

Mn₂O₃가 LiNiBi Ferrite의 물리적 특성에 미치는 영향

고재귀[†]

승실대학교 자연과학대학 물리학과

Physical Properties of Polycrystalline Mn₂O₃-Substituted LiNiBi Ferrite

Jae Gui Koh[†]

Department of Physics, Soongsil University, 1-1 Sangdo 5-Dong, Dongjak-Gu, Seoul 157-743, Korea

(2004년 6월 28일 받음, 2004년 9월 6일 최종수정본 받음)

Abstract Lithium ferrites are a low-cost material which have been prominent in the high frequency core industry because of their excellent temperature performance and high squareness ratio. In order to develop the lithium ferrites with the high squareness and low coercive force, the ferrites of $\text{Li}_{0.48}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Fe}_{2.46-x}\text{O}_4$ were investigated by varying composition, temperature and frequency. Electric loss of the Li-ferrite was lowered with the substitution of Mn_2O_3 . The addition of Mn_2O_3 increased the magnetic induction (Bm & Br) but decreased the coercive force (Hc) and the squareness ratio ($R=\text{Br}/\text{Bm}$). Also, the Br value was stable at environmental temperature variation.

Key words squareness ratio, magnetic induction, coercive force, loss factor.

1. 서 론

일반적으로 Li ferrite는 (Fe^{3+}) [$\text{Li}, \text{Fe}_{1.5}^{3+}$] 로 나타내며 LiFe_5O_8 는 Fe^{3+} 가 A site에 Li^+ 와 Fe^{3+} 가 1:3의 비율로 B site에 있는 inverse spinel structure를 하고 있다.¹⁾ Li ferrite는 Curie온도가 높고 line width(ΔH)가 작고 2가 금속이온과 결합할 때 자기이력곡선의 각형비가 좋아 각종 microwave용 통신기기 소자 및 고주파 기억소자로 이용되고 있다.

C band 이상의 고주파에서 garnet과 그 밖의 다른 spinel ferrite들의 대용물질로서 주목받고 있다.²⁾

각종 고주파 통신기기 코어 및 기억소자용으로 사용되는 ferrite는 각형비가 중요한 특성 인자로서 각형비를 높일려면 자기이방성상수 K_1 은 0보다 작고, 자왜상수 λ_{111} 는 거의 0이어야 한다는 고유조건과 grain 크기가 균일해야 한다는 외부조건이 있다.

Hysteresis loop의 각형비는 제조공정과 첨가물 등의 영향에 의해 더욱 개선되고 있으며 높은 비저항과 Curie 온도는 고주파에서 손실을 줄이고 열적인 안정성을 유지시키는데 기여하고 있다.

그러나 Li ferrite는 전자기적 손실과 보자력이 크다는 결점이 있어 이를 개선해야 한다는 문제점도 가지고 있다. 따라서 본 실험에서는 microwave용 자기소자 ferrite

를 개발하기 위한 요소기술 확보단계로서 높은 각형비와 저보자력을 나타내는 $\text{Li}_{0.48}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_4$ 에 Mn_2O_3 을 첨가하는 조성식 $\text{Li}_{0.48}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.46-x}\text{O}_4$ 를 사용하여 Mn^{3+} 에 따른 물리적 특성을 조사하였다.

2. 시편제조 및 측정

2.1. 시편제조

Raw material로 순도가 pure급인 NiO, Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , Mn_2O_3 를 사용 0.001g의 정확도로 측정하여 $\text{Li}_{0.48}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.46-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$)인 조성으로 원료 : methyl alcohol : steel ball의 무게비를 1:1.5:3으로 하여 steel ball mill jar를 사용하여 혼합한 후(이때 Li_2O_3 가 수용성임에 유의하여 methyl alcohol로 습식혼합) 전기로에서 5시간 가소한 후 재혼합하고 이를 120°C로 유지시킨 항온건조기 내에서 건조하여 isobutyl methacrylate binder를 넣어 결합한 후, 이 원료들의 수분함량을 측정하기 위하여 적외선 수분계를 사용하여 성형할 때 적절한 수분량인 8.0%로 조절하였다.

성형은 각 시편을 20g씩 측정하여 이들을 toroid형 금형(OR 30D-8-20H)을 사용하여 8,000psi 압력으로 성형하였다. 이렇게 만든 toroid형 시편들을 tube furnace에 넣고 공기 중에서 10시간 동안 일정하게 온도를 올려서 1050°C, 1075°C, 1100°C까지 온도를 도달시킨 후 이 온도에서 3시간 동안⁴⁾ 유지시킨 후 500°C까지 3°C/min.

[†]E-Mail : jgkoh@ssu.ac.kr

으로 생각시키고 그 이후는 자연 생각시켜 시편을 만들었다.⁵⁾

2.2. 측정

X-ray diffractometer를 사용하여 Fe target으로 30 kV, 20 mA에서 2°/min.의 scan speed로 결정분석을 하였고, 이로부터 X-ray 밀도를 계산하였으며⁶⁾ bulk density는 Archimedean법으로 측정하였다.

LF impedance analyzer (H.P. 4192)와 고저항 측정기 (東亞電波工業株式會社 SM-8207)을 이용하여 toroidal형 시편과 pellet형 시편에 대하여 전기적 특성을 조사하였다. 이때 전기저항은 접촉저항을 없애기 위해 진공상태에서 은을 증착하여 silver paste로 접착한 후 150°C의 항온조에서 30 min 방치하고 측정하였다.

Toroid형의 소결 시편에 0.3 mm의 에나멜 coil을 1차 ($N_1 = 10HI/4\pi$)⁷⁾와 2차 ($N_2 = 10^8RCE_0/AB$)⁸⁾ 모두 안전도를 생각하여 각각 50번 감은 후, B-H curve trace (Riken Denshi, BHS-40)을 사용하여 자기유도 및 보자력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Archimedean법으로 측정한 bulk density와 X-선 회절⁹⁾로 구한 이론밀도 사이의 비를 구한 것으로 Mn이 증가함에 따라 X-ray density에 대한 bulk density의 비가 증가함을 보이고 있다. 이는 Li와 Fe ion을 치환하는 Mn ion의 크기 차이에 기인하는 것이라 생각된다.

Li ferrite에서 전기적 손실의 일반적인 원인은 octahedral sublattice내에서 2가의 Fe ion과 3가의 Fe ion 사이의 전자 hopping에 의한 손실을 들 수 있다.¹⁰⁾ Fig. 2는 1075°C에서 소결한 시편에 대해 Mn^{3+} 에 따른 각 주파수에서의 $\tan\delta_e$ 의 값을 나타낸 것으로 주파수가 증가함에 따라 $\tan\delta_e$ 는 감소하였으며 800 kHz에서 $x=0.02$ 일때 $\tan\delta_e$ 는 0.002를 나타내었다. 이는 buffering reaction,¹¹⁾ $Fe^{3+} + Mn^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Mn^{3+}$ 에 의해 Mn_2O_3 를 첨가함으로써 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 치환되어 octahedral sub-lattice내에서 전자의 이동이 감소하였기 때문이며 $x=0.02$ 이상의 조성에서 다시 $\tan\delta_e$ 가 증가하는 것은 $x=0.02$ 의 조성에서 반응이 거의 완료됨으로써 그 이상에서는 Mn^{3+} 가 불순물로 존재하기 때문이라 생각된다.¹²⁻¹⁴⁾

Fig. 3은 1075°C에서 소결한 각 조성에서의 시편들을 상온(300K)부터 550 K까지의 온도 범위에 있어서 직류 전기전도도를 측정한 data에서 곡선의 기울기 변화 (전자의 hopping에 의한 전도와 이온의 전도에 기인하는 mechanism 변화에 기인)를 조사하여 기울기가 변화는 점을 나타낸 것으로 Mn^{3+} 이 증가함에 따라 transition

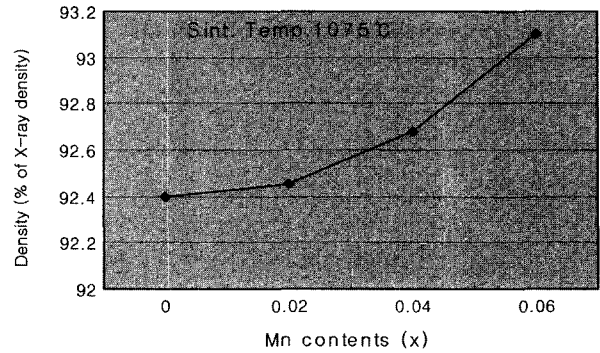


Fig. 1. Ratio of X-ray density to Archimedean density of $Li_{0.48}Bi_{0.02}Ni_{0.04}Mn_xFe_{2.46-x}O_4$ sintered at 1075°C.

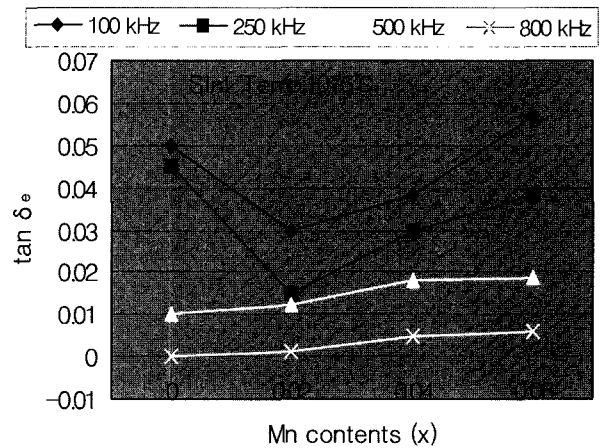


Fig. 2. Loss tangent vs Mn contents for composition of $Li_{0.48}Bi_{0.02}Ni_{0.04}Mn_xFe_{2.46-x}O_4$ at various frequencies.

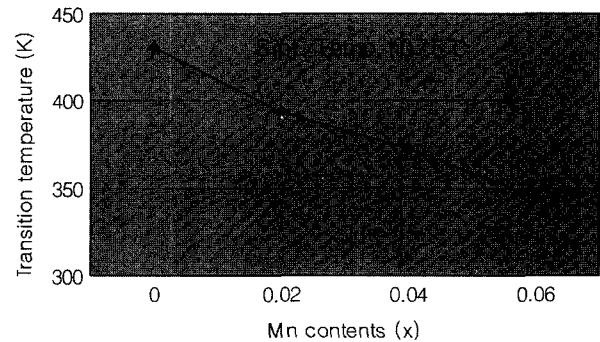


Fig. 3. Transition temperature as a function of Mn contents at $Li_{0.48}Bi_{0.02}Ni_{0.04}Mn_xFe_{2.46-x}O_4$.

temperature(T_a)가 감소함을 보이고 있다.

Fig. 4는 Mn 첨가에 따른 최대 자기유도(B_m)의 변화를 조사한 것이다. Mn 첨가에 따라 B_m 이 증가하는 것은 spinel구조¹⁵⁾에서 A site에 강한 선호성을 갖는 Mn ion이 증가함으로써 B의 부격자와 반평행 spin을 하고 있

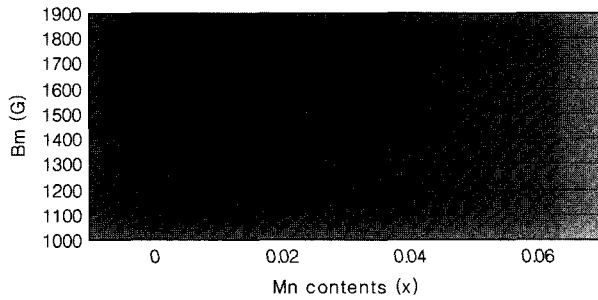


Fig. 4. Maximum magnetic induction as a function of Mn contents at $\text{Li}_{0.48}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.46-x}\text{O}_4$.

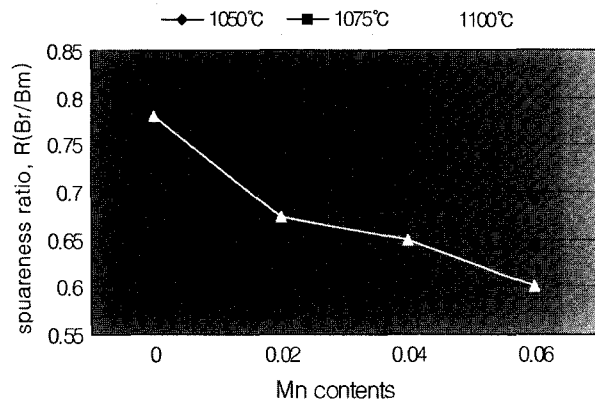


Fig. 5. Squareness ratio as a function of Mn at $\text{Li}_{0.48}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.46-x}\text{O}_4$ with various sintering temperatures.

는 A site의 강자성 물질에 치환되기 때문이다.¹⁶⁾

Fig. 5에서 Mn 첨가에 따라 각형비 $R(=Br/B_m)$ 이 감소하는 경향을 보이는 것은 Mn 첨가에 따라 A site에 치환된 Mn ion으로 인하여 A site와 B site에서 A-B 상호작용이 약화되기 때문이다. 일반적으로 R이 높아지려면 $K_1 < 0$ 이고, $\lambda = 0$ 이어야 한다는 고유조건과 grain size가 균일해야 한다는 외적 조건이 있어야 하나 본 실험에서는 확인하지 않았다.

Table 1은 1075°C에서 소결한 $\text{Li}_{0.48}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.46-x}\text{O}_4$ 의 Mn 변화량에 대하여 Hc, Bm, Br, 및 R 값과 주변 온도 변화에 따른 Br 값을 나타낸 것이다.

Table 1. Physical properties of $\text{Li}_{0.48}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.46-x}\text{O}_4$ ferrite sintered at 1075°C

Raw material	Hc (Oe)	Bm (G)	Br (G)	R (Br/Bm)	Br(90°C)-Br(25°C)/Br(25°C)
x=0.00	1.8	1,060	848	0.8	0.10
x=0.02	1.8	1,200	876	0.73	0.09
x=0.04	1.6	1,800	1,260	0.70	0.10
x=0.06	1.4	1,820	1,183	0.65	0.10

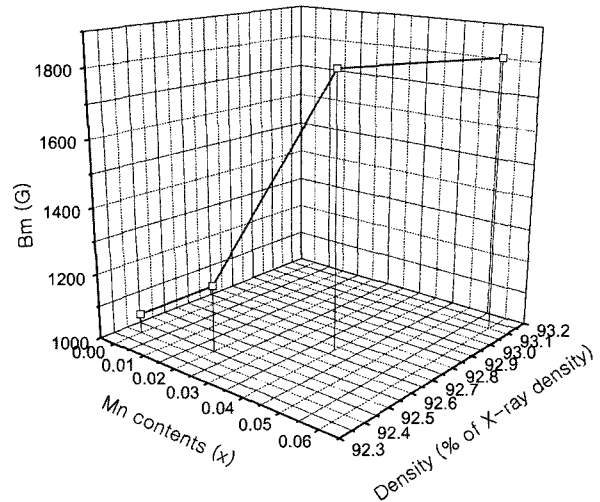


Fig. 6. Contour of maximum magnetic induction and density as Mn contents for $\text{Li}_{0.48}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.46-x}\text{O}_4$ sintered at 1075°C.

Mn을 첨가하면 보자력 Hc가 감소하는 이유로 Mn 첨가에 따른 grain size의 성장으로 생각된다. 일반적으로 Hc는 자벽의 회전과 자벽의 이동에 관계되지만 동시에 미세구조에도 민감한 반응을 나타낸다.¹⁷⁾ Hc의 평균값은 1.7 Oe, Bm 및 Br은 Mn 첨가시 1,200~1,820 G 및 876~1,260 G 그리고 R 값은 0.73~0.65로 나타났으며, 주변 온도 변화(25°C~90°C)에 따른 Br 값은 거의 동일한 값으로 매우 안정하였다.

Fig. 6은 Mn 변화에 대한 Archimede안법으로 측정된 bulk density 및 X-선 회절⁹⁾로 구한 이론밀도 사이의 비와 Mn 첨가에 따른 최대 자기유도(Bm)의 변화를 조사한 것이다. Fig. 1과 Fig. 4에서 설명한 바와 같이, Mn 첨가에 따라 X-ray density에 대한 bulk density의 비와 Bm이 증가하고 있다.

4. 결 론

본 연구는 고각형 과 저보자력을 갖는 Li ferrite에 Mn³⁺ ion이 미치는 물리적 특성을 조사하며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bulk density와 X-선 회절에서 구한 밀도 사이의 비는 Li와 Fe에 치환되는 Mn ion의 크기 차이 때문에 Mn 량의 증가에 따라 증가하였다.
2. 주파수가 증가함에 따라 전자이동의 변화로 인하여 loss factor인 $\tan\delta_e$ 값이 감소하였다.
3. 전자의 hopping 및 ion 전도에 기인하여 Mn³⁺ ion이 증가함에 따라 transition temperature (Ta)가 감소하였다.
4. Mn³⁺ ion 첨가에 따른 grain size의 성장으로 인한

A-B 상호작용의 약화로 H_c 는 감소하였다.

5. LiBiNi ferrite에서 Mn을 첨가하여 1075°C로 소결한 시편의 경우 $R=0.65\sim 0.70$ 및 $H_c=1.4\sim 1.8$ Oe이었으며, B_m 및 B_r 은 각각 1,200~1,820 G과 876~1,260 G가 얻어졌다.

6. 주변온도 변화에 따른 열적 안정성은 $Br(90^\circ C)\sim Br(25^\circ C)/Br(25^\circ C)=0.10$ 의 값을 가지고 매우 양호하였다.

이상과 같은 물리적인 여러 특성 값의 결과로 미루어 보아, 각종 고주파 통신기기(microwave)코어 및 고주파 용 기억소자로서의 사용이 가능하고, 앞으로 activation energy, dielectric constant 등의 에너지 및 전기적인 특성 연구가 더 필요하다고 생각한다.

감사의 글

“본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌음” 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. G. Koh and J. M. Song, Basic and Application of Magnetic Physics, p.125, Soongsil Univ. Press, Seoul, (2001).
2. H. T. Hahn, J. Appl., **69**, 6192 (1991).
3. J. M. Song and J. G. Koh, New Physics, **33**, 277 (1993).
4. T. Kuroda, H. Saita, N.Sato and T. Nomura, Proc. 8th. Int. Conf. Ferrite, p.506, Kyoto and Tokyo, Japan (2000).
5. O. Kobayashi, O. Yamada, K. Ito and M. Tomita, Proc. 8th. Int. Conf. Ferrite, p.515, Kyoto and Tokyo, Japan (2000).
6. J. G. Kim, K. H. Han, C. H. Lee and J. Y. Jeong, JKPS, **38**(6), 799 (2001).
7. J. G. Koh, Application of Magnetic Physics, p.81, Soongsil Univ. Press, Seoul, (1992).
8. P. Reddy, J. Appl. Phys., **63**, 3783 (1988).
9. S. J. So and C. B. Park, JKPS, **38**(4), 417 (2001).
10. D. H. Ridgely, H. Lessoff and J. D. Childress, J. Amer. Ceram. Soc., **53**, 304 (1970).
11. J. M. Song and J. G. Koh, New Physics, **34**, 1, 115 (1994).
12. H. C. Kim and J. G. Koh, J. Kor. Mag. Soc., **13**(3), 121 (2003).
13. W. M. Dawson, Proc. 8th. Int. Conf. Ferrite, p.512, Kyoto and Tokyo, Japan (2000).
14. M. Drogenik, A. Znidarsic and D. Makovec, Proc. 8th. Int. Conf. Ferrite, p.530, Kyoto and Tokyo, Japan (2000).
15. J. G. Koh and J. M. Song, Basic and Application of Magnetic Physics, p.51, Soongsil Univ. Press, Seoul, (2001).
16. J. G. Koh, JKPS, **44**(6), 1504 (2004).
17. J. G. Koh, J. Kor. Mag. Soc. **9**(5), 234 (1999).