PSN-PNN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전 특성

Dielectric and Piezoelectric Properties in PSN-PNN-PZT Ceramics

윤광희*, 류주현*, 박창엽*, 정회승**, 서성재***, 신광호****
(K. H. Yoon*, J. H. Yoo*, C. Y. Park*, H. S. Jeong**, S. J. Suh***, K. H. Shin****)

Abstract

In this study, the structural, dielectric and piezoelectric properties of $Pb[(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_x-(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.15-x}-(Zr,Ti)_{0.85}]O_3$(x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) ceramics is investigated as a function of $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (abbreviated PSN) substitution. With the increase of PSN substitution, the crystal structure is transformed from the tetragonal phase to the rhombohedral phase and the grain size is decreased abruptly. The curie temperature is decreased with the PSN substitution. The dielectric constant is increased with the PSN substitution and maximum value of 2290 is obtained at 4mol% PSN. With the PSN substitution, the coercive field is increased and the remnant polarization is decreased. The Electromechanical coupling factor(k_p) is showed the highest value of 0.622 at 1mol% PSN and the mechanical quality factor(Q_m) is decreased abruptly with the PSN substitution.

Key Words(중요 용어) : Dielectric constant, Curie temperature, Coercive field, Remnant polarization, Electromechanical coupling factor, Mechanical quality factor

1. 서 론

최근 들어 이동통신의 발달로 고주파용 세라믹 필터에 대한 요구가 커지고 있는데, 압전 세라믹스를 고주파용으로 사용하기 위해서는 두께진동 모드를 이용해야 하므로 세라믹의 두께가 얇아야 하며 가공이 용이하도록 grain의 크기가 작고 고강도일 필요가 있다. 압전 세라믹스의 grain 크기가 크면 사용할 때 압전 특성의 열화 및 낮은 기계적 강도 등과 문제점들을 나타낸다[1-2]. 그러므로 미세한 크기의 grain을 갖는 세라믹스는 고주파용 세라믹 필터로 사용하고자 하는데 있어서, 이러한 문제점들을 해결하는데 효과적이며, 이러한 grain이 미세한 압전 세라믹스는 거의 일정한 값에서 공진주파수가 유지됨을 실험적으로 확인한 것이 보고되었다[3]. 그러나 grain이 미세하게 되면 압전 특성이 저하되는 경향을 나타내게 되므로 압전 특성들을 저하시키지 않으면서 grain의 크기를 작게 하는 것이 중요하다. 미세하고 치밀한 grain을 갖는 세라믹스를 제조하기 위해서는 물질 자체가 낮은 grain 성장률을 갖는 조성이거나, 원료 분말의 크기와 분포가 작고 좁아야 하지만 이 경우 제조 단가가 높아지는 단점이 있다. 그러므로 복합 페로브스카이트 구조를 갖는 여러 조성들이 grain 성장률과 압전 특성에 주목하여 $Pb(B_I,B_{II})-PbZrO_3-PbTiO_3$ 3성분계의 제 3 성분으로 많은 연구가 이루어졌고, 이러한 제 3성분들 중 $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$(이하 PSN) 성분이 3성분계에서 $Pb(Zr,Ti)O_3$(이하 PZT)의 grain 성장을 억제하는데 효과적이라는 보고가 있다[4].

따라서 본 연구에서는 E. A. Buyanova 등[5]에 의해 개발된 상경계 부근에서 우수한 유전 및 압전 특성을 나타내는 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3}))_3-Pb(Zr,Ti)O_3$(이하

* : 세명대학교 전기공학과(충북 제천시 신월동 21-1, E-mail ; juhyun57@venus.semyung.ac.kr)
** : 주성대학 전기전자소자 전공
*** : 한남대 산업기술연구소
**** : 경성대 멀티미디어과

PNN-PZT)계에 PSN을 치환시켜 압전 특성을 저하시키지 않으면서 grain 성장을 억제하여 밀도 및 기계적 강도를 증가시켜서 고주파 필터로 응용 가능한 압전 세라믹스를 개발하고자 한다. 이를 위해 PSN-PNN-PZT계 세라믹스에서 PNN 대신 PSN를 치환시켜 제작하였고, 구조적 특성과 유전 및 압전 특성을 측정 분석하였다.

2. 실 험

2.1 시편 제조

본 실험에서 사용된 조성식은 다음과 같다.

$Pb[(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_x-(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.15-x}-(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.85}]O_3$ (1)

여기서, x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05이다. 조성에 따라 시료를 10^{-4}g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 볼밀에서 24시간 혼합 분쇄하였고, 건조 후 알루미나 도가니로 850℃에서 2시간 하소하였다. 하소 후 재분쇄한 시료에 PVA(5wt% 수용액)을 첨가하여 1,200[kg/cm^2]의 압력으로 성형하였고, 1175~1250℃에서 2시간 소결하였다. 특성 측정을 위해 두께 1mm로 연마해 Ag paste를 도포하고 600℃에서 10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편들은 120℃ 실리콘유 속에서 30[kV/cm]의 전계를 인가하여 분극하였고, 24시간 후 제특성을 측정하였다.

2.2 특성 측정

PSN 치환에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절기로 λ=1.5406인 CuKα를 사용하여 회절각 20°~70° 사이에서 측정하였다. 미세구조를 조사하기 위해 시편의 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 유전 특성을 조사하기 위해 20~400℃에서 LCR meter (ANDO AG-4304)로 1kHz에서 정전용량을 측정하여 유전상수 및 상전이 온도를 측정하였다. 항전계 및 잔류분극을 조사하기 위해서는 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 P-E 이력 곡선을 관찰하였고, 압전 특성들을 조사하기 위하여 전기기계결합계수 및 기계적 품질계수 등을 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer(HP4194A)로 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

PSN 치환에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 관찰한 X선 회절 모양을 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 45° 부근의 능면체정상의 (200)면과 정방정상의 (002), (200)면에 대한 피크를 분석하면, PSN이 치환되지 않은 PNN-PZT의 경우 분리된 피크가 나타나는 것으로 보아 정방정상이 우세한 결정구조로 볼 수 있으며 PSN 치환량이 증가할수록 분리된 피크가 하나로 중첩됨에 따라 능면체정상으로 전이되고 있음을 알 수 있다.

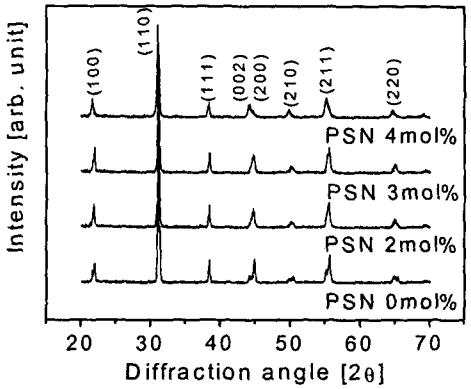
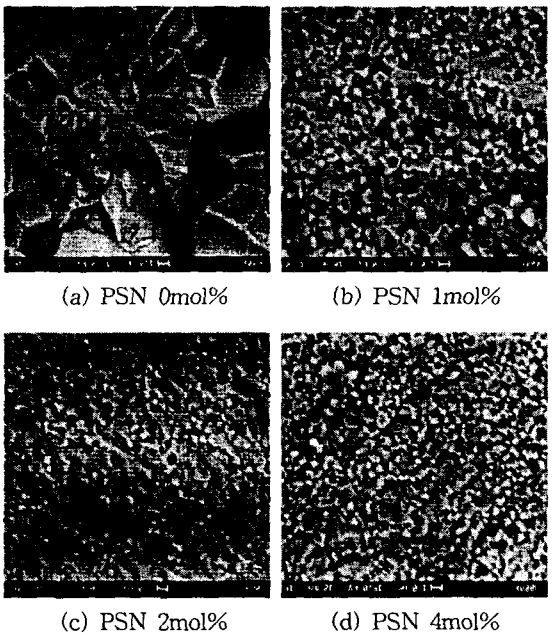


그림 1. PSN 치환에 따른 X선 회절 모양.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns as a function of PSN substitution.



(a) PSN 0mol% (b) PSN 1mol%

(c) PSN 2mol% (d) PSN 4mol%

그림 2. PSN 치환에 따른 미세구조(SEM).

Fig. 2. Microstructure(SEM) as a function of PSN substitution.

그림 2는 PSN 치환에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위해 시편들의 파단면을 SEM으로 관찰한 것이다. PSN이 치환됨에 따라 grain 크기는 급격히

감소하였으며, 전반적으로 2μm 이하의 크기로 줄어들었음을 알 수 있다. 이 결과를 보면 PSN이 grain 성장을 억제하여 미세한 grain을 갖는 세라믹스 제작에 적합함을 알 수 있다.

PSN 치환에 따른 상전이 온도와 유전상수의 변화를 그림 3과 그림 4에 나타내었다. 상전이 온도는 PSN이 치환될수록 결정구조의 이방성이 감소함에 따라 낮아지는 경향을 나타내었다. PSN이 치환될수록 유전상수는 증가하였으며 4mol% 치환되었을 때 2290으로 최대값을 나타내었다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 PSN 3mol% 치환하였을 때 유전상수가 감소한 것은 결정구조에서 볼 수 있듯이 유전 특성이 최대가 되는 상경계 영역에서 멀어지기 때문으로 보이며, 4mol% 치환하였을 때 증가한 것은 결정구조가 다시 유전 특성이 최대로 나타나는 상경계 영역으로 이동되고 상전이 온도가 낮아졌기 때문으로 판단된다.

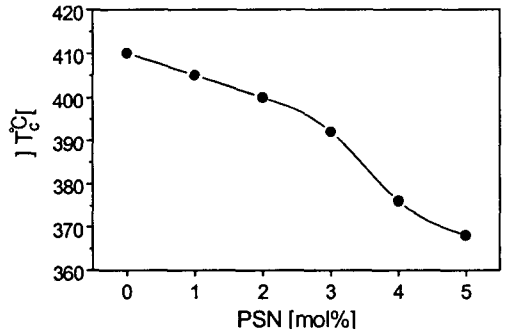


그림 3. PSN 치환에 따른 상전이 온도.

Fig. 3. Curie temperature as a function of PSN substitution.

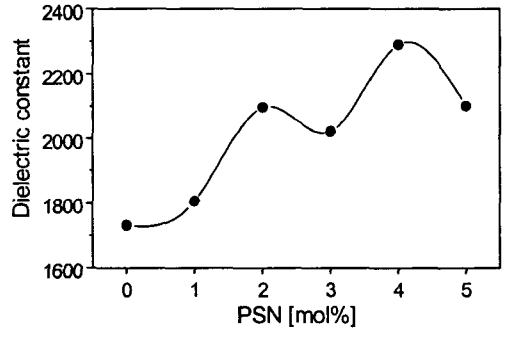


그림 4. PSN 치환에 따른 상온에서의 유전상수.

Fig. 4. Dielectric constant as a function of PSN substitution at room temperature.

PSN 치환에 따른 항전계와 잔류분극을 그림 5와 6에 나타내었다. PSN이 치환될수록 항전계는 증가하였고, 잔류분극은 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 3mol% 치환하였을 때 항전계가 증가한 것은 grain이 감소하여 grain 경계의 증가로 공간전하 분극이 증가하여 도메인의 속박작용이 커졌기 때문이며, 잔류분극이 크게 감소한 것은 결정구조의 이방성이 감소하여 분극효율이 최대가 되는 상경계 영역에서 멀어지기 때문으로 보인다[6].

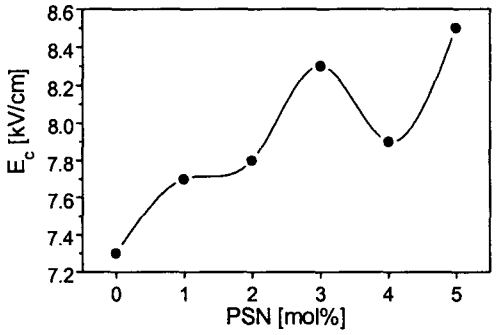


그림 5. PSN 치환에 따른 항전계.

Fig. 5. Coercive field as a function of PSN substitution..

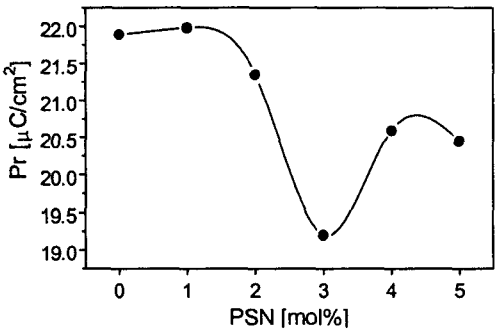


그림 6. PSN 치환에 따른 잔류분극.

Fig. 6. Remnant polarization as a function of PSN substitution.

그림 7과 8은 PSN 치환에 따른 전기기계결합계수와 기계적 품질계수를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수는 1mol% 치환하였을 때 증가하였다가, 그 이상 치환함에 따라 감소하였다. 그러나 4mol% 치환하였을 때 다시 증가한 것은 분극 가능한 축이 6개인 정방정상과 8개인 능면체정상이 공존하는 상경계 영역에서 분극 효율이 증가에 따라 압전 특성이 커지기 때문으로 보인다. 기계적 품질계수는

PSN를 치환함에 따라 급격하게 감소하였고, 1mol% 치환하였을 때 최소값을 나타내었고, 그 이상 PSN의 치환되는 양을 증가시킴에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

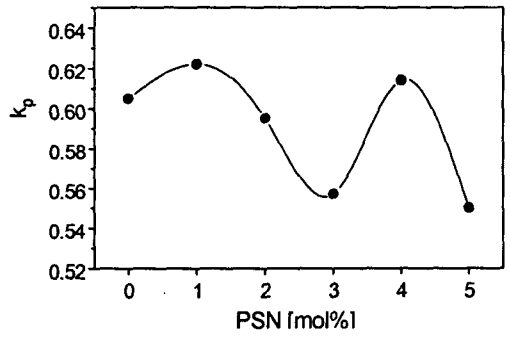


그림 7. PSN 치환에 따른 전기기계결합계수.

Fig. 7. Electromechanical coupling factor as a function of PSN substitution.

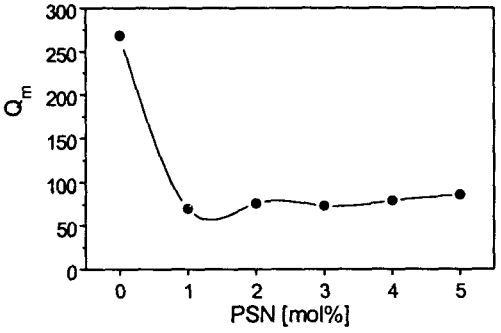


그림 8. PSN 치환에 따른 기계적 품질계수.

Fig. 8. Mechanical quality factor as a function of PSN substitution.

4. 결 론

본 연구에서는 PNN-PZT 세라믹스에 PSN를 치환한 $Pb[(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_x-(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.15-x}-(Zr,Ti)_{0.85}]O_3$ (x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) 세라믹스의 PSN 치환에 따른 구조적 특성과 유전 및 압전 특성을 조사하였다. X선 회절 분석에 의하면 PSN이 치환될수록 결정구조의 이방성이 감소하여 정방정상에서 능면체정상으로 전이되었다. SEM으로 관찰한 미세구조를 보면 PSN이 치환될 때 grain의 크기가 급격히 감소하였으며, 전반적으로 2μm 이하로 감소하였다. 상전이 온도는 PSN을 치환할수록 감소하였고, 유전상수는 증가하다가 감소하였으며 4mol% 치환시 최대값 2290을 나타내었다. 전기기계결합계수는 PSN 1mol% 치환하였을 때 증가하여 최대값 0.622를 나타내었다가 감소하는 경향을 나타내었다. 기계적 품질계수는 PSN이 치환될수록 급격히 감소하여 80 이하의 값을 얻었다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음.(KRF-2000-042-e00023)

참고문헌

[1] H. Igarashi, T. Wada and K. Okazaki : IEIC Tech. Rep. US85-8, p. 17, 1985.

[2] T. Sakai, M. Ishikiriyama and R. Shimazaki : Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, p. 3051, 1992.

[3] M. Nishida, H. Ando and K. Kugimiya : Proc. Annu. Meet. Ceram. Soc. Jpn., IC17 p. 55, 1990.

[4] C. Tapaonoi, S. Tashiro and H. Igarashi : Jpn. J. Appl. Phys., Vol 33., p. 5336, 1994.

[5] E. A. Buyanova, P. L. Strelets, I. A. Serova and V. A. Isupov : Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser, Vol. 29, p. 1877, 1965.

[6] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, p. 160, 1971.