

## (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성 및 Infrared Reflectivity Spectra 특성

윤기현 · 안일석 · 김우섭 · 김응수\*

연세대학교 세라믹공학과

\*경기대학교 재료공학과

(1999년 5월 17일 접수)

### Microwave Dielectric Properties and Infrared Reflectivity Spectra of (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> Ceramics

Ki Hyun Yoon, Yil Seok Ahn, Woo Sup Kim and Eung Soo Kim\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received May 17, 1999)

#### 초 록

(Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> 세라믹스의 냉각속도 변화에 따른 마이크로파 유전특성과 원적외선 반사율 스펙트럼에 대하여 조사하였다. 냉각속도에 따라 (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> 세라믹스의 무부하 Q 값의 변화는 크게 나타났으나, 유전상수는 거의 일정한 값을 나타내었다. 1°C/min의 냉각속도로 냉각을 했을 때 7 GHz에서 가장 높은 42,140의 Q·f 값을 나타내었다 냉각속도 변화에 따른 전자 및 이온 분극의 변화 및 마이크로파 대역에서의 고유 유전손실을 구하기 위하여 50 cm<sup>-1</sup>~4000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 원적외선 반사율을 측정하고, Kramers-Kronig 분석과 고전 조화 진동자 모델(classical oscillator model)을 사용하여 분석하였다. 반사율 곡선으로부터 계산한 (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성 값은 측정된 유전특성 값의 경향과 잘 일치하였다.

#### ABSTRACT

Microwave dielectric properties and far infrared reflectivity spectra of the (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> ceramics were investigated with the various cooling rate. Dielectric constant was nearly same value, while the unloaded Q value was largely affected by cooling rate. The Q·f of 42,140 at 7 GHz was obtained for the specimens with cooling rate of 1°C/min. The effect of the cooling rate on the change of the ionic, the electronic polarization and the intrinsic microwave loss of the specimens were investigated by the infrared reflectivity spectra from 50 to 4000 cm<sup>-1</sup>, which were calculated by Kramers-Kronig analysis and the classical oscillator model. The relative tendency of microwave dielectric properties of the specimens calculated from the reflectivity data were in good agreement with the results by the post resonant method.

**Key words :** (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub>, Dielectric constant, Dielectric loss, Infrared reflectivity spectra, Dispersion parameter

#### 1. 서 론

최근 현대사회가 산업 기술 사회에서 고도 정보화 사회로 발전되어감에 따라 통신 정보량의 수요가 폭발적으로 증대되고 있으며, 마이크로파에서의 이동통신과 방송기기 및 인공위성을 이용한 SHF 방송 등에서의 마이크로파 유전체 세라믹스의 이용이 급증함에 따라 마이크로파 유전체 세라믹스의 이득에 대한 요구가 증대되고 있다. 마이크로파 유전체로 사용되어지기 위해서는 높은 유전상수와 낮은 유전손실(또는 높은 무부하 Q 값(=1/tanδ)), 그리고

안정된 공진주파수의 온도계수(TCF)를 가져야 한다. 이러한 요구조건을 만족시키기 위하여 복합페로스카이트계,<sup>1,2</sup> BaO-TiO<sub>2</sub>계,<sup>3,4</sup> Zr<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Sn<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (x+y+z=2)계,<sup>5,6</sup> BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (Ln=La,Nd,Sm)계,<sup>9</sup> CaO-Li<sub>2</sub>O-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계<sup>10,11</sup> 등 많은 물질들이 연구되어져 왔다. 이 중 Zr<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Sn<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (x+y+z=2)계 유전체 재료는 Wolfman 등이<sup>5</sup> ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>의 2성분계 시스템<sup>12</sup>을 기본으로 하여 ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>의 몰비 변화에 따라 마이크로파 유전특성을 보고하였는데, x=0.8, y=1, z=0.2인 (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub>가 고용체 중 높은 유전상수를 갖고, 매우 낮은 유전손실값을 가지

며, 가장 안정된 공진주파수의 온도계수를 나타낸다고 하였다.  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 는  $ZrTiO_4$ 에  $Sn^{4+}$  이온이 고용된 구조로서, 구조적으로  $ZrTiO_4$ 의 고온상 구조를 갖는다.<sup>5)</sup>  $ZrTiO_4$ 의 고온상의 결정구조는  $\alpha-PbO_2$  구조와 유사한 사방정(orthorhombic, space group Pbcn)구조이고,<sup>13)</sup> 산소팔면체 사이에 금속 양이온들이 불규칙(random)하게 분포되어 있다. McHale 등은<sup>14)</sup>  $ZrTiO_4$ 가 1130°C 부근에서 고온형에서 저온형으로의 상전이를 일으킨다고 보고하였다. 이러한 상전이는 Zr 이온과 Ti 이온들이 불규칙적으로 배열되어 있는  $\alpha-PbO_2$  형태의 고온형 구조에서 양이온들이 규칙적으로 배열되어 있는 저온형 형태로 전이되고<sup>15)</sup> 저온형으로의 전이시 c 축의 길이가 점차적으로 감소한다고 보고되고 있다. Hirano 등은<sup>8)</sup>  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$  세라믹스를 장시간 서냉(annealing)하면 서냉을 하지 않은 경우에 비하여 높은 Q값을 얻는다고 보고하였다. 그러나 냉각 조건에 따르는 마이크로파 유전특성 변화 원인에 대한 제 인자를 제시하지는 못하였다.

유전손실은 결정립, 기공, 2차상 등에 의존하는 외적 유전손실(extrinsic dielectric loss)과 결정내의 포논(phonon)의 비조화 거동(anharmonic interaction)에 의한 고유 유전손실(intrinsic dielectric loss)로 나눌 수 있다. 외적 유전손실은 마이크로파 대역에서 우세하지만 고유 유전손실은 원격외선 영역에서 영향을 받게 된다. 이러한 외적 유전손실로 인해 물질의 고유 유전손실, 즉, 포논의 비조화 거동에 의한 유전손실(물질의 제조공정에서 얻을 수 있는 최소의 손실을 나타냄)을 정량화 하는데 어려움이 있다. 외적 유전손실을 일으키는 유전분산은 마이크로파 대역에서 일어나고, 원격외선 영역에서는 영향을 끼치지 못하게 된다. 그러므로 외부인자의 영향을 무시할 수 있는 원격외선 영역에서의 반사율 측정으로부터 물질의 고유유전손실 값을 예측할 수 있다. 최근 원격외선 반사율 스펙트럼(infrared reflectivity spectra)을 이용해서 물질의 고유 유전특성값(유전상수, 유전손실)을 계산하려는 시도가 보고되고 있고,<sup>16-18)</sup> 각 물질들의 고유한 유전상수 및 유전손실값을 성공적으로 예측·계산하였다. 원격외선 반사율을 Kramers-Kronig 관계식<sup>19)</sup>을 사용하여 복소 유전함수의 실수부와 허수부를 구하고, 여기에서 얻은 분산인자(dispersion parameter)를 고전조화진동자모델(classical oscillator model)을 이용해서 유전상수와 유전손실 값을 구할 수 있다.

본 연구에서는 열처리 조건 변화에 따라 결정구조 변화에 따르는 유전특성 변화 인자를 고찰하기 위하여, 열처리 조건으로 공기중 급냉(air quenching), 6°C/min, 1°C/min의 냉각속도에 대하여  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$  시편의 구조변화 및 마이크로파 유전특성을 고찰하였으며, 또한 유전특성 변화를 원격외선 반사율 측정을 통해 규명하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조 및 측정

본 실험에서는 출발물질로  $ZrO_2$ (99.0%, Aldrich Chem., U.S.A.)  $TiO_2$ (99.9%, Hayashi Pure Chem., Japan),  $SnO_2$ (99.9%, Aldrich Chem., U.S.A.),  $ZnO$ (99.0%, Aldrich Chem., U.S.A.)를 사용하였으며, 시편제조는 일반적인 산화물 혼합법으로 행하였다 분말을  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 의 조성비로 칭량 하였으며, 소결조제로  $ZnO$ 를 1 wt.% 첨가하였다 칭량한 조성의 분말은 에틸 알코올을 용매로 하여 지름이 10 mm인 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말을 알루미늄 도가니에서 250°C/h의 승온속도로 공기중에서 1150°C에서 5시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 다시 24시간 동안 습식 분쇄한 후 건조하였다. 건조시킨 분말은 재분쇄한 후 지름이 12 mm인 몰드를 사용하여 700 kg/cm<sup>2</sup>으로 1차 성형한 후 1450kg/cm<sup>2</sup>로 등압성형하여, 200°C/h의 승온속도로 1400°C에서 5시간 동안 소결하였다. 열처리 효과를 알아보기 위해 소결 후 세가지 다른 냉각 속도인 공기중 급냉(air quenching), 6°C/min, 1°C/min으로 냉각하였다.

하소 후의 생성물 및 미반응 물질의 존재 여부를 확인하고 소결 후 존재 상 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석(Rigaku Co, Japan)을 행하였다. 또한 정확한 격자상수 계산을 위하여 표준시료로 Si 분말을 균일하게 혼합한 후 X선 회절 분석을 행하였다. 소결 시편을 SiC 연마지(#800, 1000, 1200)로 순차적으로 연마한 다음 0.05  $\mu$ m의  $\gamma-Al_2O_3$  분말로 최종 연마하고 초음파 세척기로 세척한 후 1130°C에서 30분 동안 열에칭(thermal etching) 하였다 소결 시편의 결정립 크기와 2차상의 생성 여부 등을 관찰하기 위해서 연마면에 대하여 SEM(Jeol, JSM 820, Japan)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였다 Hakkil과 Coleman<sup>20)</sup>에 의해 제시되고 Kobayashi와 Tanaka<sup>21)</sup>가 보정한 rsonant post method를 사용하여 7 GHz에서 마이크로파 유전특성을 측정하였다.

### 2.2. 원격외선 반사율 측정 및 분석

원격외선 반사율은 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectrometer:FTIR, Bomem DA 812, Canada)로 50 cm<sup>-1</sup>~4000 cm<sup>-1</sup> 영역에서 측정하였다. 시편의 지름은 7 mm 이상이고, 한쪽면을 거울면으로 잘 연마한 시편을 사용하였다. 공기에 의한 적외선의 흡수를 막기위하여 시편을 0.4 torr 이하의 진공 챔버에 넣고 반사율을 측정하였다. 반사율 측정시 매번 Au mirror를 기준으로 삼아 시편의 반사율을 Au mirror의 반사율로 나누어 파수(wavenumber)에 따라 상대적인 강도를 얻었다. 스펙트럼의 resol-

ution은 4 cm<sup>-1</sup>이고, radiation의 incident angle은 7° 였다.

반사율 데이터는 Kramers-Kronig 관계식<sup>19)</sup>을 이용하여 복소유전함수의 실수부와 허수부로 변환하였다. Kramers-Kronig 관계식에서는 파수(wavenumber)를 0 에서 ∞ 까지 적분해야 하는데, 실험적으로 얻어진 반사율 데이터는 50~4000 cm<sup>-1</sup> 범위에 국한되므로 반사율은 0 cm<sup>-1</sup>에서 50 cm<sup>-1</sup>까지, 그리고 4000 cm<sup>-1</sup>에서 ∞ 까지 일정하다고 가정하고 적분을 하였다. Kramers-Kronig 관계식으로부터 구한 복소유전함수의 허수부로부터 분산인자(dispersion parameter)를 구할 수 있다. TO 포논 주파수(TO phonon frequency; ω<sub>j</sub>), 감쇄정수(damping constant; γ<sub>j</sub>), j-th phonon의 strength(S<sub>j</sub>)는 허수부의 각각의 공진 피크로부터 구할 수 있다. TO 포논 주파수는 피크의 ε<sub>j</sub>(ω)'' 값이 최고 값을 나타낼 때의 주파수이고, 감쇄정수는 ε<sub>j</sub>'' 피크의 반가폭(FWHM)이고, j-th phonon의 strength(S<sub>j</sub>)는 감쇄정수, TO 포논주파수 및 허수부의 피크높이의 함수이다. 고전 조화진동자 모델(classical oscillator model)을 사용하여 Kramers-Kronig 분석으로부터 구한 분산인자를 기본으로 하여 분산인자들을 조금씩 변화시키면서 측정한 영역에서의 반사율 곡선에 가장 근접한 곡선으로 fitting을 하였다. 이때 얻어진 분산인자로부터 유전상수와 유전손실을 계산하였다.

고전 조화진동자 모델은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.<sup>23)</sup>

$$\epsilon^*(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} + \epsilon_\infty \quad (1)$$

여기서, S<sub>j</sub>: strength

ω<sub>j</sub>: TO phonon frequency

γ<sub>j</sub>: 감쇄정수(damping constant)

ε<sub>∞</sub>: dielectric constant caused by the electronic polarization at higher frequencies

n: TO 포논모드의 개수

식 (1)은 낮은 주파수 영역(ω << ω<sub>j</sub>) 까지의 매우 넓은 영역에 걸쳐 적용될 수 있는데, ω << ω<sub>j</sub>인 경우에 대해 유전상수는 식 (2)와 같이 각 포논 모드에서의 유전상수 기여도와 전자분극에 의한 유전상수(ε<sub>∞</sub>)의 합으로 나타낼 수 있고, 유전손실은 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$\epsilon(0) = \epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \Delta\epsilon'_j \quad (2)$$

$$\tan \delta = \sum_{j=1}^n \tan \delta_j = \frac{\omega \sum_{j=1}^n \Delta\epsilon'_j \gamma_j / \omega_j^2}{\epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \Delta\epsilon'_j} \quad (3)$$

여기서, Δε'<sub>j</sub>: j-th mode contribution to the permittivity

측정한 원적외선 반사율 곡선은 식 (1)에 나타난 고전 조화진동자 모델과 Fresnel 식 (4)을 이용하여 fitting하게 되고, 측정치와 가장 잘 맞는 유전분산인자로부터 식 (2)와 (3)을 이용하여 유전상수와 유전손실을 구하였다.

$$R = \frac{(1 + \sqrt{\epsilon^*})^2}{(1 - \sqrt{\epsilon^*})^2} \quad (4)$$

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 1400°C에서 5시간 소결한 (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> 세라믹스 시편의 냉각조건 변화에 따른 소결 시편의 X-선 분석 결과를 나타내었다. 냉각속도를 공기중에서 급냉(air quenching), 6°C/min, 1°C/min로 변화시킨 경우, 냉각조건 변화에 상관없이 모두 제 2상이 없는 단일상의 피크를 얻을 수 있었다. Fig. 2에 냉각조건에 따르는 (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> 세라믹스 소결 시편의 X-선 회절 분석 결과를 최소 자승법을 이용하여 계산한 격자 상수의 변화를 나타내었다. 냉각조건이 6°C/min인 경우 Wolfram 등이<sup>5)</sup> Zr<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Sn<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (x+y+z=2)의 y=1.0, z=0.2인 조성에서 제시한 격자상수

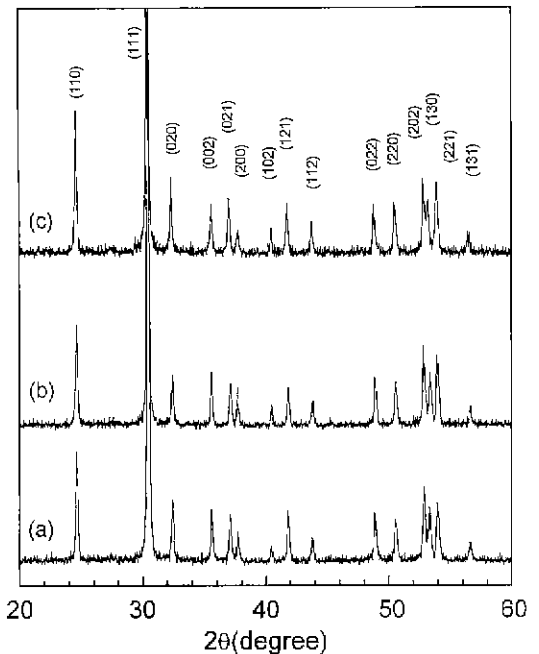


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> specimens sintered at 1400°C for 5 h with the various cooling rate; (a) air quenching, (b) 6°C/min and (c) 1°C/min.

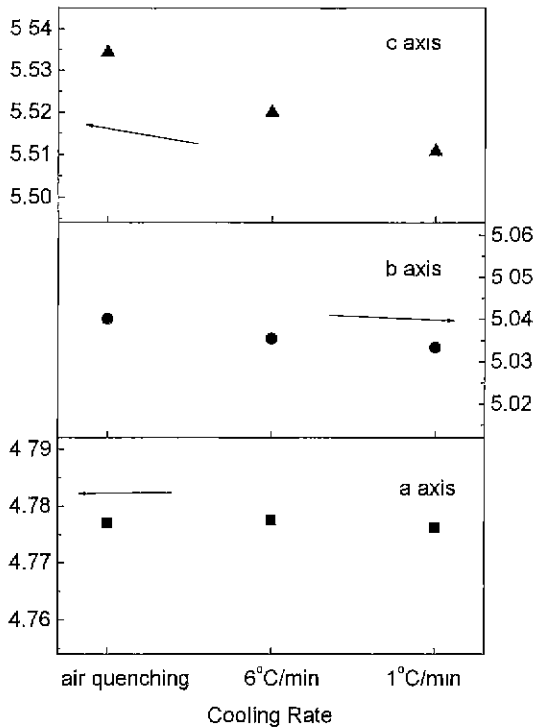


Fig. 2. Lattice parameters of  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$  specimens sintered at  $1400^\circ C$  for 5 h with the various cooling rate.

와 거의 동일한 결과를 나타내었다. 냉각조건에 따라 a 축과 b 축의 변화는 거의 없이 일정하였고, 이외는 달리 c 축은 냉각속도가  $1^\circ C/min$ 인 경우에  $6^\circ C/min$ 인 경우보다 감소하였으며, 급랭(air quenching)한 경우는  $6^\circ C/min$ 로 냉각한 경우 보다 증가하였다.  $ZrTiO_4$ 와 유사한 구조를 갖는  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 는 고온형 구조(long c-axis)에서 저온형 구조(short c-axis)로의 전이시 c 축의 길이가 점차적으로 감소한다고 보고되고 있다.<sup>11)</sup> 그러므로 급랭한 경우 구조적으로  $ZrTiO_4$ 의 고온상 구조를<sup>5)</sup> 유지하기 때문에  $1^\circ C/min$ 인 경우에 비하여 c 축의 길이가 크게 나타나고 있다고 할 수 있다.

Fig. 3에  $1400^\circ C$ 에서 5 hr 소결한  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$  세라믹스 시편의 냉각 조건 따르는 미세구조 변화를 나타내었다. 사진으로부터 알수 있듯이 공기중에서 급랭한 경우의 시편의 결정립 크기가 가장 작았고, 냉각속도가  $6^\circ C/min$ 인 경우 약  $10 \mu m$  정도의 결정립 크기를 나타내었고, 서냉함에 따라 결정립이 커져 수십  $\mu m$ 를 나타내었다.

Fig. 4에 소결 후 냉각조건에 따르는 상대밀도 변화, 유전상수 및 무부하 Q 값의 변화를 나타내었다. 상대밀도 변화를 보면 냉각속도가  $1^\circ C/min$ 인 경우 냉각속도가  $6^\circ C/min$ 인 경우에 비하여 다소 증가하였고, 급랭한 경우에는 감소하였으나 냉각속도에 관계없이 97% 이상의 높

요업학회지

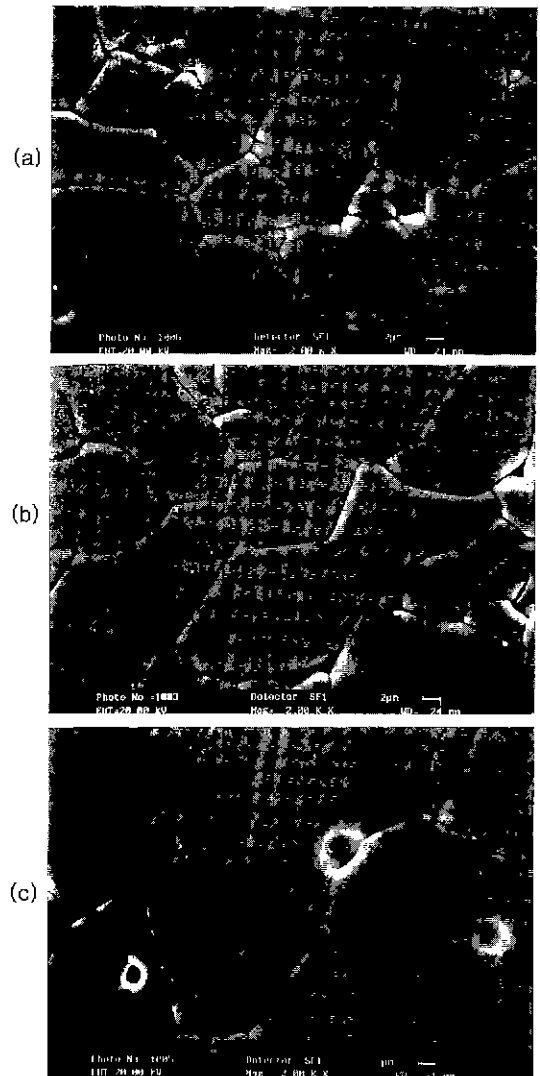


Fig. 3. SEM photographs  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$  specimens sintered at  $1400^\circ C$  for 5 h with the various cooling rate; (a) air quenching, (b)  $6^\circ C/min$  and (c)  $1^\circ C/min$ .

은 상대 밀도를 얻을 수 있었다 유전상수는 냉각속도가 가장 빠른 급랭(air quenching)한 경우가 가장 높게 나타났고, 서냉할수록 유전상수는 감소하였다. 유전상수를 미세구조와 상대밀도와 비교하여 보면, 결정립의 크기, 상대밀도가 증가함에도 불구하고 유전상수가 감소하였다. 이러한 결과로부터 본 실험에서의 순수한  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 의 경우 유전상수의 변화가 밀도나 결정립의 크기에 큰 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었고, 격자상수 변화에 따르는 단위정(unit cell)의 부피변화와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었으며, 이는  $BaO-Sm_2O_3-TiO_2$ 계<sup>21)</sup>에서도 보고된 결과와도 일치하는 결과이다. 냉각조건 변화에 따

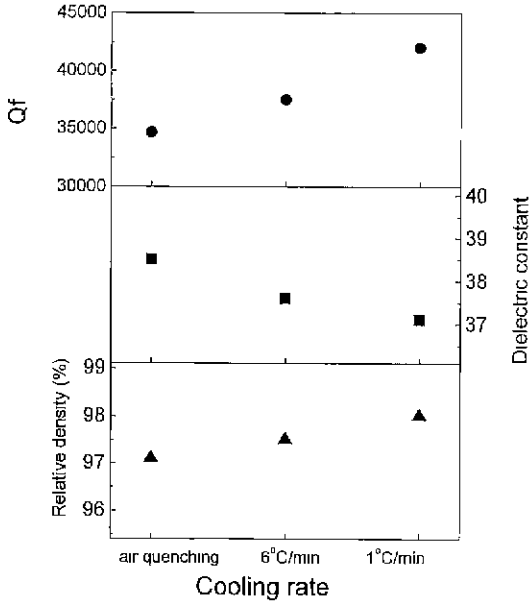


Fig. 4. Dielectric constant, unloaded Q values and relative density for (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> specimens sintered at 1400°C for 5 h with the various cooling rate.

르는 무부하 Q 값의 변화는 냉각속도가 1°C/min인 경우가 가장 높게 나타났고, 냉각속도가 빠를 수록 무부하 Q 값은 감소하였다. Wakino 등은<sup>24)</sup> 무부하 Q 값에 영향을 미치는 인자에 대해 입계에 존재하는 유전손실이 큰 제 2 상으로 인해 무부하 Q 값의 저하를 가져올 수 있다고 보고하였고, Iddles 등은<sup>7)</sup> 소결밀도가 90% 이상이면 마이크로파 유전 손실 특성이 밀도에는 큰 영향을 받지 않는다고 보고하였으며, Hirano 등은<sup>9)</sup> 상대밀도나 소결체의 평균 결정립 크기에 무부하 Q 값이 영향을 받지 않는다고 보고하였다. 냉각속도가 느려짐에 따라 Q 값이 증가되었는데, 제 2상에 대한 영향은 존재하지 않고, 이는 위에서 언급했듯이 밀도의 변화나 결정립 크기 증가로 무부하 Q 값을 설명하기에는 부족하다. 한편, (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub>의 고온형에서 저온형으로의 상 전이는 Zr, Sn, Ti 양이온의 규칙화를 수반하고, 이는 단위정의 c 축 감소로 확인할 수 있다.<sup>15)</sup> 그러므로, 냉각속도가 느려지면서 무부하 Q 값이 증가하는 원인은 Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 고온형에서 저온형으로의 전이에 따른 양이온들의 규칙화에 기인한다고 할 수 있다.

이러한 결정격자 변화에 의한 유전특성을 전자, 이온 분극의 변화 및 유전손실을 원적외선 반사를 곡선으로부터 계산하여 Hakki-Coleman 법으로 측정된 마이크로파 유전특성과 비교하여 나타내었다. FIR(Far-infrared) 영역에서의 반사를 곡선을 분석하기 위해서는 factor group

analysis를 통해 광학적으로 active한 phonon mode를 예측할 수 있다. ZrTiO<sub>4</sub> 구조에서의 고온형의 phonon mode는 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.<sup>16)</sup>

$$4A_g + 5B_{1g} + 4B_{2g} + 5B_{3g} + 4A_u + 4B_{1u} + 3B_{2u} + 4B_{3u} \quad (5)$$

식 (5)의 모드중 IR(infrared) active 한 모드는 B<sub>1u</sub>, B<sub>2u</sub>, B<sub>3u</sub>로 총 11개의 infrared active 모드를 예상 할수 있다. 이미 Kudesia 등은<sup>16)</sup> IR reflectance 데이터를 통해 순수한 (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub>의 phonon frequency와 감쇠정수 등을 보고하였고, 분산인자(dispersion parameter)를 통해 4.2 GHz에서의 계산된 유전상수와 무부하 Q 값(≡1/Imδ)을 보고하였다. 그러나 Kudesia 등이<sup>16)</sup> 제시한 유전상수와 무부하 Q 값은 측정된 값(k=37.6, Q=13,000)에 비해 유전상수는 29.7로 측정된 값의 79% 정도였고, Q 값은 36,000으로 2.8배 정도 높게 계산되어 신뢰성 있는 자료를 제공하지는 못하였다

Fig. 5에 순수한 (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub>의 냉각조건에 따른 측정된 반사를 곡선(점선)과 고전조화진동자모델과 Fresnel 식을 사용하여 fitting한 곡선(실선)을 나타내었다. 냉각조건에 상관없이 모두 동일한 경향의 원적외선 반사를 곡선을 나타내고 있으며, 복합페로스카이트계에서의 반사율 spectra<sup>25)</sup>와는 달리 평평한 밴드모양(broad bands)을 나타

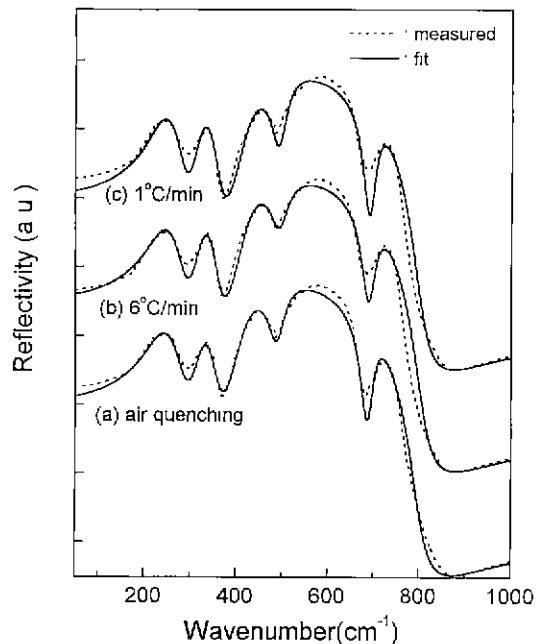
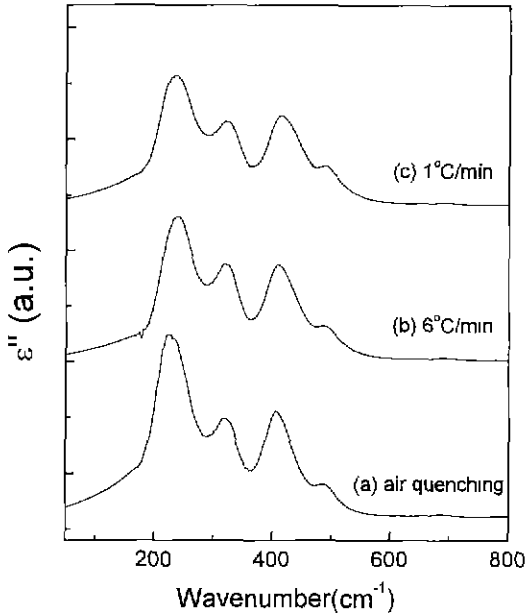


Fig. 5. Infrared reflectivity spectra of (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> specimens sintered at 1400°C for 5 h with the various cooling rate; (a) air quenching, (b) 6°C/min and (c) 1°C/min (.....: measured, —: fit).

내고 있다. 이러한 밴드의 평평화의 원인은 이상적인  $\alpha\text{-PbO}_2$  형태 격자의 변형(distortion)과 non-stoichiometry 를 들 수 있다.<sup>16)</sup> Fig. 6에 Kramers-Kronig 분석을 통해



**Fig. 6.** Imaginary part of the dielectric function of  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  specimens sintered at  $1400^\circ\text{C}$  for 5 h with the various cooling rate calculated from the Kramers-Kronig analysis; (a) air quenching, (b)  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  and (c)  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

구한 냉각조건 변화에 따르는 복소 유전함수의 허수부의 변화를 나타내었다. 허수부에서 확인할 수 있듯이  $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$  영역에서 가장 큰 밴드가 나타났고, 모두 5 개의 피크를 관찰 할 수 있었다. 이는 Kudesia 등이<sup>16)</sup> 제시한 밴드의 갯수와도 일치하는 결과이다. 냉각조건 변화에 따라 전체적인 피크의 경향은 동일하게 나타났지만, 피크의 폭과 진폭에서 차이를 보이고 있다. 이러한 차이가 분산인자에 영향을 미치고 또한 최종적으로 계산된 유전상수 및 유전손실에 영향을 미치고 있다.

Table 1에 실험 곡선과 가장 잘 맞게 fitting된 최종적인 분산인자(dispersion parameter)를 나타내었다. 순수한  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 는 냉각속도와는 상관없이 모두 5개의 공진모드로 잘 fitting된다 Table 1에서 알 수 있듯이 냉각조건에 상관없이 모든 경우에 첫 번째 모드에서 가장 크게 유전상수에 기여( $\Delta\epsilon_j'$ )하는 것으로 나타났고, 유전손실에 기여하는 기여도 역시 87% 이상을 나타내고 있다. Zumuhlen 등에<sup>17)</sup> 의하면 가장 낮은 주파수에 위치한 모드가 마이크로파 유전손실에 가장 큰 영향을 미친다고 보고하였다.  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  시편 역시 가장 낮은 주파수에 위치한 첫 번째 모드가 다른 모드들과 비교하여 보았을 때 유전손실에 가장 큰 영향을 나타내고 있다. 감쇄정수( $\gamma_j$ )는 포논들의 비조화 거동에 기인하는 것으로 유전손실과 밀접한 관련이 있다. 냉각조건에 따른 감쇄정수( $\gamma_j$ ) 및  $\tan\delta_j$ 는 유전손실에 가장 큰 영향을 주는 첫 번째 모드에 대해 비교하였다. 냉각속도가 가장 빠른 급랭(air quenching)한 경우가 감쇄정수 및  $\tan\delta_j$ 가 가장 크게 나타났고,

**Table 1.** Phonon Parameters of  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  Specimens with Various Cooling Rate Obtained by Classical Oscillator Model

$(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ (air quenching)				$(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ( $6^\circ\text{C}/\text{min}$ )				$(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ )			
$\omega_j(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_j(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_j'$	$\tan \delta_j (\times 10^{-4})$	$\omega_j(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_j(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_j'$	$\tan \delta_j (\times 10^{-4})$	$\omega_j(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_j(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_j'$	$\tan \delta_j (\times 10^{-4})$
232	68	22.2	1.7280	235	65	21.0	1.5531	233	58	21.4	1.4459
323	43	4.23	0.1075	323	39.5	4.5	0.1072	320	39	4.6	0.1071
410	57	5.3	0.1106	417	54	5.5	0.1074	418	57	4.9	0.1010
497	40	0.7	0.0070	501	45	0.7	0.0079	502	37	0.8	0.0074
693	29	0.06	0.0002	695	32	0.06	0.0002	697	28	0.06	0.0002
$\epsilon_\infty = 5.41$				$\epsilon_\infty = 5.4$				$\epsilon_\infty = 5.32$			

**Table 2.** Calculated and Measured Dielectric Properties(at 7 GHz) of  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  Specimens with Various Cooling Rate

Cooling rate	Measured K	Calculated K	Measured Q · f	Calculated Q · f
air quenching	38.5	37.9	34,650	35,833
$6^\circ\text{C}/\text{min}$	37.6	37.16	37,500	39,430
$1^\circ\text{C}/\text{min}$	37.2	36.91	42,140	43,100

냉각속도가 느릴 수록 감쇄정수 및  $\tan\delta$ 가 감소하였다. 이러한 결과 계산된 무부하  $Q$ 값( $=1/\tan\delta$ )은 측정된 결과와 마찬가지로 1°C/min로 냉각한 시편에서 가장 크게 나타났다. 서냉함으로써 감쇄정수가 감소하여 유전손실이 감소한 이유는 양이온들이 보다 규칙적으로 배열할 수 있는 저온형으로 전이하면서 이온들간의 비조화 거동이 감소한 것으로 설명할 수 있다. Table 2에 분산인자(dispersion parameter)로부터 구한 계산된 유전특성을 나타내었다. 계산된 유전상수와 무부하  $Q$ 값의 냉각조건에 따른 변화 경향은 실험치와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었고, 위의 결과로부터 냉각조건에 따라 변화되는 구조의 변화가 전자와 이온의 polarization에 영향을 주어 마이크로파 유전특성에 영향을 미친 것으로 생각되어 진다.

#### 4. 결 론

1. (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub>에 대해 냉각속도를 변화시킨 결과 냉각속도에 따라 격자상수에 변화를 일으켜 c축의 변화가 가장 컸고, 급랭한 경우에 c축의 길이가 가장 길게 나타났으며, 냉각속도가 느릴수록 감소하였다.

2. 냉각속도가 느릴수록 유전상수는 감소하였으며, 무부하  $Q$ 값은 증가하였다. 이러한 결과는 냉각속도에 따른 저온형과 고온형의 구조의 변화로 설명할 수 있는데, 이러한 구조의 변화가 전자 및 이온분극에 영향을 주어 유전특성이 변화하였다.

3. 냉각속도 변화에 따른 유전 특성의 변화를 정량적으로 분석하기 위하여 FTIR 반사를 분석을 행하였다. Kramers-Kronig 분석 및 고전 조화진동 모델을 사용하여 성공적으로 유전상수 및 무부하  $Q$ 값을 예측할 수 있었으며, 구조변화에 따르는 전자 및 이온분극의 변화를 포논모드 분석을 통하여 규명할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 LG 정밀 주식회사의 재정적 지원을 받아 수행되었기에 이에 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. K. H. Yoon, D. P. Kim and E. S. Kim, "Effect BaWO<sub>4</sub> on the Microwave Dielectric Properties of Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 1062-1066 (1994).
2. P. K. Davies, J. Tong and T. Negas, "Effect of Ordering-Induced Domain Boundaries on Low-Loss Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> Perovskite Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1727-1740 (1997).
3. K. H. Yoon, J. B. Kim, W. S. Kim and E. S. Kim, "Effect of BaSnO<sub>3</sub> on the Microwave Dielectric Properties of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>," *J. Mater. Res.*, **11**(8), 1996-2001 (1996).
4. J. M. Wu and H. W. Wang, "Factors Affecting the Formation of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 869-875 (1988).
5. G. Wolfram and H. E. Göbel, "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of Zr<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>O<sub>4</sub> Ceramics (x+y+z=2)," *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1455-1463 (1981).
6. K. H. Yoon, E. S. Kim, "Dielectric Characteristics of Zirconium Tin Titanate Ceramics at Microwave Frequencies," *Mater. Res. Bull.*, **30**(7), 813-820 (1995).
7. D. M. Iddles, A. J. Bell and A. J. Moulson, "Relationships between Dopants, Microstructure and the Microwave Dielectric Properties of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **27**, 6303-6310 (1992).
8. S. Hirano, T. Hayashi and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1320-1324 (1991).
9. J. M. Wu, M. C. Chang and P. C. Yao, "Reaction Sequence and Effects of Calcination and Sintering Properties of (Ba,Sr)O-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1599-1605 (1990).
10. K. H. Yoon, Y. H. Chang, W. S. Kim, J. B. Kim and E. S. Kim, "Dielectric Properties of Ca<sub>1-x</sub>Sm<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>-Li<sub>1/2</sub>Ln<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(9B), 5145-5149 (1996).
11. H. Takahashi, Y. Baba, K. Ezaki and K. Shribata, "Microwave Dielectric Properties and Crystal Structure of CaO-Li<sub>2</sub>O-(1-x)Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xLn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (Ln: lanthanide) Ceramics System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(9B), 5069-5073 (1996).
12. L. W. Coughanour, R. S. Roth and V. A. DeProse, "Phase Equilibrium Relations in the Systems Lime-Titania and Zirconia-Titania," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **52**(1), 37-42 (1954).
13. R. E. Newnham, "Crystal Structure of ZrTiO<sub>4</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(4) 216 (1967).
14. A. E. McHale and R. S. Roth, "Investigation of the Phase Transition in ZrTiO<sub>4</sub> and ZrTiO<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub> Solid Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(2), C18-C20 (1983).
15. F. Azough, R. Freer, C. L. Wang, G. W. Lorimer, "The Relationship Between the Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Zirconium Titanate Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **31**, 2539-2549 (1996).
16. R. Kudesia, A. E. McHale, R. A. Condrate Sr. R. L. Snyder, "Microwave Characteristics and Far-Infrared Reflection Spectra of Zirconium Tin Titanate Dielectrics," *J. Mat. Sci.*, **28**, 5569-5575 (1993).
17. R. Zurmuhlen, J. Petzelt, S. Kamba, V. V. Voitsekhovskii, E. Colla, N. Setter, "Dielectric Spectroscopy of Ba(B<sub>1/2</sub>'B<sub>1/2</sub>')O<sub>3</sub> Complex Perovskite Ceramics: Correlations Between Ionic Parameters and Microwave Dielectric Properties. I. Infrared Reflectivity Study (10<sup>12</sup>-10<sup>14</sup> Hz)," *J. Appl. Phys.*, **77**(10), 5341 (1995).

18. J. Petzelt, S. Pacesova, J. Fousek, S. Kamba, V. Zelezny, V. Koukal, J. Schwarzbach, B. P. Gorshunov, G. V. Kozlov and A. A. Volkov, "Dielectric Spectra of Some Ceramics for Microwave Applications in the Range of  $10^{12}$ - $10^{14}$  Hz." *Ferroelectrics*, **93**, 77-85 (1989).
19. W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman and L. E. Howarth, "Far Infrared Dielectric Dispersion in  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{TiO}_2$ ," *Phys. Rev.*, **126**(5), 1710-1721 (1962).
20. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range." *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **8**, 402-410 (1960).
21. Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator," Tech. Rept. CPM 72-33, Institute of Electron and Communication Engineers of Japan (1972).
22. W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and Their Application for Microwave Components" ;pp. 67-119 in *Electronic Ceramics*. Edited by B.C.H. Steele. Elsevier Applied Science, London. U.K., 1991.
23. H. Osato, T. Ohhashi, H. Kato, S. Nishigaki and T. Okuda, "Microwave Dielectric Properties and Structure of the  $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  Solid Solution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(1), 187-191 (1995).
24. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of  $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$  and  $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  Dielectric Resonators." *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 278-281 (1984).
25. K. Wakino, M. Murata, H. Tamura, "Far-Infrared Reflection Spectra of  $\text{Ba}(\text{Zn},\text{Ta})\text{O}_3\text{-BaZrO}_3$  Dielectric Resonator Materials." *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1), 34-37 (1986)