

Bitter Method를 이용한 다결정 MnZn 페라이트의 자구 구조 관찰

안성진 · 김창경

한양대학교 재료공학과
서울시 성동구 행당동 산17

변태영 · 홍국선

서울대학교 무기재료공학과
서울시 관악구 신림동 산56-1

(2000년 5월 8일 받음, 2000년 6월 15일 최종수정본 받음)

일반적인 세라믹 제조방법으로 MnZn 페라이트를 만든 후 Bitter method를 이용하여 자구 구조를 관찰하였다. 페라이트 표면의 자구 구조는 stripe한 자구 구조 형태였으며 자장을 가하였을 때 초기에는 자벽 이동에 의한 자화를 관찰할 수 있었으며 자장을 계속 가함에 따라 (90~120 Oe)에서 자벽의 불규칙한 이동 현상 또는 자구 회전을 관찰할 수 있었다.

I. 서 론

MnZn 페라이트는 금속계 자성재료에 비하여 포화자화와 초투자율이 작으나 전기비저항이 크고 경제성이 우수하여 고주파 자성재료의 응용면에 유리한 자성재료로 transformer, inductor, converter, yoke 등 그 응용 범위가 매우 다양하다[1, 2]. 최근 전자기기의 고성능화와 소형화 추세에 따라 현용 주파수보다 높은 주파수 영역에서의 고 투자율과 저손실 특성을 갖는 MnZn 페라이트의 개발이 요구되어지고 있다.

일반적으로 자성체의 자구 구조는 재료의 고유 인자들과, 결정구조, 포화자화, 결정자기이방성, 자왜 뿐만 아니라 결정립의 크기와 모양, 기공, 결정결합 등에 의해서도 영향을 받는다. 페라이트의 자기적 특성은 자구 구조와 본질적으로 관련이 있기 때문에 자구 구조를 이해하는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 실험에서는 1350°C에서 소결한 MnZn 페라이트를 Bitter method를 이용하여 자구 구조를 관찰하여 다결정 MnZn 페라이트의 자구 구조를 규명하고 자구 구조의 자장에 대한 반응성을 관찰하여 자화 기구를 확인하는 데 그 목적을 두었다.

II. 실험방법

시편은 고투자율을 나타내는 MnZn 페라이트의 조성 ($Mn_{0.48}Zn_{0.48}Fe_{2.04}O_4$)이 되도록 Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , ZnO 분말을 steel ball을 이용하여 12시간 습식 혼합 후 100°C에

서 24시간 건조하였다. 건조한 후 900°C에서 2시간 동안 공기 중에서 하소(calcination)하였다. 하소된 분말을 12시간 동안 분쇄 후 Polyvinyl alcohol(PVA)를 1 wt% 첨가하여 혼합한 후 건조하여 60 mesh sieve로 분말을 걸러낸 후 granulation하였다. 분말을 1500 kg/cm²으로 성형하여 외경 22 mm, 내경 12 mm, 두께 4 mm의 toroid 시편과 직경 8 mm, 두께 4 mm의 disk 시편을 만들었다. 이러한 시편들을 1350°C까지 5°C/min의 속도로 승온하여 1350°C에서 5시간 동안 소결하였으며 1.5°C/min의 속도로 냉각하였다. 소결이 끝나기 2시간 전부터 냉각하는 동안에는 Morineau가 제안한 Fe^{2+} 농도가 일정하게 유지되는 다음 식(isoconcentration line)에 의해 산소 분압을 조절하였다[3].

$$\log P_{O_2} = a - \frac{14540}{T(K)}$$

여기서 a 를 atmospheric parameter이다.

disk면에 평행한 방향으로의 반자장 효과를 최소화하기 위해 직경 6.6 mm disk를 0.17 mm 두께로 얇게 절단하여 mirror image가 될 때까지 미세하게 연마한 후 절단 및 연마 과정에서 시편 표면에 발생한 응력을 제거하기 위해 1100°C, 질소분위기에서 열처리하였다[4]. 자화곡선은 VSM(Vibrating Sample Magnetometer, Lakeshore 7304, USA)을 이용하여 측정하였으며 자구 구조 관찰을 위해 magnetic colloid(A-07, Sigma Hi-Chemical Int, Japan)를 시편에 바른 후 광학 현미경으로 관찰하였다. 그리고

전자석 장치를 이용하여 자장을 변화시키면서 자구 구조 변화를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 Bitter Method

Fig. 1은 자장을 가하지 않았을 때 MnZn 페라이트의 자구 구조를 관찰한 것이다. 평균 결정립 크기는 10~12 μm 이며 결정립내의 자벽은 불규칙한 모양도 발견되지만 대체적으로 strip한 모양이며 표면의 결정립 크기가 증가함에 따라 자벽의 개수가 대체적으로 증가하였다. 즉, 자벽의 개수가 많을수록 자장을 가할 때 자화방향이 바뀌는 부피가 커지기 때문에 결정립 크기가 증가함에 따라 초투자율이 증가하는 기존의 이론을 잘 설명해 준다[5]. 하지만 모든 결정립에서 자벽이 관찰되는 것이 아니라 어떤 결정립에서는 자벽이 관찰되지 않는데 이는 다음과 같은 두 가지 해석이 가능한데 첫째, MnZn 페라이트는 결정자기 이방성 상수가 작은 고투자율 재료로 입방정 구조를 가지기 때문에 자속 폐쇄(flux closure)가 자구 구조 모양의 최우선 조건이 된다. 따라서 표면에 누설 자장(stray field)이 거의 없는 결정립에서는 자벽이 보이지 않게 된다. 둘째, 실제 결정립 내부에는 자벽이 있으나 자벽이 생성되는 방향이 표면과 평행하여 표면에 자벽이 없는 경우에 결정립

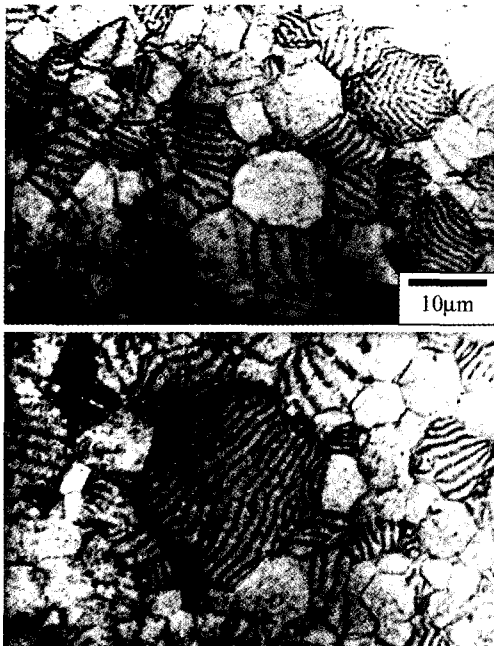


Fig. 1. Domain structures of MnZn ferrites by Bitter method.

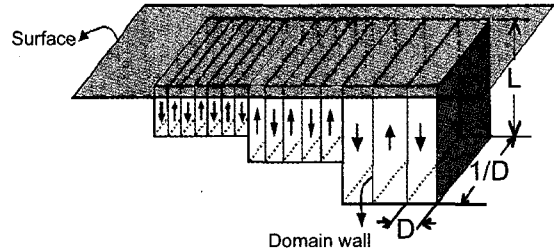


Fig. 2. The relationship between domain width (D) and grain thickness (L).

에 자벽이 나타나지 않게 된다.

또한 표면에서 같은 크기를 갖는 결정립의 경우에도 자벽의 개수가 다른 것을 발견할 수 있었다. 이것은 결정립의 모양이나 결정립내의 결함의 영향을 고려하지 않고 결정립의 dimension에 따라 자화용이축이 바뀌지 않는다고 가정할 때 본 실험에서 쓰여진 MnZn 페라이트는 같은 조성이기 때문에 포화자화값(M_s), 결정자기이방성상수(K), 자왜계수(λ), 자벽 에너지(γ)가 거의 일정하다고 할 수 있다. 이 때 일축 결정(uniaxial crystal)이면서 정자기 에너지와 자벽에너지만을 고려한 경우, 일축 결정이면서 결정자기이방성 에너지를 고려한 경우 그리고 양의 결정자기 이방성 상수를 갖는 입방정 결정의 경우를 고려한 경우 자구폭(D)은 각각 다음과 같은 식들로 표현 가능하다[6, 7]. 따라서 Fig. 2와 같이 고려하면 자벽의 개수(자구폭, D)는 실제 결정립의 두께 즉, 시편 내부로의 깊이(L)에 의해서도 결정됨을 알 수 있었다.

• 일축 결정이면서 정자기 에너지와 자벽에너지만을 고려한 경우

$$D = \sqrt{\frac{\gamma L}{1.7M_s^2}}$$

• 일축 결정이면서 결정자기이방성 에너지를 고려한 경우

$$D = \sqrt{\frac{2\gamma L}{K}}$$

• 양의 결정자기이방성 상수를 갖는 입방정 결정의 경우

$$D = \sqrt{\frac{4\gamma L}{c_{11}\lambda_{100}^2}}$$

D : domain width

γ : domain wall energy

L : thickness

M_s : saturation magnetization

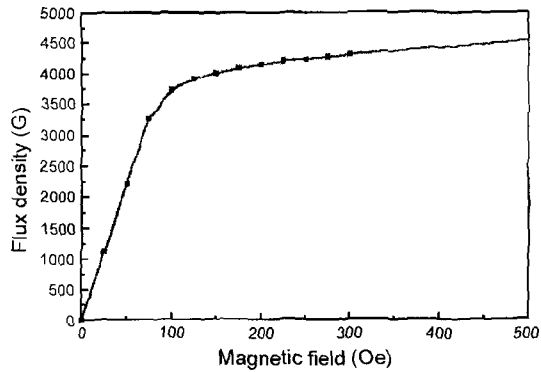


Fig. 3. The initial magnetization curve of MnZn ferrites. This curve includes the demagnetizing effect ($N_d=0.0027$) in order to compare with Bitter pattern.

K : crystalline anisotropy constant

c_{11} : elastic moduli

λ_{100} : magnetostriction constant

Fig. 3는 직경 6.6 mm, 두께 0.17 mm의 형태로 disk면에 평행한 방향으로 demagnetizing factor가 약 0.0027인 MnZn 페라이트의 초기 자화곡선(initial magnetization curve)이다. 본 실험에서는 가해진 자장에 따른 자구 구조의 변화를 관찰하기 위해 반자장 효과를 제거하지 않았다. 초기 자화곡선을 보면 약 100 Oe 정도까지는 자장을 가함에 따라 자화값이 직선적으로 증가한다. 즉, 일반적인 자화 곡선의 해석에 의하면 본 실험의 자화곡선에서는 100 Oe 정도까지는 자벽 이동에 의해 자화가 일어나며 100 Oe 이상에서는 자구 회전으로 인한 것임을 알 수 있다.

Fig. 4은 화살표로 표시된 결정립내의 자벽이 자장의 방향과 수직인 경우 자장 변화에 따른 자구 구조의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3의 초기자화곡선과 비교하면서 관찰

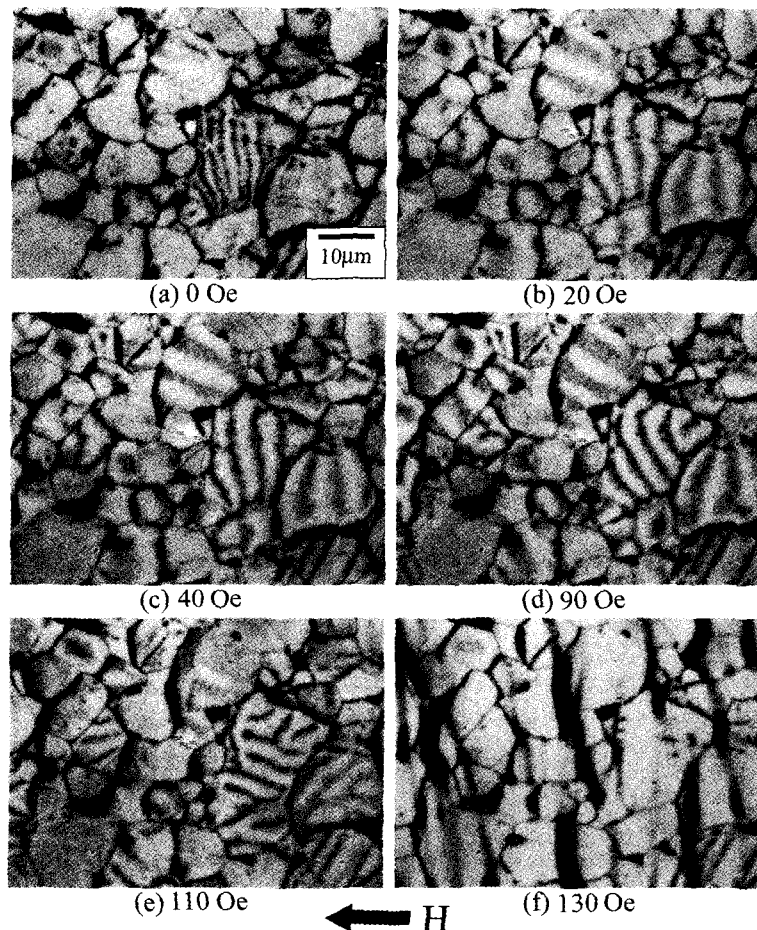


Fig. 4. Changes in domain structures when the field vertical to domain wall is applied.

해 보면 탈자화 상태(demagnetized state)인 (a)에서는 자벽이 8개인 것이 20 Oe인 (c)에서는 자벽이 절반인 4개로 감소한 것을 알 수 있다. 이것은 비록 표면에서의 자벽의 개수 변화이지만 결국 표면의 자구 구조는 내부의 자구 구조 변화와 밀접한 관계가 있기 때문에 초기 자장에서는 자벽이동이 주 자화기구임을 알 수 있다.

(c)~(g)를 보면 20~80 Oe 정도까지의 자장에서는 자벽의 모양 변화가 관찰되지 않으나 초기 자화곡선은 계속 직선적으로 증가한다. 이렇게 자화곡선의 계속 증가하는 것으로 보아 시편 내부에서는 basic domain의 자화가 계속 일어나고 있음을 알 수 있다. 즉 표면에서는 자벽이 고착되어 정자기 에너지를 최소화하기 위해 자구 변화는 없지만 내부에서는 자벽 이동이 일어나고 있음을 예상할 수 있었다. (g)~(k)의 90~120 Oe 정도의 자장에서는 자장을 더 가함에 따라 자벽이 회전, 다소 불규칙한 거동을 하여 결

국 가한 자장에 평행하게 배열하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 MnZn 페라이트의 결정자기이방성 상수가 대략 10^3 erg/cm^3 order 정도로 매우 작아 스핀이 자화용이 축으로부터 벗어나는 데 필요한 에너지가 적은 점을 고려하면 비교적 넓은 자장 범위에서 자벽 이동과 자구 회전이 복합적으로 발생한 것으로 추정할 수 있었다. 즉, 내부 자구의 자벽 이동과 자구 회전에 의해 표면에서의 자구 구조가 다소 불규칙하게 나타나는 것으로 판단되었다. 또한 포화 바로 직전의 자장 (k)에서 자벽이 가한 자장과 평행하게 배열하였으나 일반적인 이론과는 달리 결정립이 단자구로 되지 않고 자벽의 개수가 줄어들지 않는 것은 표면에 폐쇄구조가 형성되어 정자기 에너지를 줄이기 위한 것으로 판단된다. 마지막으로 포화자장 (l)에서는 magnetic colloid가 자장에 수직하게 배열한 것을 알 수 있는 데 이는 결정립이 포화되어 단자구가 되어 표면에 누설 자장이

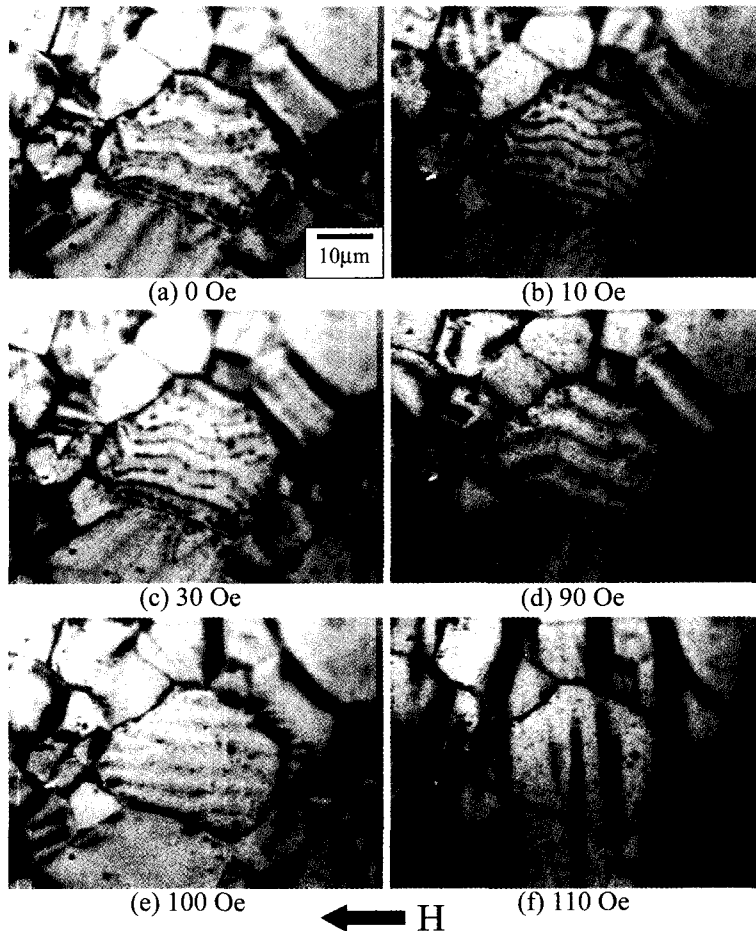


Fig. 5. Changes in domain structures when the field parallel to domain wall is applied.

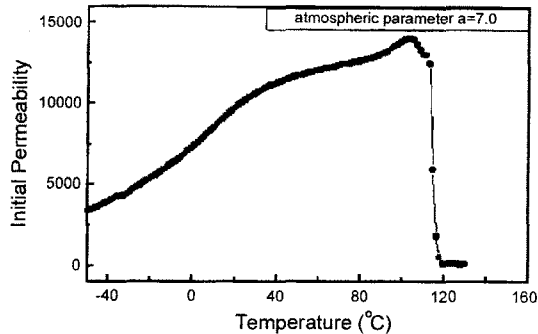


Fig. 6. Temperature dependence of initial permeability for MnZn ferrite with atmospheric parameter a .

없는 상태이거나 가한 자장의 크기가 magnetic colloid와 자벽사이의 인력보다 커져서 더 이상 colloid가 자벽에 붙을 수 없는 상태로 추정된다. 결정립내의 자벽이 가한 자장에 거의 평행한 경우도(Fig. 5) 수직인 경우와 같은 방법으로 설명 가능하다.

3.2 Modeling

Bitter method를 이용하여 자장을 가하면서 자구 구조를 관찰한 결과 결정자기이방성상수가 작은 MnZn 페라이트와 같은 연자성 재료의 경우 자장의 누설을 막는 것이 최우선 조건이 되기 때문에 관찰한 표면의 자구는 폐쇄자구라고 결론을 내릴 수 있었다. 먼저 온도에 따른 초투자율의 변화(Fig. 6)를 살펴 보면 SMP (Secondary Maximum Peak)가 나타나지 않는 사실로부터 $K_1 < 0$ 임을 알 수 있고 $K_1 < 0$ 인 입방정 결정의 경우 자화용이축이 $\langle 111 \rangle$ 이기 때문에 Fig. 7(a)와 같이 자구 구조를 모델링할 수 있으며 [6, 7] 가한 자장이 자벽에 수직, 평행한 두 가지 경우 모두 자구 구조 변화를 설명할 수 있었다. 자장과 자벽이 수직인 경우를 고려해 보면 Fig. 7(b)와 같이 표면의 폐쇄자구 중에서 가한 자장과 가까운 방향의 자화벡터를 갖는 폐쇄자구가 성장하고 먼 방향의 자화벡터를 갖는 폐쇄자구는 수축한다. 가한 자장과 자벽이 거의 평행한 경우도 같은 원리로 설명 가능하다.

IV. 결 론

1. 자장을 가하면서 자구 구조를 관찰한 결과 초기 자장 하에서 자구가 성장, 수축하는 자벽 이동 현상이 관찰되었으며, 이로부터 표면과 내부의 자구 구조가 다르다 하더라도 미소 자장에서는 자벽 이동이 MnZn 페라이트의 주 자

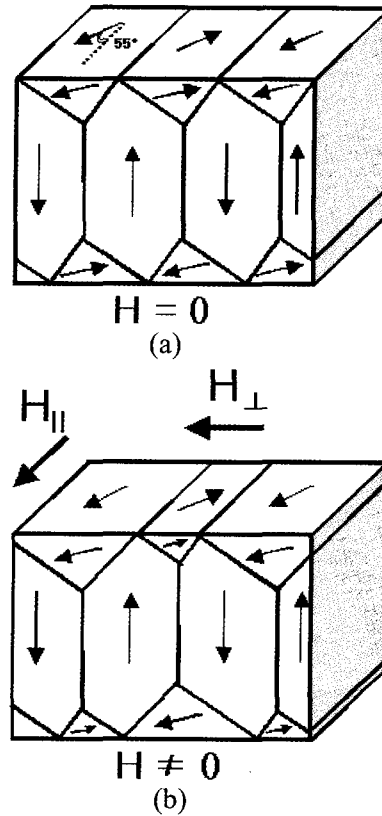


Fig. 7. Modeling of domain structure of MnZn ferrite (a) when no magnetic field is applied. (b) when the vertical or parallel magnetic field with respect to the domain wall is applied.

화기구임을 확인할 수 있었다.

2. 90~120 Oe 정도의 자장에서 자구 회전과 자벽의 불규칙적인 이동이 관찰되었는데 이는 연자성 재료인 MnZn 페라이트의 자벽의 이동과 자구 회전이 비교적 넓은 자장 범위에서 복합적으로 발생하기 때문에 나타나는 현상으로 추정되었다.

3. 온도에 따른 초투자율 변화로부터 자화용이축인 $\langle 111 \rangle$ 인 자구 구조를 모델로 세울 수 있었고 이 모델을 이용하여 가한 자장과 자벽이 수직, 평행한 경우의 자구 구조의 변화를 모두 설명할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 정보통신부에서 시행한 ‘산·학·연 공동 기술 개발사업의 정보전자통신용 소형 페라이트 코어 개발 과제’로 진행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] P. I. Slick, "Ferrites for Non-Microwave Applications" in *Ferromagnetic Materials*, Vol. 2, Chap. 3, E. P. Wohlfarth, ed., North-Holland Pub. Co., New York (1980).
- [2] V. A. M. Brabers, "Progress in Spinel Ferrite Research" in *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 8, Chap. 3, K. H. J. Buschow, ed, Elsevier Science (1995).
- [3] R. Morineau and M. Paulus, *IEEE Trans. Magn.*, **11**, pp. 1312-1314 (1975).
- [4] B. D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley Pub. Co., Notre Dame, pp. 292-297 (1972).
- [5] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, pp. 1006-1014 (1975).
- [6] D. J. Craik, *Solid State Physics*, Vol. 11, Chap. 13. Academic Press, New York (1974).
- [7] C. Kittel and J. K. Galt, *Solid State Phys.* **3**, pp. 437-565 (1956).

A Study of the Domain Structure of Polycrystalline MnZn Ferrites

S. J. Ahn and C. K. Kim

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

T. Y. Byun and K. S. Hong

School of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 8 May 2000, in final form 15 June 2000)

We made MnZn ferrites by conventional ceramic processing method and observed magnetic domain structures by Bitter method. The Bitter method revealed that the domain structure of the surface is stripe-like. When a magnetic field was applied, the domain wall motion was observed during the initial magnetization process and the irregular motion of domain wall or domain rotation was observed near the saturation magnetic field (90~120 Oe).