

Ba_{1-x}A_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (A = Sr, Ca) 세라믹스의 유전특성

The Dielectric Properties of Ba_{1-x}A_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (A = Sr, Ca) Ceramics

김부근*, 김재윤*, 김강언*, 정수태*, 조상희**, 김경용***
(Boo Keun Kim*, Jae Youn Kim*, Kang Eun Kim*, Su Tae Chung*, Sang Hee Cho**, Kyung Young Kim***)

ABSTRACT

The microwave dielectric properties of Ba_{1-x}A_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (A = Sr, Ca, x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) were investigated. In composition of Ba_{1-x}A_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, densities are decreased with increasing x values. Grain sizes are decreased with Sr content and increased with Ca content. The hexagonally ordered superstructure was observed in Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BSMN) systems, the intensity of superlattice increased with x value. In Ba_{1-x}Ca_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BCMN) systems, the additional diffraction patterns were shown. The highest value of ϵ_r was shown in x=0.2 of BCMN systems and the value was 41.9. The highest Q×f was shown in x=0.2 of BSMN systems and the value was 68,000. τ_f were shown 0 ppm/°C near x=0.8.

Key words(중요 용어) : Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BSMN), Ba_{1-x}Ca_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BCMN)

1. 서 론

마이크로파 통신시스템에서 소형화의 이점이 있고 마이크로 집적회로에 적용하기 쉬운 유전체 공진기의 요구되는 특성은 높은 유전상수와 무부하 Q(>3000) 그리고 낮은 공진주파수의 온도계수 τ_f (± 10 ppm/°C) 등이다¹⁾.

유전체 물질을 마이크로파 공진기에 응용하려는 연구는 1939년 Richtmyer에 의해 처음 제안된 이래로 Okaya등이 TiO₂를 이용하여 높은 Q값을 가지는 유전체공진기를 제작하였으나, 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 너무 커 실용화 되지는 못했다²⁾.

최근에는 많은 연구자들이 복합페로스카이트 화합물과 고용체로 좋은 유전체 공진기를 만들기위해

노력하고 있다. 그러나 화합물의 조성, 소결조건, 미세구조 등이 유전체 공진기의 요구조건에 미치는 영향에 관해서는 아직 연구가 필요한 실정이다.

본 논문에서는 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃를 기본조성으로 하고 A-site의 Ba 위치에 Sr과 Ca를 각각 치환시킨 Ba_{1-x}A_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (A = Sr, Ca, x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) 세라믹스의 결정구조, 전기적특성 및 마이크로파 유전특성에 관하여 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 출발원료는 BaCO₃, SrCO₃, Nb₂O₅(Aldrich Chemical Company, USA), MgCO₃(高純度化學研究所, 日本) 및 CaCO₃(藥理化學工業株式會社, 日本)로서, 순도 99%이상의 시약을 사용하여 일반적인 산화물혼합방법으로 시료를 제조하였다. 조성에 맞게 칭량한 분말을 순수증류수를 용매로 하여 지르코니아 볼로 24시간 동안 습식혼합하고 건조한 후에 1250°C에서 4시간 동안 열처리하였다. 동일한 조건으로 습식 혼합한 후 건조하고 1250°C에서 4시간 동안 한번 더 열처리하였다. 이

* : 부경대학교 전자공학과
(608-737 부산시 남구 대연동 599-1번지, 051-620-6451)
** : 경북대학교 무기재료공학과
*** : 한국과학기술연구원 세라믹공정센터

분말에 결합제(PVA)를 섞고 직경 10mm의 성형틀에 넣어서 약 1500[kg/cm²]의 압력을 가하여 성형하였다. 이 시료를 1600℃에서 4시간 동안 소결하였다. 얻어진 시료의 표면을 미세연마한 후에 X선 회절분석으로 결정구조를 조사하였고, 전자현미경으로 파단면의 미세구조를 조사하였다.

마이크로파 유전특성은 시편의 크기를 직경(D)에 대한 두께(L)의 비 L/D=0.45가 되도록 연마하여 두 장의 은판사이에서 TE₀₁₁ 공진모드를 이용한 Hakki and Coleman의 방법으로 측정하였다³⁾. 공진주파수의 온도계수 측정은 Cavity법으로서 측정시 열팽창계수를 고려하여 온도급을 한 시료를 이용하였다. 측정온도범위는 25℃~80℃이고, 식(1)를 이용하여 공진주파수의 온도계수를 계산하였다. 여기서 f₀ : 25℃에서의 공진주파수, df₀ : 25℃와 T℃ 사이의 공진주파수의 변화량, dT : 25℃와 T℃ 사이의 온도의 변화량이다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_0} \frac{df_0}{dT} \times 10^6 \text{ [ppm/℃]} \quad \text{----- (1)}$$

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1600℃에서 4시간 동안 소결한 Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (이하 BSMN)와 Ba_{1-x}Ca_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (이하 BCMN) 세라믹스의 x의 값에 따른 밀도를 나타내고 있다. BSMN계에서는 x의 값(Sr의 양)이 증가함에 따라서, 소결밀도는 약하게 감소하였고, Ca이 치환된 경우에도 Sr의 경우와 비슷하게 x의 값이 증가함에 따라 밀도는 감소하였다. 이것은 Ba(137.33)의 위치에 상대적으로 원자량이 적은 Sr(87.62)과 Ca(40.08)이 치환되었기 때문이라 생각한다.

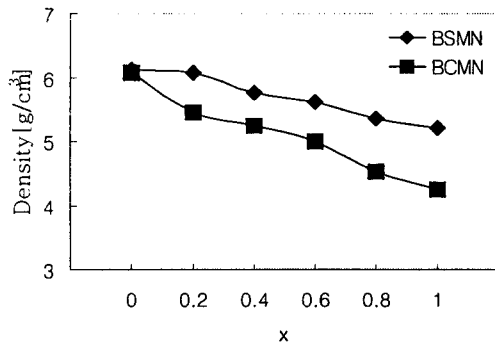


그림 1. BSMN과 BCMN계 세라믹스의 밀도
Fig 1. Density of BSMN and BCMN ceramics.

그림 2는 BMN, SMN 및 CMN의 파단면에 대한 미세구조를 보여주고 있다. BMN의 입자크기는 2~3 μm이고, Ba 자리에 Sr이 치환된 SMN의 입자크기는 1~2 μm 정도이다. Ca이 치환된 CMN의 경우에는 10 μm 이상으로 입자가 증가되었다.

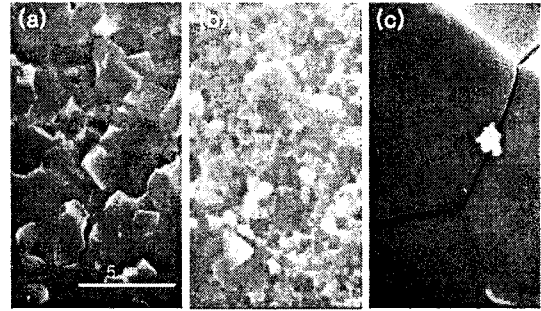


그림 2. (a)BMN, (b)SMN 및 (c)CMN 세라믹스의 미세구조.

Fig 2. Scanning electron microscope(SEM) of (a) BMN (b) SMN (c) CMN.

그림 3은 BSMN계 세라믹스의 X선 회절무늬를 보여주고 있다. 거의 모든 시료에서 (102)와 (101)같은 페롭스카이트 구조의 정렬된 반사를 보이고 있다. x의 값이 증가함에 따라 (100)면의 초격자 피커의 크기가 증가하였다. 이 결과는 A-자리의 Ba 위치에 상대적으로 원자반경이 작은 Sr이 치환됨에 따라, 분말의 혼합상태가 좋아져서 B-자리의 정렬 정도를 증가시켰기 때문이라 생각한다.

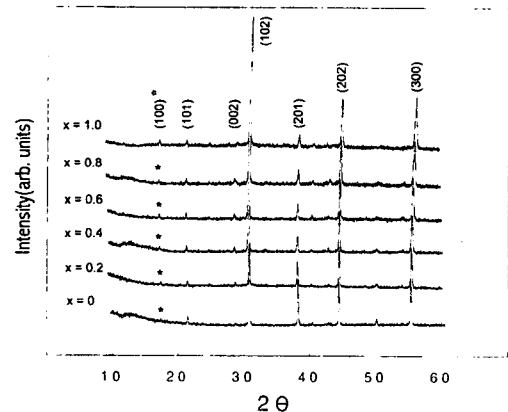


그림 3. Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 세라믹스의 X선 회절 무늬.

Fig 3. X-ray diffraction pattern of Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics.

그림 4는 BCMN계 세라믹스의 X선 회절무늬를 보여주고 있다. BMN의 회절선과 비교할 때 Ba 위치에 Ca이 치환된 시료의 X선 회절선은 높은 각도로 이동함을 알 수 있다. 또한 BMN에서는 발견되지 않는 부가 회절선이 발견되었다. Ryu 등⁴⁾의 결과에 의하면, 이 부가회절선(● : 1/2(210)c, ■ : 1/2(310)c)은 A-자리 양이온의 역-평행 이동 혹은 산소팔면체의 동상기울임에 의한 뒤틀림에 의해 각각 발생되고 CMN은 이 뒤틀림에 의한 1 : 2 규칙화 단사정 구조를 갖는다.

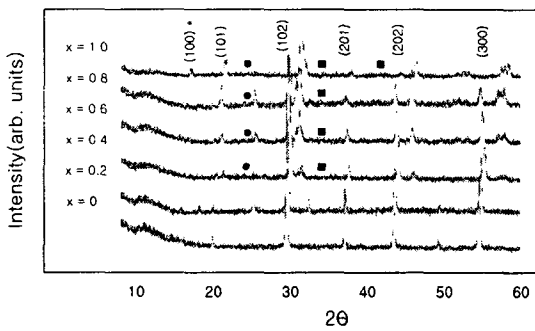


그림 4. $Ba_{1-x}Ca_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹스의 X선 회절 무늬(● : 1/2(210)c, ■ : 1/2(310)c).

Fig 4. X-ray diffraction pattern of $Ba_{1-x}Ca_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics (● : 1/2(210)c, ■ : 1/2(310)c).

그림 5는 조성의 변화에 따른 유전상수의 변화를 나타내고 있다. BSMN계에서는 $x=0.6$ 에서 34.8로

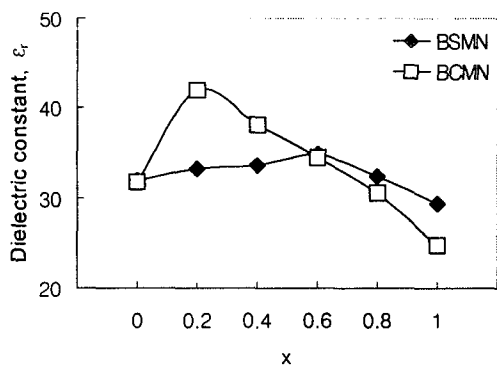


그림 5. BSMN과 BCMN계 세라믹스의 유전상수.

Fig 5. Dielectric constant of BSMN and BCMN ceramics.

최대값을 나타내었으며 Sr의 치환량에 대한 유전율의 변화는 적었다. BCMN계에서는 $x=0.2$ 에서 41.9로 최대값을 나타내었으며, $x=0.2$ 이상에서는 Ca의 치환량이 증가함에 따라 유전상수의 값은 거의 직선적으로 감소하였다.

그림 6은 조성비에 대한 품질계수의 값을 나타내고 있다. BSMN계의 $x=0.2$ 에서 최대값(68,000)을 나타내었고, 그 이후부터는 x의 값이 증가함에 따라 점차 감소하였다. BCMN계에서는 x의 값이 증가함에 따라 품질계수의 값은 약하게 감소하였다.

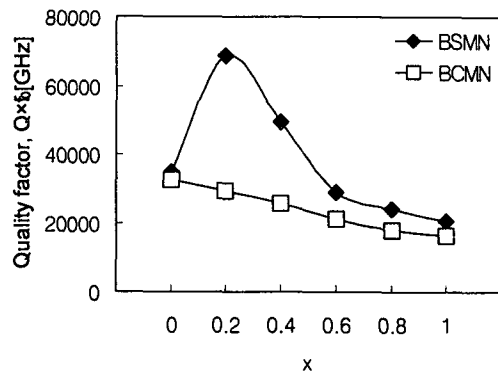


그림 6. BSMN과 BCMN계 세라믹스의 품질계수.

Fig 6. Quality factor of BSMN and BCMN ceramics.

그림 7은 조성비에 대한 공진주파수의 온도계수를 나타내고 있다. BSMN계에서 τ_f 는 $x=0$ (BMN)

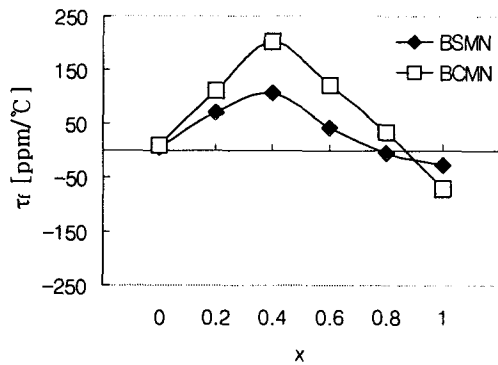


그림 7. BSMN과 BCMN계 세라믹스의 공진주파수의 온도계수.

Fig 7. Temperature coefficient of resonant frequency for the BSMN and BCMN ceramics.

에서는 6.1 ppm/°C로 양의 값을 나타내고 있고, x=1.0(SMN)에서는 -27.5 ppm/°C로 음의 값을 나타내고 있다. 그리고 x=0.8 근처에서 τ_f 가 0의 값을 나타내었다. 이 결과는 허 훈⁵⁾ 등의 결과와 일치한다. BCMN계에서 τ_f 는 x=1(CMN)에서 -70 ppm/°C로 음의 값을 나타내고 있다. 변화량의 차이는 있지만 BSMN계와 BCMN계에서 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

4. 결 론

BMN계의 Ba 위치에 Sr과 Ca를 부분적으로 치환시킨 $Ba_{1-x}A_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (A = Sr, Ca, x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)계 세라믹스의 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $Ba_{1-x}A_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (A = Sr, Ca, x=0)계 세라믹스에서 Ba 위치에 Sr과 Ca이 치환되면 소결밀도가 BMN에 비해서 감소하였다.
2. 소결한 시료의 입경은 BMN에서는 2 ~ 3 μm 로 비교적 균일한 분포를 가지고 있었고, SMN에서는 1 ~ 2 μm 로 입경의 크기가 감소 하였으며, 기공이 다소 존재하였다. 그리고, CMN의 입경은 >10 μm 로 증가하였다.
3. XRD 회절 분석결과 거의 모든 샘플에서 (102)와 (101)같은 구조의 페롭스카이트 반사를 나타내었고, BSMN계 세라믹스에서 Sr의 양이 증가함에 따라 (100)면의 초격자 피어커는 증가하였다. BCMN계에서는 x의 값이 증가함에 따라 회절선이 높은각 쪽으로 이동하였고 부가회절선 또한 관찰되었다.
4. 유전상수는 BSMN계에서는 x=0.6인 시료에서 최대값인 34.8을, BCMN계에서는 x=0.2인 시료에서 41.9로 최대값을 각각 나타내었다. 품질계수는 BSMN계 x=0.2인 샘플에서 68,000으로 최대값 나타내었다. τ_f 는 x=0.8 근처에서 0 ppm/°C의 값을 찾을 수 있다.

참 고 문 헌

1. Ki Hyun Yoon, et al. "Dielectric properties of $Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ solid solution", Journal Of Materials Science Letters 3 (1989) 819-822.
2. In-Gil Park, et al. "Dielectric Properties of the $BaO-Sm_2O_3-TiO_2$ Ceramics for the Microwave Dielectric Resonator", Trans. KIEE, Vol. 45, No. 10 OCT, 1996.

3. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. Microwave Theory Tech., vol. MTT-8, pp. 402-410, 1960.
4. Hyun Ryu, et al. "Structural Studies of $A^{2+}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, ($A^{2+}=Sr^{2+}$ and Ca^{2+}) Ceramics using High Resolution Transmission Electron Microscopy" Journal of the Korean Ceramic Society Vol. 36, No. 7, pp.762-766, 1999
5. Hoon Heo, et al. "Microwave Dielectric Properties of $(Sr_{1-x}Ba_x)(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ with $SrWO_4$ addition" Journal of the Korean Ceramic Society Vol. 36, No. 3, pp.325-331, 1999.