

La치환된 PMN계 세라믹스의 유전특성에 관한 연구

지승환^{*)}, 이능현^{**}, 김용혁^{***}, 김진수[†], 이덕출^{*}
*인하대학 **경원대학 ***경원전문대학 †한국교원대학

A study on Dielectric Properties using PMN Ceramics with La substitution.

S. H. Ji^{*)}, N. H. Lee^{**}, Y. H. Kim^{***}, J. S. Kim[†], D. C. Lee^{*}
*Inha Univ. ** Kyungwon Univ. *** Kyungwon Jr. col. †Korea edu. Univ.

Abstract

The dielectric and polarizable properties of $0.9\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ ($x=0,1,2,3,4,5$) have been investigated. The temperature-dependant electrostrictive characteristics of 0.9PMN-0.1PT relaxor ferroelectric system were improved by enhancing the extent of the diffuse phase transition(DPT). This was achieved using PMN-PTceramics by the partial substitution of La at the Pb site. The curie temperature and the maximum dielectric permittivity decreased by substituting La and the electric field-related hysteresis phenomena decreased with increasing La substitution amount.

1. 서론

복합 페로브스카이트 구조를 갖는 Pb계 완화형 강유전 재료로서 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 계 세라믹스는 높은 유전율 및 유전율의 완만한 온도 의존성으로 인하여 광범위하게 연구되고 있다.¹⁾ 특히 PMN은 완화형 강유전 재료로서 인가전계에 대한 변위특성이 뛰어나 직중형 액츄에이터의 기본 재료로 응용이 진행되고 있다.²⁾ 액츄에이터란 미소 변위소자로 부하의 운동을 전기적으로 제어하는 디바이스로 고속, 고정밀도의 제어가 가능하며 낮은 소비전력 및 저잡음등의 특성을 가지고 있으나,³⁾ 고압 사용시 이력특성이 적고 변형값이 크며 재현성이 우수한 재료가 요망된다.⁴⁾ 그중에서도 완화형 강유전체를 이용한 전계 액츄에이터는 전계 대 변위이력곡선이 거의 나타나지 않는 장점이 있어 레이저나 카메라 등과 같은 광학기기의 정밀 미소변위소자에 응용되고 있다. 완화형 강유전재료는 일반적인 강유전체에 비교하여 DPT(Diffuse Phase

Transition)현상 및 유전율과 최대 유전율온도의 주파수 의존성 등의 특징을 가지고 있어⁵⁾ 전계 액츄에이터에서 변위의 온도 의존성 즉 유전율의 온도 의존성을 개선하기 위해 La 등을 dopant로 치환시켜 복합체를 형성하는 방법이 진행되고 있다.

본 실험에서는 전계 액츄에이터로 응용되는 $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ 계에 A-site의 Pb를 La로 치환시켜 DPT성을 증진시킴으로써 변위의 온도 의존성을 개선하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

본 실험에서는 $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ 계 세라믹스에 소량의 La를 Pb에 치환하였으며, 치환량은 1~5mol%로 변화시켰다. 먼저 Y_2O_3 로 안정화시킨 ZrO_2 분말을 이용하여 48시간 혼합하였으며 건조된 분말을 알루미늄 도가니를 이용하여 1000℃에서 1차 하소를 하였다. 하소를 마친 분말을 알루미늄 유발에 넣어 분쇄한 후 원통형 금형에 넣어 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 소결은 PbO의 휘발을 억제하기 위해 분위기 분말 속에서 행하였으며 소결된 시편의 양면을 잘 연마하고 고온용 Ag paste를 도포한 다음 590℃에서 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 분석하였다. 온도 및 주파수에 따른 유전율과 유전손 측정은 Impedance Analyzer(Model 4192A)와 항은조(ANDO)를 이용하였으며, 측정온도의 범위는 20℃에서 120℃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 1은 1000°C에서 2시간 동안 하소한 분말의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 이차상의 생성과 함께 perovskite구조의 피크치를 볼 수 있다. 하소한 분말에서는 기공 및 미반응 물질등의 존재로 이차상이 크게 나타나지만 소결온도의 증가에 따라 기공 및 미반응물질의 감소로 완전한 페로브스카이트상 구조를 나타내었다.

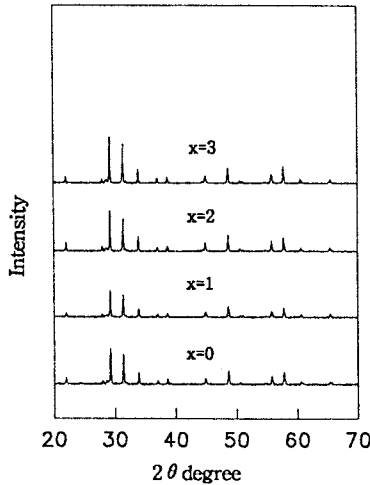


그림 1. 하소한 분말의 X-선 회절분석(1000°C)
Fig. 1. XRD patterns of calcined powder

그림 2은 La를 치환하지 않은 0.9PMN-0.1PT와 소량의 La를 치환시켰을때의 유전율과 유전손을 나타내었다. 유전율의 측정결과 La의 치환으로 완화형 강유전재료의 특징인 완만한 상전이 현상과 함께 유전율의 값이 낮아지는 현상이 발견되었고 큐리온도가 상온으로 내려감을 알 수 있었다. 또한 유전손이 감소함을 볼 수 있다. 그림 3은 La 1mol%치환시킨 시편의 주파수에 따른 유전율의 변화를 나타내었다. 주파수 증가에 따라서는 시편 내부의 쌍극자 회전시 마찰력의 증가에 의해 유전율의 감소함으로 인해 큐리온도가 고온 쪽으로 이동하였고 유전손의 증가를 보였다.

그림 4은 정전용량의 온도 안정성을 조사하기위해 정전용량의 온도계수(Temperature coefficient of capacitance; TCC)를 나타내었다. La₂O₃의 첨가로 인한 유전율의 감소가 정전용량의 온도에 대한 안정성의 증가로 나타났다.

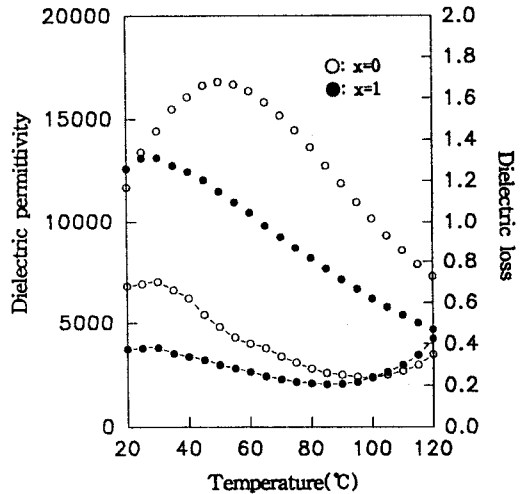


그림 2. 온도에 따른 유전상수(1250°C)
Fig. 2. Dielectric permittivity with the temp.

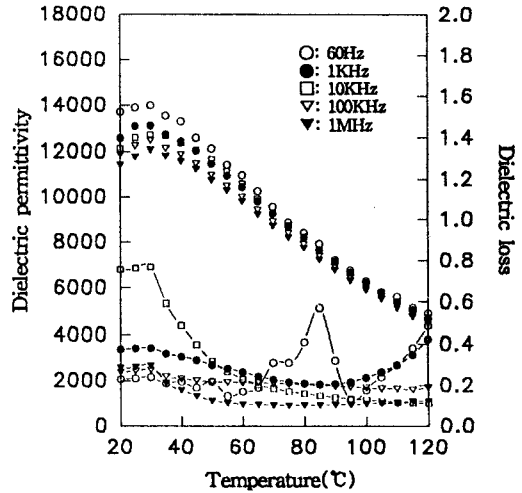


그림 3. 주파수에 따른 유전상수
Fig. 3. Dielectric permittivity with the freq.

그림 5은 P-E 히스테리시스 곡선을 나타내었다. La의 첨가로 인해 이력이 감소함을 볼 수 있다. La의 치환으로 인해 질서도의 증가로 도메인의 회전이 쉽게 일어나기 때문으로 관찰되어진다.

4. 결론

본 실험에서는 PMN-PT계 세라믹스에 La₂O₃을 치환하여 DPT성 증대효과에 따른 유전율의 온도 의존성을 개선하고자 유전 및 분극특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1000°C, 2시간 하소한 분말의 X-선 회절분석에서 이차상의 생성과 함께 페로브스카이트구조를 보였다.

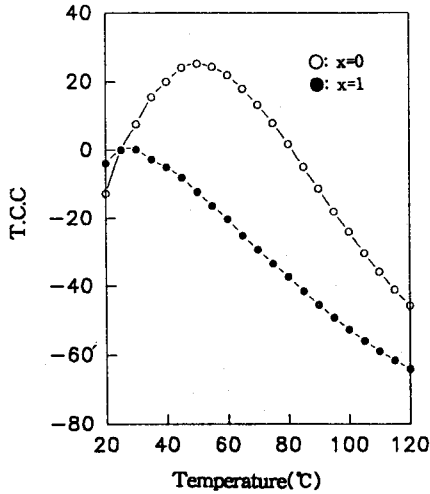
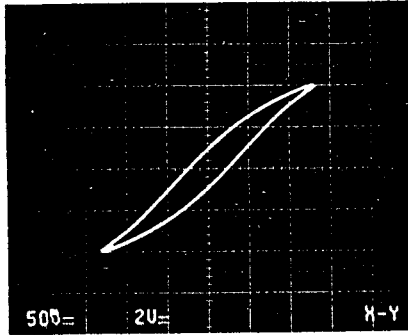
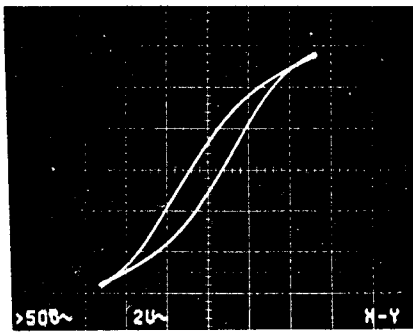


그림 4. 정전용량의 온도계수(TCC)
Fig. 4. Temperature coefficient of capacitance



$E_c=2.4KV/cm/div$
 $P_r=6.57 \mu C/cm^2/div$ (x=0)



$E_c=1.17KV/cm/div$
 $P_r=4.8 \mu C/cm^2/div$ (x=1)

그림 5. P-E 히스테리시스 곡선
Fig. 5. P-E hysteresis curve.

2. La_2O_3 의 치환으로 인해 큐리온도의 감소와 함께 완만한 상전이를 보여 DPT성 증대가 나타났다.
3. 주파수 증가에 따라서 유전율이 고온쪽으로 이동하였고 유전율 감소로 인한 유전손의 증가를 보였다.
4. 이력곡선에서 La_2O_3 의 첨가에 의해 잔류분극값이 줄어

들었으며, 이는 이력의 감소로 인한 전왜특성의 향상을 나타낸다.

참고문헌

1. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," Am. Ceram. Soc. Bull., 66(4) 704-11 (1987)
2. S. Nomura and K. Uchino, "Recent Applications of PMN-Based Electrostrictors," Ferroelectrics, 50, 197-202 (1983)
3. 内野研二: 壓電/電歪 アクチュエータ -基礎から應用まで-, 森北出版
4. K. Furuta and K. Uchino, "Electric-Field-Induced Strain in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ceramics," Advanced Ceram. Mater., 1(1) 61-63 (1986)
5. J. Chen and P. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped Pb[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O₃," J. Am. Ceram. Soc., 72(4) 583-98 (1989)