

첨가제에 의한 0.05PAN-0.95PZT계 세라믹의 압전특성에 관한 연구

A study on the piezoelectric characteristics of 0.05PAN-0.95PZT ceramics with additive

김현철, 허석현, 김진섭, 임인호, 배선기

(Kim Hyun-Chul^{*}, Hu Suk-Hyun^{*}, Kim Jean-Shop^{**}, Im In-Ho^{***}, Bae Seon-Gi^{*})

Abstract

This paper was to measure the structure, piezoelectric properties of 0.05Pb(Al_{0.5}Nb_{0.5}) - 0.95Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics doped with additive after creating the specimens with a general method. It is shown that X-ray diffraction pattern variation of lines (200) have tendency to move in simple peak by addition of additive. According to the increase of Cr₂O₃, tetragonality hardly have variation, according to the increase of Fe₂O₃, tetragonality decreased on the whole. According to dopping with Cr₂O₃ and Fe₂O₃, electromechanical factor(kp) largely increased, in case of sintering at 1200°C. kp was maximum value of 40.04[%] at Cr₂O₃ 0.3wt%, and maximum value of kp 42.9 [%] at Fe₂O₃ 0.9 wt%. In case of sintering at 1200°C, mechanical quality factor(Qm) was maximum value of Qm 268.8 at Cr₂O₃ 0.9 wt%.

Key Words: X-ray diffraction(X선 회절), Electromechanical factor(전기기계 결합계수), mechanical quality factor(기계적 품질계수)

1. 서론

BaTiO₃세라믹스에서 압전성이 발견된 이래 다수의 페로브스카이트계의 압전성에 관한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 최근 멀티미디어의 발달로 각종 전자 회로용 소자의 고성능화 및 초소형화가 절실히 요구됨에 따라 압전 소자의 개발, 조성의 개선, 제조 기술의 진보가 이루어지고 그 결과 세라믹스의 압전 특성은 꾸준히 향상되어 왔다. 이에 따라 압전 세라믹스의 응용 분야도 넓어지게 되어 현재

발전자 및 공진자와 같은 전기적 응답을 응용한 압전 진동자에서부터 현재에 이르러 점화장치, 압전 변압기, 센서 등에 이르기까지 매우 폭넓게 응용되고 있다. H. Jaffe 등¹⁾에 의해 공진 주파수의 온도 특성이 뛰어나고 상전이 온도가 높으며 여러 상들이 혼재하는 상경계 영역(MPB : morpho trophic phase boundary)에서 압전특성이 우수한 Pb(Zr,Ti)O₃ [PZT]계 세라믹스가 개발되어 현재까지도 이루어지고 있다. 또한 PZT계 세라믹스를 기본 조성으로 하여 응용분야에 따라 요구되는 특성에 맞도록 불순물을 첨가하거나 제 3성분인 ABO₃형태의 복합 페로브스카이트 구조의 화합물을 고용시켜 소결특성, 유전특성 및 압전특성 등에 개선하려는 연구가 활발하게 이루어져 왔다²⁾.

따라서 본 연구에서는 고순도의 시료를 산화물 혼합법으로 합성하여 압전특성이 우수 0.05Pb(Al_{0.5}N

* 인천대학교 전기공학과

** 목포기능대학 전기과

*** 삼화콘덴서

(인천광역시 남구 도화동 인천대학교

E-mail: e981056@lion.inchon.ac.kr)

b_{0.5}) - 0.95Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ [PAN-PZT]³⁾의 기본 조성을 선택 한 후 온도 안정성 재료로 알려진 안정화제(stabilizer) Cr₂O₃과 경화제(hardner)로 잘 알려진 Fe₂O₃을 각각0.0~1.2wt% 첨가하고^{4),5)} 소결온도를 1150 ~1250℃로 변화시켜 시편을 제작하였다. 제작한 시편에 대하여 X선 회절분석에 의한 결정 구조분석 및 압전특성 등을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 기본 조성은 0.05PAN-0.95PZT 세라믹스이며 첨가물로는 Cr₂O₃과 Fe₂O₃을 첨가한 시편을 일반소성법으로 제조하였다. 전자천평을 사용하여 평량한 후 볼밀에서 아세톤을 분산매로 하여 24시간 동안 140rpm으로 혼합 분쇄하였다. 10 0℃에서 건조시킨 후 완료된 시료는 알루미늄 유발로 분쇄한 후 Cr₂O₃과 Fe₂O₃을 각각 0.0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2wt%까지 첨가하여 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 850℃로 2시간 동안 2차 하소하였다. 2차 하소가 끝난 시료를 유발로 분쇄하여 200mesh로 sieving 하여 입도를 균일하게 한 후 바인더로 PVA용액을 2[wt%] 혼합한 다음 원통형 금형(Φ 12mm)에 1.5[g]씩 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 3중 도가니 구조를 사용하여 1150, 1200, 1250[℃]에서 2간 동안 소결하였다.

전극이 형성하여 DC 30[KV/cm]의 전압을 40분간 인가하여 분극시킨 후 impedance analyzer(HP-419 4A)를 사용하여 압전특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정구조 관찰

표 3-1과 그림 3-1은 Cr₂O₃을 0.0, 0.3, 0.6, 0.9, 0.9, 1.2 wt%첨가한 시편의 XRD 분석 결과와 회절곡선이다. 시편들이 전반적으로 약간의 능면체정계에 가까운 정방정계 구조를 가지고 있어 조성 변태 상경계 조성의 특성을 가지는 시편이 제작되었음을 알 수 있으며 (110), (111), (200), (201), (211)면에 대응하는 회절피크가 나타나고 있어 강유전체로서 비교적 소결이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. Cr₂O₃ 0.6wt%를 첨가하였을 때 PAN은 PZT에 완전 고용됨으로써 미반응 물질에 의한 peak들을 관찰할 수 없었다. 첨가량 0.0, 0.3, 0.9, 1.2wt%에서 (001)와 (110)사이의 peak가 관찰되었다. 이는 첨가제의 영향으로 나타난 미반응 물질이라고 판단되며 PZT와 PAN과의 중간 생성물에 기인한 것으로 본다.

표 3-1. Cr₂O₃가 첨가된 시편의 XRD 분석

Table 3-1. XRD Analysis of specimens doped with Cr₂O₃, sintered at 1200℃

Cr ₂ O ₃ [wt %]	Lattice Constant		Cell Volume [Å ³]	Crystal Structure	비 고
	a[Å]	c[Å]			
0.0	4.0430	4.1288	67.4912	Tetra.	c/a=1.021
0.3	4.0430	4.1252	67.4328	Tetra.	c/a=1.020
0.6	4.0793	4.1270	68.6777	Tetra.	c/a=1.011
0.9	4.0775	4.1252	68.5893	Tetra.	c/a=1.011
1.2	4.0689	4.1234	68.2677	Tetra.	c/a=1.013

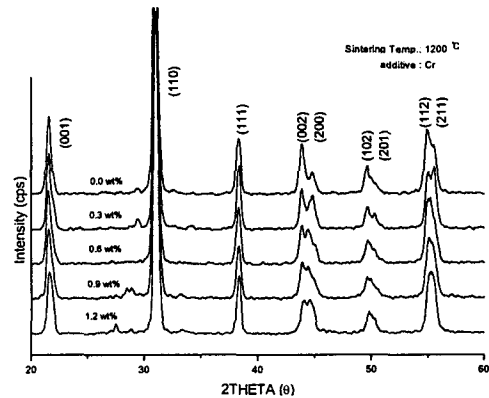


그림 3-1. Cr₂O₃ 첨가된 시편의 XRD pattern
Fig. 3-1. XRD pattern of specimens doped with Cr₂O₃, sintered at 1200℃

3.2 압전특성 고찰

1) 전기기계 결합계수(kp) 및 기계적 품질계수(Qm)
그림 3-2과 그림 3-3는 Cr₂O₃과 Fe₂O₃을 0.0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2wt%를 첨가하여 소결온도 1150, 1200, 1250℃에서 소결한 시편의 전기기계 결합계수(kp)를 나타낸 것이다. 소결 온도 1150℃에서 Cr₂O₃을 첨가한 시편의 경우 전기기계 결합계수(kp)값이 0.3wt%에서 최대값을 보였으며 0.3wt% 이상으로 첨가시 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 최대값은 39.2[%]이다. 그림 3-4에서 기계적 품질계수(Qm)값은 전기기계 결합계수(kp)의 경우와 반대로 Cr₂O₃을 첨가함

에 따라 증가하다 Cr_2O_3 의 첨가량이 0.9wt%에서 최대값 150.04를 보였으며 그 이후로 감소하였다.

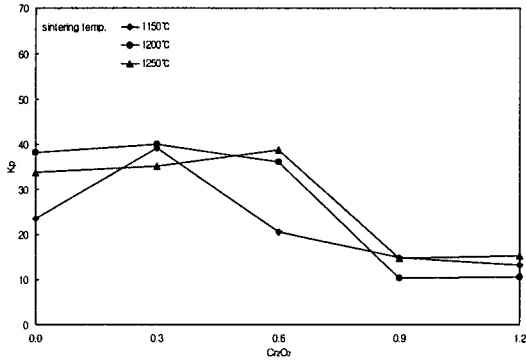


그림 3-2. Cr_2O_3 를 첨가한 전기기계 결합계수 k_p
Fig. 3-2. Electromechanical coupling factor k_p doped with Cr_2O_3 .

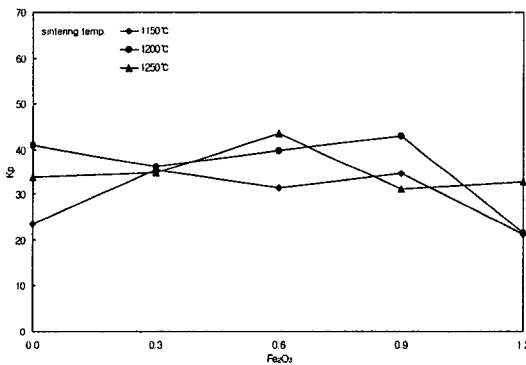


그림 3-3. Fe_2O_3 를 첨가한 전기기계 결합계수 k_p
Fig. 3-3. Electromechanical coupling factor k_p doped with Fe_2O_3 .

소결 온도 1200°C에서 소결한 시편의 경우 전반적으로 Cr_2O_3 의 첨가로 전기기계 결합계수(k_p)값이 작아졌으며 기계적 품질계수(Q_m)는 k_p 와 반대로 대체적으로 커졌다. 최대값은 각각 전기기계 결합계수가 0.3wt%에서 40.04%, 기계적 품질계수는 0.9wt%에서 268.8이다. 소결 온도 1250°C인 경우 앞의 두 소결 온도와 비슷한 곡선을 나타냈으며 전기기계 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)의 최대값도 비슷하다라는 것을 볼 수 있다.

이상의 결과로 미루어 볼 때 Cr_2O_3 을 첨가했을 때 전반적으로 내부에 변형력 및 분역간 마찰력이 감소해 domain회전이 증대되어서 전기기계 결합계수

(k_p)가 증가하고 기계적 품질계수(Q_m)가 감소되는 것으로 판단된다.

첨가제 Fe_2O_3 을 0.0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2wt%를 첨가하여 소결 온도 1150, 1200, 1250°C에서 소결한 시편의 전기기계 결합계수(k_p) 및 기계적 품질계수(Q_m)를 그림 3-3과 3-5에 보였다.

전반적으로 전기기계 결합계수(k_p)는 Fe_2O_3 의 첨가량이 1.2wt%를 첨가하였을 때 최소값을 보였다. 소결 온도 1150°C인 경우 Fe_2O_3 첨가량이 0.3wt%에서 최대값 35.3[%]을 소결 온도 1200°C인 경우는 Fe_2O_3 첨가량이 0.9wt%에서 최대값 42.9[%]를 소결 온도 1250°C인 경우는 Fe_2O_3 첨가량이 0.6wt%에서 최대값 43.5[%]를 나타내었다.

기계적 품질계수(Q_m)는 전기기계 결합계수(k_p)의 경우와는 반대인 양상을 나타냈다. 그리고, 전기기계 결합계수(k_p)가 1.2wt%를 첨가하였을 때 최소값

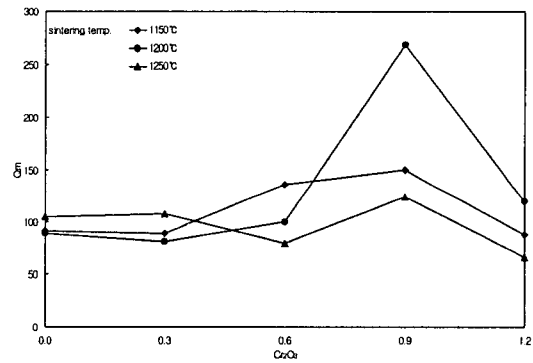


그림 3-4. Cr_2O_3 를 첨가한 기계적 품질계수 Q_m
Fig. 3-4. Mechanical quality factor Q_m doped with Cr_2O_3 .

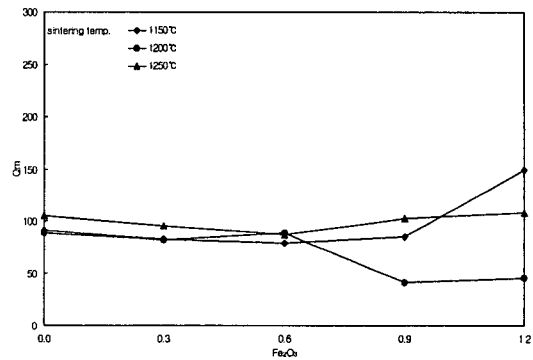


그림 3-5. Fe_2O_3 를 첨가한 기계적 품질계수 Q_m
Fig. 3-5. Mechanical quality factor Q_m doped with Fe_2O_3 .

을 보였듯이 기계적 품질계수(Qm)는 대체적으로 최대값을 보였다. 최대값은 100~150정도이었다. 첨가물 Fe₂O₃을 첨가할 경우 0.3 ~ 0.9wt%까지는 변형력 및 분역간 마찰력을 감소시켜 kp가 증가하고 Qm이 감소되는 것으로 판단된다.

2) 압전 전하정수(d₃₃)

그림 4-6은 Cr₂O₃을 첨가하여 소결온도 1150 ~ 1250 °C에서 소결한 시편의 압전 전하정수를 나타낸 것이다. 첨가량에 따른 압전 전하정수는 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며, 첨가제를 첨가시 압전 전하정수는 0.0wt%보다 높게 나타났다. 소결온도 1200°C, 첨가량 0.3wt%에서 소결한 시편의 경우 압전 전하정수가 282×10⁻¹² [C/V]로 최대값을 보였으며, 그 이후부터는 감소하기 시작하였다.

또한, 그림 4-7은 Fe₂O₃을 첨가하여 소결온도 1150 ~ 1250 °C에서 소결한 시편의 압전 전하정수를 나타낸 것이다. 특성 곡선은 첨가량에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며 소결온도에 따라 peak치는 0.3~0.6wt%사이에 나타났다. Fe₂O₃을 첨가하였을 때 압전 전하정수의 최대값은 소결온도 1250°C, 첨가량 0.6wt% 조건에서 297×10⁻¹²[C/N]이었다. Fe₂O₃도 Cr₂O₃과 마찬가지로 첨가량에 따라 압전 전하정수d₃₃은 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며, 첨가제를 첨가할 경우 압전 전하정수는 높게 나타났다.

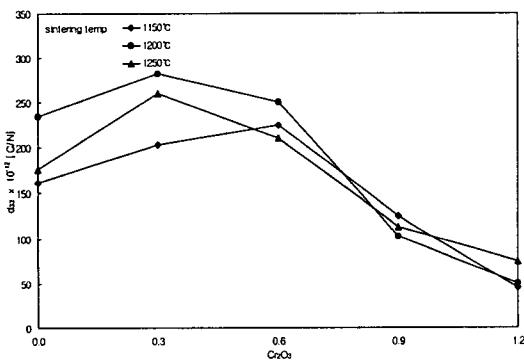


그림 3-6. Cr₂O₃를 첨가한 압전전하정수d₃₃
Fig. 3-6. Piezoelectric charge constant d₃₃ of specimens doped with Cr₂O₃.

4. 결론

1) 결정구조분석에서 PZT계 상경계 조성의 특성을 가지는 시편이 제작되었으며 Cr₂O₃을 첨가할 경우 미반응 물질로 사료되는 회절peak가 첨가량 0.0, 0.3, 0.9, 1.2wt%에서 관찰되었다.

2) 전기기계 결합계수(kp)는 Cr₂O₃ 및 Fe₂O₃의 첨가로 대체적으로 증가하였으며, 소결온도 1200°C에서 첨가제 Cr₂O₃을 0.3wt%로 첨가하였을 때 최대값 40.04[%]를 나타냈다. 또한, 소결온도 1200°C, 첨가제 Fe₂O₃ 0.9wt%에서 최대값 42.9[%]를 나타냈다.

3) 기계적 품질계수(Qm)는 Cr₂O₃ 및 Fe₂O₃의 첨가로 대체적으로 증가하였다. 소결온도 1200°C, 첨가제 Cr₂O₃ 0.9wt%에서 최대값 268.8을 보였으며 첨가제 Fe₂O₃을 소결온도 1150°C에서 1.2wt%로 첨가하였을 때 최대값 149.05를 나타냈다.

첨가제를 0.05PAN-0.95PZT계 세라믹에 첨가하여 결정구조분석 및 압전특성을 측정된 결과 결정구조적으로 미반응 물질이 관찰되지 않으며 압전특성이 향상된 시편으로 소결온도 1200°C, 첨가제 Cr₂O₃ 0.6wt%가 응용소자로 가능성이 있다고 사료된다.

참고 문헌

- [1]. B. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Acad Press, pp. 140-142, 1971.
- [2]. S. Nishigaki, K. Murano and A. Ohkshsi, "Dielectric Properties of Ceramics to the System (Sr_{0.5}Pb_{0.25}Ba_{0.25})TiO₃-BiO · 3TiO and Their Application in a High Voltage Capacitor". J. Am. Ceram. Soc. Vol.65, No.99, pp.554-560, 1982.
- [3]. 이홍렬, 윤석진, 김현재, 정형진, "[Pb(Al_{0.5}Nb_{0.5})O₃]_x - [Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃]_{1-x}계의 유전 및 압전 특성[1]", 전기전자재료학회지, 제5권, 제2호, pp. 78-80, 1992.
- [4]. G. Slomenski(1960), "Ferroelectrics with Diffuse Phase Transition," Sov. Phys. Solid State, Vol.1, p.1429, 1966
- [5]. S. Nishigaki et al., "Microwave Dielectric Properties of (Ba,Sr)O - Sm₂O₃-TiO₂ Ceramic", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.66, No.9, pp.1405-1410. 1987.