

이단하소법에 의해 제조된 전외세라믹의 압전 및 전외특성

이 수호*, 유근민*, 조현철**, 김한근, 사공건

: 영월공업전문대학, ## : 경북전문대학, * : 경남전문대학, ** : 동아대학교

Piezoelectric and Electrostriction Properties of Electrostriction Ceramic Prepared by Double Calcination

S.H. Lee*, K.M. Yoo*, H.C. Cho**, H.G. Kim, G. Sa-gong

: Yonawol Jun.Coll. ## : Kyunapook Jun.Coll. * : Kvonanam Jun.Coll. ** : Donga Uni.

(Abstract)

In this paper, PNN-PZN-PZT ceramics were fabricated with various mole ratio of the PZT[Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃], PNN [Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃] and PZN[Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃] powders prepared by double calcination and PZT powders prepared by molten-salt synthesis method. The formation rate of perovskite phase in PNN-PZN-PZT ceramics could be obtained about 92% at PZT 0.3 mole ratio. The relative permittivity of specimen with PZT 0.3 mole ratio was shown 5,320 and appeared the relaxor ferroelectric feature. The maximum piezoelectric coefficient d₃₁ to be used for evaluation the displacement of piezoceramics in PNN-PZN-PZT ceramics was 324×10⁻¹²(C/V) at the vicinity of morphotropic phase boundary and was larger than that of solid PZT ceramics(120×10⁻¹²C/V).

1. 서론

변위를 발생시키는 물성적인 분류로서는 열팽창, 자왜(magnetostriction), 압전왜, piezoelectrostriction), 전왜(electrostriction) 등이 있다. 열팽창은 열을 구동원으로 하는 것이므로 응답이 나쁘며, 대형화에 부적절하다. 자왜는 코일을 필요로 하므로 자계의 발생에 의해 외란을 벗어날 수 없는 결점을 가지고 있다. 그러므로 최근에는 압전 및 전외재료에 대한 연구가 진행되고 있다¹⁻²⁾.

종래 압전세라믹은 부저와 스.1카의 진동자, 초음파 발생원으로서 단순히 공진자로서 이용되었다. 그러나 액츄에이터로 이용하는 경우에는 대체로 큰 전계가 필요하고, 전계에 의해 변위와 용력이 크게 발생된다. 따라서 이들 재료는 변위량이 큰 것과 더불어 절연파괴강도, 기계적 강도가 특히 높은 것이 요구되어 새로운 압전세라믹이 개발되고 있다.

한편 Smolenskii와 Agranovskays³⁾ 등은 페로브스카이트상 구조의 강유전체의 B-site에 서로 다른 양이온으로 치환시킨 완화형 강유전체⁴⁾를 발표하였으며, 그 후 전외재료의 연구가 활발히 진행되고

있다.

완화형 강유전체는 제조시 합성원료의 분쇄가 용이하고 소성온도가 낮아도, 유전율은 높으며, 유전율의 온도 및 전계의 의존성이 작은 장점이 있다. 반면 제조시 재현성에 어려움이 있고, 기계적 강도가 약하며, 전기적으로 상전이점 이하의 온도에서 유전손실이 크며 고주파일수록 더 높은 유전손실을 나타내는 단점이 있다. 이 중 가장 큰 결점은 제조시 재현성이 없는 것이다. 그 원인으로는 소결중에 PbO의 휘발로 인해 조성의 불균일성이 증대하여 합성중에 파이로크로상이 생성되어 유전특성을 현저히 저하시키기 때문이다. 따라서 제조시 파잉의 PbO를 첨가하거나 소결시 PbZrO₃ 분위기 분말을 사용하는 방법 등이 보고되고 있다. 그러나 소결 후 시편내에 PbO가 남아 있는 경우에는 상전이점에서 유전율은 크지만 유전손실의 증가, 절연저항의 저하 및 aging현상의 발생 등의 단점이 나타난다.

따라서 높은 유전율과 우수한 압전특성을 지니고 있는 PNN, PZN세라믹스를 이단하소법으로 제조하여 압전성을 크게 저하시키지 않고 상압소결에 의해 안정된 페로브스카이트상을 제조하고자 하였으며, 또한 전외재료의 결점을 보완하기 위하여 대표적인 압전재료인 PZT를 mole비로 변화시켜 이들 세라믹스의 압전 및 전외특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 PZT분말은 용융염 합성법⁵⁾으로 제조하였다. 이는 용융염 합성법으로 제조시 화합물간의 반응이 용융염을 매개체로 하는 반응이기에 각 성분간의 확산거리가 짧고 물질성분간의 이동이 빨라 비교적 낮은 온도에서 짧은 시간에 반응을 일으키기에 소결온도를 낮출 수가 있어 비교적 낮은 온도에서 소결이 가능하기 때문이며, 또한 PNN 및 PZN분말과의 합성이 낮은 온도에서부터 이루어져 높은 합성율을 얻을 수 있기 때문이다. PNN 및 PZN분말은 이단하소법으로 제조하였는데, 이는 전외재료인 PZN, PNN 세라믹스는 넓은 온도범위에서 열역학적 불안정성을 나타

내어 일반적인 방법인 고상반응법으로 제조할 시에 고온에서 빠르게 pyrochlore상으로 재분해됨으로서 치밀한 perovskite상을 형성하기 어려워 먼저 안정한 columbite상을 제조한 후에 재하소하여 perovskite상을 형성하고자 하였다. 먼저 제조된 PNN, PZN 및 PZT분말을 평량하여 24시간 습식혼합한 후, 900(°C)에서 3시간동안 하소시켰다. 하소된 분말에 유기결합제로 20(wt.%)의 PVA(Polyvinyl Alcohol) 수용액을 7(wt.%) 첨가하여 충분히 건조시킨 후 80 mesh sieve로 선별하였다. 그 후 10,000(psi)의 압력으로 직경 25(mm)의 disk 형태로 시편을 제작한 다음 50(°C/hr)의 승온률로 승온하여 600(°C)에서 2시간 동안 burn-out을 시키고, 300(°C/hr)의 비율로 1,100(°C)에서 1시간 동안 공기중에서 소결하였다. 이렇게 제작된 시편에 은전극(Du pont #7095)을 도포하였으며, 120(°C)의 실리콘 기름중에서 30~35(KV/cm)의 전계를 10분간 인가하여 분극처리하였으며, 24시간 aging시킨 후 각종 특성을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 밀도특성

그림 1은 1,150(°C)에서 소결한 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT계 세라믹스의 조성비에 따른 밀도를 나타내었다. 그림 1에서와 같이 PZT의 증가에 따라 밀도는 다소 증가하다가 0.4(mole) 이상 함유시에 밀도의 저하를 볼 수 있는데, 이는 낮은 소결온도(1,100°C)를 가지는 전왜 세라믹스와 압전 세라믹스의 소결온도(1,250°C)가 차이를 가지고 있어 PZT의 증가에 따라 안정한 페로브스카이트상의 생성이 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다.

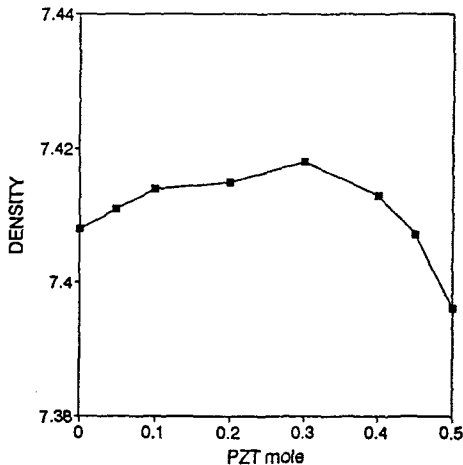


Fig. 1. Density as a function of mole rate of PNN-PZN-PZT specimens

3.2 유전특성

그림 2는 PZT의 mole비에 대한 상온에서의 비유전율을 나타낸 것으로 그림에서 비유전율은 PZT의 양이 0.3(mole)일 때 최대값(5,320)을 나타내고 있다. 또한 0.4(mole) 이상에서는 현저한 감소를 하고 있는데, 이는 밀도특성에서 알 수 있었듯이 페로브스카이트상의 생성 및 완전한 입성장이 되지 않은 것에 기인된 것으로 생각된다. 이 결과에서 PNN-PZN-PZT계 세라믹의 상경계 영역(MPB)이 부근임을 짐작할 수 있으며, 제반 특성들도 상경계 영역인 0.5PNN-0.2PZN-0.3PZT가 우수할 것으로 생각되어진다. 즉, 이와 같이 유전상수의 증가는 $d_{31} = k_{31} \sqrt{k_{31}^T \epsilon_0 S_{11}^E}$ 의 관계식에 의해 압전정수 d_{31} 의 증가가 기대되어진다.

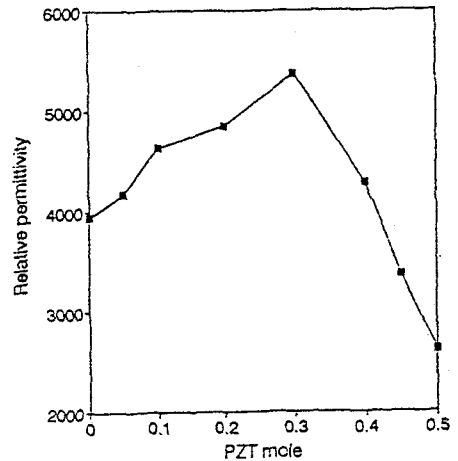


Fig. 2. Relative permittivity as a function of mole ratio at room temperature

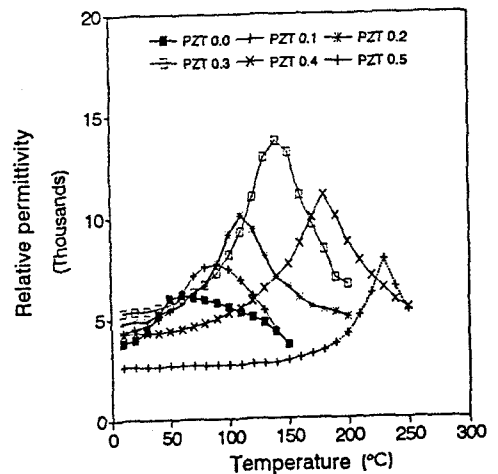


Fig. 3. Relative permittivity as a function of mole ratio and temperature

그림 3은 온도변화에 따른 비유전율을 나타낸 것으로 PZT의 양이 적을수록 최대 비유전율은 저온 측으로 이동하고 있으며, 또한 최대값부근에서 완만한 유전현상을 볼 수 있다. 이는 복합 페로브스카이트상 결정구조에서 B자리에 있는 양이온이 불규칙하게 배열되어 조성의 불균형에 의한 것이며 시편의 결정 내부에서 각각 다른 큐리온도를 갖는 네 가지 조성 PNN, PZN, PZ 및 PT가 혼존하고 있어 미세구조의 조성변동⁶⁾으로 인해 상전이⁷⁻⁸⁾(diffuse phase transition)를 일으키기 때문이다.

3.3 압전특성

전기기계 결합계수는 전기적 입력에 대한 기계적 변형을 발생시키는 값으로 압전 변위에 중요한 상수이다. 그림 4는 조성의 변화에 대한 전기기계 결합계수인 k_p 를 나타내었다. 전기기계 결합계수는 압전상수에 비례하고 비유전율에 반비례하기 때문에 상경계 조성까지 압전상수의 증가함에 따라 증가됨을 알 수 있다.

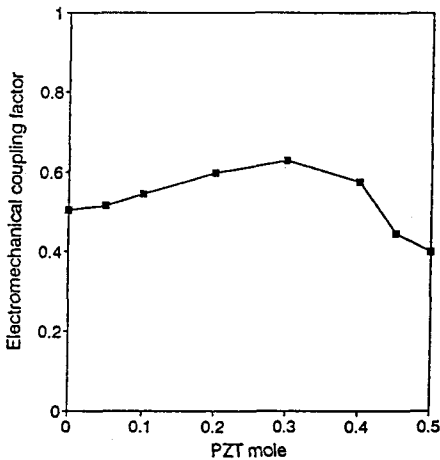


Fig. 4. Electromechanical coupling factor k_p as a function of mole ratio at 1KHz.

그림 5와 6에 압전변위의 크기를 결정하는 중요한 상수인 d_{31} 을 조성의 변화에 따라 측정하였다. PZT의 양이 증가함에 따라 압전정수 d_{31} 은 증가하다가 PZT가 0.3(mole)인 경우 $324.6(\times 10^{-12}C/N)$ 으로 최대값을 나타낸 후 다시 감소함을 볼 수 있다. 이는 일반적으로 상경계조성에서 우수한 압전특성을 나타내는 것과 일치하고 있으며, 단일상의 PZT의 d_{31} 의 값인 $120(\times 10^{-12}C/N)$ 에 비해 상당히 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

3.4 전왜특성

그림 7은 같은 전계(1kV/cm)에 조성비에 따른 변위량을 나타내었으며, PZT 0.2(mole)인 경우

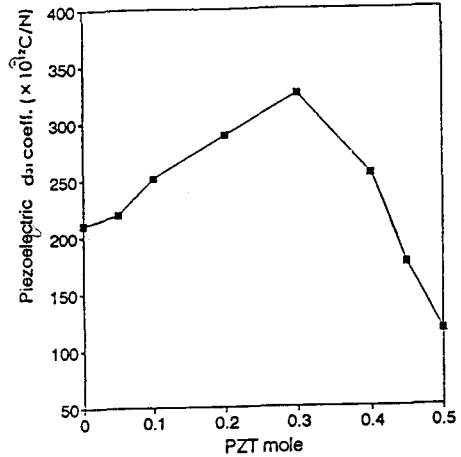


Fig. 5. Piezoelectric d_{31} coefficient as a function of mole rate at 1KHz.

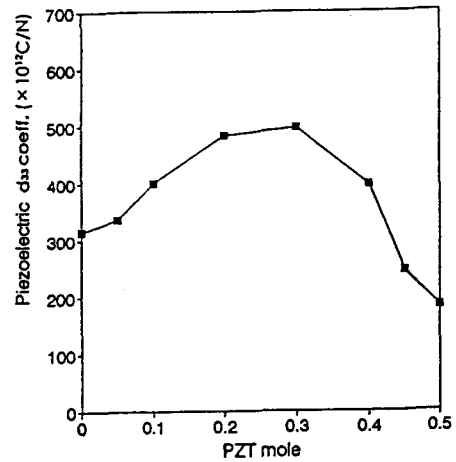


Fig. 6. Piezoelectric d_{33} coefficient as a function of mole rate at 1KHz.

가장 큰 변위($1.3\mu m$)가 나타났으며, 이는 상경계 조성에서 높은 비유전율과 압전상수에 의해 발생변위가 커진 것으로 생각된다. 또한 PZT가 0.4(mole)이상 첨가할 때에 급격한 감소를 보이고 있는데, 이는 큰 변위를 발생시키는 B-site 이온들의 무질서배열이 질서배열로 바뀌면서 정방정 결정구조를 가지게 된 것으로 생각된다.

그림 8은 전계의 의존성을 나타낸 것으로 시편의 변위는 전계가 높아짐에 따라 지수적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 그 증가 정도는 상경계 부근에서 가장 컸으며, 또한 삼방정 조성(PZT 0.2 mole이하)이 정방정 조성(PZT 0.2 mole이상)보다 큰 변위를 얻을 수 있었다. 한편 인가전계를 계속적으로 증가시키면 보다 큰 변위를 얻을 수 있지

만 항전계 이상의 전계에서는 압전재료의 탈분극 현상이 일어난 변위를 제어하는 데 어려운 문제점을 가지게 된다. 그러므로 세라믹 액츄에이터를 사용할 경우는 항전계 이하의 전계에 대한 변위특성을 논하는 것이 타당하다.

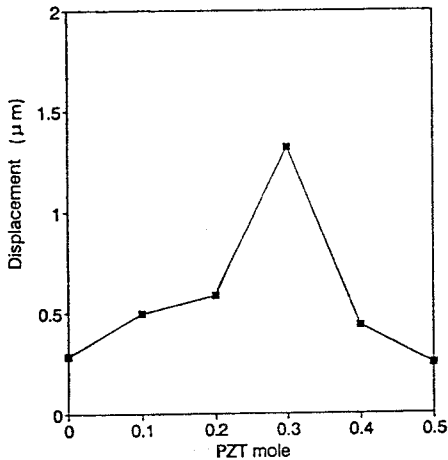


Fig. 7. Displacement as a function of mole ratio.

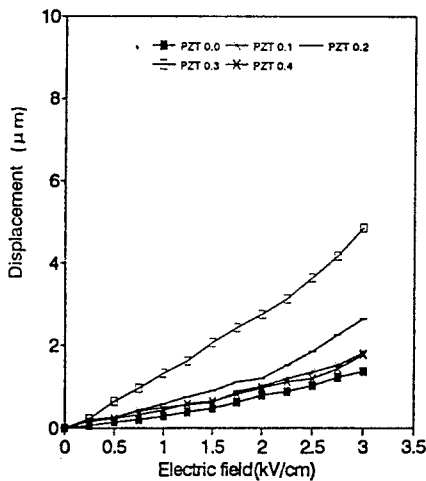


Fig. 8. Displacement as a function of electric field.

4. 결론

이단하소법에 의해 PNN-PZN-PZT계 세라믹스를 제조하여 유전, 압전 및 선왜특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 비유전율은 PZT 0.3(mole)인 경우 최대값 (5.320)이 나타났으며, 온도에 따른 비유전율의 변화는 완화형 강유전체의 특성이 나타났다.

- 2) 압전정수 d_{31} 은 PZT 0.3(mole)일 때 최대값을 얻을 수 있어 이 부근이 상경계 조성임을 알 수 있었다.
- 3) 변위의 양도 상경계 조성 부근에서 가장 큰 값을 얻을 수 있었으며, 전계에 대해서는 지수적인 증가가 있음을 확인하였다.

[참고문헌]

- 1) S. Nomura and K. Uchino, "Recent Applications of PMN-Based Electrostrictors", *Ferroelectrics*, Vol. 50, p.197, 1983.
- 2) S. Nomura and K. Uchino, "New Electromechanical Materials and Their Applications", *J. of App. Phys. Jpn.*, Vol. 20, Sup. 4, p.225, 1981.
- 3) G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya, S. M. Popov & V. A. Isupov, "New Ferroelectrics of Complex Composition", *Sov. Tech. Phys.*, Vol. 3, p.1981, 1958.
- 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, p.311, 1984.
- 5) 이 수호, 사공 건, "Flux법에 의해 제조된 압전 세라믹(PZT)의 첨가물 효과", 동아대학교 대학원 논문집, 제 17권, p.345, 1992.
- 6) 정수태, 남 효덕, 조 상희, "PNN-PZ-PT계 세라믹스의 압전변위특성", 한국요업학회 논문지, Vol. 26, No. 6, pp.802~810, 1989.
- 7) Y. Yokomizo, T. Takahashi and S. Nomura, "Ferroelectric Properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 28, No. 5, pp.1278, 1970.
- 8) J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, "Diffuse Phase Transitions in Lead Zinc Niobate", *Ferroelectric*, Vol. 22, pp.863, 1979.