

희토류(Gd, Er) 첨가가 Ba 페라이트의 투자율에 미치는 영향

Effect of Rare Earth (Gd, Er) on the Permeabilities of Ba-Ferrite

정승우*, 김태원*, 최우성*

(Seung-Woo Jung*, Tae-Won Kim*, U-Sung Choi*)

Abstract

In this paper, we have studied the effect of rare earth (Gd, Er) on the various properties (microstructure, shrinkage, initial permeability, permeability as a function of frequency, etc.) of Ba-ferrite. The permeabilities were analyzed by Impedance Analyzer(100kHz~40MHz) and Network Analyzer(30MHz~3GHz). As the result of XRD, all of the Ba-ferrite doped with rare earth was found to be Y-hexagonal phase. The resonance frequencies at the maximum imaginary value of complex permeability were observed near 2GHz. The complex permeabilities of the Ba-ferrite doped with Gd₂O₃ at 3wt% and doped with Er₂O₃ at 3wt% and 5wt% as a function of frequency showed the highest value at sintered temperature at 950°C/3h.

Key Words(중요용어) : Ba-Ferrite, properties, permeability, rare earth

1. 서 론

산화물 자성재료인 ferrite는 산화철을 기본으로 하는 화합물로서 자발자성 특성을 나타내는 세라믹의 총칭을 말하는 것으로 대표적인 ferrite에 Ni-Zn 페라이트¹⁾와 Mn-Zn 페라이트가 있다. 그러나 Ni-Zn계 페라이트는 수십 MHz대역에서 투자율이 급격히 감소²⁾하고 이로 인하여 그 사용 주파수가 수십 MHz 이하로 한정되어 있어 그 이상의 주파수 대역에서는 인덕터의 기능을 상실하게 됨으로써 현대 산업사회 및 정보화 사회에서 요구하고 있는 GHz 대역에서의 사용이 불가능하다. 이에 대체 물질로서 수백 MHz부터 수 GHz까지 투자율이 감소하지 않고 손실율도 증가하지 않는 특성을 나타내는 Y-형 육

방정 페라이트를 응용하여 인덕터의 재료로 사용하고자 하는 노력^{3,4)}들이 제시되고 연구들이 진행되고는 있으나, 투자율 값이 적어 인덕턴스를 구현하는데 있어 한계가 있다.

이에 본 연구에서는 공진주파수가 GHz 대역에 존재하는 Ba-ferrite에 희토류(Gd₂O₃, Er₂O₃)^{5,6)}를 0.25~0.1wt%를 첨가하면서 100kHz~40MHz 대역은 Impedance Analyzer로 30MHz~3GHz 대역은 Network Analyzer를 이용하여 투자율을 측정하여 그 결과를 비교 분석함과 동시에 소결온도에 따른 특성의 변화를 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

육방정 페라이트의 대표적인 Ba 페라이트의 조성 중 Ba_{0.2}(Ni_{0.25}Cu_{0.75})_{0.31}Fe_{0.49}O₂₂ 에 저온 소성이 가능한 재료가 첨가된 조성을 확보하여 일반적인 세라믹 제조공정에 의하여 분말을 제조한 후 희토류 원소인

* 원광대학교 전기전자공학부
(전북 익산시 신용동 344-2 원광대학교)
Fax : 063-853-8350
E-Mail : jsw@netian.com)
2000년 3월 17일 접수, 2000년 9월 9일 심사완료

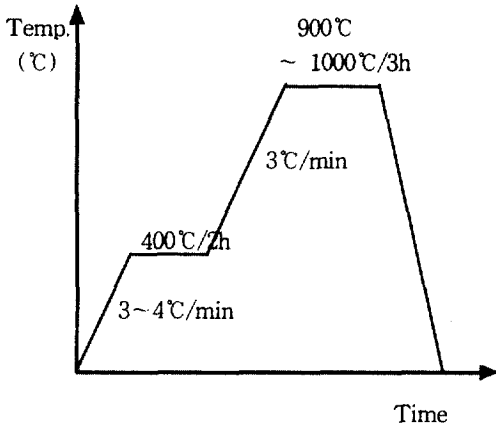


그림 1 소결온도 개략도.

Fig. 1 The profile of sintering schedule.

Gd₂O₃와 Er₂O₃를 0.25wt%~1wt% 까지 0.25wt% 간격으로 첨가하여 제조하였다. 제조된 분말을 밀도, 흡수율, 수축율의 측정을 위하여 pellet(직경 10mm) 형태의 시편과, 초투자율과 투자율을 측정하기 위하여 toroid 형태의 시편을 1ton/cm²의 압력으로 제조하였고, 시편은 그림 1에서 보여주는 온도 profile과 같이 공기분위기에서 900°C~1000°C까지 50°C간격으로 소결을 실시하였으며 이때 승온속도는 분당 3°C 였다. 제조된 시편은 초음파 세척기로 10분간 세척한 후 건조하여 측정용 시편을 얻었다.

2.2 측정 및 분석

2.2.1 물성분석

칩 인덕터 등의 칩형 제품에 적용하기 위한 재료는 전극 등과의 동시소결시 수축율을 고려하여야 한다. 수축율은 소결전과 소결후의 길이 및 두께를 micrometer로 정확히 측정을 통해 얻었다. 결정구조는 X선회절 분석기(RIKAKU, D-MAX IIIA)를 이용하여 Cu tube에서 40kV, 50mA의 조건에서 5°/min의 Scan speed로 20°에서 80°의 2θ 구간을 측정하였다. 결정의 미세구조를 주사현미경(SEM : Oxford JSM 5410)을 이용하여 시편의 파단면을 7500배율로 관찰하였고 이때 시편은 이온 코터를 이용하여 코팅을 20분간 실시한 후 상을 관찰하였다.

2.2.2 초 투자율 및 복소 투자율

초 투자율(μ_i)은 Toroid 형태의 시편에 0.5mm의 에나멜선을 균일하게 10회 감은 다음 Impedance Analyzer(HP4194A)를 사용하여 100kHz에서의 임피

던스와 인덕턴스값을 측정한 후 식 1)~2)에 의해 계산함으로써 소결온도 및 첨가량에 따른 변화를 살펴보았다. 복소투자율을 얻기 위해 외경 20mm 내경 12mm 몰드로 제작한 토로이드형의 시편을 100 kHz ~ 40MHz까지는 HP4194A를 사용하여 복소임피던스를 측정한 후 식 3)~5)를 통해 주파수 변화에 따른 복소투자율(μ_r=μ'+jμ'')의 변화를 관찰하였으며, 40MHz 이상의 주파수대역에서는 Network analyzer를 외경 7mm, 내경 3mm인 몰드로 성형한 시편으로 3GHz까지 S파라미터를 측정한 후 수식 6)~11)을 이용하여 투자율을 계산하였다. 이때 수식 13)은 측정 지그와 시편의 오차에 따른 값을 보상해주는 값(ξ)을 나타낸다.

$$\mu_i = L/L_0 \quad (L : \text{측정된 inductance}) \quad (1)$$

$$L_0 = \frac{0.4SN^2}{D} \times 10^{-2} \quad (2)$$

(N : turn 수, D : 평균직경, S : 시편의 단면적)

$$Z^* = j\omega L_0(\mu' - j\mu'') = R + jX \quad (3)$$

$$\mu' = X/\omega L_0 \quad (4)$$

$$\mu'' = R/\omega L_0 \quad (5)$$

$$\Gamma = \frac{(T_a^4 T_b^2 + T_b^2 S_{11}^2 - T_a^2 S_{21}^2)}{2T_a^2 T_b^2 S_{11}} \pm \frac{\sqrt{(T_a^4 T_b^2 + T_b^2 S_{11}^2 - T_a^2 S_{21}^2)^2 - 4T_a^4 T_b^2 S_{11}^2}}{2T_a^2 T_b^2 S_{11}} \quad (6)$$

$$T = \frac{T_b S_{11} + T_a S_{21} - T_a T_b \Gamma}{T_a T_b - (T_b S_{11} + T_a S_{21}) \Gamma} \quad (7)$$

$$Z_f = \frac{1+\Gamma}{1-\Gamma} Z_0 \quad (Z_0 = 50 \Omega) \quad (8)$$

$$r_f = \frac{1}{l_f} \ln \frac{1}{T} \quad (l_f = \text{sample thickness}) \quad (9)$$

$$\xi = \ln \left(\frac{bd}{aD} \right) / \ln \left(\frac{b}{a} \right) \quad (10)$$

(a : 측정지그 내경, b : 측정지그 외경, d : 측정 sample 내경, D : 측정 sample 외경)

$$\mu_r = \left[\frac{2\pi r_f Z_f}{j\omega\mu_0} - \xi \ln \left(\frac{b}{a} \right) \right] \frac{1}{(1-\xi) \ln \left(\frac{b}{a} \right)} \quad (11)$$

(Γ : 반사계수, T : 투과계수, Z_f : 특성임피던스, r_f : 전달함수)

3. 결과 및 고찰

3.1 소결체 특성 분석

3.1.1 물성

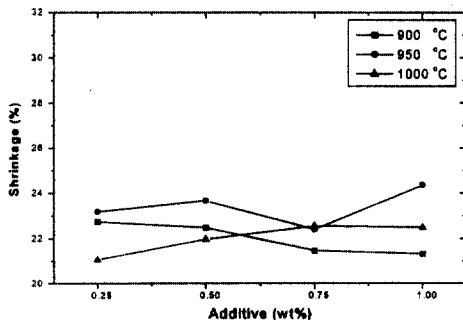
본 실험에서 제조한 조성을 표1과 같이 명명하였다.

표 1 제조 시편의 조성 및 표기

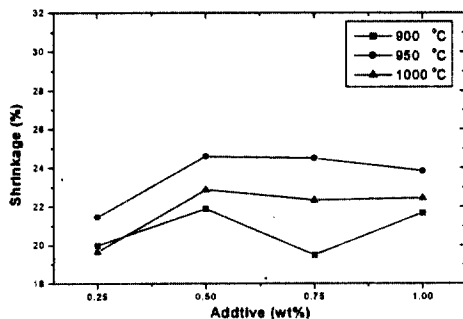
Table 1 Notation of experimental samples

Ba-Ferrite + Gd ₂ O ₃				Ba-Ferrite + Er ₂ O ₃			
0.25 wt%	0.5 wt%	0.75 wt%	1 wt%	0.25 wt%	0.5 wt%	0.75 wt%	1 wt%
a1	a2	a3	a4	b1	b2	b3	b4

그림 2는 첨가제에 따른 수축율을 보여주는 것으로 희토류의 첨가에 따른 수축율은 950℃에서 소결한 시편이 대체적으로 높았으며, 0.5wt% 첨가까지는 증가하는 경향을 보이고 있으나, 그 이상의 첨가에 있어서는 큰 변화가 없는 것을 볼 수 있었다.



(a) Ba-ferrite doped with Gd₂O₃.



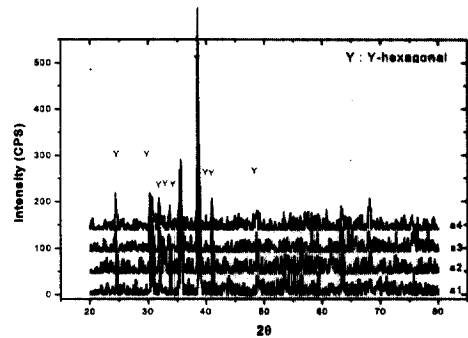
(b) Ba-ferrite doped with Er₂O₃.

그림 2 희토류 첨가에 따른 수축율의 변화

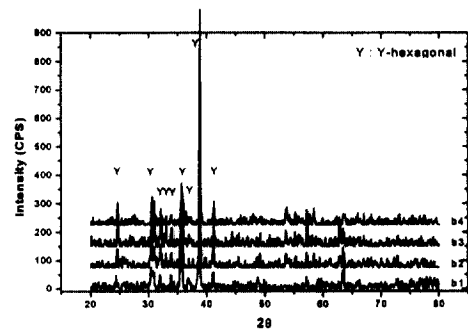
Fig. 2 Variations of the shrinkage rate of doped with rare earths

이러한 결과는 일반 복합체와는 달리 소결온도가 높은 1000℃보다 950℃에서 수축율이 높은 것을 볼 수 있다. 이는 1000℃에서 소결한 시편은 입자의 성장이 과대하게 이루어져 시편에서 Crack이 일어난 것을 볼 수 있었는데 이에 따른 영향으로 판단되어진다. 이러한 결과로 보아 본 실험의 조성에 있어서는 950℃에서 소결이 이루어졌다는 것을 알 수 있다.

그림 3은 대표적인 XRD 피크를 나타낸 것이다. 보는바와 같이 매우 복잡한 peak들이 관찰되었으며, 각 peak의 성분 및 결정구조를 분석하기 위해 JCPDS card와 비교 분석한 결과 대표적인 Y-Hexagonal ferrite인 Zn₂Y와 Co₂Y의 주 peak와 회절강도에 있어서는 차이가 있었으나 같은 회절상을 관찰 할 수 있었고 다른 이차상이나 첨가물의 peak는 관찰되지 않았다. 이와 같이 회절강도에는 차이가 있으나 주요 peak들이 Y-hexagonal peak과 일치하는 것으로 관찰되고 있는 것으로 보아 특성들을 분석하는데 있어 결정상에 의한 영향은 고려하지 않아도 됨을 알 수 있었다.



(a) Ba-ferrite doped with Gd₂O₃.

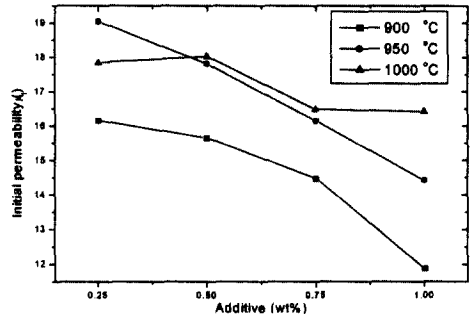


(b) Ba-ferrite doped with Er₂O₃.

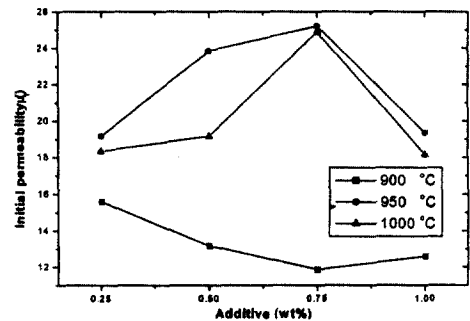
그림 3 Ba-ferrite의 희토류 첨가에 따른 X선 회절도

Fig. 3 XRD patterns of Ba-ferrite doped with rare earths

b로 명명된 조성에 있어서는 950℃ 이상의 소결 온도에서 Er이 0.75wt% 첨가된 경우에 가장 높은 값을 가졌으며, 그 이상의 첨가량에 있어서는 급격히 감소하고 있는 것을 알 수 있었다.



(a) Ba-ferrite doped with Gd₂O₃.



(b) Ba-ferrite doped with Er₂O₃.

그림 4 Ba-ferrite의 희토류 첨가에 따른 SEM 상
Fig. 4 SEM Images of Ba-ferrite doped with rare earths

그림 4는 SEM을 이용한 미세구조의 대표적인 것을 보여주고 있는 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 소결 온도가 같을 때 입자 크기는 큰 차이가 없음을 알 수 있으며, 다만 소결 온도가 900℃에서 1000℃로 증가할수록 입자의 크기가 증가하는 경향만을 보여주고 있었다. 또한, 입자의 성장에 있어 불균일한 성장을 보이기는 하나 전형적인 육각 판상의 형으로 성장하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 자기적 특성변화

3.2.1 초투자율

그림 5는 계산된 초투자율의 값을 보여주고 있는 것이다. a로 명명된 조성들에 있어서는 초투자율 값이 0.25wt% 첨가했을 때 가장 높은 값을 보이며 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있었고,

그림 5 Ba-ferrite에 희토류(Gd, Er)첨가에 따른 초투자율 변화

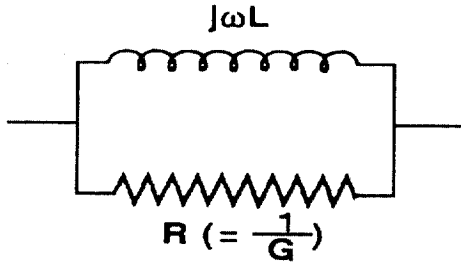
Fig. 5 Variations of the initial permeability of Ba-ferrite doped with rare earths

초투자율 값이 큰 것은 a계열에서는 19, b계열은 24.5로 나타났으며, 이러한 결과는 대표적인 Y형 hexagonal ferrite인 Zn₂Y의 초투자율 값이 13, 14라고 보고¹¹⁾된 기존의 값보다 상대적으로 높은 값을 보여 주고 있는 것으로, 희토류를 첨가했을 때 초투자율 값이 상대적으로 큰 값을 가지고 있는 것은 인덕턴스 구현을 위한 설계가 보다 간소화 될 수 있다.

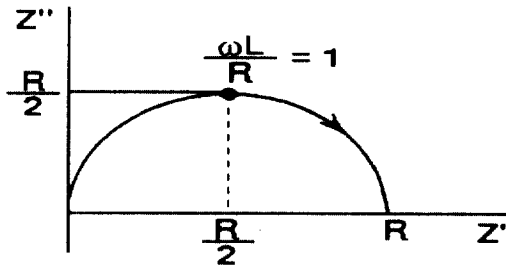
3.2.2 복소투자율

Impedance Analyzer를 이용하여 측정된 복소 임

피던스 스펙트럼의 data를 이용하여 R-L 직·병렬



(a) The R-L parallel equivalent circuit



(b) Complex impedance pattern

그림 6 R-L 병렬 등가회로

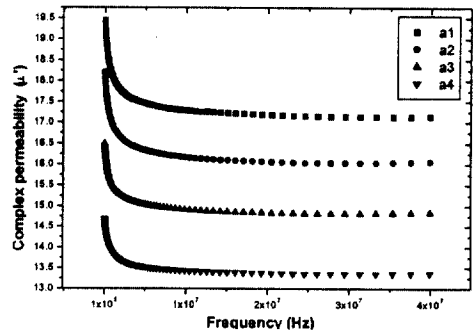
Fig. 6 The R-L parallel equivalent circuit

등가회로로 해석하여 투자율의 계산이 가능하고, 그림 6은 R-L 병렬 등가회로를 보여주는 것이다.

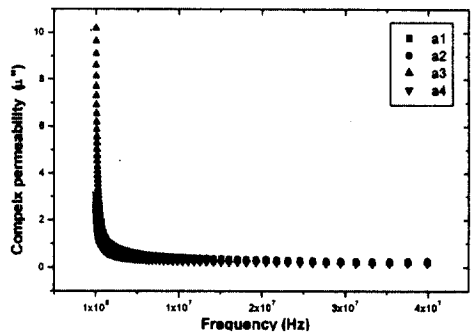
본 연구에서는 투자율을 100kHz~40MHz까지는 등가회로를 통하여 해석하였고, 그 이상의 주파수범위에서는 Network Analyzer를 이용하여 앞서 설명한 수식에 적용함으로써 얻을 수 있었다. 또한, 정확도를 판단하기 위하여 30MHz~40MHz 대역은 두 측정기를 모두 활용하였다.

그림 7과 8은 40MHz까지의 주파수에 따른 투자율의 실수항과 허수항의 변화를 보여주는 것이고, 그림 9와 10은 30MHz~3GHz까지의 변화를 보여주는 것이다. 그림에서 보면 40MHz대역까지 실수항은 주파수에 따라 거의 일정한 투자율 값을 보여주고 있으며, 소결 온도가 높은 조성에서 투자율이 높았다. 손실을 나타내는 허수항은 Impedance Analyzer를 이용하여 측정된 40MHz대역까지는 일정한 값을 보이며 공진주파수 대역을 확인할 수 없었으나, 3GHz까지의 측정결과 2GHz대역에서 공진주파수 피크가 있는 것을 확인할 수 있었다. 투자율은 a계열의 경우 실수항의 최고값이 950°C에서 소결을 실시한 a1으로 명명한 조성에서 19.5로 높은값

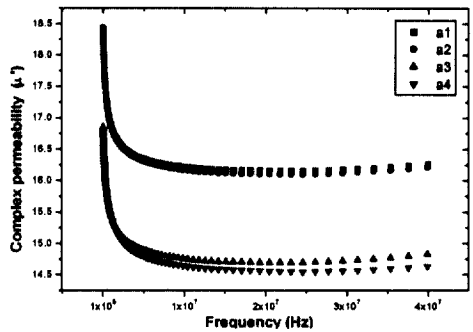
을 보였으며, b계열에 있어서는 소결 온도가 950°C인 b1과 b2로 명명한 조성에서는 26으로 나타났다. 이러한 결과들은 기존의 Y-hexagonal ferrite⁹⁾의 16, 5 등의 값보다 상대적으로 높은 값들을 보여주고 있는데, 그 이유로는 이전의 값들은 이차상이 존재하고 있었으나, 본 연구에서 제조한 시편은 Y-hexagonal 단일상만을 보여주고 있고, 분말의 합성 방법이나 첨가제인 회토류의 영향 그리고 소결조건에 의한 것으로 생각되어진다.



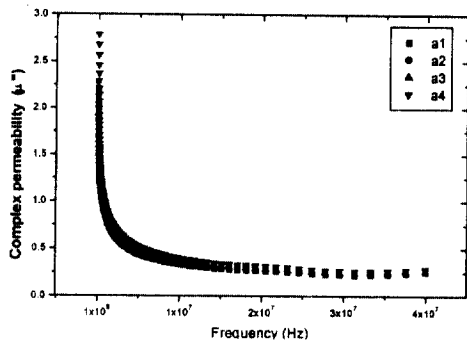
(a) μ' 950°C/3h



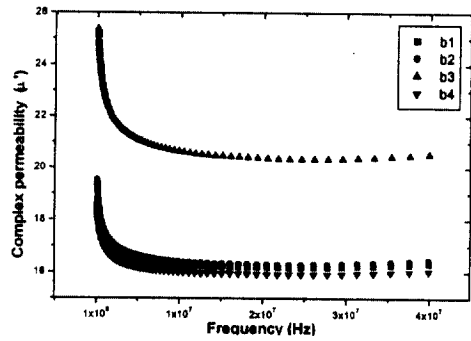
(b) μ'' 950°C/3h



(c) μ' 1100°C/3h



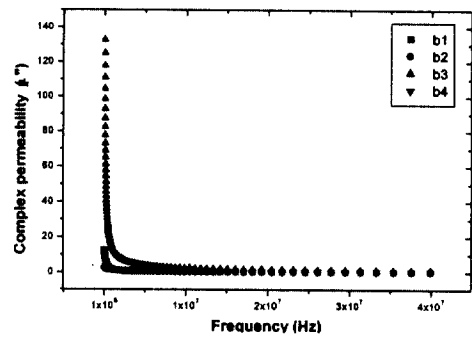
(d) μ'' 1100°C/3h



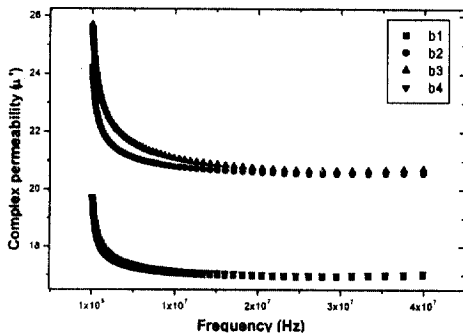
(c) μ' 1000°C/3h

그림 7 Gd₂O₃ 첨가된 Ba 페라이트의 주파수에 따른 복소 투자율 변화.

Fig. 7 The permeability spectrums of Ba-ferrite doped with Gd₂O₃ as a function of frequency. (100kHz~40MHz)



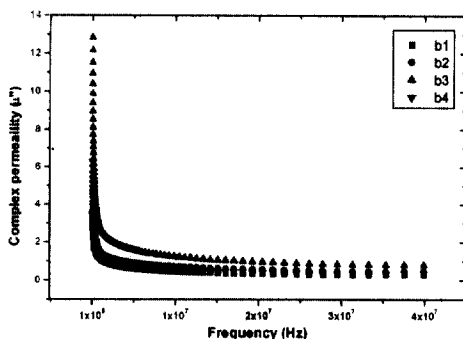
(d) μ'' 1000°C/3h



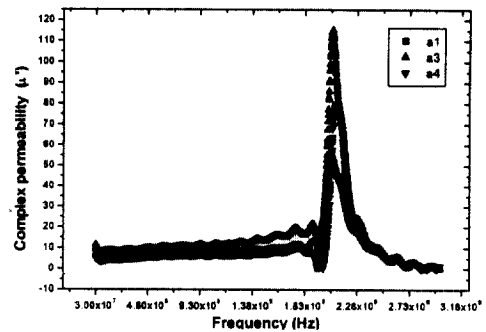
(a) μ' 950°C/3h

그림 8 Er₂O₃ 첨가된 Ba 페라이트의 주파수에 따른 복소 투자율 변화.

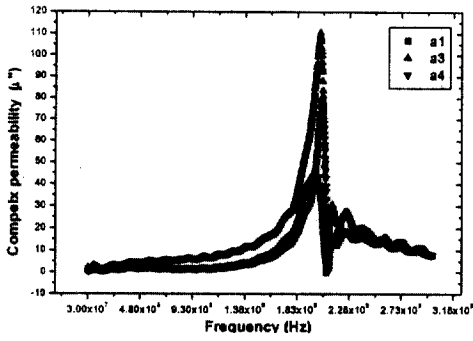
Fig. 8 The permeability spectrums of Ba-ferrite doped with Er₂O₃ as a function of frequency. (100kHz~40MHz)



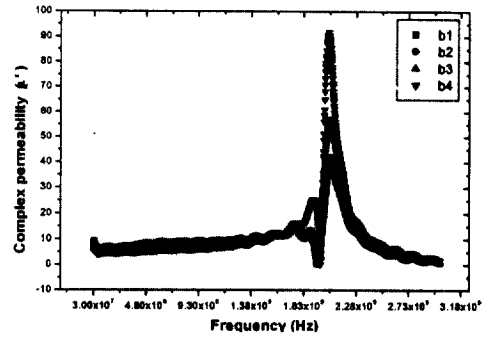
(b) μ'' 950°C/3h



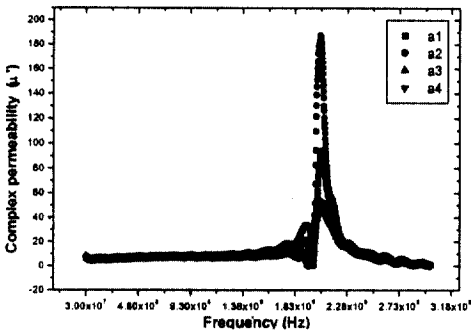
(a) μ' 950°C/3h



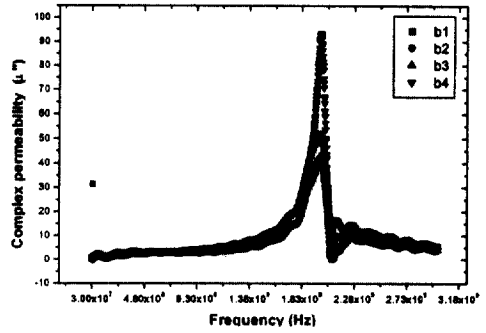
(b) μ'' 950°C/3h



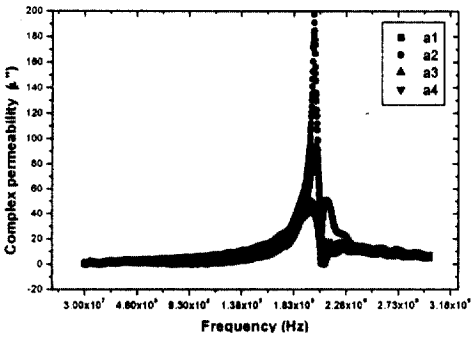
(a) μ' 950°C/3h



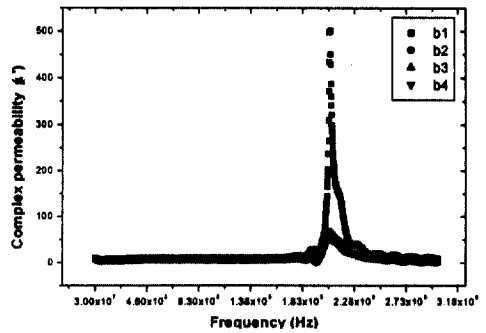
(c) μ' 1000°C/3h



(b) μ'' 950°C/3h



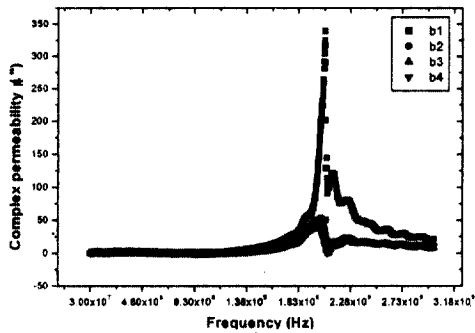
(d) μ'' 1000°C/3h



(c) μ' 1000°C/3h

그림 9 Gd_2O_3 첨가된 Ba 페라이트의 주파수에 따른 복소 투자율 변화.

Fig. 9 The permeability spectrums of Ba-ferrite doped with Gd_2O_3 as a function of frequency. (30MHz~3GHz)



(d) μ'' 1000 °C/3h

그림 10 Er₂O₃ 첨가된 Ba 페라이트의 주파수에 따른 복소 투자율 변화

Fig. 10 The permeability spectrums of Ba-ferrite doped with Er₂O₃ as a function of frequency (30MHz~3GHz)

4. 결 론

바륨페라이트에 희토류(Gd₂O₃, Er₂O₃)를 첨가하여 특성의 변화를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Impedance Analyzer와 Network Analyzer를 이용한 투자율의 값을 비교한 결과 공동의 주파수 대역에서 비슷한 값을 보이고 있어 본 연구에 사용된 투자율 측정방법은 매우 적합하다는 결론을 얻을 수 있었다.

(2) 초투자율의 값은 19, 24.5로 기존보다 높은값을 보였으며 투자율의 값은 a 계열로 명명한 경우는 3 wt% 첨가했을 때, b 계열로 명명한 경우는 3 wt%와 5 wt%를 첨가하였을 때 높게 나타났으며, 그 값은 19.5와 26 이었다.

(3) 공진주파수는 2 GHz대역에서 보여지고 있으며, 희토류 첨가에 의해 공진주파수의 이동은 없었다.

이러한 결과로 보았을 때 본 연구에 의해 얻은 조성은 은 전극과 동시소결이 가능하고 현재보다 높은 주파수 대역에 사용할 수 있으며, 투자율이 높아 높은 인덕턴스의 구현을 용이하게 할 수 있는 장점을 지니고 있는 것으로 생각되어진다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 원광대학교의 교비지원에 의해서 연구됨.

참고문헌

- [1] 조재원, "Ni-Zn페라이트의 조성비에 따른 전자파 흡수특성과 미세구조에 관한 연구" 전기전자재료학회지 Vol. 8, No. 6, pp.744-751, (1995).
- [2] Alex Goldman, "Modern Ferrite Technology", Van Nostrand, pp. 145-185, pp. 225-256, (1990).
- [3] C. S. Wang, F. L. Wei, M. Lu, D. H. Han, Z. Yang, "Structure and magnetic properties of Zn-Ti-Substituted Ba-ferrite particles for magnetic recording", J. M. M. M., 183, pp. 24 1-246, (1998).
- [4] R. Müller, C. Ulbrich, W. Schüppel, H. Steinmetz, E. Steineiß, "Preparation and Properties of Barium-ferrite-containing Glass Ceramics ", J. Eu. Ceram. Soc., Vol. 19, pp. 1547-1550, (1999).
- [5] E. Rezlesct, N. Rezlesct, P. D. Popa, L. Rezlesct, and C. Panict "The Influence of R₂O₃ (R=Yb, Er, Tb, Gd, Sm and Ce) on the Electric and Mechanical Properties of a Nickel-Zinc Ferrite", Phys. Stat. Sol., Vol. 162(a), pp. 673-678, (1997).
- [6] A. A. Sattar, A. H. Wafik, K. M. Shokrofy and M. M El-Tabby, "Magnetic Properties of Cu-Zn Ferrites Doped with rare Earth Oxides", Phys. Stat. Sol., Vol. 171(a), pp. 563-569, (1999).
- [7] 김경용, 이종규, 김왕섭, 강선모, "소형화 적층 칩 인덕터(Chip Filter)개발에 관한 연구보고서", 과학기술연구원 연구보고서, pp. 57-101, (1991).
- [8] 정승우, 김태원, 전석택, 김성수, 최우성, "NCZF의 특성에 미치는 B-Bi-Zn의 영향", 전기전자재료학회지 Vol. 13, No. 4, pp. 343-348, (2000).
- [9] "Measuring the dielectric constant of solids with the network analyzer", HP product note 8510-3, pp. 1-9, (1995).
- [10] A. Z. Samir, A. Fujiwara "Measurement and Verification of complex permeability of ferrite material by S-parameter techniques", T. IEE. Japan, Vol. 119-c, No. 1, pp. 9-14, (1999).
- [11] 김태욱, "Hexagonal Ferrite에 관한 연구 (I) Ferroplana Zn_{1-x}Mn_x (Ba₂Zn_{2(1-x)}Mn_{2x}Fe₁₂O₂₂)의 자성", 요업학회지, Vol. 13, pp. 13-20, (1976).