

ZnO가 첨가된 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 세라믹의 유전특성

김월명 · 변재동 · 김효태* · 김윤호*

고려대학교 공과대학 재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스 연구부

(1996년 5월 28일 접수)

Dielectric Properties of ZnO-doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ Ceramics

W. M. Kim, J. D. Byun, H. T. Kim* and Y. H. Kim*

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Univ.

*Div. of Ceramics, Korea Institute of Sci. and Tech.

(Received May 28, 1996)

요 약

ZnO(1~8 mol%)가 첨가된 $95Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + 5PbTiO_3$ (95PMN+5PT) 세라믹의 미세구조와 유전특성에 대해 조사하였다. SEM 분석결과 ZnO가 첨가된 모든 시편에서 석출상이 관찰되었으며, 석출상의 양은 ZnO 첨가량에 따라 증가하였다. 석출상을 EDS로 분석한 결과 Pb, Mg, Nb, Ti 및 Zn가 검출되었다. ZnO 첨가에 따라 격자상수 및 diffuseness parameter가 증가하고 T_{max} (유전상수가 최대가 되는 온도)가 고온쪽으로 이동하는 것으로 보아 Zn^{2+} 의 일부는 석출상을 형성하고, 일부는 Mg^{2+} 자리에 치환하여 들어간 것으로 생각된다. Mg^{2+} 자리에 들어간 Zn^{2+} 은 규칙영역($Mg/Nb=1$)을 넓히는 것으로 해석되며, 이것은 Zn^{2+} 의 이온반경(0.083 nm)이 Mg^{2+} 의 이온반경(0.078 nm)보다 커서, Nb^{5+} 의 이온반경(0.069 nm)과의 차이가 크게 되므로 인해 단거리 규칙화 경향이 증가하기 때문인 것으로 설명될 수 있다. ZnO가 2 mol% 첨가되었을 때, 900°C에서 2시간 소성한 경우 최고유전상수는 27000, 비저항은 $2 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ 였다.

ABSTRACT

Microstructures and dielectric properties of ZnO-doped (1~8 mol%) $95Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + 5PbTiO_3$ (95PMN+5PT) ceramics were investigated. From SEM analysis, it was found that second phases were observed in all the specimens doped with ZnO and the amount of second phases increased with ZnO content. Pb, Mg, Nb, Ti and Zn were detected in the second phase by EDS. Lattice parameter and diffuseness parameter increased with ZnO content and T_{max} (temperature at which dielectric constant is maximum) shifted to higher temperature with ZnO content. These experimental results indicate that some of Zn^{2+} added were incorporated in amorphous phase and the rest substituted Mg^{2+} . Substitution of Zn^{2+} for Mg^{2+} is thought to enhance the formation of microdomain ($Mg/Nb=1$) of short-range order and this could be explained by the fact that ionic size difference between Zn^{2+} and Nb^{5+} is larger than that between Mg^{2+} and Nb^{5+} . The highest dielectric constant was achieved in specimen with 2 mol% ZnO content sintered at 900°C for 2 hours. The specimen thus prepared had a resistivity of $2 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$.

Key words: $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$, Zinc oxide, Dielectric properties

1. 서 론

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN)은 1958년 소련의 Smolenskii 등에 의해 최초로 강유전성이 발견된 재료¹⁾로서, 상전이 온도는 약 -12°C 부근이다. 단결정의 경우 실온 유전 상수가 20000 정도이나, 일반적인 급속산화물합성법(co-

nventional metal-oxide synthesis method : CMO법)으로 제조된 시편은 8000~12000 정도의 유전상수를 가진다. PMN은 릴렉스 강유전체(relaxor ferroelectrics)이고 온도특성은 Z5U에 속한다. PMN은 단일상 형성이 매우 어려운데, 이는 이들 세가지 산화물 PbO , MgO , Nb_2O_5 의 반응성이 매우 다르고, 열처리시 PbO 휘발이 있기 때

문이다. 단일상 합성을 위해 columbite precursor법¹¹, 과잉의 MgO 첨가¹², 과잉의 PbO 첨가¹³, CuO 첨가¹⁴, 용융염법¹⁵, 졸-겔법¹⁶ 등 여러방법이 이용되고 있다. 한편 PbTiO₃(PT)는 +490°C의 큐리온도를 가지고 있는 정상 강유전체(normal ferroelectrics)로서 큐리온도 이상에서는 입방정이고, 실온에서는 정방정이다. PT는 Pb계 페로브스카이트 산화물 중 합성이 잘 되는 것 중의 하나로서 CMO법으로도 단일상이 잘 얻어진다. 이 PMN과 PT의 고용체로 이루어진 PMN-PT는 릴렉스 강유전체의 대표적인 조성으로 연구가 많이 되어왔다.

PMN-PT와 같은 Pb계 릴렉스 강유전체는 높은 유전상수, 유전상수의 낮은 온도 의존성 그리고 낮은 소결온도를 가져, 비교적 값이 싼 Ag, Cu^{II}를 내부전극으로 하는 적층세라믹커패시터(MLCC)의 재료로 이용될 수 있다. PMN-PT의 소결온도는 1100~1200°C 정도로 다른 강유전체 재료에 비해 낮으나, Ag나 Cu를 내부전극으로 사용하는 MLCC 재료로 쓰기에는 높다. Ag나 Cu를 내부전극으로 사용하기 위해서는 소결온도를 950°C 이하로 낮출 필요가 있다. 소결온도를 낮추기 위해 보통 분말을 초미립화하거나 소결조제¹⁷를 넣는다.

본 연구에서는 pyrochlore상을 억제하기 위해 PMN은 columbite precursor 법으로 합성하였으며, 소결온도를 낮추기 위해 95PMN+5PT에 ZnO를 첨가하여 대기중에서 900°C로 소결한 시편의 XRD 분석과 미세조직 및 유전특성을 조사하여 ZnO가 PMN-PT의 유전특성에 미치는 효과를 관찰하였다.

2. 실험방법

출발물질로는 시약급의 PbO, MgO, Nb₂O₅, TiO₂ 및 ZnO를 사용하였다. 원료분말을 ±0.1 mg의 오차범위로 정밀하게 평량한 후, ball mill과 centrifugal planetary ball mill(Fritsch pulverisette사)을 사용하여 분말을 습식 혼합 분쇄하였다. PMN 합성은 columbite precursor법을 사용하였다. 먼저 MgO와 Nb₂O₅를 혼합 및 분쇄한 후, 1100°C와 1400°C에서 2시간씩 하소하여 MgNb₂O₆를 합성하였다. 여기에 2 mol% 과잉의 PbO를 첨가하여 다시 혼합 및 분쇄한 후 900°C에서 2시간 하소하여 PMN을 합성하였다. 한편, PT는 CMO법으로 800°C에서 2시간 하소하여 합성하였다. 이 하소한 분말들을 95 PMN+5PT+xZnO(x=0~8)의 조성비로 칭량하여 2시간동안 혼합 및 분쇄한 후, 2 wt% PVA 바인더 수용액을 첨가하여 조립화한 분말을 98 MPa의 압력으로 일축 가압 성형하여 직경 10 mm, 두께 약 1.3 mm의 디스크 시편을

만들었다. 성형한 시편들은 320°C에서 1시간 가열하여 유기바인더를 제거한 다음 900°C에서 2시간 소결하였다. 하소 및 소결시 승온속도와 냉각속도는 300°C/hr로 하였다.

소결밀도는 hydrostatic method(ASTM STD C372-72에 의거)¹⁸로 측정하였으며, 미세구조는 각 시편의 연마면을 SEM(Hitachi 사, S-4200)으로 관찰하였으며, 평균 입경은 연마면의 SEM 사진으로부터 linear intercept method¹⁹를 써서 구하였다. XRD 분석은 Diffractometer(Philips 사, PW1800)를 사용하여, Cu-Kα 선을 써서 회절각 2θ=20~80°C에서 조사하였다. 실험조건은 scanning step 0.02°, step time 5 sec, 그리고 X-ray 발생 전원은 40 kV/30 mA였다. 격자상수는 Nelson과 Riley가 계산해 낸 식²⁰을 이용해 구했다. 유전특성은 소결한 시편의 양면에 온전극(Electronic Science Lab 사, #590)으로 전극을 소부하여 24시간동안 실온에서 방치한 후 Impedance/Gain-phase Analyzer(Hewlett Packard 사, HP4194A)를 사용하여, 1 kHz, 1 V_{rms} 조건하에서 정전용량(C) 및 유전손실계수(tanδ)를 측정하였다. 정전용량의 온도특성은 실험용 mini-chamber(Heraeus 사, VMT 04/16)에 시편을 넣어 -30~+120°C의 온도영역에서 조사하였으며, 정전용량이 가장 높은 온도를 T_{max}라고 하였다. 절연저항은 high-resistance meter(Hewlett Packard 사, HP4339A)를 사용하여, 50 V의 직류 바이어스에서 1분간 충전후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결밀도와 미세구조

Fig. 1은 95PMN+5PT+xZnO의 ZnO 첨가량에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. ZnO 함량이 2 mol%까지는 소결밀도가 증가하였고, 그 이상 첨가될 경우 소결밀도의 변화가 없었다. 이는 ZnO가 소결을 촉진하는 역할을 하고, 2 mol% 첨가에서 소결밀도가 포화 상태를 이루고 있음을 보여 주고 있으며, 이 때 상대밀도는 약 97%였다. Fig. 2는 95PMN+5PT+xZnO 조성을 가지는 시편들의 연마면을 찍은 SEM 사진으로, 이로부터 linear intercept method로 평균 입경을 구하여 이룬 Fig. 3에 나타내었다. ZnO가 첨가되지 않은 시편은 매우 porous 하며, ZnO가 1 mol%만 첨가되어도 소결이 많이 이루어졌음을 볼 수 있다. 이것은 PbO와 ZnO의 공정반응(eutectic reaction)으로 생긴 액상(ZnO+liquid)에 의한 액상 소결의 결과로 생각된다. Fig. 3의 결과에서 평균 입경은 ZnO 첨가량 1 mol%에서 최대가 되고 그 이상 첨가함에

따라 평균 입경은 감소하였다. 이는 입계영역의 ZnO 석출상이 입성장을 억제하기 때문인 것으로 생각된다. 한편 ZnO가 첨가된 모든 시편에서 석출상이 발견되었고, 이 석출상의 양은 ZnO 첨가량에 따라 증가하였다. Fig. 4는 900°C에서 소결한 95PMN+5PT+6ZnO 조성 시편의 결정립과 석출상을 EDS로 분석한 것이다. 결정립에서 ZnO가 검출되지 않았으며, 이는 고용된 ZnO 양이 너무 적어 검출되지 않은 것으로 생각된다. 그러나 석출물에

서는 Zn peak가 있는 것으로 보아 석출상에 고용되지 않은 ZnO가 잔류한 것임을 알 수 있고 Pb, Mg, Nb, Ti peak도 있는 것으로 보아 석출상은 ZnO 뿐만 아니라 PbO, MgO, Nb₂O₅, 및 TiO₂로 이루어진 상으로 생각되며, 이 석출상은 X선 분석으로 검출되지 않았다. 그리고 결

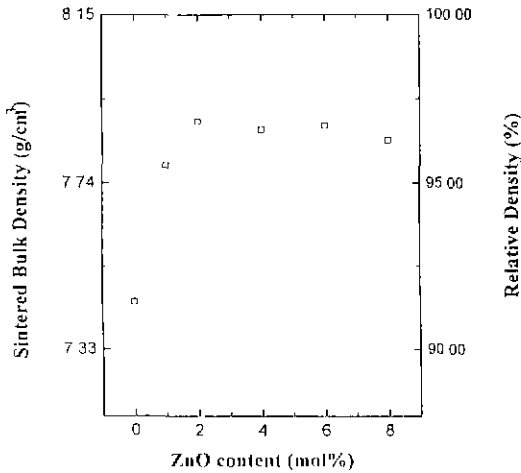


Fig. 1. Variation of the sintered bulk density with ZnO content of 95PMN-5PT sintered at 900°C for 2 hrs.

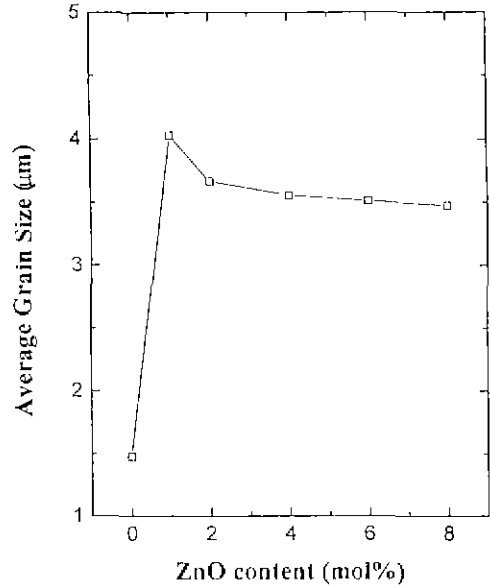


Fig. 3. Variation of the average grain size with ZnO content of 95PMN-5PT sintered at 900°C for 2 hrs.

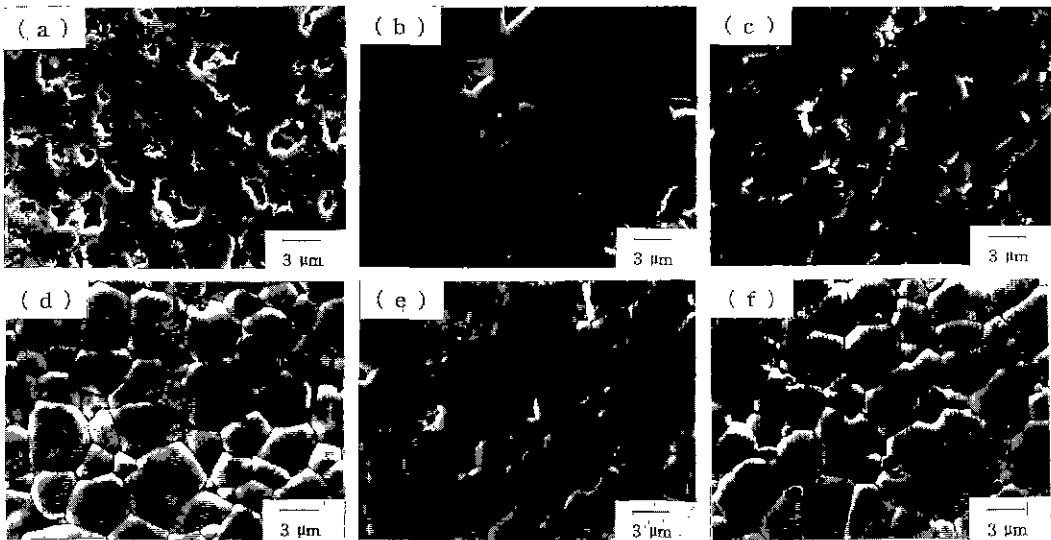


Fig. 2. SEM photographs of polished surface of 95PMN-5PT-xZnO sintered at 900°C for 2 hrs: (a) x=0, (b) x=1, (c) x=2, (d) x=4, (e) x=6, and (f) x=8.

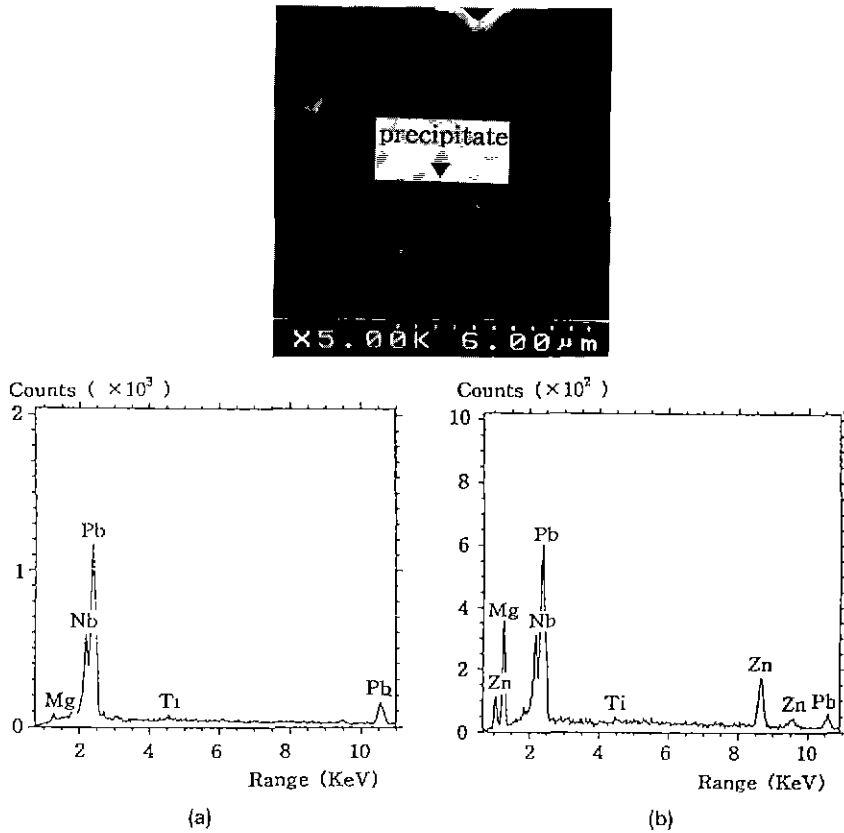


Fig. 4. EDAX spectra of (a) grain and (b) precipitate of 95PMN-5PT-6ZnO sintered at 900°C for 2 hrs.

정립보다 석출상에 더 많은 Mg가 있음을 그림을 통해 알 수 있었다.

3.2. X선 회절특성

Fig. 5는 95PMN+5PT+xZnO(x=0~8) 조성에 대한 XRD 패턴을 도식한 것이다. 여기서 각 결정면에 대한 회절선의 파악은 JCPDS 카드를 참조하였다. 모든 조성에서 simple cubic perovskite 구조의 고용체가 얻어졌으며, pyrochlore상의 peak는 관찰되지 않았다. 이는 columbite precursor method와 PbO를 과잉 첨가하는 방법을 병행하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 회절각 $2\theta=20\sim 80^\circ$ 사이에서의 XRD 실험 결과로부터 얻은 격자상수의 변화를 ZnO 첨가량에 대해 나타낸 그림이다. ZnO를 첨가함에 따라 격자상수는 Vegard의 법칙을 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 반경이 0.074 nm인 Zn^{2+} 이 반경이 보다 작은 이온자리로 치환되어 들어갔음을 말해준다. Pb^{2+} 의 반경은 0.12 nm이고, Mg^{2+} 의 반경은 0.066 nm이라는 사실로부

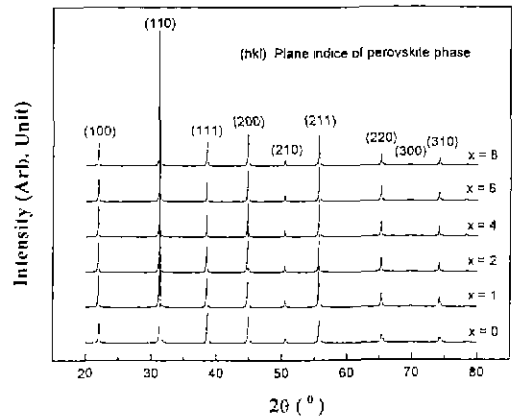


Fig. 5. XRD patterns of 95PMN-5PT-xZnO sintered at 900°C for 2 hrs.

터 Zn^{2+} 은 Mg^{2+} 자리에서 치환하여 들어갔을 것으로 생각된다. ZnO 첨가에 따라 격자상수가 계속적으로 증가한 것으로 보아, 8 mol%까지 첨가한 ZnO의 일부가 치환되

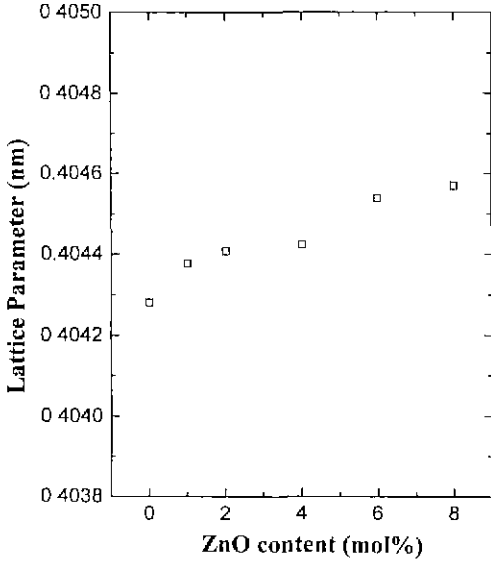


Fig. 6. Variation of the lattice parameters with ZnO content of 95PMN-5PT sintered at 900°C for 2 hrs.

어 들어갔음을 알 수 있었다. Zn²⁺ 이 Mg²⁺ 자리에 들어간다고 하면 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PZN)상이 형성되는데 이상의 T_{max}는 약 140°C로 95PMN+5PT의 T_{max}(약 19~20°C)보다 높다. 따라서 T_{max}는 ZnO의 함량에 따라 증가할 것으로 기대되며, 이는 유전특성의 측정결과로 확인되었다. 한편 Zn²⁺로 치환된 Mg²⁺의 일부는 석출상에 포함된 것으로 생각되며, 그 결과 석출상에 대한 EDS에서 Mg-rich 하계 나타난 것으로 생각된다(Fig. 4(b)).

3.3. 유전 특성

Fig. 7은 ZnO 첨가량을 달리한 95PMN+5PT의 유전 특성을 온도의 함수로 나타낸 것이며 측정주파수와 전압은 각각 1 KHz, 1 V_{rms}였다. ZnO의 함량이 증가함에 따라 T_{max}는 고온쪽으로 이동하였으며 최대유전율 ε_{max}는 ZnO가 1 mol%만 첨가되어도 급격히 증가하였으며, ZnO 첨가량이 2 mol%일 때 최대를 이루다가 점차 감소하는 양상을 보였다. 이러한 ZnO 첨가에 따른 ε_{max}와 T_{max}의 추이를 Fig 8에 나타내었다. 여기서, x=0인 경우는 시편을 1200°C에서 2시간 소성한 후 측정된 값이다. ε_{max}는 ZnO가 첨가되지 않은 시편(약 22000)에 비해 ZnO가 첨가된 시편에서 전반적으로 높은 값을 보였다. ZnO의 함량에 따라 큰 변화는 없었으나 대체로 ZnO의 함량에 따라 감소하는 경향이였다. 한편 T_{max}가 ZnO 함량에 따라

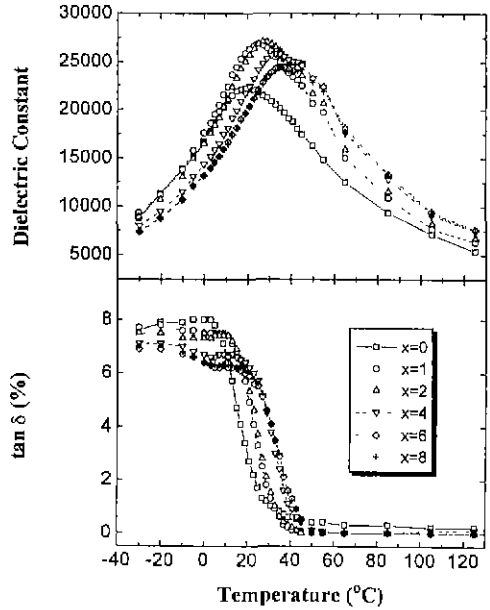


Fig. 7. Temperature dependence of the dielectric constant and tanδ of 95PMN-5PT-xZnO sintered at 900°C for 2 hrs. Undoped specimen (x=0) was sintered at 1200°C for 2 hrs.

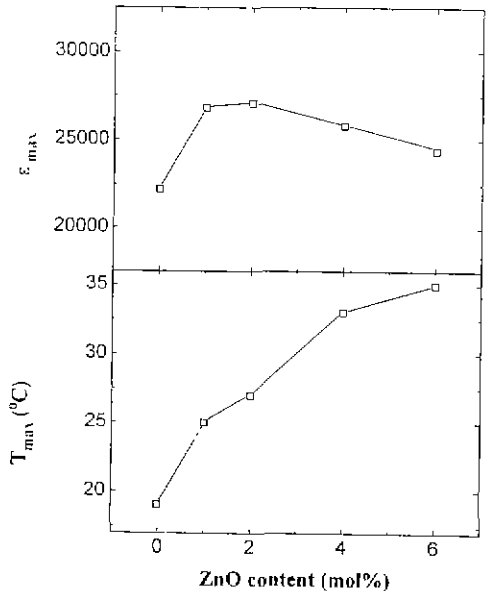


Fig. 8. Variation of the ε_{max} and T_{max} with ZnO content of 95PMN-5PT sintered at 900°C for 2 hrs. Undoped specimen (x=0) was sintered at 1200°C for 2 hrs.

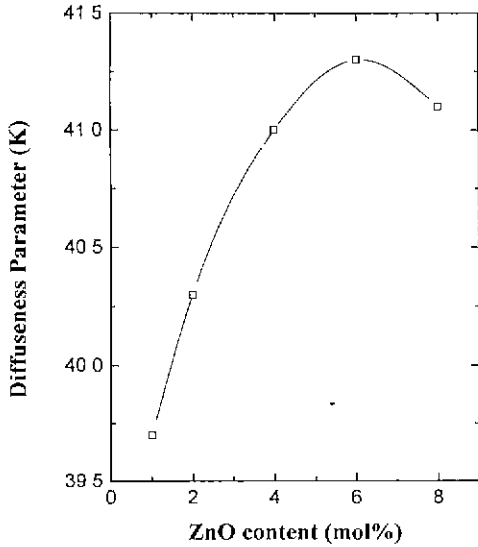


Fig. 9. Variation of the diffuseness parameter with ZnO content of 95PMN-5PT sintered at 900°C for 2 hrs.

증가하는 현상은 ZnO의 함량의 증가에 따른 PZN상의 생성가능성을 시사하는 것으로 생각된다. 앞에서도 언급한 바와 같이, Zn^{2+} 이 결정내의 Mg^{2+} 을 치환하면 결정내에 PZN상과 입계에 석출물을 형성한다. PZN의 ϵ_{max} 와 T_{max} 가 각각 약 20000과 140°C이므로, PZN상이 형성됨으로써 전체 시편의 T_{max} 는 고온으로 이동한다. 석출물의 유전율은 결정의 유전율에 비해 매우 작으므로, 석출물의 증가는 시편 전체의 유전율을 감소시킬 것이며, 따라서 ϵ_{max} 는 ZnO 함량의 증가에 따라 감소하는 경향을 보인 것으로 생각된다.

일반적으로 정상 강유전체는 큐리온도(T_c) 이상에서 Curie-Weiss law를 따르지만 DPT 거동을 보이는 완화형 강유전체는 다음과 같은 quadratic law를 따른다¹¹⁾.

$$\frac{1}{\epsilon_1} = \frac{1}{\epsilon_{max}} + \frac{(T - T_{max})^2}{2\epsilon_{max}\Delta^2}$$

여기서 Δ 는 확산매개변수(diffuseness parameter)이고 ϵ_T 는 온도 T에서의 유전율이다. Fig. 7의 실험결과를 이 수식에 대입하여 확산매개변수 Δ 를 구하였다. Fig. 9는 Δ 를 ZnO 함량의 함수로 도시한 것이다. 대체적으로 Δ 는 ZnO 함량에 따라 증가하였다. DPT는 고용체내에의 조성변동(compositional fluctuation)에 기인되는 것으로 알려져 있으며¹¹⁾, 이 조성변동이 심할수록 Δ 값이 커진다. Chen 등에 따르면 조성변동이 생기는 이유는 크기가 수 μm 인, Mg/Nb가 1 : 1인 규칙 영역(시편의 평균조성은

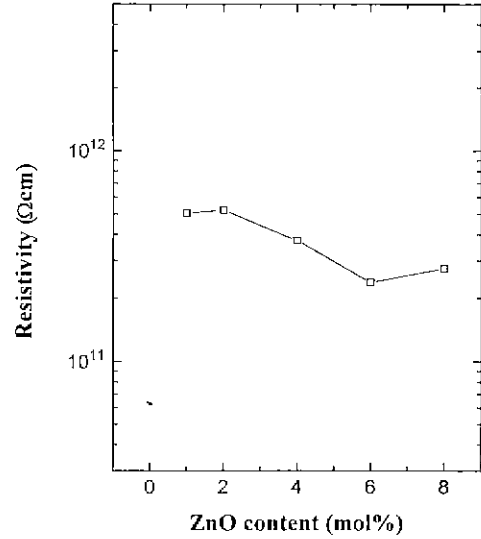


Fig. 10. Variation of the resistivity with ZnO content of 95PMN-5PT sintered at 900°C for 2 hrs.

1 : 2이지만)이 형성되기 때문이다. 이러한 Mg^{2+} rich인 영역($Mg/Nb > 0.5$)이 형성되면 나머지 영역은 Nb^{5+} rich하게 되며, 이 영역의 조성변동이 심하게 된다. 여기서 규칙영역이 넓어지면, 불규칙영역의 조성변동이 증대되며 상전이의 산만성을 증진시켜 결국 확산매개변수가 증가하게 된다. PMN-PT에 ZnO가 첨가되면, Zn^{2+} 의 일부가 Mg^{2+} 자리에 들어가서 규칙영역을 넓히는 것으로 해석되며, 이 원인은 Zn^{2+} 의 이온반경(0.083 nm)이 Mg^{2+} 의 이온반경(0.078 nm)보다 커서, Nb^{5+} 의 이온반경(0.069 nm)과의 차이가 크게 되므로 인해 단거리-규칙화 경향이 증가되기 때문인 것으로 설명될 수 있다¹¹⁾. 따라서 이러한 국부적인 규칙 영역의 증가는 나머지 영역(즉 Nb^{5+} rich인 불규칙 영역)에서의 조성변동의 증가를 초래하게 되며, 결국 확산매개변수의 증가를 가져온다고 볼 수 있다.

Fig. 10은 ZnO 함량에 따른 비저항을 도시한 것이다. 대체로 ZnO 함량에 따라 미소하게 감소하는 경향을 보였다.

4. 결 론

1. Columbite precursor법과 2mol% 과잉 PbO를 첨가하는 방법을 병행하여 pyrochlore상이 없는 95PMN-5PT 페로브스카이트상을 얻을 수 있었다.

2. 95PMN-5PT에 1 mol% 이상의 ZnO가 첨가된 모든 시편에서 석출상이 관찰되었으며, EDS 분석결과 이 석

출상은 ZnO와 MgO가 rich한 $\text{PbO-MgO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ 상인 것으로 나타났다.

3. ZnO 첨가에 따라 직자상수, T_{max} 및 diffuseness parameter가 증가하는 것으로 보아 Zn^{2+} 의 일부는 Mg^{2+} 자리에 치환하여 들어간 것으로 생각된다.

4. 95PMN-5PT에 ZnO를 2 mol% 첨가하여 900°C에서 2시간 소성한 경우, 유전상수의 최대값은 27000, 그리고 비저항은 $2 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다.

REFERENCES

- G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Soviet Physics-Solid State*, **1**, 1429-37 (1959).
- 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), 311-14 (1984).
- H.C. Wang, and W.A. Schulze, "The Role of Excess Magnesium-Oxide or Lead-Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 825-32 (1990)
- J.P. Guha, D.J. Hong and H.L. Anderson, "Effect of Excess PbO on the Sintering Characteristics and Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Based Ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), C-152-C154 (1988).
- 김효태, 민재동, 김인태, 김윤호, "CuO의 첨가가 PMN-PT 세라믹스의 유전특성에 미치는 영향," 한국요업학회, **32**(9), 1056-1064 (1995).
- Dong Heon Kang, "Effect of ZnO on Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$," *Ferroelectrics*, **146**, 57-64 (1993).
- P. Ravindranathan, S. Komarneni, R. Roy and L.E. Cross, "Sol-Gel Processing of Lead Magnesium Niobate (PMN) Powder and its Characterization," pp. 182-89 in *Ceramic Transactions Ceramic Powder Science*, Vol. 1. Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr., and H. Hausner, Am. Ceram. Soc. Westville, OH (1988)
- I. Burn and W.C. Porter. "Processing Multilayer Ceramics with internal Copper Conductors," *Ceramic Trans.*, **15**, 375-90 (1989)
- J.M. Wheeler, "Ceramic Capacitors and Dielectric Compositions," *U.K. Pat.* 2, 126, 575 (1984).
- ASTM Standard (C372-72), Annual Book of ASTM Standard.
- J.C. Wrust and J.A. Nelson, "Linear Intercept Techniques for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc., Discussion and Notes*, 109 (1972).
- J.B. Nelson and D.P. Riley, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **57**, 160 (1945).
- 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 Diffused Phase Transition," *Ferroelectrics*, **5**, 3-9 (1973).
- Jie Chen, Helen M. Chan and Martin P. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$," *J. Am. Soc.*, **72**(4), 593-98 (1989)