

(1-y-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-yPbTiO₃-xSrTiO₃ 세라믹의 유전 및 변위 특성에 관한 연구

이해영* 시승한* 이능현** 김용혁*** 이덕출*
* 인하대학교 전기공학과 ** 경원대학교 전자공학과
*** 경원전문대 전기과

The study on Dielectric and Strain Properties of
(1-y-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-yPbTiO₃-xSrTiO₃ Ceramics.

H. Y. Lee* S. H. Ji* N. H. Lee** Y. H. Kim*** D. C. Lee*
* Inha Univ. ** Kyung Won Univ

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 SrTiO₃(ST). The SrTiO₃ content is ranged from 0.01-0.05(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. 서론

강유전성 재료인 Lead magnesium niobate (Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃)은 1950년대 후반에 Smolenski등에 의해 처음으로 보고된 이후 유전 및 전왜물질로서 광범위하게 연구되어 왔다.

PMN은 Perovskite형 결정의 B위치를 Mg²⁺와 Nb⁵⁺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. 이를위해 PMN세라믹에 여러물질들이 첨가되어왔다. 그런데 PMN은 일반적인 제조방법으로는 유전성을 현저히 저하시키는 Pyrochlore상의 생성이 수반되므로 지금까지 이것의 제거를 위한 많은 연구가 진행되어왔다. 대표적인 예로는 Swartz는 PbO, MgO, Nb₂O₅의 반응순서를 변화시킴으로써 순수한 Perovskite상 PMN을 얻을 수 있었다고 한다. 그리고 Pervskite구조의 안정성이 뛰어난 BaTiO₃, SrTiO₃, PbTiO₃등의 첨가가 Pyrochlore상의 제거에 효과가 있다는 보고가 있었다.

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

2. 실험방법

2.1 시편제작

(1-y-x)PMN-yPT-xST 시편제조에 columbite precursor method가 사용되었으며, 0.1<x<0.5의 범위에서 화학양론적 조성으로 평량한후 columbite precursor인 MgNb₂O₆(MN)을 합성하기 위해 MgO와 Nb₂O₅를 칭량한후 ZrO₂ ball을 이용하여 16시간 동안 혼합하였다. 건조된 분말은 알루미늄 도가니에 1100℃ 에서15시간동안 하소하였으며 여기에 나머지 PbO, SrCO₃, TiO₂를 첨가하였다. 분쇄건조후 800℃에서 3시간 하소하였으며 하소한 시료에 원통형 금형에 넣어 1[ton/cm]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료는 소결시 PbO의 휘발을 억제하기위해 PbZrO₃+PbO₂의 분위기 분말을 사용하였으며, 승온속도와 하강속도는 4℃/min으로 하였다. 소결된 시편을 0.5[mm]두께로 표면 연마한후 은전극을 부착하였다

2.2 측정

소결시편의 밀도는 양면을 잘 연마한 후 ASTM에 준해 측정하였으며 소결시편의 미세구조를 관찰하기위해 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)을 이용하여 온도에 따른 유전율을 측정하였으며, 유전율과 유전손실은 주파수를 1kHz에 고정

시키고 온도를 변화시키면서 유전상수와 유전손실을 측정하였다. 이때 측정온도의 범위는 상온에서 120°C 까지였다. 시편의 왜형특성을 측정하기 위해 시편을 구형판상으로 준비하여 실버페이스트로 도포하여 Gauge를 Cement로 접착하였다. 교류전계에 따른 왜형변화는 Strain Amplifier를 이용하여 측정하였다. 항전계 및 잔류분극특성을 관찰하기 위해 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 이력곡선을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 pyrochlore상 및 미반응물질등의 존재여부를 관찰하기 위해 나타난 (1-x-y)PMN-yPT-xST 시편들의 X선회절 패턴이다. SrTiO₃ 고용량이 0.01-0.04인 시편에서는 Pb₃Nb₄O₆과 PbNb₂O₆, Pb₂Nb₂O₇의 pyrochlore상이 존재하였으나 S-4시편에서는 이런 2차상들은 거의 감소했음을 알 수 있다. 이것은 Pb이온보다 tolerance factor와 전기음성도 차가 큰 SrTiO₃의 첨가됨으로 구조적으로 이온간의 결합력이 증대된데 기인한 것이다. 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. 본 실험의 삼성분계에서 ST의 몰비에 따른 T_c의 변화는 그림3에 나타내었다. T_c는 ST를 증가함에 따라 감소하였으며 S-4시편에서는 T_c가 거의 상온으로 가까워짐을 알 수 있다. 이것은 ST가 phase shift의 역할을 한것이다. 그림4는 시편의 온도변화에 따른 정전용량의 온도계수를 나타낸것으로 이것은 온도변화에 따른 소자의 안정성을 나타내고 있다. 사진1은 각 조성시편의 항전계, 잔류분극, 최대분극특성을 나타낸다. ST가 0.01mol% 첨가시에 항전계가 가장 큰 값을 나타냈다. 이것은 내부공간 전하분극이 증가하여 도메인 스위칭이 어려워 항전계가 증가한것 같다.

4. 결론

1. 본 실험에서는 우수한 전소재료로 이용되고 있는 0.9PMN-0.1PT계에 SrTiO₃를 고용함으로 나타나는 유전적, 전기적 특성을 관찰해 변위 Actuator로의 응용을 모색하고자한다. ST조성변화에 따른 실험결과는 다음과 같다.

1. XRD 분석을 통해 ST양이 점점 증가함에 따라 Pyrochlore상이 제거되었다.
2. 최대 유전상수는 ST가 0.05mol%일때 가장 크게 되었다.

2. 상전이 온도는 ST를 증가할수록 감소하였다.
3. 항전계와 최대분극값은 ST가 0.01mol%첨가시 가장 큰 값을 나타냈다.
4. 온도변화에 따른 소자의 안정성을 나타내는 TCC는 ST가 0.04mol%일때 가장 뛰어났다.

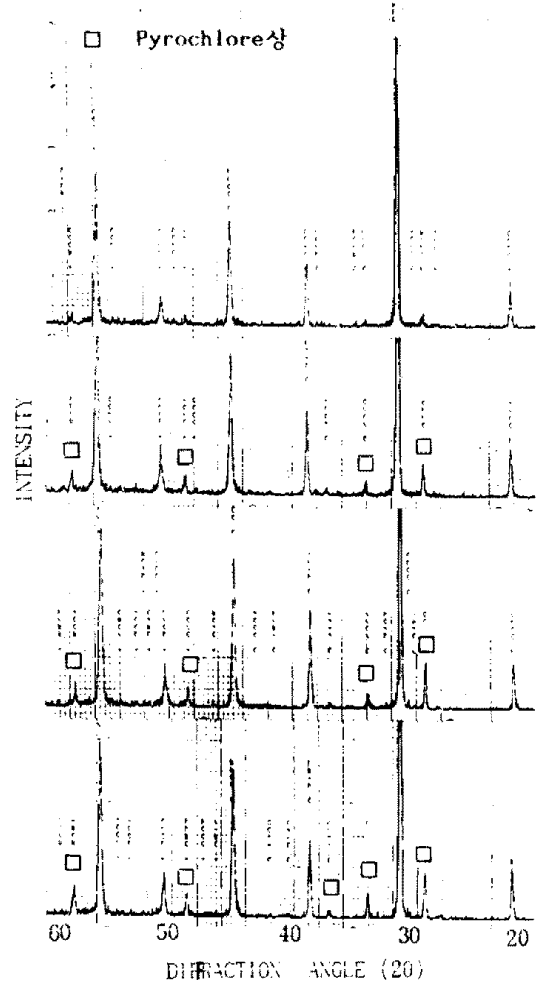


그림1 (1-y-x)PMN-yPT-xST시편의 X선 회절모양

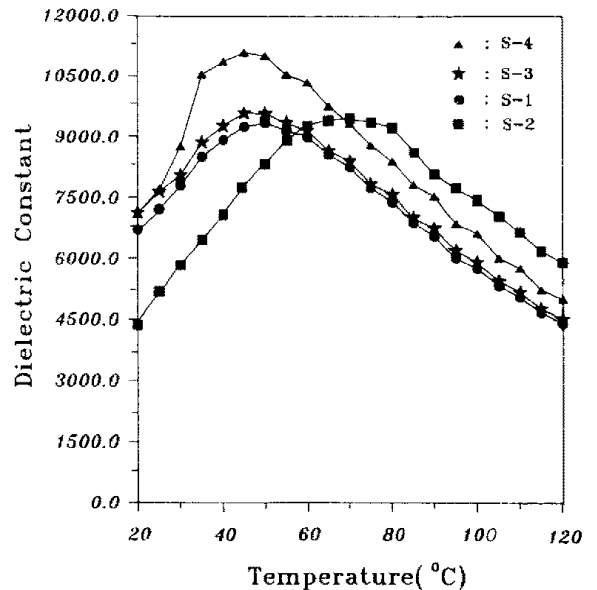


그림2 (1-y-x)PMN-yPT-xST시편의 온도에 따른 유전상수

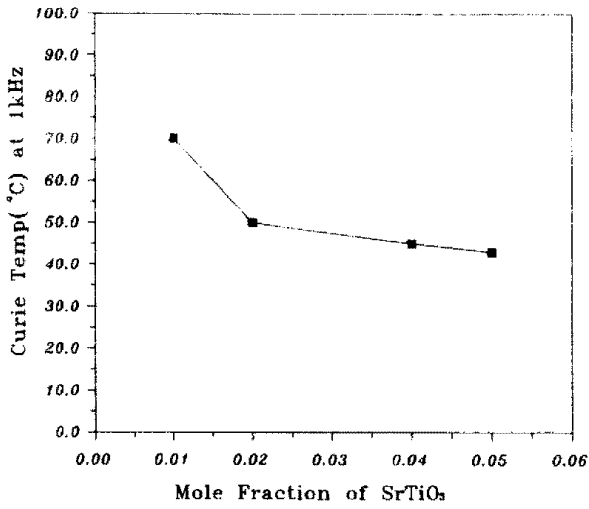


그림3 (1-y-x)PMN-yPT-xST시편의 ST
고용량에 따른 상전이온도

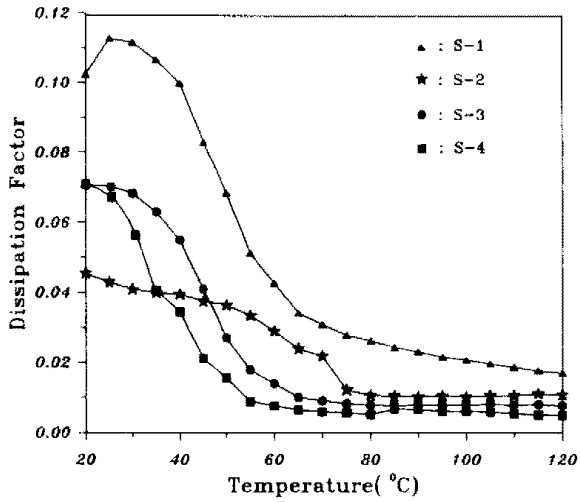


그림4 (1-y-x)PMN-yPT-xST시편의 온도
에 따른 손실계수

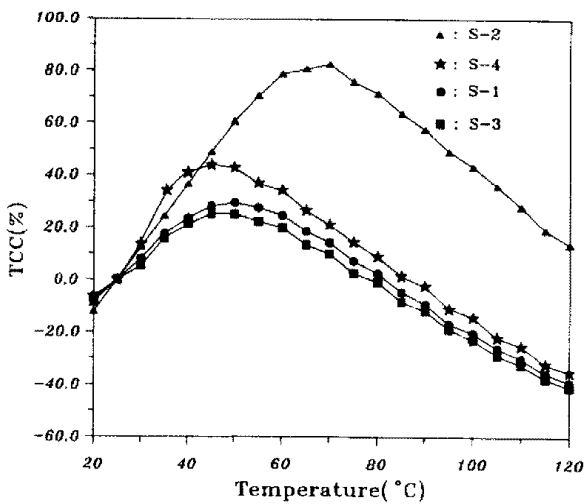


그림5 (1-y-x)PMN-yPT-xST시편의 온도
에 따른 정전용량의 온도계수

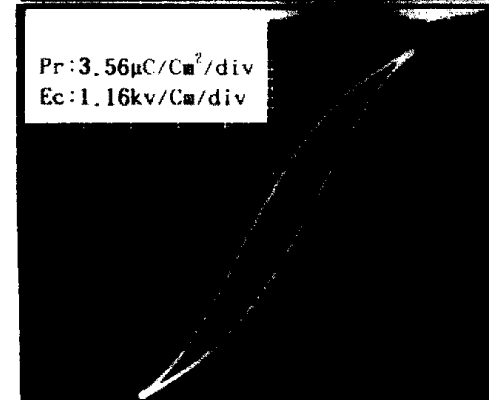
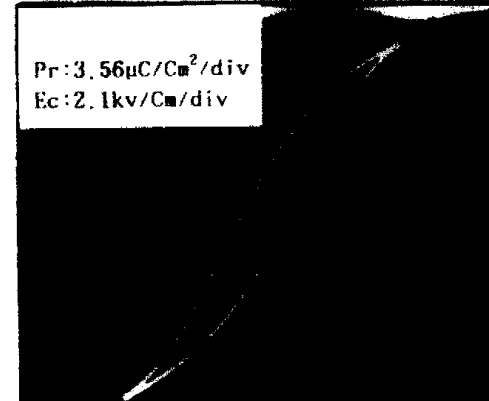
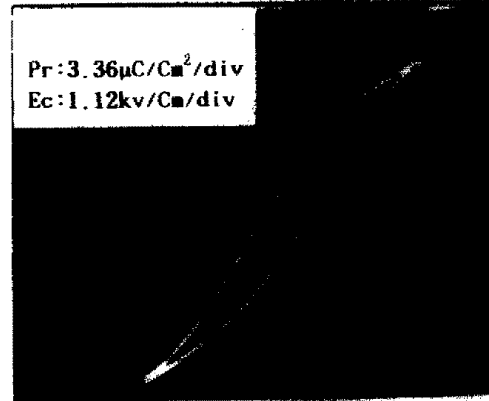
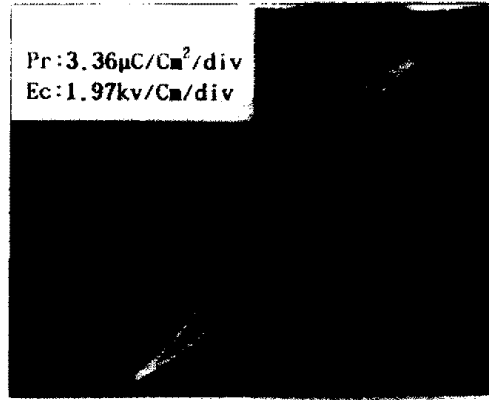


사진1 (1-y-x)PMN-yPT-xST시편의
히스테리시스곡선

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. Svartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate", Mater. Res. Bull, 17, 1245-50(1980)
3. A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newham and L. E. Cross, "Stablization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $BaTiO_3$ System", Am. Ceram. Soc. Bull, 66(4) 671-76(1987)
4. O. Bauquin and M. Lejeune, "Formation of the Perovskite Phase in the $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ System", J. Am. Ceram. Soc, 74(5), 1152-1156(1991)