

PMN-PNN-PZT 세라믹스의 구조 및 유전특성

이종덕*, 박상만*, 박기엽**

서남대학교 전기전자공학과, 부산정보대학 전기전자계열

Structure and Dielectric Properties of PMN-PNN-PZT ceramics

Jong-Deok Lee*, Sang-Man Park*, Gi-Yup Park**

* Dept. of Electrical and Electronics, Seonam University.

** Group dept. of Electrical and Electronics, Pusan College of Information Technology

Abstract

In this study, the structural, dielectric and piezoelectric properties of $xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - (0.5-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0.5Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ceramics were investigated with the substitution of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. The results showed that the substitution of the $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ was effective in increasing the dielectric constant and electromechanical coupling factor (K_p). The dielectric constant, dielectric loss and K_p showed the highest values of 4293, 2.4%, 0.59 relatively, when the substitution of amount of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ was 5 mol%.

Key Words : Dielectric constant, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, PMN-PNN-PZT, Electromechanical coupling factor

1. 서론

$Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ (PZT)이성분계 세라믹스는 전기기계결합계수가 매우 우수한 압전체로서 많은 각광을 받아왔다^[1]. 또한, Pb-based relaxor 강유전체를 PZT고용체와 혼합하면 유전 및 압전특성이 크게 향상되어 현재 많은 연구가 진행되고 있으며, 적층캐패시터나 전기기계 변환시스템 즉, 액츄에이터나 센서 등에 많이 응용되고 있다^[2].

$PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ (PNN-PT-PZ) 세라믹은 전형적인 soft 압전재료로서 탁월한 압전특성을 가진다^[3]. Luff등은^[4] 조성에 따른 압전특성을 조사한 결과 0.5PNN-0.35PT-0.15PZ조성에서 압전특성이 가장 우수하다고 보고 하였다.

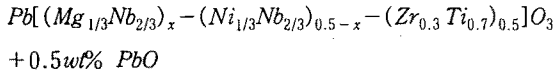
또한, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN)은 전형적인 relaxor 강유전물질로서 PZT 압전세라믹스와 고용시키면

높은 유전율, 낮은 유전손실과 높은 압전특성을 나타낸다. 그러나 높은 소결온도와 소결시 PbO의 증발이 문제가 되어 유전, 압전특성을 저해하는 이차상(pyrochlore phase)이 발생한다^[5]. 따라서 PbO의 손실을 줄이기 위해 낮은 소결온도나 PbO를 과잉으로 첨가하여 하소나 소결동안 PbO의 손실을 줄이고, Pb와 산소 공공의 농도를 줄여 유전 및 압전특성을 개선할 수 있다.

본 논문에서는 높은 압전성을 가지는 0.5PNN-0.15PZ-0.35PT(0.5PNN-0.5PZT) 3성분계 세라믹스를 기본조성으로 PbO의 양을 5wt% 과잉으로 첨가하였다. 그리고 $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 의 치환효과를 알기 위해 PZT의 몰비를 고정시키고 $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 에 $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 을 0에서 20 mol% 까지 치환시켜으며, 상대적으로 낮은 소결온도에서 보통소성법으로 시편을 제조하여 유전 및 압전특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 다음의 조성식으로 보통소성법으로 시편을 제조하였다.



여기서 $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ 이다.

$MgNbO_6$, $NiNbO_6$ 는 MgO , Nb_2O_5 , NiO 를 혼합하여 각각 $1100^\circ C$ 4시간과 $1000^\circ C$ 3시간 동안 하소하였다. $MgNb_2O_6$, $NiNb_2O_6$, PbO , TiO_2 , ZrO_2 에 $0.5wt\%$ 의 PbO 를 첨가하고, $MgNb_2O_6$ 를 $mol\%$ 별로 평량하여 $850[^\circ C]$ 에서 3시간 동안 하소를 하였다. 재하소 후 $3[wt\%]$ PVA 바인더를 첨가하여 $\phi 13mm$ mold에 파우더를 넣은 후, $1.2[ton/cm^2]$ 의 압력을 가하여 디스크형 시편을 제작하였다.

소결은 알루미늄 도가니내에 $PbZrO_3$ 파우더로 분위기를 만든 후 $600[^\circ C]$ 에서 2시간 유지 후, $1100[^\circ C]$ 까지 상승시켜 3시간동안 유지시켰으며 이후 자연냉각 하였다. 소결된 시편은 $0.5[mm]$ 의 두께로 정밀하게 연마한 후, 상온 실버페이스트로 전극을 도포하고 $100[^\circ C]$ 에서 $30[min]$ 동안 열처리하였다. 분극은 실리콘유 내에서 $110^\circ C$ 온도에서 $2kV/mm$ 의 전계를 15분동안 가한 후 상온까지 온도를 내린 후 전계를 제거하였다. 분극 후, 압전세라믹에 존재하는 공간전하에 대한 영향을 없애기 위해 상온에서 24시간동안 aging 처리한 후 유전 및 압전상수를 측정하였다.

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 치환량에 따른 결정구조를 조사하기 위하여 X선 회절기(Rigaku, 40kV, 30mA)로 CuK α 선을 사용하여 회절각 $20^\circ - 70^\circ$ 사이에서 측정하였다. 정전용량 및 공진·반공진주파수는 Impedance Analyzer (HP 4192A)로 측정하였으며, 전기기계 결합계수(K_p)는 EMAS 6100^[6]에 의하여 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 치환량에 대한 X-ray 회절분석으로 전형적인 페로브스카이트 구조를 보이며, 이차상이 전혀 없는 것으로 보아 완전 고용된 것을 알 수 있다.

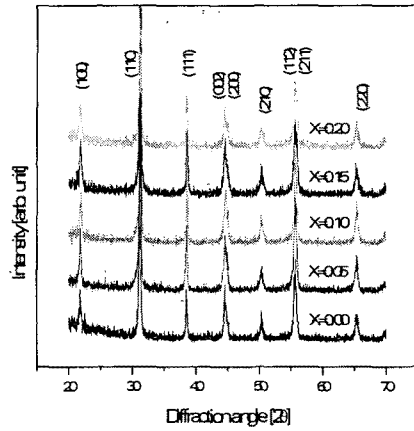


그림 1. $xPMN-(0.5-x)PNN-0.5PZT$ 계의 X-선 회절모양

그림 2와 3은 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 치환량에 대한 수축률과 시편표면의 SEM사진을 나타내었다. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 치환량이 5mol% 일 때 시편의 수축율이 가장 크게 나타났다. 또한, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 을 치환한 모든 시편의 그레인 크기가 증가하였으며 5mol% 치환한 시편이 가장 조밀한 것으로 보아 소결이 가장 양호한 것으로 생각할 수 있다.

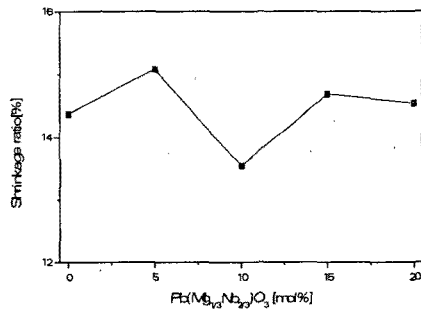
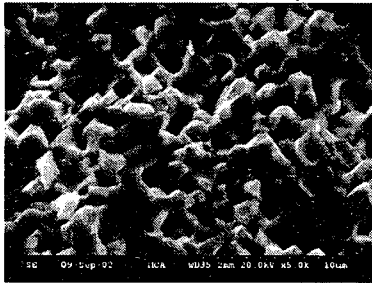
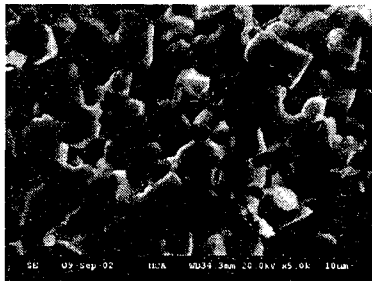


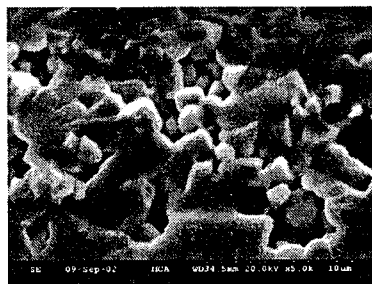
그림 2. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 치환량에 따른 수축율의 변화



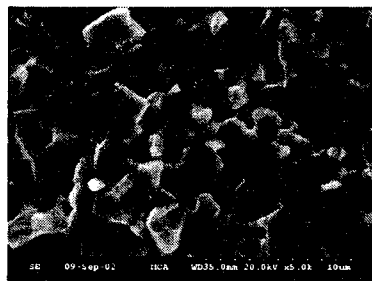
(a) $x=0.0$



(b) $x=0.05$



(c) $x=0.1$



(d) $x=0.15$

그림 3. $xPMN-(0.5-x)PNN-0.5PZT$ 계의 미세구조(SEM)

그림 4, 5는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 치환량에 따라 1kHz에서 측정된 시편의 유전율 및 유전손실을 나타내었다. 대체적으로 높은 유전율과 낮은 유전손실을 보인다. 5mol%에서 유전상수가 4293으로 가장 높은 값을 보였으며, 5mol% 이상 치환시 유전율이 급격히 저하하였다. 이는 PMN첨가시 그래인의 성장으로 입계의 부피분율이 줄어들고 유전상수도 증가한다. 그러나 입자성장시 PbO손실 및 소결밀도의 저하 등이 발생하기 5mol% 이상이 치환된 경우 유전율이 저하한 것으로 사료된다.

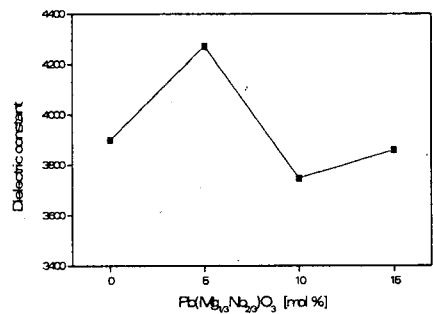


그림 4. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 치환량에 따른 유전상수

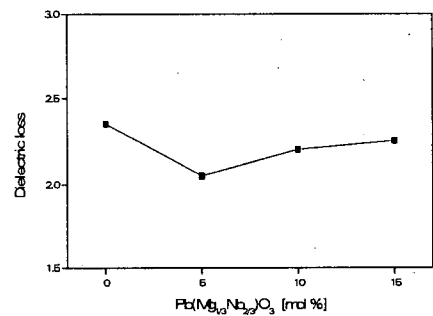


그림 5. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 치환량에 따른 유전손실

그림 6은 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 치환량에 따른 전기기계결합계수를 나타내었다. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 5mol% 치환시 전기기계결합계수(K_p)가 0.59로 최대값을 나타내었고 그 이상 치환시 크게 저하하였다. 이는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 치환시 결정의 성장으로 결합계수가 증가하였으나 결합계수의 저하는 유전율의 저하와 같은 맥락으로 감소하는 것으로 사료된다.

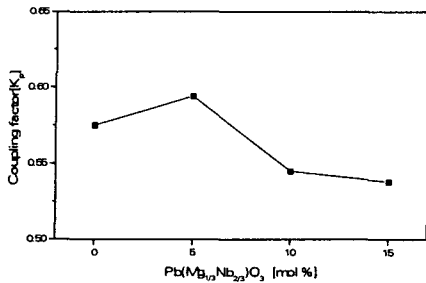


그림 6. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 치환량에 따른 전기기계결합계수 (K_p)

4. 결론

4성분계 $xPMN-(0.5-x)PNN-0.5PZT$ 세라믹스에 PbO 를 5 wt% 과잉 첨가하여 보통소성법으로 $1100^\circ C$ 에서 3시간동안 유지시켜 시편을 제조하여 유전 및 압전특성을 조사하였다. 모든 조성에서 이차상이 없는 완전 고용된 페로브스카이트 구조를 나타내었으며, PMN의 치환으로 상의 변화는 나타나지 않았다. 또한 전반적으로 큰 유전상수와 낮은 유전손실을 보였으며, PMN의 치환량이 5mol% 일 때 유전상수 4293 유전손실 2.4%, 전기기계결합계수(K_p) 0.59로 유전 및 압전특성이 가장 우수하였다.

참고 문헌

[1] B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, New York, pp. 7-21, 1971.

[2] He, L. Gao, M. Li, Zhu, W and Yan, Z. "Effect of Cr_2O_3 addition on the piezoelectric properties and microstructure of $PbZr_xTi_y(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x-y}O_3$ ceramics". J. of the European Ceramic Society, Vol. 21, pp. 703-709, 2001.

[3] M. Kondo, M. Hida, M. Tsukada, K. Kurihara and N. Kamehara. " Piezoelectric Properties of $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ Ceramics". Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, pp.

6043-6045, 1997.

[4] D. Luff, R. Lane, K. R. Brown and H. J. Marshallsay, Trans. J. Br. Ceram. Soc. Vol. 73, pp. 251, 1974.

[5] S. Zahi, R. Bouaziz, N. Abdessalem and A. Boutarfaia. "Dielectric and piezoelectric properties of $PbZrO_3-PbTiO_3-Pb(Ni_{1/3},Sb_{2/3})O_3$ ferroelectric system". Ceramics Inte. Vol. 29, pp. 35-39, 2003.

[6] EMAS-6100. 日本電子材料工業會, 1997.