

Preparation of 0.9PMN-0.1PT ceramics by sol-gel process

Seog-Joo Yon[†], Jong-Hum Kim and Tae-Seog Ko

Department of Ceramic Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received October 24, 2000)

Abstract The preparation of 0.9PMN-0.1PT ceramics by the metal alkoxide method and the effect of excess $Mg(OC_2H_5)_2$, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ are reported. The excess $Mg(OC_2H_5)_2$ addition significantly affects the rate of perovskite phase formation in 0.9PMN-0.1PT ceramics. The sample by addition of 5 wt% excess $Mg(OC_2H_5)_2$ sintered at 1150°C for 1 hr obtained perovskite single phase and showed 98 % of the theoretical density. The dielectric constant of the pellets sintered at 1150°C was increased by the addition of 5 wt% excess $Mg(OC_2H_5)_2$ and had a maximum value of 15000 at 1 kHz.

Key words 0.9PMN-0.1PT ceramics, Metal alkoxide method, Perovskite, Dielectric constant

졸-겔법에 의한 0.9PMN-0.1PT 소결체의 제조

연석주[†], 김종흠, 고태석

동신대학교 세라믹공학과, 나주, 520-714

(2000년 10월 24일 접수)

요약 본 연구에서는 금속 알콕시드를 이용하여 0.9PMN-0.1PT 소결체를 제조하는데 있어 과량으로 첨가되는 $Mg(OC_2H_5)_2$, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 등이 페로브스카이트 상의 생성량과 소결 밀도, 유전 상수 등에 미치는 영향을 검토하였다. 졸-겔법으로 0.9PMN-0.1PT 세라믹을 제조함에 있어 $Mg(OC_2H_5)_2$ 를 과량 첨가하는 경우 페로브스카이트 상의 생성율을 증가시키는 효과가 나타났다. 0.9PMN-0.1PT 조성에 $Mg(OC_2H_5)_2$ 를 5 wt% 과잉 첨가한 시편을 1,150°C에서 1시간 소결한 경우 페로브스카이트 단일상을 얻었으며 이 때의 밀도는 이론 밀도의 98 %인 것으로 확인되었다. 1,150°C에서 1시간 유지하여 소결한 시편의 유전 상수는 $Mg(OC_2H_5)_2$ 를 5 wt% 과잉 첨가한 경우 증가하였으며, 주파수 1 kHz에서 최대 유전 상수는 15,000의 값을 가졌다.

1. 서론

$Pb(B_1, B_2)O_3$ 계 복합 perovskite 결정 구조를 갖는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 PMN) 완화형 강유전체로서 높은 유전 상수와 상온 근처에서 넓은 상전이 온도 영역을 갖으며, 비교적 저온에서 소결할 수 있다는 잇점 때문에 전계 액추에이터, piezoelectric transducer, 적층세라믹 유전체의 내부 전극 문제를 해결할 수 있는 재료로서 많은 연구가 이루어져 왔다[1-3].

PMN에 $PbTiO_3$ (이하 PT)를 첨가하면 유전상수와 Curie 온도가 증가하는 등의 유전 특성이 향상된다[4]. PMN-PT계는 10^4 이상의 높은 유전상수값과 비교적 낮은 소결온도와 조성의 변화에 따른 Curie 온도의 조절 등의 장점을 가지고 있어서 적층 세라믹 유전체로서 가장 유

용한 것으로 알려졌다[5].

그러나 PMN 제조에 있어서 유전율을 현저히 저하시키는 pyrochlore상의 생성을 배제하기가 어렵기 때문에 페로브스카이트 단일상을 얻기 위한 여러 가지 합성 방법이 보고되었다[6-8].

그 중에도 금속 알콕시드를 이용한 졸-겔법으로 합성하여 소결하면 고상반응법보다 상대적으로 저온 소결이 가능하며 고순도의 균질한 상을 얻을 수 있다[9, 10]. 그러나 졸-겔법으로 PMN을 합성하는 경우에도 pyrochlore 상의 생성을 피하기는 어려운 것[11]으로 알려져 있지만 전보[12]에서 MgO 성분을 과잉 첨가하여 페로브스카이트 단일상의 분말을 합성할 수 있었다.

본 연구에서는 페로브스카이트상의 생성을 증가시키기 위하여 MgO와 PbO의 성분을 과량으로 첨가하여 졸-겔법으로 합성된 PMN-PT 분말을 적절한 온도에서 소결하여 첨가량의 변화에 따른 소결체의 결정상과 생성량, 밀도, 유전상수, 미세구조 등의 특성을 조사하였다.

[†]Corresponding author
Tel: +82-61-330-3181
Fax: +82-61-330-2909
E-mail: sjyon@white.dongshinu.ac.kr

2. 실험 방법

2.1. 분말의 합성과 소결체의 제조

졸-겔법에 의한 PMN-PT 분말의 합성은 전보[12]와 같이 하였다. 0.9PMN-0.1PT 기본조성에 페로브스카이트 단일상의 생성을 증가시키기 위하여 $Mg(OC_2H_5)_2$ 와 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 를 소정의 양보다 각각 2.5, 5, 10, 15 wt% 과잉 첨가하여 분말을 합성하였으며 850°C에서 4시간 하소하였다.

이 분말을 $1,500 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력을 가하여 직경 10 mm, 두께 1.5 mm가 되도록 성형한 후 50,000 psi의 압력에서 CIP(Cold Isostatic Press)를 행하였다. 시편의 소결은 백금도가니 내에서 $PbZrO_3$ 분말을 이용하여 분위기 소결하였다. 이때 승온속도는 3°C/min 으로 하여 소결온도와 유지시간을 변화시켜서 첨가량 변화에 따라 결정상과 페로브스카이트상의 생성량, 겔보기 밀도 등을 확인하여 적절한 소결온도 조건을 찾고자 하였다.

2.2. 분석 및 측정

각 소결온도 조건에서 하소한 소결체의 결정상과 페로브스카이트 상의 생성정도를 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 하였다. 소결체의 겔보기 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다.

소결체의 표면에 전극재료로서 Ag paste를 바르고 590°C 에서 15분간 열처리하여 유전율을 측정하였다. 이때 주파수를 1 kHz로 하고 온도 변화에 따른 유전 상수를 구하였다.

소결체의 미세구조는 표면을 연마하고 1% HF와 5% HCl의 혼합 용액으로 에칭한 후 주사 전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X선 회절분석

Fig. 1은 0.9PMN-0.1PT 조성에 $Mg(OC_2H_5)_2$ 를 5 wt% 과잉 첨가하여 하소한 합성 분말을 성형하여 소결한 시편의 소결 온도의 변화에 따른 결정상의 변화를 X선 회절 분석한 결과이다. $1,050^\circ\text{C}$ 에서 1시간 유지하여 소결한 시편은 pyrochlore상이 존재하였으며 소결 온도를 $1,100^\circ\text{C}$ 로 높인 경우 pyrochlore 결정상이 감소하여 $1,150^\circ\text{C}$ 에서 소결한 경우 페로브스카이트 단일상으로 이루어졌음을 알 수 있었다. 이후 최적의 소결온도로 여겨지는 $1,150^\circ\text{C}$ 에서 1시간 유지하여 소결체를 제조하였다.

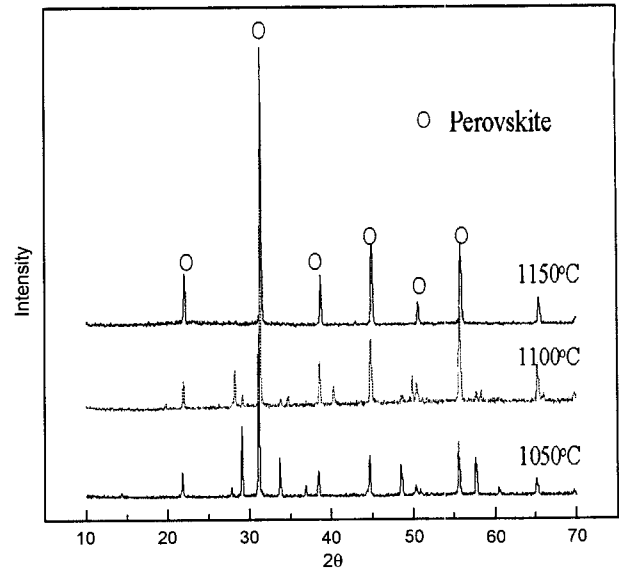


Fig. 1. XRD patterns of 0.9PMN-0.1PT ceramics sintered at various temperature for 1 hr with excess 5 wt% $Mg(OC_2H_5)_2$.

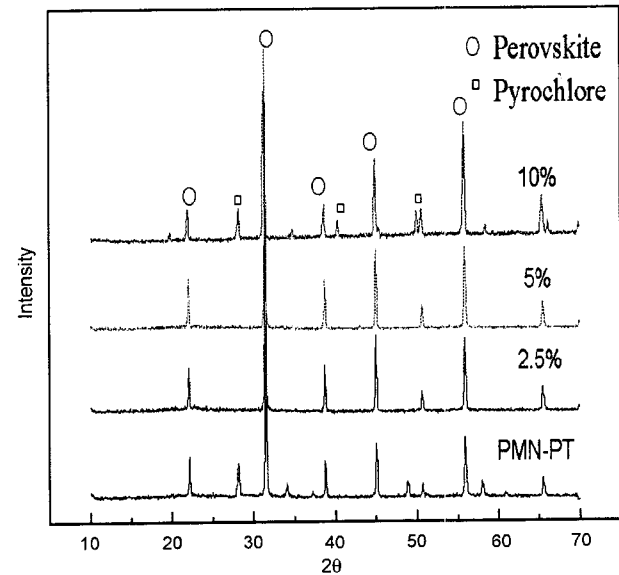


Fig. 2. XRD patterns of 0.9PMN-0.1PT ceramics sintered at $1,150^\circ\text{C}$ for 1 hr with excess $Mg(OC_2H_5)_2$ contents.

Fig. 2는 $Mg(OC_2H_5)_2$ 의 첨가량을 변화시켜 합성한 분말을 소결한 시편의 X선 회절 분석 결과이다. $Mg(OC_2H_5)_2$ 를 첨가하지 않은 시편은 pyrochlore상이 존재하고 있었으나 2.5 wt%와 5 wt% 과잉 첨가한 시편은 페로브스카이트 단일상으로 나타났다. 그러나 첨가량이 10 wt%인 경우에는 pyrochlore상이 존재하고 있다. 이는 전보의 합성 분말의 결과와 매우 유사하며 소결체의 경우에도 합성 분말의 결정상이 매우 중요함을 시사하는 것이다.

Fig. 3은 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 의 첨가량을 변화시켜 합성한 분말을 소결한 시편의 X선 회절 분석 결과이다. 이 경우도 하소한 분말의 경우와 같은 경향을 나타내고

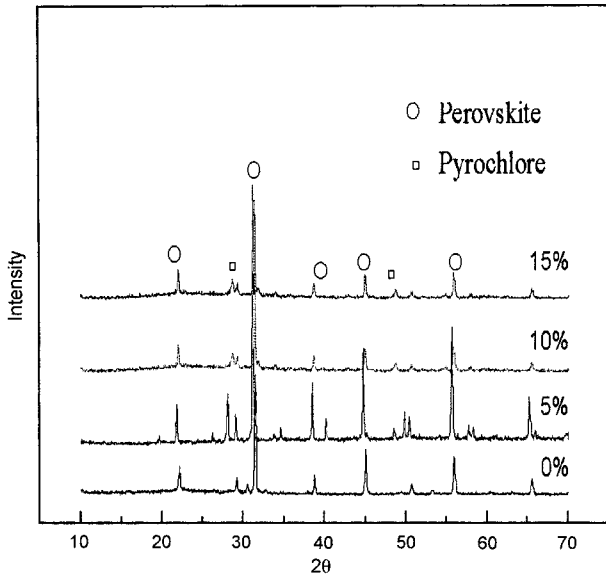


Fig. 3. XRD patterns of 0.9PMN-0.1PT ceramics sintered at 1,150°C for 1 hr with excess $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contents.

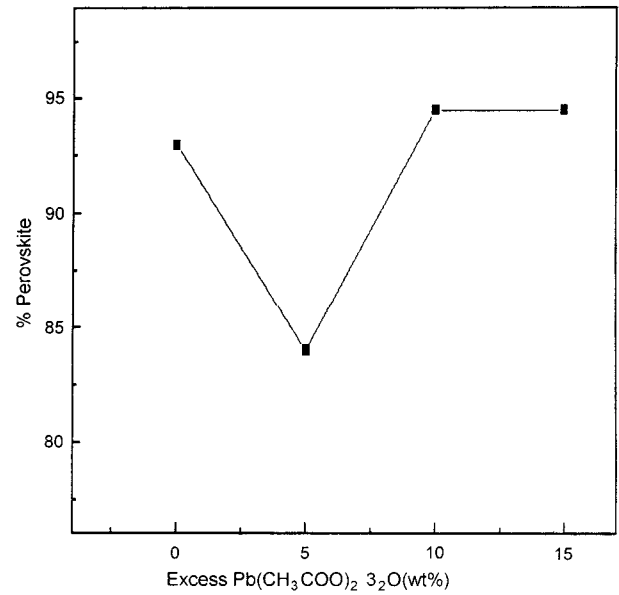


Fig. 5. Plot of percent perovskite as a function of excess $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contents for the 0.9PMN-0.1PT ceramics sintered at 1,150°C for 1 hr.

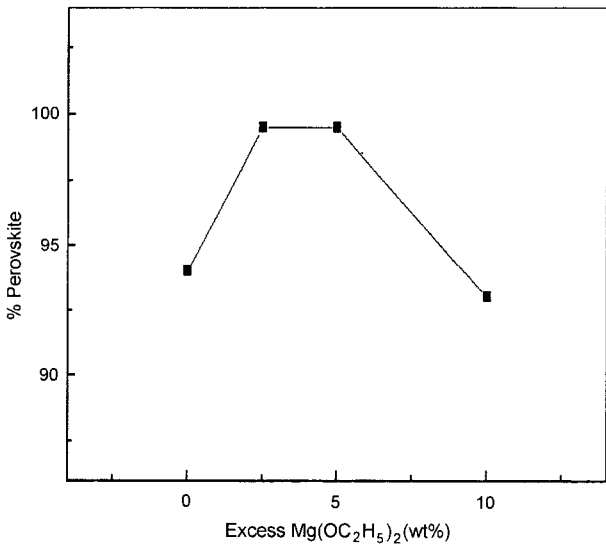


Fig. 4. Plot of percent perovskite as a function of excess $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ contents for the 0.9PMN-0.1PT ceramics sintered at 1,150°C for 1 hr.

있었다. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 5 wt% 첨가된 경우 첨가하지 않은 시료에 비해 pyrochlore상이 증가하였으며 10 wt%, 15 wt% 첨가한 시료에서는 pyrochlore상이 약간 감소되었으며 PbO 의 상도 거의 사라졌다.

Fig. 4는 과잉의 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 첨가에 따른 소결 시편의 페로브스카이트상의 상대적인 생성 정도를 나타낸 것이다. $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 를 첨가하지 않은 시편은 페로브스카이트 결정상의 분율이 93% 정도였으며 2.5 wt% 첨가한 경우 98%, 5 wt% 첨가한 경우 상대량이 증가하여 거의 페로브스카이트 단일상으로 나타났다. 그러나 10 wt% 첨가한 경우 오히려 91%로 감소하였다.

Fig. 5는 과잉의 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 첨가에 따른 소결 시편의 페로브스카이트상의 상대적인 생성 분율을 나타낸 것으로 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 5 wt% 첨가한 시편은 84%의 생성량을 보이고 있으며, 10 wt% 이상 첨가된 시편의 경우는 95% 정도의 생성 분율을 갖는 것으로 나타났다.

졸-겔법에 있어서도 MgO 성분의 첨가 효과는 고상반응의 경우와 같이 pyrochlore상을 페로브스카이트 결정상으로 전이시키는 효과가 있는 것으로 나타났다. 또한 PMN계 보다 0.9PMN-0.1PT계가 MgO 성분의 첨가 효과가 더 좋게 나타났는데 이것은 PT가 들어감에 따라 페로브스카이트상이 더 안정되기 때문이라고 판단된다. 그러나 PbO 성분의 첨가 효과는 그다지 크게 나타나지는 않았다.

3.2. 소결 밀도

하소된 합성 분말을 $1,500 \text{ kg/cm}^2$ 로 가압 성형하여 성형 소지의 밀도를 계산한 결과 상대 밀도로 약 65% 정도 되었으며 CIP를 행한 후에는 약 73% 정도의 소지 밀도를 나타냈다. 이는 일반적인 고상반응으로 얻어진 분말에 비해 상당히 높은 값으로서 졸-겔법으로 분말을 합성하는 경우 성형성이 우수해지는 것을 알 수 있다. 따라서 소결 후 수축이 적고 소결성도 좋아지리라고 판단되었다.

Fig. 6은 0.9PMN-0.1PT 소결체의 소결 온도의 변화에 따른 상대 밀도를 나타낸 것이다. 1,150°C에서 1시간 소결한 시편의 경우 96% 이상의 상대 밀도를 갖는 것

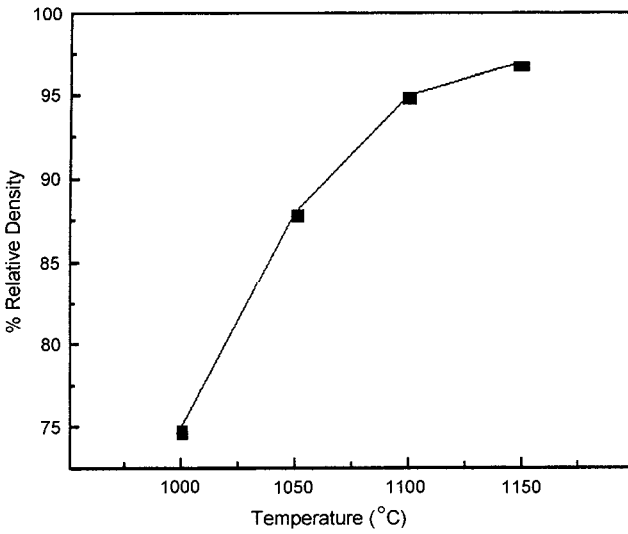


Fig. 6. Plot of relative (%) density as a function of sintering temperature for 0.9PMN-0.1PT ceramics.

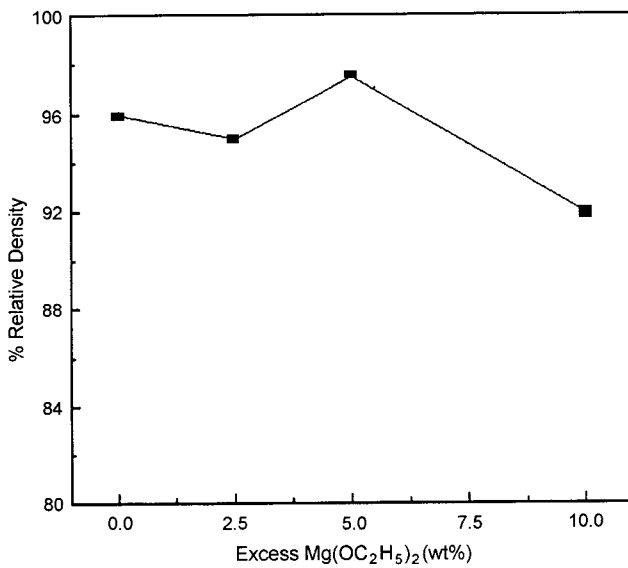


Fig. 7. Plot of relative (%) density as a function of excess Mg(OC₂H₅)₂ contents for 0.9PMN-0.1PT ceramics sintered at 1,150°C for 1 hr.

으로 나타났다.

Fig. 7은 과잉의 Mg(OC₂H₅)₂를 첨가한 소결체를 1,150°C에서 1시간 소결하여 첨가량의 변화에 따른 상대 밀도를 나타낸 것이다. Mg(OC₂H₅)₂가 5 wt% 첨가된 시편에서 98% 이상의 상대 밀도 값을 얻을 수 있었다.

Fig. 8은 과잉의 Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O를 첨가한 소결체를 1,150°C에서 1시간 소결하여 첨가량의 변화에 따른 상대 밀도를 나타낸 것이다. Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O가 첨가되는 경우 상대 밀도는 약간 떨어지다가 15 wt% 첨가된 시편에서는 96% 이상의 상대 밀도 값을 얻을 수 있었다.

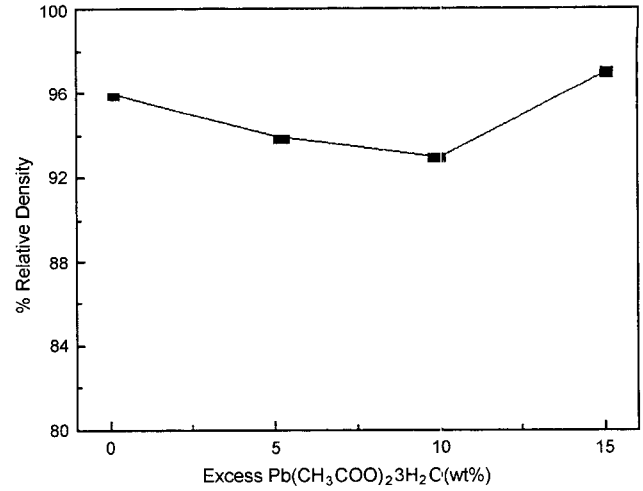


Fig. 8. Plot of relative (%) density as a function of excess Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O contents for 0.9PMN-0.1PT ceramics sintered at 1,150°C for 1 hr.

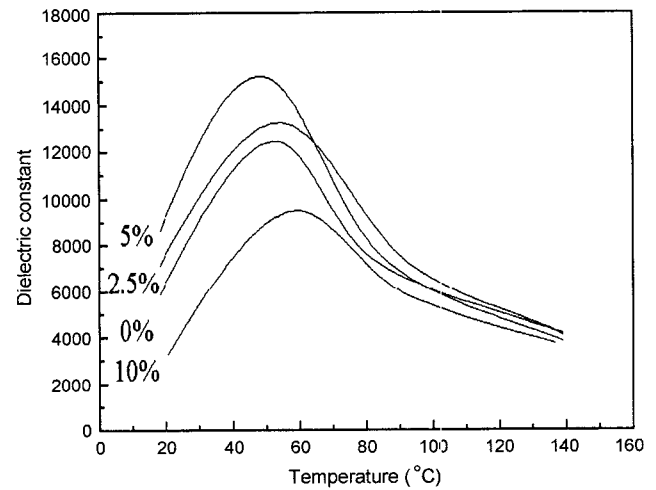


Fig. 9. Dielectric constant change of 0.9PMN-0.1PT ceramics sintered at 1,150°C for 1 hr with excess Mg(OC₂H₅)₂ contents.

3.3. 유전 특성

Fig. 9는 0.9PMN-0.1PT 조성에 Mg(OC₂H₅)₂를 과잉 첨가한 시편의 첨가량 변화에 따른 유전 상수를 측정된 결과이다. 첨가량이 증가함에 따라 유전 상수가 증가하여 5 wt% 첨가된 시편의 경우 유전상수는 15,000으로 나타났다. 그러나 10 wt% 첨가한 경우에는 오히려 낮아졌다. 이는 X-선 회절분석 결과에 따른 페로브스카이트 결정상의 생성량과 소결 밀도 측정 결과와도 일치된다. Curie 온도의 변화는 2.5 wt% 첨가까지는 52°C로 나타났고 5 wt%인 경우 48°C로 낮아졌다가 10 wt%의 경우는 55°C로 높아졌다.

Fig. 10은 Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O를 과잉 첨가한 시편의 첨가량 변화에 따른 유전 상수를 측정된 결과이다. 10 wt%

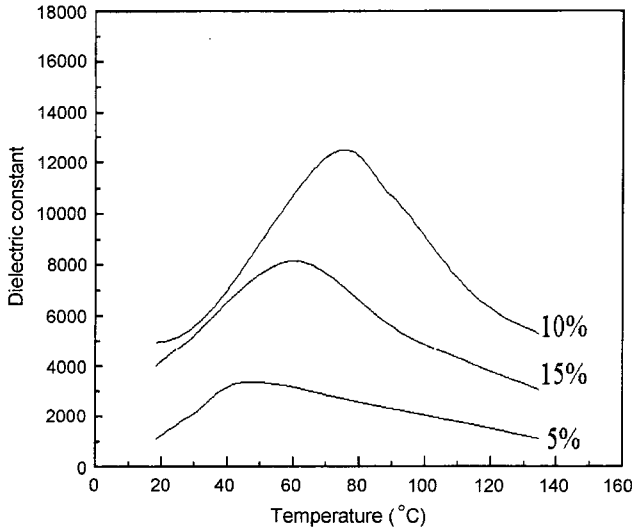


Fig. 10. Dielectric constant change of 0.9PMN-0.1PT ceramics sintered at 1,150°C for 1 hr with excess $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contents.

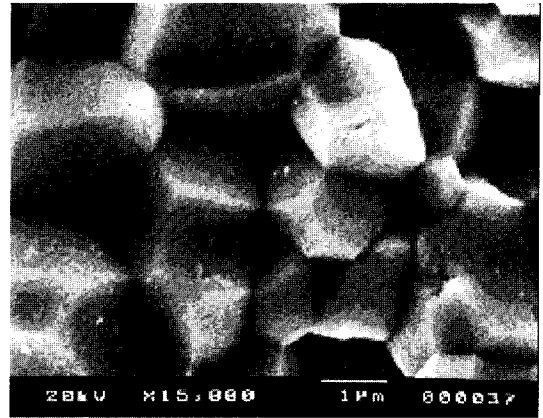
첨가된 시편이 가장 높은 유전 상수값인 12,500으로 나타났으며 이때 Curie 온도는 76°C이었다.

3.4. 미세구조 관찰

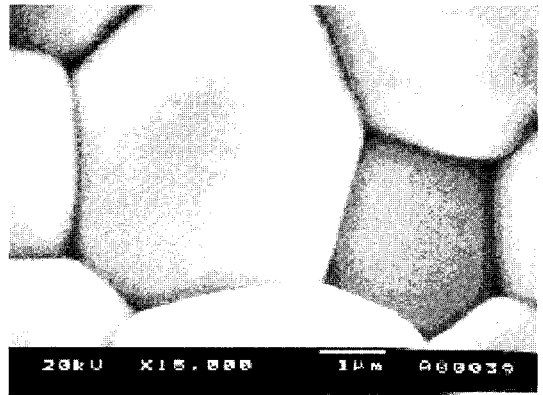
Fig. 11는 0.9PMN-0.1PT 조성에 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 를 과잉 첨가한 소결체의 미세구조를 관찰한 사진이다. (a)는 2.5 wt% 첨가하여 1,150°C에서 소결된 시편으로 결정 입자의 크기는 2~3 μm 정도였으며 치밀하게 소결되었다. (b)는 5 wt% 첨가하여 1,150°C에서 소결된 시편으로 결정 입자의 크기가 4~5 μm 정도였으며, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 를 첨가함에 따라 결정상의 크기가 증가하고 더욱 치밀하게 소결되었다. (c)는 5 wt% 첨가하여 1,100°C에서 소결된 시편인 경우로서 결정상의 크기가 약 2 μm 정도로 확인되었다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 결정상의 크기가 증가하고 있음을 보여주며 유전 상수의 측정 결과와 비교하여 MgO를 첨가하여 결정상의 크기가 증가하면 유전 상수가 증가한다는 보고[13]와도 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

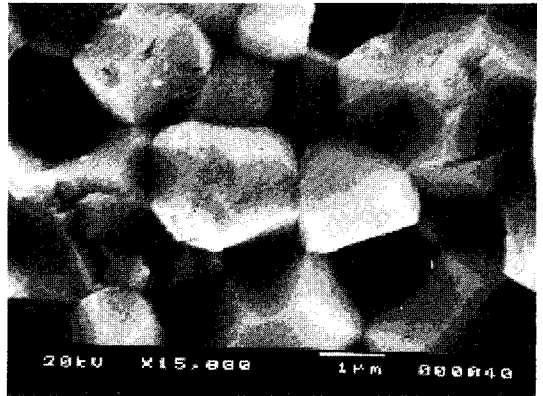
졸-겔법으로 0.9PMN-0.1PT계의 조성에 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 와 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 과잉 첨가하여 분말을 합성하고 소결한 결과 1150°C에서 1시간 유지한 소결체가 페로브스카이트의 생성량과 소결 밀도가 가장 좋은 것으로 나타났으며, 그 중에도 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 가 5 wt% 첨가된 시편에서 98% 이상의 상대밀도를 갖는 페로브스카이트



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. SEM photographs of 0.9PMN-0.1PT ceramics. (a) excess 2.5 wt% $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ sintered at 1,150°C, (b) excess 5 wt% $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ sintered at 1,150°C, (c) excess 5 wt% $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ sintered at 1,100°C.

단일상을 얻을 수 있었다.

소결체의 유전 상수는 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 를 과잉 첨가한 경우 첨가량이 5 wt%까지 유전상수가 증가하여 최대 15,000인 것으로 측정되었으며 Curie 온도는 48°C였다. 또한 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 과잉 첨가한 경우 유전 상수는 10 wt% 첨가하였을 때 가장 높아서 12,500이었다. 이때 Curie 온도도 증가하여 76°C로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국과학재단 특정기초 연구비(과제번호: 95-0300-18-01-3) 지원의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고 문헌

- [1] M. Lejeune and J.P. Boilot, Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskites: $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and $Pb(FeNb)O$, *Ceram. Int.* 8(3) (1982) 99.
- [2] M. Lejeune and J.P. Boilot, Influence of Ceramic Processing on Dielectric Properties of Perovskite Type Compound: $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, *Ceram. Int.* 9(4) (1983) 119.
- [3] H.C. Wang and W.A. Schilze, The Roll of Excess Magnesium Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate, *J. Am. Ceram. Soc.* 73(4) (1990) 825.
- [4] J.P. Guha and H.Y. Andersom, Microstructural Inhomogeneity in Sintered $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \cdot PbTiO_3$ Based Dielectrics, *J. Am. Ceram. Soc.* 70(3) (1987) C · 39-C · 40.
- [5] S.Y. Kim and E.S. Lee, Effect of $PbTiO_3$ Addition on Dielectric Properties and Extent of PbO Loss in Nd-Doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ System, *J. Kor. Ceram. Soc.* 30(8) (1993) 631.
- [6] L.E. Cross, S.J. Jung, R.E. Newnham, S. Nomura and K. Uchino, Large Electrostrictive Effects in Relaxor Ferroelectrics, *Ferroelectrics* 23 (1980) 187.
- [7] M. Lejeune and J.P. Boilot, Optimization of Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64(4) (1986) 679.
- [8] S.L. Swartz and T.R. Shrout, Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 1245.
- [9] A. Aruga, Y. Nakamura, T. Aoi, Y. Watanabe, S. Hirayama and S. Fujimoto, Synthesis of $0.4Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.3PbTiO_3$ Ceramics by Metal Alkoxide Method, and Its Dielectric Properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 76(11) (1993) 2939.
- [10] G.L. Messing and W.T. Minehan, Synthesis of Ceramic Powders Form Alkoxides, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99(10) (1991) 1036.
- [11] T. Fukui, C. Sakurai and M. Okuyama, Chemical Structure of a Complex Alkoxide as a Precursor of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 102(4) (1994) 393.
- [12] S.J. Yon and J.C. Lee, $0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.1PbTiO_3$ Powder Synthesis by Sol-Gel Process, *J. Kor. Assoc. Crystal Growth* 11(1) (2001) 27.
- [13] P. Ravindranathan, S. Komarneni, A.S. Bhalla, R. Roy and L.E. Cross, Sol-Gel Processing of Lead Magnesium Niobate (PMN) Powder and Its Characterization, pp. 182-189 *Ceramic Transactions*, Vol. 1, *Ceramic Power Science*, Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller Jr. and H. Hausner, *Am. Ceram. Soc.*, Westerville, OH. (1988).