

## MgO가 과잉첨가된 30Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-20PbTiO<sub>3</sub>-50Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹스의 미세구조와 유전특성

길영배 · 이응상

한양대학교 무기재료공학과  
(1996년 12월 5일 접수)

### Microstructure and Dielectric Properties in 30Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-20PbTiO<sub>3</sub>-50Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Excess MgO Addition

Young-Bae Kil and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorganic Material Engineering, Hanyang University

(Received December 5, 1996)

#### 요 약

유전율이 높고 온도안정성이 우수하다고 알려져 있는 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹스를 산화물혼합법 및 precursor방법으로 제조함에 있어 과잉 MgO의 첨가에 따른 미세구조와 유전특성의 변화에 대하여 조사하였다. MgO를 5mol%이상 과잉첨가하여 1000°C에 소결한 시편의 유전율은 5000이상이고, -55°C에서 125°C범위에서 변화율은 +25%에서 -50% 정도를 나타냈다. XRD 분석결과 perovskite상과 Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub> 결정이 주된 상이었으며, 소결온도 및 MgO 첨가량이 증가함에 따라 cubic pyrochlore상인 Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub>와 PbWO<sub>4</sub>는 감소하였다. SEM에 의한 미세구조의 관찰에서 MgO 첨가량이 증가함에 따라 결정성장이나 축진되는 것을 알 수 있었으며 이것이 소결온도 증가에 따른 pyrochlore상의 감소와 함께 유전율을 증가시키는 원인이었다. BSE 관찰에서 화학성분 분포의 불균일성이 나타났으며, 각각의 소결온도에서 생성되는 결정상과 함께 유전율의 온도 의존성을 완만하게 만드는 원인을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The effects of 0 to 10mol% excess MgO addition on the microstructure and dielectric properties in 30Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-20PbTiO<sub>3</sub>-50Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ternary system were investigated. Samples were prepared by mixed oxide and precursor methods to compare the role of excess MgO. Excess MgO enhanced grain growth and increased dielectric constant. The dielectric constant and temperature dependence of dielectric constant of the sample sintered at 1000°C with 5mol% MgO were above 5,000 and +25% to -50% from -55°C to 125°C, respectively. For these specimens the phases percent were mainly perovskite and Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>, which was confirmed by XRD analysis. Also the amount of cubic pyrochlore Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and PbWO<sub>4</sub> were decreased with sintering temperature and MgO addition. BSE image showed the chemical inhomogeneous distribution. Crystal phase formed at each sintering temperature and the chemical inhomogeneous distribution caused the decrease of the temperature dependence of dielectric constant.

**Key words :** Dielectric properties, Microstructure, Temperature dependence of dielectric constant, Excess MgO addition.

#### 1. 서 론

Relaxor 특성을 갖는 Pb계 복합 perovskite 산화물은 BaTiO<sub>3</sub>계 보다 유전율이 높을 뿐만 아니라 유전율의 온도, 주파수 및 bias 전압의존성이 적으며, 또한 저온소결이 가능하다는 점에서 적층형 유전체재료로 주목을 받

고 있다.<sup>1)</sup> 이 재료는 Pb(B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub>의 화학식으로 표현되며 B<sub>1</sub>는 배위수가 적은 Mg, Zn, Fe, Ni, Sc 등으로, B<sub>2</sub>는 배위수가 높은 Ti, Nb, Ta, W 등으로 구성된다.

이중에서 1950년대 Smolensku 등에 의해 합성된 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>는 유전율이 높고 diffuse phase transition을 나타내므로 많은 연구가 이루어져 왔다. 이것을

크게 나누어 보면 초기에는  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 합성시 낮은 유전율을 갖는 pyrochlore상의 생성을 억제하기 위한 제조공정에 대한 연구가 주로 이루어져 반복적인 하소를 하는 방법, 과잉의  $PbO$  또는  $MgO$ 를 첨가하는 방법, precursor를 이용하는 방법, 고순도 분말을 사용하는 방법 등이 제안되었다.<sup>2,5)</sup> 다음으로는 유전율의 온도의존성을 줄이기 위한 연구로 유리성분을 첨가하거나 다른 Pb계 조성을 첨가하는 방법이 시도되었다. 이 결과 유전율의 온도의존성이 적어지는 원인으로는 조성의 불균일성에 따른 aging효과에 의해 두개의 최대유전율 peak를 나타내는 경우와, 화학조성분포의 불균일성으로 인하여 나타나는 이른바 core-shell 구조에 의한 것이라는 보고가 있었다. Tsuzuku와 Fujimoto는  $40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $30PbTiO_3$ - $30Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  (이하 PMN-PT-PMW로 표기) 조성에 4mol%  $PbO$ 와 7mol%  $MgO$ 를 과잉 첨가시켰을 때 core-shell 구조가 나타나는 것을 발견하였으며,<sup>6)</sup> Uchikoba와 Sawamura는 43PMN-27PT-30PMW 계에  $WO_3$ 를 과잉첨가한 경우 core-shell 구조가 나타났다고 보고하였다.<sup>7)</sup> 또한 그들은 PMN-PT계에  $MgO$ 를 과잉첨가한 경우 일반적인 강유전체 특성에서 relaxor type으로 변화하며 첨가량을 더욱 증가시키면 최대유전율의 dual maxima peak가 나타나는 것을 보고하였고,<sup>8)</sup> PMW-PT-PNN( $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ )계에  $WO_3$ 를 과잉첨가한 경우는 입자내의 조성불균일성으로 인하여 유전율의 온도의존성이 감소한다고 보고하였다.<sup>9)</sup>

본 연구는 PMN-PT-PMW계에 있어 소결온도를 더욱 저하시키기 위하여 PMW의 비율을 50%까지 증가시킨 30PMN-20PT-50PMW의 조성을 선택하였으며,  $MgO$ 를 0, 1, 5 및 10mol% 과잉 첨가하여  $MgO$ 의 pyrochlore상 생성억제효과 및 미세구조의 변화가 유전율과 유전율의 온도안정성에 미치는 영향에 대하여 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용한 출발원료는 시약급 이상의 분말을 사용

하였으며, 반응성을 높이기 위하여  $MgO$ 대신  $MgCO_3$ 를 사용하였고, 기본조성에  $MgO$ 를 0, 1, 5 및 10mol%첨가한 것을 각각 A, B, C, D로 표시하였다. 또한  $MgO$ 가 10mol%첨가된 조성에 대해서는 제조방법에 따른 차이를 알아보기 위하여 precursor 방법으로 시편을 제조하였고 이것을 E로 나타내었다. 그리고 A를 제외한 모든 조성에는  $PbO$ 의 휘발을 보상하기 위하여 1mol%의  $PbO$ 를 과잉첨가하였다.

원료를 조성에 맞게  $10^{-4}$ g까지 칭량한 후 에탄올을 분산매로 하여 지르코니아 용기에 넣고 지르코니아볼을 사용하여 planetary ball mill에서 4시간 혼합하였다. 건조한 분말을  $750^\circ C$ 에서 3시간 하소하였으며, 재분쇄시 PVA 2%용액을 사용하여 결합제가 0.5wt%되도록 첨가하였다. 성형은  $1000\text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 지름 10 mm, 두께 1.2 mm가 되도록 하였다. 소결은 성형한 시편을 알루미늄도 가니내에 위치시키고 뚜껑을 덮은 다음 결합제 제거를 위해  $600^\circ C$ 에서 3시간 유지시킨 후  $900^\circ C$ 에서  $1100^\circ C$ 까지  $50^\circ C$  간격으로 실시하였다. 승온은  $5^\circ C/\text{min}$ 로 하였으며 최고온도에서 1시간 유지한 후 로냉하였다. Precursor를 이용하여 제작한 시편 E는  $MgCO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $WO_3$ 를 혼합하여  $1000^\circ C$ 에서 2시간 유지하여 합성한 다음,  $PbO$ ,  $TiO_2$ 와 함께 분쇄 혼합하여  $750^\circ C$ 에서 3시간 하소한 후 위와 동일한 방법으로 성형, 소결하여 제조하였다.

제조한 시편에 대하여 아르키메데스의 원리를 이용하여 부피비중을 측정하였다. 또한 XRD를 사용하여 결정상의 변화를 조사하였으며, SEM 및 BSE로 파단면 및 연마면에 대한 미세구조를 관찰하였고, WDS로 성분분포를 조사하였다. 유전율의 측정은 두께 1 mm로 연마한 시편에 Ag paste를 인쇄,  $780^\circ C$ 에서 10분간 유지하여 소부한 다음  $-60^\circ C$ 에서  $130^\circ C$ 의 범위에서 LCR meter를 사용하여 1kHz하에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 결정상분석

Fig. 1은  $900^\circ C$ ,  $1000^\circ C$  및  $1100^\circ C$ 에서 각각 소결한

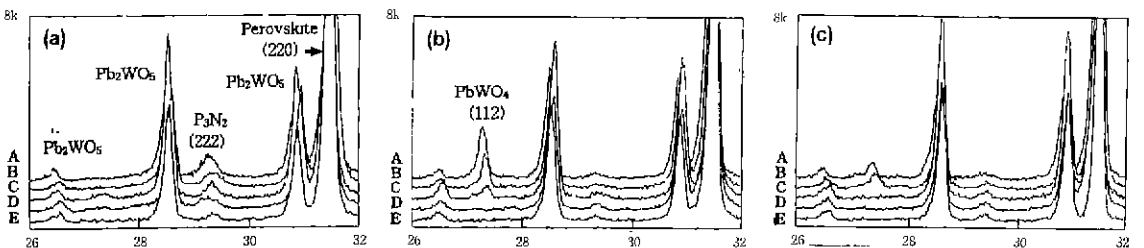


Fig. 1. Results of XRD analysis of each sample (a) sintered at  $900^\circ C$  (b) sintered at  $1000^\circ C$  (c) sintered at  $1100^\circ C$

A, B, C, D, E 시편에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 소결온도가 900°C인 경우 perovskite상과 cubic pyrochlore상인 Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(이하 P<sub>3</sub>N<sub>2</sub>로 표기) 및 Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>상이 나타났다. 소결온도가 1000°C로 상승함에 따라 P<sub>3</sub>N<sub>2</sub>상이 줄어들며 MgO가 5mol%이하 첨가된 시편에서 PbWO<sub>4</sub>상이 나타나고 있다. 이 PbWO<sub>4</sub>상은 소결온도가 1100°C에 이르면 MgO가 5mol%이상 첨가된 시편에서는 나타나지 않는다. Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub>상은 모든 시편에서 상당량 존재하고 있다. 이것은 액상으로 물질이동을 촉진하여 소결온도를 낮추는 역할을 하는 것으로 보인다.<sup>10)</sup> 그러나 이 액상의 분포 및 유전특성에 미치는 영향에 대해서는 좀 더 연구가 필요하다.

Perovskite상과 pyrochlore상인 P<sub>3</sub>N<sub>2</sub>량의 부피분율을 Swartz와 Shrut가 제안한 아래의 식(1)에 따라 XRD에서의 main peak intensity로 구해보았다.<sup>4)</sup>

$$\%Perovskite = I_{Perov(110)} / (I_{Perov(110)} + I_{Pyro(222)}) * 100 \quad (1)$$

Pyrochlore상의 분율은 1000°C이상에서 소결한 경우 거의 변화를 나타내지 않았으나, 1000°C 미만에서는 MgO 첨가량이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다. 그러나 MgO가 10mol% 첨가된 동일조성에서 제조방법이 다른 D와 E는 소결온도에 따라 거의 차이를 나타내지 않았으며 pyrochlore상의 부피분율은 2%이내를 유

지하고 있었다. 따라서 과잉 첨가된 MgO는 보다 낮은 소결온도에서 pyrochlore상을 줄여주는 역할을 하며 소결온도가 높아지면 액상과 반응하여 perovskite상이 되는 것으로 보여진다.

이 과정을 정리하면 소결초기에는 perovskite상과 P<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 및 공융온도가 낮은 Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub> 액상이 형성된다. 소결온도가 증가함에 따라 P<sub>3</sub>N<sub>2</sub>는 분해하여 perovskite를 형성하는데 참여하게 되고 그 나머지는 WO<sub>3</sub>와 반응하여 PbWO<sub>4</sub>를 만들게 된다.<sup>11)</sup> 소결온도가 더 증가하게 되면 이 PbWO<sub>4</sub>와 과잉첨가된 MgO가 반응하여 perovskite상을 형성하는 것으로 생각되어진다.

### 3.2. 미세구조

각각의 온도에서 소결한 시편에 대하여 미세구조를 살펴본 결과 입자성장과정은 모든 조성에서 거의 비슷하였으므로 부피비중이 8.1g/cm<sup>3</sup> 이상이 되는 1000°C에서 소결한 시편 A, B, C, D, E의 파단면 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 모든시편에서 과잉양상은 입자간 과잉였으며, A, B는 평균입경이 1 μm정도로 입자성장이 미약한 상태이고, C, D는 입자성장이 진행되고 있는 과정이며, E는 상당히 진행된 것을 알 수 있다. 따라서 MgO의 과잉첨가와 precursor를 통한 소결체 제조가 입자성장을 촉진시킨다는 것을 알 수 있다.

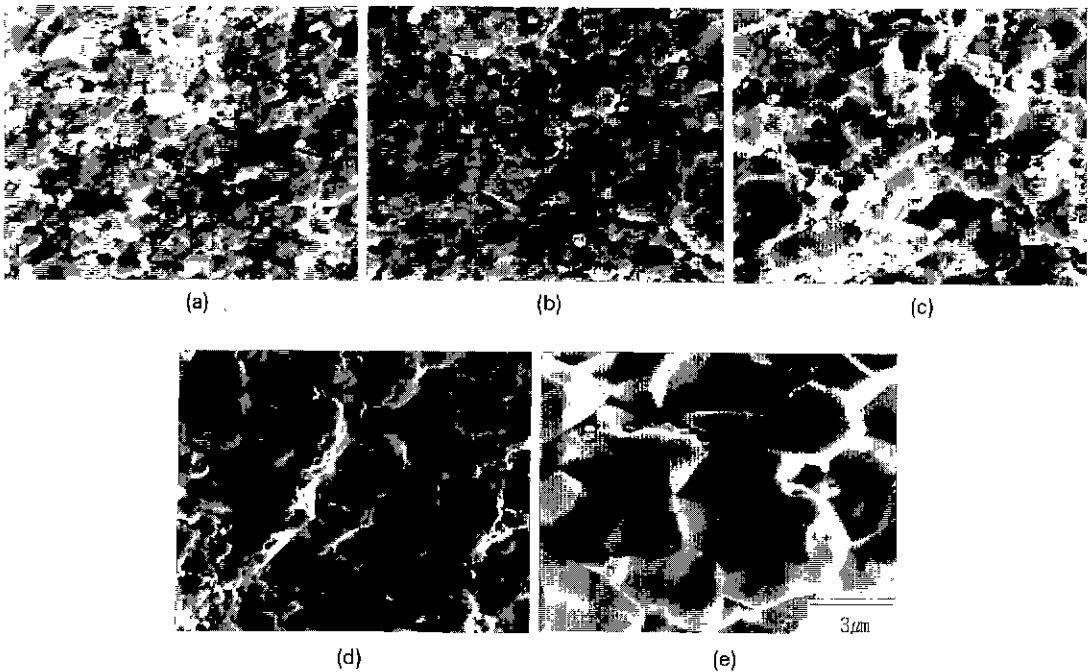
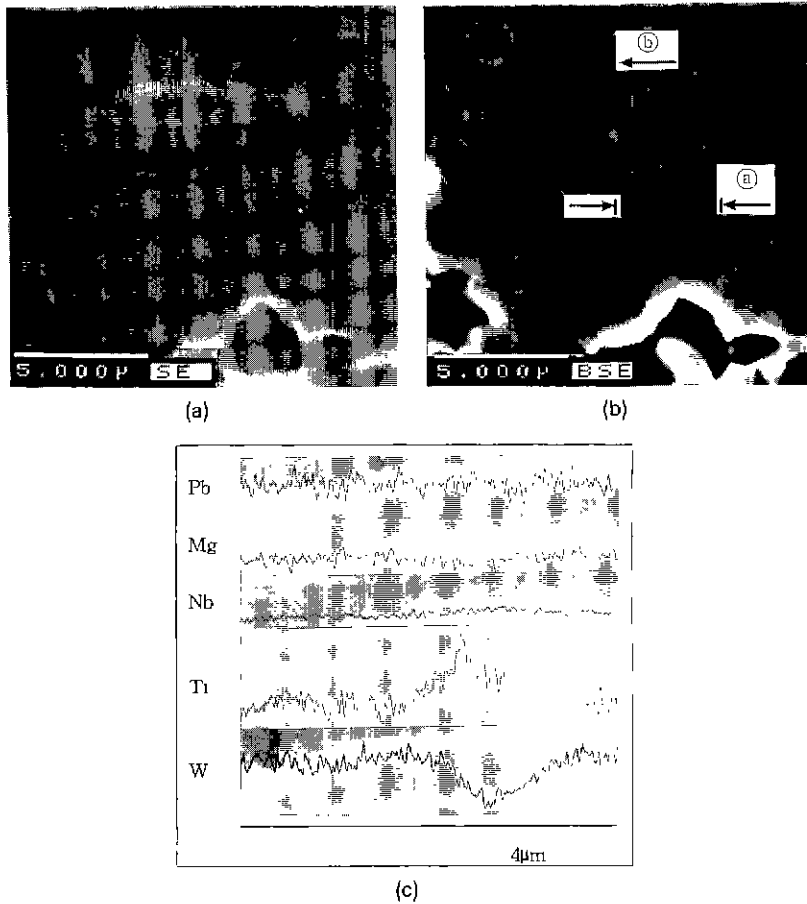


Fig. 2. Microstructure of each sample sintered at 1000°C (a) 0, 0 (b) 1, 1 (c) 1, 5 (d) 1, 10 (e) 1, 10mol% excess PbO and MgO addition. (e) is prepared by precursor method



**Fig. 3.** Microstructure and WDS analysis results showing chemical inhomogeneous distribution in the sample D sintered at 1050°C (a) SEM Image (b) BSE Image (c) WDS Line scanning results in region ③

Fig. 3은 XRD와 유전율에서 거의 차이가 없으며 화학성분분포에 있어서도 1000°C와 1100°C에서 소결한 시편과 유사한 1050°C에서 소결한 시편 D의 연마면에 대한 BSE 사진과 WDS 선분석을 실시한 결과를 나타낸 것이다. BSE 사진에서는 SEM에서 나타나지 않았던 가운데 밝게 빛나는 점을 가진 원형의 검은무늬 ③가 보여지며 또한 독립으로 존재하는 검은점 ④도 발견된다. 이것은 성분상의 차이를 나타내는 것이므로 WDS를 사용하여 Pb, Mg, Nb, W 및 Ti에 대하여 선분석을 실시하였다. 이 결과 검은무늬 부분에서는 Ti가 상대적으로 많이 존재하고 W가 적게 분포되어 있는 것을 알 수 있었으며, 검은점은 Mg로 밝혀졌다. 그러나 BSE 관찰에서는 Uchikoba등이 보고<sup>9)</sup>한 것과 같은 명확한 core-shell 구조는 발견할 수 없었으며 다만 성분분포가 균일하지 않다는 것만을 알 수 있었다. 화학성분 분포의 불균일성은 XRD 분석결과에서 보았듯

이 다량의  $Pb_2WO_6$ 상이 생성된 것이 하나의 원인으로 보인다.

### 3.3. 유전특성

Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6은 900°C, 1000°C와 1100°C에서 소결한 시편의 온도에 따른 유전율의 변화를 각각 나타낸 것이며 Table 1은 유전손실을 나타낸 것이다. 먼저 Table 1에서 보면 소결온도가 증가함에 따라 유전손실이 감소하고 있음을 알 수 있으며, 이것은 입자성장에 따른 입계의 감소가 원인으로 생각된다. Fig. 4를 보면 A, B, C, D의 곡선의 기울기는 매우 완만하고 유전율은 2000이하이지만 MgO의 첨가량에 따라서 증가하는 것을 알 수 있으며, 시편 E는 50°C 이하에서 가장 높은 값을 나타내고 있다. 전반적으로 낮은 유전율을 나타내는 것은 아직 입성장이 진행되지 않은 것이 원인이지만 MgO의 첨가 영향은 잘 나타나고 있음을 알 수 있다.

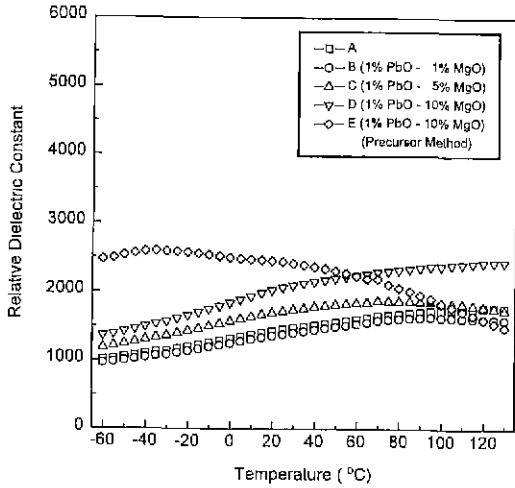


Fig. 4. Dielectric constant vs. temperature of each sample sintered at 900°C

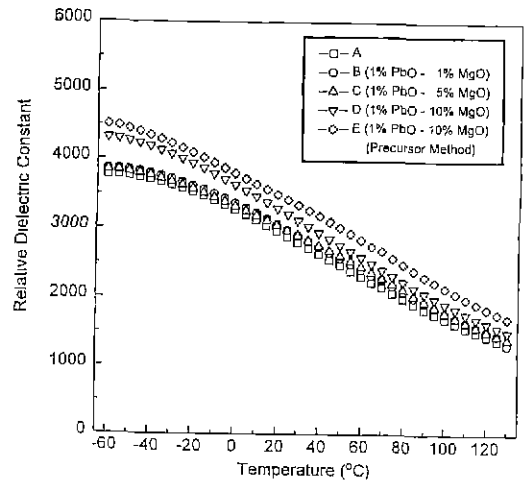


Fig. 6. Dielectric constant vs. temperature of each sample sintered at 1100°C

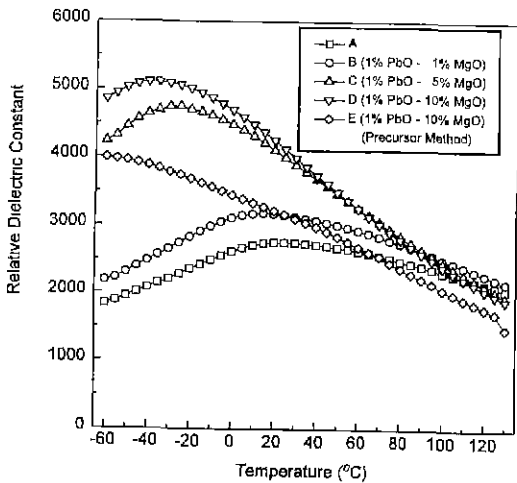


Fig. 5. Dielectric constant vs. temperature of each sample sintered at 1000°C

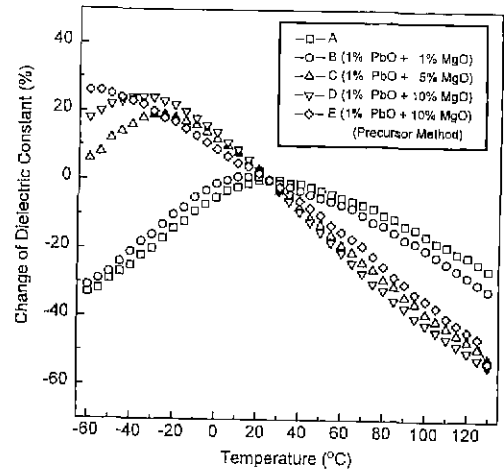


Fig. 7. Percent change of dielectric constant of each sample sintered at 1000°C

1000°C에서 소결한 시편에 대한 측정치를 나타낸 Fig. 5에서는 유전율에 대한 MgO영향을 보다 확실히 알 수 있다. 조성 A, B의 경우 온도특성은 양호한 편이지만 유전율은 1900에서 3000정도로 낮은 값을 나타내고 있는 반면 C, D는 곡선의 기울기가 커지고 유전율도 4700 및 5200으로 각각 증가하였다. 이것은 미세구조에서 알 수 있듯이 MgO의 첨가량에 따라 결정성장의 속도가 다르기 때문으로 보인다. D와 같은 화학조성을 가지나 precursor 방법으로 제조된 E는 결정성장은 가장 많이 진행되었으나 유전율은 D에 비하여 낮은 값을 나타내고 있다.

1100°C에서 소결한 시편에 있어서는 E가 가장 높은

유전율을 나타내며 A, B는 1000°C에서 소결한 것보다 증가한 반면 C, D는 약간 감소하였다. A, B의 증가는 미세구조에서 설명한 것과 같이 소결온도가 높아짐에 따른 입자 크기의 증가에 의한 것으로 생각된다.

유전율의 온도 안정성을 알아보기 위하여 1000°C에서 소결한 시편에 대하여 25°C를 기준으로 유전율의 온도에 따른 변화율을 나타낸 것이 Fig. 7이다. 온도에 따른 유전율의 변화를 볼때 MgO가 5mol% 이상 첨가된 시편에서는 거의 차이가 없으며, -55°C와 125°C의 범위에서 +25%부터 -50% 정도의 값을 나타냈다. 소결온도가 1100°C로 되면 MgO의 첨가량에 따른 영향은 더욱 줄어드는 양상을 나타낸다. 이것은 앞의 XRD 결과에서 알

수 있었던 것처럼 소결온도가 증가함에 따라 생성되는 결정상이 거의 동일하게 되기 때문으로 보인다. 유전율의 온도안정성이 증가하는 이유로 기존에 보고된 것은 미세구조에서 core-shell 구조가 나타나거나 유전율-온도곡선에서 double peak이 나타나는 경우이다. 그러나 본 실험의 조성인 30PMN-20PT-50 PMW계에 있어서는 위와 같은 현상은 발견할 수 없었으며 BSE 관찰에서 나타난 화학성분분포의 불균일과 생성되는 결정상의 차이가 유전율의 온도의존성을 줄여주는 역할을 하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1. MgO를 과잉첨가한  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PbTiO<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹스는 MgO를 첨가함에 따라 pyrochlore상의 생성이 억제되고 입자성장이 촉진되므로써 유전율이 증가함을 알 수 있었다.
2. 유전율의 온도의존성은 MgO 첨가량과 각각의 소결온도에 따라 생성되는 결정상의 차이 및 화학성분분포의 불균일성에 기인한 것임을 알 수 있었다.
3. 소결온도가 1100°C인 경우 유전율은 MgO 첨가량에 따라 약간의 차이를 나타내지만, 유전율의 온도의존성은 모든 시편에서 동일한 경향을 나타내었다. 이것은 XRD 결과에서 알 수 있듯이 생성된 결정상의 차이가 거의 없기 때문이다.
4. Precursor방법으로 제조된 시편은 산화물혼합법에 의해 제조된 시편보다 낮은 소결온도에서 안정된 입자 성장을 나타내며, 소결온도가 증가함에 따라 지속적으로 유전율이 증가한다.

#### REFERENCES

1. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4) 704-711 (1987)
2. 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), 311-314 (1984)
3. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mat. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982)
4. M. Lejeune, J.P. Boilot, "Ceramics of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Ferroelectrics*, **54**, 191-194 (1984)
5. 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-303-305 (1986)
6. K. Tsuzuku and M. Fujimoto, "Temperature-Stable Lead-Relaxor-Based Ceramic Dielectrics with Chemical Inhomogeneity," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(6) 1451-1456 (1994)
7. F. Uchikoba and K. Sawamura, "Core-Shell Domain Structure in Lead Complex Perovskite Material," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, Part 1, No. 9B, 4258-4260 (1993)
8. F. Uchikoba, H. Oka, K. Tachimoto, T. Ito and M. Kobayashi, "Excess-Magnesia Effect on Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Dielectrics and the Aging Phenomenon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, Part 1, No. 11, 6220-6226 (1994)
9. F. Uchikoba, T. Ito and S. Nakajima, "X7R Lead-Complex Perovskite Dielectrics with Inhomogeneous Compositional Distribution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, Part 1, No. 11, 2374-2379 (1995)
10. Robert S. Roth, Jennifer R. Denis and Howard F. McMurdie "Phase Diagram for Ceramist," *Am. Ceram. Soc.*, **1**, Fig. 293 (1969)
11. F. Uchikoba and K. Sawamura, "JIS YB Lead Complex Perovskite Ferroelectric Material," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, Part 1, No. 9B, 3124-3127 (1992)