

Mg 결핍에 따른 Ba(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

The Effect of Mg Deficiency on the Microwave Dielectric Characteristics of Ba(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O₃ Ceramics

백종후^{1,a}, 이미재¹, 최병현¹, 김효태¹, 지미정¹, 임은경¹, 남 산², 이학주³
(Jong-Hoo Paik^{1,a}, Mi-Jae Lee¹, Byung-Hyun Choi¹, Hyo-Tae Kim¹, Mi-Jung Jee¹, Eun-Kyeong Lim¹,
Sahn Nahm², and Hwack-Joo Lee³)

Abstract

Crystal structure and microwave dielectric properties of Ba(Mg_{1/2-x}Nb_{1/2+x})O₃ (BMN) ceramics were investigated. Ba(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O₃ has the 1:2 ordered hexagonal structure. The 1:2 ordering and relative density of specimens increased with small Mg deficiency(x). The variation of Q×f₀ with Mg deficiency is very similar to that of 1:2 ordering and relative density. The highest Q×f₀ achieved in this investigation is about 96,000 for Ba(Mg_{1/2-0.02}Nb_{1/2+0.02})O₃. The improvement of Q×f₀ with Mg-deficiency is related to the increase of degree of ordering and relative density of the specimen.

Key Words : Dielectric resonator, Quality factor, Dielectric constant, Ordering, Super lattice

1. 서론

최근 이동통신 및 위성통신 등 마이크로파를 이용하는 통신시스템의 보급이 급격히 증가함에 따라 마이크로파 대역에서 사용이 가능한 마이크로파 유전체 재료에 대한 관심이 증대되고 있다. 특히 단말기의 duplexer 및 band pass filter, 무선 LAN등과 같은 이동통신기기에서는 소형화, 고기능화, 전력의 저소비화 등이 요구되고 있다[1,2]. 이러한 특성은 사용되는 유전체의 마이크로파 특성에 의하여 결정되므로 유전체 재료에는 엄격한 조건이 요구된다.

마이크로파 유전체를 통신시스템에 사용하기 위해서는 유전율(ε_r), 품질계수(Q×f₀) 그리고 공진주

파수 온도계수(τ_f)를 정확히 조절되어야 한다. 유전체내에서의 마이크로파의 파장은 유전율의 제곱근에 반비례하므로 부품의 소형화를 위해서는 유전율이 커야하고, 유전손실은 주파수에 비례하므로 고성능화를 위해서는 품질계수(Q×f₀)값이 높아야 하며, 통신 기기는 공진 주파수가 온도변화에 따라 무관해야 하므로 유전체 재료의 공진 주파수 온도계수(τ_f)는 0에 가까운 값을 가져야만 한다[3,4].

이와 같은 요구조건들을 만족하는 마이크로파 유전체 재료로는 A²⁺(B²⁺_{1/3}B⁵⁺_{2/3})O₃ 형태의 복합 페로브스카이트 화합물과 그들의 고용체가 널리 알려져 있으며[5], 이들의 마이크로파 유전특성은 각 자리의 이온 배열상태, 즉 규칙화(ordering)정도와 산소팔면체(Oxygen octahedron)의 연결 상태와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고 되었다[6]. 특히 복합 페로브스카이트 화합물 중에서 BMN과 유사한 구조를 가지고 있는 Ba(Zn_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 유전특성에 관한 연구가 이루어 졌으며, 소결 시간에 따른 Q값의 증가를 격자 비틀림(lattice distortion)으로 설명하였으며, 이런 격자 비틀림은 Zn와 Ta의 1:2 규칙화에 기인하는 것으로 (422)와 (226)회절 피크

- 1. 요업기술원 전자부품·소재본부
(서울시 금천구 가산동 233-5)
 - 2. 고려대학교 재료공학부
 - 3. 한국표준과학연구원 물질량 표준부
- a. Corresponding Author : jhpaik@kicet.re.kr
 접수일자 : 2003. 10. 9
 1차 심사 : 2003. 11. 25
 2차 심사 : 2003. 12. 29
 심사완료 : 2003. 12. 30

의 분리를 일으킨다고 하였다. 또한 Zn와 Ta의 1:2 규칙화 구조와 함께 Zn의 손실이 유전특성의 향상과 밀접한 관계가 있다고 설명하였다[7]. $Ba(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 에서 소결을 용이하게 하고, 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위해서 Mn과 같은 첨가제(additive)를 첨가한 경우도 있다[8]. 그러나 이런 첨가제는 특성을 저하시킬 수 있는 이차상(secondary phase)을 생성시킬 수 있기 때문에 신중하게 고려하여야 한다. 특성을 향상시킬 수 있는 또 다른 방법으로는 재료의 stoichiometry을 변화시켜서 소결을 용이하게 하는 방법이 있다. $Ba(Mg_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (BMT)에서 Ba를 인위적으로 부족하게 함으로써 소결성이 좋아지고 1:2 규칙화도가 증가하는 것을 보고한 경우도 있으나 이 구조에서는 마이크로파 유전특성과의 관계를 설명하지는 못하였다[9].

따라서 본 연구에서는 60000정도의 품질계수 값을 가지고 있는 것으로 알려져 있는 $Ba(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 에 Mg를 인위적으로 결핍시킨 비 화학양론 조성을 만들어서, 이때 나타나는 규칙화도의 변화와 소결거동 및 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 출발물질로 사용한 분말원료는 $BaCO_3$ (Aldrich, 99%), Nb_2O_5 (Trinitech, 99.9%), MgO (Junsei, 99%)이며, 전자저울을 사용하여 원료분말을 ± 0.1 mg의 오차범위에서 정밀하게 평량하였다. 평량한 분말의 혼합은 MC-nylon jar에서 지르코니아 볼을 사용하여 습식으로 24시간 하였다. 혼합된 시료는 100-150°C에서 건조한 후, 1200°C에서 4시간 하소하였다. 하소분말은 지르코니아 볼을 사용하여 습식으로 40시간을 분쇄하였다. PVA수용액을 첨가하여 섞은 후 80 mesh의 sieve로 조립화(granulization)하였다. 충분히 건조시킨 후 이를 일축 성형하여 지름 11.3mm인 원판 시편을 만들었다.

성형시편들은 1450°C의 온도에서 일정시간동안 소결하였다. 이때 승온속도는 분당 5°C로 하였다. 소결 시편의 상 합성 및 규칙 - 불규칙 구조등을 X선회절기(Philips Model PW1800)로 분석하였다. 2 θ 10-80°의 범위에서 자료를 수집하였

고, 이때 스캔 속도는 5초당 0.02°로 하였으며 밀도(bulk density)는 water immersion technique (ASTM STD C373-72)으로 측정하였고 미세구조는 주사전자현미경(SEM- Akashi SR50)으로 분석하였으며, 분석 시편은 소결된 시편을 연마지와 1 μ m diamond paste로 순차적으로 연마한 후에 소결 온도보다 150°C 낮은 온도에서 30분간 thermal etching을 하였다.

또한 소결된 시편은 먼저 초음파 절단기를 사용하여 직경 3mm로 절단하고, 연마지로 시편을 80 μ m 까지 연마한 후에 dimpling하였다. dimpling후 Ar-beam으로 적정시간동안 ion-milling하여 thinning하였다. 이러한 과정을 거쳐서 준비된 시편을 투과전자현미경(Philips CM20T/STEM, Hitachi H9000-NAR)을 사용하여 회절패턴, 격자이미지를 관찰하였다. 이때 사용가속전압은 300kV였다.

마이크로파 영역에서 유전특성은 Hakki-Coleman 과 Courtney[10]에 의해 제시된 dielectric post resonator technique에 의해 측정되었으며, 측정모드는 TE₀₁₁ 모드이다. 사용한 측정기기는 Network Analyzer HP8510A이고, 시편들은 7-90GHz대역에서 공진 주파수를 얻을 수 있는 size로 연마하여 준비한 후 공진 주파수를 Network Analyzer를 통해서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1450°C에서 4시간 소결한 $Ba(Mg_{1-x}Nb_x)O_3$ 의 Mg결핍에 대한 X선 회절분석결과이다. 이때 조성은 $Ba(Mg_{1-x}Nb_x)O_3$ 을 기본식으로 하고, Mg 결핍량(x)을 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04로 하였다. 모든 조성에서 1:2 규칙화에 의한 초격자 회절선이 관찰되었으며, 회절패턴은 거의 일치하였다. 1:2 양이온 규칙화된 전형적인 육방정 구조(hexagonal structure)를 보이고 있으며, 1:2 양이온 규칙화에 의해 나타나는 (001), (100), (200) 초격자회절선(superlattice reflection)을 관찰할 수가 있다. (001) 초격자 회절선을 통해서 Mg, Nb이온이 c축(단순 입방정 페로브스카이트구조에서는 [111]방향에 해당함)으로 Mg-Nb-Nb-Mg-Nb-Nb 순서로 규칙배열을 하고 있음을 알 수 있다. 1:2 양이온 규칙화와 격자 이미지를 확인하기 위해서 BMN을 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)으로 관찰하였다.

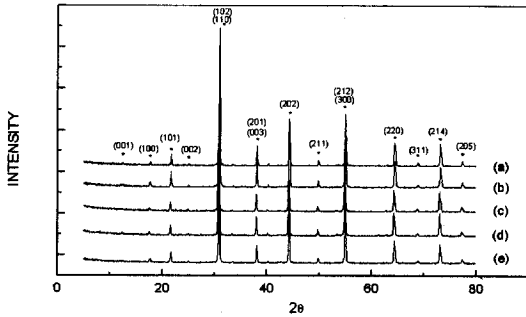


Figure 1 X-ray diffraction patterns of Ba(Mg_{1-x}Nb_x)O₃ sintered at 1450°C for 4hrs.

그림 1. 1450°C에서 4시간 소결한 Ba(Mg_{1-x}Nb_x)O₃의 X선 회절패턴, (a) x=0, (b) x=0.01, (c) x=0.02, (d) x=0.03, (e) x=0.04.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ba(Mg_{1-x}Nb_x)O₃ sintered at 1450°C for 4hrs, (a) x=0, (b) x=0.01, (c) x=0.02, (d) x=0.03, (e) x=0.04.

확인하였으며, 이것은 [111] 방향을 따라 0.71nm의 주기(wavelength)를 갖는 규칙이 존재한다는 것을 의미한다. 여기서 0.71nm는 단순입방정 페로브스카이트에서 (111)면의 면간 거리의 3배에 해당하며 육방정구조의 c축에 해당한다. 또한 회절패턴에서도 1/3(111) 회절점(1/3,1/3,1/3 초격자회절점)을 관찰할 수 있었으며 이 회절점으로부터 얻은 면간거리는 0.71nm로 계산되었다. 이 전자회절패턴에서 얻은 면간거리는 또한 X선 회절결과와 일치하였다.

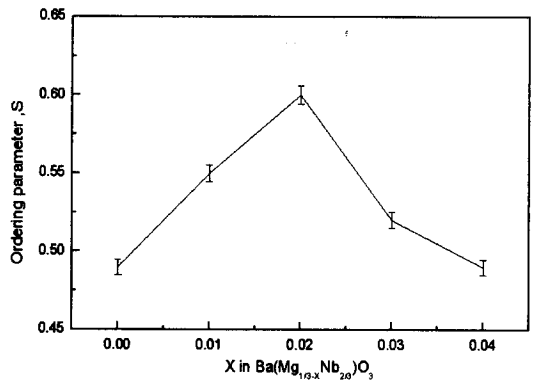


그림 3. Mg 결핍에 따른 Ba(Mg_{1-x}Nb_x)O₃ 세라믹스의 규칙화도의 변화.

Fig. 3. The variation of ordering parameter of Ba(Mg_{1-x}Nb_x)O₃ ceramics with Mg deficiency.

그림 3은 Mg결핍에 대한 규칙화도(ordering parameter)의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 규칙화도는 (110), (102) 기본회절선에 대한 (100) 초격자회절선의 상대강도를 측정함으로써 구할 수가 있으며 1:2 규칙화도는 다음과 같은 식에 의해서 정의될 수 있다.

$$S = \left(\frac{I_{100}}{I_{110, 102}} \right)_{obs}^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{I_{100}}{I_{110, 102}} \right)_{calc}^{-\frac{1}{2}}$$

여기서 앞쪽 항은 측정된 기본회절선 (110)의 강도와 초격자 회절선(100)의 강도의 세기 비이고, 뒤쪽 항은 완전한 규칙화구조로 가정하고 계산된 값이다. 이론적인 회절강도는 구조인자(structure factor, |F₁₁₁|²), multiplicity factor(p₁₁₁)와 Lorentz factor(L(θ))에 의해 계산할 수 있다. Hinga 등에

계산에 따르면 $[(I_{100}/I_{110,102})_{calc}]^{-1}$ 값이 3.1이었다[8].

그림에서 보면 BMN의 규칙화도는 0.48 정도이며 Mg가 결핍될수록 증가하다가, $x=0.02$ 에서 0.6으로 가장 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Mg 결핍이 Mg 공공(vacancy)을 생성시키고, Mg 공공은 양이온의 이동을 용이하게 함으로써 규칙화 배열을 촉진시키는 것으로 보여진다. 그러나 x 가 0.02 이상의 조성에서는 B 자리이온의 비율이 1:2로부터 크게 벗어나기 때문에 규칙화도는 오히려 감소하는 것으로 생각된다. Lu 등은 $Ba(Mg_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 에서 유사한 결과를 보고하였다. 이들은 Ba를 인위적으로 결핍시킴으로서 소결 밀도와 1:2 규칙화도가 증가하는 것을 관찰하였으며, 이것은 A 자리에 있는 공공이 양이온의 이동을 원활하게 하기 때문인 것으로 설명하였다[9].

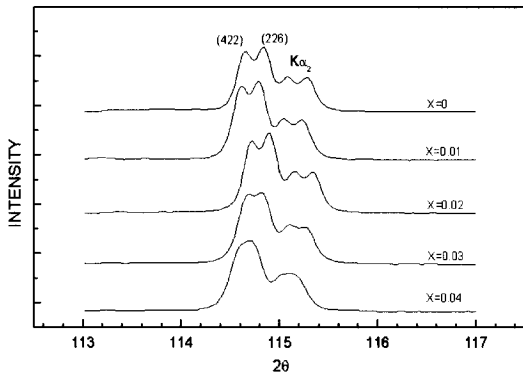


그림 4. x 에 따른 $Ba(Mg_{1/2-x}Nb_{1/2+x})O_3$ 의 (422), (226) 반사면의 모양.

Fig. 4. Profiles of (422) and (226) reflections of $Ba(Mg_{1/2-x}Nb_{1/2+x})O_3$ as a function of x .

그림 4는 Mg의 결핍으로 인한 격자 비틀림 (lattice distortion)의 변화를 나타낸 것이다. 1:2 초격자 구조의 형성에 따른 격자 비틀림의 정도는 (422)와 (226) 피크를 분리로 알 수 있다. 1:2 초격자 구조가 되면 육방정계의 단위격자가 c 축 방향으로 팽창하고, c 축의 수직방향으로 수축되어 격자 비틀림이 발생하게 된다. $x > 0.02$ 범위에서는 Mg 공공의 양이 많아짐에 따라 격자 비틀림도 감소하는 경향, 즉 (422)와 (226) 회절선의 분리현상이 점점 없어지는 경향을 보이고 있으며, 이것은 그림 4-3의 1:2 규칙화도 변화 양상과 비슷하지만, 특이한 것은 $x=0.04$ 조성에서의 규칙화도는 $x=0$ 조성과 비슷하나, 격자 비틀림에서는 상당한 차이가 있

다. 이 조성에서는 1:2 규칙배열은 어느 정도 유지하고 있지만, Mg공공의 양이 크기 때문에 격자 비틀림을 흡수한 것으로 보여진다.

그림 5는 BMN에서 Mg 결핍에 따른 상대밀도의 변화와 마이크로파 유전특성의 변화, 즉 유전율과 품질계수 그리고 공진 주파수 온도계수(τ_f)의 변화를 나타내었다.

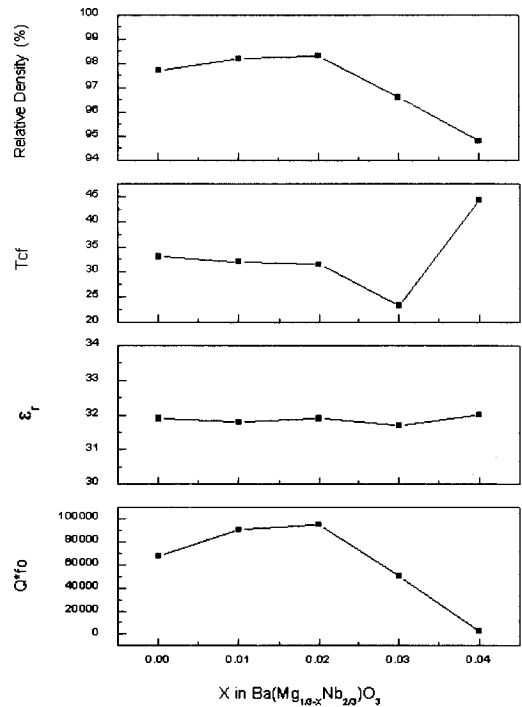


그림 5. x 에 따른 $Ba(Mg_{1/2-x}Nb_{1/2+x})O_3$ 의 고주파 유전특성과 상대밀도.

Fig. 5. Microwave dielectric properties and relative density of $Ba(Mg_{1/2-x}Nb_{1/2+x})O_3$ with x .

Mg 결핍에 대한 상대밀도의 변화를 살펴보면 1450°C에서 4시간 소결한 $Ba(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 의 밀도는 6.0472 g/cm³이며, 이것은 이론밀도의 97%에 해당하는 것으로 높은 상대밀도를 나타내었으며, 전체 조성에서 96% 이상의 상대밀도를 나타내었다. $x=0.02$ 인 경우에 $Ba(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 의 이론밀도인 6.236 g/cm³의 98.3%로 가장 높은 상대밀도를 나타내었다. 이는 소량의 Mg를 결핍시킴으로서 나타나는 결정내부의 공공이 체적확산을 야기하고, 이에 따라 소결이 촉진되는 것으로 생각된다. 그러나 x

가 0.02부터는 Mg의 결핍이 과다해짐에 따라 오히려 상대밀도가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 유전율은 32 정도로 전체조성에서 일정하였으며, 다른 연구자의 결과와 일치하였다[3]. 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ($x=0$)에서 +32의 값을 나타냈으며 x 가 0.02까지는 거의 일정하였으나, x 가 0.02 이상에서는 급격한 변화를 보이고 있는데 이는 Mg이온의 과다결핍에 의한 것으로 생각된다. $Q \times f_0$ 의 경우는 x 가 0.02에서 $Q \times f_0$ 가 96000정도의 최대값을 나타내었다. 그러나 x 가 0.02 이상에서는 $Q \times f_0$ 가 급격히 감소하였으며, 이것은 낮은 상대밀도에 의한 결과로 생각된다. x 가 0.02에서 가장 높은 $Q \times f_0$ 를 나타낸 것은 규칙화도와 상대밀도의 증가에 의한 것으로 보여진다.

그림 6은 1450°C에서 4시간 소결한 BMN에 대한 주사전자 현미경(SEM) 사진들로서 그림에 나타난 바와 같이 상대밀도의 결과와 유사한 경향을 보여주고 있다. $x \leq 0.02$ 인 시편들의 미세구조는 평균 입경이 2 μm 정도이고 전체적으로 균일한 형태를 보이고 있으나 $x > 0.02$ 인 시편들은 불균일한 형태를 나타내고 있고 입계 성장이 완전히 이루어지지 않았다. 특히 $x=0.03$ 인 시편에서는 평균 입경이 0.5~3.0 μm 범위에서 여러 형태로 분포하고 있으며 $x=0.04$ 인 시편에서는 기공(pore)이 작은 입경과 함께 공존하고 있음을 확인하였다.

표 1. 조성과 소결조건에 따른 마이크로파 유전 특성.

Table 1. Microwave properties according to the composition and sintering conditions.

Condition Composition	1450°C (4hr)		1450°C (20hr)		1450°C (80hr)	
	ϵ_r	$Q \times f_0$	ϵ_r	$Q \times f_0$	ϵ_r	$Q \times f_0$
0	31.9	67695	31.75	62345	31.7	61281
0.01	31.8	90533	32.3	81600	32.0	71726
0.02	31.9	94950	32.08	80986	31.6	80343
0.03	31.7	50395	31.7	56546	31.7	60566
0.04	32	2794	32.4	12740	30.9	53871

표 1은 각 조성과 소결조건에 따른 유전율과 $Q \times f_0$ 의 변화를 나타내었다. $Q \times f_0$ 의 경우는 $x=0.02$ 일 때 소결시간에 관계없이 최대값을 보였으며, $x=0.04$ 일 때 소결시간이 증가할수록 $Q \times f_0$ 가 급격하게 상승하여 1450°C에서 80시간 소결한 시편의 $Q \times f_0$ 가 54,000정도의 값을 보였다. 이때 $Q \times f_0$ 의 증가는 그림 7의 격자 비틀림의 증가에 따른 것으로 앞에서의 결과와 일치하였다.

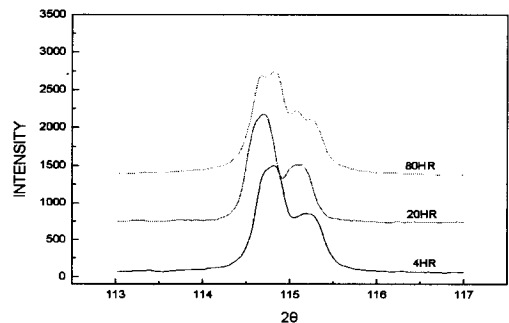


그림 7. 소결시간에 따른 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/2-0.04}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 (422), (226) 반사면의 모양.

Fig. 7. Profiles of (422) and (226) reflections of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/2-0.04}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ as a function of sintering time.

표 2에 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 결정구조와 마이크로파 유전특성을 정리하였다.

표 2. Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 세라믹스의 특성.

Table 2. Properties of Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics.

properties	value
Theoretical density	6.236 g/cm ³
Observed density	6.129 g/cm ³
Crystal structure	Ordered HCP
dielectrics constant	32
Q×f ₀	96,000
τ _f	+32 ppm/°C
Mg-Nb ordering	1:2 ordering

4. 결론

- ① Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 구조는 1:2 양이온 규칙화에 의한 육방정 구조(hexagonal structure)이다.
- ② TEM 격자이미지에서 [111]방향으로 0.71nm의 초격자 modulation이 관찰되었으며, 이 값은 단순입방정 페로브스카이트에서 (111)면의 면간 거리의 3배에 해당한다.
- ③ Mg결핍에 의한 품질계수의 향상은 1:2 규칙화 정도의 증가와 상대밀도의 증가에 의한 결과로 해석할 수 있다.
- ④ Ba(Mg_{1/3-0.02}Nb_{2/3})O₃의 마이크로파 유전특성은 품질계수 96000, 유전율 32, 공진 주파수의 온도계수(τ_f) +32의 값을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] K. Wakino, "Recent development of dielectric resonator materials and filter in japan," *Ferroelectrics*, Vol. 91, p. 69, 1989.
- [2] 윤중락, 이현용, 김경용, "이동통신용 (Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO₃-(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", *한국전기전자재료학회논문지*, 10권, 9호, p. 901, 1997.
- [3] S. Nomura, "Ceramics for microwave dielectric resonator", *Ferroelectronics*, Vol. 49, p. 61, 1983.
- [4] 최지원, 하종윤, 안병국, 윤석진, 김현재, "결정구조와 이온 분극율에 따른 (Al,Mg,Ta)O₂ 고용체의 마이크로파 유전상수 특성", *한국전*

기전자재료학회논문지, 16권, 2호, p. 108, 2003.

- [5] S. B. Desu and H. M. O'Bryan, "Microwave loss quality of BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O₃ ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 68, No. 10, p. 546, 1985.
- [6] T. Nagai and M. Sugiyama, "Contribution of dielectrics constant to change in temperature coefficient of resonant frequency in (Ba_{1-x}Sr_x)(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ compound," *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, No. 9B, p. 3132, 1992.
- [7] K. Kageyama, "Crystal structure and microwave dielectrics of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ - (Sr,Ba)(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, No. 7, p. 1767, 1992.
- [8] T. Hinga, K. Masumoto, and H. Ichimura, *Proc. Annual Meeting of Ceram. Soc. Jpn.*, p. 335, 1987.
- [9] C. H. Lu and C. C. Tsai, "Reaction kinetics, sintering characteristics, and ordering behavior of microwave dielectrics; Barium magnesium tantalate," *J. Mater. Res.*, Vol. 11, No. 5, p. 1219, 1996.
- [10] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range," *IRE Trans. Micro Theory Tech.*, Vol. MTT-8, p. 402, 1960.