

Pb(Fe_{1/2}Sb_{1/2})O₃ + Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 계 세라믹스의 압전 특성
Piezoelectric properties of Pb(Fe_{1/2}Sb_{1/2})O₃ + Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃
system ceramics

양 병 모** , 박 용 욱** , 윤 석 진* , 김 현 재* , 박 창 업**
** 연세대학교 , * 한국과학기술연구원

Byeong-mo Yang** , Yong-wook Park** , Seok-jin Yoon* , Hyun-jai Kim*
Chang-yub Park**
** Dept. of Electrical Eng. Yonsei University.
* Division of Ceramics, KIST

Abstract

In this paper, the structure, dielectric and piezoelectric properties of Pb(Fe_{1/2}Sb_{1/2})O₃ + Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ system ceramics were investigated and the effects of donor Nb⁵⁺ on these properties were characterized for the application of the actuator.

In xPb(Fe_{1/2}Sb_{1/2})O₃ + (1-x) Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ system ceramics, tetragonality decreased as x and Nb₂O₅ wt% were increased. In 0.05Pb(Fe_{1/2}Sb_{1/2})O₃ + 0.95 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ system, grain size was smallest but showed best dielectric and piezoelectric properties.

The specimen sintered at 1200°C in 0.05Pb(Fe_{1/2}Sb_{1/2})O₃ + 0.95 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ + Nb₂O₅ 0.6wt% exhibited best piezoelectric properties such as K_p=64%, d₃₃=490 [$\times 10^{-12}$ C/N] and strain was 1320 [$\times 10^{-6}$ Δℓ/ℓ] at AC 6kV/cm

1. 서 론

1954년 H. Jaffe 등에 의해 개발된 PZT계

세라믹스는 PbZrO₃와 PbTiO₃의 고용체로서 정방정계와 능면체정계의 상경계 영역에서 온도 안정성이 뛰어나고 압전 특성이 우수하여 여러분야에서 폭넓게 응용됨에 따라 많은 연구와 개발이 이루어지고 있다[1-2]. 특히 전계를 이용한 압전 액추에이터는 초정밀 제어를 할 수 있고, 진동이나 충격에도 강하며, 센서 기능도 겸비한 탁월한 장점을 가지고 있다 [4-5].

이러한 압전 액추에이터용 재료는 PZT 2성분계와 복합 페로브스카이트(perovskite) 화합물을 고용시킨 3성분계로 압전 세라믹스의 특성을 개량하거나 여러 가지 응용 분야의 요구를 만족할 특성을 얻기 위해 여러 가지 첨가물에 대한 연구가 이루어져 왔다[6].

본 연구에서는 전기기계결합계수가 높고 압전상수가 큰 새로운 조성인 Pb(Fe_{1/2}Sb_{1/2})O₃ + Pb(Zr,Ti)O₃(이하 PFS+PZT)계 세라믹스를 개발하고자 우수한 유전 및 압전 특성을 갖는 PZT계의 상경계 영역(MPB)의 조성을 선택하여, 이에 Pb(Fe_{1/2}Sb_{1/2})O₃를 치환시켜 조성비에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하였다. 또한 페로브스카이트 구조(ABO₃)의 B-site에 치환 가능한 이온 반경을 갖는 도너(donor)인 Nb₂O₅를 첨가하여 유전 및 압전 특성과 전계

유기 왜형에 미치는 영향을 분석하여 압전 액츄에이터용으로의 응용가능성을 고찰하고 사하였다.

2 실험방법

본 실험에서는 $x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3 + (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 를 기본 조성으로 하여 $x=0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$ 로 변화시켜 세라믹스를 제조하였고, 이중 가장 우수한 특성을 갖는 $0.05\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3 + 0.95\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 계를 선택하여 B-site에 Nb_2O_5 를 첨가하여 특성 변화를 관찰하였다.

시편은 지르코니아 불밀을 사용하여 알콜을 분산매로 15시간 혼합 분쇄하였다. 분쇄된 시료는 100°C 의 전기 오븐속에서 건조하였고, 재분쇄하여 알루미나 도가니에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 850°C 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료를 다시 지르코니아 불밀로 20시간 2차 분쇄 및 건조 후 성형조제 PVA (5% 수용액)를 5wt% 첨가하여 균일하게 섞은 후 직경 18mm mould로 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편들은 2중 알루미나 도가니에 넣어 승하강 온도를 $300^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 하여 1200°C 에서 2시간 소성하였다.

조성변화에 따른 시편의 구조적 특성은 X선 회절 분석 및 전자 주사 현미경(SEM)으로 관찰하였다. 소결된 시편은 두께가 1mm되게 연마한 후 은전극을 600°C 에서 10분간 소부하여 전극을 부착한 다음 120°C 의 실리콘 오일속에서 3kV/mm 전압을 인가하여 분극처리하였고, 24시간 경과된 후, 제반 물성을 측정하였다. 유전 상수는 1kHz에서 측정하였고, 압전 계특성은 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 산출하였고, 그림 1과 같은 측정 시스템으로 전계에 따른 유기왜형을 측정하였다.

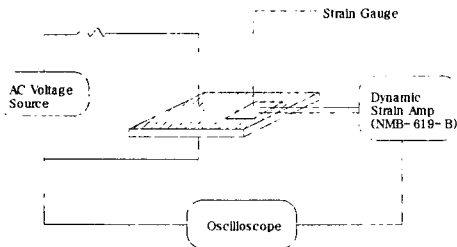


그림 1. AC전압에 따른 유기왜형 측정 시스템

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

$x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3 + (1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ 계 세라믹스에서 $x=0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$ 일 때 치환량에 따른 X-선 회절모양과, $x=0.05$ 인 조성에 Nb_2O_5 첨가에 따른 X-선 회절모양을 그림 2와 그림 4에 각각 나타냈으며 분석결과는 그림3와 표1에 각각 나타냈다.

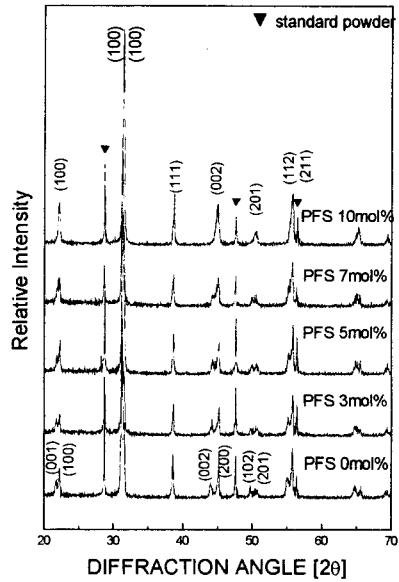


그림 2 PFS치환에 따른 X-선 회절 모양

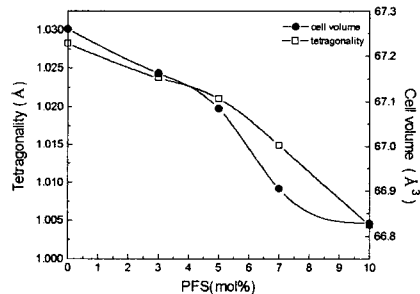


그림 3 XRD분석을 통한 PFS mol%에 따른 결정학적 특성

이들 회절곡선은 미반응물질에 대한 피크가 관찰되지 않아 완전한 고상 반응이 이루어졌음을 알 수 있다. 결정구조의 변화를 관찰하기 위해 정방정계의 이방성이 잘 나타나는

(002)면과 (200)면의 피크가 발생하는 회절각 (2θ) 43-46° 사이를 관찰하였다. PFS가 5mol% 치환되었을 때 결정구조의 정방성이 증가하다가 7mol% 치환시 점차 감소하다가 그이상 치환시 정방성이 감소하였다.

그림 3에서 PFS치환량에 따른 단위격자체적은 67.2593Å에서 66.820Å으로 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 Fe^{+3} , Sb^{+5} 의 이온 반경은 0.65Å, 0.61Å으로 Zr^{+4} , Ti^{+4} 의 이온 반경 0.72Å, 0.61Å보다 작기 때문에 Fe^{+3} , Sb^{+5} 이온이 Zr^{+4} , Ti^{+4} 이온 대신에 치환됨에 따라 단위격자체적이 감소한다고 판단된다.

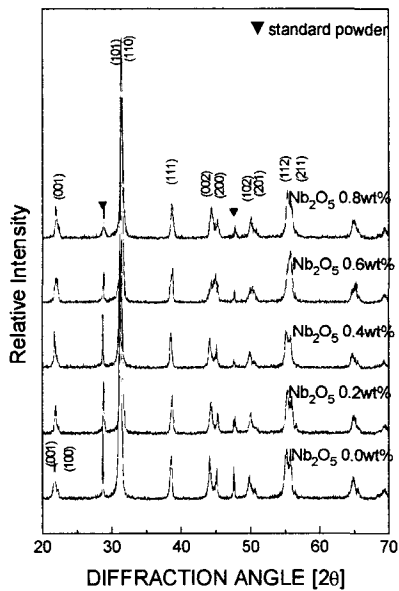


그림 4 Nb_2O_5 첨가량에 따른 X-선 회절 모양

그림 4의 Nb_2O_5 첨가량에 따른 X-선 회절 모양과 표 1의 분석 결과를 보면, PFS가 5mol% 치환된 시편의 Nb_2O_5 의 첨가에 따른 결정구조는 회절각(2θ) 43-46°에서 정방성이 감소하는 경향이 나타나고 있는데, 이것은 Nb_2O_5 의 이온 반경은 0.64Å으로 원자거나 이온 반경이 비슷한 B-site로 치환됨에 따라 결정구조의 이방성을 약화시켰기 때문이라 생각된다.

미세구조는 SEM으로 관찰하였으며 그 결과는 사진 1과 같다. $Pb(Fe_{1/2}Sb_{1/2})O_3$ 가 증가할 수록 그래인 크기가 감소하다가 5mol% 이상 치환시 다시 증가하고 있다.

표 1 Nb_2O_5 첨가에 대한 XRD분석을 통한 결정학적 특성

| Sample No. | Lattice Parameter | | Tetragonality | Unit Cell Volume(Å ³) |
|------------------|-------------------|--------|---------------|-----------------------------------|
| | a(Å) | c(Å) | c/a | |
| 0.2wt% Nb_2O_5 | 4.0329 | 4.1287 | 1.0240 | 67.1516 |
| 0.4wt% Nb_2O_5 | 4.0370 | 4.1290 | 1.0227 | 67.2963 |
| 0.6wt% Nb_2O_5 | 4.0391 | 4.1329 | 1.0232 | 67.4284 |
| 0.8wt% Nb_2O_5 | 4.0420 | 4.1266 | 1.0269 | 67.4208 |

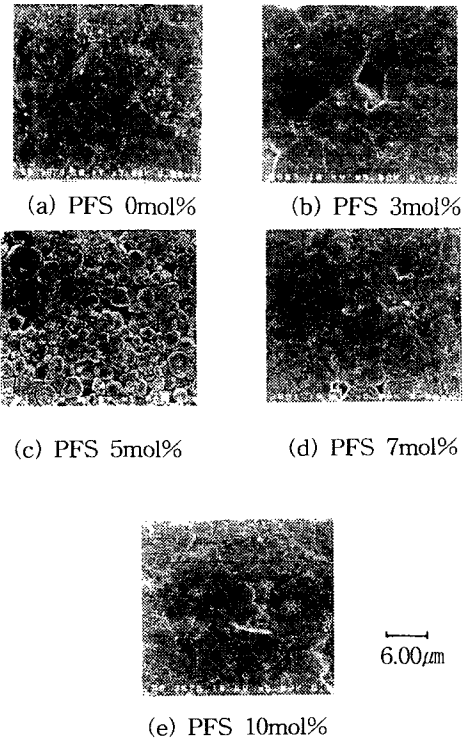


사진1 PFS치환에 따른 시편의 표면 미세구조

3.2 유전 특성

본 절에서는 PFS 치환량과 Nb_2O_5 첨가량에 따른 유전상수의 변화를 그림 5와 그림 6에 각각 나타내었다. 그림 5에서 나타내었듯이 PFS 치환량이 증가함에 따라 유전상수가 증가하다가 5mol% 치환시 최대값을 나타내었고 그 이상 치환시 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 PFS 치환량이 증가할 수록 상전이 온도가 저온으로 이동됨에 따라 상온에서의

유전상수를 증가시킨 것으로 판단된다. 또한 PFS 5mol% 치환된 조성에 Nb_2O_5 를 첨가하였을 때, 첨가량에 따른 유전상수를 나타낸 그림 6를 보면 첨가량이 0.6wt%까지는 계속 증가하다가 그 이상 첨가시 감소하고 있다. 이는 첨가량이 증가할 수록 상전이 온도가 저온으로 낮아지고 그레인 크기가 증가하고 있기 때문으로 생각된다.

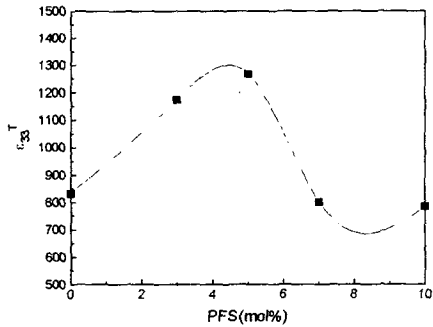


그림 5 PFS mol%에 따른 유전 상수

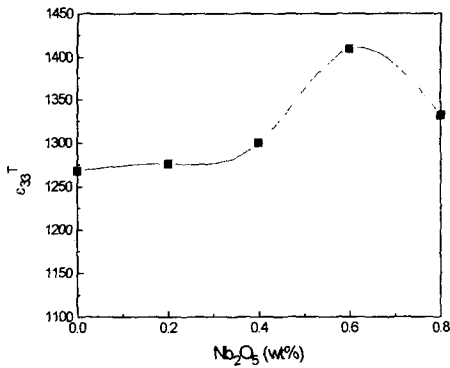


그림 6 Nb_2O_5 첨가량에 따른 유전 상수

3.3 압전 특성

$Pb(Fe_{1/2}Sb_{1/2})O_3$ 의 치환량과 Nb_2O_5 첨가에 따른 이력곡선(hysteresis)을 측정된 결과, 전 조성에서 전형적인 강유전체의 이력곡선 모양을 나타내었고, 그림 7과 그림 8에 각각 항전계와 잔류분극의 측정결과를 나타내었다. PFS가 치환될 때 3mol% 치환시 항전계가 줄어들었다가 그 이상 치환시 계속 증가하였고 잔류분극은 반대의 경향을 나타내고 있다. Nb_2O_5 첨가시에는 항전계의 변화는 거의 나타나지 않았다.

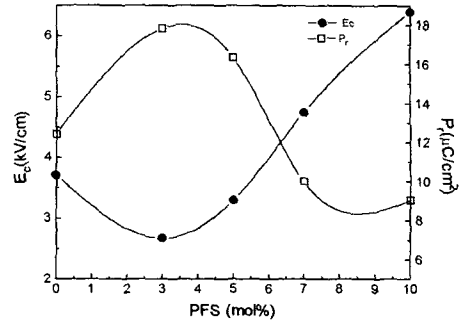


그림 7 PFS mol%에 따른 항전계와 잔류분극

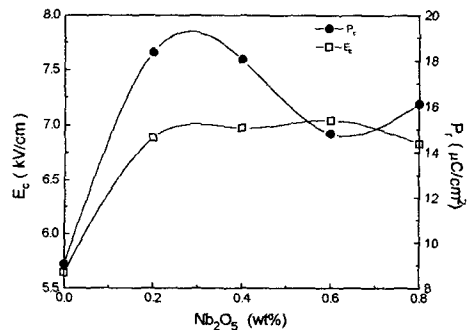


그림 8 Nb_2O_5 첨가에 따른 항전계와 잔류분극

그림 9와 그림 10은 PFS 치환량에 따른 전기기계결합계수(K_p)와 압전정수(d_{33}) 및 기계적 품질계수(Q_m)이다. PFS 5mol% 치환시 가장 큰 값을 나타내었는데, 이는 이 조성이 분극 가능한 축이 6개인 정방정상과 8개인 능면체정상이 공존으로 분극가능한 축이 14개인 조성변태 상경계(MPB)영역으로 세라믹스의 분극효율이 증가됨에 따라 압전효과가 최대가 되기 때문이라 판단된다. PFS가 5mol% 이상 치환량이 증가하면서 압전 특성이 저하되고 있는데, 이는 PFS의 치환량이 증가하면서 점차 상경계영역에서 멀어지기 때문이라 생각된다.

그림 11은 Nb_2O_5 첨가량에 따른 전기기계결합계수(K_p)와 압전정수(d_{33})이다. 첨가된 Nb_2O_5 는 donor로 작용하여 A-자리의 공공을 발생시켜 도메인벽 이동도의 증가로 압전 특성을 향상시킨 것으로 보인다.

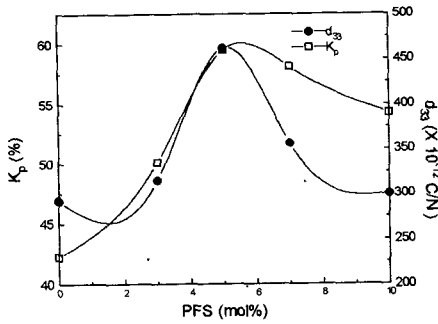


그림 9 PFS mol%에 따른 전기기계 결합계수(Kp)와 압전정수(d33)

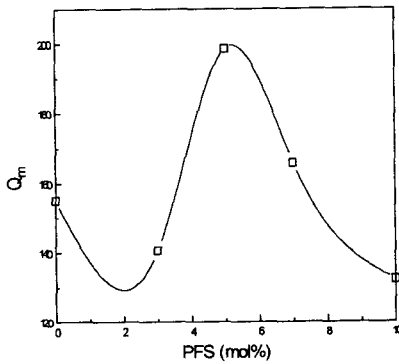


그림 10 PFS mol%에 따른 기계적 품질계수(Qm)

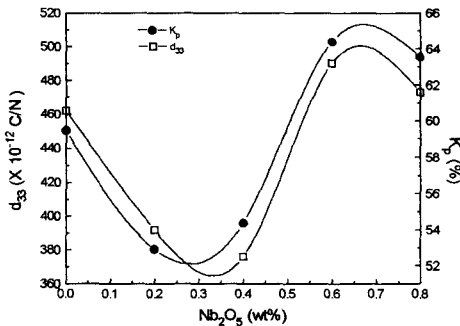


그림 11 Nb2O5 첨가에 따른 전기기계 결합계수(Kp)와 압전정수(d33)

3.4 전계 유기 왜형 특성

사진 2는 PFS 치환량이 0mol%, 5mol%일 때와 PFS 5mol% 치환된 조성에 Nb2O5 0.6wt% 첨가된 시편의 AC 6kV/cm의 전계 인가시 전계 유기 왜형을 측정할 것이다. 전계유기 왜형 곡선은 강유전체의 분역회전에 의한 나비형 변형곡선을 보이고 있으며, 치환량 및 첨가량에 따른 압전 특성의 분석결과와 일치하는 경향을 보이고 있다.



X : 1.5[kV/cm]/div
Y : 200[10^-6 Δ l / l]/div

사진 2 AC 6kV/cm의 전계 인가시 전계유기 왜형

제 4 장 결 론

1. xPb(Fe1/2Sb1/2)O3+(1-x)Pb(Zr0.52Ti0.48)O3의 3성분계는 x가 증가하고, Nb2O5첨가량이 증가할수록 정방성이 감소하였다.

2. xPb(Fe1/2Sb1/2)O3+(1-x)Pb(Zr0.52Ti0.48)O3에서 x가 증가할수록 그레인의 크기는 감소하다가 x=0.05일 때 그레인 크기가 가장 작았으나, ε33^T=1290, kp=60%, d33=460[×10⁻¹²C/N]으로 우수한 유전 및 압전 특성을 나타내었다.

3. xPb(Fe1/2Sb1/2)O3+(1-x)Pb(Zr0.52Ti0.48)O3에서 x가 증가할수록 이력 곡선은 잔류분극/항전계의 비가 증가하였다.

4. 0.05Pb(Fe1/2Sb1/2)O3+0.95Pb(Zr0.52Ti0.48)O3+ Nb2O5 0.6wt%에서 ε33^T=1960, kp=64%, d33=490[10⁻¹²C/N]으로 우수한 유전 및 압전 특성을 나타냈으며, AC 6kV/cm인가시 왜형이 1320[×10⁻⁶ Δ l / l]으로 가장 컸다.

참 고 문 헌

- 1) B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Mazullo, J. Appl. Phys., Vol.25, No.6, pp. 809-810, 1954
- 2) Y. Matsue and H. Sasaki, J. Am. Ceram. Soc., Vol.48, No.6, p.289, 1965
- 3) K. Uchino, "Electrostrictive Actuators", Ceram Bull., Vol.65, No.4, pp.649, 1986
- 4) S. Nomura and K. Uchino, J. Mater. Sci., Vol.16, p.569, 1982
- 5) K. Okazaki, Ferroelectrics, Vol.41, pp.77-96, 1982
- 6) B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Mazullo, J. Res. Natl. Std., Vol.55, No.5, p.239, 1955