

# BNT-PNN-PZT계 세라믹스의 유전 및 압전특성에 관한 연구

Dielectric and Piezoelectric Properties of BNT-PNN-PZT system Ceramics

유주현\*

홍재일,

임인호, 정희승, 윤현상, 박창엽

Joo Hyun Yoo\*

Jae Il Hong

In Ho Lim, Whoe Sueng Jung

Hyun Sang Yoon, Chang Yub Park

세명대학교 전기공학과

대유공전 전기과

연세대학교 전기공학과

Dept. of Electric Eng., Semyung Univ.

Dept. of Electricity., DaeYeu Tech. Jr. College

Dept. of Electric Eng., Yonsei Univ.

Dept. of Electric Eng., Yonsei Univ.

## ABSTRACT

In this study, dielectric and piezoelectric properties of  $0.4[0.1\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - 0.9\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - 0.6(\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  ceramics with Zr/Ti ratio were observed.

As a results, structure of the ceramics with  $\text{ZrO}_2(y)$  0.425 and 0.45 was MPB. Electromechanical coupling coefficients  $k_p$ ,  $k_{31}$  of the  $\text{BN}_{162}$  specimen were 59.2%, 35.6% and piezoelectric constants  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  were 720, 298 [ $\times 10^{-12}\text{C/N}$ ].

## 1. 서론

액츄에이터 응용을 위한 압전 세라믹스의 역압전 효과 사용에 대하여 연구가 활발히 진행되어 왔다. 압전 액츄에이터용 물질은 높은 압전정수( $d_{31}$ )를 필요로 하며,  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  Ceramics는 그런 액츄에이터용 물질로 잘 알려져 있다[1][2].

이 3성분계 자기는 조성선정에 따라 압전정수( $d_{31}$ )가 큰 재료를 얻을 수 있었으나 일반적으로 그 1성분인  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  이  $-140^\circ\text{C}$ 의 낮은 상전이 온도( $T_c$ )를 가지고 있어서, 조성의 선정에 따라서  $T_c$ 를 낮추는 것이 가능하고 유전상수가 큰 자기를 얻는 것이 가능하다.

최근들어, 높은 전기기계결합계수와 mechanical strength를 가진 압전 세라믹스 재료에 대한 연구의 일환으로  $\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 계 세라믹스가 연구되어 왔으며, 이 BPNT 세라믹스는 큰 전기기계 결합계수와 더불어 mechanical strength를 지니고 있는 것으로 보고되었다[3][4].

따라서 본 연구에서는  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 을  $\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 로 4 mol% 치환시킨 조성에서  $\text{ZrO}_2$ 양을 변환시켜 Zr/Ti 비에 따른  $0.4[0.1\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - 0.9\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - 0.6(\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  조성의 구조적, 유전적 및 압전특성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

본 실험에서는 PNN-PT-PZ계 조성중 우수한 유전 및 압전 특성을 나타내는 0.4PNN-0.6PZT 조성에 BNT를 4 mol% 치환된  $0.4[0.1\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - 0.9\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - 0.6(\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 를 기본조성으로 하여 y를 0.375, 0.4, 0.425, 0.45, 0.475로 변화시켜 제조하였다.

소성조건 및 조성에 따른 시편의 분류는 표 1과 같으며 시편의 제조공정은 다음과 같다.

원료분말을 불필에서 아세톤을 혼합매체로 하여 16시간

혼합 분쇄한 후 850℃에서 2시간 하소하였으며, 5%의 PVA 용액을 5wt% 첨가하여 1[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형한 후 알루미나 도가니에 넣어 1100℃, 1150℃, 1200℃에서 2시간 소결하였다.

소성조건 및 조성의 변화에 따른 시편의 구조적 특성은 밀도, X선 회절 분석, 그리고 chemical etching을 통한 전자현미경 사진(SEM) 등으로 관찰하였으며, 유전특성은 상온에서 250℃까지 유전상수를 측정하여 상온에서의 유전상수 및 상전이 온도를 측정하였고, 압전특성은 1 kHz에서 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 ZrO<sub>2</sub>양에 따른 X선 회절도이며 표 2는 그에 따른 분석결과이다.

그림 1에 나타난 바와 같이 회절각 폭이 좁고 미반응 물질에 대한 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 완전한 고상반응이 이루어졌음을 알 수 있다.

ZrO<sub>2</sub>양에 따른 정방정계상과 능면체상의 변화를 관찰하기 위하여 (200)면의 피크가 발생하는 회절각(2θ) 43° ~ 46° 사이를 관찰하였다.

BN<sub>132</sub>시편에서는 (002)면과 (200)면의 쌍피크가 관찰되어 그 결정구조가 정방정계임을 알 수 있고 또한 ZrO<sub>2</sub>양이 증가함에 따라 두 면의 피크가 서로 근접하여 중첩되고 있는 동시에 회절각 폭이 넓어져 두상이 공존하는 조성변태 상전이영역(MPB)으로 이동하고 있음을 알 수 있으며 BN<sub>172</sub>시편에서는 능면체상의 피크가 관찰되고 있다 [5].

그림 2는 제조된 시편의 밀도를 나타내고 있다. 대체로 제조된 시편의 밀도는 7.79~7.95[g/cm<sup>3</sup>] 사이로 비교적 치밀하게 소성되었음을 알 수 있으며, ZrO<sub>2</sub>양이 증가함에 따라 약간 감소하였다가 y가 0.45 이상에서는 다시 증가하고 있다.

이는 XRD 분석결과와 함께 고찰하여 보면 상전이영역(MPB)에서는 밀도가 약간 감소하는 것으로 사료된다.

그림 3과 그림 4는 전자현미경을 이용하여 관찰한 시편의 미세구조와 그레인의 평균크기이다. ZrO<sub>2</sub>양이 증가함에 따라 그레인의 변화는 BN<sub>162</sub>시편까지 그레인이 5.82μm로 커졌으며 그 이상 증가시 감소함을 나타내고 있다.

그림 5와 6은 제조된 시편의 유전상수 및 상전이 온도

를 나타내고 있다.

유전상수의 경우 ZrO<sub>2</sub>양이 증가함에 따라 증가하여 y가 0.45인 BN<sub>162</sub>시편에서 4810으로 최대값을 나타냈다. 이는 결정구조가 조성변태 상전이영역으로 이동하였기 때문으로 사료되며 또한 그레인 사진과 X선 회절분석의 결과 및 그레인 크기의 변화와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

그림 7와 8은 조성변화에 따른 전기기계 결합계수(k<sub>p</sub>, k<sub>31</sub>)이다. 전 소성온도에서 ZrO<sub>2</sub>양이 증가함에 따라 k<sub>p</sub>, k<sub>31</sub>이 커져 y가 0.475인 BN<sub>172</sub>에서 59.2%, 35.6%로 최대값을 보였는데, 이는 높은 소결밀도에 기인한 것으로 생각된다.

그림 9와 10은 제조된 시편의 압전정수(d<sub>33</sub>, d<sub>31</sub>)이다.

y가 0.45 인 조성변태 상전이영역(MPB) 조성인 BN<sub>162</sub>에서 720, 298[×10<sup>-12</sup>C/N]으로 최대 값을 보였고, 이때의 소성온도는 1150℃이었다.

전기기계 결합계수(k<sub>p</sub>, k<sub>31</sub>)는 y=0.475일 때 가장 크지만 압전정수는 y=0.45일 때에 가장 큰 값을 가지는 것은 d<sub>31</sub>의 공식  $k_{31} \sqrt{\frac{\epsilon_{33}}{\epsilon_{31}} \frac{S_{11}^E}{S_{11}^E}}$ 에서 유전상수가 증가하였기 때문이다.

### 4. 결론

0.4[0.1Bi(Ni<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.9Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>]-0.6(PbZr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)O<sub>3</sub> 조성의 Zr/Ti 비(ratio)에 따른 구조적, 유전적 및 압전특성을 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. ZrO<sub>2</sub>가 증가함에 따라 시편의 결정구조는 정방정계에서 조성변태 상전이영역으로 이동하였고 그레인의 크기 또한 증가하였으며 y가 0.475 이상에서의 결정구조는 능면체상으로 변화하였으며 그레인 크기는 감소하였다.
2. 유전상수의 경우 ZrO<sub>2</sub>양이 증가함에 따라 커져 y가 0.45인 BN<sub>162</sub>시편에서 4810으로 최대값을 나타냈다.
3. 전기기계결합수(k<sub>p</sub>, k<sub>31</sub>)는 ZrO<sub>2</sub>양이 증가함에 따라 커져 BN<sub>172</sub>에서 59.2%, 35.6%로 최대값을 나타냈으며, 압전정수(d<sub>33</sub>, d<sub>31</sub>)는 ZrO<sub>2</sub>의 y가 0.45인 조성변태 상전이영역 조성인 BN<sub>162</sub>에서 720, 298[×10<sup>-12</sup>C/N]으로 가장 큰 값을 보였다.

이상의 결론으로 부터 본 연구에서 선택한 조성 0.4[0.1Bi(Ni<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.9Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>]-0.6(Pb Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)

$O_A$ 는  $y$ 가 0.425~0.45에서 상변태영역(MPB)으로 나타났으며,  $y$ 가 0.45이고 1150°C에서 소결한 BN<sub>162</sub>의 전기기계 결합계수( $k_p, k_{31}$ )는 59.2%, 35.6%, 압전정수( $d_{33}, d_{31}$ )는 720, 298 [ $\times 10^{-12}$ C/N]으로 우수한 특성을 나타내어 압전 액츄에이터로의 응용이 가능하다고 사료된다.

### 참고문헌

1. Y. Fuda, M.Murata and Y.matuo, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 24-2, 485 (1985)
2. Jpn Pat. 46-43062 (1971)
3. Tadashi Takenaka and Masatoshi YAMADA, Jpn. J. Appl. Phys, Vol.32, pp4218-4222 (1993)
4. Takeo OKUDA, Tadashi Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys, Vol.33, pp5356-5360 (1994)
5. T. Kala, Phys. Stat. Sol., Vol78, pp.277-282 (1983)

표 1. 시편 분류표

소결온도 \ y	0.375	0.4	0.425	0.45	0.475
1100°C	BN <sub>131</sub>	BN <sub>141</sub>	BN <sub>151</sub>	BN <sub>161</sub>	BN <sub>171</sub>
1150°C	BN <sub>132</sub>	BN <sub>142</sub>	BN <sub>152</sub>	BN <sub>162</sub>	BN <sub>172</sub>
1200°C	BN <sub>133</sub>	BN <sub>143</sub>	BN <sub>153</sub>	BN <sub>163</sub>	BN <sub>173</sub>

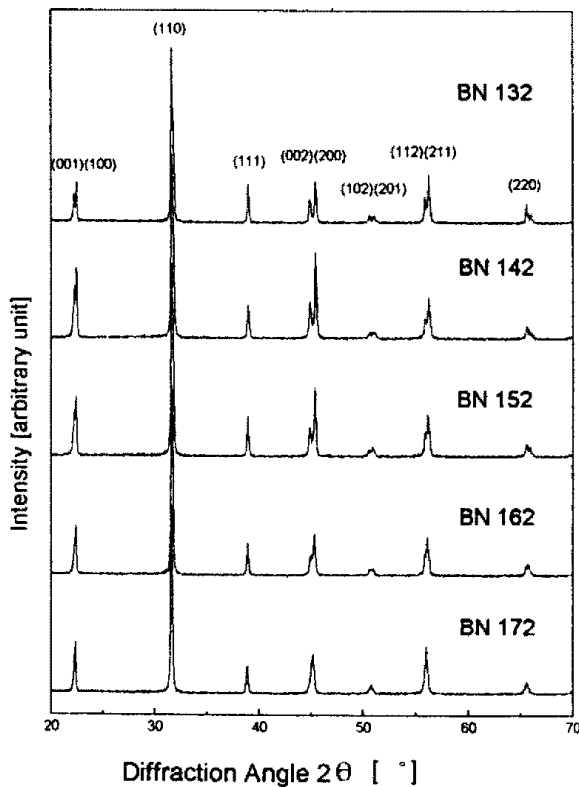


그림 1. ZrO<sub>2</sub>양에 따른 X선 회절도

표 2. X선 회절 분석

Sample No.	Lattice Parameter		c/a	Crystal Structure
	a(Å)	c(Å), $\alpha$ (°)		
BN <sub>132</sub>	3.9906	4.0391	1.0122	Tetragonal
BN <sub>142</sub>	3.9914	4.0365	1.0113	"
BN <sub>152</sub>	3.9935	4.0383	1.0112	MPB
BN <sub>162</sub>	3.9989	4.0374	1.0096	MPB
BN <sub>172</sub>	4.0083	89.7789	.	Rhombohedral

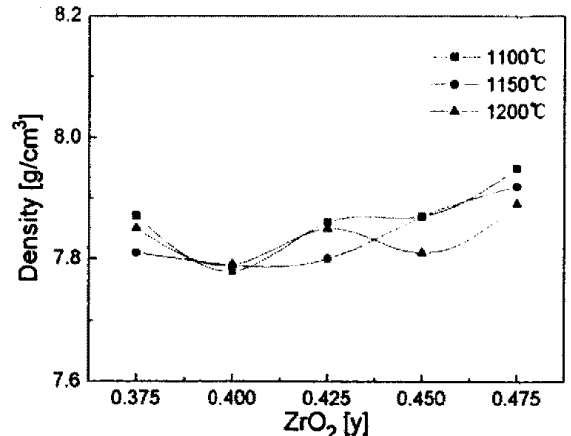
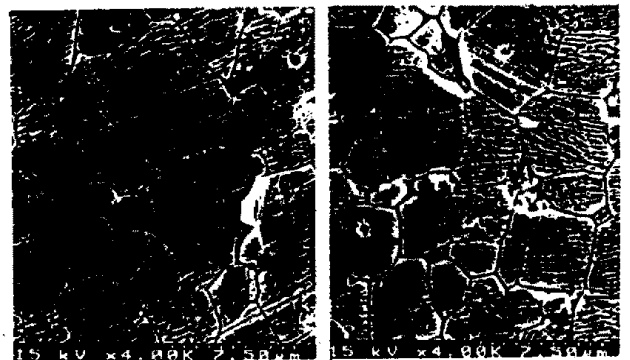


그림 2. ZrO<sub>2</sub>양에 따른 밀도



(a) BN<sub>142</sub>

(b) BN<sub>152</sub>



(c) BN<sub>162</sub>

(d) BN<sub>172</sub>

그림 3. ZrO<sub>2</sub>양에 따른 미세구조

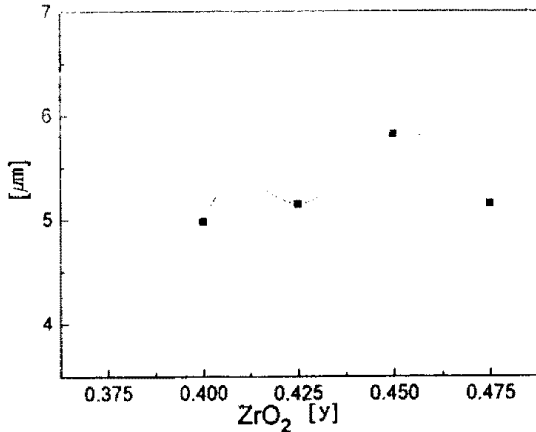


그림 4. ZrO<sub>2</sub>양에 따른 그레인 크기

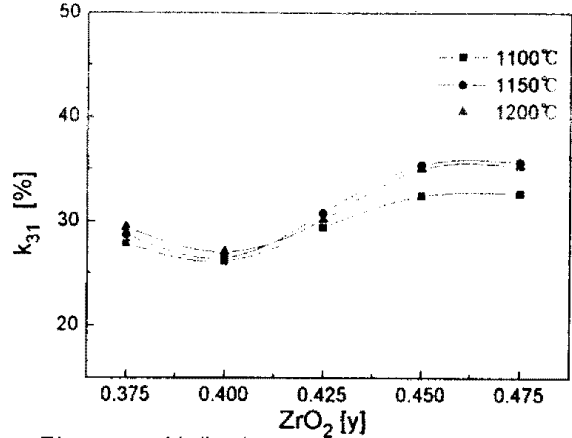


그림 8. ZrO<sub>2</sub>양에 따른 전기기계 결합계수 k<sub>31</sub>

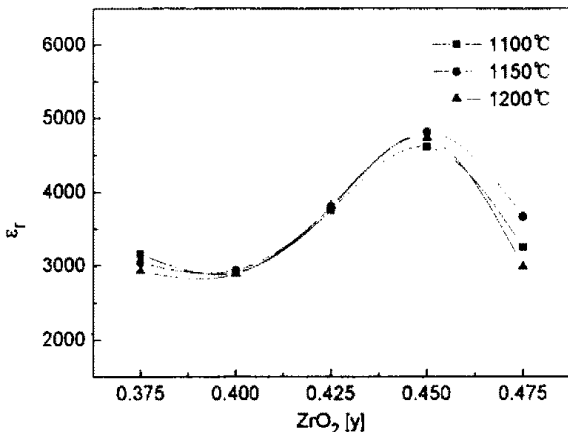


그림 5. ZrO<sub>2</sub>양에 따른 유전상수

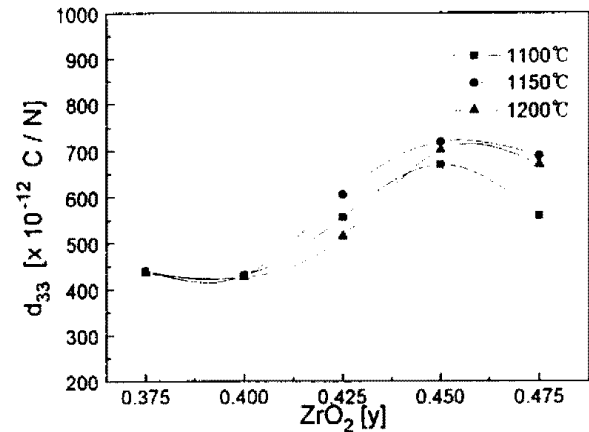


그림 9. ZrO<sub>2</sub>양에 따른 압전정수 d<sub>33</sub>

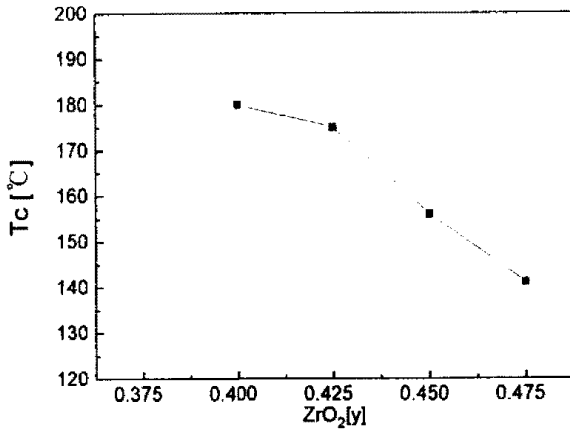


그림 6. ZrO<sub>2</sub>양에 따른 상전이온도

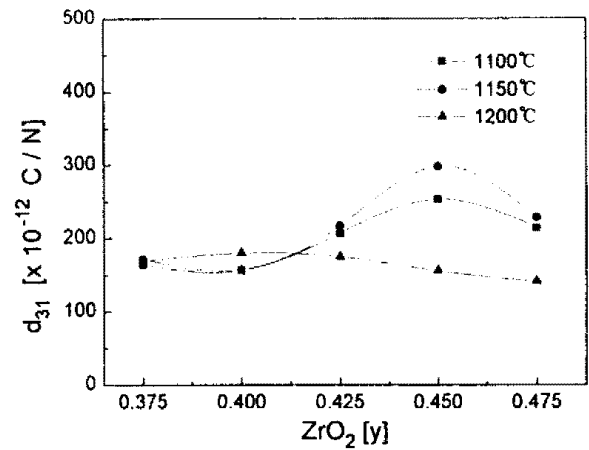


그림 10. ZrO<sub>2</sub>양에 따른 압전정수 d<sub>31</sub>

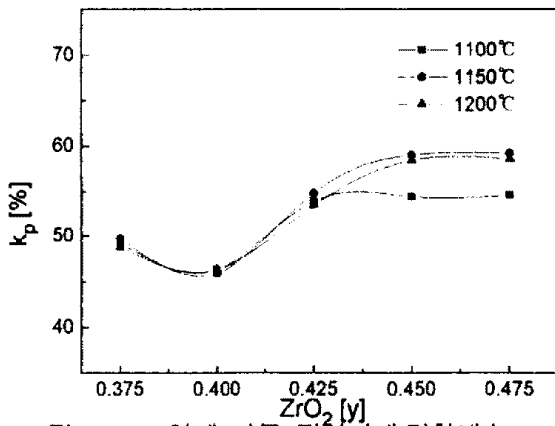


그림 7. ZrO<sub>2</sub>양에 따른 전기기계 결합계수 k<sub>p</sub>