

## Crystallographic and Magnetic Properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ( $x=0, 0.5$ ) Prepared by Auto-Combustion Method

Sunghyun Yoon\*

Department of Physics, Gunsan National University, Gunsan 54150, Korea

(Received 17 May 2018, Received in final form 22 June 2018, Accepted 22 June 2018)

Crystallographic and magnetic effects of  $\text{Ca}^{2+}$  substitution in Sr hexaferrite were investigated in this study.  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 0.5$ ) powders were prepared by citrate auto-combustion method and subsequently sintered at 1200 °C under the atmosphere for 12 h. Crystallographic and composition analysis were done by using SEM, EDS, and XRD. Microscopic and macroscopic magnetism were examined by Mössbauer spectroscopy and VSM, respectively. The particle sizes distributed widely up to several  $\mu\text{m}$  and the samples were confirmed to be single phase M-type hexaferrite. Both the saturation magnetization ( $M_s$ ) and the coercivity ( $H_c$ ) decreased 14 % and 22 %, respectively as half of  $\text{Sr}^{2+}$  ions were replaced by  $\text{Ca}^{2+}$ . Meanwhile, the decrease of coercivity with the substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  could be explained by the decrease of effective magnetic anisotropy constant ( $K_{eff}$ ). These aspects were related with the distortions of 2b and 4f<sub>2</sub> crystallographic sites, which were also confirmed by XRD and Mössbauer spectroscopic characterizations.

**Keywords** : M-type hexaferrite, coercivity, magnetic anisotropy constant, Mössbauer spectroscopy, rietveld analysis

### Auto-Combustion 방법으로 합성한 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ( $x = 0, 0.5$ )의 결정학적 및 자기적 특성

윤성현\*

군산대학교 물리학과, 전북 군산시 대학로 558, 54150

(2018년 5월 17일 받음, 2018년 6월 22일 최종수정본 받음, 2018년 6월 22일 게재확정)

Sr hexaferrite의  $\text{Ca}^{2+}$  첨가에 따른 결정학적 및 자기적 효과를 고찰하였다.  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 0.5$ ) 시료는 citrate auto-combustion 방법으로 합성하였으며 1200 °C에서 12시간 동안 공기 중 열처리하였다. 시료의 형태학적, 결정학적 측정 및 화학적 조성분석은 SEM, EDS와 XRD를 이용하였으며 피스바우어 분광법과 VSM을 이용하여 미시적 및 거시적 자기특성을 각각 측정하였다. 시료의 입자크기는 수  $\mu\text{m}$ 까지 넓은 분포 폭을 보였으며 M-type hexaferrite 결정구조의 단일상임을 확인하였다. 절반의 Sr이 작은 원자 반경의 Ca로 치환됨에 따라 포화자기화  $M_s$ 와 보자력  $H_c$ 가 각각 14 %, 22 % 감소하였으며 보자력의 감소는 유효 자기이방상수  $K_{eff}$ 의 감소로 설명할 수 있었다. 이러한 변화는 XRD와 피스바우어 스펙트럼 분석에서 확인된 2b와 4f<sub>2</sub> 결정학적 자리의 변형에서 기인하는 것으로 설명할 수 있었다.

**주제어** : M-형 hexaferrite, 보자력, 자기이방성 상수, 피스바우어 분광학, rietveld 분석

#### I. 서 론

Magnetoplumbite 계열의 M-type hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 는 새로운 경자성체를 찾으려는 노력의 결과로 1950년대 필립스 연구소에서 처음 개발되었다. 근래 들어 희토류나 백금을 함유한 새로운 경자성체가 개발되었지만 물질의 안정성, 저렴하

고 쉽게 구할 수 있는 원료, 합성의 용이성이란 측면에서 여전히 경자성 재료로 각광받고 있다. 하나의 unit cell은 2개의  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  분자식 단위로 구성되어 총 64개의 원자로 이뤄져 있으며 그 안에 11종의 결정학적 자리가 존재한다. 이 중 24개의  $\text{Fe}^{3+}$  원자는 5가지의 상이한 결정학적 자리에 분포하며 3종류의 팔면체 자리(12k, 4f<sub>2</sub>, 2a), 1개의 사면체 자리(4f<sub>1</sub>), 1개의 이중 피라미드(bipyramidal) 자리(2b)를 채우는 것으로 알려졌다. 각각의  $\text{Fe}^{3+}$  원자는  $\text{O}^{2-}$  이온을 매개로 한 초교환 상호작용에 의해 반강자성 결합을 하며 3종류의 평행스핀

(12k, 2a, 2b)와 2종류의 반평행 스핀( $4f_1, 4f_2$ )으로 구분된다 [1-3]. 결과적인 자기구조는 이들 5가지 부격자에 의한 준강자성으로 Gorter model로 설명한다[4].

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 는 경자성 재료로서 큰 포화자기화( $M_s$ )와 보자력( $H_c$ ), 높은 큐리온도( $T_c$ )를 가지며 기계적으로 단단하며 화학적으로도 안정하다. 다양한 용도에 따라 부분적 이온 치환을 통해 상당한 자기적 특성의 개선이 보고되었다. 대표적인 예로  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 에서 Sr과 Fe를 La와 Co로 이중 치환하여 보자력과 magnetocrystalline anisotropy 등의 자기적 특성이 상당히 향상된 바가 있다[5].  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 에서 일부의  $\text{Fe}^{3+}$ 를 비자성  $\text{Al}^{3+}$ 로 대체할 경우엔 포화자기화는 줄어들지만 보자력은 증가함이 보고되기도 하였다[6,7]. 또한  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 에서  $\text{Sr}^{2+}$ 를 전부  $\text{La}^{3+}$ 로 대체할 경우 2a 자리를  $\text{Fe}^{2+}$ 가 차지하며 anisotropy field 값이 증가함이 보고되었다[8,9]. Lechevallier 등은 4f 전자껍질을 갖는 다양한 +3가 희토류를  $\text{Sr}^{2+}$  자리에 치환한 연구를 통해  $\text{Sr}^{2+}$  자리는 prolate 한 전자구조를 갖는 희토류(예를 들면  $\text{Gd}^{3+}$ )보다 oblate 한 4f 전자구조의 희토류(예를 들면  $\text{Pr}^{3+}$ )를 선호하는 사실을 밝혀냈다[10].

본 연구에서는  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 에서  $\text{Sr}^{2+}$ 의 절반을  $\text{Ca}^{2+}$ 로 치환한  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 0.5$ )의 결정학적 및 자기적 변화양상을 고찰해 본다. 다양한 희토류와 전이금속의 치환 연구에 앞서 우선 그 출발점이 되는 기본조성 물질의 물성탐구가 중요하기 때문이다. 특히 본 연구에서는 자성원자의 변화 없이  $\text{Sr}^{2+}$ 만을  $\text{Ca}^{2+}$ 로 치환하고 결정학적인 요인이 자기적 특성에 어떤 영향을 미치는가에 유의하여 고찰하고자 한다.

## II. 실험 방법

실험에 사용한  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 0.5$ ) 시료는 citric acid의 자동발화를 이용한 auto-combustion 방법으로 합성하였다. 적정 비율의  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  혼합 수용액에 금속 이온 기준 1 : 3의 몰 비율로 citric acid를 혼합하고 pH 7이 될 때까지  $\text{NH}_4\text{OH}$  용액을 가하였다. 그 후 혼합물 수용액을 가열하여 증발시키고 온도를 더 높여 자동발화를 유도하였다. 이렇게 얻어진 flake 형태의 검은 분말을  $1200^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 공기 중 열처리 후 서냉하였다.

합성된 시료입자의 형상을 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 이미지를 얻었다. 이와 함께 에너지 분산 분광분석(EDS)을 통해 시료의 정량적 원소 함량분석을 실시하였다. 합성된 시료의 결정상을 확인하기 위하여  $\text{Cu-K}\alpha$  선을 이용한 엑스선 회절분석(XRD)을 하였으며 GSAS + EXPGUI 패키지를 이용한 Rietveld Refinement를 수행하여 최적의 격자상수와 철 원자의 주변 이온과의 결합거리, 각도를 구해냈다.

합성된  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 0.5$ ) 시료의 미세적 자기구조를 확인하기 위하여 통상적인 투과형  $^{57}\text{Fe}$  포스바우어 분광법을 이용하였다. Pd 금속에 확산된  $^{57}\text{Co}$  감마선 단일선원을 이용하여 상온에서의 포스바우어 스펙트럼을 취하였으며  $\alpha\text{-Fe Foil}$ 을 이용하여 분광기의 눈금매기기를 하였다. 시료의 거시적 자성을 확인하기 위하여 시료진동형 자기력계(VSM)를 이용하여  $\pm 1.1$  T 구간에서 상온 자기이력곡선을 구하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

합성된 시료 중  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  시료입자의 SEM 이미지를 Fig. 1(a)에 나타냈다. 고온에서의 소결과정 때문에 분말입자의 크기분포 폭이 대략  $4\ \mu\text{m}$ 까지 매우 넓지만 육방정계 기반의 판상구조가 확연히 관찰된다. EDS에 의한 성분분석 결과 두 시료 모두 거의 목표조성에 가까운 것으로 나타났으며  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 의 경우 Sr : Ca : Fe의 5회 평균 원소함량이 1 : 0.98 : 11.6으로 분석되었다(Fig. 1(b)). 엑스선 회절패턴의 GSAS 분석 결과 합성된  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 0.5$ ) 시료는 모두 다른 불순물이 없는 공간그룹  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 의 magnetoplumbite 구조 단일 상으로 확인되었으며 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Rietveld 분석결과 얻은 격자상수  $a, c$  값을 Table I에 나타냈으며 대표적 Fe-O 원자 사이의 결합거리와 각도를 Table II에 정리했다.  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 의 격자상수는 이미 발표된 결과들과 거의 일치한다[11]. Sr 원자의 절반을 Ca 원자로 치환함에 따라  $c$ 는 약간 감소했으나  $a$ 는 아주 미세하게 증가하

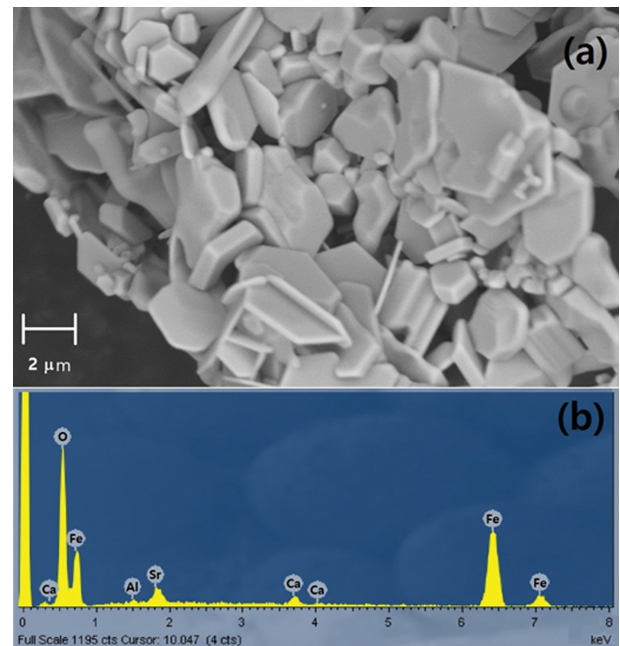
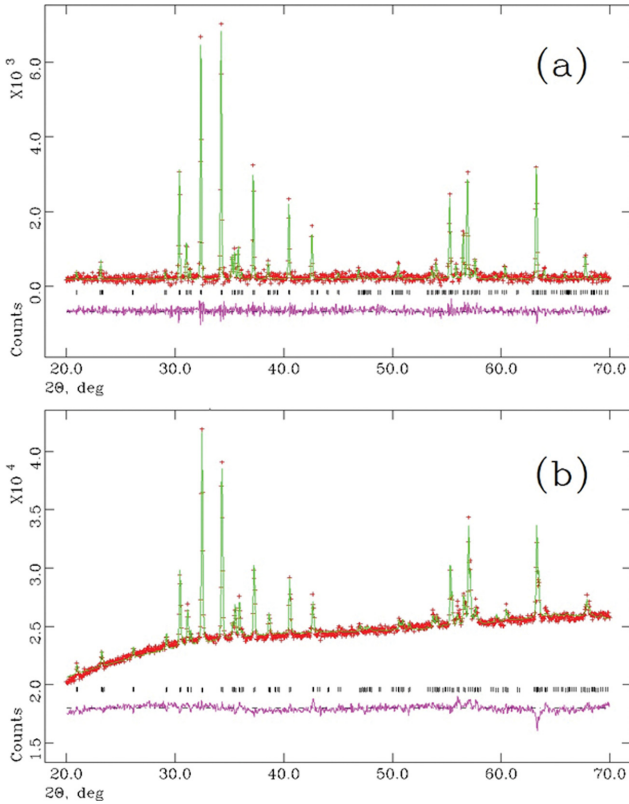


Fig. 1. (Color online) (a) Morphological SEM image of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  and (b) result of EDS analysis for  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ .



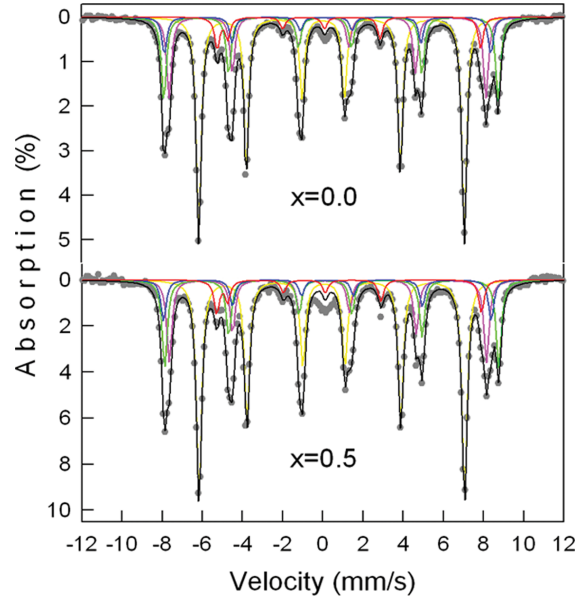
**Fig. 2.** (Color online) Results of Rietveld refinement of XRD data for (a) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and (b) Sr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

**Table I.** Lattice parameters and the maximum magnetization  $M_{1.1T}$ , coercivity  $H_c$ , and effective magnetic anisotropy constants  $K_{eff}$  for Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ( $x = 0, 0.5$ ).

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$M_{1.1T}^{**}$ (emu/g)	$H_c$ (G)	$K_{eff}$ (erg/cc)
0	5.8776	23.0374	50.8	3862	$3.02 \times 10^6$
0.5	5.8793	23.0030	43.6	2987	$2.45 \times 10^6$

\*\* $M_{1.1T}$  is the maximum magnetization values at  $H = 1.1$  T.

였다. Sr<sup>2+</sup>과 Ca<sup>2+</sup> 이온의 반경이 1.32 Å, 0.99 Å로 차이가 큼을 감안하면[12] 그 치환의 효과가 크지 않음을 알 수 있다. 이는 Ca<sup>2+</sup>나 Pb<sup>2+</sup>를 치환한 Sr hexaferrites에서 격자상수의 변화가 거의 없었던 이전의 결과[13]와 일치한다. M-type



**Fig. 3.** (Color online) Room temperature <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra for Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ( $x = 0, 0.5$ ).

hexaferrites에서 전이금속 자리의 치환과는 달리 Sr/Ca 자리는 크고 작은 다양한 크기의 이온치환에 대해 유연한 자리임을 시사한다. 실제로 Sr/Ca의 자리는 전이금속이 채워지는 interstitial 자리가 아니라 O<sup>2-</sup>와 함께 구조의 근간을 이루는 substitutional 자리이다. 반면 Fe-O 다면체는 치환에 따라 상대적으로 큰 변화를 보이며 특히 Sr/Ca 이온과 가까이 있는 2b와 4f<sub>2</sub> 다면체의 변형이 현저하다. 2b 자리의 bipyramidal 다면체는 Ca가 첨가됨에 따라  $c$  축 방향으로 짧아지고 그와 수직인  $a$ - $b$  평면 방향으로는 상당히 불룩해지는 변화를 보인다. 이에 비해 [111] 방향으로 비스듬히 기울어져있는 4f<sub>2</sub> 팔면체 자리는 비대칭적 trigonal 찌그러짐이 발생하는 것으로 나타났다. 2a 팔면체는 Fe-O 거리가 모두 동일하여 비교적 높은 대칭성을 유지한다.

Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>( $x = 0, 0.5$ ) 시료의 실온에서의 뫼스바우어 스펙트럼 분석결과를 Fig. 3에 나타냈다. 스펙트럼은 각각 12k, 4f<sub>1</sub>, 4f<sub>2</sub>, 2a, 2b 결정학적 자리의 Fe<sup>3+</sup> 원자에서 기인하는 6선 Lorentzian 스펙트럼의 중첩으로 분석하였다. 전기적

**Table II.** Bond lengths and bond angles calculated from Rietveld refinement for Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ( $x = 0, 0.5$ ).

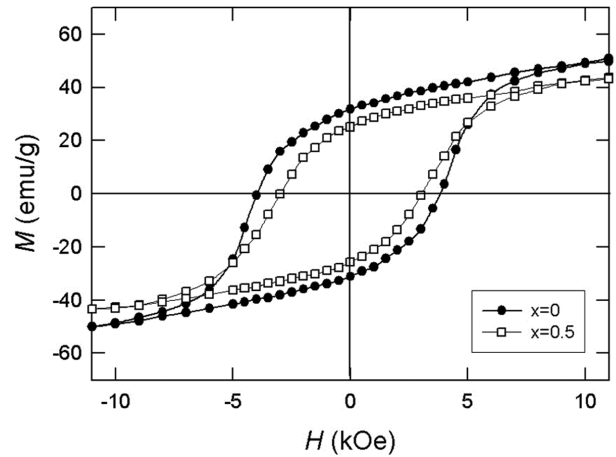
Type	Bond length (Å)		Type	Bond length (Å)		Type	Bond angle (°)	
	$x = 0$	$x = 0.5$		$x = 0$	$x = 0.5$		$x = 0$	$x = 0.5$
Fe(2a)-O	$1.96 \times 6$	$1.99 \times 6$	Fe(4f <sub>2</sub> )-O	$2.11 \times 3$	$2.52 \times 3$	O-Fe(2a)-O	87.6/92.4	84.7/95.3
Fe(2b)-O	$2.43 \times 2$	$2.32 \times 2$		$1.92 \times 3$	$1.91 \times 3$	O-Fe(2b)-O	120	120
	$1.23 \times 3$	$1.76 \times 3$	Fe(12k)-O	1.95	1.91	O-Fe(4f <sub>1</sub> )-O	111.9	108.6
Fe(4f <sub>1</sub> )-O	1.86	1.89		1.98	1.76	O-Fe(12k)-O	169.2	171.8
	$1.91 \times 3$	$1.97 \times 3$		$2.12 \times 2$	$2.08 \times 2$	Fe(4f <sub>1</sub> )-O-Fe(12k)	120.1	121.4
				$1.95 \times 2$	$1.98 \times 2$	Fe(4f <sub>2</sub> )-O-Fe(12k)	129.6	129.5

**Table III.** Hyperfine parameters and relative absorption areas for every crystallographic sites obtained from the fits of the Mössbauer spectra of Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (x = 0, 0.5).

	<i>x</i>	<i>H<sub>hf</sub></i> (T)	EQ (mm/s)	IS (mm/s)	Rel. area (%)
12k	0	41.1	0.20	0.23	48.7
	0.5	41.1	0.21	0.23	47.4
4f <sub>1</sub>	0	49.0	0.09	0.15	17.4
	0.5	49.1	0.09	0.15	17.8
4f <sub>2</sub>	0	51.8	0.14	0.27	18.5
	0.5	51.7	0.16	0.27	18.8
2a	0	50.5	0.02	0.21	8.2
	0.5	50.7	0.00	0.21	8.9
2b	0	40.8	1.06	0.18	7.2
	0.5	41.0	1.11	0.18	7.2

상호작용에 비해 큰 자기적 초미세 상호작용이 작용할 경우의 흡수선 위치에 대해 최소자승법을 적용하여 피스바우어 매개변수를 구하였으며 그 결과를 Table III에 정리하였다. 실온에서 초미세자기장은 40~51 T 범위에 있으며 이성질체이동 값이 0.15~0.27 mm/s 범위에 있어 Fe 이온의 전하상태가 +3 가임을 알 수 있다. 초미세 자기장 값의 크기관계는 4f<sub>2</sub> > 2a > 4f<sub>1</sub> > 12k > 2b로서 Evans 등의 결과와 일치한다[14]. 이성질체이동 값의 크기관계는 4f<sub>2</sub> > 12k > 2a > 2b > 4f<sub>1</sub>으로 사면체 4f<sub>1</sub> 자리의 이성질체이동 값이 다른 자리에 비해 작은 것으로 나타났다. 12k, 4f<sub>1</sub>, 4f<sub>2</sub>, 2a, 2b 결정학적 자리별 분광학적 흡수단면적의 상대적 비율은 이론적으로 50%, 16.7%, 16.7%, 8.3%, 8.3%가 된다. Table III에서 보듯 실험적인 값은 화학양론적인 이론치와 유사하나 작은 차이를 보이며 이는 각 자리별 되튐 없을 확률(recoil-free fraction)이 미세하게 다를 수 의미한다. 특히 2b와 12k 자리의 되튐 없을 확률이 다른 자리보다 상대적으로 작음을 예상할 수 있다. Table III에서 볼 수 있듯이 2b와 12k 자리는 상대적으로 큰 전기 이중극자분열 값을 갖고 있어 Fe-O 다면체의 비대칭성이 큰 자리임을 알 수 있다. XRD 분석 결과에서 언급했듯이 2b 자리의 전기이중극자분열 값이 Ca의 치환에 따라 다소 증가했으며 이는 2b 자리의 국소적 대칭성이 더 낮아졌음을 의미한다. 반면 2a 자리에 대한 전기이중극자분열 값은 거의 0에 가까운데 이는 Table II에서 보듯 팔면체 자리 중에서 대칭성이 가장 좋음을 반영한다. 하지만 2a, 2b 자리의 분광학적 흡수단면적이 다른 결정학적 자리에 비해 상대적으로 작아서 좀 더 신빙성 있는 분석이 필요하다. 전반적으로 Sr 원자에 비해 상대적으로 작은 크기의 Ca의 치환에 따른 피스바우어 매개변수의 현저한 변화는 발견할 수 없었다.

Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(x = 0, 0.5) 시료에 대해 VSM을 이용해 측정한 실온 자기이력곡선을 Fig. 4에 나타냈다. 이력곡선에서



**Fig. 4.** Room temperature *M-H* hysteresis loops for Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (x = 0, 0.5).

얻어진 1.1 T에서의 최대 자기화(*M<sub>1.1T</sub>*)와 보자력(*H<sub>C</sub>*) 값을 Table I에 비교하였다. SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 *M<sub>1.1T</sub>* 값은 50.8 emu/g이었으나 절반의 Sr을 Ca로 치환한 후 43.6 emu/g으로 약 14% 감소하였다. 반면 일단 높은 자기장을 가한 후 얻어지는 잔류자기화를 다시 0으로 만들기 위해 필요한 자기장 값인 *H<sub>C</sub>*는 Ca의 치환에 의해 3862 Oe에서 2987 Oe로 약 22% 감소하였다. 사실 본 실험에 사용한 최대 자기장의 세기 1.1 T는 시료를 완전히 포화시키기엔 충분치 못한 값이며 이 시료들의 실제 포화자기화는 이 실험에서 얻은 값들에 비해 상당히 클 것이다. 실제로 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>에 대해 이론적인 포화 자기화 값은 67.7 emu/g으로 알려졌다[11]. 또한 본 연구와 비슷한 최대 자기장 13.5 kOe 하의 실험에서 최대 자기화 값은 53.2 emu/g으로 보고된 바 있다[15].

실험결과에서 흥미로운 점은 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>에 Sr 대신 Ca를 첨가함에 따라 *M<sub>S</sub>*와 *H<sub>C</sub>*가 다소 감소했다는 점이다. 두 조성 모두 자성원자는 오직 Fe<sup>3+</sup> 뿐이며 XRD나 피스바우어 분석 결과 격자상수나 결정학적 자리 점유 상황, 스핀구조 등에 눈에 띄는 변화가 없다. 따라서 Ca의 치환에 따른 *H<sub>C</sub>*의 감소에는 좀 더 미시적인 근본 원인이 있으며 그것은 자기적 요인보다는 결정구조적 요인이라는 것을 예상할 수 있다. *H<sub>C</sub>*에 영향을 미칠 수 있는 요소로는 크게 (1) 자기 이방성과 (2) 시료의 입자크기가 있다. 먼저 실온에서 유효 자기 이방성 상수(*K<sub>eff</sub>*)의 크기를 정성적으로 고찰하기 위해 law of approach to saturation 방법[16]을 이용하여 포화 즈음의 자기화 거동을 다음 공식에 수치적으로 fitting하였다.

$$M = M_S \left( 1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + \kappa H$$

이 때 *M-H* 곡선 중에서 *H<sub>C</sub>*보다 큰 부분만을 이용했으며 *H*

는 걸어준 자기장의 세기,  $M_S$ 는 포화 자기화 값으로 여기서는 최대 자기화  $M_{1,IT}$  값을 사용하였다(따라서 ‘유효’ 자기 이방성 상수라는 용어를 사용하였다.). 위 식에서  $A$  항과  $\kappa$  항은 각각 micro-stress와 외부 자기장에 의해 유도된 자구 자기화로서 이 분석에서는 고려하지 않았다.  $B$  항은 결정의 자기이방성과 관련된 항이며 crystalline anisotropy field  $H_a$  와  $B = H_a^2/15$ 의 관계가 있다[17].  $SrFe_{12}O_{19}$ 의 평균적 밀도  $5.3 \text{ g/cm}^3$ 을 이용하여 추산한  $K_{eff} = H_a \cdot M_S/2$ 를 Table I에 나타냈다. 일반적으로 M-type hexaferrite에서의 single ion anisotropy 경향은  $2b > 4f_2 > 2a > 4f_1 > 12k$ 의 순서로 알려져 있으며 bipyramidal  $2b$ 와  $4f_2$  자리에 있는  $Fe^{3+}$ 의 영향이 다른 자리에 비해 5~7배 정도 커서 가장 지배적인 것으로 알려져 있다[18,19]. 앞서 XRD와 피스바우어 분광학적 결과에서 보았듯 Ca의 치환에 따른  $2b$ 와  $4f_2$  자리의 변형이  $K_{eff}$ 의 상당한 감소를 유도한다면 Stoner-Wohlfarth 이론을 따라 다음 관계식

$$H_C = c \left[ \frac{2K_{eff}}{M_S} - nM_S \right]$$

에 의해  $H_C$ 의 감소를 설명할 수 있다[20]. 실제로 Table I에서 볼 수 있듯이  $SrFe_{12}O_{19}$ 와  $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ 의  $K_{eff}$ 는 각각  $3.02 \times 10^6$ 와  $2.45 \times 10^6 \text{ emu/cc}$ 로서 그 감소 비율 19%는  $M_S$ 의 감소를 14% 보다 큼을 알 수 있다. 위 식에서 둘째 항은 demagnetizing 항이며 따로 고려하지 않았다.

다음으로 입자의 크기도  $H_C$ 를 결정하는 중요한 요소이다. 상대적으로 큰 결정립을 가진 multi-domain particles에서  $H_C$ 의 현저한 감소가 관측되는데, 이는 자기화 과정이 magnetic easy axis 반대 방향으로의 자기화벡터의 회전보다 domain wall의 이동에 의해 훨씬 수월하게 일어나기 때문이다[21]. 본 시료의 열처리 온도가  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 높고 SEM 이미지에서 입자의 크기가 수  $\mu\text{m}$ 에 이르는 것으로 볼 때, 입자의 크기는 이미 multi-domain 범주에 있는 것으로 볼 수 있다. 따라서 치환된  $Ca^{2+}$ 가 domain wall motion에 영향을 미쳤을 가능성도 원인으로 꼽을 수 있으나 본 실험결과에서 정확한 추정 어렵다. 이들 시료의 거시적 자성의 거동을 정량적으로 확실하게 규명하기 위해서는 시료를 포화시키기 위해 충분히 강한 외부 자기장 하에서의 실험이 필수적인 것으로 보인다.

#### IV. 결 론

Auto-combustion 방법으로 합성한  $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$  ( $x = 0, 0.5$ ) 시료에 대해 자기적 특성의 결정학적 요인에 대해 연구하였다. 시료는  $P6_3/mmc$ 의 공간군을 갖는 M-type hexaferrite였으며 Rietveld 분석결과 비교적 작은  $Ca^{2+}$ 의 치환에 따라

격자상수에는 큰 변화가 없었으나  $2b$ 와  $4f_1$  자리의 변형이 관찰되었다.  $Ca^{2+}$ 의 치환에 따른 결정학적 변화는 피스바우어 스펙트럼의 분석에서도 나타났으나 미시적 피스바우어 매개 변수의 현저한 변화는 관찰되지 않았다. 반면 VSM을 통한 거시적 자기특성은  $Ca^{2+}$ 의 치환으로 포화자기화와 보자력이 다소 감소하는 변화가 관측되었다. 보자력의 감소는 자기 이방성상수의 감소로 설명할 수 있었으며 이는 single ion anisotropy에의 영향이 가장 지배적인  $2b$ 와  $4f_2$  자리의 결정학적 왜곡에 기인하는 것으로 설명하였다. 이밖에도  $Ca^{2+}$ 의 치환이 보자력을 감소시키는 방향으로 multi-domain 입자의 domain wall motion에 영향을 줬을 가능성도 나타났으나 좀 더 강한 자기장 하에서의 실험이 필요하다.

#### 감사의 글

이 연구는 2016학년도 군산대학교 연구교수 연구비 지원에 의해 수행되었음.

#### References

- [1] J. Fontcuberta and X. Obradors, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 2335 (1988).
- [2] A. H. Morrish, The physical principles of magnetism, IEEE Press, New York (2001), p. 522.
- [3] A. Xia, C. Zuo, L. Chen, C. Jin, and Y. Lv, J. Magn. Magn. Mater. **332**, 186 (2013).
- [4] E. W. Gorter, IEEE Trans. Magn. **104B**, 225 (1957).
- [5] L. Lechevallier, J. M. Le Breton, J. F. Wang, and I. R. Harris, J. Phys.: Condens. Matter. **16**, 5359 (2004).
- [6] H. Z. Wang, B. Yao, Y. Xu, Q. He, G. H. Wen, S. W. Lang, J. Fan, G. D. Li, L. Shan, and B. Liu, J. Alloy. Compd. **537**, 43 (2012).
- [7] T. T. V. Nga, N. P. Duong, and T. D. Hien, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 1141 (2012).
- [8] F. K. Lotgering, J. Phys. Chem. Solids **35**, 1633 (1974).
- [9] M. Kupferling, Roland Grossinger, M. W. Piefer, G. Wiesinger, H. Michor, C. Ritter, and F. Kubel, Phys. Rev. B **73**, 14408 (2006).
- [10] L. Lechevallier, J. M. Le Breton, A. Morel, and P. Tenaud, J. Phys.: Condens. Matter. **20**, 175203 (2008).
- [11] Z. F. Zi, Y. P. Sun, X. B. Zhu, Z. R. Yang, J. M. Dai, and W. H. Song, J. Magn. Magn. Mater. **320**, 2746 (2008).
- [12] R. D. Shannon, Acta Crystallograpica A **32**, 751 (1976).
- [13] A. Hooda, S. Sanghi, A. Agarwal, and R. Dahiya, J. Magn. Magn. Mater. **387**, 46 (2015).
- [14] B. J. Evans, F. Grandjean, A. P. Lilot, R. H. Vogel, and A. Gerard, J. Magn. Magn. Mater. **67**, 123 (1987).
- [15] J. H. de Araujo, J. M. Soares, M. F. Ginani, F. L. A. Machado, and J. B. M. da Cunha, J. Magn. Magn. Mater. **343**, 203

- (2013).
- [16] S. Chikazumi, *Physics of ferromagnetism*, 2<sup>nd</sup> ed., Oxford University Press, New York (1997), p. 506.
- [17] Z. Yang, C. S. Wang, X. H. Li, and H. X. Zeng, *Mater. Sci. Eng. B* **90**, 142 (2002).
- [18] Y. Xu, G-L. Yang, D.-P. Chu, and H.-R. Zhai, *Phys. Stat. Sol.* (b) **157**, 685 (1990).
- [19] G. Albanese, *J. Phys.* **38**, C1-85 (1977).
- [20] Y. Yang, F. Wang, X. Liu, J. Shao, and D. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.* **421**, 349 (2017).
- [21] B. K. Rai, S. R. Mishra, V. V. Nguyen, and J. P. Liu, *J. Alloy. Compd.* **581**, 275 (2013).