

(Ba,Pb)O · Nd₂O₃ · 5TiO₂의 마이크로파 유전특성

김복희 · 윤연현*

전북대학교 재료공학과

*LG 반도체

(1996년 7월 22일 접수)

Microwave Dielectric Properties of (Ba,Pb)O · Nd₂O₃ · 5TiO₂ Ceramics

Bok-Hee Kim and Yeon-Hyeon Yun*

Dept. of Mater. Eng., Chonbuk Nat. Univ.

*Dept 1 of Process Eng., LG Semicon Co., Ltd

(Received July 22, 1996)

요 약

(Ba_{1-x}Pb_x)O · Nd₂O₃ · 5TiO₂ (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0)의 조성에 대하여 결정상, 미세구조, 마이크로파대에서의 유전특성(유전상수, Q값) 및 공진주파수의 온도계수 등을 조사하였다. x가 0.0~0.5에서는 Ba와 Pb가 치환고용함에 의하여 결정상이 BaNd₂Ti₅O₁₄와 동일한 구조를 보였으며 x가 0.6에서부터는 적은 양이지만 새로운 상인 Nd₄Ti₉O₂₄와 Pb_{0.5}Nd_{0.5}TiO_{3.25}가 생성하기 시작하였다. Ba를 Pb로 완전히 치환한 조성에서는 고용체의 결정 구조인 BaNd₂Ti₅O₁₄는 보이지 않고 주결정상이 Pb_{0.5}Nd_{0.5}TiO_{3.25}이었으며 미량의 Nd₄Ti₉O₂₄를 포함하였다. 마이크로파대에서 가장 좋은 특성을 보이는 조성은 (Ba_{0.5}Pb_{0.5})O · Nd₂O₃ · 5TiO₂으로 유전율이 92, Q값이 948(4.9 GHz), 공진주파수의 온도계수가 0을 보였다.

ABSTRACT

Crystal phase, microstructure and dielectric constant (ϵ_r), quality constant (Q factor) and temperature coefficient of resonance frequency (τ_r) at microwave frequencies of (Ba_{1-x}Pb_x)O · Nd₂O₃ · 5TiO₂ with various compositions (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0) were studied. Crystalline phase in the range of x=0.0 to 0.5 was the BaNd₂Ti₅O₁₄. XRD patterns showed that (Ba,Pb)O · Nd₂O₃ · 5TiO₂ solid solution was formed by substituting Pb for Ba in this range. But in the range above x=0.6, the small amount of new crystalline phases (Nd₄Ti₉O₂₄ and Pb_{0.5}Nd_{0.5}TiO_{3.25}) were detected in addition to the main phase of (Ba,Pb)O · Nd₂O₃ · 5TiO₂. The composition of (Ba_{0.5}Pb_{0.5})O · Nd₂O₃ · 5TiO₂ was found to have reasonably good microwave properties such as $\epsilon_r=92$, Q=948 at 4.9 GHz, and nearly 0 ppm/°C of τ_r .

Key words: Microwave, Dielectrics, (Ba_{1-x}Pb_x)O · Nd₂O₃ · 5TiO₂, Quality factor, Temperature coefficient of resonance frequency

1. 서 론

현대는 정보산업사회로 휴대용 및 자동차 전화등의 이동통신과 인공위성을 통한 직접 위성방송등에의 마이크로파의 이용이 급증함에 따라 마이크로파 유전체 세라믹스의 요구가 증가되고 있다.

마이크로파에서 사용되는 유전체는 (1) 공진기의 소형화를 위하여 유전상수가 높아야 하며, (2) 공진기의 손실을 적게 하기 위하여 품질계수가 커야 하고, (3) 온

도변화에 따른 공진주파수 안정화를 위하여 유전체의 공진주파수의 온도계수가 적어야 하는 등의 특성을 갖추어야 한다. 이러한 특성을 만족시키기 위하여 BaO계¹⁻⁶⁾, PbO계^{7,8)} 등 많은 연구가 이루어지고 있다. BaO를 포함하는 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계에서 BaNd₂Ti₅O₁₀, BaNd₂Ti₄O₁₂, BaNd₂Ti₅O₁₄ 등의 결정상이 유전율이 45~83, 품질계수가 1500~3000으로 마이크로파대에서 매우 유용한 유전재료로써 알려져 있다^{9,10)}.

본 연구에서는 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계의 BaNd₂Ti₅O₁₀,

BaNd₂Ti₄O₁₂ 중에서 유전율이 83이고 품질계수가 2100으로 비교적 높은 값을 갖는 BaNd₂Ti₅O₁₄를 기본조성으로 하고 이 조성중 Ba를 Pb와 치환시키는(Ba_{1-x}Pb_x)·Nd₂O₃·5TiO₂를 조성으로 선정하여 결정상, 고용관계, 마이크로파대에서의 유전특성 및 공진주파수를 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시약은 순도가 99.9%인 BaCO₃(Hayashi pure chemical Co.), Nd₂O₃(Strem chemicals Co.), TiO₂(CERAC, Co.), PbO(Aldrich Chemical Co.)이었다. 조성은 비교적 높은 유전상수를 갖는 것으로 알려진 BaO·Nd₂O₃·5TiO₂를 기본으로 하여 Ba를 Pb로 치환시키는 (Ba_{1-x}Pb_x)O·Nd₂O₃·5TiO₂(x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0)로 하였다.

시약은 (Ba_{1-x}Pb_x)O·Nd₂O₃·5TiO₂ 조성에 맞도록 0.1 mg까지 칭량하여 혼합중 불순물이 혼입하지 않도록 polyethylene제 pot에 넣고 지르코니아 볼, 그리고 메칠알콜을 이용하여 조합물을 24시간 혼합한 후 건조하였다. 건조물은 디스크 형태로 성형하여 PbO 휘발을 억제하기 위하여 MgO 도가니에 넣고 뚜껑을 하여 300°C/hr의 승온 속도로 1000~1150°C까지 가열하고 2시간 유지하여 하소하였다. 하소물은 혼합할 때 사용한 pot와 볼을 사용하여 다시 24시간 분쇄 및 혼합하여 건조하였으며, 잔존하는 알콜들을 제거하기 위하여 500°C에서 1시간 열처리 하였다. 이와같이 합성된 분말에 PVA 수용액(5 wt%) 2 wt%를 첨가하여, 1차로 400 kg/cm²의 압력으로 20 mm^φ×10 mm^h 원판형 및 4×4×30 mm의 bar로 성형하였다. 이것을 다시 정수압 가압기(Nikkiso CLA-22-60)를 사용하여 2 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형체는 MgO 도가니에 넣어 뚜껑을 한 다음, 300°C/hr의 승온 속도로 1250~1350°C까지 가열하고 각 최고 온도에서 5시간 유지하여 소결체를 제조하였다.

제조된 소결체는 표면 조도(粗度)가 Q값을 저하시키는 원인이 되므로 #1200 SiC 연마제와 연마기를 사용하여 소결체의 양면을 잘 연마하고 크기와 무게를 측정하여 밀도를 계산하였다. 연마된 시편은 소결온도로부터 50°C 낮은 온도에서 30분간 thermal etching하고 표면의 미세구조를 주사전자 현미경(Hitachi X-650)으로 관찰하였으며, 소결체를 분쇄하여 X선회절 분석기(Rigaku Co., Model D/max-III A)로 결정상을 분석하였다. 또한, 각 조성의 선열팽창계수는 열팽창 측정장치(Rigaku-TAS 100)를 사용하여 측정하였다.

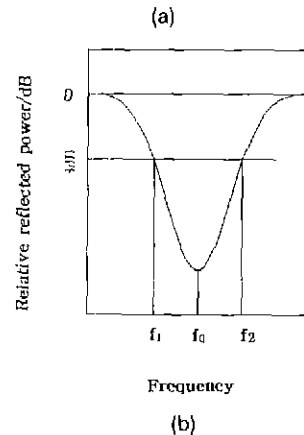
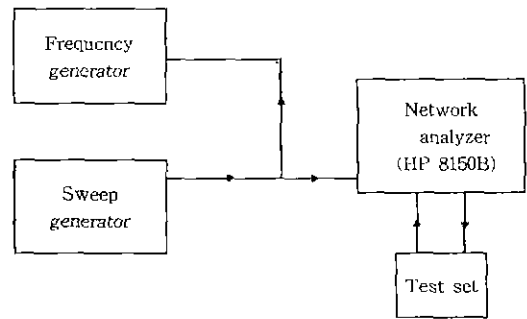


Fig. 1. Schematic diagram of measurement circuit. (a) Measurement circuit (b) Measured data

소결체의 전기적 특성은 Fig. 1(a)의 개략도에서 보여 주는 회로를 구성하여 측정하였다. Network analyzer로는 HP 8150B를 사용하여 Hakki-Coleman의 유전체 공진방법으로¹¹⁾ 마이크로파대에서 TE₀₁₆ resonant mode로 공진 주파수를 측정하였으며, Fig. 1(b)와 같은 결과를 얻었다. 얻어진 결과로 부터 공진 중심의 주파수를 f₀, 중심으로 부터 3dB 대역폭을 이루는 주파수중 낮은 쪽을 f₁, 높은 쪽을 f₂로 하여 식(1)와 같이 Q값을 계산하였다.

$$Q = \frac{f_0}{f_2 - f_1} \quad (1)$$

시편의 양면에 Ag전극을 부착하여 test chamber(Test Chamber Sounder and Association Co., 4220A)와 LCR meter(HP 4284A)를 사용하여 -40~130°C의 범위에서 1 MHz로 유전상수를 측정하였다.

유전율의 온도계수는 온도변화에 따른 유전상수의 변화로부터 식(2)를 이용하여 계산하였다.

$$\tau_e \approx (\partial \epsilon_r / \partial T)(1/\epsilon_r) \quad (2)$$

τ_t : the temperature coefficient of dielectric constant

T: temperature

ϵ_r : dielectric constant

공진주파수의 온도계수(τ_t)는 앞에서 구한 유전상수의 온도계수와 선열팽창계수(α_L)로부터 식(3)으로 계산하였다.

$$\tau_t = -\tau_r / 2 - \alpha_L \quad (3)$$

α_L : temperature coefficient of linear expansion

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료의 합성

반응이 완료되는 온도를 찾기 위하여 우선 BaO·Nd₂O₃·5TiO₂의 Ba의 1/2을 Pb로 치환한 (Ba_{0.5}Pb_{0.5})·Nd₂O₃·5TiO₂ 조성의 혼합물을 1000~1150°C에서 2시간 가열하여 반응시키고 X선 회절분석하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. 1000°C에서 합성한 시료의 회절피크에는 출발원료인 BaCO₃, PbO, Nd₂O₃, TiO₂의 회절도형은 보이지

않았으나 피크가 날카롭지 못하지만, 대부분 BaNd₄Ti₅O₁₄ (이하 BNT라 약칭)의 회절피크와 일부 미지의 피크로 이루어져 있다. 즉, 출발물질의 회절 도형은 보이지 않으나 BNT가 아닌 일부 미지의 피크로 보아 1000°C에서 하소하는 경우에 대부분 출발원료가 반응하여 BNT를 생성했지만, 아직 반응이 완료되지 못했음을 알 수 있다. 1050°C 이상의 합성온도에서는 모두 BNT와 동일한 회절피크를 보였다. BNT중에서 Ba양의 1/2를 Pb로 치환한 조성인데도 BNT와 같은 회절 도형을 보이는 것은 Pb²⁺가 Ba²⁺에 비하여 이온반경의 크기가 약간 작지만 원자가가 동일하여 치환이 잘 일어나므로 동일한 회절도형을 보인다고 생각된다. 이와 같이 온도를 달리하여 시료를 합성하는 경우, 1000°C에서는 반응이 완료되지 않았으며, 1050°C 이상으로 열처리하여야 BNT가 합성되므로 적절한 하소온도를 결정하기 위하여 하소온도 별로 열처리한 합성원료를 형성하고 1325°C에서 5시간 소성하여 밀도를 측정하였다. 밀도를 측정된 결과, 1000과 1050°C에서 합성한 분말(5.45 g/cm³) 이외는 모두 5.6 g/cm³을 보였다.

따라서 본 실험에서는 1100°C를 하소온도로 하여 모든 시료를 합성하였으며, 합성한 시료의 X선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 x가 0.0~0.5에서는 모두 동일한 X선 회절피크를 보이는데 이것은 Ba와 Pb가 치환하여 고용체를 형성하기 때문이라 생각된다. 그러나 x가 0.6에서 부터는 미량이지만 새로운 상과 Nd₄Ti₉O₂₄(이하 NT라 약칭)이 생성되기 시작하였다. Ba를 완전히 Pb로 치환한 x=1.0의 경우에는 새로운 결정상과 미량의 NT상이 혼재하며 BNT상은 확인할 수 없었다.

x가 0.8까지는 주결정상이 동일한 BNT 회절피크를

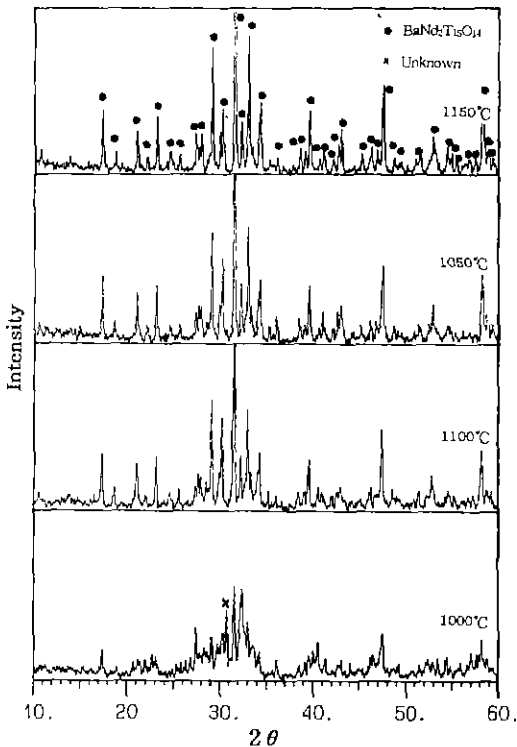


Fig. 2. XRD patterns of (Ba_{0.5}Pb_{0.5})O·Nd₂O₃·5TiO₂ calcined at various temperatures.

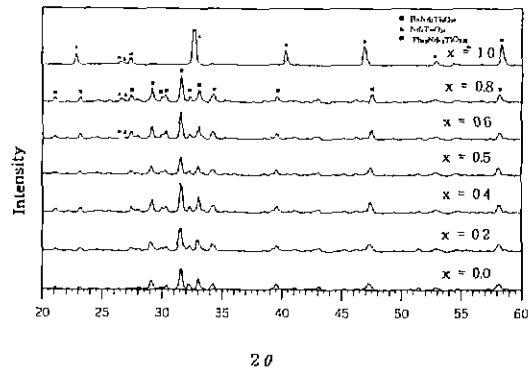


Fig. 3. XRD patterns of (Ba_{1-x}Pb_x)O·Nd₂O₃·5TiO₂ series calcined at 1100°C.

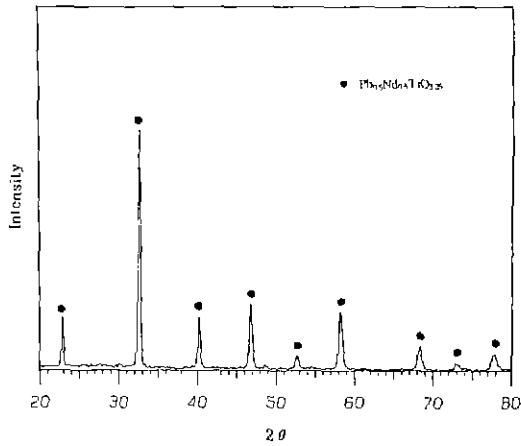


Fig. 4. XRD pattern of $Pb_{0.5}Nd_{0.5}TiO_{3.25}$ calcined at $1200^{\circ}C$.

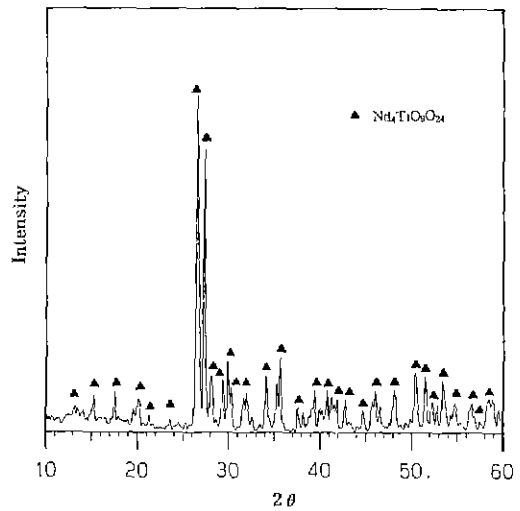


Fig. 5. XRD patterns of $Nd_4Ti_9O_{24}$ calcined at $1200^{\circ}C$.

보이는데 대하여 Ba의 전량이 Pb로 치환된 조성에서는 BNT 결정구조를 갖지 못하고 전혀 다른 결정을 생성하였다. 이 조성의 결정상은 JCPDS card를 이용하여 확인한 결과 피크의 강도와 회절도형이 BaO, PbO, Nd_2O_3 및 TiO_2 계 조성을 갖는 JCPDS card와 일치하는 결정상은 없었고 조성이 전혀 다른 $Nd_{0.5}Sr_{0.5}VO_{2.95}$ 와 동일하였다. NT의 경우에는 출발조성에 포함되어 있는 성분으로 NT의 결정임을 확인할 수 있었으나 $Nd_{0.5}Sr_{0.5}VO_{2.95}$ 는 출발조성과 전혀 다르므로 이러한 결정이 생성될 수는 없다. 그래서 $Nd_{0.5}Sr_{0.5}VO_{2.95}$ 중 2가의 Sr은 Pb로, Nd는 Nd 그대로, V는 Ti로 치환하여 $PbO \cdot 1/2Nd_2O_3 \cdot 2TiO_2$ 의 조성을 임의로 구성하였다. 이 조성을 앞에서의 실험과 같은 공정으로 혼합하고 $1200^{\circ}C$ 에서 2시간 하소하여 X선 회절분석하였으며 그 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 생성된 결정상은 $Nd_{0.5}Sr_{0.5}VO_{2.95}$ 와 동일한 결정 구조이고 다른 결정상이 보이지 않았으므로 $Pb_{0.5}Nd_{0.5}TiO_{3.25}$ 조성을 갖는 결정구조(이하 PNT라 약칭)임을 확인할 수 있었고, 또한 새로 제조한 PNT 결정상과 x가 1.0인 조성의 주결정상과 동일함을 확인하였다.

NT결정상의 유전특성과 결정구조를 조사하기 위하여 $4Nd_2O_3 \cdot 9TiO_2$ 를 조성으로 하여 앞서와 동일한 실험공정으로 제조하였다. $1200^{\circ}C$ 에서 2시간 하소하여 $Nd_4Ti_9O_{24}$ 결정구조를 얻었고, 이것을 Fig. 5에 나타내었다.

새로이 생성한 이들 두 결정상은 Fig. 3에서 x가 0.6에서부터 NT상이 $26^{\circ} \sim 28^{\circ}$ 부근에서 생성하였음을 확인할 수 있었고, 마량의 PNT상이 NT상과 마찬가지로 x가 0.6에서부터 $33^{\circ} \sim 47^{\circ}$ 에서 생성하였음을 확인할 수

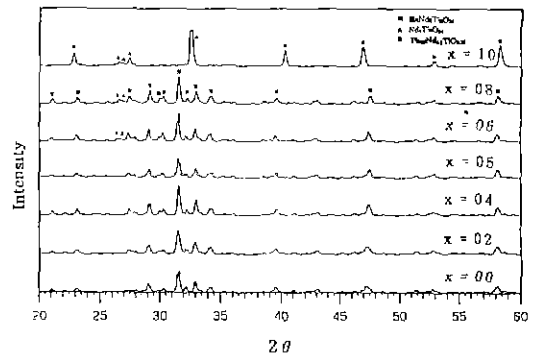


Fig. 6. XRD patterns of $(Ba_{1-x}Pb_x)O \cdot Nd_2O_3 \cdot 5TiO_2$ series sintered at $1325^{\circ}C$.

있었다. 이 결과로부터 Ba와 치환고용하는 Pb의 양이 x가 0.6 즉 0.6몰분율 이상에서부터 새로운 결정상이 생성하는 것으로 보아 Ba와 치환 고용할 수 있는 Pb의 양은 0.6몰분율 근방이라 생각된다.

3.2. 소결체의 결정상 및 미세구조

$1275, 1300, 1325^{\circ}C$ 에서 소결한 $(Ba_{1-x}Pb_x)O \cdot Nd_2O_3 \cdot 5TiO_2$ 는 $1325^{\circ}C$ 소성에서 $5.55 \sim 5.7 \text{ g/cm}^3$ 범위로 가장 높은 밀도를 보였으며, Pb 양이 증가할수록 밀도가 증가하는 경향을 보였다. 소결체의 결정상은 소성온도에 영향을 받지 않고 모두 $1100^{\circ}C$ 에서 합성한 분말의 X선 회절피크와 일치하였으며 그중 $1325^{\circ}C$ 에서 소성한 소결체의 결정상을 Fig. 6에 나타내었다. 즉, 합성시에 생성한 결정상이 소성온도의 변화에도 그대로 유지되면서 소결

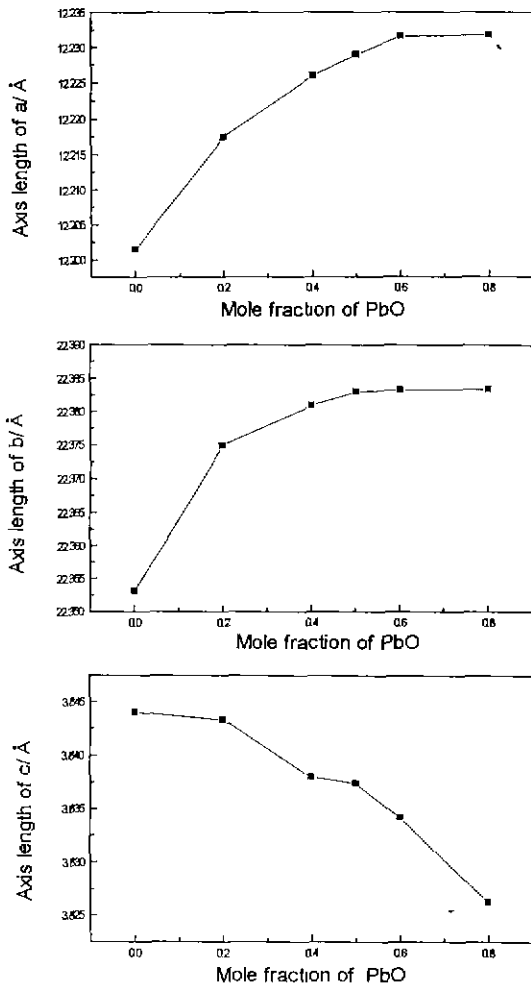


Fig. 7. Lattice parameter changes of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{O}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 5\text{TiO}_2$ series.

이 일어났음을 알 수 있다. 또한, 소성온도의 변화에 무관하게 $x=0.5$ 까지는 BNT 결정구조이나, $x=0.6$ 및 0.8 에서는 미량이나마 PNT와 NT가 생성되기 시작하였고 $x=1.0$ 에서는 주결정상이 PNT이었다.

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{O}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 5\text{TiO}_2$ 의 Ba와 Pb의 치환고용은 이들의 이온반경이 달라 격자상수의 변화가 예상되므로 1300°C 에서 소성한 소결체를 미세하게 분쇄하고 NBS의 Si를 표준시료로 하여 $0.25^\circ/\text{sec}$ 의 scan speed로 정밀하게 X선 회절분석하였다. 얻어진 X선 회절피크로부터 격자상수를 계산하고 그 값은 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 a 및 b는 Pb의 증가로 증가하고 c는 적어지고 있다.

비교적 높은 밀도를 보이는 1325°C 소성 시편의 표면을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 8과 같다. Pb가 첨가되기 시작한 $x=0.2$ 의 시편에서부터 일부 침상이 생성하였고, Pb의 양이 증가하여 $x=0.5$ 에서는 결정립이 크게 성장하기 시작하였다. $x=0.6$ 에서는 일부의 결정립이 $x=0.5$ 까지와는 달리 크게 성장하여 있음을 알 수 있고, 그 양상은 Pb 양이 많아질수록 현저하였다. 이같은 현상은 Ba를 Pb로 치환하는 양이 많아짐에 따라 액상 생성온도가 낮아지고, 이 액상이 결정립의 성장에 크게 기여하였을 것으로 예측된다.

3.3. 소결체의 유전특성 조사

Q값은 물질 고유의 성질, 격자결함, 입계, 기공 및 부성분 결정상의 영향등에 의존하므로, 여러 소성온도에서 소성한 소결체중에서 가장 밀도가 높은 시료를 선택하여 마이크로파 대(帶)에서 유전상수, 공진주파수 및 Q값을 측정하였다.

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{O}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 5\text{TiO}_2$ 계는 1325°C 에 소결한 시편이 가장 밀도가 높았으므로, 1325°C 에 소성한 시편을

Table 1. Dielectric Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{O}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 5\text{TiO}_2$ System.

| Specimens (x) | Sintering temperature [$^\circ\text{C}$] | ϵ_r | Q | f_0 [GHz] | τ_f [ppm/ $^\circ\text{C}$] | Thermal expansion [ppm/ $^\circ\text{C}$] | Density [g/cm^3] |
|---------------|--|--------------|------|-------------|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| 0.0 | 1325 | 78 | 363 | 7.8 | -249 | 8.4 | 5.4 |
| 0.2 | 1325 | 87 | 690 | 7.4 | -52 | 8.9 | 5.5 |
| 0.4 | 1325 | 91 | 720 | 4.0 | -31 | 9.4 | 5.6 |
| 0.5 | 1325 | 92 | 948 | 4.9 | 0 | 8.8 | 5.6 |
| 0.6 | 1325 | 95 | 1185 | 3.9 | 26 | 8.8 | 5.7 |
| 0.8 | 1325 | 100 | 1075 | 4.0 | 27 | 8.1 | 5.5 |
| 1.0 | 1325 | 133 | 517 | 3.8 | 480 | 8.9 | 5.5 |

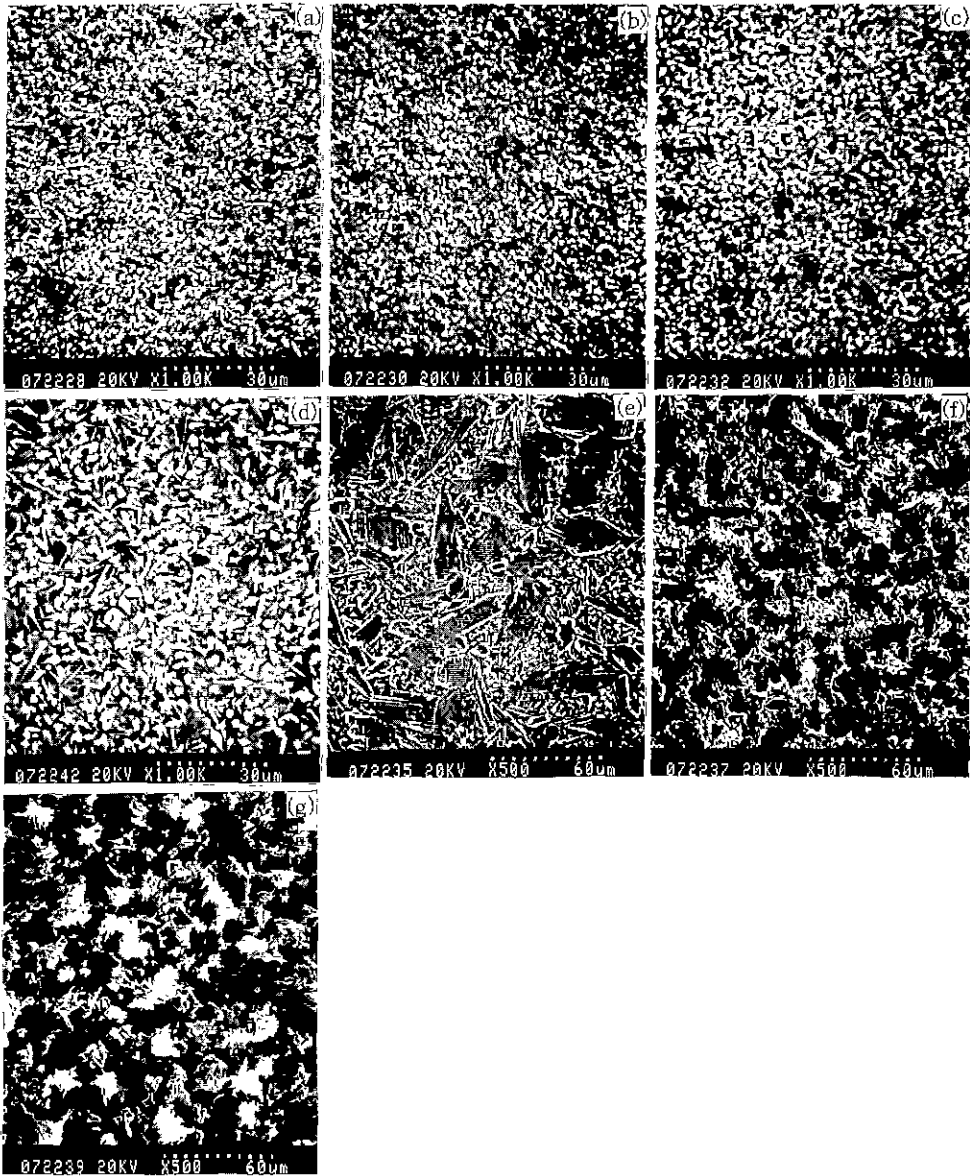


Fig. 8. SEM photographs of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{O}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 5\text{TiO}_2$ series sintered at 1325°C .
 (a) $x=0.0$ (b) $x=0.2$ (c) $x=0.4$ (d) $x=0.5$ (e) $x=0.6$ (f) $x=0.8$ (g) $x=1.0$

소정의 크기로 가공하고 표면을 잘 연마하였다. 그리고 3~10 GHz의 마이크로파대 범위에서 유전특성을 측정하여 Fig. 9, 10, 11에 나타내었으며 Table 1에 정리 수록하였다.

Fig. 9에서 유전상수(ϵ_r)는 Ba와 치환되는 Pb의 양이 많아지면서 증가하는 경향을 보였다. 특히 Ba의 전부를 Pb로 치환한 조성에서는 다른 조성과 달리 결정상이 PNT와 NT로 이루어져 있고 유전상수도 133으로 가장

높게 나타났다. 이것은 새로이 생성한 결정상에 의한 것으로 생각되므로, 새로운 결정상의 유전특성을 확인하기 위하여 순수한 PNT와 NT 결정상을 갖는 소결체를 제조하였다. $1275\sim 1325^\circ\text{C}$ 에서 소결한 PNT의 유전상수는 $156\sim 190$ 이었고, $1375\sim 1425^\circ\text{C}$ 에서 소결한 NT는 $30\sim 40$ 을 보였다. 이와같이 PNT의 유전상수가 매우 높으므로 PNT와 NT로 구성되어 있는 $\text{PbO}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 5\text{TiO}_2$ 에서 유전상수가 133으로 높게 나타난 것으로 생각된다.

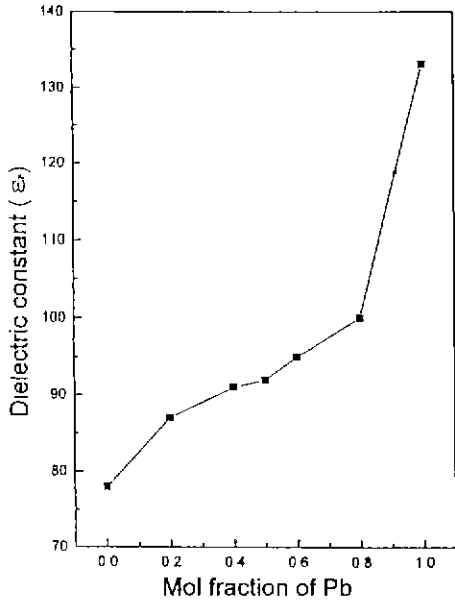


Fig. 9. Variation of dielectric constant with Pb content in (Ba_{1-x}Pb_x)O·Nd₂O₃·5TiO₂ series sintered at 1325°C.

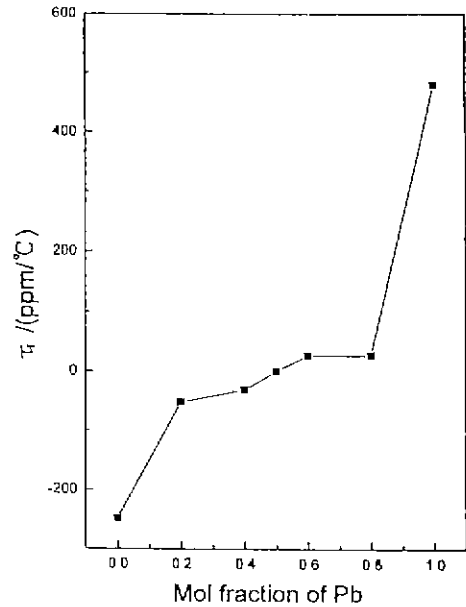


Fig. 11. Variation of temperature coefficient of resonance frequency with Pb content in (Ba_{1-x}Pb_x)O·Nd₂O₃·5TiO₂ series sintered at 1325°C.

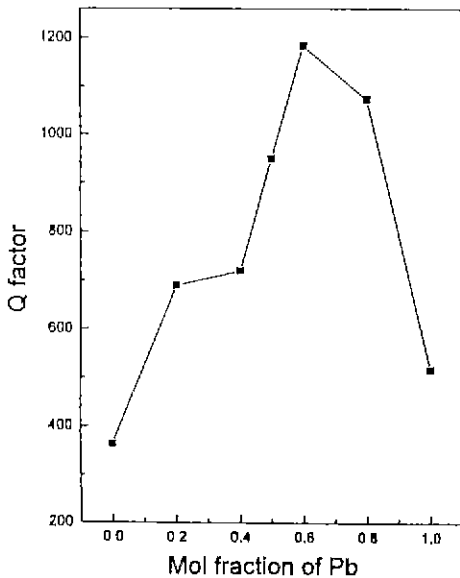


Fig. 10. Variation of quality constant with Pb content in (Ba_{1-x}Pb_x)O·Nd₂O₃·5TiO₂ series sintered at 1325°C.

반면에 NT는 낮은 유전상수를 보이는 결정으로서 PbO의 증가에 따라 유전상수에 큰 영향을 주지 못하였는데, 이는 결정의 양이 미량이고 소결체 전반에 분산

되어 있기 때문으로 생각된다. 이와같은 이유로 PNT상이 없는 BaO·Nd₂O₃·5TiO₂보다 PbO가 치환되어 들어가기 시작하는 x=0.2부터 x=0.8까지 유전상수가 서서히 증가하는 경향을 보였다. 그러나 x=1.0인 조성 즉, Ba 전부를 Pb로 치환한 조성에서는 유전상수가 급격하게 증가하는데 이것은 이 조성에서의 주결정상이 PNT로 이루어졌기 때문으로 생각된다.

Fig. 10에서 Q값은 x=0.0~0.6에서는 증가하였으나 x=0.8부터는 감소하였다. 순수한 PNT 결정상의 Q값은 1275°C 소결체에서 100, 1325°C 소결체에서 200, 1325°C 소결체에서 550을 보였고, NT 결정상은 20~30을 보였다. 이와같이 1325°C에서 새로이 소결한 PNT 소결체의 Q값과 x=1.0 조성의 소결체의 Q값이 잘 일치함을 알 수 있다. 그렇지만 PNT와 NT의 Q값이 작은데도 불구하고 PNT와 NT가 생성되기 시작하는 x=0.6에서 가장 높은 Q값을 나타내었다. 이러한 현상은 새로이 생성한 PNT와 NT의 양이 매우 미량이고 시편에 고루 분산되었기에 Q값에 큰 영향을 주지 않은 것으로 생각된다. 그러나, 그 이상의 Pb 치환에서는 더 많은 양의 PNT와 NT가 생성되었고 그것에 의해 Q값을 감소시키는 원인이 되었다고 생각한다.

Fig. 11에서 공진주파수의 온도계수(τr)는 x=0.2~0.8 범위에서 비교적 작은 값을 가지며 그중 x=0.5에서 가장

작으며 0에 접근 하였다. 주결정상이 BNT로서 PbO가 치환되지 않은 x=0.0인 조성과 주결정상이 PNT로 되어있는 x=1.0인 조성에서의 공진주파수의 온도계수가 매우 크게 나타났다.

ϵ_r , Q, τ_f 를 정리하면 Table 1과 같다. Table 1에서 x=0.0 조성은 BNT 결정상으로 이루어졌으며 ϵ_r 과 Q값이 가장 작고, τ_f 는 가장 컸다. Pb와 치환되는 x=0.2 조성에서부터 ϵ_r 이 증가하기 시작하여 주결정상이 PNT인 x=1.0인 조성까지 계속 증가 하였다. Q값은 치환되는 Pb가 많아지면서 증가하여 PNT와 NT가 생성되기 시작하며 Pb의 고용한계 부근이라 생각되는 x=0.5에서 가장 큰 값을 나타냈다. 그 이상의 Pb가 치환된 조성에서는 Q값이 감소하였다. τ_f 는 치환되는 Pb가 많아지면서 0에 가까워져 x=0.5에서 0이 되며 다시 커졌다. 특히, Pb를 Ba와 1/2 몰분율 치환한 x=0.5에서 유전상수(ϵ_r)가 92, Q가 948, 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 0에 근접하는 좋은 결과를 얻었다.

이상의 결과, 결정상은 0.5 몰분율까지 Ba와 Pb가 치환하고 고용체를 생성하여 동일한 BNT 결정상을 생성하였다. 그러나 0.6 몰분율 부터 미량의 PNT와 NT가 생성하였다. 유전특성으로는 Pb의 양이 증가 할수록 유전상수가 증가하였으며, 공진주파수의 온도계수는 0.5 몰분율에서 0에 근접하는 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 실험에서는 비교적 높은 ϵ_r , Q를 보이는 BaNd₂Ti₅O₁₄를 선정하여 Ba를 Pb와 치환 고용시키는 (Ba_{1-x}Pb_x)Nd₂Ti₅O₁₄(x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0) 조성에 관하여 실험하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Pb의 양이 0.5 몰분율까지는 BaNd₂Ti₅O₁₄ 결정상이 생성하였으나, 그 이상의 Pb에서부터는 미량의 Pb_{0.5}Nd_{0.5}Ti_{0.325}O_{3.25}와 Nd₄Ti₉O₂₄가 생성하기 시작하였다. 그러나 Ba의 전부를 Pb로 치환한 조성에서는 주결정상이 Pb_{0.5}Nd_{0.5}Ti_{0.325}O_{3.25}이고 미량의 Nd₄Ti₉O₂₄가 혼재하였다.

2. PbO가 0.4~1.0 몰분율일 때 유전상수는 90 이상을, Q값은 720~1185를 보였으며, 공진주파수의 온도계수 τ_f 는 -31~26이었다.

3. (Ba_{1-x}Pb_x)O·Nd₂O₃·5TiO₂ 조합중에서 τ_f 가 0에 근접한 가장 작은 값을 갖는 재료는 (Ba_{0.5}Pb_{0.5})O·Nd₂O₃·5TiO₂이며 ϵ_r 및 Q값은 각각 92와 948이었다.

REFERENCES

1. K. Kageyama, "Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-(Sr,Ba)(Ga_{1/3}Ta_{2/3})O₁ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1767 (1992).
2. H. Takahashi, Y. Baba, K. Ezaki, Y. Okamoto, K. Shibata, K. Kuroki and S. Nakano, "Dielectric Characteristics of (A¹⁺_{1/2}A¹⁺_{1/2})TiO₃ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2339 (1991).
3. H.M. O'Bryan, J. Thomson and J.K. Flourde, "A New BaO-TiO₂ Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(10), 450 (1974).
4. T. Negas, G. Yeager, S. Bell and N. Coats, "BaTi₄O₉/Ba₂TiO₂₀ Based Ceramics Resurrected for Modern Microwave Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**(1), 80 (1993).
5. D. Kolar, S. Gaberscek, Z. Stadler and D. Suvorov, "High Stability, Low Loss Dielectrics in the System BaO-Nd₂O₃-TiO₂-Bi₂O₃," *Ferroelectrics*, **27**, 269 (1980).
6. A. Yamada, Y. Utsumi and H. Watarai, "The Effect of Mn Addition on Dielectric Properties and Microstructure of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2350 (1991).
7. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of (PbCa)(MeNb)O₃ at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(9B), 3144 (1992).
8. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of Lead Alkaline Earth Zirconate at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2343 (1991).
9. D. Kolar, S. Gaberscek, B. Volavsek, H.S. Parker and R.S. Roth, "Synthesis and crystal chemistry of BaNd₂Ti₃O₁₀, BaNd₂Ti₅O₁₄, and Nd₄Ti₉O₂₄," *J. Solid State Chem.*, **38**, 158 (1981).
10. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr,Sn)/TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₇-TiO₂ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 278 (1984).
11. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IRE Trans Microwave Theory Tech.*, **8**, 402 (1960).