

(1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스의 결정구조와 마이크로파 유전특성 연구

우창수 · 김민한 · 남 산 · 최창학* · 이확주** · 박현민**
고려대학교 재료공학과, *아모텍 주식회사, **표준과학연구원
(2000년 11월 1일 접수)

Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ Ceramics

Chang-Soo Woo, Min-Han Kim, Sahn Nahm, Chang-Hack Choi*,
Hwack-Joo Lee** and Hyun-Min Park**

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, 1-5 Ka, Seoul 136-701, Korea
*Advanced Materials Technology 17-2, Seoul 137-030, Korea

**New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-600, Korea
(Received November 1, 2000)

초 록

(1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스의 결정구조와 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 시편의 결정구조는 조성에 따라서 변화하였는데, 그 결정구조는 $x \leq 0.1$ 일 때는 능면정 (rhombohedral) 구조를, $0.3 \leq x \leq 0.7$ 에서는 정방정 (tetragonal) 구조를 그리고, $x \geq 0.7$ 일 때 다시 사방정 (orthorhombic) 구조로 바뀌었다. 또한 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스에서 이차상의 두 종류가 발견되었다. $x \leq 0.5$ 인 시편에서는 Nd₄Al₂O₉상이, $x \geq 0.7$ 인 시편에서는 Al-rich상이 발견되었다. x가 증가함에 따라, 유전율 (ϵ_r)과 공진주파수의 온도계수 (τ_f)가 증가하였고, $Q \times f$ 값은 x의 증가에 따라 증가하며, $x=0.5$ 일 때 최대값을 얻었다. 그리고 0.3NdAlO₃-0.7CaTiO₃에서 $Q \times f=46,000$, $\epsilon_r=45$ 그리고 $\tau_f=1.5$ ppm/ $^{\circ}$ C의 우수한 마이크로파 유전특성을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Crystal structure and microwave dielectric properties of (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ ceramics were investigated. The crystal structure of the specimens changed with the composition. The structure was the rhombohedral with $x \leq 0.1$, the tetragonal with $0.3 \leq x \leq 0.7$, and it changed to the orthorhombic structure as x exceeded 0.7. Two types of the second phases were observed in (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ ceramics. For the specimens with $x \leq 0.5$, Nd₄Al₂O₉ phase was observed. Al rich phase was found in the specimens with $x \geq 0.7$. The dielectric constant (ϵ_r) and the temperature coefficient of the resonant frequency (τ_f) increased with the increase of x. The $Q \times f$ value of the specimen increased with x and exhibited the maximum value when $x=0.5$. The microwave dielectric properties of $Q \times f=46,000$, $\epsilon_r=45$ and $\tau_f=1.5$ ppm/ $^{\circ}$ C were obtained for 0.3NdAlO₃-0.7CaTiO₃ ceramics.

Key words : NdAlO₃, CaTiO₃, Microwave, Dielectric properties

1. 서 론

최근 이동·위성통신 부품에 이용하기 위하여 높은 품질 계수 (Q), 안정된 공진주파수 온도계수 (τ_f) 및 높은 유전율 (ϵ_r)을 가진 마이크로파 유전체에 대하여 많은 연구가 진행되어왔다.^{1,2)} 일반적으로 마이크로파 유전체는 유전율이 60 이상인 고유전율 재료, 40~50 정도인 중간유전율 재료 그리고 30 이하의 저손실 재료로 나눌 수 있다. 지금까지는 주로 BaO-Re₂O₃-TiO₂ (Re=rare earth)계와 (Pb,Ca)ZrO₃와 같은 고유전율 유전체와³⁻⁵⁾ Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 및 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 같은 저손실, 저유전율을 가진 복합 페로브스카이트계 유전체에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다.⁶⁻⁸⁾ 하지만 최근에는 중간유전율 ($\epsilon_r > 45$)과 높은 $Q \times f$ ($> 43,000$)를 가진

유전체에 대한 관심이 높아지고 있다. 중간유전율을 가진 대표적인 유전체로 $Q \times f=45,000$, $\epsilon_r=38$ 인 (Zr,Sn)TiO₄가 있다. 이 재료는 비록 높은 품질계수를 가지고 있지만, 유전율이 낮은 단점을 가지고 있다.⁹⁾ (1-x)LaAlO₃-xCa(Sr)TiO₃계에 대해서도 많은 연구가 수행되었고, 특히 0.35LaAlO₃-0.65CaTiO₃ 조성에서 $Q \times f=47,000$, $\epsilon_r=38$, $\tau_f=5$ ppm/ $^{\circ}$ C인 마이크로파 유전 특성을 얻었다고 발표되었다.^{10,11)} 하지만 이 세라믹스도 Q 값은 비교적 높지만 유전율이 낮아 실제 소자에 응용하는데 문제점이 있다. (1-x)La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃-xCa(or Sr)TiO₃ 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성도 연구되었지만 결과는 만족스럽지 못했다.^{12,13)}

선행의 연구결과에 의하면 NdAlO₃는 LaAlO₃와 같이 능면정 구조를 가지고 있고, 유전특성도 LaAlO₃와 유사하다

고 알려져 있다.^{14,15)} 그러므로 SrTiO₃ 또는 CaTiO₃와 NdAlO₃를 혼합하여 고용체를 만들면, 중간유전율대의 유전율과 높은 품질계수를 가진 조성을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성과 결정구조를 조사하였다. 특히 $\epsilon_r > 45$, $Q \times f > 43,000$ 그리고 $\tau_f = 0$ 가진 새로운 조성을 개발하려는 데 연구를 목적을 두었다.

2. 실험방법

(1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스 시편은 Nd₂O₃, Al₂O₃, CaCO₃, TiO₂를 사용하여 일반적인 고상법으로 제조하였다. 각 재료들을 볼분율에 따라 정밀하게 무게를 잰 다음, nylon jar에서 지르코니아볼과 함께 24시간동안 습식 혼합하였다. 혼합 분쇄한 분말을 건조시킨 후 1200~1400°C에서 10시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 2차 분쇄한 후에 건조시키고, 디스크 모양으로 성형하여 1420~1600°C에서 6시간 동안 소결하였다. 시편의 미세구조는 X선 회절분석기(D/max-RC Rigaku)와 주사전자현미경(SEM, S-4300, Hitach)을 사용하여 분석하였다. 소결된 시편의 밀도는 water-immersion법을 이용하여 측정하였으며, 마이크로파 영역의 유전특성은 Courtney에 의해 제시된 평형 도체관법(dielectric post resonator technique)을 사용하여 측정하였다.^{16,17)} 공진주파수의 온도계수는 25~85°C의 온도범위와 5 GHz에서 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1450°C에서 소결된 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 시편의 X선 회절패턴이다. 이 패턴의 회절선은 단순 페롭스카이트 구조를 근거로 해석하였다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 두 종류의 이차상이 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹에 존재하

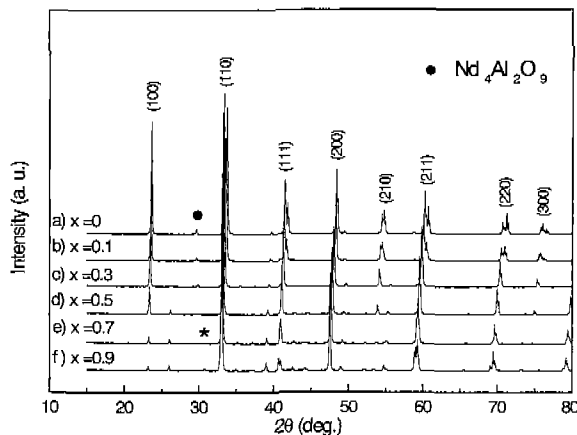


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ ceramics with $0.0 \leq x \leq 0.9$ sintered at 1450°C.

는 것으로 확인되었다. $x \leq 0.5$ 인 시료에서는 Nd₄Al₂O₉에 해당되는 회절 피크가 관찰되었다. Nd₄Al₂O₉ 상의 피크는 x가 증가함에 따라 감소하기 시작하여 $x > 0.5$ 인 시료에서는 관찰되지 않았다. 한편 x가 0.5 이상인 시료들에서는 asterisk로 표시된 미지상의 피크가 발견되었는데, 이 상에 해당되는 회절강도는 x가 증가함에 따라 증가하였다. 그리고 화학적 규칙화는 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹에서는 발견되지 않았다.

Fig. 1에서 60° 부근의 (211) 회절선과 70° 부근의 (220) 회절선을 보면 피크의 모양이 x에 따라서 변화하는 것을 알 수 있다. 따라서 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스의 구조도 x에 따라서 변화하는 것을 짐작 할 수 있다. 시료의 정확한 구조를 알기 위하여 Fig. 1의 X선 회절패턴을 이용하여 격자상수를 계산하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 격자상수 계산을 위하여 규소를 참고물질(reference material)로 사용하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이, NdAlO₃ 및 0.9NdAlO₃-0.1CaTiO₃는 능면정 구조를 가지고 있었고, $0.3 \leq x \leq 0.7$ 인 시료는 정방정 구조를 가지며, x가 0.7 이상인 시료는 사방정 구조를 가지는 것으로 분석되었다. XRD 및 중성자 회절을 이용한 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃계의 구조에 대한 자세한 분석은 추후에 주어질 것이다.¹⁸⁾

Fig. 2는 1450°C에서 6시간 동안 소결한 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스의 주사전자현미경 사진이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이, x가 증가함에 따라 평균 입도 크기가 증가함을 알 수 있다. 또한 XRD 결과에서와 같이 2종류의 이차상이 SEM 사진에서도 발견되었다. x가 0.5 이하의 시료에서는 Nd₄Al₂O₉로 추정되는 침상의 이차상이 발견되었고, $x \geq 0.7$ 인 시료에서는 다른형태의 이차상이 관찰되었다. 그리고 $x=0.5$ 에서는 2종류의 이차상이 모두 존재하고 있는 것으로 관찰되었다. 이차상들의 조성을 규명하기 위하여 EDS(energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 0.9NdAlO₃-0.1CaTiO₃과 0.1NdAlO₃-0.9CaTiO₃에 존재하는 이차상의 조성 분석을 하였다. Fig. 3(a)는 0.9NdAlO₃-0.1CaTiO₃에 존재하는 이차상의 EDS spectrum이다. 정량분석에 따르면, Nd와 Al의 비율이 대략 2 : 1이었고, Ca와 Ti의 양은 무

Table 1. Lattice Parameters of (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ Ceramics

Composition	Lattice Parameters (Å)			$\alpha=\beta=\gamma$	Structure
	a	b	c		
x=0.0	3.7522	-	-	90.355	Rhombohedral
x=0.1	3.7642	-	-	90.330	Rhombohedral
x=0.3	5.3470	-	7.5760	90	Tetragonal
x=0.5	5.3770	-	7.5930	90	Tetragonal
x=0.7	5.4000	-	7.6250	90	Tetragonal
x=0.9	5.4320	5.3810	7.6370	90	Orthorhombic
x=1.0	5.4424	5.3807	7.6417	90	Orthorhombic

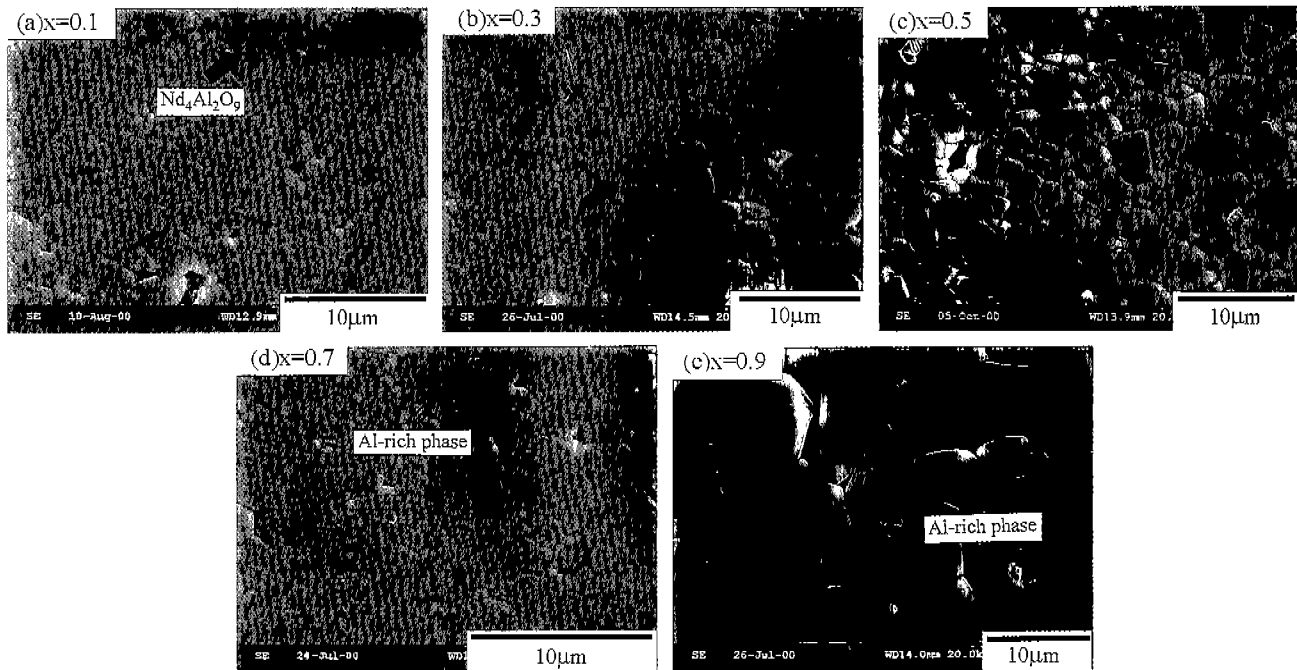


Fig. 2. SEM images of (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ specimens sintered at 1450°C: (a) x=0.1, (b) x=0.3, (c) x=0.5, (d) x=0.7 and (e) x=0.9.

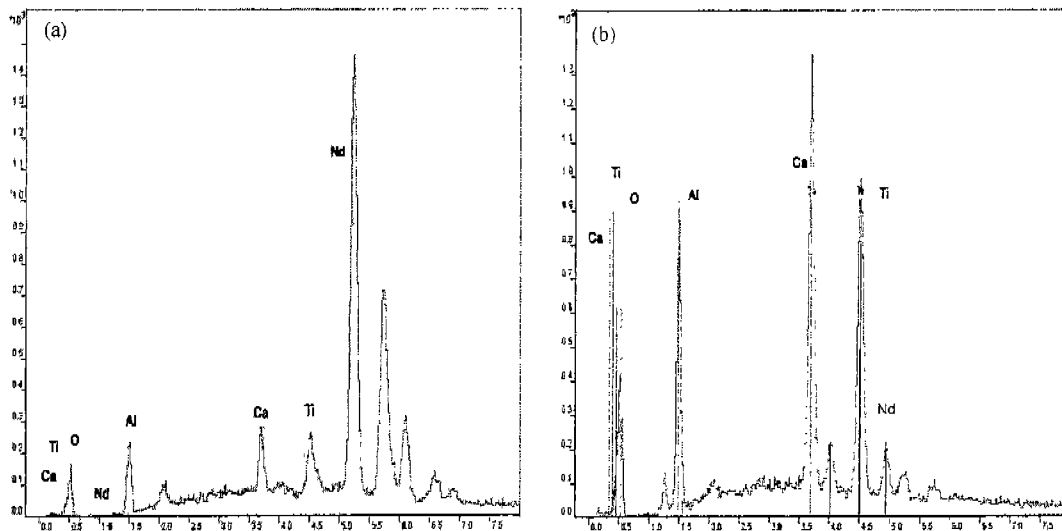


Fig. 3. EDS spectra of the second phases existed in (a) 0.9NdAlO₃-0.1CaTiO₃ ceramics and (b) 0.1NdAlO₃-0.9CaTiO₃ ceramics.

시할 정도로 작았다. 그러므로 이 결과로부터 $x \leq 0.5$ 에 존재하는 이차상은 X-선 결과에서 확인된바와 같이 Nd₄Al₂O₉ 이라고 생각된다. Fig. 3(b)는 0.1NdAlO₃-0.9CaTiO₃에 존재하는 이차상의 EDS spectrum이다. 정량분석에 의하면 Al의 양은 약 73%, 그리고 Ca 및 Ti의 양이 각각 12% 정도인 것으로 나타났고, Nd 이온은 약 2% 정도로 거의 검출되지 않았다. 비록 0.1NdAlO₃-0.9CaTiO₃에 존재하는 이차상의 정확한 조성은 알 수 없지만, 다량의 Al을 함유하고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 여러 온도에서 소결한 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세

라믹스의 상대밀도의 변화를 보여 주고 있다. $0.1 \leq x \leq 0.9$ 인 시료의 상대밀도는 이론밀도의 94~98% 사이의 값을 가지고 조성에 따라 크게 변화하지 않았다. 하지만 NdAlO₃의 상대밀도는 매우 낮았다. 그러므로 NdAlO₃ 세라믹스는 1450~1600°C 온도범위에서 소결하기 어려운 것으로 생각된다.

(1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스의 조성에 따른 유전율 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 유전상수는 x에 따라 증가하지만 증가율은 조성에 따라 변화함을 알 수 있다. 능면정 구조를 가진 $x \leq 0.1$ 인 시료들의 유전율 변화는 무시할 정도로 작았다. 하지만 정방정 구조 영역인 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 조성에서는 유

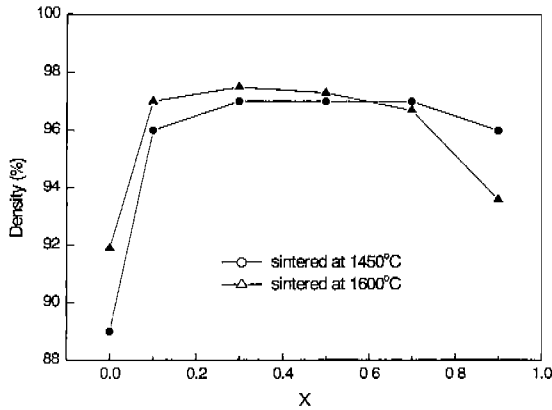


Fig. 4. Variation of the relative density with x for (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ ceramics.

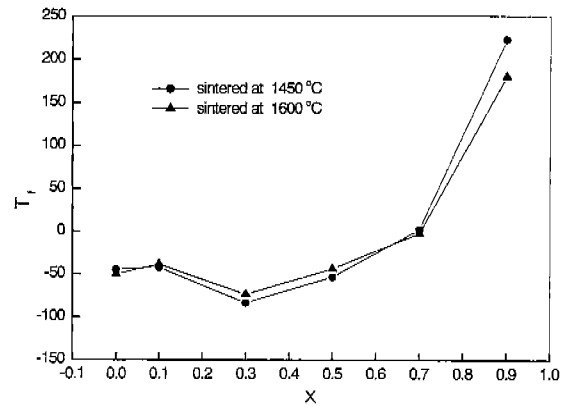


Fig. 6. Variation of the temperature coefficient of the resonant frequency with x for (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ ceramics.

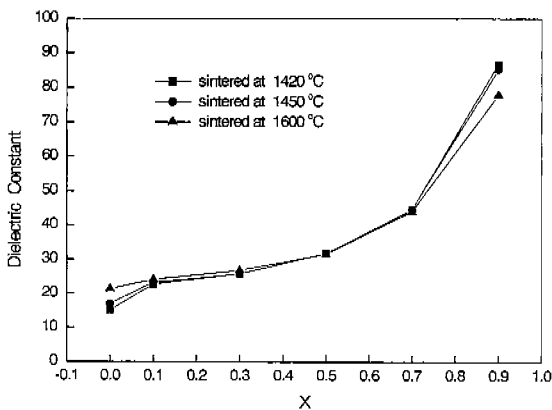


Fig. 5. Variation of the dielectric constant of (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ ceramics with 0.0 ≤ x ≤ 0.9.

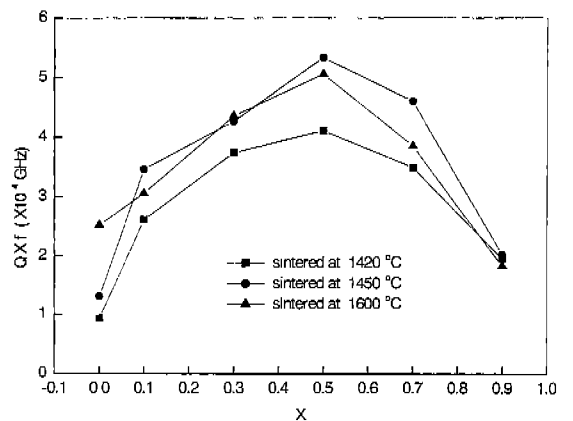


Fig. 7. Variation of the Q × f value with x for (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ ceramics.

전율은 천천히 증가하다가 x가 0.7을 초과하면서 결정구조는 사방정 구조로 바뀌고 유전율은 급격히 증가하였다. 그러므로 유전을 변화와 구조와 관련이 있는 것으로 추측된다. 그리고 0.3NdAlO₃-0.7CaTiO₃ 조성을 가진 세라믹스의 유전율은 45 정도였다.

Fig. 6은 1450°C에서 소결된 시료의 조성에 따른 공진주파수 온도계수의 변화를 나타낸 그림이다. 공진주파수 온도계수도 유전율과 같이 x에 따라서 증가하는 경향을 보이고, 조성에 따른 증가비율의 거동도 유전율과 유사하다. 즉 시편이 능면정 구조를 가질 때 τ_r의 변화는 무시할 만하고, 정방정 구조 영역에서는 τ_r는 천천히 증가하며, x가 0.7 이상인 사방정 구조영역에서는 τ_r가 갑자기 증가하는 함을 알 수 있다. 그러므로 ε_r 및 τ_r도 구조와 밀접하게 연관되어 있는 것으로 생각된다. 특히 0.3NdAlO₃-0.7CaTiO₃의 τ_r는 약 -1.5 ppm/°C이다.

Fig. 7은 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃계의 Q×f 값의 변화를 보여주고 있다. 기존에 보고된 바에 의하면 NdAlO₃은 60,000 정도의 높은 Q×f 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 그러므로 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스도 (1-x)LaAlO₃-

xCaTiO₃ 세라믹스와 같이 x가 증가하면 Q×f 값이 감소할 것으로 예상하였다. 하지만 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 NdAlO₃의 Q×f 값은 매우 낮았고, x가 증가함에 따라서 Q 값이 증가하여 x=0.5일 때 최대값을 나타냈다. NdAlO₃이 낮은 Q×f 값을 갖는 이유는 낮은 상대밀도와 Nd₄Al₂O₉ 이차상에 의한 것으로 추측된다. 또한 x<0.5인 시료들의 경우 밀도는 95% 이상으로 높은 값을 가지지만, x=0.5인 조성보다 낮은 Q×f 값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 1에 나타나 있듯이 x<0.5인 시료들이 많은 양의 Nd₄Al₂O₉ 상을 가지고 있기 때문이라고 생각된다. Fig. 7은 소결온도에 따른 Q×f 값의 변화도 보여 주고 있다. 1420°C에서 소결된 시료들은 비교적 낮은 Q×f 값을 갖는다. 하지만 1450°C 이상에서 소결된 시료는 온도에 따라 Q×f 값이 크게 변화하지 않는다. 그리고 1450°C에서 소결한 0.3NdAlO₃-0.7CaTiO₃ 세라믹스의 Q×f 값은 약 46,000이었다.

4. 결 론

본 실험에서 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스의 조성변화

에 따른 구조 및 마이크로파 유전특성에 관하여 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스는 $x \leq 0.1$ 일 때는 능면정 구조를 가지고 있으며, $0.3 \leq x \leq 0.7$ 에서는 정방정 구조를 가지며, $x > 0.7$ 에서는 사방정 구조로 바뀌었다.

2. (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스에서 2가지 종류의 이차상이 발견되었는데 $x \leq 0.5$ 인 시편에서 Nd₄Al₂O₉이 관찰되었고, $x \leq 0.7$ 일 때 Al-rich상이 발견되었다.

3. (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 세라믹스에서는 x 가 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수와 유전율이 증가하였다. $Q \times f$ 값은 x 의 증가에 따라 증가하였으며 $x=0.5$ 일 때 최대값을 얻었다.

4. 0.3NdAlO₃-0.7CaTiO₃ 조성에서 $Q \times f=46,000$, $\epsilon_r=45$ and $\tau_f=-1.5$ ppm/°C의 우수한 마이크로파 유전특성을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₂ and BaO-PbO-Nd₂O₃ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 278 (1984).
2. W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and Their Application for Microwave Components," *Electronic Ceramics*, Ed. by B.C. Steele, Elsevier Science Publ. Co., New York 67-119 (1991).
3. M. Valant and D. Suvorov, "New High-Permittivity Ag Nb_{1-x}Ta_xO₃ Microwave Ceramics: Part II, Dielectric Characteristics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(1), 88-93 (1999).
4. H. Oshato, J. Sugino, A. Komura, S. Nishigaki and T. Okuda, "Microwave Dielectric Properties of Ba₄(Nd_{28/3-y}R_y)Ti₁₈O₅₄(R=Eu,Dy,Ho,Er and Yb) Solid Solution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5625 (1999).
5. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of Lead Alkaline-Earth Zirconate at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2343 (1991).
6. S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(10), L624 (1982).
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.*, **66**(6), 421 (1983).
8. S. B. Desu and H. M. O'bryan, "Microwave Loss Quality of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 546 (1985).
9. G. Wolfram and H. E. Gobel, "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of Zr_xTi_ySn_zO₄ Ceramics ($x+y+z=2$)," *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1455 (1981).
10. J. H. Moon, H. M. Jang, H. S. Park, J. Y. Shin and H. S. Kim, "Sintering Behavior and Microwave Dielectric Properties of (Ca,La)(Ti,Al)O₃ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 6821 (1999).
11. P. Sun, T. Nakamura, Y. J. Shan, Y. Inaguma, M. Itoh and T. Kitamura, "Dielectric Behavior of (1-x)LaAlO₃-xSrTiO₃ Solid Solution System at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5625 (1998).
12. S. Y. Cho, I. T. Kim and K. S. Hong, "Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of (1-x)La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_{3-x}SrTiO₃ System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 593 (1998).
13. D. H. Yeo, J. B. Kim, J. H. Moon, S. J. Yoon and H. J. Kim, "Dielectric Properties of (1-x)CaTiO₃-xLa(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Ceramics at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 663 (1996).
14. F. S. Gallaso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*, Pergamon Press, Oxford (1994).
15. D. G. Lim, Ph. D. Thesis "(1-x)LaAlO₃-xTiO₂계 유전체의 합성 및 마이크로파 유전특성에 관한 연구," Korea University (1999).
16. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-8, 402 (1960).
17. W. E. Courtney, "Analysis and Evaluation of Method of Measuring the Samples Permittivity of Microwave Insulators," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-18, 476 (1970).
18. H. M. Park, H. J. Lee, C. S. Woo, M. H. Kim, S. Nahm and C. H. Choi, "Crystal Structure of (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ Ceramics," in preparation.