

# Synthesis and Characterization of Mn-substituted M-type Sr-hexaferrites

Jun-Ki Kim and Young-Min Kang\*

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

(Received 20 April 2021, Received in final form 15 May 2021, Accepted 14 May 2021)

Mn-substituted M-type Sr-hexaferrites,  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ ) were prepared using the sol-gel and post-annealing processes. XRD analysis on  $x = 0$  sample revealed that the crystalline M-type hexaferrite phase can be formed at the post-annealing temperature,  $T_{\text{ann}} \geq 700^\circ\text{C}$ . The sol-gel processed powders of  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ ) annealed at  $900^\circ\text{C}$  were ground, pressed into pellets, and sintered in air at  $1100$  and  $1200^\circ\text{C}$  for 4 h, respectively. Single M-type hexaferrite phase is formed in samples of  $x \leq 8$  sintered at  $1100^\circ\text{C}$ , while it is found in the samples of  $x \leq 6$  sintered at  $1200^\circ\text{C}$ . Scanning electron microscope (SEM) was used for the study of microstructure. For the samples sintered at  $1100^\circ\text{C}$ , as increase of  $x$  from 0 to 6, the resistivity significantly decreases from  $1.8 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$  to  $5.5 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$ , the saturation magnetization value decreases and the coercivity increases. Complex permittivity and permeability were measured on the toroidal shaped samples of  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ )-epoxy (10 wt%) composites. The effects of Mn substitution on the electrical and magnetic, and high frequency properties of the M-type Sr-hexaferrites are discussed.

**Keywords** : M-type hexaferrite, Mn-substitution, M-H curve, conductivity, complex permeability

## Mn이 치환된 M형 Sr-육방정페라이트의 합성과 특성 평가

김준기 · 강영민\*

한국교통대학교 응용화학에너지공학부 에너지소재공학전공, 충북 충주시 대학로 50, 27469

(2021년 4월 20일 받음, 2021년 5월 14일 최종수정본 받음, 2021년 5월 14일 게재확정)

Mn을 치환한 M형 육방정페라이트,  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ )를 sol-gel법으로 합성한 후 후열 처리를 통해 결정질의 상을 얻었다. 기본 조성( $x = 0$ )의 시료는  $700^\circ\text{C}$  이상에서 후열처리 했을 때 결정질의 M형 육방정페라이트가 얻어졌다. Sol-gel법으로 얻어진  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ ) 조성의 분말을  $900^\circ\text{C}$ 에서 후열처리 후 분쇄 및 성형하여  $1100^\circ\text{C}$  및  $1200^\circ\text{C}$ 에서 공기중 4시간 소결하였다.  $1100^\circ\text{C}$ 에서 소결하였을 때는  $x \leq 8$ 의 시료에서,  $1200^\circ\text{C}$ 에서 소결하였을 때는  $x \leq 6$ 에서 단상의 M형 육방정페라이트 상이 얻어졌다. 주사전자현미경을 통해 소결체의 미세구조를 관찰하였다.  $1100^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시료에 대해서, Mn 치환량  $x$ 가 0에서 6까지 증가될 때 전기비저항은  $1.8 \times 10^8$  에서  $5.5 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$ 로 현저하게 감소하였고 포화 자속밀도는 감소하고, 보자력은 증가하였다.  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ )-epoxy(10 wt%) 복합체에 대해 고주파 유전율과 투자율을 측정하였다. Mn 치환에 따른 Sr-육방정페라이트의 전기, 자기적 특성과 고주파 특성의 변화에 대해 논의하였다.

**주제어** : M형 육방정페라이트, Mn-치환, M-H 곡선, 전기전도도, 복소투자율

### I. 서 론

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) 또는  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM)를 기본 조성으로 갖는 M-형 육방정페라이트(M-hexaferrite)는 우수한 자기적 특성과 함께 화학적 안정성, 내부식성을 가지고 있으며 낮은 원료 가격으로 인해 대표적 영구 자석으로 활용되고 있다[1,2].

또한 기본 조성에 다양한 양이온의 치환을 통해 경자성 특성 뿐만 아니라 연자성 및 고주파 특성의 구현도 가능하며 자기 기록 매체 및 마이크로파/GHz 주파수에서 동작하는 통신 소자 및 전자기와 흡수용 소재로도 응용 가능성이 높아 최근 많은 연구가 이루어지고 있다[3-8].

M-hexaferrite의 단위포(unit cell)에는 24개의  $\text{Fe}^{3+}$  이온들이 산소 이온( $\text{O}^{2-}$ )이 형성하는 5개의 서로 다른 결정학적 site 속에 들어가게 된다. 즉, 산소 사면체( $4f_1$ ), 팔면체( $12k$ ,  $2a$ ,  $4f_2$ ), 그리고 12면체( $2b$ )이며 이들 속에 놓인  $\text{Fe}^{3+}$  원자

기모먼트는 서로 평행 또는 반평행하게 배향하게 된다[9]. 2a, 12k, 2b 위치에 있는 Fe<sup>3+</sup> 원자자기모먼트가 c축 방향으로 평행하게 한 방향으로 배열한다면 나머지 4f<sub>1</sub>, 4f<sub>2</sub> 위치에 있는 모먼트들은 이들과 반평행하게 배향하게 된다. 하나의 Fe<sup>3+</sup> 이온은 3d 오비탈에 5개의 쌍을 이루지 않은(unpaired) 전자들이 한 방향으로 배향하고 있으므로 이들 스핀 모먼트가 내는 5 Bohr magnetron( $\mu_B$ )을 총 원자자기모먼트로 갖는다. M-hexaferrite의 단위셀의 1/2을 차지하는 1개의 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 분자의 12개의 Fe<sup>3+</sup> 이온들 중 8개의 Fe<sup>3+</sup>은 up 스핀 배열, 나머지 4개의 Fe<sup>3+</sup>은 down 스핀 배열을 하므로 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 1개 분자는 20  $\mu_B$ 의 이론적 자기모먼트를 갖는다. 이러한 SrM 구조 속에 다른 양이온들이 치환될 경우 포화자화값과 함께 결정자기이방성이 변화하여 다양한 자기적 특성이 구현 될 수 있다. M-hexaferrite에서 Fe를 원자 반경이 유사한 Mn으로 치환할 경우 타 전이금속에 비해 높은 고용을 이루며 포화자화가 크게 감소하면서 결정자기이방성이 증가하는 것으로 보고되어 있다[10,11]. 그러나 선행 연구들에서는 주로 고상 반응법을 기반으로 합성하였고, Mn의 치환 범위가 제한적이며 구조적, 자기적 특성 변화에 대한 결과만 알려져 있다. 한편 Sol-gel법은 배위화합물이 원자간의 결합을 끊어 다원소 화합물을 합성하는데 용이하고, 고상법과 비교했을 때 열처리 온도가 상대적으로 낮고 비교적 단순한 공정으로 나노 사이즈의 결정분말을 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 화학적 합성 방법인 sol-gel법을 통해 전 치환 조성 범위로 SrMn<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>O<sub>19</sub>(x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12)와 같이 조성을 설계하여 Mn이 치환된 SrM을 합성하고자 하였으며 Mn 치환에 따른 결정 구조, 미세구조, 자기적 특성 변화와 함께 전기비저항과 고주파 유전율 및 투자율 특성을 평가하였다.

## II. 실험 방법

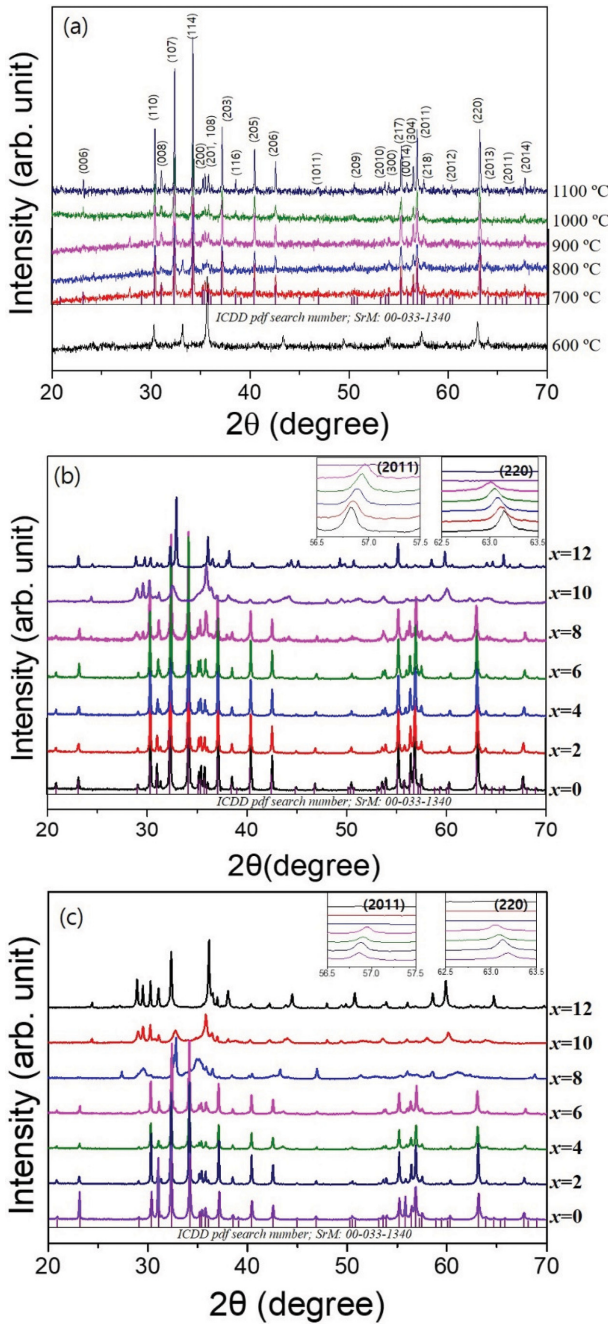
Sol-gel법을 이용하여 Mn을 치환한 M형 Sr-hexaferrites, SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub>(x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12)를 제조하였다. 출발 원료들로 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(99+%, Acros organics), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(9H<sub>2</sub>O)(99+%, Acros organics), Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(98+%, Alfa Aesar)를 사용하여 이들을 화학 양론에 맞게 칭량하였고, 칭량한 총 분말과 citric acid(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O)를 1:1 무게비로 혼합 후 최소한의 증류수에 넣어 용해시켰다. 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)를 첨가하여 pH=7로 맞추었고 24시간 이상 magnetic bar stirring을 통해 충분히 교반하였다. 이후 100 °C에서 혼합된 용액의 수분을 증발시키면서 연소될 때까지 교반 하였으며, 연소시킨 후 얻어진 분말을 다시 건조기에 넣어 180 °C에서 충분히 건조시켰다. Sol-gel 처리된 분말의 결

정화 온도를 찾기 위하여 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(x=0) 조성의 건조된 분말을 전기로에 넣고 600 °C에서 1100 °C까지 100 °C 단위로 공기분위기에서 4시간 동안 각각의 온도에서 후열처리를 진행하였다. 이외는 별개로 sol-gel 공정을 통해 얻은 SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub>(x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12) 각각의 조성에 따른 분말들을 900 °C, 4시간 동안 후열처리한 후 유발에 넣고 분쇄(hand grinding)한 후, disk형 몰드(직경 10 mm)에 0.5 g을 넣고 0.2 ton의 압력을 가해 성형한 후 공기분위기 전기로에서 1100 °C 및 1200 °C에서 4시간 동안 각각 소결하였다. 또한 소결된 시료를 다시 분쇄하여 얻은 M-hexaferrite 분말과 epoxy 바인더(YD-014, Kukdo Chemical)를 9:1의 무게비로 칭량한 후 유발에 넣고 고르게 혼합하였다. 잘 혼합된 복합 분말은 각각 disk형(직경 15 mm) 및 toroidal형 몰드(내경 3.04 mm, 외경 7.00 mm)에 넣고 가압(0.2~0.3 ton) 성형 후 대기 중에서 180 °C, 20분 동안 경화시켰다.

후열처리(600~1100 °C)한 분말 및 900 °C에서 후열처리 후 1100 및 1200 °C 소결한 시료를 분쇄한 분말들 대해 Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.154056$  nm)선을 방출하는 X선 회절분석기(XRD, D8Advance, Bruker)를 사용하여 상 분석을 진행하였다. 전자 현미경(SEM, JSM-7610F, JEOL)을 사용해 소결체의 파단면에 대해 미세 구조를 관찰하였다. B-H loop tracer(BH-5501, Denshijiki Industry)를 활용하여 15 mm 직경 disk형 M-hexaferrite-epoxy(10 wt%) 복합체 대해 자기이력곡선(M-H)을 측정하였다. Toroidal형 M-hexaferrite-epoxy(10 wt%) 복합체에 대해 복소투자율( $\mu'$ ,  $\mu''$ )과 복소유전율( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ )을 Vector Network Analyzer(E50356A, Keysight)와 air-line kit(85052BR03)를 함께 사용하여 0.1~15 GHz 주파수 구간에서 측정하였다. 또한 disk형 소결체의 양 면 전체에 Ag 전극을 고르게 도포한 시료에 대해 resistivity test fixture(8009, Keithley)가 연결된 전압원-전류계(6489, Keithley)를 사용하여 전기 비저항을 측정하였다.

## III. 결과 및 논의

Fig. 1(a)는 sol-gel법으로 얻어진 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 분말을 600 °C에서부터 1100 °C까지 100 °C씩 온도를 올리며 후열처리 한 시료의 X선 회절 패턴을 보여준다. 700 °C 이상에서부터 단상의 M-hexaferrite상의 회절 패턴이 확인되었다. International Center for Diffraction Data(ICDD) pdf data에 근거하여 SrM 상의 각 결정면을 indexing하였다. Fig. 1(b)~1(c)는 1100 °C와 1200 °C에서 소결한 SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub>(x=0, 2, 4, 6, 8, 9, 10, 12) 시료의 XRD 분석 결과이다. 1100 °C에서 소결한 시료는 Mn 치환량  $x \leq 8$  범위에서 단상의 M-hexaferrite 상이 형성되었고 1200 °C에서 소결한 시료는  $x \leq 6$  범위까지

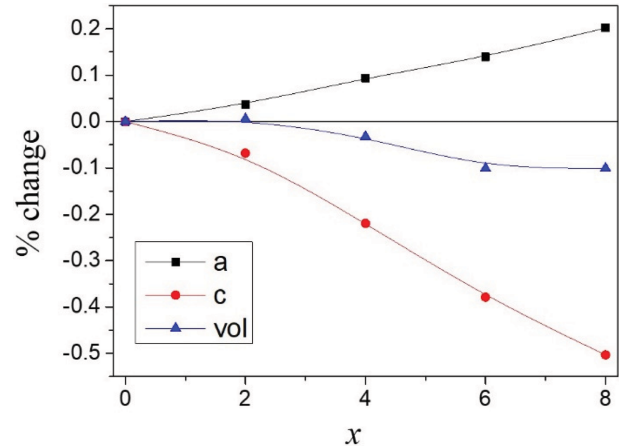


**Fig. 1.** (Color online) (a) XRD patterns of the SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> calcined at 600~1000 °C and those of the SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12) calcined at (b) 1100 °C and (c) 1200 °C.

단상의 M-hexaferrite 상이 확인되었다. Fig. 1(b)~1(c)의 inset에는 (2011) 및 (220) 면의 회절 peak 부근을 나타내었다. Mn이 치환되는 범위에 한해서 (2011) peak은 오른쪽으로, (220) peak은 왼쪽으로 x에 따라 연속적으로 shift해 감을 알 수 있다. 이는 Mn이 치환됨에 따라 격자상수 a는 증가하며 c는 감소함에 따른 것이다. Table I에는 1100 °C 소결한 시료의 격자 상수와 단위포 부피를 계산하여 제시하였

**Table I.** Lattice parameters *a* and *c*, ratio of *c/a*, and lattice volume of the SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0, 2, 4, 6, 8) samples sintered at 1100 °C.

<i>x</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	vol. (Å <sup>3</sup> )
0	5.884	23.06	3.918	691.4
2	5.887	23.04	3.914	691.5
4	5.890	23.01	3.906	691.2
6	5.893	22.97	3.898	690.7
8	5.896	22.94	3.891	690.7



**Fig. 2.** (Color online) Changes (%) in lattice parameters *a*, *c* and cell volume of SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12) samples sintered at 1100 °C.

다. 여기서 *a*, *c* 값은 XRD 회절 data로부터 얻은 (2011) 및 (220) peak의 면간거리 *d<sub>hkl</sub>*와 아래 식으로부터 도출하였다. 또한 x에 따른 *a*, *c* 및 단위포 부피의 변화를 Fig. 2의 그래프로 나타내었다.

$$d_{hkl} = \left\{ \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right\}^{-1/2} \quad (1)$$

Mn이 Fe site에 치환되면서 x에 따라 격자 상수 *a*는 점차적으로 커지며, *c*는 작아지는데 *c/a*가 더 큰 비율로 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 1(b)의 XRD 분석결과에서 x = 8까지 2차 상이 없이 단상이 M-hexaferrite가 형성되는 것과 격자 상수가 연속적으로 증가해 가는 것을 통해 x = 8까지 Mn이 Fe site에 잘 치환되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3(a)~3(f)는 sol-gel 합성된 기본 조성 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 분말들을 700~1000 °C 열처리 후 촬영한 SEM 사진들이다. 후열처리온도의 증가에 따라 결정립의 크기는 증가하는 것을 볼 수 있으며, Fig. 1(a)의 XRD 분석 결과에서 알 수 있듯이 결정립들은 모두 M-hexaferrite상이다. 700~800 °C에서 열처리한 시료들의 경우 수 십 nm 수준의 결정립 크기를 보이며 900~1100 °C에서는 수 백 nm 수준이며 1200 °C에서는 1~3 μm 수준으로 결정립이 크게 성장함을 알 수 있다. Fig.

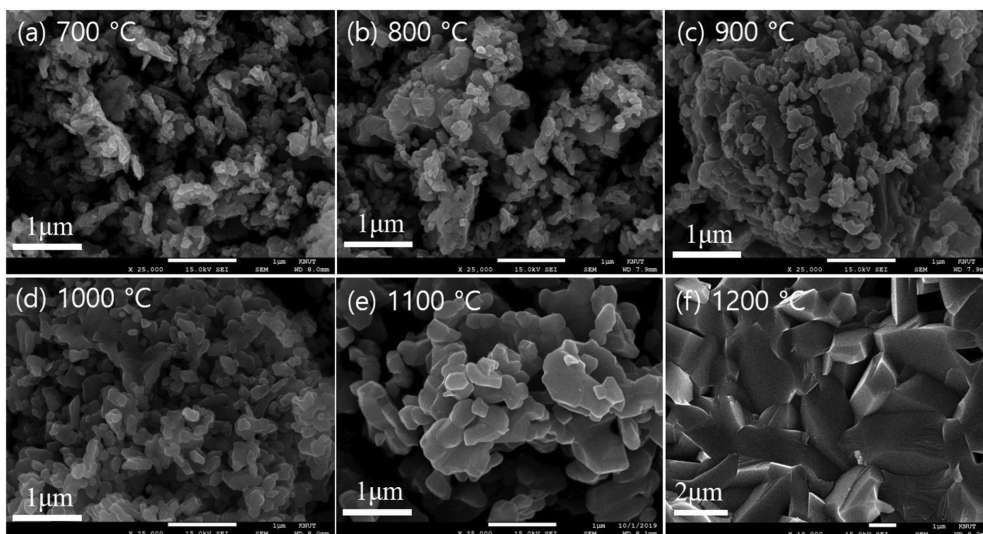


Fig. 3. SEM images of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> samples post-annealed at 700~1200 °C.

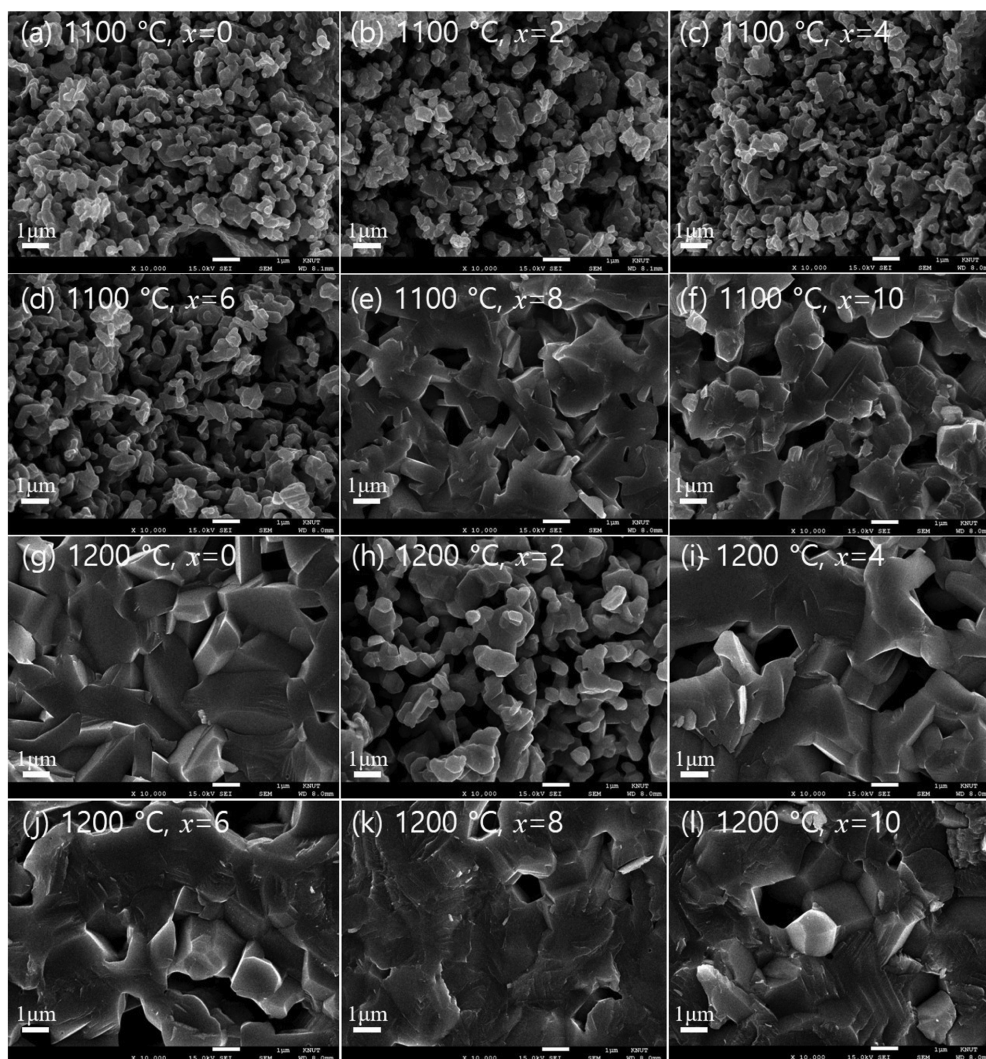


Fig. 4. SEM images of the SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12) samples sintered at 1100 °C and 1200 °C.

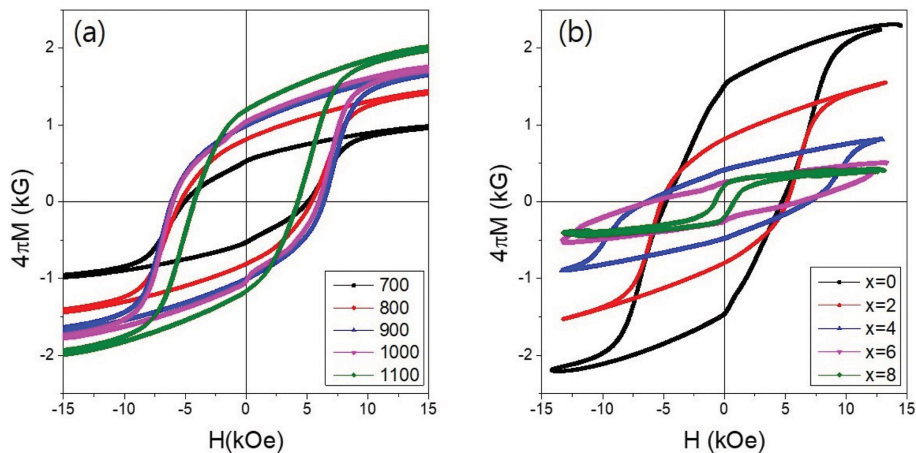
4(a)~4(g)와 Fig. 4(g)~4(l)는 각각 1100 °C 및 1200 °C에 소결한 SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub>(x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12) 시료들의 Mn 치환량(x)에 따른 미세구조 변화를 보여 준다. 1100 °C에서 소결한 시료는 Fig. 1(b)의 XRD 분석 결과에 의하면 Fig. 4(a)~4(e)의 x=0에서 x=8까지가 M-hexaferrite 상이며 x의 증가에 따라 결정립들이 수 백 nm 수준에서 서서히 커지다 x=8에서 ~1 μm 수준으로 크게 성장하는 것을 볼 수 있다. Mn의 몰 비가 Fe보다 높은 x=8, 10에서 1100 °C에서도 높은 성장 구동력을 가진다고 볼 수 있다. 반면 1200 °C 소결 시료는 x=0 시료에서 이미 결정 성장이 수 μm 수준으로 충분히 일어나는 것을 알 수 있고 x=2에서는 입성장이 오히려 억제되는데 이는 Mn의 치환량이 적은 범위에서 Mn이 M-hexaferrite의 결정성장을 억제하는 역할을 하는 것으로 기존의 보고된 연구 결과와 일치한다[11]. 다만, 이러한 경향이 열에 의한 성장 구동력이 작은 1100 °C에서는 다르게 나타나고 있다. 1200 °C 소결 시료는 x=0에서 x=6까지가 M-hexaferrite 상이며 Mn의 치환량이 x≥4 이상의 시료에서는 다시 큰 결정립을 갖는 것을 알 수 있다.

위 1100 °C 및 1200 °C 소결 시료 중 M-hexaferrite 단상을 보이는 시료들에 대하여 전기 비저항을 측정하여 Table II에 제시하였다. 전기비저항은 결정립 간의 전기적인 연결성도 중요하므로 소결체의 밀도도 함께 제시하였다. Fig. 4(a)~4(d)에서 확인 가능한 바와 같이 1100 °C 소결체의 경우 x=0에서 x=6 범위의 시료는 밀도가 2.1~2.5 g/cm<sup>3</sup> 수준으로 매우 porous하다. x=8에서 결정립이 성장하면서 밀도가 3.5 g/cm<sup>3</sup> 정도로 높아진다. 이를 참고로 하여 전기 비저항을 보면 x=0에서 1.79 × 10<sup>8</sup> Ω·cm에서 x=2 시료에서는 1.90 × 10<sup>5</sup> Ω·cm로 10<sup>3</sup> order로 낮아지며 x=6과 x=8 시료에서는 다시 10<sup>2</sup> order로 더 낮아져 Mn의 치환량이 증가됨에 따라 전기전도성

**Table II.** Sintering density and electrical resistivity ( $\rho$ ) of the M-hexaferrite SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> samples sintered at 1100 °C and 1200 °C.

Sintered samples	x	Density (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ (Ω·cm)
SrFe <sub>12-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>19</sub> (1100 °C)	0	2.169	1.79 × 10 <sup>8</sup>
	2	2.495	1.90 × 10 <sup>5</sup>
	4	2.183	2.00 × 10 <sup>4</sup>
	6	2.535	5.52 × 10 <sup>3</sup>
	8	3.548	1.12 × 10 <sup>3</sup>
SrFe <sub>12-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>19</sub> (1200 °C)	0	4.847	2.28 × 10 <sup>10</sup>
	2	2.547	1.18 × 10 <sup>5</sup>
	4	4.271	8.27 × 10 <sup>3</sup>
	6	3.884	2.65 × 10 <sup>3</sup>

이 크게 향상됨을 알 수 있다. 다만, x=6 시료 보다 x=8 시료가 소결밀도가 더 높고 결정립이 크기 때문에 intrinsic한 비저항은 x=6 시료보다 x=8 시료가 더 낮다고는 단정할 수 없다. 1200 °C 소결 시료에서도 x=0에서 2.28 × 10<sup>10</sup> Ω·cm로 높은 비저항을 갖지만 x=6에서는 2.65 × 10<sup>3</sup> Ω·cm로 10<sup>7</sup> order 만큼 전기저항이 크게 낮아진다. x=4와 x=6 시료가 x=0보다 밀도가 더 낮지만 비저항이 크게 낮은 것은 intrinsic한 Mn 치환에 의한 효과로 전기전도성이 증가한다고 판단할 수 있다. 이는 다원자가(multi-valence)를 갖는 Mn 이온들 간의 electron hopping 이 주된 전도 기구로 사료된다 [12]. Fe<sup>3+</sup> site로 치환된 Mn 이온이 Mn<sup>3+</sup>으로만 존재하는 것이 아니라 Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 등 다양한 원자가로 존재하면서 서로 전자를 주고 받는 것에 의한 전기전도가 이루어진다고 볼 수 있다. Mn의 치환 site 및 원자가에 대한 검증은 하기 위해서는 추후 Mössbauer spectra 분석[10,13]을 비롯한 보다 정밀한 분석이 요구된다. Fig. 5(a)은 700~1100 °C에서 sol-gel 합성된 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 시료를 후열처리해 만든 M-hexaferrite-epoxy(10 wt%) 복합체의 자기이력곡선(4πM-H)를



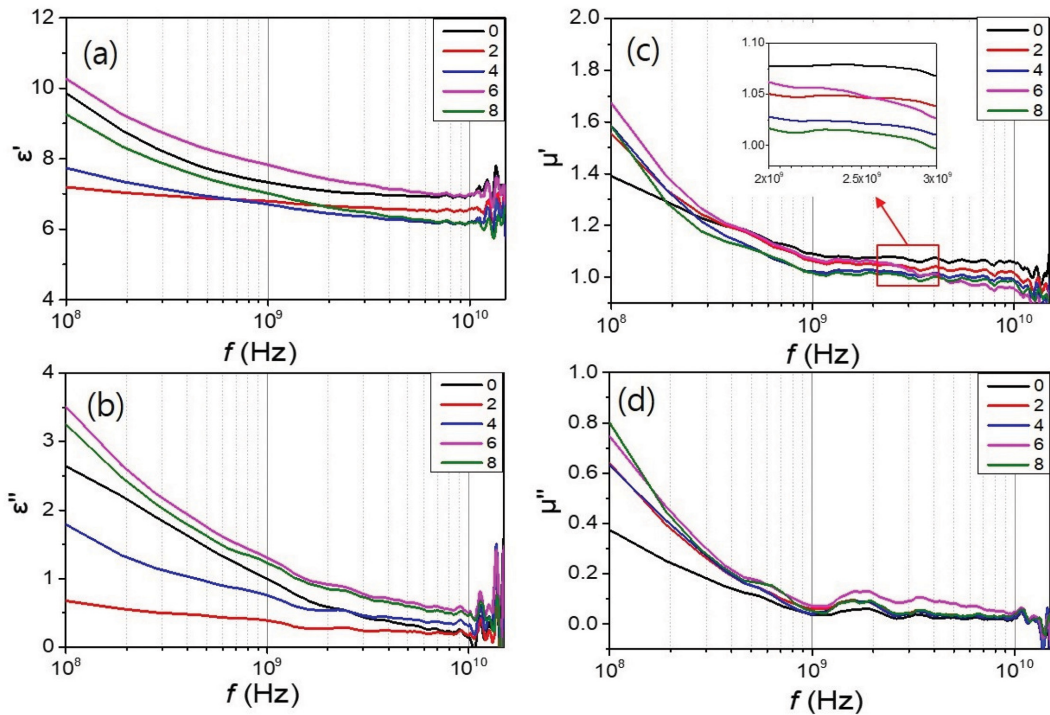
**Fig. 5.** (Color online) M-H curves of (a) hexaferrite (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) powder-epoxy (10 wt%) composites, where the hexaferrite powders were post-annealed at 700~1100 °C and (b) those of SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x=0, 2, 4, 6, 8)-epoxy (10 wt%) composites, where the hexaferrites were sintered at 1100 °C.

보여준다. 여기서 제조된 복합체 시료의 밀도는  $\sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ 이며 자성 분말의 부피 비율(vol. fraction)은  $\sim 50\%$ 로 볼 수 있다.  $700^\circ\text{C}$ 에서  $900^\circ\text{C}$ 까지는 열처리 온도가 증가할수록 포화자화 값( $4\pi M_s$ )과 보자력( $H_c$ )이 함께 증가하는데 이는 후열처리 온도의 증가에 따라 시료의 결정성이 좋아 지면서 결정 자기이방성과 강자성 특성이 좋아지기 때문인 것으로 판단된다.  $1000^\circ\text{C}$ 에서는  $900^\circ\text{C}$  경우 보다  $4\pi M_s$  값이 소폭 증가하나  $H_c$  값은 소폭 감소하며  $1100^\circ\text{C}$ 에서는  $1000^\circ\text{C}$  경우보다  $4\pi M_s$ 가 더 증가하고  $H_c$  값은 큰 폭으로 감소한다. Fig. 3에서 확인할 수 있는 바와 같이 입성장이 두드러지게 일어나면서  $H_c$ 가 크게 감소한 것으로 보인다. 결정립의 크기가 단자구 이상의 범위에서는 결정립이 커질수록 보자력은 감소하는 것으로 잘 알려져 있다[14,15]. Table III에서 본 시료들의 포화자화 값( $4\pi M_s$ ) 보자력( $H_c$ ) 값을 제시하였다. Fig. 5(b)는 Mn 치환량에 따른  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ )-epoxy(10 wt%) 복합체 시료들의 자기이력곡선( $4\pi M-H$ )이다. 해당 조성의 sol-gel 분말들을  $900^\circ\text{C}$ 에서 후열처리 및  $1100^\circ\text{C}$ 에서 소결한 후 다시 분쇄하여 epoxy와 복합화한 시료이다. 복합체 시료에서 M-hexaferrite 분말의 부피 비율이 50% 정도이므로 이론 밀도 100%에 가까운 소결체에서는 해당 자화값의 2배 정도의 자성을 띤다고 볼 수 있다. Mn이  $x=0$ 에서  $x=4$ 까지 치환될수록  $H_c$ 는 증가하는 경향을 보인다.  $x=6$ 에서는 M 값이 크게 낮아지고 loop이 기울어 지면서 보자력은

**Table III.** Saturation magnetization ( $4\pi M_s$ ) and coercivity ( $H_c$ ) of the M-hexaferrite-epoxy (10 wt%) samples, where the  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  powders were annealed at  $700\sim 1100^\circ\text{C}$  and  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) samples were sintered at  $1100^\circ\text{C}$ .

M-hexaferrite	$4\pi M_s$ (kG)	$H_c$ (kOe)
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ( $700^\circ\text{C}$ )	0.986	5.076
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ( $800^\circ\text{C}$ )	1.45	5.377
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ( $900^\circ\text{C}$ )	1.69	6.355
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ( $1000^\circ\text{C}$ )	1.77	6.015
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ( $1100^\circ\text{C}$ )	2.02	4.241
$\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ( $x=0$ )	2.29	4.704
$\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ( $x=2$ )	1.54	5.148
$\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ( $x=4$ )	0.818	7.033
$\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ( $x=6$ )	0.503	6.113
$\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ( $x=8$ )	0.413	0.763

$x=4$ 보다 작은 값으로 읽히나 실제 결정자기이방성 증가에 의한 경자성화는  $x \leq 6$  범위까지는 점진적으로 일어나고 있는 것으로 해석된다. 이와 유사한 선행 연구결과가 Mn의 치환 범위  $x \leq 5$ 에서 보고된 바 있다[10]. 그러나 본 연구에서는  $x=8$ 까지 단상의 M-hexaferrite를 합성하였으며 Mn이 Fe의 몰 비를 초과하는  $x=8$ 에서는 오히려  $H_c$ 가 크게 감소한 것을 볼 수 있다. 이러한  $H_c$  감소는 Fig. 4(e)에서 보는 바와 같이  $x=8$  시료가 타 시료보다 결정립이 크게 성장한 것에 따른 영향이 있다. 그러나 비정상 입성장 없이 평균 결정립



**Fig. 6.** (Color online) (a~b) Complex permittivities ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) and (c~d) complex permeabilities ( $\mu'$ ,  $\mu''$ ) spectra ( $0.1 \leq f \leq 15 \text{ GHz}$ ) of the M-hexaferrite,  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) powder-epoxy (10 wt%) composites.

~1 μm에서  $H_C = 763$  Oe 정도를 보인 것은 유사한 결정립을 갖는 기본 조성 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 소결체의  $H_C$ 가 3 kOe 이상 임 [16,17]을 고려할 때, Mn의 치환량이 매우 높은  $x=8$ 에서는 결정자기이방성이 오히려 감소한 영향도 있을 것으로 본다. Mn의 치환 범위가  $x=8$  정도로 큰 SrM의 자기적 특성에 대한 연구 결과는 아직 확인된 바가 없다. Table III의 아래 쪽 부분에 본 시료들의 포화자화( $4\pi M_s$ )와 보자력( $H_C$ ) 값을 제시하였다.

Figs. 6(a)~6(d)는 M-hexaferrite-epoxy(10 wt%) 복합체 시료들의 100 MHz ≤  $f$  ≤ 15 GHz 주파수 영역에서 측정된 복소 유전율( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) 및 복소투자율( $\mu'$ ,  $\mu''$ ) spectra를 보여준다. 먼저 Fig. 6(a) 복소유전율의 실수부( $\epsilon'$ ) spectra를 보면 상대유전율 7~10 범위에서 분포하고 있다.  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  spectra는 Mn의 치환량  $x$ 에 따라 경향성 있게 변화하지는 않는다.  $x=6$  시료는  $x=0$  시료보다  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  spectra의 높이가 소폭 증가 했으나 오히려  $x=2$ 와  $x=4$  시료에서는  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  모두  $x=0$  시료 보다 낮은 수준을 보인다. 곧, Mn 치환이 입자의 전기 전도성은 크게 증가시키나 고주파 유전율에는 영향을 주는 것으로 보이지 않는다. 따라서 여기서의 고주파 유전율은 Mn 치환에 의해 발생한 charge 진동에 의한 기여 없이 일반적인 금속 산화물 세라믹 소재가 갖는 ionic dipole의 진동에 의한 것으로 보인다. 복소투자율의 실수부  $\mu'$ ,  $\mu''$  spectra에서도 Mn 치환에 의한 뚜렷한 차이는 보이지 않는다. Fig. 6(c)의 주파수 범위  $f \leq 1$  GHz에서는 주파수의 증가에 따라  $\mu'$ 이 감소하는데, 이는 자벽(magnetic domain wall)의 진동 운동에 의한 투자율 실수부  $\mu'$ 에 대한 기여가 점점 더 빨라지는 주파수 변화에 대응하여 따라가지 못하기 때문이다.  $f > 1$  GHz에서는 전자의 스핀 운동만  $\mu'$ 에 기여한다고 볼 수 있다[6-8]. 여기서  $\mu'$  값이 크게 변하지 않는  $f=2.5$  GHz 정도에서의  $\mu'$  값( $\mu'_s$ )을 읽어내고, 시료의  $4\pi M_s$ 을 아래 Snoek's limit law에 적용하면 각 시료의 강자성 공명 주파수  $f_r$  값을 계산해 볼 수 있다[8,18].

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

SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub>( $x=0, 2, 4$ ) 시료에 대해  $\mu'_s$  값을 Fig. 6(c)의 inset에서 각각 읽으면  $\mu'_s = 1.079, 1.048, 1.023$ 이 각각 얻어진다. 기본 SrM 조성인  $x=0$ 에서 알려진 강자성 공명 주파수  $f_r = 50$  GHz로 두고[19], Table III에서 각 시료의  $4\pi M_s$ 를 대입하여 상수값  $\frac{2}{3} \gamma$ 을 도출한 후, 각 시료에 대하여  $f_r$ 을 계산하면  $x=2$  시료는  $f_r = 55$  GHz,  $x=4$  시료는  $f_r = 61$  GHz 정도의 값이 얻어진다. 여기서  $f_r = \gamma H_a$ 로 시료의 이방성 자계( $H_a$ )와 비례하므로 Mn이  $x=2$ 씩 치환됨에 따라  $H_a$ 가 10% 정도씩 증가한다는 결론을 얻게 된다. 이는 Fig.

5(b)의 자화곡선에서 Mn의 치환( $0 \leq x \leq 4$ )에 따라 보자력이 증가하는 것과 관련이 있다. 또한  $H_a = 2K_u/M_s$ 의 관계가 있고[20], Mn의 치환량이 증가할 때  $f_r$ 의 증가 보다  $M_s$ 의 감소폭이 훨씬 더 크기 때문에 Mn의 치환에 따른  $H_a$ 의 증가는 주로  $M_s$ 의 감소에 의한 것으로 볼 수 있다. 본 연구의 경우에서  $x=6$  및 시료에 대해서는  $\mu'$  값의 주파수에 따라 계속 변화하여 정확한 값을 도출하기가 어려웠다. 또한  $x=8$  시료에 대해 계산하면  $f_r$ 은 44 GHz가 얻어진다. 이 역시 같은 논리에 의해 Fig. 5(b)의  $x=8$  시료에서 보자력이 감소하는 원인이 될 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 Mn을 치환한 M-hexaferrite, SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> ( $x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ )에서 Mn 치환에 따른 각자 상수  $a, c$  변화, 미세구조, 자기적 특성 및 고주파 유전율, 투자율 특성의 변화를 보고하였다. Sol-gel법을 통하여 상을 합성하고 900 °C에서 후열처리 후 1100 °C에서 소결하였을 때  $x \leq 8$  범위에서 단상의 M-hexferrite를 얻을 수 있었고, 이러한 높은 Mn 치환량에 대한 특성은 관련 선행 연구에서 확인된 바가 없다. Mn 치환량  $x$ 가 0에서 6까지 증가될 때 전기 비저항은  $1.8 \times 10^8$ 에서  $5.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 현저하게 감소하였고  $4\pi M_s$ 는 감소하고,  $H_C$ 는 증가하였다. Mn 치환에 따른 시료의  $4\pi M_s$  값, 투자율 spectra에서 얻는  $\mu'_s$  값을 Snoek's law에 대입하여 얻은  $f_r$  값을 통해 Mn의 치환에 따라 자기 이방성이 증가함을 도출하였다. 특히 Mn 치환계 M-hexaferrite의 전기전도 특성이 크게 향상된 측면은 기존의 영구자석 및 고주파 소재로의 응용뿐 아니라 자기저항 센서, 자기 메모리, 촉매 등 보다 다양한 분야에서의 응용 가능성도 모색할 수 있다는 점에서 의미가 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 2020~2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2017R1C1B2002394).

#### References

- [1] J. Smit and H. P. J. Wijn, Ferrites, Philips Techbical Library, Eindhoven (1959).
- [2] Y. Kobayashi, S. Hosokawa, E. Oda, and S. Toyota, J. Jpn. Soc. Powder Metall. **55**, 541 (2008).
- [3] R. C. Pullar, Prog. Mater. Sci. **57**, 1191 (2012).
- [4] L. B. Kong, Z. W. Li, L. Liu, R. Huang, M. Abshinova, Z. H.

- Yang, C. B. Tang, P. K. Tan, C. R. Deng, and S. Matitsine, *Inter. Mater. Rev.* **28**, 203 (2013).
- [5] M. Yamaguchi, Y. Miyazawa, K. Kaminishi, H. Kikuchi, S. yabukami, K. I. Arai, and T. Suzuki, *J. Magn. Magn. Mater.* **268**, 170 (2004).
- [6] E.-S. Lim, T. W. Hong, and Y.-M. Kang, *J. Korean Magn. Soc.* **30**, 31 (2020).
- [7] E.-S. Lim and Y.-M. Kang, *Mater. Today Comm.* **25**, 101411 (2020).
- [8] E.-S. Lim, H. K. Kim, and Y.-M. Kang, *J. Magn. Magn. Mater.* **517**, 167397 (2021).
- [9] C. Sudakar, G. N. Subbanna, and T. R. N. Kutty, *J. Magn. Magn. Mater.* **263**, 253 (2003).
- [10] F. N. Tenorio-González, A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, P. Vera-Serna, N. Menéndez-González, and J. Sánchez-Marcos, *J. Alloy Compd.* **695**, 2083 (2017).
- [11] M. Kim, H. Lee, and J. Kim, *AIP Adv.* **10**, 015325 (2020).
- [12] J. M. D. Coey and M. Viret, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [13] P. D. Thang, T. A. Ho, N. T. Dang, B. W. Lee, T. L. Phan, T. V. Manh, D. H. Kim, and D. S. Yang, *Curr. Appl. Phys.* **20**, 1263 (2020).
- [14] K. J. Sixtus, K. J. Kronenberg, and R. K. Tenzer, *J. Appl. Phys.* **27**, 1051 (1956).
- [15] Y.-M. Kang, J. Lee, Y. J. Kang, J.-B. Park, S. I. Kim, S. M. Lee, and K. Ahn, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 122407 (2013).
- [16] Y.-M. Kang, Y.-H. Kwon, M.-H. Kim, and D.-Y. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **382**, 10 (2015).
- [17] Y.-M. Kang and K.-S. Moon, *Ceram. Int.* **41**, 12828 (2015).
- [18] J. L. Snoek, *Physica* **14**, 207 (1948).
- [19] S. Thompson, N. J. Shirtcliffe, E. S. O'Keefe, S. Appleton, and C. C. Perry, *J. Magn. Magn. Mater.* **292**, 100 (2005).
- [20] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley and Sons (2009) pp. 226.