

공침법에 의한 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 합성

황재석 · 이철태*

신흥전문대학 환경관리과

*단국대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 6월 16일 접수, 1994년 8월 7일 채택)

Synthesis of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ by Coprecipitation

Jai Suk Hwang and Chul Tae Lee

Dept. of Environmental Management, Shinhung Junior College, Uijungboo 480-020, Korea

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dan Kook Univ., Seoul 140-714, Korea

(Received June 16, 1994, Accepted August 7, 1994)

요약: 출발물질로 $Pb(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $NbCl_5$ 를 선정하여 이들을 수용액상으로 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 조성에 맞도록 각 수용액을 정확히 취하여 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 1M용액이 되도록 조제하였다. 이 혼합용액은 상온에서 $PbCl_2$ 를 형성하므로 $70^\circ C$ 로 가열하여 $PbCl_2$ 를 용해시킨 후, 침전제 oxine을 가하여 pH 8~10에서 공침물을 얻었다. 이 침전물을 여과, 건조의 공정을 거쳐 $700\sim 1000^\circ C$ 로 5시간 하소하여 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 을 합성하였으며 합성된 분말은 평균입경이 $0.3\mu m$ 정도이고 모양은 구형이었다. 그리고 합성된 분말을 $2000Kg/cm^2$ 의 압력으로 성형하고, $1100\sim 1200^\circ C$ 로 소성하여 이론밀도의 97.4%인 소결체를 얻었고 이때의 유전율은 1kHz에서 17000이고 유전손실은 상온에서 0.02%이었다.

Abstract: $Pb(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ and $NbCl_5$ were used as starting materials and made into solutions. For $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ composition, each solution measured was mixed and heated to $70^\circ C$ to resolved $PbCl_2$ precipitated at lower temperature coprecipitates were formed by adding oxine and ammonia gas under pH ranging 8 to 10, and the prepared coprecipitates were filtered and washed by distilled water. The $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ powders were synthesized by calcination of coprecipitates at the temperature range of $700^\circ C$ to $1000^\circ C$, for 5hr. The average particle size of the synthesized powders showing spherical shape was $0.3\mu m$. The powders were formed to make pellets under pressure of $2000Kg/cm^2$, and the formed pellets were sintered at the temperature range of 1100 to $1200^\circ C$, for 5hr. The specimen sintered at $1200^\circ C$ showed theoretical density of 97.4%, dielectric constant of 17000 at 1kHz, and dielectric loss of 0.02% at 1kHz

1. 서 론

1940년대 $BaTiO_3$ 계를 유전체로 사용한 이래[1] 1950년 소련의 과학자 G·A Smolenskii[2] 등에 의해 $Pb(B'B'')O_3$ 를 일반식으로 하는 복합 perovskite 구조재료가 소개된 후 최근 여기에 대한 관심이 고조되어가고 있다.

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [이하 PMN으로 표기]는 single crystal일 경우 유전율이 1kHz에서 35000 정도이고 poly crystal일 경우는 18000 정도의 높은 값을 갖는다. 또 상온근처에서 DPT(Diffuse Phase Transition) 양상을 보이며 이러한 특성 때문에 MLC(Multi LayerCapacitor)와 전왜재료(Electrostrictive material)[3, 4]로 유망한 재료이다. 이와 같이 뛰어난

난 특성을 가지고 있는 PMN은 합성시에 500~700°C에서 저 유전율상인 pyrochlore를 경유하여 800°C 이상에서 PMN의 상이 생성되기 시작하는데 이때 상당량의 pyrochlore가 잔류하여 PMN의 유전율을 저하시키는 원인이 되고 있다.

그래서 pyrochlore가 잔류하지 않는 단상의 PMN을 합성하기 위해서 田中滋[5] 등은 B-site比 (Mg/Nb)를 변화시키면서 먼저 MgO와 Nb₂O₅를 반응시켜 얻은 Columbite에 PbO를 첨가하는 2단 소성법 (two-step method)를 제안한 바 있으며, K. Katayama[6] 등은 KCl용융염을 이용하여 완전한 perovskite의 PMN을 합성하는 flux법, Ravindranthan[7] 등은 1200°C에서 4시간 소성시켜 상대 밀도가 98%인 소결체를 얻는 sol-gel법, Mizutani 등[8]은 초음파 분무열분해법으로 평균입경이 0.36μm인 구형의 입자를 얻었다고 발표하였다. 그러나 이러한 방법 중 2단소성법의 경우 공정이 복잡하고 재현성이 없으며, flux법은 전기적 특성 저하의 원인이 되는 K, Na의 혼입가능성을 배제할 수 없고, sol-gel법은 합성할 때 사용하는 원료가 고가이므로 공업적인 방법으로는 부적합하다. 그리고 초음파 분무열분해법 역시 공업적 대량생산에 많은 문제점이 지적되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 기존의 제조방법에서 오는 여러가지 문제점을 해소하고, 상업적으로 부가가치를 높이며 대량 생산 체제를 갖추어 줄 수 있도록 하기 위해서, 유기금속킬레이트 시약인 oxine을 침전제로 이용하여 Pb, Mg, Nb의 금속 공침물을 만들고, 이것을 저온에서 열처리하여 단상의 PMN powder를 조제한 후, 가압성형하고 소결시켜서 완화형 강유전체를 제조하고자 하였다.

2. Pb, Mg, Nb 금속이온의 공침제 선정

복합 화합물을 습식법으로 제조하는데는 균일한 침전이 빠른속도로 이루어지도록 침전제를 선정하여야 하는데 이 침전제가 갖추어야 할 요건 중, 첫째로 열분해하면 이 침전제가 완전히 제거되어야 하고, 둘째로는 특정 금속 이온만을 침전시킬 수 있는 선택성이 있어야 한다[9, 10]. 이와 같은 조건을 충족시킬 수 있는 침전제는 꾸준히 연구 개발되어 왔는데, 최근 유기 금속 킬레이트 시약들이 그 예이다.

Table 1은 대표적인 유기금속 킬레이트 시약과 이 시약이 침전시킬 수 있는 금속들을 표시한 것이다.

Table 1. Organic Chelate Agent for Precipitate of Metal Ions

Chelate agent	Precipitate of metal
Aluminium	Al, Be, Cr, Fe
Oxine	Al, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, La, Li, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Ru, Sb, Th, Ti, U, V, W, Zn
Cupferron	Al, Be, Cu, Fe, Ga, Hg, Mo, Nb, Sn, Ta, Th, Ti, U, V, Zr
Thionalide	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Rh, Ru, Sb
Thiourea	Bi, Cd, Os, Pb, Ru, Ti, Zn
1-nitroso-2-Naphthol	Co, Cu, Fe, K, Pd, Zr
Bismuthiol (II)	Ag, Al, Au, Cd, Ce, Cr, Cu, Hg, Pb, Pt, Th, Ti
Pyrogallol	Ag, Al, Bi, Cd, Ce, Fe, Nb, Mo, Sb, Ta, Th
2-Mercaptobenzimidazole	Au, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn

[9, 10] 조사된 유기침전제들은 각각의 특색을 가지고 있다. 본 연구에서는 PMN powder를 얻기 위해 Pb, Mg, Nb를 공침시켜야 하는 것이 중요한 사항이다. 도시된 Table 1의 결과에 따르면 본 연구에 적절한 침전제로 oxine이 가능성 있는 침전제임을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 oxine을 공침제로 사용했다.

3. 실험

3. 1. 시료 및 시료의 준비

본 연구에서 사용한 시약들은 Pb(NO₃)₂ (99.5%, Junsei사), Mg(NO₃)₂ (99.0%, Junsei사), NbCl₅ (99.0%, Aldrich사), Oxine (99.0% Junsei)를 사용하였다. 여기서 특별히 NbCl₅는 약간의 묽은염산에 용해한 후 물로 희석하였고, oxine은 암모니아수에 용해하여 수용액으로 사용하였으며 나머지 시약들은 바로 증류수에 용해시켰다. 그리고 이들에 대한 농도는 각각의 적정 pH에서 oxine으로 침전시켜서 농도를 결정했다.

3. 2. PMN 분말합성 장치

본 실험에서 PMN 합성을 하기 위한 주 실험장치는 Fig. 1과 같다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 먼저 혼합된 용액을 4구 flask에 넣고 일정온도를 유지

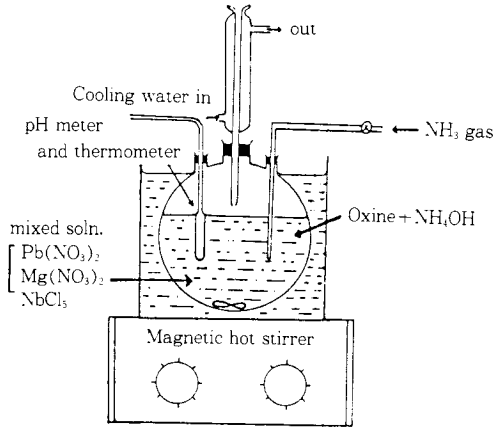


Fig. 1. Apparatus for the preparation of PMN powder by coprecipitation.

하며 자력식 교반기로 교반하였다. 그리고 pH조절제로 주입되는 NH₃ gas와 혼합용액과의 반응에서 반응용액의 일부가 증기화되는 것을 방지하기 위하여 condenser (ℓ = 1.00m)를 설치하였다. 여기서 pH조절제로 NH₄OH를 사용할 수도 있었지만 NH₃ gas를 사용한 것은 NH₄OH는 pH를 유지하기 위하여 연속적으로 주입하여야 하는데 이때 반응용액의 전체부피가 너무 많이 늘어나 교반 및 반응용기의 대형화 등의 문제점이 발생하게 된다. 따라서 pH조절제로 NH₃ gas 사용함으로써 용액의 부피가 늘어났던 문제가 해소되었을 뿐만 아니라, 기·액반응에 의해 반응이 일어나므로 균질한 침전물을 얻을 수 있었다.

3. 3. 1. PMN분말의 합성 방법

각각의 수용액으로부터 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 조성에 맞추어 일정량을 정확히 취하여 4구 flask 반응기 안에서 충분히 혼합한다. 이때 NbCl₅에서 해리한 Cl⁻과 Pb(NO₃)₂용액에서 해리한 Pb²⁺ 이온이 반응하여 PbCl₂의 백색침전이 생성하게 된다. 이 침전은 온도에 따른 용해도 변화가 커서(70℃에서 용해도:2.32) 11) 이것을 70℃로 가열하면 용해도에 의해 재용해한다. 이 혼합된 용액을 70℃로 유지시키며 충분히 혼합시켰다. 다음 침전제로 oxine 을 넣으면 처음에는 pH가 매우 낮아 침전이 생성하지 못하지만 침전 보조제로 NH₃ gas를 가해주면 pH 상승과 함께 오렌지색의 침전을 생성하게 된다. 이때 반응이 균일하게 이루어지도록 magnetic hot plate 위에서 일정온도를 유지하며 magnetic stirrer로 강하게 교반하여

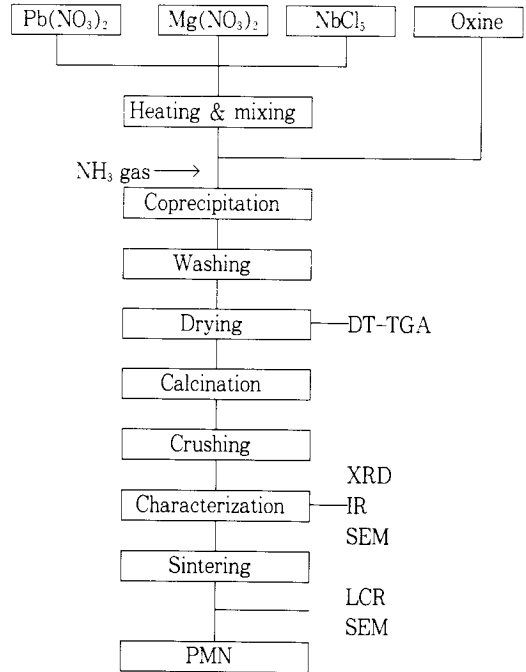


Fig. 2. Flow sheet for the preparation of PMN.

주었다.

반응온도, 반응시간 그리고 pH 변화에 따른 반응성을 관찰하고자 이와 같은 공정으로 시료를 합성하여 Buchner funnel과 고성능 aspirator를 이용하여 여과하고 AgNO₃로 Cl⁻이 없어진 것이 확인될 때까지 충분히 수세하였다. 그리고 진공건조한 시료의 열간 변화를 관찰하기 위하여 DT-TGA로 분석을 하였고 각각의 온도에서 5시간씩 하소한 후 마노유발로 분쇄하여 분말화하였다.

3. 3. 2. PMN분말 평가

각 온도별로 하소한 분말의 결정상을 관찰하기 위하여 X-선 회절분석을 행하였고 perovskite 구조임을 확인하기 위하여 KBr: sample을 20:1로 혼합하여 200Kg/cm²의 압력으로 성형한 후 IR 분석을 하였다. 또한 원료분말의 형태 및 크기는 주사전자현미경(SEM) 사진으로 관찰하였다.

3. 3. 3. 소결체의 제조 및 특성조사

3.3.1절의 합성과 3.3.2절의 분말평가에 의하여 얻어진 최적조건으로 합성된 분말의 소결체를 제조하기 위하여 disk형의 금형을 이용하여 2000Kg/cm²의 압

력으로 시편을 성형하였다. 이 시편을 백금도가니에 넣고 뚜껑을 덮어서 200°C/hr의 승온속도로 하여 각각의 온도에서 각 5시간씩 소결하여 소결체를 제조하였다. 이렇게 제조된 소결체에 대하여 X선 회절분석으로 결정구조를 조사하였고, grain의 크기와 모양을 관찰하기 위하여 SEM 관찰을 하였으며 따로 밀도도 측정하였다. 그리고 각각의 시편에 대하여 전기적 특성을 측정하고자 시편에 In-Ga 전극을 도포한 다음 액체질소를 이용하여 -72°C부터 50°C까지 2°C/min의 속도로 승온시키며 LCR meter(Hewlett packard사)로 1kHz에서의 유전율과 유전손실을 측정하였다. 본 실험의 flow sheet는 Fig. 2와 같다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. PMN 분말의 합성을 위한 공정

4. 1. 1. 반응온도에 의한 영향

Fig. 3은 PMN분말 합성 반응공정에서 반응온도가 PMN합성에 미치는 영향을 조사하기 위해 pH10.0에서 20시간동안 50~70°C를 유지하여 공침시킨 공침물을 여과 건조한 다음 1000°C에서 5시간 하소시킨 분말을 X-선회절분석한 결과이다. 이때 반응온도가 70°C 이상이면 단상의 PMN공침물이 침전되었으나 낮은 온도 일수록 즉, 50°C와 60°C에서는 pyrochlore와 PbO[12]가 나타나고 있다. 이는 $PbCl_2$ 가 완전히 재용해 하지 않은 상태에서 이미 생성된 $PbCl_2$ 가 하소하면 PbO가 되고 결국 Pb^{2+} 이온의 부족현상으로 mol비가 맞지않게 된다. 따라서 PMN보다 안정성이 높은 pyrochlore상이 그대로 잔류하게 되어 나타나는 것이라고 사료되므로 $PbCl_2$ 를 완전히 용해시킬 수 있도록 반응온도를 70°C 이상으로 유지했다.

4. 1. 2. pH에 의한 영향

pH는 침전반응에서 대단히 중요한 factor이다. Fig. 4는 PMN 분말을 합성하기 위한 침전반응에 있어서 pH 변화에 대한 영향을 조사하고자, 반응온도를 70°C로 고정하고 각각의 pH로 하여 20시간 반응시킨 것을 여과 건조한 후 분말화하여 X선 회절 분석한 결과이다. 이 그림에 나타난 바와 같이 pH 7, 8, 9까지는 PMN과 pyrochlore가 존재하는데 이것은 pH9.0 이하에서는 oxine에 의한 정량적 침전이 불안정하여 PbO와 pyrochlore가 생성된 것이 잔류하는 것으로 사료된다. 그러나 9.5 이상에서는 단상의

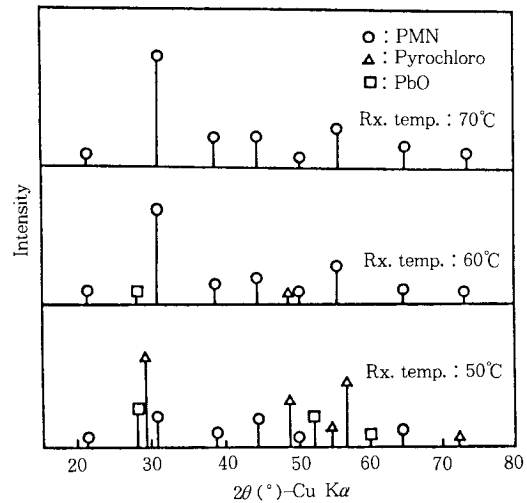


Fig. 3. Effect of coprecipitation reaction temperature of the preparation of PMN. (Precipitation Rx.: pH=10.0, 20hr, Calcination : 1000°C, 5hr).

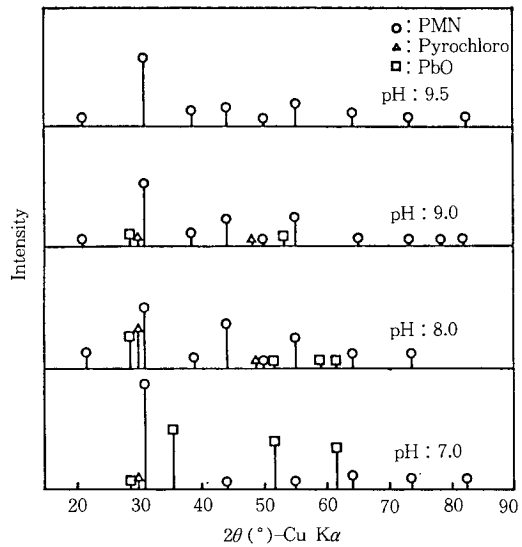


Fig. 4. Effect of ph on the coprecipitation reaction for the preparation of PMN. (Precipitation Rx.: 70°C, 20hr, Calcination : 1000°C, 5hr).

PMN만 존재하는 것으로 보아 PMN 공침물의 침전 영역이 pH9.5 이상임을 알 수 있었다.

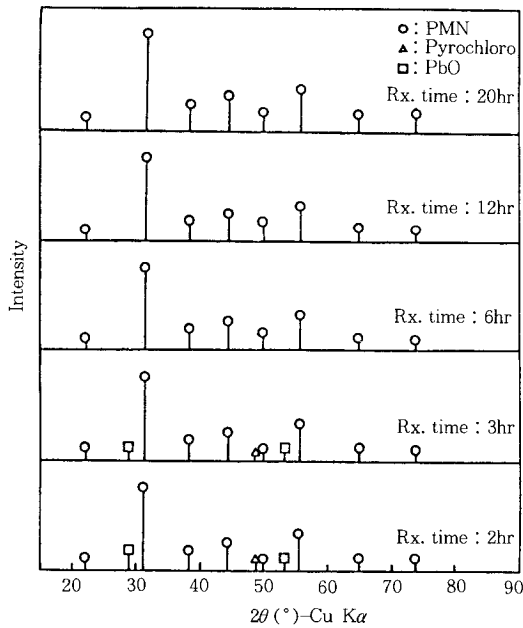


Fig. 5. Effect of coprecipitation reaction time for the preparation of PMN.

(Precipitation Rx.: 70°C, pH=9.5above, Calcination : 1000°C, 5hr).

4. 1. 3. 반응시간에 의한 영향

Fig. 5는 PMN분말 합성하는 공정에서 pH를 9.5 이상으로 하고 반응온도 70°C로 고정시킨 후 반응시간에 대한 영향을 조사하고자 반응시간을 2~20시간을 변화시켜 얻은 공침물을 1000°C에서 5시간 하소하는 것까지의 공정을 거친후 X-선 회절 분석한 결과이다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 반응시간 3시간에서는 약간의 PbO가 존재하나 반응시간 6시간 이후부터는 PMN 단상만 존재하는 것으로 보아 반응기 안에서 최소 6시간 이상을 반응시켜야 완전한 PMN이 합성된다는 것을 알 수 있었다.

4. 1. 4. 유기침전제 Oxine의 용매에 의한 영향

Fig. 6은 oxine의 용매로 C₂H₅OH, CH₃OH 그리고 NH₄OH를 각각 사용하여 pH를 9.5 이상, 반응온도 70°C, 반응시간 6시간으로 고정하여 공침물을 만들고 이것을 1000°C에서 5시간 하소한 분말을 X-선 회절 분석한 결과이다. 이 그림에 나타난 바와 같이 어느 용매로 한 것이나 다 같은 pattern인 것으로 보아 oxine의 용매에 의한 영향은 없다고 사료되어 알칼리

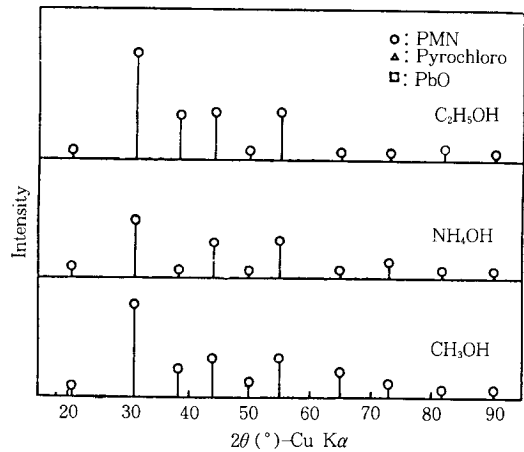


Fig. 6. Effect of solvent types of the preparation of PMN.

(Precipitation Rx.: 70°C, pH : 9.5above, 6hr, Calcination : 1000°C, 5hr).

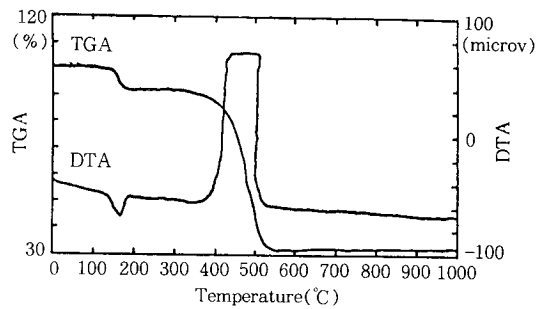


Fig. 7. DT-TGA curves of the powder from coprecipitation.

성인 NH₄OH를 oxine의 용매로 선정했다.

4. 1. 5 하소온도에 의한 영향

i) 열분석

위의 4.1~4에서 조사한 적정조건으로 공침시킨 침전물을 여과 후 진공 건조하여 열분석한 결과는 Fig. 7과 같다. 이 그림에서 나타난 바와같이 100°C 근방에서의 중량감소와 흡열 peak는 부착수분의 증발에 의한 것으로 보여지며, 400°C부터 520°C까지의 커다란 발열 peak와 중량감소는 유기 침전제 oxine이 열분해한 것으로 사료된다.

ii) 하소온도의 영향

Fig. 8은 Fig. 7에서 특별한 중량감소와 발열

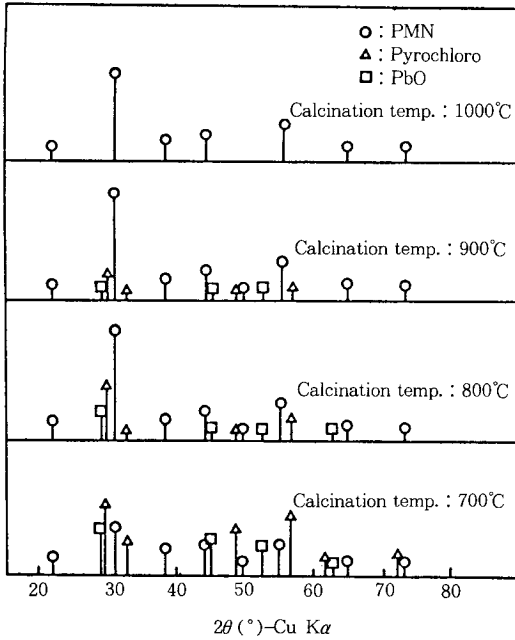


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the powders from the coprecipitation by using NH_3 gas as pH controlling agent. (Precipitation Rx : 70 °C, pH : 10.0, 20hr, Calcination time : 5hr Pb : Mg : Nb=3 : 1 : 2)

peak가 없는 700°C부터 1000°C까지 하소온도의 영향을 조사하고자 하여 실험한 X-선 회절 분석 결과이다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 800°C까지 하소한 것에서는 pyrochloro와 PbO가 상당량 잔류하고 있고, 900°C에서도 800°C보다는 적지만 약간의 PbO와 pyrochloro가 잔류하고 있다. 그러나 1000°C에서는 단상의 PMN만을 얻을 수 있었다. 따라서 PMN 분말 합성에 최적조건으로 pH 9.5 이상, 반응온도 70 °C, 반응시간 6시간 이상 그리고 하소온도 1000°C로 결정되었다.

4. 2. 제조된 PMN분말의 특성 조사

4. 2. 1. IR 분석

Fig. 9는 4.2절에 의해 최적조건에서 합성된 PMN 분말이 ABO_3 계의 perovskite 구조임을 확인하기 위해서 IR분석한 결과이다. ABO_3 계 perovskite 구조를 갖는 물질의 IR 흡수진동의 특성은 octahedral site에 있는 원자의 vibration에 의한 $525\sim 575cm^{-1}$ 흡수 peak와 B-O bending에 의한 scattering ef-

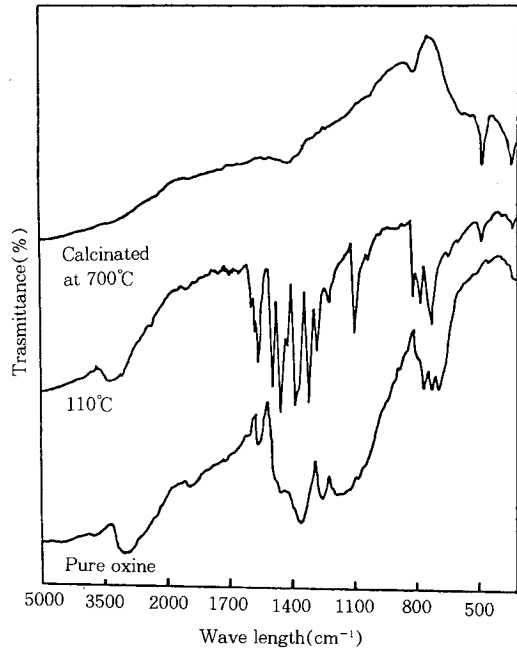


Fig. 9. Infrared spectra diagrams for the detection of presence of oxine.

fect band 때문에 생기는 $350\sim 390cm^{-1}$ 에서 흡수 peak가 같이 나타나는 것이 특징이다[13, 14]. Fig. 9에도 $525\sim 575cm^{-1}$ $350\sim 390cm^{-1}$ 부근에서 흡수 peak가 나타나는 것으로 보아 합성한 PMN분말도 ABO_3 계 perovskite형 구조로 확인되었다.

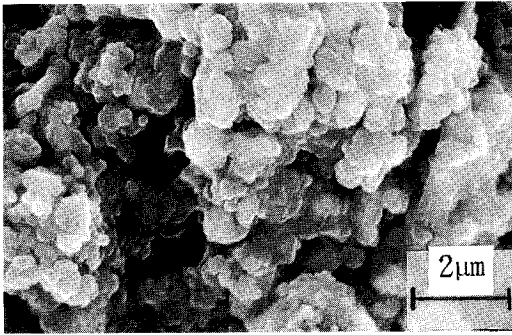
4. 2. 2. SEM 관찰

소결체에서의 미세구조가 소결조건에 의해서도 달라지지만, 그보다는 소결에 앞서 사용한 원료의 입자 크기, 형태 그리고 입도분포 등에 크게 영향을 받으므로 소결체의 미세구조를 제어하기 위해서는 이들 초기 분말의 제어가 중요하다[15]. 따라서 이러한 조건임을 관찰하기 위해서 Fig. 10은 4.2절의 최적조건에서 얻은 공침물을 여과 건조한 후 1000°C에서 5시간 하소한 PMN분말을 주사 전자현미경으로 관찰한 결과이다. 이 사진에 나타난 바와 같이 제조된 PMN분말 입자의 모양은 대체로 구형이고, 평균입경은 $0.3\mu m$ 정도이었다.

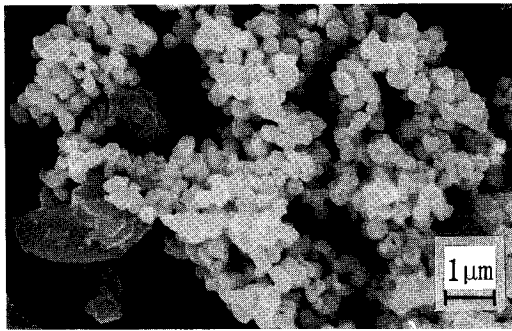
4. 3. 소결체의 특성 조사

4. 3. 1. 소결체의 결정구조 및 밀도 조사

Fig. 11는 합성된 PMN 분말을 시편화하여 1200



(a)



(b)

Fig. 10. Scanning electron micrographs of prepared PMN powders.

(a) Uncalcined powder

(b) Calcined powder

℃에서 5시간 소결한 소결체의 X선 회절 분석 결과이다. 이 그림에 나타난 바와 같이 소결체가 완전한 ABO_3 계의 perovskite상의 PMN만으로 존재함을 알 수 있었다. 그리고 이 소결체의 소결밀도는 $7.89\text{g}/\text{cm}^3$ 로 측정되었는데 이 값은 이론밀도 $8.10\text{g}/\text{cm}^3$ 에 약 97.4%로 비교적 치밀하게 소결된 것이라고 사료된다.

4. 3. 2. 유전상수와 유전손실의 측정

Fig. 12은 합성된 PMN분말을 1200°C 에서 5시간 소결시켜 얻은 시편의 유전 특성을 조사하고자 In-Ga전극을 도포시켜서 측정한 결과이다. 이결과에 의하면 유전상수가 1kHz에서 17052의 높은 값을 나타내는데 이것은 Swartz 등[16]의 발표와 유사한

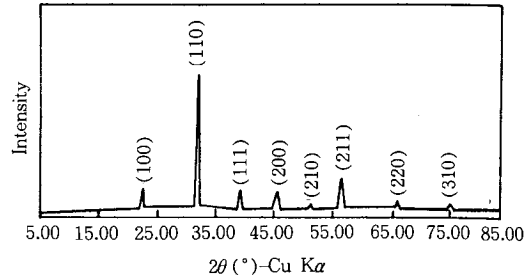


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of PMN ceramics at 1200°C for 5hr.

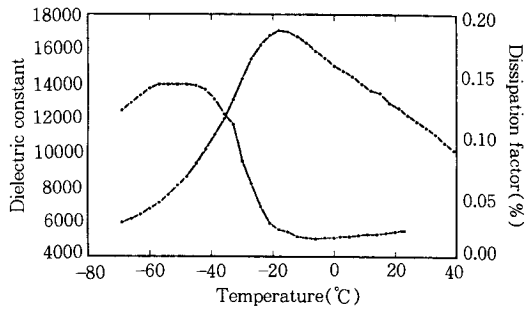
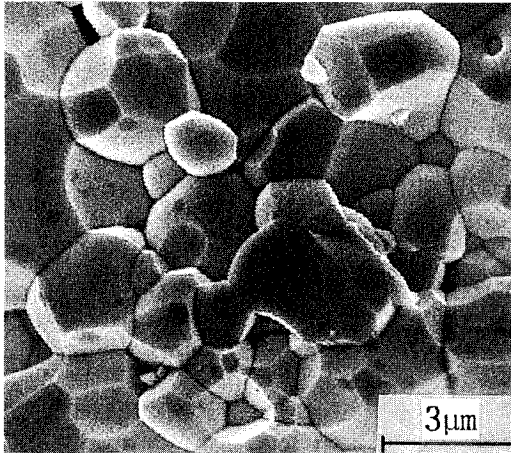


Fig. 12. Dielectric constant and dissipation factor vs temperature for PMN ceramics sintered at 1200°C for 5hrs.

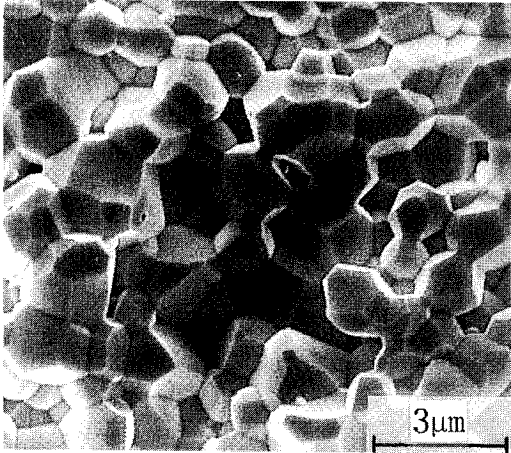
경향을 보이고 있다. 또 교류 전압을 가했을 때 유전체 내부에서 잃는 전력 손실의 값인 $\tan \delta$ 즉, 유전손실은 상온에서 0.02%로 매우 낮은 값을 나타내고 있다. 그리고 유전상수의 정점 부근에서 매우 broad한 값을 나타내는 것으로 보아 relaxor ferroelectrics 성질을 갖고 있다고 사료된다.

4. 3. 3. 소결온도에 따른 미세구조

Fig. 13은 합성된 PMN 분말을 가압성형하여 disk형의 시편을 만든 것을 백금제 도가니 안에서 1200°C 로 5시간 소결시킨 PMN 소결체의 파단면을 thermal etching한 SEM 사진이다. 이 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 고온에서 소결한 시편이 저온에서 한 것보다 입자의 크기가 크고, 기공률도 작아 보여 소결이 잘 일어났다고 사료되며 이러한 입자의 크기에 대한 유전상수에 대한 값은 물질의 종류에 따라 다소 차이가 있는데 PZT나 BaTiO_3 의 경우 상온에서 domain wall과 내부응력 때문에 입자의 크기가 작을수록 유전상수는 증가한다. 그러나 PMN의 경우 입자



(a)



(b)

Fig. 13. Scanning electron micrographs for the fractured surface of sintered PMN.

(a) 1200°C, 5hrs

(b) 1100°C, 5hrs

의 크기가 커질수록 낮은 유전율을 갖는 grain boundary의 부피가 감소하게 되어, 상대적으로 높은 유전율을 갖는 grain의 부피가 증가하기 때문에[16] 입자의 크기가 증가할수록 유전상수가 커지는 것을 알 수 있다. 따라서 1100°C에서 소결시킨 것보다 1200°C에서 소결시킨 것이 grain size가 크고, 유전율은 높은 값으로 나오리라 사료되어 1200°C에서 5시간 소결한 것으로 유전 특성을 측정하였다.

4. 결 론

출발물질로 $Pb(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ 그리고 $NbCl_5$ 의 수용액을 사용하고, 유기 침전제 oxine을 선정하여 PMN을 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공침물의 최적침전 조건은 pH 9.5 이상에서 반응온도 70°C, 반응시간 6시간 이상이었다.

2. 적정 하소조건은 1000°C에서 5시간 하소하였을 때이며 이렇게 합성된 PMN 분말의 평균입경은 0.3μm로 구형이었다.

3. 소결체의 소결밀도는 이론밀도의 97.4%이었다.

4. 1200°C에서 5시간 소결한 소결체의 유전상수는 1kHz에서 17000이고 유전손실은 상온에서 0.02%이었다.

참고 문헌

1. 岡崎 清, “セラミクス 誘電體 工學”, 11 學獻社 東京(1978).
2. G. A Smolenskii and A. I. Agranovskaya, *Soviet Phys Tech. Phys.*, **3**, 1380 (1958).
3. K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, S. J. Jang, and R. E. Newnham, *J. Appl. Phys.*, **51**, 1142 (1980).
4. S. Nomura and K. Uchino, *Ferroelectrics*, **41**, 117 (1982).
5. 田中 滋, 松下 安男, 前田 邦裕, 日本 セラミクス 協會學術論文誌, **99**, 156 (1991).
6. K. Katayama, M. Abe and T. Akiba, *Ceram. Int'l.*, **15**, 289 (1989).
7. P. Ravindranathan, S. Komarneni, A. S. Bhalla, and R. Roy, *Ferroelectrics Letters*, **11**, 137 (1990).
8. N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 246 (1992).
9. 掛川 一幸, エレクトロニク.セラミクス, 6月號, 19 (1991).
10. I. M. Kolthoff, “Quantitative Chemical Analysis”, 277, Macmillan, London (1989).
11. R. H. Perry, “Perry’s Chemical Engineers’ Hand book 6th Edition”, Mc Graw Hill (1984).
12. JCPDS Card, No 27-1199, No 38-1477, No 33-769 (1977).

13. W. G. Spizer, R. C. Miller, D. A. Kleinman, and L. E. Howarth, "Far-Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO₃, and TiO₂," *Phys. Rev.*, **126** 1710-21 (1962).
14. J. T. Last, "Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials," *ibid.*, **1056** 1740-50 (1957).
15. 안영필외 3인, *요업학회지*, **213**, 278 (1984).
16. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze, and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 311-315 (1984).