

주파수 변화에 따른 다결정 MgFe₂O₄의 초기 투자율 특성 연구

김성재 · 정명득 · 백종규

국방과학연구소 기술연구본부 3부

대전시 유성우체국 사서함 35, 305-600

(1994년 2월 15일 받음, 1994년 6월 21일 최종수정본 받음)

다결정 Mg-ferrite에 있어서 초기 복소 투자율과 소결체내 기공율과의 관계에 대한 연구 논문으로서, MgFe₂O₄의 초기 투자율의 주파수 특성에 있어서 임경이 큰 소결체를 제외하고 Snoek 이론이 잘 적용되었다. 50-80[MHz] 주파수 범위내에서 자구 회전에 따른 초기 투자율의 실수부, μ' 이 1이되는 주파수가 관찰되었다. 다결정 Mg ferrite에 있어서 초기 복소 투자율과 소결체내 기공율과의 관계로부터 이방성 자기장이 주 성분일 것으로 사료되는 미지의 내부 자기장을 계산한 결과 약 100[Oe]로서 조사되었으며, 이는 단결정 MgFe₂O₄ 시편으로부터 보고되고 있는 이방성 자기장의 약 1/2로 나타났다. 이러한 차이는 소결체 시편내 포함되어 있는 자벽의 영향에 주로 기인함을 알 수 있다.

I. 서 론

자성체의 기초적인 물성을 측정하기 위해서는 단결정이 기본적으로 요구되고 있다. 특히 자성체에 있어서 이방성 자기장은 단결정을 이용하여 torque-meter, vibrating sample magnetometer(VSM), ferromagnetic resonance(FMR) 등으로 측정되고 있다. 이방성 자기장은 재료를 선택하는데 있어서 매우 중요한 물성으로서 특히 연자성체에 있어서 투자율의 특성과 매우 밀접한 관련이 있으며, 다결정 마이크로파 페라이트에 있어서 자기 공명 선폭 넓힘의 주 요소로 작용하게 된다. 따라서 연자성 재료나 마이크로파 페라이트의 조성을 개발할때, 이방성 자성 특성은 필수적으로 고려되어야한다. 그러나 개발하려는 모든 조성에 대하여 단결정을 제작하여 이방성 자기장에 관한 정보를 얻는다는 것은 거의 비현실적이라고 할 수 있다. 따라서 이러한 이유로 인해서 미세한 분체를 자장 성형하여 물성을 평가하는 시도도 이루어지고 있으나 이것 또한 단결정으로부터의 정보와는 차이가 있을뿐만아니라 시료 제작 또한 고 자장 전자석 하에서의 성형이 이루어지기 때문에 어려움이 있다. 한편 자기 공명의 선폭을 이용하여 식(1)에서 이방성 자기장을 대략적으로 구하고 있다.[1]

$$\Delta H_m = \Delta H_i + \Delta H_{anisotropy} + H_{porosity} + \Delta H_{unknown}$$

$$= \frac{8\pi\sqrt{3}}{2l} \frac{(Ha^2)}{4\pi Ms} + \frac{8}{\sqrt{3\pi}} 4\pi Ms \frac{P_{eff}}{1+P_{eff}} \Delta H_i + \Delta H_{unknown} \quad (1)$$

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(1)로부터 이방성 자기장을 얻을때 포화 자화, 기공율, 단결정의 자기 공명 선폭, 측정 시편의 표면 처리등으로 인해 정확성에 제한을 받게 된다. 또한 다결정체 자성체에 있어서 포화자화에 접근하는 과정은 이방성 자기장과 감자 불균일성에 매우 의존적인 것으로 알려져 있다 [2]. 이 방법에 의해 Li계 페라이트에 있어서 성공적으로 이방성 자기장을 구한 것으로 보고되고 있다[3, 4]. 본 논문에서는 impedance /gain-phase analyzer를 이용하여 주파수 변화에 따른 다결정 MgFe₂O₄의 초기 투자율 특성 조사로부터 간단히 이방성 자기장을 측정하기위한 기본적 개념과 실험 결과를 비교 검토하였다.

II. 이론적 배경

자기 공명 주파수는 일반적으로 Kittel 수정식 (2)를 만족하는 것으로 알려져 있다.[5]

$$\omega = \gamma Hr = \gamma(H_o + H_i) \quad (2)$$

여기서, γ = 자기회전비(= 2.8[MHz/Oe])

H_o = 외부에서 가하는 정자기장

H_i = 시편내 미지의 정자기장

식(2)에서 H_i 는 주로 시편의 이방성 자기장(H_a)과 반

자기장(H_d)의 합으로 표현되며, 이때 반자기장은 시편의 형상과 시편내 포함되어 있는 비자성 물질의 종합적인 결과로 표현된다.

$$H_d = H_d(shape) + H_d(porosity) \quad (3)$$

식(3)에서 형상에 의한 효과는 측정 시편을 토로이드 모양으로 제작하여 폐 회로를 구성함으로써 배제가 가능하다. 따라서 자성체내 계면량을 무시하고 기공량만을 고려한다면 식(2)를 식(4)와 같이 표현할 수 있다.

$$\omega = \gamma Hr = \gamma(H_o + H_a + H_d(porosity)) \quad (4)$$

식(4)에서 H_a는 조성에 의존하는 특성으로서 시편의 미세 구조 특성에 있어서 의존성이 경미하다고 가정할 수 있다. 그리고 H_d는 포화 자화와 관련된 항으로서 동일 조성의 여러 시편에 있어서 포화자화는 시편내 기공량에 의존한다. 따라서 일정 조성의 여러가지 기공율을 가지고 있는 동일 조성 시편의 자연 공명 주파수를 기공율에 대해 plot할때 공명 주파수축 상에 연장되는 값은 기공이 없는 시편 상태로 간주할 수 있으며 이때의 내부 자기장은 순수하게 이방성 자기장에 의한 것으로 생각할 수 있게 된다.

한편, 자벽의 영향을 고려할 경우를 생각해 보면 다음과 같다. 자벽 영향에 따른 자연 공명 주파수를 간단한 모델로부터 계산할 수 있는데, 외부 전자기파와 자벽 조건으로부터 최저 및 최고 공명 주파수는 각각

$$\begin{aligned} \omega_{min} &= \gamma H_a \\ \omega_{max} &= \gamma(H_a + I/\mu_o) \end{aligned} \quad (5)$$

여기에서, μ_o: 진공의 투자율
I: 자화[MKSA]

으로 된다. 시편의 입자 크기, 소결시 열처리 조건, 조성이 균일한 경우 자벽의 구조 및 방향은 확률적으로 일정하다고 가정한다면 자벽의 영향은 모든 시료에 대하여 유사한 것으로 취급할 수 있다.

III. 실험방법

3. 1 시편제조

본 실험에서는 Fe₂O₃와 Mg(OH)₂를 몰비 1:1로 치량하여 알콜을 이용한 습식 혼합을 한 후 신속히 알콜

을 제거하였다. 건조 후 700 - 1200[°C] 범위내에서 100 [°C]간격으로 각각의 온도에서 2시간 동안 공기중에서 열처리하여 하소 분말을 제조하였다. 그리고 하소 분말을 attritor로써 약 0.5[um]크기로 일정하게 분쇄하였다. 그리고 PVA 3 wt%를 하소 분말에 첨가한 후 체(seive, #200)를 통과시켜 일정한 크기의 과립을 제조하였다.

여러가지 하소 분말들로부터 성형 압력 1[ton/cm²]으로 외경 25[mm] 내경 18[mm]인 toroid 모듈드를 사용하여 시편을 제조하였다. 성형체는 전기로를 이용하여 1400[°C]에서 4시간 동안 소결하였으며, 이때 승온 속도는 5[°C/min.], 냉각속도는 10[°C/min.]로 하였다. 소결이 끝난 시편은 Archimedean법을 이용하여 겉보기(apparent) 밀도를 측정하고, 전자 현미경을 통해 입경을 관찰하였다. 본 실험에서 제조된 소결 시편들의 물리적 특성은 Table. I과 같다.

Table I. Material parameters of Mg-ferrite for this study

시 편	밀 도 [g/cm ³]	입자크기 [μm]	최대자화 [Gauss]	큐리온도 [°C]
A	4.0182	7.5	172	329
B	4.0363	10	174	328
C	4.1538	12	178	329
D	4.2714	11	177	330
E	4.3663	9	185	328
F	4.3844	6.5	186	331

3. 2 투자율 측정 원리

1) 측정이론

Toroid Type(내경 = r1, 외경 = r2)의 시편에 코일을 감은 다음 Impedance /Gain-Phase Analyzer로 인덕턴스와 실효저항값을 측정하였다. 이때 코일 권선에 따른 40 - 70[MHz]에서의 capacitance는 거의 0으로 나타났다. 측정된 인덕턴스와 실효저항값으로부터 자성재료의 측정 주파수 변화에 따른 초기 투자율(Initial AC Permeability, μ')과 상대 손실 계수(Relative Loss Factor, L_i)를 계산할 수 있으며, 이때 초기 투자율, μ'는 아래와 같이 주어진다.

$$\mu' = \frac{\ell L}{\mu_o A N^2} \quad (6)$$

여기서, μ_o: 진공에서의 절대 투자율(4π × 10⁻⁷)

ℓ : 시편의 평균 자로 길이[m]
 $= 2\pi r_a, r_a = r_1 + (r_1 + r_2) / 2$
 L : 시편의 자기 인덕턴스[H]
 N : 코일의 감은 횟수, A : 시편의 단면적[m²]

이다. 그리고 상대 손실 계수는

$$L_f = \frac{\tan \delta_m}{\mu'} = \frac{R_{eff} - R_w}{2\pi f L \cdot \mu'} \quad (7)$$

여기에서, $\tan \delta_m = \mu'' / \mu'$
 R_{eff} : 실효 저항[Ω]
 R_w : 코일 자체의 저항[Ω]
 f : 주파수[Hz]

이고 식(6), (7)에서 투자율의 허수부 μ'' 은 다음과 같이 계산된다.

$$\mu'' = \mu'^2 \cdot L_f \quad (8)$$

2) 측정

컴퓨터에 GPIB Card를 장착하여 GPIB Programming Commands와 C-Language를 사용하여 Impedance /Gain-Phase Analyzer와 Interface를 구현하여 Data를 처리하였다. Impedance /Gain-Phase Analyzer의 Sweep Time을 10[sec], Data갯수를 401개로 하였으며 측정Data의 정확도와 주파수 해상도를 증가시키기 위하여 측정장비의 주파수 범위를 100[Hz] - 100[MHz]로 하여 자연 공명 주파수(f_r)를 얻고 이 f_r 을 중심으로 다시 주파수 범위를 세분시켜 설정함으로써 주파수 분해능을 2.5[mHz]까지 구현하였다. 그리고 자연 공명주파수(f_r)는 10회 측정한 결과를 평균하여 계산하였다. 측정의 흐름도는 Fig. 1과 같다.

IV. 결과 및 검토

Fig. 2는 주파수에 따른 초기 투자율 변화 특성 고찰의 대표적인 결과로서 주파수 변화에 따른 초기 투자율의 변화 특성은 저주파수에서 지배적인 자벽 이동(domain wall movement)과 높은 주파수에서 지배적인 자구 회전(domain rotation)에 의존하는 것으로 알려져 있다. 따라서 다결정 시편에 있어서 한개 입자내의 자구 수에 따라서 투자율의 주파수 특성이 달라지게 된다. 전자기파가 어떤 매질을 통과할때 그 매질의 투자율과 유전율에

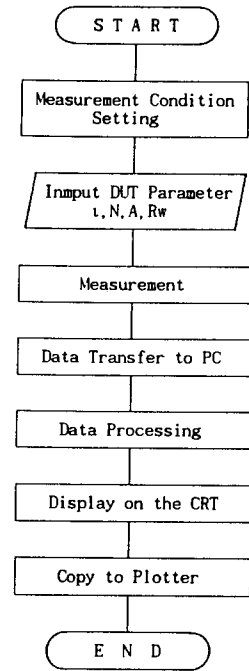


Fig. 1. The process of measuring complex permeability

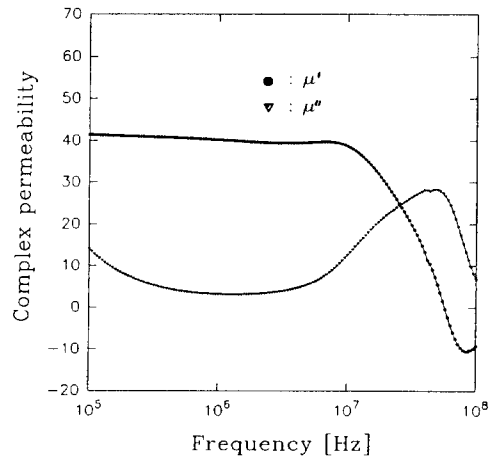


Fig. 2. The typical complex permeability of Mg-ferriite with frequency

의해서 그 전파 속도가 변하게 된다. 반도체성 자성체 내부를 전자기파가 전파해갈때 자성체의 투자율 및 유전율 특성에 의해서 일정 부피의 자성체내에 정상파(standing wave)가 발생하게 된다. 정상파가 시편내에 발생하게 되

면 전자기파의 에너지는 자성체내 일부 흡수된다. 이때 특성 평가시 자성체 투자율의 허수 부분이 증가하는 것으로 나타내게되며, 이것을 형상공명(dimensional resonance)이라고 한다. 일반적으로 전자기파의 어떤 매질 조전내에서의 속도는 식(9)와 같이 주어진다.[6]

$$v = C / (\mu_r \epsilon_r)^{1/2} = f \cdot \lambda \quad (9)$$

여기서, C : 진공에서의 전자기파의 속도(= 3×10⁸ m/sec)

μ_r : 매질의 비투자율

ϵ_r : 매질의 비유전율

f : 주파수[Hz]

λ : 파장[m]

식(9)에서 본 연구 시편의 경우 전자기파의 속도, v를 측정된 값, μ' 와 문헌[7]의 ϵ_r 을 이용하여 근사적으로 계산해보면,

$$v = 3 \times 10^8 [\text{m/s}] / (40 \times 10^5)^{1/2} = 1.5 \times 10^5 [\text{m/s}] \text{이다.}$$

본 연구에서 사용된 시편의 자속이 통과하는 단면적은 대략 3 × 3.5[mm²]로서, 횡파의 첫수 공명 조건인 $\lambda n/2$ (n = 정수)에서 n = 1에 해당되는 시편 첫수를 고려해 첫수 공명 주파수를 계산해보면 다음과 같다.

$$f = 1.5 \times 10^5 [\text{m/sec}] / 1.5 \times 10^{-3} [\text{m}] = 100 [\text{MHz}] \quad (10)$$

Fig. 2에서 관찰되는 50[MHz] 부근에서의 μ'' 의 불연속 특성은 n = 2에 해당되는 첫수 공명에 의한 것임을 알 수 있다. 모든 측정 시편에서 투자율의 허수 부분의 최대치가 관찰되었으며 이는 자벽 공명 및 자구 회전 공명의 복합적인 결과로 사료된다. Fig. 2에서 50 - 80[MHz]사이에서의 μ'' 의 극대점이 관찰되고 있으며 극대점을 기준으로 자벽 영향으로 인하여 좌우 대칭성이 벗어남을 알 수 있다. 본 연구에서 문헌[8]의 Mg계 페라이트의 자벽 공명(43[MHz])보다 조금 높은 영역에서 μ'' 의 극대점이 관찰되고 있으며, 순수 Mg-페라이트 소결체에 있어서 자벽 이동 및 자구 회전에 의한 공명 현상이 각각 400[MHz], 2.5[GHz] 부근에서 일어난다는 Rado et al. 등이 보고하고 있는 공명 영역과는 매우 큰차이가 있음을 알 수 있다.[8]

자벽 이동 및 자구 회전에 따른 각각의 투자율 실수부의 차이는 $\mu' \leq 1$ 인가의 여부로서 자구 회전 기구에 의한 공명($\omega = \omega_0$)에서는 $\mu'' = 1$ 만족하고 $\omega > \omega_0$ 조건

에서는 $\mu' < 1$ 을 나타내게된다. 본 연구 결과에서 μ'' 의 넓은 곡선 특성 및 비대칭성은 자벽 이동 공명과 자구 회전 공명이 서로 겹쳐 일어나는데 원인이 있으므로 μ'' 의 극대점을 자연 공명 주파수로 설정하기에는 적당하지 않음을 알 수 있으며, 실수부의 특정 주파수 이상에서의 1이하 값 특성은 유일하게 자화의 세차 운동에 기인하는 특성임을 알 수 있으므로 본 연구에서는 투자율의 실수 값이 1이되는 점을 자연 공명 주파수로 택하였다. 일반적으로 주파수에 따른 투자율의 변화 특성은 Snoek-limit 특성을 따르는 것으로 알려져 있으며[8, 9], 이때 도입된 가정으로서 초기 투자율의 특징은 소결체내 존재하는 이방성 자기장과 관련한 자구 회전에 의한 것으로 자벽의 영향을 무시한 자연 공명에 기초를 하고 있다는 것이다. 이 이론에 자벽 영향을 보완시키는 결과들이 Rado 등에 의해 보고되었다. 초기 투자율에 대한 자연 공명 자기장의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

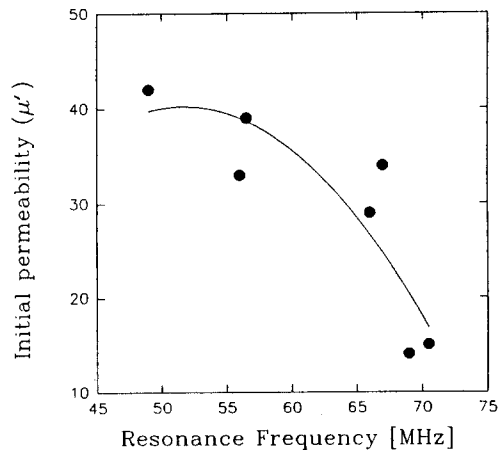


Fig. 3. The relationship between natural resonance frequency and initial permeability

초기 투자율의 증가에 따라 공명 주파수의 감소 경향은 Snoek 이론을 잘 따르는 것으로 생각되며 초기 투자율과 공명 주파수간에는 지수 함수적인 관계가 있음을 알 수 있다. 소결체의 입경이 클수록 전체 경향에서 벗어나는 경향이 커짐을 알 수 있으며, 이는 시편이 자화될때 자벽 영향에 의한 것으로 사료된다. Fig. 4는 소결체내 포함되어 있는 기공의 영향을 고려해 fitting한 결과로서 보고되고 있는 자구 회전에 의한 초기 투자율의 주파수 특성을 잘 보여주고 있다.

전체 경향에서 벗어나는 재료들은 입경이 주로 큰 것으로

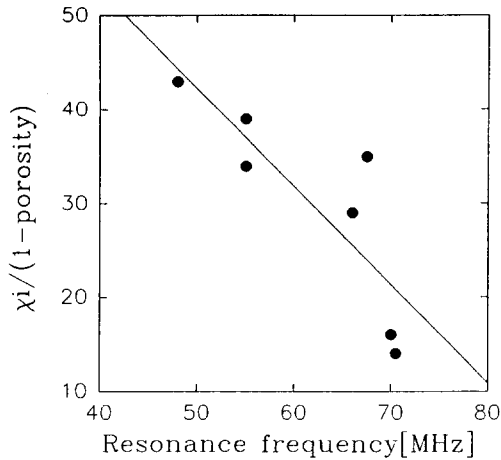


Fig. 4. The relationship between resonance frequency and $\chi_i / (1 - \text{porosity})$

서 이것 또한 자벽에 의한 영향으로 생각된다. 따라서 지금까지 Mg-ferrite 주파수 변화에 따른 투자율 변화 결과와 보고되고있는 문헌[8, 9]을 비교해 본 결과 본 연구에서 관찰되는 초기 투자율의 주파수 특성은 자구 회전과 자벽 이동이 복합적으로 관찰된 결과로 여겨지며 투자율의 실수 값이 1이 되는 주파수는 자구 회전에 의한 공명점임을 알 수 있다. 시편의 밀도 변화에 따른 자연 공명주파수 변화로부터 식(4)를 이용하여 소결체내 존재하는 이방성 자기장이 주성분일 것으로 사료되는 미지의 내부 자기장을 기공율이 0인 점을 외삽법으로 구하였다. Fig. 5

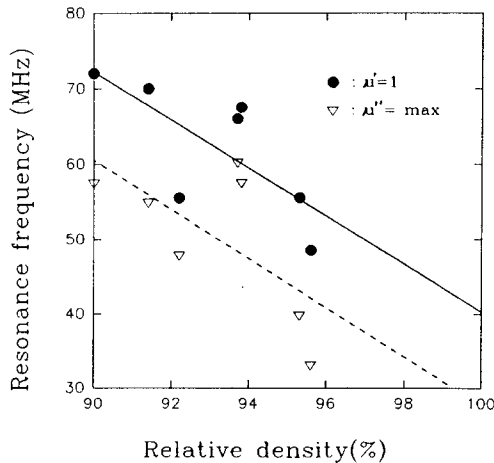


Fig. 5. The resonance frequency variation with relative density of Mg-ferrite

에서 소결체의 밀도 증가에 따라 공명 주파수가 감소하는 경향을 보이고 있으며 전체 경향에서 벗어나는 시편들은 자벽의 영향으로 사료되며[10], 외삽법으로 구한 결과 약 100[Oe]로서 이 값은 유사 재료의 단결정에서 보고되고 있는 값[11]의 약 1/2에 해당되는 것으로 다소 낮은 값으로 나타났다. 그러나 이러한 값은 소결 시편 제조시 입자 크기의 조절을 통해 자벽의 영향을 완전히 제거할 수 있으면 단결정에 가까운 정보를 얻을 수 있는 경향을 보이고 있으며 전체 경향에서 벗어나는 시편들은 자벽의 영향으로 사료되며[10], 외삽법으로 구한 결과 약 100[Oe]로서 이 값은 유사 재료의 단결정에서 보고되고 있는 값[11]의 약 1/2에 해당되는 것으로 다소 낮은 값으로 나타났다. 그러나 이러한 값은 소결 시편 제조시 입자 크기의 조절을 통해 자벽의 영향을 완전히 제거할 수 있으면 단결정에 가까운 정보를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

V. 결 론

MgFe₂O₄ 다결정 소결체의 밀도 변화에 따른 초기 투자율의 주파수 의존성을 impedance /gain-phase analyzer로서 조사하였다. MgFe₂O₄의 초기 투자율의 주파수 특성은 Sneek 이론이 잘 적용되었으나 소결체의 입경이 큰 시료에서는 전체 경향에서 벗어나는 결과가 관찰되었다. 50 - 80[MHz] 주파수 범위내에서 $\mu' = 1$ 이 되는 자구 회전에 의한 자연 공명 주파수가 관찰되었다. 자구 회전에 의한 자연 공명 주파수의 소결체 밀도 의존성으로부터 외삽법으로 시편의 기공이 배제된 이방성 자기장이 주 성분일 것으로 사료되는 미지의 내부 자기장을 구한 결과 약 100[Oe]로서 단결정 MgFe₂O₄ 시편으로부터 보고되고 있는 이방성 자기장의 약 1/2로 다소 낮은 값으로 관찰되었다. 이러한 차이는 소결체 시편내 포함되어 있는 자벽의 영향에 주로 기인하는 것으로 사료되며 소결체 제조시 미세 구조 제어를 통해 정확성을 더 높일 수 있을 것으로 생각된다.

References

- [1] E. Schlomann, Conf. Mag. and Mag. Materials, AIEE Spec. Publ. T-91, 600(1956)
- [2] Gerald F. Dionne, J. Appl. Phys., 40(4) P1839 - 1848(1969)
- [3] M. A. Stel'mashenko and O. A. Bayukov, Sov. Phys. J. 4, 49(1965)
- [4] M. A. Stel'mashenko, Sov. Phys. - Solid

- State 9, **1137**(1967)
- [5] J. Smit and H. P. J. Wijn, Ferrite, p**298**(1965)
- [6] E. C. Snelling, Soft Ferrite, p**36**(1988)
- [7] Fairweather, A., and E. J. Frost : Rept. Progr. Phys. 25, p**142**(1952)
- [8] George T. Rado, Rev. of Modern Phys, 25(1)
- P81 - 90(1953)
- [9] Davud Park, Phys Rev., **97**(1) p60 - 66(1955)
- [10] Fielding Brown and Charles L. Gravel, Phys Rev., **97**(1) p55 - 59(1955)
- [11] J. Smit and H. P. J. Wijn, Ferrite, p268 - 277 (1965)

The study on the initial permeability of poly-crystalline $MgFe_2O_4$ with frequency

Seung-Jae Kim, Myung-Deuk Jeong, and Jong-Gyu Paik

3rd Div., ATRC, ADD

(Received 15 February 1994, in final form 21 June 1994)

This work addresses the relationship between initial complex permeability and porosity in polycrystalline Mg-ferrite material. The initial permeability corresponds to Snoek theory except the sample with large grains. The frequency which initial real permeability, μ' equal 1 due to domain rotation are found in the frequency range 50 - 80 [MHz]. Internal magnetic field which is considered as mainly anisotropy field is 100[Oe] which is obtained from the relationship between initial complex permeability and porosity in polycrystalline Mg-ferrite material. This is almost the half value of reported anisotropy field of single Mg-ferrite. The difference between them is almost due to domain wall effect in polycrystalline Mg-ferrite material.