

Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃강유전재료의 유전 및 전기리력특성

강철용, 리근남

최근에 Zr가 많은 PZT의 초전특성이 주목되어 이 재료를 리용한 초전수감소자들이 널리 응용되고있다.[2, 5] PZ함량이 85~95%정도일 때 PZT의 초전특성이 좋다는것은 이미 알려져있다. 그러나 Zr가 많은 PZT의 제조와 그 특성에 대하여 구체적으로 밝혀진것은 없다.

우리는 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃강유전재료의 제조와 유전특성에 대하여 논의하였다.

실험 방법

PMN-PZT는 보통 산화물소결방법으로 제조한다.

출발시료로는 PbO(99%), MnO(99.9%), Nb₂O₅(99.5%), ZrO₂(99.5%), TiO₂(99.9%)을 선정하였다. 화학량론조성의 출발원료를 평량하여 24h동안 1차불밀하고 류출한 후 100℃에서 24h동안 건조시켰다. 다음 68MPa에서 1차성형하고 900℃에서 3h동안 합성하였다. 합성한 시료를 다시 분쇄하고 원판형으로 108MPa에서 성형한 후 1 290℃에서 5h동안 소결하고 방온도까지 자연랭각시켰다. 소결특성을 개선하기 위하여 0.5질량% MnO₂(95%), 0.5질량% Cr₂O₃(99.9%)을 첨가하였다. 소결한 시편에 은전극을 입혔다. 유전특성과 리력특성은 LCR계(《HP4263B》)와 컴퓨터결합에 의한 전기리력측정장치[1]를 리용하여 측정하였다. 실험에서는 PMN : PZ : PT의 조성을 10 : 85 : 5, 10 : 87.5 : 2.5, 10 : 90 : 0, 0 : 95 : 5로 하고 시편 1, 2, 3, 4로 약속하였다.

결과 및 분석

소결 후 시편들의 체적수축률, 밀도값과 XRD도형은 표 1, 그림 1과 같다.

표 1. 소결 후 시편들의 체적수축률과 밀도

시편번호	체적수축률	밀도/(g·cm ⁻³)
1	0.775 2	7.32
2	0.777 6	7.34
3	0.780 0	7.35
4	0.767 2	7.47

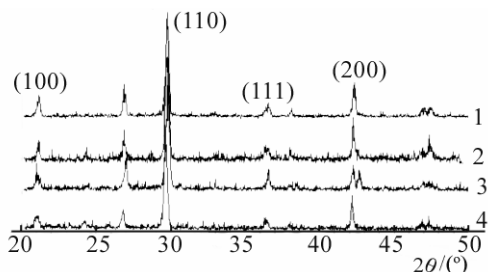


그림 1. 소결 후 여러 시편들의 XRD도형
1-4는 각각 시편 1-4인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 소결후 모든 시편들의 구조는 페로브스카이트형구조로 되었다. 시편 3은 Ti가 없는 재료로서 (200)봉우리가 두가지로 갈라져나오는데 이것은 이 재료가 직방구조로 되었다는것을 보여준다. Ti함량이 많아짐에 따라 재료는 삼방구조를 나타낸다.

1kHz에서 시편들의 유전특성은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 시편 4는 225°C근방에서 강유전상으로부터 상유전상으로 변환된다. PMNZT에서 Zr함량이 줄어들수록 강유전-상유전상전이는 더 높은 온도에서 나타난다.

시편 1-3은 90°C근방에서 작은 유전봉우리를 나타내는데 이것은 저온삼방강유전상($F_{R(LT)}$)으로부터 고온삼방강유전상($F_{R(HT)}$)으로 변환된다는것을 보여준다. 또한 Zr의 함량이 증가함에 따라 저온삼방-고온삼방전이온도가 낮은 온도쪽으로 이동한다. 이것은 선행연구결과[4]와 잘 일치한다.

각이한 주파수에서 시편 1의 유전특성은 그림 3과 같다.

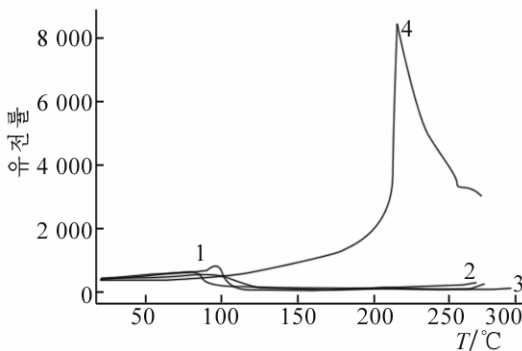


그림 2. PMNZT의 유전특성(1kHz)

1-4는 그림 1에서와 같음

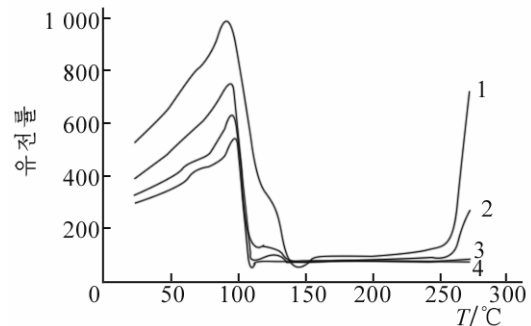


그림 3. 각이한 주파수에서 시편 1의 유전특성

1-100Hz, 2-1kHz, 3-10kHz, 4-100kHz

그림 3에서 보는바와 같이 이미 많이 연구된 PZT압전사기(유전률 수천정도)에 비해 유전률이 상대적으로 아주 작다. 초전성능지수가 유전률에 거꿀비례한다는데로부터 상대적으로 작은 유전률은 초전재료로 리용하는데서 유리한 한가지 측면으로 된다.

또한 측정주파수의 증가에 따라 유전률은 감소하며 유전봉우리의 극대온도는 높은 온도쪽으로 이동한다. 이것은 주파수증가에 따라 유전특성에 기여하지 못하는 분극이 존재하기 때문이다. 또한 주파수증가에 따라 유전률이 변하는것은 완화형강유전특성이라고 볼수 있다.

시편들의 전기리력특성을 측정한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 시편들의 전기리력특성값

시편번호	$P_s / (C \cdot m^{-2})$	$E_c / (kV \cdot cm^{-1})$
1	0.766	19.3
2	0.773	18.1
3	0.778	18.5

표 2에서 보는바와 같이 PMNZT의 자발분극과 보전마당의 값들은 약간의 변화를 보일뿐 큰 차이는 없다. 반개혼입물이온인 Mn^{2+} 은 PZT의 살창에서 산소빈자리를 만든다. 산소빈자리는 도멘벽이동을 방해하여 안정화시키며 보전마당을 증가시킨다. 한편 주개혼입물이온인 Nb^{5+} 은 PZT의 살창에서 Pb빈자리를 만든다. Pb빈자리는 도멘벽이동을 강화하여 보전마당을 감소시킨다. 이 두가지 영향에 의하여 보전마당이 결정된다. 선행연구결과[3]에 의하면 0.075PMN-0.925PZT(95/5)의 자발분극이 $0.37C/m^2$, 보전마당이 $12kV/cm$ 이지만 우리가 실험한 0.1PMN-0.85PZ-0.05PT의 자발분극은 $0.766C/m^2$, 보전마당은 $19.3kV/cm$ 로서 더 크다.

맺는 말

Zr가 많은 PMNZT사기의 제조방법을 확립하고 유전 및 전기리력특성을 연구하였다. PMNZT는 100°C근방에서 저온삼방($F_{R(LT)}$)으로부터 고온삼방($F_{R(HT)}$)으로 상변환을 하며 230°C 근방에서 강유전상으로부터 상유전상으로 상변환을 한다. PMNZT의 유전률은 방온도근방에서 300~500정도로서 상대적으로 작으며 자발분극과 보전마당은 각각 0.766C/m², 19.3kV/cm이다.

참고 문헌

- [1] 김일성 종합대학학보(자연과학), 60, 11, 57, 주체103(2014).
- [2] O. Sugiyama et al.; Journal of the European Ceramic Society, 19, 1255, 1999.
- [3] Hui Wei et al.; Ceramics International, 40, 8637, 2014.
- [4] Z. Ujma et al.; Journal of the European Ceramic Society, 20, 1003, 2000.
- [5] Haitao Huang et al.; Ferroelectrics, 274, 55, 2002.

주체106(2017)년 7월 5일 원고접수

On the Dielectric and Electrical Hysteresis Characteristics of Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ Ferroelectric Material

Kang Chol Ung, Ri Kun Nam

We established the manufacturing method of PMNZT ceramic with rich Zr and studied its dielectric and electrical hysteresis characteristics. PMNZT has the phase transition from the low-temperature trigonal system to the high-temperature trigonal system ($F_{R(LT)}$ - $F_{R(HT)}$ phase transition) at about 100°C and has the $F_{R(HT)}$ - P_C phase transition at about 230°C.

PMNZT has the relatively low permittivity of about 300~500 at room temperature, the spontaneous polarization of 0.766C/m² and the coercive field of 19.3kV/cm.

Key words: spontaneous polarization, PMNZT