

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 세라믹스의 구조와 유전특성

Structure and Dielectric Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics

조정호*, 조종래*, 김강언*, 정수태*
(Jung Ho Cho*, Jong Rae Cho*, Kang Eun Kim*, Su Tae Chung*)

Abstract

The structural changes and the dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) were investigated. The densities of samples were gradually decreased with increasing x , (BMT=7.69, CMT=5.25 g/cm³). The crystal structure of BMT was a untilted perovskite structure, however BCMT showed antiphase tilting and antiphase-inphase tilting structure. The dielectric constant(ϵ_r) of the highest value was 33 at $x=0.2$ (BMT=24, CMT=17). The maximum quality factor was 27,500GHz in BMT. The quality factor of BCMT was decreased to $x<0.2$ (5,000GHz), and was gradually increased to $x>0.2$. The temperature coefficients of dielectric constant was positive at $x<0.8$, and negative in CMT.

key words(중요용어) : BMT, CMT, dielectric resonator

1. 서 론

이동통신에 사용되는 마이크로파 유전체 공진기는 주파수 선택성을 향상시키기 위하여 높은 품질계수와 공진기의 소형화를 위해서 큰 유전율이 요구되고, 사용주파수의 안정화를 위해서 공진주파수의 온도계수가 적어야 한다. 이러한 요구를 만족하는 물질을 얻기 위해서 $\text{Ba}(\text{B}^{1/3}\text{B}^{2/3})\text{O}_3$ 형의 화합물 요소에서 A(Ba) 나 B site에 적당한 물질들을 치환하는 연구가 되어 왔다. 즉 A site 치환의 경우, $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ [BMT]와 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 에서 Ba 위치에 Sr을 치환한 것^{1,2)}과 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [BMN]의 Ba 위치에 La를 치환한 것³⁾ 등이 있다.

또 B site 치환의 경우, BMT에서 Mg 및 Ta의 위치에 Sn을 치환한 것⁴⁾과 BSMT에서 Ta위치에

을 치환한 것⁵⁾ 등이 있다. 여기서 A site에 치환된 Nb 경우는 공진주파수에 대한 온도계수의 변화가 크고, B site에 치환된 경우는 온도계수의 변화가 비교적 적음을 보였다. 또한 A 및 B site에 치환되는 물질의 종류와 그 치환량에 따라서 시료의 유전특성에 큰 영향이 있음을 알 수 있다.

$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ [BMT]는 마이크로파 영역(1 - 30 GHz)에서 유전률의 값이 공진주파수 및 온도의 변화에 비교적 안정하고, 품질계수가 높으므로 마이크로파의 유전체공진자로 개발되고 있다^{4,6)}. 그러나 Ba와 동일한 II족 원소인 Ca의 치환에 대한 물성연구는 많지 않으므로 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

본 논문에서는 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 를 기본조성으로 하여 A site의 Ba 위치에 원자량이 적은Ca를 치환시킨 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 의 치환량($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)에 대한 결정구조의 변화 및 미세구조와 그 유전특성에 관하여 조사하였다.

* : 부경대학교 공과대학 전자공학과
(608-737 부산광역시 남구 대연 3동 599-1,
051-620-6451
E-mail : imcho08@hanmail.net)

2. 실 험

본 실험에서 사용한 출발원료는 BaCO₃, Ta₂O₅(이상 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 폴리에틸렌 용기에 담고, 증류수를 용매로 하여 ZrO₂ 볼로 24시간 동안 습식혼합 하였다. 이를 건조한 후에 1200℃에서 4시간 동안 열처리하였다. 동일한 조건으로 한번 더 습식 혼합한 후 건조하고 1200℃에서 4시간 동안 열처리하였다. 이 분말에 결합제(PVA)를 섞고 직경 10mm의 성형틀에 넣어서 1000kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 이 시료를 1600℃에서 4시간 동안 소결하였다. 얻어진 시료의 표면을 연마한 후에 X선 회절분석으로 결정구조를 조사하였고, 전자현미경으로 파단면의 미세구조를 조사하였다.

유전특성을 측정하기 위하여 시료를 직경 약 8.2mm, 두께 1mm로 연마 후 양면에 은 전극을 도포하였다. LCZ메터(HP4192A)를 사용하여 시료의 정전용량을 측정하고 비유전율을 계산하였다. 유전율의 온도특성에 대한 측정은 밀폐된 용기에 5℃/min의 비율로 온도를 상승시키면서 정전용량을 측정하였다. 마이크로파 유전률 및 품질계수는 Hakki and Coleman의 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BCMT계 세라믹스의 X선 회절피이커를 나타낸 것이다. x=0인 BMT에서는 (100)의 초격자 피이커가 존재하는 것으로 보아서 모두 Mg와

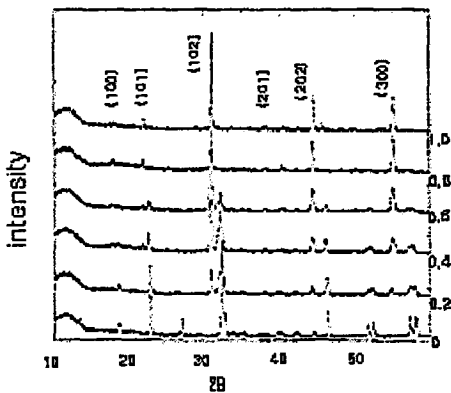


Fig. 1 XRD patterns of Ba_{1-x}Ca_x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics.

Ta의 배열이 1:2로 규칙화된 육방정계구조임을 알 수 있다⁸⁾. 그러나 x=0.4에서 BMT와는 다른 피이커가 2θ=22.6°, 32.25° 및 46.2° 부근에서 나타났으며, x의 증가에 대하여 이러한 피이커는 증가하고 BMT에서 나타나는 피이커는 감소하였다. CMT의 X선 회절패턴은 BMT에 비하여 복잡한 형태를 갖으며, 이것은 Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계와 같은 피이커를 가지므로 역상기울림(antiphase tilted)을 갖는 1:2의 규칙화된 단사정과 동상기울림(inphase tilted)을 갖는 1:2의 규칙화된 단사정이 혼합된 결정구조로 생각된다.⁹⁾

그림 2는 BCMT계의 파단면에 대한 미세구조를 나타낸 것이다. BMT의 입자크기는 2~4μm을 나타내었으며, Ca의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기는 증가하였고, CMT는 6μm 이상으로 입자가 크게 증가되었다. 일반적으로 세라믹스의 소결에 있어서 소결성이 좋을수록 적은 열역학적 에너지에 의해서 입자 상호간의 반응이 활발하므로 입자의 크기가 증가한다. 이러한 결과로부터 Ca의 치환은 소결성이 향상됨을 알 수 있다.

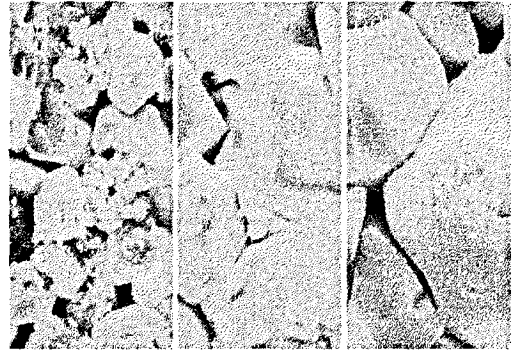


Fig. 2. Microstructure of BCMT ceramics (a : x=0, b : x=0.4, c : x=1.0)

그림 3은 1600℃에서 4시간 동안 소결한 Ba_{1-x}Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ [BCMT] 세라믹스의 x의 값에 따른 밀도를 나타내고 있다. x=0인 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ [BMT]의 밀도는 7.69 g/cm³으로 이론밀도⁷⁾(7.89 g/cm³)의 약 97%를 나타내었으며, x=1인 Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ [CMT]의 밀도는 약 5.25 g/cm³이었다. 시료의 밀도는 x의 값이 증가함에 따라서 거의 비례적으로 감소하였다. 이것은 Ba(원자량 137.33)의 위치에 상대적으로 원자량이 적은 Ca(원자량 40.08)가 비례적인 양으로 치환되었기 때문이라 생각한다.

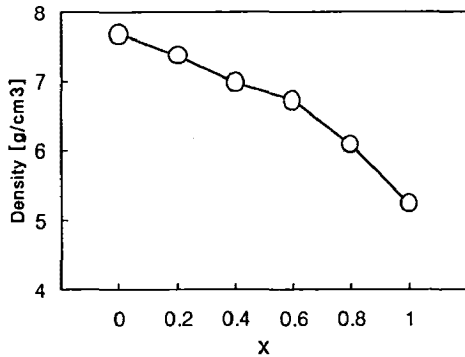


Fig. 3. Density of $Ba_{1-x}Ca_x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ [BCMT] ceramics

그림 4는 조성에 따른 비유전율의 변화를 나타낸 것이다(마이크로파 영역에서의 측정값). BCMT계에서 $x=0$ 인 BMT의 비유전율은 약 24를 나타내었다. 그러나 적은 량의 Ca 치환에 의해서 급격히 비유전율이 증가하여 $x=0.2$ 에서 약 33으로 최대값을 나타내었으며, 그 이상에서는 Ca의 치환량이 증가함에 따라 비유전율은 거의 직선적으로 감소하여 $x=1$ 인 CMT에서는 17을 나타내었다. 이러한 결과는 BMN

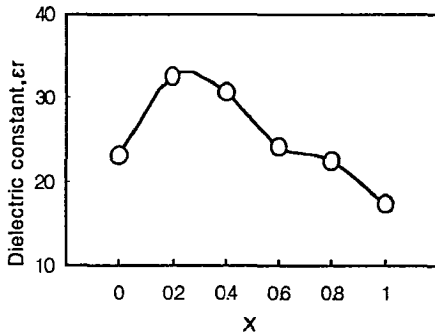


Fig. 4. Dielectric constant of BCMT ceramics

에 La를 0.1-0.2 mole으로 치환하였을 때, 비유전율이 32에서 35로 증가하다가 그 이상의 치환량에 대해서 거의 직선적으로 감소(LMN에서는 29)한 경우와 비슷하였다¹⁰⁾

그림 5는 Ca 치환량에 따른 비유전율의 온도의존성을 나타낸 것이다. 비유전율이 큰 시료일수록 온도 증가에 대해 기울기가 크게 감소하였고, 비유전

율이 작은 시료는 오히려 증가함을 나타내었다. 이러한 현상은 Bosman and Havinga¹¹⁾의 이온성 화합물에 있어서 유전율이 큰 시료는 온도의 증가에 따라서 유전율이 감소하고, 유전율이 작은 시료는 증가함을 보고한 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

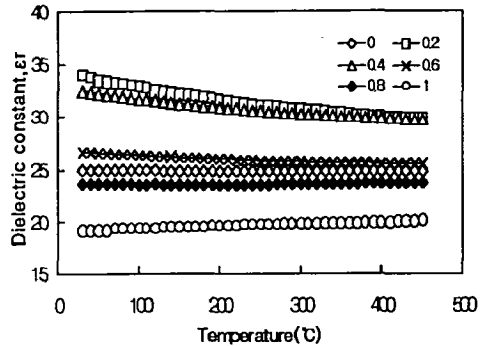


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant for BCMT ceramics.

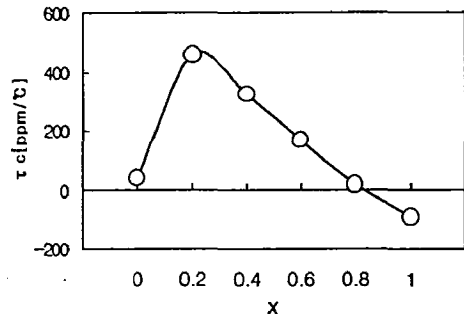


Fig. 6. Temperature coefficient of dielectric constant of BCMT ceramics

그림 6은 조성비에 대한 비유전율의 온도계수 τ_c 를 나타낸 것이다. $x=0$ 인 BMT에서는 τ_c 가 약 +40 ppm/°C를 나타내었으나, $x=0.2$ 에서는 +500 ppm/°C로 최대를 나타내었고, 그 이상에서는 거의 비례적으로 감소하여 CMT에서는 -100 ppm/°C이었다.

그림 7은 마이크로파 영역에서 구한 품질계수($Q \times f$)의 값을 나타낸 것이다. $x=0$ 인 BMT는 약 27,500 GHz를 나타내었으며, 이 값은 지금까지 보고된 결과들에 비하여 비교적 낮은 값이다. 그리고 $x=0.2$ 에서 5,000 GHz로 급격히 감소하였으며, x 의 값이 증가함에 따라 점차적으로 증가하다가 CMT의 경우에는 약 22,000 GHz를 나타내었다.

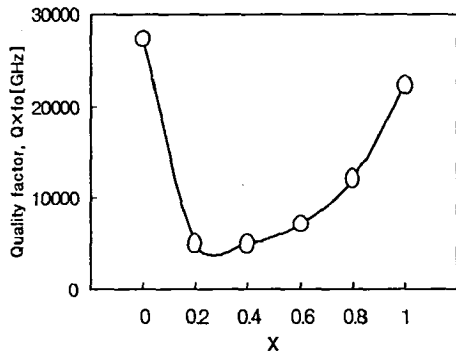


Fig. 7. Quality factor of BCMT ceramic

4. 결 론

$Ba_{1-x}Ca_x (Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 세라믹스의 결정구조변화와 그 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1). BMT는 기울임이 없는(untilted) 페롭스카이트 구조이나, Ca이 치환된 경우에는 역상기울임과 동상기울임 있는(inphase tilted) 구조로 바뀐다.

2). x의 값이 증가함에 따라서 시료의 밀도는 거의 비례적으로 감소하였으며, BMT의 밀도는 7.69 그리고 CMN은 $5.25g/cm^3$ 이었다.

3). BMT에서 비유전율은 24이나 Ca가 치환된 $x=0.2$ 에서 매우 큰 값인 33을 나타내었으며, 그 이상에서는 비례적으로 감소하여 CMT에서는 17을 나타내었다.

4). 품질계수는 BMT에서 27,500 GHz이며, Ca=0.2에서 가장 작고(5,000 GHz), 그 이상의 치환량에서는 서서히 증가하였으며, CMT에서는 22,000 GHz이었다.

5). 유전율의 온도계수는 $x < 0.8$ 에서는 "+"이고, CMT에서는 "-"값을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음(과제번호:1998-017-E00115)

참 고 문 헌

[1] M. Sugiyama and T. Nagai, Jpn.J. Appl. Phys., 32, part 1. No. 9B, pp. 4360-4363, 1993.

[2] M. Onoda, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama and S. Nomura, Japanese J. Appl. Phys., vol. 21, No. 12, pp. 1707-1710, 1982.
 [3] H. J. Lee, H. M. Park, H. Ryu, J. H. Paik, S. Nahm and J. D. Byun, J. Am. Ceram. Soc., 81[12], pp. 3337-3340, 1998.
 [4] H. Matsumoto, H. Tamura and K. Wakino, Jpn., J. Appl. Phys, Vol. 30, No. 9B, pp. 2347-2349, 1991.
 [5] 김부근, 김재윤, 김강연, 정수태, 조상희, 전지전자 재료학회지, 12권, 4 호, pp. 305-311, 1999
 [6] S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, Japan J. Appl. Phys. Vol. 21, No. 10, pp. L624-L626, 1982.
 [7] O. Renoult, J. P. Boilot, F. Chaput, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf and M. Lejeune, J. Am. Ceram. Soc., 75[12], pp. 3337-3340, 1992.
 [8] F. Galasso and J. Pyle, Inorganic Chemistry, Vol. 2, No. 3, pp. 482-484, 1963.
 [9] N. Setter and L. E. Cross, J. Mater. Sci., 15, pp. 2478-2482, 1980.
 [10] M. A. Akbas and P. K. Davies, J. Am Ceram. Soc., 81[8], 2205-2208, 1998.
 [11] A. J. Bosman and E. E. Havinga, Phys. Rev., Vol. 129, No. 4, pp. 1593-1600, 1963.