

(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가가 BaTiO₃-3TiO₂ 세라믹스의 상변화 및 유전특성에 미치는 영향

論 文
44~8~14

Effect of (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ Addition on the Phase Changes and Dielectric Properties of BaTiO₃-3TiO₂ Ceramics

金尙根* · 朴贊植** · 邊在東*** · 金敬龍[§]
(Sang-Keun Kim · Chan-Sig Park · Jae-Dong Byun · Kyung-yong Kim)

Abstract Effect of (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ addition on the phase changes and microwave dielectric properties of BaTiO₃-3TiO₂ ceramics were investigated. Addition of (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ to BaTiO₃-3TiO₂ resulted in the formation of BaTi₄O₉, Ba₂Ti₉O₂₀, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, and TiO₂ phases. BaTi₄O₉ phase was gradually transformed to Ba₂Ti₉O₂₀. This was identified by XRD and microstructure. As the BaTi₄O₉ phase transformed to Ba₂Ti₉O₂₀ phase, the dielectric constant increased to 37.5. Q×f₀ value was 40000 at x 0.04, and the temperature coefficient of resonant frequency was +10ppm/°C.

Key Words : BaTi₄O₉, Ba₂Ti₉O₂₀, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Dielectric Property, Phase Change

1. 서 론

BaO-TiO₂계 세라믹스에는 BaTi₄O₉, Ba₂Ti₉O₂₀ 등의 단일상들이 마이크로파 유전특성이 우수한 것으로 잘 알려져 있다[1, 2, 7]. BaO-TiO₂계에서 가장 큰 Q값을 가지는 BaTi₄O₉은 1971년에 Masse[1] 등에 의해 처음 특성이 조사되었으나 공진주파수의 온도계수가 +15ppm/°C로 다소 높은 단점이 있다. 1974년에는 O'Bryan[2]에 의해 연구된 Ba₂Ti₉O₂₀는 Q값이 BaTi₄O₉에 비해 약간 작으나 공진주파수의 온도계수가 +2ppm/°C으로 안정되어 마이크로파 공진기의 응용에 더 용이하였다. 이후로 BaTi₄O₉, Ba₂Ti₉O₂₀의 고주파 유전특성에 관하여 다양한 연구가 진행되었다. Mhaisalkar[3] 등은 Mn, Sn, Zr, Ca, Sr 및 Pb 등을 BaTi₄O₉에 치환하여 유전특성을 조사하였다. 그에 따르면 이들의 치환은 유전상수와 공진주파수의 온도계수에는 큰 영향을 미치지 않았다. 그러나 Mn, Sn, Pb의 치환은 Q값을 낮추었으며 Zr, Ca, Sr등의 치환은 Q값이 증가하였다. 또한 0.5mole% MnO₂의 첨가는 이차상의 형성으로 Q값이 증가되었다. Nomura[4]는 Ba₂Ti₉O₂₀에 Mn을 첨가하여 Q특성을 향상시켰는데 이는 Mn이 산화제로 작용하여 산소 결함이 감소하기 때문이라고 하였다. Negas[5] 등은 BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀에 ZnO와 Ta₂O₅의 첨가에 따른 상변화를 고찰하였다. 그에 따르면 ZnO와 Ta₂O₅의 첨가에 따라 존재하는 상으로는 BaTi₄Zn₂O₁₁(BZ₂T₄), Ba₃Ta₂Ti₃O₂₁(BTaT), BaZnTi₆O₁₄ 등과, ZnO와 Ta₂O₅이 고용된 BaTi_{1-x}Zn_{x/3}Ta_{2x/3}O₉(BT_{4ss}, x<0.05)과 Ba₂Ti_{9-x}Zn_{x/3}Ta_{2x/3}O₂₀, (B₂Ti₉)_x(BZ₂T₄+BTaT+BT_{4ss}+B₂T_{9ss})가 공존하는 조성영역에서는 높은 Q값을 가진다고 하였다. Nishigaki[6]

등은 BaTi₄O₉, Ba₂Ti₉O₂₀에 WO₃를 첨가하여 BaWO₄상의 형성에 따른 유전특성 변화를 조사하였다. 그에 따르면 BaWO₄가 음수의 T_f를 갖기 때문에 +15ppm/°C을 갖는 BaTi₄O₉의 공진주파수의 온도계수 특성을 보상하여 0ppm/°C을 얻을 수 있었다. 그러나 WO₃의 첨가에 따라 유전율은 감소하였다.

유전체 세라믹스를 고주파 공진기에 사용하기 위해서는 높은 유전율, 낮은 손실, 그리고 온도에 안정한 공진주파수를 가져야 한다. BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀에 대한 연구들은 저손실과 온도에 안정한 공진주파수를 얻는데는 좋은 결과가 있었지만 유전율은 오히려 감소하였다. 그래서 본 연구에서는 BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀보다 높은 유전율을 갖는 첨가물을 사용해서 유전율을 증가시키고자 한다.

본 연구에서는 BaTiO₃-3TiO₂ 세라믹스에 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂를 첨가하여 동첨가물의 첨가량에 따른 상변화와 유전 특성의 변화를 고찰하였다. BaTi₄O₉에 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂를 첨가할 경우 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃상이 생성될 것으로 생각되며, 이로 인해 dominant matrix상이 BaTi₄O₉상에서 Ba₂Ti₉O₂₀상으로 변화될 것으로 생각된다. 유전율은 41 이상의 유전율을 갖는 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃상의 영향으로 증가될 것으로 기대된다. 또한 +2ppm/°C의 온도계수를 갖는 Ba₂Ti₉O₂₀으로 인해 +15ppm/°C을 갖는 BaTi₄O₉의 온도계수를 감소시킬 것으로 생각된다.

2. 실험 방법

BaTiO₃-3TiO₂의 조성은 순도가 99% 이상인 BaTiO₃(Ferro)와 TiO₂(Merck)를 사용하고, 첨가제로 들어가는 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂는 99.9% 이상의 ZnO와 Nb₂O₅를 사용하여 각각 평량하여 폴리에틸렌통에 지르코니아분말과 알콜을 사용하여 20시간 습식 혼합한 후 1200°C에서 3시간 각각 하소하였다. 각각 하소한 시료는 (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)-4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂에 따라 x를 0에서 0.07까지 변화시켜 평량하여 동일한 방법으로 혼합한 후 5% PV A binder를 넣어 건조하였다. 건조한 시료는 granule로 만들어

* 正 會 員 : 동양中央研究所 勤務

** 正 會 員 : 高麗大 大學院 材料工學科 博士課程

*** 正 會 員 : 高麗大 工大 材料工學科 教授

§ 正 會 員 : KIST 責任研究員

接受日字 : 1995年 5月 10日

1次 修正 : 1995年 7月 27日

내경 15mm의 원주형 금속 몰드를 사용하여 1ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형한 시편의 PVA binder를 제거하고, 1280~1380°C 범위에서 4시간 대기중에서 소결하였다.

소결체의 상변화를 관찰하기 위해 PW1800 Diffractometer (Phillips)를 이용하여 Cu-K α radiation으로 회절각(2 θ) 20~45° 범위에서 XRD 회절특성을 조사하였다. 각 상에 대한 회절정보는 참고문헌[6],[8],[10]과 JCDPS 카드를 참조하였으며, 소결 시편의 겉보기 밀도(Apparent density)와 겉보기 기공율(Apparent porosity)은 Archimedes법(ASM STD(373-72))으로 측정하였다. 미세구조 관찰은 1250°C에서 15분 열부식을 한 후 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 미세구조내의 상의 확인은 WDX 정량분석을 이용하였다.

유전율과 Q값은 Hakki-Coleman[11]법을 사용하여 Network Analyzer (HP8510A)로 측정하였다. 공진주파수의 온도계수는 25°C와 65°C에서 측정된 공진 주파수를 가지고 다음 식에 의해 계산하였다.

$$T_f = \frac{\Delta f_0}{f_{25} \cdot \Delta T} \times 10^6 \quad (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \quad (1)$$

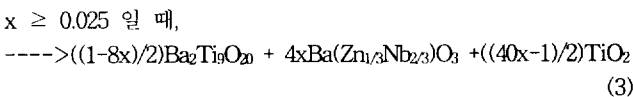
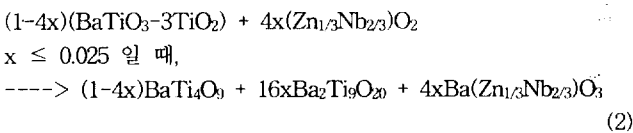
여기서 Δf_0 는 온도변화 ΔT 에 의해 발생하는 공진주파수(f_0)의 이동량이며, f_{25} 는 25°C에서의 공진주파수이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 상변화 및 미세구조의 변화

그림 1은 (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂를 1320°C에서 4시간 소결한 후 얻은 시편의 X-선 회절 패턴이다. (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량이 증가함에 따라 Ba₂Ti₉O₂₀상의 회절피크가 점차 증가함을 알 수 있다.

BaTiO₃-3TiO₂계에 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂를 첨가하여 소성할 때 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃(6)상이 형성되면 다음과 같은 상변화가 예상된다.[7]



즉, BaTiO₃-3TiO₂ 계에 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂를 첨가하면 BaTi₄O₉ 상 외에 Ba₂Ti₉O₂₀상과 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃상이 생성되며, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃상의 생성으로 인해 Ba와 Ti의 비가 1:4.5가 되는 $x=0.025$ 에서 BaTi₄O₉상은 사라지고 Ba₂Ti₉O₂₀상과 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃상이 공존하게 된다. 그리고 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량이 0.025 이상에서는 TiO₂상이 나타나게 되며 식(2), (3)으로부터 계산된 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 각 상의 부피분율의 변화를 그림 2에 나타내었다.

그러나 BaTi₄O₉상과 Ba₂Ti₉O₂₀상의 변화는 식(2)과 (3)에서 이론적으로 계산한 것과는 다르게 x 가 0.07까지도 BaTi₄O₉상이

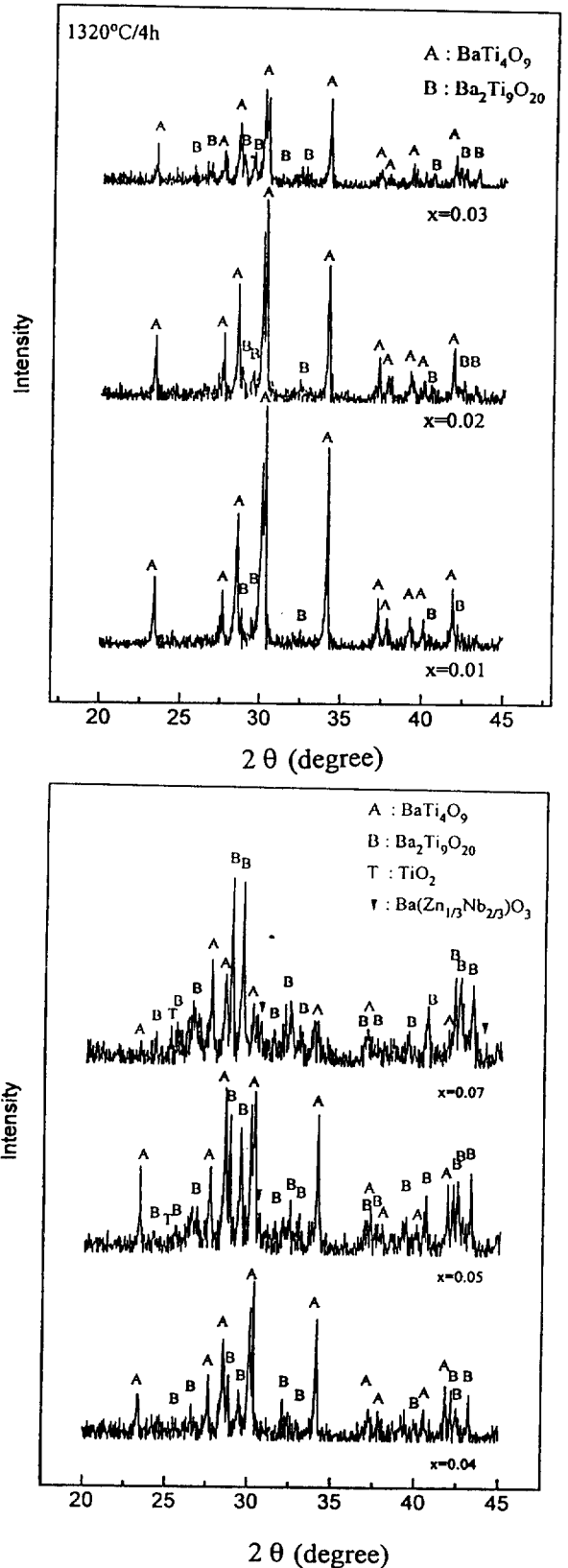


그림 1 (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ 세라믹스에서 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 X-선 회절모양
 Fig. 1 XRD patterns as a function of (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ contents in the (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ ceramics

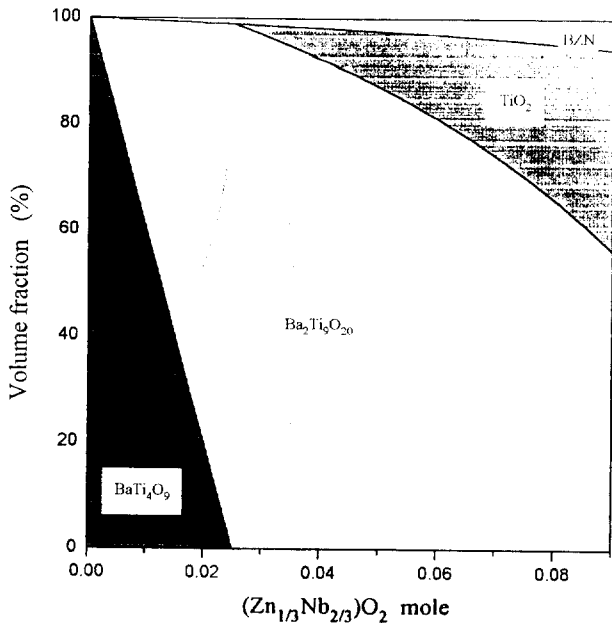


그림 2 $(1-4x)(\text{BaTiO}_3-3\text{TiO}_2)+4x(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ 세라믹스에서 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ 의 첨가량에 각 결정상의 부피분율
 Fig. 2 Volume fraction of each crystalline phase as a function of $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ contents in the $(1-4x)(\text{BaTiO}_3-3\text{TiO}_2)+4x(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ ceramics

존재하고 있다. 이러한 현상은 첨가된 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ 가 모두 Ba와 반응하여 평형에 도달하지 못하고 일부는 $\text{BaTi}_{4-x}\text{Zn}_{x/3}\text{Nb}_{2x/3}\text{O}_9$ [5]상과 같은 고용체를 형성할 것으로 생각된다. 또한 Ba_2Ti_9

O_{20} 상이 높은 표면에너지[9]로 인하여 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 상의 핵생성이 느리게 진행되기 때문이라고도 생각된다.

그림 3은 1320°C 에서 4시간 소성한 시편의 미세구조이다. $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ 의 첨가량이 증가됨에 따라 각이 진 침상형[10]이 발달해 가며, 미세구조 내에서 차지하는 면적이 많아짐을 알 수 있다. 이러한 침상형 입자는 표1의 WDX 정량분석 결과에서 알 수 있듯이 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 상으로 판단된다. 이러한 결과는 이미 XRD 회절결과에서 입증되었다. 그러나 XRD에서 검출된 Ba $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 상과 TiO_2 상은 미세구조에서는 구분할 수는 없었다.

그림 4는 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ 을 0.04 첨가한 시편의 소결온도에 따른 미세구조 변화이다. 소결온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하며 구형입자와 침상형 입자의 구분이 명확하여진다. 또한 침상형 입자는 소결온도가 증가할수록 침상의 길이와 폭이 증가함을 알 수 있다. 그리고 1340°C 이상에서는 첨가량이 작고 낮은 소결온도에서는 볼 수 없었던 침상형의 입자가 발달한 직사각형의 입자가 비정상적으로 성장하여 있음을 알 수 있다.

이상에서 볼때 BaTi_4O_9 에 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ 를 첨가하면 각이 진 침상형의 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 결정입자가 발달해 가며 이러한 침상형 입자는 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ 의 첨가량이 증가할수록, 소결온도가 높아질수록 크게 나타남을 알 수 있다.

소결밀도는 그림 5에서 볼 수 있는 것처럼 소결온도가 1320°C 이하에서는 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 점진적인 증가를 보이고 있다. 이는 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3(6.51\text{g}/\text{cm}^3)$ 상이 생성되어 밀도가 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 소결온도가 증가할수록 밀도는 감소하여 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향으로 바뀌는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 그림3의 미세구조에서 볼 수 있는 것처럼



그림 3 1320°C 에서 4시간 소결한 $(1-4x)(\text{BaTiO}_3-3\text{TiO}_2)+4x(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ 세라믹스의 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ 의 첨가량에 따른 미세구조의 변화
 Fig. 3 Microstructural changes as a function of $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ contents in the $(1-4x)(\text{BaTiO}_3-3\text{TiO}_2)+4x(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ ceramics sintered at 1320°C for 4h

표 1 1320℃에서 4시간 소결한 (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 WDX 정량분석 결과

Table 1 Results of WDX quantitative analysis of (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ sintered at 1320℃ for 4h (x=0.04)

Elements	Phase A	Phase B
	Atomic %	Atomic %
Ba	21.171	18.382
Ti	76.961	80.000
Zn	0.843	1.619
Nb	1.025	0.082 이하
Ti/Ba	3.635	4.352
Expected phase	BaTi ₄ O ₉	Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀

(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ 첨가량을 증가시키면 거대 결정립이 생성되는데 이러한 거대결정립의 입계는 기공보다 빠르게 이동하여 기공과 같은 결함을 분리시키고 진행되므로 기공의 소멸이 어려워지며, 이러한 효과는 소결온도가 높아질 경우 더욱 촉진된다[12]. 따라서 소결온도가 높아질 수록 시편의 기공율은 증가하게 되며 밀도가 감소한다고 생각된다. 또한 과도한 액상의 생성은 시편의 sweating이나 slumping을 초래하여 소결밀도의 감소를 가져오는데 소결온도가 1380℃로 증가할 경우(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량이 증가함에 따라 액상의 생성이 증가하였으며 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량이 0.07일 경우 과도한 액상의 생성으로 인하여

시편의 표면상태가 거칠고 형태의 변형이 일어나 있었다.

이상과 같은 밀도의 변화는 그림 6의 몇 가지 조성에 대한 소결온도에 따른 겉보기 기공율의 변화에서도 확인할 수 있었는데, 그림에서 볼 수 있는 것처럼 x의 값이 0.04 이하에서는 1280℃에서 1380℃까지 거의 일정한 기공율을 갖지만, (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량이 증가하여 x의 값이 0.07에서는 1340℃에서부터 기공이 증가함을 볼 수 있으며 1380℃에서 4.92%의 높은 기공율을 보이고 있다.

3.2 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량과 소결온도에 따른 유전특성의 변화

그림 7은 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 그림이다. (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량이 증가함에 따라 1280℃와 1320℃의 소결온도에서는 유전상수가 증가하고 있으며 x의 값이 0.07일 때 37.5 정도의 높은 유전율을 나타내었다. 그러나 소결온도가 1380℃에서는 유전율이 감소하여 x값이 0.07일 경우 33.5 이하로 떨어짐을 볼 수 있다. 소결온도가 1320℃ 이하에서의 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가에 따른 유전상수의 증가는 39와 41의 유전상수를 갖는 Ba₂Ti₉O₂₀상과 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃상의 생성에 기인한다고 생각되며, 1380℃에서의 유전상수의 감소는 비록 BaTi₄O₉상보다 유전율이 높은 Ba₂Ti₉O₂₀상과 P₁₁(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃상이 생성되지만 소결밀도에서 고찰한 것처럼 기공율의 증가 및 액상의 생성으로 인하여 감소한다고 생각된다.

그림 8은 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 Q×f₀의 변화를 나타낸 것이다. 소결온도가 1280℃에서는 첨가량이 증가함에 따라 증가하여 일정하게 유지되는 경향을 보이나, 1320℃ 이상

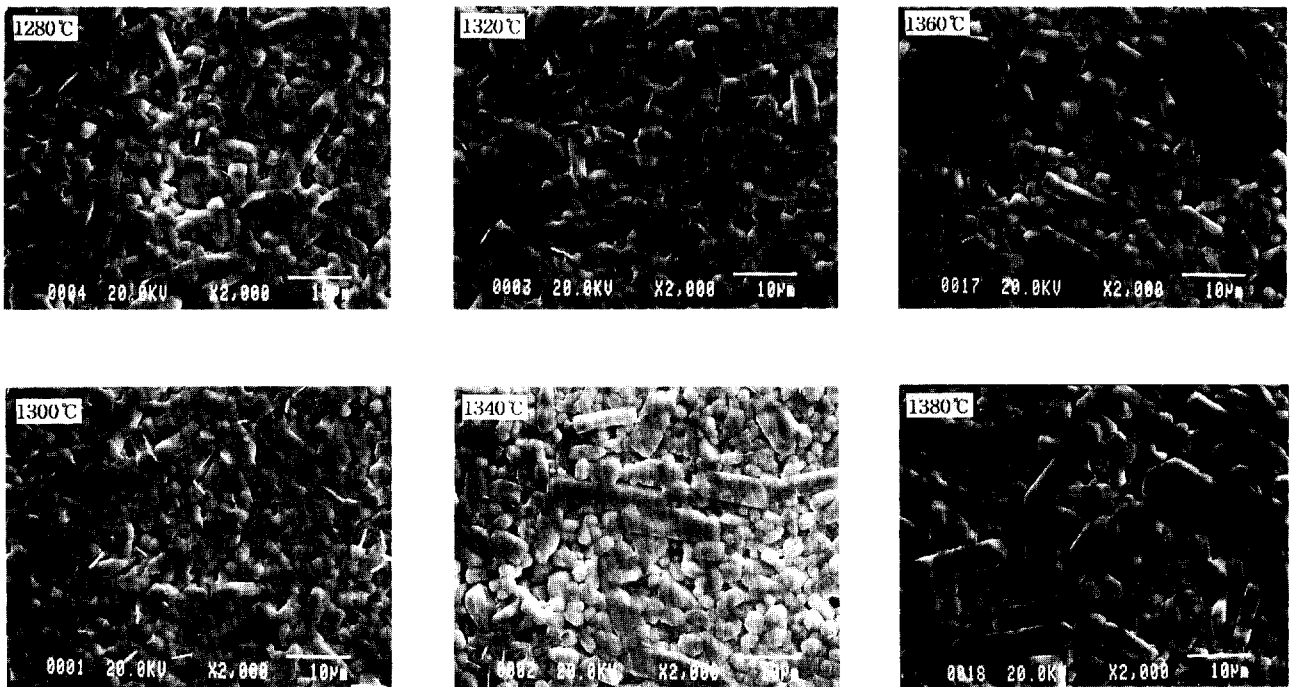


그림 4 x=0.04일 때의 (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ 세라믹스에서 소결온도에 따른 미세구조의 변화
 Fig. 4 Microstructural changes as a function of sintering temperature in the (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ ceramics(x=0.04)

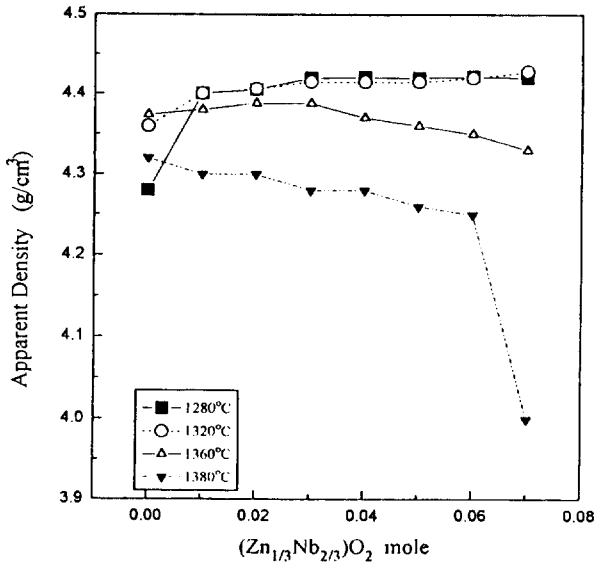


그림 5 (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ 세라믹스에서 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 겉보기 밀도
 Fig. 5 Apparent densities as a function of (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ contents in the (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ ceramics

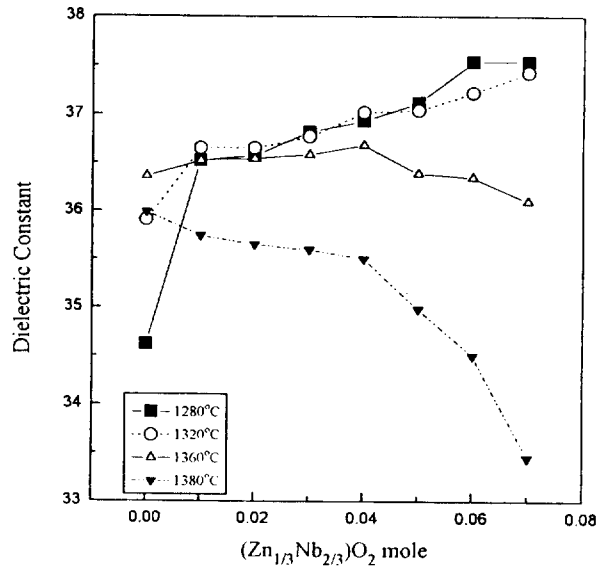


그림 7 (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ 세라믹스에서 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 유전상수
 Fig. 7 Dielectric constant as a function of (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ contents in the (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ ceramics

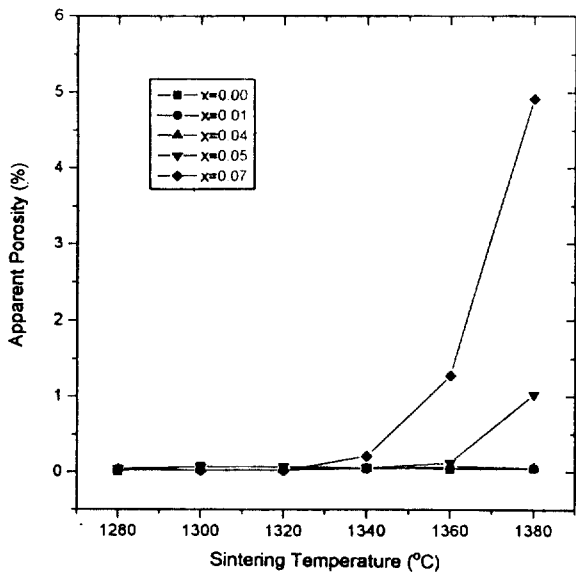


그림 6 (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ 세라믹스에서 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 겉보기 기공율
 Fig. 6 Apparent densities as a function of (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ contents in the (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ ceramics

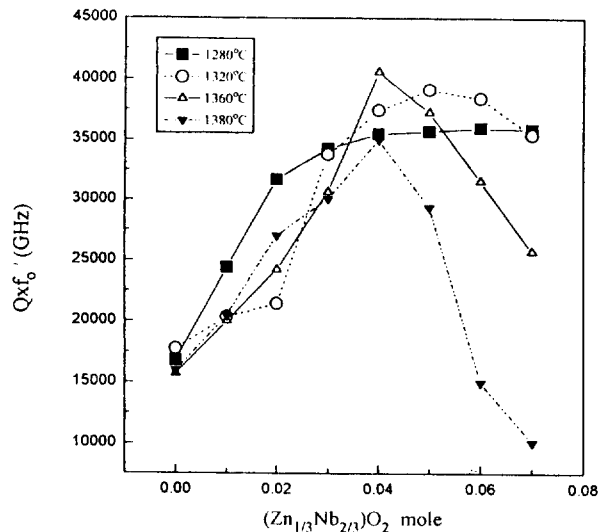


그림 8 (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ 세라믹스에서 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 Q × f₀
 Fig. 8 Q × f₀ values as a function of (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ contents in the (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ ceramics

온도에서는 첨가량에 따라 증가하다가 감소하였다. (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 Q × f₀값의 증가는 50,000 이상의 높은 Q × f₀의 값을 갖는 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃상의 생성에 기인한다고 생각되며 소결온도가 1360°C 이상, 첨가량이 0.04 이상에서의 Q × f₀값의 감소는 액상의 형성 등으로 인한 밀도의 감소 때문이라고 생각된다.

그림 9는 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 온도계수의 변화를 나타낸 것이다. BaTi₄O₉상은 +15ppm/°C의 다소 높은 T_F를 가지나 Ba₂Ti₉O₂₀상은 +1~+2ppm/°C의 안정된 값을 갖는다. 그러나 여러 가지 상이 혼합되어 있는 복합상에서 온도계수는 각 상들의 부피분율에 의존하게 된다. 그림 3에 따른 각상의 부피분율에 대해 혼합법칙으로 계산한 그래프를 보면 x가 0.025일 때 +2.25ppm/°C까지 서서히 낮아지다가 x가 0.025이상에서는

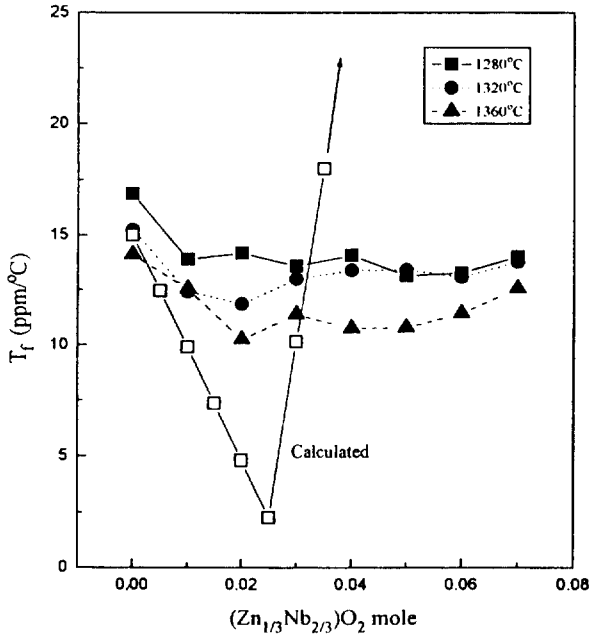


그림 9 (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ 세라믹스에서 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 공진주파수의 온도계수
 Fig. 9 Temperature coefficient of resonant frequency as a function of (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ contents in the (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂ ceramics

급속히 증가하고 있다. 그러나 실험 결과를 보면 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량이 0.02까지는 온도계수가 감소하는 경향을 보이며, 0.06까지는 거의 변화가 없다가 0.07에서는 다소 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 XRD 분석에서 보았듯이 온도계수가 +2 ppm/°C 정도로 낮은 Ba₂Ti₉O₂₀상의 생성으로 감소하지만 BaTi₄O₉상이 공존하기 때문에 +10ppm/°C 이하로 낮아지지 않은 것으로 생각된다. 한편 0.07에서는 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃상과 TiO₂상의 생성이 증가하여 온도계수가 증가한다고 생각된다.

위에서 지적한 TiO₂상의 생성을 줄이기 위하여 출발 조성이 BaTiO₃-3[0.95TiO₂-0.05(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂]가 되도록 TiO₂ 양을 줄여 본 결과 온도계수는 17ppm/°C로 증가하였다. 이는 BaTi₄O₉에서 Ba₂Ti₉O₂₀으로의 전이가 BaTiO₃-3TiO₂-(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 경우보다 적게 일어났기 때문으로 해석된다.

이상에서 볼때 BaTiO₃-3TiO₂-(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂계 세라믹스에서 고주파 유전특성은 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가에 따라 BaTi₄O₉상에서 Ba₂Ti₉O₂₀상으로의 상변화와 시편의 소결상태에 크게 영향을 받음을 알 수 있다.

4. 결 론

BaTiO₃-3TiO₂ 세라믹스에 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂를 첨가하여 첨가량에 따른 상변화와 고주파 유전특성의 변화를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) BaTiO₃-3TiO₂ 세라믹스에 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂를 첨가할 경우 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃상을 형성하면서 BaTi₄O₉상에서 Ba₂Ti₉O₂₀상으로 변화하였으나 x값이 0.07에서도 BaTi₄O₉상이 Ba₂Ti₉O₂₀상과 공존하였다.
- (2) (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 유전율의 변화는 (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가가 높은 유전율을 갖는 Ba₂Ti₉O₂₀상과 Ba

(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃상을 형성시켜서 첨가량이 증가함에 따라 37.5까지 증가하였으며 소결온도가 높을 경우 액상의 형성으로 유전율이 감소하였다.

- (3) (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 Q×f₀값의 변화는 첨가량에 따라 증가하여 x값이 0.04일 때 소결온도 1360°C에서 40000 이상의 값을 얻을 수 있었다.
- (4) (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂의 첨가량에 따른 공진 주파수의 온도계수는 +10ppm/°C까지 감소하였다.
- (5) 본 실험결과 (1-4x)(BaTiO₃-3TiO₂)+4x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₂계 세라믹스에서 x값이 0.04일 때, 소결온도 1360°C에서 Q×f₀가 40000 이상이며, 유전율 36.6, 온도계수 +10ppm/°C의 특성을 갖는 재료를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] D. J. Mase, R. A. Pucel, and D. W. Readey, "New Low-Loss High-k Temperature-Compensated Dielectric of Microwave Applications," Proc. IEEE, Vol. 59[11], pp. 1628~1529, 1971.
- [2] H. M. O'Bryan and J. Thomson, "Ba₂Ti₉O₂₀ as a Microwave Dielectric Resonator," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 58 [9-10], pp. 419~420, 1971.
- [3] S. G. Mhaisalkar, D. W. Readey, and S. A. Akbar, "Microwave Dielectric Properties of Doped BaTi₄O₉," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74[8], pp. 1894~1988, 1991.
- [4] S. Nomura, K. Tomaya, and Kaneta, "Effect of Mn Doping on the Dielectric Properties of Ba₂Ti₉O₂₀ Ceramics at Microwave frequency," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 22[7], pp. 1125~1128, 1983.
- [5] T. Negas, G. Yeager, S. Bell, and N. Coats, "BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀-Based Ceramics Resurrected for Modern Microwave Applications," J. Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 72 [1], pp. 80~89, 1993.
- [6] M. Onoda, J. Kuwata, et al, "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[12], pp. 1707~1710, 1982.
- [7] S. Nishigaki, S. Yono, and H. Kato, "BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics and Crystalline BaWO₄," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71[1], pp. C-11~7, 1988.
- [8] H. M. O'Bryan, and J. Thomson, "A New BaO-TiO₂ Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Microwave Loss," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 57[10], pp. 450~453, 1974.
- [9] A. J. Bosman, and E. E. Havinga, "Temperature Dependence of Dielectric Constants of Cubic Ionic Compounds," Phys. Rev. Vol. 129[4], pp. 1593~1600, 1963.
- [10] H. M. O'Bryan, W. H. Grodkiewicz, and J. L. Bernstein, "Preparation and Unir-Cell Parameters of Single Crystals of Ba₂Ti₉O₂₀," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 63[5-6], pp. 309~310, 1980.
- [11] B. W. Hakki, P. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring inductive Capacitives in the Millimeter

Range," IRE Trans. on Microwave Theory and Tech. Vol. MTT-8, pp. 402~410, 1960.

[12] W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics," John Willey & Sons, New York, p. 416, 1976.

저 자 소 개



김 상 근 (金 尙 根)

1973년 1월 13일생. 1993년 인하대학교 전자 재료공학과 졸업. 1995년 고려대학교 대학원 재료공학과 졸업(석사). 1995년~현재 동양중앙연구소 분석실 재직중



변 재 동 (邊 在 東)

1938년 12월 9일생. 1961년 서울대학교 물리학과 졸업. 1967년 Univ. of Notre Dam 졸업(박사). 1967~1971년 Southern Univ. 교수. 1971~1973년 한국과학기술연구소 연구원. 1973~현재 고려대학교 재료공학과 교수



박 찬 식 (朴 贊 植)

1964년 2월 13일생. 1986년 고려대학교 재료공학과 졸업. 1988년 동 대학원 재료공학과 졸업(석사). 1989~1993년 린나이 코리아(주) 연구소 선임연구원. 1993~현재 한국과학기술연구원 세라믹공정센터 위촉연구원. 1994~현재 고려대학교 재료공학과 박사과정



김 경 응 (金 敬 龍)

1951년 5월 19일생. 1974년 울산대 공대 재료공학과 졸업. 1976년 고려대 재료공학과 졸업(석사). 1983년 노스 캐롤라이나 주립대 재료공학과 졸업(박사). 1984년 플로리다주립대 Post. doc. 1985년 5월~현재 한국과학기술연구원 세라믹 공정센터 책임연구원