

## Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 마이크로파 유전특성

김응수<sup>†</sup> · 천병삼 · 방규석\* · 김준철\*

경기대학교 재료공학과

\*전자부품 연구원 고주파재료 연구센터

(2001년 6월 18일 접수; 2001년 7월 5일 승인)

## Microwave Dielectric Properties of Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics

Eung Soo Kim<sup>†</sup>, Byung Sam Chun, Kyu Seok Bang\* and Jun Chul Kim\*

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

\*High Frequency Materials Research Center, KETI, Pyungtaek 451-865, Korea

(Received June 18, 2001; Accepted July 5, 2001)

### 초 록

Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>계에 대하여 소결 온도 변화(1200°C~1400°C) 및 Nd<sup>3+</sup>의 치환량 (0.15 ≤ x ≤ 0.51)에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 동일 조성의 경우 소결 온도 변화에 따라 Qf(Q=1/tanδ, f=frequency)는 밀도 증가에 의해 다소 증가되었으나, 유전상수(K)는 커다란 변화가 없었다. 소결 온도가 동일한 경우 Qf는 x=0.42 조성까지는 증가하였으나, x=0.51 조성에서는 상대 밀도와 결정립 크기의 감소로 인해 감소하였다. Nd<sup>3+</sup>의 치환량이 증가함에 따라 A-자리의 평균 이온 반경의 세제곱에 비례하여 유전상수(K)는 감소하였고, 공진주파수의 온도계수(TCF)는 tolerance factor(t)와 A-자리 결합원자의 감소로 급격히 감소하였으나, 이차상 TiO<sub>2</sub>의 영향으로 x=0.3 이상에서는 증가하였다.

### ABSTRACT

Microwave dielectric properties of Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub> system were investigated as a function of sintering temperature (1200°C~1400°C) and Nd<sup>3+</sup> content (0.15 ≤ x ≤ 0.51). Qf (Q=1/tanδ, f=frequency) value was slightly increased with the increase of a density. However dielectric constant (K) did not change remarkably with the sintering temperature. For the specimens sintered at the same sintering temperature, Qf value increased up to x=0.42, but decreased at x=0.51, which was due to the decrease of relative density and grain size. With increasing the Nd content, the dielectric constant decreased and was proportional to the cube of average ionic radius of A-site. The temperature coefficient of the resonant frequency (TCF) drastically decreased with the Nd<sup>3+</sup> content up to x=0.3, and then increased due to the TiO<sub>2</sub> as a secondary phase.

**Key words :** Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>, Dielectric constant, Qf, TCF, Bond valence

### 1. 서 론

최근 마이크로파 대역을 사용하는 정보통신 사용량의 급증에 따라 마이크로파 유전체 세라믹스의 요구가 증대되고 있다. 이러한 마이크로파 유전체를 실제 응용하기 위해서는 회로 소자의 소형화를 위한 높은 유전상수(K)와 공진주파수의 선택성을 높이기 위한 낮은 유전손실(tanδ), 그리고 온도 변화에 대한 공진주파수의 안정화를 위해 낮은 공진 주파수 온도계수(TCF)가 요구되어진다. 특히 최근에는 회로 소자의 소형화를 위한 높은 유전상수(K)를 갖는 유전체에 대한 관심이 고조되고 있는데, CaTiO<sub>3</sub><sup>1)</sup>는 강유전체인 BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>등과는 달리 상온에서 상유전체로 170의 높은 유전

상수(K)를 갖지만 공진주파수의 온도계수(TCF)가 +800 ppm/°C로 매우 높아 이를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, (Ca<sub>1-x</sub>Ln<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub>계의 Ca<sup>2+</sup> 자리에 Ln<sup>3+</sup>(La, Sm, Nd)을 치환하여 Ca<sub>0.5</sub>La<sub>0.33</sub>TiO<sub>3</sub><sup>2)</sup> (K=95, Qf=25000 GHz, TCF=300 ppm/°C), Ca<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>TiO<sub>3</sub><sup>3)</sup> (K=108, Qf=17200 GHz, TCF=270 ppm/°C), 그리고 Ca<sub>0.4</sub>Sm<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub><sup>4)</sup> (K=94.5, Qf=14900 GHz, TCF=120 ppm/°C)의 마이크로파 유전특성이 각각 보고되었으며, 이와 같은 마이크로파 유전체 재료의 특성 향상을 위한 연구와 함께 유전 특성의 변화 원인을 규명하고 제어하기 위한 연구도 활발히 진행되어 Reaney등<sup>5)</sup>은 복합페로스카이트의 tolerance factor(t)가 결정 구조내에서 산소팔면체(oxygen octahedral)의 tilting에 영향을 주어 TCF가 변화한다고 보고하였다. 또한, ABO<sub>3</sub> 페로스카이트 화합물의 마이크로파 유전특성은 결정 구조에서

<sup>†</sup>Corresponding author : eskim@kuic.kyonggi.ac.kr

이온간의 결합력과 단위 격자의 부피에 크게 의존하며,<sup>6)</sup> 최근 들어 일반적인 이온들의 원자기를 대신하여 결합 원자가 (bond valence) 개념이 고체 화학 분야에 광범위하게 사용되고 있으며, 결합 원자가(bond valence)<sup>7)</sup>는 ABO<sub>3</sub>계 페로스카이트 화합물내에서 이온들이 실제 주변의 이온들과 결합하고 있을 때의 원자기를 나타낸 것으로 이온간의 거리만의 함수이기 때문에 결정내의 결합길이(bond length)와 결합강도(strength)를 해석하고 예측할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>계중 상대적으로 유전상수(K)가 높고, 소결 후 산소분위기에서 서냉하지 않아도 되는 Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>계에서 Nd<sup>3+</sup> 치환량 변화 및 1200°C~1400°C 범위에서 소결 온도 변화에 따른 마이크로파 유전특성과 이온 분극율 및 A-자리 결합원자가 사이의 관계를 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 출발 물질로 고순도의 CaCO<sub>3</sub>(99.0%), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%), TiO<sub>2</sub>(99.0%)를 사용하였고, 시편의 제조는 일반적인 산화물 혼합법을 사용하였다. Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.51)를 조성별로 칭량하여 증류수를 용매로 하고 지름이 10 mm인 안정화 지르코니아 구석을 사용하여 24시간 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말의 하소는 300°C/h의 승온 속도로 1100°C에서 3시간동안 하소하였고, 하소된 분말을 24시간동안 습식 분쇄하여 건조한 후, 지름이 10 mm인 몰드를 사용하여 700 kg/cm<sup>2</sup>으로 1차 성형한 후 1450 kg/cm<sup>2</sup>로 등압 성형하였다. 성형된 시편은 300°C/h의 승온 속도로 1250°C~1400°C에서 4시간동안 소결한 후 노냉하였다.

하소 후의 생성물 및 미반응 물질의 존재 여부를 확인하고 소결 후 존재 상 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석(Rigaku Co., Japan)을 행하였다. 표준시료로 Si 분말을 균일하게 혼합한 후 X선 회절 분석을 하여 소결 시편의 격자 상수<sup>8)</sup>를 구하였고, 밀도는 ASTM C373-72을 이용하여 측정하여 상대밀도를 계산하였다. 소결 시편을 SiC 연마지(#800~#1500)로 순차적으로 연마한 후 1.0 μm의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 최종 연마하고 초음파 세척기로 세척한 후 1200°C~1250°C 범위에서 30분간 열에칭(thermal etching)하였다. 소결 시편의 결정립 크기와 2차상의 생성 여부를 관찰하기 위해서 연마면에 대하여 SEM(Jeol, JSM 820, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결 시편의 유전상수(K)와 Qf는 4~6 GHz에서 resonant post method를 사용하여 측정하였고, 공진주파수의 온도계수(TCF)는 cavity 법으로 9~11 GHz에서 25°C~80°C의 온도 범위에서 측정하였다. 유전 분극율의 측정치(α<sub>obs.</sub>)와 이론치(α<sub>theo.</sub>)는 각각 Clausius-Mosotti 식(식(1))과 분자가산 법칙(식(2))으로 계산하였다.<sup>9)</sup>

$$\alpha_{\text{obs.}} = \frac{V_m(K-1)}{b(K+2)} \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{theo.}}(\text{ABO}_3) = \alpha_A + \alpha_B + \alpha_O \times 3 \quad (2)$$

여기서 K는 측정된 유전 상수이고, V<sub>m</sub>은 몰 부피, α<sub>A</sub>, α<sub>B</sub>, α<sub>O</sub>는 각각 A, B, O 이온의 분극율이다. 결합원자기는 식(3)과 식(4)로 계산하였다.<sup>7)</sup>

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad (3)$$

$$v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b'] \quad (4)$$

여기서 R<sub>ij</sub>는 결합원자가 parameter이고, d<sub>ij</sub>는 i 이온과 j 이온 사이의 결합거리이며, b'은 상수로 0.37 Å이다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1300°C에서 4시간 소결 시편의 Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.51) 조성 변화에 따른 X선 회절 분석 결과이다. x=0.3 조성에서부터 TiO<sub>2</sub> 이차상이 형성됨을 알 수 있고, Ca<sup>2+</sup>(1.34 Å, C.N.=12)<sup>10)</sup> 보다 이온 반경이 작은 Nd<sup>3+</sup>(1.27 Å, C.N.=12)<sup>10)</sup>가 Ca 자리에 2x/3 mole 치환되면서 격자 상수가 변화하여 사방정(orthorhombic) 구조의 2θ=40.48°(220), 2θ=40.78°(022) 피크와 2θ=58.84°(240), 2θ=59.08°(042) 피크가 각각 정방정(tetragonal) 구조의 2θ=40.66°(220), 2θ=58.90°(240) 피크로 합쳐짐을 확인할 수 있다. 이는 Ca<sub>1-x</sub>Sm<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>계<sup>4)</sup>에서 보고되었던 구조 변화와 일치하는 결과이다.

Fig. 2는 소결온도 변화와 조성 변화에 따른 Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>계의 겉보기 밀도와 상대 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 동일 조성의 경우 1250°C~1400°C 범위의 소결온도에서

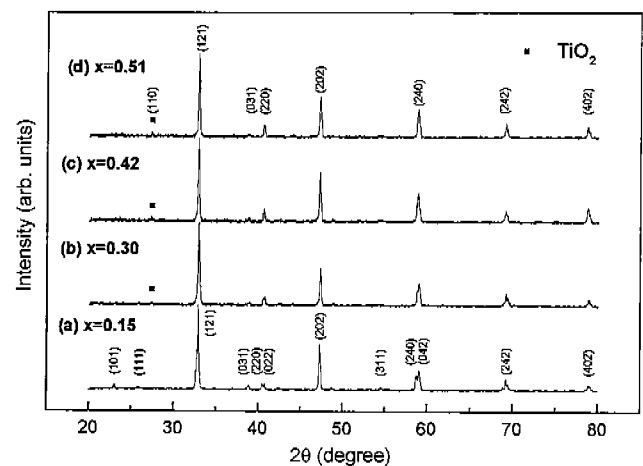


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub> specimens sintered at 1300°C for 4 h.

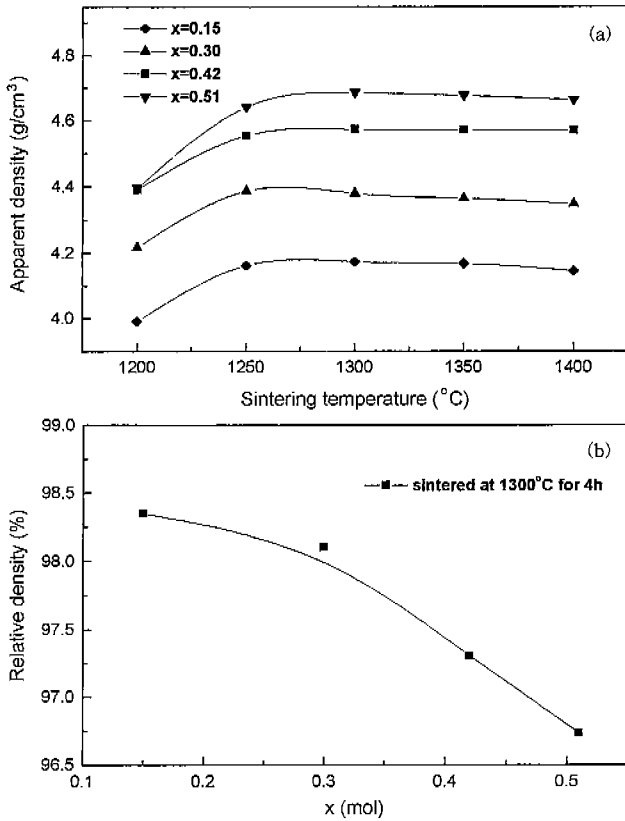


Fig. 2. Apparent density and relative density of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3})\text{TiO}_3$  specimens sintered at various temperature for 4 h : (a) apparent density and (b) relative density.

겉보기 밀도는 크게 변하지 않았으나, 소결 온도 1200°C에서는 낮은 소결 온도로 인해 치밀화가 충분히 일어나지 못해 밀도가 급격히 저하됨을 알 수 있다. 동일 소결 온도의 경우  $\text{Ca}^{2+}$  보다 상대적으로 큰 원자량을 가진  $\text{Nd}^{3+}$  치환량이 증가됨에 따라 겉보기 밀도는 증가하였다. 1300°C에서 4시간 소결한 시편의 상대밀도는 전조성 범위에서 이론 밀도의 96% 이상의 치밀한 소결 특성을 나타내었으나,  $\text{Nd}^{3+}$  치환량이 증가함에 따라 감소하였고, 이는 Fig. 3의 조성 변화에 따른 소결 시편의 미세구조 사진에서 확인할 수 있듯이  $\text{Nd}^{3+}$  치환량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 감소하였기 때문이다.

조성 변화 및 소결 온도 변화에 대한  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ 계의 마이크로파 유전특성을 Fig. 4에 나타내었다. 동일 조성의 경우 소결 온도 변화에 따라 Qf는 Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 밀도 증가에 의해 다소 증가되었으며, 1250°C~1300°C의 소결 온도 범위에서 최대값을 나타내었다. 유전상수(K)는 1250°C~1400°C의 소결 온도 범위에서는 큰 차이가 없었으며, 1200°C의 소결 온도에서는 밀도의 감소에 의해 감소되었다. 마이크로파 대역에서 유전손실을 일으키는 기구에는 결정내의 포논(phonon)의 비조화 거동(anharmonic interaction)에 의한 손실 기구, 결정내의 공공(vacancy)이나 dopant atom 등 하전을 띤 점결함에 의한 손실 기구, 그리고 결정립계, 기공, 제2상 등에 의한 유전 손실 기구가 있다.<sup>4)</sup>  $\text{CaTiO}_3$ 의  $\text{Ca}^{2+}$ 에  $\text{Nd}^{3+}$ 가 치환될 때  $\text{ABO}_3$  페로브스카이트 구조의 전자가를 맞추기 위해  $\text{Nd}^{3+}$ 는  $\text{Ca}^{2+}$  자리를 2x/3

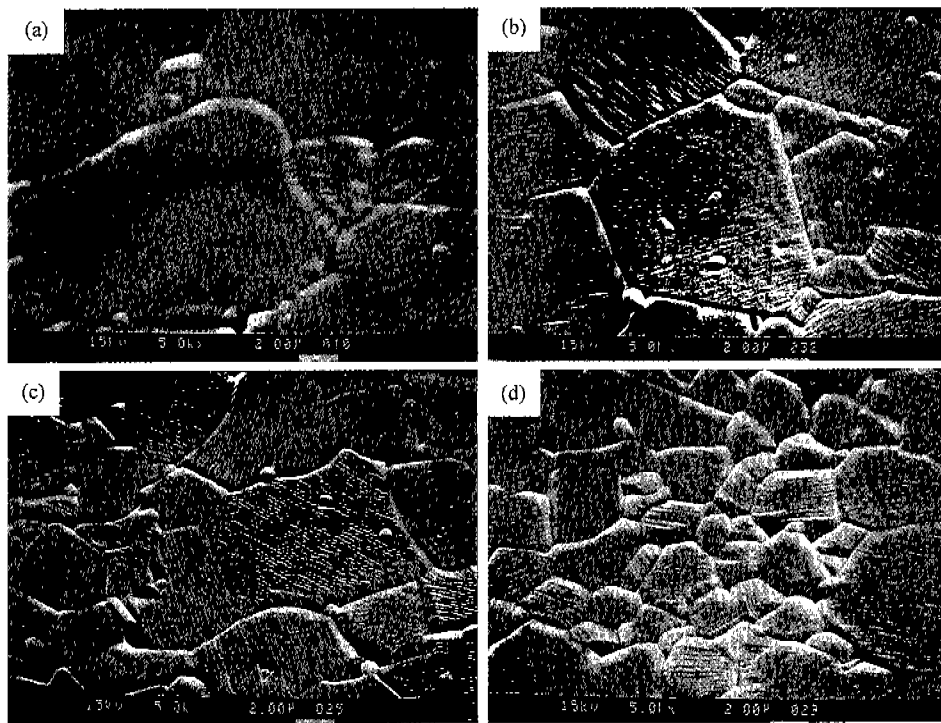


Fig. 3. SEM Photographs of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3})\text{TiO}_3$  specimens sintered at 1300°C for 4 h : (a)  $x=0.15$ , (b)  $x=0.30$ , (c)  $x=0.42$ , (d)  $x=0.51$ .

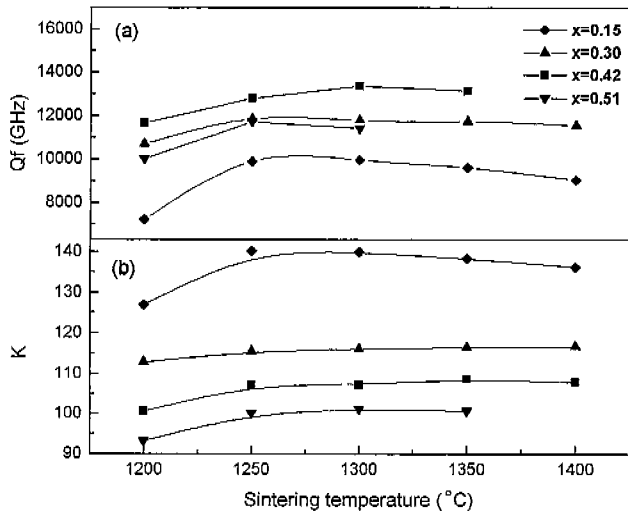


Fig. 4. Microwave dielectric properties of (Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub> specimens sintered at various temperature : (a) Qf, (b) K.

mole 치환하게 되고 x/3 mole의 Ca-자리 공공(vacancy)이 생기게 되어 Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>V<sub>Ca2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>와 같은 결합식을 나타낸다. Ca<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>계<sup>2)</sup>에서 La<sup>3+</sup> 치환량 증가에 의한 A-자리 공공(vacancy)의 영향으로 Qf가 증가됨이 보고되었고, Kim 등<sup>4)</sup>은 Ca<sub>1-x</sub>Sm<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>계에서 FTIR(Far-Infrared Reflectivity Spectra) 분석을 통해 infrared reflectivity spectra로부터 구한 Qf는 결정립계나 기공 등의 유전 손실을 일으킬 수 있는 외부인자의 영향이 없는 격자 진동에 의한 비조화 거동(anharmonic interaction)에 의한 값으로, 실제 측정된 Qf와 FTIR 분석을 통한 Qf의 변화가 일치함으로써 Sm<sup>3+</sup> 치환량 증가에 의한 A-자리 공공(vacancy)의 증가가 Qf를 증가시키는 원인을 보고하였다. 또한 이는 CaTiO<sub>3</sub>-La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>계<sup>11)</sup>의 결과와도 일치하였다. 따라서 Nd<sup>3+</sup> 치환량 증가에 따른 A-자리 공공(vacancy)의 증가는 유전 손실을 일으키는 비조화 거동(anharmonic interaction)을 감소시켜주어 x=0.42까지는 Qf가 증가하였으며, x=0.51 조성에서는 Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 결정립의 감소와 기공의 증가로 Qf가 감소하였다.

또한 동일 소결 온도의 경우, 유전상수(K)는 A-자리의 Ca<sup>2+</sup>(3.16 Å)<sup>9)</sup> 보다 이온 분극율이 큰 Nd<sup>3+</sup>(5.01 Å)<sup>9)</sup> 치환량이 증가함에도 불구하고 감소하였다. 이러한 원인을 규명하기 위해 Nd<sup>3+</sup> 치환량 변화에 따른 분자 가산 법칙에 의해 계산된 이온 분극율( $\alpha_{theo}$ )과 측정된 유전상수(K)로부터 Clausius-Mosotti 식으로 계산한 이온 분극율( $\alpha_{obs}$ )을 Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 이온 분극의 분자 가산 법칙에 의해서 이론적으로 계산한 이온 분극율( $\alpha_{theo}$ )은 Nd<sup>3+</sup> 치환량 증가와 함께 증가하였으나, 측정된 유전상수(K)로부터 Clausius-Mosotti 식으로 계산한 이온 분극율( $\alpha_{obs}$ )은 감소하는데, 이는 Nd<sup>3+</sup> 치환량 증가에 의한 A-자리

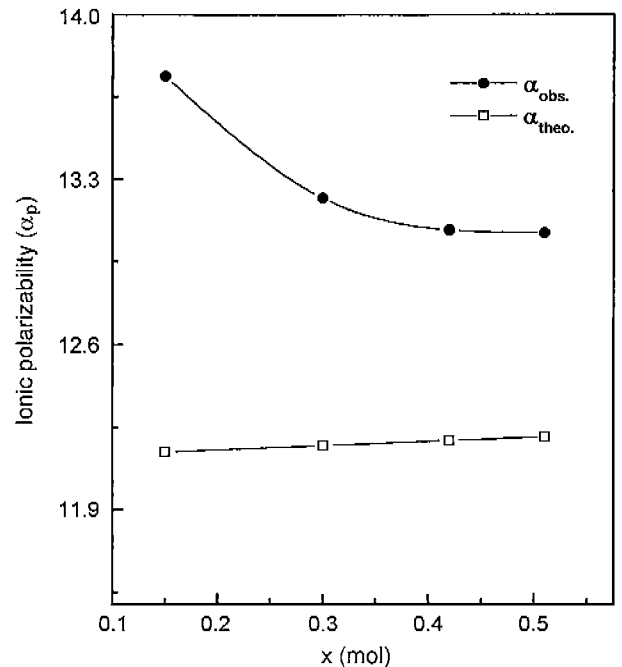


Fig. 5. Variation of ionic polarizabilities in Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub> specimen sintered at 1300°C for 4 h.

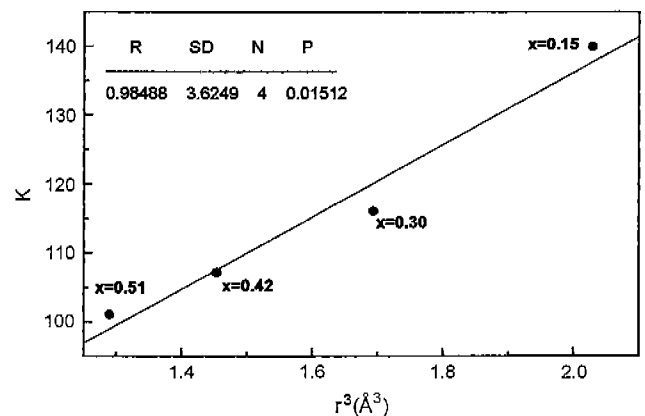


Fig. 6. Dielectric constant vs. the cube of the radius of A-site cation, r (Å) of (Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub> specimens sintered at 1300°C for 4 h.

리 공공(vacancy)의 증가와 상대 밀도 감소 때문이다.<sup>12)</sup> Fig. 6은 A-자리 평균 이온 반경에 따른 유전 상수의 변화를 나타낸 것으로 유전상수는 A-자리 평균 이온 반경의 세제곱에 선형적으로 비례하였다. Shannon<sup>9)</sup>이 이온 분극율은 이온반경의 세제곱(r<sup>3</sup>)에 비례한다고 보고한 바와 같이 Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>계에서 Ca<sup>2+</sup>(1.34 Å, C.N.=12)<sup>10)</sup> 이온보다 이온 반경이 작은 Nd<sup>3+</sup>(1.27 Å, C.N.=12)<sup>10)</sup> 이온이 치환됨에 따라 A-자리의 평균이온반경은 감소하게되어 Nd<sup>3+</sup> 치환량 증가에 따라 유전 상수가 A-자리 평균이온반경의 세제곱(r<sup>3</sup>)에 비례하여 감소하였다.

ABO<sub>3</sub> 페로스카이트 화합물의 공진주파수의 온도계수

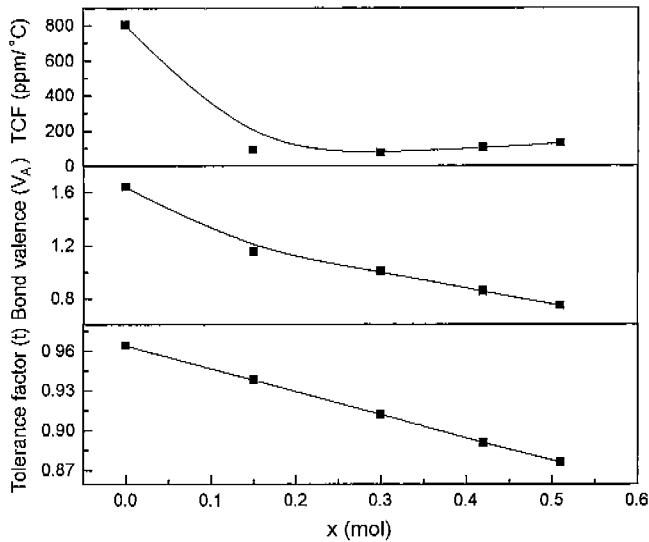


Fig. 7. Variations of tolerance factor, bond valence, and TCF in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$  specimens sintered at  $1300^\circ\text{C}$  for 4 h.

(TCF)의 변화는 tolerance factor( $t$ ), 결합원자가(bond valence), 제2상의 존재에 의존하게 된다.<sup>5,13)</sup> Fig. 7은  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ 계의  $\text{Nd}^{3+}$  치환량 변화에 A-자리 결합원자가(bond valence), tolerance factor( $t$ ), TCF 변화를 나타낸 것이다. Reaney 등<sup>5)</sup>은 페로스카이트 구조의 산소 팔면체가 tilting 된 영역( $t < 1.0$ )에서  $t$ 가 감소함에 따라 공진주파수의 온도계수(TCF)는 음(-)의 방향으로 증가한다고 보고하였는데,  $\text{Nd}^{3+}$  치환량의 증가와 함께 tolerance factor( $t$ )는  $x=0$ 일 때  $t=0.964$ 에서  $x=0.3$ 일 때  $t=0.912$ 로 감소하였고, 공진주파수의 온도계수(TCF)가 음(-)의 방향으로 증가하였다. 또한  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Mg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67})\text{O}_3$ 계<sup>13)</sup>에서 A-자리 결합원자가의 감소에 의해 공진주파수의 온도계수(TCF)는 음의 방향으로 증가함을 보고하였는데,  $x=0.3$ 까지는 A-자리 결합원자가가 감소함에 따라 공진주파수의 온도계수(TCF)는 감소하여 결합원자가의 변화와도 일치함을 알 수 있다. 특히  $\text{Nd}^{3+}$ 가 치환되지 않은  $\text{CaTiO}_3$ ( $t=0.964$ ,  $V_A=1.63664$ )의 경우  $800 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 높은 공진주파수 온도계수를 갖는데,  $x=0.15$ ( $t=0.938$ ,  $V_A=1.003487$ )에서 공진주파수 온도계수가  $92 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 급격히 감소한 것은  $\text{Nd}^{3+}$ 가  $\text{Ca}^{2+}$ 를  $2x/3$  mole 치환하면서 tolerance factor( $t$ )와 결합원자가( $V_A$ )가 감소하였기 때문이다. 그러나 Fig. 1의 X-선 회절 분석 결과에서 확인할 수 있듯이  $x=0.3$ 에서 부터  $\text{TiO}_2$ 의 이차상이 존재하는데,  $\text{TiO}_2$ 는  $+450 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 큰 양의 공진주파수 온도계수(TCF)를 갖기 때문에 공진주파수의 온도계수(TCF)가 증가되는 원인이 된다. 따라서 공진주파수 온도계수(TCF)의 변화는  $x=0.3$ ( $\text{TCF}=75.1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ )에서 감소하였고,  $x=0.42$ ( $\text{TCF}=102.9 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ )에서부터는 공진 주파수 온도계수(TCF)가 증가하였다. 따라서 공진주파수 온도계수(TCF)는 tolerance factor( $t$ ), 결합원자가와 더불어 이차상에 의해 영향을 받음

을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

$\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ 계에서 동일 조성의 경우 소결 온도 변화에 따라 Qf값은 밀도 증가에 의해 다소 증가되었으나, 유전상수(K)는 커다란 변화가 없었다. 소결 온도가 동일한 경우,  $\text{Nd}^{3+}$  치환량이 증가함에 따라 Qf값은 증가하여  $x=0.42$  조성에서 최대값  $13400 \text{ GHz}$ 를 나타내었으며, 그 이상에서는 결정립의 크기와 밀도 감소로 인해 Qf값은 감소하였다.  $\text{Nd}^{3+}$  치환량 증가에 따라 A-자리의 평균 이온 반경의 세계 곱에 비례하여 유전 상수는 감소하였는데, 이는 A-자리 공공(vacancy)의 증가와 상대밀도의 감소 때문이다. 공진주파수의 온도계수(TCF)는  $x=0.15$  조성까지는  $\text{Nd}$  치환량 증가에 따라 tolerance factor( $t$ )와 A-자리 결합원자가 감소에 의해 크게 감소하였으나,  $\text{TiO}_2$  이차상의 영향으로  $x=0.42$  조성부터 TCF는 증가하여 tolerance factor( $t$ ), 결합원자가와 더불어 이차상에 의해 영향을 받음을 알 수 있다.

#### REFERENCES

1. R. C. Kell, A. C. Greenham and G. C. E. Olds, "High-permittivity Temperature Stable Ceramics with Low Microwave Loss," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(7), 352-354 (1973).
2. I. S. Kim, W. H. Jung, Y. Inaguma, T. Nakamura and M. Itoh, "Dielectric Properties of A-site Deficient Perovskite-type Lanthanum-calcium-titanium Oxide Solid Solution System [(1-x)L<sub>a2/3</sub>TiO<sub>3-x</sub>CaTiO<sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.96)]," *Mater. Res. Bull.*, **30**(3), 307-316 (1995).
3. M. Yoshida, N. Hara, T. Takada and A. Seki, "Structure and Dielectric Properties of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3})\text{TiO}_3$ ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**(11), 6818-6823 (1997).
4. W. S. Kim, E. S. Kim and K. H. Yoon, "Effects of  $\text{Sm}^{3+}$  Substitution on Dielectric Properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}\text{TiO}_3$  Ceramics at Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(8), 2111-2115 (1999).
5. I. M. Reaney, E. L. Colla and N. Setter, "Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr-based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, part I, **33**(7A), 3984-3990 (1994).
6. 윤기현, 안일석, 김우섭, 김응수, "(Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성 및 Infrared Reflectivity Spectra," *요업학회지*, **36**(9), 915-922 (1999).
7. N. E. Brese and M. O'Keeffe, "Bond-valence Parameters for Solids," *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991).
8. M. U. Cohen, "Precision Lattice Constants from X-ray Powder Photographs," *Rev. Sci. Instrum.*, **6**, 68-70 (1935).
9. R. D. Shannon, "Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides," *J. Appl. Phys.*, **73**(1), 348-366 (1993).
10. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).

11. J. Petzelt, S. Pacesova, J. Fousek, S. Kamba, V. Zelezny, V. Koukal, J. Schwarzbach, B. P. Gorshunov, G. V. Kozolov, and A. A. Volkov, "Dielectric Spectra of Some Ceramics for Microwave Applications in the Range of 10<sup>10</sup>-10<sup>14</sup> Hz," *Ferroelectrics*, **93**, 77-85 (1989).
12. 박흥수, 윤기현, 김응수, "유전체 혼합 법칙을 이용한 (Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>)(Fe<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성 평가," *한국세라믹학회지*, **37**(3), 240-246 (2000).
13. H. S. Park and K. H. Yoon and E. S. Kim, "Effect of Bond Valence on Microwave Dielectric Properties of (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Mg<sub>0.33</sub>Ta<sub>0.67</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics," *J. Mater. Res.*, **16**(3), 817-821 (2001).