Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 31, No. 3, PP. 235~240, 1994.

$Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$ + 2 wt% Al_2O_3 조성내 Fe량 변화에 따른 페라이트의 미세구조 및 자기적 특성 연구

김성재 · 정명득 · 강대석
국방과학연구소 기술연구본부 3부 2팀
(1993년 9월 27일 접수)

The Study on Microstructure and Magnetic Properties of Ferrite with Various Fe Contents in $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$ + 2 wt% Al_2O_3

Seung-Jae Kim, Myung-Deuk Jeong and Dae-Seok Kang
2nd team, 3rd Div., ATRC, ADD
(Received September 27, 1993)

요 약

마이크로파 페라이트, $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$ + 2 wt% Al_2O_3에서 Fe(=x) 변화에 따른 소결체의 미세구조 및 전기적, 자기적 특성을 조사한 결과 미세구조는 본 연구 조성 범위내에서는 변화가 없었으며, 비저항 및 큐리온도는 Fe가 증가함에 따라 각각 감소 및 증가하였다. 포화자화는 1741~2022 G 영역에서 변화하였으며, B-H 이력 곡선 특성중 보자력($_BH_C$) 및 각형비(squareness ratio, SR)는 Fe 증가에 따라 각각 증가 및 감소하였으며, x=0.45 조성에서 각형비 및 보자력이 각각 0.97 Oe 및 1.49 Oe인 고 각형비, 저 보자력의 시편을 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

The electric and magnetic properties of $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$ + 2 wt% Al_2O_3, and its microstructure have been investigated as a function of ferrite composition (x=0.45,0.5,0.55). The microstructure turned out to be independent on the ferrite composition. The resistivity was decreased with increasing Fe contents, whereas the Curie temperature decreased. Saturation magnetization was varied from 1741 to 2022 G with composition, and squareness ratio (SR), coercive force ($_BH_c$) were decreased and increased with increasing Fe contents respectively, so the sample which SR and $_BH_C$ were 0.97 Oe and 1.49 Oe can be attainable at x=0.45.

1. 서 론

현재 마이크로파 소자 응용 재료로 가장 널리 사용되고 있는 페라이트 재료중에서 마그네슘계 페라이트의 응용성은 첨가제 효과에 따른 높은 비저항 특성과 마이크로파대역에서의 비교적 낮은 자성 손실 및 유전 손실을 갖는 특성으로 인해 구현이 가능하다. 특히 마그네슘 페라이트에 Mn이 첨가된 조성에서는 소결성이 마그네슘 페라이트에 비하여 매우 향상되고 Mn의 산화 포텐샬(또는 이온화 에너지)이 Fe에 비해 크기 때문에 고온에서 소결시 스피넬 격자중 8면체 자리를 점유하고있는 Fe^{+2}와 Fe^{+3} 이온간의 전자 hopping에 의한 전자 전도를 억제하여 높은 비저항 특성을 갖게 된다[1,2]. 또한 Cu와 함께 Jahn-Teller ion으로 알려져 있는 Mn의 첨가에 따라 B-H 이력 곡선 특성에서 높은 각형비 와 낮은 보자력의 특성을 구현할 수 있는 실용적인 면도 있다. 본 연구에서는 스피넬 페라이트, $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$ + 2 wt% Al_2O_3 조성내 Mn을 일정하게 유지하고 Fe : Mg 비율을 변화시켜 소결 시편을 제조하고 조성변화에 따른 미세구조 및 자성 특성을 조사하여 고 각형 B-H 이력 곡선을 갖는 마이크로파 페라이트 재료로서의 적당한 조성 영역을 확보하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 페라이트 조성은 $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{1+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3에서 x=0.45, 0.50, 0.55으로 일반 제품 제조용 원료를 사용하였다. 혼합은 건식 방법으로 시료를 평량한 후 진동밀(vibration mill : 1/2 inch ball)로 2시간 실시하였다. 혼합 시료를 4℃ /min.로 승온하여 900℃ 에서 2시간 하소한 후 4℃ /min.으로 냉각하여 spinel화율이 약 80%인 하소 시료를 제조하였다. 이것에 3% PVA 수용액을 10 wt% 및 Al_2O_3를 첨가하여 습식으로 재분쇄하여 입자크기가 약 2.5 μm의 하소 분말을 준비하였다. 특성 평가용 시편은 디스크, 토로이드 형태로 일축 가압 성형한 후 4℃ /min.으로 승온하여 1300℃ 에서 4시간 소결한 후 3℃ /min.으로 냉각하여 소결 시편을 제작하였다. 소결 시편의 평가는 A.C B-H loop analyzer (Iwatsu, SY-8232), VSM(LDJ Co., P600), LCR meter (HP, 4194A)으로 전기 자기적 특성을 조사하였으며, 특히 비저항은 Fig. 1과 같이 Disk 형태의 시료에 nano-ampere source를 사용하여 전류를 인가했을 때 시료 양단에 생기는 전압강하를 측정한 후 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$\rho=\frac{A}{L}R=\frac{A}{L}\frac{V}{I} \quad (1)$$

여기서, L, A는 각각 시편의 높이와 단면적이다.

시료의 직경을 D라 할 때, D/L≥5를 만족하는 것이 요구되며 본 측정에서는 D/L=10인 시료를 사용하였다. 전체 제조 공정은 Fig. 2와 같다.

3. 결과 및 검토

3.1. 미세구조 특성

Fig. 3은 x=0.45, 0.50, 0.55 시편의 연마면에 대한 광학현미경 사진으로서 겉보기상 기공의 크기, 분포, 기공분율이 유사함을 알 수 있다. 각각의 시편에 대한 이론밀도의 계산은 하지 않았으며 단지, 위 결과로부터 서로 비슷한 상대 밀도를 가질 것으로 추측이 된다. Fig. 4는 x=0.45 조성의 파단면에 대한 주사 전자현미경 사진으로서 입자크기는 대략 20~30 μm 분포를 가지고 있음을 알 수 있는데 나머지 조성 시료에서도 거의 유사하였다. Fig. 5는 연마면을 1200℃ 에서 열 에칭한 시료에 대한 주사 전자 현미경 사진 및 EDS 분석 결과로서 x가 증가함에 따라서 시편의 에칭속도가 증가했으며 또한 시편내 어두운 부분의 입자의 면적이 증가됨을 알 수 있다. 검은 부분의 입자(A)와 밝은 부분의 입자(B)에 대한 EDS 분석으로부터 조성에는 차이가 없는 것으로 확인되었으므로 에칭면에서 입자간의 명암 차이는 소결체내 입자들의 배향성에 따른 결정 면들의 자유에너지 차이에 기인할 것으로 사료된다. Fe 증가에 따른 결정 성장 방향의 차이는 결정자기 이방성 특성에 영향을 미칠 수 있을 것으로 사료되며 향후 연구되어져야 할 것으로 판단된다.

3.2. 비저항 특성

Fig. 6으로부터 $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3 조성에서 Fe가 증가함에 따라서 비저항이 감소함을 알

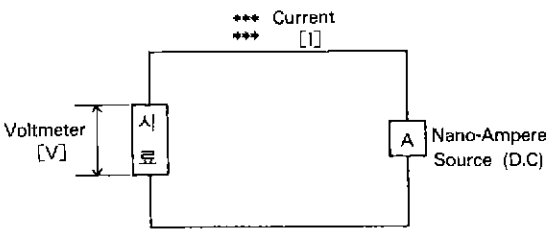


Fig. 1. Schematic view of measuring resistivity.

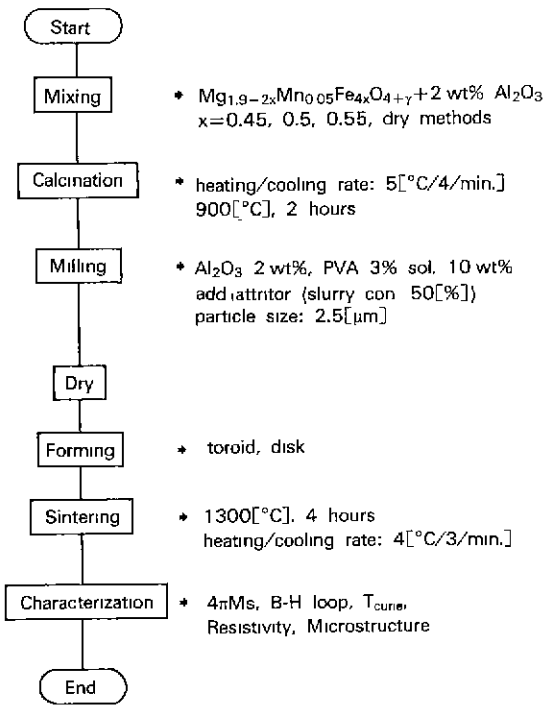
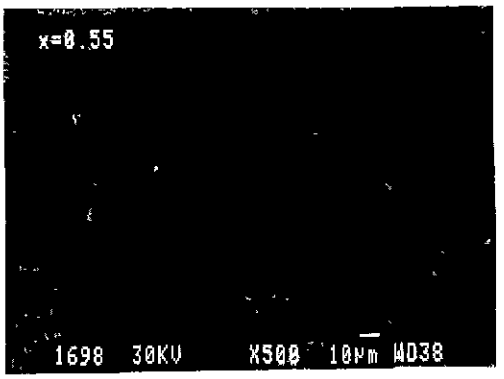


Fig. 2. The flow chart of experimental process.

Fig. 3. O.M photographs of polished samples: (a) x=0.45, (b) 0.5, and (c) 0.55 in $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3.

Fig. 4. SEM photograph of the fracture of x=0.45 in $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4-\gamma}$+2 wt% Al_2O_3.



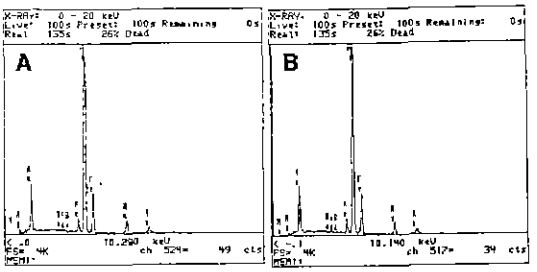


Fig. 5. SEM photograph and EDS of etched surface of x=0.55 in $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3.

수 있는데 스피넬 결정 구조에서 전기 전도도는 8면체 자리에 위치하는 Fe^{+3}와 Fe^{+2} 이온간의 전자 hopping 기구에 주로 기인한다고 보고되고 있다[2]. 본 연구에서 Fe 조성이 증가함에 따라서 비저항의 감소는 결과적으로 Fe^{+2}의 생성량에 의존하는 것으로 보여지며, 이러한 특성은 향후 연구와 관련하여 마이크로파 유전 손실 및 자성 손실과 관련이 있을 것으로 사료되며 이어지는 자기적 특성과도 밀접한 영향이 있는 것으로 생각된다. 소결후의 최초 시편과 마이크로파 특성 평가를 위해 가공한 시편간의 비저항 특성은 차이가 있음을 알 수 있는데 x=0.45의 경우를 제외한 두 시편에 있어서 최초 시편과 마이크로파 측정용 가공 시편간에 비저항 값이 100배 정도 차이가 있음을 알 수 있다. 이러한 시편내 전기적 특성 차이는 전자기파의 불균일 교란을 일으키게 하여 마이크로파 소자 응용시 기능의 불균일성을 나타내게 된다. 이러한 한개 시편내 기능의 불균일성은 시편 크기 효과에 기인할 것으로 여겨지며 소결시 냉각 속도 제어 또는 소결후 재 열처리 공정이 필요함을 알 수 있다. 따라서 일반적인 소결을 통해서 제품을 제조할 경우 이러한 시편내부의 불균일성도 조성 선정 계획에 고려되어야 할 것으로 생각된다.

3.3 Fe : Mg 변화에 따른 포화자화 변화

조성 변화에 따른 포화자화값의 변화는 Fig. 7과 같다. $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3 조성내 Fe량이 전체 화학 양론값인 2 mol보다 부족한 경우 즉, x=0.45 조성에서 Mn의 첨가는 스피넬 결정구조내 4면체 자리의 Mg이온수가 증가하게 되고 Mn은 8면체 자리에 Mn^{+3}로 존재하게 된다[3]. 따라서 Neel 페리 자성 이론에 의해 Mn 증가 또는 4면체 자리의 Mg 증가는 포화자화의 증가를 유발하게 된다.

x=0.5인 경우 포화자화는 $Mg_yMn_{1-y}Fe_2O_3$에서 아래 식 (2), (3)[4]과 같이 Mn 량에 비례하여 증가하게 된다. 따라서 Mg 대신 Mn을 첨가함에 따라 포화자화는 쉽게

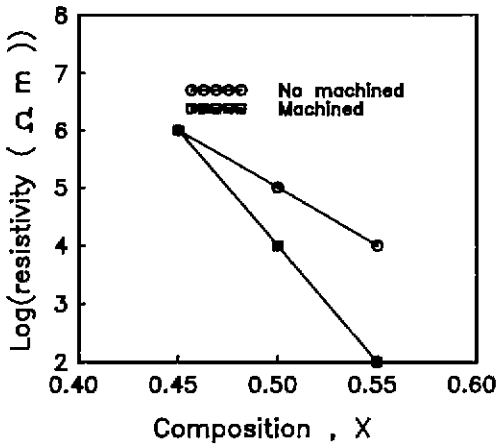


Fig. 6. Resistivity as a function of composition, x in $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3.

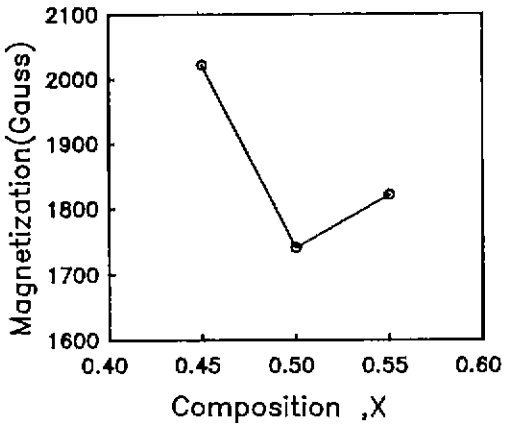


Fig. 7. Magnetization as a function of composition, x in $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3.

제어가 가능함을 알 수 있다.

$$P_m^{\circ}=4.6-(4.6-10\eta)y \quad (2)$$

$$\eta=0.8\{1-0.8(1-y)\}/(2+y) \quad (3)$$

여기서, η는 사면체내 Mg 분율이고 P_m°은 Molecular magnetic moment이다.

그리고 화학 양론적인 양보다 많은 x=0.55 조성 경우 과잉 Fe의 환원반응, $Fe^{-3}\rightarrow Fe^{+2}$에 의해 생성된 Fe^{+2}는 실제 Mg-Mn 페라이트내 Fe_3O_4로 고용되어 있을 것으로 생각되며 화학 양론적인 조성보다는 다소 높은 포화자화값을 가지게 될 것으로 예상할 수 있으며, 또한 냉각과정에서 고온에서의 Mg-Mn 페라이트내 Fe_3O_4 고용평형이 파괴되어 일부 Fe_3O_4는 재 산화과정을 거쳐 Fe_2O_3로 석출될 것으로 생각되며, 비자성 물질인 Fe_2O_3 석출은 포화자화 값을 저하시키는 요인으로 작용하게 된다. 이상과 같이 Mg-Mn 페라이트내에서 Fe량이 화학양론 조성보다 적거나 같은 경우 Mn은 Mg와의 관계에서 포화자화를 변화시키는 결과를 낳게되고 Fe가 화학양론 이상의 조성에서는 소결 분위기에 따라서 포화자화에 미치는 Fe의 영향은 현저한 차이가 있을 것으로 사료된다.

3.4. Fe : Mg 변화에 따른 큐리온도 변화

x=0.45 조성에 대한 온도에 따른 자화 변화는 Fig. 8과 같다. Fig로부터 큐리온도는 약 300℃ 임을 알 수 있다. Fe 조성변화에 따른 큐리온도 변화를 정리하면 Fig. 9와 같다. Fig에서 Fe가 증가함에 따라 큐리온도도 증가하는 것으로 나타났다. 큐리온도는 페라이트 결정구조의 부

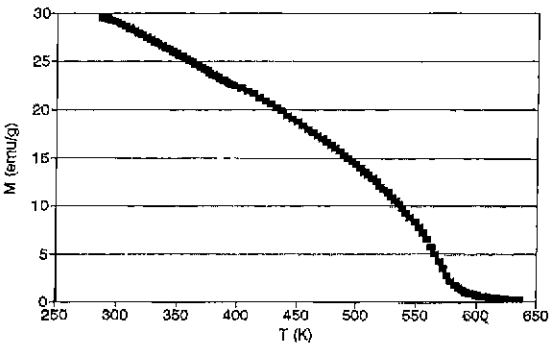


Fig. 8. Magnetization as a function of temperature for x=0.45 in $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3.

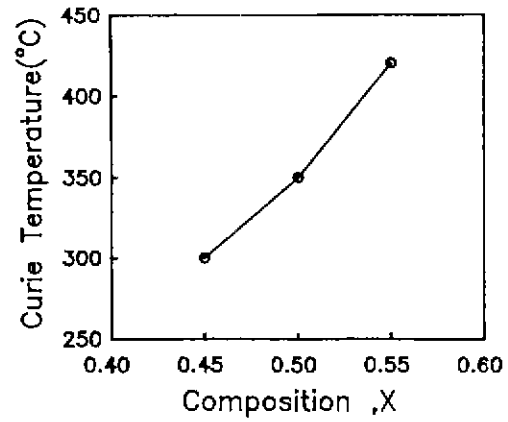


Fig. 9. Curie Temperature as a function of composition, x in $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3.

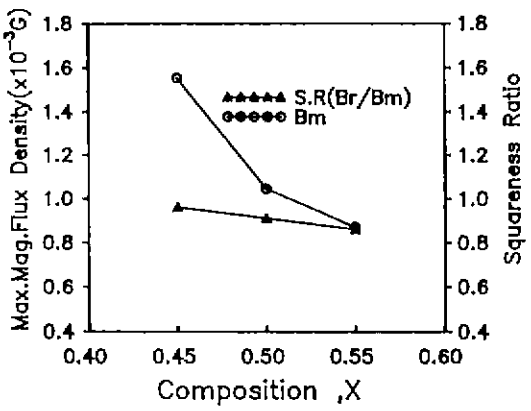


Fig. 10. B_m and S.R as a function of composition, x in $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3.

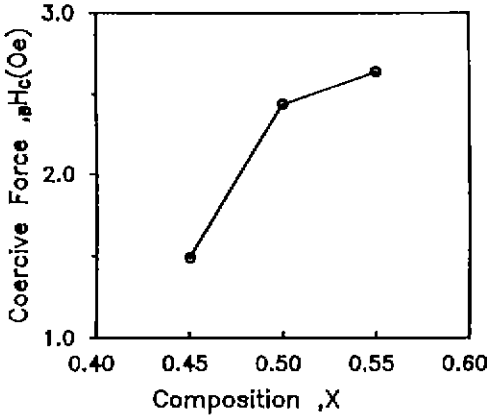


Fig. 11. Coercive Force as a function of composition, x in $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{1+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3.

격자(4면체 자리(A), 8면체 자리(B))내에 존재하는 자성 이온간의 산소를 매개로 일어나는 초교환 상호작용(super-exchanging reaction)에서의 교환 적분 상수와 A, B자리간의 초교환 상호작용 쌍(pair)의 수에 비례하는 것으로 알려지고 있는데, 교환 적분 상수가 일정할 경우 $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{1+\gamma}$+2 wt% 조성에서 Fe량이 증가함에 따라 부격자들 사이에 작용하는 자성 이온 쌍들의 증가로 인해 퀴리온도는 증가하게 되었다고 사료된다. 이러한 변화 경향은 Neel 이론을 따르는 페라이트에서 포화자화와 밀접한 연관이 있으며 현 조성계의 경우 포화자화와 퀴리온도는 반비례 관계를 가질 것으로 예상되는데, 그 이유는 Mn은 B자리를 모두 점유한다고 가정했을 때 A자리를 점유하는 Mg량에 비례하여 포화자화는 증가하게 되고 반면 A, B자리간의 초교환 상호작용하는 자성 이온 쌍의 수는 감소하게 되어 퀴리온도가 감소하는 것으로 사료된다. 그러나 x=0.55 경우 x=0.5보다 높은 포화자화 및 퀴리온도를 가지는 것은 x=0.55 조성에서 Mg-Mn 페라이트내 Fe_3O_4 고용 효과에 주로 기인할 것으로 생각된다.

3.5. B-H 이력 곡선 특성

조성에 따른 B-H 이력 특성을 조사한 결과는 Fig. 10, 11과 같으며, 포화자화 경향과 유사하게 Fe가 증가함에 따라 포화 자속 밀도 및 각형비(=잔류 자속 밀도/포화 자속 밀도)는 모두 감소하고 있다. 포화 자속 밀도는 Fe 증가에 따라 1554 G로부터 871 G로 감소하고 있으며, x=0.45 조성에서 가장 큰 각형비, 0.97 및 포화 자속 밀도, 2022 G를 나타내고 있는데 이것은 고각형 페라이트 조성과 마이크로파 페라이트 조성과의 중첩 조성으로 보고된 문헌[9]과 일치하고 있다. 한편 보자력은 Fe가 증가함에 따라서 1.49 Oe로부터 2.64 Oe로 증가함을 알 수 있는데, 일반적으로 보자력을 결정하는 인자 중 내인적 요소로서는 결정자기이방성을 들 수 있으며 외인적 요소로는 소결체의 입경을 들 수 있다. 앞의 미세구조 사진에서와 같이 조성에 따른 소결체의 입경은 거의 차이가 없었으므로 보자력의 차이는 주로 결정자기 이방성에 기인할 것으로 생각되며 현재 진행중인 연구 결과에 의하면 Fe 증가에 따라 이방성 자기장이 증가[6]하는 것으로 조사되고 있다.

4. 결 론

마이크로파 페라이트 $Mg_{1.9-2x}Mn_{0.05}Fe_{4x}O_{4+\gamma}$+2 wt% Al_2O_3 조성에서 x=0.45, 0.50, 0.55으로 변화함에 따라 다음과 같은 미세구조 및 전기, 자기적 특성이 관찰되었다.

1. x가 증가함에 따라 미세구조내 입자크기는 변화가 없었으며, 열 에칭시 에칭속도가 서로 다른 결정 면들의 발달이 관찰되었다.

2. x가 증가함에 따라 시편의 비저항은 감소하였으며, 소결 과정에서 시편의 부피 효과(mass effect)에 의해 시편내 비저항 값이 최고 100배 차이가 있었다.

3. x 변화에 따라 $4\pi Ms$ 변화는 1741~2022 G였다.

4. 퀴리온도는 x에 비례하여 증가하였다.

5. x가 증가함에 따라 각형비 및 보자력은 각각 미소하게 감소 및 증가하였으며 x=0.45 조성에서 가장 높은 각형비 0.97과 가장 낮은 보자력 1.49 Oe의 특성을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. 이정훈, "Redox 이온을 함유한 유리내 redox비의 이동과 전기전도성," 요업재료의 과학과 기술, Vol. 3, No. 2, 135-139 (1988).
2. H.I. You et al., "Iron-Excess Manganese Ferrite: Electrical conductivity and Cation Distribution," *J. Am. Ceramic Soc.*, **70**(6), 388-392 (1987).
3. Muramori, K., and S. Miyahara, *J. Phys Soc. Japan* **15**, 2354 (1960).
4. Broz, J., *Czech. J Phys* **10**, 428 (1960).
5. E. Arbers-Schoenberg, E., *J. Appl. Phys*, **25**, 152 (1954).
6. S.J. Kim et al., to be published elsewhere.