

## Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가가 Lithium Ferrite 의 소결현상과 B-H Loop 특성에 미치는 영향

김현태 · 임호빈

한국과학기술원 재료공학과  
(1982년 3월 17일 접수)

### Effects of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Additions on the Sintering Behavior and B-H Loop Properties of Lithium Ferrite

Hyun-Tai Kim and Ho-Bin Im

Dept. of Materials Science, KAIST

(Received March 17, 1982)

#### ABSTRACT

The sintering behavior and B-H loop properties of Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> with the addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> have been investigated by observation of microstructures and measurement of semi-static hysteresis loops.

The sintering temperature was lowered by the additions of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and the effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition was greater than that of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The abnormal grain growth was observed at about 1000°C (d: 4.6g/cm<sup>3</sup>) and 850°C (d: 4.5g/cm<sup>3</sup>) in the specimens with the addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respectively. The addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> resulted in a large and uniform grain size, and the addition of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> resulted in a uniform grain size but the final density was lower than that of the pure specimen.

The squareness was increased and the coercive force was decreased by the addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and the squareness was decreased and the coercive force was increased by the addition of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. These effects could be explained by a large and uniform grain size, and by a lower final density of specimens with the addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respectively.

#### 1. 서 론

Lithium ferrite는 B-H loop이 square하고 Curie 온도가 높아서 온도계수가 작기 때문에 computer의 정보 저장소자로 많이 사용되고 있다.

이러한 정보저장소자로 쓰이는 ferrite에 요구되는 특성중에서도 loop의 squareness가 가장 중요하며, squareness가 높아져야 하는 자기이방성계수 K<sub>1</sub>이 음의 값을 가지고 magnetostriction 계수 λ<sub>111</sub>이 작아야 한다<sup>1)</sup>는 고유조건과 소결밀도가 높아서 기공이 적고 입자크기가 비교적 균일해야 한다는 외적조건이 있다. 고유조건은 주로 화학조성과 결정구조에 영향을 받고 외적조건은 분말의 제조방법과 소결조건에 영향을 받는다.

최근 정보저장소자의 크기가 소형화 길에 따라 균일한 조성과 높은 밀도가 더욱 요구되고, 입자크기도 작고 균일해야 한다는 조건이 따르게 되었다. 이러한 조건을 만족시키기 위해 소결촉진제로 여러가지 첨가물을 사용하는 연구가 있었으며 그 중에서도 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 효과가 소결과 미세구조 변화에 큰 영향을 미친다는 보고<sup>2)~4)</sup>가 있었다. 그러나 이들 연구는 대부분 Zn, Mn, Co 등이 치환된 lithium ferrite 조성에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등을 첨가한 조성이어서 이들 첨가물만의 효과를 명확히 보기에는 어려운 점이 많았다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 제거하기 위해 순수한 lithium ferrite 조성에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 각각 첨가한

조성을 만들어, 이러한 첨가물이 lithium ferrite의 소결현상과 미세구조 변화에 미치는 영향을 조사하고 여기에 따르는 squareness의 변화를 직접 B-H loop을 측정함으로써 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법 및 측정

### 2-1 분말제조

C. K. Williams 사의  $Fe_2O_3$  분말과 J. T. Baker 사의  $Li_2CO_3$  분말을 섞어서  $Li_{0.5}Fe_{2.44}O_{3.91}$  조성으로  $Fe_2O_3$ 가 조금 부족하게 첨가된 조성을 만들었다. 이것은 분쇄할 때 stainless steel jar에서 유출되는 철의양을 감안한 것이다. 이 혼합분말에 isopopyl alcohol을 넣고  $55r \cdot p \cdot m$ 으로 18시간동안 습식혼합한 다음 건조하고,  $900^\circ C$ 에서 3시간동안 하소하였다.

하소한 분말에 J. T. Baker 사의  $Nb_2O_5$ ,  $V_2O_5$  분말을 첨가하였다.  $Nb_2O_5$ 는 각각 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02 mole fraction을 넣었고,  $V_2O_5$ 는 0.005mole fraction을 첨가하였다. 이 분말을 다시  $55r \cdot p \cdot m$ 으로 15시간동안 습식분쇄 하였고, 여기에 2wt/% P.V.A를 결합제로 넣고 3시간동안 혼합한 후 건조하고, 1.5wt% stearic acid를 윤활제로 첨가하여 70mesh를 통과한 granule을 만들었다.

### 2-2 성형 및 소결

제조된 분말을 외경 22mm, 내경 14mm의 toroid die에 넣고  $2ton/cm^2$ 의 압력으로 성형하였다. 이 성형체를  $600^\circ C$ 에서 3시간동안 예비소결 하여 결합제와 윤활제를 제거하였다.

소결은 SiC를 가열소자로 한 tube furnace에서 했으며 각 소결온도에서 2시간동안 공기 중에서 소결하였다.

### 2-3 측정

소결시편의 표면에 와셀린을 얇게 바른 다음 공기중에서의 무게와 증류수속에서의 무게차이로 부피를 구함으로써 소결밀도를 측정하였다. 소결시편을 200 mesh 정도로 분쇄한 다음 Diano-XRD 8000 X-ray power diffractometer로  $CuK\alpha$ 선과 Ni filter를 사용하여 X-선 회절조사를 하하였다. 소결시편의 표면을 연마한 다음 소결온도보다  $150^\circ C$  정도 낮은 온도에서 10~15분동안 thermal etching을 하여 미세 조적을 관찰하였다. 소결시편에 teflon tape를 감은 다음 0.5mm 에나멜선을 감고, Riken Denshi 사의 B-H loop tracer와 X-Y recorder를 사용하여 30 oersted의 자장을 걸어주었을 때 나타나는 B-H loop을 측정하였으며, minor loop은 그때 나타난 각 시편의 coercive force 크기의 자장을 걸어 주고 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1 X-선 회절조사

Lithium ferrite의 구조식은  $Fe^{3+}[Li_{0.5}^{1+}Fe_{1.5}^{3+}]O_4$ 로 표시되며 Bsite에  $Li^{1+}$ 와  $Fe^{3+}$  이온들이 1:3의 비율로 규칙적인 배열을 함으로써 superlattice 면이 생기게 된다<sup>5)</sup>. 본 실험에서는 이러한 superlattice를 이용하여 Nb 이온과 V 이온의 lithium ferrite에 대한 고용도를 알아보기 위해 X-선 회절조사를 하였고 그 결과를 Fig.1에 나타내었다.

X-선 회절결과를 보면 spinel phase의 (311) (220) (211) (210) 등의 면이 나타났으며 여기서 (211) (210) 면이 superlattice 면이다  $900^\circ C$  부근에서 상온으로 1~2초 사이에 급냉할 경우 superlattice가 없어진다는 보고<sup>6)</sup>가 있으며 높은온도에서 소결하게 되면 Li

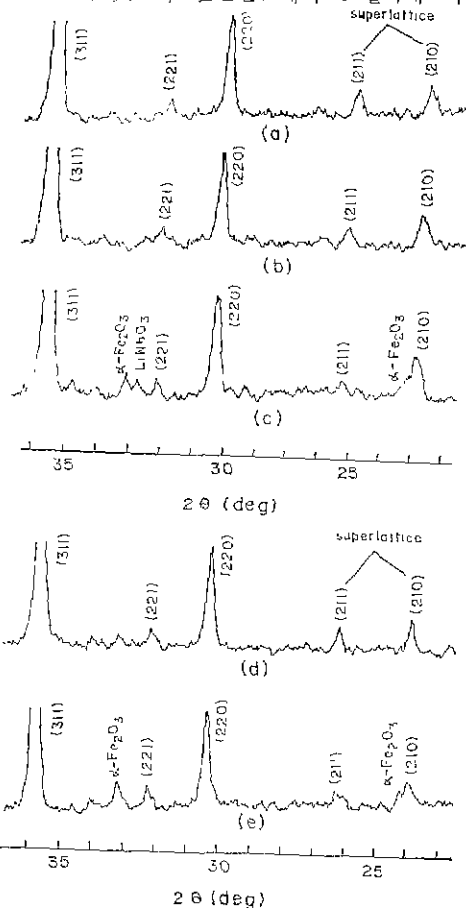


Fig.1 X-ray diffraction patterns for lithium ferrite.

(a) pure (b) 0.02 $Nb_2O_5$  (c) 0.04 $Nb_2O_5$

(d) 0.01 $V_2O_5$  (e) 0.02 $V_2O_5$

Sintered at  $1100^\circ C$  for 2hrs. in air.

와 O<sub>2</sub>의 손실로 인해 second phase가 생성될 수도 있으나 본 실험에서는 이들의 영향이 극히 적기 때문에 탐지할 수가 없었다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가의 경우 각각 0.04Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가조성 (Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub>에 0.04 mole fraction의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 시던)과 0.02 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가조성에서 superlattice가 약해지고 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak가 생긴 것을 볼 수 있다.

α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak의 생성은 첨가된 Nb 이온과 V 이온이 lithium ferrite에 어느정도 고용되어 들어감에 따라 charge neutrality를 유지하기 위해 Fe 이온이 석출되어 나오기 때문이며, superlattice peak의 빈위는 고용된 Nb 이온과 V 이온에 의해 lithium ferrite의 양이온의 분포가 영향을 받게되고, B site의 Li 이온과 Fe 이온의 비율이 변하기 때문인 것으로 생각된다.

T. Iimura<sup>2)</sup>에 의하면 Li<sub>0.44</sub>Zn<sub>0.09</sub>Fe<sub>2.47</sub>O<sub>4</sub>에 1.5wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가로 superlattice가 완전히 없어지고 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak가 생겼다고 했는데 본 실험에서는 0.02V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.73 wt%)의 첨가에도 superlattice가 완전히 없어지지 않았다. 이것은 조성의 차이에 의한 것으로 생각되는데, T. Iimura의 경우 B site의 Li 이온과 Fe 이온의 비율이 1 : 3.545 정도의 조성으로 이미 규칙적인 배열이 깨어지기 쉬운 상태이며 여기에 V이온의 고용으로 양이온의 분포에 영향을 주어 superlattice가 완전히 없어진 것 같으나 본 실험에서는 Fe/Li의 비율이 3에 가까운 조성이므로 superlattice가 완전히 없어지려면 더 많은 양의 V이온이 고용되어야 한다고 생각된다.

0.04Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.02V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 각각 첨가했을때 superlattice peak가 약해지고 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak가 생기는 것으로 보아 Nb 이온보다 V이온의 고용도가 더 큰 것으로 생각된다.

### 3-2 소결밀도와 미세구조

각 조성의 소결온도에 따른 소결밀도의 변화를 Fig.

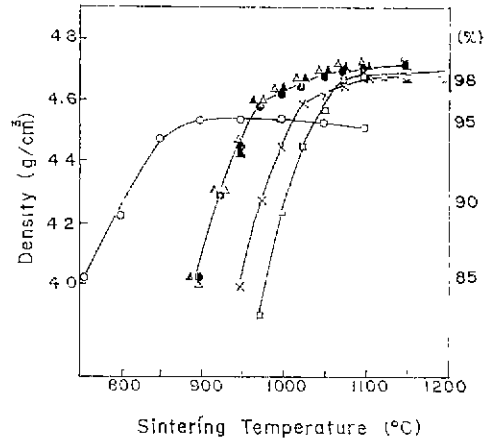


Fig. 2 Sintered density vs. sintering temperature for lithium ferrite with additives, pure(□), 0.0025Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(×), 0.005Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(●), 0.01Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(△), 0.02Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(▲), 0.005V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(○).

2에 나타냈다. 순수한 조성과 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가조성들은 밀도화의 양상이 비슷하고 최종밀도도 이론밀도의 98% 정도로 비슷한 값을 보이나 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가조성의 소결온도가 25°~75°C 정도 낮아지는 경향을 보이고 있다. 0.005V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가조성은 순수한 조성보다 200°C 정도 낮은 소결온도에서 밀도화가 일어나며 최종밀도도 이론밀도의 95% 정도로 다소 낮게 나타났다.

순수한 조성의 미세구조 (Fig. 3)를 보면 1100°C(d=4.68g/cm<sup>3</sup>) 부근에서 불규칙입자성장을 보이고 있으며 최종밀도에 도달하고, 1150°C 부근에서는 입자가 매우 크며 작은 입자들이 큰 입자들 사이에 분포되어 있는 이중구조를 보이고 입자내부에 기공들이 분산되어 있는 모습을 보여주고 있다.

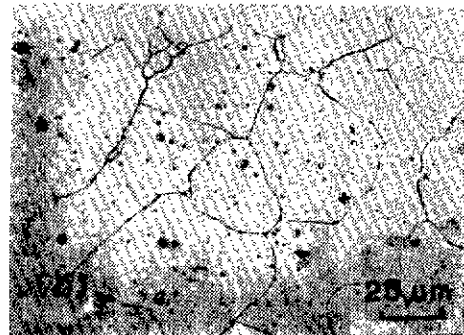
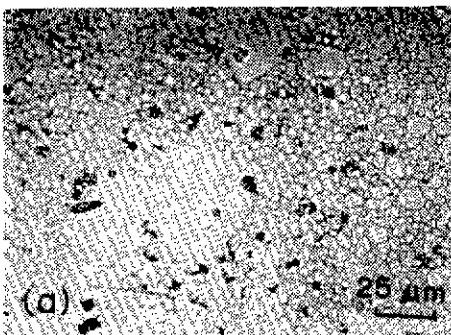


Fig. 3 Microstructures of pure lithium ferrite.

(a) Sintered at 1100°C (b) Sintered at 1150°C

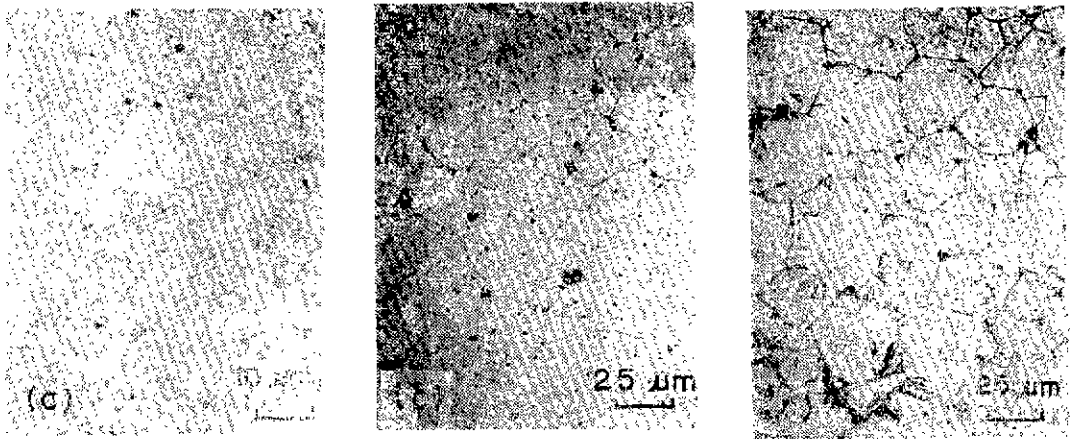


Fig 4 Microstructures of lithium ferrite with 0.01 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.  
(a) Sintered at 970°C (b) Sintered at 1000°C (c) Sintered at 1150°C

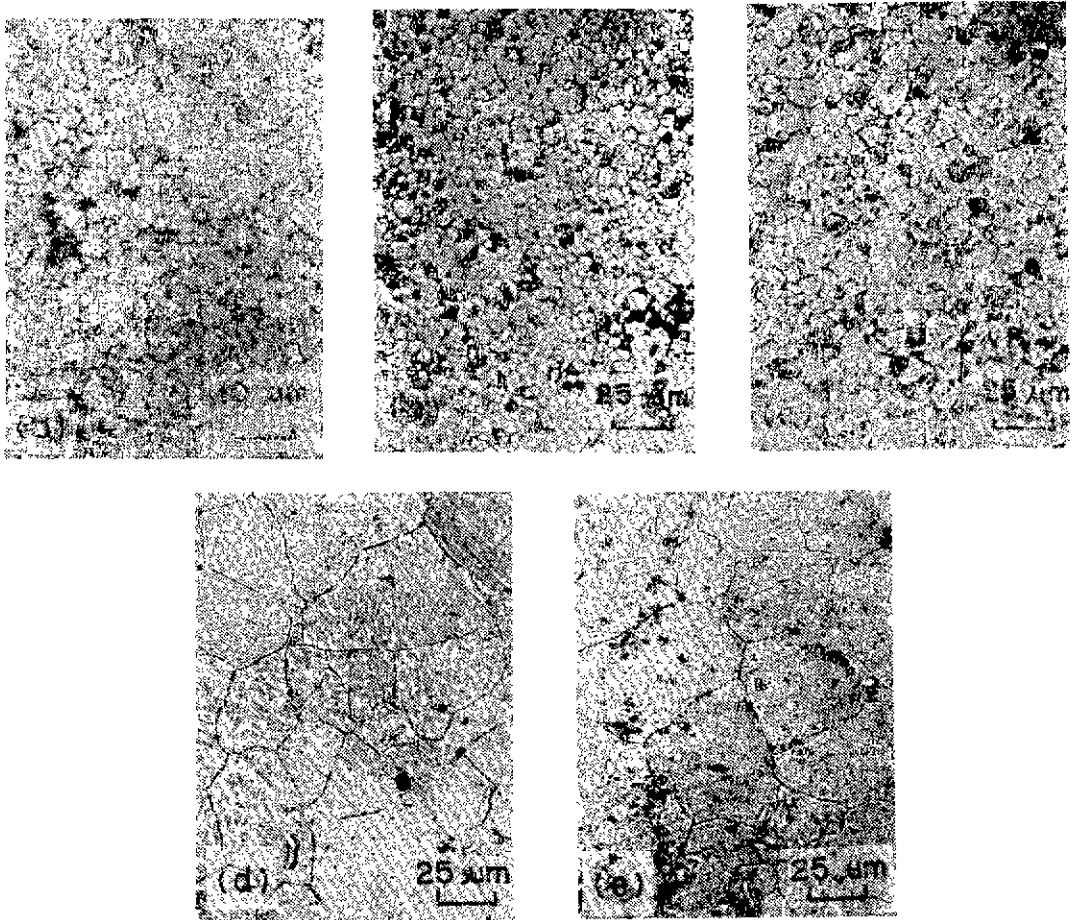


Fig. 5 Microstructures of lithium ferrite with additives.  
(a) Pure (b) 0.0025Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (c) 0.005Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (d) 0.01Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (e) 0.02Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Sintered at 1075°C

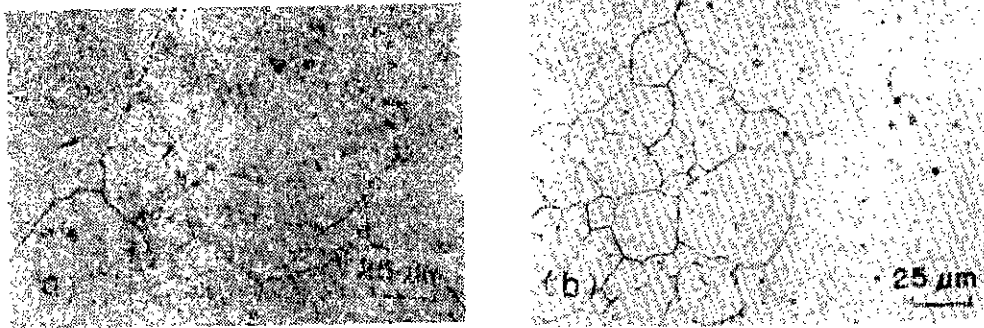


Fig. 6 Microstructures of lithium ferrite with additives.  
(a)  $0.0025Nb_2O_5$  (b)  $0.005Nb_2O_5$  Sintered at  $1150^\circ C$ .

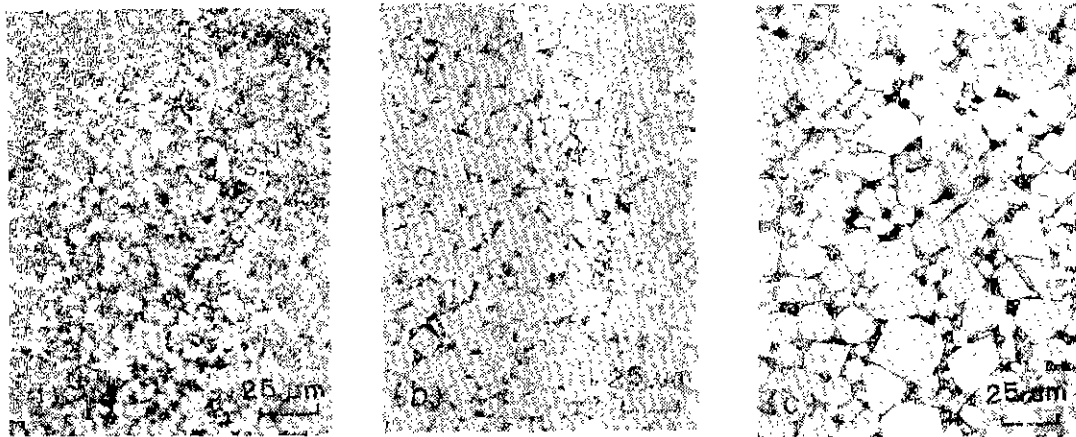


Fig. 7 Microstructures of lithium ferrite with  $0.005V_2O_5$ .  
(a) Sintered at  $850^\circ C$  (b) Sintered at  $1100^\circ C$  (c) Sintered at  $1150^\circ C$

$0.01Nb_2O_5$  첨가조성의 미세구조(Fig. 4)를 보면  $975^\circ C$ 와  $1000^\circ C$ ( $d=4.6g/cm^3$ ) 사이의 소결온도에서 급격한 불규칙입자성장이 일어나고  $1000^\circ C$  이상에서는 매우 큰 입자를 보이고 있으며  $1150^\circ C$ 까지 입자의 크기와 분포가 거의 변하지 않았다.  $Nb_2O_5$ 의 첨가량이 많을수록 같은 소결온도에서 입자가 커지는 경향을 보여 주고 있으며 (Fig. 5),  $0.0025$ ,  $0.005Nb_2O_5$  첨가조성들은  $1100^\circ C$  부근에서 불규칙입자성장을 보이고 있다 (Fig. 6).  $Nb_2O_5$  첨가조성의 경우  $Nb_2O_5$ ,  $LiNbO_3$ 의 융점이 각각  $1490^\circ C$ ,  $1200^\circ C$  정도로 높으므로 소결시 액상의 형성은 어려울것 같으며 이들이 낮은 소결온도에서는 주로 입체에 분포되어 있다가  $1000^\circ C$ 부근의 온

도에서 어느정도 고용도가 커져서 lithium ferrite에 고용되어 들어감에 따라 입자성장을 억제하는 힘이 약해지고 또 고용된 Nb 이온이 vacancy concentration을 변화시켜 volume diffusion을 촉진시킴으로써 급격한 불규칙입자성장을 보이는 것으로 생각된다.

$0.005V_2O_5$  첨가조성의 미세구조(Fig. 7)를 보면  $850^\circ C$ ( $d=4.5g/cm^3$ ) 부근에서 불규칙 입자성장을 보이고 있으며  $1100^\circ C$ 까지 입자성장은 느리나 그 분포는 비교적 균일하며  $1150^\circ C$ 에서는 입자가 조금 커지고 입자분포의 균일도가 약간 저하한 것을 볼수있다. 입자 크기는 불규칙입자성장후의 순수한 조성과  $Nb_2O_5$  첨가 조성보다 작으며 입자내부나 입체에 기공들이 많이 분

포되어 있는것을 볼수있다.  $V_2O_5$  첨가조성의 경우,  $V_2O_5$  첨가로 인한 volume diffusion의 촉진만으로 소결온도가  $200^\circ\text{C}$  가량 낮아진다고 보기에에는 힘들고,  $V_2O_5$ ,  $\text{LiVO}_3$ 의 용점이 각각  $690^\circ\text{C}$ ,  $620^\circ\text{C}$  정도로 낮으므로 소결시 액상의 형성이 가능할 것으로 보인다. 첨가된  $V_2O_5$ 의 양이 적으므로 낮은 소결온도에서 부분적으로 액상이 형성되고, 이렇게 액상이 형성된 부분에서 부터 밀도화와 입자성장이 이루어지다가 다른부분에서 성장해온 입자와 만나게 되어 평형상태를 이루면 입체가 거의 직선이 된다. 액상이 형성되지 않은 부분의 기공은 큰 입자들이 골격을 이루어 수축이 어렵게 되므로 최종밀도가 순수한 조성이나  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가조성보다 낮아지는 것으로 생각된다.

3-3 B-H loop

Fig. 8은  $1100^\circ\text{C}$ 에서 소결한 순수한 조성과  $0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $0.005\text{V}_2\text{O}_5$  첨가조성의 시편에 30oersted의 자장을 걸어주었을때 나타난 B-H loop을 비교한 것이다.  $0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $0.005\text{V}_2\text{O}_5$  첨가조성이 순수한 조성보다 더 recetangular 한 모양을 보이는데 이는 미세구조(Fig. 3, 4, 7)에서 보는 바와 같이  $0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $0.005\text{V}_2\text{O}_5$  첨가조성의 입자분포가 순수한 조성보다 더 균일하기 때문이다. 이러한 미세구조와 loop의 모양 사이의 관계는 J.E. Knowles<sup>9)</sup>에 의해서 보고된 바가 있다.  $0.005\text{V}_2\text{O}_5$  첨가조성은 순수한 조성이나  $0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가조성보다 낮은  $B_m$ 의 값을 보이고 있는데 이는 Fig. 2에서 보는바와 같이  $0.005\text{V}_2\text{O}_5$  첨가조성의 밀도가 순수한 조성이나  $0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가조성보다 3% 정도 낮아서 기공이 주는 탈자효과가 크기 때문인 것으로 생각된다.

각조성의 소결온도에 따른 보자력의 변화를 Fig. 9에

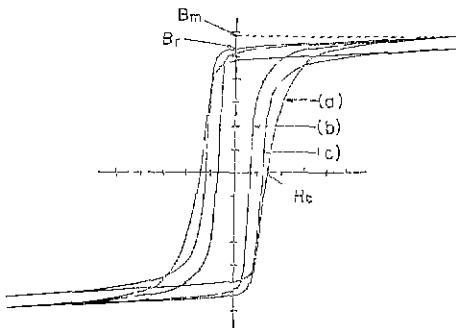


Fig. 8 B-H loops of lithium ferrite with additives (a) Pure (b)  $0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  (c)  $0.005\text{V}_2\text{O}_5$  Sintered at  $1100^\circ\text{C}$ . Division of vertical scale; 500 Gauss Division of horizontal scale; 3 Oe

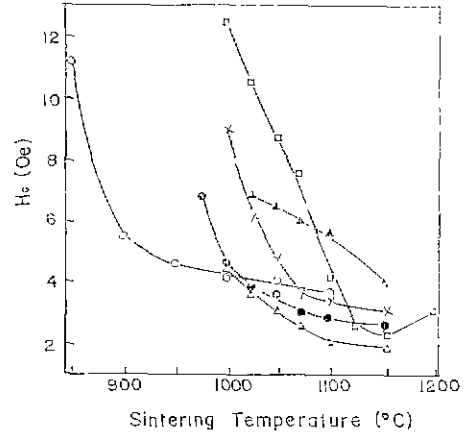


Fig. 9 Coercive force ( $H_c$ ) vs. sintering temperature for lithium ferrite with additives, pure ( $\square$ ),  $0.0025\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\times$ ),  $0.005\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\circ$ ),  $0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\triangle$ ),  $0.02\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\blacktriangle$ ),  $0.005\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\circ$ ).

나타내었다.  $0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가조성까지는 순수한 조성보다 낮은 소결온도에서 부터 보자력이 낮고,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가량이 많을수록 보자력이 조금씩 감소하는 모습을 보이는데 이는 순수한 조성에 비해  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가조성의 경우, 낮은 소결온도에서 부터 밀도와 입자가 커지며  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 첨가량의 많을수록 입자도 커지기 때문이다 (Fig. 2, 5).  $0.02\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가조성은  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 첨가량이 많아서  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 같은 second phase의 생성이 증가하고 이들이 domain wall의 이동을 방해하기 때문에 비교적 높은 보자력을 보이는 것으로 생각된다.  $0.005\text{V}_2\text{O}_5$  첨가조성의 경우 보자력이 순수한 조성이나  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가조성보다 조금 높고, 소결온도에 따라 매우 서서히 감소하는데 이는 밀도가 낮고 (Fig. 2) 입자크기도 비교적 작으며 (Fig. 7) 소결온도에 따른 입자성장이 매우 느리기 때문이다.

Fig. 10은 순수한 조성과  $0.005\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $0.005\text{V}_2\text{O}_5$  첨가조성의 minor loop을 normalize 하여 비교한 것이다. minor loop은 30oersted의 자장을 걸어주었을때 나타나는 coercive force 크기의 자장을 걸어주고 측정하였다 Table 1에는 각 조성중에서 비슷한 밀도( $d=4.6\text{g}/\text{cm}^3$ )를 가지는 시편들의 특성을 나타내었고, Table 2에는 각 조성중에서 squareness ratio가 가장 높은 시편들을 비교하였다. 이때 squareness ratio Rs는  $B(-\frac{1}{2}H_m)/B(H_m)$ 의 비로써 구하였다. 순수한 조성에 비해서  $0.0025$ ,  $0.005\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가조성의 squareness ratio가 높게 나타났으며,  $0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가조성은 비슷하였

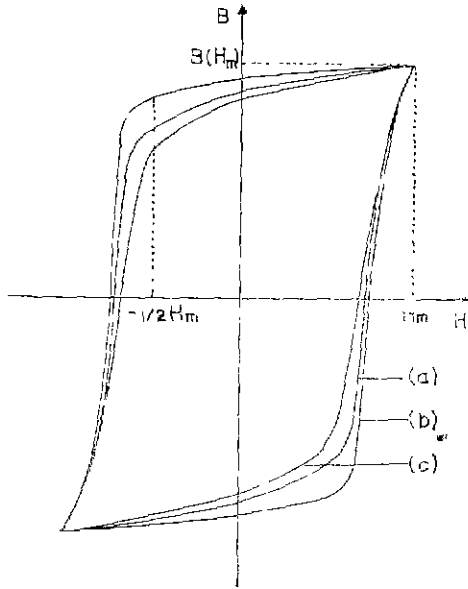


Fig. 10 Normalized minor loops of lithium ferrite with maximum squareness ratio.  
 (a) Pure, sintered at 1050°C  
 (b) 0.005Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sintered at 1050°C  
 (c) 0.005V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sintered at 900°C

Table 1 Minor loop parameters of lithium ferrite with approximate density of 4.6g/cm<sup>3</sup> with various additives.

Additive (mole fraction)	Sintering Temperature(°C)	Hm (Oe)	Hc (Oe)	B (Hm) (Gauss)	Rs
Pure	1050	8.64	6.34	992	0.68
0.0025Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1025	6.12	4.71	1264	0.84
0.005 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	975	6.83	4.53	1280	0.83
0.01 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	975	16.08	12.19	1088	0.63
0.02 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	975	17.64	12.35	792	0.39
0.005 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	900	5.52	3.81	968	0.64

Hm; Maximum driving field  
 Hc; Coercive force  
 Rs; Squareness ratio  
 B(Hm); Magnetization at the field of Hm

고 0.02Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가조성은 매우 낮은 값을 보이고 있다. 0.005V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가조성은 순수한 조성과 비교해서 약간 낮은 값을 보이고 있다. 각 시편은 조성이 같고 첨가

Table 2. Minor loop parameters of lithium ferrite with maximum squareness ratio with various additives.

Additive (mole fraction)	Sintering Temperature(°C)	Hm (Oe)	Hc (Oe)	B (Hm) (Gauss)	Rs
Pure	1075	7.56	5.49	1100	0.73
0.0025Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1100	3.48	2.58	1242	0.90
0.005 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1050	3.60	2.69	1344	0.86
0.01 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1030	3.12	2.17	990	0.75
0.02 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1050	6.48	4.45	972	0.52
0.005 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	900	5.52	3.81	968	0.64

물의 양도 극히 적어서 모두인사의 원인은 작을 것으로 생각되므로 squareness ratio의 차이는 미세구조로 설명할수 있다. 이들의 미세구조는 앞에서 살펴본 바와 같이 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가조성의 경우 순수한 조성에 비해 입자가 크고 입자크기의 균일도는 좋으며 입자내부의 기공은 다소 많았다. 입자크기는 1.5μm 이하일 경우 입자내부에 차지하는 domain wall의 부피가 증가하여 squareness ratio가 감소하나 2μm 이상일 경우 입자크기는 squareness ratio에 큰 영향을 주지 않는다는 보고<sup>10)</sup>가 있다. 입자내부의 기공은 탈자효과를 주어 squareness ratio를 감소시키며 입자크기의 균일도가 좋을수록 squareness ratio가 증가한다고 알려져 있다<sup>11)</sup> 이러한 사실들과 본 실험의 결과를 미루어 보면, 0.02 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가조성의 경우 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 많아서 second phase가 증가한 것이, 0.005V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가조성은 입자크기의 균일도는 좋으나 최종밀도가 낮은 것이 squareness ratio를 낮게 하는 영향을 준 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

(1) Nb 이온과 V 이온은 lithium ferrite 에 고용도가 조금 있으며 Nb 이온보다 V 이온의 고용도가 더 큰 것으로 나타났다.

(2) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 를 첨가한 경우 25°~75°C 정도 낮은 소결온도에서 밀도화가 이루어지고 최종밀도는 순수한 조성과 비슷하였으며 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 를 첨가한 경우 소결온도가 200°C 가량 매우 낮아졌으며 최종밀도도 순수한 조성보다 낮게 나타났다.

(3) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가의 경우 1000°C(d=4.6g/cm<sup>3</sup>) 부근에서 불규칙입자성질을 보였으며 첨가량이 많을수록 입자가 커지는 경향을 보였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가의 경우 850°

C( $d=4.5\text{g/cm}^3$ ) 부근에서 불규칙입자성정을 보였으며 입자가 비교적 작고 균일한 분포를 보였으나 입자성장 은 느린 것으로 나타났다.

(4)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 첨가한 경우 squareness ratio가 높아 지고 보자력은 감소하며,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 첨가한 경우 squareness ratio가 조금 낮아지고 보자력도 증가했다.

(5)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 비교적 많이 첨가한 경우(0.02 mole fraction) 소결은 촉진되나 자기적 성질은 저하되었다.

References

1. H. P. Wijn, E. W. Gortor, C. J. Esvelt and P. Geldermans, "Conditions for Square Hysteresis Loops in Ferrites", *Philips Tech. Rev.*, **16**, 49 (1954)
2. J. Kulikowski, "Sintering of Ni-Zn Ferrites in the Presence of  $\text{V}_2\text{O}_5$ ", *Soviet Powder Met. Metal Ceram.*, **12** (7), 597 (1973)
3. L. M. Letyuk, "Formation of Microstructure and Its Effects on the Properties of Lithium Containing Rectangular Hysteresis Loop Ferrites," *Poroshkovaya Metallurgia*, **8**, 59 (1975)

4. Ho Bin Im, "The Effects of Flux on the Microstructure and Memory Core Characteristics of Lithium Ferrite", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **13** (1), 26 (1979)
5. P. B. Braun, "A Superstructure in Spinel", *Nature*, **170**, 1123 (1952)
6. E. Kato, "Phase Transition of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  System: II", *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **31**(1), 113 (1958)
7. T. Iimura, "Effects of Vanadium Pentoxide Addition on the Magnetic Properties of Lithium-Zinc Ferrites", *Yogo Kyokai Shi*, **84** (9), 431 (1976)
8. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurhie, *Phase Diagrams for Ceramists*, Am. Ceram. Soc., 49, 86 (1975)
9. J. E. Knowles, "The Magnetization Reversal Process in Square-Loop Ferrites", *Philips Tech. Rev.*, **24**(8), 242 (1962/63)
10. E. A. Schwabe, D. A. Campbell, "Influence of Grain Size on Square Loop Properties of Lithium Ferrite", *J. Appl. Phys.*, **34**(4), 1521 (1993)