

Modified Mixed Oxide 방법에 의한 PMN-PT-BT 분말 합성 및 그의 물성에 미치는 Ag의 영향

임경림[†] · 정순용 · 김창삼
한국과학기술연구원 재료연구부
(2001년 9월 26일 접수; 2001년 12월 19일 승인)

Preparation of PMN-PT-BT Powder by Modified Mixed Oxide Method and Effect of Ag on Dielectric Properties

Kyoung Ran Han[†], Soonyong Jeong and Chang-Sam Kim

Division of Materials Science and Engineering, KIST, Seoul 130-650, Korea
(Received September 26, 2001; Accepted December 19, 2001)

초 록

Relaxor 유전체 물질인 PMN-PT-BT를 modified mixed oxide 공정과 단일 하소로 페로브스카이트 단일상으로 제조할 수 있는 공정을 시도하였다. PbO, Nb₂O₅, BaCO₃와 TiO₂ 대신 Ti(OC₃H₇)₄를, MgO 대신 Mg(NO₃)₂을 사용하여 불밀로 혼합한 후 건조된 분말을 900°C/2시간 하소하고, 이어서 1100°C/2시간 열처리하여 얻은 소결체는 소결 밀도 7.83 g/cm³, 실온 유전율 22000, 유전손실 2.5%의 우수한 유전 특성을 나타내었다. 소결조제로 Ag를 AgNO₃로 1.0 몰%(0.3 wt%) 첨가한 경우 550°C/2시간 하소한 분말은 900°C/2시간 열처리로 소결밀도 7.88 g/cm³, 실온 유전율 20000, 유전손실 2.4%를 나타내었다.

ABSTRACT

A single phase perovskite relaxor ferroelectric PMN-PT-BT was prepared by a single calcination and the modified mixed oxide process. It was accomplished by ball-milling PbO, Nb₂O₅, Ti(OC₃H₇)₄, BaCO₃, and Mg(NO₃)₂ instead of MgO, removing the solvent, and then followed by calcination at 900°C for 2 h. The specimen sintered at 1100°C/2 h showed the sintered density of 7.83 g/cm³, room temperature dielectric constant of 22000, and dielectric loss of 2.5%. Addition of 1.0 mole% (0.3 wt%) of Ag as AgNO₃ and followed by calcination at 550°C/2 h lowered the sintering temperature to 900°C. It still showed the sintered density of 7.88 g/cm³, room temperature dielectric constant of 20000 and dielectric loss of 2.4%.

Key words : PMN-PT-BT, Perovskite, Single-calcination, Ag, Low-temperature-sinterable, Low dielectric loss

1. 서 론

Pb-based 페로브스카이트 화합물은 actuator, transducer 등 여러 분야에의 응용범위를 넓히기 위하여 유전특성, 전왜특성을 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되어 오고 있다.¹⁻¹⁴ 근래에 Pilgrim 등은¹⁵ 상업화되어 있는 0.96 [0.91 (Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ · 0.09PbTiO₃)-0.04BaTiO₃](PMN-PT-BT)에 소량의 금속 산화물 첨가제를 도입하여 유전 특성 및 전왜 특성에 미치는 영향을 조사하였고, Damodaran 등은¹⁶ columbite 공정을 modify하는 방법으로 과잉의 MgO와 4PbO · B₂O₃ glass을 첨가하여 pyrochlore상을 제거하고, 소결온도를 낮출 수 있었으며, 유전 특성을 향상시킬 수 있다고 하였다. 또한 Sato 등은¹⁷ PMN-PT를 columbite 방법으로 제조하여 Ag, Pd, Ag/Pd를 소량 첨가하여서 소결 밀도

와 유전 상수를 높힐 수 있다고 보고하고 있으며, 최근에 Uchino 등은¹⁸ 소량의 알카리 금속이온이 A, B site 치환에 따른 물성 변화, 특히 실온 유전 손실에 관해 논하였다.

본 연구실에서 소개했던 단일 하소 공정으로 페로브스카이트 단일상의 0.9PMN-0.1PT 분말을 제조하는 공정을^{19,20} 사용하여 PMN-PT-BT 분말의 제조를 시도하였고, 이 분말에 소량의 AgNO₃를 첨가하여 소결온도 및 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

PbO(99.2% 순도, Kanto Chem. Co., 일본), Nb₂O₅ (99.9% 순도, Aldrich Chem. Co., 미국), Ti(OC₃H₇)₄(96% 순도, Alfa Chem. Co., 미국), Mg(NO₃) · 6H₂O(99% 순도, Aldrich Chem. Co., 미국), BaCO₃(99.89% 순도, Sakai Chem. Inc., 일본) AgNO₃(99.8% 순도, Kanto Chem. Co.,

[†]Corresponding author : krlim@kist.re.kr

일본)과 이소프로판올을 출발물질로 사용하였다.

이 실험에서의 조성은 $0.96(0.91\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.09\text{PbTiO}_3) - 0.04\text{BaTiO}_3$ 이며 간략히 PMN-PT-BT로 나타내며 다음과 같이 제조하였다. PbO (0.096 몰), Nb_2O_5 (0.029 몰), BaCO_3 (0.004 몰)을 폴리프로필렌 통에 넣고, 적당량의 이소프로판올과 지르코니아 불을 넣고 17시간 불 밀링 후 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (0.0126 몰)을 첨가한 다음 1시간 불밀 후에 물을 첨가하고 1시간 이상 더 불밀하였다. 소량의 물에 녹인 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0305 몰) 용액을 첨가한 다음 2시간 더 불 밀링을 하였다. 이 혼합 슬러리를 플라스크에 옮긴 후 rotary evaporator을 이용하여 용매를 제거하였다. 건조된 분말은 Pt/Rh crucible을 사용하여 공기 흐름 속에서 분당 10°C 로 승온하며 TG/DSC(STA409, Netzsch 사, 독일)을 측정하였다. 질량 감소가 550°C 정도에서 더 이상 진행되지 않았다. 열처리온도에 따른 상의 발달은 550°C , 800°C , 900°C , 950°C 에서 각 1시간씩 하소한 분말을 XRD로 분석하였다. 형성된 페로브스카이트상의 백분율은 페로브스카이트상과 파이로크로상의 합에 대한 비율로 나타내었다. 건조된 분말을 100 메쉬 체를 이용하여 가름한 후 400 kg/cm^2 에서 가성형한 다음 상의 형성과 결정성을 고려하여 550°C 와 900°C 에서 각각 1시간 하소하여 소결에 사용하였다. 소결 조제 첨가의 경우 건조분말을 폴리프로필렌통에 넣고 Ag가 1.0 몰%와 3.0 몰%가 되도록 AgNO_3 를 물과 같이 첨가하고 6시간 불밀한 다음 rotary evaporator에서 건조하였다. 이 분말은 550°C 에서 1시간 하소하였다. 하소한 분말을 증류수와 같이 폴리프로필렌통에 넣고 지르코니아불을 사용하여 불밀로 22시간 분쇄한 후 0.5 wt% PVA를 첨가하고 2시간 더 밀링하였다. Rotary evaporator을 이용하여 증류수를 제거한 후 100 메쉬 체로 가름한 다음 약 1000 kg/cm^2 압력으로 일축 가압하여 $10 \times 3\text{ mm}$ 의 pellet을 성형하였다. 성형체를 PbO 분위기에서 $850 \sim 1200^\circ\text{C}$ 의 여러 온도에서 2시간 열처리하여 소결체를 얻었다.

소결밀도는 물에서 알키메데스 방법으로 측정하였다. 유전 특성을 측정하기 위하여 소결체의 양면을 평편하게 연마한 후 은 전극을 screen printing하였다. 실온에서의 유전 상수와 손실은 1 KHz에서 Impedance-Gain Phase Analyzer (Model 4194A, Hewlett-Packard Inc., 미국)을 사용하여 측정하였다. 실온에서의 전기저항은 25 V에서 picoammeter (Model 4339A, Hewlett-Packard Inc., 미국)을 사용하여 측정하였다. 소결체의 미세구조는 Scanning Electron Microscope(Model L-240, Hitach, 일본)을 사용하여 관측하였다.

3. 실험 결과 및 논의

근래에 Pilgrim 등은¹⁵⁾ 유전특성과 전왜특성이 우수한 PMN-PT-BT의 T_c 을 조절하기 위해 소량의 금속산화물을 줄-겔의 상태로 첨가하여 첨가제가 나노크기의 입자로 분말

표면에 고르게 분포되게 시도하였다. 이렇게 첨가제로 chemically modified 분말을 $1200^\circ\text{C}/4\text{시간}$ 열처리하여 T_c 을 25°C 에서 $22 \sim 34^\circ\text{C}$ 로 변화시킬 수 있었으며, 실온유전율은 18600에서 15100-22000 변화되며, 유전손실은 2.9% 보다 대체로 2~3배 정도 커졌다. 산화물 첨가제가 T_c 을 조금씩 변화시켜, 좀 더 넓은 응용 가능성을 보여 주었으나, 유전손실은 오히려 커지고, 소결 온도를 크게 저하시키지도 못하였다. 작은 유전손실은 응용의 폭을 넓혀 주므로 중요하고, 소결 온도를 낮추는 것 또한 세라믹 공정에서 언제나 추구되는 사항이다.

따라서 본 연구실에서 개발한 modified mixed oxide 방법으로 PMN-PT-BT 분말 합성을 시도하여 저온 소결 분말 합성이 가능한가를 보며, 또한 PZT 소결 온도를 Ag를 1.0 몰% 첨가하여 200°C 정도 낮출 수 있었던 결과를^{21,25)} 기초로 소결조제로 Ag를 시도하였다. 모든 구성 성분, 즉 정량의 PbO , Nb_2O_5 , BaCO_3 와 TiO_2 대신 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 를, MgO 대신 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 불밀로 혼합하여 제조한 전구체 분말의 TG/DSC을 보여주는 Fig. 1을 보면 무게 감소가 550°C 정도에서 약 12%로 거의 다 이루어지며, DSC의 페로브스카이트 상형성 peak가 $\sim 800^\circ\text{C}$ 에서 나타났다. Fig. 2는 전구체 분말의 열처리 온도에 따른 상변화를 나타내고 있다. 상변화는 0.9PMN-0.1PT 보다는 느리게 진전되어¹⁹⁾ 900°C 열처리에서도 소량의 파이로크로 상이 남아 있으며, 950°C 가 되어야 모두 페로브스카이트 상이 되었다. 이는 소량의 BT 존재 때문으로 간주된다.

소량의 Ag가 Pb 계 페로브스카이트 복합 화합물의 소결 온도를 크게 저하시킨다는 실험 결과에 의해 AgNO_3 을 소

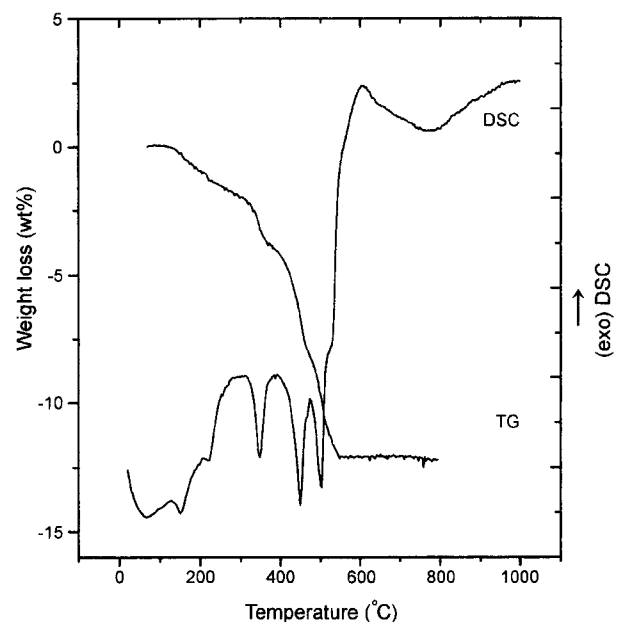


Fig. 1. TG/DSC curves of the PMN-PT-BT precursor heated at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ under flowing air.

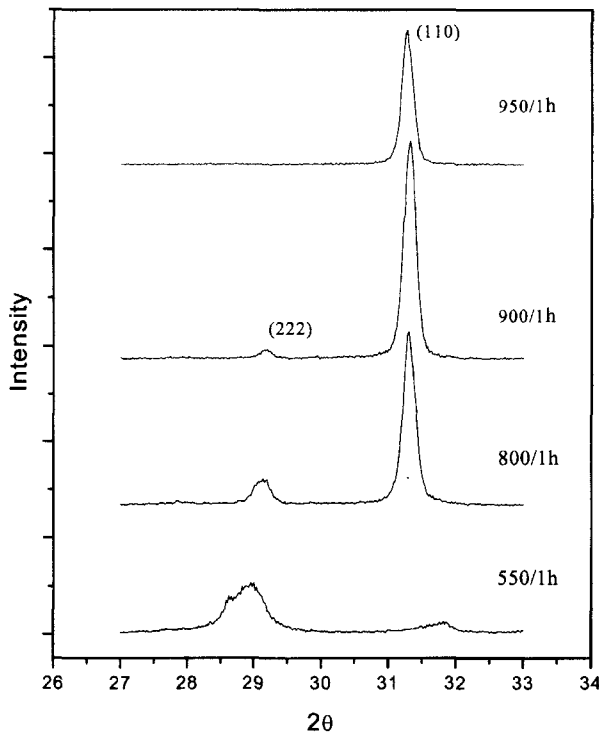


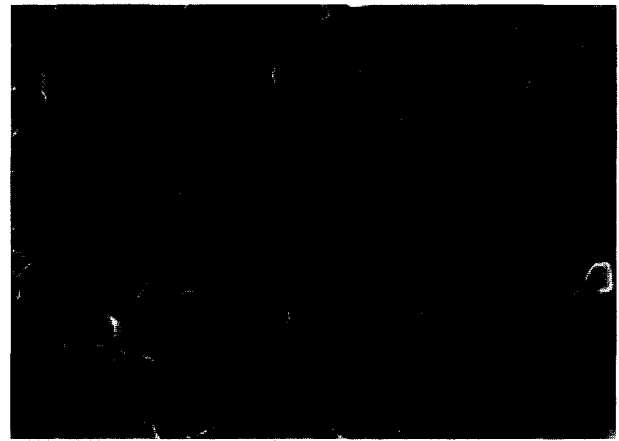
Fig. 2. Development of XRD patterns of the PMN-PT-BT precursor heated at various temperatures for 1 h.

Table 1. Sintered Density and Dielectric Properties of the PMN-PT-BT Ceramics

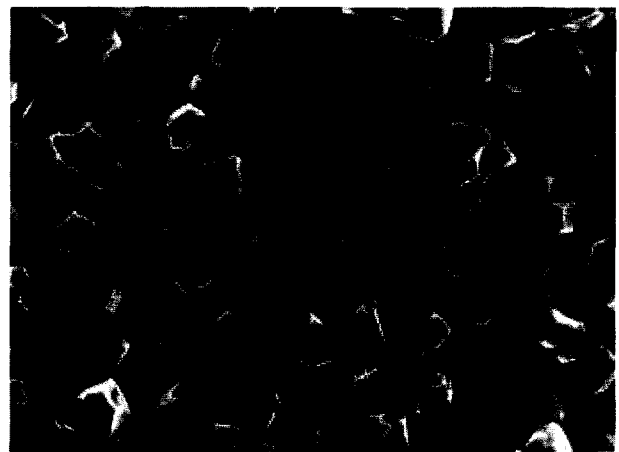
| Additive (mol%) | Calcination T(°C)/1 h | Sintering T(°C)/2 h | Density (g/cm ³) | Dielectric Constant at r.t. | Dielec. Loss at r.t.(%) |
|-----------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| None | 550 | 1100 | 7.78 | 18000 | 2.7 |
| | 900 | 1100 | 7.83 | 22000 | 2.5 |
| Ag(1.0) | 550 | 850 | 7.76 | 18500 | 4.0 |
| | 550 | 900 | 7.88 | 20000 | 2.4 |
| Ag(3.0) | 550 | 900 | 7.85 | 19000 | 2.4 |

결 조제로 시도하였다.^{22,23,25)} 전구체 분말에 AgNO₃ 1.0 몰% 첨가하였을 때 Ag가 분말표면에 고르게 분포된다는 사실은 PZT 분말을 사용한 전 논문에서 보여주었으며,²¹⁾ 같은 경향이 PMN-PT-BT의 전구체 분말에서도 관측될 것으로 예상된다. Table 1은 소결 밀도 및 유전 특성을 나타낸 것이다. 소결시 동반되는 무게감소와 수축율이 큰 것은 바람직하지 못하므로 무게 감소가 거의 끝나는 550°C에서 1시간 열처리한 분말과, 페로브스카이트 상이 >98% 생기는 900°C에서 1시간 열처리한 분말의 물성을 비교하여 보면 1100°C/2시간 소결로 소결밀도 7.78, 7.83 g/cm³을 각각 나타내고, 실온 유전율도 각각 18,000, 22,000으로 900°C 하소 분말이 좀 더 좋은 물성을 나타내었다. 이 결과는 상업용 분말의 1200°C/4시간 열처리로 얻어지는 소결밀도 7.7 g/cm³

보다 높은 것으로 modified mixed oxide 방법에 의해 제조된 분말의 소결성이 우수함을 알 수 있었다. Ag가 들어간 분말은 TEM 사진에서 Ag가 20 - 30 nm 크기로 분포되는 550°C에서 열처리한 후 900°C에서 소결하였다. Table 1에 보여주는 것처럼 Ag가 1.0 몰% 들어간 것은 소결밀도 7.88 g/cm³, 3.0 몰% 것은 7.85 g/cm³을 나타내었다. 실온 유전율은 첨가제 없는 것보다 향상되어 1.0 몰%의 경우 20,000을, 3.0 몰%일 경우 19,000을 나타내었고, 유전 손실도 각각 2.4%, 2.4%로 우수한 특성을 나타내었다. 그러나 Ag 1.0 몰% 첨가된 분말의 850°C 소결체는 4%의 유전손실이 나타났는데 이는 소결밀도가 좀 낮은데 기인한 것으로 추정된다. 특이한 점은 modified mixed oxide 방법으로 제조한 분말의 유전손실이 감소하였다는 것이다. 금속산화물(TiO₂, BaO, Fe₂O₃, ZnO, SrO)을 첨가제로 사용한 Pilgrim 등¹⁵⁾의 보고에서는 유전손실이 2.9%에서 많게는 8.2%로 커졌으나, 본 연구에서는 Ag 첨가시 유전 손실이 작아지는 이



(a)



(b)

Fig. 3. SEM pictures of fractured surface of the PMN-PT-BT ceramics sintered: (a) without an additive at 1100°C for 2 h and (b) with 1.0 mol% of AgNO₃ at 900°C for 2 h.

점이 있었다. 이 이유 규명에 대한 연구는 다른 금속, Ni, Cu와 금속/금속 산화물 첨가제 영향으로 확장하여 현재 진행 중이다.

소결체의 미세구조를 보여주고 있는 Fig. 3을 보면 (a)는 PMN-PT-BT 전구체를 900°C에서 하소한 분말을 1100°C에서 소결한 것의 파단면으로 결정립의 크기가 1.5~4 μm 정도이고, (b)는 1.0 몰%의 Ag가 첨가된 분말을 900°C에서 열처리한 소결체의 파단면으로 2~5 μm 크기의 결정립이 주를 이루고 있다. 소결 온도 차이는 200°C이지만, 결정립의 크기는 비슷하며 Ag 들어간 것이 미세구조가 좀 더 균일함을 알 수 있었다.

위의 실험 결과로부터 고상법에 의한 복합분말 제조방법에서, 구성성분간의 반응성을 고려하여 solid solution 반응을 용이하게 원료의 일부를 대체함으로써 하소 및 소결 온도를 큰 폭으로 떨어뜨릴 수 있음을 보여주었다. 이러한 접근방법은 Pb-based 페로브스카이트 화합물외의 다른 복합금속산화물 제조에도 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

PMN-PT-BT 유전체 분말을 PbO, Nb₂O₅, BaCO₃와 TiO₂ 대신 Ti(OC₃H₇)₄를, MgO 대신 Mg(NO₃)₂을 사용하여 고상법 공정으로 혼합하여 단일하소로 얻을 수 있는 방법을 시도하였고, 소결조제를 사용하여 소결온도를 큰 폭으로 떨어뜨릴 수 있는 시도를 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 페로브스카이트 단일상은 950°C/1시간의 단일 하소 공정으로 얻을 수 있었다.
2. 900°C/1시간 하소한 분말을 1100°C/2시간 소결하여 소결 밀도 7.83 g/cm³, 실온 유전율 22000, 유전 손실 2.5%로, 상업용 분말의 소결온도 1200°C/4시간 보다 소결온도도 낮아지고, 유전특성도 우수하였다.
3. 소결조제로 1.0 몰% AgNO₃를 사용하여 900°C/2시간 소결로 소결밀도 7.88 g/cm³, 실온 유전율 20000, 유전 손실 2.4%로, 우수한 유전특성을 유지하면서도 소결온도를 900°C로 낮출 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 기관고유사업비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **76**, 241-267 (1987).
2. S. Nomura and K. Uchino, "Electrostrictive Effect in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-type Materials," *Ferroelectrics*, **41**, 117-132 (1982).
3. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 647-656 (1986).
4. K. M. Rittenmyer, "Electrostrictive Ceramics for Underwater Transducer Applications," *J. Acoust. Soc. Am.*, **95**(2), 849-856 (1994).
5. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
6. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla and L. E. Cross, "Electrostrictive and Dielectric Response in Lead Magnesium Niobate-lead Titanate (0.9PMN0.1PT) and Lead Lanthanum Zirconate Titanate (PLZT 9.5/65/35) under Variation of Temperature and Electric Field," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 599-604 (1989).
7. V. A. Isupov and E. P. Smirnova, "Electrostriction in Various Ferroelectric Ceramics with Diffuse Phase Transition," *Ferroelectrics*, **90**, 141-145 (1989).
8. J. P. Lee, J. K. Lee, S. G. Kang and H. Kim, "Synthesis of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Powder by Solvent Evaporation and its Dielectric Property" *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(1), 17-24 (1996).
9. G. H. Yoon and D. H. Kang, "Influence of BaTiO₃ Content and Firing Temperature on the Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26**(2), 249-257 (1989).
10. H. Park and E. S. Lee, "Reaction Mechanism in the Formation of PMN-PT-BT Solid Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(12), 249-257 (1994).
11. S. Chen, S. Cheng and C. Wang, "Effect of Barium Titanate on Microstructural Evolution and Properties of Lead Zinc Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 400-405 (1991).
12. M. F. Yan, H. C. Ling and W. W. Rhodes, "Preparation and Properties of PbO-MgO-Nb₂O₅ Ceramics Near the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Composition," *J. Mater. Res.*, **4**, 930-944 (1989).
13. M. F. Yan, H. C. Ling and W. W. Rhodes, "Effects of Dopants on PbO-MgO-Nb₂O₅ Ceramics Near the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Composition," *J. Mater. Res.*, **4**, 945-966 (1989).
14. 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), 825-832 (1990).
15. Y. S. Cho, S. M. Pilgrim and H. Giesche, "Dielectric and Electromechanical Properties of Chemically modified PMN-PT-BT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(10), 2473-2480 (2000).
16. U. Syamaprasad, A. R. S. Nair, M. S. Sarma, P. Guruswamy, P. S. Mukherjee, L. Krishnamurthy, M. Achuthan and A. D. Damodaran, "Multilayer Capacitor Ceramics in the PMN-PT-BT System : Effect of MgO and 4PbO·B₂O₃ Addition," *J. Mater. Sci.:Materials in Electronics*, **8**, 199-205 (1997).
17. Y. Sato, H. Kanai and Y. Yamashita, "Effects of Silver and Palladium Doping on the Dielectric Properties of 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1), 261-265 (1996).
18. Y. Chen, D. Viehland and K. Uchino, "Substituent Effects in

- 0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃ Piezoelectric Ceramics," *J. Electroceramics*, **6**(1), 13-19 (2001).
19. K. R. Han, S. Kim and H. J. Koo, "New Preparation Method of Low-temperature-sinterable Perovskite 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1 PbTiO₃ Powder and its Dielectric Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(11), 2998-3000 (1998).
20. K. R. Han, Y. S. Jeong and S. Kim "Preparation Method of 0.9PMN-0.1PT Powder with Single Perovskite Phase by Single Calcination," *J. Kor. Ceram. Soc.*, Submitted for Publication.
21. K. R. Han, Y. S. Jeong and D. S. Cheong, "Preparation of Direct-Sinterable-PZT Powder and their Dielectric Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, Submitted for Publication.
22. G. H. Maher, "Effect of Silver Doping on the Physical and Electrical Properties of PLZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 408-413 (1983).
23. K. Niihara, H. J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando and M. Toriyama, "Fabrication, Sinterability and Mechanical Properties of Lead Zirconate Titanate/Silver Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(9), 2417-2422 (1999).
24. K. Niihara, H. J. Hwang, K. Tajima, M. Sando and M. Toriyama, "Fatigue Behavior of PZT-based Nanocomposites with Fine Platinum Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(12), 3325-3328 (1998).
25. K. Niihara, H. J. Hwang, K. Watari, M. Sando and M. Toriyama, "Low-temperature Sintering and High-strength Pb(Zr,Ti)O₃-Matrix Composites Incorporating Silver Particle," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(3), 791-793 (1997).