

論文954-32A-1-11

다결정 Mg-페라이트의 기공율, 입경, 포화 자화 및 이방성 자기장이 강자성 공명 특성에 미치는 영향 연구

(The study on effects of porosity, grain size, magnetization, and anisotropy field on the properties of ferromagnetic resonance)

金 盛 再 *, 鄭 明 得 *

(Seung Jae Kim and Myung Deuk Jeong)

요 약

여러 가지 밀도, 입경, 포화자화 특성을 가진 Mg 페라이트에 대해서 일정 주파수에서의 상온 강자성 공명 특성을 조사하였다. 강자성 공명 특성 평가로부터 이방성 자기장을 결정할 수 있었다. 공명 자기장은 포화 자화와 기공의 곱의 항과 관련이 있다. 포화 자화 증가에 따라 시편내 자기장의 불균일성 감소에 따라 강자성 공명 선폭이 감소하였다. 소결체내 기공이 6% 이상일 때 기공율이 강자성 공명 선폭 넓힘의 주 원인이었고, 그 미만에서는 이방성 자기장의 영향이 더 지배적이었다.

Abstract

The ferromagnetic resonance properties of Mg ferrites which have various porosity, grain size, and saturation magnetization are measured at one frequency. This allows a determination of the anisotropy field (H_a). The saturation magnetization multiplied by porosity is the resonance magnetic field. As the saturation magnetization increases, the linewidth decreases due to decrement of magnetic inhomogeneity in sample. The porosity is a major factor broadening the linewidth for Mg ferrite when porosity is more than 6%, and the anisotropy field is dominant when porosity is less than 6%.

I. 서 론

마이크로파 페라이트는 1952년 C.L.Hogan¹⁾이 10GHz대역에서 응용되는 부품으로 발표한¹⁾ 이후

현재는 약 30MHz-100GHz대에서 통신 및 레이더 등의 필수 부품으로 이용되고 있다. 현재 부품 종류는 거의 고정되어 있으며, 크게 circulator, isolator, phase shifter, switch, filter, tuner로 나누어지고 있다.²⁾ 페라이트가 마이크로파대역에서 사용되는 주요 특성은 페라이트의 외부 정자기장에 대한 마이크로파 투자율의 변화 현상을 들 수 있다. 그러나 페라이트를 통과하는 마이크로파의 효율이 매우 큰 문제가 되고

* 正會員, 國防科學研究所
(Agency for Defense Development)
接受日字 : 1994년 2월 15일

있다.

자기 공명 관찰을 통하여 마이크로파 페라이트의 손실 특성을 예측할 수 있다. 페라이트를 통과하는 전자기파의 손실이 최대가 되는 경우는 페라이트의 마이크로 투자율의 허수 부분(μ'')이 최대가 되는 곳이다. 가해지는 직류 자기장을 H_0 라고 할 때, H_0 에 따른 손실 값이 최대가 될 때를 공명 현상이 일어났다고 하며, 손실이 최대치의 1/2이 되는 두 지점에 대한 자기장 값의 차이를 자기 공명 선폭이라고 하며 부품 설계시 매우 주요한 양으로 취급되고 있다. 이것과 관련하여 지금까지 자기 공명 선폭에 영향을 미치는 인자에 대한 연구가 꾸준히 이루어져왔다. 포화 자화 변화에 따른 자기 공명 선폭의 변화 경향은 재료에 따라 매우 큰 차이가 있는데 Mg계 페라이트 및 Ni계 페라이트에 있어서 포화 자화 증가에 따라 자기 공명 선폭은 각각 증가 및 감소하는 것으로 보고되고 있다.^[2] 또한 다결정체의 미세구조와 자기 공명 현상과의 관계에 대하여 많은 연구가 되어왔다.^[3]

본 연구에서는 여러 가지 입경, 밀도, 포화 자화 특성의 Mg 페라이트 소결체를 이용하여 강자기 공명 현상을 관찰하고, 이 결과를 현상론적으로 해석하고 기존 보고된 결과와 비교하였다.

II. 실험 방법

1. 시편제조

1) 하소 분말 제조

Fe_2O_3 와 $Mg(OH)_2$ 를 몰비 1:1로 척량하여 알콜을 이용하여 Attritor로써 30분간 습식 혼합을 한 후, 건조시 비중 차이에 따른 출발 재료간의 분리를 최소화하기 위하여 신속히 알콜을 제거하였다. 건조후 하소온도를 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 °C로 하여 각각의 온도에서 2시간 동안 공기중에서 열처리하여 하소분말을 제조하였다. 그리고 하소분말을 약 0.5 μm 크기로 일정하게 분쇄하였다. 성형전 하소 분말에 3 wt%의 binder를 첨가하여 가소성 및 결합력을 부여하였으며, binder는 성형밀도 및 성형강도에 유리한 PVA(Aldrich Che. Co. Ave.M.W:50000) : PEG(Hayashi Pure Che. Co. Ave.M.W:600) = 70:30의 비율로 혼합된 것을 선택하였다.^[4] 최종적으로 결합제를 첨가한 후 체(seive, #200)를 통과시켜 일정한 크기의 조립체를 제조하였다.

2) 성형 및 소결

여러 가지 온도에서 하소된 분말들로부터 $\phi 20$ mm

모울드를 사용하여 disc.형의 성형체를 제조하였으며, 이때 성형 압력은 1 ton/cm² 이었다. 전기로를 이용하여 1400 °C에서 성형체를 4시간 동안 소결하였으며, 이때 승온속도는 5 °C/min., 냉각속도는 10 °C/min. 로 하였다. 상기와 같은 방법으로 제조된 시편의 기본특성은 table 1과 같다.

표 1. 본 연구에 사용된 재료특성

Table 1. Material parameters for this study

시 편	밀 도 (g/cm ³)	입자 크기(μm)	포화자화 (Gauss)	큐리 온도(°C)
A	4.0363	10	174	328
B	4.1538	12	178	329
C	4.2714	11	177	330
D	4.3663	9	185	328
E	4.3844	6.5	186	331

2. 자기 공명 측정용 시편 제조

자기 공명 측정을 위해 Bond법으로 직경 1.45mm의 구형 시편을 제작하였다. 이때 공진기 섭동 이론에 위배되지 않는 범위내에서 시편의 크기는 자기 공명 특성에 영향이 없는 것으로 알려졌으며, 이때의 표면은 경면 연마(mirror-like) 상태를 유지하여야 한다. 그러나 실제 시편 제조시 경면 연마는 매우 어려운 상황이므로 표면 거칠기 조건으로 인해 강자기 공명 선폭은 측정 시료의 크기에 의존성을 가지게된다. 본 연구에서는 표면 거칠기를 고려하여 실험적으로 최적 크기를 설정한 후 시편 크기를 일정하게 제조하였다.

III. 결과 및 고찰

자성체내에는 자전하고 있는 자화가 존재하는데 이 자화는 외부 정 자기장으로부터 토크(torque)를 받게 되면 일정 주파수의 세차 운동을 하게 된다. 이때 자화의 세차 운동과 동일한 주파수의 에너지가 외부로부터 입사된다면 자화의 세차 운동은 에너지를 흡수하게 되어 세차 운동을 계속하게 된다. 이와 같이 외부로부터 동일 주파수의 에너지를 강자성체가 최고로 흡수하는 현상을 강자기 공명이라 한다. 이때 자화에 토크를 가해 세차 운동을 유발시키는 정자기장은 아래와 같이 이루어진다. 따라서 외부에서 가하는 정자기장(Happlied) 과 자화가 실제로 느끼는 정자기장(Hex)간에는 차이가 있음을 알 수 있다.

$$Hex = Happlied + Hanisotropy + Hdemagnetization \quad (1)$$

일반적으로 강자기 공명을 측정할 때 시편은 구형의

형태로 이루어지게되어 반자기장에 의한 자기장 항은 거시적으로 무시할 수 있다. 그러나 시편의 결정구조에 따라 결정 자기 이방성이 매우 다르기 때문에 이방성에 의한 자기장 항은 많은 영향을 미치게 된다. 그리고 강자기 공명에서의 외부 전자기파의 손실 특성을 선폭 (linewidth)으로 표현하고 있으며 선폭은 전자기파가 자성체에 의해서 에너지를 흡수당할 때 최고 값의 반이 되는 두 지점간의 외부 정자기장 차이로 정의되어있다. 그리고 선폭은 외부로부터 흡수한 에너지를 다른 장소로 이동시키는 속도와 관련된 물리적 의미를 가지고 있으며 선폭이 큰 경우 흡수한 에너지를 다른 장소로의 이동이 느림을 의미하게 되고, 작은 경우 에너지 전이 속도가 매우 빠른 것을 의미한다. 선폭이 너무 크면 넓은 영역에서 에너지 손실이 일어나게되어 손실에 민감한 소자의 응용을 제한하게 된다. 또한 매우 좁은 경우는 흡수한 에너지를 빠른 시간내 다른 장소로 전이시켜 어떤 특정 주파수 영역의 모드를 여기 시켜 부 공명 현상을 유발시키게 되며, 이것으로 인하여 재료의 응용 전력에 제한을 받게 되어 재료의 고전력에서의 응용이 어렵게 된다. 이때 선폭에 영향을 주는 요소로서 이방성 자기장, 시편내 기공, 자화의 균일성,전도도 등을 들 수 있으며 일반적으로 아래와 같이 표현되고 있다.^[5]

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \Delta H_i + \Delta H_{anisotropy} + \Delta H_{porosity} + \Delta H_{unknown} \\ &= \frac{8\pi\sqrt{3}}{21} \frac{(H_a)^2}{4\pi M_s} + \frac{8}{\sqrt{3}\pi} 4\pi M_s P_{eff} \\ &\quad + \Delta H_i + \Delta H_{unknown} \end{aligned}$$

- 여기서, ΔH_m : 결보기 측정 선폭
- ΔH_i : 시편의 고유 공명 선폭(단결정 MgFe₂O₄ 경우 = 40 Oe)
- $\Delta H_{anisotropy}$: 이방성 자기장에 의한 공명 선폭 증가 분
- $\Delta H_{porosity}$: 시편의 기공에 의한 공명 선폭 증가 분
- $\Delta H_{unknown}$: 기타 불확실한 이유에 따른 공명 선폭 증가 분
- H_a : 시편의 이방성 자기장
- P_{eff} : 시편의 유효 기공도

식(2)에서 단결정 MgFe₂O₄의 선폭(ΔH_i)은 약 40 Oe로 보고되고 있으며^[6], $\Delta H_{unknown}$ 은 매우 미소하여 계산 편의상 생략이 가능하다.

Fig.1은 여러 가지 시편에 대한 강자기 공명 측정 결과로서 시편에 따라 자기 공명 특성이 차이가 있음을

알 수 있는데, 특히 공명 자기장 및 공명 선폭에 있어서 많은 차이가 있다. 공명 자기장을 중심으로 좌우 비대칭으로서 우측 흡수 곡선의 기울기가 외부 자기장 변화에 대해 매우 작음을 알 수 있다. 비대칭 특성에 대해서는 좀더 많은 고찰을 필요로 하는 부분이나 본 논문서는 고찰하지 않았다.

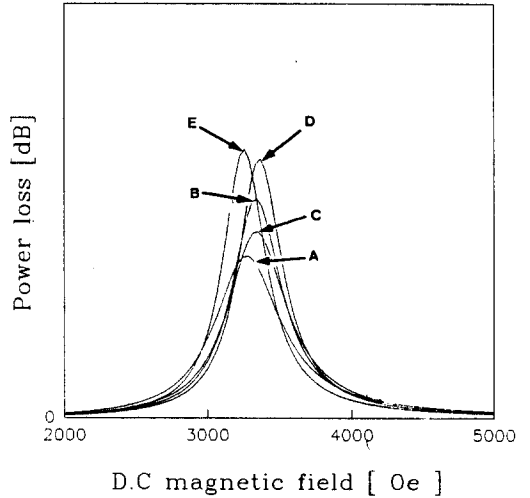


그림 1. Mg-ferrite의 정자기장에 따른 전송전력의 변화

Fig. 1. The variation of the transmission power loss with dc magnetic field of Mg ferrite.

Table 2는 여러 가지 시편에 대한 강자기 공명 측정 결과로부터 자기 회전비 및 선폭을 정리한 결과로서 시편에 따라 자기 회전비 및 자기 공명 선폭에 있어서 큰 차이가 있음을 알 수 있으며 특히 자기 회전비는 이론적으로 알려진 값(2.8 MHz/Oe)과는 차이가 있음을 알 수 있다. 자기 회전비 및 자기 공명 선폭 결과의 원인에 대해서는 아래에 서술하였다.

표 2. 여러 가지 Mg-ferrite의 재료 특성
Table 2. Material parameters of various Mg ferrite.

시 편	A	B	C	D	E
자기 회전비	2.85276	2.81477	2.78027	2.76128	2.71374
공명 선폭	560	470	420	375	360

Table 3은 자기 공명, 포화 자화, 기공율등으로부터

계산하여 얻은 이방성 자기장 결과로서 시료에 따라서 그 변화 폭이 최대 약 60 Oe 정도로서 큰 차이가 없음을 알 수 있으며, $Mg_{1-\alpha}Fe_{2\alpha}O_4$ 에서 $\alpha = 0.03-0.19$ 변화에 대해 실온에서의 이방성 자기장은 225-470 Oe으로서 보고되고 있으므로^[7] 본 연구 결과에서의 486-545 Oe는 보고 값에 비해 다소 높은 값으로 나타나고 있다.

표 3. 여러 가지 Mg-ferrite의 이방성 자기장
Table 3. Magneto-crystalline anisotropy (Ha) of various Mg-ferrites.

시료	A	B	C	D	E	reported ^[7]
Ha	492	486	500	510	545	225-470

Fig.1에서의 시편에 따른 공명 자기장 변화에 대하여 관찰한 결과는 다음과 같다. 외부 정자기장에 의해 포화된 다결정 페라이트에서의 강자기 공명 특성은 단결정과는 많은 차이가 있는 것으로 알려져 있는데, 첫째 외부 정자기장에 대한 다결정 페라이트의 손실 곡선의 폭은 매우 넓고 비대칭 특성을 보이고 있으며, 둘째 전자기파 주파수 변화에 따라 공명 자기장은 Kittel의 강자기 공명식(3)을 만족하지 않게 된다.

$$\omega = \gamma Hr \tag{3}$$

이때 두 번째 현상은 Okamura^[8]에 의해 처음으로 관찰되었으며, Okamura는 (3)식을 (4)식으로 수정하였다.

$$\omega = \gamma Hr = \gamma(H_o + H_i) \tag{4}$$

여기서, γ = 자기 회전비 (=2.8 MHz/Oe)
 H_o = 외부에서 가하는 정자기장
 H_i = 시편내 미지의 정자기장

이며, 식 (4)에서 H_i 는 주파수에 독립된 내부 자기장이고 항상 0보다 큰 값이다. 식 (4)에서 H_i 에 대하여 McGuire^[9]는 포화 자화와 연관시켜 식(5)와 같이 표현하였다.

$$H_i = C \cdot 4\pi Ms \tag{5}$$

식 (4)에서 C는 상수이고 H_i 가 증가하게 되면 H_o 는 감소하게 된다. 즉, $4\pi Ms$ 가 큰 시편일수록 관찰되는 공명 자기장은 작아짐을 의미하며 이러한 결과는 Mg-Mn 페라이트에서 잘 적용되는 것으로 보고되고 있다.^[10] 그리고 Snieder는 H_i 를 시편내 기공율(P)과 포화 자화와의 실험식으로부터 식(6)과 같이 나타

내고 있다.^[11]

$$H_i = 2\pi P Ms \tag{6}$$

Fig.2는 McGuire에 의해 제안된 공명 자기장과 자화의 관련성을 관찰하기 위해 포화 자화 대 공명 자기장을 도식한 결과이다. Fig.2에서 공명 자기장은 포화 자화에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다.

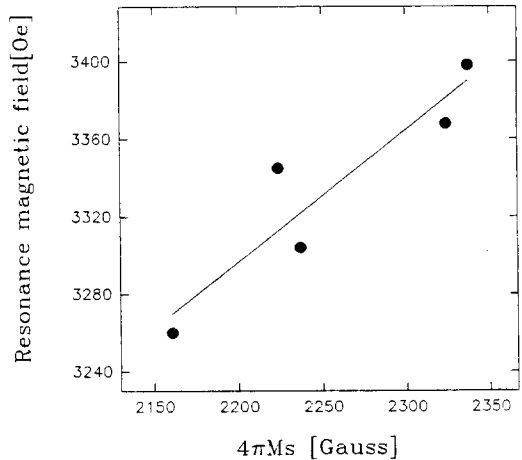


그림 2. 자화에 따른 Mg-ferrite의 공명자기장 변화
Fig 2. The variation of the resonance magnetic field with magnetization of Mg-ferrite

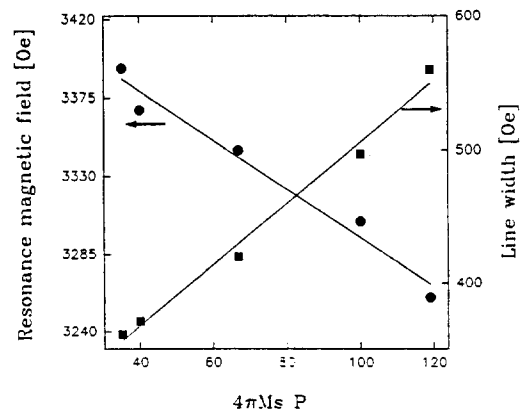


그림 3. "자화 x 기공율"에 따른 Mg-ferrite의 공명자기장 및 선폭 변화
Fig. 3. The variation of the resonance magnetic field and line width with "magnetization x porosity" of Mg-ferrite.

따라서 McGuire에 의한 제안식은 본 연구 결과와는 반대 경향을 나타내고 있으므로 문헌^[10]과는 차이가 있다. 한편 Snieder에 의한 식을 이용하여 공명 자기장 및 강자기 공명 선폭의 변화를 그려보면 Fig.3과 같다. Fig.3에서 $H_i (=2\pi P Ms)$ 증가에 따라 공명 자기장은 감소함을 알 수 있다. 이로서 Snieder의 식이 본 연구 결과에 잘 적용됨을 알 수 있다. 한편 자화의 균일성과 강자기 공명 선폭과의 관계를 생각할 수 있다. 자화의 균일성은 포화 자화 값에 비례하는 것으로 보고되고 있기 때문에^[12] 포화 자화가 증가함에 따라서 자화의 균일성이 증가하게 되어 선폭은 감소하게 된다. 그리고 Snieder는 $H_i (=2\pi P Ms)$ 에 비례하여 강자기 공명 반치 폭이 증가하는 것으로 보고하고 있는데 Fig.3에서의 강자기 공명 선폭 측정 결과는 Snieder의 실험식과 일치함을 알 수 있다.

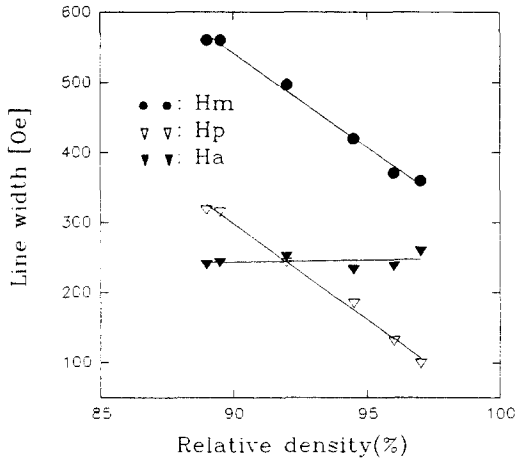


그림 4. 상대밀도에 따른 Mg-ferrite의 선폭 변화

Fig. 4. The variation of the line width with relative density of Mg-ferrite.

Fig.4는 여러 시편에 대하여 $\Delta H_m (= \Delta H_{\text{measurement}})$ 를 측정하고, 관련식^[5]으로부터 $\Delta H_a (= \Delta H_{\text{anisotropy}})$, $\Delta H_p (= \Delta H_{\text{porosity}})$ 를 계산하여 나타내고 있다. 측정된 선폭에 가장 큰 영향을 끼치는 항목은 기공율에 의한 것임을 알 수 있으며, 또한 이방성에 의한 선폭 증가에 대한 기여도 또한 시편 전체에 거의 일정하게 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 종합적으로 소결체의 선폭 변화 경향은 기공율에 의한 선폭 기여분의 변화 경향과 일치하고 있으며 본 연구 결과에서는 94% 상대 밀도 이하에서는 기공율이 전체 선폭에 미치는 영향이 지배적이며 94%이상의 상대 밀도

영역에서는 이방성 자기장에 의한 영향이 지배적으로 나타나고 있다. 이와 같이 최종 다결정 소결체 제조시 고밀도일수록 결정자기 이방성에 의한 영향이 지배적으로 나타날 것이며 이론 밀도에 접근하더라도 단결정에 비해 이방성 자기장에 의한 선폭 증가분 만큼 크게 나타날 것이다. 따라서 단결정에서 보고되고 있는 값과의 비교로부터 알 수 있는 것은 다결정 시료의 경우 이방성 자기장 효과와 기공 효과가 측정되는 강자기 공명 선폭에 있어서 지배적임을 알 수 있다.

Fig.5은 소결체의 입자 크기에 대한 자기 공명 선폭 변화를 나타낸 것으로서, 그림에서의 선폭 결과는 기공의 영향을 제외한 값으로서 소결체의 입자 크기에 따라 거의 일정함을 알 수 있다. 일반적으로 소결체의 입자 크기에 자기 공명 선폭은 반비례 한다는 보고와는 차이가 있으며 D.S. Kang등이 보고한 결과^[13]와 유사하게 나타남을 알 수 있다.

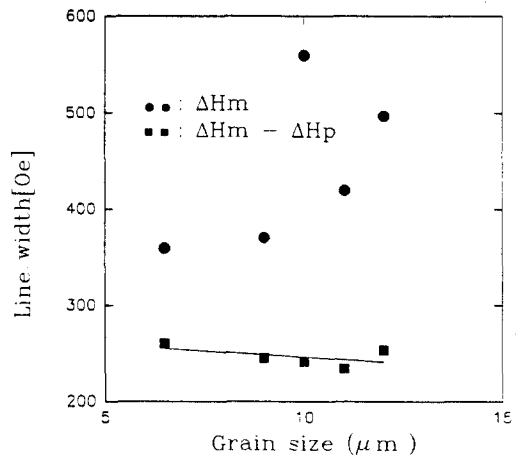


그림 5. 입경에 따른 Mg-ferrite의 선폭 변화

Fig. 5. The variation of the line width with grain size of Mg-ferrite.

IV. 결 론

동일 조성의 여러 가지 소결 밀도, 입자 크기, 최대 자화의 Mg 페라이트에 대해서 강자기 공명 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 강자기 공명 측정으로 계산된 Mg 페라이트의 이방성 자기장은 시편에 따라 486-545 Oe로서 보고되고 있는 값(225-470 Oe)과는 다소 차이가 있었다.

2. 공명 자기장은 시편의 포화 자화와 기공도의 곱에 반비례하였다.

3. 자기 공명 손실 특성을 조사해본 결과 소결체의 기공 및 이방성 자기장의 영향이 매우 크게 조사되었는데 Mg 페라이트 소결체의 밀도가 XRD 이론 밀도의 94%를 전후로 하여 그 미만에서는 기공의 영향이 크고 이상에서는 이방성 자기장의 영향이 각각 지배적임을 알 수 있었다.

4. 자기 공명 선폭은 6-12 μm 범위의 소결체 입자 크기에 있어서 일정한 관련성이 없었다.

참 고 문 헌

[1] C.L.Hogan : BSTJ,31,1.(1952).
 [2] 飯田修一 등, 광마이크로파 자기공학(1976)
 [3] E.Schlomann, J.Phys.Chem.Solids6, p242 (1958).
 [4] C.W.Nies et al., " Effect of Glass Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Polyvinil on Granule Comp-

osition", J.Am.Ceram. Soc.,67(4) p301 (1984).
 [5] Shao-Bin Liao et al.,Proc.of the Int.Conf.on Ferrite,Sep-Oct,Japen, p822-823 (1980).
 [6] P.J.B. CLARRICOATS et al. " Ferrites" p49,Chapman & Hall(1967).
 [7] J.Smit and H.P.J.Wijn, Ferrites(1965).
 [8] T.Okamura, Y.Torizuka and Y.Kojima, Phys Rev.88,p1425-1226(1952).
 [9] T.R.McGuire, Conf.on Mag.and Mag.Mat., Pittsburg,Pennsylvania, p43(1955).
 [10] K.T Han et al., to be published.
 [11] J. Snieder, Appl.Sci.Res.B.7, 185-232 (197). Ferromagnetic Resonance in Polycrystalline Ferrites.
 [12] A.M. Clogston,J.Appl.Phys,29 p334(1958).
 [13] D.S Kang et al., Proc.of the Int.Conf.on Ferrite(6th). Japen(1992) p1302-1305.

저 자 소 개

金盛在(正會員) 第31卷 A編 第6號 參照
 현재 국방과학연구소 근무중

鄭明得(正會員) 第31卷 A編 第6號 參照
 현재 국방과학연구소 근무중