

論文 90-27-11-11

$x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x)\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 고용체의
온도 변화에 따른 유전 특성

(Temperature Dependence of the Dielectric Properties

$x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x)\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Solid Solution)

沈 和 燮*, 李 漢 諤*, 金 根 永*, 安 哲*

(Hwa Sup Shim, Han Yeong Lee, Geun Young Kim, and Chul An)

要 約

본 논문에서는 고주파 대역에서의 $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [BZN]-(1-x) $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [SZN]고용체의 온도 및 mol 비에 따른 유전 특성에 관하여 연구하였다.

BZN은 10 GHz에서 유전 상수 및 무부하 Q값이 40.5 ± 0.5 , 5980 ± 100 이며, SZN은 10.2 GHz에서 각각 36.9 ± 0.5 , 2700 ± 100 을 보였다. 또한 공진 주파수의 온도 계수는 각각 $+27.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 와 $-39.1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 를 나타냈다.

$x\text{BZN} - (1-x)\text{SZN}$ 고용체에서 온도변화에 가장 안정한 특성을 보인 고용체는 0.3 BZN-0.7 SZN 고용체이다. 이 고용체의 유전 상수, 무부하 Q값 및 공진 주파수의 온도 계수는 9.8 GHz에서 각각 41.5 ± 0.2 , 2920 ± 100 및 $-3.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 를 보였다.

Abstract

The temperature and the composition dependence of the dielectric properties of the solid solution materials in the system $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [BZN]-(1-x) $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [SZN] at microwave frequency was studied.

The dielectric constant and unloaded Q were 40.5 ± 0.5 , 5980 ± 100 respectively for BZN at 10 GHz and 36.9 ± 0.5 , 2700 ± 100 for SZN at 10.2 GHz. The temperature coefficient of the resonant frequency was $+27.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ for BZN and $-39.1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ for SZN.

The results also showed that 0.3 BZN-0.7 SZN is the most temperature-stable composition among $x\text{BZN} - (1-x)\text{SZN}$ solid solutions. In this case, the dielectric constant, the unloaded Q and τ_f at 9.8 GHz were 41.5 ± 0.2 , 2920 ± 100 and $-3.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, respectively.

I. 서 론

*正會員, 西江大學校 理工大學 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., College of Scie. & Eng.,
Sogang Univ.)

接受日字: 1990年 8月 27日

최근 정보 통신의 발달로 고주파 대역에서의 통신 시스템이 현저하게 발달되고 있다. 이러한 시스템에는 고주파 대역에서 높은 유전상수 및 낮은 유전 손실을 갖는 물질들이 여파기 및 발진기 등에 응용되

어 기기의 소형화와 온도에 대한 안정한 시스템을 구현하고 있다.

유전체가 고주파 대역에서 응용되기 시작한 것은 1939년 Richtmyer의 비금속 유전체 공진기^[1]에서 비롯되었고, 1960년대에는 Cohn 등에 의해 TiO₂ 세라믹을 이용하여 소형화된 고주파 여파기^[2]가 만들어졌으나 TiO₂ 세라믹 유전체의 유전 상수 및 공진주파수의 온도 계수가 각각 약 -900ppm/°C, +450ppm/°C로 이 여파기의 실용화에는 문제점이 많다. 따라서 고주파 대역에서 온도에 안정한 유전체 공진기 재료개발이 요구되어진다.

이런 유전체 공진기는 고주파 직접 회로에 사용하기 알맞은 lumped 공진 소자로서 크기가 상대적으로 작으며 고질의 공진기를 만들 수 있는 장점이 있는데, 이런 장점을 갖기위한 유전체들의 유전 성질은 높은 무부하 Q값(>3000 at 10 GHz), 높은 유전 상수($\epsilon_r > 35 \sim 40$)와 낮은 공간 주파수 온도 계수($\tau_f < \pm 10$ ppm/°C)를 가져야 한다.^[3]

이런 유전체 공진기의 요구조건을 만족하는 물질로는 TiO₂계 물질 즉 BaO·TiO₂,^[4] ZrO₂-SnO₂-TiO₂,^[5] 등과 또한 Ta₂O₅계^[6] 등과 복합 산화물계 그리고 펄보스카이트(perovskite)화합물 고용체^[7]가 있다.

본 논문에서는 유전체 공진기의 요구조건에 만족될 수 있는 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [BZN], Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [SZN] 고용체에 대한 각 mol비 변화에 따른 각각의 유전특성에 관하여 연구하였다. BZN은 상온에서 격자 상수 a=4.094 Å를 갖는 펄보스카이트형 입방 정계 구조이고, SZN은 상온에서 a=5.66 Å, c=6.95 Å를 갖는 펄보스카이트형 육방 정계 구조이다.^[8]

II. 실험

1. 시편 제작

본 실험에 사용된 시편들은 특급 시약 BaCO₃, Nb₂O₅, SrCO₃, ZnO를 사용하여 x[Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃] - (1-x)[Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃]의 조성식에 따라 조성하였다. 각 시료들을 오차가 ±0.1mg이하인 독일제 Sartorius사 전자저울로 정량한 후에 ZrO₂ ball로 ballmill을 약 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 이를 1100°C에서 6시간 동안 하소한 후 다시 ballmill을 하였다. 2000Kg/cm²의 압력으로 등압 성형하여 성형된 시편을 1500°C에서 2시간 소결을 하였다.

2. 밀도 및 X선 실험

소결된 시편의 밀도를 측정하기 위해 ASTM C373-72에 따라 측정하였다.

또한 소결된 시편의 결정화 여부를 확인하기 위해

X선 회절 실험을 하였는데 본 실험에 사용한 주사선은 Cu K α 선(1.54 Å)으로 주사 속도는 7°/min으로 하였고, 2 θ 값은 10°에서 100°까지 하였다.

3. 유전 상수와 유전 손실 측정

저주파에서의 유전 특성 측정은 시편의 양면에 Dupont 7095 silver paste를 균일하게 도포하여 570°C에서 약 30분간 열처리를 한 후 HP 4275A LCR 측정기를 이용하여 100 KHz에서 측정하였는데 실온에서 150°C 범위까지 fringe 효과를 고려하여 정전 용량을 측정한 후 유전 상수와 정전 용량의 온도 계수를 구한 다음, 다음과 같은 식을 이용하여 공진 주파수의 온도 계수를 계산하였다.

$$\tau_c = \tau_k + \alpha \quad (1)$$

$$\tau_f = -(\alpha + 1/2\tau_k) \quad (2)$$

여기서 τ_c , τ_k 는 각각 정전 용량과 유전 상수의 온도 계수이고, α 는 선 팽창 계수, τ_f 는 공진 주파수의 온도 계수이다.

고주파에서의 측정은 dielectric rod 방법을 이용하였고 시편의 고정에는 Courtney 방법을 사용하였다. 이때 10 GHz 근처에서 TE₀₁₁ mode 공진 주파수가 발생하도록 하여 공진 주파수와 3dB 대역폭을 측정한 후 컴퓨터 프로그램을 이용하여 시편의 유전 상수와 무부하 Q값을 계산하였다. 온도 계수 측정을 위해 측정 장치 주위에 온도 조절 장치를 부착하여 측정하였다.^[9,10,12]

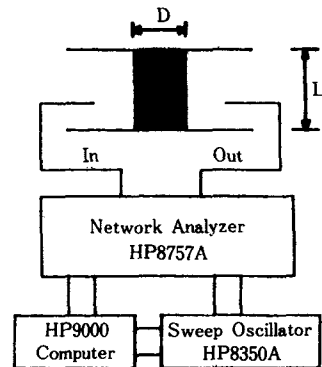


그림 1. 고주파에서 유전 특성 측정 장치 (Courtney 방법)^[10]

Fig 1. Dielectric characteristics measurement instrument at microwave frequency. (Courtney's method)

III. 결과 및 고찰

1. 밀도 변화 및 X선 회절

그림 2는 SZN과 BZN의 조성비에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것으로 SZN이 가장 낮은 5.611g/cm^3 을 보였고, BZN은 최대 밀도값인 6.546g/cm^3 을 보였다. 또한 BZN의 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 점차 선형적으로 증가함을 알 수 있는데 이는 SZN보다 이론 밀도가 큰 BZN의 mol비가 증가함에 따라 밀도가 증가하는 것이다.

그림 3은 BZN, SZN, 0.3 BZN-0.7 SZN, 0.7 BZN-0.3 SZN에 대한 X선 회절실험 결과이다. 실험 결과 소결 상태 및 결정화가 잘 되어있었고, BZN 양이 SZN양보다 많을 때에는 단순 입방구조를 띠게 되나, 그 상대적인 양이 작을 때에는 불규칙 구조와 규칙구조가 같이 존재하고 있었다.

2. 저주파 측정 결과

그림 4(a)에서 보듯이 BZN은 온도에 따라 정전 용량이 선형적으로 감소함을 보이고 평균적인 정전 용량의 온도 계수 $\tau_c = -74.6 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 이었고, 이와는 반대로 SZN은 온도에 따른 정전 용량의 변화는 선형적으로 증가하여 온도 계수는 $\tau_c = +67.9 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 의 양의 값을 가짐을 알 수 있다. 그러나 선형적인 감소와 증가는 120°C 에서는 점차 둔화되는 현상을 보였다.

그림 4(b)는 $x \text{ BZN} - (1-x) \text{ SZN}$ 의 각 mol비의 온도에 대한 정전 용량 변화이다. $x=0.3$ 즉 0.3 BZN-0.7 SZN을 기준으로 $x > 0.3$ 이면 τ_c 및 τ_k 는(-) 값을 보이고, $x < 0.3$ 이면 τ_c 및 τ_k 는(+) 값이 보임을 알 수 있다. 이 때 정전 용량의 온도 변화 역시 선형적인 변화와 함께 120°C 이상에서는 점차 둔화

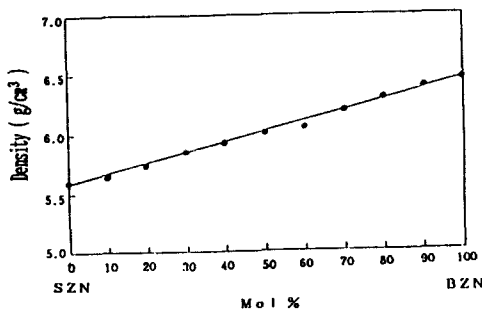


그림 2. $x \text{ BZN} - (1-x) \text{ SZN}$ 고용체의 밀도 변화
Fig. 2. Density vs composition in system $x \text{ BZN} - (1-x) \text{ SZN}$.

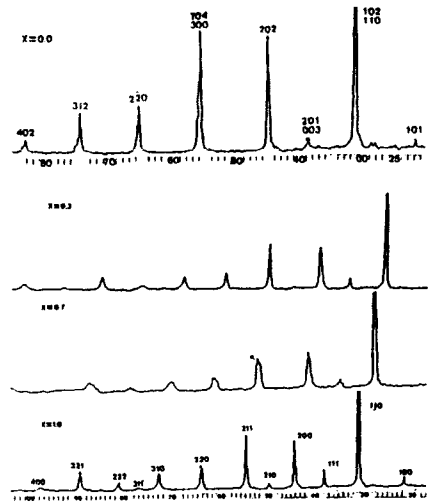


그림 3. $x \text{ BZN} - (1-x) \text{ SZN}$ 고용체의 XRD pattern
Fig. 3. XRD patterns in system $x \text{ BZN} - (1-x) \text{ SZN}$.

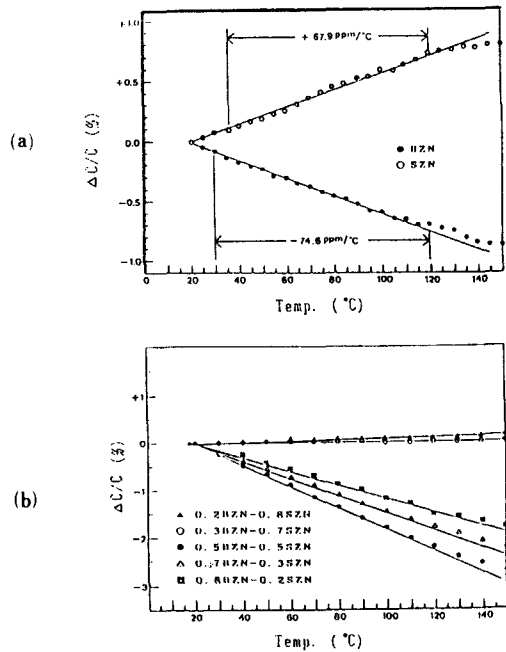


그림 4. 100 KHz에서 온도에 대한 상대적 정전 용량 변화(C_0 는 상온에서 정전 용량)
(a) BZN과 SZN
(b) $x \text{ BZN} - (1-x) \text{ SZN}$ 고용체
Fig. 4. Relative change in capacitance vs temperature at 100 KHz.
(C_0 is the capacitance at room temperature)
(a) BZN and SZN ceramics,
(b) $x \text{ BZN} - (1-x) \text{ SZN}$ solid solution.

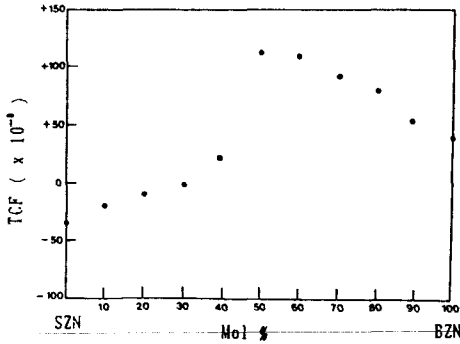


그림 5. 100 KHz에서 $x\text{ BZN}-(1-x)\text{SZN}$ 고용체의 변화

Fig 5. Temperature coefficient of frequency vs composition in system $x\text{ BZN}-(1-x)\text{SZN}$.

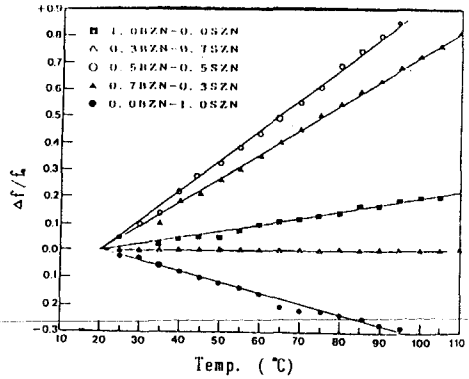


그림 6. 9.7~10.2 GHz에서 $x\text{ BZN}-(1-x)\text{SZN}$ 고용체의 온도 변화에 따른 공진 주파수 변화

Fig 6. Resonant frequency change at 9.7~10.2 GHz vs temperature in system $x\text{ BZN}-(1-x)\text{SZN}$.

되는 현상을 알 수 있다.

그림 5는 각 mol비에 대한 공진 주파수의 온도 계수로 식(1)과 (2)에서 계산하였는데 $x=0.5$ 인 경우가 온도에 대해 가장 불안정한 값인 $+118\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이었으며, SZN은 $-33.5\text{ ppm}/^\circ\text{C}$, BZN은 $+37.9\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 을 보였다. 그런데 온도에 가장 안정한 값을 보인 고용체는 $x=0.3$ 으로 약 $-2.57\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 를 보였다.

공진 주파수 온도 계수는 BZN양이 점차로 증가하면서(-)에서(+)로 변하기 시작한다. 그런데 0.5 BZN-0.5 SZN일 때 공진 주파수 온도 계수의 급격한 변화가 일어나는 것은 BZN과 SZN이 약 1:1 정도 되었을 때 불규칙적인 구조에서 규칙적인 구조로 바뀌면서^[11] Ba^{2+} 이온의 반경에 따른 구조의 불안정성 때문에 온도 계수의 변화가 일어나는 것으로 알려져있다.

3. 고주파 측정 결과

그림 6과 그림 7은 각 mol비에 대한 공진 주파수의 온도 변화 및 공진 주파수의 온도 계수를 보인 것으로 BZN은 평균 $+27.5\text{ ppm}/^\circ\text{C}$, SZN은 $-39.1\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 를 보였다. 또한 최대 변화와 최소 변화는 저주파 측정과 마찬가지로 $x=0.5$ 와 $x=0.3$ 으로 각각 $+118.4\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 와 $-3.5\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이었다.

그림 8(a)는 9.7~10.2GHz 범위에서 각 mol비에 대한 유전 상수의 변화이다. 실험 결과에서 최대 유전 상수는 $x=0.6$ 에서 46.4의 값을 보였으며 SZN은 36.9, BZN은 40.5의 값을 보였다. 또한 저주파에서 온도에 안정한 특성을 보였던 $x=0.3$ 은 41.5의 값을 보였다.

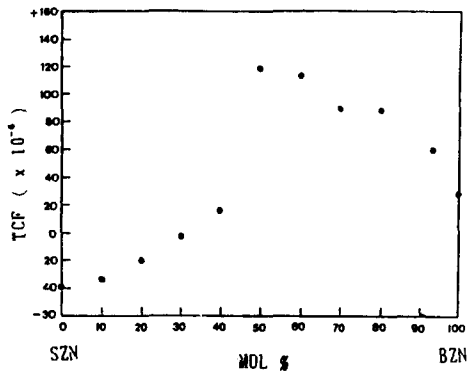
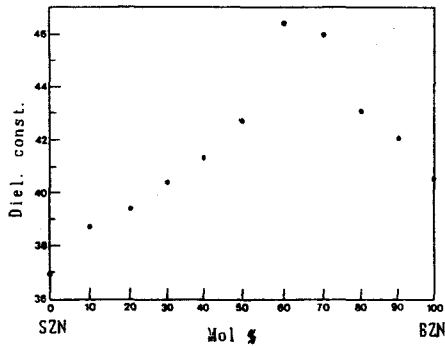


그림 7. 9.7~10.2 GHz에서 $x\text{ BZN}-(1-x)\text{SZN}$ 고용체의 공진 주파수 온도 계수

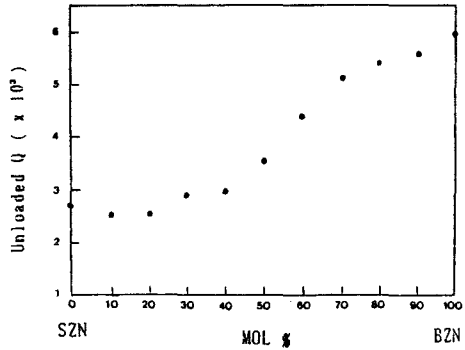
Fig 7. Temperature coefficient of resonant frequency at 9.7~10.2 GHz vs composition in system $x\text{ BZN}-(1-x)\text{SZN}$.

그림 8(b)는 온도에 대한 유전 상수의 변화를 보인 것으로 저주파에서의 실험결과와 마찬가지로 $x=0.3$ 에서 온도에 대한 가장 안정한 특성을 보였으며 이때 유전 상수의 온도 계수는 $+6.8\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 을 나타냈다. 그리고 SZN과 BZN은 각각 $-53.3\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 와 $+79.6\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 를 보였으며, $x=0.5$ 는 $-227.5\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 를 보였다.

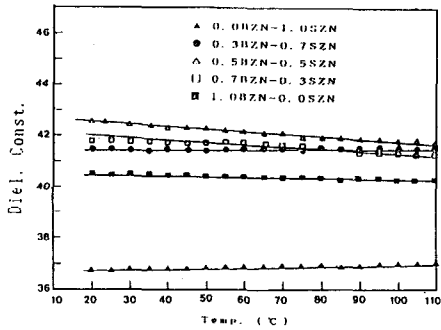
그림 9(a)는 상온에서 각 mol비에 대한 무부하 Q값의 결과로 BZN은 10 GHz에서 약 5980을 보였고



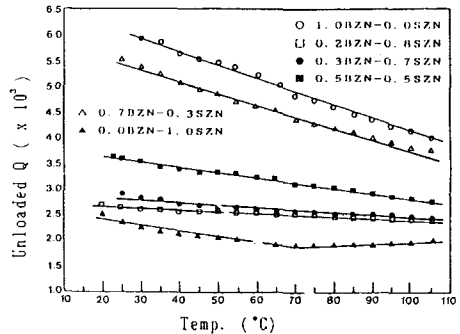
(a)



(a)



(b)



(b)

그림 8. (a) 9.7~10.2 GHz에서 x BZN-(1-x) SZN 고용체의 유전 상수의 변화(상온)
(b) 9.7~10.2 GHz에서 x BZN-(1-x) SZN 고용체의 온도에 대한 유전상수의 변화

Fig. 8. (a) Dielectric constant at 9.7~10.2 GHz vs composition in system x BZN-(1-x) SZN. (at room temperature)
(b) Dielectric constant change at 9.7~10.2 GHz vs temperature in system x BZN-(1-x) SZN.

그림 9. (a) 9.7~10.2 GHz에서 x BZN-(1-x) SZN 고용체 무부하 Q(상온)
(b) 9.7~10.2 GHz에서 x BZN-(1-x) SZN 고용체의 온도에 대한 무부하 Q변화

Fig. 9. (a) Unloaded Q at 9.7~10.2GHz vs composition in system x BZN-(1-x) SZN. (at room temperature)
(b) Unloaded Q change at 9.7~10.2GHz vs temperature in system x BZN-(1-x) SZN.

SZN은 약 10.2 GHz에서 약 2700을 보였다. 또한 점차 BZN의 몰비가 증가함에 따라 무부하 Q값은 증가함을 알 수 있다.

그림 9(b)은 온도에 따른 무부하 Q값의 변화이다. 유전 상수의 온도 특성에서와 같이 $x=0.3$ 에서 무부하 Q값 역시 온도에 매우 안정함을 알 수 있었다. 그런데 유전 상수의 온도 변화와는 다르게 BZN이 온도에 따른 무부하 Q값의 변화가 컸고 SZN의 첨가량이 증가함에 따라 변화율이 점차 감소하였다.

IV. 결 론

본 실험은 $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_{2-x})\text{O}_3 - (1-x)\text{Sr}(\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}$

$2/3)\text{O}_3$ 고용체의 온도에 대한 각 몰비의 유전 특성에 대해 연구하였다.

밀도의 경우 BZN이 최대값인 $6.546\text{g}/\text{cm}^3$ 을 보였고 SZN이 가장 낮은 $5.611\text{g}/\text{cm}^3$ 을 보였다. 또한 몰비가 증가함에 따라 점차 선형적으로 증가하였다. 주파수에 따른 유전 특성은 저주파와 고주파 모두에서 $x=0.3$ 인 고용체에서 온도에 안정한 특성을 나타냈고 고주파에서 비교적 높은 유전 상수를 보인 $x=0.5$ 인 고용체는 온도에 가장 불안정한 특성을 나타냈다.

온도에 안정한 0.3 BZN-0.7 SZN은 0.9 GHz에서 유전 상수가 약 41이고, 무부하 Q가 약 3000 정

도로 고주파용 공진기로 적합한 재료임을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

- [1] R.D. Richtmyer, "Dielectric Resonator," *J. Appl. Phys.*, vol. 10, pp. 391-398, June, 1939.
- [2] S.B. Cohn, "Microwave Bandpass Filters Containing Hig-Q Dielectric Resonators," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. MTT-16, pp. 281-227, 1968.
- [3] H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric Ceramics for Microwave Application," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24 (1985), Supplement 24-2, pp. 60-64
- [4] H.M. O'Bryan Jr., J. Thomson Jr., and J.K. Plourde, "A New BaO-TiO₂ Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, no. 10, pp. 450-453, 1974.
- [5] K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr,Sn) TiO₃ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 4, pp. 278-281, 1984.
- [6] T. Sato, R. Miyamoto and A. Fukasawa, "Deviation of Dielectric Properties in Magnesium Titanate Ceramics," *Jpn. J. Appl. Soc.*, vol. 20 (1981), Supplement 20-4, pp. 151-154.
- [7] S. Kawashima, M. Nishida, 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.*, vol. 66, no. 6, pp. 421-423, 1983.
- [8] F. Galasso and J. Pyle, "Preparation and Study of Ordering in A (B'_{0.33}Nb_{0.67})O₃ Perovskite-Type Compounds," *J. Phys. Chem.*, vol. 67, pp. 1561-1563, July, 1963.
- [9] B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method for Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. MTT-8, pp. 402-410, 1960.
- [10] W.E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. MTT-18, no. 8, pp. 476-485, 1970.
- [11] Makto Ondo, Jun Kuwata, Kumiko Kaneta, Keiichiro Toyama and Shoichiro Nomura, "Ba(Zn_{1/3}Nb_{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.*, vol. 21, no. 12, pp. 1707-1710, 1982.
- [12] 김근영, 심화섭, 안 철, 장익수, "고주파 대역에서 Dielectric Rod Resonator 방법에 의한 저유전 손실 물질의 유전특성 측정" 전자공학회 논문지, 제27권, 제10호, pp. 1485-1490, 1990년, 10월.

著 者 紹 介



李 漢 譔 (正會員)
1962年 5月 18日生. 1988年 2月
서강대학교 전자공학과 졸업. 1989
年~현재 서강대학교 대학원 전
자공학과 재학. 주관심분야는
Electroceraamics, Dielectric Mea-
surement 등임.

金 根 永 (正會員) 第27卷 第10號 參照
현재 서강대학교 대학원
전자공학과 박사과정

安 哲 (正會員) 第27卷 第10號 參照
현재 서강대학교 전자공학과
교수

沈 和 鑾 (正會員) 第27卷 第10號 參照
현재 군북무중