

논문 15-2-12

Re₂O₃(RDy, Er)가 Mn-Zn ferrite의 전자기적 특성에 미치는 영향

The Influence of Re₂O₃(R=Dy, Er) on the Electromagnetic Properties of Mn-Zn Ferrite

백승철, 최우성

(Seung-Chul Baek and U-Sung Choi)

Abstract

The effects of Dy₂O₃, and Er₂O₃ addition on the electromagnetic properties of Mn-Zn ferrite were investigated in the doping concentration range from 0.05 wt% to 0.25 wt%. All samples were prepared by standard fabrication of ferrite ceramics. The XRD patterns of sample were observed spinel and secondary phase. The densities of sample were showed nearly constant values. As the increased additive, electrical resistivity, initial permeability and real component of the series complex permeability increased with setting limits each other. Excess doped with Dy₂O₃ and Er₂O₃, those values decreased. The maximum electrical resistivity was observed with 0.15 wt% and initial permeability was observed with 0.05 wt%. Magnetic loss decreased with additive and then increased in proportion to increased.

Key Words : Ferrite, Permeability, Magnetic loss, Rare earth

1. 서 론

최근 전자기기의 소형화와 다기능화 추세에서 사용 부품의 주파수 영역이 고주파 영역으로 확대되고 있으며, 예로 동작 주파수가 20~50 kHz 정도밖에 되지 않는 SMPS (Switching Mode Power Supply)가 소형화에 의해 최근에는 수 MHz 까지 작동영역이 확장되고 있다. 하지만 사용주파수가 증가함에 따라 자기적인 특성의 하락이 일어나게 되어 낮은 초투자율과 높은 손실 문제 등으로 인한 자체 특성의 하락은 물론 주위에 있는 부품들의 기능에도 좋지 않은 영향을 미치게 된다. 이에 Mn-Zn Ferrite[1-4]가 가져야 하는 전자기적인 특성향상을 위해서 CaO와 SiO₂를 첨가하여 밀도의 증가와 고주파 영역에서의 손실감소를 시도[5]하고 있다. 손실특성은 두 첨가제간의 비에 매우 민감한 관련성을 가지고 있으나, 두 첨가제가 과다 첨가된 경우 과대 입성장에 의한 투자율의 하락과 손실의

증가를 일으키는 역효과가 발생하는 문제가 있다. 또한, Nb₂O₅, Ta₂O₅등과 같은 자기모멘트가 다소 약하거나 거의 없는 산화물을 첨가하여 입계의 고저항을 생성시켜 낮은 손실과 균일성이 있는 미세구조를 얻으려는 연구[6,7]가 진행되는 등 고주파 영역에서의 손실을 최소화하기 위한 연구가 진행되어 왔으나, 이러한 산화물은 초투자율 특성의 하락을 발생시키는 것으로 보고되었다.

따라서 본 연구에서는 비교적 자기모멘트가 강하고, 인접 이온에 의한 이온의 자기 특성의 변화가 없는 희토류 산화물을 첨가할 경우 초투자율의 향상은 물론 첨가제의 역할로 동시에 주파수에 의한 저손실의 유지나 감소[8,9]가 예상되어 희토류 산화물 중 Dy₂O₃, Er₂O₃를 첨가하여 주파수에 따른 특성의 변화를 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

Spinel 상을 가지는 페라이트중 대표적인 Mn-Zn Ferrite의 기본조성 제조[10]하고, 여기에 희토

원광대학교 전자재료공학과

(전북 익산시 신용동 344-2 원광대학교)

Fax : 063-853-8350

2001년 10월 19일 접수, 2001년 12월 6일 심사완료

규 산화물을 첨가하여 시편을 제조하였다. 출발원료는 99.9 % 이상의 시약급인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Mn_3O_4 , ZnO 를 이용하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \text{Mn}_3\text{O}_4 : \text{ZnO} = 52 \text{ mol}\% : 25 \text{ mol}\% : 23 \text{ mol}\%$ 조성비율로 칭량하여 기본조성을 확보하였다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 산화철 양에 따른 자기용력이 52mol%에서 0에 가깝기 때문이며, Mn_3O_4 과 ZnO 는 상기의 조성에서 고부자율을 보이는 조성이기 때문이다. 칭량한 분말은 직경 3 mm와 5 mm를 각각 7 : 3의 비율로 섞은 Zirconia 분과 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 저항을 가진 Di-Water를 사용하여, 칭량한 분말, 불 그리고 증류수간 1 : 4 : 2의 부계비율로 습식 분 밀링을 24시간 실시한 후, 충분히 건조시켜 불과 분말을 분리한 후 Sieve하여 미세분말을 얻었다. 미세분말은 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 900 $^\circ\text{C}$ 에서 3시간동안 하소를 실시하고, 유발로 30분 동안 분쇄를 실시하여 45 μm 이하의 분말을 제조하였다.

합성한 분말에 희토류 산화물 Er_2O_3 , Dy_2O_3 를 각각 0.05 wt%, 0.10 wt%, 0.15 wt%, 0.20 wt%, 0.25 wt%를 칭량하여 첨가한 후 알선 방법과 동일한 방법으로 분말을 제조하였다. 제조된 분말에 5 wt% PVA 수용액을 10 wt% 첨가하여 밀도, 수축율, 흡수율 등의 측정을 위하여 pellet 형태의 소체와, 초부자율과 복소투자율의 측정을 위하여 toroid 형태의 소체를, 각 400 kg/cm^2 의 압력으로 일축가압 성형을 실시하였다. 소결은 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 1300 $^\circ\text{C}$ 에서 3시간 실시하였고 PVA제거를 위해 400 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간의 온도유지 구간을 두었다.

2.2 분석 및 측정

2.2.1 물성분석

밀도와 수축율은 소체내의 기공과 밀집한 관계가 있고, 일반적으로 부자율은 기공의 양에 반비례하며, 입자의 크기 세제곱근에 비례한다고 알려져 있다. 이를 위하여 밀도, 수축율에 대한 변화값을 측정하였다.

소결체의 밀도와 흡수율은 표준규격(ASTM B-311-58)에 의하여 측정하였으며, 이때 사용한 소결밀도는 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{소결밀도} = \frac{W_d}{W_m - W_s} \quad (\text{g}/\text{cm}^3) \quad (1)$$

이때 W_m 은 공기중에서의 무게(moisture weight), W_s 는 물속에서의 현수무게(suspended weight), W_d 는 건조부게(dry weight)를 측정된 값이다.

제조된 시편의 결정구조를 살펴보고자 XRD

peak를 조사하였다. XRD 분석은 X선 회절 분석기(RIKAKU, D-MAX IIIA)를 이용하여 Cu tube에서 30 kV, 20 mA의 조건에서 5 $^\circ/\text{min}$ 의 Scan speed로 20 $^\circ$ 에서 80 $^\circ$ 의 2 θ 구간을 측정하였다.

2.2.2 전자기적 특성 분석

전자기적 특성의 분석을 위해 저항률과 초투자율, 복소투자율 및 $\tan\delta$ 값을 살펴보았다.

저항률은 pellet형으로 제작된 시편 양단 표면을 평행하고 고르게 연마한 후 Ag 전극을 약 650 $^\circ\text{C}$ 에서 20분 정도 열처리하여 KEITHLEY 6517 (High Resistance System)로 시편과 전극간의 저항성접촉을 확인한 후 I-V 특성으로써 다른 저항률을 계산하였다.

초투자율 측정을 위하여 사용한 시편은 외경 20 mm, 내경 12 mm의 Mold를 이용하여 성형 소결하여 제조한 것을 초음파 세척기를 이용하여 세척하여 측정하였다. 측정은 임피던스 분석기(HP419-4A)를 이용하여 제조된 시편에 0.6 mm코일을 11회 감아 인덕턴스를 측정하였고 시편의 두께와 외경, 내경을 측정한 후 수식[11,12] (2)와 (3)를 이용하여 초투자율을 계산하였다.

$$\mu_i = L/L_0 \quad (2)$$

(L : 측정된 inductance, L_0 : 계산 inductance)

$$L_0 = \frac{0.4SN^2}{D} \times 10^{-2} \quad (3)$$

(S : 단면적, N : 감은회수, D : 평균직경)

복소 임피던스를 이용한 측정용 시편은 초투자율을 측정된 시편과 같은 toroid 형태로 제작하여 코일을 시편의 내경에서 외경 쪽으로 11회 감은 후 100 kHz에서 40 MHz까지의 주파수 대역에서 임피던스를 측정하였고, 투자율 값은 임피던스 측정값을 저항 R과 인덕터 L의 직렬 등가회로로 변환하여 해석하여 수식 (4)~(6)을 이용하여 계산하였다.

$$Z^* = j\omega L_0(\mu' - j\mu'') = R - jX \quad (4)$$

$$\mu' = X/\omega L_0 \quad (5)$$

$$\mu'' = R/\omega L_0 \quad (6)$$

이들 토대로 초투자율과 $\tan\delta$ 를 계산하여 주파수에 따른 손실특성을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

표 1. 실험조성 표기

Table 1. Chemical compositions of experimental samples.

| 첨가제 | α-Fe ₂ O ₃ : Mn ₃ O ₄ : ZnO | | | | |
|--------------------------------|---|----------|----------|----------|----------|
| | 52 mol% : 25 mol% : 23 mol% | | | | |
| Dy ₂ O ₃ | 0.05 wt% | 0.10 wt% | 0.15 wt% | 0.20 wt% | 0.25 wt% |
| Er ₂ O ₃ | 0.05 wt% | 0.10 wt% | 0.15 wt% | 0.20 wt% | 0.25 wt% |

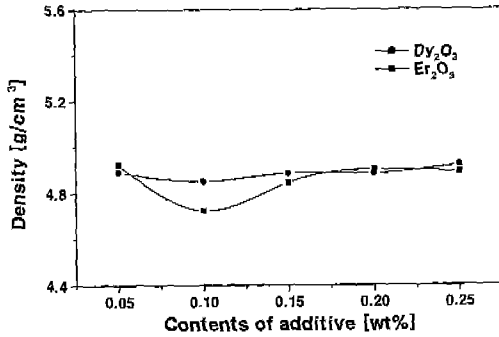


그림 1. 1300°C에서 소결시 희토류 첨가에 따른 밀도 변화.

Fig. 1. Variation of the Density with the rare earth compositions sintered at 1300°C.

3.1 소결체 특성 분석

본 실험에 의해 제조된 조성은 표 1. 과 같다. 표 1.에서 보인바와 같이 제조된 Mn-Zn ferrite의 기본조성 밀도는 약 4.8 g/cm³을 나타냈으며, 첨가제에 따른 밀도의 변화를 Fig. 1.에 나타내었다. 그림에서 보면 첨가제의 종류와 양에 따라 Dy₂O₃는 대체적으로 4.86 g/cm³로 거의 일정한 밀도값을 보여주고 있으며, 첨가제의 양이 증가할수록 조금의 변화를 보이고 있으나, 이는 측정 오차범위 내의 값으로 변화의 경향은 보이지 않는 것으로 생각된다. Er₂O₃의 경우에는 0.10 wt%를 첨가한 경우에 4.72g/cm³로 감소하였다가 0.15 wt% 첨가시 다시 증가하였으며, 이후부터 밀도가 유지되고 있음을 보이고 있기는 하나, 전체적으로 첨가전의 밀도 값과 큰 차이를 보이지 않는다. 수축율의 변화 역시 밀도의 변화와 유사한 특성을 보이고 있다. 이러한 결과로 보았을 때 첨가제에 의한 투자율의 변화에 기공율이 미치는 영향은 없는 것으로 생각되어진다.

그림 2는 X선 회절 특성을 희토류를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우의 대표적인 것을 나타내었다.

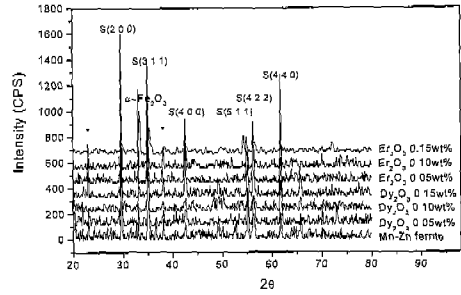


그림 2. 조성에 따른 X선 회절도.

Fig. 2. XRD diagrams with compositions.

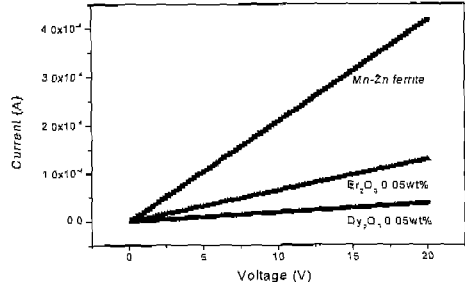


그림 3. 성분에 따른 I-V 특성

Fig. 3. I-V characteristics with composition

그림에서 보는바와 같이 첨가제가 없는 Mn-Zn ferrite의 경우 원료분말의 주 peak는 나타나지 않고 스피넬상(S첨자) peak가 보이고 있으며 α-Fe₂O₃ (104)peak가 관찰되었으며, 일부 2차상이 관찰되었다. 첨가제를 가하는 경우 역시 원료 분말의 주 peak는 보이지 않으며 스피넬상의 결정장도가 높아지고 α-Fe₂O₃(104)peak가 줄어든 것을 볼 수 있다. 스피넬상의 정량화를 위하여 스피넬화를 나타내는 내부표준법[13]에 의해 계산한 결과 기본조성에서는 60%이상 그리고 Gd₂O₃, Er₂O₃ 모두 첨가량이 증가할수록 85% 이상의 안정화된 spinel 상을 형성하고 있어 전자기적 특성 변화에 spinel 화의 영향은 없는 것으로 판단되어 진다.

3.2 전자기적 특성

저항률의 측정을 위해 전극 처리를 하고 0~20 V 사이에서 전압을 0.2 V 간격으로 측정한 결과 중 대표적인 것을 Fig. 3.에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 조성 이외의 모든 조성에서 선형적인 전류-전압 특성을 보여 주고 있어 전극과 시편간

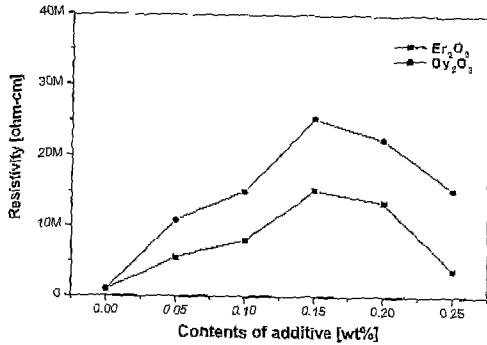


그림 4. 조성에 따른 저항률 변화.
Fig. 4. Variation of the resistivity with compositions. (sintered at 1300°C).

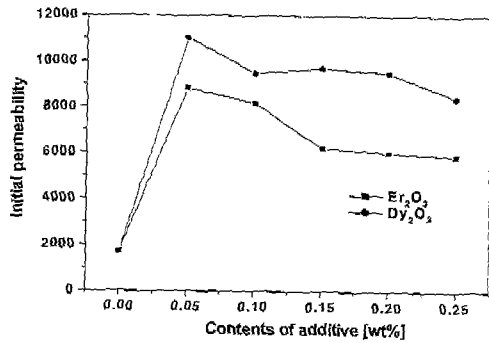


그림 5. 조성에 따른 초투자율의 변화.
Fig. 5. Variation of the initial permeability with compositions at 10 kHz.

저항성접촉이 된 것을 확인하였다.

그림 4는 첨가제의 양에 따른 저항률의 변화값을 보여주고 있는 것으로 첨가제를 가하지 않았을 때 저항률 값이 1.1 MΩ-cm였으나, 첨가제를 가한 경우 Dy₂O₃나 Er₂O₃ 모두 저항률이 0.15 wt%까지는 첨가제가 증가함에 따라 저항률이 증가하는 경향을 보이며 0.15 wt% 첨가에서 가장 높은 값을 보였다. 첨가제 0.20 wt%이후 저항률이 감소하는 경향을 볼 수 있다. 저항률이 증가하는 것은 희토류를 첨가한 앞선 연구자의 결과[9,14]와 동일한 결과를 보이고 있다. 다만, 0.15 wt% 이상 첨가시 저항률이 감소하는 것은 첨가제의 과잉 첨가로 인하여 R²⁺ 이온의 증가에 의한 것으로 사료된다.

초투자율의 경우 측정 주파수를 10 kHz로 하여 시편에 따라서 투자율의 변화를 그림 5에 나타내었는데, 두 희토류 산화물을 첨가한 경우 첨가하지 않은 경우에 비해 전체적으로 초투자율이 상승한

것을 볼 수 있다. 초투자율을 변화에 대한 경향성을 살펴보면 0.05 wt% 첨가시 가장 높은 값을 보이고 있으며, 이후 감소하는 경향을 보이고 있다.

초투자율의 증가는 희토류 전이금속의 자기발현이 최외각 전자보다 내부 전자에 기인하여 다른 이온들에 영향을 받지 않으면서 높은 보어 자기모멘트를 가지고 있어 초투자율의 상승을 가져온 결과로 생각된다.

그림 6~7은 첨가제량 변화와 주파수 변화에 따른 실수 투자율의 변화이다.

Dy₂O₃를 첨가한 경우 첨가제를 가하지 않은 경우보다 높은 투자율을 보이고 있으며, 첨가제가 증가할수록 그 값이 증가하는 경향을 보이고 있다.

Er₂O₃를 첨가한 경우 역시 Dy₂O₃와 마찬가지로 첨가하기 전에 비하여 높은 투자율 값을 보이고 있고, 첨가제량에 따른 특성 변화는 Dy₂O₃에 비하여 작으며, 0.20 wt%까지는 증가하다 0.20 wt%이후에는 감소하였다.

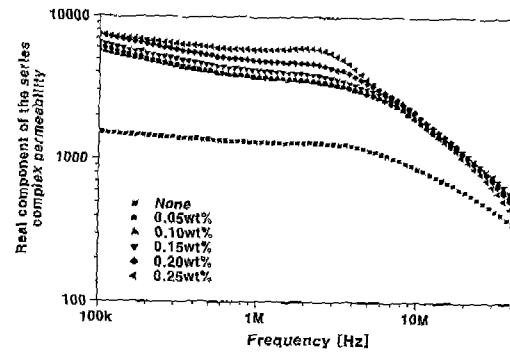


그림 6. Dy₂O₃ 첨가에 따른 복소투자율 실수부 변화.
Fig. 6. Variation of the real part of complex permeability with Dy₂O₃ contents.

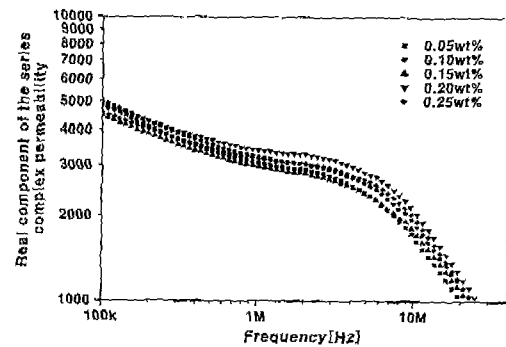


그림 7. Er₂O₃ 첨가에 따른 복소투자율 실수부 변화.
Fig. 7. Variation of the real part of complex permeability with Er₂O₃ contents.

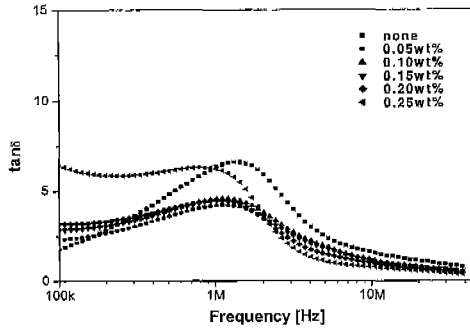


그림 8. Dy₂O₃ 첨가에 따른 손실 변화.
Fig. 8. Variation of the loss with Dy₂O₃ contents

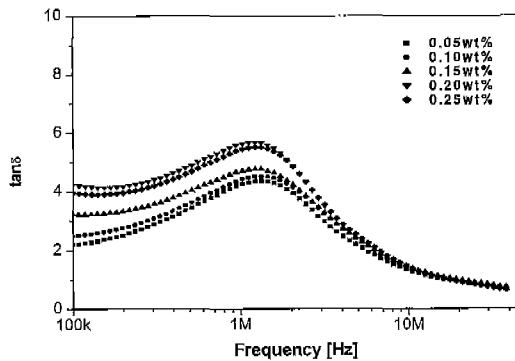


그림 9. Er₂O₃ 첨가에 따른 손실 변화.
Fig. 9. Variation of the loss with Er₂O₃ contents

그림 8~9 는 첨가제에 따른 손실의 변화를 보여주고 있는 것이다. 대체적으로 첨가제를 가한 경우가 첨가제를 가하지 않은 경우보다 자기 손실이 낮았으나 첨가제 증가에 따라 손실이 증가하는 경향을 보였다.

기본 조성에서의 자기손실은 2 MHz 주파수 영역에서 7정도를 나타냈으며, 100 kHz에서 손실은 증가하고 2 MHz를 정점으로 감소하였다. Dy₂O₃를 첨가한 조성은 100 kHz에서 손실이 증가되어 약 1.2 MHz에서 정점을 보이고 다시 2 MHz까지 감소하는 것을 볼 수 있는데 첨가량의 증가에 따라 손실이 대체적으로 증가하며 100 kHz 정도의 주파수 영역에서도 손실의 급격한 증가를 보였고, 첨가제를 가하지 않은 Mn-Zn Ferrite 기본 조성의 손실보다는 낮게 측정되었다. 또, 0.25 wt%를 첨가한 경우 1 MHz 이하에서도 높은 손실을 보여 첨가제를 가하지 않은 Mn-Zn Ferrite 기본 조성만큼 자기손실이 높았다. Er₂O₃를 첨가한 조성의 경우

0.05 wt%를 첨가한 조성이 1 MHz 주파수 영역대에서 가장 낮은 손실특성을 보였으며, 첨가제가 0.20 wt%까지 증가함에 따라 100 kHz ~ 5 MHz 주파수 영역에서 손실은 증가하였다. 희토류 첨가제의 첨가에 의해 손실값이 감소하는 것은 희토류 산화물 첨가에 의해 전기저항률이 상승하고 그에 따라 와전류 손실이 감소함에 기인한 것으로 사료된다. 그러나, 첨가제의 양이 증가함에 따라 손실의 값이 커지는것은 과다 첨가될 경우에는 저항률의 증가에 따른 와전류 손실의 감소에 비해 첨가물의 고용한계를 벗어난 히스테리시스 손실이 증가[15]한 결과로 사료된다.

4. 결 론

초투자율의 증가와 손실의 감소를 위해 Mn-Zn ferrite (α-Fe₂O₃ : Mn₃O₄ : ZnO = 52 mol% : 25 mol% : 23 mol%) 조성에 Er₂O₃, Dy₂O₃를 0.05 ~ 0.25 wt% 첨가하여 특성 변화를 살펴 본 후 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. XRD 특성 분석 결과 첨가제에 따른 Spinel화는 85% 이상으로 안정화되었다.
2. 첨가제에 의해 저항률은 증가하였으며 0.15 wt% 첨가시 가장 높은 값을 보였다.
3. 초투자율은 Dy₂O₃, Er₂O₃ 첨가시 모두 증가하였으며, 0.05 wt% 첨가시 가장 높은 값을 보였다.
4. 첨가제 첨가시 손실값은 첨가전에 비하여 전체적으로 감소하였으며, 첨가제 양이 고용한계를 넘어 증가할수록 손실값이 점차 증가하였다.

감사의 글

“이 논문은 2001년도 원광대학교의 교비지원에 의해서 수행됨”.

참고 문헌

- [1] M. A. Amer, "Mossbauer infrared, and X-ray studies of the Mn-Zn ferrites", Phys. Stat. Sol., Vol. 151, No. 205, p. 205, 1995.
- [2] 김정식, "열처리 조건에 따른 (Mn,Zn)ferrite의 전자기적 특성에 관한 연구", 한국요업학회논문지, Vol. 36, No. 3, p. 255, 1999
- [3] N. Hiratsuka, " High frequency characteristics

- of crystal oriented Mn-Zn ferrite", J. J. S of Powder and Powder Metallurgy, Vol. 45, No. 1, p. 86, 1998.
- [4] E. C. Snelling, "Soft ferrites properties and application", Butterworth & Co. Ltd, 1988.
- [5] D. Arcos and M. Vázquez, "Grain boundary impedance of doped Mn-Zn ferrites", J. Mater. Res., Vol. 14, No. 3, p. 861, 1999.
- [6] H. W. Moon, K. S. Seo, H. T. Choi, and Y. J. Shin, "Study on the preparation of low loss Mn-Zn ferrites", 전기전자재료학회논문지, Vol. 3, No. 3, p. 205, 1990.
- [7] 서정주, 신명승, 한영호, "Nb₂O₅ 첨가가 Mn-Zn ferrite의 전자기적 특성에 미치는 효과", 한국재료학회논문지, Vol. 5, No. 8, p. 1026, 1997.
- [8] K. Asai, K. Fujiyoshi, N. Nishimori, Y. Satoh, Y. Kobayashi, and M. Mizoguchi, "Magnetic properties of ReMe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ (Re=rare earth element, Me=Ni, Cu)", Jpn. J. Phy. Soc., Vol. 67, No. 12, p. 4218, 1998.
- [9] E. Rezlescu, N. Rezlescu, P. D. Popa, L. Rezlescu, and C. Pasneah " The influence of R₂O₃(R=Yb, Er, Dy, Tb, Gd, Sm and Ce) on the electric and mechanical properties of a nickel zinc ferrite", Phys. Stat. Sol., Vol. 162, No. 673, p. 673, 1997.
- [10] 문현욱, 서강수, 최희태, 신용진, "저 손실 Mn-Zn-Fe 페라이트의 제조에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 3, No. 3, p. 205, 1990.
- [11] 정승우, 김태원, 최우성, "희토류(Gd,Er)첨가가 Ba 페라이트의 투자율에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 10, p. 887, 2000.
- [12] 정승우, 김태원, 전석백, 김성수, 최우성, "NCZF의 특성에 미치는 B-Bi-Zn의 영향", 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 4, p. 343, 2000.
- [13] 김경용, 김황섭, 강선모, 정형진, "페라이트-페라이트 복합형 전파흡수체의 거동", 한국요업학회논문지, Vol. 28, No. 7, p. 556, 1991.
- [14] A. A. Sattar, A. H. Wafik, K. M. Shokrofy, and M. M. El-Tabby, "Magnetic properties of 3Cu-Zn ferrites doped with rare earth oxides", Phys. Stat. Sol., Vol. 171, p. 563, 1999.
- [15] 한진현, 신명승, 한영호, "Mn-Zn 페라이트의 전자기적 물성에 미치는 공정변수의 영향 고찰", 한국자기학회논문지, Vol. 7, No. 2, p. 69, 1997.