

面內 磁氣異方性を 갖는 M-type Ba-ferrite($\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$)의 磁氣的特性 및 電波吸收特性

趙漢信 · 金性洙

忠北大學校 工科大学 材料工學科

Magnetic and Microwave Absorbing Properties of M-type Ba-ferrite ($\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$) with Planar Magnetic Anisotropy

Han-Shin Cho and Sung-Soo Kim

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University Cheongju, 361-763

요 약

M-type Ba-ferrite($\text{BaFe}_{12-2x}\text{A}_x\text{Me}_x\text{O}_{19}$)의 Fe^{2+} 이온 대신에 A이온의 위치에는 비자성 이온인 Ti^{4+} 을, Me이온의 위치에는 Co^{2+} 을 치환시켜 치환량 x의 변화에 따른 결정자기이방성 감소를 관찰하고, 고주파 대역에서 전파흡수체로서 사용 가능 여부를 실험하였다. 치환결과 보자력은 결정자기이방성이 감소함에 따라 급격히 감소하는 경향을 보였으며, 포화자화값은 Fe^{2+} 이온 대신에 비자성인 Ti^{4+} 이온이 치환됨에 따라 거의 직선적으로 감소하였다. 특히, 치환량이 1.2일 때 보자력은 185 Oe로 가장 낮았고, 포화자화는 43.5 emu/g의 값을 나타내었다. 반사손실을 계산한 결과 Ti-Co 치환량 0.8일 때 2 mm 흡수체의 경우 10~16 GHz의 대역에서 반사손실 -10 dB(90% 흡수) 이하였으며, 감쇠능의 측정결과 12~16 GHz의 대역에서 20 dB/cm(99% 감쇠)로 12~16 GHz의 고주파 대역에서 전파흡수체로 사용이 가능함을 예측할 수 있었다.

주제어. 흡수손실, 반사손실, 육방정페라이트, 전자파흡수체, 바륨페라이트

ABSTRACT

The purpose of this experiment is to investigate the magnetic anisotropy and microwave absorbing properties in M-type Ba-ferrite ($\text{BaFe}_{12-2x}\text{A}_x\text{Me}_x\text{O}_{19}$), where Fe^{2+} is substituted by Ti^{4+} in A site and Co^{2+} in Me site. The saturation magnetization (M_s) is linearly decreased with the substitution rate(x) and the coercivity (H_c) is rapidly decreased in accordance with the reduction in the magnetocrystalline anisotropy. For the specimen with $x=0.8$ and thickness of 2 mm, the reflection loss calculated from the material constants is less than -10 dB (90% absorption) in the frequency range of 10~16 GHz. The absorption loss is predicted to be more than 20 dB/cm in the frequency range of 12~16 GHz. The results demonstrate that the Ti-Co substituted M-type Ba-ferrite can be effectively used as a microwave absorber at high frequency range.

Key words: Microwave absorber, reflection loss, hexagonal ferrite, barium ferrite, absorption loss.

1. 서 론

우리가 생활하고 있는 자유공간에는 무수히 많은 전자파들이 존재하고 있다. 정보 및 통신수단이 발달함에 따라 전자파 사용인구 및 사용장비의 증가에 따라 필연적으로 전

자파의 주파수 대역을 세분화, 고주파 대역화하여 이용하고 있다. 이러한 각종 전자파가 난무하는 상황은 이를 필요로 하지 않거나, 특정주파수만을 필요로 하는 사람에게는 일종의 공해가 되는 것이다. 이로 인해 TV ghost, 각종 전자파기 및 계측기기의 오작동 등의 문제와 전자파 장해(EMI: Electro-Magnetic Interference)를 일으켜 소형화, 고집적화, 다기능화를 지향하는 현대의 전자산업에 치명적인 장애요

* 1998년 7월 13일 접수, 9월 2일 수리

* E-mail: sskim@trut.chungbuk.ac.kr

소로 새롭게 대두되고 있다.

이러한 전자파를 감소 또는 제거시키기 위한 방법으로는 불요불급한 전자파의 발생원 주위를 완전히 밀폐시키거나, 물체의 표면을 전자파 흡수가 가능한 재료로 대체시키는 것이다 후자의 경우에 전자파 흡수체로 일반적으로 ferrite가 사용된다. Ferrite의 전자파 흡수체재료의 사용은 손실이 많은 자연공명주파수 이상의 영역에서 사용을 하기 때문에 재료의 화학조성에 따라서 그 사용 주파수가 달라진다. 일반적으로 spinel계 ferrite는 1 GHz미만의 대역에서 대부분 자연공명주파수(natural resonance frequency)가 나타나는 반면, hexagonal ferrite는 자연공명주파수가 대부분 1 GHz 이상에서 나타나기 때문에 GHz 이상의 대역에서 전파흡수체로 사용이 가능하다고 보고된 바 있다.¹⁻⁴⁾

M-type hexagonal ferrite는 자화용이축이 c축과 일치하는 경우로 자기모멘트가 한 방향 즉, c축으로 강하게 고정되어 있기 때문에, 외부 전파의 자장변화에 의한 자기모멘트의 진동이 어려워 고주파 대역에서의 자기손실을 기대할 수 없다. 이 때문에 전자파 흡수체로 사용할 수 없었지만, 여기에 Fe³⁺ 이온 대신에 비자성 또는 무시가 가능하거나 약한 자장을 띄는 Ti⁴⁺, Ir⁴⁺, Ru⁴⁺, Sn⁴⁺ 등의 4가 이온과 Co²⁺, Zn²⁺ 등의 2가 이온 등을 일정량 치환한 새로운 M-type hexagonal ferrite는 자화용이축이 basal plane과 평행하게 되어 자기모멘트가 면내에 존재하려는 경향 외에는 특정 방향에 대한 선호도가 없어 외부전파의 자장변화에 민감하게 대응할 수 있으며, 고주파 대역에서의 자기 손실도 크다고 보고되어 있다. 이러한 특성을 이용하여 고밀도 자기기록 재료 또는 GHz이상의 고주파 대역에서의 전자파 흡수체로 사용되어진다.⁵⁻⁶⁾

본 실험에서는 M-type Ba-ferrite(BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO₁₉)에서 Ti-Co의 치환량을 변화시켜 소결체와 성형체를 제조하고, VSM을 이용하여 치환량 x의 변화에 따른 포화자화(M_s), 보자력(H_c) 값을 측정하여 자기이방성의 변화를 분석하였다. Network analyzer를 이용하여 재료정수(복소투자율, 복소유전율)를 구하고, 이로부터 반사손실과 감쇠능을 계산하여 GHz이상의 고주파 대역에서 전파흡수체로서 사용가능 여부를 확인하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험은 일반적인 세라믹스 제조방법을 이용하였으며, 사용된 분말은 고순도 화학제품으로 순도 99.9%의 BaCO₃, Fe₂O₃, TiO₂, Co₃O₄를 사용하였다 M-type Ba-ferrite(BaFe_{12-2x}

Ti_xCo_xO₁₉)에서 치환량 x의 변화는 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.3, 1.6, 2.0으로 변화시켜 실험을 행하였다. 습식으로 불침에서 10시간 혼합을 한 후, 건조된 분말을 1200°C 공기 분위기에서 2 시간 하소하고, 제조된 분말을 XRD분석을 통해 M-type Ba-ferrite상의 생성여부를 조사하였다. 분쇄는 attritor로 미분쇄하고 제조된 분말을 이용하여 소결체와 성형체 2가지 시편을 제조하였다. 소결체 시편은 외경 9 mm, 내경 3 mm인 toroidal 시편용 mold에 충전시켜 12 ton/cm²의 압력으로 성형하고, 승온/냉각 속도를 300°C/hr로 하여 1250°C 2시간 산소 분위기에서 소결하고, 질소의 환원분위 기에서 냉각하여 소결체를 제조하였다. 또, 성형체 시편의 경우에는 ferrite 분말과 일반 시중에서 판매되고 있는 경화제가 첨가되어 있는 silicon rubber를 사용하여 ferrite와 rubber의 무게비율을 5로 맞추고, 유발에서 균일하게 혼합한 후, 외경 7 mm, 내경 3 mm toroidal 형태의 mold에 충전시켜 0.1 ton/cm²의 약한 압력에서 10시간 성형하였다. 소결체의 포화자화(M_s), 보자력(H_c) 값을 VSM(VSM: Vibration Sample Magnetometer)을 이용하여 측정하고, 소결체와 성형체 시편의 재료정수(복소투자율, 복소유전율)를 HP 8722 D network analyzer로 200 MHz~18 GHz 대역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

M-type Ba-ferrite(BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO₁₉)에서 Ti-Co 치환량 x의 변화에 따른 자기적 성질의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 포화자화값의 경우 5 μB의 Fe³⁺ 이온 대신에 비자성 이온인 Ti⁴⁺ 이온과 약한 자장(3.75 μB)을 띄는 Co²⁺ 이온을 치환시키면 치환량이 증가함에 따라 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 보자력값의 경우에는 치환량이 0.8 밀 때까지 급격히 감소한 후, 치환량이 1.2밀 때 185 Oe로 가장 낮은 값을 보이며, 그 이상이 되면 보자력이 a-b면내 이방성이 증가함에 따라 조금 증가하는 경향을 보이고 있다. 보자력 감소는 c축으로 강한 결정자기이방성이 감소하여 자화용이축이 a-b면내에 존재하려는 경향외에 특정한 방향성을 갖지 않기 때문이다.⁷⁻¹¹⁾

일반적으로 결정자기이방성 감소의 이유는 M-type Ba-ferrite의 결정구조인 magnetoplumbite 구조내 Fe³⁺이온의 5개 site 중 치환된 Ti⁴⁺ 이온은 down spin을 갖는 R block의 6배위 위치인 4f_{v1} site와 up spin을 갖는 R-S block 사이의 6배위 위치인 12k site, S block 내의 6배위를 이루는 2a site에 순차적으로 치환이 되며, Co²⁺ 이온은 down spin을 갖는 S block의 4배위 위치인 2b site와 up spin을 갖는

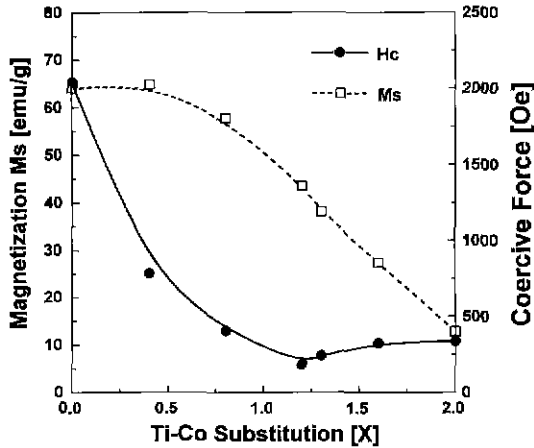


Fig. 1. The variation of saturated magnetizaion (M_s) and coercivity (H_c) with the substitution of Ti and Co in the Ba-ferrite.

R block 내의 5배위 위치인 $4f_{IV}$ site에 대부분 순차적으로 치환되게 된다.¹⁵⁾ 이처럼 M-type의 결정구조에서 강한 이방성을 나타내는 R block의 up spin의 5배위 위치와 down spin의 6배위 위치에 약한 자장을 띄는 Co^{2+} 과 비자성의 Ti^{4+} 이 치환 됨에 따라 spin-orbital coupling이 깨지면서 c축으로 강한 결정자기이방성이 크게 감소된다고 보고되고 있다.¹⁵⁻¹⁶⁾

Fig. 2는 ferrite와 rubber의 무게비가 5일 때, 혼합된 성형체의 Ti-Co 치환량 변화에 따른 복소투자율값을 나타내었다. 치환량이 없을 때에는 포화자화값은 높지만 자화용이축이 c축으로 강하게 고정되어 있기 때문에 자기적 손실이 없이 주파수 변화에 따라 일정한 값을 갖게 된다. 하지만 치환량이 0.8, 1.2, 1.3으로 증가함에 따라 자연공명주파수가 12, 3.7, 4.4 GHz 대역에서 일어나는데, 이와 같이 자연공명 주파수가 변화하는 요인은 결정자기이방성 감소에 따른 보자력 값의 변화와 포화자화값의 변화에 기인한다. 일반적으로 포화자화값과 보자력값이 클수록 자연공명주파수가 고주파대역에서 일어난다. 치환량이 일정량 이상으로 많아지면 포화자화값의 감소와 면내의 결정자기이방성의 증가로 보자력값이 증가하기 때문에 자연공명 현상이 사라진다.

복소유전율의 경우 유전율 실수항의 값은 성형체의 경우 대부분이 8.5정도이고, 허수항은 모두가 거의 0에 근접함을 알 수 있었다 이러한 재료정수를 이용하여 아래식을 이용하여 전자파의 반사손실(reflection loss)과 흡수손실(absorption loss)을 계산하였다.

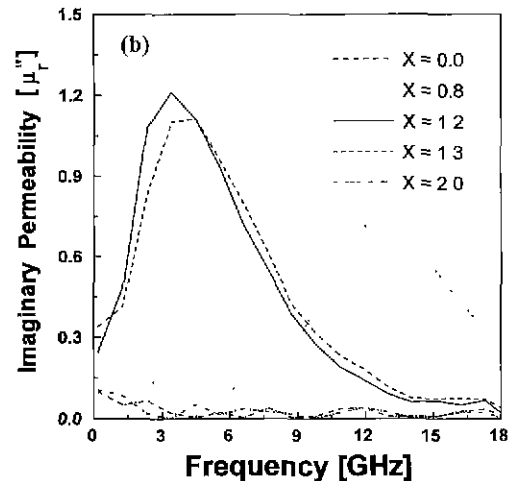
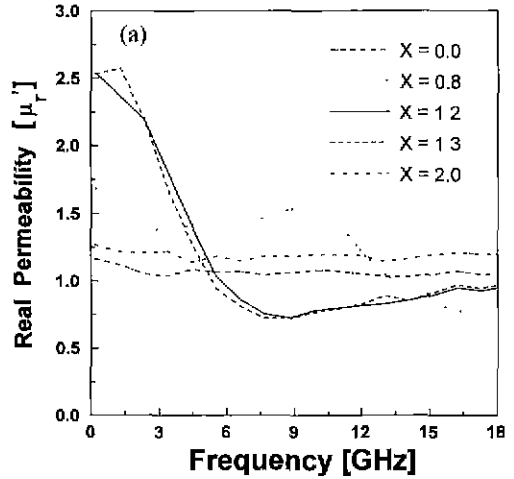


Fig. 2. Complex permeability spectra in the Ti-Co substituted Ba-ferrite composites ($F/R=5$); (a) real part and (b) imaginary part.

$$\text{Reflection Loss} = 20 \log \left| \frac{Z_m - Z_0}{Z_m + Z_0} \right| \text{ [dB]} \quad (1)$$

여기서 Z_m 는 배면이 단락된 흡수체 표면에서의 입력임피던스로 다음과 같이 표시된다.

$$Z_m = Z_0 \left[\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \left| j \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right|} \right] \quad (2)$$

Z_0 는 자유공간의 임피던스로 377 Ω 의 값을 갖는다.

흡수손실은 다음과 같이 감쇠상수 α 와 시편두께 l 의 함수로 표시된다.

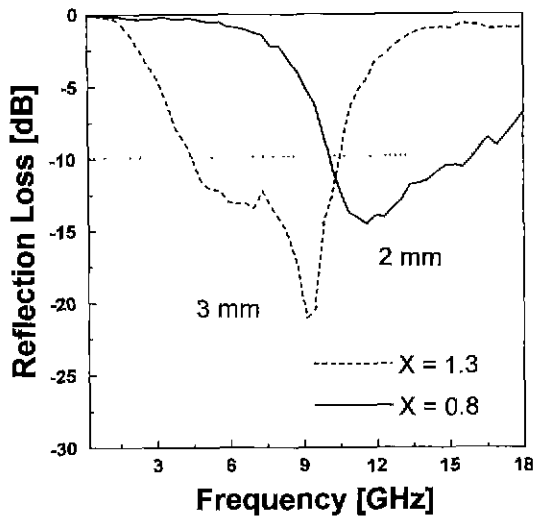


Fig. 3. Reflection loss of $BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO_{19}$ composites.

$$\text{Absorption Loss} = 20 \log e^{\alpha l} \quad [dB] \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{38.6}{\lambda_0} \left[\sqrt{(\mu_r''^2 + \mu_r'^2) + (\epsilon_r''^2 + \epsilon_r'^2)} - (\mu_r' \epsilon_r'' - \mu_r'' \epsilon_r') \right]^{1/2} \quad (4)$$

Fig. 3은 Ti-Co 치환량이 0.8, 1.3일 때의 흡수체의 두께에 따른 반사손실을 계산한 값을 나타낸 것이다. 치환량이 0.8이며 2 mm 흡수체의 경우 10~16 GHz 대역에서 -10 dB (90% 흡수) 이하의 양호한 값을 나타내고 있으며, 치환량이 1.3이며 3 mm 흡수체의 경우 5~10 GHz 대역에서 -10 dB (90% 흡수) 이하의 양호한 값을 나타내고 있다. 이러한 흡수대역의 변화와 흡수체 두께의 변화는 보자력과 포화자화값의 변화와 관련이 있으며, 고주파 대역으로 이동할수록 흡수체의 두께는 얇아진다.

Fig. 4는 spinel ferrite와 hexagonal ferrite의 감쇠능을 비교하기 위한 그림으로 Ni-Zn ferrite에 rubber를 혼합(F/R=5)한 성형체와 Ti-Co 치환량이 0.8인 Ba-ferrite 성형체의 감쇠능을 나타낸 그림이다. Spinel ferrite인 Ni-Zn ferrite의 경우에는 3~8 GHz 대역에서 10 dB/cm(90% 감쇠) 이상으로 양호한 감쇠능을 나타내는 반면, hexagonal ferrite의 경우에는 10~18 GHz 대역에서 10 dB/cm(90% 감쇠) 이상의 양호한 값을 보이며, 특히 12~16 GHz의 대역에서는 20 dB/cm 이상의 감쇠능(99% 감쇠)으로 12~16 GHz 대역에서 아주 좋은 전자파흡수체로 사용이 가능함을 보이고 있다. 이와 같이 hexagonal ferrite의 경우에는 spinel ferrite에 비해 고주파 대역에서 전자파 흡수특성이 더욱 더 좋을 것을 알 수 있었다.

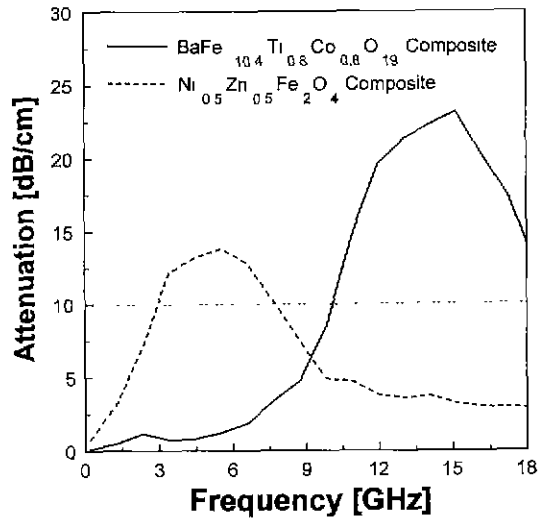


Fig. 4. Microwave attenuation of Ti-Co substituted M-type Ba-ferrite and Ni-Zn ferrite composites.

4. 결 론

새로운 M-type Ba-ferrite($BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO_{19}$)에서 Ti-Co 치환량 X의 변화에 따른 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

치환결과 보자력은 결정자기이방성이 감소함에 따라 급격히 감소하는 경향을 보였으며, 포화자화값은 Fe^{3+} 이온 대신에 비자성인 Ti^{4+} 이온이 치환됨에 따라 거의 직선적으로 감소하였고, 치환량이 1.2일 때 보자력은 185 Oe(포화자화: 43.5 emu/g)로 가장 낮았다. (이 때문에 일정한 주파수 대역에서 치환량 변화에 따라서 자기적특성(자연공명주파수, 반사손실, 감쇠능, 복소투자율, 복소유전율)이 변화함을 알 수 있었다.) 재료정수를 이용하여 반사손실과 감쇠능을 측정할 결과 Ti-Co 치환량이 0.8인 성형체(F/R=5)의 경우 반사손실 값은 10~16 GHz 대역에서 -10 dB(90% 흡수) 이하의 양호한 값을 나타내고 있고, 감쇠능은 10~18 GHz 대역에서 10 dB/cm(90% 감쇠) 이상의 양호한 값을 보이며, 특히 12~16 GHz의 대역에서는 20 dB/cm 이상의 감쇠능(99% 감쇠)을 나타내었다. 이처럼 hexagonal ferrite는 spinel ferrite에 비해 고주파 대역에서 전자파 흡수체로 사용이 가능함을 알 수 있었으며, 치환량 변화에 따라서 일정 주파수 대역의 흡수체 제조가 가능함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학재단 연구비 지원에 의해 수행 되었습니다

참고문헌

1. 金子秀夫, 本間基文: "磁性材料", 日本金屬學會 金屬工學 시리즈 編集委員會, 119-124 (1977).
2. J.L. Snoek: "Dispersion and absorption in Magnetic Ferrites at Frequencies above one Megacycle", *Physica*, 14, 207 (1948).
3. M. Sugimoto: "Properties of Ferroplana-Type Hexagonal Ferrite", *Ferromagnetic Materials Vol. 3*, North-Holland Pub., Amsterdam, 393-440 (1982).
4. Arthur. Tauber, J.A. Kohn, R.O. Savage: "Single-crystal Ferroxdure, $BaFe_{12-2x}^{3+}IrX^{4+}ZnX^{2+}O_{19}$, with Strong Planar Anisotropy", *J. Appl. Phys.* 34(4), 1265-1267 (1963).
5. H. Kojima, K. Haneda: "Magnetic Properties of Substituted $BaFe_{12}O_{19}$ ", *Proc. ICF*, July, 380-382 (1970).
6. G.H. Jonker, H.P.J. Wijn and P.B. Braun: "Ferroplana, Hexagonal Ferromagnetic Iron-oxide Compounds for very High Frequencies", *Philips Technical Review*, 18(6), 145-180 (1956-57).
7. J. Smit and H.P.J. Wijn: "Ferrites", *Philips Technical Library*, 177-215 (1959).
8. 清水康敬, et al.: "電磁波の吸収と遮蔽", 日本技術圖書株式會社, 東京, 日本 (1989).
9. E. Brando, H. Vincent, O. Dubrinfant et al.: "Microwave Electromagnetic Characteristics of New Substituted M-Hexaferrites $BaFe_{12-2x}A_xMe_xO_{19}$ ($A=Ru, Ir; Me=Co, Zn$)", *J. de Phys. IV, C*, 421-422 (1997).
10. E. Brando, H. Vincent, J. Rodriguez-Carjaval: "Synthesis, X-Ray, Neutron and Magnetic Studies of New In-Plane Anisotropy M-Hexaferrites $BaFe_{12-2x}A_xMe_xO_{19}$ ($A=Ru, Ir; Me=Co, Zn$)", *J. de Phys. IV, C*, 303-306 (1997).
11. Q. A Pankhurst et al.: "Cation distribution in Co-Ti substituted barium ferrite", *Proc. ICF-5*, 323-327 (1989).
12. Hongru Zhai, et al.: "Magnetic Anisotropy of hexaferrite", *Proc. ICF-5*, 473-478 (1989).
13. Z. Simsa, S. Lego, R. Gerber, E. Pollert: "Cation distribution in Co-Ti-substituted barium hexaferrites: a consistent model", *J. Magn. Magn. Mater.*, 140-144, 2103-2104 (1995).
14. I. Nedkov, A. Petkov and V. Karpov: "Microwave Absorption in Sc- and CoTi- Substituted Ba Hexaferrite Powder", *IEEE Trans. Magn.* 26(5), 1483-1484 (1990).
15. M.V. Cabanas, J.M. Gonzalez-Calbet, J. Fodriguez-Carvajal, and M. Vallet-Regi: "The Solid Solution $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 6$)", *J. of Solid State Chem.* 111, 229-237 (1994).
16. H. Vincent, E Brando, and B. Sugg: "Cationic Distribution in Relation to thde Magnetic Properties of New M-Hexaferrites with Planar Magnetic Anisotropy $BaFe_{12-2x}Ir_xMe_xO_{19}$ ", *J. of Solid State Chem.* 120, 17-22 (1995).