

(1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃계의 마이크로파 유전 특성

이경태 · 박현수 · 문중하
전남대학교 무기재료공학과
(1997년 1월 18일 접수)

Microwave Dielectric Properties of (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃ System

Kyung Tae Lee, Hyun Soo Park and Jong Ha Moon

Dept. of Inorg. Mater. Sci. & Eng., Chonnam Nat. Univ.

(Received January 18, 1997)

요 약

공진주파수 온도계수(τ_f)가 양이며 유전율(ϵ_r)이 90이상인 La_{2/3}TiO₃에 유전율(ϵ_r)이 22, $Q \cdot f_0$ 가 46,000 (at 7 GHz), 공진주파수 온도계수(τ_f)가 -40~-50 ppm/°C의 특성을 갖는 LaAlO₃가 치환된 (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃계의 마이크로파 유전특성을 조사하였다. $0.1 \leq x \leq 0.7$ 영역에서 결정계는 pseudo-cubic이었으며, Ti(0.64 Å)에 비해 이온반경이 작은 Al(0.57 Å)을 함유한 LaAlO₃의 함량이 증가함에도 불구하고 격자상수가 증가하였다. x가 0.1에서 0.9로 증가함에 따라 유전율(ϵ_r)은 50에서 23으로 감소하였고, 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 +84에서 -50으로 감소하였다. 한편, 회절피크의 강도가 급격히 증가하는 x=0.7에서 $Q \cdot f_0$ 는 148,000으로 최대값을 가졌으며, 소결시간이 증가함에 따라 증가하였다. 0.6La_{2/3}TiO₃·0.4LaAlO₃ 조성의 부근에서 τ_f 가 -2 ppm/°C이면서 $\epsilon_r=37$, $Q \cdot f_0=47,000$ 의 우수한 마이크로파 유전특성이 나타났다.

ABSTRACT

The microwave dielectric properties of (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃ system in which LaAlO₃ having $\epsilon_r=22$, $Q \cdot f_0=46,000$ (at 7GHz), and $\tau_f=-40 \sim -50$ ppm/°C was incorporated into La_{2/3}TiO₃ with $\epsilon_r \geq 90$ and positive τ_f was investigated. The crystal system of (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃ was pseudo-cubic in the range of $0.1 \leq x \leq 0.7$. Its lattice constant increased with increasing x in spite that the amount of LaAlO₃ containing of smaller Al(0.57 Å) ion than Ti(0.64 Å) increased. As the amount of LaAlO₃ increased from x=0.1 to 0.9, the relative dielectric constant(ϵ_r) decreased from 50 to 23 and the temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) decreased from +84 to -50. On the other hand, the value of $Q \cdot f_0$ reached a maximum (148,000 at 7 GHz) at x=0.7, where a rapid increase in the peak intensity of XRD occurred, and further increased after prolonged sintering. The microwave dielectric properties of $\epsilon_r=37$, $Q \cdot f_0=47,000$ (at 7 GHz), and $\tau_f=-2$ ppm/°C were obtained near 0.6La_{2/3}TiO₃·0.4LaAlO₃ (x=0.4) composition.

Key words : (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃ system, Microwave, Dielectric constant, Unloaded Q, Temperature coefficient of resonant frequency

1. 서 론

마이크로파 유전체의 특성은 유전율(ϵ_r), 유전손실의 역수인 무부하 Q(unloaded Q), 그리고 공진 주파수의 온도계수(τ_f)에 의해 결정된다.¹⁾ 일정 주파수(f_0)에서 공진하는 공진기의 크기는 $\epsilon_r^{-1/2}$ 에 비례하므로 유전율이 클수록 공진기의 소형화가 가능하다. 또한 무부하 Q가 높고 공진 주파수의 온도계수는 ± 10 ppm/°C 이내이어야 공진기의 주파수 선택성과 안정성이 높아진다. 그러나

유전율이 큰 재료는 유전손실과 공진 주파수의 온도계수가 크기 때문에 유전율, 무부하 Q, 그리고 공진 주파수의 온도계수가 모두 우수한 유전체를 합성하기가 쉽지 않다.

지금까지 개발된 대표적인 유전체로서, 비유전율이 20~30이고 높은 Q값을 갖는 Ba(Mg,Ta)O₃계 ($\epsilon_r=25$, $Q=16,800$ at=10.5 GHz)^{2,3)}, 비유전율이 30~40이고 중간 정도의 Q값을 갖는 (Zr,Sn)TiO₄계 ($\epsilon_r=36$, $Q=6,500$ at=7 GHz)^{4,5)}, 그리고 비유전율이 80~90 정도로 높은

나 낮은 Q값을 갖는 (Ba,Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂계(Q · f₀=5,000)⁶⁾와 (Pb,Ca)ZrO₃계⁷⁾ 등이 있다.

본 연구에서는 비유전율(ε_r)이 22, Q f₀가 46,000(at 7 GHz), 공진주파수 온도계수(τ_f)가 -40~-50 ppm/°C인 LaAlO₃⁸⁾의 유전율과 Q · f₀를 향상시키고 공진 주파수의 온도계수(τ_f)를 영으로 조절하기 위하여, LaAlO₃에 공진 주파수 온도계수(τ_f)가 양이며 유전율(ε_r)이 높은 La_{2/3}TiO₃^{9,10)}를 치환시켜 중간 정도의 유전율(ε_r=30~40)과 높은 무부하 Q값을 갖는 새로운 (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃계의 유전체 조성을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 산화물을 출발원료로하여 고상반응법에 의해 시편을 제작 하였다. 순도 99%이상의 La₂O₃, TiO₂, Al₂O₃(Aldrich Chemical Co., Inc., USA)를 (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃(x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9)의 조성식에 따라 칭량한 후, 에탄올과 ZrO₂ ball을 사용하여 24시간 동안 혼합하였다. 이 분말을 100°C의 건조기에서 완전히 건조시킨 후, 1300°, 1400°, 1500°C에서 각각 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 24시간 동안 분쇄한 후 100°C건조기에서 12시간 동안 건조시켰다. 분말을 직경이 12 mm인 원통형 금형을 이용하여 가성형한 후 자체 제작한 CIP(cold isostatic press)를 이용하여 500 kg/cm²으로 성형하였다. 성형된 시편을 상자료를 이용하여 1500°, 1550°, 1600°, 1650°C에서 3시간 동안 공기중에서 소결하였다.

소결된 시편의 양면을 SiC 연마지(#1000)로 연마한 후 비이커에서 3시간 동안 끓였다. 시편들을 상온으로 냉각시킨 후 KSL 3114에 의거하여 결보기 밀도와 개기공율을 측정하였다.

조성과 하소온도의 변화에 따른 상변화를 관찰하기 위하여 Philips 사의 X선 회절분석장치를 사용하여 3°/mm의 주사속도로 회절각(2θ) 5°-70°의 범위에서 X선 회절분석을 하였다. 또한 2θ를 보정하기 위하여 소결시편의 분말과 Si 표준분말을 4:1(무게비)로 칭량하여 1°/min의 주사속도로 회절각(2θ) 20°-100°의 범위에서 X선 회절분석을 하였으며, 프로그램(Indexing and Least-squares Powder Diffraction Program written by D. E. Appleman and H. T. Evans)을 이용하여 격자상수를 계산하였다.

마이크로파 유전특성을 측정하기 위하여 소결된 시편들의 높이/직경의 비가 0.4~0.5가 되도록 표면을 연마하였다. 준비된 시편을 두 평행 도체판 사이에 넣고 Network Analyzer(HP 8720C)를 사용하여 Hakki-Coleman방법¹¹⁾으로 TE₀₁₁ 공진주파수와 삽입손실 그

리고 3 dB에서의 대역폭(bandwidth)을 측정하여 유전체의 품질계수(Q)와 비유전율(ε_r)을 계산하였다. 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 25°C와 80°C에서 공진주파수를 측정하여 다음 식(1)에 의해 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25}(80 - 25)} \times 10^6 (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 조성이 0.7La_{2/3}TiO₃-0.3LaAlO₃인 분말의 하소온도에 따른 XRD결과로서, 1500°C에서 3시간 동안 하소할 경우 페로브스카이트 구조의 단상이 생성됨을 알 수 있다. x=0.1인 조성에서는 1400°C에서 3시간 동안 하소할 경우 페로브스카이트 구조의 단상이 생성되었으나, LaAlO₃의 함량이 증가할수록 하소온도는 높아져 x≥0.3인 (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃분말은 1500°C에서 3시간 동안 하소하여 단일상을 얻을 수 있었다. (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃계의 경우 하소반응이 완료되지 않으면 성형 및 소결에 의한 치밀화가 매우 어렵다. 이는 하소가 완전히 이루어지지 않은 분말을 성형할 경우 매우 짧은 시간내에 미반응 La₂O₃가 공기중의 수분과 반응하여 La(OH)₃가 되면서 성형체가 팽창하거나 또는 부스러지는 현상이 나타나기 때문이다.

Fig. 2는 소결온도에 따른 (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃의 결보기 밀도와 개기공율의 변화이다. La_{2/3}TiO₃에 비해 치밀화가 어려운 LaAlO₃의 함량이 증가함에 따라 (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃가 치밀화되는 온도가 급격히 증가하였다. 소결온도가 1500°C일 경우 x≤0.5인 조성에서는 개기공율이 3%이하인 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으

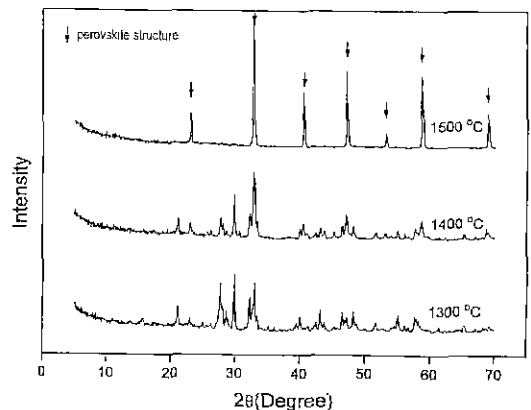


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 0.7La_{2/3}TiO₃-0.3LaAlO₃ powder as a function of calcination temperature.

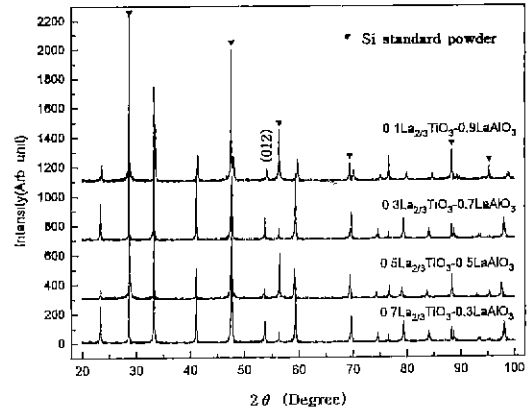
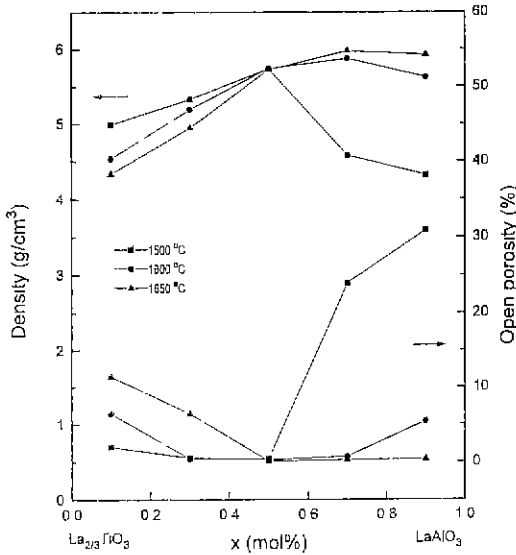


Fig. 2. Apparent density and porosity of $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ samples as a function of sintering temperature.

Fig. 2. Apparent density and porosity of $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ samples as a function of sintering temperature.

나, $x \geq 0.7$ 의 조성에서는 개기공율이 25%이상으로 전혀 치밀화가 이루어지지 않았다. 소결온도가 1600°C일 경우 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 영역의 조성에서는 개기공율이 3%이하로 치밀한 소결체가 얻어졌으나, $x=0.1$ 조성의 시료는 과소결 (desintering)로 인해, 그리고 $x=0.9$ 조성의 시료는 낮은 소결온도로 인해 개기공율이 7%이상이었다. 한편, 소결온도가 1650°C일 경우 $x \geq 0.5$ 의 조성에서는 개기공율이 3%이하로 치밀하였으나, $x \leq 0.3$ 에서는 개기공율이 7% 이상으로 과소결 현상이 일어났다. 따라서 소결온도는 $x=0.1$ 일 때 1450~1500°C, $x=0.3, 0.5, 0.7$ 일 때 1600°C, 그리고 $x=0.9$ 일 때 1650°C가 최적임을 알 수 있다.

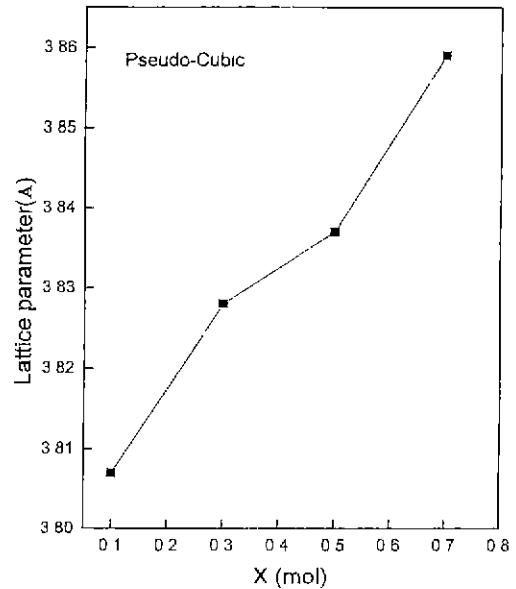


Fig. 4. Lattice parameters of $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ samples sintered at 1600°C for 3 hrs.

Fig. 3은 1600°C에서 3시간 동안 소결한 $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 시편의 XRD결과이다. 동일한 소결조건에서 조성이 변함에 따라 회절피크들의 강도가 달라졌다. LaAlO_3 의 함량이 증가함에 따라 $x=0.5$ 까지는 회절피크들의 강도가 점점 감소하나 $x=0.7$ 에서 급격히 증가하였다 (예를 들어 (012) 면). 이것은 Ti 와 Al 의 비가 3:7일 경우 페로브스카이트 구조에서 B-자리 규칙성 (ordering)이 급격히 증가함을 의미한다. 규칙성이 마이크로 유전 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 $x=0.7$ 조성의 소결시간을 6시간으로 증가시킨 결과 회절피크들의 강도의 증가와 함께 유전율과 공진주파수의 온도계수의 값은 변화가 없었으나 $Q f_0$ 는 140,000에서 160,000으로 증가하였다.

$\text{Ti}(0.64 \text{ \AA})$ 에 비해 이온반경이 작은 $\text{Al}(0.57 \text{ \AA})$ 을 함유한 LaAlO_3 함량이 증가함에도 불구하고 격자상수가 증가하고 있다. $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 는 격자상수가 $a=3.882, b=7.782, c=3.869$ 인 사방정구조이며, LaAlO_3 는 $a=b=c=3.788 \text{ \AA}, \alpha=90^\circ 4'$ 인 능면정구조이다. 그러나 fig. 3에서 피크들의 분리(split)가 없고 α 가 작은 것으로 보아 $0.1 \leq x \leq 0.7$ 영역에서 결정계는 pseudo-cubic으로 생각된다. 페로브스카이트 구조에서 한 개의 단위정에 한 개의 A-자리 공공을 갖는 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 와 한 개의 단위정에 한 개의 A-자리 공공과 한 개의 산소공공을 갖는 LaAlO_3 가 고용되면 공

Fig. 4는 Fig. 3의 XRD결과로부터 계산된 $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 의 격자상수이다. $0.1 \leq x \leq 0.7$ 영역에서

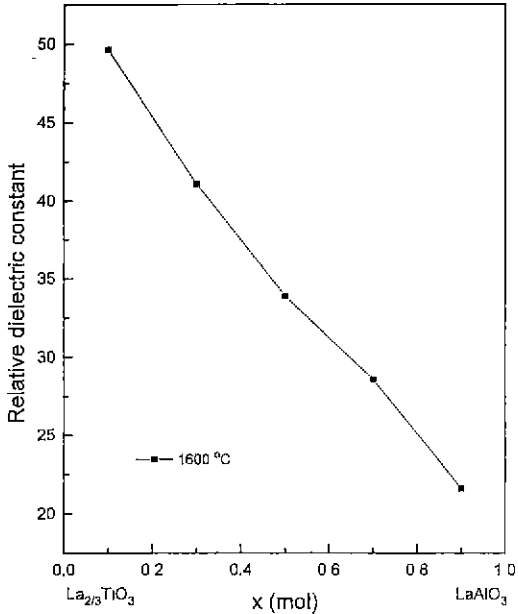


Fig. 5. Relative dielectric constants of (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃ samples sintered at 1600°C for 3 hrs.

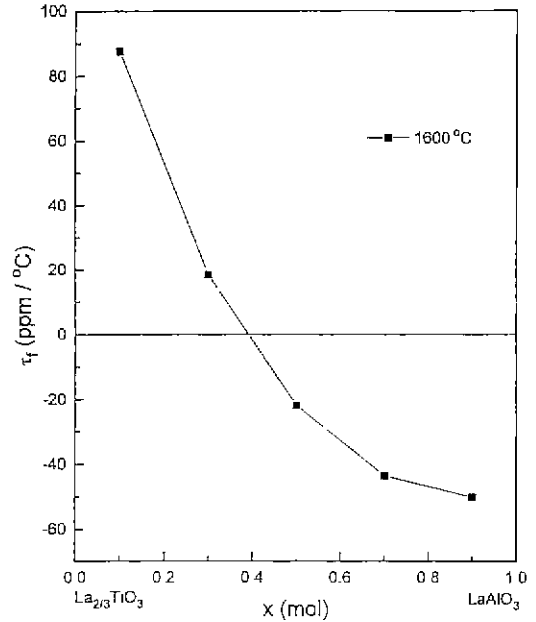


Fig. 7. Temperature coefficients of resonant frequency of (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃ samples sintered at 1600°C for 3 hrs.

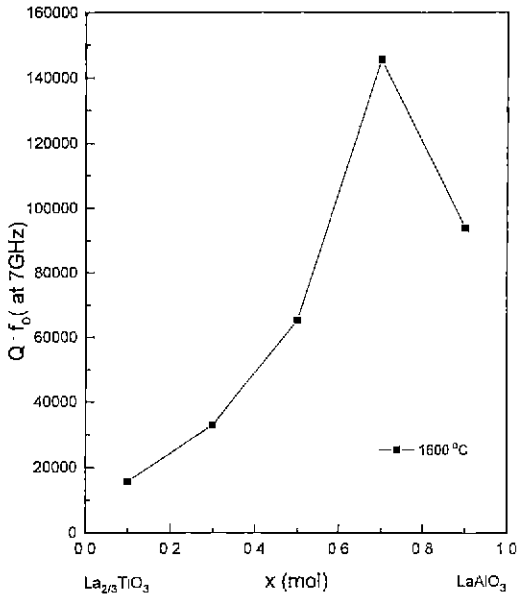


Fig. 6. Values of Q · f₀ of (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃ samples sintered at 1600°C for 3 hrs.

공들의 규칙배열이 어려워 뒤틀린 입방정계인 pseudocubic이 생성된다. 한편, TiO₆팔면체에 하나의 산소결함을 갖는 AlO₆팔면체가 고용될 경우 AlO₆팔면체가 팽창되어 LaAlO₃의 양이 증가함에 따라 (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃의 격자상수가 증가한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 1600°C에서 3시간 동안 소결한 (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃의 비유전율이다 LaAlO₃의 양이 x=0.1에서 0.9로 증가함에 따라 비유전율은 50에서 22로 선형적으로 감소한다. 반면에 Q · f₀는 Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 LaAlO₃의 양이 증가함에 따라 급격히 증가하여 XRD회절피크의 강도가 다시 증가된 x=0.7에서 148,000 (at 7GHz)으로 최대값을 가진 후, x=0.7이 상에서 다시 감소한다. 이것은 규칙성과 Q · f₀가 밀접한 관계가 있음을 의미한다. 한편, Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 공진주파수의 온도계수(τ_r)는 음의 공진주파수의 온도계수를 갖는 LaAlO₃의 함량이 x=0.1에서 0.9로 증가함에 따라 +88 ppm/°C에서 -50 ppm/°C로 급격히 감소하며, x=0.4조성의 부근에서 0 ppm/°C의 값이 얻어질 것으로 생각된다.

따라서 ε_r=22, Q · f₀=46,000 (at 7GHz), 그리고 τ_r=-40~-50 ppm/°C의 마이크로파 유전특성을 갖는 LaAlO₃에 공진 주파수 온도계수(τ_r)가 양이며 유전율(ε_r)이 높은 La_{2/3}TiO₃를 치환시킴으로써 0.6La_{2/3}TiO₃-0.4LaAlO₃조성의 부근에서 τ_r가 -2 ppm/°C이면서 ε_r=37, Q · f₀=47,000의 마이크로파 유전특성이 얻어졌다.

4. 결 론

(1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃계의 마이크로파 유전 특성을

조사한 결과는 다음과 같다.

(1) x 가 0.1에서 0.9로 증가함에 따라 유전율 (ϵ_r)은 50에서 23으로 선형적으로 감소하였고, 공진주파수의 온도계수 (τ_f)는 +84에서 -50으로 감소하였다.

(2) $0.1 \leq x \leq 0.7$ 영역에서 결정계는 pseudo-cubic이었으며, $T_1(0.64 \text{ \AA})$ 에 비해 이 온반경이 작은 $Al(0.57 \text{ \AA})$ 을 함유한 $LaAlO_3$ 의 함량이 증가함에도 불구하고 격자 상수가 증가하였다.

(3) (012)면의 회절피크의 강도가 급격히 증가하는 $x=0.7$ 에서 $Q \cdot f_0$ 는 148,000으로 최대값을 가졌으며, 소결시간이 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 소결시간이 증가함에 따라 규칙성(ordering)이 증가하였기 때문이다.

(4) $0.6La_{2/3}TiO_3-0.4LaAlO_3$ 조성의 부근에서 τ_f 가 $-2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이면서 $\epsilon_r=37$, $Q \cdot f_0=47,000$ 인 마이크로파 유전특성이 나타났다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Kikuo Wakino, Toshio Nishikawa and Youhei Ishikawa, "Dielectric Resonator Materials and Their Applications for Mobile Communication System," *Br. Ceram. Trans. J.*, **89**(2), 39 (1990).
2. Mitsuru Furuya and Atsushi Ochi, "Microwave Dielectric Properties for $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3-A(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ (A=Ba, Sr and Ca) Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(9B), 5482 (1994).
3. Hiroyuki Matsumoto, Hiroshi Tamura and Kikuo Wakino, "Ba(Mg, Ta) O_3 -BaSnO₃ High-Q Dielectric Resonator," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2347 (1991).
4. Hiroshi Tamura, "Microwave Loss Quality of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**(10), 92 (1994).
5. Takahiro Takada, Sea Fue Wang, Shoko Yoshikawa, Sei-Joo Jang, and Robert E. Newtham, "Effects of Glass Additions on $(Zr,Sn)TiO_4$ for Microwave Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(9), 2485 (1994).
6. Akira Yamada, Yoshikazu Utsumi and Hisao Watarai, "The Effect of Mn Addition on Dielectric Properties and Microstructure of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2350 (1991).
7. Junichi Kato, "Dielectric Properties of Lead Alkaline-Earth Zirconate at Microwave Frequencies," *J. Appl. Phys.*, **30**(913), 2343 (1991).
8. Dong Hun Yeo, Jong Ha Moon, "Dielectric Properties of $(1-x)CaTiO_3-xLaAlO_3$ Ceramics at Microwave Frequencies," unpublished work.
9. Junichi Takahashi, Keisuke Kageyama and Kouhei Kodaira, "Microwave Dielectric Properties of Lanthanide Titanate Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(9B), 4327 (1993).
10. Junichi Takahashi, Keisuke Kageyama and Takashi Hayashi, "Dielectric Properties of Double-Oxide Ceramics in the System $Ln_2O_3-TiO_2$ ($Ln=La, Nd$ and Sm) Lanthanide Titanate Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2354 (1993).
11. Y. Kobayashi and S. Tanaka, Tech. Rept. CPM 7233, Inst. Electron. & Commun. Eng. Jpn., (1972).