

Y₂O₃ 및 TiO₂ 첨가 Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O₃ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

홍창배¹, 김 신², 권순호², 윤상옥^{2,a}

¹ 강릉원주대학교 재료공학과

² 강릉원주대학교 세라믹신소재공학과

Microwave Dielectric Properties of Y₂O₃ and TiO₂-Doped Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O₃ Ceramics

Chang-Bae Hong¹, Shin Kim², Sun-Ho Kwon², and Sang-Ok Yoon^{2,a}

¹ Department of Materials Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

² Department of Advanced Ceramic Materials Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

(Received January 18, 2018; Revised February 1, 2018; Accepted February 9, 2018)

Abstract: The phase evolution, microstructure, and microwave dielectric properties of Ba(Mg_{0.5-2x}Y_{2x}W_{0.5-x}Ti_x)O₃ (x = 0.005~0.05) ceramics sintered at 1,700°C for 1h were investigated. All compositions exhibited a 1:1 ordered cubic perovskite structure. The field emission scanning electron microscopy image revealed a dense microstructure in all the compositions. As the value of x increased, the lattice parameter, dielectric constant, and quality factor increased. The temperature coefficient of resonant frequency changed from -19.6 ppm/°C to -5.9 ppm/°C with increasing x value. The dielectric constant, quality factor, and temperature coefficient of resonant frequency of Ba(Mg_{0.40}Y_{0.10}W_{0.45}Ti_{0.05})O₃ were 21.7, 132,685 GHz, and -5.9 ppm/°C, respectively.

Keywords: Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O₃, Ordered perovskite, Dielectric constant, Quality factor, Temperature coefficient of resonant frequency

1. 서 론

최근 휴대전화, 무선 LAN (local area network), ITS (intelligent transport systems) 등에 응용되는 마이크로파 및 밀리미터파 유전체 세라믹스가 개발되고 있다 [1]. 유전체 공진기 및 필터에 사용되는 세라믹에는 20~50의 유전상수(ϵ_r), 1 GHz에서 30,000 이상의 품질계수($Q \times f_0$), ± 3 ppm/°C의 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 요구된다 [2].

a. Corresponding author; soyoon@gwnu.ac.kr

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1:1 규칙화 perovskite 구조를 나타내는 Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O₃는 마이크로파 영역에서 사용되는 유전체 공진기로의 응용이 기대되는 세라믹스이며, 1997년 Takahashi 등이 $\epsilon_r = 16.7$, $Q \times f_0 = 42,000$ GHz, $\tau_f = -33.6$ ppm/°C의 값을 나타내는 것으로 보고한 이래 많은 연구가 보고되고 있다 [3-13]. Lin 등은 (Ba_{1-x}Sr_x)(Mg_{0.5}W_{0.5})O₃계의 x = 0.25 조성이 $\epsilon_r = 20.6$, $Q \times f_0 = 152,600$ GHz, $\tau_f = +24.0$ ppm/°C의 값을 나타내는 것으로 보고하였다 [11]. 또한 Wu 등은 (1-x)Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O₃-(x)Ba(Y_{0.67}W_{0.33})O₃계에서 x = 0.02 조성이 $\epsilon_r = 20$, $Q \times f_0 = 160,000$ GHz, $\tau_f = -21.0$ ppm/°C의 값을 나타내는 것으로 보고하였다 [9]. 그러나 상기 계는 1:1 규칙화 perovskite 구조에 2:1 규칙화 조성을 첨가하는 결과가 된다. 이에 저자들은 Mg²⁺ 자리에 Y³⁺ 이온을 그리

고 하전의 보상을 위해서 W^{6+} 자리에 Ti^{4+} (Y 함량의 $1/2$) 이온을 각각 치환한 $Ba(Mg_{0.5-2x}Y_{2x}W_{0.5-x}Ti_x)O_3$ 계 세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 보고한 바 있다 [13]. Ti^{4+} 이온의 이온반경은 0.605 \AA (배위수: 6)으로 W^{6+} 이온의 이온반경인 0.6 \AA 과 유사하기 때문에 이온 크기에 의한 영향을 배제하기 위해서 하전 보상용 이온으로 선정하였다. $Ba(Mg_{0.5-2x}Y_{2x}W_{0.5-x}Ti_x)O_3$ 계는 우수한 마이크로파 유전 특성을 나타내었으며, 특히 x 값의 증가에 따라서 τ_f 가 $-19.6 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 에서 $-11.5 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 로 변화하는 결과를 나타내었으나, $\pm 3 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 에는 도달하지 못하였다 [13]. 이에 본 연구에서는 $Ba(Mg_{0.5-2x}Y_{2x}W_{0.5-x}Ti_x)O_3$ 계에서 x 의 범위($x = 0.005 \sim 0.05$)를 넓은 조성에 대해서 생성상, 미세구조 및 마이크로파 유전 특성을 평가하고 결과에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 $BaCO_3$ (순도 99.5%, Sakai Chem. Ind. Co., Ltd), MgO (99%, Kojundo Chem. Lab. Co., Ltd), Y_2O_3 (99.99%, 상동), WO_3 (99.9%, 상동) 및 TiO_2 (99.9%, 상동)를 출발원료로 사용하였다. 각 조성에 해당하는 분말, 지르코니아 볼 및 에틸알코올을 폴리에틸렌 용기에 넣고 24시간 혼합하였다. 건조 후 혼합 분말을 직경 25 mm의 금속재질 몰드에 넣고 1축 가압 성형한 후 $900 \sim 1,100^\circ\text{C}$ 에서 10시간 하소하였다. 하소된 성형체를 상기 혼합방법으로 ball milling하였다. 건조 후 하소분말을 직경 15 mm의 금속재질 몰드에 넣고 50 MPa의 압력으로 1축 가압 성형하였다. 소결 온도 및 시간은 $1,700^\circ\text{C}$ 및 1시간이었으며, 승온 속도 및 $1,200^\circ\text{C}$ 까지의 냉각속도는 5°C/min 이었다. Archimedes법으로 소결체의 밀도를 측정하였으며, 소결체를 분쇄하여 얻은 분말에 대해서 X-선 회절분석(D/MAX-2500V/PC, Rigaku, Japan)을 하였다. 소결체의 미세 구조를 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, Quanta 250 FEG, FEI, USA)으로 관찰하였다. 마이크로파 유전 특성 중에서 품질계수($Q \times f_0$) 및 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 cavity법으로, 유전상수는 Hakki-Coleman법으로 각각 Network Analyser를 사용하여 측정하였다. 공진주파수의 온도계수는 모델명 R3767CG (Advantest, Japan)를 사용하였으며, 품질계수 및 유전상수는 모델명 E5071C (Keysight, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

$1,700^\circ\text{C}$ 에서 소결한 $Ba(Mg_{0.5-2x}Y_{2x}W_{0.5-x}Ti_x)O_3$ 세라믹스의 분말 X-선 회절 결과를 그림 1에 나타내었다. 입방정 $Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ 의 회절피크만 관찰되었으며, 1:1 규칙화 perovskite 구조를 나타내었다. 2차상이 생성되지 않은 결과로부터 첨가된 Y 및 Ti 는 $Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ 에 고용된 것으로 생각된다. 또한 $Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ 계 세라믹스의 고온 소결 과정에서 생성되는 것으로 보고되고 있는 $BaWO_4$ 가 관찰되지 않은 결과는 첨가된 Y 가 $BaWO_4$ 의 생성을 억제하였음을 시사한다. Bian 등은 $(1-x)Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3-(x)Ba(RE_{2/3}W_{1/3})O_3$ 계($RE = \text{희토류}$)에서 Sm, Dy, Y, Yb 의 고용으로 $BaWO_4$ 의 생성이 억제됨을 보고한 바 있다 [10].

$Ba(Mg_{0.5-2x}Y_{2x}W_{0.5-x}Ti_x)O_3$ 세라믹스의 격자상수를 그림 2에 나타내었다. x 가 증가함에 따라서 격자상수가 직선적으로 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 고용된

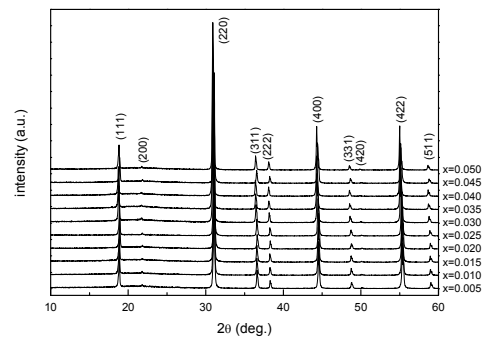


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of $Ba(Mg_{0.5-2x}Y_{2x}W_{0.5-x}Ti_x)O_3$ ceramics sintered at $1,700^\circ\text{C}$ for 1h.

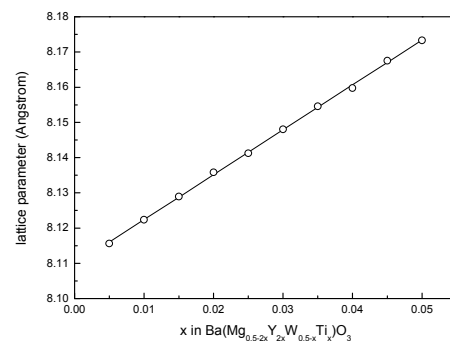


Fig. 2. Lattice parameter of $Ba(Mg_{0.5-2x}Y_{2x}W_{0.5-x}Ti_x)O_3$ ceramics.

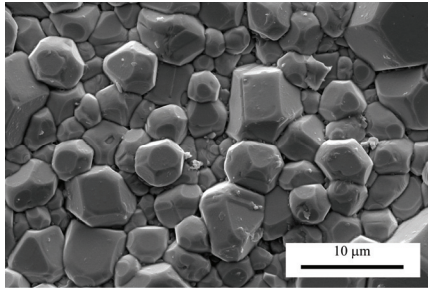


Fig. 3. FE-SEM image of $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.46}\text{Y}_{0.04}\text{W}_{0.48}\text{Ti}_{0.02})\text{O}_3$ ceramics.

Table 1. Linear shrinkage, relative apparent density, and lattice parameter of $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5-2x}\text{Y}_{2x}\text{W}_{0.5-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics sintered at $1,700^\circ\text{C}$ for 1h.

X	Linear shrinkage (%)	Relative apparent density (%)	Lattice parameter (\AA)
0.005	21.1	97.4	8.1156(5)
0.010	21.9	96.3	8.1224(5)
0.015	21.7	97.3	8.1289(8)
0.020	21.3	97.8	8.1358(4)
0.025	21.1	97.1	8.1412(5)
0.030	22.3	97.5	8.1480(6)
0.035	22.6	95.8	8.1546(3)
0.040	21.3	97.4	8.1597(4)
0.045	21.6	97.2	8.1675(5)
0.050	22.9	97.1	8.1733(5)

Y의 이온 반경(0.90\AA , 배위수: 6 [14])이 Mg의 이온 반경(0.72\AA)보다 크기 때문인 것으로 생각된다. Ti의 이온반경(0.605\AA)은 W (0.60\AA)의 이온반경과 유사하므로 Ti의 고용에 의한 격자상수의 변화는 일어나지 않았을 것으로 예상된다. 외삽법으로 계산한 $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 의 격자상수는 8.1097\AA 이며, $1,200^\circ\text{C}$ 에서 하소 한 $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 분말의 격자상수로 보고된 8.1094\AA 과 유사한 값이다 [4]. 이 밖에도 $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 의 격자상수는 $8.1046\sim 8.1072 \text{\AA}$ 로 보고되고 있다 [4,15].

조성 $x = 0.02$, $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.46}\text{Y}_{0.04}\text{W}_{0.48}\text{Ti}_{0.02})\text{O}_3$ 의 미세구조를 그림 3에 나타내었다. 매우 치밀한 미세구조를 나타내었으며, $2\sim 10 \mu\text{m}$ 크기의 다면체(polyhedron) 모양의 입자가 관찰되었다. $1,700^\circ\text{C}$ 에서 소결한 $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5-2x}\text{Y}_{2x}\text{W}_{0.5-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 세라믹스의 선수축률은 21% 이상이었으며, 격자상수로부터 계산한 이론밀도를 이용해서 구한 상대 겉보기 밀도는 95% 이상이었다 (표 1).

$\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5-2x}\text{Y}_{2x}\text{W}_{0.5-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 그림 4에 나타내었다. X가 증가함에 따라서 유전상수(ϵ_r)는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 모든

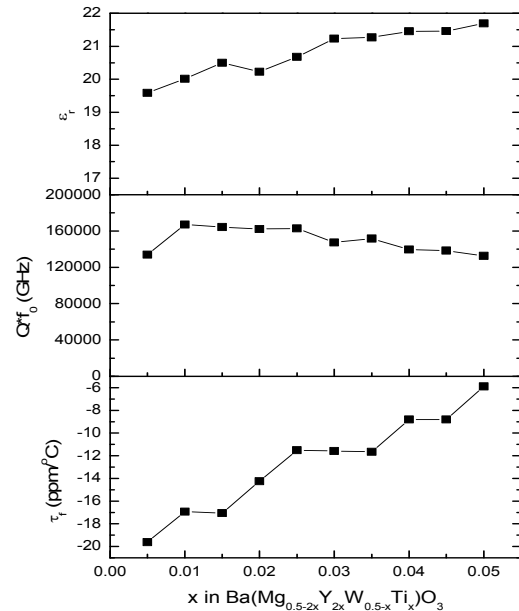


Fig. 4. Dielectric constant, quality factor, and temperature coefficient of resonant frequency of $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5-2x}\text{Y}_{2x}\text{W}_{0.5-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics.

조성이 높은 선수축률과 밀도 및 치밀한 미세구조를 나타내므로 격자 내부의 영향을 받은 것, 즉 Y의 이온 분극률(3.81\AA^3 [16,17])이 Mg의 이온 분극률(1.32\AA^3)보다 크기 때문인 것으로 생각된다. 한편 W과 Ti의 이온 분극률이 각각 $\sim 3.2 \text{\AA}^3$ 및 2.93\AA^3 으로 차이가 크지 않기 때문에 유전상수의 변화에는 영향을 미치지 못한 것으로 판단된다.

x가 증가함에 따라서 품질계수도 크게 증가하여서 $x = 0.01$ 및 0.015 조성에서 $167,130 \text{ GHz}$ 및 $164,408 \text{ GHz}$ 의 값을 나타내었다. $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 의 품질계수($Q \times f_0$)는 $42,000\sim 97,200 \text{ GHz}$ 로 보고된 바 있다 [3,4,11]. 품질계수도 유전상수와 같이 불순물, 기공, 미세균열과 같은 외부적 요인보다는 내부적 요인의 영향을 받았을 것으로 생각되며, 고용된 Y에 의해서 품질계수가 증가하는 것으로 사료된다.

Bian 등은 $(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3-(x)\text{Ba}(\text{RE}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 계(RE = 희토류)에서 Sm, Dy, Y, Yb의 고용으로 품질계수가 증가하였으며, 이는 Mg/RE-O 결합 강도의 증가에 의한 것으로 설명하였다 [10]. 한편 본 연구에서의 품질계수는 최솟값을 나타낸 이후에 x가 증가함에 따라서 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 x가 증가함에 따라서 $-19.6 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 에서 $-5.9 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 변화하였다. Perovskite 구조에서 공진주파수의 온도계수는 BO_6 8면체의 tilting과 관

런이 있는 것으로 보고되고 있다 [2,18]. X-선 회절 결과에서 모든 조성이 입방정을 나타내지만, Mg보다 이온반경이 큰 Y의 고용에 의해서 YO_6 8면체의 tilting이 발생되었을 가능성이 높으며, 이에 따라서 공진주파수의 온도계수가 변화하였을 것으로 생각된다. $x=0.05$ 조성, $Ba(Mg_{0.40}Y_{0.10}W_{0.45}Ti_{0.05})O_3$ 의 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 21.7, 132,685 GHz, -5.9 ppm/ $^{\circ}C$ 이었다.

4. 결론

1,700 $^{\circ}C$ 에서 소결한 $Ba(Mg_{0.5-2x}Y_{2x}W_{0.5-x}Ti_x)O_3$ ($x=0.005\sim 0.05$) 세라믹스의 생성 상, 미세구조 및 마이크로파 유전 특성에 대해서 연구하였다. 모든 조성은 1:1 규칙화 perovskite 구조인 입방정 $Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ 의 회절피크만 관찰되었으며, 2차상은 관찰되지 않았다. 모든 조성이 매우 치밀한 미세구조를 나타내었으며, 다면체(polyhedron) 모양의 입자가 관찰되었다. x 가 증가함에 따라서 격자상수, 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수의 변화가 관찰되었다. x 가 증가함에 따라서 격자상수, 유전상수, 품질계수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 공진주파수의 온도계수는 -19.6 ppm/ $^{\circ}C$ 에서 -5.9 ppm/ $^{\circ}C$ 로 변화하였다. $x=0.05$ 조성, $Ba(Mg_{0.40}Y_{0.10}W_{0.45}Ti_{0.05})O_3$ 의 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 21.7, 132,685 GHz, -5.9 ppm/ $^{\circ}C$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부와 한국산업기술진흥협회의 산학협력클러스터사업으로 수행된 연구 결과임.

REFERENCES

- [1] H. Ohsato, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 703 (2005). [DOI: <http://doi.org/10.2109/jcersj.113.703>]
- [2] I. M. Reaney and D. Iddles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2063 (2006). [DOI: <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01025.x>]
- [3] H. Takahashi, K. Ayusawa, and N. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5597 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.5597>]
- [4] D. D. Khalyavin, J. Han, A.M.R. Senos, and P. Q. Mantas, *J. Mater. Res.*, **18**, 2600 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0364>]
- [5] J. J. Bian, K. Yan, and Y. F. Dong, *Mater. Sci. Eng., B*, **147**, 27 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.007>]
- [6] J. J. Bian, Y. F. Dong, and G. X. Song, *J. Electroceram.*, **22**, 390 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-008-9425-2>]
- [7] J. Y. Wu and J. J. Bian, *Ceram. Int.*, **38**, 3217 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.027>]
- [8] J. Y. Wu and J. J. Bian, *Ceram. Int.*, **39**, 3641 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.193>]
- [9] J. Y. Wu and J. J. Bian, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 880 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12726>]
- [10] J. Bian, J. Wu, R. Uvic, C. Karthik, and Y. Wu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1431 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.015>]
- [11] Y. J. Lin, S. F. Wang, S. H. Chen, Y. L. Liao, and C. L. Tsai, *Ceram. Int.*, **41**, 8931 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.166>]
- [12] J. J. Bian and J. Y. Wu, *Ceram. Int.*, **42**, 3290 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.120>]
- [13] S. Kim, C. B. Hong, S. H. Kwon, and S. O. Yoon, *J. Ceram. Process. Res.*, **18**, 421 (2017).
- [14] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976). [DOI: <http://doi.org/10.1107/S0567739476001551>]
- [15] D. E. Bugaris, J. P. Hodges, A. Huq, and H. C. Loye, *J. Solid State Chem.*, **184**, 2293 (2011). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.06.015>]
- [16] R. D. Shannon, *J. Appl. Phys.*, **73**, 348 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.353856>]
- [17] V. J. Fratello and C. D. Brandle, *J. Mater. Res.*, **9**, 2554 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2554>]
- [18] R. Muhammad, Y. Iqbal, C. R. Rambo, and H. Khan, *Int. J. Mater. Res.*, **105**, 431 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.3139/146.111044>]