

Ba⁺²의 결핍에 따른 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 세라믹스의 고주파 유전특성에 관한 연구

논문
7-5-6

The Effect of Ba⁺² Shortage on Microwave Dielectric Characteristics of Ba_{1-x}(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics

이문길*, 이두희*, 윤현상*, 김준한*, 홍재일**, 박창엽*

(Moon-Kil Lee, Doo-Hee Lee, Hyun-Sang Yoon, Jun-Han Kim, Jae-Il Hong, Chang-Yub Park)

Abstract

Dielectric and structural properties of Ba_{1-x}(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃+1 mol% MnO₂ (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) ceramics was investigated at microwave frequencies. With Ba⁺² shortage, the sinterability and the unloaded Q(Q_u) were much improved, and the ordering in B site and the lattice distortion was greatly enhanced and the structure approached the completely ordered structure. Q_u was strongly correlated with these factors such as ordering ratio, lattice distortion and sinterability, and had the maximum value of 7500 at x=0.01. The dielectric constant was near 30 and the temperature coefficient of the resonant frequency was 2 ppm/°C at x=0.01.

Key Words(중요용어) : Dielectric resonator(유전체 공진기), Quality factor(Q), Dielectric constant (유전 상수), Microwave dielectric characteristics(마이크로파 유전특성), Lattice distortion(격자 비틀림), Ordering(규칙화).

1. 서 론

최근 통신 정보량의 증대로 인해 이동통신, 원거리통신, 위성통신등 마이크로파 영역에서의 통신이 증가함에 따라 마이크로파 통신기기의 소형화, IC화, 저가격화등이 진행되고 있으며, 특히 높은 유선율과 온도 안정성을 지닌 유전체 재료가 개발되면서 유전체 공진기(dielectric resonator)의 실용화가 가능하게 되었다. 유전체 공진기는 소형으로 견고하며 가격이 낮다. 또한 튜닝이 가능하고 광대역 발진, 낮은 전원, 높은 온도 안정성, 낮은 phase noise등의 특성을 가지므로 MMIC(monolithic microwave integrated circuit)등에 적합하다¹⁾.

유전체 공진기의 경우 그 유전체의 특성이 직접 그 공진기의 특성을 좌우하므로 통신기기 부품의 소형화와 기능 향상을 위해서는 다음의 조건이 요구된다. 첫째, 유전체의 크기는 $\sqrt{\epsilon_r}$ 에 반비례하므로 소형화를 위해선 높은 유선율을 가져야 하고,

둘째, 공진기나 필터의 대역 통과 특성을 높이려면 높은 Q값을 가져야 하며, 세째, 공진 주파수의 온도에 대한 안정성과 공진 회로의 온도 보상이 용이하려면 공진 주파수의 온도 계수가 적당히 작아야 한다.

이에 본 연구에서는 10GHz이상의 주파수 대역에서 높은 Q값을 지니는 것으로 보고된 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃계를 기본 조성으로 하여 소량의 MnO₂를 첨가하고 Ba를 인위적으로 결핍시킨 비화학양론 조성을 만들어, 그에 따른 소결성, 결정 구조 및 고주파 유전 특성을 관찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 Ba_{1-x}(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃+1mol% MnO₂ (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04)식의 조성으로 Ba⁺²의 양을 줄여가면서 그에 따른 소결 특성 및 마이크로파 유전 특성을 관찰하였다.

먼저 산화물 혼합법으로 시료 분말을 준비한 후 이를 400kg/cm²의 압력으로 가성형하여 1100°C에서 2시간 하소하였고, 하소된 시료는 분쇄한 후 1.5ton/cm²로 등압 성형(cold isostatic press)을 행하였다. 300°C/hr.의 승·하강 속도로 1550°C에서

* : 연세대학교 광대 전기공학과

** : 대우공전 전기공학과

접수일자 : 1994년 12월 17일

심사완료 : 1994년 6월 30일

2시간 소결하였으며, 이를 다시 1400°C에서 소성 시간을 변화시켜가며 annealing하였다.

한편 Ba²⁺의 결핍에 따른 각 소성 조건에서의 존재상과 격자 상수의 변화를 관찰하기 위해, CuK α 선으로 $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ 사이에서 X-선 회절 분석을 하였고, 각 시편의 표면을 미세 연마한 후 화학 에칭(chemical etching)을 하여 SEM으로써 시편의 미세구조를 관찰하였다.

그리고, 소결된 시편을 미세 연마한 후 HP 8510C Network Analyzer를 이용하여 TE₀₁₁ 공진 모드를 이용하는 Hakki & Coleman의 Post Resonator법^{2,3)}으로 10.5GHz의 공진 주파수에서 각각의 유전율과 보통 유전 손실(tan δ)의 역수로 근사되는 무부하 Q(Q₀)를 측정하였고, 공진 주파수의 온도 계수는 20°C~100°C의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결 밀도 및 결정 구조의 변화

본 연구에서는 Ba²⁺가 결핍된 각 조성을 각각 1550°C에서 2시간 소결하거나 1550°C에서 2시간 소결한 후 1400°C에서 4시간 어닐링하였는데, 그림 1은 Ba²⁺의 결핍에 따른 밀도의 변화를 나타낸다. 이때 Ba²⁺가 0.01몰 결핍되었을때 밀도가 최대였는데, 순수 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃의 이론 밀도인 7.953g/cm³⁴⁾의 95% 이상인 값으로 우수한 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 소량의 Ba²⁺를 결핍시킴으로써 나타나는 결정 내부의 공격자등 격자 결함이 체적 확산을 야기하고 그에 따라 소결이나 ZnO의 휘발이 촉진되기 때문으로 사료된다. 그러나 x가 0.02

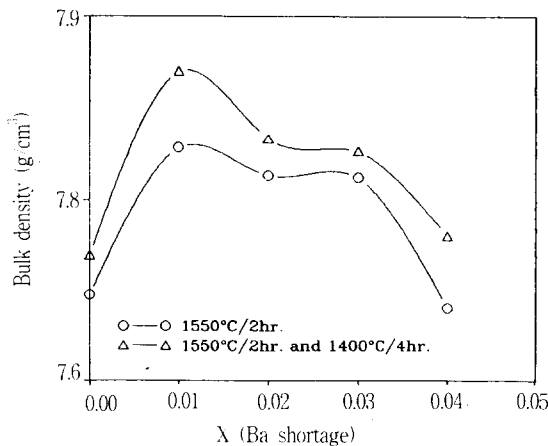


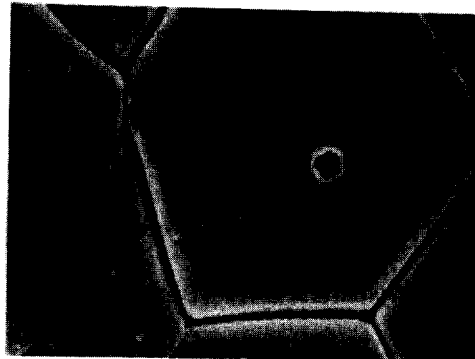
그림 1. Ba²⁺ 결핍에 따른 밀도의 변화.

Fig. 1. Bulk density with Ba²⁺ shortage.

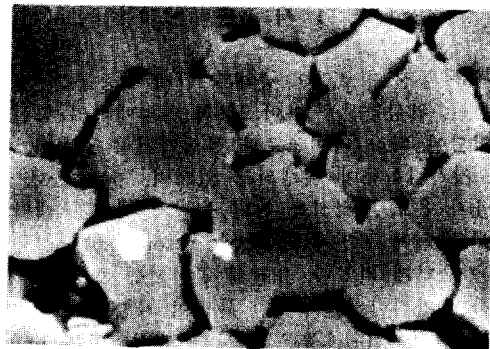
부터는 Ba²⁺의 결핍과 ZnO의 휘발이 과다해짐에



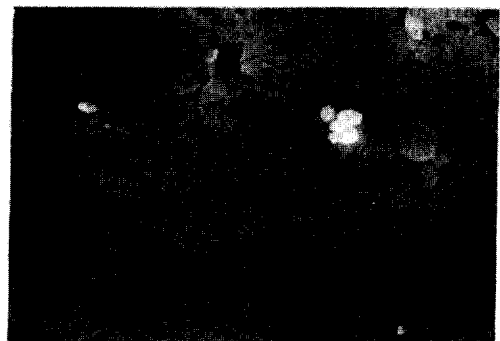
(a) x=0.00



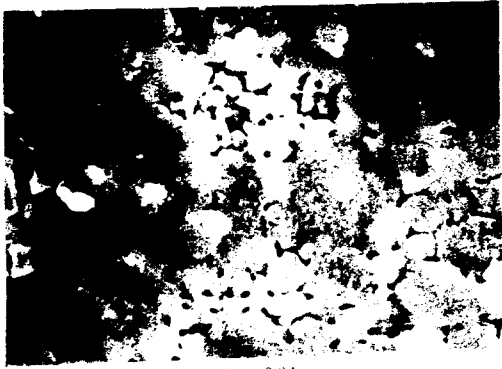
(b) x=0.01



(c) x=0.02



(d) x=0.03



(e) x=0.04

그림 2. 1550°C에서 소결한 시편의 미세구조
Fig. 2. Microstructure after sintered at 1550°C

따라 오히려 밀도가 감소해감을 보인다.

그림 2에서는 시편의 미세 구조를 나타내는데, 결정립의 크기가 증가하다가 x가 0.02부터는 감소하고 있다. 이는 Ba¹²의 결핍과 ZnO의 휘발에 따라 생성되는 이상들이 입계에 존재하여 결정립의 성장을 억제하여가기 때문이다. 즉, 이러한 이상들은 소결시 보통 원격자(mother crystal)에 용해되지 않으므로 그림 2에서 보듯이 결정립의 성장을 억제하게 된다.

그림 3은 각 조성에 따른 시편의 x-선 회절 분석 결과를 나타낸다. B site의 Zn과 Ta가 1:2 규칙 구조를 형성하여 나타내는 초격자 회절선(superstructure reflection)인 (001)^{*}, (111)^{*}, (200)^{*}, (103)^{*}면들이 나타나고 있으며, Ba¹²의 결핍이 증가할수록 이들 초격자 회절선의 강도가 커짐을 보인다. 특히 (111)^{*}면은 규칙화로 인해 형성되는 이중 입방 단위 격자(double cubic unit cell)를 가리킨다. (100)^{*}면의 상대 강도 크기로 나타난 규칙화도(S)의 변화를 그림 4에 보이는데 Ba¹²의 결핍량이 커짐에 따라 크게 증가하고 있다. 이는 큰 이온 반경(=1.36Å)⁵⁾을 지니는 Ba¹²의 결핍에 의한 부정비 조성이 격자 결함을 야기하고 이로 인해 B site 이온들의 이동이 용이하게 되어 규칙화 배열을 촉진하였기 때문으로 사료된다.

또한, 그림 5에서는 이같은 초격자 구조의 형성에 따른 격자 비틀림(lattice distortion) 정도를 나타내는 격자 상수비 c/a값을 나타내며, x=0인 경우 c/a값은 $\sqrt{3}/2(=1.2247)$ 로 일정하나, Ba¹²가 결핍됨에 따라 그 값이 급격히 증가하여, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃가 완전히 규칙화될 때의 값으로 보고된 1.230⁶⁾에 근접함을 알 수 있다. 이는 소결시 결정내에서 규칙화 구조가 성장함에 따라 육방정계의 단위 격

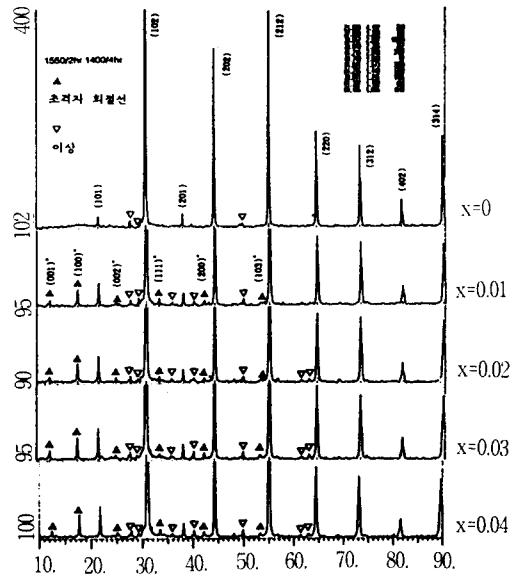


그림 3. Ba¹² 결핍에 따른 x-선 회절 모양
Fig. 3. XRD patterns with Ba¹² shortage.

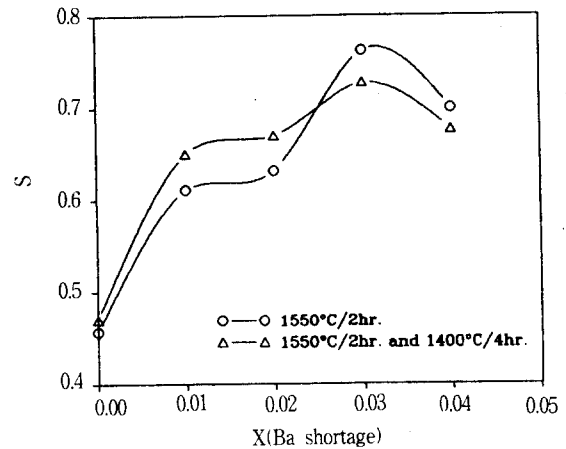


그림 4. Ba¹² 결핍에 따른 규칙화도(S)의 변화
Fig. 4. Ordering parameter(S) with Ba¹² shortage.

자가 <111>방향으로 팽창하고 이의 수직 방향으로 수축되어 격자 비틀림이 발생하는데, Ba¹²가 결핍됨에 따라 가속화되는 ZnO의 휘발이 이를 더욱 촉진시키기 때문이다.

그림 6에서 Ba¹²가 결핍됨에 따라 (422)면과 (226)면이 분리되고 있으며, 이는 초격자 구조의 형성에 따라 격자가 찌그러져감을 나타낸다. 즉 Ba¹²가 결핍됨에 따라 1550°C에서 2시간 소결한 때 Zn과 Ta가 부분적으로 규칙화되는 혼정 단계로 발전하고 있으며, 1400°C에서 4시간 어닐링한

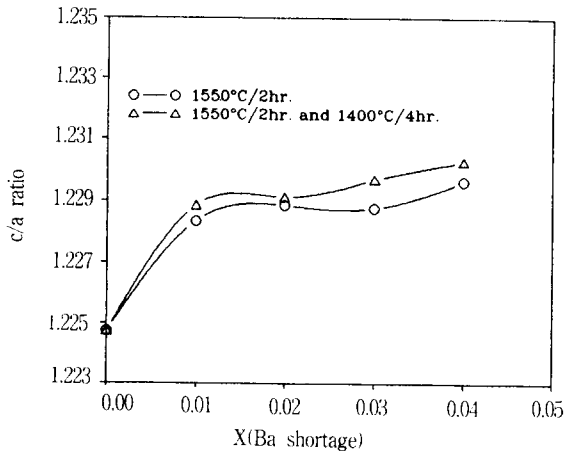
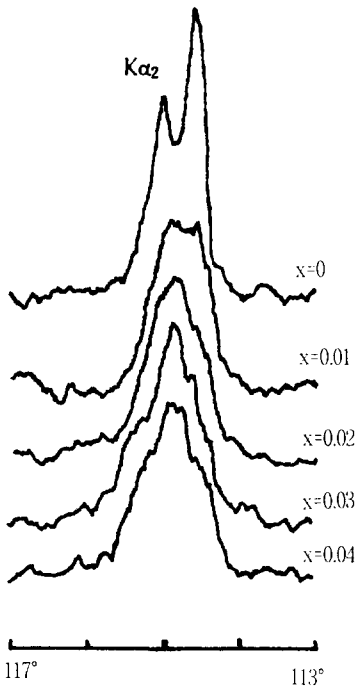


그림 5. Ba²⁺ 결핍에 따른 c/a의 변화
Fig. 5. c/a ratio with Ba²⁺ shortage.

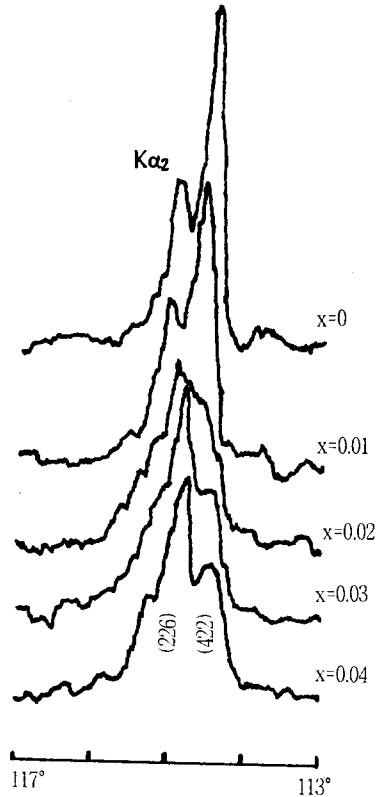


(a) 1550°C/2hr

때에는 이러한 혼정 단계에서 완전히 규칙화된 단계로 전이되어 감을 보인다.

3.2 고주파 유전특성의 변화

각 조성에 따른 유전율과 Q₀의 변화는 각각 그림 7과 그림 8 그리고 표 1에 나타난다. Ba²⁺가 결



(b) 1550°C/2hr, 1400°C/4hr.

그림 6. Ba²⁺ 결핍에 따른 (422), (226) 반사면의 모양

Fig. 6. (422) (226) reflections with Ba²⁺ shortage.

핍됨에 따라 유전율은 약간 증가하였으며, Q₀의 경우는 x=0.01일 때 Q₀의 값이 급격히 상승하여 10.5GHz에서 7500정도의 최대치를 보였다. 이때 Q₀값의 증가는 그림 4와 그림 5의 결정내 규칙화도와 격자 비틀림의 증가에 따른 것으로 종래의 연구 보고등⁷⁾과 일치한다.

그러나, x가 0.01보다 클 때에는 규칙화도와 격자 비틀림의 증가에도 불구하고 오히려 Q₀값이 감소하는데, 이 경우 Ba²⁺의 과다 결핍에 따른 격자 결함에 기인하는 열화라 사료된다. 즉, 유전체 고유의 비조화 격자 감쇄(anharmonic lattice damping) 외에 이같은 격자 결함에 따른 음향 양자 산란 효과(phonon scattering effect)로 인해 유전손실이 발생하였기 때문이다. 다시 말하면, 격자 결함으로 인하여 원자들간의 력 정수가 달라지므로 그에 따라 마이크로파를 받은 격자 결함과 주위 음향 양자들이 상호 작용하여 열적 음향 양자들을

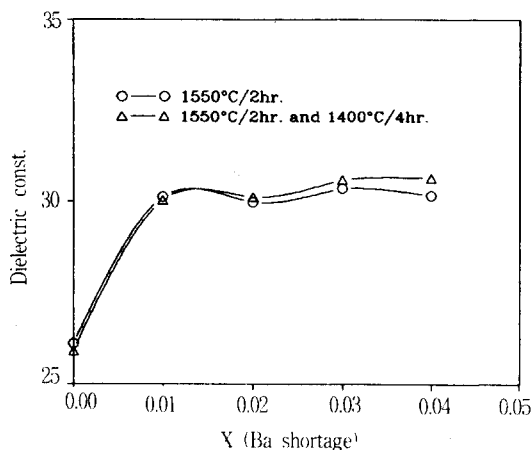


그림 7. Ba²⁺ 결핍에 따른 유전율의 변화
Fig. 7. Dielectric constant with Ba²⁺ shortage.

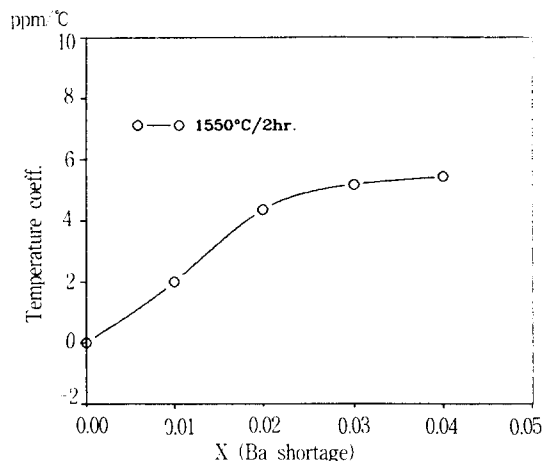


그림 9. Ba²⁺ 결핍에 따른 온도계수의 변화
Fig. 9. Temperature coefficient with Ba²⁺ shortage.

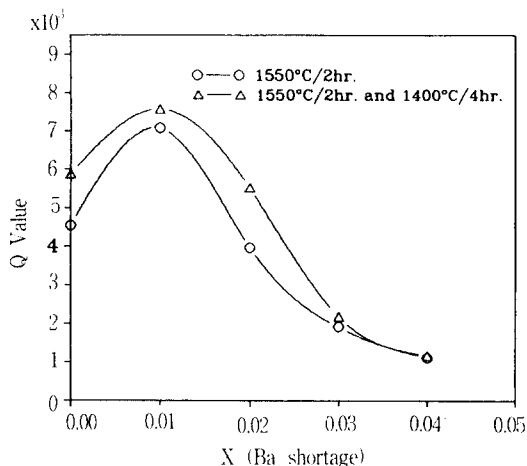


그림 8. Ba²⁺ 결핍에 따른 Q_u의 변화
Fig. 8. Q_u with Ba²⁺ shortage.

생성하고, 결국은 이것이 격자 진동의 감쇄 효과를 낳아 유전 손실이 발생하였기 때문이다.

한편 그림 9로부터 Ba²⁺가 결핍됨에 따라 공진 주파수의 온도 계수가 (·)ppm/°C로 증가함을 알 수 있는데, 이는 결정 구조내 조각자 구조의 형성에 따른 구조적 장전이에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ba_{1-x}(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃+1mol% MnO₂ (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) 식의 조성으로 Ba²⁺를 결핍시켜 유전체 공진기를 제작한 후 이에 따른 여러 특성을 고찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1. Ba²⁺의 결핍량이 증가함에 따라 시편의 소결성이 향상되어 밀도 및 결정립의 크기가 크게 증

표 1. 조성에 따른 마이크로파 유전 특성.
Table 1. Microwave properties according to the composition.

조건 조성(x)	1550°C/2hr.		1550°C/2hr.& 1400°C/4hr.	
	ϵ_r	Q _u	ϵ_r	Q _u
0	26.1	4552	25.9	5884
0.01	30.1	7081	30.0	7583
0.02	30.0	3974	30.1	5532
0.03	30.4	1923	30.6	2184
0.04	30.2	1118	30.6	1181

가하였으나, x가 0.02부터는 급격히 감소하였다.

2. Ba²⁺가 결핍됨에 따라 결정내 규칙화도와 격자 비틀림이 급격히 증가하였고, x가 0.03일때 최대였다.
3. 1550°C에서 2시간 소결후 1400°C에서 4시간 서냉한 소성 조건에서 Ba²⁺의 결핍량의 증가에 따라 유전율은 약 30에 근사하였으며, Q_u값은 급격히 증가하여 x가 0.01일때 10.5GHz에서 7500정도의 최대값을 가졌고 그 이후에는 오히려 큰 폭으로 하락하였다. 이때 Q_u값의 증가는 결정내 규칙화 및 격자 비틀림과 소결성에 관계되었다.
4. 공진 주파수의 온도 계수는 Ba²⁺의 결핍량이 증가함에 따라 조금씩 증가하였으며, x가 0.01인 경우 약 2ppm/°C의 값을 가졌다.

참 고 문 헌

1. 奥村益作, "高周波電子部品の種類と最新動向," 電子技術, pp. 10-13, 9月號, 1992.
2. Hakki et al., "Microwave bandpass filters containing high Q dielectric resonators," IRE Trans. Microwave Theory & Techniques, vol. MTT-8, pp.402-410, 1960.
3. W. Courtney, "Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators," IEEE Trans. Microwave Theory & Techniques, vol. MTT-18, pp.476-485, 1970.
4. F. Galasso, "Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds", Pergamon Press.
5. R. D. Shannon, "Effective ionic radii in oxides and fluorides," Acta. Cryst. B25, p.925, 1969.
6. S. Kawashima et al. "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies," J. Am. Ceram. Soc., vol. 66, no.6, pp.421-423, 1983.
7. S. B. Desu et al. "Microwave loss quality of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 68, no. 10, pp.546-551, 1985.

저자소개

이문길



1969년생. 1991년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사).

이두희



1964년 1월 6일생. 1986년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1988년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 현재 연세대학교 대학원 전기공학과 박사과정.

윤현상



1961년 12월 5일생. 1988년 인천대학교 전기공학과 졸업. 1992년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 현재 연세대학교 대학원 전기공학과 박사과정.

김준한



1965년 8월 24일생. 1989년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1991년 연세대 공대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 연세대 대학원 전기공학과 박사과정.

홍제일



1958년 9월 26일생. 1982년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1987년 2월 연세대학교 전기공학과 석사. 1991년 8월 연세대학 전기공학과(공박). 1994년 현재 대우공업전문대학 전기과 전임강사.

박창엽



1935년 2월 13일생. 1958년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1960년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1973년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 연세대 공대 전기공학과 교수.