

## 2價 및 6價의 첨가제에 따른 PZT 자기의 유전적 성질에 관한 연구

안 영 필 · 이 기 옥  
한양대 무기재료 공학과  
(1982년 3월 9일 접수)

### A Study on the Dielectric Properties of PZT Ceramics with 2 and 6 Valent Additives

Young-Pil Ahn and Ki-Ok Lee

Dept. of Inorganic Material Eng. Han Yang Univ.

(Received March 9, 1982)

#### ABSTRACT

Dielectrics used as capacitor was studied in the system of  $Pb(MgW)_{0.5}O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ . Curie temperatures of  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  and  $Pb(MgW)_{0.5}O_3$  were  $490^\circ C$ ,  $230^\circ C$  and  $390^\circ C$  respectively. When these materials formed solid solution, the more amount of  $Pb(MgW)_{0.5}O_3$  was increased, the more Curie temperature lowered and dielectric constant increased. Higher dielectric constants were measured in the solid solution of which X-Ray diffraction patterns were changed. Especially, Curie temperature and dielectric constant were  $85^\circ C$  and 4159 respectively in the composition of 60  $Pb(MgW)_{0.5}O_3$ -30  $PbTiO_3$ -10 $PbZrO_3$ . Also, in this composition, ferroelectric material with thermal stability was obtained.

#### 1. 서 론

진공관의 발명이후 平滑回路, by pass 등 많은 부분에 受動素子로 사용되는 capacitor는 정전용량은 유전체의 유전율에 비례하므로 높은 정전용량을 얻기 위해서는 유전율이 큰 재료를 사용하는 것이 필요하다.

진공관을 사용할 때 유전체는 파괴전압이 사용전압보다 높아야 하기 때문에 상대적으로 유전체의 크기도 커야 했지만 transistor를 사용하기 시작후 저전압용, 저전력화, 소형화하는 방향으로 개발이 진행되어 왔으며, 작은 크기로 큰 용량의 유전체를 얻기 위하여 유전율이 높은 재료의 개발이 요구되었다.

유전재료에 요구되는 사항은 전력의 손실을 방지하기 위해서 유전율이 높은 재료의 개발이 요구되었다. 유전재료에 요구되는 사항은 전력의 손실을 방지하기 위하여 절연성이 좋아야 하며, 강도가 높아야 하고 유

전율이 높아야 함은 물론 온도 안정성과 주파수 특성이 좋아야 한다.

1951년 American Lava Co.의 Thurnauer와 Deaderick에 의해  $BaO-TiO_2$ 계에서 특수한 유전성질이 나타나고 있음이 암시되었고, Eric Resistor Co.에서 이 재료의 유전율을 측정하여 본결과 유전상수가 1100으로 큰 값을 나타내고 있음을 발견하였다.

반면,  $BaTiO_3$ 는 결정구조가 불안정하여 시간의 경과 온도변화등에 의하여 유전성질이 크게 변하므로, 폭넓은 온도범위에서 유전성질이 안정한 PZT ( $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  solid solution)가 중요한 유전재료 및 압전재료로 등장하게 되었다.

PZT는 Tetragonal 구조와 Rhombohedral 구조의 Morphotropic Phase Boundary가 존재하는 조성근처에서 아주 높은 유전성질을 갖는 것이 밝혀져, 특히 PZT는 소량첨가물에 의해 물리적 성질이 크게 변하므로 점

가물의 영향에 대한 연구가 활발히 진행되었으며(1,2,3) 이와 병행하여 PZT 에 perovskite 형 화합물을 고용시킨 다성분계에 대한 연구도 활발하게 행하여졌다(4,5,6,7)

Hiromu Ouchi 등은(7) PZT 에 perovskite 형 화합물인  $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$  를 고용시킨 삼성분계의 연구에서 Morphotropic Phase Boundary 가 존재하는 조성 근처에서 높은 유전상수를 나타내며  $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$  를 첨가함에 따라서 유전상수가 증가한다고 하였다. 본 연구에서는 Curie 온도가 각각 490°C, 230°C 인  $PbTiO_3$  와  $PbZrO_3$  에 Curie 온도가 39°C 인  $Pb(MgW)_0.5O_3$  를 고용시킴으로써 유전성질을 향상시키며, 동시에 온도 변화에 따른 유전율의 변화가 적은 안정된 재료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 사용시약 및 원료조한

본 실험에서는 일급이상 화학시약을 사용하였으며, 그 순도 및 제조회사는 Table 1 과 같다. 이들 시약을 Fig. 1 과 같이 성분계의 점을 택하여 각 화학조성에 맞게 화학칭량을 사용하여 10<sup>-2</sup>g 까지 정량하였다.

2-2. 혼합 및 하소

Table 2 의 Batch composition 에 맞게 칭량하여 조합한 시료를 자동 agate mortar 에서 5 시간 혼합한후 유압 press 를 사용 400kg/cm<sup>2</sup> 압력하에 tablet 로 성형 후 자체 도가니를 덮어 로내에서 850°C 로 2hr 동안 하소하였다.

2-3. 분쇄 및 성형

하소한 분말을 자동 agate mortar 에서 3시간동안 분쇄한 후 여기에 binder 로 5%의 PVA 수용액 1wt% 를 가하여 잘 혼합한 후 지름 13mm, 두께 2mm 가 되도록 유압 Press 를 사용하여 700kg/cm<sup>2</sup> 의 압력으로 기압 성형하고 건조기에서 110±5°C 로 25hr 건조하였다.

Table 1. The Kinds of Raw Material

Raw Material	Purity(%)	Major Impurity	Company
PbO	98.5	Cl,Cu, Fe	Kanto chem Co.
TiO <sub>2</sub>	99.5	Cl,Pb	Kanto chem. Co.
ZrO <sub>2</sub>	Extra pure		Wako pure chem. Co.
MgO <sub>2</sub>	98	Cl,Pb,Fe	Sh-makuyu's pure chem. Co.
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Extra pure		Hayashi pure chem. Co.

Table 2. Batch Composition

Sample No.	Batch Composition (mole %)		
	Pb(Mg <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>
1	20	60	20
2	20	50	30
3	20	40	40
4	20	30	50
5	30	60	10
6	30	50	20
7	30	40	30
8	30	30	40
9	30	20	50
10	40	50	10
11	40	40	20
12	40	30	30
13	40	20	40
14	40	10	50
15	50	40	10
16	50	30	20
17	50	20	30
18	50	10	40
19	60	30	10
20	60	20	20
21	60	10	30

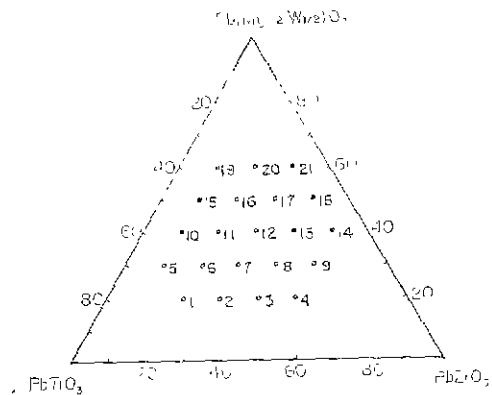


Fig. 1. Triaxial diagram of sample.

2-4. 소 성

전조된 성형시편은 Fig. 2 와 같은 Crucible 속에 넣고 SiC 전기로에서 250°C/hr 의 온도상승속도로 각 조성의 시료로 1100°C, 2hr 소성하였다. 1120°C 에서 소성한 시편은 많은 조성에서 Melting 이 발생하여 본 실험에서는 1100°C 만을 택하였다. 소성한 시편의 흡수율을 측정하여 본 결과 흡수율은 보이지 않았다.

Table 3. Dielectric constant, dissipation factor and Curie temp.

Sample No.	Dielectric constant at 1kc	Dissipation factor (%) at 1kc	Curie temp. (°C)
1	663	5.5	295
2	910	1.85	235
3	1591	1.9	215
4	844	1.8	190
5	555	5.7	235
6	1269	1.9	215
7	1920	0.7	205
8	1601	0.9	140
9	1332	0.31	110
10	1165	1.95	230
11	1468	0.6	200
12	2624	0.5	125
13	1628	1.8	135
14	498	1.07	170
15	1390	0.3	180
16	2690	1.1	110
17	1990	1.6	130
18	573	1.3	155
19	4159	0.5	85
20	2346	0.6	115
21	614	0.57	140

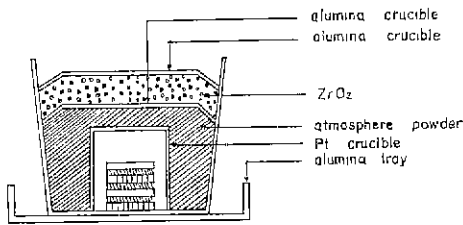


Fig. 2. Physical arrangement for atmosphere sintering.

2-5. 전기적 특성의 측정 및 X선 회절분석

소성시편의 양면을 SiC 연마재를 사용하여 갈 연마하고 증류수로 씻은후 micrometer 로 직경과 두께를 측정후 Silver paste 를 발라 Pot furnace 에서 750°C로 가열하여 전극을 부착한 후 산화된 Ag 표면을 abrasive paper 로 제거한 후 절연체를 이용 lead wire 를 압착로 내에 넣고 Capacitance bridge 를 이용하여 주파수 1kHz 로 정전용량 및 Dissipation factor 를 측정하였다. 측정온도는 20°C 에서부터 20°C 간격으로 측정했고 Curie 온도 부근에선 5°C 간격으로 측정했다. 이때

큰 차이는 없으나 1100°C 에서 소성한 시료가 가장 높은 유전율을 보였으며 Table 3 은 1100°C 에서 소성한 모든 시편의 유전율과 Dissipation factor, 그리고 Curie 온도등을 보여주고 있다. 또한 상변화를 알아보기 위하여 1100°C 로 소결된 시편을 분쇄한후 일본 Shimodzu 社製 X-ray diffractometer 를 사용하여 CuKα (Ni.filter), 30KV 15mA, Scanning speed 4 degrees/min, full scale 1000 cps 로 X선 회절분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Pb(MgW)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> 를 20mole% 로 고정시키고 PbTiO<sub>3</sub> 와 PbZrO<sub>3</sub> 의 mole% 를 변화시킨 Sample No.1,2,3, 4 의 온도변화에 따른 유전상수 변화는 Fig. 3 과 같다. Fig. 3 에 의하면 상온에서의 유전상수는 No. 3 까지는 PbZrO<sub>3</sub> 양이 증가할수록 증가하고 있으며 No. 3 의 유전상수가 1591 이었고 No. 4 는 감소하고 있다.

No. 1,2 는 Cuire 온도가 각각 295°C, 235°C 로 비교적 높은 온도를 보이며 유전상수는 Curie 온도 부근까지 거의 밑하지 않는다. No. 3,4 는 온도 변화에 따른 유전상수 변화가 약간 큰 경향을 보이며, Curie 온도는 1에서 4로 갈수록 낮아지고 있는데 이는 PbZrO<sub>3</sub> 가 영향을 미치기 때문인 것으로 보인다.

Pb(MgW)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> 를 30mole% 로 고정시키고 PbTiO<sub>3</sub> 와 PbZrO<sub>3</sub> 의 mole% 를 변화시킨 Sample No.5,6,7,8,9 의 온도변화에 따른 유전상수변화는 Fig.4 와 같다. Fig.4 에서 PbZrO<sub>3</sub> 의 양이 30mole % 까지는 상온에서의 유전상수가 증가하고 있으며 No.7 에서 1920 으로 가장 높게 나타났으며 No. 8,9 는 No. 7 보다 감소하고 있다.

No. 5 는 온도변화에 따른 유전율의 변화가 적으며 No. 6,7 은 유전율 변화가 약간 크기는 하나 비교적 안정하다. 이들의 Curie 온도는 Sample No. 5 에서 9로

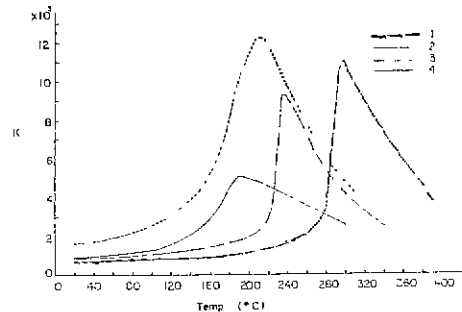


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant for sample No.1,2,3 and 4. sintered at 1100°C

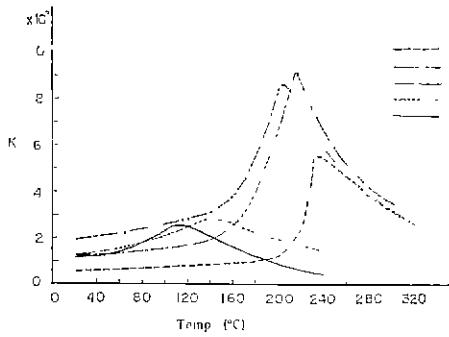


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant for sample No. 5, 6, 7, 8, and 9. sintered at 1100°C

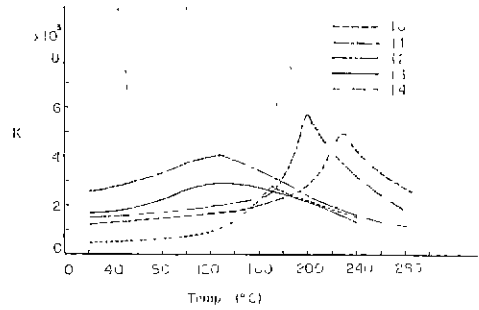


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant for sample No. 10, 11, 12, 13, and 14. sintered at 1100°C

갈수록 전반적으로 낮아지고 있는데 이는  $Pb(MgW)_{1/2}O_3$ 의 영향보다는  $PbZrO_3$ 의 영향이 크기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는  $Pb(MgW)_{1/2}O_3$ 를 40mole%트 고정시킨 Sample No.10,11,12,13,14,의 온도변화에 따른 유전상수의 변화를 보여주고 있다. 상온에서 No. 12는 유전상수가 그 중에서 2624로 가장 높게 나타나고 있으며 온도변화에 따른 유전상수의 변화는 No.12,13을 제외하고는 전반적으로 안정하게 나타난다. No.12,13은 온도상승에 따라 유전상수가 크게 증가하고 있는데 이는 Curie 온도의 저하에 기인한 것으로 생각된다. 또한 이때의 Curie 온도는 No. 12까지 지하하여 가장 낮은 값을 보이고 다시 증가하고 있다.

$Pb(MgW)_{1/2}O_3$ 를 50mole% 고정시키고  $PbTiO_3$ 와  $PbZrO_3$ 의 mole%를 변화시킨 Sample No. 16, 17, 18,의 온도변화에 따른 유전상수의 변화는 Fig. 6과 같다. Fig. 6에 의하면 상온에서의 유전상수는 No. 16이 2690으로 가장 높았으며 온도변화에 따른 유전상수의 변화는 전반적으로 완만하고 특활 Curie 온도 부근에서는 유전상수의 변화가 작게 나타나고 있으며 Curie 온도는 No. 16까지 감소하여 가장 낮은 값을 보이고 다시 증가하고 있다.

Sample No.19,20,21의 유전상수 변화는 Fig. 7과 같다. No. 19의 유전상수가 4159로 전조성중에서 가장 높은 값을 나타내고 있으며 온도변화에 따른 유전율의 변화는 조성 모두가 전반적으로 안정하며 Curie 온도는 No.19가 가장 낮은 온도 (85°C)를 보이고 다시 증가하고 있다. 위에서 얻은 결과를 종합하여 보면 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 보면  $Pb(MgW)_{0.5}O_3$ 의 양이 같을 때 각각 No. 3,7,12,16,19가 가장 높게 나타나고 있으며 또한 Curie 온도도  $Pb(MgW)_{1/2}O_3$  양이 증가할 수

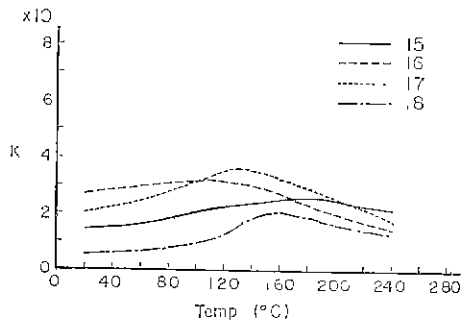


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant for sample No. 15, 16, 17, and 18. sintered at 1100°C

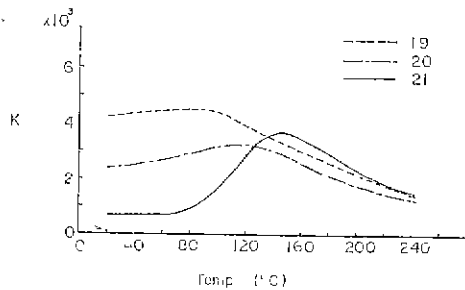


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant for sample No. 19, 20 and 21. sintered at 1100°C

록 저하하고 있으나  $Pb(MgW)_{1/2}O_3$ 의 양이 30mole%까지는  $PbZrO_3$ 의 양이 증가함에 따라 지하하고 있고  $Pb(MgW)_{1/2}O_3$ 가 그 이상이 있을 때는 각각 No. 12, 6,19가 가장 낮은 값을 보이고 있음을 알 수 있다.

$Pb(Co_{1/3} Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$  3 성분계와  $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$  3 성분계에서

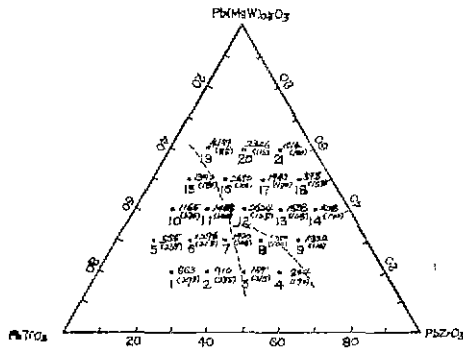
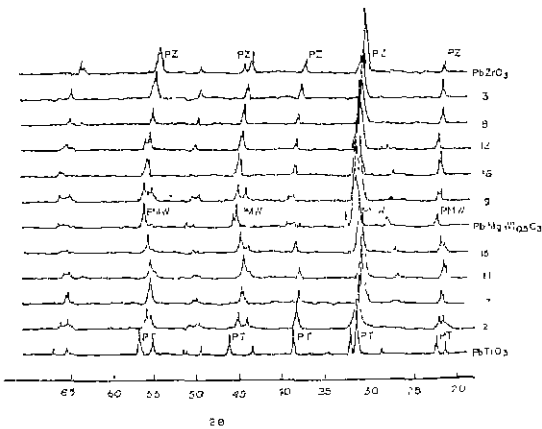
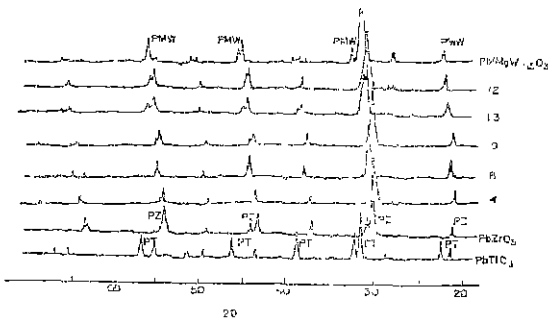


Fig. 8. Phase diagram according to dielectric constant and X-ray diffraction patterns.



PZ: PbZrO<sub>3</sub>, PT: PbTiO<sub>3</sub>, PMW: Pb(MgW)<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>  
Fig. 9. X-ray diffraction patterns of samples,



PZ: PbZrO<sub>3</sub>, PT: PbTiO<sub>3</sub>, PMW: Pb(MgW)<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>  
Fig. 10. X-ray diffraction patterns of samples.

Tetragonal, Rhombohedral, Pseudocubic 이 존재하며 이 3相이 변화하는 부근에서 morphotropic phase

boundary가 존재하며 curie point가 낮아지며 유전성질 및 압전성질이 좋음을 볼때<sup>(47)</sup> Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> 3성분계에서도 MPB가 존재할 것을 예상하여 전통적 X선 회절 방식으로 추적하였다. X선 Pattern이 변화되고 있는 조성을 모아본 결과 Fig.9와 같이 PbTiO<sub>3</sub>에서 Pb(MgW)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>쪽으로 X선 pattern이 변화해가고 있음을 알 수 있다. 격자상수는 No. 2에서 a=4.00, c=4.092 (c/a=1.023) No 7에서 a=4.036, c=4.042 (c/a=1.001) No.11에서 a=4.010 c=4.073 (c/a=1.010) No. 15에서 a=3.983 c=4.006 (c/a=1.006) 으로 tetragonal 구조를 갖고 있는 것으로 생각된다. Fig. 10에서 보던 No. 4,8이 같은 X선 pattern으로 비슷한 경향을 보이며 9에서 12까지는 Pb(MgW)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>로 변화해감을 알 수 있는데 이는 No. 4,8이 Rhombohedral로 나머지는 orthorhombically distorted perovskite structure로 diffuse phase transition을 하고 있음을 나타낸다. 따라서 X선 회절 분석결과 Fig. 8과 같은 boundary가 점선으로 표시된 영역에서 존재하며 이 근처 조성에서 curie Point도 낮아지며 유전 상수도 비교적 높은 값을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

1) 상온에서는 60Pb(MgW)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>-30PbTiO<sub>3</sub>-10PbZrO<sub>3</sub> 조성에서 유전상수가 4159로 가장 높았으며, dissipation factor도 0.5로 상당히 낮고, 온도변화에 따른 유전상수의 변화도 비교적 안정하였다.

2) Curie Temperature는 Pb(MgW)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가할 수록 낮아지고 있으며 상온에서의 유전상수는 Pb(MgW)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가할 수록 전반적으로 커지고 있으며 morphotropic Phase boundary 부근에서 가장 높게 나타났다.

#### 參 考 文 獻

1. Frank Kulcsar, "Electromechanical properties of lead titanate zirconate ceramics modified with certain three or five valence additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7) 343-349 (1959)
2. Frank Kulcsar, "Electromechanical properties of lead titanate zirconatecalcium or strontium", *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (1) 49-51 (1959).
3. Takuro Ikeda and Tatsuya Okane, "Piezoelectric ceramics of Pb (Zr-Ti)O<sub>3</sub> modified by A<sup>+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>3</sub> or A<sup>2+</sup>B<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>", *Japan. J. Appl. Phys.*, **3** (2) 63-71 (1964)

4. Toshiyuki Kudo, Takchito Yazaki, Fumio Naito, and Shoji Sugaya, "Dielectric and piezoelectric properties of Pb  $[\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ -PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> solid solution ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (6) 326-328 (1970)
5. T. Ikeda, "Studies on the (Ba, Pb) (Ti, Zr) O<sub>3</sub> system", *J. Phys. Soc. Japan*, **14** (2) 168-74 (1959)
6. Takuro Ikeda and Tatsuya Okano, "Piezoelectric ceramics of Pb (Zr-Ti)O<sub>3</sub> modified by A<sup>+</sup>B<sup>+5</sup>O<sub>3</sub> or A<sup>+3</sup>B<sup>+3</sup>O<sub>3</sub>", *Japan J. Appl. Phys.*, **3** (2) 63-71 (1964)
7. Hiromu Ouchi, Katsuo Nagano and Shigeru Hayakawa, "Piezoelectric properties of Pb (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> solid solution ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (12) 630-635 (1965)
8. S. Nomura, S.J. Jang, L.E. Cross, and R.E. Newnham, "Structure and Dielectric Properties of Materials in the Solid Solution System Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>: Pb(W<sub>1/2</sub>Mg<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (6) 485-488 (1979).