

Nd³⁺로 치환된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 PbTiO₃ 첨가에 따른 유전특성과 PbO 휘발

김성열 · 이응상

한양대학교 무기재료공학과
(1993년 5월 12일 접수)

Effects of PbTiO₃ Addition on Dielectric Properties and Extent of PbO Loss in Nd-Doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ System

Sung-Youl Kim and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorganic. Mat. Eng., Hanyang Univ.

(Received May 12, 1993)

요 약

Nd³⁺로 치환된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 PbTiO₃ 첨가에 따른 유전특성과 PbO의 휘발에 관하여 조사하였다. Pb²⁺가 Nd³⁺에 의해 치환됨에 따라 상전이점은 저온쪽으로 이동하고 상전이점과 상온에서의 유전율이 급격히 떨어졌으나, PbTiO₃ 첨가량이 증가함에 따라 상전이점이 고온쪽으로 이동하고 상전이점과 상온에서의 유전율이 상승하였다. PbO의 휘발량은 Pb²⁺가 Nd³⁺로 치환됨에 따라 감소하였으며, 이에 따라 과잉 PbO가 1 mole%인 경우에도 충분한 소성이 가능하였다.

ABSTRACT

Effects of PbTiO₃ addition on dielectric properties and extent of PbO loss in Nd-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ system were investigated. As the proportion of doping increased, the phase transition temperature shifted to low region, and the dielectric constant at room temperature decreased rapidly. But as the proportion of PbTiO₃ increased, the phase transition temperature shifted to high region, and the dielectric constant at room temperature increased. The substitution of Nd³⁺ for Pb²⁺ decreased the amount of PbO evaporation, therefore the sample sintered well in case of only 1 mole% adding excess PbO.

1. 서 론

G. Smolenskii¹⁾ 등은 ABO₃계 perovskite의 특정격자 자리를 원자가가 서로 다른 2개 이상의 양이온으로 치환시킨 Pb(B₁B₂)O₃계 조성물을 발표하였는데, 그 중 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(이하 PMN)은 relaxor ferroelectrics로 잘 알려져 있다.

Relaxor ferroelectrics는 BaTiO₃계와 비교하면 제조시 합성원료의 분쇄가 용이하고, 소성온도가 낮으며, 높은 유전상수, 유전상수의 낮은 온도 의존성(broad maxima), 낮은 전기장 의존성 등의 장점이 있다. 반면 1) 제조할 때 재현이 어렵고 2) 기계적인 강도가 약하여 체적용량* (capacitance volumetric efficiency)이 중요한 MLC(Mul-

tilayer Capacitance)에서는 두께를 얇게할 경우 취급에 주의가 필요하며 3) 전기적으로는 상전이점 이하의 온도에서 유전손실이 BaTiO₃계에 비해 주파수별로 약 2배 정도 높으며 고주파일수록 더 높은 유전손실²⁾을 나타내는 단점이 있다.

이중 가장 큰 단점은 제조시 재현성이 없다는 점인데

*적층세라미 콘덴서의 정전용량

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r S/n/t$$

C: 정전용량, ϵ_0 : 진공의 유전율, ϵ_r : 유전체재료의 비유전율, S: 1층당 유효전극 면적, n: 직층수, t: 1층의 유전체 두께

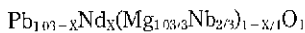
$$C/V = \epsilon_0 \epsilon_r /t^2$$

C/V: 체적용량 V: 체적 = Snt

그 원인으로는 첫째 소결중의 PbO 휘발로 야기되는 조성 불균일성으로 인한 유전특성의 불균일과 합성중 발생하는 안정된 pyrochlore상이 유전특성을 현저히 떨어뜨리기 때문이다. 따라서 PbO의 휘발을 억제시키기 위한 방법으로는 일반적으로 PbO 휘발량을 보상하기 위해 PbZrO₃ 등의 분위기 분말을 사용하는 방법. 조성물중 과잉의 PbO를 넣는 방법⁹ 등이 보고되어 있다. 그러나 소성후 임체에 과잉의 PbO가 존재할 경우 상전이점에서 유전상수는 커질지라도 유전상수의 온도의존성의 증가, 즉 DPT(Diffused Phase Transition)의 저하^{3,9}, 유전손실의 증가, 절연저항(IR : Insulation Resistance)의 저하⁵ 및 ageing 현상^{6,7}이 나타나는 단점이 있다.

합성중 발생하는 pyrochlore를 줄이기 위해서는 PMN의 경우 PbO, MgO, Nb₂O₅의 반응순서를 변화시키는 방법⁸, 반응성과 분산성을 증대시키기 위해 혼합과정중 용매를 바꾸거나 장시간 하소하여 음이온 결핍 pyrochlore상의 생성을 억제하는 방법^{9,10,11} 등이 있다.

본 실험에서는 Pb(Zr, Ti)O₃의 제조시 Pb²⁺를 Nd³⁺로 치환하면 소성중 발생하는 PbO의 휘발보상을 위한 Pb-ZrO₃ 분위기 분말이 적게 소요된다¹²는 점에 착안하였다. 3 mol% 과잉의 PbO, MgO를 함유한 PMN 기본조성중 Pb²⁺-를 Nd³⁺로 치환하고 PbTiO₃를 첨가하였는데, 이때 적용된 기본조성식은 Nd³⁺가 Pb²⁺ 자리에 들어가고 전하보상을 위해 (Mg : Nb)-vacancies가 야기된다고 가정¹²하여 다음과 같이 표기하였다.



그런데 순수한 Pb계 복합 perovskite의 강유전성은 Pb²⁺ 이온의 6S² lone pair인 전자분포에 기인하며 만약 Pb²⁺가 다른 이온과 치환되거나 결합된다면 유전특성이 저하된다는 Halmi 등의 이론¹⁴으로부터 본 실험의 경우에도 유전특성의 저하가 예상된다. 따라서 본 연구에서는 Nd치환 뿐만 아니라 PbTiO₃ 첨가에 따른 상전이점 이동현상과 제반 유전특성 및 PbO 휘발량에 관해 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 분말의 합성 및 소결

2.1.1. 출발물질 및 시편의 조성

본 연구에서 사용한 출발물질의 내역과 시편의 조성은 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다

2.1.2. 분말의 합성

본 실험에서 사용한 분말들은 일반적인 PMN분말의

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

Materials	Grade	Company
PbO	G.R.	Junsei
Nd ₂ O ₃	99.9%	Molycorp
MgO	99.99%	Anderson Physics L.
Nb ₂ O ₅	99.9%	Junsci
PbTiO ₃	99%(TICON95)	TAM

Table 2. Composition of Samples in (1-Y)(Pb_{1.03-x}Nd_x(Mg_{1.03/3}Nb_{2/3})_{1-x/3}O₃)+YPbTiO₃ System

Sample	X	Y
PN-1	0	0
PN-2	0.06	0
PN-3	0	0.06
PN-4	0	0.15
PN-5	0.0066	0.06
PN-6	0.01	0.06
PN-7	0.03	0.15

PN-8 0.94(Pb_{1.01-0.01}Nd_{0.01}(Mg_{1.03/3}Nb_{2/3})_{1-0.01/3}O₃)+0.06 PbTiO₃

고상합성과 동일한 방법으로 합성하였다. 먼저 1.03 mole의 MgO와 1.0 mole의 Nb₂O₅를 ZrO₂ ball을 이용, 6시간 혼합후 건조하고 1000°C에서 3시간 유지하여 columbite상을 합성하여 소결후의 pyrochlore상을 배제하였다. 그리고 Table 2에 나타낸 조성물을 조합하여 4시간 동안 ZrO₂ ball로 혼합 및 분쇄하고 800°C에서 1시간 하소, 6시간 습식분쇄, 건조하여 분말을 합성하였다.

2.1.3. 시편의 성형

합성된 분말을 disk형 금형을 이용 200 Kg/cm²의 압력으로 가성형하고, 1500 Kg/cm²의 압력으로 정수압압성형(CIP : Cold Isostatic Press)을 하였다.

2.1.4. 소결

하나의 plate 위에 모든 시료를 동시에 소결하였고, PbO 분위기 조성을 위한 분위기 분말을 사용하지 않았으며, 자유로운 PbO의 휘발을 위해 대기압, 대기분위기에서 250°C/hr의 승온속도로 1050°C, 1100°C, 1170°C에서 각각 2시간씩 소결하였다.

2.2. 분석 및 측정

2.2.1. 시차열분석

기본조성 PMN인 PN-1, Pb²⁺를 Nd³⁺로 6 mol% 치환한 PN-2의 시차열분석을 TG-DTA(TAS-100, Rigaku Co, Japan)을 이용 10°C/min의 승온속도로 1200°C까지

분석하였으며 특히 중량변화를 고찰하였다.

2.2.2. X선 회절분석 및 밀도측정

대기압 대기분위기 1050°C에서 2시간 유지하여 소결된 각 조성별 시료에 대해 X선 회절분석기(Rigaku Co., D-MAX/RAD-C, Japan)로 CuKα, Ni filter를 사용하여 35 KV, 15 mA에서 scanning speed 10°/min로 10°~80°까지 분석하여 Nd에 의한 치환량별 회절 peak에서 격자 상수를 계산하였다. 소결밀도는 1050°C에서 2시간씩 전술한 방법에 의해 소결한 시편을 KSL 3114에 준하여 측정하였다.

2.2.3. 미세구조 관찰

대기압 대기분위기에서 1050°C, 2시간 소결한 시편을 각 조성별 시편에 대해 SEM(JOEL사, JM-840A)관찰을 하였다

2.2.4. PbO 휘발량 및 전기적 특성 측정

시료의 성형무게와 소결후의 무게차를 분석하여 PbO의 휘발량을 조사하였다. 그리고 소결시편은 FERRO사의 DP3350 Ag 저온 소부용 전극재료를 silk screen 방법으로 전면 온도하고 550°C에서 20분간 소부하여 전극을 형성한 후 -55°C부터 125°C까지의 유전율과 유전손실의 변화를 Hewlett Packard사의 LCR meter(HP 4274A)로 1 kHz, 0.1 V에서 측정하였다. 절연저항은 Hewlett Packard사의 High Resistance Meter(HP 4329A)를 이용하여 20 V에서 1분을 유지하여 안정된 누설전류로부터 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1.1. 원료분말의 분석

Fig. 1에 기본 조성인 PN-1과 PN-2의 시차열분석 결

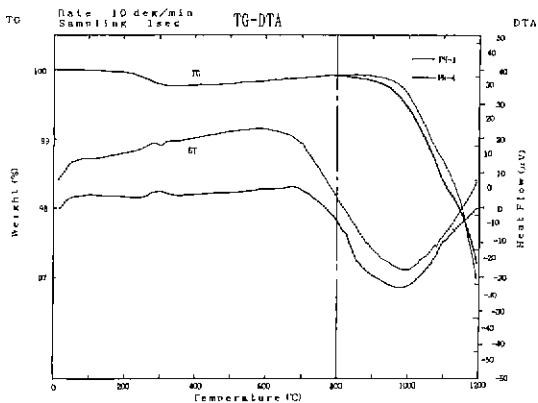


Fig. 1. DTA-TG curve of PN-1 and PN-4.

과를 나타내었으며 300°C 부근에서 발열 peak와 무게감소는 원료의 혼합시 사용한 유기물 pot가 마모 혼입된 유기불순물 연소에 의한 것이고 Pb²⁺가 Nd³⁺로 6 mol% 치환된 PN-2는 휘토류원소가 갖는 강한 흡수성으로 인해 원료의 혼합과정에서 물과 반응하여 생성된 Nd의 수화물이 분해하면서 350°C 부근에서 흡열 peak와 무게감소가 발생하였다. PN-1은 800°C 부근에서 PbO의 휘발로 인한 무게 감소 및 합성에 따른 흡열 peak가 나타나기 시작하였고 PN-2는 900°C 부터 나타나기 시작하였다. 여기서 하소 이후인 800°C 이후의 무게감량만을 고려한다면 1000°C에서 PN-2는 PN-1보다 약 0.2 wt%, 1100°C에서는 약 0.4 wt% 가량 적은 휘발을 하는데 1000°C 이상의 온도에서 2시간 소결을 한다면 좀더 큰 휘발량차를 예상할 수 있었다. 하소 분말의 PbO 휘발량은 PN-1은 약 0.4 wt%, PN-2는 약 0.3 wt%로 하소과정에서도 PbO의 휘발량차이가 나타나기 시작하였다.

3.1.2. 소결체의 분석

대기압 대기 분위기에서 1050°C, 2시간 소결한 시편의 X선 회절분석은 Fig. 2에 나타난 바와 같으며 3 mol% excess PbO, MgO인 PMN인 관계로 pyrochlore상이 없고 모두 perovskite상임을 알 수 있다. 대기압 대기중에서 1050°C, 2시간 소결한 각 시편의 격자상수는 Fig. 3에서 보듯이 PbTiO₃가 증가할수록, Pb²⁺에 대한 Nd³⁺의 치환량이 증가할수록 감소하였다. 이때의 PbO 휘발량과

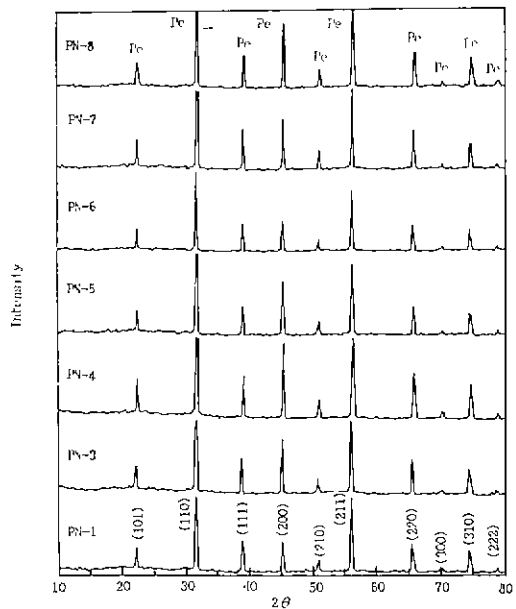


Fig. 2. XRD patterns (sintered at 1050°C for 2 hrs).

Table 3. Weight Loss and Apparent Density of Samples Sintered at 1050°C for 2 hrs
 $(1-Y)(Pb_{1.03-2}Nd_x(Mg_{1.03/3}Nd_{2/3})_{1-x/4}O_3) + YPbTiO_3$

Sample No	Loss (wt%)	Density (g/cm ³)
PN-1	3.50	7.838
PN-2	2.55	7.657
PN-3	3.01	7.770
PN-4	2.93	7.618
PN-5	3.28	7.643
PN-6	2.62	7.763
PN-7	2.62	7.645
PN-8	1.89	7.662

밀도는 Table 3과 같으며 Nd³⁺에 의해 치환될수록 낮은 소결밀도를 나타냈고, 이론밀도 대비 상대밀도는 93~97% 정도였다. TG-DTA에서 예측할 수 있었듯이 Pb²⁺를 Nd³⁺로 치환함에 따라 PbO의 휘발이 적어졌고 순수 PMN보다도 PbTiO₃의 첨가로 휘발량 감소효과가 증대

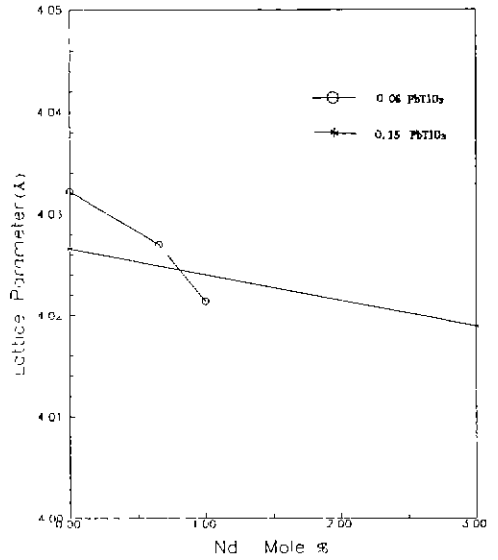


Fig. 3. Lattice parameter as a function of Nd³⁺ content for Pb²⁺ (sintered at 1050°C for 2 hrs).

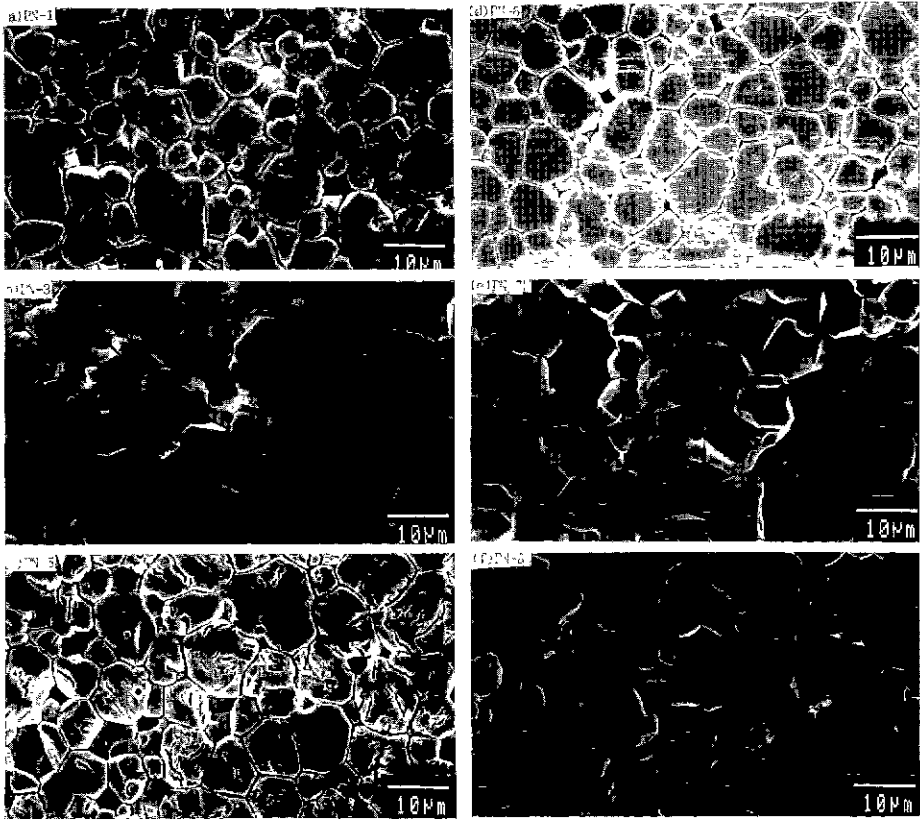


Fig. 4. Scanning electron micrographs (sintered at 1050°C for 2 hrs).

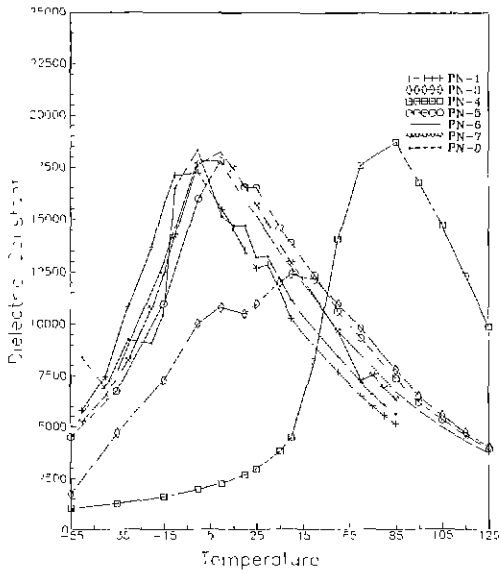


Fig. 5. Dielectric constant vs. temperature (sintered at 1050°C for 2 hrs).

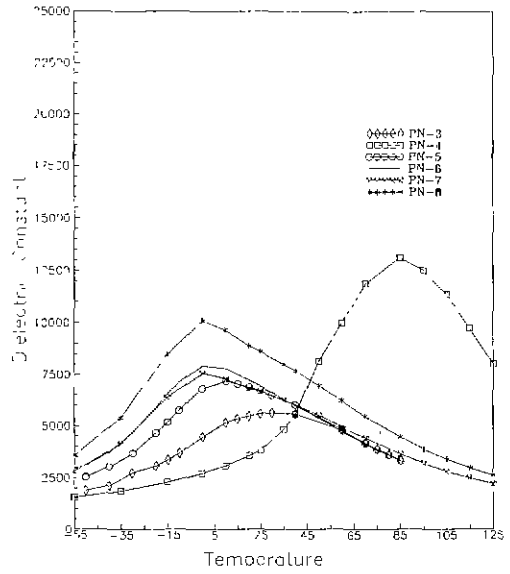


Fig. 7. Dielectric constant vs. temperature (sintered at 1170°C for 2 hrs)

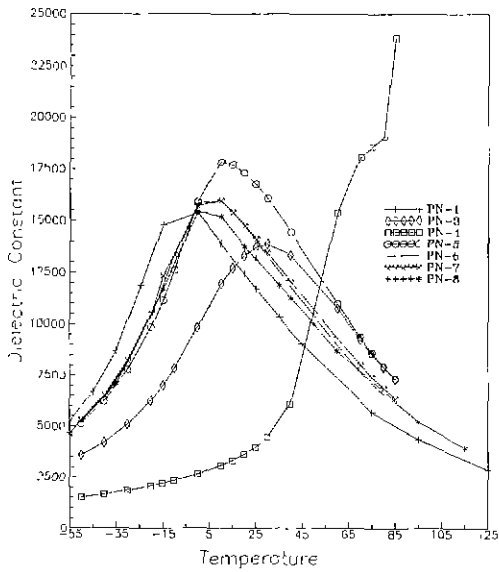


Fig. 6. Dielectric constant vs. temperature (sintered at 1100°C for 2 hrs).

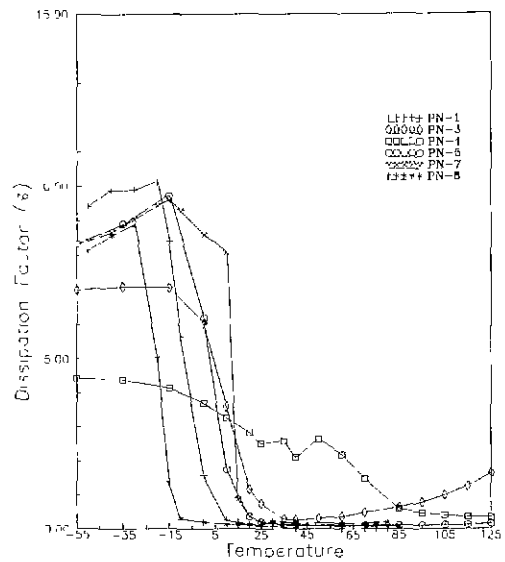


Fig. 8. Dielectric constant vs. temperature (sintered at 1050°C for 2 hrs).

됨을 알 수 있다. Pb²⁺가 Nd³⁺로 1 mole% 치환되고 과잉 PbO가 1 mole%인 경우 PbO 휘발량은 1.89%의 적은량이었으며 밀도는 과잉 PbO가 3 mole%인 시료와 큰 차이가 없었다.

각각의 소결 시편을 chemical etching한 미세구조는

Fig.4에 나타낸 바와 같으며 Nd³⁺ 첨가시편의 경우가 순수 PMN 혹은 순수 PMN-PbTiO₃ 시편보다 grain size가 크고 대체로 균일하였다. 그리고 Nd³⁺에 의한 치환과 PbTiO₃ 첨가를 함께한 경우 grain이 좀더 크고 균일하였고, PN-8의 경우는 대체로 grain의 크기와 분

Table 4. Variation of Curie Temperature (sintered at 1050°C for 2 hrs)

X	Y	T _c (°C)	ε _r at T _c
0	0	0	17200
	0.06	40	17620
	0.15	85	18720
0.0033	0	-15	16000
	0.03	10	21500
0.0066	0	-20	15100
	0.06	10	17480
	0.15	70	20600
0.01	0	-25	12400
	0.06	0	17800
	0.15	60	19100
0.03	0	≃ -60	≃ 6000
	0.06	≃ -25	-
	0.15	10	18200
0.06	0	below -60°C	below 2500

포가 불균일한 상태였는데 이것은 소결중 과잉의 PbO가 적었던 때문으로 추정된다.

3.1.3. 전기적 특성

각 시료의 온도변화에 따른 유전율과 유전손실은 소결온도별로 Fig. 5, 6, 7 및 Fig. 8에 나타냈으며, 전체적으로 소결온도가 높을수록 PbO 휘발로 미세기공이 발생하여 유전상수가 저하된 것으로 추정되며, 동시에 유전상수의 온도의존성이 낮아짐(broad maxima)을 알 수 있다. 과잉 PbO가 1 mole%인 PN-8이 1170°C, 2시간 소결시 과잉 PbO가 3mole%인 조성보다 유전상수의 저하가 적은 이유는 과잉의 PbO가 고온소결시 휘발되면서 발생하는 미세기공의 양이 적었기 때문으로 추정된다.

1050°C에서 2시간 소결한시료의 유전특성을 Table 4에 정리하였다. Halmi의 이론¹³⁾과 같이 PMN의 Pb²⁺가 Nd³⁺로 치환됨에 따라 상전이온도에서 유전상수가 급격히 떨어지지만 PbTiO₃ 첨가에 의해 순수 PMN과 같은 유전상수를 회복할 수 있었다.

Fig. 5, 6, 7 및 Fig. 8의 최대유전율과 최대유전손실 온도로부터 Nd³⁺에 의한 치환량과 PbTiO₃ 첨가에 따른 상전이온도의 이동현상을 조사하여 Fig. 9에 나타내었다. Nd³⁺와 PbTiO₃가 미량일 때 상전이점의 이동정도가 컸으며, PbTiO₃의 양이 많을수록 Nd³⁺에 직선비례하여 이동하였다.

소성조건별 각 시료의 절연저항은 대개 1~5×10⁵

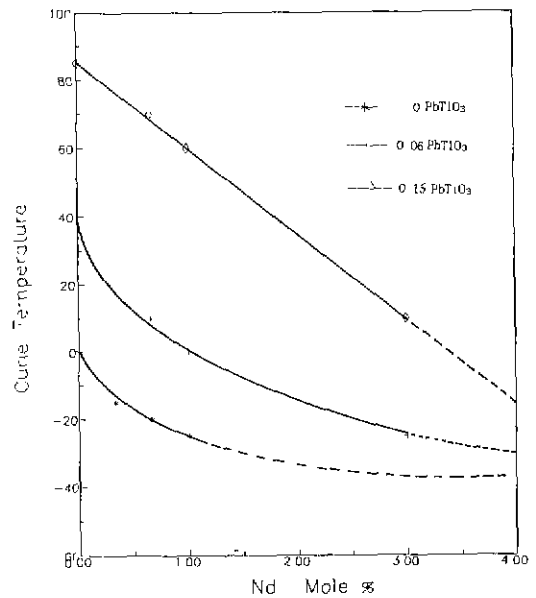


Fig. 9. Variation of curie temperature as a function of Nd³⁺ content (sintered at 1050°C for 2 hrs).

MΩ/mm이었다.

4. 결 론

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 Pb²⁺가 Nd³⁺로 치환된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃계에 대한 본 연구의 결과는 다음과 같다.

(1) 치환량과 PbTiO₃ 첨가가 많을수록 격자상수와 PbO 휘발은 감소하여 과잉 PbO가 1 mole%인 조성도 소결이 가능하였고, 1170°C 소결에서는 과잉 PbO 3 mole%인 조성보다 유전상수가 높았다.

(2) 치환으로 상전이점에서 급격히 감소된 유전상수는 PbTiO₃의 첨가로 증대가 가능했다.

(3) 상전이온도의 변화는 Nd³⁺에 의한 치환량이 적은 조성에서는 치환량에 비해 저온영역으로 이동이 컸으며, PbTiO₃ 첨가량이 많을수록 Nd³⁺ 치환량에 직선 비례적으로 이동하였다.

(4) Nd³⁺에 의한 치환과 PbTiO₃의 첨가로 대기압 대기분위기 소결시에도 상전이점에서 유전상수 17000~20000을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. G. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Sov*

- Phys-Solid State*, **1**, 1473-1492 (1960).
2. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Ceram. Bull.*, **66**(4), 704-711 (1987).
 3. K.H. Yoon, "Effect of Excess PbO and MgO on Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics," International Symposium on Fine Ceramics ARITA'90.
 4. J.P. Guha, D.J. Hong, H.U. Anderson, "Effect of Excess PbO on the Sintering Characteristics and Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-Based Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), 152-154 (1988).
 5. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Low Firing Dielectric Based on Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **20**, 493-499 (1985).
 6. S.L. Swartz, G.O. Dayton and D.K. Laubscher, "Low Temperature Fired Lead Magnesium Niobate," Proceedings of the Sixth IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics., **8**, 153 (1986).
 7. W. Pan, E. Furman, G.O. Dayton, L.E. Cross, "Dielectric Ageing Effects in Doped Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Relaxor Ferroelectric Ceramics," *J. Mater. Sci. Letters*, **5**, 647-649 (1986).
 8. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
 9. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Influence of Ceramic Processing on Dielectric Properties of Perovskite Type Compound: Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃," *Ceram. Int.*, **9**(4), 119-22 (1983).
 10. S.J. Jang, K. Uchino, S. Nomura and L.E. Cross, "Electrostrictive Behavior of Lead Magnesium Niobate Based Ceramic Dielectrics," *Ferroelectrics*, **27**, 31-34 (1980).
 11. 김성열, 이병우, 김복희, 안영필, "공침법에 의한 PZT 제조와 전기적 및 광학적 성질에 관한 연구—Nd 첨가에 따른 영향," 한국요업학회지, **27**(2), 244-248 (1990).
 12. I.M. Brown, K.S. Mazdiyasy, "Cold Pressing and Low Temperature Sintering of Alkoxide-driven PLZT," *J. Am. Cer. Soc.*, **55**, 541-544 (1972).
 13. A.I. Kungon, P.J. Terblanche and J.B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics: Effect of PbO Content on Densification Kinetics," *Mater. Sci. Eng.*, **71**, 391-397 (1985).
 14. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskite: Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃," *Ceram. Int.*, **8** (3), 99-104 (1982).
 15. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schullz, L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Cer. Soc.*, **67**(5), 311-315 (1984).