

# La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가가 PZN-BT-PT 세라믹스의 구조적, 전기적 특성에 미치는 영향

An Effect on the Structural, Electrical Characteristics of PZN-BT-PT Ceramics according to the Variations of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition Amount

박성환<sup>o</sup>, 윤현상, 백동수, 이두희, 박창엽  
연세대학교 전기공학과

Sung-Hwan Park,<sup>o</sup> Hyen-Sang Yoon, Dong-Soo Paik, Doo-Hee Lee, Chang-Yub Park  
Yonsei Univ. Electrical Eng.

## ABSTRACT

In this study, the structural, dielectric and electrical properties of 0.85Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - 0.1BaTiO<sub>3</sub> - 0.05PbTiO<sub>3</sub> ceramics were investigated with respect to the variations of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition amount. The specimen with 0.2 [wt%] La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition amount, which has the coupling constants with the value of  $k_p=44.8[\%]$ ,  $k_{31}=25.4[\%]$  and the piezoelectric constant with  $d_{31}=200 \times 10^{-12} [C/N]$  respectively, exhibits the relatively good values in the applications of electrostriction actuators.

## 1. 서론

전계를 이용한 압전 및 전왜 액추에이터는 초정밀 제어를 할 수 있고, 진동 충격에도 강하며 센서기능도 겸비한 탁월한 장점을 가지고 있다[1]. 상온에서 높은 유전 상수를 가지는 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>와 Pb(Zn<sub>1/3</sub>

Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>는 대표적인 전왜 세라믹스로 폭넓게 연구되어 왔다. [2] Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>는 큐리 온도가 약 140 °C의 강유전체로 상온에서는 삼방정계(rhombohedral)의 구조를 가지며 B 자리에 위치한 이온들이 불규칙하게 배열되어 있어 큐리온도 근처에서 유전상수가 완만한 peak를 보이는 확산상전이 특성을 나타낸다. [3] 순수 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>와 Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>는 보통소성법으로 소성시 이상을 형성하여 제조에 어려움이 있으므로 PbTiO<sub>3</sub>와 BaTiO<sub>3</sub>를 복합한 3성분계로 하여금 이상을 제거해 왔다.

따라서 본 연구에서는 Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub> - BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스 중 미소변위 소자로서의 특성이 우수한 조성을 선택하고 불순물로 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 구조적, 유전적, 전기적 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

상온에서 전계에 따른 미소변위소자로서의 응용에 적합한 특성을 보이는 0.85Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1BaTiO<sub>3</sub>

-0.05PbTiO<sub>3</sub>을 기본 조성으로 선택하고, 이 조성에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0[wt%] 첨가하여 그림 1의 방법으로 시편을 제조하였으며 소성시 PbO의 휘발을 억제하기 위하여 시료조성과 동종의 분위기 분말을 사용하였다.

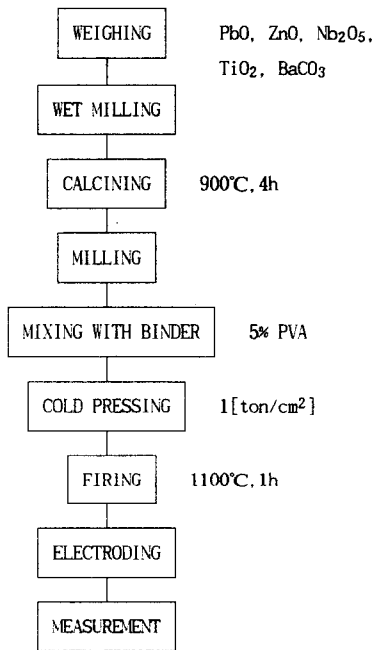


그림 1 시편의 제작 순서

SEM을 이용하여 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 그레인 크기의 변화를 조사하였다. LF Impedance Analyzer(HP4192A)를 이용하여 -20°C~110°C 범위에서 각 조성별로 온도와 주파수에 따른 정전용량을 측정하였으며, 전계에 따른 유전상수의 변화를 관찰하기 위하여 E = 0, 2, 4, 8[V/cm]일 때 상온에서의 정전용량을 측정하였다. 또한 Sawyer-Tower회로를 이용하여 전계에 따른 유기분극을 관찰하였다. Transmission measuring circuit[4]을 이용하여 측정하는 시편에 유기분극이 생기도록 전압을 인가한 상태에서 Network analyzer(HP3577)로 공진·반공진 주파수를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 그레인 크기와 밀도의 변화이다. 그레인은 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0.4wt%까지는 그 크기가 억제되었으나 그 이상 첨가시 증가하였다. 밀도는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0.2wt%일 때 비교적 큰 값을 보이나 그 이상 첨가됨에 따라 감소하였다. 그레인 크기의 변화로 보아 0.4wt%까지는 첨가된 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 일부가 그레인 내로 치환되어 들어가고 나머지 일부는 그레인 경계에 적절히 편석되어 그레인 성장을 억제시키지만, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 그 이상 첨가되어 고용한계를 넘으면 일부가 소결시 액상량을 다소 증가시켜 그레인의 성장을 촉진시키고 밀도를 감소시키며 이상(pyochlore)을 형성하는 것으로 생각된다.

표 1은 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 비저항의 변화를 나타내었다. 첨가된 La<sup>3+</sup> 이온은 이온 반경(1.15Å)과 이온화 에너지를 고려할 때 A-자리의 Pb<sup>2+</sup> 이온과 치환되며 양이온 과잉의 전하 보상을 위해 상대적으로 휘발성이 큰 Pb자리에 공백(vaccancy)을 형성하여 결과적으로 P형 전도 매커니즘을 갖는 Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - BaTiO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub>계의 전기전도율을 감소시켜 비저항의 증가를 야기시키게 된다. 측정 결과 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.4wt%까지는 비저항이 증가하였으나 그 이상 첨가시에는 큰 변화가 없는 것으로 보아 0.4wt%가 고용한계라 생각된다.[5]

그림 3은 1100°C로 소성한 시편들의 온도에 따른 유전상수의 변화이다. 그림 4는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 상온에서의 유전상수 및 상전이 온도(Tc)의 변화이다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 상전이 온도는 점차 저온으로 이동하며 상온에서의 유전상수는 높아졌다. 첨가된 La<sup>3+</sup> 이온이 Pb<sup>2+</sup> 이온과 치환되면서 -로 대전된 A-자리의 공백(vaccancy)이 형성되어 이것과 Pb,Zn,Nb,Ti 등 주위의 + 이온과의 인력에 의하여 결

정 구조상의 왜형이 생기게 된다. 따라서 단위 격자상의 쌍극자 모멘트가 증가하게 되어 유전 상수와 압전 상수가 증가하게 된다. 또한,  $\text{La}_2\text{O}_3$  고용한계를 넘어서도 유전상수가 계속 증가하는 것은 점차 상전이 온도가 상온에 가까워지기 때문이라 생각된다.

그림 5는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 0.6wt% 첨가된 시편의 주파수 및 온도에 따른 유전상수의 변화이다. 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 감소하는 현상은 완화물질(relaxor material)의 전형적인 특징으로 주파수 증가에 따라 계면 분극이나 공간전하 분극이 감소하기 때문이다. 또한 주파수가 증가할 수록 내부의 쌍극자 마찰력이 증가하여 도메인의 회전을 억제하는 효과에 의해 상전이 온도인 큐리 온도는 도메인의 이동이 가능하도록 충분한 에너지의 공급을 필요로 하므로 점차 고온측으로 이동하는 것으로 생각된다.

그림 6은 전계에 따른 유전상수의 변화이다. 전 조 성에서 전계가 2-4[kV/cm]까지는 유기분극의 증가로 인한 유전율의 증가를 보였으나, 그 이상 전계를 인가하였을 경우 유기분극이 포화됨으로써 상대적으로 유전율의 저하를 가져왔다.

그림 7은 DC 8[kV/cm] 인가 시의 전기기계결합계수( $K_p, K_{31}$ )의 변화이다. 전기기계 결합계수( $k_p, k_{31}$ )는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 0.4wt%이상 첨가되면서 감소되었는데 이는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 과잉첨가로 인한 밀도의 감소 및 전계에 따른 유기분극의 저하에 기인한다고 생각된다.

그림 8은 전계를 인가할 때 발생하는 변형의 크기를 나타내는 전계유기 압전정수( $d_{31}$ )의 변화이다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 0.2wt% 일 때 비교적 높았으며, 첨가량이 그 이상 증가함에 따라 감소하였다.  $K_{31}, S_{11}^E$ 가 약간 감소하였음에도  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.2wt%일 때 압전정수( $d_{31}$ )가 비교적 큰 값을 가지는 이유는  $d_{31} = k_{31} \sqrt{\epsilon_{33}^T S_{11}^E}$ 으로 유전상수가 증가하였기 때문이다.

#### 4. 결 론

$0.85\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.1\text{BaTiO}_3 - 0.05\text{PbTiO}_3$ 에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 wt 첨가하고 1100°C와 1150°C에서 소성한 시편에 대한 유전적, 전기적 특성을 고찰하였다.

1. 그레인 크기와 밀도 및 비저항의 변화로 보아  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 0.4wt% 일 때가 고용한계라 생각된다.
2.  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 늘어날수록 상전이 온도는 상온측으로 감소하고 따라서 상온에서의 유전상수는 증가하였다.
3.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 0.2[wt%]첨가된 시편의 경우 DC 8 [kV/cm]에서  $k_p=45[\%]$ ,  $k_{31}=25[\%]$ ,  $d_{31}=201 \times 10^{-12}$  [C/N]으로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. K.Uchino, S.Nomura, "New electrostrictive materials," Summer, Vol. 57, Autumn, Vol. 67 (1980)
2. S.L.Swartz, T.R.ShROUT, "Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics," J.Am. Ceram. Soc, Vol. 67, No. 5 (1984)
3. Y.Yokomizo, T.Takahashi, S.Nomura, "Ferroelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", J. Phy. Soc. Japan, Vol. 28, No. 5 pp. 1279-1284
4. Y.Tsuchiya, K.Uchino, "Approximate formulas for a low-Q electromechanical resonator and their applications to electrostrictive PMN-based ceramics," Japan, J. Appl. phys., Vol. 20, No. 10, pp. 1841-1847 (1981)
5. 최창규, " $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 점화소자의 압전상수에 미치는 영향," 박사학위논문, 연세대학교 대학원, 1987

표 1 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 비저항( $\times 10^{12}\Omega \cdot \text{cm}$ )

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [wt%]	0	0.2	0.4	0.6	1.0
Resistivity	2.92	2.73	2.87	3.66	3.82

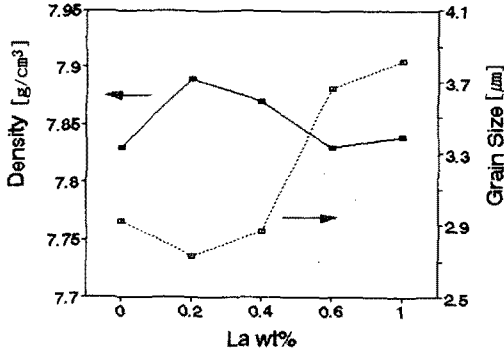


그림 2 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 구조적 특성

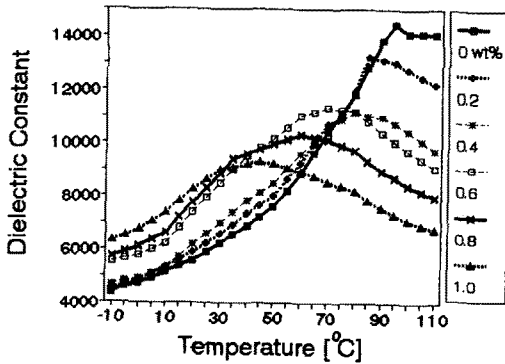


그림 3 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 유전상수의 온도의존성

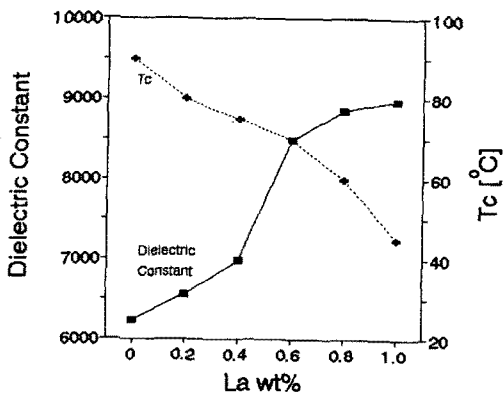


그림 4 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 상온에서의 유전상수 및 상전이 온도

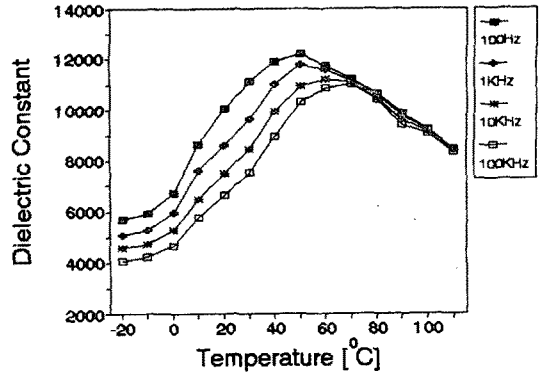


그림 5 주파수 및 온도에 따른 유전상수의 변화

(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6wt%)

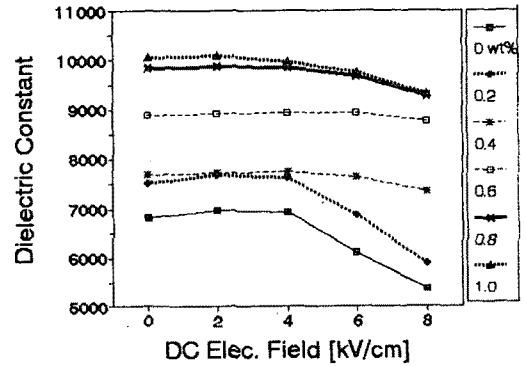


그림 6 전계에 따른 유전상수의 변화

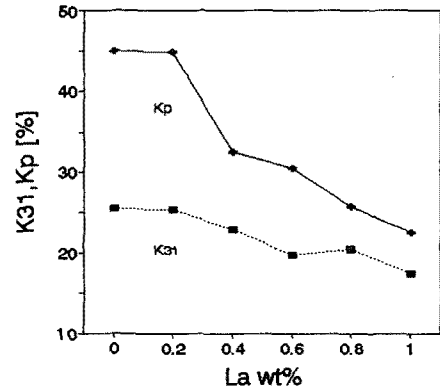


그림 7 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 전기기계 결합계수의 변화

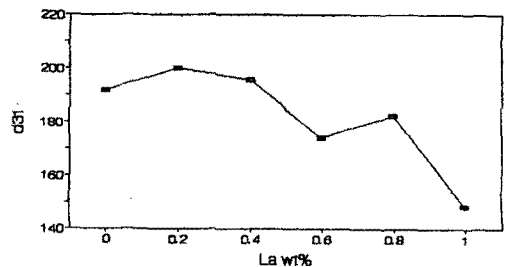


그림 8 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 압전정수의 변화