

**(Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub> 및 (Pb<sub>0.63</sub>,Ca<sub>0.37-x</sub>M<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub> (M = Mg,Sr)**



**세라믹스의 고주파 유전 특성**

**Microwave Dielectric Properties of (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub> and (Pb<sub>0.63</sub>,Ca<sub>0.37-x</sub>M<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub> (M = Mg,Sr) Ceramics**

윤중락\*, 이현용\*

(Jung-Rag Yoon, Heun-Yong Lee)

**Abstract**

The microwave dielectric properties of (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub> and (Pb<sub>0.63</sub>,Ca<sub>0.37-x</sub>M<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub> (M = Mg,Sr) ceramics were investigated. In (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub> (X = 0.33 ~ 0.40) ceramics, high quality factor and small temperature coefficients of resonant frequency were obtain in (Pb<sub>0.63</sub>Ca<sub>0.37</sub>)ZrO<sub>3</sub> with perovskite structure. In the case of (Pb<sub>0.63</sub>Ca<sub>0.37-x</sub>Mg<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub>, dielectric constant and temperature coefficients of resonant frequency increased and quality factor decreased due to increase of polarization of A-O bonding. When replacing Ca ion with Sr ion with large ion radius, polarization decreased with increased of bonding length and thus dielectric constant and temperature coefficients of resonant frequency decreased.

**Key Words(중요용어)** : Microwave dielectric(마이크로파 유전체), Dielectric constant (유전상수), Quality factor (품질계수), Temperature coefficient of resonant frequency(공진주파수 온도계수), Bonding length(결합 길이)

**1. 서 론**

최근 이동통신 및 위성통신등 마이크로파를 이용하는 통신기기의 보급이 활발하게 진행됨에 따라 마이크로파 전자부품의 산업적 중요성이 부각되고 있다. 특히, 휴대용 전화기 등과 같은 이동통신 기기에서는 기기의 소형화, 고기능화, 전력의 저소비화등이 강력히 요구되고 있으며 정보 통신량의 급격한 증가에 따라 대역통과필터(Band pass filter) 및 마이크로파 집적회로(MIC, Microwave Integrated Circuit) 등에 고주파용 유전체 세라믹스의 응용이 크게 증대되고 있다<sup>1,2)</sup>.

이러한 고주파 유전체가 통신시스템에 사용되기 위해서는 유전율이 커야 하고 높은 품질계수를 가져야 한다. 또한 공진 회로의 주파수 안정성을 위해 유전체 공진기의 공진주파수 온도계수가 작아

야 한다<sup>3)</sup>.

1970년대 중반부터 유전체 공진기에 관한 연구가 활발히 진행되어 유전율이 20~30 정도인 A(B<sub>1</sub><sup>2+</sup>B<sub>2</sub><sup>5+</sup>)O<sub>3</sub>의 복합 페로브스카이트구조를 갖는 저유전율 재료와 유전율이 30~40 정도인 (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 그리고 유전율이 70~110 정도로서 혼합상을 갖는 고유전율의 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계, BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계가 이미 개발되었다.<sup>4,5,6)</sup>

최근에는 J.Kato<sup>7)</sup>는 PbZrO<sub>3</sub>의 일부분을 Ca로 치환하여 합성한 (Pb<sub>1-x</sub>,Ca<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub> 세라믹스의 X=0.38 조성에서 낮은 유전손실과 함께 공진주파수 온도계수값이 0ppm/°C에 가까우며 110이상의 높은 유전율을 가지므로 기존의 공진기보다 작은 공진기를 제작할 수 있다고 보고하였다. 또한 페로브스카이트 구조에서 B-자리를 차지하고 있는 Zr대신에 Hf,(Fe<sub>1/2</sub>,Nb<sub>1/2</sub>),(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>),(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)를 치환한 복합 페로브카이트 구조에서도 우수한 고주파 유전 특성이 나타남을 보고하였다.<sup>8,9)</sup>

(Pb,Ca)ZrO<sub>3</sub>를 구성하는 PbZrO<sub>3</sub>는 반강유전성을 나타내고,승온시에 승온속도에 따라 상전이 온도인

\* : 명지대학교 공대 전기공학과  
접수일자 : 1997년 3월 7일  
심사완료 : 1997년 6월 21일

230°C 부근에서 강유전성을 보이다가 230°C 이상에서는 상유전성을 나타낸다. 따라서 일반적으로 반강유전성 물질로 알려져 있는데, 이러한 물질들은 유전상수가 작고 유전손실 또한 작은 것이 특징이다.

Pb를 Ca로 일부 치환하면, 큐리 온도가 대단히 낮은  $CaZrO_3$ 로 인하여  $(Pb,Ca)ZrO_3$ 의 큐리온도가 낮은 온도로 이동하므로, 고온상인 상유전상이 상온에서 안정하게 되므로  $PbZrO_3$ 의 높은 고주파대역 유전율과 낮은 큐리온도에 기인되는 작은 공진주파수 온도계수를 얻을 수 있다. 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은  $ABO_3$  형의 단순 페로브스카이트와  $A(B',B'')O_3$ 형 또는  $(A',A'')BO_3$ 형의 복합 페로브스카이트 구조로 나눌 수 있으며 A자리 이온의 종류에 따라 유전 물성이 변화하는 경향을 나타낸다.

따라서, 본 논문에서는  $PbZrO_3$ 에 Pb 일부분을 Ca로 치환한 경우 고주파 유전 특성을 조사하고 본 실험으로부터 얻은 결과를 바탕으로 Ca 자리에 알칼리 토금속족으로 Ca 이온 반경보다 작은 Mg 이온과 이온 반경이 큰 Sr을 치환하여 치환에 따른 결정구조, 미세구조 및 고주파 유전 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 기본 원료는  $PbZrO_3$ , PbO, MgO, SrO, CaO 및  $ZrO_2$ 로서 모두 99% 이상의 순도를 갖는 시약을 사용하였다. PbO의 휘발을 억제하기 위하여  $PbZrO_3$ 를 사용하였으며 PbO 휘발을 보상하기 위하여 전체 시편 무게의 1wt%에 해당하는 PbO를 첨가하였다. 각 원료 분말들을 평량한 후 알코올을 분산매로 하여 지르코니아 볼로 24시간 습식 혼합 분쇄하였다.

혼합 분말을 감압건조기에서 60°C, 1시간 건조하였으며 900°C에서 6시간 하소하여 합성하였다. 하소 분말을 혼합시와 동일한 조건으로 24시간 동안 습식 재분쇄하였다. 건조한 분말에 PVA 수용액을 첨가하여 막자사발로 혼합한 후 200mesh체로 체거름하여 직경이 15mm인 금속제 틀에서 1.0[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다. 소결은 백금상자속에 시편을 넣은 다음 알루미늄 도가니에 넣고 PbO 휘발을 방지하기 위하여  $PbZrO_3+10wt\%$   $ZrO_3$ 의 분위기 분말을 덮은 후<sup>(10)</sup> 승온속도 300°C/h로 하여 1350~1450°C 범위에서 2시간 유지한 후 로냉하는 방법을 택하였다.

소결 시편의 표면을 다이아몬드 페이스트를 이

용하여 연마한 후  $HNO_3(90\%) : H_2O = 1 : 1$ 인 용액에 HF 한 두 방울 첨가한 부식 용액을 이용하여 화학적 부식을 한 후 전자주사현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 소결체의 결정상은 XRD를 이용하여 분석하였으며 격자상수는 Cohen의 최소지승법<sup>(11)</sup>으로 구하였다.

고주파 유전특성은 두장의 은판 사이에서  $TE_{011}$  공진모드를 이용한 B.W. Hakki and P.D Coleman의 방법<sup>(12)</sup>으로 측정하였으며, 같은 지름을 갖고 높이가 3배인 유전체를 제작하여  $TE_{013}$  모드의 유전특성을 측정하여 은판의 표면저항( $R_s$ )을 측정된 후 품질계수를 계산하는 Y. Kobayashi and S.Tanaka의 방법<sup>(13)</sup>으로 품질계수를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수 측정은 Cavity법으로서 측정시 열팽창계수를 고려하여 온도급을 한 세라믹스를 이용하였으며 25°C부터 80°C의 온도범위에서 공진주파수 변화를 측정하여 다음식을 이용하여 공진주파수 온도계수를 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_{oz}} \cdot \frac{df_o}{dT} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]} \quad (1)$$

$f_{oz}$  : 25[°C]에서의 공진주파수

$df_o$  : 25[°C]와 T[°C]사이의 공진주파수의 변화량

$dT$  : 25[°C]와 T[°C]사이의 온도의 변화량

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO_3$ 와 Ca 자리에 Mg 및 Sr을 각각 치환한  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$ (M = Mg, Sr)계를 1400°C에서 2시간 소결한 소결체의 XRD 결과를 나타내었다.  $(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO_3$ 의 결정구조는 J.Kato등<sup>(14)</sup>에 의해  $0.2 < X < 0.5$ 인 경우 R3c 공간군의 rhombohedral unit cell을 갖는다고 발표하였고 Chung<sup>(15)</sup>은 Rietveld 정밀화에 의하여 기본 unit cell 구조로서 공간군은 monoclinic의 특수한 형태인 orthorhombic Cmc21 공간군이라고 보고하였다.

그림 1의 XRD 결과에서  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO_3$ 와  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}Mg_x)ZrO_3$ 의 경우 초격자를 볼 수 있으며 이와 같은 결과는 Pb를 치환하는 Ca 및 Mg 이온 반경이 산소가 이루는 12배위의 중앙에 위치하기에는 너무 작기 때문에 corner로 연결된 oxygen octahedra의 왜곡이 일어나 나타나는 현상으로 이는  $ABO_3$ 형태의 페로브스카이트 구조에 있어서 정의된 허용인자 t로써 설명이 가능하다. 허용인자 t는 다음과 같이 정의되며

$$t = \frac{(R_A + R_B)}{\sqrt{2(R_B + R_o)}} \quad (2)$$

이때,  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_C$ 는 각 이온의 반경이 된다.

일반적인 페로브스카이트 재료에서  $0.95 \leq t \leq 1.0$ 인 조건을 만족할 경우 단순한 입방정 상유전체상을 가지며  $t$ 가 0.95 보다 작을 경우 격자 왜곡이 multiple cell을 가진다.

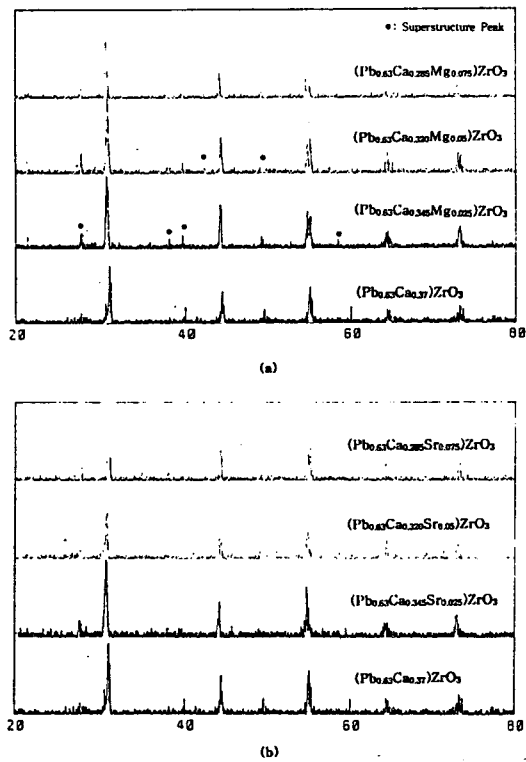


Fig. 1. XRD patterns of  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M = Mg, Sr$ ) sintered at  $1400^\circ C$  for 2 h.

(a)  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}Mg_x)ZrO_3$   
 (b)  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}Sr_x)ZrO_3$   
 그림 1.  $1400^\circ C$ 에서 2시간 소결한  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M = Mg, Sr$ )의 XRD 형태  
 (a)  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}Mg_x)ZrO_3$   
 (b)  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}Sr_x)ZrO_3$

$(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO_3$  조성에서  $X=0.37$ 인 경우  $t$ 는 0.835로  $t$ 가 0.95보다 적으므로 격자 왜곡이 예상되고  $Ca(0.99\text{\AA})$ 보다 이온 반경이 작은  $Mg(0.65\text{\AA})$ 을 첨가한 경우의 XRD 결과 허용인자  $t$ 가 감소되어 격자 왜곡이 증가되고 따라서 초격자 생성이 나타

남을 볼 수 있다. 반대로 이온 반경이 큰  $Sr(1.13\text{\AA})$ 을 첨가한 경우 초격자 생성이 줄어들음을 볼 수 있으며  $Mg$ 나  $Sr$ 을 치환한  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  세라믹스에 대한 XRD 분석결과 결정상은 Chung이 보고한 기본 unit cell 구조로서 공간군은 monoclinic의 특수한 형태인 orthorhombic 구조로 예상된다.

그림 2는  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M=Mg, Ca$ ) 세라

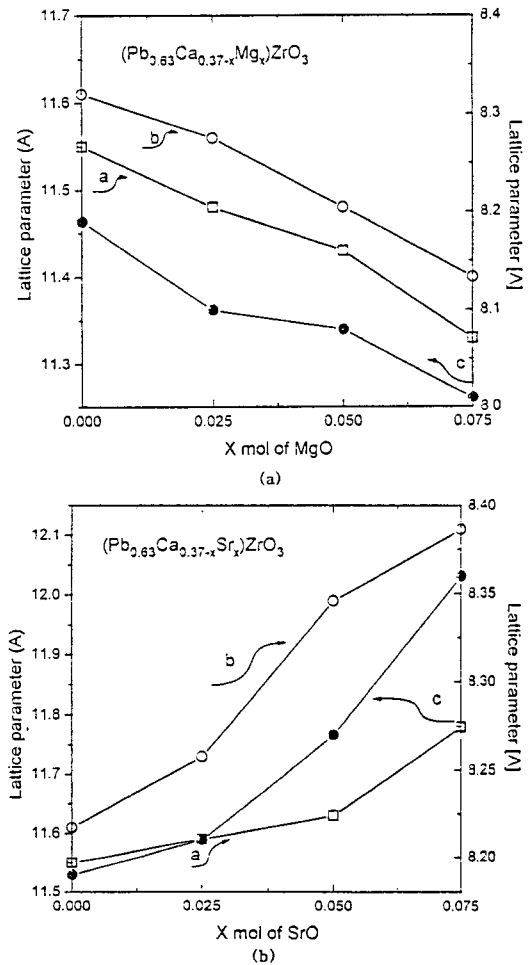


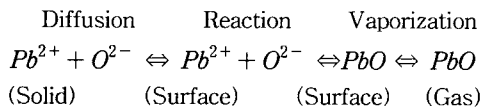
그림 2.  $1400^\circ C$ 에서 2시간 소결한  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M = Mg, Sr$ )의 격자상수  
 (a)  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}Mg_x)ZrO_3$   
 (b)  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}Sr_x)ZrO_3$

Fig. 2. Lattice parameters of  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M = Mg, Sr$ ) sintered at  $1400^\circ C$  for 2 h.  
 (a)  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}Mg_x)ZrO_3$   
 (b)  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}Sr_x)ZrO_3$

믹스에서 Ca대신 A자리에 Mg와 Sr을 치환했을 때 나타나는 격자상수의 변화를 나타내었다. 순수한  $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37})\text{ZrO}_3$  세라믹스의 a,b,c축의 격자상수는 각각 11.55[Å], 11.61[Å] 및 8.19[Å]이고 Ca보다 이온 반경 작은 Mg를 치환할 경우에는 격자상수는 감소하였고 이온 반경이 큰 Sr을 치환할 때는 증가하였다. 이와 같은 결과는 Mg 및 Sr 치환에 따른 단위정 체적의 변화에 기인한 것으로 생각된다.

그림 3은  $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37-x}\text{M}_x)\text{ZrO}_3$  (M = Mg, Sr)계의 소결 밀도 및 시편의 무게 감량을 나타낸 것으로 Mg 및 Sr을 치환한 경우 PbO 휘발에 따른 무게 감량은 1wt%이하로 거의 변화가 없음을 볼 수 있으며  $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37})\text{ZrO}_3$ 의 경우 무게 감량이 3wt%로서 기준에 보고<sup>15)</sup>된 것보다는 5~8wt% 적게 나타났다.

일반적으로 PbO 휘발은 다음 반응으로 나타낼 수 있으며<sup>16)</sup>



표면에서의 PbO 휘발은 상당히 급속하게 이루어지므로 전체 반응을 제어하는 단계는 Pb-결핍층을 통한 Pb와 산소 이온의 확산 반응이라고 보고하였다.

본 연구에서는 표면에서의 PbO 휘발을 억제하

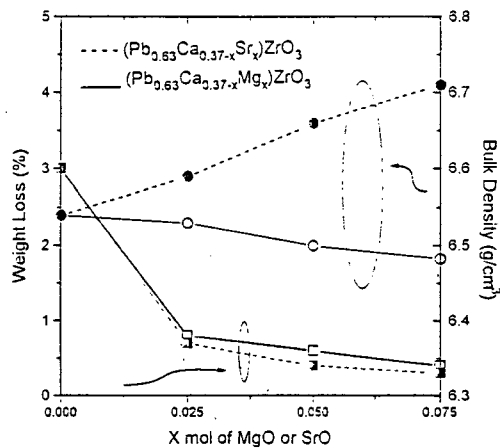


그림 3. 1400°C에서 2시간 소결한  $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37-x}\text{M}_x)\text{ZrO}_3$  (M = Mg, Sr)의 소결 밀도 및 무게 감량

Fig. 3. Bulk density and weight loss of  $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37-x}\text{M}_x)\text{ZrO}_3$  (M = Mg, Sr) sintered at 1400°C for 2 h.

기 위하여  $\text{PbZrO}_3$ 을 사용하고 전체 시편 무게의 1wt%에 해당하는 PbO 첨가하고 소결시 분위기 분말을 사용함으로써 PbO 휘발이 기준에 보고보다 적게 나타난 것으로 생각된다. Mg 및 Sr를 치환한 경우, 무게 감량이 적게 나타나는 원인은  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 의 경우와 마찬가지로 PbO의 휘발에 관계하는 활성화 에너지가 크게 변화하지 않는 결과로 예상된다.

소결밀도는 Mg를 치환할 경우, 소결밀도가 감소함을 볼 수 있는 데 이와같은 결과는 Ca보다 상대적으로 원자량이 감소하기 때문이며 이와 반대로 Sr을 첨가한 경우에 소결밀도가 급격히 증가함을 볼 수 있으며 Mg 치환의 경우와 같이 원자량에 따른 것으로 생각된다. 한편 이들 밀도를 상대밀도로 환산한 경우에는 모두 94에서 96%사이의 값을 나타내어 A자리 치환에 따른 치밀화 정도는 크게 바뀌지 않은 것으로 평가되었다.

그림 4는 Sr이 치환된  $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37-x}\text{Sr}_x)\text{ZrO}_3$  세라믹스 소결체의 미세구조를 보여주는 주사전자현미경 사진으로 Sr 치환에 따른 결정립의 변화나 제2상으로 예상되는 입자나 액상의 과다 생성등의 변화를 관찰할 수 없으며 Sr이 치환되지 않은  $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37})\text{ZrO}_3$  경우 기공이 많이 존재함을 볼 수 있다.

그림 5는  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$  조성에서 X = 0.33~0.4이고 소결온도가 1400°C인 경우의 고주파 유전 특성의 변화이다. 유전율의 경우 X의 양이 증가하면 유전율이 110에서 90으로 감소하고 품질계수 Q×f값은 Ca 양이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가함을 볼 수 있다. Ca 치환량이 증가함에 따라 유전율이 감소한 이유는 유전율이 30.5인  $\text{CaZrO}_3$ 와 170인 유전율을 갖는  $\text{PbZrO}_3$ 가 서로 고용체를 형성하면서 감소했다고 볼 수 있으나 보다 근본적인 원인은  $\text{Pb}^{2+}$ 의 이온 분극율 6.21보다  $\text{Ca}^{2+}$ 의 이온 분극율이 3.17로서 상대적으로 작기 때문에 나타난 결과라고 예상 할 수 있다.

Ca 치환량이 증가함에 따라 Q×f값이 증가하는 것은 유전율의 감소하여 이온의 평형 위치로부터 변위가 작아지므로 이에 수반되는 내부 마찰에 의한 손실이 저하되어 나타나는 결과로 예상된다. 또한 공진주파수 온도계수 변화는 Ca양이 증가함에 따라 공진주파수 온도가 감소함을 볼 수 있다.

그림 6은  $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37-x}\text{M}_x)\text{ZrO}_3$  (M=Mg, Sr) 세라믹스의 소결온도 및 치환량에 따른 유전율의 변화를 나타내었다. 소결온도 및 Mg 치환량이 증가함에 따라 유전율이 증가함을 볼 수 있다.

소결 온도에 증가에 따른 유전율의 증가는 소결

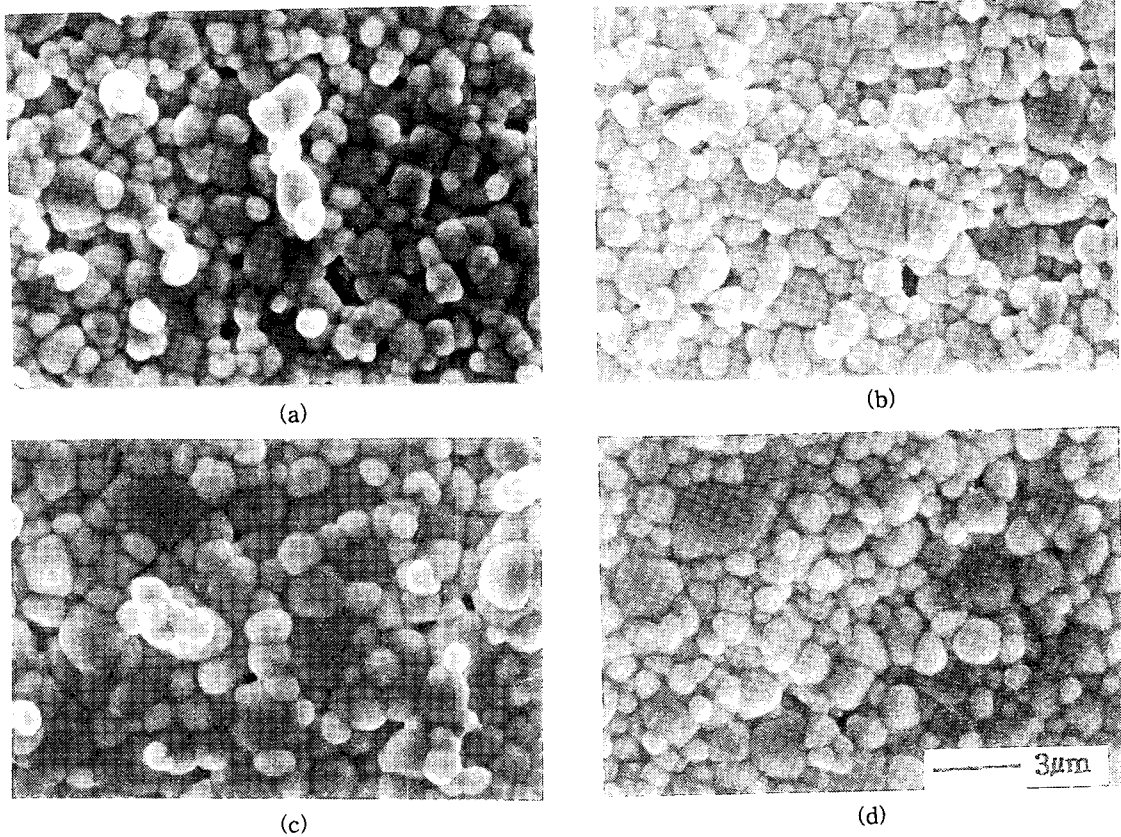


그림 4. 1400 °C, 2 시간 소결한  $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37-x}\text{Sr}_x)\text{ZrO}_3$ 의 Sr 치환에 따른 주사전자현미경 사진  
 (a) 0 (b) 0.025 (c) 0.05 (d) 0.075  
 Fig. 4. SEM micrographs of  $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37-x}\text{Sr}_x)\text{ZrO}_3$  with various Sr substitution sintered at 1400°C for 2 h. (a) 0 (b) 0.025 (c) 0.05 (d) 0.075

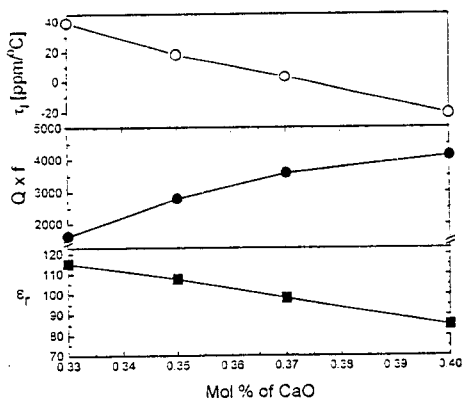


그림 5. 1400 °C, 2 시간 소결한  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$ 의 고주파 유전 특성  
 Fig. 5. Dielectric properties of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$  sintered at 1400 °C for 2 h.

밀도 증가에 따른 재료내의 기공이 감소한 결과로 예상되며 일반적으로 기공은 비유전율이 1이고 공간전하를 생성하여 유전율을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 이온 반경이 작은 Mg 치환을 치환하는 경우 페로브스카이트 구조에서 A자리에 이온 반경이 작은 이온이 치환될 때 A-O 결합 길이 및 격자상수는 감소하게 되며 A이온의 핵과 산소 이온의 핵과의 작용력은 증가하게 되어 분극이 증가하게 된다. 따라서 Mg 치환에 따라 분극이 증가하여 유전율이 증가되는 것으로 예상된다.

이온 반경이 큰 Sr을 치환할 경우 소결 온도가 증가함에 따라 유전율은 향상되지만 치환량이 증가할수록 유전율이 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Mg를 치환할 경우와는 반대로 이온 반경이 큰 Sr이온이 Ca 이온으로 치환함으로써 내부 이온들 간의 거리가 줄어들어 결합 길이가 증가하

고 분극이 줄어들기 때문에 유전율이 감소하는 것으로 예상된다.

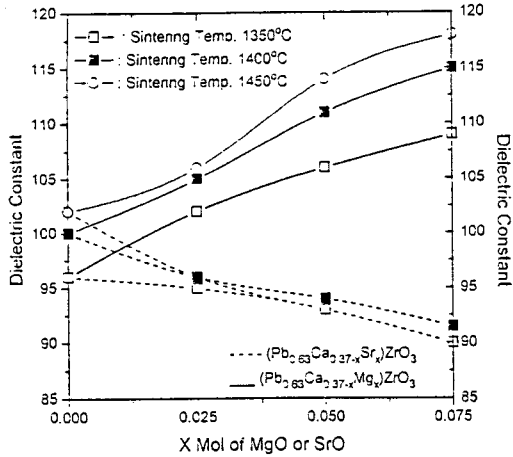


그림 6.  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M=Mg,Sr$ )의 소결 온도에 따른 유전율

Fig. 6. Dielectric constant of  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M=Mg,Sr$ ) with sintering temperature.

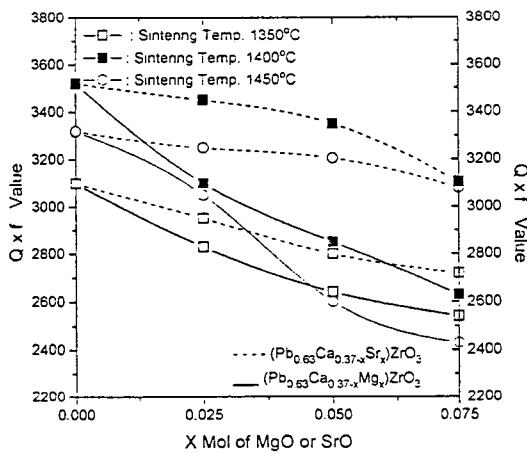


그림 7.  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M=Mg,Sr$ )의 소결 온도에 따른  $Q \times f$  값

Fig. 7.  $Q \times f$  value of  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M=Mg,Sr$ ) with sintering temperature.

그림 7은  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M=Mg,Sr$ ) 세라믹스의 소결 온도 및 치환량에 따른  $Q \times f$ 의 변화를 나타내었다. 일반적으로  $Q \times f$  값은 기공, 이차상, 격자결함, 쌍극자 등에 의해 감소하며 유전율에 대해서도 반비례한다. 소결 온도에 따른  $Q \times f$  값의 변화를 살펴보면 소결 온도가 증가할수록 증가함을 볼

수 있고 소결이 충분히 이루어진 온도부터는 일정하게 유지됨을 볼 수 있다. 한편 동일 소결 온도에서 Mg 및 Sr 치환에 따른  $Q \times f$  값의 변화를 살펴보면 Mg의 경우  $t$  값의 큰 감소로 인한 초격자 생성에 의해 격자상수의 변화되고 격자가 왜곡되어 격자진동을 상호 간섭함으로써  $Q \times f$  값이 감소되며 또한 유전율이 높아 전계에 의해 이온의 평형 위치로부터 변위가 커지고 이에 수반된 내부 마찰에 의해  $Q \times f$  값이 저하된다고 예상된다.

반면에 이온반경이 큰 Sr을 치환한 경우  $Q \times f$ 가 증가할 것으로 예상되는데 실험 결과 예상과 달리 감소함을 볼 수 있으며 앞으로 더 연구할 과제로 생각된다.

그림 8은  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M=Mg,Sr$ ) 세라믹스의 치환량 및 소결 온도에 따른 공진주파수의 온도 계수를 변화를 나타내었다. Mg의 치환량이 증가함에 따라 공진주파수 온도계수가 (+)로 증가하는 양상을 보인다. 공진주파수 온도계수는

$$\tau_f = -\frac{1}{2} \tau_\epsilon - a_f \quad (3)$$

( $\tau_\epsilon$ : 유전율의 온도계수),  $a_f$ : 선 열팽창 계수)

로 표현되고 유전율의 온도계수에 크게 의존함을 볼 수 있다.

유전율의 온도계수를 Bosman 및 Havinga에 따르면<sup>17)</sup> 부피 V의 구의 내부를 유전율  $\epsilon_r$ 인 물질로 채우고 있을 때 등방체인 구의 분극을  $\alpha$ 는 거시적인 관점에서 다음과 같은 Clausius-Mosotti 관계식을 만족한다.

$$\frac{(\epsilon_r - 1)}{(\epsilon_r + 2)} = \frac{1}{3\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha}{V} \quad (4)$$

양변을 압력을 일정하게 하고 온도에 미분하여  $\alpha$ 를  $V(p,T)$ 의 함수로 하여  $\tau_\epsilon$ 에 대해 풀면 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \tau_\epsilon &= \frac{1}{\epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \\ &= \frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{\epsilon_r} \left[ \frac{1}{3\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right]_V \\ &\quad + \frac{V}{\alpha} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial V} \right)_T \cdot \frac{1}{3V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p - \frac{1}{3V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \end{aligned} \quad (5)$$

우변의 제 1항은 부피가 일정할 경우 분극율의 온도 의존성을 나타내고, 열팽창으로 이온간의 거리가 증가하여 나타나는 분극율의 증가는 제 2항에서 알 수 있으며 열팽창에 따른 이온 밀도의 감소에 의한 분극율 감소는 제 3항으로 나타난다.

또한, 원자가 등방체가 아닌 복잡한 재료에 있어서는 dipole field에 기인하는 추가적인 항이 필요하며 이를 위에 식에 대입하면

$$\tau_\epsilon = \frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{\epsilon_r} \left[ \frac{1}{3\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right]_V - \frac{1}{3V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P - K \cdot \Delta \alpha_i \cdot \frac{1}{3V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \quad (6)$$

( $\Delta \alpha_i$ 는 dipole field에 의한 분극율의 증가치,  $K$ 는 비례상수)과 같이된다. 등방체로 가정할 경우, Mg 이온이 Ca이온을 치환했을때 이온 반경이 작은 Mg가 치환됨에 따라 이온간의 거리가 증가하여 나타나는 분극율이 증가되고 증가된 분극율의 진동에 의한 열팽창의 보상<sup>13)</sup>으로 열팽창 계수가 감소되어 유전율의 온도계수가 감소되어 공진주파수 온도계수가 (+)쪽으로 증가됨을 볼 수 있다. 또한, 등방체가 아닌 경우, Mg 치환에 따른 구조에 의한 추가적인 이온 분극율은 유전율만 아니라 유전율의 온도계수를 (-)로 만들어 결과적으로 공진주파수 온도계수를 (+) 쪽으로 증가시킨다고 생각된다.

Sr을 치환함에 따라 공진주파수 온도계수가 (-) 쪽으로 증가하는 양상을 볼 수 있으며 이와 같은 결과는 이온 반경이 작은 Mg와 반대의 현상으로 해석이 가능하다.

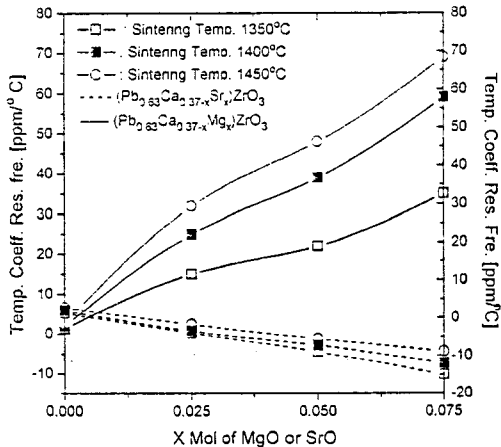


그림 8.  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M=Mg, Sr$ )의 소결 온도에 따른 공진주파수 온도계수

Fig. 8. Temperature coefficients of resonant frequency of  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M=Mg, Sr$ ) with sintering temperature.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO_3$  조성에서 Ca 치환량에 따른 고주파 유전 특성을 조사하고 Ca 자리에

Ca 이온 반경보다 작은 Mg 이온과 이온 반경이 큰 Sr을 치환하여 결정구조 및 고주파 유전 특성을 관찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)  $(Pb_{0.63}Ca_{0.37-x}M_x)ZrO_3$  ( $M=Mg, Ca$ ) 세라믹스의 결정구조는 X의 양에 상관없이 기본 unit cell 구조로서 공간군은 monoclinic의 특수한 형태인 orthorhombic 구조로 예상된다.

2)  $(Pb_xCa_{1-x})ZrO_3$  세라믹스에서  $X = 0.37$ 인 조성에서 유전율  $102, Q \times f$  3490, 공진주파수 온도계수  $3 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 우수한 유전 특성을 얻었다.

3) Ca 이온 대신에 Mg를 치환시킨  $(Pb_{0.6}Ca_{0.4-x}Mg_x)ZrO_3$  세라믹스의 경우 A-O결합에 의한 분극의 증가로 유전율 및 공진주파수 온도계수가 증가함을 볼 수 있으며  $Q \times f$ 는 감소하였다.

4) Ca 이온 대신에 Sr를 치환시킨  $(Pb_{0.6}Ca_{0.4-x}Sr_x)ZrO_3$  세라믹스의 경우 결합 길이의 증가에 의한 분극의 감소로 유전율 및 공진주파수 온도계수가 감소함을 볼 수 있다.

5) 페로브스카이트구조에서 A-자리에 치환된 이온 반경에 따라 고주파 유전특성을 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric ceramics for microwave application," Jpn. J. Appl., 24(suppl. 24-2), pp. 60-64, 1985.
2. W. Wersing, "High frequency ceramic dielectrics and their application for microwave components," Electronic Ceramics, ed., B.C.H. Steele, Elsevier Sci. Pub. Co., pp. 67, New York, 1991.
3. T.Okawa et al., "The Application of Microwave Ceramics," Proc. of 9th IEEE ISAF., pp.367-371, 1994.
4. K.Wakino, K.Minai, and H.Tamura, "Microwave characteristics of  $(Zr, Sn)TiO_4$  and  $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$  dielectric resonators," J. Am. Ceram. Soc., vol. 67, no. 4, pp. 278-281, 1983.
5. S.Nishigaki, H.Kato, S.Yano, and R.Kamimura, "Microwave dielectric properties of  $(Ba, Sr)O-Sm_2O_3-TiO_2$  ceramics," Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 66, no. 9, pp.1405-1410, 1987.
6. D.A.Sagala and S.Nambu, "Microscopic Calculation of Dielectric Loss at Microwave Frequencies for Complex Perovskite  $Ba(Zn_{1/3}$

- $\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ,"J.Am.Ceram.Soc.,75[9], pp. 2573-2581, 1992
7. J.Kato, "Material produces small resonator with high dielectric constant," Jee.pp.114-118,1993.
  8. J.Kato,H.Kagota and K.Nishimoto,"Dielectric Properties of  $(\text{Pb,Ca})(\text{Me,Nb})\text{O}_3$  at Microwave Frequencies," Jpn.J.Appl.Phys 31(9B),pp. 3144-3147, 1992.
  9. K.Hiroshi,K.Junichi,N.Keiji and I.Tatsuya, "Dielectric Properties of Pb-Based Perovskite Substituted by for B-sites at Microwave Frequencies," Jpn.J.Appl.Phys 32(9B),pp. 4332-4334, 1993.
  10. A.I.Kington and J.B.Clack, "Sintering of PZT Ceramics : I. Atmosphere Controll," J.Am. Ceram.Soc.,Vol.66,No.4,pp.253 -256, 1983
  11. B.D.Cullity Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed.,Addison-Wesley Pub.Company INC., pp.363-367,1984
  12. B.W.Hakki and P.D.Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacitance in the millimeter range," IRE Tran. Microwave Theory Tech., 8, pp. 402-410, 1960.
  13. Y.Kobayashi and S.Tanaka, "Measurement of complex dielectric constant by columnar dielectric resonator," (in Japanese), Institute of Electron & Communication Engineers of Japan, CPM, pp. 72-93, 1972.
  14. J.Kato,M.Fuji,H.Kagata and K.Nishimoto, "Crystal Structure Refinement of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$  by the Rietvelt Method," Jpn.J. Appl.Phys 32(9B),pp.4356-4359, 1993.
  15. Tae-Serk Chung, "The effect of crystallographic structure on high frequency dielectric properties of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$  ceramics," Ph.D.Thesis,KAIST, 1996
  16. D.A.Northrop, "Vaporization of Lead Zirconate-Lead Titanate Material," J.Am.Ceram. Soc.,59(9), pp.441-445 (1967)
  17. J.M.Herbert, Ceramic Dielectrics and Capacitors, Gordon and Breach Sci. Pub., Amsterdam, pp.37-50, 1985.
  18. T.Hiuga, "Ordering of  $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$  Ceramics and Their Microwave Dielectric Propertie,"Jpn.J.Appl.Phys.,Vol 28, Suppl.28-2, pp.56-58, 1989.

## 저자소개



### 윤중락

1965년 9월 18일생, 1993년 명지대 공대 전기공학과 졸업(석사)  
 1992년 8월 - 1993년 12월 한국과학기술원 세라믹공정실 근무  
 1994년 - 1996년 한국쌍신전기 선임연구원. 1996년 - 현재 삼화콘덴서 연구소 주임연구원.  
 1994년 8월 - 현재 명지대학교 전기공학과 박사과정



### 이현용

1949년 7월 25일생. 1977년 고려대 공대 전기공학과 졸업(석사)  
 1983년 고려대 공대 전기공학과 졸업(박사). 1992년 9월 - 1994년 7월 영국 Univ. of Scheffield 교환교수. 1979년 - 현재 명지대학교 전기공학과 교수.