

BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉(1.0 ≤ x ≤ 5.0)재료의 Microwave 유전특성

김 찬 옥 · 조 남 응

(재)포항산업과학연구원

Microwave Dielectric Properties of BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉(1.0 ≤ x ≤ 5.0) Materials

Chan Wook Kim and Nam Woong Cho

RIST, Pohang 790-330

(1998년 5월 19일 받음, 1998년 6월 25일 최종수정본 받음)

초 록 BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉(1.0 ≤ x ≤ 5.0)의 치환량 x에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하기 위하여 5~10GHz 대역에서의 공명주파수 f_0 및 무부하인자 Q_0 를 wave guide 방법으로 측정하였다. 측정결과, 치환량의 증가에 따라 유전율은 14.7(x=1)에서 23.4(x=5)까지 증가하였으며 계산결과 loss tangent는 모두 10^{-3} 정도로 작았다. 이러한 제특성은 저비용으로 제조가능한 CoTi 치환형 Barium ferrite가 유전체 공진기 안테나 등 마이크로파 소자에 응용이 가능한 유망한 재료임을 보여주었다.

Abstract The resonant frequency f_0 and unloaded quality factor Q_0 of CoTi-substituted Barium ferrites(BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉, 1.0 ≤ x ≤ 5.0) were measured at frequencies between 5 to 10GHz using the paralleled copper-plate wave guide method. The measurements showed that the permittivities of CoTi-substituted Barium ferrites(CoTi-BF) increased from 14.7 to 23.4 with the contents of CoTi, x, and the loss tangents had values of 10^{-3} order. From these results, CoTi-BF are considered to be very promising materials in microwave devices such as dielectric resonator antennas.

1. 서 론

최근 전자통신기기의 발달과 더불어 위성통신시대가 도래하는 등 전자통신 분야의 새로운 시대가 전개됨에 따라 마이크로 웨이브 부품에 사용 가능한 dielectric resonator(이후 DR로 약칭함)의 개발에 초점이 모여지고 있다. DR의 특징으로서는 기존의 값비싼 metallic-cavity resonator에 비해 비용이 저렴하며 동일한 주파수에서 작동기능이 우수하고 집적화된 마이크로웨이브에 사용할 수 있도록 소형화가 가능하는 등 금후 기존의 resonator를 대체할 수 있을 것으로 전망하고 있다. 그러나 DR의 성능은 궁극적으로 DR재료의 유전특성에 좌우되며 사용부품의 주파수 대역에 적절한 재료를 선택하여 설계할 필요가 있는 등 재료의 특성이 거의 DR의 성능을 좌우한다.

일반적으로 DR부품으로 적용가능 여부를 결정짓는 유전체의 가장 주요한 특성은 loss tangent와 직접 관련있는 quality factor(Q), 유전율 및 공명주파수에 영향을 미치는 온도계수 등을 들 수 있으며, 마이크로 웨이브 대역에서 이들 특성을 제어 할 수 있는 재료설계에 관한 연구가 필요한 실정이나 이에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

한편 Barium ferrite(BaFe₁₂O₁₉)¹⁾는 육방정의 결정구조를 가지는 ferri자성 산화물로서 기계적 강도 및 화학적으로 안정하고 높은 전기저항($10^{-8} \Omega \text{cm}$) 특성을 가지고 있으며 Curie온도 이하에서는 열안정성이 우수한 특성²⁾을 보유하는 등 유전재료로서 우수한 특징을 겸비하고 있다.

따라서 본 연구에서는 Barium ferrite의 육방정구조 중 Fe site에 Co 및 Ti을 치환함으로써 그 치환량과 마이크로파 유전특성 및 유전율변화와의 관계 등에 대한 기초적인 정보를 얻고자 하였으며 또한 CoTi치환형 Barium ferrite가 사용주파수가 마이크로파 대역, 특히 1~10GHz대역인 DR 안테나소자에 적용가능한 지에 대하여도 검토하였다.

2. 실험 방법

시료 제작

본 실험에서 치환형 Barium ferrite시료는 순도 99.9% 이상의 BaCO₃, Co₃O₄, TiO₂ 및 Fe₂O₃를 출발원료로 하여 고상반응법을 이용하여 합성하였다. CoTi치환형 Barium ferrite(이하 CoTi-BF로 기술함)시료의 제작방법은 다음과 같다. 먼저 CoTi 치환량별로 BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉시료를 제작하기 위하여 x=1.0, 2.0, 3.0, 4.0 및 5.0이 되도록 각각의 조성비별로 출발원료를 평량한 후 에탄올을 분산매로 하여 zirconia ball mill로 8시간 혼합하였다. 이것을 373K에서 완전히 건조한 다음 1323K에서 3시간 동안 하소하였으며 하소된 분말은 재차 에탄올과 zirconia ball mill을 사용하여 24시간동안 2차 혼합·분쇄하였다. 이 분말을 건조기에서 373K로 완전히 건조시킨 후 원통형 금형으로 가성형 한 후 CIP(cold isostatic press)를 이용하여 800kg/cm²로 성형하였으며, 또한 성형된 시편은 대기중에서 1473K에서 4시간 동안 소결반응을 행하여 최종적으로 직경 및 높이가 각각 8 및 9mm인 원통형 시편을 제작하였다.

제작한 시편은 CoTi이 Fe site에 치환되었는 지를 확인하기 위하여 RIGAKU사제 X선 발생장치(50KV, 150mA)로부터 발생하는 Cu-K α X선원을 이용하여 step scan 0.02° 간격으로 X선 회절패턴을 측정하였다.

유전율의 측정

초고주파 영역에서의 복소유전율 및 투자율 측정은 주로 전송선과 금속 공동공진기(metallic-cavity resonator)를 이용하여 측정하나, 전송선방법은 넓은 주파수 대역에서 측정할 수 있는 반면 측정오차가 크고 금속공진기방법은 정확한 측정은 가능하지만 공진 모드를 식별하는 데 어려운 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 측정오차가 작으며 비유전율이 10 이상이 되는 경우에 매우 정확한 측정이 가능한 것으로 보고된 Courtney방법³⁾을 이용하여 TE₀₁₁ 모드로 측정하였다.

그림 1은 본 실험에서 사용한 유전율 측정장치를 나타낸다. 직경이 200mm인 pararell copper plate wave guide 중앙에 DR을 위치시킨 후 스위프 발진기로부터 동축선 단부에 부착된 probe를 DR에 접근시켜 원하는 모드를 공진시키고 반대편에서 커플링된 신호를 network analyzer(model : HP 8510)로 보내어 공진주파수와 무부하 Q를 측정하였다. 이때 probe를 시편에 접근시키는 정도에 따라 referenc level이 변하나 이에 따라 대역폭 Δf 도 변하므로 유전율 계산시 보정이 되며 본 실험에서는 referenc level을 -15.87dB로 하였다.

3. 원통형 유전체 공진기 이론

복소 유전율의 계산

비유전율이 ϵ_r 이고 비투자율이 μ 인 등방성인 원통형 유전체 공진기(직경 2a, 높이 L)를 무한히 넓은 두

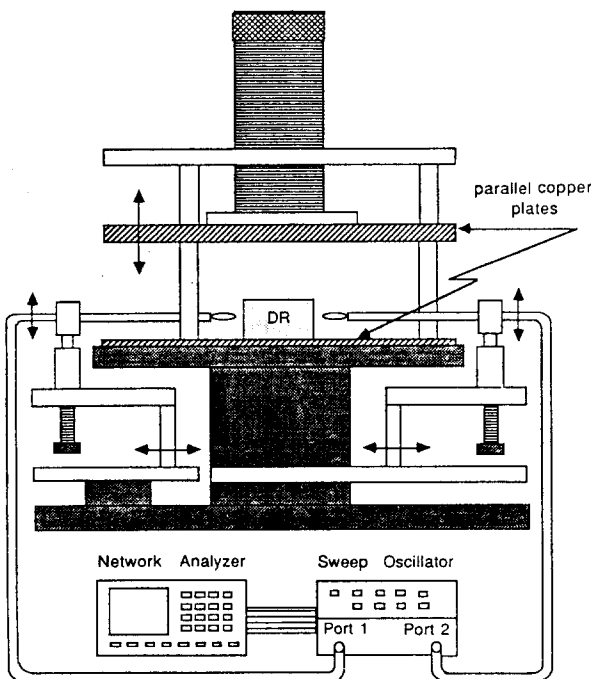


Fig. 1. Configuration of permittivity measuring system.

개의 평면도체 사이에 놓고 전자파를 유기시켰을 때 공진을 일으키는 HEM_{mnp}모드의 특성방정식⁴⁾은 r=a에서 전자계의 접선성분이 연속인 경계조건을 만족한다면 다음의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\left[\mu \frac{J'_m(u)}{uJ_m(u)} + \frac{K'_m(v)}{uK_m(v)} \right] \left[\epsilon_r \frac{J'_m(u)}{uJ_m(u)} + \frac{K'_m(v)}{uK_m(v)} \right] = R_m^2(u, v) \tag{1}$$

$$R_m(u, v) = \frac{\beta_m}{\omega^2 v \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \left[\frac{1}{u^2} + \frac{1}{v^2} \right]$$

$$\beta = \frac{p\pi}{L} \quad (p=0, 1, 2, 3, \dots)$$

여기서 J_m 및 K_m은 각각 1종 및 2종 Bessel함수이며 J'_m 및 K'_m은 각각의 함수에 대한 1차 미분함수이다. 또한 u 및 v는 다음과 같은 관계가 있다.

$$u^2 = (\omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_r \mu - \beta^2) a^2, \quad v^2 = (\beta^2 - \omega^2 \epsilon_0 \mu_0) a^2 \tag{2}$$

또한, 식 (1) 및 (2)를 이용하여 유전율 및 투자율의 관계를 u 및 v의 함수로 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\epsilon_r \mu = \frac{u^2 + v^2}{\omega^2 \epsilon_0 \mu_0 a^2} + 1 \tag{3}$$

따라서 유전체 공진기의 공진모드(mnp), 공진주파수($f_0 = \omega_0/2\pi$) 및 유전체 공진기의 치수(L 및 a)로부터 v를 계산한 후 식 (1)을 만족하는 u값을 Newton-Rapson방법으로 계산하여 식 (3)으로부터 유전율을 구할 수 있다. 그러나 식 (3)은 변수가 2이므로 유전율을 구하기 위해서는 기지인 Ba ferrite의 투자율 μ 을 활용하여 유전율 ϵ_r 을 계산할 수가 있다. 본 연구에서는 보다 정밀한 유전율 계산을 위하여 조성이 동일한 시편을 원통형 시편의 높이 L만을 달리하여(L=4.5, 9.0mm, a는 동일) 동일한 조건하에 각각 2시편씩 측정하여 CoTi치환형 Ba ferrite의 유전율을 구하였다. 투자율은 평가결과 치환양에 관계없이 거의 1에 가까운 수치를 나타내었다.

유전손실 탄젠트의 계산

유전손실은 공진기영역(시료) 및 진공영역중에 저장된 전기 에너지, 유전체의 자체 전력손실 및 평면도체(parallel Copper plate)의 표면저항에 의한 전력손실 등의 총화이며 이들 관계식과 Bessel 함수와의 관계식들로부터 다음과 같이 주어진다.

$$\delta_e = \frac{A}{Q_u} - BR, \tag{4}$$

$$A = 1 + \frac{W_p}{\epsilon_r}, \quad B = \frac{4X_p}{\omega \epsilon_r \epsilon_0 L}$$

여기서 W_p 및 X_p는 Bessel 함수의 적분값⁵⁾으로 R_s는 평면도체의 표면저항을 나타낸다. 또한 무부하 인자 Q₀는 부하 인자 Q_L과 유전체 삽입손실 S₂₁을 알면 다음과 같은 관계식으로부터 구할 수 있으며, Q_L은 공진주파수 f₀ 및 대역폭

Δ_f 의 관계로부터 구할 수 있다.

$$Q_u = \frac{Q_L}{1 - |S_{21}|}, \quad Q_L = \frac{f_0}{\Delta_f} \quad (5)$$

결국 유전손실 탄젠트는 공진주파수에서 유전체 공진기의 무부하 Q_u 및 평면도체의 표면저항과 전술한 식 (3)을 이용하여 산출한 유전율로부터 구할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

고상반응법을 이용하여 합성한 CoTi-BF의 치환량 x에 따른 X선 회절패턴을 그림 2에 나타내었다. X선 회절패턴은 미치환된 순수 Barium ferrite의 회절패턴과 동일한 형상을 보이고 있으며 2차상에 의한 회절피크가 관측되지 않아 CoTi이 Barium ferrite에 잘 고용이 되었음을 보여주고 있다. 또한 치환량 x가 증가함에 따라 회절강도는 (00L) 면이 우선배향되어 커지고 있으며 또한 회절피크는 저각측으로 이동하는 양상을 보이고 있어 치환량이 많을수록 저각측으로 shift되는 정도가 커 고용에 의한 격자상수가 증가함을 반영하고 있다. 이는 측정된 회절패턴을 활용하여 Rietveld profile-analysis를 행한 저자 등의 연구결과⁶⁾를 분석하면 기존의 이온 (Fe³⁺)보다 이온반경이 큰 이온 (Co²⁺, Ti⁴⁺)이 고용되었음을 의미한다.

그림 3 및 그림 4는 그림 1의 측정장치를 이용하여 측정 주파수가 5~10GHz의 영역에서 측정된 시료별 공진패턴 특성의 일례를 보여준다. 그림 3은 x=1의 경우의 CoTi-BF의 공진패턴 profile로써 이러한 공진패턴은 치환량 x와 관계없이 유사한 공진패턴을 나타내었다. 그림 3을 x=5인 경우의 그림 4와 비교하면 치환량이 적을수록 공진피크가 brodening해지는 경향을 보이고 있다. 이는 x=1의 경우에 시료의 유전손실이 x=5인 경우보다 크기 때문으로 분석된다. 즉, 유전손실 tan δ가 상대적으로 크다는 것은 손실분율이 커 Q_L 이 작아짐을 의미하므로 결국 Δ_f 가 커지는 결과가 공진파형 profile에 반영된 것으로 해석된다. 표 1에 전술한 유전을 측정방법으로 측정된 시료별 유전율을 나타내었다.

그림 5에는 CoTi 치환량 x에 따른 Barium ferrite의 복

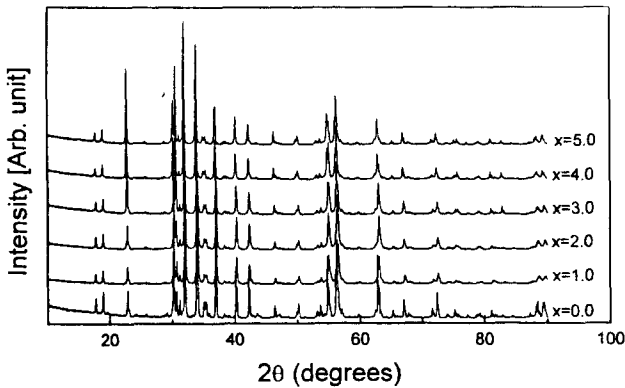


Fig. 2. X-ray diffraction profiles of CoTi substituted Barium ferrites.

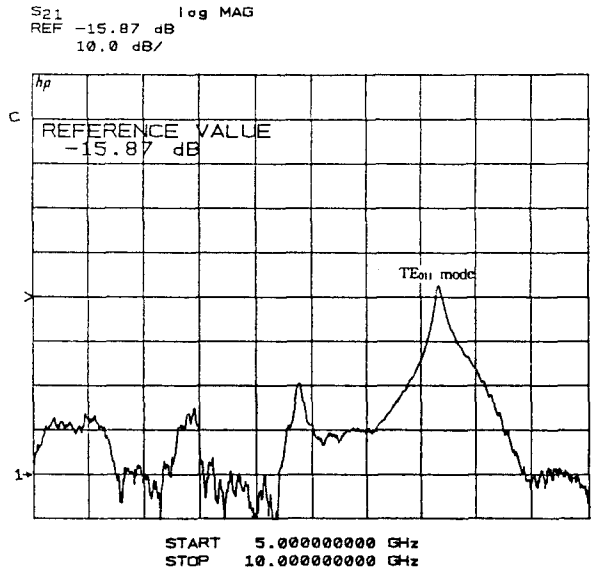


Fig. 3. Resonance characteristics of CoTi substituted Barium ferrites (x=1).

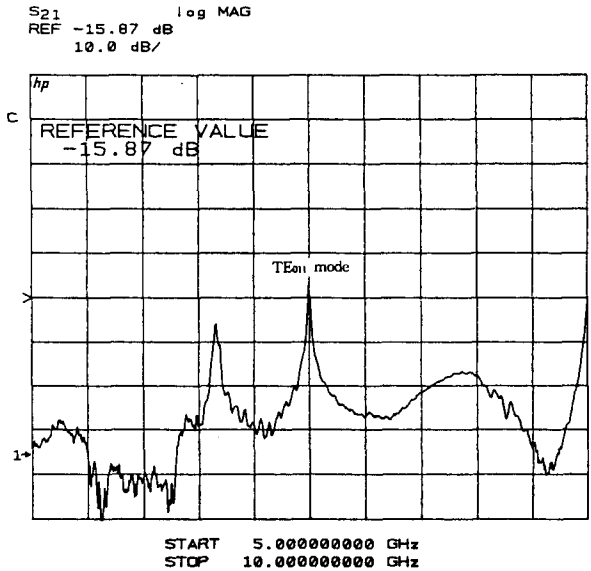


Fig. 4. Resonance characteristics of CoTi substituted Barium ferrites (x=5).

소유전을 변화를 나타내었다. x=1인 경우의 유전율은 14.67이었으며 치환량이 증가함에 따라 유전율의 실수항이 완만한 형태로 증가하여 x=5일때는 23.38을 나타내고 있다 (표 1. 참조). 이와 같이 CoTi 치환량이 증가함에 따라 유전율이 증가하는 것은 CoTi의 치환량이 증가함으로써 조성 변화에 따라 비유전율에 기여하는 이온분극화 비율이 증가하기 때문으로 해석된다. 비유전율 ϵ_r 과 CoTi치환량 x의 관계를 치환량 x의 함수로 나타내기 위하여 복소유전율 (실수항)의 변화를 fitting하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\epsilon_r(x) = -0.66x^2 + 6.12x + 9.27 \quad (6)$$

식 (6)은 CoTi의 치환량 x를 조절함으로써 측정 주파수가 5~10GHz 대역에서 비유전율의 값을 예측하거나 혹은 재료설계를 행하는 데 유효한 실험식으로 사용가능하다.

Table 1. Results of dielectric measurements.

sample, x	2a(mm)	L(mm)	f_0 (GHz)	Δf (MHz)	S_{21} (dB)	ϵ_r	$\tan \delta_e (\times 10^{-3})$
1	8.4	8.6	8.6951	54.2	-33.1	14.68	6.2
2	8.4	8.5	8.1401	52.7	-33.1	19.10	6.7
3	8.3	8.5	7.7664	55.1	-33.3	21.67	7.0
4	8.3	8.3	7.6281	7.63	-35.4	23.01	0.94
5	8.3	8.4	7.5135	13.33	-35.4	23.38	1.7

또한, 재료손실인 tangent loss를 직접 반영하는 유전율 허수항은 CoTi의 치환양에 따라 0.02~0.15의 수치를 나타내고 있으며 실수항과 유사한 패턴으로 증가하다가 x=4 및 5에서 다소 감소하고 있다. 이 현상을 결정립의 미세구조 측면에서 분석하기 위하여 치환양 x에 따른 Barium ferrite의 기공율 및 겉보기 밀도를 계산하였다. 그 결과를 그림 6에 나타낸다. 단위 체적당 기공율이 증가하면 $|S_{21}|$ 가 커지게 되고(무부하인자 Q_u 가 커짐) 결국 $\tan \delta_e$ 이 작아져 손실이 커지므로 x=4 및 5인 시료의 기공율이 x=1~3인 시료의 기공율보다 클 것으로 예측하였으나 측정결과와는 그림 6에 나타난 바와 같이 치환양 x가 증가할수록 기공율이 감소(겉보기 밀도는 증가)하고 있음을 알 수 있

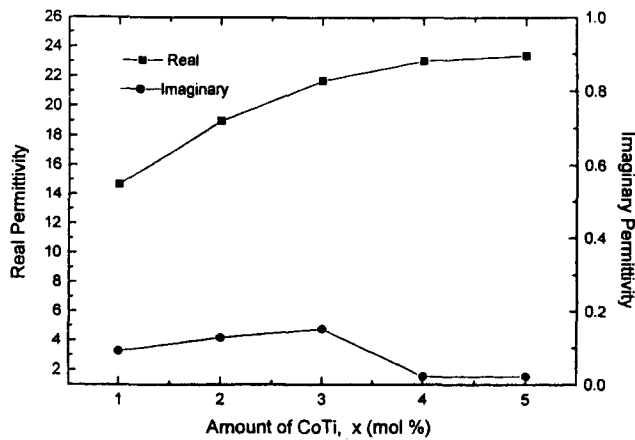


Fig. 5. Dependence of complex permittivities on the amount of CoTi.

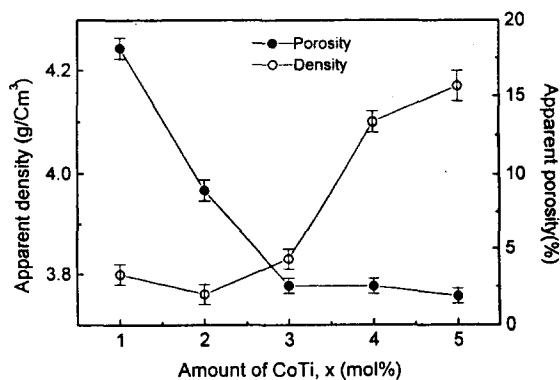


Fig. 6. Dependence of apparent porosity and density on the amount of CoTi.

다. 이 결과는 치환양 x가 4 및 5인 시편의 경우 결정립이 조대화하여 기공율이 감소되고 있음을 의미하고 있는 것으로 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscope, Jeol-5200)으로 시료의 조직을 관찰한 결과⁶⁾, 예측대로 결정립이 수십 μm 이상으로 크게 성장되고 있음을 확인하였다. 따라서 치환양 x가 4 및 5인 시편의 유전율 허수항이 다소 감소하는 것은 시료의 물성변화에 기인한 결과라기보다는 측정 및 계산오차 등의 부차적 요인에 의한 것으로 생각된다.

그림 7에는 측정된 공진 주파수와 CoTi 치환양과의 관계를 도시한다. 치환양과 유전율과의 관계(표 1 참조)와 연계하여 고찰하면 유전율이 낮을수록 공진현상이 고주파대역으로 shift되는 전형적인 패턴을 보이고 있다. 식 (3)의 f_0 와 ϵ_r 과의 관계로부터 공진주파수가 커짐에 따라 유전율이 낮아지므로 f_0 의 shift 패턴이 본 측정결과와도 일치하고 있음을 알 수 있다.

이상과 같이 측정실험 결과, CoTi-BF는 전술한 실험식 (6)을 이용하여 치환양 x를 조절하여 유전특성을 제어함으로써 마이크로파 resonator 재료로 사용이 가능할 것으로 판단된다. Junker, 등⁷⁾의 연구결과를 보면 1.5~5.5 GHz 대역에서 사용할 수 있는 원통형 DR안테나의 coaxial probe(유전율 12~22)의 재료로서 CoTi 치환형 Ba ferrite의 적용이 가능한 것으로 나타나고 있다. 또한, CoTi 치환형 Ba ferrite는 표 2에 나타난 바와 같이 널리 알려진 Fused quartz, Alumina 및 Magnesium titanate 등의 유전특성⁸⁾과도 비견할 수 있는 재료이며, 기존의 이들 재료

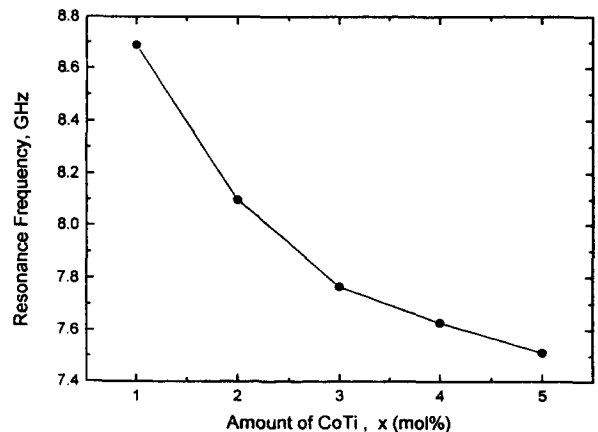


Fig. 7. Dependence of resonant frequency on the amount of CoTi.

Table 2. Dielectric properties of various materials.

Materials	f ₀ (GHz)	ε _r	tan δ _e (× 10 ⁻³)
Fused silica	9	3.83	0.12
Alumina, 99%	9	9.25	1.0
Magnesium titanate	9	15.85	1.0
CoTi Ba-Ferrite	8.7	14.7	6.2

가 고가인데 비해 저렴하게 대량 생산할 수 있는 특징이 있어 소결조건의 최적화가 이루어지면 금후 유망한 마이크로파 유전재료로써 적극 활용될 것으로 판단된다.

5. 결 론

Barium ferrite의 마이크로파 유전특성을 조사하기 위해 육방정 구조 중 Fe site에 치환되는 CoTi양을 달리하여 시편을 제작하고 이들 시편에 대해 wave guide 방법을 사용하여 TE₀₁₁ 모드로 유전특성을 측정하였다. 측정된 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) CoTi-BF는 치환되는 CoTi 양에 따라 7.5~8.7GHz 범위에서 공진하였으며 공진주파수는 치환양이 증가됨에 따라 서서히 감소하는 경향을 보였다.

2) 5~10GHz 대역의 측정주파수에서 CoTi 치환양의 증가에 따라 유전율의 실수부 및 허수부는 각각 14~23 및 0.09~0.12의 값을 나타냈으며 유전손실 또한 10⁻³의 크기로 매우 작았다.

3) CoTi 치환양 x에 따라 C~X band 영역에서의 유전특성 제어가 가능함을 알 수 있었으며 소결조건의 최적화가 이

루어질 경우 금후 CoTi-BF재료는 dielectric resonator antenna 소자 등 마이크로파 부품에 적용가능할 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. Y. Kaike and O. Kubo, *Ceramics Jpn.*, **18**(10), 839 (1983).
2. E.P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials* vol.3, pp. 448, North-holland publishing co., (1982).
3. W.E. Courtney, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-18, 476 (1970).
4. S. Ramo, J.R. Whinnery and T.V. Duzer, *Fields and waves in communication electronics*, 2nd ed., pp. 110, John Wiley & Sons, Inc., (1984).
5. B.W. Hakki and P.D. Coleman, *IRE Trans. Microwave Theory and Techniques*, vol. MTT-8, 402 (1960).
6. N.W. CHO, C.W. KIM and K.P. SUNG, *RIST Journal of R&D*, in press.
7. G.P. Junker, A.A. Kishk, A.W. Glisson and D. Kaifez, *IEEE Antennas and Propagation*, **37**(1), 40 (1995).
8. H.E. Bussey, J.E. Gray, E.C. Bamberger, E. Rushton, G. Russel, B.W. Petley and D. Morris, *IEEE Trans. Instrumentation and Measurements*, IM-13, 305 (1969).