

Electromagnetic wave absorption characteristics in Ni-Mn-Zn Ferrite with varying Mn content and applied magnetic field

Ji-Hye Lee, Sang-Min Lee* and Young-Min Kang†

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

*Division of Creative Convergence, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received November 17, 2023)

(Revised November 28, 2023)

(Accepted November 30, 2023)

Abstract Ni-Mn-Zn ferrite, $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), was synthesized using the sol-gel method to investigate the crystal structure, microstructure, magnetic properties, high-frequency characteristics, and electromagnetic (EM) wave absorption characteristics as a function of Mn substitution. As the Mn content increased, a continuous decrease in saturation magnetization (M_s) was observed with little change in coercivity (H_c). Samples for each composition (x) exhibited strong EM wave absorption performance with first and second strong EM wave absorption regions satisfying minimum reflection loss, $\text{RL}_{\min} < -40$ dB in the 1.5~2.5, 6~11 GHz range, respectively. The EM wave absorption in Ni-Mn-Zn ferrite depends on magnetic loss, and adjusting μ' and μ'' spectra by Mn substitution or H field allows control of the EM wave absorption frequency.

Key words Spinel ferrite, Sol-gel method, Magnetic properties, Permeability, Reflection loss, Electromagnetic wave absorption

Ni-Mn-Zn ferrite의 합성과 Mn의 치환량 및 인가자장에 따른 전자기파 흡수 특성 연구

이지혜, 이상민*, 강영민†

한국교통대학교 응용화학에너지공학부 에너지소재공학 전공, 충주, 27469

*한국교통대학교 창의융합학부, 충주, 27469

(2023년 11월 17일 접수)

(2023년 11월 28일 심사완료)

(2023년 11월 30일 게재확정)

요약 Ni-Mn-Zn ferrite, $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)를 sol-gel 법으로 합성하여 Mn 치환량 x 에 따른 결정 구조와 미세구조, 자기적 특성, 고주파 특성, 그리고 전자기파 흡수 특성을 연구하였다. Mn의 함량이 증가함에 따라 보자력 (H_c)에 큰 변화 없이 포화자화값(M_s)이 연속적으로 감소하는 것을 확인하였다. Ni-Mn-Zn ferrite-epoxy(10 wt%) 복합체에 대하여 0.1~18 GHz 주파수 범위에서 고주파 복소 유전율(ϵ' , ϵ'') 및 복소 투자율(μ' , μ'') spectra를 측정하고 전송선 이론을 통하여 전자기파 흡수 특성을 평가하였다. 각 시료는 1.5~2.5 GHz 및 6~11 GHz 범위에서 최소 반사손실 $\text{RL}_{\min} < -40$ dB를 만족하는 1, 2차 강한 전자기파 흡수 영역이 존재하였고, Mn이 치환됨에 따라 RL_{\min} 주파수는 저주파 방향으로 이동하였다. 또한 Ni-Zn ferrite($x=0$) 시료에 대하여 자기장(H)을 100 Oe에서 최대 400 Oe까지 단계적으로 인가한 상태로 ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' spectra를 얻고 전자기파 흡수 특성을 평가하였다. 인가자장의 증가에 따라 시료의 강자성 공명 주파수가 증가하기 때문에 μ' , μ'' spectra도 고주파 방향으로 단계적으로 이동해갔으며 최대 전자기파 흡수 주파수도 이에 대응하여 이동하였다. 이는 Ni-Mn-Zn ferrite에서 전자기파의 흡수는 자기적 손실에 의존하기 때문이며 Mn의 치환이나 인가자장에 의해 μ' , μ'' spectra를 조절하면 전자기파 흡수 주파수도 조절할 수 있음을 보여준다. Ni-Zn ferrite-epoxy는 2.8~11.6 GHz에서 $\text{RL} < -10$ dB를 만족하는 광대역 전자기파 흡수 특성을 보였다.

†Corresponding author
E-mail: ymkang@ut.ac.kr

1. 서 론

Spinel ferrite 소재는 페리자성을 띠는 산화철계 세라믹스로 연자성 코어 소재, 고주파 통신 소자, 직접 회로, 센서 등 다양한 응용 분야를 가지고 있어 학계와 산업계에서 지난 수십 년간 지속적인 연구와 개발이 이루어져 왔다[1-6]. 그 중에 Ni-Zn Ferrite는 입방정계 spinel (cubic) 구조를 가지는 절연 산화물 소재로 고주파에서 우수한 자기적 특성을 보여 통신용 소자, 인덕터, 전자기와 흡수체 등으로 활용성이 매우 높다[7-9]. Spinel ferrite의 기본 구조식은 MFe_2O_4 이며, 여기서 M은 (M = Mn, Co, Ni, Zn) 2가의 전이 금속 이온이다. 산소 이온들이 면심입방격자(fcc)를 이루고, 단위 셀 중에는 24개의 금속 이온과 32개의 산소 이온이 포함된다. 산소의 배치에 따라 8개의 사면체 자리(tetrahedral site)와 16개의 팔면체 자리(octahedral site)가 형성되고, 전이금속 이온들이 이들 사면체와 팔면체 내의 격자점에 들어 간다. M^{2+} 이온이 모두 사면체 자리를 차지하면 normal spinel, 팔면체 자리를 차지하면 inversed spinel이라 하는데 Ni-Zn Ferrite는 Zn^{2+} 이온이 사면체 자리를 차지하고 M^{2+} 이온이 팔면체 자리에 들어가기 때문에 normal spinel과 inversed spinel이 혼합된 형태로 mixed spinel 이 된다[1].

Spinel ferrite는 고상법(solid-state reaction)[10-12], sol-gel 법[9,13-16], 공침법(co-precipitation method)[17,18], 수열합성법(hydrothermal method)[19,20] 등으로 합성할 수 있다. 이 중 sol-gel 법은 공정이 단순하고 화학 반응 조건 조절을 통해 균일한 조성적 분산 및 미세 입자 크기 제어가 용이하여 전이금속 산화물 합성에 널리 활용되고 있다. 본 연구의 선행 연구[21]에서 Ni-Zn ferrite에서 Mn의 치환 위치와 합성 방법에 따른 전자기와 흡수 특성의 변화를 연구하였다. $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 조성에서 Mn을 Ni, Zn, Fe 자리에 각각 $x = 0.1$ 수준으로 치환한 조성의 분말 시료를 고상법과 sol-gel 법으로 각각 합성하였다. 두 합성법 모두 Mn을 Ni 자리에 치환했을 때 더 우수한 자기적 특성과 효과적으로 전자기와 흡수 특성을 제어할 수 있었다. 또한 고상법보다 sol-gel 법을 합성했을 때 균일한 크기의 분말을 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 Ni-Zn ferrite의 Ni 자리에 Mn을 치환한 형태의 화학적 조성을 갖는 시료 $Ni_{0.5-x}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)를 sol-gel 법으로 합성하여 결정구조, 미세 구조 및 자기적 특성을 평가하고 이들 분말을 epoxy 시 복합체로 제조하여 고주파 유전(dielectric) 및 자기(magnetic) 특성, 그리고 전자기와 흡수 특성을 평가하고자 하였다. 여기서 $x = 0$ 시료는 Ni-Zn ferrite이며 $x = 0.5$ 시료는 Mn-Zn ferrite에 해당한다. Mn의 경우는 공기 중 저온에서는 Mn^{3+} 존재하는 것이

안정하여 Ni^{2+} 자리보다는 Fe^{3+} 자리를 치환하는 경향이 있어 하소 온도를 $1300^\circ C$ 정도의 고온으로 설정하였다. Ni-Mn의 상대적인 함량 변화에 따른 자기적 특성 및 고주파 특성의 변화를 확인하고, 전자기와 흡수특성의 변화에 미치는 영향을 평가하여 전자기와 흡수 주파수 대역을 치환 조성의 함량 조절을 통해 제어하고자 하였다. 또한 Ni-Zn ferrite 시료에 자기장이 단계적으로 인가될 때 고주파 유전 및 자성 특성의 변화가 전자기와 흡수 대역을 어떻게 변화시키는 지를 평가하여 전자기와 흡수 주파수 대역을 조절하는 또 다른 방법을 제안하였다.

2. 실험 방법

$Ni_{0.5-x}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)를 sol-gel 법을 통해 합성하였다. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99 %)와 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98 %), 그리고 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99 %)를 원료 분말로 사용하여 화학식의 조성에 따라 화학량론에 맞추어 칭량하였고, 이들 원료 분말들과 citric acid ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)를 1대 1의 무게비가 되도록 혼합하였다. 각각의 혼합 분말에 증류수를 넣어 분말들을 용해시키고, 암모니아수를 PH를 7이 될 때까지 첨가하였다. 이들 용액이 담긴 비이커를 hot plate에서 $200^\circ C$ 의 온도로 용액의 수분을 증발시키면서 연소되기 전까지 교반시켰다. 이후 시료를 오븐에 넣고 $180^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조가 완료된 각 조성의 분말들을 알루미늄 도가니에 담아 공기 중 $1300^\circ C$ 에서 4시간 동안 하소를 진행하였다. $1300^\circ C$ 에서 분말 상태로 하소가 완료된 각 조성의 분말과 고형 epoxy(YD-014, 국도화학)를 9:1의 무게비로 배합 후 hand grinding으로 충분히 분쇄하면서 고르게 혼합시켰다. 분쇄한 복합체 분말들을 disk 형 mold(직경 8.0 mm) 및 toroidal 형 mold(외경 7.00 mm, 내경 3.04 mm)에 각각 넣고 유압프레스로 0.3 ton의 압력을 가해 성형하였다. 성형체를 전기 오븐에 넣고 대기 중 $180^\circ C$ 에서 20분 동안 경화하여 ferrite-epoxy 복합체로 제작하였다.

시료의 결정상 분석은 $1300^\circ C$ 하소 분말에 대해 Cu K α ($\lambda = 0.154056$ nm)를 타겟을 사용하는 X선 회절 분석기(XRD, D8-Advance, Bruker)를 이용하였다. 시료의 미세구조는 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7610F, JEOL)을 사용하여 분석하였다. 또한 vibrating-sample magnetometer(VSM, LakeShore 7410) 활용하여 자기이력곡선을 측정하였다. 고주파 복소 유전율(ϵ' , ϵ'') 및 복소 투자율(μ' , μ'')은 toroidal형 ferrite-epoxy 복합체를 coaxial airline 치구에 삽입하고 이를 2-port 벡터 네트워크 분석기(Vector Network Analyzer, 85050C, Keysight)에 연결하여 0.1~18 GHz 주파수 대역에서 측

정하였다. 이 때 airline을 toroidal 시료에 삽입하며 airline은 VNA와 연결된 2개의 port에 각각 연결된다. 자기장 하에서 복소 유전율 및 투자율 측정은 샘플이 장착된 airline kit를 균일한 자기장이 유지되는 Helmholtz coils 사이에 수직인 방향으로 두고 H = 0, 100, 200, 300, 400 Oe의 자기장을 각각 인가 하면서 측정하였다.

3. 결과 및 토의

Figure 1에서는 1300°C에서 하소한 $Ni_{0.5-x}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 분말 시료들의 XRD 패턴을 나타내었다. 전 범위의 시료에서는 거의 단상의 spinel 상이 확인되었고 $x = 0.3, 0.4$ 시료에서는 상이 명확히 확인되지 않은 2차상의 peak이 2θ 값 28° 부근에서 매우 약한 intensity로 발견된다. Figure 1의 상단 inset은 (440) peak의 위치 변화를 보여준다. x 값이 증가함에 따라 Peak의 위치가 단계적으로 왼쪽으로 이동해 가는 것을 볼 수 있는데 이는 Ni^{2+} 의 이온반경(0.68 nm) 보다 큰 Mn^{2+} (0.75 nm)이 단계적으로 치환해 들어가기 때문이다. XRD peak의 위치로 각 조성 시료의 격자 상수 a와 unit cell 부피를 계산하여 Table 1에 표기하였다.

Figure 2는 하소 및 hand grinding 후 분말 시료들의 전자현미경 사진을 보여준다. Figure 2(a~f)의 조성별 시료의 저배율 사진에서 수십 μm 크기로 분쇄된 clustering 입자를 확인할 수 있으며, Fig. 2(g~l) 고배율 사진에서는 각 clustering이 수 μm 이내의 작은 결정립들로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 평균 결정립의 크기(d_g)는 전자현미경 image 상에서 선교차법(line intercept method)을 통하여 도출한 후 Table 1에 그 값들을 제시하였다. 평균 결정립의 크기는 대체로 1~4 μm 범위의 값을 보이며 Mn 치환량 x의 변화에 따라 경향성 있게 변하지는 않는다. Figure 2(l)의 Mn-Zn ferrite($x = 0.5$) 샘플은 평균 결정립의 크기가 ~1 μm 크기로 크게 감소하고 결정이 뚜렷한 facet을 보이며 삼각형 형태의 결정립이 논의 띄게 보인다. Spinel ferrite의 결정 성장은 조성에 따라

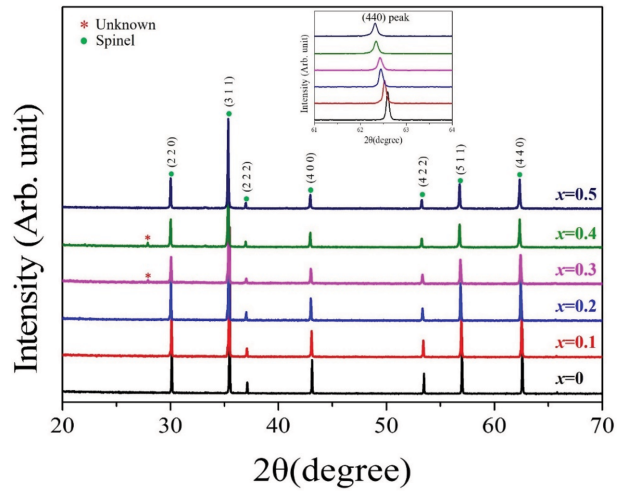


Fig. 1. XRD patterns of $Ni_{0.5-x}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ powders with $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and $0.5,$ calcined at 1300°C.

결정성장 unit의 안정화 에너지 차이로 여러 결정면이 드러나 보일 수 있는데 삼각형 모양의 결정은 {111}면의 성장으로 단계로 볼 수 있다. 만약 {200}면의 성장 속도가 가장 빠른 경우 {111} 면이 결정립의 모양을 결정하게 되어 사각형의 네 면 피라미드를 형성하게 된다. 반면, 우선 성장 방향이 <111>이 되면 {111} 대비 {200}면의 상대적으로 성장 속도가 감소하고 결정립의 모양이 팔면체(octahedron) 입체 모양에서 truncated 피라미드 형이 되어 Fig. 2(l)과 같은 삼각형 형태의 면이 드러나 보이게 된다[22].

Figure 3은 $Ni_{0.5-x}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 분말 시료들의 M-H Curves를 보여준다. $x = 0$ 시료($Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$)는 포화자화 $M_s = 76.3$ emu/g의 가장 높은 M_s 값을 보이며 Mn이 Ni을 치환할수록 M_s 값은 점점 감소하며 $x = 0.5$ 시료($Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$)는 $M_s = 49.6$ emu/g 값을 갖는다. 보자력(H_c)은 20 Oe 내외로 x 값에 따라 유의미한 차이를 보이지 않는다. Figure 3 좌측 상단 inset에 낮은 자기장 영역의 M-H curve를 제시하였고, 우측 하단의 inset에는 x 값에 따른 M_s 와 H_c 값의 변화를 plot하여 제시하였다. Ferri 자성 산화물에서 양이온 치환에 따른 M_s 값의 변화는 치환 site에 의

Table 1

Sample composition, average grain size (d_g), lattice parameter (a), unit cell volume (vol.), saturation magnetization (M_s) and coercivity (H_c) of the Ni-Mn-Zn ferrites

Composition	x	d_g (μm)	a (Å)	Vol. (Å ³)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0	2.9	8.388	590.2	76.3	20.3
$Ni_{0.4}Mn_{0.1}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0.1	2.7	8.391	590.9	73.0	20.6
$Ni_{0.3}Mn_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0.2	3.7	8.405	593.7	68.8	24.3
$Ni_{0.2}Mn_{0.3}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0.3	2.5	8.406	593.9	67.1	22.6
$Ni_{0.1}Mn_{0.4}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0.4	3.1	8.414	595.7	60.6	20.5
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0.5	1.0	8.415	596.0	46.9	23.3

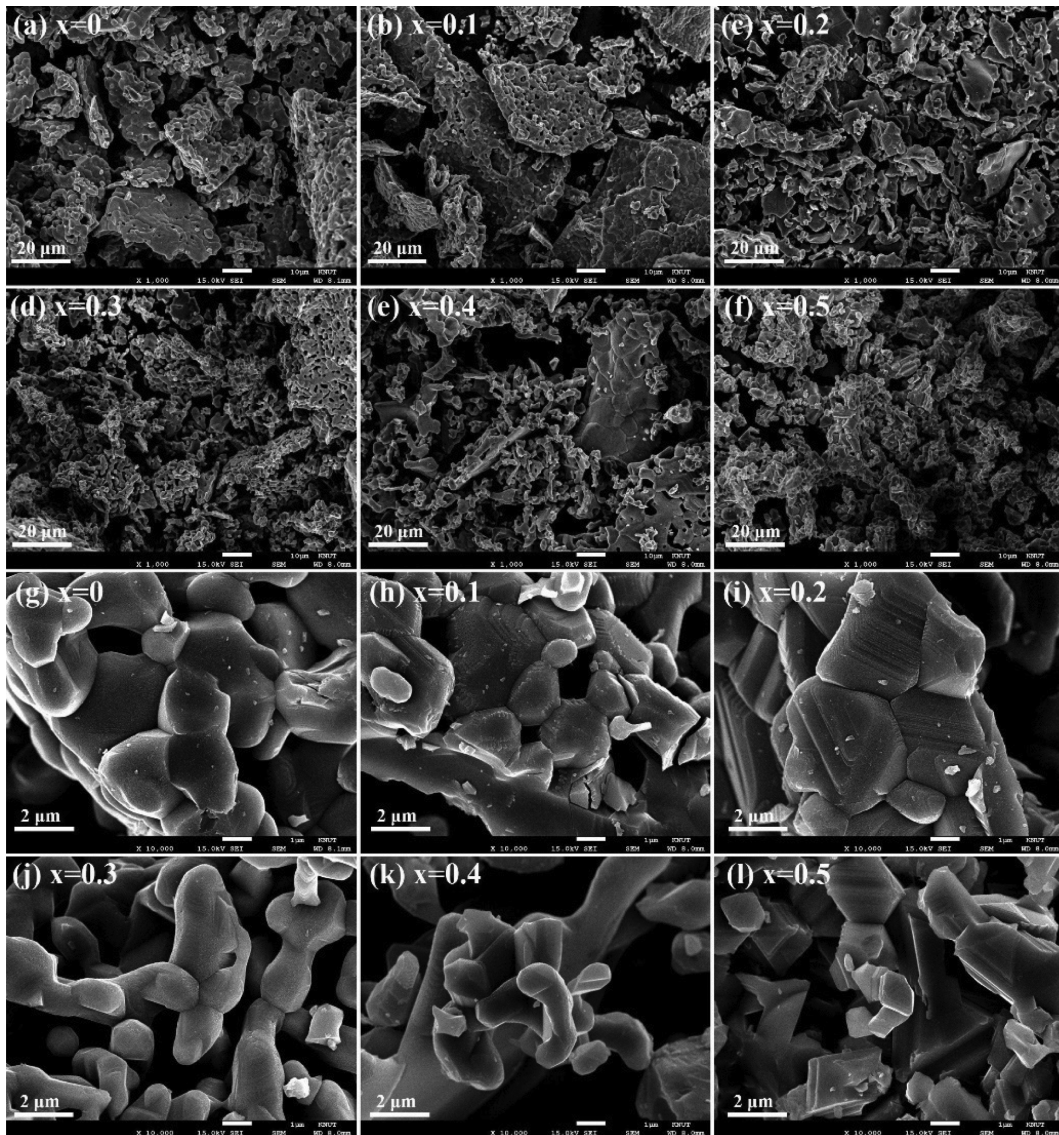


Fig. 2. SEM micrographs with low (a~f) and high magnification (g~l) of $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and 0.5) samples calcined at 1300°C .

존한다. 3d orbital에 5개의 평행한 spin 값($5 \mu_B$)을 갖는 Mn^{2+} 이 Ni^{2+} site($2 \mu_B$)를 치환할 때 M_S 가 감소하는 것은 자기장 방향에 대해 spin 방향이 반평행한 site를 보다 더 많이 치환하기 때문으로 볼 수 있다.

Figure 4(a), 4(b)는 $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and 0.5) powder-epoxy(10 wt%) composites 시료의 복소 유전율(ϵ' , ϵ'')과 복소 투자율(μ' , μ'') spectra를 보여준다. 유전율의 실수부(ϵ') spectra(Fig. 4(a))는 주파수의 변화에 따라 거의 일정한 값이 유지되는 것을 알 수 있으며, 조성에 따라서도 큰 차이 없이 ϵ' 값은 4~5 사이 범위의 값을 갖는다. Figure 4(b)의 유전율 허수부(ϵ'') 값도 0~0.2 범위로 낮은 값을 보이는데 이는 spinel ferrite의 높은 절연 특성 때문이다. ϵ' 및 ϵ'' spectra의 10 GHz 이상에서의 보이는 불규칙한 peak들은 측정

노이즈로 판단되며 시료의 전반적인 전자기파 흡수 특성에 영향성은 무시할 수 있다[15,16,21,24]. 이는 절연성이 높은 ferrite에서 전자기파 흡수특성은 유전적 손실보다 자기적 손실에 전적으로 의존하기 때문이다. 한편, Fig. 4(c), 4(c)는 동일 복합체 시료들의 투자율의 실수부(μ')와 허수부(μ'') spectra를 보여준다. 모든 시료에 공통적으로 μ' spectra는 주파수가 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 곡선을 보여주며 μ'' spectra는 측정 주파수 범위 내에서 증가하였다가 peak를 보이며 이후 감소하는 곡선의 형태를 갖는다. 전자기파의 흡수와 관련된 μ'' spectra에서 μ'' 의 최대값(μ''_{max})과 허수부가 최대값일 때의 주파수($f_{\mu''_{\text{max}}}$) 값을 Table 2에 제시하였다.

Figure 5(a~d)는 인가자장 하에서 얻어진 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0$) powder-epoxy(10 wt%) 복합체 시료의 ϵ' , ϵ'' , μ' ,

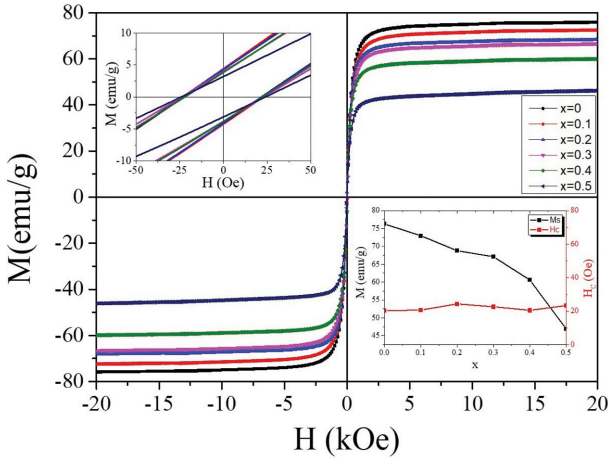


Fig. 3. M-H curves of $Ni_{0.5-x}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ samples with $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and $0.5,$ calcined at $1300^\circ C.$

and μ'' spectra를 보여준다. 시료에 자기장(H)이 0에서 400 Oe까지 100 Oe씩 단계적으로 증가될 때 ϵ', ϵ'' spectra는 거의 변화가 없는 것을 볼 수 있으나(Fig. 5(a), 5(b)), μ', μ'' spectra는 H 값의 증가에 따라 단계적으로 변화하는 것을 볼 수 있다(Fig. 5(c), 5(d)). H가 증가함에 따라 μ' spectra의 높이는 주파수가 1 GHz 이하에서 단계적으로 낮아지나 1 GHz 이상에서는 고주파 방향으

로 spectra가 미세하게 이동해 가는 것을 볼 수 있다. μ'' spectra도 H 값의 증가에 따라 그 높이가 단계적으로 낮아지나 허수부가 최대값일 때의 주파수($f_{\mu''max}$)는 단계적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

Figure 4(a)~4(d) 및 Figs. 5(a)~5(d)에서 얻어진 주파수에 따른 ϵ', ϵ'' 및 μ', μ'' 값들 아래 두 식(1) 및 (2)에 단계적으로 대입하면 반사손실(reflection loss, RL) 값을 계산할 수 있다[23].

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

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

여기에서 Z_{in} 은 흡수체의 입사 임피던스, Z_0 는 진공에서의 임피던스이며, ϵ_r 은 $\epsilon' - j\epsilon''$ 로 복소 유전율을, μ_r 은 $\mu' - j\mu''$ 로 복소 투자율을 의미한다. f 는 전자기파의 주파수, c 는 빛의 속도, d 는 흡수체의 두께이다. 유전율 및 투자율 값은 두께에 따라 변하지 않는 물리량이므로 0에서 10 mm 범위에서 임의의 d 값을 연속적으로 지정하고 여기에 주파수에 따라 측정된 $\epsilon', \epsilon'', \mu', \mu''$ 값들을 위 식(1)에 대입하여 Z_{in}/Z_0 를 얻는다. 이를 다시 식(2)에 대입하면 RL 값을 두께와 주파수의 함수로 얻을

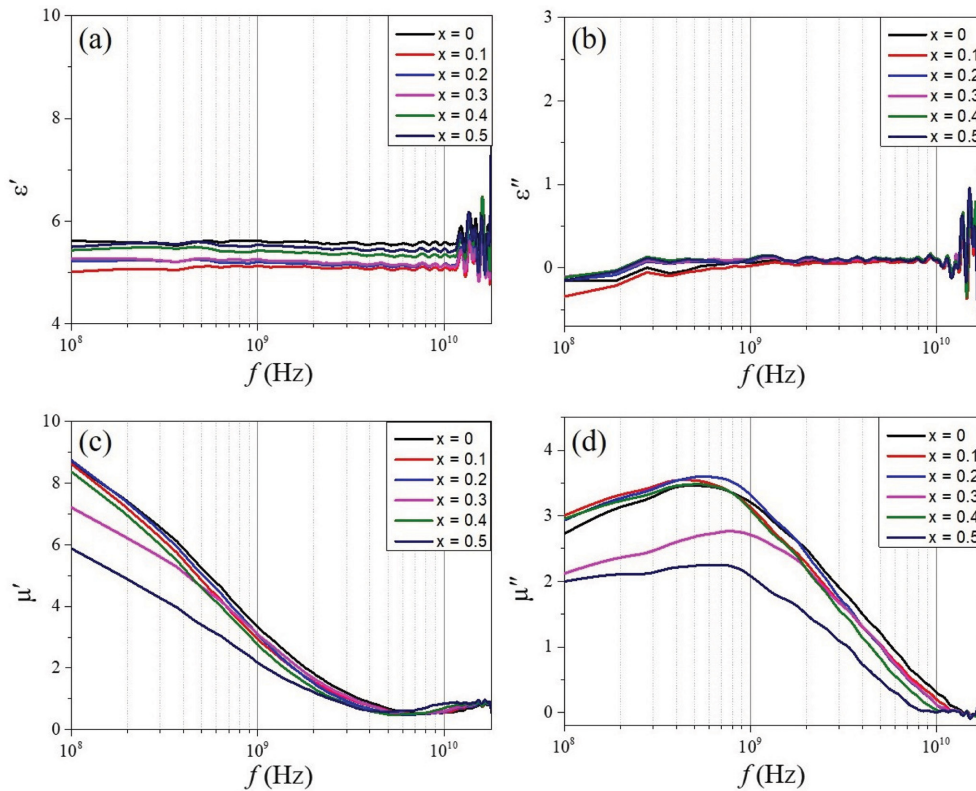
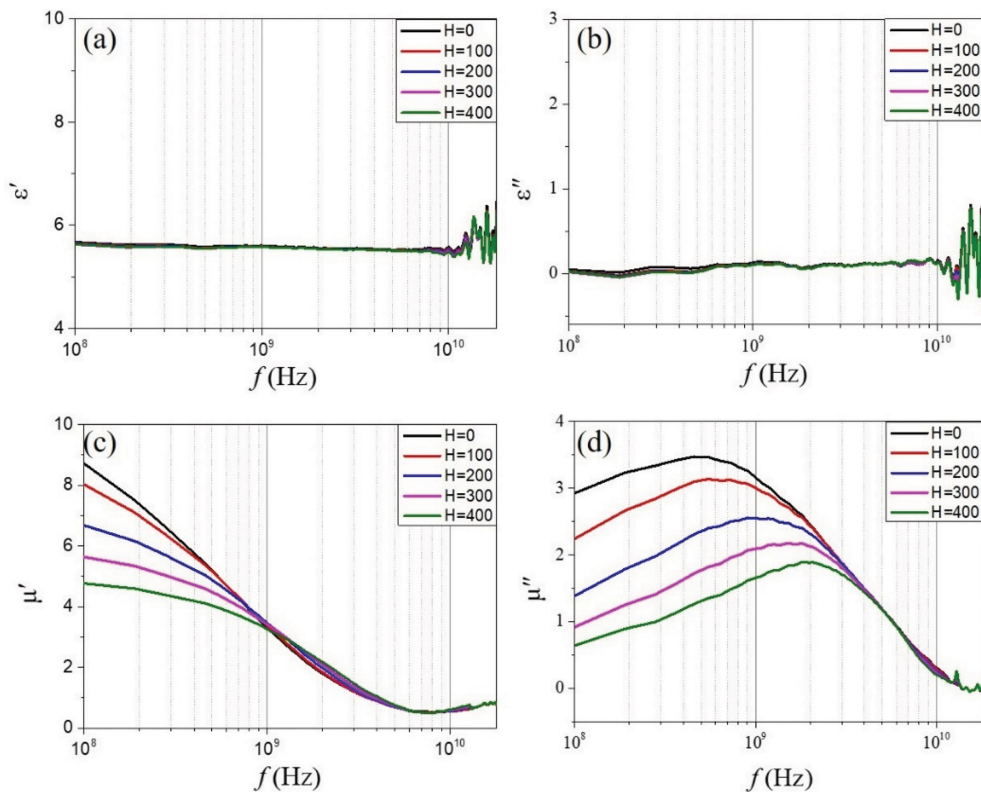


Fig. 4. (a-d) Real and imaginary part of permittivity and permeability of $Ni_{0.5-x}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and 0.5) powder-epoxy (10 wt%) composites.

Table 2

 Maximum imaginary part of permeability (μ''_{\max}), frequency at the maximum μ'' ($f_{\mu''_{\max}}$), first and second minimum reflection losses ($RL_{\min1}$, $RL_{\min2}$), and thicknesses at the $RL_{\min1}$, $RL_{\min2}$ points (d_1 , d_2) of the composites

Composition	x	μ''_{\max}	$f_{\mu''_{\max}}$ (GHz)	$RL_{\min1}$ (dB)	$f_{RL_{\min1}}$ (GHz)	d_1 (mm)	$RL_{\min2}$ (dB)	$f_{RL_{\min2}}$ (GHz)	d_2 (mm)
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	0	3.49	0.46	-65.7	2.34	6.64	-46.2	10.57	3.74
Ni _{0.4} Mn _{0.1} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	0.1	3.57	0.46	-50.8	2.16	7.64	-50.2	9.50	4.36
Ni _{0.3} Mn _{0.2} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	0.2	3.57	0.55	-44.0	1.98	7.68	-51.3	8.96	4.64
Ni _{0.2} Mn _{0.3} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	0.3	2.70	0.73	-47.7	2.34	7.39	-45.2	8.96	4.59
Ni _{0.1} Mn _{0.4} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	0.4	3.50	0.37	-55.9	1.80	8.48	-49.9	7.98	5.17
Mn _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	0.5	2.28	0.37	-52.1	1.71	10.86	-43.6	6.19	6.21


 Fig. 5. (a-d) ϵ' , ϵ'' , μ' , and μ'' spectra ($100 \text{ MHz} \leq f \leq 18 \text{ GHz}$) of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ($x = 0$) powder-epoxy (10 wt%) composites under applied magnetic field $H = 0, 100, 200, 300, \text{ and } 400 \text{ Oe}$.

수 있다. RL는 전자기파의 흡수 성능을 대변하는 값으로 낮은 음의 값을 가질수록 높은 전자기파 흡수 특성을 의미한다. Figure 6(a)~6(d) 및 Fig. 7(a)~7(d)는 측정 주파수 범위 $0.1 \leq f \leq 18 \text{ GHz}$ 와 흡수체 두께 범위 $0 \leq d \leq 10 \text{ mm}$ 에서 계산된 RL 값을 등고선 형태의 RL map으로 도시하였다. $RL = -10 \text{ dB}$, -20 dB , -30 dB 과 같이 -10 dB 단위의 RL 값을 만족하는 지점은 실선으로 표시하였다. 따라서 가장 바깥쪽부터 첫 번째 실선은 $RL = -10 \text{ dB}$ 에 해당하는 위치로 90% 전자기파 에너지를 흡수할 수 있는 지점이며 그 안쪽 영역은 그 이상의 전자기파 에너

지를 흡수할 수 있는 영역을 의미하게 된다.

Figure 6(a-f)에서는 Ni_{0.5-x}Mn_xZn_{0.5}Fe₂O₄ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, \text{ and } 0.5$) powder-epoxy(10 wt%) 시료에서 Mn의 치환량 x에 따른 RL map의 변화를 볼 수 있다. 모두 시료에 공통적으로 $RL < -10 \text{ dB}$ 를 만족하는 바깥쪽 첫 번째 실선 영역은 좌상-우하로 뻗어 있는 형태를 보인다. 각 조성의 시료는 2 GHz 부근에 가장 강한 1차 전자기파 흡수 영역이 있고, 6~11 GHz 범위에 2차 흡수 영역이 존재하는 것을 볼 수 있다. 절연 특성이 높은 spinel ferrite에서 전자기파 흡수는 주로 자기적 손실 기구에 의해 동작하며 투자율의 허수부(μ'')에 의존한다 [15,16,21,24]. 단 강한 흡수가 일어나는 주파수와 두께는 식(1)에 따라 ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' 값의 상대적인 크기에 의

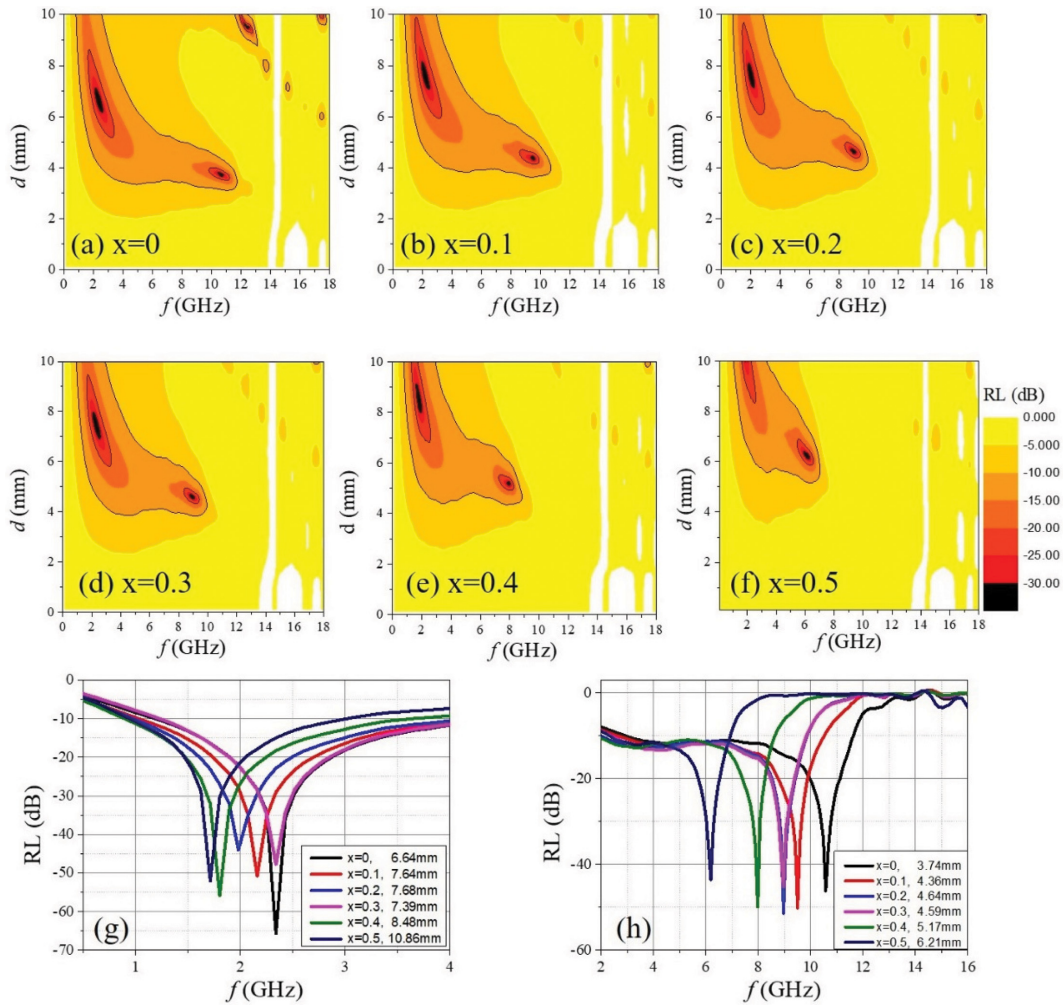


Fig. 6. (a-f) RL maps as a function of frequency (f) and thickness (d) and (g, h) RL spectra at first and second RL minimum points of $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and 0.5) powder-epoxy (10 wt%) composites.

존하여 결정된다. 2 GHz 부근의 1차 흡수 영역은 Mn 치환량 x 에 따라 크게 변화하는 않으나 x 가 증가할 때 저주파 영역으로 변화하는 것을 볼 수 있다. 2차 흡수 영역은 6~11 GHz 범위에서 x 값이 증가함에 따라 저주파 방향으로 뚜렷하게 이동해 가는 것을 알 수 있다. Figure 6(g), 6(h)는 각각 조성별 시료의 1차 및 2차 강한 전자기파 흡수가 일어나는 지점, 곧 음의 RL peak을 보이는 $\text{RL}_{\min 1}$, $\text{RL}_{\min 2}$ 점이 놓인 각각의 두께 d_1 , d_2 에서 RL spectra를 보여준다. $\text{RL}_{\min 1}$, $\text{RL}_{\min 2}$ 값은 모두 $\text{RL} < -40$ dB 값을 보이며 $\text{RL}_{\min 1}$, $\text{RL}_{\min 2}$ 에 해당하는 주파수 $f_{\text{RLmin}1}$, $f_{\text{RLmin}2}$ 는 모두 x 값에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있다. 특히, Fig. 6(h)의 2차 강한 흡수가 일어나는 두께 d_2 에서의 각 시료의 spectra를 보면, 최대흡수가 일어나는 주파수 이상에서는 RL의 절대값이 급격히 작아지지만 낮은 주파수 방향으로서는 $\text{RL} < -10$ dB를 2 GHz 정도까지 계속 유지하여 광대역 흡수가 가능한 것을 알 수 있다. $x = 0$ 시료는 $\text{RL} < -10$ dB를 만족하는

주파수 범위가 2.8~11.6 GHz로 가장 넓은 대역폭이 보였다. Ni-Mn-Zn ferrite 분말-epoxy 복합체 시료들의 조성별 물성 값들은 Table 2에 정리하였다.

Figure 7(a-e)는 $x = 0$ 조성, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0$) powder-epoxy(10 wt%)의 시료를 인가자장 $H = 0, 100, 200, 300, 400$ Oe 하에서 각각 측정한 ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' 를 통하여 얻어진 RL map들을 보여 준다. 또한 Fig. 7(f)는 각 RL map에서 최대 흡수가 일어나는 point가 놓인 두께에서의 RL spectra를 각 인가자장 별로 plot한 것이다. 인가자장 H 가 증가할수록 최대 흡수가 일어나는 주파수가 $H = 0$ Oe 일 때 $f_{\text{RLmin}1} = 2.34$ GHz에서 $H = 400$ Oe 일 때 $f_{\text{RLmin}1} = 3.14$ GHz까지 연속적으로 증가한다. 이러한 현상은 Fig. 5(c), 5(d)에서 μ' , μ'' spectra가 H 값이 증가할수록 고주파 방향으로 증가하는 것과 관계가 있다. μ'' 의 peak 주파수는 강자성 공명(ferromagnetic resonance, FMR) 주파수에 대응된다[24]. FMR은 ferrite 소재에서 전자기파를 흡수하는 자기적 손실기구로 동작

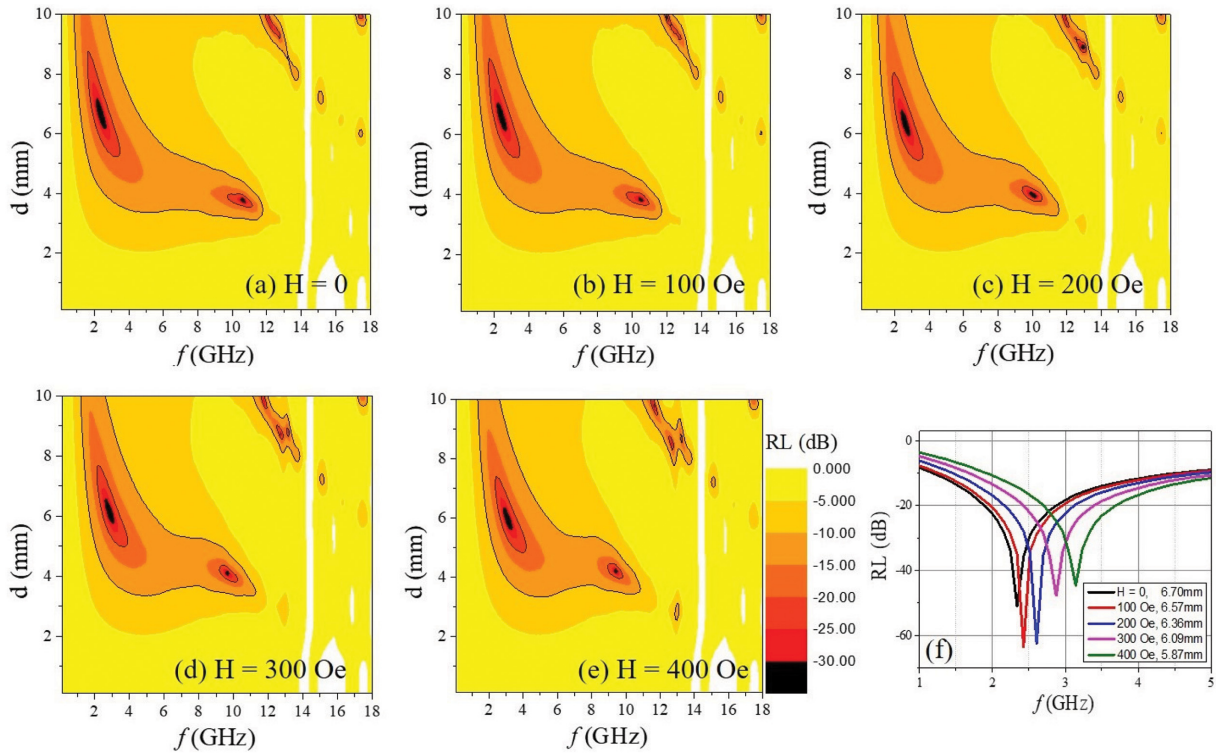


Fig. 7. (a-e) RL maps as a function of frequency (f) and thickness (d) and (f) RL spectra ($H = 0, 100, 200, 300, 400$ Oe) at the first RL minimum point of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0$) powder-epoxy (10 wt%) composites.

하며 FMR 주파수(f_{FMR})는 아래의 식과 같이 인가자장 H 와 M 의 관계로 표현된다[24,25].

$$f_{\text{FMR}} = \frac{\mu_0 \gamma}{2\pi} \sqrt{H(H + M)} \quad (3)$$

여기서 μ_0 는 진공에서의 투자율, γ 는 자기회전비율로 상수이다. f_{FMR} 는 H 가 증가함에 따라 증가하며 Fig. 5(d)에서 H 증가에 따른 peak shift를 설명해준다. 또한 Fig. 7에서 H 가 증가함에 따라 최대 전자기파 흡수 주파수가 단계적으로 이동하는 결과는 Ni-Zn ferrite에서 전자기파 흡수는 자기적 손실 μ'' 에 전적으로 의존하며 전자기파 흡수 주파수 대역은 f_{FMR} 변화에 대응하여 조절될 수 있음을 확증해 준다.

4. 결 론

본 연구에서는 sol-gel 법으로 화학식 $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, \text{ and } 0.5$)을 갖는 spinel ferrite를 합성하여 Mn 치환량 x 에 따른 결정 구조와 미세구조, 자기적 특성, 고주파 특성, 그리고 전자기파 흡수 특성을 연구하였다. 전체 조성에서 거의 단상의 spinel 상이 합성되었고 Mn의 함량이 증가함에 따라 M_s 값이 감소하는 것을 확인하였다. Mn이 치환됨에 따라 μ' , μ''

spectra는 저주파 방향으로 이동하고, 이에 대응하여 최대 전자기파 흡수 주파수도 저주파로 이동하였다. 또한 한 조성의 시료에 대하여 인가자장에 따라 고주파 ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' spectra를 얻고 전자기파 흡수 특성을 평가하였다. 인가자장을 증가시켜 FMR 주파수를 증가하였을 때 이에 따라 고주파 방향으로 μ'' peak shift와 최대 전자기파 흡수 주파수가 이동해 가는 것을 확인 하였다. 이는 Ni-Mn-Zn에서 전자기파의 흡수는 μ'' 값에 의존하는 자기적 손실 기구에 의한 것이며 조성적 치환이나 인가자장의 세기 따라 흡수 주파수를 제어할 수 있음을 보여주는 결과이다. Ni-Mn-Zn ferrite는 2 GHz 부근에서 $\text{RL}_{\text{min}} < -40$ dB 우수한 전자기파 흡수 특성을 보였으며 6~11 GHz 주파수 범위에서도 $\text{RL}_{\text{min}} < -40$ dB를 축하는 2차 흡수 peak이 존재하였다. Ni-Mn-Zn ferrite의 이러한 전자기파 흡수 특성은 레이다 주파수 운영 대역 중 L-band(1~2 GHz)와 S-band(2~4 GHz) 그리고 10 GHz를 포함하는 X-band(8~12 GHz) 대역에서도 레이다 흡수소재로 응용 가능성이 높다.

감사의 글

본 연구는 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신

사업(2021RIS-001(1345370811)) 및 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기본연구(NRF-2022R1F1A1062933)의 결과물입니다.

References

- [1] J. Smit and H.P.J. Wijn, "Ferrites", Philips' Technical Library (Eindhoven, Netherlands, 1959).
- [2] A. Goldman, "Handbook of Modern Ferromagnetic Materials" (Kulwer Academic Publishers, Boston, 1999).
- [3] M. Pardavi-Horvath, "Microwave applications of soft ferrites", *J. Magn. Magn. Mater.* 215-216 (2000) 171.
- [4] W. Hu, N. Qin, G. Wu, Y. Lin, S. Li and D. Bao, "Opportunity of spinel ferrite materials in nonvolatile memory device applications based on their resistive switching performances", *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 14658.
- [5] J. Gunjekar, A. More, K. Gurav and C. Lokhande, "Chemical synthesis of spinel nickel ferrite (NiFe₂O₄) nano-sheets", *Appl. Surf. Sci.* 18 (2008) 5844.
- [6] A. Lassoued, M. Lassoued, B. Dkhil, S. Ammar and A. Gadri, "Nanocrystalline Ni_xCo_(0.5-x)Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrites: fabrication through co-precipitation route with enhanced structural, magnetic and photo-catalytic activity", *J. Mater. Sci.* 29 (2018) 7344.
- [7] Y. Liu, S. Wei, B. Xu, Y. Wang, H. Tian and H. Tong, "Effect of heat treatment on microwave absorption properties of Ni-Zn-Mg-La ferrite nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* 349 (2014) 57.
- [8] L. Wang, H. Dong, J. Li, J. Hua, S. Xu, M. Feng and H. Li, "Effects of annealing temperature on structural and magnetic properties of Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ thin films", *Ceram. Int.* 40 (2014) 10323.
- [9] J. Azadmanjiri, "Structural and electromagnetic properties of Ni-Zn ferrites prepared by sol-gel combustion method", *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 109.
- [10] K.R. Mun and Y.M. Kang, "Synthesis and characterization of Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄", *J. Korean Magn. Soc.* 28 (2018) 93.
- [11] K.-R. Mun and Y.-M. Kang, "Modulation of magnetic properties in Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ spinel ferrite by additives", *J. Magn.* 24 (2019) 499.
- [12] N.N. Jiang, Y. Yang, Y. Zhang, J. Zhou and P. Liu, "Influence of zinc concentration on structure, complex permittivity and permeability of Ni-Zn ferrites at high frequency", *J. Magn. Magn. Mater.* 401 (2016) 370.
- [13] A. Albuquerque, J. Ardisson and W. Macedo, "A study of nanocrystalline NiZn-ferrite-SiO₂ synthesized by sol-gel", *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999) 277.
- [14] J.E. Yoo, T.W. Hong and Y.-M. Kang, "Structure and magnetic properties of Ni-Zn ferrite prepared by sol-gel method", *J. Korean Magn. Soc.* 28 (2018) 219.
- [15] J.E. Yoo and Y.-M. Kang, "Electromagnetic wave absorbing properties of Ni-Zn ferrite powder-epoxy composites in GHz range", *J. Magn. Magn. Mater.* 513 (2020) 167075.
- [16] J.E. Yoo and Y.-M. Kang, "Fabrication and electromagnetic wave absorption properties of Co-Cu-substituted Ni-Zn spinel ferrite-epoxy composites", *Korean J. Met. Mater.* 58 (2020) 887.
- [17] I.H. Gul, W. Ahmed and A. Maqsood, "Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite synthesis by co-precipitation route", *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 270.
- [18] X. Peng, K. Peng and W. Zhang, "Synthesis of low core loss Finemet/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ composites by co-precipitation method", *Mater. Res. Bull.* 100 (2018) 138.
- [19] C.-K. Kim, J.-H. Lee, S. Katoh, R. Murakami and M. Yoshimur, "Synthesis of Co-, Co-Zn and Ni-Zn ferrite powders by the microwave-hydrothermal method", *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 2241.
- [20] H.-W. Wang and S.-C. Kung, "Crystallization of nano-sized Ni-Zn ferrite powders prepared by hydrothermal method", *J. Magn. Magn. Mater.* 270 (2004) 230.
- [21] J.-H. Lee, M.-G. Kang and Y.-M. Kang, "Effects of Mn substitution site and synthesis method on the electromagnetic wave absorption properties of Ni-Zn spinel ferrites", *J. Korean Magn. Soc.* 33 (2023) 1.
- [22] J. Ma, B. Zhao, H. Xiang, F.-Z. Dai, Y. Liu, R. Zhang and Y. Zhou, "High-entropy spinel ferrites MFe₂O₄ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) with tunable electromagnetic properties and strong microwave absorption", *J. Adv. Ceram.* 11 (2022) 754.
- [23] Y. Naito and K. Suetake, "Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its characteristics", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 19 (1971) 65.
- [24] J.-H. Heo, J.-Y. You and Y.-M. Kang, "Synthesis, characterization, and electromagnetic wave absorption properties of Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁ hexaferrites", *J. Magn. Magn. Mater.* 517 (2022) 169051.
- [25] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 8th ed. (John Wiley & Sons, Inc, 2004) p. 381.