

Lead Magnesium Niobate 세라믹스의 유전성에 대한 미세 구조와
Pyrochlore상 의존성

Microstructure and Pyrochlore Phase Dependence on the Dielectric
Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics

강 동 현*, 윤 기 현

연세대학교 요업공학과

D. H. Kang and K. H. Yoon

Dept. of Ceramic Engineering
Yonsei University

Abstract

The effects of pyrochlore phase and microstructure on the dielectric properties, such as dielectric constant, dissipation factor, diffuseness coefficient and dielectric hysteresis characteristics, of Lead magnesium niobate(PMN) ceramics have been studied as a function of the amount of excess MgO. The pyrochlore phase in PMN was completely eliminated with the addition of 5 m/o excess MgO. Also, the dielectric constant and remanent polarization increased with increase in grain size, density and then decreased with grain growth inhibition for further addition of excess MgO. The diffuseness coefficient showed a tendency nearly reverse to that for the dielectric constant and remanent polarization change.

1. 서 론

전자 산업의 발달에 따라 증배 사용 해오던 전자 요업체 부품의 제조 방법도 많은 연구를 통해 수정 및 개발되어 오고 있다. 특히 전자 부품으로서 중요한 유전체의 경우도 단층 형태에서 적층 형태로 전환 연구 되고 있는데 일반적으로 사용 되고 있는 $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ 등 알칼리 토류 티탄산 물질의 경우 고온의 소결온도에 기인한 고가의 전극 재료의 사용이 불가피 하다. 따라서 이러한 소결 온도 저하 및 유전성의 향상 측면에서 크게 대두되어 연구 되고 있는 물질이 Pb 계 복합

산화물 인데 이에 대한 연구는 1950년 초반 Shriane 등이 압전성이 우수한 PZT 계에 대해 보고한 이후로 다양하게 진행되어 오고 있다.

특히 PMN 은 '50 년 말 Smolenskii 등이 강유전성을 갖는 복합 페로스카이트 산화물로 보고하였으며 또한 단일상 PMN 은 동일구조를 갖는 유사 복합물에 비해 특이하게 높은 유전상수와 우수한 전극 특성을 갖는 성질을 이용하기 위하여 최근에 이르기 까지 유전성, 구조특성, 광학 특성 등이 계속 보고 되고 있다.

이러한 PMN 은 제조과정시 저유전성 물질인 Pyrochlore상의 생성이 문제되는데 이를 제거하기 위한 많은 연구가 이미 보고된 바 있다.

본 연구에서는 제조 과정시 발생하는 PbO의 증발 보상 및 액상소결 촉진을 위하여 excess PbO를 첨가하고 또한 excess MgO를 조성에 따라 첨가한 PMN을 제조하여 존재하는 pyrochlore상 및 밀도, 입자크기, 제2상 등 미세구조의 변화가 PMN의 유전성에 미치는 영향을 조사 하였다.

2. 실험

PMN 계의 제조를 위하여 Aldrich 사의 순도 99.9%

이상인 - PbO(yellow), MgO, Nb₂O₅ 분말을 사용하였다.

실험에서 사용된 조성인, stoichiometric PMN에

excess MgO를 2-150m/o까지 첨가한 출발물질은

에탄올을 매체로 20시간 동안 지르코니아 불로써 혼합,

건조하였다. 건조분말을 잘 분쇄한 후 알루미늄 도가니

를 사용하여 800°C에서 4시간 동안 하소 하였으며

하소 분말을 40m/o excess PbO를 첨가하여 다시 20

시간 동안 불밀링하였다. 혼합, 건조한 분말에 PVA

결합제를 잘 섞고 체질한 후 직경이 약 1cm 정도인 원반

형 시편을 성형 하였다. 소결은 동일 조성 분말로 잘

덮은 후 알루미늄 도가니를 이용하여 900°C에서 4시간

동안 행하였다.

XRD 분석을 통하여 존재 하는 perovskite상의 백분율

을 다음식으로 계산하였다.

$$\frac{I_{\text{perov.}}}{I_{\text{perov.}} + I_{\text{pyro.}}} \times 100 = \text{percent perovskite.}$$

이때 $I_{\text{pyro.}}$, $I_{\text{perov.}}$ 는 perovskite상과 pyrochlore 상의 강도 100인 면 (110), (222) 의 강도를 각각 나타낸다. 미세구조는 잘 연마한 (SiC 지, γ -Al₂O₃ 분말) 표면을 5% HCl + 0.5% HF 용액에서 30초-10분간

etching하여 SEM으로 관찰하였고, 제2상의 확인을 위해

파단면을 관찰하고, EDAX로써 성분을 확인 하였다.

입자크기는 linear intercept 법으로 결정 하였다.

전기적 측정을 위해 소결 시편의 양면을 잘 연마한 후

은 전극을 발라 600°C에서 열처리 하였다.

유전 특성은 액체 질소 와 heating coil 을 이용하여

-80°C ~ 80°C 영역에서 5°C간격으로 LCR meter,

Q meter 로써 측정 하였으며, 잔류 분극량은 hysteresis loop

으로 부터 구하였다.

3. 실험 결과

PMN에 40m/o excess PbO를 첨가함에 의해 900°C에서의 저온소결이 되었으며 excess MgO를 5-10m/o까지 첨가함에 따라 PMN에 존재 하는 pyrochlore 상(9%)이 완전히 제거 되었으며, 미세구조를 관찰한 결과, 입도증가와 더불어 입자가 크게 성장하였다.

유전상수는 pyrochlore상 제거효과 및 입자성장예 기인하여 증가하였으나, excess MgO를 10m/o 이상 첨가시 부터 pyrochlore 상이 더 이상 존재하지 않음에도 불구하고 MgO가 추성분인 제2상의 석출현상 및 그에 의한 입성장 억제 현상에 기인하여 감소하였다 잔류분극량도 미세구조 의존성을 보였다.

따라서 PMN유전성은 pyrochlore상 존재뿐만 아니라 입자크기, 제2상 석출 등 미세구조적 특성에 복합적으로 영향을 받음을 알 수 있겠다.

4. 참고 문헌

- 1) S. L. Swartz and T. R. Shrout, J. Am. Ceram Soc., 67 (5) 311 (1984)
- 2) M. Lejeune and J. P. Boilot, Mat. Res. Bull 20, 493 (1985)
- 3) D. H. Kang and K. H. Yoon, Ferroelectrics, 87, 255 (1988)
- 4) M. Lejeune and J. P. Boilot, Am. Ceram. Soc Bull., 64 (4) 679 (1985)
- 5) M. Lejeune and J. P. Boilot, Ferroelectrics 54, 191 (1984)
- 6) G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, Sov. Phys. Sol. Stat., 1 (10) 1429 (1960)