

Bi가 치환된 BaO · Nd₂O₃ · 4TiO₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

천 채 일 · 김 정 석
호서대학교 재료화학공학과

Microwave Dielectric Properties in Bi-Substituted BaO · Nd₂O₃ · 4TiO₂ Ceramics

Chae Il Cheon and Jeong Seog Kim

Dept. of Materials & Chemical Eng., Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795

(1998년 2월 23일 받음, 1998년 5월 28일 최종수정본 받음)

초 록 BaO · Nd₂O₃ · 4TiO₂ 세라믹스에서 Bi의 치환위치 및 Bi 치환 량에 따른 상, 미세구조, 마이크로파 유전특성 등을 조사하였다. Bi는 BaO · Nd₂O₃ · 4TiO₂ 세라믹스의 Nd 자리에 치환되어 BaO · (Nd_{1-x}Bi_x)₂O₃ · 4TiO₂ 고용체 (0 ≤ x ≤ 0.2)를 형성하였다. BaO · (Nd_{1-x}Bi_x)₂O₃ · 4TiO₂에서 Bi 치환 량이 x=0에서 x=0.2까지 증가됨에 따라 입자크기가 계속 증가하였으며, 유전상수는 84에서 108까지 계속 증가하였고, 공진 주파수의 온도계수는 44 ppm/°C에서 -30 ppm/°C로 계속 감소하였다. BaO · (Nd_{1-x}Bi_x)₂O₃ · 4TiO₂ 조성에서 Bi 치환 량이 x=0.04에서 0.08 사이일 때 가장 양호한 마이크로파 유전특성이 얻어졌으며 이 때의 유전상수 (ε_r)는 89~92, Q · f는 5855~6091 GHz, 그리고 공진 주파수의 온도계수 (τ_f)는 -7.5~7.5 ppm/°C이었다.

Abstract The effect of Bi-substitution in BaO · Nd₂O₃ · 4TiO₂ ceramic was studied on the formation of crystal phases, microstructure, and microwave dielectric properties. BaO · (Nd_{1-x}Bi_x)₂O₃ · 4TiO₂ solid solution (0 ≤ x ≤ 0.2) were formed by Bi-substitution into the Nd site of BaO · Nd₂O₃ · 4TiO₂ ceramics. Average grain size increased with Bi-substitution. Dielectric constant (ε_r) increased from 84 to 118, and the temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) decreased from 44 ppm/°C to -30 ppm/°C when Bi contents increased up to x=0.2 in BaO · (Nd_{1-x}Bi_x)₂O₃ · 4TiO₂ solid solutions. BaO · (Nd_{1-x}Bi_x)₂O₃ · 4TiO₂ solid solutions with x=0.04~0.08 showed the most superior microwave dielectric properties, those are ε_r = 89~92, Q · f = 5855~6091 GHz, and τ_f = -7.5~7.5 ppm/°C.

1. 서 론

최근 고품질의 유전체 세라믹스가 이동통신 및 위성통신 등 마이크로파 영역의 통신부품으로 널리 응용되고 있다. 이 때 요구되는 특성은 마이크로파 영역에서의 높은 유전율과 품질계수, 그리고 공진 주파수의 온도 의존성이며, 특히 공진 주파수의 온도계수에 대한 요구특성은 매우 엄격하여 0 ppm/°C에 가까운 값이 요구된다.¹⁾

BaO · Nd₂O₃ · nTiO₂ (BNT) 계 세라믹스는 높은 유전상수와 안정된 온도특성으로 인하여 현재 이동통신기기의 공진기와 필터 등에 널리 응용되고 있다. BaO · Nd₂O₃ · nTiO₂ 계 세라믹스에서 우수한 고주파 유전특성을 보이는 조성범위는 n=4~5이며, 따라서 많은 연구자들이 이 조성범위의 BNT 세라믹스의 유전특성에 관하여 보고하고 있다.^{1~14)} Wakino 등은 TiO₂ 등 2차상이 BNT상과 함께 존재하여 유전특성 특히 온도 안정성에 영향을 미친다고 보고하였다.^{2~5)} 우수한 유전특성을 보이는 n=4~5인 조성범위의 BNT계 세라믹스의 단일상의 조성에 관한 여러 연구자들의 보고가 있었으며, 이들은 단일상의 조성비 (BaO : Nd₂O₃ : TiO₂)가 각각 1 : 1 : 5, 4 : 5 : 18, 1 : 1 : 4 등이 라고 서로 다르게 보고하고 있다.^{6~9)} 최근 H. Ohsato 등은 고유전율을 갖는 단일상의 조성이 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ (x =

0~0.7) 인 고용체라고 밝힌 바 있으며, x=0.5일 때의 조성비가 1 : 1 : 4이다.¹⁰⁾ 한편, BaO · Nd₂O₃ · 4~5TiO₂ 세라믹스의 공진 주파수의 온도계수 (τ_f)는 매우 큰 양의 값을 가지므로 PbO, SrO, Sm₂O₃, La₂O₃, Bi₂O₃ 등을 첨가하여 온도계수를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{1, 2, 6, 11~14)} 그 중에서도 Bi₂O₃를 첨가하여 BNT계 세라믹스의 온도 안정성을 향상시키려는 연구가 많은 연구자들에 의하여 시도되었다.^{1, 12~14)} Durand 등은 BaO · Nd₂O₃ · 4TiO₂에 10 wt% 2Bi₂O₃ · 3TiO₂를 첨가하여 ε_r=88, Q · f=5500 GHz, τ_f=8 ppm/°C의 유전특성을 얻었다고 보고하였으며,¹²⁾ Wersing은 Bi가 Ti 자리를 치환한다고 가정된 BaO · Nd₂O₃ · 5(Ti_{1-x}Bi_x)₂O₂ 조성에서 ε_r=95, Q · f=6250 GHz, τ_f=10 ppm/°C의 유전특성을 얻었다.¹⁾ 한편 Valant 등은 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 고용체 조성에서 약간 벗어난 조성 (92mol% BaO · Nd₂O₃ · 4TiO₂ + 8mol% BaTi₄O₉)에 2.4 mol% Bi₂O₃를 첨가하여 ε_r=99, Q · f=5500 GHz, τ_f=15 ppm/°C를 얻었다.¹⁴⁾ 이와 같이 여러 연구자들이 Bi의 치환자리에 관하여 서로 다르게 보고하고 있으며 Bi₂O₃ 치환 량에 따른 유전특성의 변화 값도 약간의 차이를 보이고 있다. 이는 이들이 사용한 지지상의 조성비와 Bi₂O₃ 첨가방법이 서로 다르기 때문이다. 특히 2차상이 존재하는 경우 유전특성에 대한 2차상의 효과와 Bi₂O₃ 첨가

효과가 함께 나타나므로 Bi_2O_3 첨가효과를 정확하게 구별하기 힘들다.

따라서 본 연구에서는 단일상이라고 밝혀진 $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ 조성을 기지상으로 정하였으며, Bi 치환위치를 조사하기 위하여 Bi가 각각 Nd와 Ti 자리에 치환된다고 가정한 $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ (BNBT)와, $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4(\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_2$ (BNTB) 조성을 가진 시편을 제조하여 물성을 조사하였다. 또한 Bi_2O_3 치환량에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

출발물질로 고순도(99% 이상)의 BaCO_3 , Nd_2O_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 분말을 사용하였으며, 원하는 조성비대로 칭량하여 20시간 동안 습식 볼 밀링하였다. 혼합된 분말을 1000°C 에서 2시간 동안 하소하였으며, 하소된 분말에 결합제(PVA)를 1 wt% 첨가하여 다시 15시간 습식 볼 밀링하였다. 100mesh 체를 사용하여 조립화한 후 분말을 금형에 넣고 1 ton/cm^2 의 압력을 가하여 원판형으로 성형하였다. 성형된 시편을 600°C 에서 2시간동안 열처리하여 결합제를 휘발시킨 후 $1320 \sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 소결하였다. 소결된 시편의 밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였다. X선 회절기기를 사용하여 상의 변화를 확인하였으며 소결 시편의 미세구조는 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 1 MHz에서의 유전특성은 Impedance Analyzer (HP192A)를 이용하여 측정하였으며, 항온챔버 내에 시편을 넣고 $30 \sim 120^\circ\text{C}$ 까지 온도를 변화시키면서 유전상수의 변화를 측정하여 온도계수를 구하였다. 마이크로파 영역에서의 유전특성(ϵ_r , Q)은 약 5 GHz에서 Hakki-Coleman 방법으로 측정하였다.¹⁵⁾ 한편, 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 시편의 크기와 유전상수의 온도계수(ϵ_r)에 의하여 결정되며 다음과 같은 관계식으로 표현된다.^{1, 16, 17)}

$$\tau_f = -[\alpha_L + (\tau_{\epsilon_r}/2)] \quad (1)$$

여기서, α_L 는 열팽창계수이다. 세라믹스의 열팽창계수(α_L)는 조성에 크게 의존하지 않기 때문에 본 연구에서는 측정된 1MHz에서의 유전상수의 온도계수(τ_{ϵ_r})로부터 식 (1)을 이용하여 공진 주파수의 온도계수를 계산하였다. 이 때 열팽창계수는 항상 $10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 라고 가정하였다.⁴⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 BNT 결정구조에서의 Bi 치환위치

그림 1은 1320°C 에서 소결된 $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ (BNT)와 Bi_2O_3 가 각각 15 mol %씩 치환된 $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{0.85}\text{Bi}_{0.15})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ (BNBT), $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4(\text{Ti}_{0.925}\text{Bi}_{0.075})\text{O}_2$ (BNTB) 시편의 X선 회절모양이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 BNT 시편과 BNBT 시편은 114 단일상($\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$)이며, BNTB 시편의 경우 114상에 113상($\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$)이 일부 섞여 있다. 이로부터 BNBT 시편에서는 첨가된 Bi가 114상의 격자 내에 모두 치환

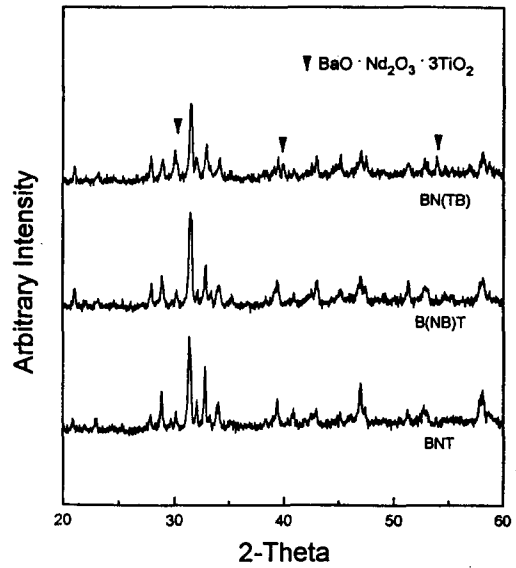


Fig. 1. XRD patterns of BNT, BNBT, and BNTB ceramics sintered at 1320°C .

치환되었으나 BNTB 시편에서는 첨가된 Bi가 114격자 내에 치환되지 않았음을 알 수 있다. 즉, Bi는 BNT 114상의 Ti 자리에는 치환되지 않고 Nd 자리에 치환된다.

1320°C 와 1400°C 에서 소결된 BNT, BNBT, BNTB 시편의 주사전자현미경 사진을 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 (a)와 (b)로부터 BNT 시편은 봉모양의 입자를 가지며 소결온도가 증가됨에 따라 평균입자크기가 증가되었음을 알 수 있다. Bi가 첨가된 BNBT 시편의 미세구조는 그림 2의 (c), (d)와 같으며 BNT와 같이 봉모양의 입자로 되어 있으며 BNT보다 더 큰 입자크기를 보이고 있다. 또한 BNT와 마찬가지로 소결온도가 증가됨에 따라 입자크기가 증가되었다. 한편 그림 2의 (e)와 (f)로부터 BNTB 시편의 경우 봉모양의 입자들 사이에 판상의 입자(그림내에 화살표로 표시된 입자)가 함께 존재함을 알 수 있는데, 이러한 판상입자는 그림 1의 X선 회절모양에서 관찰된 113상이라고 판단된다.

그림 3은 소결온도에 따른 시편의 밀도변화이다. BNT 시편의 경우 소결온도가 1320°C 에서 1400°C 까지 증가될 때 소결밀도는 계속 증가하였다. 그리고 Bi가 첨가된 BNBT와 BNTB 조성의 경우 소결온도가 증가될 때 1340°C 에서 최대 값을 보인 후 다시 감소하였다. 또한 1360°C 이하의 소결온도에서는 Bi가 첨가된 BNBT와 BNTB 조성이 Bi가 첨가되지 않은 BNT 조성보다 더 높은 소결밀도를 보이고 있다. 이로부터 BNT 조성에 Bi를 첨가함으로써 최적 소결온도를 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

소결온도에 따른 유전상수의 변화를 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림에서 BNTB 조성의 유전상수는 BNT와 BNBT 조성보다 낮은 값을 보이고 있는데 이는 BNTB 조성의 경우 앞서 설명한 바와 같이 유전상수가 낮은 113상이 114상과 함께 존재하기 때문이라고 판단된다. 한편, BNT 조성의 경우 소결온도 증가에 따라 유전상수가 증가하

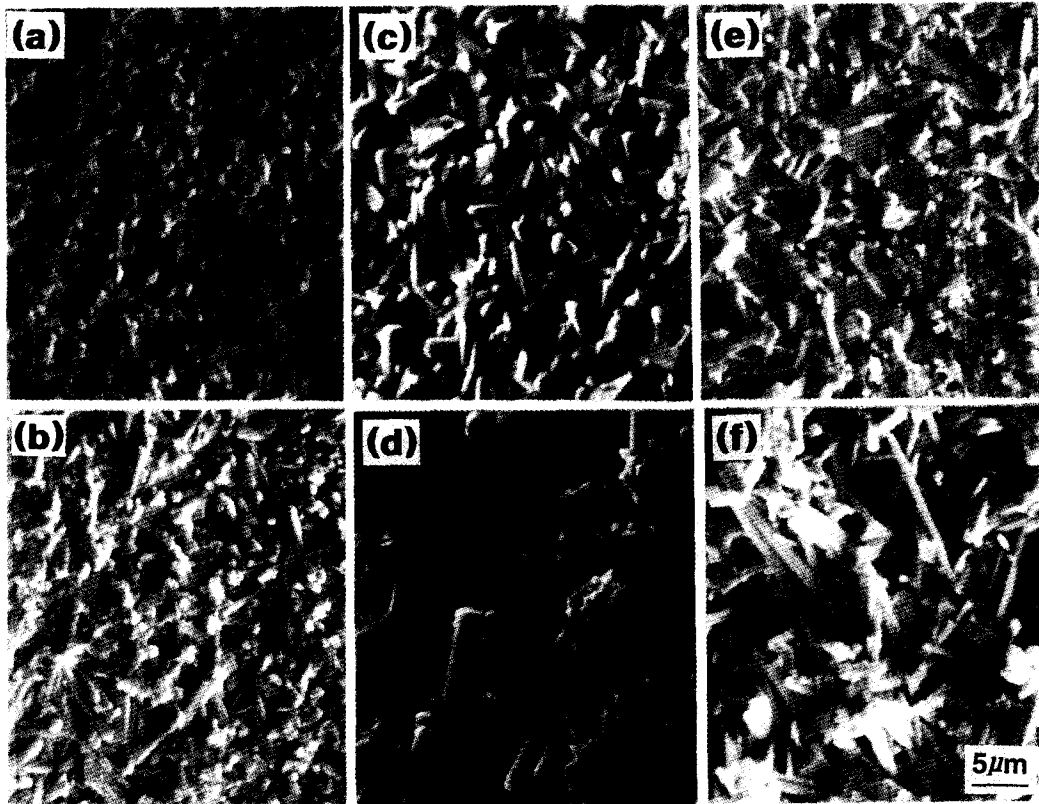


Fig. 2. SEM micrographs of BNT sintered at 1320°C(a) and 1400°C(b), BNBT sintered at 1320°C(c) and 1400°C(d), and BNTB sintered at 1320°C(e) and 1400°C(f).

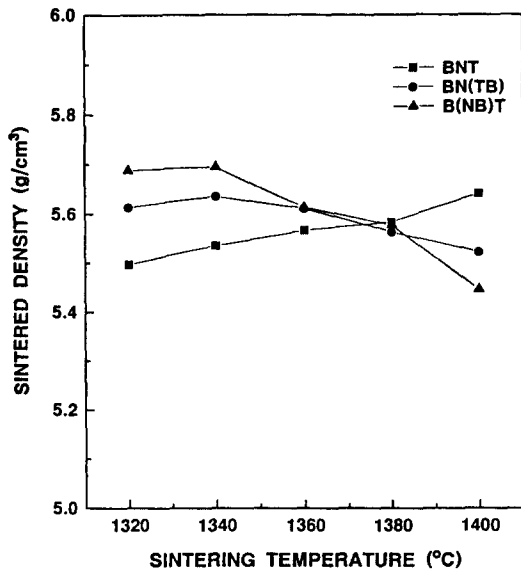


Fig. 3. Sintered density changes with temperature in BNT, BNBT, and BNTB ceramics.

였으며 BNBT 조성의 경우는 소결온도증가에 따라 유전상수가 감소하였다. BNT와 BNBT 조성의 이러한 소결온도에 따른 유전상수의 변화는 그림 3의 소결온도에 따른 밀도의 변화와 유사하며, 따라서 소결온도에 따른 밀도의 변화가 유전상수의 변화에 대한 주요 원인이라고 생각된다.

표 1은 BNT, BNBT, BNTB 시편의 유전상수의 온도계

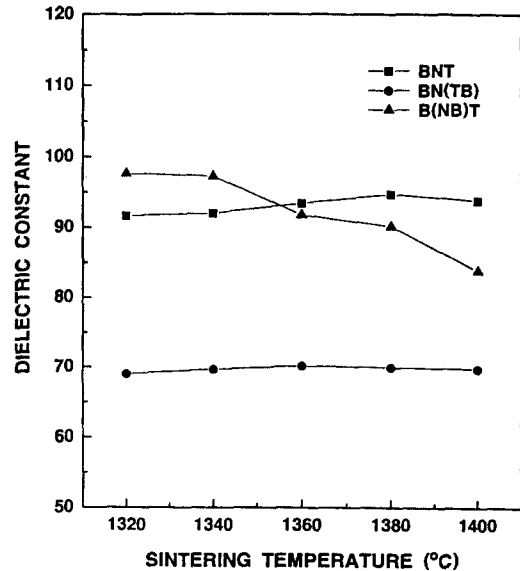


Fig. 4. Dielectric constant changes with sintering temperature in BNT, BNBT, and BNTB ceramics.

수 (τ_{σ})를 측정된 값이다. BNT 조성은 유전상수의 온도계수가 -115 ppm/°C의 값을 가졌다. 표에서 볼 수 있는 것처럼 Bi가 격자 내에 치환된 BNBT 조성의 온도계수는 +25 ppm/°C로 크게 변화하였으나 첨가된 Bi가 격자 내에 치환되지 못한 BNTB 조성의 경우 온도계수가 -81 ppm/°C로 BNT 조성의 온도계수와 큰 차이가 없었다.

Table 1. Temperature coefficients of dielectric constants in BNT, BNBT, and BNTB ceramics sintered at 1340°C.

compositions	τ_{ϵ_r} (ppm/°C)
$\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$	-115
$\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{0.85}\text{Bi}_{0.15})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$	+25
$\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4(\text{Ti}_{0.925}\text{Bi}_{0.075})\text{O}_2$	-81

3.2 Bi 치환 량에 따른 물성의 변화

앞서의 실험에서 Bi가 BNT 격자 내에 치환된다고 확인된 $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ 조성에서 Bi의 치환 량을 $x=0$ 에서 $x=0.2$ 까지 0.04 간격으로 변화시킨 시편을 제조하고 물성을 조사하였다. 소결은 앞서의 실험에서 밀도가 가장 높았던 1340°C로 고정하였다. 그림 5는 Bi 치환 량에 따른 X선 회절모양의 변화이다. 모든 조성에서 114 단일 상만이 관찰되었다. 이로부터 $x=0.2$ 까지 Bi는 BNT 격자에 모두 치환됨을 알 수 있다. 그림 6은 Bi 첨가량에 따른 미세구조의 변화이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Bi 치환 량이 증가함에 따라 평균입자크기가 계속 증가하였다.

Bi가 치환된 $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ 조성의 고주파 유전특성은 그림 7과 같다. Bi 치환 량이 증가함에 따라 유전상수는 84에서 108로 계속 증가하였으며 $Q \cdot f$ 는 Bi

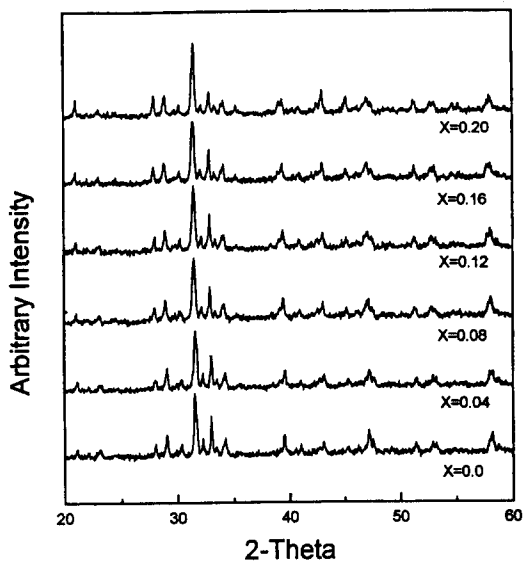


Fig. 5. XRD patterns of $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ ceramics with $x=0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16,$ and 0.20 .

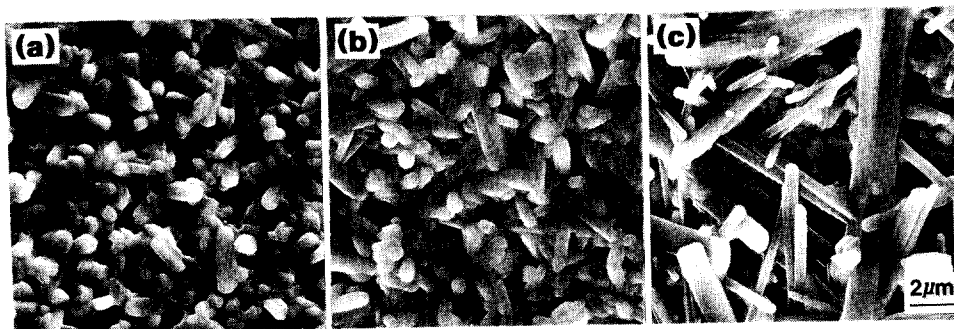


Fig. 6. SEM micrographs of $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ ceramics with $x=0, 0.04,$ and 0.20 .

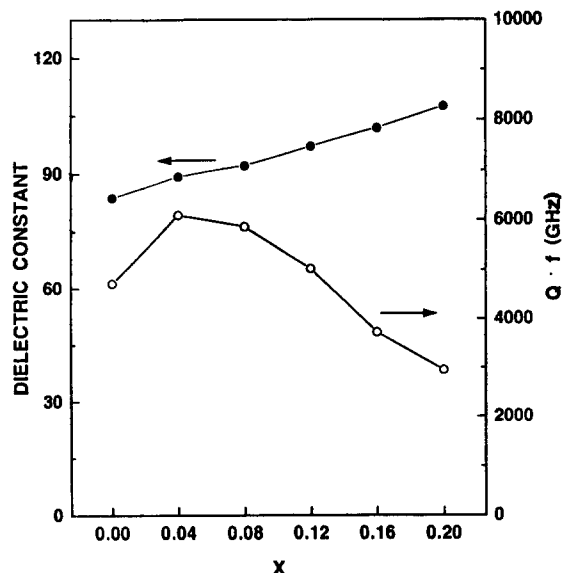


Fig. 7. Microwave dielectric properties with Bi_2O_3 content in $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ ceramics.

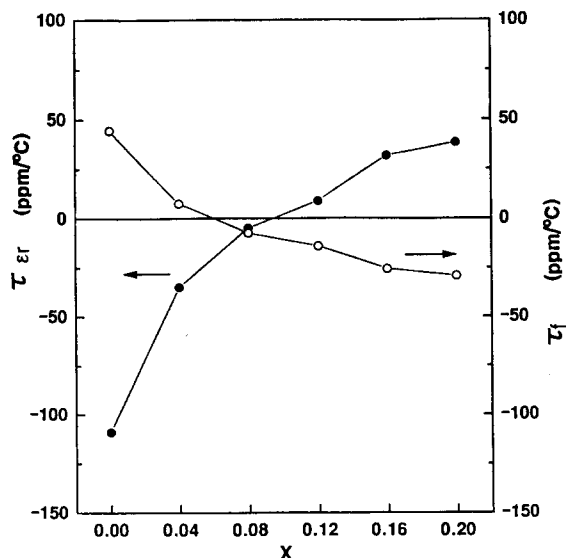


Fig. 8. Temperature coefficient of a dielectric constant (τ_{ϵ_r}) and temperature coefficient of a resonant frequency (τ_f) with Bi_2O_3 content in $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ ceramics.

치환 량이 $x=0.04$ 인 조성에서 6951 GHz로 최대 값을 보였다. 한편 Bi가 치환된 BNBT 조성의 유전상수의 온도에 따른 변화를 1 MHz에서 측정하여 유전상수의 온도계수

(τ_{σ})를 구하고 이를 그림 8에 나타내었다. 또한, 이 값으로부터 공진 주파수의 온도계수(τ_f)를 식 (1)을 이용하여 계산하고 이를 그림 8에 함께 나타내었다. 그림으로부터 Bi 치환량이 $x=0$ 에서 $x=0.2$ 까지 증가함에 따라 유전상수의 온도계수는 -108 ppm/°C에서 40 ppm/°C까지 계속 증가하였으며 공진 주파수의 온도계수는 40 ppm/°C에서 -30 ppm/°C까지 계속 감소되었음을 알 수 있다. 또한 Bi 치환량이 $x=0.04$ 와 $x=0.08$ 사이인 조성에서 공진 주파수가 0이 됨을 알 수 있다. 즉 그림 7과 8을 종합적으로 판단하면, Bi 치환량이 $x=0.04$ 와 $x=0.08$ 사이인 조성이 가장 우수한 마이크로파 유전특성을 가졌음을 알 수 있고 이 때의 값은 유전상수(ϵ_r)는 $89\sim 92$, $Q \cdot f$ 는 $5855\sim 6091$ GHz, 그리고 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 $-7.5\sim 7.5$ ppm/°C이었다.

4. 결 론

BaO · Nd₂O₃ · 4TiO₂ (BNT)에 Bi₂O₃가 15mole% 첨가된 BaO · (Nd_{0.85}Bi_{0.15})₂O₃ · 4TiO₂ (BNBT)와 BaO · Nd₂O₃ · 4(Ti_{0.925}Bi_{0.075})O₂ (BNTB)의 조성을 갖는 세라믹스를 제조하여 물성을 조사하였다. 첨가된 Bi는 BNT구조의 Nd자리에 치환되며, Bi 치환으로 BNT 세라믹스의 입자크기가 증가하였으며 소결온도는 감소하였다. Bi가 치환된 BNBT조성의 유전상수는 BNT 조성과 유사한 값을 보였으며 유전상수의 온도계수(τ_{ϵ})는 -115 ppm/°C에서 $+25$ ppm/°C로 크게 증가하였다.

한편, BaO · (Nd_{1-x}Bi_x)₂O₃ · 4TiO₂ 조성에서 Bi 치환량에 따른 물성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. BaO · (Nd_{1-x}Bi_x)₂O₃ · 4TiO₂ 조성에서 Bi 치환량이 $x=0$ 에서 $x=0.2$ 가 될 때까지 격자 내에 모두 고용되어 114 단일 상을 형성하였으며 Bi 치환량의 증가에 따라 입자크기가 계속 증가하였으며, 마이크로파영역에서 측정된 유전상수는 84에서 108까지 계속 증가하였고 공진 주파수의 온도계수는 44 ppm/°C에서 -30 ppm/°C까지 계속 감소하였다. BaO · (Nd_{1-x}Bi_x)₂O₃ · 4TiO₂ 조성에서 Bi 치환량이 $x=0.04$ 에서 0.08 사이일 때, 유전상수(ϵ_r)는 $89\sim 92$, $Q \cdot f$ 는 $5855\sim 6091$ GHz, 그리고 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 $-7.5\sim 7.5$ ppm/°C로 가장 양호한 마이크로파 유전특성이 얻어졌다.

참 고 문 헌

1. W. Wersing, *Electronic Ceramics*, pp. 67, B. C. H. Steele, Elsevier, London, (1991)
2. K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (4), 278-281 (1984)
3. D. Kolar, S. Gaberscek, Z. Stadler and D. Suvorov, *Ferroelectrics*, **27**, 269 (1980)
4. A. Yamada, Y. Utsumi and H. Watarai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2350 (1991)
5. X. M. Chen, Y. Suzuki and N. Sato, *J. Mat. Sci.: Materials in Electronics*, **6**, 10 (1995)
6. J. D. Mercurio, M. Manier and B. Frit, *Mater. Lett.*, **8** (3, 4), 112-113 (1989)
7. D. Kolar, S. Gaberscek and B. Volasek, *J. Solid State Chem.*, **38**, 158-164 (1981)
8. T. Jaakola, J. Mottonen, A. Uusimaki, R. Rautioaho and S. Leppavuori, *Ceram. Int.*, **13**, 151 (1987)
9. J. Takahashi, T. Ikegami and K. Kageyama, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (8), 1873 (1991)
10. H. Ohsato, T. Ohhashi, S. Nishigaki, T. Okuda, K. Sumiya and S. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(9B), 4323 (1993)
11. 김희도, 김진호, 조상희, 한국요업학회, **31** (9), 995 (1994)
12. J. M. Durand and J. P. Boilot, *J. Mat. Sci. Lett.*, **6**, 134 (1987)
13. F. Azough, P. Setasuwon and R. Freer, *Ceramic Transaction 53: Materials and Processes for Wireless Communications*, pp. 215, T. Negas and H. Ling, The American Ceramic Society, Ohio, USA (1995)
14. M. Valant, D. Suvorov and D. Kolar, *J. Mat. Res.*, **11** (4) 928 (1996)
15. B. W. Hakki and P. D. Coleman, *IRE Trans. Microwave Theory & Tech.*, **8**, 402 (1960)
16. E. I. Colla, I. M. Reaney and N. Setter, *J. Appl. Phys.*, **74**, 3414 (1993)
17. M. Onoda, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama and S. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 1707 (1982)