

## 용제법에 의한 Mn-Zn Ferrite 단결정 성장에 관한 연구

이성국 · 오근호 · 강원호\*

한양대학교 무기재료공학과

\*삼성코닝 연구소

(1986년 12월 11일 접수)

### Crystal Growth of Mn-Zn Ferrite from High-Temperature Solutions

S.K. Lee, K.K. Orr and W.H. Kang\*

Dept. of Inorganic Materials Engineering Hanyang University

\*Sam Sung Corning Research Center

(Received December 11, 1986)

#### 요 약

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Sodium Tetraborate, 일명 Borax) 를 용제 (flux) 로 사용하여 서냉에 의한 방법으로 Mn-Zn Ferrite 단결정을 성장시켰다. 용제의 함량과 냉각 속도가 결정의 형태에 미치는 영향을 조사하였고 melt 내의 과포화 상태와 성장 기구와의 관계를 조사하였다.

그 결과 성장된 결정의 형태는 plate, hopper, octahedral solid crystals 이었고 이들 형태는 전체 조성에 대한 용제의 함량에 좌우되며 용제의 함량이 70 mole % 이상일때는 결정이 생성되지 않음을 알 수 있었다.

결정의 habit 은 과포화도와 성장 속도에 관계되고 dendritic 결정의 측방 성장은 twin layer 와 관계되어 있음을 알 수가 있었다.

Borax melts 로부터 성장된 대부분의 Mn-Zn Ferrite 결정은 melt 의 높은 과포화로 인해 face 의 corner 와 edge 에서 핵이 생성된 후 이 핵으로부터 layer-spreading mechanism 에 의해 성장되어졌다. 특히 plate 결정은 과포화가 높은 melt 의 표면에서 주로 생성되었고 hopper 결정과 octahedral solid 결정은 plate 결정보다 더 낮은 과포화 상태에서 성장되었다.

#### ABSTRACT

Single crystals of Mn-Zn Ferrite were grown by slow cooling method using  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  as flux agent. The effects of flux content and cooling rate on the types of crystals, and the relation between supersaturation and growth mechanism were studied.

As a result, the types of grown crystals occurred as plate, hopper and octahedral crystals. The occurrence of these crystal types was dependent on flux content.

The habit was found to correlate with the growth rate and supersaturation. The lateral growth of a dendritic crystal is related to the twin layer.

The growth of crystals from borax melts mainly occurred by the layer-spreading growth following

corner and edge nucleation caused by high supersaturation in the melt.

Especially, the plate crystals were produced on top of the melts. The hopper and octahedral crystals occurred at lower supersaturation than the plate crystals.

### I. 서 론

Mn-Zn Ferrite는 공간군이 F3m인 spinel구조를 가지는 자성체로서 고주파 영역에서 고투자율과 저손실을 가지는 특성으로 인하여 전자·통신산업에 중요한 역할을 담당하고 있는 재료이다. 특히 Mn-Zn Ferrite 단결정은 내마모성이 뛰어나고 가공성이 우수하여 VTR의 recording head와 소형 inductance core에 많이 응용되어지고 있다.

이러한 Mn-Zn Ferrite 단결정 성장에 관한 연구는 Smiltens<sup>1)</sup>가 Bridgman 법으로 magnetite 단결정을 성장시킨 이래로 Sugimoto<sup>2)</sup>, Sasaki<sup>3)</sup> 등에 의해 대형의 단결정들이 육성되어 졌고 Galt<sup>4)</sup>와 kvapil<sup>5)</sup>, Timofeeva<sup>6)</sup> 등이 용제(Flux)법으로 Mn-Zn Ferrite 단결정을 성장시켜 자기적 특성과 성장 과정을 조사한 바 있다.

용제종류에 따른 결정의 모양은 여러사람들에 의해 조사되어 왔는데 그 중에서도 Chase와 Morse, Jr.<sup>7)</sup>는 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 으로부터 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 habit 변화를 조사하였고 Lefever<sup>8)</sup>와 Linares<sup>9)</sup>는 각각 PbO-PbF<sub>2</sub>와 barium borate로부터 YIG 결정에 대해 조사하였다. Remeika<sup>10)</sup>는 용제법으로 ferrite 단결정을 만드는 것이 다른 방법보다 우수하다고 보고하고 있다. 용제법이 다른 성장법보다 이로운점은 낮은 온도에서 결정을

성장시킬 수 있고 성장된 결정내에 열적 strain이 비교적 적어 양질의 결정을 얻을 수 있으며 incongruently melting materials이나 상전이하는 재료들을 성장시킬 수 있다는 점이다.

이러한 이유로 인해 본 연구에서는 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>를 용제로 사용하여 낮은 온도에서 Mn-Zn Ferrite 단결정을 성장시키고 용제함량과 냉각속도를 변화시켜 거대 결정의 형태변화를 관찰하고 성장된 단결정의 표면 구조를 관찰하여 성장기구를 규명하고자 하였다.

### II. 실험방법

#### 1. 원료 준비

출발원료로는 Wako Pure Chemical 사의 reagent grade MnCO<sub>3</sub>와 Shimakyu's Pure Chemical 사의 extra pure 급 ZnO, Chameleon Chemical 사의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, shi-nyo pure Chemical 사의 G·R급 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>를 사용하였다. 결정의 조성은 MnCO<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 각각 mole %로 25 : 25 : 50과 28 : 20 : 52로 선택하여 평량하고 ethyl alcohol로 습식혼합하였다. Mn-Zn Ferrite spinel 상을 형성시키기 위하여 이 혼합된 시료를 1150°C에서 6시간 하소하였고 이 하소된 시료와 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>를 다시 혼합하여 실험을 행하였다. 이때 전체조성에 대한 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>의 함량을 30 mole %에서부터 90 mole %까지 변화시켜 가면서 실

Table 1. Condition and Results of Crystal Growth by Flux Method

Run No	Composition (mole %)				Growth Temp. (°C)	Holding Time (hr)	Cooling Rate (°C/hr)	Results
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Mn CO <sub>3</sub>	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
1	30	19.6	14	36.5	1330 - 820	5	18	mainly hopper crystals
2	40	16.8	12	31.2	1330 - 800	5	18	mainly octahedral crystals
3	50	12.5	12.5	25	1330 - 800	5	18	mainly plate crystals
4	60	10	10	20	1320 - 820	5	18	all plate crystals
5	70	7.5	7.5	15	1320 - 820	5	18	no crystal
6	80	5	5	10	1320 - 820	5	18	no crystal
7	90	2.5	2.5	5	1320 - 920	5	18	no crystal
8	40	16.8	12	31.2	1330 - 800	5	18	The lower cooling rate. the better crystal shape. (Large size, Smooth face)
9	40	16.8	12	31.2	1330 - 800	5	12	
10	40	15	15	30	1330 - 920	5	9	
11	40	15	15	30	1340 - 860	5	3	

험을 진행하였다.

2. 단결정 육성방법

실험과정은 다음과 같이 두단계로 나누어서 행하였다. 먼저 하소된 Mn-Zn Ferrite powder와  $Na_2B_4O_7$ 를 Table. 1에 나와 있는 것처럼 여러조성으로 변화시켜가며 혼합한 다음  $50\text{ cm}^3$ 와  $30\text{ cm}^3$  백금도가니에 충전시킨 후 휘발을 방지하기 위해 뚜껑을 덮어 완전히 밀폐시켰다. 이 백금도가니를 다시 알루미늄도가니에 넣고 온도조절이 되는 로에서  $1320\text{ }^\circ\text{C}\sim 1330\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열하여 완전히 용해시켰다. 용해된 용액이 균일하게 되도록 5시간 유지시킨 다음  $18\text{ }^\circ\text{C/hr}$ 의 일정한 냉각속도로  $800\text{ }^\circ\text{C}\sim 920\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 냉각시킨 후 로냉시켰다.

두번째 단계는 Mn-Zn Ferrite powder와  $Na_2B_4O_7$ 의 mole 비를 6 : 4로 일정하게 한 다음 냉각속도를  $18\text{ }^\circ\text{C/hr}$ ,  $12\text{ }^\circ\text{C/hr}$ ,  $9\text{ }^\circ\text{C/hr}$ ,  $3\text{ }^\circ\text{C/hr}$ 로 낮추어 가면서 실험을 행하였다. 성장된 결정은 용제와 함께 섞여 있으므로 뜨거운 물이나 20% 질산용액으로 용제만을 용해시켜 결정을 얻어냈다.

3. 분석 및 관찰

성장된 결정들의 상을 확인하기 위해 Philips사의 Norelco X-ray diffractometer로 회절분석을 하였으며

측정조건은  $\text{CuK}\alpha$ , Ni filter, 25 kV 20 mA였다. 또한 광학현미경과 입체현미경을 사용하여 성장된 결정의 형태와 표면구조를 관찰하였고 성장과정을 알기 위해 회색시킨 염산용액으로 etching 하면서 표면모습을 관찰하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 개요

본 실험에서 결정성장에 대한 핵생성과 성장의 구동력은 냉각에 의한 과포화상태의 존재이다. 일정한 온도감소는 높은 과포화상태에서 핵을 형성시키고 핵은 새로운 상의 결정화 center로서 작용한다. 작은 center에서의 성장은 초기에 높은 과포화상태의 존재로 인해서 빠르게 일어나므로 자발적으로 핵생성된 결정의 초기 성장은 dendritic growth가 되려한다.

Dendrite성장 후 어떤 결정표면상에서의 성장기구는 일반적으로 다음 세가지<sup>1)</sup>로 분류할 수 있다.

- 1) screw-dislocation으로부터 growth spiral 기구
- 2) Edge and corner 핵생성 기구
- 3) Twin-plane re-entrant edge 성장기구

낮은 과포화상태에서는 주로 growth spiral 성장기구에

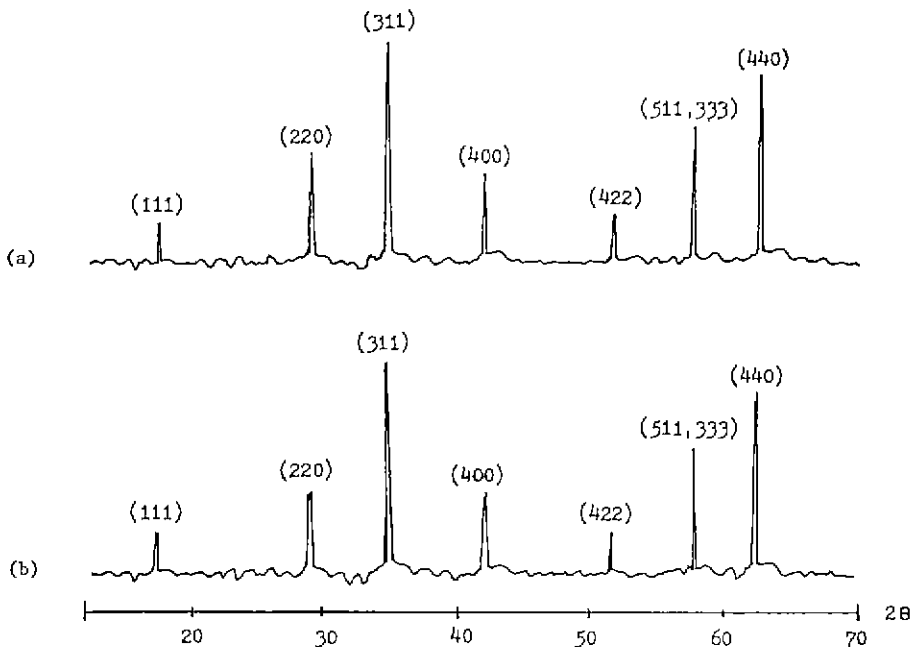


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Mn-Zn Ferrite powder.  
 (a) calcined at  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 hours in air  
 (b) after crystal growth

의해서 성장이 일어나나 높은 과포화상태에서는 edge and corner 핵생성 기구가 우세하다. 또한 twin 결정의 결정면들이 에각을 이루면서 twin plane을 따라 만 단다면 우세한 핵생성자리가 형성되어 성장이 일어날 수 있다. 결과적으로, 생성된 결정의 habits, 표면구조<sup>12)</sup>, 내부결함은 성장기구와 관련되고 이 성장기구는 용액의 과포화상태와 관계되어 진다고 생각할 수 있다.<sup>13)</sup>

2. X-ray 회절 분석

성장전의 하소한 시료와 성장후 생성된 결정에 대해 X-ray 회절 분석한 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. (a)는 공기중에서 6시간동안 1150°C에서 하소한 시료의 X-ray 회절 peak이고 (b)는 성장된 결정의 분말 X-ray 회절 peak이다. (a)(b)를다, Mn-Zn Ferrite spinel 상의 회절 peak와 일치함을 알 수 있다.

3. 용제함량변화에 따른 결정형태

용제법에 의한 결정성장에서는 용제함량에 따라 결정의 생성유무와 결정의 모양이 다양하게 변할 수가 있는데 본 실험에서도 용제함량에 따라서 다양한 결과들이 나타났다.

Table. 1은 본 실험에서 결정 성장에 대한 조건과 그 결과들을 나타낸 도표이다. 냉각속도를 18°C/hr로 고정시켜 놓고 용제함량을 30 mole %에서 90 mole %까지 변화시킨 결과 30 mole %, 40 mole %, 50 mole %에서는 모두 다같이 plate, hopper, octahedral 형태의 결정이 생성되었으나 용제함량이 60 mole %에서는 hoppe와 octahedral 형태의 결정은 생성되지 않고 plate 형태의 결정만 생성되었다. 또한 70 mole % 이상에서는 plate, hopper, octahedral 형태의 결정 모두

다 생성되지 않았다. Fig. 2는 이러한 사실들을 도식적으로 나타내고 있다.

윗 사실로부터 Mn-Zn Ferrite 단결정은 용제함량이 40~50 mole %에서 잘 생성되어 진다고 추론할 수 있다.

4. 냉각속도변화에 따른 결정형태

용제함량을 40 mole %로 고정시켜 놓고 냉각속도를 변화시켜 본 결과 냉각속도가 낮아질수록 결정의 크기는 조금씩 커지고 결정면은 좀더 매끄러워짐을 알 수 있었다. 이러한 사실로부터 냉각속도가 낮아짐에 따라 용질들이 결정면에 일정하게 공급되어 진다고 추론할 수 있다.

5. 결정의 형태와 성장기구

Fig. 3은 본 실험에서 생성된 Mn-Zn Ferrite 결정들의 여러형태를 나타낸 그림이다. (a)가 octahedral 형태의 결정이고 (b)가 hopper 결정 (c)가 skeletal 결정 (d)가 hexagonal 형태의 dendrite 결정이고 (e)가 irregular plate 결정이다.

이러한 결정들의 생성위치를 살펴보면 octahedral 형태의 결정은 도가니 밑면에서 생성되고 hopper 결정은 도가니내의 어느 곳에서든지 생성되고 skeletal 결정은 주로 용액과 도가니가 접촉하는 지역에서 생성된다. Hexagonal 형태의 dendrite 결정과 irregular plate 결정은 주로 용액표면에서 성장되어진다.

Hopper 결정과 octahedral 결정과의 차이는 결정의 크기와 용액내의 생성 위치이다. Hopper 결정이 octahedral 결정보다 2~3배 크며 용액내에서의 생성위치도 다르다. 일반적으로 plate 결정은 용액표면에서 용제의 휘발로 인하여 hopper 결정이나 octahedral 결정

Solid (octahedron)	○	○	○	×	×	×	×
Hopper	○	○	○	×	×	×	×
Plate	○	○	○	○	×	×	×
types flux(mole%)	30	40	50	60	70	80	90

Fig. 2. Types of crystals found for various melt composition. ○ : crystal  
× : no crystal

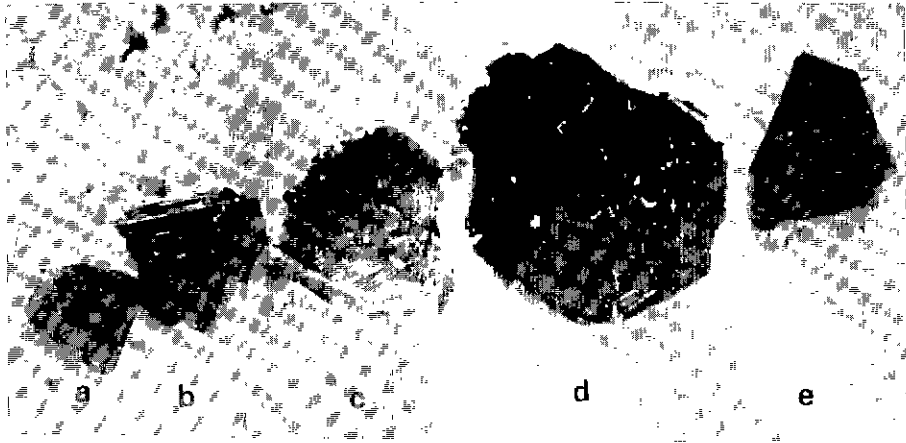


Fig. 3. Types of a flux-grown Mn-Zn ferrite crystals (x6)  
 (a) Octahedral crystal (b) Hopper crystal  
 (c) Skeletal crystal (d) Hexagonal dendrite crystal  
 (e) Irregular plate crystal

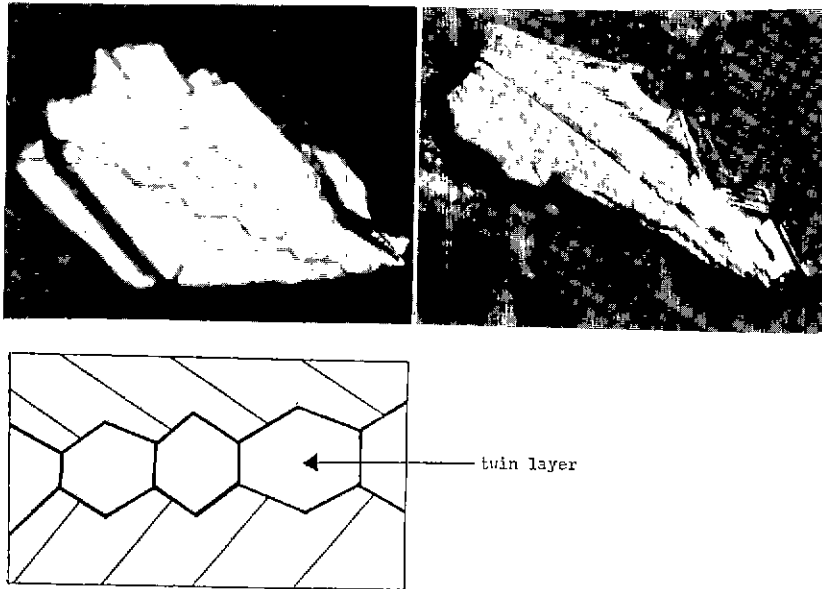


Fig. 4. Lateral growth of dendritic Mn-Zn Ferrite crystals (x40).

보다 더 높은 과포화상태에서 성장된다고 할 수 있고 skeletal 결정은 plate 결정보다 더 낮은 과포화상태에서 성장하나 초기의 dendrite 성장후에도 높은 성장속도가 유지되어 형성된 것이라 생각된다.

#### 5 - 1. Dendritic Growth

Plate 결정은 용액표면에서 응제회반로 인한 표면 핵

생성이 주요 성장기구인 dendrite 결정이라 할 수 있다. 표면 핵생성은 성장면의 총진밀도에 의존하는데 spinel 구조에서 주요 결정면의 총진밀도는  $(111) > (110) > (001)$  순이다. 여러결정방향으로의 성장속도는  $(111) < (110) < (100)$  순이므로 성장후 결과적으로 남는 면은  $(111)$  면을 가진 결정이라고 생각할 수 있다.

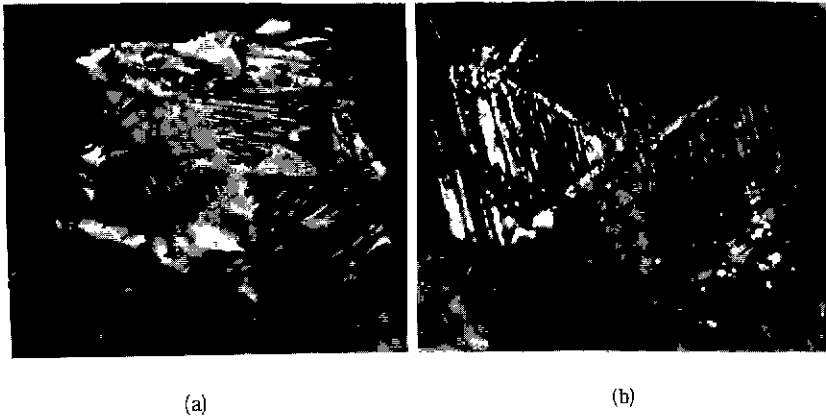


Fig. 5. Defective face of Mn-Zn Ferrite crystals produced near the top of the melt.  
 (a) Before etching (x 15) (b) After etching (hot HCl solution) (x 20)

Fig. 4는 twin plane의 방향으로 빠른 성장이 일어나고 이런 twin 된 지역으로부터 layer가 측방성장되어짐을 나타내고 있다. 두 사진에서 중앙에 두께가 서로 다른 twin layer를 가지고 빠르게 성장하는 결정을 볼 수 있으며 이 한 방향으로의 성장은 두꺼운 twin layer를 가지는 dendrite 결정의 특성이다. Twin layer가 더 두꺼워지면 육각형이 완전한 삼각형<sup>14) 15)</sup>으로 발달한다고 알려져 있다. 한편 Wagner<sup>16)</sup>와 John과 Faust<sup>17)</sup>는 Germanium 결정에서 twin plane에 의한 dendritic growth를 보고한 바 있다.

Fig. 5는 용액표면에서 성장한 Mn-Zn Ferrite 결정의 초기 dendritic 단계에서 hexagonal branches를 보여주는 사진이다. 핵이 생성된 후 용액내의 과포화된 상태가 높기 때문에 여섯방향으로 빠른 성장이 일어나고 이어서 과포화된 정도가 줄어들어 dendrite branches 사이의 공간이 채워지면서 step된 구조를 가지게 된다. (a) etching 전의 사진이고 (b)는 etching 후의 사진이다, (b)에서 dendrite branch의 방향이 center에 corner로 향하고 있음을 볼 수 있다.

5 - 2. Corner and edge 핵생성

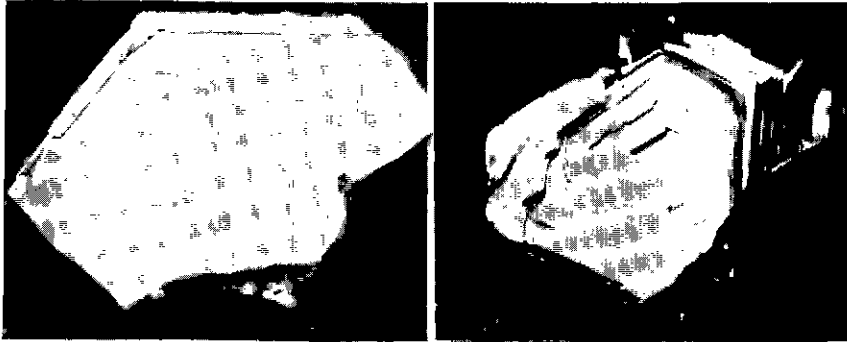
용액의 과포화상태가 높으면 과포화도는 결정면의 중심보다 corner와 edge에서 더 높으므로 핵생성은 corner와 edge<sup>18) 19)</sup>영역에서 일어난다. Fig. 6(a)는 Mn-Zn Ferrite 결정면상에서 이러한 사실이 일어남을 보여주고 있다.

결정면의 corner와 edge에서 핵이 생성된 후 corner에서 center 방향으로 layer growth가 일어나 평탄한 면을 가지는 결정이 형성되나 corner와 edge에서의 핵 생성속도가 center로의 layer 성장속도보다 크

게 되면 Fig. 6(b)처럼 결정면의 중심이 움푹해진 step된 형태를 가지는 결정이 생성되게 된다. 이것은 결정면의 corner에서 center로 과포화도의 기울기가 존재하기 때문이다. Corner와 edge핵생성이후에도 과포화도가 계속 증가하면 성장은 terraced 즉 hopper 성장을 거쳐 결국에는 dendrite 성장이 일어나게 된다고 Scheel과 Elwell<sup>20)</sup>이 보고한 바 있다.

5 - 3. Hopper 결정과 그 성장기구

용액내에서 자발적으로 핵생성된 결정의 초기성장은 높은 과포화상태에 있기 때문에 dendritic이 되려하는데 이때 dendrite는 평형형태 결정의 corner에 해당하는 fast-growth 방향으로 성장한다(Fig. 7(a)). 성장의 결과로 증가된 결정표면적은 과포화의 감소를 가져오고 이 과포화의 감소는 linear growth rate를 감소시켜 dendrite arms사이의 채워지게 된다(Fig. 7(b)). 채워지는 순서는 dendrite 끝이 결정중심보다 더 과포화되어 있기 때문에 결정면상의 corner와 edge를 먼저 형성하고 center 방향으로 향하게 된다(Fig. 7(c)). 그것은 용액내로의 침투와 용액부피 대 결정표면적의 비가 dendrite 끝에서 더 크기 때문이다. 결정면이 형성되면 결정면의 중심보다 과포화도가 큰 corner와 edge에서 핵이 생성되고(Fig. 7(d)) 이어서 중심쪽으로 layer-spreading growth가 일어나게 된다(Fig. 7(e)) 이때 2차원 핵생성속도가 layer growth속도보다 크면 결정은 dendrite 형태가 되고 layer growth속도가 2차원 핵생성속도보다 크게 되면 결정은 평탄한 면을 가지게 된다. 그러므로 hopper 결정은 dendrite 결정에서 평탄한 면을 가지는 평형결정으로 가는 전이동안에 일어나는 중간형태<sup>21)</sup>와 할 수 있다.



(a)

(b)

Fig. 6. Corner and edge nucleation a flux-grown Mn-Zn Ferrite crystal face.

(a) corner and edge nucleation (x 15)

(b) stepped form (shallow, hopperlike depression of the central part of the crystal face) (x 25)

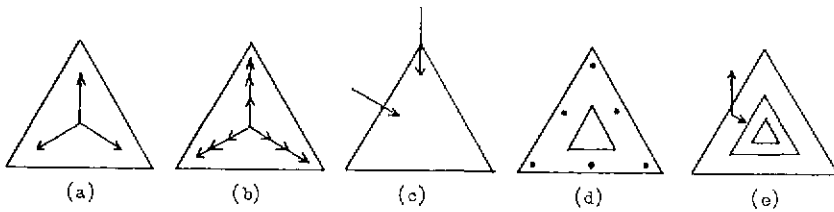


Fig. 7. The growth sequence of formation of hopper crystal

(a) Dendritic growth with the fast-growth directions (corner directions)

(b) Closure between adjacent dendrite arms to form skeletal crystals with concave surfaces

(c) Filling of the crystal faces by growth (corner, edge → center)

(d) Corner and edge nucleation (two-dimensional nucleation)

(e) Layer-spreading growth

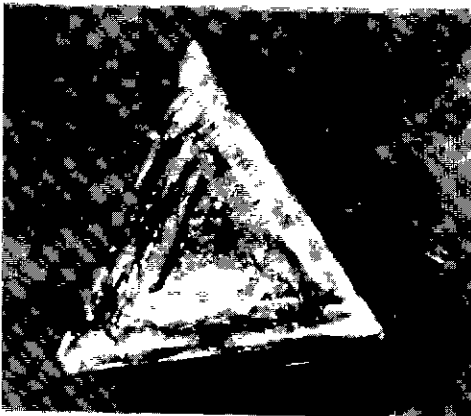


Fig. 8. Hopper crystal of Mn-Zn Ferrite grown from a sodium tetraborate melt (x 20).

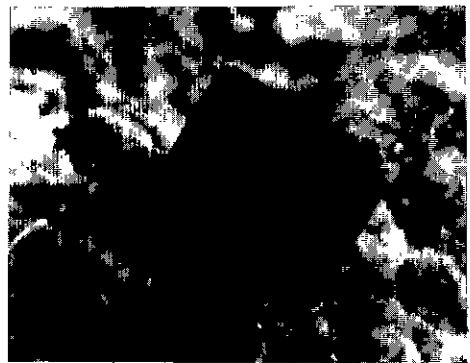


Fig. 9. Mn-Zn Ferrite crystal grown from a sodium tetraborate melt (x 45).

Fig. 8은 borax melts 로 부터 성장된 Mn-Zn Ferrite 의 hopper 결정을 보여주는 사진이다.

5 - 4. Octahedral Crystal

Fig. 9는 octahedral 형태의 Mn-Zn Ferrite 결정을 보여주는 사진이다. 이런 octahedral 형태의 결정은 hopper 결정보다 더 낮은 성장속도, 더 낮은 과포화상태에서 성장하며 이때에 layer growth 속도와 2차원 핵 생성속도는 거의 같다. 낮은 과포화, 낮은 성장속도하에서의 결정성장은 용질이 성장하는 결정면에 일정하게 공급될 수 있기 때문에 결정은 좀더 이상적인 형태를 갖추게 된다.

IV. 결 론

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 으로부터 성장된 Mn-Zn Ferrite 결정의 형태는 Plate, hopper, octahedral 결정이었고 이들 형태는 전체조성에 대한 용제함량에 좌우되어짐을 알 수 있었다. 용제함량이 70 mol % 이상일때는 결정이 생성되지 않았다.

용액의 빠른 냉각으로 인한 높은 과포화상태에서 결정의 초기 성장은 dendrite 였으며 이들 dendrite 로 부터의 촉방성장은 twin layer 와 관계되어진다고 추론된다.

성장된 결정들 대부분이 corner 와 edge 핵생성이후 layer - spreading growth mechanism에 의해 일어났으며 용액의 표면근처에서 성장한 plate 결정은 hopper 나 octahedral 결정보다 더 높은 과포화상태하에서 더 빠른 속도로 성장되었다고 추론된다.

REFERENCES

1. J. Smiltens, "The Growing of Single crystals of Magnetite", *J. Chem. Phys.*, **20**, 990 (1952)
2. M. Sugimoto, "Crystal Growth and Application of Manganese Zinc Ferrite Single Crystals in Japan", Proceedings of Int. Conf. on Ferrites, Japan, 318 (1970)
3. T. Sasaki, N. Watanabe, T. Nakajima, "Variation of Composition in Mn-Zn Ferrite Crystals Grown by the Bridgman Method", Proceedings of Int. Conf. on Ferrites, Japan, 323(1970)
4. J.K. Galt, W.A. Yager, J.P. Remeika and F.R. Merritt, "Crystalline Magnetic Aniso-

- ropy in Zinc Manganese Ferrite", *Phys. Rev.*, **81**, 470 (1951)
5. J. Kvapil, V. Jon, and M. Vichr, "Growth of Crystals" (N.N. Sheftal, ed.), Consultants Bureau, New York, 7, 233(1969)
6. V.A. Timofeeva and A.V. Zalesskii, "Growth of Crystals" (Shubnikov and Sheftal, ed.) Consultants Bureau, New York, 2, 69(1959)
7. A.B. Chase, F.L. Morse, Jr, "Habit of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Grown from Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>", *J. Crystal Growth* **19**, 18-20 (1973)
8. R.A. Lefever, A.B. Chase and J.W. Torpy, "Chracteristic Imperfections in Flux-Grown Crystals of Yttrium Iron Garnet", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(3), 144-44 (1961)
9. R.C. Linares, "Growth of Yttrium-Iron Garnet from Molten Bartium Borate", *J. Am. Ceram. Soc.* **45**(7), 307-10 (1962)
10. J.P. Remeika, "Method of Making Single Crystal Ferrites", U.S. Patent, 2,848, 310 (1958)
11. D. Elwell and H.J. Scheel, "Crystal Growth from High Temperature Solutions", 189-197, *Academic Press, New York* (1975)
12. W.J.P. Van Enckevort and L.A.M.J. Jetten, "Surface Morphology of the (010) Faces of Potassium Hydrogen Phthalate Crystals", *J. Crystal Growth* **60**, 275-85 (1982)
13. A.B. Chase, "Habit Changes and Growth Mechanisms of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Grown from PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Melts", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(9), 507-10 (1968)
14. I.M. Skvortsov, "Growth of Crystals" (N.N. Sheftal, ed.), Consultants Bureau, New York, 7, 135(1969)
15. E. Billig and P.J. Holmes, "New Observations on the Structure of Germanium Dendrites", *Acta Met.* **5**, 53 (1957)
16. R.S. Wagner, "On the Growth of Germanium dendrites", *Acta Met.* **8**, 57 (1960)
17. J.W. Faust, Jr. and H.F. John, "Germanium



- Dendrites Studies”, *J. Electrochem. Soc.*, **108** 855 (1961)
18. R.A. Lefever and A.B. Chase, “Analysis of Surface Features on Single Crystals of Synthetic Garnets”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 32 (1962)
19. H.J. Scheel and D. Elwell, “Surface Features on Flux-grown Refractory Oxide Crystals”, *J. Crystal Growth* **20**, 259-67 (1973)
20. H.J. Scheel and D. Elwell, “Stability and Stirring in Crystal Growth from High-Temperature Solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 818 (1973)
21. R.A. Lefever and E.A. Giess, “Suggested Mechanism for Formation of Hopper Crystals in Flux Systems”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(3), 153(1963)