

## Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 고용체의 미세구조와 유전특성에 관한 연구

박 현·이응상

한양대학교 무기재료공학과

(1994년 8월 31일 접수)

### A Study on Microstructures and Dielectric Properties in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> Solid Solution

Hyun Park and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorganic Materials, Hanyang University

(Received August 31, 1994)

#### 요 약

Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>계는 일반적인 고상반응법으로 소결하는 경우 유전상수를 저하시키는 pyrochlore(Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>)상의 생성을 배제할 수 없었다. Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>를 PbTiO<sub>3</sub>와 BaTiO<sub>3</sub>로 치환하면 pyrochlore상의 생성이 억제되며 1200°C에서 2시간 소결한 경우 pyrochlore상이 존재하지 않는 perovskite상 고용체를 얻을 수 있었다. 0.8Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub>-0.1BaTiO<sub>3</sub> 조성의 소결체는 diffused phase transition(DPT) 현상을 나타내며 유전상수가 최대값을 갖는 온도(T<sub>c</sub>')는 0°C 이고 T<sub>c</sub>'에서 1.3×10<sup>4</sup>의 유전상수값을 갖는다.

#### ABSTRACT

While sintering the Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> system through solid-reaction route, pyrochlore(Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>) phase which reduces the dielectric constant is inevitably formed. Substitution of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> with PbTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> can retard the occurrence of pyrochlore phase. The perovskite solid-solution without containing pyrochlore phase can be obtained when we consolidated the materials consisting of PbTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> at 1200°C for 2 hours. The sintered body composed of 0.8Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub>-0.1BaTiO<sub>3</sub> composition showed the diffused phase transition(DPT) phenomena and the maximum value of dielectric constant at 0°C (T<sub>c</sub>') with the value of 1.3×10<sup>4</sup>.

#### 1. 서 론

Pb(B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub>형 복합 perovskite 결정구조를 갖는 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(이하 PMN) 1960년 Smolenskii<sup>1)</sup>에 의해 합성된 이래, 높은 유전상수와 비교적 저온에서 소결할 수 있다는 잇점 때문에 적층세라믹 유전체의 내부 전극 문제를 해결할 수 있는 재료로서 많은 연구가 진행되어 왔다<sup>2-4)</sup>. 그러나 PMN을 일반적인 고상 합성법으로 제조할 경우 유전상수를 현저히 저하시키는 pyrochlore상의 생성이 문제가 되고 있어, 이 문제점을 해결하기 위해 과잉의 MgO 첨가, 과잉의 PbO 첨가 및 하소과정의 반복 등 여러가지 방법이 제안되었다<sup>5-8)</sup>. Swartz와 Shrout<sup>9,10)</sup>

등은 반응 순서를 조절하여 perovskite PMN을 합성하였는데, 먼저 MgO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 반응시켜 columbite 결정구조를 갖는 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 생성시키고 이 columbite MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>상을 PbO와 제반응시켜 pyrochlore상이 없는 perovskite PMN단일상을 합성할 수 있었다. 그러나 이 방법은 2단계 하소반응을 시킴으로써 에너지의 과소비와 두번째 단계의 하소반응 중 PbO의 휘발에 따른 조성의 nonstoichiometry란 문제점을 가지고 있다.

perovskite 복합화합물인 PMN은 상온에서 cubic(P3m 1, paraelectric) 구조를 가지며 -15°C에서 pseudocubic(ferroelectric) 구조로 diffused phase transition(DPT)을 한다. PbTiO<sub>3</sub>(이하 PT)는 상온에서 tetragonal 구조를

가지며 490°C 에서 cubic(Pm3m, paraelectric) 구조로부터 tetragonal(P4mm, ferroelectric) 구조로 전형적인 1차 상전이(자발분극량이 Tc에서 불연속적으로 감소)를 하며 T<sub>c</sub>(Curie temp.) 이상에서 유전상수는 Curie-Weiss 법칙을 따른다. 또한 BaTiO<sub>3</sub>(이하 BT)는 120°C 부근에서 cubic에서 tetragonal로 0°C 에서 orthorhombic으로 -80°C 에서 rhombohedral로 상전이를 한다. ABO<sub>3</sub> 화합물이 perovskite 구조를 갖기위한 조건으로 각 이온 반경의 관계식인 tolerance factor  $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$  으로 주어지며, 여기서 r<sub>A</sub>, r<sub>B</sub>, r<sub>O</sub>는 각 이온의 반경이다. 또 하나의 조건은 이온결합성의 크기이며 A-O 결합의 이온 결합성 백분율P(%)은  $P(\%) = 16|X_A - X_O| + 3.5|X_A - X_O|^2$  으로 주어진다. 여기서 X<sub>A</sub> : A원소의 electronegativity, X<sub>O</sub> : 산소원소의 electronegativity이다. ABO<sub>3</sub> 화합물과 A<sup>2+</sup>(B<sup>2+</sup><sub>1/3</sub>+B<sup>5+</sup><sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 복합산화물의 경우 무계평균을 이용하여 PT와 BT 및 PMN의 P(%)를 구하면 PMN ≈ PT < BT와 같은 순서로 큰 이온결합성을 나타내고, t의 값은 PMN < PT < BT의 순서를 갖는다.

따라서 본 실험에서는 전기음성도 차와 tolerance factor가 큰 PT와 BT를 치환시킨 PMN-PT-BT계 소결체를 1단계 하소반응의 고상합성 반응법으로 합성시켜 pyrochlore상의 생성 억제를 시도하였으며, 이 pyrochlore상의 생성량과 PT와 BT의 치환량이 소결체의 유전특성에 어떤 영향을 미치는가 살펴보고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험과정은 다음과 같다.

Table 1에 나타나 있는 조성을 가질수 있도록 PbO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>의 특급시약을 10<sup>-4</sup> g까지 칭량한 후, plastic 볼밀에서 isopropyl alcohol을 분산매로 하여 zirconia볼로 습식혼합하였다. 밀도 차에 의한 혼합의 불균일성을 방지하기 위해 마뇌갈발에서 저으면서 적외선을 이용하여 건조하였다. 건조된 혼합 분말을 두

께이 있는 알루미늄 도가니에 넣어 800, 850, 900°C 의 온도에서 2시간 동안 하소한 후 재분쇄하였다.

분쇄한 하소분말을 disc mold를 사용하여 직경 12 mm, 두께 2~3 mm가 되도록 300 kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 일축가압 성형한 후 다시 1500 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 정수가압성형 하였다. 산화납이 함유된 화합물에서는 소결과정 중 PbO의 휘발로 인해 제품의 재현성과 소결밀도가 떨어지기 때문에 본 실험에서는 Fig. 1과 같이 도가니 안에 넣어 분위기 소결법에 의해 300°C/hr.의 승온속도로 1150, 1200 및 1250°C 에서 2시간 동안 소결하였다. 분위기분말로는 PbO : ZrO<sub>2</sub>를 몰비가 1 : 1이 되도록 조합하여 사용하였으며, 시편을 900°C 에서 하소한 PMN 조성의 분말에 묻어 소결하였다.

소결된 시편의 소결밀도와 흡수율은 KSL 3114에 의해 측정하였으며, 미세구조는 연마와 화학적 에칭을 한 후 광학현미경과 전자주사현미경(JEOL, JM-840A)을 이용하여 관찰하였다. 소결온도와 조성을 변화시켰을 때 생성되는 상과 pyrochlore상의 유무 확인을 위하여 X-선 회절장치(Rigaku, D-MAX/RAD-C, Japan)를 사용하여 분석하였다. 소결된 시편을 분말로 만들어 Cu target으로 Ni filter를 사용하여 분석하였다.

소결된 시편은 #1200의 SiC 연마지와 #2000의 SiC 분말을 사용하여 표면을 평활하게 한 후, 초음파 세척기로 표면의 오염을 제거하고 두께와 직경을 측정하였다. 전극은 silver paste(HPC chem. Co. ES 7313)를 이용하여 screen한 후 600°C 에서 30분간 열처리하였다. 전극이 부착된 시편의 유전상수는 HP 4274A multi-frequency LCR meter를 이용하여 1 kHz의 주파수 하에서 -35°C 와 85°C 사이에서 측정하였다. 유전상수는 다음 식에 의해 구하였다.

$$\epsilon_r = (d \times C) / (\epsilon_0 \times A)$$

여기서, ε<sub>r</sub> : 상대 유전상수, ε<sub>0</sub> : 진공의 유전상수, d :

Table 1. Batch Composition

Symbol	Basic Composition (mole ratio)		
	Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>
PMN	1.0	0.0	0.0
P-55	0.9	0.05	0.05
P-11	0.8	0.1	0.1
P-P	0.9	0.1	0.0
P-B	0.9	0.0	0.1

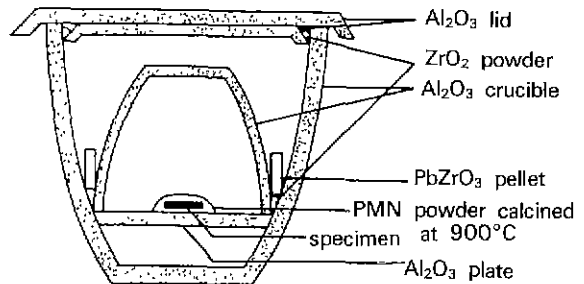


Fig. 1. Arrangement for atmosphere sintering.

시편의 두께, C : 정전용량, A : 전극 면적이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. X-선 회절분석

850°C 에서 하소한 PMN 조성의 소결온도 변화에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. perovskite상 (pseudocubic,  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ )과 cubic pyrochlore( $Pb_3Nb_4O_{13}$ )상이 확인되었고, 소결온도가 증가함에 따라 pyrochlore상의 양이 줄어드는 경향은 있으나 완전제거는 어려움을 알 수 있다. 하소온도를 800 및 900°C로 변화시켜 소결한 PMN 조성의 X-선 회절결과는 Fig. 2과 같은 경향을 나타내었으며 850°C 하소의 경우와 마찬가지로 pyrochlore상의 제거는 할수 없었다.

Fig. 3은 PT와 BT를 10 mol%씩 치환시킨 P-11 조성을 850°C 에서 하소한 후, 소결성온도를 변화시켰을 경우의 X-선회절분석 결과이다. 1150°C 인 경우 PMN-PT-BT가 perovskite상 고용체를 형성하여 pyrochlore상과 공존하

고 있으나 1200 및 1250°C 에서는 pyrochlore상이 나타나지 않고 있다. 이것은 tolerance factor와 이온결합성이 PMN보다 큰 값을 갖는 PT와 BT가 고용됨에 따라 perovskite 구조의 안정성을 향상시키고 pyrochlore상의 생성을 억제한 효과로 생각된다. 각 조성의 시편을 850°C 에서 하소한 후 1200°C 에서 소결한 경우의 X-선 회절 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 치환량이 0 mol%인 PMN에 비해 치환량이 10 mol%인 P-55, P-P, P-B에서는 pyrochlore양이 감소하고 있으며, 치환량이 20 mol%인 P-11의 경우는 pyrochlore상이 생성되지 않는 결과를 보였다.

Table 2는 하소온도와 소결온도를 변화시켜 소결한 각 조성의 소결체에 존재하는 pyrochlore상의 상대적인 양을 구한 값이다. pyrochlore상의 양은  $\text{amount of pyrochlore}(\%) = (100 \times I_{py}) / (I_{py} + I_{pe})$ 에 의해 계산되었다<sup>11)</sup>. 여기서,  $I_{py}$  : pyrochlore상의 (222) 피크 강도,  $I_{pe}$  : perovskite상의 (110) 피크 강도이다.

PMN 조성은 하소온도와 소결온도의 변화에 상관없이 pyrochlore상이 항상 존재하고 있으나 PT와 BT를 고용시킨 P-55, P-11, P-P, P-B 조성에서는 1250°C 에서 소결할 경우 pyrochlore상이 존재하지 않는 perovskite

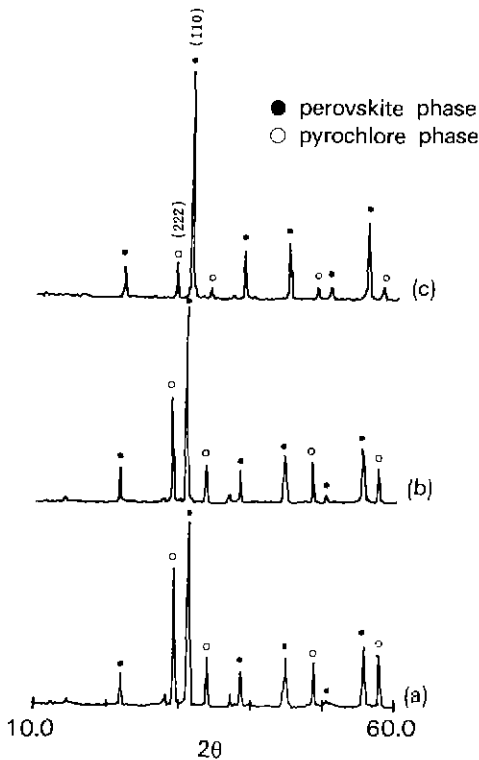


Fig. 2. XRD patterns of PMN composition sintered at various temperatures. (a) 1150°C, (b) 1200°C and (c) 1250°C

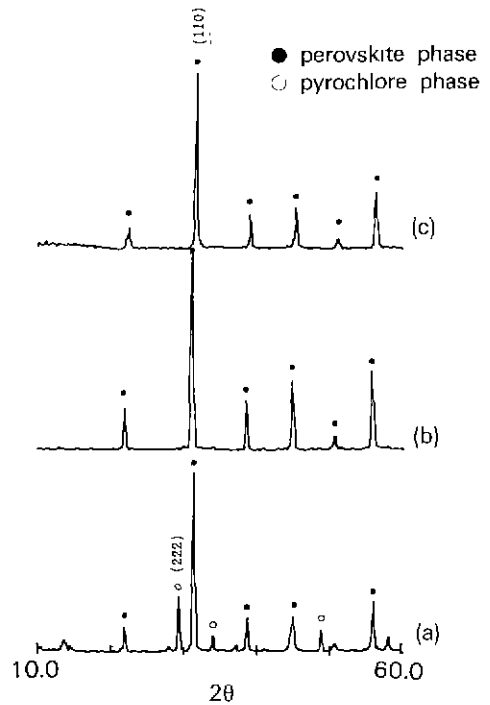


Fig. 3. XRD patterns of P-11 composition sintered at various temperatures. (a) 1150°C, (b) 1200°C and (c) 1250°C

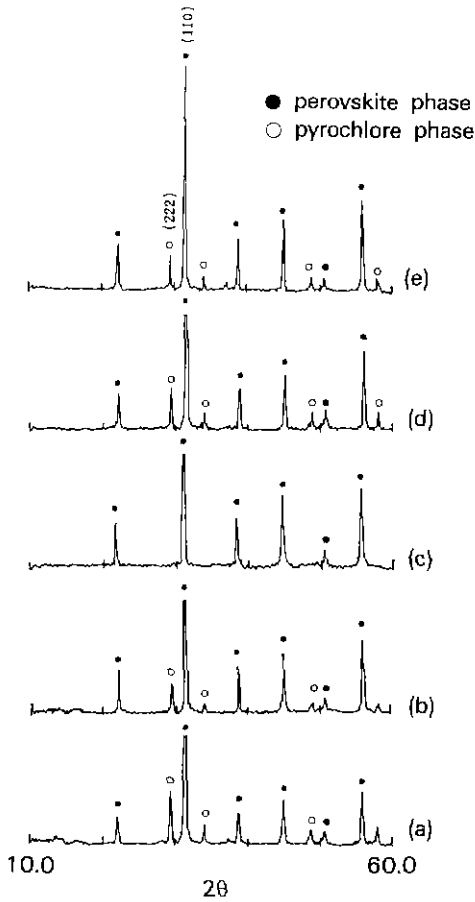


Fig. 4. XRD patterns of various compositions sintered at 1200°C.  
(a) PMN, (b) P-55, (c) P-11, (d) P-P and (e) P-B

단일상 고용체를 얻을 수 있었다. 이것으로 PT와 BT가 PMN에 고용되면 perovskite 결정구조를 안정화시키는 역할을 한다는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 미세구조

Fig. 5와 6은 850°C에서 각각 하소시킨 후, Fig. 5는 소결온도변화에 따른, 또한 Fig. 6은 조성변화에 따른 소결체들의 광학 현미경 사진들이다. 입자성장이 크게 일어난 PMN 조성에 비해 PT와 BT를 치환시킨 P-55, P-P, P-B의 경우 입자성장이 억제된 효과를 볼 수 있으며, 특히 치환량이 많은 P-11의 경우 입자성장의 억제 효과가 크다는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 850°C에서 하소한 후 1250°C에서 소결한 각 조성의 시편을 연마와 에칭을 하지않고 촬영한 파단면의 주사전자현미경 사진이다. PMN 조성과 PT만이 치환된 P-P 조성은 입계를 따라서, BT가 치환된 나머지 조성은 입계가 아닌 입자 내부를 따라 파괴가 일어난 현상을 보여주고 있다. 이는 치환물들에 의해 입성장이 억제된 상태에서 전반적인 grain size distribution이 균일하고 치밀해져서 transgranulated fracture가 일어난 것으로 생각된다. 또한 Fig. 6의 광학현미경 사진은 시편을 연마하고 화학에칭을 한 것으로서 PMN과 P-P 조성은 동일 에칭액에 대해서 짧은 에칭시간에도 선명한 입계를 보여주는데 반하여 나머지 조성은 에칭시간을 길게해 줌에도 불구하고 에칭이 어려워 선명한 입계를 보기 어려웠는데, 이는 입성장이 진행됨에 따라 불순물들과 이차상들이 입계에 모여 보다 쉽게 에칭이 된 것으로 생각된다.

### 3.3. 유전특성

850°C에서 하소한 PMN 조성의 소결온도 변화에 따른

Table 2. The Amount of Pyrochlore Phase (%) in Sintered Ceramics

Temperature(°C)		Composition				
		PMN	P-55	P-11	P-P	P-B
800	1150	42.5	36.7	27.0	42.2	27.5
	1200	29.6	15.3	5.7	0.0	10.7
	1250	4.8	3.9	0.0	0.0	0.0
850	1150	39.8	29.1	24.1	35.5	31.9
	1200	35.9	10.0	0.0	15.9	11.5
	1250	12.3	0.0	0.0	0.0	0.0
900	1150	39.0	30.1	25.4	28.1	10.7
	1200	24.1	19.4	13.8	12.3	9.1
	1250	15.3	0.0	0.0	0.0	0.0

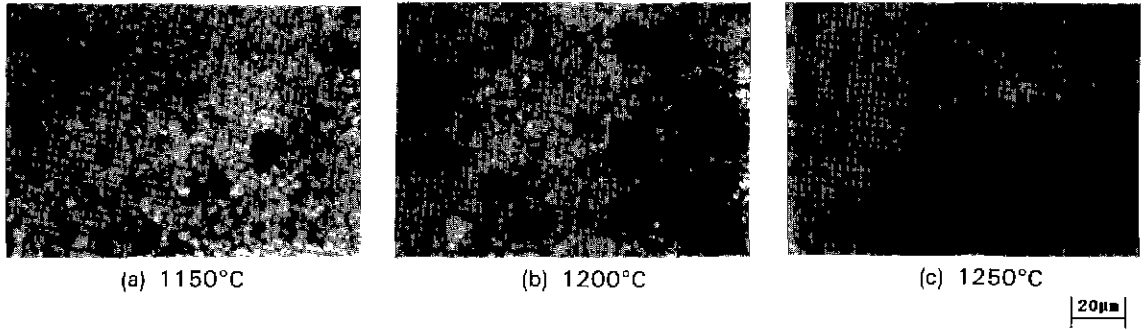


Fig. 5. Optical micrographs of PMN composition sintered at various temperatures.

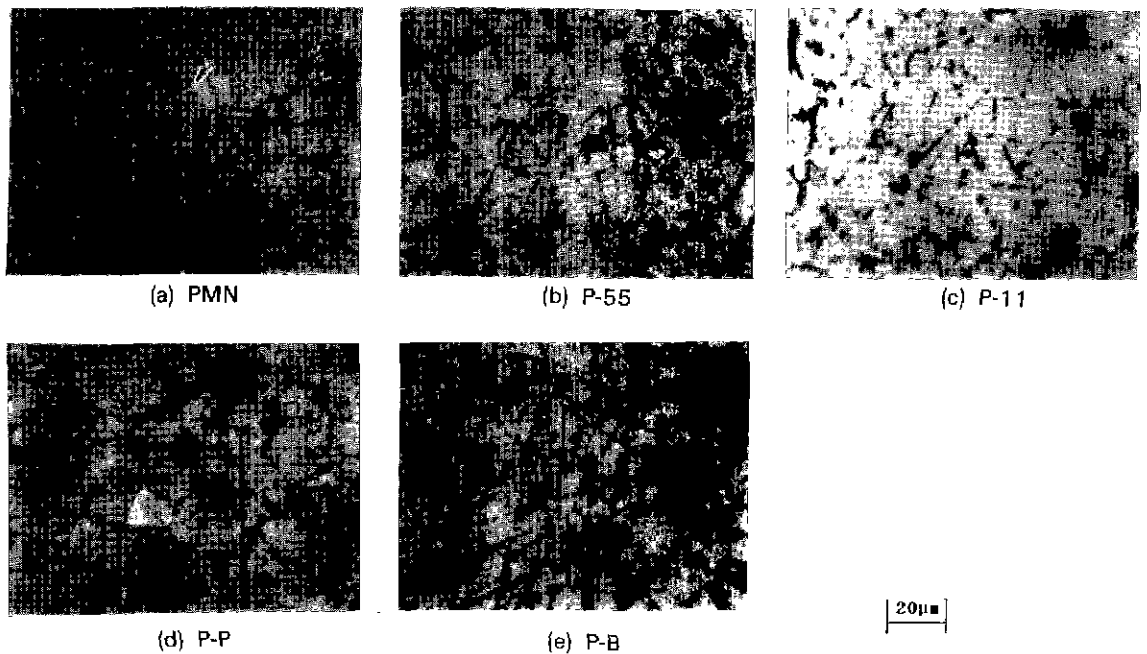


Fig. 6. Optical micrographs of various compositions sintered at 1250°C.

유전상수의 온도의존성을 Fig. 8에 나타내었다. 유전상수의 최대치를 나타내는 온도( $T_m$ )는  $-15^\circ\text{C}$  부근에 존재하며, 소결온도가 증가함에 따라 최대 유전상수 값이 증가함을 보이고 있는데, 1250°C 소결의 경우  $T_m$ 에서의 유전상수가  $1.3 \times 10^4$ 이며 유전상수의 온도특성이 전형적인 relaxor형과 같은 broad maxima를 나타내고 있다. 소결온도 증가에 따른 유전상수의 증가는 낮은 유전상수를 나타내는 pyrochlore 생성량의 감소와 입자성장애 따른 효과라 생각된다. Swartz 등<sup>10)</sup>은 PMN의 경우 입자크기가 증가하면 낮은 유전상수를 갖는 2차상(pyrochlore, 불순물 등)이 존재하는 입계의 양이 감소되고, 이에

상응하는 유전상수의 증가를 가져온다고 보고하였다.

Fig. 9에는 850°C 에서 하소한 P-11 조성의 소결온도 변화에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타내었다. Fig. 8의 PMN 조성과 달리 소결온도에 따라 유전상수가 순차적으로 증가하는 것이 아니라 1200 및 1250°C 에서 거의 비슷한 값을 나타내는 것은 Table 2에서 보듯 PT와 BT의 치환에 따라 pyrochlore상이 생성되지 않아 유전상수를 감소시키는 영향이 없었기 때문이라 생각된다.

850°C 에서 하소하고 1200°C 에서 소결한 각 조성의 시편에서 유전상수의 온도의존성을 Fig. 10에 나타내었다. PMN, P-55, P-11 조성은 relaxor형 유전상수 특성을

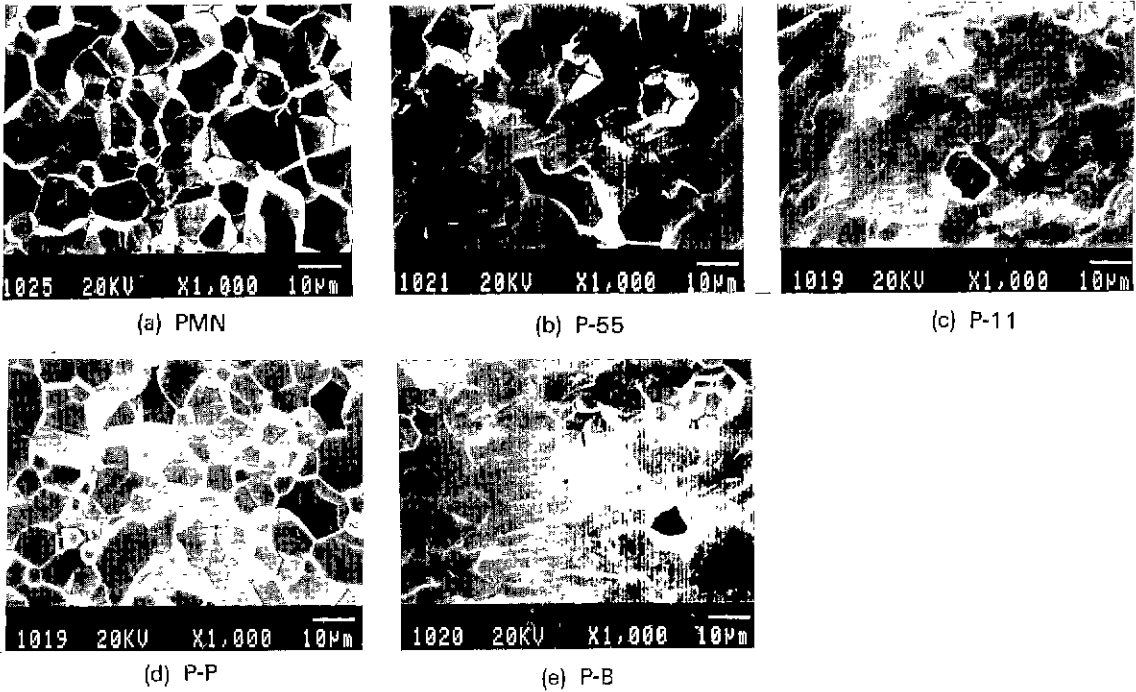


Fig. 7. Scanning electron micrographs of fracture surface of various compositions sintered at 1250°C.

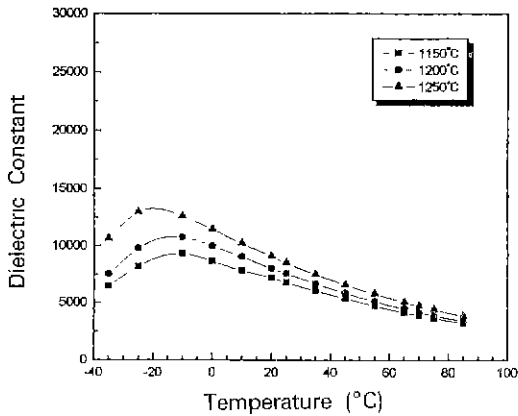


Fig. 8. Dielectric constants of PMN composition sintered with various temperatures (calcining temp.: 850°C).

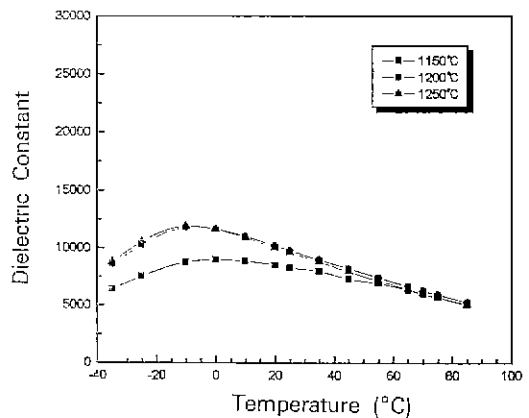


Fig. 9. Dielectric constants of P-11 composition sintered with various temperatures (calcining temp.: 850°C).

나타내며 PT와 BT의 치환량이 많을수록 유전상수가 증가하는 현상과 T<sub>c</sub>'가 -15°C 에서 0°C 로 이동하는 현상을 보이고 있다. 이것은 높은 유전상수와 높은 Curie temp. T<sub>c</sub>를 갖는 PT의 치환에 의한 것으로 생각되며 또한 PT와 BT가 perovskite 결정구조의 안정성에 영향을 주어 낮은 유전상수를 갖는 pyrochlore상을 억제했기

때문이라 생각된다. P-P 조성은 앞의 세 조성과는 달리 T<sub>c</sub>'가 35°C 부근으로 많이 이동되며 T<sub>c</sub> 부근에서 2.3×10<sup>4</sup> 정도의 높은 유전상수 값을 나타내고 있다. P-B 조성은 앞의 네 조성과는 달리 유전상수의 값이 현저히 낮고 측정온도가 높아짐에 따라 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 BT의 유전상수가 PMN에

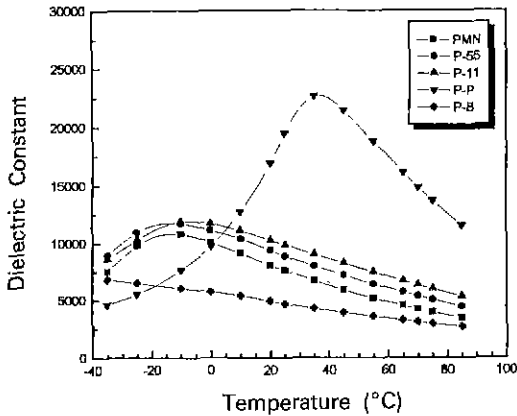


Fig. 10. Dielectric constants of various compositions sintered at 1200°C after calcining 850°C.

비해 낮아 고용체의 유전상수를 저하시킨다고 생각되며 측정온도 범위내에서 뚜렷한  $T_c'$ 를 보이지 않고 있다.

#### 4. 결 론

본 실험의 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계는 일반적인 고상반응법으로 소결하는 경우 유전상수를 저하시키는 pyrochlore( $Pb_3Nb_4O_{13}$ )상의 생성을 배제할 수 없었다.  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 를  $PbTiO_3$ 와  $BaTiO_3$ 로 치환하면 pyrochlore상의 생성이 억제되며 1200°C에서 2시간 소결한 경우 pyrochlore상이 존재하지 않는 perovskite상 고용체를 얻을 수 있었다.  $0.8Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.1PbTiO_3-0.1BaTiO_3$  조성의 소결체는 DPT 현상을 나타내며 유전상수가 최대값을 갖는 온도( $T_c'$ )는 0°C이고  $T_c'$ 에서  $1.3 \times 10^4$ 의 유전상수값을

갖는다.

#### REFERENCES

1. G.A. Smolenskii and A.I.Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Compounds," *Soviet Phys. Solid State*(English Transl.), **1**(10), 1429-37 (1960).
2. S. Fujiwara, K. Furukawa, N. Kikachi, O. Iizawa, and H. Tanaka, U.S.Pat. 4265668 (1981).
3. Y. Sakabe and Y. Hamaji, U.S.Pat. 4339544 (1982).
4. H.D. Pack and A.E. Brown, U.S.Pat. 4550088 (1985).
5. T.R. Shrout and S.L. Swartz, "Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **18**, 663-667 (1983).
6. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Influence of Ceramic Processing on Dielectric Properties of Perovskite Type Compound:  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ," *Ceram. Int.*, **9**(4), 119-122 (1983).
7. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Ceramics of Perovskite Lead Magnesium Niobates," *Ferroelectrics*, **54**(9), 191-94 (1984).
8. M.Lejeune and J.P. Boilot, "Optimization of Dielectric properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(4), 679-682 (1986).
9. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
10. 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), 311-315 (1984).
11. J. Chen and M.P. Harmer, "Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Pyrochlore Diphasic Mixture," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 68-73 (1990).