

BaO-(Nd, Sm)₂O₃-TiO₂계 세라믹스의 상관계 및 마이크로파 유전특성

김희도 · 김진호 · 조상희

경북대학교 공과대학 무기재료공학과
(1994년 8월 17일 접수)

Phase Relation and Microwave Dielectric Properties of BaO-(Nd, Sm)₂O₃-TiO₂ Ceramic System

Hee-Do Kim, Jin-Ho Kim and Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University
(Received August 17, 1994)

요 약

BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·nTiO₂(n=4, 5)계 세라믹스의 상관계와 마이크로파 유전특성에 관해 조사하였다. n이 5인 계(1:1:5)에서는 X≤0.7의 조성범위에서 Ba₂Ti₉O₂₀과 TiO₂가, X=1.0일 경우는 Ba₂Ti₉O₂₀과 Sm₂Ti₂O₇이 이차상으로서 사방정의 미세입자 사이에 균일하게 분포된 미세구조를 나타내었다. 한편, n=4인 계(1:1:4)에서는 Nd/Sm비에 무관하게 사방정의 결정립만으로 구성된 치밀한 미세구조가 얻어졌다. 이들 두 사방정상의 격자상수는 Nd/Sm비간 동일한 경우에도 서로 상이하어, 그 조성이 각각 4BaO·5(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·18TiO₂(n=5) 및 BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·4TiO₂(n=4)인 동일구조의 안정상으로 추정되었다. 따라서 n=5인 계는 4BaO·5(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·18TiO₂와 전술한 이차상들이 삼상 삼각형을 이루는 영역내에 위치하는 것으로 판단되었다. BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂의 Sm 함량을 조절함으로써 효과적인 마이크로파 유전특성(~4 GHz)의 제어가 가능하였다. 즉 X가 0에서 0.7로 증가함에 따라 무부하 Q(Q₀)는 2,600 전후의 일정한 값을 가지면서 비유전율과 공진주파수 온도계수는 각각 82에서 65로 그리고 91(ppm/°C)에서 -19(ppm/°C)로 연속적으로 감소하였다.

ABSTRACT

Phase relation and microwave dielectric properties of the system BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·nTiO₂ (n=4, 5) were studied. With n=5 (1:1:5), Ba₂Ti₉O₂₀ and TiO₂ formed in case of X≤0.7, and Ba₂Ti₉O₂₀ and Sm₂Ti₂O₇ formed at X=1.0 as the second phases dispersed in fine-grained orthorhombic matrix phase. With n=4 (1:1:4), on the contrary, only fine grains of an ortho-rhombic phase were observed irrespective of Nd/Sm ratio. The compositions of these two stable orthorhombic phases having distinct lattice constants even with the same Nd/Sm ratio were estimated as 4BaO·5(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·18TiO₂ and BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·4TiO₂ with n=5 and n=4 in the system BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·nTiO₂, respectively. Consequently the composition BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂ lies in the compatible triangle of 4BaO·5(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·18TiO₂ and the second phases mentioned above. The microwave dielectric properties (~4 GHz) of BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂ can be controlled effectively by adjusting Sm content: with increasing X from 0 to 0.7, both dielectric constant and the temperature coefficient of resonant frequency decreased monotonically from 82 to 65 and from 91 (ppm/°C) to -19 (ppm/°C), respectively, while unloaded Q(Q₀) remained constant at about 2,600.

1. 서 론

몰비가 1:1:4~5인 BaO-Ln₂O₃-TiO₂(Ln=La, Nd, Sm)계 세라믹스는 마이크로파 대역에서 고유전율($\epsilon_r > 70$), 저손실($\tan\delta < 10^{-3}$) 그리고 수 ppm 이하로의 공진

주파수 온도계수의 조절이 가능함으로써 위성통신, 이동통신 등 각종 마이크로파 통신용의 기기에 내장되는 공진기 및 필터의 소재로 널리 쓰이고 있다. 이들 계에 관하여 BaO의 일부를 PbO²⁾, SrO²⁾ 등으로 치환하거나 Ln 자리에 Nd-Sm³⁾, La-Sm⁴⁾을 복합첨가함으로써 그

유전특성의 조절을 시도한 연구사례가 보고되어 있다. 한편 동일계에서 1 : 1 : 4~5 조성에서의 기지상(matrix phase)과 이차상(secondary phase)의 생성 및 이들의 상관계에 관하여는 상반된 견해가 보고되어 있다.

즉 계의 조성이 $BaO \cdot Ln_2O_3 \cdot 5TiO_2$ ($Ln=La, Pr, Nd, Sm$)일 경우 관찰되는 기지상의 조성에 관하여 Kolar 등⁵⁾은 X선 회절분석을 근거로 결정계가 사방정이고 가능한 공간군이 $Pbam$ 또는 Pba_2 인 1 : 1 : 5 ($Ln=Nd$)의 단일상이 존재한다고 하였고, 이후 Mercurio 등⁶⁾은 X선 회절분석의 결과 $BaO \cdot (Nd_{1-x}Sm_x)_2O_3 \cdot 5TiO_2$ 계에서는 전 조성($0 \leq X \leq 1$)에 걸쳐 단상의 기지상이 생성된다고 보고하였다. 그러나 이들은 이차상의 생성여부를 미세구조상에서 확인하지 않았다. Nishigaki 등⁷⁾은 조성이 $(Ba, Sr)O \cdot Sm_2O_3 \cdot 4.7TiO_2$ 인 계에 관한 상관계를 조사한 결과 이차상으로 TiO_2 와 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 이 생성됨을 확인하였는데, 이는 1 : 1 : 5 조성의 기지상의 화학비양론성에 기인한 것이라 하였다.

이와는 달리 1 : 1 : 5 조성의 단일상의 존재를 부정하는 연구사례가 발표되어 있다. Jaakola 등⁸⁾은 조성을 $BaO \cdot Nd_2O_3 \cdot 5TiO_2$ 로 한 계에서 생성되는 기지상의 공간군은 Kolar 등이 제시한 것과 동일한 Pba_2 이나 그 조성은 1 : 1 : 5가 아니라 4 : 5 : 18이며 TiO_2 와 $BaTi_4O_9$ 에 근접한 조성의 화합물이 이차상으로 생성된 것은 이때문이라 하였다. Takahashi 등⁷⁾은 이와 같은 의견의 불일치를 산화물 혼합법이 갖는 고체반응의 불균일성에 기인한 것이라 판단하여 부분공침법으로 합성한 조성이 $BaO \cdot Ln_2O_3 \cdot 4 \sim 5TiO_2$ ($Ln=Nd, Sm$)인 계의 상관계를 조사하였다. 그 결과 이 조성범위에서 존재하는 안정상은 조성이 1 : 1 : 4이며 그 결정구조는 Kolar 등이 보고한 1 : 1 : 5의 그것과 동일하다 하였다. 따라서 1 : 1 : 5 조성의 계는 기지상의 조성이 1 : 1 : 4이며 $Ln=Sm$ 일 때에는 TiO_2 만이, $Ln=Nd$ 일 때에는 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 와 $Sm_2Ti_2O_7$ 이 이차상으로 석출된다고 하였다. 그러나 이러한 상관계는 Nishigaki 등이나 Jaakola 등의 관찰결과를 설명할 수 없다. Fig. 1에 각각 Kolar 등⁵⁾(a)과 Takahashi 등⁷⁾(b), (c)에 의해 제안된 $BaO \cdot Ln_2O_3 \cdot TiO_2$ ($Ln=Nd, Sm$) 3성분계의 부분적인 상은 상평형도를 나타내었다.

본 연구에서는 이러한 점에 착안하여 조성이 1 : 1 : 4 및 1 : 1 : 5인 $BaO \cdot Ln_2O_3 \cdot TiO_2$ 계의 Ln 자리에 Nd 과 Sm 을 단독 또는 복합 첨가하여 각각에서의 고체반응의 경로를 조사하고 소결체의 상분포와 미세구조를 관찰함으로써 그 상관계를 밝히고자 하였다. 또한 이러한 상관계가 계의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

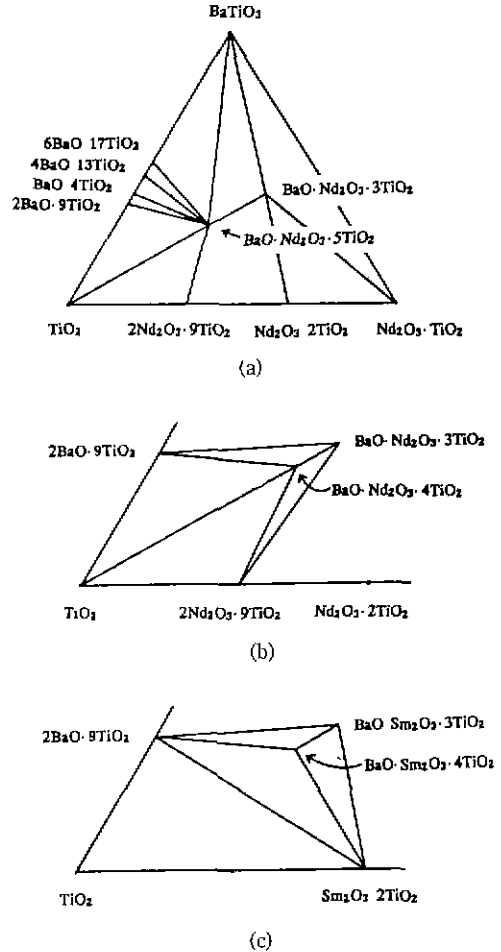


Fig. 1. Partial subsolidus phase equilibria in ternary systems $BaO \cdot Ln_2O_3 \cdot TiO_2$ ($Ln=Nd, Sm$) proposed by (a) Kolar et al.⁵⁾ ($Ln=Nd$), and (b), (c) Takahashi et al.⁷⁾ ((b) $Ln=Nd$, (c) $Ln=Sm$), respectively.

2. 실험방법

출발원료로 고순도(>99.9%)의 $BaCO_3$ (Wako Pure Chemical Co.), Nd_2O_3 (Shin-Etsu Chemical Co.), Sm_2O_3 (Shin-Etsu Chemical Co.) 및 TiO_2 (Rare Metallic Co.)를 사용하였다. 시편의 제조공정 및 특성평가의 흐름도를 Fig. 2에 나타내었다. 조성이 각각 $BaO \cdot (Nd_{1-x}Sm_x)_2O_3 \cdot 4TiO_2$ 및 $BaO \cdot (Nd_{1-x}Sm_x)_2O_3 \cdot 5TiO_2$ 인 계에서 $X=0.0, 0.3, 0.5, 0.7$ 및 1.0이 되게 원료분체를 칭량한 후 5 mmΦ의 YTZ볼과 함께 폴리에틸렌 용기에 넣고 ethanol을 매체로 12시간 습식혼합하였다. 슬러리를 건조하여 고

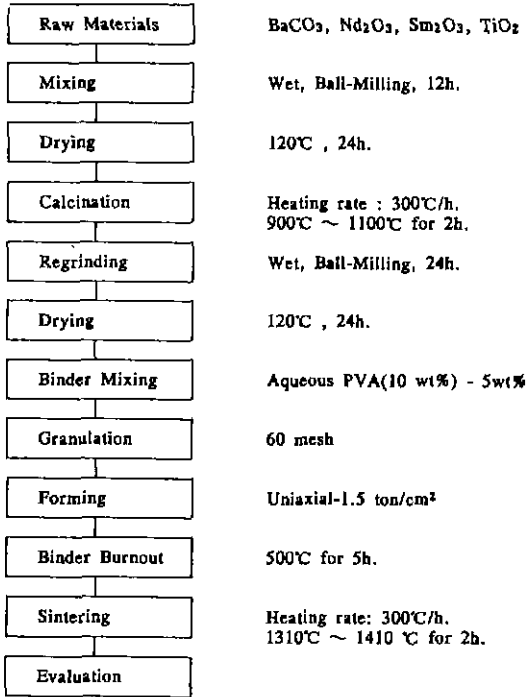


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure.

순도의 Al₂O₃ 도가니에 넣고 900~1150°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소분체를 혼합 때와 동일한 조건으로 24시간 동안 습식 재분쇄하여 건조한 후 PVA 수용액을 첨가하여 체조립하였다. 과립을 1.5 ton/cm²의 압력으로 가압하여 15 mmΦ×8 mm의 원주형으로 성형하였다. 소결은 공기중에서 300°C/h의 속도로 승온하여 1310~1410°C에서 2시간 유지한 후 로냉하는 방법으로 하였다.

하소분체와 소결체의 상관계는 분말 X선 회절법으로 조사하였다. 사방정인 기지상의 격자상수는 α-Al₂O₃(>99.99%)를 외부 표준시료로 하여 정밀측정한 20°≤2θ<50°의 일련의 회절피크들로부터 얻어진 면간격 d_{hkl}들을 Bradley-Jay의 외삽함수에 대입하여 Cohen의 최소자승법으로 계산하였다⁹⁾. 소결체의 밀도는 아르키메데스법으로, 기공률은 연마면의 SEM 화상에서의 point counting법으로 측정하였다. 소결체 미세구조상의 상분포는 SEM(BEI), EDXA 및 EPMA로 조사하였다.

마이크로파 유전특성은 원통형 소결시편을 평행도체 판에 삽입하여 TE₀₁₁ 모우드의 공진특성곡선을 얻어 비유전율(ε_r)과 무부하 품질계수(Q)를 계산하는 Hakki & Colemann의 방법¹⁰⁾을 이용하여 구하였다. 이때 항온조를 이용하여 -20~80°C에서 공진주파수 온도계수(TC)도 측정하였는데 공진주파수는 4 GHz 전후였다.

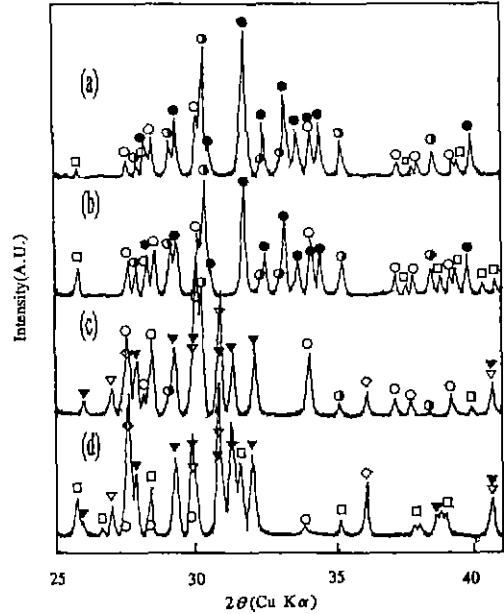


Fig. 3. XRD patterns of the system BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂ (X=0.7) calcined at (a) 1150°C, (b) 1100°C, (c) 1000°C and (d) 900°C for 2 h, respectively.

●: Ba-Nd-Sm-Ti-O orthorhombic phase, ○: (Nd_{1-x}Sm_x)₂Ti₂O₇, □: BaTi₄O₉, ◇: TiO₂ (rutile), ▼: Sm₂O₃, ▽: Nd₂O₃, □: unidentified phase.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상형성과 치밀화

Fig. 3에 BaO·(Nd_{0.3}Sm_{0.7})₂O₃·5TiO₂(1:1:5) 조성의 혼합분체를 900~1150°C로 2시간 열처리한 후 XRD로 생성상을 조사한 결과를 나타내었다. 900°C 하소에서 BaTi₄O₉이 생성되며 다량의 Nd₂O₃, Sm₂O₃ 및 TiO₂가 미반응인 채로 남아 있다. 이들 미반응상은 1000°C에서 (Nd_{1-x}Sm_x)₂Ti₂O₇을 형성한다. 1100°C에서는 이들 중간상의 반응에 의한 것으로 추정되는 사방정의 BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃-TiO₂ 화합물이 생성되며, 이 반응은 1150°C에서는 더욱 촉진되어 중간상 (Nd_{1-x}Sm_x)₂Ti₂O₇과 BaTi₄O₉이 현저히 감소함을 볼 수 있다.

(Nd_{1-x}Sm_x)₂Ti₂O₇의 조성에 따른 결정구조의 변화를 XRD로 조사한 Takahashi 등¹⁰⁾에 의하면 X<0.8에서는 단사정인, X≥0.8에서는 cubic pyrochlore가 안정상으로 존재한다. 본 실험에서 중간상으로 생성된 (Nd_{1-x}Sm_x)₂Ti₂O₇은 그 회절패턴이 Takahashi의 X=0.9의 결과와 일치하므로 원료조성에 비해 Sm-rich인 cubic pyroch-

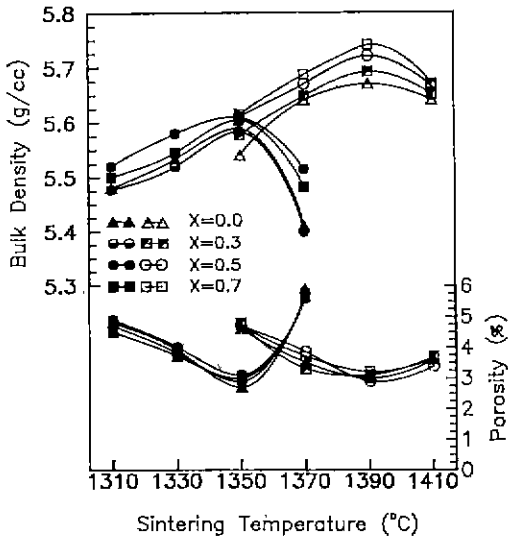


Fig. 4. Changes in bulk density and porosity with sintering temperature and composition of BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·TiO₂ in molar ratio of \blacktriangle \bullet \blacksquare \blacklozenge 1:1:5 and \triangle \square \circ \square 1:1:4.

lore인 것으로 판단된다. 한편 BaO·(Nd_{0.3}Sm_{0.7})₂O₃·4TiO₂ (1:1:4) 조성의 혼합분체에서의 반응을 조사한 결과 1:1:5 조성보다 낮은 900°C에서 (Nd_{1-x}Sm_x)₂Ti₂O₇의 생성이 확인되며 1100°C에서 Ba₄Ti₁₃O₃₀이 중간상으로 생성됨을 제외하면 1:1:5와 경로가 거의 동일하였다.

Fig. 4에 하소온도를 1100°C로 한 각 조성의 시편의 소결온도에 따른 치밀화 거동을 나타내었다. 1:1:5 조성의 경우 1350°C까지 치밀화가 진행되며 그 이상의 온도에서는 급격한 밀도감소를 나타내었다. 1370°C 소결시편에서는 Sm/Nd비에 관계없이 부분적인 액상의 형성에 의한 것으로 판단되는 뒤틀림과 부분용융이 일어났다. 1:1:4 조성에서는 1390°C까지 치밀화가 진행되며 그 이상의 온도에서는 완전한 밀도감소를 나타내었다. 표면조직을 SEM으로 관찰한 결과 밀도감소를 나타낸 시편에서는 결정립의 막대형 성장 즉 이방성이 현저히 증가하였고 이와 더불어 입계기공이 성장함을 볼 수 있었다. 이로 부터 1:1:5와 1:1:4 조성에서의 적정 소결온도를 각각 1350°C와 1390°C로 정하였으며, 그 이상의 온도로 소결시의 밀도감소는 결정립의 이방성 성장에 따른 결정립간의 기공성장애 의한 것으로 추론하였다.

3.2. 미세구조와 상관계

Fig. 5에 1350°C로 2시간 소결한 조성 BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂

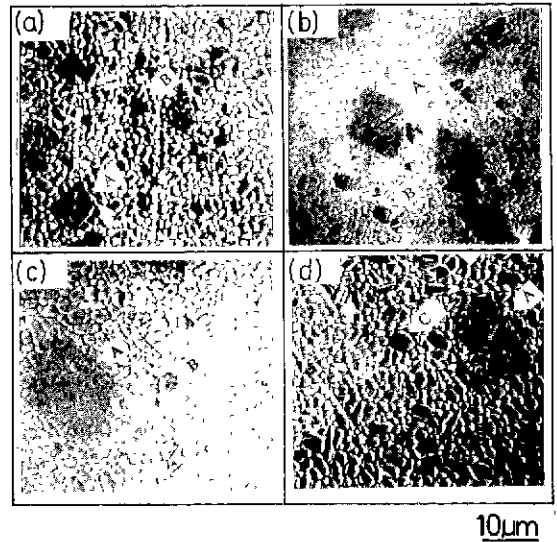


Fig. 5. SEM photographs of BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂ sintered at 1350°C for 2 h. (a) X=0, (b) X=0.3, (c) X=0.7, (d) X=1.0 Letters A, B and C in the photographs mean distinct secondary phases.

O₃·5TiO₂인 소결체의 미세구조를 나타내었다. Nd/Sm비에 관계없이 모든 소결체가 막대형의 이방성을 띤 2~3 µm 크기의 결정립들로 구성된 치밀한 기지(matrix)내에 10 µm 전후의 직진 입자들(A상)과 5 µm 전후의 구형입자들(B 또는 C상)이 산재하는 미세구조를 가짐을 알 수 있다. 기지상은 BaO·(Nd, Sm)₂O₃·TiO₂계 사방정 화합물로 판단되며, 여기에 분산 분포된 보다 큰 입자들은 그 형상으로 보아 이차상으로 여겨진다.

Fig. 6에는 Fig. 5의 사진상에 표시된 A, B 및 C상의 성분을 EDXA로 점분석한 결과를 나타내었다. 시편의 조성(Nd/Sm비)에 관계없이 각진 큰 입자들(A상)로부터는 Ba와 Ti의 특성 X선만이 검출되어 이 상이 BaO와 TiO₂ 사이의 화합물임을 알 수 있었다. 한편 5 µm 전후의 구형입자들(B상)의 성분은 시편의 조성에 따라 상이하어 X≤0.7인 경우 Ti만이, X=1.0 즉 조성이 BaO·Sm₂O₃·5TiO₂인 경우(C상)는 Ti와 Sm의 특성 X선이 검출되었다.

Fig. 7에 1350°C로 2시간 소결한 BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂ 조성의 시편을 분쇄하여 XRD 회절패턴을 조사한 결과를 나타내었다. 전 조성영역에 걸쳐서 Kolar 등이 보고한 것과 동일한 사방정의 최결태인이 주를 이룸을 볼 수 있다. 한편 Fig. 5와 6의 결과로부터 그 존재가 인정되는 TiO₂의 경우 JCPDS(NO.21-1276) 파일상의

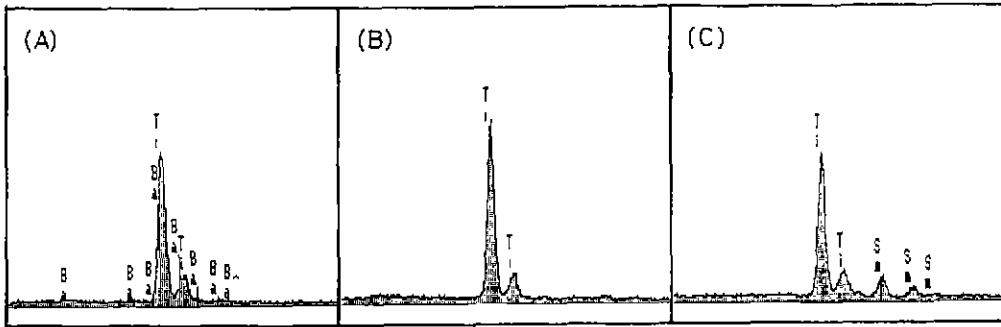


Fig. 6. EDX spectra of phases (A) A, (B) B and (C) C in Fig. 5 by point analysis.

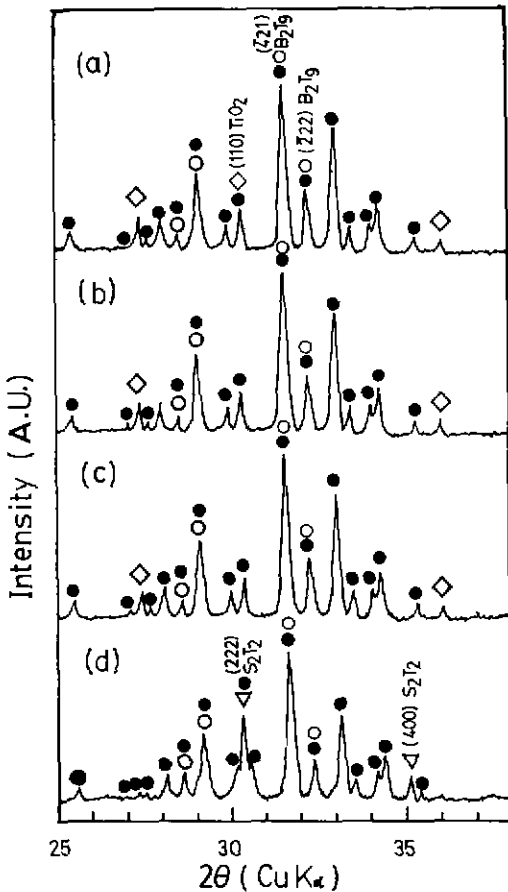


Fig. 7. Powder XRD patterns of BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂ (a) X=0, (b) X=0.3, (c) X=0.7 and (d) X=1.0, sintered at 1350°C for 2 h.

●: 4BaO·5(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·18TiO₂, ○: Ba₂Ti₉O₂₀, ◇: TiO₂ (rutile), ▽: Sm₂Ti₂O₇

(110)[d=3.247, I/I₀=100]와 (101)[d=2.487, I/I₀=50]의 주회절피크가 각각 Takahashi 등⁷⁾이 제시한 BaNd₂Ti₄

O₁₂의 (021)[d=3.254, I/I₀=4]과 (431)[d=2.50, I/I₀=3]의 그것과 매우 근접하여 분리 관측되지 않으나, 이들의 상대강도가 보고치에 비해 수배 크므로 TiO₂의 회절피크가 중첩되어 있음을 알 수 있었다. 또 다른 이차상인 BaO-TiO₂ 화합물의 경우에도 BaO-TiO₂간 상은 안정상 화합물들의 JCPDS 파일상의 특정회절피크들과 대조한 결과(421)[d=3.122, I/I₀=100]과 (222)[d=3.053, I/I₀=90]의 주회절피크가 각각 기지상의 (221)과 (411)의 그것과 중첩되거나 생성상은 Ba₂Ti₉O₂₀(JCPDS NO. 35-51)인 것으로 판명되었다. 이러한 상관계는 X≤0.7에서는 동일하나 X=1.0 즉 조성이 BaO·Sm₂O₃·5TiO₂인 경우는 상이하였다. X=1.0에서는 Sm₂Ti₂O₇(JCPDS NO. 16-400)의 (222), (400)의 것으로 보이는 회절피크가 관측되어 Fig. 6의 성분분석 결과와 일치하였다.

이상의 성분분석 결과는 BaO·Nd₂O₃·5TiO₂가 단상의 화합물이라는 Kolar⁵⁾ 등의 보고 및 BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂가 전 조성영역에서 단상의 화합물을 형성한다는 Mercurio 등⁶⁾의 보고와는 상반된 것이며, BaO·Ln₂O₃·5TiO₂(Ln=Nd, Sm)계에서 사방정의 주상과 더불어 이차상으로 Ln=Nd의 경우 TiO₂와 BaTi₄O⁹(또는 Ba₂Ti₉O₂₀)이 생성된다는 Jaakola 등⁸⁾과 Yamada 등¹¹⁾의 보고 및 Ln=Sm일 경우 Ba₂Ti₉O₂₀와 Sm₂Ti₂O₇이 생성된다는 Takahashi 등⁷⁾의 보고와는 일치하는 것이다. 한편 주상인 기지상의 BaO·Ln₂O₃·TiO₂의 몰비에 관하여는 EPMA 정량분석을 토대로 Jaakola 등⁸⁾은 4 : 5 : 18(1 : 1.25 : 4.5)로, Yamada 등은 1 : 1.25 : 4.6으로 매우 근사한 조성을 제안하였으며 이들은 이러한 결과를 Kolar 등⁵⁾이 제시한 1 : 1 : 5 조성의 사방정이 갖는 화학 비양론성에 기인한 것으로 귀결하고 있다. Nishigaki 등²⁾은 조성이 BaO·Sm₂O₃·4.7TiO₂인 계의 Ba 자리에 Sr을 부분치환한 소결체에서 동일한 결과를 얻어 주상의 조성을 (Ba, Sr)O·Sm₂O₃·5(Ti_{1-y}Sm_y)O₂와 같이 표현하였다. 그러나,

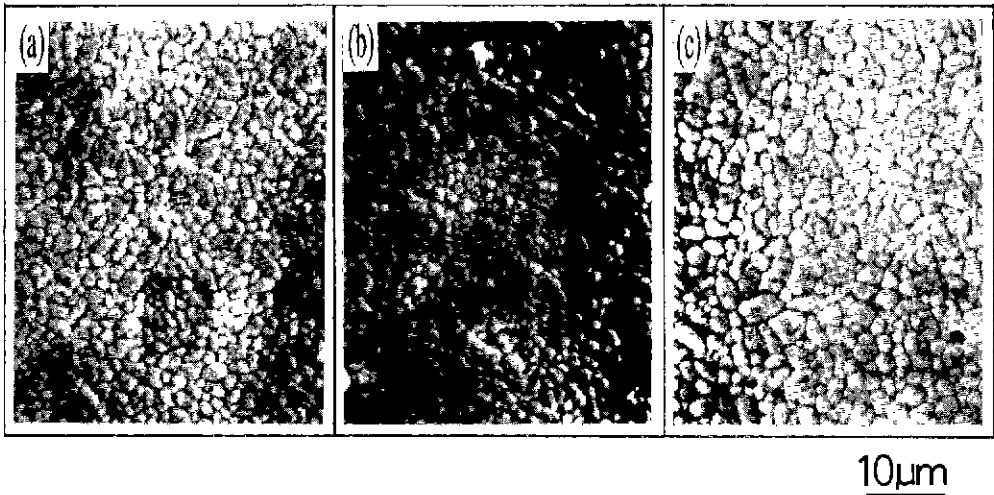


Fig. 8. SEM photographs of $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ sintered at 1390°C for 2 h. (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$

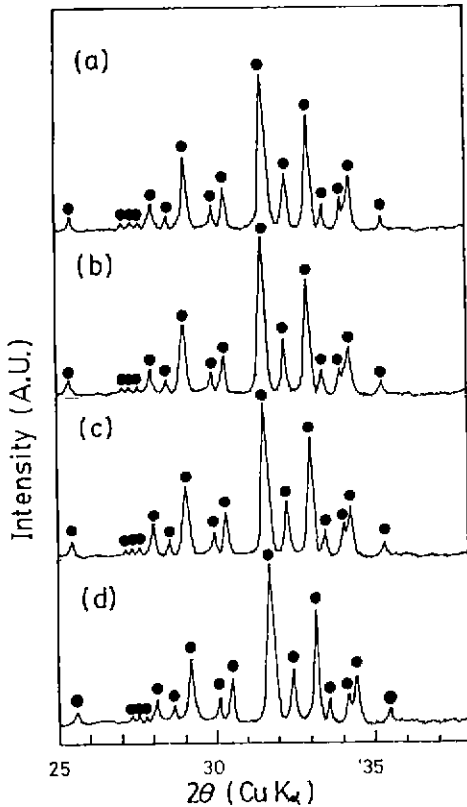
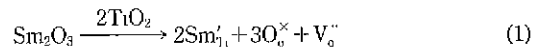
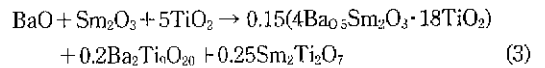
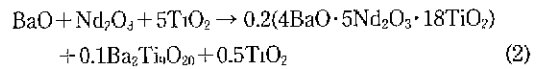


Fig. 9. Powder XRD patterns of $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ with (a) $X=0$, (b) $X=0.3$, (c) $X=0.7$ and (d) $X=1.0$, sintered at 1390°C for 2 h. ●: $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$

이 경우 예상되는 전하중성 조건은



과 같이 표현되어 다량의 산소공공이 생성되므로 이 계가 마이크로파 영역에서 갖는 3,000 전후의 높은 Q값을 설명할 수 없으며, 이온반경을 고려할 때 보다 가능성이 큰 Sm의 Ba자리에의 치환의 경우에도 Ti^{+3} 과 같은 가수변화에 의한 전하중성조건이 만족되어야 하므로 역시 높은 Q값을 설명할 수 없다. 결과적으로 이들의 제시한 1 : 1.25 : 4.5 조성의 상은 독립된 한 안정상으로 존재할 가능성이 큰 것으로 사료되는데 이때 예상되는 반응식은 $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}$ 의 경우에 각각 다음과 같다.



한편 동일 조성의 계($\text{Ln}=\text{Nd}$)에서 1 : 1 : 4 조성의 사방정상이 기지상으로 존재하며 TiO_2 만 이차상으로 나타난다고 한 Takahashi 등의 결과는 본 실험에서의 $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ 의 생성을 설명하지 못하는데 이러한 양자의 차는 분해합성시의 반응의 경로차에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 8과 9에 각각 1390°C 로 2시간 소결한 $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ 조성($0 \leq X \leq 1$)의 소결체의 미세구조와 분말 XRD 회절분석의 결과를 나타내었다. 전 조성영역에

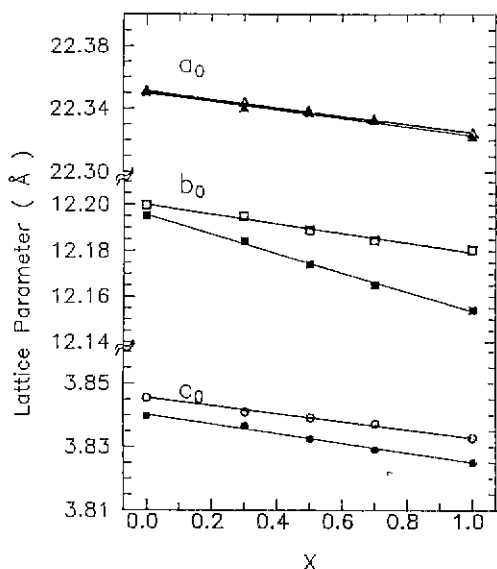
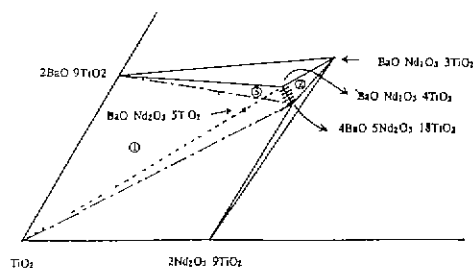


Fig. 10. Changes in lattice parameters a_0 , b_0 and c_0 of orthorhombic phases formed in the systems $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ with Nd/Sm ratio. $\blacktriangle \blacksquare \bullet$ $n=5$ and $\triangle \square \circ$ $n=4$

결쳐 동일한 형상을 갖는 2~3 μm 전후의 결정립군이 관찰되었으며 1:1:5 조성에서와 같은 이차상은 확인되지 않았다. XRD 회절 또한 사방정의 단일페턴만을 나타내며 그 연간적과 피크강도가 Takahashi 등²⁾의 보고와 잘 일치하여 1:1:4 조성의 계는 Nd/Sm비에 관계없이 사방정의 단일상을 형성함을 알 수 있었다.

Fig. 10에 각각 1350°C 및 1390°C 로 2시간 소결한 1:1:5와 1:1:4 조성의 $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 소결체에 존재하는 사방정의 격자상수를 정밀측정한 결과를 나타내었다. 두 계에서 $\text{Ln}=\text{Nd}$ 인 경우의 격자상수는 1:1:5의 경우 $a_0=22.350[\text{\AA}]$, $b_0=12.195[\text{\AA}]$, $c_0=3.840[\text{\AA}]$ 으로 안정상이라 보고된 기준의 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ (JCPDS NO 33-166)의 그것과 측정오차내에서 일치하였으며, 1:1:4의 경우 $a_0=22.350[\text{\AA}]$, $b_0=12.201[\text{\AA}]$, $c_0=3.846[\text{\AA}]$ 으로 1:1:5의 그것과는 상이하였으나 Takahashi 등²⁾의 1:1:4의 그것과는 잘 일치하였다. 두 계 모두에서 Sm의 치환량이 증가함에 따라 a_0 , b_0 , c_0 모두 직선적인 완만한 감소를 나타내었는데 이는 Sm^{3+} 의 이온반경(1.00 \AA)이 Nd^{3+} 의 그것(1.04 \AA)보다 작은 것에 기인한 것으로 판단된다. 또한 두 계 모두에서 a_0 값은 Nd/Sm비가 동일할 경우 동일하였으나 b_0 와 c_0 는 1:1:4의 그것이 큼을 알 수 있다. 만약 1:1:5와 1:1:4 조성의 계에서 생성되는 사방정의 $\text{BaO} : \text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ 의

(a) $\text{BaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$



(b) $\text{BaO} - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

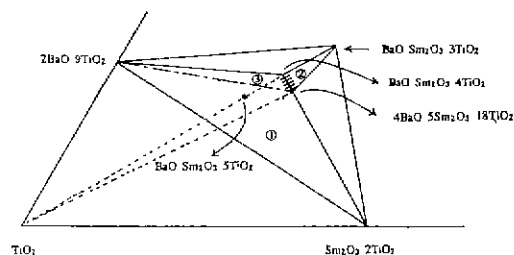


Fig. 11. Partial subsolidus phase equilibria in the system $\text{BaO} - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (a) $\text{Ln}=\text{Nd}$, (b) $\text{Ln}=\text{Sm}$) satisfying the phase relations of the present study. Dotted lines and hatched lines imply phase incompatibility and solid solution, respectively.

비가 동일하다면 실령 생성되는 이차상의 분율이 X값에 의존하더라도 X축 상으로의 평행이동에 의해 격자상수가 일치하는 점이 얻어져야 하나, a_0 값이 X에 의해 결정되므로 이러한 일치점은 나타나지 않음을 알 수 있다. 결론적으로 $\text{BaO} : \text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ 의 몰비가 1:1:5인 계에서 생성되는 사방정상은 1:1:4인 계의 단일 사방정상과 구별되며 이때 생성반응을 식 (2), (3)과 같이 가정하면 $\text{BaO} \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Ln}=\text{Nd, Sm}) \cdot \text{TiO}_2$ 3성분계 또는 4성분계에서는 $\text{BaO} \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ 와 $4\text{BaO} \cdot 5\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{TiO}_2$ 가 각각 상안정상으로 존재하는 것으로 추론된다. 그러나 열역학적으로 볼 때 동일 계에서 매우 근접한 두 조성이 구별된 동일구조의 안정상을 이룰 가능성은 희박하므로 그 계연성에 대하여는 보다 면밀한 연구와 검토가 있어야 할 것으로 사료된다.

Fig. 11에 상기의 연구결과와 교찰을 토대로 $\text{BaO} - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 계에서 조성 1:1:4~5인 영역을 포함하는 부분적인 상평형관계를 나타내었다. $\text{Ln}=\text{Nd}$ (a)의 경우 TiO_2 와 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 는 공존하지 않는 상이므로 이들을 등몰비로 혼합, 가열할 경우 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 이 석출되며 Ba_2Ti_9

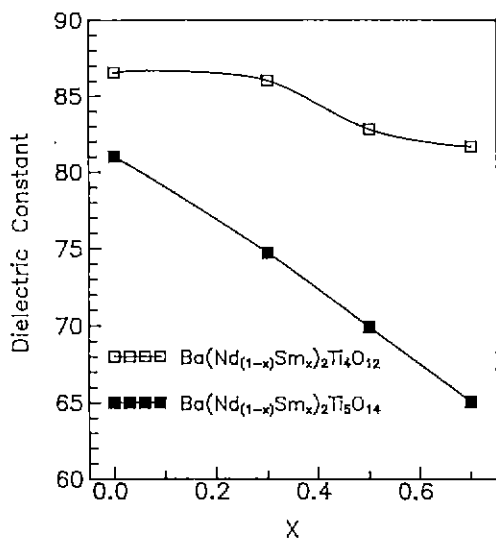


Fig. 12. Changes in dielectric constant at 4 GHz of the system BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·nTiO₂ with Nd/Sm ratio. ■ n=5, □ n=4

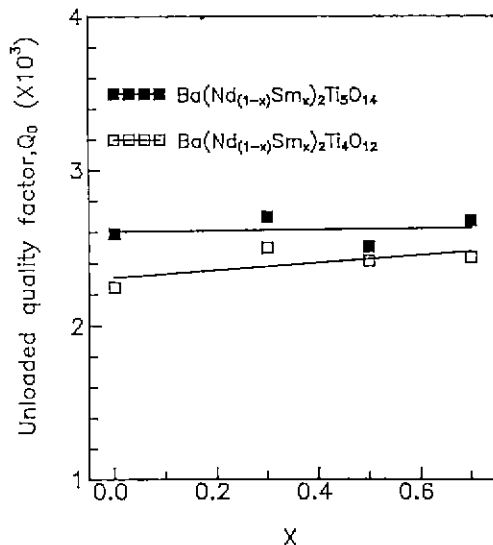


Fig. 13. Changes in unloaded quality factor, Q₀ at 4 GHz of the system BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·nTiO₂ with Nd/Sm ratio. ■ n=5, □ n=4

O₂₀-TiO₂-4BaO·5Nd₂O₃·18TiO₂의 공존 삼각형 내에 위치한다. 한편 Ln=Sm(b)의 경우 TiO₂와 BaSm₂Ti₄O₁₂을 등몰비로 혼합, 가열하면 역시 마찬가지로 이유로 Ba₂Ti₉O₂₀과 Sm₂Ti₂O₇이 석출되어 Ba₂Ti₉O₂₀-Sm₂Ti₂O₇-4BaO·5Sm₂O₃·18TiO₂의 공존삼각형상을 이루게 된다. 두경우 모두에 있어서 4BaO·5Ln₂O₃·18TiO₂와 BaO·Ln₂O₃·4TiO₂는 동일 결정구조로 양자가 완전 고용영역을 형성한다. 1:1:5 조성의 소결시편을 1400°C 이상으로 가열하여 부조화 용융(incongruent melting)시킨 후 서냉하여 상관계를 조사한 결과 용융전과 동일한 상관계가 얻어짐을 확인하였고 따라서 그림에 제시한 상관계는 평형상태의 결과로 간주할 수 있었다.

3.3. 유전특성

Fig. 12에 각각 1350°C와 1390°C로 2시간 소결한 BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂와 BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·4TiO₂의 유전상수를 4 GHz 부근에서 측정된 결과를 나타내었다. 두조성 모두에서 Sm의 치환량이 증가함에 따라 유전상수는 감소하며 그 폭은 1:1:5의 경우가 상대적으로 컸다. Sm의 원자번호 62는 Nd의 60보다 큰 반면 이온 반경 1.00[Å]은 Nd의 1.04[Å]보다 조금 작아 전체적인 전자분극의 차는 미미할 것으로 판단되며, 따라서 Sm의 증가에 따른 유전율의 감소는 Fig. 10에 나타난 격자상수 감소에 의한 이온분극의 감소에 기인한 것으로 사료된다. 이러한 관점은 Sm의 증가에 따른 b₀와 c₀의 감소폭이 상대적으로 큰 1:1:5인 계의 유전율 감소폭이 1:1:4의 그것보다 크다는 사실로 뒷받침된다.

Fig. 13에는 각 소결체의 무부하(Q₀)를 나타내었다.

Table 1. Temperature Coefficients [ppm/°C] of Linear Expansion (α₁) Resonant Frequency (TC_f) and TC_m) and Dielectric Constant (TC_ε) of BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·TiO₂ Ceramics

X	BaO·(Nd _{1-x} Sm _x) ₂ O ₃ ·5TiO ₂				BaO·(Nd _{1-x} Sm _x) ₂ O ₃ ·4TiO ₂		
	TC _f	α ₁	TC _ε	TC _m	TC _f	α ₁	TC _ε
0.0	91.2	12.7	-157	85.9	97.9	14.6	-166.6
0.3	17.2	14.1	-6.2	2.4	20.4	15.6	-9.6
0.5	10.1	15.5	10.8	-5.1	34.3	14.2	-40.1
0.7	-18.9	13.9	65.5	-33.4	18.6	15.4	-6.4

Sm의 치환량 증가에 따른 Q₀의 변화는 관찰되지 않으며, 전반적으로 1:1:5 조성이 2,600 전후로서 1:1:4 조성의 2,400 전후보다 다소 컸다. 조성비에 따른 이러한 차는 ZST, BZT와 같이 10,000 이상의 높은 Q값을 갖는 유전체의 손실이 주로 phonon scattering에 지배되는 것과는 달리 고유전율($\epsilon_r > 70$)을 갖는 BaO-Ln₂O₃-TiO₂계 유전체의 손실이 계면의 쌍극자 및 공간전하의 이완(relaxation)에 의존한다는 기존의 보고⁹⁾와 상반되는 듯하나 1:1:5의 석출상인 TiO₂와 Ba₂Ti₆O₂₀의 Q₀가 각각 14,600(3 GHz), 8,000(7 GHz)으로 높기 때문에 이러한 완화 손실을 보상한 것으로 사료된다.

Table 1에 각 유전체 시편의 공진주파수 온도계수(TC_f), 선 열팽창 계수(α) 및 이로부터 계산한 유전율 온도계수(TC _{ϵ})를 나타내었다. 또한 TC_f가 대수 혼합법칙에 따른다고 가정하여 미세 구조상에서 추정된 이차상의 체적분율과 공진주파수 온도계수를 이용하여 계산한 1:1:5 조성에서의 기지상(4:5:18)의 공진주파수 온도계수(TC_m)를 나타내었다. 1:1:5의 경우 TC_f는 X=0에서의 91[ppm/°C]에서 Sm의 치환량이 증가할수록 감소하여 X=0.7에서 음의 값을 나타내었다. 이러한 경향은 1:1:4에서도 확인되나 그 변화폭은 상대적으로 완만하다. 한편 TC _{ϵ} 는 각각 1:1:5 및 1:1:4의 X=0에서의 -157[ppm/°C] 및 -167[ppm/°C]로부터 Sm의 치환량이 증가함에 따라 양의 값 쪽으로 변화함을 볼 수 있다. 이러한 경향은 Bolton 등이 BaO-Ln₂O₃-TiO₂계에서 희토류 원소의 이온반경이 감소함에 따라 TC _{ϵ} 가 증가한다고 보고한 것과 일치한다¹²⁾. 이러한 사실은 이온분극의 온도의존성이 양의 값을 가짐을 시사하는 것이다¹³⁾. 결과적으로 계의 조성을 BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂로 하고 X를 0.5와 0.7 사이의 값으로 취하면 TC_f가 0인 마이크로파 공진기용 유전체의 제조가 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂ 및 BaO(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·4TiO₂계에서의 상관계 및 마이크로파 유전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂계의 고상반응은 중간상 BaTi₄O₉과 (NdSm)₂Ti₆O₇의 생성반응이 일어나고, 이들 간의 반응에 의해 사방정의 BaO-(Nd, Sm)₂O₃-TiO₂ 화합물이 생성된다. BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·4TiO₂계의 반응경로도 이와 거의 동일하나 Ba₄Ti₁₁O₃₀이 중간상으로 존재하였다.

(2) BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·5TiO₂계 소결체는 전 조성범위에 걸쳐 세 개의 상이 상온 안정상으로 존재하는데 이차상으로서 0 ≤ X ≤ 0.7에서는 TiO₂와 Ba₂Ti₆O₂₀가, X = 1.0에서는 Ba₂Ti₆O₂₀과 Sm₂Ti₂O₇이 생성되며 이때 주상으로 사방정의 4BaO·5(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·18TiO₂가 생성되어 이들이 각각 상온 공존삼각형을 이루는 것으로 판단된다. 한편 BaO·(Nd_{1-x}Sm_x)₂O₃·4TiO₂계는 전 조성범위에 걸쳐 사방정의 단상이 형성되었다. 이로부터 조성비가 4:5:18과 1:1:4인 두 사방정상이 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 상태도상에서 고용영역을 형성하는 것으로 추정되었다.

(3) Nd에 Sm을 치환함으로써 계의 유전율과 공진주파수 온도계수의 조절이 가능하였다. 즉 Sm의 치환량이 증가함에 따라 유전율은 감소하고 공진주파수 온도계수는 음의 값으로 이동하였다.

감사의 글

본 연구는 93년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO₂ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators," *J Am Ceram. Soc.*, **67**(4), 278-281 (1984).
2. S. Nishigaki, H. Kato, S. Yano and R. Kamimura, "Microwave Dielectric Properties of (Ba, Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics," *Am. Ceram. Soc Bull.*, **66**(9), 1405-1410 (1987).
3. J.D. Mercurio, M. Manier and B. Frit, "Microwave Dielectric Properties BaNd_{2(1-x)}Sm_{2x}Ti₆O₁₄ Ceramics," *Mater Lett.*, **8**(3,4), 112-113 (1989).
4. W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and Their Application for Microwave Components," *Electronic Ceramics*, Ed by B.C. Steele, Elsevier Science Publ. Co., NY 67-119 (1991).
5. D. Kolar, S. Gaberscek and B. Volavsek, "Synthesis and Crystal Chemistry of BaNd₂Ti₆O₁₀, BaNd₂Ti₆O₁₄ and Nd₁Ti₆O₂₄," *J. Solid State Chem.*, **38**, 158-164 (1981).
6. T. Jaakola, J. Mottonen, A. Uusimaki, R. Rautioaho and S. Leppavuori, "Preparation of Nd-doped Ba₂Ti₆O₂₀ Ceramics for use in Microwave Applications," *Ceram Int.*, **13**, 151-157 (1987).
7. J. Takahashi and T. Ikegami, "Occurrence of Dielectric

- 1:1:4 Compound in the Ternary System BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=La, Nd, and Sm): II, Reexamination of Formation of Isostructural Ternary Compounds in Identical Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1873-1879 (1991).
8. B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction," 2nd Ed., Addison-Wesley Publ. Co. (1978).
 9. B.W. Hakki and P.D. Coleman. "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. on Microwave Theory Tech.*, MTT-8, 402-410 (1960).
 10. J. Takahashi, K. Kageyama and T. Hayashi, "Dielectric Properties of Double-Oxide Ceramics in the System Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=La, Nd, and Sm)," *Jpn. J. Appl Phys.*, **30**(9B), 2354-2358 (1991).
 11. A. Yamada, Y. Utsumi and H. Watari, "The Effect of Mn Addition on Dielectric Properties and Microstructure of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2350-2353 (1991).
 12. E.C. Subbarao, "Ferroelectrics and Superionic Conductors," Science and Technology of Rare Earth Materials (1980).