

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

*Jin Ok Son, Sahn Nahm, Hwack Joo Lee**

Department of Materials Science and Engineering, Korea University,

1-5 Ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea

**New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science,*

Daeduk Science Town, Daejeon 305-600, Korea

본 연구에서는 $(1-x)(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3 - x(\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ (LNST) 시스템에서 결정구조와 관련된 보다 깊은 연구를 위하여 같은 $(A_{1/2}^{+1}A_{1/2}^{+3})\text{TiO}_3$ 계열에서 $-200\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 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 통해 $x=0.4$ 의 LNST에서 $\epsilon_r=103$, $Q \cdot f_0=3,700$ GHz 그리고 $T_c=+50$ ppm/ $^\circ\text{C}$ 의 유전특성을 얻었다. XRD 분석을 통해 LNST의 전 조성에서 산소 팔면체의 antiphase tilting와 inphase tilting 그리고 양이온의 antiparallel shift이 관찰되었다. $0.0 \leq x \leq 0.4$ 의 LNST에서는 Li 이온의 휘발에 의해 A-site vacancy ordering이 관찰되었다. 그림 1은 LNST($x=0.0 \sim 1.0$)를 1300 $^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소결한 시편들의 XRD 분석 결과이다. 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. 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. 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.

주사전자 현미경(SEM)을 이용한 미세구조 관찰에서 순수 LST는 다수의 pore와 직선적인 입경계를 가지는 직사각형의 형태의 grain들이 관찰 되고, grain size가 $13 \mu\text{m}$ 에 달

하는 큰 grain과 5~6 μm 의 grain들이 많이 관찰되었다. $0.2 \leq x \leq 0.4$ 에서는 grain들이 1~7 μm 의 다양한 크기를 나타내고 있고, 이들의 크기는 순수 LST의 절반으로 감소하였다. $x=0.6$ 에서는 grain들의 크기가 2~3 μm 의 다소 균일한 크기로 변화되고 입자의 형상도 직사각형에서 원형으로 변화된다. $x \geq 0.6$ 이상에서는 크고 각진 grain들이 현저히 줄어들고, 미세하고 원형에 가까운 작은 grain들이 주류를 이루고 있다. 그리고 순수 NST에서는 크기가 1 μm 의 원형인 작은 grain들이 많이 형성되었다. 이는 LST의 형상과 대조되는 형상을 보여주며 Li 이온이 많은 경우 계면에너지가 이방성을 띄는 반면에 Na 이온이 증가할수록 계면에너지는 등방성을 가짐을 알 수 있다. 또한 LNST 전 조성에 걸쳐 비정상 입성장 형태의 grain들이 관찰 되었다.

A^{+1} 을 Li 이온과 Na 이온으로 각각 치환한 LNST의 조성비에 따라 제작된 시료들을 HR-TEM(고분해능 투과전자현미경)을 이용해 얻은 SAED(제한시야전자회절 : Selected Area Electron Diffraction) 패턴과 영상(image)의 분석을 통해 A-site 양이온에 의한 구조변화를 조사하였다. $0.0 \leq x \leq 0.6$ LNST에서, A-site 양이온의 결핍에 의한 $1/2(001)$ 초격자 회절점 형태의 vacancy ordering이 관찰되었다. vacancy ordering에 의한 초격자 회절점은 Antiphase boundaries(APBs)의 존재를 통해 확인되었다. 또한 산소팔면체의 inphase tilting과 antiphase tilting에 의한 초격자 회절점들이 관찰되며, 직선적인 Ferroelastic Domain(FD)도 관찰되었다. x 가 증가하면서 치환된 Li 이온의 양이 점차 줄어들음에 따라 vacancy 농도가 감소하기 때문에 vacancy ordering의 관찰은 어려워진다. 그러나 Na와 Sm이온 즉, A-site 양이온의 1:1 chemical ordering에 의해 발생한 Antiphase boundaries(APBs)가 $0.8 \leq x \leq 1.0$ LNST의 미세조직에서도 관찰되었다. 이 범위의 LNST에서는 x 가 증가함에 따라 Li의 양이 감소하여 vacancy ordering에 의한 APB의 형성은 거의 불가능한 단계에 와있다. 따라서 이 APB는 다른 원인으로 형성된 것으로 고려해야 한다.

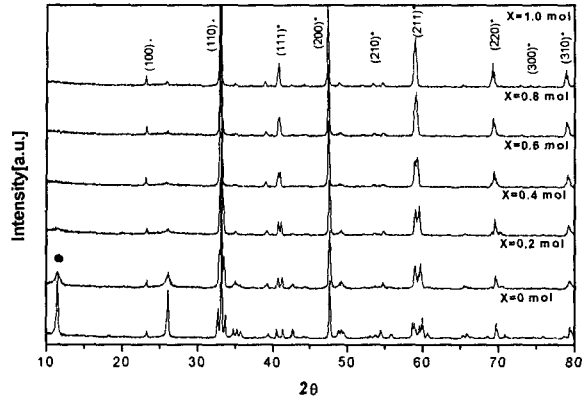


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LNST ceramics with $0.0 \leq x \leq 1.0$ sintered at $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 hours.

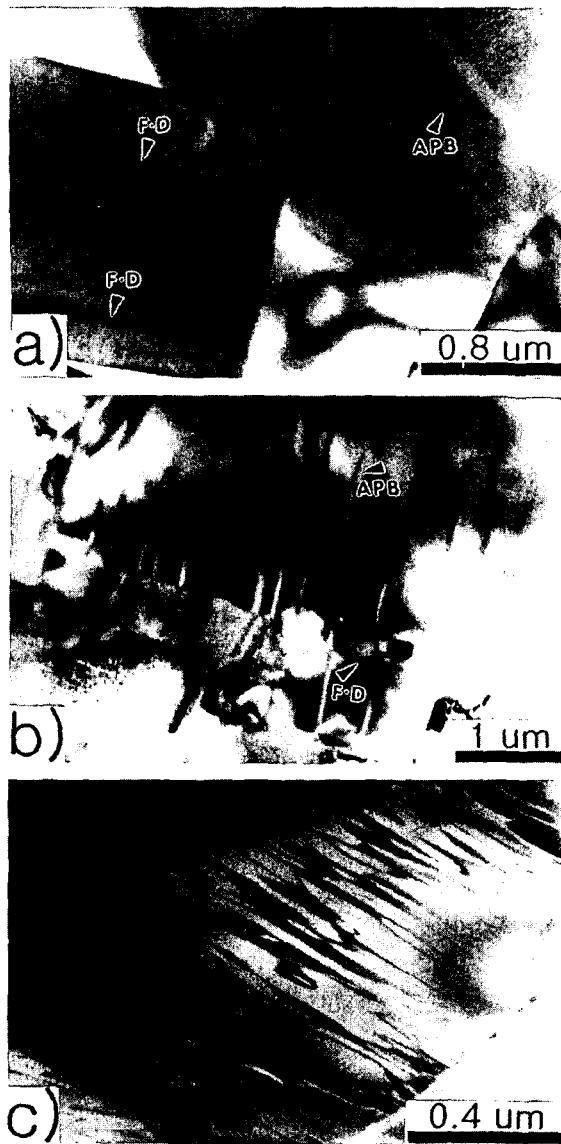


Fig. 2. Bright field TEM micrographs of a) LNST($x=0.6$), b) LNST($x=0.2$) and c) LNST ($x=0.4$).