

Ru-Co가 치환된 M-형 육방정 페라이트 ($BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO_{19}$)의 자기적 성질 및 전파흡수 특성

조한신·김성수*

충북대학교 공과대학 재료공학과, 충북 청주시 흥덕구 개신동 산48, 361-763

(2008년 7월 7일 받음, 2008년 7월 24일 최종수정본 받음)

Ru-Co가 복합 치환된 M-type Ba-ferrite($BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO_{19}$)의 치환량 x 의 변화에 따른 자기적 특성과 전파흡수 특성에 관해 조사하였다. 기존의 Ti-Co를 치환시킨 경우보다 적은 양의 치환($x=0.3$)으로 면내 자기이방성을 보이는 낮은 보자력(H_c)과 높은 포화자화(M_s) 값을 얻을 수 있었다. 따라서 Ru-Co 치환량 조절에 의해 GHz 대역에서 자연공명주파수의 조절이 가능하였다. 소결체 및 복합체에서 흡수 주파수 대역은 보자력이 증가할수록 고주파 대역으로 이동한다. 복합체에서 페라이트 혼합량이 증가함에 따라 복소투자율과 복소유전율의 값이 증가하기 때문에 정합주파수는 저주파 대역으로 이동한다. 이러한 특성들을 이용하여 순수한 M-형 육방정 페라이트에 Ru-Co의 치환량, 복합체에서 페라이트 분말의 혼합량, 그리고 흡수체의 두께의 제어를 통하여 GHz 주파수 대역에서 양호한 전자파 흡수체, 노이즈 감쇠제의 제조가 가능함을 제시할 수 있다.

주제어 : M-형 육방정 페라이트, 루테튬 치환, 코발트 치환, 전파흡수특성, 자연공명

I. 서 론

최근 정보통신 산업의 급속한 발전에 따라 전자파 사용 인구나 장비의 증가가 급속히 이루어지고 있다. 각종 전자파가 난무하는 상황은 이를 필요로 하지 않거나, 특정 주파수만을 필요로 하는 사람에게서 일종의 공해가 되는 것이다. 이로 인한 각종 전자기기 및 통신기기 간의 상호 간섭, 오작동 등과 같은 전자파 장애(EMI : Electro-Magnetic Interference) 문제가 소형화, 고집적화, 다기능화를 지향하는 현대 전자산업에 있어서 치명적인 장애요소로 대두되고 있다.

이러한 유해 전자파를 감소 또는 제거시키기 위한 방법으로 전자파의 발생원 주위를 완전히 밀폐시키거나, 발생원 주위에 전자파 흡수가 가능한 재료를 부착시키는 방법이 적용된다. 후자의 경우, 전자파 흡수체로 산화물 자성체인 페라이트가 범용으로 사용되고 있다[1, 2]. 전자파 흡수체로 페라이트 자성체를 사용하는 기본 원리는 이 재료의 높은 자기손실 특성에 근거하기 때문에 재료의 화학조성에 따라 그 사용 주파수가 달라진다. 일반적으로 스피넬계 소결 페라이트는 1 GHz 미만의 RF 대역에서 대부분 자연공명주파수(natural resonance frequency)가 나타나는 반면, 육방정 페라이트는 큰 자기이방성으로 인해 자연공명주파수가 대부분 1 GHz 이상에서 나타나게 되므로, GHz 이상의 고주파 대역에서 전자파 흡수체로 사용이 가능하다[2-4]. 이러한 육방정 페라이트의 결정구조는 S block, R block, T block의 적절

적층으로 이루어져 있으며, M-형, Y-형, Z-형 등 이외에도 10여종 이상이 있는 것으로 알려져 있다[5-10].

이 중에서 M-형 육방정 페라이트 ($BaFe_{12}O_{19}$)는 자화용이축이 c 축과 일치하는 경우로 자기모멘트가 한 방향으로 강하게 고정되어 있어 외부 전자파의 자장 변화에 의한 자기모멘트의 진동이 어렵기 때문에 고주파 대역에서 자기손실을 기대할 수 없다. 그러나 Fe^{3+} 이온 자리에 비자성 또는 약한 자기모멘트를 갖는 Ti^{4+} , Ir^{4+} , Ru^{4+} , Sn^{4+} 등의 4가 이온과 Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} 등의 2가 이온 등을 일정량 치환하게 되면 자화용이축이 basal plane(a-b 면)과 평행하게 된다[11-19]. 이러한 재료에서는 자기모멘트가 면내에 존재하려는 경향 외에는 특정 방향에 대한 선호도가 없기 때문에 외부 전자파의 자장 변화에 따라 자기모멘트의 회전 가능성이 가능하며, 스피넬 페라이트보다 자기이방성이 크기 때문에 고주파 대역에서 자기손실이 커지게 된다. 이러한 특성을 이용하여 고밀도 자기기록 재료 또는 고주파 대역에서의 전자파 흡수체, 노이즈 감쇠체로 사용되어 진다[8, 9].

지금까지 가장 많이 연구된 치환 첨가제는 Ti-Co이다[9, 12, 13]. 그러나 $BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO_{19}$ 조성에서 면내 자기이방성을 얻기 위해 첨가되는 치환제의 양이 $x=1.2$ 에 달하기 때문에 포화자화가 현저히 떨어지는 문제점이 있다. Brando 등[15, 16]은 치환 첨가제로 Ru-Co를 제안하고 기존의 복합 치환제에 비해 적은 양의 첨가에 의해서도 면내 자기이방성을 얻을 수 있음을 보고한 바 있다. 치환 첨가제의 양이 적기 때문에 높은 포화자화를 유지할 수 있고, 따라서 고주파 대역에서 큰 자기손실을 얻을 수 있는 것이 Ru-Co 치환의 장

*Tel: (043) 261-2418, E-mail: sskim@chungbuk.ac.kr

점이다. 본 연구에서는 Ru-Co가 복합 치환된 M-형 육방정 페라이트($BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO_{19}$)를 합성하고, 소결체 및 복합체(고무 지지체에 분말을 혼합)의 정자기 특성과 복소투자율, 전파흡수특성을 조사하였다. Ru-Co 첨가제의 함량에 따른 자기적 성질(포화자화, 보자력)의 변화를 관찰하고, 이로부터 자기이방성의 변화에 대해 고찰하였다. 또한 복소투자율의 주파수 분산 특성으로부터 자연공명주파수를 결정하고, 자기적 성질과의 상관관계에 대해 조사하였다. 고주파 재료정수(복소투자율, 복소유전율)로부터 소결체 및 복합체의 전자파 흡수능을 계산하였다.

II. 실험 방법

일반적인 세라믹스 제조 공정을 이용하여 $BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO_{19}$ 분말 및 소결체를 제조하였다. 원료 분말로는 99.9% 이상의 순도를 갖는 $BaCO_3$, Fe_2O_3 , RuO_2 , Co_3O_4 를 사용하였으며, 치환량 x 는 0~0.7 범위에서 변화시켰다. 분말에서 습식으로 10시간 혼합한 후, 건조된 분말을 $1200^\circ C$, 공기 분위기에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말을 X-선 회절분석을 통하여 M-형 육방정 페라이트의 합성 여부를 조사하였다. Attritor로 미분쇄한 분말을 가지고 소결체와 고무-복합체를 제조하였다. 소결체 시편의 경우에는 외경 9 mm, 내경 3 mm인 동축 mold에 충전시켜 1.23 ton/cm^2 정도의 압력을 가하여 성형하였다. 소결은 $1250^\circ C$, 산소 분위기에서 2시간 동안 행하였다. 미세가공을 거쳐 외경 7 mm, 내경 3 mm의 동축 시편을 제조하였다. 복합체 시편은 페라이트 분말과 실리콘 고무를 혼합하여 제작하였다. 페라이트 분말과 고무의 혼합 무게비 (F/R)는 3~7 범위에서 조절하였다. 소결체 시편과 마찬가지로 외경 7 mm, 내경 3 mm의 동축 시편 형태로 제조하였다.

Vibration sample magnetometer(VSM)을 이용하여 포화자화(M_s), 보자력(H_c) 값을 측정하였다. 회로망 분석기(HP 8722D)를 이용하여 0.2~15 GHz 대역에서 S-parameter를 측정하고, 이로부터 재료정수(복소투자율, 복소유전율)를 구하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 순수한 M-형 육방정 페라이트와 Ru-Co($x=0.3$)를 치환시킨 하소분말의 X-선 회절시험 결과이다. 두 시편 모두 JCPDS X-선 분말회절 file No. 27-1029에 해당하는 M-형 육방정 페라이트 단일상의 회절 패턴을 보여주고 있다. Fig. 2에 $1250^\circ C$ 에서 2시간 소결한 Ru-Co($x=0.3$) 치환 시편의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 육각판상의 입자가 무질서하게 분포되어 있는 전형적인 육방정 페라이트의 미세

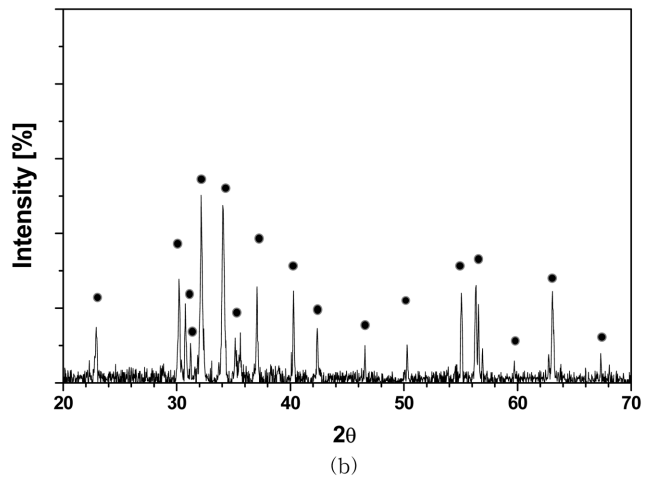
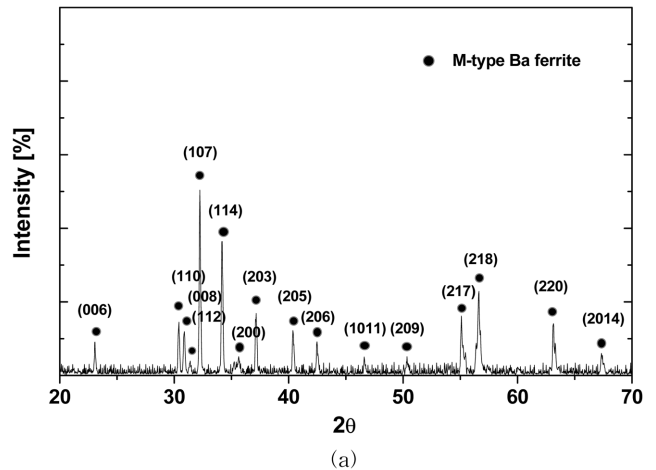


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ru-Co substituted M-type hexagonal ferrite ($BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO_{19}$) heat-treated at $1200^\circ C$: (a) pure M-type ($x=0$) and (b) $x=0.3$.

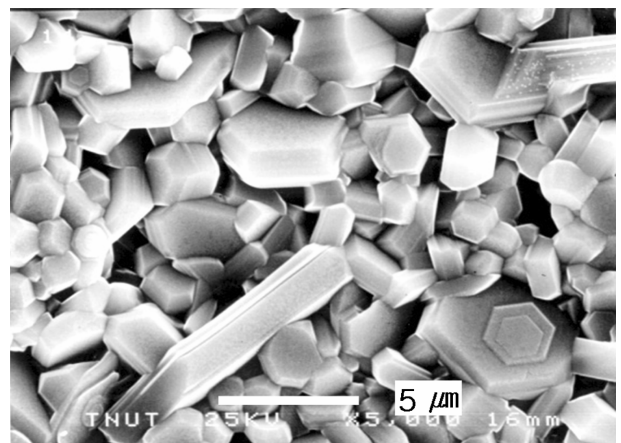


Fig. 2. SEM image of Ru-Co substituted M-type hexaferrite sintered at $1250^\circ C$.

조직을 보여준다. 판상 입자의 결정방위는 육각 면에 수직 방향이 c 축, 평행한 방향이 a - b 면이다. Ru-Co 치환량이 큰 시

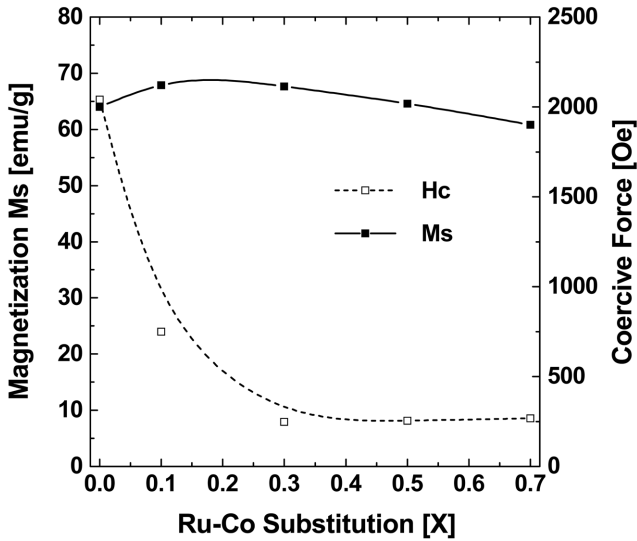


Fig. 3. The variation of saturation magnetization (M_s) and coercivity (H_c) with the substitution ratio (x) in sintered $BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO_{19}$ specimens.

편($x = 0.5, x = 0.7$)에서도 동일한 X-선 회절 패턴과 미세조직을 얻었다.

Fig. 3은 소결체 시편의 VSM 측정 결과이다. $BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO_{19}$ 에 4개의 Ru^{4+} 이온과 2개의 Co^{2+} 이온의 치환량 x 의 변화에 따른 포화자화(M_s), 보자력(H_c) 값의 변화를 보여 준다. 포화자화의 경우, Fe^{3+} 이온(자기모멘트 = $5 \mu_B$) 자리에 비자성 이온인 Ru^{4+} 이온과 약한 자장을 띄는 Co^{2+} ($3.75 \mu_B$) 이온의 치환량이 증가함에 따라 전체적으로 약간 감소하는 경향을 보이나, 그 변화폭은 크지 않다. Ru-Co ($x = 0.1$)인 시편의 포화자화 값(67.88 emu/g)이 순수한 M-형 Ba-ferrite 값(63.84 emu/g)보다 조금 증가한 이유는 결정구조 내의 5개의 Fe^{3+} site 중 Ru^{4+} 이온의 치환 위치가 분자 당 순자기모멘트가 증가하는 위치에 치환되었기 때문일 것으로 추측된다.

치환 첨가량이 증가함에 따라 보자력은 급속히 감소한다. 순수한 M-형 페라이트는 c축으로의 강한 결정자기이방성 때문에 2300 Oe 정도의 매우 큰 보자력을 가진다. Ru-Co를 치환시킨 경우 치환량이 $x = 0.3$ 일 때 248 Oe로 가장 낮았다. 이처럼 보자력이 가장 낮은 조성에서 c축의 일축이방성이 a-b 면내의 이방성으로 변화하며, 이는 기존의 실험결과와도 거의 일치한다[15, 16]. 이 이상으로 치환량이 증가하면($x = 0.7$) 보자력은 267 Oe로 약간 증가한다. 이는 a-b 면내에서 자기이

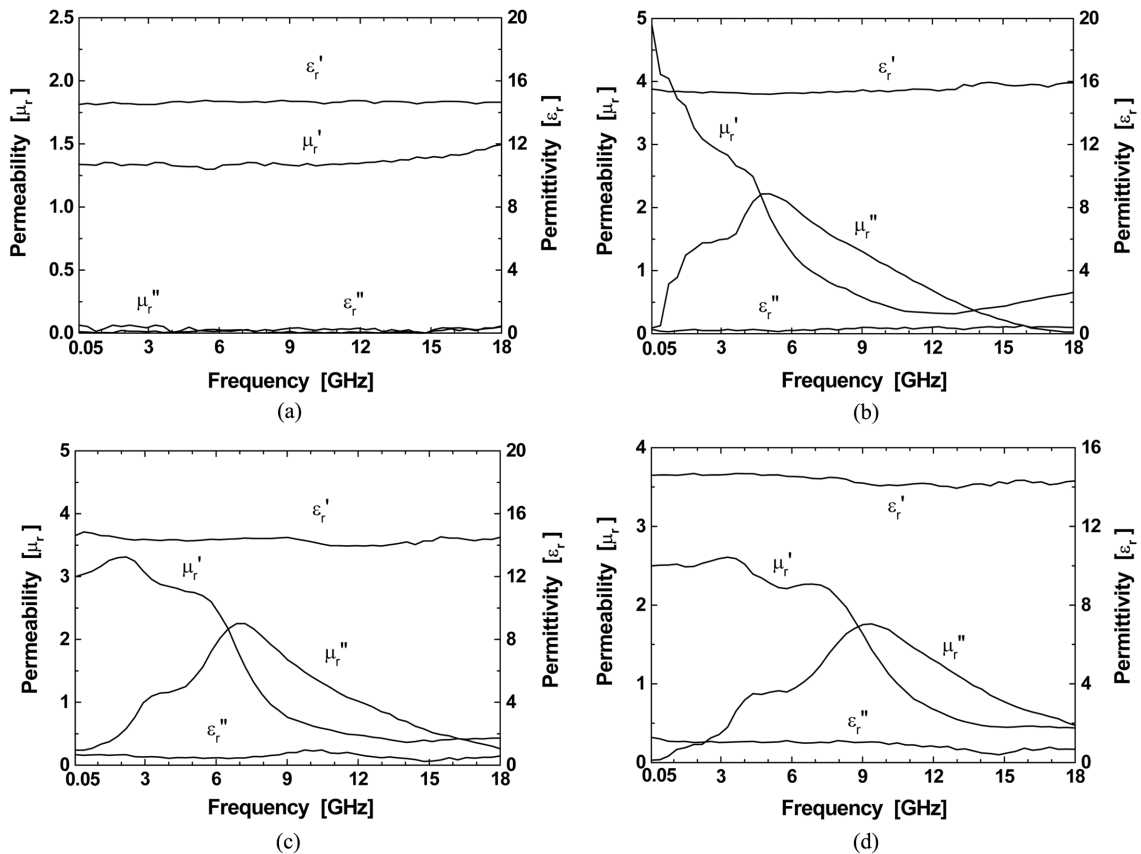


Fig. 4. Complex permeability and permittivity of $BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO_{19}$ sintered specimens: (a) $x = 0.1$, (b) $x = 0.3$, (c) $x = 0.5$, and (d) $x = 0.7$.

방성이 증가하기 때문이다[18]. 기존 Ti-Co 치환의 경우, 면내 자기이방성을 얻는 데 필요한 임계 치환량은 $x = 1.2$ 로 보고된 바 있다[12]. 이에 비해 Ru-Co 치환의 경우 보다 작은 치환량에서 면내 자기이방성으로 변화한다.

Fig. 4는 각각 Ru-Co 치환량 x 가 0.1, 0.3, 0.5, 0.7로 변화함에 따른 복소투자율($\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$)의 주파수 분산특성을 보여준다. 치환량 $x = 0.1$ 인 시편의 경우에는 보자력이 749 Oe로 높고, 포화자화 값(67.88 emu/g)도 크기 때문에, 측정 주파수 대역(0.2~15 GHz)에서 자연공명 현상이 나타나지 않았다. 자연공명주파수(f_r)는 보자력 값이 248 Oe로 가장 작은 치환량 $x = 0.3$ 일 때 5.08 GHz로 가장 낮았으며, 치환량이 $x = 0.5$, $x = 0.7$ 로 증가함에 따라 면내 자기이방성의 증가로 자연공명주파수는 7.23 GHz, 9.38 GHz로 증가한다. 복소유전율($\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$)의 실수항은 12~15 사이의 거의 일정한 값을 가지고, 허수항은 1.0 이하의 매우 작은 값을 보였다. 이러한 자기적 특성 및 재료정수의 변화를 Table I에 요약하였다.

자연공명 현상은 포화자화 값과 보자력 값이 클수록, 초기

Table I. Variation of magnetic properties of sintered BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO₁₉ specimens with Ru-Co substitution ratio (x).

	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	μ_r (at 50 MHz)	f_r (GHz)	Material constants at f_r			
					ϵ_r'	ϵ_r''	μ_r'	μ_r''
$x = 0.0$	63.84	2317	1.4	> 15	12	0.5	-	-
$x = 0.1$	67.88	749	1.4	> 15	14.5	0.5	-	-
$x = 0.3$	67.66	248	4.9	5.08	15.2	0.2	1.8	2.2
$x = 0.5$	64.58	254	3.0	7.23	14.4	0.5	1.6	2.3
$x = 0.7$	60.81	267	2.5	9.38	14.6	1.0	1.4	1.8

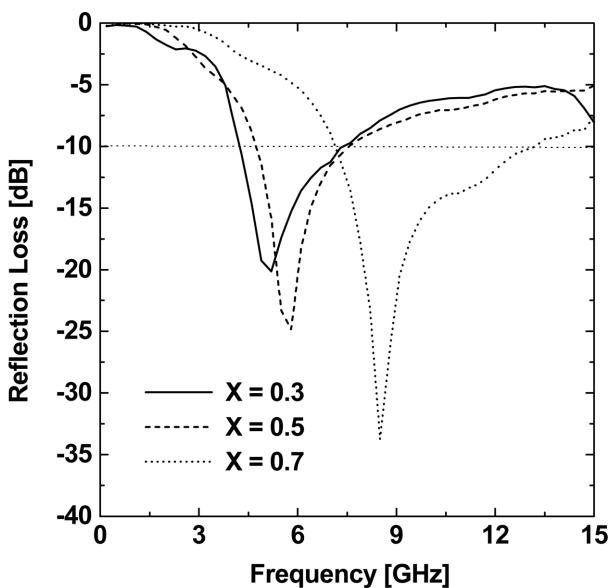


Fig. 5. Microwave absorbing property of Ru-Co substituted Ba-ferrite (sintered, thickness = 2 mm).

투자율 값이 작을수록 자연공명주파수가 고주파에서 나타난다[6, 7]. 본 실험 결과인 Fig. 4에서와 같이, 면내 자기이방성을 갖는 시편($x = 0.3$ 이상)의 경우에 포화자화 값이 작아짐에도 불구하고, 자연공명주파수가 증가하는 것으로 볼 때, 자연공명주파수는 포화자화 값의 영향보다는 보자력 값의 영향을 더 많이 받음을 알 수 있다.

Fig. 5는 Ru-Co 치환량 변화에 따른 소결 시편(두께 2 mm)의 전자파 흡수능을 나타내었다. 보자력이 가장 낮았던 소결 시편 흡수체($x = 0.3$)가 가장 낮은 주파수 대역(약 5 GHz)에서 -20 dB(99% 전력흡수율)의 양호한 흡수능을 나타내었으며, 보자력이 증가할수록 흡수 밴드는 고주파 대역으로 이동하였다($x = 0.5$ 의 경우 약 6 GHz, $x = 0.7$ 의 경우 약 8 GHz). 보자력이 증가할수록 공명주파수가 고주파 대역으로 이동하고, 이에 따라 최대 흡수능을 보이는 정합 주파수도 고주파 대역으로 이동하는 것으로 보인다.

Fig. 6은 Ru-Co 치환량이 $x = 0.7$ 인 페라이트 분말을 고무와 혼합한 복합체(두께 2 mm)에서 페라이트 분말의 혼합량 변화에 따른 전자파 흡수능을 보여준다. 소결체에 비해 보다 고주파 대역에서 전자파 흡수가 일어남을 볼 수 있고, 고무대 페라이트 함량 비(F/R)가 커질수록 흡수 밴드는 저주파 대역으로 이동한다. 최대흡수 주파수는 $F/R = 3$ 일 때 14.0 GHz, $F/R = 4$ 일 때 12.5 GHz, $F/R = 5$ 일 때 11.5 GHz, $F/R = 6$ 일 때 9.0 GHz에서 나타나며, 모두 -20 dB 이하의 반사손실을 보인다.

Fig. 7은 Ru-Co 치환량이 $x = 0.5$ 인 페라이트를 고무와 혼

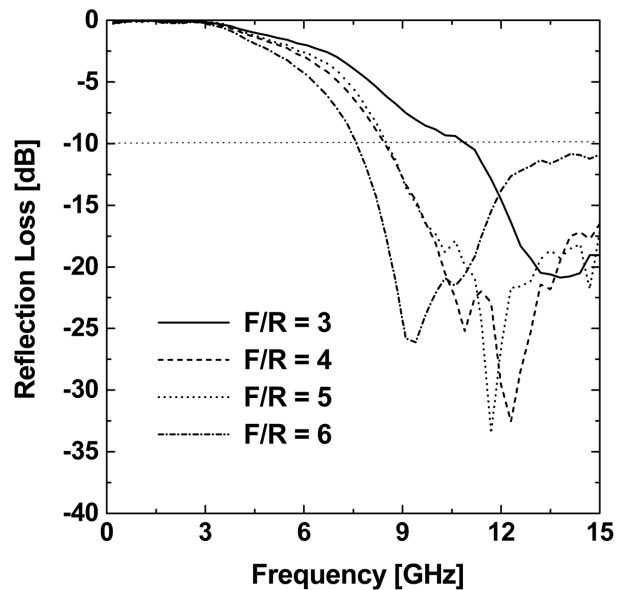


Fig. 6. Microwave absorbing property of rubber composites (thickness = 2 mm) containing BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO₁₉ powders ($x = 0.7$) with variation of F/R ratio.

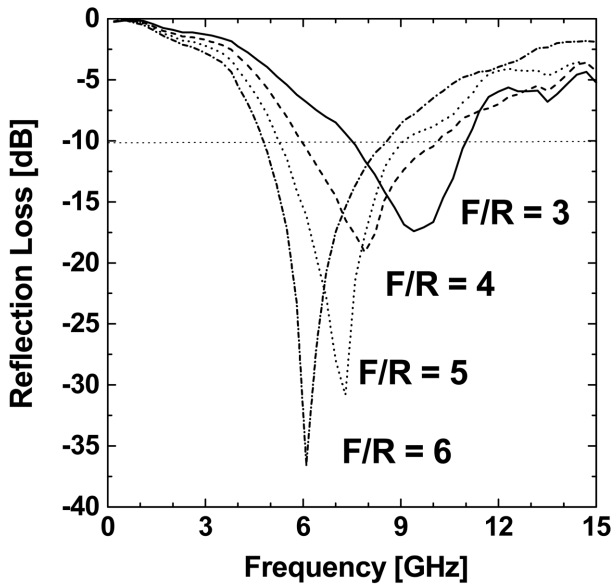


Fig. 7. Microwave absorbing property of rubber composites (thickness = 2 mm) containing $BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO_{19}$ powders ($x = 0.5$) with variation of F/R ratio.

합한 복합체(두께 2 mm)에서 페라이트의 혼합량 변화에 따른 전자파흡수능을 보여준다. 페라이트 함량비가 증가할수록 흡수 밴드는 저주파 대역으로 이동한다. $F/R = 6$ 일 때 최대 흡수 주파수는 $x = 0.7$ 에서 9 GHz이지만 $x = 0.5$ 에서는 6 GHz로 낮아진다. 치환량 $x = 0.7$ 인 페라이트에 비해 흡수 대역이 저주파로 이동했음을 볼 수 있다. 소결체와 마찬가지로 복합체에서도 페라이트 분말의 자기이방성이 작아질수록 흡수주파수 대역은 저주파로 이동함을 알 수 있다.

IV. 결 론

M-형 육방정 페라이트($BaFe_{12-2x}Ru_xCo_xO_{19}$)에서 Ru^{4+} 과 Co^{2+} 을 복합 치환한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 치환량이 증가함에 따라 포화자화는 큰 변화가 없는 반면, 보자력은 급속히 감소하였다. 보자력은 $x = 0.3$ 치환시킨 경우에 248 Oe로 가장 작은 값을 나타내었다. 이는 c축의 일축 자기이방성이 a-b 면내 이방성으로 변화하기 때문이다. 그 이상의 치환에서는 면내 이방성이 강해짐을 보자력의 증가를 통해 간접적으로 확인할 수 있었다. 자연공명주파수는 보자력에 비례하여 증가함을 실험적으로 확인하였다. 이에 따라 소결체, 복합체 모두에서 흡수 주파수 대역은 보자력이 증가할수록 고주파 대역으로 이동한다. 복합체에서 페라이트 혼

합량이 증가함에 따라 복소투자율과 복소유전율의 값이 증가하기 때문에 정합주파수는 저주파 대역으로 이동한다. 이러한 특성들을 이용하여 M-형 육방정 페라이트에 Ru-Co의 치환량, 복합체에서 페라이트 분말의 혼합량, 그리고 흡수체의 두께를 조절하여 GHz 대역에서 우수한 전자파 흡수체나 노이즈 감쇠재의 설계가 가능함을 제시할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

- [1] 清水康敬, 石野 健, 乾 哲司, 電磁波の吸収と遮蔽, 日本技術圖書株式會社, 東京, 日本 (1989) pp. 119-128.
- [2] Y. Naito, and K. Suetake, IEEE Trans. MTT, **19**, 65 (1971).
- [3] 内勝喜之, 電波吸收体, 才ム社 (1987) pp. 125-126.
- [4] Y. Naito, J. Phys. IV, **7**, C1-405 (1997).
- [5] G. H. Jonker, H. P. J. Wijn, and P. B. Braun, Philips Technical Review, **18**, 145 (1956-57).
- [6] J. Smit and H. P. J. Wijn, Ferrites, Philips Technical Library (1959) pp. 177-215.
- [7] E. P. Wohlfarth, Ferromagnetic Materials, Vol. 3, North-Holland Pub. Amsterdam (1982) pp. 393-440.
- [8] N. Dishovski, A. Petkov, I. Nedkov, and I. Razkazov, IEEE Trans. Mag., **30**, 969 (1994).
- [9] I. Nedkov, A. Petkov, and V. Karpov, IEEE Trans. Mag., **26**, 1483 (1990).
- [10] H. Zhai, Y. Xu, J. Liu, G. Yang, M. Lu, and T. Jin, Proc. ICF-5, 473 (1989).
- [11] H. Kojima and K. Haneda, Proc. ICF, 380 (1970).
- [12] M. V. Cabanas, J. M. Gonzalez-Calbet, J. Fodriguez-Carvajal, and M. Vallet-Regi, J. Solid State Chem., **111**, 229 (1994).
- [13] Q. A. Pankhurst, D. H. Jones, A. H. Morrish, X. Z. Zhou, and A. R. Corradi, Proc. ICF-5, 323 (1989).
- [14] B. Sugg and H. Vincent, J. Mag. Mater., **139**, 364 (1995).
- [15] E. Brando, H. Vincent, O. Dubrinfant, A. Fourier-Lamer, and R. Lebourgeois, J. de Phys. IV, **7**, C1-421 (1997).
- [16] E. Brando, H. Vincent, and J. Rodriguez-Carvajal, J. de Phys. IV, **7**, C1-303 (1997).
- [17] A. Tauber, J. A. Kohn, and R. O. Savage, J. Appl. Phys., **34**, 1265 (1963).
- [18] D. Autissier, A. Podemski, and C. Jacquiod, J. Phys. IV, **7**, C1-409 (1997).
- [19] H. Vincent, E. Brando, and B. Sugg, J. Solid State Chem., **120**, 17 (1995).

Magnetic and Microwave Absorbing Properties of M-type Hexagonal Ferrites Substituted by Ru-Co ($\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ru}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$)

Han-Shin Cho and Sung-Soo Kim*

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

(Received 7 July 2008, in final form 24 July 2008)

In this study, the magnetic (static and high-frequency) and microwave absorbing properties have been investigated in Ru-Co substituted M-hexaferrites ($\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ru}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$). The powders and sintered specimens were prepared by conventional ceramic processing technique. With the calcined powders, the composite specimens were prepared using the silicone rubber as a matrix material. The substitution ratio of Ru-Co to obtain in-plane magnetic anisotropy, thus having the minimum coercivity, is much smaller (about $x = 0.3$) than the previously reported Ti-Co substituted specimen. Owing to this low substitution, the specimen has a large value of saturation magnetization ($M_s = 65 \text{ emu/g}$). Ferromagnetic resonance behavior and microwave absorbing frequency band is strongly influenced by the coercivity which can be controlled by Ru-Co substitution ratio. It is found that the M-hexaferrites with planar magnetic anisotropy by doping Ru-Co in both sintered and composite form have superior microwave absorbing properties in GHz frequency range.

Keywords : M-type hexagonal ferrites, Ru-Co substitution, microwave absorber, ferromagnetic resonance