

Ni_{0.8-x}Zn_{0.2}Co_xFe₂O_{4+δ} 조성 페라이트의 투자율 변화 기구

Origin of the Initial Permeability of Ni_{0.8-x}Zn_{0.2}Co_xFe₂O_{4+δ} Ferrite

안용운^{1,a}, 김종령¹, 오영우¹

(Yong-Woon An^{1,a}, Jong-Ryung Kim¹, and Young-Woo Oh¹)

Abstract

The cause for the variation of the initial permeability according to the Co substitution of Ni-Zn ferrite used in the LC resonance filter for the power line communication is studied. The initial permeability decreases as the quantity of Co diminishes, and the saturation magnetization increases as the quantity increases. Because the sintering density and the microstructure of ferrite show little change, the variation of the initial permeability can't be explained by the density, microstructure nor the saturation magnetization factor. The magnetocrystalline anisotropy increases, similar with the saturation magnetization, as the quantity of Co increases. The increase of magnetocrystalline anisotropy value makes the domain wall energy grow, which leads to the decrease of the initial permeability, because there's linear law between the magnetocrystalline anisotropy and the domain wall energy. The resonance frequency to Co substitution moved to high frequency band, due to the close relationship with domain wall energy. Initial permeability decreased a little with an increase of Co contents, but resonance frequency moved to high frequency band. as a result of that, when Co was added 0.05 mol, initial permeability and resonance frequency was 75 and 25 MHz respectively.

Key Words : Power Line Communication, Ni-Zn ferrite, Magnetocrystalline anisotropy, Domain wall energy, Saturation magnetization

1. 서론

초고속 전력선 통신(PLC, Power Line Communication)은 실용화 가능성이 매우 높은 통신 기술로 현재 많은 연구가 진행되고 있지만 전력 전달 시 생성되는 간섭현상과 변압기를 통해 데이터를 전송하는데 문제점을 가지고 있으며, 전력선 통신에 사용되는 핵심 부품인 자심 재료에 대한 체계적인 연구가 현재 이루어지지 않고 있어 상용화에는 많은 문제점을 가지고 있다. 일반적으로 자심재료를 10 Mbps급 전력선 통신에 응용하

기 위해서는 20 MHz대역에서도 투자율과 주파수 특성 등의 전자기적 성질이 안정적으로 유지되어야 한다. 특히 고주파 대역에서는 전력손실로 인한 열적 손실을 수반하므로 안정적인 전자기적 특성을 가지지 못해 그 역할을 다 할 수 없기 때문에, 적은 양의 Co 페라이트의 치환으로 인해 고주파 손실을 줄일 수 있다. 강한 양의 이방성을 가지는 Co 이온은 음의 이방성인 Ni-Zn 페라이트의 이방성을 보상함으로써 고주파 대역에서의 전자기적 특성을 변화시키게 된다[1-3]. 페라이트의 자화 과정(magnetization process)에서는 항상 자구가 개입하며 두 가지 과정으로 일어나는데, 그것은 포화 자속밀도 M_s 가 자구 내에서 회전(rotation)하는 것과 다른 하나는 자벽이 움직이는 것(wall displacement)이다. 따라서 초투자율(μ_i)은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다[4,5].

1 : 경남대학교 재료공학과
(경남 마산시 월영동 449번지,
Fax : 055-248-5033

a : Corresponding Author : anywoon@hanmail.net
2003년 8월 27일 접수, 2003년 9월 8일 1차 심사완료,
2003년 9월 27일 최종 심사완료

$$\mu_i = \mu_w + \mu_{rot} \quad (1)$$

μ_w (자벽의 운동으로 인한 기여분), μ_{rot} (자구의 회전으로 인한 기여분)는 포화자화, 자기이방성과 함수관계에 있기 때문에 자기이방성 변화는 투자율에 영향을 미치게 된다. 그리고 기공이 입체에 위치하는 미세구조의 경우 투자율은 입자의 크기에 따라 직선적으로 증가한다는 것이 보고되어 있다[6]. 또한, 투자율은 입내에 존재하는 기공 사이의 거리에 의존하며 이러한 투자율의 미세구조 의존성은 입체나 기공에 의한 자벽의 pinning에 의한 것으로 해석된다[7]. 입체는 불순물 등이 편석되는 곳이므로 반자계 영역을 형성하고 이 부분에서는 자벽의 에너지가 낮아지기 때문에 자벽이 입체에 pinning되어 자벽의 부풀림이 일어난다고 하는 모델이 보고된 바 있다[8,9]. 이 모델에서 초투자율은 입자의 크기에 따라 증가하며 기공 사이의 거리에 반비례한다.

따라서 본 연구에서는 주파수 특성이 우수한 $Ni_{0.8-x}Zn_{0.2}Co_xFe_2O_{4-\delta}$ 를 기본조성으로 선택하고 Co의 몰비를 변화시킴에 따른 자기이방성 변화가 자심재료의 전자기적 특성에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편제조

주파수 특성이 우수한 $Ni_{0.8-x}Zn_{0.2}Co_xFe_2O_{4-\delta}$ 조성을 기본조성으로 선택하고 99.9% 이상의 순도를 갖는 Fe_2O_3 , NiO, ZnO, Co_3O_4 를 출발원료로 사용하였다. x (Co mol 비)를 0.01~0.1로 변화시켜 24시간 동안 습식 혼합하고 건조하였고, 건조된 분말은 950 °C에서 2.5 시간 동안 하소하였다. 하소된 분말에 PVA (Poly Vinyl Alcohol) 0.5 wt%를 첨가하고 attrition milling하여 슬러리를 제조한 후 분무건조하여 과립화하였다. 소결축진과 비저항을 향상시키기 위해 과립화된 분말에 예비실험으로 정량화된 Bi_2O_3 와 CaO를 각각 0.7 wt%, 0.3 wt% 첨가하여 1.5 ton/cm²의 압력으로 toroidal 성형체를 제조하고 1200 °C에서 2.5시간 소결하였다.

2.2 특성평가

하소분말과 소결분말을 X선 회절 분석기를 이용하여 결정상 분석하였고, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 소결체의 미세구조를 분석하였다. 1, 2차 코일을 각각 5회 권선하여 B-H Analyzer (IWATSU/SY-8232)를 이용하여 손실특성을 측정

하였고 투자율은 Impedance Analyzer (HP 4294A)를 이용하여 측정하였으며, 포화자화값은 Vibrating Sample Magnetometer (RIKEN DENSHI, EMT50-15)를 이용하여 5 kOe에서 자화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 950 °C에서 하소한 분말의 X-선 회절 분석 결과이다. 하소과정에서 스피넬화 반응이 진행 및 완료되어 $\alpha-Fe_2O_3$ 나 2차상의 잔존 없이 출발원료들이 모두 스피넬 상을 이루고 있는 것을 볼 수 있다. Ni-Zn 페라이트의 스피넬화 반응이 550 °C ~ 900 °C에서 완료된다는 연구결과로 볼 때 [10], 950 °C의 하소 온도는 스피넬화 반응이 완결되는데 충분한 온도로 판단된다.

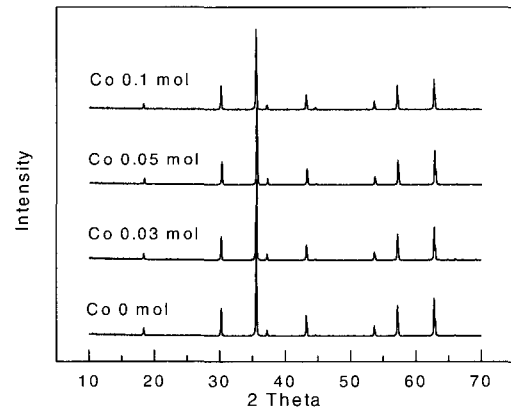


그림 1. $Ni_{0.8-x}Zn_{0.2}Co_xFe_2O_4$ 의 Co 첨가량에 따른 X-선 회절분석 결과.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $Ni_{0.8-x}Zn_{0.2}Co_xFe_2O_4$ as a function of Co contents.

그림 2는 주파수에 따른 투자율 변화를 나타낸 것인데, Co의 몰비(x)가 증가함에 따라 투자율은 감소하지만 x가 0.05 mol 이상에서는 공진주파수가 20 MHz 이상의 대역에서 나타났다.

투자율과 같은 전자기적 특성은 결정자기이방성(K_1), Curie 온도(T_c), 자왜(λ), 포화자화(M_s) 등의 내재적 요인과 밀도, 입계, 입자크기 등의 외적요인에 의존하는데, Co 치환에 따른 초투자율 변화가 외적요인에 의존하는 것인지 알아보기 위하여 그림 3과 그림 4에 소결밀도와 미세구조를 나타내었다. Co 함량이 증가하더라도 소결밀도는 5.07 ~ 5.09 g/cm³으로 변화가 거의 없으며 미세구조에서

관찰되는 것과 같이 결정 입자 크기도 일정하였다. Igarash는 초투자율의 크기는 입경에 선형적으로 비례하는 것을 실험적으로 밝혔고[11], Globus는 자구 모델을 세워서 초투자율이 결정 입자 크기에 선형적으로 비례한다는 것을 보고하였다[9]. 그러나 그림 3과 그림 4의 결과에 따르면 Co의 치환 효과가 밀도나 미세구조와 같은 페라이트의 구조적 특성에는 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있기 때문에 그림 2의 상온에서 Co의 첨가량에 따른 초투자율 변화는 소결밀도와 입자크기 등에 의한 외적 요인의 영향으로는 설명할 수 없다.

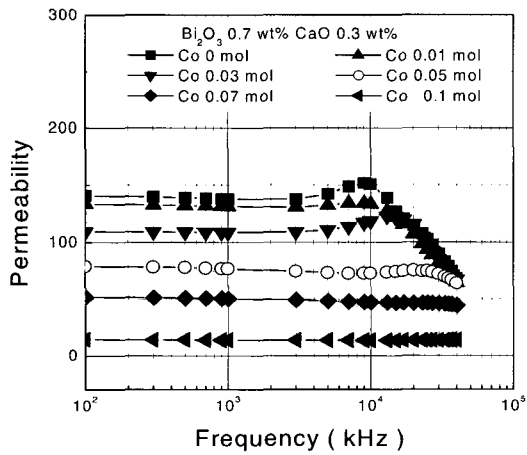


그림 2. 주파수에 따른 투자율 변화.

Fig. 2. Permeability of sintered specimen as a function of frequency.

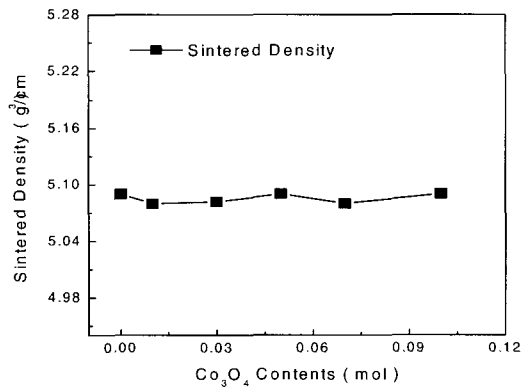


그림 3. Co 첨가에 따른 소결밀도 변화.

Fig. 3. Bulk density of sintered specimen as a function of Co contents.

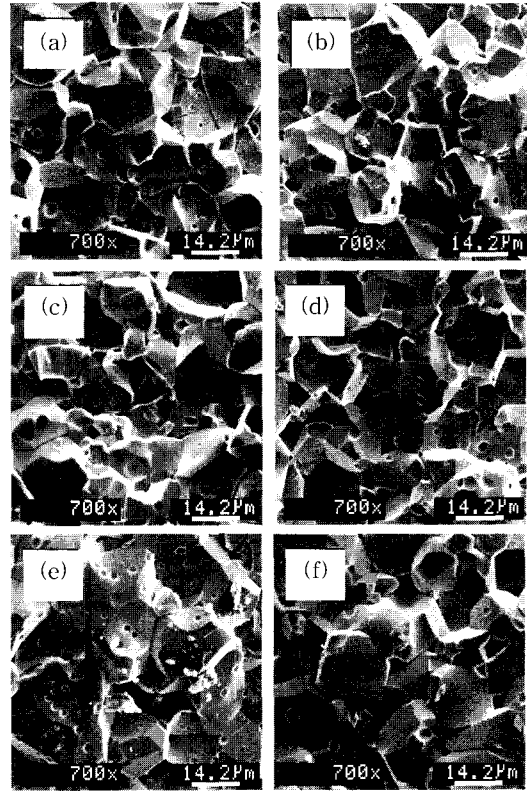


그림 4. Co 첨가량에 따른 미세구조 변화.

(a) Co 0 mol, (b) 0.01 mol, (c) 0.03 mol, (d) 0.05 mol, (e) 0.07 mol, (f) 0.1 mol.

Fig. 4. Microstructures of Sintered Specimen to Co contents.

그림 5는 Co 치환량에 따른 포화자속밀도 변화 투자율 변화를 나타낸 것이다. Co의 치환량이 증가할수록 포화자속밀도는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 포화자속밀도는 초투자율에 영향을 미치는데, 초투자율은 포화자속밀도의 제곱에 비례하고 결정자기이방성 상수와 자왜 상수에 반비례한다 [12].

$$\mu_i \propto \frac{M_s^2}{aK_1 + b\lambda\sigma} \quad (2)$$

μ_i : initial permeability

M_s : saturation magnetization

K_1 : magnetocrystalline anisotropy

λ : magnetostriction coefficient

σ : internal stress

a, b : a constant

그림 5에서 투자율과 포화자속밀도를 비교해 볼 때, Co 함량이 증가함에 따라 초투자율은 감소하고 포화자속화는 증가하고 있다. 초투자율의 Domain의 회전에 의한 기여분(μ_{rot})과 Domain wall 운동으로 인한 기여분(μ_w)은 모두 포화자속 값의 상승에 비례하므로, 초투자율의 감소를 포화자속의 증가로는 설명할 수 없다. 따라서 Co를 첨가함에 따라 자기이방성의 변화가 생기는 것을 유추할 수 있으며, 초투자율에 영향을 미치는 인자는 다음과 같이 나타낸다[4,5].

$$\mu_{rot} = 1 + \frac{2\pi M_s^2}{|K_1|} \quad (3)$$

$$\mu_w = 1 + \frac{3\pi}{4} \cdot \frac{M_s^2 D}{\gamma} \quad (4)$$

$$\gamma = 2K\delta \quad (5)$$

γ : domain wall energy
 D : average grain size
 δ : domain wall thickness
 K : total anisotropy

식 (4), (5)를 살펴보면, 포화자속밀도(M_s), 입자 크기(D), 기공, 자벽에너지(γ), 결정자기이방성(K_1), 내부응력(σ) 등이 자성체의 초투자율에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 초투자율의 변화를 밀도, 미세구조, 포화자속로는 설명할 수 없었다. 따라서 내부응력, 자벽에너지, 결정자기이방성을 고려할 수 있으며 자벽의 두께가 모든 조성에서 일정하다고 가정하면, 내부응력은 변화가 거의 없을 것으로 생각된다. 자기 이방성과 결정자기 이방성의 차이는 내부응력의 존재유무에 따라 약간의 차이가 생길수 있는데 제조 조건이 동일하고 Co의 함량만 바뀌었기 때문에 자벽의 두께나 불순물 등에 의한 내부응력의 변화가 크게 생겼다고 보기 힘들다. 또한, 식 (5)에서 자벽에너지는 자기이방성과 비례관계에 있기 때문에 결정자기이방성의 변화에 따른 자벽에너지 변화가 초투자율 변화의 주요한 원인으로 생각된다.

결정자기 이방성 상수값은 one ion model에 의해 계산되어졌는데 이 모델은 반강자성 물질과 강

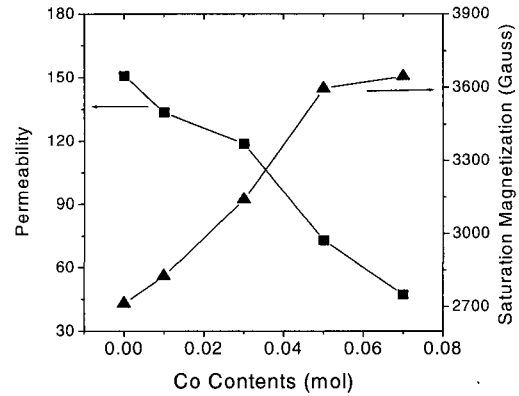


그림 5. Co 첨가량에 따른 포화자속 밀도와 투자율 변화.

Fig. 5. Saturation magnetization and permeability of sintered specimen as a function of Co contents.

자성 결정에서의 자기 이방성을 해석하는데 성공적이라고 할 수 있는데, 이는 이온 구조를 갖는 결정에서 자기 이온들은 주위의 음이온에 의해 고립되어 있으므로 이러한 모델이 적합하다.

결정자기이방성 상수 값과 측정된 초투자율 값을 이용하여 위 식을 통해 자벽에너지를 구할 수 있게 된다.

그림 6은 Co 첨가량에 따른 결정자기이방성 상수 변화를 나타낸 것이다. Co의 함량이 증가할수록 결정자기이방성 상수 값이 증가하는 것을 나타낸다. 자기이방성과 자벽에너지는 비례관계이므로 결정자기이방성 상수 값이 증가함에 따라 자벽에너지는 증가하게 된다. 식 (4)에서 자벽에너지의 증가는 μ_w 을 감소시키기 때문에 초투자율은 감소하게 된다.

그림 7은 Co 함량에 따른 자벽에너지 변화를 나타낸 것으로서 x가 증가할수록 자벽에너지는 증가하는 것을 확인할 수 있다. One-ion model에 의하면 K_1 은 개개의 양이온들이 이방성에 기여하는 정도의 합으로 나타낼 수 있기 때문에 자기이방성 계산은 linear property가 성립하는 것으로 하여 계산되어졌다, 그림 6에서 Co 함량이 증가할수록 K_1 값 증가하였고, 식 (5)에서 자벽에너지는 자기이방성과 비례관계이므로 Co의 함량이 증가함에 따라 자벽에너지는 증가하게 된다.

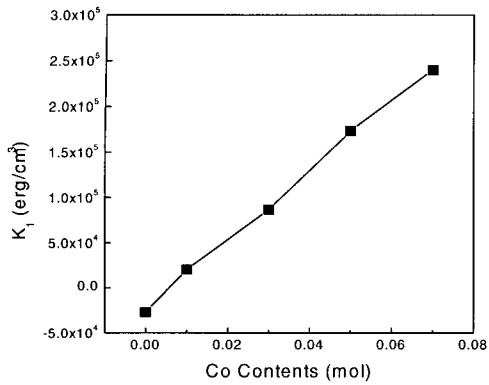


그림 6. Co 첨가량에 따른 결정자기이방성 변화.
Fig. 6. Anisotropy constant as a function of Co contents.

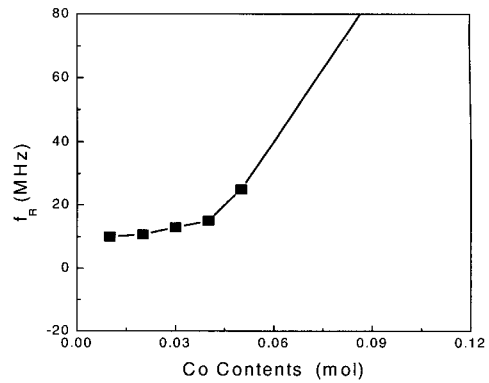


그림 8. Co 첨가량에 따른 공진주파수 변화.
Fig. 8. Resonance frequency as a function of Co contents.

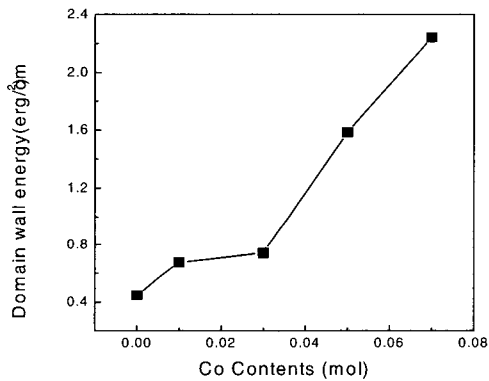


그림 7. Co 첨가량에 따른 자벽에너지 변화.
Fig. 7. Domain wall energy as a function of Co contents.

그림 8은 Co 함량에 따른 공진주파수 변화를 나타낸 것인데, $x = 0.05$ mol 까지는 공진주파수가 작은 쪽으로 증가하다가 0.05 mol 이상 첨가할 경우 급격히 증가하였다. 그림 7과 그림 8로 미루어 볼 때 자벽에너지와 공진 주파수가 서로 상관관계에 있음을 알 수 있다. 즉, 자벽에너지가 증가할수록 자벽 운동이 완화하는 주파수는 고주파화 된다. 이것은 인가자장 하에서 자벽운동은 부풀림(bulging) 현상을 일으키게 될 것이고, 자벽 에너지는 자벽의 표면장력으로 작용할 것이다. 따라서 자벽에너지가 클수록 표면장력이 커지게 되고 높은 주파수에서 완화하게 될 것이다.

4. 결론

전력선 통신용 주파수 필터에 적용되는 $Ni_{0.8-x}Zn_{0.2}Co_xFe_2O_{4+\delta}$ 조성 페라이트의 초투자율이 Co 함량에 따라 변하는 원인을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Co의 함량은 결정입자 크기와 같은 구조적 특성에는 영향을 거의 미치지 않지만 전자기적 특성에는 영향을 미친다.
2. 초투자율은 Co 함량이 증가할수록 감소하였다. 초투자율의 감소는 밀도나 미세구조 등의 외적 요인보다는 결정자기이방성 상수 등의 내재적 요인 변화로 설명되었다.
3. 결정자기이방성 상수 값은 Co 함량이 증가함에 따라 증가하고, 이로 인해 자벽에너지가 증가하게 되어 초투자율은 감소하게 된다.
4. Co의 함량을 증가시키면 투자율은 다소 감소하지만 공진주파수가 고주파대역으로 이동하여 $x = 0.05$ 에서 투자율 75, 공진주파수 25 MHz의 특성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국과학재단 목적기초연구 개발사업의 연구지원비로 수행되었으며, 이에 감사하는 바입니다.

참고 문헌

- [1] 오영우, 이선학, 이해연, 김현식, “첨가제 변화에 따른 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 미세구조와 자기적 특성”, 전기전자재료학회논문지, 15권, 5호, p. 406, 2002.
- [2] 오영우, 이해연, 김현식, “Blocking filter용 자심 재료의 전자기 특성 및 신호 감쇄율”, 전기전자재료학회논문지, 16권, 6호, p. 490, 2003.
- [3] 안용운, 김종령, 오영우, 김현식, 이해연, “Ni-Zn 페라이트 물성의 Co_3O_4 치환효과”, 전기전자재료학회 2003년 춘계학술대회 논문집, p. 92, 2003.
- [4] Cullity, “Introduction to magnetic materials”, p. 328, 1972.
- [5] Brabers, “Handbook of Magnetic Materials”, Vol. 8, p. 232, 1995.
- [6] A. Globus and P. Duplex, “Separation of Susceptibility Mechanisms for Ferrites of Low Anisotropy”, IEEE Trans Magn., Mag-2(3), 441, 1966.
- [7] G. C. Jain, B. K. Das, R. S. Khanduja, and S. C. Gupta, “Effect of intergranular porosity of initial permeability and coercive force in manganese zinc ferrite”, J. Mater. Sci., 11, p. 1355, 1976.
- [8] A. Globus, “Some physical considerations about the domain wall size theory of magnetization mechanisms”, J. de Phys., 38, C1-1, 1977.
- [9] A. Globus, P. Duplex, and M. Guyot, “Determination of initial permeability curve from crystallites size and effective anisotropy field”, IEEE. Trans. Mag., Mag-7. 1971.
- [10] 남중희, 정현학, 신재영, 오재희, “NiCuZn ferrite의 특성에 미치는 조성의 영향”, 한국자기학회지, 5권, 3호, 1995.
- [11] H. Igarashi, “Effects of porosity and grain size on the magnetic properties of Ni-Zn ferrite” J. Am. Ceram. Soc. 60, 1-2, p. 51, 1977.
- [12] 윤상욱, 이형직, 윤기현, 정형진 “자성재료세라믹스”, 반도체출판사, p. 36, 1996.