

La₂O₃-Al₂O₃와 La₂O₃-Al(OH)₃를 메카노케미칼로 처리한 LaAlO₃ 세라믹스의 소결 및 유전특성

최상수 · 조정호 · 김강언 · 정수태[†] · 조상희*

부경대학교 전자공학과

*경북대학교 무기재료공학과

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 11월 28일 승인)^{††}

Sintering and Dielectric Characteristics of LaAlO₃ Ceramics by Mechanochemical Treatment from La₂O₃-Al₂O₃ and La₂O₃-Al(OH)₃

Sang-Soo Chae, Jung-Ho Cho, Kang-Eun Kim, Su-Tae Chung[†] and Sang-Hee Cho*

Department of Electronic Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

*Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted November 28, 2001)^{††}

초 록

La₂O₃-Al₂O₃(LAO)와 La₂O₃-Al(OH)₃(LAH)의 물질을 메카노케미칼 방법으로 분쇄하여 LaAlO₃ 세라믹스의 합성과 유전특성에 대하여 비교·조사하였다. LaAlO₃ 단일상을 얻기 위한 열처리온도는 LAO 분말에서 1300°C, LAH 분말은 1000°C였다. 하소분말 중에 미 반응한 La₂O₃가 존재하면, 공기 중의 습기로 인하여 La₂O₃에서 La(OH)₃로 변하고, 소결체의 밀도는 나빠진다. 1500°C에서 4시간 소결한 LAO 시료는 이론밀도의 97.3%이고, 1400°C에서 4시간 소결한 LAH 시료는 98.3%였다. LAO 시료는 입자의 크기가 불 균일하고 평균 입경은 4-5 μm이며, LAH시료는 입자가 균일하고 크기가 0.75 μm 정도로 아주 작았다. 비 유전율은 LAO와 LAH 시료가 비슷하였고, 그 값은 약 22를 나타내었다. 그러나 LAH시료(0.0003)의 유전손실은 LAO 시료(0.001) 보다 작았는데 이는 입자의 크기에 기인된다.

ABSTRACT

The dielectric properties and synthesis of LaAlO₃ ceramics from mixtures of La₂O₃-Al₂O₃(LAO) and La₂O₃-Al(OH)₃(LAH) via grinding process were investigated. The single phase LaAlO₃ of LAO and LAH powders were formed at 1300°C and 1000°C, respectively. A non-reacted La₂O₃ existing in calcined powder was changed to La(OH)₃ by moisture in the air, and their samples were worse than those of the samples made from a LaAlO₃ single phase powder. The densities of LAO samples sintered at 1500°C for 4 h and LAH samples sintered at 1400°C for 4 h were 97.3% and 98.3% of theory density, respectively. Grains of LAH sample showed uniformity and their sizes were 0.75 μm, and LAO samples showed non-uniformity and their sizes were 4-5 μm. Dielectric constant of LAO and LAH samples were the same value (≃22), however dielectric loss of LAH sample (0.0003) were lower than that of LAO sample (0.001) due to grain size.

Key words : LaAlO₃, Mechanochemical, Dielectric constant, Dielectric loss

1. 서 론

세라믹의 합성에 있어서 고상 반응은 오래 전부터 산업적으로 사용되어 오는 가장 보편적인 방법이다. 고상 반응에 사용되는 화학물질들은 여러 가지가 있으나 일반적으로 산화물, 수화물 및 탄화물 등이 주로 사용된다. 수화물이나 탄화물은 물이나 탄산가스 등의 물질이 발생하지만 1차 열처리 공정을 거치는 과정 중에 공기 중으로 방출된다. 이러한

물질들로 구성되는 복합화합물의 열처리에 의한 고상 반응은 원료물질의 혼합 및 분쇄에 의한 영향이 크다. 일반적으로 분말의 혼합 및 분쇄는 습식 불밀이 사용되며, Pb(Zr,Ti)O₃ 조성에 대하여 불밀 공정 중에 불의 크기가 작을수록 하소분말의 입자가 미세하고 세라믹스의 소결 온도가 낮아짐이 보고되었다.¹⁾ 최근에는 분말의 혼합과정 중에 기계적으로 강한 에너지를 가하여 분말의 화학적 변화를 일으키도록 하는 mechanochemical 방법이 세라믹스의 합성에 적용되고 있다.²⁾ 그러나 메카노케미칼 방법을 사용하더라도 MgTiO₃의 생성과정은 출발물질의 종류 즉 산화물이나 수화물 그리고 졸 등의 상태에 따라서 각각 다르며,³⁾ CaAl₄O₇

[†]Corresponding author : chungst@pknu.ac.kr

^{††}This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

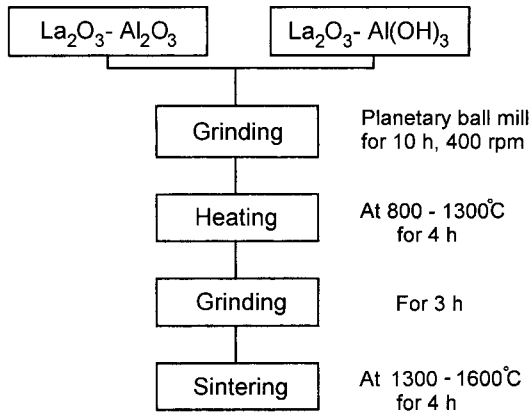


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

의 생성도 수화물 및 탄화물 등에 따라서도 그 반응상태가 각각 다름이 보고되었다.⁴⁾

본 논문에서는 마이크로파 공진자용으로 잘 알려진 LaAlO₃ 세라믹⁵⁾을 재료로 선정하였다. 논문의 목적은 La₂O₃-Al₂O₃ 및 La₂O₃-Al(OH)₃의 각기 다른 출발물질에 대하여 메카노케미칼 방법으로 분쇄하였을 때 산화물과 수화물이 LaAlO₃의 생성에 미치는 영향을 서로 비교 검토하였다. 그리고 이러한 물질들로 만든 세라믹의 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

LaAlO₃의 합성에 사용된 출발원료는 La₂O₃(99.99%, Yakuri pure chemical, Japan)와 Al₂O₃(99.8%, Junsei chemical, Japan) 그리고 Al(OH)₃ (99.9%, High Purity Chemical, Japan)이다. Fig. 1에서는 LaAlO₃ 세라믹스를 만들기 위한 공정을 나타내고 있다. 먼저 La₂O₃-Al₂O₃(이후 LAO라 함)와 La₂O₃-Al(OH)₃(이후 LAH라 함)를 각각 화학 양론적으로 계량하여 유발로써 30분 동안 혼합하였다.

혼합된 시료는 80 ml 용량의 engineering- plastic 용기에 ZrO₂ 볼(10 mm-25개, 5 mm-20개)과 함께 담아서 planetary ball mill(Pulverisett6, FRITSCH)을 사용하여 400 rpm의 회전 속도로 분쇄하였다. 분쇄 시 용기내부의 과도한 온도 상승 방지를 위해 50분 분쇄 후 10분씩 쉬었으며, 이러한 동작을 연속으로 10회 하였다. 분쇄된 LAO 분말 및 LAH 분말은 900-1300°C의 온도에서 각각 4시간 동안 열처리하였다. 열처리한 시료는 다시 위의 분쇄공정으로 3시간 동안 분쇄하였다. 분말에 4 wt%의 결합제(PVA)를 혼합하여 과립상으로 만들고, 이것을 직경 10 mm의 성형 틀에 넣고 1000 kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 소결은 1300~1600°C의 다양한 온도에서 4시간 동안 행하였다. 분말의 결정구조는 x-선 회절기(CuKα, D/Max-2400, RIGAKU)로 분석하였다. 미세구조를 관찰하기 위하여 소결체의 표면을 연마하고,

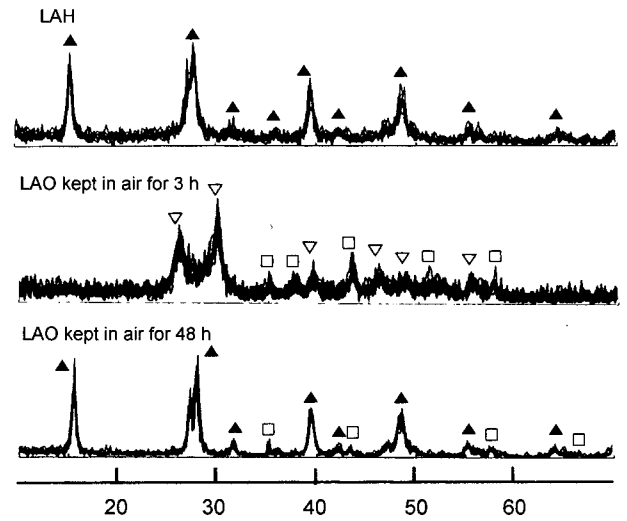


Fig. 2. XRD patterns of LAO and LAH powders (▲ :La(OH)₃, □ :Al₂O₃, ▽ :La₂O₃).

소결체의 소결온도 보다 약 50°C 낮은 온도에서 15분 동안 열적으로 예칭하였다. 이 표면을 SEM(S-2700, HITACHI)으로 관찰하였다. 유전특성을 측정하기 위하여 두께를 1 mm로 연마한 후 은 전극을 도포 하였다. 시료의 정전용량은 LCZ 메타(HP4192A)로써 측정하고, 비유전율을 계산하였다. 그리고 30-100°C의 범위에서 정전용량의 온도 의존성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 분쇄 직후의 LAO와 LAH 분말의 XRD 회절을 나타낸 것이다. 분쇄 직후의 LAO 분말에서는 La₂O₃와 Al₂O₃의 피크가 존재하였다. 그러나 이 분쇄 분말을 공기 중에 장시간 방치하면 La(OH)₃로 변하고, Al₂O₃의 피크는 매우 약하게 보였다. La(OH)₃의 존재는 La₂O₃ 성분이 공기중의 수분과 반응하여 바뀌게 되었다.⁶⁾ 분쇄 직후의 LAH 분말은 LAO 분말과는 달리 La(OH)₃만의 결정상을 나타내었다. 이것은 Al(OH)₃와 La₂O₃의 분쇄과정에서 OH의 수산화기가 La와 반응하여 La(OH)₃로 변화된 것으로 생각되어진다.

이때 LAH 분말에서 Al₂O₃의 피크가 나타나지 않았다. 이 이유는 Fig. 2의 LAO 분말에서 나타난 바와 같이 Al₂O₃ 피크는 La₂O₃에서 La(OH)₃로 변화함에 따라 감소하기 때문이다.

Fig. 3은 LAO 분말 및 LAH 분말을 각각 위성밀(planetary mill)로 혼합 분쇄한 시료의 DTG 분석을 나타내고 있다. 여기서 DTG(Derivative Thermogravimetry) 분석을 한 것은 본 실험에서 Al(OH)₃ 물질을 사용하였기 때문에 OH기의 휘발에 의한 영향을 조사하기 위한 것이다. 그림에서 LAO 분말은 수분의 휘발이 100°C에서 일어난 것에 비하여 LAH 분말은 약 200°C까지 서서히 휘발되었다. 이것은 OH

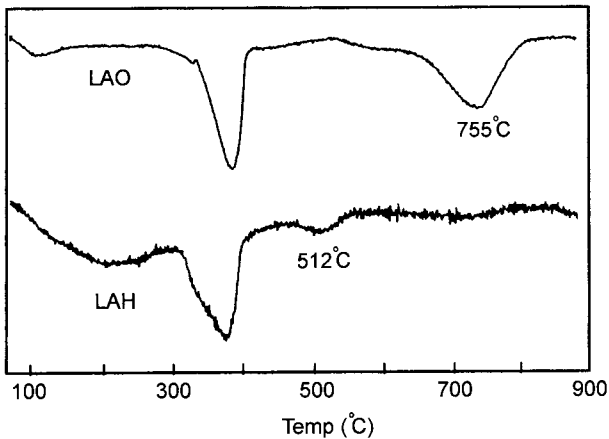


Fig. 3. DTG traces of the LAO and LAH powders after grinding.

기를 가지는 물질은 비교적 높은 온도에서 물이 휘발함을 나타낸다. 그리고 300-400°C 사이에서 무게감소가 일어났다. LAH 분말에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 OH기 분해에 의한 것으로 생각된다.

그러나 LAO 분말에서도 비슷한 감소가 관찰되었다. LAO 분말에서는 La_2O_3 와 Al_2O_3 만을 사용하였음에도 불구하고 (OH)기의 휘발 감량이 나타난다. 그 이유는 Fig. 2에서와 같이 분쇄 직후에는 La_2O_3 가 존재하였으나, 이 분말을 공기 중에 방치하여 두면 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 변화하였기 때문이다. 그리고 512°C에서 보이는 LAH 분말과 755°C에서 보이는 LAO 분말의 피크들은 LaAlO_3 의 생성에 따른 수분의 감소를 나타낸다. 그런데, LAO 분말에 비하여 LAH 분말의 중량감소의 피크가 훨씬 낮은 온도 쪽에서 형성됨을 나타내었다. 여기서 그 이유는 다음과 같다. 단일상이 생성되는 열처리 온도의 저하는 입자가 미세한 것에 기인하는 경우가 많다. 그래서 10시간 분쇄한 분말의 XRD 결과에서 주 피크인 $2\theta=28$ 의 반치폭 β 를 구하고 Scherrer의 식 $D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$ 을 이용해서 미세한 결정립의 크기를 구하였다.⁷⁾ 계산 결과 LAO 분말은 96 nm, LAH 분말은 76 nm를 나타내었다. 두 분말의 입자는 매우 미세하고 그 차이가 작으므로 단일상을 얻는 열처리 온도의 저하는 분말의 입자크기 보다는 오히려 출발원료 물질에 대하여 생각해 보자. Al_2O_3 의 결정구조는 γ , δ , θ 및 α 가 있다.⁸⁾ 이러한 차이는 다음과 같다. 일반적으로 존재하는 Al_2O_3 는 α 형으로 corundum이라 한다. 그러나 γ , δ 및 θ 형은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 열 분해할 때 생성되는 것으로 350-700°C에서는 γ , 800-1000°C에서는 δ , 1000-1200°C에서는 θ 그리고 그 이상의 온도에서는 α 형으로 변한다. 여기서 γ 형을 가지는 Al_2O_3 를 boehmite라 하고 반응 시에 엔트로피가 가장 최소이다. 그러므로 LAO 분말은 La_2O_3 와 α - Al_2O_3 임으로 그 반응온도가 높으며,⁹⁾ LAH 분말은 열처리 중에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 분해하여 γ - Al_2O_3 로 변화하였기 때문에 La_2O_3 와 γ - Al_2O_3 로 그 반응온도가 낮은 것으

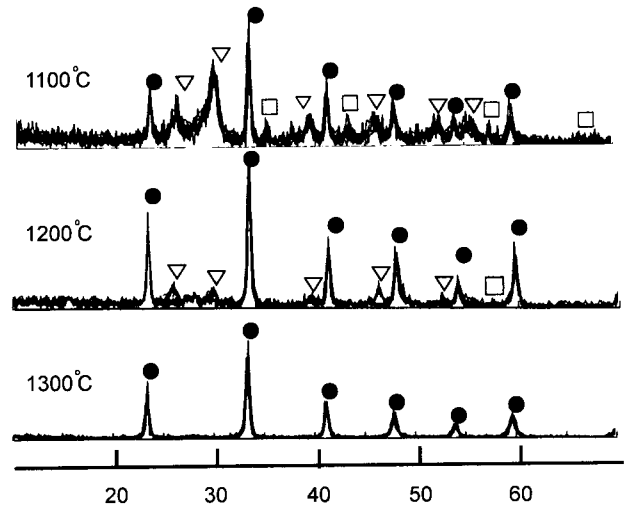


Fig. 4. XRD patterns of LAO powders treated for various temperatures (● : LaAlO_3 , ▽ : La_2O_3 , □ : Al_2O_3).

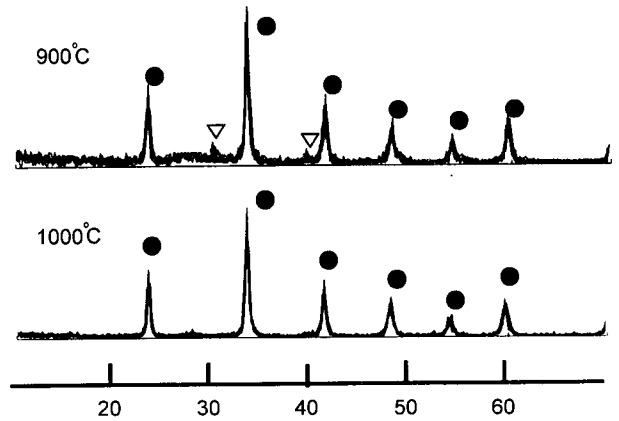


Fig. 5. XRD patterns of LAH powders treated for various temperatures (● : LaAlO_3 , ▽ : La_2O_3).

로 생각된다. 그러므로 LAH 분말이 LAO 분말에 비하여 낮은 온도에서 LaAlO_3 로 생성될 수 있음을 나타낸다.

Fig. 4는 LAO 분말을 10시간 분쇄한 후 열처리에 의한 결정상의 형성을 XRD로써 관찰한 것이다. 1100°C에서 열처리한 분말에서는 LaAlO_3 의 결정 이외에 미 반응한 Al_2O_3 와 La_2O_3 의 피크들이 나타났으며, 1200°C에서 열처리한 분말은 LaAlO_3 의 피크가 증가함을 보였다. 1300°C에서 열처리한 분말은 LaAlO_3 의 단일 상만이 존재하였다.

Fig. 5는 LAH 분말을 10시간 분쇄한 후 열처리에 의한 결정상의 형성을 XRD로써 관찰한 것이다. 900°C에서 열처리한 분말에서는 LaAlO_3 결정상과 미량의 La_2O_3 의 피크가 관찰되었다. 그러나 1000°C에서 열처리한 분말은 LaAlO_3 의 단일상만이 존재하였으며, LAO 분말에 비하여 약 300°C가 낮은 온도에서 반응이 완료됨을 알 수 있다. Figs. 4와 5의 결과로부터 LAH 분말의 단일상이 LAO 분말보다 열처리 온도가 낮은 이유는 앞에 기술한 DTG의 결과와 잘 일치한다.

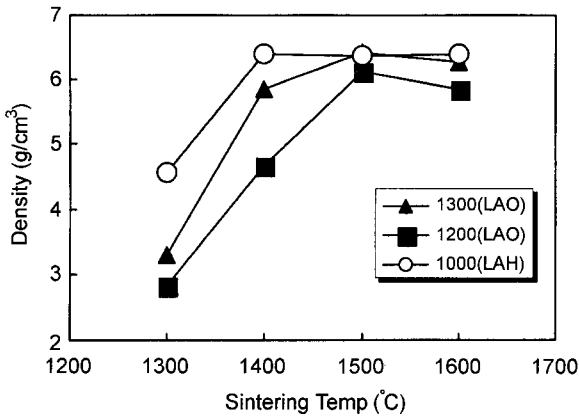


Fig. 6. Sintered densities of LaAlO₃ ceramics made from LAO and LAH.

Fig. 6은 LAO 시료와 LAH 시료의 소결 온도에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 1300°C에서 열처리한 LAO 시료는 소결 온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하였으며, 1500°C의 소결 온도에서 밀도가 약 6.35 g/cm³였다. 그러나 1000°C에서 열처리한 LAH 시료는 1400°C에서 6.41 g/cm³로 최대의 밀도를 나타내었고, 이론밀도인 6.525 g/cm³의⁵⁾ 98.3%였다. 이러한 결과는 LaAlO₃ 단일상의 생성온도가 낮은 분말에서 소결 온도가 낮음을 알 수 있다. 그리고 LaAlO₃의 세라믹스가 1500-1700°C의 소결 온도¹⁰⁾에서 얻을 수 있었던 기존의 방식에 비하여 위성밀의 강력한 혼합 분쇄를 통한 미세한 입자와 Al₂O₃ 대신에 Al(OH)₃를 사용함으로써 보다 용이하게 소결 온도를 낮출 수 있었다. 한편 LAO 시료의 경우에 1200°C에서 열처리한 분말을 성형하여 소결하였을 때 1300°C에서 열처리한 분말의 소결체보다 밀도가 낮음을 보였는데 이것은 Fig. 4의 X선 회절결과와 같이 미 반응한 La₂O₃에 기인한다. 그러므로 미 반응한 La₂O₃를 없애기 위해서는 LaAlO₃-CaTiO₃¹¹⁾ 또는 LaAlO₃-SrTiO₃¹²⁾계에서 하소 온도가 비교적 높은 1350-1450°C를 택하고 있다. 그런데 왜 분말에 La₂O₃가 존재하면 밀도가 저하될까. 1200°C에서 열처리한 분말을 성형한 후에 공기 중에 방치하였더니 성형체가 팽창되었음을 알았다.

Fig. 7은 열처리 온도에 따른 성형체의 팽창율을 시간의 경과로 나타낸 것이다. 열처리 시에 LaAlO₃의 단일상이 나타난 분말의 성형체에서는 팽창이 없었던 반면에 La₂O₃가 존재하는 분말의 성형체에서는 그 팽창정도가 매우 큼을 보였다. 그래서 이 팽창된 이유를 알고자 팽창한 시료를 X선 회절로 분석하였다.

Fig. 8은 1200°C에서 열처리한 분말에 있어서 팽창 전후의 시료에 대한 X선 분석결과이다. 그림에서와 같이 팽창체에는 La₂O₃가 사라지고 La(OH)₃의 피크가 관찰되었으며, 시간이 지날수록 그 피크의 강도는 증가함을 보였다. 이와 같이 La(OH)₃의 존재는 La₂O₃가 수분과 반응한 것으로 생각되어지고, Table 1과 같이 La₂O₃의 결정크기 보다 La(OH)₃

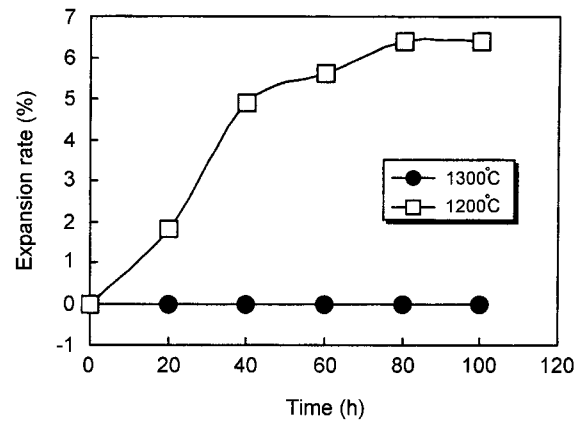


Fig. 7. Expansion rate of LAO samples as a function of time.

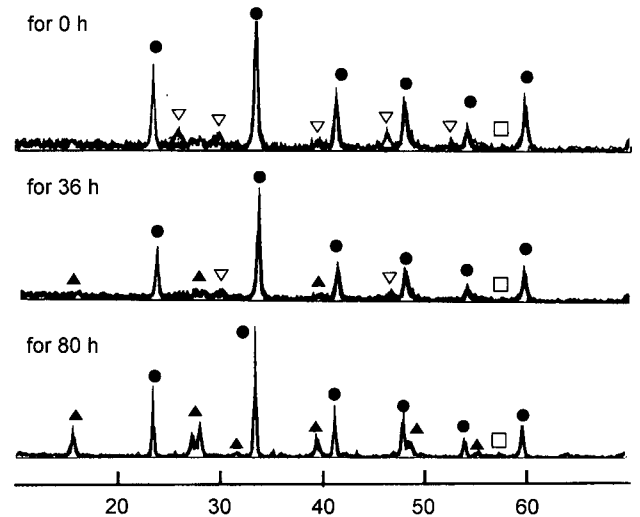


Fig. 8. XRD patterns of LAO green samples kept in air (calcined at 1200°C) (●:LaAlO₃, ▲:La(OH)₃, ▽:La₂O₃, □:Al₂O₃).

Table 1. Lattice Parameters, Structures and Theory Density of LaAlO₃, La₂O₃ and La(OH)₃ Powders

	Lattice parameters		Structures	Theoretical density
	a(Å)	c(Å)		
LaAlO ₃	5.364	13.11	Rhombohedral	6.525
La ₂ O ₃	3.937	6.129	Hexagonal	6.57
La(OH) ₃	6.528	3.858	Hexagonal	4.428

의 결정크기가 증가함에 의해서 성형체가 팽창하였다고 생각된다. 이 팽창된 시료를 가지고 성형을 하면 소결체의 밀도는 결코 높아지지 않는다. 그러므로 LaAlO₃의 밀도를 향상시키기 위해서는 열처리 과정 중에서 단일상의 생성이 필연적이다.

Fig. 9는 소결 시료의 표면미세구조를 나타낸 것이다. 여기서 LAO 시료와 LAH 시료는 1500°C에서 4시간 소결한 것이다.

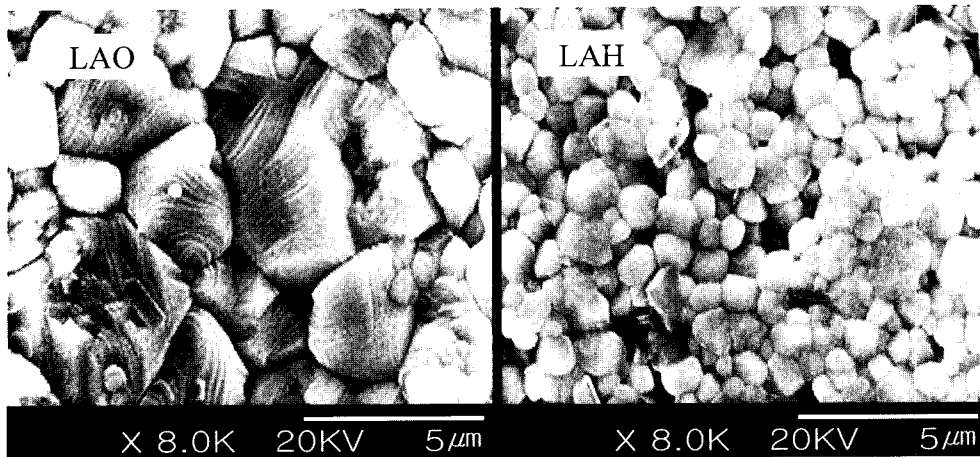


Fig. 9. SEM micrographs of LaAlO_3 ceramics on starting material (sintered at 1500°C for 4 h).

LAO 시료는 입자크기가 균일하지 못하고 크기도 $4\sim 5\ \mu\text{m}$ 을 나타내었으며, LAH 시료는 입자가 균일하고 크기가 $0.75\ \mu\text{m}$ 이었다. 소결체의 입자가 균일하기 위해서는 하소분말의 결정구조가 단일상으로 미 반응한 물질이 없어야 한다. 또 입자의 크기가 작기 위해서는 하소분말의 입자가 작아야 한다. 하소분말의 입자는 하소 온도가 증가함에 따라서 그 크기가 지수적으로 증가한다.

이러한 결과로 미루어 볼 때 LAH 시료의 입자크기가 균일하고 작은 이유는 열처리 온도가 LAO 시료보다도 300°C 낮음으로 인하여 하소분말의 입자가 작았기 때문이라 생각된다.

Table 2는 Fig. 9에서 논의한 시료의 비유전율(ϵ_r) 및 손실계수($\tan\delta$)와 그들의 정전용량에 대한 온도 의존성을 나타낸 것이다. 이때 측정주파수는 1 MHz이다. LAO 시료와 LAH 시료는 일반적으로 알려진 LaAlO_3 의 비유전율인 $23^{5)}$ 과 잘 일치하였다. 그러나 유전손실에는 다소 차이가 있었다. LAO 시료의 유전손실은 0.001인 반면에 LAH 시료는 약 1/10인 0.0003을 나타내었다. 이러한 결과는 미세구조에서 LAH 시료의 입자가 LAO 시료보다 균일하고 크기가 작기 때문이라고 생각된다. 일반적으로 유전체는 유전손실이 작을수록 좋다. 그러므로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 Al_2O_3 보다 유전특성이 우수한 LaAlO_3 세라믹스를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그리고 $30\sim 100^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 측정된 정전용량은 두 시료 모두 온도에 따라 증가함을 보였다. 정전용량의 온도의존성(τ_c)은 LAO 시료의 경우 $+85\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 를 보였고, LAH

시료는 그 보다 조금 작은 $+70\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 를 나타내었다. 그런데 공진주파수의 온도의존성의 값 $\tau_f = -0.5\ \tau_c + \alpha$ (여기서 α 는 열팽창계수이며, 보통 $10\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이하이다)로 계산해 보면 LAO 시료는 $-33\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이고, LAH 시료는 $-25\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이다. 그러므로 본 실험의 LaAlO_3 의 τ_f 값은 일반적으로 알려진 $-40\sim -50\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 와 비슷한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LAO)와 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{OH})_3$ (LAH)의 물질을 메카노케미칼 방법으로 분쇄하여 LaAlO_3 세라믹스의 합성과 유전특성에 대하여 비교 조사한 결과는 다음과 같다.

1. LaAlO_3 단일상을 얻기 위한 열처리온도는 LAO 분말에서 1300°C , LAH 분말은 1000°C 였다. 이것은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 낮은 온도에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 변하기 때문이다.
2. 하소분말 중에 미 반응한 La_2O_3 가 존재하면, 공기 중의 습기로 인하여 La_2O_3 에서 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 변하고, 소결체의 밀도는 나빠진다.
3. 1500°C 에서 4시간 소결한 LAO 시료는 이론밀도의 97.3% ($6.35\ \text{g}/\text{cm}^3$)이고, 1400°C 에서 4시간 소결한 LAH 시료는 이론밀도의 98.3% ($6.41\ \text{g}/\text{cm}^3$)였다.
4. LAO 시료는 입자의 크기가 불 균일하고 평균 입경은 $4\sim 5\ \mu\text{m}$ 이며, LAH 시료는 입자가 균일하고 크기가 $0.75\ \mu\text{m}$ 정도로 아주 작았다.
5. 비유전율은 LAO와 LAH 시료가 비슷하였고, 그 값은 약 22를 나타내었다. 그러나 LAH 시료의 유전손실은 0.0003으로 LAO 시료의 0.001 보다 작았다.

REFERENCES

1. S. Tashiro, N. Sasaki, Y. Tsuji, H. Igarashi and K. Okazaki, "Sintering of Submicron Powders Prepared by Ball Mill-

Table 2. Dielectric Constant, Loss and Temperature Coefficient of LaAlO_3 Ceramics (1 MHz)

Sample	Dielectric constant (ϵ_r)	Dielectric loss ($\tan\delta$)	Temperature coefficient (τ_c)
LAO	22.16	0.001	$+85\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$
LAH	22.40	0.0003	$+70\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$

- ing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, Suppl. 26-2, 142-144, (1987).
2. J. F. Fernandez, "Mechanochemistry: An Overview," *Pure Appl. Chem.*, **71**(4), 581-586 (1999).
 3. K. Hamada, T. Isobe and M. Senna, "Comparative Studies of the Mechanochemical Synthesis of MgTiO₃ Precursors by Milling Various Mixtures Containing Oxides and Hydroxides," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 603-605 (1996).
 4. J. Temuujin, K. J. D. Mackenzie, T. Jadambaa, B. Namjildorj, B. Olziiburen, M. E. Smith and P. Angerer, "Effect of Mechanochemical Treatment on the Synthesis of Calcium Dialuminae," *J. Mater. Chem.*, **10**, 1019-1023 (2000).
 5. Y. Jiang, Y. Wu, Y. Xie and Y. T. Qian "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Lanthanide Oxysulfide via a La(OH)₃ Gel Solvothermal Route," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(10), 2628-2630 (2000).
 6. S-Y. Cho, I-T. Kim and K-S. Hong, "Microwave Dielectric Properties and Application of Rare-earth Aluminates," *J. Mater. Res.*, **14**(1), 114-119 (1999).
 7. H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials," pp. 491. Wiley, New York (1962).
 8. Y. G. Wang, P. M. Bronsveld and M. DeHosson, "Ordering of Octahedral Vacancies in Transition Aluminas," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(6), 1655-1660 (1999).
 9. Q. Zhang and F. Saito, "Mechanochemical Synthesis of Lanthanum Aluminate by Grinding Lanthanum Oxide with Transition Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(2), 439-441 (2000).
 10. G. Y. Sung, K. Y. Kang and S-C. Park, "Synthesis and Preparation of Lanthanum Aluminate Target for Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 437-439 (1991).
 11. J. H. Moon, H. M. Jang, H. S. Park, J. Y. Shin and H. S. Kim, "Sintering Behavior and Microwave Dielectric Property of (Ca,La)(Ti,Al)O₃ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 6821-6826 (1999).
 12. P-H. Sun, T. Nakamura, Y. J. Shan, Y. Inaguma, M. Itoh and T. Kitamura, "Dielectric Behavior of (1-x)LaAlO₃-x SrTiO₃ Solid Solution System at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5625-5629 (1998).