

# 마이크로파 공진자용 Ba<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (A = Sr, Ca) 세라믹스의 유전특성

## The Dielectric Properties of Ba<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (A = Sr, Ca) Ceramics for Microwave Resonator

김부근\*, 김재윤\*, 김강언\*, 정수태\*, 조상희\*\*  
(Boo Keun Kim\*, Jae Youn Kim\*, Kang Eun Kim\*, Su Tae Chung\*, Sang Hee Cho\*\*)

### Abstract

The structural changes and the microwave dielectric properties of Ba<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (A=Sr, Ca, x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) were investigated. The densities of samples are gradually decreased with increasing x (BMN=6.1, SMN=5.22 and CMN=4.26 g/cm<sup>3</sup>). The crystal structure of BMN was untilting of oxygen octahedral. The structural changes of BSMN showed the antiphase tilting at x>0.4, and those of BCMN showed the antiphase tilting at 0.2<x<0.8 and antiphase-inphase tilting at x>0.8. The variation of dielectric constant with Sr was small (BMN=32, SMN=30). However, the variation with Ca was large, the highest value was 42 at Ca=0.2(CMN=25). The maximum quality factor was 68,000 GHz at Sr=0.2 and the minimum quality factor was 3,000 GHz at Ca=0.2 (BMN=35,000, SMN=20,000 and CMN=23,000 GHz). The temperature coefficients of resonant frequency of BSMN were about 2 times larger than those of BCMN in all composition.

**Key Words(중요용어)** : Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, Sr(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, Ca(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, Microwave Resonator

### 1. 서 론

위성통신 및 이동전화 등의 마이크로파 영역(300 MHz - 300 GHz)의 통신이 발전함에 따라서 마이크로파 세라믹 유전체 공진기의 사용이 급증하고 있다. 많은 세라믹 유전체 공진기 중에서 Ba를 주축으로 한 Ba(B<sup>1/3</sup>B<sup>2/3</sup>)O<sub>3</sub> 형태의 페롭스카이트 구조를 갖는 선형 유전체는 수 GHz 이상의 마이크로파 영역에서 공진특성이 우수한 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 마이크로파 유전체 공진기는 주파수 선택성을 향상시키기 위하여 높은 품질계수와 공진기의 소형화를 위해서 큰 유전율이 요구되고, 사용주파수의

안정화를 위해서 공진주파수의 온도계수가 작아야 한다. 이러한 요구를 만족하는 물질을 얻기 위해서 Ba(B<sup>1/3</sup>B<sup>2/3</sup>)O<sub>3</sub> 형의 화합물 요소에서 A(Ba) 나 B site에 적당한 물질들을 치환하는 연구가 되어 왔다. 즉 A site 치환의 경우, Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> [BMT]와 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>에서 Ba 위치에 Sr을 치환한 것<sup>2,3)</sup>과 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> [BMN]의 Ba 위치에 La를 치환한 것<sup>4)</sup> 등이 있다. 또 B site 치환의 경우, BMT에서 Mg 및 Ta의 위치에 Sn을 치환한 것<sup>5)</sup>과 BSMT에서 Ta위치에 Nb을 치환한 것<sup>6)</sup> 등이 있다. 여기서 A site에 치환된 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. 그러나 Ba와 동일한 II족 원소인 Sr 및 Ca의 치환에 대한 물성연구는 많지 않으므로 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

\* : 부경대학교 전자공학과  
(608-737, 부산시 남구 대연3동 599-1번지,  
E-mail : chungst@pknu.ac.kr)  
\*\* : 경북대학교 무기재료공학과  
2000년 2월 9일 접수, 2000년 5월 22일 심사완료

본 논문에서는  $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 를 기본조성으로 하여 A site의 Ba 위치에 원자량이 적은 Sr과 Ca를 각각 치환시킨  $Ba_{1-x}A_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  ( $A=Sr, Ca$ )의 치환량( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ )에 대한 결정구조의 변화 및 미세구조와 그 유전특성에 관하여 조사하고, 결정구조가 유전을 및 공진주파수의 온도계수에 미치는 영향을 논의하였다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용한 출발원료는  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $Nb_2O_5$ (이상 Aldrich Chemical Company, USA),  $MgCO_3$ (高純度化學研究所, 日本) 및  $CaCO_3$ (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  $ZrO_2$  볼로 24시간 동안 습식혼합하였다. 이를 건조한 후에  $1250^\circ C$ 에서 4시간 동안 열처리하였다. 동일한 조건으로 한번 더 습식 혼합한 후 건조하고  $1250^\circ C$ 에서 4시간 동안 열처리하였다. 이 분말에 결합제(PVA)를 섞고 직경 10mm의 성형틀에 넣어서  $1000kg/cm^2$ 의 압력을 가하여 성형하였다. 이 시료를  $1600^\circ C$ 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  $5^\circ C/min$ 의 비율로 온도를 상승시키면서 정전용량을 측정하였다. 마이크로파 유전특성은 Hakki and Coleman의 방법으로 측정하였으며, 공진주파수의 온도계수 측정범위는  $25^\circ C-80^\circ C$ 이다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $1600^\circ C$ 에서 4시간 동안 소결한  $Ba_{1-x}A_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  세라믹스의 x의 값에 따른 밀도를 나타내고 있다. 여기서 A의 위치에 Sr을 치환한  $Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 를 BSMN이라 하고, Ca를 치환한  $Ba_{1-x}Ca_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 를 BCMN이라 표기한다.  $x=0$ 인  $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  [BMN]의 밀도는  $6.10g/cm^3$ 으로 이론밀도<sup>7)</sup>( $6.236 g/cm^3$ )의 약 98%를 나타내었다. x의 값(Sr 및 Ca의 양)이 증가함에 따라서 시료의 밀도는 거의 비례적으로 감소하였다.

이것은 Ba(원자량 137.33)의 위치에 상대적으로 원자량이 적은 Sr(원자량 87.62)과 Ca(원자량 40.08)이 비례적인 양으로 치환되었기 때문이라 생각한다. 그리고 Ca이 치환된 경우는 Sr의 경우보다 그 감소율이 큼을 보였다. 이것 역시 Ca의 원자량이 Sr에 비하여 적기 때문이다. 한편  $x=1$ 인  $Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  [SMN]의 밀도는  $5.22 g/cm^3$ 로 이론밀도<sup>7)</sup>( $5.295 g/cm^3$ )의 약 98%이며,  $Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  [CMN]의 밀도는 약  $4.26 g/cm^3$ 이었다. 그리고 SMN은 소결성이 매우 나쁜 것으로 알려져 있으나<sup>8)</sup>, 본 실험의 경우에 SMN의 소결밀도가 매우 높은 이유는 하소공정을 2번하여 조성의 균일성을 향상시켰기 때문이라 생각된다.

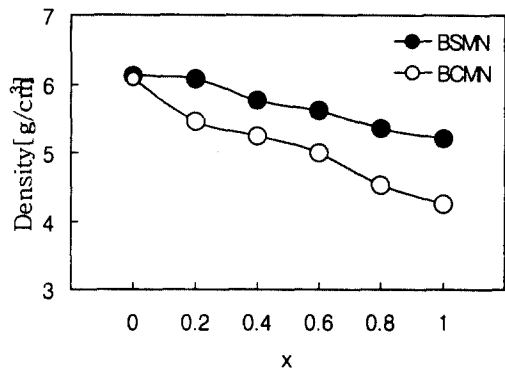


그림 1. BSMN과 BCMN계 세라믹스의 밀도.  
Fig. 1. Density of BSMN and BCMN ceramics.

그림 2. (a)BMN, (b)SMN 및 (c)CMN세라믹스의 미세구조.

Fig. 2. Microstructure of (a) BMN, (b) SMN and (c) CMN.

그림 2는 BMN, SMN 및 CMN의 파단면에 대한 미세구조를 나타낸 것이다. BMN의 입자크기는  $2\sim 3\mu m$ , SMN은  $1\sim 2\mu m$ 이며, CMN은  $10\mu m$  이상으로 입

자가 크게 증가되었다. 일반적으로 세라믹스의 소결에 있어서 소결성이 좋을수록 적은 열역학적 에너지에 의해서 입자 상호간의 반응이 활발하므로 입경의 크기가 증가한다. 이러한 결과로부터 Sr의 치환은 소결성이 저하하고, Ca의 치환은 소결성이 향상됨을 알 수 있다.

그림 3은 BSMN계 세라믹스의 X선 회절피이커를 나타낸 것이다. x의 값에 관계없이 모든 시료에서 동일 각도의 피이커가 관찰되었고, (100)의 초격자 피이커가 존재하는 것으로 보아서 모두 Mg와 Nb의 배열이 1:2로 규칙화된 육방정계구조임을 알 수 있다<sup>9)</sup>. 또 x의 값이 증가함에 따라 (100)의 초격자 피이커의 크기가 증가한 반면에 상대적으로 페롭스카이트 구조에서 나타나는 (201)피이커의 크기는 감소하였다. 초격자피이커의 증가는 A-자리의 Ba(원자반경 1.6Å) 위치에 원자반경이 작은 Sr(원자반경 1.44Å)이 치환됨에 따라 B-자리의 정렬정도가 증가되었는 것으로 생각된다<sup>10)</sup>. 그리고 (201)피이커는 x=0.4 까지 감소하다가 그 이상에서는 거의 일정하였다. 이것은 BMN-SMN 조성 사이에 결정의 변화가 있음을 의미한다. 류 등<sup>11)</sup>의 A(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (A=Sr, Ca) 세라믹스의 구조연구에 의하면 BMN은 1:2 규칙화된 육방정 구조이고, SMN은 1:2 규칙화된 단사정 구조(산소팔면체의 역상기울임)구조를 나타내는 것으로 보고하고 있다. 그러므로 이러한 결과에서 x=0.4-0.6 부근이 두 물질 사이의 경계 또는 혼합영역으로 생각된다.

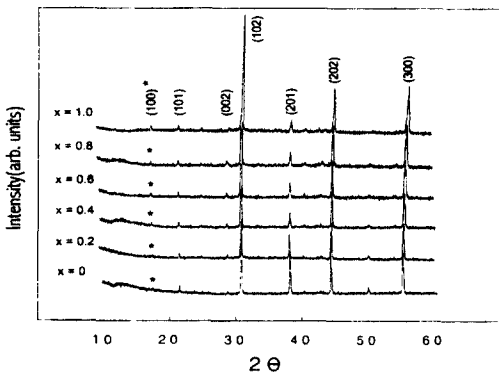


그림 3. BSMN계 세라믹스의 X선 회절피이커.  
Fig. 3. XRD patterns of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics.

그림 4는 BCMN계 세라믹스의 X선 회절피이커를 나타낸 것이다. x=0.2에서는 BMN과는 다른 피이커가 2θ = 27° 및 32° 부근에서 나타났다. 이것이

무엇을 의미하는 것인가는 모르겠으나, BMN에서 나타나는 대부분의 피이커들의 크기는 감소하였으며 특히 38° 부근에 나타나는 (201)면의 크기가 매우 작아졌다. 또한 x=0.4 에서 CMN의 피이커가 나타나기 시작하였으며, x=0.8까지 BMN에서 나타나는 주 피이커는 일부 존재하였다. BCMN계의 X선 회절패턴은 BSMN계에 비하여 복잡한 형태를 갖는 것은 다음과 같다. 즉 BMN계는 육방정계이나, CMN은 역상기울림(antiphase tilted)을 갖는 1:2의 규칙화된 단사정과 동상기울림(inphase tilted)을 갖는 1:2의 규칙화된 단사정이 혼합된 결정구조이기 때문이다<sup>11)</sup>. 그리고 이러한 결정구조의 차이는 뒤에 보다 상세하게 기술되겠지만 유전율의 온도계수와도 영향이 있다.

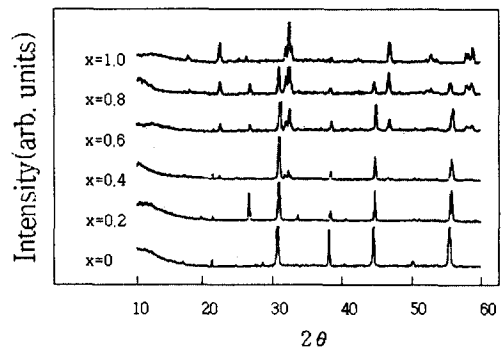


그림 4. BCMN계 세라믹스의 X선 회절피이커.  
Fig. 4. XRD patterns of Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics.

그림 5는 조성에 따른 비유전율의 변화를 나타낸 것이다(마이크로파 영역에서의 측정값). BSMN계에서 x=0인 BMN의 비유전율은 앞서 보고된 결과<sup>12,13)</sup>와 같은 32를 나타내었다. 그리고 x(Sr)의 증가에 따라서 서서히 증가하다가 x=0.6에서 35로 최대값을 나타내었으며, 그 이상의 치환량에서는 서서히 감소하였다. x=1인 SMN에서는 30을 나타내었으며, 역시 보고된 결과들과 같았다<sup>14)</sup>. BCMN계에서는 적은 양의 Ca 치환에 의해서 급격히 비유전율이 증가하여 x=0.2에서 42로 최대값을 나타내었으며, 그 이상에서는 Ca의 치환량이 증가함에 따라 비유전율은 거의 직선적으로 감소하여 x=1인 CMN에서는 25를 나타내었다. 이러한 결과는 BMN에 La를 0.1-0.2 mole으로 치환하였을 때, 비유전율이 32에서 35로 증가하다가 그 이상의 치환량에 대해서 거의 직선적으로 감소(LMN에서는 29)한 경우와 비슷하였다<sup>13)</sup>. 그러나 Ca=0.2 mole의 치환에 의해서 비유전율

이 32에서 42로 증가한 것은 Sr이나 La 치환의 경우보다 비유전율의 변화 폭이 매우 크므로 흥미 있는 사실이다.

한편 BSMN계에서는 x=0.6에서, BCMN계에서는 x=0.2에서 각각 비유전율이 최대값을 나타내었으며, 이와 비슷한 현상으로 xBZN - (1-x)SZN계에서도 x=0.6 부근에서 BZN이나 SZN보다 높은 비유전율이 나타났다<sup>14)</sup>. 이것은 두 개의 물질이 결합되는 경우에는 혼합된 양에 의해서 대수혼합법칙에 따르는 비유전율의 값이 나타날 것으로 예상되었으나, 대수혼합법칙이 적용되지 않았다. 이러한 이유는 다음과 같이 생각된다. 즉 PbZrO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub>의 결정구조는 0.53 : 0.47의 조성비에서 최대의 유전율이 나타나고, 이 부분이 PbZrO<sub>3</sub> (rhombohedral) 및 PbTiO<sub>3</sub> (tetragonal)의 상경계임을 보고하였다<sup>15)</sup>. 본 실험에서도 그림3과 같이 BSMN계에서는 x=0.4-0.6에서 (201)면의 피커 변화가 있었고, BCMN계에서도 그림4와 같이 x=0.2에서 BMN과는 다르게 CMN과 비슷한 결정구조가 관찰되었다. 그러므로 BMN-SMN계에서는 x=0.4-0.6, BMN-CMN계에서는 x=0.2에서 각각 결정상의 상경계 영역일 것으로 생각되어지며, 이러한 상경계의 조성에서 두 결정의 혼정으로 인한 쌍극자(dipole moment)의 stress가 나타나므로 이것 때문에 비유전율이 상승한 것으로 생각된다.

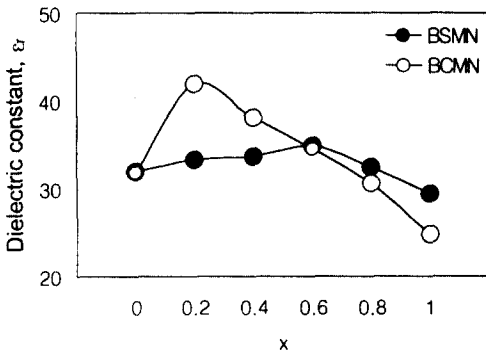


그림 5. BSMN과 BCMN계 세라믹스의 유전상수.  
Fig. 5. Dielectric constant of BSMN and BCMN ceramics.

그림 6은 Ca 치환량에 있어서 비유전율의 온도의존성을 나타낸 것이다(Sr의 경우에도 동일한 경향을 보였다). 비유전율이 큰 시료일수록 온도의 증가에 대한 기울기가 크게 감소함을 보였고, 비유전율이 작은 시료는 오히려 증가함을 나타내었다. 이러

한 현상은 Bosman and Havinga<sup>16)</sup>의 이온성 화합물에 있어서 유전율이 큰 시료는 온도의 증가에 따라서 유전율이 감소하고, 유전율이 작은 시료는 증가함을 보고한 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 한편 비유전율  $\epsilon_r$ 은 다음의 Clausius - Mosotti 식과 같이 분극율  $\alpha_m$  및 체적 V에 의존한다. 분극율과 체적은 결정구조에 기인하는 것으로 온도에 따라서 변화하므로 비유전율의 온도의존성이 나타난다. 그리고 Bosman and Havinga<sup>16)</sup>과 Colla 등<sup>17)</sup>에 의하면 유전율의 온도의존성은 체적의 변화보다는 오히려 분극율의 변화가 큼을 보고하였다.

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \left(\frac{\alpha_m}{V}\right) \quad \text{----- (1)}$$

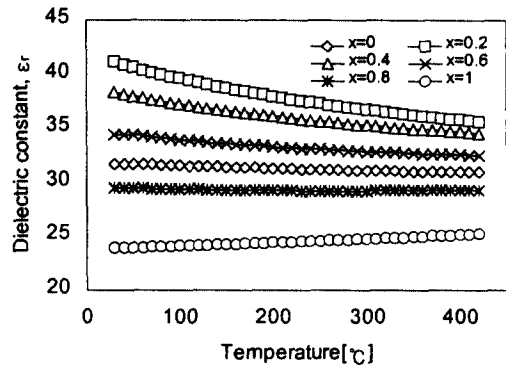


그림 6. BCMN계에 대한 비유전율의 온도의존성.  
Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant for BCMN ceramics.

그림 7은 비유전율의 온도계수  $\tau_\epsilon$ 을 관용계수 t (tolerance factor)에 대해서 나타낸 것이다. 여기서  $\tau_\epsilon$ 는 다음 식과 같으며, T는 임의의 온도이나 150°C로 하였다.

$$\tau_\epsilon = (\epsilon_{\kappa(T)} - \epsilon_{\kappa(50)}) / [(T - 50)\epsilon_{\kappa(50)}] \quad \text{--- (2)}$$

그리고 Goldschmidt의 관용계수 t에 적용되는 이온의 반경은 화합물의 결합수(CN)에 따라 차이가 있다. 본 실험에서 계산한 이온반경은 ABO<sub>3</sub>의 페로스카이트구조로 보고 A는 결합수가 12, B는 6 그리고 O는 6으로 하여 Shanon and Prewitt<sup>18)</sup>의 결과(IR기준)로부터 계산하였다. 그림에서 관용계수 t의 값이 감소함에 따라서  $\tau_\epsilon$ 는 감소하다가 t가 약 1.0 부근에서 증가하였고, 그 형태는 V곡선을 보였다. 또 동일한 t에 있어서  $\tau_\epsilon$ (부)의 값은 BCMN계가 BSMN계보다 매우 큼을 보였으며, SMN의  $\tau_\epsilon$ 는 45ppm/°C, CMN은 110ppm/°C로 BMN의 -87ppm

/℃에 비하여 정의 값을 나타내었다. 이와 같이  $t$ 의 값에 따라서  $\tau_\epsilon$ 의 값이 변하는 이유는 결정의 구조에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 Reaney 등<sup>19)</sup>은 복합페롭스카이트 화합물에 있어서  $\tau_\epsilon$ 는  $t$ 에 대한 함수이며 다음과 같이 설명하였다.  $t > 0.985$ 에서는 기울임이 없는(untilted)상으로  $t$ 가 감소함에 따라서  $\tau_\epsilon$ 는 부의 값으로 증가하며,  $0.965 < t < 0.985$ 에서는 역상기울임(antiphase tilted)으로  $\tau_\epsilon$ 가 급격히 정의 값으로 증가하고,  $t < 0.965$ 에서는 동상과 역상기울임(inphase and antiphase tilted)으로  $\tau_\epsilon$ 가 정의 값을 나타냄을 보고하였다. 이러한 결과를 가지고 본 실험에 적용시켜보면 다음과 같다. 즉 류 등<sup>11)</sup>에 의하면 SMN은 역상기울임의 구조이므로  $\tau_\epsilon$ 가 부의 값에서 정의 값을 갖고, CMN은 동상과 역상기울임이 같이 존재하므로  $\tau_\epsilon$ 가 정의 값을 갖게되므로 실험의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 그리고 Reaney 등<sup>19)</sup>이 제기한  $\tau_\epsilon$ 와  $t$ 의 관계와 XRD결과(그림 3 및 4)로부터 Sr이 치환된 경우에는  $x < 0.4$ 에서는 기울임이 없는(untilted) 페롭스카이트 구조이고,  $x > 0.4$ 에서는 역상기울임이 있는(antiphase tilted) 페롭스카이트 구조이다. 또 Ca이 치환된 경우에는  $x < 0.2$ 에서는 기울임이 없는 페롭스카이트 구조이고  $0.2 < x < 0.8$ 에서는 역상기울임이 존재하고,  $x > 0.8$ 에서는 역상 및 동상기울임이 존재하는 단상정계일 것으로 생각된다.

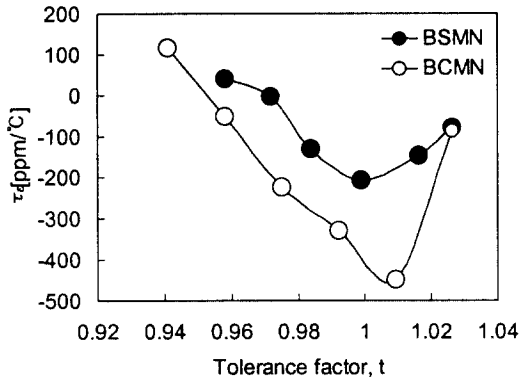


그림 7. BSMN 및 BCMN계의 관용계수에 대한 유전율의 온도계수.

Fig. 7. Tolerance factor,  $t$  vs.  $\tau_\epsilon$  for BSMN and BCMN ceramics.

그림 8은 마이크로파 영역에서 구한 품질계수( $Q \times f$ )의 값을 나타낸 것이다. BSMN계에서는  $x=0$ 인 BMN이 약 35,000GHz에 비하여  $x=0.2$ 에서 급격히

증가하였고, 그 때의 값은 68,000GHz를 나타내었다. BMN의 품질계수는 Akbas 등의 결과와 비슷하였으나, 최대값 68,000GHz는 BMN에 BaZrO<sub>3</sub>를 5mol% 첨가하여 얻은 82,000GHz에 비하여 적었다<sup>12)</sup>. 그리고  $x=0.6$ 까지는 급하게 감소하다가, 이후부터는  $x$ 의 값이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 또  $x=1$ 인 SMN에서는 약 20,000GHz를 나타내었으며, 이 값은 Nomura<sup>20)</sup>의 결과(23,000 GHz)와 비슷하였다. 그러나 BCMN계에서는 BSMN계와는 반대로  $x=0.2$ 에서 3,000GHz로 급격히 감소하였으며,  $x$ 의 값이 증가함에 따라 점차적으로 증가하다가 CMN의 경우에는 약 23,000GHz를 나타내었다.

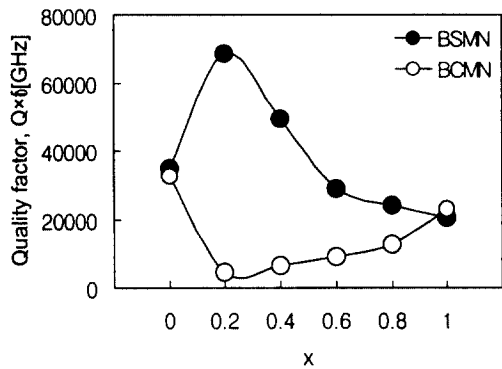


그림 8. BSMN과 BCMN계 세라믹스의 품질계수.

Fig. 8. Quality factor of BSMN and BCMN ceramics.

그림 9는 조성비에 대한 공진주파수의 온도계수  $\tau_f$ 를 나타내고 있다. BSMN계에서  $\tau_f$ 는  $x=0$ 인 BMN에서는 +6.1ppm/℃로 보고된 결과(+20)<sup>12)</sup>보다 적은 값을 가졌다. 그리고  $x=0.4$ 에서는 +108ppm/℃이며,  $x=1.0$ 인 SMN에서는 -27.5ppm/℃로 보고된 결과(-27)<sup>14)</sup>와 거의 일치하였다. 그리고 BCMN계에서도 BSMN계와 비슷한 유형을 나타내었는데,  $x=0.4$ 에서 +204ppm/℃이며,  $x=1$ 인 CMN에서 -70ppm/℃을 가졌다. 또한 Ca를 치환한 경우에는 Sr을 치환한 경우보다 공진주파수의 온도계수가 약 2배 정도 큼을 보였다. 한편 BSMN계에서는  $x=0.8$  근처에서  $\tau_f$ 가 0ppm/℃을 나타내었으며, BCMN계에서는  $x=0.9$  부근에서 0ppm/℃임을 알 수 있다.

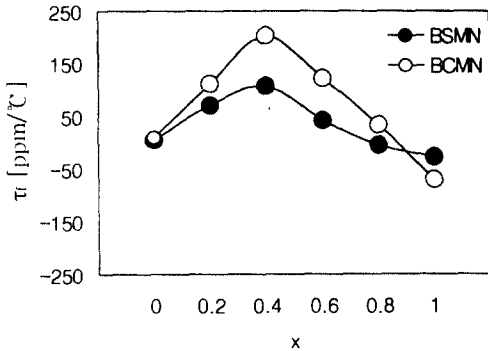


그림 9. BSMN과 BCMN계 세라믹스의 공진주파수의 온도계수.  
 Fig. 9. Temperature coefficient of resonant frequency of BSMN and BCMN ceramics.

4. 결 론

Ba<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (A=Sr, Ca ; x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)세라믹스의 결정구조변화와 그 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) x의 값이 증가함에 따라서 시료의 밀도는 거의 비례적으로 감소하였으며, 그 기울기는 Ca의 쪽이 큼을 나타내었다. 이때 BMN의 밀도는 6.1, SMN은 5.22 그리고 CMN은 4.26g/cm<sup>3</sup>이었다.

2) Sr의 치환량이 증가함에 따라서 입자크기는 2~3μm(BMN)에서 1~2μm(SMN)로 감소하였으며, Ca의 경우에는 지속적으로 증가하여 CMN에서 10 μm 이었다.

3) BMN은 기울임이 없는(untilted) 페롭스카이트 구조이나, Sr이 치환된 경우에는 x>0.4에서는 역상 기울임이 있는(antiphase tilted) 구조로 바뀌고, Ca이 치환된 경우에는 0.2 < x < 0.8에서 역상기울임, x>0.8에서는 역상 및 동상기울임 있는(inphase tilted) 구조로 바뀐다.

4) Sr의 치환에는 비유전율의 값(BMN=32, SMN=30)에 큰 변화가 없었으며, x=0.6에서 최대값 35를 나타내었다. Ca의 치환에는 x=0.2에서 매우 큰 값인 42를 나타내었으며, 그 이상에서는 비례적으로 감소하여 CMN에서는 25를 나타내었다.

5) 품질계수는 Sr=0.2에서 최대인 68,000GHz인 반면에 Ca=0.2에서는 최소인 3,000GHz였다. 그리고 BMN은 35,000, SMN은 20,000, CMN은 23,000GHz였다.

6) 공진주파수의 온도계수는 Sr과 Ca에 관계없이 x=0.4에서 최대를 나타내었으며, 그 값들의 크기는

Ca의 경우가 Sr보다 약 2배 정도 큼을 보였다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

[1] K. Wakino, "Recent Development of Dielectric Resonator Materials and Filters in Japan", *Ferroelectrics*, Vol. 91, pp. 69-86, 1989.

[2] M. Sugiyama and T. Nagai, "Anomaly of Dielectric Constant of (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solution and Its Relation to Structural Change", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, part 1. No. 9B, pp.4360-4363, 1993.

[3] M. Onoda, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama and S. Nomura, "Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - Sr(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solution Ceramics with Temperature stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 21, No. 12, pp.1707-1710, 1982.

[4] H. J. Lee, H. M. Park, H. Ryu, J. H. Paik, S. Nahm and J. D. Byun, "Interfacial Structure of Disordered - ordered Domain Boundaries in Lanthanum Doped Barium Magnesium Niobate", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[12], pp. 3337-3340, 1998.

[5] H. Matsumoto, H. Tamura and K. Wakino, "Ba(Mg,Ta)O<sub>3</sub> - BaSnO<sub>3</sub> High-Q Dielectric Resonator", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No.9B, pp.2347-2349, 1991.

[6] 김부근, 김재운, 김강연, 정수태, 조상희, "Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>[Mg<sub>1/3</sub>(Nb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>)<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub> Ceramics의 구조와 전기적특성", *전기전자재료학회지*, 12권, 4호, pp.305-311, 1999.

[7] F. S. Galasso. "Structure, Properties and Preparation of Perovskite type Compounds", Pergamon, Oxford, 1969, p.149.

[8] 허 훈, 박찬식, 김경용, 변재동, "SrWO<sub>4</sub>가 첨가된 (Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>의 마이크로파 유전 특성", *한국요업학회지*, Vol. 36, No. 3, pp.325-331, 1999.

[9] F. Galasso and J. Pyle, "Ordering in Compounds of the A(B'<sub>0.33</sub>Ta<sub>0.67</sub>)O<sub>3</sub> Type".

- Inorganic Chemistry, Vol. 2, No. 3, pp.482-484, 1963.
- [10] N. Setter and L. E. Cross, "The contribution of structural disorder to diffuse phase transitions in ferroelectrics", *J. Mater. Sci.*, 15, pp. 2478-2482, 1980.
- [11] 류현, 남산, 변재동, 이확주, 박현민, "고분해능 투과전자현미경을 이용한  $A(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , ( $A=\text{Sr}$  and  $\text{Ca}$ )세라믹스의 구조연구", *한국요업학회지*, Vol. 36, No. 7, pp.762-766, 1999.
- [12] M. A. Akbas and P. K. Davies, "Ordering Induced Microstructures and Microwave Dielectric Properties of  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{BaZrO}_3$  System", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[3], pp. 670-676, 1998.
- [13] M. A. Akbas and P. K. Davies, "Structure and Dielectric Properties of the  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{La}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  System", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[8], pp.2205-2208, 1998.
- [14] K. Fukuda and R. Kitoh, "Far-Infrared Reflection Spectra of Dielectric Ceramics for Microwave Applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[1], pp. 149-154, 1994.
- [15] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, "Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid Solution Series Lead Titanate Lead Zirconate Lead Oxide; Tin Oxide and Lead Titanate Lead Hafnate", *J. Res. nat. Bur. Stand*, 55, PP.239-254, 1955.
- [16] A. J. Bosman and E. E. Havinga, "Temperature Dependence of Dielectric Constants of Cubic Ionic Compounds", *Phys. Rev.*, Vol. 129, No. 4, pp.1593-1600, 1963.
- [17] E. L. Colla, I. M. Reaney and N. Setter, "Effect of Structural Changes in Complex Perovskites on the Temperature Coefficient of the Relative Permittivity", *J. Appl. Phys.*, 74(5), pp. 3414-3425, 1993.
- [18] R. D. Shanon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides", *Acta Cryst.*, B25, pp.925-946, 1969.
- [19] I. M. Reaney, E. L. Colla and N. Setter, "Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr-based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, Part 1, no. 7A, pp. 3984-3990, 1994.
- [20] S. Nomura, "Ceramics for Microwave Dielectric Resonator", *Ferroelectrics*, 49, pp.61-70, 1983.