

## ZnO가 Lithium ferrite의 물리적 특성에 미치는 영향에 관한 연구

고재귀

숭실대학교 물리학과, 서울시 동작구 상도 5동 1-1

(1999년 8월 16일 받음, 1999년 10월 5일 최종수정본 받음)

각종 microwave용 통신기기 소자 및 고주파용 memory소자로 사용하기 위해서 각형비가 크고 보자력이 작은 lithium ferrite를 개발하고 물리적인 특성을 조사하기 위하여  $Li_{0.48-0.5x}Bi_{0.02}Ni_{0.04}Zn_xFe_{2.46-0.5x}O_4$ 의 조성식을 갖는 시편을 제조하였다. ZnO를 첨가하여 변화시킴에 따라 잔류자기( $B_m$ )가 증가하고 보자력( $H_c$ )이 낮아졌으나 각형비  $R$ 은 감소하였다. 1050 °C에서 소결한 시편의 경우  $R=0.82$ ,  $H_c=1.8$  Oe로 나타났고 1100 °C에서 소결한 시편의 경우  $R=0.75$  및  $H_c=1.70$  Oe인 값을 얻었다.  $T_c$ 는 463 °C로 측정되었고 주변온도 변화에 대한  $B_r$ 값의 변화가 매우 안정된 0.09~0.11 값으로 나타났다.

### I. 서 론

Spinel ferrite의 일반식은  $MeFe_{2-x}^{3+}Me_x^{2+}O_4$ 로 표시하며 Me는 2가 양이온을, Me'는 3가 양이온을 나타낸다.  $X=0$  일때는  $MeFe_2^{3+}O_4$ 로 기술되며, 양이온 분포(K)는 평형상태에서 온도에 의존하고,  $K=(1-\delta)(2-\delta)/\delta = \exp^{-E/KT}$ 로 표시된다. 여기서  $\delta$ 는 8면체 금속 이온 혹은 금속 이온 농도를 나타내는 inversion parameter이고 에너지  $E$ 값은 대략 0.1 eV 정도이다[1].

일반적으로 Li ferrite인  $LiFe_5O_8$ 는 A site에  $Fe^{3+}$ , B site에  $Li^+$ 와  $Fe^{3+}$ 가 1:3의 비율을 이루고 있는 inverse spinel structure를 형성하고 있다. 여기에서 A site와 B Site는 각각 tetrahedral site와 octahedral site를 나타낸다 [2, 3].

일반적으로 Li ferrite는 큐리온도가 높고 line width ( $\Delta H$ )가 작고 2가 금속이온과 결합할 때 자기이력 곡선의 각형비가 좋아 각종 microwave용 통신기기 소자 및 고주파 기억소자로 많이 이용되고 있다. 각종 고주파 통신기기 코어 및 기억 소자용으로 사용되는 ferrite는 각형비가 중요한 특성의 인자로서 각형비를 높일려면 자기이방성 상수  $K_1 < 0$ 이고, 자왜상수  $\lambda_{111} \approx 0$  이어야 한다는 고유조건과 grain 크기가 균일해야 한다는 외부조건이 있다. Li ferrite에  $Co^{2+}$ 등의 첨가로 spin wave line width( $\Delta H_k$ )값 등을 개선하여 고주파용 latching system(외부 자석을 갖지않고, ferrite를 잔류자화 상태에서 동작시켜 자화상태를 바꾸어서 사용하는 장치) 등에 많은 이용이 검토되고 있으며 C band 이상의 고주파에서 garnet과 그 밖의 다른 spinel ferrite 들의 대용물질로서 주목받고 있다[4-7].

그러나 Li ferrite는 전기 자기적 손실이 크고 보자력이 크다는 결점이 있어 이를 작게해야 한다는 문제점을 가지고 있다.

따라서 본 실험에서는 microwave용 자기소자 ferrite를 개발하여 이용하기 위한 연구 단계로서 Li-ferrite에 Bi, Ni 및 Zn을 넣어  $Li_{0.48-0.5x}Bi_{0.02}Ni_{0.04}Zn_xFe_{2.46-0.5x}O_4$  조성식을 만들어내었다[8-9]. 여기에  $Bi^{3+}$  첨가는  $B_m$ 을 증가시키고  $H_c$  및 소결온도를 낮출 목적으로 첨가하였고[10], Ni는 magnetostriction constant ( $\lambda$ )=0으로 보상하여,  $R$  값을 향상 시키기위해서 첨가하였다[11]. ZnO 함량을 변화시켜, 이들에 대한 특성을 조사하였으며 그 결과 소결온도 1050 °C에서  $R(B/B_m)=0.82$ ,  $H_c=1.8$  Oe, 주변 온도 변화에 대한 열적 안정성은  $[B_r(25^\circ C)-B_r(90^\circ C)]/B_r(25^\circ C) = 0.10$ 인 안정된 특성을 얻었다.

### II. 시편제조 및 측정

#### 2.1 시편제조

Raw material로 순도가 pure급(Junsei회사)인 ZnO, NiO,  $Li_2CO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ 를 사용하여 0.001 g의 정확도로 측정하여  $Li_{0.48-0.5x}Bi_{0.02}Ni_{0.04}Zn_xFe_{2.46-0.5x}O_4(x=0, 0.01, 0.02, 0.03)$ 인 조성으로 원료 : methyl alcohol( $Li_2CO_3$ 가 수용성 입에 유의하여 methyl alcohol을 이용) : steel ball의 무게 비를 1:1.5:3으로 하여 steel ball mill jar를 사용하여 습식 혼합한 후 전기로에서 5시간 하소하였다.

이 혼합한 원료들을 다시 steel ball mill jar에 증류수와 같이 넣고 다시 혼합하였으며, 이를 120 °C로 유지시킨 항온 건조기 내에서 건조하여 binder를 넣어 결합한 후,

이 시편들의 수분 함량을 측정하기 위하여 적외선 수분계를 사용하여 측정된 결과 평균 8.0%로 나타났다. 성형은 각 시편을 17g씩 측량하여, 이들을 toroid형 금형(OR 30D-8-20H)을 사용하여 8,000 psi 압력으로 성형하였다. 이렇게 만든 toroid형 시편들을 tube furnace에 넣고 공기 중에서 1050 °C, 1075 °C, 1100 °C까지 8시간 동안 일정하게 온도를 올린 후 4시간 동안 1050 °C, 1075 °C, 1100 °C에서 유지시킨 후 550 °C까지 4.5시간 과 5.5시간 서로 다르게 온도를 내린후 노냉하는 방법으로 시편을 제조하였다.

**2.2 측정**

시편의 상을 조사하기 위하여 X-ray diffractometer (Rigaku, DMXA-3)를 사용하여 결정 분석을 하였다. 이때 측정 조건은 Fe target을 사용하여 30 kV, 20 mA에서 2°/min.의 scan speed로 하였으며, 이로부터 격자상수(lattice constant)와 X-ray 밀도를 계산하였고, bulk density는 Archimedeian법(Satorius-YDK)으로 측정하였다. 미세구조는 SEM(Scanning Electron Microscope, QS-130C)으로 관찰하였으며, 가속 전압은 20 kV로 하여 미세조직을 조사하였다.

Toroid형의 소결시편에 1차(N<sub>1</sub> = 10HI/4ΠI)와 2차(N<sub>2</sub> = 10°RCE/AB) coil을 각각 0.3 mm의 에나멜 선으로 안 전도를 생각하여 50번 감은후 B-H curve tracer(Riken Denshi, BHS-40)을 사용하여 물리적인 특성을 측정하였으며 LF impedance analyzer(H.P 4192A)로 T<sub>c</sub>를 관찰하였다.

**III. 결과 및 고찰**

Fig. 1은 X선 회절 실험으로부터 Zn<sup>2+</sup>의 함량에 따른 격자상수의 변화를 조사한 것으로 Zn이 증가함에 따라 격자상수가 직선적으로 일정하게 증가하고 있는데 이는 Li<sub>0.48-0.5x</sub>Bi<sub>0.02</sub>Ni<sub>0.04</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2.46-0.5x</sub>O<sub>4</sub>의 화학식에서 알 수 있듯이 Zn이 증가함에 따라 Li와 Fe가 감소하게 되는데 Fe와 Li의 ion 반경은 각각 1.27 Å과 1.56 Å인데 반해 Zn은 1.39 Å[12]으로 Zn이 Fe보다 ion 반경이 크기 때문이라 생각하며 이는 Wang[13]의 실험결과와도 일치하고 있다.

Fig. 2는 Archimedeian법으로 측정한 bulk density와 X선 회절 실험으로 구한 이론 밀도 사이의 비를 구한 것으로 Zn이 증가함에 따라 X-ray density에 대한 bulk density의 비가 증가함을 보이고 있다. 이는 Fig. 1에서 설

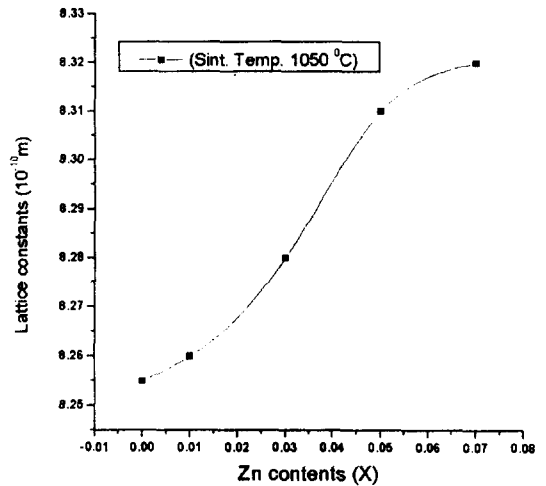


Fig. 1. Lattice constants vs Zn contents of Li<sub>0.48-0.5x</sub>Bi<sub>0.02</sub>Ni<sub>0.04</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2.46-0.5x</sub>O<sub>4</sub> at the room temperature.

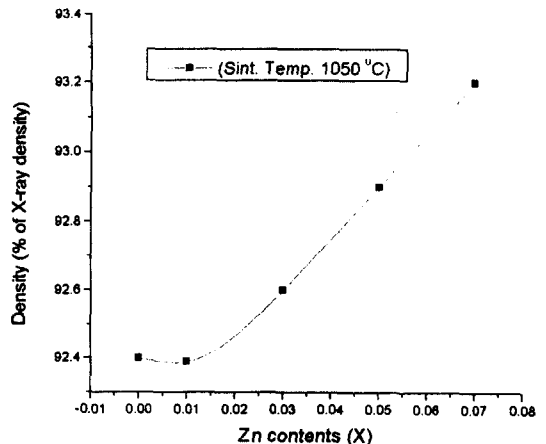


Fig. 2. Density ratio of X-ray density to Archimedeian density of Li<sub>0.48-0.5x</sub>Bi<sub>0.02</sub>Ni<sub>0.04</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2.46-0.5x</sub>O<sub>4</sub> sintered at 1050 °C.

명한 바와 같이 Li와 Fe 그리고 Zn ion중 Li와 Fe에 치환되는 Zn ion이 Fe에 비해 크기 때문에 이들의 크기 차이에 기인하는 것이라 생각되며, 아울러 잔류자기유도를 높게 유지하기 위해서는 높은 소결밀도가 요구된다.

Fig. 3은 Zn 이온 변화에 따른 미세구조를 나타낸 것으로 입자들의 모양이 비교적 균일함을 확인하였고, Zn = 0.07인 경우 결정입자 내부에 pore가 존재하였는데, pore는 부분적으로 반자체를 생성시키기 때문에 자화곡선의 경사를 둔화시켜 준포화 상태에 있는 자계가 커진다. 이와 같은 자화곡선의 둔화는 일정한 인가자계 중에서 미포화의 부분이 국부적으로 존재하는 것을 나타내고 있고, 낮은 자계의 손실의 증가를 초래하기 때문에 바람직하지 못하



Fig. 3. Microstructure of Li ferrite with  $Li_{0.48-0.5x}Bi_{0.02}Ni_{0.04}Zn_xFe_{2.46-0.5x}O_4$  Sintered at 1050 °C.

다(Fig. 4참조).

Zn을 첨가한 3가지 경우(Zn = 0.02, 0.05, 0.07), linear intercept method[14]에 의해서 계산한 입자크기는 Zn = 0.02, 0.05, 0.07에서 각각 3 μm, 5 μm, 8 μm로 나타났는데, Zn을 증가시키기에 따라 입자크기도 증가함을 보였다.

Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6은  $Li_{0.48-0.5x}Bi_{0.02}Ni_{0.04}Zn_xFe_{2.46-0.5x}O_4$ 의 조성식을 갖는 원료에서 Zn량을 변화시키기에 따른  $B_m$ ,  $H_c$ ,  $R(=B_r/B_m)$ 의 변화를 조사한 것이다.

Fig. 4에서  $Zn^{2+}$ 첨가에 따라  $B_m$ 이 증가하는 것은 spinel구조에서 A site에 대한 강한 선호성을 갖는 비자성 Zn이온( $\mu_B = 0$ )이 B 부격자와 반 평행 spin을 하고 있는 A site의 강자성 물질에 치환되므로 자기유도  $B_m$  값이 증가하는 이유이다[15-17].

Fig. 5에서  $Li_{0.48-0.5x}Bi_{0.02}Ni_{0.04}Zn_xFe_{2.46-0.5x}O_4$ 에  $Zn^{2+}$ 를 첨가하면  $H_c$ 가 감소하는 이유는  $Zn^{2+}$ 를 첨가함에 따라 grain size의 성장으로  $H_c$ 는 감소한다(Fig. 3참조). 일반적으로 보자력은 자벽의 회전과 자벽의 이동에 관계되므로 시료의 미세구조에 민감한 반응을 나타낸다. Goodenough 등은 입자가 균일하고 치밀할수록 보자력이

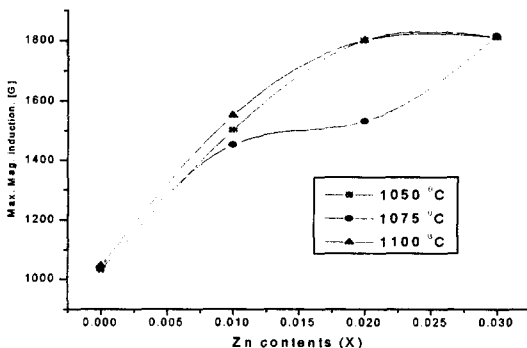


Fig. 4. Maximum magnetic induction as a function of Zn content with  $Li_{0.48-0.5x}Bi_{0.02}Ni_{0.04}Zn_xFe_{2.46-0.5x}O_4$ .

감소한다고 하였으며[18], Schwave 등은 입자 크기가 증가할수록 보자력은 감소한다고 하였다[19]. 또 Baba 등은 적당량의 Zn이 소결 촉진제로 작용하여 보자력을 감소시킨다[20]고 하였다.

결정입자의 크기가 자벽두께보다 클 때에는 자화과정이 결정립계의 자벽고착 효과에 의해 지배된다는 사실로부터[21] 결정입자의 크기와 보자력의 관계는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다[22].  $H_c \propto (AK_1)^{1/2} / M_s D$  {A: Stiffness const,  $K_1$ : Anisotropy const,  $M_s$ : Saturation Magnetization,  $D$ : Grain size} 즉 결정입자의 크기가 어느 이상 크기로 되면 보자력은 결정입자에 대해  $1/D$ 에 비례하게 된다.

또한 Fig. 6에서 Zn첨가에 따라  $R(=B_r/B_m)$ 이 감소하는 경향을 보이는 것은 Zn첨가에 따라 A site에 치환된 Zn 이온에 의한 A와 B site의 A-B상호작용이 약화되기 때문이다. 일반적으로 각형비 R이 높아지려면 magnetic anisotropic constant  $K_1 < 0$ 이고 magnetostriction constant

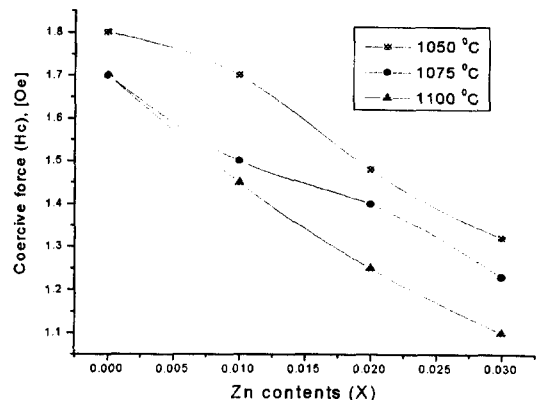


Fig. 5. Coercive force as a function of Zn content with  $Li_{0.48-0.5x}Bi_{0.02}Ni_{0.04}Zn_xFe_{2.46-0.5x}O_4$ .

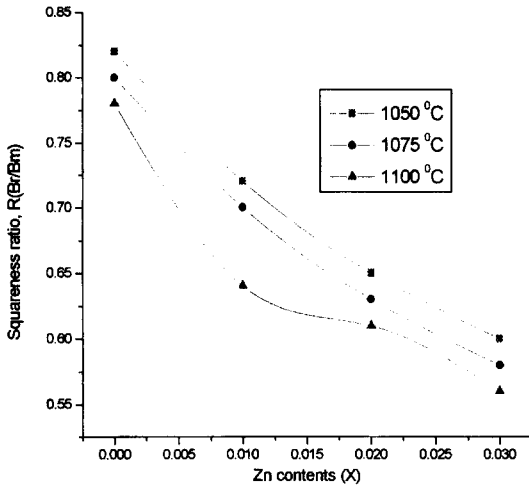


Fig. 6. Squareness ratio as a function of Zn with  $\text{Li}_{0.48-0.5x}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.46-0.5x}\text{O}_4$ .

$\lambda \approx 0$ 이어야 한다는 고유 조건과 grain size가 균일해야 한다는 외적 조건이 있으나[23] 본 실험에서는 고유 조건에 관해서는 확인하지 않았다.

Table I은  $\text{Li}_{0.48-0.5x}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.46-0.5x}\text{O}_4$ 에서  $\text{Zn}^{2+}$  첨가에 따른  $T_c$ 의 변화를 나타낸 것으로  $\text{Zn}^{2+}$  함량을 증가시키에 따라  $T_c$ 가 감소(472 °C~455 °C)함을 보이고 있는데 이는 위에서 언급한 Zn증가에 따라 A-B 상호작용이 약화되었기 때문이다. 참고로 일본 TDK에서 생산되는 Li ferrite의  $T_c$ 는 420 °C~510 °C이다[24].

Table II는  $\text{Li}_{0.48-0.5x}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.46-0.5x}\text{O}_4$  조성에서

Table I. The variation of  $T_c$  with Zn contents on  $\text{Li}_{0.48-0.5x}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.46-0.5x}\text{O}_4$  ferrite

Zn	0.0	0.01	0.02	0.03
$T_c$	480 °C	472 °C	463 °C	455 °C

Table II. Physical properties of  $\text{Li}_{0.48-0.5x}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.46-0.5x}\text{O}_4$  ferrite sintered at 1050 °C

Raw material	Cooling rate (°C/h)	$H_c$ (Oe)	$B_m$ (G)	$B_r$ (G)	R ( $B_r/B_m$ )	$[B_r(25^\circ\text{C}) - B_r(90^\circ\text{C})] / B_r(25^\circ\text{C})$
x = 0.0	500/4.5	1.8	1020	836	0.82	0.10
	500/5.5	1.7	1060	869	0.82	0.11
x = 0.01	500/4.5	1.8	1200	840	0.70	0.09
	500/5.5	1.7	1320	924	0.70	0.10
x = 0.02	500/4.5	1.7	1810	1177	0.65	0.10
	500/5.5	1.6	1850	1203	0.65	0.11
x = 0.03	500/4.5	1.65	1820	1092	0.60	0.10
	500/5.5	1.45	1860	1116	0.60	0.11

Zn의 변화량에 대한 것을 1050 °C에서 소결한 시편들의  $H_c$ ,  $B_m$ ,  $B_r$  및 R값과 주변온도변화에 따른  $B_r$  값의 변화를 나타낸 것이다.

$H_c$  값은 평균 1.7 Oe,  $B_m$  및  $B_r$ 은 Zn첨가시 1200~1860 G, 및 840~1203 G이고 R값은 0.60~0.70로 나타났다.

또한 주변온도변화에 대한  $B_r$  값의 변화가 매우 안정된 0.09~0.11값의 범위로 나타남을 보이고 있다.

#### IV. 결 론

$\text{Li}_{0.48-0.5x}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.46-0.5x}\text{O}_4$ ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03$ )을 조성식으로 하는 시편들을 제조하여 물리적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Lattice constant는  $\text{Zn}^{2+}$  첨가의 증가에 따라 8.255 Å에서 8.320 Å로 증가하였으며, density는 이론값의 93 %을 얻었다.

2. 입자들의 모양은 비교적 균일함을 확인하였고,  $\text{Zn}^{2+}$  첨가의 증가에 따라 grain size는 3~8  $\mu\text{m}$ 로 증가하였다.

3.  $\text{Zn}^{2+}$  첨가에 따라  $B_m$  및  $B_r$ 이 현저히 증가하였고  $B_m$ 인 경우 1060 G에서 1860 G로 75 % 증가하였으며,  $B_r$ 인 경우 869 G에서 1116 G로 28 % 크게 나타났다.

4.  $\text{Zn}^{2+}$ 을 첨가함에 따라 grain size의 성장으로  $H_c$ 는 감소하고 A-B 상호 작용의 약화로 인하여  $T_c$ 도 감소하였다.

5.  $T_c$ 는  $\text{Zn}^{2+}$  첨가시 평균 463 °C로 측정되었다.

6. 각형비(R)은 grain size에 거의 무관하며 grain의 균일성에 의존한다.

7. Li-Bi-Ni ferrite계에서 1050 °C로 소결한 시편의 경우  $R=0.82$ ,  $H_c=1.80$  Oe와 1100 °C로 소결한 시편의 경우  $R=0.75$ ,  $H_c=1.70$  Oe인 값을 얻었다.

8. 주변온도 변화에 대한 열적 안정성은  $[B_r(25^\circ\text{C}) - B_r(90^\circ\text{C})] / B_r(25^\circ\text{C})=0.09\sim 0.11$ 로 매우 안정되게 나타났다.

이상과 같은 물리적인 특성값( $B_r$ ,  $B_m$ ,  $H_c$ ,  $T_c$ , R 등)을 얻은 결과로 미루어 보아, 각종 microwave 통신기기 코어 및 고주파용 기억소자로의 사용이 가능하고, 온도의존성 및 에너지 손실 등 앞으로 더 자세한 실험과 이론적인 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. H. J. Buschow, Handbook of magnetic materials, 8, North-Holland(1995) pp. 196.
- [2] 고재귀, 송재만, 자성물리학의 기초와 응용, 숭실대학교

- 출판부(1997) pp. 134.
- [3] Gil M. Argentia and Paul D. Baba, IEEE Trans. Microwave theory Tech., **MT-22**, 652(1974).
- [4] H.P. Wijn, E. W. Gortor, C. J. Esvelt and P. Geldermans, Philips. Tech. Rev., **16**, 49(1954).
- [5] G. F. Dionne, J. Appl. Phys., **57**, 3727(1985).
- [6] H. T. Hahn, J. Appl. Phys., **69**, 6192(1991).
- [7] B. K. Kunar, Singh, P. K., Pran kishan, Kumar, N. Rao, S. L. Singh, G. P., J. Appl. Phys., **63**, 3780(1988).
- [8] 송재만, 고재귀, 새물리, **33**(6), 714(1993).
- [9] 송재만, 고재귀, 새물리, **34**(1), 115(1994).
- [10] D. Kolar and M. Drogenk, Brit. Ceram. Soc., **18**, 125(1970).
- [11] J. Smith and H. P. J. Wijn, Ferrites, New York Wiley (1959), pp. 157.
- [12] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 7th.Ed. John Wiley & Sons (1996), pp. 78.
- [13] F. F. Y. Wang, Treatise on Materials Science and Technology **2**, 280 (1973).
- [14] W. Rostoker, *et al.*, Interpretation of Metallographic Structures, 2nd. Ed., Academic Press, New York (1977), pp. 222.
- [15] D. H. Ridgely, H. Lessoff and J. D. Childress, J. Amer. Ceram. Soc., **53**, 304(1970).
- [16] R. Manjula, V. R. K. Murthy and J. Sobhanadri, J. Appl. Phys., **59**, 2929(1986).
- [17] P. Venugopal Reddy, J. Appl. Phys., **63**, 3783(1988).
- [18] J. B. Goodenough, Proc. IEEE **104B**, 400.
- [19] E. A. Schwave and D. A. Cambell, J. Appl. Phys., **34**, 1251(1963).
- [20] P. D. Baba, Gil M. Argentina, IEEE Trans. Magnetics., **MAG-8**, 83 (1972).
- [21] M. Kersten, Z. Phys., **44**, 63(1943).
- [22] 안동훈, 전기전자재료, **11**(12), 64(1998).
- [23] 고재귀, 磁性材料 Ceramics, 송실대학교 출판부 (1993), pp. 25.
- [24] TDK catalogue (1997), pp. 12.

## Physical Properties of Polycrystalline Zinc-Substituted Lithium Ferrite

Jae Gui Koh

Department of Physics, Soongsil University, Seoul, 156-743, Korea

(Received 16 August 1999, in final form 5 October, 1999)

Lithium ferrites are prominent in the element of microwave frequency communication core and high frequency memory core because of their low coercivity and the high squareness ratio. This paper reports primarily the development of lithium ferrites with the low coercivity and high squareness ratio. The materials with  $\text{Li}_{0.48-0.5x}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.46-0.5x}\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ ) have been prepared to investigate the physical properties. The addition of ZnO gave raised maximum induction ( $B_m$ ) and decreased coercive force ( $H_c$ ), but the squareness ratio ( $R = B_m / B_r$ ) was decreased. The specimen of squareness ratio  $R = 0.82$ , coercive force  $H_c = 1.80$  Oe was obtained for  $\text{Li}_{0.48-0.5x}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.46-0.5x}\text{O}_4$  ( $X = 0$ ) sintered at  $1050^\circ\text{C}$ . Also the sample of squareness ratio  $R = 0.75$ , coercive force  $H_c = 1.70$  Oe for  $\text{Li}_{0.48-0.5x}\text{Bi}_{0.02}\text{Ni}_{0.04}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.46-0.5x}\text{O}_4$  ( $X = 0$ ) sintered at  $1100^\circ\text{C}$  was measured. The  $T_c$  was obtained  $463^\circ\text{C}$  and the Br of environmental temperature variation was stable.