

論文99-36T-9-2

SrTiO₃와 과잉 MgO가 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃계 세라믹스의 유전 및 변위 특성

(Dielectric and Strain Properties of PMN-PT Ceramics Doped with SrTiO₃ and excess MgO)

李 相 勳 *

(Sang-Hoon Lee)

요 약

본 논문은 (1-x-y)PMN-yPT-xST 세라믹스의 유전 및 변위특성을 ST의 양에 따라 조사하였다. ST의 성분은 1~6mol% 이내로 변화시켰고 과잉 MgO에 따른 조성변화에 따라 결과를 조사하였다. ST의 성분의 증가에 따라 유전상수는 5mol%인 조성에서 최대값을 나타내었다. 큐리온도는 ST의 성분이 증가함에 따라 선형적으로 감소하였다. 항전계와 잔류분극은 1mol%인 조성에서 최대값을 나타내었다.

과잉 MgO의 효과에 따라 유전상수는 0.8PMN-0.12PT-0.04ST 조성에서 MgO를 3mol%까지 과잉 첨가에 따라 증가하였으나 변위특성은 감소함을 나타내었다.

ABSTRACT

In this paper, dielectric and strain properties of (1-x-y)PMN-yPT-xST ceramics investigated with the amount of SrTiO₃(ST). The SrTiO₃ content is ranged within 1-6mol%. Another compositions with excess MgO also investigated. As the amount of ST is increased, dielectric constant has a maximum value at 5mol% composition. The Curie temperature is decreased linearly with increasing the amount of ST. Coercive field and remnant polarization has a maximum value at 1mol% composition.

As for the effects of excess MgO, the dielectric constant has been increased by the addition of excess MgO up to 3mol% to a 0.8PMN-0.12PT-0.04ST specimen. But the strain has been decreased by the addition of excess MgO.

I. 서 론

강유전성 재료인 Lead magnesium niobate Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃은 1950년대 후반에 Smolenski 등에 의해 처음으로 보고된 이후 유전 및 전왜물질로서 광범위하게 연구되어 왔다.^[1]

PMN은 Perovskite형 결정의 B위치를 Mg²⁺와 Nb⁵⁺이온이 무질서하게 점유하는데, 그 분포의 통계적인 불균일성 때문에 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. 이를 위해 PMN세라믹에 여러 물질들이 첨가되어 왔다. 그런데 PMN은 일반적인 제조방법으로는 유전성을 현저히 저하시키는 Pyrochlore상의 생성이 수반되므로 지금까지 이것의 제거

* 正會員, 才能大學 電子科

(Dept. of Elec. Comm., Jaenung College)

接受日字:1998年3月31日, 수정완료일:1999年7月15日

를 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 대표적인 예로는 PbO, MgO, Nb₂O₅의 반응순서를 변화시키고 순수한 perovskite구조의 안정성이 뛰어난 BaTiO₃, SrTiO₃, PbTiO₃ 등의 첨가가 Pyrochlore상의 제거에 효과가 있다.^[2]

따라서 본 연구에서는 화학양론적 조성으로 PMN-PT-ST의 삼성분계에서 성분계의 조성을 변화시킴으로써 나타나는 유전특성 및 변위특성을 조사하였다. ST 및 PT에 의해 조성을 변화시킴에 따라 우수한 유전 및 변위특성을 얻을 수 있었고, 과잉 MgO의 첨가에 따라 재현성을 향상시켰다. 이러한 특성을 바탕으로 전액 액추에이터를 제작함으로써 변위특성과 재현성이 높은 소자개발이 가능하리라 본다.

II. 실험

1. 시편제작

(1-y-x)PMN-yPT-xST(0.01<x<0.05, 0.11<y<0.15) 시편제조에 columbite precursor method가 사용되었으며, 화학양론적 조성으로 평량한후 columbite precursor인 MgNb₂O₆(MN)을 합성하기 위해 MgO와 Nb₂O₅를 칭량한후 ZrO₂ ball을 이용하여 16시간 동안 혼합하였다. 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 1100°C에서 15시간동안 하소하였으며 여기에 나머지 PbO, SrCO₃, TiO₂를 첨가하였다. 분쇄건조 후 800°C에서 3시간 예비소성(煨燒)하였으며 예비소성한 시료를 원통형 금형에 넣어 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료는 소결시 PbO의 휘발을 억제하기 위해 PbZrO₃+PbO₂의 분위기 분말을 사용하였으며, 승온속도와 하강속도는 4°C/min으로 하였다. 소결된 시편을 0.5[mm]두께로 표면 연마한 후 은전극을 부착하였다. 그리고 MgO를 1-20mol%까지 첨가시키면서 위 공정을 반복하였다.

2. 측정

소결된 시편의 밀도는 양면을 잘 연마한 후 ASTM에 준해 측정하였다. 시편의 조성변화에 따른 결정구조 및 2차상 등을 관찰하기 위해 온도변화에 따라 XRD분석을 하였으며 XRD분석을 통해 적절한 하소온도는 900°C로 결정하였다. 시편의 조성에 따른 유전상수를 측정하기 위해 #2000 SiC연마지에 시편을 연마한 후 은전극을 도포하고 600°C에서 20분간 열처리하였다. 전극부착 후 Impedance Analyzer(Model HP 4192A)와

항온조(ANDO)를 이용하여 온도에 따른 유전상수와 유전손실을 측정하였으며, 유전상수와 유전손실은 주파수를 1kHz에 고정시키고 온도를 변화시키면서 유전상수와 유전손실을 측정하였으며, 유전상수의 주파수 의존성을 관찰하기 위하여 주파수를 100Hz, 1kHz, 100kHz, 1MHz로 변화시키며 유전상수를 측정하였다. 이때 측정 온도의 범위는 상온에서 120°C까지로 하였다. 시편의 왜형특성을 측정하기 위해 시편을 구형판상으로 준비하고 실버페이스트로 도포하여 Strain Gauge(Kyowa)를 Strain Gauge Cement로 접착하였다. 교류전계에 따른 왜형변화는 Strain Amplifier(YOKOGAWA 3126-00)를 이용하여 측정하였다. 항전계 및 잔류분극특성을 관찰하기 위해 Sawyer-Tower회로를 이용하여 이력곡선을 관찰하였다.

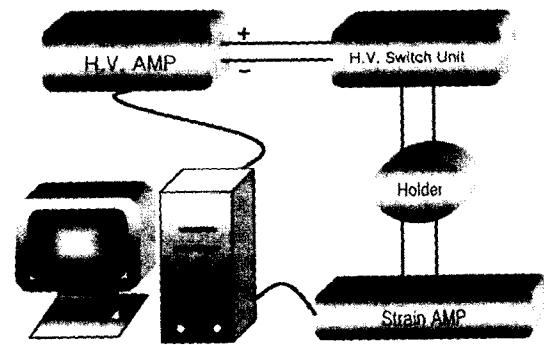


그림 1. 왜형 측정 시스템

Fig. 1. Strain measuring system

III. 결과 및 고찰

표 1은 각 시편의 조성을 나타내고 있다.

표 1. 시편번호 및 조성

Table 1. Specimen number and composition

구분	PMN	PT	ST	비고(실험방법)
S-1	84	15	1	콜럼바이트 방법
S-2	84	14	2	"
S-3	84	13	3	"
S-4	84	12	4	"
S-5	84	11	5	"
S-6	85	11	4	"
S-7	86	11	3	"
S-8	87	11	2	종래의 교상반응법
S-9	88	11	1	"

그림 2는 pyrochlore상 및 미반응물질 등의 존재여부를 관찰하기 위해 나타낸(1-x-y)PMN-yPT-xST시편들의 XRD분석 패턴이다.

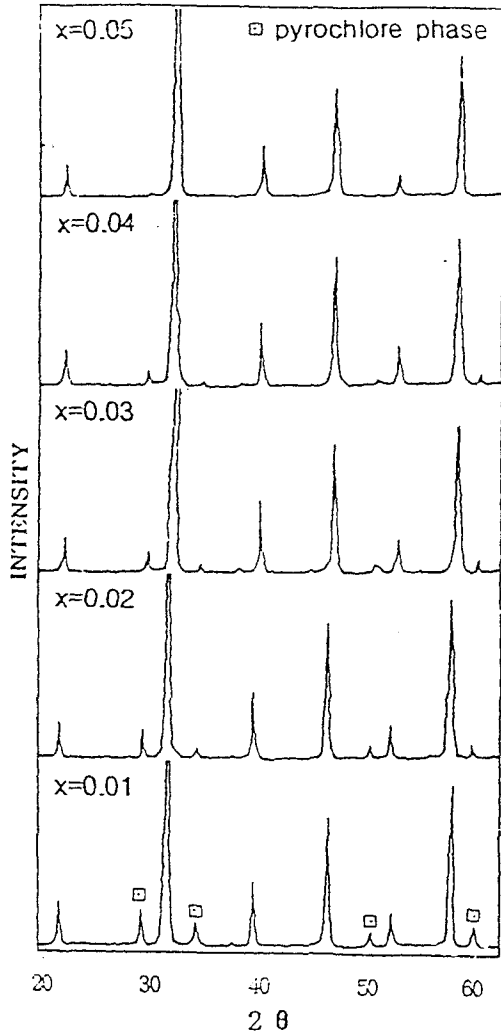


그림 2. 시편의 ST첨가에 따른 XRD분석 패턴
Fig. 2. XRD patterns with constants of ST in the (1-y-x)PMN-yPT-xST specimens (y=0.11).

SrTiO₃(ST)고용량이 1mol%에서 5mol%로 점점 증가됨에 따라 시편에서는 Pb₃Nb₄O₁₃과 Pb₃Nb₂O₆, Pb₂Nb₂O₇의 pyrochlore 상들이 점점 감소함을 볼 수 있다. 이것은 Pb이온보다 tolerance factor와 전기음성도차가 큰 SrTiO₃가 첨가됨으로써 이온간의 결합력이 증대된 데 기인한 것이다.^[3] 각 조성에서 유전상수의 온도의존성을 그림 3에 나타내었다. 모든 조성들은 확산형 상전이 를 보였는데 이는 페로브스카이트 결정구조에서 B자

리에 각이온의 치환이 불규칙적으로 발생함에 따른 결정구조 및 조성의 불균일성 때문인 것 같다.^[4] 그리고 확산형 상전이 특성은 강유전 능면체정계상과 상유전 입방정계상이 공존하는 혼정영역에서 더욱 증가하는 경향을 보인다.

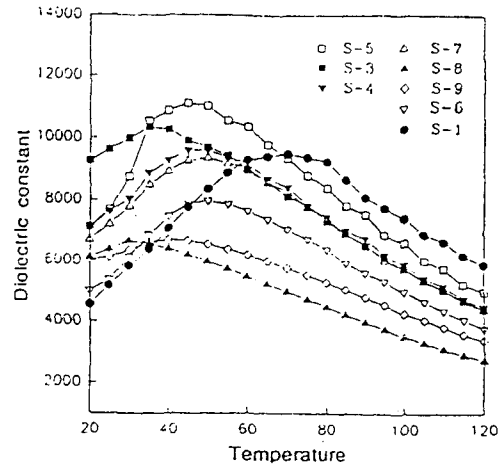


그림 3. 시편의 온도에 따른 유전상수
Fig. 3. Dielectric constant with temperature of (1-y-x)PMN-yPT-xST specimens.

그림 4는 각 시편의 손실계수를 나타내고 있다. 큐리 온도에서의 유전상수는 ST를 증가시키에 따라 증가하였다. 처음에 ST를 점점 증가시키에 따라 유전상수가 증가하는 것은 페로브스카이트 안정성이 뛰어난 ST가 유전율에 큰 영향을 미치는 2차상의 생성을 억제시킨 결과이다.

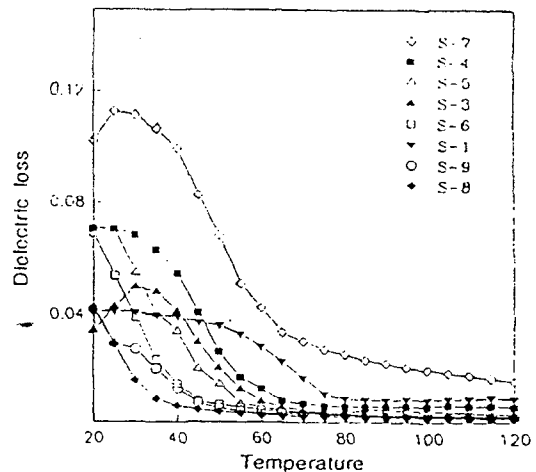


그림 4. 시편의 온도에 따른 유전손실
Fig. 4. Dielectric loss with temperature of (1-y-x)PMN-yPT-xST specimens

사진 1은 각 조성시편의 항전계, 잔류분극특성을 나타낸다. ST가 1 mol% 첨가시에 항전계가 가장 큰 값을 나타냈다. 이것은 내부공간의 전하분극이 증가하여 도메인 스위칭이 어려워 항전계가 증가한 것으로 판단된다.^[5] 또한, 잔류분극은 전형적인 전왜특성에서 볼 수 있듯이 전 조성에서 작은 값을 나타내었다.

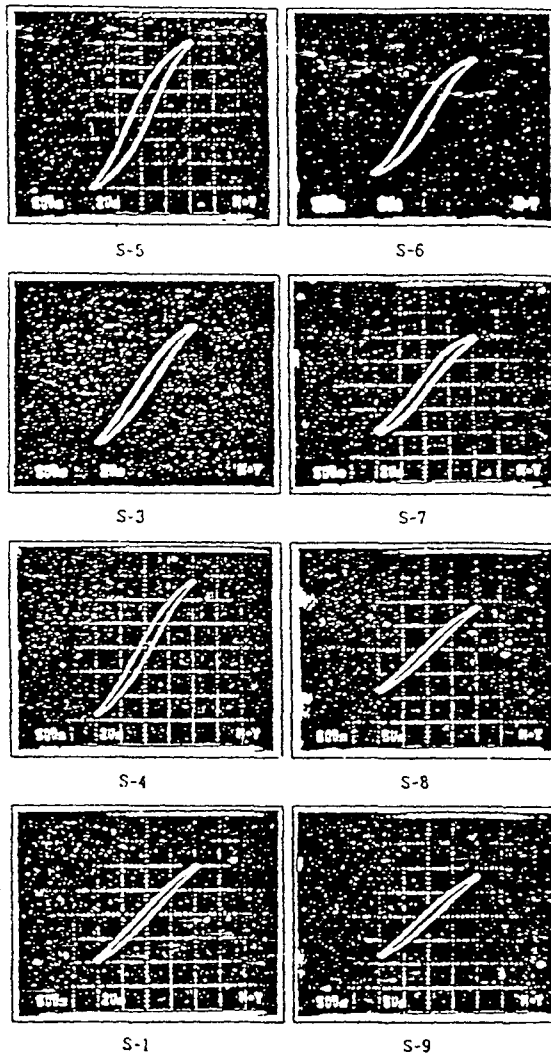


사진 1. 시편의 히스테리시스 곡선
Pho.1. Hysteresis loops of (1-y-x)PMN-yPT-xST specimens (Pr:3.36 μC/cm²/div, Ec:1.97kV/cm/div)

그림 5는 전계에 따른 각 시편의 변위특성을 나타내고 있다. 유전상수가 가장 큰 S-5시편에서는 변위가 500 μm으로 우수한 특성이 관찰되었다.

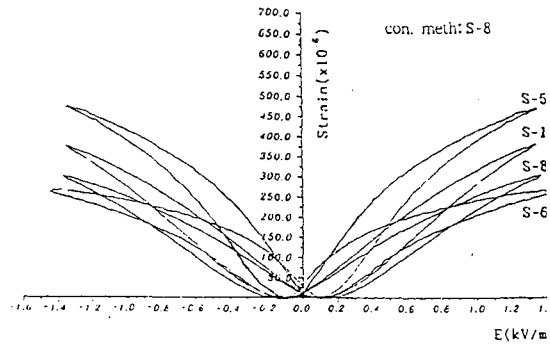


그림 5. 시편의 전계에 따른 전왜
Fig. 5. Electrostrictive strain vs electric field for the (1-y-x)PMN-yPT-xST specimens.

그림 6에서는 PMN-PT-ST계에 MgO를 1, 3, 5, 10, 15, 20mol%(E-1~E-6)첨가시킴으로써 나타나는 유전상수의 온도 의존성을 나타내었다. MgO를 1~3mol% 첨가함에 따라 유전상수는 증가하였으며 그 이상 첨가 시에는 현격한 유전상수의 감소를 보였다.

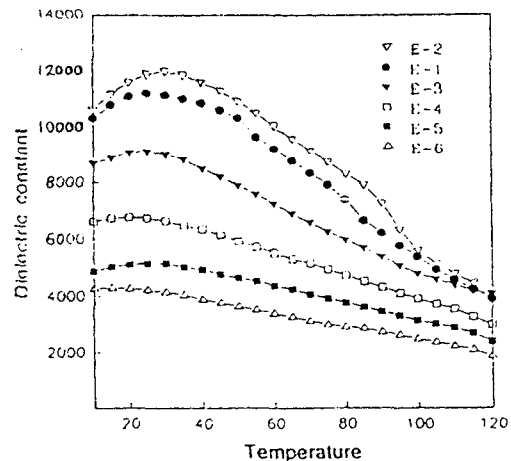


그림 6. 과잉 MgO의 변화량에 따른 PMN-PT-ST 세라믹스의 온도 대 유전상수
Fig. 6. Dielectric constant vs temperature for PMN-PT-ST ceramics added with various amount of excess MgO.

그림 7에서는 과잉 MgO첨가시의 정전용량의 온도계수(Temperature Coefficient of Capacitance : T.C.C)를 나타내고 있다. T.C.C(%)는 $\{CT-C_{25^\circ C}\}/C_{25^\circ C} \times 100$ 의 공식에 의해 구해지는 것으로 MgO의 첨가에 따라 T.C.C의 변화량은 적음을 알 수 있었으며 이는 온도에 따라 안정함을 보이는 것이다. 변위 특성은 MgO를 첨가시킴에 따라 감소하였으며 왜형의 히스테리시스가

점점 감소하며 순수한 전왜특성이 관찰되었다.

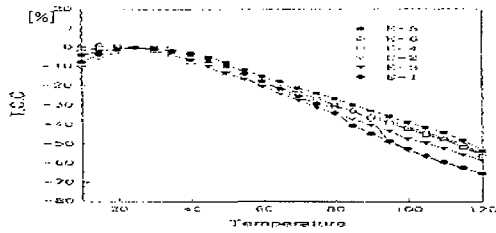


그림 7. 과잉 MgO첨가량에 따른 온도 대 정전용량 온도계수

Fig. 7. Temperature coefficient of capacitance vs temperature with various amount of excess MgO.

그림 8은 온도와 주파수에 따른 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 주파수가 증가할수록 유전상수가 감소되었으며, 최대유전상수를 나타내는 큐리온도가 고온측으로 이동하는 유전이완(dielectric relaxation)특성을 보였다.

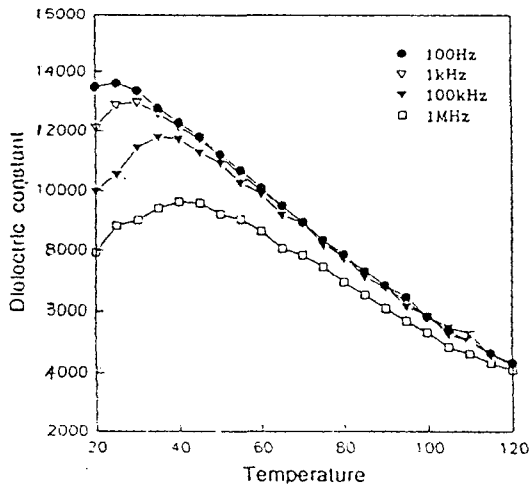


그림 8. 주파수변화에 의한 온도 대 유전상수
Fig. 8. Dielectric constant vs temperature with various frequency

IV. 결론

본 실험에서는 우수한 전왜재료로 이용되고 있는 PMN-PT계에 SrTiO₃를 고용함으로써 나타나는 유전 및 전기적 특성을 관찰해 보고자 하였다. ST조성변화와 과잉 MgO 첨가에 따른 실험결과는 다음과 같다.

1. XRD분석을 통해 ST양이 점점 증가(1~5mol%)함에

따라 이온간의 결합력이 증가되어 pyrochlore상이 제거됨을 알 수 있었다.

2. Columbite precursor method로 제작된 시편이 종래의 고상반응법에서 생성된 pyrochlore상을 제거하는데 효과가 있음을 알 수 있었다.
3. 최대 유전상수는 ST가 5mol%일때 가장 크게 되었다. 그러나 6mol%에서는 pyrochlore상의 생성과 동시에 유전율이 저하되었다. 따라서 본 실험의 (1-x-y)PMN-yPT-xST 조성계에서 SrTiO₃의 적절한 고용량은 5mol% 임을 알 수 있었다.
4. 항전계(E_c)와 최대분극값(P_s)은 ST가 1 mol%첨가시 가장 큰 값을 나타냈다.
5. 조성변화에 따른 각 시편의 변위는 유전상수가 가장 뛰어난 S-5시편에서 500μ로 나타나 우수한 전왜특성을 나타내었고 히스테리시스가 작은 재현성이 우수한 특성을 나타내었다.
6. MgO의 과잉 첨가시 유전상수는 3mol%첨가까지는 증가하였으나 그 이상 첨가시는 감소하였으며 변위 특성은 MgO를 과잉 첨가할수록 감소하였다. 또한 온도에 따른 정전용량이 안정하여 온도의 영향을 줄일 수 있을 것으로 본다.

참고 문헌

- [1] G. A. Smolenski and Agronovskaya, "Dielectric Polarization of a number of complex compounds". Sov. Phys. Solid State,1(10), 1492-37(1960)
- [2] S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate", Mater. Res. Bull, 17, 1245-50(1980)
- [3] A. Hallial, U. Kumar, R. E. Newnam and L. E. Cross, "Stablization of Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the Pb(Zn₁/3Nb₂)O₃-BaTiO₃ System", Am. Ceram. Soc. Bull, 66(4) 671-76(1987)
- [4] O. Bauquin and M. Lejeune, " Formation fo the Perovskite Phase in the Pb(Zn₁/3Nb₂)O₃-PbTiO₃ System", J. Am. Ceram. Soc, 74(5), 1152-1156 (1991)
- [5] Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla, L. E. Cross,

"Electrostrictive and Dielectric Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate and Lead Lanthanum Zirconate Titanate under Variation of Temperature and Electric Field", J. Am. Ceram. Soc, 72(4) 5604(1989)

저 자 소 개



이 상 훈(正會員)

1948년 9월 1일생. 1980년 2월 명지대학교 전자공학과 졸업 (공학사)

1983년 2월 명지대학교 대학원 전자공학과 졸업 (공학석사). 1999년 경원대학교 대학원 전자공학과 (박사과정 수료). 1983년 9월~현재 재능

대학 전자과 교수. 주 관심분야 : 디지털·영상신호 처리, 압전 세라믹 재료