

$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 계 세라믹스의

유전 및 압전 특성

김 우현\*, 윤 광희, 윤 현상, 박 용욱, 박 창엽

연세대학교 전기공학과

Dielectric and Piezoelectric Characteristics of Ceramics in the

$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$  system

Woo-Hyun Kim\*, Kwang-Hee Yoon, Hyun-Sang Yoon, Yong-Wook Park

Dept. of Electrical Engineering, Yonsei Univ.

ABSTRACT

In this study, the structural, dielectric and piezoelectric properties of  $xPb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3-(1-x)[0.41Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.36PbTiO_3-0.23PbZrO_3]$  ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) system ceramics were investigated. The dielectric constant  $\epsilon_{33}^T$  at room temperature increased up to 3mol% PMW and decreased with further PMW content. The specimen with 1mol%  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ , which has the  $\epsilon_{33}^T=4509$ ,  $k_p=59[\%]$  and  $d_{33}=758 \times 10^{-12}[C/N]$ , exhibits good characteristics.

1. 서 론

$Pb(ZrTi)O_3$ 계 세라믹스는 온도 안정성이 뛰어나고 정방정계와 삼방정계의 상경계 근처에서 우수한 압전 및 유전 특성을 가진다. [1] 이러한 PZT계 압전 세라믹스는 불순물을 첨가하거나 페로브스카이트형 복합산화물을 제 3성분으로 결합시켜 소결성, 압전 특성, 유전 특성의 개선을 위해 연구되어 왔으며, 초음파기기, 음향기기, 통신기등의 분야에 응용되었고 또한 광학기기나 정밀위치제어 등을 요구하는 분야에서 마이크로미터 및 그 이하 범위의 미소변위를 제어하는 압전 액츄에이터로까지 광범위한 분야에 응용되고 있다[2][3]. 특히 압전 액츄에이터 및 전기음향변환재료로서는 발생왜형이 크고 전기음향변환효율이 커야 하므로 유전상수 및 압전정수가 크고 전기기계결합계수가 큰 재료가 요망되고 있다.

본 연구에서는 1965년 E.A. Buyanova 등[4]이 연구 발표한 비교적 높은 유전상수와 압전 특성을 갖는  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ (PNN-PT-PZ) 3성분계 세라믹스를 기본 조성으로 하여 유전 및 압전 특성의 향상을 제 4성분인  $P(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  (PMW) [5]를 포함시킨 PMW-PNN-PT-PZ계 세라믹스를 개발하여 구조적, 유전적, 압전적 특성을 연구하였다.

2. 실험

본 실험에서는 PNN-PT-PZ 계 세라믹스중 우수한 유전 및 압

전 특성을 갖는 0.41PNN-0.36PT-0.23PZ을 기본 조성으로 하고 이 조성에 PMW를 치환한  $xPMW-(1-x)[0.41PNN-0.36PT-0.23PZ]$ 의 조성식으로  $x$ 를 0, 0.01, 0.02, ..., 0.05로 변화시켜 가면서 제조하였다.

조성비에 따라 명량하여 증류수를 혼합매체로 16시간 불필한 후, 혼합분쇄된 시료를 으분에서 완전건조시켜 분쇄하여 알루미나 도가니에 넣어 850°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료는 성형조제 PVA(5wt% 수용액)을 5wt%첨가하여 조립한 후 직경 21mm mould로 1ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편의 성형조제(PVA)를 600°C에서 1시간 동안 열처리하여 완전히 제거한 후 적층하여 이중 알루미나 도가니에 넣어 승하강 온도를 300°C/h로 1150°C에서 2시간 유지하여 소성하였다.

소성이 끝난 시편들은 소결성을 판단하기 위해 소결밀도를 측정하였으며 결정구조를 조사하기 위해 X선 회절분석(XRD)을 하였다. 시편은 연마제를 이용하여 1mm 두께로 연마하고 시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은전극을 칠한 후 600°C에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전극을 부착시킨 시편은 100°C 실리콘유 속에서 30kV/cm의 전계를 30분간 가하여 분극 처리하였으며, 분극 후 24시간이 경과한 다음 압전 특성과 유전 특성을 조사하기 위해 유전상수는 Impedance Analyzer (HP4192A)를 이용하여 1KHz에서 측정하였고 제반 압전 특성들은 Network Analyzer(HP3577)를 사용하여 공진 및 반공진 주파수를 측정한 다음 IRE규정[6]에 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PMW 치환량에 따른 X-선 회절 분석 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 회절각의 폭이 좁고 미반응 물질에 대한 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 완전한 고상반응이 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 전반적으로 PMW가 치환됨에 따라 정방정계와 삼방정계가 공존하는 상경계 영역에서 삼방정계로 이동하고 있음을 알 수 있다. Fig.2는 PMW 치환량에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 대체로 시편의 밀도는

7.82g/cm<sup>3</sup> 에서 7.94g/cm<sup>3</sup> 사이로 비교적 치밀하게 소성되었음을 알 수 있다.

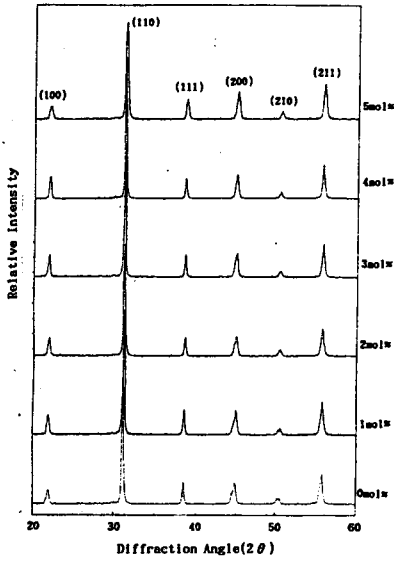


그림 1. PMW 치환량에 따른 X-선 분석 모양  
Fig.1 XRD Patterns according to PMW content

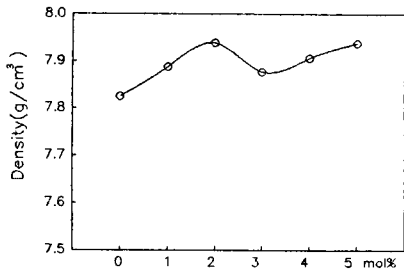


그림 2. PMW 치환량에 따른 밀도의 변화  
Fig.2 Density according to PMW content

Fig.3 과 Fig.4는 PMW 치환량에 따른 상온에서의 유전상수와 상전이 온도를 나타낸 것이다. 상온에서의 유전상수는 PMW의 치환량이 3mol%까지는 증가하다가 그 이상 치환량이 증가함에 따라 감소하였다. 상온에서의 유전상수가 PMW 치환량이 2, 3mol% 일 때 1mol%에서 보다 증가한 것은 상전이 온도가 낮아졌기 때문으로 생각되며, 4mol% 이상일 경우 상전이 온도가 낮아졌음에도 불구하고 상온에서의 유전상수는 작아지고 있다.

Fig.5는 PMW의 치환량에 따른 kp의 변화를 나타낸 것이다. PMW의 치환량이 증가될수록 1mol%에서 최대치를 나타내었다가 그 이상 치환량이 증가될수록 감소하였다. 이는 X-선 회절 분석에서 볼 수 있듯이 결정구조가 정방정계와 삼방정계의

상정계 영역 근처에서 삼방정계 구조를 갖는 조성에서 가장 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있다.

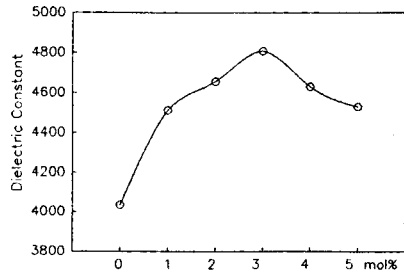


그림 3. PMW 치환량에 따른 유전상수의 변화  
Fig.3 Dielectric constant according to PMW content

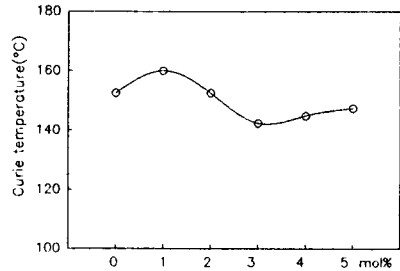


그림 4. PMW 치환량에 따른 상전이 온도의 변화  
Fig.4 Curie point according to PMW content

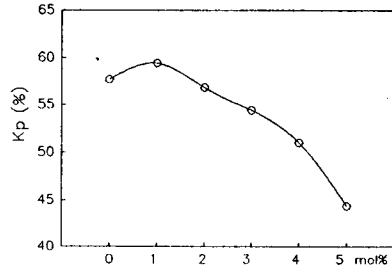


그림 5. PMW 치환량에 따른 kp의 변화  
Fig.5 Electromechanical coupling factor kp according to PMW content

Fig.6은 PMW 치환량에 따른 압전정수 d<sub>33</sub>의 변화를 나타낸 것이다. PMW 치환량이 증가함에 따라 1mol%일 때 최대치를 나타냈다가 점차 감소하였다. 압전정수 d<sub>33</sub>는 Fig.5의 kp 변화와 비슷한 경향을 보이는데, PMW의 치환량이 2, 3mol%일 때 상온에서의 유전상수가 증가하였지만 압전정수 d<sub>33</sub>가 감소한 것은 kp가 낮아졌기 때문이다.

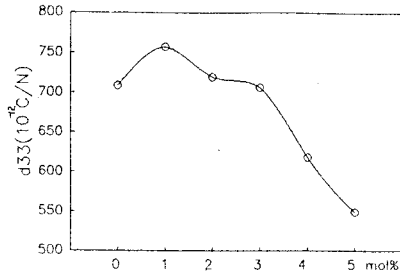


그림 6 PMW 치환량에 따른 시편의 압전 정수  $d_{33}$  변화  
Fig.6 Piezoelectric constant  $d_{33}$  according to PMW content

Fig.7 은 PMW 치환량에 따른 기계적 품질 계수  $Q_m$ 의 변화를 나타낸 것이다. PMW 치환량이 증가할 수록  $Q_m$ 이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과를 Table 1에 나타내었다.

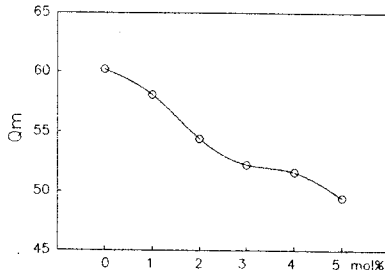


그림 7 PMW 치환량에 따른 시편의 기계적 품질계수  $Q_m$ 변화  
Fig.7 Mechanical quality factor  $Q_m$  according to PMW content

표 1 각 조성별 시편의 유전 및 압전 특성

Table 1 The piezoelectric and dielectric properties according to specimens

PMW (mol%)	밀도 [ $\text{g/cm}^3$ ]	유전 상수 ( $\epsilon_{33}^T$ )	$k_p$ [%]	$d_{33}$ [ $10^{-12} \text{C/N}$ ]	$Q_m$
0	7.82	4035	58	709	60
1	7.88	4509	59	757	58
2	7.94	4656	57	720	54
3	7.87	4808	54	706	52
4	7.90	4630	51	618	51
5	7.93	4527	44	549	50

#### 4. 결론

$x\text{PMW}-(1-x)[\text{PNN-PT-PZ}]$ 의 조성식으로  $x$ 를 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05로 변화시켜 소결한 시편에 대한 유전 및 압전 특성을 고찰하였다.

1. 시편 밀도는  $7.82\text{g/cm}^3 \sim 7.94\text{g/cm}^3$ 로 치밀하게 소결되었고 X-선 회절 분석 결과 전반적으로 삼방정계의 결정구조를 나타내고 있다.

2. PMW 치환량이 3mol% 일 때까지는 상온에서의 유전상수가 증가하다가 그 이상 치환량이 증가할 수록 감소하였다.

3. PMW 치환량이 1mol% 일 때  $k_p=59\%$ ,  $d_{33}=748 \times 10^{-12} \text{C/N}$ 으로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

#### REFERENCE

- 1) B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo "Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid-Solution Series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead Oxide : Tin Oxide and Titanate-Lead Hafnate", J. Res. Natl. Std. Vol. 55, No.5, pp.239, 1955
- 2) T. Ikeda and T. Okano, Jpn. J. Appl. Phys., 3(2) 63, 1964
- 3) 田中 : チタン酸バリウムとその應用, オーム文庫, オーム社, 1955
- 4) E. A. Buyanova, P. L. Strelets, I. A. Serova and V. A. Isupov, "Ferroelectric Properties of  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb(Ni,Nb)O}_3$  Solid Solution", Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 29, pp.1877, 1965
- 5) M. Yonezawa, Ferroelectrics Vol.68, pp.181, 1986
- 6) IEEE Std. 176-1978, 40~53(1978)