

# Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 양이온 규칙구조와 유전특성: I. 장거리 규칙도

김영웅 · 박재환 · 김윤호 · 박재관  
한국과학기술연구원 재료연구부

## Cation Ordering and Microwave Dielectric Properties of Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics: I. Long-Range Order Parameter

Young-Woong Kim, Jae-Hwan Park, Yoonho Kim and Jae-Gwan Park  
Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology,  
Seoul 130-650, Korea

### 요 약

Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 분말을 columbite precursor 법으로 합성하고 열처리 조건을 달리하여 소결한 다음 1:2 양이온 배열의 장거리 규칙도의 변화를 조사하였다. 1350°C 소결 시편에서는 소결 시간의 증가에 의해 장거리 규칙도가 감소하였으며 1500°C-4 h의 조건에서 열처리한 시편의 경우는 0.94 정도의 높은 규칙도를 가졌다.

### Abstract

We have studied the effect of sintering conditions on the long-range order parameter of the 1:2 cation ordering in Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> microwave dielectrics prepared through a columbite precursor method. It is found that the order parameter depends strongly on the sintering conditions. As the heat-treatment time increases at 1350°C, the long-range order parameter decreases. When sintered at 1500°C for 4 hours, BMN shows a high long-range order parameter of 0.94.

### 1. 서 론

최근 정보통신 분야의 급속한 발전에 따라 마이크로파용 소자의 응용 및 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 단말기의 duplexer, band-pass filter, 공진기 및 GPS(Global Positioning System)용 안테나 등의 마이크로파용 소자의 성능은 소자로 사용되는 유전체의 마이크로파 유전특성에 의하여 좌우되므로 이러한 소자에 이용되는 마이크로파 유전체 재료의 유전특성의 향상에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

그 중에서도 유전손실이 매우 작은 A(B'B'')O<sub>3</sub>

계 복합 페로브스카이트 화합물이 주목받아 왔는데 이 화합물들의 유전특성은 열처리에 따른 양이온들의 규칙화 정도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되었다.

A(B'B'')O<sub>3</sub> 복합 페로브스카이트 화합물의 양이온 규칙화는 크게 1:2 및 1:1 양이온 규칙화로 구분된다.<sup>1,2)</sup> 이 때 1:1 규칙화를 가지는 구조의 단위포는 4개의 단순 입방정 페로브스카이트로 이루어지며 면심입방구조를 갖게 되고 공간군은 Fm3m이 된다.<sup>3)</sup> 1:2 양이온 규칙화의 경우에는 단순 입방정 페로브스카이트의 3배가 되는 육방정 구조가 되며 P3m1의 공간군이 된다.<sup>1)</sup> 또한

A(B'B")O<sub>3</sub>에서 (B'<sub>2/3</sub>B"<sub>1/3</sub>)<sub>1/2</sub>과 B'<sub>1/2</sub>이 규칙배열을 이루는 1:1 부분규칙배열도 존재하는데, 두 개의 B 자리 중 한 자리는 하나의 이온에 의해 완전히 채워지고 나머지 한 자리는 두 이온에 의하여 통계적으로 점유되는 구조이다.<sup>2)</sup>

Setter와 Cross는<sup>4,5)</sup> 규칙-불규칙 상전이를 설명하기 위하여 1:1 규칙화를 가지는 Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> (이하 PST) 복합 페로브스카이트 화합물의 열처리 조건에 따른 규칙화 구조의 변화를 연구하여 규칙화 현상을 A 자리 이온의 크기효과와 B 자리 이온들의 크기 및 전하 크기의 차이로 설명한 바 있다. 이밖에도 여러 종류의 복합 페로브스카이트 구조에서 규칙-불규칙 상전이에 대한 연구가 이루어졌으며 이것은 주로 조성변화에 의해 나타나는 규칙-불규칙 상전이에 관한 것이다.<sup>6)</sup> Kim 등은 불규칙 구조를 가진다고 알려진 Ba(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>에서도 열처리 조건에 따라 부분적으로 불규칙구조에서 1:2 규칙구조로 전이함을 확인하였다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 이러한 연구결과들을 기초로 1:2 규칙구조를 가지는 것으로 알려진 대표적인 복합 페로브스카이트 화합물인 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (이하 BMN)에 대하여 열처리 조건을 변화하였을 때 수반될 것으로 예상되는 결정구조화학적 변화를 조사하고 마이크로파 유전 특성과의 상관관계를 알아보고자 하였다.

본고에서는 소결 분말의 XRD 분석에 의하여 열처리 조건에 따르는 1:2 양이온 규칙 배열의 장거리 규칙도(long-range order parameter)의 변화를 다루고, 연속되는 논문에서는<sup>8)</sup> 소결 조건에 따르는 국부적인 규칙 구조와 조성의 변화 및 이차상 생성 등에 관한 TEM 분석을 위주로 한 결과와 함께 이러한 결정구조화학적 거동과 마이크로파 유전특성과의 상관관계를 다루고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험의 BMN 합성과정에서는 columbite precursor 법을<sup>9)</sup> 사용하였다. 99.9%의 BaCO<sub>3</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 원료를 정량비로 칭량하여 혼합하고 이를 탈이온수와 지르코니아 볼과 함께 폴리에틸렌 용기에 넣고 24시간 습식 혼합하였다. 혼합된 슬러

리는 110°C에서 충분히 건조시킨 후 1200°C에서 각각 4시간 동안 하소하였다. 하소한 분말은 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 습식 밀링하였다. 분말에 성형성을 주기 위하여 2 wt% PVA를 결합제로 첨가 혼합한 후 80 메쉬 체로 조립화하였다. 이렇게 하여 얻어진 분말을 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압하여 지름 8 mm인 디스크 시편을 성형하였다. 시편의 소결은 공기 분위기 중에서 행하였는데, 1300~1550°C의 소결온도까지 5°C/min의 속도로 승온하고 소결온도에서 4~40시간 동안 유지한 후 노냉하였다.

소결된 시편의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 소결체의 미세구조는 시편의 절단면을 경면 연마한 후 1275°C에서 15분간 열에칭하여 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM, S-4100, Hitachi)으로 관찰하였다.

소결체를 미분쇄한 후 X-ray diffractometer(PW-1700, Philips)에서 Cu-K $\alpha$  radiation( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )을 사용하여 회절각  $2\theta = 10\text{--}50^\circ$ 에서 분말 회절 패턴을 얻었다. 작동조건은 scanning step = 0.02°, step time = 1 sec, 그리고 X-선 발생원의 전압 = 40 kV 및 전류 = 30 mA 이었다. 이 패턴으로부터 초격자 회절선과 기본회절선의 강도를 이용하여 장거리 규칙도를 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

규칙-불규칙 상전이를 가지는 물질은 규칙배열 생성시 X-선 회절 패턴에서 기본 회절선 이외의 초격자 회절선이 나타나게 되며, 이 초격자 회절선의 강도는 장거리 규칙도(long-range ordering parameter)와 관계가 있고, 또한 마이크로파 유전 특성과도 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다.

열처리 조건에 따른 BMN 시편의 XRD 회절결과를 Fig. 1에, 입자크기의 변화를 보여주는 SEM 사진을 Fig. 2에 각각 나타내었다. BMN의 XRD 패턴은 기본적으로 육방정 구조로 indexing되어 1:2 양이온 규칙화 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 육방정 구조로 indexing된 (001), (100) 등의 회절선은 단순 입방정 구조에서는 나타날 수 없

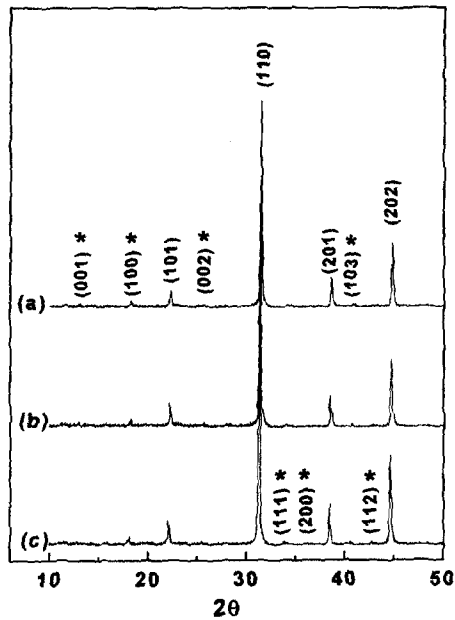


Fig. 1. XRD patterns of BMN ceramics sintered at various conditions: (a) 1350°C-4 h, (b) 1350°C-40 h, and (c) 1500°C-4 h. Indices are based on a hexagonal cell. Asterisk (\*) represents 1:2 cation ordering superlattice reflections.

는 것으로서 perovskite 구조에서의 1:2 양이온 규칙에 의한 초격자 회절선이다.

또한 Fig. 1로부터 열처리 온도와 시간에 따라 초격자 회절선들의 강도가 달라지고 있음을 알 수 있다. 1350°C-4 h의 열처리 조건에 의한 시편과 비교하였을 때, 초격자 회절선, 예를 들면 (100) 회절선(cubic indexing할 경우 2/3(111))의 강도가 1500°C-4 h 열처리 조건의 시편에서는 강해지고 있으나, 1350°C-40 h 열처리 조건의 시편의 경우에는 약해지고 있다. 이러한 초격자 회절 강도의 변화를 정량화하기 위하여 기본 회절선인 (101)과 초격자 회절선인 (100)의 적분 강도를 이용하여 장거리 규칙도를 구하였다.

이 때 장거리 규칙도,  $S$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$S = \frac{\sqrt{\frac{I_{(100)_{obs}}}{I_{(101)_{obs}}}}}{\sqrt{\frac{I_{(100)_{the}}}{I_{(101)_{the}}}}} \quad (1)$$

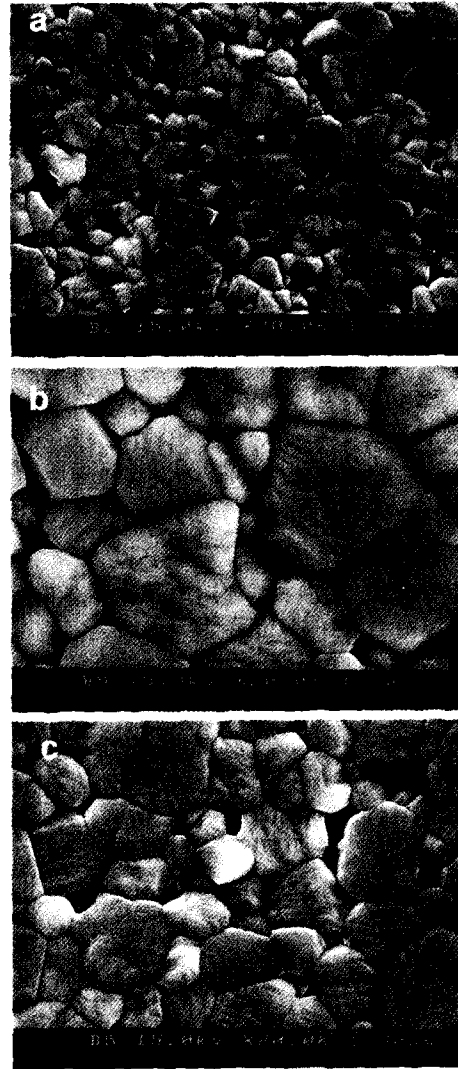


Fig. 2. SEM photographs of BMN ceramics sintered at various conditions: (a) 1350°C-4 h, (b) 1350°C-40 h, and (c) 1500°C-4 h.

X-ray diffractometer에서 회절피크의 강도( $I$ )는 다음과 같이 나타난다.<sup>10)</sup>

$$I = |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (2)$$

여기서  $I$  = 상대적분강도,  $F$  = 구조인자(structure factor),  $p$  = 다중도인자(multiplicity factor),  $\theta$  = Bragg 각, 괄호안의 삼각함수는 로렌츠 편광인자(Lorentz-polarization factor)이다.

상대적분강도  $I$ 를 계산하기 위해서는 구조인자, 다중도 인자, 로렌츠 편광인자 등을 결정해야 하며, 구조인자를 계산하기 위해서는 먼저 각 원자의 위치를 알아야 한다. BMN은 P3m1의 공간군을 가지며 이에 해당하는 각 원자의 위치로부터 기본 회절선과 초격자 회절선의 구조인자는 다음과 같이 주어진다.

- 기본회절선 :

(1)  $l$ 이 홀수일 때 :

$$h, k = \text{모두 짝수이면 } 3f_{Ba} + 9f_O - f_{Mg} - 2f_{Nb}$$

$$h, k \neq \text{모두 짝수이면 } 3f_{Ba} - 3f_O - f_{Mg} - 2f_{Nb}$$

(2)  $l$ 이 짝수일 때 :

$$h, k = \text{모두 짝수이면 } 3f_{Ba} + 9f_O + f_{Mg} + 2f_{Nb}$$

$$h, k \neq \text{모두 짝수이면 } 3f_{Ba} - 3f_O + f_{Mg} + 2f_{Nb}$$

- 초격자회절선 :

$$(2h + k + l)/3 \neq \text{정수; } S(f_{Mg} - f_{Nb})$$

여기서  $S$ 는 장거리 규칙도이고,  $f_{Ba}, f_O, f_{Mg}, f_{Nb}$ 는 각각의 원자의 산란인자 (scattering factor)이다. 실제로 BMN의 초격자 회절선의 강도를 계산할 때 Table 1에 보인 바와 같이 기본 회절선에도 초격자 회절선을 포함하고 있다는 점에 주의해야 한다. 이는 각 회절선들이 높은 다중도 인자를 가지기 때문이다. 즉 (100) 초격자 회절선은 6개 모두 초격자 회절선으로 다중도 인자는 6이며, (101) 기본 회절선은 6개는 기본 회절선이고 6개는 초격자 회절선으로 나타난다. 따라서 이러한 다중도 인자를 고려하여 강도계산에 필요한 값들을 Table 2에 정리하여 나타내었다. 이상의 과정을 통하여 최종적으로 회절선의 적분강도를 나타내면 다음과 같다.

$$I_{obs} = \frac{368920.8 S^2}{68942.5 + 224538.9 S^2} \quad (3)$$

**Table 1. Multiplicity of (100) and (101) reflections in BMN structure. Asterisk(\*) indicates superlattice reflection**

	(100)	*(100)	*(010)	*(010)	*(110)	*(110)
(100)						
(101)	(101)	*(101)	*(101)	(101)	*(011)	(011)
	(011)	*(011)	*(111)	*(111)	(111)	(111)

**Table 2. Structure factor calculation for (100) and (101) reflections in BMN structure**

	$p$	$L$	$f_{Ba}^{2+}$	$f_O^{2-}$	$f_{Mg}^{2+}$	$f_{Nb}^{5+}$	Result
(100)	6	81.01	-	-	9.75	37.30	368920.8 $S^2$
(101)	6	53.21	50.09	7.43	9.49	36.01	689429.5
(011)	6	53.21	-	-	9.49	36.01	224538.9 $S^2$

완전규칙 배열일 때, 즉  $S=1$ 일 때 (100) 초격자 회절선의 이론적 강도  $[I_{(100)}/I_{(101)}]_{theo}$ 는 40.36으로 계산된다. 그러나  $S \neq 1$ 일 때 (100), (101) 회절선의 강도가 동시에 변하므로 측정된 초격자 회절선의 상대강도를  $[I_{(100)}/I_{(101)}]_{obs} \rightarrow I_{obs}$ 로 나타내고 식 (3)를  $S$ 에 대하여 나타내면 장거리 규칙도는 최종적으로 다음과 같다.

$$S = \left[ \frac{1.869 I_{obs}}{1 - 0.609 I_{obs}} \right]^{1/2} \quad (4)$$

식 (3), (4)을 이용하여 Fig. 1의 회절패턴에서의 장거리 규칙도를 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3으로부터 열처리 조건에 따라 장거리 규칙도( $S$ )가 크게 변화하는 것을 알 수 있는데, 1350°C 소결 시편에서는 소결시간의 증가에 의해 장거리 규칙도가 감소하였으며, 1500°C-4 h의 조건에서 열처리한 시편의 경우에서  $S=0.94$  정도의 높은 장거리 규칙도를 나타냈다. 1350°C에서 열처리 시간이 증가에 의해 입자 성장이 크게 이루어짐에도 불구하고 장거리 규칙화도가 감소하는 것은 이 온도에서 1:2 규칙 배열이 열역학적으로 안정하지 않을 수 있다는 것을 시사하며 연속되는 별도의 논문에서 상세히 다루는 이차상의 생성과 밀접한 연관이 있는 것으로 판단된다. 1500°C-4 h의 조건에서 열처리한 시편의 경우 장거리 규칙화도가 1350°C-4 h의 조건으로 열처리한 시편보다 높아지는 것은 이차상과 국부적인 불규

**Table 3. Long-range order parameters, S of BMN ceramics sintered at various conditions**

Heat-treatment condition	S
1350°C-4 h	0.82
1500°C-4 h	0.94
1350°C-40 h	0.67

칙 구조의 생성에도 불구하고 입자크기의 증가 등에 의해 시편의 기지상 내에서는 전체적으로 양이온 배열의 규칙화가 증가하기 때문으로 생각된다. 1500°C-4 h 소결시 이차상과 국부적인 불규칙 구조의 생성은 연속되는 논문에서 상세히 다루어진다.

#### 4. 결 론

BMN 분말을 columbite 법으로 합성하고 이를 1350°C-4 h, 1350°C-40 h 및 1500°C-4 h의 조건으로 소결한 결과 모든 열처리 조건에서 BMN은 기본적으로 1:2 규칙의 육방정 구조를 가지지만 그 장거리 규칙도는 1350°C 소결 시편에서는 소결시간의 증가에 의해 감소하였으며 1500°C-4 h의 조건에서 열처리한 시편의 경우는 0.94 정도의 높은 값을 나타냈다.

1350°C에서 열처리 시간이 증가함에도 불구하고 장거리 규칙화도가 감소하는 것은 이 온도에서 1:2 규칙배열이 열역학적으로 안정하지 않을 수 있다는 것을 시사하며, 이것은 이차상의 생성과 밀접한 연관이 있는 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 특정연구개발사업의 지원에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 1) Galasso, F., *Inorg. Chem.*, **2**, 482 (1963).
- 2) Galasso, F., Structure and Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds, Pergamon Press Inc., Oxford, UK, 17 (1969).
- 3) Blasse, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 303 (1965).
- 4) Setter, N. and Cross, L. E., *J. Mater. Sci.*, **15**, 2478 (1980).
- 5) Setter, N. and Cross, L. E., *J. Appl. Phys.*, **51**, 4356 (1980).
- 6) Zhang, X. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2486 (1991).
- 7) Kim, I. T., Hong, K. S. and Yoon, S. J., *J. Mater. Sci.*, **30**, 514 (1995).
- 8) Kim, Y.-W., Park, J.-H., Kim, G.-H., Kim, Y.-H. and Park, J.-G., *Kor. J. Crystallogr.*, **12**, 81 (2001).
- 9) Swartz, S. L., Shrout, T. R., Shulze, W. A. and Cross, L. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 311 (1984).
- 10) Cullity, B. D., Elements of X-ray Diffraction, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Massachusetts, USA (1978).