

Ag₂O가 첨가된 0.65Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃ 고용체의 유전, 초전 특성

김강배

목원대학교 정보통신학과, 대전 302-318

(2008년 7월 15일 받음, 2008년 9월 24일 수정, 2008년 9월 25일 확정)

강유전체 0.65Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃ 고용체에 Ag₂O 를 첨가하여 1200 °C에서 소결하여 시료를 제작하였다. 완성된 시료의 미세구조는 주사 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였고, 전기적 특성의 관찰을 위하여 유전상수와 유전손실, 초전 계수를 측정하였다. 제작된 시료 중에서 0.2 mol%의 Ag₂O를 과잉 첨가한 시료에서 유전상수와 초전계수가 가장 크게 나타났다. 각 시료에서 유전상수와 초전계수의 최대값의 온도는 Ag₂O 첨가량이 증가할수록 저온으로 이동하였다.

주제어 : 조성상경계, 페로브스카이트, 완화형 강유전체.

I. 서 론

페로브스카이트 구조를 가진 강유전체 세라믹은 적층 세라믹 축전기(multilayer capacitor) 재료로 널리 쓰이고 있다. 적층 세라믹 축전기는 휴대폰, 디지털 카메라, 컴퓨터 등 여러 제품에 사용되는 중요한 부품이다. 전기재료로서 우수한 기능을 가진 강유전체가 되기 위해서는 큰 전기용량과 낮은 유전손실, 높은 초전계수가 필요하다. 따라서 이러한 기능을 향상 시키기 위하여 많은 연구자들이 노력하고 있다. 페로브스카이트 구조는 ABO₃ 형태로서 A 자리에는 양이온 원자가 입방체 모서리에 위치하고 B 자리에는 다른 양이온 원자가 체심에 위치하는 구조이다. 1958년 Smolenskii 등이 Pb를 기본으로 하는 Pb(B₁B₂)O₃를 발표한 후 비슷한 구조를 가진 여러 재료가 연구 되었다. [1] 그중에서 대표적인 재료는 Bokov 등이 처음 합성한 상전이 온도 -98 °C인 Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃[PMT]이다. [2] Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃에 상전이 온도가 490 °C인 PbTiO₃[PT]를 혼합하여 제조하면 두 재료의 몰 비에 따라서 상전이 온도의 변화가 일어난다. 그리고 두 재료의 혼합 결과로 B 자리에 Ti, Mg, Ta가 들어가는데, 이것은 B 자리에 조성 불균일성을 일으켜 상전이 온도 부근에서 유전상수의 최대값이 완만하게 변화하는 모습을 보이게 된다. 그리고 진동수에 따라서 유전상수와 유전손실이 다르고 자발분극이 상전이 온도 이후에도

완만하게 감소하게 된다. 이러한 특성을 완화형 강유전체(relaxor ferroelectric) 특성이라고 한다. 강유전체는 조성상경계(morhotropic phase boundary)라고 하는 능면정계(rhombohedral)와 정방정계(tetragonal) 사이에서 유전, 초전 특성이 가장 우수하다. PMT-PT의 경우 29-35 mol%의 PT 조성일 때 조성상경계의 조성을 갖는 것으로 알려져 있다 [3]. 따라서 본 논문에서는 조성상경계에 해당하는 0.65 PMT-0.35PT를 기본으로 하였고, Pb와 비슷한 원자와 원자반경을 갖는 Ag를 첨가함으로써 전기적 특성의 변화를 관찰하였다.

II. 실험방법

Pb를 기본으로 하는 페로브스카이트 구조의 ABO₃ 세라믹 강유전체는 B 자리에 여러 원자가 들어가기 때문에 특수한 제조법이 필요하다. 그 제조법으로는 많이 알려진 방법은 Columbite precursor 이다. [4] 이 방법에 따라 MgO와 Ta₂O₅를 알맞은 몰비로 혼합 후 1000 °C에서 10시간 동안 열처리를 하여 MgTa₂O₆를 제조하였다. 그리고, 나머지 시약 PbCO₃, TiO₂를 혼합 후 Ag₂O를 전체 1몰에 대하여 0.2 ~ 1.0 mol% 까지 증가 시키면서 첨가하였다. 시료 혼합 후 850 °C에서 5시간 가소결을 하였고, 가소결된 시료

* [전자우편] kimgangbae@hanmir.com

에 PVA(polyvinyl alcohol)를 약간 첨가한 후 성형하여 1200 °C에서 4시간 동안 소결(sintering)을 하였다. 열처리된 시료는 0.3 mm 두께로 표면을 매끄럽게 만들었다. 그리고, 은전극(silver paster)을 시료 표면에 입힌 후 500 °C에서 1시간동안 가열하여 시료를 완성하였다. 유전상수와 유전손실은 Impedence Analyzer(HP4192A) 로 측정하였고, 초전계수는 Byer-Roundy 방법으로 하였다. [5]

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 시료의 미세 구조를 관찰하기 위하여 주사 현미경(SEM)을 사용하여 시료의 파단면을 찍은 것이다. Fig. 1(a)는 Ag₂O가 첨가되지 않은 시료로서 평균 입자의 크기가 약 2.3 μm 이다. 반면에 Fig. 1(b)는 Ag₂O가 0.5 mol%

첨가된 시료인데 평균입자의 크기가 약 4 μm 정도로 Ag₂O를 첨가하지 않은 경우보다 증가했다. 이것은 Ag₂O 첨가가 입자의 평균크기를 증가시키는 역할을 하는 것으로 해석할 수 있다. 입자 평균의 크기가 증가하면 입자들 사이의 총 경계면(grain boundary)의 감소를 가져오고 이것은 경계면에 존재하는 불순물 등 감소를 가져와 전기적 특성의 저해를 감소시킬 수 있다.

Fig. 2는 1 kHz 진동수에서 Ag₂O 첨가량 변화에 따라서 유전상수를 나타낸 것이다. 각 시료는 온도가 70 °C - 80 °C 사이에서 최대 유전상수를 형성하고 있다. Ag₂O 첨가량이 0.2 mol% 일 때 시료 중 최대 유전상수를 보였다. 그러나 첨가량이 0.2 mol% 이상 증가 될 때는 최대 유전상수 값이 감소하고 있다. 이러한 원인은 Ag⁺ 이온이 Pb²⁺ 자리에 들어가서 불순물 효과를 일으킨 것으로 생각된다. Ag⁺ 이온의 원자반경은 0.115 nm로 Pb²⁺ 원자반경 0.118 nm와 비

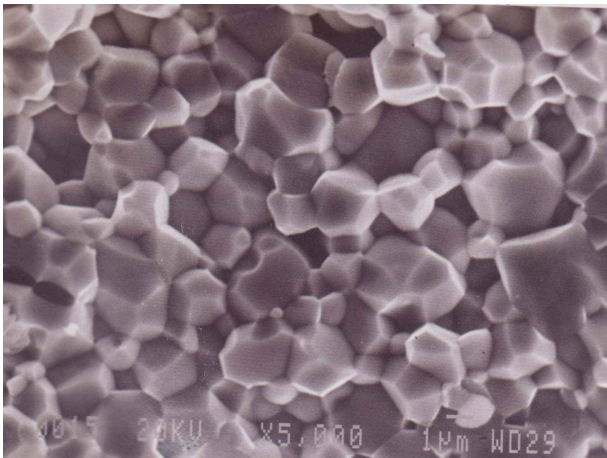


Fig. 1 (a) Microstructures of 0.65PMT-0.35PT-0.0 Ag₂O mol%.

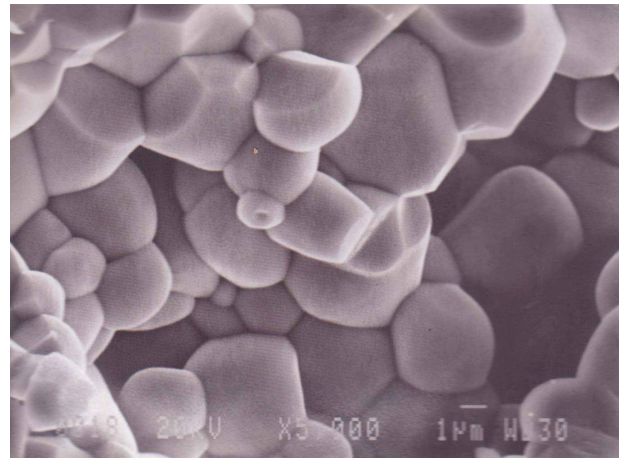


Fig. 1 (b) Microstructures of 0.65PMT-0.35PT-0.5 Ag₂O mol%.

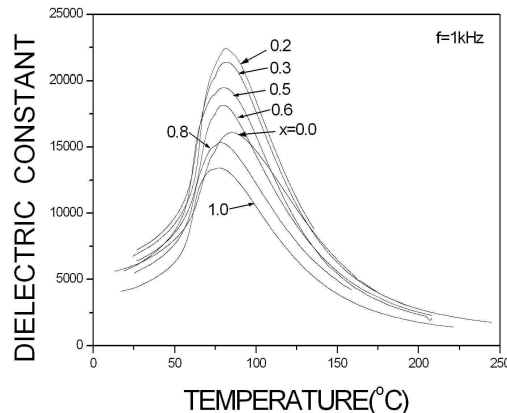


Fig. 2 Dielectric constant of 0.65PMT-0.35PT-x Ag₂O.

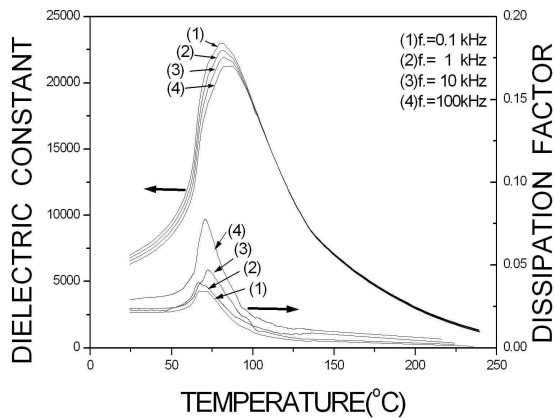


Fig. 3 (a) Temperature dependence of dielectric constant and dissipation factor of 0.65PMT-0.35PT-0.2 Ag₂O.

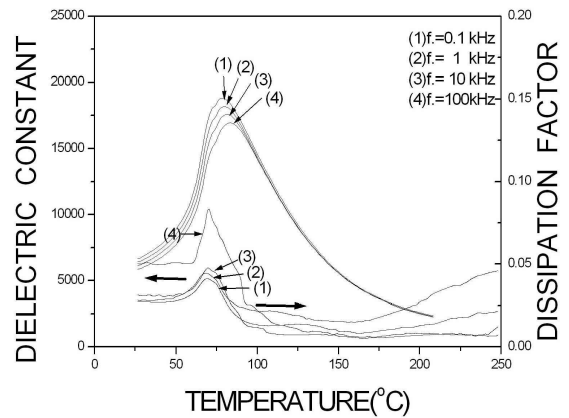


Fig. 3 (b) Temperature dependence of dielectric constant and dissipation factor of 0.65PMT-0.35PT-0.6 Ag₂O.

슷한 원자반경을 가지고 있다. [6,7] 따라서 Ag⁺는 ABO₃의 페로브스카이트 구조의 A 자리에 들어갔을 것이고 Pb 공극(vacancy)도 만들었을 것이다. [8] 약간의 Ag⁺ 이온은 불순물 효과로서 전기적 특성에 도움이 될 수 있지만, 과잉의 불순물 첨가는 과잉의 공극을 만들어 전기적 특성의 방해 원인이 되었을 것이라 본다. 모든 시료에서 유전상수 최대값은 비교적 완만한 변화를 보이고 있다. Fig. 3의 (a), (b)는 Ag₂O가 각각 0.2 mol%, 0.6 mol% 첨가된 시료에서 진동수 변화(0.1 kHz - 100 kHz)에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 이 그림들은 전형적인 완화형 강유전체의 특성을 잘 나타낸 것인데, 진동수가 증가할수록 유전상수는 감소하고 유전손실은 증가하고 있다[9,10]. 이 같은 진동수의 증가는 분극의 반전에 에너지 손실을 유도하기 때문에 나타난 것이다.

Fig. 4는 온도에 따른 초전계수를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 시료는 상전이 온도에 도달하고 상전이 온도 이상에서 자발분극의 소멸이 일어나서 최대값 이후에 초전계수는 작아지고 있다. Ag₂O가 0.2 mol%에서 시료 중에서 최대 초전계수를 갖고, 첨가량이 더 늘어난 경우에는 감소하게 되는데, 이것은 유전 특성에서 나타난 것과 유사하다. Fig. 5는 자발분극의 양을 온도에 따라 나타낸 것이다. 정상 강유전체 (normal ferroelectrics)의 경우 상전이 온도 이후에 완전히 자발분극이 소멸하지만, 완화형 강유전체인 시료들에서는 상당히 높은 온도에서도 자발 분극의 양이 작지만 남아 있고, 상전이 온도 부근에서 급격한 감소가 아닌 완만한 감소를 보이고 있다. Fig. 6 (a), (b)는 Ag₂O의 첨가량이 0.2 mol%, 0.6 mol% 인 시료에서 유전상수, 초전계수, 자발분극을 함께 나타낸 그림이다. 여기서

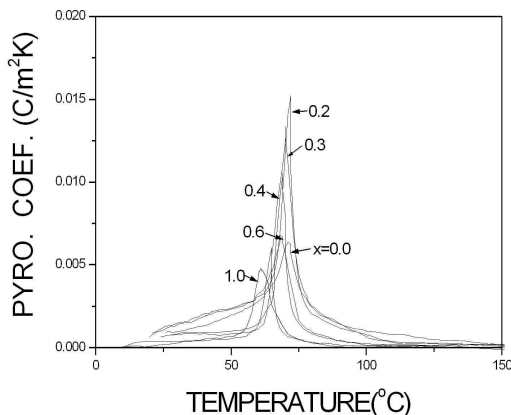


Fig. 4 Pyroelectric coefficient as a function of temperature for 0.65PMT-0.35PT-x Ag₂O.

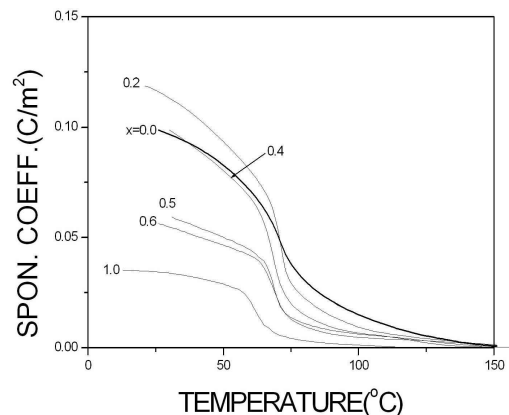


Fig. 5 Spontaneous polarization of 0.65PMT-0.35PT-xAg₂O composition as a function of temperature.

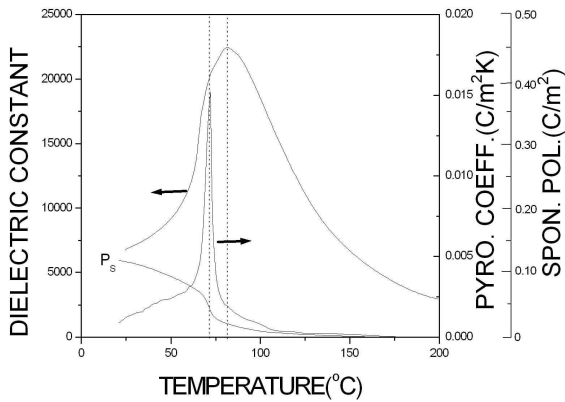


Fig. 6 (a) Dielectric constant, pyroelectric coefficient and polarization vs. temperature behaviors for 0.65PMT-0.35PT-0.2 Ag₂O.

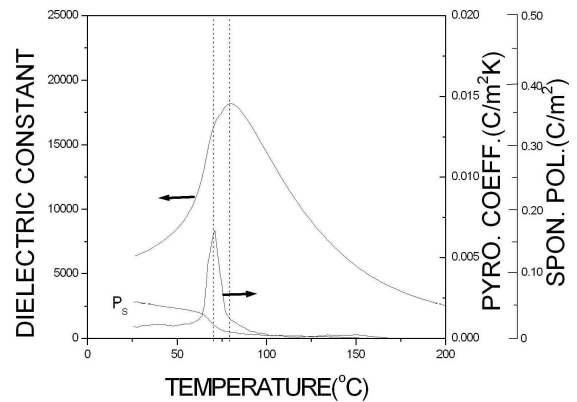


Fig. 6 (b) Dielectric constant, pyroelectric coefficient and polarization vs. temperature behaviors for 0.65PMT-0.35PT-0.6 Ag₂O.

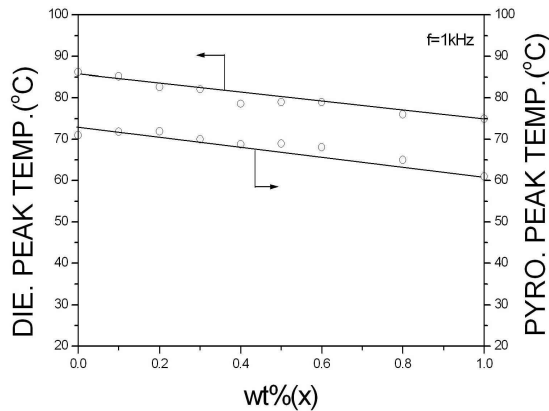


Fig. 7 Dielectric and pyroelectric peak temperatures for 0.65PMT-0.35PT-x Ag₂O.

볼 수 있는 것처럼 유전상수의 최대값과 초전계수의 최대 값이 일치하지 않는다. 정상 강유전체의 경우 이들의 최대 값 온도는 일치하지만 완화형 강유전체는 일치하지 않고 있다. 위에 나타난 전기적 특성으로 볼 때 모든 시료들은 완화형 강유전체의 특성을 잘 나타내고 있다. Fig. 7은 첨 가량에 따른 유전상수의 최대값과 초전계수의 최대값 온도를 나타낸 것이다. Ag₂O의 첨가량이 증가함에 따라 약간 씩 최대값들이 저온으로 이동하고 있는 것을 볼 수 있다.

실 및 초전계수를 온도에 따라 측정하였다. 주사 전자현미 경(SEM)을 이용한 미세구조 분석에서 Ag₂O의 첨가는 입 자의 크기를 증가시키는 것으로 나타났다. Ag₂O 첨가량이 0.2 mol% 일 때 유전상수와 초전계수는 가장 큰 값을 가졌 다. Ag₂O가 0.2 mol% 보다 많은 양이 첨가될 때는 유전상 수와 초전계수의 값은 점차 감소하였다. 모든 시료에서 완 화형 강유전체의 특징이 잘 나타났다.

IV. 결 론

강유전체 세라믹 0.65Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃에 Ag₂O를 첨가하여 1200 °C에서 소결하여 유전상수, 유전손

참고문헌

- [1] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, Sov. Phys.-Tech. Phys., **3**, 1380 (1958).
- [2] V. A. Bokov and E. I. Myl'nikova, Sov. Phys. Solid

- State, **2**, 2428 (61).
- [3] S. W. Choi and J. M. Jung, J. Koreans Phys. Soc., **29**, S672 (1996).
- [4] S. L. Swartz and T. R. Shrout, Mat. Res. Bull., **17**, 1245 (1982).
- [5] R. L. Byer and C. R. Roundy, Ferroelectrics, **3**, 333 (1972).
- [6] J. Chen, A. Gorton, H. M. Chan, and M. P. Harmer, J. Am. Ceram. Soc., **69**[5], C305 (1986).
- [7] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr., **B26**, 1046 (1970).
- [8] K. Carl and K. H. Hardtl, Berchte der Deutschen Keramischen Gesellschafe **47**, 687 (1970)
- [9] 김연중, 한국진공학회지, vol **17**, No. 2, 148 (2008)
- [10] 김연중, 이주호, 한국진공학회지, vol. **17**, no. **2**, 129(2008)

Dielectric and Pyroelectric Properties for 0.65Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃ Solid Solution Modified with Ag₂O

G. B. Kim

Dept. of Information and Communication Engineering, Mokwon Gil 21, Seo-gu, Daejeon, 302-318, Korea

(Received July 15, 2008, Revised September 24, 2008, Accepted September 25, 2008)

Ferroelectric samples of the 0.65Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃ modified with Ag₂O were prepared by sintering at 1200 °C for 4 h. The fractured surface of sintered pellets were examined by scanning electron microscopy(SEM). The dielectric constant, loss, and pyroelectric coefficient of the ceramics samples were determined. The dielectric and pyroelectric properties could be improved with the addition of small amount of Ag₂O up to 0.2 mol%. The dielectric and pyroelectric peak temperatures are continuously shifted to lower temperature with addition of small amounts of Ag₂O.

Keywords : Morphotropic phase boundary, Perovskite structure, Relaxor ferroelectric.

* [E-mail] kimgangbae@hanmir.com