

## Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 물리적 특성

### Physical Properties of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics

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

#### Abstract

The physical and electrical properties of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) ceramics were investigated. The Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> systems were shown that the hexagonally ordered superlattices were increased with increasing x values. The relative densities of all samples were over 97% theoretical densities. The dc resistivities of samples were 10<sup>13</sup> - 10<sup>14</sup> Ωcm at room temperature, these values were nearly constant at 130(x=0) - 230 Ωcm(x=1). However, the resistivities of samples decreased rapidly above those temperature and their activation energies were from 1.0 to 1.52 eV. The relative dielectric constant was 33(BMN) and 30.6(SMN) respectively. And the highest value was shown at x=0.4 and the value was 34.3. The temperature coefficient of dielectric constant was -61 ppm/°C(BMN) and 79 ppm/°C(SMN) respectively.

**Key words** : Superlattice(초격자), Activation energy(활성화에너지) Temperature coefficient of dielectric constant(유전상수의 온도계수)

#### 1. 서론

마이크로파 통신 시스템에 사용되는 유전체 공진기는 유전율이 커야하며, 높은 품질계수 및 낮은 공진주파수의 온도계수 등이 요구된다. 이러한 목적으로 사용되는 상유전체 세라믹스는 1970년대부터 많은 연구자들에 의해서 연구되었다.<sup>1)</sup> 근래에 복합페로사이트 구조인 Ba(B<sub>1/3</sub>B<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>의 B<sup>1</sup>-site에 Zn이나 Mg, B<sup>2</sup>-site에 Nb이나 Ta등을 치환시킨 물질들은 높은 품질계수, 높은 유전상수와 낮은 유전체 손실을 갖는 물질로 알려져 있다. 특히, Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, [BMT]는 매우 낮은 유전손실을 갖는다. 그러나, BMT는 유전상수의 값이 25정도로 상대적으로 약간 낮은 값을 가지고 있다.<sup>2)</sup> 그런데, Ta 대신 Nb가 치환된 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, [BMN]는

BMT와 마찬가지로 B-site는 1 : 2 정렬을 갖는 육방정계의 상유전체이고, 복합 페로사이트 구조를 가지고 있다. 그리고, BMN의 비유전율은 33, 공진주파수의 온도계수는 21(ppm/°C) 정도로 보고되고 있다. 또한, Sr(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, [SMN]은 육방정계의 상유전체이고 복합페로사이트 구조를 가지고 있으며, 유전율이 30, 공진주파수의 온도계수는 -27(ppm/°C)인 물질로 보고되고 있다.<sup>3)</sup> 따라서 이 두 물질의 유전율은 BMT보다 다소 높으나, 공진주파수의 온도계수는 거의 영이 아니고, BMN은 양(+ )의 값과 SMN은 음(-)의 값을 갖고 있다.

본 논문에서는 BMN계에서 Ba 위치에 Sr을 부분적으로 치환시킨 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>[BSMN]계의 소결밀도, 결정구조, 입자형태와 전기적 특성 및 유전특성을 조사하였다.

#### 2. 실험방법

본 실험에서는 BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Aldrich Chemical Company, USA) 및 MgCO<sub>3</sub>(高純度化學研究所, 日本)로서 순도 99% 이상의 시약을 사용하

\* : 부경대학교 전자공학과  
 (608-729 부산시 남구 용당동 산 100번지,  
 051-620-1508)  
 \*\* : 경북대학교 무기재료공학과

었다. 산화물혼합방법으로  $Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계 세라믹스를 제조하였으며,  $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  및 1.0을 선택하였다. 조성에 맞게 칭량한 분말을 순수 증류수를 용매로 하여 지르코니아 볼로 24시간 동안 습식혼합 하고 건조한 후에 1250°C에서 4시간 동안 열처리하였다. 다시 동일한 조건으로 습식혼합한 후 건조하고 1250°C에서 4시간 동안 한번 더 열처리하였다. 이 분말에 결합제(8% PVA 용액)를 분말 100g 당 8cc의 비율로 섞고, 직경 약 0.2mm의 체에 통과시켜 과립으로 만들었다. 이 과립상태의 분말을 직경 10mm의 성형틀에 넣어서 약 1500[kg/cm<sup>2</sup>]의 압력을 가하여 성형하였다. 이 시료를 1500, 1550, 1600°C에서 4시간동안 각각 소결하였으며, 온도하강은 1000°C까지는 1°C/min로 하고 그 이하의 온도에서는 로냉하였다. 얻어진 시료의 표면을 미세연마한 후에 X선 회절분석으로 결정구조를 조사하였고, 전자주사현미경으로 파단면의 미세구조를 관찰하였다.

전기적 특성은 소결시료를 1 mm의 두께로 연마한 후 은전극을 도포하여서 610C electrometer를 이용하여 전기전도도를 측정하였다. 그리고 가열장치를 통하여 시료에 열을 상온에서 600°C까지 가하였고, 온도 상승률은 6°C/min으로 하였다. 온도에 따른 도전율은 Arrhenius 곡선으로 나타내었고, 다음 식으로 부터 활성화에너지를 계산하였다. 여기서  $\sigma$ 는 주어진 온도에 있어서 도전도,  $\sigma_0$ 는  $T \rightarrow \infty$ 일때 도전도,  $E_a$ 는 활성화에너지,  $k$ 는 Boltzmann 상수 및  $T$ 는 절대온도이다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad \text{----- (1)}$$

유전특성은 LCZ meter(HP4192A)를 이용하였다. 유전율은 10MHz에서 시료의 정전용량을 측정하여 계산한 값이고, 유전율의 온도특성은 시료의 온도를 3°C/min의 비율로 상승시키면서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

BSMN계의  $x=0$ 인 값에서 125-0°C에서 4시간 동안 한번 하소하고 1650°C에서 2시간 동안 소결한 시료의 밀도는 약 5.92 [g/cm<sup>3</sup>]으로 이 값은 이론밀도 6.211 [g/cm<sup>3</sup>]의 약 95 %정도이다. 그러나, 두 번 하소한 본 실험의 경우, BMN( $x=0$ )은 6.116 [g/cm<sup>3</sup>], SMN( $x=1$ )은 5.218 [g/cm<sup>3</sup>]로 각각 이론밀도(BMN = 6.211[g/cm<sup>3</sup>], SMN = 5.378[g/cm<sup>3</sup>])<sup>4)</sup>의 98.5%, 97%를 나타내었다. 그러므로 본 실험에서와 같이 하소를 2번함인 소결특성이 좋음을 알 수 있다.

그림 1은 BSMN계에서  $x$ 값의 변화에 따른 밀도를 나타내고 있다.  $x$ 의 값이 증가할수록 밀도가 낮아지는 이유는 Sr의 원자량이 Ba의 원자량 보다 작기 때문이라 생각한다. 그리고, 소결온도가 높을수록 밀도가 조금씩 증가하였으나,  $x = 0.8, 1.0$ 인 시료에서는 소결온도에 관계없이 거의 균일한 밀도를 나타냈다. 따라서 이후의 모든 물리적특성은 1600°C에서 4시간 소결한 시료에 대하여 논의 하였다.

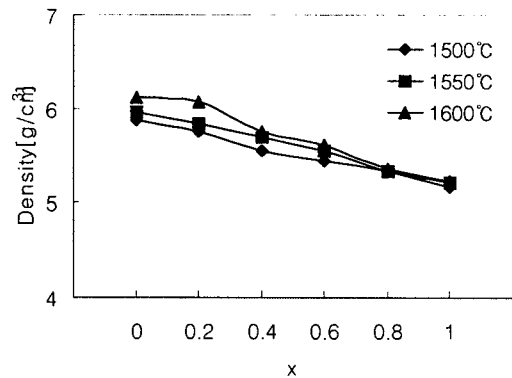


그림 1.  $Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  세라믹스의 밀도  
Fig 1. Density of  $Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  ceramics

그림 2는 BSMN 세라믹스의 X선 회절 분석결과이다. 모든 샘플에서 (002)와 (101)같은 페롭스카이트 구조의 정렬된 반사를 보이고 있다. 한편, Gallasso와 Pyle<sup>5)</sup>은 B-자리 이온들의 원자반경차가 클수록 B-자리의 이온이 규칙적으로 배열되어지고, 6방정계의 초격자구조를 갖는다고 보고했다.

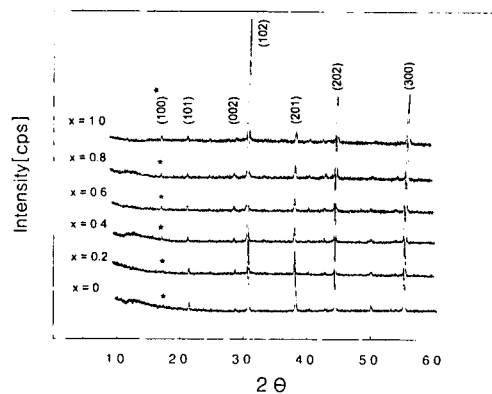


그림 2.  $Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 X선 회절  
Fig 2. X-ray diffraction patterns of  $Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  ceramics sintered at 1600°C for 4hrs. \* : superlattice

BSMN계에서 x의 값이 증가함에 따라 (100)면의 초격자 피이커의 크기가 증가하였다. 이 결과는 A-자리가 Ba 대신에 상대적으로 원자반경이 작은 Sr이 치환됨에 따라, 분말의 혼합상태가 좋아져서 B-자리의 정렬정도를 증가시켰기 때문이라 생각한다.

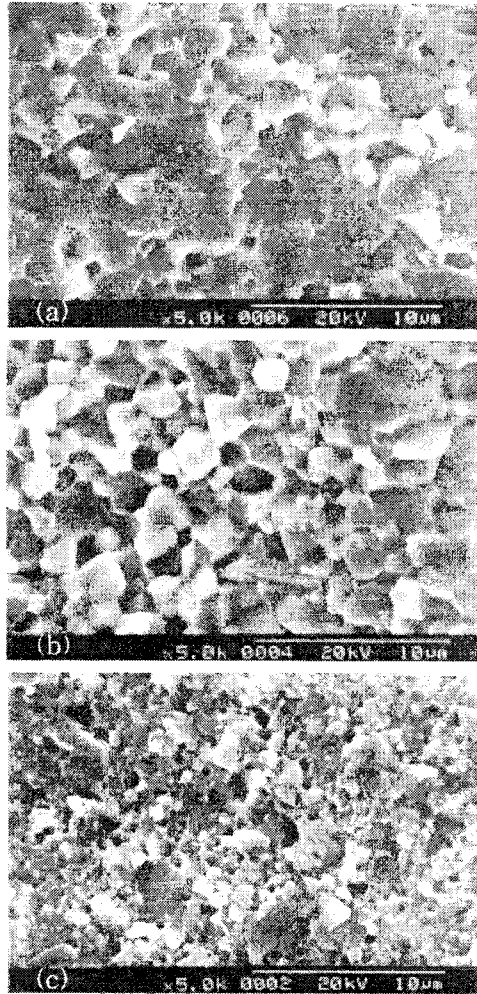


그림 3.  $Ba_{1-x}Sr_x[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$  세라믹스의 미세구조 (a)  $x=0$  (b)  $x=0.6$  (c)  $x=1$

Fig 3. SEM of  $Ba_{1-x}Sr_x[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$  ceramics sintered at 1600°C (a)  $x=0$  (b)  $x=0.6$  (c)  $x=1$

그림 3은 BSMN계 세라믹스의 미세구조를 나타내고 있다.  $x = 0$  과  $x = 0.6$ 인 시료에서의 결정립의 크기는 1.5 ~ 2  $\mu m$  정도로 x의 값에 관계없이 균일하게 분포 하였으나,  $x = 1.0$ 인 시료에서는 1  $\mu m$  이하의 아주작은 결정립이 다수 존재하고 2 $\mu m$  이상의 결정립이 몇 군데 나타난다. 이 원인을 조사하기

위하여 EDX 분석을 하여보니 입경이 큰 쪽은 Nb rich 상이었고, 입경이 작은 쪽은 Nb poor 상이었다. 이러한 이유는 좀더 관찰해 보아야겠다.

그림 4는 온도에 대한 전기전도도의 변화를 나타낸 것이다. 대부분 시료는 상온에서의 전기전도도가  $10^{13} \sim 10^{14} S/cm$ 로 거의 일정한 값을 나타내었으나, BMN( $x=0$ ) 시료에서는 그 임계점이 130°C, Sr의 치환량이 증가한  $x=0.6$ 과 1인 시료에서는 임계점의 온도(230°C 부근)가 증가함을 보였다. 그리고 임계점 이상의 온도에서 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지는  $x=0, 0.6, 1$ 인 시료에서 각각 1.0, 1.42, 1.52 eV였다.

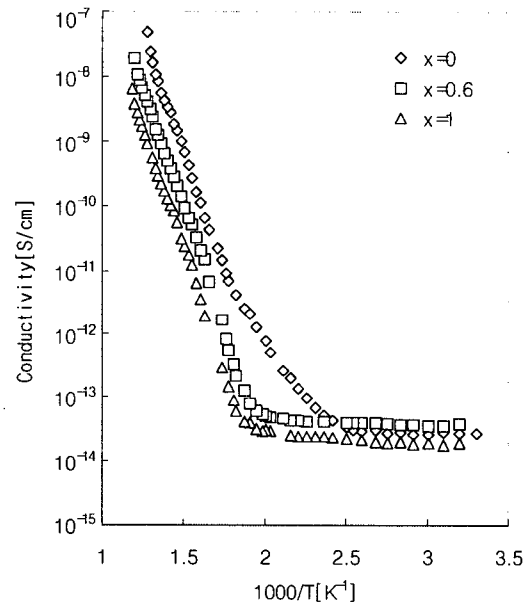


그림 4.  $Ba_{1-x}Sr_x[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$  세라믹스( $x = 0, 0.6, 1$ )의 전기전도도

Fig 4. Electrical conductivity of  $Ba_{1-x}Sr_x[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$  ceramics( $x = 0, 0.6, 1$ )

그림 5는 조성비에 대한  $Ba_{1-x}Sr_x[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$  세라믹스의 유전상수를 나타내고 있다. 최대값은  $x = 0.4$ 인 시료에서 나타났으며, 그 값은 약 34.3을 나타내었다. Sr 치환량에 대한 유전상수의 변화는  $Ba(Zn,Nb)O_3$ 에 Sr을 치환한 결과와 비슷하였다.<sup>6)</sup> 그림 6은 온도에 따른 BMN과 SMN 세라믹스의 유전상수를 나타내고 있다. BMN의 유전상수의 값은 온도가 증가함에 따라서 감소하였고 유전상수의 온도계수는 -61 ppm/°C였다. SMN의 경우에는 온도가 증가함에 따라 유전상수의 값은 증가하였고 유전상

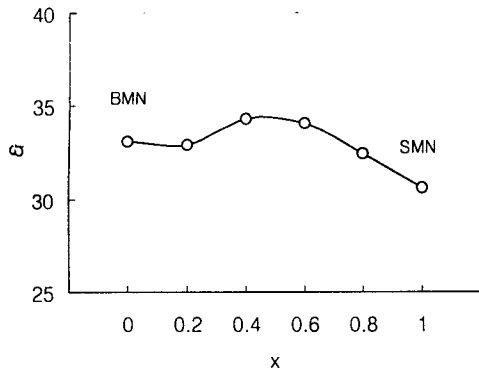


그림 5. 조성비에 대한  $Ba_{1-x}Sr_x[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$  세라믹스의 유전상수

Fig 5. Dielectric constant of  $Ba_{1-x}Sr_x[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$  ceramics

수의 온도계수는 79 ppm/°C였다. 여기서,  $\epsilon_{r0}$ 는 상온에서의 유전상수의 값이다. 유전상수의 온도의존성은 윤기현<sup>7)</sup> 등의 결과와 거의 일치하였다.

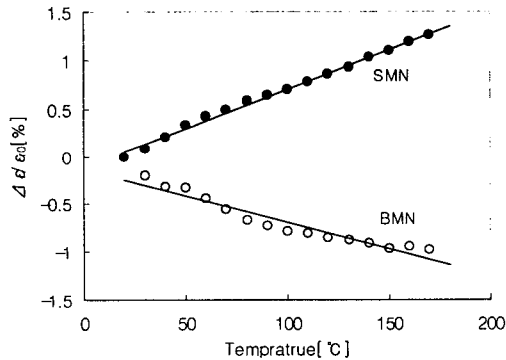


그림 6. 온도에 대한 BMN, SMN 세라믹스의 유전상수 변화

Fig 6. Relative change in dielectric constant with tempratrue of  $Ba_{1-x}Sr_x[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$  (x=0, x=1)

#### 4. 결론

BMN계의 Ba 위치에 Sr을 부분적으로 치환시킨  $Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  [BSMN]계 세라믹스(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)의 소결특성과 전기적특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BSMN계의 제조공정에서 하소를 두 차례 함으로써 이온밀도의 97%이상의 소결체를 얻을 수 있었다.

2. 6방정계의 초격자피이커, (100)면은 Sr의 양이 증가함에 따라서 크게 나타났으며, 시료의 입경은 Sr의 양에 관계없이 모든시료에서 1.5 ~ 2.0 $\mu m$ 였다.

3. 상온에서의 저항값(도전도의 역수)은  $10^{13} \sim 10^{14} \Omega cm$ 였고, 이 저항값들은 130(x=0) ~ 230°C (x=0.6, 1)까지는 거의 일정하였으나, 이 이상의 온도에서는 저항이 급격히 감소하였다. 이때 구한 활성화에너지는 1.0 ~ 1.52 eV였다.

4. 유전상수는 BMN에서는 33, SMN에서는 30.6을 나타냈고, 최대값은 x=0.4인 시료에서 34.3을 나타내었다. 그리고 유전상수의 온도계수는 BMN과 SMN에서 각각 -61 ppm/°C, 79 ppm/°C를 나타내었다.

#### 참고 문헌

- Peter K. Davies and Jianzhu Tong, "Effect of Ordering-Induced Domain Boundaries on Low-Loss  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3 - BaZrO_3$  Perovskite Microwave Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc. 80[7] 1727-40(1997)
- S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, "Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Temperature Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Japan J. Appl. Phys. Vol. 21, No. 10, pp.L624-L626, 1982
- 김부근 "Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>[Mg<sub>1/3</sub>(Nb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>)<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub> Ceramics의 구조와 전기적특성" 한국전기전자재료학회 Vol 12, No 4, pp. 193-199, 1999
- 허 훈 "SrWO<sub>4</sub>가 첨가된(Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>의 마이크로파 유전특성" 한국요업학회 Vol. 36, No.3, pp.325-331, 1999
- F. Galasso and J. Pyle, "Ordering in Compounds of the A(B'<sub>0.33</sub>Ta<sub>0.67</sub>)O<sub>3</sub> Type". Inorganic Chemistry, Vol. 2, No. 3, pp.482-484, 1963
- Makoto Onoda, J. Kuwata etc. "Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Sr(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solution Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss" Japanese Journal of Applied Physics Vol. 21, No. 12, December, 1982 pp 1707-1710
- K. H. Yoon, B. J. Jung, E. S. Kim "Dielectric properties of Sr(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> solid solution" J. of Materials Sciencet Letters 8 (1989) 819-822