

## Mn-Zn 웨라이트의 GeO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub> 첨가효과

최용석 · 유병두 · 김종오

충남대학교 재료공학과

대전직할시 유성구 궁동 220번지

(1992년 4월 13일 받음, 1992년 5월 26일 최종 수정본 받음)

상용의 Mn-Zn 웨라이트에 GeO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>를 0.05, 0.3, 1.0 wt% 첨가하여 투자율의 온도특성, 손실인자 및 미세 구조변화를 X-선 회절분석기, 주사전자현미경 및 LCR meter를 이용하여 관찰하였다. SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라, 투자율의 SPM(Secondary Peak Maximum)는 약 80 °C로부터 상온이하로 이동하였다. 미세구조의 현격한 변화없이 수반된 이러한 SPM의 이동은 이온반경이 다른 Sn과 Ge이 주격자에 고용되었기 때문으로 판단된다. 투자율 및 손실인자의 주파수 의존성은 투자율이 100 kHz까지 모든조성에서 큰 변화가 없음을 알수있었고 손실인자는 10 kHz에서 최대값을 얻을수 있었다.

### I. 서 론

Mn-Zn ferrite의 특성은 각기 사용하는 용도에 맞추어 제어되어야 한다. 일반적으로 필터(filter)류에서 주로 고려하는 특성은 온도계수(temperature coefficient), disaccomodation인자, normalized loss factor이다[1]. 이중에서 재료가 사용되는 온도영역에서의 온도계수는 아주 작고 일정해야 한다. 그리고 손실인자도 작아야 한다. 온도계수는  $\Delta\mu/\mu\Delta T$ 로 나타낼 수 있으며 이것은 다시 말하여 어떤 정해진 온도범위에서의 투자율의 안정성을 의미하며 component circuit에서의 콘덴서의 온도계수를 보상해준다는 측면에서 아주 중요하다. 비교적 낮은 온도에서 결정자기이방성 상수  $k_1=0$ 이 되는 점과 일치하여 투자율이 최대가 되는 점이 있게 되는데 이 점을 SPM(Secondary Peak Maximum)이라고 부른다. 이처럼  $k_1$ 을 조정하기 위하여 주로 사용되는 첨가제가 Fe<sup>2+</sup>이다. 이와 같은 이유로 보통 Mn-Zn ferrite의 삼성분계에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성범위를 보통 53~55 mol% 범위로 잡고 있다. 한편 Ti<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Al<sup>3+</sup>, 등은 팔면체자리의 Fe<sup>2+</sup>를 치환하여 이와 동등한 효과를 보이는 것으로 알려져 있다[2]. 예를들어 Ti의 양이 늘어 날수록 투자율 자체의 절대값은 떨어지나 SPM을 점점 더 저온쪽으로 이동시키면서 투자율대 온도측면에서의 평편한

구역이 늘어난다. 그리고 투자율자체의 변화와 동시에 SPM의 변화가 있다는 점이다. 이것은 일반적으로 알고 있는 투자율대 결정입자크기, 투자율대 기공율, 투자율대 불순물 등의 많은 경우의 수를 복합적으로 고려하여 정확한 해석을 할수 있다는 것을 의미하는데 M.F.Yan등[3]은 Ti이 첨가되면 E.G.G(Exaggerate grain growth)가 현저하다고 보고하였고 Guillaud[4]는 1957년에 처음으로 투자율대 결정입자크기와의 관계를 언급하였다. 한편 평준화시킨 손실인자( $\tan\delta/\mu_i=1/\mu_i\ell$ )는 투자율과 관련된 특성으로서 투자율과 연관된 모든인자가 포함된 특성치이다. 따라서 높은 투자율값에서 낮은( $\mu_i$ )<sup>-1</sup>이 얻어 지므로 첨가제가 이와 상반되는 역할로 이어지면 역시 신중히 고려해보아야할 특성이다. 이상 위에서 언급한바와 같은 이유로 본 연구에서는 ferrite의 미세구조적인 변화를 초래할 수 있는 첨가제와 고려하고자 하는 최종 ferrite의 최종물성과의 관계를 규명하고자 하였다. ferrite의 주 조성은 MnO : ZnO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 30.08 mol% : 16.17 mol% : 53.75 mol%인 재료를 선택하였으며 첨가제로는 SnO<sub>2</sub>와 GeO<sub>2</sub>를 선정 하여 실험하였다. 이때 SnO<sub>2</sub>와 GeO<sub>2</sub>의 두가지를 선택한 이유는 Sn<sup>4+</sup>가 이온반경이 0.69 Å 정도인 것으로 알려져있어 Ti<sup>4+</sup>(0.68 Å)와 거의 유사하나 이상입자성장을 일으킬 확률이 적다는 점이 고려되었고 Ge<sup>4+</sup>(0.45 Å)는 이온반경이 작아서 고용한

도가 낮지만 GeO<sub>2</sub>의 용점이 낮아서 액상소결에 의한 미세구조의 변화를 볼 수 있다는 점이 고려 되었다.

## II. 실험절차 및 방법

### 1. 시료 제작

기본 조성은 30.08 mol% MnO, 16.17 mol% ZnO, 53.75 mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였는데 이는 자왜 및 자기이방성 상수값이 0에 가까운 조성이다.

본 연구에서는 다음과 같은 일반적인 세라믹 제조법을 채택하였다. 건조로에서 잘 건조된 원료를 10<sup>-4</sup>g의 정확도로 평량한 후 볼밀을 사용하여 혼합하였다. 이때 스테인레스강 mill jar의 내용적은 약 1250 cm<sup>3</sup>이었으며 볼은 강구를 사용하였다. 혼합을 용이하게 하기 위하여 메틸알콜을 원료, 볼과 함께 mill jar 내용적의 50% 정도 장입한 후 6시간 습식 혼합하였다. 혼합된 시료는 100 °C로 유지되고 있는 건조로에서 24시간 이상 충분히 건조시켰다. 혼합된 시료를 적당한 크기로 부순후 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 가니에 담아 하소로를 사용하여 공기중에서 하소하였다. 하소온도는 시간당 100 °C로 승온하여 900 °C에서 2시간 유지후 공냉하였다[6]. 열처리되어 어느 정도 응집된 시편을 혼합때와 같은 조건으로 8시간 분쇄하였으며, 이때 첨가제 SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>를 각각 0.05-1.0 wt%까지 변화시키면서 첨가하였다. 분쇄 및 혼합된 시료를 건조로에 넣어 충분히 건조시킨 후 80 mesh에서 체질한 시료를 분말의 특성을 향상시키기 위하여 분무건조 하였다. 과립화된 시료를 외경 23 mm, 내경 11.8 mm인 toroid형 금형을 사용하여 성형하였으며, 이때 분말의 유동도가 좋아 윤활제를 사용하지않고 1.2 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다.

본 연구에서는 첨가제에 의한 소결온도 의존성을 규명하기 위하여 소결온도를 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C로 변화시키며 소결하였으며 소결시의 승온 및 냉각속도, 산소분압 등의 분위기는 타 연구자들의 연구결과를 참고로 하였다[7]. 성형된 시편은 실리콘 넷트를 발열체로 한 소결로로 소결하였으며 소결온도는 ± 2 °C의 범위에서 조절되었다.

### 2. 물성측정 및 미세구조관찰

하소후와 소결후의 spinel화를 알아보기 위해 X-선 회절장치를 이용하여 X-선 회절상을 구하였다. Target은 Cu K $\alpha$ 선이었으며 이때 가속 전압 및 전류는 40 kV, 30 mA 이고 2 $\theta$ 의 범위는 20-80°로 설정하였다. 첨가제에 의한 미세구조 변화를 광학현미경과 주사전자현미경을

이용하여 관찰하였다. 연마 시편은 ring core로 제작된 시편을 자기적 특성을 조사한 후 에머리 페이퍼 200번 ~1200번까지 연마하고, 0.3  $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말과 0.05  $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 사용하여 연마하였다. 연마된 시편은 증류수와 염산을 1 : 1로 섞은 부식액을 중탕하여 2분간 부식 후 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 1 kHz이상 1 MHz이하의 초투자율과 Q value는 소결체 toroid를 절연 테이프로 감은후 0.6 mm의 에나멜 동선을 15회 감아 LCR meter(Hewlett Packard제 model No.4274A)를 사용하여 측정하였다. 초투자율  $\mu$ 는 다음식으로 산출하였다.

$$\mu_i = \frac{L}{L_0} = \frac{(LI \times 10^9)}{(4\pi \cdot N^2 \cdot A)}$$

L<sub>0</sub> : 공심의 인덕턴스(Henry)

L : 자심이 있을때의 인덕턴스(Henry)

LI : toroid의 평균 자로장(cm)

N : toroid에 감은 코일의 횟수

A : toroid의 단면적(cm<sup>2</sup>)

초투자율의 온도의존성에 대한 측정은 항온조를 사용하였으며 20 °C부터 20 °C 간격으로 LCR meter와 연결하여 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 분말 특성

900 °C에서 하소한 분말의 X선 회절상과 1250 °C에서 소결한 시편의 X선 회절상은 그림 1과 같은데 그림1(a)에서 900 °C로 하소한 분말의 X선 회절상은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상과 spinel상이 함께 나타나고 있으나 그림 1(b)에서 하소후 잔존하였던 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 소결시 전량 spinel화 되었다.

### 2. 투자율의 온도의존성

#### 1) SnO<sub>2</sub> 첨가효과

그림 2는 SnO<sub>2</sub>의 첨가량을 0.05 wt%에서 부터 1.0 wt%까지 증가시켜 가면서 1250 °C와 1350 °C의 온도에서 소결한 시편의 100 kHz에서의 초투자율대 온도곡선이다. 그림 에서 1250 °C 의경우 0.05, 0.3 wt% 사이에서는 큰 변화가 없었고 1.0wt%에서는 SPM이 저온쪽으로 옮겨진 것을 알 수 있다. 이때 0.3 wt%첨가시 투자율값이 좀더 높고 1.0 wt% 첨가시 낮은것은 전자현미경으로 관찰한 바와 같이 SnO<sub>2</sub>첨가량의 변화에 따른 결정

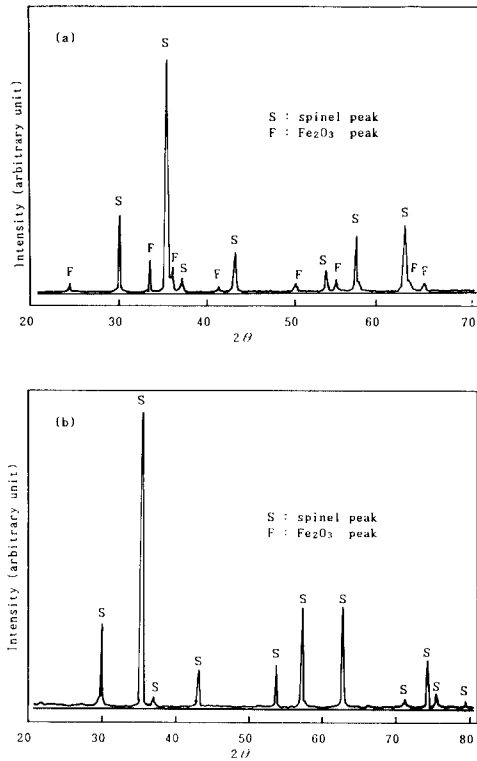


Fig. 1. XRD patterns of prepared powders according to the calcination and the sintering temperatures.

- (a) calcined at 900 °C,
- (b) sintered at 1250 °C.

입자크기의 변화가 없는것으로 판단되므로 첨가원소가 결정입자에 석출되어 domain wall pinning효과를 주어서 일어나는 효과로 사료된다. 그림 2에서 1350 °C의 경우는 1.0 wt%의 결과만을 표시하였는데 나머지경우는 1250 °C 결과와 같은 경향을 보여 주고있고 1300 °C 결과는 양자의 중간정도로 뚜렷한 차이가 보이지 않아서 생략하였다. 또한 1350 °C로 소결한 경우 1250 °C 결과와 비교하여 같은 조성에서 투자율의 절대값이 증가하였는데 이것은 사진 1에 있는 소결사편의 조직사진에서 보듯이 결정입자 크기의 증가에 의한 투자율 값의 증가 때문이다[4]. 1350 °C의 소결온도는 1250 °C 소결온도에 비해 높은 온도라서 상대적으로 원자이동이 활발하여 1250 °C에서 보다는 첨가량에 따른 결정입자크기 변화가 미세 조직상으로 가능하였다. 즉 0.05 wt% 보다는 0.3 wt%가 결정입자가 크고 다시 첨가량이 늘면서 결정합성장에

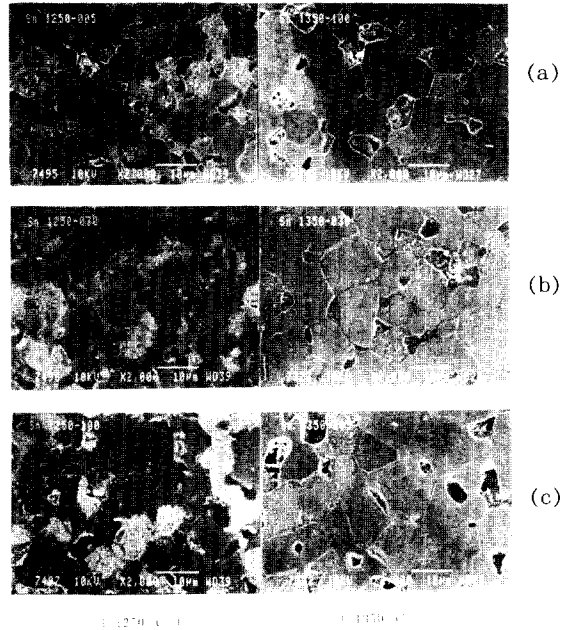


Photo. 1. Electron micrographs of the SnO<sub>2</sub> added specimens sintered at 1250 °C and 1350 °C  
(a) 0.05 wt% (b) 0.3 wt% (c) 1.0 wt%

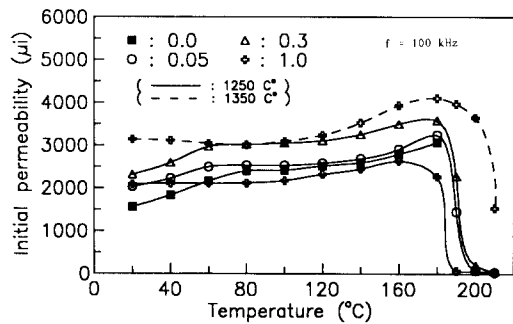


Fig. 2. Variation of the permeability vs. temperature curves with the content of SnO<sub>2</sub> at the sintering temperatures of 1250 °C and 1350 °C.

첨가원소가 억제역활을 하면서 더 이상 크지는 않은 결과를 보여준다. G.C.Jain등[8]은 1980년 발표 논문에서 1320 °C, 산소분위기에서 1시간 소결한 28 mol% : 19 mol% : 53 mol% MnO : ZnO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>재료에 대한 SnO<sub>2</sub>첨가 효과를 관찰하였는데, 첨가량이 0.1, 0.4, 0.8, 1.6 wt%로 늘어남에 따라, SPM은 첨가량에 따라 순차적으로 저온으로 이동하였으나 투자율값은 0.4 wt%까

지는 증가하다가 0.8 wt%에서 다시 줄기시작하여 1.6 wt%때는 0.1 wt%때보다 작아졌는데 미세구조상으로는 아무런 변화가 없다고 하였다. 본 연구의 결과와 비교하여 볼때 투자율대 온도곡선 특성은 아주 유사한 결과를 보여주고 있다. 한편 I.Sugano등[9]은 36 mol% : 10 mol% : 54 mol% MnO : ZnO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성의 Mn-Zn ferrite에서 SnO<sub>2</sub> 0.7 mol% 첨가는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 mol% 증가와 같은 효과를 보이며 SnO<sub>2</sub>가 0.63, 1.01, 1.51, 1.89 wt%로 증가함에 따라 SPM이 점점 더 저온쪽으로 이동 한다고만 보고하였다.

2) GeO<sub>2</sub> 첨가효과

GeO<sub>2</sub>를 첨가한경우 0.05 wt% 에서는 변화가 거의 없다가 0.3 wt%이후부터 SPM의 이동을 관찰할 수 있다(그림 3). 1250 °C와 1350 °C 경우는 거의 같은 경향이였으며 투 자율의 절대값이 1350 °C의 경우 높게 나타났다. G.C.Jain등[8]은 SnO<sub>2</sub>이외에 GeO<sub>2</sub>를 첨가한 경우에 대해서도 실험하였는데 GeO<sub>2</sub>는 1110 °C의 용점을 갖는 저용점재 료로써 액상소결을 유발하는데 0.56 wt%까지는 밀도증가효과를 보이나, 1.12 wt%에서 이상 입자성질을 보인다고 하였다. 따라서 1.12 wt% 이후에는 비저항치가 급격히 증가하여 밀도 또한 낮아진다고 보고하였으나 I.Sugano등[9]은 투자율의 온도특성에서 GeO<sub>2</sub>도 SnO<sub>2</sub>와 동일한 효과를 낸다고만 하였고 구체적인 결과에 대해서는 언급하지 않았다. 또한 M.F.Yan등[3]은 GeO<sub>2</sub>(Ge<sup>4+</sup>의 이온반경은 0.45 Å)는 고용도가 낮아서 이상입자성장에 현저한 효과는 없다고 하였다. 사진 2는 GeO<sub>2</sub>를 첨가하여 1250 °C와 1350 °C에서 소결한 시편의 전자현미경 사진으로 결정입자경계의 3중점에 액상이 형성된 흔적이 보이나 전 첨가범위에 대해 현저한 입자성장은 보이지 않는 반면 첨가량이 늘어남에 따라 약간의 결정립성장이 일어난 것을 알 수 있다.

1350 °C의 조직사진의 경우 전자현미경사진상 이상입자성장은 관찰할 수 없었다. 다만 1250 °C에 비해 결정입성장이 일어났음을 알 수 있으며 오히려 1.0 wt%경우 결정입성장이 상대적으로 억제되었는것을 볼 수 있으며 이것은 그림 3에서 보듯이 1.0 wt%첨가시 투자율값이 낮은것과도 일치하고 있으며 SnO<sub>2</sub>의 경우와 마찬가지로 1300 °C의 조직사진은 1250 °C와 1350 °C의 중간정도로 별차이를 발견할수 없어서 생략하였다. 그렇다면 G.C.Jain[8]이 1.12 wt% GeO<sub>2</sub> 첨가시 이상입자성장이 관찰된다고 하였으나 본 연구결과에서는 이상입자성장이 관찰되지 않은 것이 서로 다른데 그들은 1250 °C, 질소분위기에서 45분간 소결한 결과로써 M.F.Yan등이 제시

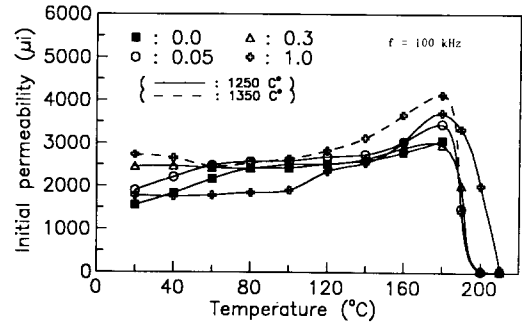


Fig. 3. Variation of the permeability vs temperature curves with the content of GeO<sub>2</sub> at the sintering temperatures of 1250 °C and 1350 °C.

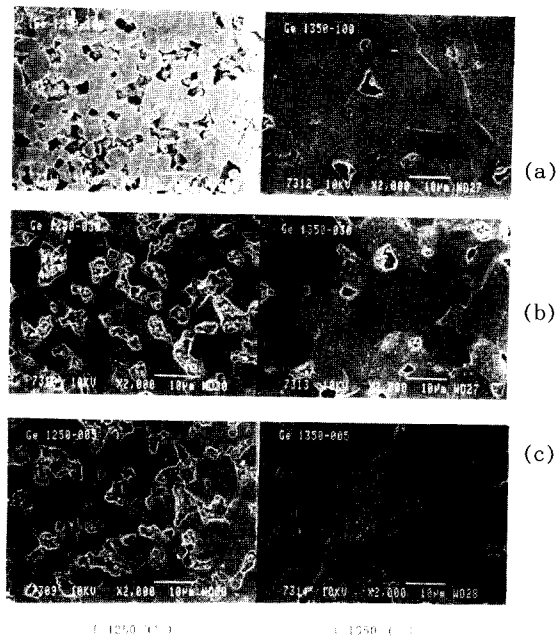


Photo. 2. Electron micrographs of the GeO<sub>2</sub> added specimens sintered at 1250 °C and 1350 °C (a) 0.05 wt% (b) 0.3 wt% (c) 1.0 wt%

한대로 질소분위기로 인한 결정입계의 이동도의 현저한 증가에 그 원인이 있으나 본 실험에서는 대기중 소결이라는 점때문에 이상입자성장은 없었다는 것을 알 수 있다.

3. 투자율 및 손실인자의 주파수 의존성

그림 4는 SnO<sub>2</sub>를 첨가한 시편의 투자율 및 Q 값의

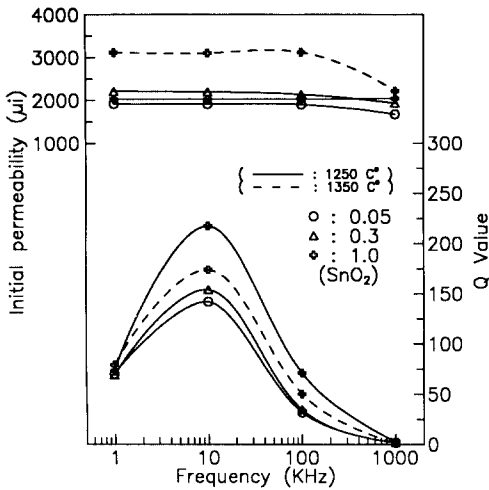


Fig. 4. The frequency spectra of  $\mu_i$  and  $Q$  value for the different amount of additives ( $\text{SnO}_2$   $\mu_i$  sintered at 1250 °C and 1350 °C).

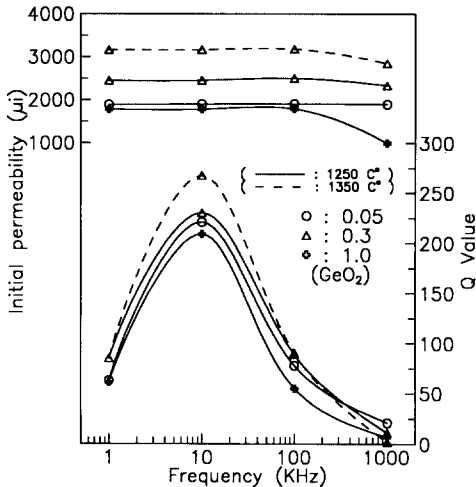


Fig. 5. The frequency spectra of  $\mu_i$  and  $Q$  value for the different amount of additives ( $\text{GeO}_2$  sintered at 1250 °C and 1350 °C).

주파수 의존성을 보여주고 있다. 1250 °C로 소결한 경우  $Q$ 값은 10 kHz에서 최대치를 보이며 첨가량이 늘어날수록 좋아지는데 이것은 재료의 비저항 증대 효과로 인한 와전류 손실의 감소에 기인하는 것으로 어느 정도의 고용한도를 벗어난 첨가원소는 입계에 석출되고 이것은 곧 입

계저항의 증대로 이어져서  $Q$ 값을 증가시키는 것으로 사료된다. 이와같은 첨가량 증가에 따른 현상은 1350 °C의 경우도 마찬가지 이었으며 단지 1250 °C 소결시보다 1.0 wt% 첨가시 상대적으로 초투자율값이 증대하였다. 그러나  $\text{GeO}_2$ 을 첨가한 경우는 첨가량 증가에 따른 현저한 차이를 발견할 수 없었는데 이것은  $\text{GeO}_2$ 가 액상을 형성하는 첨가제이므로 결정입계에 석출된  $\text{Ge}^{4+}$ 에 의한 상대적인 양은 별 차이가 없어 거의 비슷하게 나온것 일것으로 사료된다. 이것은 그림에서 보듯이 소결온도가 1250 °C로 비교적 낮은 경우 인데 1350 °C로 높은 경우에는 wt% 첨가량이 가장 높은값을 보여주고 있다. 이것은 1350 °C 소결시 결정입계에 형성될 수 있는 한계로 많은 양의 첨가제라 할지라도 별 효과가 없음을 보여준다.

#### IV. 결 론

상용의 Mn-Zn 페라이트의 투자율 및 손실인자의 변화를 목적으로  $\text{GeO}_2$  및  $\text{SnO}_2$ 를 첨가하여 실험한 결과는 다음과 같다.

첫째, 투자율의 온도특성은 첨가제의 양, 첨가제 및 소결온도에 따라 공통적으로 SPM은 저온쪽으로 이동하여 투자율대 온도곡선상의 평평한 구역을 만든다.

둘째, 첨가제의 첨가에 따른 미세구조상의 변화는 현저하지 않아서 결정입자 크기 변화의 영향은 거의 없었다.

셋째, 손실인자는  $\text{SnO}_2$  첨가의 경우 어느 소결온도에서나 첨가량에 따라 증가하는 경향을 보이나  $\text{GeO}_2$ 의 경우는 첨가량에 따른 경향성은 없었다. 이것은  $\text{GeO}_2$  첨가에 의한 액상형성과  $\text{Ge}^{4+}$  이온의 고용한도가 낮은데에 기인하는 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

- [1] E. Roess, IEEE MAG-18, (6), 1529-1534 (1982).
- [2] B.B Ghatе, Materials Science Reserach vol11, Plenum Press, NY (1977), 369-379.
- [3] M.F. Yan and D.W. Johnson, Jr., J.Am. Cer. Soc. 61(7-8), 342-349 (1978).
- [4] C. Guillaud. Proc. IEEE 104 B, 165-172 (1957).
- [5] U.K König, Appl. Phys., 4, 237 (1974).
- [6] 조덕호 : 충남대학교 박사학위 논문(1991).
- [7] R. Morineau and M. Paulus : Phys. stat. sol. (A)20, 373 (1973).
- [8] G.C. Jain. Bijoy K. Das and Santosh Kumari,

- IEEE Trans. MAG 16(6), 1428-1433 (1980).
- [9] I. Sugano, T. Akashi, Y. kemnoku, and T. Tsuji, IEEE Transactions on Magnetics, September, 708-710 (1972).
- [10] E. Hirota, Japanese J. of Appl Phys, 5 (12), 1125-1931 (1966).
- [11] K. Hirota and O. Inoue, Am, Ceram, Soc. Bull, 66 (12), 1755-1758 (1987).

## Doping Effects with $\text{GeO}_2$ and $\text{SnO}_2$ in Mn-Zn Ferrites

Y.S. Choi, B.D. You, and C.O. Kim

*Dept. of Materials Engineering, Chung Nam National University,  
Taejon 302-764 Korea*

(Received 13 April 1992, in final form 26 May 1992)

The permeability vs. temperature curve, the loss factor and the microstructure of a commercial Mn-Zn ferrites were investigated by X-ray diffractometer, SEM and LCR meter, where the additives, such as  $\text{SnO}_2$  and  $\text{GeO}_2$ , were added to the main composition. Their wt% were 0.05, 0.3 and 1.0, respectively. When the content of additives increased, the SPM (Secondary Peak Maximum) of the permeability moved from 80 °C to below the room temperature. This movement, without the significant change of the microstructure, is because Sn and Ge, having the different ionic radius, were soluble in the matrix. There was no variation of the permeability with the frequency up to 100 kHz. And the loss factor showed the maximum value at 10 kHz.