

## Y-type Hexagonal Ferrite의 전기적 특성

박영민 · 최경만

포항공과대학 재료금속공학과

(1993년 7월 19일 접수)

### Electrical Properties of Y-type Hexagonal Ferrite

Young-Min Park and Gyeong Man Choi

Dept. of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology

(Received July 19, 1993)

#### 요 약

$Zn_2Y(Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22})$ 를 기본조성으로 하여 Fe의 함량변화에 따른 전기적 특성 변화를 상분석, 미세구조 관찰, 전기저항 측정 등을 통해 관찰하였다. 분자식을  $Ba_2Zn_2Fe_{12+x}O_{22}$ 로 나타내면,  $-1 < x < 1$ 일 때 단일상의  $Zn_2Y$ 를 얻을 수 있었고 비저항은 Fe의 양에 반비례하였다. 이를 근거로  $Zn_2Y$ 에서의 가능한 결함모델이 제시되었다.  $x < -1$ 이거나  $x > 1$ 일 때 다량의 이차상( $x < -1$ 일 때  $ZnFe_2O_4$ ,  $x > 1$ 일 때  $ZnFe_2O_4$ 와  $Ba_3Zn_3Fe_{24}O_{41}$ )이 존재하며 전기저항은 밀도에 반비례하였다. 화학양론조성의  $Zn_2Y$ 의 온도에 따른 전기전도도 측정결과 활성화에너지는 저온( $200^\circ\text{C}$  이하)에서  $0.49\text{ eV}$ , 고온( $500^\circ\text{C}$  이상)에서  $0.07\text{ eV}$ 였다.

#### ABSTRACT

Effect of Fe content on the electrical properties of  $Zn_2Y$  ( $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ) was studied by investigating X-ray diffraction patterns, microstructure and resistivity of samples. When  $x(Ba_2Zn_2Fe_{12+x}O_{22})$  is between +1 and -1,  $Zn_2Y$  single phase was obtained and electrical resistivity was inversely proportional to Fe content. The possible defect model of  $Zn_2Y$  was proposed based on the observation. When  $x < -1$  or  $x > 1$ , second phases ( $ZnFe_2O_4$  for  $x < -1$ ,  $ZnFe_2O_4$  and  $Ba_3Zn_3Fe_{24}O_{41}$  for  $x > 1$ ) were observed and the electrical resistivity was inversely proportional to the sample density. The activation energy of electrical conductivity of the stoichiometric  $Zn_2Y$  was  $0.49\text{ eV}$  below  $200^\circ\text{C}$  and  $0.07\text{ eV}$  above  $500^\circ\text{C}$ .

#### 1. 서 론

최근 전자통신산업의 발달로 새로운 전자재료의 개발이 요구되고 있다. 고주파 영역에서 전력변환기로의 이용이 모색되고 있는 Y-type hexagonal ferrite도 그 중 하나이다. 전자기기와 부품의 소형화 추세에 따라 보다 높은 주파수(100 KHz 이상)의 Switch-Mode Power supply가 요구되나 종래의 spinel ferrite는 공간주파수가 낮아 고주파에서는 사용할 수 없는 약점이 있다<sup>1,2</sup>.

고주파영역에서 사용이 기대되는 자성재료인 hexagonal ferrite는  $BaO$ - $MeO$ - $Fe_2O_3$ 계로서( $Me$ 는 2가의 양이온)  $M(BaFe_{12}O_{19})$ ,  $W(BaMe_2Fe_{16}O_{27})$ ,  $U(Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60})$ ,

$X(Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46})$ ,  $Y(Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22})$  및  $Z(Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41})$  type 등이 있다. 그 중  $Me_2Y$ 로 나타내는 Y-type ferrite는 c축에 수직인 면이 자화용이면이고 이 면내에서는 결정 자기이방성(magnetocrystalline anisotropy)이 매우 작고 c축 방향으로서는 자화가 힘들기 때문에 Ferroplana 또는 Planar anisotropic이라 불리며 고주파에서 자기공명이 예상된다<sup>3</sup>.

즉 Ni-Zn 또는 Mn-Zn spinel ferrite가 수-수십 MHz에서 자기공명이 일어나는데 반하여 Y-type ferrite의 경우 그 공명주파수가 10 GHz 이상이므로 power supply의 사용주파수가 현재의 수십-수백 KHz 대역 이상으로 올라가더라도 충분할 것으로 예상된다<sup>4</sup>.

본 연구에서는 spinel ferrite에 비해 자기적 성질이 떨어지고 큐리온도가  $120^\circ\text{C}$ 로 비교적 낮으나 Y-type fer-

\*Aldrich chemical co. USA

rite 중 자기적 성질이 가장 우수한  $Zn_2Y$ 를 대상물질로 삼았다.

$Zn_2Y$ 는 비교적 큰 이온인 O(0.14 nm)와 Ba(0.136 nm)이 hexagonal structure를 이루고 Zn와 Fe가 interstitial site에 들어가는 것으로 알려져 있다<sup>5a)</sup>.

고주파 영역에서 자성재료로 사용하려면 전기저항에 반비례하고 주파수에 비례하는 와전류 손실을 줄이는 것이 매우 중요하다<sup>7)</sup>. 일반적으로 ferrite의 전기적 성질은 조성에 의해 결정되어지는 고유인자와 제조과정에서 결정되는 외적인자인 원료의 순도, 제조방법, 소결온도, 소결분위기 등이다. 본 실험의 목적은 내적인자인 조성을 변화시켜 고주파에서 높은 저항을 갖는  $Zn_2Y$ 를 만드는데 있다.

Y-type ferrite에 대한 연구는 많지 않으나 지금까지의 연구자들에 의하면 Zn의 일부를 Fe로 첨가한 single crystal의 경우 비저항은 최소  $60 \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 최고  $2800 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 매우 낮았다<sup>4b)</sup>. 본 실험에서는 Zn의 양을 고정하고 Fe의 과잉 또는 부족시 저항의 변화를 보고 전기저항의 변화이유를 알아내고자 하였다.

## 2. 실험방법

BaO, ZnO,  $Fe_2O_3$  등이 골고루 섞여야 이차상(second phase)이 생기지 않고 원하는 조성의 분말을 얻을 수 있으므로 이러한 조건을 만족시키기 위해 분말제조방법으로 Pechini법을 이용하였다<sup>8)</sup>. 이 분말제조방법은 각각의 성분들이 액체상태로 용해되어 그 상태에서 섞이면서 용매가 휘발하기 때문에 균일한 조성의 분말을 만드는데 유리하다.

분말을 제조하기 위해 각각의 성분원소들의 용액(stock solution)을 만들고  $900^\circ\text{C}$ 에서 2시간 가열하여 정량화하였다. Stock solution은 citric acid\*(99.5%), ethylene glycol\*(99%), metal nitrate( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ \*; 99%,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ \*; 고순도 화학, 99.9%)를 몰비 1 : 2 : 2로 혼합한 후, 전체 용액은 3% 정도의 금속 산화물이 생기도록 ethylene glycol을 더 넣었다. 각각의 용액들과  $BaCO_3$ \*(99.98%)를 정해진 조성에 의해 계산된 만큼 유리그릇(pyrex jar)에 넣고 자석막대를 돌리면서  $120^\circ\text{C}$  정도로 가열하면서 혼합하였다. 용액이 휘발함에 따라 점도가 높아져 자석막대가 들지 않을 때 자석막대를 제거하고 Box furnace로  $400^\circ\text{C}$ 에서 약 12시간 가열하여 얻어진 분말을  $800^\circ\text{C}$ 에서 5시간 하소하였다.

하소가 끝난 분말을 성형틀(die,  $D=20 \text{ mm}$ )에 담아 동전도양으로 성형을 한 후  $2000 \text{ Kg/cm}^2$  압력으로 냉

간가압성형(CIP)을 하였다. 성형이 끝난 시편은 승온속도  $3^\circ\text{C/min}$ , 냉각속도  $3^\circ\text{C/min}$ 으로 공기중에서  $1250^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결하였다. 열처리조건을 결정하기 위해  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ 에서 하소한  $Zn_2Y$  분말을  $1100^\circ\text{C}$ 부터  $50^\circ\text{C}$  간격으로  $1300^\circ\text{C}$ 까지 소결해 본 결과 하소온도가 낮고 소결온도가 높을수록 밀도가 증가하였다. 본 실험에서는  $1300^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편의 경우 XRD상에서  $ZnFe_2O_4$  peak이 발견되었으므로 본 실험에 사용된 시편들은 모두  $800^\circ\text{C}$ 에서 하소하고  $1250^\circ\text{C}$ 에서 소결하였다. 그러나 Chang 등에 의하면  $1350^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편의 경우에  $ZnFe_2O_4$ 가 생성되기 시작하였다고 보고하였다<sup>4b)</sup>.

소결후 아르키메데스의 원리를 이용하여 밀도를 측정하였다. 시편의 상(phase)은 X선 회절을 이용하여 확인하였으며 상 분석이 끝난 시편은 #800 사포로 표면을 갈아내고 초음파 세척기로 깨끗이한 후 shape factor(단면적/두께)를 계산하였다. 시편의 크기는 대략 지름이 6~7 mm, 두께가 2~3 mm로 shape factor는 1~2 cm였다. 전극은 고온에서의 직류 4단자 측정용으로 Pt-paste(Engelhard Part No. 6082), 저온에서의 직류 2단자 측정용으로 In전극(Aldrich Chemical Co. 99.99%)을 사용하였다. Pt전극은  $1100^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 두번 열처리하였다. In 전극은 solid indium foil을 유리그릇에서  $150^\circ\text{C}$  정도로 가열하여 그 위에 문질러서 발랐다.

온도의 변화에 따른 시편의 저항변화를 관찰하기 위해 전조공기를 흘리면서  $3^\circ\text{C/min}$  속도로 승온하여  $1050^\circ\text{C}$ 에서 2시간 유지한 후  $3^\circ\text{C/min}$  속도로 강온하면서 측정하였다.

조성에 따른 전기저항의 변화는 상온, 상압에서 high voltage source/measure unit(Keithley model 237)로  $-5 \text{ V}$ 에서  $+5 \text{ V}$  사이에서 1 V 간격으로 측정하였다. 화학양론조성의  $Zn_2Y$ 의 온도에 따른 전기저항은 직류 4단자법으로 current source(Keithley model 220)로 전류를  $-1.0 \times 10^{-7} \text{ A}$ 와  $1.0 \times 10^{-7} \text{ A}$  사이에서  $1 \times 10^{-8} \text{ A}$  간격으로 흘려주고 2, 3단자사이의 전압강하를 electrometer(Keithley model 617)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 각 시편들을 조성에 따라 영역을 I, II, III으로 분류 하였다. 상평형도 상에서 영역 I은 Fe-deficient로 이차상( $ZnFe_2O_4$ ,  $\alpha$ - $BaFe_2O_4$ )이 생성되는 영역, 영역 II는  $Zn_2Y$  단일상이 존재하는 영역, 영역 III은 Fe-excess로 이차상( $Ba_3Zn_2Fe_4O_{11}$ (Z-type hexagonal fe-

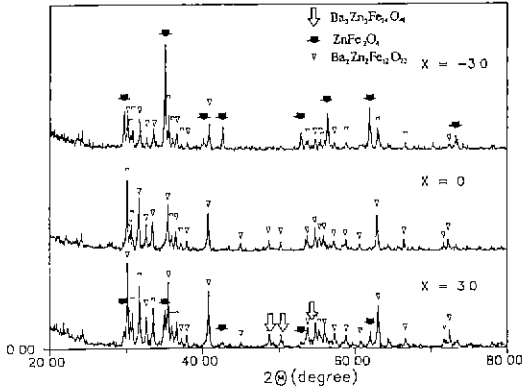


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the samples with composition  $x = -3.0, 0, 3.0$ .

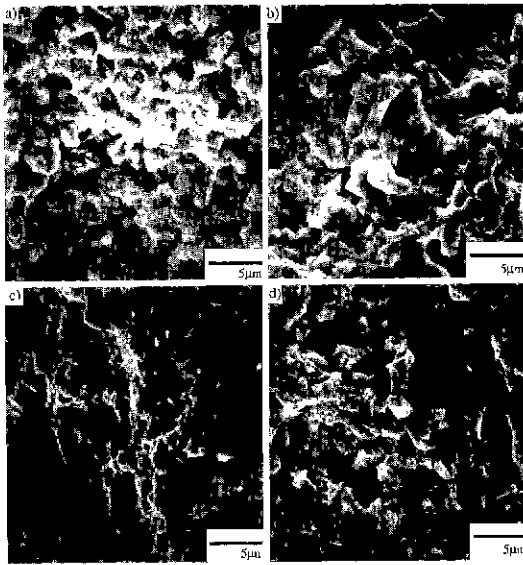


Fig. 2. Electron micrographs of the fracture surfaces of the samples in Region I.

(a)  $x = -3.0$  (b)  $x = -2.0$  (c)  $x = -1.7$  (d)  $x = -1.4$

rite))이 존재하는 영역이다<sup>4)</sup>.

Fig. 1에  $Ba_2Zn_2Fe_{12+x}O_8$ 식의  $x = -3.0, 0, 3.0$ 일 때의 XRD pattern을 나타내었다. 영역 II에서는 이차상의 peak가 나타나지 않았고( $-1.0 \leq x \leq 1.0$ ) Fe 양이 화학양론비보다 크게 작은 영역 I에서는  $ZnFe_2O_4$ 가 주요상으로 나타났고, 많아지는 영역 III에서는  $Ba_3Zn_2Fe_{24}O_{41}$ (Z-type hexagonal ferrite)와  $ZnFe_2O_4$ 가 생성되었다. 그러나 Z-type hexagonal ferrite는 peak의 위치가 Y-type hexagonal ferrite와 거의 같아 구별하기 힘들었다. Inten-

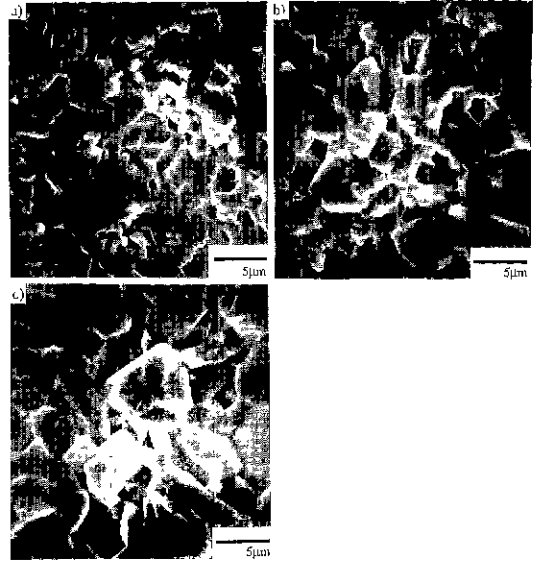


Fig. 3. Electron micrographs of the fracture surfaces of the samples in Region II.

(a)  $x = -1.0$  (b)  $x = 0$  (c)  $x = 1.0$

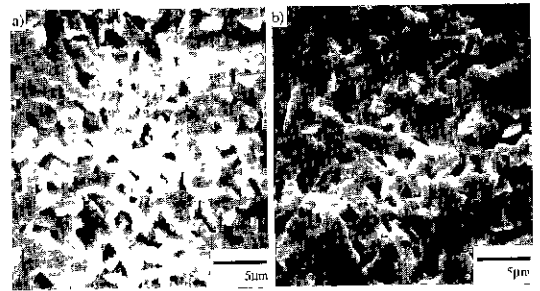


Fig. 4. Electron micrographs of the fracture surfaces of the samples in Region III.

(a)  $x = 2.0$  (b)  $x = 3.0$

sity의 차이로부터  $ZnFe_2O_4$ 는 Fe의 양이 화학양론 조성보다 적을 때가 많을 때 보다 많이 생성됨을 알았다.

Fig. 2, 3, 4는 각각 영역 I, II, III에서의 조성에 따른 미세구조의 변화이다.  $x$ 값에 따라 미세구조가 변화하는 양상을 나타내었다. Fe가 부족하게 되면(영역 I)  $ZnFe_2O_4$  ( $x = -1.4$ )가 생성되기 시작하다가  $x = -2.0$  이하에서는 2개상 이상의 혼합체가 되어 소결이 거의 진행되지 않았다. 영역 II에서는  $x$ 가 증가함에 따라 Grain의 모양이 판상에 가깝게 되고 grain size가 커지는 경향을 보인다. Fe가 과잉으로 존재하면(영역 III) 길쭉한 판상이 형성 되는데 이는  $Ba_2Zn_2Fe_{24}O_{41}$  (Z-type hexagonal ferrite)로 생각된다.

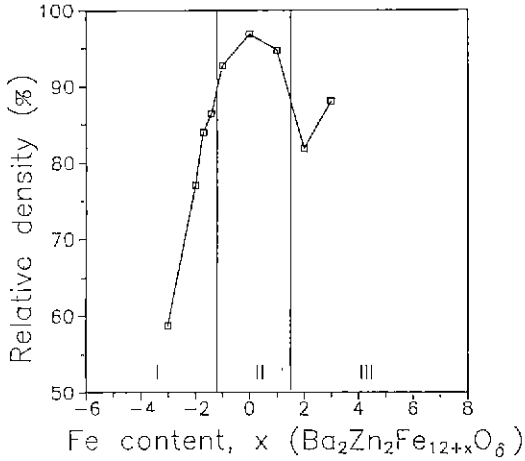


Fig. 5. Relative density as a function of x ( $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12+x}\text{O}_\delta$ ). Three different regions are indicated.

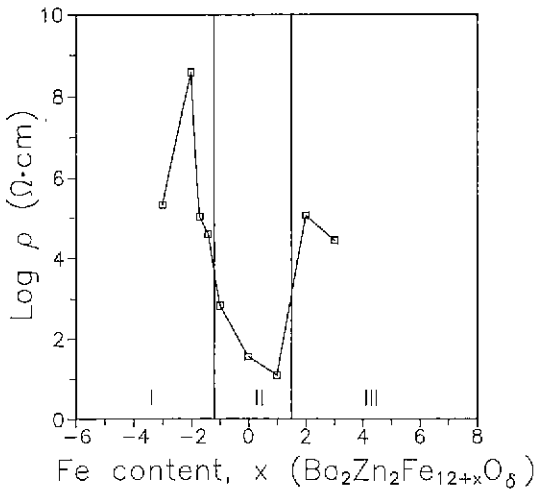


Fig. 6. Electrical resistivity as a function of Fe content (x). In single phase  $\text{Zn}_2\text{Y}$  stable region (Region II), the resistivity decreases with increasing Fe content (x).

Fig. 5는 x에 따른 소결밀도의 변화이다.  $\text{Zn}_2\text{Y}$ 의 이론 밀도인  $5.41 \text{ g/cm}^3$ 을 기준으로 했을 때의 상대밀도이다.  $\text{Zn}_2\text{Y}$  화학양론조성의 상대밀도는 97%였다. 영역 I에서는 x가 감소함에 따라 밀도가 단조 감소하는 경향을 보였으나 영역 III에서는 밀도가 감소하다가 증가하였으나 그 이유는 불분명하다. 영역 I에서의 x값의 감소에 따른 급격한 밀도의 감소는 이차상의 양이 늘어남에 따른 소결속도의 감소에 기인한 것으로 다른 조성의 이계상 이상의 혼합체( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 계 등)에서 잘 관찰되고 있다<sup>11)</sup>.

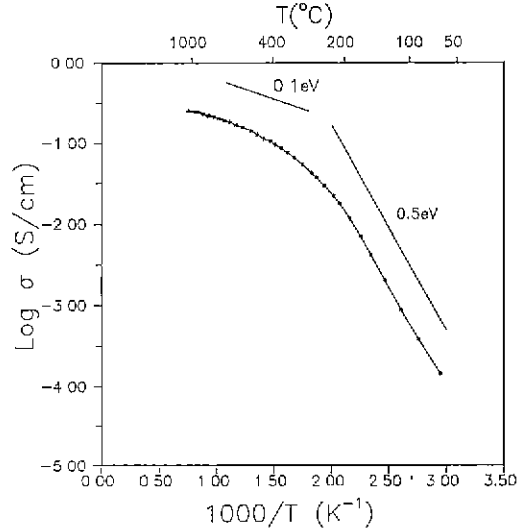


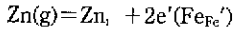
Fig. 7. Electrical conductivity of stoichiometric  $\text{Zn}_2\text{Y}$  ( $x=0$ ) as a function of temperature between  $60\sim 1050^\circ\text{C}$ . Two approximate slopes are shown.

Fig 6은 조성에 따른 전기저항의 변화이다. 각각  $x < -1$ ,  $x > 1$ 인 영역 I, III에서의 전기저항은 Fig. 3의 조성에 따른 밀도와 비교할 때 시핀의 밀도에 반비례하였다. 이는 grain boundary 저항이 크다는 것을 의미하며 소결시 neck의 형성이 충분히 되지 않아 전기저항이 급격히 증가하는 것으로 보인다.  $-1 < x < 1$ 인 영역 II는  $\text{Zn}_2\text{Y}$  단일상이 존재하는 영역으로 전기저항은 Fe의 양에 반비례하는 경향을 보였다.  $x = -1$ 에서 약  $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항이  $x = 1$ 일 때  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하였다.

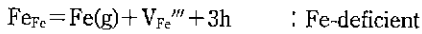
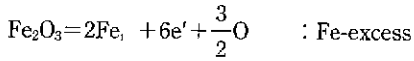
화학양론 조성의  $\text{Zn}_2\text{Y}$ 의 경우 Fe는 모두  $+3$ 가로서 존재한다. 따라서 Spinel ferrite에서와 같이  $\text{Fe}^{+2}$ 와  $\text{Fe}^{+3}$  간의 전자의 hopping에 의한 conduction은 예상되지 않으므로 전기적 insulator가 예상되나 실제로는 낮은 저항값 ( $10\sim 1000 \Omega \cdot \text{cm}$ )을 보여주고 있다<sup>12)</sup>.

이러한 낮은 저항을 보이는 원인은 몇 가지로 생각해 볼 수 있다. 전자의 source로서 소결시의 분위기에 따른 산소의 화학양론비의 변화에 의해서 이거나,  $\text{ZnO}$  등에서 나타나는 비와 마찬가지로 Zn가 interstitial 자리로 이동함에 따른 전자의 생성 등을 예상해 볼 수 있으며 그 반응은 아래와 같이 쓸 수 있다<sup>13)</sup>. Kröger-Vink notation을 사용하면

$$\text{O}_o = \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{V}_o + 2e'(Fe_{Fe})$$



또 전자의 농도는 Fe의 양에 따라 변질될 수 있을 것으로 생각되며 Fe 과잉 및 부족에 각각 Fe interstitial 및 Fe vacancy를 가정하면 예상되는 반응은 다음과 같다.



따라서 Fe excess(x>0)가 되면 전자의 농도가 증가하여 전기저항이 감소하고 Fe deficient(x<0)가 되면 전자공의 농도가 증가하여 전기저항을 높이는 방향으로 진행될 것으로 예측되어 관찰되는 실험결과를 설명할 수 있다.

Fig. 7은 60°C에서 1050°C까지의 온도변화에 따른 화학양론 조성의 Zn<sub>2</sub>Y의 전기전도도의 변화이다. 저온에서의 활성화에너지는 0.49 eV, 고온에서는 0.07 eV였다. 통상의 반도체에 비추어 볼 때 그 크기로 보아 고온에서의 활성화에너지 0.07 eV는 mobility의 활성화에너지이고 저온에서의 활성화에너지 0.49 eV는 charge carrier를 만드는데 필요한 energy와 mobility의 활성화에너지의 합으로 생각된다<sup>12)</sup>. Zn<sub>2</sub>Y 단결정의 경우 400°C 이하에서 c면에 수직인 방향의 활성화에너지는 0.19 eV, c면과 평행인 방향의 활성화에너지는 0.32 eV였다<sup>13)</sup>. 다결정의 경우 활성화에너지는 단결정 두 방향의 활성화에너지 범위내에 있을 것으로 예측되나 시편의 약간의 화학양론 변화나 계면의 기여가 차이를 일으킬 가능성도 있다.

#### 4. 결 론

Zn<sub>2</sub>Y는 -1<x<1(Ba<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Fe<sub>12+x</sub>O<sub>8</sub>)에서 단일상을 가지며 비저항은 예상과 달리 작았으며(10~1000 Ω·cm) Fe의 양에 반비례하였다. Zn<sub>2</sub>Y의 작은 비저항은 intrinsic defect에 의한 것으로 생각되며 Fe의 양에 따라 변하는 모델이 제시되었다.

x<-1일 때 다량의 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, x>1일 때 소량의 Z-type hexagonal ferrite 및 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 존재하였으며 비저항은 시편의 밀도에 반비례하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어졌음.

#### REFERENCES

1. C.R. Hendricks and V.W.R. Amarakoon, "Processing of Manganese Zinc Ferrites for High-Frequency Switch-Mode Power Supplies," *Cer. Bull.*, 70(5), 817-823 (1991).
2. A. Goldman, "Modern Ferrite Technology," pp. 257-344, Van Nostrand, New York, 1990.
3. G.H. Jonker, H.P.J. Wijn and P.B. Braum, "Ferroxplana, Hexagonal Ferromagnetic Iron-Oxide Compounds for very High Frequencies," *Philips Tech. Rev.*, 18(6), 145-180 (1956).
4. R.R. Arons and D. Bonnenberg, "Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds," pp. 593-618 in Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 12, part c, Ed by K.H. Hellwege, Springer-Verlag, New York, 1982.
5. A. Collomb, J. Muller and J.C. Guitel, "Crystal Structure and Zinc Location in Zn-Y," *J. Magn. Magn. Mater.*, 78, 77-84 (1989).
6. W.D. Townes and J.H. Fang, "Refinement of the Crystal Structure of Ba<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>," *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. 131, S196-205 (1970).
7. E.C. Snelling, "Soft Ferrites," pp. 33-37, Butterworths Pub., London, 1988.
8. W. Tolksdorf, "Herstellung Hexagonaler Ferrit-Einkristall Mit Y-Strukturaus Schmelzflussiger Lösung," *J. Crystal Growth*, 18, 57-60 (1973).
9. M.P. Pechini, "Method of Processing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to form a Capacitor," U.S. Pat. No. 3330697 (1967).
10. Y.H. Chang, C.C. Wang, T.S. Chm and F.S. Yen, "The Phase and Magnetic Properties of (Ti, Co), and Cr Deped Zn<sub>2</sub>Y-Type Hexagonal Ferrite," *J. Magn. Mater.* 72, 343-348 (1988).
11. O. Sudre and F.F. Lange, "Effect of Inclusions on Densification: I. Microstructure Development in an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Matrix Containing a High Volume Fraction of ZrO<sub>2</sub> Inclusions," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(3), 519-524 (1992).
12. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," John Wiley and Sons Pub., New York, 1976.