

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 세라믹스의 전기적 특성

강동현·윤기현

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1989년 8월 21일 접수)

Electrical Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics

Dong Heon Kang and Ki Hyun Yoon

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received August 21, 1989)

요 약

과량의 MgO를 0~70 m/o 첨가시킨 PMN 시편의 유전상수, 유전손실, 확산계수, 잔류분극, 항전계, 전기전도도 등을 측정함으로써 존재상과 미세구조와의 연관성에 대해 연구하였다.

MgO를 5 m/o 정도까지 과량 첨가함에 따라 유전상수, 잔류분극량은 커졌으며, 더 이상 첨가시 제 2 상의 석출 등에 의해 감소하였다. 전기전도도는 MgO 첨가량의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT

PMN ceramics with excess MgO addition in the range of 0 to 70 m/o were prepared, and their electrical properties, such as dielectric constant, $\tan\delta$, diffuseness coefficient, remanent polarization, coercive field and electrical conductivity were measured.

Dielectric constant and remanent polarization increased with up to 5 m/o excess MgO and then decreased presumably due to the precipitation of second phase, etc. Electrical conductivity slightly increased with the addition of excess MgO.

1. 서 론

강 유전성 재료인 lead magnesium niobate(Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃: PMN)은 1950년대말 Smolenskii 등에¹⁾ 의해 perovskite 구조를 갖는 복합물로서 처음 보고된 이후로 유전성, 구조특성, 광학특성 등에 대해 계속 연구되고 있다.

PMN 계 세라믹스에 대한 본격적인 연구는 Inada 등이²⁾ 일반적인 세라믹스 제조법을 이용한 PMN 합성에 관한 보

고를 비롯하여 그 개발 및 응용을 위해 Swartz, Lejeune 등 여러 연구자에³⁻⁶⁾ 의해 활발히 진행되어 오고 있다. 단일상 PMN은 동일구조를 갖는 유사복합물에 비해 특이하게 높은 유전성과 진왜변형값을 가지므로 적층유전체(MLC) 등의 유전체 재료와 전왜장치 등에 폭넓게 사용될 수 있다. PMN 계의 제조 및 응용에서의 문제점은 저유전성을 갖는 Pb₂Nb₂O₇(P₂N), Pb₃Nb₂O₈(P₃N), 그리고 Pb₃Nb₄O₁₃(P₃N₂) 등의 여러종류의 pyrochlore 상이 내재함으로써 유전성을 저하시키는 요인이 될 수 있으며⁷⁾ 또

한 이러한 존재상 문제뿐 아니라 출발물질의 순도, 준비 방법, 조성, 시편 제조과정 및 미세구조등 여러 인자들에 의한 유전 특성에 미치는 영향에 대해서도 다양하게 연구 되어 오고 있다^{4,6,9)}.

본 연구에서는 PbO 증발 및 pyrochlore 상의 생성억제와 저온 액상소결을 돕기 위하여 PbO를⁷⁾, 그리고 PMN계에서의 물성 및 전기적 성질에 주요 변수로 작용함이 보고된 MgO를 0~70 m/o 범위에서 과량으로 첨가한 PMN 시편을 제조하여, 유전상수, 손실등의 일반적인 유전특성 및 잔류분극, 전기전도도, 확산계수(diffuseness coeff.) 등이 시편의 조성에 따른 미세구조적 특성, 존재상등과의 관련성에 대해 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시편 제조

출발 물질로는 Aldrich사의 GR급 PbO(yellow), MgO, Nb₂O₅분말을 사용하였다. 과량 MgO의 첨가량은 화학양론적 PMN 조성에 각각 0, 2, 5, 10, 20, 50 및 70 m/o로 변화시켰으며, 각 조성을 칭량하여 지르코니아블로써 20 시간 정도 에탄올을 매체로 잘 혼합, 분쇄한 후 건조하였다. 건조 분말은 알루미늄 도가니에서 800°C, 4시간 하소하였다. 하소 분말은 XRD 분석 후 40 m/o 과량의 PbO를 첨가하여 같은 방법으로 습식 혼합하고 건조한 후 PVA 결합제를 섞고 60 mesh로 체질하여 약 2000 kg/cm² 압력으로 가압성형한 지름 1 cm 정도인 원판형 시편을 준비하였다. 소결은 동일조성 분말을 시편위에 덮은 후 알루미늄 도가니를 이용하여 250°C/hr 속도로 승온하여 900°C에서 4시간 유지한 후 로냉 하였다. 전기적 특성 측정엔 시편의 양면을 잘 연마한 후 고온용 Ag paste를 도포하고 600°C 부근에서 열처리하여 측정 시편으로 사용하였다.

2.2. 측정

제조 조건 및 조성 변화에 따른 시편의 존재상의 상대량은 이미 보고된 내용에 따라 결정하였으며⁸⁾ 격자상수는 XRD 분석상에서 perovskite PMN의 경우, 면(110), (200), (211), (111), (100)으로 부터 pyrochlore P₃N₂의 경우는 면(222), (440), (400), (533)으로 부터 최소자승법을 이용하여 구하였다. 미세구조는 시편의 표면을 SiC 연마지와 γ -Al₂O₃ 분말로 잘 연마한 후 5% HCl + 0.5% HF 용액내에서 부식하여 입자크기 및 형태를 관찰

하였고 석출되는 제 2 상은 EDX가 부착된 SEM을 이용하여 시편의 단면으로 부터 관찰하였다. 유전성은 LCR meter를 이용하여, hysteresis 특성은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 각각 조사하였다. 전기전도도는 공기중에서 200~600°C 범위로 온도를 변화시키면서 electrometer, multimeter, power supplier를 이용한 4 probe 법으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 PMN계의 하소 및 소결을 통한 존재상을 보여주는 XRD 분석상을 나타내고 있다. Fig.1-A)는 PMN의 화학 양론적 조성을 800°C에서 4시간 하소 후의 결과인데 perovskite PMN, cubic pyrochlore P₃N₂와 PbO가 확인된다. 이는 PMN 합성시 800°C에서 하소후에 존재하는 상은 주상인 perovskite PMN 및 cubic pyrochlore 상 P₃N₂로 이루어져 있다는 Swartz 등의⁵⁾ 연구보고에서도 확인되었다. 또한 Lejeune⁹⁾와 Inada 등은¹⁰⁾ 이들 상 외에도 P₃N 혹은 P₂N 등의 pyrochlore 상이 존재 가능하다고 보고한 바 있다. Fig.1-B)는 A)의 PMN 조성에 MgO를 5 m/o 과량 첨가한 조성의 하소결과를 보여주는데 A)

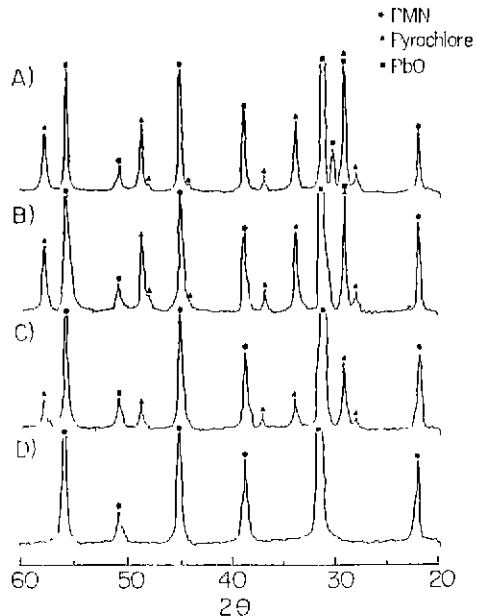
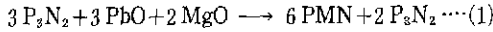


Fig.1. XRD patterns of calcined 3 PMN(A), 3 P 1.05 MN(B), and sintered 3 P 1.05 MN(C), 3.4 P 1.05 MN(D).

와 거의 동일한 존재상을 가지고 있다. 그러나 PbO peak의 경우에 차이점이 발견되는데, 이는 PbO의 강도 100 peak(면(111))와 P₃N₂의 강도 100 peak(면(222))가 거의 겹침으로 인하여 각각의 100 peak로 정확히 비교하기는 어려우나($d_{(100)}(\text{PbO}) : 3.067$, $d_{(100)}(\text{P}_3\text{N}_2) : 3.05$, $d_{\text{measured}} : 3.057$) PbO의 JCPDS 카드로 부터 두번째로 높은 강도를 갖는 (002)면에 해당하는 peak($d(\text{PbO}) : 2.946$)를 서로 비교해 본다면, A)에서 perovskite PMN 100 peak에 대해 약 15% 정도 존재하던 PbO peak가 B)에서는 나타나지 않았다. 이는 B)의 조성의 경우 잔존 PbO의 양이 동일하소 조건임에도 불구하고 A)조성에 비해 감소하였음을 알 수 있다. 이러한 현상은 Swartz 등이 보고한 800°C 이상에서의 PMN 합성 과정을 나타내는 다음 반응식을 이용하여 설명할 수 있겠다⁵⁾.



이 반응을 통해서 PMN 생성 반응시, 비교적 분산성 및 반응성이 나쁘다고 보고된 MgO를 과량으로 첨가함에 따라 MgO, P₃N₂ 및 미반응 PbO와의 반응을 통한 PMN의 합성 반응이 촉진됨으로써 B)조성의 경우 하소를 통하여 미반응 PbO 양이 감소한 것으로 예상된다⁷⁾. Fig.1-C)는 B)의 하소과정을 거친 분말을 성형하여 소결한 결과이며 D)는 40 m/o PbO 과량 첨가후 소결한 XRD 분석 그림이다. C), D)그림을 통해 알 수 있듯이 소결 후 존재하는 pyrochlore 상 P₃N₂의 양이 감소하였으며 특히 과량의 PbO를 첨가한 경우 D), pyrochlore 상이 완전히 사라진 반면, PbO를 첨가하지 않은 경우에는 과량의 MgO 첨가에도 불구하고 PbO의 증발 등으로 인하여 pyrochlore 상이 12%정도(PMN 강도 100 peak 대비) 존재하고 있다. XRD 분석 결과로부터 실험에서 밝힌 방법에 의해 계산한 격자 상수의 변화를 살펴보면 perovskite PMN 상의 경우, 하소결과 A), B) a값이 약 4.049 ± 0.002 (Å) 정도였으며 소결후 C), D)는 약 4.047 ± 0.002 (Å) 정도로 이미 보고된 결과와⁸⁾ 유사하였다. 또한 pyrochlore 상의 경우 C), D)의 조건하에서 a값이 약 10.570 ± 0.002 (Å) 정도로 Dambekalne 등이¹⁰⁾ 950°C 부근에서 제조한 P₃N₂의 a값(10.568 ± 0.003 Å)과 거의 비슷한 값을 가짐을 알 수 있었다. 또한 본 실험에서 택한 3.4 PMN 기본 조성에 과량의 MgO를 변화한 각 조성간의 격자상수 a값은 4.048 ± 0.001 (Å) 정도로 거의 일정하였다.

Fig.2는 본 실험에서 택한 40 m/o 과량 PbO를 첨가한

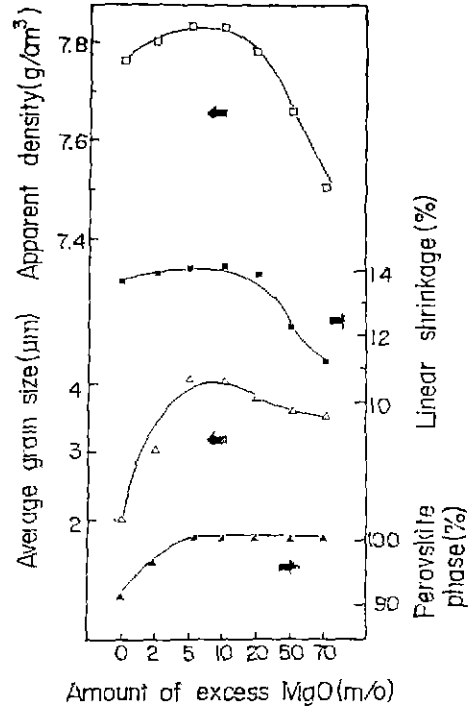


Fig.2. Apparent density, linear shrinkage, average grain size and perovskite phase percent vs. amounts of excess MgO for PMN specimens.

PMN 시편의 조성 변화에 따른 밀도, 수축율, 입자크기 및 perovskite 상의 변화이다. 과량 MgO의 첨가량의 증가에 따라 밀도 증가 현상 및 입자크기가 급격히 커졌으며, 10 m/o 이상으로 첨가한 경우 부터 감소하고 있다. 이러한 5 m/o까지의 과량 MgO의 첨가에 의한 입성장 현상은 정확하지는 않지만 입계 등에 존재하고 있는 pyrochlore 상을 제거해 주는데 기인한 것으로 보고된 바 있다⁷⁾. 이는 각 조성에서의 perovskite 양의 변화, 즉 pyrochlore 상의 변화를 계산한 결과에서 5 m/o 정도 과량의 MgO를 첨가한 경우부터 pyrochlore 상이 완전히 제거된 사실과 연관시켜 볼 수 있겠다. MgO를 10 m/o 이상으로 첨가한 경우의 입성장 둔화 및 밀도 감소 현상은 과량으로 첨가된 MgO의 석출 현상에 기인된 것으로 볼 수 있겠다. Fig.3은 SEM 및 EDX로 확인된 과량 첨가된 MgO에 의한 MgO-rich second phase의 석출 현상을 보이고 있다.(Fig.3-C)조성 : (b) 부분) Chen 등⁸⁾ 과량 첨가한 MgO의 석출 현상을 PMN 시편의 triple point 나 grain에서 발견한 바 있다.

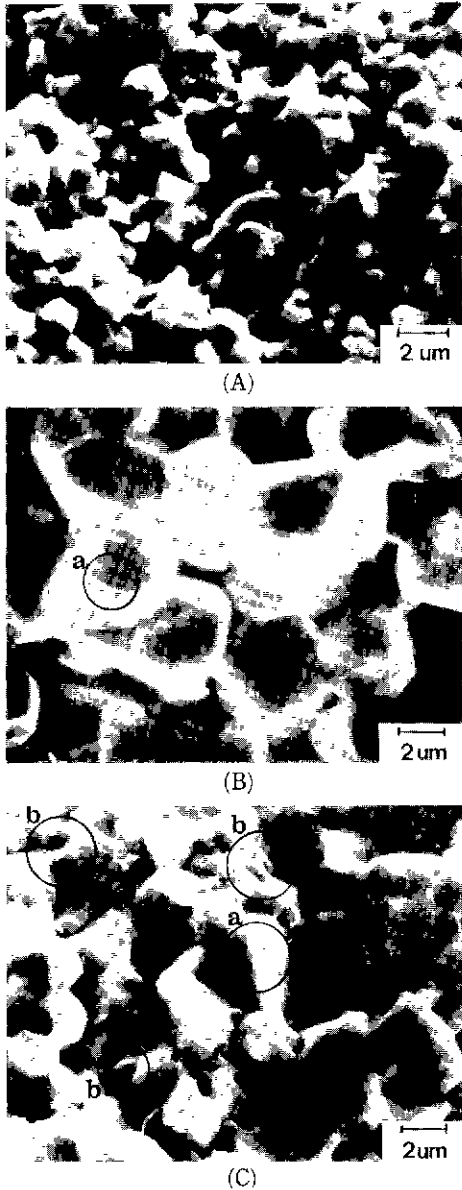


Fig.3. SEM photographs of 3.4 PMN(A), 3.4 P 1.05 MN(B) and 3.4 P 1.7 MN(C) ((a); PMN matrix, (b); MgO rich second phase).

Fig.4는 조성 변화에 따른 전기적 특성을 유전 상수 최대값 (K_{max}), 상온 유전손실($\tan\delta_{25^\circ C}$), 확산계수(δ)등을 조사하여 도식한 것이다. MgO 첨가량의 증가에 따라 K_{max} 는 증가한 후 10 m/o 이상의 조성부터 감소하였으며, $\tan\delta_{25^\circ C}$ 값은 0.005 미만의 낮은 값이지만 조성에 따

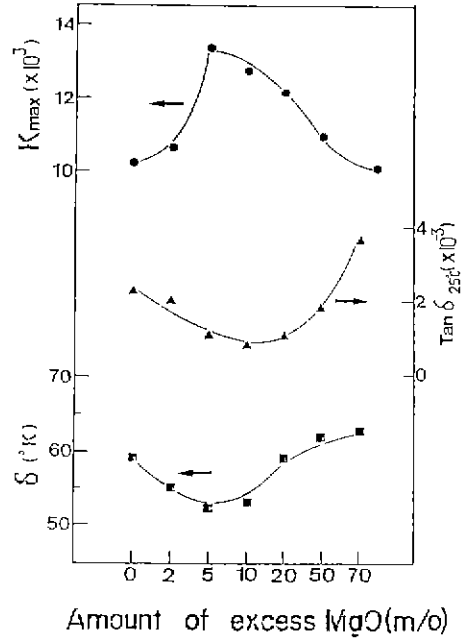


Fig.4. Maximum dielectric constant, $\tan\delta_{25^\circ C}$ and diffuseness coefficient(δ) vs. amounts of excess MgO for PMN specimens.

라 변화함을 알 수 있다. K_{max} 의 증가 현상은 앞서 살펴본 바 pyrochlore 상의 감소 및 입자크기의 증가에 따라 잔존 PbO, MgO 또는 불순물등이 존재하는 입체 양의 감소에 기인한 것으로 보여지며 이러한 결과는 Swartz, Shroud 등이 과량 MgO를 첨가한 PMN계 및 PNN-PFN계 등에서 보고한 바 있다^{11,12)}. 10 m/o 이상의 MgO 첨가 조성에서 K_{max} 감소 현상은 pyrochlore 상의 문제보다 제 2 상의 석출현상을 보이는 MgO 영향 및 입성장 억제 현상에 기인한 것으로 본다. $\tan\delta_{25^\circ C}$ 의 변화는 Lejeune, Härtle 등의 보고^{4,13)}에서 알 수 있듯이 입체, 제 2 상등으로 부터 유발되는 다결정 세라믹스의 미세 구조적 영향과 연관되어 10 m/o 정도 이상으로 MgO를 첨가함에 따라 상온 손실이 약간 증가하였다고 생각된다. 또한 Fig.4에는 전형적인 relaxor로써 확산 상전이(Diffuse Phase Transition; DPT)현상을 보이는 PMN의 조성에 따른 확산 계수를 도시하였다. 확산 계수는 Kirillov 등이¹⁴⁾ 보고한 내용을 근거로 하여 일반적인 강 유전체에서 보여지는 Curie-Weiss 법칙이 아닌, composition fluctuation에 의해 나타나는 평균큐리 온도의 분포를 Gaussian 법칙에 따라 유도한 다음의 관계식으로 부터 구하였다.

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_m} + \frac{(T-T_0)^2}{2K_m\delta^2} \dots\dots\dots(2)$$

여기서 K : 유전 상수,
 δ : 확산 계수,
 Km : K 축의 절편
 T_0 : 평균 큐리온도

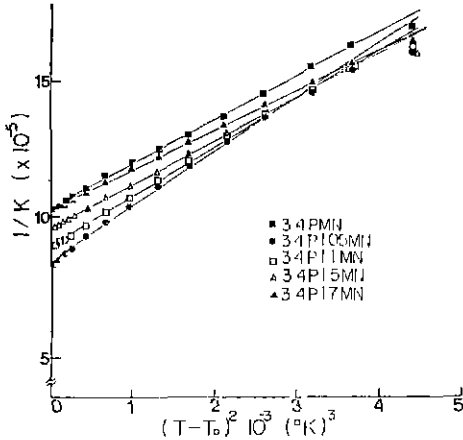


Fig. 5. 1/dielectric constant vs. $(T-T_0)^2$ as a function of amounts of excess MgO for PMN specimens.

Fig. 5는 식 (2)에 의해 $1/K$ 와 $(T-T_0)^2$ 의 관계를 조성에 따라 도시하였다. 각 조성 그래프의 기울기로 부터 계산된 δ 의 변화는 Fig. 4에 잘 보여준다. δ 는 K_{max} 와 거의 상반되는 경향을 가지고 있으며 이러한 현상은 PMN계 뿐만 아니라 PMN-BaTiO₃계, PZN 계 등 Pb계 perovskite 세라믹 재료에서 유사하게 나타났다.^{7,15)} Fig. 6은 조성에 따라 $-40 \sim -50^\circ\text{C}$ 영역에서 측정된 hysteresis loops을 보여준다. 인가전압에 따른 분극의 변화가 강유전체에서의 전형적인 비선형 형태를 전반적으로 나타내고 있으며 Fig. 7은 계산된 잔류 분극 (P_r) 및 항전계 (E_c) 값의 조성에 따른 변화이다. P_r 은 5-10 m/o MgO 첨가 조성까지 약간 증가하다가 감소하는데 이러한 P_r 의 변화는, Okazaki 등이¹⁶⁾ 보고한 바 강 유전체는 강 자성체와 다르게 P_r 이 입자크기 의존성을 가지고 있으며 특히 Haertling¹⁷⁾ 등은 PZT 계에서 입자크기의 증가에 따라 P_r 이 증가함을 보고한 바 있다. 따라서 본 실험에서의 P_r 증가 현상은 입자크기의 증가로써 설명할 수 있겠다.

Fig. 8은 PMN 시편의 조성에 따른 정전 용량의 온도계수(TCC)를 나타낸 것이다. 이때 TCC는 다음식으로 부터 구하였다.

$$\text{TCC}(\%) = \frac{C_T - C_{25^\circ\text{C}}}{C_{25^\circ\text{C}}} \dots\dots\dots(3)$$

이때 $C_{25^\circ\text{C}}$ 는 25°C 에서의 정전용량이며, C_T 는 각 측정온도

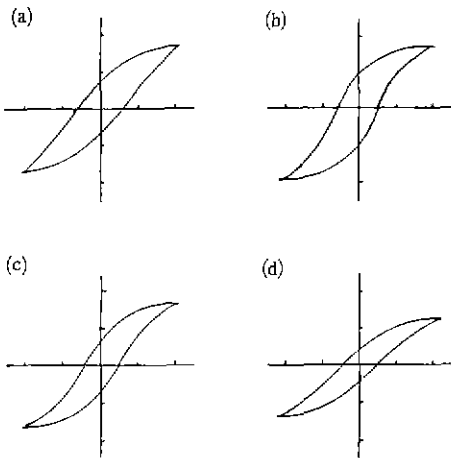


Fig. 6. Hysteresis loops of PMN specimens as a function of amounts of excess MgO (a) 3.4 PMN (Y axis : $5.0 \text{ uC/cm}^2/\text{div.}$) (b) 3.4 P 1.05 MN (Y axis $5.3 \text{ uC/cm}^2/\text{div.}$) (c) 3.4 P 1.5 MN (Y axis : $5.3 \text{ uC/cm}^2/\text{div.}$) and (d) 3.4 P 1.7 MN (Y axis : $5.5 \text{ uC/cm}^2/\text{div.}$) (X axis : 6.3 kV/cm/div.).

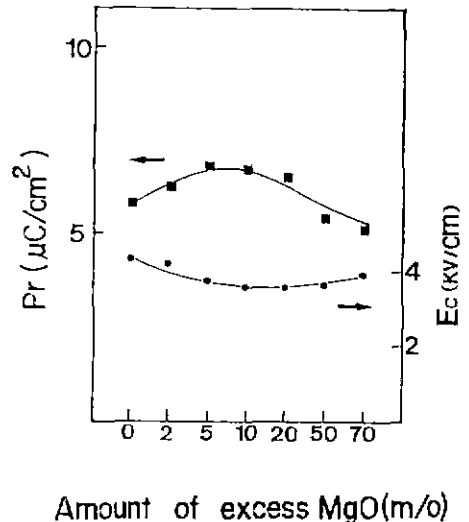


Fig. 7. Remanent polarization(P_r) and coercive field (E_c) vs. amounts of excess MgO for PMN composition.

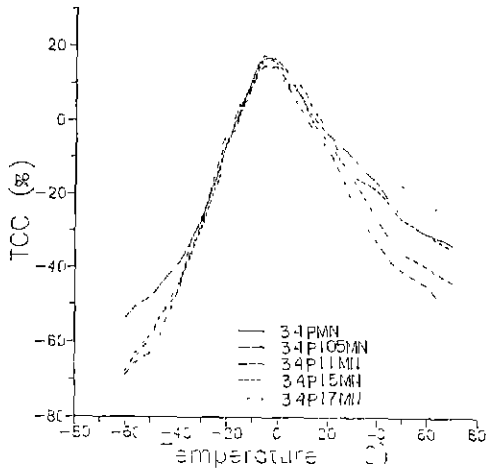


Fig. 8. TCC vs. temperature as a function of amounts of excess MgO for PMN specimens.

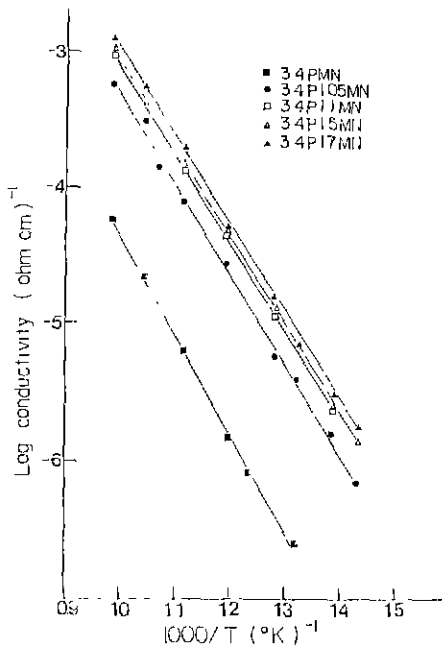


Fig. 9. Log conductivity vs. 1/temperature as a function of amounts of excess MgO for PMN specimens.

에서의 정전용량값이다. 그림에서 볼수 있듯이 전 조성예 걸쳐 유전체의 Z5U 규격한제내에 포함됨을 알 수 있다⁷⁾. Fig. 9는 실험 조성에서 온도 변화에 따른 전기 전도도를 도시한 것이다. 과량첨가한 MgO의 양의 증가에 따라 전

기전도도가 약간 증가하고 있으며 각 직선의 기울기로 부터 구한 활성화 에너지의 값은 3.4 PMN의 경우 약 2.23×10^{-19} J/mol, 3.4 P1.05 MN은 약 2.04×10^{-19} J/mol 그리고 3.4 P1.2 MN은 약 2.02×10^{-19} J/mol 정도였다. 이는 Swartz¹³⁾ 등에 의해 보고된 PMN 계의 활성화 에너지값보다 $0.2 \sim 0.3 \times 10^{-19}$ (J/mol) 정도 낮음을 알 수 있는데 이는 시편 제조 과정의 문제 뿐만 아니라, Dih¹⁸⁾ 등이 보고한 PZT 계의 경우, 순수한 PZT에 비해 5w/o 정도의 PbO를 과량 첨가한 PZT 계의 활성화 에너지 값이 약 1.6×10^{-20} J/mol 정도 낮았던 실험결과와 연관시켜 봄으로써, 본 실험의 경우 과량첨가된 PbO에 의한 영향으로 인하여 Swartz 등의 결과에 비해 약간 낮은 활성화 에너지값을 보였다고 예상한다.

4. 결론

PMN에 5 m/o 과량으로 첨가된 MgO 효과에 의해 pyrochlore 상의 제거 및 입자크기가 증가 하였으며 그에 따라 유전 상수, 잔류 분극량이 증가하였고 확산 계수는 감소하였다. 10 m/o 이상으로 첨가된 MgO에 의한 제 2 상 석출 현상 및 입성장 억제현상에 기인하여 유전 상수와 잔류 분극량은 감소 하였으며 확산 계수는 증가하였다. 본 실험의 결과로 얻어진 PMN의 전기전도도의 활성화 에너지는 조성에 따라 약 $2.0 \sim 2.3 \times 10^{-19}$ J/mol 정도였다.

[감사의 말씀]

본 연구는 한국과학재단 연구비로 이루어진 것으로 한국과학재단에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds", *Sov. Phy. Sol. State*, **1** (10) 1429-37 (1960).
2. M. Inada, "Analysis of the Formation Process of the Piezoelectric PCM Ceramics", *Nat. Tech. Rep.*, **23** (1) 95-102 (1977).
3. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelec-

- tric Perovskites ; $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ", *Ceram. Inter.*, **8** (n.3) 99~103 (1982).
4. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Influence of Ceramic Processing on Dielectric Properties of Perovskite Type Compound ; $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", *Ceram. Inter.*, **9** (n.4) 119-122 (1983).
 5. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate", *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-50 (1982).
 6. D.H. Kang and K.H. Yoon, "Dielectric Properties Due to Excess PbO and MgO in Lead Magnesium Niobate Ceramics", *Ferroelectrics*, **87**, 255-64 (1988).
 7. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** (4) 704-11 (1987).
 8. J. Chen, A. Gorton, H.M. Chan and M.P. Harmer, "Effect of Powder Purity and Second Phases on the Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (12) C-303-C-305 (1986).
 9. D.H. Kang and K.H. Yoon, "Effect of Microstructure on the Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics", Proceedings on the 1st European Ceramic Society Conference (in print)
 10. M. Dambekalne, A. Sternberg, I. Brante, M. Antonova and A. Kapeniek, "Production of Complex Lead-Containing Niobates Transparent Ferroelectric Ceramics", *Ferroelectrics*, **69**, 21-31 (1986).
 11. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (5) 311-15 (1984).
 12. T.R. Shrout, S.L. Swartz and M.J. Haun, "Dielectric Properties in the $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Solid-Solution System", *Ceram. Bull.*, **63** (63) 808-10 (1984).
 13. K.H. Härtle, "Electrical and Mechanical Losses in Ferroelectric Ceramics", *Ceram. Inter.*, **8** (n.4) 121-27 (1982).
 14. V.V. Kirillov and V.A. Isupov, "Relaxation Polarization of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)-a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition", *Ferroelectrics*, **5**, 3-9 (1973).
 15. D.H. Kang and K.H. Yoon, "Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - BaTiO_3 System", *J. Mater. Sci.*, submitted (1989).
 16. K. Okazaki and H. Igarashi, "Importance of Microstructure in Electronic Ceramics", *Microstructure '76* 564~583 (1976).
 17. G.H. Haertling "Hot Pressed Lead Zirconate-Lead Titanate Ceramics Containing Bismuth", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **43** (12) 875-79 (1964).
 18. J.J. Dih and R.M. Fulrath, "Electrical Conductivity in Lead-Zirconate-Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (9-10) 448-51 (1978).