

PZN-BT-PT계 복합 세라믹스의 유전특성에 관한 연구

Dielectric properties of PZN-BT-PT composite ceramics

이 용우[#], 류 주현[#], 윤 현상[†], 박 창엽[‡], 정 영호^{***}, 하 복남^{***}세명대학교[#], 평택공대[†], 연세대학교[‡], 전력연구원^{***}

(Y-W. Lee, J-H. Yoo, H-S. Yoon, C-Y. Park, Y-H. Jeong, B-N. Ha)

Abstract

(1-X)LTC-XHTC composites were manufactured with the variation of X in the range of $0.3 \leq X \leq 0.6$ and its dielectric properties were investigated. Here, LTC and HTC are PZN-BT-PT based ceramics with Curie temperature (T_c) of 100°C , -30°C , respectively. 0.6HTC-0.4LTC composite ceramics show excellent values of $\Delta \epsilon_r / \epsilon_r [\%]$ which were -7.1% at -20°C and -12% at 50°C , respectively. It is thought that composite ceramics with above results can be applied to electrostrictive actuator, high voltage ceramic capacitor etc.

Key word(중요용어) : Electrostrictive actuator(전왜액츄에이터), Dielectric properties(유전특성), LTC(low temperature constituent), HTC(high temperature constituent)

1. 서론

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 세라믹은 높은 유전상수, 완만한 유전온도 특성 탁월한 DC 안정성과 낮은 소결온도 때문에 적층 커패시터로 사용을 위해 폭넓게 연구가 이루어져 왔다.¹⁾ 그러나, 온도에 따른 유전상수 커브에 있어서 큐리온도에서의 유전 피크로 인하여 온도특성이 우수한 유전체를 만들기 어렵다. 본 연구에서는 PZN-BT-PT 시스템에서 BT/PT 량을 변화 시킴에 따라 유전상수의 전이 피크를 폭넓게 변화 시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 유전 전이 피크가 낮은 LTC(low temperature constituent) PZN-BT-PT와 유전 전이 피크가 높은 HTC (high temperature constituent) PZN-BT-PT세라믹을 각각 하소한 다음 혼합 분쇄하여 성형후 소결하는 방법^{2,3)}으로 복합 세라믹스를 제조하고자 한다. 이 방법은 서로 유전전이 피크가 다른 두 구성 성분을 서로 혼합하여 평탄한 유전상수의 온도특성을 갖도록 하여 온도안정성을 향상시킬 수 있다. 또한 기존

의 BaTiO_3 계 세라믹 커패시터보다 밀도를 향상시킬 수 있으므로 재료의 내구성을 개선시킬 수 있다. 본 연구에서는 이러한 특성을 갖는 복합 세라믹을 제조하여 세라믹의 유전특성을 비교 분석함으로써 적층 액츄에이터, 고전압 분압용 세라믹소자 및 적층 커패시터 (MLC)로의 응용 가능성을 조사하고자 하였다.

2. 복합 세라믹스의 제조 및 유전특성 측정

순수한 PZN과 BaTiO_3 의 큐리온도 (T_c)는 각각 $140[^\circ\text{C}]$ 와 $120[^\circ\text{C}]$ 이다. 그러나 PZN과 BT사이에 고용체의 T_c 는 PZN-BT시스템에서 BT량을 증가함에 따라 $140[^\circ\text{C}]$ 에서 $-140[^\circ\text{C}]$ 까지 감소하게 되며, T_c 는 또한 PZN-BT-PT시스템에서 BT와 PT량을 변하게 함으로써 넓은 온도 범위에서 변하게 할 수 있다.

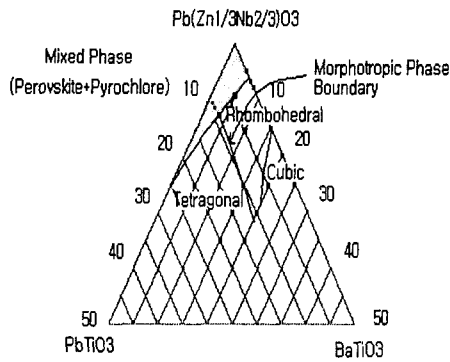


그림1. PZN-BT-PT시스템의 상도
Fig1. Phase diagram of PZN-BT-PT system

그러므로 -25[°C]에서 50[°C]까지의 온도 범위에서 유전상수의 온도 안정성을 가진 복합 세라믹은 약 -30[°C]와 100[°C]의 다른 Tc를 가진 두 조성을 사용하여 설계될 수 있다. 본 연구에서, Tc가 -30[°C]와 100[°C]인 두 조성을 각각 LTC, HTC 구성 성분으로 선택하였는데, 만약 두상이 소결하는 동안 상호 존재 할 수 있다면 복합체 (composite)의 유전상수는 logarithmic mixing rule로부터 계산 될 수 있다³⁾.

$$\ln \epsilon_{mix} = X_1 \ln \epsilon_1 + X_2 \ln \epsilon_2 \quad (1)$$

ϵ_1 과 ϵ_2 는 각각 구성성분의 유전상수이며, X_1 과 X_2 는 그들의 체적비이다.

본 논문에서 시편은 XHTC-(1-X)LTC로 X를 3, 4, 5, 6로 변화시키면서 실험하였으며 HTC를 0.9PZN-0.075BT-0.025PT로 사용하였고, LTC는 0.55PZN-0.425BT-0.025PT를 사용하였으며, 시편의 제조는 산화물 혼합법을 사용하여 99%이상의 원료분말을 HTC와 LTC조성 각각 900 °C에서 6시간 하소하였으며, 하소가 이루어진 두 구성성분을 24시간 동안 혼합분쇄하여 1100°C 1시간 소

성하였다 소결된 세라믹은 가공하여 시편의 공기중과 물속에서의 무게를 측정하여 아르키메데스방법을 이용하여 밀도를 측정하였으며, 또한 유전상수는 LCR meter (Ando)를 사용하여 항온조에서 -25°C ~ 50°C까지 온도를 변화시키면서 정전용량을 측정하여 유전상수를 계산하였다. 이 시편의 이력곡선(Hysteresis loop)은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

각각의 시편의 밀도를 측정된 결과 S1=7.62, S2=7.21, S3=7.46, S4=7.52로 BaTiO₃의 5정도의 밀도값에 비해 비교적 높은 값을 나타내었다..

그림2는 조성비율에 따른 유전상수를 항온조에서 -25°C ~ 50°C로 온도를 변화시켜 가며 측정한 것이다.

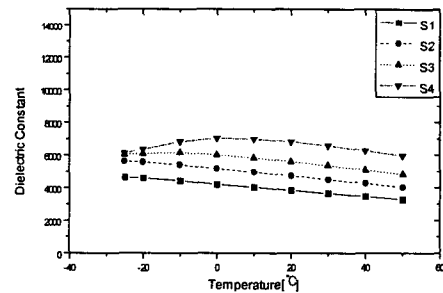


그림2. 조성에 따른 유전상수변화
Fig2. Variation of dielectric constant with composition

온도에 따른 유전상수를 측정된 결과 HTC쪽의 성분%가 높아짐에 따라, 즉 X가 증가함에 따라 유전상수가 높아짐을 알 수 있었고, 또한 유전상수의 피크위치도 점차 고온쪽으로 이동됨을 알 수 있다. S4시편에서 비교적 유전상수의 온도에서 다른 특성이 양호하게 관찰되었으며 표에서 보듯이 이 가장 작게 나타났다.

표1. XHTc-(1-X)LTc 복합세라믹의 유전특성
Table1. Dielectric properties of XHTc - (1-X)
LTc composite ceramics

sample No	X	ϵ 20°C	tan δ (%) 20°C	$\Delta\epsilon_r/\epsilon_{20^\circ\text{C}}(\%)$	
				-20°C	50°C
S1	0.3	3833	1.3	19.9	-14.7
S2	0.4	4733	0.7	17.9	-14.9
S3	0.5	5600	0.7	9.0	-13.9
S4	0.6	6819	1.2	-7.1	-12.0

그림3은 Sawyer-Tower 회로를 구성하여 상온에서의 히스테리시스곡선을 측정한 결과이다

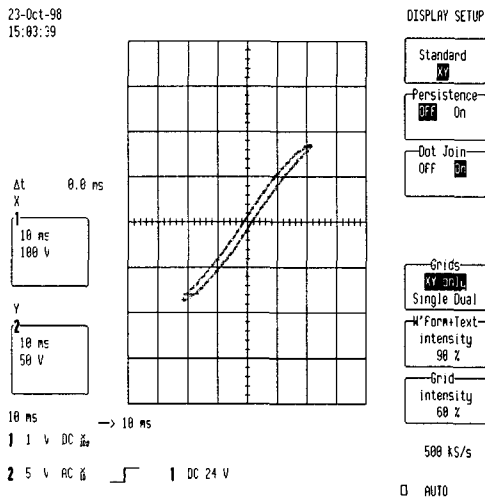


그림3. S4시편의 히스테리시스곡선
Figure 3. Hysteresis loop of S4 specimens

실험결과 이 시편은 잔류분극이 거의 존재하지 않은 상유전상을 나타냈으며, 포화 전계가 30kv/cm로 높은 값을 나타내었다. 이때 X축(전계의 세기 E)의 값은 조성 모두다 같이 15kv/cm/div 이었고, Y축(분극 P)은 9.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{div}$ 이었다.

또한 히스테리시스곡선에서 30Kv/Cm 전계에서 포화가 잘 안되고 곡선끝이 각이 안지는 이유는 각각의 큐리온도를 가진 별개의 물질로서 화학반응하는 단계에서 중간상이 형성된 것으로 사료된다. 그림4는 S4 시편의 온도와 주파수에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다.

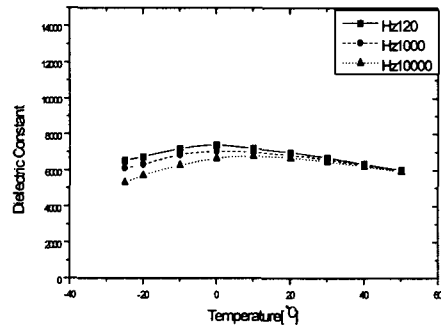


그림4. 온도와 주파수에 따른 유전상수의 변화
Fig4. Variation of dielectric constant with temperature and frequency

유전율의 크기가 분극의 정도를 나타내고 분극이 소멸되는 주파수는 분극의 종류에 따라 달라지기 때문에 비유전율의 주파수의존성을 측정하는 것이다. 그 결과 주파수가 높아질수록 유전상수의 값이 낮아지는 경향을 나타냈다. 이것은 전형적인 완화물질(Relaxor material)임을 보여준다.

4. 결론

- (1) 밀도는 모두 7.0이상으로 양호한 값을 나타내었으며, S1시편에서 7.62로 가장 큰 값을 나타내었다.
- (2) PZN-BT-PT계 복합세라믹스의 온도 변화에 따른 유전상수의 변화폭, 즉 $\Delta\epsilon_r/\epsilon_{20^\circ\text{C}}(\%)$ 는 S4시편에서 -20°C에서 -7.1%, 50°C에서 -12%로 우수한 온도 특성을 나타내었다.
- (3) PZN-BT-PT계 복합세라믹스의 유전상수(Dielectric Constant)는 S4시편의 경우 20°C에

서6820으로 높은 값을 나타냈다.

(4) 온도와 주파수에 따른 유전상수 측정을 한 결과 전형적인 완화물질 특성을 나타내었다.

- 참고문헌 -

1) A. halliyal, U. kumar. "Dielectric and ferroelectric properties of ceramics in the ($Pb(Zn_{1/3}Mn_{2/3})O_3 - BaTiO_3 - PbTiO_3$)".

J. Am. Ceram. Soc. n1(2) 119-124(1987)

2) J. Belsick, Y. Yamashita and M. Harata "Ceramic/ceramic composite for multilayer capacitor application". 1990. IEEE. 7th. International Symposium on Applications of Ferroelectrics.

3) Zhenxing Yue, Xiaoli Wang, and Xi Yao. "Dielectric properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - BaTiO_3 - PbTiO_3$ ceramics". Proceedings of the Tenth IEEE. International Symposium on Applications of Ferroelectrics. August 18-21. 1996. pp791-794.

4) 김범진, 박태곤. "자기 캐패시터용 (Ba Sr Mg)TiO3 세라믹스의 제조" The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. vol. 10. No. 7, pp674~681, 1997.