

PMN-PT-BT계 세라믹스의 유전 및 전기적 특성(II)

지승환^{*)}, 이능현^{**}, 이희규^{***}, 이덕출^{*}
*인하대학 **경원대학 ***부천전문대학

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

S. H. Ji^{*)}, N. H. Lee^{**}, H. K. Lee^{***}, D. C. Lee^{*}
*Inha Univ. ** Kyungwon Univ. *** Buchun 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 are confirmed by XRD at 1270°C. The curie temperature is around 40°C with the amount of $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$. Every specimens shows the slim loop hysteresis curves which is electrostrictive characteristic. The strain vs. applied voltage characteristics exhibits nonlinear relationship, and the specimen of 0.85PMN-0.125PT-0.025BT shows the largest strain.

1. 서론

1950년대 후반에 Smolenskii등¹⁾에 의해 perovskite구조를 갖는 Pb계 복합 산화물로서 처음으로 보고된 강유전성 재료인 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 는 동일 구조를 갖는 유사 복합물에 비하여 높은 유전성과 변형값을 갖는 특징이 있다. 특히 미소 변위 소자로서 온도, 자계, 전계등의 외부적인 요인에 의해 변위가 발생하는 Actuator²⁾가 있다. 그러나 온도, 자계를 이용한 변위소자는 소비전력이 많고 발열 및 전자적인 잡음발생등의 문제점이 있기 때문에 전자기적인 결점을 제거한 것으로 μm 이하의 초정밀 제어가 가능하고 소형이며 경량으로 진동과 충격에 강하며, 센서기능도 겸비한 탁월한 장점을 지닌 압전/전액 Actuator가 각광 받고 있다. 그중에서도 고압 사용시 이력 특성이 적고 변형값이 크며 재현성이 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, Nb₂O₅의 반응

순서를 변화시켰고, 또는 MgO와 PbO의 첨가량을 조절하는 등의 많은 연구가 보고되고 있다. 지금까지의 단일상 PMN의 제조에 대한 연구결과로 부터 순수한 perovskite상 PMN을 얻기 위해서는 2mol%정도의 MgO의 과잉첨가가 최적임을 알 수 있다. 이를 토대로 MgO를 2mol%과잉첨가 하였다. 그리고 perovskite구조의 안정성이 뛰어난 BaTiO₃, PbTiO₃등의 첨가가 이차상의 제거에 효과가 있음을 보고된바 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 $11 \leq x \leq 13mol\%$ 에 따라 $1 \leq y \leq 3mol\%$ 로 0.5mol%씩 변환시켰다. Columbite precursor인 MgNb₂O₆을 먼저 합성하기 위해 MgO와 Nb₂O₅를 Y₂O₃로 안정화시킨 ZrO₂볼을 이용하여 48시간동안 혼합하였으며 이때 MgO의 과잉 첨가는 2mol%로 하였다. 건조된 분말을 알루미늄 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/cm²]의 압력으로 성형하였다. 소결은 PbO의 휘발을 억제하기위해 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 함온조(ANDO)를 이용하였으며, 측정온도의 범위는 -10°C 에서 120°C 로 하였다. 항전계 및 잔류 분극특성을 관찰하기 위해 Sawyer-Tower회로를 이용하여 AC 전계하에서 각 조성의 전계량과 분극사이의 이력곡선을 관찰하였다. 시편의 변위특성 측정은 점촉식인 polyimid foil strain gauge를 이용하였으며, 변위는 Dynamic strain amp.로 검출하여 전계량에 따른 변형을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 소결한 시편에 있어서의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 1185°C 에서 소결한 시편에서는 약간의 pyrochlore상이 존재하지만, 1270°C 에서는 모든 조성에서 perovskite구조를 나타내었다. 소결한 시편의 미세구조 관찰은 소결온도의 증가에 따라 grain의 크기가 커짐을 알 수 있었지만 조성에 따라 큰 변화는 볼 수 없었다.

그림 2은 소결온도 1185°C 인 시편의 온도 및 주파수에 따른 유전율의 변화를 나타내었다. 시편의 큐리온도는 40°C 부근에 위치하고 있었으며, 주파수 증가에 따라서는 시편내부의 쌍극자 회전시 마찰력의 증가에 의해 유전율의 감소함으로 인해 큐리온도가 고온쪽으로 이동하였고 유전손의 증가를 보였다.

그림 3은 조성이 각각 $y=0.1, 0.3$ 인 P-E히스테리시스 곡선을 나타내었다. 모든 조성에서 항전계가 감소함으로 인한 Slim loop 히스테리시스 곡선특성을 보였다.

그림 4은 전계에 따른 변위특성을 나타내었다. $y=0.25$ 인 시편에서 변위량 $S=MV^2$ (M :전계정수, V :인가전압)인 관계가 있으므로 인가전압이 증가함에 따라 변위량도 증가함을 알 수 있었으며 $580\mu\text{m}$ 정도의 최대 변위량을 나타내었다.

4. 결론

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

1. 1185°C 로 소결된 시편에서는 약간의 이차상이 보였으나, 1270°C 로 소결한 시편은 완전한 페로브스카이트 구조를 보였다.

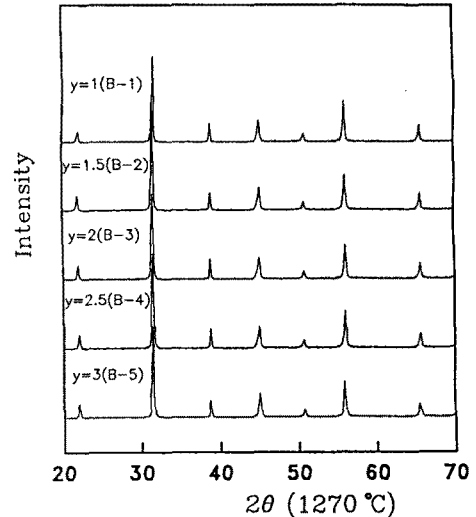
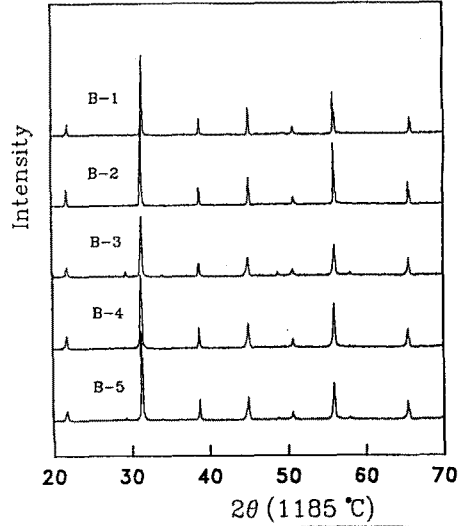


그림 1. 소결한 시편의 X-선 회절분석
Fig. 1. X-RD patterns of sintered specimens.

2. 주파수 증가에 따라서 유전율이 고온쪽으로 이동하였고 유전율 감소로 인한 유전손의 증가를 보였다.
3. 모든 조성에서 이력곡선의 항전계가 감소하였고 slim loop히스테리시스 곡선특성(전계 특성)을 보였다.
4. 인가 전계의 증가에 따라 변위량이 크게 판측되었으며 $y=0.25$ 인 시편에서 최대 변위량이 $580\mu\text{m}$ 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. K.Uchino, S.Nomura, "New electrostrictive

materials," Summer, vol.57; Autumn, vol.67(1980)

3. K.Furuta and K.Uchino, "Electric-Field-Induced Strain in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ 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)

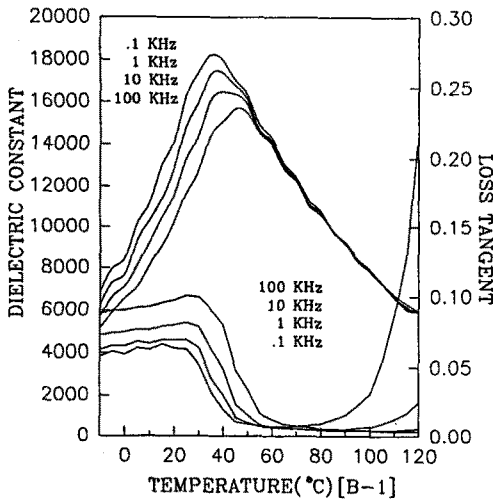
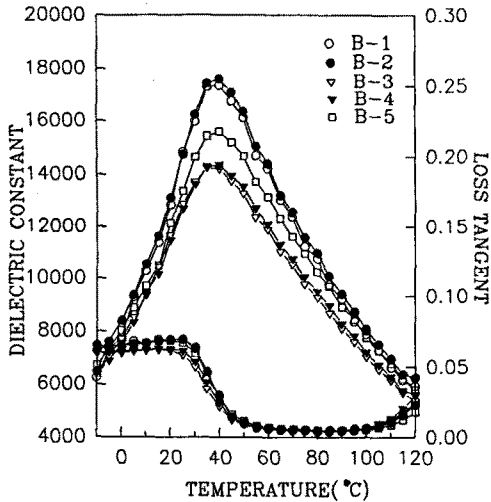
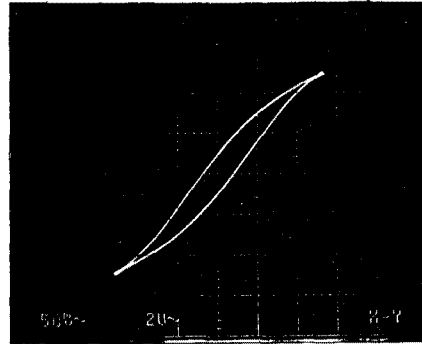
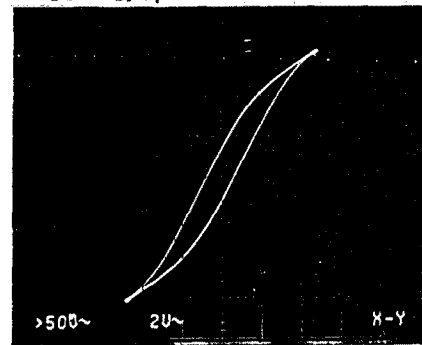


그림 2. 온도 및 주파수에 따른 유전상수(1185°C)
Fig. 2. Dielectric constant with the temp. & freq.



$E_c = 1.1 \text{ kV/Cm/div}$
 $P_r = 4.6 \mu\text{C/Cm}^2/\text{div}$ (B-1)



$E_c = 1.02 \text{ kV/Cm/div}$ (B-5)
 $P_r = 5.76 \mu\text{C/Cm}^2/\text{div}$

그림 3. P-E 히스테리시스 곡선(1270°C)
Fig. 3. P-E hysteresis curve.

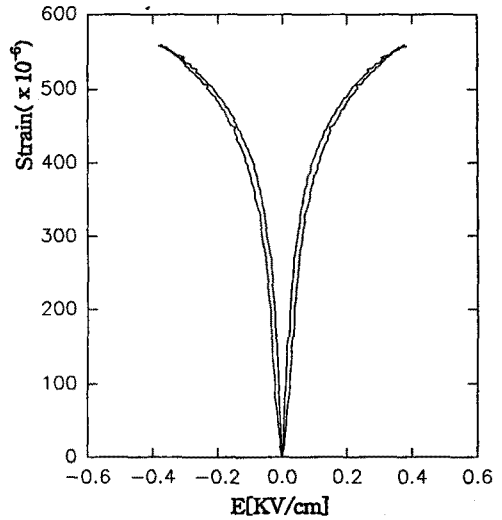


그림 4. 전계에 따른 변위특성(1270°C)
Fig. 4. Strain characteristic with the electric field