

PMN계 완화형 강유전체에서의 압전물성

박재환 · 박재관 · 김윤호 · 박순자*

한국과학기술연구원 재료연구부

*서울대학교 재료공학부

Piezoelectric Properties in PMN-based Relaxor Ferroelectrics

Jae-Hwan Park, Jae-Gwan Park, Yoonho Kim, and Soon Ja Park*

Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650

*School of Material Science, Seoul National University, Seoul 151-742

(1998년 11월 26일 받음, 1998년 12월 26일 최종수정본 받음)

초 록 0.9PMN-0.1PT계의 압전물성을 상전이 온도를 포함하는 $-40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 의 넓은 온도범위에서 조사하였다. 압전물성의 측정을 위해 상전이 온도 이하인 -40°C 에서 시편을 분극처리를 한 후 승온하면서 공진반공진법에 의해 측정하였다. 0°C 이하에서 압전체의 필요충분조건인 압전 spectrum이 선명하게 나타남을 통해서 상전이 온도보다 충분히 낮은 온도에서 0.9PMN-0.1PT가 압전체임을 확인하였다. 상전이온도인 40°C 보다 훨씬 높은 90°C 정도의 온도에서도 압전 spectrum이 관찰되고 있음을 통해서 0.9PMN-0.1PT 완화형 강유전체의 경우 상전이온도 이상에서도 전기기계 변환이 일어나고 있으며 강유전체인 압전체의 성질을 띠고 있다는 것을 확인하였다.

Abstract Piezoelectric properties of 0.9PMN-0.1PT relaxor ferroelectrics were investigated in the temperature range of $-40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$. After poled at -40°C , electro-mechanical properties of the samples were measured by resonance-antiresonance method. As the resonance behavior was shown in impedance spectrum obtained below 0°C , it can be concluded that 0.9PMN-0.1PT is bona-fide ferroelectrics below the phase transition temperature. It is very noteworthy that electro-mechanical resonance occurs at the temperatures far above the phase transition temperature. It is concluded that ferroelectricity in 0.9PMN-0.1PT relaxor were verified far above the phase transition temperature.

1. 서 론

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 계를 비롯하여 Pb계 완화형 강유전체는 상온 부근에서 좋은 유전특성과 전왜특성을 나타내므로 고유전을 재료 및 전왜 변위소자로 사용하기 위해 많은 연구와 상업화가 진행되어왔다.^{1~7)} 이러한 완화형 강유전체는 일반 강유전체와는 다른 여러가지 전기적인 특성을 보이는데, 가장 대표적인 것으로는 상전이가 넓은 온도 범위에 걸쳐서 일어난다는 것과 유전특성이 주파수 의존성을 갖는 것이다. 이러한 완화현상의 원인으로는 고용체를 이루고 있는 완화형 강유전체의 국소적인 성분변동 등 여러가지 설명들이 보고 되고 있다.⁸⁾ 이러한 완화형 강유전체에서는 상전이 온도영역에서의 모든 물리적인 성질들이 어떠한 특정온도에서 갑자기 변화되는 것이 아니라 넓은 상전이 온도 영역에서 서서히 변화되는 양상을 나타낸다. 이와같은 완화형 강유전체의 물성변화는 유전특성, 초전특성, 전왜특성, 분극특성 등 다양한 물성에 대해 관찰되고 보고된 바 있다.^{6~10)} 그러나 PMN계에서 압전물성은 보고된 바가 거의 없는데 이는 PMN계가 상온에서 압전체로서 사용되기 어렵다는 실험적인 측면과 저온에서 분극처리가 어려워 압전물성의 측정 그 자체가 어려웠다는 것에 기인하는 것으로 보인다.

본 연구에서는 PMN계의 압전물성에 대하여 상전이 온도를 포함하는 $-40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 의 넓은 온도범위에서 조사하였다. 이를 통해서 유전특성 등 다른 물성들이 상전이 온도를 전후로 보이는 거동에 비해 압전물성의 거동이 어떤 양상을 나타내는가를 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

PMN 소결체의 제조에서 columbite precursor 방법은 100%에 가까운 perovskite상을 형성한다는 장점이 있으므로 본 연구에서는 이 방법으로 시편을 제조하였다.^{11,12)} 본 실험에서 사용된 원료분말은 고순도의 특급시약인 PbO, MgO, Nb₂O₅, 및 TiO₂ (모두 Aldrich Chemical Co., 99.5%)를 사용하였으며 먼저 MgO와 Nb₂O₅를 혼합하여 MgNb₂O₆ columbite상을 형성하였다. 이 때 MgO의 경우 5mol%를 과량 첨가하여 columbite상의 형성을 촉진하였다. 칭량된 분말을 습식으로 혼합한 후 건조하고 1000°C 에서 4시간 하소하여 MgNb₂O₆ columbite상을 형성하였다. 하소 이후 최종적인 시편의 조성인 0.9PMN-0.1PT가 되도록 MgNb₂O₆ columbite와 PbO, ZrO₂, 및 TiO₂ 분말을 칭량하여 다시 혼합 및 하소과정을 거쳤다. PVA 바인더 (#020-63165, Osaka Chemical Co., 99.5%)로 조립화된 분말을 지름 12mm의 mold를 이용하여 3×10^7 Pa의

압력으로 일축가압 성형한 후 다시 2×10^8 Pa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 500°C에서 2시간 유지하여 PVA 바인더를 제거하였으며 이후 300°C/hr로 1200°C까지 승온한 후 1200°C에서 2시간 소결하였다.

소결한 후 최종적인 시편의 형상이 직경 10mm, 두께 1mm가 되도록 연마하였으며 연마 후에 은 페이스트를 시편의 양쪽 면에 바르고 600°C에서 30분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 시편을 test chamber (Haeraus Co.)에 넣고 -40°C~120°C의 온도변화를 주면서 Impedance/Gain-phase analyzer (HP4194A, Hewlett-Packard, USA)에 의하여 유전율과 압전특성을 측정하였다. 압전특성을 측정하기 위하여 분극처리를 -40°C에서 1.5kV/mm의 전계를 10분간 인가하면서 실시하였고 고압전원으로는 고압발생기 (609-A, Trek Co.)를 사용하였다. 분극처리를 실시하기전 test chamber를 -40°C로서 장시간 유지하여 수분을 완전히 제거하여 분극처리시 spark가 발생되지 않도록 하였다. 분극 후에는 시편을 -40°C에서 10분간 유지한 후 5°C의 온도 간격을 두고 승온하면서 공진반공진법에 의해 압전물성을 측정하였다.¹³⁾

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 온도변화에 따른 유전특성을 나타내었다. BaTiO₃나 PZT와 같은 정상강유전체와는 달리 온도변화에 따른 유전율의 변화가 완만하게 나타나고 있으며 측정주파수에 따라 유전율 최대가 되는 온도가 변화되는 양상을 나타낸다. 고찰의 편의를 위해 1kHz의 측정주파수에서 유전율이 최대가 되는 온도를 T_m이라고 정한다면 그림에서 T_m은 약 40°C 정도로 나타나고 있다. T_m이하의 온도에서 결정학적 구조는 강유전상인 rhombohedral로 알려져 있으며 T_m이상의 온도에서는 상유전상인 cubic으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 그러나 이러한 상전환은 특정온도에서 갑자기 일어나는 것이 아니라 T_m을 포함하는 온도범위에 걸쳐서 일어나는 것으로 알려져 있는데 그 범위에 대하여 정량적으로 보고된 바는 없었다. 그림에서 최대유전율은 20000 이상으로 나타났으며 이를 통해 상합성 및 소결이 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

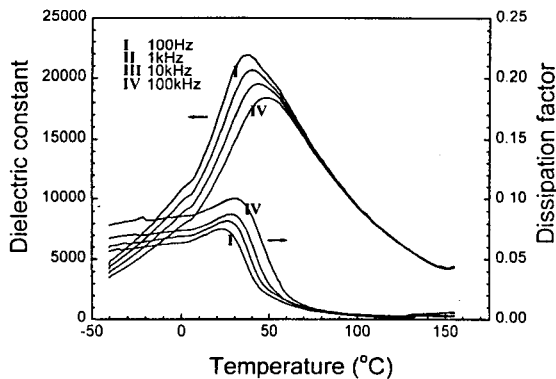


Fig. 1. Temperature dependence of the dielectric properties in 0.9PMN-0.1PT at various frequencies.

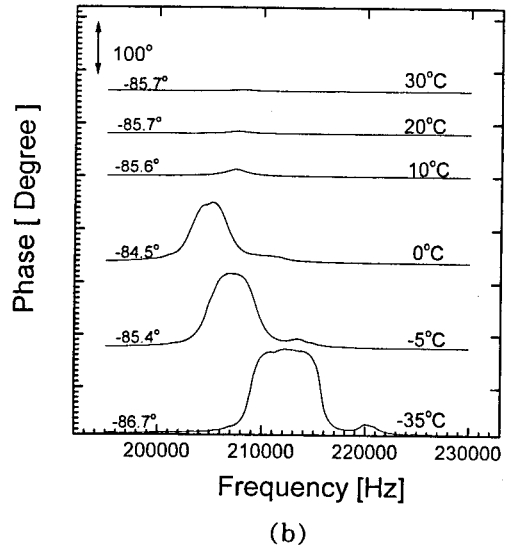
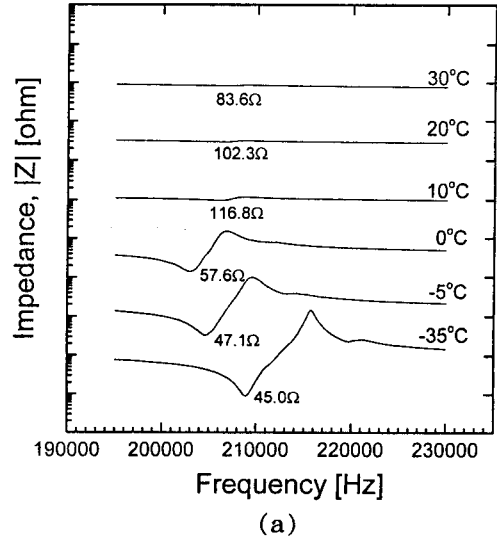


Fig. 2. (a) Frequency dependence of impedance in the temperature range of -40°C~30°C. The magnitude of impedance at resonant frequency is shown under each curve. (b) Frequency dependence of phase in the temperature range of -40°C~30°C. The magnitude of phase at background level is shown at each curve.

그림 2 (a)에서는 압전 임피던스 ($|Z|$) spectrum을 나타내었는데 관찰의 편의를 위해 Y축 방향을 따라 적당한 간격으로 내려서 표시하였다. 그러나 각 온도에서 얻어진 spectrum에서 실제 임피던스를 알 수 있도록 공진 임피던스를 각 온도로 함께 나타내었다. 분극후 -35°C에서 측정하였을 때 압전체의 필요충분조건인 압전 spectrum이 선명하게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이것을 통해 상전이 온도보다 충분히 낮은 온도에서 0.9PMN-0.1PT가 압전체임을 확실히 알 수 있다. 그림 (b)에는 주파수에 따른 위상의 변화도 같이 나타내었는데 관찰의 편의를 위해 Y축 방향을 따라 적당한 간격으로 내려서 표시하였다. 그러나 각 온도에서 얻어진 위상의 실제값을 알 수 있도록 Y축의 단위를 표시하였고 기저 라인의 위상값을 각 온도별로 함께 나타내었다. 전기기계 공명이 일어나는 주파수 영역에

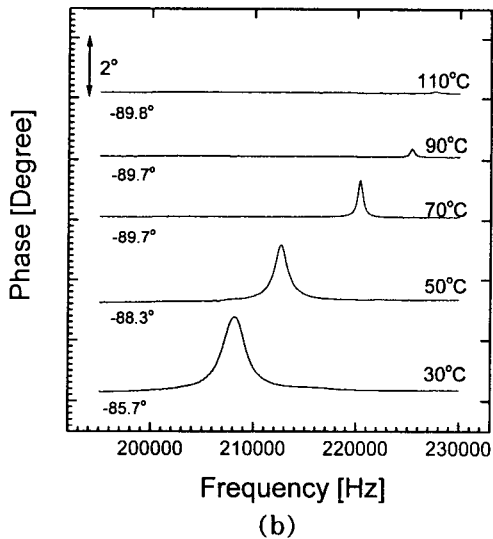
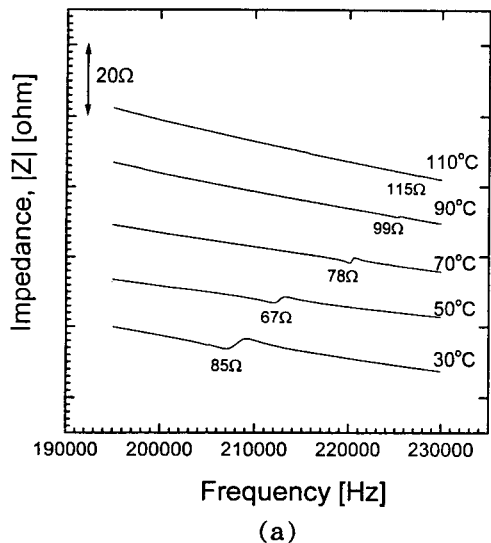


Fig. 3. (a) Frequency dependence of impedance in the temperature range of 30°C~110°C. The magnitude of impedance at resonant frequency is shown under each curve. (b) Frequency dependence of phase in the temperature range of 30°C~110°C. The magnitude of phase at background level is shown at each curve.

서 위상이 -90° 부근에서 $+90^\circ$ 방향으로 전환되는 것을 볼 수 있다. 측정온도를 계속 상승시키면 압전 spectrum의 진폭이 낮아지면서 공진주파수와 반공진주파수의 차이가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 0° 에서 10° 사이의 온도에서 급격히 압전 spectrum이 줄어들고 있음을 볼 수 있는데 이는 0.9PMN-0.1PT의 경우 10° 부근의 온도에서 잔류분극 급격히 감소하였다는 선행 연구결과와 연관된 것으로 판단된다.⁷⁾ 20° 이상의 온도에서는 압전 spectrum이 거의 관찰되지 않는 것처럼 보이는데 이는 상전이 온도인 40°C 부근으로 온도가 상승되고 있기 때문이다. 그러나 Y축을 확대해서 자세히 관찰해 보면 압전 spectrum이 완전히 사라진 것은 아니라는 것을 볼 수 있다.

그림 3에는 30°C 이상의 온도에서 측정된 압전 spectrum을 온도에 따라 나타내었다. 주목할만한 사실은 T_m 보

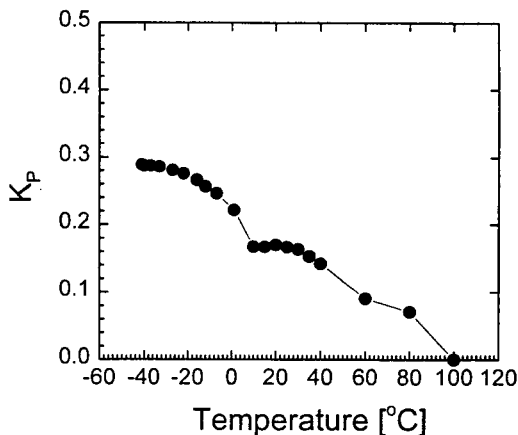


Fig. 4. Temperature dependence of the planar coupling coefficient (K_p) on 0.9PMN-0.1PT.

다 훨씬 높은 90°C 정도의 온도에서도 압전 spectrum이 관찰되고 있다는 것이다. 이러한 사실은 T_m 인 40°C 이상의 온도에서도 전기기계 변환이 일어나고 있으며 강유전체인 압전체의 성질을 띠고 있다는 것을 보여준다. 그림 3 (b)에서 위상을 관찰해 보아도 90°C 를 넘는 온도에서도 비록 변동의 폭은 크지 않지만 압전특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 100°C 까지 승온한 후 강온하면서 측정했을 때 이러한 피크들은 관찰되지 않으므로 결국 전기기계 공명에 의한 것이었음을 확인할 수 있었다.

이상의 spectrum으로부터 각 온도별로 계산된 전기기계 결합계수 (K_p)를 그림 4에 나타내었다. -40°C 에서는 K_p 값이 약 0.3 정도의 비교적 높은 값을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라서 K_p 값은 서서히 감소하다가 10°C 부근에서 급격하게 감소하고 있다. 선행 연구결과에 의하면 0.9PMN-0.1PT에서 초전 peak의 최대값은 약 10°C 부근에서 얻어지며 따라서 잔류분극의 크기도 약 10°C 부근에서 급격히 감소하는 것이 보고된 바 있다.⁷⁾ 따라서 본 연구결과 10°C 에서 나타나는 K_p 값의 감소는 잔류분극의 크기가 감소하는 것과 관련이 있다고 판단된다. 그림에서 주목할 사실은 T_m 인 40°C 에서 K_p 가 상당한 폭으로 감소하기는 하지만 여전히 0.1 정도의 값을 유지하고 있으며 100°C 가까이 0으로 되지 않는다는 점이다. 이러한 사실을 통해 0.9PMN-0.1PT계에서 상전이온도인 40°C 이상에서도 전기기계 변환이 일어나고 있으며 강유전체인 압전체의 성질을 띠고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

0.9PMN-0.1PT계에서 온도변화에 따른 압전물성의 변화를 조사하였다. 상전이 온도 이하인 -40°C 에서 시편을 분극처리를 한 후 승온하면서 $-40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 의 넓은 온도 범위에서 공진반공진법에 의해 압전물성을 측정하였다.

분극후 -35°C 에서 측정하였을 때 압전체의 필요충분조건인 압전 spectrum이 선명하게 나타나는 것을 통해서 상전이 온도보다 충분히 낮은 온도에서 0.9PMN-0.1PT가

압전체임을 확인할 수 있었다. 또한 승온하면서 측정하는 과정에서 상전이온도보다 훨씬 높은 90°C 정도의 온도에서도 압전 spectrum이 관찰되었는데 이러한 사실을 통해 상전이온도인 40°C 이상에서도 전기기계 변환이 일어나고 있으며 강유전체인 압전체의 성질을 띠고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 98년도 교육부 신소재분야 연구비지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Uchino, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65**, 647 (1986).
2. K. Uchino, *Piezoelectric/Electrostrictive Actuators*, Morikita Press, Tokyo (1986).
3. S. Nomura and K. Uchino, *Ferroelectrics* **41**, 117 (1982).
4. T. R. Shrout and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 704 (1987).
5. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla, and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 599 (1989).
6. J. H. Park, B. K. Kim, and S. J. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(2), 430 (1996).
7. J. H. Park, K. S. Hong, and S. J. Park, *J. Appl. Phys.*, **81**(4), 2039 (1997).
8. S. M. Pilgrim, M. Massuda, J. D. Prodey, and A. P. Ritter, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1964 (1992).
9. S. M. Pilgrim, M. Massuda, and A. E. Sutherland, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1970 (1992).
10. S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, and A. S. Bhalla, *Mater. Lett.* **8**, 253 (1989).
11. S. L. Swartz and T. R. Shrout, *Mater. Res. Bull.* **17**, 1245 (1982).
12. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze, and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 311 (1984).
13. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London (1971).