

## 연속 성장법으로 성장된 Mn-Zn Ferrite 단결정 특성 및 결함

정재우, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

### Properties and defects of Mn-Zn Ferrite single crystals grown by the modified process

J. W. Chung and K. K. Orr

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

#### 요 약

Mn-Zn Ferrite는 단결정을 성장하기 위하여 용융하는 동안 불균질 용융과 ZnO 휘발의 고유특성을 갖는 재료이다. 그 결과로, 결정성장축을 따라 양이온의 분포가 불균일 하게 되고 또한 기존의 Bridgman법에서는 도가니내에서 용융대가 장시간 유지됨으로써 백금입자가 결정안으로 침입하게 된다. 이들은 웨라이트의 자기적 성질을 저하시키는 성질을 갖고 있다. 그러나 새로운 성장법에서는 이러한 단점들을 극복하고 양질의 단결정을 얻기 위하여 결정성장 인자들의 관계를 고찰하였으며 그 인자들은 다음과 같다: 도가니내의 melt 높이, melt의 표면장력과 밀도, 계면에서의 melt 거동, 도가니와 고액계면의 형상, 원료공급속도, 결정성장속도. 아울러, 성장된 결정의 조성을 분석하였을 때 초기조성과 비교하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5 mol%, MnO, ZnO 2.0 mol% 이내로 조성 변동은 각각 억제되었고 성장결정면 (110)에서 화학적인 etching 법을 이용하여 광학현미경을 통해 결정내부등을 관찰하였으며, 자기적 특성등을 측정하였다.

#### ABSTRACT

Mn-Zn Ferrite has the natural characteristics of incongruent melting and the zinc oxide evaporation while the crystal is being grown. As a result of these, it comes into existence to be a non-uniform distribution of cations along the crystal growth axis and also Pt particles are usually precipitated into the crystals in Bridgman method since the melt zone is maintained for a long time in the crucible. These have bad effects on the magnetic properties of ferrites. But, to overcome these faults and then acquire the better single crystals, new modified growth method was developed and the growth factors

were investigated as following: melt height in the crucible, surface tension and density of melt, the behavior of melt at interface, the shapes of crucible and solid-liquid interface, powder feeding rate, and the crystal growing speed. In addition, when we analyzed the compositional fluctuations of grown crystals, they were suppressed within 1.5 mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2 mol%  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZnO}$  respectively with comparing to initial composition of crystal and the microstructures of crystals on the(110) plane were observed by optical microscope through the chemical etching technique and the magnetic properties were determined.

## 1. 서론

산화 제2철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )을 주성분으로하는 연질 산화물 자성재료를 Soft Ferrite라 하는데 이것을 대표하는 재료는 Spinel Ferrite이며 1947년 Snoek은 Mn-Zn Ferrite의 투자율과 포화자속 밀도가 매우 높다는 것을 밝혀 내었으며[1], Mn-Zn Ferrite는 최근까지 개발된 자성체중에서 가장 우수한 특성을 지닌 자기기록 재생용 재료로 알려져 있다.

특히 단결정 Mn-Zn Ferrite는 고주파 영역 4~6MHz에서 높은 투자율과 낮은 손실을 갖고 있으며 매우 높은 강도를 갖고 있어서 내마모성 및 정밀가공성이 우수하게되어 VTR Head로 사용되고 있다. 자성체에 대한 단결정 육성은 Smilten이 Magnetite를 성장시킨 이래 Cu Ferrite, Ni-Ferrite, Cu-Zn Ferrite, Ni-Zn Ferrite, Ga-Mn Ferrite등의 결정성장 연구가 이루어졌으며 Mn-Zn Ferrite 단결정은 Sugimoto, Sasaki 등에 의해 대형 단결정으로까지 육성되어 왔다[2-4]. 주로 Bridgman 법으로 Mn-Zn Ferrite 단결정을 성장하고 있으나 불균질 용융에 의해 성장축을 따라 조성변동이 생겨나고[5], 장시간 백금 도가니내에서의 용융에 의해 백금입자의 침투가 일어나며, 또한 Floation Zone법[6]에 의해서도 불순물 함입이 없는 결정이 육성되고 있기는 하나 결정의 크기가 작다는 단점을 지니고 있다. 그리하여 이러한 단점들을 극복하여 보다 양질의 단결정을 육성하기 위해 본 연구에서는 새로운 방식으로 결정을 육성하여 그 성장인자들의 관계를 통해 본 성장법에 의한 단결정 성장기구

를 고찰하였고, 육성된 결정의 내부구조를 화학적인 etching 방법을 이용하여 광학현미경을 통해 관찰하였으며 자기적 특성등을 측정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험 과정

본 연구에서 Mn-Zn Ferrite 단결정을 성장하기 위한 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

출발원료는 Table 1에 나타낸 바와 같이 비교적 고순도의 원료를 사용하였고 MnO:ZnO: $\text{Fe}_2\text{O}_3=29.4:18.3:52.3$ 의 조성이 되도록 전자식 저울에 정확히 계량하여 혼합된 원료를 준비하였다.  $\text{MnCO}_3$ 분말은 습식혼합되었을 때 입자가 매우 미세하고 산성을 띠고 있어서 충분리가 일어나기 때문에 총 원료량의 약 0.5wt%  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 첨가하여 PH를 조정하여 충분리를 방지하였다. 혼합된 원료를 폴리에틸렌 재질의 mill jar에 넣고 D.I. water를 전체부피의 1/2정도 채우고 ball milling을 통해 균일한 혼합을 이룩한다. slurry상태의 원료를 dry oven에서 약 200°C로 12시간 건조시켜 수분을 제거한 후 알루미나 sagger에 담아 air분위기에서 최대온도 950°C로 2시간 유지하여 하소(calcine)하였다. 하소된 원료는 100% Spinel의 표준시료와 X-RD 비교분석 결과, 반응이 진행되어 약 60%정도 Spinel을 형성함으로써 강도가 증대되었으며 균일한 분포의 입자상태의 원료를 얻기 위해 mill jar에 다시 D.I. water를 채운 후 ball milling을 하여 건조한 후 screen을 거친 후 직경이 약 2~3mm 정도의 입자를 준비하였다. 준비된 입자상태의 원료를 성장장치의 feeding부에 충전하고 용융대에 일정한 속도로

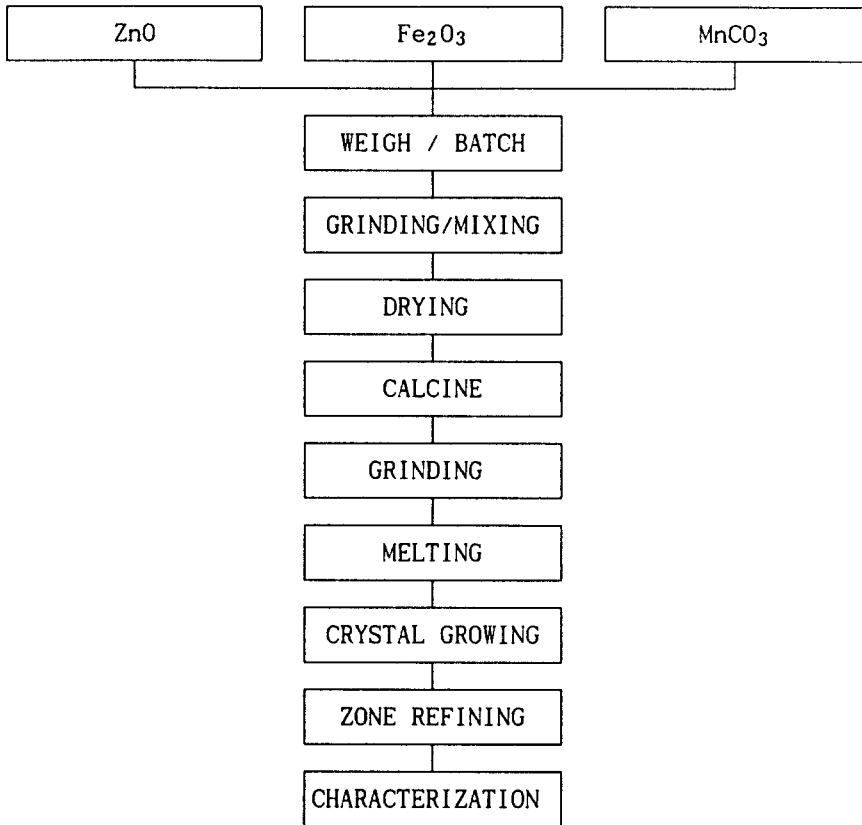


Fig. 1. Blockdiagram of crystal growing process for Mn-Zn Ferrite.

공급하면서 용융물을 형성하고 결정을 성장하였다.

Table 1. Raw materials used for Mn-Zn Ferrite

원료	모델	순도(%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R2999R	99.95
MnCO <sub>3</sub>	R2536	99.8
ZnO	ZOCO-104	99.8

## 2.2. 단결정 육성

단결정 육성을 위해 우선 도가니(Pt-Rh15)에 동일한 원료의 분말(평균 입경 0.1mm)을 8

g 충전한 후, 원료를 용융하기 위해서 도가니와 after heater를 가열하여 용융대의 온도를 상승시켰다. 원료가 용융되기 시작하면 도가니 hole에 위치한 seed를 회전시키면서 접촉시켜 dipping을 한 후 feeding부로부터 원료공급을 함과 동시에 비교적 빠른 속도로 crowning을 하면서 도가니내에서 약 2~3mm의 용융대를 형성한다. 용융시 Spinel Ferrite의 산화 제2철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)은 열적 분해되어 투자율을 낮추고 전기저항률을 떨어뜨리는 Fe<sup>+2</sup>이온을 갖는 Wüstite상을 생성한다[7]. 따라서 이러한 열적 분해가 일어나지 않도록 산소분압을 유지하여 용융물을 형성 유지해야 한다[8]. Ferreti et al.의 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 대한 실험적 연구에 따르면 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분해를 가장 잘 억제할 수 있는 조건은 1550

℃에서부터 quenching을 하고 산소분압을 42 atm으로 하였을 때 얻어졌다. 그러나 여전히  $Fe^{+2}$ 는 생성되었고 1600℃에서부터 quenching을 하고 산소분압을 80 atm으로 유지하여도 약 0.51wt%의 Wüstite상이 생성되었다[9]. Mn-Zn Ferrite 용융온도는 조성에 따라 조금씩 변화하지만 본 연구에서의 목적조성에서는 1650℃정도 된다. 고온에서의 용융 시  $Fe_2O_3$ 의 열적분해를 방지하기 위해서는 산소분압이 높을수록 유리하나 지나친 압력상승은 불순물로써 작용되는 백금입자가 결정으로 침투하여 그 양을 증가시키는 효과를 낳게되므로 보통 10 atm이하의 압력에서 용융물을 형성하는 것이 바람직하다[10]. 또한 용융물이 형성되는 동안

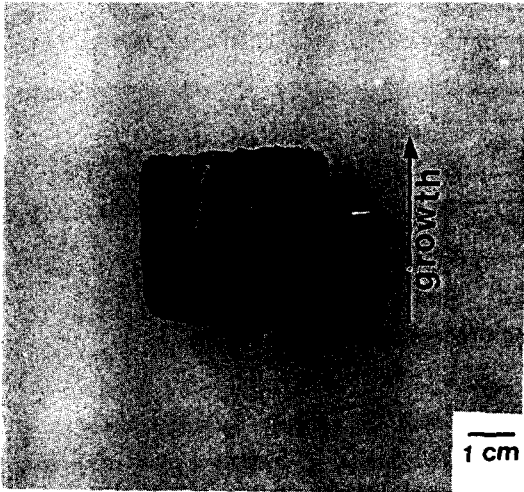


Fig. 2. Mn-Zn Ferrite single crystal grown by the modified method.

ZnO의 휘발이 일어나는 데 압력이 높을수록 ZnO휘발량은 적어진다고 보고되었다[11]. 그리하여 최대온도 1650℃까지 온도를 상승하는 동안 ZnO의 휘발을 억제하기 위해 1~2 atm 산소분압을 유지하면서 420℃/h의 속도로 가열하였다. 원료를 용융시키기 위해 전달되는 열량이 원료에 흡수되어 완전히 평형온도를 이

루는 것은 Mn-Zn Ferrite 용융온도보다 약간 상승되어 일정시간동안 유지되고 난 후이다. 그리하여 약간의 overshooting 후 용융물이 완전히 형성되면 서서히 power를 낮추어 1650℃를 유지하며 melt 잠열에 의해 도가니 발열온도는 보다 낮은 상태에서 안정하게 된다. 결정을 성장하는 동안 계속적으로 원료공급부에서 원료는 0.3~0.4 g/min 속도로 공급하였으며 결정회전속도는 20rpm, 성장속도는 2mm/h로 결정을 육성하였다. 성장된 결정은 after heater zone을 통과시키면서 결정내의 defects를 제거하기 위한 zone refining효과를 갖도록 하였으며 1000℃까지는 150℃/h의 속도로 서냉하였고 600℃까지는 400℃/h의 속도로 냉각하고 마지막으로 chamber내에서 상온까지 자연냉각을 하고  $\phi 35$ 의 Mn-Zn Ferrite 단결정을 얻었다. Fig. 2는 이러한 방식을 통해 성장시킨 Mn-Zn Ferrite 단결정 사진이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 결정성장기구

본 공법의 새로운 연속식 단결정 성장법에 의해 단결정을 육성하는데 있어서 주요인자는 도가니내의 melt level, melt의 surface tension, 계면에서의 melt거동, 도가니와 고액계면의 형상, 원료공급속도, 결정성장속도 등이다. 이들 인자들은 본 공법에서 서로간에 매우 밀접한 관계를 지니고 있어서 양질의 단결정을 얻기 위해서는 가장 적절한 조건을 이루어 성장할 수 있도록 하여야 한다. 도가니내에 용융물을 안정하게 유지하기 위해서 도가니를 가열하는 R. F. generator의 power가 미세하면서 정밀하게 조절이 되어야 하며 일단 도가니내에 용융물이 형성되면 용융물의 하강속도, 용융물의 도가니와의 부착력 등이 도가니 hole밑으로 melt가 나올 때 영향을 미치는 인자이며 도가니 바닥과 결정사이에서의 고액 계면은 melt의 온도구배, 결정 성장속도에 직접적인 영향을 받고 있다. 그리하여 일정한 용융물이 도가니에 형성되고 원료의 공급속도와 결정 성장 속도가 평형을 이루었을 때 계면은 안정한 상태가 되며 이와 같은

조건에서 안정된 결정 성장이 이루어질 수 있었다. 결정 성장은 초기의 dipping과 crowning 과정에서는 비교적 빠른 속도로 진행되며 도가니 직경과 결정의 직경이 동일한 상태를 이루게 되면 일반적으로 단결정을 성장하는 매우 낮은 속도로 일정하게 성장시키게 된다. 특히 안정된 상태를 유지할 때까지 원료 공급속도도 같이 변화되면서 투입되는 양의 비율이 일정하게 유지되어야 하며 이것은 결정성장속도에 비례하고 있다. 안정된 용융대가 형성되면 원료공급에 약간의 변화량이 있어도 성장 계면에는 그리 큰 영향은 미치지 않는다. 이는 도가니내의 melt level이 약 2~3mm 계속 유지되어 있어 원료의 미소한 변동량에 따른 level의 변화가 도가니 hole에서의 용융물 하강 속도 변화에 큰 영향을 미치지 않는 범위내에 있게 되어 충분히 상쇄됨으로써 안정된 상태가 유지될 수 있었다.

### 3.2. 성장부위에 따른 백금 함유량

Mn-Zn Ferrite 단결정을 육성하기 위해서는 고 용점을 갖는 재질의 백금 또는 백금-로듐 합금 도가니가 사용되며 고온상태의 용융물이 도가니와 접촉, 유지됨으로써 백금입자가 결정으로 침투하게 되는데 Bridgman법에서는 장시간 용융물이 형성됨으로써 백금입자가 결정으로 많이 침투하게 된다. 본 연구에서도 백금입자의 침투가 발생하였는데 각 부위별로 백금 함유량 및 분포경향을 조사하였다. 결정의 성장속도가 동일한 조건하에서 분석하였으므로 성장축 방향으로 변화량은 거의 없었으며 결정의 중심부위(중심에서 10mm 동심원내)와 바깥 부위에 대해 각각 시편을 만들어 polishing을 한 후 optical microscope로 관찰하였다. Fig. 3에서 보면 백금의 침투량은 결정의 중심 부위가 바깥 부위보다 비교적 많음을 알 수 있다.

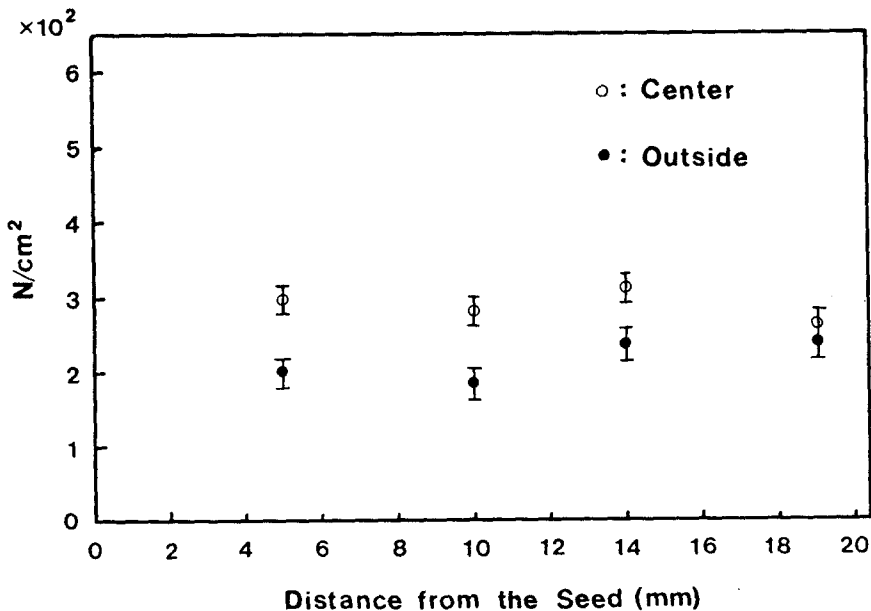


Fig. 3. Pt precipitate number in the separate parts.

결정 성장중 도가니 바닥과 결정사이에 유지되는 계면은 도가니 중심의 hole에서 용융물이 흘러 내려와 결정의 회전에 의해 서서히 melt가 밖으로 흘러가며, melt 내부에서 thermal convection에 의한 melt의 유동이 생겨난다. 이때 melt의 유동에 따라 백금입자도 함께 이동하여야 하나 백금입자의 비중이 Mn-Zn Ferrite 용융물의 비중보다 높아 입자는 주로 hole 밑의 중심에 위치하게 되고 비교적 작은 입자 크기의 백금은 thermal convection에 의한 melt 유동에 의해 밖으로 이동을 하게 되며 그 수도 또한 중심에 비해 적다. 따라서 결정 성장 동안 도가니와 용융물간의 반응으로 소량의 입자들이 결정으로 침투하게 되는데 중심에 백금입자들이 비교적 많이 모이게 되는 것으로 생각된다.

### 3.3. Etch pits 분석

결정의 내부 구조를 관찰하기 위하여 성장축에 수직한 방향으로 결정의 윗부분, 중간부분, 아랫부분을 취한 후 각각에 대해 중심부위와 바깥부위를 sampling하여 연마후 polishing을 하고나서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 이용한 chemical etching을 통해 결정의 내부를 관찰하였다. Mn-Zn Ferrite 단결정은 보통 diamond saw를 갖고서 (100), (110), 그리고 (111) 면들에 나란하게 cutting 하는데 약간 뒤틀린(distorted) 표면을 제거하기 위해 약 10~20분 동안 150±5°C에서 orthophosphoric acid로 화학적인 polishing을 하기도 한다. 그리하여 (111)표면에 나타나는 etch pits는 상온에서 10~60초 동안 HCl 용액으로 etching한 후 관찰을 한다. 그러나 (100), (110)면에 대해서는 HCl 용액의 화학

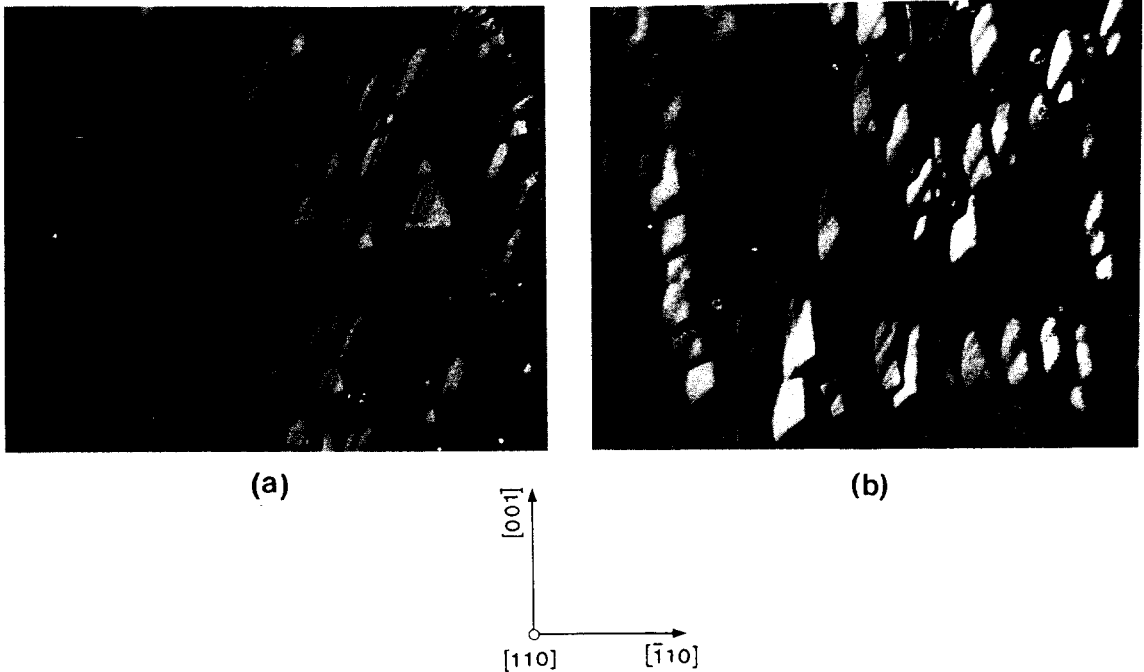


Fig. 4. Etch pits patterns of (110) surface.

Square sides of pyramidal pits and symmetrical axes of shape are on [001] direction.

(a) pyramidal pits in outside

(b) egg-like pits in center

적인 etching 효과가 떨어지므로 보통은 스폰지 plate위에 ZnO 분말을 약간 덮어 두고 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 상온에서 etching을 하기도 한다 [12]. 본 연구에서는 성장축에 수직한 면에 대해 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 chemical etching을 한 결과 (110) 표면에서 나타날 수 있는 피라미드와 계란형 모양의 etch pits들이 관찰되었으며 그 방향은 <001>임이 확인되었다. Fig. 4는 이러한 형태의 전형적인 etch pits를 보여주고 있다. 그리고, 이들 etch pits를 통해 각 부위별로 dislocation density를 측정할 결과 결정의 내부 부분은 평균  $1.6 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 이고, 바깥 부분은 평균  $1.3 \times 10^3 / \text{cm}^2$ 였다.

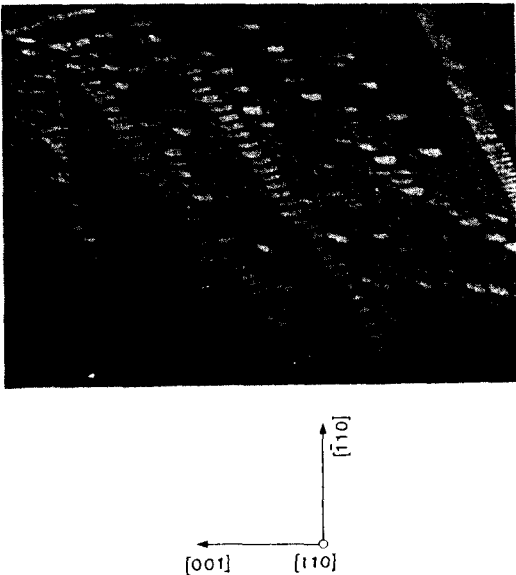


Fig. 5. Etch pits rows parallel to the [110] direction observed on the (110) surface.

바깥부분의 dislocation density가 비교적 낮은 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 결정과 도가니 바닥 사이에 형성되는 고액 계면은 약간 concave한 interface를 형성하고 있어서 계면의 중심부에서의 melt 높이가 바깥부위의 그것보다 높은 상태로 유지되고 있음에 따라 thermal convection이 더 심하게 일어나고 있다. 따라서 열적인 변동이 바깥 부위에서는 비

교적 낮으므로 thermal stress가 적어진다. 그리하여 thermal stress에 의한 dislocation 생성이 적어지게 되어 결정의 중심부위가 바깥부위에서 보다 dislocation density가 더 높아지게 된다. 결정 내에는 pits rows가 (110)면에서 <110>방향에 나란하게 배열되었으며 이들은 (110)면에서의 edge dislocation과 일치한다. 따라서 결정은 (110)면에서 <110> Burgers vector를 갖고서 slip이 일어났음을 알 수 있다. Fig. 5는 이러한 etch pits rows를 보여준다.

### 3.4. 산화반응에 따른 hematite상 생성

결정의 최외각 부위는 산소 분압의 분위기 영향으로 결정의 외각부분에서 산화층이 형성되었다. 결정쪽으로 침투한 산화층은 (110)면 위에 나타나고 있으며 광학 현미경을 통해 관찰되었으며 Fig. 6에 이를 나타내었다.

Fig. 6-(a)에서 알 수 있듯이 석출물 hematite와 matrix 사이에 결정학적인 성장방향을 보여주고 있으며 결정의 (110)면에서 석출물이 일정한 각도로 성장하였음을 나타내 주고 있다. 또한 Fig. 6-(b)에서 hematite 석출물은 표면에서 결정내부로 확산되어 성장하였음을 알 수 있었다. 산화층의 수 및 크기는 분위기 뿐만 아니라 결정내의 strain 및 조성, 표면상태에 따라 변화한다. 산화층이 결정의 외벽에서부터 침투하는 깊이(x)는 다음 식에 따라 생성된다[13].

$$x = K \exp(-Q/kT)t$$

K: 확산계수

k: Boltzman constant

T: 절대온도 (°K)

Q: Activation energy

t: 산화분위기에서의 시간

따라서 동일조성의 strain이 없는 Mn-Zn Ferrite 결정에서 산화층의 수와 크기는 온도와 분위기에 의존한다. 그리고 산화층은 주로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematite이며 5 mol% 정도 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 약간의 ZnO가 포함되어 있으며, 또한 (110)면 위에서 각 line들이 이루고 있는 각도가 60°가 되는 정삼각형의 형태를 이루며 분포되어 있

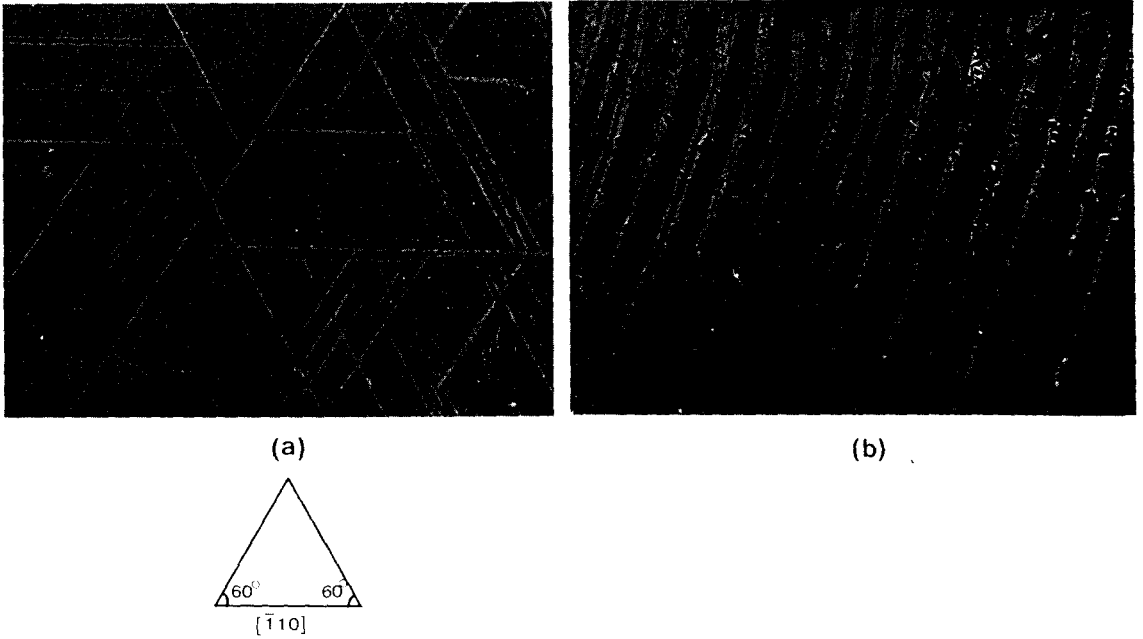


Fig. 6. Morphological patterns of precipitated hematite.  
 (a) on the (110) surface  
 (b) cross sectional view parallel to (110) plane  
 Straight lines extend from the surface.

다. 결정표면에서 확산된 hematite 상은 약 140  $\mu\text{m}$  정도의 두께를 갖고 형성되어 있다.

### 3.5. 조성분석

단결정을 성장시킬 때 상대도는 필수적이며 Fig. 7에 나타난 상대도는 Mn-Zn Ferrite 단결정 성장시 일정 조성에서 출발하였을 때 고체와 액체가 공존하는 영역이 존재하여 용융 상태에서 결정으로 바뀌어질 때 최종적인 조성에서 차이가 나게 된다는 것을 나타내주고 있다[14]. 이것은  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  두 성분이 단순 고용체를 이루고 있어서 먼저 성장된 결정에서는 보다 높은 용융점을 갖는 성분이 줄어들게 됨으로써 결정은 성장 방향에 따라 조성의 변화를 받게 되는 것이다.

이러한 조성변동을 억제하고 해결하기 위해 Th. J. Berben et al.은 성장하는 동안 점차로 줄어드는 ZnO와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  원료를 용융물에 연속적으

로 첨가하는 방식을 시도하였다[15]. 그러나 2 mol% 이내로 조성변동 억제는 하지 못하였다. 본 연구에서는 하소된 원료를 feeding reservoir에서 용융대로 공급해주는 방식이므로 목적 조성에 맞도록 출발 조성을 조정할 수 있고 또한 도가니내에서의 용융물이 유지되는 시간이 비교적 짧아 조성 변동이 억제되는 효과를 가질 수 있었다. 성장된 결정의 조성 변동을 측정하기 위해 성장축 방향을 따라 결정을 diamond saw로 cutting하여 동일 시편에 대해 결정의 내부와 외부로 구분하여 성장축 방향과 결정의 부위에 따른 조성변동을 wet chemical analysis 방법을 이용하여 분석하였다. 동일 시편에 대해 결정의 중심부위와 바깥부분에서의 조성차이는 없었으며 성장축 방향을 따라 부위별 조성 변동은 MnO, ZnO의 경우 평균 2 mol%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우는 평균 1.5 mol%의 변동을 가짐으로써 매우 균일한 조성을 나타내었다. Fig. 8은



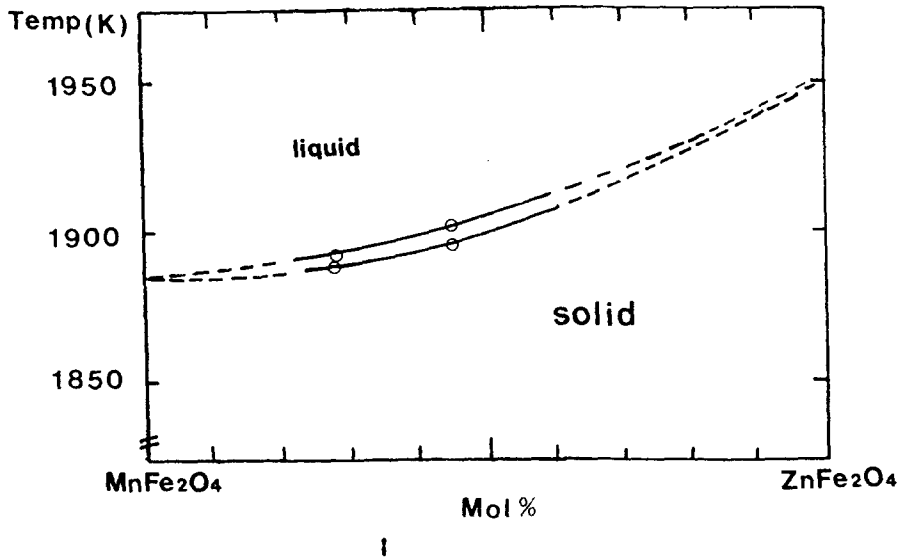


Fig. 7. Pseudo-binary system MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

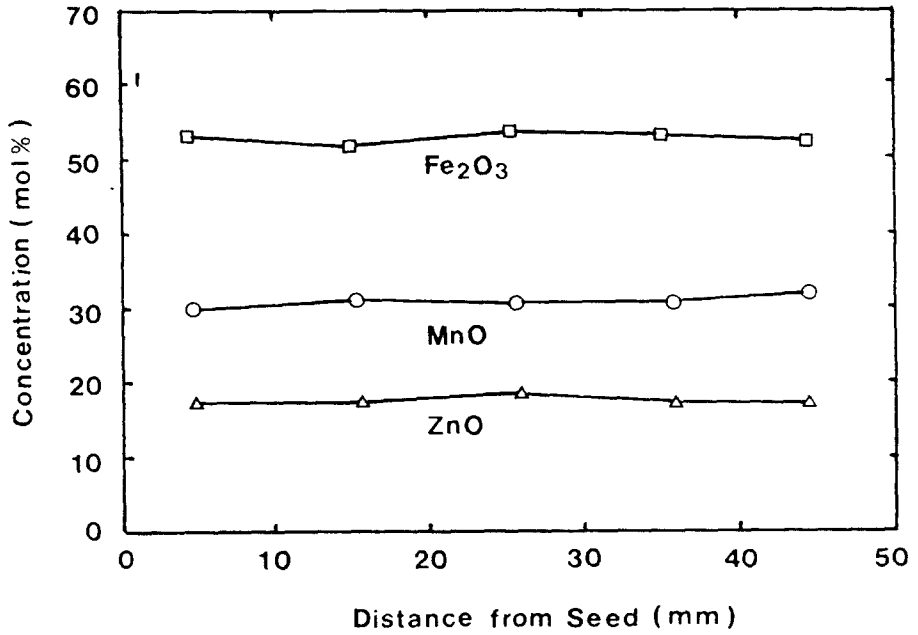


Fig. 8. Compositional fluctuations in a crystal along the growth axis.

이것을 plot한 것이다.

### 3.6. 특성분석

새로운 성장법으로 육성한 Mn-Zn Ferrite 단결정을 결정 성장 방향에 수직하게 diamond saw를 사용하여 cutting하여 (110)면을 취한 후 적육면체의 판상형태로 시편을 만들어 자기 특성측정용 vibrating sample magnetometer로 자기적특성과 전기적, 기계적 특성을 측정하였다. sample은 각 test 항목별로 5개씩 준비하여 평균값을 구하여 그 특성값으로 정하였으며, 이를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Properties of Mn-Zn Ferrite single crystal

항 목	측 정 값
초기 투자율 (G)	4,100
항자력 (Oe)	0.1
포화자속밀도 (G)	4,250
저항률 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	0.4
Curie 온도 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$185 \pm 5$
Vicker's hardness (Hv)	670

## 4. 결 론

새로운 공법의 Mn-Zn Ferrite 단결정 성장에 있어서 도가니내에 유지된 melt 높이, melt의 surface tension과 density, 계면에서의 melt 거동, 도가니와 고액계면의 형상, 원료 공급속도, 결정 성장속도가 주요인자로 작용하고 있는 데 도가니내의 melt 높이와 밀도 및 표면장력은 용융물의 하강속도에 영향을 주고 있으며 고액계면의 형상을 좌우한다. 고액계면이 유지되는 동안 용융대의 온도구배에 따라 melt의 유동이 일어나며 이것을 적게하기 위하여 고액계면의 melt zone을 가능한 줄여 0.3~0.4 g/min의 일정한 원료 공급속도하에서 2~3mm의 melt 높이를 유지하여 줌으로써 안정한 계면을 이루게 되었다. 성장된 결정에 침투한 백금의 양은 melt의 thermal convection에 의한 유동에 의해 침투량에 차이가 생겨났으며 중심부위가

바깥부위보다 침투밀도는 약간 높았으나 평균적으로  $2.5 \times 10^2 \text{N/cm}^2$ 였다. 결정 성장축에 수직인 단면(110)에서 나타난 etch pits는 피라미드 및 계란형 모양의 <001>방향을 갖는 전형적인 형태를 갖추고 있으며, dislocation density는  $1.3 \times 10^3 \sim 1.6 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 의 비교적 낮은 밀도를 나타내었으며 etch pits rows가 (110)면에서 <110>방향에 나란한 배열을 통해 <110> Burgers Vector를 갖고서 slip이 일어났음을 알 수 있었다. 또한 산소분압하에서 성장된, 성장축 방향 <110>과 수직인 결정면의 외각 표면부분에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 주성분인 hematite상의 산화층이 정삼각형을 이루며 형성되었고, 결정 외벽에서부터 내부로 확산되어 약  $140 \mu\text{m}$  두께로 성장하였다. 그리고 결정 성장축을 따라 MnO, ZnO 2 mol%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.5 mol%이내의 조성변동을 갖는 조성이 매우 균일한 결정임이 확인되었고 결정의 자기적 특성 또한 우수하였다.

## 감사의 글

본 논문은 상공부공업기반기술개발사업 지원 과제로 수행되었으며 이에 감사를 드리는 바입니다.

## 참 고 문 헌

- [1] J. L. Sneek, New Development on Ferromagnetic Materials, Elsevier Pub. Co. N.Y., (1947)
- [2] J. Smilten, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4877.
- [3] M. Sugimoto, J. Appl. Phys., Japan 18 (1963) 685.
- [4] T. Sasaki, N. Watanabe, Bull. Fujitsu 17 (1966) 97.
- [5] S. Tominaga, M. Watanabe, and T. Marufuji, Abstr. Annual Meetng, Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, (1968) 134.
- [6] T. Kobayashi, K. Takagi, J. Crystal Growth 62 (1983) 189.
- [7] T. Iimura, T. Shinohara, Ferrites, Proceed.

- ICF. 3, Japan, (1981) 727.
- [ 8 ] M. Sugimoto, J. Appl. Phys., Japan 5 (1966) 557.
- [ 9 ] A. Ferretti, R. J. Arnott, E. J. Delaney, and A. Wald, J. Appl. Phys. 32 (1961) 905.
- [10] S. Kobayashi, I. Yamagishi, R. Ishi, and M. Sugimoto, Ferrites, Proceed. International Confer. Univ. Tokyo Press, Japan, (1971) 327.
- [11] S. Harada, Y. Nojo, and T. M. Tanuma, Abatr. Annual Meeting, Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, (1968) 82.
- [12] M. Mizusima, J. Appl. Phys., Japan 7 (1968) 893.
- [13] K. Ozawa, S. Kitamura, and S. Takahashi, Ferrites, Proceed. International Confer. Univ. Tokyo Press, Japan, (1971) 332.
- [14] S. Kobayashi, I. Yamagishi, R. Ishi, and M. Sugimoto, Ferrites, Proceed. International Conf. Univ. Tokyo Press, Japan, (1971) 326
- [15] Th. J. Berben, D. J. Perduijn, Proceed. International Conf., Japan, (1980) 722.