

La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃와 La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃에서의 양이온 규칙과 고주파 유전특성

조서용 · 고경현* · 홍국선 · 박순자

서울대학교 재료공학부

*아주대학교 재료공학과

(1997년 1월 30일 접수)

Cation Ordering and Microwave Dielectric Properties of Complex Perovskite Compounds La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ and La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃

Seo-Yong Cho, Kyung-Hyun Ko*, Kug-Sun Hong and Soon-Ja Park

School of Materials Sci. and Eng., Seoul National Univ.

*Dept. of Material Sci. and Eng., Ajou Univ.

(Received January 30, 1997)

요 약

1:1 복합 페로스카이트 물질인 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃와 La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃의 양이온 규칙 존재와 고주파 유전특성을 X선 회절과 회로망분석기를 사용하여 조사하였다. 기존의 연구에서는 두 물질 모두 양이온 규칙이 없으며 입방정 구조를 갖는다고 보고되었지만, 본 연구에서의 X선 분석에서는 양이온 규칙을 나타내는 초격자회절선과 비입방정 구조를 의미하는 기본회절선의 split이 발견되었다. 고주파 영역에서의 유전율은 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 경우 29, La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃는 24, 품질계수(Q*f)는 각각 73000, 49000이다. 공진주파수 온도계수는 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 경우 -65 ppm/°C, La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃는 -80 ppm/°C로 음의 값을 가진다.

ABSTRACT

Existence of cation ordering and microwave dielectric properties of 1:1 type complex perovskite compounds La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ and La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃ were investigated using x-ray diffraction and network analyzer. In the x-ray diffraction pattern, (111) superlattice reflection resulted from cation ordering and splits in fundamental reflection indicating non-cubic structure were found. This results differ from previous reports on the structure of La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ and La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃. Permittivity of La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ was 29 and that of La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃ 24. Quality factors were 73000 for La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ and 49000 for La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃. Temperature coefficient of resonant frequency of La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ and La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃ were -65 ppm/°C and -80 ppm/°C, respectively.

Key words : Complex perovskite, Microwave dielectric, Cation ordering, La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃, La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃

1. 서 론

B자리 복합 페로스카이트 고주파 유전체는 작은 유전손실을 갖기 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있다.^{1,2)} 이들 물질에서는 구조변화기 유전물성에 큰 영향을 주는데 주로 B자리 양이온 규칙(cation ordering)과 산소 팔면체 뒤틀림(oxygen octahedra tilting)에 대해 연구가 이루어지고 있다. Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃와 같은 1:2형 복합 페로스카이트의 경우 무질서(disordered) 상태에서는 대부분 입방정 구조를 가지며 규칙 상태에서는 육방

정 구조로 변화하면서 이로 인한 초격자회절선(superlattice reflection)이 X선 회절패턴 및 전자회절패턴에서 발견된다.³⁾ 또한, 유전손실은 양이온 규칙정도가 증가할수록 감소한다.²⁾ 양이온 규칙에 영향을 주는 인자는 양이온 규칙의 종류, 이온의 크기차이, 이온의 원자가 차이, A자리 양이온의 크기이다.⁴⁾ 양이온 규칙의 종류의 경우 1:1형이 1:2형에 비해 양이온 규칙에 필요한 에너지가 작다. 그리고 이온의 크기차이와 원자가차이가 클수록, A자리 이온의 크기가 작을수록 양이온 규칙이 쉽게 이루어진다. 한편, 산소팔면체 뒤틀림과 유전물성과

의 관계는 주로 Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃에서 연구되었다.⁵⁾ 산소팔면체 뒤틀림의 존재와 종류는 tolerance factor (t)에 따라 변화하는데 t가 1인 경우에는 산소팔면체 뒤틀림이 존재하지 않으며, 1보다 작은 경우에는 역상 뒤틀림(antiphase tilting)이, 0.97이하에서는 역상 뒤틀림과 동상 뒤틀림(inphase tilting)이 함께 존재한다. 산소팔면체 뒤틀림이 없는 경우에는 유전율의 온도계수(τ_r)가 음의 값을 가지며 산소팔면체 뒤틀림의 정도에 비례하여 온 양의 값으로 증가한다.

B자리 복합 페로스카이트 물질에서 A자리를 차지하는 이온은 Ba²⁺와 Sr²⁺외에도 La³⁺, Nd³⁺, Y³⁺ 등의 +3가 이온이 있을 수 있으며 이 경우 화학식은 A³⁺(B', B'')₃O₃형태를 갖는다. 이러한 물질들의 유전특성은 별로 알려져 있지 않으며 특히 고주파 영역에서의 유전물성에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 최근에 연구되기 시작한 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃는 유전율 34, 품질계수(Q*f) 59000, $\tau_r = -52$ ppm/°C의 물성을 갖는다.^{6,7)} 또한, La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃는 1 MHz에서 유전손실(tan δ) 10⁻³ 이하, 유전율 27의 유전물성을 나타낸다.⁸⁾ 이들 La계 복합 페로스카이트 물질들의 구조 및 양이온 규칙에 대해서는 별다른 연구가 진행되어 있지 않다. 양이온 규칙의 경우 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃는 양이온 규칙을 갖는 반면 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃, La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃는 무질서 배열을 하는 것으로 보고되어 있다.^{7,9)} 또한, La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃와 La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃는 입방정 구조를 갖는 것으로 보고되어 있다.^{8,9)} 하지만, La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃와 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃를 비교할 때 B자리 양이온의 원자가 차이가 같고 크기차이는 비슷하다는 점과 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃가 저유전손실을 갖는다는 점에서 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 역시 양이온 규칙을 가질 것으로 생각된다.

본 연구에서는 La계 복합 페로스카이트 물질 중 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃와 La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃를 합성하여 X선 회절 분석을 통해 B자리 양이온 규칙의 존재 유무에 대해 조사하였으며 회절패턴에서 발견되는 초격자회절선에 대해 논의하였다. 또한, 소결체의 고주파 유전특성을 조사하고 고주파 유전체로서의 사용가능성에 대해 알아보았다.

2. 실험방법

출발원료로 La₂O₃ (Aldrich, 99.9%), TiO₂ (Merck, 99%), ZrO₂ (Aldrich, 99.9%), MgO (Aldrich, 99.9%)를 사용하였다. La₂O₃는 공기중의 수분 또는 이산화탄소와 반응하여 실제 무게보다 증가하므로 본 실험에서는 La₂O₃분말을 1000°C에서 가열하여 무게감량을 구한 후 이를 감안하여 칭량하였다. 원료를 에탄올과 지르코니아 불을 이용하여 24시간 혼합하였고 이를 건조한 뒤

1350°C에서 하소하였다. 그리고 X선 회절분석을 통해 상합성 여부를 조사하였다. 그후 하소한 분말을 다시 불밀을 이용하여 24시간 분쇄한 후 정수압 성형하여 1500-1650°C에서 2시간 공기중에서 소결하였다.

소결체를 분쇄한 후 50 kV, 100 mA, 0.02°/second의 조건으로 CuK α 선을 이용하여 X선 회절분석(MacScience, Model M18X, Japan)을 행하였으며, 양이온 규칙(cation ordering)을 알아보기 위해서 step scan (step size 0.005°, counting time 1 second) 방법을 사용하였다.

소결체의 밀도를 Archimedes 방법으로 측정하였다. 소결체의 고주파 유전특성을 측정하기 위해서 Hakki-Coleman 방법용 측정치구¹⁰⁾와 금속 공진기¹¹⁾를 사용하여 회로망분석기(Network Analyzer, Hewlett Packard 8720C, U.S.A.)로 X-band (8-12 GHz)에서의 유전율(ϵ_r), 품질계수(Q*f, Q: 무부하 품질계수, f: 측정주파수), 공진주파수 온도계수(τ_r)를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. XRD

Fig. 1은 소결체의 XRD 분석 결과이다. 그림에서 단순 페로스카이트에서 발생하는 회절선 외에 다수의 부가회절선(extra reflection)이 존재함을 볼 수 있으며, 이들은 격자상수를 2배, 즉 약 8Å의 크기를 갖는 단위포를 이용하면 indexing이 가능하였다. 즉, 그림에서의 indexing은 격자상수가 8Å인 유사입방정 단위포(pseudocubic cell)을 이용하였다.

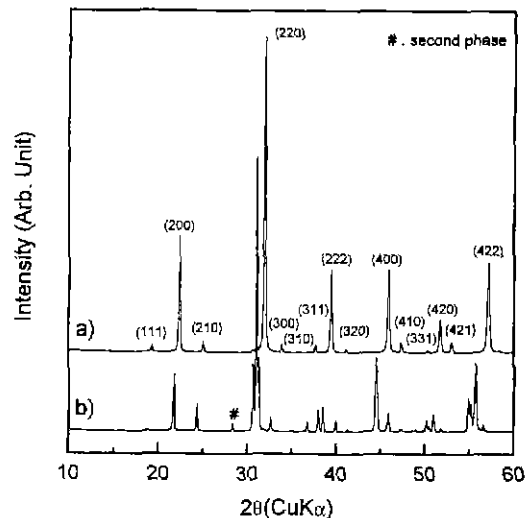


Fig. 1. Powder x-ray diffraction patterns of the specimens sintered at 1650°C a) La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ b) La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃

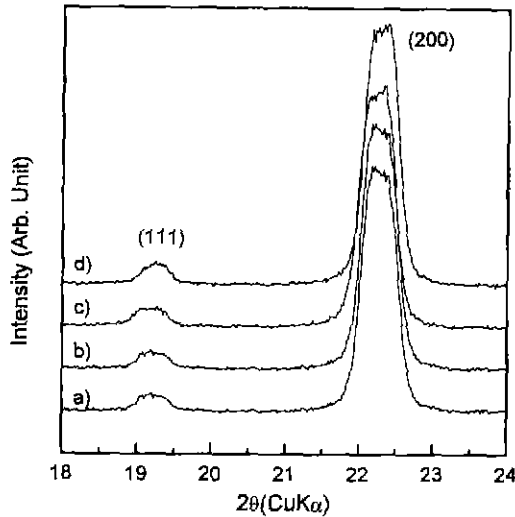


Fig. 2. (111) and (200) reflections of $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ sintered at a) 1500°C b) 1550°C c) 1600°C d) 1650°C

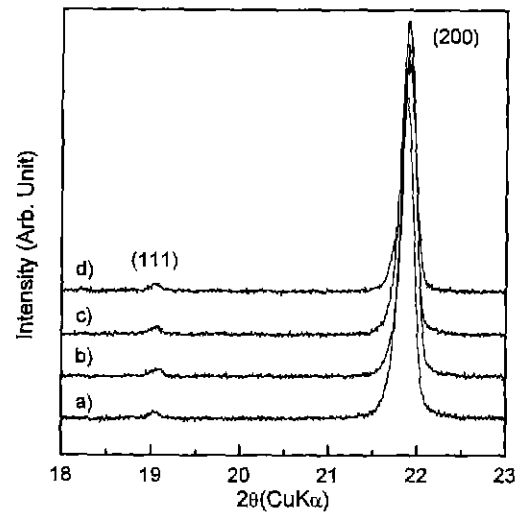


Fig. 3. (111) and (200) reflections of $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ sintered at a) 1500°C b) 1550°C c) 1600°C d) 1650°C

$\text{A}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ 복합 페로스카이트 구조에서 양이온 규칙이 일어나면 B', B'' 이온은 NaCl과 같은 체심입방(face-centered cubic) 구조를 갖게 되며, 이로 인해 x 선 회절패턴에서는 (111), (311)과 같은 홀수-홀수-홀수형의 초격자회절선이 나타난다.³⁾ 또한, 로렌즈 분극인자(Lorentz polarization factor)와 복수인자(multiplicity factor)를 고려하면 (111) 초격자회절선의 강도가 (311) 회절선에 비해 큰 값을 갖는다. Fig. 1에서 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 와 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ 모두 (111) 초격자회절선이 존재함을 볼 수 있으며, 이는 이들 물질에서 양이온 규칙이 존재함을 의미한다. La계 복합 페로스카이트 물질인 $\text{La}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})\text{O}_3$ 의 경우 초기 연구³⁾에서는 양이온 규칙이 없는 것으로 보고되었지만 최근의 연구에서는 양이온 규칙이 존재하며 단사정(monoclinic) 구조를 갖는 것으로 보고되어 있다.¹²⁾ 복합 페로스카이트 구조에서 이온의 원자가 차이와 크기 차이가 클수록 양이온 규칙이 쉽게 이루어진다고 알려져 있다.⁴⁾ $\text{La}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ru}_{1/2})\text{O}_3$ 와 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 를 비교하면 원자가 차이는 +2로 같지만 이온크기 차이¹³⁾는 Mg^{2+} 와 Ti^{4+} 이온의 경우 0.115Å로서 Ni^{2+} 과 Ru^{4+} 이온의 0.07Å에 비해 크다. 이는 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 에서 양이온 규칙이 이루어짐을 간접적으로 설명해준다. Fig. 2와 Fig. 3에 각각 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 와 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ 에 대해 소결온도에 따른 (111) 초격자회절선과 (200) 기본회절선의 변화를 나타내었다. 소결온도가 증가할수록 (200) 회절선에 대한 (111) 회절선의 상대강도가 증가함을 볼 수 있다.

양이온 규칙에 의해 생성되는 초격자회절선의 강도는 양이온간의 원자산란인자(atomic scattering factor: f)의 차이에 비례한다.¹⁴⁾ 원자산란인자는 이온의 질량에 비례하므로 $|f_{\text{Mg}} - f_{\text{Ti}}|$ 에 비해 $|f_{\text{Mg}} - f_{\text{Zr}}|$ 이 크다. 따라서, 만약 같은 정도의 양이온 규칙이 존재한다면 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ 의 (111) 초격자회절선 강도가 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 (111) 초격자회절선 강도에 비해 커야 한다. 하지만, Fig. 1에서 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 와 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ 의 (111) 초격자회절선을 비교하면 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 초격자회절선 강도가 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ 보다 큼을 볼 수 있으며, 이는 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 양이온 규칙화 정도가 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ 보다 큼을 의미한다. 앞서 설명한 바와 같이 양이온 규칙의 정도는 이온의 크기차와 원자가 차이에 비례하는데 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 와 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ 를 비교하면 Mg와 Ti의 이온크기 차이가 Mg와 Zr의 경우보다 크다. 이로 인해 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 양이온 규칙화 정도가 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ 보다 큰 것으로 판단된다.

Fig. 4 a)와 Fig. 4 b)는 각각 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 와 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ 의 (400)과 (222) 기본회절선을 나타낸 그림이다. 이전의 보고⁸⁹⁾에 의하면 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 와 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ 는 입방정구조를 가지므로 두 회절선에서 split이 발견되지 않아야 하지만, 그림에서는 (400) 회절선에 split이 존재함을 볼 수 있고, 따라서 두 물질 모두 비입방정(non-cubic) 구조를 가짐을 알 수 있다. 한편, Fig. 1에서 $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ 의 경우 (311) 초격자회절선의 강도가 (111) 초격자회절선의 강도보다 큼을 볼 수 있다. 이는 (311) 초격자회절선에 양이온 규칙 외에 다른 인자가 기여함을 의미한다. 이상적 페로스카이

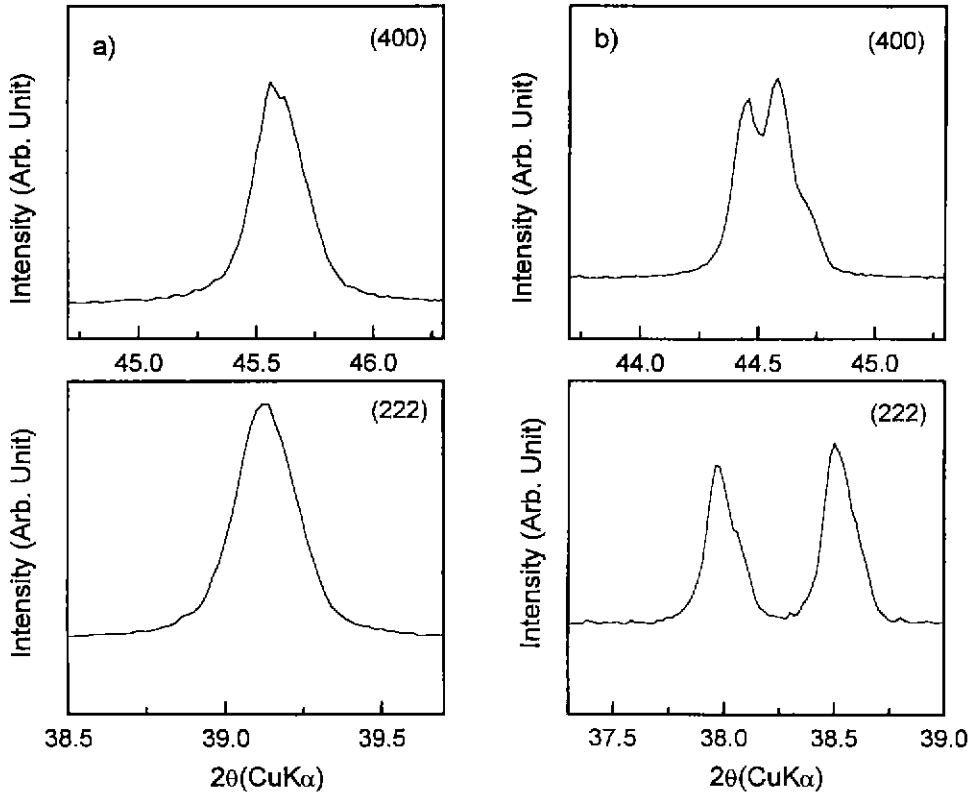


Fig. 4. (400) and (222) fundamental reflections of the specimens a) La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ b) La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃

트 구조는 입방정이지만 Fig. 4로부터 La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃는 변형된 페로스카이트(distorted perovskite) 구조를 가짐을 알 수 있다. 단순 페로스카이트 구조에서 변형된 페로스카이트가 발생하는 원인으로는 크게 1) 산소팔면체 사이의 뒤틀림(tilting), 2) 양이온의 이동, 3) 산소팔면체 자체의 변형(distortion)을 들 수 있다.¹⁵⁾ 이중 산소팔면체 사이의 뒤틀림이 구조에 가장 큰 영향을 주며, 이로 인해 x선 회절패턴에서 기본회절선 외의 부가회절선(difference reflection)이 발생한다. 산소팔면체 사이의 뒤틀림에는 뒤틀림의 방향이 서로 같은 동상 뒤틀림(in-phase tilting)과 방향이 서로 반대인 역상 뒤틀림(antiphase tilting)이 있다. 동상 뒤틀림은 (310)과 같은 홀수-홀수-짝수형의 회절선을 생성하며, 역상 뒤틀림은 (311)과 같은 홀수-홀수-홀수형의 회절선을 발생시킨다. 물론 x선 회절패턴에서 (111) 초격자회절선은 양이온 규칙에 의해서만 생성된다. 이를 고려하면 Fig. 1에서의 (311) 회절선은 양이온 규칙과 산소팔면체 뒤틀림에 의해 발생하기 때문에 양이온 규칙에 의해서만 발생하는 (111) 회절선에 비해 큰 강도를 갖게 되는 것으로 판단된다. 그리고 (210) 회절선의 경우에는 산소팔면체

뒤틀림으로는 설명되지 않으며, 양이온 이동에 의해 생성되는 것으로 보고되어 있다.¹⁵⁾

La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 경우에는 동상 뒤틀림을 나타내는 (310) 회절선이 존재하지만 La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃의 경우에는 달리 (111) 회절선이 (311) 회절선에 비해 강도가 크므로 Fig. 1의 결과만 고려하면 역상 뒤틀림의 존재는 불분명하다. Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 경우 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃은 입방정이며 Sr의 함량이 증가할수록 입방정에서 벗어나면서 산소팔면체 뒤틀림이 발생한다. 이 때 발생하는 순서는 먼저 역상 뒤틀림이 발생하고 Sr의 함량이 더 증가하면 동상 뒤틀림 및 Sr 이온의 이동(cation displacement)이 나타난다. 이를 고려하면 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃에서 (310)과 (210) 회절선이 발견되는 것으로부터 역상 뒤틀림도 존재할 것으로 판단된다.

3.2. 소결특성 및 고주파 유전특성

Fig. 5는 1500°C-1650°C에서 2시간 소결한 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃와 La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃ 시편의 소결밀도이다. 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도가 증가하였으며 1650°C에서 소결한 경우 두 물질 모두 상대밀도 99%의 소결밀도를 나타내었

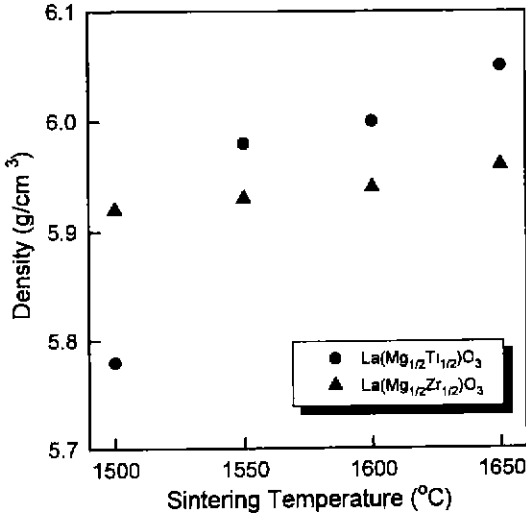


Fig. 5. Densities of the specimens sintered at various temperatures



Fig. 6. SEM photograph of La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ specimen sintered at 1650°C

다. Fig. 6은 1650°C에서 소결한 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 미세구조이다. 기공이 없는 치밀한 구조를 가짐을 볼 수 있으며 이는 소결밀도 측정결과와도 일치한다.

각 소결시편의 고주파 유전물성 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. 유전율의 경우 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃는 27-29, La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃는 24-25의 값을 갖는다. 품질계수(Q* f)는 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃는 최대 72000, La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃는 최대 52000의 값을 가지며 공진주파수 온도계수는 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 경우 약 -65 ppm/°C, La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃의 경우 약 -80 ppm/°C의 값을 나타낸다. 고주파 유전재료로 사용하기 위해서는 용도에 적합한 유전율과 높은 품질계수, 그리고 0에 가까운 공진주파수 온도계수를 가져야 한다. 본 실험에서 연구한 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃와

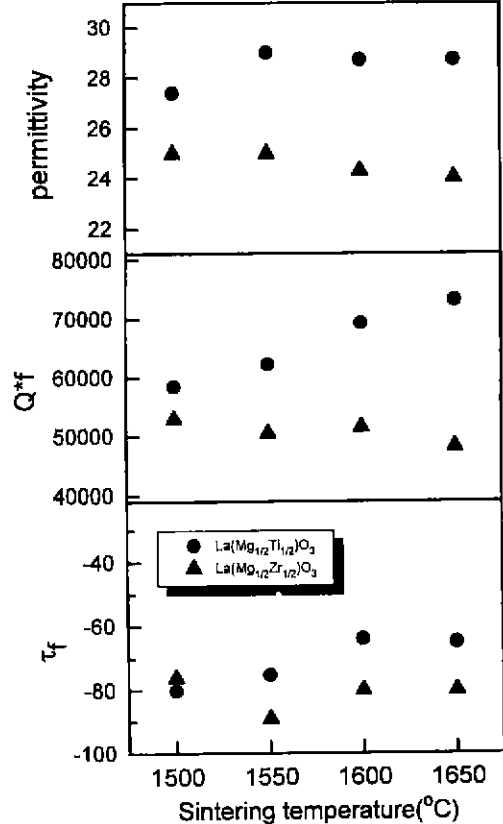


Fig. 7. Microwave dielectric properties of La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ and La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃ specimens

La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃는 유전율과 품질계수는 응용에 적합하지만 공진주파수 온도계수가 크다는 단점이 있다.

세라믹 공진기의 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 다음 식에 의하여 표현된다.

$$\tau_f = -1/2 \tau_\epsilon - \alpha \tag{1}$$

여기서 α는 선팽창 계수 (linear thermal expansion coefficient)이고, τ_ε는 유전율 온도계수(temperature coefficient of permittivity)이다. 세라믹의 선팽창 계수는 수 ppm 정도이며 결정구조가 같은 경우에는 거의 일정한 값을 가지므로 일반적으로 τ_ε값의 변화가 τ_f값에 영향을 주게 된다.

한편, 온도변화에 따른 유전율의 변화(τ_ε)은 식(2)와 같은 Clausius-Mosotti 식으로부터 식 (3)과 같이 표현된다.

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{\alpha_m}{3V_0} \tag{2}$$

$$\tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) = \frac{(\epsilon-1)(\epsilon+2)}{\epsilon} (A+B+C) \tag{3}$$

$$\text{where } A = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$B = \frac{1}{3\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$C = \frac{1}{3\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial V} \right)_V$$

위 식에서 A항은 부피팽창에 의한 단위부피당 쌍극자의 감소를 나타내는 항으로 음의 값을 나타내며 B항은 열팽창에 의해 쌍극자의 세기가 증가함으로써 발생하는 분극의 증가를 나타내는 항으로 양의 값을 갖는다.¹⁶⁾ 즉, A+B는 온도증가에 따른 부피팽창에 의한 거시적인 분극의 변화를 나타내는데 A항보다는 B항의 영향이 커서 일반적으로 양의 값을 나타낸다. C항은 부피가 일정할 때 이온 및 전자 자체의 고유한 분극의 온도 증가에 따른 변화를 표시하며 음의 값을 갖는다. 따라서, 식(3)으로부터 위의 A, B, C 세 인자 중에서 어느 인자가 지배적이냐에 따라의 부호가 결정됨을 알 수 있다. 산화물의 경우 A+B항은 2-10 ppm, C항은 -2에서 -20 ppm 정도의 값을 가지며, A+B항은 그 변화가 크지 않지만 C항은 변화가 크기 때문에 의 변화는 주로 C항에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾

본 실험에서 연구한 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃와 La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃가 음의 τ_r 값을 갖는 것은 산소팔면체 사이의 뒤틀림의 존재로 설명할 수 있다. 즉, 페로스카이트 구조는 BO₆ 팔면체(octahedra)의 결합에 의해 이루어지는데 만약 팔면체 사이에 뒤틀림이 존재하는 경우는 외부의 열에너지가 뒤틀어진 정도를 변화시키는데 흡수되어 이온 분극의 회복력(restoring force)에 기여하는 양이 작아지므로 식(1)에서 C항이 작아진다.⁵⁾ 따라서 τ_r 의 부호는 양의 값을 갖게 되고, 식(1)로부터 τ_r 는 음의 값을 가짐을 알 수 있다.

4. 결 론

La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃, La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃를 합성하고 구조 및 고주파 유전물성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 두 물질 모두 기존의 보고들^{8,9)}과는 달리 1:1 양이온 규칙을 나타내는 (111) 초격자회절선이 발견되었으며 기본회절선에서 발견되는 split으로부터 비입방정 구조임을 알 수 있었다.

2. 두 물질 모두 산소팔면체 사이의 뒤틀림을 나타내는 회절선과 양이온의 이동을 나타내는 회절선이 (111) 초격자회절선과 함께 발견되었다.

3. 1650°C에서 소결한 시편은 99%의 상대밀도를 나타내며, 유전물성은 La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 경우 유전율 29, 품질계수(Q*f) 73000, 공진주파수 온도계수 -65 ppm/°C의 값을 가지며 La(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃의 경우에는 유전율

24, 품질계수(Q*f) 49000, 공진주파수 온도계수 -80 ppm/°C의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 우수연구센터인 서울대학교 신소재 박막가공 및 결정성장 연구센터의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. I.T. Kim, K.S. Hong and S.J. Yoon, "Effects of Non-stoichiometry and Chemical Inhomogeneity on the Order-Disorder Phase Formation in the Complex Perovskite Compounds, Ba(Ni_{1/2}Nb_{2/3})O₃ and Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃," *J. Mater. Sci.*, **30**, 514-21, 1995
2. R. Guo, A.S. Bhalla and L.E. Cross, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ single crystal fiber grown by the laser heated pedestal growth technique," *J. Appl. Phys.*, **75**(9), 4704-08, 1994
3. F. Galasso, Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds, Pergamon Press, 1969
4. N. Setter and L.E. Cross, "The Role of B-site Cation Disorder in Diffuse Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4356-60, 1980
5. 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), 3414-25, 1993
6. S. Kucheiko, H.J. Kim, D.H. Yeo and H.J. Jung, "Microwave Dielectric Properties of LaZn_{0.5}Ti_{0.5}O₃ Ceramics Prepared by Sol-Gel Process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 668-72, 1996
7. 서명기, 조서용, 홍국선, 박순자, "La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 합성 및 고주파 유전특성," *요업학회지*, **33**(9), 1019-23, 1996
8. G. Harshe, A.S. Bhalla and L.E. Cross, "Synthesis and dielectric properties of a cubic perovskite: La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃," *Mater. Lett.*, **18**, 173-75, 1994
9. A. Rabenau, "Perovskit and Fluoritphasen in den Systemen ZrO₂-LaO_{1.5}-MgO und ZrO₂-LaO_{1.5}-CaO," *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, **288**, 221-34, 1956
10. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **MTT-8**, 402-10, 1960
11. E.L. Ginzton, *Microwave Measurements*, p.403, McGraw-Hill, New York, 1957
12. P.A. Seinen, F.P.F. van Berkel, W.A. Groen and D.J. W. Ijdo, "The Ordered Perovskite System Ln₂NiRuO₆," *Mat. Res. Bull.*, **22**, 535-42, 1987

13. R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.* **A32**, 751-67, 1976
14. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, pp.112, Addison-Wesely, London, 1978
15. A.M. Glazer, "Simple Ways of Determining Perovskite Structures," *Acta Cryst.*, **A31**, 756-63, 1975
16. A.J. Bosman and E.E. Havinga, "Temperature Dependence of Dielectric Constants of Cubic Ionic Compounds," *Phys. Rev.*, **129**(4), 1593-1600, 1963