

PMN-PT-BT계 세라믹스의 유전 및 전기적 특성

지승환^o, 이능현^{**}, 김용혁^{***}, 김진수^o, 조성욱^{##}, 이덕출^{*}
*인하대학 **경원대학 ***경원전문대학 #한국교원대학 ##인하전문대학

A study on Dielectric and Electrical Properties Using PMN-PT-BT Ceramics

S. H. Ji^o, N. H. Lee^{**}, Y. H. Kim^{***}, J. S. Kim^o, S. W. Cho^{##}, D. C. Lee^{*}
*Inha Univ. ** Kyungwon Univ. *** Kyungwon Jr. col.
#Korea edu Univ. ##Inha Jr. col.

Abstract

The dielectric and electrical properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $BaTiO_3$ have been investigated. Perovskite crystalline phase of the specimens is confirmed by XRD. The curie temperature decrease with increasing $BaTiO_3$ and hysteresis phenomena decrease with increasement of $BaTiO_3$. The strain vs. applied voltage characteristics exhibit nonlinear relationship and the specimen of 0.9PMN-0.08PT-0.02BT shows the largest strain.

1. 서론

1950년대 후반에 Smolenskii등¹⁾에 의해 perovskite구조를 갖는 Pb계 복합 산화물로서 처음으로 보고된 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 는 동일 구조를 갖는 유사 복합물에 비하여 높은 유전성과 변형값을 갖는 특징이 있다. 특히 미소 변위 소자로서 부하의 운동을 전기적으로 제어하는 디바이스로 고속, 고정밀도의 제어가 가능하며 낮은 소비전력 및 저 잡음등의 특성을 갖는 actuator²⁾중에서 고압 사용시 이력 특성이 적고 변형값이 크며 제현성이 우수한 PMN계 세라믹스 재료의 사용 가능성이 대두되고 있다.³⁾

그러나, PMN은 일반적인 제조법으로는 유전성을 현저하게 저하시키는 pyrochlore상의 생성이 수반되므로 이를 제거하기 위해서 Swartz등⁴⁾은 PbO , MgO , Nb_2O_5 의 반응 순서를 변화시켰고, 또는 MgO 와 PbO 의 첨가량을 조절하는 등의 많은 연구가 보고되고 있다. 지금까지의 단일상 PMN의 제조에 대한 연구결과로 부터 순수한 perovskite상 PMN을 얻기 위해서는 2mol%정도의 MgO 의 과잉첨가가 최적임을 알 수 있다. 그리고 perovskite

구조의 안정성이 뛰어난 $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ 등의 첨가가 이차상의 제거에 효과가 있음을 보고된 바 있다.

본 연구에서는 용도에 따라서 기본조성을 선택할 수 있고 여러가지 특성을 변화시키기 용이한 PMN-PT-BT의 3성분계 조성을 이용하여 유전특성 및 변위특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

본 실험에서는 합성시 저유전율을 갖는 이차상(pyrochlore phase)을 억제하기 위해 columbite precursor 합성법을 사용하였다. 시편은 $(1-x-y)PMN-xPT-yBT$ 조성에서 y의 치환량을 각각 0, 2, 5, 7, 10mol%로 변환시켰다. Columbite precursor인 $MgNb_2O_6$ 를 먼저 합성하기 위해 MgO 와 Nb_2O_5 를 Y_2O_3 로 안정화시킨 ZrO_2 분을 이용하여 48시간동안 혼합하였으며 이때 MgO 의 과잉 첨가는 2mol% 하였다. 건조된 분말을 알루미늄이나 도가니를 이용하여 1000°C에서 1차 하소를 하고 나머지 분말을 첨가하여 혼합, 건조시킨 다음 800°C에서 2차 하소를 하였으며 하소까지 마친 분말을 알루미늄 유발에 넣어 분쇄한후 원통형 금형에 넣고 $1[ton/cm^2]$ 의 압력으로 성형하였다. 소결은 PbO 의 휘발을 억제하기 위해 분위기 분말을 속에서 행하였으며 소결된 시편의 양면을 잘 연마하고 고온용 Ag paste를 도포한 다음 590°C에서 20분간 열처리하여 시편을 제작하였다.

2.2 측정

하소 및 소결시편의 조성 변화에 따른 결정구조 및 이차상 관찰을 위해 X-선 회절기(PW 1730, Philips)을 이용하여 분석하였으며, 시편의 미세구조는 SEM(Hitachi, X-650)을 이용하여 분석하였다. 온도 및 주파수에 따른 유전율과 유전손 측정은 Impedance Analyzer(Model

4192A)와 항온조(ANDO)를 이용하였으며, 측정온도의 범위는 -50°C 에서 120°C 로 하였다. 항전계 및 잔류 분극특성을 관찰하기 위해 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 ac전계하에서 각 조성의 전계량과 분극사이의 이력곡선을 관찰하였다. 시편의 변위특성 측정은 접촉식인 polyimid foil strain gauge를 이용하였으며, 변위는 Dynamic strain amp.로 검출하여 전계량에 따른 변형을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1,2는 하소 및 소결한 시편에 있어서의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 소결한 시편에서는 모든 조성에서 perovskite구조를 나타내었고 BT의 첨가에 따라 큰

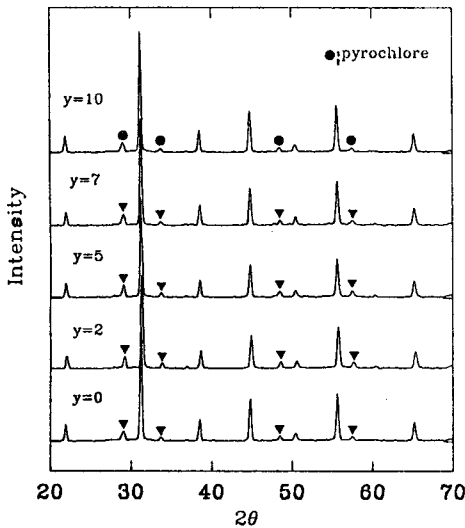


그림 1. 하소한 시편의 X-선 회절분석

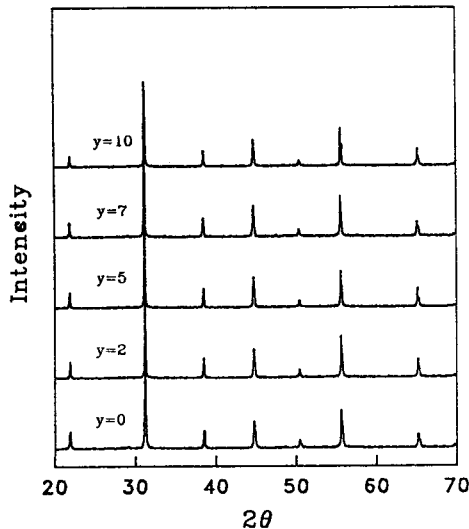


그림 2. 소결한 시편의 X-선 회절분석

변화는 볼 수 없었으나, 하소한 시편에서의 pyrochlore상은 제거되었다. 소결한 시편의 미세구조 관찰은 BT의 첨가량의 증가에 따라 grain의 크기가 작아짐을 알 수 있었다.

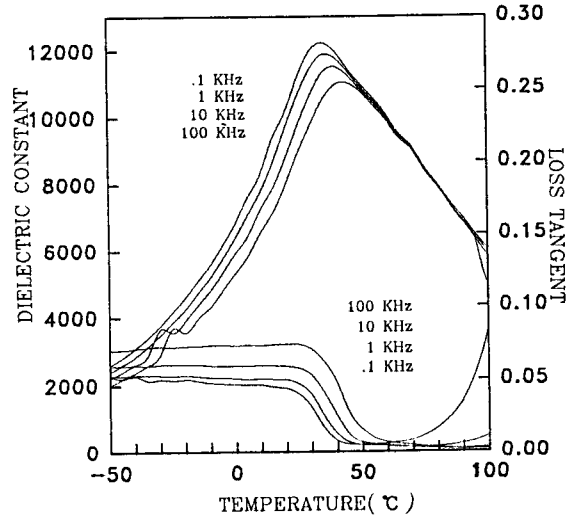
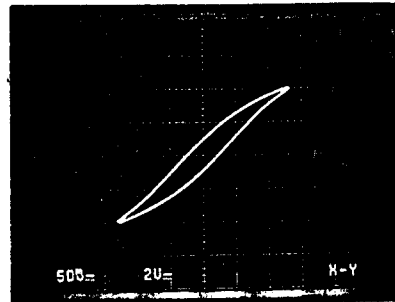
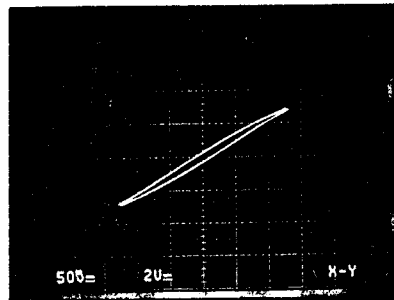


그림 3. 온도에 따른 유전상수 및 유전손실($y=0$)

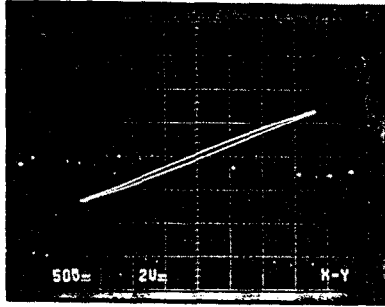
그림 3은 조성식에서 $y=0$ 인 시편의 온도와 주파수에 따른 유전율의 변화를 나타내었다. 시편은 큐리온도가 상온 주위에 위치하고 있었으며, 주파수 증가에 따라서는 시편 내부의 쌍극자 회전시 마찰력의 증가에 의해 유전율의 감소함으로 인해 큐리온도가 고온쪽으로 이동하였고 유전손의 증가를 보였다.



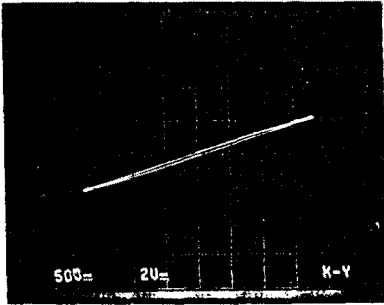
(a) $y=0$



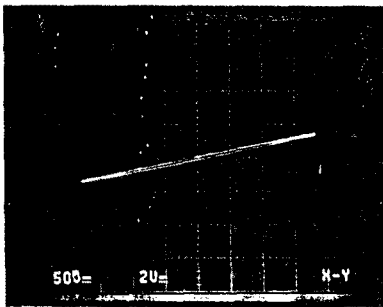
(b) $y=2$



(c) $y=5$



(d) $y=7$



(e) $y=10$

$E = 2.4\text{ kV/cm/div}$ ($y=0, 2$) $P = 6.57 \mu\text{C/cm}^2/\text{div}$
 $E = 2.43\text{ kV/cm/div}$ ($y=5, 7, 10$)

그림 4. P-E 히스테리시스 곡선

그림 4는 각 조성에 따른 P-E 히스테리시스 곡선을 나타내었다. BT의 증가에 따라서 항전계가 감소함으로 인한 Slim loop 히스테리시스 곡선특성을 보였다.

그림 5은 전계에 따른 변위특성을 나타내었다. $y=2$ 인 시편에서 변위량 S 는 $S=MV^2$ (M : 전계정수, V : 인가전압)인 관계가 있으므로 인가전압이 증가함에 따라 변위량도 증가함을 알 수 있었으며 $400 \mu\text{m}$ 정도의 최대 변위량을 나타내었다.

4. 결론

PMN-PT-BT 세라믹스를 이용하여 제작된 시편의 유전 및 전기적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. Columbite 방법으로 제작된 시편에서는 이차상의 감소를 볼 수 있었으며, 소결된 시편에서는 pyrochlore 상의 제거로 인한 페로브스카이트 구조를 보였다.

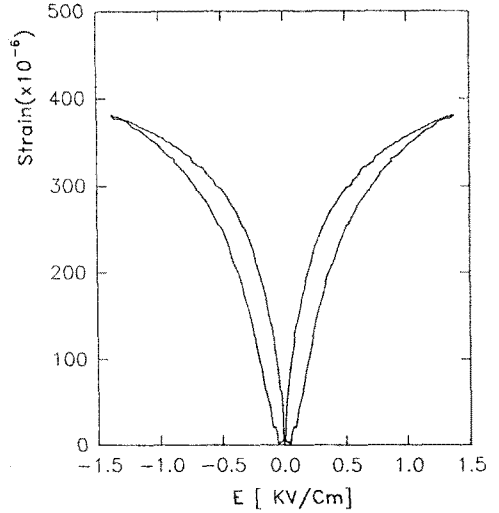


그림 5. 전계에 따른 변위특성

2. 주파수 증가에 따라서 유전율이 고온쪽으로 이동하였고 유전율 감소로 인한 유전손의 증가를 보였다.
3. BT가 증가함에 따라 이력곡선의 항전계가 감소하였고 slim loop 히스테리시스 곡선특성을 보였다.
4. 인가 전계의 증가에 따라 변위량이 크게 관측되었으며 $y=2$ 인 시편에서 최대 변위량이 $400 \mu\text{m}$ 로 나타났다.

참고문헌

1. G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," Sov. Phys. Solid State, 1(10), 1429-37 (1960)
2. 内野研二: 壓電/電歪 アクチュエータ -基礎から 応用まで-, 森北出版
3. K.Furuta and K.Uchino, "Electric-Field-Induced Strain in $(\text{Pb,Lu})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Ceramics", Advanced Ceram. Mater., 1(1) 61-63(1986)
4. S.L.Swartz and T.R.ShROUT, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate", Mater. Res. Bull., 17, 1245-50, (1982)