

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성 및 Far Infrared Spectrum

박흥수 · 윤기현 · 김응수*

연세대학교 세라믹공학과

*경기대학교 재료공학과

(2000년 1월 12일 접수)

Microwave Dielectric Properties and Far Infrared Spectrum of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics

Heung Soo Park, Ki Hyun Yoon and Eung Soo Kim*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received January 12, 2000)

초 록

마이크로파 대역에서 복합 페로프스카이트 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.65$) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성에 대하여 고찰하였다. Ca 양이 증가할수록 유전 상수는 감소하였고, 유전 상수는 A-site 이온 평균 반경의 세제곱에 비례하였다. $x=0.6$ 일 때 공기중에서 1250°C 3시간 소결시 유전율은 63, QF는 11000 GHz 및 공진주파수의 온도계수(TCF)는 $-14 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ 을 갖는 마이크로파 유전체를 얻을 수 있었다. Ca 양이 증가함에 따라 tolerance factor가 감소하여 TCF는 음의 방향으로 증가하였다. Ca 조성 변화에 따른 고유한 유전 손실 변화를 $50 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 원적외선 반사율을 측정하고, Kramers-Kronig 분석과 고전 조화 진동자 모델(classical oscillator model)을 사용하여 분석하였다. 반사율 곡선으로부터 계산한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성 값은 측정된 유전특성 값의 경향과 잘 일치하였다.

ABSTRACT

The dielectric properties of complex perovskite $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ with $0.5 \leq x \leq 0.65$ were investigated at microwave frequencies. Dielectric constant decreased with increasing Ca content, and was directly proportional to the cube of average ionic radii of A-site. For the specimen of $x=0.6$ sintered at 1250°C for 3 h in air, dielectric constant (k) of 63, QF of 11000 GHz, and the temperature coefficient of resonant frequency(TCF) of $-14 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ were obtained. As Ca content increased, TCF of the specimen negatively increased due to the reduction of the tolerance factor(t). Changes in intrinsic loss with varying Ca content was investigated by the infrared reflectivity spectra ranging 50 to 4000 cm^{-1} , which were calculated by the Kramers-Kronig analysis and classical oscillator model. The relative tendency of microwave dielectric properties of the $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ specimens calculated from the reflectivity data were in good agreement with the results by the post resonant method.

Key words : $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, Infrared reflectivity spectra, Dispersion parameter, Tolerance factor

1. 서 론

최근 이동체 통신의 급격한 보급과 새로운 통신 시스템의 개발에 의해 정보 통신량의 수요가 폭발적으로 증대되고 있으며, 기존의 전자 기기들도 점차 고급화하면서 사용 주파수가 마이크로파 대역으로 이동함에 따라 새로운 마이크로파 유전체 세라믹스의 요구가 증대되고 있다. 이러한 마이크로파 유전체로 사용되기 위해서는 높은 유전상수(k)와 낮은 유전손실 (또는 높은 무부하 Q값($\approx 1/\tan\delta$)), 그리고 안정된 공진주파수의 온도계수(TCF)를 가져야 하는데 이러한 요구조건을 만족시키기 위하여 지금까지 복합페로프스카이트계,¹⁾

BaO-TiO_2 계,²⁾ $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{O}_4(x+y+z=2)$ 계,³⁾ $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm}$)계,⁴⁾ $\text{CaO-Li}_2\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계,⁵⁾ 등 많은 물질들이 연구되어 왔다. 이 중에서 복합 페로프스카이트는 여러 가지 고용체를 형성하여 우수한 유전 특성을 나타내는데 최근에는 비교적 낮은 온도에서 소성이 가능한 Pb-계 복합 페로프스카이트 재료에 대한 연구가 많이 진행되었다. Kato⁶⁾는 $(\text{Pb, Ca})(\text{Me, Nb})\text{O}_3$ 계에서 Me 자리에 원자기가 서로 다른 이온들을 치환함으로써 Ca양에 관계없이 B자리의 평균 이온 반경이 작아짐에 따라 유전상수가 작아진다고 보고하였다. 한편 Ba 복합 페로프스카이트 재료에 있어서 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ⁷⁾는 $k=32$, $\text{QF}=56000$ 를 갖는 반면 Nb^{5+} 자리에 Ta^{5+} 가 치환

된 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃⁸⁾의 경우 $k=24$, $QF=430000$ 의 우수한 유전 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있으나 Pb계의 경우 소결상의 문제점으로 인해 B-site에 Nb⁴⁺ 이온 대신 Ta⁴⁺가 첨가된 재료에 대한 연구는 현재 이루어지고 있지 않은 실정이다. 즉 (Pb,Ca)(Me,Nb)O₃계의 소결시에는 일반적으로 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 유전체 소성시 사용하는 double crucible 법이나 PbZrO₃ 분위기 분말을 사용하지만 Nb⁴⁺ 대신 Ta⁴⁺가 첨가되면 소결 온도가 높아져 이와 같은 방법으로는 적절한 마이크로파 유전 특성을 구현하기가 힘들었다. 그러나 최근 Akabas등⁹⁾은 이종으로 밀폐시킨 백금 도가니를 이용하여 1225°C에서 상대 밀도 95% 이상을 갖는 Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 시편을 제조하였다고 보고하였는데 이 방법을 이용하면 Pb계 유전체라 하더라도 1400°C까지 시편의 분해(decomposition)없이 소결이 가능하다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 Akabas등⁹⁾이 제시한 이종 백금 도가니법을 응용하여 (Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ 세라믹스를 제조하고 Pb/Ca 조성비 변화에 따른 마이크로파 유전 특성을 고찰하였으며 A-site의 평균 이온 반경에 따른 QF 특성 변화를 원적외선 반사율 측정을 통해 규명하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조 및 측정

본 실험에서는 출발 물질로 고순도(99% 이상)의 PbO, CaCO₃, Fe₂O₃, Ta₂O₅를 사용하였으며, 시편제조는 일반적인 산화물 혼합법으로 행하였다. 이 때 페롭스카이트 단일상을 쉽게 얻기 위하여 columbite법¹⁰⁾으로 FeTaO₄를 1100°C에서 4시간 동안 열처리하여 먼저 합성한 후 (Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃의 조성비로 무게를 칭량하여 에틸 알코올을 용매로 하고 지름이 10 mm인 지르코니아 구석을 사용하여 12시간 동안 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말을 백금 도가니에 넣고 전기로에서 300°C/h의 승온 속도로 공기 중에서 900°C에서 3시간 동안 하소한 뒤 24시간 동안 습식 분쇄하여 건조하였다. 건조시킨 분말은 지름이 10 mm인 몰드를 사용하여 700 kg/cm²로 1차 성형한 후 1450 kg/cm²로 등압 성형하였고, 300°C/h의 승온 및 냉각속도로 1050°C~1250°C에서 소성온도를 변화시키면서 30분간 소결하였다. 소결 과정에서 PbO 휘발을 억제하기 위해 Akabas등⁹⁾이 제시한 것과 같이 시편을 동일한 조성의 분말속에 묻어 백금 호일로 밀폐한 후 다시 이것을 PbZrO₃+ZrO₂ 10 wt.%의 분위기 분말과 함께 백금 도가니에 넣어 소결하였다.

하소 후의 생성물 및 미반응 물질의 존재와 소결 후 결정상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석(Rigaku Co., Japan)을 하였다. 소결 시편을 SiC 연마지(#800, 1000, 1200)로 순차적으로 연마한 다음, 0.05 μm의 γ-Al₂O₃ 분말로 최종 연마하고 초음파 세척기로 세척한 후 1000°C에서 30분 동안 열에칭(thermal etching)하였으며 이때도 시편의 분해

를 막기 위하여 백금 호일로 시편을 밀폐한 후 열에칭하였다. 소결 시편의 결정립 크기와 2차상의 생성 등을 관찰하기 위해서 연마면에 대하여 SEM (Jeol, JSM 820, Japan)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였다. Hakk와 Coleman¹¹⁾에 의해 제시되고 Kobayashi와 Tanaka¹²⁾가 보정한 resonant post method를 사용하여 7 GHz에서 마이크로파 유전 특성을 측정하였으며 공진주파수의 온도계수는 cavity법¹³⁾으로 (25~80°C) 온도 범위에서 측정하였다. 표준시료로 Si 분말을 균일하게 혼합한 후 X-선 회절 분석을 하여 소결 시편의 격자 상수를 구하였고, 밀도는 ASTM C373-72¹⁴⁾을 이용하여 측정하여 상대밀도를 계산하였다.

2.2. 원적외선 반사율 측정 및 분석

원적외선 반사율은 측정하기 위하여 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectrometer; FTIR, Bomem DA 8.12, Canada)를 이용하여 50 cm⁻¹~4000 cm⁻¹ 영역에서 측정하였다. 시편의 지름은 7 mm 이상이고, 한쪽면을 거울면으로 잘 연마한 시편을 사용하였다. 공기에 의한 적외선의 흡수를 막기 위하여 시편을 0.4 torr 이하의 진공 챔버에 놓고 반사율을 측정하였다. 반사율 측정시 매번 Au mirror를 기준으로 삼아 시편의 반사율을 Au mirror의 반사율로 나누어 파수(wavenumber)에 따라 상대적인 강도를 얻었다. 스펙트럼의 해상도(resolution)는 4 cm⁻¹이고, 입사각은 7°였다.

반사율 데이터는 Kramers-Kronig 관계식¹⁵⁾을 이용해서 복소유전함수의 실수부와 허수부로 변환하였다. Kramers-Kronig 관계식에서는 파수(wavenumber)를 0에서 ∞까지 적분해야 하는데, 실험적으로 얻어진 반사율 데이터는 50~4000 cm⁻¹ 범위에 국한되므로 반사율은 0 cm⁻¹에서 50 cm⁻¹까지, 그리고 4000 cm⁻¹에서 ∞까지 일정하다고 가정하고 적분을 하였다. Kramers-Kronig 관계식으로부터 구한 복소유전함수의 허수부로부터 분산인자(dispersion parameter)를 구할 수 있다. T-O 포논 주파수(T-O phonon frequency; ω), 감쇄정수(damping constant; γ), j-th phonon의 strength (S_j)는 허수부의 각각의 공진 피크로부터 구할 수 있다. T-O 포논 주파수는 피크의 ε_j(ω) 값이 최고값을 나타낼 때의 주파수이고, 감쇄정수는 ε_j^{''} 피크의 반치폭(FWHM)이고, j-th phonon의 strength (S_j)는 감쇄정수, T-O포논주파수 및 허수부의 피크높이의 함수이다. 고전 조화진동자 모델(classical oscillator model)을 사용하여 Kramers-Kronig 분석으로부터 구한 분산인자를 기본으로 하여 분산인자들을 조금씩 변화시키면서 측정된 영역에서의 반사율 곡선에 가장 근접한 곡선으로 fitting을 하였다. 이때 얻어진 분산인자로부터 유전상수와 유전손실을 계산하였다.

고전 조화진동자 모델은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.¹⁶⁾

$$\epsilon^*(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} + \epsilon_{\infty} \quad (1)$$

여기서, S_j : strength

ω_j : T-O phonon frequency

γ_j : 감쇄정수(damping constant)

ϵ_∞ : dielectric constant caused by the electronic polarization at higher frequencies

n : T-O 포논모드의 개수

식 (1)은 낮은 주파수 영역 ($\omega \ll \omega_j$)까지의 매우 넓은 영역에 걸쳐 적용될 수 있는데, $\omega \ll \omega_j$ 인 경우에 대해 유전상수는 각 포논 모드에서의 유전상수 기여도와 전자분극에 의한 유전상수(ϵ_∞)의 합으로 나타낼 수 있고, 유전손실은 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$\epsilon(0) \doteq \epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \Delta\epsilon_j' \quad (2)$$

$$\tan\delta = \sum_{j=1}^n \tan\delta_j = \frac{\omega \sum_{j=1}^n \Delta\epsilon_j' \gamma_j / \omega_j^2}{\epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \Delta\epsilon_j'} \quad (3)$$

여기서, $\Delta\epsilon_j$: j-th mode contribution to the permittivity

측정한 원적외선 반사를 곡선은 식(1)에 나타낸 고전 조화진동자 모델과 Fresnel 식 (4)을 이용하여 fitting하게 되고, 측정치와 가장 잘 맞는 유전분산인자로부터 식 (2)와 (3)을 이용하여 유전상수와 유전손실을 구하였다.

$$R = \frac{(1 + \sqrt{\epsilon^*})^2}{(1 - \sqrt{\epsilon^*})^2} \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 하소 온도 변화 및 1250°C에서 3시간 소결한 $(\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 세라믹스 시편의 X-선 분석 결과이다. 1000°C 3시간 하소 열처리까지는 완전한 단일상의 $(\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 가 형성되지 않고 pyrochlore상이 일부 존재하였으나 1100°C에서는 입방정 구조의 단일상 페롭스카이트 피크를 얻을 수 있었다. 그러나 본 연구에서는 소결성이 가장 좋은 900°C 3시간을 하소 조건으로 선택하였으며 1250°C 3시간 소결하여도 PbO 휘발에 의한 pyrochlore상의 생성 없이 단일상의 페롭스카이트를 얻을 수 있었다. 또한 1250°C에서 3시간 소결한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 세라믹스 시편의 Pb/Ca 조성비에 따르는 미세구조 변화를 SEM으로 관찰한 결과 조성에 관계없이 모두 결정립 내부에 기공이 일부 존재하므로 결정립 입계 확산이 활발히 이루어졌음을 알 수 있었으며 조성 변화에 따라 결정립 크기도 커다란 변화 없이 약 10~15 μm 정도의 크기를 나타내었다. Fig. 2는 소결후 Pb/Ca 상대량 변화에 따른 겉보기 및 상대 밀도 변화, 유전상수 및 무부하 Q값, 공진 주파수 온도 계수의 변화를 나타내었다. Fig. 2-(a)으로부터 시편의 겉보기

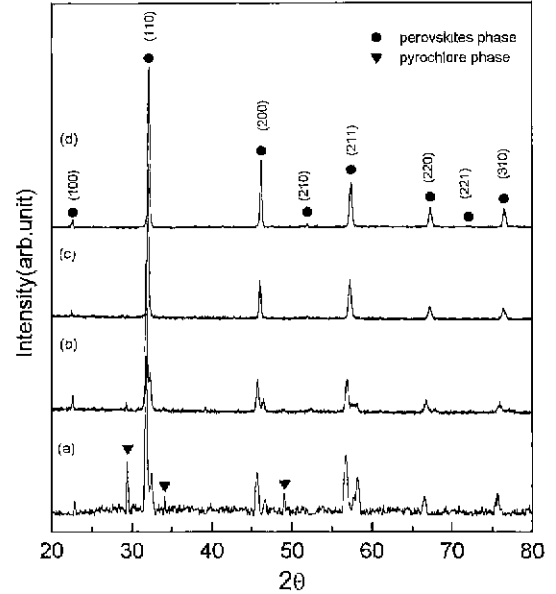


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ powders calcined at (a) 900°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C for 3h and sintered at (d) 1250°C for 3h.

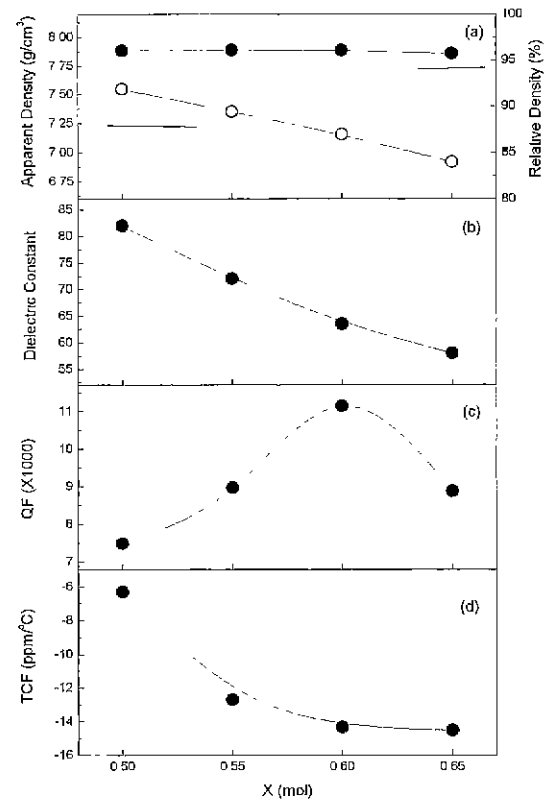


Fig. 2. Apparent and relative density, dielectric constant, QF, and TCF of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ specimens sintered at 1250°C for 3h with variation of x .

밀도는 상대적으로 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ($d_{\text{theo}}=9.610 \text{ g/cm}^3$)¹⁷⁾보다 낮은 밀도를 갖는 $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ($d_{\text{theo}}=5.839 \text{ g/cm}^3$)¹⁷⁾ 양이 많아질수록 감소하였으나 상대밀도는 조성에 관

계없이 1250°C 3시간 소결하였을 경우 95% 이상을 나타내었다. 그리고 Fig. 2-(b)에서 유전 상수(k)는 Ca양이 증가함에 따라 x= 0.5일 때 k는 82에서 x=0.65일 때 k는 58로 감소하였다. 이는 Shannon¹⁸⁾의 보고에 따르면 이온 분극률은 이온반경의 세제곱(r³)에 대략적으로 비례한다. 따라서 본 연구에서의 결과를 유전 상수와 A-site를 차지하고 있는 Pb²⁺와 Ca⁺ 이온들의 몰분율로부터 구한 A-site 평균 이온 반경의 세제곱(r³)의 관계를 살펴보면 Fig. 3에 나타난 것과 같이 (Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ 세라믹스 시편의 유전상수가 A-site의 평균 이온 반경의 세제곱에 거의 선형적으로 비례함을 알 수 있어 A-site에 2개 이상의 이온이 혼합되어 있어도 평균 이온 반경의 세제곱에 비례함을 알 수 있었다. 또한 Fig. 2-(d)는 (Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃의 Pb/Ca 상대량 변화에 따라 공진 주파수 온도 계수(TCF)를 측정된 결과로서 그림으로부터 알 수 있듯이 Ca 양이 증가함에 따라 TCF가 음의 방향으로 증가하였다. Reaney등¹⁹⁾에 의하면 tolerance factor(t)에 따라 TCF가 변하는데 t가 작아질수록 산소팔면체의 뒤틀림에 커져서 온도상승에 따른 에너지가 이러한 산소 팔면체의 뒤틀림을 회복하는데 모두 소진되어 유전 상수의 온도 계수(TCK)는 양의 방향으로 증가하고 그 결과 공진 주파수의 온도계수(TCF)는 음의 방향으로 증가한다고 보고하였다. 따라서 (Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃에 있어서도 x=0.5일 때 t=0.9745에서 x=0.65일 때 t=0.9668로 감소되어 결국 TCF가 음의 방향으로 증가된 것으로 생각된다. 또한 QF의 경우 x=0.6 까지는 7500에서 11000으로 증가하는데 이는 Kagata등²⁰⁾이 보고한 바와 같이 Ca(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃의 마이크로파 유전 특성이 k는 21, QF는 20000, TCF는 -89로서 Ca 양이 증가함에 따라 QF가 증가하는 것으로 생각된다. 그러

나 x=0.65에서는 Fig. 1과 Fig. 2로 부터 Pb/Ca 조성 변화에 따라 결정립 크기나 상대밀도의 변화가 없고 높은 QF를 갖는 Ca (Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃의 양이 증가하였으므로 QF는 증가하여야 하나 실제로는 x=0.6일 때 11000에서 x=0.65일 때 8900 이하로 감소하였다. 따라서 이와 같이 QF가 감소하는 현상은 결정립이나 기공같은 외적인(extrinsic) 요인이 아닌 물질 고유(intrinsic)의 원인에 기인한 것으로 생각되어 이를 고찰하기 위하여 전자, 이온 분극의 변화 및 유전손실을 원적외선 반사율 곡선으로부터 계산하여 Hakki-Coleman 법¹¹⁾으로 측정된 마이크로파 유전특성과 비교하였다.

Fig. 4에 (Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃의 Pb/Ca 상대량 변화에 따라 측정된 반사율 곡선(점선)과 고전조화진동자모델과 Fresnel식²¹⁾을 사용하여 fitting한 곡선(실선)을 나타내었다. 전형적인 복합 페롭스카이트계의 반사율 spectra²²⁾를 나타내고 있고 조성 변화에 상관없이 모두 유사한 경향의 원적외선 반사율 곡선을 나타내고 있으나 Fig.5에서 확인할 수 있듯이 150 cm⁻¹ 이하에서 나타나는 모드들이 Ca양이 증가함에 따라 변하고 있는 것을 알 수 있었다. Last²³⁾는 ABO₃ 페롭스카이트에 있어서 150 cm⁻¹이하에서 나타날 수 있는 IR-active 모드는 A-site 양이온과 BO₆ 팔면체 사이의 격자 진동 모드라고 보고하였다. 따라서 Pb이온 보다 반경이 작은 Ca 이온이 A-site에 들어감에 따라 A-site의 평균 이온 반경이 감소되어 결과적으로 A-site 양이온과 BO₆ 사이의 격자 진동 모드에 영향을 준 것으로 생각된다. Fig. 5에 Kramers-Kronig 분석을 통해 구한 조성 변화에 따르는 복소유

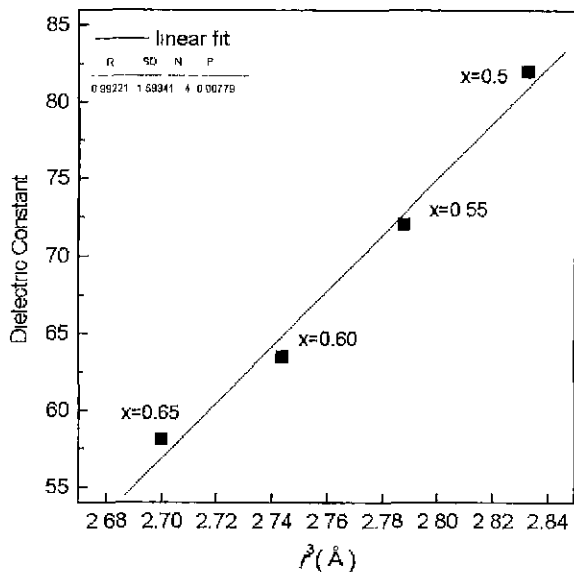


Fig. 3. The relation between dielectric constants and the cube of the radius of A-site cation, r of (Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ specimens sintered at 1250°C for 3 h.

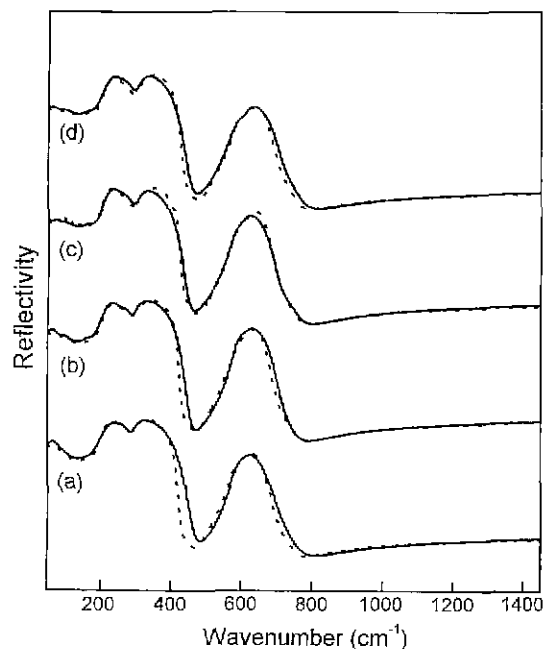


Fig. 4. Infrared reflectivity spectra of (Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ specimens sintered at 1250°C for 3 h : (a) x=0.5, (b) x=0.55, (c) x=0.6 and (d) x=0.65 (-----: measured, ————: calculated).

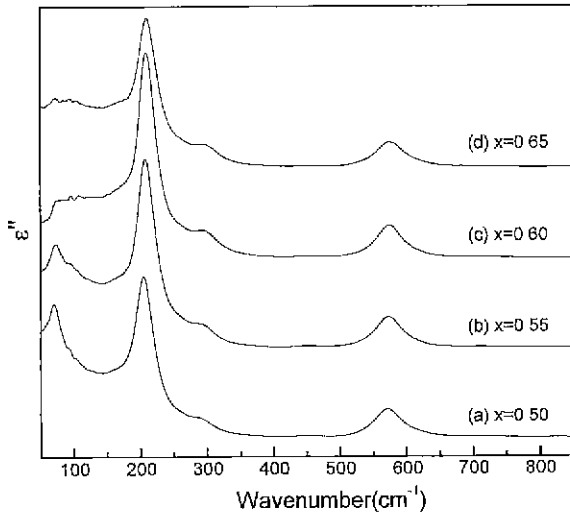


Fig. 5. Imaginary part of the dielectric function calculated from Kramers-Kromg analysis in $(Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ specimens sintered at $1250^\circ C$ for 3 h with variation of x .

전함수의 허수부의 변화를 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 $x=0.6$ 일 때 100 cm^{-1} 이하 영역에서 피크가 급격히 변하고 $150\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 최대 피크의 크기가 제일 크게 나타났다 이와 같은 조성 변화에 따라 피크의 폭과 진폭에서 차이를 보이고 있어 이러한 차이가 분산인자에 영향을 미치고 또한 최종적으로 계산된 유전상수 및 유전손실에 영향을 미치고 있다.

Table 1에 실험 곡선과 가장 잘 맞게 fitting된 최종적인 분산인자(dispersion parameter)를 나타내었다. $(Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 는 조성 변화에 관계없이 모두 10개의 공진 모드로 잘 fitting 된다. Zurmuhlen 등²⁴⁾에 의하면 가장 낮은 주파수에 위치한 모드가 마이크로파 유전손실에 가장 큰 영향을

미친다고 보고하였는데 Table 1으로 부터 알 수 있듯이 $(Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 경우에 있어서도 150 cm^{-1} 이하의 모드에서 가장 크게 유전상수에 기여($\Delta\epsilon_j'$)하는 것으로 나타났고, 유전손실($\tan\delta_j$)의 기여도 역시 50%이상을 나타내었다. 감쇄정수(γ_j)는 포논들의 비조화 거동에 기인하는 것으로 유전손실과 밀접한 관련이 있다. Pb/Ca 조성 변화에 따른 감쇄정수(γ_j) 및 $\tan\delta_j$ 는 낮은 주파수에서의 모드를 비교하면 $x=0.5$ 에서 $x=0.6$ 까지는 감쇄 정수(γ_j) 및 $\tan\delta_j$ 가 감소하다가 $x=0.65$ 에서는 다시 증가하였다. 이러한 결과 계산된 무부하 Q값($=1/\tan\delta$)은 측정된 결과와 마찬가지로 $x=0.6$ 인 시편에서 가장 크게 나타났다. 이는 $x=0.6$ 일 때 이온들 사이의 비조화 거동이 감소한 것으로 설명할 수 있다. Table 2에 분산인자(dispersion parameter)로부터 구한 계산된 유전특성을 나타내었다. 계산된 유전상수와 무부하 Q값의 조성 변화에 따른 변화 경향은 실험값과 잘 일치하고 있으나 계산된 유전 상수가 측정된 유전상수 보다 약간 높은 이유는 기공 등에 의한 영향으로 Bosman 등²⁵⁾이 보고한 바와 같이 다결정 질에서 기공율을 기준하여 계산한 이론적인 유전상수와 비교하면 잘 일치하였다. 따라서 FTIR 분석을 통하여 다결정 질에서 결정립 크기와 기공율등의 외적인(extrinsic) 요인에 따른 유전상수 및 QF 저하 영향을 배제하고 실제 물질의 고유 유전 특성을 고찰할 수 있다. 위의 결과로부터 Pb/Ca 조성비에 따라 A-site 이온의 평균 반경이 변하고 주로 A-site 이온과 BO_6 팔면체 사이의 격자 진동 모드에 영향을 주어 마이크로파 유전특성에 영향을 미친 것으로 생각되어 진다.

4. 결 론

1. $(Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 에서 $0.5 \leq x \leq 0.65$ 인 범위내에서

Table 1. Dispersion Parameters of $(Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ Specimens Obtained from the Best Fit to the Reflectivity Data

j	x=0.5				x=0.55				x=0.6				x=0.65			
	ω_j (cm^{-1})	γ_j (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_j'$	$\tan\delta_j$ ($\times 10^{-4}$)	ω_j (cm^{-1})	γ_j (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_j'$	$\tan\delta_j$ ($\times 10^{-4}$)	ω_j (cm^{-1})	γ_j (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_j'$	$\tan\delta_j$ ($\times 10^{-4}$)	ω_j (cm^{-1})	γ_j (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_j'$	$\tan\delta_j$ ($\times 10^{-4}$)
1	70	34	26.0	4.0540	70	35	22.0	0.4521	70	35	11.0	0.2002	72	45	14.0	0.5108
2	93	61	17.3	0.2419	100	41	10.0	0.0822	100	34	6.0	0.0223	100	40	4.00	0.0728
3	125	74	8.0	0.0779	130	55	7.53	0.0666	125	83	18.0	0.2877	126	78	12.5	0.2248
4	162	66	5.7	0.3678	164	45	5.70	0.0212	166	45	5.0	0.0213	167	49	4.17	0.0269
5	210	45	19.0	0.3924	209	35	19.0	0.0359	214	35	17.0	0.0430	214	40	17.0	0.0418
6	252	70	1.0	0.0229	260	47	1.21	0.0017	263	62	1.40	0.0034	263	62	1.20	0.0053
7	293	36	1.0	0.0057	295	34	1.00	0.0009	303	37	1.00	0.0014	303	37	1.00	0.0014
8	577	48	1.2	0.0040	578	40	1.36	0.0004	573	44	1.37	0.0006	573	55	1.30	0.0008
9	610	47	0.05	0.0006	611	38	0.04	0.00003	599	42	0.12	0.00004	609	40	0.10	0.00005
10	727	140	0.08	0.0006	733	99	0.04	0.00003	732	89	0.06	0.00003	739	94	0.04	0.00003
$\epsilon_\infty = 5.16$				$\epsilon_\infty = 5.41$				$\epsilon_\infty = 5.38$				$\epsilon_\infty = 4.82$				

Table 2. Measured, and Calculated Dielectric Properties of (Pb_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ Ceramics

	Measured		Calculated	
	K _{mea}	QF	K	QF
0.5	81	6914	84	7110
0.55	72	8885	73	9149
0.6	63	11117	66	11128
0.65	58	7140	60	7471

마이크로파 유전 특성에 대하여 고찰하였다. Ca 양(x)이 증가할수록 유전 상수는 감소하였고 유전 상수는 A-site 이온의 평균 반경의 세제곱에 비례하여 변하였다. x=0.6일 때 1250°C 3시간 소결시 유전을 63, QF 11000 및 TCF는 -14 ppm/°C를 갖는 마이크로파 유전체를 얻을 수 있었다.

2. QF는 x=0.5일 때 6900에서 x=0.60일 때 11000까지 증가하였으나 x=0.65일 때 7100으로 감소하였다. 이는 Pb/Ca 조성비에 따라 Ca가 많아짐으로서 A-site 이온과 산소 팔면체사이의 격자 진동 모드가 달라져서 x=0.6일 때 이온들 사이의 비조화 거동이 가장 감소한 때문임을 FTIR 반사율 분석을 통하여 확인하였다.

3. Ca 양이 증가함에 따라 A-site 양이온의 평균 크기가 작아져서 결과적으로 tolerance factor가 감소하여 산소 팔면체의 뒤틀림이 증가함에 따라 시편의 공진 주파수 온도계수는 음의 방향으로 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 교육부 BK21 사업 핵심분야 연구비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- K. H. Yoon, D. P. Kim and E. S. Kim, "Effect BaWO₄ on the Microwave Dielectric Properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 1062-1066 (1994).
- K. H. Yoon, J. B. Kim, W. S. Kim and E. S. Kim, "Effect of BaSnO₃ on the Microwave Dielectric Properties of Ba₂Ti₉O₂₀," *J. Mater. Res.*, **11**(8), 1996-2001 (1996).
- G. Wolfram and H. E. Göbel, "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of Zr_xSn_yTi₂O₄ Ceramics (x+y+z=2)," *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1455-1463 (1981).
- J. M. Wu, M. C. Chang and P. C. Yao, "Reaction Sequence and Effects of Calcination and Sintering Properties of (Ba, Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1599-1605 (1990).
- K. H. Yoon, Y. H. Chang, W. S. Kim, J. B. Kim and E. S. Kim, "Dielectric Properties of Ca_{1-x}Sm_{2x/3}TiO₃-Li_{1/2}Ln_{1/2}TiO₃ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(9B), 5145-5149 (1996).
- J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of (Pb,Ca)(Me,Nb)O₃ at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3144-3147 (1992).
- S. Nomura, "Ceramics for Microwave Dielectric Resonator," *Ferroelectrics*, **49**, 61-70 (1983).
- H. Matsumoto, H. Tamura and K. Wakino, "Ba(Mg,Ta)O₃-BaSnO₃ High-Q Dielectric Resonator," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2347-2349 (1991).
- Mehmet A. Akabas and Peter K. Davis, "Processing and Characterization of Lead Magnesium Tantalate Ceramics," *J. Mater. Res.*, **12**(10), 2617-2622 (1997).
- S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-50 (1982).
- B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **8**, 402-410 (1960).
- Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator," *Tech. Rept. CPM 72-33*, Institute of Electron and Communication Engineers of Japan (1972).
- T. Nishikawa, K. Wakino, H. Tanaka and Y. Ishikawa, "Precise Measurement Method for Temperature Coefficient of Microwave Dielectric Resonator Material," *IEEE MTT-S Digest*, 277-280 (1987).
- ASTM C 373-72, "Water absorption, Bulk density, Apparent porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whitteware Products." (1982).
- W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman and L. E. Howarth, "Far-Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO₃, SrTiO₃ and TiO₂," *Phys. Rev.*, **126**(5), 1710-1721 (1962).
- W. Wersing, pp. Electronic Ceramics, Ed. by B. C. H. Steele, Elsevier Applied Science, London, U.K., pp. 67-119, 1991.
- Francis S. Gallasso, Perovskites and High Tc Superconductors, pp. 175-193, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1990.
- R. D. Shannon, "Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides," *J. Appl. Phys.*, **73**(1), 348-366 (1993).
- Ian M. Reaney, Enrico L. Colla and Nava Setter, "Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr-Based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, part I, **33**(7A), 3984-3990 (1994).
- H. Kagata and J. Kato, "Dielectric Properties of Ca-Based Complex Perovskites at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(9B), 5463-5465 (1994).
- W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlman, Introduction to Ceramics, 2nd Ed., A Wiley-Interscience Publication, pp. 654 (1976).
- K. Wakino, M. Murata and H. Tamura, "Far-Infrared Reflection Spectra of Ba(Zn,Ta)O₃-BaZrO₃ Dielectric Resonator Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1), 34-37 (1986).
- J. T. Last, "Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials," *Phys. Rev.*, **105**(6), 1740 (1957).
- R. Zurmuhlen, J. Petzelt, S. Kamba, V. V. Voitsekhovskii, E. Colla and N. Setter, "Dielectric Spectroscopy of Ba(B_{1/2}Ba_{1/2})O₃ Complex Perovskite Ceramics: Correlations Between Ionic Parameters and Microwave Dielectric Pro-

- erties. 1. Infrared Reflectivity Study ($10^{12} \sim 10^{14}$ Hz),” *J. Appl. Phys.*, **77**(10), 5341-5350 (1995).
25. A. J. Bosman and E. E. Havinga, “Temperature Dependence of Dielectric Constants of Cubic Ionic Compounds,” *Phys. Rev.*, **129**(4) 1593-1600 (1963).