Co, Ni 및 Ca를 첨가한 Mn-Zn 페라이트의 자기적 성질

하태욱 · 이정식
경성대학교 물리학과
부산시 남구 대연동 110-1, 608-736

(1994년 10월 29일 받음, 1994년 12월 23일 최종수정본 받음)

연자성재료인 Mn-Zn 페라이트에 미량의 첨가물로 CaO(0.1mol%), NiO(0.0~6.0mol%) 그리고 CoO(0.0~0.8mol%) 첨가하여 20 종류의 시료를 공침법으로 제조하여, 첨가물의 첨가량에 따른 Mn-Zn 페라이트의 자기적 성질을 연구하였다.

NiO, CoO의 첨가량이 증가함에 따라 초기투자율은 감소하고, 반면 Curie 온도는 증가하였다. 보자력(H_c), 포화자화(B_s) 및 자기이력손실(W_h)은 NiO의 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

Ⅰ. 서 론

연자성 재료인 spinel 결정구조를 갖는 페라이트는 높은 초기투자율과 매우 큰 고유저항을 갖는 특성 때문에 inductor, transformer, antenna rod, loading coil, 자기 head, memory core 등으로 광범위하게 사용되는 필수 물질이다[1]. 따라서 이 페라이트의 여러가지 자기적 특성(초기투자율, 보자력, 포화자화, 자기력손실 및 Curie 온도 등)을 개선하기 위해 많이 연구 되어 왔다[2~6]. 현재까지의 연구결과들을 살펴보면 다음과 같다. 제조방법으로는 공침법, 분무 열 분해 합성법, 유리재결정화법 및 보통의 세라믹 제조법인 고상반응법등이 있으며 열처리 조건은 1050℃에서 3시간 calcine하여 1300℃ 근방에서 3시간 정도 소결하는 것이 가장 적당한 것으로 밝혀졌다[7, 8]. Co^{2+}, Al^{3+}, La^{3+}, Ce^{2+} 및 Sn^{3+} 등을 불순물로 첨가하면 초기투자율이 향상되는 것으로 밝혀졌으며, 또한 이러한 첨가물들은 초교환상호작용 및 자기이방성에 변화를 주며 포화자화 및 Curie 온도에도 영향을 미치는 것으로 알려졌다[9~11]. 그리고 Ca^{2+}를 첨가하면 자기손실을 줄일 수 있고 Ni^{2+},를 첨가하면 포화자화를 증가시키는 것으로 알려졌다[9, 11, 12]. 그러나 이러한 여러가지 첨가물들은 함께 첨가한 경우의 Mn-Zn 페라이트의 자기적 성질에 대해서는 알려져 있지 않다. 이에 본 연구는 Co^{2+}, Ca^{2+} 및 Ni^{2+}를 동시에 첨가한 Mn-Zn 페라이트를 공침법으로 제조하여, 첨가량에 따른 초기투자율, 보자력, 포화자화, 자기손실 및 Curie 온도 등의 자기적 성질에 미치는 영향을 연구한 실험논문이다.

Ⅱ. 실 험

시료는 습식방법인 공침법(co-precipitation)으로 제조하였다[13, 14]. 공침법으로 시료를 제조하기 위해서 미국 Aldrich 사의 99.9% 순도를 가진 시약인 $MnSO_4 5H_2O$, $ZnSO_4 7H_2O$, $FeSO_4 7H_2O$, $NiSO_4 7H_2O$, $CoSO_4 H_2O$, $CaSO_4$ 및 NaOH을 사용하였다.

Table Ⅰ. Sample number and composition ratio(mol%).

Sample No.	MnO	ZnO	NiO	CoO	CaO	Fe_2O_3
No. 1	25.0	22.9	0.0	0.0	0.1	52.0
No. 2	25.0	22.7	0.0	0.2	0.1	52.0
No. 3	25.0	22.5	0.0	0.4	0.1	52.0
No. 4	25.0	22.3	0.0	0.6	0.1	52.0
No. 5	25.0	22.1	0.0	0.8	0.1	52.0
No. 6	23.0	22.9	2.0	0.0	0.1	52.0
No. 7	23.0	22.7	2.0	0.2	0.1	52.0
No. 8	23.0	22.5	2.0	0.4	0.1	52.0
No. 9	23.0	22.3	2.0	0.6	0.1	52.0
No. 10	23.0	22.1	2.0	0.8	0.1	52.0
No. 11	21.0	22.9	4.0	0.0	0.1	52.0
No. 12	21.0	22.7	4.0	0.2	0.1	52.0
No. 13	21.0	22.5	4.0	0.4	0.1	52.0
No. 14	21.0	22.3	4.0	0.6	0.1	52.0
No. 15	21.0	22.1	4.0	0.8	0.1	52.0
No. 16	19.0	22.9	6.0	0.0	0.1	52.0
No. 17	19.0	22.7	6.0	0.2	0.1	52.0
No. 18	19.0	22.5	6.0	0.4	0.1	52.0
No. 19	19.0	22.3	6.0	0.6	0.1	52.0
No. 20	19.0	22.1	6.0	0.8	0.1	52.0

이들 시약을 표 1과 같은 조성비율에 따라 $MnSO_4 5H_2O$, $ZnSO_4 7H_2O$, $FeSO_4 7H_2O$, $NiSO_4 7H_2O$, $CoSO_4 H_2O$ 및 $CaSO_4$를 증류수 500ml에 충분히 녹였다. 이 수용액을 NaOH 수용액에 천천히 첨가하면서 휘저어 주었다. 이때 pH는 9~13이 되도록 유지했고 온도는 60~70℃로 유지하도록 항온조 내에서 혼합하였다. 이 공침물과 함께 수용액 상태로 있는 불순물을 제거하기 위해서 침전물을 거름종이(Whatman사 Qualitative 2)로 거른후 증류수로 세척하고 다시 거름종이로 거르는 과정을 3회 반복하여 80℃에서 24시간 동안 건조 시켰다. 건조된 시료를 열처리하여 Mn-Zn 페라이트을 제조하였다. 열처리 조건은 1050℃에서 3시간동안 calcine 시켰으며 calcine한 시료를 다시 toroid core 형태로 압축성형(250 kg중/cm^2)하여 1300℃에서 3시간 동안 sintering 시켜 최종적인 시료를 제작하였다. 이때 열처리 분위기는 공기중에서 하였으며 전기로의 온도상승율은 200℃/h였으며, 냉각은 공기 분위기, 전기로 속에서 실온까지 자연냉각시켰다.

제조한 시료들이 잘 만들어졌는지를 알기위해서 X-ray 회절실험을 하였다. 측정에 사용한 X-ray 회절장치는 Rigaku사의 Model A-Ⅲ X-ray 회절장치였다. 이때 X-ray는 Cu-target와 Ni-filter에 의한 Cuk(1.5405 Å)선 이었고 30 kV, 10 mA의 조건에서 측정하였다. 그리고 scanning speed는 분당 1°로 하였으며 2θ각은 10°에서 90°까지 측정하였다. 제조한 toroid core 형태의 시료에 코일을 감아서 준비한 시료를 전기로 속에 넣고 온도를 변화시켜 가면서 LCR-meter(Hewlett-Parckard 4192A)를 사용해서 특정 주파수에서 자기유도계수 L를 측정하였다. 이때 전기로의 온도는 실온에서부터 200℃ 부근까지 10℃ 간격으로 L를 측정하였고, 측정 주파수는 10^{-1} kHz에서 부터 10^2kHz 까지 증가시키면서 측정하였다. 측정한 자기유도계수 L를

$$\mu_i = \frac{L/\ln(b/a)}{2N^2 h} \times 10^9 (\mathrm{CGS})$$ 식에 대입하여

초기투자율 μ_i를 구하였다. 여기서 a, b 및 h는 toroid core의 내반경, 외반경 및 높이 이고 N은 toroid core에 감긴 코일의 총 횟수이다. 제조된 toroid core 시료에 1차 코일과 2차 코일을 감아서 자기이력곡선 실험장치(Walker사 Model : AMH-20)를 이용해서 실온에서 자기이력곡선을 측정하였다. 측정할때 B fluxmeter range는 100 kG, drive H_{max}는 4 Oe, frequency는 1 kHz의 일정한 조건에서 sine wave form으로 AC-자기이력곡선을 측정하여 측정결과로부터 잔류자속밀도(B_r), 보자력(H_c), 포화자화(B_s) 그리고 자기손실(W_h) 등을 구하였다.

Ⅲ. 결과 및 논의

X-ray 회절(XRD) 실험결과들 중에서 No.1 시료에 대한 회절 pattern을 Fig.1에 나타내었다. Fig.1에서 각각의 pattern에 대응되는 결정면은 ( )로 표시하였다. 이 실험결과를 ASTM card와 비교해본 결과 이 시료가 spinel의 단일상만이 형성되었음을 확인하였고, 나머지 다른 시료들에 대한 실험결과도 No. 1 시료의 실험결과와 같이 spinel 구조의 단일상이 형성되었다. 각 시료들의 XRD 실험결과로부터 계산한 각 시료의 격자상수는 8.43 Å~8.45 Å이었다.

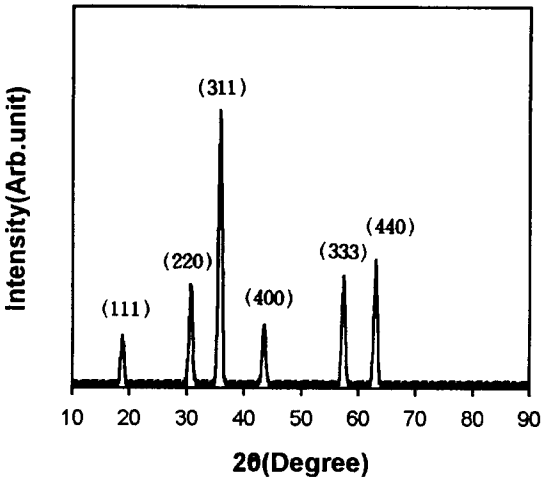

Fig 1. XRD pattern of No. 1 Mn-Zn ferrite sample.

Mn-Zn 페라이트의 효용측면에서 볼때 이 물질의 여러가지 자기적 성질들 중에서 초기투자율 특성이 가장 중요한 성질이다.

Fig.2는 No. 1, No. 6, No. 11, No. 16 시료들의 온도에 따른 초기투자율 변화를 나타낸 것이다. 이 시료들은 CoO를 첨가하지 않고 NiO를 0.0에서 6.0 mol% 까지 0 mol%씩 증가시킨 시료들로써 온도가 증가함에 따라 초기투자율이 점점 증가하여 특정 온도에서 극대치를 보이다가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 초기투자율이 급격히 감소하는 온도를 강자성체가 상자성체로 상전

이 하는 Curie 온도(T_c)라 한다[1, 8, 15]. 그림에서 나타난 것과 같이 NiO의 양이 증가할 수록 Curie 온도가 높아지는 것으로 나타났다. 이것은 Mn-Zn 페라이트에서 NiO의 양을 추가함으로서 Ni는 Mn의 자리인 팔면체자리에 차지하게되어, $NiZnFe_2O_4$의 고용체가 상대적으로 증가하게된다. $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$에서 x가 감소하므로써 Curie 온도는 증가하는데[16] 그림에서 나타난것과 같이 NiO의 양이 증가 할수록 $NiZnFe_2O_4$의 고용체가 증가하여 Curie 온도의 상승을 유발한것으로 생각된다.

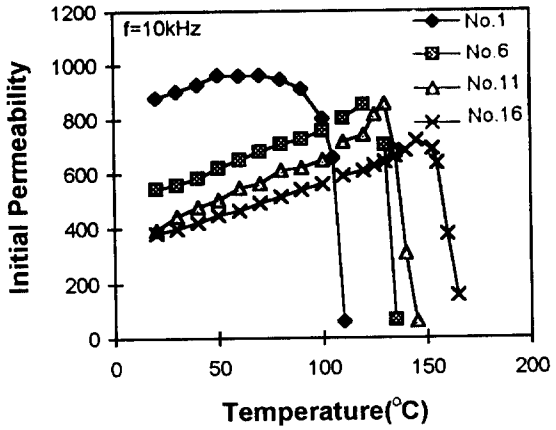

Fig 2. Temperature dependence of initial permeability as content of NiO adding in Mn-Zn ferrite.

표 Ⅱ는 각 시료들에 대해 실온에서 측정된 초기투자율과 Curie 온도를 나타낸 것이다. 이 표에서 보는 바와 같이 CoO의 첨가를 증가할수록 Curie 온도는 또한 증가하였다. 이는 CoO의 첨가는 exchang energy를 증가시키는 $CoFe_2O_4$의 형성에 의해 Curie 온도가 상승하는 것으로 사료된다.[8] 또한 NiO와 CoO를 첨가하지 않은 No. 1 시료가 초기투자율은 가장 높고 NiO의 첨가에 따라 초기투자율이 감소한다. 이것은 NiO의 첨가에 따라 결정립의 크기와 자기이방성에 영향을 주어 초기투자율이 낮아지는 것으로 사료된다. 즉 NiO의 첨가에 따라 결정립의 크기가 감소하고 자기 이방성이 커지기 때문에 초기투자율이 감소한다[17].

Fig.3과 Fig.4는 주파수 변화에 대한 초기투자율의 변화를 그린 것이다. Fig.3은 CoO를 첨가하지 않은 시료들에 대한 것이고, Fig.4는 NiO를 첨가하지 않은 시료들에 대한 결과이다. Fig.3과 Fig.4를 비교해보면 주파수 변화에 따른 초기투자율이 NiO의 첨가함에 따라 큰 차이를 보이고 있으나, CoO의 첨가량에 따라서는 큰 차이가 없다. 일반적으로 주파수 변화에 대한 초기투자율 변화 특성은 자벽 이동과 자구 회전 및 다결정인 경우에는 결정립의 크기와 결정립 내의 자구수에 따라 달라지게 되는데, 본 연구의 20종류의 시료에 대한 이러한 특성들에 대한 연구는 복소투자율을 계산하여 어디엔가 보고될 예정으로 본 논문의 연구 과제로 남겨 두고자 한다.

Table Ⅱ. Initial permeability(μ_i) and Curie temperature (T_c) measured at room temperature and f = 10kHz.

Sample No.	μ_i	T_c(℃)
No. 1	902.9	110
No. 2	858.2	120
No. 3	844.8	120
No. 4	855.9	120
No. 5	650.6	130
No. 6	559.2	135
No. 7	585.1	130
No. 8	530.8	135
No. 9	630.6	135
No. 10	586.9	140
No. 11	443.1	145
No. 12	424.6	145
No. 13	453.1	155
No. 14	457.9	155
No. 15	468.8	160
No. 16	396.9	165
No. 17	343.6	170
No. 18	347.1	180
No. 19	305.8	180
No. 20	381.6	180

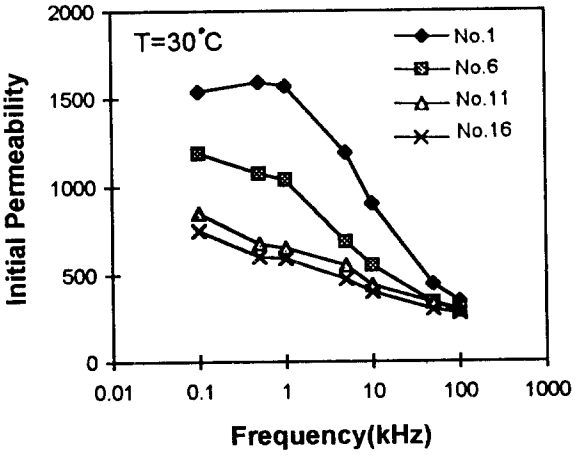

Fig 3. Frequency dependence of initial permeability as content of NiO adding in Mn-Zn ferrite.

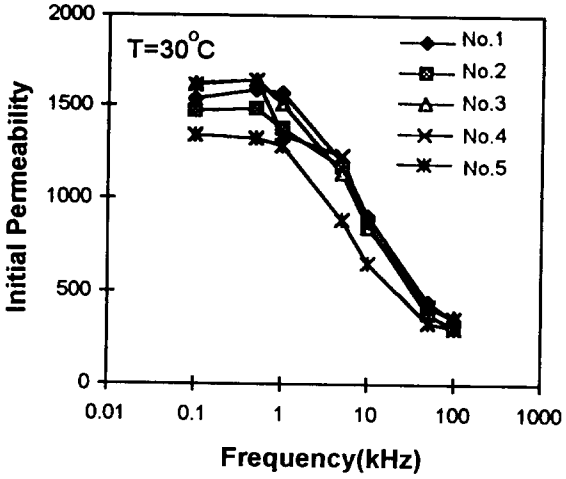

Fig 4. Frequency dependence of initial permeability as content of CoO adding in Mn-Zn ferrite.

각 시료의 자기이력특성을 조사하기 위해서 자기이력곡선 측정실험을 하였다. Fig. 5는 No. 1 시료의 자기이력곡선이다. 이 No. 1 시료의 결과를 볼 때 Mn-Zn

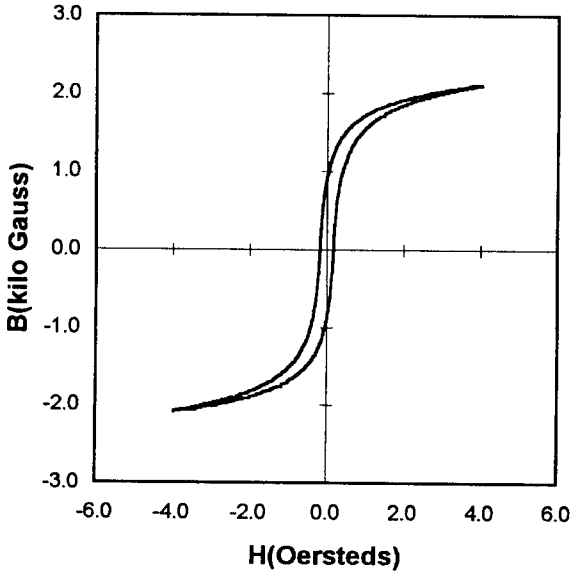

Fig 5. Temperature dependence of initial permeability as content of NiO adding in Mn-Zn ferrite.

페라이트의 전형적인 자기이력곡선과 잘 일치하는 것으로 나타났으며 보자력이 0.164 Oe 정도로써 연자성체의 요구조건을 잘 만족 시키고 있으며, 보자력에 비해 포화자화는 2.1 kG로 매우 높은 포화자화 값을 나타내고 있다[1, 18]. 공업적으로 사용하기 위해서 요구되는 Mn-Zn 페라이트의 특성으로는 포화자화가 크고 보자력이 작아야 되는데 이런 두가지 특성만을 고려할때 본 시료의 경우 이 조건을 잘 만족 시키고 있는 것으로 나타났다[18]. 다른 시료들에 대한 결과도 No. 1 시료의 자기이력곡선과 비슷한 형태를 나타내는 결과를 보였다. 이들 시료들의 자기이력곡선으로 부터 얻을 수 있는 자기적 물성인 보자력(H_c), 잔류자기(B_r), 포화자화(B_s) 및 자기이력손실(W_h)에 대한 결과를 표 Ⅲ에 나타내었다.

Table Ⅲ. Magnetic hysterisis property data.

Sample No.	B_r (kG)	H_c (Oe)	W_h (J/m^3)	B_s (kG)
No. 1	0.90	0.164	12.37	2.10
No. 2	0.90	0.174	12.52	2.10
No. 3	0.86	0.162	11.41	2.16
No. 4	0.88	0.165	11.72	2.13
No. 5	0.84	0.211	14.16	2.17
No. 6	1.09	0.230	18.40	2.67
No. 7	1.03	0.213	16.32	2.51
No. 8	1.05	0.238	17.77	2.35
No. 9	1.08	0.240	17.31	2.36
No. 10	1.08	0.227	16.75	2.33
No. 11	1.11	0.269	21.48	2.67
No. 12	1.09	0.306	23.76	2.59
No. 13	1.25	0.297	26.72	2.84
No. 14	1.12	0.297	24.49	2.66
No. 15	1.23	0.293	25.78	2.75
No. 16	1.25	0.332	30.06	2.95
No. 17	1.18	0.401	34.24	2.76
No. 18	1.23	0.391	34.22	2.83
No. 19	1.24	0.427	36.04	2.78
No. 20	1.33	0.414	35.65	2.87

NiO의 첨가량이 증가할 수록 B_r, H_c, W_h, B_s가 모두 증가하고 있다. 결정립의 크기기가 크고 기공이 없을 수록 자벽이동이 용이하여 초기 투자율이 크고 보자력(H_c)이 감소한다. 그러나 본 연구에서는 NiO을 첨가함에 따라 초기 투자율(표 Ⅱ)이 감소하고 보자력이 증가하고 있는 것으로 보아, NiO를 첨가함에 따라 결정립이 작아지거나 기공이 많아 지는 것으로 예측된다. Mn-Zn 페라이트의 공업적 이용면에서는 B_r 및 B_s는 크고 H_c 및 W_h는 작은 것이 좋은데, NiO의 첨가는 B_r 및 B_s를 증가시키나 동시에 H_c 및 W_h도 증가시키는 양면적인 특성

을 보이고 있다. 이 결과를 볼때 공업적 용도에 따라 요구되는 특성을 갖는 시료를 제작하기 위해서는 NiO 첨가물의 적절한 조절이 필요할 것이다. NiO 첨가양이 일정할 때 CoO의 첨가양의 증가에 따른 영향은 B_r, H_c, W_h, B_s 모두 약간 증가하는 추세를 보이나 일관성 있는 특성을 보이고 있다고는 말할 수 없다. NiO를 첨가함 따라 포화자화(B_s)는 증가하는데 이 결과는 이미 알려진 바와[9, 11, 12, 18] 잘 일치한다. 제작한 시료들의 잔류자속은 0.84～1.33 kG, 보자력은 0.162～0.427 Oe, 포화자화는 2.1～2.95 kG, 자기이력 손실은 11.41～36.04 J /m^3의 값을 가져 공업적으로 유용한 페 라이트라 사료된다.

Ⅳ. 결　　론

제조한 20 종류의 시료들은 spinel 구조의 단일상을 형성 하고 있으며 격자상수는 평균 8.44 Å 정도로 나타났다. 초기투자율은 CoO, NiO를 첨가하지 않은 No. 1 시료가 가장 높게 나타났으며, Curie 온도는 가장 낮게 나타났다. NiO, CoO의 양이 증가할수록 초기투자율은 감소하나 Curie 온도는 증가한다.

NiO의 첨가량이 증가함에 따라 B_r, H_c, B_s 그리고 W_h가 증가하며, 시료들의 잔류자속은 0.84～1.33 kG, 보자력은 0.162～0.427 Oe, 포화자화는 2.1～2.95 kG, 자기이력 손실은 11.41～36.04 J /m^3의 값을 가졌다.

높은 초기투자율을 얻기 위해서는 NiO, CoO의 불순물을 첨가하지 않는 것이 좋은 결과를 보였으며, NiO와 CoO를 첨가는 잔류자속과 포화자화를 증가 시키는 결과를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 학술진행재단(1991년)의 지원에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

[1] E. P. Wohlfarth, "Ferromagnetic Materials" Vol. 2 (Amsterdam : North-Holland publishing 1980), p. 197.
[2] D. Stoppels, J. Appl. Phys., **52**, 2433 (1981).
[3] D. Stoppels, J. Magn. Magn. Mater., **26**, 3. 6 (1982).
[4] P. K. Gallagher, E. M. Gyorgy, D. W. Johnson, JR. M. Robbinbs and E. M. Vogel, Commun. Am. Soc., C-110 (1983).
[5] P. G. T. Boonen. and D. Stoppels, J. Magn. Magn. Mater., **19**, 409 (1980).
[6] M. Drofenik and S. Besenicar, Am. Ceram. Soc. Bull., **65**, 656 (1986).
[7] H. Robbins, Ferrites, Proceedings of Inter. Con., p. 7 (1980).
[8] S. I. Pyun, S. H. Chang and D. H. Youn, Am. Ceram. Soc. Bull., **64**, 585 (1985).
[9] B. Hoekstra, E. M. Gyorgy, P. K. Gallagher, D. W. Johnson, J. G. Zydzik and L. G. V. Uitert, J. Appl. Phys., **49**, 4902 (1978).
[10] S. Natansohn and D. H. Baird, J. Am. Ceram. Soc., **52**, 137 (1969).
[11] Yosakaki and Takashi Matsuoka, IEEE. Trans. Magn., **22**, 623 (1986).
[12] Bu-Fan B. Yujj. and A. Goldman, Ferrites : Proceedings of the international conference, September-Oct. 1980, Japan.
[13] J. S. Lee, J. H. Lee and H. L. Park, New Phys., **29**, 3 (1989).
[14] 하태욱, 이정식, 물리학회지(응용물리), **3**, 4, p. 567 (1990).
[15] S. I. Pyum, J. Kor. Ceram. Soc., **16**, 69 (1979).
[16] Alex Glodman, "Modern Ferrite Technology", (VAN Nostrand Reinhold, 1990) p. 56.
[17] 이종협, 권순주, 한국자기학회지, **4(1)**, 2 (1994).
[18] Proceedings of the 5th applied physics symposium on the Magnetic materials and applications 7 July 1990, KPS (1990).

한국자기학회지 Volume 5, Number 1, February 1995

Magenetic Properties of Co, Ni and Ca Substituted Mn-Zn Ferrite

Tae Wook Ha, Jeoung Sik Lee

Dept. of Physics, Kyungsung University, Pusan, 608-736 Korea

(Received 29 October 1994, in final form 23 December 1994)

We have prepared 20 kinds of Mn-Zn ferrites as content of CaO(0.1mol%), NiO(0.0~0.60mol%) and CoO(0.0~0.8mol%) adding by the coprecipitation method and studied the magnetic properties as content of CaO, NiO and CoO adding. Initial permeability decrease as the content of NiO and CoO adding increases, while Curie temperature increase as the content of NiO and CoO adding increases. H_c, B_s and W_h increase as content of NiO adding increases.