

유전체 혼합 법칙을 이용한 $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성 평가

박흥수 · 윤기현 · 김응수*

연세대학교 세라믹공학과, *경기대학교 재료공학과
(1999년 12월 27일 접수)

Evaluation of Microwave Dielectric Properties in $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ Ceramics by the Dielectric Mixing Rule

Heung Soo Park, Ki Hyun Yoon 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 December 27, 1999)

초 록

$(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전체 특성을 기공율과 유전체 혼합 법칙을 이용하여 고찰하였다. 순수 유전체와 기공으로 구성된 3-0 연결을 갖는 2상 유전체 혼합체라고 가정했을 때 시편의 기공율이 큰 경우의 이온 분극을 값은 Maxwell 식에 의해 보정해서 계산한 경우가 Wiener 식에 의해 계산한 경우보다 이론적인 이온 분극률에 가까웠으며 특히 시편의 기공율이 높을 수록 Maxwell 식이 근접하였다. 또한 이론적인 고유 유전손실은 $50\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 원적외선 반사율을 측정하고, Kramers-Kronig 분석과 고전 조화 진동자 모델(classical oscillator model)을 사용하여 구했으며 이때 구한 유전 손실 값을 이용하여 Maxwell 식을 통하여 기공율 변화에 따라 계산한 유전손실의 변화는 측정된 유전 손실의 경향과 유사하였다.

ABSTRACT

The microwave dielectric properties of the complex perovskite $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ceramics were investigated with the porosity and the dielectric mixing rule. Assuming that the specimens were mixtures of real dielectrics and pores, with 3-0 connectivity, the ionic polarizabilities modified by Maxwell's equation were more close to the theoretical values rather than those modified by Wiener's equation in porous specimens. The theoretical dielectric loss were obtained with the infrared reflectivity spectra from 50 to 4000cm^{-1} , which were calculated by Kramers-Kronig analysis and classical oscillator model. The relative tendency of dielectric loss calculated from the theoretical value and Maxwell's equation in the specimens with different porosities was in good agreement with the one by the post resonant method.

Key words : $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$, Ionic polarizability, Dielectric mixing rule, Infrared reflectivity spectra, Dispersion parameter

1. 서 론

최근 이동 통신 및 위성 통신, 방송 등 마이크로파 대역을 이용하는 통신 시스템의 발달과 함께 이에 필수적인 소재인 마이크로파 유전체 세라믹스는 복합페로프스카이트계^{1,2)}를 비롯하여 $BaO-TiO_2$ 계,^{3,4)} $Zr_xTi_ySn_zO_4(x+y+z=2)$ 계,^{5,6)} $BaO-Ln_2O_3-TiO_2$ ($Ln=La, Nd, Sm$)계⁷⁾ 등의 시스템에서 많은 연구와 개발이 이루어져 왔다. 마이크로파 유전체로 사용되어지기 위해서는 높은 유전상수와 낮은 유전손실 (또는 높은 무부하 Q값($\approx 1/\tan\delta$)), 그리고 안정된 공진 주파수의 온도계수(Temperature Coefficient of Resonant Frequency : TCF)를 가져야 하는데 지금까지는 이것을 조절하기 위해서

유전체 혼합법칙에 따라 성분비 변화에 따른 특성을 연구하거나 혹은 첨가제 및 소성공정 등을 제어하여 특성을 개선시키려는 노력을 기울여 왔다. 그러나 대부분이 실험적인 결과에 따른 연구 개발로서 실제 재료 시스템이 갖는 고유한 특성 값을 알아서 재료를 설계하거나 특성을 제어하는 것은 불가능하였다. 이와 같은 이유로 최근 들어 원적외선 반사율 스펙트럼(infrared reflectivity spectra)을 이용해서 물질의 고유 유전 특성값 (유전상수, 유전손실)을 계산하려는 시도가 보고되고 있고,⁸⁻¹⁰⁾ 이 방법을 이용하여 각 물질들의 고유한 유전상수 및 유전손실 값을 성공적으로 예측·계산하였다. 또한 한편으로는 그 물질을 구성하고 있는 이온들 각각의 이온 분극 값으로부터 Shannon¹¹⁾이 보고한 분자가

산법칙(molecular additive rule)을 적용하여 분자의 유전 분극을 계산하고 이 값을 Clausius-Mosotti식에 대입하여 이론적인 유전상수 값을 예측하기도 하였다. 그러나 이 두 가지 방법 모두 그 물질이 단결정일 때를 기준으로한 고유의 특성을 예측하는 것으로 실제 시편의 경우 결정립 계면과 기공이 있는 다결정질로 이루어져 있기 때문에 예측한 값과 측정된 값 사이에 항상 일정한 차이를 있었다.

이와 같은 결정립 크기, 기공 등의 미세구조 변화에 따른 유전 특성 고찰 연구로 Wiener는 유전체가 연속적으로 존재하고 내부에 진공상태의 기공이 존재한다고 가정했을 때 측정된 유전상수와 이론적인 유전상수의 관계는 식 (1)과 같다고 보고하였다.¹²⁾

$$k_{theo}^I = k_{obs.}(1+I \cdot 5P) \quad (1)$$

여기서, k_{theo}^I 와 k_{obs} 는 각각 Wiener에 의해 유도된 이론적인 유전상수와 측정된 유전상수 값이고 P는 기공율을 나타낸 것이다. 식(1)은 실험적인 결과의 관계로부터 얻은 식으로서 일부 이 식을 이용하여 측정으로부터 얻은 유전 상수를 보정한 연구¹³⁾는 있으나 이론적인 값과 얼마나 차이가 있는지 대한 고찰 및 보고는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 (Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ 세라믹스에서 소성 온도 조건을 변화시켜서 시편내의 기공율의 변화에 따른 마이크로파 유전 특성을 고찰하고 시편의 이론적인 이온 분극값 과 실제 측정된 유전상수를 식(1)과 유전체 혼합 법칙을 이용하여 보정한 후 Clausius-Mosotti 식으로 구한 이온 분극 값과 비교하였으며 또한 이들 관계식들이 유전 손실 예측과는 어떤 관계가 있는지 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조 및 측정

본 실험에서는 출발 물질로 고순도(99% 이상)의 PbO, CaCO₃, Fe₂O₃, Ta₂O₅를 사용하였으며, 시편제조는 일반적인 산화물 혼합법으로 행하였다. 이 때 페롭스카이트 단일상을 쉽게 얻기 위하여 Columbite법¹⁴⁾ 이용. FeTaO₄를 1100°C에서 먼저 합성한 후 (Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃의 조성비로 칭량하여 에틸 알코올을 용매로 하여 지름이 10 mm인 지르코니아 구석을 사용하여 12시간 동안 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말을 전기로를 이용하여 백금 도가니에서 300°C/h의 승온 속도로 공기 중에서 900°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 다시 24시간 동안 습식 분쇄한 후 건조하였다. 건조시킨 분말은 지름이 10 mm인 몰드를 사용하여 700 kg/cm²로 1차 성형한 후 1450 kg/cm²로 등압 성형하여, 300°C/h의 승온 및 냉각속도로 1050°C~1250°C에서 소결온도를 변화시키면서 30분간 소결하였다. 소결 과정에서 PbO 휘발을 억제하기 위해 Akbas¹⁵⁾가

제시한 것과 같이 시편을 동일한 조성의 분말 속에 묻어 백금 호일로 포장한 다음 다시 이것을 PbZrO₃+ZrO₂ 10 wt. %의 분위기 분말과 함께 백금 도가니에 밀폐시켰다.

하소 후의 생성물 및 미반응 물질의 존재 여부를 확인하고 소결 후 존재 상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석(Rigaku Co., Japan)을 행하였다. 이때의 조건은 scan speed 1도/분, step 0.01도 였으며 표준시료로 Si 분말을 시료 분말과 균일하게 혼합한 후 2θ가 60°~120° 범위에서 측정하였고, 최소 제승법(least square method)¹⁶⁾을 이용하여 격자 상수를 계산하였다. 소결 시편의 밀도는 ASTM C373-72¹⁷⁾을 이용하여 측정하였고, 상대밀도로부터 기공율을 계산하였다. Hakki와 Coleman¹⁸⁾에 의해 제시되고 Kobayashi와 Tanaka¹⁹⁾가 보정한 resonant post method를 사용하여 7 GHz에서 마이크로파 유전 특성을 측정하였으며 공진주파수의 온도계수는 cavity법²⁰⁾으로 (25~80°C)온도 범위에서 측정하였다.

2.2. 이온분극률과 기공율

(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃(PCFT)의 이론적인 이온 분극률(α_{theo})은 Shannon¹¹⁾이 보고한 식(2) 와 같이 분자 가산 법칙(molecular additive rule)을 이용하여 계산하였고 측정된 유전 상수로부터 구한 이온 분극률($\alpha_{obs.}$)은 식 (3)의 Clausius-Mosotti 식에 의해서 계산하였다.

$$\alpha_{theo}(\text{PCFT})=0.5 \times \alpha_{Pb}+0.5 \times \alpha_{Ca}+0.5 \times \alpha_{Fe}+0.5 \times \alpha_{Ta}+3 \times \alpha_{O} \quad (2)$$

$$\alpha_{obs.} = \frac{V_m(k-1)}{b(k+2)} \quad (3)$$

여기서, α_{Pb} , α_{Ca} , α_{Fe} , α_{Ta} , α_{O} 는 각각 Pb, Ca, Fe, Ta 및 O 이온의 이온 분극률이고 이는 Shannon이 보고한 값을 사용하였다. 또 V_m 은 몰부피, k는 측정된 유전 상수 값을 나타내고 b는 상수로서 $4\pi/3$ 을 갖는다.

또한 시편의 밀도 변화(기공율 변화)에 따른 유전 상수의 변화를 Wiener가 제안한 식(1)과 비교하기 위하여 유전체 혼합 법칙(dielectric mixing rule)을 사용하여 고찰하였다. 즉 Moulson등²¹⁾은 일반적으로 혼합상의 물성은 그것을 구성하고 있는 성분의 분포에 따라 좌우되는 것으로 구성하고 있는 존재상의 연결 상태에 따라 전혀 연결되어 있지 않을 경우 0(zero) 차원에서 3차원적으로 결합되어 있는 3으로 나누어지는데 두 가지 상이 혼합되어 있는 경우에 있어서 0-0, 1-0, 2-0, 3-0, 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 3-2, 3-3의 10개의 서로 다른 연결이 가능하다고 하였고 3-0 시스템 경우 Maxwell 식(4)을 응용할 수 있다고 보고하였다.

$$k_m = k_2 \left(1 + \frac{3V_1(k_1 - k_2)}{k_1 + 2k_2 - V_1(k_1 - k_2)} \right) \quad (4)$$

여기서 k_1, k_2 는 1, 2 상의 유전상수이고 k_m 은 유전율 k_2 를 갖는 매트릭스에 유전상수 k_1 을 갖고 구형의 분산상으로 이루어진 혼합상의 유전상수이다. V_1 는 분산되어 고립되어 있는 상(0)의 부피 분율을 나타낸 것이다. 그런데 시편의 밀도 변화에 따른 존재 상을 고려하면 단일상으로 합성되었을 경우 기공율이 유전체에 의해 모두 고립되어 있고 구형이라고 가정하면 시편은 기공과 실제 유전체의 두 가지 상이 혼합되어 있다고 여길 수 있고 식(4)을 적용할 수 있다.

따라서 식(4)를 재정리하면, $k_1(=1) \ll k_{obs}$ 이므로 k_1 은 무시할 수 있고

$$k_m = k_2 \left\{ \frac{2+V_1-3V_1}{2+V_1} \right\}$$

분모 분자에 $(2-V_1)$ 를 곱하고 V_1 는 작은 수이므로 V_1^2 은 더 작은 수이기 때문에 무시할 수 있다.

$$k_m = k_2 \left\{ \frac{4-2V_1-4V_1+4V_1^2}{4-V_1^2} \right\} \approx k_2 \left\{ \frac{2-3V_1}{2} \right\}$$

여기서, 측정된 시편의 유전상수 $k_{obs} = k_m$, 또한 k_2 는 유전체만의 유전상수이므로 이론적인 유전상수 k_{theo}^{II} 라고 할 수 있고 기공율 P는 윗식에서 V_1 에 해당한다. 그러므로 식(4)를 다시 정리하면 식(5)와 같다.

$$k_{theo}^{II} = k_{obs} \left(\frac{2}{2-3P} \right) \tag{5}$$

따라서 본 연구에서는 밀도 변화에 따른 유전상수의 변화를 식(1)과 식(5)로 보정하여 이론적인 이온 분극 값과 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 1050°C부터 1250°C까지 30분간 소결한 $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 세라믹스 시편의 소결 온도 변화에 따른 소결 시편의 X-선 분석 결과를 나타내었다. 1050°C 30분 소성 시에는 $PbTa_2O_6$ 의 pyrochlore 상이 일부 존재함을 알 수 있으나 1100°C 이상에서는 입방정 구조의 perovskite 단일상을 갖는 $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 피크를 얻을 수 있었다. 소결 온도가 증가함에 따라 더 이상의 상변화는 확인할 수 없었다. XRD 결과로부터 계산한 $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 의 격자상수는 평균 3.946Å, 몰부피(V_m)는 61.46Å³으로 1100°C 이상에서는 소결 온도 변화에 따라 격자 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. Fig. 2는 소결 온도 변화에 따른 겉보기 및 상대밀도 변화를 나타낸 것으로 1100°C 소결한 시편의 경우 단일상의 페롭스카이트를 얻을 수 있었으나 겉보기 밀도가 6.66 g/cm³으로 84.8%의 상대밀도(기공율 15.2%)밖에 얻을 수 없어 치밀화가 진행되지 않음을 알 수 있다. 그러나 1200°C로 소결 하였을 때 상대 밀도가 96%

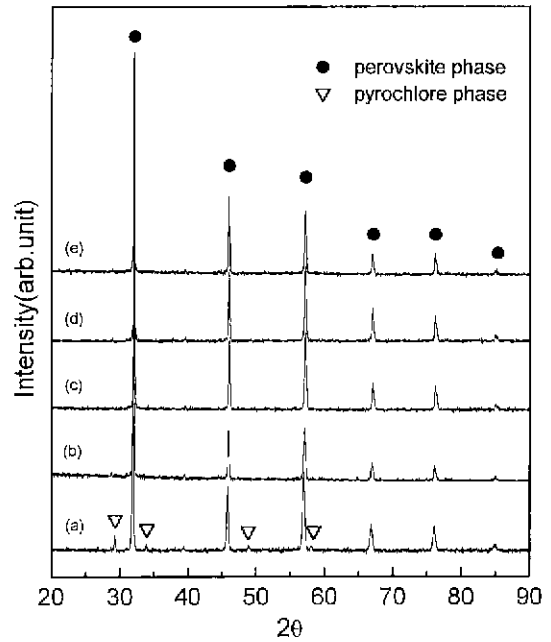


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ specimens sintered at different temperatures : (a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C, (d) 1200°C and (e) 1250°C for 30 min.

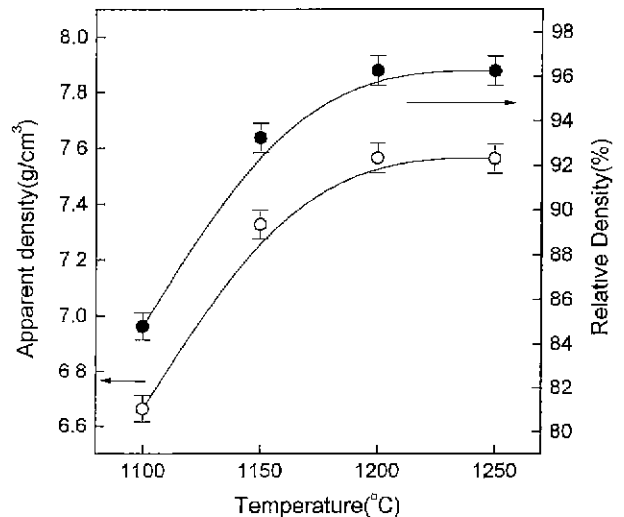


Fig. 2. Apparent density and relative density of $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ specimens sintered at different temperatures.

이상으로 급격히 증가하여 4%이하의 기공율을 나타내었고 그 때의 마이크로파 유전 특성은 k 83, QF 6700 GHz 그리고 TCF는 -6 ppm/°C이었다. 1200°C 이상의 온도나 시간의 증가에 따라서 상대 밀도의 큰 변화는 확인할 수 없었다. 따라서 $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 는 1200°C~1250°C에서 완전한 소결이 일어나고 그때의 상대밀도는 96%임을 알 수 있었다.

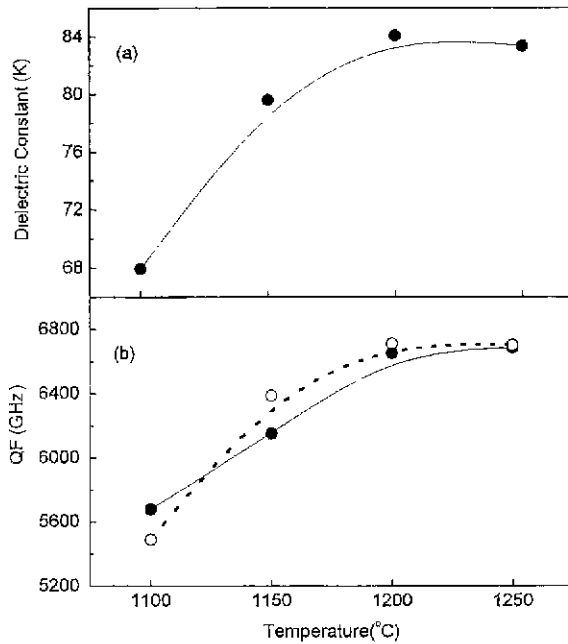


Fig. 3. (a) Dielectric constant and (b) QF of $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ specimens sintered at different temperatures (—○—: predicted by Maxwell's Eq. and QF_{theo}).

Fig. 3은 소결 온도 변화에 따른 유전상수 및 무부하 Q 값의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2의 상대밀도 변화와 비교 하였을 때 밀도 증가에 따라 유전 상수 및 QF가 모두 증가하였고 1200°C에서 소결하였을 경우 k는 82, QF는 6700 GHz, TCF는 $-6\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 값을 갖는 마이크로파 유전체를 얻을 수 있었으며 1250°C에서는 유전율과 QF의 큰 변화를 확인할 수 없었다.

이상에서 얻은 유전상수 값을 앞서 언급한 Wiener가 제안한 식(식1)과 Maxwell에 의해 유도된 식(식5)을 기준으로 하여 각각의 조건에서 시편의 기공율에 따른 실제 시편의 유전상수로 보정하였다. 그 보정된 유전상수 값을 Table 1과 같이 Calusius-Mosotti 식(식2)를 이용하여 이론 분극 값을 계산하였고 각각의 계산 값을 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$

의 밀도 변화에 따라 이론적인 이온 분극 값과 차이를 Fig. 4에서 비교하였다.

Table 1에서 각각의 소결 온도 변화에 따른 시편의 XRD 결과로부터 얻은 격자 상수로부터 계산된 몰부피(V_m)은 61.4490\AA^3 에서 61.4626\AA^3 로 소결 온도 변화에 따른 커다란 변화는 없었다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 완전 소결된 1200°C 시편의 경우 Shannon의 분자가산법칙으로 계산한 이론적인 이온 분극값은 14.41인 반면 측정된 유전상수로부터 식(3)로 계산한 이온 분극값은 14.090로 -2.91% 의 편차를 보였다. 그러나 이 값을 각각 Wiener 식으로 보정한 유전상수(k_{theo}^I)와 Maxwell 식으로 보정한 유전상수(k_{theo}^{II})를 기준으로 이온 분극을 계산하면 각각 14.187(편차:-1.57%), 14.189(편차:-1.56%)로서 대략 1.5%의 편차를 나타내고 있는데 이는 분자 가산법칙에 의해 계산한 이온 분극 값이 잘 일치하는 경우 0.5~1.5% 내에 들어온다고 보고한 Shannon의 결과와 마찬가지로 본 연구에서도 k_{theo}^I 와 k_{theo}^{II} 로 계산한 이온 분극을 모두 유사하게 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 소결 온도가 낮아져 기공율이 증가하더라도 k_{theo}^{II} 로 계산된 이온 분극값은 여전히 1.5% 정도의 편차를 나타내 밀도에 무관함을 알 수 있지만 k_{theo}^I 으로 계산한 이온 분극 값은 -1.8% 로 기공율이 증가함에 따라 편차가 커짐을 알 수 있었다.

위와 같은 사실로부터 마이크로파 유전체 재료의 유전 상수를 결정하는 이온 분극률은 그 시편의 밀도에 따른 기공율을 고려하여 보정한 유전 상수 값으로부터 예측이 가능하고 이 때 기공율이 5% 이하인 경우에는 Wiener 및 Maxwell식 모두 유사한 결과를 얻을 수 있으나 기공율이 5% 이상일 경우에는 유전체 혼합법칙에 의하여 유전체와 기공이 3-0 혼합체를 이루고 있다고 가정한 Maxwell 유도식에 더 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

한편 유전손실과 기공율과의 관계를 고찰하기 위하여 결정립, 기공 등에 의한 유전손실 영향을 무시할 수 있는 IR 영역에서의 유전손실 값으로부터 물질의 고유한 유전손실을 알아보기 위한 Far-infrared (FIR) 영역에서의 반사율 측정을 1250°C에서 소결한 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 시편에 대

Table 1. Comparison of Theoretical and Observed Polarizabilities* in $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ Specimens with Different Porosities

Porosity(%) (Sintering Temp., °C)	Theoretical α_{theo}	Observed							
		V_m	Measured k_{mea}	(1) $k^I = k_{\text{mea}}(1+1.5P)$			(2) $k^{II} = k_{\text{mea}}[2/(2-3P)]$		
				k^I	α^I	$\Delta, \%^{**}$	k^{II}	α^{II}	$\Delta, \%^{**}$
15.2(1100)	14.41	61.4626	67.9	83.5	14.1583	-1.78	88.1	14.1845	-1.59
6.8(1150)	14.41	61.4619	79.6	87.7	14.1822	-1.61	88.6	14.1871	-1.57
3.8(1200)	14.41	61.4579	84.0	88.8	14.1872	-1.57	89.1	14.1888	-1.56
3.8(1250)	14.41	61.4490	83.9	88.7	14.1846	-1.59	89.0	14.1862	-1.58

* Modified by (1) Wiener Eq. and (2) Maxwell Eq.

** $(\alpha_{\text{obs}} - \alpha_{\text{theo}}) / \alpha_{\text{obs}} \times 100$

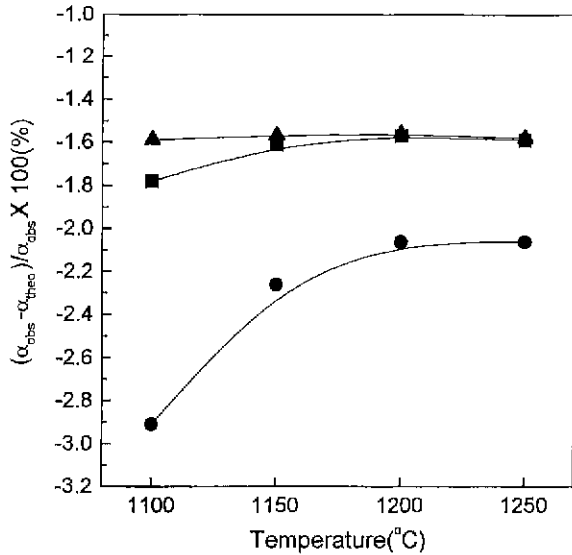


Fig. 4. Deviation from theoretical ionic polarizability of $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ specimens sintered at different temperatures : - ● - measured $k(k_{mea})$, - ■ - modified by Wiener's eq.(k') and - ▲ - by Maxwell's eq.(k'').

하여 실시하였고 그 결과는 Fig. 5의 반사율 곡선(점선)과 같다. 이론적인 유전손실을 구하기 위하여 반사율 데이터로부터 Kramers-Kronig 분석²²⁾을 통해서 분산 매개 변수(ω_j , γ_j , $\Delta\epsilon_j'$, ϵ_∞)를 구하였다. 여기서 구한 분산 매개 변수는 고전 조화 진동자 모델에 의한 복소 유전 함수에서의 매개 변수 값으로서 ω_j 는 포논 모드 주파수(TO phonon mode frequency)이고, γ_j 는 감쇠 정수(dampng constant), ϵ_∞ 는 아주 높은 주파수에서 전자 분극 기여에 의한 유전상수이고 $\Delta\epsilon_j'$ 는 ω_j , γ_j , 및 ϵ'' 의 함수이다. 따라서 이들 매개 변수들을 변화시키면서 측정된 영역에서의 반사율 곡선(점선)과 가장

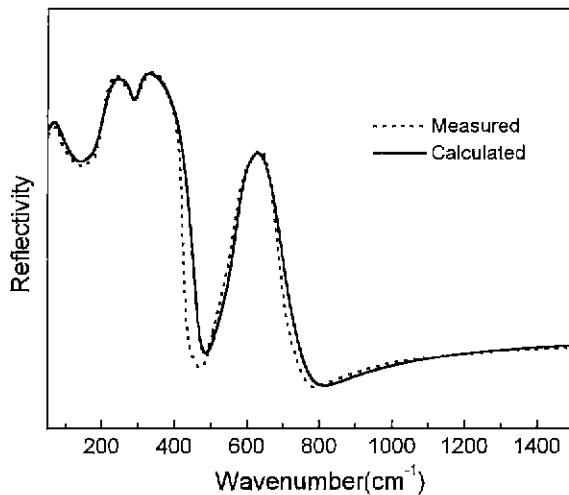


Fig. 5. Infrared reflectivity spectra of $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ specimens sintered at 1250°C for 30 min.

근접하게 fitting 하였을 때 그 결과를 Fig.5의 곡선(실선)과 같이 나타내었는데 총 10개의 모드로 잘 fitting 되었고 복합 페롭스카이트계에서²³⁾의 반사율 spectra와 유사한 밴드 모양을 나타내고 있다. Table 2는 실험 곡선과 가장 잘 맞게 fitting된 최종적인 분산인자(dispersion parameter)를 나타내었는데 이를 기준해서 계산된 $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 시편의 k_{theo}^{IR} 은 85, QF_{theo}^{IR} 은 7111 GHz이었다.

여기서 계산된 QF_{theo}^{IR} 값은 1250°C에서 소성된 시편의 측정된 QF 값에 비해 400 정도 높은 값을 갖는다. 이 차이는 앞서 언급한 대로 시편의 기공 같은 외부 인자에 의한 유전 손실로서 식(5)를 이용하여 QF 값에 대한 예측이 가능할 것으로 추정된다. 즉 식(5)를 유전 손실에 맞게 수정하면 식(6)과 같이 표현할 수 있다.

$$QF_{pre} = QF_{theo}^{IR} \left(\frac{2-3P}{2} \right) \quad (6)$$

여기서, QF_{pre} 와 QF_{theo}^{IR} 는 각각 시편의 예측한 유전손실과 물질 고유의 유전손실이고 P는 기공율을 나타낸 것이다. 식(6)에 각각의 소결 온도 조건에서의 Q값과 기공율을 대입하여 계산한 결과를 Fig. 3-(b)의 점선으로 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 시편의 밀도 변화에 따른 유전손실은 식(6) 으로부터 계산 예측한 유전손실(Q_{pre})과 실제 측정된 유전손실(Q_{obs}) 경향이 서로 유사함을 알 수 있다. 이는 두 가지 상으로 이루어진 조성의 경우 QF는 유전체 혼합법칙이 잘 성립하지 않는 것은 각각의 상이 가지고 있는 무부하 Q값보다는 이들이 혼합되면서 서로의 소결성에 영향을 주어 조성에 따라 미세구조가 변하므로 전체 무부하 Q값을 결정하기 때문에 유전체 혼합법칙이 잘 맞지 않는 것으로 판단되나 유전체와 기공으로만 되어있는 혼합체의 경우 기

Table 2. Dispersion Parameters, Measured and Calculated Dielectric Values of $(Pb_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ Ceramics Obtained from the Best Fit to the Reflectivity Data

Dispersion Parameters					Dielectric Values
j	$\omega_j(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_j(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_j'$	$\tan\delta_j(\times 10^{-4})$	
1	70	34	26.0	4.0540	Measured k : 83 QF : 6700
2	93	61	8.0	0.7793	
3	125	74	17.3	2.4199	
4	162	66	5.7	0.3678	
5	210	45	19.0	0.3924	
6	252	70	1.0	0.0223	
7	293	36	1.0	0.0057	Calculated k : 85 QF : 7111
8	577	48	1.2	0.0040	
9	610	47	0.05	0.0006	
10	727	140	0.08	0.0006	
$\epsilon_\infty = 5.16$					

공 자체의 무부하 Q는 무시할 수 있고 기공과 결정립 크기는 서로 반비례 관계에 있기 때문에 앞서 3-0 시스템으로 가정하고 유도한 유전체 혼합법칙의 식(6)으로 예측한 값과 실제 측정된 값이 잘 일치하는 것으로 생각된다. 따라서 이와 같은 관계식을 이용하면 시편의 무부하 Q 값과 상대밀도만 측정하여 그 물질의 고유한 유전 손실 값을 예측할 수 있을 것이다.

4. 결 론

1. $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 에 대해 소결 온도를 변화시킨 결과 1100°C 이상에서 입방정 구조의 perovskite 단일상을 얻을 수 있었으며 1200°C 30분 소결시 상대밀도 96%의 유전율 83, QF 6700 GHz 및 TCF는 $-6 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 를 갖는 마이크로파 유전체를 얻을 수 있었다.

2. 시편내에 존재하는 기공과 유전체를 유전체 혼합법칙의 3-0 시스템으로 구성된 혼합체로 가정하여 유도한 Maxwell의 식으로 유전상수를 보정했을 때 이론적으로 구한 물질의 이온 분극과 실제 측정된 유전상수를 Clausius-Mossotti 식으로 유도한 이온 분극 값은 시편의 밀도에 관계없이 유사하게 일치하였다.

3. FTIR 반사율 분석을 통하여 Kramers-Kronig 분석 및 고전 조화 진동 모델을 사용하여 얻은 물질 고유의 무부하 Q값과 유전체 혼합법칙의 3-0 시스템으로 가정하여 유도한 Maxwell의 식을 이용하여 계산한 시편의 무부하 Q값은 시편의 밀도 변화에 관계없이 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었고, 유전체 혼합법칙의 Maxwell 식을 이용하면 측정된 시편의 특성과 밀도로부터 이론적인 마이크로파 유전 특성을 예측할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 교육부 BK21 핵심분야 연구 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. H. Yoon, D. P. Kim and E. S. Kim, "Effect BaWO_4 on the Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 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 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - BaZrO_3 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_3 on the Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$," *J. Mater. Res.*, **11**(8), 1996-2001 (1996).
4. J. M. Wu and H. W. Wang, "Factors Affecting the Formation of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 869-875 (1988).
5. G. Wolfram and H. E. G bel, "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of $\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$ Ceramics ($x+y+z=2$)," *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1455-1463 (1981).
6. K. H. Yoon and E. S. Kim, "Dielectric Characteristics of Zirconium Tin Titanium Ceramics at Microwave Frequencies," *Mater. Res. Bull.*, **30**(7), 813-820 (1995).
7. J. M. Wu, M. C. Chang and P. C. Yao, "Reaction Sequence and Effects of Calcination and Sintering Properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}$ - Sm_2O_3 - TiO_2 Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1599-1605 (1990).
8. R. Kudesia, A. E. McHale, R. A. Condrate, Sr and R. L. Snyder, "Microwave Characteristics and Far-Infrared Reflection Spectra of Zirconium Tin Titanate Dielectrics," *J. Mater. Sci.*, **28**, 5569-5575 (1993).
9. R. Zurmuhlen, J. Petzelt, S. Kamba, V.V. Voitsekhovskii, E. Colla and N. Setter, "Dielectric Spectroscopy of $\text{Ba}(\text{B}_{1/2}\text{B}'_{1/2})\text{O}_3$ Complex Perovskite Ceramics: Correlations Between Ionic Parameters and Microwave Dielectric Properties. I. Infrared Reflectivity Study (10^{12} - 10^{14} Hz)," *J. Appl. Phys.*, **77**(10), 5341-5345 (1995).
10. 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).
11. R. D. Shannon, "Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides," *J. Appl. Phys.*, **73**(1), 348-366 (1993).
12. A. J. Bosman and E. E. Havinga, "Temperature Dependence of Dielectric Constants of Cubic Ionic Compounds," *Phys. Rev.*, **129**(4), 1593-1600 (1963).
13. S. Nomura and K. Kaneta, " $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramic with Ultra-low Loss at Microwave Frequency," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**(4), 507-508 (1984).
14. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-50 (1982).
15. Mehmet A. Akabas and Peter K. Davis, "Processing and Characterization of Lead Magnesium Tantalate Ceramics," *J. Mater. Res.*, **12**(10), 2617-2622 (1997).
16. M. U. Cohen, "Precision Lattice Constants from X-ray Powder Photographs," *Rev. Sci. Instrum.*, **6**, 68 (1935).
17. ASTM C 373-72, "Water Absorption, Bulk Density, Apparent porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whitteware Products," (1982).
18. 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).
19. 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).
20. T. Nishikawa, K. Wakino, H. Tanaka and Y. Ishikawa, "Precise Measurement Method for Temperature Coefficient of Microwave Dielectric Resonator Material," *IEEE MTT-S Digest*, 277-280 (1987).
21. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, (Cham-

- pion and Hall), 79-82 (1990).
22. W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Klemman and L. E. Howarth, "Far Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO₃, SrTiO₃, and TiO₂," *Phys. Rev.* **125**(5) 1710 (1962).
23. K. Wakino, M. Murata and H. Tamura, "Far-Infrared Reflection Spectra of Ba(Zn,Ta)O₃-BaZrO₃ Dielectric Resonator Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1), 34-37 (1986).