

Broadband microwave absorption of Sr-Ca-Zn-Co substituted X- and W-type hexaferrite composites

Soon-Yong Kweon and Young-Min Kang[†]

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

(Received November 20, 2025)

(Revised December 2, 2025)

(Accepted December 3, 2025)

Abstract Hexaferrites with nominal chemical formula of $\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Zn}_{2-z}\text{Co}_z\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ ($y = 0, 0.5; z = 0, 1, 2$) were synthesized by a solid-state reaction to investigate the phase evolution, magnetic behavior, and electromagnetic (EM) wave absorption properties. X-ray diffraction revealed that the $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ sample ($y = 0, z = 2$) calcined at $1,300^\circ\text{C}$ formed a nearly single X-type phase, whereas the Ca-substituted samples ($y = 0.5; z = 0, 1$) exhibited dominant W-type phases. The magnetic properties strongly depended on cation substitution and phase composition: the $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ sample ($y = 0.5$ and $z = 1$) showed the highest saturation magnetization (M_s) of 75.7 emu/g and the lowest coercivity (H_c) of 63 Oe . Microwave-absorption analysis of epoxy (10 wt%) composites indicated excellent reflection loss (RL) performance with $\text{RL}_{\min} = -44.9 \text{ dB}$ at 8.5 GHz (2.6 mm thickness) for $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ and $\text{RL}_{\min} = -49.0 \text{ dB}$ at 5.6 GHz (3.3 mm) for $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$. These results demonstrate that X- and W-type hexaferrite composites possess high permeability, and broadband EM wave absorption capabilities suitable for X-band (8~12 GHz) absorber applications.

Key words Hexaferrites, Solid-state reaction, Magnetic properties, Permeability, Reflection loss, Electromagnetic wave absorption

Ca-Co-Zn 치환형 광대역 X, W 육방정 페라이트의 전자기파 흡수 특성

권순용, 강영민[†]

국립한국교통대학교 반도체신소재공학과, 충주, 27469

(2025년 11월 20일 접수)

(2025년 12월 2일 심사완료)

(2025년 12월 3일 게재확정)

요약 본 연구에서는 명목상 화학식 $\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Zn}_{2-z}\text{Co}_z\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ ($y = 0, 0.5; z = 0, 1, 2$)을 갖는 복합상 육방정 페라이트를 고상법으로 합성하여 이들의 상 형성 거동과 전자기파 흡수 특성을 규명하였다. X-선 회절(XRD) 분석 결과, $1,250^\circ\text{C}$ 에서는 대부분 시료가 M, W, X 상이 공존하는 복합상으로 존재하였으나, $1,300^\circ\text{C}$ 에서 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ ($y = 0.5$) 조성은 거의 단상의 X형 페라이트가 형성되었고, Ca이 치환된 두 조성($y = 0.5; z = 0, 1$)은 거의 단상의 W형 상을 나타냈다. 자기적 특성은 조성 및 형성된 상에 따라 현저한 차이를 보였으며, $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ (W형)은 포화자화 $M_s = 75.7 \text{ emu/g}$, 보자력 $H_c = 63 \text{ Oe}$ 로 가장 연자성적인 거동을 보였다. 반면, Co가 많이 함유된 $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ 조성은 M 상과 자기이방성이 높은 W상이 공존하여 경자성 특성이 강하였다. 또한, 2차 하소 분말을 이용하여 제조한 페라이트-epoxy(10 wt%) 복합체의 주파수 0.1~18 GHz 범위의 복소 유전율(ϵ' , ϵ'')과 투자율(μ' , μ'')을 측정하였다. W 상 또는 X 상이 우세한 시료는 μ'' spectra에서의 강자성 공명 peak가 5~8 GHz 부근에서 나타나 높은 전자기파 흡수 능력을 보였다. 전송선 이론을 이용하여 계산한 반사손실 값에 따르면, X 상의 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ 복합체는 8.5 GHz, 두께 2.6 mm에서 $\text{RL}_{\min} = -44.9 \text{ dB}$ 의 우수한 흡수 성능을 보였으며, W 상의 $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ 복합체 또한 5.6 GHz, 3.3 mm에서 $\text{RL}_{\min} = -49.0 \text{ dB}$ 을 나타냈다. 반면, X, W, M 상이 공존하는 복합상 시료인 $\text{Sr}_2\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ 는 비교적 넓은 흡수대역을 가지지만, 최대 흡수세기는 단상에 가까운 X, W 상 시료보다 낮았다. 단상의 W형 육방정 페라이트가 형성될 때 GHz 대역에서 상대적으로 높은 투자율과 우수한 흡수능을 나타냄을 보여준다. X형 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ 와 W형 페라이트 $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ epoxy 복합체(10 wt%)는 X-band(8~12 GHz) 전대역에서 전자기파 90% 이상 흡수가 가능하여 레이더 흡수체 및 마이크로파 흡수소재 분야에서의 활용 가능성이 크다.

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

1. 서 론

육방정 페라이트(hexaferrite)계 자성 산화물은 영구자석, 자기기록매체, 고주파 연자성체 등 다양한 분야에서 우수한 물리적 특성을 보여, 최근 수십 년간 꾸준히 주목받아 온 대표적인 자성 재료이다[1-3]. 육방정 페라이트는 구조적 적층 형태와 화학 조성에 따라 일반적으로 M, U, W, X, Y, Z형의 여섯 가지 결정상으로 분류되며, 각각 고유한 결정자기이방성과 포화자화(saturation magnetization, M_s)를 지닌다. 이 중 M형과 W형은 비교적 높은 자기이방성을 가지는 경자성(hard magnetic) 페라이트로, 높은 보자력(coercivity, H_c)과 공명주파수를 보이는 반면, X형과 Z형은 비교적 낮은 이방성과 높은 투자율을 갖는 연자성(soft magnetic) 페라이트로 알려져 있다[1].

이러한 육방정 페라이트는 수 GHz 이상의 마이크로파 및 전자기파 흡수체로서 응용 가능성이 높아 많은 연구가 이루어지고 있다[4-7]. 육방정 페라이트의 전자기파 흡수 특성은 복소 투자율($\mu = \mu' - j\mu''$)과 밀접하게 연관되며, 특히 허수부 μ'' 의 증가는 강자성 공명(Ferromagnetic Resonance, FMR) 현상과 관련이 있다. FMR 주파수(f_{FMR})는 결정자기이방성 세기에 크게 의존하며, 각 상에 따라 광범위한 주파수 대역을 나타낸다. 예를 들어 M형($\text{Ba,SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)의 f_{FMR} 은 약 50 GHz이지만, Co-Ti 치환을 통해 수 GHz 대역으로 낮출 수 있다[8]. 한편, Co_2Z , Co_2X , Co_2U , Co_2Y , BaZnW 페라이트의 f_{FMR} 은 각각 약 3.5 GHz, 1 GHz, 7.5 GHz, 5.7 GHz, 34 GHz로 보고된 바 있다[9-13]. 이러한 특성 차이는 다양한 유형의 육방정 페라이트 상을 조합하여 넓은 흡수 대역폭의 확대를 기대할 수 있다.

Vinnik 등이 보고한 $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MeO}$ 삼원계 상평형도[14]에 따르면, 육방정 페라이트의 X, M, W, Spinel 상은 하나의 tie-line 위에 존재하는 상이며, 합성 온도나 조성의 변화로 다양하게 혼재된 복합상이 형성될 수 있다. 따라서 M, W, X와 같이 경자성, 준경자성, 연자성

특성을 각각 보이는 복합상에서는 상별 투자율 스펙트럼의 중첩(overlap)에 의해 광대역의 전자기파 흡수 특성이 발현될 것으로 기대할 수 있다.

선행 연구에서 다상 육방정 페라이트 복합체가 GHz 대역에서의 전자기파 흡수 특성 향상을 위해 연구된 바가 있으나[15,16], 아직까지 X형과 W형 육방정 페라이트 복합상 조합에 대한 연구는 상대적으로 부족하며, 이들 상의 동시 형성은 상전이 안정성, 자기이방성, 그리고 투자율 스펙트럼의 상호 보완적 효과 측면에서 흥미로운 연구 대상이 된다. 따라서 본 연구에서는 Sr-Ca-Co-Zn계 조성을 기반으로 하여 X형 및 W형 육방정 페라이트 복합상을 합성하고, 하소 온도 및 양이온 조성 변화에 따른 상 형성 거동, 결정구조, 자기적 특성, 그리고 GHz 대역의 전자기파 흡수 성능을 체계적으로 분석하고자 한다. 본 연구 결과를 통해 X-W형 복합 페라이트의 구조적·전자기적 상호작용을 규명하고, 고주파 전자기파 흡수체로서의 응용 가능성을 탐색하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 육방정 페라이트 합성 및 복합체 제조

본 연구에서는 명목 조성 $\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Zn}_{2-z}\text{Co}_z\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ ($y = 0, 0.5; z = 0, 1, 2$), 곧, $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_2\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ 육방정 페라이트 복합상을 고상반응법(solid-state reaction method)을 통해 합성하였다. 여기서 산소 함량을 x 로 표기한 것은 대부분의 시료가 M형, W형, X형 등의 복합상이 공존하여 정확한 화학식을 명시하기 어렵기 때문이다. 또한 Table 1에 각 조성의 시료에 대한 ID를 정의하였다. 출발원료로는 고순도(99.9%)의 Fe_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , ZnO (모두 Kojundo Chemical)을 사용하였다. 각 성분을 조성비에 따라 정밀하게 칭량한 후, 증류수

Table 1
Sample composition, phases, saturation magnetization (M_s), and coercivity (H_c) of hexaferrite samples calcined at 1,250 and 1,300°C

Composition/ (Sample ID)	T_{cal} (°C)	XRD phase analysis			VSM	
		Primary	Middle	Minor	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
$\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ (SZ)	1,250	W	M	X	73.4	255
	1,300	-	W, X, M	-		
$\text{Sr}_2\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ (SZC)	1,250	W	M	X	75.0	106
	1,300	X	W	M		
$\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ (SC)	1,250	M	S	-	70.9	88.2
	1,300	X	-	M, W		
$\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ (SCZ)	1,250	W	-	-	74.5	181
	1,300	W	-	-		
$\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ (SCZC)	1,250	W	-	-	75.7	62.7
	1,300	W	-	-		

및 지르코니아 불과 함께 폴리에틸렌 용기에 넣고 습식 볼밀링(wet ball milling)을 24시간 동안 수행하였다. 혼합된 슬러리는 건조기에서 120°C, 공기 중에서 건조한 뒤, 1,200°C에서 4시간 동안 1차 하소(pre-calcination)를 진행하였다. 이후 얻어진 분말을 유발(agate mortar)로 충분히 분쇄한 다음, 1,250°C 및 1,300°C에서 각각 2시간 동안 공기 분위기에서 2차 하소(calcination) 또는 소결(sintering)을 실시하였다. 여기서 하소는 crucible에 분말 상태로, 소결은 disk 형태로 pressing 한 후 동일한 열처리를 한 것을 각각 의미한다. 열처리 과정은 승온 속도 5°C/min, 유지 후 로냉(furnace cooling)으로 상온까지 냉각하였다. 일부 소결체는 자기이력곡선 측정을 위해 원판형(disk-type)으로 성형하여 제작하였다. 2차 하소 후 얻어진 분말은 유발로 재분쇄하여 평균 입자 크기가 10 µm 이하가 되도록 조정하였다. 분쇄된 페라이트 분말과 고형 epoxy(YD-014, Kukdo Chemical)를 질량비 9:1로 혼합하여 페라이트-epoxy 복합체를 제조하였다. 두 시료는 유발에서 균질하게 섞은 후, 내경 3.04 mm, 외경 7.00 mm의 도넛형 몰드(toroidal mold)로 성형하였다. 성형체는 건조기 내에서 180°C, 20분 동안 공기 중 열경화(curing)하여 복합 시료로 제작하였다. 최종 복합체 내 epoxy의 부피비는 약 50 vol.%이었다.

2.2. 분석 및 특성 평가

2차 하소된 분말의 결정상은 X-선 회절 분석기(XRD, D8 Advance, Bruker)를 이용해 분석하였다. 측정 조건은 Cu K α 복사선($\lambda = 0.15406$ nm)을 사용하였으며, $2\theta = 20^\circ$ 에서 70° 범위까지 연속 스캔하였다. 소결 시료의 미세조직은 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7610F, JEOL)을 이용하여 파단면(fracture surface)을 관찰하였다. 소결된 시료의 자기적 특성은 진동시료형 자력계(vibrating-sample magnetometer, VSM, LakeShore 7410)를 사용하여 자기이력곡선(M-H loop)을 측정하였다. 또한, 도넛형 페라이트-epoxy 복합체의 복소 투자율($\mu = \mu' - j\mu''$)과 복소 유전율($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$)은 벡터 네트워크 분석기(Vector Network Analyzer, E50356A, Keysight)와 에어라인 키트(Air-line test fixture, 85052BR03)를 이용하여 0.1~18 GHz 주파수 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_2\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ 의 5개 조성의 시료를 각각 1,250, 1,300°C에서 2차 하소를 하였을 때 XRD 회절 pattern을 보여준다. 각 패턴 아래에는

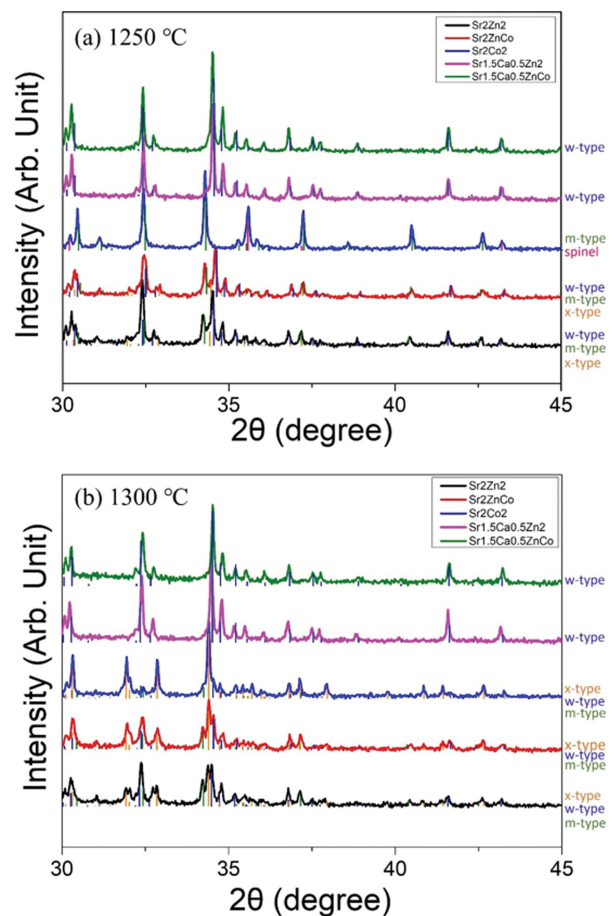


Fig. 1. XRD patterns of the hexaferrite samples calcined at (a) 1,250°C and (b) 1,300°C.

International Center for Diffraction Data(ICDD)(pdf search number; SrM: 00-033-1340, Co₂X: 04-011-0076, Co₂W: 00-0054-0106, Spinel 00-022-1086) 정보를 활용한 각 상의 회절 peak을 매칭시켜 나타내었다. Table 1에는 각 조성의 시료에 대해 존재하는 각 상의 XRD 회절 peak의 상대적인 intensity에 따라 주상(primary), 중간 수준(middle), 소량(minor)의 3 단계로 존재 비율을 구분하여 나타내었다. 1,250°C에서 하소된 경우 SZ, SZC 시료는 W, M, X 세 개의 육방정 페라이트 복합상으로 존재하며, SC 시료는 Spinel 상과 M 상의 복합상으로 존재하며, Ca이 함유된 SCZ, SCZC의 시료는 거의 단상의 W 상으로 존재함을 알 수 있다. 이들 조성의 시료가 1,300°C에서 하소가 되면 SZ, SZC, SC 시료에서 X 상이 크게 늘어나는 것을 알 수 있다. 특히 SC 시료는 거의 단상에 가까운 X 상으로 존재한다. 한편 SCZ, SCZC의 시료는 여전히 거의 단상의 W 상으로 존재한다.

Figure 2(a, b)는 SZC, SCZC 1,300°C 소결 시료의 SEM 미세 구조를 보여준다. 결정립들이 수십 µm 이상의 결정도로 성장한 형태의 미세 구조를 보여 준다. 본 연구에서는 2개 조성의 시료만 제시되었지만 5개 시료

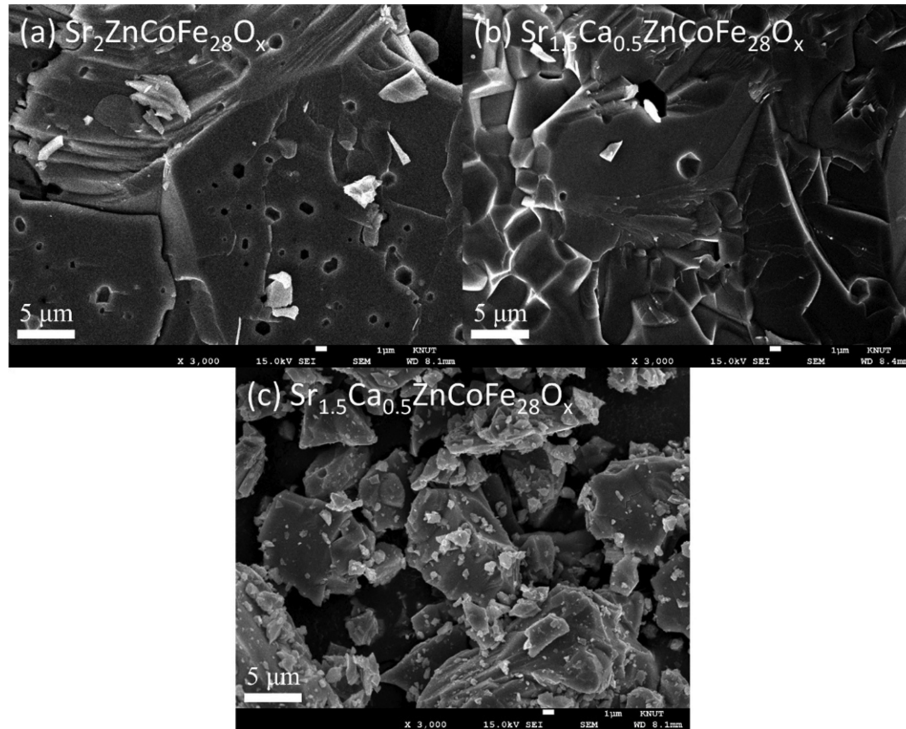


Fig. 2. SEM micrographs of hexaferrite samples calcined at $1,300^{\circ}\text{C}$ with compositions of (a) $\text{Sr}_2\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$, (b) $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$, and (c) ground $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ sample.

모두 고온에서 소결되면서 $10\ \mu\text{m}$ 이상의 큰 결정립들로 구성된 치밀한 미세구조를 가질 것으로 판단된다. Figure 2(c)는 hand-grinding 후 분쇄된 결정립의 형태를 보여 준다. 그림과 같이 $10\ \mu\text{m}$ 이하의 불규칙한 형상을 갖는 분말들을 epoxy와 복합화한 시료에 대해 고주파 특성 및 전자기파 흡수 특성 평가를 진행하였다.

Figure 3은 $1,300^{\circ}\text{C}$ 에 소결한 5개 복합상 육방정 페라이트 소결체 시료의 M-H 곡선으로 각 구성에 따라 상이한 자화 거동 및 포화자화 값을 보여 준다. 보자력을

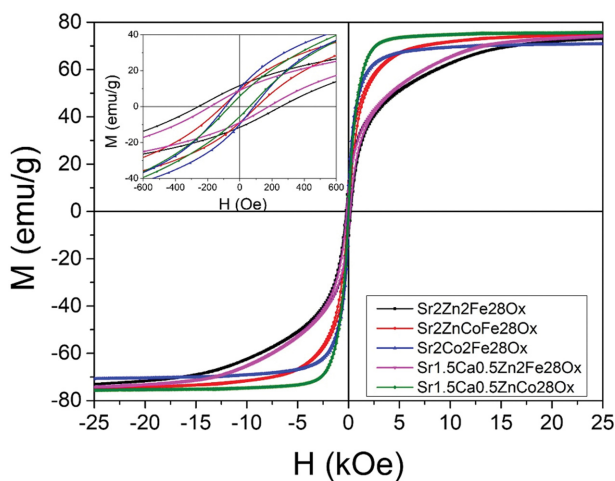


Fig. 3. M-H curves of hexaferrites sintered at $1,300^{\circ}\text{C}$ with compositions of $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_2\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCo}_{28}\text{O}_x$.

확인하기 위해 원점 부근의 영역을 확대한 그래프를 그림 안에 inset으로 삽입하였다. 먼저 거의 단상의 W 상을 갖는 SCZ(핑크색 곡선) 및 SCZC 시료(녹색 곡선)를 먼저 비교해 보면 매우 상이한 자화 곡선을 보인다. 두 시료를 W 상의 화학식 $\text{SrMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}(\text{SrMe}_2\text{W})$ 으로 변환하게 되면 SCZ는 $(\text{SrCa})\text{Zn}_2\text{W}$, SCZC는 $(\text{SrCa})\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{W}$ ($x = 1.0$)로 볼 수 있는데 BaZn_2W 나 SrZn_2W 에서 Zn 자리에 Co가 치환량 (x)가 증가될 때 자기이방성이 낮아지고 $x = 1.0$ 부근에서는 c-axis 자기이방성이 c-plane으로 변화되는 것으로 보고된 바 있다. 따라서 SCZC가 SCZ보다 soft한 자화 거동을 보이는 이유는 Co 치환에 따른 결정자기이방성이 낮아졌기 때문이다. 다음으로 거의 단상의 X 상을 갖는 SC(파란색 곡선) 시료의 경우는 거의 M_s 값이 $70.9\ \text{emu/g}$ 으로 5개 시료 중 가장 낮고 $H_c = 88\ \text{Oe}$ 로 soft한 거동을 보인다. 이는 고유한 X 상 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}(\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{X})$ 의 자화 거동으로 볼 수 있다. 마지막으로, SZ(검은색), SZC 시료는 (붉은색) X, W, M의 복합상에 따른 거동으로 보아야 한다. SZ 보다 SZC가 훨씬 더 soft한 거동을 보이는데, 이는 SZC 내 복합상 중 경자성이 강한 M 상 보다 연자성 특성을 갖는 X 상의 함량이 더 높고, W 상의 조성도 Co가 치환되어 자기이방성이 더 낮은 W 상으로 존재하기 때문이다[7].

Figure 4(a-d)는 5개 조성의 육방정 페라이트 powder-epoxy(10 wt%) 복합체에 대해 복소 유전율(ϵ' , ϵ'') 및 복소 투자율(μ' , μ'') spectra를 보여준다. 유전율의 실수

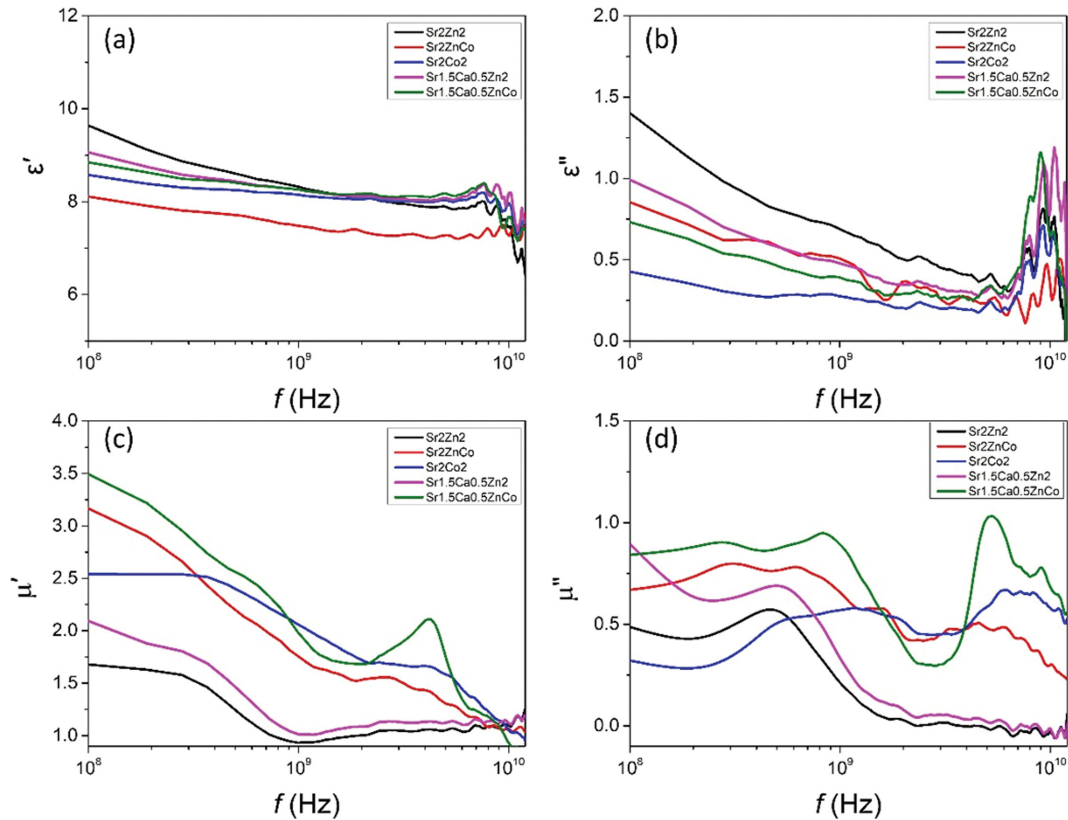


Fig. 4. (a, b) Complex permittivity (ϵ' , ϵ'') and (c, d) complex permeability (μ' , μ'') spectra ($0.1 \leq f \leq 18$ GHz) of hexaferrite-epoxy (10 wt%) composites with compositions of $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ (SZ), $\text{Sr}_2\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ (SZC), $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ (SC), $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ (SCZ), and $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ (SCZC).

부(ϵ') 값은 Fig. 4(a)에서 보이는 바와 같이 100 MHz ϵ' 값은 8~10 사이 범위의 값을 갖고 주파수가 증가함에 따라 조금씩 감소하는 경향을 보인다. Figure 4(b)의 유전율 허수부(ϵ'') 값은 100 MHz에서 0~1.5 범위 값으로 시작해서 주파수에 따라 서서히 낮아지는 경향을 보인다. ϵ' 및 ϵ'' spectra의 10 GHz 이상에서의 보이는 peak들은 측정 노이즈로 전자기파 흡수 특성에는 영향성이 거의 없는 것으로 판단한다[15]. 이는 절연성이 높은 페라이트에서 전자기파 흡수특성은 유전적 손실보다 자기적 손실에 전적으로 의존하기 때문이다. 한편, Fig. 4(c), 4(d)는 동일 페라이트-epoxy 복합체 시료들의 투자율의 실수부(μ')와 허수부(μ'') spectra를 보여준다. 고주파에서 실수부 투자율 μ' spectra에 기여하는 것은 자구의 운동과 전자 스핀의 운동이며 μ' spectra가 transition을 보일 때 자기손실을 의미하는 μ'' 가 증가한다. 육방정 페라이트에서 전자기파의 흡수는 μ'' 과 관계가 깊다. 또한 자기 이방성이 낮고 연자성 특성을 보일수록 저주파에서 μ' spectra는 큰 값을 보인다. 본 연구에서는 조성과 육방정 페라이트 상의 형성에 따라 이러한 고주파 투자율 특성이 크게 달라지는 것을 볼 수 있다. 보자력과 자기 이방성이 큰 SZ(검은색 곡선), SCZ 시료(핑크색 곡선)의 경우 다른 시료들 보다 비교적 낮은 μ' spectra의 높이를 보이

며 1 GHz 이하에서 $\mu' = 1$ 에 근접하는 값으로 transition이 일어난다. μ'' spectra도 1 GHz 이하에서 약한 peak을 보이며 1 GHz 이상에서는 $\mu'' = 0$ 에 근접한다. 반면 가장 soft하고 W 상을 갖는 SCZC의 시료는 100 MHz에서 $\mu' = 3.5$ 정도로 가장 큰 값을 갖고 주파수에 따라 μ' 이 감소하다가 수 GHz 영역에서 peak을 보이는데 이는 강자성 공명에 의한 증가이며 μ'' spectra에서도 $f = 5$ GHz 부근에서 peak을 보인다. 육방정 페라이트에서는 GHz 대역에서 μ'' 의 peak을 보이는 주파수를 강자성 공명 주파수로 볼 수 있다. X, W, M의 복합상을 갖는 SZC 시료는(붉은색 곡선) broad한 μ' , μ'' spectra를 보이는데 이는 각상의 투자율 특성이 중첩되어 나타나는 것으로 볼 수 있다. 여기서 SZC($\text{Sr}_2\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$)와 이 조성의 Sr 자리에 Ca 0.5 치환된 SCZC(녹색 곡선)의 고주파 투자율 특성을 비교해 볼 수 있다. 두 조성 모두 Zn, Co의 함량은 같으나 Sr의 일부가 Ca로 치환됨으로 X, W, M 복합상이 거의 단상의 W 상으로 변하게 될 경우 μ' 값이 증가하고 μ'' spectra에서 GHz 대역에서 나타난 peak도 높아진다는 것을 알 수 있다. 각 시료에 대해 100 MHz에서 μ' 값 μ'' spectra에서 μ'' 의 최대값(μ''_{\max})과 허수부가 최대값일 때의 주파수($f_{\mu''_{\max}}$) 값을 Table 2에 제시하였다.

Table 2

Real part of permeability (μ') at 100 MHz, frequency at maximum μ'' ($f_{\mu''\max}$), maximum imaginary part of permeability (μ''_{\max}), minimum reflection loss (RL_{\min}), respective frequency and thickness of at the RL_{\min} points ($f_{RL\min}$, $d_{RL\min}$) of hexaferrites-epoxy (10 wt%) composites

composition	$\mu'_{@100\text{Hz}}$	$f_{\mu''\max}$ (GHz)	μ''_{\max}	RL_{\min} (dB)	$f_{RL\min}$ (GHz)	$d_{RL\min}$ (mm)
$\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$	1.68	-	-	-	-	-
$\text{Sr}_2\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$	3.17	4.57	0.57	-15.9	6.45	3.8
$\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$	2.54	6.0	0.67	-44.9	8.51	2.6
$\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$	2.09	-	-	-	-	-
$\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$	3.49	5.29	1.03	-49.0	5.64	3.3

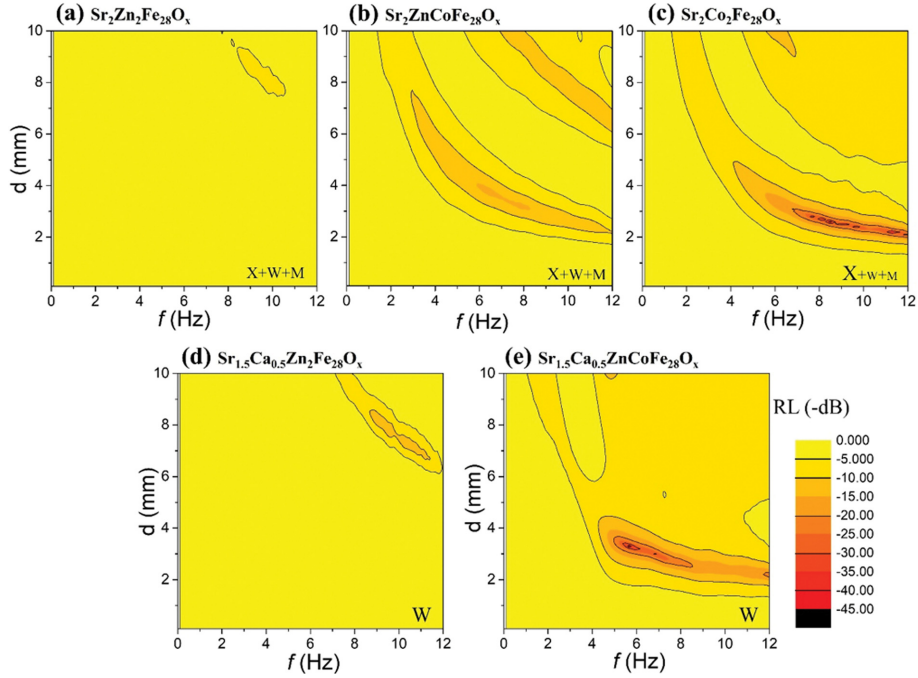


Fig. 5. (a-e) Reflection loss (RL) maps as functions of frequency (f) and absorber thickness (d) for hexaferrite-epoxy (10 wt%) composites with compositions of $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ (SZ), $\text{Sr}_2\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ (SZC), $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ (SC), $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ (SCZ), and $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ (SCZC).

Figures 4(a)~4(d)의 주파수에 따른 ϵ' , ϵ'' 및 μ' , μ'' 의 값들을 아래 전송선 이론을 기반한 두 식(1) 및 (2)에 대입하면 반사손실(reflection loss, RL) 값을 계산할 수 있다[17].

흡수체의 입사 임피던스를 자유공간 임피던스로 정규화한 값은 아래 식(1) 같이 표현된다.

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

여기서 $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$, $\mu_r = \mu' - j\mu''$ 은 각각 복소 유전율과 복소 투자율을 의미하며, f 는 주파수, c 는 광속, d 는 흡수체의 두께이다. 식(1)에서 산출된 Z_{in}/Z_0 를 아래 식(2)에 대입하여 RL을 계산한다.

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

유전율과 투자율은 시편의 두께에 의존하지 않는 고유

물성치이므로, d 값을 0~10 mm 범위에서 연속적으로 부여함으로써 주어진 주파수에 대한 RL을 계산할 수 있다. RL은 전자기파 흡수 성능을 직접적으로 나타내는 지표로, 값이 더 낮은 음수일수록 전자기파 흡수 특성이 우수함을 의미한다.

Figures 5(a)~5(e)에는 측정 주파수 범위 $0.1 \leq f \leq 18$ GHz와 흡수체 두께 범위 $0 \leq d \leq 10$ mm에서 계산된 RL 분포를 등고선 형태의 RL map으로 나타내었다. RL = -5 dB, -10 dB, -20 dB, -30 dB 등의 기준값을 만족하는 위치는 실선으로 구분하여 도시하였다. 가장 바깥쪽 실선은 RL = -5 dB 조건에 해당하며 약 68%의 전자기파 흡수를 의미한다. 이어서 RL = -10 dB 실선은 약 90%의 흡수, RL = -20 dB 실선은 약 99%의 흡수를 나타내며, 이보다 내부 영역은 그 이상의 흡수 성능을 확보할 수 있는 조건을 의미한다.

Figure 5(a), (d)의 SC, SCZ 복합체 시료들은 자기 이방성이 높고 GHz 대역에서 투자율의 허수부가 0에 가

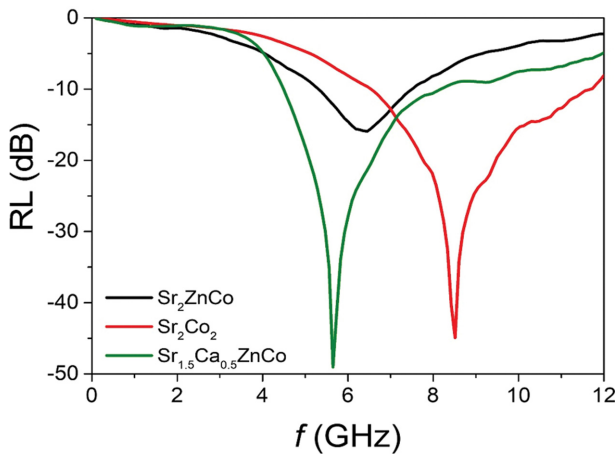


Fig. 6. RL spectra of hexaferrite-epoxy (10 wt%) composites with compositions of $\text{Sr}_2\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$, $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$, and $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$.

가운 값을 보였기에 해당 주파수 대역에서 전자기파 흡수 영역이 거의 나타나지 않는다. 실제 이 시료들은 강자성 공명주파수 대역이 $f > 18$ GHz 이기 때문에 강자성 공명에 의한 전자기파 흡수 대역이 본 측정 대역에서는 나타나지 않는 것으로 판단된다. Figure 5(b)는 X, W, M 복합상으로 구성된 시료로 넓은 흡수영역이 나타나나 투자율 값이 대체로 낮기 때문에 $\text{RL} < -20$ dB의 강한 흡수 특성은 보이지 않는다. 반면, Fig. 5(c), 5(e)에서 보여주는 바와 같이 단상에 가까운 X 상과 W 상 육방정 페라이트 분말로 구성된 SC, SCZC 복합체 시료들은 측정 주파수 구간에서 높은 μ' , μ'' spectra를 보였고 RL map에서도 $\text{RL} < -30$ dB의 강한 흡수 영역을 보이고 있다. SC 시료는 8~12 GHz 대역에서, SCZC 시료는 5~8 GHz 대역에서 강한 흡수 영역을 보인다. 특히 $\text{RL} < -10$ dB을 만족하는 영역은 SC 시료가 Fig. 5(c)에서 확인된 바 2.50 mm 두께에서 6.75~12 GHz 주파수 범위를 보이며, Fig. 5(e)의 SCZC는 2.65 mm 두께에서 5.17~12 GHz 범위로 매우 광대역 흡수 특성을 보인다고 할 수 있다.

Figure 6에서는 SZC, SC, SCZC 복합체 시료에서 가장 강한 흡수가 일어나는 두께에서의 각 시료의 RL spectra를 보여준다. 반사손실의 최소값(RL_{\min}), 그 때의 주파수($f_{\text{RL}_{\min}}$)와 시료 두께($d_{\text{RL}_{\min}}$) 값을 Table 2에 제시하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Zn}_{2-z}\text{Co}_z\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ ($y = 0, 0.5; z = 0, 1, 2$) 조성을 설계하여 고상반응법으로 X-, W-, M형 육방정 페라이트를 합성하였다. 하소 온도와 양이온 조성 변화에 따라 상 형성 거동이 달라졌으며, 1,300°C에

서 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ (SC) 조성은 거의 단상의 X형 상으로, $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_x$ (SCZ) 및 $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZnCoFe}_{28}\text{O}_x$ (SCZC)는 단상의 W형 상으로 형성되었다. 자기적 특성 평가 결과, 거의 X 상을 갖는 SC 시료는 포화자화 $M_s = 70.9$ emu/g, 보자력 $H_c = 88$ Oe로 연자성 거동을 보였으며, W 상 SCZC 시료는 가장 높은 포화자화 $M_s = 75.7$ emu/g와 보자력 $H_c = 62.7$ Oe 값을 나타냈다. Ca 치환은 W 상으로의 상변화를 만들었고, Zn 자리에 Co의 치환은 결정자기이방성의 감소로 연자성화에 직접적으로 기여하였다. 주파수 범위 0.1~18 GHz에서 측정된 복소 유전율 및 투자율 분석 결과, X 상과 W 상 시료 모두 GHz 대역에서 강자성 공명 주파수(f_{FMR})가 5~8 GHz 범위에 존재하였으며, μ'' peak의 증가는 전자기파 흡수 특성 향상과 밀접한 상관관계를 보였다. 전송선 이론 기반의 반사손실(RL) 계산 결과, SC 복합체는 8.5 GHz, 두께 2.6 mm에서 $\text{RL}_{\min} = -44.9$ dB을, SCZC 복합체는 5.6 GHz, 3.3 mm에서 $\text{RL}_{\min} = -49.0$ dB을 나타내었다. 두 시료 모두 $\text{RL} \leq -10$ dB(흡수율 $\geq 90\%$) 범위를 X-band 전 대역(8~12 GHz) 내에서 확보하였다.

이상의 결과로부터 X-형과 W-형 육방정 페라이트는 상의 자기이방성 차이에 의해 상호보완적인 고주파 투자율 특성을 나타내며, 복합화 시 높은 흡수율과 넓은 흡수 대역을 동시에 달성할 수 있음을 확인하였다. 따라서 Sr-Ca-Co-Zn 계 X/W형 육방정 페라이트 복합체는 고성능 GHz 대역 전자기파 흡수체로서, 군사용 X-band 레이다 흡수체 및 EMI 차폐소재 응용에 매우 유망한 후보군임을 제시한다.

감사의 글

본 연구 논문은 2025년도 교육부 및 충청북도의 재원으로 충북RISE센터의 지원을 받아 수행된 지역혁신중심 대학지원체계(RISE)의 결과물입니다(2025-RISE-11-004-03).

References

- [1] J. Smit and H.P.J. Wijn, "Ferrites", Philips' Technical Library, (Eindhoven, Netherlands, 1959) p. 177.
- [2] R.C. Pullar, "Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics", Prog. Mater. Sci. 57 (2012) 1191.
- [3] C. de J. Fernández, C. Sangregorio, J. de la Figuera, B. Belec, D. Makovec and A. Quesada, "Progress and prospects of hardhexaferrites for permanent magnet applications", J. Phys. D: Appl. Phys. 54 (2021) 153001.
- [4] H.-S. Cho and S.-S. Kim, "M-hexaferrites with planar magnetic anisotropy and their application to high-fre-

- quency microwave absorbers”, *IEEE Trans. Magn.* 35 (1999) 3151.
- [5] E.-S. Lim, H. K.D. Kim and Y.-M. Kang, “Control of electromagnetic wave absorption properties in La-Co-Ti substituted M-type hexaferrite-epoxy composites”, *J. Magn. Magn. Mater.* 517 (2021) 167397.
- [6] J.-H. Heo, J.-Y. You and Y.-M. Kang, “Synthesis, characterization, and electromagnetic wave absorption properties of $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ hexaferrites”, *J. Magn. Magn. Mater.* 517 (2022) 169051.
- [7] S.-M. Lee, T.-W. Lee and Y.-M. Kang, “Tunable and broad-band electromagnetic wave absorption using W-type Hexaferrites in 1~40 GHz range”, *J. Alloy. Compd.* 962 (2023) 171060.
- [8] S. Thompson, N.J. Shirtcliffe, E.S. O’Keefe, S. Appleton and C.C. Perry, “Synthesis of $\text{SrCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$ through sol-gel auto-ignition and its characterization”, *J. Magn. Magn. Mater.* 292 (2005) 100.
- [9] Z.W. Li, Y.P. Wu, G.Q. Lin and L. Chen, “Static and dynamic properties of CoZn substituted Z-type barium ferrite $\text{Ba}_3\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ composites”, *J. Magn. Magn. Mater.* 292 (2007) 141.
- [10] Z. Haijun, Y. Xi and Z. Liangying, “The preparation and microwave properties of $\text{Ba}_2\text{Zn}_x\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ hexaferrites”, *J. Magn. Magn. Mater.* 241 (2002) 441.
- [11] S. Kumar, D.P. Dubey, S. Shannigrahi and R. Chatterjee, “Complex permittivity, permeability, magnetic and microwave absorbing properties of Ni^{2+} substituted mechanically milled U-type hexaferrites”, *J. Alloy. Compd.* 774 (2019) 52.
- [12] H.J. Kwon, J.Y. Shin and J.H. Oh, “The microwave absorbing and resonance phenomena of Y-type hexagonal ferrite microwave absorbers”, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 6109.
- [13] C. Surig and K.A. Hempel, “Magnetic anisotropy of chemically coprecipitated Zn_2W ferrite”, *IEEE Trans. Magn. Magn.* 30 (1994) 997.
- [14] M.A. Vinnik, “Phase relationships in the BaO-CoO- Fe_2O_3 system”, *Russ. J. Inorg. Chem.* 10 (1965) 1164.
- [15] E-S. Lim and Y.-M. Kang, “Fabrication and microwave absorption properties of multi-hexaferrite-epoxy composites”, *Mater. Today Comm.* 25 (2020) 101411.
- [16] P.-Y. Yu and Y.-M. Kang, “Synthesis and electromagnetic wave absorption properties of multi-hexaferrites in GHz range”, *J. Kor. Magn. Soc.* 30 (2020) 115.
- [17] Y. Naito and K. Suetake, “Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its characteristics”, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 19 (1971) 65.