

(Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 결합원자간의 영향

김응수[†] · 이형규*

경기대학교 재료공학과

*전자부품 연구원 고주파재료 연구센터

(2001년 6월 18일 접수; 2001년 6월 28일 승인)

Effect of Bond Valence on Microwave Dielectric Properties of (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics

Eung Soo Kim[†] and Hyeung Gyu Lee*

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

*High Frequency Materials Research Center, KETI, Pyungtaek 451-865, Korea

(Received June 18 2001; Accepted June 28, 2001)

초 록

복합 페로프스카이트(Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃(0.6 ≤ x ≤ 0.8) 세라믹스의 마이크로파 유전특성과 결합원자간사이의 관계에 대하여 고찰하였다. 유전상수(K)는 Ca 치환량이 증가함에 따라 A-자리의 이온반경 세제곱에 비례하여 감소하며, Qf 값은 증가하였다. Ca 치환량이 증가함에 따라 관찰된 이온분극률(α_{obs.})과 이론적인 이온분극률(α_{theo.}) 사이의 편차는 3.47%에서 6.37%로 증가하였다. 이는 A-자리 결합원자간의 감소에 따른 결합강도의 감소로 해석하였다. 소결시편의 공진주파수의 온도계수(TCF)는 ABO₃ 페로프스카이트 화합물의 A-자리 결합원자간에 의존하였다.

ABSTRACT

Relationship between microwave dielectric properties of complex perovskite (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃(0.6 ≤ x ≤ 0.8) and bond valence were investigated. With increasing of Ca content, dielectric constant (K) decreased, which was inversely proportional to the cube of average ionic radii of A-site, however Qf value increased. As the Ca content increased, the deviation between the observed dielectric polarizabilities (α_{obs.}) and the theoretical ones (α_{theo.}) increased from 3.47% to 6.37%. This was due to the decrease of bond strength with the decrease of the bond valence. Also the temperature coefficients of resonant frequencies (TCF) of the specimens were dependent on the bond valence of the A-site in ABO₃ perovskite compounds.

Key words : (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Bond valence, Polarizability, Microwave dielectric properties, Ionic radii

1. 서 론

최근 이동통신 및 위성통신등 마이크로파 대역을 이용하는 통신 시스템의 보급이 활발하게 진행됨에 따라 마이크로파 유전체 세라믹스의 산업적 중요성이 부각되고 있다. 이러한 마이크로파 유전체 세라믹스는 높은 유전상수와 높은 무부하 Q값 (=1/tanδ), 그리고 안정된 공진 주파수의 온도계수(TCF)를 가져야 하는데, 이러한 요구조건을 만족시키기 위하여 지금까지 BaO-TiO₂계,¹⁾ (Zr,Sn)TiO₄계,²⁾ (Ba,Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂계,³⁾ 복합페로프스카이트계⁴⁾등 많은 물질이 연구되어 왔다. 이 중에서 복합 페로프스카이트 화합물과 그 고용체는 우수한 유전특성을 나타내 왔으며, 최근에는 비교적 낮은 온도에서 소결이 가능한 Pb-계 복합 페로프스카이트 재료

와 이러한 재료의 유전특성값을 예측하고, 조절하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Colla등⁵⁾은 이온분극률을 이용하여 유전상수(K)의 변화를 설명하였고, Reaney등⁴⁾은 복합페로프스카이트 구조내에 tolerance factor(t) 또는 octahedra tilting과 TCF 사이의 관계로부터 TCF 변화 원인을 설명하였다. 그러나 이러한 분석은 조성들의 변화와 함께 ABO₃ 복합페로프스카이트 구조내에서 원자들의 상호작용으로 인한 결합 길이(bond length) 및 결합 강도(bond strength)의 변화에 따른 특성의 변화를 고려하지 않는다. 따라서 최근 들어 고체 화학분야에서 광범위하게 사용되어 있는 결합원자간(bond valence) 개념이 도입되고 있는데, 이 개념은 Pauling이 결합수(bond number)를 도입하면서 발전된 이론으로 화합물내에서 이온들이 실제 주변의 이온들과 결합하고 있을때의 원자간을 나타낸 것으로 이온간의 거리만의 함수이기 때문에 결정내의 결합길

[†]Corresponding author : eskim@kuic.kyonggi.ac.kr

이 및 결합강도를 해석하고 예측할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 계의 A-자리에 Pb/Ca 조성비 변화에 따른 마이크로파 유전특성과 이러한 유전특성의 변화를 이온분극률과 결합원자(bond valence)를 이용하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 출발물질로 고순도(99% 이상)의 PbO, CaCO₃, Nb₂O₅를 사용하였으며, 시편제조는 일반적인 산화 불법으로 제조하였다. 이때 단일상의 페롭스카이트를 얻기 위하여 columbite법⁶⁾을 사용하여 CaNb₂O₆을 1100°C에서 3시간동안 2회 하소하여 먼저 합성한 후, (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃(0.6 ≤ x ≤ 0.8)의 조성비에 따라 칭량하였고, 증류수를 용매로 하여, 지르코니아 불을 사용하여 24시간동안 습식혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말을 1100°C에서 3시간 동안 2회하소한 뒤 24시간동안 습식분쇄하였다. 건조시킨 분말은 지름이 10 mm인 몰드를 사용하여 700 Kg/cm²로 1차 성형한 후 1450 Kg/cm²로 등압성형하였고, 300°C/h의 승온 및 냉각속도로 1250°C~1300°C에서 소결온도를 변화시키면서 3시간동안 소결하였다. 소결과정에서 PbO 휘발을 억제하기 위해 Akbas등⁶⁾이 제시한 것과 같이 시편을 동일한 조성의 분말속에 묻어 백금 호일로 밀폐한 후 다시 이것을 10 wt% ZrO₂가 첨가된 PbZrO₃의 분위기 분말과 함께 백금 도가니에 넣어 소결하였다.

하소후의 생성물 및 미반응 물질의 존재와 소결후 결정상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석(Rigaku Co., Japan)을 하였으며, 표준시료로 Si 분말을 균일하게 혼합한 후 X-선 회절분석을 하여 소결시편의 격자상수⁷⁾를 구하였다. 밀도는 ASTM C373-72을 이용하여 측정하여 상대밀도를 계산하였다. 소결 시편을 SiC 연마지(#800, 1000, 1200, 1500)로 순차적으로 연마한 다음, 0.05 μm의 γ-Al₂O₃ 분말로 최종 연마하고, 초음파 세척기로 세척한 후 시편의 분해를 막기 위하여 백금호일로 시편을 밀폐한 후 1150°C에서 10분 동안 열에칭(thermal etching)하였으며, 소결시편의 결정립 크기와 2차상의 생성 등을 관찰하기 위해서 연마면에 대하여 SEM(Jeol, JSM 820, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결시편은 7 GHz에서 resonant post method를 사용하여 유전상수와 유전손실을 측정하였고, 공진 주파수 온도 계수는 cavity법으로 25°C~80°C 온도 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PCCN)계의 A-자리에 Pb/Ca 상대량 변화에 따른 1300°C에서 3시간 소결한 시편의 X-선 분석결과이다. 모든 시편들은 Ca 치환량에 무관하게 pyrochlore상이나 제2상의 형성없이 단일상의 CaTiO₃-

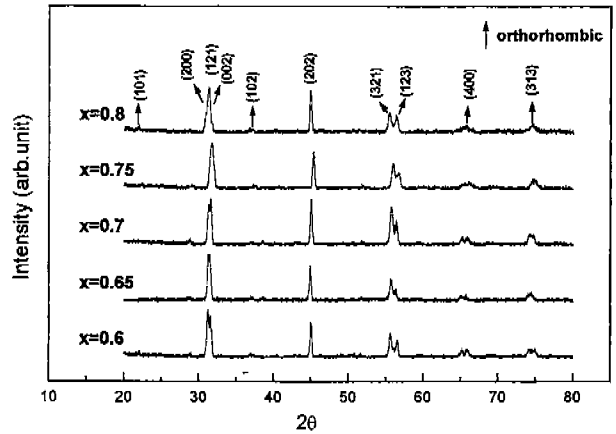


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃ specimens sintered at 1300°C for 3 h.

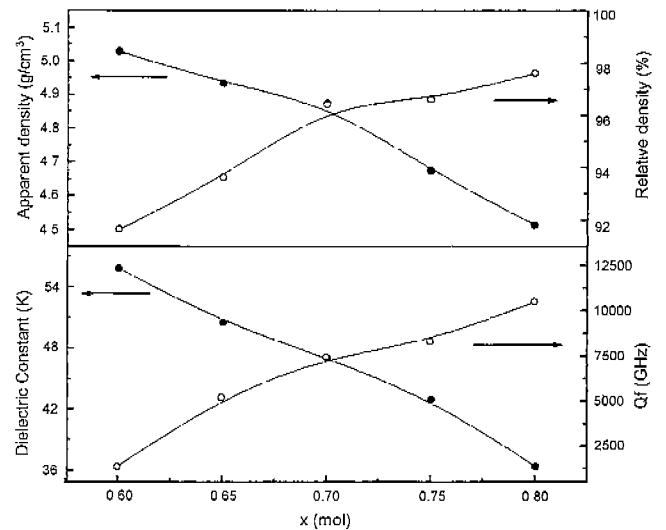


Fig. 2. Density and microwave dielectric properties of (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃ specimens sintered at 1300°C for 3 h.

type의 orthorhombic 구조⁸⁾를 형성하였다. Fig. 2는 Ca 치환량 변화에 따른 PCCN계의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃계에서 A-자리에 Ca 치환량이 증가함에 따라 유전상수(K)는 감소하였으며, Qf값은 증가하였다. 또한 전 조성 범위에서 91.7%~97.6%의 상대밀도를 얻을 수 있어, 모든 조성에서 치밀화가 진행되었음을 알 수 있었다. Ca 치환량이 증가함에 따른 길보기 밀도의 감소는 A-자리의 Pb보다 상대적으로 작은 원자량을 가진 Ca 치환의 영향이며, A-자리에 Ca 치환량이 증가함에 따라 상대밀도가 증가함에도 불구하고 유전상수의 감소는 Pb²⁺(6.58 Å)⁹⁾ 보다 상대적으로 낮은 이온분극률을 가진 Ca²⁺(3.16 Å)⁹⁾가 A-자리에 치환되기 때문이다. 이와 같은 결과는 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃계에서 Pb 치환량이 증가함에 따라 유전상수(K)가 증가한다는 보고¹⁰⁾와도 일치하는 결과이다.

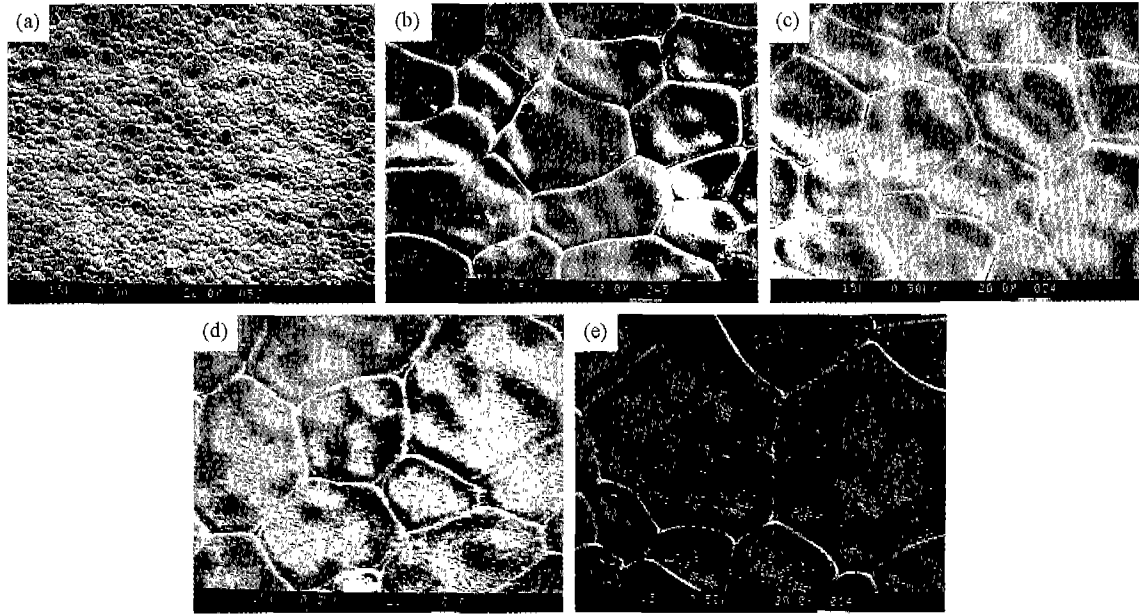


Fig. 3. SEM photographs of the $(Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ specimens sintered at $1300^\circ C$ for 3 h with x variation; (a) $x=0.6$, (b) $x=0.65$, (c) $x=0.7$, (d) $x=0.75$ and (e) $x=0.8$.

Fig. 3은 $(Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계의 Pb/Ca 상대량 변화에 따른 미세구조 관찰 결과를 나타낸 것으로 Ca 치환량이 증가할수록 결정립이 점점 성장하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 Qf는 기공율, 결정립의 크기, 미량의 불순물, 입계석출물 등에 의해서 영향¹¹⁾을 받는다. Ca 치환량이 증가함에 따라, Fig. 1의 X선 회절분석에서 확인할 수 있듯이 제 2상의 형성이 없으므로, 기공율과 결정립의 크기에 영향을 받게된다. 그러므로 Ca 치환량이 증가함에 따라 Fig. 2에서 상대밀도는 증가하였고, 동시에 Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 결정립의 크기가 증가하였으므로, Qf는 증가하였다.

또한, PCCN계의 조성변화에 따른 유전상수(K)와 공진주파수의 온도계수(TCF)의 변화원인을 고찰하기 위하여 이온분극률과 ABO_3 페로브스카이트 구조에서 A-자리의 결합원자가를 계산하였다. Table 1은 PCCN계에서 각 조성에서 이온분극의 분자 가산법칙⁹⁾에 의해서 이론적으로 구한 이온분극률(α_{theo})과 측정된 유전상수로부터 Clausius-Mosotti 식으로 구한 이온분극률(α_{obs})을 나타내었다.

Table 1에서 단위정의 부피 $V_{unitcell}$ 은 Fig. 1의 XRD 회

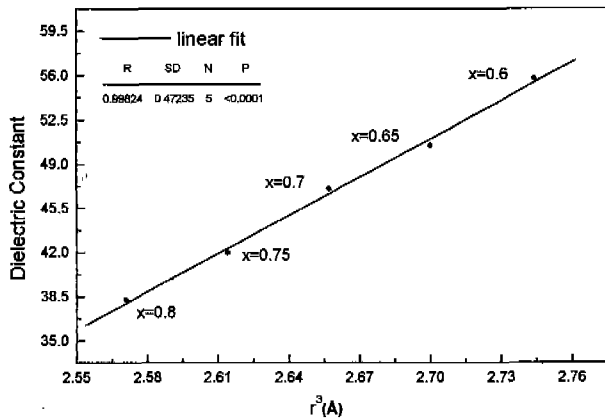
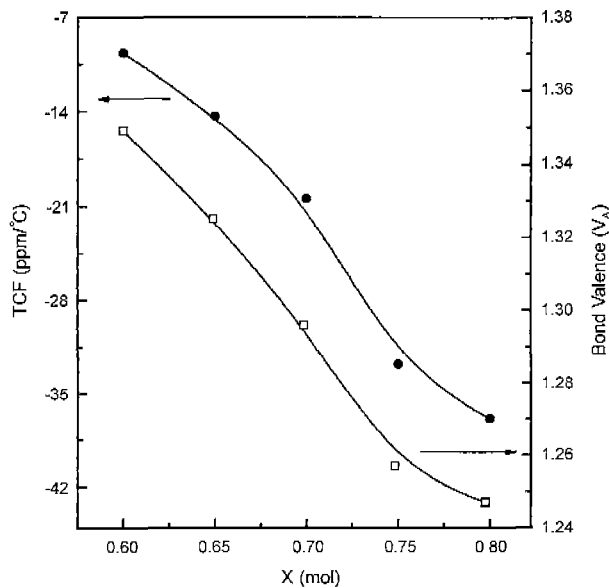
절분석의 격자상수로부터 얻어졌으며, 이온분극률은 Shannon⁹⁾에 의해 보고된 이온들의 이온분극률값을 사용하였다. PCCN계에서 Ca 치환량이 증가됨에 따라 Table 1과 같이 분자가산법칙⁹⁾으로 구한 이론적인 이온분극률(α_{theo})은 감소하였으며, 이는 Fig. 2의 Ca 치환량 변화에 따른 유전상수(K) 변화와 일치하였다. 또한 Ca 치환량이 증가됨에 따라 분자가산 법칙으로 구한 이론적인 이온분극률(α_{theo})과 측정된 유전상수값으로부터 구한 이온분극률(α_{obs})들 사이의 편차가 증가하였다. 이와 같은 이온분극률 편차는 결합원자가(bond valence) 변화에 기인하며, 각 조성에서 결합원자가를 계산하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있듯이 Ca 치환량이 증가함에 따라 결합원자가는 감소하였는데, 이것은 A-자리의 이온과 산소이온 사이의 결합 강도가 약해진다는 것을 의미한다. 따라서, 페로브스카이트 구조인 ABO_3 구조의 A자리에 Pb^{2+} 이온(1.49 \AA , C.N.=12)¹²⁾ 보다 작은 Ca^{2+} 이온(1.34 \AA , C.N.=12)¹²⁾ 치환됨에 따라 A-자리의 이온들과 산소이온들 사이의 결합강도가 약해져, Pb^{2+} , Ca^{2+} 이온들이 쉽게 움직일 수 있어 rattling 거동을 나타내어 유

Table 1. Comparison of Observed and Theoretical Polarizabilities of $(Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

Composition	Calculated α_{theo}	Observed				$\Delta\%(\alpha_{obs}-\alpha_{theo}) / \alpha_{theo} \times 100$
		k	$V_{unitcell}$	Z	α_{Obs}	
x=0.60	14.2670	55.75	64.349	1	14.756	3.47
x=0.70	13.9187	47.05	64.371	1	14.612	4.98
x=0.75	13.7477	41.97	64.657	1	14.502	5.49
x=0.80	13.5767	39.58	64.371	1	14.441	6.37

Table 2. Bond Valence of A-site, (VPb,Ca) in the (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Sintered at 1300°C

Composition	a (Å)	R _(Pb,Ca-O) (Å)	d _(Pb,Ca-O) (Å)	b	V _(Pb,Ca)
x=0.60	4.0073	2.025	2.788	0.37	1.349
x=0.70	4.0077	2.011	2.834	0.37	1.296
x=0.75	4.0136	2.003	2.838	0.37	1.257
x=0.80	4.0077	1.996	2.834	0.37	1.247

**Fig. 4.** The relation between dielectric constants and the cube of the radius of A-site cation, r_A of (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃ specimens sintered at 1300°C for 3 h.**Fig. 5.** TCF and bond valence (V_A) of (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃ specimens sintered at 1300°C for 3 h.

전상수(K) 변화가 계산한 값보다 실제 측정된 값이 높게 나타났다. Shannon⁹⁾는 이온 분극률은 이온반경의 세제곱(r^3)에 대략적으로 비례한다고 보고하였으며, PCCN계에서 A-

자리의 Ca 치환량 변화에 따른 평균 이온반경의 세제곱과 유전상수(K)의 관계를 나타낸 Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 A-자리의 평균이온반경의 세제곱에 유전상수(K)가 거의 선형적으로 비례하므로, A-site에 2개 이상의 이온이 혼합되어 있어도 평균 이온 반경의 세제곱에 비례함¹³⁾을 알 수 있었다. Fig. 5는 ABO₃ 페로브스카이트 구조를 갖고 있는 PCCN 계의 A-자리 결합원자가(V_A)에 대한 공진주파수의 온도계수(TCF) 의존성을 나타낸 것으로 A-자리의 Ca 치환량이 증가함에 따라 A-자리의 결합원자가(V_A)가 감소함에 따라 TCF는 음의 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 (Pb_{1-x}Ca_x)(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃계¹⁴⁾의 결과와 일치하는 것으로 TCF 거동은 복합 페로브스카이트에서 A-자리 원자의 조성변화에 따른 A-자리의 결합원자와 관련이 있음을 알 수 있었다. 그러므로 Ca 치환량에 따른 PCCN계에서 유전상수(K)와 TCF 값은 각각 A-자리 원자의 이온분극률과 결합원자수에 의존하였다.

4. 결 론

1. (Pb_{1-x}Ca_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃(0.6 ≤ x ≤ 0.8)(PCCN)에서 Ca 치환량이 증가할수록 유전상수(K)는 감소하여, A-자리의 이온반경의 세제곱에 비례하였고, Qf값은 증가하였다. x=0.65 일 때 1300°C 3시간 소결시 K=50.52, Qf=5188 GHz 및 TCF=-14.32 ppm/°C을 갖는 마이크로파 유전체를 얻을 수 있었다.

2. PCCN 계에서 A-자리의 Ca 치환량 변화에 따른 유전 특성들은 이온분극률 뿐만 아니라 A-자리의 결합원자수에 의존하여, A-자리의 결합원자가(V_A)가 감소함에 따라 A-자리의 원자들의 rattling 효과에 의해 실제로 측정된 유전상수값으로 부터 구한 이온분극률(α_{obs})이 분자가산법칙에 의해서 이론적으로 구한 이온 분극률(α_{theo})보다 높은 값을 나타내었다.

3. PCCN계의 공진주파수의 온도계수(TCF)는 A-자리의 결합원자수에 의존하며, TCF는 A-자리의 결합원자가가 감소함에 따라 감소하였다.

REFERENCES

1. J. M. Wu and H. W. Wang, "Factors Affecting the Formation of Ba₂Ti₉O₂₀," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 869-875 (1988).
2. 윤기현, 안일석, 김우섭, 김응수, "(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 마이크로파 유전특성 및 Infrared Reflectivity Spectra," *요업학회지*, **36**(9), 915-922 (1999).
3. 윤상욱, 최한, 김경용, "CaO 첨가 (Ba,Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂ 세라믹스의 고주파 유전특성," *요업학회지*, **30**(2), 101-106 (1993).
4. I. M. Reaney, E. L. Colla and N. Setter, "Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr based Complex Per-

- ovskites as a Function of Tolerance Factor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(7A), 3984-3990 (1994).
5. E. L. Colla, I. M. Reaney and N. Setter, "Effect of Structural Changes in Complex Perovskites on the Temperature Coefficient of the Relative Permittivity," *J. Appl. Phys.*, **74**(5), 3414-3425 (1993).
 6. M. A. Akabas and P. K. Davis, "Processing and Characterization of Lead Magnesium Tantalate Ceramics," *J. Mater. Res.*, **12**(10), 2617-2622 (1997).
 7. M. U. Cohen, "Precision Lattice Constants from X-ray Powder Photographs," *Rev. Sci. Instrum.*, **6**, 68-70 (1935).
 8. H. F. Kay and P. C. Bailey, "Structure and Properties of CaTiO_3 ," *Acta Cryst.*, **10**, 219-226 (1957).
 9. R. D. Shannon, "Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides," *J. Appl. Phys.*, **73**(1), 348-366 (1993).
 10. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of Lead Alkaline-earth Zirconate at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2343-2346 (1991).
 11. W. S. Kim, E. S. Kim and K. Y. Yoon, "Effects of Sm^{3+} Substitution on Dielectric Properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}\text{TiO}_3$ Ceramics at Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(8), 2111-2115 (1976).
 12. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32**, 751-766 (1976).
 13. 박흥수, 윤기현, 김응수, "($\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x$)($\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$) O_3 세라믹스의 마이크로파 유전특성 및 Far Infrared Spectrum," *한국세라믹학회지*, **37**(3), 256-262 (2000).
 14. H. S. Park, K. Y. Yoon and E. S. Kim, "Effect of Bond Valence on Microwave Dielectric Properties of ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x$)($\text{Mg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}$) O_3 Ceramics," *J. Mater. Res.*, **16**(3), 817-821 (2001).