 10^6$	$\lambda_B (= \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \times 10^6$	$\lambda_C (= \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \times 10^6$	$\lambda_S (= \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \times 10^6$
	ZnY	-3.1	-4.3	-4.1	-2.9
	$Zn_{0.8}Mn_{0.2}Y$	-1.1	-6.0	-7.3	-3.0
	$Zn_{0.6}Mn_{0.4}Y$	—	—	—	-4.2
	$Zn_{0.4}Mn_{0.6}Y$	—	—	—	-3.7

Mn<sup>2+</sup>으로置換하지 않았을 境遇와 比較하면 뚜렷한 現象이다. Fig. 9는 無配向試料의  $(\lambda_{\parallel}(\theta) - \lambda_{\perp})$  角度依存性으로 이 것도 大略  $\cos 2\theta$  로서 表現됨을 보이고 있으며 Mn<sup>2+</sup>으로 0.6mole比 置換시켰을 때 그 振幅이 가장 크다.

3.3.3 平行 및 直角方向 magnetostriction의 差( $\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ )

試料의 各 測定 方向에 對하여 20K $\omega$ 의 磁場을 回轉

시킴에 따른 平行 및 直角方向 magnetostriction의 差( $\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ )를 5回 測定하고 平均한 結果 2.2.1項에서 記述한  $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C$  및  $\lambda_S$ 는 Table. 3과 같다.

3.3.4 Magnetostriction constants

以上の 結果를 統合 檢討하고 Table. 3의  $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C$  및  $\lambda_S$  等과 (7)式에 依하여  $Zn_{1-x}Mn_xY$ 의 magnetostriction constants  $K_1, K_2, K_3$  및  $K_4$ 를 求하면 Table. 4와 같다.

Table 4. Magnetostriction constants of  $Zn_{1-x}Mn_xY$ 

sample	$K_1 \times 10^6$	$K_2 \times 10^6$	$K_3 \times 10^6$	$K_4 \times 10^6$
ZnY	+0.3	-5.0	-4.3	-4.8
$Zn_{0.9}Mn_{0.2}Y$	+2.5	-5.4	-6.0	-3.4

以上の 여러 결과를 磁氣-彈性結合의 model로서 解釋하여야 할 理論的 研究가 남아 있으나, 現在까지는 比較的 簡單한 立本晶系 磁性體에 對하여서만 試圖되고 있는 實情이므로 ferroxplana의 magnetostriction의 더욱 詳細한 研究를 爲하여서는 이의 單結晶에 對한 調査가 必要하다. 따라서 다음 報告에서는 ZnY 單結晶의 magnetostriction에 對하여 細密히 調査한 바를 報告할 豫定이다.

#### 4. 結 論

多結晶體  $Zn_{1-x}Mn_xY$  ( $Ba_2Zn_{2(1-x)}Mn_{2x}Fe_{12}O_{22}$ )의 高混向 및 無配向試料에 그 一般의 磁性和 magnetostriction을 調査한 結果는 다음과 같다.

(1) ZnY에  $Zn^{2+}$  대신  $Mn^{2+}$ 으로 置換하면 Curie 溫度를 높이고 또한 透磁率을 增加시키는 同時에 異相量을 減少시키는 效果를 나타낸다. 特히  $Mn^{2+}$ 로 0.2mole 比 置換시킬 때 그 效果가 가장 크다.

(2)  $Zn_{1-x}Mn_xY$ 의 magnetostriction은 數  $10^{-6}$  order 程度로 매우 작은 값으로서 모두 負(-)이다.

(3) magnetostriction은 c-面內에서는 約 2Koe, 그 外의 面에서는 約 10Koe에서 飽和되고, 그 以上の 磁場에서는 paramagnetostriction을 나타낸다.

(4) ZnY와  $Zn_{0.9}Mn_{0.2}Y$ 의 magnetostriction constants  $K_1, K_2, K_3$  및  $K_4$ 는 各各  $+0.3 \times 10^{-6}$ ,  $-5.0 \times 10^{-6}$ ,  $-4.3 \times 10^{-6}$ ,  $-4.8 \times 10^{-6}$ 과  $+2.5 \times 10^{-6}$ ,  $-5.4 \times 10^{-6}$ ,  $-6.0 \times 10^{-6}$ ,  $-3.4 \times 10^{-6}$ 이다.

#### 謝辭

本 研究를 爲하여 끝까지 細心히 指導하여 주신 日本 東北大學 N. Jsurya 教授와 K. Arai 博士에게 깊은 謝意를 드린다.

#### 參 考 文 獻

1) G.H. Jonker, H.P. Wijn and P.B. Braum. "Ferroxplana, Hexagonal Ferromagnetic Iron-Oxide Compounds for Very High Frequencies," *Philips Tech. Rev.*, **18**(6) 145 (1956).

2) P.B. Braun, "The Crystal Structures of a New Group of Ferromagnetic Compounds," *Philips Res. Rep.*, **12**, p. 491 (1957).

3) J.L. Snoech, "Dispersion and Absorption in Magnetic Ferrites at Frequencies above one Megacycle," *Physica*, **14**, p. 207 (1948).

4) T. Iwasawa and H. Abe, "The Application of Ferroxplana Single Crystals to VTR Heads," *Proc. of I.C.F., Tokyo University Press*, p. 249 (1970).

5) S. Shinoyama and Y. Suemune, "Crystal Growth of Hexagonal Ferrite and Its Magnetic Characteristics," *ibid.*, p. 346 (1970).

6) R.O. Savage and A. Tauber, "Growth and Properties of Single Crystals of Hexagonal Ferrites," *J. Amer. Cer. Soc.*, **47** (1) 13 (1964).

7) A. Tauaer and S. Dixon, "Improvement of the Ferromagnetic Resonance Linewidth of Single-Crystal ZnY by a New Growth Techniques," *J. Appl. Phys.*, **35** (3) 1008 (1964).

8) T.R. AuCoin and R.O. Savage, "Growth of Hexagonal Ferrite Crystals by a Modified Pulling Techniques," *ibid.*, **37** (7) 2908 (1966).

9) R.O. Savage, S. Dixon, Jr., and A. Tauber, "Reduction of Ferrimagnetic Resonance Linewidth and Critical Field in Single-Crystal ZnY by Mn Substitution," *J. Appl. Phys.*, **36**, 873 (1965).

10) R. Becker u. W. Döring, "Ferromagnetismus" *Springer, Berlin*, p. 287 (1939).

11) R.M. Bozorth, E.F. Tilden and A.J. Williams, "Anisotropy and Magnetostriction of Some Ferrites," *Phys. Rev.* **99** 1788 (1955).

12) K. Arai and N. Tsuya, "Magnetostriction Constants Measurements in Ferrite," *Proc. of I.C.F. Tokyo University Press*, p. 51 (1970).

13) J. Veivell, "Magnetic Properties of Some Ferroxplana Single Crystals," *Philips Res. Rep.*, **19**, p. 1 (1967).

14) W.P. Mason, "Derivation of Magnetostriction and Anisotropic Energies for Hexagonal, Tetragonal and Orthorhombic Crystals," *Phys. Rev.*, **96** (2) 302 (1954).

15) R. Gersdorf, Thesis, Univ. of Amsterdam (1961).

16) K.I. Arai, "The Measurement of Magnetostriction Constants by Means of Ferrimagnetic Resonance," *Jap. J. Appl. Phys.*, **11** (9) 1303 (1972).

- 17) N. Tsuya, K. I. Arai, K. Ohmori and Y. Shiraga, "Magnetostriction Measurement by Three Terminal Capacitance Method", *Jap. J. Appl. Phys.* **13** (11) 1808 (1974).
- 18) Y. Tamamoto, M. Kikuchi, S. Hikichi and S. Otsuki, "Development of Electromagnetic Wave Absorber by use of Y type Ferroplana", *Tokin Technical Rev.* **7** (1) 40 (1974).