

## Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>의 결정구조와 유전특성

백남석 · 이현식\* · 조남웅\*\* · 박 성 · 이병하

명지대학교 무기재료공학과

\*삼성코닝(주)

\*\*산업과학기술연구소

(1995년 8월 10일 접수)

### Microstructure and Dielectric Properties of Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>

Nam-Seok Baik, Hun-Sik Lee\*, Nam-Woong Tho\*\* Sung Park and Byung-Ha Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myongji Univ.

\*Sam Sung Corning Co., Ltd.

\*\*Reaserch Institute of Industrial Science & Technology

(Received August 10, 1995)

#### 요 약

수산염법으로 합성된 단일상의 Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub> 시료분말의 X-선 회절무늬에 대해서 Rietveld법을 사용하여 결정구조를 해석하였다. 구조해석 결과 Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>의 단위격자는 triclinic 구조를 하고 있으며 a=7.45868, b=14.06719, c=13.33268 Å, α=89.8737, β=79.4507, γ=84.4615°의 값을 얻을 수 있었고, 최종의 신뢰인자 (R)값은 R<sub>w</sub>=10.90, R<sub>i</sub>=1.78이었다. 이때 Ti site에 Zr이 치환되어 완전고용체를 이루는 것을 확인할 수 있었다. 즉, X-선 회절에서의 측정강도와 계산강도의 편차가 10% 이하로서 양질의 결정구조 해석이 되었음을 알 수 있었다. ZrO<sub>2</sub>를 4.8 mol% 첨가하여 합성한 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>의 유전특성값은 5.42 GHz에서 K=40.49, Q=4621로서 우수한 마이크로파유전재료로서 사용할 수 있다.

#### ABSTRACT

A single phase Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub> was prepared by the oxalate method from aqueous solution of BaCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, and ZrOCl<sub>2</sub>. The structure analysis has been carried out by Rietveld analysis method at room temperature. Powder X-ray data of Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub> was indexed with the triclinic lattice (a=7.4587 Å, b=14.0672 Å, c=13.3327 Å, α=89.87, β=79.45, γ=84.46). The R (Residual) values of structure refinement were in a range between 10.00 and 8.00. This analysis proved that the added Zr occupied Ti sites in the structure of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>. Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub> has excellent dielectric properties (dielectric constant K=40.49 at 5.42 GHz, Q=4621) so that it can be used as good microwave dielectric materials.

**Key words:** Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>, Rietveld analysis, Microwave dielectric materials

#### 1. 서 론

최근 마이크로파 유전체재료로서 주목을 받고있는 BaO-TiO<sub>2</sub>계 화합물에는 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub><sup>1)</sup>, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>1)</sup>, BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub><sup>1)</sup> 및 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub><sup>2-4)</sup> 등 여러가지 화합물들이 존재하고 있는 것으로 Tillmanns, Negas, Roth, Lukaszewicz, Jonker 등에 의해 보고되었다<sup>1-4)</sup>. 특히 O'Bryan 등은 BaO-TiO<sub>2</sub>계 마이크로파 유전체재료중에서 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>가 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>보다 훨씬 뛰어난 마이크로파 유전특성을 가지

고 있는 것으로 보고하였다<sup>5,6)</sup>. Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>은 Jonker와 Kwestro에 의해 처음 보고되었으며, 높은 유전상수와 낮은 공진 주파수의 온도계수(τ) 및 낮은 유전손실(Q)의 우수한 특성을 갖는 마이크로파 유전체 재료로 알려져 있다<sup>5-7)</sup>. Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 조성은 BaO-TiO<sub>2</sub>의 2성분계의 Ti-rich 영역중 80% 이상의 영역에 존재하며, 안정한 화합물을 합성하기 곤란하여 ZrO<sub>2</sub> 혹은 SnO<sub>2</sub>를 소량 치환하여 고용체를 생성시킴으로써 단일상의 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>을 합성할 수 있는 것으로 보고 되어져 있다<sup>8)</sup>.

이들의 결정구조에 있어서는 대칭성이 낮고, 조성에 따라 다양한 격자변화를 하는 것으로 알려져 있으나, 복잡한 결정구조로 인하여 아직도 밝혀지지 않은 부분들이 많이 남아있다.  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 에 있어서 Ti는 octahedron의 중심에 위치하고, O는 octahedron의 corner에 위치한다. 그리고 Ba와 O는 hexagonal closed packing에 의한 구조를 갖는다<sup>8)</sup>. O'Bryon 등의 단결정에 의한  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 결정구조에 의하면 결정계는 monoclinic(space group P21/m)이고,  $a=14.815 \text{ \AA}$ ,  $b=14.283 \text{ \AA}$ ,  $c=7.109 \text{ \AA}$ ,  $\beta=98.37^\circ$ ,  $V=1.4886 \text{ nm}^3$ 라고 보고되었다<sup>9,10)</sup>. 그러나 Tillmanns, Hofmeister, Baur에 의한  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 결정구조는 triclinic(space group P1)이며,  $a=7.471(1) \text{ \AA}$ ,  $b=14.081(2) \text{ \AA}$ ,  $c=14.344(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=89.94(2)^\circ$ ,  $\beta=77.43(2)^\circ$ ,  $\gamma=84.45(2)^\circ$ 이다<sup>11)</sup>. 또한 이들은 O'Bryon 등의 연구자들이 monoclinic symmetry가 있다고 본 것은 twinning 결정으로 해석한 결과라고 보고하였다.

본 연구에서는 마이크로파 유전체재료로 사용되는 중유전율 재료인 BaO-TiO<sub>2</sub>계 화합물중에서 가장 뛰어난 특성을 가진 것으로 보고되어진  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 에서 Ti<sup>4+</sup> site에 Zr<sup>4+</sup> ion이 치환된  $Ba_2(Ti_{18/472}Zr_{0/528})O_{20}$ (ZrO<sub>2</sub> addition : 4.8 mol%)를 수산염법으로 합성한 후, 소결하여 X-선 분말회절법(Rietveld Method)을 사용하여 결정구조를 해석하였다. 또한  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 과  $Ba_2(Ti_{18/472}Zr_{0/528})O_{20}$ 의 유전특성을 측정분석하여, Zr<sup>4+</sup> ion의 치환으로 인한 유전특성의 변화를 조사하려는 목적으로 진행되었다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 액상법인 수산염법으로 4.8 mol%의 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하여 보다 낮은 온도에서 단일상의  $Ba_2(Ti_{18/472}Zr_{0/528})O_{20}$ 을 합성하고자 하였다. 본 연구의 합성에 있어서 출발 원료는 BaCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, 및 ZrOCl<sub>2</sub>의 수용액을 사용하였고, 침전제와 pH 조절제로는 oxalic acid(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)와 NH<sub>4</sub>OH를 사용하였다.

BaCl<sub>2</sub> : TiCl<sub>4</sub> : ZrOCl<sub>2</sub> = 18.2 : 77.0 : 4.8의 몰비로 혼합된 수용액을, 몰수의 합의 1.2배인 oxalic acid 수용액을 80°C로 유지시킨 수용액에, drop by drop으로 적하하여 5시간 동안 교반하였다 이것을 실온으로 냉각한 다음 암모니아수를 첨가하여 침전물을 얻었다. 이와 같이 생성된 침전물을 Cl<sup>-</sup> ion이 검출되지 않을 때까지 충분히 수세 여과한 후 90°C로 유지된 건조기에 넣고 향량이 될 때까지 건조하였다. 또한 건조된 침전분말이 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>로 분해가 완전히 끝나 Ba-Ti-O 화합물로 존재하는 온도인 800°C에서 1시간 하소하였다.

하소분말을 800 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1차 성형한 후, CIP를 사용하여 3000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 2차 성형하여, 대기중 1350°C에서 2시간 소성하였다. 100 MHz에서의 유전특성을 측정하기 위해 제조된 시편에 Ag 60%의 Silver paste를 이용하여 Silver printing한 후 LCR meter (HP4274A, Hewlett Packard)를 이용하여 유전율과 Q값을 측정하고 정전용량의 온도계수( $\tau_c$ )는 온도범위가 -25 ~ 85°C인 test chamber로 측정하였다. 또한 마이크로파에서의 유전특성은 유전체 공진법을 이용한 network analyzer(HP8757A, Hewlett packard)를 이용하여 5 GHz에서 측정하였다.

또한 이 소결 시편을 agate 유발내에서 10 μm 이하로 미분쇄하여 분말 X-선 회절 장치인 RIGAKU사의 RINT 2000으로 합성된 화합물의 동정과 X-선의 회절강도를 측정하였다. X-선 발생을 위한 전압과 전류는 50 kV, 300 mA로 하고, Cu의 Target과 filter로 Ni 급속박판을 사용하여 Cu-Kα(1.5414 Å)의 X-선원을 얻었다. X-선 주사는 step scan으로  $2\theta=0.02^\circ$ 의 간격에서 1초동인의 석산강도를 측정하였다. 측정된 회절강도를 Izumi<sup>17)</sup>가 개발한 RIETAN(RIETveld ANalysis)의 프로그램으로 Mac Quadra 700 PC를 사용하여 결정구조해석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. X선회절분석에 의한 결정구조 해석

Fig. 1은 수산염법으로 ZrO<sub>2</sub>를 4.8 mol% 첨가하여 합성한  $Ba_2(Ti_{18/472}Zr_{0/528})O_{20}$  분말을 900°C, 1000°C, 1100°C 및 1200°C에서 각각 30분동안 열처리하여 얻은 시료들의 X선회절분석 결과이다. 900°C에서 1100°C까지 열처리한 경우 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>과 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>의 두상이 공존하였고, 온도가 증가함에 따라 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>은 감소, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>은 증가를 나타내다가 1200°C에서 모두 소멸하고 단일상의  $Ba_2(Ti_{18/472}Zr_{0/528})O_{20}$ 을 얻을 수 있었고, 1350°C까지 분해없이 단일상으로 존재함을 알 수 있었다.

본 연구에서 분말 X-선 회절에 의한 결정구조 해석을 위해, 합성한 시료를 1200°C에서 소결한 시편의 XRD pattern은  $Ba_2(Ti_{18/472}Zr_{0/528})O_{20}$ 의 XRD pattern, Fig. 1과 동일하였다 또한 이미 보고된  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 pattern과도 유사한 것을 알 수 있었다. 따라서 ZrO<sub>2</sub>가 4.8 mol% 치환시 XRD pattern에서 ZrO<sub>2</sub>에 의한 제2상의 peak는 발견되지 않고, peak shift가 나타나지 않으므로 해서 형성된 시료는  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 Ti site에 Zr이 치환된 완전고용체를 이루는 것으로 판단된다. 1200°C에서 소결한 XRD pattern에 있어서 monoclinic(P21/m) 결정계로 Ba<sup>2+</sup>와

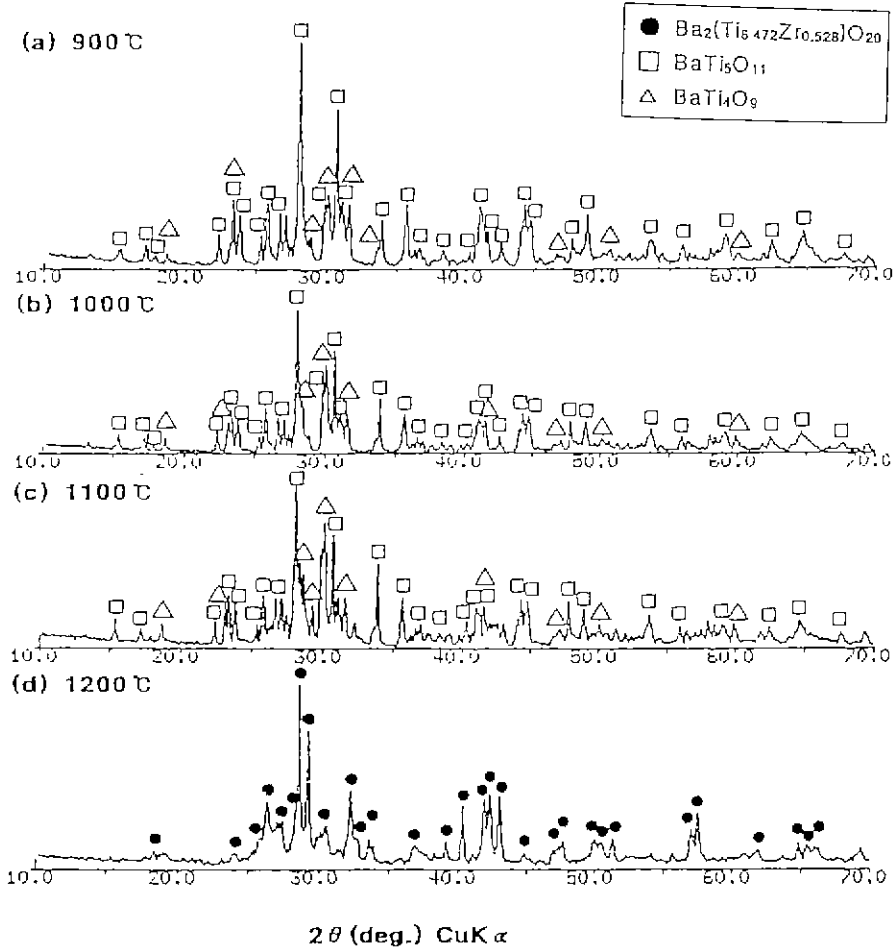


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub> (ZrO<sub>2</sub> addition 4.8 mole%) powder heat-treated at the various temperature for 30 min. in air.  
 (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C

octahedron의 O와는 close-packed array를 이루고, 4개의 Ba<sup>2+</sup>는 O를 12배위하는 위치에 점유하고, 나머지 4개의 Ba들은 11배위에 가까운 위치에 점유한다. Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>은 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>에서 Ti<sup>4+</sup>의 site에 Zr<sup>4+</sup>이 치환이 가능하며, 결정구조의 공간군은 P1이다. 공간군에 있어서 매우 낮은 대칭성을 갖으므로 그들의 X-선 회절 pattern에 있어서도 소멸칙에 의해서 소멸되는 반사가 없고 모든 지수의 면이 peak로써 관측되어 매우 복잡한 회절 pattern을 이룬다. 회절 pattern에서 관측된 peak는 근사의 면간거리를 갖는 다수의 peak의 중첩으로 이루어진다.

X-선 회절 무늬를 Rietveld 해석법은 Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>의 P1 공간군에서 Ba, Ti, Zr은 일반좌표 2r-site(x,y,z)

에 점유시켰다. 또한 Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>은 단위격자당 4개의 분자를 포함하여 Z=4의 값을 갖는다. 따라서 Ba<sup>2+</sup>는 4개의 2i-site를 점유하여, 8개가 격자내에 존재하게 된다. 천이금속(Ti,Zr)은 18개의 2i-site를 가지며, Ti<sup>4+</sup>와 Zr<sup>4+</sup>는 고용하여 같은 좌표의 2i-site에 Ti<sup>4+</sup>:Zr<sup>4+</sup>=0.9413:0.0587의 비율로 존재하고 Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>의 조성을 이룬다. 이러한 고용의 구조인자에 있어서 국부적인 Ti<sup>4+</sup> site와 Zr<sup>4+</sup> site에 평균적으로 M(=0.9413Ti<sup>4+</sup>+0.0587Zr<sup>4+</sup>)의 원자가 점유하는 것으로서 계산할 수 있다. 측정된 회절 pattern과 계산된 pattern의 차, 회절강도의 일치정도인 최종의 신뢰인자(R)값은 R<sub>wp</sub>=10.90, R<sub>p</sub>=8.50, R<sub>f</sub>=1.78, R<sub>σ</sub>=1.07%이었다. 해석 결과의 격자정수, 점유율, 원자좌표, 열진동 인자등의 값은

**Table 1.** Peak Data of X-ray Diffraction Pattern of Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub> (ZrO<sub>2</sub> addition 4.8 mole%)

Peak No.	2 Theta	FWHM	d-value	Intensity	I/I <sub>0</sub>
1	23.960	0.118	3.7109	3080	15
2	25.260	0.118	3.5228	2885	14
3	25.900	0.118	3.4372	2844	14
4	26.260	0.188	3.3909	6211	31
5	26.520	0.118	3.3582	4688	23
6	27.380	0.165	3.2547	7970	39
7	28.260	0.118	3.1553	6321	31
8	28.580	0.094	3.1207	20195	100
9	29.260	0.094	3.0497	16914	84
10	29.900	0.165	2.9859	1733	9
11	30.380	0.118	2.9398	3502	17
12	30.740	0.118	2.9062	1217	6
13	31.080	0.141	2.8751	1189	6
14	31.460	0.118	2.8413	1523	8
15	31.840	0.118	2.8082	2827	14
16	32.780	0.212	2.7298	2521	12
17	33.600	0.094	2.6650	2862	14
18	36.680	0.118	2.4480	2834	14
19	37.440	0.094	2.4001	1069	5
20	38.320	0.118	2.3469	1870	9
21	39.260	0.118	2.2929	2423	12
22	40.300	0.141	2.2361	5977	30
23	41.960	0.118	2.1514	10239	51
24	42.300	0.118	2.1349	10110	50
25	43.060	0.094	2.0989	9333	46
26	44.580	0.235	2.0308	1226	6
27	47.000	0.118	1.9317	1849	9
28	47.320	0.094	1.9194	1958	10
29	47.700	0.118	1.9050	1582	8
30	49.840	0.141	1.8281	2014	10
31	50.180	0.141	1.8165	3112	15
32	50.500	0.118	1.8058	2991	15
33	51.420	0.118	1.7756	3434	17
34	52.640	0.118	1.7373	1044	5
35	55.860	0.188	1.6445	1910	9
36	57.180	0.118	1.6097	5211	26
37	57.440	0.094	1.6030	1324	7
38	57.720	0.165	1.5959	5758	29

**Table 2.** Refined Lattice Parameters, Atomic Parameters and Temperature Parameters

Lattice Parameters		a = 7.45868 Å	α = 89.8737°	
		b = 14.06719 Å	β = 79.4507°	
		c = 13.33268 Å	γ = 84.4615°	
	x	y	z	Isotropic Thermal Parameter
BA <sup>2+</sup>	0.74749	0.05832	0.02190	0.007
BA <sup>2+</sup>	0.51504	0.24645	0.27035	0.008
BA <sup>2+</sup>	0.50396	0.25338	0.60904	0.009
BA <sup>2+</sup>	0.24420	0.44373	0.06123	0.008
M 1	0.30158	0.01275	0.23064	0.005
M 2	0.31855	0.00381	0.46401	0.005
M 3	0.25281	0.96975	0.73541	0.005
M 4	0.31685	0.51380	0.32772	0.004
M 5	0.23337	0.47238	0.55645	0.004
M 6	0.31123	0.48557	0.75667	0.005
M 7	0.01586	0.35565	0.31677	0.004
M 8	0.05138	0.34060	0.49914	0.003
M 9	0.05397	0.36451	0.70282	0.004
M 10	0.05025	0.32136	0.90080	0.004
M 11	0.67348	0.30476	0.05380	0.006
M 12	0.65744	0.33064	0.82085	0.005
M 13	0.32190	0.17580	0.07325	0.004
M 14	0.34318	0.14531	0.88363	0.004
M 15	0.92368	0.16017	0.19533	0.005
M 16	0.97807	0.14467	0.38717	0.005
M 17	0.97639	0.15579	0.59678	0.005
M 18	0.91847	0.11116	0.81623	0.005

Table 2에 나타내었다.

Fig. 2는 이들 결과를 도식적으로 나타낸 것이다. Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>의 평균적인 결정구조에 있어서(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)<sup>4+</sup>는 O를 6배위하어 Octahedron을 이루고 중심에 위치한다. 한 Octahedron 층에서 각각의 Octahedron은 면과 다면체의 정점을 위치한다. 이들 Octahedron 층이 b-축방향으로 적층하며, 층간에 Ba<sup>2+</sup>가 존재한다.

**3.2. 유전특성 측정**

Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>의 유전특성을 5 GHz에서, 온도계수의 온도범위는 -25~85°C에서 측정하였다. Table 3은 본 실험의 Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>의 측정값과 종래에 보

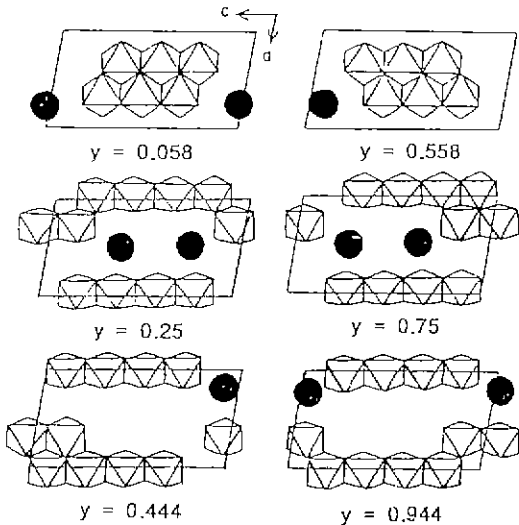


Fig. 2. Atomic arrangement in each of the close-packed layers of the P1 Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub> structure. The large black circles are Ba<sup>2+</sup> ions, and oxygen positions are represented by the corners of the polyhedra surrounding the (Ti<sub>18/172</sub>Zr<sub>0/528</sub>)<sup>1+</sup> ions.

고된 BaO-TiO<sub>2</sub>계의 유전특성값을 비교하고 있다. 일반적인 마이크로 유전체로서의 물질 특성으로 K(dielectric constant)>35~40, Q(dielectric loss)>3000, τ<sub>R</sub>=0±

Table 3. Dielectric Properties of Sintered Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub> and Compounds of BaO-TiO<sub>2</sub> System

composition	K	Q	τ <sub>c</sub>
Ba <sub>2</sub> (Ti <sub>8.472</sub> Zr <sub>0.528</sub> )O <sub>20</sub>	40	4620	-35.56
BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	38	9000	15~20
BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub>	41	4600	40
Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	37	7000	15

40 ppm/°C의 값이 요구된다. Table 3에서 알 수 있듯이 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>과 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>은 K값이 38, 37으로 중유전을 재료로써 응용이 가능한 반면, 본 실험의 Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>은 K=40.49로 고유전을 재료로서 응용성을 고려할 수 있으며, Q, τ<sub>c</sub> 값은 각각 4620, -35.56 ppm/°C로 다른 BaO-TiO<sub>2</sub>계보다 우수한 특성을 나타내어 마이크로파 유전체 재료로써 보다 더 적합한 재료로 판단된다.

#### 4. 결 론

ZrO<sub>2</sub>를 4.8 mol% 첨가하여 수산염법으로 합성된 단일상의 Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub> 시료분말의 X-선 회절무늬에 대해서 Rietveld법을 사용하여 결정구조를 해석하였다. 구조해석 결과 a=7.4586 Å, b=14.0671 Å, c=13.3326 Å, α=89.87°, β=79.45°, γ=84.46°의 값을 얻을 수 있었고,

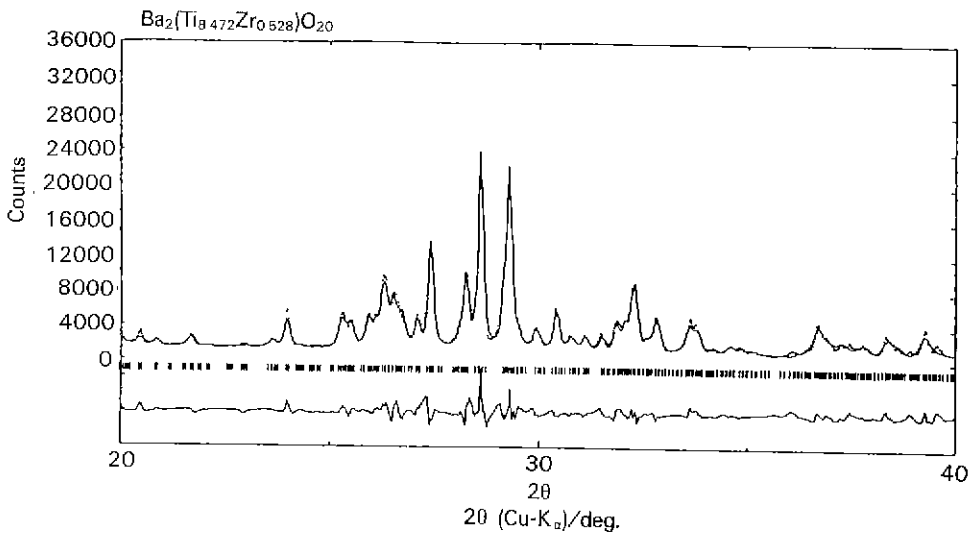


Fig. 3. X-ray diffraction pattern fitting for triclinic Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub> observed profile intensity is represented by symbol dots, and calculated one by solid line. The difference between the two intensities are plotted at the bottom of the diagram. Upper short vertical bars represent Bragg reflection positions for triclinic Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>8.472</sub>Zr<sub>0.528</sub>)O<sub>20</sub>.

최종의 신뢰인자 (R)값은  $R_{wp}=10.90$ ,  $R_1=1.78$ 이었다.

즉, X-선 회절분석에서의 측정 강도와 계산 강도의 편차가 10% 이하로서 양질의 결정구조 해석이 되었음을 알 수 있었다. 따라서 첨가된 Zr이  $Ba_2Ti_9O_{20}$  구조의 Ti site에 치환되어 완전 고용체를 이루는 것으로 판단된다.

또한 합성한  $Ba_2(Ti_{8.472}Zr_{1.528})O_{20}$ 는 유전율 40.49, Q값 4620으로 우수한 전기적 특성을 나타내어 마이크로파 유전체로서 사용할 수 있다.

## REFERENCES

1. E. Tillmanns et al., "Die Kristallstruktur Von  $BaTi_5O_{11}$ ," *Acta Cryst.*, sect.B, 25, 1444-52 (1969).
2. H.M. O'Bryan and J. Thomson, "A New BaO-TiO<sub>2</sub> Compound With Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss," *J Am. Ceram. Soc.*, 51(10), 450-453 (1974).
3. G.H. Jonker and W. Kwestroo, "The Ternary System BaO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and BaO-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(10), 390-94 (1958).
4. R.S. Rorh, T. Negas, H.S. Parker and D. Minor, "Subsolidus Phase Relation in the  $BaTiO_4$ -TiO<sub>2</sub> System," *J Solid State Chem*, 9(3), 297-307 (1974).
5. H.M. O'Bryan, J. Thomson, J.K. Plourde and D.F. Linn, " $Ba_2Ti_9O_{20}$  as a Microwave Dielectric Resonator," *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(9), 418-20 (1975).
6. H.M. O'Bryan, J. Thomson and J.K. Plourde, "A New BaO-TiO<sub>2</sub> Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss," *J Am Ceram. Soc.*, 57(10), 450-53 (1974).
7. J.K. Plourde and C. Ren, "Application of Dielectric Resonators in Microwave Components," *IEEE Trans Microwave Theory Tech.*, MTT-29, 754-70 (1981).
8. E. Tillmanns, W. Hofmeister and W.H. Baur, "Crystal Structure of the Microwave Dielectric Resonator  $Ba_2Ti_9O_{20}$ ," *J Am Ceram Soc.*, 66(4), 268-71 (1983).
9. H.M. O'Bryan, W.H. Grodkewicz and J.L. Bernsein, "Preparation and Unit-cell Parameters of Single Crystals of  $Ba_2Ti_9O_{20}$ ," *J Am. Ceram Soc.*, 63(5), 309-10 (1980).
10. P.K. Davies, and R.S. Roth, "Defect Intergrows in Barium Poly titanates," *J Solid State Chem*, 490-502 (1987).
11. E. Tillmanns, W. Hofmeister and W.H. Baur, "Crystal Structure of the Microwave Dielectric Resonator,  $Ba_2Ti_9O_{20}$ ," *J Am Ceram Soc.*, 66(4), 268-71 (1983)