Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 18, No. 1, p. 30, January 2005.

논 문 18-1-6

결정구조에 따른 $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$세라믹스의 마이크로파 유전특성

Microwave Dielectric Characteristics of $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ Ceramics with Crystal Structure

백종후[1,a], 임은경[1], 이미재[1], 지미정[1], 최병현[1], 김세기[1]
(Jong-Hoo Paik[1,a], Eun-Kyeong Lim[1], Mi-Jae Lee[1], Mi-Jung Jee[1], Byung-Hyun Choi[1], and Sei-Ki Kim[1])

Abstract

The microwave dielectric properties and their related structural characteristics in solid solutions of $(1-x)$ $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xLa(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ (BLMN) have been investigated by measuring the dielectric constant(εr), Q value and temperature coefficient of resonant frequency(τf) and by observing the crystal structure using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Microwave dielectric properties showed characteristic features for specific composition. Dielectric constant(ε_r) showed maximum value at the composition which corresponds to the phase boundary between 1 : 2 ordered and 1 : 1 ordered structure. The increase in ε_r may be caused by the rattling of ions by incorporating smaller ions and the disordered structure. The variation of temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) was investigated in terms of oxygen octahedra tilting.

Key Words : Dielectric resonator, Microwave, Quality factor, Ordering, Oxygen octahedra tilting

1. 서 론

최근 이동, 위성통신 등 통신시스템의 보급이 급격히 증가함에 따라 마이크로파 대역에서 사용이 가능한 마이크로파 유전체 재료에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다[1,2]. 일반적으로 마이크로파 유전체를 통신시스템에 사용하기 위해서는 유전율(ε_r), 품질계수($Q\times f_0$) 그리고 공진주파수 온도계수(τ_f)가 정확히 조절되어야 한다. 유전체내에서의 마이크로파의 파장은 유전율의 제곱근에 반비례하므로 부품의 소형화를 위해서는 유전율이 커야 하고, 유전손실은 주파수에 비례하므로 고성능화를 위해서는 품질계수($Q\times f_0$)값이 높아야 하며, 통신기기는 공진 주파수가 온도변화에 따라 무관해야 하므로 유전체 재료의 공진 주파수 온도계수(τ_f)는 0 에 가까운 값을 가져야만 한다[3]. 이와 같은 요구조건들을 만족하는 마이크로파 유전체 재료로는 A자리에 Ba^{2+}, Sr^{2+} 와 B자리에 Mg^{2+}, Zn^{2+}등의 2가 이온과 Nb^{5+}, Ta^{5+}등의 5가 이온이 1 : 2 비율로 존재하는 $A^{2+}(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ 형태의 Ba, Sr계 복합 페로브스카이트 화합물이 알려져 있으며, 높은 품질계수를 갖기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[4]. 이들 물질에서는 결정구조변화가 마이크로파 유전특성에 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있으며, 주로 이들 화합물들은 각 자리의 이온배열 상태 즉 규칙화(ordering)정도와 산소팔면체(oxygen octahedron)의 tilting 등에 대한 연구가 이루어지고 있다[5,6]. 여기서 산소팔면체 tilting은 Glazer등에 의해서 처음으로 제안되었으며, 변형된 페로브스카이트 구조에서 전체적인 공간군을 결정하는데 중요한 역할을 한다[7]. 일반적으로 A자리

1. 요업기술원 전자소재기술개발사업단
(서울시 금천구 가산동 233-5)
a. Corresponding Author : jhpaik@kicet.re.kr
접수일자 : 2004. 8. 16
1차 심사 : 2004. 9. 6
심사완료 : 2004. 9. 20

양이온의 크기가 페로브스카이트 구조내의 자리 크기에 비해 작을 경우 산소팔면체가 회전함으로서 일어나며, 단위포의 길이가 특정 방향으로 2배가 되는 결과를 발생시킨다.

따라서 본 연구에서는 La계 복합 페로브스카이트 물질이면서 아직까지 잘 알려져 있지 않은 $La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$을 합성하고, 또한 Ba계 복합 페로브스카이트 물질이면서 $La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$과 B자리 이온이 같은 $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$을 합성하여, $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ 복합 페로브스카이트 화합물을 만들어서, 이때 조성에 따른 결정구조와 마이크로파 유전특성 변화에 대하여 연구하고자 하였다.

2. 실 험

본 연구에서 출발물질로 사용한 분말원료는 $BaCO_3$ (Aldrich, 99 %), La_2O_3 (Aldrich, 99 %), Nb_2O_5 (trinitech, 99.9 %), MgO (Junsei, 99 %)이며, 전자 저울을 사용하여 원료분말을 ±0.1 mg의 오차범위에서 정밀하게 평량하였다. 평량한 분말의 혼합은 MC-nylon jar에서 지르코니아 볼을 사용하여 습식으로 24시간 하였다. 혼합된 시료는 100 ~ 150 ℃에서 건조한 후, 1200 ℃에서 4시간 하소하였다. 하소분말은 지르코니아 볼을 사용하여 습식으로 40시간을 분쇄하였다. PVA수용액(0.4 wt%)을 첨가하여 섞은 후 80 mesh의 sieve로 조립화(granulization)하였다. 충분히 건조시킨 후 이를 일축 성형하여 지름 11.3 ㎜인 disc 시편을 만들었다. 성형시편들은 1450 ℃에서 4시간 소결하였다. 이때 승온속도는 분당 5 ℃로 하였다. 소결시편의 상 합성 및 규칙 - 불규칙 구조 등은 X선 회절기(Philips Model PW1800)로 분석하였으며, 투과전자현미경(philips CM20T/STEM, Hitachi H9000-NAR)을 사용하여 회절패턴, 격자이미지를 관찰하였다. 이때 사용가속전압은 300 kV였다.

마이크로파 영역에서 유전특성은 Hakki-coleman과 Courtney[8]에 의해 제시된 dielectric post resonator technique에 의해 측정되었으며, 측정모드는 TE_{011}모드이다. 사용한 측정 기기는 Network Analyzer(HP8510A)이고, 시편들은 7-9 ㎓대역에서 공진 주파수를 얻을 수 있는 크기로 연마하여 준비하였다. 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 25 ~ 65 ℃의 온도영역에서 공진주파수를 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 (1-x) $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xLa(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ ($0 \le x \le 1$)고용체에서의 X선 회절결과를 나타내었으며, 표 1은 X선 회절결과와 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)을 이용하여 분석한 BLMN 고용체의 결정구조를 나타내었다[9]. 이미 분석된 BLMN 고용체의 결정구조를 토대로 이 구조에 대한 마이크로파 유전특성의 변화를 살펴보고자 한다.

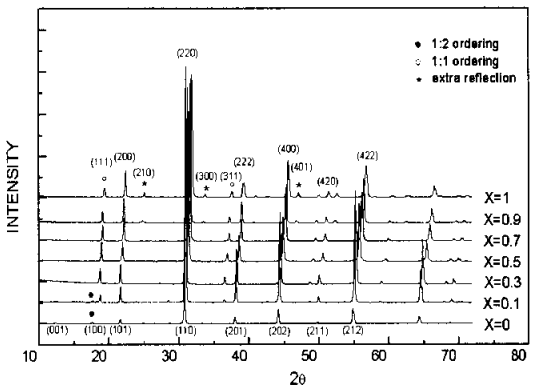

그림 1. 1450℃에서 4시간 소결한 $(1-x)Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xLa(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ X선 회절패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $(1-x)Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xLa(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ with $0 \le x \le 1$ sintered at 1450℃ for 4hrs.

표 1. BLMN(x = 0-1.0)의 결정구조.

Table 1. Structural Characterization of BLMN with x = 0-1.0.

Comp..	Structure	1:2 Cation ordering (100)	1:1 Cation ordering (111)	Disordered	Anti-phase tilting (311)	In-phase tilting (310) (110)	Atomic displacement (210)
$x=0$	1:2 Ordered	○					
$0<x\le0.075$	1:2+1:1 Ordered +Disordered	○	○	○			
$0.075<x\le0.1$	1:2+1:1 Ordered	○	○				
$0.1<x\le0.7$	1:1 Ordered cubic		○				
$0.7<x\le1.0$	1:1 Ordered		○		○	○	○

그림 2는 1450 ℃에서 4시간 소결한 (1-x) $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xLa(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ ($0 \le x \le 1$)에서의 마이크로파 유전특성과 상대밀도 결과를 나타내었다.

1450 ℃의 소결 온도에서 비교적 짧은 소결시간(4시간)에서도 전체적으로 상대밀도 96 % 이상의 양호한 시편을 얻을 수 있었다.

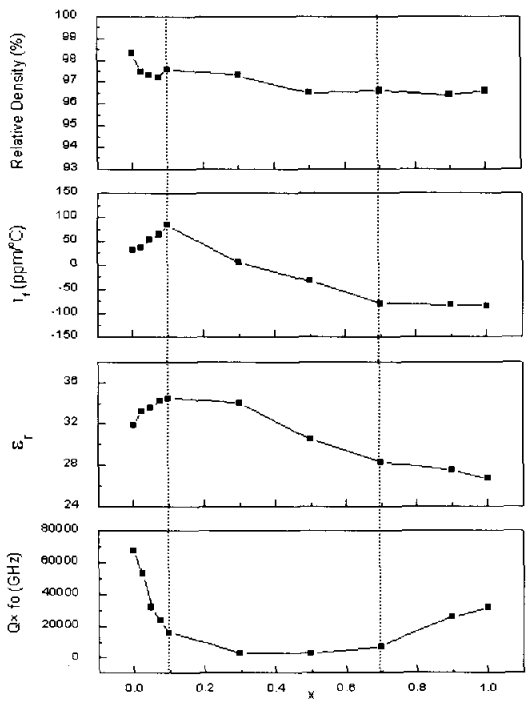

그림 2. (1-x)BMN-LMN의 마이크로파 유전 특성과 상대밀도.

Fig. 2. Microwave dielectric properties and relative density of (1-x) $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xLa(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ with x=0 -1.0.

유전율(ε_r)은 La 치환량(x)이 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보이다가, x = 0.1 조성부근에서 34.8의 최대 값을 나타냈으며, 그 이상에서는 다시 선형적으로 감소하였다. 공진주파수 온도계수(τ_f)는 x = 0.3조성부근에서 0으로 나타났다. 전체적으로 유전율의 변화와 거의 동일한 양상을 보이고 있으며, x = 0.1 조성부근에서 최대 값인 약 +80 ppm/℃를 나타내었다. 그리고 x = 0.1 부근에서 다시 치환량(x)을 증가시키면 x = 0.7 부근까지 급격하게 감소하다가, 그 이상에서는 감소폭이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 그러나 품질계수($Q \times f_o$)는 유전율과 공진주파수 온도계수의 변화와 다른 양상을 보이고 있는데, 치환량(x)이 증가함에 따라 급격히 감소하며 넓은 영역(x = 0.1 ~ 0.7 부근)에서 전체적으로 최소치를 보이다가 그 이상에서는 다시 증가하는 경향을 보이고 있다.

따라서 (1-x) $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xLa(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$에서의 마이크로파 유전특성은 x = 0.1 조성부근과 x = 0.7 조성부근에서 크게 변하는 것을 알 수 있다. 이렇게 주목할 만한 변화를 보인 조성, 즉 x = 0.1, x = 0.7 조성부근은 표 1에서 나타낸 바와 같이 결정구조가 바뀌는 조성과 거의 일치하는 것을 볼 수 있다. x = 0.1 조성부근은 육방정 구조(1 : 2 규칙화)에서 면심입방정 구조(1 : 1 규칙화)로 전이가 일어나는 조성이며, x = 0.7 조성부근은 면심입방정 구조(1 : 1 규칙화)에서 새로운 규칙구조로 변하는 전이 경계 점에 해당한다.

따라서 $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$에서의 마이크로파 유전특성은 그 조성의 결정구조와 밀접한 관련이 있는 것으로 추정된다.

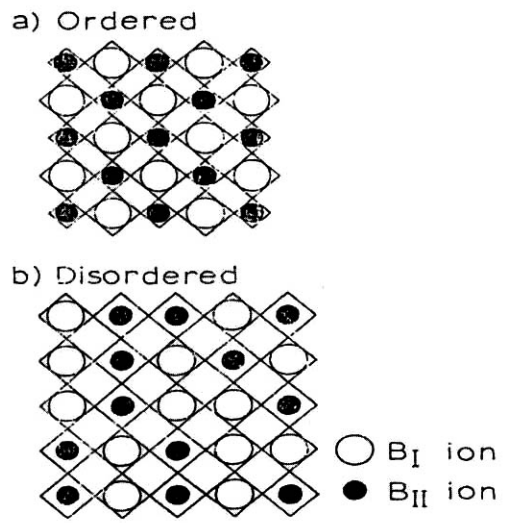

그림 3. $A(B_IB_{II})O_3$ 페로브스카이트의 결정구조 모델.

Fig. 3. Crystal structure model of $A(B_IB_{II})O_3$ type perovskite.
(a) Ordered structure with small rattling space and (b) Disordered structure with large rattling space.

유전율의 변화에 대해서 고찰해 보고자 한다. 일반적으로 유전체에서의 유전율은 공간전하분극, 배향분극, 이온분극, 전자분극에 의해서 결정되지만 마이크로파 영역에서의 유전율은 이들 중에서 이온분극과 전자분극에 의해서 결정되며, 이런 분극은 그 물질의 결정구조와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다.

그림 3은 복합 페로브스카이트의 규칙구조와 불규칙 구조의 격자면을 나타낸 것으로, 규칙구조에서는 그림 (a)과 같이 B자리 이온들이 각각의 이온반경에 맞는 큰 격자를 이루어 일정한 배열을 하기 때문에 이동할 공간(space)이 적다[12].

그러나 불규칙 구조에서는 그림 (b)과 같이 B자리 이온이 random(확률적으로 배열됨)하게 배열되어 있기 때문에 격자는 이온반경이 큰 B자리 이온의 크기에 의해 대부분 결정된다.

따라서 그림에서 나타난 바와 같이 불규칙구조에서 이온이 움직일 수 있는 공간(space)은 규칙구조에 비해서 크게 되며 (a), (b)구조상태에서 유전율을 측정하면, 이온 변위가 용이하고, 변위량도 큰 (b)의 경우, 즉 불규칙 구조가 더 큰 유전율을 가질 것으로 생각된다. 그림 2의 결과에서 보면, x = 0.025 부근에서 유전율이 크게 증가하는데, 이것은 x = 0.025조성에서 관찰된 결정 구조와 관련이 있을 것으로 보여 진다.

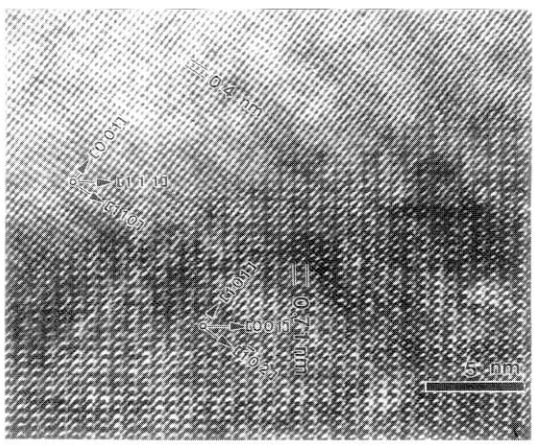

그림 4. 1 : 2 규칙화 domain과 불규칙domain 사이의 경계구조를 나타내는 투과현미경의 격자 이미지.

Fig. 4. HRTEM lattice image for BLMN illustrating the interfacial structure of the disordered and 1 : 2 ordered domains.

그림 4는 (1 x) $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-x$La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$에서 x가 0.025인 경우, 즉 $(Ba_{0.975}La_{0.025})(Mg_{0.34}Nb_{0.66})O_3$ 조성에서의 고분해능 격자이미지로 나타낸 것이다. 1 : 2 규칙화 domain과 불규칙 domain의 공존하는 것을 확인하였으며, 이때 1 : 2 규칙화 domain과 불규칙 domain의 정대축은 각각 [0$\bar{1}$0]와 [1$\bar{1}$0]로 하였다. 위쪽의 domain은 불규칙 영역이며, 아래쪽은 1 : 2 규칙화 domain이다. 불규칙 domain에서는 단순입방정 페로브스카이트의 (001)면의 면간 거리인 0.40 nm가 관찰되었고 1 : 2 규칙화 domain에서는 0.71 nm의 초격자 변조(superlattice modulation)를 보여주고 있으며, BMN에서의 결과와 일치하였다. 여기서 불규칙 구조에 대한 결과는 PLMN에서 얻은 Park등의 결과와 일치하였다[10]. 또한 각각의 구조에 대한 방향을 격자이미지에 표시하였으며 1 : 2 규칙화 domain과 불규칙domain 사이의 경계는 왼쪽에서 오른쪽으로 이동하면서 약간 기울어져 있는(curved)형태를 보이고 있다.

그림 5(a)은 [1$\bar{1}$0]을 정대축으로 하는 BLMN (x = 0.025)의 제한시야 회절패턴이다. 1 : 2 와 1 : 1 초격자회절점이 전혀 나타나지 않았으며 단순 페로브스카이트 구조에서 나타나는 회절패턴을 보이고 있다. 이것은 BLMN(x = 0.025)조성에는 전혀 규칙화되지 않은 구조, 즉 불규칙구조가 존재하는 것을 보여주고 있다. 이와같은 불규칙구조는 (1 x) $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-x$La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$에서 x가 0.075 조성까지 관찰되었다.

그림 5(b)은 [0$\bar{1}$0]을 정대축으로 하는 BLMN (x = 0.025)의 제한시야 회절패턴을 나타낸 것으로 이 영역에서는 1 : 2 규칙화를 나타내는 1/3, 1/3, 1/3 초격자 회절점를 관찰할 수 있었으며, 서로 다른 두 개의 variant에 의해 분석된 것임을 알 수 있다.

따라서 x = 0.1 조성 부근까지 유전율이 증가하는데, 이것은 이 조성부근에서 관찰된 불규칙 구조와 밀접한 관련이 있는 것으로 보여진다.

Ikawa등은 $(Ba_{1-x}Ca_x)(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$복합 페로브스카이트에서 BMT에 Ca를 치환함으로서 결정구조가 변하는 조성까지(x = 0.3 조성부근) 유전율이 증가하는 것을 관찰하였다[13]. 이들은 A 자리 이온의 크기에 의한 유전율의 변화를 고찰하였는데, Ba(0.134 nm)에 이온반경이 작은 이온(Ca; 0.099 nm)이 치환되면 이온이 움직일 수 있는 공간(space)이 상대적으로 커지기 때문에 유전율이 증가하는 것으로 설명하였다. 이러한 결과는 Ba이온

에 이온반경이 작은 La(0.114 nm)이온을 치환한 BMN-LMN고용체에서도 La치환에 따라 이온이 움직일 수 있는 공간이 커짐으로서 유전율이 증가하는 것으로 예측할 수 있다. 또한 결정구조가 바뀌는 조성영역(x = 0.1 부근)까지는 유전율이 증가하다가, 그 이상의 조성에서는 다시 일정하게 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 x = 0.1 조성 이상에서는 1 : 1 입방정 구조를 가지기 때문에 그 자체구조가 가지는 유전율을 나타내는 것으로 보여진다.

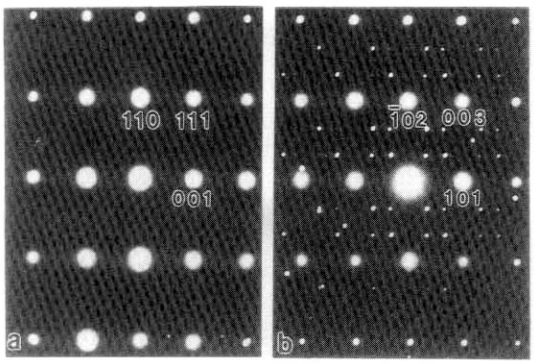

그림 5. (a) $[1\bar{1}0]$을 정대축으로 하는 불규칙 domain 영역과 (b) $[0\bar{1}0]$을 정대축으로 하는 1 : 2 ordered domain 영역의 BLMN의 제한시야 회절패턴.

Fig. 5. SAD patterns of BLMN (a) from the disordered domain with $[1\bar{1}0]$ zone axis and (b) from the 1 : 2 ordered domain with $[0\bar{1}0]$ zone axis.

마이크로파 유전체에서 공진 주파수가 변하는 원인은 유전율과 유전체의 크기가 온도에 따라 달라지기 때문이며, 이것을 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$f_o = \frac{c}{\lambda D\sqrt{\varepsilon_r}} \qquad (1)$$

이 식에서의 c는 진공중의 광속을 나타낸다. 따라서 공진주파수를 변화시키려면 유전체의 외형치수(크기)나 유전율을 변화시키면 가능하다는 것을 알 수 있다. 또한 일정주파수에서 공진하는 유전체 공진기의 크기는 유전율에 반비례하므로 유전율이 클수록 소형화가 가능하다.

식 1을 온도에 따라 미분하면

$$\frac{1}{f_o}\left(\frac{\partial f_o}{\partial T}\right) = -\frac{1}{D}\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right) - \frac{1}{2\varepsilon_r}\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right) \qquad (2)$$

위 식에서 $1/f_o(\partial f_o/\partial T)$는 공진 주파수의 온도계수($\tau_f$) 이며, $1/D(\partial D/\partial T)$는 열팽창 계수이고, $\varepsilon_r(\partial \varepsilon_r/\partial T)$은 유전율의 온도계수이다.

그러므로 식 2를 다시 쓰면

$$\tau_f = -\alpha - \frac{1}{2}\tau_\varepsilon \qquad (3)$$

여기서 α와 τ_ε는 각각 선팽창계수와 유전율의 온도계수이다.

일반적으로 세라믹물질의 선팽창계수는 수 ppm 정도이며, 결정구조가 같은 경우에는 거의 일정한 값을 가지므로, 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 유전율의 온도계수(τ_ε)에 의해 크게 영향을 받게 된다.

일반적으로 페로브스카이트 구조에서 유전율의 온도계수,τ_ε는 결정구조의 형태에 지배적인 영향을 받으며, 동일 결정구조 내에서도 조성변화에 따른 산소팔면체 tilting angle에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[14].

Havinga등은 온도에 따른 유전율의 변화(τ_ε)를 식 4와 같은 Clausius-Mosetti식(유전율과 분극율과의 관계를 표현한 식)으로부터 유도하였으며, 그것은 식 5와 같이 표현된다[14].

$$\frac{(\varepsilon-1)}{(\varepsilon+2)} = \frac{1}{3}\frac{\alpha_m}{V} \qquad (4)$$

$$\tau_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) = \frac{(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)}{\varepsilon}(A+B+C) \qquad (5)$$

여기서, $A = \frac{1}{3\alpha_m}\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial T}\right)_v$

$$B = \frac{1}{\alpha_m}\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$$

$$C = -\frac{1}{3V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

여기서 α_m은 polarizability, V는 몰 체적이다. A항은 부피가 일정할 때 이온자체의 고유한 분극의 온도증가에 따른 변화를 나타낸 것으로 온도가 증가하면 유전율이 감소함으로 음의 값을 갖는다. 특히 A항은 potential well내에서 움직이는 이온의 진동으로 설명할 수 있으며, parabolic well에서는 이온의 분극율은 온도에 무관하지만 조화 복원력

에서 벗어나면 분극율의 온도의존성이 나타난다. 결정구조의 변화는 이온 potential에 직접적인 영향을 주기 때문에 A항은 결정구조 변화와 밀접한 관계가 있다. B항은 부피팽창에 의해 쌍극자의 세기가 증가함으로서 발생하는 분극율의 증가를 나타내는 것으로 양의 값을 갖는다. C항은 열팽창에 의한 단위부피당 쌍극자수의 감소를 나타낸 것으로 음의 값을 갖는다. 따라서 유전율의 온도계수 τ_ε는 A, B, C항의 기여도에 따라 그 값과 부호가 결정될 것이다. B항과 C항은 각각 큰 값을 가지나, 서로 반대부호의 값을 갖는 항으로 재료의 구조가 유사하게 유지되는 한 결정구조의 변화와 명확한 관계를 보이지 않는 것으로 알려져 있으며 B+C항은 재료에 따라 거의 일정한 값(2 ~ 10 ppm)을 갖는다. 그러므로 유전율의 온도계수(τ_ε)는 주로 A항에 의해 결정된다.

Reaney등은 이런 결정구조와 온도계수와의 관계를 설명하기 위해서 Ba, Sr계의 복합 페로브스카이트에서 tolerance factor와 유전율의 온도계수 τ_ε와의 관계를 고찰하였으며, 그 결과를 보면 두개의 불연속점이 t = 0.985와 t = 0.965부근에서 나타났으며 이들 경계는 각각 anti-phase tilting과 in-phase tilting이 시작되는 경계점임을 제안하였으며, tolerance factor가 적은 값을 갖는 영역에서는 유전율의 온도계수, τ_ε는 (+)의 값을 나타내었다. 또한 anti-phase tilting이 시작되는 영역에서 기울기가 바뀌는 것을 알 수 있다[15].

이 결과로부터 결정구조 내의 산소팔면체가 어떠한 구조를 갖는가, 즉, untilted된 영역, anti phase tilt 영역, in phase/anti phase tilt 영역 중 어느 영역에 속하는가에 따라 τ_ε값이 결정될 수 있을 것으로 제안하였다. 즉 산소팔면체 tilting이 없는 경우에는 τ_ε값이 (-)의 값을 가지며, 산소팔면체 tilting의 정도에 비례하여 (+)의 값으로 증가한다[16].

그림 2에서 공진주파수 온도계수는 유전율과 비슷한 경향을 보여주고 있는데, 결정구조가 바뀌는 조성부근(x = 0.1 부근)에서 가장 높은 값을 갖는다. x = 0.1 조성부근에서 La 치환량을 증가시키면 x = 0.7 조성부근(결정구조가 변하는 조성)까지 급격하게 감소하다가, 그 이상에서는 감소 폭이 줄어들었다.

$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$의 공진주파수 온도계수(τ_f)는 +32 정도이며, $La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$은 -86정도로 나타났다. BMN과같이 Ba계 복합 페로브스카이트 물질의 대부분은 (+)의 공진주파수 온도계수(τ_f)를 나타낸다. 이것은 일반적으로 Ba계 복합 페로브스카이트 물질은 산소팔면체 tilting이 없는 구조를 가지고 있으면서, (-)의 유전율의 온도계수(τ_ε)를 가지고 있기 때문이다. 또한 $La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$가 (-)의 공진주파수 온도계수(τ_f)를 나타내는 것은 산소팔면체의 tilting에 의한 것으로 보여진다. 즉, 페로브스카이트 구조는 BO_6팔면체의 결합에 의해 이루어지는데, 만약 산소팔면체에 tilting이 존재하는 경우는 외부의 열에너지가 tilting정도를 변화시키는데 흡수되어 이온분극의 회복력(restoring force)에 기여하는 양이 작아지므로 유전율의 온도계수(τ_ε)는 (+)의 값을 갖게되어, 공진주파수 온도계수는 (-)의 값을 갖게 된다. 그러므로 $La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$은 산소팔면체 tilting(in-phase tilting, anti-phase tilting)을 가지고 있으므로 (-)의 공진주파수 온도계수(τ_f)를 갖는 것으로 생각된다.

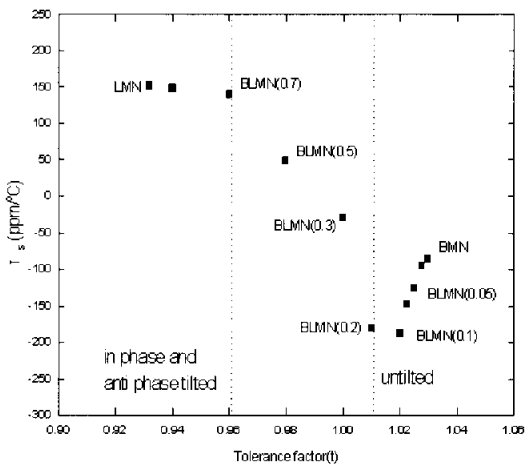

그림 6. BLMN의 유전율과 온도계수(τ_ε)와 Tolerance factor(t).

Fig. 6. Tolerance factor(t) versus temperature coefficient of dielectric constant(τ_ε) for BLMN.

그림 6은 (1 x) $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ x$La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ 고용체에서 tolerance factor와 유전율의 온도계수, τ_ε와의 관계를 나타내었다(그림에서 (BLMN0.1)는 위 조성에서 x가 0.1인 조성을 나타냄).

여기서 유전율의 온도계수,τ_ε는 식에서 계산한 것이며, 이때 α(선팽창계수)는 10 ppm/℃으로 하였다. 그림에서 보면 Reaney등의 연구결과와 거의 유사한 경향을 보여주고 있다[15].

특히 BLMN(0.1)과 BLMN (0.7)조성에서 불연속적인 모습을 나타내고 있는데, 이것은 앞에서 설명한 $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$에서 결정구조의 변화가 일어나는 조성과 일치한다. Nagai등은 $(Ba_{1-x}Sr_x)(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$(BSMT)복합 페로브스카이트에서 조성에 따른 공진주파수 온도계수의 변화를 고찰하였다[17]. 고찰된 BSMT에서도 특정조성(x = 0.6)에서 공진주파수 온도계수가 최대가 되었으며, 그 이후 다시 감소하는 경향을 나타내었는데 전체적인 경향은 본 연구에서의 결과와 일치하였다. 특히 Nagai등은 조성에 따른 공진주파수 온도계수의 변화와 공진주파수의 온도계수가 특정조성에서 최대를 나타나는 이유를 산소팔면체의 anti phase tilting에 의해 나타나는 새로운 격자진동(lattice vibration)의 polar mode로 설명하였다.

한편 그림 2에서 품질계수는 공진주파수 온도계수와 유전율의 변화와 다른 양상을 보이고 있는데, 품질계수는 La의 치환량(x)이 증가함에 따라 급격히 감소하며 넓은 영역(x = 0.1 ~ 0.7 부근)에서 최소치를 보이다가 그 이상에서는 다시 증가하는 경향을 보이고 있다.

Ferreira등은 마이크로파 유전체에서의 유전손실을 크게 내적 손실(intrinsic loss)과 외적 손실(extrinsic loss)로 구분하여 설명하였다[18]. 내적 손실은 주로 특정물질의 결정구조에서 예측할 수 있는 것으로 그 물질의 격자진동모드(lattice vibration mode)의 비조화성(anharmonicity)에 의해 나타나는 것이며, 외적 손실은 격자 빈자리, 입계, 이차상등의 미세 구조 등에 의해 나타나는 손실이다.

BMN에 La를 약간만 치환하더라도(x = 0.025), 품질계수가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 1 : 2 규칙구조가 부분적으로 불규칙 구조로 변하면서 앞에서 설명한 바와 같이 유전율이 상승하여, 이온의 평형 위치로부터 변위가 커지므로, 이에 수반되는 내부마찰에 의해 품질계수가 감소하는 것으로 생각된다. 또한 이 조성부근에서 새로이 발견된 여러 형태의 중간상과 규칙-불규칙 입계등에 의해서도 품질계수 감소에 영향을 준 것으로 보여진다. 이러한 급격한 감소는 여러 결정구조(1 : 1, 1 : 2 규칙구조와 intermediate상)가 혼합되어 있는 x = 0.1부근 조성까지 계속해서 나타나고 있다. 그리고 면심입방($(NH_4)_3FeF_6$)구조를 갖는 영역(x가 0.1에서 0.7조성까지)에서는 낮은 품질계수를 보이고 있는데, 이것은 면심입방 구조에서 진동모드(lattice vibration mode)의 비조화성(anharmonicity)에 의한 것으로 생각되며, 결정구조 자체에 의해 나타난 고유손실일 것으로 생각된다. 일반적으로 면심입방($(NH_4)_3FeF_6$)구조를 가지는 물질은 전반적으로 낮은 품질계수를 보이는 것과 관련이 있는 것으로 생각된다. 또한 품질계수와 밀접한 관련이 있는 미세 조직과 밀도에 있어서도 각 조성에서 거의 유사한 특성을 확인할 수가 있었기 때문에 미세 조직의 영향은 없는 것으로 보인다. Youn등은 BMT-LMT에서 유사한 결과를 나타내었는데, 면심입방($(NH_4)_3FeF_6$)구조를 가지는 영역에서의 낮은 품질계수는 이 영역에서 관찰되는 원적외선 모드와 관련있는 것으로 설명하였다[19].

이상에서 (1-x) $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xLa(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$에서의 마이크로파 유전특성의 변화를 고찰하였다. 마이크로파 유전특성의 변화는 크게 두 point에서 큰 변화를 나타내었는데, 즉 유전율과 공진주파수 온도계수가 최대치를 가지며 Q × f가 급격히 감소하는 point인 x = 0.1 조성부근과 품질계수가 다시 증가하며, 공진주파수 온도계수와 유전율의 감소폭이 완만해 지는 point인 x = 0.7 조성부근에서 큰 변화를 나타내었다. x = 0.1 조성부근에서는 육방정 구조(1 : 2 규칙화)에서 면심입방정 구조(1 : 1 규칙화)로 전이가 일어나는 조성이며, x = 0.7 조성부근에서는 면심입방정 구조(1 : 1 규칙화)에서 1 : 1 규칙화구조로 전이가 일어나는 경계점에 해당한다.

4. 결 론

본 연구에서는 마이크로파 유전체 재료인 $(1-x)$ $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xLa(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$세라믹스를 제조하여 결정구조에 따른 마이크로파 유전특성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

① BMN LMN에서의 마이크로파 유전특성은 x = 0.1 조성부근과 x = 0.7 조성부근에서 크게 변하였으며, 그 조성의 결정구조 변화와 일치하였다.

② x = 0.025 조성에서는 BMN에서 관찰된 1 : 2 규칙화 이외에 0.4 ㎚의 격자 상수를 갖는 불규칙 구조의 존재를 확인하였다.

③ 유전율은 다양한 중간상과 불규칙구조에 의해 나타나는 rattling model 과 A자리 이온크기 변화로 설명하였다.

④ 공진주파수 온도계수는 tolerance factor와 유전율의 온도계수의 관계에서 산소팔면체 tilting으

로 설명하였다.

참고 문헌

[1] K. Wakino, "Recent Development of Dielectric Resonator Materials and Filter in Japan", Ferroelectrics 91, p. 69, 1989.

[2] 최지원, 하종윤, 안병국, 윤석진, 김현재, "결정구조와 이온 분극율에 따른 (Al, Mg, Ta)$_2$ 고용체의 마이크로파 유전상수 특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 2호 p. 108, 2003.

[3] T. Nagai and M. Sugiyama, "Contribution of dielectrics constant to change in temperature coefficient of resonant frequency in ($Ba_{1-x}Sr_x$)($Mg_{1/3}Ta_{2/3}$)O_3 compound", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 31, No. 9B, p. 3132, 1992.

[4] K. Kageyama, "Crystal structure and microwave dielectrics of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$-$(Sr,Ba)(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O_3$", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, No. 7, p. 1767, 1992.

[5] T. Nagai, M. Sugiyama, M. Sando, and K.Nihara, "Structural changes in $Ba(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$-type perovskite compounds upon tilting of oxygen octahedra", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 3A, p. 1146, 1997.

[6] S. Y. Cho, K. S. Hong, and S. J. Park, "Influence of ZnO evaporation on micro wave dielectric properties of $La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$", Mater. Res. Bull., Vol. 32, No. 6, p. 725, 1997.

[7] A. M. Glazer, "Simple Ways of Determining Perovskite Structures", Acta. Cryst. A31, p. 756, 1975.

[8] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. Micro Theory Tech., MTT-8, p. 402, 1960.

[9] 백종후, 이미재, 최병현, 지미정, 임은경, 남산 "$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ 복합 페로브스카이트 화합물의 결정구조", 전기전자재료학회논문지, 17권, 7호, p. 718, 2004.

[10] 백종후, 이미재, 최병현, 김효태, 지미정, 임은경, 남 산, 이학주, "Mg 결핍에 따른 $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 4호, p. 384, 2004.

[11] K. Park, M. Wuttig, and D. Viehland, "Ordering in the lead magnesium niobate solid solutions", J. Mater. Sci., Vol. 29, p. 1284, 1994.

[12] K. Unicho and L.E. Cross, "Elastic constant and thermal expansion of cation disordered perovskites", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 19, No. 7, p. L398, 1980.

[13] H. Ikawa, M. Touma, and O. Fukunaga., "Change in paraelectric properties of a-site ion of perovskite oxide", Electroceramics V, vol 2, p. 41, 1996.

[14] E. E. Havinga and A. J. Bosman, "Tem perature dependance of dielectric constant of cubic ionic compounds", Phy. Rev., Vol. 129, No. 4, p. 1593, 1963.

[15] E. L. Colla, I. M. Reaney, and N. Setter, "Effect of structural change in perovskite on temperature coefficient of the rrelative permittivity", J. Appl. Phys., Vol. 74, No. 5, p. 3414, 1993.

[16] I. M. Reaney, E. L. Colla, and N. Setter, "Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskites as a function of tolerance factor", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 3984, 1994.

[17] T. Nagai and M. Sugiyama, "Anomaly of dielectrics constant of ($Ba_{1-x}Sr_x$)($Mg_{1/3}Ta_{2/3}$)O_3 solid solution and its relation to structural change", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 9B, p. 4360, 1993.

[18] V. M. Ferreira and J. Petzelt, "Dielectric spectroscopy of $MgTiO_3$ based ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 28, p. 5894, 1993.

[19] H. J. Youn, K. S. Hong, and H. Kim, "Coexistence of 1 : 2 and 1 : 1 long range ordering types in the la-modified Ba$(Mn_{0.33}Ta_{0.67})O_3$ Ceramics", J. Mater. Res., Vol. 12, No. 3, p. 589, 1996.