

복합 Ni-Zn Ferrite의 제조 및 전파흡수특성

최경구 · 오재희* · 김성수 · 김재묵

국방과학연구소

*인하대학교 무기재료공학과

(1992년 2월 27일 접수)

Preparation and Microwave Absorbing Characteristics of Ni-Zn Ferrite Composite

Kyung-Ku Choi, Jae-Hee Oh*, Sung-Soo Kim and Jae-Mook Kim

Agency for Defense Development

*Department of Ceramic Engineering, Inha University

(Received February 27, 1992)

요 약

(Ni_{0.4}Zn_{0.6}O)_{1-x}(Fe₂O₃)_{1+x} 조성의 Ni-Zn ferrite에서 철과잉량(x) 및 합성분위기가 복합 ferrite의 재료정수 및 전파흡수특성에 미치는 영향을 조사하였다. 철과잉 조성(x>0)의 분말을 질소분위기에서 합성한 경우 과잉첨가된 α-Fe₂O₃를 spinel화시키는 것이 용이하며, 이로 인하여 복합 ferrite의 자기손실 및 유전손실이 동시에 증가되었다. 임피던스 정합 근 궤적도를 이용하여 재료정수와 전파흡수특성간의 상관관계를 고찰하였으며, 철과잉량과 합성분위기의 제어가 성능이 우수한 전파흡수체 개발에 효과적으로 이용될 수 있음을 제시하였다.

ABSTRACT

The influence of excess iron content (x) and reaction atmosphere on permittivity, permeability and microwave absorbing properties has been investigated in composite specimens embedded with (Ni_{0.4}Zn_{0.6}O)_{1-x}(Fe₂O₃)_{1+x} powders. A nitrogen atmosphere used for the reaction of the ferrite with excess iron composition (x>0) enhances spinel formation, and thereby increases both the magnetic and the dielectric loss of the ferrite composite. We also investigated the relation between the electromagnetic constants and the absorbing properties using impedance-matching solution maps for zero reflection. It is suggested that a superior microwave absorber can be fabricated through atmosphere and excess iron control during the powder process.

1. 서 론

Ferrite 전파흡수체는 고주파에서의 자벽공명 및 자연공명 현상에 기인하는 자기손실을 이용한 것으로 두께가 얇고 동작주파수 범위가 넓은 장점이 있어 T.V. ghost 방지, radar 및 antenna의 허상 방지, 전파암실, 전파장애 대책용 등으로 이용되고 있다¹⁾. 전파흡수체의 특성은 반사감쇠량, 정합주파수, 두께 그리고 비대역폭 등으로 평가되며 이러한 특성은 흡수체의 재료정수(복소투자율, 복소유전율)와 밀접한 관련이 있다. 복합 ferrite 전파흡수체의 재료정수 및 전파흡수특성은 ferrite 분말의 입경, ferrite 분말과 비자성체(고무)와의 혼합비,

ferrite의 화학조성 등에 의하여 변화한다고 알려져 있다²⁾. 이들 요인 중 ferrite 분말의 입경^{3,4)}과 비자성체와의 혼합비^{5,6)}에 대한 영향은 많은 연구가 진행되었으나, ferrite의 화학조성 특히 비화학량론적 조성이 복합 ferrite의 고주파특성에 미치는 영향에 대한 연구결과는 발표되어 있지 않다.

본 연구에서는 Ni-Zn ferrite의 조성 및 합성조건에 따른 변화를 이용한 복합 ferrite의 재료정수 및 전파흡수특성 제어방법을 제시하여 전파흡수체 설계에 응용하고자 하였다. 철과잉 조성의 Ni-Zn ferrite 분말에서 철과잉량 및 합성분위기의 변화가 C, X-band(4~12 GHz) 주파수 영역에서 복합 ferrite의 재료정수 및 전파흡수특성에

미치는 영향을 조사하고 임피던스 정합 근 계적도를 이용하여 재료정수와 전파흡수특성간의 상관관계를 고찰하였다.

2. 실험방법

Ni-Zn ferrite 조성은 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6}O)_{1-x}(Fe_2O_3)_{1+x}$ 에서 x를 변화시켜 화학량론적 조성 및 철과잉 조성이 되도록 하였다. 시약급인 $\alpha-Fe_2O_3$, NiO, ZnO 등을 일정량으로 칭량하여 polyethylene 용기와 nylon ball로 구성된 ball mill로 혼합하였다. 혼합 후 110°C에서 24시간 건조한 분말을 공기 및 질소(N₂)분위기에서 5°C/min의 승온속도로 가열한 후 1250°C에서 3시간 열처리하여 Ni-Zn ferrite를 합성하였다. 합성된 Ni-Zn ferrite를 automatic agate mortar에서 2시간 분쇄하여 입경이 1~3 μm인 Ni-Zn ferrite 분말을 제조하였으며, 제조된 분말을 일정량의 silicone 고무와 혼합하여 내경 3 mm, 외경 7 mm의 mold에 넣고 상온에서 경화시킨 후 탈형하여 복합 ferrite 시편을 제조하였다.

C, X-band 주파수 영역에서 복합 ferrite의 재료정수를 구하기 위하여 Network Analyzer(HP8720B)와 동축관을 이용하여 투과·반사법으로 S-parameter를 측정 한 후 이들 값으로부터 복소투자율($\mu_r' - j\mu_r''$)과 복소유전율($\epsilon_r' - j\epsilon_r''$)을 계산하였다²⁾. 또한, 복합 ferrite의 전파흡수능은 시편 두께별로 반사감쇠량을 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말의 조성과 합성조건이 복합 ferrite의 재료정수와 전파흡수특성에 미치는 영향

$(Ni_{0.4}Zn_{0.6}O)_{1-x}(Fe_2O_3)_{1+x}$ 에서 x를 0~0.16 범위에서 0.04씩 변화시켜 공기 및 질소분위기에서 분말을 합성한 후, 분말혼합비(F/R : ferrite와 고무의 무게비)를 2.5로 일정하게 제조한 복합 ferrite 시편의 재료정수(복소투자율, 복소유전율)를 Fig. 1 및 Fig. 2에 각각 나타내었다. 투자율의 실수항(μ_r')은 공기 및 질소분위기에서 합성한 경우 모두 7 GHz 이하의 주파수에서는 x가 증가할수록 증가하다가 9 GHz 이상에서는 반대의 경향을 보이고 있으나 허수항(μ_r'')에 비하여 그 변화량이 크지 않다. μ_r'' 은 x가 증가함에 따라 증가하고 있으며 질소분위기에서 합성한 분말을 이용한 경우가 공기 중에서 합성한 경우에 비하여 x 변화에 대한 증가폭이 측정주파수 전 영역에서 더 크다.

합성분위기에 따른 재료정수의 변화는 유전상수와 유

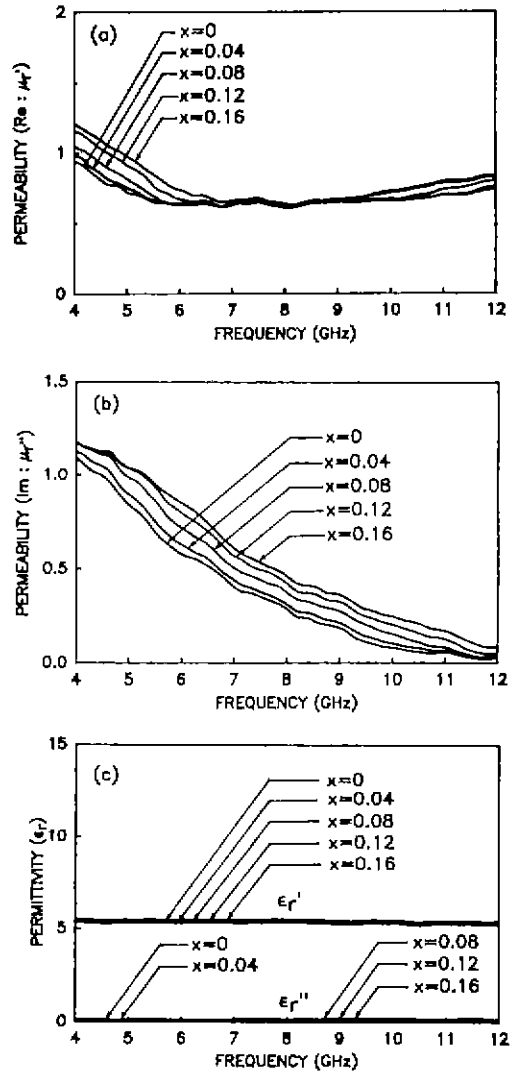


Fig. 1. Material constants spectra of composite specimens of Ni-Zn ferrite powders prepared in air [F/R=2.5, x: excess iron content in $(Ni_{0.4}Zn_{0.6}O)_{1-x}(Fe_2O_3)_{1+x}$]; (a) μ_r' , (b) μ_r'' and (c) ϵ_r' and ϵ_r'' .

전손실계수에 더욱 현저하다. ϵ_r' 과 ϵ_r'' 은 공기중에서 합성한 분말의 경우에는 x의 변화와 관계없이 $\epsilon_r' = 5.3 \sim 5.5$, $\epsilon_r'' = 0.1 \sim 0.2$ 로 일정한 값을 보이고 있으나(Fig. 1 (c)), 질소분위기에서 합성한 경우에는 x가 증가함에 따라 ϵ_r' 및 ϵ_r'' 이 크게 증가하여 $\epsilon_r' = 5.9 \sim 11.3$, $\epsilon_r'' = 0.6 \sim 2.0$ 범위의 매우 큰 값을 가지고 있다(Fig. 2(c)). 시편의 유전손실계수($\tan \delta_e = \epsilon_r'' / \epsilon_r'$)를 비교하여 보더라도 합성 시 사용 분위기가 유전손실특성에 매우 큰 영향을 미치고

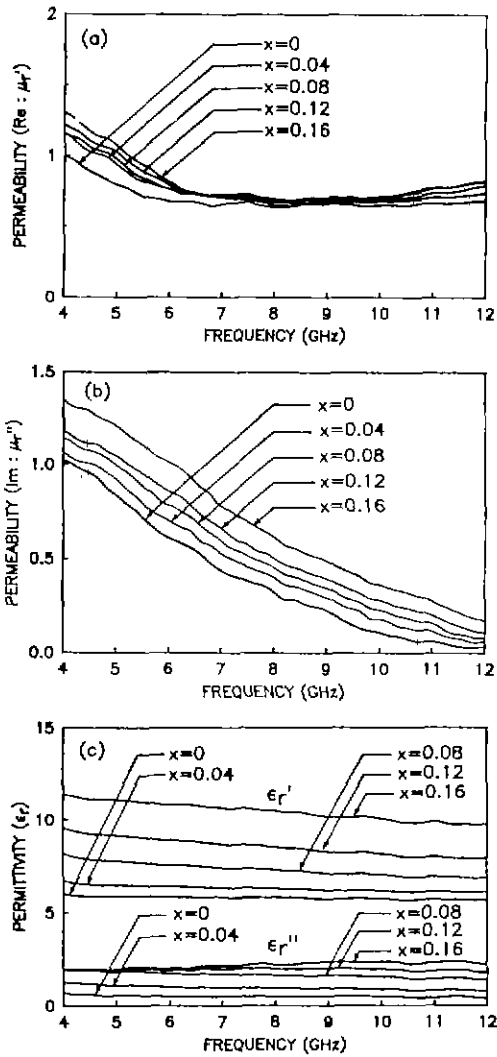


Fig. 2. Material constants spectra of composite specimens of Ni-Zn ferrite powders prepared in N₂ [F/R=2.5, x: excess iron content in (Ni_{0.4}Zn_{0.6}O)_{1-x}(Fe₂O₃)_{1+x}]; (a) μ_r' , (b) μ_r'' and (c) ε_r' and ε_r''.

있음을 알 수 있다 공기중에서 합성한 분말을 이용한 복합 ferrite의 tanδ_c은 x 증가에 대하여 변화함이 없이 0.02로 거의 일정한 값을 갖는 반면, 질소분위기에서 합성한 분말을 이용한 시편에서는 x=0일 때 tanδ_c=0.1의 값을 가지다가 x 증가에 따라 급격히 증가하여 x=0.16일 때 tanδ_c=0.24의 높은 유전손실특성을 보여주고 있다.

합성분위기에 따른 재료정수의 변화는 화학량론적 조성(x=0)의 경우보다 철과잉 조성(x>0)의 경우에 x가

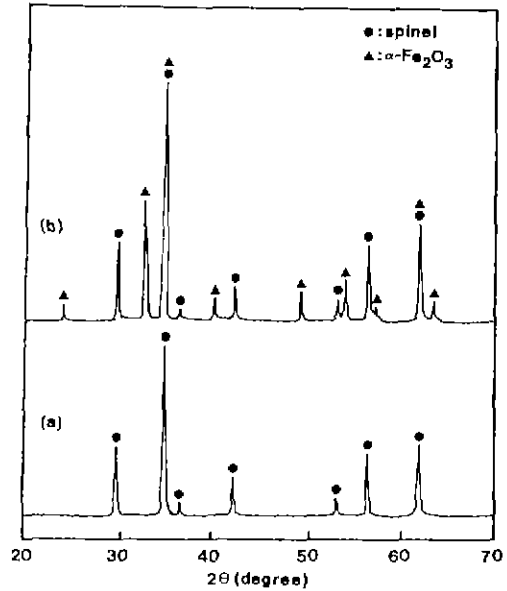


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (Ni_{0.4}Zn_{0.6}O)_{1-x}(Fe₂O₃)_{1+x} powders; (a) x=0.4 (heat-treated in N₂) and (b) x=0.4 (heat-treated in air).

커질수록 현저하다(Fig. 1, 2). 과잉 첨가된 α-Fe₂O₃는 고온 소결 후 magnetite(Fe₃O₄) 또는 결합 spinel(Fe_{3/8}□_{1/8}O₄)로 고용되어 존재하므로 x가 증가할수록 ferrite내에 Fe²⁺의 함유량이 증가하게 된다^{8,9)}. 따라서, Fe²⁺와 Fe³⁺ 간의 전자교환이 가능하게 되어 전기전도도 및 고주파유전손실이 증가하게 된다. 산소분압이 낮을수록 Fe²⁺의 생성이 촉진되고, 이러한 원인에 의해 질소분위기에서 합성한 철과잉 조성의 시편에서 특히 유전상수와 유전손실계수가 크게 증가한 것으로 판단된다.

본 연구에서 복합 ferrite의 제조에 사용한 Ni-Zn ferrite 분말(x≤0.16)은 X 선 회절분석 결과 모두 spinel 단일상으로 나타났다. Ni-Zn ferrite, magnetite, 결합 spinel은 모두 spinel 구조를 가지며 격자정수도 비슷하여 X 선 회절분석에서 상을 구분하기 어려우므로 질소분위기에서 합성한 분말은 spinel 단일상으로 나타난 것으로 생각되나 공기중에서 합성한 분말에서도 잔존하리라고 예상되는 α-Fe₂O₃를 확인할 수 없었다. X 선 회절분석에서의 오차를 고려하여 x를 0.4로 증가시켜 제조한 분말을 분석한 결과 공기중에서 합성한 분말에서 spinel상과 함께 α-Fe₂O₃가 2차상으로 존재함을 확인할 수 있었다(Fig. 3). 따라서, 과잉첨가된 α-Fe₂O₃는 공기중에서 보다 질소분위기에서 합성할 때 쉽게 spinel화 됨을 알 수 있었으며 이 결과는 Fig. 1, 2의 재료정수 변화에 대한

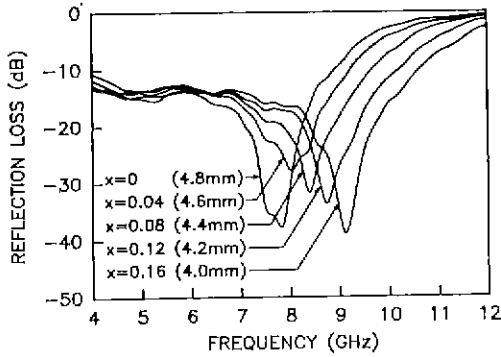


Fig. 4. Reflection loss characteristics of composite specimens of Ni-Zn ferrite powders prepared in air [F/R=2.5, x: excess iron content in $(\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1+x}$].

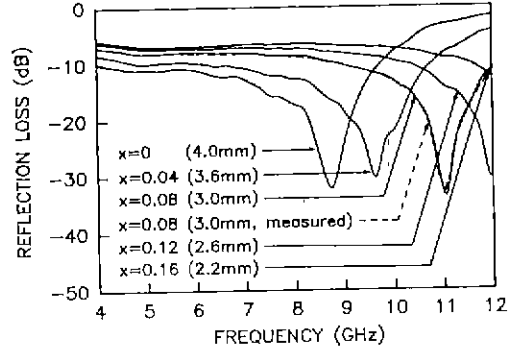


Fig. 5. Reflection loss characteristics of composite specimens of Ni-Zn ferrite powders prepared in N_2 [F/R=2.5, x: excess iron content in $(\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1+x}$].

설명을 뒷받침한다.

Ferrite를 이용한 전파흡수체는 흡수체 뒷면에 금속판을 부착시킨 구조이며, 이 경우 흡수체 표면에서의 규격화 입력임피던스(\bar{Z}_m)는 식 (1)과 같다¹⁰⁾.

$$\bar{Z}_m = \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \tanh[j(2\pi/\lambda) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} d] \quad (1)$$

여기서, μ_r 는 복소투자율($\mu' - j\mu''$), ϵ_r 는 복소유전율($\epsilon' - j\epsilon''$), λ 는 자유공간에서 마이크로파의 파장이며 d 는 흡수체의 두께이다. $\bar{Z}_m=1$ 일 때 전자파를 완전히 흡수하며, 이 경우 무반사조건 즉, 정합조건을 만족시켰다고 한다. 정합조건을 만족시키기 위하여는 μ' , μ'' , ϵ' , ϵ'' , λ , d 등 6가지의 변수를 적절히 제어하여야 함을 식 (1)로부터 알 수 있다. 반사감쇠량(reflection loss)은 \bar{Z}_m 의 함수로서 식 (2)와 같이 나타내며¹⁰⁾, 식 (1)의 6가지 변수를 알 경우 반사감쇠량의 계산이 가능하다.

$$\text{reflection loss [dB]} = 20 \log \left| \frac{(\bar{Z}_m - 1)}{(\bar{Z}_m + 1)} \right| \quad (2)$$

Fig. 1 및 Fig. 2에 나타낸 복합 ferrite의 전파흡수능을 계산하여 Fig. 4 및 Fig. 5에 각각 나타내었다. Fig. 5에서 $x=0.08$ (3.0 mm)인 시편의 계산치와 측정치가 잘 일치하고 있으며 이로부터 재료정수 및 전파흡수능 측정방법의 신뢰도를 확인할 수 있다. 공기중에서 합성한 분말을 이용한 시편(Fig. 4)에서 철과잉량 x 와 정합두께 f_m 은 $f_m[\text{GHz}] = 7.7x + 7.8$ 의 관계를 가지며, 이때 정합두께 d_m 과 x 는 $d_m[\text{mm}] = -5.0x + 4.8$ 의 관계를 갖는다. 질소분위기에서 합성한 분말을 이용한 경우(Fig. 5)에는 정합주파수 f_m 과 정합두께 d_m 은 x 에 대하여 각각 $f_m[\text{GHz}] = 27.7x + 8.7$, $d_m[\text{mm}] = -12.0x + 4.0$ 의 비례관계

를 갖는다. 따라서, 복합 Ni-Zn ferrite에서 철과잉량이 증가할수록 정합주파수는 증가하며 정합두께는 감소함을 알 수 있다. 또한, 질소분위기에서 합성한 분말을 사용한 시편에서의 철과잉량 증가에 따른 정합주파수 증가비율은 공기중에서 합성한 경우에 비하여 3배 이상, 정합두께 감소폭은 2배 이상 크게 됨을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 Ni-Zn ferrite 분말의 조성 및 합 성분위를 변화시킴으로써 복합 ferrite의 재료정수 및 전파흡수특성(정합주파수, 두께)을 제어할 수 있음을 확인하였으며, 특히 질소분위기에서 합성한 분말을 이용한 복합 ferrite에서는 철과잉량 변화에 의한 유전율의 실수항 및 허수항의 변화가 전파흡수특성에 매우 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

3.2. 정합주파수와 정합두께에 대한 고찰

식 (1) 및 (2)에서 알 수 있듯이 성능이 우수한 전파흡수체를 구성하기 위하여는 6가지(μ' , μ'' , ϵ' , ϵ'' , λ , d)의 변수를 제어하여야 하므로, 이들 변수간의 관계를 해석하여 전파흡수체의 설계지침으로 이용하고자 하는 노력이 진행되어 왔다. Naito 등¹¹⁾은 식 (1)에서 정합조건($\bar{Z}_m=1$)의 해를 계산하여 도식화(임피던스 정합 근제도)함으로써 흡수체 설계에 응용하였으나, ferrite의 유전손실은 무시할 정도로 작다고 생각하여 $\tan\delta_e=0$ 으로 가정하였다. Musal 등¹²⁾은 Naito 등의 연구결과를 보완하여 $\tan\delta_e \neq 0$ 인 설계방안을 제시하였으나 이들의 결과는 VHF/UHF 영역대의 해석에 국한되어 C, X-band의 주파수 영역에서는 적용이 곤란하다. 본 연구에서 검토한 복합 ferrite의 재료정수를 측정할 결과, 제조조건에 따라 $\tan\delta_e$ 이 0.02~0.24 범위의 값을 가지

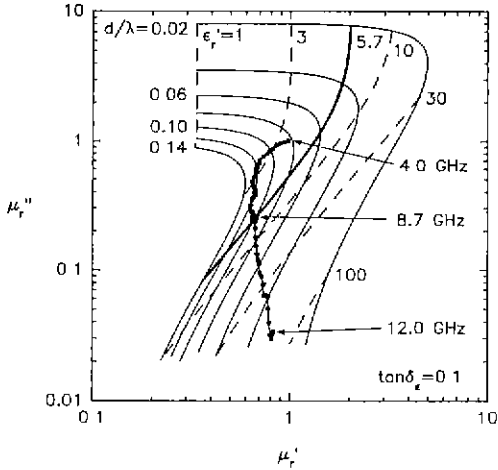


Fig. 6. Impedance-matching solution map for zero reflection of material constants observed in composite specimen (F/R=2.5) of $(\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{O})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ powders prepared in N_2 .

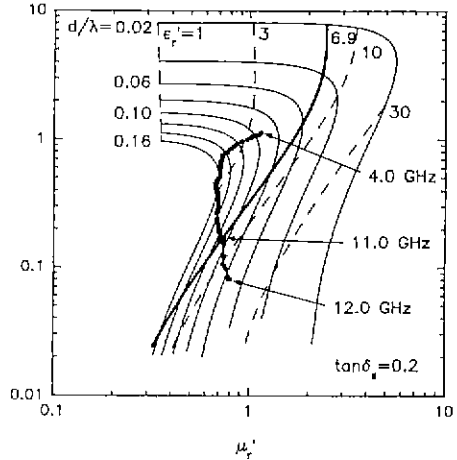


Fig. 7. Impedance-matching solution map for zero reflection of material constants observed in composite specimen (F/R=2.5) of $(\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{0.92}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$ powders prepared in N_2 .

고 있음을 확인하였다. 정합주파수에서의 재료정수를 $\tan\delta_e=0$ 인 임피던스 정합 근 궤적도에 적용시킨 결과 복합 ferrite의 $\tan\delta_e$ 값이 커질수록 정합조건의 해에서 벗어나는 정도가 크게 나타나므로 $\tan\delta_e \neq 0$ 인 설계조건을 C, X-band 주파수 영역의 재료정수에 적용하였다.

$\tan\delta_e=0.1$ 과 $\tan\delta_e=0.2$ 인 정합조건의 해를 구하여 Fig. 6 및 Fig. 7에 각각 나타내었다. 또한, Fig. 2의 재료정수 중 $\tan\delta_e=0.1$ 인 $x=0(\text{N}_2)$ 복합 ferrite와 $\tan\delta_e=0.2$ 인 $x=0.08(\text{N}_2)$ 복합 ferrite의 μ_r' , μ_r'' 값을 Fig. 6 및 Fig. 7에 각각 적용하였다. 여기서, ϵ_r' 과 $\tan\delta_e$ 은 모두 정합주파수에서의 값이다.

임피던스 정합 근 궤적도에서 재료정수를 이용한 정합조건의 해석방법은 이미 발표되어 있다^{5,6)}. Fig. 6에서 μ_r' - μ_r'' 궤적과 $\epsilon_r'=5.7$ 선과의 교차점에서의 주파수(8.7 GHz)와 이 때의 d/λ 값(0.122)으로부터 $x=0(\text{N}_2)$ 복합 ferrite의 정합주파수는 8.7 GHz, 정합두께는 4.2 mm임을 알 수 있다. 동일한 방법으로 Fig. 7의 정합점(주파수: 11.0 GHz, d/λ : 0.11)을 해석하면 $x=0.08(\text{N}_2)$ 복합 ferrite의 정합주파수는 11.0 GHz, 정합두께는 3.0 mm이며, 이러한 결과는 Fig. 5의 전파흡수능 결과와 잘 일치하고 있다. 이와같이 임피던스 정합 근 궤적도를 이용하면 전파흡수체의 정합주파수와 정합두께를 정량적으로 고찰할 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7을 비교하면 질소분위기에서 합성한 Ni-Zn ferrite인 경우 x 가 0에서 0.08로 증가되면 복합 ferrite의 $\tan\delta_e$, ϵ_r' , μ_r'' 이 동시에 증가함을 알 수 있다.

$\tan\delta_e$ 이 커지면 임피던스 정합 근 궤적도에서 $\mu_r'=\mu_r''$ 인 직선보다 아래에 있는 d/λ 선이 오른쪽으로 이동하며 μ_r' 축과 수직인 모양으로 변화한다. 따라서, 동일한 μ_r' , μ_r'' , ϵ_r' 값을 갖는 경우에도 $\tan\delta_e$ 이 커지면 정합점(ϵ_r' 과 $\mu_r'-\mu_r''$ 궤적의 교차점)은 고주파수쪽으로 이동하며 이때의 d/λ 값은 감소하게 됨을 예측할 수 있다. 또한, ϵ_r' 증가의 경우에도 동일한 정합점의 이동효과를 얻을 수 있다. x 증가에 의한 μ_r'' 증가효과는 Fig. 2에서 이미 확인하였다. Fig. 6 및 Fig. 7에서 $\mu_r'-\mu_r''$ 궤적의 각 점은 일정한 주파수간격으로 측정된 값을 나타내므로 μ_r'' 의 증가로 $\mu_r'-\mu_r''$ 궤적의 위치가 위쪽으로 이동하여 정합점이 고주파수쪽으로 이동하게 된다. Fig. 7에서는 Fig. 6에 비하여 $\tan\delta_e$, ϵ_r' , μ_r'' 이 동시에 증가하였으므로 정합주파수의 이동과 d/λ 값의 감소효과가 이들 중 한가지를 증가시킨 경우에 비하여 훨씬 크게 나타난다고 생각된다. 따라서, Ni-Zn ferrite에서 철과잉량과 합성분위기를 제어하는 방법이 복합 ferrite 전파흡수체의 성능(정합주파수, 두께) 향상에 효과적으로 이용될 수 있음을 제시할 수 있다.

4. 결 론

본 연구로부터 Ni-Zn ferrite 분말의 철과잉량과 합성 분위기 조절을 이용한 복합 ferrite의 재료정수 및 전파흡수특성 제어방법을 제시할 수 있었다. 철과잉량을 증가시키므로써 자기손실 및 유전손실을 동시에 증가시킬

수 있었으며 이로 인한 점합점의 이동현상을 임피던스 정합 근 궤적도를 이용하여 설명하였다. 복합 Ni-Zn ferrite에서 철과임량과 합성분위기를 제어함으로써 두께 감소와 사용주파수의 조절이 가능하였다.

REFERENCES

1. 三浦太郎, “フェライト 電波吸收體,” pp. 117-118, 電磁波シールドの基礎, 友野理平, 關康雄編, シ-エムシ-社, 東京, 1984.
2. 石野健, 橋本康雄, “電波吸收材料,” pp. 166-174, 機能性複合材料, 森田幹郎編, シ-エムシ-社, 東京, 1986.
3. 石野健, 橋本康雄, “フェライト複合材料,” 化學と工業, **28**(9), 114-118 (1975).
4. M.T. Johnson and E.G. Visser, “A Coherent Model for the Complex Permeability in Polycrystalline Ferrites,” *IEEE Trans Mag.*, **26**(5), 1987-1989 (1990).
5. S.S. Kim, S.B. Jo, K.I. Gueon, K.K. Choi, J.M. Kim and K.S. Chun, “Complex Permeability and Permittivity and Microwave Absorption of Ferrite-Rubber Composite in X-band Frequencies,” *IEEE Trans. Mag.*, **27**(6), 5462-5464 (1991).
6. 신재영, 오재희, “복합 ferroxplana 전파흡수체의 재료정수와 전파흡수특성,” 한국자기학회지, **1**(2), 49-54 (1991).
7. W.B. Weir, “Automatic Measurement of Complex Dielectric Constant and Permeability at Microwave Frequencies,” *Proc IEEE*, **62**(1), 33-36 (1974).
8. J.G. M de Lau and A.L. Stuyts, “Chemical Composition and High-Frequency Properties of Ni-Zn-Co Ferrites,” *Philips Res. Rep.*, **21**, 104-112 (1966).
9. 岡本祥一, 近桂一郎, “マグネット セラミックス,” pp. 113-119, セラミックスサイエンスシリーズ 4, 山口喬, 柳田博明編, 技報堂出版株式会社, 東京, 1985.
10. 乾哲司, “電波吸收體,” *エレクトロニク セラミクス*, 冬號, 18-24 (1985).
11. Y. Naito and K. Suctake, “Application of Ferrite to Electromagnetic Wave Absorber and Its Characteristics,” *IEEE Trans Microwave Theory and Tech*, **MTT-19**(1), 65-72 (1971).
12. H.M. Musal, Jr., and H.T. Hahn, “Thin-Layer Electromagnetic Absorber Design,” *IEEE Trans. Mag.*, **25**(5), 3851-3853 (1989).