ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 30(4), 115-122 (2020) https://doi.org/10.4283/JKMS.2020.30.4.115

Synthesis and Electromagnetic Wave Absorption Properties of Multi-Hexaferrites in GHz Range

Pyeong-Yeol Yu and Young-Min Kang*
Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received 31 July 2020, Received in final form 13 August 2020, Accepted 13 August 2020)

Multi-hexaferrites ($Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$, x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) with more than two types of hexaferrite phases were synthesized by solid-state reactions and substitution of Sr by Ca in the stoichiometric Z-type Sr_3Co_2 hexaferrite composition. Multi-hexaferrites consisting of Z + U + W, X + U + W, and X + W phases were formed for the samples with x = 0, x = 0.1, and $x \geq 0.2$, respectively, upon first and second calcinations at 1160 and 1210 °C. The saturation magnetization increased largely with Ca-doping ($x \geq$ 0.1). The complex permeability spectra were shifted to higher frequency and the imaginary permeability peak became broader by Ca doping. In the RL maps plotted as functions of sample thickness (d) and frequency (f), the strong EM absorbing area moved to higher f and lower d direction with increasing of x. For the Ca-doped samples ($x \geq 0.1$), the minimum reflection loss (RL < –30 dB) corresponding to the maximum microwave absorption was obtained at f = 10 GHz vicinity and d = ~2 mm, while the undoped sample exhibited the minimum RL (–42 dB) at f = 4.6 GHz and d = 4.6 mm. The highest EM wave absorption performance of RL = –56.5 dB could be achieved at the sample of x = 0.3 with d = 2.2 mm and f = 11.4 GHz. For the x = 0.2 samples, RL < –10 dB (EM energy absorption above 90%) is satisfied in the full X-band frequency range (8~12 GHz) with d = 2.3 mm. The broad-band EM absorption properties could be achieved owing to the overlaps of the hard-soft magnetic properties of the multi-hexaferrites.

Keywords : hexaferrites, complex permeability, microwave absorption, reflection loss

육방정 페라이트 복합상의 합성 및 GHz 대역 전자기파 흡수 특성

유평열 · 강영민*
한국교통대학교 화공고분자신소재공학부, 충북 충주시 대학로 50, 27469

(2020년 7월 31일 받음, 2020년 8월 13일 최종수정본 받음, 2020년 8월 13일 게재확정)

두 종류 이상의 유형을 갖는 육방정 페라이트 복합상을 Z 형 Sr-육방정 페라이트의 기본식에 Ca을 치환한 조성($Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$, x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)에 대해 고상법으로 공기 중 1160 °C 및 1210 °C에서 1, 2차 하소를 통하여 합성하였다. X-선 회절분석 결과 화학양론적 Z 형 육방정 페라이트 조성($Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$)에서 Z + U + W 복합상이 얻어졌고, Ca의 첨가량이 x = 0.1에서 X + U + W 상들이, x = 0.2, 0.3, 0.4에서는 모두 X + W 복합상이 각각 얻어졌다. 자기적 특성은 x = 0 시료 보다 x = 0.1 이상의 시료에서 포화자화 값이 크게 증가하고 복소투자율의 실수부 및 허수부 spectra가 고주파 방향으로 이동하면서 투자율 허수부의 peak은 보다 broad하게 변화하였다. 이에 따라 두께와 주파수의 함수로 나타낸 반사 손실(RL) map에서 전자기파를 강하게 흡수하는 영역은 더 높은 주파수와 낮은 두께 방향으로 변화하였다. x = 0 시료의 경우 4.6 mm 두께, 4.6 GHz 주파수에서 RL = –42 dB의 최대 흡수능을 보였으며, x = 0.1 이상의 시료에서는 2 mm 내외 두께와 10 GHz 이상의 주파수 영역에서 RL = –30 dB 이하의 높은 흡수능을 보였다. x = 0.3 경우, 2.2 mm 두께 및 11.4 GHz 주파수에서 RL = 56.5 dB의 최대 흡수능을 보였다. x = 0.2 시료는 2.3 mm 두께로 X-band 전 영역을 포함하는 8~14 GHz 대역에서 RL < –10 dB을 만족하였다. 이러한 광범위한 전자기파 흡수 특성은 자기적으로 soft한 X 상과 보다 hard한 W 상 등 강자성 공명 특성이 서로 다른 육방정 페라이트의 혼합상들의 특성의 중첩효과에서 기인한 것으로 분석된다.

주제어 : 육방정 페라이트, 복소 투자율, 전자기파 흡수, 반사손실

© 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

I. 서　　론

육방정 페라이트(hexaferrite)는 페리 자성(ferri-magnetism)을 띄는 자성 세라믹스로 다양한 물리적 특성과 영구자석, 자기기록 매체, 그리고 고주파 연자성 소자 등의 폭넓은 응용성으로 인해 지난 수십년간 많은 연구가 되어 왔다[1-5]. 육방정 페라이트는 적층 구조와 구성 원소에 따라 M, U, W, X, Y, Z 형의 6개의 다른 결정 상을 가지며 이에 따라 이들의 전자기적, 유전적 특성은 보다 다양해진다[3]. $BaFe_{12}O_{19}$의 기본식을 갖는 M 형의 경우는 상안정성이 매우 우수하고, 강한 c-축 자기이방성과 충분한 포화자화 값을 발현하기 때문에 영구자석으로 활용되어 오고 있다[5]. $BaM_2Fe_{16}O_{27}$(M= Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+})의 화학식으로 표현되는 W 형의 경우도 c-축 중심으로 회전(precession)하는 자기이방성을 가지고 M 형보다 높은 이론적 포화자화값을 가지고 있어 영구자석과 같은 경자성 소재의 응용이 가능하다[2,3]. 다만 1350 ºC 이상의 고온 안정상으로 소결시 결정립 성장을 제어하기가 어려워 영구자석으로 상용화되지는 못하고 있다. 그 외 U, X, Y, Z 형의 육방정 페라이트는 대체로 육방정의 면 내(c-plane)로 자화 용이축(magnetic easy axis)을 가지며 M이나 W 형 보다는 연자성 특성을 보인다[2-4]. 그럼에도 여전히 스피넬 페라이트(Spinel ferrite)나 가넷 페라이트(Garnet ferrite)보다는 결정자기이방성이 높고 수 GHz 대역에서 강자성공명 주파수를 가지기 때문에 GHz 대역의 통신용 소자 응용으로도 주목을 받고 많은 연구가 진행되어 오고 있다[3,4]. 고주파 연자성 소재의 활용은 복소투자율($\mu = \mu' - j\mu''$)의 실수부 μ'와 허수부 μ''의 크기에 근거하여 결정되는데 자로 형성을 통한 자기장 차폐나 안테나 소형화를 위한 기판소재로의 활용을 위해서는 실수부가 높고 손실과 관련되 μ'' 값이 0에 가까워야 하며, 전자파 흡수체로의 활용을 위해서는 해당 주파수 대역에서 자기적 손실과 관련된 μ''의 값이 높을수록 유리하다. 따라서 GHz 대역의 전파흡수체 응용을 위해서는 해당주파수 대역으로 μ'' 값을 증가시키는 것이 필요하다. GHz 이상의 고주파에서는 자구(domain wall)는 투자율의 실허수부에 거의 기여하지 못하고 보다 미시적 기구인 전자 스핀의 운동이 투자율에 주로 기여하게 된다. 따라서 수 GHz 대역에서 μ'' 값이 peak을 보이는 것은 전자 스핀에 의한 강자성 공명(Ferromagnetic resonance, FMR)이 일어날 때이다. 따라서 강자성 공명 주파수(f_r)를 제어하면 원하는 주파수 대역으로 전자파흡수 특성을 가져갈 수 있게 된다. 잘 알려진 바와 같이 f_r과 이방성자계 H_a의 관계는 아래 식으로 표현된다[2].

$$f_r = \frac{\gamma H_a}{2\pi} \qquad \text{Eq. 1}$$

여기서 γ는 자기회전비 상수이며, H_a는 결정자기이방성 상수 K와 비례 관계이다. 따라서 양이온 첨가 등을 통해 소재의 고유한 인자(intrinsic factor)인 K 값을 변화시켜 f_r 값을 조절하는 것이 전자기파 흡수 주파수 대역을 제어하는 유용한 방법이 될 수 있다. 육방정 페라이트는 상의 유형과 치환 조성에 따라 다양한 f_r를 갖게 되는데, (Ba,Sr)M 상의 f_r은 ~50 GHz[6]로 알려져 있으며 Co_2Z, Co_2X, Co_2U, Co_2Y, BaZnW 상의 경우 f_r은 각각 3.5 GHz[7], 1 GHz[8], 7.5 GHz[9], 5.7 GHz[1], 34 GHz[10]로 보고된 바 있다. 조성에 따라 어떤 유형의 육방정 페라이트가 형성되는 지를 알고 f_r을 제어할 수 있으면 효과적으로 전자기파의 흡수 대역을 조절할 수 있다. 물론, 전자파 흡수 특성은 자기적 특성뿐만 아니라 전기적, 유전적 특성과도 깊이 연관되어 있다. 전파 흡수특성을 대표하는 반사손실(Reflection loss, RL)은 주파수(f)와 유전율의 실허수부($\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon''$) 및 투자율의 실허수부($\mu = \mu' - j\mu''$) 그리고 흡수체의 두께($d$)의 여러 인자들의 함수로 유전율과 투자율의 상대적인 크기와 두께에 의해 결정되는 임피던스 매칭 특성도 흡수능을 결정하는데 관련이 깊다.

본 연구실의 선행 연구에서 $Sr_{3-x}M_xCo_2Fe_{24}O_{41}$ 화학식을 갖는 Z 형 육방정페라이트의 기본식에서 Sr 대신 M = La, Ca, Ce, Y(x = 0.3)을 첨가하였을 때 복합상의 육방정 페라이트가 형성됨을 알 수 있었다[11]. 그 중에서 M = Ca을 치환하였을 때 포화자화값이(M_S = 4247 G) 가장 높은 X + W의 soft-hard 복합상이 형성되어 8~12 GHz의 X-band 대역에서 우수한 전자파 흡수 특성을 얻을 수 있었다. 이번 연구에서는 Z 형 조성의 Sr 대신 Ca을 함량을 단계적으로 증가시켜 $Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}$(x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)의 양이온비를 가질 때 나타나는 육방정 페라이트의 상들과 미세구조, 자기특성 그리고 GHz 대역의 전자기파흡수 특성을 연구하였다.

II. 실험 방법

$Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$($x$ = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)의 명목상 조성(nominal composition)을 갖는 육방정페라이트 복합상을 고상법으로 합성하였다. 전구체 분말로는 Fe_2O_3(Kojundo Chemical, 99.9 %), $SrCO_3$(Kojundo Chemical, 99.9 %), $CaCO_3$(Showa Chemical, 98 %), CoO(Sigma-Aldrich, 99 %)를 사용하여 각각 양이온을 조성비에 따라 칭량하였다. 칭량된 분말들을 증류수와 지르코니아 볼을 함께 용기에 넣고 습식 밀링(Ball milling) 법으로 24시간 혼합하였다. 혼합된 분말을 공기 중 120 ºC에 건조한 후 1160 ºC에서 4시간 동안 1차 하소하였다. 하소된 분말들을 유발에 넣고 분쇄(hand grinding) 한 후, 다시 24시간 동한 습식 볼밀링 및 건조를 진행하였다. 건조된 분말의 일부는 디스크형 몰드(직경 15 mm)에서 넣고 0.3 ton 가압(Pressing)하여 성형체를 제조하였

다. 성형체들과 분말들을 각각 전기로에 넣고 대기 분위기 1210 °C에서 2시간 동안 2차 하소(소결)를 진행하였다. 열처리 과정은 5 °C/min로 승온하여 해당 온도에서 유지 후, 상온으로 자연 냉각(furnace cooling) 시켰다. Disk 형 소결체는 자기이력곡선 측정을 위해 제작되었다. 각 조성의 2차 하소된 분말들은 유발에 넣고 5 μm 이하의 입자 크기로 분쇄하였다. 분쇄한 페라이트 분말 90 wt%와 에폭시 바인더 분말(YD-014, Kukdo Chemical) 10 wt%를 다시 유발에 넣고 고르게 혼합하였다. 혼합된 분말들을 각각 도넛형 몰드(내경 3.04 mm, 외경 7.00 mm)로 성형한 후 건조기에 넣고 대기 중에서 180 °C로 20분 동안 열처리(curing)하였다. 최종 시료들의 에폭시 부피 비율은 ~50%였다.

결정상 분석은 2차 하소 후 확보된 분말들에 대해 Cu K_α radiation($\lambda = 0.154056$ nm)을 사용하는 X-선 회절기(XRD, D8 Advance, Bruker)를 사용하여 진행하였다. 미세 구조는 전계 방출 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7610F, JEOL)을 이용하여 소결 시료의 파단면을 촬영하였다. B-H loop tracer (BH-5501, Denshijiki Industry)를 활용하여 소결체에 대해 자기이력곡선(M-H)을 측정하였다. 도넛형(toroidal) 페라이트 분말-에폭시 복합체에 대해 복소 투자율($\mu = \mu' - j\mu''$)과 복소 유전율($\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon''$)을 Vector Network Analyzer(E50356A, Keysight)와 에어라인 키트(85052BR03)와 함께 사용하여 0.1~18 GHz 주파수 구간에서 측정하였다.

III. 결과 및 토의

Fig. 1(a)는 $Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$($x = 0$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 조성의 시료를 공기 중 1160 °C에서 1차 하소 및 1210 °C에서 2차 하소한 분말의 XRD 회절 패턴이다. International Center for Diffraction Data(ICDD) pdf의 정보를 활용하여 각 시료의 회절 패턴 상에 회절면 peak matching하여 나타내었다. Ca이 첨가되지 않은 $x = 0$ 시료의 경우는 Z상을 주상으로 하고 U 상과 W 상이 일부 존재하는 Z + U + W 혼합상으로 확인되었다. 참고로 선행 연구 결과 Sr_3Co_2Z 상 합성은 화학량론적인 양이온비 $Sr_3Co_2Fe_{24}$의 Fe 함량인 24에서 1.0을 부족하게 조절했을 때 가장 단상에 가까운 Z 상이 가장 잘 얻어졌으나[12] 본 연구에서는 혼합상의 육방정 페라이트를 의도했으므로 Fe의 화학양론적 조성을 그대로 사용하였다. $x = 0.1$ 일 때는 X + U + W 상이 확인되었으며 $x = 0.2$, 0.3, 0.4 조성에서는 모두 X + W 상으로 확인되었다. Fig. 1(b)는 Vinnik에 의해 제시된 BaO-Fe_2O_3-MeO 삼성분계 상태도이다[13]. 이 상태도 상의 Ba는 화학적 특성이 매우 유사한 Sr으로 Me는 2+ 양이온 Co로 볼 수 있다. 상태도의 중앙 부분에 Z-U-X-W로 이어지는 사다리꼴 형태의 사각형을 찾을 수 있고 Z-U, U-X, X-W, W-Z로 각각 타이라인(tie line)이 이어져, 라인 양단의 두 상들은 열역학적 안정한 상으로 공존할 수 있음을 알 수 있다. Fig. 1의 $x = 0$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 조성의 시료들은 이 상태도 상에서 Z – U – X – W 사각형 내에 존재하는 조성점으로 볼 수 있다. $x = 0$의 시료의 경우는 사격형 내에서도 Z 상 조성점에 가깝고, $x = 0.1$ 경우는 X 상의 조성점에 가깝다고 볼 수 있다. X + W 두상으로 존재하는 $x = 0.2$, 0.3, 0.4 시료의 경우는 X – W 타이 라인 위로 조성점이 이동했다고 볼 수 있다. Ca이 Sr 자리를 모두 치환해 들어간다고 가정하면 본 시료의

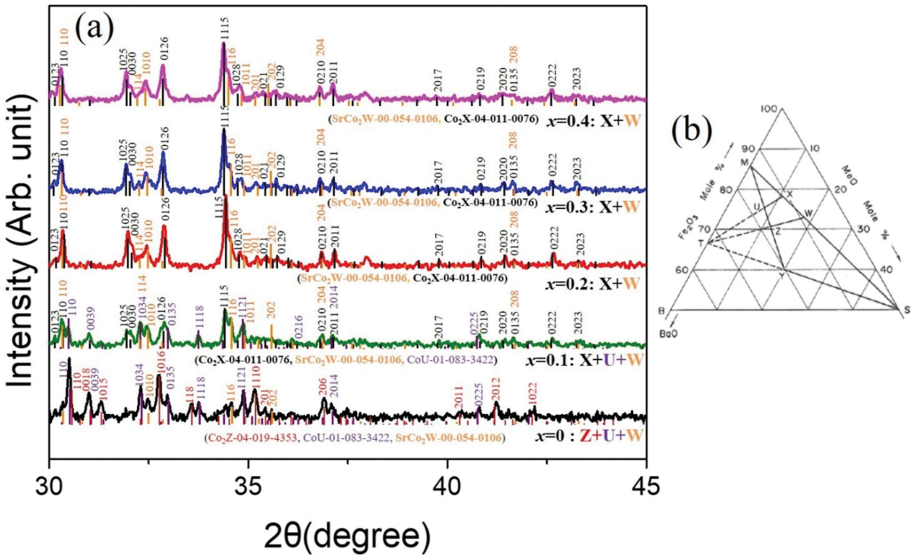

Fig. 1. (Color online) (a) XRD patterns of $Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$ ($x = 0$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) hexaferrites, (b) Ternary phase diagram of BaO-Fe_2O_3-MeO, constructed by Vinnik [13]

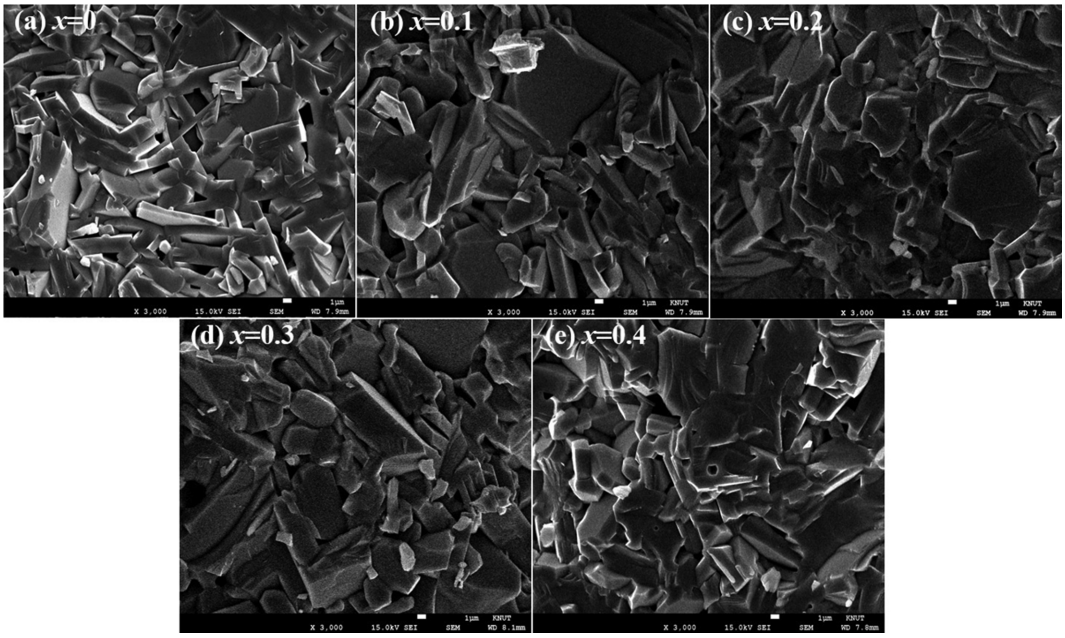

Fig. 2. (a)~(e) SEM images of $Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) hexaferrites.

조성들은 화학양론적으로 모두 Z 상이 되어야 하며 상태도 상에서 Z 상의 조성점에 놓여야 하나 실제는 x가 증가할수록 Z 상의 조성점에서 멀어져 X + W 타이 라인 상으로 조성점이 이동해 가는 것을 알 수 있다. 이는 x가 증가할수록 상태도 상에서 Ba(Sr) 함량이 감소하는 방향으로 이동하는 것으로, Sr(또는 Ca)의 일부는 육방정 페라이트를 형성시키는 데 반응하지 않고 Sr(Ca)-rich 상을 형성하여 입계 등에 존재할 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 2(a)~2(e)는 1210 °C에서 소결한 $Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$($x$ = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 조성의 소결체의 파단면의 SEM 사진을 나열한 것이다. x = 0 시료보다는 Ca이 첨가되었을 때 결정립의 성장이 더 일어난 것을 알 수 있다. Ca 함량 x 증가에 따른 미세구조 변화에 두드러진 영향성은 없는 것으로 판단된다.

Fig. 3는 $Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$($x$ = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 조성의 시료를 1210 °C 소결한 성형체의 M-H 곡선을 보여 준다. Z 상을 주상으로 하는 x = 0 시료와 X + W 상 위주의 x = 0.1 이상의 시료들은 포화자화 값($4\pi M_S$)에서 큰 차이를 보인다. x = 0 시료는 H = 10 kOe에서 자화값($4\pi M_S$) 2895 G를 가지며, hysteresis loop이 닫힌 이후에도 어느 정도의 기울기를 가지고 자화값이 지속적으로 증가하는 형태를 보인다. 이러한 자화 거동 – 빠른 자화 이후 다시 기울기가 증가하여 30 kOe 이상의 높은 자기장에서 다시 포화에 이르는 2단계 자화 – 은 Z 형 육방정 페라이트에서 이미 보고된 바가 있다[14,15]. x = 0.1 시료와 x = 0.2 이상의 시료는 상의 형성이 서로 다르나 $4\pi M_S$ 값에는 거의 차이가 없이 $4\pi M_S$ = 4200 G 부근의 값을 갖는다. 보자력(H_C) 값은 80~110 Oe 범위를 가지며 연자성적인(soft-magnetic) 자화 거동을 보인다. H가 낮은 범위에서의 M-H 곡선을 Fig. 3의 inset으로 삽입하였으며 Table I에는 조성 x에 따른 시료의 상형성, H = 10 kOe 일 때의 자화값($4\pi M_S$), 보자력(H_C), 소결체의 겉보기 밀도를 제시하였다.

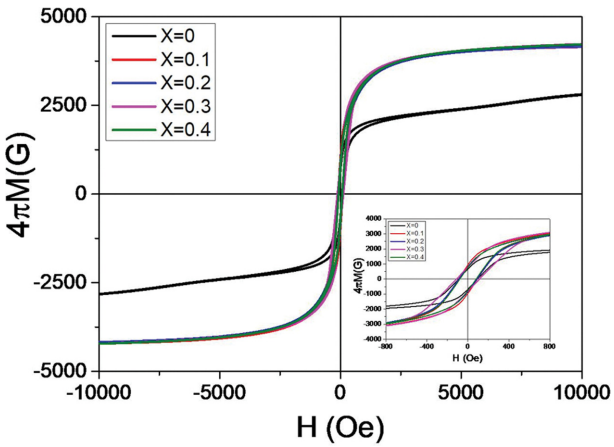

Fig. 3. (Color online) M-H Curves of $Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) hexaferrites.

Fig. 4(a)~4(d)는 $Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$($x$ = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 육방정 페라이트 분말과 에폭시 복합체의 복소 유전율 및 복수 투자율 spectra(0.1 GHz ≤ f ≤ 18 GHz)를 보여준다. Fig. 4(a)의 각 시료들의 유전율의 실수부(ε')는 측정 주파수 대역에서 큰 변화없이 ε' = 7.5~9.0 사이의 값을 보이며 Fig. 4(b)의 허수부 유전율은, ε' = 0~0.5 정도의 값을 보인다. x = 0 조성의 시료가 ε' spectra의 가장 낮은 지점을 차지하나 x

Table I. Sample composition, x, phases, saturation magnetization (4πMs), coercivity, and apparent density (σ) of the hexaferrite samples sintered at 1210 °C.

Cation composition	x	Phases	4πMs (G)	H_C (Oe)	σ (g/cm^3)
$Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}$	0	Z + U + W	2795	93	4.51
$Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}$	0.1	X + U + W	4186	95	4.67
$Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}$	0.2	X + W	4177	89	4.71
$Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}$	0.3	X + W	4227	111	4.78
$Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}$	0.4	X + W	4217	80	4.66

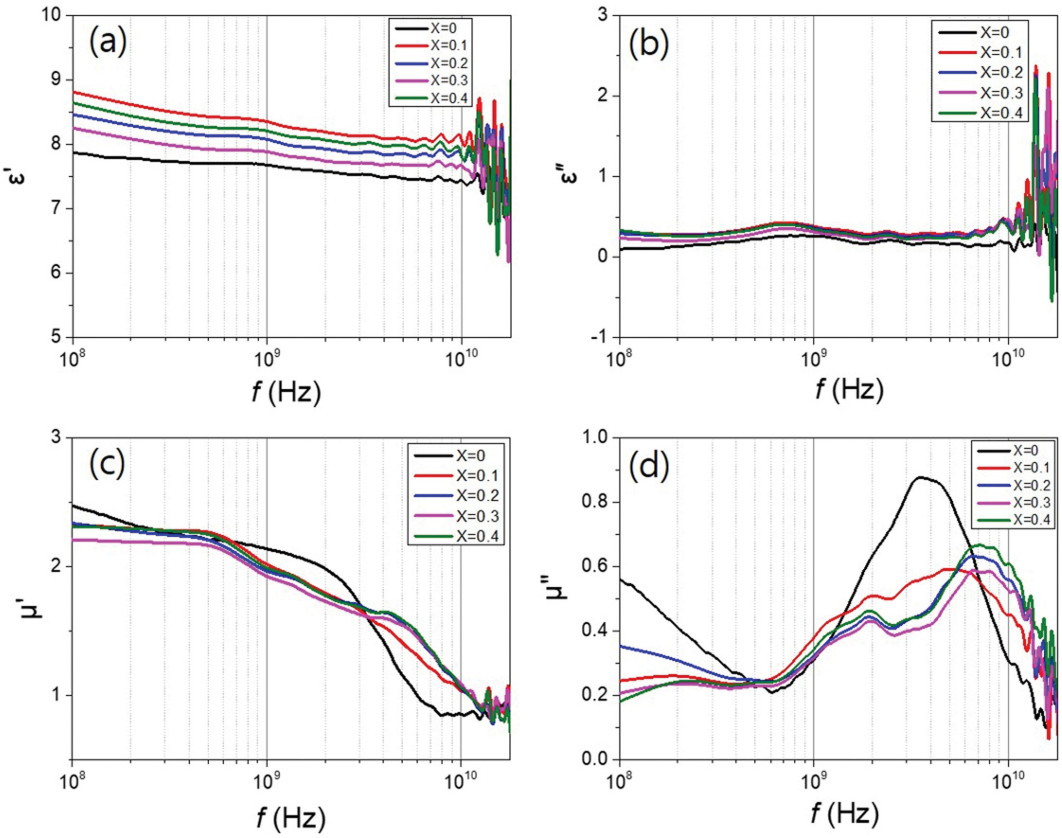

Fig. 4. (Color online) (a, b) complex permittivity (ε', ε'') and (c, d) complex permeability (μ', μ'') spectra ($0.1 \le f \le 18$ GHz) of $Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$ ($x = 0$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) hexaferrites powder-epoxy composites.

에 따른 ε' 변화에 특별한 경향성은 보이지 않는다. 모든 시료들의 10 GHz 이상에서 보이는 peak들은 측정 노이즈로 판단된다. Fig. 4(c), 4(d)의 투자율 실수부 및 허수부 spectra에서 Z 상을 주상(primary phase)으로 갖는 $x = 0$ 시료의 경우 4 GHz 부근에서 μ'' peak을 보이며 μ' spectra도 다른 조성의 시료와 다르게 분명한 transition을 보여준다. 이는 Sr_3Co_2Z 상이 4 GHz 부근에서 강자성 공명 현상을 보임에 따라 μ' 값은 4 GHz 전후로 크게 감소하며 이후 10 GHz 이상에서는 자성 특성을 완전히 잃는 것으로 볼 수 있다. 이는 기존에 보고된 Z 상의 3~4 GHz 대역 강자성 공명에 의한 특성과도 일치한다[7,15]. 반면 $x = 0.1$ 이상의 조성에서는 주파수에 따른 μ' spectra는 매우 broad한 transition을 보이며 3~4 GHz 이상의 높은 주파수 영역에서는 $x = 0$ 시료보다 이들 시료가 더 큰 μ' 값을 갖는 것을 알 수 있다. $x = 0$ 시료가 주로 Z 상에 의한 특성이라면 $x = 0.1$에서는 X + U + W, $x = 0.2$, 0.3, 0.4 시료의 경우는 X + W 두 상의 투자율 특성의 중첩에 의한 것으로 판단할 수 있다. 본 연구의 시료에서 f_r은 X 상(1~2 GHz) < Z 상(3~4 GHz) < U 상(5~6 GHz) < W 상(7~8 GHz) 순으로 보이며 이러한 복합상의 강자성 공명 특성의 중첩이 Fig. 4(d)에 μ'' peak의 broadening으로 나타나고 있다. 특히 상의 형성이 X + W로 같은 $x = 0.2$, 0.3, 0.4 시료의 경우는 X 및 W 상에 의한 두 개의 봉우리 μ'' peak이 중첩된 형태로 모두 같은 모양의 μ'' spectra를 보여준다. Table II에는 조성에 따른 1 GHz 에서의 유전율의 실

Table II. Calcium addition amount (x), real and imaginary parts of permittivity and permeability at 1 GHz, maximum imaginary part of permeability (μ''_{max}), and the frequency at μ''_{max} ($f_{\mu''max}$) of the hexaferrite powder-epoxy composites.

x	ε' (@1GHz)	ε'' (@1GHz)	μ' (@1GHz)	μ''_{max}	$f_{\mu''max}$ (GHz)
0	7.68	0.26	2.14	0.88	3.56
0.1	8.35	0.38	2.02	0.59	4.74
0.2	8.08	0.36	1.97	0.63	6.49
0.3	7.89	0.32	1.93	0.59	6.55
0.4	8.21	0.35	1.99	0.66	7.17

허수부(ε', ε''), 투자율의 실수부(μ') 값들, 그리고 투자율 허수부의 최대 값(μ''_{max})과 그 때의 주파수($f_{\mu''max}$)를 제시하였다. 본 연구의 육방정 페라이트에서는 투자율 허수부 spectra에 얻는 $f_{\mu''max}$ 값을 강자성 공명 주파수(f_r)로 볼 수 있다.

Fig. 4(a)~4(d)의 주파수에 따라 측정된 복소 유전율($\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$)과 복소 투자율($\mu_r = \mu' - j\mu''$) 값으로부터 전자기파 흡수 특성을 나타내는 반사손실(Reflection loss, RL)을 계산하였고 이를 주파수(f)와 10 mm 이하 범위의 두께(d)에 따른 2차원 map으로 Fig. 5(a)~5(e)에 도시하였다. 여기서 RL의 계산은 전송선 이론을 바탕으로 하는 아래 Eq. (2), Eq. (3)를 활용하였다[16].

$$\frac{Z_{in}}{Z_0} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\tanh\left(j\frac{2\pi fd}{c}\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}\right) \qquad \text{Eq. 2}$$

$$\text{RL (dB)} = -20\log\left|\frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0}\right| \qquad \text{Eq. 3}$$

Z_{in}은 재료의 입사 임피던스, Z_0는 자유 공간의 임피던스 $\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$과 $\mu_r = \mu' - j\mu''$은 복소 유전율과 복소 투자율, f는 입사 전자파의 주파수, c는 빛의 속도, d는 흡수체의 두께이다. 여기서 유전율과 투자율은 두께에 무관한 함수이며, 주파수에 따라 확보한 복소 유전율과 투자율의 실수부와 허수부 값들(ε', ε'', μ', μ''과 0에서 10 mm 범위에서 d 값을 연속적으로 지정하여 Eq. 2에서 Z_{in}/Z_0를 얻고 이를 Eq. 3에 대입하여 RL spectra를 얻게 된다. Fig. 5(a)~5(e)에서 바깥쪽 첫 번째 실선 영역은 RL < –10 dB 이하로 90% 이상의 전자기파 흡수가 일어나는 영역이며, 두 번째 실선은 RL < –20 dB 이하로 99% 이상, 세번째 실선은 RL < –30 dB로 99.9% 이상 전자기파의 에너지를 흡수할 수 있는 영역을 의미한다. Fig. 5(a)의 $x = 0$ 시료에서 전자기파의 높은 흡수능을 보이는 영역(RL < –10 dB)은 전반적으로 4~9 GHz 내외의 주파수 영역에서 3~5 mm 정도의 두께 일 때이다. $x = 0.1$ 그리고 $x = 0.2$로 x가 증가할 때 높은 흡수가 일어나는 영역은 보다 고주파, 보다 낮은 두께로 변화가는 것을 볼 수 있으며 $x = 0.3$, 0.4 시료는 $x = 0.2$와 유사한 흡수 패턴을 보인다. 각 시료마다 강한 흡수가 일어나는 주파수 대역은 Fig. 4(d)의 투자율의 허수부(μ'')가 peak을 보이며 증가한 주파수 대역과 거의 유사하다. 이러한 결과는 x에 따른 육방정 페라이트 상의

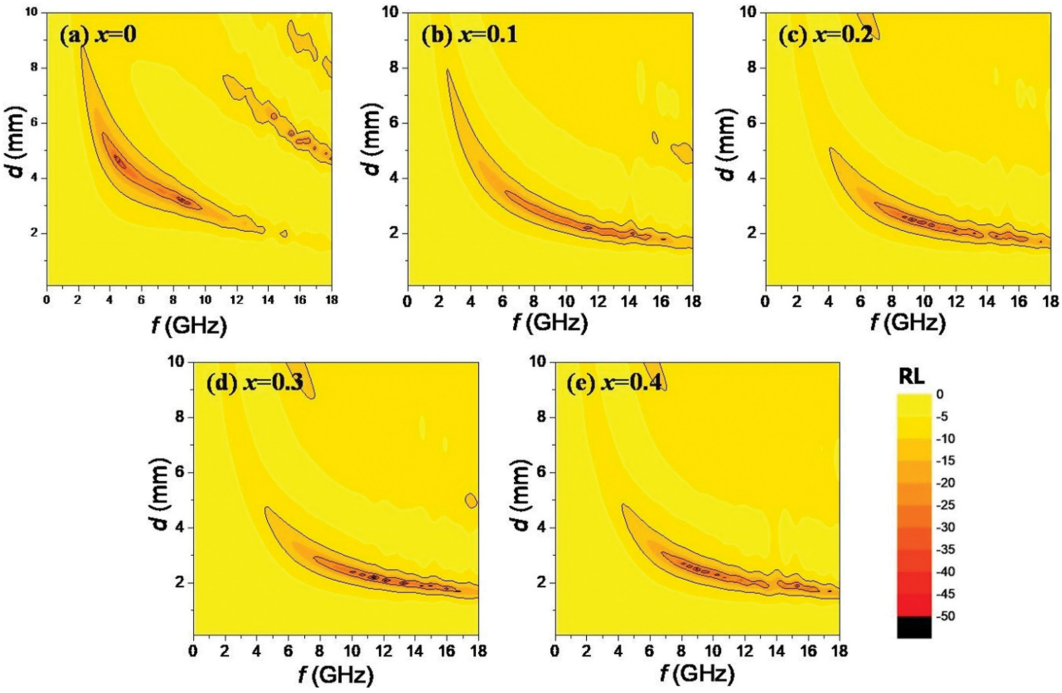

Fig. 5. (Color online) (a)~(e) RL maps ($0.1 \le f \le 18$ GHz, $0 \le d \le 10$ mm) of $Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$ ($x = 0$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) hexaferrites powder-epoxy composites.

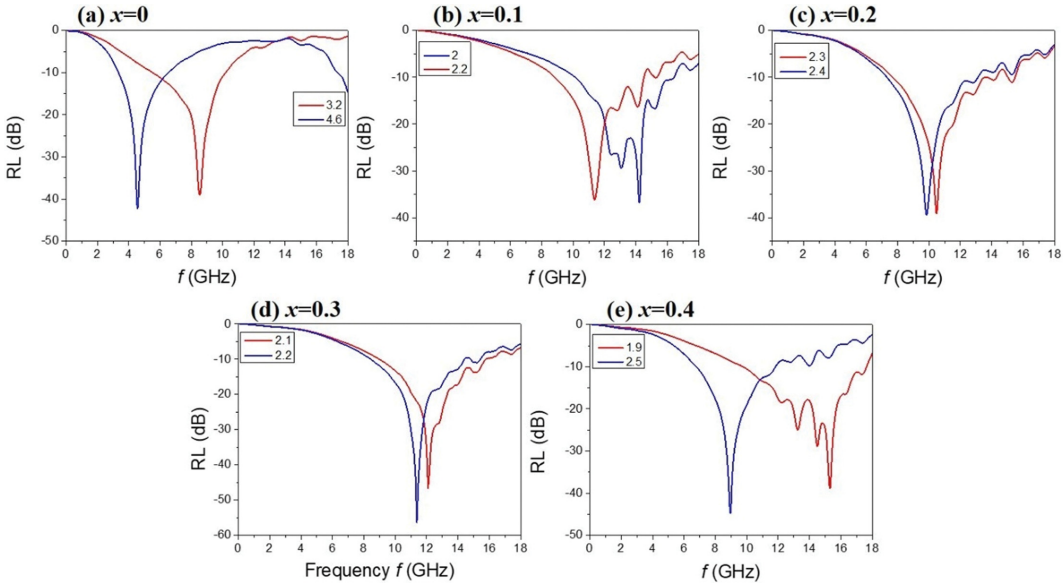

Fig. 6. (Color online) (a)~(e) RL spectra (0.1 ≤ f ≤ 18 GHz) of $Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) hexaferrites powder-epoxy composites at the first (blue) and second (red) RL peak points.

변화와 이에 따른 강자성 공명 주파수 곧 투자율의 허수부 (μ'') peak의 변화와 연관 지어 해석할 수 있다. GHz 대역 전자기파의 흡수 기구는 전하의 진동에 의한 유전적, 도전적 흡수와 전자 스핀의 운동에 의한 자기적 흡수 메커니즘으로 나눌 수 있는데, 본 연구의 육방정 페라이트 경우 전기 절연성이 매우 높고 유전율의 허수부 ε''가 x에 따라 유의한 차이가 없이 0에 가까운 낮은 값을 보이므로 유전적 또는 도전적 손실보다는 μ'' peak와 관련된 자기적인 손실이 주된 전자기파의 흡수 기구가 된다. 단상의 육방정 페라이트 보다는 두 개 이상 다 유형 상의 공존에 의한 강자성 공명 peak의 중첩이 보다 광범위한 주파수 대역에서 전자기파의 흡수를 일으키는 것으로 볼 수 있다[11].

Fig. 6(a)~6(e)는 각 조성의 복합체 시료에 대해 RL이 첫 번째, 두번째로 큰 음의 절대값을 갖는 두께에서 주파수에 따른 RL spectra를 보여 준다. 곧, Fig. 5 상의 RL peak 점에서 가로선을 따라 주파수에 따른 RL의 값의 profile을 도출한 것으로 볼 수 있다. x = 0 시료의 경우 d = 4.6 mm, f = 4.6 GHz에서 RL = –42 dB를 보이며, d = 3.2 mm의 경우 f = 8.5 GHz에서 RL = –39 dB을 보인다. Ca이 첨가된 x = 0.1 이상의 시료에서는 d가 1.9~2.5 mm 범위와 f = 10 GHz 이상에서 RL < –30 dB의 높은 흡수 특성을 보인다. x = 0.3 시료에서는 d = 2.2 mm와 f = 11.4 GHz에서 RL = –56.5 dB로 최대 흡수능을 보였다. 또한 x = 0.2 시료가 2.3 mm 두께로 8~14 GHz 대역에서 RL < –10 dB을 만족하여 X-band 전자기파 흡수에 효과적임을 확인할 수 있었다. 조성(x)에 따른 RL 값이 첫 번째(RL_{min1}) 및 두 번째(RL_{min2})로 큰 음의 절대값 가질 때 값들과 그 때의 주파수(f_{RL1}, f_{RL2})와 두께 값(d_{RL1}, d_{RL2})들을 Table III에 제시하였다.

Table III. Ca addition amount (x), first minimum RL (RL_{min1}) and second minimum RL (RL_{min2}) values, and the respective thicknesses (d_{RL1}, d_{RL2}) and frequencies (f_{RL1}, f_{RL2}) at the first and second minimum RL points.

x (wt%)	RL_{min1} (dB)	f_{RL1} (GHz)	d_{RL1} (mm)	RL_{min2} (dB)	f_{RL2} (GHz)	d_{RL2} (mm)
0	–42.2	4.57	4.6	–39.07	8.54	3.2
0.1	–36.78	14.22	2	–36.21	11.37	2.2
0.2	–39.41	9.85	2.4	–39.10	10.48	2.3
0.3	–56.47	11.37	2.2	–46.74	12.09	2.1
0.4	–44.72	8.95	2.5	–38.92	15.30	1.9

IV. 결 론

$Sr_{3-x}Ca_xCo_2Fe_{24}O_{41}$($x$ = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 조성의 시료를 고상법으로 합성하여 두 개 이상 유형의 상들을 갖는 다유형 육방정 페라이트를 합성하였다. x = 0 시료는 전형적인 Z 형 육방적 페라이트의 특성을 보이나 x = 0.1 이상에서는 X + W 상이 주 상들로 형성되어 자기적 특성 및 고주파 투자율 spectra, 그리고 전자기파 흡수 특성이 크게 변화하였다. Ca 첨가에 따라 자기적으로 soft한 X 상과 보다 hard한 W 상으로 상변화가 일어나면서 포화자화값이 크게 증가하였고 두 개 이상의 상들에 의한 강자성 공명 특성의 중첩 효과로 투자율의 허수부 peak이 보다 넓은 폭을 가지고 변화하며 전자기파 흡수 주파수 대역을 보다 고주파 영역으로 이동시키

고 흡수 주파수 대역도 향상시켰다. 이러한 다유형 육방정 페라이트-에폭시 복합체는 치환 조성에 따라 강자성 공명 주파수를 조절하여 수 GHz 대역에서 십 수 GHz 대역에 이르는 전자기파의 흡수체로 응용이 용이하다.

감사의 글

본 연구는 2019~2020년도 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] J. Verwell, Magnetic properties of materials (ed. J. Smit), New York, McGraw-Hill, 64 (1971).
[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] Y. Kobayashi, S. Hosokawa, E. Oda, and S. Toyota, J. Jpn. Soc. Powder Metall. **55**, 541 (2008).
[6] S. Thompson, N. J. Shirtcliffe, E. S. O′Keefe, S. Appleton, and C. C. Perry, J. Magn. Magn. Mater. **292**, 100 (2005).
[7] Z. W. Li, Y. P. Wu, G. Q. Lin, and L. Chen, J. Magn. Magn. Mater. **292**, 141 (2007).
[8] Z. Haijun, Y. Xi, and Z. Liangying, J. Magn. Magn. Mater. **241**, 441 (2002).
[9] S. Kumar, D. P. Dubey, S. Shannigrahi, and R. Chatterjee, J. Alloy. Compd. **774**, 52 (2019).
[10] C. Surig and K. A. Hempel, IEEE Trans. Magn. Magn. **30**, 997 (1994).
[11] E.-S. Lim and Y.-M. Kang, Mater. Today Comm. **25**, 101411 (2020).
[12] E.-S. Lim, T. W. Hong, and Y.-M. Kang, J. Kor. Magn. Soc. **30**, 31 (2020).
[13] M. A. Vinnik, Russ. J. Inorg. Chem. **10**, 1164 (1965).
[14] R. C. Pullar and A. K. Bhattacharya, Mater. Res. Bull. **36**, 1531 (2001).
[15] M.-H. Park and Y.-M. Kang, J. Magn. Magn. Mater. **491**, 165628 (2019).
[16] Y. Naito and K. Suetake, IEEE Trans. Microw. Theory Tech. **19**, 65 (1971).