

## Crystal structure and microstructure of Z-type hexaferrite (Ba, La)Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> by molten salt synthesis

Do Hyeok Lee<sup>\*</sup>, Chae-Yeon Kwon<sup>\*,\*\*</sup> and Kyoung-Seok Moon<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>School of Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Energy & Electronic Materials, Surface Materials Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 51508, Korea

(Received September 2, 2021)

(Revised September 30, 2021)

(Accepted September 30, 2021)

**Abstract** Synthesis of Z-type hexaferrite Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> (Ba<sub>3</sub>Z) and Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> (Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z) powders were tried using molten salt synthesis after primary calcination. Ba<sub>3</sub>Z calcined at 1000°C was formed with both M-type and Y-type hexaferrite, and then Z-type was obtained when sintered with molten salt at 1150°C and 1200°C. In the case of Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z calcined at 1000°C, however, M-type hexaferrite, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Spinel phase), and LaFeO<sub>3</sub> were synthesized. As a result, Z-type hexaferrite was not synthesized after sintering with molten salt. In addition, the aspect ratio of the particles decreased as the sintering temperature increased with molten salt synthesis. To obtain a single-phase Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z with a high aspect ratio, it is expected the raw materials have to calcine below the temperature of a spinel phase formation before sintering with molten salt.

**Key words** Hexaferrite, Molten salt, Crystal structure, Microstructure

## 용융염 합성법에 의한 Z형 육방정 페라이트 (Ba, La)Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 계의 결정구조와 미세구조

이도혁<sup>\*</sup>, 권채연<sup>\*,\*\*</sup>, 문경석<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>경상대학교 나노·신소재공학부 세라믹공학과, 진주, 52828

<sup>\*\*</sup>한국재료연구원 표면재료연구본부, 에너지전자재료연구실, 창원, 51508

(2021년 9월 2일 접수)

(2021년 9월 30일 심사완료)

(2021년 9월 30일 게재확정)

**요약** Z형 육방정 페라이트인 Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>(Ba<sub>3</sub>Z)와 Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>(Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z) 분말을 1차 하소 후 용융염 합성법을 통해 합성하였다. Ba<sub>3</sub>Z의 경우, 1000°C에서 하소한 결과 M형 육방정 페라이트와 Y형 육방정 페라이트가 합성되었으며, 이후 1150°C와 1200°C에서 소결했을 때 Z형 육방정 페라이트를 얻을 수 있었다. 하지만 Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z의 경우 1000°C에서 하소하였을 때 M형 육방정 페라이트와 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Spinel 상) 그리고 LaFeO<sub>3</sub>으로 합성되었으며, Z형 육방정 페라이트는 용융염 합성 과정에서 합성되지 않았다. 또한 입자 형상의 종횡비는 용융염 합성 시 소결온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 따라서 높은 종횡비를 갖는 단상의 Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z를 합성하기 위해서는 용융염 합성 전 1차 하소 온도가 Spinel 상이 형성되는 온도보다 낮아야 될 것으로 판단된다.

### 1. 서론

정보 통신 기술이 발전해 나감에 따라 전자기기는 산업 전반에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있으며 사물인터넷, 자율주행 자동차 등의 출현으로 산업의 성장 속도는 점차

빨라지고 있다. 하지만 각종 전자 기기는 외부 전자파에 의해 간섭(EMI, Electromagnetic interference)되어 제품의 기능이 저하되고 오작동을 일으킬 수 있다[1]. 이에 따라 전자파 장애와 전자파 적합성(EMC, Electromagnetic compatibility) 관련 소재와 부품에 대한 중요성은 커지고 있으며 전자파 노이즈 대책 부품에 대한 많은 연구가 수행되고 있다[2,3].

현재 많은 전자기기는 전자파 흡수 재료를 이용하는

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: ksky.moon@gnu.ac.kr

방법으로 EMI/EMC 문제를 해결하고 있다. 전자파 흡수 재료는 전자파를 흡수하여 전자파를 열에너지로 전환하는 재료이며 자성손실을 이용한 페라이트(Ferrite)가 많이 사용되고 있다[4].

페라이트는 결정 구조에 따라 스피넬 페라이트(Spinel ferrite), 가넷 페라이트(Garnet ferrite) 그리고 육방정 페라이트(Hexaferrite)로 분류되며 현재 전자파 흡수 재료로 많이 이용되는 재료는 Ni-Zn계 페라이트와 같은 스피넬 페라이트이다[5]. 하지만 스피넬 페라이트는 자기이방성 값이 작아 공진주파수가 초기투자율에 반비례하여 나타남을 의미하는 Snoek의 한계(Snoek's limit)를 넘지 못하므로 사용주파수에 한계가 있다[6,7]. 이와 반대로 육방정 페라이트는 높은 자기이방성을 갖고 있어 Snoek의 한계를 뛰어넘게 되어 GHz 대역에서 전자파 흡수 재료로 이용이 가능한 것으로 보고 되었다[7]. 육방정 페라이트는 결정 구조의 배열 형태에 따라 M, Y, W, X, Z 및 U형 등으로 구분되며, 이중 GHz 대역 전자파 흡수 재료로 고려되는 형태는 Z형 육방정 페라이트( $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ )이다[2,8]. 이 Z형 육방정 페라이트 입자는 polydimethylsiloxane (PDMS) 등과 복합체로 제조되며, 이때 flake 형상을 갖고 입자 응집 현상을 억제하기 위해 용융염 합성법을 적용하기도 한다[9].

본 연구에서는  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ 에서 Ba 자리의 일부를 La 으로 치환하였을 때 더 큰 주파수 대역에서 전자파 흡수력이 보고된 선행 연구들[3,10]에 따라 ( $Ba_{1.5}La_{1.5}$ ) $Co_2Fe_{24}O_{41}$ 로 조성을 설계하였다. 또한 Z형 육방정 페라이트를 판상 입자로 제조하기 위한 기초 연구로써 용융염 합성법을 적용하고, 소결 온도에 따라 입자의 형상이 어떻게 변화하는지 확인하고 분석하였다.

## 2. 실험 방법

$BaCO_3$ (99.98 %, SIGMA-ALDRICH),  $La_2O_3$ (99.99 %, SIGMA-ALDRICH),  $Co_3O_4$ (99.9 %, KOJUNDO CHEMICAL LABORATORY CO., LTD),  $Fe_2O_3$ (99.9 %, KOJUNDO CHEMICAL LABORATORY CO., LTD) 분말을  $Ba_{1.5}La_{1.5}Co_2Fe_{24}O_{41}$  ( $Ba_{1.5}La_{1.5}Z$ )가 되도록 칭량하고 혼합하였다. 혼합 분말과 에탄올(99.5 %, SAMCHUN)을 혼합하고 120 rpm으로 24시간 동안 Ball-Milling을 진행하였다. Ball-Milling이 끝난 후 건조하여, 건조된 분말의 잔여 에탄올을 완전히 제거하기 위해 분말이 든 비커를 오븐에 넣어 80°C에서 24시간 동안 건조하였다. 건조가 끝난 분말을 공기 분위기에서 1000°C로 4시간 동안 1차 하소하였다. 이 때 승온 속도와 냉각 속도는 모두 5°C/min로 설정하였다.

이렇게 얻어진 하소된 분말을 NaCl과 질량비 1:1로

혼합하고, 승온 속도 5°C/min로 설정 후 1150°C와 1200°C에서 각각 4시간 동안 소결하였다. 소결 완료 후, 소결체를 유발에 담아 증류수를 이용하여 분쇄한 후 증류수와 PVDF Membrane Filter(PVDF2047A, 0.2  $\mu$ m,  $\Phi$  47 mm)을 이용하여 분말의 염을 제거하였다. 염이 제거된 분말을 오븐에 넣어 80°C에서 24시간 건조하여 무기 입자의 분말을 얻었다.

1차 하소를 거친 분말과 용융염 합성을 거친 분말들의 상을 각각 파악하기 위해 X-ray Diffraction(XRD, BRUKER, D8 Advance A25)을 이용하였다. XRD는 두 개의 분말을 동일한 조건인 2 $\theta$ : 20°-80°, 0.01 step으로 두고 측정하였다. 또한 1차 하소한 분말과 용융염 합성법으로 소결한 분말의 형상을 파악하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, JEOL, JSM-7610F)을 사용하였다. FE-SEM을 이용하여 이미지를 촬영할 때는 소결 온도를 달리한 두 개의 분말을 동일한 조건인 전압 5.0 kV로 촬영하였다. 또한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDS)를 이용해 조성 분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

1차 하소 후 Z형 육방정 페라이트를 합성하기 위해서는 Z형 육방정 페라이트 상이 안정한 약 1200°C 이상의 온도[8]가 필요하지만, 선행 연구결과에 따르면[9] 하소 온도가 높을 경우 입자 간 응집 현상(agglomeration)이 발생하므로 응집 현상을 억제하기 위해서는 저온에서 1차 하소할 필요가 있다. Z형 육방정 페라이트( $Ba_3Co_2Fe_{19}O_{41}$ )는 M형 육방정 페라이트( $BaFe_{12}O_{19}$ )와 Y형 육방정 페라이트( $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ )를 합성하여 생성될 수 있으므로 [9,11] Z형 육방정 페라이트가 이후 공정에서 합성되기 위해서는 상대적으로 저온인 1000°C에서 1차 하소 공정을 거친 분말에서 M형 육방정 페라이트와 Y형 육방정 페라이트가 모두 주상으로 존재해야 한다. Figure 1은 1000°C에서 1차 하소한  $Ba_3Z$ ( $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ )와  $Ba_{1.5}La_{1.5}Z$  ( $Ba_{1.5}La_{1.5}Co_2Fe_{24}O_{41}$ ) 분말의 XRD 분석 결과로,  $Ba_3Z$ 에서는 M형 육방정 페라이트와 Y형 육방정 페라이트가 혼합되어 있는 양상을 나타냈다. 반면,  $Ba_{1.5}La_{1.5}Z$ 는 M형 육방정 페라이트,  $Fe_2O_3$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $LaFeO_3$ 이 존재하는 것이 확인되었으나, Y형 육방정 페라이트는 합성되지 않았다. 본 연구의 Fig. 1 결과를 통해  $Ba_{1.5}La_{1.5}Z$ 에서는 Spinel 상인  $CoFe_2O_4$ 의 형성 온도가  $Ba_3Z$ 의 Spinel 상 형성온도보다 상대적으로 낮아져 1000°C의 1차 하소 온도에서는  $Ba_3Z$ 에서 형성되지 않은  $CoFe_2O_4$  상이 형성된 것이 확인되었다. 또한 La 첨가에 의한  $LaFeO_3$  상과 미반응상인  $Fe_2O_3$ 가 존재하는 것으로 판단된다. Spinel

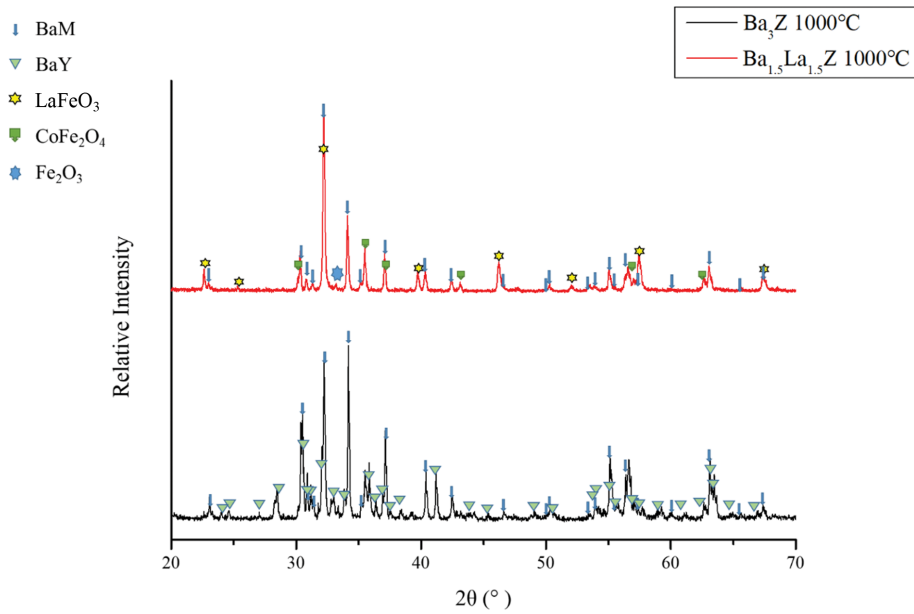


Fig. 1. XRD patterns of powders after calcination at 1000°C for 4 h.

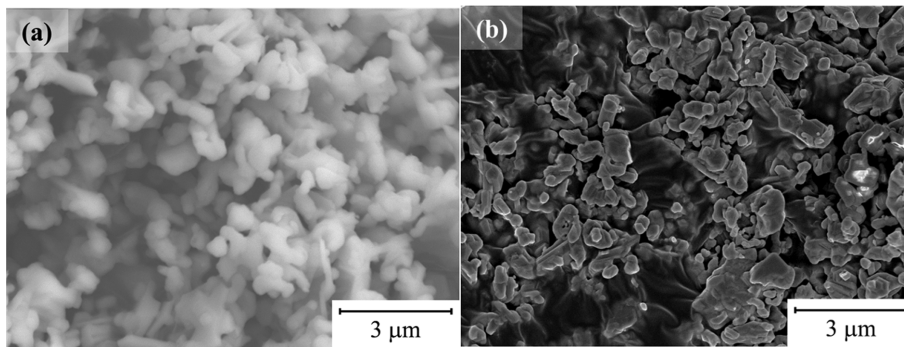


Fig. 2. Micrographs of (a) Ba<sub>3</sub>Z (b) Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z powders calcined at 1000°C for 4 h.

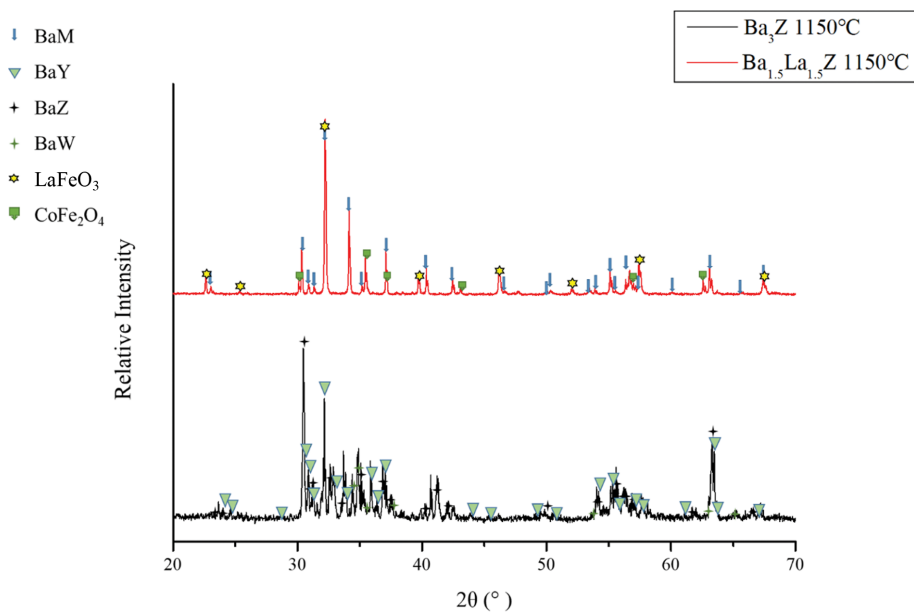


Fig. 3. XRD Patterns of Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z and Ba<sub>3</sub>Z sintered at 1150°C.

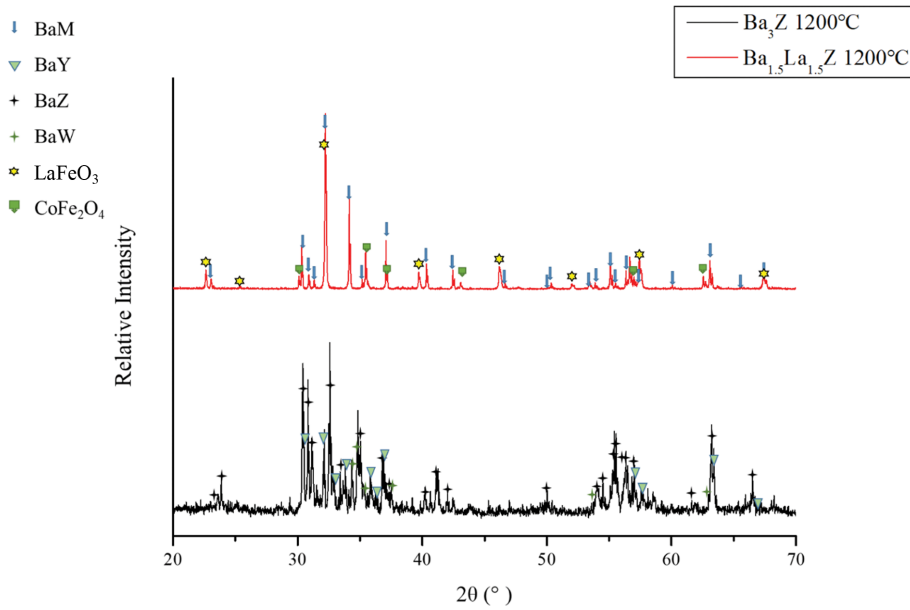


Fig. 4. XRD patterns of  $Ba_{1.5}La_{1.5}Z$  and  $Ba_3Z$  sintered at  $1200^\circ\text{C}$ .

상이 합성된 상태에서 용융염 합성을 진행하게 되면 Z형 육방정 페라이트와 함께 Spinel 상이 소결 중에 성장하는 연구 결과가 있으므로[9], 현재의 분말 상태로 용융염 합성법을 실시할 경우 Spinel 상 등 이차상이 반응 후에도 존재할 가능성이 높다.

Figure 2는  $Ba_3Z$ 와  $Ba_{1.5}La_{1.5}Z$ 를  $1000^\circ\text{C}$ 에서 1차 하소 후 분말의 미세구조를 FE-SEM을 통해 분석한 결과이다.  $Ba_{1.5}La_{1.5}Z$  입자들은 입자크기가 비슷하고, 서로 응집되어 있는 경향을 보였다. Figure 3와 Fig. 4는 NaCl을 첨가하여 소결 온도를 각각  $1150^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ 로 하여 용융염 합성을 진행한 후 XRD를 이용하여 합성된 상을 분석한 결과이다.  $Ba_3Z$ 은  $1150^\circ\text{C}$ 에서부터 Z형 육방정 페라이트가 나타나기 시작하였고 Z형 육방정 페라이트로 변환되지 않은 Y형 육방정 페라이트도 존재하는 것을 확인하였다.  $Ba_3Z$ 를 합성하기 위해 선행의 연구결과는  $1200^\circ\text{C}$  이상에서 합성하였으며[10,12], 본 연구에서도  $1200^\circ\text{C}$ 에서 Y형 육방정 페라이트가 감소하여 Z형 육방정 페라이트만이 주상으로 존재하게 되는 것을 확인하였다. 반면  $Ba_{1.5}La_{1.5}Z$ 은  $1150^\circ\text{C}$ 와  $1200^\circ\text{C}$ 에서 Z형 육방정 페라이트가 합성되지 않았고, M형 육방정 페라이트,  $LaFeO_3$ , 그리고  $CoFe_2O_4$ 가 그대로 존재하였다. 이러한 결과는 용융염 합성 전  $1000^\circ\text{C}$ 에서 1차 하소하였을 때  $LaFeO_3$ 와  $CoFe_2O_4$ 가 생성되었고, 생성된 중간 상들이 그 이상의 온도에서 용융염 합성 시에도 분해되지 않고 존재하기 때문이라 추측된다.  $Ba_{1.5}Sr_{1.5}Z$  상의 용융법 선행 연구 결과[9]에서도 Spinel 상은 용융염 합성 전 형성된 경우 사라지지 않고 존재하는 것으로 보아, Z형 육방정 페라이트를 합성하기 위해서는 M형 육방정 페라이트

트와 Y형 육방정 페라이트 외에 중간 상이 핵생성 후 성장하지 않는 온도로 1차 하소를 설정하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

용융염 법으로 합성한 각 분말들의 미세구조를 FE-SEM을 통해 분석하였고 이를 소결 온도에 따라 Fig. 5에 보였다. Figure 2의 1차 하소 직후의 분말들과 비교하면 용융염 합성법으로 합성한 분말들은 입자 응집이 상대적으로 감소한 것을 확인할 수 있었다. 즉, 입자 간의 necking으로 연결된 부분이 감소하였다. 이는 용융염 합성 과정에서 NaCl이 입자의 표면에서 계면을 형성하여  $Ba_3Z$ 와  $Ba_{1.5}La_{1.5}Z$  고상 입자 간 neck 형성을 억제하고, 소결 중 물질 이동은 NaCl을 통한 확산으로 이루어지기 때문으로 판단된다.

Figure 5에서 La를 첨가하였을 때 입자 크기가 작아지는 경향이 확인되었으며,  $Ba_3Z$ 를  $1150^\circ\text{C}$ 에서 소결한 결과 Fig. 5(a)와 같이 종횡비가 매우 큰 육방정 판상 입자를 얻을 수 있었으나,  $1200^\circ\text{C}$ 에서  $Ba_3Z$ 를 소결하였을 때는 Fig. 5(b)와 같이 두께가 증가하여 종횡비가 감소한 육방정 입자가 관찰되었다. 반면,  $Ba_{1.5}La_{1.5}Z$ 의 경우에는 소결 온도와 관계없이 종횡비가 큰 판상형 입자가 관찰되지 않았으며,  $1200^\circ\text{C}$ 에서 소결한  $Ba_{1.5}La_{1.5}Z$ 는 Fig. 5(d)와 같이 팔면체 입자와 일부 육방정 입자가 비정상 입자성장을 한 것으로 확인되었다. 비정상 입자성장을 한 육방정 입자는 비정상 입자성장을 하지 않은 입자에 비해 종횡비가 작은 것을 확인할 수 있는데 이는 소결 온도가 증가함에 따라 등방성이 높아진 결과로 추측된다.

XRD 분석을 통해 확인된  $CoFe_2O_4$ 의 형상을 확인하

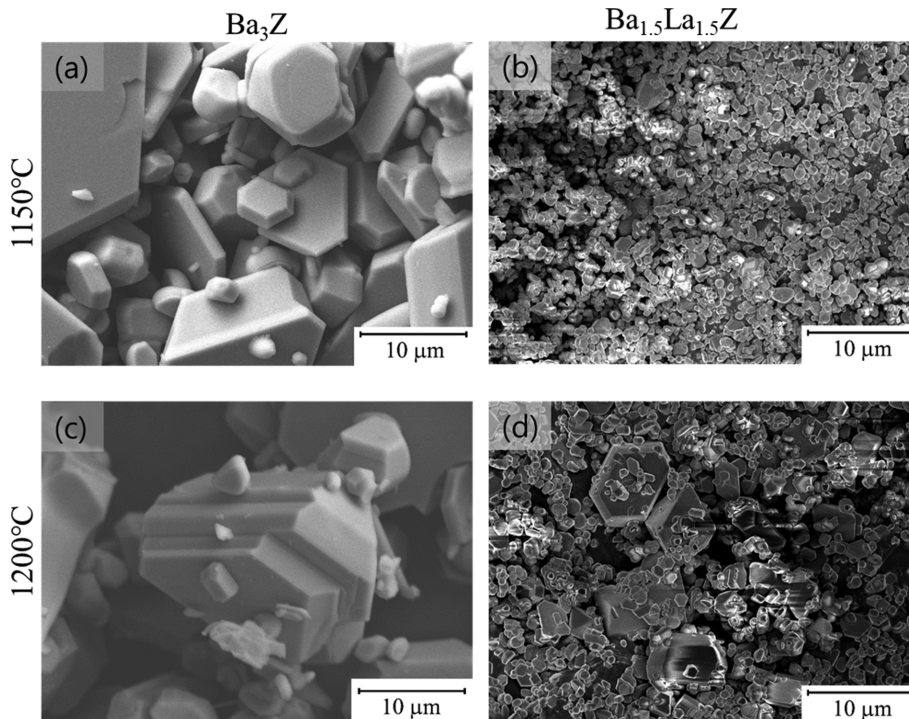


Fig. 5. Micrographs of (a) Ba<sub>3</sub>Z powders sintered at 1150°C, (b) Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z powders sintered at 1150°C, (c) Ba<sub>3</sub>Z powders sintered at 1200°C, and (d) Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z powders sintered at 1200°C for 4 h in molten salt.

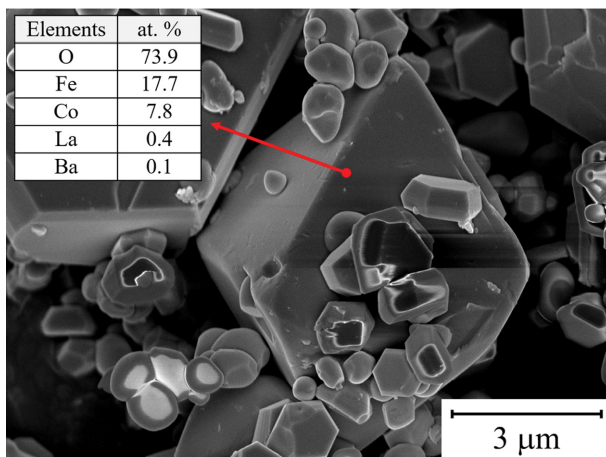


Fig. 6. EDS analysis result of an octahedron shape grain in Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z powders after molten salt synthesis at 1200°C.

기 위해 EDS를 통해 미세구조와 함께 조성을 추가 분석하였다. Figure 6은 팔면체 입자의 EDS 분석 결과로, Co와 Fe의 몰 비율이 1:2에 가까운 것을 통해 팔면체 형상의 입자는 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>에서 Ba 자리의 일부를 La로 치환하고,

이방성이 큰 Z형 육방정 페라이트 flake 입자를 만들기 위해 1000°C에서 1차 하소를 한 후 1150°C와 1200°C에서 용융염 합성법을 하는 2단계 입자성장 공정을 이용하였다. 용융염 합성이 끝난 분말의 상과 미세구조를 각각 XRD와 SEM으로 분석한 결과 Ba<sub>3</sub>Z에서는 1150°C와 1200°C에서 모두 Z형 육방정 페라이트가 합성되었으나, Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z에서는 Z형 육방정 페라이트가 합성되지 않는 것으로 나타났다. 이는 용융염 합성 전 1차 하소 과정에서 발생한 Spinel 상인 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 LaFeO<sub>3</sub>가 1차 하소 온도 이상의 온도에서도 분해되지 않기 때문인 것으로 추측된다. Ba<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>Z에서 flake 형태의 Z형 육방정 페라이트를 얻기 위해서는 1차 하소 온도를 Spinel 상의 형성 및 성장이 되지 않는 낮은 온도로 설정함으로써, 용융염 합성 시 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 FeLaO<sub>3</sub> 상이 형성되어 성장되지 않도록 하는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 또한, Ba<sup>2+</sup>를 La<sup>3+</sup> 이온으로 치환한 조성이므로 전하 중성을 고려하면 Fe<sup>3+</sup>의 일부가 Fe<sup>2+</sup>로 환원될 필요가 있으므로 소결 공정 분위기의 변화도 고려해볼 필요가 있다.

#### References

- [1] S. Geetha, K.K.S. Kumar, C.R.K. Rao, M. Vijayan and D.C. Trivedi, "EMI shielding: Methods and materials — A review", *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 2073.
- [2] S.B.S. Magham, M. Sharma, S.R. Shannigrahi, H.R.

- Tan, V. Sharma, Y.S. Meng, S. Idapalpati, R.V. Ramanujan and D.V.M. Repaka, "Development of Z-type hexaferrite for high frequency EMI shielding applications", *J. Magn. Magn. Mater.* 441 (2017) 303.
- [ 3 ] J.J. Xu, C.M. Yang, H.F. Zou, Y.H. Song, G.M. Gao, B.C. An and S.C. Gan, "Electromagnetic and microwave absorbing properties of  $\text{Co}_2\text{Z}$ -type hexaferrites doped with  $\text{La}^{3+}$ ", *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 3231.
- [ 4 ] X. Chen, X. Wang, L. Li and S. Qi, "Preparation and excellent microwave absorption properties of silver/strontium ferrite/graphite nanosheet composites via sol-gel method", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 27 (2016) 10045.
- [ 5 ] 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, "Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications", *Int. Mater. Rev.* 58 (2013) 203.
- [ 6 ] J.L. Snoek, "Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s", *Physica.* 14 (1948) 207.
- [ 7 ] T. Nakamura and E. Hankui, "Control of high-frequency permeability in polycrystalline (Ba,Co)-Z-type hexagonal ferrite", *J. Magn. Magn. Mater.* 257 (2003) 158.
- [ 8 ] R.C. Pullar, "Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics", *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1191.
- [ 9 ] K.S. Moon, Y.M. Kang, I.T. Han and S.E. Lee, "Grain growth behavior of  $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  flakes in molten salt synthesis and the magnetic properties of flake/polymer composites", *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 194102.
- [10] N. Tran, T.L. Phan, N.T. Dang, D.S. Yang and B.W. Lee, "Crystalline and electronic structure and magnetic properties of La-doped  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  hexaferrites", *J. Phys. Chem. Solids.* 131 (2019) 55.
- [11] M.A. Vinnik, "Phase relationships in the BaO-CoO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  system", *Russ. J. Inorg. Chem.* 10 (1965) 1164.
- [12] G.Q. Lin, Y.P. Wu and Z.W. Li, "Improvement of the electromagnetic properties in composites with flake-like  $\text{Co}_2\text{Z}$  powders by molten-salt synthesis", *IEEE Trans. Magn.* 42 (2006) 3326.