

## 리튬 웨라이트의 전기적 특성에 미치는 불순물의 영향

이 규 철  
전기 및 전자공학과  
(1985. 9. 30. 접수)

### 〈요 약〉

본 논문에서는 리튬 웨라이트의 제작과정에 따르는 미세구조의 차이와 전기적 특성의 변화를 연구하였다.

연질 리튬 웨라이트에 몇가지 불순물(Zn, Mn, Bi, Co, 및 Ti)을 첨가하고 소결 온도를 달리하여 시편을 제작하였다. 이 시편들의 구조상의 변화를 조사하기 위하여 소결 밀도, 기공도 등을 관찰하고, 비저항 및 비저항의 온도 의존성을 측정하였다. 특히 시편들의 미세구조와 전기적 특성에 미치는 불순물의 영향이 집중적으로 연구되었다.

## A Study on the Effect of Additives on the Electrical Properties of Lithium Ferrites

Lee, Kyu-chol  
Department of Electrical Engineering  
(Received September 30, 1985)

### 〈Abstract〉

Lithium ferrites with some additives (Zn, Mn, Bi, Co 및 Ti) were fabricated by conventional ceramic method at various sintering temperature. The changes of electrical properties and the differences in microstructure(such as densities and porosities) were measured for the investigation of both process route-structures and structures-properties relationships. Emphasis is placed on the examination of the effects of additives on microstructures and electrical conductivities.

### I. 서 론

웨라이트는 자기적인 특성과 함께 금속에 비하여 저항이 높다는 전기적 특성을 가지고 있어 와전류손(eddy current loss)이 적다는 등의 장점 이외에도 제작과정상 가격이 저렴하게 된다는 이점 때문에 현재 전자 산업분야에서 광범위하게 응용되고 있다.

리튬 웨라이트는 1960년대에 Baltzer<sup>1)</sup>에 의하여 개발된 이래 최근 그 특성을 컴퓨터 기억소자로써 요구되는 조건에 보다 접근 시키기 위한 연구가

활발하다.

리튬 웨라이트의 특성에 관한 데이터들은 논문에 따라 큰 차이를 보이고 있다. 예를 들어 비저항은 수십  $\Omega$ -cm 로 부터 수십 메가  $\Omega$ -cm, 잔류자속 밀도 Br 은 2,400에서 3,900 Gauss 에 까지 이르고 있다.

리튬 웨라이트는 소결 과정 중 약 1,000°C 정도의 온도에서 부터는 산소와 함께 리튬의 손실이 따르는 것으로 알려졌다<sup>2)</sup> Ridgley<sup>2)</sup> 등은 리튬 웨라이트의 특성 상의 큰 차이는 리튬의 손실에 기인한다고 밝혔다. 이와같은 리튬의 손실 때문에 리튬 웨라이트에 관한 명확하게 정의된 구조

상의 정보를 얻기 힘들다. 이것은 리튬 웨라이트의 미세적 구조가 제작 조건에 따라 크게 변한다는 것을 의미하며 또한 구조상의 차이는 그 특성에 큰 영향을 줄 것이다. 본 연구에서는 리튬 웨라이트의 화학적 조성, 소결온도 및 소결 시간등 제작조건을 변화시키면서 그와 같은 조건에서 제작된 시편들의 구조를 조사하고 또 그러한 구조의 시편들이 보이는 비전도도를 측정하여 제작 조건과 구조 및 구조와 전기적 특성 간의 상호 관계를 조사하고자 하였다. 이러한 목적을 위하여 화학 양론적 리튬 웨라이트와 Zn, Ti, Mn, Co, Bi 등의 첨가물을 포함하는 리튬 웨라이트를 1,000°C에서 1,200°C 범위의 소결 온도로 제작하였고 미세 구조상의 변화를 조사하기 위하여 소결밀도와 기공도를 측정하였다.

각 시편들의 비저항을 측정하였고 비저항의 온도의존성을 조사하였다.

## II. 리튬 웨라이트의 전기전도

### 1. 리튬 웨라이트의 결정 구조

리튬 웨라이트의 결정 구조는 역스핀넬(inverse spinel)제에 속한다.

스핀넬계 웨라이트의 단위포(unit cell)는 그림 1과 같이 여덟개의 기본단위로 구성되어 있으며  $M_8Fe_{16}O_{32}$ 의 화학식으로 나타낼 수 있다.<sup>5)</sup> 여기서 M 은 2가의 금속이다.

산소 이온은 면심입방 격자를 이루고 있으며, 단위포내에는 96개의 공간 위치가 존재한다. 즉 64개

의 사면체 위치(tetrahedral site)와 32개의 팔면체 위치(octahedral site)이며 사면체 위치(혹은 A 위치) 중 8개의 위치와 팔면체 위치(혹은 B 위치) 중 16개 위치가 각각 양 이온으로 점유되어 있다. 스핀넬 웨라이트의 화학식  $M^{2+}Fe_2^+O_4^{2-}$  중 2가의 금속 이온  $M^{2+}$ 은 (1가 이온)+(3가 이온)으로 대체될 수도 있다. 리튬 웨라이트  $Li_{16}Fe_{16}O_{32}$ 에서 ( $Li_8^+, Fe_8^{3+}$ )가  $M^{2+}$ 에 해당된다. 원래 스핀넬  $MgAl_2O_4$ 에서는 3가 이온이 B 위치에 있고 2가 이온이 A 위치에 존재하나  $LiFe_3O_8$  경우에는 8개의 2가 이온이 B 위치를 점유하고 16개의 3가 이온 중 8개는 B 위치, 나머지 8개는 A 위치를 점유하고 있다. 즉 역스핀넬(inverse spinel)구조이다.

Braun<sup>4)</sup>은 B 위치의  $Li^+$ 와  $Fe^{3+}$  사이에 장거리 질서가 존재함을 발견하였으며, 질서-무질서 전이온도는 735~755°C로 알려졌다. 많은 다결정 리튬 웨라이트에 있어서 팔면체 위치의 Li와 Fe 사이에 질서도가 다르며 이는 냉각온도 및 속도에 의존한다.

Dormann<sup>5)</sup>등에 의하면 800°C로 부터 수냉시켰을때 거의 무질서한 상태가 될 수 있었으며 800°C로 부터 공기 중에서 냉각시켰을 때 중간적인 질서를 얻을 수 있었다. Kato<sup>6)</sup>는 1,000°C로 부터 냉각수로 냉각시킴으로써 무질서한 구조를 얻었으며 이때 D.C. 저항이 10,000배 정도 감소하는 것을 관찰한 바 있다.

### 2. 리튬 웨라이트. 전도도

물질의 전도도  $\sigma$ 는

$$\sigma = ne\mu \quad (1)$$

여기서  $n$ : 캐리어 농도  
 $e$ : 캐리어의 전하  
 $\mu$ : 이동도

이다.

웨라이트의 전기 전도는 전도과정에 기여하는 캐리어의 종류에 따라 이온전도와 전자전도로 분류된다.

이온 전도는 물질내의 하전 이온들의 운동에 의하여 생긴다.

이온의 이동도  $\mu$ 는 Einstein의 식

$$kT\mu = eD \quad (2)$$

로부터

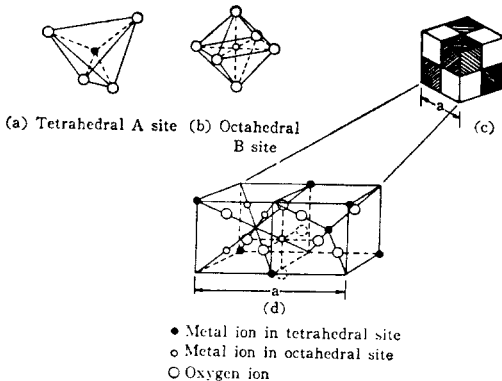


그림 1. 스핀넬 웨라이트의 결정구조

$$\mu = \frac{eD}{kT} = \frac{eD_0}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

여기서  $D$ : 확산계수

$E$ : 이온이동도에 대한 활성화 에너지

가 된다. 이온의 운동은 격자 공공 농도(Vacancy concentration)에도 의존한다. 열평형 상태에서 공공의 농도는

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{W}{2kT}\right) \quad (3)$$

여기서  $W$ : 격자 공공을 만드는데 필요한 에너지

이다. 식 (1), (3), (4)로부터 이온전도는

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{Dne^2}{kT} \\ &= \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \end{aligned} \quad (5)$$

로 쓸 수 있다.

전자 전도는 고체 내에서의 전자나 홀의 운동에 기인한다. 이에 대하여는 현재 두가지 모델이 제시되어 있다. 첫째는 식(1)에서 전도도가 주로 캐리어 농도에 의존하는 경우이다.

캐리어 농도는

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \quad (6)$$

여기서  $E_f$ : 에너지 갭

로 쓸 수 있다. 만약 불순물이 격자에 첨가되어 밴드 갭 내에 도너 혹은 억셉터 상태를 초래하면

$$\sigma = \begin{cases} \sigma_{\text{intrinsic}} + n_{d,0} e \mu_n \exp(-\Delta E/kT), & \text{donors} \\ \sigma_{\text{intrinsic}} + n_{a,0} e \mu_p \exp(-\Delta E/kT), & \text{acceptors} \end{cases} \quad (7)$$

여기서

$$\Delta E: \begin{cases} E_c - E_d, & \text{donors} \\ E_v - E_a, & \text{acceptors} \end{cases}$$

$n_{d,0}$ : 도너의 농도

$n_{a,0}$ : 억셉터의 농도

가 된다.

만약  $n_{d,0}$  나  $n_{a,0}$  가 충분히 크면 전도현상은 주로 불순물에 의한 전도 기구에 의한 것이 될 것이다.

전자 전도의 또 다른 모델은 "호핑전도"라 할 수 있다. 이 경우 전하 캐리어 농도는 일정하며 이동도는

$$\mu = \mu_0 T^r \exp\left(-\frac{g}{kT}\right) \quad (8)$$

여기서  $g$ : 호핑을 위한 활성화 에너지

로 주어진다. 이 경우 전도도의 온도에 대한 의존성은 이동도의 온도에 대한 의존성에 기인하게 된다.

일반적으로 페라이트에 있어서 제일철이온(terrous ion)과 제이철 이온(ferric ion)들이 동일한 격자 위치에 존재할 경우 비저항은 높은 값을 보인다. Koop는 Ni-Zn 페라이트에서 산화제일철이 중량비로 약 0.42% 함유되어 있을 경우에 비저항 값이 약  $10^3 \Omega\text{-cm}$ 가 되나 이 시료를 더 완벽하게 산화시킨 결과 비저항이 약  $10^8$ 배로 증가하는 것을 발견하였다. 이는 다음과 같이 설명되었다. 즉 제일철 이온의 잉여 전자는 유사한 상태의 제이철 이온으로 이동하는데 극히 적은 에너지로 충분하며 두 이온들의 valence state는 서로 교환된다. 전체의 영향하에서 이들 잉여 전자들은 하나의 철 이온으로부터 다음 이온으로 호핑하여 전기 전도에 기여한다고 생각될 수 있다.

Uitert 등은 니켈·아연 페라이트에 있어서 저항값의 화학당량에 대한 의존성을 조사하였다. 그 결과를 보면 철의 함량이 화학당량보다 클 경우 저항값이 감소하는데, 이는 여분의 철이  $\text{Fe}^{2+}$ 를 형성하는 결과를 초래하여 저항값을 감소시키는 것으로 해석되었다. 또 stoichiometric material에 소량의 불순물을 첨가할 경우 저항값이 감소하는 경우도 있다. Verwey<sup>8)</sup> 등은 니켈 산화물에 1가의 리튬을 첨가하여 2와 같은 현상을 보였으며, 이는 전기적으로 중성을 유지하기 위하여 리튬이 니켈 이온 중 일부를 3가로 변화시킨 것으로 해석되었다.

### III. 실험장치 및 방법

#### 1. 시편 제작

시편의 원료로는 특급 시약용을 사용하였으며, 순도 이외에도  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 은 결정상태를,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 은 비포면적(표면적/질량)값을 고려하여 선정하였다. 평량시의 오차를 줄이고 제작 과정에서 첨가될 불순물의 양을 상대적으로 적게 하기 위하여 각 시료의 양은 적어도 500[g] 이상으로 하였다. 제작과정은 통상적인 세라믹 제조법을 따랐으나 예비실험을 통한 경험에 의하여 하소 과정은 생략하였다. 시편은 직경 20[mm]의 디스크 형으로 성형하였으며 성형시 압력은  $2[\text{t/cm}^2]$ 로 하였다. 소결은 실리코니트 바를 발열체로 사용한 큐비로에서 공기 분위기에서 행하였다. 200°C에서 약 1시간 등온을 유지한 후,

시간당 약  $300^{\circ}\text{C}$ 씩 온도를 올려  $800^{\circ}\text{C}$ 에서 역시 1시간 가량 등온을 유지시켜 수분 및 결합제 등의 유기 물질을 제거하고 각 소결 온도까지 올렸다. 소결 밀도, 기공도 및 전기적 특성의 변화를 관찰하기 위하여 소결 반응이 생기기 이전 온도인  $1,000^{\circ}\text{C}$ 로 부터  $1,050^{\circ}\text{C}$ ,  $1,100^{\circ}\text{C}$ ,  $1,150^{\circ}\text{C}$ ,  $1,200^{\circ}\text{C}$ 로 소결시켰으며 소결 시간은 2시간으로 하였다. 병각은 각 시편 공통적으로 약 12시간에 걸쳐 로 내에서 행하였다.

## 2. 밀도 및 기공도 측정

소결 밀도와 기공도를 측정하기 위하여 Fryer<sup>9)</sup> 등

이 고안한 방법에 따라 제작한 장치를 사용하였으며 그림 2에 이를 보였다.

## 3. 비저항 측정

시편의 비저항을 측정하고 비저항값의 온도 의존성을 조사하기 위하여 그림 3과 같은 장치를 이용하였다. 전극으로는 알루미늄을 증착하여 오염성 접촉이 된 것을 확인하였다. 시편 표면과 내부간에 저항의 비균질성을 조사하기 위하여 시편을 소결한 상태에서 저항을 측정하고 약  $0.1\text{mm}$ 씩 시편을 잘아 내면서 두께의 변화에 따른 비저항을 구하였다. 1,000번 연마지를 사용하여 양면을 모두 갈았으며 매회 전극을 새로 증착하였다.

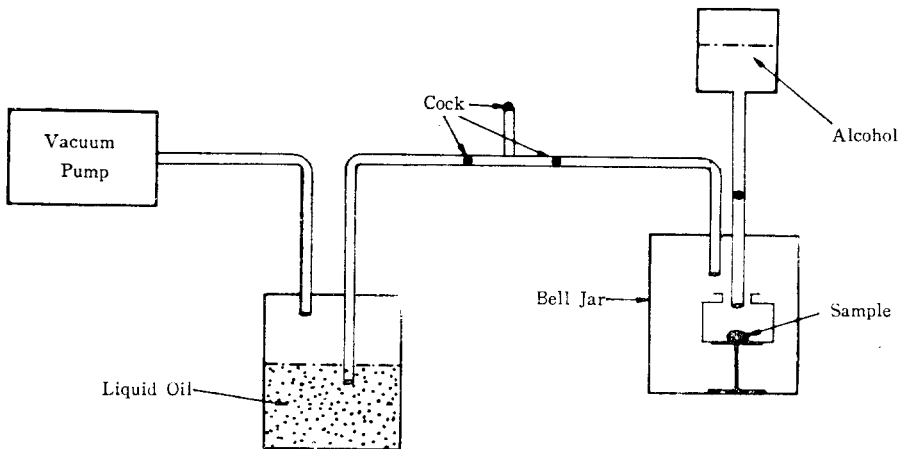


그림 2. 밀도와 기공도 측정 장치

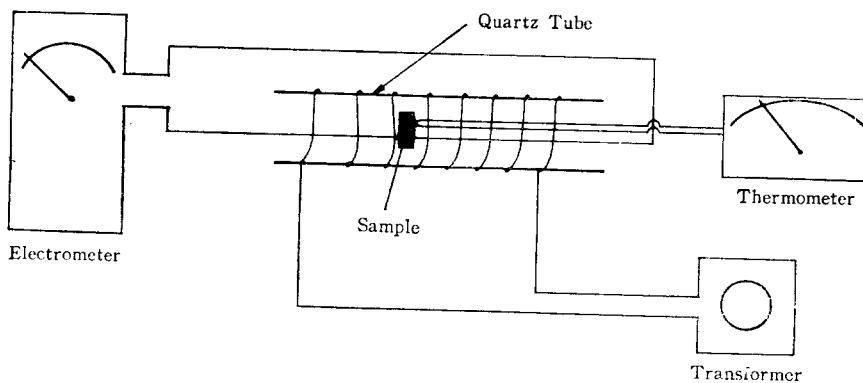


그림 3. 비저항의 온도 의존성 측정 장치

IV. 실험결과 및 고찰

1. 소결 온도 및 조성에 따른 소결성의 변화

순수한 리튬 웨라이트와 여기에 Zn, Ti, Bi 등이 첨가된 웨라이트 시편들의 소결 밀도의 변화를 그림 4에 보였다. 그림 5, 6에서는 리튬 웨라이트에 함유된 첨가물의 비율과 소결 밀도의 관계를 살펴보고 있다.

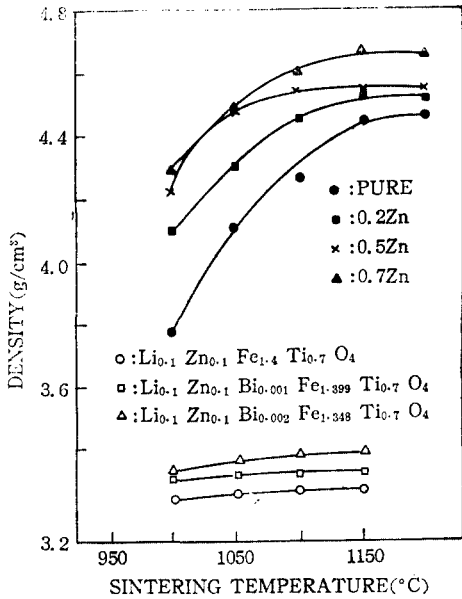


그림 4. 리튬 웨라이트의 소결 온도에 따른 소결 밀도

순수한 리튬 웨라이트의 경우 1,000°C에서 소결한 시편의 밀도는 약 3.5[g/cm³] 정도이었으며 소결 온도가 높아짐에 따라 밀도도 커져서 1,175°C에서는 이론 밀도의 약 95% 정도에 달했으며 Zn가 첨가되면 밀도가 증가하였다. Zn의 첨가량과 밀도의 증가는 거의 선형적이며 이 관계는 그림 5에서 더욱 확실히 나타난다.

Zn이 0.2몰 첨가되었을 때는 1,150°C 정도에서, 그리고 Zn이 0.5몰 첨가되었을 때에는 1,050°C 정도에서 소결이 완료됨을 알 수 있다. 즉 Zn을 적정량 첨가하여 소결 온도를 순수한 경우보다 100°C 정도 낮출 수 있을 것이다.

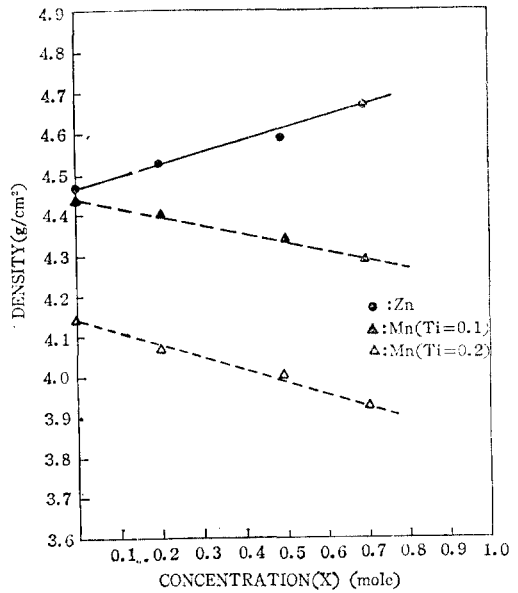


그림 5. 리튬 웨라이트의 Zn과 Mn 농도에 따른 소결 밀도

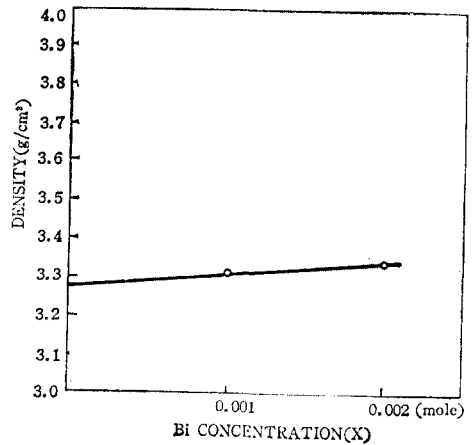


그림 6. 리튬 웨라이트의 Bi 농도에 따른 소결 밀도

Zn가 0.1몰, Ti이 0.7몰 함유된 시편은 순수한 리튬 웨라이트보다 밀도가 상당히 낮았다. 여기에 Bi가 첨가되면 밀도가 선형적으로 증가하였으나 그 증가율은 미세하다(그림 6) 이 시편들은 모두 본 실험에서 행한 소결 온도 범위(1,000°C~1,200°C)에서 소결 밀도가 증가하지 않았다. 즉 1,000°C 이하에서 소결이 완료됨을 알 수 있다. 그

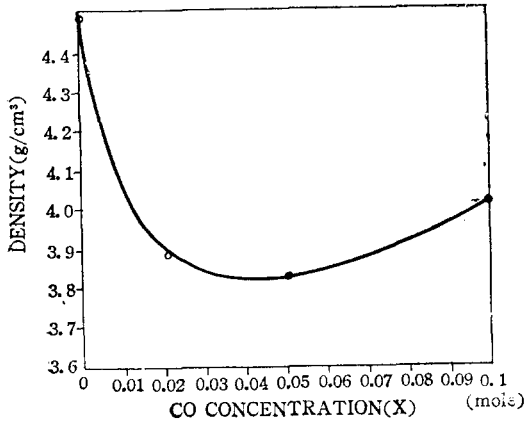


그림 7. 리튬 웨라이트의 Co 농도에 따른 소결 밀도

림 4, 5, 6, 7에서 볼 수 있듯이 Zn와 Bi는 밀도를 증가시키는데 반하여 Ti, Mn, Co는 밀도를 감소시킨다. 이들 소결 밀도에 관한 결과는 그림 8, 9에서 보인 기공도의 변화와 거의 연관성을 찾을 수 없다.

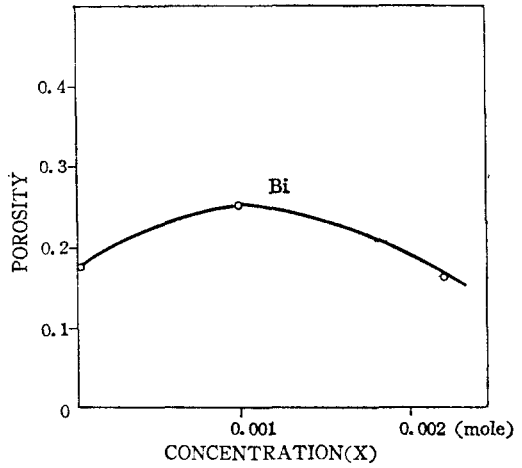


그림 9. Bi의 농도와 기공도의 관계

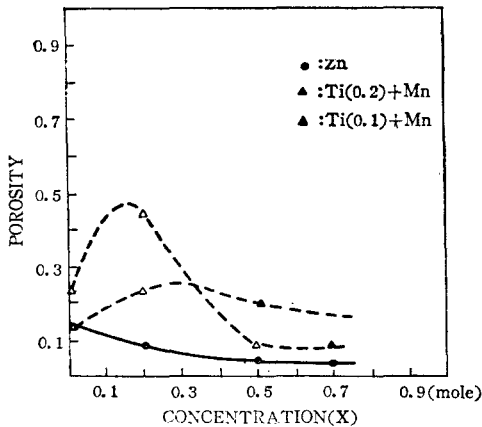


그림 8. 첨가물의 농도와 기공도의 관계

기공은 고온에서 시료 내에 포획되어진 가스의 결과이고 이 가스는 주로 산소의 손실과 리튬의 휘발에 기인하며 그림 8, 9에서 조성비와 일정한 관계는 없었다. 기공들은 시편 단면 상에서 볼 때 전 기적 통로가 될 면적을 줄이는 결과를 가져올 수도 있고 또 시료 내부에 습기를 흡수시키는 역할을 할 수도 있으므로 저항치에 큰 영향을 주게 될 것

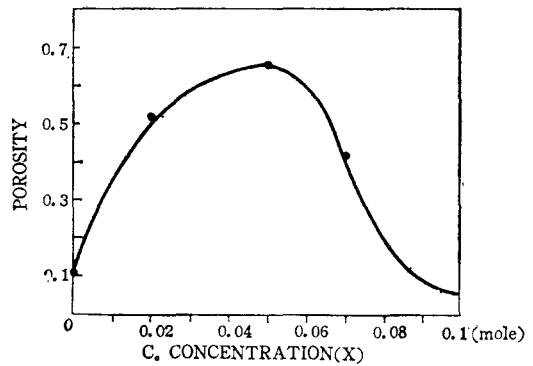


그림 10. Co 농도와 기공도의 관계

이다.

## 2. 비저항의 변화

시편 내부의 저항의 균질성 여부를 조사하기 위하여 시편 양면을 조금씩 연마해 가면서 비저항을 측정 한 결과가 그림 11에 있다. 표면에서 약 1mm까지는 비저항 값이 크게 감소하였다. 즉 시편 표면에 저항이 매우 큰 박막이 존재하였다. 이것은 Van Uiter<sup>10)</sup>가 Ni-Zn계 웨라이트에 대하여 행한 실험결과와 상반되고 있다. Uiter는 Zn가 표면에서 증발하므로 표면에 Fe<sup>2+</sup>의 형성을 증진시키고 이 결과로 저항이 낮은 표면 층이 생긴다고 설명하였다. 이와 달리 본 실험결과는, 앞 절에서 언급한 바와 같이 리튬 웨라이트의 소결 과정 중 리

티움 및 산소의 손실이 크다는 특성 때문에 다음과 같이 설명하는 것이 타당할 것이다. 즉 소결 과정 중 산소 손실의 결과로,

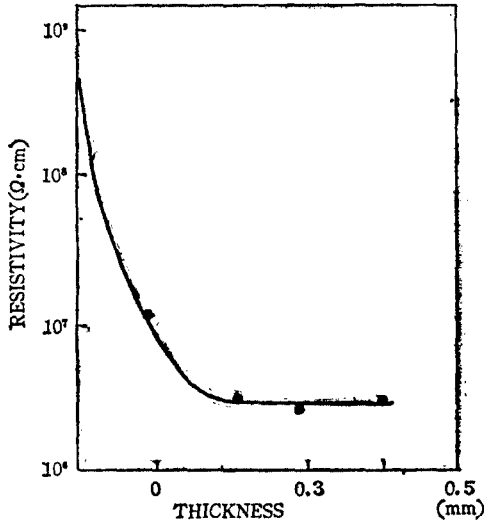


그림 11. 시편의 두께와 비저항의 관계

$Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$  와 같이 제이철 이온이 감소하게 된다. II-2절에서 언급한 바와 같이  $Fe^{2+}$ 로 부터  $Fe^{3+}$ 로의 전자 호핑이 전기 전도에 주로 기여한다면 앞에서의 결과로 시편 내에 형성된  $Fe^{2+}$  이온은 전도도를 높이는, 즉 저항을 낮추는 효과를 가져올 것이다. 이를 다시 공기 분위기에서 냉각시킬때 표면 부근의  $Fe^{2+}$  이온은 다시 산화하게 된다. 따라서 표면의  $Fe^{2+}$  농도는 감소하게 되고 그 결과 저항이 높은 표면 층이 형성될 것이다.

그림 12, 13에 각각  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  및 여기에  $Li_2CO_3$  가 0.2몰(B),  $Fe_2O_3$ 가 0.2몰(C) 초과하여 첨가된 시편의 비저항값의 온도 의존성을 보였다. 세 경우 모두 비저항값이 온도에 대하여 지수적으로 증가하며  $Li_2CO_3$ 와  $Fe_2O_3$ 가 과량 첨가되었을 때 stoichiometry 경우 보다 비저항이 높아진다. 이것은 제 2 상의 효과나 무질서에 기인하는 것으로 판단된다. 시료내에  $Fe_2O_3$ 가 증가하면  $Fe^{2+}$ 의 전도작용이 더 활발해질 것이지만 팔면체 위치(II 절 참조)의  $Fe^{2+}$ 는 시료내에 무질서도를 증대시킬 수 있으며, 따라서 Austin<sup>11)</sup> 등에 의해 제시된 바와 같이 II 절의 식 8의 활성화 에너지 g 량에 영향을 주어 캐리어의 이동도  $\mu$ 를 감소시키게 된다.

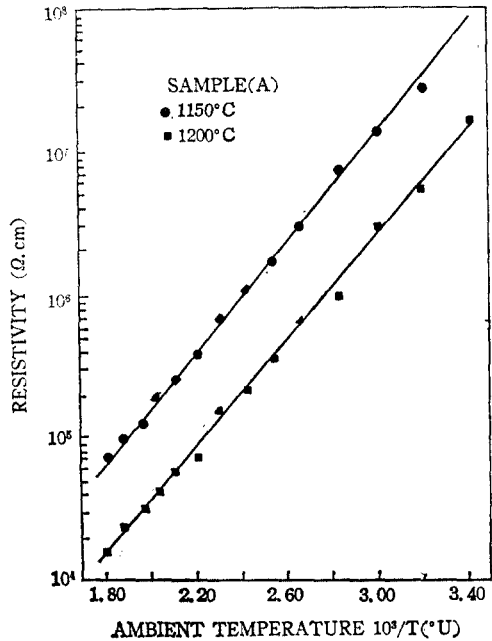


그림 12. 리튬 웨라이트의 R-T 특성

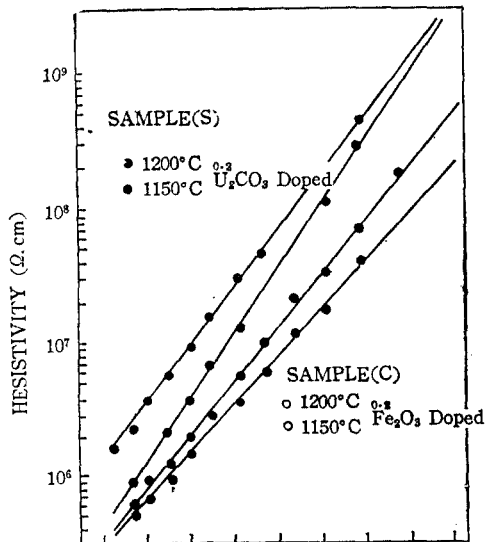


그림 13. 리튬 웨라이트의 R-T 특성

그림 14, 그림 15에 불순물이 첨가된 시편들의 비저항값의 변화를 보였다. Zn의 첨가량에 따라 비저항이 약간 감소하여 같은 조성비에 대한 West<sup>12)</sup> 등의 결과(그림 30)와 상반되는 형태를 보인다. 이것에 대하여는 다음과 같은 해석이 가능하다. West

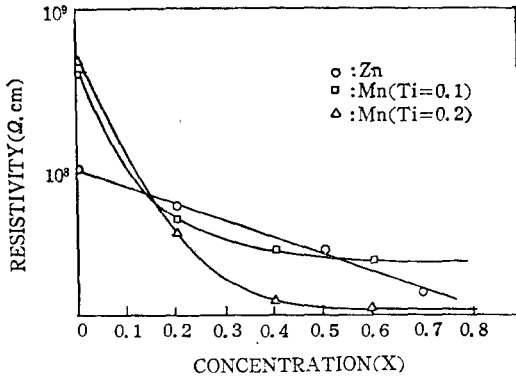


그림 14. 리튬 웨라이트의 불순물 농도에 따른 비저항의 변화

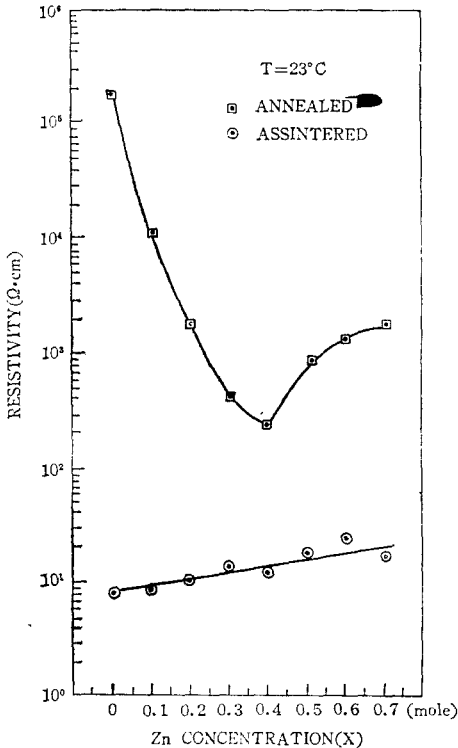


그림 15. 리튬 웨라이트의 Zn<sup>2+</sup> 농도에 따른 비저항의 변화

등은 웨라이트 제작시 열소성법을 이용하였다. 본 연구에서는 보통 소성법에 의해 소결하고 로 내에서 약 12시간에 걸쳐 서방시켰다.

그림 15의 West의 결과를 보면 동일한 조성의 시료를 980°C에서 4시간 annealing 하였을 때의 비저항 값은 본 연구의 실험 결과에 가까웠으며 Zn의 증가에 따라 비저항이 감소하는 현상도 본 실험과 유사하다. 이에 대하여 Ridgely<sup>2)</sup>의 연구를 도입하여 해석할 수 있다.

Ridgely 등은 Li 웨라이트의 소결 온도와 Li 순신의 연구에서 900°C 이상으로 2차 열처리를 하거나 혹은 서방시킨 시편은  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침전물과 리튬 웨라이트의 혼합물 상태로 볼 수 있다고 하였으며 이 결과로 비저항값은 달라질 것이며, 따라서 West의 실험결과와 본 실험의 차이가 설명된다.

## V. 결 론

본 연구를 통하여 얻은 결과 중 중요한 몇가지를 요약하면 다음과 같다.

1. 리튬 웨라이트는 본 실험에서와 같은 방법으로 제작할 경우 1,175°C 정도가 최적의 소결 온도로 판단된다.
2. 순수한 리튬 웨라이트 표면에는 저항이 매우 높은 박막이 존재한다. 이것은 냉각과정에서 Fe<sup>2+</sup>이온이 표면에서 산화되는 결과이다.
3. Zn가 첨가되면 리튬 웨라이트의 비저항은 예상과 반대로 감소하였으며 이는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고용체에 기인 한다.
4. Zn를 적정량 첨가하면 소결 밀도를 증가시키고 소결 온도를 100°C 이상 낮출 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. Baltzer, P.K. U.S. Pat. 3303987 May. 15 (1962).
2. Ridgley, D.H. et al. J. Amer. Ceram. Soc. 53(6) pp.304-311, June, (1970)
3. Bragg, W.H. Phil. Mag. 30, 305(1915)
4. Braun, P.B. Nature 170, 1123-1124(1952)
5. Dormann J.L. et al Proc. Ferrites, Jap. 01pB2-3 (1980).



6. Kato, E. Bul. Chem. Soc. Japan 31(I), 113 (1978)
7. Standley, "Oxide Magnetic Materials" Oxford Univ. Press (1972)
8. Verwey, E. J. Z. Kristallogr. Kristallgeom 91A, (1965)
9. Pointon, A. J. J. Amer. Cer. Soc. 52, 3, 157 (1969)
10. Van Uitert, L. G. J. Chem. Phys. 24, 306 (1956)
11. Austin I. G. Solid State Comm. 18, 41(1978)
12. West, G. et al J. Amer. Cer. Soc. 50, 7, 343 (1968)