

상평형도를 이용한 Mn-Zn 페라이트 단결정 조성 조절

제해준 · 김인태 · 홍국선[†]
한국과학기술연구원 세라믹스부
(1992, 9. 25 접수)

Composition-control of Mn-Zn Ferrite Single Crystal Using a Phase Diagram

Hae-June Je, In-Tae Kim and Kug-Sun Hong[†]
Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea
(Received Sept. 25, 1992)

요 약. Mn-Zn 페라이트 단결정 성장시 일반적인 Bridgman법에서 조성변동 문제가 발생한다. 상평형도를 이용하여 원료 조성을 A, B로 분리하여 조성 B 원료를 단결정 성장 속도와 동일하게 투입함으로써 조성변동 문제를 해결하였다.

실험변수를 바탕으로 A조성을 52 mol% Fe₂O₃, 30 mol% MnO, 18 mol% ZnO로 선정하였고, 원하는 단결정 조성인 B 조성을 53 mol% Fe₂O₃, 28.5 mol% MnO, 18.5 mol% ZnO로 선정하여 직경 60mm, 길이 300mm 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 조성 B 원료 정제가 투입된 30~270mm 부위에서 조성 변동 없이 균일하게 B 조성과 비슷한 조성을 가졌으며, 이에 따라 주파수 5 MHz에서의 투자율값도 균일하게 600 근처로 높게 나타났다.

ABSTRACT. Mn-Zn ferrite single crystals show some fluctuations in composition along the direction of growth by the conventional Bridgman method. The single crystal with a uniform composition was obtained by maintaining the liquid composition content. For example, two batches of powder were prepared: one is consisted of 52 mol% of Fe₂O₃, 30 mol% of MnO, and 18 mol% Zn (Composition A), and the other 53 mol% of Fe₂O₃, 28.5 mol% of MnO, and 18.5 mol% ZnO (Composition B).

Crack-free single crystals with the uniform composition B were grown in a size of 60mm diameter, 300mm long by melting the pellets of composition A and followed by supplying the composition B as tablets.

Initial permeabilities were obtained above 600 at 5 MHz in the region of 30~270 mm along the direction of growth.

Key Words: Mn-Zn ferritic, single crystal

1. 서 론

Mn-Zn 페라이트 단결정이란 Fe_2O_3 , MnO, ZnO_3 성분으로 구성된 세라믹 단결정의 일종으로서, 연질 자성 특성 (soft magnetic properties)을 지니고 있는 산화물 자성 재료이다. 이는 60년대말 일본에서 처음으로 개발되어,¹ 아래와 같은 우수한 자기적 특성과 내마모성 등으로 인하여 VTR의 핵심기능인 영상의 기록 및 재생 기능을 담당하는 영상 자기 헤드의 핵심소재로 사용되고 있다.

- (1) 고주파 영역 (0.5~5 MHz)에서 투자율(magnetic permeability) 값이 크다.
- (2) 포화 자속 밀도(saturation magnetic flux density)가 높다.
- (3) 보자력 (coercive force)이 낮다.
- (4) 신호/노이즈 (signal/noise) 비가 높다.
- (5) 정밀 가공성이 뛰어나다.
- (6) 내마모성이 우수하다.
- (7) 제조 단가가 낮다.

여기서 가장 중요한 특성은 투자율값이 커야 한다는 것이며, 이러한 투자율값 및 여러 물성들은 페라이트를 구성하는 3 성분의 조성에 따라 크게 영향을 받게 된다. 그러므로 Mn-Zn 페라이트 단결정 성장시 원하는 물성을 얻기 위하여 Fe_2O_3 , MnO, ZnO 3성분의 조성을 조절하는 것이 중요한 인자임을 알 수 있으며, 페라이트 단결정에 관한 연구는 이미 보고되어져 있었다.²

Mn-Zn 페라이트 단결정은 Bridgman법으로 성장되었으며, 1970년대에 이르러 VTR의 일반 보급과 함께 본격적으로 양산되기 시작하였다.³ 그러나 일반적인 Bridgman법으로 Mn-Zn 페라이트 단결정을 성장시킬 때 단결정 성장길이 방향으로 피할 수 없는 조성 변동 현상이 발생하여, 성장된 단결정 중에서 실제 사용 가능한 부위가 반 정도에 지나지 않는 문제점이 발생하였다. 이러한 조성 변동 현상을 해결하기 위한 수많은 연구가 수행되었다.^{4~10}

본 연구에서는 Mn-Zn 페라이트 상평형도를 분석하여, 조성 변동 현상이 발생치 않고 원하는 조성으로 성장되어 균일한 특성을 가질 수 있는 Mn-Zn 페라이트 단결정 조성 조절 방법에 대하여 알아보았다.

2. 이 론

Mn-Zn 페라이트 단결정 성장시 정확한 온도 조절을 위하여 Fe_2O_3 -MnO-ZnO 삼성분계 상평형도가 필요하나, 현재까지 이에 대한 정확한 보고가 발표되어 있지 않다. 그러므로 Berben⁶에 의해 수행된 실험 결과를 토대로, 그림 1과 같이 MnFe_2O_4 와 ZnFe_2O_4 의 가이성분계(pseudo-binary system) 상평형도를 참고하여 Mn-Zn 페라이트 단결정 성장시 발생하는 조성 변동 현상을 분석하였다.

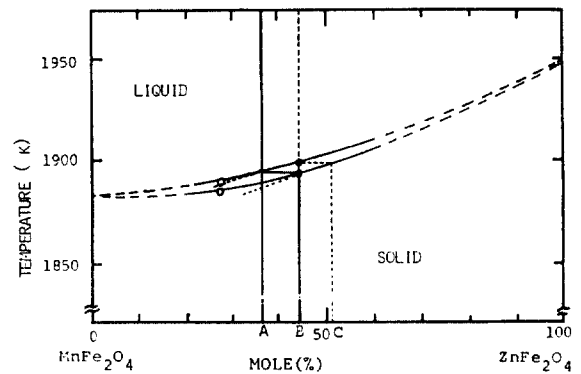


Fig. 1. Pseudo-binary system MnFe_2O_4 - ZnFe_2O_4 .

그림 1에서 MnFe_2O_4 와 ZnFe_2O_4 는 서로 완전한 고용체 (complete solid solution)를 이룸을 알 수 있다. 초기 원료조성 A가 고온에서 용융된 후 냉각시 고화되기 시작할 때, 조성 A의 결정이 고화되는 것이 아니라 고상선(solidus line)의 조성 B의 결정이 생성된다. 이러한 조성 B는 액상 조성인 조성 A보다 Zn가 과량 함유되고 Mn이 부족한 조성임을 알 수 있다. 계속해서 고화될 때, 만약 고화 반응이 평형 상태에서 발생한다면 고상내에 과량 함유된 Zn는 액상으로 확산되어 나오고 역으로 Mn은 액상에서 고상으로 확산되어 들어가게 된다. 즉 완전한 확산현상이 일어날 경우 고상의 조성은 고상선을 따라 계속적으로 변하다가 궁극적으로 초기 조성 A가 될 때 고화 현상이 완료되게 된다. 결론적으로 결정 성장시 고화 반응이 평형상태에서 발

생하게 되면 성장된 단결정의 조성은 전체적으로 균일하게 초기조성과 일치하게 된다.

그러나 고상내에서의 Zn 및 Mn의 확산 속도는 고화 속도와 비교할 수 없을 정도로 느리기 때문에 비평형 상태로 고화반응이 발생한다. 즉, Zn 및 Mn이 확산되기 전에 계속적으로 새로운 고상이 형성되므로, 일반적으로 고상의 조성은 조성 B에서부터 고상선 아래의 점선을 따라 변하게 된다. 이 때의 액상의 조성도 액상선 (liquidus line) 아래의 점선을 따라 변하게 된다. 그러므로 단결정 성장 초기에 생성되는 고상은 초기 조성보다 Zn가 과량 함유되고 Mn이 부족한 조성을 갖게 되며, 계속 성장될수록 Zn는 줄어들고 Mn은 늘어나며 최종적으로 생성되는 고상은 초기 조성보다 Zn는 부족하고 Mn은 과량 함유된 조성을 갖게 된다.

그림 2에는 일반적인 Bridgman법으로 직경 60mm, 길이 150mm의 Mn-Zn 페라이트 단결정을 성장시켰을 때의 조성 변동 결과를 나타내었으며, 상평형도에서 분석된 결과와 일치함을 알 수 있다. 이러한 조성 변동 결과로 발생하는 단결정 길이 방향의 주파수 5 MHz에서의 투자율값 변동을 그림 3에 나타내었다.

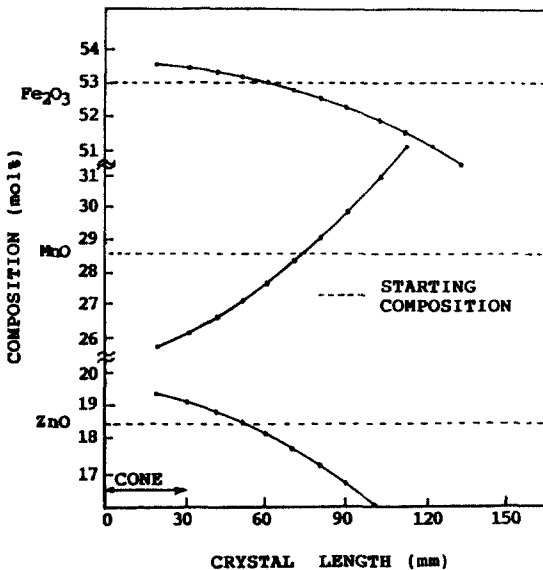


Fig. 2. Composition fluctuation along the direction of growth of Mn-Zn ferrite single crystal grown by conventional Bridgman method.

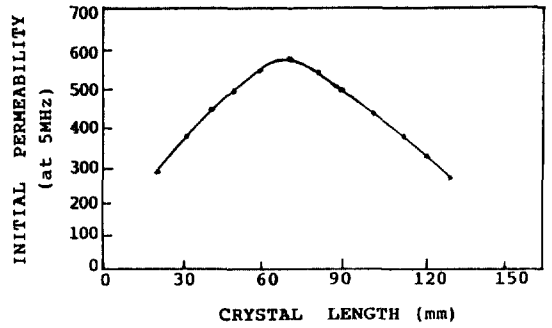


Fig. 3. Variation of initial permeability at 5 MHz along the direction of growth of Mn-Zn ferrite single crystal grown by conventional Bridgman method.

여기서 자기 헤드로의 사용 기준을 450 이상으로 정할 때, 성장된 단결정의 콘(cone) 부위를 제외한 120mm 중에서 60mm 정도가 사용 가능하므로 수율이 반 정도에 지나지 않음을 알 수 있다.

이러한 조성 변동으로 인한 문제를 해결하기 위하여 다음과 같은 방법을 적용시킬 수 있다. 그림 1에서 일정량의 A 조성 액상에서 고화가 시작되는 초기에 조성 B의 결정이 성장되었을 때, 고화된 조성 B의 양만큼 조성 B의 원료를 공급해 주면, 액상의 양은 줄어들지 않고 계속 일정하게 유지되며 액상의 조성도 계속 A가 유지될 것이다. 계속적으로 단결정 성장 속도와 동일하게 조성 B의 원료를 공급해 주면 원료가 공급되는 동안은 조성 B의 단결정이 계속 성장되어 조성 현상이 발생치 않게 되는 원리이다.

즉, 원하는 단결정의 조성으로 원료 B를 준비하고 여러 가지 변수를 바탕으로 A 조성 원료를 결정하여 단결정 성장속도와 B 조성 원료 공급 속도를 일치시켜 주면, 성장된 단결정은 조성 B의 균일한 조성을 갖게 된다. 또한 이 방법에서의 결정 성장시 지속적인 원료 공급이 가능하면 대형 단결정을 성장시킬 수 있는 장점이 있다.

3. 실험 방법

본 연구에서 Fe 성분으로 99.9% α -Fe₂O₃, Mn 성분으로 99.995% MnCO₃, Zn 성분으로 99.998% ZnO를

사용하였다. 성장된 단결정의 조성이 53 mol% Fe_2O_3 , 28.5 mol% MnO , 18.5 mol% ZnO 가 되도록 조성 B의 원료를 다음과 같이 준비하였다. 3 성분을 원하는 조성으로 배합하여 결합체를 첨가하여 습식 혼합한 후, spray drying시켜 일정한 크기의 정제(tablet) 형태로 성형하였다. 이를 1300°C에서 4시간 동안 공기 중에서 소결하였다.

그림 1에서 초기 조성 A는 조성 B보다 Mn은 과량, Zn는 부족한 조성임을 알 수 있으며, 단결정 성장 공정상의 여러 변수를 바탕으로 52 mol% Fe_2O_3 , 30 mol% MnO , 18 mol% ZnO 로 선정하여 조성 B 원료와 동일한 공정으로 준비하였다. 이때 A 조성을 결정하기 위한 여러 변수 중 A 조성 원료 투입량, B 조성 원료 투입 시점이 가장 중요하다. 본 실험에서 A 조성 원료 투입량은 용융시 용융물 표면이 큰 부위에서 30 mm 위로 되도록 설정하였고, B 조성 원료 투입 시점은 큰 부위가 완전히 고화되는 때로 결정하였다.

설정된 양의 A 조성 원료를 백금 도가니에 넣어 1700°C 이상에서 용융시킨 후 도가니를 아래로 내리면 종 결정(seed crystal)에서부터 단결정이 성장되기 시작한다. 계속 도가니를 내려 큰 부위가 완전히 고화되었을 때, B 조성 원료 정제를 단결정 성장 속도와 동일하게 공급함으로써 남아 있는 액상의 양이 단결정 성장이 끝날 때까지 일정하게 유지되게끔 단결정을 성장시킨다. 이때 단결정 성장 방향은 (110) 방향, 성장속도는 1~5 mm/h로 하였으며, 직경 60mm, 길이 300mm 크기의 단결정을 성장시켰다.

성장된 단결정의 길이 방향으로의 조성 분석을 위하여 각 부위에서 두께 1mm 웨이퍼를 준비하여 일본 Rigaku사의 X선 형광 분석기를 사용하여 분석하였으며, 이 때 3 종류의 표준 샘플을 사용하였다. 자기적 특성은 주파수 5 MHz에서의 초투자율 값을 측정하였으며, (110)면의 toroid 시편을 준비하여 미국 H. P.사 4192A LA Impedance Analyzer를 이용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

본 실험 조건에서의 A 조성을 결정하기 위하여, 먼저 B 조성 원료만으로 동일 조건으로 길이 150 mm 단결정을 성장시켜 조성 분석한 결과를 그림 4에 나타내

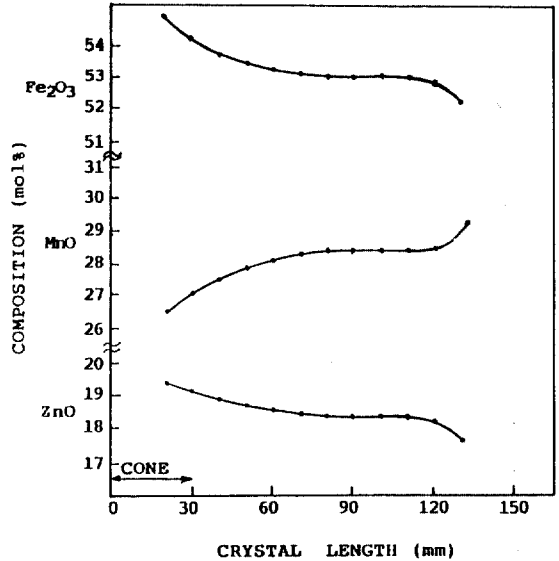


Fig. 4. Composition fluctuation along the direction of growth of crystal grown by only feeding the tablets of composition B.

었다. 여기서 큰 부위에서는 일반적인 Bridgman 법에서의 조성 변동과 같은 결과가 나타나며, 큰 끝부위인 30 mm 부위까지 단결정이 성장되었을 때 원료 정제를 투입하더라도 조성이 서로 맞지 않아 계속적인 조성 변동이 발생함을 알 수 있다. 즉 그림 1에서, B 조성 원료만으로 단결정을 성장시킬 때 종결정 부위에 생성되는 초기 단결정의 조성은 C가 되며, 계속 성장되는 단결정의 조성은 B쪽으로 이동하고 액상의 조성은 A쪽으로 이동하게 됨을 알 수 있다. 그러므로 원료정제를 투입하는 시점의 30 mm 부위 단결정의 조성은 B, C의 사이에 존재하게 되며, 계속적으로 원료 정제를 투입하여 단결정을 성장시키면 단결정의 조성이 B쪽으로 접근하게 됨을 알 수 있다. 그림 4에서 이러한 경향은 30~80 mm 사이에서 일어나고 있으며, 80mm 이상에서부터 단결정의 조성이 B가 되어 그 이후는 균일한 조성이 나타남을 알 수 있다.

그러므로 B 조성 원료 정제가 투입되는 시점인 30 mm 부위에서부터 B 조성을 갖는 균일한 단결정을 성장시키기 위해, 그림 4에서 30 mm 부위 조성과 B 조성과의 차이를 보상해서 초기 조성 A를 결정하면 된다는

것을 알 수 있다. 즉, A 조성을 B 조성보다 Fe_2O_3 는 1 mol% 적게, MnO는 1.5 mol% 많게, ZnO는 0.5 mol% 적게 선정한 52 mol% Fe_2O_3 , 30 mol% MnO, 18 mol% ZnO로 결정하였다.

결정된 A 조성 원료 및 B 조성 원료 정제를 이용하여 직경 60 mm, 길이 300 mm의 단결정을 성장시켜 조성 분석한 결과를 그림 5에 나타내었다. 여기서 B 조성 원료 정제가 투입된 30 mm에서 270mm 부위까지는 거의 조성 변동이 없고 투입 원료의 조성 과 비슷한 조성을 가짐을 알 수 있다. 270 mm 부위 이상에서는 남

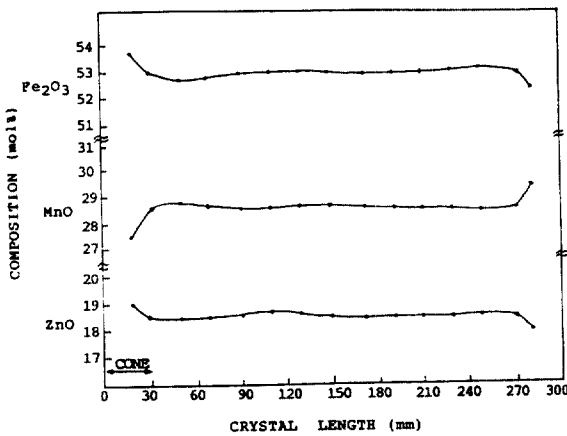


Fig. 5. Composition fluctuation along the direction of growth of crystal grown by modified Bridgman method.

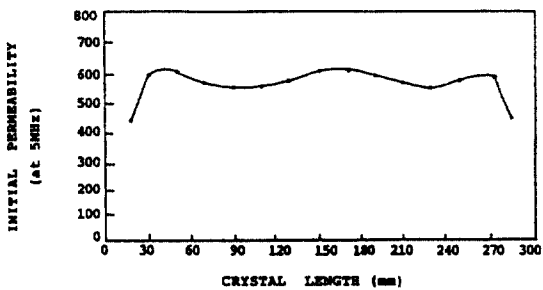


Fig. 6. Variation of initial permeability at 5 MHz along the direction of growth of crystal grown by modified Bidgman method.

아 있는 액상이 일반적인 Bridgman법으로 고화되므로 조성 변동이 발생하게 된다.

그림 6에는 본 방법으로 성장된 Mn-Zn 페라이트 단결정의 각 부위별 투자율 값을 측정한 결과를 나타내었다. 여기서 성장된 단결정이 고투자율 값을 나타낼 수 있는 균일한 조성을 보유하고 있으므로, 주파수 5 MHz에서 투자율값도 600 근처로 높고 균일하게 나타남을 알 수 있다.

5. 결 론

일반 Bridgman법으로 Mn-Zn 페라이트 단결정을 성장시킬 때 발생하는 조성 변동 문제를 상평형도를 이용하여 원료를 A, B 두 가지 조성으로 분리시켜 원료를 연속으로 투입시키는 방법으로 해결하였다. 실험 변수에 따라 A 조성을 결정하며, 원하는 단결정의 조성으로 B 원료를 준비하여 단결정 성장 속도와 동일하게 B 원료를 투입함으로써 균일한 조성을 얻을 수 있었으며, 이에 따라 조성 조절된 단결정의 주파수 5 MHz에서의 투자율 값이 600 근처로 높고 균일하게 나타났다. 이러한 방법으로 임의의 원하는 조성으로 균일한 조성을 갖는 Mn-Zn 페라이트 단결정을 성장시킬 수 있다.

References

1. M. Sugimoto, *Japan J. Appl. Phys.*, **5**, 557 (1966).
2. K. Ohta and N. Kobayashi, *Japan J. Appl. Phys.*, **3**(10), 576(1964).
3. M. Sugimoto, "Crystals", Vol.1, p.125, Springer-Verlag, 1978.
4. S. Inatani, Japan Patent No. 50-131900(1975).
5. M. Torii, U. Kihara and I. Maeda, *IEEE Trans. Magn.* MAG-15, 1973(1979).
6. Th. J. Berben and D. J. Perduijn, in "Ferrites", Proc. Intern. Conf. on Ferrites, Japan, 722 (1980).
7. U. Kihara and M. Torii, *日本應用磁氣學會誌*, **6** (3), 188(1982).
8. T. Kobayashi and K. Takagi, in "Ferrites",

- Proc. Intern. Conf. on Ferrites, Japan, 729
(1980).
9. T. Kobayashi and K. Takagi, *J. Crystal Growth*, **62**, 189(1983).
10. T. Kobayashi, Japan Patent No. 57-92600(1982).