

미소 변위 소자용 PNN-PZN-PZT 세라믹스의

유전 및 압전특성

Dielectric and Piezoelectric Properties of PNN-PZN-PZT

Ceramics for Microdisplacement Element Application

이 수호^o
조 현철
박 정학, 최 현일, 사공 건

영월공전 전기과
경북전문 전자과
동아대학교 전기공학과

Su-Ho Lee^o
Hyun-Cheol Jo
Jung-Hak Park, Hun-Il Choi
Geon Sa-Gong

Dept. of Electricity., YoungWol Tech. Jr. Coll.
Dept. of Electricity., GyoungBuk Jr. Coll.
Dept. of Electric Eng., DongA Univ.
Dept. of Electric Eng., DongA Univ.

<Abstract>

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

1. 서론

최근 광학기기, 정밀 가공기, 반도체 공정 기기, 소형모터 등에서 미세 범위의 위치를 조정하는 새로운 변위소자의 필요성이 증가하고 있다^{1~2)}.

변위를 발생시키는 물성적인 분류로서는 열팽창, 자왜(magnetostriction), 압전왜(piezoelectrostriction), 전왜(electrostriction) 등이 있다. 열팽창은 열을 구동원으로 하는 것이기에 응답이 나쁘며, 대형화에 부적절하다. 자왜는 코일을 필요로 하므로 자계의 발생에 의해 외란을 벗어날 수 없는 결점을 가지고 있다. 그러므로 최근에는 압전 및 전왜재료에 대한 연구가 진행되고 있다.

종래 압전 세라믹은 부저와 스피커의 진동자, 초음파 발생원으로서 단순히 공진자로서 이용되었다. 그러나

액추에이터로 이용하는 경우에는 대체로 큰 전계(~1kV/mm)가 필요하고, 전계에 의해 큰 변위와 응력이 발생한다. 따라서 이들 재료는 변위량이 큰 것과 더불어 절연파괴강도, 기계적 강도가 특히 높은 것이 요구되어 새로운 압전세라믹이 개발되고 있다.

최근에 널리 사용되고 있는 압전재료로는 Pb(Zr,Ti)O₃ (이하 PZT)가 있으나 압전재료의 결점으로는 인가전계가 적을 때는 거의 전계에 비례하는 변위가 발생되지만 지나치게 크면 분극반전에 의해 변위가 일치하지 않는 이력현상을 나타내어 제어가 어렵다. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위해 개발되고 있는 전왜재료는 비교적 이력이 작아 소자로 사용하였을 때 선형성이 우수하며, 확산 상전이(이하 DPT : diffuse phase transition)현상에 의한 온도의존성이 높은 장점을 가지고 있다.^{3~4)}

1950년대말 G. Smolenskii와 Agranovskaya⁵⁾는 ABO₃계의 복합 강유전체인 페로브스카이트상의 특정 격자 자리를 원자가가 서로 다른 2개 이상의 양(+)이온으로 치환시킨 Pb(B₁B₂)O₃성분계인 완화형 강유전체를 발표한 후 많은 전왜재료에 대한 연구가 진행되고 있다.⁶⁾

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃(이하 PZN)은 페로브스카이트구조를 가지는 완화형 강유전재료로 큐리온도(140℃) 근처에서

고온의 상유전상에서 저온의 강유전상으로 구조적 상 전이를 하며, B-site 양이온 (Zn^{+2} , Nb^{+5})들의 불규칙화 또는 단거리 질서화(short range ordering)에 의해서 DPT의 형태를 보인다. 페로브스카이트 PZN 단결정은 비평형방법인 PbO flux법에 의해 제조되고 있으며, 이때 높은 유전율, 우수한 압전 및 광학적 성질을 나타낸다. 그러나 다결정 PZN 세라믹스는 일반적인 고상반응법에 의해서는 제조가 불가능하며, 오히려 유전 및 압전특성에 나쁜 영향을 미치는 pyrochlore상이 생성되는 문제점이 있으며, 단지 hot press방법⁷⁾에 의해서만 제조가 가능하다고 보고되고 있으며, 이 경우에도 재현성에 많은 문제점이 있다.

최근에 가장 널리 연구되고 있는 또 다른 완화형 강유전재료중 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 PNN)는 높은 유전율을 나타낼 뿐만 아니라 상온 근처에서 DPT현상을 나타내기 때문에 전계 액츄에이터 재료로 기대되고 있다.⁸⁾ PNN도 일반적인 세라믹의 제조방법으로는 페로브스카이트상의 안정화를 달성하기 어려우나 반응성이 낮은 NiO와 Nb_2O_5 를 먼저 반응시켜 columbite상을 생성시켜 PbO와 2차하소하는 columbite precursor방법⁹⁾을 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, PZT의 첨가량에 따른 미세구조, 유전 및 압전특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 PZN 및 PNN 분말을 제조하기 위하여 일급시약인 PbO, ZnO, NiO 및 Nb_2O_5 를 사용하였으며, PZN 및 PNN를 제조하기 전에 columbite상인 $ZnNb_2O_6$ (이하 ZN)와 $NiNb_2O_6$ (이하 NN)를 제조한 다음에 PbO를 첨가하여 다시 반응시키는 columbite상 첨가 제조법으로 합성하였다. 이는 전계재료인 PZN, PNN 세라믹스는 넓은 온도범위에서 열역학적 불안정성을 나타내어 일반적인 방법인 고상반응법으로 제조할 시에 고온에서 빠르게 pyrochlore상으로 재분해됨으로 치밀한 페로브스카이트 상을 형성하기 어려워 먼저 안정한 columbite상을 제조한 후에 2차하소하여 페로브스

카이트상을 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 ZnO와 Nb_2O_5 , NiO와 Nb_2O_5 를 각각 24시간동안 습식 혼합한 후, 80(°C)에서 24시간동안 충분히 건조시킨 다음 900(°C)에서 3시간동안 하소 시켜 ZN 및 NN의 columbite상을 제조한 분말에 다시 PbO 분말과 24시간동안 습식 혼합하였으며, 이 혼합된 분말을 900(°C)에서 3시간동안 2차하소를 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 NN+ZN columbite precursor를 사용한 PNN-PZN-PZT 분말을 850~950(°C)의 범위에서 2시간 동안 열처리한 후의 XRD 분석 결과로서, 850(°C)와 900(°C) 사이에서 페로브스카이트상의 생성이 급격히 증가한 것을 볼 수 있다. 또한 아래 식 (3-1)을 이용하여 구한 페로브스카이트상의 생성율은 850(°C)에서 약 65(%) , 900(°C)에서 약 92(%) 정도였다. 즉, 그림 1에서는 페로브스카이트상변태의 초기단계에는 반응속도가 빠른 NN precursor가 PbO와 반응하여 Ni 페로브스카이트상이 빠르게 형성되고, 다음 단계로 반응성이 매우 낮은 ZN precursor가 서서히 반응하면서 완전한 페로브스카이트상이 생성됨을 알 수 있다. 이렇게 NN+ZN precursor를 사용한 경우에는 pyrochlore상으로 부터 2 페로브스카이트상이 형성될 때 반응속도가 서로 상이한 두개의 반응기구(활성화에너지가 상이한 것)가 존재함을 알 수 있다.

$$\alpha = \frac{I_{pv}}{I_{pv} + I_{py}} \times 100(\%) \text{ -----(3-1)}$$

여기서 PV는 페로브스카이트상의 주피크이고, PY는 pyrochlore상의 주피크를 나타낸다.

그림 2는 동일한 하소온도(900°C) 및 소결온도(1150°C)에서 처리한 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT계에서 PZT의 mole비에 대한 페로브스카이트상의 생성정도를 나타낸 결과이다. 이 결과로 부터 PNN-PZN-PZT계에서 안정된 페로브스카이트상을 나타낸 것은 PZT의 양이 0.2~0.3(mole) 임을 알 수 있다. 이는 XRD 회절 결과에서도 알 수 있었듯이, 서로 상이한 반응기구를 가지는 3성분계 세라믹의 합성에서 반응속도가 느린 ZN의

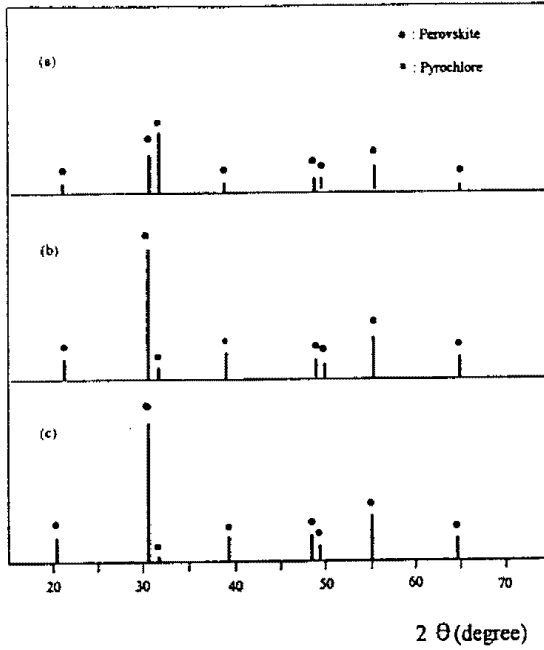


그림 1. 하소온도에 따른 XRD 회절

양이 상대적으로 감소됨으로서 동일 온도에서 페로브스카이트상의 생성이 증가한 것으로 생각되며, 또한 PZT의 양이 0.4(mole) 이상 증가시에서 오히려 생성이 줄어들고 있는 데, 이는 무질서 하게 배열하는 PNN 전 왜세라믹스와 질서있게 배열하는 PZT 압전세라믹스와의 결합이 어려워 페로브스카이트상의 생성을 감소시키는 것으로 생각된다.

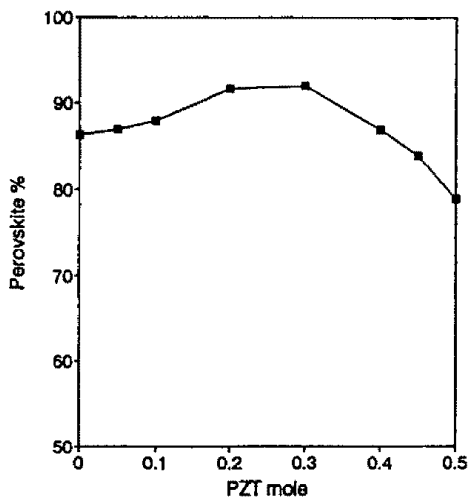


그림 2. PZT mole비에 따른 페로브스카이트상 생성율.

그림 3은 PNN-(0.5-x)PZN-xPZT계 세라믹 시편에 있어서 PZT의 변화량에 대한 상온에서의 비유전율 (K_{33})을 나타낸 것이다. 그림에서 비유전율은 PZT의 양이 0.3(mole)일 때 최대값(5,320)을 나타내고 있다. 이 결과에서 PNN-PZN-PZT계 세라믹의 상경계 영역

(MPB)이 이 부근임을 알 수 있으며, 제반 특성들도 이 상경계 영역인 0.5PNN-0.2PZN-0.3PZT가 우수할 것으로 생각되어진다. 또한 0.4(mole) 이상에서는 현저한 감소를 하고 있는 데, 이는 그림 2의 결과에서 알 수 있듯이 페로브스카이트상의 생성 및 완전한 입성장이 되지 않은 것에 기인된 것으로 생각된다.

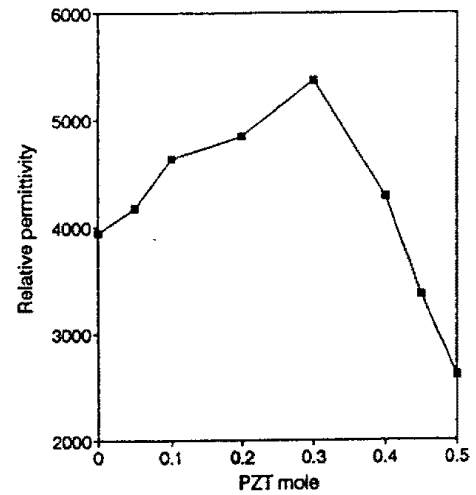


그림 3. PZT 조성비에 따른 유전상수.

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 섞여 있어 미세구조의 조성변동 (composition fluctuation)으로 인해 상전이(상전이)가 국부적으로 발생하여 확산 상전이(diffuse phase transition)을 일으키기 때문이다.

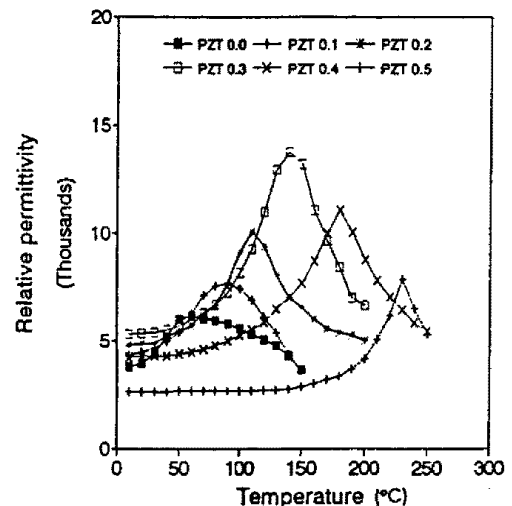


그림 4. 온도변화에 따른 유전상수.

그림 5는 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 Debye이론과¹⁰⁾ 잘 일치하였다. 또한 주파수가 증가할수록 내부의 쌍극자(dipole)의 이동에 필요한 에너지의 공급이 증대되기 때문에 다소 고온측으로 큐리온도가 이동한 것으로 생각된다.

그림 6에서는 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT계 세라믹스 시편에 있어서 PZT의 변화량에 대한 압전정수 d_{31} 을 나타내었다. 그림에서 처럼 PZT의 양이 증가할수록 d_{31} 정수가 증가하다가 PZT가 0.3(mole)인 경우 $324.6(\times 10^{-12}\text{C/N})$ 으로 최대값을 나타낸 후 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 일반적으로 상계조성에서 우수한 압전특성이 나타나는 것과 일치하고 있으며, 단일상의 PZT의 값인 $120(\times 10^{-12}\text{C/N})$ 에 비해 상당히 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

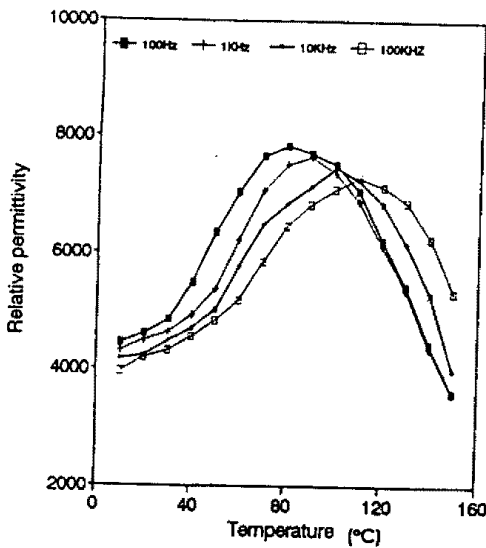


그림 5. 주파수 변화에 따른 유전상수.

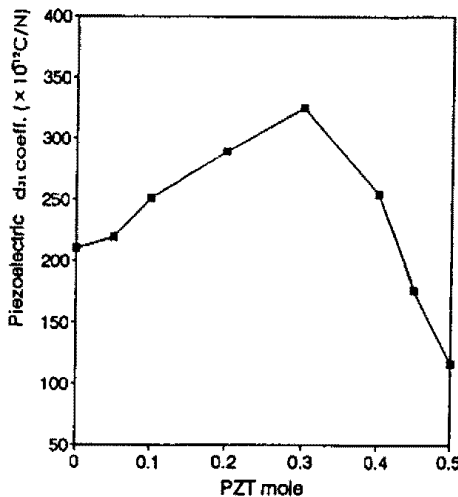


그림 6. PZT 조성비에 따른 압전정수 d_{31} .

4. 결론

$0.5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.5-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 계 세라믹스의 PZT mole비에 따른 구조, 유전 및 압전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1). columbite precursor방법으로 제조한 3성분계 세라믹의 페로브스카이트상 생성율은 900(°C)에서 92 (%)이었다.
- 2). PNN-PZN-PZT 3성분계의 비유전율은 PZT가 0.3(mole)일 때 최대값(5,320)을 나타내었으며, 온도 변화에 따라 나타난 비유전율은 전예재료의 특징인 확산 상전이 형태를 지니고 있었다. 또한 주파수의 증가에 따라 비유전율은 감소하였으며, 큐리온도는 다소 고온측으로 이동하였다.
- 3). 압전정수 d_{31} 은 PZT 조성비가 0.3(mole)일 때 최대값($324.6 \times 10^{-12}\text{C/N}$)을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) S. Nomura & K. Uchino, "Recent Applications of PMN-Based Electrostrictors", *Ferroelectrics* Vol. 50 p.197(1983).
- 2) K.Uchino & S.Nomura, "New Electromechanical Materials and Their Applications", *J. of App. Phy. Jpn.*, Vol. 20, Sup. 4, p.225 (1981).
- 3) Y.Yokomizo, T.Takahashi, & S.Nomura, "Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 28, No. 5 pp.1278~1284(1970).
- 4) 이 수호, 사공건, "Zn의 조성비에 따른 $\text{Pb}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ 세라믹의 전기적 특성", 동아대학교 대학원 논문집 제 19권, pp.353-363(1994).
- 5) 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).
- 6) S.L.Swartz, T.R.Shroud, 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).
- 7) S. Nomura & J. Huwata, "Electrostriction in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", *Mat. Res. Bull.*, Vol. 14, pp.769~774(1979).
- 8) K. Uchino, S. Noiura, L. E. Cross, S. J. Jang & R. E. Newnham, "Electrostrictive Effect in Lead Magnesium Niobate Single Crystal", *J. App. Phy.*, Vol.51, No.2, pp.1142~1145(1980).
- 9) 이 수호, 손 무현, 사공 건, "Columbite Precursor법에 의해 제조된 PNN-PZN-PZT계 세라믹의 유전 및 전기적 특성" 대한전기학회, 하계 학술대회 논문집, pp.1028~1030(1995).
- 10) P. Debye and H. Sack; *Hand. D. Radiol.* Vol. 6, No. 2, p.62(1934).