

# (1-X) Na<sub>1/2</sub>Sm<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>- X Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> 세라믹스의 고주파 유전특성

尹重浩<sup>0</sup>, 洪錫敬, 金敬龍

한국과학기술연구원 세라믹스공정실

## Microwave Dielectric Properties of (1-X) Na<sub>1/2</sub>Sm<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> - X Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics

Jung-Rag Yun, Suk-Kyung Hong, Kyung-Yong Kim

† Ceramics Processing Lab, KIST

**Abstract** Microwave characteristics of the system (1-X) Na<sub>1/2</sub>Sm<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>[NST] - X Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>[LNT] were investigated. The dielectric constant and unloaded Q were 86, 1950 respectively for NST at 3GHz and 80, 500 for LNT. 0.4 NST - 0.6 LNT system has the dielectric constant  $\epsilon_r = 86.2$ ,  $Q = 930$  (3GHz), temperature coefficient of the resonant frequency  $\tau_f = 8$  ppm/°C when sintered at 1450°C for 2h.

### 1. 서론

고도 정보화 시대를 맞이하여 통신정보망의 증가와 더불어 이동통신, 위성방송 등 마이크로파를 이용한 통신시스템의 중요성이 높아지고 있다. (1) 일반적으로 마이크로파 대역에 사용되는 대표적인 유전체는 ABO<sub>3</sub> 구조의 페로브스카이트 형으로 상유전성의 이온 결합성 물질로서, A site을 금속 이온(Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>)과 Lanthanide이온(Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>)을 조합시켜 평균 2개로 된 화합물의 경우 단일 화합물로는 공진주파수 온도계수가  $\tau_f \approx 0$ 을 갖는 재료가 없으나 알칼리 금속이 Li일 경우 유전율이 50~90으로 비교적 높은 값이고, 공진주파수 온도계수가 음수로 큰 값을 갖고 있음이 보고되었다. (2) 최근 이러한 특성을 이용하여  $\tau_f \approx 0$ 인 재료를 연구하고 있으며 본 실험에서는 (1-X) NST - X LNT에서 조성변화에 따른 고주파 유전특성을 고찰하였으며 특히, 사용시에 문제시 되는 공진주파수 온도계수 조절의 용이성을 검토하였으며 X선 회절 분석을 이용하여 NST - LNT간의 고용여부 및 조성변화에 따른 격자상수값의 변화 양상 조사하였다.

### 2. 실험방법 및 측정

원료를 평량하여 지르코니아 볼 및 알코올을 매체로 하여 24시간 동안 습식 혼합과 분쇄를 행하였으며, 건조 분말을 1100°C에서 4시간 동안 하소한 다음 24시간 습식 혼합 후 325 mesh 체를 통과시켰다. 체가름한 후에 직경 15 mm의 금속틀을 사용하여 600 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 원주형으로 성형한 다음 백금상자에 넣어 1450°C에서 2시간 동안 대기중에서 소결하였다. 소결 후 화합물의 상을 확인하기 위하여 XRD분석을 하였고 ASTM 규격에 따라 소결시편의 밀도를 측정하였다. Network analyzer (HP 8510A)를 사용하여 두개의 평행 금속판 사이에 제작한 원주형 유전체를 넣어 TE<sub>011</sub> 모드를 이용하여 유전체 공진기의 유전율  $\epsilon_r$  및 품질계수 Q를 Computer로 계산하였다. 공진주파수 온도계수의 변화는 보통 비직선적으로 변화하나, 이러한 비직선성을 고려하지 않고 25°C 및 65°C 온도에서 온도에 따른 공진주파수  $f_{25}, f_{65}$ 를 측정하여 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )를 다음의 식으로 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_{25}} \frac{f_{65} - f_{25}}{\Delta T} \times 10^6 (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \quad (1)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. NST-LNT의 결정구조 및 밀도변화

두 종류의 화합물 NST-LNT은 모두 Cubic 구조로 알려져 있으나 이 두 종류의 화합물을 반응시켰을 때 조성의 전 구간에서의 완전히 고용체가 이루어지는지를 XRD분석을 통해 알아 보았다.

본 조성과 유사한  $(1-X) \text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}\text{TiO}_3 - X \text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}\text{TiO}_3$ 계에서의 경우 전 조성 범위에서 완전히 고용체가 이루어짐을 보고 된 바가 있다. (2) 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 전 조성에서 Cubic 구조로서 나타남을 볼 수있으며 또한 제 2상의 peak를 찾아볼 수 없고 다만 2 $\theta$ 각도가 shift만을 확인 할 수 있으므로 전 조성범위에서 고용체를 이루고 있음을 알 수 있다. 그림 2은 X의 양 변화에 따른 격자상수 변화를 나타낸 것으로 NST 격자상수는 3.845로 나타났고 LNT의 격자상수는 3.828로 보고되어 있으며(2) 본 실험의 결과 이와 유사한 3.820로서 LNT을 고용함에 따라 선형적으로 격자상수가 감소하고 있다. 그림 3에 (a)는 NST-LNT 고용체의 X선 밀도와 시료의 실험 밀도로서 LNT의 첨가량에 따라 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 이는 A site의 Na 이온 자리에 이온 반경이 작은 Li이 치환하여 들어가므로서 격자상수가 감소하므로 LNT의 이론 밀도가 감소한 이유이다. 그림 3의 (b)는 NST-LNT 기공율의 변화로서 기공율을 식 (2)로 부터 계산하였다.

$$\text{Porosity } (\%) = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{th}}\right) \times 100 \quad (2)$$

소결조건을 일정하게 함으로서 기공율의 차이에 영향을 주고있으며 여기서  $\rho_{th}$ 는 이론밀도이고  $\rho$ 는 측정된 시편의 밀도이다.

### 3-2. NST-LNT 조성변화에 따른 고주파 유전 특성

그림 4(a)는 공진주파수의 온도계수  $\tau_f$ 로서 LNT 양이 증가함에 따라 점차로 (+)에서 (-)로 변하기 시작한다. 이는 조성비의 변화에 따른 양상으로서  $X = 0.4$ 에서 공진주파수 온도계수  $\tau_f = 8$ 의 값을 가진다.

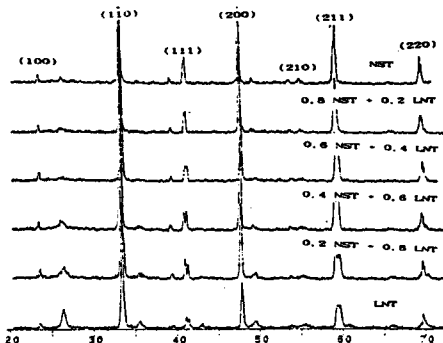


그림 1  $(1-X)\text{NST}-X\text{LNT}$  조성비에 따른 XRD 결과

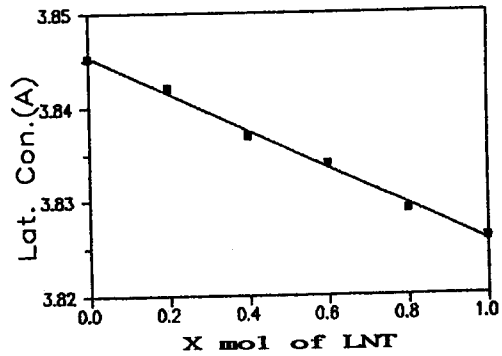


그림 2  $(1-X)\text{NST} - X\text{LNT}$  조성비에 따른 격자상수 변화

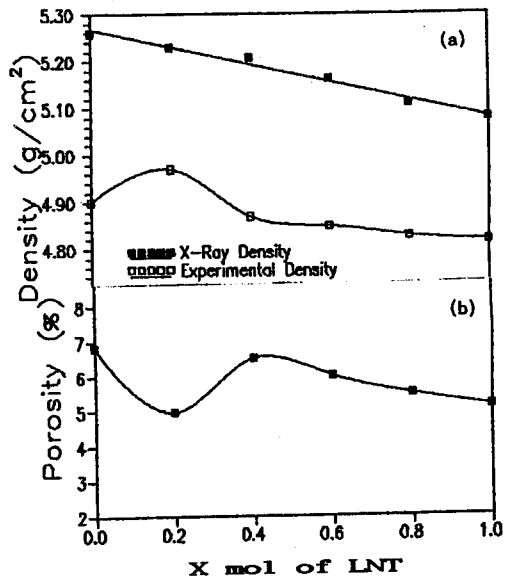


그림 3  $(1-X)\text{NST} - X\text{LNT}$  조성비에 따른 밀도 및 기공율  
(a) 시료의 X-ray 및 실험밀도  
(b) 시료의 기공율

그림 4(b)에 3GHz대역에서의 각 조성비에 대한 시료의 유전율의 변화와 기공율을 고려하여 보정한  $\epsilon_{cor}$ 로서 (3)식을 이용하여 구하였다. (4) 실험 결과에서는 조성비에 대한 유전율의 변화 양상이 직선으로 나타나지 않지만 기공율의해 보정한  $\epsilon_{cor}$  경우에는 물질 특유의 유전특성의 변화를 보인다. 고유전율인 NLT에 저유전율인 LNT가 고용함에 따라 유전율의 변화 양상이 거의 직선적으로 나타남을 볼 수 있었으며 또한, 유전율은 물질 상수로서 조성에 따른 함수임을 보여준

다. 공진주파수의 온도계수  $\tau_f$ 가 안정한 특성을 보였던  $X=0.4$ 에서  $\epsilon_r = 86.2$ 의 값을 보였으며 이를 기공율로 보정한 경우  $\epsilon_{cor} = 91.9$ 로서 나타났다.

$$\epsilon_r = \frac{(100-P)\epsilon_{cor}(2/3 + 1/3\epsilon_{cor}) + P}{(100-P)(2/3 + 1/3\epsilon_{cor}) + P} \quad (3)$$

그림 4(c)는 조성 변화량에 대한 품질계수 Q의 변화로서 3GHz에서 NST는 1950을 보였고 LNT는 500을 보였으며 공진주파수의 온도계수  $\tau_f$ 가 안정한 특성을 보였던  $X=0.4$ 에서  $Q = 920$ 로 나타났다. Q 값은 격자 상수, 각종 결함, 불순물, 기공 그리고 미세구조 등에 영향을 받으므로 인하여 Q값의 경우 특별한 경향을 볼 수 없었다.

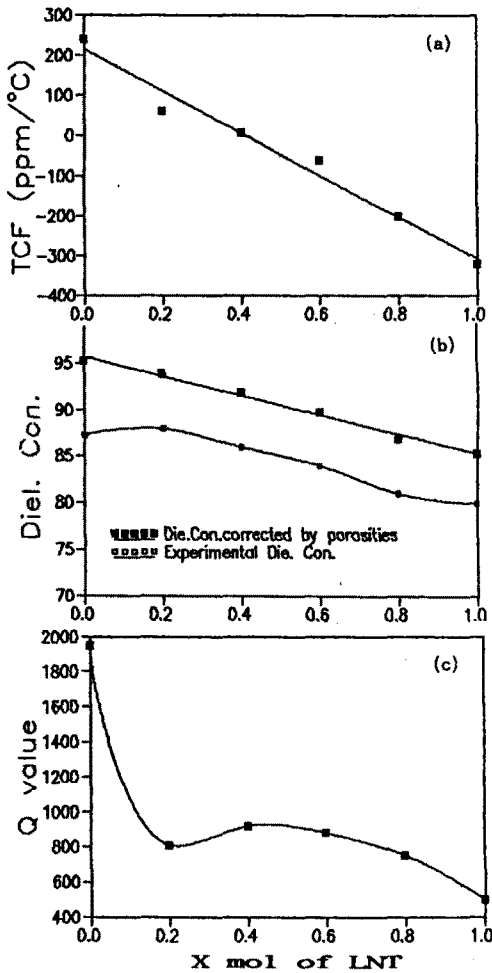


그림 4 1450°C, 2시간 소결한 (1-X) NST - X LNT 조성비에 따른 유전 특성 및 공진주파수 온도계수  
 (a) 조성비에 따른 공진주파수 온도계수  
 (b) 조성비 및 기공율 따른 유전상수  
 (c) 조성비에 따른 Q값

본 실험에서는 (1-X) NST - X LNT에서 조성변화에 따른 고주파 유전특성을 고찰하였으며 X선 회절 분석 및 격자 상수로 부터 전 조성범위에서 완전한 고용체임을 확인할 수 있었으며 고주파 유전특성에서는 조성 변화량으로서 공진주파수 온도계수 조절 용이 함을 알 수 있었다.  $X=0.4$ 인 고용체에서  $\epsilon_r = 86.2$ ,  $Q = 920$ ,  $\tau_f = + 8$  ppm/°C로서 사용 가능한 유전특성을 얻었다.

참 고 문 헌

- [1] 高木 齊, 田村 博, "マイワロ波誘電體の應用," *エレクトロニクスセラミクス*, Vol. 23, No. 116, pp. 12-16, 5月號, 1992
- [2] H. Takahashi, Y. Baba, K. Ezaki, Y. Okamoto, K. Shibata, K. Kuraki and S. Nakano, "Dielectric Characteristics of  $(Al^{1/2} \cdot B^{3/2})TiO_3$  Ceramics at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 9B, pp. 2339-2342, 1991.
- [3] 김경용, 김왕섭, 최환, 김진덕, "고주파 대역의 고유전을 유전체 공진기의 전기적 특성 측정에 관한 연구," *한국물리학회 응용 물리* Vol. 4, No. 3, pp. 392-399, 1991.
- [4] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann "Introduction to Ceramics", 2nd., John Wiley & Sons, Inc., New York (1975) p. 948.