

(1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃계의 결정구조 해석 및 마이크로파 유전 특성

조남웅, 성경필, 문종하*, 최주현*

포항산업과학연구원, 포항, 790-600

*전남대학교 세라믹공학과, 광주, 500-757

Crystal structure refinement and microwave dielectric characteristic of (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃

N.W. Cho, K.P. Sung, J.H. Mun* and J.H. Choi*

RIST, Pohang 790-600, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Chonnam Nat'l University, Kwangju 500-757, Korea

요 약 CaCO₃, La₂O₃, Nd₂O₃, TiO₂의 혼합물을 1673 K에서 소결하여 마이크로파 유전체 세라믹소재로 응용이 가능한 (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)계를 합성하였다. (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)계의 격자 정수는 x가 증가함에 따라 증가하였다. XRD의 Rietveld profile-analysis를 통하여 (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)계의 결정구조를 해석하였다. 0 ≤ x ≤ 0.8의 모든 영역에서 양이온 La³⁺, Nd³⁺는 Ca²⁺ 자리에 점유하였다. x=0.6까지는 CaTiO₃와 같은 공간군 *Pnma*를 그대로 유지하였으며, x가 증가함에 따라 TiO₆의 비틀림과 변형은 점차 감소하였다. x=0.8에서는 새로운 공간군 *Pmn2*₁으로 결정구조의 변화를 보였다. (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)계의 비유전율(ε_r)은 x가 증가함에 따라 지수 함수적으로 감소하였다. 공진 주파수의 온도계수(τ_r)는 x=0.6까지 증가함에 따라 감소하였으나 x=0.8에서는 결정구조의 변화와 더불어 다시 증가하였다. Q · f₀값은 x=0.2에서는 13800 (GHz)을 나타낸 후 0.4 ≤ x ≤ 0.8 영역에서는 2000 (GHz)의 매우 낮은 값을 나타내었다.

Abstract (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8) system was prepared by reaction of CaCO₃, La₂CO₃, Nd₂CO₃ and TiO₂ mixture at 1673 K, which can be applied for microwave dielectric ceramic materials. The lattice parameters of (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8) system increased with the increase of x. Its structure was investigated by Rietveld profile-analysis of XRD in detail. Cations La³⁺ and Nd³⁺ were located at the Ca²⁺ site in the range of 0 ≤ x ≤ 0.8. Crystal structure in 0 ≤ x ≤ 0.6 maintained space group *Pnma* with CaTiO₃ structure. The tilted and distorted TiO₆ was gradually released with the increase of x in 0 ≤ x ≤ 0.6. The structure was changed to a new space group of *Pmn2*₁ at the x value of 0.8. The relative dielectric constant (ε_r) of (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8) system was exponentially decreased by with the increased of x. The temperature coefficient of resonant frequency (τ_r) decreased with the increase of x in 0 ≤ x ≤ 0.6 and then increased again at x=0.8 due to the change of crystal structure. The value of Q · f₀ was 13800 (GHz) at x=0.2 and was very low under 2000 (GHz) in 0.4 ≤ x ≤ 0.8.

1. 서 론

복합 perovskite형 마이크로파 유전체 고주파에서의 유전특성으로 인해 많은 연구가 이루어지고 있으며, 그 대표적인 화합물로는 Ba(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O₃[1,2], Ba(Zn_{1/3}, Nb_{2/3})O₃[3], Ba(Mg_{1/3}, Ta_{2/3})O₃[4-6] 등이 있다. ABX₃로 표현되는 perovskite형 유전체는 마이크로파 특성을 향상시키기 위해서는 이들 결정구조의 A-자리 또는 B-자리 원자의 치환, 결함(defect) 수의 감소, 원자배열의 규칙성(ordering)을 증가시키는 것이 알려져 있다[7,8].

Perovskite 구조는 BO₆ 팔면체의 모서리로 연결되는 구조로 구성되며, A-양이온은 X-음이온과 같은 크기의 공공에 점유하고 있다. 그러나 이러한 이상적 perovskite aristotype 구조에서 A, B, X 원자의 상대 크기의 비가 변하면서 perovskite의 팔면체 자체가 변형(distortion)되거나, 이웃 팔면체간의 결합각도가 비틀리게(tilt) 되어 hettotype으로 대칭성이 낮아지게 된다.

대부분의 복합 hettotype perovskite 구조는 원자들이 규칙적으로 치환되기 보다는 원자가 위치의 변위를 가지며, 크게 3종류의 변형으로 이태될 수 있다.

1) B-양이온을 둘러싸고 있는 O₆의 모양이 정팔면체에서 두개의 사면체가 맞붙어 있는 형태로 변형되면서 대칭성이 감소된다.

2) 팔면체에 둘러싸여 있는 B 이온이 팔면체의 중심으로부터 이탈한 곳에 위치한다. 그러나 팔면체는 규칙적으로 배열한다.

3) A-이온에 의해 점유되어지는 공간의 크기를 줄이면서 BO₆의 팔면체끼리 서로 규칙적으로 비틀리면서 배열한다.

Hettotype perovskite 구조에서 팔면체가 변형되거나 비틀리는 것은 양이온의 크기와 결합 특성에 의존한다[9].

Perovskite 구조를 갖는 산화물 중에서 변형된 hettotype의 CaTiO₃는 상온에서 음이온과 양이온의 위치가 상호 상대적으로 다소 이탈된 대칭성이 낮은 변형 구조를 가지며 상변화에 의한 쌍정을 형성한다. CaTiO₃은 orthorhombic *Pnma*(*Pcmm*)의 공간군을 갖는다[10, 11]. Ca는 4c-site에 점유하여 12개의 산소로 둘러싸여 cuboctahedron의 배위 다면체를 이루고, Ti는 4b-site에 점유하여 산소에 의해 8면체 배위(octahedra)를 형성하며, 산소는 4c-site와 8d-site에 점유한다. 격자 정수는 aristotype perovskite의 dimension으로 표현하면 $\sqrt{2}a_p, 2a_p, \sqrt{2}a_p$ 의 값을 갖는다.

본 연구에서는 유전율이 180으로 높고, 공진 주파수의 온도 계수가 800 ppm/°C, 그리고 Q·f₀가 2000 (GHz)인 CaTiO₃[12]에 (La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃를 첨가하여 복합 perovskite 고용체(1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)를 합성하여 결정구조의 변화 및 마이크로파 유전 특성을 조사하였다. 고용량 변화에 따른 (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ 결정상의 변화를 Rietveld Method를 사용하여 조사하고, 이러한 결정구조의 변화가 유전특성에 미치는 영향을 조사할 목적으로 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

(1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)는 순도 99.9% 이상의 CaCO₃, La₂O₃, Nd₂O₃, TiO₂를 출발 원료로 하여 고상반응법에 의해 합성하였다. (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)의 조성에 따라 평량한 후 에탄올을 분산매, ZrO₂ ball을 사용하여 10시간 혼합하였다. 373 K 건조기에서 완전히 건조 후, 1473 K에서 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 다시 에탄올과 ZrO₂ ball을 사용하여 24시간 동안 분쇄하였다. 373 K 건조기에서 완전히 건조된 분말을

직경이 8 mm인 원통형 금형에 넣어 가성형 후 CIP (cold isostatic press)를 이용하여 800 kg/cm²으로 성형하였다. 성형된 시편을 1673 K에서 3시간 동안 공기 중에서 소결반응을 실시하였다.

결정구조해석은 합성된 분말 시료를 유발에서 10 μm 이하로 미분쇄하여 시료로 사용하였다. 합성된 화합물의 X-선 회절강도는 RIGAKU사 RINT를 사용하여 5~90° 범위에서 step scan X-선 주사로 0.02° 간격의 회절강도를 측정하였다. X-선 발생을 위한 전압과 전류는 각각 50 KV, 150 mA이고, Cu-Kα(1.5415 Å)의 X-선 선원으로 회절 pattern을 얻었다. 측정된 data의 peak index, lattice parameter, 공간군 등은 cell program으로 정리화하여 구조해석에 사용하였고, 관측된 회절 pattern의 Rietveld profile-analysis는 Izumi가 개발한 RIETAN 프로그램을 사용하여 해석하였다[13].

Rietveld 해석 방법은 관측된 분말회절 X-ray pattern에 대하여 profile 관수와 결정구조 등의 인자로 계산된 회절 pattern의 편차를 구하는 것으로 이들의 편차가 가장 낮을 때 계산식에 사용된 결정구조 인자(격자 정수, 공간군, 원자위치, 원자점유율, 온도인자 등)를 구함으로 결정구조를 refinement할 수 있다.

(1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)계의 마이크로파 유전특성을 측정하기 위하여 직경 1 cm의 원형 pellet 형상인 소결된 시편들의 높이/직경의 비가 0.4~0.5가 되도록 표면을 연마하였다. 준비된 시편을 두 평행 도체판 사이에 넣고 Network Analyzer(HP 8720C)를 사용하여 Hakki-Colemann[14] 방법으로 TE₀₁₁ 공진 주파수와 삼입손실 그리고 3 dB에서의 대역폭을 측정하여 유전체의 품질계수(Q)와 비유전율(ε_r)을 계산하였다. 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 298 K (25°C)와 353 K (80°C)에서 공진 주파수를 측정하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25}(80 - 25)} \times 10^6 (\text{ppm}/^\circ\text{C})$$

3. 결과 및 고찰

3.1. (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)계의 결정구조 해석

본 연구는 perovskite 구조의 산화물 중에서 변형된 다중격자(hettotype)를 갖는 강유전체인 CaTiO₃에 (La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃를 첨가하여 복합 perovskite 고용체를 합성하여 고용량 변화에 따른 결정구조 변화 및 마이크

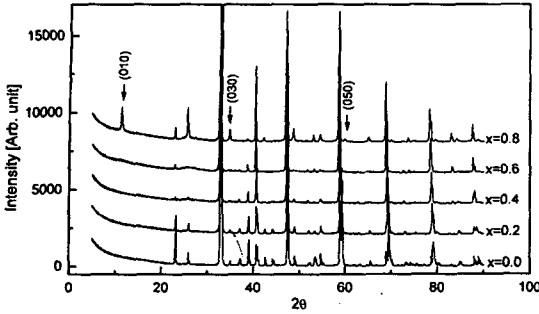


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) system sintered at 1400°C for 3 hrs.

로파 유전특성을 조사하였다. Fig. 1은 1673 K 에서 3시간 동안 소결한 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$)계의 XRD 회절 pattern을 나타낸 것이다. $0 \leq x \leq 0.8$ 범위에서 x 가 증가함에 따라 회절 peak는 저각으로 이동하였으며, $x \leq 0.6$ 까지는 CaTiO_3 의 회절 pattern과 일치하는 단일상임을 나타내었다. $x=0.8$ 에 있어서도 main peak은 저각으로 이동하는 동시에 $2\theta = 11.42^\circ$ ($d=7.7422\text{ \AA}$) 등에서 $(0k0)$; $k=n+1$ 등의 새로운 회절 peak가 발생하였다. 또한 각각 peak의 intensity도 $x \leq 0.6$ 까지의 pattern과는 다르게 나타났다. 이와 같이 main peak은 그대로 유지하면서 새로운 peak가 발생하였다는 것은 $x=0.8$ 에서 CaTiO_3 결정구조보다 대칭이 낮아진 새로운 결정구조를 갖는 것을 의미한다.

Table 1

Lattice parameters of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$ system, ($0 \leq x \leq 0.8$)

Composition	Lattice parameter		
	a/Å	b/Å	c/Å
CaTiO_3	5.3779	7.6375	5.4401
$0.8\text{CaTiO}_3-0.2\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{TiO}_3$	5.4023	7.6601	5.4413
$0.6\text{CaTiO}_3-0.4\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{TiO}_3$	5.4246	7.6756	5.4415
$0.4\text{CaTiO}_3-0.6\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{TiO}_3$	5.4430	7.6915	5.4450
$0.2\text{CaTiO}_3-0.8\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{TiO}_3$	5.4501	7.7161	5.4495

Table 2

Ionic radii of Ca^{2+} , La^{3+} and Nd^{3+}

	Goldschmidt	Shannon [15]	Belov and Boldi	Pauling [17]	Rice	Belov and Bokii
Ca^{2+}	1.06 Å	1.34 Å	1.97 Å	0.98 Å	1.18 Å	1.04 Å
La^{3+}	1.22 Å	1.36 Å	1.87 Å (La^{4+})	1.15 Å	1.39 Å	1.04 Å
Nd^{3+}	1.16 Å	1.27 Å	1.82 Å	.	.	0.99 Å
$\text{La}^{2+}_{0.5}+\text{Nd}^{3+}_{0.5}$	1.185 Å	1.315 Å	1.845 Å	.	.	1.015 Å

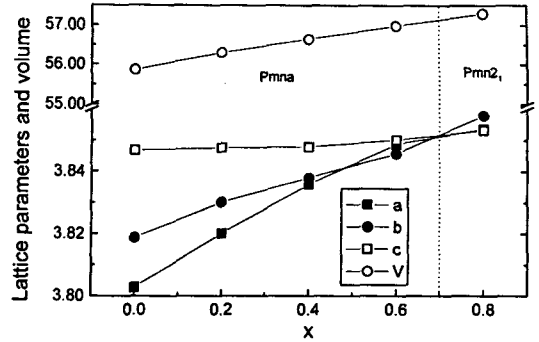


Fig. 2. The variation of the lattice parameters and volumes with x content.

La^{3+} 및 Nd^{3+} 의 고용량에 따른 격자정수의 변화를 Table 1에 나타내었다. Fig. 1에서도 나타나 있듯이 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$ 계에서 x 가 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8로 증가함에 따라 회절 peak는 2θ 가 작아지는 방향으로 이동하고 있음을 나타내고 있다. 이와 같이 Ca^{2+} 자리에 La^{3+} 및 Nd^{3+} 고용되면서 격자정수가 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 2는 전형적인 perovskite 구조의 dimension, 즉 $a_p = a/\sqrt{2}$, $b_p = b/2$, $c_p = c/\sqrt{2}$ 로 변환하였을 때의 값을 나타내고 있다. 고용량이 증가함에 따라 a -축의 증가폭은 가장 크며, c -축의 변화는 작고, b -축은 중간 변화 값을 갖는다. $a_p \times b_p \times c_p$ 의 체적은 고용량이 증가함에 따라 선형적인 증가를 나타내었다. 특히 $0 \leq x \leq 0.6$ 의 결정상과는 다른 $x=0.8$ 의 격자정수에 있어서도 $0 \leq x \leq 0.6$ 의 결정상 격자정수 증가의 연장선에 위치하는 선형적 변화를 보였다. 또한 x 가 증가함에 따라 a_p , b_p , c_p 값의 차이는 감소하여 $x=0.6, 0.8$ 에서는 a_p , b_p , c_p 에 대하여 입방정(cubic)에 가까운 dimension을 갖는 것을 알 수 있었다.

고용량의 증가에 따라 격자정수가 증가한다는 것은 기존의 이온(Ca^{2+})보다 이온 반경이 더 큰 이온(La^{3+} , Nd^{3+})이 고용되었기 때문으로 판단할 수 있다. Table 2는 종래에 보고된 Ca, La, Nd 이온들의 이온반경을 나타내고 있다. Ca^{2+} , La^{3+} 그리고 Nd^{3+} 가 12배위일 때 Shannon[15] 이온반경은 각각 1.34 Å, 1.36 Å, 1.27 Å 이고, La^{3+} 와 Nd^{3+} 의 평균 이온반경은 1.315 Å으로 Ca^{2+} 이온 반경보다 작다. 이와 같이 Shannon, Belov의 이온

반경으로는 본 연구의 격자정수 증가를 설명할 수 없다. 그러나 Goldschmit 이온반경은 Ca²⁺, La³⁺ 및 Nd³⁺에 대하여 각각 1.06 Å, 1.22 Å, 1.16 Å이며, La³⁺와 Nd³⁺의 평균반경 1.18 Å이다. 따라서 Ca²⁺보다 치환이온의 평균 값이 커서 본 실험결과와 일치하였다.

(1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)은 보고된 CaTiO₃의 X-선 회절 값과 유사하여, 결정구조 해석시 CaTiO₃ 결정구조인자를 사용하여 계산하였다. x = 0.8의 경우 새로운 peak의 생성으로 CaTiO₃와는 다른 결정상임을 알 수 있었고, 새로운 결정상으로 modeling 하여 결정구조 해석을 시도하였다. 먼저 X-선 회절 pattern에 대하여 peak indexing을 하였다. Fig. 1에서 보듯이 x = 0.6까지는 (010), (030), (050) peak가 나타나지 않으며, (030) peak가 나타나는 것처럼 보이는 것은 (210) peak으로 (030) peak와 (210) peak가 같은 위치에서 나타나기 때문이다. CaTiO₃ 구조에서는 (0k0)면에서 k가 홀수인 경우에는 소멸 규칙에 의해서 peak가 나타나지 않는다. 그러나 x = 0.8에서는 (010), (030), (050) 등의 k가 홀수인 회절면에서 peak가 나타났다. 따라서 0.2CaTiO₃-0.8(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃의 결정구조는 x = 0.6까지의 공간군인 *Pnma*에서 대칭이 낮아져 *Pnma*의 subgroups에 속하는 새로운 공간군을 가지는 구조임을 알 수 있다. 결정구조의 대칭성이 낮아져 새로운 peak가 생성되는 것에는 여러 가지 결정구조내 변화를 예측할 수 있다. 그 중 일차적 생각되어지는 것은 A-site에는 원자가 및 이온반경이 다른 3종류의 원자들이 치환되기 때문에 A-site 원자들의 ordering 배열에 의한 peak의 생성이 가능하다. 그러나 A-site 원자들의 ordering model에서는 (010), (030), (050)면에서 회절 peak가 나타나지 않는다. 따라서 A-site 원자들은 Ca²⁺, La³⁺ 및 Nd³⁺의 (Ca²⁺ + La³⁺ + Nd³⁺ + V_A) 구분없이 disordered되는 원자배열, 즉 고용되어감을 알 수 있다. 이와 같은 이유에서 대칭성이 낮아지는 것은 Ti와 산소가 이루는 팔면체에서 원자들의 위치가 변하여 대칭성이 낮은 배열을 갖기 때문으로 판단할 수 있다.

0.2CaTiO₃-0.8(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃의 결정구조 modeling은 subgroups에 속해 있는 각각의 공간군에 원자의 위치를 대입하면서 이루어졌다. *Pnma*의 subgroups에는 *P2₁2₁2₁*, *P112₁/a(P2₁/c)*, *P12₁/m1(P2₁/m)*, *P2₁/n11(P2₁/c)*, *Pmm2₁(Pmm2₁)*, *Pn2₁a(Pna2₁)*, *P2₁ma(Pmc2₁)* 등이 있다[16]. 각각의 subgroup에 대하여 modeling한 결정구조를 사용하여 Izumi가 개발한 RIETAN 프로그램으로 측정 XRD 회절 pattern에 대하여 simulation하여 결정구조를 확인하였다. *Pmm2₁*을 제외한 다른 공간군에 있어서는 측정 회절 peak를 규정할 수 없거나, 계산결과인 Residual Index 값이 30% 이상

Table 3

Space group and atomic site of (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6) and (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (x = 0.8)

Space group: *Pnma*

Ti-4b; 0, 0, 1/2; 1/2, 0, 0;

0, 1/2, 1/2; 1/2, 1/2, 0

M-4c; x, 1/4, z; -x+1/2, 3/4, z+1/2;

-x, 3/4, -z; x+1/2, 1/4, -z+1/2

O(1)-4c; x, 1/4, z; -x+1/2, 3/4, z+1/2;

-x, 3/4, -z; x+1/2, 1/4, -z+1/2

O(2)-8d; x, y, z; -x+1/2, -y, z+1/2;

-x, y+1/2, -z; x+1/2, -y+1/2, -z+1/2,

-x, -y, -z; x+1/2, y, -z+1/2;

x, -y+1/2, z; -x+1/2, y+1/2, z+1/2

Space group: *Pmm2₁*

Ti(1)-2a; 0, y, z; 1/2, -y, z+1/2

Ti(2)-2a; 0, y, z; 1/2, -y, z+1/2

M(1)-2a; 0, y, z; 1/2, -y, z+1/2

M(2)-2a; 0, y, z; 1/2, -y, z+1/2

O(1)-2a; 0, y, z; 1/2, -y, z+1/2

O(2)-2a; 0, y, z; 1/2, -y, z+1/2

O(3)-4b; x, y, z; -x+1/2, -y, z+1/2;

x+1/2, -y, z+1/2; -x, y, z

O(4)-4b; x, y, z; -x+1/2, -y, z+1/2;

x+1/2, -y, z+1/2; -x, y, z

으로 신뢰성 있는 계산결과를 얻지 못하였다. x = 0.8의 결정구조에 있어서는 공간군 *Pmm2₁*을 사용하여 modeling한 결과를 토대로 XRD 회절 pattern의 simulation한 결과가 측정 XRD 회절 pattern과 가장 잘 일치하였다. Table 3은 (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ 계에 있어서 0 ≤ x ≤ 0.6과 x = 0.8의 원자의 위치 좌표를 나타내고 있다. 결정구조 Refinement에서 x ≤ 0.6계에서는 *Pnma*에서 Ti⁴⁺는 4b(1/2, 0, 0) site에 Ca²⁺, La³⁺ 및 Nd³⁺는 같은 site에 점유하므로 M이라는 가상이온을 4c(x_M, 1/4, z_M) site에 점유시키고, O²⁻는 4c(x_O, 1/4, z_O) 및 8d(x_O, y_O, z_O) site에 점유시키어 계산하였다. 이는 La³⁺ 및 Nd³⁺가 다른 site보다 Ca²⁺ site에 고용시키어 계산할 때 peak indexing이 가능하므로 La³⁺ 및 Nd³⁺는 Ca²⁺ 자리인 4c-site에 점유하는 것으로 판단하였다. x = 0.8는 modeling한 결과를 토대로 *Pmm2₁* 공간군에서 원자의 위치는 Ti⁴⁺를 2개의 2a, M이온을 2개의 2a, O²⁻는 2개의 2a 및 2개의 4b-site에 점유시키어 계산하였다. 0 ≤ x ≤ 0.8의 전 범위에서 M(Ca²⁺, La³⁺, Nd³⁺), Ti⁴⁺ 및 O²⁻의 열진동 계산은 각각의 원자에 anisotropic parameter를 사용하였다.

본 연구에서 (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃(x = 0.6,

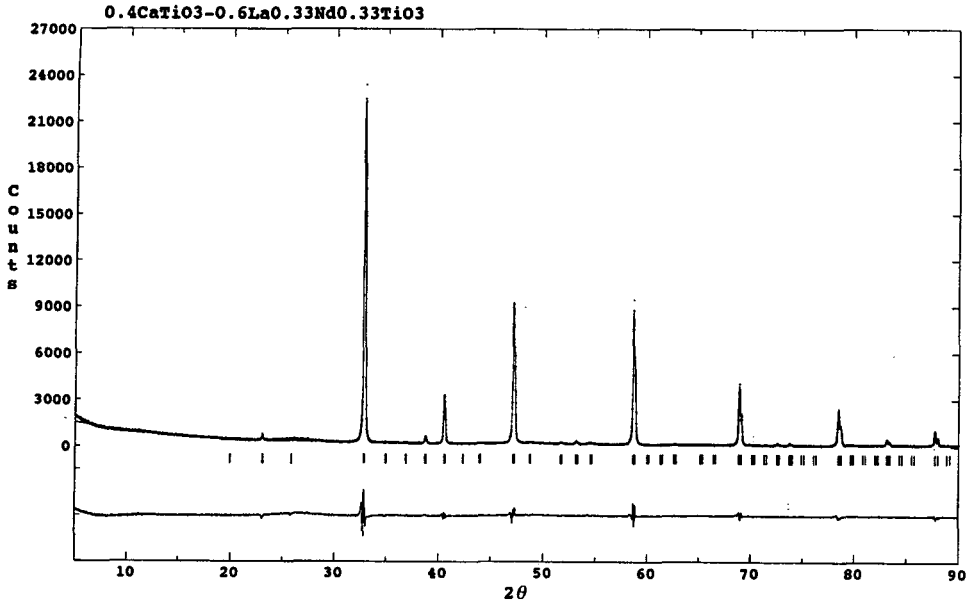


Fig. 3. X-ray Rietveld profile of $0.4\text{CaTiO}_3\text{-}0.6(\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$ by Rietveld profile method.

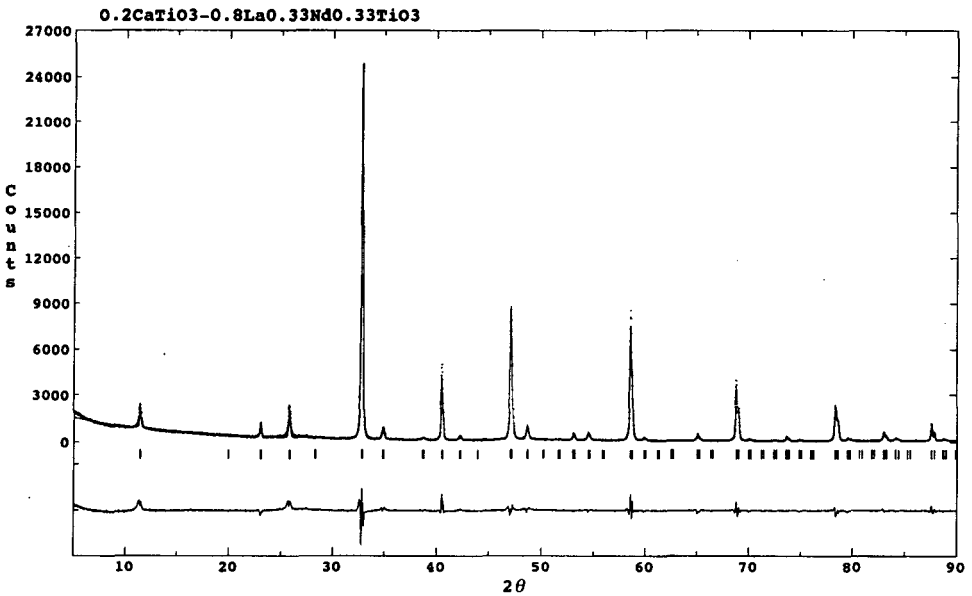


Fig. 4. X-ray Rietveld profile of $0.2\text{CaTiO}_3\text{-}0.8(\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$ by Rietveld profile method.

0.8)의 Rietveld법으로 해석한 최종적 결과를 도식적으로 나타낸 것이 Figs. 3, 4이다, 여기에서 측정된 X-선의 회절 강도(위 점선), 결정구조 해석후의 계산된 회절 강도(위 실선) 및 두 값의 편차(아래 실선) 등을 각각 나타내고 있다. 결정구조 해석결과의 공간군, 위치 좌표 및 점유율 등의 parameter는 Tables 4, 5에 나타내었다. $0 \leq x \leq 0.8$ 범위에서 최종 Residual Index 값은 $R_{wp} = 10.16 \sim 15.98$, $R_p = 7.72 \sim 10.53$, $R_c = 4.55 \sim 5.01$, $R_i =$

$3.09 \sim 5.26$, $R_f = 2.40 \sim 5.07$, $S = 2.135 \sim 3.187\%$ 이었다.

Figs. 5와 6은 같은 공간군 $Pnma$ 를 갖는 $x = 0, 0.6$ 의 refinement한 결과로부터 a, b, c-축에서의 결정구조를 Ionics Program[18]을 사용하여 모식적으로 나타내고 있다. $0 \leq x \leq 0.8$ 범위에서 고용량 증가에 따라 격자정수의 증가와 더불어 BO_6 팔면체 모양의 변형(distortion)과 팔면체사이의 비틀림(tilt)의 정도 또한 변화하는 것을 알 수 있었다. x가 $x = 0.6$ 까지 증가함에 따라 팔면체

Table 4

Refined atomic parameters of (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6)

	x=0	x=0.2	x=0.4	x=0.6
S.G.	<i>Pnma</i> (No. 62)	<i>Pnma</i> (No. 62)	<i>Pnma</i> (No. 62)	<i>Pnma</i> (No. 62)
M(2c)/	x=0.0000, z=0.0167	x=0.0000, z=0.0139,	x=0.0000, z=0.0087,	x=0.0000, z=0.0079,
Site population	Ca=1.0, La, Nd=0.0	Ca=0.8, La, Nd=0.067	Ca=0.6, La, Nd=0.133	Ca=0.4, La, Nd=0.20
O1(4c)	x=0.4176, z=0.0038	x=0.4190, z=0.0046	x=0.4329, z=0.0133	x=0.4363, z=0.0225
O2(8d)	x=0.2783, y=-0.0422, z=0.2098	x=0.2712, y=-0.0402, z=0.2118	x=0.2578, y=-0.0352, z=0.2253	x=0.2522, y=-0.0340, z=0.2342
R _{wp} /R _p	15.98/10.53	11.93/8.48	10.16/7.72	10.63/7.90
R _F /R _I	3.09/4.06	3.89/3.84	4.13/4.69	5.07/5.26
S	3.187	2.620	2.135	2.299

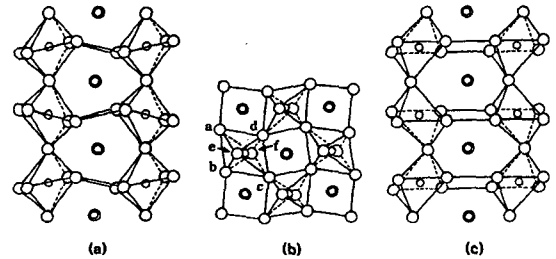
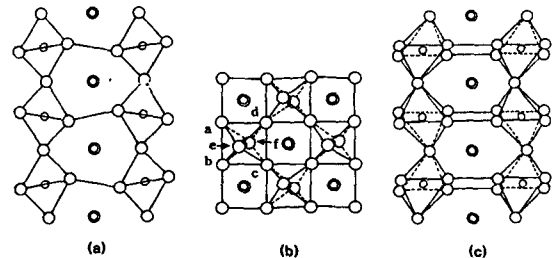
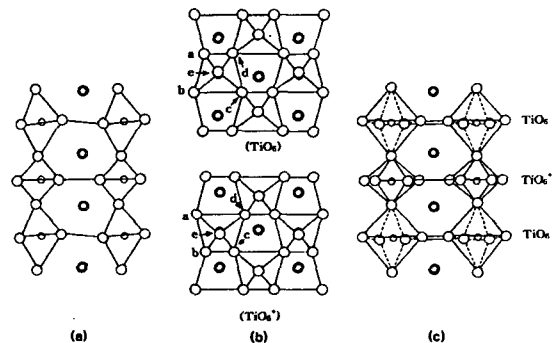
Table 5

Refined atomic parameters of (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (x=0.8)

	x=0.8
S.G.	<i>Pmn2</i> ₁ (No. 31)
M1(2a)/Site population	y=0.2330, z=-0.00013/ Ca=0.2, La, Nd=0.27
M2(2a)/Site population	y=0.7690, z=-0.00878/ Ca=0.2, La, Nd=0.27
O1(2a)	y=0.2057, z=0.5412
O2(2a)	y=0.7902, z=0.5703
O3(4b)	x=0.3111, y=-0.0012, z=0.2933
O4(4b)	x=0.1554, y=0.5128, z=0.2505
R _{wp} /R _p	13.08/9.69
R _F /R _I	2.38/4.28
S	2.87

들간 비틀림 정도가 작아지며, 팔면체의 자체의 변형(distortion)도 감소하였다. 여기에 고용량이 증가하면 *Pnma* 구조를 유지하지 못하고, x=0.8의 Fig. 7와 같은 *Pmn2*₁의 새로운 결정상을 갖는다. (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}-Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)의 (001)에 나타나듯이 x=0.6까지의 같은 체적의 육면체를 포함하는 구조인 반면, x=0.8에서는 체적이 다른 두 종류의 육면체로 구성됨을 알 수 있다. 크기가 다른 두 개의 팔면체 TiO₆와 TiO₆*가 b축 방향으로 TiO₆-TiO₆*-TiO₆-TiO₆*를 이루는 구조를 나타냈다. 또한 팔면체의 형상에 있어서 x ≤ 0.6에서 보였던 팔면체와는 다른 새로운 구조를 하고 있음을 보여준다. (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)계에 있어서 결정구조의 고용량 의존성은 (010)면에서 현저히 나타나고, 이것의 연속적인 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

Table 6은 0 ≤ x ≤ 0.8 범위에서 Rietveld 해석에 의

Fig. 5. Refined crystal structure of CaTiO₃. (a) (100), (b) (010) and (c) (001).Fig. 6. Refined crystal structure of 0.4CaTiO₃-0.6(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃. (a) (100), (b) (010) and (c) (001).Fig. 7. Refined crystal structure of 0.2CaTiO₃-0.8(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃. (a) (100), (b) (010) and (c) (001).

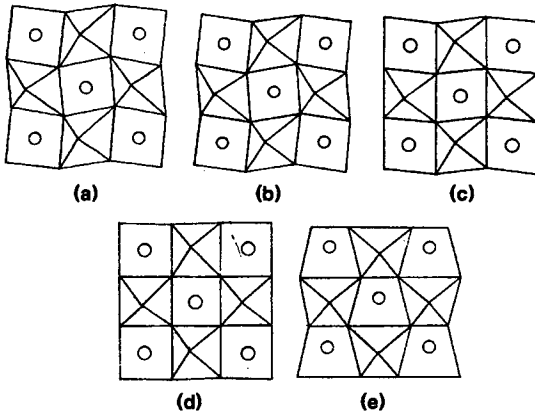


Fig. 8. The variation of distortion and tile on (010) plane with x content. (a) $x=0$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.4$, (d) $x=0.6$ and (e) $x=0.8$.

한 원자간 거리 및 각도를 나타내고 있다. 이것은 Figs. 5-7에 나타내고 있는 육면체의 정점 a-f의 산소와 양이온과의 거리를 나타내며, $x \leq 0.6$ 범위의 육면체에서 Ti를 중심으로 정점 상하 Ti-O(e, f)의 결합거리는 같은 반면 $x=0.8$ 에서는 두 개의 육면체에서 모두 다르게 나타난다. 정점의 산소를 제외한 4개의 산소(a, b, c, d)로 이루어지는 Ti-O의 거리에 있어서 $x \leq 0.6$ 에서는 중심점에 Ti가 위치하지만, $x=0.8$ 은 중심위치에서 이탈된다. 특히 $x=0.8$ 에서는 4개의 산소로 이루어진 사각형(a, b, c, d)은 많이 변형되어 사다리꼴을 형성(Fig. 7.

Table 6
Atomic distance and angle on TiO_6 octahedron ($0 \leq x \leq 0.8$)

		$x=0$	$x=0.2$	$x=0.4$	$x=0.6$	$x=0.8$	
						Octa	Octa*
$d_1/\text{\AA}$	a-Ti	2.204	2.168	2.065	2.012	1.605	2.036
	c-Ti					2.234	1.901
$d_2/\text{\AA}$	b-Ti	1.679	1.718	1.817	1.895	2.234	1.901
	d-Ti					1.605	2.036
$d_3/\text{\AA}$	e-Ti	1.958	1.965	1.954	1.958	2.282	1.664
	f-Ti					2.272	1.603
ω_1	d-a-b	74.6°	76.8°	82.7°	86°	111°	76.3°
	b-c-d					69.3°	104°
ω_2	a-b-c	105°	103°	97.3°	94°	69.3°	104°
	a-d-c					111°	76.3°
ω_3	a-e-c	97.1°	95.9°	93.2°	91.6°	79°	98.7°
	a-f-c					79.2°	99.9°
ω_4	b-e-d	81.2°	82.3°	85.8°	87.5°	79°	98.7°
	b-f-d					79.2°	99.9°
	c-d-c	152°	153°	157°	158°	138°	153°
	a-d-a	163°	163°	169°	173°	180°	180°

(b))을 나타낸다. $x=0$ 에서는 팔면체의 Ti-O 거리(d_1, d_2, d_3)는 2.204 Å, 1.679 Å, 1.958 Å을, 팔면체를 a-, c-축으로 연결하는 O 원자간의 각도($\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$)는 74.6°, 105°, 97.1°, 81.2°를 나타내었으나, $x=0.6$ 에서는 각각 2.012 Å, 1.895 Å, 1.958 Å과 86°, 94°, 91.6°, 87.5°로 정팔면체에 가까워졌다. 이와 같이 육면체간의 비틀림 정도는 a-, b-, c-축 모두 고용량이 증가함에 따라서 감소한다. $x=0.8$ 에서는 팔면체들간 비틀림은 거의 사라지는 구조를 나타내었다.

일반적으로 perovskite 구조에서 팔면체가 정팔면체를 이루지 못하고 변형구조를 취하는 것은 A-site에 작은 양이온이 치환되는 경우 점유 공간의 크기를 감소하기 위하여 팔면체의 변형과 팔면체간의 비틀림이 발생하는 것은 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 $x \leq 0.6$ 까지 증가함에 따라 변형되어 있던 팔면체가 정팔면체에 가까워지고, 또한 팔면체간의 비틀림이 감소하는 것은 A-site의 치환 양이온의 반경이 Ca^{2+} 보다 크기 때문으로 판단할 수 있다. 이와 같은 결과에서도 이온반경에 있어서 Ca^{2+} 보다 치환이온 La^{3+}, Nd^{3+} 가 크다는 것을 유추할 수 있다. 고용량이 증가하여 $x=0.8$ 에서는 팔면체가 다시 변형된 구조를 취하고 대칭성이 낮아지나, 팔면체간의 비틀림은 $x=0.6$ 에서 보다도 감소한다. 이와 같은 현상은 x 가 증가하면 2개의 Ca 자리에 3개의 La, Nd가 고용됨으로 공공(vacancy) 결합의 발생이 증진되고 12배위의 A-O 결합력은 평균적으로 낮아짐으로 생각되어질 수 있다. 국부적으로 존재하는 공공에서 V-O 거리는 A-O보다도 멀어짐으로 12-배위 산소원자, 즉 육면체의 정점을 제외한 4개의 산소는 위치좌표가 이동되었기 때문에 판단할 수 있다. 따라서 공공의 발생이 고용량 증가에 따라 점점 증가하여 $x=0.8$ 에서는 $Pnma$ 의 $CaTiO_3$ 구조에서를 유지하지 못하고 대칭성이 낮은 $Pnm2_1$ 의 원자배열을 갖는 것으로 판단된다. 이와 유사한 결정구조는 저온상 $BaTiO_3(Bmm2)$ 의 결정구조에서도 나타나는 것이 보고되어 있다[19].

3.2. $(1-x)CaTiO_3-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO_3$ 계의 마이크로파 유전특성

Fig. 9는 1673 K에서 3시간 소결한 $(1-x)CaTiO_3-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$)계의 1 GHz에서 측정된 비유전율을 나타내고 있다. $CaTiO_3$ 는 비유전율이 180으로 매우 높으나, $x=0.2$ 에서 130으로 급격히 감소하였다. 또한 $0.2 < x \leq 0.8$ 영역에서는 비유전율의 감소 정도가 둔화되어 $x=0.8$ 에서는 102를 나타내었다. 그 결과 $(1-x)CaTiO_3-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO_3$ 계의 비유전율은 $0 \leq x \leq 0.8$ 영역에서 x 가 증가함에 따라 지수 함수적으로 감소

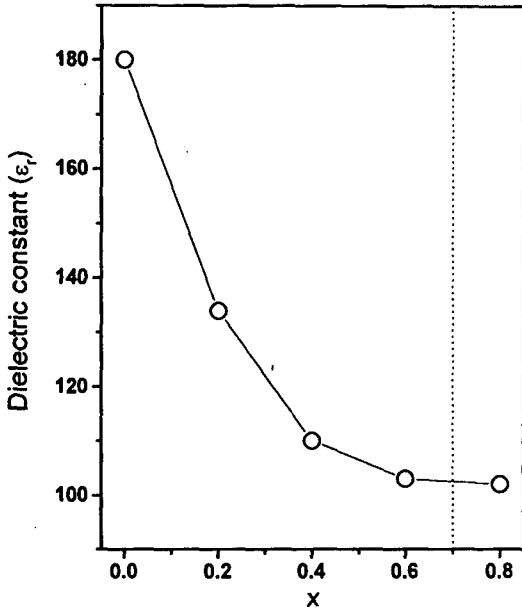


Fig. 9. Relative dielectric constant of (1-x)CaTiO₃-xLa_{1/3}Nd_{1/3}TiO₃ system sintered at 1400°C for 3 hrs.

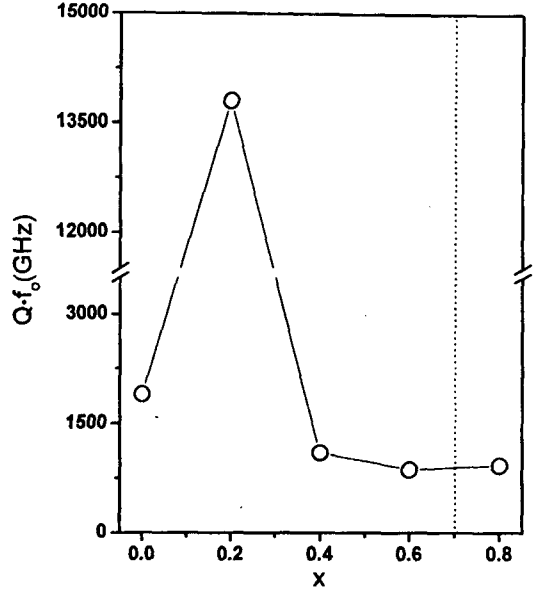


Fig. 10. Value of Q · f₀ in (1-x)CaTiO₃-xLa_{1/3}Nd_{1/3}TiO₃ system sintered at 1400°C for 3 hrs.

하였다.

(1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃계의 마이크로파 유전특성에 영향을 주는 요인으로 조성의 변화에 따른 결합(공공) 발생 및 결정구조의 변화에 기인하는 것으로 판단된다. 결정구조를 정밀화하는 과정에서도 살펴보았듯이 2가의 양이온 자리에 3가의 양이온이 고용됨으로서 전하의 중립성을 유지하기 위해 양이온 공공이 생성됨을 알 수 있다. 따라서 La³⁺, Nd³⁺ 이온들은 Ca²⁺ 이온 자리의 2/3만을 채우기 때문에 x가 증가함에 따라 공공의 양이 증가하여 비유전율이 감소하는 것으로 판단된다.

(1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃계의 결정구조는 0 ≤ x ≤ 0.6 영역에서는 CaTiO₃와 같은 결정구조를 가지고 있으나, x가 증가함에 따라 격자 상수가 증가하여 결정구조는 사방정(orthorhombic)에서 정방정(tetragonal)에 가까워지는 것을 볼 수 있다. 또한 TiO₆의 팔면체도 x ≤ 0.6까지는 x가 증가하면서 정팔면체에 가까워지는 등 대칭성이 증가하였다. 따라서 0 ≤ x ≤ 0.6 영역에서는 x가 증가함에 따라 결정구조의 비대칭성이 감소하여 비유전율이 감소하였으리라 판단된다.

x = 0.8은 기존의 결정구조를 유지하지 못하고 대칭이 낮아져 새로운 구조를 나타낸다. 따라서 x = 0.8에서 비유전율의 변화를 예측할 수 있으나 결정구조의 변화에 따른 비유전율의 변화는 크게 나타나지 않았다. 이는 조성의 변화 및 구조적 결합(공공)의 생성이 비유전율 감소에 주요인으로 작용하여 결정구조의 전이에 큰 영향

을 받지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 10은 (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)계의 Q · f₀의 값의 변화를 도식적으로 나타내었다. x = 0.2에서 Q · f₀의 값은 급격히 증가하여 13800 (GHz)의 값을 나타낸 후 x = 0.4에서 다시 급격히 감소하였다. x = 0.6에서 Q · f₀값이 869 (GHz)로 최소 값을 나타내고 0.4 ≤ x ≤ 0.8 영역에서는 2000 (GHz) 이하의 비교적 낮은 Q · f₀값이 얻어졌다.

일반적으로 비유전율의 역수인 Q · f₀의 값은 비유전율의 감소와 더불어 0 ≤ x ≤ 0.6 영역에서의 결정구조는 x가 증가함에 따라 정방정(tetragonal)에 가까워지고, TiO₆의 팔면체는 정팔면체에 가까워져서 대칭성의 증가로 Q · f₀값의 상승을 기대할 수 있다. 그러나 x = 0.2를 제외한 x ≥ 0.4의 영역에서는 2000 (GHz) 이하의 낮은 값을 나타내었다. x ≥ 0.4 이상에서 Q · f₀값의 급격한 감소는 양이온 자리의 많은 공공이 이온 진동의 비조화 진동 및 전하분포의 무질서를 유발시켜 Q · f₀의 값을 저하시키는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 11은 (1-x)CaTiO₃-x(La_{1/3}Nd_{1/3})TiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8)계의 공진 주파수의 온도계수이다. x = 0에서 공진 주파수의 온도계수는 +800 ppm/°C이다. x가 증가함에 따라 공진 주파수의 온도 계수는 점점 감소하여 x = 0.6에서 +216 ppm/°C로 최소 값을 나타낸 후 x = 0.8에서 +261 ppm/°C로 다시 증가하였다. 이처럼 공진 주파수의 온도계수가 비유전율의 감소와 더불어 x = 0.6까지 감소하였으나 x = 0.8에서 다시 증가한 것은 조성이 x =

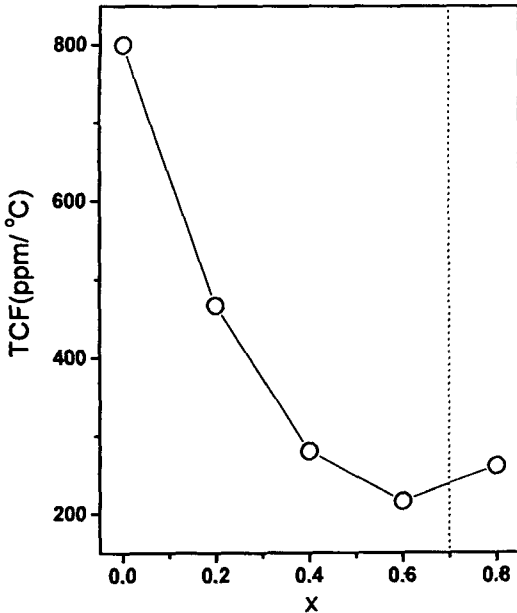


Fig. 11. TCF of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{TiO}_3$ system sintered at 1400°C for 3 hrs.

0.6에서 $x=0.8$ 로 변하면서 결정구조의 전이에 의한 것으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

CaCO_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , TiO_2 의 혼합물을 1673 K 에서 소결하여 유전체 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$)계를 합성하였다. $(1-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$)계 고용체는 x 가 증가할수록 격자 정수는 증가하였다. XRD의 Rietveld 해석결과, La^{3+} 와 Nd^{3+} 는 Ca^{2+} 자리에 위치하였으며 $x=0.6$ 까지는 CaTiO_3 와 같은 구조로 공간군 $Pnma$ 를 그대로 유지한다. x 가 증가할수록 변형되어 있던 TiO_6 의 팔면체 구조는 점차적으로 변형이 줄어들었으며, 팔면체 사이의 비틀림 정도도 감소하였다. $x=0.8$ 에서는 공간군이 $Pmm2_1$ 으로 대칭성이 낮아졌으며, TiO_6 의 팔면체는 다시 변형되었다. 또한 크기와 모양이 다른 2종류의 TiO_6 팔면체가 b 축 방향으로 연결되어 있는 구조를 취하였다.

$(1-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$)계의 비유전율은 x 가 증가함에 따라 지수 함수적으로 감소하였다. $x=0.8$ 에서는 대칭이 낮아져 새로운 결정구조로

전이하였으나 비유전율의 변화에는 큰 영향을 미치지 못했다. $Q \cdot f_0$ 값은 $x=0.2$ 에서는 13800 (GHz)를 나타내었으나 $x \geq 0.4$ 영역에서 2000 (GHz) 이하의 낮은 값을 나타내었다. 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 $x=0.6$ 까지는 감소하였으나 $x=0.8$ 에서는 결정구조의 변화와 더불어 다시 증가하였다.

참 고 문 헌

- [1] S. Kawasima, M. Nishi, I. Ueda and H. Ouchi, J. Am. Ceram. Soc. 66(6) (1983) 421.
- [2] S.B. Desu and H.M. O'Bryan, J. Am. Ceram. Soc. 68(10) (1985) 546.
- [3] M. Onoda, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama and S. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. 21(12) (1982) 1707.
- [4] S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, Jpn. J. Appl. Phys. 21(10) (1982) L624.
- [5] Djuniadi A. Sagala and Shigeji Koyasu, J. Am. Ceram. Soc. 76(10) (1993) 2433.
- [6] Oliver Renoult and Hean-Pierre Bolt, J. Am. Ceram. Soc. 75(12) (1992) 3337.
- [7] S. Nomura, Ferroelectrics 49 (1983) 61.
- [8] K. Kageyama, J. Am. Ceram. Soc. 75(7) (1992) 1767.
- [9] Helen D. Megaw, Crystal Structures (W. B. Saunders Company, Philadelphia, London, Toronto, 1973).
- [10] H.J.A. Koopmans, G.M.H. van de Velde and P.J. Gellings, Acta Cryst. C39 (1983) 1323.
- [11] H.F. Kay and P.G. Bailey, Acta Cryst. 10 (1957) 219.
- [12] R.C. Kell, A.C. Greenham and G.C.E. Olds, J. Am. Ceram. Soc. 56(7) (1973) 352.
- [13] F. Izumi, Chap. 13ed. by R. A. Young (Oxford University Press, Oxford, 1993).
- [14] Y. Kobayashi and S. Tanaka, Tech. Rept. CPM 7233, Inst. Electron. & Commun. Eng. Jpn. (1972).
- [15] D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- [16] International Tables for Crystallography, Vol A Space-Group symmetry (The International Union Crystallography, 1987).
- [17] L. Pauling, Acta Cryst. 10 (1957) 685.
- [18] H.-S. Kim, Ionics Program (Gasan Electronic, 1996).
- [19] G. Shirane, H. Danner and R. Pepinsky, Phys. Rev. 105 (1957) 856.