

## Mn-Zn페라이트 다결정의 조성에 따른 투자율의 변화 기구

변순천 · 제해준\* · 고경현\*\* · 홍국선

서울대학교 재료공학부

\*한국과학기술연구원 세라믹스 연구부

\*\*이주대학교 재료공학과

(1997년 1월 30일 접수)

## Origin of the Initial Permeability of Manganese-Zinc Ferrite Polycrystals

Soon Cheon Byeon, Hae June Je\*, Kyung-Hyun Ko\*\* and Kug Sun Hong

School of Material Sci. and Eng., Seoul National Univ.

<sup>†</sup>Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

<sup>\*\*</sup>Dept. of Material Sci. and Eng., Ajou Univ.

(Received January 30, 1997)

### 요 약

Mn/Zn비가 일정하고 산화철의 함량이 변화된 조성의 Mn-Zn 페라이트에서 초투자율이 산화철의 함량에 따라 변하는 원인을 살펴보았다. 초투자율은 산화철의 함량에 따라 최대치를 보였는데, 포화자속밀도는 산화철의 함량이 많아짐에 따라 증가하였고 밀도나 미세구조의 변화는 거의 없었으므로 초투자율의 변화는 미세구조나 포화자속밀도의 변화로는 설명되지 않았다. 산화철의 함량이 증가함에 따라 초투자율의 제2차 최대치가 저온으로 이동하는 것으로부터 결정자기이방성 상수가 0이 되는 온도가 저온으로 이동함을 알 수 있었으며 상온에서 결정자기이방성 상수의 값은 양으로 커짐을 알 수 있었다. 그러나 Zn의 함량이 많아짐에 따라 결정자기이방성 상수가 0이 되는 온도는 고온으로 이동하고 결정자기이방성 상수의 값은 작아지는 것으로 나타났다. 산화철의 함량이 증가함에 따라 측정된  $Fe^{2+}$  이온의 농도가 증가하였다. 따라서, 투자율의 온도의존성과  $Fe^{2+}$  이온의 농도 변화로부터, 산화철의 함량에 따른 상온 초투자율의 감소는  $Fe^{2+}$  이온 농도의 증가에 따른 결정자기이방성 상수의 증가에 의한 것임을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

The origin of the variation of initial permeability in manganese-zinc ferrite polycrystals with a content of hematite was investigated. Initial permeability showed maximum with hematite content while there was no significant change in microstructure. Saturation magnetization increased with hematite content. So the variation of initial permeability was not explained on the basis of microstructural change or saturation magnetization. Temperature dependence of initial permeability revealed magnetocrystalline anisotropy was the origin of the variation of initial permeability. The change in magnetocrystalline anisotropy was ascribed to the variation in ferrous ion concentration. Therefore the variation of initial permeability in manganese-zinc ferrite polycrystals with a content of hematite was due to ferrous ion concentration via magnetocrystalline anisotropy.

**Key words :** Mn-Zn ferrite, Initial permeability,  $Fe^{2+}$  ion concentration, Magnetocrystalline anisotropy, Microstructure

### 1. 서 론

철이 50 mol% 이상 함유된 Mn-Zn페라이트는 금속에 비해 전기비저항과 초투자율이 크고 손실이 작아 고주

파에서 변압기, 인덕터, 노이즈 필터, 자기 헤드 등으로 널리 쓰이고 있으며 최근에는 유해전자파 차폐재료로서도 응용되고 있다.<sup>1,2)</sup>

Mn-Zn페라이트의 전자기적 특성은 조성, 제조조건

등에 따라 크게 변한다. 페라이트의 특성 중에서 가장 중요한 특성인 초투자율이 이러한 조건에 의해 달라지는 원인은 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있다. 첫째는  $Fe^{2+}$ 의 농도가 변하기 때문이다. 고투자율은 결정자기 이방성 상수( $K_1$ )와 자왜 상수( $\lambda_s$ )가 거의 0이 되는 조성의 영역에서 나타나는데 이 조성 영역에서는 산화철이 50 mol% 이상으로 철이 과잉이다.<sup>4)</sup> 따라서 조성에 따라 또는 냉각시 산소분압에 따라  $Fe^{2+}$ 의 농도가 변할 수 있고 이에 따라 결정자기이방성이 변하여 투자율이 달라진다고 알려져 있다. 즉 고투자율 페라이트를 제조하기 위해서는  $Fe^{2+}$ 의 농도를 적절하게 조절하는 것이 중요하데 특히 조성과 냉각 분위기를 잘 조절하여야 한다.<sup>4,5)</sup> 그러나 Mn/Zn비가 일정한 경우 산화철의 함량이 결정자기이방성 상수의 변화에 미치는 영향에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. 둘째는 미세구조의 변화에 의한 초투자율의 변화이다. 특히 기공이 입계에 위치하는 미세구조의 경우 투자율은 입자의 크기에 따라 직선적으로 증가한다는 것이 보고되어 있다.<sup>6,8)</sup> 또한 입계에 존재하는 기공의 효과는 입내에 존재하는 기공의 효과보다는 작은 것으로 알려져 있으며 투자율이 입내에 존재하는 기공 사이의 거리에 의존한다는 보고도 있다.<sup>9)</sup> 이러한 투자율의 미세구조 의존성은 입계나 기공에 의한 자벽의 pinning에 의한 것으로 해석되고 있다. 즉 입계는 격자의 배열이 입자 내부와 달리 규칙적이지 못하며 불순물 등이 편석되는 곳이므로 이 부분에서는 자벽의 에너지가 낮아지기 때문에 자벽이 입계에 pinning되어 domain wall bulging이 일어난다고 하는 모델이 보고된 바 있다.<sup>10)</sup> 이 모델에서 초투자율은 입자의 크기에 따라 증가하며 기공 사이의 거리에 반비례한다.

자기 이방성이 감소하면 투자율이 커진다고 알려져 있으며<sup>3)</sup> 입자의 크기가 클수록 초투자율이 커진다고 알려져 있으나<sup>7)</sup> 각 조성에 대하여 이 둘 사이의 관계는 잘 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 산화철의 함량에 따른 초투자율의 변화와 그 원인을 살펴보고자 한다.

## 2. 실험방법

고투자율을 나타내는 Mn-Zn ferrite의 조성 영역 부근에서 Mn/Zn비를 일정하게 유지시키고 산화철의 함량을 변화시켰으며 그 조성을 Table 1에 나타내었다.  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_2O_4$ , ZnO분말(순도 99.9% 이상, Jung-Dong Chemical, Japan)을 steel ball을 이용하여 12시간 동안 습식 혼합, 건조한 후 900°C에서 2시간 동안 공기 중에서 하소하였다. 하소된 분말을 12 시간 동안 분쇄 후 poly vinyl alcohol (PVA205, Kuraray, Japan)을 1 wt%

Table 1. Compositions of Manganese-zinc Ferrites

composition(mol%)	$Fe_2O_3$	MnO	ZnO
C1	51.5	26.3	22.2
C2	52.0	26.0	22.0
C4	52.5	25.7	21.8
C5	53.0	25.5	21.5
C3	52.0	24.0	24.0

첨가하여 혼합한 후 분무건조(Niro, Model Mobile Spray Dryer Unit, Denmark) 하였다. 분무 건조된 분말을 1500 kg/cm<sup>2</sup>으로 성형하여 외경 22 mm, 내경 12 mm, 두께 4 mm의 toroid를 만들었다. 이 toroid를 600°C까지 1°C/min로 승온한 후 600°C에서 1시간 동안 유지시켜 유기물을 없앤 후 1000°C까지 공기 중에서 3°C/min로 승온하였고 1000°C부터 1350°C까지는 산소분압을 10<sup>-3</sup> atm으로 유지시키면서 5°C/min로 승온하였다. 소결은 1350°C에서 5시간 동안 하였는데 처음 3시간 동안은 공기 중에서 소결하였으며 나머지 2시간 동안과 냉각되는 동안에는 Morineau가 제안한  $Fe_2^{2+}$ 농도가 같게 유지되는 다음 식(isoconcentration line)에 의해 산소분압을 조절하였다.<sup>5)</sup>

$$\log P_{O_2}(\text{atm}) = 7.56 - \frac{14540}{T(K)} \quad (1)$$

이 때 냉각 속도는 1.5°C/min로 하였으며 시편의 온도가 1000°C로 냉각될 때까지 분위기를 조절하였으며 그 이후에는 질소를 흘려주었다. 소결과 냉각 도중의 분위기는 ZrO<sub>2</sub> sensor를 이용하여 측정하였다.

초투자율은 impedance analyzer(Hewlett Packard, Model HP 4192A, U.S.A.)를 이용하여 0.6 mOe에서 측정하였다. 포화자화 값은 vibrating sample magnetometer(Bruce Randall, VSM, Model DMS 880, U.S.A.)를 이용하여 10 kOe에서의 magnetization을 측정하였다. 소결 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였으며 비저항은 4단자법으로 측정하였다. 시편의 미세구조는 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 시편은 1 μm까지 연마한 후 염산으로 etching한 후 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 산화철의 함량에 따른 상온 초투자율의 변화를 나타내었다. 산화철의 함량이 52.0 mol%인 경우 초투자율이 7800정도로 가장 컸으며 산화철의 함량이 이 보다 크거나 작을 경우 모두 초투자율은 감소하였다. 일반적으로 초투자율은 조성과 밀도, 미세구조 등에 의존한다고 알려져 있다.<sup>3,6-9)</sup> 이러한 초투자율의 조성 의존

성이 소결 밀도나 미세구조에 의존하는 것인지 알아보기 위하여 Fig. 2에는 소결밀도를, Fig. 3에는 미세구조를 나타내었다. 산화철의 함량이 많아지면 소결 밀도는 감소하는 경향을 보이고 있으나 5.02~5.06 g/cm<sup>3</sup>의 범위로 크게 변하고 있지는 않다. 또한 소결체의 미세구조도 조성에 따라 거의 변화가 없다. 입자 크기는 15~17 μm정도이며 산화철의 함량에 따른 변화는 없었다. 따라

서 소결밀도나 미세구조로는 Fig. 1에 나타난 초투자율의 변화를 설명할 수 없다.

Fig. 4에는 산화철의 함량에 따른 포화자속밀도를 나타내었다. 산화철의 함량이 증가함에 따라서 포화자속 밀도는 증가하고 있다. 포화자속밀도는 3900~4200 Gauss정도의 범위였다. 또한 보자력은 모든 조성에 대하여 0.050e이하로 좋은 특성을 나타내었다. 포화자속 밀도는 초투자율에 크게 영향을 미친다. 즉 초투자율은

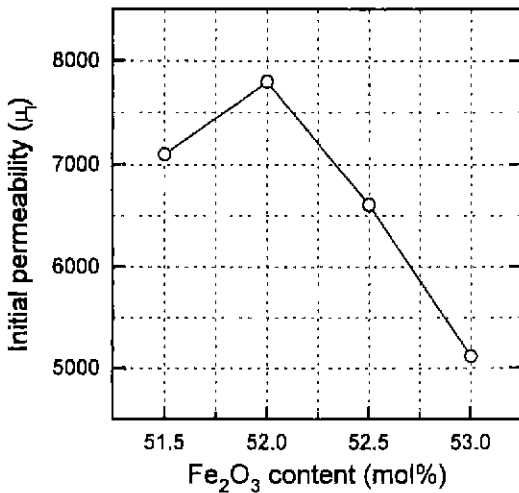


Fig. 1. Initial permeability of toroidal specimen as a function of hematite content.

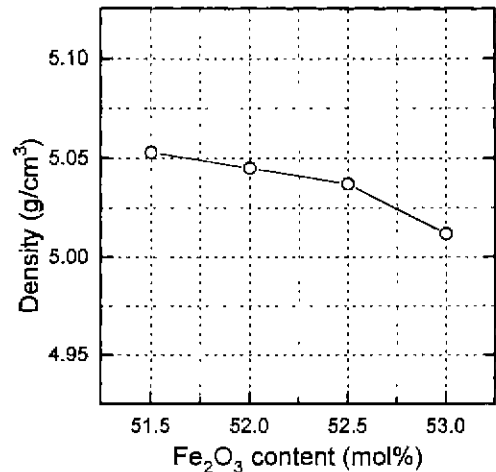


Fig. 2. Bulk density of sintered specimen as a function of hematite content.

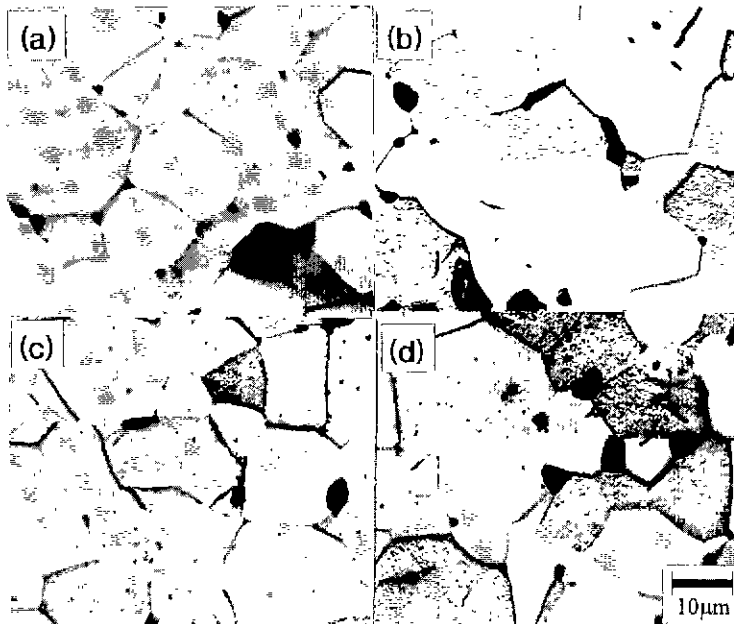


Fig. 3. Microstructural change of sintered specimen with hematite contents of (a) 51.5 mol% (b) 52.0 mol% (c) 52.5 mol% (d) 53.0 mol%

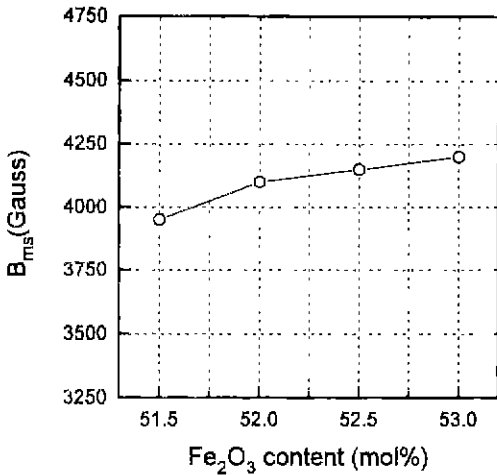


Fig. 4. Saturation magnetization of sintered specimen as a function of hematite content.

포화자속밀도의 제곱에 비례하며 결정자기이방성 상수에 반비례한다.<sup>11)</sup>

$$\mu \propto \frac{M_s^2}{|K_1|} \quad (2)$$

그러나 산화철의 함량이 증가함에 따라 포화자속은 증가하는 반면 초투자율은 감소하고 있다. 따라서 산화철의 함량이 증가함에 따라 초투자율이 감소하는 것을 포화자속의 변화로 설명할 수 없다. 따라서 식 (2)에 의하면 포화자속의 영향을 능가할 정도로 결정자기이방성 상수가 크게 증가하기 때문에 초투자율이 변한다고 유추할 수 있다.

Fig. 5에는 산화철의 함량에 따른 초투자율의 온도의존성을 나타내었다. 산화철의 함량이 52 mol% 이상일 경우 Curie 온도는 130°C 정도로 산화철의 함량에 관계없이 거의 같으며 산화철의 함량이 커짐에 따라 투자율의 2차 최대값(secondary maximum peak, SMP)이 나타나는 온도가 저온으로 이동하고 있다. 또한 산화철의 함량이 증가함에 따라서 투자율의 SMP값이 감소하고 있으며 상온 부근에서의 투자율의 온도계수( $\alpha_m$ )는 점점 작아지고 있음을 알 수 있다.

그러나 산화철의 함량이 51.5 mol%인 경우는 Curie 온도가 120°C 정도로 산화철의 함량이 52 mol% 이상인 경우와 비교하여 10°C 정도 감소함을 알 수 있다. 또한 이 경우 투자율의 SMP가 나타나지 않고 있으며 투자율의 온도계수가 매우 큼을 알 수 있다.

현재까지 보고된 다결정에서의 초기투자율에 영향을 미치는 인자들은 서론에서 살펴본 바와 같이 포화자속 밀도, 평균입경(미세구조), 밀도(또는 기공률), 자벽의

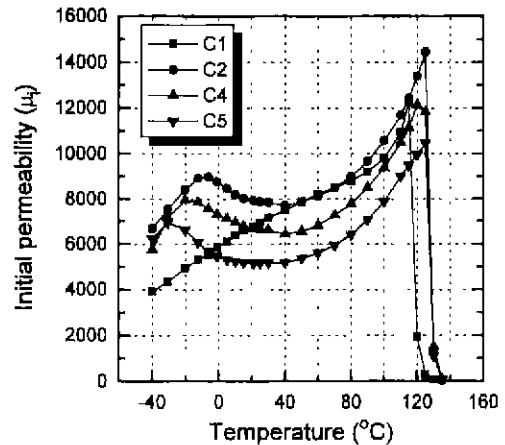


Fig. 5. Initial permeability dependence on hematite content as a function of temperature.

두께(자벽의 에너지), 내부응력, 그리고 결정자기이방성이다. 그러나 본 연구에서처럼 Mn/Zn의 비를 일정하게 고정시키고 산화철의 함량이 다른 시편의 경우 초기투자율의 변화를 미세구조, 밀도, 포화자속밀도로서는 설명할 수 없었다. 따라서 본 연구에서 고려할 수 있는 변수는 자벽의 두께나 내부응력, 그리고 결정자기이방성이 있는데 자벽의 두께나 내부응력은 변화가 거의 없으리라 생각된다. 이러한 자벽의 두께나 내부 응력 변화의 여부가 본 연구에서 확인된 것은 아니지만 제조 조건이 동일하고 산화철의 함량만 바뀌었기 때문에 자벽의 두께나 불순물 등에 의한 내부응력의 변화가 크게 생겼다고 보기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 결정자기이방성의 변화가 주요한 원인으로 생각된다.

투자율의 SMP는 결정자기이방성 상수가 0이 되기 때문에 나타난다고 알려져 있으며<sup>9)</sup> 또한 투자율의 온도의존성으로부터 결정자기이방성 상수의 값과 부호를 알 수 있다. 즉 상온 투자율은 SMP가 나타나는 온도와 결정자기이방성 상수의 크기에 의해 결정되는데, 결정자기이방성은 조성에 의해 결정되는 것으로서 특히 Fe<sup>2+</sup> 이온의 농도에 의해 크게 영향을 받는다. 산화철의 함량이 증가하면 Fe<sup>2+</sup> 이온의 양이 증가하는데 이 Fe<sup>2+</sup> 이온의 농도가 증가하면 이방성이 양으로 커지며 다른 이온들(Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)의 농도가 증가하면 이방성이 음으로 커진다고 알려져 있다.<sup>9)</sup> 이러한 이온들의 농도 변화에 의해 자기이방성의 온도 특성이 결정되는데 Fe<sup>2+</sup> 이온의 농도가 증가하면 자기이방성이 0이 되는 온도가 저온으로 이동하며 상온에서의 자기이방성은 증가한다. 따라서 산화철의 함량이 커지면 상온에서의 자기이방성이 커지므로 초투자율이 감소하리라 예측된다.

식 2에서 유추할 수 있듯이 결정자기이방성 상수가

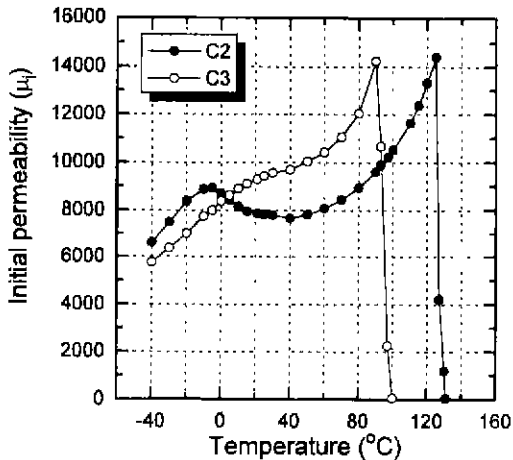


Fig. 6. Initial permeability dependence on zinc content as a function of temperature.

온도에 따라 부호가 변하면 투자율의 SMP가 나타나므로, Fig. 5에서 산화철의 함량이 52 mol%이상인 경우 결정자기이방성은 온도가 증가함에 따라 음에서 양으로 변하고 있음을 알 수 있다. 또한 산화철의 함량이 증가함에 따라서 투자율의 SMP가 나타나는 온도로부터 결정자기이방성이 0이 되는 온도는 저온으로 이동됨을 알 수 있고, 산화철의 함량이 증가함에 따라서 상온 초투자율이 감소하는 것으로부터 상온에서 결정자기이방성은 더 큰 양의 값을 가지는 것을 알 수 있다. 그러나 산화철의 함량이 51.5 mol%인 경우, 투자율의 SMP가 나타나지 않는 것으로 보아 결정자기이방성 값은 전 온도 구간에 걸쳐서 음의 값을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 6에는 ZnO의 함량에 따른 투자율의 온도 의존성을 나타내었다. 산화철의 함량이 52 mol%인 경우, ZnO의 양이 22 mol%에서 24 mol%로 증가하면 투자율이 현저하게 커지며 Curie온도는 크게 감소함을 알 수 있다. 또한 투자율의 SMP는 고온으로 이동하며 상온 부근의 온도 계수가 커지고 있다. Mn-Zn페라이트에 Zn가 고용되는 양이 많아질수록 각 부결자의 자화 정도의 차이가 커져 포화자속 밀도가 커지므로<sup>11)</sup> 투자율은 증가하나 비자성 이온인 Zn의 양이 많아지므로 결정 격자 사이의 상호작용의 세기가 감소<sup>11)</sup>하므로 큐리온도는 낮아진다.

이와 같이 산화철의 함량에 따른 투자율의 변화가  $Fe^{2+}$  이온의 농도의 변화에 의한 것인지 알아보기 위해 각 조성에 대하여  $Fe^{2+}$  이온의 농도를 습식 화학 분석한 결과와 비저항의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 산화철의 함량이 증가함에 따라  $Fe^{2+}$  이온의 농도는 커지고 있으며 이에 따라 비저항이 감소하고 있다.  $Fe^{2+}$  이온의 농도가 커짐에 따라 비저항이 감소하는 것은 전하나르계( $Fe^{2+}$  이온)의 농

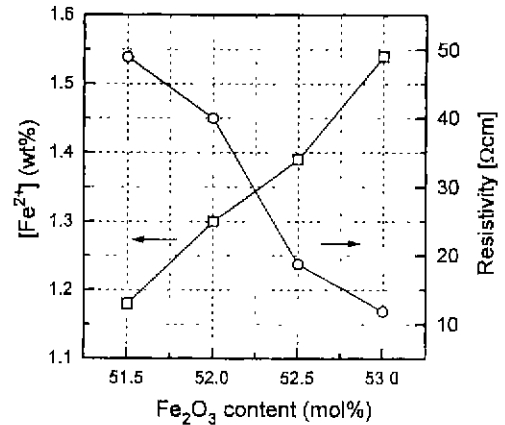


Fig. 7.  $Fe^{2+}$  ion concentration and resistivity as a function of hematite content.

도가 증가하기 때문으로 알려져 있다.<sup>12-14)</sup>

$Fe^{2+}$  이온의 농도가 증가하면 결정자기이방성이 감소하여 상온 투자율은 커진다고 보고된 바 있는데<sup>11)</sup> 이는 특정 조성에서 산소분압을 변화시켜  $Fe^{2+}$  이온의 농도만 변화되었을 때의 결과이다. 본 연구에서 택한 조성 영역에서는  $Fe^{2+}$  이온의 농도가 너무 커지면 투자율이 감소하였다. Fig. 5와 Fig. 7에 의하면, 상온 투자율이 산화철의 함량이 증가함에 따라 감소하는 것은  $Fe^{2+}$  이온의 농도가 증가하여 결정자기이방성 상수가 커지기 때문이며, 투자율의 SMP가 저온으로 이동하는 것은 결정자기이방성 상수가 0이 되는 온도가 저온으로 이동하기 때문이다.

#### 4. 결 론

Mn/Zn비가 일정하고 산화철의 함량이 변화된 조성의 Mn-Zn페라이트에서 초투자율이 산화철의 함량에 따라 변하는 원인을 살펴보았다.

1. 초투자율은 산화철의 함량에 따라 최대치를 보였으며 밀도나 미세구조의 변화는 거의 없었고 포화자속밀도는 산화철의 함량이 많아짐에 따라 증가하였다. 따라서 초투자율의 변화는 미세구조나 포화자속밀도의 변화로는 설명되지 않았다.

2. 전기비저항은 산화철의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며 이는 측정된  $Fe^{2+}$  이온의 농도 증가로 설명되었다.

3. 산화철의 함량이 증가함에 따라 초투자율의 제2차 최대치가 저온으로 이동하는 것으로부터 결정자기이방성 상수가 0이 되는 온도가 저온으로 이동함을 알 수 있었으며 상온에서 결정자기이방성 상수의 값은 양으로 커짐을 알 수 있었다. 그러나 Zn의 함량이 많아짐에 따

라 결정자기이방성 상수가 0이 되는 온도는 고온으로 이동하고 결정자기이방성 상수의 값은 작아지는 것으로 나타났다.

4. 투자율의 온도의존성과  $Fe^{2+}$ 이온의 농도 변화로부터, 산화철의 함량에 따른 상온 초투자율의 감소는  $Fe^{2+}$ 이온 농도의 증가에 따른 결정자기이방성 상수의 증가에 의한 것으로 판단되었다.

### 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. P. I. Slick, "Ferrite for Non-Microwave Applications," Chap. 3, in *Ferromagnetic Materials*, Vol. 2, Ed. by E. P. Wohlforth, North-Holland Pub Co, New York, 1980.
2. E. C. Snelling, in *Soft Ferrites, Properties and Applications*, 2nd edition, Butterworth Co. Ltd., London, 1988.
3. K. Ohta, "Magnetocrystalline Anisotropy and Magnetic Permeability of Mn-Zn Ferrites," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **18**(5), 685 (1963).
4. P. I. Slick, "A Thermogravimetric Study of the Equilibrium Relations between a Mn-Zn Ferrite and an  $O_2-N_2$  Atmosphere," pp. 81, in *Ferrites: Proceedings of the International Conference on Ferrites*, Ed by Y. Hoshino, S. Iida and M. Sugimoto, University Park Press, Tokyo, 1970.
5. R. Morineau and M. Paulus, "Oxygen Partial Pressures of Mn-Zn Ferrites," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **20**, 373 (1973).
6. A. Beer and J. Schwarz, "New Results on the Influence of Filter Stipulations on the Qualities of MnZn-Ferrites," *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-2**(3), 470 (1966).
7. D. J. Perduijn and H. P. Pcolschek, "Mn-Zn Ferrites with very high Permeability," *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **10**, 263 (1968).
8. A. Globus and P. Duplex, "Separation of Susceptibility Mechanisms for Ferrites of Low Anisotropy," *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-2**(3), 441 (1966).
9. G. C. Jain, B. K. Das, R. S. Khanduja and S. C. Gupta, "Effect of intergranular porosity of initial permeability and coercive force in manganese zinc ferrite," *J. Mater. Sci.*, **11**, 1355 (1976).
10. A. Globus, "Some Physical Considerations about the Domain Wall Size Theory of Magnetization Mechanisms," *J de Phys.*, **38**, C1-1 (1977).
11. B. Hoekstra, E. M. Gyorgy, P. K. Gallagher, D. W. Johnson, Jr., G. Zydzik, and L. G. van Uitert, "Initial Permeability and Intrinsic Magnetic Properties of Polycrystalline MnZn-Ferrites," *J. Appl. phys.*, **49**(9), 4902 (1978).
12. F. K. Lotgering, "Semiconduction and Cation Valencies in Manganese Ferrites," *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 95 (1964).
13. G. H. Jonker, "Analysis of the semiconducting Properties of Cobalt Ferrite," *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 165 (1959).
14. L. G. van Uitert, "dc Resistivity in the Nickel and Nickel Zinc Ferrite System," *J. Chem. Phys.*, **23**(10), 1883 (1955).