

**Cation-deficient 페로브스카이트 세라믹스의 유전 특성과 발진기 응용**

김재식\*, 최의선\*, 류기원\*\*, 이영희\*  
\*광운대학교, \*\*여주대학교

**Dielectric Properties of Cation-deficient Perovskite Ceramics and Oscillator Application**

Jae-Sik Kim\*, Eui-Sun Choi\*, Ki-Won Ryu\*\*, Young-Hie Lee\*  
\*Kwangwoon Univ., \*\*Yeojoo Col.

**Abstract** - In this study, dielectric properties of the Mg<sub>5</sub>B<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (B=Ta, Nb) cation-deficient perovskite ceramics and its oscillator application are investigated. The cation-deficient perovskite ceramics are prepared through the solid-state route. According to the XRD pattern, Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and MgTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> phase existed in calcined and sintered Mg<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> powder. Also Mg<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> phase added with increasing sintering temperature. In the case of calcined and sintered Mg<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> powder, single phase of Mg<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> is appeared. In the case of the Mg<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Mg<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics sintered at 1450°C for 5h, the dielectric constant, quality factor, and temperature coefficient of the resonant frequency (TCRF) were 8.2, 259,473 GHz, -10.91ppm/°C and 14, 37,350 GHz, -52.3 ppm/°C, respectively. Simulated DR with Mg<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics had the operating frequency of 10.99 GHz and S(2,1) of -29.795 dB. Size of manufactured oscillator was 56×48×34 mm<sup>3</sup> and operated at 11.93 GHz. Power output and second harmonic of oscillator were +13.61 dBm and -23.81 dBc at 23.85 GHz, respectively.

**1. 서 론**

최근 고주파 통신 기술이 급격히 발달함에 따라 안테나, 필터, 발진기 등 마이크로파 구성요소에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이중 발진기분야에 있어서 위상잡음 특성과 주파수 안정도를 향상시키기 위하여 유전체 공진기를 사용하는 연구가 1980년대부터 진행되어 왔다. 이들 유전체 공진기는 소자의 소형화, 우수한 주파수 선택성, 온도에 안정한 소자 구현 등을 위하여 큰 유전상수( $\epsilon_r$ ), 높은 품질계수(Q×f<sub>r</sub>), "0"에 가까운 공진주파수의 온도계수(TCRF,  $\tau_f$ )의 마이크로파 유전 특성을 가져야 한다.[1] 특히 포는 주파수 이하에서는 (f<100 GHz) 내부 유전 손실이 주파수에 비례하여 커지기 때문에 마이크로파 대역에서는 높은 품질계수 특성이 더욱 중요하다.[2] 따라서 고주파 대역에서 우수한 품질계수를 가지는 재료에 대한 연구가 요구되었고, 높은 품질계수의 특성을 갖는 물질로 MgTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 와 같은 복합페로브스카이트 구조를 가지는 재료에 대한 연구가 진행되었고,[3] 최근에는 복합페로브스카이트 구조에서 약간 변형된 Cation-deficient 페로브스카이트 구조가 많은 주목을 받고 있다.[4] 이 구조는 A<sub>5</sub>B<sub>4</sub>O<sub>15</sub>의 화학식을 가지고 있기 때문에 페로브스카이트구조인 ABO<sub>3</sub> 화학식으로 줄여쓰면 AB<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>, 즉 음이온 B의 자리가 부족한 형태가 되어서 Cation-deficient 페로브스카이트 구조라 불리워진다. Cation-deficient 페로브스카이트 구조를 가지는 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 그리고 Sr<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>의 존재 및 결정 구조에 대한 보고가 Galass와 Katz에 의하여 처음 발표되었다.[5] 본 논문에서는 높은 품질계수를 가지는 재료 개발을 위하여 Cation-deficient 페로브스카이트 구조를 가지는 물질 중 Mg<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스와 Mg<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 조사하였고, 유전체 공진기 발진기를 제작하여 주파수특성을 조사하였다.

**2. 본 론**

**2.1 시편의 제조**

본 실험에서는 일반소성법을 사용하여 Mg<sub>5</sub>B<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (B=Ta, Nb) 세라믹스를 제조하였다. 출발물질로는 MgO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (high-purity, 99.9%)를 사용하였다. MgO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 Mg<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>와 Mg<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>의 화학식량에 맞게 평량한 후 알코올을 분산매로 사용하여 지르코니아볼로 24시간동안 혼합, 분쇄하였다. 혼합, 분쇄한 파우더를 100°C 전기오븐에서 충분히 건조한 후 알루미나 도가니에 넣어 1200°C~1325°C의 온도범위에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 파우더를 재혼합분쇄한 후, 원통형 금형(φ=12.8mm)에 넣고 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편을 전기로에 넣고 1450°C에서 5시간동안 소결하였다. 하소 및 소결시 전기로의 온도상승율은 5°C/min.으로 하였다.

**2.2 발진기의 설계 및 제작**

유전체 공진기의 공진 특성을 모의실험하기 위하여 RF 회로 해석 틀인 ADS (Advanced Design System)를 이용하여 모의실험 하였다.

유전체 공진기의 이론적인 R, L, C값을 계산하여 유전체 공진기를 병렬 RLC 등가회로로 구성하여 모의실험 하였다. 높은 유전율을 얻기 위하여 RO4003 테프론 기판을 사용하여 PCB를 제작하였고, 고주파에서 우수한 성능을 가질 수 있도록 기구의 재질은 알루미늄에 황색 크롬메이트 도금하여 제작하였다. 제작한 기구의 실제 크기는 56×48×34 mm<sup>3</sup> 이었다

**2.3 측정**

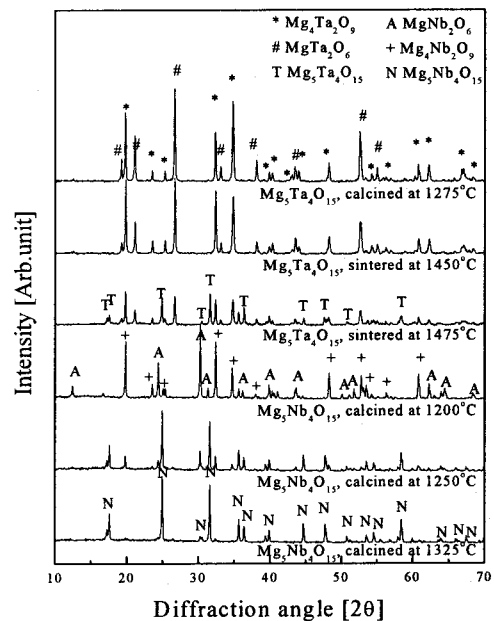
하소온도 및 소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK $\alpha$ (λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 5deg./min.로 하였다.

마이크로파 유전 특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대해 Hakkil과 Coleman에[6] 의해 제시된 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 HP8757D Vector Analyzer를 이용하여 유전상수( $\epsilon_r$ )와 무부하 Q값을 측정하였고, 투과모드의 공동 공진기법(cavity resonant method)으로 공진주파수의 온도계수를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수는 25°C와 85°C에서 측정된 공진주파수를 다음의 식에 넣어서 계산하였다.

$$TCRF = \left( \frac{1}{f_{25}} \right) \cdot \left( \frac{f_{85} - f_{25}}{60} \right) \cdot 10^6 (\text{ppm}/^\circ\text{C})$$

제작한 발진기의 주파수 특성을 고찰하기 위하여 Aglient사의 PSA E4440 Spectrum Analyzer를 이용하였다.

**3. 결과 및 고찰**



**<그림 1> 하소 및 소결온도에 따른 Mg<sub>5</sub>B<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (B=Ta, Nb) 세라믹스의 X-선 회절 패턴**

그림 1에 소결 및 하소 온도에 따른 Mg<sub>5</sub>B<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (B=Ta, Nb) 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. Mg<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 경우 모든 하소온도와 1400°C~1450°C의 소결온도에서 Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 상과 MgTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 상이 나타났다. 그러나 1475°C의 소결온도에서 Mg<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 상이 나타났고, 온도가 증가

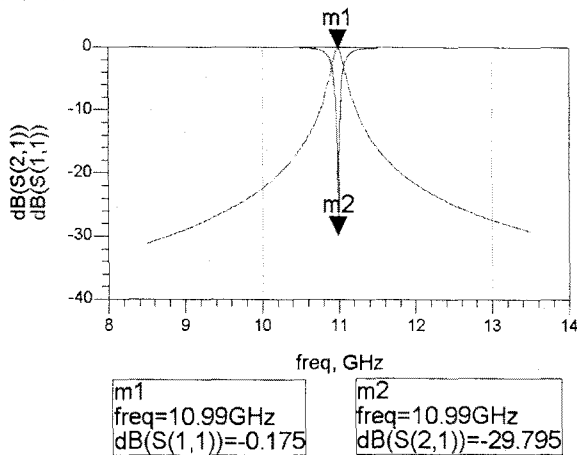
함에 따라  $Mg_5Ta_4O_{15}$  상의 회절 강도가 증가하였다. 하소 또는 소결한  $Mg_5Ta_4O_{15}$  세라믹스에서의  $Mg_4Ta_2O_9$  상과  $MgTa_2O_6$  상의 존재는 D. C. Baskin 등이 보고한  $MgO-Ta_2O_5$  계의 상평형도에 대한 보고와 일치한다.[7] 하지만 1475°C 이상의 소결온도에서  $Mg_5Ta_4O_{15}$  상의 형성은 높은 소결온도에 의한 충분한 열에너지의 공급으로  $Mg_4Ta_2O_9$  상과  $MgTa_2O_6$  상이 반응하여  $Mg_5Ta_4O_{15}$  상이 형성되는 것으로 생각된다.  $Mg_5Nb_4O_{15}$  세라믹스의 경우, 1225°C 이하의 하소온도에서는  $Mg_4Nb_2O_9$  상과  $MgNb_2O_6$  상이 공존하였지만, 온도가 증가함에 따라  $Mg_5Nb_4O_{15}$  상이 형성되었고 1325°C의 하소온도에서는 단일상이 형성되었다.

〈표 1〉  $Mg_5B_4O_{15}$  (B=Ta, Nb) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

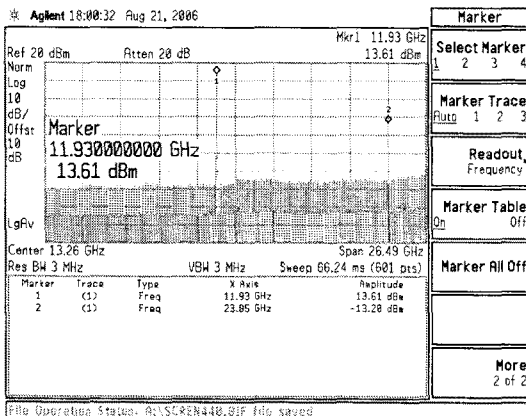
	$\epsilon_r$	$Q \times f_r$ [GHz]	$\tau_f$ [ppm/°C]
$Mg_5Ta_4O_{15}$ ceramics sintered at 1450°C	8.2	259,473	-10.91
$Mg_5Nb_4O_{15}$ ceramics sintered at 1450°C	14	37,350	-52.3

표 1에 1450°C에서 5시간동안 소결한  $Mg_5B_4O_{15}$  (B=Ta, Nb) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 나타내었다.  $Mg_5Nb_4O_{15}$  세라믹스가  $Mg_5Ta_4O_{15}$  세라믹스보다 높은 유전상수를 나타내었다. 이는 Ta보다 Nb이 높은 이온분극률을 가지기 때문에 Nb 화합물은 높은 유전상수를 가질 것이라는 예상에 어긋난다.  $Mg_5Nb_4O_{15}$  세라믹스가 보다 높은 유전상수를 가지는 것은 안정한 격자구조를 가지는  $Mg_5Ta_4O_{15}$  세라믹스에 비해  $Mg_5Nb_4O_{15}$  세라믹스는 낮은 symmetry state를 가져 격자 anharmonicity가 증가했기 때문으로 생각된다.  $Mg_5B_4O_{15}$  (B=Ta, Nb) 세라믹스의 품질계수의 경우  $Mg_5Ta_4O_{15}$  세라믹스가 보다 높은 값을 나타내었고, 공진주파수의 온도계수는 두 세라믹스 모두 온도에 민감한 특성을 나타내었다.

1450°C에서 소결한  $Mg_5Ta_4O_{15}$  세라믹스를 사용한 유전체 공진기의 모의실험 결과를 그림 2에 나타내었다. 유전체 공진기의 등가회로를 RLC 병렬공진 구조로 설계하였기 때문에 대역소거필터 (Band Rejection Filter, BRF) 특성을 나타내었다. 모의실험한 유전체 공진기는 10.99 GHz의 공진주파수와 -29.795 dB의 투과계수 ( $S_{21}$ )을 나타내었다.



〈그림 2〉 유전체 공진기의 공진 특성



〈그림 3〉 유전체 공진기를 이용한 발진기의 주파수 특성

그림 3에 유전체 공진기를 이용하여 제작한 발진기의 주파수 특성을 나타내었다. 발진기의 중심주파수인 11.93 GHz에서 +13.61 dBm의 출력전압을 나타내었다. 주파수성분을 가지는 신호가 시스템을 통과하면서 그 배수에 해당하는 에너지원을 생성해 내는 주파수 성분은 고조파 (Harmonic) 라고 한다. 이들 고조파 성분은 출력단의 신호를 왜곡 시키기 때문에 중심주파수의 출력전압보다 낮은 레벨을 가져야한다. 본 연구에서 제작한 발진기는 23.85 GHz에서 중심주파수에서의 출력전압보다 -26.81 dBc의 차이를 나타내는 2차 고조파를 나타내었다.

〈표 2〉 발진기의 전기적 사양

Parameter	Values
Frequency	11.93 GHz
Mechanical Tuning Range	100 MHz
Power Output	+13.61 dBm
Harmonics	-26.81 dBc
Input Voltage	+5 V
RF connector	SMA Female
DC connector	Feed through
Size	56×48×34 (mm <sup>3</sup> )

#### 4. 결 론

소결온도에 따른  $Mg_5B_4O_{15}$  (B=Ta, Nb) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성과 유전체 공진기를 이용한 발진기의 주파수 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1.  $Mg_5Ta_4O_{15}$  세라믹스의 X-선 회절 분석 결과,  $Mg_4Ta_2O_9$  상과  $MgTa_2O_6$  상이 공존하였다. 또한 1475°C ~ 1500°C의 소결온도에서는  $Mg_5Ta_4O_{15}$  상이 나타났다. 또한  $Mg_5Nb_4O_{15}$  세라믹스의 경우 1325°C의 하소온도에서 단일상을 얻을 수 있었다.
2. 1450°C에서 5시간 동안 소결한  $Mg_5Ta_4O_{15}$  세라믹스와  $Mg_5Nb_4O_{15}$  세라믹스 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 8.2, 259,473 GHz, -10.91 ppm/°C 그리고 14, 37,350 GHz, -52.3 ppm/°C 이었다.
3. 1450°C에서 5시간 동안 소결한  $Mg_5Ta_4O_{15}$  세라믹스를 이용한 유전체 공진기의 모의실험 결과 공진주파수와 투과계수는 각각 10.99 GHz와 -29.795 dB 이었다.
4. 유전체 공진기를 이용하여 제작한 발진기는 11.93 GHz의 중심주파수에서 +13.61 dBm의 출력전압과 23.85 GHz에서 -26.81 dBc의 2차 고조파를 나타내었다. 제작된 발진기의 크기는 56×48×34 mm<sup>3</sup> 이었다.

이상의 결과로  $Mg_5B_4O_{15}$  (B=Ta, Nb) 세라믹스는 높은 품질계수를 가지는 것을 확인하였고, 실제 발진기를 제작하여 주파수 특성을 고찰한 결과 고주파 대역에서 동작하는 마이크로 구성소자의 응용이 가능할 것으로 생각된다. 하지만 차후의 연구에서 단일의  $Mg_5Ta_4O_{15}$  상을 형성시킴으로써 보다 우수한 특성을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 또한  $Mg_5B_4O_{15}$  (B=Ta, Nb) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수 특성을 향상시키는 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

#### 〈참 고 문 헌〉

- [1] Y. Konishi, "Novel dielectric waveguide components-microwave applications of new ceramic materials", Proc. IEEE 79, p.726, 1991.
- [2] K. Wakino, D. A. Sagala and H. Tamura, Jan. J. Appl. Phys., part 1, Vol. 24, p.1042, 1985.
- [3] 최의선, 이문기, 류기원, 배선기, 이영희, "소결온도에 따른 0.9MgTiO<sub>3</sub>-0.1SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성", 대한전기학회논문지, Vol. 49, No. 5, p.294, 2000.
- [4] C. Vineis, P. K. Davies, T. Negas and S. Bell, MRS Bull., Vol. 31, p.431, 1996.
- [5] F. Galasso, L. Katz, Acta Cryst., Vol. 14, p.647, 1961.
- [6] B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol.MTT-24, No.10, 1960.
- [7] D. C. Baskin, Y. Chell, "Phase studies in the binary system MgO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 46, No. 4, p.174, 1963.