

Sr(Zr,Ti)O₃ 마이크로파 유전체에 첨가된 Mn₂O₃, Y₂O₃ 의 영향과 Mn 의 산화상태

정하균 · 박도순 · 박윤창*

한국화학연구소 기초연구실

*성균관대학교 화학과

(1997년 5월 6일 접수)

Effects of Mn₂O₃, Y₂O₃ Additives and Valence State of Mn ion in Sr (Zr,Ti)O₃ Microwave Dielectrics

Ha-Kyun Jung, Do-Soon Park and Yoon-Chang Park*

Basic Research Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology

*Dept. of Chemistry, Sungkyunkwan Univ.

(Received May 6, 1997)

요 약

Mn₂O₃, Y₂O₃가 첨가된 Sr(Zr_{1-x}Ti_x)O₃(0≤x≤0.1)계 마이크로파 유전 분말을 고상반응법으로 제조하였다. 원료 중에서 ZrO₂ 분말은 침전법으로 합성하였다. 분말을 성형한 후에, 1550°C에서 4시간 소결하여 이론밀도의 97% 이상을 나타내는 유전체를 얻었다. Zr의 일부가 Ti로 치환됨에 따른 결정구조의 변화를 Rietveld법으로 조사하였고, 첨가체가 유전체의 소결성 및 유전물성에 미치는 영향에 관하여 알아보았다. 또한, EPR spectroscopy와 화학적 습식 분석을 통하여 유전체에 첨가된 Mn 이온의 산화상태를 결정하였다. Ti의 치환량이 증가함에 따라 격자상수들이 직선적으로 감소하였으며, 첨가된 Mn₂O₃는 입성장을 억제시키고 추가적인 Y₂O₃의 첨가는 소결체의 소결 밀도를 증가시키는 역할을 하는 것으로 조사되었다. 제조된 유전체의 마이크로파 영역에서의 유전물성은 유전상수가 30~40이었고, 6 GHz에서의 Q값이 1,200~5,400이었으며 공진주파수의 온도계수가 -67~100 ppm/°C를 나타내었다. 한편, 유전체에 첨가된 Mn 이온의 산화상태는 SrZrO₃에서는 Mn²⁺와 Mn⁴⁺로, Ti이 치환된 Sr(Zr,Ti)O₃에서는 Mn³⁺와 Mn⁴⁺로 존재함을 확인하였다.

ABSTRACT

The effects of Mn₂O₃ and Y₂O₃ additives on the microstructure and dielectric properties of Sr(Zr,Ti)O₃ have been investigated. Powders with Sr(Zr_{1-x}Ti_x)O₃(0≤x≤0.1) composition were prepared by the conventional solid state processing from commercial TiO₂ and precipitation-processed ZrO₂. The powders containing sintering additives of Mn₂O₃ and Y₂O₃ were compacted and then sintered at 1550°C for 4 h to get > 97% relative density. Mn₂O₃ suppressed the grain growth and Y₂O₃ enhanced the density of sintered body. The oxidation state of Mn ions were determined by a chemical wet method and EPR spectroscopy. Mn ions were present as Mn²⁺ and Mn⁴⁺ in SrZrO₃, while as Mn³⁺ and Mn⁴⁺ in Ti-substituted Sr(Zr,Ti)O₃. With the substitution of Ti, the lattice parameters of SrZrO₃ decreased and its dielectric constant increased with remarkable decrease in Q value. The dielectric constant of Sr(Zr,Ti)O₃ was in the range of 30 to 40, Q values 1,200~5,400 at 6 GHz and temperature coefficient of resonant frequency -67~100 ppm/K.

Key words : Microwave dielectrics, Strontium zirconate, EPR, Mn valency, Rietveld method

1. 서 론

여과기(filter)나 발진기로 쓰이는 유전체 공진기(resonator)는 통신기기의 필수 부품으로 근래에는 기

기의 소형화에 효과적인 세라믹스 유전체 공진기가 많이 연구되고 있다. 마이크로파에서 사용되는 유전체 공진기는 사용주파수에 대응한 적당한 크기의 비유전율을 가져야 하고, 마이크로파 대에서의 유전손실이 적어야

하며, 공진주파수의 온도계수가 0에 가깝게 적어야 한다. 이러한 유전특성을 만족시키기 위해 많은 세라믹스 유전체들이 연구되고 있다.

마이크로파 유전체 공진기의 주류를 이루고 있는 titanate계에 비하여 상대적으로 많이 연구되어 있지 않은 zirconate계인 SrZrO_3 는 페로브스카이트형 구조이며, 난소결성으로 소결에 고온이 필요한 유전체료이다. 이 재료의 마이크로파 대에서의 유전물성은 유전상수가 약 30정도이고 품질계수(Q)는 200(7 GHz에서)이며 공진 주파수의 온도계수는 $-60 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 으로, 이 계의 유전물성을 향상시키기 위하여 Zr의 일부를 Ti로 치환시킨 $\text{Sr}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 계에 대한 연구¹⁾가 이루어졌다. 근래에는 이 계에 첨가제와 제조공정 개선을 통한 소결성과 유전물성의 향상에 관한 연구²⁾ 결과가 보고된 바 있다. 또한, Yamada 등³⁾은 다단습식법으로 만들어진 SrZrO_3 와 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 유전체에서 각각 6,100(9 GHz에서)과 4,200(6 GHz에서) 정도의 높은 품질계수를 갖는 유전체를 제조하였으며, 이 계의 유전체 제조시 첨가물로 Y_2O_3 를 이용하여 소결성과 유전물성을 증가시키고자 한 연구도 진행되었다.

본 연구에서는 마이크로파 유전체 공진기 재료로 페로브스카이트형 구조를 가진 $\text{Sr}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) 조성에 대하여, Zr에 대한 Ti의 치환 효과와 함께 유전체 제조시 Mn_2O_3 및 Y_2O_3 등을 첨가하여 소결체의 소결밀도와 미세구조로부터 소결성에 미치는 첨가제의 영향을 조사하였고, 마이크로파 대에서의 유전물성을 측정하여 첨가제들이 유전특성에 미치는 영향에 관하여 고찰하였다. 그리고 SrZrO_3 에서 Zr의 일부가 Ti로 치환됨에 따라 변화하는 격자구조를 Rietveld 해석법에 의한 X-선 회절 분석법을 수행하여 격자상수들의 변화에 대하여 알아보았다. 한편, 유전체에 Mn이 첨가된 경우에 고온에서의 소결에 따라 수반되는 첨가된 Mn 이온의 산화상태를 조사하기 위하여 화학적 습식 분석(산화-환원 적정법)과 EPR(Electron Paramagnetic Resonance) 분석을 수행하였다.

2. 실험방법

출발원료로 SrCO_3 , TiO_2 , Mn_2O_3 및 Y_2O_3 등은 순도가 99.9%인 고순도 화학연구소(일본)의 시약들을 사용하였다. 그리고 ZrO_2 의 경우에는 대부분의 시약에 HfO_2 가 1-2% 정도 함유되어 있으므로 이를 배제시키고 고순도의 입자크기가 제어된 분말을 얻기위해서 99.99%의 zirconyl chloride(Aldrich사)로부터 본 연구자들에 의해 보고⁴⁾된 바 있는 침전법에 의하여 평균입경이 0.3 μm 인 ZrO_2 미세분말을 합성하여 사용하였다.

원료로부터 $\text{Sr}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) 조성대로 원료들을 칭량하여 polyethylene jar에 넣고 zirconia ball을 사용하여 에탄올 속에서 20시간 혼합한 후 건조시켜 혼합분말을 얻었다. 혼합분말은 공기 중 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 승온속도로 $900 \sim 1,200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 유지하여 하소하였다. 각 온도에서 하소된 분말에 대하여 X-선 회절분석기(Rigaku사, model DMAX-33)로 결정상을 조사하였다. 하소물에 대하여 각기 0.1 mol%의 Mn_2O_3 , Y_2O_3 를 첨가하여 20시간 동안 다시 습식 분쇄 및 혼합하여 건조하였다. 이 분말들을 15 mm ϕ × 20 mmh 원주형으로 가성형한 후 200 MPa의 압력으로 정수압 성형하여 공기 분위기 중에서 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 승온속도로 $1,500 \sim 1,600^\circ\text{C}$ 에서 4시간 열처리하여 소결체를 제조하였다. 소결체의 소결밀도를 ASTM-20 규정에 따라 아르키메데스법으로 정하였다. 그리고 X-선회절분석에 의해 얻어지는 격자구조를 기준으로 하여 계산된 이론 밀도로부터 상대밀도를 정하였고 미세구조를 주사전자현미경(JEOL사, JSM-840A)으로 관찰하였다.

격자구조의 분석을 위하여 시편은 분말화된 시료를 유리 cavity holder에 지지시켜 제조하였다. 소결체를 분쇄하여 X-선회절분석기로 $\text{CuK}\alpha$, Ni filter, 40 KV-40 mA의 조건으로 작동하여 회절패턴을 얻었다. 이때 관찰 조건은 step scanning($0.04^\circ/\text{step}$)으로 $20 \sim 120^\circ$ 의 2θ 범위에서 수행하였고 각 step의 유지시간은 주 회절 피크의 누적된 강도가 15,000 counts 이상이 되는 범위에서 선택하였다. 격자상수는 X-선 회절무늬의 Rietveld 해석법을 이용하여 분석하였고 Rietveld 해석 및 회절패턴의 계산은 프로그램 RIETAN(RIETveld ANalysis)⁵⁾을 이용하였다.

소결된 유전체에 첨가된 Mn 이온들의 산화상태를 조사하기 위하여 Ren 등⁶⁾이 보고하였던 화학적 습식 분석 방법에 의해, 시료를 진한 황산에 용해시키고 일정량의 Fe^{2+} 를 함유하는 묽은 황산 용액을 가해 희석시킨 후 침전되는 SrSO_4 를 여과하여 제거시켰다. 여과 용액 중에 높은 산화상태에 있는 Mn 이온을 환원시키는데 소비되고 남게되는 Fe^{2+} 를 지시약으로 p-Diphenylamine sulfonic acid sodium salt를 사용하여 V^{5+} 용액으로 산화환원 적정하므로써, 소비된 Fe^{2+} 의 양을 구하여 각 조성에서 Mn 이온의 평균산화수를 결정하였다. EPR 스펙트럼은 시편을 곱게 갈아서 325 mesh체를 통과한 분말을 시료관에 넣어 Bruker사의 ER 031 X-band spectrometer를 사용하여 실온에서 9.75 GHz로 tuning하여 측정하였다.

마이크로파 대에서 유전물성의 측정을 위해 통상 고주파와의 분리가 잘 되도록 소결체를 직경에 대한 두께의 비가 0.4 정도가 되도록 절삭하여 측정용 시편으로

하였다. 측정은 Hakki-Coleman법⁷⁾에 의해 수행하였고 network analyzer로는 HP 8720C model이 사용되었다. 확인된 TE₀₁₁ mode의 공진주파수 f₀, 반가폭 f₂-f₁, 삽입손실 IL₀[dB]을 측정하여 다음 식으로부터 무부하 Q_u값을 구하였다.

$$Q_u = \frac{Q_L}{1-a_c}, \quad Q_L = \frac{f_0}{f_2 - f_1}, \quad a_c = 10^{-IL_0/20}$$

이렇게 구한 Q_u와 f₀ 및 유전체의 치수로부터 유전율과 유전손실 탄젠트를 구하였고 유전손실 탄젠트의 역수로부터 품질계수 Q값을 계산하였다. 공진주파수의 온도계수는 20°C와 80°C에서의 공진주파수를 측정하여 다음 식으로 구하였다.

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{20}}{f_{20}} \times 10^6$$

3. 결과 및 고찰

3.1. Sr(Zr,Ti)O₃계 분말 제조 및 특성

조성에 맞도록 탄산염과 산화물 원료 분말들의 혼합과 하소에 의한 고상반응법으로 Sr(Zr_{1-x}Ti_x)O₃(0 ≤ x ≤ 0.1)계 분말들을 제조하고, 여기에 첨가제로 0.1 mol%의 Mn₂O₃만을 첨가한 경우와 Mn₂O₄와 Y₂O₃를 동시에 각각 0.1 mol% 첨가한 분말을 제조하였다.

Fig. 1에 700°C~1,000°C의 온도에서 각각 2시간 동안 하소시킨 Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ 조성의 분말에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 800°C까지 나타나고 있는 원료분말들의 피크가 900°C의 열처리에 의해서

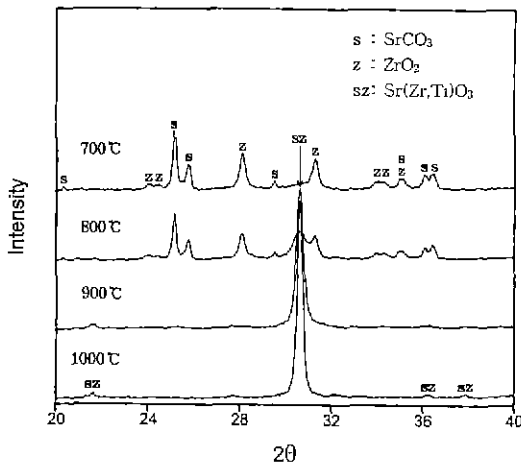


Fig. 1. XRD patterns of Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ powders calcined at various temperatures.

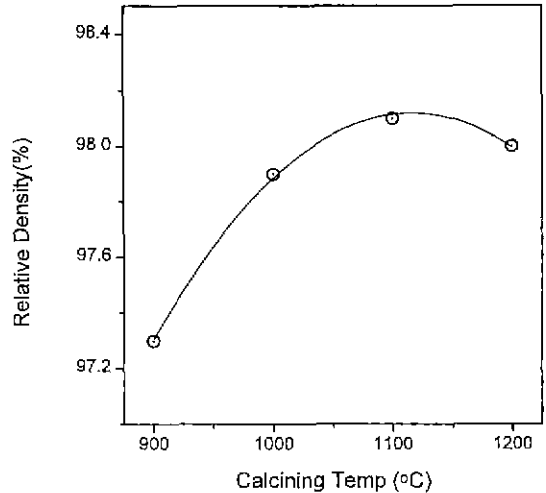


Fig. 2. Relative densities Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃/Mn,Y dielectrics sintered at 1550°C for 4 h on calcining temperature changes.

완전히 사라지고 그 이상의 온도에서는 주 피크의 강도가 커지는 것을 제외하고는 변화가 없음을 볼 수 있다. 즉 혼합분말의 부분적인 SrCO₃의 분해로부터 다른 중간상을 거치지 않고 Sr(Zr,Ti)O₃ 상이 점진적으로 생성되기 시작하여 900°C가 되면 반응이 완료되는 것으로 판단된다. 일반적인 고상법의 경우에는 이 계의 분말 합성에 1,000°C 이상의 고온⁸⁾이 요구되는 것과는 달리 습식법으로 미세한 ZrO₂ 분말을 합성하여 원료로한 것은 보다 저온인 900°C의 열처리 온도에서 단일상의 분말을 얻을 수 있었다. 이것은 Yamada 등²⁾의 습식법에 의한 Sr(Zr,Ti)O₃계 분말 제조시의 하소 온도와 비슷한 결과로, ZrO₂ 미세 분말을 사용하는 것이 보다 저온에서 단일상의 Sr(Zr,Ti)O₃계 분말을 얻는데 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 2에 Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ 조성에 대하여 각기 다른 온도에서 하소된 분말을 1,550°C에서 4시간 소결하여 얻은 소결체의 상대 밀도를 나타내었다. 900°C로부터 단일상의 분말이 합성되지만 소결체의 상대 밀도 측정 결과로부터 1,100°C에서 하소시킨 분말이 가장 높은 밀도를 나타내었다. 이것은 하소 분말의 미세화 외에도 분말 입자가 갖는 충전성 등의 다른 요소도 소결에 영향을 준다는 것을 의미하며, 1,200°C에서 열처리 한 경우에 상대 밀도가 낮아지는 것은 높은 하소온도로 인하여 하소된 분말의 분해가 어려워져서 소결의 구동력이 낮아지기 때문인 것으로 추정된다.

3.2. Mn₂O₃ 및 Y₂O₃ 첨가에 따른 Sr(Zr,Ti)O₃ 분말의 소결거동

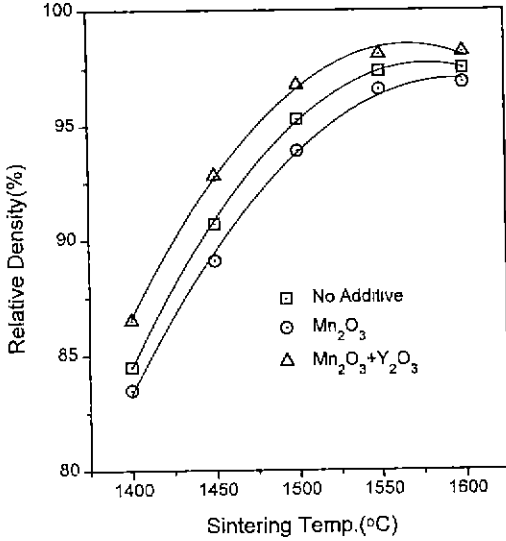


Fig. 3. Relative densities Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ dielectrics on sintering temperature changes.

Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ 조성 분말들에 대하여 Mn₂O₃ 및 Mn₂O₃-Y₂O₃ 첨가 효과를 조사하기 위하여 소결온도 변화에 따른 소결체의 상대밀도 측정 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 첨가제의 첨가에 관계없이 소결온도가 1,400°C로부터 1,600°C로 증가함에 따라 소결밀도도 증가하고 있다. 그러나 Mn₂O₃만이 첨가된 경우에는 첨가되지 않은 경우보다 소결밀도가 감소되었으나 Mn₂O₃-Y₂O₃ 첨가의 경우에는 전 온도범위에 걸쳐 소결밀도가 증가되는 것으로 보아 Y₂O₃의 추가적인 첨가가 소결성의 향상에 효과적으로 작용한다는 것을 알 수 있으며, 1,550°C 이상의 소결온도에서 97% 이상의 상대밀도를 나타내었다.

Fig. 4에 SrZrO₃와 Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ 조성에 대하여 1,550°C에서 4시간 열처리한 소결체들의 과단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 제시하였다. 사진 (a), (c) 및 (e)에서 보는 바와 같이 기공들이 보이는 하지만 SrZrO₃계에서는 첨가제의 첨가 유무에 관계없이 소결체들의 입자 크기가 모두 1 μm 정도인 것을 알 수 있다. 한편, Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃계 소결체들의 경우에는 이와 다른 양상을 보여 주고 있다. 사진 (b)에서와 같이 첨가제가 없는 Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ 소결체는 SrZrO₃에 비하여 상대적으로 큰 3 μm 정도의 입자 크기를 갖는데 이는 ZrO₂를 대신하여 상대적으로 낮은 소결 온도를 갖는 TiO₂가 치환됨에 따라 고온에서의 소결 중에 입성장이 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 Mn₂O₃가 첨가된 (d)와 Mn₂O₃, Y₂O₃가 함께 첨가된 (f)의 경우에는 입자 크기가 1 μm 정도로 작아지는 것으로 보아 Mn₂O₃

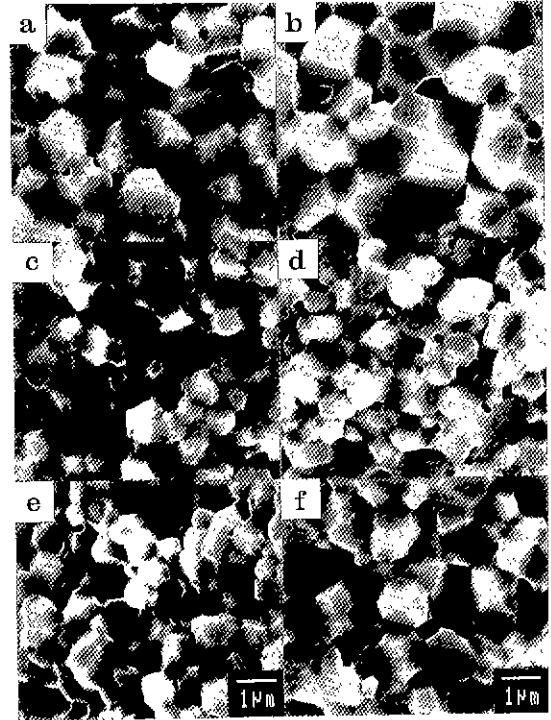


Fig. 4. SEM photographs of dielectrics sintered at 1550°C for 4 h. (a) SrZrO₃ (b) Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ (c) SrZrO₃:Mn (d) Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃:Mn (e) SrZrO₃:Mn, Y (f) Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃:Mn, Y

의 첨가가 효과적으로 입성장을 억제하고 있음을 알 수 있다.

3.3. Sr(Zr_{1-x}Ti_x)O₃의 조성변화에 따른 결정구조의 변화

일반식 ABO₃인 페로브스카이트 구조를 갖는 SrZrO₃의 상온에서의 결정구조에 관하여 여러 문헌들에 의하면 변형된 입방정(pseudocubic) 구조로 해석하기도 하고, 사방정 구조를 갖는 것으로 보고하기도 하였다. 중성자 회절 분석법을 이용하여 Ahtee와 Glazer 등⁹⁾은 SrZrO₃의 결정구조를 공간군 Pbnm을 갖는 사방정 구조로 규정하였다. 그렇지만 고온 X-선 회절 방법에 의한 최근의 연구결과들에서도 그러한 두 결정구조 모두가 주장되고 있다. Mathews 등¹⁰⁾은 pseudocubic 상으로, Y. Zhao 등¹¹⁾은 Rietveld 해석법을 사용하여 사방정 상으로 해석하였다. 한편, Roosemalen 등¹²⁾은 상온에서의 SrZrO₃의 구조는 pseudocubic이나 사방정 상을 가질 수 있으며 이것은 제조온도나 불순물 등에서 기인 된다고 보고하였다. 여러 연구자들의 결과로부터 그 제조온도가 1,200°C 이하의 온도에서 만들어진 SrZrO₃의 결정상은 pseudocubic 상으로, 1,500°C 이상의 온도 조건에서

제조된 결정상은 사방정 상인 것으로 조사되었음을 알 수 있다. 이것은 높은 온도에서는 산소 부족이나 SrO의 휘발과 같은 결합이 생기게 되어 구조에 영향¹²⁾을 주기 때문인 것으로 추정되고 있다.

본 연구에서 유전체 제조시에는 1,500°C 이상의 온도에서 소결하므로 SrZrO₃의 상을 사방정 구조로 부터 Rietveld 해석법에 따라 정밀화를 수행하였다. 해석과정에는 Ahtee 등⁹⁾의 중성자 회절분석 결과와 International Table¹³⁾에 수록된 공간군(Pbnm)과 원자의 위치에 관한 정보를 적용하였다. Rietveld 해석 데이터에서 정밀화의 정도를 나타내주는 R인자들은 모두 6% 이하로 얻어졌으며, 이렇게 계산된 Sr(Zr_{1-x}Ti_x)O₃의 조성변화에 따른 격자상수와 cell 부피의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. SrZrO₃의 격자상수는 a=5.7934 Å, b=5.8137Å, c=8.2006 Å이고 cell 부피가 276.2 Å³으로 Y. Zhao 등¹¹⁾의 결과와 거의 일치하였다. Ti의 치환량의 가장 많은 10 mol%인 경우에는 a=5.7715 Å, b=5.7868 Å, c=8.1645Å이고 cell 부피가 272.7 Å³으로 Zr⁴⁺에 비교하여 상대적으로 이온반경이 작은 Ti⁴⁺의 치환량이 증가됨에 따라 격자상수와 단위 cell 부피가 완만하게 직선적으로 감소되며 격자상수중에서 c축의 변화정도가 가장 큰 것으로 조사되었다.

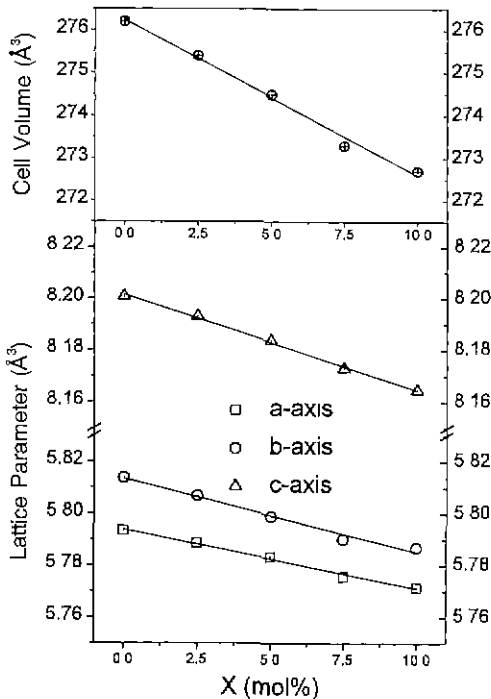


Fig. 5. Changes of lattice parameters in the Sr(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ with Ti content.

Table 1. Valence States of Mn Ions in The Sr(Zr,Ti)O₃ System.

composition	average oxidation number
SrZrO ₃ :Mn	2.7
Sr(Zr _{0.975} Ti _{0.025})O ₃ :Mn	3.3
Sr(Zr _{0.95} Ti _{0.05})O ₃ :Mn	3.4
Sr(Zr _{0.925} Ti _{0.075})O ₃ :Mn	3.6
Sr(Zr _{0.9} Ti _{0.1})O ₃ :Mn	3.7

3.4. 첨가된 Mn이온의 산화상태

Table 1에 산화-환원 적정법에 의하여 분석된 각 조성의 유전체에 첨가된 Mn 이온의 평균 산화수를 나타내었다. 일반적으로 산화를 내에 존재하는 Mn 이온의 산화상태는 Mn²⁺, Mn³⁺ 및 Mn⁴⁺ 등을 고려할 수 있다. 분석 결과로부터 SrZrO₃에 첨가된 Mn 이온의 평균 산화수가 2.7이므로 명백하게 Mn²⁺가 존재하고 있으며 더 높은 산화상태에 있는 Mn이온의 존재도 추정할 수 있다. 한편, Sr(Zr,Ti)O₃계에 첨가된 Mn 이온의 평균 산화수는 3.3 이상이므로 반드시 Mn⁴⁺가 존재하며 보다 낮은 산화상태에 있는 Mn 이온도 존재한다는 것을 알 수 있다. 또한, 이 조성에서 Ti의 치환량이 많아짐에 따라 Mn 이온의 평균 산화수가 증가하고 있는 것으로 보아 Mn⁴⁺로 존재하는 양이 증가하고 있는 것으로 판단된다.

Fig. 6에 각 시료에 대하여 실온에서 측정된 EPR 스펙트럼을 나타내었다. Mn 이온이 첨가되지 않은 Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃의 스펙트럼 (a)에 나타나는 g=1.997에서의 피크는 시료를 고온에서 열처리함으로써 형성되는 Sr-vacancy(V_{Sr})에 의해 기인하는 것으로 Kutty 등¹⁴⁾이 보고하였던 SrTiO₃와 BaTiO₃에 관한 연구 결과와 잘 일치하는 스펙트럼이다. 이 피크는 SrZrO₃ 및 Mn 이온이 첨가된 모든 조성에서 공통적으로 나타나고 있다. 통상 산화를 내에 고용되어 있는 적은 양의 Mn 이온에 의한 EPR 스펙트럼은 전자와 ⁵⁵Mn 핵(I=5/2)의 상호작용에 기인하는 동등한 6개의 선으로 구성되는 한 세트의 초미세 구조(hyperfine splitting structure)를 나타낸다. 첨가된 Mn이 고용되지 않았거나 Mn의 함량이 많을 경우에는 그와 같은 초미세 구조가 사라져 피크의 폭이 넓은(broad) 스펙트럼으로 나타나게 된다. Fig. 6의 (b)와 (c)에 제시된 바와 같이 SrZrO₃:Mn과 Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃:Mn에 대한 스펙트럼에 초미세 구조가 잘 분리되어 나타나는 것으로 보아 첨가된 Mn이 고용되어 있음을 알 수 있다. 그리고 Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃:Mn에 의한 스펙트럼 (c)는 적용된 자기장에서의 피크 위치를 나타내는 g값과 초미세 구조의 선들 사이의 간격에 관계되는 A값이 각각 1.991과 79.4G(gauss)로 전형적인 Mn⁴⁺에 기인¹⁵⁾하는 것이다. Ti를 함유하는 모든 Sr(Zr,Ti)O₃계에서

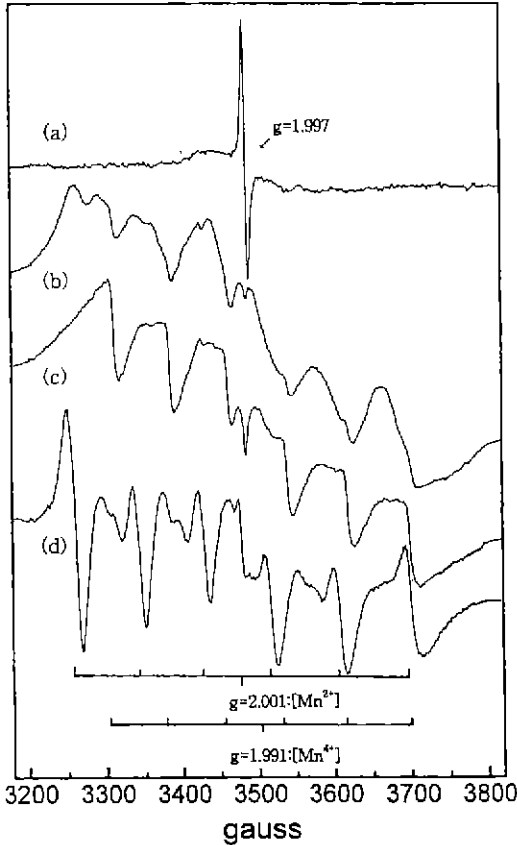


Fig. 6. EPR spectra of dielectric powders. (a) $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ (b) $\text{SrZrO}_3:\text{Mn}$ (c) $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3:\text{Mn}$ (d) reduced- $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3:\text{Mn}$

Mn은 Ti의 치환량에 관계없이 Mn^{4+} 에 기인하는 이와 같은 스펙트럼 만을 나타내며, Mn^{4+} 는 페로브스카이트 구조의 B-자리를 점유¹⁶⁾하는 것으로 추정된다. 그러나 $\text{SrZrO}_3:\text{Mn}$ 에 의한 스펙트럼 (b)는 각기 6개의 선들로 구성되는 두 종류의 초미세 구조를 갖는 복잡한 형태를 보이고 있다. 하나는 앞에서와 같은 $g=1.991$ 이고 $A=79.4\text{G}$ 인 Mn^{4+} 에 의한 것이고, 다른 하나는 $g=2.001$ 이고 $A=87.8\text{G}$ 인 스펙트럼이다. $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3:\text{Mn}$ 시료를 환원(수소) 분위기 중에서 850°C 로 2시간 열처리한 경우에 스펙트럼 (d)와 같이 후자의 피크만이 강도가 증가하여 나타나며 이것은 여러 연구자들에 의한 보고¹⁷⁻¹⁹⁾와 비교하여 Mn^{2+} 에 의한 피크로 판명되었다. 또한, Sr^{2+} 와 Mn^{2+} 의 이온반경에서의 큰 차이와 함께 Mn^{2+} 가 페로브스카이트 구조의 A-자리를 점유하는 경우에는 주위에 12개의 산소 배위에 의해 A값이 95G를 넘는 것으로 보고¹⁷⁾되어 있으므로 Mn^{2+} 는 Mn^{4+} 와 같이 B-자리를 점유하고 있는 것으로 여겨진다. 한편, Mn^{3+} 의 경우에는

요약하자

스핀-격자 이완시간(spin-lattice relaxation time)이 너무 짧아서 10K 이하의 온도에서만 스펙트럼이 나타나는 것¹⁶⁾으로 알려져 있으므로 EPR로는 관찰할 수 없었다.

따라서 $\text{SrZrO}_3:\text{Mn}$ 에서 Mn의 평균 산화수가 2.7인 것과 EPR 분석 결과로부터 Mn이 Mn^{2+} 와 Mn^{4+} 로 존재하며 Desu 등²⁰⁾의 보고와 같이 스펙트럼 상의 직접적인 증거는 없으나 Mn^{3+} 도 존재할 것으로 추정된다. $\text{Sr}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3:\text{Mn}$ 에서는 EPR 분석 결과로부터 Mn^{2+} 없이 Mn^{4+} 에 기인하는 스펙트럼만이 나타나고 있고, Mn 이온의 평균 산화수가 3.3으로부터 3.8까지 증가하고 있는 것으로 보아 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 로 존재하며 Ti의 치환량이 많아짐에 따라 Mn^{4+} 로 존재하는 양도 증가한다는 것을 확인하였다.

3.5. $\text{Sr}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 계 유전체의 유전특성

유전체의 기본조성에 대하여 첨가제가 들어가면 일반적으로 Q값의 저하를 가져오지만 본 연구에서는 Mn_2O_3 , Y_2O_3 의 첨가에 따라 Q값에 큰 차이는 없으며, 유전상수와 공진주파수의 온도계수는 거의 변화되지 않는 것으로 조사되었다. 단지 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 6 GHz에서 측정된 품질계수의 변화를 보면, SrZrO_3 에서는 Mn_2O_3 가 첨가된 경우에는 첨가제가 들어가지 않은 경우보다 Q값이 5% 정도 증가되었고 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 경우에는 Q값이 약간 저하되는 반면에, Ti이 치환된 모든 $\text{Sr}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 조성물에서는 첨가제의 첨가에 관계없이 Q값에 거의 차이가 없었다. 여러가지 요소들이 유전체의 Q값에

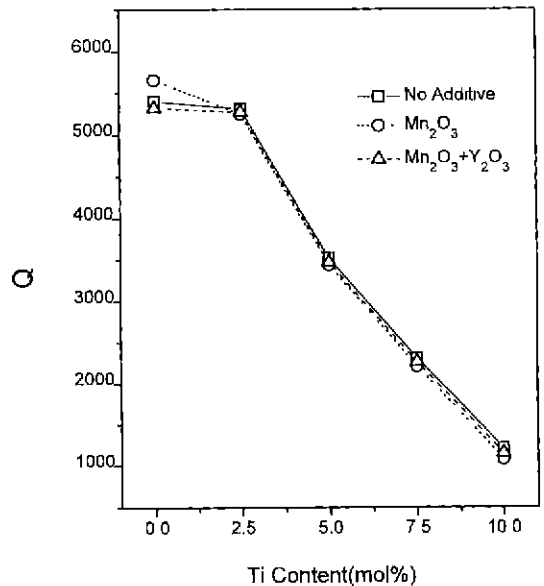


Fig. 7. Changes of quality factor in the $\text{Sr}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ with Ti content at 6 GHz.

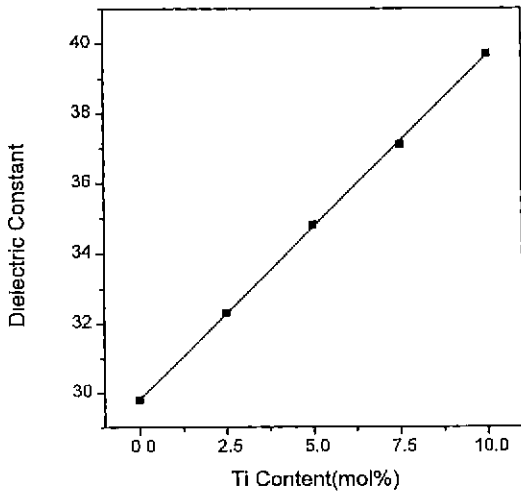


Fig. 8. Changes of dielectric constant in the Sr(Zr_{1-x}Ti_x)O₃;Mn,Y with Ti content.

영향을 주는 것으로 알려져 있지만, Sr(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ 유전체에서는 첨가된 Mn 이온의 산화상태가 조성에 따라 달라지는 것도 Q값의 변화에 관계되기 때문에 것으로 생각된다. 한편, Ti의 치환량 증가에 따른 유전상수의 변화를 Fig. 8에, 공진 주파수의 온도계수 변화를 Fig. 9에 나타내었다. Mn₂O₃-Y₂O₃가 첨가된 경우에 Ti의 치환량이 0.0으로부터 10 mol%로 증가함에 따라 유전상수(ϵ_r)는 30으로부터 40으로 증가하지만 품질계수(Q)는 5,400으로부터 1,200으로 크게 감소하였다. 한편 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 -67 ppm/°C로부터 100 ppm/°C로 증가하였으며, Ti가 5 mol% 치환되었을 때 가장 적은 3 ppm/°C인

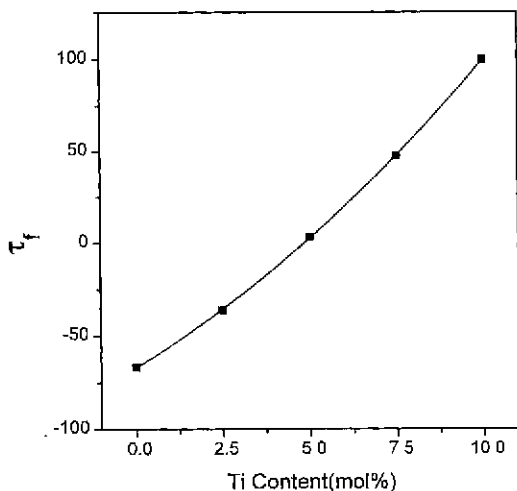


Fig. 9. Changes in temperature coefficient of resonant frequency of Sr(Zr_{1-x}Ti_x)O₃;Mn, Y with Ti content.

것으로 조사되었다.

이러한 결과는 Q값의 경우에 유전손실이 본질적으로 결정구조에 관련되어 불순물이나 결함 등이 존재하면 유전손실이 커지게 되고, 따라서 이에 반비례하는 Q값이 감소하게 된다는 사실과 잘 일치하고 있다. 본 연구에서는 첨가제인 Mn₂O₃, Y₂O₃의 첨가량이 매우 적기 때문에 유전손실에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단되며, 치환되는 Ti의 양이 많아질수록 본래의 SrZrO₃ 결정구조가 변형되어 Q값의 저하를 가져오는 것으로 볼 수 있다. 그리고 유전상수의 경우에 마이크로파 영역에서는 이온분극과 전자분극의 기여에 의해 유전상수가 정해지므로, SrZrO₃와 유전상수가 큰 SrTiO₃($\epsilon_r=255$)가 고용체를 이룸에 따라 이온분극이 강화되어 유전상수를 증가시키는 것으로 판단된다. 또한, 공진주파수의 온도계수도 Ti의 치환량이 증가함에 따라 본래의 SrTiO₃($\tau_f=1.670$ ppm/°C)가 갖는 큰 온도계수에 가까워지는 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

Mn₂O₃, Y₂O₃가 첨가된 Sr(Zr_{1-x}Ti_x)O₃(0≤x≤0.1)계 유전체를 고상법으로 제조하여 첨가제의 영향과 결정구조의 변화, 첨가된 Mn 이온의 산화상태 및 유전물성에 관하여 조사하였다. 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결밀도 측정과 미세구조 관찰로부터 첨가된 Mn₂O₃는 소결체의 입성장을 억제하였고 Y₂O₃의 첨가는 소결밀도를 향상시켰다.
2. 사방정 상인 Sr(Zr_{1-x}Ti_x)O₃는 Zr을 대신하여 치환되는 Ti의 양이 증가할수록 격자상수 및 단위 cell의 부피가 직선적으로 감소하였다.
3. Mn의 산화상태는 SrZrO₃에서는 Mn²⁺와 Mn⁴⁺의 존재를 확인하였고, Ti이 치환된 모든 Sr(Zr,Ti)O₃계에서는 Mn³⁺와 Mn¹⁺로 존재함을 확인하였다.
4. 마이크로파 대에서 유전물성을 측정한 결과 Ti의 치환량이 변화됨에 따라 유전상수는 30~40이었고, 6 GHz에서의 품질계수는 5,400~1,200이었으며, 공진주파수의 온도계수는 -67~100 ppm/°C를 나타내었다.
5. Sr(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ 조성에서 공진주파수의 온도계수가 3 ppm/°C로 0에 가장 가까운 값을 가지며 유전상수는 35이고 품질계수는 3,500이었다.

REFERENCES

1. A. Yamada, A. Watanabe, H. Haneda and S. Shirasaki, "Preparation and Dielectric Properties at Microwave Frequencies of SrZrO₃ by Multi-Stage-Preparation Method," *MRS Int'l Mtg. on Adv Mat*, **3**, 181-187 (1989)

2. A. Yamada, Y. Utsumi, H. Watrai and K. Sato, "Preparation of Sr(Zr,Ti)O₃ Ceramics and Their Dielectric Properties at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3148-3151 (1992).
3. A. Yamada, "Processing and Dielectric Properties at Microwave Frequencies of Sr-Zr-Ti-O System" *Electronic Ceramics*, **24**(124), 11-17 (1993).
4. S. I. Seok, H. K. Jung, M. H. Joo and D. S. Park. "The Preparation and Thermal Decomposition of the Basic Zirconium Sulfate," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(6), 707-712 (1990)
5. F. Izumi, "Rietan, a Software Package for The Rietveld Analysis and Simulation of X-Ray and Neutron Diffraction Patterns," *Rtgaku Journal*, **6**(1), 10-19 (1989).
6. F. Ren and S. Ishida, "Chemical States, Roles and Interrelations of Additives in BaTiO₃ Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(8), 759-766 (1995).
7. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in The Milimeter Range," *IRE Trans. on Microwave Theory Tech.*, **MTT-8**, 402-410 (1960).
8. T. Yamaguchi and Y. Komatsu, "Newly Developed Ternary (Ca,Sr,Ba) Zirconate Ceramics System for Microwave Resonators," *Ferroelectrics*, **27**, 273-276 (1980).
9. A. Ahtee, M. Ahtee, A. M. Glazer and A. W. Hewat, "The Structure of Orthorhombic SrZrO₃ by Neutron Powder Diffraction," *Acta Crystallogr.*, **B32**, 3242-3246 (1976).
10. M. D. Mathew, E. B. Mirza and A. C. Momin, "High-Temperature X-Ray Diffractometric Studies of CaZrO₃, SrZrO₃ and BaZrO₃," *J. Mat. Sci. Lett*, **10**, 305-306 (1991).
11. Y. Zhao and D. J. Weider, "Thermal Expansion of SrZrO₃ and BaZrO₃ Perovskites," *Phys Chem Minerals*, **18**, 294-301 (1992).
12. J. A. M. Roosemalem, P. Vlaanderen and E. H. P. Cordfunke, "On The Structure of SrZrO₃," *J. Solid State Chem.*, **101**, 59-65 (1992).
13. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. A, Kynoch Press, Birmingham, 1983.
14. T. R. N. Kutty, L. D. Devi and P. Murgaraj, "The Changes in Oxidation State of Mn Ions in Semiconducting BaTiO₃ and SrTiO₃ around The Phase Transition Temperatures," *Mat. Res. Bull.*, **21**, 1093-1102 (1986).
15. K. A. Muller, W. Berlinger and K. W. Blazy, "Electron Paramagnetic Resonance of Mn⁴⁺ in BaTiO₃," *Solid State Comm.*, **61**(1), 21-25 (1987).
16. K. A. Müller, "Electron Paramagnetic Resonance of Mn (IV) in SrTiO₃," *Phys. Rev. Lett.*, **2**(8), 341-343 (1959).
17. R. A. Serway, W. Berlinger and K. A. Muller, "Electron Paramagnetic Resonance of Three Manganese Centers in Reduced SrTiO₃," *Phys. Rev.*, **B 16**(11), 4761-4768 (1997).
18. M. Nakahara and T. Murakami, "Electron States of Mn Ions in Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ Single Crystals," *J. Appl. Phys.*, **45**(9), 3795-3800 (1974).
19. B. Henderson, "Paramagnetic Resonance Spectrum of Manganese in Calcium Zirconate," *Proc. Phys. Soc.*, **92**, 1064-1069 (1967).
20. S. B. Desu and E. C. Subbarao, "Effect of Oxidation States of Mn on The Phase Stability of Mn-doped BaTiO₃," *Ferroelectrics*, **37**, 665-668 (1981).