

PMN-PZT 세라믹 액츄에이터의 열화 및 파괴 거동

고중혁, 정수중, 하문수, 이동만*, 송재성
전자기소자연구그룹, 한국전기연구원, *스마트전자

Aging and destruction of PMN-PZT Multilayer Ceramic Actuators

Jung-hyuk Koh, Soon Jong Jeong, Moon-Su Ha, Dong-Man Lee*, Jae-Sung Song
KERI, *Smart Electronics Inc

Abstract - PMN-PZT 적층형 세라믹 액츄에이터 소자를 제작한후 그 열화 특성을 조사하였다. 액츄에이터는 tape casting 방법으로 green sheet를 제작한후, screen printing방법을 이용하여 전극형상을 만들고, lamination과 cutting공정을 통하여 소자를 제작하였다. 작된 소자의 구조적인 특성을 분석하기 위하여 X-ray diffractometer를 사용하였으며, Doppler effect를 사용하는 laser vibrometer를 이용하여 전압에 따른 변위량을 측정하였다. 제작된 소자의 열화 특성을 알아보기 위하여 60 Hz의 triangular 교류 파형을 적층형 세라믹 액츄에이터에 인가하여 열화전과 후의 P-E hysteresis loop의 변화를 살펴보았으며, unipolar AC 전압을 지속적으로 인가하여 소자를 depling 시킴으로써 열화현상을 관찰하였다. 파단면에 대한 SEM 분석을 통하여 소자의 파괴 메카니즘을 알아보도록 하였다. 이로부터 전기적, 기계적 열화가 소자의 동작에 미치는 영향에 대해서 알아 보았다.

1. 서 론

압전특성을 이용하여 부저, 압전 트랜스포머, 이그나이터, 액츄에이터등 수많은 소자가 연구되고 있다. 이중 압전재료를 이용한 actuator는 현재 많이 사용되고 있는 자석을 이용한 actuating 방식과 비교해서 빠른 응답성, 정확한 위치제어, 큰 발생력 등의 장점이 있어 지속적인 발전이 있을것으로 기대되는 분야이다. 이를 위해서 높은 Curie temperature, 높은 압전상수 d_{33} , 높은 전기기계결합계수 (Kp)를 가지는 물질을 개발하고자 하는 연구가 끊임없이 진행되고 있으며, PZN-PT [1], PMN-PT[2] 등의 물질에서 우수한 특성이 관찰되고 있다. 현재까지 개발된 재료중 PMN-PZT는 위에서 언급된 사항들을 만족시켜주는 재료로서 적층형 세라믹 액츄에이터 (Multilayer Ceramic Actuator)를 제작함에 있어서 가장 적절하다고 판단되는 물질중의 하나이다. 하지만 가혹한 사용조건하에서 장시간 사용하다 보면, 소자의 전기적, 기계적인 열화 및 이에 따른 소자의 파괴 현상이 수반되게 된다. 따라서, 소자의 열화특성 및 파괴 메카니즘을 규명하는 것이, 높은 신뢰성을 지니는 소자를 제작하게 할 수 있게 한다고 사료된다. 따라서 본연구에서는 이 PMN-PZT를 이용한 적층형 actuator를 제작한후 소자를 열화시켜 그 전기적, 기계적 특성의 변화를 살펴 보고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험방법

$0.2(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3) - 0.8(\text{PbZr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525}\text{O}_3)$ (PMN-PZT) 파우더를 제작하기 위해서 순도가 99.9% 이상인 PbO, MnO₂, Nb₂O₅, TiO₂, ZrO₂ 분말을 사용하였으며, Pyrochlore 상을 억제하기 위하여 columbite법을 사용하였다. 준비된 파우더로부터 슬러

리(slurry)를 제작하여 tape casting 방법으로 100 μm 두께의 sheet를 제작한 후, screen printing 기법으로 전극을 patterning 하였다. 전극재로서는 Ag₇₀-Pd₃₀을 사용하였다. 이후 lamination과 cutting의 순서로 5 x 5 x 5 mm³ 크기의 소자를 제작하였다. Cutting된 소자를 1100℃의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

2.1 측정방법

제작된 소자의 결정분석을 위해서 X-ray diffractometer를 사용하였으며, lattice-parameter를 계산하기 위하여 Nelson-Railey 함수를 이용하였으며, 최소사승법으로 fitting 하였다. 시편의 변위량을 정확하게 측정하기 위해서 Laser vibrometer를 이용하여 측정하였다. P-E hysteresis loop를 측정하기 위해 Sawyer-Tower를 이용하였다. 2 kV/mm 전계의 triangular wave를 시편에 인가하여 시편에 열화가 발생하도록 유도하였으며, 이때의 주파수는 60 Hz를 사용하였다. 이후 파괴된 시편의 파단면을 SEM (Scanning Electron Microscopy)를 통해서 표면을 분석하였습니다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 제작된 PMN-PZT 적층형 세라믹 액츄에이터의 X 선 회절 패턴을 보여주고 있다. 그림 1에 보이는 바와 같이 (00l), (h00)로부터 $0.2(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3) - 0.8(\text{PbZr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525}\text{O}_3)$ 적층형 세라믹 액츄에이터는 상온에서 Tetragonal structure를 가지고 있음을 알수 있었다. 위의 XRD 결과로부터 Nelson-Railey 함수를 이용하여 lattice parameter c, a를 계산하여 이를 표 1에 나타내었다. 이표로부터 c/a를 계산해본 결과 cubic구조에 가까운 tetragonal 구조임을 알수 있었다.

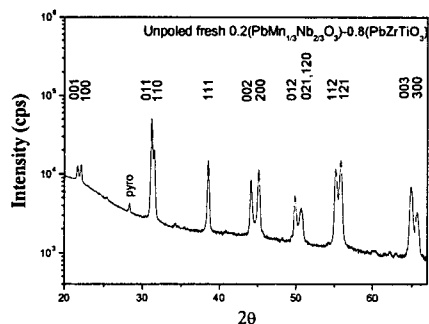


그림 1. 제작된 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbZr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525}\text{O}_3$ 적층형 세라믹 액츄에이터의 X 선 회절 패턴.

그림 2에서 보는 바와 같이 poling이 된 시료는 poling이 안된 시료에 비해서 (001) 방향으로 보다 큰 intensity를 가지고 있음을 관찰하였다. 이것은 액츄에이터를 <001> 방향으로 poling함에 따라서 많은 dipole들이 전계와 같은 방향으로 배열하기 때문에 intensity가 증가한다고 생각할 수 있다. 또한 poling된 재료를 aging 시킴에 따라서 (001)와 (100)의 intensity가 비슷하게 되어 unpoled 시킨 재료의 경우와 비슷하게 됨을 알 수 있었다. 이로부터 poling된 시편이 aged됨에 따라서, poling이 감소하여 unpoled된 시편과 같은 경향을 갖게 됨을 알 수 있었다.

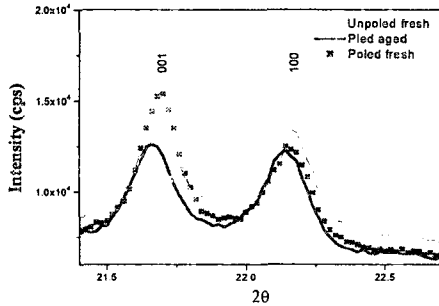


그림 2. (001)와 (100) miller index of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $PbZr_{0.475}Ti_{0.525}O_3$ 적층형 세라믹 액츄에이터

표 1. Lattice parameter c, a of $0.2(PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)$ - $0.8(PbZr_{0.475}Ti_{0.525}O_3)$ 적층형 세라믹 액츄에이터

	Unpoled fresh	Poled fresh	poled aged
c	4.377	4.385	4.377
a	4.334	4.352	4.347
c/a	1.009	1.007	1.007

그림 3은 Sawyer-Tower에 의해서 측정된 P-E hysteresis loops를 보여주고 있다. 60 Hz의 2kV/mm의 전계를 적층형 액츄에이터 시편에 인가하여 cycle수에 따른 액츄에이터의 열화정도를 측정하고자 하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 8.7×10^7 cycles 이후에 액츄에이터는 약간 변형된 loop를 보여주고 있으나, Pr, Ps Ec 등의 값이 크게 변화되지는 않았음을 알 수 있다.

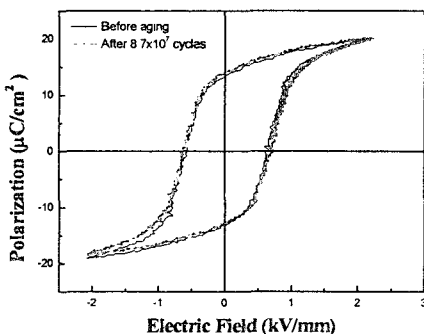


그림 3은 Sawyer Tower에 의해 측정된 $0.2(PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)$ - $0.8(PbZr_{0.475}Ti_{0.525}O_3)$ 적층형 세라믹 액츄에이터의 P E hysteresis loops.

그림 4는 60 Hz의 삼각파 형태의 전계를 인가함에 따라서 적층형 세라믹 액츄에이터에서 발생하는 온도를 측정 한 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 인가 전계의 크기에 따라서 PMN-PZT 액츄에이터에서 발생하는 열이 점점 증가함을 볼 수 있다. 인가 전계에 따라서 편차가 있지만 전계를 인가 후 대략 150 초가 지난 이후에 포화되기 시작하였으며, 포화가 될 때까지 걸린 시간은 0.3 kV/mm를 제외하면, 인가 전계가 증가함에 따라서 온도의 증가가 포화되는 시간은 변하지 않음이 관찰되었다. 시편의 크기에 따른 발열 면적 및 전극재료에 따라서 다른 값을 보이겠지만, 50층으로 구성된 $5 \times 5 \times 5$ mm³ 크기의 액츄에이터의 경우 2 kV/mm 전계를 가했을 때 PMN-PZT 액츄에이터의 온도가 170 °C까지 증가함을 알 수 있었다.

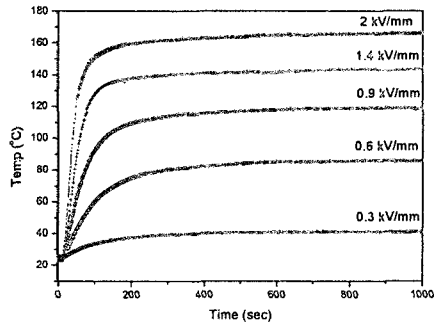


그림 4 인가전계에 따른 $0.2(PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)$ - $0.8(PbZr_{0.475}Ti_{0.525}O_3)$ 적층형 세라믹 액츄에이터의 온도 상승 곡선

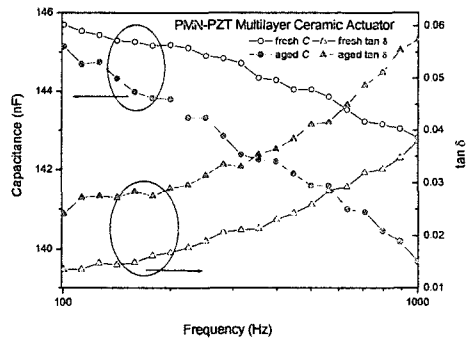


그림 5 $0.2(PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)$ - $0.8(PbZr_{0.475}Ti_{0.525}O_3)$ 적층형 세라믹 액츄에이터의 주파수 증가에 따른 capacitance와 tanδ 변화 곡선 ○와 △는 fresh한 액츄에이터의 capacitance와 tanδ이고, ●와 ▲는 열화된 액츄에이터의 capacitance와 tanδ이다.

그림 5는 60 Hz, 2 kV/mm의 삼각파형 전계를 인가함에 따라서 열화가 발생하여 파괴된 시편의 열화 전과 후의 커패시턴스와 유전손실의 주파수에 따른 변화를 나타낸 그래프이다. 측정은 HP 4194를 이용하여 실온에서 이루어졌으며, 측정은 100 Hz에서 1 KHz까지 측정되었다. 그림 5에서 보는 바와 같이 주파수가 증가함에 따라서 열화되지 않은 시편과 열화된 시편에서 커패시턴스가 감소함을 알 수 있다. 또한 유전손실은 커패시턴스와 반대로 주파수에 따라서 점점 증가함을 알 수 있다. 열화가 된 이후에 커패시턴스가 오히려 열화전과 비교해서 감소됨을 알 수 있다. 이는 액츄에이터를 열화시키기 위하여 고전계의 삼각파형 전계를 인가하였음에도

불구하고, 전극 내부에서 어떤 migration 등의 현상이 나타나지 않았다고 사료된다.

그림 6은 주파수의 변화에 따른 actuator의 임피던스와 위상의 변화를 나타낸 그래프이다. poling이 된 piezoelectric 물질은 임피던스를 측정하게 되면 resonance와 antiresonance가 발생하게 된다. 이 resonance와 antiresonance 주파수가 벌어진 정도에 따라서 piezoelectric 특성을 평가할수 있다. poling이 된 액츄에이터에 1.8 kV/mm전계의 unipolar AC 바이어스를 인가하여 액츄에이터를 열화시켜 열화 전과 후의 임피던스 변화를 살펴보고자 하였다. 그림 a)는 열화되기전 액츄에이터의 임피던스와 angle로서 resonance와 antiresonance를 선명하게 관찰할수 있다. 하지만 unipolar 바이어스를 1.18×10^9 cycle을 인가한 다음 측정된 결과를 그림 5의 b)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 resonance와 antiresonance를 구별하기 어려움이 있었다. 이로부터 열화가 진행됨에 따라서 임피던스와 위상에 어떤 변화가 일어나는지를 알수 있었다.

그림 6 $0.2(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3) - 0.8(\text{PbZr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525}\text{O}_3)$ 적층형 세라믹 액츄에이터의 주파수 변화에 따른 Impedance와 angle의 변화 곡선 ○는 액츄에이터의 impedance를 나타내고, solid 선은 액츄에이터의 angle을 나타낸다. 그림 a)는 열화되기 전, 그림 b)는 열화된 후의 impedance와 angle을 보여주고 있다.

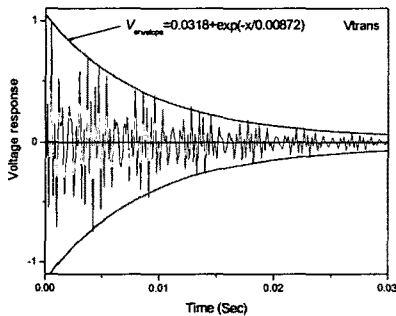


그림 7. 주파수에 따른 공진특성 그래프로부터 구한 $0.2(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3) - 0.8(\text{PbZr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525}\text{O}_3)$ 적층형 세라믹 액츄에이터의 FFT(Fast Fourier Transformation) 특성곡선

그림 7은 그림 6에서 보인 주파수에 따른 소자의 공진 특성 그래프로부터 FFT Simulation을 통해서 구현한 액츄에이터의 Dynamic response를 보여주고 있다. 시간이 대략 30 mm sec 정도까지 변화되는 특성곡선을 보여주고 있다. 처음 입력 signal을 normalize하여 나타내었다. 위의 FFT simulation으로부터 구현된 감쇄 곡선을 fitting 하였는데, 그 결과가 exponential 함수를 따름을 알수 있었고, 그 함수의 relation time constant, τ 가 0.00872가 됨을 알았다.

그림 8는 60 Hz, 2 kV/mm의 삼각파형 전계를 인가함에 따라서 열화가 발생하여 파괴된 시편의 표면을 보여주고 있다. 강한 전계를 인가함에 따라서 장방향 d33 모드에 의한 변위가 발생하게 되고 이 주기적으로 발생하는 변위에 의해서 기계적인 피로가 발생하여 crack이 발생된 것으로 사료된다. 이렇게 발생된 crack은 grain boundary에 상관없이 발생하여 진행되었고, 이 기계적인 파괴가 궁극적으로 PMN-PZT 액츄에이터소자의 파

괴를 야기 한 것으로 사료된다.

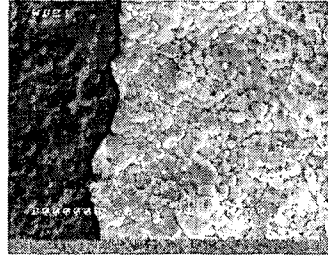


그림 8. $0.2(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3) - 0.8(\text{PbZr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525}\text{O}_3)$ 적층형 세라믹 액츄에이터 파단면의 SEM (Scanning Electron Microscopy) 사진

4. 결론

60 Hz, 2 kV/mm 삼각파의 전계를 $0.2(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3) - 0.8(\text{PbZr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525}\text{O}_3)$ 적층형 세라믹 액츄에이터에 인가하여 열화특성을 파악하였다. X선분석으로부터 열화에 따른 격자상수의 변화는 거의 없음을 확인하였으며, P-E hysteresis 루프를 측정하여 전기적인 열화 현상을 관찰하였으며, 파괴된 시편의 SEM사진으로부터 기계적인 크랙의 성장을 볼수 있었다. 그로부터 파괴의 진행 방향이 활성 영역인 전극부근과 비활성 영역사이에서 크랙이 성장함을 알수 있었다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부의 21st 세기 frontier R&D 프로그램인 Center for Advanced Materials Processing (CAMP)의 지원에 의해서 이루어 졌습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] A. Halliyal, A. Safari, "Synthesis and properties of lead zinc niobate: $\text{Pb}(\text{Zb}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}3$ based relaxor ferroelectrics", *Ferroelectrics*, 158권, p. 295, 1994.
- [2] Yiping Guo, Haosu Luo, Kepi Chen, Xiaozhu Zhang, Zhiwen Yin, "Effect of composition and poling field on the properties and ferroelectric phase-stability of $\text{Pb}(\text{Mg}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}3$ - $\text{PbTiO}3$ crystals", *J. Appl. Phys.*, Vol 92, p. 6134, 2002.