

$(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)(\text{Ti}_{0.95}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{0.05})\text{O}_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

김주혜 · 김시현 · 김응수[†]

경기대학교 신소재공학과

Microwave Dielectric Properties of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)(\text{Ti}_{0.95}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{0.05})\text{O}_3$ Ceramics

Ju Hye Kim, Si Hyun Kim, and Eung Soo Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Republic of Korea

(Received June 5, 2023 : Revised August 1, 2023 : Accepted August 2, 2023)

Abstract The effects of Ni^{2+} substitution for Mg^{2+} -sites on the microwave dielectric properties of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)(\text{Ti}_{0.95}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{0.05})\text{O}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) (MNTMT) ceramics were investigated. MNTMT ceramics were prepared by conventional solid-state reaction. When the $\text{MgO} / \text{TiO}_2$ ratio was changed from 1.00 to 1.02, MgTi_2O_5 was detected as a secondary phase along with the MgTiO_3 main phase in the MNTMT specimens sintered at 1,400 °C for 4h. For the MNTMT specimens with $\text{MgO} / \text{TiO}_2 = 1.07$ sintered at 1,400 °C for 4h, a single phase of MgTiO_3 with an ilmenite structure was obtained from the entire range of compositions. The relative density of all the specimens sintered at 1,400 °C for 4h was higher than 95 %. The quality factor (Qf) of the sintered specimens depended strongly on the degree of covalency of the specimens, and the sintered specimens with $x = 0.01$ showed the maximum Qf value of 489,400 GHz. The dielectric constant (K) decreased with increasing Ni^{2+} content because Ni^{2+} had a lower dielectric polarizability (1.23\AA^3) than Mg^{2+} (1.32\AA^3). As Ni^{2+} content increased, the temperature coefficient of resonant frequency (TCF) improved, from -55.56 to -21.85 ppm/°C, due to the increase in tolerance factor (t) and the lower dielectric constant (K).

Key words $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)(\text{Ti}_{0.95}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{0.05})\text{O}_3$, microwave dielectrics properties, structural characteristics, quality factor.

1. 서 론

5G, 6G 통신 기술이 발달함에 따라 무선 통신을 위한 주파수 대역이 점차 고주파수 영역으로 확장되고 있다. 기존의 MHz 대역에서 사용하던 유전체 세라믹스를 고주파수 대역에서 사용할 경우, 유전 분극에 의한 에너지 손실이 커지기 때문에 5G, 6G 통신에서 사용하는 GHz 대역에서 사용이 가능한 우수한 특성의 마이크로파 유전체 세라믹스에 대한 연구가 진행되고 있으며, 고주파 대역에서 에너지 손실이 적을 뿐만 아니라, 빠른 신호 전달 및 주파수 선택성을 위해 높은 품질계수(Qf)를 갖는 마이크로파 유전체 세라믹스 소재에 대한 수요가 증가하고 있다.^{1,2)}

GHz 대역에서 높은 품질계수를 가지는 마이크로파 유전

체 세라믹스에는 대표적으로 ilmenite (MgTiO_3)계 세라믹스,³⁾ willemite (Zn_2SiO_4)계 세라믹스,⁴⁾ forsterite (Mg_2SiO_4)계 세라믹스 및 corundum (Al_2O_3)계 세라믹스⁵⁾가 보고되고 있다. 이 중 MgTiO_3 계 세라믹스는 고주파에서 높은 품질계수를 가질 뿐만 아니라 높은 유전상수(K)를 갖고 있으므로 소형화, 박막화가 가능하다는 이점이 있으며, MgTiO_3 구조 내의 양이온 자리인 Mg-site나 Ti-site에 이온 치환을 통해 마이크로파 유전특성을 원하는 조건에 따라 조절하기 용이하다는 장점이 있으므로 품질계수(Qf), 유전상수(K), 공진주파수의 온도계수(TCF) 등 다양한 마이크로파 유전 특성 변화 및 변화요인에 대한 연구가 진행되고 있다. 유전체 세라믹스의 마이크로파 유전특성은 결정립 크기, 이차상 제어 여부, 상대밀도와 같은 미세구조적 특성인 외인성

[†]Corresponding author

E-Mail : eskim@kyonggi.ac.kr (E. S. Kim, Kyonggi Univ.)

© Materials Research Society of Korea, 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.

요소(extrinsic factor)에도 영향을 받지만, 양이온의 산소 팔면체(oxygen octahedron) 형태나 결정구조 내 이온 간 결합길이 및 형태 등 결정 구조적 특성과 같은 내인성 요인(intrinsic factor)에도 영향을 받는다.⁶⁾

Ilmenite 결정구조를 갖는 MgTiO₃ 세라믹스는 2가 양이온의 산소 팔면체(MgO₆)와 4가 양이온의 산소 팔면체(TiO₆)로 구성되어 있으며, 각 산소 팔면체들은 a 축을 따라 가장자리를 공유(edge-sharing) 하고, c 축을 따라 면을 공유(face-sharing) 하는 결정구조 형태로 이루어져 있다.³⁾ MgTiO₃의 산소 팔면체를 형성하는 양이온과 산소 이온 사이의 결합길이는 중심 이온인 양이온의 이온반경이나 결합에너지에 영향을 받기 때문에 Mg-site 또는 Ti-site에 이온반경이 유사한 다른 종류의 양이온을 치환함으로써, 양이온 산소 팔면체 내 양이온과 산소이온 간 결합길이 또는 결합강도를 변화시킬 수 있으므로 ilmenite 결정구조 특성을 제어함으로써, 마이크로파 유전특성인 품질계수(Q), 유전상수(K), 공진주파수의 온도계수(TCF)를 변화시킬 수 있다.⁷⁾

MgTiO₃ 세라믹스의 Mg-site 또는 Ti-site에 치환 가능한 이온으로는 각각 Mg-site에 Mg²⁺와 이온반경이 유사한 Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ 및 Mn²⁺이 있으며,⁸⁾ Ti-site에는 Ti⁴⁺와 이온반경이 유사한 Sn⁴⁺, Zr⁴⁺ 이온^{9,10)} 또는 복합이온인 (Mg_{1/3}B_{2/3})⁴⁺ (B=Nb, Ta)¹¹⁾ 등이 있다. MgTiO₃ 세라믹스의 Ti-site에 Sn⁴⁺ 이온을 0.05 mol 치환했을 때 품질계수(Q)가 최대 275,000 GHz으로 높은 품질계수를 나타내었으며, Mg-site 및 Ti-site에 각각 Zn²⁺ 이온 0.05 mol 및 Sn⁴⁺ 이온 0.05 mol 을 치환한 경우, 결정구조 내 결합강도가 증가하여 품질계수(Q)가 최대 292,000 GHz의 품질계수(Q)를 나타내었다.¹²⁾ 양이온과 산소 이온 간의 결합길이를 대표되는 결정 구조적 특성은 X-선 회절 분석 데이터를 기반으로 결정구조 분석기구인 Rietveld refinement (RIR)를 통해 정량적으로 분석할 수 있다.¹³⁾

또한, MgTiO₃ 세라믹스의 Ti-site에 (Mg_{1/3}Ta_{2/3})⁴⁺ 이온을 0.05 mol 치환한 MgTi_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05}O₃는 최대 320,000 GHz의 높은 품질계수(Q)를 나타내었다.¹²⁾ 하지만, MgTiO₃계 세라믹스는 -45~-55 ppm/°C의 높은 공진주파수의 온도계수(TCF)를 가지고 있기 때문에 온도안정성이 저하되어 마이크로파 유전체로 다양한 응용소자에 사용하기 위해서는 온도안정성을 향상시킬 수 있는 방안이 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 MgTi_{1-x}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_xO₃계 세라믹스에서 우수한 품질계수(Q)를 갖는 MgTi_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05}O₃ 세라믹스에 대해, 높은 공진주파수의 온도계수(TCF)를 낮추기 위해 Mg-site에 Ni²⁺ 이온의 치환량 변화에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 또한, (Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}

(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O₃ (0.01 ≤ x ≤ 0.05) 세라믹스의 Mg-site에 Ni²⁺ 치환량 변화에 따른 결정구조 특성 변화를 조사하고, 마이크로파 유전특성 변화에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 출발물질로 99.9 % 이상의 고순도 산화물 분말인 MgO (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Japan), NiO (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Japan), TiO₂ (Junsei Chemical Co., Ltd., Japan), Ta₂O₅ (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Japan)를 사용하였으며, 제조방법은 일반적인 고상 반응법(conventional solid state reaction)을 이용하였다. (Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O₃ (0.01 ≤ x ≤ 0.05)의 조성비에 따라 칭량 한 다음, 에틸 알코올(99.9 %, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Korea) 용매와 안정화 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 습식 혼합하였다. 각 조성의 혼합물은 건조 시킨 후, 1,100 °C에서 4시간 동안 하소 하였으며, 하소한 분말을 에틸 알코올(99.9 %, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Korea) 용매와 안정화 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 습식 분쇄 후 건조하였다. 건조한 분말을 지름이 20.0 mm인 몰드를 사용하여 높이가 10 mm가 되도록 500 kg/cm²로 1차 가압 성형 후, 1,500 kg/cm²으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic pressing, CIP)을 하였다. 성형체는 5 °C/min의 승온 속도로 하여 1,400 °C에서 4시간 동안 소결하고, 상온까지 로냉 하였다.

소결 후, 상 합성 및 이차상 생성 여부를 확인하기 위해 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD: D/Max-3C, Rigaku, Japan)을 진행하였다. XRD 분석은 Cu Kα 선을 이용하여 40 kV, 30 mA 및 범위 10° ≤ 2θ ≤ 80°, scan speed 2°/min, step size 0.02°의 조건으로 측정하였다. XRD 패턴을 기반으로 FullProf 프로그램을 사용하여 Rietveld refinement (RIR)을 통해 결정학적 데이터를 얻었다.⁸⁾ Ilmenite 화합물의 초기 구조 모델은 Wechsler and Von Dreele¹⁴⁾의 중성자 회절 분석 연구를 통해 얻은 데이터를 바탕으로 분석을 진행하였다.

소결 시편의 결정립(grain) 크기와 형태, 기공(pore) 및 제2상 등의 미세구조 특성을 분석하기 위해 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM: FE SEM, S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. SEM 분석을 위해 소결 시편을 SiC 연마지 #600, #800, #1000, #1200, #1500, #2000을 사용하여 순서대로 연마한 후 γ-Al₂O₃ 분말(0.05 μm)로 최종 연마한 다음, 초음파 세척기로 세척하고 건조하여, 소결 온도보다 100 °C 낮은 1,300 °C

에서 5분 동안 열 에칭(thermal etching) 하였다. 관찰한 미세구조에 대하여 linear intercept method¹⁵⁾를 통해 평균 결정립 크기를 계산하였다.

소결 시편의 마이크로파 유전 특성을 측정하기 위하여 Hakki and Coleman¹⁶⁾에 의해 제시되고 Kobayashi and Tanaka¹⁷⁾가 보정 한 post-resonant method를 사용하여 6 GHz에서 유전상수(K)와 품질계수(Qf)를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수(TCF)는 cavity 법을 이용하여 항온조에서 온도 범위를 25 °C에서 80 °C 까지 변화시킴에 따른 공진주파수(resonant frequency)의 변화를 측정하였다.¹⁸⁾

3. 결과 및 고찰

$(Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O_3$ (MNTMT) 세라믹스의 Ni^{2+} 이온의 치환량 변화 및 MgO 와 TiO_2 의 몰 비율 변화에 따라 1,400 °C에서 4시간 소결한 시편의 상 합성 및 이차상 생성 여부를 확인하기 위해 X-선 회절분석(XRD)을 진행하였고, 해당 결과를 Fig. 1에 나타내었다. MgO 와 TiO_2 의 몰 비율을 1.00으로 $MgTiO_3$ 를 합성하고자 하면 $MgTi_2O_5$ 상이 형성된다는 것은 잘 알려진 사실이다.^{19,20)} 본 연구의 MNTMT 조성의 경우에도 MgO 와 TiO_2 의 몰 비율이 1.00 [Fig. 1(a)]일 때 $MgTi_2O_5$ 제 2상이 발현되었다. MgO 과량 첨가를 통해 이차상을 제어하고자 하였으나^{21,22)} MgO 와 TiO_2 의 몰 비율이 1.02 [Fig. 1(b)]일 경우에는 $MgTi_2O_5$ 제 2상이 발현되었다. MgO 와 TiO_2 의 몰 비율을 1.07 [Fig. 1(c)]로 증가시킴으로써 이차상 제어를 할 수 있었고, MNTMT 소결 시편의 전 조성 범위($0.01 \leq x \leq 0.05$)에 대하여 $MgTiO_3$ (rhombohedral ilmenite) 단일상을 얻었다.

Fig. 2는 아르키메데스 법(Archimedes method)²³⁾을 통해 구한 겉보기 밀도와 Rietveld refinement (RIR)를 통해 얻은 이론밀도로 구한 상대밀도를 나타내었다. Ni^{2+} 이온의 치환량이 증가함에 따라 겉보기 밀도와 이론밀도 모두 증가하였으며, 모든 조성에 대하여 97 % 이상의 높은 상대 밀도를 나타내어 1,400 °C에서 4시간 소결하여 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

Liao et al.⁶⁾에 따르면 마이크로파 유전체 세라믹스의 품질계수(Qf)는 이차상 제어 여부, 상대밀도, 결정립의 크기, 불순물 등의 외인성 요인(extrinsic factor)에 영향을 받으며, 95 % 이상의 상대밀도를 갖는 유전체 세라믹스의 품질계수(Qf)는 상대밀도에 영향을 받지 않는다. Fig. 1의 XRD 분석 결과에서 확인할 수 있듯이 MgO 와 TiO_2 의 몰 비율 조절을 통해 이차상을 제어하여 전 조성 범위에서 단일상을 나타내었으며, Fig. 2에서 확인할 수 있듯이, 1,400 °C에서 4시간 소결한 MNTMT는 전 조성 범위에서 97 % 이상

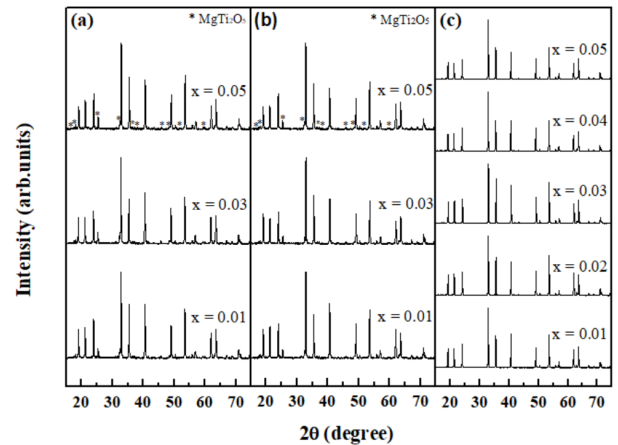


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O_3$ ceramics sintered at 1,400 °C for 4 h: (a) $MgO/TiO_2 = 1.00$, (b) $MgO/TiO_2 = 1.02$, (c) $MgO/TiO_2 = 1.07$.

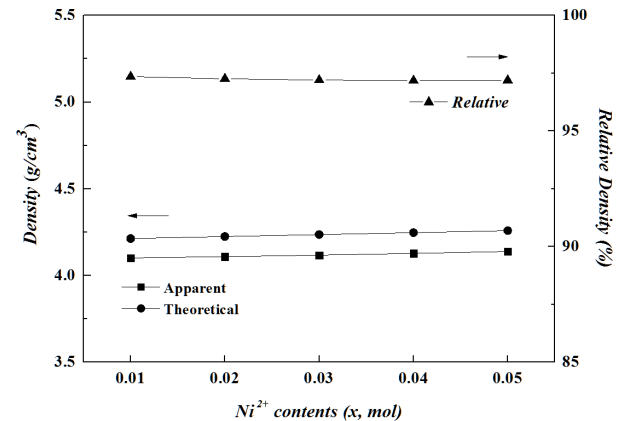


Fig. 2. Relative density of $(Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) ceramics sintered at 1,400 °C for 4 h ($MgO/TiO_2 = 1.07$).

의 상대밀도를 나타내었다. 조성 변화에 대한 미세구조 사진은 Fig. 3에서 확인할 수 있으며, linear intercept method¹⁵⁾를 통해 평균 결정립 크기를 계산한 결과 모든 조성에 대해 6.46~6.65 μm 로 나타났다. MNTMT의 조성 변화에 대하여 평균 결정립 크기는 커다란 변화를 보이지 않았으므로 외인성 요인(extrinsic factor)이 MNTMT의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 배제할 수 있다는 것을 확인하였다. 따라서, 1,400 °C에서 4시간 소결한 MNTMT의 마이크로파 유전특성 변화를 외인성 요인(extrinsic factor)이 아닌 결정 구조적 특성과 같은 내인성 요인(intrinsic factor)과 유전특성의 상관관계로 고찰하였다.

단일상이 얻어진 MNTMT의 조성($MgO/TiO_2 = 1.07$)에 대한 소결 시편의 XRD 분석 데이터로부터 Rietveld refinement (RIR) 분석을 하였다. MNTMT 소결 시편의 RIR 분석 패턴을 Fig. 4에 나타내었으며, 해당 점은 측정된 강도,

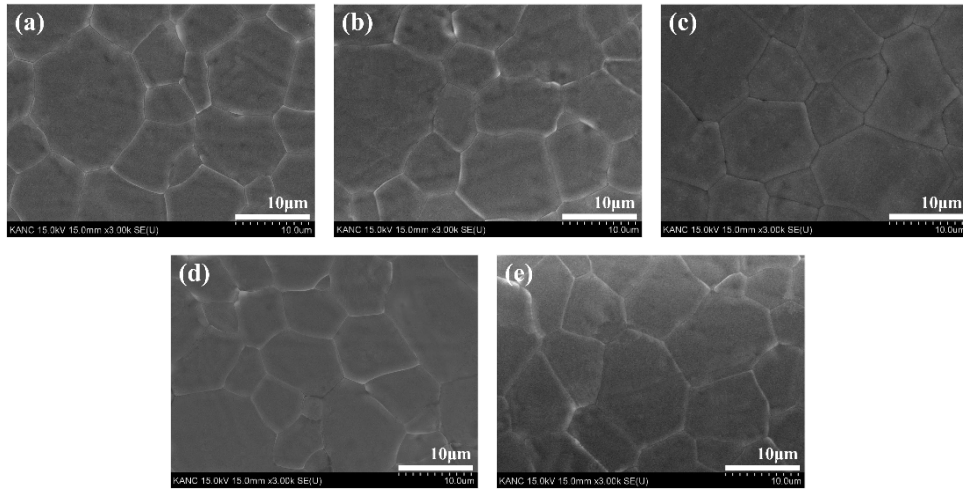


Fig. 3. SEM micrographs of (Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O₃ (0.01 ≤ x ≤ 0.05) ceramics sintered at 1,400 °C for 4 h (MgO/TiO₂ = 1.07) (bar = 10 μm): (a) x = 0.01, (b) x = 0.02, (c) x = 0.03, (d) x = 0.04 and (e) x = 0.05.

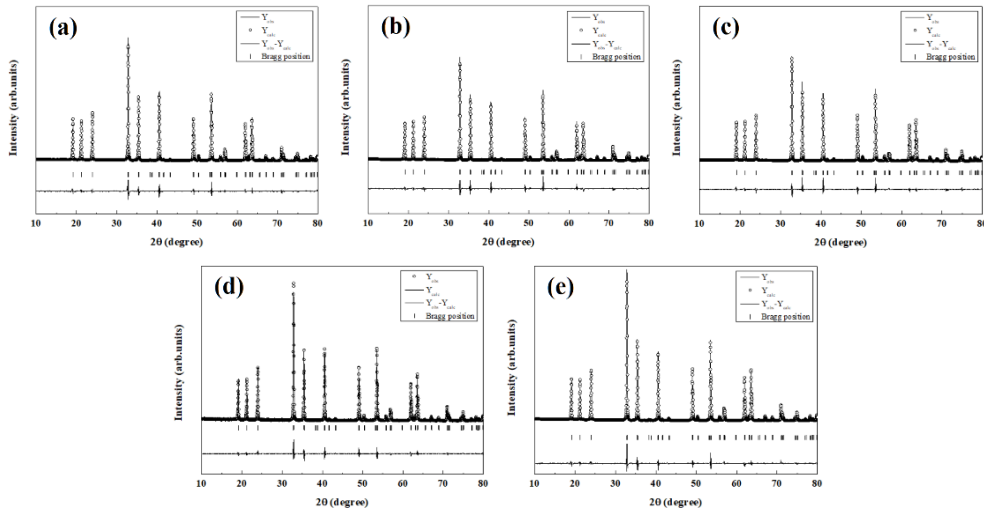


Fig. 4. Rietveld refinement patterns of (Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O₃ (0.01 ≤ x ≤ 0.05) specimens sintered at 1,400 °C for 4 h (MgO/TiO₂ = 1.07): (a) x = 0.01, (b) x = 0.02, (c) x = 0.03, (d) x = 0.04 and (e) x = 0.05.

중첩된 선은 계산된 강도이며, 하단의 선은 관측된 강도와 계산된 강도의 차이를 나타낸다. 정련의 신뢰도는 계산된 데이터가 측정된 데이터에 얼마나 잘 맞는지에 따라 평가된다. 정련 개선의 지표로 사용되는 R_{wp} (weighted profile residual)를 고려하였으며, 해당 값이 낮을수록 측정된 데이터와 계산된 데이터가 잘 일치한다고 할 수 있다.²⁴⁾ GoF (goodness of fit) 또한 정련 결과의 신뢰도를 나타내는 하나의 지표로, 낮은 GoF는 정련 결과가 우수하다는 것을 확인시켜 준다.²⁵⁾ Rietveld refinement (RIR) 분석 결과를 Table 1에 나타내었으며, R_{wp} (7.98~9.29) 및 GoF (1.9~2.2) 모두 낮은 값을 보이는 것을 보아 신뢰도 있는 데이터라 판단하였다. 따라서, Table 1에 나타낸 RIR 분석 결과를 토대로 MNTMT 세라믹의 양이온과 산소 이온 간의 결합 특성을

Table 1. Lattice parameter and unit cell volume of (Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O₃ (0.01 ≤ x ≤ 0.05) specimens sintered at 1,400 °C for 4 h (MgO/TiO₂ = 1.07).

x (mol)	Lattice parameter		Unit cell volume (Å ³)	R-factor	
	a, b (Å)	c (Å)		Gof	R _{wp}
0.01	5.0652	13.9169	309.2176	1.9	7.98
0.02	5.0658	13.9198	309.3630	2.2	8.73
0.03	5.0662	13.9217	309.4503	2.1	8.64
0.04	5.0667	13.9243	309.5697	2.1	9.29
0.05	5.0669	13.9235	309.5763	2.1	9.13

평가하였다.

식 (1)은 양이온과 산소이온 간의 결합강도(bond strength,

s)를 구하는 식이다.^{7,26,27)} 이 식에서 R_{avg} 는 양이온과 산소 이온 사이의 평균 결합길이(bond length)를 나타내며, R_1 과 N 은 양이온 자리에 의존하는 상수이다. Mg^{2+} 양이온과 산소이온 사이의 평균 결합길이를 구할 때 $R_1 = 1.622$, $N = 4.290$ 이 사용되며, Ti^{4+} 양이온과 산소이온 사이의 평균 결합길이를 구하기 위해서 $R_1 = 1.806$, $N = 5.20$ 이 사용된다.⁷⁾ 식 (2)는 양이온과 산소이온 간의 결합에서 결합 강도와 공유원자가(covalence, f_c)의 관계를 구하는 식이다.²⁶⁾ 이 식에서 a 와 M 은 전자(electron)의 수에 의존하는 실험적인 상수로 Mg^{2+} 양이온의 코어 내에 존재하는 전자 수는 10으로 $a = 0.54$, $M = 1.64$ 이고, Ti^{4+} 양이온의 코어 내에 존재하는 전자 수는 18로 $a = 0.49$, $M = 1.57$ 이다.²⁷⁾ 결과적으로 식 (3)을 통해 양이온과 산소이온 사이의 결합 강도에 대한 공유결합성의 정도(degree of covalency)를 계산할 수 있다.²⁸⁾ 결정 구조 내 공유 결합의 비율이 높을 경우, 공유 결합성의 값이 커지며, 이는 산소 팔면체 내의 양이온과 산소이온 간의 결합력이 강하다는 것을 의미한다. 양이온과 산소이온 간의 강한 결합이 결정 구조적 안정성을 향상시켜 결과적으로 고유 유전손실이 감소하게 되며, 유전손실의 역수로 나타내는 품질계수(Qf) 특성이 향상된다.^{29,30)} 식 (1)~(3)으로부터 계산된 평균 공유 결합성에 대한 품질계수(Qf)의 의존성을 Fig. 5에 나타냈으며, 그림에서 확인할 수 있듯이 평균 공유 결합성이 감소할수록 품질계수(Qf) 값 또한 선형적으로 감소했다.

$$s = (R_{avg}/R_1)^{-N} \quad (1)$$

$$f_c = as^M \quad (2)$$

$$\text{degree of covalency (\%)} = (f_c/s) \times 100 \quad (3)$$

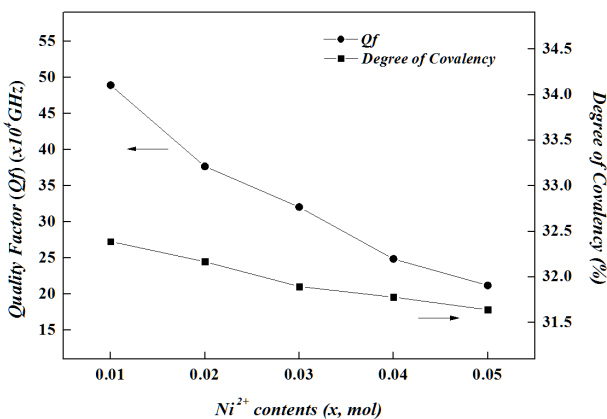


Fig. 5. Dependence of quality factor (Qf) on degree of covalency of $(Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) ceramics sintered at 1,400 °C for 4 h ($MgO/TiO_2 = 1.07$).

유전상수(K)는 기공 및 유전체 구성 이온의 이론적 유전 분극률(theoretical dielectric polarizability, $\alpha_{theo.}$)에 영향을 받는다. 공기의 유전상수(1.00059)는 $MgTiO_3$ 의 유전상수 (17) 보다 작기 때문에 입계에 기공이 증가할수록 유전상수는 감소하게 된다.³¹⁾ 하지만 MNTMT 소결 시편의 모든 조성에 대해 97% 이상의 높은 상대밀도가 나타났기(Fig. 2) 때문에 기공과 같은 외인성 요소(extrinsic factor)는 배제하고 구성 이온의 이론적 유전 분극률($\alpha_{theo.}$)과 유전상수(K) 간의 상관관계에 대해 조사하였다. 이론적 유전 분극률($\alpha_{theo.}$)은 Shannon³²⁾의 분자 가산 법칙(additive rule)에 의해 식 (4)를 통해 계산할 수 있으며, 해당 식은 모든 결정 구조에 대해 적용이 가능하다.

$$\begin{aligned} & \alpha_{theo.} [(Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O_3] \\ & = (1-x) \alpha_{Mg^{2+}} + (x) \alpha_{Ni^{2+}} + 0.95 \alpha_{Ti^{4+}} \\ & \quad + 0.05 \alpha_{(Mg_{1/3}Ta_{2/3})^{4+}} + 3 \alpha_{O^{2-}} \end{aligned} \quad (4)$$

여기서, α_i ($i: Mg^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{4+}, (Mg_{1/3}Ta_{2/3})^{4+}, O^{2-}$)는 각각 $Mg^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{4+}, (Mg_{1/3}Ta_{2/3})^{4+}, O^{2-}$ 의 유전 분극률이다. Fig. 6에 Ni^{2+} 이온 치환량에 따른 이론적 유전 분극률($\alpha_{theo.}$)과 유전상수(K)를 나타내었으며, Ni^{2+} 이온의 유전 분극률 (1.23 \AA^3)³³⁾이 Mg^{2+} 이온의 유전 분극률(1.32 \AA^3)³³⁾ 보다 작기 때문에 Ni^{2+} 이온의 치환량이 증가함에 따라 MNTMT 소결 시편의 유전상수(K)가 감소하였다.

공진 주파수의 온도계수(TCF)는 식 (5)에 따라 유전상수의 온도계수(TCK)와 열팽창계수(α)에 따라 달라진다. 세라믹에서 열팽창계수(α)는 10 ppm/°C로 거의 일정 하기

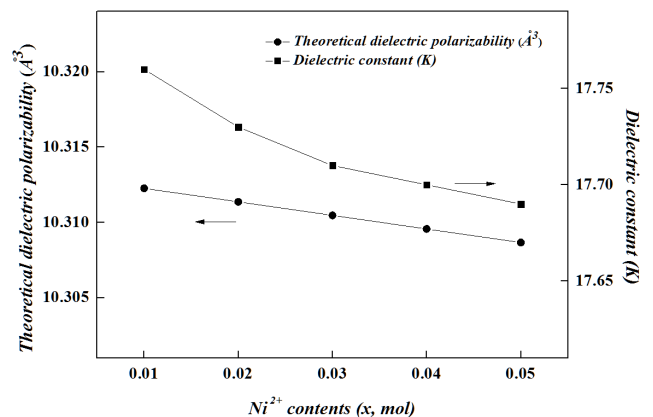


Fig. 6. Relationship between dielectric constant (K) and theoretical dielectric polarizability ($\alpha_{theo.}$) of $(Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) ceramics sintered at 1,400 °C for 4 h ($MgO/TiO_2 = 1.07$).

때문에 공진 주파수의 온도계수(TCF)는 유전상수의 온도 계수(TCK)에 의존한다.³⁴⁾

$$TCF = -\alpha - TCK/2 \quad (5)$$

따라서, Fig. 7에서 확인 할 수 있듯이 유전상수의 온도 계수(TCK)로부터 유도되는 공진주파수의 온도계수(TCF)는 MNTMT 소결 시편의 측정된 유전상수(K)의 감소에 따라 양의 값으로 증가하는 경향과 일치하는 결과를 나타내었다.

또한, 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 세라믹스의 경우, 공진주파수의 온도계수(TCF)의 감소는 온도에 대한 분극성의 의존성을 회복하기보다 격자 불일치의 회복 동안 완전히 흡수되어야 하는 온도에 따른 열에너지의 증가로 설명할 수 있다.¹²⁾ 공차계수(tolerance factor, t)는 화합물에서 A-site와 B-site 이온의 불일치를 설명하는 기하학적 매개변수로, 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 세라믹스의 공진주파수의 온도계수(TCF)는 유전상수(K) 뿐만 아니라 공차계수(t)에도 크게 영향을 받으므로 공차계수(t)를 조정함으로써 0에 가까운 공진주파수의 온도계수(TCF)를 얻을 수 있다.³⁴⁻³⁶⁾ 페로브스카이트 구조의 파생구조인 일메나이트 구조를 갖는 소결된 MNTMT 세라믹스의 공진주파수의 온도계수(TCF)와 공차계수(t)의 관계를 조사하기 위해, 식 (6)을 이용해 공차계수(t)를 구하였다.³⁵⁾

$$t = \frac{1}{3} \left[\left(\frac{(\sqrt{2}+1)R_{O^{2-}} + R_B}{R_{O^{2-}} + R_A} \right) + \left(\frac{\sqrt{2}R_{O^{2-}}}{R_{O^{2-}} + R_B} \right) \right] \quad (6)$$

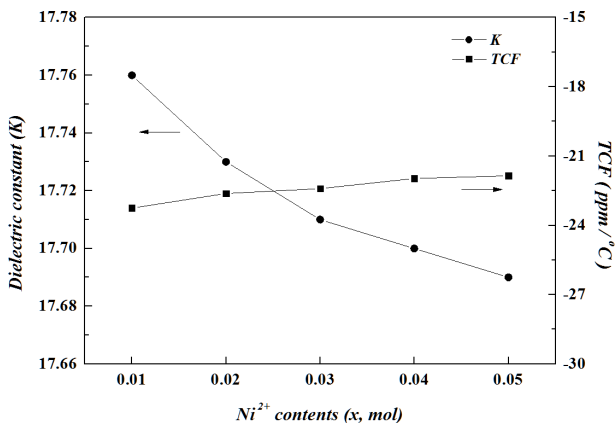


Fig. 7. Relationship between dielectric constant (K) and temperature coefficient of resonant frequency (TCF) of $(Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) ceramics sintered at $1,400^\circ C$ for 4 h ($MgO/TiO_2 = 1.07$).

R_A , R_B , $R_{O^{2-}}$ 는 각각 A이온, B이온, 산소이온의 반지름이다. MNTMT 세라믹스의 Ni^{2+} 이온 첨가량에 따라 계산된 공차계수(t)와 측정된 공진주파수의 온도계수(TCF)를 Fig. 8에 나타내었다. 공차계수(t)는 Ni^{2+} 이온의 치환량이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였으며, 이는 Mg-site에 치환되는 Ni^{2+} 이온의 함량이 증가함에 따라 산소 팔면체의 비틀어짐이 감소했음을 나타낸다. 또한, Fig. 8에서 MNTMT 세라믹의 공진주파수의 온도계수(TCF)는 공차계수(t)와 같이 Ni^{2+} 이온의 치환량이 증가함에 따라 0에 가까워지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 비틀어진 산소 팔면체를 나타내는 $(Ba_xMg_{1-x})(A_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ 기반 세라믹에서 $t < 1$ 영역에서 산소 팔면체 비틀어짐이 감소함에 따라 공진주파수의 온도계수(TCF)가 양의 값으로 증가하는 결과와 일치했다.³⁶⁾

4. 결 론

$(Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) (MNTMT) 세라믹스에 대해서 $MgO/TiO_2 = 1.07$ 몰 비로 조절하고, $1,400^\circ C$ 에서 4시간 소결함으로써 전 조성에 대해 ilmenite 구조의 $MgTiO_3$ 단일상을 얻었다. MNTMT 소결 시편의 품질계수(Q)는 공유결합성에 강하게 의존하며, 가장 큰 품질계수(Q)는 $x = 0.01$ 인 $(Mg_{0.99}Ni_{0.01})(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O_3$ 세라믹스에 대해 489,400 GHz로 나타났다. 유전상수(K)는 화합물을 구성하는 각 이온의 이론적 유전 분극률에 크게 영향을 받기 때문에 Ni^{2+} 이온 첨가량이 증가함에 따라 유전상수(K)는 다소 감소하였다. Ni^{2+} 이온반경이 Mg^{2+} 이온반경보다 작아 Ni^{2+} 치환량이 증가함에 따라

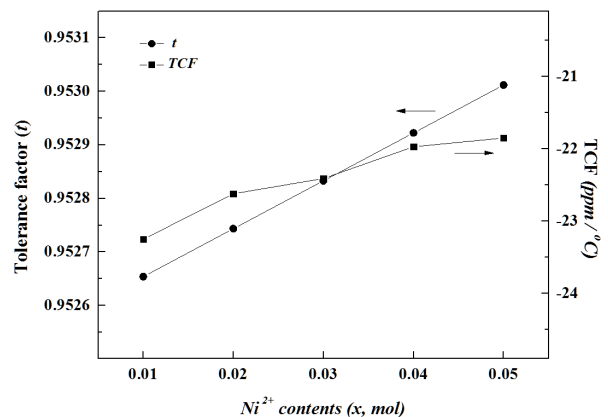


Fig. 8. Dependence of temperature coefficient of resonant frequency (TCF) on tolerance factor (t) of $(Mg_{1-x}Ni_x)(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) ceramics sintered at $1,400^\circ C$ for 4 h ($MgO/TiO_2 = 1.07$).

공차계수(t)가 증가하였고, 이에 따라 공진주파수의 온도계수(TCF)가 0에 근접하였다. 이는 공진주파수의 온도계수(TCF)가 유전상수의 온도계수(TCK)에 크게 영향을 받으므로 Ni^{2+} 치환량이 증가함에 따라 유전상수(K)의 감소에 따라 공진주파수의 온도계수(TCF)는 양의 값으로 증가하는 결과와 일치한다. 가장 우수한 공진주파수의 온도계수(TCF)는 $x = 0.05$ 인 $(Mg_{0.95}Ni_{0.05})(Ti_{0.95}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.05})O_3$ 세라믹스가 -21.85 ppm/°C로 나타났다.

Acknowledgement

This work was supported by Kyonggi University's Graduate Research Assistantship 2023.

References

- J. Kui, J. Phys.: Conf. Ser., **1885**, 032034 (2021).
- R. J. Cava, J. Mater. Chem., **11**, 54 (2001).
- J. H. Sohn, Y. Inaguma, S. O. Yoon, M. Itoh, T. Nakamura, S. J. Yoon and H. J. Kim, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 5466 (1994).
- Y. Guo, H. Ohsato and K. Kakimoto, J. Eur. Ceram. Soc., **26**, 1827 (2006).
- H. Ohsato, T. Tsunooka, M. Ando, Y. Ohishi, Y. Miyauchi and K. Kakimoto, J. Korean Ceram. Soc., **40**, 350 (2003).
- Q. Liao, L. Li, P. Zhang, L. Cao and Y. Han, Mater. Sci. Eng., B, **176**, 41 (2011).
- I. D. Brown and K. K. Wu, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., **32**, 1957 (1976).
- T. Roisnel and J. R. Carvajal, Mater. Sci. Forum, **378-381**, 118 (2001).
- H. Yu, X. Xue and G. Xu, Int. J. Appl. Ceram. Technol., **10**, E186 (2013).
- C. F. Tseng, J. Alloys Compd., **509**, 9447 (2011).
- H. J. Jo and E. S. Kim, J. Eur. Ceram. Soc., **36**, 1399 (2016).
- H. J. Jo, J. S. Kim and E. S. Kim, Ceram. Int., **41**, S530 (2015).
- M. Zhang, L. Li, W. Xia and Q. Liao, J. Alloys Compd., **537**, 76 (2012).
- B. A. Wechsler and R. B. Von Dreele, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., **45**, 542 (1989).
- V. N. Reddy, K. C. Babu Naidu and T. Subbarao, J. Ovonic Res., **12**, 185 (2016).
- B. W. Hakki and P. D. Coleman, IRE Trans. Microwave Theory Tech., **8**, 402 (1960).
- Y. Kobayashi and M. Katoh, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., **33**, 586 (1985).
- T. Nishikawa, K. Wakino, H. Tamura, H. Tanaka and Y. Ishikawa, 1987 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (Palo Alto, CA, USA, 1987) p. 277.
- W. W. Cho, K. Kakimoto and H. Ohsato, Jpn. J. Appl. Phys., **43**, 6221 (2004).
- H. Cheng, B. Xu and J. Ma, J. Mater. Sci. Lett., **16**, 1570 (1997).
- K. Sreedhar and N. R. Pavaskar, Mater. Lett., **53**, 452 (2002).
- X. Zhou, Y. Yuan, L. Xiang and Y. Huang, J. Mater. Sci., **42**, 6628 (2007).
- A. B. Spierings, M. Schneider and R. Eggenberger, Rapid Prototyping J., **17**, 380 (2011).
- Y. Canchanya-Huaman, A. F. Mayta-Armas, J. Pomalaya-Velasco, Y. Bendezú-Roca, J. A. Guerra and J. A. Ramos-Guivar, Nanomaterials, **11**, 2311 (2021).
- P. S. Jangade, Int. J. Res. Anal. Rev., **8**, 361 (2021).
- I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., **41**, 244 (1985).
- I. D. Brown and R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv., **29**, 266 (1973).
- A. Kan, H. Ogawa and H. Ohsato, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 7108 (2007).
- J. J. Bian, D. W. Kim and K. S. Hong, J. Eur. Ceram. Soc., **23**, 2589 (2003).
- I. D. Brown, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., **48**, 553 (1992).
- Y. M. Miao, Q. L. Zhang, H. Yang and H. P. Wang, Mater. Sci. Eng., B, **128**, 103 (2006).
- R. D. Shannon, J. Appl. Phys., **73**, 348 (1993).
- C. Zhang, R. Zuo, J. Zhang and Y. Wang, J. Am. Ceram. Soc., **98**, 702 (2015).
- E. S. Kim and K. H. Yoon, J. Eur. Ceram. Soc., **23**, 2397 (2003).
- X. C. Liu, R. Hong and C. Tian, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **20**, 323 (2009).
- C. F. Tseng, T. C. Wei and S. C. Lu, Ceram. Int., **40**, 7081 (2014).

<저자소개>

김주혜

경기대학교 신소재공학과 학생

김시현

경기대학교 신소재공학과 학생

김응수

경기대학교 신소재공학과 교수