

Structure and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite Prepared by Sol-Gel Method

Ji-Eun Yoo, Tae Whan Hong, and Young-Min Kang*

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received 3 December 2018, Received in final form 10 December 2018, Accepted 11 December 2018)

$\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) spinel ferrites were prepared by sol-gel method using precursors of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Crystalline spinel phase were confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis for all the samples synthesized at $T \geq 400^\circ\text{C}$. Scanning electron microscope (SEM) was used for the study of microstructure. The average crystalline size increases from 17.6 nm to 96.2 nm with increasing synthesis temperature from 400°C to 1000°C for the $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Sintering process was conducted at 1000°C and 1250°C , respectively, on $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) samples synthesized at 400°C . B-H curve and complex permeability measurements were performed on these samples and the effect of composition, sintering temperature on the magnetic properties were investigated.

Keywords : Ni-Zn ferrite, sol-gel, B-H curve, complex permeability

졸겔법을 통해 합성한 Ni-Zn Ferrite의 구조와 자기적 특성

유지은 · 홍태환 · 강영민*

한국교통대학교 화공신소재공학부, 충주시 대학로 50, 27469

(2018년 12월 3일 받음, 2018년 12월 10일 최종수정본 받음, 2018년 12월 11일 게재확정)

본 연구에서는 졸겔법으로 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$)를 합성하였다. 합성 온도가 400°C 이상일 때 단상의 spinel 상이 합성되었으며, 온도가 400°C 에서 1000°C 로 증가함에 따라 입자 크기도 17.6 nm에서 96.2 nm로 증가하였다. 400°C 에서 합성한 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) 시료에 대해 1000°C 및 1250°C 의 온도에서 각각 소결 공정을 진행하였다. 소결체에 대하여 B-H curve 및 복소투자율 spectra를 측정하여 Ni 치환량 및 소결 온도에 따른 자기적 특성의 변화를 연구하였다.

주제어 : Ni-Zn ferrite, 졸겔법, B-H 곡선, 복소투자율

I. 서 론

지난 수 십 년 간 연자성 ferrite 소재는 직접회로, 고주파 통신 소자, 센서 등 다양한 분야에 사용되고 있으며 학계와 산업계에서 꾸준히 연구 개발이 되어왔다. 그 중 입방정계 spinel 구조를 가지는 Ni-Zn ferrite는 높은 투자율과 낮은 보자력, 높은 저항 특성을 가지고 있어 원거리 통신기 (telecommunication devices)와 마이크로파 디바이스 (microwave device), 전자파 흡수체 등으로 응용되고 있다 [1-5]. 최근 전기전자통신 기기의 소형화와 정보량의 급격한 증가에 따라 이 전자기기들이 방출하는 전자파나 자기장 등

이 인접한 회로나 소자의 정상적 동작을 방해하는 이른바 전자파 간섭(EMI, electro-magnetic interference) 문제가 대두되고 있다[6]. EMI 차폐의 가장 일반적인 방법은 알루미늄이나 구리와 같은 금속 소재로 회로 주위를 둘러싸는 방법이다. 금속은 표면에서 대부분의 전자기파를 반사시키며, 도체 내에서는 자유전자의 순간적 이동으로 전기장 (E) = 0 되므로 광범위 주파수 대역의 전자기파와 전기장을 차단시킬 수 있다. 자기장을 차폐하는 효과적인 방법으로는 투자율 ($\mu = B/H$) 이 높은 연자성 소재(soft magnetic materials)로 차폐 영역을 감싸는 것인데, 공간 내 진행하는 자기장을 연자성 소재 내부로 끌어들여 높은 자속 밀도를 갖는 자기회로를 형성하여 차폐할 영역의 자기장 침투를 막아주게 된다. 이보다 근본적인 차폐 방법으로는 전자파나 교류 자기장을 자기적 손실 또는 유전적 손실을 통한 메커니즘으로 흡수하여 열로 방출하

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.

*Corresponding author: Tel: +82-43-841-5382,

Fax: +82-43-841-5380, e-mail: ymkang@ut.ac.kr

는 방법이 있다.

Ni-Zn ferrite는 효과적인 전자기와 흡수 및 자기장 차폐 소재 중 하나로 수~수백 MHz 대역에서 높은 복소투자율 값 ($\mu = \mu' + j\mu''$)과 높은 전기 비저항 값을 가지고 있어 해당 주파수 대역에서 EMI 차폐 및 무선 전력 전송 회로의 교류 자기장의 차폐 소재로 활용성이 높다[2]. Ni-Zn ferrite는 고상법(solid-state reaction)[2,7], 공침법(co-precipitation method) [8,9], 졸겔법(sol-gel method)[5,10] 등 다양한 방법으로 합성이 되어 왔다. 이 중 졸겔법은 배위화합물로 인한 원자의 혼합이 이루어져 다원소 화합물을 합성하는데 유리하고, 고상법에 비해 열처리 온도가 낮고 비교적 단순한 공정들을 통해 나노 결정 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 졸겔법을 사용해 $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ 를 조성별로($x = 0.4, 0.5, 0.6$) 합성하여 조성 변화와 소결 온도에 따른 미세 구조 및 자기적 특성 변화를 체계적으로 연구하였다.

II. 실험 방법

$Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$)를 일반적인 졸겔법으로 제조하였다. 출발 원료는 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98%), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99%)를 사용하여, 화학 양론에 맞게 칭량하고 여기에 citric acid($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)를 1:1 무게비로 취하여 혼합 후 최소한의 증류수에 넣어 용해시켰다. 암모니아수(NH_4OH)를 첨가하여 PH를 7로 맞추었고, 100 °C에서 혼합된 용액의 수분을 증발시키면서 연소 될 때까지 교반하였으며, 연소시킨 후 얻어진 분말을 다시 180 °C에서 건조시켰다. 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 담아 전기로에 넣고 300 °C에서 1000 °C까지 100 °C 단위로 공기 분위기에서 4시간 동안 각각 하소를 진행하였다. 그 중 400 °C에서 하소가 완료된 분말을 재 분쇄한 다음 disk형 몰드(직경 8 mm)와 toroidal형 몰드(내경 9 mm, 외경 14.8 mm)를 사용하여 disk형은 0.3 g, toroidal형은 0.5 g의 분말을 넣고 0.15 ton의 압력을 가해 성형한 후 1000 °C와 1250 °C의 공기 분위기 전기로에서 2시간 동안 각각 소결하였다. Cu K_α ($\lambda = 0.154056$ nm)를 타겟으로 하는 X선 회절분석기(XRD, D8-Advance, Bruker)를 사용하여 분말 시료의 결정 구조를, 전자현미경(SEM, JSM-7610F, JEOL)을 사용해 시료의 미세구조를 관찰하였다. 연자성 측정기(Remagraph C-530, Magnet-Physik)를 사용하여 인가 자장 -30 Oe에서 30 Oe까지의 구간에서 B-H curve를 측정하였다. 여기서는 toroidal 형태의 소결체에 Cu 도선을 감아 측정하는 방식을 사용한다. 복소투자율($\mu = \mu' + j\mu''$)의 실수부 μ' 및 허수부 μ'' 는 Impedance analyzer(E4991A, Agilent Technologies)을 사용하여 1 MHz~1 GHz 주파수 대역에서 B-H 측정에서의 동일

한 toroidal 형태의 소결 시료에 대해 측정하였다.

III. 결과와 논의

Fig. 1(a)는 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 를 300 °C에서부터 1000 °C까지 100 °C씩 온도를 올리며 하소한 시료의 XRD 분석 결과이다. 400 °C에서부터 단상의 cubic spinal 상의 회절 패턴이 확인되었다. 하소 온도가 증가함에 따라 $2\theta = 35^\circ$ 부근에서 주 peak인 (311)면의 intensity가 증가하고 반치폭(FWHM)은 Table I에서 제시한 바와 같이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 결정립의 크기는 하소 온도가 증가함에 따라 증가하기 때문이다. Table I에서 제시된 결정립의 크기(d)는 아래 식(1)의 Scherrer equation을 사용하여 계산하였다[11,12].

$$d = 0.9 \times \frac{\lambda}{B \times \cos \theta} \quad (1)$$

여기서 λ 는 X-선의 파장 길이(Å), B 는 반치폭(FWHM), θ

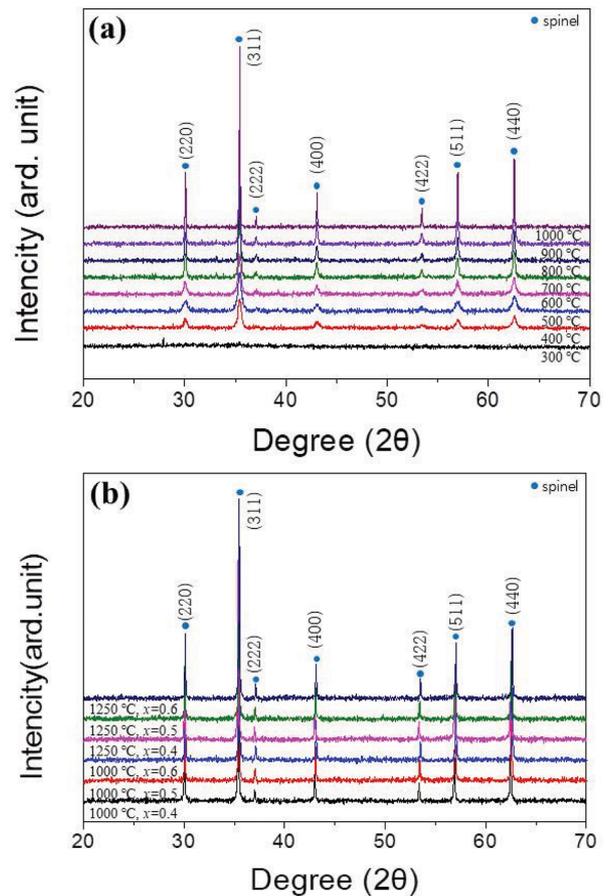


Fig. 1. (Color online) (a) XRD patterns of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ samples calcined at 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C and (b) those of $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) samples sintered at 1000 °C and 1250 °C.

Table I. Full width at half maximum (FWHM) of the (311) peak and the average grain size of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ samples calcined at different temperature.

$T_{\text{calcination}}$ (°C)	FWHM	Particle size (nm)
400	0.47499	17.6
500	0.46266	18.0
600	0.35406	23.6
700	0.23796	35.1
800	0.18718	44.6
900	0.16966	49.2
1000	0.08673	96.2

는 (311) 면의 회절 각도를 나타낸다. Fig. 1(b)는 1000 °C와 1250 °C에서 각각 소결한 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) 분말의 XRD 패턴을 나타내었다. 여기서도 단상의 cubic spinal 상의 회절 패턴이 얻어졌다. 이 XRD peak의 (311) peak으로부터 격자상수 a (Å)와 격자 부피 a^3 (Å³)를 계산하여 Table II에 제시하였다. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에서 Ni 치환량 x 값이 증가함에 따라 격자상수와 부피가 점차 감소하는데 이는 Zn^{2+} 이온 반경(0.82 Å)이 Ni^{2+} 이온 반경(0.78 Å)보다 크기 때문이다[13]. 소결 온도가 1000 °C에서 1250 °C로 증가하였을 때 이에 따른 격자상수의 변화는 없었다.

Fig. 2(a)~2(g)에서는 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 하소체의 SEM 사진을 보여준다. 하소 온도가 400 °C에서부터 1000 °C로 증가함에 따라 결정립의 크기(d)가 증가함을 알 수 있다. 식(1)을 통하여 계산한 d (Table I) 값을 참고로 하여 보면 400 °C 하소 분말에서 보이는 수백 nm 크기의 입자들은 수많은 결정립들이 모여서 이루어진 cluster들이며 실제 결정립은 매우 미세하여 SEM 상에서 그 크기를 분별하기 어렵다. 하소 온도가 1000 °C에서는 Table I에서 제시한 바와 같이 100 nm 정도의 크기를 갖는 결정립으로 성장한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3(a)~3(f)는 400 °C에서 하소한 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) 분말을 disk 형태로 성형 후 1000 °C(a-c)와 1250 °C(d-f)에서 각각 소결한 시료의 전자현미경 사진이다. 1000 °C에서 소결한 시료(Fig. 3(a)~3(c))의 결정립 크기는 평균 172 nm였고, 1250 °C에서 소결한 시료(Fig. 3(d)~3(f))는 평균 1.55 μm이다. 소결 온도가 증가함에 따라 결정립은 성장하며 미세구조 또한 치밀화되어 Table II에 제시된 바와 같이 소결 밀도가 2배 가까이 증가했음을 알 수 있다. 1000 °C에서 소결한 시료의 경우에는 x 에 따라 미세구조나 결정립 크기는 크게 변화하지 않았으나 1250 °C에서는 $x = 0.4$ 시료에서 결정립이 $x = 0.5$ 나 $x = 0.6$ 시료에 비해 훨씬 더 성장한

Table II. Sintering density (ρ), lattice parameter (a), cell volume (vol.), magnetic flux density at $H = 30$ Oe ($B_{H=30\text{Oe}}$), coercivity (H_c), maximum permeability (μ_{max}), real part of permeability at 1 MHz (μ'_s), maximum imaginary part of permeability (μ''_{max}), and the frequency ($f_{\mu''_{\text{max}}}$) at the maximum μ'' of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) samples sintered at 1000 °C and 1250 °C.

$T_{\text{sintering}}$ (°C)	x	ρ (g/cm ³)	a (Å)	vol. (Å ³)	$B_{H=30\text{Oe}}$ (G)	H_c (Oe)	μ_{max}	μ'_s (1 MHz)	μ''_{max}	$f_{\mu''_{\text{max}}}$ (MHz)
1000	0.4	2.3459	8.405	593.721	697	9.27	80.31	12.5862	5.760	144.54
	0.5	2.2589	8.396	591.806	545	8.63	37.95	8.0852	3.868	331.13
	0.6	2.1235	8.382	588.944	481	10.6	13.76	7.4075	3.733	319.89
1250	0.4	4.3603	8.405	593.721	3024	0.511	2902	332.208	154.53	9.12
	0.5	4.3761	8.396	591.806	3218	1.38	1244	151.038	74.928	23.17
	0.6	3.8039	8.382	588.944	2557	3.04	475.4	101.131	55.420	33.88

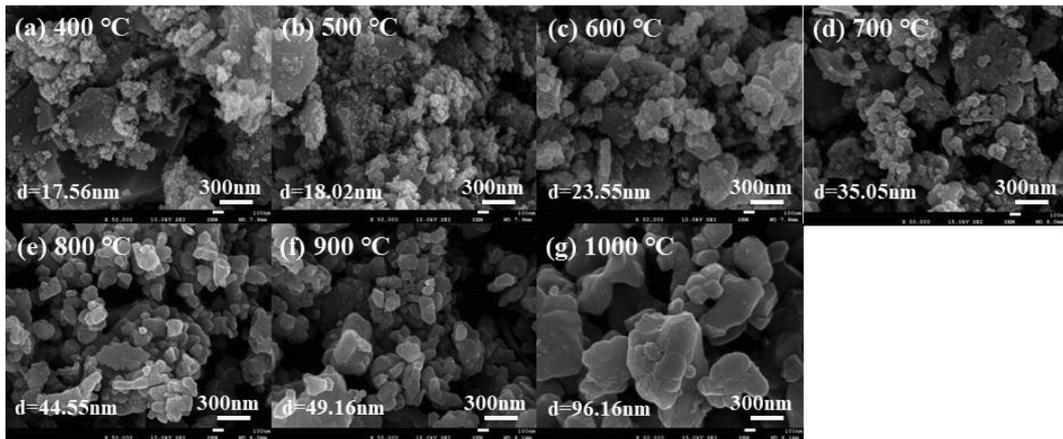


Fig. 2. Micrographs of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ samples sintered at 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, and 1000 °C.

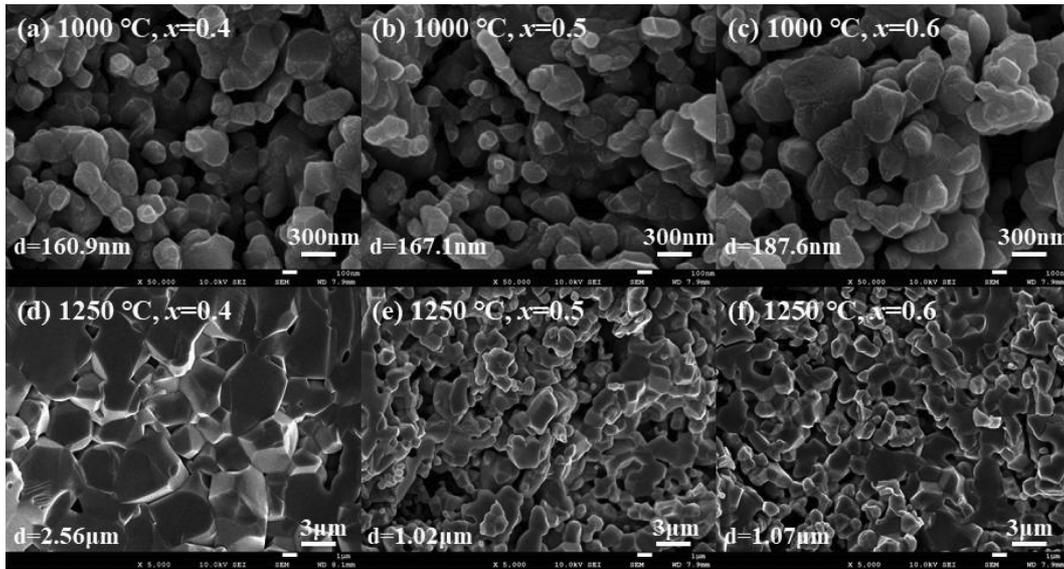


Fig. 3. Micrographs of Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0.4, 0.5, 0.6) samples sintered at 1000 °C (a~c) and 1250 °C (d~f).

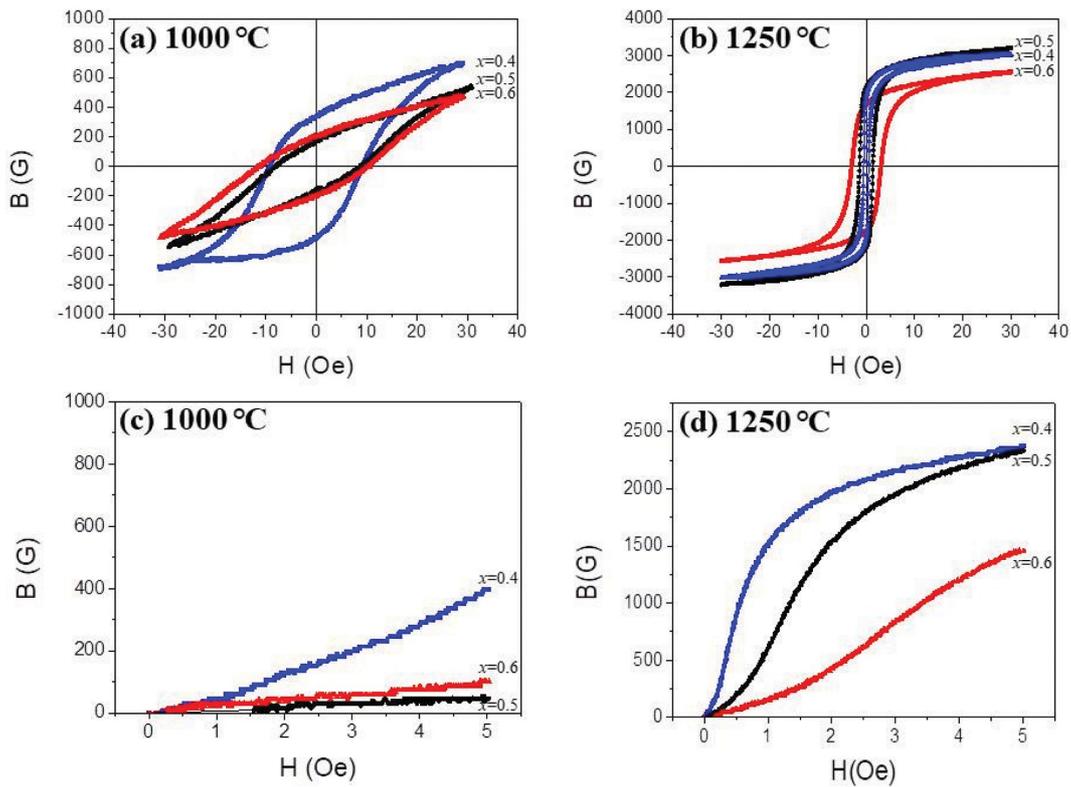


Fig. 4. (Color online) B-H loop (a, b) and initial B-H curves (c, d) of Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0.4, 0.5, 0.6) samples sintered at 1000 °C (a, c) and 1250 °C (b, d).

것으로 확인된다.

Fig. 4(a), 4(b)는 1000 °C와 1250 °C에서 각각 소결한 toroidal 형태의 Ni-Zn ferrite 시료를 인가 자장 $-30 \text{ Oe} \leq H \leq 30 \text{ Oe}$ 구간에서 자기이력곡선(B-H loop)을 나타낸 것이다. 4(a)에서 1000 °C 소결 시료의 경우 4(b)의 1250 °C 소결 시

료에 비해 보자력이 훨씬 더 크기 때문에 인가 자장의 범위에서 충분한 자화가 진행되지 못해 자속밀도 (B) 값은 낮게 나타난다. $H = 30 \text{ Oe}$ 에서의 자속밀도 값($B_{H=30}$)과 보자력 값은 Table II에 제시하였다. 1000 °C 소결 시료의 경우 Fig. 3의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 결정립의 크기가 미세하

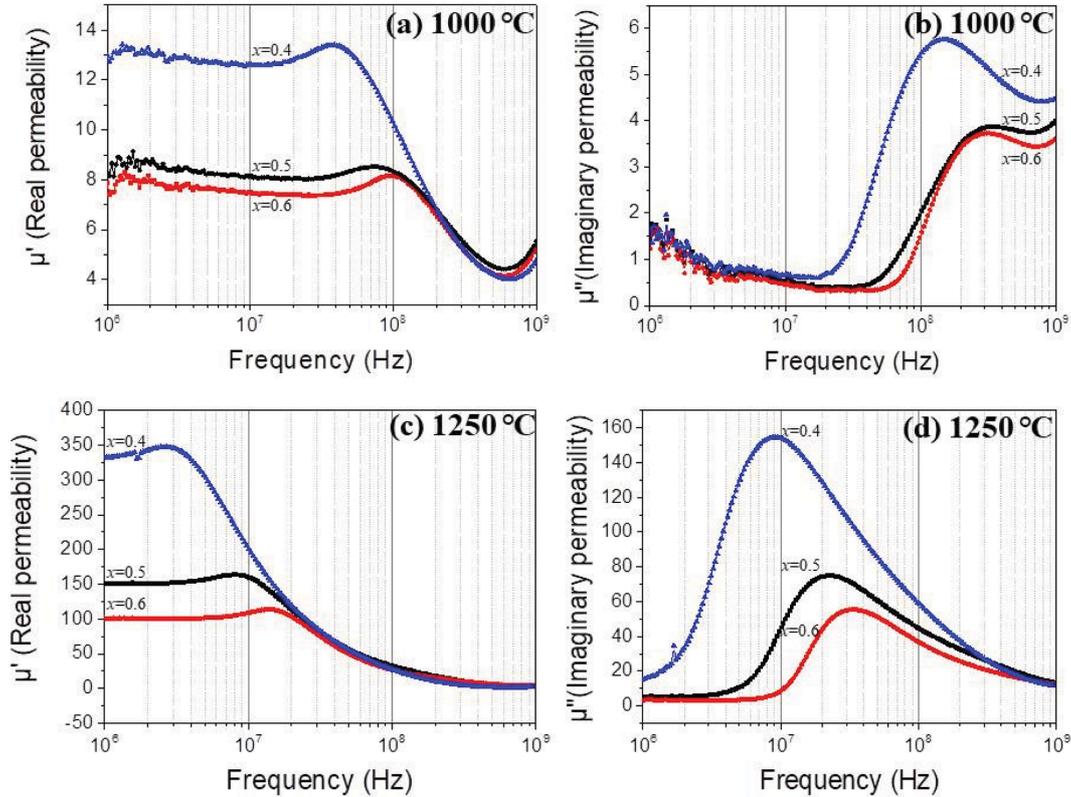


Fig. 5. (Color online) Real (μ') and imaginary (μ'') permeability of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) samples sintered at 1000 °C (a, b) and 1250 °C (c, d).

고 porous한 미세구조를 갖기 때문에 자벽(magnetic domain wall)의 움직임이 크게 방해를 받아 결정립이 크고 치밀한 1250 °C 소결 시료보다 경자성적 자화 거동(hard magnetic behavior)을 보이는 것으로 해석할 수 있다. Ni 치환량 x 가 $x = 0.4$ 에서 $x = 0.6$ 으로 증가함에 따라 $B_{H=30}$ 값은 1000 °C와 1250 °C 소결 시료에서 공통적으로 낮아진다. Fig. 4(b)의 1250 °C 소결 시료에서 보자력은 $x = 0.4$ 에서 $x = 0.6$ 으로 증가할수록 증가하는 경향을 보이는데 이는 미세구조의 변화(Fig. 3)와 조성적 영향이 복합적으로 작용한 것으로 보인다. Fig. 4(c), 4(d)에서는 0 Oe $\leq H \leq$ 5 Oe 구간에서 초기자화곡선을 나타내었으며 이 구간에서 B-H 곡선의 미분(dB/dH)의 최대값으로부터 최대 투자율(μ_{max})을 도출하여 Table II에 제시하였다. 소결 온도에 따라서는 μ_{max} 값이 매우 큰 차이를 보이며, 1000 °C와 1250 °C에서 모두 $x = 0.4$ 일 때가 가장 높은 μ_{max} 를 보였다.

Fig. 5(a)-5(d)은 1000 °C와 1250 °C에서 각각 소결한 시료에 대해 복소투자율의 실수부(μ')와 허수부(μ'') spectra(1 MHz~1 GHz)이다. 1 MHz에서 투자율 실수부의 값(μ'_s), 투자율 허수부의 최대값(μ''_{max})과 그 때의 주파수($f_{\mu''_{max}}$)를 각각 Table II에 제시하였다. 1000 °C 소결 시료(Fig. 5(a), 5(b))는 $x = 0.4$ 일 때 가장 높은 μ'_s 값을 보이며 $x = 0.5$ 와 $x = 0.6$ 시료

에서는 서로 유사한 복소투자율 spectra를 보이며 μ'_s 와 μ''_{max} 는 $x = 0.4$ 에 비해서는 크게 감소하면서 $f_{\mu''_{max}}$ 는 증가한다. Fig. 5(c)와 5(d)의 1250 °C 소결한 시료의 spectra에서도 1000 °C 소결 시료의 경우와 마찬가지로 $x = 0.4$ 일 때 μ'_s 가 가장 높게 나왔으며, x 의 함량이 증가함에 따라 μ'_s 와 μ''_{max} 는 점차 감소하고, $f_{\mu''_{max}}$ 값이 고주파 쪽으로 이동하는 전형적인 아래 Snoek's law를 따르는 거동을 보인다[14,15].

$$(\mu_s - 1) \cdot f_r = \frac{2}{3} \gamma \cdot 4\pi M_s \quad (2)$$

여기서 μ_s 는 투자율, f_r 는 강자성공명 주파수, γ 는 자기회전비, M_s 는 포화 자화이다. 또한 1000 °C에서 1250 °C로 소결 온도가 증가할 때 각 시료의 복소투자율은 크게 증가 하였으며, $f_{\mu''_{max}}$ 는 전체적으로 저주파 쪽으로 이동하였음을 알 수 있다. 소결 온도에 따른 복소투자율의 변화는 Fig. 4(c), 4(d)의 초자화곡선에서 볼 수 있는 초투자율의 차이가 미세구조와 조성 x 에 따라 크게 변화하는 것과 관련되어 있다. 소결 밀도가 증가할수록, 결정립 크기가 클수록 μ'_s , μ''_{max} 값은 높아지며 Snoek's law를 따라 $f_{\mu''_{max}}$ 는 낮아진다. 따라서 소결 온도가 낮을 때는 평균 결정립의 크기가 작고 $f_{\mu''_{max}}$ 는 고주파 방향으로 이동한다. 1000 °C 소결 시료의 투자율 값이 1 GHz

부근에서 up-turn 형태로 증가한 것은 장비적인 이슈로 인한 artifact로 추정된다. 본 연구에서 평균 결정립 크기가 ~170 nm 정도이며 밀도가 2.1~2.3 g/cm³인 1000 °C 소결 시료의 허수부 투자율이 1 GHz 이상으로 이어질 것으로 확인되고 있다. 본 연구의 졸겔법을 통해 400~900 °C 저온 하소 분말의 경우 수십 nm 크기의 결정립 분포를 보이고 있어 이러한 ferrite 분말을 활용한다면 1 GHz 이상의 주파수 대역에서도 투자율의 허수부 값을 유지하게 되며, 자기적 손실을 통한 전자파 흡수체 개발이 가능할 것으로 판단된다.

IV. 결 론

Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄(x = 0.4, 0.5, 0.6)를 졸겔법으로 합성하여 조성과 합성 온도에 따른 미세구조 및 자기적 특성을 연구하였다. Spinel 단일 결정상이 400 °C에서부터 합성이 되었고 열처리 온도가 1000 °C까지 증가할수록 평균 결정립의 크기는 10 nm~100 nm 범위에서 증가하였다. 또한 400 °C에서 합성한 Ni-Zn ferrite를 1000 °C와 1250 °C에서 각각 소결하였을 때 1000 °C에서는 평균 결정립의 크기가 x에 따라 160~190 nm 범위로 나타났고 1250 °C에서는 수 μm 범위로 크게 성장하였으며 보다 치밀한 미세구조를 보였다. B-H 측정에서 나타난 자기적 거동은 소결 온도에 따른 결정립의 크기와 미세 구조의 특성에 따라 크게 변화하였다. 복소투자율 spectra는 치밀하고 결정립이 큰 1250 °C 소결 시료가 1000 °C 소결 시료 보다 10배 이상 큰 μ'_s, μ''_{max} 값을 보였으며, Ni의 치환량 x에 따라서는 단계적으로 고주파쪽으로 spectra가 shift하며 μ'_s, μ''_{max} 값이 감소하는 경향을 보였다. 본 연구의 졸겔법과 후 열처리 공정을 통해서 Ni-Zn ferrite를 합성할 때, 결정립의 크기를 수십 nm 대역부터 수 μm 범위까지 제어할 수 있었으며, Ni의 치환 조성에 따라서는 복소투자율 spectra를 조절 가능함을 확인하였다. 이를 통해 Ni-Zn ferrite는 다양한 주파수 대역에서 자기장 차폐 및 전자파 흡수체로 응용 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글

산업통상자원부와 한국산업 기술진흥원의 기업연계형 연구 개발 인력양성사업(G02N03620000904)의 지원을 받아 연구되었습니다.

References

- [1] Y. Liu, S. Wei, B. Xu, Y. Wang, H. Tian, and H. Tong, *J. Magn. Magn. Mater.* **349**, 57 (2014).
- [2] K. R. Mun and Y. M. Kang, *J. Korean Magn. Soc.* **28**, 1 (2018).
- [3] S. Y. An, I. S. Kim, S. H. Son, S. Y. Song, and J. W. Hahn, *J. Korean Magn. Soc.* **20**, 182 (2010).
- [4] L. Wang, H. Dong, J. Li, J. Hua, S. Xu, M. Feng, and H. Li, *Ceram. Int.* **40**, 10323 (2014).
- [5] J. Azadmanjiri, *Mater. Chem. Phys.* **109**, 109 (2008).
- [6] D. Y. Kim and S. S. Yoon, *J. Korean Magn. Soc.* **22**, 210 (2012).
- [7] S. T. Mahmud, A. K. M. Akther Hossain, A. K. M. Abdul Hakim, M. Seki, T. Kawai, and H. Tabata, *J. Magn. Magn. Mater.* **305**, 269 (2006).
- [8] Z. Feng, D. Li, L. Wang, Q. Sun, P. Xing, and M. An, *Mater. Lett.* **233**, 267 (2018).
- [9] X. Peng, K. Peng, and W. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **100**, 138 (2018).
- [10] L. Wang, H. Dong, J. Li, J. Hua, S. Xu, M. Feng, and H. Li, *Ceram. Int.* **40**, 10323 (2014).
- [11] S. B. Ko, M. S. Choi, H. Ko, C. S. Lee, W. P. Tai, S. J. Suh, and Y. S. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.* **41**, 744 (2004).
- [12] A. W. Burton, K. Ong, T. Rea, and I. Y. Chan, *Micropor. Mesopor. Mater.* **117**, 75 (2009).
- [13] L. M. Levinson, *Electronic Ceramics: Properties: Devices, and Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York (1988) pp. 156.
- [14] J. L. Snoek, *Physica (Amsterdam)* **4**, 207 (1948).
- [15] T. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **88**, 348 (2000).