산업기술연구(강원대학교 산업기술연구소 논문집), 제28권 A호, 2008.
Journal of Industrial Technology, Kangwon Natl. Univ., Korea, No. 28 A, 2008.

Z-type 바리움 페라이트의 구조 및 자기적 성질*

Structural and Magnetic Properties of Z-type Barium Ferrite

남 인 탁**
Nam, In Tak

Abstract

Structural and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xZ$ ($Ba_3Co_{1-x}Zn_xFe_{24}O_{41}$) hexa-ferrite are studied using XRD, VSM and SEM, respectively. Powder was prepared from co-precipitation and firstly heat treated at 1350° C for 6 hours in O_2 atmosphere. Second heat treatment was performed at 900, 1000, 1100° C for 6 hours in air, respectively. Saturation magnetization value of first heat treated powder is acceptable and coercivity is high for applying to device. These result may be originated from incomplete formation reaction from M and Y phases to Z phase. Second heat treatment leads to small value of coercivity.

키워드 : *Co_2Z type 페라이트, 포화자화, 보자력, 공침법*
Keywords : *Co_2Z type ferrite, saturation magnetization, coercivity, co-precipitation method*

1. 서론

Co_2Z($Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$) 바리움 페라이트는 높은 투자율, GHz 대역에서의 높은 공진 주파수, 높은 열적 안정성을 나타내는 magneto-dielectric 재료이며 1.5 GHz 의 주파수 대역에서 미니 안테나 와 circulator로 사용 가능한 재료이다. Co_2Z-type 바리움 페라이트가 안테나의 기판이나 circulator 로 사용되기 위해서는 device의 소형화나 집적화를 위하여 내부전극으로 사용되는 Ag paste와 동시에 소결하는 LTCC (low temperature co-firing ceramic) processing 에서도 자기적, 유전적 성질이 유지되어야 하며 이것은 단일상의 Z-phase가 저온에서도 유지되어야 한다는 것을 의미한다. Co_2Z type 페라이트는 BaO-Fe_2O_3-CoO ternary system에서 일정한 온도와 조성영역에서 단일상 Z type를 나타낸다고 알려져 있다[1]. 또한 Z-type 바리움 페라이트는 저온에서 M 이나 Y phase로 상분해가 일어난다고 보고되고 있다[1]. 이러한 상분해는 Co_2Z-type 바리움 페라이트의 자기적 성질과 유전적 성질을 저하시킨다. 따라서 Co_2Z-type 바리움 페라이트가 magneto-dielectric device로 사용되기 위해서는 Z-type 바리움 페라이트의 안정한 온도가 Ag paste의 용융점까지 내려가야 하고 동시에 저온에서도 안정된 자기적 성질을 유지하는 것이 필요하다.

이와 같이 저온에서도 안정된 Z-phase를 유지하는 Co_2Z type 바리움 페라이트를 제조하는 방법에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다 [1-4]. Co_2Z

* "2005년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음"
** 강원대학교 신소재공학과 교수, 공학박사

페라이트의 고투자율 특성을 향상시키기 위해서는 permeability의 값을 크게 할 필요가 있고 이것을 위해서 Co^{2+}를 조성비에 따라 Zn^{2+}로 치환한 CoZnZ($Ba_3Co_{1-x}Zn_xFe_{24}O_{41}$) 바리움 페라이트가 보고되고 있다. Wang 등은 citrate precursor method를 사용하여 제조한 $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ 분말을 1200° C에서 열처리하여 단일 상의 Z-type 페라이트를 얻을 수 있었고 이 powder는 56.3 emu/g의 포화자화 값과 39.98 Oe의 보자력을 나타낸다고 보고하였다[2]. 또한 Caffarena 등은 공침 법으로 제조된 $Ba_3Co_{1.6}Zn_{0.4}Fe_{24}O_{41}$ 조성의 분말에서 Z-type이 1050° C에서 생성되었다고 보고하였으나 XRD 분석을 통하여 Y-type 바리움 페라이트 peak가 관찰되었다고 보고하였고 따라서 단일 상 Z-type 바리움 페라이트를 얻기 위해서는 1050° C 보다 더 높은 calcination 온도가 필요하다고 하였다[3]. 또한 Co가 Cu와 Zn로 치환된 $Ba_3Co_{1.2}Cu_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{24}O_{41}$의 조성을 가진 sintered torroid가 54.60 emu/g의 포화자화와 85 Oe의 보자력을 나타내었다고 보고되었다[4]. 이와 같이 여러 가지 조성과 온도에서 포화자화와 보자력이 보고되고 있지만 Z-type의 형성온도, 조성, 자기적 성질에서 많은 차이를 보이고 있다. 이것은 Z-type의 생성은 Y-type과 M-type이 서로 layer by layer로 합쳐져서 반응하는 topotactic reaction에 의하여 이루어지기 때문에 조성에 따라 단일 상 Z-type이 생성되는 온도가 다르기 때문이다. Z-type 바리움 페라이트가 생성되어도 단일상이 아니고 M-type 과 Y-type이 함께 혼합된 상으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 CoZnZ-type의 바리움 페라이트를 가장 일반적이고 간단하고 조성의 변화에 따른 불균일성을 최소화 할 수 있는 제조법인 공침 법으로 제조하고 Zn의 농도에 따른 CoZnZ의 구조 및 자기적 성질의 변화를 조사하였다. 또한 2단계 열처리온도에 따른 Z-type 바리움 페라이트 분말의 자기적 특성 변화를 조사하고 XRD pattern 분석을 통하여 Z-type의 형성을 확인하였다. 또한 열처리한 분말을 소결하여 제작한 disk의 complex permeability를 조사하여 device로의 적용 가능성을 조사 하였다.

2. 실험방법

CoZnZ($Ba_3Co_{1-x}Zn_xFe_{24}O_{41}$) 페라이트의 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다. $Ba(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H2O$ 와 $Fe(NO_{3)2} \cdot 9H_2O$ 분말을 조성에 따라 혼합하여 DI water에 녹이고 2시간 동안 상온에서 혼합하였다. 3M의 NaOH 용액을 첨가하여 침전을 시키고 얻어진 침전물은 decanting 하고 washing을 반복하여 pH가 7이 되도록 하였다. Filtering을 통하여 얻어진 침전물을 distilled water로 여러 번 washing 하였다. 걸러진 침전물은 110° C에서 6시간동안 oven에서 건조하였다. 건조된 분말을 1350° C에서 산소분위기로 유지된 box type furnace에서 6시간 동안열처리 하였다. CoZnZ type 바리움 페라이트의 저온에서의 안정성을 조사하기 위하여 900, 1000, 1100° C에서 6시간 동안 2차 열처리를 행하였고 이때 분위기는 조절하지 않았다. 2차 열처리에는 tube furnace를 사용하였다. 열처리된 시편은 즉시 공기 중에서 냉각 시켜 온도 변화에 따른 상의 변화가 일어나지 않도록 하였다. CoZnZ 바리움 페라이트의 구조와 자기적 성질은 XRD와 VSM을 이용하여 조사하였다. 분말의 미세구조는 SEM을 이용하여 관찰하였다. 주파수에 따른 permeability 와 permittivity를 network analyzer를 이용하여 조사하였다.

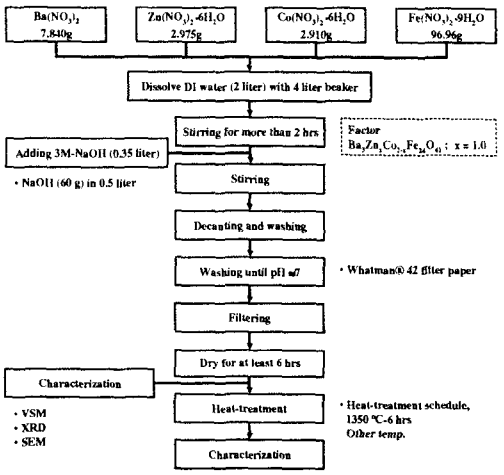

Fig. 1 Experimental procedure

3. 결과 및 고찰

Fig2.에는 1350° C 산소분위기에서 6시간동안 calcination 한 $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ 분말의 XRD pattern을 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 1350° C에서 열처리한 분말에서 1350° C 보다 낮은 온도에서 안정한 상인 M-type과 Y-type이 Z-type과 함께 존재한다. 이것은 공침 법으로 제조된 분말을 6시간 열처리 하여도 단일상 Z-type를 얻기 힘들다는 것을 나타낸다. 따라서 이 조성에서는 더욱더 긴 calcination 시간이 필요한 것으로 사료된다. 이것은 공침 법을 사용하여 Z-type 바리움 페라이트를 제조할 때는 화학적 균일성이 유지되

기 힘들므로 더욱더 오랜 시간의 calcination 시간이 필요하다는 것을 나타낸다. 화학적 균일성을 얻고 낮은 온도에서의 Z-phase의 안정성을 조사하기 위하여 낮은 온도에서 2차 열처리 한 분말에 존재하는 상을 확인하기 위하여 XRD 분석 을 하였고 그 결과를 Fig.2에 나타내었다.

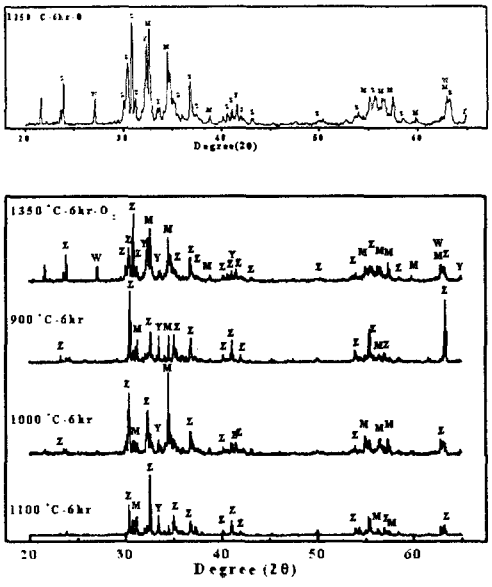

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of CoZn Baruium ferrite heat-treated at various temperatures

그림에서 보는 바와 같이 2차 열처리 결과 Z phase의 peak 강도는 높아지고 M phase 의 peak 강도는 감소하여 1100° C에서는 1차 열처리한 분말보다 훨씬 작은 M 과 Y phase의 peak 강도를 관찰할 수 있었다. 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 Z-type의 생성에는 화학적 균일성이 요구되며 공침 법 에서는 가능한 오랜 시간의 calcination이 필요한 것으로 판단된다. 그러나 오랜 시간의 열처리는 결정립의 크기가 커지는 단점이 있어 열처리 시간과 온도를 적절히 조절할 필요가 있다. 이전의 연구결과로써 shake-milling method으로 합성한 $Co_{0.8}Zn_{1.2}Z$ 분말을 1350° C, O_2 분위기에서 6시간 동안 열처리한 분말은 단일상 Z-type만을 나타낸다고 보고 하였다[6].

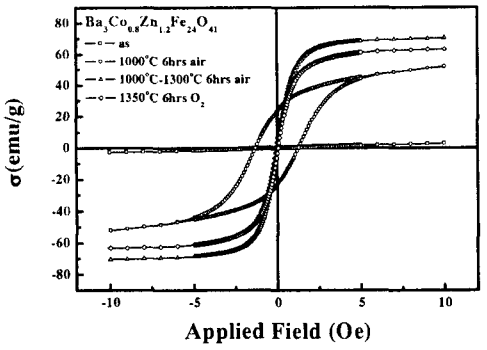

Fig. 3 Hysteresis Curves of CoZnZ barium ferrite Powder

Fig.3에는 Zn=1.2 조성에서 제조된 CoZnZ 분말의 열처리 온도에 따른 자기적 성질의 변화를 나타였다. 그림에서 보는바와 같이 as-coprecipitated 상태에서는 자성을 나타내지 않는다는 것을 알 수 있다. 1000° C에서 1차 열처리한 분말은 전형적인 강자성체의 특성을 나타내는 hysteresis curve를 보여준다. 이것은 1000° C 에서는 M-type이 생성되었다는 것을 나타낸다. 일반적으로 M type은 900° C에서 생성되기 시작하는 것으로 알려져 있다. 따라서 Z-type이 형성되지 않는다는 것을 알 수 있다. 1350° C에서 열처리한 분말은 전형적인 연자성 특성을 나타낸다. 따라서 이 온도에서 비로소 Z-type이 생성되었음을 알 수 있다. 1000° C에서 1차 열처리한 분말을 1300° C에서 2차 열처리를 한 분말은 1350° C에서 열처리한 분말보다 큰 포화자화를 나타냄을 알 수 있다. 이것은 같은 온도에서 2단계 열처리를 함으로써 더 우수한 연자성 특성을 얻을 수 있음을 나타낸다. 또한 이 결과는 Fig.2에 나타낸 XRD 분석 결과와도 일치한다.

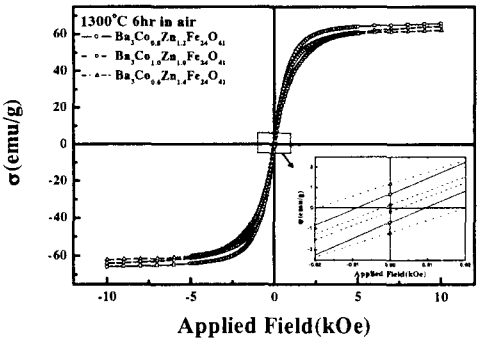

Fig. 4 Hysteresis curves of different composition of CoZnZ powder

따라서 Z-type 바리움 페라이트를 얻기 위해서는 2단계 열처리가 필요함을 확인할 수 있다. Fig. 4에는 열처리한 분말의 조성에 따른 hysteresis curve의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ 조성의 분말이 가장 큰 포화자화 값을 나타내었다. 그러나 $Ba_3Co_{1.0}Zn_{1.0}Fe_{24}O_{41}$조성에서 보자력 값은 가장 작게 나타났다. Z-type 바리움 페라이트는 연자성을 나타내야 하기 때문에 높은 포화자화 값과 작은 보자력 값을 나타내어야한다. 그러나 포화자화 값이 크게 나타내어야 initial permeability (초기 투자율)가 높게 나타나므로 낮은 보자력 보다는 큰 값의 포화자화가 요구된다. 따라서 적절한 자기적 성질을 나타내는Z-type Ba Ferrite의 조성은 $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ 이며 이 결과는 이전의 보고와 일치한다[2]. Fig.5에 Zn와 Co가 포함되지 않은 분말과 $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ 분말의 hysteresis curve 비교하여 나타내었다. Fig. 4의 결과와 같이 $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ 조성의 분말이 우수한 연자성 특성을 나타내었다.

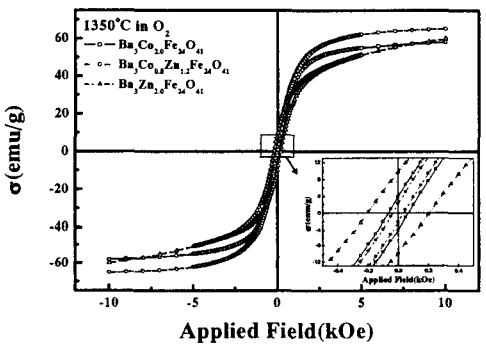

Fig. 5 Hysteresis curves of CoZ, ZnZ and CoZnZ bariun ferrite powder

Fig.6에 1차 열처리한 분말을 각각 다른 온도에서 2차 열처리 하였을 때의 hysteresis curve를 비교하여 나타내었다. 1000° C에서 열처리한 분말의 포화자화 값이 가장 높게 나타났다. 표 1에 2차 열처리에 따른 자기적 성질의 변화를 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 900° C에서 2차 열처리한 분말의 보자력이 가장 낮게 나타났다. 그러나 포화자화 값은 1차 열처리만을 행한 분말이 가장 높은 값을 나타내었다. 1100° C에서 2차 열처리한 분말이 낮은 보자력과 적당한 포화자화 값을 나타내다.

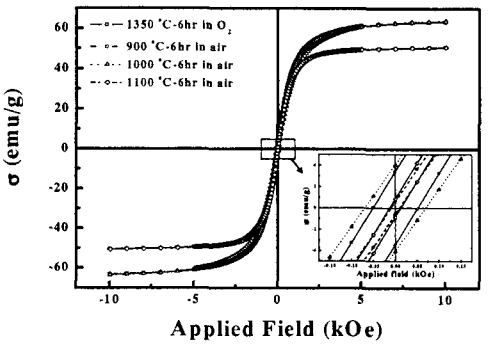

Fig. 6 Hysteresis curves of heat-treated powder

Table 1 Magnetic property changes as a function of different heat-treatment temperatures

Properties \ Heat-treatment		1350 °C 6hr - in O_2	900 °C 6hr - in air	1000 °C 6hr - in air	1100 °C 6hr - in air
Co-precipitated	H_c (Oe)	50.4	9.2	68.3	12.7
	σ_s (emu/g)	63.3	49.4	65.3	50.8

이것은 XRD 분석 결과와 일치한다. 그러나 이전의 보고보다는 낮은 포화자화 값을 나타내고 있어 XRD 분석에서 나타난 M이나 Y phase의 존재에 의하여 다소 작은 값의 포화자화 값을 나타내는 것으로 사료된다. 이것은 단일 상 Z-type이 형성 되지 않았다는 것을 의미한다. 따라서 공침법을 사용하여 단일상의 Z-type Ba Ferrite를 얻기 위해서는 화학적 균일성을 얻는 것이 중요하다고 판단된다. Fig.7은 1350° C에서 열처리한 분말과 2차 열처리한 분말의 SEM micrograph를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 1350° C에서 열처리했음에도 불구하고 판상의 Z-type 주변에 반응하지 않은 분말들이 존재함을 알 수 있다. 이것은 XRD 와 VSM 결과와 일치한다. 2차 열처리한 분말은 훨씬 더 반응이 진행되었음을 보여주고 있다.

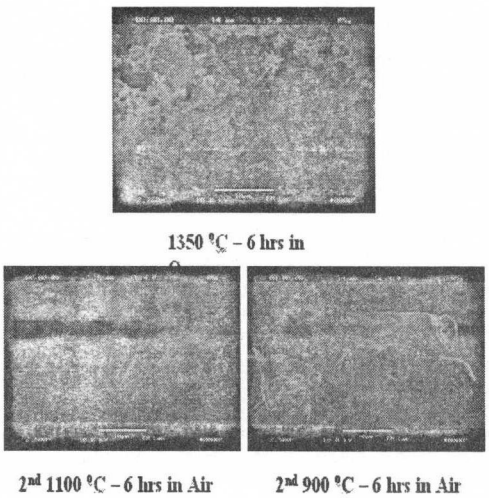

Fig. 7 SEM micrographs of CoZnZ powder heat treated at various temperature

1350° C에서 열처리한 분말에 PVA와 3%의 Bi_2O_3를 첨가하여 press로 mounting하여 만든 disk를 900° C에서 sintering한 후 permeability와 permittivit 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 시편의 permeability 값은 7 정도로 비교적 낮게 나타났다. 이것은 분말 전체가 단일상 Z phase로 되지 못하고 M 이나 Y phase 가 여전히 존재하여 연자성 특성이 저하한 것으로 사료된다.

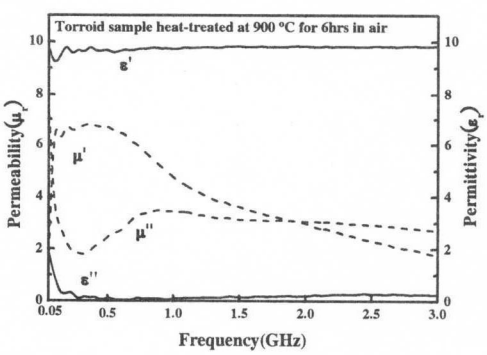

Fig. 8 Frequency dependence of permeability and permittivity of CoZnZ sintered disk

5. 결론

$Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ 조성의 분말이 적절한 포화자화와 보자력 값을 나타내었다. 2 단계 열처리가 보자력을 감소시키는 효과가 있었다. Initial permeability 값은 이전의 보고된 값보다 다소 작은 값을 나타냈다. 이것은 제조된 분말이 단일 상 Z type이 아니고 M, Y 및 Z phase가 혼재하기 때문으로 판단된다. 따라서 단일 상 Z type을 얻기 위해서는 1350° C에서 더욱더 큰 열처리 시간이 필요하다.

참 고 문 헌

[1] M.A. Vinnik, "Phase Relationship in The BaO-CoO-Fe_2O_3 System", Russ. J. of Inorg. Chem., Vol. 10, No. 9, pp. 1164-1167, 1965.

[2] X. Wang, L.Li, S. Su, and Z. Gui, "Novel Ferrimagnetic Material for Fabricating Multilayer Chip Inductors- Low-Temperature-Sintered $Ba_3Co_{2-x}Zn_xFe_{24}O_{41}$ Hexaferrites", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 88, No. 2, pp. 478-480, 2005.

[3] V. R. Caffarena, T. Ogasawara, "Characterization of Co-Zn-doped Z-type Barium Hexaferrite produced by Co-Precipitation Method", J. Meta. Nano. Mater., Vol. 20-21, pp. 705-710, 2004.

[4] H. Zhang, J. Zhou, Y. Wang, L. Li, Z. Yue, X. Wang, Z. Gui, "Investigation on Physical Characteristics of Novel Z-type $Ba_3Co_{2(0.8-x)}Cu_{0.4}Zn_{2x}Fe_{24}O_{41}$ Hexaferrite", Mater. Lett., Vol. 56, pp. 397-403, 2002.

[5] H. Zhang, J. Zhou, Y. Wang, L. LI, Z. Yue, and Z. Gui, "Microstructure and Magnetic Characteristics of Low- Temperature-Fired Modified Z-type Hexaferrite with Bi_2O_3 Additive", IEEE Trans. Magn., Vol. 38, No. 4, pp. 1797-1802, 2002.

[6] S. H. Gee, Y. K. Hong, I. T. Nam, C. Weatherspoon, A. Lyle, and J. C. Sur, "$Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$($Co_2$Z-Type) Hexaferrite Particles for LTCC Substrates", IEEE. Trans. Magn., Vol. 42, No. 10, pp. 2843-2845, 2006.