

## Oxidation/Reduction Effect on Dielectric Properties of $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$

Bonghoon Kang,<sup>\*\*\*\*</sup> Youngsop Paek,<sup>\*\*\*</sup> and Gi-Tae Joo<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea.

<sup>\*\*</sup>Department of Physics, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Pilkor Electronics Co. Ltd., Suwon 443-824, Korea

<sup>\*\*\*\*</sup>Department of Visual Optics, Far East University, Chungbuk 369-851, Korea

(Received January 5, 2006; Accepted March 9, 2006)

### $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ 의 유전 특성에 대한 산화/환원 열처리의 영향

강봉훈<sup>\*\*\*\*</sup> · 백영섭<sup>\*\*\*</sup> · 주기태<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

<sup>\*\*</sup>서강대학교 물리학과

<sup>\*\*\*</sup>필코전자 기술연구소

<sup>\*\*\*\*</sup>극동대학교 안경광학과

(2006년 1월 5일 접수; 2006년 3월 9일 승인)

#### ABSTRACT

$Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBN) have been obtained in Pt crucible by melting and cooling in air atmosphere. Some SBNs being at the bottom of the crucible are black and transparent, and the other SBNs colorless. The black SBN became to be colorless by oxidation heat treatment 1,300°C for 4 h, Curie temperature is changed by colorless change of black SBN. The reason seems to be  $Nb^{5+}$  oxidation of some  $Nb^{4+}$  ions in SBN or effect of unknown impurities. Diffused Phase Transition (DPT) was appeared during heating and cooling process. Various sintered SBN ceramics specimen showed relaxor characteristics.

**Key words :** Strontium Barium Niobate (SBN), Oxidation/Reduction, Dielectric properties, Diffused Phase Transition (DPT)

#### 1. 서 론

고용체( $0.25 \leq x \leq 0.75$ )에서 Tetragonal Tungsten Bronze (TTB) structure를 가지고 있는  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBN)는 point group이 4 mm symmetry 결정의 경우 뛰어난 transverse 강유전성 및 광학 특성을 나타낸다. 이런 SBN 결정들은 광도파로 소자, millimeter 파장소자 그리고 초전소자등 다양한 응용분야로 활용할 수 있는 뛰어난 특성을 가지고 있다. 하지만 이러한 장점들에 비해, 텅스텐 브론즈 단결정은 구성원소가 비교적 많고 성장조건에 따라 많은 결함을 내포하고 있다. 최근 reversible optical memory의 매체로 활용하기 위한 SBN 결정에 대한 결함원인을 규명하고 보다 효과적인 재현성이 뛰어난 결정을 성장시키기 위해 연구가 진행중이다.<sup>1)</sup>

Sr의 양이 증가함에 따라 SBN은 relaxor 형의 Diffused Phase Transition(DPT)을 한다고 알려져 있다.<sup>2)</sup> 상전이 온도 부근의 비교적 큰 온도구간에서 저온상과 고온상의 혼

합으로 된 hybrid crystal이 존재하게 되며 온도가 내려감에 따라 고온상이 줄어들고 저온상이 성장하기 때문에 물리량들은 점진적으로 변하게 된다. 이로 인해 상전이 온도 부근에서 유전상수가 예리하게 변하지 않고 어떤 온도구간에서 서서히 변하며 상전이 온도를 정확하게 나타내지 못하고 Curie range를 형성하면서 상전이가 일어난다.

본 연구에서는 60SBN( $x=0.4$ )결정성장시 검게 변한 부분이  $Nb^{5+}$ 의 환원에 의한 것인지 불순물에 의한 것인지를 밝히기 위해 Pt crucible 내에 윗부분과 아래부분에 생성된 transparent와 black SBN의 유전을, 산화/환원 반응 후 유전을 그리고 같은 출발원소를 특정온도에서 소결시켜 얻어진 TTB structure를 가진 SBN ceramics 시편( $x=0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55$ )과의 XRD 또는 유전을 측정 등을 통해 비교, 분석해 보았다.

#### 2. 실험 방법

직경이 45 mm인 Pt 도가니에  $BaCO_3(>5 N)$ ,  $Nb_2O_5(>5 N)$ 와  $SrCO_3(>4 N)$ 를 출발원료로 사용하였으며, Czochralski 법으로 단결정 성장을 시도하였다. 단결정 성장이 안된 상태에서 Pt crucible내의 윗 부분에서 결정화가 일어난

<sup>†</sup>Corresponding author : Gi-Tae Joo

E-mail : jgt1580@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5515 Fax : +82-2-958-5489

부분을 transparent 60SBN 시편으로 사용하였고, 바닥부분에서 결정화가 일어난 부분을 black 60SBN 시편으로 사용하였다.

산화반응은 transparent 및 black 60SBN 시편을 200°C/h로 1400°C까지 가열하여, O<sub>2</sub> 분위기에서 4시간동안 유지하였으며, 환원반응은 1430°C의 N<sub>2</sub> 분위기에서 4시간동안 유지시켰다.

Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(x=0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55) ceramics disk에 사용된 분말은 99.999% BaCO<sub>3</sub>와 99.99% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SrCO<sub>3</sub>를 사용하였으며, 각각의 SBN ceramics는 천칭, mixing, molding 후 1350°C에서 5 h동안 소성하였다. 소성 후 분쇄, mixing, 천칭, molding과정을 거쳐서 200°C/h로 가열하여 1350°C에서 5 h동안 소결하였다. 각각의 SBN ceramics disk 질량은 각각 1.0±0.001 g이었으며, 분쇄 및 mixing은 agate mortar를 사용하였으며, Molding은 직경 13 mm의 steel mold를 사용하여 1분 동안 500 kg/cm<sup>2</sup>의 일축가압성형을 하였다. 소결 후 노란빛을 띄는 백색의 disk를 얻을 수 있었다.

유전율은 측정 시편의 양면을 SiC paper No. 1200까지 연마한 후 Ag paste를 사용하여 silk printing 및 600°C에서 열처리를 한 disk를 가지고 Wayne kerr사의 LCR meter로 측정하였다. 각 시료는 2°C/min의 heating 및 cooling rate로 air 또는 Ar 분위기에서 측정하였다. Rigaku사의 rotating anode type의 분석기를 사용하여 상온에서 CuKα의 X-ray를 이용하여 30 kV, 20 mA의 출력으로 2θ=20~60° 범위 내에서 4°/min의 scanning 속도로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Pt crucible의 polycrystalline 부분 중 윗 부분에 있던 transparent 60SBN과 바닥부분의 black 60SBN의 유전율 변화

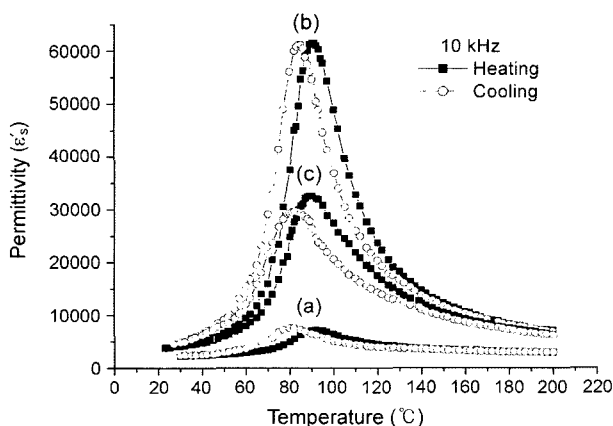


Fig. 1. Temperature dependence of permittivity for Black 60SBN : (a) black 60SBN, (b) after oxidation, and (c) after reduction.

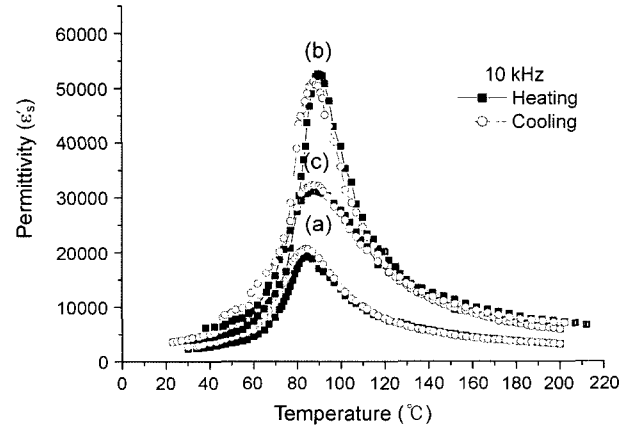


Fig. 2. Temperature dependence of permittivity for transparent 60SBN : (a) transparent 60SBN, (b) after oxidation, and (c) after reduction.

를 Figs. 1과 2에 나타내었다. Fig. 1에서 black 60SBN의 산화반응 전, 후 및 환원반응 후의 Curie temperature( $T_c$ )는  $T_c = (T_{\text{Heating}} + T_{\text{Cooling}})/2$  식을 적용하면 87→87.5→86°C로 변화하였다. Transparent 60SBN의 산화반응 전, 후 및 환원반응 후의  $T_c$ 변화가 84→89→88.5°C로 변화하였다(Fig. 2). 유전상수가 최고값을 나타내는 온도는 산화과정을 거친 시료는 환원 및 최초시료의 값보다 크다는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 상전이 온도에서 유전 특성곡선의 broadness도 같은 경향을 보인다. 또한 주목할 점은 산화반응 후에는  $T_c$ 가 상승되었고, 환원반응 후에는  $T_c$ 가 조금씩 하강되었다는 것을 볼 수 있다.  $T_c$ 의 상승은 SBN 결정구조에서 defect 부분 중 vacancy 부분에 산화반응으로 산소원자가 채워짐으로써  $T_c$ 가 상승하고, black 60SBN이 투명하게 바뀐 것으로 보이며 환원반응에 의해서는 이미 결합해 있는 산소원자의 비가역적 반응으로 색의 변화 없이  $T_c$ 가 산화반응후의  $T_c$  보다는 하강한 것으로 보인다.

Megumi<sup>3)</sup> 등은 유전상수(dielectric constant)의 peak 온도( $T_c^d$ )와 초전계수(pyroelectric coefficient)의 peak 온도( $T_c^p$ )가 일치하지 않는다는 결과를 보였고, 이들은 cooling rate의 증가가 원인이라는 결론을 내렸다. 그리고 이러한 현상은 성장시 조성비의 불균일로 설명하고 있다. 이처럼  $T_c$ 의 차이는 윗 부분과 아랫부분의 조성의 불균일 때문에 발생한 것으로 생각된다. 그리고 승온과 냉각 시  $T_c$ 의 차이는 black 60SBN이 크게 나타나고 있으며, 유전율도 상당한 차이를 나타내고 있다. 일반적으로 검은 색을 띄는 시편은 Nb<sup>5+</sup> 이온의 변화에 의한 것으로 용융온도가 높고 불순물의 영향으로 일부 Nb<sup>5+</sup> 이온이 Nb<sup>4+</sup> 이온으로 환원된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 LiNbO<sub>3</sub>의 시편에서도 나타나는 현상으로, 적당한 조건하에서는 쉽게 환원되는 Nb 이온의 특성을 잘 나타낸 것으로 생각되며 또한, Nb 이온의 변화는 승온과 냉각시 전이하는 온도의

차이를 유발하여 Tc의 변화를 야기하는 것으로 판단된다. 그리고 SBN은 열전도도가 매우 적기 때문에 이로 인해 결정을 냉각시킬 때 hoop stress가 야기되어 전이 온도의 변화를 초래한다고 해석할 수 있으며, 아울러 cooling rate의 증가는 Curie range의 증가를 나타낸다고 할 수 있다. 여기서 시편이 검게 나타나는 부분은 산화반응 후에는 투명하게 변했으며, 다시 환원시킨 후 색의 변화는 없었다. 이러한 현상은 Takekawa<sup>4)</sup> 등에 의해 보고된 결과와 비슷한 경향을 보인다. 성장된 결정의 끝부분에서 dark blue의 색깔이 열처리를 통해 무색으로 변한 결과를 언급하였다.

Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics에 있어 성분비(0.25 ≤ x ≤ 0.55)에 따른 Tc의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 이러한 broadening이나 승온과 감온 과정에서의 상전이 온도 불일치는 TTB 구조에서 A site에서의 혼합 엔트로피(mixing entropy)가 변하는 점 때문이라 생각된다. 이와 같이 화합물로부터

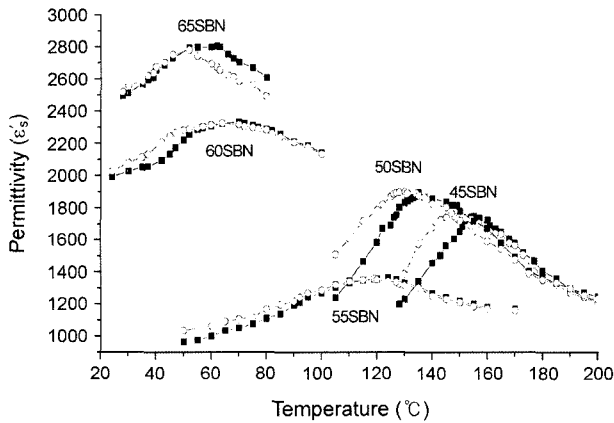


Fig. 3. Temperature dependence of permittivity for various SBN ceramics (1350°C-5 h sintered).

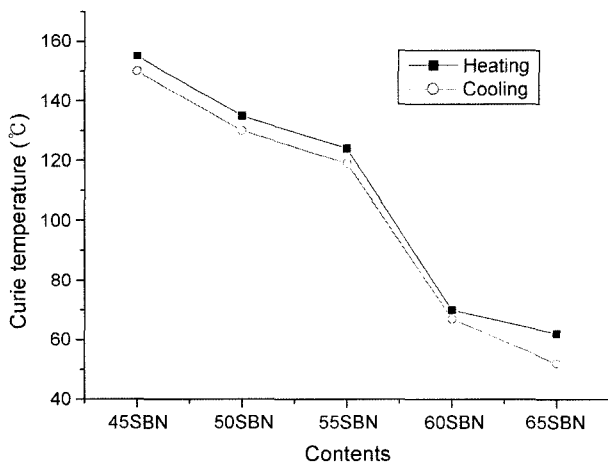


Fig. 4. Curie Temperature of sintered SBN ceramics (1350°C-5 h sintered).

만든 고용체에서 여러 가지 방법으로 구한 상전이 온도가 서로 일치하지 않는 현상과 유전상수의 온도에 따른 곡선에서의 broadening이 화합물의 혼합도나 치환량, disordering의 정도가 커짐에 따라 변하는 현상은 diffused phase transition의 특징으로 알려져 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Sr/Ba 비에서 Sr의 양이 감소하고 Ba의 양이 증가함에 따라 x=0.45를 제외하고 Tc는 증가하고 있는 것을 보여준다. 또한, Sr의 양이 증가함에 따라 유전율이

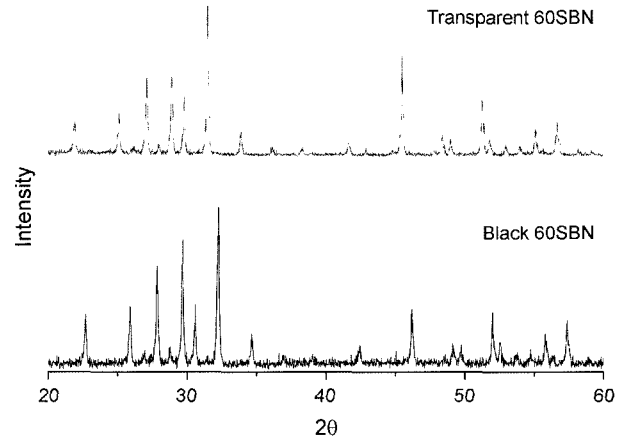


Fig. 5. XRD patterns for transparent and black SBN.

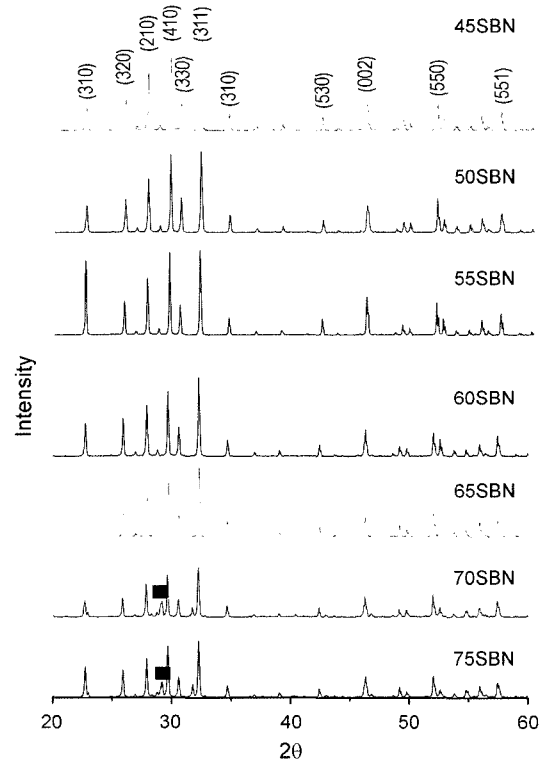


Fig. 6. XRD patterns for 1350°C-5 h sintered SBN ceramics (■ SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>).

broad 하게 되어 relaxor 현상이 나타나고 있다. Kakimoto<sup>5)</sup> 등의 결과에서 Sr의 조성이 0.2~0.6인 bulk 시편에 1 kHz에서의 온도에 대한 유전상수의 변화를 보면, Sr의 조성이 증가할수록 거의 선형적으로  $T_C$ 는 낮아지며, 유전상수 값은 커지는 경향을 보이는 반면 유전상수의 곡선 broadening은 점점 줄어들고 있는 결과를 보여주고 있다. 특별히 55SBN에 대한 anomaly가 생긴 결과에 대한 원인을 분석 중에 있다.

Pt 도가니내 SBN에 대해 구조적 변화를 조사하기 위해 transparent와 black SBN의 XRD를 조사하였다(Fig. 5). Fig. 6은 1350°C에서 5시간 소결한 SBN ceramics의 Sr/Ba 비에 따른 XRD patterns을 나타내었다. 45~65SBN까지는 TTB structure가 나타났지만, 70SBN과 75SBN에서는  $2\theta = 29.1^\circ$  부분에서 강한 peak를 나타내는 pure  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ 의 second phase가 1350°C 소결에서도 부분적으로 남아 있는 것으로 확인이 되었다. Figs. 5와 6의 회절 pattern 비교를 통해 transparent와 black SBN은 TTB structure를 가진 SBN인 것을 확인이 할 수 있었다. 그리고 transparent와 black SBN의 Fig. 5에 나타난 약간의 tilt 원인분석 및 정량적 분석은 지속적으로 연구수행 중에 있다.

#### 4. 결 론

Transparent 및 black 60SBN 결정의 Curie temperature ( $T_C$ )는 black 60SBN이 크게 나타났으며, 산화반응 후의

black 60SBN은 투명하게 변했고,  $T_C$  및 유전율이 증가되었으며 환원반응 후에는 색의 변화는 없고,  $T_C$  및 유전율은 감소되었다. 이것은 결정이 형성될 때 crucible 바닥부분에서  $\text{Nb}^{5+}$  이온이  $\text{Nb}^{4+}$  이온으로 환원됨으로써 나타난 것으로 보인다. Transparent와 black 60SBN의  $T_C$  및 유전상수의 차이는 Pt crucible 내의 위치에 따라 SBN의 불균일 조성에 의한 결과라고 볼 수 있다. XRD 분석 결과 transparent 및 black 60SBN에서 불순물을 나타내는 peak는 찾아볼 수 없었으며 70SBN과 75SBN ceramics에서처럼  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ 의 second phase가 보이지는 않았다.

#### REFERENCES

1. G. T. Joo, J. D. Kim, B. H. Kang, and Y. S. Paek, KIST Report UCE 1709(3)-7045-1.
2. A. M. Glass, "Investigation of the Electrical Properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  with Special Reference to Pyroelectric Detection," *J. Appl. Phys.*, **40** 4699-713 (1969).
3. K. Megumi, N. Nagatsuma, Y. Kashiwada, and Y. Furuhashi, "The Congruent Melting Composition of Strontium Barium Niobate," *J. Mat. Sci.*, **11** 1583-92 (1976).
4. S. Takekawa, Y. Furukawa, N. Kaneko, and K. Kitamura, "Single Crystal Growth of SBN by the Floating Zone Method," *J. Cryst. Growth*, **229** 212-16 (2001).
5. K. Kakimoto, H. Kakimoto, A. Baba, S. Fujita, and Y. Masuda, "Synthesis and Dielectric Properties of  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Formed by YAG Laser Ablation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1569-72 (2001).