

Ni, Mn가 첨가된 PMN-PSS-PZT세라믹스의 압전 특성에 관한 연구

신혜경, 유성근, 배선기
인천대학교

A Study on Piezoelectric Properties of PMN-PSS-PZT ceramics with Ni, Mn

Hyea-Kyoung Shin, Sung-Gone You, Seon-Gi Bae
Incheon Uni.

Abstract - This study was to measure the minuteness structure, piezoelectric properties of $(0.3-x)\text{PMN}-x\text{PSS}-0.7\text{PZT}+0.5[\text{wt}\%]\text{NiO}+0.5[\text{wt}\%]\text{MnO}_2$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) ceramics according to sintering temperature and PSS[mol%] after manufacturing the specimens with a general method. the results of this study were gotten such as follows. The crystal structure of ceramic has the rhombohedral structure in XRD. It appeared that addition of Ni, Mn additive was helpful to the formation of stable structure. The electromechanical coupling coefficient(kp) showed good properties in the whole, showed its maximum value 25.94[%] in specimens sintered at 1100[°C], $x=0.25\text{mol}$. The mechanical quality coefficient(Qm) showed its maximum value 272.42 in specimens sintered at 1150[°C], $x=0.05\text{mol}$. and was decreased by increasing PSS[mol%]. The temperature coefficient of the resonant frequency(TCFr) showed stable properties in all sintering temperature with $x=0.05\text{mol}$. Especially good stability of 0.0054[%/°C] showed in specimens sintered at 1100°C, $x=0.05\text{mol}$

1. 서 론

BaTiO₃세라믹스에서 압전성이 발견된 이래 다수의 페로브스카이트계의 압전성에 관한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 압전특성을 이용한 여러 소자들이 실용화되거나 실용화에 많이 근접해 있으며, 대표적인 분야로는 압전특성을 이용한 전압변환장치인 압전 트랜스를 들 수 있다. 여기서 압전특성이란 결정질 재료가 기계적 장력, 응력, 또는 압력을 받아 비틀림(strain)이 생기면 결정질 재료 내에 전압을 발생시키는 현상을 말한다. 전압변환장치로서 종래의 권선트랜스에 비해 압전트랜스는 고효율이며 소형·경량화가 가능하고 구조가 간단하다는 장점을 가지고 있다.[1]

본 연구에서는 내온용 트랜스로 적합한 시료를 선별하여 실용소자의 기초 자료로 삼고자 한다. 압전트랜스는 권선형트랜스에 비하여 높은 승압비를 갖고 있으며 손실이 거의 없다. 최근에는 정보통신산업(IT)에 필요성이 날로 커지고 있으며, 특히 이동용 단말기, 휴대용 캠코더, 노트북PC 등에 사용되는 광원부에도 압전트랜스가 유용하리라 판단된다.

Takshashi 등에 의해 처음 보고된 PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 3성분계는 적당한 전기기계 결합계수(kp) 및 매우 높은 기계적 품질계수를 갖고 있다.[2] 또한 T. Ogawa 등은 PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Sb_{1/3}

Sn_{2/3})O₃ 3성분계가 우수한 초전계수특성을 가지고 있음을 보고하였다. [3],[4]

따라선 본 연구에서는 유전 및 압전 특성이 높은 PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 시편에 일정량의 MnO₂, NiO를 첨가시킨 후, Pb(Sb_{1/3}Sn_{2/3})O₃의 고용량에 변화를 주어 그에 대한 압전특성 및 주파수 안정성을 분석하여 압전 트랜스용 조성으로서의 응용가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

본 연구는 고순도의 시료를 산화물 혼합법으로 합성하여 유전 및 압전 특성이 우수한 $(0.3-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-XPb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3\text{-0.7Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{+0.5[wt}\%]\text{NiO}+0.5[\text{wt}\%]\text{MnO}_2$ 계를 기본 조성으로 하여 PSS 고용량을 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25[mol]로 변화시켜 일반 소성법으로 시편을 제조하였다. 전자 천평을 사용하여 $(0.3-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-XPb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3\text{-0.7Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (X=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25)의 조성식에 따라 평량한 후 불밀에서 아세톤을 분산매로 하여 24시간 동안 140rpm으로 혼합 분쇄하였다. 이 시료를 100[°C]로 유지된 오븐 속에 12시간 동안 건조하였다. 건조가 완료된 시편은 알루미늄 유발로 분쇄한 후 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 850[°C]로 2시간 동안 1차 하소하였다. 1차 하소가 끝난 시료를 재분쇄한 후 200mesh로 sieving하여 입도를 균일하게 한 다음 시료를 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 850[°C]로 2시간 동안 2차하소를 하였다. 2차하소가 끝난 시료를 유발로 재분쇄하여 200mesh로 sieving하여 입도를 균일하게 한 후 바인더로 PVA용액을 2[wt%] 혼합한 다음 원통형 금형(φ12mm)에 1.5[g]씩 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형한 후 3중 도가니 구조를 사용하여

1000, 1050, 1100, 1150[°C]에서 2시간 동안 소결하였다. 이때 전기로의 온도상승률은 시간당 300[°C]로 하였다. 소결이 끝난 시편은 사포(#320, #600, #1500)로 연마한 후 polishing bed에 연마용 Al₂O₃분말(0.05μm)을 넣고 마무리 연마를 하여 시편 두께를 1.0[mm]이내가 되게 하였다. 연마가 끝난 시편을 초음파 세척기로 세척하여 건조한 후 시편의 양면에 실크린 법으로 실버페이스트를 균일하게 도포하여 전기로

에서 500[°C]로 20분간 열처리하여 은전극을 프린팅하였다. 전극이 형성된 시편은 120[°C]의 실리콘 유에 담그고 DC 30[KV/mm]의 전압을 40분간 인가하여 분극시킨 후 압전특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정구조의 관찰

표 3-1은 소결온도 1150[°C]에서 PSS 고용량 변화에 따른 X선 회절분석 결과 얻어진 격자상수와 결정구조이며, 그림 3-1은 소결온도 1150[°C]에서 PSS 고용량 변화에 따른 조성의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 시편들이 전반적으로 약간의 능면체정계 가까운 정방정계 구조를 가지고 있어 조성변태 상정계 조성의 특성을 가지는 시편이 제작되었음을 알 수 있으며 (110), (111), (200), (102), (211)면에 대응하는 회절피크가 나타나고 있어 강유전체로써 비교적 소결이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 (100)와 (110)사이의 peak가 나타났다. 이와 같은 결과는 첨가제의 영향으로 나타난 pyrochlore상 및 미반응 물질이라고 판단되며 PMN, PSS와 PZT의 중간 생성물에 기인된 것으로 보여진다.

표 3-1. PSS 고용량 변화에 따른 시편 조성의 결정구조(at 1150[°C])

NO.	X [mol]	Lattice Constant		Cell Volume [Å ³]	Crystal Structure	비고
		a[Å]	a[Å]			
1	0.05	5.439764	89.8662	160.9669	Rombo	
2	0.10	5.390972	89.99953	157.6756	Rombo	
3	0.15	5.384261	89.66724	156.0833	Rombo	
4	0.20	5.397872	90.01138	157.2779	Rombo	
5	0.25	5.416408	89.96986	158.9036	Rombo	

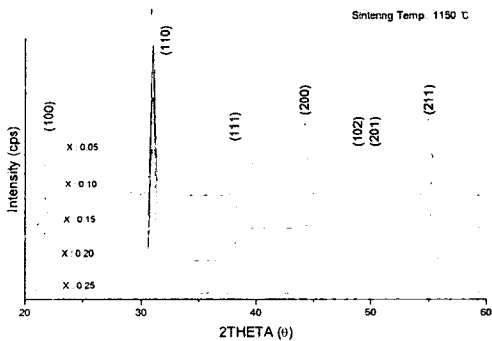


그림 3-1. PSS 고용량 변화에 따른 시편의 XRD pattern (at 1150[°C])

3.2 압전 특성 고찰

3.2.1 전기기계 결합계수

그림 3-2과 그림 3-3은 PSS 고용량 변화에 따른 시편

의 전기기계 결합 계수(kp)와 기계적 품질계수(Qm)를 나타낸 것이다. 이는 PSS 고용량이 0.15mol 까지 증가함에 따른 소결성의 향상으로 치밀도가 증가함에 따라 kp와 Qm이 증가하는 것으로 보인다. 그리고 소결온도에 따라 약간의 차이는 있지만 PSS 고용량을 0.15mol 이상으로 증가시키면 kp와 Qm의 감소를 보이고 있다. 이것은, 0.15mol 이상 과량 첨가된 조성은 완전한 고용체의 형성이 어려워 시편 내부에 2차상의 물질로써 산소 음이온의 공격자점을 갖는 pyrochlore상이 형성된 것으로 사료된다. 이는 시편 소결시 PbO의 휘발에 기인한 산소 이온의 결핍과 PbO의 강한 공유결합에 의해 산소 팔면체의 페로브스카이트 구조보다도 배위하는 산소의 수가 적은 pyrochlore상의 구조가 안정하기 때문이다.

그림 3-4~그림 3-7은 PSS 고용량에 따른 시편의 공진 주파수 온도 계수(TCFr)를 나타낸 것이다. 압전 특성을 열화시키는 온도, 습도, 기계적 응력 등의 여러 환경 요인 중에서 온도에 대한 안정성이 특히 중요시 된다.

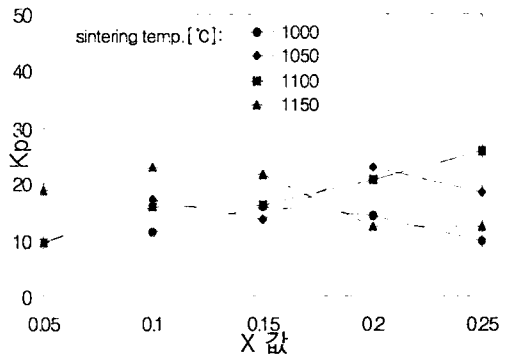


그림 3-2. PSS 고용량 변화에 따른 시편의 전기기계 결합 계수(kp)

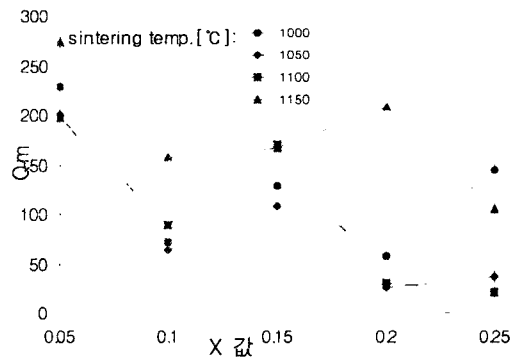


그림 3-3. PSS 고용량 변화에 따른 시편의 기계적 품질계수(Qm)

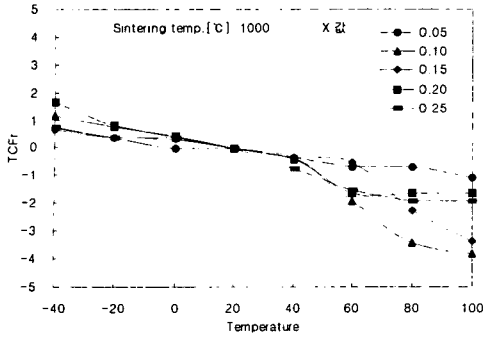


그림 3-4. PSS 고용량 변화에 따른 공진 주파수의 온도계수(at1000°C)

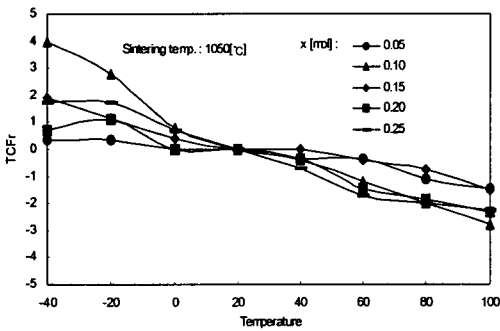


그림 3-5. PSS 고용량 변화에 따른 시편의 공진 주파수 온도계수(at 1050°C)

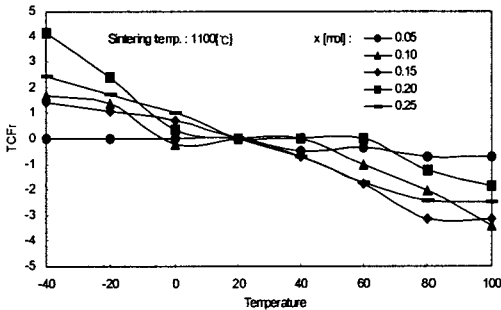


그림 3-6. PSS 고용량에 따른 시편의 공진 주파수 온도계수(at 1100°C)

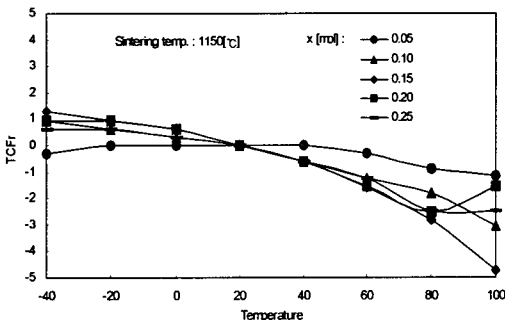


그림 3-7. PSS 고용량에 따른 시편의 공진 주파수 온도계수 (at 1150°C)

공진 주파수의 온도계수는 필터로 사용할 경우 주파수 대역의 온도 특성을 나타낸다. 전 소결온도에서 PSS 고용량이 0.05mol 일 때 공진 주파수의 온도계수는 가장 안정한 특성을 나타내었다. 이는 pyrochlore상 및 미반응 물질 등이 감소하여 균질한 결정립 내부를 형성함에 따른 자발분극의 안정성에 기인하는 것으로 사료된다. 특히 1100[°C], x=0.05mol조성 0.25PMN-0.05PSS-0.7PZT인 세라믹스의 경우 -40[°C]~100[°C]의 온도 범위에서 공진주파수의 온도 계수가 0.0054[%/°C]로 공진 주파수의 온도 안정성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 (0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT+0.5wt%NiO+0.5wt%MnO₂ (x=0.05,0.10,0.15,0.20,0.25)계 시편을 PSS 고용량에 따른 미세구조와 압전특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 결정구조 분석에서 결정구조는 Ni, Mn의 첨가가 안정적인 구조 형성에 영향을 미치는 것으로 나타났다.
2. 전기기계 결합계수는 대체적으로 양호한 특성을 나타냈으며 x=0.25mol, 1100[°C]로 소결한 시편에서 25.94[%]의 최대값을 나타내었다. 기계적 품질계수는 x=0.05mol, 1150[°C]로 소결한 세라믹스에서 최대값 272.42을 가지며, PSS 고용량의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.
3. 온도 변화에 따른 공진주파수의 온도계수는 x=0.05mol의 모든 소결온도에서 가장 안정한 특성을 보였다. 특히 x=0.05mol, 1100[°C]로 소결한 시편에서 0.0054[%/°C]의 우수한 안정성을 나타내었다.

[참 고 문 헌]

- [1]. 소형중, 안형근, 한득영, "압전 변압기의 기초이론", 전기전자재료학회지, 제5권, 제12호, pp.1-6, 1999.
- [2]. M. Takahashi, N. Tsubochi and M. Yonezawa, T. Ohno and T. Akashi, NEC. Res. and Develop. Japan, Vol. 35, p57, 1978
- [3]. T. Ogawa, Y Iita and M. Toyoda, "Pyroelectric Characteristics of Lead Tinate Zirconate Family Ceramics",Trans. IEEE of Japan., Vol.97, pp. 547~554, 1981.
- [4]. 이성갑, 배선기, 이영희, "PSS-PT PZ 적외선 센서의 초전계수 향상에 관한 연구", 대한전기 학회논문지, Vol41, pp.652~660, 1992
- [5]. G. Slomenski(1960), "Ferroelectrics with Diff use Phase Transition," Sov. Phys. Solid State, Vol.1, p.1429, 1966
- [6]. 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.