

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaTiO₃계의 Perovskite상 안정성 및 유전성

Stabilization of Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the System Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaTiO₃

윤기현, 강동현*

연세대학교, 요업공학과

K.H.Yoon and D.H.Kang*

Dept. of Ceramic Engineering
Yonsei university

1. 서 론

전자산업이 발달되어 감에 따라 다양한 기능을 갖는 전자 요업 부품에 대한 개발도 활발하게 진행되어 오고 있다. 특히 전자 부품으로서 주요한 세라믹 유전체의 경우도 단층 형태에서 집적도가 높은 적층 형태로 그 제조법이 전환되고 있으며 재료면에서도 중재의 BaTiO₃, SrTiO₃ 등 최후류 산화물 계에서 Pb계 복합 산화물을 사용하여 적은 소결이 가능하고, 고유전율을 갖는 유전체를 제조할 수 있게되었다. 특히 PZT 계의 특성향상, 응용에 대한 연구의 일환으로 보고된 Lead magnesium niobate(Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃:PMN)은 단일상인 경우 페로스카이트 동일 구조를 갖는 유사 복합물에 비하여 특이하게 높은 유전성과 전극 변형값을 가지므로 적층 세라믹 유전체나 전극 장치 등에 폭 넓게 이용될 수 있을 것이다.

그러나 PMN은 제조과정에서 유전성 저하요인인 pyrochlore상의 생성이 수반되므로 지금까지 이 pyrochlore상의 제거를 위한 여러 방안이 보고되고 있다. 즉 PbO, MgO, Nb₂O₅의 반응 순서를 변화시키거나, PbO, MgO의 첨가량의 조절, 하소 과정의 반복, 미세 분말 제조법에 의한 원료반응성

향상 등으로서 pyrochlore 상의 생성을 억제할 수 있었으며 본 실험실에서도 이미 PbO와 MgO가 첨가된 PMN의 제조에 관한 연구 결과를 보고한 바 있다. 또한 이러한 연구 내용들을 비교해 보면 모든 제조과정을 통하여 화학 양론적인 조성 이상으로 과량의 MgO를 PMN에 첨가함으로써 pyrochlore상이 완전히 제거된 순수한 perovskite PMN이 제조됨을 알 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 일반 Pb계 복합 산화물보다 perovskite구조 안정성이 되어남으로서 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 계에 첨가하여 pyrochlore 상을 제거할 수 있음이 보고된 BaTiO₃를 PMN계에 적용하기위해서 BaTiO₃를 조성에 따라 첨가한 (1-x)PMN-xBT 계를 제조하여 그 열처리 온도 및 조성에 따른 pyrochlore상변화, 소결성, 유전특성 등을 조사하고자 한다.

2. 실험

(1) 시편 제조

PMN-BT 계의 제조를 위하여 출발물질로서 순도 99.9%PbO, MgO, Nb₂O₅와 실험의 균질성을 높이고자 이미 합성된 동일 순도 BaTiO₃ 분말시약을 사용하였다. PMN은 조성에 따라 칭량한

원료를 볼밀로서 에탄올을 사용하여 잘 혼합하여 건조한 후 알루미늄 도가니에서 800°C 4 시간 하소하였다. (1-x)PMN-xBT 계에서 x값이 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 에 해당하는 조성에 따라 하소한 PMN 분말과 BaTiO₃ 분말을 칭량한 후 혼합, 건조하였다. 이렇게 준비된 분말에 0.5 w/의 PVA 결합제를 잘 섞고 2000Kg/cm² 압력으로 가압 성형하여 지름이 약 1cm인 원반형 시편을 준비 하였다. 성형 시편을 알루미늄 도가니에서 동일 조성 분말과 지르코니아 분말로 잘 덮은 후 1000°C-1200°C에서 각각 2시간 열처리 하였다. 이때 PVA 결합제의 제거를 위해 500°C 부근에서 1시간 유지 시켰으며 전 구간의 승온 속도는 300°C/hr으로 하였다. 열처리 한 시편은 양면을 잘 연마 세척한 후 고온용 Ag paste를 도포한 후 800°C 에서 가열 부착하여 측정용 시편으로 하였다.

(2) 측정 및 관찰

시편의 조결성은 ASTM standard 에 준하여 밀도와 선 수축율을 측정 함으로 관찰 하였고, 존재상은 다음식을 이용하여 perovskite 상대량을 계산하였다.

$$\frac{I_{perov.}}{I_{perov.} + I_{pyro.}} \times 100 = \text{perovskite 상의 상대적 존재량 (\%)}$$

이때 I_{perov.}는 perovskite peak 강도가 100인 perovskite PMN (110)면의 강도, I_{pyro.}는 pyrochlore peak 강도가 100인 pyrochlore 상의 (222) 면의 강도를 나타낸다. 유전 특성은 시편을 실리콘 오일통내에 담근후 -100°C 에서 100°C 온도 범위 에서 액체질소 열선을 이용하여 LCR meter 로써 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 열처리 온도와 BaTiO₃ 첨가량의 증가에 따라 계에 존재하는 pyrochlore 상이 BaTiO₃ 의 perovskite 구조안정에 기인하여 감소하고 있음을 보여주고 있다. 표 1 에서는 PMN-BT 계의 유전 상수값과 확산 계수값을 나타냈는데 열처리 온도 감소에 따라 BaTiO₃ 양의 증가에 따라 유전상수는 감소하고 확산 계수는 증가함.

4. 참고 문헌

- 1) G.A.Smolenskii and A.I.Agranovskaya, Sov.Phys.-Tech.Phys., 3,1380 (1958)
- 2) S.L.Swartz and T.R.Shrouf, Mat.Res. Bull., 17(10) 1245 (1982)
- 3) A.Halliyal, U.Kumar, R.E.Newnham and L.E.Cross, Am.Ceram.Soc.Bull., 66(4) 571 (1987)
- 4) D.H.Kang and K.H.Yoon, Ferroelectrics (77) in press (1988)

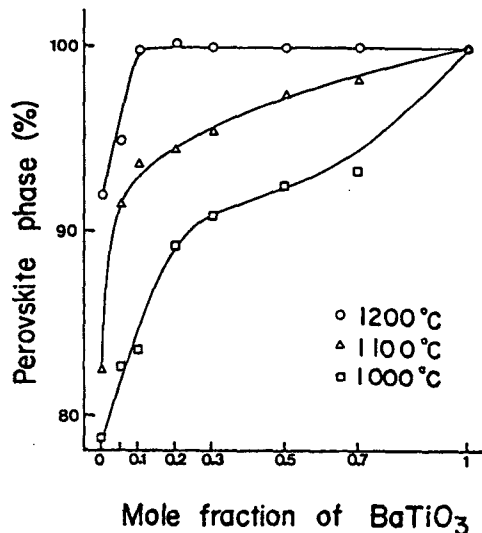


Fig. 1 Relative amounts of perovskite phase vs. composition for the PMN-BT series specimens as a function of firing temperature.

Table 1 Diffuseness Coefficient and Maximum Dielectric Constant vs. Composition for the PMN-BT Series Specimens as a Function of Firing Temperature.

Firing Temp. (C)	1200		1100		1000	
	ε _{max}	δ	ε _{max}	δ	ε _{max}	δ
PB-0	7798	52	7780	55	4510	67
PB-1	7792	54	6260	64	3830	70
PB-2	5805	69	3924	70	2008	98
PB-3	4040	73	3810	81	1860	105
PB-4	3150	101	2515	119	1520	120
PB-5	1820	115	1780	126	1210	138