

## Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> 세라믹의 유전 및 변위 특성에 관한 연구 (II)

이해영\* 이진\*\* 정해덕\*\* 백영채\*\*\* 이희규\*\*\*\*이덕출\*  
\* 인하대학교 \*\* 목포대학교 \*\*\* 인천기능대학 \*\*\*\* 부천전문대학

### The study on Dielectric and Strain Properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> Ceramics.

H.Y.Lee\* J.Lee\*\* H.D.Jung\*\* Y.C.Paek\*\*\* H.K.Lee\*\*\*\* D.C.Lee\*  
\* Inha Univ. \*\* Mokpo Univ. \*\*\* Incheon Tech. Col. \*\*\*\* Buchun Junior Col.

#### Abstract

In this paper Dielectric and strain properties of (1-x-y)PMN-yPT-xST Ceramics have been investigated as a function of the amount of SrTiO<sub>3</sub>(ST). The SrTiO<sub>3</sub> content is ranged from 0.01-0.06(wt%). As the amount of ST is increased, dielectric constant has a maximum value at 0.05 mol composition. The Curie temperature is decreased linearly with increasing ST composition and Polarization properties have been investigated. Coercive field and remnant polarization has a maximum value at 0.01mol composition.

(1-y-x)PMN-yPT-xST 시편제조에 columbite precursor method가 사용되었으며, 0.01<x<0.05의 범위에서 화학양론적 조성으로 평량한후 columbite precursor인 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(MN)을 합성하기 위해 MgO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 칭량한후 ZrO<sub>2</sub> ball을 이용하여 16시간 동안 혼합하였다. 건조된 분말은 알루미늄 도가니에 1100℃에서 15시간동안 하소하였으며 여기에 나머지 PbO, SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>를 첨가하였다. 분쇄건조후 800℃에서 3시간 하소하였으며 하소한 시료에 원통형 금형에 넣어 1[ton/cm]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료는 소결시 PbO의 휘발을 억제하기 위해 PbZrO<sub>3</sub>+PbO<sub>2</sub>의 분위기 분말을 사용하였으며, 승온속도와 하강속도는 4℃/min으로 하였다. 소결된 시편을 0.5[mm]두께로 표면 연마한후 은전극을 부착하였다

#### 1. 서론

강유전성 재료인 Lead magnesium niobate (Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>)은 1950년대 후반에 Smolenski등에 의해 처음으로 보고된 이후 유전 및 전왜물질로서 광범위하게 연구되어 왔다.

PMN은 Perovskite형 결정의 B위치를 Mg<sup>2+</sup>와 Nb<sup>5+</sup>이온이 무질서하게 점유하는데, 그 분포의 통계적인 불균일성때문에 큐리온도가 국소적으로 다른 확산형상전이(diffused phase transition)를 나타낸다.

PMN의 상전이온도는 대개 상온보다 낮은 온도에서 나타나므로 이 온도를 상온까지 끌어올리면 보다 우수한 재료를 기대할 수 있다. 이를 위해 PMN세라믹에 여러물질들이 첨가되어왔다. 그런데 PMN은 일반적인 제조방법으로는 유전성을 현저히 저하시키는 Pyrochlore상의 생성이 수반되므로 지금까지 이것의 제거를 위한 많은 연구가 진행되어왔다. 대표적 예로는 Swartz는 PbO, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 반응순서를 변화시킴으로써 순수한 Perovskite상 PMN을 얻을 수 있었다고 한다. 그리고 Perovskite구조의 안정성이 뛰어난 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>등의 첨가가 Pyrochlore상의 제거에 효과가 있다는 보고가 있었다.

따라서 본 연구에서는 화학 양론적 조성으로 PMN-PT-ST의 삼성분계에서 성분계의 조성을 변화시킴으로써 나타나는 유전특성 및 변위특성을 조사하여 보고자한다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1 시편제조

##### 2.2 측정

소결시편의 밀도는 양면을 잘 연마한 후 ASTM에 준해 측정하였으며 소결시편의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM을 이용하였다. 시편의 조성변화에 따른 결정구조 및 2차상등을 관찰하기 위해 X선회절분석을 하였으며 XRD분석을 통해 적절한 하소온도를 결정하였다. 시편의 조성에 따른 유전율을 측정하기 위해 #2000 Sic연마지에 시편을 연마한후 은전극을 도포하고 600℃에서 20분간 소결하였다. 전극처리 후 Impedance Analyzer(Model 4192A)와 항온조(ANDO)를 이용하여 온도에 따른 유전율을 측정하였으며, 유전율과 유전손실은 주파수를 1kHz에 고정시키고 온도를 변화시키면서 유전상수와 유전손실을 측정하였다. 이때 측정온도의 범위는 상온에서 120℃까지였다. 시편의 왜형특성을 측정하기 위해 시편을 구형판상으로 준비하여 실버페이스트로 도포하여 Strain Gauge(Kyowa)를 Cement로 접착하였다. 교류전계에 따른 왜형변화는 Strain Amplifier를 이용하여 측정하였다. 항전계 및 잔류분극특성을 관찰하기 위해 Sawyer-Tower회로를 이용하여 이력곡선을 관찰하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

그림1은 pyrochlore상 및 미반응물질등의 존재여부를 관찰하기 위해 나타난 (1-x-y)PMN-yPT-xST 시편들의 X선회절 패턴이다. SrTiO<sub>3</sub>(ST)고용량이 0.01 mol에서 0.05mol로 점점 증가됨에 따라 시편에서는 Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의

pyrochlore상 들이 점점 감소함을 볼 수 있다. 이것은 Pb이온보다 tolerance factor와 전기음성도 차가 큰 SrTiO<sub>3</sub>의 첨가됨으로 구조적으로 이온간의 결합력이 증대된데 기인한 것이다. 그러나 SrTiO<sub>3</sub>의 고용량이 0.05mol 를 넘으면서 다시 파이로클로상이 성장되는 것이 관찰되었다. 그리고 columbite precursor method가 아닌 종래의 고상반응법으로 제작된 S-8, S-9시편에서는 pyrochlore상들이 많이 나타났으며 유전율 또한 감소하는 경향을 보였다. 각 조성에서 유전상수의 온도의존성은 그림2에 보여진다. 모든 조성들은 확산형 상전이를 보였는데 이는 페로브스카이트 결정구조에서 B자리에 각이온의 치환이 불규칙적으로 발생함에 따른 결정구조 및 조성의 불균일성 때문인것 같다. 이것은 완화형 강유전체의 특징이기도하다. 또한 각 시편의 손실계수도 관찰되었다. 큐리온도에서의 유전상수는 ST를 증가시킴에 따라 증가하였다. 처음에 ST를 점점 증가시킴에 따라 유전상수가 증가하는 것은 페로브스카이트 안정성이 뛰어난 ST가 유전율에 큰 영향을 미치는 2차상의 생성을 억제시킨 결과이다. 그림3는 시편의 온도변화에 따른 정전용량의 온도계수를 나타낸것으로 이것은 온도변화에 따른 소자의 안정성을 나타내고 있다. 사진1은 각 조성시편의 항전계, 잔류분극, 최대분극특성을 나타낸다. ST가 0.01 mol 첨가시에 항전계가 가장 큰 값을 나타냈다. 이것은 내부공간 전하분극이 증가하여 도메인 스위칭이 어려워 항전계가 증가한것 같다. 그림5는 전계에 따른 각 시편의 변위특성을 나타내고 있다. 유전율이 가장 뛰어난 S-5시편에서는 변위가 500 μ strain으로 우수한 특성을 나타내었다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 우수한 전외재료로 이용되고 있는 PMN-PT계에 SrTiO<sub>3</sub>를 고용함으로 나타나는 유전 및 전기적 특성을 관찰해 변위 Actuator로의 응용을 모색하고자한다. ST조성변화에 따른 실험결과는 다음과 같다.

1. XRD 분석을 통해 ST양이 점점 증가함에 따라 Pyrochlore상이 제거되었다.
2. columbite precursor method로 제작된 시편이 종래의 고상반응법에서 생성된 pyrochlore상을 제거하는데 효과가 있었다.
3. 최대 유전상수는 ST가 5mol%일때 가장 크게 되었다. 그러나 6mol%이상에서는 pyrochlore상의 생성과 동시에 유전율이 급격히 저하되었다. 따라서 PMN-PT계에 SrTiO<sub>3</sub>의 적절한 고용량은 5mol%임을 알 수 있었다.
4. 항전계와 최대분극값은 ST가 1 mol% 첨가시 가장 큰 값을 나타냈다.
5. 온도변화에 따른 소자의 안정성을 나타내는 TCC는 ST가 x=0.02, y=0.11 mol일때 가장 뛰어나다.
6. 조성변화에 따른 각 시편의 변위는 유전율이 가장 뛰어난 S-5시편에서 500 μstrain으로 우수한 특성을 나타내었다.
7. 온도에 따른 변위특성은 큐리온도 이상의 상유전 영역으로 갈수록 변위가 작아지고 히스테리시스가 작은 순수한 전외특성이 관찰되었다.

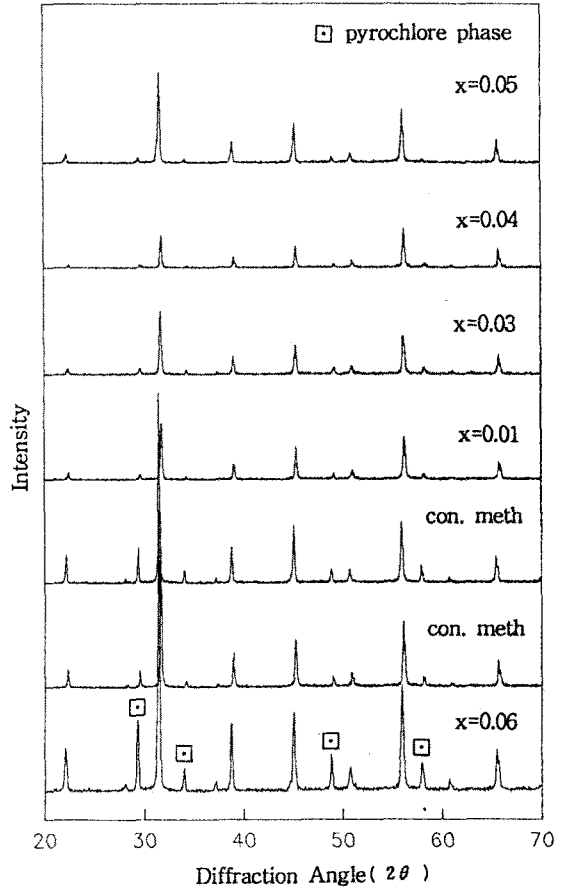


Fig.1. X-ray patterns with contents of ST in the (1-y-x)PMN-yPT-xST specimens

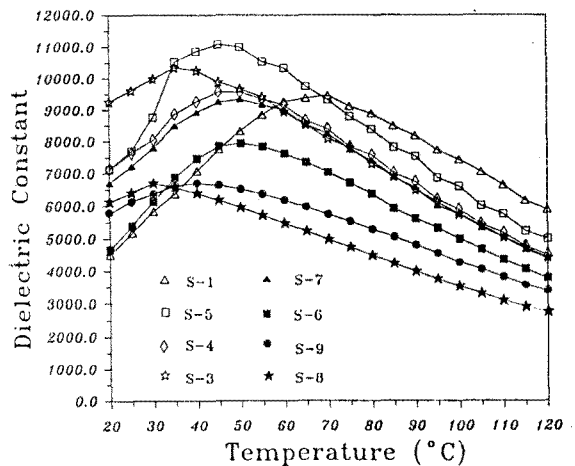


Fig.2. Dielectric constant with temperature of (1-y-x)PMN-yPT-xST specimens

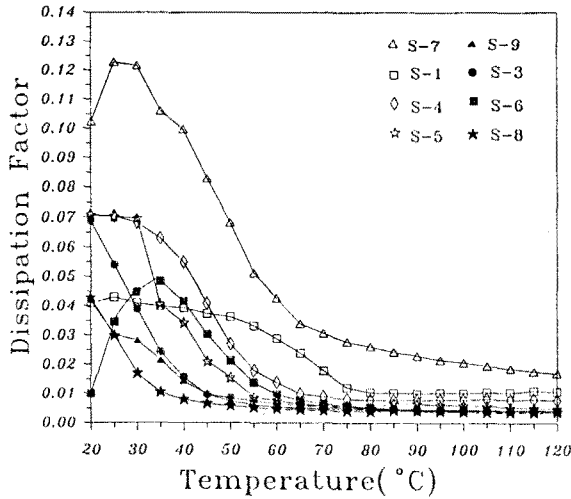


Fig.3. Dielectric loss with temperature of (1-y-x)PMN-yPT-xST Sspecimens

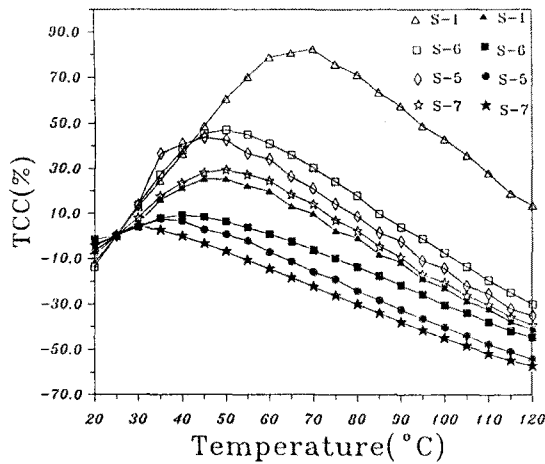


Fig.4. Temperature coefficient of capacitance of (1-y-x)PMN-yPT-xST specimens

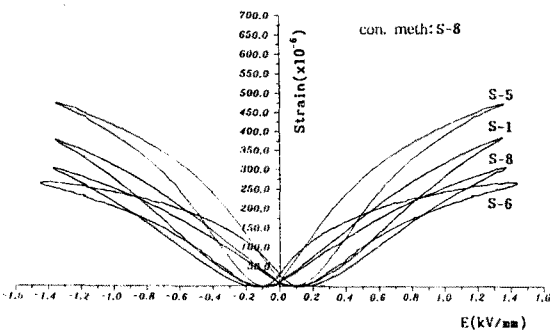
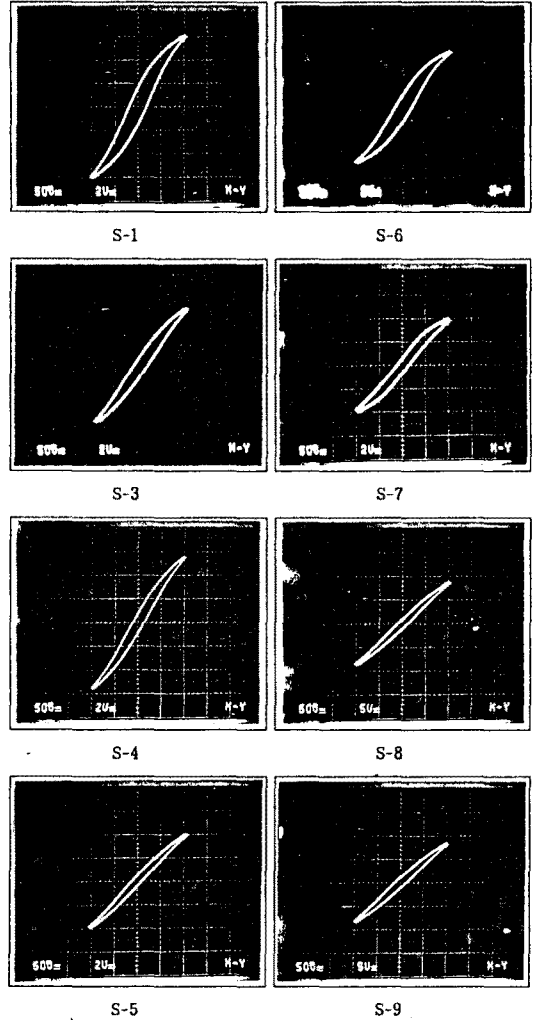


Fig.5. Electrostrictive strain vs electric field for the (1-y-x)PMN-yPT-xST specimens



Pho.1. Hysteresis loops of (1-y-x)PMN-yPT-xST specimens  
 $(P = 4.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{div}$   $P = 4.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{div}$  (S-8,S-9)  
 $E = 5\text{kV}/\text{cm}/\text{div}$ )

#### 참고문헌

1. G. A. Smolenski and Agranovskaya "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds". Sov. Phys. Solid State, 1(10), 1429-37(1960)
2. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Pervskite Lead Magnesium Niobate", Mater. Res. Bull, 17, 1245-50(1980)
3. A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newham and L. E. Cross, "Stabilization of the Pervskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$  System", Am. Ceram. Soc. Bull, 66(4) 671-76(1987)
4. O. Bauquin and M. Lejeune, "Formation of the Pervskite Phase in the  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  System", J. Am. Ceram. Soc. 74(5), 1152-1156(1991)