

Fe₂O₃ 미량 변화에 따른 Mn-Zn 페라이트 단결정의 전자기적 특성

제해준 · 변순천 · 홍국선 · 장성도
한국과학기술연구원 세라믹스공정연구소
(1993년 6월 22일 접수)

Electro-Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite Single Crystal with Small Variation of Fe₂O₃ Concentration

Hae-June Je, Soon-Cheon Byeon, Kug-Sun Hong and Sung-Do Jang
Ceramic Processing Lab. KIST
(Received June 22, 1993)

요 약

Mn-Zn 페라이트 단결정의 고투자율 특성을 나타내는 53 mol% Fe₂O₃-28.5 mol% MnO-18.5 mol% ZnO의 조성을 기준하여 Mn : Zn의 비를 고정시키고 Fe₂O₃를 ± 0.5 mol% 미량 변화시켜 전자기적 특성 변화를 분석하였다. 조성조절이 가능한 수정된 Bridgman법으로 직경 60 mm-길이 230 mm의 단결정을 성장시켰으며, 단결정 성장시 사용 분위기, 성장속도 등의 성장조건을 고정시켜 Fe₂O₃양에 따른 영향만을 고찰하였다. Fe₂O₃양이 증가할수록 Fe²⁺ 양이 증가하였으며, 비저항값이 감소하였고 초기투자율값의 2차 최대값이 저온쪽으로 이동하였다. 이에 따라 초기투자율값은 감소하였으며, 52.5 mol% Fe₂O₃ 조성에서 700(5 MHz)으로 가장 크게 나타났으나 초기투자율값의 온도에 따른 변화가 컸다. 결론적으로 Fe₂O₃ 양의 ± 0.5 mol% 정도의 미량 변화가 Mn-Zn 페라이트 단결정의 전자기적 특성에 큰 영향을 미침을 알 수 있었으며, 53 mol% Fe₂O₃ 조성에서 초기투자율값이 650(5 MHz) 정도로 비교적 높으면서 온도에 대한 변화가 심하지 않은 것으로 나타나 가장 바람직한 것으로 판명되었다.

ABSTRACT

The electro-magnetic properties of the Mn-Zn ferrite single crystal with small variation of Fe₂O₃ concentration at the high permeability composition, 53 mol% Fe₂O₃-28.5 mol% MnO-18.5 mol% ZnO, have been studied for the VCR magnetic head application. With the increase of the Fe₂O₃ concentration, the Fe²⁺ concentration increased, the specific resistivity decreased, the secondary maximum permeability shifted to the lower temperature, and the initial permeability decreased. It was concluded that the small variation of ± 0.5 mol% Fe₂O₃ concentration greatly affected the electro-magnetic properties of Mn-Zn ferrite single crystals. At the composition of 53 mol% Fe₂O₃, the initial permeability was comparatively high (650 at 5 MHz) and its temperature dependence was small.

1. 서 론

Mn-Zn 페라이트 단결정은 우수한 자기적 특성, 내마모성, 가공성 등으로 인하여 VCR의 핵심 기능인 영상회 기록 및 재생을 담당하는 영상헤드의 핵심 소재로 사용되고 있다¹⁾.

Mn-Zn 페라이트의 고투자율 특성은 Fe₂O₃, MnO, ZnO 3성분의 조성에 의하여 결정되며, 특히 Fe₂O₃의 양이

화학양론적 조성에서 벗어난 50 mol%보다 약간 많은 조성에서 고투자율 특성이 나타나는 것으로 알려져 있다. 이러한 과량의 Fe₂O₃에 의해 미량의 Fe²⁺가 존재하게 되며, 이는 스핀넬 구조의 octahedral site에 위치하게 된다²⁾. 초기에는 페라이트의 고투자율 특성이 이러한 미량의 Fe²⁺에 의해 자기 변형 (magnetostriction, λ_s)이 0이 됨으로써 발생하는 것으로 생각했으나³⁾, Fe²⁺에 의해 자기이방성(magnetocrystalline anisotropy)계수 K₁이 0

이 될 때 발생하는 것으로 판명되었다^{4,5)}.

Fe²⁺이온은 투자율의 온도 특성(μ -T curve)에도 직접적인 영향을 미친다. 일반적으로 페라이트는 큐리온도 바로 아래에서 투자율이 최대가 되며 그 보다 더 낮은 온도에서 이차 최대가 된다. 이러한 투자율의 이차 최대값 발생은 disaccommodation과 관련된 것으로 생각했으나⁶⁾, Fe²⁺이온에 의해 $K_1=0$ 이 되는 온도에서 발생하는 것으로 판명되었다^{4,5)}. 즉 Fe₂O₃가 50 mol%보다 약간 많은 조성에서 K_1 이 0이 되는 온도보다 낮은 온도에서 K_1 은 음의 값을 가지며 온도가 올라갈수록 0에 가까워진다. 이때 Fe²⁺이온은 K_1 값을 양으로 변화시키므로, Fe₂O₃양이 증가하여 Fe²⁺양이 많이 존재할수록 음인 K_1 을 양(+)쪽으로 이동시키므로 $K_1=0$ 이 되는 온도가 저온 쪽으로 이동한다⁷⁾.

또한 열처리시 산소 분압이 높으면 Fe²⁺양이 감소하여 이차 최대값이 고온쪽으로 이동하게 되므로⁸⁾, 고투자율 특성을 위하여 소결시 알맞은 Fe²⁺양이 존재하도록 분위기 조절 및 적절한 첨가물의 양의 조절이 필요하며⁹⁾, 단결정의 경우에도 조성과 분위기 조절에 의해 적절한 Fe²⁺양이 존재하는 경우 고투자율 특성이 나타난다¹⁰⁾.

그러므로 본 연구에서는 고투자율 조성을 기준하여 자기적 특성에 영향을 미치는 Fe₂O₃양을 미량 변화시켰을 때의 Mn-Zn 페라이트 단결정의 전자기적 특성 변화를 분석하였으며, 이에 따라 VCR 영상 자기 헤드 소재로 사용하기에 적합한 최적의 Fe₂O₃양을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 선정된 단결정의 조성은 비교적 고투자율을 나타내는 것으로 보고된 53 mol% Fe₂O₃-28.5 mol% MnO-18.5 mol% ZnO의 조성을 기준하여¹¹⁾ Mn : Zn의 비율 고정시키고 Fe₂O₃의 양을 ± 0.5 mol% 변화시켰다. 이렇게 선정된 세가지 조성을 표 1에 나타내었다.

본 실험에서는 재래식 Bridgman법¹²⁾으로 Mn-Zn 페라이트 단결정을 성장시킬때 발생하는 조성변동 문제를 제거하기 위해 개선된 Bridgman법을 사용하였다^{11,12)}. 이 방법은 재래식 Bridgman법에서 원료를 도가니에 모두

용융시켜 단결정을 성장시키는 것과 달리, 단결정 성장시 단결정 성장속도와 동일하게 계속 원료를 공급해 주면 액상의 양 및 조성이 일정하게 유지되어 고화되는 단결정의 조성이 공급되는 원료의 조성과 같게 되는 원리를 이용한 것이다. Fig. 1에는 본 실험에 사용된, 수정된 Bridgman법으로 단결정을 성장시키는 성장 장치를 나타내었다.

이러한 방법으로 단결정을 성장시킬때 원료 공급속도를 정확하게 조절해야 하므로 균일한 무게와 균일한 형태의 원료가 필요하다. 본 실험에서는 일반적인 분말 처리 공정으로 세가지 조성의 직경 9 mm, 두께 3 mm의 tablet형태의 소결체 원료를 준비하였다. 1회 단결정 성장시 세가지 조성 A, B, C 원료를 순서대로 공급하여, 하나의 단결정 ingot에 세가지 조성이 모두 나타나도록 단결정을 성장시켰다. 이 때 성장된 단결정에서 A, B, C의 조성을 갖는 부위의 길이는 각각 60 mm가 되도록 하였다.

본 실험에서는 Fe₂O₃ 미량 변화에 따른 단결정 특성 변화 분석이 주목적이므로 단결정의 성장시 제반 변수들을 고정시켰다. 단결정 성장 속도는 3 mm/h, 성장 방향은 <110>, 사용분위기는 성장시 O₂ 100%, 냉각시 O₂

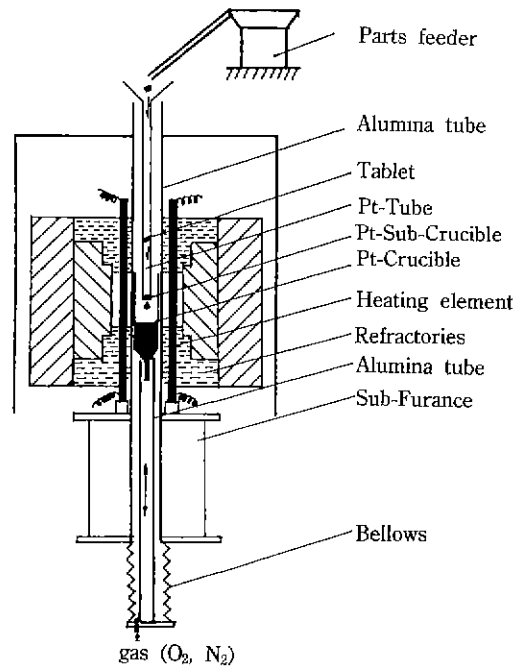


Fig. 1. Schematic diagram of single crystal growing apparatus.

Table 1. Compositos with Small Variation of Fe₂O₃ Concentration (mol%)

Composition	Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO
A	52.5	28.8	18.7
B	53.0	28.5	18.5
C	53.5	28.2	18.3

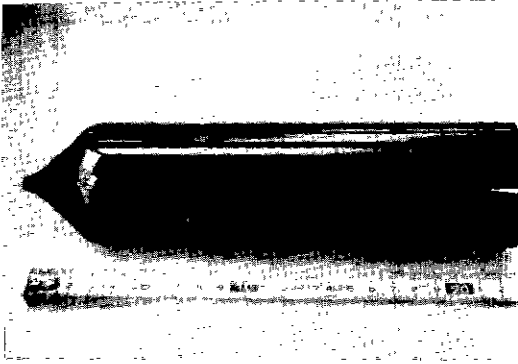


Fig. 2. Mn-Zn ferrite single crystal, the dimension is 60 mm diameter, 230 mm long.

0.01%로 고정시켰다.

성장된 단결정을 XRF(Philips PW1404)로 조성 분석, 습식 분석법¹³⁾으로 Fe²⁺ 양 분석, 4단자법으로 비저항을 분석하였다. 자기적 특성은 내경 7.9, 외경 5.0, 두께 0.5 mm의 toroid 시편으로 가공하여 Impedance Analyzer (H.P. 4192A)로 주파수 0.5 MHz 및 5 MHz에서의 초기 투자율과 투자율의 온도특성을 측정하였으며 인가전류는 1 mA였다. DC Recording Fluxmeter(일본 TOEI TDC-5)로 자장 10 Oe에서 포화 자속 밀도 및 보자력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 본 실험결과 개선된 Bridgman법으로 성장된 직경 60 mm-길이 230 mm의 Mn-Zn 페라이트 단결정을 나타내었다. 왼쪽 끝에는 seed 결정이 잘려나간 흔적이 남아 있다.

단결정의 각 부위별 조성을 XRF로 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 초기 일정량의 원료를 용융시켜 성장시킨 30 mm까지의 cone 부위는 제레식 Bridgman법으로 단결정을 성장시키므로 조성 변동 현상이 나타나 Fe₂O₃ 및 ZnO는 감소하고 MnO는 증가하게 된다. 30 mm 이후부터는 개선된 Bridgman법으로 단결정 원료를 성장속도와 동일하게 공급하여 단결정을 성장시키므로 공급된 원료의 조성과 동일한 조성의 단결정이 성장된다. 즉 A 조성의 원료 60 mm가 공급된 30~90 mm 부위에서는 A조성과 거의 동일하며 균일한 조성의 단결정이 성장되었으며, 이후 90~150 mm 부위의 B조성 및 150~210 mm 부위의 C조성에서도 동일한 결과가 나타났다. 210 mm 이상의 부위는 남아있는 액상이 원료 공급없이

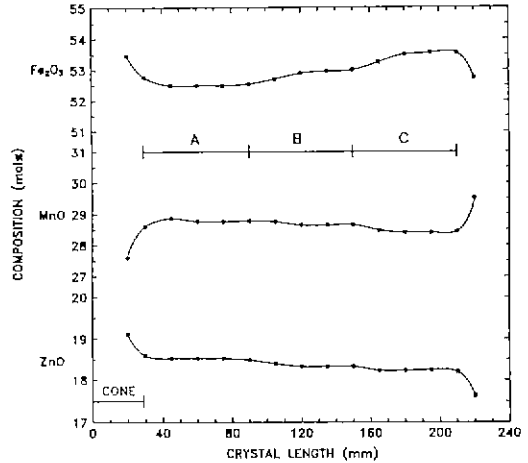


Fig. 3. Composition fluctuation along the direction of growth.

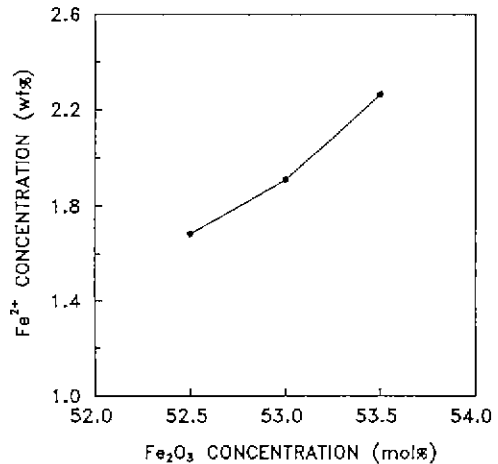


Fig. 4. Dependence of Fe²⁺ concentration on Fe₂O₃ concentration

그대로 고화되므로 제레식 Bridgman법에서 나타나는 조성 변동 현상이 발생하게 된다. Fig. 3에서 공급 원료가 바뀌는 경계 부위인 90~120 mm 및 150~180 mm 부위에서는 공급원료의 조성 차이만큼 성장된 단결정의 조성도 변화됨을 알 수 있다. 그러므로 공급원료와 비슷한 조성을 갖는 부위의 단결정을 가공하여 제반 특성을 조사하였다.

Fig. 4에는 성장된 3가지 조성의 단결정 내의 Fe²⁺ 양을 습식 분석법으로 분석한 결과를 나타내었다. Fe²⁺ 양은 단결정 성장시 사용되는 분위기와 밀접한 연관성이 있으며 분위기가 일정하게 고정된 상태에서는 Fe₂O₃의 양

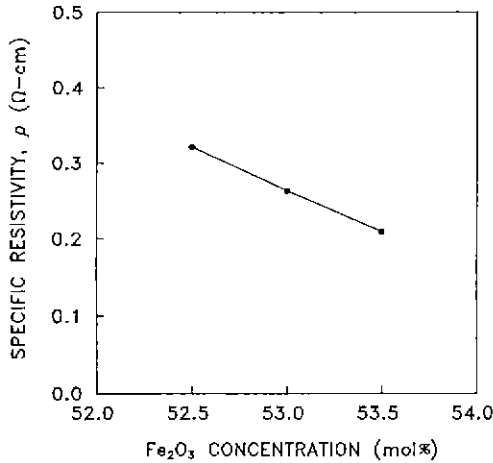


Fig. 5. Dependence of specific resistivity on Fe₂O₃ concentration.

이 증가할수록 Fe²⁺의 양도 증가됨을 알 수 있다. Fe²⁺ 이온은 스핀넬 구조를 갖는 Mn-Zn 페라이트 내부의 octahedral site에 위치하는 것으로 알려져 있으며²⁾, Guillaud³⁾는 이러한 Fe²⁺이온에 의해 자기변형(λ_s)이 감소되어 투자율이 증가한다고 보고하였으며, Smit⁴⁾ 및 Ohta⁵⁾는 미량의 Fe²⁺이온에 의해 자기 이방성 계수 K₁이 0이 되어 Mn-Zn 페라이트의 고투자율 특성이 나타난다고 보고하였다. 결론적으로 Fe²⁺이온의 양에 의하여 자기이방성 및 자기변형이 영향을 받아 Mn-Zn 페라이트의 물성이 크게 변함을 알 수 있다. 그러므로 조성과 분위기를 조절하여 Fe²⁺양을 적절하게 조절하는 것이 페라이트의 자기적 특성을 향상시키기 위해 필수적이다.

Fig. 5에는 Fe₂O₃양에 따른 비저항값(ρ)의 변화를 나타내었다. Fig. 4와 비교하여 보면 Fe₂O₃양이 증가할수록 Fe²⁺양이 증가하며 이에 따라 비저항값이 감소함을 알 수 있다. 비저항값은 Fe²⁺양과 직접적인 관련성이 있으며 octahedral site에서 Fe²⁺이온과 Fe³⁺이온 사이의 전자 이동으로 설명될 수 있다¹⁴⁾. 비저항값이 작으면 와전류 손실(eddy current loss)이 커지게 되므로 비저항값이 큰 것이 바람직하나, 비저항값은 조성과 사용분위기에 의해서 결정되는 값이므로 다른 물성을 크게 저하시키지 않는 범위 내에서 적절히 조절해야 한다.

Fig. 6에는 Fe₂O₃양에 따른 주파수 0.5 MHz에서의 투자율의 온도에 따른 변화를 나타내었다. 일반적으로 페라이트에 있어서 투자율의 온도에 따른 변화를 보면 투자율의 이차 최대값(secondary maximum permeability)이 나타나는데, 본 실험에서도 조성 A, B, C에 대하여

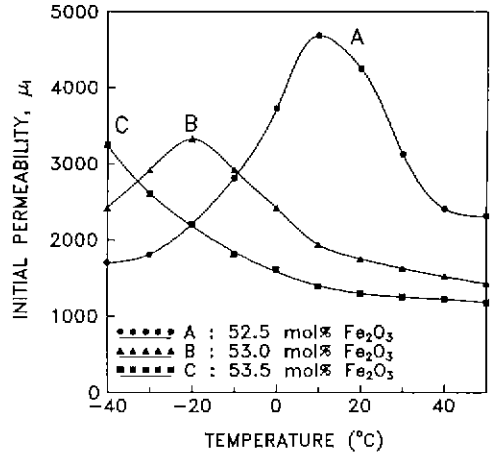


Fig. 6. Dependence of μ -T curve on Fe₂O₃ concentration at 0.5 MHz.

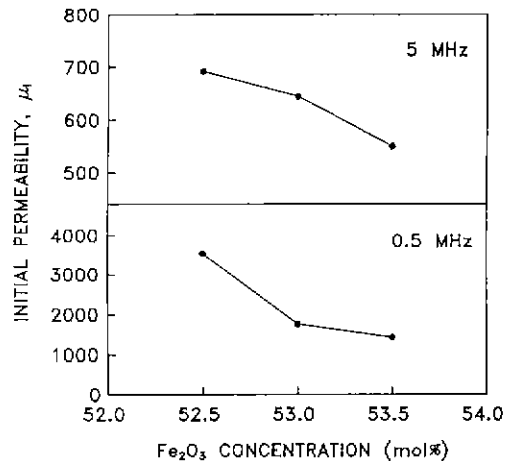


Fig. 7. Dependence of initial permeability on Fe₂O₃ concentration.

이차 최대값이 나타나리라 예상되는 -40°C ~ 50°C의 온도 범위에서 투자율의 온도특성을 조사하였다. 이러한 이차 최대값은 초기에는 disaccommodation에 의한 것으로 생각되었으나⁶⁾, 자기이방성 계수 K₁이 0이 되는 온도에서 나타나는 것으로 보고되었다^{4,5)}. 또한 Peloschek⁷⁾는 Fe₂O₃양이 증가함에 따라 Fe²⁺의 양이 증가하고, 이에 따라 K₁=0이 되는 온도가 저온쪽으로 이동하여 이차 최대값이 저온쪽으로 이동한다고 보고하였다. Fig. 6과 Fig. 4의 결과를 보면 조성 A, B, C의 순으로 Fe₂O₃가 미량 증가함에 따라 Fe²⁺양도 증가하고 이에 따라 이차 최대값이 저온쪽으로 이동했음을 알 수 있다.

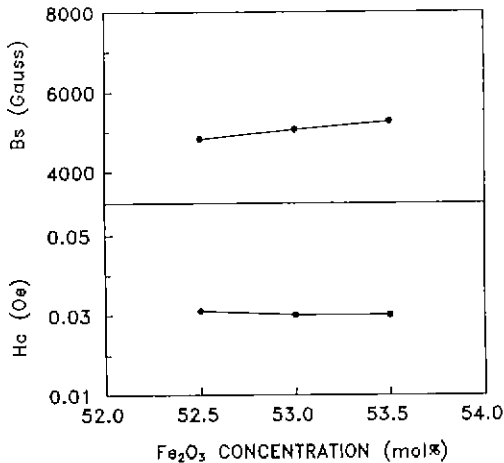


Fig. 8. Dependence of saturation magnetic flux density (Bs) and coercive force (Hc) on Fe₂O₃ concentration.

Fig. 7은 Fe₂O₃ 양에 따른, 주파수 5 MHz와 0.5 MHz에서의 상온(20°C)에서의 초기투자율(μ)의 변화를 나타낸 것으로 Fe₂O₃ 양이 증가할수록 투자율값이 감소되는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 6에서 20°C에서의 투자율값을 보면 알 수 있다. Fig. 6, 7의 결과를 종합적으로 볼 때, 상온 부근에서는 A조성의 단결정의 투자율이 가장 크나 상온 부근에서 투자율값의 온도 변화가 너무 심하므로 특성 변화가 불안정하여 바람직하지 못하고, 5 MHz에서 650 정도의 초기투자율을 나타내는 B조성이 비교적 투자율값도 높고 상온 부근에서의 온도변화도 작아 VCR 자기헤드용으로 적합함을 알 수 있다. 일반적으로 페라이트는 사용시 투자율이 크면서 온도 변화가 없는 것이 가장 바람직하나, Fe²⁺ 양 및 이에 따른 K₁이 0이 되는 온도가 변하며 온도에 따른 K₁값의 변화 등으로 이렇게 만드는 것은 매우 어렵다. 다결정체 Mn-Zn 페라이트의 경우에는, Fe²⁺ 함량이 다른 여러 조성을 섞어 불균일한 화합물을 만들거나, 소결 이후 다시 열처리하여 산화시킴으로써 소결체의 입계 내 외부의 Fe²⁺ 분포를 다르게 해줌으로써 편평한 μ -T 곡선을 만드는 방법이 시도되었다⁷⁾.

Fig. 8에는 Fe₂O₃ 양에 따른 포화 자속 밀도(Bs) 및 보자력값(Hc)의 변화를 나타내었다. 포화 자속 밀도는 Fe₂O₃ 양이 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 보이나 대략 5000 Gauss 정도로 나타났으며, 보자력값은 거의 변화 없이 0.03 Oe 정도로 나타났다. 즉 미량의 Fe₂O₃ 변화에 대해서는 포화 자속 밀도나 보자력값이 거의 변하지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 보자력값을 올리기 위

해서는 Fe₂O₃ 함량이 60 mol% 이상이 되어야 한다고 알려져 있으나 이러한 조성에서는 K₁과 λ_s 값이 커져서 투자율이 급격히 저하되는 문제점이 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 높은 포화 자속 밀도가 요구되는 고보자력 기록 매체용 자기헤드의 경우, 고온-가압법으로 다결정 Mn-Zn 페라이트를 제조할 때 산소 농도와 고온-가압 조건을 적절히 조절하여 투자율 저하를 줄이며 포화 자속 밀도도 6000 Gauss 이상으로 만들 수 있는 방법이 보고되어 있다¹⁵⁾.

4. 결 론

Mn-Zn 페라이트 단결정에서 고투자율 특성을 나타내는 53 mol% Fe₂O₃-28.5 mol% MnO-18.5 mol% ZnO의 조성을 기준하여 Mn : Zn의 비를 고정시키고 Fe₂O₃을 ± 0.5 mol% 미량 변화시켜 제반 특성 변화를 분석하였다. 단결정 성장시 사용분위기, 성장속도 등의 성장조건을 고정시킴에 따라 Fe₂O₃ 양이 증가할수록 Fe²⁺ 양이 증가하였으며, 이에 따라 비저항값이 감소하였고, 초기 투자율의 이차 최대값이 저온쪽으로 이동하였다. 상온에서의 초기 투자율값은 52.5 mol% Fe₂O₃ 조성에서 700(5 MHz)으로 가장 크게 나타났으며 Fe₂O₃ 양이 증가할수록 감소되었다. 이는 52.5 mol% Fe₂O₃ 조성에서는 초기 투자율의 이차 최대값이 상온 부근인 10°C 근처에 존재하기 때문인데, 이 경우 투자율값의 온도 변화가 심해지는 문제점이 발생하였다. Fe₂O₃ 양이 증가할수록 포화 자속 밀도값은 약간 증가되는 경향을 보이나 5000 Gauss 정도로 나타났으며, 보자력값은 큰 변화 없이 0.03 Oe 정도로 나타났다. 결론적으로 Fe₂O₃ 양의 ± 0.5 mol% 정도의 미량변화가 Mn-Zn 페라이트 단결정의 전자기적 특성에 큰 영향을 미침을 알 수 있으며, 본 연구 결과 초기 투자율값이 650(5 MHz) 정도로 비교적 높고 온도변화가 심하지 않은 53 mol% Fe₂O₃ 조성이 VCR용 자기 헤드 소재로 가장 적합함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. M. Sugimoto, "Magnetic Spinel Single Crystal by Bridgman Technique," pp. 125-139 in *Crystal Growth*, Vol. 1, Crystals for Magnetic Applications, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
2. G. Economos, "Magnetic Ceramics: I, General Methods of Magnetic Ferrite Preparation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(7), 241-244 (1955)
3. C. Guillaud, "The Properties of Manganese-Zinc Fer-

- rites and the Physical Processes Governing Them," *Proc Inst Elec Eng.*, **104B**, 238-244 (1957).
4. J. Smit and H.P.J. Wijn, Ferrites, pp. 250-257, Philips Technical Library, Eindhoven, 1959.
 5. K. Ohta, "Magnetocrystalline Anisotropy and Magnetic Permeability of Mn-Zn-Fe Ferrites," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **18**(5), 685-690 (1963).
 6. U. Enz, "Relation between Disaccommodation and Magnetic Properties of Manganese-Ferrous Ferrite." *Physica*, **24**, 609-624 (1958).
 7. H.P. Peloscheck and D.J. Perduijn, "High Permeability Mn-Zn Ferrites with Flat μ -T Curves," *IEEE Trans. on Mag.*, **Mag-4**(3), 453-455 (1968).
 8. B. Hoekstra, E.M. Gyorgy, P.K. Gallagher, D.W. Johnson, Jr., G. Zydzik and L.G. Van Utert, "Initial Permeability and Intrinsic Magnetic Properties of Polycrystalline Mn-Zn Ferrite," *J. Appl. Phys.*, **49**(9), 4902-4907 (1978).
 9. T. Imura, "Effects of Fe²⁺ Ion on the Initial Permeability of MnO-ZnO-MgO-Fe₃O₄ Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(9-10), 458-459 (1976).
 10. T. Imura, T. Shinohara and M. Kudo, "Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite Single Crystals," pp. 726-728 in Ferrites, Proceedings of the ICF3, Edited by H. Watanabe, S. Iida and M. Sugimoto, Center for Academic Publications, Japan, 1981.
 11. M. Torii, U. Kihara and I. Maeda, "New Process to Make Huge Spinel Ferrite Single Crystals," *IEEE Trans on Mag.*, **Mag-15**(6), 1873-1875 (1979).
 12. Th.J. Berben and D.J. Perduijn, "Composition-Controlled Bridgman Growth of Mn-Zn Ferrite Single Crystals," pp. 722-725 in Ferrites, Proceedings of the ICF3, Edited by H. Watanabe, S. Iida and M. Sugimoto, Center for Academic Publication, Japan, 1981.
 13. ASTM, Vol. 06.02, D3872.
 14. M.I. Klinger and A.A. Samokhavalov, "Electron Conduction in Magnetite and Ferrite," *Phys Stat. Sol.(b)*, **79**, 9-48 (1977).
 15. K. Kugimiyu, K. Hirota and M. Satoni, "High B_μ Mn-Zn ferrites for High H_c Media," *J. Magn. Magn. Mat.*, **72**, 275-278 (1988).