

## MgO 졸로 표면개질된 PMN-PT-BT 분말의 소결 및 유전특성

임경란<sup>†</sup> · 김창삼

한국과학기술연구원 재료연구부  
(2004년 10월 12일 접수; 2004년 11월 9일 승인)

### Sintering of Surface-Modified PMN-PT-BT Powder with MgO Sol and Its Dielectric Properties

Kyoung Ran Han<sup>†</sup> and Chang-Sam Kim

Division of Materials Science and Technology, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea  
(Received October 12, 2004; Accepted November 9, 2004)

#### 초 록

페로브스카이트 단일상의 PMN 계 복합화합물을 제조하기 위하여 일반적으로 소량의 MgO가 과잉으로 사용되며, 잉여 MgO는 주로 입내에 석출되며 소결을 저해하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 MgO 대신  $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ 을 사용하여 고상법으로 제조한 PMN-PT-BT(PBT) 전구체 분말을 500°C/1 h에서 열처리한 후, MgO 졸로 표면 개질하여, 과잉의 MgO가 소결 및 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 소량의 MgO 졸(0.5~1.0 wt%)은 1000°C 이하의 온도에서 소결을 크게 촉진시켰다. 0.5 wt%의 졸이 사용된 PBT 분말은 900°C/2 h 소결로 소결밀도 7.62 g/cm<sup>3</sup>, 유전율 14800, 유전 손실 1.1%를 나타내었으며, 이는 PBT의 1000°C/2 h 소결체의 물성과 흡사하였다. 또한 MgO 졸로 첨가된 과잉의 MgO는 삼중점과 입계에 주로 석출되어 입성장을 제어함을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

It is known that small amount of MgO in excess is often added to develop pure perovskite single phase of PMN-based composite, however, extra MgO precipitates in grains and inhibits densification of PMN. In this study PMN-PT-BT (PBT) powder was prepared by a conventional mixed oxide method using  $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$  instead of MgO. The precursor was heated at 500°C/1 h and its surface was modified with MgO sol. This effect was investigated in the aspects of sintering and dielectric properties. Small amount of added MgO sol (0.5~1.0 wt%) enhanced sintering substantially below 1000°C. The PBT with 0.5 wt% MgO sol sintered at 900°C/2 h had density of 7.62 g/cm<sup>3</sup>, room temperature dielectric constant of 14800, loss of dielectric constant of 1.1%, which were comparable to those of the PBT sintered at 1000°C/2 h. It was noticeable that the extra MgO precipitated mostly on triple points and grain boundaries and resulted in inhibition of grain growth.

**Key words :** PMN-PT-BT, Magnesia sol, Surface-modification, Single phase perovskite, Grain growth

#### 1. 서 론

강유전체 Pb계 페로브스카이트 PMN 복합화합물은 고체 산화물을 혼합, 고온처리하는 고상법으로는 파이로크로상을 포함하지 않는 순수한 페로브스카이트 상을 만들 수 없어, 일반적으로 columbite 전구체,  $MgNb_2O_6$ 을 합성한 후, 이 전구체를 PbO와 반응시키는 두 단계 하소 과정을 거쳐 제조된다.<sup>1,4)</sup> 또한 순수한 페로브스카이트상을 얻기 위하여, 휘발성이 있는 PbO를 10 몰% 과잉으로 첨가하거나, 수분을 흡수하여 정량 유지가 힘든 MgO를 5-10 몰% 과잉으로 사용하기도 한다.<sup>5,9)</sup> 99.99%의 MgO를 사용한 경

우에는 과잉의 MgO를 사용하지 않고도 순수 페로브스카이트상을 얻었다고 보고된 바 있다.<sup>10)</sup> 그러나 대부분의 고상법에서 첨가되는 5 몰% 이하의 과잉의 MgO는 입성장을 촉진하나,<sup>6,7)</sup> 그 이상의 과잉 MgO는 입내와 입계에 마이크로메타 크기의 구형으로 석출되거나 Mg 과잉인 영역을 형성하여<sup>6)</sup> 유전특성을 다소 저하시킨다.<sup>10)</sup> 그러나 과잉의 MgO를 입계 또는 삼중점에 석출시키면 비정상적인 입성장이 제어되어 균일한 미세구조를 얻을 수 있고 PMN계 유전체의 강도 향상과 수명 연장뿐만 아니라 기계적 신뢰성도 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 MgO 분말을 사용하는 대신에 MgO의 전구체를 이용한 분말의 표면 개질을 통하여 MgO가 입계에 균일하게 분산된 소결체를 얻으려고 시도하였다. 그 방법으로 Relaxor 물질인 PMN-PT-BT 분말의 표면을 MgO 졸로 표면 개질하여 석출되는 나노 크기의 MgO 입자가

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyoung Ran Han  
E-mail : krlim@kist.re.kr  
Tel : +82-2-958-5541 Fax : +82-2-958-5548

미세구조 및 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

이 실험에서 사용한 조성은  $0.96(0.91\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \cdot 0.09\text{PbTiO}_3) \cdot 0.04\text{BaTiO}_3$ 으로 이후 PBT로 약칭한다. 출발 물질로는 PbO(순도 99.9%, Aldrich Chemical Co., 미국),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (순도 99.9%, Aldrich Chemical Co., 미국),  $\text{BaCO}_3$ (순도 99.80%, Sakai Chemical Co., 일본),  $\text{TiO}_2$ (순도 99.9%, Aldrich Chemical Co., 미국) 그리고  $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (순도 99%, Aldrich Chemical Co., 미국),  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (순도 99%, Aldrich Chemical Co., 미국)와 이소프로판올을 사용하였다.

MgO는 5 몰% 과잉으로, 나머지 성분들은 정량으로 칭량하여 polypropylene 병에  $\text{ZrO}_2$  Ball(직경 5 mm)과 같이 넣고, 이소프로판올을 용매로 사용하여 24시간동안 불 밀링하였다. 이렇게 만들어진 슬러리는 회전증발기에서 건조하여 PBT 전구체 분말을 제조하였다. 약 20 mg의 PBT 전구체 분말을 Pt/Rh 도가니에 넣고 TG/DSC(Model 409STA, Netzsch Co., 독일)를 사용하여 분당 40 ml의 공기 흐름속에서 분당  $10^\circ\text{C}$ 씩 승온하며 무게 변화를 측정하였다. 열처리에 따른 상의 발달과정을 보기 위하여,  $500\sim 900^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 2시간씩 열처리한 분말을 X-ray diffractometer (Model D/Max-3A, Rigaku Co., Japan)를 사용하여, 30 kV와 20 mA에서 스캔 스텝 0.03, 분당  $2^\circ$ 의 스캔 속도로  $2\theta = 20 - 70^\circ$ 의 범위에서  $\text{CuK}\alpha$ 와 graphite monochromator filter를 사용하여 측정하였다. 분말의 모양은 SEM(Model 3000, Hitachi Co., Japan)으로 관찰하였다.

전구체 분말은 무게 감소가 거의 종료되는  $500^\circ\text{C}$ 에서 1시간 하소 후, 이 분말에 0.5, 1.0, 3.0 wt%의 MgO를 MgO 졸(Magnesium acetate를 알코올에서 산 가수분해 및 중합 반응으로 제조)로 첨가한 후 회전 증발기를 사용하여 건조하여 MgO로 표면 개질된 PBT 분말을 제조하였다. 이 분말을 100 메시 체로 가름한 다음 약 190 MPa로 일축 가압하여 직경과 두께가  $\sim 10$  mm와  $\sim 3$  mm인 디스크를 성형하였다. 소결 중에 PbO의 휘발을 방지하고 고르게 열이 전달되게 하여 디스크의 휨을 최소화시키기 위해 알루미늄 도가니 위에 백금판을 깔고 성형체를 분위기 분말로 덮은 뒤, 그 위에 알루미늄 도가니 뚜껑을 덮고 분당  $5^\circ\text{C}$ 의 승온속도로  $900\sim 1000^\circ\text{C}$  사이에서 2시간 소결하였다. 분위기 분말은 PbO와  $\text{ZrO}_2$ (TZ-0, Tosoh, 99.9%)을 1:1의 몰비로 혼합한 다음  $1200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리 후 분쇄한  $\text{PbZrO}_3$  분말을 사용하였다. 밀도는 아르키메데스 방법으로 측정하였다. 유전율과 유전손실은 시편을 평편하게 연마한 후 은 페이스트를 스크린 인쇄하여  $600^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하여 전극을 입힌 후 실온에서 측정하였다. 측정은 LF Impedance Analyzer (Model 4192A, Hewlett-Packard Inc.,

미국)를 사용하여 1 kHz에서 행하였다. 전기 저항은 25 V에서 picoammeter (Model 4339A, Hewlett-Packard Inc., 미국)을 사용하여 실온에서 측정하였다. 소결체의 미세구조는  $1\mu\text{m}$ 까지 연마한 표면을 열에칭한 다음 SEM으로 관측하였다.

## 3. 결과 및 고찰

MgO 졸을 코팅하기 위한 PBT 분말은 MgO 대신  $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 사용하여 고상법으로 제조하였다. Fig. 1에 나타낸 PBT 전구체의 TG 곡선은 무게 감소가  $500^\circ\text{C}$ 에서 거의 다 이루어짐을 보여준다. PMN 소결체를 제조하는데 사용하는 분말은 대부분의 경우 상이 완전히 페로브스카이트 상으로 변환된 분말을 사용하기 때문에 온도에 따른 전구체 분말의 상변화 정도와 입자 형상을 알아보았다. Fig. 2의 XRD 결과에서  $850^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리함으로써 페로브스카이트 단일상이 얻어짐을

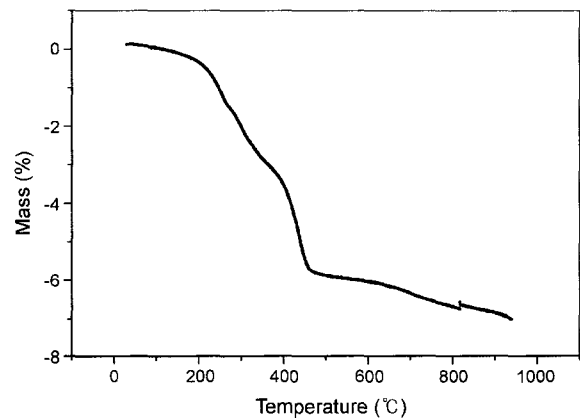


Fig. 1. TG curve of PBT precursor heated at  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under flowing air.

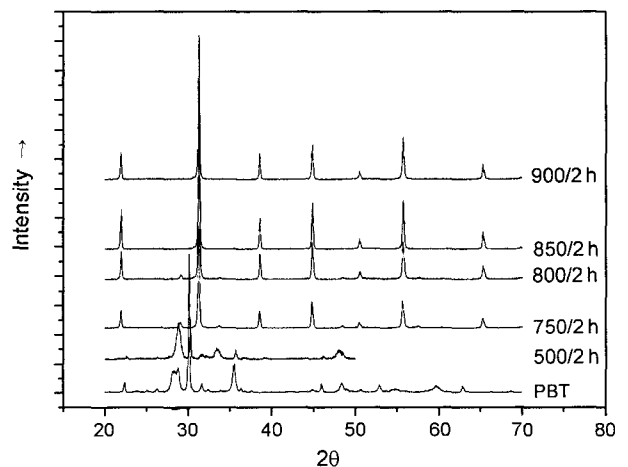
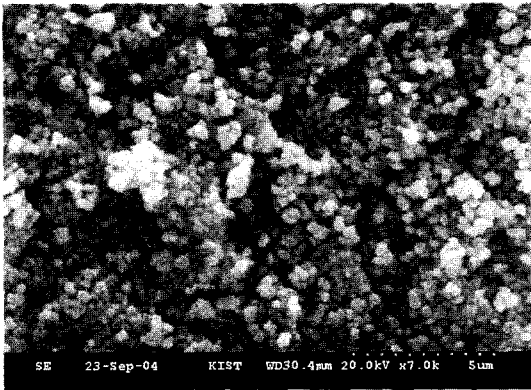
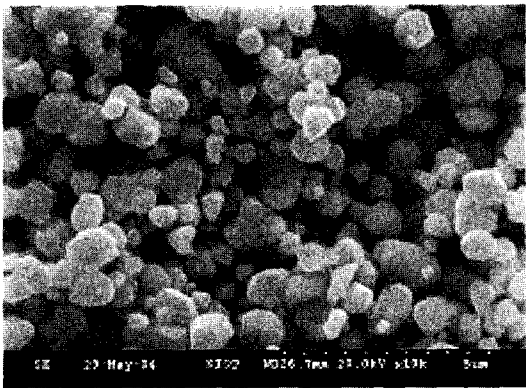


Fig. 2. Development of XRD patterns of PBT precursor heated at various temperatures.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM pictures of the PBT powders calcined for 2 h at (a) 500°C and (b) 850°C.

알 수 있었으며, 또한 Fig. 3의 SEM 사진에서 이 조건에서 얻어진 분말은 크기는 0.6~1.2 μm이며 구형에 가깝고 응집이 없음을 알 수 있었다. 한편 TG 상에서 중량감소가 거의 완료된 500°C에서 2시간 하소한 분말의 XRD와 SEM을 보면, 페로브스카이트 상도 파이로크로 상도 아직 발달하지 않았고, 분말은 <~0.1 μm의 구형이며 응집되어 있지 않은 것을 알 수 있다. 850°C 열처리 조건보다 입경이 더 작은 500°C 열처리 분말을 표면처리하는 것이 MgO에 의한 pinning에 효과적일 것으로 예상되었다. 따라서 열처리 중 생성되는 나노 입자의 MgO가 소결에 미치는 영향을 보기 위하여 500°C에서 열처리한 분말에 MgO 졸을 0.5 wt%(3 몰%), 1.0 wt%(6 몰%), 3.0 wt%(20 몰%) 첨가하였다. PBT 분말은 이미 5 몰% 과잉의 MgO를 사용하여 제조한 것으로, 표면 개질을 위하여 사용한 MgO 졸은 모두 과잉의 MgO 공급원이 될 것으로 예상되었다. Fig. 4는 열처리 온도에 따른 밀도를 나타낸 것인데, 이를 보면 1000°C/2h의 높은 온도에서의 열처리 조건에서는 MgO 졸을 첨가하지 않은 PBT의 밀도가 7.60 g/cm<sup>3</sup>, 0.5 wt%를 첨가한 경우 7.80 g/cm<sup>3</sup>, 1.0 wt%의 경우 7.75 g/cm<sup>3</sup>로 비슷한 소결 정도를 보였다. 그러나 900과 950°C 열처리 경우에

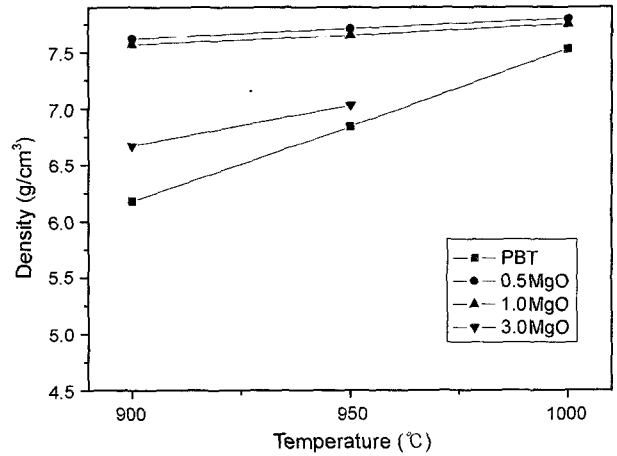


Fig. 4. Sintered density of PBT samples with various amount of MgO sol at various temperatures for 2 h.

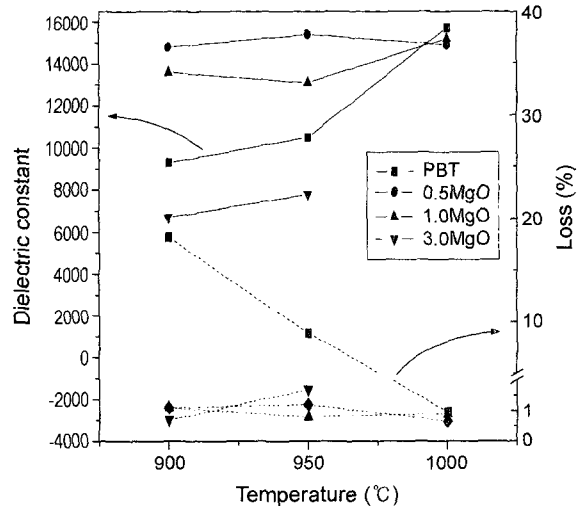


Fig. 5. Dielectric constant and loss of PBT samples treated with various amount of MgO sol and sintered at various temperatures.

는 MgO 졸의 유무에 따라서 밀도에 큰 차이가 나타남을 볼 수 있었다. PBT의 경우는 900°C에서 거의 소결이 진행되지 않은 6.18 g/cm<sup>3</sup>이나, 0.5 wt%의 MgO 졸이 첨가된 경우에는 7.62 g/cm<sup>3</sup>, 1.0 wt%의 경우는 7.57 g/cm<sup>3</sup>로 소결이 크게 촉진되었으며, 3.0 wt%의 경우는 6.67 g/cm<sup>3</sup>로 오히려 소결을 거의 촉진시키지 못하였다. 950°C 열처리 경우에도 900°C의 경우와 매우 비슷한 경향을 보였으며, MgO 졸이 소결 조제로 작용하여 소결온도가 100°C나 낮아지고 있음을 볼 수 있었다. 그러나 3.0 wt%의 경우와 같이 너무 많이 첨가되었을 경우에는 별로 도움이 되지 않았다. 실용 유전율과 유전손실을 나타낸 Fig. 5를 보면 0.5 wt%의 경우 900, 950, 1000°C의 모든 소결체는 ~15000의 유전율과 ~1%의 유전손실을 나타내며, 이 특성은 MgO 졸을 첨가하지 않은 PBT를 1000°C에서 소결한 경우에 얻는 값과

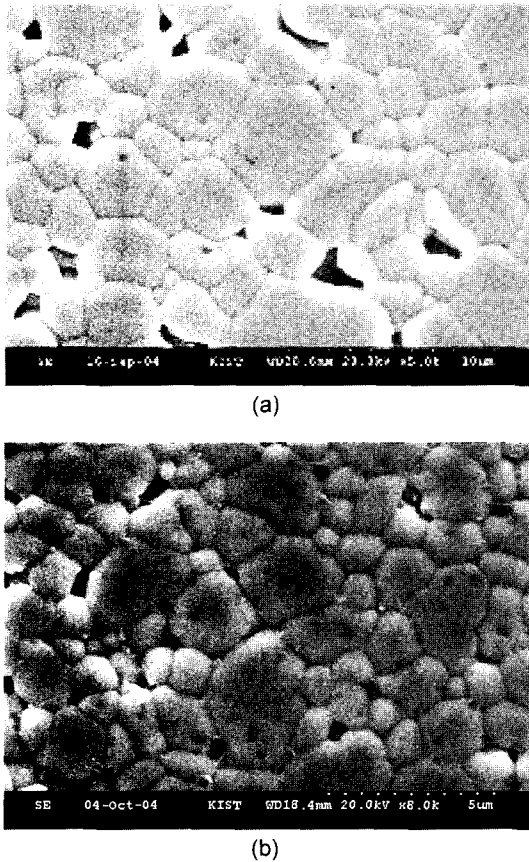


Fig. 6. SEM pictures of thermally etched surface of the PBT sintered at 1000°C for 2 h; (a) without MgO sol and (b) with 1.0 wt% MgO sol.

비슷함을 볼 수 있었다. 1.0 wt%의 경우에는 1000°C 소결체의 경우만 15200의 유전율과 0.9%의 유전손실을 나타내며, 900와 950°C 소결의 경우는 ~13500로 좀 낮은 유전율을 나타내었다. 과잉의 MgO는 소결을 저해하며, 입내에 석출되는 것으로 알려져 있기 때문에 소결을 촉진시킨 MgO 졸이 소결체의 미세구조에 어떤 영향을 미치는가를 보기 위하여, PBT와 1.0 wt%의 1000°C 소결체의 미세구조를 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다. PBT에서는 페로브스카이트 단일상의 형성을 위하여 5 몰% 과잉으로 첨가한 MgO가 입내에 분포되어 있음을 볼 수 있었으며, 이는 이미 보고된 사실과 일치한다. 그러나 5 몰%를 과잉으로 첨가하고 또다시 1.0 wt%의 MgO 졸을 더 첨가한 경우는 MgO가 주로 삼중점과 입경에 분포되어 있음을 볼 수 있었으며, 입성장이 제어되어 PBT의 경우 3~7 µm이던 입크기가 1.0 wt%의 경우 1.8~2.5 µm로 입자 크기가 균일하게 제어되었음을 볼 수 있었다. 입의 크기가 작아졌음은 기계적 강도가 향상될 수 있음을 의미하는 것으로, PBT 분말을 MgO 졸로 표면 개질함으로써, 소결온도를 낮출 수 있으며 이에 더하여 기계적 강도도 향상되었을 것으로 예상되었다.

#### 4. 결 론

MgO 대신  $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 사용하여 고상법으로 제조한 PBT 분말을 MgO 졸로 표면개질하여 소결온도와 유전 특성에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MgO 대신  $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 사용하여 columbite 전구체의 제조 없이 단일 과정의 고상법으로 제조한 분말은 850°C/2 h 열처리로 페로브스카이트 단일상을 나타내었다.

2. 500°C에서 2 h 열처리한 PBT 분말의 표면 개질에 사용한 MgO 졸의 양은 0.5~1.0 wt%가 적합하며, 900°C/2 h 소결로 7.62 g/cm<sup>3</sup>의 소결 밀도, 14800의 실온 유전율과 1.1%의 유전손실을 얻을 수 있었다. 이 값들은 MgO 졸을 첨가하지 않은 PBT를 1000°C에서 2시간 소결한 소결체의 특성과 거의 같았다.

3. MgO 졸을 사용한 경우 과잉의 MgO는 주로 삼중점과 입경에 분포되었으며 비정상 입성장을 크게 억제하여 균일한 미세구조를 나타내었다.

#### REFERENCES

1. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17** 1245-50 (1982).
2. T. R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** [4] 704-11 (1987).
3. H. Park and E. S. Lee, "Reaction Mechanism in the Formation of PMN-PT-BT Solid Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [12] 1443-48 (1994).
4. C.-H. Lu and J.-T. Lee, "Influence of Columbite  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  on the Perovskite Formation and Microstructure of PMN Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** [11] 1122-28 (1995).
5. O. Bouquin, M. Leieune, and J. P. Boilot, "Formation of the Perovskite Phase in the  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [5] 1152-56 (1991).
6. 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] 311-15 (1984).
7. H. 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** [4] 825-32 (1990).
8. P. A. Joy and K. Sreedhar, "Formation of Lead Magnesium Niobate Perovskite from Niobate Precursors Having Varying Magnesium Content," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [3] 770-72 (1997).
9. M. Dambekalne, M. Antonova, M. Kalnberga, A. Kalvane, M. Livinsh, I. Brante, and L. Shebanovs, "The Effect of Technological Factors on the Synthesis of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ," *Ferroelectrics*, **285** 259-64 (2003).
10. M. Koyuncu and S. M. Pilgrim, "Effects of MgO Stoichiometry on the Dielectric and Mechanical Response of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [11] 3075-79 (1999).