

Spinel Ferrite 에 관한 研究 (I)

Mn-Zn 系 Ferrite 의 磁氣特性에 對한 稀土類酸化物의 添加效果

金 泰 玉

釜山大學校 工科大学 材料工學科

(1977년 5월 19일 接受)

Studies on Spinel Ferrites (I)

Effects of Addition of Rare-Earth Oxides on the Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrites

Tae-Ok Kim

College of Engineering, Busan National University

(Received May 19, 1977)

ABSTRACT

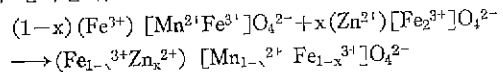
The effects of variation in composition and the addition of small amount of the rare-earth oxides La_2O_3 , CeO_2 and Sm_2O_3 on the magnetic properties of Mn-Zn system ferrites, $0.5 \text{ MnO} \cdot 0.5 \text{ ZnO} \cdot (1+0.1 X) \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ($X = -1, 0, 1, 2$), were investigated in the range of frequencies of 0.1~100 kHz.

It was shown that the magnetic permeability of the specimens with the composition $\text{Mn}_{0.5} \text{ Zn}_{0.5} \text{ Fe}_2\text{O}_4$ was maximum in the Mn-Zn system ferrites, and that the addition of a small amount of the rare-earth oxides to the composition $0.5 \text{ MnO} \cdot 0.5 \text{ ZnO} \cdot 0.9 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ caused the sharp increase of magnetic permeability and the decrease of the loss factors.

1. 緒 論

一般的으로軟 spinel ferrite는 弱한 磁場內에서 B-H 直線性和 高透磁率 그리고 매우 큰 固有抵抗을 갖기므로 通信用 各種 inductor, transformer, antenna, isolator, circulator, magnetic head 등으로 널리 쓰이고 있다. 이軟磁性 ferrite는 주로 Mn, Ni, Cu 系 spinel ferrite와 Zn spinel ferrite의 複合 ferrite인데, 이 中에서 Mn-Zn ferrite와 Ni-Zn ferrite가 代表的으로, 특히前者는 比較的 低周波用, 後者は 高周波用으로 사용되고 있다. 本 研究의 對象인 Mn-Zn ferrite는 이미 많은 研究者에 의하여 그 特性和 磁化機構가 報告되어 있다¹⁾. Mn-Zn ferrite는 一般式 $\text{Mn}_{1-x} \text{ Zn}_x \text{ Fe}_2\text{O}_4$ 를 갖기미, 그 結晶構造는 MnFe_2O_4 의 inverse spinel 結晶에 ZnFe_2O_4 의 normal spinel 結晶이 固溶되어 있다고 報告되어 있다.^{2),3)} spinel 構造의 A-site와 B-site를 各各 ()와 []로써 表示하면 normal spinel은 $(\text{M}^{2+})[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, inverse spinel은 $(\text{Fe}^{3+})[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ 가 된다. Mn ferrite (Fe^{3+}) $[\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ 와 Zn ferrite (Zn^{2+}) $[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ 가 固溶體를 이룰 때는 다음 反應

이 일어난다.

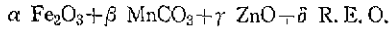


Mn ferrite가 Zn ferrite에 稀釋될 때 어느 固溶度의 限界까지 그 飽和磁化는 增加되는데, 이는 Mn-Zn 複合 ferrite가 實用的으로 사용되는 重要한 理由가 되며 그 mechanism은 Néel의 ferrimagnetism 理論으로 說明된다.^{4),5)} 그러나 여러 酸化物을 微量添加하면 그 磁性이 顯著히 變化하지만 그 mechanism은 아직 完全히는 究明되어 있지 않다. 또한 Mn-Zn ferrite의 低周波 磁氣特性에 미치는 稀土類酸化物의 添加效果에 對한 研究報告가 없는 眞情임으로, 本 研究에서는 MnO-ZnO- Fe_2O_3 의 3成分系에서 最大飽和磁化를 나타내는 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 組成을 中心으로 하여 MnO와 ZnO의 mole比를 1:1로 固定하고, Fe_2O_3 가 過不足한 組成의 Mn-Zn 系 ferrite $0.5\text{MnO} \cdot 0.5\text{ZnO} \cdot (1+0.1x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = -1, 0, 1, 2$)의 磁氣의 特性을 0.1~100 kHz의 周波數範圍에서 先 測定하고 또한 稀土類酸化物 La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 의 微量添加가 이들 Mn-Zn 系 ferrite의 磁性에 미치는 影響을 調査하였다.

2. 實 驗

2.1 試片製作

0.5MnO·0.5ZnO·(1+0.1x) Fe₂O₃ (x=-1, 0, 1, 2)의 組成을 갖인 Mn-Zn系 ferrite를 얻기 爲하여 MnO-ZnO-Fe₂O₃의 3成分系에서 다음 式에 依하여 調合하였다.



여기서 $\alpha + \beta + \gamma = 1.000$, $\beta/\gamma = 1.000$ 그리고 $\delta = 0.000$ 또는 0.005이며, R. E. O.는 稀土類酸化物 (rare-earth oxides)의 略語로서 La₂O₃, CeO₂, Sm₂O₃이다. α 는 0.45, 0.50, 0.55, 0.60으로 變化시켰다.

위 各 調合을 重量比로 換算하고 各成分 試藥을 正確히 秤量(±0.01g)하여 100.00g씩 調合하고 이를 500 ml의 beaker에 넣고 蒸溜水 350ml를 加한 다음 400 rpm의 stirrer로써 4時間 攪拌後 MnCO₃의 分解溫度 以下인 60~65°C의 drying oven에서 恒量이 될 때까지 乾燥시켰다. 使用한 試藥은 99.5% 以上の 純度를 갖인 것으로서, Fe₂O₃는 日本 昭和化學(株)의 特級, MnCO₃는 日本 和光純藥工業(株)의 一級, ZnO는 日本 關東化學(株)의 一級, La₂O₃와 CeO₂는 日本 純正化學(株)의 一級이며, Sm₂O₃는 日本 山田藥品(株)의 一級이었다.

上記한 各 調合의 乾燥物을 100mesh 全通으로 破碎하여 5g씩 mould에 넣고 1ton/cm²의 壓力으로 加壓하여 $\phi 2.54\text{cm}$ 의 disklike pellet를 成形하고, 이들을 fused alumina plate 위에 있어서 SiC 電氣爐內에서 200°C/hr의 heating rate로써 加熱하고 1,150°C에서 4時間 空氣中 calcination시킨 다음 爐內에서 自然冷却시켰다. 이를 다시 200mesh 全通으로 mullite mortar에서 粉碎한 다음 carboxymethyl cellulose 2% 溶液을 各 試料에 對하여 4%씩 binder로써 加하고 잘 混練한 다음 1ton/cm²의 壓力으로 加壓하여 外徑 2.54cm, 內徑 1.30cm, 두께 0.34cm, 重量 5g의 toroid를 成形하고, 乾燥시켜 다시 1,350°C에서 4時間 空氣中 燒成한 다음 爐內冷却시켰다.

만들어진 試片은 Fig.1과 같다.

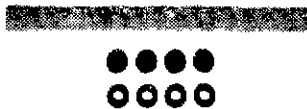


Fig.1 Specimens calcined (upper) and fired (lower).

2.2 比透磁率과 損失率의 測定

toroid에 감은 coil의 inductance L은 다음 式으로 주어지므로

$$L = 4\pi n^2 A \mu_s / (l \times 10^9) \quad (\text{c. g. s.}) \quad (1)$$

(1)式에서 比透磁率 μ_s 는

$$\mu_s = L \times l \times 10^9 / (4\pi n^2 A) \quad (2)$$

로 求해진다. 여기서 l 은 平均磁氣回路長(cm), A 는 斷面積(cm²), n 은 coil의 卷數를 가르킨다.

損失率 $\tan\delta$ 는

$$\tan\delta = 1/Q = R/(L\omega) \quad (3)$$

으로 주어지며, 여기에서 $\omega (= 2\pi f)$ 는 角振動數, R 은 coil의 實効抵抗(Ω)이다. 따라서 coil의 inductance L과 實効抵抗 R을 測定하면 (2)와 (3)式에서 比透率 μ_s 와 損失率 $\tan\delta$ 를 求할 수 있다.

앞에서 既述한 바와 같이 製作한 toroid 試片에 enamel coil ($\phi 0.40\text{mm}$)을 20回 감고, 같은 組成의 試片 5個를 任意選定하여 μ_s 와 $\tan\delta$ 를 다음과 같은 裝置를 使用하여 測定하고 이를 平均하였다. 各 周波數 0.1, 1.0, 10.0, 100.0 kHz에서 試片 toroid coil의 L과 R을 測定하기 爲하여, audio-oscillator (TS-382 D/V, Taffet Radio & Television Co, U. S. A.)와 universal bridge (Model 425A, Yokogawa-Hewlett-Packard)를 試片 toroid coil과 함께 Fig.2와 같이 結線하였다. bridge의 Cc와 Rc를 調整하여 detector의 指示가 zero point 또는 minimum일때 inductance L과 抵抗 R은 各各 $L = CcRaRb$, $R = RaRb/Rc$ 로써 주어지므로 이 값을 (2), (3)式에 代入하여 比透磁率 μ_s 와 損失率 $\tan\delta$ 를 計算하여 求할 수 있다.

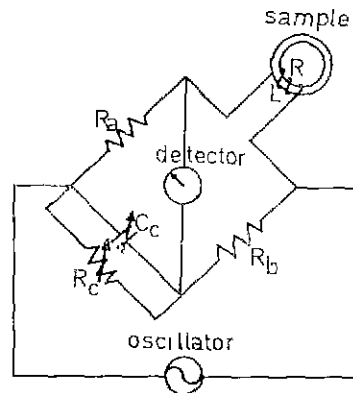


Fig.2 Bridge circuit measuring the inductance L and resistance R of toroid coil.

3. 結果 및 考察

위에서 記述한 方法으로 製作한 各 組成의 toroid 試片의 比透磁率 μ_s , 損失率 $\tan\delta$ 및 比損失率 $\tan\delta/\mu_s$ 의 測定結果는 Fig. 3~5와 같다.

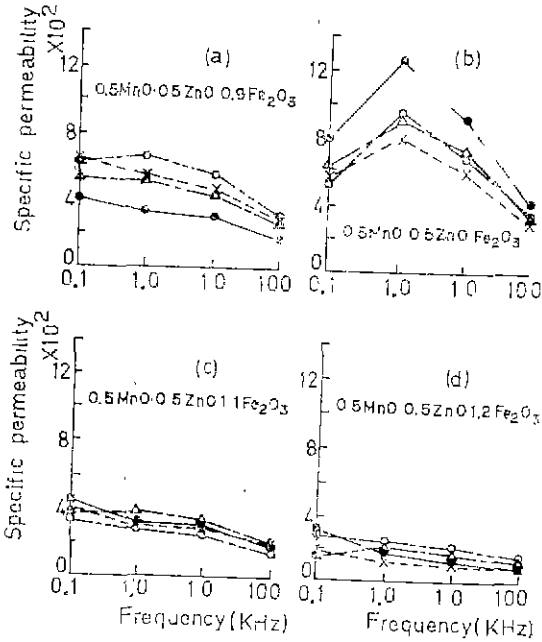


Fig. 3 Frequency dependence of specific magnetic permeability of $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot (1+0.1x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ doped with rare-earth oxides. (a) $x=-1$, (b) $x=0$, (c) $x=1$, (d) $x=2$
 ●—●: non-doped,
 X·····X: doped with La_2O_3 ,
 △—△: doped with CeO_2 ,
 ○—○: doped with Sm_2O_3

Fig. 3를 보면 比透磁率은 Mn-Zn spinel ferrite 組成의 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)가 가장 크고 Fe_2O_3 가 增加할수록 크게 減少한다. 이것은 空氣中 燒成에서 過量의 Fe_2O_3 가 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 析出됨에 그 原因이 있다고 생각된다.⁶⁾

稀土類酸化物의 微量添加가 Mn-Zn系 ferrite의 透磁率에 미치는 效果를 보면, Fe_2O_3 의 含量이 mole比 45%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot 0.9\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 透磁率을 增加시키고, 50%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 減少시키며 55%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot 1.1\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 60%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot 1.2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 周波數의 變化에도 거의

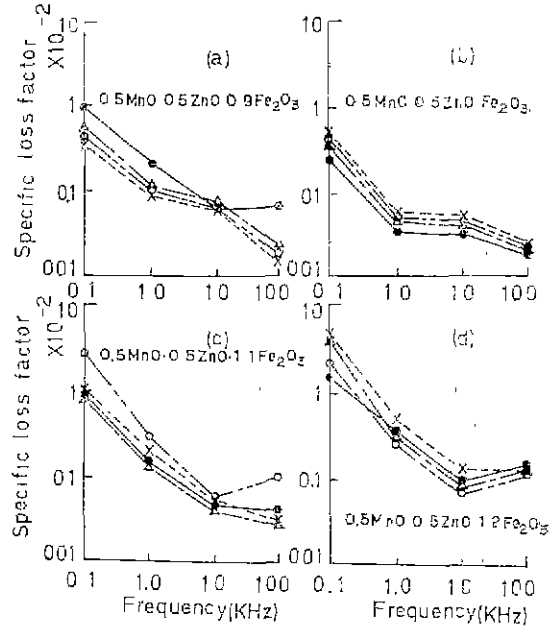


Fig. 4 Frequency dependence of loss factor of $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot (1+0.1x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ doped with rare-earth oxides. (a) $x=-1$, (b) $x=0$, (c) $x=1$, (d) $x=2$
 ●—●: non-doped,
 X·····X: doped with La_2O_3 ,
 △—△: doped with CeO_2 ,
 ○—○: doped with Sm_2O_3

均一한 透磁率을 보이고, 稀土類酸化物의 添加效果가 별로 없음을 알 수 있다. 이것은 Fe_2O_3 가 不足할 때 稀土類酸化物이 이를 補充하고 透磁率을 增加시키지만, Fe_2O_3 가 過量일 때 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 析出을 抑制시키지는 못 함을 보이고 있으나 이의 機構는 아직 不明함으로 앞으로 이에 對하여 깊이 研究할 必要가 있는 問題이다.

損失率 $\tan\delta$ 는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 Fe_2O_3 가 mole比 45%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot 0.9\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 周波數 增加에 따라 單調 減少하다가, 50%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)에서는 1~10kHz의 周波數範圍에서 多少 緩慢한 減少를 보이지만, 55%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot 1.1\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 되면, 다시 單調 減少하고 60%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot 1.2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 10~100kHz에서 減少가 緩慢해진다. 稀土類酸化物의 添加가 損失率에 미치는 影響은 Fe_2O_3 의 mole比 45%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot 0.9\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 크게 損失率을 減少시

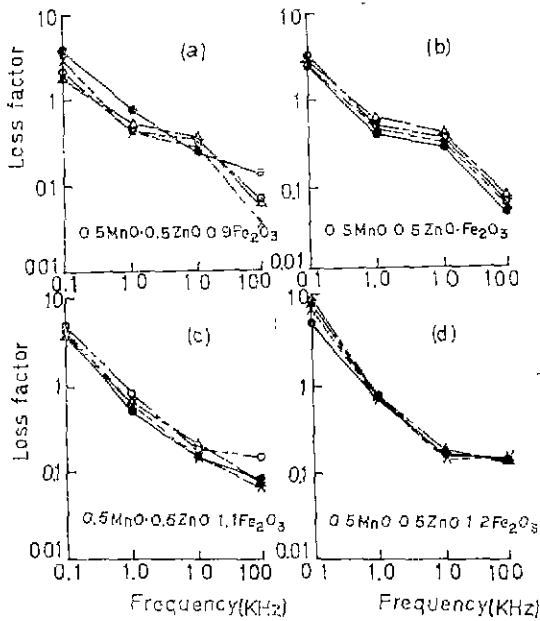


Fig. 5 Frequency dependence of specific loss factor of $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot (1+0.1x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ doped with rare-earth oxides.

(a) $x = -1$, (b) $x = 0$, (c) $x = 1$, (d) $x = 2$
 ●—●: non-doped,
 X—X: doped with La_2O_3 ,
 △—△: doped with CeO_2 ,
 ○—○: doped with Sm_2O_3

켜 주지만, 1~10kHz 사이에서 減少가 緩慢해지고 50%以上에서는 大體로 稀土類酸化物未添加試片과 別 差異가 있음을 볼 수 있다. 다만 Sm_2O_3 의 添加가 Fe_2O_3 의 mole比 55%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot 1.1\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 10~100 kHz 範圍에서 減少를 緩慢히 해 주고 있다.

比損失率 $\tan\delta/\mu$ 는, Fig. 5에서 보는 바와 같이 稀土類酸化物未添加試片은 Fe_2O_3 mole比 45%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot 0.9\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 境遇 10~100kHz에서 增加하지만, 50%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)에서는 1~10kHz에서 거의 一定하다가 60%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot 1.2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 急激히 增加한다. 稀土類酸化物의 添加効果는 Fe_2O_3 의 mole比 45%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot 0.9\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 未添加試片에 比하면 比損失率을 顯著히 減少시킨다. 그러나 Fe_2O_3 가 mole比 50%인 $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 오히려 比損失率을 增加시키음을 보이고 있다.

따라서 Fe_2O_3 가 不足한 組成의 Mn-Zn系 ferrite는 稀土類酸化物을 添加시키므로써 그 磁氣的 特性을 向上시키는 效果가 있음을 알 수 있다. 그 效果의 機構에 對하여서는 더욱 깊은 研究가 必要하리라 본다.

4. 結 論

Mn-Zn系 ferrite $0.5\text{MnO}\cdot 0.5\text{ZnO}\cdot (1+0.1x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = -1, 0, 1, 2$)에 稀土類酸化物 La_2O_3 , CeO_2 및 Sm_2O_3 를 微量添加함으로써 그 低周波磁氣特性에 미치는 影響에 對한 以上의 研究를 概括하면 다음과 같다.

- 1) Mn-Zn系 ferrite는 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 透磁率이가 最大, 過量의 Fe_2O_3 를 含有할 때는 燒成中에 $x-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 析出하여 透磁率이 急激히 減少한다.
- 2) 透磁率은 大體로 周波數增加에 따라 減少한다. (但 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에서는 1kHz에서 最大가 된다.)
- 3) 損失率은 周波數增加에 따라 大體로 減少하지만, 各 組成에 있어서 特有한 周波數範圍에서 減少率의 變動이 나타난다.
- 4) 稀土類酸化物을 微量添加하면 Fe_2O_3 가 不足한 組成은 그 透磁率을 增加시키고 損失率도 顯著히 減少시켜 준다.

謝辭

本 研究를 爲하여 細心히 指導하여 주신 釜山大學校 文庫科大學 李 在鉉教授에게 深甚한 謝意를 드린다.

參考文獻

- 1) J. L. Snoeck, "New Developments in Ferromagnetic Materials," Elsevier, p91 (1947)
- 2) T. F. W. Barth and E. Porcjak, "Spinel Structures: with and without variant Atom Equipoints" *Z. Krist.*, 82 pp325-341 (1932)
- 3) E. J. W. Verwey and E. L. Heilmann, "Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures." *J. Chem. Phys.* 15 pp174-180 (1947)
- 4) L. Néel, "Propriétés magnétiques des ferrites: Ferri-magnétisme et Antiferromagnétisme," *Ann. Phys.*, 3 pp137-198 (1948)
- 5) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 3rd ed. pp472-475, John Wiley & Sons, Inc, New York (1968)
- 6) 日本粉體粉末冶金協會編, "磁性材料", p.172 (1970)