

복합 페로브스카이트 $(1-x)(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3-x(\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ (LNST) system의 유전특성 및
미세구조 관찰 [1]

손진옥, 이학주¹, 남산
고려대학교 공과대학 재료공학부
¹한국표준과학연구원 물질량 표준부

Dielectric Properties and Microstructure Observation of Complex Perovskite $(1-x)(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3-x(\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ (LNST) system [1]

Jin Ok Son, Hwack Joo Lee^{1*} and Sahn Nahm

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, 1-5 Ka, Anam-Dong,
Sungbuk-Ku, Seoul, 136-701 Korea

¹New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science,
Daeduk Science Town, Daejeon, 305-600 Korea

(Received February 12, 2004; Accepted March 5, 2004)

ABSTRACT

The microwave dielectric properties and microstructures of the Complex Perovskite $(1-x)(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3-x(\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ (LNST) system were investigated using the X ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). LNST had not only the antiphase tilting of oxygen octahedron but also the inphase tilting of oxygen octahedron and the antiparallel shift of cations. Also, when $0.0 \leq x \leq 0.4$, LNST had the vacancy ordering of A sites because of the evaporation of Li ions. From the observation of the microstructure, abnormal grain growth phenomena were observed over the whole range of x . The temperature coefficient of resonant frequency (T_{cf}) of the $(\text{Li}_{1/2}^{+1}\text{Sm}_{1/2}^{+3})\text{TiO}_3$ (LST) system has a large negative value ($-220 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) but the $(\text{Na}_{1/2}^{+1}\text{Sm}_{1/2}^{+3})\text{TiO}_3$ (NST) system which substituted Na^{+1} has a large positive value ($+173 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$). The dielectric properties of $\epsilon_r = 103$, $Q^*f_0 = 3,700 \text{ GHz}$ and $T_{cf} = +50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ at 4 GHz were obtained when $x = 0.4$.

Key words : Abnormal grain growth, Complex perovskite, Microwave dielectric properties, Temperature coefficient of resonant frequency (T_{cf}), Tilting of oxygen octahedron, Vacancy ordering

* Correspondence should be addressed to Hwack Joo Lee, New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon, 305-340 Korea. Ph.: 042-868-5321, FAX: 053-815-3061, E-mail: hjlee@kriiss.re.kr
Copyright © 2004 Korean Society of Electron Microscopy

서 론

최근 이동통신·위성통신 등과 같은 마이크로파 통신의 수요가 급증함에 따라 마이크로파 유전체에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 마이크로파 유전체는 높은 유전율(ϵ_r), 높은 품질계수(Q는 유전손실의 역수, 즉 $1/\tan\delta$), $\pm 5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이내의 안정된 공진주파수 온도계수(T_{cf})라는 요구를 만족해야만 한다. 특히 제품의 소형화를 이루기 해선 유전체 공진기의 크기가 $1/\sqrt{\epsilon_r}$ 에 비례하기 때문 높은 유전율(ϵ_r)을 갖는 재료의 개발이 가장 중요하다. 따라서 더 높은 유전율과 더 높은 품질계수 그리고 더욱 이상적인 공진주파수 온도계수(T_{cf})를 갖는 재료의 개발을 위한 많은 노력이 기울여져 왔다(Wakino, 1989). 이들 중 가장 대표적인 마이크로파 유전체로는 $\text{BaO}-\text{Re}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 계, $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{ZrO}_3$ 와 같이 유전율이 90 정도인 고유전율계, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3[\text{BZT}]$ 와 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3[\text{BMT}]$ 와 같이 유전율이 25 이상이며 $Q \cdot f$ 가 130,000 GHz 이상의 값을 갖는 고품질계수 복합 페로브스카이트계가 있다. 그러나 유전율이 높은 재료의 경우 유전손실과 공진주파수 온도계수가 증가한다는 단점을 가지고 있다. 높은 유전상수값을 갖는 재료인 경우 공진주파수 온도계수(T_{cf})도 큰값의 양 또는 음의 온도계수값을 갖는다는 연구결과가 보고된 바 있다(Cockbain et al., 1968).

Takahashi et al. (1991)은 A^{+1} 이 alkali 이온(Li, Na)이고 A^{+3} 이 lanthanide 이온(La, Pr, Nd, Sm)으로 구성된 $(A_{1/2}^{+1}A_{1/2}^{+3})\text{TiO}_3$ 계에 대한 연구를 통해 높은 유전율 값과 0에 가까운 공진주파수 온도계수를 얻기 위한 방법으로 고유전율과 큰 값의 양의 공진주파수 온도계수를 갖는 재료와 고유전율과 큰 값의 음의 공진주파수 온도계수를 갖는 재료와의 조합을 통하여 0에 가까운 안정된 공진주파수 온도계수를 갖는 복합 페로브스카이트 재료를 만들 수 있음을 보고하였다. 이 연구결과에 따르면 A^{+1} 을 Li^{+1} 과 Na^{+1} 로 치환한 경우 A^{+3} 의 이온반경이 증가할수록(즉, $\text{La} > \text{Pr} > \text{Nd} > \text{Sm}$) 구조적인 특성이 비슷함에도 불구하고 유전율은 증가하였으나, 공진주파수의 온도계수는 Li^{+1} 의 경우 이온반경이 증가함에 따라 더 큰 음의 값을 가졌

으며, Na^{+1} 의 경우는 이와 반대되는 경향을 보였다. 그러나 이들의 결정구조와 관련된 연구는 수행되지 않았다. Lee et al. (2002a, b)은 $(\text{Na}^{+1}_{1/2}\text{Pr}^{+3}_{1/2})\text{TiO}_3$ (NPT)와 $(\text{Li}^{+1}_{1/2}\text{Pr}^{+3}_{1/2})\text{TiO}_3$ (LPT) 재료를 연구하여 유사한 유전특성 값을 얻었을 뿐만 아니라, XRD와 TEM(투과 전자현미경)을 이용한 구조 분석연구를 수행하여 A site에 치환된 Li 이온의 취발성 때문에 조성 및 구조 변화가 다양하게 일어남을 밝혔다.

본 연구에서는 이 시스템에서 결정구조와 관련된 보다 깊은 연구를 위하여 같은 $(A_{1/2}^{+1}A_{1/2}^{+3})\text{TiO}_3$ 계 열에서 $-200\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이상의 공진주파수 온도계수를 가지며 유전율 50 이상인 $(\text{Li}_{1/2}^{+1}\text{Sm}_{1/2}^{+3})\text{TiO}_3$ (LST) 계와 공진주파수 온도계수 $+150\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이상이고 유전율이 80 이상인 $(\text{Na}_{1/2}^{+1}\text{Sm}_{1/2}^{+3})\text{TiO}_3$ (NST)계 복합 페로브스카이트의 혼합을 통하여 유전특성 뿐만 아니라 이 재료에 생겨난 구조 특성을 알아보고자 한다. 이 연구는 유전특성 평가, XRD 구조분석, SEM 그리고 TEM에 의한 미세 조직 및 구조 분석으로 구성되며, 본 논문에서는 유전 특성과 XRD에 의한 구조와 SEM에 의한 미세조직 분석을 보고하고, 이어 다음 논문에서 TEM에 의한 연구를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

시편 제작을 위해 사용된 출발물질 산화물 원료는 Li_2CO_3 (99+% Acros Co.), Na_2CO_3 (99% Kanto Chem. Co.), Sm_2O_3 (99.9% High Purity Chem. Co.), TiO_2 (99.9% High Purity Chem. Co.)이었다. 준비된 원료 분말을 전자저울을 사용하여 $\pm 0.1\text{mg}$ 의 오차범위에서 정밀하게 평량하였다. 평량한 분말은 $(1-x)(\text{Li}^{+1}_{1/2}\text{Sm}^{+3}_{1/2})\text{TiO}_3 - x(\text{Na}^{+1}_{1/2}\text{Sm}^{+3}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 구조를 갖는 화합물로 만들기 위해 $(A^{+1}_{1/2}A^{+3}_{1/2})\text{TiO}_3$ 각각을 하소까지 따로 준비하였다. 분말의 혼합과 미세한 입자를 얻기 위해 MC-nylon jar에서 ZrO_2 ball과 함께 ethyl alcohol을 넣어 24시간 동안 ball milling 하였다. 혼합된 분말은 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 에서 건조한 후, $900\sim 1,000^\circ\text{C}$ 에서 3시간 하소하였다. 하소분말은 각각 $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ 의 몰 비로 나누어 2차 불밀을 24시간 하였다. 이것을 100 mesh의 sieve로 채를 친 후, 직경

10 mm인 disc 형태로 press하여 이를 공기 중의 분위기 furnace에서 1,200~1,450°C까지 다양한 온도 범위로 3시간 소결하였다.

마이크로파 유전 특성 (ϵ_r , Q^*f_0)은 Hakki-Coleman (1960)의 dielectric Resonator 방법으로 TE₀₁₈ 모드에서 측정하였고, 공진주파수의 온도계수 (T_{cf})는 25~80 °C의 온도 영역에서 공진주파수를 측정하여 얻었다. 이때 공진 주파수는 4 GHz였다. 소결된 시편의 밀도 (bulk density)는 water immersion technique (ASEM STDC 373-72)으로 측정하였다. 이때 시편들을 5시간 동안 수증기에서 가열하여 끓이고 12시간 식힌 후 각각의 시편들의 수중무게 W_{sus} (suspended mass)와 시편 표면의 물만을 제거한 다음의 함수무게 W_{sat} (saturated mass)를 측정하였다. 이들을 측정한 후 시편을 건조기에 넣고 충분히 건조시키고 다시 건조무게 W_d (dried mass)를 측정하였다. 준비된 시편은 파우더 법에 의한 XRD 분석을 위해 분쇄되었으며, X-ray 데이터는 37.5 kV와 40 mA에서 작동하는 Cu K α radiation을 사용한 X-ray diffractor (D/max-B, Rigaku Co., Japan)을 사용하여 1분당 1°의 속도로 10~80° 범위를 scan하여 결과를 얻었다. 또한 Li 이온의 휘발 특성을 알아보기 위해 AAS (Atomic Absorption Spectroscopy: AAS Vario 6, AnalytikjenaAG, Germany)를 실행하였다. 시편의 미세구조는 주사전자현미경 (FESEM- Hitachi S-4300)을 이용하여 관찰하였다. 이때 조직관찰을 위한 thermal etching은 1,200°C에서 이루어졌다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 1,300°C에서 3시간 소결한 (Li⁺¹_{1/2} · Sm⁺³_{1/2})TiO₃ (LST)시료의 X-ray 회절 패턴을 나타낸다. 패턴에 나타난 색인은 이해를 돕기 위해 이상적인 simple cubic perovskite에 근거하여 나타냈으며, asterisk (*)로 표시된 회절선들은 단순 입방 페로브스카이트 구조의 기본 회절선 (fundamental reflection)을 나타낸 것이다. 이때의 격자상수는 0.381388 nm였다. Fig. 1에는 두 가지 주목할 만한 결과가 나타나 있다. 하나는 (110)* 등 대부분의 회절선에서 나타나는 peak의 분리 현상이며, 또 다른 하나는 1/2(100), 1/2(210),

Table 1. Chemical analyses of the (Li⁺¹_{1/2}Sm⁺³_{1/2})TiO₃ (LST) ceramics from AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer)

	Sintering condition	Li mol fraction
Specimen 1	1,200°C	0.500
Specimen 1	1,300°C	0.471

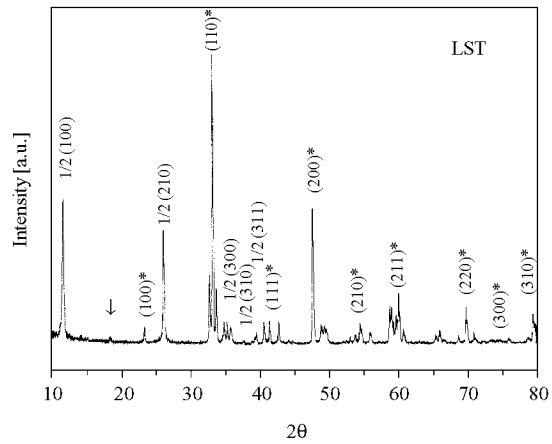


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (Li⁺¹_{1/2}Sm⁺³_{1/2})TiO₃ (LST) ceramics sintered at 1,300°C for 3 hours.

1/2(300), 1/2(310) 등으로 색인되어진 단순 입방 페로브스카이트 패턴에서는 나타나지 않는 초격자회절선 (super-lattice reflection)이 다수 관찰 된다는 것이다. 먼저 (110)*, (111)*, (211)* 등의 기본회절선이 분리되는 현상은 LST가 입방정 구조에서 벗어난 변조된 구조를 가지고 있음을 의미한다. 또한 회절각도 11.54°에서의 peak은 격자 간격이 0.765899 nm를 나타내고 있다. 이는 (100)* 회절선의 두 배에 해당하며 c축으로 doubling이 일어났음을 나타낸다. 이러한 결과는 Kochergina et al. (1984)이 (LiLn)_{1/2}TiO₃ 연구에서 얻은 Ln의 이온 반경이 큰 La, Pr의 경우에는 정방정 상으로, Ln의 이온 반경이 작아질수록 사방정상을 갖는다는 결과와 Itoh et al. (1994)의 연구에서 밝힌 Li⁺¹ 이온은 작은 이온반경 때문에 A-site 이온이 되기 어려워 또한 활성이 커서 stoichiometry에서 약간씩 벗어나게 되어 Li⁺¹이온에 의한 A-site vacancy ordering이 c축으로 일어난 사방정 또는 정방정 구조를 이룬다는 이상의 두 보고에서 알 수 있듯이, A-site로

치환된 Sm의 이온반경이 작기 때문에 생긴 구조적 변조와 Li^{+1} 이온의 활성화로 인해 고온 소결시 Li^{+1} 이 휘발됨으로써 vacancy를 만들고, 그로인해 형성된 A-site vacancy ordering 때문에 0.765899 nm의 변조된 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

Table 1은 Li 이온의 휘발 정도를 알아보기 위해 AAS 분석을 실행한 결과이다. 시료 1은 1,200°C에서 소결한 것으로 Li의 활성화로 인한 휘발이 이루어지지 않았으나, 1,300°C에서 소결한 시료 2의 경우 Li의 활성화에 따른 조성 변화가 이루어져 화학양론적비에 어긋난 $(\text{Li}_{0.5-0.03}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ 로 나타났다. 따라서 LST에서는 1,300°C의 소결온도에서 Li의 휘발이 일어나서, 그로인한 조성 및 구조적인 변화를 동반함을 알 수 있다. Smith et al. (1996)은 $(\text{Li}_{0.38}\text{Pr}_{0.54})\text{TiO}_3$ system의 중성자 회절을 이용한 Rietveld 분석을 통해 이 시편이 사방정구조로 공간군이 Pnma이고 격자상수는 $a = 0.543793$ nm, $b = 0.766828$ nm, $c = 0.540769$ nm였다고 보고했으며, 이것은 Li^{+1} 이온의 휘발성으로 인해 구조적인 변화가 쉽게 일어날 수 있기 때문이라고 밝힌 바 있다. 이러한 결과는 Itoh et al. (1994)의 연구에서도 얻어졌다.

Fig. 1에서 2θ 값이 각각 26.1° , 37.6° , 39.5° 부근에서 회절 peak이 관찰되는데 26.2° 는 $1/2(210)$, 37.6° 는 $1/2(310)$, 39.5° 는 $1/2(311)$ 로 index되었다. Glazer (1972)의 연구 결과에 따르면 $1/2(210)$ 은 A-site 양이온의 anti-parallel shift에 의하여 생겨난 것으로 보고되었고, $1/2(310)$ 은 산소팔면체의 in-phase tilting 그리고 $1/2(311)$ 은 anti-phase tilting에 의해 생겨난다고 밝힌바 있다. 이것은 Lee et al. (2002b)에 의해 연구되어진 $(\text{Li}^{+1}/_{1/2}\text{Pr}^{+3}/_{1/2})\text{TiO}_3$ (LPT)에서의 결과와도 잘 일치한다. Itoh et al. (1994)도 $(\text{Ln}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 연구를 통해 LST의 tolerance factor (t)가 0.929임을 밝혔는데, 이값은 Reaney et al. (1994)이 보고한 tolerance factor에 따른 가능한 산소팔면체의 tilting에서 inphase와 antiphase tilting이 모두 일어날 수 있는 값으로 나타났다. 따라서 LST에서는 산소 팔면체의 tilting으로 인한 다양한 super-lattice reflection peak들이 나타난다. 그리고 화살표(↓)로 나타난 $2\theta = 18.2^\circ$ 의 회절선은 $d = 0.4868$ nm로 (111)면의 두배에 가까운 간격을 보이고 있으나 이보다 약간 큰값을 보이고 있어 1:1

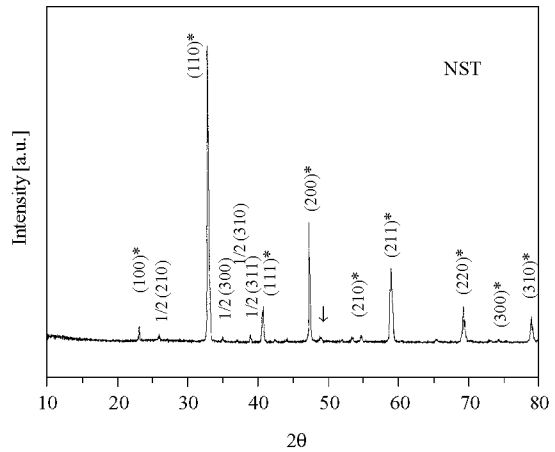


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $(\text{Na}^{+1}/_{1/2}\text{Sm}^{+3}/_{1/2})\text{TiO}_3$ (NST) ceramics sintered at 1,300°C for 3 hours.

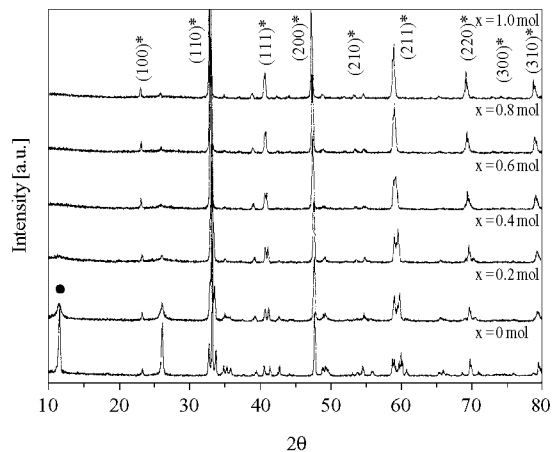


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of LNST ceramics with $0 \leq x \leq 1$ sintered at 1,300°C for 3 hours.

ordering으로 단정하기에는 좀더 고려가 필요하다.

Fig. 2는 1,300°C에서 3시간 소결한 NST 시료의 X-ray 회절 패턴을 나타낸다. 위와 유사한 방법으로 회절 패턴은 단순 입방정 페로브스카이트 구조로 색인하였으며, 이에 따른 격자상수는 0.3854538 nm이었다. LST와 마찬가지로 NST에서도 산소 팔면체의 tilting으로 인한 다양한 super-lattice reflection peak들이 관찰되었다. 산소 팔면체의 anti-phase tilting에 의

한 1/2 (311) peak가 39.6° 에서, in-phase tilting에 의한 1/2 (310) peak가 36.83° 에서, A-site 양이온의 anti-parallel shift에 의한 1/2 (300) peak는 2θ 가 38.78° 인 곳에서 관찰되었다.

Fig. 3는 LNST ($x=0.0\sim 1.0$)를 $1,300^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소결한 시편들의 XRD 분석 결과이다. LST와

NST는 전 조성에서 페로브스카이트형의 고용체를 형성하였음을 알 수 있으며, Na 이온의 첨가량이 증가함에 따라 회절 peak들이 미세하게 저각(low angle)으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이것은 Li^{+1} (0.076 nm)에 비해 이온반경이 큰 Na^{+1} (0.102 nm)이 고용되면서 단위정의 크기가 증가하기 때문인 것으로 생각되어 진

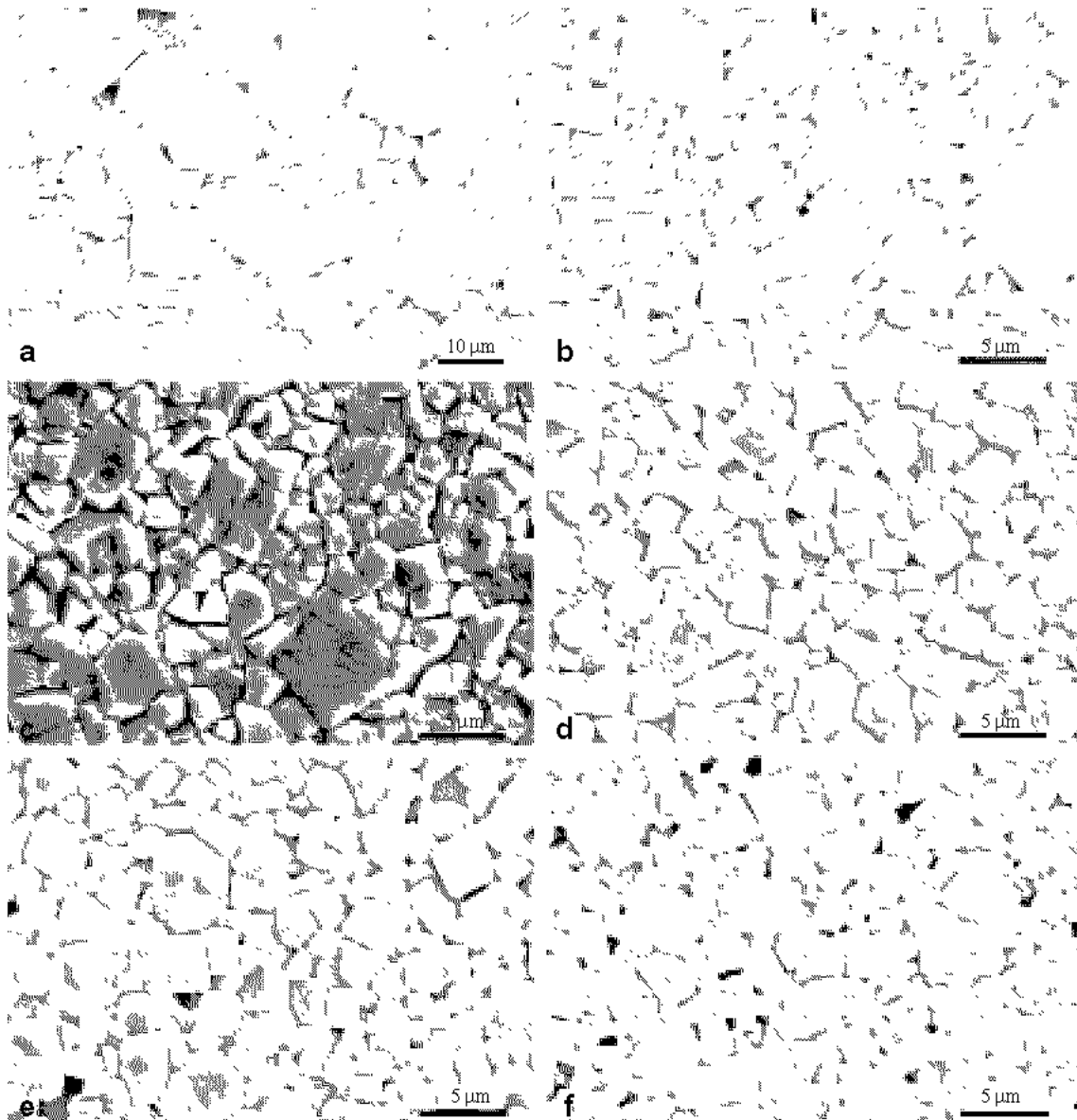


Fig. 4. SEM photographs of LNST sintered at $1,300^\circ\text{C}$ for 3 hours : a) $x=0$, b) $x=0.2$, c) $x=0.4$, d) $x=0.6$, e) $x=0.8$, f) $x=1.0$

다. 또한 Li^{+1} 의 양이 증가함에 따라 peak들이 분리되는 정도가 심하게 나타나는데, 이러한 현상은 $x=0$ 인 LST에서 가장 뚜렷하게 나타났다. $x=0$ 인 조성에서는 $1/2(100)$ 회절선을 관찰할 수 있는데, 이 회절선은 Na^{+1} 양이 증가함에 따라 회절선의 강도가 감소하다가 $x=0.4$ 와 0.6 의 조성 사이에서 완전히 사라지는 것을 알 수 있다. 이것은 Li 이온의 첨가량이 적어짐에 따라 vacancy ordering이 생길 확률이 줄어들기 때문인 것으로 생각된다. 이 결과는 Takahashi et al. (1991)의 연구 결과와 매우 유사했다.

Fig. 4는 $1,300^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 소결한 $(1-x)(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3-x(\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ (LNST)를 $1,200^{\circ}\text{C}$ 에서 thermal etching한 후 주사전자 현미경으로 나타낸 사진이다. Fig. 4a)는 $x=0$, 즉 순수 LST의 미세구조를 나타낸다. 이 미세구조에는 grain size가 $13\ \mu\text{m}$ 에 달하는 큰 grain과 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 의 grain들이 많이 관찰되고, 이 grain들 사이를 $2\ \mu\text{m}$ 크기의 grain들이 차지하고 있는

것으로 관찰된다. 또한 이 grain들 모두는 직선적인 입 경계를 가지는 직사각형의 형상을 갖고 있으며 다수의 pore들도 관찰되었다. $0.2\leq x\leq 0.4$ (Figs. 4b, c)에서는 grain들이 $1\sim 7\ \mu\text{m}$ 의 다양한 크기를 나타내고 있고, 이들의 크기는 순수 LST의 절반으로 감소하였다. $x=0.6$ (Fig. 4d)에서는 grain들의 크기가 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 의 다소 균일한 크기로 변화되고 입자의 형상도 직사각형에서 원형으로 변화된다. $x\geq 0.6$ 이상에서는 크고 작진 grain들이 현저히 줄어들고, 미세하고 원형에 가까운 작은 grain들이 주류를 이루고 있다. Fig. 4f)는 $x=1.0$, 즉 순수 NST의 미세구조를 나타낸 것으로 크기가 $1\ \mu\text{m}$ 의 원형인 작은 grain들이 많이 형성되어 있음을 보여준다. 이는 LST의 형상과 대조되는 형상을 보여주며 Li 이온이 많은 경우 계면에너지가 이방성을 띄는 반면에 Na 이온이 증가할수록 계면에너지는 등방성을 가짐을 알 수 있다.

비정상적으로 성장한 grain들은 전 조성에 걸쳐 관

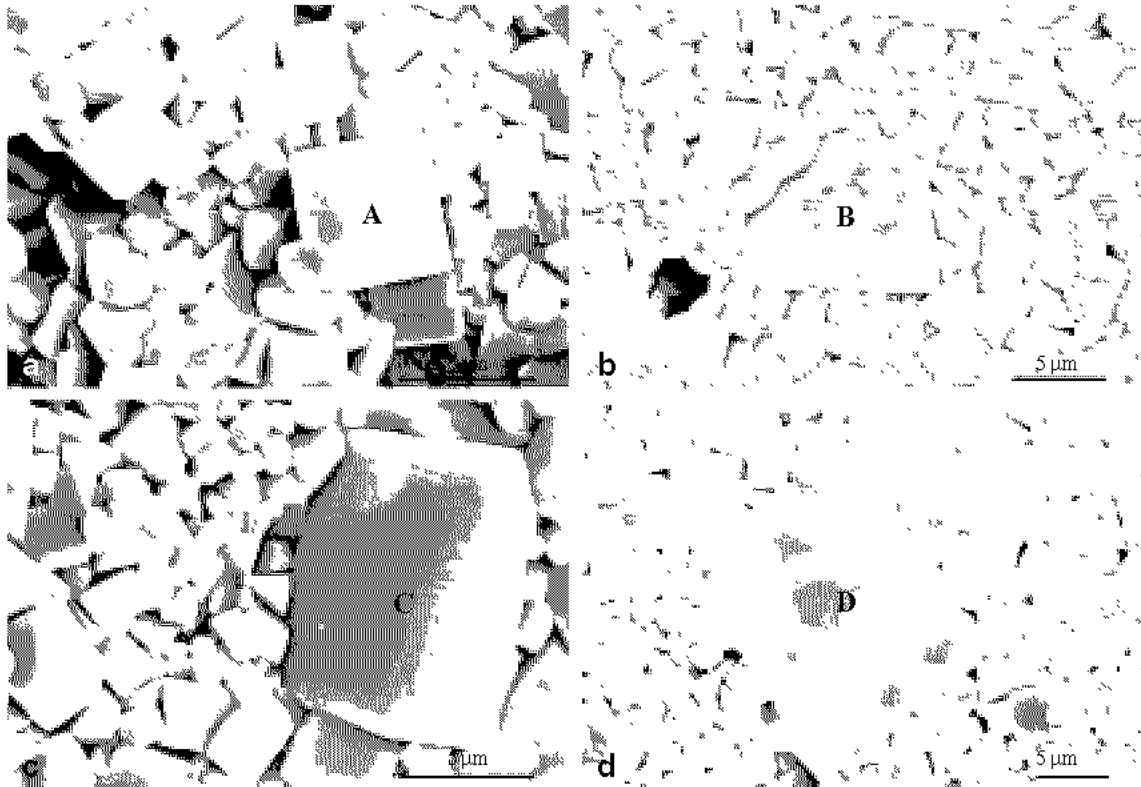


Fig. 5. SEM photographs of LNST sintered at $1,300^{\circ}\text{C}$ for 3 hours : a) $x=0.2$, b) $x=0.4$, c) $x=0.6$, d) $x=0.8$.

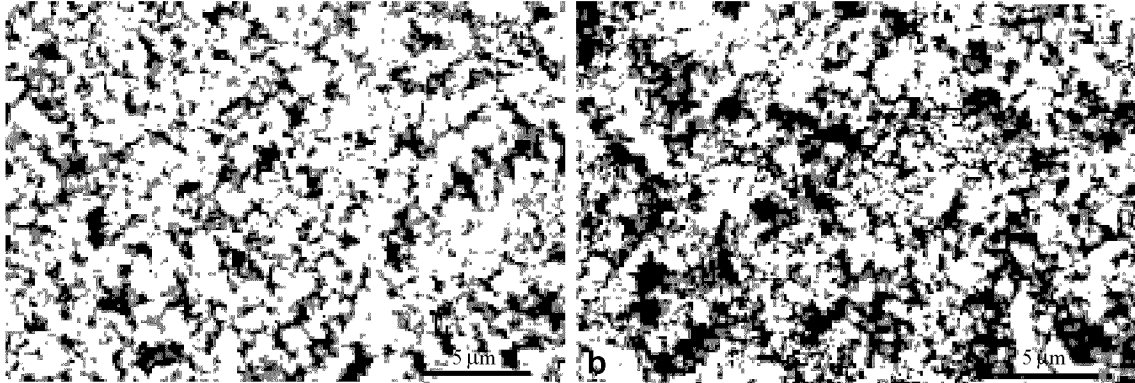


Fig. 6. LST (a) and NST (b) powders which calcinated at 1,000°C for 3 hours.

찰되는데, Fig. 5는 중간조성에서 발견되는 비정상적으로 성장한 grain들을 나타낸다. 그림에서 A (5×5 μm), B (7×7 μm), C (8×11 μm), D (15×18 μm)로 나타낸 이들은 주변의 grain들에 비해 수배에 달하는 크기를 갖고 있으며, 그 형상도 각진 형태였다. 그리고 x가 증가할 수록 비정상 입성장 하는 grain의 수는 눈에 띄게 줄어드는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 산화물의 소결시 나타나는 비정상 입성장은 소결 과정 중에 평균 입자 크기보다 매우 큰 입자가 생성되어 기지상의 작은 입자들을 소모하면서 급격히 성장해 가는 현상인데, 이와 같은 현상은 Al₂O₃ (Hennings et al., 1987), ZnO-Bi₂O₃ (Wong et al., 1989), BaTiO₃ (Bennison et al., 1983) 등 다양한 계에서도 나타나는 것으로 보고된 바 있다. 그 원인으로는 초기분말의 넓은 입도분포, 불균일한 치밀화, 미량 액상의 불균일 분포, 입계특성의 이방성, 그리고 입성장을 억제하는 이차상의 불균일한 분포 등이 제시되었다.

Fig. 6은 1,000°C에서 3시간 동안 하소한 순수한 LST와 NST 분말을 주사전자 현미경을 이용해 촬영한 사진이다. 하소된 분말의 입자 size는 0.1~0.7 μm까지 매우 불균일한 입도 분포를 나타내며 입자의 모양도 원형에 가깝다. 이와 같은 하소 분말의 특성에서 판단해보면, 본 시스템에서는 초기 분말의 넓은 입도 분포와 입계에너지의 이방성으로 낮은 입계에너지를 가지는 결정면으로 선택적인 성장을 한 것으로 생각된다.

Fig. 7은 1,000°C에서 2시간 하소한 후 1,300°C에서 3시간 소결한 LNST 시료의 bulk density, 유전율(ϵ_r),

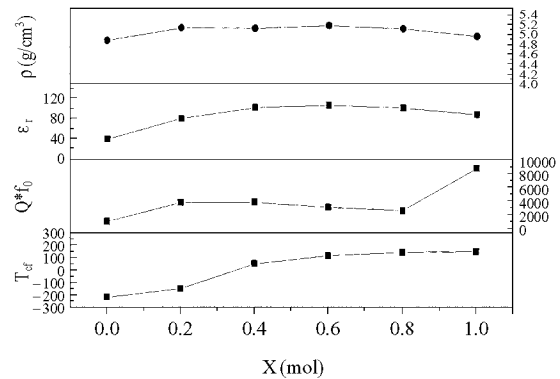


Fig. 7. The density and the dielectric characteristics of the LNST sintered at 1,300°C for 3 hours as a function of compositions.

$Q \cdot f_0$ 그리고 공진주파수의 온도계수(T_{cf})를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 Bulk density는 LST에서 4.85 g/cm³에서 x = 0.6에서 5.17 g/cm³을 보이다가 NST에서 4.96 g/cm³의 값을 보였다. 그리고 유전율(ϵ_r)도 bulk density와 비슷한 거동을 보였다. 공진주파수 온도계수(T_{cf})는 큰 음의 값(-220 ppm/°C)를 갖는 LST와 큰 양의 값(+173 ppm/°C)을 갖는 NST의 혼합을 통해 특정 조성비(x = 0.2~0.4 사이)에서 공진주파수의 온도계수를 0 ppm/°C로 맞출 수 있을 것으로 기대된다. 이것은 Ichinose et al. (2003)의 연구 결과와 잘 일치한다. 또한 x = 0.6과 0.8에서 $Q \cdot f_0$ 가 감소하는 결과를 얻었는데, 이것은 XRD의 실험 결과에서 알 수

있듯이 $x=0.5$ 를 기준으로 Na의 첨가에 따른 조성 변화로 인해 결정구조가 tetragonal에서 cubic으로의 구조변화를 일으키는 동시에 Q^*f_0 값에도 영향을 주었기 때문인 것으로 생각된다. Takahashi et al. (1991)의 연구결과에서도 이러한 마이크로 유전특성이 그들의 결정구조 변화와 매우 밀접하게 관련되어 있음을 보고한바 있다. 이와같이 얻어진 유전특성에서 보면 $x=0.4$ 인 조성에서 $\epsilon_r=103$, $Q^*f_0=3,700$ 그리고 $T_{cf}=+50$ ppm/°C의 가장 우수한 마이크로 유전특성을 얻을 수 있었다.

결 론

복합 페로브스카이트 LNST system에 대한 이상의 연구에서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. $0.0 \leq x \leq 0.4$ 범위의 LNST에서 Li^{+1} 이온은 작은 이온반경과 휘발 특성 때문에 원래의 stoichiometry에서 벗어나 A-site의 vacancy ordering을 일으킨다. 이는 c축 방향으로의 doubling을 일으킨다.
2. XRD 분석결과 LNST에는 anti-phase, in-phase tilting 그리고 A-site 양이온의 anti-parallel shift 등 산소 평면체의 tilting으로 인한 다양한 초격자 회절선들이 관찰되었다.
3. LNST의 구조적 변조는 A-site 이온의 첨가량에 변함에 따라 Tetragonal (LST)에서 cubic (NST) 구조로 점차 변화하는 것을 알 수 있었다.
4. LNST에서는 $5 \sim 10 \mu m$ 에 달하는 불균일 입성장 한 큰 grain들이 다수 관찰되었다.
5. 공진주파수 온도계수 (T_{cf})가 큰 음의 값 (-220 ppm/°C)을 갖는 LST와 큰 양의 값 (173 ppm/°C)을 갖는 NST를 합성함으로써 특정 조성비에서 T_{cf} 가 0에 접근함을 확인하였고, 가장 우수한 유전특성은 $x=0.4$ 인 조성에서 $\epsilon_r=103$, $Q^*f_0=3,700$ GHz 그리고 $T_{cf}=+50$ ppm/°C였다.

참 고 문 헌

Bennison SJ, Harmer MP: Microstructural Studies of Abnormal Grain Growth Development in Al_2O_3 . Materials Science

Monographs 16 : 929-938, 1983.

Cockbain AG, Harrop PJ: The Temperature Coefficient of Capacitance. Brit J Appl Phys (J Phys D) 1 : 1109-1115, 1968.

Glazer AM: The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. Acta Cryst B28 : 3384-3392, 1972.

Hakki BW, Coleman PD: A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. IRE Trans. Microwave Theory Tch MTT 8 : 402-410, 1960.

Hennings DFK, Janssen R, Reynen PJS: Control of Liquid Phase Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate. J Am Ceram Soc 70(1) : 23-27, 1987.

Ichinose N, Mutoh K: Microwave dielectric properties in the $(1-x)(Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3-x(Li_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3$ ceramic system. J European Ceram Soc 23 : 2455-2459, 2003.

Itoh M, Inaguma Y, Jung WH, Chen L, Nakamura T: High lithium ion conductivity in the perovskite type compounds $Ln_{1/2}Li_{1/2}TiO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$). Solid state Ionics 70/71 : 203-207, 1994.

Kochergina LL, Khakhin NB, Porotnikov NV, Petrov KI: A Physicochemical Study of the Series $(LiLn)_{1/2}TiO_3$. Translations of Russ J Inorg Chem 29 : 506-509, 1984.

Lee HJ, Ryu H, Park HM, Cho YK, Nahm S: Microstructure Observations in Complex Perovskite $(Na_{1/2}Pr_{1/2})TiO_3$. Korean Society of Electron microscopy 32(2) : 157-162, 2002a.

Lee HJ, Ryu H, Park HM, Cho YK, Nahm S: Microstructural Characterizations on $(Li_{1/2}Pr_{1/2})TiO_3$ Ceramics. Korean Society of Electron microscopy 32(3) : 257-263, 2002b.

Reaney IM, Colla EL, Setter N: Dielectric and Structural Characteristics of Ba and Sr based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor. Jpn J Appl Phys 33(7A) : 3984-3990, 1994.

Smith RI, Skakle JMS, Mather GC, Morales M, West AR: The crystal structure of Li^{+} conducting phases $Li_{0.5-3x}RE_{0.5+x}TiO_3$; $RE = Pr, Nd, x \sim 0.05$, from Powder Neutron Diffraction Data. Materials Science Forum 228/231 : 701-704, 1996.

Takahashi H, Baba Y, Ezaki K, Okamoto Y, Shibata K, Kurori K, Nakano S: Dielectric characteristics of $(A_{1/2}^{+1} \cdot A_{1/2}^{+3})TiO_3$ ceramics at microwave frequencies. Jpn J Appl Phys 30(9B) : 2339-42, 1991.

Wakino K: Recent Development of Dielectric Resonator Materials Filter in Japan. Ferroelectrics 91 : 69, 1989.

Wong J: Sintering and Varistor Characteristics Of ZnO
Bi₂O₃ Ceramics. J Appl Phys 51(8) : 4453-4459, 1989.

< 국문초록 >

복합 페로브스카이트 (1-x)(Li_{1/2}Sm_{1/2})TiO₃-x(Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO₃ (LNST) system의 마이크로파 유전특성과 미세구조를 XRD와 SEM을 이용하여 연구하였다. 이 LNST는 산소팔면체의 antiphase tilting 뿐만 아니라, inphase

tilting과 양이온의 antiparallel shift를 가지는 구조변화는 보인다. 또한 LNST계는 0.0 ≤ x ≤ 0.4에서 양이온(Li⁺)의 취탈이 일어나서 A site vacancy ordering에 의해 c축으로 cell doubling이 일어난다. 미세구조의 관찰을 통해 전범위의 조성에서 비정상 입성장 현상을 관찰하였다. LNST계에서 A site에 Li⁺을 치환한 LST의 공진주파수 온도계수는 큰 음의 값(-220 ppm/°C)을 가지나, Na⁺을 치환한 NST는 큰 양의 값(+173 ppm/°C)을 가진다. x = 0.4일때 4 GHz에서 ε_r = 103, Q*f₀ = 3,700 GHz 그리고 T_{cf} = +50 ppm/°C의 좋은 유전특성을 얻었다.