

# SrTiO<sub>3</sub> 고용에 따른 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 유전 및 전왜특성

論 文
45~2~9

## Dielectric and Strain Properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramic with Respect to the Variation of SrTiO<sub>3</sub> Substitution

池昇翰\* · 李海滢\*\* · 李德出\*\*\* · 李 進<sup>§</sup> · 李殷學<sup>§§</sup>  
 (Seung-Han Ji · Hea-Yeong Lee · Duck-Chool Lee · Jin Lee · Yeun-Hak Lee)

**Abstract** - In this paper dielectric and electrostrictive strain properties of (1-y-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-yPbTiO<sub>3</sub>-xSrTiO<sub>3</sub> [(1-y-x)PMN-yPT-xST] ceramics fabricated by using columbite precursor method have been investigated with the substitution of SrTiO<sub>3</sub>(ST). Dielectric constant of the specimens increased with the increase of ST content up to 5[m/o] and decreased with futher substitution of ST. And the pyrochlore phase decreased with the increase of ST content up to 5[m/o] in XRD analysis. The elimination of the pyrochlore phase improved dielectric constants. The electrostrictive strains generated by AC electric field have the highest value at 5[m/o] SrTiO<sub>3</sub> addition and the hysteresis of strain ranged from 12 to 20[%]. The electrostrictive strain at various temperature investigated in the temperature range of -50[°C]~74[°C]. In higher temperature than phase trsition region, it showed paraelectric property which shows very small hystersis.

**Key Words** : columbite precursor method, electrostrictive strain, phase transition

### 1. 서 론

1950년대말 Smolenski 등[1]에 의하여 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>[PMN] 계 세라믹스는 페로브스카이트 구조를 갖고 있음이 알려진 이후 이 세라믹스가 강유전성 및 우수한 전왜특성을 나타내고 있어서 적층콘덴서 및 전왜 Actuator 등에 응용시키기 위한 연구가 활발하게 수행되어 왔다.

1967년 Uchida 등[2]에 의해 강유전성 세라믹스의 전왜현상이 발견된 후 1980년 Kuwat 등[3]은 세라믹스가 가지고 있는 우수한 유전 특성을 이용하여 유기분극을 형성시킨 후 전왜특성을 분석 보고하였다.

그러나 PMN 세라믹스의 경우 MgO의 낮은 반응성 때문에 종래의 산화물 혼합법을 사용할 때 유전성이 현저하게 저하되는 파이로클로상의 생성이 수반되었다. 전왜물질이 낮은 유전율을 가지면 유전/전왜특성이 저하된다는 보고가 있어서 파이로클로상의 생성을 제거시키려는 시도가 추진되어 왔다.

Jang 등[4]은 분쇄 하소 과정의 반복, 장시간 하소를 통하여 어느정도 순수한 PMN을 제조할 수 있었으나 하소 과정을 통한 불순물 혼입이나 증발에 의한 재현성등이 문제점이었다. 그후 Furukawa [5], Lejeune [6]은 PbO, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 반응순서를 변화시키는 등 PMN의 유전성 향상을 위한 많은 연구가 보고되고 있다. 현재 국내에서는 우수한 전왜재료로 이용되

고 있는 PMN-PT계의 유전특성에 대한 연구는 많이 보고되었으나 전왜특성에 대한 연구는 극소수[7]이다.

본 실험에서는 콜럼바이트 프리커서 방법(columbite precursor method)을 사용하여 파이로클로상의 생성을 억제시키고자 하였으며, 파이로클로상을 제거한 후에 나타나는 유전/전왜특성을 관찰하고자 하였다. 그리고 압전체에 비하여 히스테리시스, 응답속도 등 여러면에서 장점이 많고 우수한 전왜재료로 이용되고 있는 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> [PMN-PT]계의 구조적 안정성과 유전/전왜특성을 향상시키기 위하여 전기음성도차가 큰 ST의 고용을 시도하고 PMN-PT-ST 삼성분계를 화학양론적 조성으로 시료를 제조하여 구조적 안정성과 유전/전왜특성을 향상시키고자 하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 시편제작

(1-y-x)PMN-yPT-xST시편을 콜럼바이트 프리커서 방법(columbite precursor method)으로 제조하였으며, 84PMN-(16-x)PT-xST조성계에서 1≤x≤6의 화학양론적 조성으로 평량한 후 콜럼바이트 구조인 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>을 합성하기 위해 MgO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 칭량한 후 ZrO<sub>2</sub> ball을 이용하여 16시간 동안 혼합하였다. 건조된 분말은 알루미늄 도가니에 1100[°C]에서 15시간 동안 하소하였으며 여기에 나머지 PbO, SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>를 첨가하였다. 분쇄건조 후 800[°C]에서 3시간 하소하였으며 하소한 시료를 원통형 금형에 넣어 98[Mpa]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료를 소결시 PbO의 휘발을 억제하기 위해 PbZrO<sub>3</sub>+PbO<sub>2</sub>의 분위기 분말을 사용하였으며, 승온속도와 하강속도는 4[°C/min]으로 하였다. 소결된 시편을 0.5[mm]두께로 표면 연마한 후 은전극을 부착하였다. 표 1에는 각 시편의 조성을 나타내고 있다.

\* 正 會 員 : 仁 荷 大 大 學 院 電 氣 工 學 科 博 士 課 程

\*\* 正 會 員 : 仁 荷 大 大 學 院 電 氣 工 學 科 卒 業 · 碩 士

\*\*\* 正 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 教 授 · 工 博

§ 正 會 員 : 木 浦 大 工 大 電 氣 工 學 科 教 授 · 工 博

§§ 正 會 員 : 韓 拉 工 業 專 門 大 電 氣 科 教 授 · 工 博

接受日字: 1995年 2月 7日

1次 修正: 1995年 6月 12日

2次 修正: 1996年 1月 12日

표 1 시편번호 및 조성

Table 1 Specimen number and composition

구 분	PMN	PT	ST	비교(실험방법)
S - 1	84	15	1	콜럼바이트 방법
S - 2	84	13	3	"
S - 3	84	11	5	"
S - 4	84	10	6	"
S - 5	86	11	3	"
S - 6	90	9	1	"
S - 7	84	10	6	종래의 고상반응법

2.2 측정

시편의 밀도는 시편의 양면을 잘 연마한 후 ASTM에 준해 측정하였으며 소결시편의 미세구조는 SEM으로 관찰하였다. 조성변화에 따른 결정구조 및 2차상 등을 관찰하기 위해 X선회절분석을 하였으며 XRD분석을 통해 적절한 하소온도를 결정하였다. 조성에 따른 시편의 유전율은 SiC연마지로 시편을 연마한 후 은 전극을 도포하고 600[°C]에서 20분간 소결하였으며 전극처리 후 Impedance Analyzer(Model 4192A)와 항온조(ANDO)을 이용하여 측정하였다. 유전율과 유전손실은 주파수를 1[kHz]에 고정시키고 온도를 상온~120[°C]까지 변화시키면서 측정하였다.

시편의 왜형특성은 그림 1과 같이 시편을 구형판상으로 준비하여 실버페이스트로 도포하여 Strain Gauge(Kyowa)를 Strain Gauge Cement로 접착한 후 Strain Amplifier를 이용하여 교류전계에 따른 왜형변화를 측정하였다. 항전계 및 잔류분극특성을 Sawyer-Tower회로를 이용하여 관찰하였다.

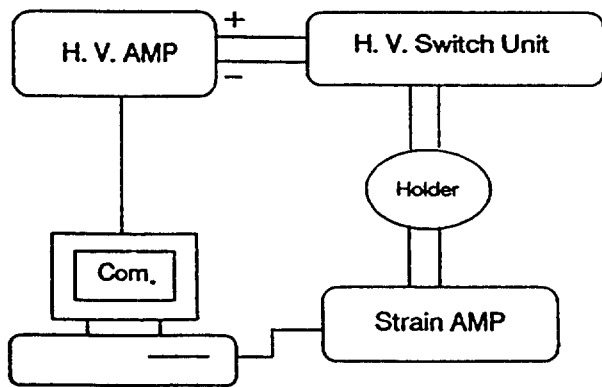


그림 1 변위측정장치  
Fig. 1 Strain measuring system

3. 결과 및 고찰

3.1 시편의 구조적 특성

조성비 변화에 따른 미세구조를 사진 1에 나타내었다. 평균 입자의 크기는 2.3~3.4[μm]정도로 ST의 고용량이 증가함에

따라 3.4[μm]정도의 결정립 크기의 변화를 나타내었는데 이는 결정립 경계내에 Sr이 치환되어 들어감으로 인한 것으로 사료된다. 그리고 각 조성에서 2차상의 변화를 관찰하기 위해 실시한 X-ray회절분석 실험결과를 그림 2에 나타내었다.

84PMN-(16-x)PT-xST조성에서 x=5일때까지는 2차상의 감소를 보이다가 x=5이상을 넘으면서 다시 2차상이 증가했다. 그리고 84PMN-10PT-6ST 조성을 종래의 고상반응법으로 제작한 것을 (1)Con.으로 나타내었는데 프리커서 방법으로 제작된 (2)Col.의 경우에 비해 더 큰 2차상의 피크치가 관측되었다. 이것은 본 PMN-PT-ST조성계에서 콜럼바이트 프리커서 방법이 2차상의 양을 감소시키는데 효과가 있음을 암시하고 있다.

본 실험에서는 전기음성도차와 허용계수가 큰 ST가 PMN-PT계에서 5[m/o]까지는 고용량이 많을수록 파이로클로상은 감소하였으나 그 이상 첨가시 다시 증가하는 현상을 보였으며,

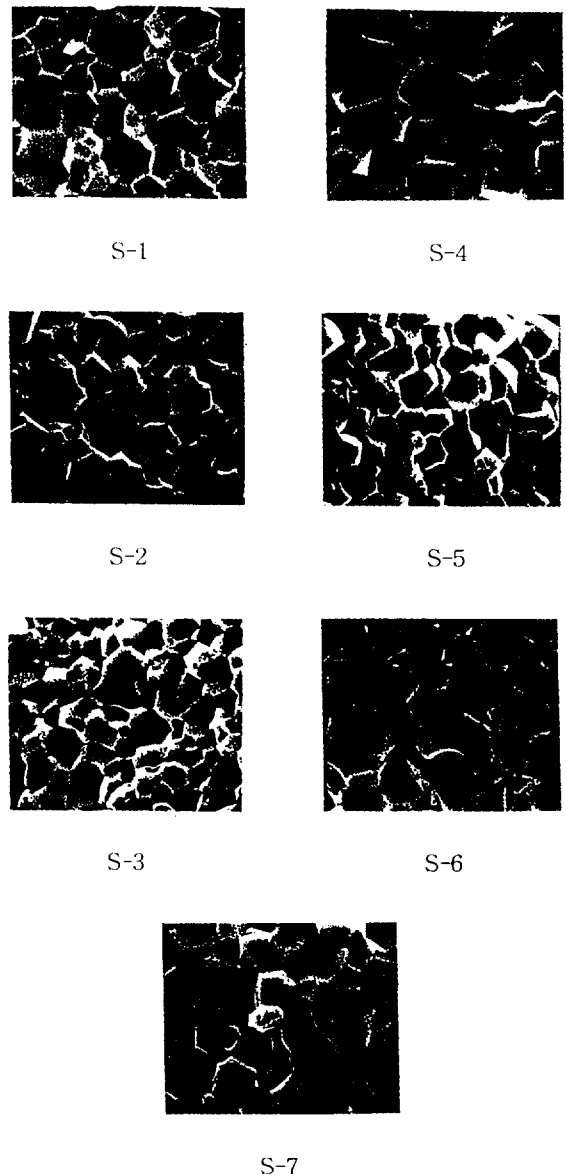


사진 1 (1-y-x)PMN-yPT-xST 세라믹의 SEM사진  
Pho.1 SEM photographs of (1-y-s)PMN-yPT-xST ceramics

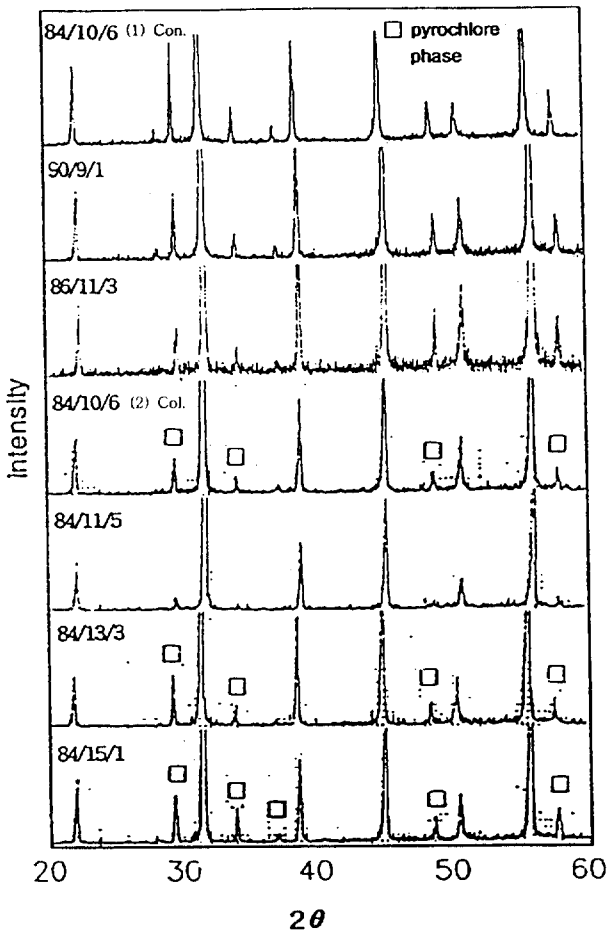


그림 2 (1-y-x)PMN-yPT-xST 세라믹의 XRD분석  
 Fig. 2 XRD patterns of (1-y-x)PMN-yPT-xST ceramics  
 (Con.:Conventional, Col.:Columbite)

이 현상은 XRD 분석결과인 그림 2로써 확인될 수 있다. 따라서 본 실험의 84PMN-(16-x)PT-xST계에서 ST의 최적고용량은 5[m/o]임을 알 수 있다.

PMN과 구조적으로 비슷한  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [PZN]에 ST를 10[m/o]까지 첨가했을 때 파이로클로상이 완전히 제거되었으며 유전상수는 1800에서 7900으로 크게 증가되었다가 ST를 더 이상 첨가했을 때는 다시 감소하는 현상과[8] 잘 일치한다.

### 3.2 유전특성

조성비 변화에 따른 온도-유전특성 변화를 그림 3에 나타내었다. 유전율은 조성비에 따라 피크값이 넓은 온도범위로 확산되고 있다. 이것은 완화형 강유전체의 특징을 나타내는 현상과 일치하고 있다. ST를 첨가시킬수록 최대유전상수의 값은 점점 증가하고 있다. 이것은 페로브스카이트 안정성이 뛰어난 ST가 첨가됨에 따라 유전성에 현저한 영향을 미치는 파이로클로상이 제거되는데 기인한 것으로 추정된다.

페로브스카이트 구조를 갖는  $ABO_3$ 형 산화물들의 안정성은 결합원자간의 전기음성도차와 허용계수(tolerance factor)와의 관계를 연관시켜 평가된 보고가 있다.[9] 이때 전기음성도차이

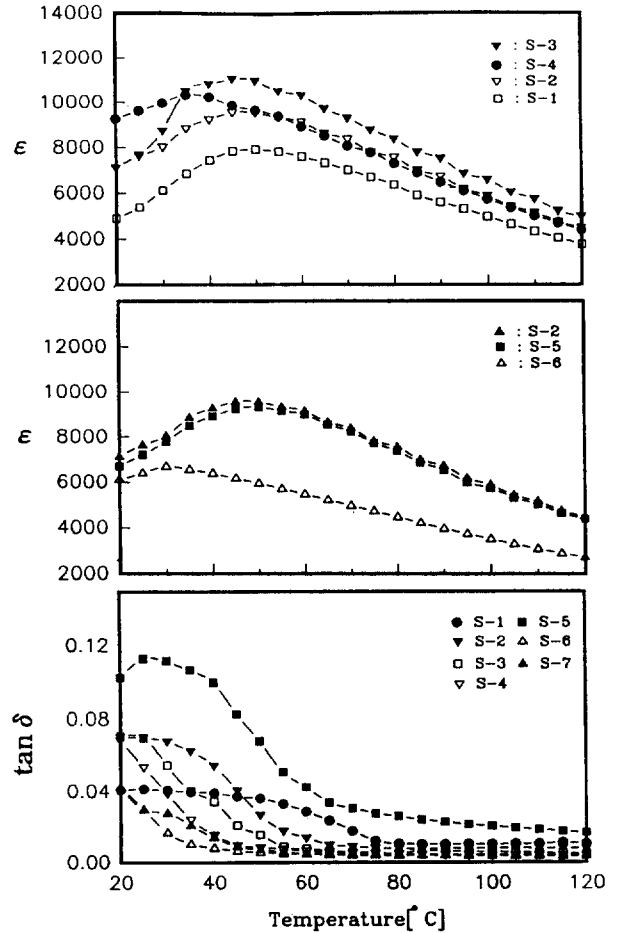


그림 3 (1-y-x)PMN-yPT-xST세라믹의 온도에 따른 유전상수 및 유전손실

Fig. 3 Dielectric constant and dielectric loss vs temperature for (1-y-x)PMN-yPT-xST ceramics

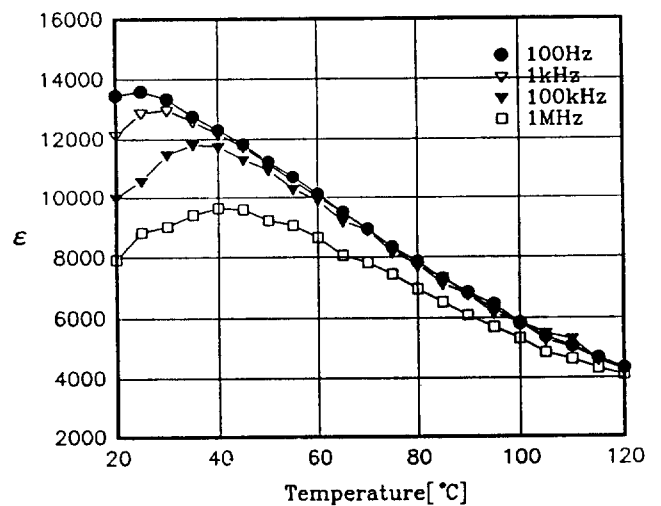


그림 4 유전상수의 주파수 의존성(S-3)

Fig. 4 Frequency dependance of dielectric constant

는 물질의 이온성 결합 정도를 나타내고 허용계수는 페로브스

카이트 결정의 양이온 반경크기에 따른 구조적 안정성을 나타내며 유전율이 낮은 파이로클로상이 많이 생기는 산화물에 전기음성도차와 허용계수가 큰 물질들을 첨가함으로써 이온들의 결합력을 증대시킴에 따라 구조적으로 더욱 안정된 페로브스카이트형 물질이 조성될 수 있음을 기대할 수 있다.

그림 4의 유전상수 주파수의존성에서는 주파수가 증가됨에 따라 유전상수가 감소하였는데 이것은 완화물질(relaxor materials)의 전형적인 특징으로 주파수 증가에 따라 이에 대응하여 자발분극이 감소하기 때문이다. 또한 주파수가 높아지면 내부의 쌍극자 마찰력이 증가하여 도메인의 회전을 억제하므로 상전이 온도인 큐리온도는 도메인의 이동이 가능하도록 충분히 큰 에너지의 공급을 필요로 하므로 점차 고온측으로 이동하는 것으로 생각된다[10].

### 3.3 분극특성

각 조성에 대한 시편의 이력곡선 변화를 사진 2에 나타내었다. 그림 5는 이 때 측정된 잔류분극(remnant polarization : Pr)과 항전계(coercive field : Ec)를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 Ec와 Pr은 ST의 조성이 5[m/o]까지 고용시 점점 감소하는 모습을 관찰할 수 있다. 이러한 항전계, 잔류분극특성은 다음과 같이 고찰할 수 있다. 먼저 조성계를 이루는 성분의 결정 구조면에서 보면 본 조성의 PMN-PT-ST계에서는 ST의 고용량이 증가할수록 PT의 양은 감소하고 일반적으로 Tetragonal

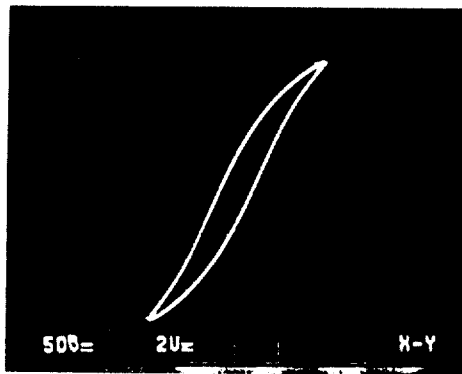
상은 Rhombohedral상이나 Cubic상에 비하여 큰 항전계값과 잔류분극값을 가진다[11].

그러므로 Tetragonal상을 나타내는 PT의 양이 ST의 고용량을 증가시킴에 따라 상대적으로 감소하게 되어 점점 항전계는 감소하게 되었다고 생각한다. 일반적으로 다결정세라믹들은 상전이점 온도(Tc)를 중심으로 그 이하로 내려갈수록 강유전상이 강해지고 즉, 이력현상이 증가하며, 그 이상에서는 상유전성을 나타내어 온도가 증가할수록 이력현상이 감소하는 경향을 보인다. 따라서 본 실험에서 나타난 결과를 보면 ST의 고용량이 증가함에 따라 상전이점을 나타내는 큐리온도는 점점 감소하게 되는데 이것은 전왜특성을 측정하는 온도(상온)가 점점 상유전영역으로 이동한다고 볼 수 있다. 그러므로 ST의 고용량을 증가시킬수록 잔류분극은 감소한 것으로 추정된다.

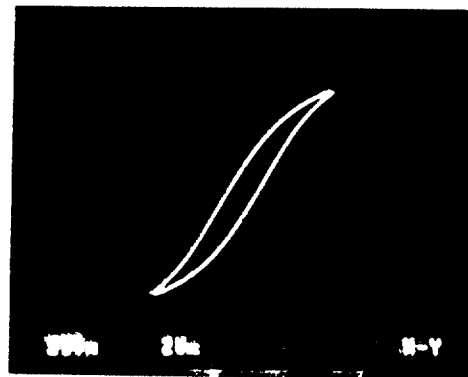
### 3.4 전왜특성

그림 6은 조성비에 따른 전계-전왜특성이다. 조성비가 84/11/5에서 탄 조성에 비해 유기왜형의 크기는 500[ $\mu\text{m}$ ]정도로써 큰 편이며 유기왜형의 히스테리시스는 13[%]로 작아 전왜 액츄에이터 응용에 매우 양호한 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

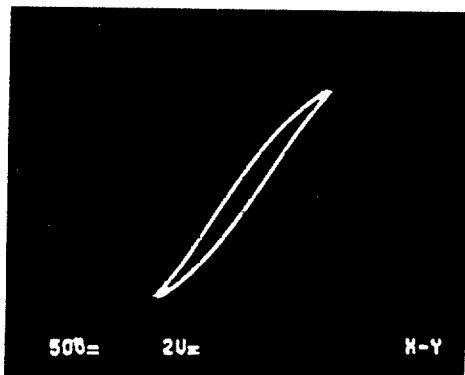
일반적으로 ABO<sub>3</sub>페로브스카이트 구조를 갖는 세라믹스에서는 B-자리에 배열되는 양이온들의 배열상태에 따라 무질서배열형과 질서배열형으로 나누어 진다. 무질서배열형에 있어서는



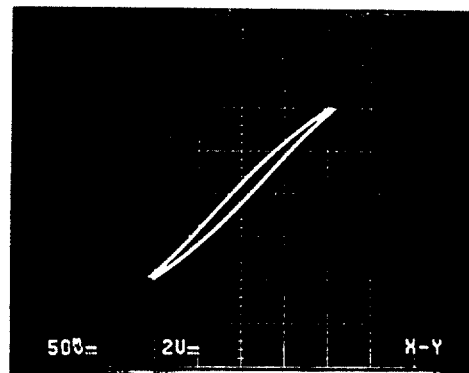
S-1



S-2



S-3



S-4

사진 2 ST고용에 따른 P-E히스테리시스 곡선

Pho.2 P-E hysteresis loops with respect to the variation of ST substitution

큰  $B_{\perp}$  이온이 격자의 틀구조를 만들고, 작은  $B_{\parallel}$  이온은 큰 「rattling」 공간을 갖는다[12].

질서배열형에 있어서는 인접이온이 규칙적으로 주위공간을 메우게 되므로 대단히 밀집한 층진이 된다. 무질서배열을 가지는 페로브스카이트 구조에 전계를 인가한 경우, 큰 「rattling」 공간을 갖는  $B_{\parallel}$  이온은 산소팔면체틀을 비틀게 하지 않고 쉽게 이동되므로 쌍극자 모멘트는 크지만 발생하는 왜형은 작게 된다. 그러나 질서배열형의 경우에는 산소팔면체를 비틀게 하지 않고서는  $B_{\parallel}$  이온은 이동되지 않는다. 이러한 구조는 Amin[13]에 의해 관찰된 바 있다. 따라서 분극값은 작게 되나 발생하는 왜형은 크게 될것으로 사료된다.

그림 6에서 조성비에 따른 유기변형이 가장 크게 일어난

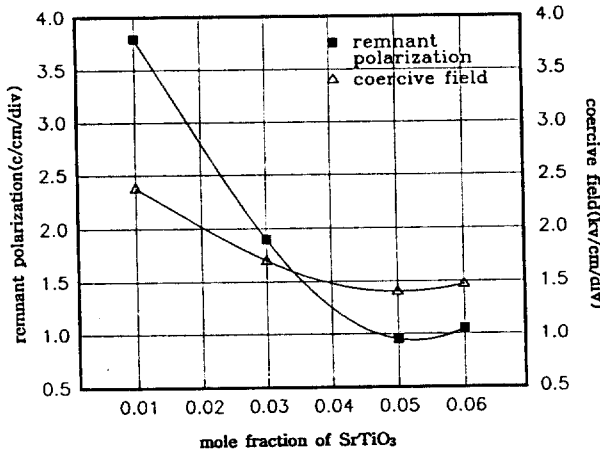


그림 5 각 조성에서의 항전계 및 잔류분극  
Fig. 5 Coercive field and ramnant polarization for various compositions

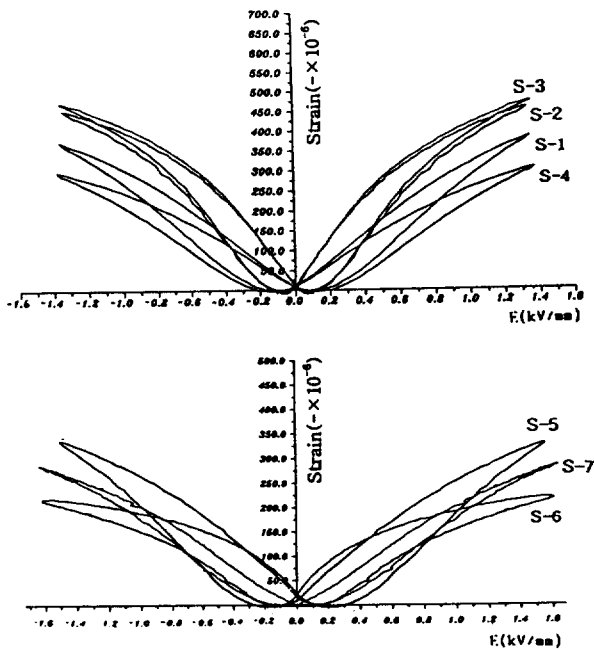


그림 6 각 조성에서의 전왜  
Fig. 6 Electrostrictive strain vs electric field for various compositions

84PMN-11PT-5ST(S-3)시편의 유기분극이 낮게 일어남을 알 수 있다. 이는 조성의 B-자리에 양이온들이 질서배열함으로 인하여 위에서 고찰한바 같이 분극값은 작아지지만 전왜는 크게 일어났다고 해석할 수 있다. 그리고 각 조성에서의 전왜와 전계의 관계를 이용해 구한 전왜상수(M)의 값은  $1.45 \times 10^{16} [m^2/V^2] \sim 2.74 \times 10^{16} [m^2/V^2]$ 의 범위내에 있고 84PMN-11PT-5ST시편이 가장 큰 값을 나타내고 있다. 유기왜형의 히스테리시스는 12~19[%]정도로 강유전체인 PZT에 비해 낮은 값을 보였다.

### 3.5 유기왜형의 온도특성

온도  $-50[^\circ C] \sim 74[^\circ C]$ 의 범위에서 온도-유기왜형특성을 그림 7에 나타내었다. 온도가 가장 낮은  $-50[^\circ C]$ 에서는 전형적인 강유전체의 특성을 보인다. 즉, 왜형이 전계에 비례하였고, 히스테리시스가 매우 크게 나타났다. 이것은 강유전 분역벽(domain wall)이동에 의한 분역벽 마찰로 생기는 손실이 증가하는 것으로 볼 수 있고 온도를 점점 증가시킬수록 히스테리시스는 감소한다. 그런데 큐리온도 영역인  $30[^\circ C]$  이상에서는 히스테리시스가 거의 없음을 알 수 있고 유기왜형도 감소하고 마는 순수한 전왜특성을 보이고 있으나 그 값이 작아지고 있다. 그리고 유기왜형은  $74[^\circ C]$ 까지 존재하였다.

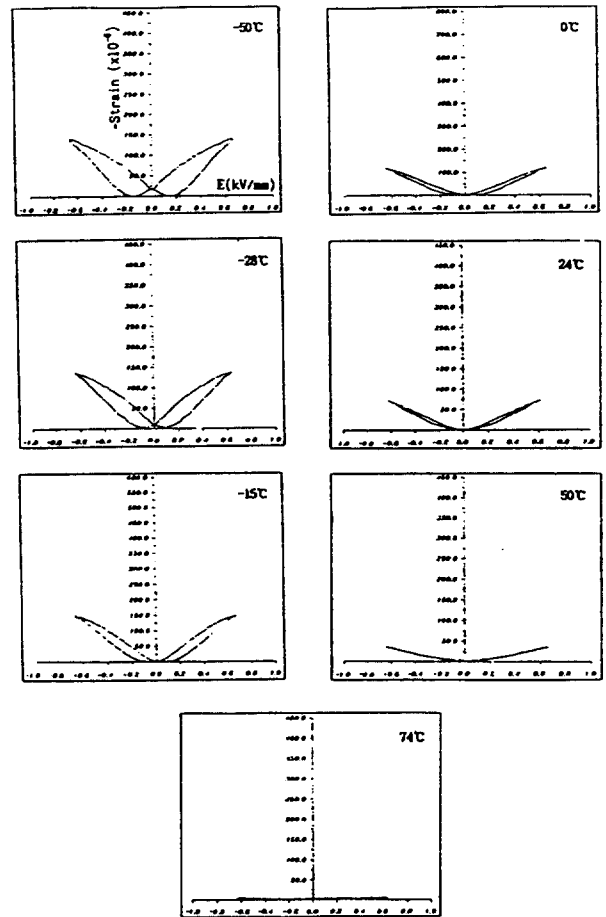


그림 7 여러 온도에서의 전왜  
Fig. 7 Electrostrictive strain vs electric field at various temperature

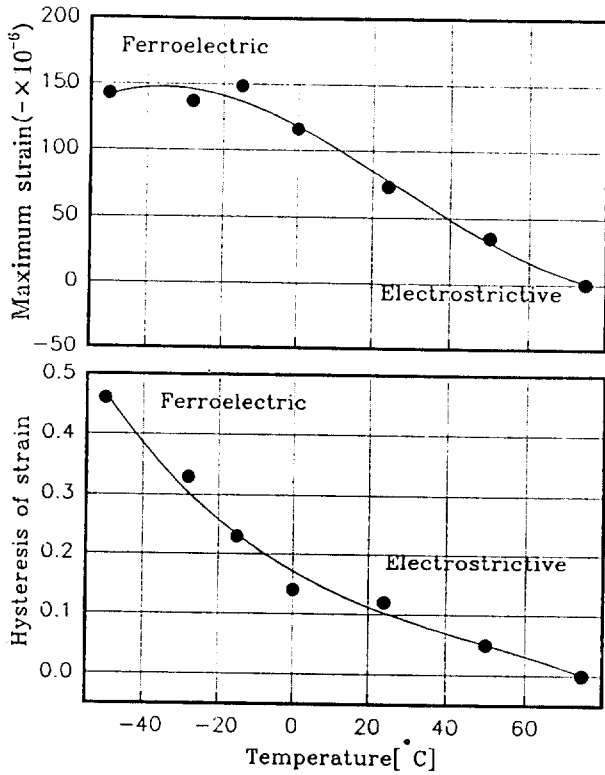


그림 8 여러온도에서의 최대전왜와 전왜의 히스테리시스  
**Fig. 8** Maximum strain and hysteresis of strain at various temperature(S-6)

그림 8에는 각 온도에서의 최대유기왜형과 히스테리시스의 변화를 나타낸것이다. 일반적인 강유전체에서는 상전이를 하는 큐리점에서 자발분극이 영이 되지만 완화형 강유전체에서는 자발분극이 영이 되지않고 큐리점을 기준으로 온도가 올라가면서 점점 감소하는 경향을 보이는데 본 실험에서도 큐리온도인 30 [°C]이상에서 유기왜형의 자발분극이 감소하는 경향을 보였다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 PZT계 압전체에 비해 히스테리시스, 응답속도등 여러면에서 장점이 많아 우수한 전왜재료로 이용되고 있는 PMN-PT계에 전기음성도차와 허용계수가 큰 SrTiO<sub>3</sub> [ST]를 고용함으로 나타나는 유전 및 전왜특성의 최적적인 조성을 찾아내고자 하였다. ST조성변화에 따른 실험결과는 다음과 같다.

(1) 84PMN-(16-x)PT-xST조성계에서 ST의 양이 1[m/o]에서 5[m/o]로 점점 증가함에 따라 파이로클로상이 감소하였으며, 시편의 최대유전상수는 ST가 5[m/o]일때 가장 크게 된다. 그러나 5[m/o]이상에서는 파이로클로상의 생성과 동시에 유전율이 저하되었다. 따라서 본 실험의 84PMN-(16-x)PT-xST조성계에서 ST의 적절한 고용량은 5[m/o]이라고 제시할 수 있다.

(2) 콜럼바이트 프리커서 방법으로 시편을 제작하는 수단은 종래의 고상반응법으로 제작된 시편에 생성되는 파이로클로상을 제거하는 효과가 있다.

(3) (1-y-x)PMN-yPT-xST조성계에서 항전계와 최대분극값은 ST가 1[m/o]고용시 가장 큰 값을 나타냈다.

(4) 조성변화에 따른 각 시편의 변위는 84PMN-11PT-5ST

시편이 500 $\mu$ strain을 나타내며 가장 우수한 특성을 나타냈다.

(5) 온도에 따른 시편의 변위특성은 큐리온도 이하에서는 큰 이력현상을 가지는 강유전특성을 보였지만, 큐리온도 이상에서 이력의 감소와 함께 유기변형도 줄어드는 전왜특성을 나타냈다.

#### 참 고 문 헌

- [1] G. A. Smolenski and A. I. Agronovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds", Sov. Phys. Solid State, 1(10) 1429~37(1960)
- [2] N. Uchida and T. Ikeda, "Electrostriction in Perovskitetype ferroelectric ceramics", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 6, 1079~1089(1967)
- [3] J. Kuwata, "Electrostrictive Coefficient of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 19, 2099~2103 (1980)
- [4] S. J. Jang, K. Uchino, S. Nomura and L. E. Cross, "Electrostrictive Behavior of Lead Magnesium Niobate Based Ceramic Dielectrics", Ferroelectrics., 27, 31~34 (1980)
- [5] K. Furukawa, S. Fujiwara and T. Ogarawara, "Dielectric Properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics for capacitor Materials", Proc. Jpn. -U. S. Study Seminar on Dielectric and Piezoelectric ceramics., PT-4(1982)
- [6] M. Lejeune and J. P. Boilot, "Law Firing Dielectrics Based on Lead Magnesium Niobate", Mater. Res. Bull., 20, 493~99(1985)
- [7] 김석원, 박인길, 류기원, 이영희, 대한전기학회논문지, 제 43권 3호, 437~441(1994)
- [8] J. R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar and R. E. Newnham, "Phase Relations and Dielectric Properties of Ceramics in the system Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>", Am. Ceram. Soc. Bull., 66(4) 664~667(1987)
- [9] T. R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors", Am. Ceram. Soc. Bull., 66(4) 704~11(1987)
- [10] A. R. Von Hippel, "Dielectric Materials and Application", John Wiley and Sons, pp.36~40(1954)
- [11] 内野研二, "壓電/電歪 アクチュエータ", 森北出版(株) (1980)
- [12] K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, R. E. Newnham and S. J. Jang, "Electrostrictive effect in perovskite and its transducer applications", J. Mater. Sci., 16, 569(1981)
- [13] A. Amin, R. E. Newnham, L. E. Cross, S. Nomura and D. E. Cox, Journal of Solid State Chemistry, 35, 267~71(1980)