

소결 분위기가 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 계의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향

여동훈* · 김현재* · 문중하
전남대학교 무기재료공학과
*한국과학기술연구원 세라믹스부
(1997년 2월 13일 접수)

The Effect of Sintering Atmosphere on the Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ System

Jong Ha Moon, Dong Hun Yeo* and Hyun Jai Kim*

Dept of Inorg. Mater. Sci. and Eng., Chonnam Nat'l Univ.
*Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology
(Received February 13, 1997)

요 약

소결분위기(공기, 산소, 질소)가 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 의 소결 및 마이크로파 유전특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 를 공기중에서 소결할 경우 x 가 증가함에 따라 겉보기 밀도는 선형적으로 증가하였으나, 산소와 질소 분위기에서 소결할 경우 $\text{Ca}(0.99\text{\AA})$ 와 $\text{Ti}(0.6\text{\AA})$ 에 비해 평균적으로 이온반경이 작은 $\text{La}(1.06\text{\AA})$ 와 $\text{Al}(0.5\text{\AA})$ 이 고용됨에도 불구하고 소결밀도는 각각 $x>0.5$ 와 $x>0.6$ 영역에서 x 가 증가함에 따라 점점 감소하였다. $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 를 공기중에서 소결할 경우 사방정과 능면정의 두 상이 공존하면서 x 가 증가함에 따라 능면정상의 회절피크가 점점 강하여졌으나, 산소와 질소분위기에서 소결할 경우 각각 $x=0.5$ 와 0.6 까지는 사방정의 단일상이 안정하게 유지되었고, x 가 증가함에 따라 단일상의 pseudo-cubic으로 변태되었다. 한편, 공기중에서 소결할 경우 x 가 증가함에 따라 회절피크의 강도가 점점 증가하였으나, 산소와 질소 분위기에서 소결할 경우 회절피크의 강도는 증가($x=0.6$ 까지) 후 감소하였다. $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 를 공기중에서 소결할 경우 x 가 증가함에 따라 비유전상수는 선형적으로 감소하였고, $Q \cdot f_0$ 는 증가하였다. 한편, 산소와 질소분위기에서 소결할 경우 비유전율은 $x=0.5$ 까지는 공기중에서 소결한 경우와 마찬가지로 감소하였으나, $x \geq 0.6$ 영역에서 급격히 증가하였다. $Q \cdot f_0$ 는 $x=0.6$ 까지는 증가하였으나, 그 이상의 조성에서 감소하였다. 공진주파수 온도계수(τ_f)의 변화는 x 가 증가함에 따라 소결분위기에 상관없이 같은 거동을 보였다.

ABSTRACT

The effects of sintering atmospheres(air, O_2 , N_2) on the sintering and microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ system was investigated. The sintered density of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ under air atmosphere increased linearly with increasing x , but it decreased in the range of $x>0.5$ under O_2 atmosphere and $x>0.6$ under N_2 atmosphere in spite of the increment of the smaller $\text{La}(1.06\text{\AA})$ and $\text{Al}(0.5\text{\AA})$ ion than $\text{Ca}(0.99\text{\AA})$ and $\text{Ti}(0.6\text{\AA})$. In case of the air sintering atmosphere of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$, the two phases of orthorhombic and rhombohedral crystal system were coexisting, and the XRD peak of rhombohedral crystal system was to be higher with increasing x . However, the sintering atmosphere of O_2 and N_2 made the monophasic crystal system of orthorhombic keep up by $x=0.5$ and $x=0.6$, respectively, and it transformed to pseudo-cubic crystal system in $x>0.5$ and $x>0.6$. The XRD peak intensity of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ was to be gradually higher with increasing x under the air atmosphere of sintering. Whereas, its XRD peak intensity increased till $x=0.6$ but decreased with increasing x in the range of $x>0.6$ under O_2 and N_2 atmosphere. The relative dielectric constant of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ sintered under air atmosphere decreased linearly and the $Q \cdot f_0$ value increased according as x increased. On the other hand, the relative dielectric constant of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ under O_2 and N_2 atmosphere decreased in the range of $x \leq 0.5$ with increasing x , but increased rapidly in the range of $x \geq 0.6$. And the $Q \cdot f_0$ value increased till $x=0.6$ but decreased in the range of $x>0.6$ with increasing x . The temperature coefficient of resonant frequency had

no relation to sintering atmosphere.

Key words : Microwave, Dielectric constant, Temperature coefficient of resonant frequency, $Q \cdot f_0$, Sintering atmosphere

1. 서 론

페로브스카이트형 마이크로파 유전체는 유전율은 비교적 낮으나 고주파수에서 높은 Q값을 갖음으로 인해 많은 연구가 이루어지고 있으며, 그 대표적인 화합물로는 $Ba(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O_3^{1,2)}$, $Ba(Zn_{1/3}, Nb_{2/3})O_3^{3)}$, 그리고 $Ba(Mg_{1/3}, Ta_{2/3})O_3^{4,6)}$ 등이 있다. 페로브스카이트형 유전체의 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위해서는 원소를 치환하거나, 결합의 수를 감소, 또는 규칙성(ordering)을 증가시킨다.^{7,8)}

유전율이 170으로 높고, 공진주파수의 온도계수가 800 ppm/°C, 그리고 $Q \cdot f_0$ 가 2,000인 $CaTiO_3$ ⁹⁾에 유전율이 22정도로 낮고, 유전손실이 적으며, 공진주파수의 온도계수가 음의 값을 갖는 $LaAlO_3$ 가 합성된 $(1-x)CaTiO_3-xLaAlO_3$ 계 마이크로파 유전체는 페로브스카이트 구조를 갖으며, 중간 정도의 유전율($\epsilon_r \approx 30-50$)과 무부하 Q ($Q \cdot f_0 = 30000-50000$)를 갖는 새로운 마이크로파 유전체의 모조성이다. 그러나 $(1-x)CaTiO_3-xLaAlO_3$ 복합페로브스카이트 유전체는 다른 페로브스카이트 구조의 유전체와는 달리 하나의 단위정에 하나의 A-자리 공공과 산소공공을 함유하고 있기 때문에 분위기소결에 의한 잉여의 결합생성은 마이크로파 유전특성에 크게 영향을 미칠 것으로 생각된다.

본 연구에서는 소결분위기(공기, 산소, 질소)가 $(1-x)CaTiO_3-xLaAlO_3$ 의 소결 및 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 산화물을 출발원료로하여 고상반응법에 의해 시편을 제작 하였다. 순도 99%이상의 $CaCO_3$, La_2O_3 , TiO_2 그리고 Al_2O_3 를 $(1-x)CaTiO_3-xLaAlO_3$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$)의 조성식에 따라 칭량한 후, 알코올과 ZrO_2 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합하였다. 100°C 오븐에서 완전히 건조시킨 후, 1400°C와 1500°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 24시간 동안 2차 분쇄한 후 100°C 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 분말을 직경이 12 mm인 원통형 금형을 이용하여 가성형한 후 자체제작한 CIP(cold isostatic press)를 이용하여 500 kg/cm²으로 성형하였다. 성형된 시편을 상자로 하여 1600°C에서 4시간 동안 공기, 산소, 질소

분위기에서 소결하였다. 이때에 승온속도와 냉각속도는 5°C/min이었으며, 기체는 매우 느리게 흘렸다.

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

조성과 하소온도의 변화에 따른 상변화를 관찰하기 위하여 Philips 사의 X-선 회절분석장치를 사용하여 3°/min의 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-Coleman방법¹⁰⁾으로 TE₀₁₁공진주파수와 삽입손실 그리고 3 dB에서의 대역폭(bandwidth)을 측정하여 유전체의 품질계수(Q)와 비유전율(ϵ_r)을 계산하였다. 공진주파수의 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 하소온도의 변화에 따른 0.7CaTiO₃-0.3LaAlO₃ 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 하소온도가 증가함에 따라 2θ=30°, 40°~50°부근의 원로 피크들의 강도는 점점 감소하나, 2θ=50°~60°의 중간상 피크의 강도는 점점 증가한다. 삼각형으로 표시된 미반응상과 중간상의 회절피크들은 1400°C에서 완전히 사라지고 페로브스카이트 구조의 단상만이 생성된다. 또한 50°부근의 페로브스카이트 구조의 (040)피크는 중간상이 존재하는 1350°C까지는 분리되어 있으나 1400°C에서 중간상이 사라지면서 피크의 분리 현상도 없어진다. 이러한 현상

들은 사방정구조인 CaTiO₃와 능면정구조인 LaAlO₃가 서로 합성되는 과정에서 1350°C까지는 여러가지 상들이 공존하면서 불완전한 페로브스카이트 결정상이 생성되나 1400°C에서 안정화되기 때문으로 생각된다.

(1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃의 경우 하소온도는 소결특성에 영향을 미친다. 1100~1400°C에서 하소된 0.7CaTiO₃-0.3LaAlO₃ 조성의 성형체를 1600°C에서 1시간 동안 소결한 결과 1350°C이하의 온도에서 하소된 분말의 경우 거의

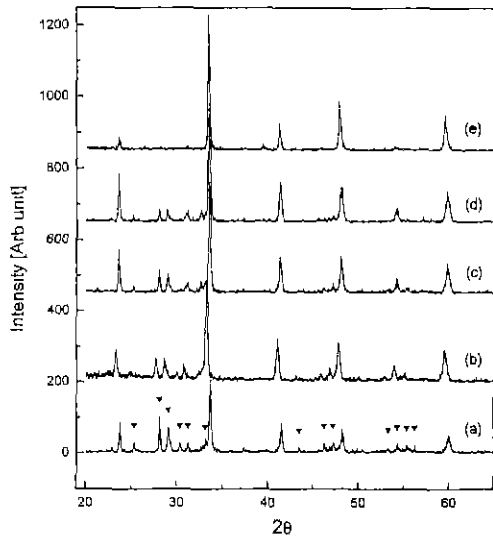


Fig. 1. XRD patterns of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ system calcined at various temperature : (a) 1200°C (b) 1250°C (c) 1300°C (d) 1350°C (e) 1400°C.

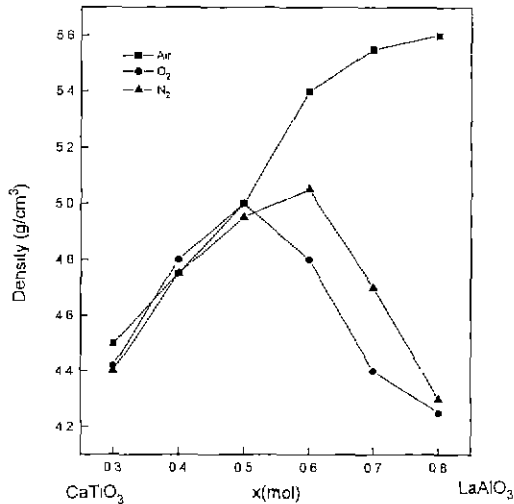


Fig. 2. The apparent densities of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ system sintered at 1600°C for 4h under (a) air (b) O₂ (c) N₂ atmosphere.

치밀화가 이루어지지 않았으나, 1400°C에서 하소된 분말의 경우 98%의 밀도를 나타냈다. 따라서 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃의 하소조건을 1400°C, 4시간으로 하였다.

Fig. 2는 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃를 1600°C에서 4시간 동안 공기, 산소, 질소 분위기에서 소결된 시편의 겉보기 밀도 변화를 나타낸다. 공기중에서 소결할 경우 LaAlO₃의 함량이 증가함에 따라 겉보기 밀도는 선형적으로 증가한다. 이러한 밀도의 증가는 Ca(40.08)와 Ti(47.90)에 비해 평균적으로 원자량이 큰 La(138.9)와 Al(26.98)이 고용되기 때문이다. 한편, 산소 분위기와 질소 분위기에서 소결할 경우 밀도는 각각 x=0.5(5.0 g/cm³)와 x=0.6(5.05 g/cm³)에서 극대값을 가지며, 이들 조성 이상에서 x가 증가함에 따라 소결밀도는 점점 감소한다. 그러나 SEM 관찰에 의하면 소결밀도가 감소할지라도 치밀한 미세구조를 보인다. 공기중에서 소결할 경우 x가 증가함에 따라 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃의 겉보기 밀도는 선형적으로 증가하나, 산소나 질소분위기에서 소결할 경우 겉보기 밀도가 감소 후 증가하는 이유는 Fig. 3, 4, 5의 XRD 결과에서 볼 수 있는 것처럼 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃를 공기중에서 소결할 경우 Ca(0.99 Å)와 Ti(0.6 Å)에 비해 평균적으로 이온반경이 작은 La(1.06 Å)와 Al(0.5 Å)의 양이 증가함에 따라 동시에 단위정의 크기도 감소하나, 산소와 질소분위기에서 소결할 경우 각각 x=0.5와 x=0.6까지는 회절피크들이 교각으로 이

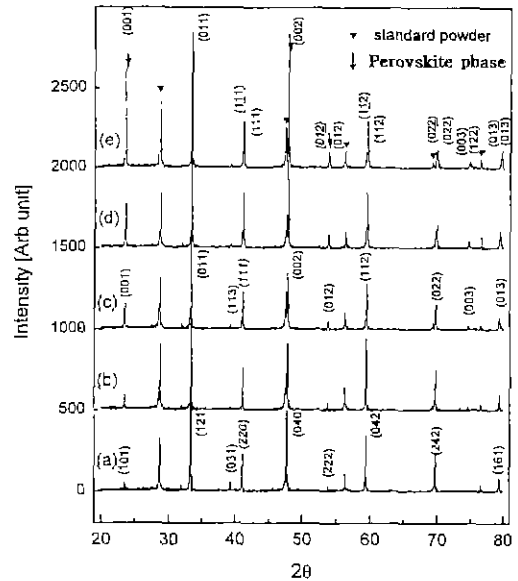


Fig. 3. The XRD patterns of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ system sintered at 1600°C for 4h under air atmosphere ; (a) x=0.3 (b) x=0.4 (c) x=0.5 (d) x=0.6 (e) x=0.7.

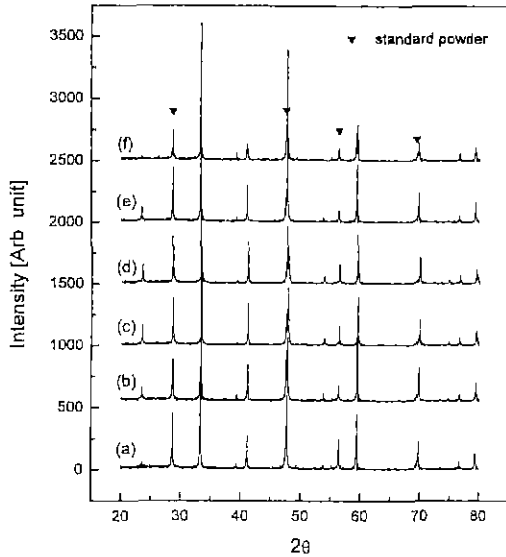


Fig. 4. The XRD patterns of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ system sintered at 1600°C for 4h under O_2 atmosphere; (a) $x=0.3$ (b) $x=0.4$ (c) $x=0.5$ (d) $x=0.6$ (e) $x=0.7$ (f) $x=0.8$.

동하여 단위정의 크기가 감소하는 반면 $x \geq 0.6$ 과 $x \geq 0.7$ 영역에서 회절피크들은 저각으로 이동하여 단위정의 크기가 증가하기 때문이다.

Fig. 3은 1600°C 에서 4시간 동안 공기중에서 소결된 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 의 X-선 회절분석 결과이다. $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 는 전 조성에서 페로브스카이트 구조를 형성하며, x 가 증가함에 따라 Si표준시료의 피크와 비교할 때 회절피크들이 미세하게 고각으로 이동한다. 이것은 $\text{Ca}(0.99\text{\AA})$ 와 $\text{Ti}(0.6\text{\AA})$ 에 비해 평균적으로 이온반경이 작은 $\text{La}(1.06\text{\AA})$ 와 $\text{Al}(0.5\text{\AA})$ 이 고용되면서 단위체적의 크기가 감소하기 때문이다. 또한 x 가 증가함에 따라 CaTiO_3 의 사방정상의 회절피크가 그대로 유지되면서 화살표로 표시된 능면정상 회절피크의 상대 강도가 증가하며, x 가 0.6 이상일 경우 $2\theta=60^\circ$ 부근에서 사방정상의 (242)면과 능면정상의 (112)면, 그리고 $2\theta=70^\circ$ 부근에서 사방정상의 (042)면과 능면정상의 (022)면이 분리되어 존재하고 있다. 이것은 전형적인 페로브스카이트 구조를 갖는 사방정구조의 CaTiO_3 와 하나의 단위정에 A-자리와 산소공공을 함유하고 있는 LaAlO_3 의 능면정구조가 완전한 고용체를 형성하지 못하고 공존하고 있음을 의미한다.

Fig. 4와 5는 1600°C 에서 4시간 동안 각각 산소와 질소 분위기에서 소결된 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 의 X-선 회절분석 결과이다. 산소와 질소 분위기에서 소결된 시편들의 X-선 회절패턴은 서로 비슷하나, 공기중에서 소

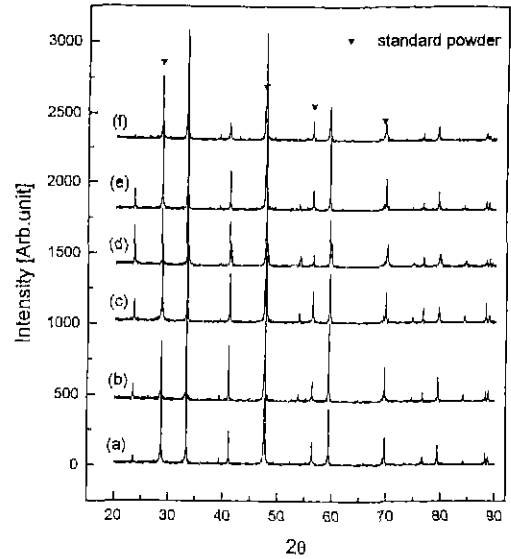


Fig. 5. The XRD patterns of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ system sintered at 1600°C for 4h under N_2 atmosphere; (a) $x=0.3$ (b) $x=0.4$ (c) $x=0.5$ (d) $x=0.6$ (e) $x=0.7$ (f) $x=0.8$.

결된 시편과는 다름을 관찰할 수 있다. $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 를 산소와 질소 분위기에서 소결할 경우 공기 분위기에서와 마찬가지로 LaAlO_3 와 CaTiO_3 는 전 조성에서 페로브스카이트 구조를 형성한다. 그러나 위에서 언급한 바와 같이 공기중에서 소결한 경우와는 다르게 LaAlO_3 양이 증가함에 따라, 즉, $\text{Ca}(0.99\text{\AA})$ 와 $\text{Ti}(0.6\text{\AA})$ 에 비해 평균적으로 이온반경이 작은 $\text{La}(1.06\text{\AA})$ 와 $\text{Al}(0.5\text{\AA})$ 의 고용양이 증가함에도 불구하고 산소 분위기에서 소결할 경우 $x \leq 0.5$ 영역에서는 회절피크들이 고각으로 이동하여 단위정의 크기가 감소하나 $x \geq 0.6$ 영역에서 회절피크들은 저각으로 이동하여 단위정의 크기가 증가한다. 또한 질소 분위기에서 소결할 경우 $x \leq 0.6$ 영역에서는 회절피크들이 고각으로 이동하여 단위정의 크기가 감소하나 $x \geq 0.7$ 영역에서 회절피크들은 저각으로 이동하여 단위정의 크기가 증가한다.

또한, $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 를 공기중에서 소결할 경우 사방정상과 능면정상이 공존하여 $x \geq 0.6$ 일 경우 사방정상의 피크와 능면정상의 피크가 분리되어 존재하였으나, 산소와 질소 분위기에서 소결된 시편의 경우 피크 분리가 없다. 그리고 공기중에서 소결할 경우 LaAlO_3 의 함량이 증가함에 따라 화살표로 표시된 페로브스카이트 구조의 능면정상 회절피크의, 예를들어 (001)면, 강도가 점점 증가하였다. 그러나 산소와 질소분위기에서 소결할 경우 (001)면의 피크강도는 $x=0.6$ 까지는 증가하였으나 그 이상에서 점점 감소하였다. 한편, $x \leq 0.5$ 에서는

소결분위기에 상관없이 피크강도는 비슷하였으나, 질소 분위기에서 소결된 시편의 경우 산소 분위기에서 소결된 시편에 비해 전조성의 영역에서 회절피크의 강도가 더 높은 경향을 보였다.

(1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃를 공기중에서 소결할 경우 사방정상과 능면정상의 두 상이 공존하면서 LaAlO₃함량이 증가함에 따라 능면정상의 분율이 점점 증가한다. 그러나 산소와 질소분위기에서 소결할 경우 각각 x=0.5와 0.6 까지는 사방정상의 단일상이 안정하게 유지되면서 x가 증가함에 따라 단위정의 크기가 감소하나, 결합구조(A-자리, 산소자리)를 갖는 LaAlO₃가 주조성이 되면서 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃는 능면정구조로 상변태되는 것이 아니라 단일상의 pseudo-cubic으로 변태되고, x가 증가함에 따라 단위정의 크기가 증가한다. 이것은 능면정구조의 LaAlO₃는 이미 하나의 단위정에 하나의 A-자리 공공과 산소 공공을 가지고 있기 때문에 산소 소결분위기에 의한 A-자리 공공 농도의 증가와 질소 소결분위기에 의한 산소 공공 농도의 증가는 능면정을 매우 불안정하게 만들어 불완전한 등방정구조인 pseudo-cubic 구조로 존재하게 한다. 따라서 Ca(0.99Å)와 Ti(0.6Å)에 비해 평균적으로 이온반경이 작은 La(1.06Å)와 Al(0.5Å)의 양이 증가함에도 불구하고 산소와 질소분위기에서 소결할 경우 각각 x≥0.6과 x≥0.7 영역에서 회절피크들은 오히려 저각으로 이동하여 단위정의 크기는 증가한다.

한편, (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃를 산소 분위기에서 소결할 경우 x=0.5까지 사방정의 단일상이 안정하게 유지되

나, 질소 분위기에서 소결할 경우 x=0.6까지 사방정의 단일상이 안정하게 유지되며, 산소 분위기에서 소결된 시편에 비해 회절피크의 강도가 더 높은 이유는 결합농도의 차이때문으로 생각된다. 즉, 동일한 분압이라고 가정할 경우 산소 소결분위기에서 생성된 A-자리 공공의 농도에 비해 질소 분위기에서 소결시 Ti⁴⁺→Ti³⁺의 원자가 변화로 인해 생성된 산소공공 농도가 더 적기 때문이다.

Fig. 6은 1600°C에서 4시간 동안 공기, 산소, 질소 분위기에서 소결된 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃의 비유전상수이다. 공기중에서 소결된 시편의 경우 x가 0.3에서 0.8로 증가함에 따라 비유전상수는 45에서 27로 선형적으로 감소한다. 산소와 질소 분위기에서 소결된 시편의 경우 비유전상수는 x=0.5까지는 공기중에서 소결된 시편의 경우와 마찬가지로 x가 증가함에 따라 감소하나, x≥0.6 영역에서 급격히 증가하여 x=0.8에서 비유전상수는 58이다.

Fig. 7은 1600°C에서 4시간 동안 공기, 산소, 질소 분위기에서 소결된 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃의 Q · f₀이다. 공기중에서 소결된 시편의 경우 x가 증가함에 따라 Q · f₀는 증가하나 조성에 따라 증가속도는 다르다. 즉, x ≤ 0.5 영역의 조성에서 x가 증가함에 따라 Q · f₀는 급격히 증가하나 0.5 < x ≤ 0.6 영역에서는 완만하게 증가한다. 그러나 x ≥ 0.7 영역에서 다시 증가율이 높아진다. 산소와 질소분위기에서 소결된 시편의 경우 Q · f₀는 LaAlO₃가 증가함에 따라 x=0.6까지는 증가하나 x>0.6 영역에서 급격히 감소한다. 한편, 질소분위기에서 소결된 시편의 Q · f₀가 산소분위기에서 소결된 시편에 비해

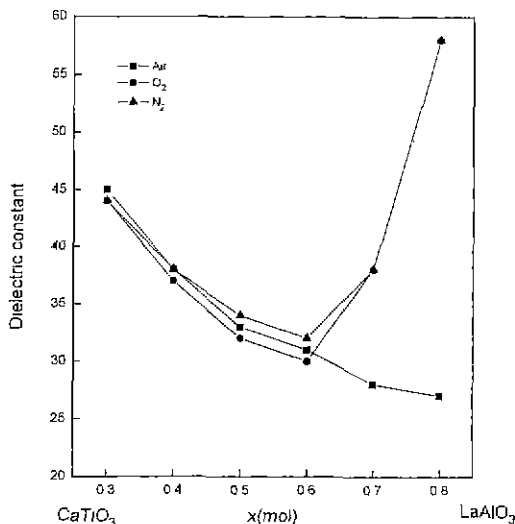


Fig. 6. The relative dielectric constant of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ system sintered at 1600°C for 4h under (a) air (b) O₂ (c) N₂ atmosphere.

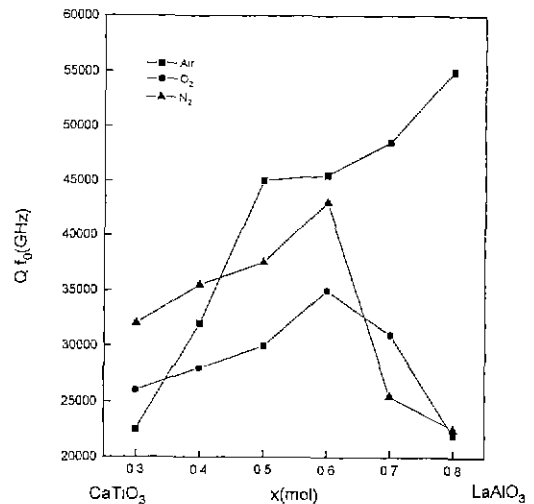


Fig. 7. The Q · f₀ of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ system sintered at 1600°C for 4h under (a) air (b) O₂ and (c) N₂ atmosphere.

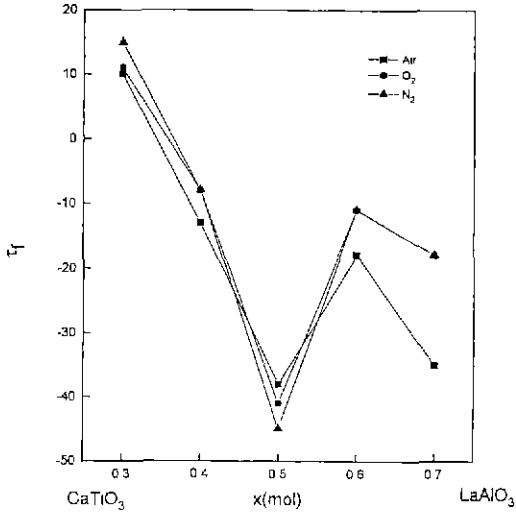


Fig. 8. The temperature coefficient of resonant frequency (τ_r) of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ system sintered at 1600°C for 4h under (a) air (b) O_2 (c) N_2 atmosphere.

$x \leq 0.6$ 영역에서 더 높음을 관찰할 수 있다.

Fig. 8은 1600°C 에서 4시간 동안 공기, 산소, 질소 분위기에서 소결된 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 의 공진주파수의 온도계수(τ_r)이다. 소결분위기에 상관없이 x 의 증가에 따른 공진주파수 온도계수(τ_r)의 변화는 비슷하다. $x \leq 0.5$ 영역의 조성에서 τ_r 는 x 가 증가함에 따라 감소, $0.5 < x \leq 0.6$ 영역에서는 증가, 그리고 $0.6 < x \leq 0.7$ 영역에서는 다시 감소하고 있다. 그러나 조성의 변화에 따른 τ_r 의 변화의 폭은 분위기 소결할 경우 공기중에서 소결할 경우에 비해 더 크며, 특히 산소나 질소 분위기에서 소결할 경우 $x \geq 0.6$ 영역의 조성에서 τ_r 는 공기중에서 소결한 경우에 비해 더 높음을 알 수 있다.

$(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 를 공기중에서 소결할 경우 x 가 증가함에 따라 비유전상수는 선형적으로 감소하고, 산소와 질소분위기에서 소결할 경우 $x=0.5$ 까지는 공기중에서 소결한 경우와 마찬가지로 감소하나 $x \geq 0.6$ 영역에서 급격히 증가하였다. 한편, $Q \cdot f_0$ 는 공기중에서 소결할 경우 조성에 따라 증가속도는 다르나 x 가 증가함에 따라 증가하였으며, 산소와 질소 분위기에서 소결할 경우 $Q \cdot f_0$ 는 x 가 증가함에 따라 $x=0.6$ 까지는 증가하였으나 $x > 0.6$ 영역에서 급격히 감소하였다. 이러한 이유는 Fig. 3의 XRD결과에서 관찰할 수 있는 것처럼 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 를 공기중에서 소결할 경우 CaTiO_3 의 결정계인 사방정구조와 LaAlO_3 의 결정계인 능면정구조가 공존하면서 x 가 증가함에 따라 격자상수의 감소와 동시에 사방정상에 비해 비유전상수는 낮으나

$Q \cdot f_0$ 는 높은 능면정상의 양이 증가하여, 혼합물(mixture rule)에 의해 유전상수는 감소되고 $Q \cdot f_0$ 는 증가된 것으로 사료된다. 그러나 Fig. 3, 4, 5의 회절피크의 강도로부터 알 수 있는 것처럼 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 를 공기중에서 소결할 경우 x 가 증가함에 따라 능면정상의 회절피크 강도가 계속 증가한다. 그러나 산소나 질소 소결 분위기에서는 x 가 증가함에 따라 각각 $x=0.5$ 와 $x=0.6$ 까지는 Ti와 Al의 규칙성이 증가하여 $Q \cdot f_0$ 값이 증가하나, 결합구조인 LaAlO_3 가 주 조성일 경우 각각 A-자리 또는 산소 공공 증가는 오히려 규칙성을 방해하여 격자상수의 증가와 동시에 pseudo-cubic구조를 안정화시키고, 이로 인해 회절피크의 강도가 점점 약해진다. 따라서 격자상수의 증가로 인한 쌍극자 모멘트의 증가는 비유전율을 증가시킬 것이며, 규칙성의 감소는 $Q \cdot f_0$ 값을 저하시킬 것이다.

4. 결 론

소결분위기(공기, 산소, 질소)가 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 의 소결 및 마이크로파 유전특성에 미치는 영향에 관하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공기중에서 소결할 경우 x 가 증가함에 따라 결보기 밀도는 선형적으로 증가하였으나, 산소 분위기와 질소 분위기에서 소결할 경우 Ca(0.99\AA)와 Ti(0.6\AA)에 비해 평균적으로 이온반경이 작은 La(1.06\AA)와 Al(0.5\AA)이 고용되더라도 불구하고 결보기 밀도는 각각 $x=0.5$ 와 $x=0.6$ 에서 극대값을 가졌으며, 이들 조성 이상에서 x 가 증가함에 따라 결보기 밀도는 점점 감소하였다. 이것은 공기중에서 소결할 경우 x 가 증가함에 따라 격자상수가 감소하여 이온밀도가 증가하나, 산소와 질소 분위기에서 소결할 경우 각각 $x=0.5$ 와 $x=0.6$ 에서부터 격자상수가 증가하여 이온밀도가 작아지기 때문이다.

2. $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 를 공기중에서 소결할 경우 사방정과 능면정의 두 상이 공존하면서 LaAlO_3 함량이 증가함에 따라 능면정상의 비율이 점점 증가한다. 그러나 산소와 질소 분위기에서 소결할 경우 x 가 증가하여 결합구조(A-자리, 산소자리)를 갖는 LaAlO_3 가 주조성이 되면서 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 는 능면정구조로 상변태되는 것이 아니라 단일상의 pseudo-cubic으로 변태된다. 이것은 능면정 구조의 LaAlO_3 는 이미 하나의 단위정에 하나의 A-자리 공공과 산소 공공을 가지고 있기 때문에 산소 소결 분위기에 의한 A-자리 공공 농도와 질소 소결분위기에 의한 산소 공공 농도의 증가는 능면정상을 매우 불안정하게 만들어 불안정한 등방정인 pseudo-cubic구조로 존재하게 하기 때문이다.

3. (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃를 공기중에서 소결할 경우 CaTiO₃의 결정계인 사방정구조와 LaAlO₃의 결정계인 능면정구조가 공존하면서 x가 증가함에 따라 격자상수의 감소와 동시에 사방정상에 비해 비유전상수는 낮으나 Q · f₀는 높은 능면정상의 양이 증가하면서 유전상수는 감소되었고 Q · f₀는 증가되었다. 그러나 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃를 산소와 질소 분위기에서 소결할 경우 비유전상수는 x=0.5까지는 감소하였으나 x≥0.6영역에서 급격히 증가하였고, Q · f₀는 x가 증가함에 따라 x=0.6까지는 증가하였으나 x>0.6영역에서 급격히 감소하였다. 이러한 현상은 공기중에서 소결할 경우 x가 증가함에 따라 회절피크의 강도는 계속 증가하나, 산소나 질소 소결 분위기에서는 x가 증가하여 결합구조인 LaAlO₃가 주 조성일 경우 각각 A-자리와 산소 공공 농도의 증가는 Ti와 Al의 규칙성을 방해하여 격자상수의 증가와 동시에 pseudo-cubic구조를 안정화시키고, 이로 인해 회절피크의 강도가 점점 약해지기 때문이다. 이러한 공공의 생성과 동시에 격자상수의 증가로 인한 쌍극자 모멘트의 증가는 비유전율을 증가시키고, 규칙성의 감소는 Q · f₀ 값을 저하시킨다.

4. 소결분위기에 상관없이 x의 증가에 따른 공진주파수 온도계수(τ_r)의 변화는 x≤0.5 영역의 조성에서 감소, 0.5<x≤0.6 영역에서는 증가, 그리고 0.6<x≤0.7 영역에서는 다시 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단 신진교수 연구비(과제번호 : 04-E-0093)에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. S. Kawasima, M. Nishi, I. Ueda and H. Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 421 (1983)
2. S. B. Desu, H. M. O'Bryan, "Microwave Loss Quality of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics," **68**(10), 546-51 (1985).
3. M. Onoda, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama and S. Nomura, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Solid Solution Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(12), 1707 (1982).
4. S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature-stable High Dielectric Constant and Low Microwave loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(10), L624 (1982)
5. Djuniadi A. Sagala and Shigeji Koyasu, "Infrared Reflection of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(10), 2433-36 (1993).
6. Oliver Renoult, and Jean-Pierre Bolt, "Sol-Gel Processing and Microwave Characteristics of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(12), 3337-40 (1992).
7. S. Nomura, "Ceramics for Microwave Dielectric Properties," *Ferroelectrics*, **49**, 61-70 (1983).
8. K. Kageyama, "Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-(Sr,Ba)(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1767-71 (1992).
9. R. C. Kell, A. C. Greenham and G. C. E. Olds, "High-Permittivity Temperature-Stable Ceramic Dielectrics with Low Microwave Loss," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(7) 352 (1973)
10. Y. Kobayashi and S. Tanaka, Tech. Rept CPM 7233, Inst. Electron & Commun. Eng. Jpn., (1972)