

ES-93-02

Ba 결핍이 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃의 마이크로파 유전

특성에 미치는 영향

The Influence of Ba Shortage on the Microwave Dielectric

Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃

이 문 길*, 윤 광 희**, 이 두 희***, 박 창 열****

Moon-kil Lee, kwang-hee Yun, Doo-hee Lee, Chang-yub Park

국 문 요 약

본 연구에서는 소량(1mol%)의 MnO₂를 첨가한 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃에서 미량(x)의 Ba를 결핍 시켜가면서 마이크로파 유전 특성과 소결성, 구조적 특성을 관찰하였다. XRD분석을 통하여 Ba의 부족량이 증가함에 따라 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃에서 B site의 규칙화와 격자 비틀림(Lattice Distortion)이 촉진되었다. 무부하 Q값은 10.5GHz에서 x가 0.01일때 가장 높은 값(8500)을 나타내었으나 이 후에는 급격히 감소하였고 온도 계수는 Ba의 부족량이 증가함에 따라 증가하였고, x가 0.01일때는 약 2ppm/°C 였다.

ABSTRACT

In this study, Sintering behavior, Crystallographic structure, Microwave Dielectric properties of the nonstoichiometric Ba_{1-x}(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ with 0≤x≤0.04 were investigated. A small amount(1mol%) of MnO₂ is doped to the sample to complete the sintering. The degree of Zn and Ta ordering in B site and Lattice distortion were promoted by reducing Ba concentration. At x=0.01, Unloaded Q value reached above 7500 (at 10.5 GHz) ; however, above x=0.01, Q value was greatly decreased, in spite of saturation in Zn-Ta ordering. At x=0.01, The Dielectric constant was 30 at 10.5GHz. and The Temperature Coefficient was estimated as 2ppm/°C.

*, **, ***, **** : 연세대학교 전기공학과

1 장 서 론

최근 통신 정보량의 증대로 인해 이동통신, 원거리통신, 인공위성통신등 마이크로파영역에서의 통신이 증가 추세에 있으며, 그에 따라 실용화를 위한 마이크로파 통신 기기의 소형화, IC(Integrate Circuit)화, 저가격화등이 진행되고 있으나, 공진기의 경우에는 공동공진기(Cavity Resonator)의 사용으로 인해 소형화가 어려웠다. 그러나 높은 유전율, 저손실, 높은 온도안정

성등을 가진 유전체 재료가 개발되면서 유전체 공진기의 실용화가 가능하게 되고 점차 공동 공진기를 대체하게 되었다.

현재 개발된 10GHz이상의 주파수대역에서 높은 Q값을 가지는 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃의 경우, 장시간 소결시 일어나는 Zn과 Ta의 규칙화(ordering)와 ZnO의 휘발에 따른 격자 비틀림의 증가에 따라 Q값이 증가한다는 보고가 있으며[1], Zn을 부족시킨 비화학양론(Nonstoichiometrics)조성을 통하여 XRD 상에서의 이

상의 생성과 시편의 수축이 ZnO의 휘발과 관련되어진다는 보고[2]가 있다.

이에 본 연구는 순수 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 의 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위하여, 소량의 MnO_2 를 첨가하고 Ba를 인위적으로 결핍시켜 비화학양론조성을 만들어 보았고, 그에 따른 규칙화도, c/a (Lattice Distortion rate), 소결성 그리고 제반 마이크로파 유전특성을 측정하여 상호관련성을 관찰하였다.

2 장 실험

본 실험에서는 조성식 $Ba_{1-x}(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 에서 Ba의 양을 x 에 따라 줄여가면서 그에 따른 BZT의 소결 특성 및 마이크로파 유전특성을 관찰하였다.

출발물질로 $BaCO_3$, ZnO, Ta_2O_5 , MnO_2 를 사용하였고, 분말합성은 일반적인 산화물 혼합법을 행하였다. 출발물질을 평량하여 증류수를 용매로 하여 20시간 습식 혼합하고 충분히 건조한 후, 60mesh를 통과시켜 400 kg/cm^2 의 압력으로 가성형하였다. 이를 Al_2O_3 도가니에 넣고 300°C/h 의 승온속도로 1100°C 에서 2시간 하소하였다.

하소한 분말을 다시 20시간 습식 혼합한 후 80mesh를 통과시켰다. 이 시료분말을 직경8mm의 몰드를 사용하여 1000 kg/cm^2 의 압력으로 가성형한 후 다시 1500 kg/cm^2 의 등압성형(isostatic pressing)을 행하였다. 성형시편을 300°C/h 의 승온속도로 1550°C 에서 2시간 소결하였으며, 이를 다시 1400°C 에서 0시간에서 20시간까지 시간을 변화시켜가며 annealing하였다.

3 장 결과 및 고찰

1. 물리적 특성

x 의 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04만큼 Ba를 결핍시키고 1mol%의 MnO_2 을 첨가한 후, 1550°C 에서 2시간 소결하였고 1400°C 에서 4시간의 Annealing Time을 주었다. 그림1은 Ba결핍량에 따른 밀도의 변화를 나타내었다. 먼저 순수 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 에 1mol%의 MnO_2 를 첨가한 경우를 보면 순수 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 의 이론밀도 (7.953 g/cm^3)[7]의 95%이상의 양호한 소결체를 얻을 수 있었다. 그리고 Ba의 양을 결핍시켜감에 따라 밀도는 증가하여 x 값이 0.02에 이르러서는

이론밀도의 98%이상의 상당히 우수한 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 소량의 Ba 결핍이 격자결함을 만들어 체적확산을 가속화시키고, 이에 따라 소결이 촉진된다고 생각되어 진다. 그러나 x 의 값이 0.03부터는 오히려 밀도가 감소하고 있는 것을 볼 수 있는데, Ba의 부족량에 의해 소결체 내부 기공의 지름이 커지는 경우와 O'Bryan[5], Kawashima등[6]에 의해 설명되어지는 ZnO의 휘발로 인한 $Ba_3Ta_2O_8$ 와 같은 이상의 생성과 Ba의 결핍에 따라 상대적으로 과잉되어 석출되는 Ta_2O_5 가 그 원인이 되는 경우등 두가지 경우를 동시에 생각할 수 있다. $Ba_3Ta_2O_8$ 의 생성과 Ta_2O_5 의 석출은 그림2의 XRD 분석에서 이상의 존재로 예측할 수 있다. ZnO는 대기압력에서 1000°C 부터 승화된다는 보고가 있다[3].

x 가 0.00인 경우에는 초격자회절선은 거의 나타나지 않고 있으나, 28° 와 29° 부근에서 $Ba_3Ta_2O_8$ 와 Ta_2O_5 로 보이는 이상(∇)이 약간 나타나고 있으며 Ba가 결핍된 다른 시편의 분석 결과에서도 크기에 있어서 큰 변화가 없이 계속 나타나고 있다. 다시 XRD 분석 결과를 보면 x 의 값이 증가함에 따라 초격자 회절선(\blacktriangle)이 나타나고 있다. 그림3은 (100)면의 회절선으로부터 구한 규칙화도(S)를 나타내고 있다. XRD상에서 (100)면의 강도는 x 값이 0.00에서 0.01 사이에서 급격히 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이에 상응하여 규칙화도(S) 또한 Ba의 양이 결핍됨에 따라 큰폭으로 증가하여 x 값이 0.03일때는 그 값이 0.76까지 증가하였다. 부정비조성에 의한 공격자등의 격자결함을 발생되고, 이로 인해 각 이온들(특히 B site의 이온들)의 이동이 용이하게 되어 B site의 규칙배열을 촉진시키는 것으로 생각된다. 그리고 x 값이 0.04일때는 약간의 감소를 보이는데 이는 Ba 결핍에 의한 격자결함의 과다에 의해 생기는 역효과로 볼 수 있다.

그림4에서 알 수 있듯이 c/a 의 값은 규칙화도와 상당히 깊은 관련성을 가진 것을 알 수 있다. x 의 값이 0.01에서 c/a 의 값이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. x 의 값이 0.03 경우에 c/a 의 값이 1.230에 거의 육박하고 있는 것을 볼 수 있다. 규칙배열에 의해 생기는 격자비틀림은 (422)면과 (226)면의 분리에서 관찰되어질 수 있으며, 그림5는 각 소결조건에 따른 (422)면과 (226)면의 분리를 나타내고 있다.

2. 마이크로파 유전 특성

그림6은 10GHz 에서 13GHz의 범위에서 측정된 Unloaded Q값과 유전상수를 나타내고 있다. 유전상수의 값은 30에서 큰 변화가 없으며, Q값은 x가 0.01까지 증가하여 8000에 가까운 값을 나타내고 있다. 이는 Q값이 규칙화도의 증가와 B site의 규칙배열에 따른 격자비틀림으로 인한 c/a 값의 증가등과 더불어 증가함을 보인다. 그러나 x의 값이 0.01을 넘어서면 서 부터는 오히려 Q값이 급격히 감소하고 있는 것을 볼 수 있는 데, 규칙화도와 c/a의 값의 x가 0.01이 후 계속 증가하거나 포화되고 있는 것을 고려해 보면 B site의 규칙화에 의한 Q값의 증가로는 이 실험의 결과를 설명할 수가 없다.

시편의 밀도를 고려해 보면 Q값의 증가는 규칙화와 격자비틀림에 더불어 소결성에 따른 격자 성장에도 큰 영향을 받는 것으로 생각되어지며, 내부의 기공, 미반응 물질의 석출, 그리고 이상의 생성등이 시편의 격자성장을 방해하고 또한 Q값의 떨어짐을 초래한다고 생각되어진다. 그리고 x가 0.01에서 분위기 파우더를 넣고 소결해 본 결과 Q값이 2000이하로 오히려 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 이 결과에서 분위기 파우더가 ZnO의 휘발을 억제한다고 보면 x가 0.01에서는 ZnO의 휘발이 규칙화를 촉진시키고 Q값의 향상에 기여한다는 것을 알 수 있다. 그림7은 온도 계수의 변화를 보면 x가 0.00일때는 0에 가까운 값을 나타내고 있으나, 이후 조금씩 증가하는 것을 볼 수 있다.

5 장 결 론

BZT 계의 경우 Ba의 양을 인위적으로 결핍시킴에 따라 결정구조의 규칙배열도 촉진되는 것을 알았다. 소결성은 x의 값이 0.02까지 증가하다가 감소함을 알 수 있다. 그리고 Q값도 x가 0.01일 때 7500정도의 높은 값을 나타내었다. 그러나 x가 0.01에서 규칙화의 포화에도 불구하고 Q값의 감소됨을 보면 Q값의 하락은 규칙화의 영향이 아닌 소결성과 그 외의 요인에 영향을 받는 것으로 보인다.

참 고 문 헌

- [1] S. B. Desu, H. M. O'Bryan, J. Am. Ceram. Soc., 68[10] 546-51 (1985)
- [2] S. Kawashima, Am. Ceram. Soc. Bulletin, vol 72, no. 5, May 1993
- [3] H. Tamura, T. Konoike, J. Am. Ceram. Soc., 67, C59-61 (1986)
- [4] A. J. Jacobson, B. M. Collins, Acta Cryst., B32, 1083-87(1976)
- [5] A. J. Bosman, and E. E. Havinga, Phs. Rev., 129[5], 1593(1963)
- [6] S. Kawashima, M. Nishida, J. Am. Ceram. Soc., 66(6), 421-23(1983)
- [7] F. Galasso and J. Pyle, Inorg. Chem., 2(3), 482-84 (1963)

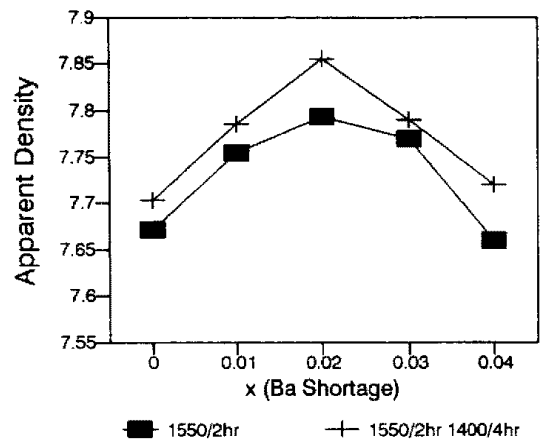


그림 1 Ba 부족에 따른 밀도의 변화

Fig 1 Variation of Density with Ba shortage

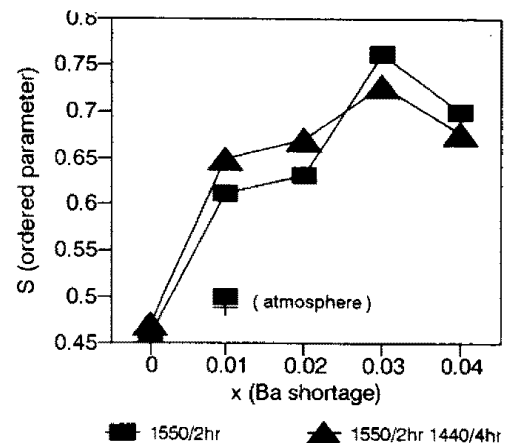


그림 3 Ba 부족에 따른 규칙화도(S)의 변화

Fig 3 Variation of S-Parameter with Ba Shortage

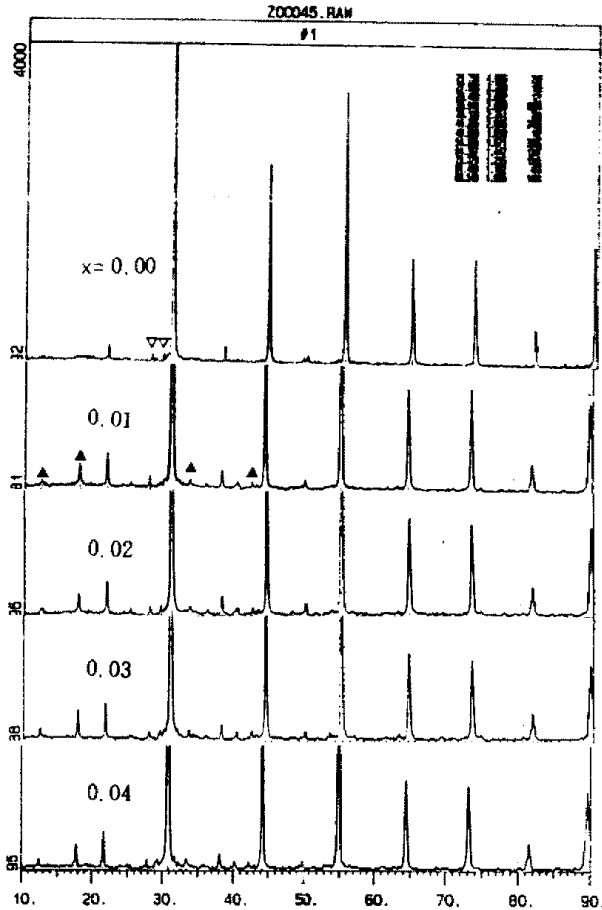


그림 2 Ba 부족에 따른 X-선 회절 모양
 Fig 2 X-ray diffraction patterns with Ba shortage

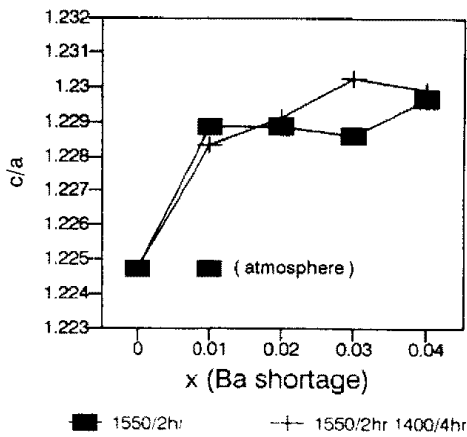


그림 4 Ba부족에 따른 격자상수비(c/a)의 변화
 Fig 4 Variation of Lattice Distortion rate(c/a) with Ba shortage

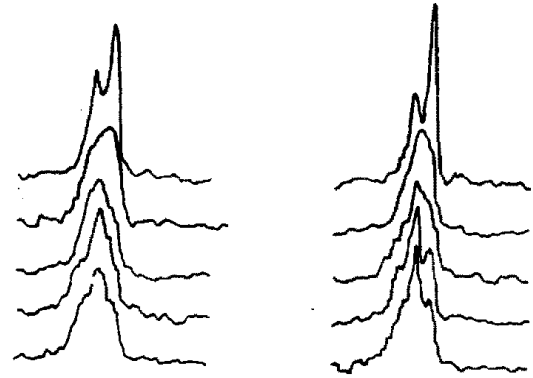


그림 5 Ba 부족에 따른 (226)반사면과 (422)반사면의 모양
 Fig 5 Profiles of The (226) and (422) reflection with Ba shortage

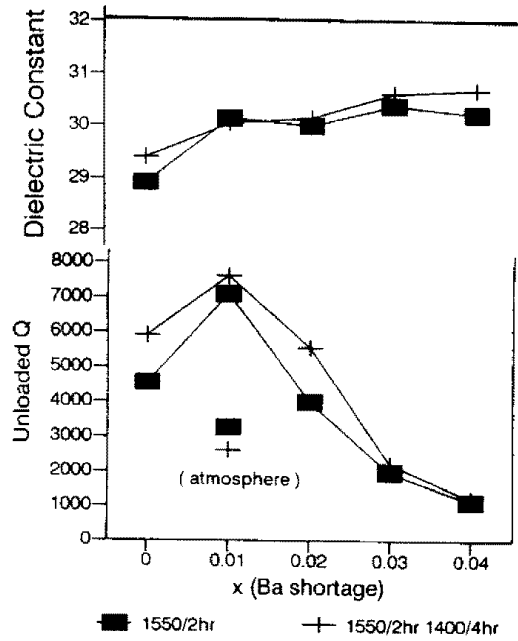


그림 6 Ba 부족에 따른 무부하 Q 값과 유전 상수의 변화
 Fig 6 Variation of Unloaded Q & ϵ_r with Ba shortage

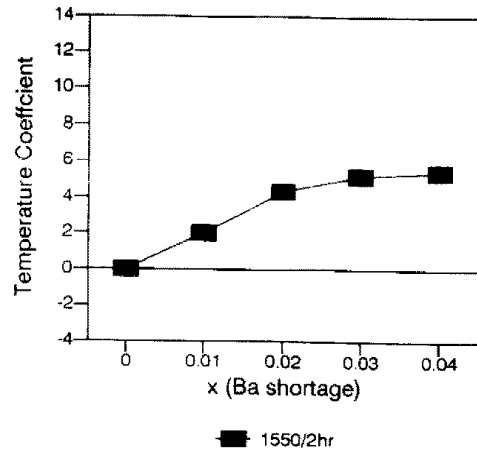


그림 7 Ba 부족에 따른 온도계수의 변화
 Fig 7 Variation of Temperature Coefficient with Ba shortage