

PZT첨가에 따른 PNN-PZN계 세라믹스의 유전특성

이 수호^{*}, 김 한근^{**}, 손 무현[#], 박 정택^{##}, 사공 건^{##}

*: 영월공업전문대학 전기과 **: 경남전문대학 제어계측과

#: 동명전문대학 전기과 ##: 동아대학교 전기공학과

Dielectric Properties of PNN-PZN System Ceramics with PZT

S.H. Lee^{*}, H.G. Kim^{**}, M.H. Son[#], J.H. Park^{##}, G. Sa-gong^{##}

*: YongWol Tech. Jr. Coll. **: GyoungNam Jr. Coll.

#: DongMyoung Jr. Coll. ##: Dong-A Univ.

Abstract

In the fields of the optics, precise machine, semiconducting processing, the micro-positioning actuators are required for the control of position in submicron range.

In this study, dielectric properties of 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT system ceramics with different PZT mole ratio were investigated. As the amount of PZT incrases, curie temperature was increased. The maximum of dielectric and piezoelectric constant was shown at 0.3 mole ratio of PZT amount. As a results, we have found that the structrue of ceramics with PZT 0.3 mole was morphotropic phase boundary.

1. 서 론

1950년대말 G. Smolenskii와 Agranovskaya¹⁾는 ABO₃계의 복합 강유전체인 페로브스카이트상²⁾의 B-site에 원자가가 서로 다른 2개 이상의 양(+)이온으로 치환시킨 Pb(B₁, B₂)O₃성분계인 완화형 강유전체를 발표 하였으며, 그후 많은 전액재료에 대한 연구가 더욱 활발히 진행되고 있다.^{3~4)}

한편 Pb(Zn_{1/2}Nb_{2/2})O₃(이하 PZN)은 페로브스카이트구조를 가지는 완화형 강유전체로 큐리온도(140℃) 근처에서 고온의 상유전상에서 저온의 강유전상으로 구조적 상전이를 하며, B-site의 양이온 (Zn²⁺, Nb⁵⁺)들이 불규칙화 또는 단거리 질서화(short range ordering)를 이루고 있어 DPT(diffuse phase transition)의 형태를 보인

다. 페로브스카이트 PZN단결정은 비화학양론적조성(nonstoichiometric composition)인 PbO flux법에 의해 제조되고 있으며, 이때 큰 유전율, 우수한 압전 및 광학적 성질을 나타낸다.⁵⁻⁶⁾

또한 최근에 가장 널리 연구되고 있는 완화형 강유전재료중 Pb(Ni_{1/2}Nb_{2/2})O₃(이하 PNN)는 높은 유전율을 나타낼 뿐만 아니라 상온 근처에서 DPT현상을 나타내기 때문에 전액 액츄에이터 재료로 기대되고 있다. PNN도 일반적인 세라믹의 제조방법으로는 페로브스카이트상의 안정화를 달성하기 어려우나 반응성이 낮은 NiO와 Nb₂O₅를 먼저 반응시켜 columbite상을 생성시켜 PbO와 2차 하소하는 columbite precursor⁷⁾방법을 이용하여 98%이상 순도의 페로브스카이트상 PNN을 합성할 수 있다.

따라서 본 논문에서는 PNN에 PZN을 임계농도 이상 첨가하고 columbite precursor방법을 이용하여 PNN-PZN계 세라믹스를 제조함에 있어서 PNN의 압전성을 크게 저하시키지 않고 상압소결에 의해 안정된 페로브스카이트상을 제조하였으며, 또한 전액재료의 결점을 보완하기 위하여 대표적인 압전재료인 PZT를 mole비로 변화시켜 제조된 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT(x: 0.0~0.5 mole)계 세라믹스의 유전특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 PZN 및 PNN분말을 제조하기 위하여 일급시약인 PbO, ZnO, NiO 및 Nb₂O₅를 사용하였으

며, PZN 및 PNN를 제조하기 전에 columbite상인 $ZnNb_2O_6$ 와 $NiNb_2O_6$ 를 제조한 다음에 PbO 를 첨가하여 다시 반응시키는 columbite상 첨가 제조법으로 합성하였다. 이는 전액재료인 PZN, PNN 세라믹스는 넓은 온도범위에서 열역학적 불안정성을 나타내어 일반적인 고상반응법으로 제조할 시에 고온에서 빠르게 pyrochlore상으로 재분해됨으로 치밀한 페로브스카이트 상을 형성하기 어려워 먼저 안정한 columbite상을 제조한 후에 2차하소하여 페로브스카이트상을 형성하고자 하였다. 조성비는 각각 $Pb(Zn_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ 와 $Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ 로 하였으며, 먼저 ZN과 NN을 합성하기 위하여 위의 조성비로서 ZnO 와 Nb_2O_5 , NiO 와 Nb_2O_5 를 각각 24시간동안 습식 혼합한 후, $80(^\circ C)$ 에서 24시간동안 충분히 건조시킨 다음 $900(^\circ C)$ 에서 3시간동안 하소시켜 ZN 및 NN의 columbite상을 제조한 분말에 다시 PbO 분말과 24시간 동안 습식 혼합하였으며, 이 혼합된 분말을 $900(^\circ C)$ 에서 3시간동안 2차하소를 행하였다. 이렇게 하소된 각각의 분말 PZT, PZN 및 PNN를 충분히 혼합한 후 $900(^\circ C)$ 에서 2시간동안 하소한 분말에 유기결합제로 20(wt.%)의 PVA(Polyvinyl Alcohol) 수용액을 7(wt.%) 첨가하여 80 mesh sieve로 선별하였다. 그 후 10,000(psi)의 압력으로 직경 25(mm)의 disk 형태로 시편을 제작한 다음 $50(^\circ C/hr)$ 의 승온률로 승온하여 $600(^\circ C)$ 에서 2시간 동안 burn-out을 시키고, $300(^\circ C/hr)$ 의 비율로 $1,100(^\circ C)$ 까지 승온시켜 1시간 동안 공기중에서 소결하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $1,100(^\circ C)$ 에서 소결한 $0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT$ 계 세라믹의 조성비에 따른 밀도를 나타내었다. 그림 1에서와 같이 PZT의 증가에 따라 밀도는 다소 증가하다가 0.4(mole) 이상 함유시에 밀도의 저하를 볼 수 있는데, 이는 페로브스카이트상으로 생성되지 못한 입자들이 존재함과 더불어 전액 세라믹스의 소결온도 ($1,100^\circ C$)와 압전 세라믹스 소결온도($1,150^\circ C$)의 차이로 완전한 입성장이 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다.

그림 2는 조성비 변화에 따른 큐리 온도(T_c : Curie

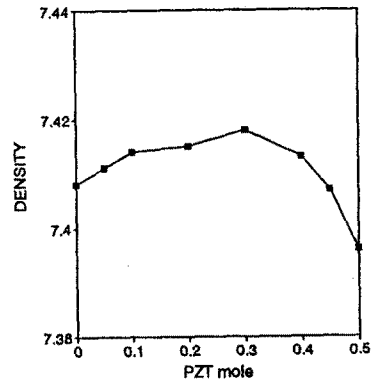


Fig. 1. Density as a function of mole rate of $0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT$ specimens.

Temperature)로서 PZT의 양이 증가함에 따라 상온측으로 이동하고 있는데, 이는 PNN 및 PZN의 T_c 가 각각 $-120(^\circ C)$ 및 $140(^\circ C)$ 인데 비해 $T_c(390^\circ C$ 부근)가 높은 PZT의 첨가에 기인된 것으로 생각된다.

그림 3은 $0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT$ 계 세라믹스 시편에 있어서 PZT의 mole비에 대한 상온에서의 비유전율(K_{33})을 나타낸 것이다. 그림에서 비유전율은 PZT의 양이 0.3(mole)일 때 최댓값(5,320)을 나타내고 있다. 이 결과로 부터 PNN-PZN-PZT계 세라믹의 상경계 영역(MPB)이 이 부근임을 짐작할 수 있으며, 제반 특성들도 이 상경계 영역인 $0.5PNN-0.2PZN-0.3PZT$ 가 우수할 것으로 생각되어진다. 또한 0.4(mole) 이상에서는 현저한 감소를 보이고 있는데, 이는 그림 1에서 알 수 있듯이 페로브스카이트상의 생성 및 완전한 입성장이 되지 않은 것에 기인된 것으로 생각된다.

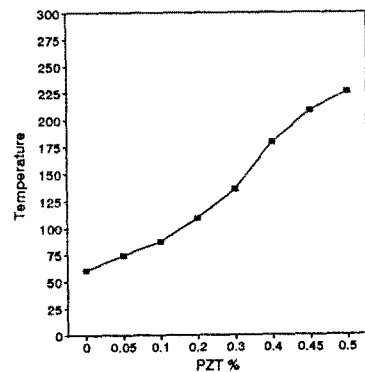


Fig. 2. Curie temperature as a function of mole rate of $0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT$ specimens.

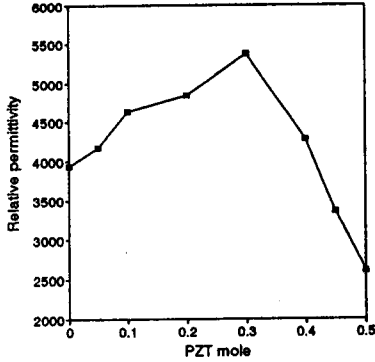


Fig. 3. Dielectric constant as a function of mole rate of 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT specimens.

그림 4는 온도변화에 따른 비유전율을 나타낸 것으로 PZT의 양이 적을수록 최대 비유전율은 저온측으로 이동하고 있으며, 또한 최대값 부근에서 완만한 유전현상을 볼 수 있다. 이는 복합 페로브스카이트 결정구조에서 B자리에 있는 양이온이 불규칙하게 배열되어 조성의 불균형에 의한 것이며 시편의 결정 내부에서 각각 다른 큐리온도를 갖는 네 가지 조성 즉, PNN, PZN, PT 및 PZ가 혼존하고 있어 미세구조의 조성변동(composition fluctuation)⁶⁸⁾으로 인해 상전이가 국부적으로 발생하여 확산 상전이(diffuse phase transition)를 일으키기 때문으로 생각된다.

그림 5는 조성에 따른 유전상수의 완만도를 식 1에 의해 계산된 것을 나타낸 것으로 PZT의 양이 적을수록 전계재료의 특징인 확산 상전이 형태를 나타내고 있다.

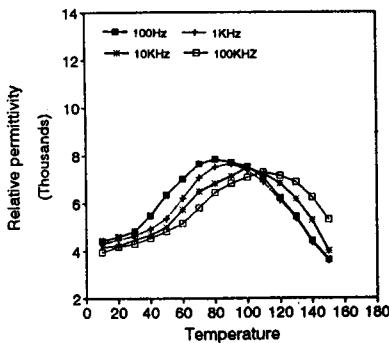


Fig. 4. Dielectric constant as a function of temperature and mole rate of PZT

$$B = \frac{K(\Delta T_c - 15^\circ\text{C}) - K_{\max}}{K_{\max}} \frac{K(\Delta T_c + 60^\circ\text{C}) - K_{\max}}{K_{\max}} \quad (1)$$

그림 6은 PZT가 0.1(mole)일 때의 온도와 주파수에 따른 유전상수로 주파수가 증가할수록 유전상수는 감소하였으며, 큐리온도는 다소 고온측으로 이동한 것을 볼 수 있다. 이는 완화성이 큰 재료는 주파수가 증가할수록 유전상수가 감소한다는 Debye이론과⁸⁾ 잘 일치하였다. 또한 주파수가 증가할수록 내부의 쌍극자(dipole)의 이동에 필요한 에너지의 공급이 증가되기 때문에 다소 고온측으로 큐리온도가 이동한 것으로 생각된다.

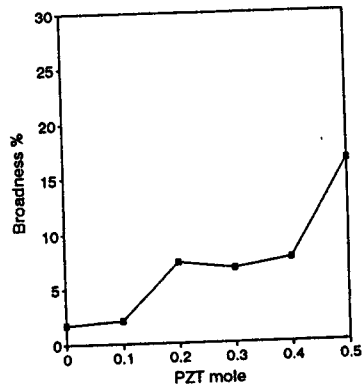


Fig. 5. Broadness as a function of mole rate of 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT specimens.

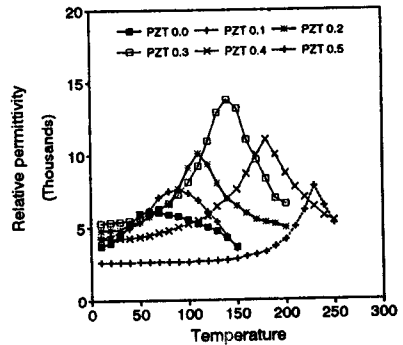


Fig. 6. Dielectric constant as a function of temperature and frequency when PZT was 0.1 mole.

그림 7은 조성비에 따른 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT 계 세라믹의 유전손실율($\tan \delta$)을 나타낸 것으로 PZT의 양이 증가함에 따라 유전손실율 또한 증가되고 있다. 이는 유전체 손실이 주로 쌍극자를 형성하고 있는 결정 영역의 분역이동에 기인되므로 쌍극자가 존재하는 PZT상

에 의해 지배적으로 작용하게 되어 단위 체적당 PZT의 양의 증가에 따른 것으로 생각된다.

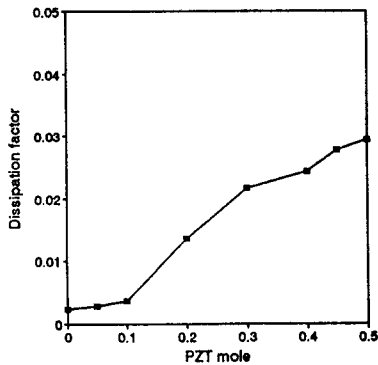


Fig. 7. Dissipation factor as a function of mole rate of 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT specimens.

4. 결 론

0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(0.5-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPb(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃계 세라믹스의 PZT mole비에 따른 구조, 유전 및 압전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. columbite precursor방법으로 제조한 PNN-PZN-PZT 3성분계 세라믹스의 밀도는 PZT가 0.3(mole)일 때 최대값(7.42 g/cm³)을 나타내었으며, 큐리온도(T_c)는 PZT의 첨가에 따라 고온측으로 이동하였다.
2. PZT첨가에 따른 비유전율은 0.3(mole)일 때 최대값 (5,320)을 나타내었으며, 온도변화에 따라 나타난 비유전율은 전해재료의 특징인 확산 상전이 형태를 보여 주었다.
3. 주파수의 증가에 따라 비유전율은 감소되었으며, 상전이온도는 다소 고온측으로 이동되었다.

참 고 문 헌

- 1) G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya, S. M. Popov & V. A. Isupov, "New Ferroelectrics of Complex Composition", Sov. Tech. Phys., Vol. 3, pp.1981~1982(1958).
- 2) M. Yonezawa, K. Utsumi & T. Ohro : Proc. 1st Mtg. on Ferroelectric Mat. and Appl., p.297(1977).

- 3) M. Yonezawa, K. Utsumi & Ti Ohro, "Proc. 1st Mtg. on Ferroelectric Mat. and App., p.297(1977).
- 4) S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze & L.E. Cross, " Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics", J. of Ame. Cer. Soc., Vol. 67, No.5, pp.311~315(1984).
- 5) V.A.Bokov, I.E.Mylnikova, "Electrical and Optical Properties of Single Crystals of Ferroelectrics with a Diffused Phase Transition", Sov. Phy. Solid State(Eng. Tra..), Vol. 3, No. 3, pp.613~623(1961).
- 6) S. Nomura & J. Huwata, "Electrostriction in Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃", Mat. Res. Bull., Vol. 14, pp.769~774(1979).
- 7) 이 수호, 손 무현, 사공 진, "Columbite Precursor법에 의해 제조된 PNN-PZN-PZT계 세라믹의 유전 및 전기적 특성" 대한전기학회, 하계학술대회 논문집, pp.1028~1030(1995):
- 8) P. Debye and H. Sack; Hand. D. Radiol. Vol. 6, No. 2, p.62(1934).