

Effects of Mn Substitution Site and Synthesis Method on the Electromagnetic Wave Absorption Properties of Ni-Zn Spinel Ferrites

Ji-Hye Lee, Min-Gu Kang, and Young-Min Kang*

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

(Received 31 January 2023, Received in final form 17 February 2023, Accepted 21 February 2023)

Mn-substituted Ni-Zn spinel ferrites ($\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5-z}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_{x,y,z}\text{O}_4$, either one of x, y, z is 0.1) were synthesized by sol-gel and solid-state reaction methods, respectively. where their high-frequency and electromagnetic (EM) wave absorption properties were systematically studied. Single spinel phase was confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis for all the samples. Scanning electron microscope (SEM) was used for the microstructure observation. The complex permittivities (ϵ', ϵ'') and permeabilities (μ', μ'') spectra ($0.1 \leq f \leq 18$ GHz) were measured by using a vector network analyzer on the ferrite-epoxy (10 wt%) composite samples. The reflective loss (RL) values which stands for the EM wave absorption performances were calculated from $\epsilon', \epsilon'', \mu', \mu''$ data based on transmission line theory. The sol-gel-processed ferrite-epoxy composites showed very low dielectric loss with composition-dependent μ'' spectra which is related to magnetic loss. All composite samples exhibited excellent absorption characteristics in the frequency range of 1~4 GHz, and the EM wave absorption characteristics changed depending on the preparation method and composition of the ferrite particles. The maximum absorption performance of $\text{RL} = -68$ dB was achieved on sol-gel-processed ferrite ($\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)-epoxy composites at the frequency of 2.5 GHz with absorber thickness of 7.3 mm. As for the wideband EM wave absorption, the ferrite samples synthesized by solid-phase reaction exhibited better performance than the sol-gel processed samples. Due to these characteristics, the Mn-Ni-Zn spinel ferrite composite is highly applicable as an electromagnetic wave absorbing material in the L, S-band (1~4 GHz) range operated for military aviation stealth.

Keywords : Ni-Mn-Zn ferrites, sol-gel, solid-state reaction, complex permeability, reflection loss, EM wave absorption

Mn 치환 위치와 합성법에 따른 Ni-Zn Spinel Ferrite의 전자기파 흡수 특성 연구

이지혜 · 강민구 · 강영민*

한국교통대학교 에너지소재공학전공, 충주시 대학로 50, 27469

(2023년 1월 31일 받음, 2023년 2월 17일 최종수정본 받음, 2023년 2월 21일 게재확정)

Mn이 Ni-Zn spinel ferrite의 각 양이온 자리에 일정량 치환된 조성($\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5-z}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_{x,y,z}\text{O}_4$, x, y, z 중 하나가 0.1)을 sol-gel 법과 고상반응법으로 각각 합성하고 고주파 물성과 전자기파 흡수 특성의 변화를 연구하였다. sol-gel 시료의 경우 1200°C에서, 고상반응법시료의 경우 1300°C에서 하소하였다. 모든 시료에서 단상의 spinel 상이 확인되었다. 하소한 분말을 분쇄 후 10 wt%의 에폭시 바인더와 혼합하고 180°C에서 1h 경화시킨 toroid 형태의 복합체에 대해 네트워크 분석기를 통해 고주파 복소 유전율 및 투자율을 $0.1 \leq f \leq 18$ GHz 주파수 범위에서 측정하였다. sol-gel 법으로 제조한 시료는 매우 낮은 유전 손실 특성을 보였으며, 자기적 손실과 관련된 복소 투자율 spectra는 조성에 따라 변화를 보였다. 전자기파 흡수 특성은 전송선 이론을 바탕으로 복소 유전율과 투자율 data로부터 계산된 반사손실 값을 통해 확인하였다. 전반적으로 모든 복합체 시료가 1~4 GHz 대역의 범위에서 우수한 흡수 특성을 보였으며 합성 방법과 조성에 따라 전자기파의 흡수 특성은 변화하였다. 최대 흡수 특성은 Mn이 Ni 자리에 치환된 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 조성의 분말을 sol-gel 법으로 합성하여 제조한 복합체에서 2.5 GHz 주파수, 7.3 mm 두께에서 $\text{RL} = -68$ dB로 얻어졌다. 광대역 흡수 특성은 sol-gel 법 시료보다 분말의 결정립의 크기가 더 큰 고상반응법 시료가 더 우수하였다. 이러한 특성으로 인해 Mn-Ni-Zn spinel ferrite 복합체는 군사항공용으로 운용되는 L,S-band (1~4 GHz) 영역의 전자기파 흡수 소재로 적용가능성이 높다.

주제어 : Ni-Mn-Zn ferrite, sol-gel 법, 고상반응법, sol-gel 법, 복소 투자율, 반사손실, 전자기파 흡수

I. 서 론

Ni-Zn spinel ferrite는 산화철계 페리자성 소재로 우수한 연자성 특성과 높은 절연 특성을 보여 저손실 인덕터 코어, 안테나 및 전자기파 흡수용 고주파 통신 소자 및 센서 등의 다양한 응용점을 가지고 있어 지난 수십년간 지속적인 연구 개발의 대상이 되고 있다[1-4]. 또한 산화철(Fe_2O_3)을 기본 원료로 하기 때문에 원료 가격이 저렴하고 합성이 용이하여 산업적으로 적용 가능성이 높다[5]. 결정 구조는 cubic spinel 구조로 기본 화학식은 MFe_2O_4 이며 M은 Ni, Zn와 같은 2가의 전이 금속 이온이다. 금속 이온 보다 이온 반경이 큰 산소 이온이 면심입방격자(fcc)를 형성하고, 산소 이온들이 만들어 주는 사면체 위치(tetrahedral site)와 팔면체 위치(octahedral site) 속에 금속 이온이 들어가게 되는데 금속 이온이 사면체 자리를 차지하면 정 spinel(normal spinel), 팔면체 자리에 위치하면 역 spinel(inversed spinel)이라 한다. Ni-Zn ferrite는 정 spinel 자리에는 Zn 이온이, 역 spinel 자리에는 Ni 이온이 위치해 있어 두 구조가 혼합된 형태(mixed spinel)이며 치환 원소의 종류와 차지하는 격자 자리에 따라 자기적 특성이 변화한다[6,7].

Ni-Zn ferrite는 고상반응법(solid-state reaction)[8-11], 공침법(co-precipitation method)[12,13], sol-gel 법[14-19] 등 다양한 공정으로 합성이 가능하다. 고상반응법은 가장 일반적인 합성법으로 공정 비용이 저렴하고 대량 생산이 가능한 방법으로 소결체를 얻기에는 적합하나 나노 사이즈의 결정 분말을 얻기에는 어려움이 있다. 반면 sol-gel 법은 고상반응법보다 공정 온도가 낮고 나노 결정 분말을 얻는 데는 용이하다. 본 연구실의 선행 연구에서는 spinel ferrite를 고상반응법[8-10] 또는 sol-gel 법[17-19]으로 합성하여 양이온의 치환 조성 과 공정 조건에 따른 자기적 특성 변화와 고주파에서의 복소 유전율과 복소 투자율 및 전자기파 흡수 특성의 변화에 대해 보고하였다. Ni-Zn ferrite는 하소 및 소결 온도가 1200 °C 이상으로 높고 Ni, Zn의 함량비가 Ni:Zn = 1:1 부근일 때 높은 포화자화(M_s)가 얻어졌다. Ni-Zn ferrite powder-epoxy 복합체는 자기적인 손실 기구에 의해 ~10 GHz 대역에 이르기까지 전자기파를 흡수할 수 있는데 이는 자구(magnetic domain) 진동 운동에 전자 스핀의 운동의 손실 기구(mechanism)에 의한 것이며, 해당 주파수에서 복소 투자율의 허수부(μ'') 값과 관련되어 있다[20-22]. 따라서 μ'' spectra를 변화시켜 전자기파의 흡수 대역을 조절할 수 있다.

본 연구에서는 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 를 기본 조성으로 하고, 여기에 일정한 비율의 Mn을 Fe, Ni, Zn 대신 치환하여 doping 하였을 때의 조성을 고상반응법과 sol-gel 법으로 각각 제조 하였다. 그리하여 Mn의 doping site 변화 및 합성 방법에

따라 변화하는 고주파 특성과 전자기파 흡수 특성을 연구하고자 하였다. 여기서 Mn 이온은 다원자가가 가능하여 +2인 Ni, Zn 자리와 +3인 Fe 자리에 모두 치환이 가능할 것으로 가정하였다.

II. 실험 방법

Ni-Zn ferrite 조성식 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 에서 Ni, Zn, Fe의 각 자리 중 어느 하나에 Mn을 치환한 조성 $Ni_{0.5-x}Zn_{0.5-z}Fe_{2-x}Mn_{x,y,z}O_4$ (x, y, z 중 어느 하나는 0.1, 그 외 0)를 고상반응법과 sol-gel 법으로 합성하였다. 먼저 고상반응법에서는 출발 원료로 NiO(99.9%)와 ZnO(99.9%), 그리고 Fe_2O_3 (99.9%), $MnCO_3$ (99.9%) 분말을 각 화학조성식에 따라 화학양론비에 맞게 칭량하여 ZrO₂ ball과 증류수와 함께 120 rpm, 24시간 동안 습식 볼밀(ball mill)를 하였다. 분쇄 후 건조된 시료를 알루미늄이나 도가니에 담아 전기로에 넣고 공기 분위기 1000 °C에서 4시간 동안 1차 하소를 진행하였다. 하소가 완료된 분말을 분쇄(hand grinding) 및 볼밀 후 건조된 분말을 1300 °C에서 2시간 동안 2차 하소를 진행하여 spinel ferrite 분말을 얻었다. Sol-gel 법으로는 출발 원료로 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%)와 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98%), 그리고 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99%) 분말을 각 화학 조성식에 따라 화학양론에 맞게 칭량한 mixture와 citric acid($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)를 1대 1의 무게비로 취하여 혼합하였다. 혼합된 분말에 증류수를 넣어 용해시키고, 암모니아수를 첨가하여 pH를 7로 맞춘 후 200 °C에서 용액의 수분을 증발시키면서 연소될 때까지 교반시켰다. 상대적으로 연소가 덜 되는 분말의 위쪽 부분을 연소시키기 위해 오븐에 넣고 180 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말들을 각각 알루미늄이나 도가니에 담아 공기 분위기에서 1200 °C로 4시간 동안 하소를 진행하여 최종 spinel ferrite 분말을 얻었다. 여기서 sol-gel 법의 경우 고상반응법보다 spinel ferrite 결정상의 합성을 위한 원자 확산 거리가 짧고 반응성이 더 높기 때문에 최종 하소 온도도 100 °C 낮게 결정되었다. 고상반응법과 sol-gel 법으로 각각 하소가 완료된 각 조성의 분말들을 고품질 epoxy(YD-014, 국도화학)와 9:1의 무게비로 혼합 및 분쇄 후 toroidal형 몰드(내경 3.03 mm, 외경 7.00 mm)에 각각 0.3 g씩 넣고 0.3 ton의 압력을 가해 ferrite-epoxy 복합성형체를 얻었다. 이들을 전기 오븐에 넣어 180 °C에서 20분 동안 경화시킨 후 후가공(내경 3.03 mm, 외경 7.00 mm)하여 고주파 유전율 및 투자율 측정을 위한 복합체 시료를 제작하였다. 합성 방법과 조성식에 따른 sample ID를 정하여 Table I에서 나타내었다.

2차 하소된 분말 시료에 대하여 Cu K α ($\lambda = 0.154056$ nm)를 타겟으로 하는 X-선 회절 분석기(XRD, D8-Advance,

Table I. Sample ID, lattice parameter (a), unit cell volume (vol.), cell vol change (%), and average grain size of the samples according to synthesis methods and compositions

Sample ID	Synthesis method	Composition	a (Å)	vol. (Å ³)	% vol. change	d_{ave} (μm)
sg0	Sol-gel	Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	8.398	592.2	-	1.20
sg1		Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe _{1.9} Mn _{0.1} O ₄	8.394	591.5	-0.12	0.89
sg2		Ni _{0.4} Mn _{0.1} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	8.401	592.9	0.12	1.03
sg3		Ni _{0.5} Zn _{0.4} Mn _{0.1} Fe ₂ O ₄	8.391	590.8	-0.23	0.90
ss0	Solid-state reaction	Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	8.392	591.0	-	4.08
ss1		Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe _{1.9} Mn _{0.1} O ₄	8.391	590.9	-0.01	3.45
ss2		Ni _{0.4} Mn _{0.1} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	8.401	592.9	0.33	2.47
ss3		Ni _{0.5} Zn _{0.4} Mn _{0.1} Fe ₂ O ₄	8.387	590.0	-0.16	2.84

Bruker)를 사용하여 결정 구조를 분석하였고, 전자현미경(FE-SEM, JSM-7610F, JEOL)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였다. Toroid형 ferrite-epoxy 복합체(내경 3.04 mm, 외경 7.00 mm, 두께 ~3 mm) 대해 벡터 네트워크 분석기(Vector Network Analyzer, E50356A, Keysight)를 에어라인(air-line) 키트(85052BR03)와 함께 사용하여 복소 투자율의 실수부(μ') 및 허수부(μ''), 복소 유전율의 실수부(ϵ') 및 허수부(ϵ'')를 0.1~18 GHz 주파수 구간에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)와 1(b)는 각각 sol-gel 법과 고상반응법으로 합성한 Ni_{0.5-y}Zn_{0.5-z}Fe_{2-x}Mn_{x,y,z}O₄($x=y=z=0, x=0.1, y=0.1, z=0.1$) 시료들의 XRD 패턴을 보여준다. 모든 시료들은 단상의 cubic spinel 상을 갖는 것을 알 수 있다. International Center for Diffraction Data(ICDD) pdf data를 활용하여 상의 각 결정면을 indexing하였다. 모든 시료에서 2차상이 존재

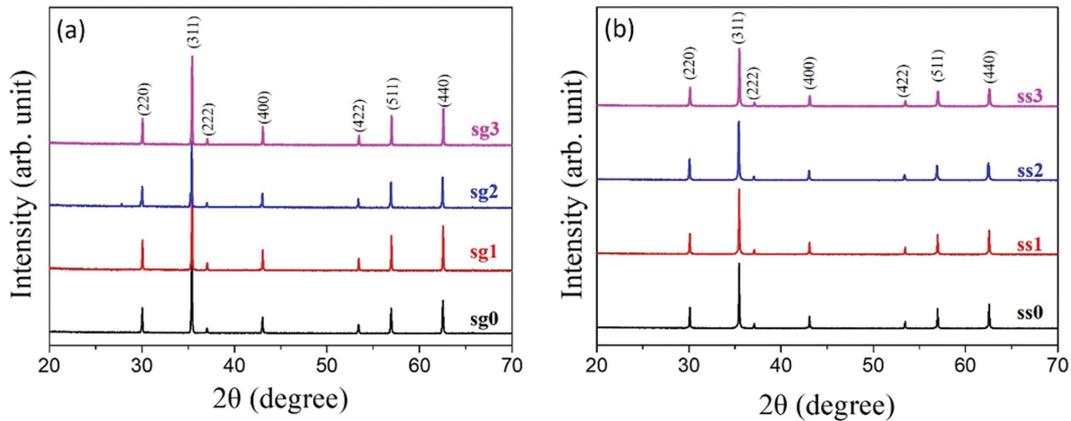


Fig. 1. (Color online) XRD patterns of Mn-substituted Ni-Zn ferrites prepared by (a) sol-gel and (b) solid-state reaction methods.

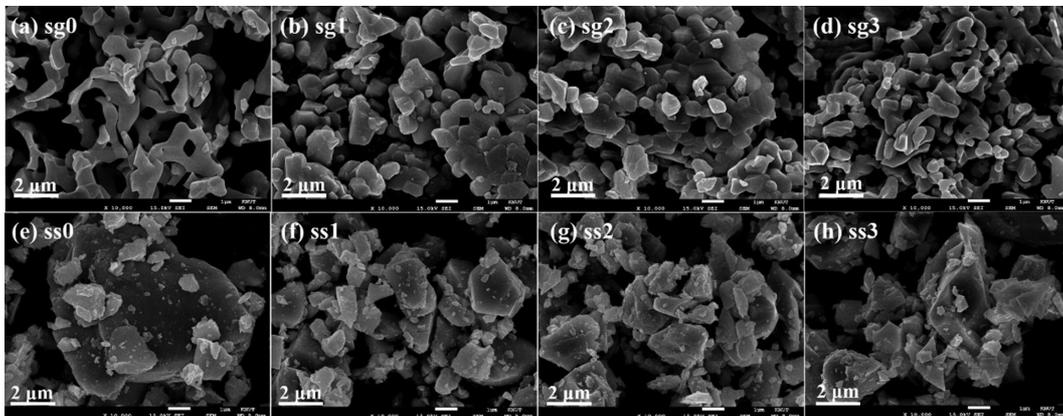


Fig. 2. SEM micrographs of Mn-substituted Ni-Zn ferrites prepared by (a~d) sol-gel and (e~h) solid-state reaction methods.

하지 않은 것은 Mn이 spinel 격자에 잘 치환되어 들어가기 때문으로 이해할 수 있다. XRD 회절 패턴으로부터 시료의 격자 상수 a 와 단위 격자 부피를 계산하여 Table I에 제시하였다. 같은 조성에서 비교할 때 고상반응법으로 제조한 시료들이 sol-gel 법으로 제조한 시료들 보다 격자 상수가 미미하게 큰 경향을 보인다. Mn이 Fe, Ni, Zn 대신 각각 치환될 때 격자상수가 증감하는 것은 합성 방법에 관계없이 동일한 경향을 보인다.

Fig. 2는 2차 하소 및 분쇄 후 시료들의 전자현미경 사진을 보여준다. Sol-gel 법 및 고상반응법을 통해 합성한 각 조

성의 시료들을 Table I에서 확인가능한 Sample ID로 구분하여 나타내었다. Sol-gel 법으로 합성한 ferrite 분말의 경우 평균 결정립의 크기가 1 μm 내외로 조성에 따라서는 결정립 크기의 변화가 뚜렷한 경향성이 보이지 않는다. 고상반응법으로 합성한 ferrite 분말은 수 μm 이상의 크기로 결정립성장이 sol-gel 법의 경우 보다 훨씬 더 크게 일어났고 분쇄 과정을 통해 깨어진 결정립들이 2~4 μm 크기의 불규칙한 형상으로 존재함을 알 수 있다. 결정립의 크기는 SEM image 상에서 선교차법(line intercept method)을 이용하여 도출하였고, Table I에 그 값들을 제시하였다.

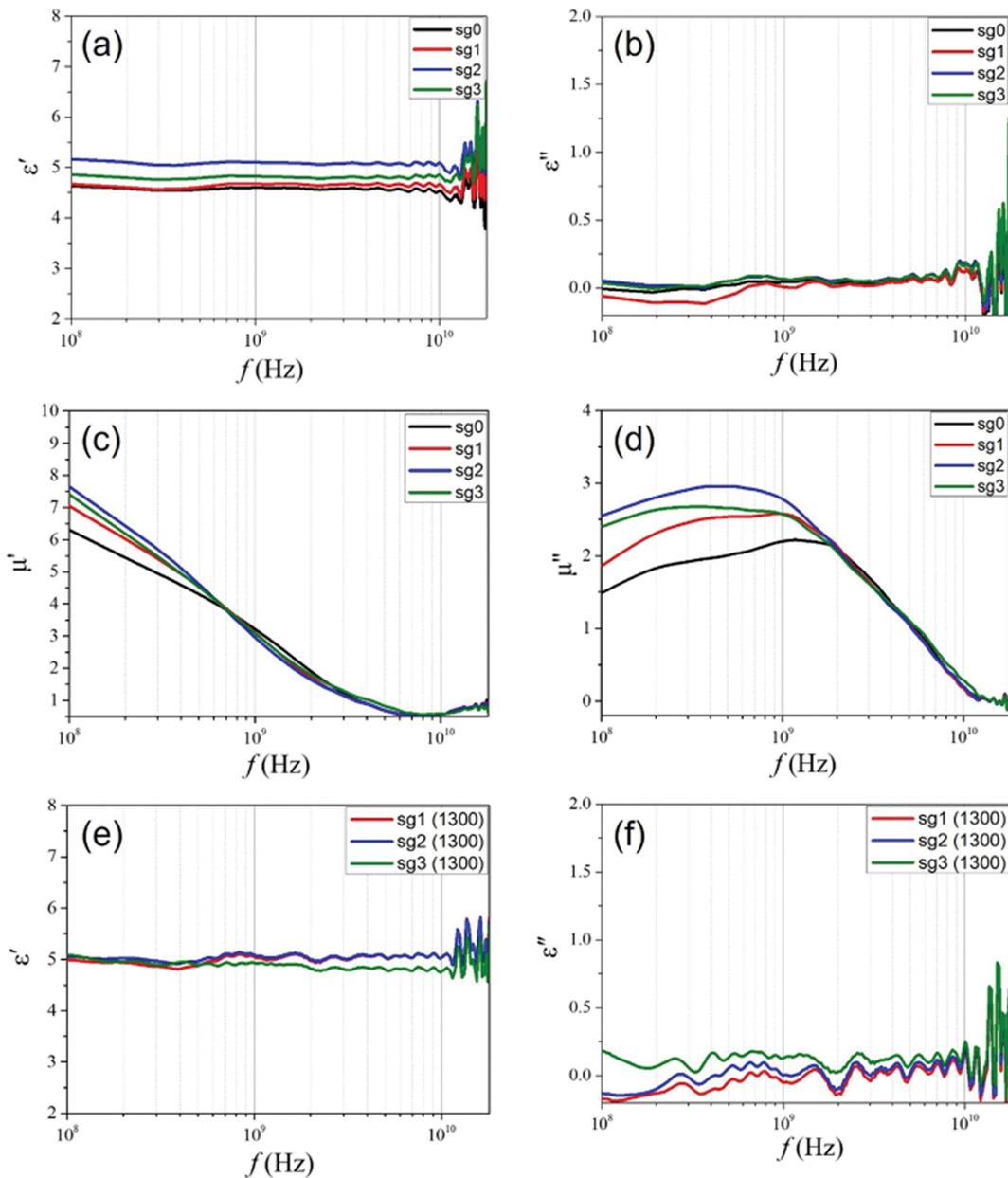


Fig. 3. (Color online) (a, b) complex permittivity (ϵ' , ϵ'') and (c, d) complex permeability (μ' , μ'') spectra ($0.1 \text{ GHz} \leq f \leq 18 \text{ GHz}$) of Mn-substituted Ni-Zn ferrites prepared by sol-gel and calcination at 1200°C , and (e, f) ϵ' , ϵ'' spectra of those samples calcined at 1300°C .

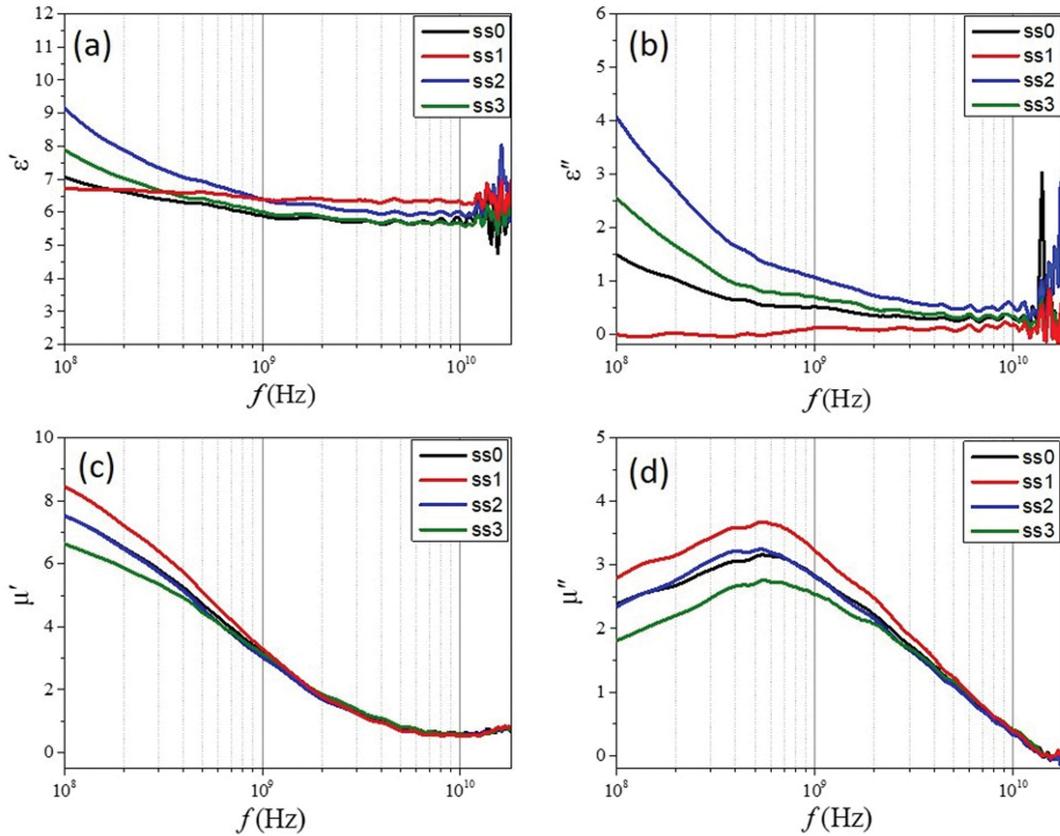


Fig. 4. (Color online) (a, b) complex permittivity (ϵ' , ϵ'') and (c, d) complex permeability (μ' , μ'') spectra ($0.1 \text{ GHz} \leq f \leq 18 \text{ GHz}$) of Mn-substituted Ni-Zn ferrites prepared by sol-state reaction method.

Fig. 3(a)~3(d)과 Fig. 4(a)~4(d)는 sol-gel 법과 고상반응법으로 각각 합성한 ferrite 분말과 에폭시(10 wt%)를 복합화한 시료의 복소 유전율(ϵ' , ϵ'') 및 복소 투자율(μ' , μ'') spectra를 보여준다. 에폭시 바인더와 복합화 할 때 분말의 상태는 Fig. 2 SEM 상에서 확인된 형태이다. 먼저, sol-gel 법으로 합성한 경우 유전율의 실수부(ϵ') 값은 Fig. 3(a)에서 보이는 바와 같이 측정 주파수 범위에서 큰 변화 없이 유지되는 형태이며 조성에 따라 큰 차이 없이 ϵ' -5 부근의 값을 보인다. Fig. 3(b)의 유전율 허수부(ϵ'') 값도 0~0.2 범위로 낮은 값을 보이는데 이는 spinel ferrite의 높은 절연 특성과 관련이 있다. 12 GHz 이상에서의 보이는 peak들은 측정 노이즈로 판단된다[17-19]. 반면 고상반응법으로 ferrite를 합성한 경우의 ϵ' 및 ϵ'' spectra는 Fig. 4(a)에서 보이는 바와 같이 Mn이 Fe 자리에 치환된 시료(ss1)를 제외하고는 주파수에 따라 감소하는 형태를 보인다. Sol-gel 법 시료와 다르게 상대적으로 ϵ'' 이 저주파로 갈수록 더 큰 값을 보이는 것은 자유 전자의 운동에 의한 유전적 손실이 발생한 것으로 볼 수 있다. Sol-gel 법으로 제조한 ferrite는 최종 하소 온도가 1200 °C이고 고상반응법 분말은 1300 °C이기 때문에 이러한 특성 차이의 원인이 합성 방법보다 하소 온도 차에 기인한 것으로 보고 sol-

gel 법으로 합성한 시료를 1300 °C로 하소하여 동일한 조건에서 측정을 하여 Fig. 3(e), 3(f)에 제시하였다. 1300 °C 하소한 시료도 1200 °C 하소 시료와 동일하게 주파수에 따라 ϵ' -5 부근의 일정값이 유지되며 0에 가까운 ϵ'' 값을 보였다. 따라서 고상반응법 보다는 sol-gel 법으로 ferrite 분말을 합성할 경우 Mn의 치환 위치와 상관없이 유전손실이 작은 spinel ferrite가 얻어진다고 볼 수 있다.

Fig. 3(c) 및 4(c)의 투자율의 실수부(μ') spectra는 주파수가 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 형태를 공통적으로 보이고 Fig. 3(d), 4(d)에서 투자율의 허수부(μ'') spectra는 측정 주파수 범위 내에서 peak를 보이는 형태를 갖는다. 각 시료들의 1 GHz에서 ϵ' 및 ϵ'' 값, 투자율 허수부의 최대값(μ''_{\max}), 허수부가 최대값일 때의 주파수($f_{\mu''_{\max}}$) 값을 Table II에 제시하였다. μ''_{\max} 값은 전반적으로 sol-gel 법 보다는 고상반응법으로 합성한 시료들이 더 큰 값을 갖는다. Sol-gel 법의 시료들은 $f_{\mu''_{\max}}$ 값이 조성에 따라 차이를 보이며 0.36~1.20 GHz의 넓은 분포를 보이나 고상반응법의 시료들은 0.44~0.56 GHz의 좁은 분포를 보인다.

Fig. 3(a)~3(d) 및 4(a)~4(d)의 ϵ' , ϵ'' 및 μ' , μ'' spectra 값으로부터 전자기파 흡수 성능을 의미하는 반사 손실

Table II. Real part of permittivity (ϵ') at 1 GHz, imaginary part of permittivity (ϵ'') at 1 GHz, real part of permeability (μ') at 100 MHz, maximum imaginary part of permeability (μ''_{max}), frequency at the maximum μ'' ($f_{\mu''max}$), minimum reflection loss (RL_{min}), and thickness (d_{RLmin}) and frequency (f_{RLmin}) at the RL_{min} point

Sample ID	ϵ' (@ 1 GHz)	ϵ'' (@ 1 GHz)	μ' (@ 100 MHz)	μ''_{max}	$f_{\mu''max}$ (GHz)	RL_{min} (dB)	d_{RLmin} (mm)	f_{RLmin} (GHz)
sg0	4.60	0.043	6.31	2.22	1.20	-47.3	6.64	2.96
sg1	4.67	0.003	7.05	2.58	0.99	-49.0	7.14	2.70
sg2	5.10	0.06	7.65	2.96	0.48	-67.9	7.32	2.52
sg3	4.82	0.06	7.41	2.67	0.36	-58.7	6.47	3.14
ss0	5.89	0.50	7.53	3.16	0.55	-54.8	6.89	2.41
ss1	6.40	0.12	8.46	3.68	0.54	-43.3	6.69	2.12
ss2	6.39	1.05	7.54	3.25	0.44	-52.9	8.28	1.84
ss3	6.01	0.68	6.63	2.76	0.56	-52.6	6.80	2.56

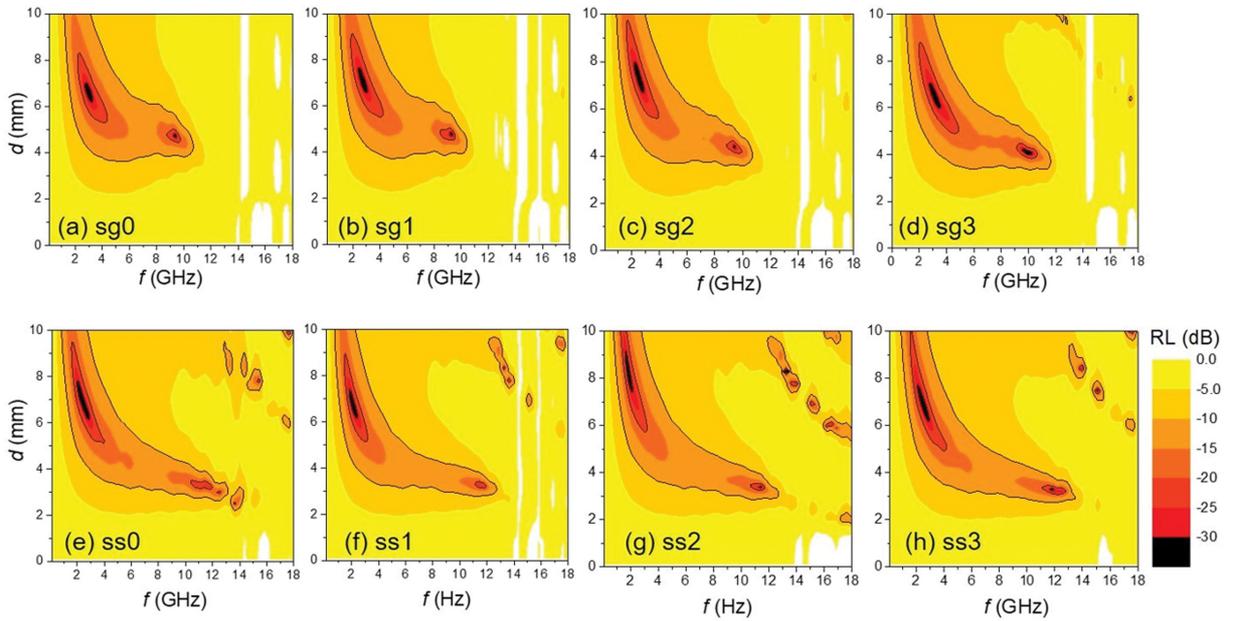


Fig. 5. (Color online) RL maps as a function of frequency (f) and thickness (d) for Mn-substituted Ni-Zn ferrites-epoxy (10 wt%) composites, where the magnetic particles were prepared by (a~d) sol-gel and (e~h) solid-state reaction methods.

(Reflection loss, RL)을 각각 계산하여 Fig. 5(a)~5(d), 및 5(e)~5(f)에 RL map으로 도시하였다. RL 값은 전송선 이론 [23]을 기반으로 한 Eq. 1, Eq. 2를 통해 계산하여 주파수(f)와 10 mm 이하의 두께(d)의 함수로 등고선 형태로 표현되었다.

$$\frac{Z_{in}}{Z_0} = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh \left[j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \times \epsilon_r} \right] \quad (1)$$

$$RL \text{ (dB)} = 20 \log \frac{Z_{in}/Z_0 - 1}{Z_{in}/Z_0 + 1} \quad (2)$$

여기서 Z_{in} 은 흡수체의 입사 임피던스, Z_0 는 진공에서의 임피던스, ϵ_r 은 $\epsilon' - j\epsilon''$ 로 표현되는 복소 유전율, μ_r 은 $\mu' - j\mu''$ 로 표현되는 복소 투자율, f 는 전자기파의 주파수, c 는 빛의 속도, d 는 흡수체의 두께이다. 유전율과 투자율은 두께와 무

관한 함수로, 주파수에 따른 ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' 값들을 0에서 10 mm 범위에서 임의의 d 값을 연속적으로 지정하여 Eq. 1에서 Z_{in}/Z_0 를 얻고 이를 Eq. 2에 대입하여 RL 값을 얻을 수 있다 [24,25]. Figs. 5(a)~5(h)의 RL map에서는 RL 값을 -5 dB 단위로 다른 색으로 표현하였고, RL = -10 dB, -20 dB, -30 dB과 같이 -10 dB 단위로 실선으로 표시하여 바깥쪽 첫 번째 실선 영역은 RL < -10 dB 이하로 전자기파 에너지를 90% 이상, 두 번째 실선은 RL < -20 dB 이하 영역으로 전자기파 에너지를 99% 이상, 세 번째 실선은 RL < -30 dB 영역으로 전자기파의 에너지를 99.9% 이상 흡수할 수 있는 영역을 나타내게 된다. Eq. 1에서 Z_{in}/Z_0 가 1에 가까워질수록 Eq. 2의 RL 값은 큰 음의 절대값을 갖게 되고, 이는 더 우수한 전자기파 흡수능을 의미한다. 따라서 높은 전자기파 흡수능을 보이기 위해서는 유전적, 자기적 손실 기구(loss

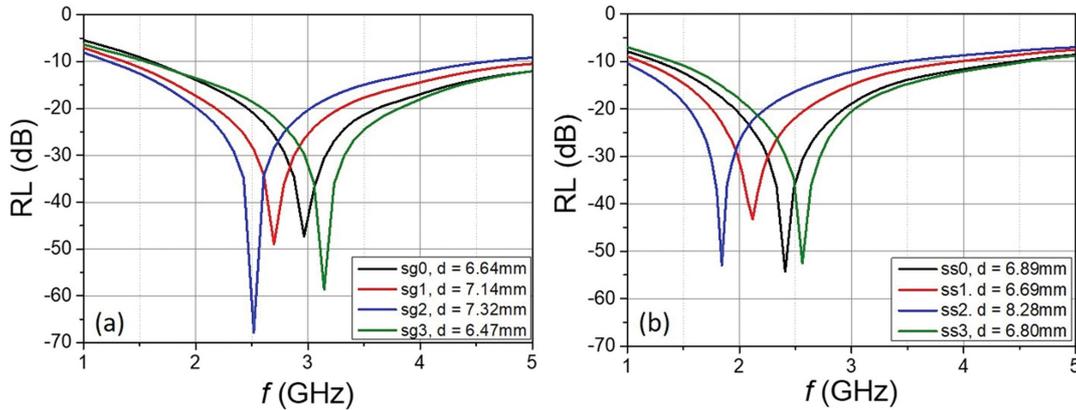


Fig. 6. (Color online) RL spectra at the RL minimum points of Mn-substituted Ni-Zn ferrites-epoxy (10 wt%) composites, where the magnetic particles were prepared by (a) sol-gel and (b) solid-state reaction methods.

mechanism)와 관련된 유전율의 허수부(ϵ''), 투자율의 허수부(μ'') 값과 더불어 임피던스 정합 특성이 중요한데, 이는 이들 ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' 및 주파수(f) 및 흡수체의 두께(d) 값들의 상대적인 크기에 의해 결정된다[26-28]. 그리하여 sol-gel 법, 고상반응법의 두 가지 합성 방법과 Mn 치환 자리 변화에 따라 얻어진 시료들의 Fig. 5의 RL-map을 통해 한 눈에 비교할 수 있다. 공통적으로 전자기파 흡수 영역은 좌상-우하로 뻗어 있는 형태를 보이는데, 2~4 GHz 부근에 가장 강한 전자기파 흡수 영역이 있고, 10 GHz 부근의 높은 주파수와 보다 낮은 두께 영역에서 2차 흡수 영역이 존재한다. 이러한 전자기파 흡수 영역은 spinel ferrite에서 전자기파를 흡수하는 투자율의 허수부의 peak의 위치와 기타 인자들의 임피던스 정합관계에 의해 결정된다. sol-gel 법 시료들에 비해 고상반응법 시료들은 2차 흡수 영역이 더 높은 주파수 범위까지 확대되어 있음을 알 수 있다. 또한 Mn의 치환 자리에 따른 조성 차이에 따라서도 조금씩 흡수 대역이 변화함을 볼 수 있다.

Fig. 6은 각 시료들의 최대 흡수가 발생하는 RL_{min} 위치의 두께에서 RL spectra를 나타낸 것이다. 합성법에 따라 보면 고상반응법 시료가 최대 흡수가 일어나는 주파수(f_{RLmin})가 더 저주파 방향으로 이동한 것을 알 수 있다. 합성법에 관계없이 Mn 치환 위치에 따라서는 일정한 경향으로 나타나는데 기본 조성인 시료에 비해 Mn이 Fe 자리에 치환될 때와 Ni 자리에 치환될 때 보다 저주파 방향으로 RL peak 위치가 이동하며, Mn이 Zn 자리에 치환될 경우는 고주파 방향으로 이동함을 할 수 있다. 이러한 흡수 특성 조절은 Mn 치환에 따른 고유한 자기적 특성 변화가 μ' , μ'' spectra에 변화를 주었기 때문이다. 가장 높은 전자기파 흡수 성능은 Mn이 Ni 자리에 치환된 조성의 시료를 sol-gel 법으로 제조(sg2)하였을 때로 2.5 GHz 부근에서 $RL = -68$ dB로 얻어졌다. 또한 같은

조성의 시료를 고상반응법으로 제조하였을 때는 L,S-band(1~4 GHz)에서 90% 수준의 전자기파를 흡수할 수 있는 광대역 흡수 특성이 얻어졌다. Mn의 치환에 따른 Ni-Zn ferrite의 이러한 전자기파 흡수 특성의 변화는 군사적으로 레이다 주파수 운영 대역인 L-band(1~2 GHz)와 S-band(2~4 GHz)의 레이다 흡수소재로 응용가능성을 높다고 할 수 있겠다.

IV. 요약 및 결론

본 연구에서는 Ni-Zn spinel ferrite의 각 양이온 자리에 Mn을 일정량 치환한 조성($Ni_{0.5-y}Zn_{0.5-z}Fe_{2-x}Mn_{x,y,z}O_4$, x, y, z 중 하나가 0.1)을 sol-gel 법과 고상반응법으로 각각 단상의 분말들로 합성하고 10 wt%의 에폭시 바인더와 복합화한 시료에 대하여 조성법과 합성법에 따른 전자기파의 흡수 특성 변화를 연구하였다. Ferrite 분말의 결정립의 크기는 sol-gel 법에서 1 μm 내외, 고상반응법에서 2~4 μm 수준으로, 고상반응법에서 더 훨씬 크게 얻어졌다. Sol-gel 법으로 제조한 시료는 매우 낮은 유전 손실 특성을 보였으며, 자기적 손실과 관련된 복소 투자율 spectra는 조성법에 따라 변화를 보였다. 전자기파 흡수 특성은 복소 유전율과 투자율 data를 활용하여 전송선 이론을 바탕으로 계산된 RL map을 통해 확인하였다. 고상반응법으로 제조한 시료들의 1차 흡수 영역은 sol-gel 법 시료들에 비해 저주파 방향으로 이동한 반면 2차 흡수 영역은 보다 고주파로 이동하여 보다 폭넓은 주파수 대역의 전자기파 흡수에 유리함을 보였다. 최대 흡수 특성은 Mn이 Ni 자리에 치환된 $Ni_{0.4}Mn_{0.1}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 조성의 시료를 sol-gel 법으로 제조하였을 $RL = -68$ dB로 얻어졌다. 이러한 전자기파 흡수 특성의 변화는 군사적으로 중요한 레이다 주파수 운영 대역인 L,S-band(1~4 GHz) 영역에서 흡수 소재로 응용가능성이 있어 매우 의미 있는 결과로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2022년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기본 연구(NRF-2022R1F1A1062933)와 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터의 지원을 받아 수행된 연구(2021R1A6C103A367)입니다.

References

- [1] F. G. Brockman and K. E. Matteson, *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 517 (1970).
- [2] H. Igarashi and K. Okazaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 51 (1977).
- [3] J. Lee, Y. Hong, W. Lee, and J. Park, *J. Magn.* **18**, 428 (2013).
- [4] S. Y. An, I. S. Kim, S. H. Son, S. Y. Song, and J. W. Hahn, *J. Korean Magn. Soc.* **20**, 182 (2010).
- [5] K. A. Korolev, J. S. McCloy, and M. N. Afsar, *J. Appl. Phys.* **111**, 07E113 (2012).
- [6] J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites*, Philips' Technical Library, Eindhoven, Netherlands (1959), pp. 136-326.
- [7] S. Chikazumi, *Physics of ferromagnetism* (2nd Ed.) Clarendon Press, Oxford (1997), pp. 197-221.
- [8] K.-R. Mun and Y.-M. Kang, *J. Korean Magn. Soc.* **28**, 93 (2018).
- [9] E.-S. Lim, Y.-M. Kang, and D.-Y. Kim, *J. Korean Magn. Soc.* **29**, 1 (2019).
- [10] K.-R. Mun and Y.-M. Kang, *J. Magn.* **24**, 499 (2019).
- [11] N. N. Jiang, Y. Yang, Y. Zhang, J. Zhou, and P. Liu, *J. Magn. Mater.* **401**, 370 (2016).
- [12] Z. Feng, D. Li, L. Wang, Q. Sun, P. Xing, and M. An, *Mater. Lett.* **233**, 267 (2018).
- [13] X. Peng, K. Peng, and W. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **100**, 138 (2018).
- [14] A. Albuquerque, J. Ardisson, and W. Macedo, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 277 (1999).
- [15] J. Azadmanjiri, *Mater. Chem. Phys.* **109**, 109 (2008).
- [16] L. Wang, H. Dong, J. Li, J. Hua, S. Xu, M. Feng, and H. Li, *Ceram. Int.* **40**, 10323 (2014).
- [17] J. E. Yoo, T. W. Hong, and Y.-M. Kang, *J. Korean Magn. Soc.* **28**, 219 (2018).
- [18] J. E. Yoo and Y.-M. Kang, *J. Magn. Magn. Mater.* **513**, 167075 (2020).
- [19] J. E. Yoo and Y.-M. Kang, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 887 (2020).
- [20] M. Yamaguchi, Y. Miyazawa, K. Kaminishi, H. Kikuchi, S. Yabukami, K. I. Arai, and T. Suzuki, *J. Magn. Magn. Mater.* **268**, 170 (2004).
- [21] P. Singh, V. K. Babbar, A. Razdan, R. K. Puri, and T. C. Goel, *J. Appl. Phys.* **87**, 4362 (2000).
- [22] J.-K. Kim, P.-Y. Yu, and Y.-M. Kang, *J. Magn. Magn. Mater.* **537**, 168235 (2021).
- [23] Y. Naito and K. Suetake, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **19**, 65 (1971).
- [24] M.-H. Park and Y. M. Kang, *J. Magn. Magn. Mater.* **491**, 165628 (2019).
- [25] E.-S. Lim, T. W. Hong, and Y.-M. Kang, *J. Korean Magn. Soc.* **30**, 31 (2020).
- [26] E.-S. Lim and Y.-M. Kang, *Mater. Today Comm.* **25**, 101411 (2020).
- [27] H.-S. Cho and S.-S. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 741 (2019).
- [28] P. Jang, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 680 (2018).
- [29] J.-H. Heo, J.-Y. You, and Y.-M. Kang, *J. Magn. Magn. Mater.* **550**, 169051 (2022).