

## 용매 증발법에 의한 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 분말 합성 및 유전 성질

이종필 · 이종국\* · 강상구 · 김 환

서울대학교 무기재료공학과

\*조선대학교 재료공학과

(1995년 8월 19일 접수)

### Synthesis of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Powder by Solvent Evaporation and Its Dielectric Property

Jong-Pil Lee, Jong-Kook Lee\*, Sang-Gu Kang and Hwan Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ

\*Dept. of Mater Eng., Chosun Univ.

(Received August 19, 1995)

#### 요 약

Nb-용액,  $Pb(NO_3)_2$  및  $Mg(NO_3)_2$ 를 혼합하여 공통 수용액을 제조한 다음, 용매 증발법을 통하여 반응성이 증진된 고순도의  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  분말을 합성하고 소결체의 유전 특성을 고찰하였다. 용매 증발법으로 제조된 분말은 산화물 혼합법으로 제조된 분말에 비하여 보다 저온에서  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 이 생성되었으며, 이로 인하여 동일한 하소 온도에서 perovskite상의 양은 증가하였다. 이는 PMN precursor 간에 혼합이 균질하여  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 이 생성되는 반응경로가 단순하기 때문인 것으로 고찰되었다. 이와 같이 pyrochlore상이 억제된 고순도의  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  분말로 제조된  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  유전체는 높은 유전상수를 나타냈다. 특히  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  소결체의 유전상수는 평균 입경이 클수록 증가하였으며, 소결체의 평균입경은 소결온도 및 시간, 그리고 MgO의 첨가량에 의존하였다. 이러한 입자크기에 대한 유전상수의 의존성은 저유전상수를 갖는 입체상과 연관이 있는 것으로 판단되었다.

#### ABSTRACT

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  powder with high purity, chemical homogeneity and reactivity was prepared by solvent evaporation of common solution. The common solution was fabricated using a  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ , and Nb solution which was prepared by dissolving NbC in  $H_2O_2$  aqueous solution. In precursor powder prepared by solvent evaporation method, the synthetic temperature of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  phase was lowered. And the formation of homogeneous  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  phase was enhanced, but the formation of pyrochlore phase was reduced. The dielectric constant of PMN ceramics from the synthesized powder was found to increase with both sintering temperature and excess MgO, and subsequent analysis of the microstructures confirmed that this was due to an increase in grain size. The grain size dependence is explained as a consequence of low-permittivity grain boundaries.

**Key words:**  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , Solvent evaporation, Pyrochlore phase, Dielectric property, Excess MgO

#### 1. 서 론

$Pb(B1, B2)O_3$ 형 복합 페로브스카이트 결정구조를 갖는 산화물은 종래의  $BaTiO_3$ 에 비해 유전상수가 높고 유전상수의 온도 의존성이 작을 뿐만 아니라 저온 소결이 가능하므로 Ag계 전극을 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이중 특히  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 PMN이라

칭함)는 유전, 압전 특성이 우수하여 적층 세라믹 캐패시터(Multilayer Ceramic Capacitor) 및 전왜(Electrostriction) 장치용 소재로 널리 연구되고 있다<sup>1,2)</sup>.

그러나 PMN계 복합산화물을 고상 합성법으로 제조할 경우, 열처리 중에 PbO의 휘발로 인하여 정밀한 조성 제어가 어렵고, 특히 유전상수를 현저히 저하시키는  $Pb_2Nb_2O_7$ (이하  $P_2N$ 이라 칭함),  $Pb_3Nb_2O_7$ (이하  $P_3N$ 이라

칭합),  $Pb_3Nb_4O_{13}$ (이하  $P_3N_2$ 라 칭함) 등 pyrochlore상이 저온에서 안정상으로 생성되어 재현성 있는 PMN 분말 제조가 어려운 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 이와 같은 pyrochlore상의 생성을 억제하기 위하여 여러가지 분말 합성법이 제안되었는데 대표적인 방법으로는 Columbite법<sup>4)</sup>, Sol-Gel법<sup>5)</sup>, Pechini's process 응용법<sup>6)</sup>, 그리고 Citrate gel법<sup>7)</sup>이 있다. Columbite법은 먼저  $MgO$ 와  $Nb_2O_5$ 를 1000°C 이상의 온도에서 반응시켜 columbite 구조를 갖는  $MgNbO_6$ 를 생성시키고, 이를 다시  $MgO$ 와 재반응시켜 PMN 분말을 얻는 방법이다. 이러한 방법은 반응성이 낮은  $MgO$ 의 분산성을 향상시켜 pyrochlore상이 억제된 PMN의 단일상을 합성할 수 있지만, 두 차례의 하소공정을 행함으로써 에너지 소비 및 반복된 혼합, 분쇄에 따른 불순물의 혼입을 초래하고, 또한 두번째의 하소공정 중  $PbO$ 의 휘발이 심하여 stoichiometry가 맞지 않는 문제점이 있다. 또한 Nb-ethoxide를 사용하는 Sol-Gel법과 Pechini's process 응용법은 용매 증발법과 같이 액상을 이용하는 방법이지만 반응공정이 매우 복잡하여 공정제어가 어려운 단점이 있으며, 출발원료로  $NbCl_5$ 를 사용하는 Citrate gel법은 합성 분말 내에 염소이온이 잔존하는 문제점을 지니고 있다.

PMN이 적층세라믹 캐패시터와 같은 소형 전자부품에 응용되기 위해서는 습식화학법 등을 이용한 고순도 미세 분말의 제조가 요구되나, 출발물질로 이용될 수 있는 Nb의 원료염이  $H_2O$ 나 유기용매에 용해되지 않기 때문에<sup>8)</sup> Nb가 포함된 공통 용액의 제조가 어려워, 아직까지 습식화학법에 의한 PMN분말의 제조에 관한 연구는 미진한 실정이다.

본 연구에서는 NbC가  $H_2O_2$  수용액에 용해되는 점에 착안하여 Pb, Mg, Nb 성분 모두가 안정하게 존재하는 공통 수용액을 제조할 수 있었으며, 이러한 공통수용액의 용매를 증발시킴으로써 PMN precursor를 합성하였다. 그리고 이를 열분해하여 고순도의 PMN 분말을 제조하고 열분해시 발생하는 상전이 거동과 소결특성 및 소결체의 유전특성을 고찰하였다. 이와 함께 과잉  $MgO$ 의 첨가가 소결체의 미세구조 및 유전상수에 미치는 영향도 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료 및 공통 수용액 제조

본 실험에서는 출발원료로서  $Pb(NO_3)_2$ (Junsei Chemical Co., chemical pure),  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Katayama Chemical Co., chemical pure)와 NbC(Johnson Methy

Electronics, 99% purity)를 사용하였다. NbC의 용해도를 증진시키기 위해 complexing agent로 citric acid( $CH_2H_1(OH)(COOH)_3 \cdot H_2O$ ; Junsei Chemical Co., chemical pure)를 사용하였으며, NbC의 용매로는  $H_2O_2$  수용액(Mallinckrodt Inc., AR grade, 31.2%  $H_2O_2$ )을 사용하였다. 용매 증발법에 의하여 합성된 분말의 특성을 비교하기 위하여 산화물 혼합법으로 PMN 분말을 제조하였으며, 이 때에는 특급시약의  $PbO$ ,  $MgO$ ,  $Nb_2O_5$ 를 각각 사용하였다.

먼저 citric acid가 첨가된  $H_2O_2$  수용액에 NbC를 용해시켜 Nb 수용액을 제조한 다음, 이 수용액에 Pb와 Mg의 질산염 수용액을 PMN 조성에 맞도록 서서히 첨가하여 공통 수용액을 제조하였다. 소결체에서 과잉  $MgO$ 의 영향을 고찰하기 위하여 공통 수용액 제조 시 화학양론과 일치하는 PMN 조성보다  $MgO$ 의 함량이 5 mol%가 과잉이 되도록 Mg의 질산염 용액을 더 첨가한 조성의 수용액도 아울러 제조하였다.

### 2.2. PMN 분말의 합성

제조된 공통 수용액을 90°C로 유지되는 자력 교반기 위에서 겔이 얻어질 때까지 교반하면서 용매를 증발시켰다. 겔 상태의 PMN precursor를 100°C에서 충분히 건조시킨 후 분쇄를 한 다음, 600°C부터 900°C까지 각각 2시간 동안 알루미늄 도가니 내에서 하소하여 PMN 분말을 합성하였다. 이때,  $PbO$  휘발을 억제하기 위하여 500°C 이상에서는 뚜껑이 있는 도가니를 이용하여 하소하였다. 산화물 혼합법의 경우 각각의 금속 산화물을 화학양론 조성에 맞도록 칭량하여 혼합한 다음, 에탄올을 매체로 24시간 분쇄한 후 건조 및 하소를 행하여 PMN 분말을 제조하였다.

각 온도에서 하소한 분말의 결정상을 XRD로 분석하여 열처리 중에 생성된 반응 및 생성상을 확인하였으며, 분말 내 생성된 perovskite 및 pyrochlore상의 상대적인 양을 피크의 직분강도로 부티 아래의 식을 사용하여 계산하였다<sup>9)</sup>.

$$\% \text{ of Perovskite} = \frac{I_{\text{perovskite}}(110)}{I_{\text{pyrochlore}}(222) + I_{\text{perovskite}}(110)} \times 100$$

여기서  $I_{\text{perovskite}}(110)$ 와  $I_{\text{pyrochlore}}(222)$ 은 perovskite상과 pyrochlore상의 최대강도를 나타내는 PMN (110)면과  $P_3N_2$  (222)면에서의 강도이다.

### 2.3. 소결 및 특성 고찰

하소한 분말을 100 MPa의 압력으로 정수압 성형하여

시편을 제작하였다. 소결은 PbO의 휘발을 억제하기 위하여 이중으로 설계된 알루미늄 도가니 안에서 행하였는데, 동일한 조성의 분말 내부에 적층된 성형시편을 내부 도가니에 넣은 다음, 이 도가니를 다시 큰 도가니에 넣고, 두 도가니 사이에는 지르코니아 분말을 채워 넣었다. 소결은 시간당 300°C로 승온하여 1000, 1100, 1200°C에서 각각 2시간, 4시간씩 행하였으며, Archimedes 원리를 이용하여 소결체의 밀도를 구하였다. 또한 각 소결체의 피단면과 언마면의 미세구조를 주사 전자현미경으로 관찰하였다. 특히 유전상수를 측정하기 위하여 각 시편을 SiC 연마지(# 1200)로 연마한 다음, 전극용 Silver paste를 부착하고 800°C에서 10분간 annealing하여 측정용 시편을 제조하였으며, HP4278A LCR meter를 이용하여 온도에 따른 유전상수를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PMN 분말제조 및 특성

NbC를 90°C 이상의 온도에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액에 용해시킨 후, 소량의 citric acid를 첨가하여 투명한 상태의 안정한 NbC 수용액을 제조할 수 있었다. 일반적으로 NbC는 강산이나 강염기에도 용해되지 않으나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 경우 높은 음전하 포텐셜(high negative electric potential; -1.77)

을 가지고 있어 Nb와의 complex 형성이 용이하기 때문에 용해가 이루어지는 것으로 보인다. 또한 citric acid의 첨가에 의해 용해도가 증가하는 것은 citric acid가 pH 5 이하에서 Nb의 안정한 soluble complex를 이루기 때문인데, 이러한 complexing agent들은 모두 -OH 및 -COOH를 네개씩 가지는 다가유기산(Polyhydroxycarboxyl Acid)으로 용액 내에서 안정한 complex를 이루는 것으로 알려져 있다<sup>9)</sup>

Fig. 1에는 합성된 precursor 분말을 건조하여 600°C부터 800°C까지 각각 2시간씩 열처리한 다음, XRD로 상분석한 결과를 나타내었다. 600°C에서는 복합 precursor가 분해되어 생성된 litharge상(PbO의 저온상; red, tetragonal) 및 P<sub>3</sub>N<sub>2</sub> pyrochlore상의 피크만이 관찰되었다. 650°C에서 하소한 분말에서는 litharge상 피크의 강도가 급격히 감소하고 반면에 perovskite PMN상의 피크가 나타났는데, 하소온도가 증가할 수록 피크 강도는 점진적으로 증가하였다. PbO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계의 상평형도에 의하면<sup>10)</sup>, PbO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 거의 모든 조성 영역에서 다양한 화학양론(stoichiometry)을 갖는 pyrochlore상이 낮은 온도에서부터 존재하는데, 본 실험의 경우 Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>의 조성을 갖는 pyrochlore상만이 전체 하소온도 영역에서 관찰되었다. 700°C 이상에서 하소한 분말의 경우 pyrochlore상의 피크가 점차 소멸되고 대부분 perovskite PMN상의 피크만 존재하였다. 따라서 용매 증발법으로 합성된 precursor 분말의 경우, 600°C 이하의 온도에서

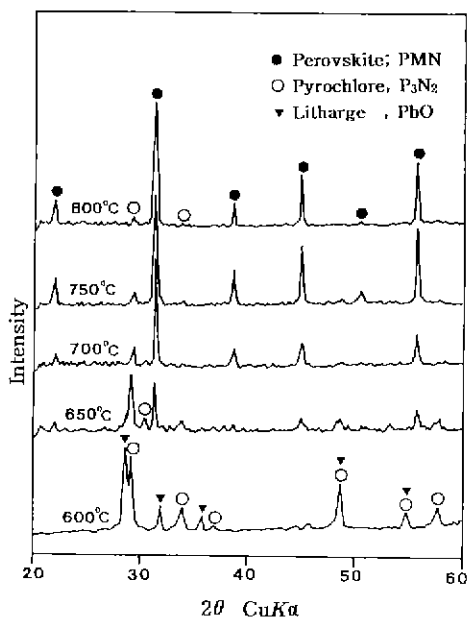


Fig. 1. XRD patterns with variation of calcined temperature in PMN powder prepared by the solvent evaporation method.

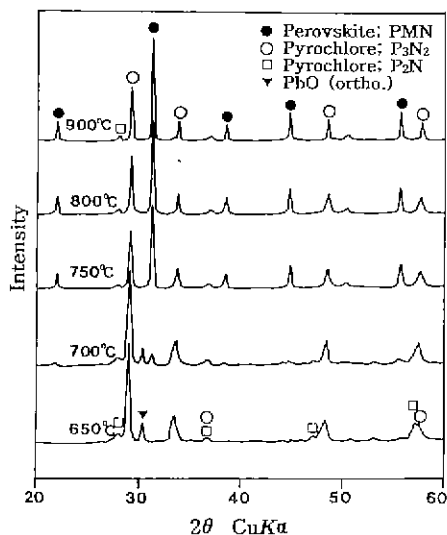


Fig. 2. XRD patterns with variation of calcined temperature in PMN powder prepared by the mixed oxide method.

는 PbO 및 pyrochlore  $P_2N_3$ 상, MgO가 형성되며, 600~700°C의 온도 구간에서는 이들 상이 서로 반응하여 perovskite PMN상을 생성시키는 것으로 판단되었다.

산화물 혼합법에 의하여 제조된 분말의 경우, Fig. 2에서 보듯이 pyrochlore  $P_2N$ ,  $P_3N_2$  상이 넓은 하소온도 범위에서 안정하게 존재하였다.

특히  $P_3N_2$ 상의 경우 900°C로 2시간 하소한 경우에도 상당량의 pyrochlore상이 존재하였는데 이러한 상의 존재는 유전상수를 크게 떨어뜨리는 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>.

산화물 혼합법에 의한 perovskite PMN상의 생성은 Lejune, Ravindranathan 등에<sup>5,12,13)</sup> 의하여 보고된 바와 같이, 반응 초기 PbO와  $Nb_2O_5$ 가 pyrochlore  $P_3N$ ,  $P_2N$ ,  $P_3N_2$ 상을 형성하며, 반응이 좀 더 진행되면 PbO와  $P_2N$ 이 반응하여 Pb-rich  $P_3N$ 과  $P_3N_2$ 이 생성되는 것으로 알려져 있다. 그리고 이들 중  $P_2N$ 과 MgO가 반응하여 perovskite PMN을 생성시키며,  $P_3N_2$ 는 반응하지 않고 잔존한다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 산화물 혼합법에 의하여 제조된 분말의 경우, pyrochlore상인  $P_2N$ ,  $P_3N_2$ 이 넓은 하소온도 범위에서 안정하게 존재하였다. 반응 초기에 생성된  $P_2N$ 상은 고상반응으로 PMN으로 완전히 전화되지 않았으며, 특히  $P_3N_2$ 상의 경우 900°C로 2시간 하소한 경우에도 상당량 잔류하였다.

각각의 온도로 하소된 분말에서 생성된 perovskite PMN 및 pyrochlore  $P_3N_2$ 의 상대적인 양을 XRD 회절 피크의 강도로 부터 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 용매 증발법에 의하여 합성한 경우 600°C에서 나타나지 않았던 perovskite PMN상이 650°C에서는 48%, 그리고 700°C로

하소한 경우에는 80%로, 하소온도가 증가할 수록 PMN 생성량이 급격히 증가하였다. PMN은 800°C에서 최대량인 95%가 생성되었으며, 이 후 하소온도가 900°C로 증가한 경우에는 오히려 PMN 생성량이 감소하였는데, 이는 하소온도가 PbO의 용융온도인 880°C보다 높기 때문에 PbO의 휘발 및 반응에 따른 손실이 생기고, 이에 따라 PMN 상이 다시 pyrochlore상으로 분해되었기 때문에 나타난 결과로 보인다.

한편 산화물 혼합법에 의하여 제조된 분말의 경우, 700°C에서 최초로 약 16%의 PMN상이 생성되었으며, 하소온도가 증가함에 따라 생성량은 증가하였으나, 최대 생성율은 70% 미만을 나타내었다. 이와 같이 산화물 혼합법으로 제조된 분말에 비하여 용매증발법으로 합성된 분말에서 perovskite PMN상이 낮은 온도에서 생성된 것은 용액상태에서 가졌던 균질한 혼합도가 PMN 분말의 precursor 합성 단계까지 유지되어 열처리시 PMN의 생성 반응경로가 단축되었기 때문인 것으로 이해된다. 반면에 산화물 혼합법의 경우, 미세영역에서의 균질하지

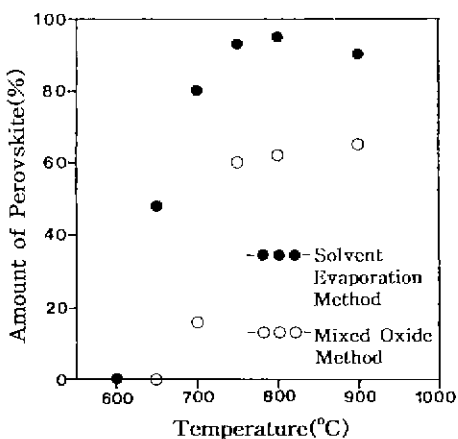


Fig. 3. The amounts of perovskite phase with variation of calcined temperature in PMN powder prepared by the solvent evaporation method and mixed oxide method.

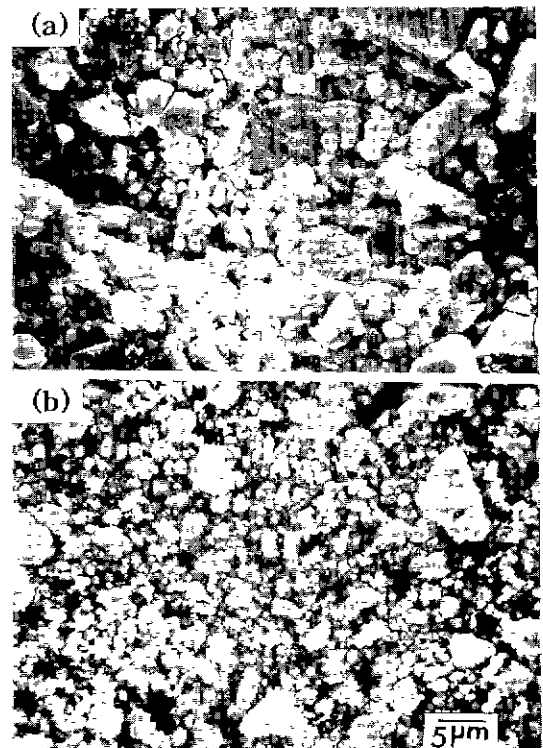


Fig. 4. Scanning electron micrographs of (a) precursor powder and (b) calcined powder at 800°C for 2 h prepared by the solvent evaporation method

못한 혼합도와 출발 산화물의 낮은 반응성으로 인해 PMN상의 생성이 느리게 일어나는 것으로 판단되는데, 이와 같이 출발원료에 P<sub>2</sub>N, P<sub>3</sub>N<sub>2</sub>와 같은 pyrochlore상이 잔류하게 되면 PMN 소결체의 유전상수를 크게 저하시키는 요인이 된다<sup>11</sup>.

용매 증발법으로 제조한 precursor 상태의 건조분말과 800°C에서 하소한 분말을 주사 전자현미경으로 관찰한 형상을 Fig. 4에 나타내었다. (a)와 같이 건조분말의 경우 nitrate와 citrate의 복합 precursor 사이에 응집이 형성되어 단단히 뭉쳐진 큰 입자 형상을 나타내고 있다. 반면에 하소한 분말의 경우(Fig. 4(b)), 전체적으로 입자가 미세화 되어 있으며, 입자 간의 응집도 건조분말에 비해 응집입자 크기 및 응집력 면에서 감소한 것으로 보인다. 이러한 현상은 건조 상태에서 citrate-nitrate의 복합 precursor 상태로 존재하던 분말이 하소 시 열분해에 의해 작은 산화물 입자로 바뀌면서 PMN 분말로 합성되었기 때문인 것으로 여겨진다.

### 3.2. 소결체 및 유전 특성

Table 1에는 800°C에서 하소한 분말로 소결한 시편에 있어서 소결온도 및 시간에 따른 밀도를 나타내었다. 대부분의 시편에서 7.74 g/cm<sup>3</sup> 이상(상대밀도 95% 이상)의 높은 밀도를 나타냈으며, 1200°C로 2시간 소결한 시편에서 가장 높은 밀도를 얻을 수 있었다. 그러나 1200°C에서 4시간 소결한 시편의 밀도는 2시간 소결한 시편보다 감소하였는데, 이는 소결시간이 증가함에 따라 PbO의 휘발양도 증가했기 때문에 일어난 결과로 판단된다. Fig. 5는 800°C에서 하소한 분말로부터 얻어진 소결체의 파단면 사진으로, 모든 시편에서 매우 치밀한 조직을 나타냈다. 1100°C에서 2시간 소결한 경우(Fig. 5의 (a)), 미세조직은 크기가 약 1~3 μm인 작은 입자로 이루어져 있으며, 소결이 1200°C에서 2시간, 4시간 이루어진 경우(Fig. 5의 (b)와 (c))에는 입자크기가 각각 4.5 μm, 6.5 μm으로 증가하였다.

한편 Fig. 6은 소결조건이 다른 세 종류의 시편에 있어

서 측정온도에 따른 유전상수의 변화를, Table 2는 20°C, 1 kHz의 조건에서 측정된 유전상수의 값의 결과인데, 유전상수는 온도 증가에 따라 점차 증가하여 최대치를 나타낸 후, 다시 감소하였다. 일반적으로 PMN과 같은 완화형 강유전체의 경우 상전이가 넓은 온도영역에서 일어나며 이로 인하여 Curie 온도(T<sub>c</sub>)를 정의할 수 없고 다만 유전을 최고 온도를 T<sub>m</sub>으로 표시하는데 이러한 온도는 주파수에 의존하는 것으로 알려져 있다<sup>12</sup>. 또한 Fig. 6을 살펴보면, 소결온도가 높고 장시간 소결한 시편의 경우, 다른 시편보다 모든 온도 범위에서 유전상

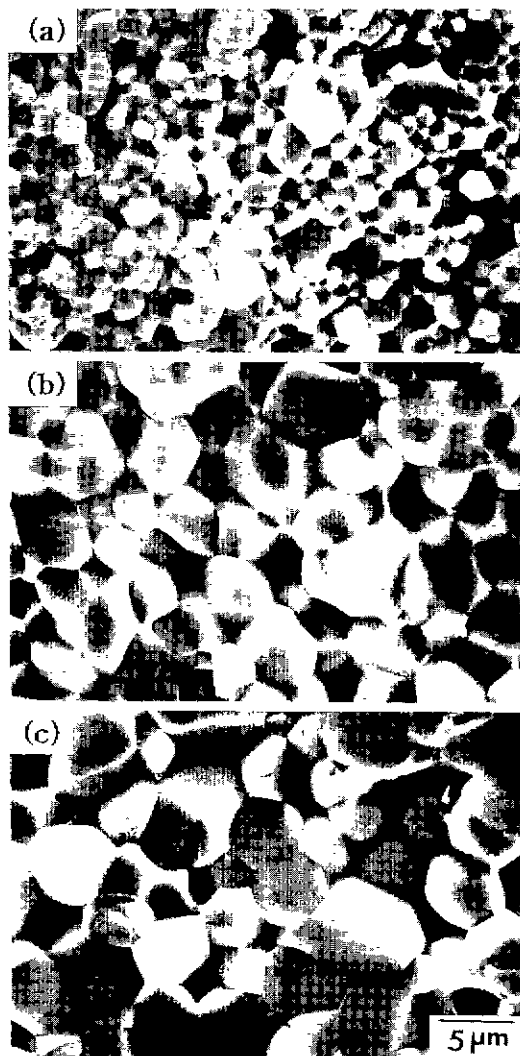


Fig. 5. Fracture surfaces of PMN specimens sintered at (a) 1100°C for 2 h, (b) 1200°C for 4 h and (c) 1200°C for 4 h.

Table 1. Densities of Sintered PMN Specimens Prepared by the Solvent Evaporation Method

Sintering Temperature (°C)	Sintering Time (h)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
1100	2	7.94
1200	2	8.01
1200	4	7.74

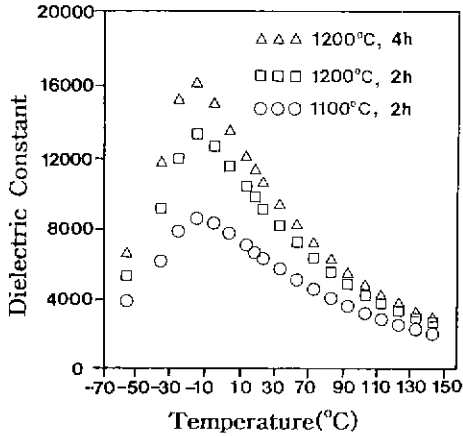


Fig. 6. Dielectric constants of PMN specimens with variation of temperature.

Table 2. Dielectric Constants of Sintered PMN Specimens Prepared by the Solvent Evaporation Method

Sintering Temperature (°C)	Sintering Time (h)	Dielectric Constant
1100	2	6400
1100	4	8000
1200	2	9500
1200	4	10900

수가 높게 나타났는데, 이러한 특성은 주로 입자크기 및 입계 성질(입계면적, 입계에 편석된 불순물 등)에 의존하는 미세구조적 인자에 기인되는 것으로 알려져 있다<sup>14,19)</sup>. 본 실험에 있어서 1200°C로 4시간 소결한 시편의 경우, 5%의 pyrochlore상을 포함하고는 있지만, 유전상수 값이 16100(-15°C, 1 kHz)으로 매우 높은 값을 나타내었다.

### 3.3. 과잉 MgO 첨가가 소결체의 미세구조 및 유전상수에 미치는 영향

MgO를 5 mol% 과잉으로 첨가하여 800°C로 각각 2시간, 3시간, 4시간 하소한 결과 2시간 및 3시간 하소한 시편에서는 5% 정도의 pyrochlore상이 관찰되었으나 4시간 하소한 분말의 경우 pyrochlore상이 관찰되지 않는 순수 perovskite PMN 분말을 제조할 수 있었다. Fig. 7은 MgO를 과잉으로 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 있어서 1100°C에서 2시간 소결한 시편의 미세구조인데, MgO를 첨가하지 않은 경우에는 평균 입자크기가 약 1.5

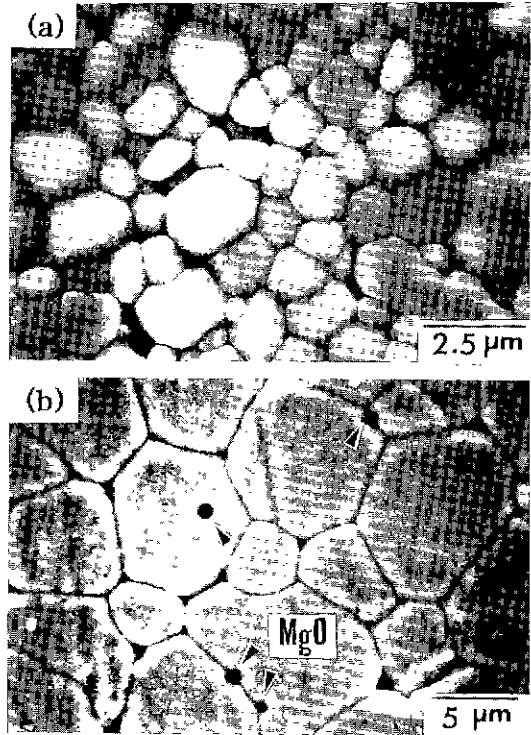


Fig. 7. Scanning electron micrographs of PMN specimens with (a) normal MgO and (b) with excess 5 mol% MgO additives. Specimens were sintered at 1100°C for 2 h.

Table 3. Densities and Dielectric Constants of Sintered PMN Specimens with Excess 5 mol% MgO Additives

Sintering Temperature (°C)	Sintering Time (h)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Dielectric Constant
1000	4	7.62	9300
1100	4	7.61	9600
1200	4	7.42	12100

μm인 반면에, 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우의 5배인 7.5 μm이었다. MgO의 첨가로 평균입경이 증가하는 것은 소결 중 잔류하는 pyrochlore상이 과량의 MgO와 함께 입계에 편석된 PbO와 반응하여 perovskite상을 형성하면서 입계에 존재하는 과량의 액상이 제거되고, 이로 인하여 용질원자의 확산거리가 감소되어 입성장이 촉진되기 때문인 것으로 보인다.

Table 3에는 MgO를 5 mol% 과잉 첨가하여 합성한

분말로 부터 제조된 소결체의 밀도 및 유전상수의 변화를 소결온도에 따라 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 밀도는 점차 감소하였으나, 반면에 유전상수는 증가하였다. 또한 MgO를 과잉으로 첨가하지 않은 시편의 결과 (Table 1, 2)과 비교해 볼 때, MgO를 과잉으로 첨가한 경우에 소결밀도는 감소하고, 반면에 유전상수는 증가하는 결과를 보였다. 일반적으로 PMN 제조시 MgO는 낮은 분산성과 반응성을 갖기 때문에 이를 과잉으로 첨가하면 pyrochlore상의 생성이 억제되고 perovskite PMN 상의 생성량이 증가되는 것으로 알려져 있다.<sup>17,21,22</sup>. 그러나 본 실험의 경우 800°C에서 두시간 하소한 분말에서 pyrochlore의 생성량은 MgO의 과잉 첨가에 관계없이 두 경우 모두 약 5% 정도 존재하는 것으로 확인되었기 때문에, pyrochlore상의 생성이 억제되어 유전상수의 값이 증가된 것으로는 보이지 않는다. 이보다는 Fig. 7에서 보듯이 과잉 MgO의 첨가에 의한 평균 입경 크기 증가가 PMN 소결체의 밀도를 감소시키고 유전상수를 증가시키는 요인으로 판단된다. 입자크기에 따른 유전상수의 의존성은 주로 입계의 체적 분율과 연관되는데, Swartz 등은<sup>23</sup> PMN의 입계에 존재하는 약 2 nm 두께의 PbO glass상을 입계의 유전특성을 떨어뜨리는 주 원인으로 지적한 바 있으며, 소결체의 유전특성에 관련된 인자로 입자, 입계의 유전상수 및 입자와 입계간의 두께비를 제시하였다.

과잉으로 MgO를 첨가한 시편에서는 Fig. 7의 (b)에 나타난 바와 같이, MgO는 입내나 입계에 고립입자로 존재하였으며 이를 EDS 분석으로 확인할 수 있었다. 특히 소결 중 PbO는 약 840°C에서 액상을 형성하면서 치밀화를 촉진시키나 오히려 PbO의 양이 증가되면 입계상의 두께가 증가되고 이에 따라 유전상수의 감소와 입계편석에 의해 입성장이 억제된다<sup>17</sup>. 또한 과잉의 MgO를 첨가하면 소결 중 입성장이 촉진되어 평균입경은 증가하게 되나, 입성장이 진행됨에 따라 치밀화에 대한 구동력이 감소하여 소결체의 밀도는 감소되는 것으로 알려져 있다.<sup>22,23</sup> 따라서 Table 3에 나타난 바와 같이 MgO의 첨가로 유전상수 값이 증가하는 이유는 입성장으로 입계상의 체적분율이 감소하는 동시에 PbO glass상인 입계상의 두께가 감소하기 때문인 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

Nb용액,  $Pb(NO_3)_2$  및  $Mg(NO_3)_2$ 를 혼합하여 공통 수용액을 제조한 다음, 용매 증발법을 통하여 반응성이 증진된 고순도의  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  분말을 합성하고, 이

분말로 부터 제조한 소결체 미세구조와 유전 상수를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NbC를 30%  $H_2O_2$  수용액에 용해시킨 후 citric acid를 첨가하므로써 NbC의 용해도가 큰 수용액을 제조할 수 있었다.
2. 혼합이 균질한 공통 수용액으로부터 용매 증발에 의해 PMN precursor 분말을 제조한 결과, 산화물 혼합법으로 제조된 분말에 비하여 하소 시  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 생성 온도가 낮아진 반면에, 생성량은 크게 증가하였다.
3. 합성된 분말을 소결하여 제조된  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  유전체는 높은 유전상수를 나타냈는데, 이는 용매 증발법에 의해 pyrochlore상의 생성이 억제된 고순도의 PMN 분말을 얻을 수 있기 때문이었다.
4.  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  유전체의 유전상수는 입자크기를 클수록 증가하였다. 이러한 유전상수의 입자크기 의존성은 저유전상수를 갖는 입계상과 연관이 있는 것으로 판단되었다.
5. PMN 분말 합성시 5 mol%의 MgO를 과잉으로 첨가한 결과 소결밀도는 감소하고 유전상수는 크게 증가하였는데 이는 MgO 첨가에 의해 입성장이 촉진되어 소결체의 평균입경이 증가하기 때문이었다.

#### REFERENCES

1. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxor for Capacitors." *Am. Ceram Soc Bull.*, **66**(4), 704-711 (1987)
2. K. Uchino. "Electrostrictive Actuator: Materials and Applications," *Am Ceram. Soc Bull.*, **65**(4), 647-652 (1986).
3. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate," *Mat Res. Bull.*, **18**, 663-667 (1983).
4. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Lead Magnesium Niobate." *Mat. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
5. P. Ravindranathan. S. Komaneni, A.S. Bhalla, R. Roy and L.E. Cross. "SOL-GEL Processing of Lead Magnesium Niobate Powder and Its Characterization," *Ceram Trans.*, **1**, 182-189 (1988).
6. H.U. Anderson, M.J. Pennell and J.P. Guha. "Polymeric Synthesis of Lead Magnesium Niobate Powders," *Ceramic Powder Science, The American Ceramic Society Inc.*, pp. 91-98 (1987).
7. J.H. Choy, J.S. Yoo, S. Gu, S.T. Hong and D.G Kim, "Ultrathin  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN) Powder Synthesis-

- zed from Metal-Citrate Gel by Thermal Shock Method," *Mat. Res. Bull.*, **25**, 283-289 (1990).
8. D.W. Johon, "Nonconventional Powder Preparation Technique," *Ceram. Bull.*, **60**(2), 221-224 (1981).
  9. K. Carl and K. Geisen, "Dielectric and Optical Properties of a Quist-Ferroelectric Ceramics," *Proc of IEEE*, **61**(7), 967-974 (1973).
  10. R.S. Roth, "Phase Equilibrium Relations in the Binary System Lead Oxide-Niobium Pentoxide," *J. Res. Natl. Bur. Stand (U.S.)*, **62**(1), 27-38 (1959).
  11. F.R. Sale and F. Mahloojchi, "Citrate Gel Processing of Oxide Super Conductors," *Ceram. Int* **14**, 229-237 (1988).
  12. M. Lejune and J.P. Biolot, "Optimization of Dielectrics Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Am. Ceram Soc Bull.*, **64**(4), 679-682 (1985).
  13. M. Lejune and J.P. Biolot, "Low Firing Dielectrics Based on Lead Magnesium Niobate," *Mat Res Bull.*, **20**, 493-499 (1985).
  14. M.F. Yan, H.C. Ling and W.W. Rhodes, "Effect of Dopants on PbO-MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ceramics near the Pb (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Compositions," *J. Mater Res.*, **4**(4), 945-966 (1989).
  15. N.C. Kim, S.J. Jang and T.R. Shrout, "Fabrication of Optically Transparent Lead Magnesium Niobate Polycrystalline Ceramics Using Hot Isostatic Pressing," *J Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 923-928 (1990).
  16. J. Chen and M.P. Harmer, "Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Pyrochlore Diphase Mixtures," *J. Am Ceram. Soc.*, **73**(1), 68-73 (1990).
  17. H.C. Wang and W.A. Schulze, "The Role of Magnesium Oxide or Lead Oxide in the Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate," *J Am Ceram. Soc.*, **73**(4), 825-832 (1990).
  18. J. Chen, A. Gorton 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-C305 (1986).
  19. A.J. Gorton, C.M. Sung, H.M. Chan, D.M. Smyth and M.P. Harmer, "Effect of SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> on the Microstructure and Properties of PMN," *Ceram Trans*, **8**, 116-117 (1990).
  20. D.H. Kang and K.H. Yoon, "Electrical Properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics," *J Kor Ceram Soc.*, **5**, 712-718 (1989).
  21. D.H. Kang and K.H. Yoon, "Dielectric Properties due to Excess PbO and MgO in Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Ferroelectrics*, **87**, 255-264 (1988).
  22. E. Goo, T. Yamamoto and K. Okazaki, "Microstructure of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J Am Ceram. Soc* **69**(8), C118-190 (1986).
  23. 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).