

## 수열합성법에 의한 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT) 나노분말 합성

김락희 · 손정훈 · 배동식<sup>†</sup>

창원대학교 나노신소재공학부

### Synthesis of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Nanoparticles by a Hydrothermal Process

Rak Hee Kim, Jung Hun Son and Dong Sik Bae<sup>†</sup>

School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon National University

(2006년 5월 8일 접수, 2006년 6월 14일 최종수정본 접수)

**Abstract**  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  nanoparticles were synthesized in water solution under mild temperature and pressure conditions by precipitation from  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  and  $TaCl_5$  with aqueous potassium hydroxide. The average size and distribution of the synthesized  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  nanoparticles were below 100 nm and broad, respectively. The phase of synthesized particles was crystalline reacted at 170°C for 4 h. The characterization of  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  nanoparticles were studied using XRD, SEM, and TEM.

**Key words**  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT), nanoparticles, synthesis, hydrothermal.

## 1. 서 론

급속한 정보화 사회로의 변화에 따라 개발된 이동통신은 지금 현대 사회에서는 일상생활에 필수품으로 자리 잡고 있다. 특히 최근의 이동통신의 추세는 다양한 형태의 멀티미디어 정보를 보다 정확하고 신속하게 이용하는 것을 목적으로 하고 있으며, 이동통신으로써 이러한 서비스를 하기 위해서는 가격이 저렴하면서 소형의 단말기가 요구되고 있고, 이런 소형화를 위해 부품소재의 개발에 관심이 집중되고 있는 추세이다.

이동통신에 사용되는 유전체재료는 높은 유전율, 높은 Q값, 온도안정성 등의 특성이 요구된다. 이 중 Q값의 경우 부품소재로 응용될 경우 매우 중요한 요소로 작용하게 되며 유전율이 높다고 할지라도 Q값이 낮은 경우에는 마이크로파 소자, 특히 공진기나 필터, 안테나 등으로의 응용에 다소 어려움이 있다고 한다. 따라서 고주파용 유전체로 사용되기 위해서는 유전체의 여러 가지 특성 중에서 높은 Q값을 가지는 재료가 필요하다고 알려져 있다.<sup>1)</sup> 여기에서 Q값이란 재료의 분전계수를 말하고, 저장된 에너지와 손실된 에너지의 비율 나타내며 유전손실의 역수로 표현된다. 이 값은 microwave재료 자체의 물리적 성질을 나타내는 중요한 지모이다.

지금까지 개발된 여러 종류의 유전체 중에서  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  (BMT)계는 지금까지 개발된 고주파용 유전체 중

에서 가장 높은 Q값(6750~35000)을 가지기 때문에 높은 주파수 대역을 이용하는 위성통신용 통신시스템 구성에 필수적인 재료로 알려져 있다.<sup>2,5)</sup>

복합 페로브스카이트형의 결정구조를 갖는 BMT계<sup>6)</sup>가 높은 Q값을 얻기 위해서는 무엇보다 B-자리에 불규칙하게 위치하는 Mg와 Ta이온을 규칙화 상태로 배열시키는 것이 중요한 것으로 알려져 있다.<sup>7,8)</sup> 이러한 B-자리 이온들의 규칙화 과정 중 결정구조는 위상정에서 육방정으로 상전이 하게 되는데, 이때 필히 높은 열처리 과정이 필요한 것으로 알려져 있다.<sup>7,9)</sup>

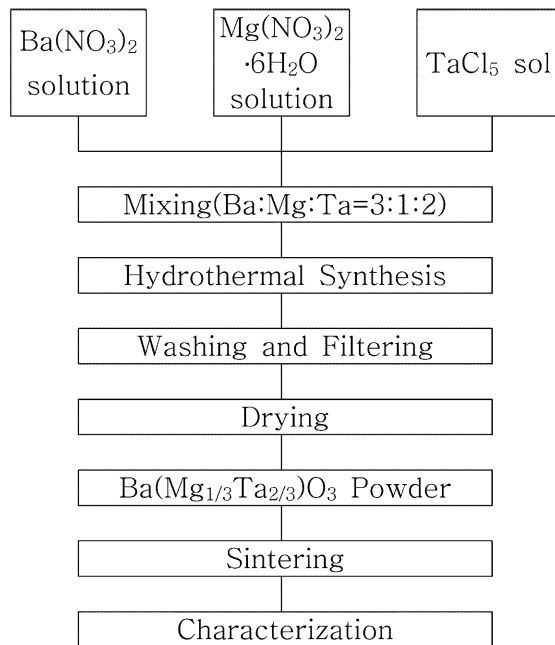
BMT계는 산화물 혼합방법에 의한 기존의 전통적인 방법인 고상반응으로 분체를 제조하는 경우 1600°C 이상의 고온에서 장시간 소결을 하였을 때, 치밀화가 가능한 정도의 난(難)소결성 재료로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 시편내의 이차상이나 불순물, 낮은 소결밀도 등은 재료의 Q값을 낮추는 요인들로 보고되고 있는데, 전통적인 방법으로 BMT를 합성했을 경우에는 고온장시간 소결의 특성 때문에 시편 내에 이차상이 생겨서 Q값을 저하시킨다.

따라서 이 실험에서는 소결성이 우수한 나노크기의 분말을 얻기 위하여 수열합성법을 이용하여 BMT 분말을 합성하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서의 출발물질은 Barium nitrate [ $Ba(NO_3)_2$  (SIGMA-ALDRICH)], Magnesium nitrate hexahydrate

<sup>†</sup>E-Mail : dsbae7@changwon.ac.kr



**Fig. 1.** Processing flow diagram of preparation of BMT powders by a hydrothermal process.

[Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(SIGMA-ALDRICH)], Tantalum chloride [TaCl<sub>5</sub>(ALDRICH)]를 사용하였다.

수열합성법에 의한 BMT 준비과정은 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다.

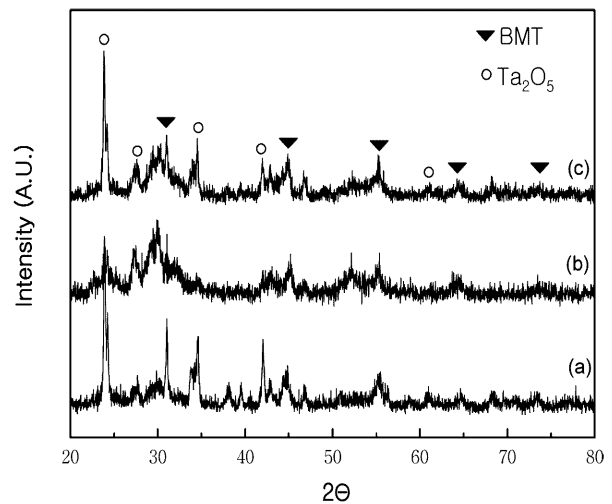
Tantalum sol은 Tantalum chloride를 에탄올에 녹여 과량의 물을 첨가하여 가수분해에 의해 만들었다. Ba 수용액, Mg 수용액 그리고 Ta sol을 3:1:2의 비율로 혼합하여 반응시켰다. 그리고 1 mol의 Potassium hydrate (KOH)을 혼합된 용액에 첨가하여 pH를 13으로 조절하여 침전된 용액을 고온반응용기에 넣어 150~190°C에서 4시간동안 반응시켰다.

승온속도는 5°C/min 으로 하였고, 반응하는 동안의 압력은 200~250 psi로 유지하였다. 반응한 용액을 원심분리기를 이용하여 물로 5번 세척한 후 80°C로 24시간 건조시켰다. 일축가압성형으로 제조한 시편을 상압에서 1400°C 4시간 열처리 하였다.

얻어진 분말의 결정상은 XRD (X' pert MPD 3040, Philips), 미세구조는 주사전자현미경(SEM, JEM 5600/5600 kV)과 투과전자현미경(TEM, JEM 2100F, 200 kV)으로 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 반응온도를 달리하여 제조한 BMT 분말의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 반응온도를 150~190°C 유지하며 합성한 분말은 BMT



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of BMT powders with different reaction temperatures for 4 h of (a) 150°C, (b) 170°C and (c) 190°C.

상 뿐만 아니라 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>상도 공존하고 있는 것을 알 수 있다.

여러 가지 수열합성 반응온도 중에서 170°C에서 수열합성에 의하여 얻어진 분말은 BMT 결정이 대부분이고, 다른 합성온도에 비하여 2차상인 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 약하게 나타났다. 따라서 BMT의 수열합성법에 있어서 적절한 온도가 170°C이고, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 상이 나타나는 이유는 BMT 합성에 사용된 TaCl<sub>5</sub> 졸을 제조할 때 TaCl<sub>5</sub>가 완전히 용해가 되지 않기 때문으로 판단된다.

합성된 분말의 미세구조를 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 3과 같다. 반응 온도가 증가할수록 입자의 모양이 판상의 모양이 나타나는 것을 볼 수 있다. 합성된 입자들의 크기는 입자들이 너무 미세하고, 입자의 응집이 일어나고 있는 것을 알 수 있고, 크기는 50- 100 nm 범위를 가지고 있다.

170°C와 190°C에서 얻어진 분말을 800°C 열처리하여 투과전자현미경으로 미세구조를 관찰한 결과는 Fig. 4와 같이 입자 형상이 판상모양 이었고, 입자의 크기는 50-100 nm 정도인 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 170°C에서 수열합성 후 얻어진 분말을 일축가압성형을 한 후 1400°C에서 4시간 열처리한 BMT 시편의 X-선 회절 분석을 나타낸 것이다. XRD결과 이차상이 없는 전형적인 BMT피크가 관찰되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 6은 170°C에서 수열합성 후 얻어진 분말을 일축가압성형 한 시편을 1400°C에서 4시간소결한 후 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰한 결과이다. 수열합성 후 얻어진 분말의 입자 크기가 50-100nm 범위 이었으나, 소결을 한 후 입자성장으로 인하여 시편 입계의 크기는 대

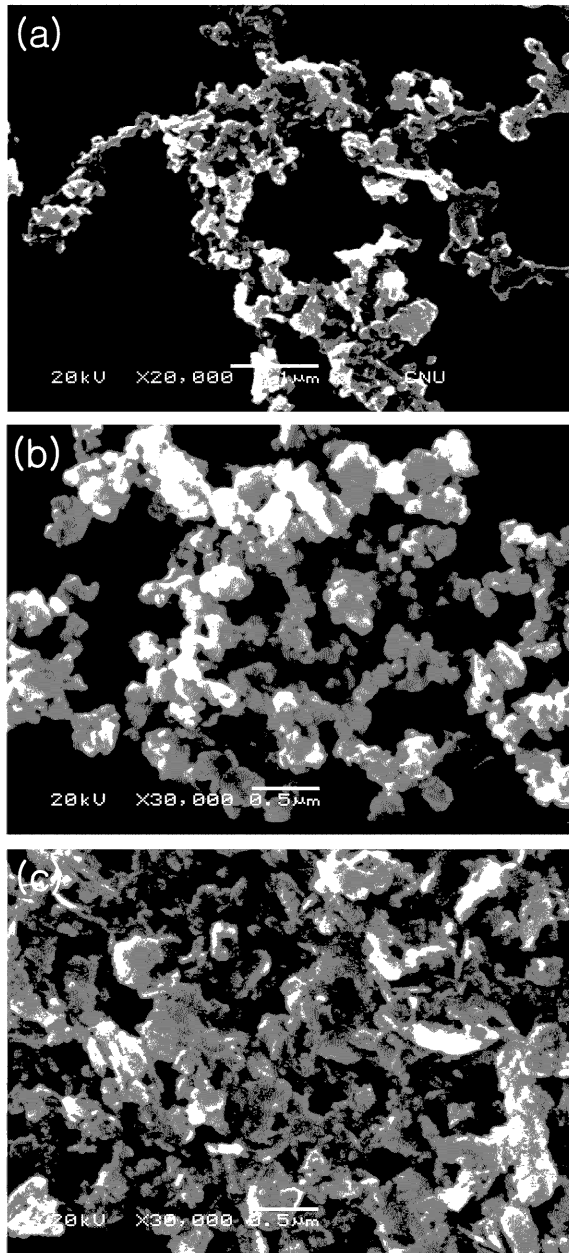


Fig. 3. Microstructures of BMT powders with different reaction temperatures for 4 h of (a) 150°C, (b) 170°C and (c) 190°C.

약 1 μm 정도 되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5,6에서 보았을 때, BMT를 제조하는 일반적인 방법인 고상법의 경우에는 고온(1600°C)에서 장시간(24 h) 소결 하여도 낮은 소결밀도(76-88%)를 가진다고 보고되고 있지만,<sup>10)</sup> 수열합성법을 이용하여 BMT를 합성한 본 실험 에서는 고상법과 비교 하였을 때 상대적으로 낮은 소결온도(1400°C)와 짧은 시간(4 h)의 소결 조건에서도 소결 밀도는 더 높은(상대밀도 98%)것으로 측정되었다. 그 이유는 수열합성법을 이용하여 합성된 분말이 고상법으

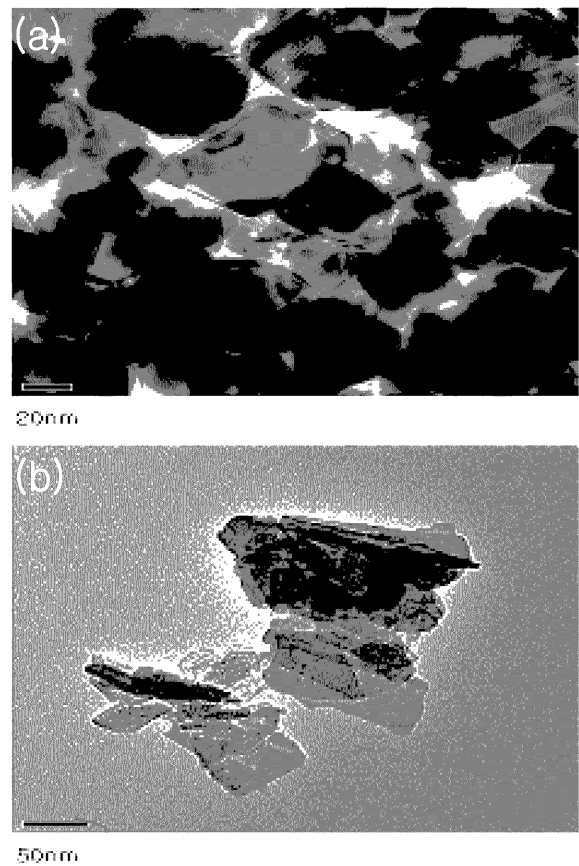


Fig. 4. TEM micrographs of BMT powders with heat treatment at 800°C for 2 h. with (a) 170°C and (b) 190°C.

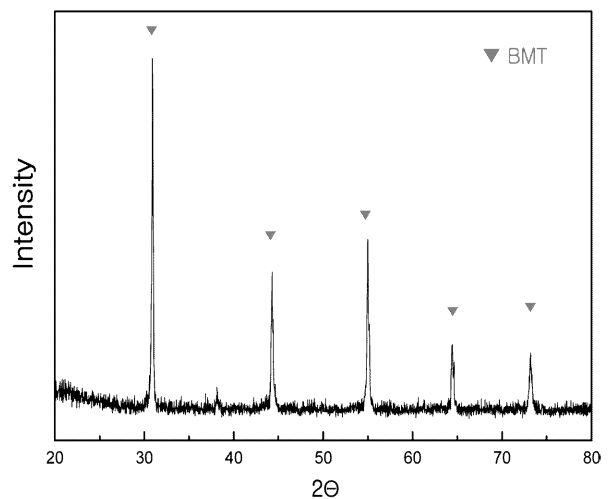


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of BMT powders sintered at 1400°C for 4 h.

로 제조된 분말보다 입자의 크기가 작아 입자의 표면적 증가로 인한 반응성의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

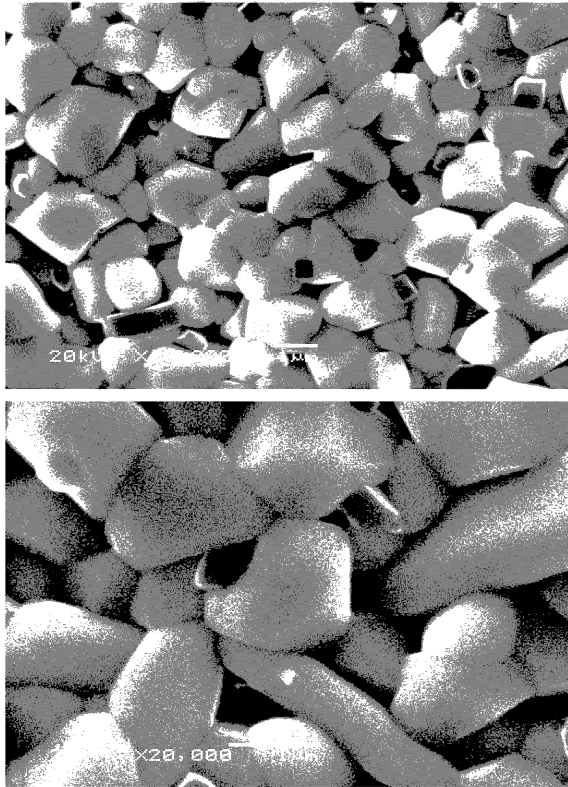


Fig. 6. Microstructures of BMT ceramics with sintered at 1400°C for 4 h.

#### 4. 결 론

$Ba(Mg_xTa_{1-x})O_3$ (BMT) 분말을 Barium nitrate [ $Ba(NO_3)_2$ ], Magnesium nitrate hexahydrate [ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ], Tantalum chloride ( $TaCl_5$ )로부터 수열합성법을 이용하여 합성하였다. 분말은 150~190°C에서 얻어졌으며, 그 중에서 170°C에서 반응시킨 분말의 경우 전형적인 BMT 상을 나타내었다. 이때 합성된 BMT 분말의 입자

크기는 50-100 nm이고, 입자의 형상은 대부분 판상 이었다. 그리고 170°C에서 수열합성 시킨 분말로 성형체를 만들어서 1400°C에서 4시간 열처리하였을 때, XRD 결과 완벽한 BMT 상이 나타났고, 미세구조를 관찰한 결과 입계들의 크기는 1  $\mu m$ 로 성장하였다.

수열 합성법으로 합성한 BMT 분말의 경우 기존의 고상법을 이용하여 BMT를 합성할 때 보다 소결 시 더욱 낮은 소결온도로 높은 밀도를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 학술진흥재단 지원 중점연구소 과제(KRF-2004-005-D00099)로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. Moulson and Herbert, *Electroceramics Materials, properties, Applications*, p.55, 236 (2003).
2. H. Matsumoto, H. Tamura and K. Wakino, *Jpn. J. appl. Phys.*, **30**(9B), 2347 (1991).
3. K. Wakino and H. Tamura, *Ceramic Transition 8.*, edited by K.M. Nair etc., p. 305 The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio., (1989).
4. M. Sugiyama, T. Inuzuka and H. Kubo, *Ceramic transition 15.*, edited by K.M. Nair etc., p.153-166 The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio., (1989).
5. S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(10), L624 (1982).
6. K. Matsumoto, T. Hiuga, K. Takada and H. Ichimura, *Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectric.*, 6th, p.1118 (1986).
7. F. S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskit-type Compounds.*, p.13 Pergmon Press (1969).
8. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 421 (1983).
9. E. S. Kim and K. H. Yoon, *Ferroelectrics*, **133**, 187 (1992).
10. C.-H. Lu and C.-C. Tsai, *J. Materials Lett.*, **31**, 271 (1997).