

$Sr(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O_3$ - $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 고용체의 유전성
(복합 Perovskite 구조를 갖는 세라믹스의 유전성)

윤기현 · 정범준 · 김응수 · 강동현

연세대학교 요업공학과
(1988년 9월 15일 접수)

Dielectric Properties of $Sr(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O_3$ - $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Solid Solution

Ki Hyun Yoon, Bum Jun Jung, Eung Soo Kim and Dong Heon Kang

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received September 15, 1988)

요 약

복합 페로브스카이트 화합물 $Sr(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O_3$ (SMN)- $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BMN)- $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT) 계의 조성 변화에 따른 물리적 및 유전특성을 연구하였다. SMN-BMN 계에서 BMN의 몰비가 증가함에 따라 격자상수의 비 c/a 는 다소 증가하였으며 밀도도 증가하였다. 그러나 BMN-BMT 계에서는 BMN의 몰비가 증가함에 따라 격자상수의 비 c/a 와 밀도는 감소하였다. SMN-BMN-BMT 계에서 BMN의 몰비가 증가함에 따라 상온 및 100 kHz에서 유전상수, 유전손실과 공명주파수의 온도 계수는 증가하였으며 capacitance의 온도의존성도 크게 나타났다. 이와같은 결과는 규칙-불규칙 정도와 유전상수에 기인한다.

ABSTRACT

The physical and dielectric properties of complex perovskite compound $Sr(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O_3$ (SMN)- $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BMN)- $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT) system were investigated as a function of composition. As the mole ratio of BMN was increased, lattice parameter ratio c/a was slightly increased, and density was increased in SMN-BMN system. However, in BMN-BMT system, lattice parameter ratio c/a and density were decreased with increasing the mole ratio of BMN. Dielectric constant, dielectric loss at 25°C and 100 kHz, and temperature coefficient of resonant frequency, the dependence of temperature in capacitance were increased with increasing the mole ratio of BMN in SMN-BMN-BMT system. These result can be explained according to the degree of order-disorder and dielectric constant.

1. 서 론

최근 통신정보량이 증대되고 광역통신이 요구됨에 따라 마이크로파대의 통신시스템이 현저하게 발달되고 있으며 그러한 시스템에 사용되는 기기의 소형화, 가격의 저렴화

가 요구되어 유전체 재료를 이용한 공진기의 응용이 증가되고 있다. 유전체 공진기는 소형이면서 높은 신뢰도로 마이크로파 집적회로에 장치하기 쉽다는 장점을 지니고 있으며, 이를 위해서는 비교적 높은 quality factor (Q), 낮은 공명주파수의 온도계수(TCF)를 갖는 것이 바람직하다.

유전체 공진기의 기본원리는 1939년 Richtmyer¹¹⁾에 의해 제안되었으며 그후 Okaya²⁾, Cohn³⁾등이 TiO₂, SrTiO₃를 이용하여 소형이면서 높은 Q 값을 갖는 유전체 공진기를 제작하여 그 가능성이 제시되었으나 공명주파수의 온도계수가 너무 커서 실제응용에는 곤란하였다. 이를 보완하기 위하여 BaO-TiO₂⁴⁾⁻⁶⁾, MgO-TiO₂^{7),8)}, ZrO₂-SnO₂-TiO₂^{9),10)}계와 같은 TiO₂를 함유하는 유전체 재료가 연구되었으며 최근에는 유전체 공진기의 요구조건을 만족하는 물질로 복합 페로스카이트 화합물이 보고되어 복합 페로스카이트 화합물¹¹⁾⁻¹⁴⁾과 그 고용체¹⁵⁾⁻¹⁷⁾에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나 유전체 공진기의 요구조건과 조성, 소결조건, 미세구조등과의 상관관계에 대한 체계적인 연구가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 그와 같은 상관관계를 규명하기 위한 기초연구로서 복합 페로스카이트 화합물의 A site 고용체인 Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(SMN)-Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BMN)계와 B site 고용체인 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BMN)-Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃(BMT)계의 조성변화에 대한 물리적 특성과 유전특성변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험

2. 1 시편제조

본 실험에서는 특급시약 BaCO₃(Junsei Chem. Co., Jap.), SrCO₃(Matheson Cole man and Bell Co., Jap.), MgO(Yakuri Pure Chem. Co., Jap.), Nb₂O₅(Rare Earth Metallic Co., Jap.), Ta₂O₅(Aldrich Chem. Co., U.S.A.)를 사용하여 Table 1에 나타낸 조성으로 평량하여 zirconia ball을 사용하고 ethanol을 혼

합체로 하여 24 시간 혼합하고 건조한 후 1100°C에서 15 시간 하소하였다. 하소한 시료는 재분쇄하여 건조한 후 1500 kg/cm²의 압력으로 등압성형하였고, 성형된 시편은 고순도의 알루미늄 분말을 채운 알루미늄 도가니에 넣고 1650°C에서 6 시간 소결하였다

2. 2 물성측정

소결된 시편의 결정구조는 X-선 회절분석으로 조사하였고 least square method를 사용하여 격자상수를 조사하였다. 소결시편의 밀도는 ASTM C 373-72에 따라 측정하였고 선팽창계수는 thermomechanical analyzer(TMA 8140, Rigaku, Jap.)를 이용하여 측정하였다. 소결시편의 유전특성은 Impedance analyzer(HP 4192, Hewlett Packard, U.S.A.)을 이용하여 측정주파수를 100 kHz로 하고 25°C에서 120°C의 온도 범위에서 capacitance를 측정하여 유전상수와 capacitance의 온도계수(TCC)를 계산하였고, capacitance의 온도계수(TCC), 유전상수의 온도계수(TCK), 선 팽창계수(TEC)와 공명주파수의 온도계수(TCF)는 다음과 같은 관계^{4),15)}를 갖고 있으므로 선 팽창계수와 capacitance의 온도계수를 이용하여 공명주파수의 온도계수를 구하였다.

$$TCC = TCK + TEC, TCF = -(TEC + \frac{1}{2} TCK)$$

3. 결과 및 고찰

X-선 회절분석에 의하면 1650°C에서 6 시간 소결한 경우 전 조성범위에서 단일상의 고용체를 형성하였으며 조성변화에 대한 격자상수 a, c와 격자상수의 비 c/a의 변화는 Fig. 1과 같다. A site 고용체인 SMN-BMN 계에서는 Sr²⁺와 Ba²⁺의 이온반경은 각각 1.12 Å과 1.34 Å이므로 이온반경 차이때문에 Ba의 첨가량이 증가함에 따라 격자상수 a, c는 증가하였으나 B site 고용체 BMN-BMT 계에서는 Nb⁵⁺와 Ta⁵⁺의 이온반경은 각각 0.69 Å과 0.68 Å으로 서로 비슷하므로 격자상수 a와 c는 커다란 변화가 없었다. Galasso 등¹⁸⁾은 SMN, BMN 및 BMT는 육방정의 페로스카이트형 결정구조를 지니고 있으며, B site의 Mg와 Nb, Mg와 Ta 비는 1:2로 규칙배열을 하였을 때 단위정이 <111>방향에 따라 팽창하고 <111>방향의 수직인 방향으로 수축하므로서 격자상수의 비 c/a가 $\sqrt{3/2}$ (=1.224)보다 큰 값을 갖게 된다고 하였다. 본 실

Table 1. The Composition of the Specimens.

Specimen No.	Composition
SMN	Sr(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
A-1	(Sr _{2/3} Ba _{1/3})(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
A-2	(Sr _{1/2} Ba _{1/2})(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
A-3	(Sr _{1/3} Ba _{2/3})(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
BMN	Ba(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
B-1	Ba(Mg _{1/3} Nb _{1/3} Ta _{2/3})O ₃
B-2	Ba(Mg _{1/3} Nb _{1/3} Ta _{1/3})O ₃
B-3	Ba(Mg _{1/3} Nb _{2/9} Ta _{4/9})O ₃
BMT	Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃

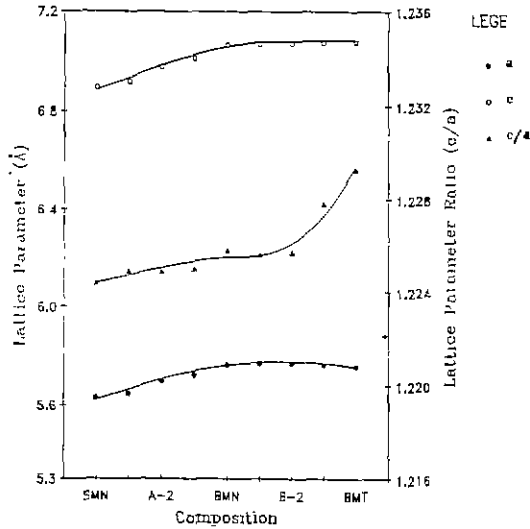


Fig. 1. Lattice parameter and lattice parameter ratio as a function of composition for the specimens sintered at 1650°C for 6 hr.

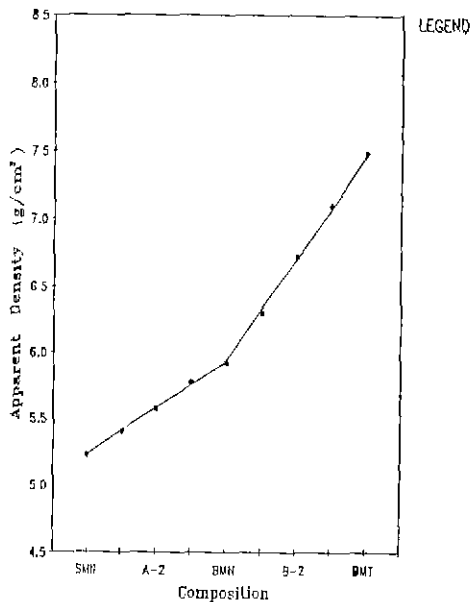


Fig. 2. Apparent density as a function of composition for the specimens sintered at 1650°C for 6 hr.

협에서는 SMN-BMN 계와 BMN-BMT 계 전 조성범위에서 격자상수의 비 c/a 값은 $\sqrt{(3/2)}$ ($=1.224$)보다 큰 값을 나타내므로 Galasso 등의 설명에 따라 규칙구조를 이루고 있음을 알 수 있다. 또한 BMN-BMT 계를 1650°C에

서 6시간 소결한 경우에 격자상수 비의 커다란 변화는 BMT의 몰비가 증가함에 따라 보다 더 규칙적인 구조를 이루기가 용이하기 때문이다.

Fig. 2는 1650°C에서 6시간 소결한 시편의 조성변화에 대한 밀도변화를 나타낸 것이다. SMN, BMN, BMT의 이론밀도는 각각 5.295 g/cm³, 6.236 g/cm³, 7.657 g/cm³ 이므로 전 조성범위에서 소결밀도는 이론밀도의 93% 이상이며 SMN보다 이론밀도가 큰 BMN의 몰비가 증가하고, BMN보다 이론밀도가 큰 BMT의 몰비가 증가함에 따라 조성변화에 대한 밀도변화는 전 조성범위에서 증가하였다. 이와같은 이론밀도가 큰 물질의 몰비가 증가함에 따른 밀도증가는 Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃계에서 Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃보다 이론밀도가 큰 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 몰비가 증가함에 따라 밀도가 증가한다는 Onoda 등¹⁵⁾의 보고와도 잘 일치한다.

1650°C에서 6시간 소결한 시편의 조성변화에 대하여 상온, 100 kHz에서의 유전상수와 유전손실의 변화는 Fig. 3과 같다. SMN-BMN 계, BMN-BMT 계에서 SMN, BMT보다 유전상수가 큰 BMN의 몰비가 증가할수록 유전상수와 유전손실은 증가하였고, 조성변화에 대하여 선형적인 변화를 나타내었다. A site 고용체 SMN-BMN 계

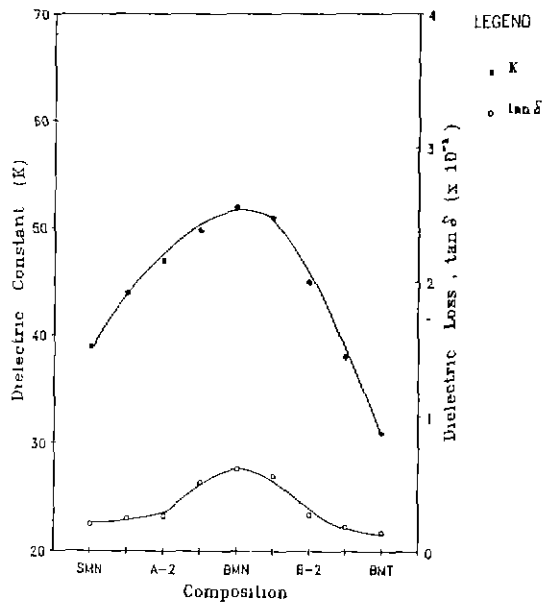


Fig. 3. Dielectric constant and dielectric loss as a function of composition for the specimens sintered at 1650°C for 6 hr ($f=100$ kHz).

의 경우 BMN의 몰비가 증가함에 따른 유전상수의 증가는 Fig.2에서 보는 바와같이 조성변화에 대하여 밀도가 증가하기 때문이다. B site 고용체 BMN-BMT 계의 경우 BMT의 몰비가 증가함에 따라 밀도는 증가하지만 유전상수는 감소하였는데 이는 Fig.1에서 확인할 수 있듯이 BMT의 몰비가 증가함에 따라 c/a 값이 증가하여 보다 더 규칙적인 구조를 지니므로 유전상수와 유전손실은 감소하였다. 특히, BMN으로부터 B-1조성에 까지 걸쳐 높은 유전상수값을 나타낸 것은 c/a의 변환영역으로 인한 격자의 불규칙성 때문이다. 이러한 유전상수의 선형적 변화는 Nomura²⁰⁾의 보고인 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃계, Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃계, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계에서 각각 보다 유전상수가 큰 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃, Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 몰비가 증가할수록 유전상수는 증가하였다. 또한 Endo¹⁷⁾의 보고인 Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃계에서도 Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃보다 유전상수가 큰 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 몰비가 증가함에 따른 유전상수의 선형적인 증가경향과 일치한다.

Fig.4는 SMN-BMN-BMT 계의 capacitance의 온

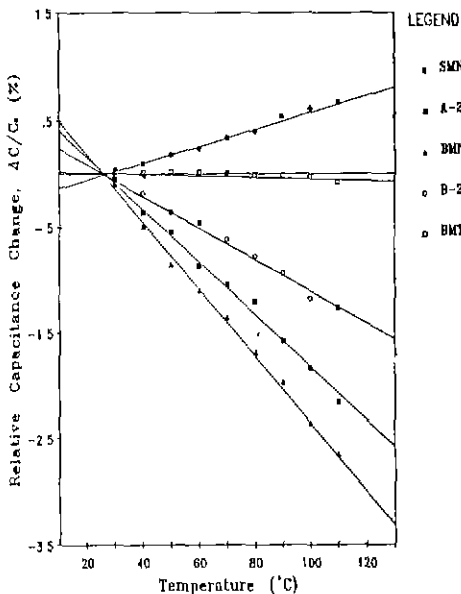


Fig.4. The dependence of temperature in capacitance for the specimens sintered at 1650°C for 6 hr (C₀: capacitance at 25°C).

도의존성을 나타낸 것이다. 직선의 기울기는 capacitance의 온도계수(TCC)를 의미한다. SMN의 TCC는 양의 값을 나타내었지만 BMN, BMT의 TCC는 음의 값을 나타내었다. Cockbain²¹⁾과 Harrop²²⁾는 다음과 같은 유전상수의 온도계수(TCK)관계식을 제시하였다.

$$TCK = A + 0.05 tna \delta - TEC \cdot K$$

여기서, A는 분극률의 온도계수, TEC는 선평창계수, K는 유전상수이다.

위식에서 알 수 있듯이 SMN의 경우 온도변화에 대하여 분극률의 온도계수는 증가하여 양의 TCK를 갖고, BMN, BMT의 경우에는 분극률의 온도계수는 감소하여 음의 TCK를 갖게되어, TCK와 TEC의 합인 TCC는 각각 양과 음의 값을 갖게 되었다.

이와 같은 결과는 복합 페로스카이트 화합물 A(B_{1/3}B'_{2/3})O₃의 유전상수의 온도계수(TCK)는 A site에 Ba가 존재하는 화합물인 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 경우에는 음의 값을 가지며, Sr이 존재하는 화합물인 Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 경우에는 양의 값을

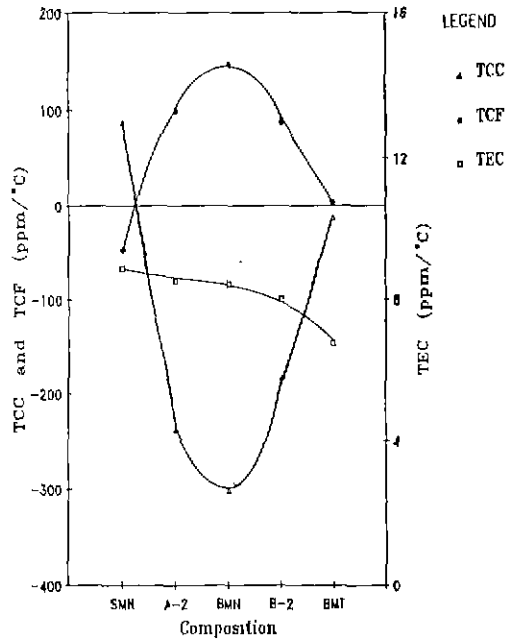


Fig.5. Thermal expansion coefficient(TEC), temperature coefficient of capacitance(TCC) and resonant frequency(TCF) as a function of composition for the specimens sintered at 1650°C for 6 hr.

을 갖는다는 Nomura²⁰⁾의 보고와도 일치한다. 또한 Fig.3에서 확인할 수 있듯이 A site 코용체인 SMN-BMN 계에서는 BMN의 몰비가 증가함에 따라 유전상수는 증가하여 TCK와 TCC는 감소하였고 B site 코용체인 BMN-BMT 계에서는 BMT의 몰비가 증가함에 따라 유전상수는 감소하므로 TCK와 TCC는 증가하여 Fig.4와 같은 결과를 얻었다.

Fig.5는 1650°C에서 6시간 소결한 시편의 조성변화에 대하여 capacitance의 온도계수(TCC), 선 팽창계수(TEC)와 공명주파수의 온도계수(TCF) 변화를 나타내고 있다. A site 코용체인 SMN-BMN 계에서는 BMN의 몰비가 증가함에 따라 TEC와 TCC는 감소하여 그 결과 O'Bryan 등⁴⁾과 Onoda 등¹⁵⁾이 제시한 TCC, TEC와 TCF의 관계식으로부터 TEC와 TCC의 합의 음의 값을 갖는 TCF는 증가하고 있으며 B site 코용체인 BMN-BMT 계에서는 BMT의 몰비가 증가함에 따라 TCC는 증가하였고 TEC는 감소하여 TCF는 감소하게 되었다.

4. 결론

(1) Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계에서는 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 몰비가 증가함에 따라 격자상수의 비는 거의 변화가 없으나 밀도, 유전상수, 유전손실 및 공명주파수의 온도계수는 증가하였고 capacitance의 온도의존성도 크게 나타났다

(2) Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃계에서는 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃의 몰비가 증가함에 따라 격자상수의 비와 밀도는 증가하였으며 유전상수, 유전손실 및 공명주파수의 온도계수는 감소하였고 capacitance의 온도의존성은 작게 나타났다.

감사의 말씀

본 연구는 한국학술진흥재단 연구비로 이루어진 것으로 한국학술진흥재단에 감사를 드린다.

REFERENCE

1. R.D.Richtmyer, "Dielectric Resonator", *J. Appl. Phys.*, 10, 391 (1939).
2. A.Okaya, "The Rutile Microwave Resonator", *Proc. IRE*, 48, 1921 (1960).
3. S.B.Chon, "Microwave Bandpass Filteres Containing High Q Dielectric Resonators", *IEEE Trans. Microwave Theory & Tech.*, MTT-16, 218 (1968).
4. H.M.O'Bryan, Jr., J.Thomson, Jr., and J.K.Plourde, "A New BaO-TiO₂ Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss", *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 450 (1974).
5. H.M.O'Bryan, Jr., and J.Thomson, Jr., "Phase Equilibria in the TiO₂ Rich Region of the BaO-TiO₂ System", *J. Am., Ceram. Soc.*, 57, 522 (1974).
6. J.K.Plourde, D.F.Linn, H.M.O'Bryan, Jr., and J.Thomson, Jr., "Ba₂Ti₉O₂₀ as a Microwave Dielectric Resonator", *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 418 (1975).
7. W.E.Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators", *IEEE Trans. Microwave Theory & Tech.*, MTT-18, 476 (1970).
8. A.E.Paladino, "Temperature-Compensated MgTi₂O₅-TiO₂ Dielectrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 168 (1971).
9. K.Wakino and H.Tamura, "Relation between Microwave Dielectric Losses and Microstructure on (Zr, Sn)TiO₄ Dielectric Ceramics", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88, 475 (1980).
10. K.Wakino, K.Minal and H.Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 278 (1984).
11. S.Nomura, K.Keiichiro and K.Kaneta, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", *Jap. J. Appl. Phys.*, 21, L 624(1982).
12. S.Kawashima, M.Nishida, I.Ueda and H.Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramic with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencice", *J. Am*

- Ceram. Soc.*, **66**, 421 (1983).
13. S.B.Desu and H.M.O'Bryan, "Microwave Loss Quality of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 546 (1985).
 14. S.Nomura and K.Kaneta, " $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramic with Ultra-Low Loss at Microwave Frequency", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 507 (1984).
 15. M.Onoda, J.Kuwata, K.Kaneta, K.Toyama and S.Nomura, " $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Solid Solutin Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwvae Loss", *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**, 1707 (1982).
 16. H.Banno, F.Mizuno, T.Takeuchi, T.Tsunooka and K.Ohya, "Dielectric Properities of $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics at Microwave Frequencies", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 87 (1985).
 17. K.Endo, K.Fujimoto and K.Murakawa, "Dielectric Properties of Ceramics in $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Solid Solution", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C 215 (1987).
 18. F.Galasso and J.Pyle, "Preparation and Study of Ordering in $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Perovskite-Type Compounds", *J. Phys. Chem.*, **67**, 1561 (1963).
 19. F.Galasso and J.Pyle, "Ordering in Compounds of the $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ Type", *Inorg. Chem.*, **2**, 482 (1963).
 20. S.Nomura, "Ceramics for Microwave Dielectric Resonator", *Ferroelectrics*, **49**, 61 (1983).
 21. A.G.Cockbain and P.J.Harrop, "Temperature Coefficient of Capacitance", *Brit. J. Appl. Phys.*, **1**, 1109 (1968).
 22. P.J.Harrop, "Temperature Coefficient of Capacitance of Solids", *J. Mater Sci.*, **4**, 370 (1969).