

## La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 치환된 PMN계 세라믹스의 유전 및 전기적특성에 관한 연구

지승환<sup>o</sup>, 김병수<sup>\*</sup>, 이능현<sup>\*\*</sup>, 이희규<sup>\*\*\*</sup>, 김용혁<sup>†</sup>, 이덕출<sup>\*</sup>  
\*인하대학 \*\*경원대학 \*\*\*부천전문대학 †경원전문대학

### A study on Dielectric and Electrical Properties using PMN Ceramics with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substitution.

S. H. Ji<sup>o</sup>, B. S. Kim<sup>\*</sup>, N. H. Lee<sup>\*\*</sup>, H. K. Lee<sup>\*\*\*</sup>, Y. H. Kim<sup>†</sup>, D. C. Lee<sup>\*</sup>  
\*Inha Univ. \*\*Kyungwon Univ. \*\*\*Buchon Jr. col. †Kyungwon Jr. col.

#### Abstract

The dielectric and polarizable properties of 0.85Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.125PbTiO<sub>3</sub>-0.25BaTiO<sub>3</sub> Ceramics have been investigated as a addition of the amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0≤x<0.05). The Temperature-dependant electrostrictive characteristics of 0.85PMN-0.125PT-0.25BT relaxor ferroelectric system were improved by enhancing the extent of the diffuse phase transition(DPT). This was achieved using PMN-PT-BTceramics by the partial substitution of La at the Pb site. The curie temperature and the maximum dielectric permittivity decreased by substituting La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the electric field-related hysteresis phenomena decreased with increasing La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substitution amount. It is showed decreasing in induced strain for electric field with increasing La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substitution.

#### 1. 서론

복합페로브스카이트 구조를 갖는 Pb계 완화형 강유전성 재료인 Lead magnesium niobate Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(PMN)은 1950년대 후반에 Smolenskii<sup>1)</sup>등에 의해 처음 보고된 이후로 높은 유전율 및 유전율의 완만한 온도 의존성으로 인하여 광범위하게 연구되고 있다.<sup>2)</sup>

특히 PMN은 페로브스카이트 결정구조인 ABO<sub>3</sub>에서 B 위치를 Mg<sup>2+</sup>와 Nb<sup>5+</sup>이온이 무질서하게 점유하는데, 그 분포의 통계적인 불균일성 때문에 큐리온도가 극소적으로 다른 확산형 상전이(diffused phase transition,DPT)를 나타낸다.<sup>3)</sup> PMN계 세라믹스는 우수한 전왜특성을 가지는 완화형 강유전 재료로 변위의 온도 의존성 즉 유전율의 온도의존성을 개선하기 위해서는 완화형 강유전체의

DPT성을 강화시켜야 하는데, 이러한 방법에는 기본 조성에 dopant를 치환하여 DPT성을 강화시키는 것과 큐리온도가 서로 다른 조성을 혼합하여 거시적인 복합체를 형성하는 방법이 있다.<sup>4)</sup>

따라서 본 연구에서는 전왜특성으로 응용되는 PMN-PT계 세라믹스에 A-site의 Pb를 La로 치환하여 페로브스카이트 구조의 B-site에서의 1:1단범위의 질서화를 증대하여 DPT성을 증진시킴으로써 유전율의 온도의존성을 개선하고자 하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1 시편제작

본 실험에서 제조된 시편의 조성은 0.85Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.125PbTiO<sub>3</sub>-0.25BaTiO<sub>3</sub>(0≤x≤0.05)이다. PMN의 제조시 페로브스카이트 안정화를 위하여 columbite precursor method를 사용하였다. 먼저 columbite precursor인 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(MN)을 합성하기 위해 MgO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 칭량한 후 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 안정화 시킨 ZrO<sub>2</sub>불을 이용하여 24시간 동안 혼합하였다.

건조된 분말을 알루미늄 도가니를 이용하여 1000℃에서 1차 하소를 하고, 나머지 PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>를 첨가하였다. 분쇄 건조 후 800℃에서 3시간 동안 하소하였으며 하소를 마친 분말을 알루미늄 유발에 넣어 분쇄한 후 원통형 금형에 넣어 1 [ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료는 소결시 PbO의 휘발을 억제하기 위해 분말을 사용하였으며, 승온 속도와 하강 속도는 4℃/min으로 행하였다. 소결된 시편의 두께를 일정히 하고 양면을 잘 연마한 후 고온용 온전극을 도포한 다음 590℃에서 20분간 열 처리하여 시편을 제작하였다.

##### 2.2 측정

하소 및 소결시편의 조성 변화에 따른 결정구조 및 이

차상 관찰을 위해 X-선 회절기(PW 1730, Philips)을 이용하여 분석하였다. 온도 및 주파수에 따른 유전율과 유전손 측정은 Impedance Analyzer(Model 4192A)와 램온조(ANDO)를 이용하였으며, 측정온도의 범위는 20℃에서 120℃로 하였다. 함전계 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 800℃에서 3시간 동안 하소한 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 모든 조성에서 이차상의 생성과 함께 페로브스카이트 구조의 피크치를 볼 수 있다. 하소한 분말에서는 기공 및 미 반응 물질 등의 존재로 이차상이 크게 나타나지만 소결온도의 증가에 따라 기공 및 미반응 물질의 감소로 페로브스카이트 단일상이 생성되었다.

$\text{La}_2\text{O}_3$ 의 치환량이 증가하여도 유전율을 저하시키는 이차상의 생성은 기본 조성계와 비교하여 큰 차이를 볼 수 없었다.

그림 2은 각 조성에서의 미세구조를 분석하기 위해 SEM사진을 나타내었다. 치환량의 증가에 따라 그레인의 크기가 증가하는 경향을 보이는데, 치환량이 증가할수록 입계에서  $\text{La}^{3+}$ 이온농도 구배가 증가하고 그에 의한 공공(vacancy)의 농도구배가 커져 확산을 향상시키므로 입경

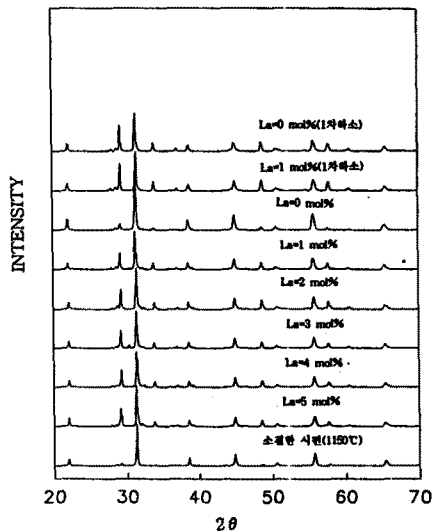


그림 1. 하소한 분말의 X-선 회절분석(800℃)  
Fig. 1. XRD patterns of calcined powder

이 커지는 것으로 생각된다.

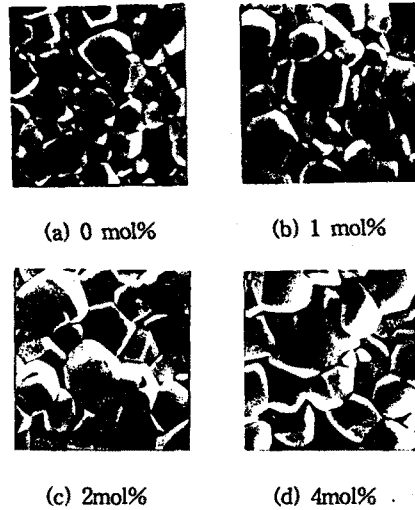


그림 2. 미세구조 사진(1200℃)  
Fig. 2. SEM photo.

그림 3은  $\text{La}_2\text{O}_3$ 을 치환시켰을 때 유전율과 유전손의 온도에 의존성을 나타내었다. 유전율의 측정결과  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 치환으로 인해 조성계의 A-site에  $\text{La}^{3+}$ 가 치환됨으로서 질서 분열크기 증가에 따른 유전율의 DPT성 증대효과로 완화형 강유전 재료의 특징인 완만한 확산형 상전이 현상과 함께 유전율 값이 낮아지는 현상이 발생되었고, 큐리온도가 상온으로 내려감을 알 수 있었다. 또한, 유전손은 상온에서는 비교적 낮은 값을 나타내지만 고온에서는 증가함을 보였다.

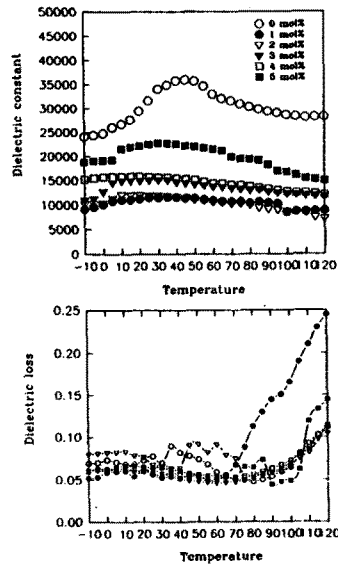
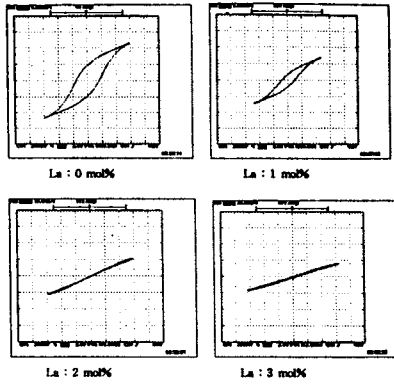


그림 3. 온도에 따른 유전상수 및 유전손  
Fig. 3. Dielectric permittivity & loss with the temp.



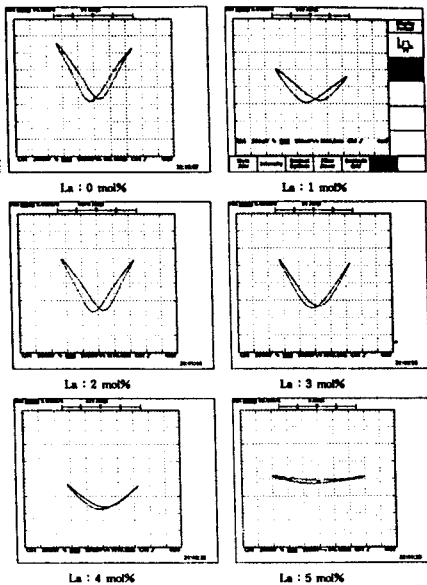
( $E_c=2.7KV/cm/div$ ,  $P_r=1.13 \mu F/cm^2/div$ )

그림 4. P-E 히스테리시스 곡선

Fig. 4. P-E hysteresis curve.

그림 4은 각 조성시편의 P-E 히스테리시스 곡선의 잔류분극을 나타내었다. La 2mol% 치환된 시편의 경우 잔류분극값이 작게 나타났고 이력도 감소함을 알 수 있었다. 이는 La의 치환으로 인해 질서도의 증가로 도메인의 회전은 쉽게 일어나기 때문으로 관찰되어진다.

그림 5은 La첨가에 따른 변위특성을 보이고 있다. 치환량이 증가함에 따라 인가 전계에 대한 유도 변위의 감소를 보인다. 이는 치환량의 증가로 유전율의 DPT성이 증대하는데 DPT성의 증대는 PMN에  $La^{3+}$ 이 Pb-site에 치환되므로 1:1 질서화에 영향을 주어 질서분역의 크기가 증가하기 때문으로 관찰되어진다.<sup>5)</sup>



( $E; 4KV/cm/div$ ,  $\Delta l/l: -126 \times 10^{-5}/div$ )

그림 5. 변위특성

Fig. 5. Strain characteristic

#### 4. 결론

본 실험에서는 PMN-PT-BT계 세라믹스에  $La_2O_3$ 을 치환하여 DPT성 증대효과에 따른 유전율의 온도의존성을 개선하고자 유전 및 분극특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 800℃, 3시간 하소한 분말의 X-선 회절분석에서 이차상은  $La_2O_3$ 의 치환량에 따라 큰 변화가 없었고 전체적으로 페로브스카이트 구조를 나타내었다.
2. 각 조성에 따른 미세구조는 La이온 농도 구배의 증가로 인해 그래인의 크기가 증가 하였다.
3.  $La_2O_3$ 의 치환으로 인해 큐리온도의 감소와 함께 완전한 상전이를 보여 DPT성 증대가 나타났다.
4. 이력곡선에서  $La_2O_3$ 를 2mol%치환시 잔류분극 값이 줄어들었으며, 이는 이력의 감소로 인한 전왜특성의 향상을 나타낸다.
5.  $La_2O_3$ 의 치환에 따라 유전율의 확산상전이 증대로 전계에 따른 유도변위의 감소를 나타낸다.

본 연구는 95년도 센터기술연구소의 연구비로 수행되었음을 알려드립니다.

#### 참고문헌

1. G. A. Smolenskii and Agronovskaya, "Dielectric Polarization of a number of complex compounds," Sov. phys. Solid State, 1(10), 1429-37 (1960)
2. T. R. Shrout and A. Hallioyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," Am. Ceram. Soc. Bull., 66(4) 704-11 (1987)
3. H. B. Krause and D. L. Gibbon, Zeit. Kristal. Bd, 134-44 (1971)
4. J. Chen, H. M. Chan and M. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped  $Pb[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ ," J. Am. Ceram. Soc., 72(4) 593-98 (1989)
5. J. Chen and P. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped  $Pb[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ ," J. Am. Ceram. Soc., 72(4) 593-98 (1989)