Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 36, No. 2, pp.136~144, 1999.

$BaORe_2O_34TiO_2$ (Re=La, Nd, Y)계 고주파 유전체의 결정구조 분석 및 온도계수 τ_ε와의 관련성

김정석 · 강현주 · 심해섭* · 이창희* · 천채일
호서대학교 재료화학공학부
*한국원자력연구소 하나로센터 중성자 물리실
(1998년 10월 10일 접수)

Analysis of the Crystal Structure and the Relation with the Temperature Coefficient τ_ε in $BaORe_2O_34TiO_2$(Re=La, Nd, Y) Microwave Dielectric Ceramics

Jeong Seog Kim, Hyun-Ju Kang, Hae-Seop Shim*, Chang-Hee Lee* and Chae-il Cheon
Department of Materials and Chemical Engieering, Hoseo University, Asan-Si. 336-795, Korea
*Department of Neutron Physics, Hanaro Center, KAERI, Teajon, 305-353. Korea
(Received October 10. 1998)

초 록

텅스텐브론즈형 고주파 유전체인 $BaOLa_2O_34TiO_2$(BLT)와 $BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2O_34TiO_2$(B(NY)T)의 결정구조를 Rietveld 정밀화법으로 분석하였다. 양이온은 X-선 데이타로부터, 산소이온은 중성자 데이터로부터 정밀화한 'combined법'에 의해 가장 신뢰성이 높은 결정구조분석 결과를 얻었다. Mateeva등이 처음 제시한 결정구조의 결정학적 모순점을 해결하였다. $BaORe_2O_34TiO_2$(Re=La,Nd,Y) 유전체는 3×2개의 페롭스카이트 블록과 이 블록사이에 형성된 4개의 pentagon-channel로 이뤄진다. Ti-O6팔면체는 tilted 및 변형된 구조를 갖고 있고, 이에 의해 같은 z-층에 있는 Ba 및 Re 이온이 변위되어 초격자(c≈7.6 Å)를 형성한다. Re 이온반경이 작은 B(NY)T의 Ti-O6팔면체가 tilting 및 변형이 큰 것으로 나타났다. 유전상수 ε_r과 온도계수 τ_ε은 BLT의 경우 각각 109.5, -180 ppm/℃였고, B(NY)T 경우 76, +40 ppm/℃이었다. Re 이온 크기가 작은 시료의 τ_ε이 +값을 나타내었다. 복합 페롭스카이트에서 관찰되는 τ_ε과 팔면체 tilting과의 관계를 본 텅스텐 브론즈 구조재료에서 고찰하였다.

ABSTRACT

Crystal structures of tungsten-bronze type microwave dielectric ceramics, $BaOLa_2O_34TiO_2$ (BLT) and $BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_4TiO_2$ (B(NY)T), were analysed using the Rietveld method. The most reliable refinement was obtained by refining the cation and anion positions from the x-ray and neutron diffraction data, respectively. The ambiguities inherent in the refined crystal structure by Mateeva et al. were resolved. The $BaORe_2O_34TiO_2$ structure consists of 3×2 perovskite blocks and 4 pentagon-channels. The Ti-O6 octahedrons are distorted and tilted, which, consequently, induces the displacements of Ba and Re ions producing the superlattice (c≈7.6 Å). The B(NY)T showed more severely tilted Ti-O6 octahedrons. The relative dielectric constant ε_r and temperature coefficient τ_ε are 109.5 and -180 ppm/℃ in BLT, 76 and +40 ppm/℃ in B(NY)T, respectively. The small Re ions produced a positive τ_ε. The relation between τ_ε and the octahedron tilting in complex perovskite is discussed for the tungsten bronze type structure.

Key words : Crystal structure, $BaORe_2O_34TiO_2$ (Re=La, Nd, Y), Temperature coefficient of dielectric constant, Octahedron tilting

1. 서 론

$BaO-Re_2O_3-TiO_2$계(Re=희토류) 세라믹은 콘덴서 및 고주파 유전체로 사용되고 있다.[1,2] 이 재료는 공업적 유용성이 많음에도 불구하고, 결정구조적 특징이 확실히 밝혀지지 않고 있다. 최근 Ohsato등은[3] 이 유전체가 $Ba_{6-3x}Re_{8+2x}Ti18O_{54}$(Re=희토류)로 나타내지는 고용체를 형성한다고 보고하였다. 기존에 보고된 여러 형태의 조성들,

일 예로 $BaONd_2O_3 4TiO_2$, $Ba_{3.75}Pr_{9.5}Ti_{18}O_{54}$ 등은[4,5] 각각 x=0.5와 x=0.75에 해당한다. 그 외의 $BaONd_2O_3 5TiO_2$나 $4BaO 5Nd_2O_3 18TiO_2$ 등은[6,7] 정확한 고용체 조성에서 조금 벗어난 재료이다. 이 유전체 재료의 결정구조를 최초로 분석한 것은 Mateeva 등[5]으로, 분석된 $Ba_{3.75}Pr_{9.5}Ti_{18}O_{54}$ 유전체는 일종의 텅스텐 브론즈 구조로서 3×2개의 페롭스카이트 블록과 이들 블록 사이에 형성된 5각형태(pentagonal)의 채널이 c축을 따라 무한히 연결된 구조임을 밝혔다. Mateeva등의 결정구조는 이 재료에 대한 결정학적 정보의 기초가 되고 있으나, 연구결과에서 논의된 바와 같은 결정학적인 문제점을 안고 있다. Mateeva 이후 이 결정구조적 불확실성을 해결하고자하는 연구는 보고되어 있지 않다.

최근 이 재료에서 희토류 원소 및 Ti위치에 다양한 크기의 이온들을 치환함에 따라 고주파 유전체의 특성을 조절하는 보고가 많으나, 유전체 특성의 변화 원인을 적절히 설명하고 있지 못하다. 이것은 이 재료의 결정구조가 매우 복잡하며, 또한 조성변화에 따른 결정구조 변화를 파악하기 어려웠기 때문이다. Ohsato등은[3] $Ba_{6-3x}Re_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$에서, Mizuta등은[8] $(Ba_{6-3x}Sn_{8+2x})\alpha Ti_{18-y}Al_yO_{54}$(α=1+y/36)에 대해 조성 변화에 따른 고주파 유전체의 특성을 조사한바 있다. 두 경우 모두 x, y가 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수 τ_f는 -쪽으로 감소하였다. 이러한 온도계수의 변화 경향은 Ti-O6 팔면체 구조 변화와 밀접한 관련이 있을 것으로 언급한바 있다.

본 연구에서는 Re(희토류)자리에 이온 반경이 서로 다른 La, Nd, Y(1.18 Å, 1.12 Å, 1.01 Å : 8배위 시 effective ionic radii based on $r(^{VI}O^{-2})$=1.40 Å) 등을 치환하였을 때, 결정구조의 변화를 분석하였고, 이를 유전상수의 온도계수($\tau_{\varepsilon\gamma}$) 변화와의 관련성을 조사하였다. 산소이온 위치에 대한 정확한 분석을 위해 중성자 산란과 X-선 산란을 병행하였다. 또한 Colla등이 제안한[9] 복합페롭스카이트계에서 Ti-O6 산소 팔면체의 tilting과 $\tau_{\varepsilon\gamma}$과의 관계가 본 텅스텐 브론즈계 재료에도 적용되는지 여부를 고찰하였다.

2. 실험방법

고순도의 $BaCO_3$, TiO_2, La_2O_3, Nd_2O_3, Y_2O_3 분말을 사용하여, $BaOLa_2O_3 4TiO_2$과 $BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2O_3 4TiO_2$의 두 시료를 제조하였다. 각 혼합 분말은 20시간 볼밀 후 1000℃에서 3시간 하소하였고, 재차 15시간 볼밀 후 1 wt% PVA를 첨가하였다. 건조된 분말은 12 mm 직경의 금형에서 성형하였고, 1320℃~1380℃ 범위에서 2시간 소성하였다. 고주파유전체의 유전상수와 온도계수는 주파수에 큰 영향을 받지 않기 때문에 제조된 시료의 유전상수 ε_r와 유전상수의 온도계수 $\tau_{\varepsilon\gamma}$는 1 MHz에서 impedance analyzer(HP4192A)로 측정하였다.

결정구조 분석은 Rietveld 정밀화법을 사용하였다. X-선 회절 데이터는 Rigaku Dmax-100 회절기를 사용하여 다음 조건에서 회절하였다.

-CuK_α, 40 kV-40 mA, 0.04°/step, 2sec fixed time, DS=1.0°, SS=1.0°, RS=0.15 mm

중성자회절은 한국원자력연구소 내 하나로센터의 ST 2-channel의 HRPD(high resolution powder diffractometer)를 이용하였다. 중성자 회절은 Ge331 monochromator를 통과한 단색광(λ=1.83 Å), 0.05°/step scan, 시료는 V-can에 넣어 회전시킴으로써 우선 배향성을 제거하였다. X-선 회절데이타는 DBWS-9411,[10] 중성자 회절 데이터는 Full-prof Rietveld[11] 정밀화 프로그램을 사용하여 분석하였다.

3. 결 과

3.1. 유전특성

Table 1에 본 실험에서 제조한 두 유전체의 유전상수 ε_r와 유전상수 온도계수 $\tau_{\varepsilon\gamma}$를 나타내었다. 이온 반경이 큰 La (1.18 Å)를 치환한 BLT는 ε_r가 109로 큰 값을 나타낸 반면, 이온반경이 작은 (Nd, Y) (각각 1.12 Å, 1.01 Å)가 치환된 B(NY)T는 ε_r이 76으로 감소하였다. 온도계수 $\tau_{\varepsilon\gamma}$은 B(NY)T는 +값을 갖으나, BLT는 -값을 나타내었다. Re자리에 이온반경이 작은 원소가 치환됨에 따라 유전상수가 감소하고 온도계수 $\tau_{\varepsilon\gamma}$이 +값으로 변화하는 경향은 Ohsato등이 $Ba_{6-3x}(Sm,Nd)_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$[3]계에서도 보고한 바있다.

3.2. 결정구조 분석

$BaOLa_2O_3 4TiO_2$와 $BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2O_3 4TiO_2$에 대해 Rietveld 정밀화 분석을 수행하였다. 정밀화분석은 Mateeva등이[5] 보고한 바있는 기본격자(fundamental lattice) 모델 Pbam을 먼저 분석하였다. 또한 Azough등[12]이 TEM과 XRD분석으로부터 존재 가능성을 제시한 초격자(superlattice)모델 Pnam을 분석하였다. Fig. 1은

Table 1. Dielectric Properties of $BaOLa_2O_3 4TiO_2$ and $BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2O_3 4TiO_2$ Measured at 1 Mhz

Composition	Relative dielectric constant ε_r	Temperature coefficient τ_ε, ppm/℃
$BaOLa_2O_3 4TiO_2$ (BLT)	109.5	-180
$BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2O_3 4TiO_2$ (B(NY)T)	76	+40

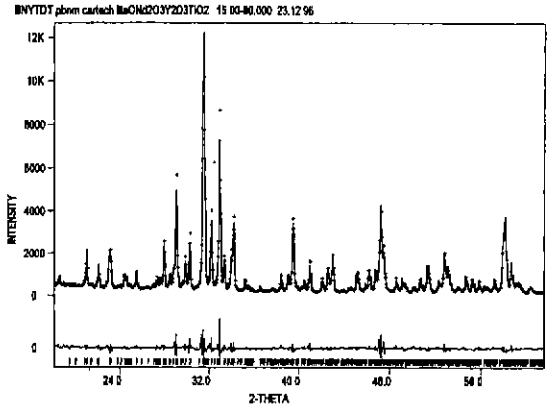

Fig. 1. Observed and calculated x-ray diffraction patterns by Rietveld refinement of $BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2O_34TiO_2$ (dotted line : observed, solid line : calculated, lower part : difference and peak positions).

$BaO(Nd,Y)_2O_34TiO_2$ 시료의 XRD회절패턴 및 Rietveld 정밀화분석 패턴으로, 실선은 계산값을 점선은 관찰값을 나타낸다. 본 분석결과로부터 시료는 단일상의 재료임을 알 수 있다. Table 2는 Mateeva등이 $Ba_{3.75}Pr_{9.5}Ti_{18}O_{54}$에서 fundamental lattice 모델로서 분석한 결정구조 데이터로부터 Ti-O 결합길이를 계산한 것이다. Ti-O 결합중 일부가 1.5~1.8 Å범위의 매우 짧은 결합길이를 나타내는 것이 있는데, 이것은 Mateeva등의 결정구조 정밀화에 문제가 있음을 뜻한다. 이 원인은 첫째, 이 유전체재료가 c-축을 따라 초격자 결정구조(c-축≈7.6 Å)를 하고 있으나, 이를 기본격자(c-축≈3.8 Å)로 정밀화한 것이다. 둘째는, Ba, La, Nd 등과 같은 비교적 원자 번호가 큰 원소가 많이 포함되어 있고, 또한, 결정구조가 복잡하여 산소의 위치를 정확히 분석하는데 문제가 있었던 것으로 판단된다. Table 2 우측에는 B(NY)T를 fundamental lattice로 분석한 결과를 요약하였다. 이 경우에도 Ti-O원자 결합길이에 있어 동일한 문제점을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 x-선 회절과 산소위치의 분석에 유리한 중성자 회절을 병행하였다.

Table 3은 두 시료에 대해 정밀화한 결과를 요약한 것으로서, 신뢰도 'R'값의 측면에서는 x-선, 중성자 및 'combined법'[13]에 의한 결과가 모두 만족할 만한 값을 나타내었다. 여기서, 'combined법'은 양이온의 위치는 X-선 회절 데이터로부터 정밀화한 후 음이온을 중성자 데이터로 정밀화한 것을 뜻한다. 중성자와 'combined법'에 의한 결과는 Rwp가 6~7%대로 x-선 회절 경우보다 2~3%정도 낮은 값을 나타내었다. Table 4에 'combined 법'에 의해 정밀화된 BLT의 원자 위치(x,y,z)와 thermal parameter(B), occupancy를 정리하였다. Table 5는 중성자, X-선 회절 및 combined 법에 의해 결정구조 분석을 수행한 후 이들 각각의 방법에 의해 정밀화된 결정구조가 타당한지의 여부를 "valence sum rule"[14]을 적용하여 계산한 결과이다. 정밀화된 결정구조의 신뢰도는 일반적으로 R값들에 의해 판단하기도 하지만, 결정구조에서 각 이온들의 배위이온과의 결합길이로부터 원자가(valence)를

Table 2. Summary of Structural Refinement : Some Selected Bond Lengths are Compared to Mateeva et al.'s Results

Composition	$Ba_{3.75}Pr_{9.5}Ti_{18}O_{54}$@	B(NY)T[$(0.77Nd_2O_3 0.23Y_2O_3)$]
Rp, Rwp, S*, space group	9.0. -, -, Pba2	7.67, 10.45. 2.12, Pbam
a, b, c (Å)	22.360, 12.181, 3.832	22.298, 12.151, 3.832
Ti-O bond lengths**		
Ti1 -O8, -O8	1.567. 2.265	1.914, 1.914
-2O9, -2O11	1.944, 1.988	1.992, 1.742
Ti2 -O5, -O6	2.061, 1.813	2.027, 1.953
-O6, -O10	2.091, 1.831	1.950, 1.548
-O11, -O1	2.061, 1.870	2.198, 1.948
Ti4 -O1, -O1	1.894, 1.984	1.950, 1.950
-O3, -O7	1.869, 1.911	1.861, 2.042
-O9, -O13	2.129, 1.945	1.910. 2.210
Ti5 -O2, -O3	1.832, 2.010	1.920, 1.892
-O4, -O4	1.718, 2.184	2.011, 2.011
-O10, -O13	2.387, 1.915	2.658, 1.710

*goodness of fitness
**Atomic notation followed the Mateeva et al.'s atomic parameters
@Calculated from Mateeva et al.'s atomic parameters

Table 3. Rietveld Refinement Results

	BLT				B(NY)T			
'R'	Rp	Rwp	Rb	χ^2	Rp	Rwp	Rb	χ^2
X-ray	7.37	9.59	3.99	3.39	7.10	9.84	4.99	9.18
Neutron	5.10	6.65	4.35	1.68	4.83	6.32	4.94	1.90
Combined	5.47	7.20	5.17	1.96	5.42	7.11	6.48	2.38
lattice constant, Å	a=22.4123(7), b=12.2777(3), c=7.7526(2)				a=22.2988(4), b=12.1462(3), c=7.6616(1)			

[The "R- factors" and χ^2 in Table 3 are defined as follows:

$$\text{pattern R-factor } R_p = \frac{\sum_{i=1}^{N} |Y_{oi} - Y_{ci}|}{\sum_{i=1}^{N} |Y_{oi}|} \qquad \text{weighted pattern R-factor } R_{wp} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} wi(|Y_{oi} - Y_{ci}|)^2}{\sum_{i=1}^{N} |Y_{oi}|^2} \right)^{1/2}$$

$$\text{Bragg R factor Rb} = \frac{\sum |I_k - I_{kc}|}{\sum I_k} \qquad \text{expected R-factor } R_{exp} = \left(\frac{(N-P+C)}{\sum_{i=1}^{N} wi|Y_{oi}|} \right)^{1/2}$$

$$\text{goodness of fit } \chi,\ \chi^2 = \left(\frac{Rwp}{Rexp} \right)^2$$

where, Y_{oi} and Y_{ci} are the observed and calculated intensities at the ith step respectively, ω_i is the weight factor (Y_{oi}^{-1}), N is the total number of points, and P and C are the number of refined and constraint parameters. I_k, I_{kc} are observed and calculated intensity of kk-th reflection peak.]

Table 4. Positional and Thermal Parameters Refined by the 'Combined' Method of $BaOLa_2O_3 4TiO_2$(=$Ba_{4.5}La_{9.0}Ti_{18}O_{54}$)

Atoms	x	y	z	B	Occup.
Ba1	0.3106	0.0944	0.2500	0.507	0.513(20)
Ba2	0.8042	0.4086	0.7500	0.518	0.485(20)
La1	0.0540	0.2058	0.2500	0.524	0.425(13)
La2	0.4538	0.7008	0.2500	0.524	0.453(14)
La3	0.4980	0.0009	0.2500	0.524	0.442(7)
La4	0.3800	0.4028	0.2500	0.524	0.453(12)
La5	0.6192	0.5907	0.2500	0.524	0.462(13)
Ti1	0.5000	0.5000	0.0000	1.360(96)	0.500
Ti2	0.4349	0.1984	-0.0070	1.360(96)	1.000
Ti3	0.1105	0.3976	0.0039	1.360(96)	1.000
Ti4	0.1646	0.1138	0.0116	1.360(96)	1.000
Ti5	0.2620	0.3367	0.0142	1.360(96)	1.000
O1	0.1656(6)	0.1035(13)	0.2500	1.063(44)	0.500
O2	0.1452(6)	0.0944(13)	0.7500	1.063(44)	0.500
O3	0.1943(3)	0.4199(6)	0.0038(23)	1.063(44)	1.000
O4	0.2395(3)	0.1839(6)	-0.0181(18)	1.063(44)	1.000
O5	0.2748(8)	0.3200(17)	0.2500	1.063(44)	0.500
O6	0.2733(7)	0.3297(17)	0.7500	1.063(44)	0.500
O7	0.0209(4)	0.3646(6)	-0.0025(20)	1.063(44)	1.000
O8	0.4479(7)	0.2182(11)	0.2500	1.063(44)	0.500
O9	0.4390(7)	0.1864(12)	0.7500	1.063(44)	0.500
O10	0.1172(3)	0.2432(7)	0.0099(17)	1.063(44)	1.000

Table 4. Continued

Atoms	x	y	z	B	Occup.
O11	0.4860(7)	0.4885(13)	0.2500	1.063(44)	0.500
O12	0.0787(3)	0.0469(7)	0.0316(14)	1.063(44)	1.000
O13	0.3602(3)	0.2628(6)	-0.0068(20)	1.063(44)	1.000
O14	0.4728(4)	0.3470(7)	-0.0314(14)	1.063(44)	1.000
O15	0.4052(4)	0.0508(6)	0.0325(16)	1.063(44)	1.000
O16	0.3118(3)	0.4656(2)	0.0074(20)	1.063(44)	1.000
O17	0.1006(6)	0.4135(12)	0.2500	1.063(44)	0.500
O18	0.1031(7)	0.3859(13)	0.7500	1.063(44)	0.500

Table 5. Calculated Bond Valences of $BaOLa_2O_34TiO_2$ and $BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2O_34TiO_2$

Atom	$BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2O_34TiO_2$			$BaOLa_2O_34TiO_2$		
	X-ray	Neutron	Combined	X-ray	Neutron	Combined
Ba1	2.57	2.98(10)	2.25(4)	2.51	1.93(3)	2.03(2)
Ba2	2.11	2.42(5)	1.87(3)	1.54	2.15(4)	2.19(3)
La1	4.42	3.49(9)	2.86(4)	3.29	2.90(4)	3.10(4)
La2	2.38	4.25(12)	3.48(6)	2.56	2.99(5)	3.14(3)
La3	3.34	3.77(9)	3.02(5)	2.43	2.79(4)	2.79(3)
La4	3.45	3.65(9)	2.91(5)	3.25	2.68(4)	2.98(4)
La5	3.15	3.57(9)	3.02(5)	2.26	3.04(5)	2.96(3)
Ti1	5.23	5.20(8)	4.17(6)	4.72	4.04(4)	4.18(4)
Ti2	3.40	4.93(17)	3.92(5)	3.97	3.97(9)	3.93(3)
Ti3	4.32	5.11(17)	3.99(5)	4.46	4.21(9)	4.11(3)
Ti4	4.18	5.13(16)	4.13(6)	3.84	3.94(9)	4.10(3)
Ti5	3.53	4.87(17)	4.04(9)	3.83	3.64(8)	3.86(3)
O1	2.10	2.18(10)	1.91(3)	2.34	1.79(6)	2.27(2)
O2	1.77	2.80(12)	1.97(4)	1.49	2.08(7)	1.71(2)
O3	2.32	2.46(10)	2.19(6)	2.09	2.00(5)	2.11(3)
O4	2.14	3.08(12)	2.24(6)	2.21	2.11(5)	2.10(3)
O5	2.13	2.94(15)	2.03(4)	2.28	1.45(5)	2.24(2)
O6	1.71	1.74(9)	1.66(3)	1.36	2.13(7)	1.43(2)
O7	1.99	2.39(8)	1.87(4)	1.77	1.82(4)	1.82(2)
O8	1.80	2.23(10)	1.79(3)	1.72	1.74(5)	1.75(2)
O9	2.15	2.96(16)	2.12(3)	2.12	2.29(9)	2.13(1)
O10	2.25	3.32(14)	2.21(5)	2.13	2.25(6)	2.25(3)
O11	2.04	2.45(5)	1.93(3)	1.99	2.03(3)	1.97(2)
O12	2.13	2.35(7)	2.13(4)	1.97	2.01(3)	2.04(2)
O13	2.65	2.43(7)	1.75(4)	2.10	1.92(5)	1.80(2)
O14	2.01	2.43(7)	2.03(4)	1.83	1.87(4)	1.96(3)
O15	2.09	2.06(9)	2.07(4)	2.00	1.87(5)	1.98(2)
O16	2.22	2.53(10)	2.08(6)	2.23	2.05(5)	2.12(2)
O17	1.98	2.20(9)	1.91(3)	2.19	1.41(4)	2.05(2)
O18	2.13	2.65(12)	2.10(3)	1.78	2.70(8)	1.83(2)
<r1>rms*	0.445	0.753	0.169	0.352	0.249	0.184

*global instability parameters <r1>rms

계산하고, 이 계산치가 각 이온의 실제 원자가(formal valence Vi)로부터 얼마나 벗어나는가를 계산함으로써 판단할 수 있다. Table 5에 나타낸 "bond valence"는 정밀화된 결정구조로부터 계산된 것으로, 다음 식과 같이

계산된다.[14]

$$B\,V_i = \sum_j S_{ij} = \sum \exp\left(\frac{r'_o - r_{ij}}{B}\right) \quad (1)$$

BV_i는 i이온의 bond valence, r'_o는 각 이온들에 대한 실험 및 계산값, B=0.37, r_{ij}는 ij 이온간 거리이다. Table 5에서 'global instability index' rms(r1)에서 r1=($\sum_j S_{ij} - V_i$)이다. r1은 각 이온들의 bond valence $\sum_j S_{ij}$가 실제원자가 (formal valence) Vi로부터 벗어나는 정도를 나타내는 것으로, 벗어나는 정도가 작을수록 정밀화 결과의 신뢰도가 높다. 'global instability index'는 x-선 데이터가 전체적으로 큰 값을 나타내었고, 'combined법'에 의한 경우가 가장 작은 값을 나타내었다. 그러나 중성자 회절 데이터의 경우 일정 경향을 나타내지 않았다. Ti이온들의 bond valence 값은 x-선회절의 경우 formal charge 4로부터 벗어나는 (deviation) 폭이 크나, 'combined'의 경우는 formal charge에서 크게 벗어나지 않음을 보여준다. 이같이 'combined' 법에 의해 계산된 결정구조가 신뢰도가 높은 것은 X-선회절의 경우 양이온과 산소이온의 원자 산란인자 차이가 커서 양이온의 위치 정밀화에 더 유리한 반면, 중성자의 경우 산소이온의 산란강도가 커 산소 위치의 정밀화에 유리하게 작용하였기 때문인 것으로 판단된다.

Table 3의 'R'값과 table 5의 bond valence를 비교해 보면, 'global instability index'가 크더라도 Rwp는 낮은 값을 보이는 경우가 있다. 이것은 정밀화된 결정구조의 신뢰도를 단순히 'R'값만으로 판단하는 것보다 'valence sum rule'을 병행하는 것이 바람직함을 보여준다. Table 6에는 B(NY)T구조를 x-선과 neutron 회절데이타로부터 정밀화된 결정구조에서 유전체의 유전상수 온도계수 ($\tau_{\varepsilon y}$)와 가장 밀접한 관계를 갖는 Ti-O결합의 일부(결합거리가 짧아 문제가 되는 결합)을 발췌하여 정리하였다. x-선의 경우 일부 Ti-O의 결합길이가 1.8 Å미만의 비정상적으로 짧은 것이 다수 나타난다. 이것은 이들 정밀화에 문제점이 있음을 뜻하며, 이런 문제점은 Table 2에서도 지적한 바 있다. 중성자의 경우 비정상적으로 짧은 결합길이의 수가 감소하고, 'combined'의 경우 모든 결합길이가 1.8 Å이상으로 증대되었다. 이는 'combined'법의 정밀화 결과가 가장 신뢰도를 갖는 것을 의미한다.

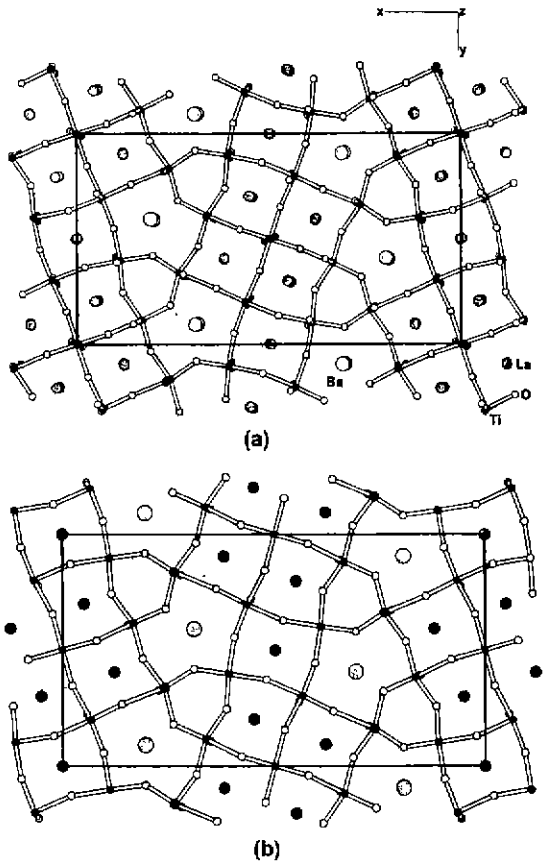

Fig. 2. Refined crystal structure of the BLT (a) superlattice structure (Pnam, c=7.7526 Å) (b) fundamental lattice structure (Pbam, c=3.877 Å)

Fig. 2(a)는 BLT재료의 초격자(superlattice) 정밀화 구조를 c축을 따라 내려다 본 것이고, Fig. 2(b)는 기본 격자구조 (c≒3.8 Å)를 나타내었다. 초격자는 Ti-O6 팔면체의 변형과 tilting에 의해 산소변위가 발생하고, 이들 산소에 의해 같은 z-layer에 있는 Ba, La 등이 이동함으로써 발생한다.

4. 고 찰

Ohsato등은[3] $Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$에서 $0.3 \le x \le 0.7$범

Table 6. Selected Ti-O Bond Lengths of B(NY)T (Å)

	Ti1-O12	Ti2-O13	Ti3-O10	Ti4-O4	Ti5-O3	Ti5-O4
X-ray	1.813	1.578	1.932	1.832	1.753	1.960
Neutron	1.865	1.895	1.694	1.837	1.832	1.810
Combined	1.892	1.887	1.951	1.911	1.815	1.826

위에서 x가 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수 τ_f가 -쪽으로 감소함을 보고한 바있고, 그 원인을 이온반경이 작은 Sm^{+3}의 증가에 따라 공공(vacancy)이 증가하고, Ti-O6 팔면체의 수축(shrinkage)이 발생하기 때문인 것으로 추측하였다. 이 재료의 단위정에는 x=0인 경우 Ba와 Sm의 자리가 모두 14개이나 x가 증가함에따라 전하중성(charge neutrality)을 유지하기 위해서는 이들 자리의 일부가 공공으로 남게된다. 또한, Mizuta등도[8] $(Ba_{6-3x}Sm_{8+2x})\alpha Ti_{18-y}Al_yO_{54}(\alpha=1+y/36)$에서 y의 증가에 따라 τ_f가 -쪽으로 감소하는 원인을 Al의 치환에 따라 Ti-O6 팔면체가 tilting되기 때문일 것으로 예상하였다. 그러나 기존 연구들에서는 산소팔면체의 tilting 혹은 수축(shrinkage)이 어떤 형태로 발생하는지에 대해서 분석한 바 없다.

복합페롭스카이트계에서 Ti-O6 팔면체의 tilting과 유전상수의 온도계수 τ_{ε_r}와의 관계를 조사한 연구[15]에 의하면 'no-tilting'영역에서는 구조허용인자(tolerance factor)가 감소함에 따라 τ_{ε_r}도 감소하여 'antiphase tilting'영역에 도달할 때 최소값을 갖는다. 구조허용인자가 더 감소함에 따라 τ_{ε_r}은 다시 +쪽으로 증가하여 'inphase'와 'antiphase tilting'을 동시에 나타내는 구조에서 최대값에 도달한다. $BaORe_2O_3 4TiO_2$(Re=La, Nd, Y)의 결정구조는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 페롭스카이트 블록이 중심을 이루고 있어, 복합페롭스카이트계에서 관찰되는 팔면체 tilting과 온도계수와의 관계가 본 유전체계에도 적용될 가능성이 크다. Fig. 2(a)은 BLT의 정밀화 구조의 (001)면을 c-축으로 내려다본 것으로서 Ti-O6 육면체가 a-b면 상 및 c-축을 따라 tilting되어 있음을 보여준다. 즉, Fig. 3에 나타낸 바와 같이 c축을 따른 팔면체 꼭지점 산소들 즉, O5, O6, O8, O9, O17들이 a-b면상에서 정상적인 팔면체 위치로부터 심하게 변위(displaced)되어 있음을 알 수 있다. 이런 변위는 Glazer등[16]이 제시한 tilting기구와는 다르며, 꼭지점 산소들이 a-b plane상에서 이동함으로써 찌그러진(crumpled) 팔면체 형태가 된다. Ti-O6팔면체의 찌그

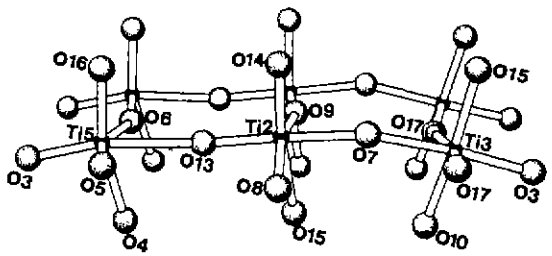

Fig. 3. Selected Ti-O6 octahedrons from Fig. 1(a) showing the oxygen displacements and tilting.

Table 7. Bond Angles in Ti-O6 Octahedrons of $BaOLa_2O_3 4TiO_2$ and $BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2O_3 4TiO_2$

Bond Type	Bond angle (degree)	
	$BaOLa_2O_3 4TiO_2$	$BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2O_3 4TiO_2$
O11-Ti1-O11	179.97(26)	179.97(47)
O12-Ti1-O12	180.00(80)	179.97(14)
O14-Ti1-O14	180.00(89)	180.00(13)
O7-Ti2-O13	176.46(82)	176.21(13)
O8-Ti2-O9	168.62(17)	163.36(34)
O14-Ti2-O15	173.92(83)	171.90(12)
O3-Ti3-O7	176.54(80)	167.75(13)
*O10-Ti3-O15	170.76(82)	173.41(12)
O17-Ti3-O18	168.53(14)	167.10(31)
O1-Ti4-O2	164.61(18)	164.41(39)
O4-Ti4-O12	175.13(77)	166.89(12)
*O10-Ti4-O16	161.82(67)	163.32(14)
O3-Ti5-O13	166.70(71)	166.37(13)
*O4-Ti5-O16	158.02(64)	161.00(16)
O5-Ti5-O6	161.76(14)	156.85(33)

*O-Ti-O bonds around the pentagon-channels in a-b plane

러짐에 의해 B(NY)T 경우 c축의 길이가 일반적인 페롭스카이트의 c축 길이보다 매우 짧아진다(≒2×3.831 Å). 반면, 희토류 이온반경이 큰 BLT 경우는 c축이 증가하나(≒2×3.876 Å) Ti-O6팔면체의 'crumpled' 형태는 그대로 유지된다.

BLT와 B(NY)T의 정밀화 결정구조에서 Ti-O 간의 결합길이를 살펴보면, 두 시료는 큰 차이를 나타내지 않는다. 이것은 Table 5의 'bond valence' 값으로부터 확인된다. Table 7은 Ti-O6팔면체 내의 O-Ti-O 간의 결합각도 변화를 보여준다. c축으로 놓여져 있는 O-Ti-O의 결합각도(bond angle)는 B(NY)T가 BLT보다 항상 작음을 보여준다. a-b면상에서도 O-Ti-O 결합각도는 Ba-이 채워진 pentagon-channel 주위의 일부 결합들을 (*로 표시된 결합각도) 제외하면 B(NY)T가 작다. Table 8은 Ti-O6팔면체들 사이의 tilting각도를 정리한 것으로서 tilting각도 즉, 180o로부터 벗어나는 정도는 BLT보다 B(NY)T가 대부분 크다. a-b면상에서 일부 tilting각도가 B(NY)T보다 BLT에서 큰 것이 관찰되나 (*로 표시된 결합각) 이 결합은 pentagon-channel 주위의 산소팔면체들로서 Ti-O6팔면체가 규칙적 배열을 유지하지 못하는 영역이다.

Colla[9]등은 유전상수의 온도계수 τ_{ε_r}를 물리적으로 독립적인 의미를 갖는 항들로 나누어 다음과 같은 식으로 나타내었다.

Table 8. Selected Tilt Angles of Ti-O6 Octahedrons of $BaOLa_2O_3 4TiO_2$ and $BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2O_3 4TiO_2$

Bond type	Angle (degree)	
	$BaOLa_2O_3 4TiO_2$	$BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_2 O_3 4TiO_2$
Ti1-O11-Ti1	159.95(12)	154.22(21)
Ti1-O14-Ti2	165.77(40)	158.99(56)
Ti1-O12-Ti4	167.21(34)	155.18(57)
Ti2-O9-Ti2	169.41(6)	165.74(13)
Ti2-O8-Ti2	158.42(12)	149.22(23)
Ti2-O15-Ti3	160.14(35)	156.99(54)
Ti3-O17-Ti3	162.39(10)	162.01(14)
Ti3-O18-Ti3	167.31(7)	158.36(20)
Ti3-O10-Ti4	150.81(38)	149.31(57)
*Ti3-O3-Ti5	137.67(35)	138.75(115)
Ti4-O1-Ti4	172.07(5)	163.42(14)
*Ti4-O4-Ti5	130.25(37)	135.57(117)
*Ti4-O16-Ti5	160.78(21)	161.69(125)
Ti5-O5-Ti5	158.01(16)	152.50(49)
Ti5-O6-Ti5	165.16(9)	159.32(42)

*Ti-O-Ti tilted bonds lying in a-b plane around the pentagon-channels

$$\tau_{\varepsilon\gamma}=\frac{1}{\alpha_m}\left(\frac{\partial\alpha_m}{\partial T}\right)_V+\frac{1}{\alpha_m}\left(\frac{\partial\alpha_m}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=A+B+C \qquad (2)$$

여기서 α_m : polarizability, V : 체적, $\varepsilon\gamma$: 상대유전상수를 뜻한다. A항이 결정구조와 관계된 것으로, 페롭스카이트에서는 이온들에 작용하는 'restoring force'가 온도 증가에 따라 커지기 때문에, 온도 증가 시 이온의 변위가 어렵게 되어, A항은 -값이 된다. 그러나 Ti-O6 팔면체가 tilting된 구조에서는 온도증가에 따라 tilting이 완화됨(relieve)으로써 이온에 작용하는 'restoring force'가 거의 일정하게 유지될 수 있다고 하였다.

본 연구에서 분석한 두 시료는 모두 Ti-O6 팔면체가 변형(distortion) 및 tilted되어 있는 텅스텐 브론즈 구조로서, 실험결과에서 논의된 바와 같이 반경이 작은 이온(Nd, Y)이 치환된 경우 Ti-O6 팔면체들의 tilting이 심하게 나타났다. 따라서, 복합 페롭스카이트계에 대해 고찰한 결정구조와 τ_ε와의 관계를 본 텅스텐 브론즈계에 적용하여 볼 때 Ti-O6팔면체의 tilting 정도가 심한 B(NY)T에서 온도 증가에 따른 polarization변화(A항)가 $\tau_{\varepsilon\gamma}$에 미치는 영향이 매우 작아 $\tau_{\varepsilon\gamma}$이 +값을 갖는 것으로 해석된다.

5. 결 론

1. $BaOLa_2O_3 4TiO_2$와 $BaO(Nd_{0.77}Y_{0.23})_4TiO_2$는 기본격자(fundamental lattice) 모델(Pbam, c축≃3.8 Å)보다 초격자 모델(Pnam, c축 7.7 Å)로 정밀화할 때 더 좋은 신뢰도 'R'을 얻었다.

2. x-선 회절 데이터로부터 양이온 위치를 정밀화하고, 중성자 데이터로부터 산소위치를 정밀화한 결정 구조가'R', 'bond valence sum rule' 및 Ti-O결합길이 측면에서 모두 가장 신뢰할 만한 결과를 나타내었다.

3. Ti-O6 팔면체의 변형(distortion)과 tilting에 의해 산소 변위가 발생하고, 이에 의해 같은 z-layer에 있는 Ba과 Re이온의 변위가 발생함으로써 초격자가 생긴다. 이온 반경이 작은 (Nd, Y)를 치환한 경우Ti-O6 팔면체의 변형과 tilting이 심화되었다.

4. 페롭스카이트 블록의 A-자리에 이온반경이 작은 원소가 치환됨에 따라 $\tau_{\varepsilon\gamma}$이 +값으로 변화하는 경향은 tilted 구조를 갖는 복합페롭스카이트에서 $\tau_{\varepsilon\gamma}$과 tolerance factor와의 관계와 일치한다. 텅스텐 브론즈 구조에서도 Ti-O6 팔면체의 변형과 tilting이 재료의 온도계수를 지배하는 주인자로 작용하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육부의 기초과학 연구소 학술연구 조성비 (BSRI-96-2459)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 河島俊一郎, "總論 : マイクロ波誘電體材料の 研究開發の 動向," エレクトロニク・ヒテミクス, (9), 4~10 (1993).
2. D. Kolar, Z. Stadler, S. Gaberscek and D. Suvorov, "Ceramic and Dielectric Properties of Selected Compositions in the $BaO-TiO_2-Nd_2O_3$ System," *Ber. Dt. Keram. Ges.*, **55**, 346-350 (1987).
3. H. Ohsato, T. Ohhashi, H. Kato, S. Nishigaki and T. Okuda. 'Microwave Dielectric Properties and Structure of the $Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti18O_{54}$ Solid Solutions," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 187-191 (1995).
4. J. Takahashi, T. Ikegami and K. Kageyama, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **74**, 1868-1872 (1991).
5. R.G. Mateeva, M.B. Varfolomeev and L.S. Ilyuschenko, "Refinement of the Composition and Crystal Structure of $Ba_{3.75}Pr_{9.5}Ti_{18}O_{54}$," *Russian J. of Inorganic Chemistry*, **29**, 17-19 (1984).
6. D. Kolar, S. Gaberscek and B. Volavsek, "Synthesis and Crystal Chemistry of $BaNd_2Ti_3O_{10}$, $BaNd_2Ti_5O_{14}$ and $Nd_4Ti_9O_{24}$," *J. Solid State Chem.*, **38**, 158-164 (1981).
7 T. Jaakola, A. Uusimaki, R. Rautiaho and S. Leppavuori, "Matrix Phase in Ceramics with Composition near $BaO \cdot Nd_2O_3 \cdot 5TiO_2$," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **69**,

C234-C235 (1986).
8. M. Mizuta, K. Uenoyama, H Ohsato, S. Nishigaki and T. Okuda, "Formation of Tungsten Bronze-type $(Ba_{6-3x}Sm_{8+2x})\square Ti_{18-y}Al_yO_{54}$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5065-5068 (1996).
9. E.L. Colla, I.M. Reaney and N. Setter "Effect of Structural Changes in Complex Perovskites on the Temperture Coefficient of the Relative Permittivity," *J. Appl. Phys.*, **74**(5), 3414-3425 (1993).
10. R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss and C. O. Paiva-Santos, "User's Guide to Program DBWS-9411, School of Physics," Georgia Institute of Technology (1995).
11. Juan Rodriguez-Carvajal, Lab. Leon Brillouin (CEA-CNRS), "Short Reference Guide of the Program Fullprof." Based on the Original Code Provided by D. B. Wiles, R.A. Young and A. Sakthivel (1997).
12. F. Azough, P. Setasuwon and R. Freer, in "Materials and Processes for Wireless Communications," Edited by T. Negas and H Ling, Ceramic Transaction, **53**, 215 (1995).
13. R.A. Young, The Rietveld Refinements, pp.227~235, International Union of Crystallography, Oxford University Press. Oxford (1994).
14. D. Brown and D. Altermatt, "Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crastal Structure Database," *Acta Cryst.*, **B41**, 244-247 (1985).
15. I.M. Reaney, E.L. Colla and N. Setter, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 3984-3987 (1994).
16. A.M. Glazer, "Simple Ways of Determining Perovskite Structures," *Acta Cryst.*, **A31**, 756-762 (1975).