

## Investigation of High Frequency Properties of Y-type Hexaferrite Dependence on Synthesis Condition

Jung Tae Lim and Chul Sung Kim\*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 21 February 2014, Received in final form 26 March 2014, Accepted 28 March 2014)

The samples of  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  was synthesized by the solid-state reaction method. The toroids of  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  were sintered with various sintering temperature at 1050, 1100, 1150, and 1200 °C, and studied by x-ray diffractometer, vibrating sample magnetometer, network analyzer, and Mossbauer spectrometer. From the XRD patterns, the density of samples increased with increasing sintering temperature. From the magnetic hysteresis curves up to 10 kOe at 295 K, the saturation magnetization ( $M_s$ ) of  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  samples in various sintered at 1050, 1100, 1150, and 1200 °C were showed around  $M_s = 33.0$  emu/g. However, With increasing sintering temperature, the coercivity ( $H_c$ ) of samples decrease. Complex permeability and permittivity of samples in various sintering temperatures were measured between 100 MHz to 4 GHz. With increasing sintering temperature, the permeability of samples increase.

**Keywords** : Y-type hexaferrite, Mössbauer spectroscopy, permeability, permittivity

### 소결 조건에 따른 Y-type Hexaferrite의 고주파 특성

임정태 · 김철성\*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2014년 2월 21일 받음, 2014년 3월 26일 최종수정본 받음, 2014년 3월 28일 게재확정)

$\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  시료를 습식분쇄로 이용한 직접 합성법을 사용하였으며, 소결 조건의 변화에 따른 시료 제조후, x-선 회절기(XRD), 진동시료형 자화율측정기(VSM), 회로망 분석기, 그리고 피스바우어 분광기 측정을 이용하여 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다. X-선 회절 실험을 통해 Y-type hexaferrite가 주상임을 알 수 있었고, 소결 온도가 증가할수록 밀도가 증가하였다. 상온에서 10 kOe까지의 자화이력곡선 측정 결과, 포화 자화 값은 모든 시료가 약 33 emu/g으로 비슷한 값이 나왔으며, 보자력은 소결 온도가 증가할수록 감소하였다. 회로망 분석기를 통해 100 MHz부터 4 GHz까지 투자율과 유전율을 측정하였다. 그 결과, 소결 온도가 증가할수록 투자율과  $\tan \delta$ 는 감소하였다.

**주제어** : Y-type hexaferrite, 피스바우어 연구, 투자율, 유전율

### I. 서 론

현재 무선통신기기의 발달로 고주파 대역에서 Radio frequency(RF) 소재의 소형화, 광대역화, 고효율을 요구되어 있으며, 이로 인해 투자율( $\mu$ )과 유전율( $\epsilon$ )의 특성을 가지는 자성물질을 이용한 RF 소재가 많이 연구되고 있다. 특히, 1950년대부터 연구가 진행된 Y-type hexaferrite는 자기전기(magnetoelectric) 효과에 의한 실온에서의 발현 가능성이 있

는 다중강체리는 흥미로운 물리적 특성을 가지고 있으며, 또한, 높은 자기 이방성에 의해 100 MHz부터 수 GHz까지의 고주파 대역에서의 RF소재로써 연구되어지고 있다[1-6]. 고주파에서의 주파수 특성에 영향을 끼치는 투자율은 전이금속의 분포와 소결 조건에 직접적으로 관련되어 있다. Y-type hexaferrite의 모조성인  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}(\text{Co}_2\text{Y})$ 에 경우 낮은 포화자화( $M_s$ ) 값에 의해 투자율이 상대적으로 낮게 보고되고 있다[7]. 따라서, 본 연구에서는  $\mu$ 에 영향을 미치는  $M_s$ 를 향상시키기 위해 비자성 Zn 이온을 치환함으로써 증가시키고, 1050, 1100, 1150, 1200 °C에 해당하는 각각의 소결온도에서 시료를 제조 후, x-선 회절기(XRD)와 진동시료형 자화율측정

기(VSM)을 이용하여 결정구조 및 자기적 특성에 대해 연구하였고, 고주파에서의 전자기적 특성을 회로망 분석기(NA)로 통해 확인하였다. 또한, 피스마우어 분광기를 통해 Y-type hexaferrite 구조안에서 자성 이온의 부궤자 점유율과 미시적인 자기적 기원에 대해서 연구하였다.

### II. 실험방법

Ba<sub>2</sub>CoZnFe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> 시료를 직접 합성법을 사용하여 제조하였다. BaCO<sub>3</sub>(98%), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(99%), ZnO(99.8%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.42%)를 출발 물질로 사용하여, ball Mill를 통해 24시간 동안 습식분쇄를 하였다. 분쇄 된 시료를 건조하여 1000 °C에서 3시간 동안 하소를 한 후, 하소 된 시료를 다시 ball Mill로 통해 12시간 동안 습식분쇄를 하였다. 마지막으로 분쇄 된 시료를 건조하여, 내경이 3.04 mm, 외경이 7 mm인 toroid 형태로 성형 후 1050, 1100, 1150, 1200 °C 온도에서 각각 소결하였다. 제조된 시료의 결정학적 특성은 Cu-K $\alpha$ 선( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )을 사용하는 Philips 사의 X'pert PW1830 XRD를 이용하여 XRD 실험을 통하여 확인하였으며, 거시적인 자기적 특성은 VSM으로 확인하였다. 또한, 피스마우어 분광 실험을 통해 미시적인 자기적 특성을 분석 하였다. 전기역학적 등가속도형 피스마우어 분광기를 이용하였으며,  $\gamma$ -선원은 Rh 금속에 확산 시킨 실온상태의 57Co 단일선원을 사용하였다. 시료의 주파수에 따른  $\mu$ 와  $\epsilon$ 의 특성은 100 kHz에서 8.5 GHz까지 측정이 가능한 Agilent 사의 E5071C NA를 이용하여 toroid 형태의 소결체로 측정하여 Agilent 85071 프로그램을 통하여 Nicolson-Ross model로 계산하여  $\mu$ 와  $\epsilon$ 를 분석하였다[8].

### III. 결과 및 논의

1050, 1100, 1150, 1200 °C의 소결온도에서 제조된 Ba<sub>2</sub>CoZnFe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> 시료에 대한 295 K에서의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. XRD 측정 결과, 모든 시료는 Y-type상이 주상임을 확인 할 수 있었으며, 시료의 결정구조는 공간 그룹이 R-3m인 rhombohedral구조로 확인되었다[9, 10]. 소결 온도가 증가하면서, 단위포의 부피가 증가하였으며, toroidal 형태의 실제 측정 밀도도 3.9, 4.4, 4.5, 4.8 g/cm<sup>3</sup>로 증가하였다. 이러한 밀도의 증가는 소결 온도의 증가에 따른 grain size의 증가로 판단되며, 공극이 없는 이론적인 Y-type hexaferrite의 밀도에 가까운 1200 °C에서 소결한 시료가 높은 투자율을 보일 것으로 예상된다.

Fig. 2는 295 K에서 10 kOe까지의 측정 된 자기이력곡선을 보여준다. 자기이력곡선에서 각각의 소결온도에서 제조된 Ba<sub>2</sub>CoZnFe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> 시료는 페리자성의 거동을 보였으며, 포화자

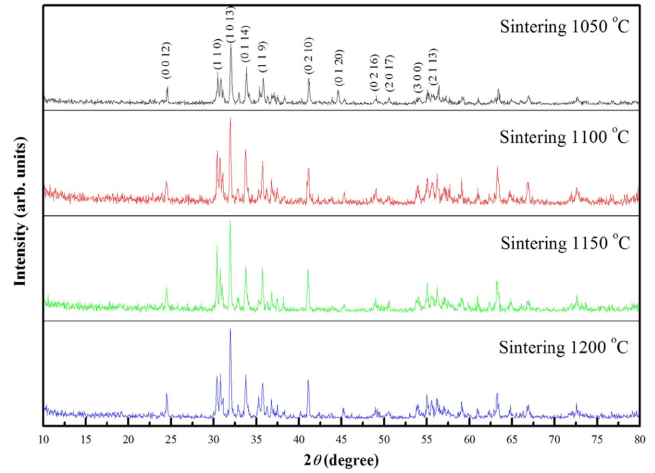


Fig. 1. (Color online) Refined x-ray diffraction patterns for Ba<sub>2</sub>CoZnFe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> at 295 K.

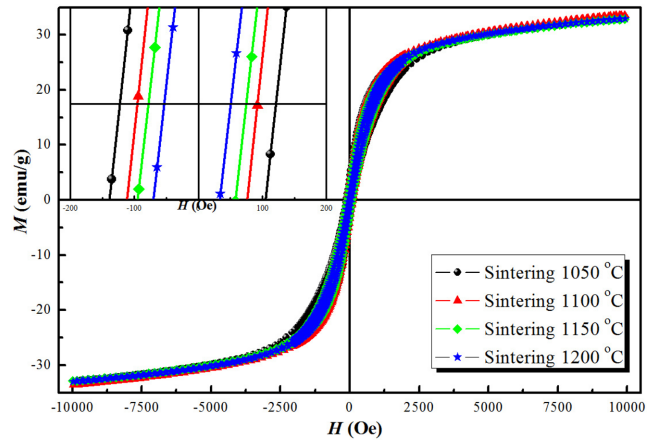


Fig. 2. (Color online) The hysteresis loops of Ba<sub>2</sub>CoZnFe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> at 295 K.

화 값( $M_s$ )은 각각 33.0, 33.6, 32.9, 33.0 emu/g으로 비슷한 결과를 나타내었다. 비자성 Zn 이온이 down-spin 방향의 tetrahedral site로 치환되어, 모조성 Co<sub>2</sub>Y보다 포화자화 값이 증가하여, 투자율이 증가 될 것으로 예상된다[9]. 또한, 보자력( $H_c$ )은 소결온도가 증가할수록 각각 121.7, 93.8, 76.6, 51.9 Oe로 감소하였다. 이는 소결체의 grain size의 증가에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 3는 주파수에 대한 각각의 온도에서 소결된 시료들의  $\mu$ , 투자 손실( $\tan \delta_\mu$ ),  $\epsilon$ , 유전 손실( $\tan \delta_\epsilon$ ) 특성을 각각 나타내었고, 목표 주파수인 1 GHz의 특성 결과를 Table I에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라서  $\mu$ 는 증가를 하였다. 이는 비슷한  $M_s$  값에도 불구하고, 소결온도가 증가하여 grain size의 증가에 의한 것으로 판단된다. 일반적인 금속 이온을 치환한 결과와 마찬가지로,  $\mu$ 와  $\tan \delta_\mu$ 가 소결온도가 증가함에 따라 동시에 증가 하였다. 따라서, 1 GHz에서  $\tan \delta_\mu$ 이

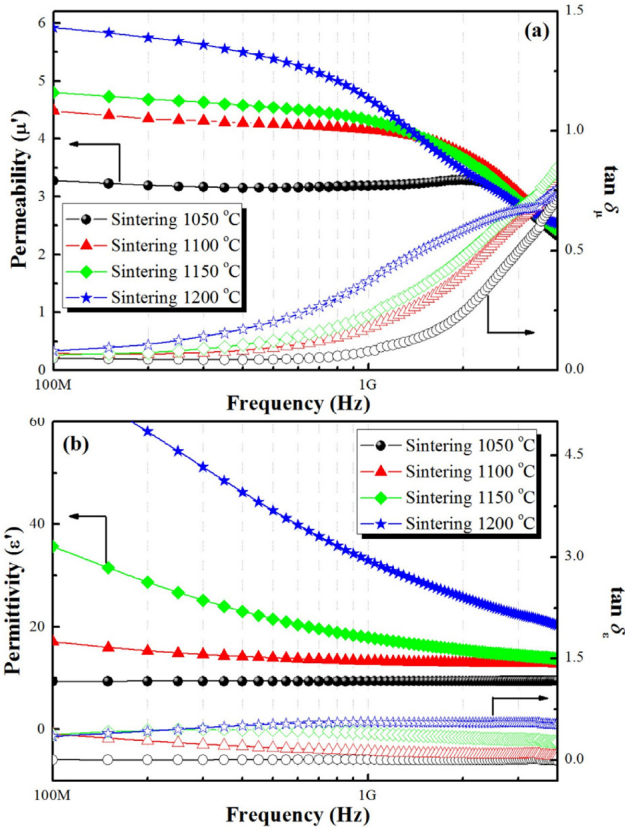


Fig. 3. (Color online) Frequency dependence of properties for  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  at various temperature.

Table I. Frequency dependence of permeability  $\mu$ , magnetic loss  $\tan \delta_\mu$ , permittivity  $\epsilon$ , dielectric loss  $\tan \delta_\epsilon$  for  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  samples at various sintering temperature.

Sintering Temp.	$\mu$	$\tan \delta_\mu$	$\epsilon$	$\tan \delta_\epsilon$
1050 °C	3.186	0.078	9.384	0.009
1100 °C	4.169	0.176	13.332	0.132
1150 °C	4.322	0.230	17.920	0.402
1200 °C	4.693	0.371	32.954	0.564

0.1 이하의 값을 가지는 1050 °C에서 소결한  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  시료가 GHz 영역에서의 자성체 RF 소재로서의 응용가능성이 있음을 확인하였다. 또한,  $\epsilon$ 의 경우 1150 °C 이상에서 소결한 시료는, 모든 주파수영역에서 일정하게 유지하지 못하고, 소결온도가 증가함에 따라,  $\epsilon$ 와  $\tan \delta_\epsilon$ 가 모두 증가하였다.

1 GHz에서 가장 좋은 특성을 가진 1050 °C으로 소결한  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  시료의 미시적인 자기적 거동을 확인하기 위해 포스파우어 분광실험을 수행하였다. Fig. 4는 1050 °C에서 소결한  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  시료의 4.2 K의 포스파우어 스펙트럼을 보여주고 있다. Y-type hexaferrite는  $3b_{\text{VI}}$ ,  $6c_{\text{IV}}^*$ ,  $6c_{\text{VI}}$ ,  $18h_{\text{VI}}$ ,  $6c_{\text{IV}}$ ,  $3a_{\text{VI}}$ 의 6개의 결정학적 부격자를 가지고 있으며, 이에 따라 6개의 sextets으로 최소자승법에 의한 Lorentizan

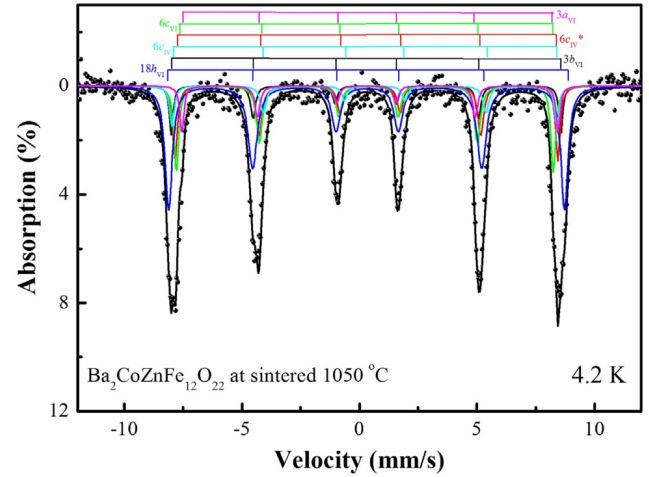


Fig. 4. (Color online) Mössbauer spectra of  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  at 4.2 K.

Table II. Results of Mössbauer spectra for  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  in sintered 1050 °C at 4.2 K.

	$3b_{\text{VI}}$	$6c_{\text{IV}}^*$	$6c_{\text{VI}}$	$18h_{\text{VI}}$	$6c_{\text{IV}}$	$3a_{\text{VI}}$
$H_{\text{hf}}$ (kOe)	514.97	506.11	498.41	523.22	508.93	497.40
$\delta$ (mm/s)	0.28	0.37	0.31	0.32	0.43	0.37
Area (%)	8.45	15.45	18.50	40.55	8.53	8.52

Line으로 분석하였으며, 그 분석치는 Table II에 나타내었다. 분석 결과, 주변에 가장 많은 자성 이온이 분포한  $18h_{\text{VI}}$  site의 초미세자기장( $H_{\text{hf}}$ )이 가장 큰 것으로 분석되었고, T-block보다 상대적으로 작은 S-block 안에 있는  $6c_{\text{IV}}$ ,  $3b_{\text{VI}}$  site의  $H_{\text{hf}}$ 이 크게 분석되었다. 이성질체 이동치( $\delta$ ) 값을 통해 시료의 Fe 이온은 모두  $\text{Fe}^{3+}$  상태와 high spin으로 존재함을 알 수 있다. 또한,  $3b_{\text{VI}}$ ,  $6c_{\text{IV}}^*$ ,  $6c_{\text{VI}}$ ,  $18h_{\text{VI}}$ ,  $6c_{\text{IV}}$ ,  $3a_{\text{VI}}$  부격자의 점유율은 각각 8.45, 15.45, 18.50, 40.55, 8.53, 8.52%이었으며, 이는 비자성 Zn 이온이 down-spin 방향의 tetrahedral site에 치환되어,  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  hexaferrite보다 투자율이 증가된 것으로 해석된다.

#### IV. 결 론

습식분쇄를 통한 직접 합성법으로 제조된  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  시료를 XRD, VSM, NA, 포스파우어 분광기 측정을 이용하여 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다. XRD를 통해 Y-type hexaferrite가 주상임을 알 수 있었고, 소결 온도가 증가함에 따라 grain size가 증가하였다. 295 K에서 10 kOe까지의 자화이력곡선 측정 결과,  $M_s$  값은 모든 시료가 약 33 emu/g으로 비슷한 값이 나왔으며,  $H_c$ 은 소결 온도가 증가할수록 감소하였다. NA를 통해 100 MHz부터 4 GHz까지 투자율과

유전율을 측정하였다. 그 결과, 소결 온도가 증가할수록  $\mu'$ 과  $\tan \delta_{\mu}$ 는 감소하였다. 이는  $\mu'$ 의 증가에  $M_s$  값보다 grain size가 큰 영향을 끼치는 것으로 판단된다. 또한, 1 GHz에서  $\tan \delta_{\mu}$ 이 0.1 이하의 값을 가지는 1050 °C에서 소결한  $\text{Ba}_2\text{CoZnFe}_{12}\text{O}_{22}$  시료가 GHz 영역에서의 자성체 RF 소재로서의 응용가능성이 있음을 확인하였다. 또한, 피스바우어 분광실험을 통해 비자성 Zn 이온이 down-spin 방향의 tetrahedral site에 치환되는 것을 확인했다.

### 감사의 글

본 논문의 연구는 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행되었습니다(2013-000671).

### References

[1] B. W. Li, Y. Shen, Z. X. Yue, and C. W. Nan, Appl. Phys. Lett.

**89**, 132504 (2006).  
 [2] J. W. Wang, A. L. Geiler, V. G. Harris, and C. Vittoria, J. Appl. Phys. **107**, 09A515 (2010).  
 [3] Y. Bai, J. Zhou, Z. Yue, Z. Gui, and L. Li, J. Appl. Phys. **98**, 063901 (2005).  
 [4] H. J. Kwon, J. Y. Shin, and J. H. Oh, J. Appl. Phys. **75**, 6109 (1994).  
 [5] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **94**, 137201 (2005).  
 [6] J. Lee, Y. K. Hong, S. Bae, J. Jalli, G. S. Abo, J. Park, W. M. Seong, S. H. Park, and W. K. Ahn, J. Appl. Phys. **109**, 09E530 (2011).  
 [7] A. Collomb, J. Muller, and T. Fournier, Mat. Res. Bull. **28**, 621 (1993).  
 [8] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, Z. Yue, and L. Li, J. Magn. Mater. **264**, 44 (2003).  
 [9] A. M. Nicolson and G. F. Ross, IEEE Trans. Instrum. Meas. **19**, 377 (1970).  
 [10] J. T. Lim and C. S. Kim, IEEE Trans. Magn. **49**, 4192 (2013).  
 [11] K. L. Cho and C. S. Kim, IEEE Trans. Magn. **49**, 4291 (2013).