

ZrO₂ 첨가에 따른 Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-PbTiO₃ 고용체의 강유전 특성 연구

김강배

목원대학교 정보통신학과, 대전 302-318

(2008년 7월 2일 받음, 2008년 7월 15일 수정, 2008년 7월 16일 확정)

세라믹 강유전체 0.65Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃ 고용체에 ZrO₂를 첨가하여 유전 및 초전 특성을 관찰하였다. 유전상수, 유전손실 및 초전계수의 측정온도는 상온에서 250 °C사이에서 측정되었다. 유전상수와 초전계수는 0.2 mol%ZrO₂ 첨가에서 최대값을 얻었다. ZrO₂의 첨가량이 증가할수록 각 시료의 유전상수와 초전계수의 최대값은 낮은 온도로 이동하였고, 최대유전상수의 피침현상은 증가하였다.

주제어 : 조성상경계, 페로브스카이트, 완화형 강유전체, 공간전하분극

I. 서 론

세라믹 강유전성 고용체인 Pb(B₁B₂)O₃는 1950년 후반 Smolenskii등이 연구 발표한 이후 지금까지 많은 연구와 산업응용이 이루어지고 있다.[1]. Pb(B₁B₂)O₃는 ABO₃의 구조를 가진 복합 페로브스카이트 구조로서 B자리에는 B₁, B₂ 양이온 원자를 체심에 위치시키는 구조이다. 이들 복합 페로브스카이트 강유전체는 B-자리의 균일하지 않은 조성 때문에 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)라는 특성을 나타낸다.[2] 그것은 다음과 같다. 1) 유전상수가 다른 재료에 비하여 크고 최대값이 상전이 온도에서 피크 형태가 아닌 완만한 분포로 나타난다. 2) 유전상수와 유전손실이 주파수에 따라 변하는데, 주파수 증가에 따라 유전상수가 감소하고 유전손실이 증가하는 특성을 나타낸다. 3) 상당히 큰 자발분극을 갖는다. 이러한 특성 때문에 산업에서 축전기, 전기역학적 구동자 및 센서 등에 응용되고 있다. 본 논문은 Bokov등에 의해 처음 합성되어 연구 발표한 Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-PMT[3,4]를 PbTiO₃-PT[5]와 합성할 때 ZrO₂를 추가로 과잉 첨가하여 강유전 특성을 연구한 것이다. PMT는 1 kHz에서 유전상수의 최대값이 -98 °C 이고, PbTiO₃는 490 °C에서 유전상수가 최대값이 되고 있다. PMT는 PT가 29-35 mol%에서 능면정계(rhombohedral)과 정방정계(tetragonal) 사이에서 조성 상경계(morphotropic

phase boundary)를 형성한다는 연구 보고가 있다[6]. 강유전 고용체는 대체로 조성상경계에서 유전, 초전 및 압전 특성이 가장 우수하기 때문에 본 논문에서는 조성 상경계에 있는 0.65PMT-0.35PT를 선택하였다. 첨가물질로서 ZrO₂를 선택한 것은 강유전 고용체중 PbTiO₃에 Zr이 들어간 PZT[7]가 많은 연구에서 우수한 유전, 초전 특성이 갖는다는 것이 보고되었기 때문에 Zr를 첨가함에 따라 PMT-PT의 강유전 특성을 향상시킬 물질로서 선택되었다. 또한, Zr의 첨가량이 증가함에 따라 나타나는 확산도의 증가에 대하여도 고찰하여 보았다.

II. 실험방법

페로브스카이트 구조의 강유전 세라믹을 제조하기 위해서 대부분 쓰는 방법은 Columbite precursor 방법[8]이다. 이 방법은 MgO와 Ta₂O₅를 우선 반응을 시켜 MgTa₂O₆를 제조한 후, PbCO₃, TiO, ZrO₂를 혼합시키는 방법이다. 본 논문에서는 ZrO₂의 첨가량에 따른 전기적 특성을 보기 위한 것이므로 ZrO₂의 첨가량을 몰비에 따라 다르게 하였다. 위의 혼합 재료중 PbCO₃는 다른 재료에 비하여 끓는 점이 낮기 때문에 5%의 과잉 첨가를 하였다. 혼합재료의 분말은 에테르와 섞어 10 시간의 ball-milling 과정에 들

* [전자우편] kimgangbae@hanmail.net

어간 후, 24 시간동안 건조과정이 실행 하였다. 건조가 끝난 분말은 850 °C 에서 4시간 동안 가소결 되고, 가소결이 끝난 후에는 binder인 polyvinyl(PVA)와 혼합 시켜 성형을 만든 후 1300 °C 에서 4 시간의 소결을 하였다. 소결이 끝난 시료는 표면이 거칠고 두껍기 때문에 SiC grinding paper로 시료의 양면을 polishing 하였다. 은전극을 표면에 바른 후 500 °C 에서 1 시간동안 열처리 하였다. 완성된 시료는 상구조 관찰을 위하여 XRD 를 찍고, 유전특성 관찰을 위하여 유전상수, 유전손실을 Impedance Analyzer (HP4192A)를 이용하여 1분당 4 °C 로 온도를 상승시키면서 측정하였다. 초전계수 측정은 Byer-Roundy 방법[9]으로 1분당 4 °C 온도를 상승시키면서 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

그림 1은 1300 °C 에서 4 시간 동안 소결하여 얻은 시료의 XRD 그림이다. 시료는 고온에서 소결되기 때문에 파이로클로르 (220) 상과 페로브스카이트 (110) 상이 같이 나타날 수 있다. 파이로클로르 상(220)은 AB_2O_6 또는 $A_2B_2O_7$ 의 형태로서 Pb의 휘발에 의해 형성되어 유전, 초전 특성의 성능을 저해할 수 있다. 따라서, 파이로클로르 (220) 상은 억제되고 페로브스카이트 (110) 상은 클 것이 요구된다. 그림 1에서는 1300 °C 에서 4시간동안 소결된 모든 시료에서 페로브스카이트 구조가 잘 형성되어 있음을 보여주고 있다.

그림 2는 PMT-PT에 ZrO_2 가 첨가됨에 따라 온도에 따른 유전상수의 값을 나타낸 것이다. 그림에서 0.2 mol%의

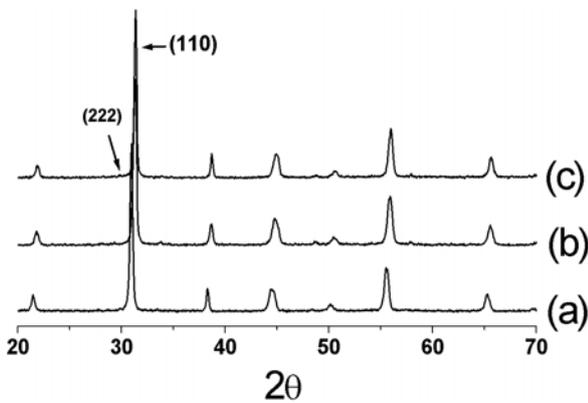


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the samples. (a) 0.0 mol% ZrO_2 , (b) 0.2 mol% ZrO_2 , (c) 0.6 mol% ZrO_2 sintered at 1300 °C.

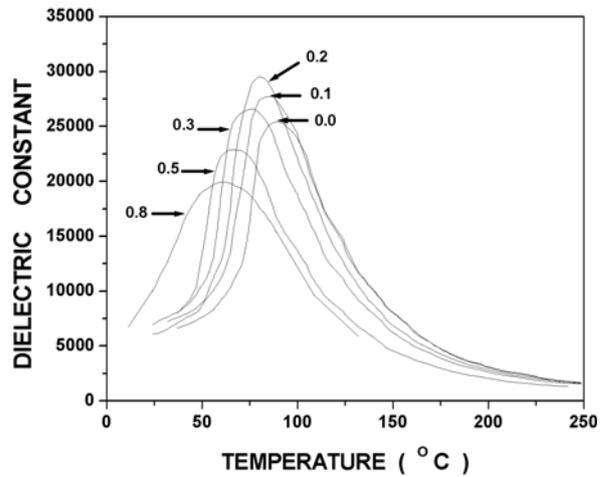


Fig. 2 Dielectric constant vs. temperature behavior at 1 kHz.

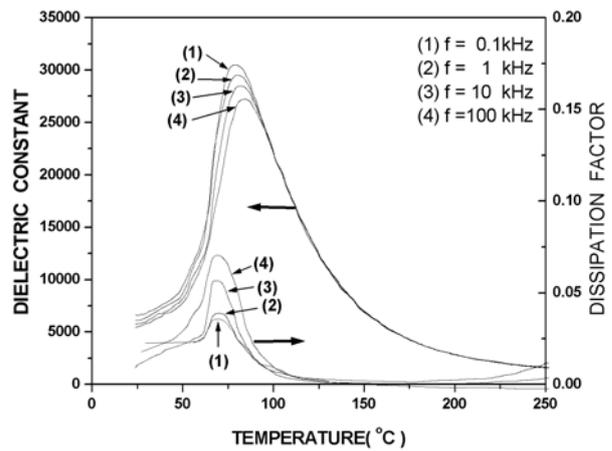


Fig. 3 Temperature dependence of dielectric constant and dissipation factor at various frequencies for 0.2 mol% ZrO_2 .

ZrO_2 가 첨가된 경우에 유전상수의 최대값이 가장 큰 것으로 나타났다. 또한, ZrO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수의 최대값이 저온으로 이동하고 있는 것도 알 수 있다. 그림에서 0.2 mol% 보다 많은 ZrO_2 의 첨가 경우에는 유전상수의 최대값은 감소 하지만, 최대값이 더 넓은 범위에서 분포하여 최대유전상수의 퍼짐현상을 증가하고 있음을 볼 수 있다.

그림 3은 시료 중에서 유전상수 최대값이 가장 큰 시료(0.2 mol% ZrO_2)의 주파수에 따른 유전상수와 유전손실을 온도에 따라 나타낸 것이다. 이 그림에서 유전상수가 주파수 증가에 따라 감소한다. 유전상수 최대값은 피크 형태가 아니고 완만한 모양인 것을 볼 수 있다. 그리고 유전손실은 주파수 증가에 따라 증가하는 모습이다. 이러한 모습은

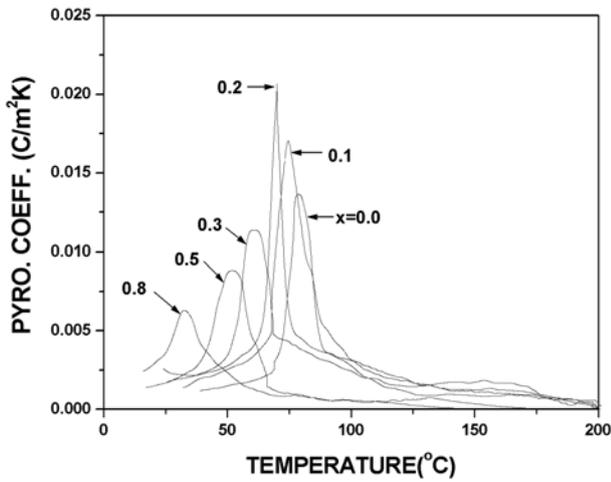


Fig. 4 Pyroelectric coefficient vs. temperature behavior.

PMT-PT에 ZrO₂ 가 첨가된 경우에도 완전형 강유전 특성이 잘 나타나고 있음을 나타낸다. Pb(BiB₂)O₃가 완전형 강유전체 특성을 나타내는 이유는 아직 명확히 규명되지 않았지만, 그 원인으로 ABO₃의 페르브스카이트 구조를 갖는 완전형 강유전체의 B 자리 양이온들의 불균일한 분포 때문으로 본다[10]. 이러한 불균일한 분포는 상전이 온도에서 분극이 일시에 파괴되는 것을 방해한다. 첨가된 원자가 B 자리에 들어갔다는 실험 결과는 없지만, 원자와 이온반경으로 B 자리에 들어갈 것으로 예상할 수 있다. A 자리에 원자인 Pb²⁺의 이온반경은 0.118 nm이고, B 자리의 원자의 이온반경은 Ti⁴⁺는 0.064 nm, Ta⁵⁺는 0.064 nm, 그리고 Mg²⁺는 0.072 nm 이다[11]. 여기서 Zr⁴⁺의 이온 반경은 0.079 nm 로서 B 자리에 들어갈 가능성이 더 크다는 것을 알 수 있다. 첨가 물질 Zr 원자가 B 자리의 조성불균일성을 증가시켜 상전이 온도에서 분극의 일시적 파괴를 방해한 것으로 생각할 수 있다. 따라서 이러한 원인 때문에 ZrO₂ 가 첨가됨에 따라 완전형 유전 특성이 증가했다고 볼 수 있다.

그림 4는 초전계수의 값을 ZrO₂의 첨가량에 따라 온도의 함수로 나타낸 것이다. 여기서도 0.2 mol%의 ZrO₂ 첨가할 때 가장 큰 초전계수를 갖는 것을 보인다. 초전계수는 상전이 온도에서 최대값을 보인 후에 온도 증가에 따라 급격하게 감소한다. 그러나 100 °C 이상에서도 초전계수의 값이 작지만 존재하고 있다. 이러한 원인은 공간전하분극 때문으로 생각된다.[12] 불순물이나 과잉 첨가물로 인해 생긴 공간전하(space charge)가 결정입자(grain)나 분역(domain)에 공간전하분극(space charge polarization)을

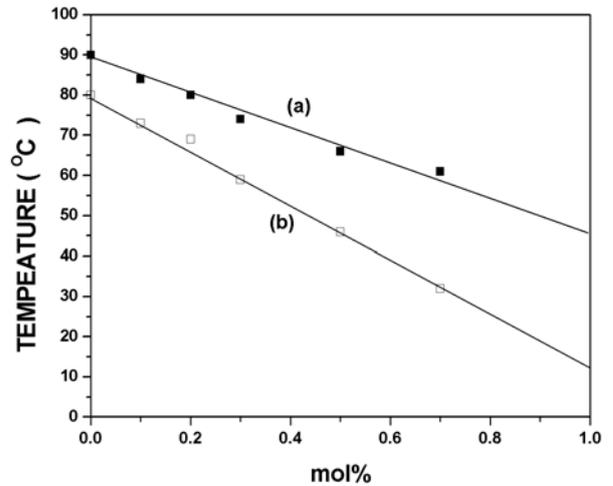


Fig. 5 Dielectric and pyroelectric peak temperature. (a) dielectric peak temperature, and (b) pyroelectric peak temperature.

만들고 이 공간전하분극은 상전이 온도 이상의 상당히 높은 온도에서도 잘 소멸되지 않는다. 상전이 온도 이상에서 소멸되지 않는 공간전하분극은 자발분극의 소멸에도 일부 영향을 줄 수도 있을 것이다. 앞의 결과에서도 ZrO₂의 첨가량이 증가함에 따라 최대값의 분포가 더 넓어진 것을 확인할 수 있는데, 과잉의 ZrO₂의 첨가량은 입자계에 B-자리 불균일성도 증가시키지만, 불순물의 농도도 증가시켜 공간전하를 증가시키는 결과를 가져왔을 것이다. 정확한 원인에 대해서는 연구가 더 진행되어야 할 것으로 생각한다.

그림 6은 유전상수와 초전계수의 최대값을 온도에 따라 나타낸 것이다. 유전상수와 초전계수의 최대값의 온도차이가 ZrO₂ 첨가량이 증가함에 따라 커짐을 알 수 있다.

IV. 결 론

0.65PMT-0.35PT에 ZrO₂를 첨가함에 따라 XRD, 유전, 및 초전 특성을 관찰 하였다. 시료관측 결과 1300°C에서 4 시간 동안 소결하여 안정된 페르브스카이트 상을 형성하였다. ZrO₂의 첨가량이 0.2 mol%인 경우에 유전, 초전계수의 최대값이 가장 컸으며 0.3 mol% 이상의 ZrO₂ 첨가 시에는 감소하였다. 유전, 초전계수의 최대값은 첨가량이 증가함에 따라 저온으로 이동하였다. 시료는 주파수 증가에 따라 유전상수는 감소하고 유전손실은 증가하였고, 최대값은 넓은 온도에 퍼지는 전형적인 완전형 강유전체 특성이 나타났다.

참고문헌

- [1] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, Sov. Phys.-Tech. Phys. **3**, 1380 (1958).
- [2] Y. J. Kim, J. Kor. Vac. Soc. **17**, 148 (2008).
- [3] V. A. Bokov, and E. I. Myl'nikova, Sov. Phys. Solid State **2**, 2428 (61).
- [4] Y. J. Kim and J. H. Lee, J. Kor. Vac. Soc. **17**, 129 (2008).
- [5] G. Shirance, S. Hoshino and K. Suzuki, Phys. Rev. **80**, 1105 (1945).
- [6] S. W. Choi, and J. M. Jung, J. Koreans Phys. Soc. **29**, S672 (1996).
- [7] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (London, academic, 1971).
- [8] S. L. Swartz and T. R. Shrout, Mat. Res. Bull. **17**, 1245 (1982).
- [9] R. L. Byer and C. R. Roundy, Ferroelectrics **3**, 333 (1972).
- [10] J. Chen, A. Gorton, H. M. Chan, and M. P. Harmer, J. Am. Ceram. Soc. **69**[5], C305 (1986).
- [11] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. **B26**, 1046 (1970).
- [12] Sangdon Bu, Dukhyun Chun and Gwangseo Park, J. Koreans Phys. Soc. **31**, 223 (1997).

The study of ferroelectric properties for $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solution modified with ZrO_2

B. G. Kim

Dept. of Information and Communication Engineering, Mokwon University, Daejeon 302-318

(Received July 2, 2008, Revised July 15, 2008, Accepted July 16, 2008)

The $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_3$ (PMT-PT) ceramics were near morphotropic phase boundary. The dielectric constant, the loss, and pyroelectric coefficient of the ceramics were measured as a function of temperature ($25\text{ }^\circ\text{C} \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$). The dielectric constant, the loss, and the pyroelectric coefficient could be improved with the addition of small amounts of ZrO_2 up to 0.2 mol%. The dielectric and pyroelectric peak temperature are slightly shifted to lower temperatures with the addition of amount of ZrO_2 .

Keywords : morphotropic phase boundary, perovskite structure, relaxor ferroelectric, space charge polarization

* [E-mail] kimgangbae@hanmail.net