

Co₃O₄ 첨가에 따른 고주파용 Ni-Zn계 ferrite의 물리적 특성 연구

고재귀†
승실대학교 물리학과

A Study on Physical Properties of Co₃O₄-added Ni-Zn Ferrite at High Frequency

Jae Gui Koh†
Department of Physics, Soongsil University

(2002년 7월 24일 받음, 2002년 10월 17일 최종수정본 받음)

Abstract We studied the physical properties of Co₃O₄-added Ni-Zn ferrite which were sintered at 1050~1100°C for 2 hours. X-ray diffraction showed a spinel structure, and optical microscopy showed grain sizes of 5 to 10 μm. As the sintering temperature was increased from 1050°C to 1070°C, the initial permeability and magnetic induction increased, and both of the loss factor and the coercive force decreased. The Curie temperatures were about 234~245°C with added Co₃O₄. The initial permeability was 350 to 420 and maximum magnetic induction density and coercive force 4870G to 4980G and 0.15 Oe to 0.21 Oe, respectively which were similar to those of Ni-Zn ferrite synthesized in the conventional process. The frequency of specimen was in the range of 1MHz to 300MHz. In the plot of initial permeability vs. frequencies, a 180° rotation of the magnetic domain could be perceived in a broad band of microwave before and after the resonance frequency.

Key words: Curie temperature, microstructure, initial permeability, sintering density, magnetic induction

1. 서 론

일반적으로 ferrite는 산화 제2철(Fe³⁺)과 다른 2가 금속 산화물과의 화합물이다.^{1,2)}

Ni-Zn계 ferrite는 Mn-Zn계 ferrite에 비해서 투자율은 낮으나, 고유저항이 높아 와전류 손실이 작고, 온도 안정성이 양호하여 통신 및 TV 등의 고주파용 자심 코어에 많이 사용되어 오고 있다.^{3,4)}

Ni-Zn ferrite의 입계에 저항 층을 형성하고, 소결을 활발하게 하며, 입자의 성장을 촉진시켜 저손실·고투자율·높은 자기유도 및 큐리온도를 얻기 위한 목적으로 Co₃O₄를 첨가하였으며⁵⁾, 그리고 Shichijo⁶⁾ 등은 ferrite에 첨가물을 첨가했을 때 다음과 같은 식에서 와전류 손실항인 e₁의 감소로 손실이 감소된다고 설명하였다.

$$\tan\delta = h_{10} \left(\frac{\mu}{1000} \right) \frac{3}{2} \left(\frac{L}{V} \right) \frac{1}{2} + e_1 f + c_1$$

여기서 L은 인덕턴스, V는 core의 체적(cm³), f는 주파수, i는 전류, μ는 초투자율이며, h₁₀은 자기장 10 Oe에서 자기이력 손실, c₁은 잔류손실을 말한다.

Ferrite의 자기적 성질은 원료 조성과 결정구조에 의하여 결정되는 고유특성(intrinsic property)과 제조 과정에서 조절할 수 있는 미세조직에 의해서 결정되는 외적특성(extrinsic property)이 있다. 고유특성에는 포화자화, 자기가

방성, 자왜, 큐리온도 및 고유저항 등이 있으며, 외적특성으로는 초투자율, 자기손실 및 보자력 등이 있다.

자기 이방성 계수, K₁ 값은 재료 및 온도에 따라 변한다. Hirota⁵⁾는 Ni ferrite에서 (+)K₁을 갖는 Co²⁺ 이온을 첨가하여 초투자율의 secondary maximum이 나타나는 온도 위치를 변화시켰고, 일반적으로 큐리온도를 높이기 위해서 Co²⁺를 첨가하기도 한다.

본 연구는 앞선 연구자들⁷⁾의 연구결과를 참고하여 최대 자기유도(Bm), 큐리온도(Tc) 및 사용 주파수가 높은 Ni-Zn계 ferrite을 얻기 위해서 기본조성 [(Ni_{0.35}Cu_{0.2}Zn_{0.45})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}]에 Co₃O₄를 첨가하여 큐리온도 및 주파수에 따른 물리적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제조

Raw material로 순도가 pure급인 CuO, NiO, ZnO, Fe₂O₃를 사용하였고, 기본조성 [(Ni_{0.35}Cu_{0.2}Zn_{0.45})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}]에 0.05 mole % Co₃O₄를 첨가하여 raw material : methyle alcohol : steel ball의 무게 비를 1 : 1.5 : 3으로 하여 steel ball mill jar를 이용하여 중류수를 첨가한 다음 120 rpm의 속도로 24시간 습식 혼합하여, 80 °C에서 50시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 건조한 혼합 형태의 작은 덩어리를 1시간 동안 ball mill하여 70mesh 체에 통과시킨 다음 600 °C에서 2시간 동안 가소

† E-mail: jgkoh@ssu.ac.kr

시킨 분말을 혼합 공정에서와 마찬가지로 2시간 동안 ball mill 하여 입경을 측정하였다.⁸⁾

입경 측정은 공기 투과식 방법으로 입경 측정기 [(Shimadzu, ss-100), filter : Toyo filter paper No.2] 를 사용하였으며, 5g의 분말을 입경 측정기에 넣고 측정된 결과 입경 크기는 1.0 μ m로 나타났다. 이들 시료분말에 결합제로 PVA (poly vinyl alcohol) 3% 수용액을 12 wt% 넣어 잘 섞이도록 한 후, 적외선 수분계 (JEL, moisture meter)를 사용하여 수분을 측정하였고, 시료분말들의 입경은 공기 투과식 입경 측정기 (specific surface area meter, SS-100 type, Shimadzu)를 이용하여 조사하였다. 그 결과 성형하기전 시료들의 수분량은 평균 8.0%로 측정되었고, 입경은 평균 1 μ m 정도로 나타났다.

성형은 각 시편을 17 g씩 측량한 시료들을 toroid형 금형 (OR 30D-8-20H)을 사용하여 2.0~2.5 ton/cm²의 압력으로 행하였으며, 온도 controller가 달린 tube furnace에 넣고, 소결온도 1050 $^{\circ}$ C, 1070 $^{\circ}$ C, 1100 $^{\circ}$ C에서 각각 2시간 동안 공기 중에서 소결시켰다. 모든 시편들에 대해서 승온 속도를 130 $^{\circ}$ C/hr로 하고, 냉각 속도는 80 $^{\circ}$ C/hr로 행하였다.⁹⁾

2.2. 구조분석

2.2.1. X-선 회절 분석

시편의 spinel상 생성 유 무를 조사하기 위하여 X-ray diffractometer (Regaku, DMXA-3)를 사용하여 상분석을 하였다. 600 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 가소시킨 분말과 1070 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 소결시킨 시편의 회절 분석을 Fe target을 사용하여 30 kV, 20 mA에서 scan speed 2/min으로 20~80 degree 범위에서 조사하였다.

2.2.2. 미세 구조

600 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 가소시킨 분말을 2시간 동안 습식 ball mill한 후, 분말을 SEM으로 관찰하였고, 소결 온도 1050, 1070, 1100 $^{\circ}$ C에서 각각 2시간 동안 공기 중에서 소결한 시편들을 연마지로 연마한 후에 0.6 μ Al₂O₃ 분말을 증류수에 섞어 연마기 (Marumoto, No.5627)에 뿌려주면서 시편들을 연마하였다. 연마한 시편들을 46% HF를 사용하여⁵⁾ 6분간 부식시킨 후 금속 현미경 (Olympus, PME)을 사용하여 미세 조직을 관찰하였다.

2.3. 밀도 및 고유저항 측정

소결이 끝난 시편들을 증류수에 넣고 3시간 동안 끓인 후 무게를 측정하는 archimedean법을 이용하여 density determination kit (Sartorius, YDK 01)와 10⁻³mg 정밀도를 가진 electronic analytical balance (Oertling, NA 164)를 사용하여 측정하였다.

고유저항은 super megaohmmeter (동화전화, A7745K)를 사용하여 소결한 시편들의 표면에 아말감을 바른 후 상온에서 측정하였다.

2.4. 그 외 물리적인 특성 측정

시료진동 자력계 [(LDJ Model 9600 VSM), maximum drive field : 29 kOe, magnetic moment ranges : 0.001~1,000 emu, magnetic moment resolution : \pm 0.2% full

range]를 사용하여 큐리온도 (Tc)를 측정하였으며, LCR meter (H.P 4192A)로 Q값 및 초투자율 (μ)을 측정하였다.

Toroid형 소결시편에 1차 [$N_1=0.4\pi H/L$, H : magnetic field strength (Oe), I : current, L : magnetic path length (cm)]와 2차 [$N_2=10^8 RCEo/AB$, R : resistance, C : capacitance, Eo : output voltage, A : surface area (cm²), B : flux density (G)] coil을 0.3mm의 에나멜 선으로 안전도를 생각하여 각각 50번 감은 후 B-H curve tracer (Riken Denshi, BHS-40)을 사용하여 최대 자기유도 (Bm), 잔류 자기유도 (Br) 및 보자력 (Hc)을 측정하였다.¹⁰⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조분석

3.1.1. X-선 회절 분석

가소 분말 (600 $^{\circ}$ C, 2시간)의 X-선 회절 분석 결과와 소결 시편 (1070 $^{\circ}$ C, 2시간)의 X-선 회절 모양을 Fig. 1에 나타내어 비교하였다. JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standard-International Center per Diffraction Data)와 비교하여 본 결과 Fig. 1(a)의 가소 분말의 X-선 회절 모양에서는 Ni-Zn계 ferrite의 spinel peak와 α -Fe₂O₃ peak가 함께 나타났다. 이것은 가소 단계에서 모든 분말이 spinel structure을 형성하지 않고 약간의 α -Fe₂O₃가 미반응 상태로 남아있는 것을 말한다.

가소 분말의 X-선 회절 모양 [Fig. 1(a)]에서 모두 ferrite화 반응을 일으키지 않고 미량의 α -Fe₂O₃가 미반응 상태로 남아, 소결시 미반응의 α -Fe₂O₃가 촉매제 역할을 한다는 주장도 있다. Fig. 1(b)의 소결 시편 X-선 회절 모양에서는 peak가 나타나지 않았으며 가소 후에 존재하던 미량의 α -Fe₂O₃가 모두 spinel화 반응에 촉매제 역할을 하여 spinel peak만 나타남을 볼 수 있었다.

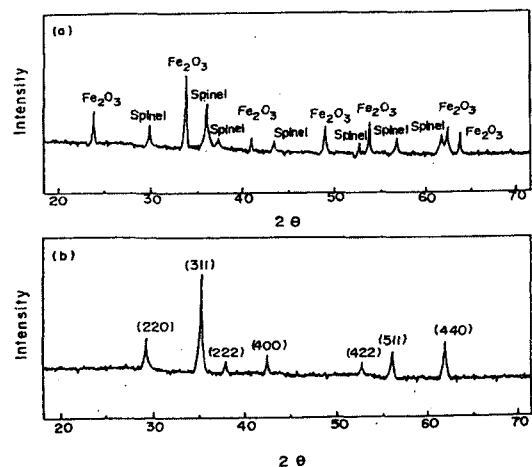


Fig. 1. (a) X-ray diffraction pattern of Ni-Zn ferrite powder calcined at 600 $^{\circ}$ C for 2 hrs. (b) X-ray diffraction pattern of Ni-Zn ferrite powder sintered at 1070 $^{\circ}$ C for 2 hrs.

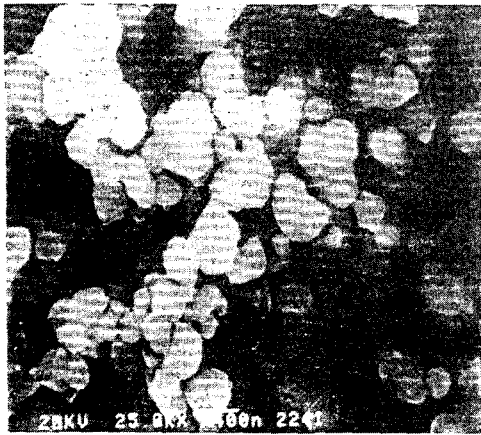


Fig. 2. SEM photograph of calcined powder at 600°C for 2 hrs.

3.1.2. 미세 조직 관찰

600°C에서 2시간 동안 가소시킨 분말을 2시간 동안 습식 ball mill한 후, 분말의 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 입자들은 대체로 둥근 모양내지 타원체이고 분말의 입자 크기는 1.0~1.3 μm로 측정되었으며, 부분적인 가소가 진행되었음을 보여준다.

소결 온도 1050°C, 1070°C, 1100°C에 대한 금속 현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었으며, Fig. 3에서 입자들의 모양이 비교적 균일함을 확인하였다. 낮은 온도에서 소결한 경우 결정입자 내부에 pore가 존재하였고, 소결 온도가 높아짐에 따라 pore는 대부분 결정입계로 이동하였다. 그리고 소결 온도가 1070°C 이상에서는 불균일 입자 성장이 관찰되었다. Pore는 부분적으로 반자계를 생성시키기 때문에 자화곡선의 경사를 둔화시켜 준포화 상태에 있는 자계가 커진다. 이와 같은 자화곡선의 둔화는 일정한 인가자계 중에서 미포화의 부분이 부분적으로 존재하는 것을 나타내고 있고, 낮은 자계의 손실의 증가를 초래하기 때문에 바람직하지 못하다.

Fig. 3에서 나타난 결정입자의 크기는 linear intercept method에 의해서 계산하였고, 100 배율에서 inch square에 있는 결정입자의 갯수를 세어서 이 갯수를 아래와 같은

식에 대입하여 ASTM 방법에 의해 결정입자의 크기 수 N을 계산하였다.¹¹⁾

$$\log n_A = (N-1) \log 2$$

n_A : number of grains per square inch at ×100 magnification

N : ASTM grain size number

Fig. 3의 사진과 위 식으로부터 계산된 결과에 의하면 소결 온도가 1050°C에서 1070°C로 증가함에 따라 입자 크기는 5μm에서 10μm로 증가하였다.

3.2. 밀도 및 고유저항 측정

Archimedeian법으로 측정된 각 시편들에 대한 밀도는 Co₂O₃를 첨가하지 않은 경우는 4.90~5.00 g/cm³로 측정되었고, Co₂O₃를 첨가한 경우 입자의 성장을 촉진시켜 밀도가 5.01~5.09g/cm³로 증가되었다.

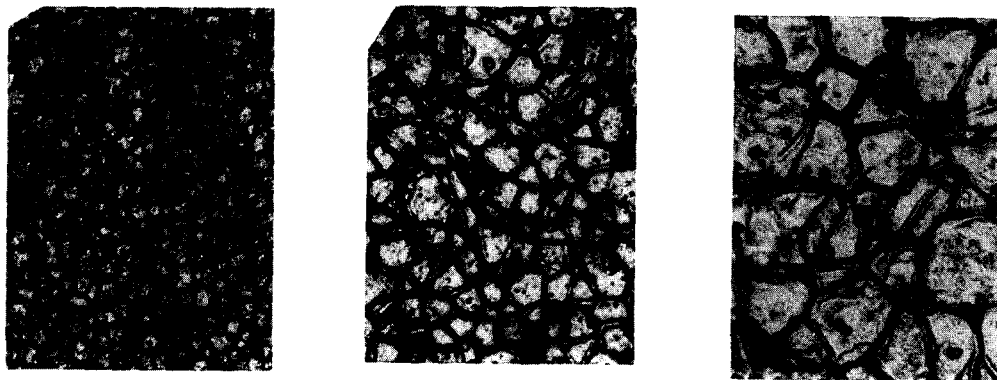
각 시편들의 고유저항을 측정된 결과 고유저항은 10⁸~10¹² Ω-cm로 나타나 반도체적 성질을 보임을 알 수 있으며 이 값은 과거에 측정된 값과 비슷하였다.¹²⁾

3.3. 그 외 물리적인 특성 측정

VSM를 사용하여 기본조성 [(Ni_{0.35}Cu_{0.2}Zn_{0.45})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}]에 0.05 mole % Co₂O₃를 첨가하여 Tc를 측정된 것을 Fig. 4에 나타내었다. Tc는 대략 234~245°C이였으며, 기본조성 [(Ni_{0.35}Cu_{0.2}Zn_{0.45})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}]때의 Tc 224~230°C보다 약 10~15°C Tc가 높아짐을 알 수 있는데 이는 spinel구조에서 A site와 B site 간의 상호작용이 Co를 첨가함으로써 더 강화되었기 때문이라 생각된다.

1050°C, 1070°C, 1100°C에서 소결한 시편들을 주파수 1MHz에서 LCR meter를 사용해서 L(공심 coil를 포함한 core의 inductance) 값을 측정해서 L₀[공심 coil의 inductance, L₀=0.4N²A × 10⁻¹(μH)/Lm, N : coil의 감은수, A : 시편의 단면적 (cm²), Lm : 시편의 평균 자로장 (cm)] 값과 비교해서 초투자율 (μ=L/L₀)을 계산하여 그 결과를 Fig. 5에 표시하였다.

초투자율은 소결온도 1050°C, 1070°C, 1100°C에서 각



(a)1050°C

(b) 1070°C

(c) 1100°C

Fig. 3. Microstructure of Ni-Zn ferrite

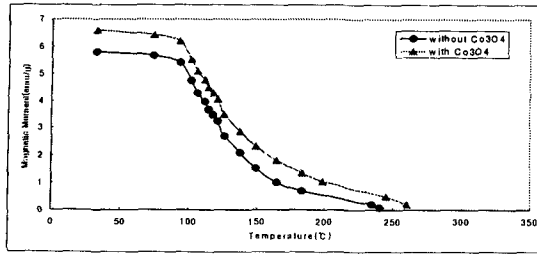


Fig. 4. Curie temperature(Tc) of Ni- Zn ferrite

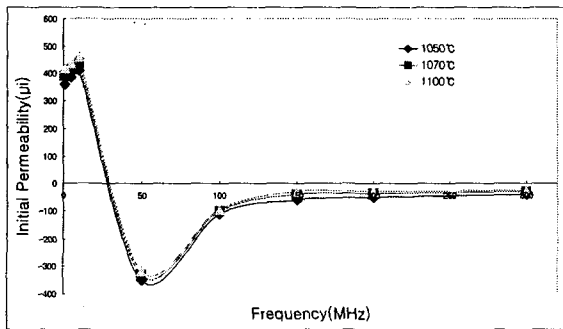


Fig. 5. Initial permeability vs. frequency of Ni- Zn ferrite

각 350~360, 410~420, 370~390 정도로 측정되었으며, 사용 주파수 대역도 1~300MHz로 광범위하고 높게 나타났다. 그리고 1100°C에서 소결한 시편들은 오히려 초투자율이 감소하고 있는데 이는 입자의 크기는 크게 증가하고 있으나, 결정립이 성장하면서 결정립 내부의 작은 기공들은 줄어들지만 그 외에 발달하는 기공은 더 크게 성장하여 자벽의 이동 시 핀닝현상으로 초투자율은 오히려 감소하는 것이라고 생각된다.

일반적으로 소결온도가 증가할수록 초투자율도 증가하지만, 공명 주파수는 낮은 주파수 쪽으로 이동됨을 확인하였으며, 이것은 다음과 같은 식에 의해서 설명되어질 수 있다.

$$\omega\mu = 2\gamma m_s / (3\mu_0)$$

여기서 ω : 공명 주파수, μ : 상대 투자율, m_s : 포화자화, μ_0 : 진공 중 투자율이다. $\omega = 2\pi f$ 를 적용하면 초투자율이 급격히 감소하는 라인은 Snoek의 한계라인¹³⁾이 만들어지며 이 공명 주파수와 초투자율의 관계는 반비례 관계에 의해서 투자율이 커지면 공명 주파수대는 떨어지는 것을 알 수 있다. 본 실험의 결과는 Snoek의 한계라인을 가지며 또한 수식의 예측과 일치한다는 것을 알 수 있다. 아울러서 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 자화의 방향이 180°회전하고 있음을 시사해 주고 있다. 이와 같은 현상은 통상 마이크로 주파수 대역에서 나타나는 강자성 공명의 현상으로 인한 Faraday 회절현상¹⁴⁾에 기인한 것으로 생각된다.

Table 1은 주파수 1MHz에서 소결 온도에 따른 Q값, 최대 자기유도 (Bm), 잔류 자기유도 (Br) 및 보자력 (Hc) 관

Table 1. The value of Q factor, maximum magnetic induction(Bm), residual magnetic induction(Br) & coercive force(Hc)

	1050°C	1070°C	1100°C
Q	172	170	165
Bm(G)	4870	4980	4975
Br(G)	1630	1640	1632
Hc(Oe)	0.21	0.18	0.15

계를 표시하였는데, Q값은 172에서 165로 소결 온도가 증가함에 따라 감소함을 보이고 있다. 이는 온도증가에 따라 고유저항이 감소하는 반도체적 성질에 의한 것으로 온도가 증가하면 Fe²⁺ 이온이 증가하고, 그 잉여 전자가 Fe³⁺로 이동하여¹⁵⁾ 고유저항이 감소하고 와전류 손실이 증가함으로써 Q값이 감소한다고 알려져 있다. 또한 구조적인 면에서는 결정립 크기가 작을수록 전자이동을 방해하기 때문에 Q값이 증가하게 된다.¹⁶⁾ 아울러 비등방장 (anisotropy field)의 감소가 열진동에 의한 포화 자기모멘트 감소보다 빨리 진행됨에 따라 나타나는 현상이라 생각된다.¹⁷⁾

Applied field 10 Oe에서 소결 온도 1050°C, 1070°C, 1100°C에 대한 잔류 자기유도 (Br)와 최대 자기유도 (Bm) 값은 소결 온도가 1050°C에서 1070°C로 증가함에 따라 잔류 자기유도 (Br)와 최대 자기유도 (Bm) 값이 증가하다가 1070°C에서 더 이상 증가하지 않았는데, 그 이유는 고온 소결 일수록 불규칙 입자 성장이 일어나 입자 내부에 많은 pore들을 함유하고, 낮은 온도가 낮은 ZnO의 휘발로 인한 내부 응력이 생겼기 때문으로 생각된다.

소결 온도에 대한 보자력 (Hc)의 관계는 소결 온도가 증가할수록 보자력은 약간 감소하는 경향으로 나타났고 0.15에서 0.21의 값을 보이는데, 이것은 소결 온도가 증가함에 따라 입자 크기가 크게되어 domain wall의 이동을 쉽게 만들기 때문이다.

4. 결 론

[(Ni_{0.35}Cu_{0.2}Zn_{0.45})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}] 기본조성에 0.05 mole % Co₃O₄를 첨가하여 소결 온도 1050~1100°C에서 여러 가지 물리적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 결정입자의 크기는 5~10μm로 측정되어 Ni-Zn ferrite조직의 입자 크기와 비슷했다.
- 2) Ni-Zn ferrite 시편들의 소결 밀도는 4.9~5.1 g/cm³으로 나타났다.
- 3) 기본조성 [(Ni_{0.35}Cu_{0.2}Zn_{0.45})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}]의 Tc는 224~230°C로 측정되었으나, Co 첨가로 10~15°C 정도 증가하였고, 그 값은 234~245°C 이었다.
- 4) 초투자율은 소결 온도 1050~1100°C에서 350~420으로 높게 나타났고, 주파수 대역도 1~300 MHz로 측정되어 넓은 주파수 범위의 고주파용 Ni-Zn ferrite core로 사용이 가능하다.

5) 공명주파수 대역은 10~100 MHz로 나타났으며, 이때 초투자율 곡선의 변화는 자구의 180° 회전현상이 나타나고 있음을 보여주었다.

6) Q값은 165~172로 측정되었고, Bm 및 Br은 각각 1630~1640G, 4870~4980G 로 높은 자기적 특성을 얻을 수 있었고, Hc는 0.15~0.21로 나타났다.

이상과 같은 물리적인 특성값(Tc, μ , Bm, Br 등)을 얻은 결과와 광범위한 주파수 대역으로 미루어보아, 각종 microwave 통신기기 core 및 고주파용 기억소자로의 사용이 가능하고, 아울러 Co를 적정 첨가함에 따라 Ni-Zn ferrite에서 Co 첨가물이 불순물 역할을 하여 와전류를 감소시켜서 손실계수의 주파수특성을 향상시킬 수 있다고 사료된다. 그리고 Ni-Zn Ferrite의 온도의존성 및 에너지 손실 등의 여러 부분들은 앞으로의 연구과제라 생각한다.

참 고 문 헌

1. C.S. Lee, C.Y. Lee and D.W. Kwon, J. of Magnetism, 7 (2) 25 (2002).
2. C.W. Kim and J.G. Koh, J. of Magnetism, 7(2) 29 (2002).
3. A. One, T. Maruno and N. Kaihara, Ferrites Proceedings ICF-6, 1206 (1992).
4. W.R. Buessen, Cer.Bull. 63, 582 (1984).
5. E. Hirota and T. Mihara J. Appl.Phys. 5(7), 563 (1966).
6. Y. Shichijo, N. Tsuya and K. Suzuki, J. Appl. Phys. Suppl. 32, 386s (1961).
7. J.G. Koh, Ungyong Mulli, 12(5) 484 (1999).
8. J.G. Koh and J.M. Song, Basics and Applications of Magnetic Physics, Soongsil Univ.Press, Seoul, (2001), pp. 153.
9. A. Morell, Am. Cer. Soc. Bull. 50, 6 (1980).
10. J.G. Koh, Applications of Magnetic Physics, Soongsil Univ. Press, Seoul, (1992), pp. 83.
11. ANST/ASTM E-112-77 (1977).
12. J.G. Koh and K.U. Kim, New Phys. 26(6) 540 (1986).
13. J.W. Cho, S.B. Jin, W.H. Moon and Y.S. Sin, Electrical & Electronic Mat. Eng. 8(6), 748(1995).
14. S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism, Clarendon Press. Oxford (1997) pp. 556~562.
15. J.M. Song and J.G. Koh, New Physics, 34(1),115 (1994).
16. J.M. Song and J.G. Koh, New Physics, 34(6), 743 (1994).
17. J.G. Koh and J.M. Song, Basics and Applications of Magnetic Physics, Soongsil Univ. Press, Seoul, (2001), pp. 186.