

육방정 페라이트의 고용성 및 단결정 육성 연구

강진기 · 박병규 · 정수진
서울대학교 무기재료공학과
(1986년 1월 17일 접수)

Crystal Growth and Solid Solution of Hexagonal Ferrites

Jin-Gi Kang, Byung-Kyu Park and Su-Jin Chung
Dept. of Inorganic Materials Engineering
Seoul National University
(Received April 17, 1986)

ABSTRACT

Single crystals of various hexagonal ferrites were grown by a flux technique. For the growing experiment, platinum crucibles of size 40 cc and a horizontal siliconit tube furnace were used.

Charges consisted of the flux of $BaO(SrO)/B_2O_3$ and the composition of crystals in the system of $BaO(SrO) - Fe_2O_3 - ZnO$. The $BaO(SrO)/B_2O_3$ molar ratio of the flux were varied from 1 to 3. Crystals up to 12.5 mm in diameter were grown by slow cooling of melts from a maximum temperature of 1,300°C or 1,350°C to 950°C or 1,000°C. The grown crystals exhibited a tabular hexagonal habits with very well developed basal planes and narrow pyramidal faces of $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$ and $\{0001\}$.

For the identification of the grown crystals, X-ray diffraction studies were carried out. The effects of variations in flux ratio, flux percentage and cooling rate on the quality of the grown crystals were studied. Crystal habits, hillocks, etch steps and growth spirals were observed by optical microscope. Magnetic properties of single crystals were measured.

I. 서론

육방정 ferrite는 $MO - Fe_2O_3 - MeO$ ($M = Ba, Sr, Pb$ 등, $Me = Zn, Co, Ni, Mg, Fe, Mn, Cu$ 등) 의 삼성분계에서 육방결정구조를 갖는 일련의 ferromagnetic 화합물을 말하며, M, U, Z, Y, X, W 의 여섯 구조형이 잘 알려져 있고 이외에도 약 60여종의 화합물이 보고되어 있다.¹⁾ 주요 여섯 구조형의 화학식은 Ba-Zn ferrite를 예로들면 Table 1과 같다. 이들 육방정 ferrite는 hard ferrite로서 영구자석과 50GHz 이상의 영역에 있는 초단파 주파수의 응용에 뛰어난 성질을 갖는 산화물 자성재료이며 단결정은

microwave generator, multiplier, positive limiter로 사용된다.

단결정 성장 연구는 1952년 Wijn²⁾이 $BaFe_{12}O_{19}$ (BaM)의 단결정을 용액으로부터 육성하려고 시도하였으나 Fe 이온이 Fe^{3+} 만으로 존재하지 않았으며 Goto³⁾가 $BaFe_{12}O_{19}$ 는 용융점이하에서 산소가 분리됨을 확인하였다. 그후 flux법에 의한 육방정 ferrite 단결정육성이 많은 학자에 의하여 시도되었으며 flux법에 의한 육성은 시냉에 의한 과포화 상태에서 자발적인 핵생성과 결정성장이 일어나게 하는 방법으로 용액의 용융점을 flux에 의하여 낮추므로 낮은 온도에서 결정성장을 가능하게 하고 수열육성에 비하여 결

Table 1. Chemical Compositions and Structure Types of Hexagonal Barium Ferrites.

Structure type	Chemical composition	Symbol	Number of oxygen layers per unit cell along c axis	Space group
M	BaFe ₁₂ O ₁₉	BaM	10	P6 ₃ /mmc
U	Ba ₄ Zn ₂ Fe ₃₆ O ₆₀	BaZnU	16	R ₃ ⁻ m
Z	Ba ₃ Zn ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	BaZnZ	22	P6 ₃ /mmc
Y	Ba ₂ Zn ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	BaZnY	18	R ₃ ⁻ m
X	Ba ₂ Zn ₂ Fe ₂₈ O ₄₅	BaZnX	36	R ₃ ⁻ m
W	BaZn ₂ Fe ₁₈ O ₂₇	BaZnW	14	P6 ₃ /mmc

정성장속도가 빠르게 결정결함이 적고 Fe³⁺ 이온의 생성을 억제하여²⁾ ferrite 단결정 육성법중 가장 적당한 방법으로 알려져 있다.

ferrite 단결정 육성에 사용되는 flux로는 KF, NaF, PbO, PbF₂, BaCl₂, BaF₂, Bi₂O₃, NaB₄O₇, Na₂CO₃, BaO-B₂O₃ 등이 사용되며¹⁰⁾ Gambino¹¹⁾가 Na₂CO₃를 flux로 사용하여 BaFe₁₂O₁₉를 육성한 후 많은 연구자가 이 flux로 여러 구조형의 육방정 ferrite의 단결정을 육성한 바 있으나, Na 이온이 결정 내에 0.1%까지 고용되고, 고온에서 휘발량이 많아 용액의 서빙에 의한 육성법에서 Na₂CO₃는 flux로서 적합하지 못하므로 다른 flux의 배치가 필요하였다.

한편 Linayes¹²⁾가 BaO/B₂O₃ flux로 YIG를 육성하는 연구에서 적당한 BaO/B₂O₃의 flux비에서 BaFe₁₂O₁₉의 상이 생김을 보고하여, Tauber¹³⁾가 Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂ (BaZnY)를, Kerecman¹⁴⁾이 Ba₄Zn₂Fe₃₆O₆₀ (BaZnU)를 육성하였고 유사한 SrO/B₂O₃ flux로부터 Goto⁴⁾가 SrFe₁₂O₁₉ (SrM), Graetsch¹⁵⁾가 SrZn₂Fe₁₆O₂₇ (SrZnW)를 육성한 바 있다.

flux법에 의한 단결정 육성은 결정조성과 flux간의 상관관계로 설명할 수 있으나 flux를 포함하면 삼성분이상의 다성분계가 되며, 이와 같은 계에 대한 정확한 상관계도는 문헌에서 거의 찾아볼 수 없다. 또한 flux로 MO/B₂O₃ (M=Ba 또는 Sr 등)을 사용할 때 그 MO/B₂O₃비가 결정 성장에 큰 영향을 준다고 보고되어 있으며⁴⁾, flux의 MO/B₂O₃의 mole 비가 BaZnU는 3¹⁴⁾ BaZnY는 2¹³⁾ SrM은 1.5⁴⁾일때 단결정이 잘 육성된다고 보고되어 있다.

본 실험 연구에서는 flux법에 의하여 M, U, Z, Y, X, W형의 육방정 ferrite 단결정을 육성하여 flux의 종류와 양, 서빙속도 등의 결정 성장에 영향을 주는 요소들을 고찰하고, 각 조성과 육성 조건에서 성장한 단결정의 종류와 정벽 및 표면구조를 관찰하고 단결

정 시편에 의한 자기적 특성을 측정하고자 한다.

II. 실험

II-1. 단결정 육성 장치

flux에 의하여 단결정을 육성하는 경우에는 서빙에 매우 정교한 온도조절이 필요하다. 그러므로 본 실험의 단결정 육성을 위해 온도유동이 매우 작고 냉각속도를 시간당 수℃로 할 수 있도록 Fig. 1과 같이 siliconit tube 로를 만들었다. 발열체로 siliconit (A16-1A) 4개를 직렬 연결하고 재결정화 alumina tube (70φ × 60 φ × 1,000 mm)를 isolite로 단열시켰다. thermocouple은 Pt13PR형을 tube 바로 위에 장치하였고, 온도의 programming과 control은 일본 이화학회사 제품 PID 방식 PS-962C형의 programmer/controller로 하였으며 이 로의 최고온도는 1450℃이고 전 온도 범위에서 온도 유동은 ±0.5℃ 이하였다.

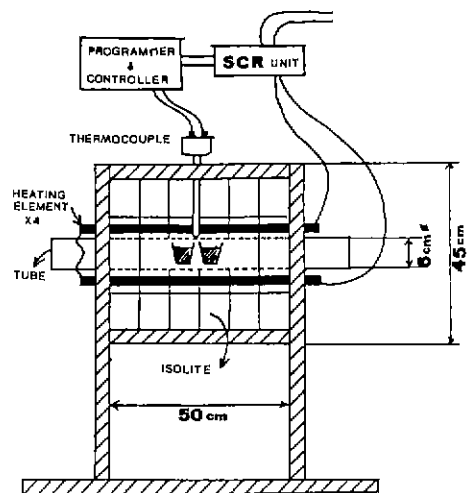


Fig. 1. Tube furnace used for the flux growth

시료를 채운 백금도가니를 튜브로의 중앙에 위치시키고, 이 위치의 온도를 programmer에 의해 조절하였다. 1300 °C에서 1350 °C의 최고온도에서 시료가 완전히 용해하여 균일하게 되도록 15시간 유지한 후 1000 °C에서 950 °C의 최저온도까지 서냉하였다. 이때 냉각속도는 4 °C/hr와 2.5 °C/hr로 하였다.

II - 2. charge의 조성

화약시약은 Junsei Chemical Co. 제품의 C. P. 급 BaCO₃와 SrCO₃, E. P. 급 B₂O₃와 Shinyo Puro Puro Chemical Co. 제품의 G. R. 급 Fe₂O₃와 1급 ZnO를 사용하였다. charge의 조성은 성장시키고자 하는 결정의 조성에 따라 BaO (또는 SrO):ZnO:Fe₂O₃의 mole 비를 화학양론비에 맞게 투입하였고 flux의 조성은 BaO(또는 SrO)와 B₂O₃의 비를 1에서 3까지 변화시켰다. 즉,

charge의 조성 = (각 결정상의 화학양론 조성) + (1 ~ 3) BaO/B₂O₃

여기서 flux중의 BaO/B₂O₃의 비를 변화시킨 이유는 그 비가 달라짐에 따라 망목형성이온의 구조가 변하여 전체 용액을 다른 구조로 바꾼다는 보고가 있으며^{4,16)} 각 구조형의 결정상이 잘 성장할 수 있는 BaO/B₂O₃ 비를 찾기 위해서였다. 그리고 전체조성에 대한 flux의 mole %를 20%에서 75%까지 바꾸면서 실험을 하였다.

II - 3. 혼합 및 건조

각 조성을 에탄올을 분산제로 2시간 이상 분쇄 혼합하고, 120 °C에서 5시간 이상 건조시킨 후 다시 분쇄하였다. 백금도가니는 30 cc와 40 cc를 염산으로 세척한 후 건조시켜 준비된 시료를 70% 정도 잘 다져 넣었다.

II - 4. 단결정 분리(leaching)

백금도가니를 로에서 꺼내었을 때 단결정은 flux속에 묻혀 있는데, 20 vol%의 질산용액을 담은 비이커를 80 °C로 가열한 후 백금도가니를 담구어 flux를 녹여 내어 단결정을 분리하였다. 그리고 단결정에 붙어 있는 찌꺼기는 초음파세척기로 제거하였다.

II - 5. 동정

육성된 단결정의 종류를 확인하기 위해 Rigaku사 D/max-3B형 X-ray diffractometer로 X-ray 회절 분말도를 측정하였고 이때 X-ray diffractometer의 조건은 CoK_α, Mn filter 30KV, 10mA로 2θ는 15°에서 85°까지 측정하였다. 육방정 ferrite는 적층구조이며, 각 구조형에 따라 c적자상수가 다르며 X-ray 회절도상의 (000l)면을 indexing하여 JCPDS powder diffraction file과 비교하여 동정하였다.

II - 6. 현미경 관찰

단결정은 Olympus stereomicroscope로 정벽과 표면현을 관찰하였고, 표면구조를 보기위해 1:1 염산용액으로 etching하면서 Union-Versamet 금속현미경과 Leitz-Orthoplan 광학현미경으로 관찰하였다.

II - 7. 자기적 특성 측정

본 실험에서 육성한 단결정을 disk형태로 잘라 자화곡선을 측정하였다. 측정기기로는 vibrating sample magnetometer (Doei 사 제품 P7-VSM)을 사용하였고 자장을 15 KOe까지 가하여 c축 방향과 c축에 수직인 방향의 자화곡선을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

본 실험에서 BaZnU는 Kerecman¹⁴⁾, SrM은 Goto⁴⁾, SrZnW는 Graetsch¹⁵⁾가 단결정을 육성했던 조성을 사용하였으며 BaM, BaZnY, BaZnX, BaZnW, SrZnX의 단결정 육성에 있어서 charge 조성, 온도조건, 육성된 단결정의 크기와 secondary phase는 Table 2와 같다. R은 flux의 BaO(SrO)/B₂O₃의 mole 비이며 flux%는 전체조성에 대한 flux의 mole %이다.

육성한 단결정을 잘라서 Fig. 2와 같은 X-ray 회절도를 얻었으며 육방정 ferrite는 판상이므로 시료 holder에 담아서 누르면 압분이방성에 의해 결정 분말이 평행하게 배열하므로 (000l)면의 peak만 뚜렷하게 나타났다.

III - 1. flux의 BaO(SrO)/B₂O₃ 비

Table 2에서 각 구조형에 따라 결정이 잘 육성되는 flux의 BaO(또는 SrO)/B₂O₃의 비가 달라짐을 알 수 있으며 이는 그 비가 달라짐에 따라 용액내의 망목형성이온의 구조가 바뀌고, 따라서 전체 용액의 구조가 바뀌기 때문일 것으로 생각되나, 정확한 구조를 알려면 다른 연구가 더 필요할 것으로 생각된다. 단지 PbO/B₂O₃ flux에서 존재하는 착이온이 (BO₃)³⁻에서 (B₁₀O₂₁)¹²⁻까지 변한다는 보고가 있으며¹⁵⁾ 용액의 산성/염기성 비가 결정성장에 영향을 주는 결과들은 잘 알려져 있으나, 착이온이 결정성장에 미치는 영향은 깊이 알려져 있지 않다.

Table 2에서 BaO(또는 SrO)/B₂O₃ 비가 달라짐에 따라 secondary phase가 생성되는 경우가 많으며, 이는 BaO(SrO)/B₂O₃ 비가 결정상의 안정도에 영향을 미친다는 것을 재확인하는 것이다. 본 연구에서는 secondary phase로서 spinel인 ZnFe₂O₄가 생성되는 경우도 있었다.

Table 2. Experimental Runs for the Growing of Ferrite Single Crystals

Sample No.	Initial composition (mole %)						Growth temp(°C)	Cooling rate (°C / hr)	Resulted size, secondary phase (given in parenthesis)
	R	Flux %	BaCO ₃	B ₂ O ₃	ZnO	Fe ₂ O ₃	cooling from - to		
BaM 1)	2.5	25.0	28.57	7.14	—	64.29	1350-950	4	—
2)	1.6	25.8	26.51	9.86	—	63.67	1350-1000	4	powder
3)	1.6	35.1	30.92	13.42	—	55.66	1350-1000	4	powder
4)	1.5	71.4	46.90	28.60	—	24.5	1300-950	4	1.3 mm
5)	1.32	61.8	40.62	26.64	—	32.73	1300-1000	4	5 mm
6)	1.32	61.8	40.62	26.64	—	32.73	1300-1000	2.5	12.5 mm
7)	1.0	58.2	35.09	29.12	—	35.79	1300-950	2.5	—
SrM 1)	1.5	76.3	49.2	30.5	—	20.3	1350-950	4	3 mm
2)	1.5	71.4	46.9	28.6	—	24.5	1300-950	4	5 mm
BaZnU 1)	3	43.4	42.1	10.7	4.6	42.6	1300-1000	2.5	5 mm
BaZnZ 1)	3	41.3	41.38	10.35	6.89	41.38	1300-1000	4	—
2)	2.8	40.1	40.15	10.56	7.04	42.25	1300-1000	4	powder(BaZnY)
3)	2.7	28.8	33.57	7.78	8.38	50.67	1340-1000	4	(BaZnY)
4)	2.5	50	44.53	14.29	5.88	35.29	1300-950	2.5	3mm (BaZnY)
5)	2.5	40	39.16	11.43	7.05	42.35	1300-950	2.5	8mm (BaZnY)
BaZnY 1)	2.5	18.8	29.72	5.40	16.21	48.68	1340-1000	4	—
2)	2.5	51.2	46.34	16.63	9.76	29.27	1300-1000	4	powder
3)	2	23.1	30.77	7.69	15.39	46.15	1340-1000	4	powder
4)	2	41.2	39.22	13.73	11.77	35.29	1300-1000	4	2 mm
5)	2	54.5	45.46	18.18	9.09	27.27	1300-1000	4	4 mm
6)	2	54.5	45.46	18.18	9.09	27.27	1300-1000	2.5	5 mm
7)	1.4	48.1	38.7	19.7	10.5	31.1	1300-1000	4	(ZnFe ₂ O ₄ : 2mm)
8)	1.4	41.8	36.0	17.4	11.6	31.9	1300-1000	4	(ZnFe ₂ O ₄ : intergrown)
SrZnW 1)	2.1	24.0	23.08	7.69	15.38	53.85	1350-980	4	4 mm
BaZnW 1)	3	56	48.15	14.82	7.41	29.63	1300-1000	4	—
2)	2.5	56	44.0	16.0	8.0	32.0	1300-1000	4	—
3)	2.5	51.5	41.24	14.74	8.80	35.22	1300-1000	4	(BaZnY)
4)	1.87	22.5	21.53	7.84	15.69	54.94	1350-980	2.5	4 mm
5)	2	27.5	30.83	3.86	7.83	57.93	1350-950	2.5	powder
6)	1.7	26.9	23.58	9.97	13.29	53.16	1340-950	4	(BaZnY)
7)	1.6	26.2	22.82	10.07	13.42	53.69	1340-950	4	(BaZnY)
SrZnX 1)	2.5	22.6	24.73	6.45	8.60	60.22	1350-1000	4	2 mm (SrM, SrZnW)
2)	2	30	27.78	10.00	7.78	54.44	1350-1000	4	—
BaZnX 1)	3	55.7	46.78	13.93	4.92	34.43	1300-1000	4	(BaZnY)
2)	3	47.1	41.18	11.77	5.88	41.18	1300-1000	4	(BaZnY)
3)	2.3	25.4	25.99	7.70	8.29	58.02	1350-980	2.5	4mm (BaM)
4)	2.1	28.7	27.35	9.25	7.93	55.48	1350-980	2.5	(BaZnY)

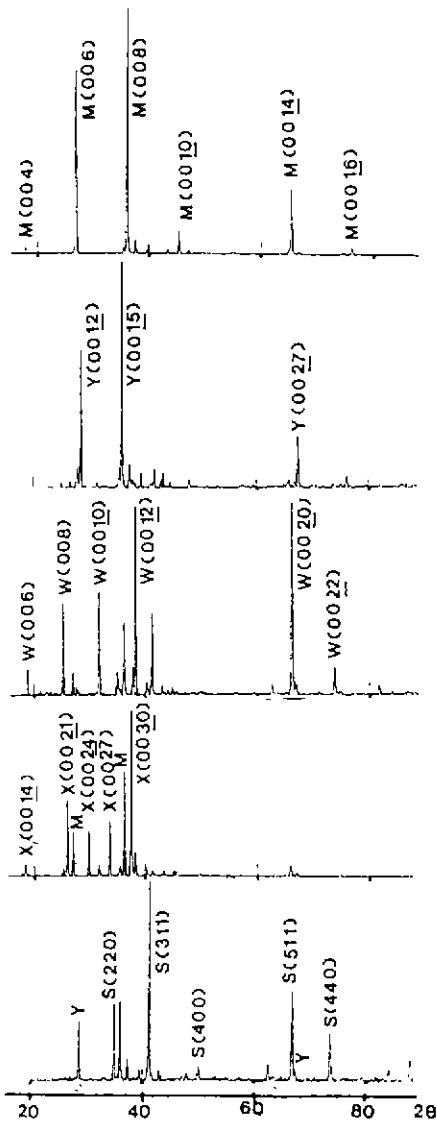


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of hexagonal ferrites
 M: BaM Y: BaZnY W: BaZnW X: BaZnX
 S: ZnFe₂O₄

III - 2. flux의 양

flux의 양이 너무 많거나 적으면 결정상이 생성되지 않았으며 이는 상태도상에서 찾아 볼 수 있는 결정성장 영역을 벗어난 경우일 것으로 생각된다.¹⁵⁾ 결정상이 생성되는 영역에서도 flux의 양에 따라 결정의 크기가 달라지며, 이는 flux량이 너무 적은 경우 용액

내에 핵생성이, 많아져 많은 핵이 동시에 자라기 때문에 최종적으로 육성된 결정은 크기가 작고 flux의 양이 많은 경우에는 생성된 핵으로부터 결정이 성장할 때 용액내에 결정조성이 희석되어 있기 때문에 결정성장은 용이하지 않을 것으로 생각된다.

Table 2에서 보듯이 결정은 분말상태이거나 영겨 붙어서 자라기도 하며 큰 결정을 얻기 위해서는 적당한 flux의 양을 조절하여야 한다. 본 실험에서 육성한 여섯가지 구조형의 단결정 중에서 X와 W구조형은 flux의 양이 많으면 결정상이 생성되지 않았고 flux의 양을 적게 하고 최고온도를 1350 °C로 높였을 때 결정상이 생성되었다.

III - 3. 냉각속도

본 실험에서 냉각속도를 4 °C/hr 와 2.5 °C/hr로 한 결과 4 °C/hr의 경우 표면이 거칠었고 2.5 °C/hr의 경우 대부분 결정표면이 매끈하고 더 큰 결정을 얻을 수 있었다. 냉각을 2.5 °C/hr보다 작게 하면 더 순수하고 큰 결정을 얻을 수 있을 것으로 생각되나 전기로의 ± 0.5 °C의 온도 유동 때문에 더 이상 냉각속도를 작게 해도 큰 결정을 얻는데 효과가 없었다.

III - 4. 정벽

Fig. 3은 본 실험에서 육성한 단결정을 입체 현미경으로 촬영한 것이다. 여기서 보는 바와같이 육방정 ferrite의 단결정들은 basal plane과 pyramidal face를 보여주며 검은색이고 빛을 잘 반사하는 면들로 구성되어 있다. BaM은 12.5 mm의 단결정으로 Gambino¹¹⁾가 Na₂CO₃ flux로부터 육성한 단결정보다는 작지만 깨끗한 결정의형을 보여주며 옆면이 pyramid로 잘 자라있다. BaZnU의 단결정은 basal plane 상의 여러군데에 세 옆면에 수직하게 hillock가 자라 있음을 볼 수 있다. 이 hillock는 같은 방향성을 가지고 있음을 알 수 있고 U구조형의 공간군이 R_{3m}으로서 이 hillock는 3-fold symmetry를 보여주고 있다.

III - 5. 단결정의 표면구조

용액으로부터 성장시킨 단결정에서 나타나는 전위들은, 전위의 방향이 Burgers 벡터와 그 방향으로의 탄성물로 산출되는 에너지 인자에 따라 정하여지며 일반적으로 성장면에 수직으로 또는 성장방향에 평행하게 잘 나타난다.

단결정의 표면에 전위가 있으면 그 위치는 etching에 약하여 패이게 되며 etch step으로 나타내게 된다. Fig. 4는 BaZnY의 (0001)면 상에 나타난 etch step이며 a)는 20분 etching하였을 때 약하게 etching된 것이며 b)는 30분 etching 하였을때 전위의 중심

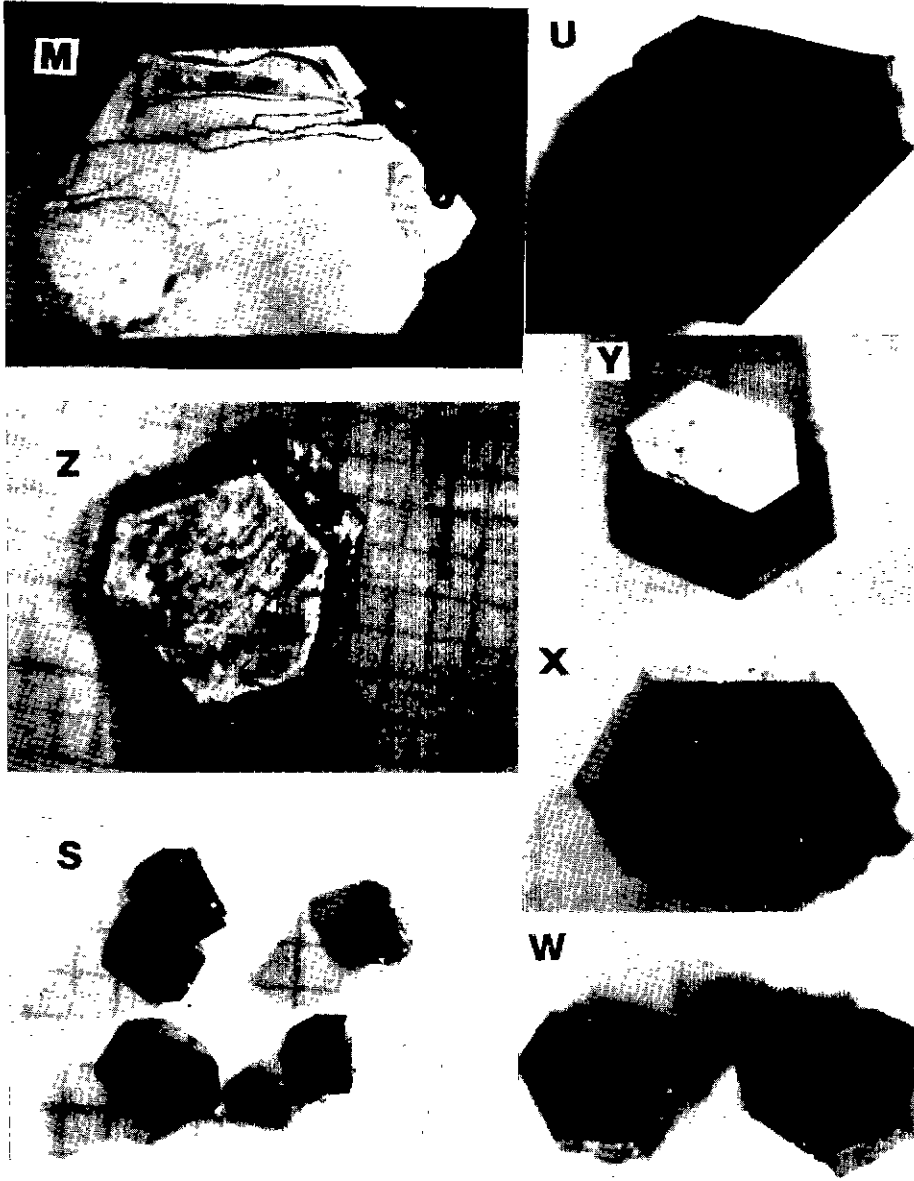


Fig. 3. Single crystals of ferrites grown by a flux technique M:BaM, U:BaZnU, Z:BaZnZ, Y:BaZnY, X:BaZnX W:BaZnW, S:ZnFe₂O₄

부위까지 etch step이 드러난 형태이다. 이러한 etch pit는 결정의 중심부에 많이 몰려 있었다.

나선상의 전위는 growth spiral의 중심이 되어 결정성장을 촉진시키며 etching에 의하여 나타나는 growth spiral을 depression growth spiral이라 하며 보통은 수 μm 의 크기를 갖는다. Fig. 5는 BaZnW의 단결정을 1시간동안 1:1 염산으로 etching 하였을 때 나타난 depression growth spiral이다.

III-6. 자기적 특성

BaM, SrM, BaZnY, BaZnW의 단결정에 대한 실온에서의 자화곡선으로부터 포화자화, 이방성자강, 이방성상수를 구하여 Table 3에 나타내었다. BaM과 SrM은 포화자화가 380 Gauss로 동일하였고 이방성자장은 17KOe와 19KOe, 이방성 상수는 3.2×10^6 ergs/cm³와 3.6×10^6 ergs/cm³로 측정되었다. 이 측정치는 Na₂CO₃ flux로부터 단결정을 육성한 Shirk¹⁹⁾의 보

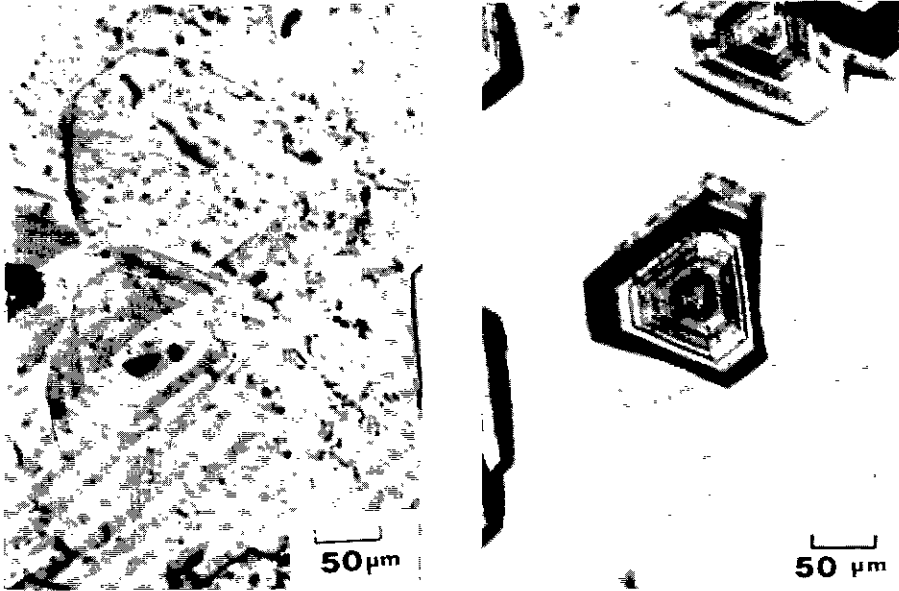


Fig. 4. Etch pits on (001) plane of BaZnY ferrite etched with HCl for a) 20 minutes b) 30 minutes

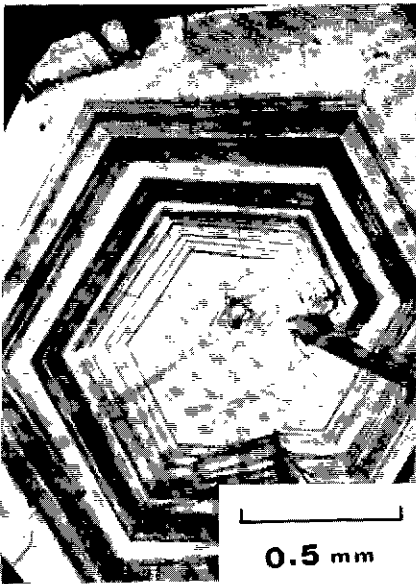


Fig. 5. Growth spiral on (001) plane of BaZnW ferrite etched with HCl for 60 minutes

고와 거의 일치하나 이방성상수는 BaM의 경우 약간 작았고 SrM의 경우 약간 컸다. BaZnY는 자회용이 방향이 c축에 수직이며 포화자화는 225 Gauss, 이방성자장은 10 KOe, 이방성상수는 -1.1×10^6 ergs/cm³으로 측정되었으며 이 측정치는 이방성자장과 이방성

상수의 경우 Mita²⁰⁾가 보고한 값보다 약간 컸다. SrZnW는 포화자화는 410 Gauss, 이방성자장은 12.5 KOe, 이방성상수는 2.6×10^6 ergs/cm³이었으며 이는 Graetsch¹⁵⁾의 보고와 잘 일치하였다. 자기적 특성에 있어서 분헌에 보고된 값과의 미미한 차이는 사용 flux의 차이에 따른 결정의 조성의 차이 또는 측정오차에 기인된 것으로 추측된다.

IV. 결 론

산화물 자성재료로 널리 사용되는 육방정 ferrite의 단결정을 BaO/B₂O₃ 또는 SrO/B₂O₃를 flux로 사용하여 석빙에 의한 flux법으로 육성하였다.

육방정 ferrite의 단결정들은 검은색이고 basal면과 pyramid면이 잘 발달한 육각판상의 외형을 보여 주었으며 spinel ferrite는 정팔면체의 외형을 보여 주었다. 본 실험에서 육성한 가장 큰 단결정은 BaM으로 크기가 12.5 mm였으며 BaO/B₂O₃ 또는 SrO/B₂O₃ flux에 의한 단결정 육성에서 결정상의 질과 크기에 영향을 주는 요소는 flux의 MO/B₂O₃의 비, 전체조성에 대한 flux의 양 그리고 냉각속도였다.

육방정 ferrite 단결정의 정벽과 hillock를 관찰하였으며 그 표면구조는 1:1 염산용액으로 etching하여 육각형의 etch step과 1.5 mm정도의 growth spiral을 관찰하였다. 그리고 vibrating sample magnetometer

Table 2. Saturation Magnetization Anisotropy Field and Anisotropy Constants of BaM, SrM, Ba Zn Y, and Sr Zn W.

Single crystals	Magnetization saturation (Gauss)	Anisotropy field (K Oe)	Anisotropy constant (10^6 erg/cm ²)		Reference
			K ₁	K ₁ + 2K ₂	
BaM	380	17	3.3		Went ⁶⁾
	380	17	3.25		Shirk ¹⁵⁾
	380	17	3.2		This work
SrM	380	19	3.57		Shirk ¹⁵⁾
	370	20	3.5		Bertaut ²¹⁾
	380	19	3.6		This work
BaZnY	227	10			Savage ²²⁾
	227	9.9		-1.0	Mita ²⁰⁾
	225	10		-1.1	This work
SrZnW	410	12.5	2.6		Graetsch ¹⁵⁾
	410	12.5	2.6		This work

로 포화자화, 이방성자장, 이방성상수를 측정 한 결과 문헌에 보고된 값과 거의 일치하였다.

Pt-crucible의 용적이 충분히 크면 이상과 같이 MO/B₂O₃를 사용한 flux법에 의한 단결정 육성법에 의하여 공업적으로 가치있는 큰 단결정도 육성할 수 있을 것으로 생각되며 인상법 등의 다른 육성법에 대한 비교검토를 위하여는 더 많은 연구가 기대된다.

감사의 말씀

본 연구논문은 한국 학술진흥 재단의 1985년도 첨단과학기술분야 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드린다.

REFERENCE

- 1) I. Bady, "Ferrimagnetic Linewidth of Single Crystal of Barium Ferrite (BaFe₁₂O₁₉)", *Pro. IRE*, **48**, 2133 (1960).
- 2) R. O. Savage and A Tauber, "Growth and Properties of Single Crystals of Hexagonal Ferrites", *J. Am. Ceram. Soc.* **47** (1), 13 (1964).
- 3) C. R. Buffer, "Resonance Properties of Single Crystal Hexagonal Ferrites", *J. Appl. Phys.* **33** (3), 1360 (1972).
- 4) Y. Goto and K. Takahashi, "Growth of Strontium Ferrite Crystal from Molten Strontium Borates", *Yogyo-Kokai-Shi*, **80** (9), 24 (1972).
- 5) J. A. Kohn, D. W. Eckart and C. F. Cook, "Crystallography of the Hexagonal Ferrites", *Science*, **172**, 519 (1971).

- 6) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter and G. W. Van. Oosterhout, "Ferroxdure, A Class of Permanent Magnetic Materials", *Philips. Tech. Rev.* **13** (7) 194(1952).
- 7) G. H. Jonker, H. P. J. Wijn and P. B. Braun "Ferroxplana, Hexagonal Ferromagnetic Ironoxide Compounds for Very High Frequencies", *Philips. Tech. Rev.* **18** (6), 145 (1957).
- 8) H. P. J. Wijn, "New Method of Melting Ferromagnetic Semiconductors; BaFe₁₆O₂₇, A New kind of Ferromagnetic Crystal with High Crystal Anisotropy", *Nature*, **170** (4330) 707 (1952).
- 9) Y. Goto and T. Takada, "Phase Diagram of the System BaO-Fe₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.* **43** (3), 150 (1960).
- 10) 結晶工學ハンドブック 共立出版 (1971).
- 11) R. J. Gambino and F. Leonhard, "Growth of Barium Ferrite Single Crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* **44** (5) 222 (1961).
- 12) R. C. Linares, "Growth of Yttrium - Iron Garnet from Molten Barium Borate", *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 307 (1962).
- 13) A. Tauber, S. Dixon and R. O. Savage, "Improvement of the Ferromagnetic Resonance Linewidth of Single Crystal ZnY (Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂) by a New Growth Technique", *J. Appl. Phys.* **35** (3) 1008 (1964).
- 14) A. J. Kerecman, A. Tauber, T. R. Aucom and R. O. Savage, "Magnetic Properties of Ba Zn₂

- $\text{Fe}_{36}\text{O}_{40}$ Single Crystals”, *J. Appl. Phys.*, **39** (2), 726 (1968).
- 15) H. Graetsch, F. Haberey, R. Leckebusch, M. Rosenberg and K. Sahl, “Crystallographic and Magnetic Investigation on W-Type-Hexaferrite Single Crystals in Solid Solution Series $\text{SrZn}_{2-x}\text{Co}_x\text{F}_{10}\text{O}_{17}$ ”, *IEEE Tras. on Magnetics*, Mag- **20** (3), 495 (1984)
- 16) B. W. Wanklin, “Present Status of Flux Growth”, *J. Crystal Growth* **64**, 533 (1983).
- 17) JCPDS Powder diffraction file, 4-704, 7-276, 24-1207, 19-97, 19-98, 19-96, 19-100, 22-1012.
- 18) R. A. Laudise, “The Growth of Single Crystals”, Prentice-Hall Inc. (1970).
- 19) B. T. Shirk and W. R. Buessem, “Temperature Dependence of M_s and K_1 of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Single Crystals”, *J. Appl. Phys.* **10** (3) 1294 (1969).
- 20) M. Mita, “Magnon Analysis of Ferromagnetic Resonance in a Planar Ferrite, ZnY ”, *J. Phys. Soc of Japan*, **22** (2), 529 (1967).
- 21) F. Bertaut and F. F. Forat. *Proc. IEEE* B104, 216 (1957).
- 22) R. O. Savage, S. Dixon, and A. Tauber “Reduction of Ferrimagnetic Resonance Linewidth and Critical Field in Single Crystal, ZnY by Mn-Substitution”, *J. Appl. Phys.* **35**, 873 (1964).