

미소변위 제어용 전왜세라믹스의 특성에 관한 연구

A Study on the Characteristics of Electrostrictive Ceramics for
Micro Displacement Control

윤광희* · 윤석진* · 홍재일* · 유주현* · 박창엽*

(Kwang-Hee Yun · Seok-Jin Yoon · Jae-Il Hong · Ju-Hyun Yoo · Chang-Yub Park)

요 약

미소변위소자에 적합한 전왜세라믹스를 제조하기 위하여 $0.85\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.10\text{BaTiO}_3-0.05\text{PbTiO}_3$ 조성으로 $\text{Mg}(\text{mol}\%)$ 를 변화시키면서 시편을 제조하고 구조적, 유전적, 전기적 특성 및 온도 안정성을 관찰하였다. 큐리온도는 $\text{Mg}(\text{mol}\%)$ 가 증가함에 따라 감소하였고 $\text{Mg}(\text{mol}\%)$ 가 0.15일 때 유전상수가 가장 높았으며 완만도는 -3.9 , 산만도 ΔT_c 는 21로 가장 컸다. 전계에 따른 유전상수는 감소하였고 $\text{Mg}(\text{mol}\%)$ 가 증가할수록 압전정수 d_{31} 은 감소하였으나 0.05, 0.10, 0.15일 때는 거의 일정하였다. $\text{Mg}(\text{mol}\%)$ 가 0.15까지 증가함에 따라 전왜정수 Q_{31} 은 감소하였고 그 이상에서는 $\text{Mg}(\text{mol}\%)$ 가 1/3일때 가장 컸으며, ES-1시편에서의 AC 60(Hz), 11(kV/cm) 전계 (electric field)에 의한 왜형을 253×10^{-6} 을 나타냈다.

ABSTRACT

To fabricate electrostrictive ceramics for micropositioner, ceramics in $0.85\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.10\text{BaTiO}_3-0.05\text{PbTiO}_3$ system were fabricated with the variation of $\text{Mg}(\text{mol}\%)$, and structural, dielectric, electric characteristics and temperature stabilities were investigated.

As $\text{Mg}(\text{mol}\%)$ was increased, curie temperature was decreased. At 0.15mol% of Mg, dielectric constant was maximum and the broadness of dielectric maximum was -3.9 and the frequency dependence of diffuseness was 21.

Dielectric constant was decreased according to electric field and as $\text{Mg}(\text{mol}\%)$ was increased, piezoelectric constant d_{31} was decreased but d_{31} was almost constant when $\text{Mg}(\text{mol}\%)$ were 0.05, 0.10,

*연세대학교 전기공학과

0.15.

Electrostrictive coefficient Q_{31} was decreased with the increasing of Mg(mol%) into 0.15(mol%) and then Q_{31} was highest at 1/3mol% of Mg. AC 60Hz, 11(Ky/cm) electric field induced strain showed 253×10^{-6} at 0 mol% of Mg.

1. 서 론

최근들어 외부적인요인(전계)으로 변위가 발생하는 소자인 압전 및 전왜 액츄에이터가 전자세라믹스와 구조세라믹스 사이에서 새로운 분야를 형성하고¹⁾ 있으며 광학, 정밀기계, 소형모터등에 절실히 요구되고 있다.²⁾

온도와 자계를 이용한 변위소자는 대체로 소비전력이 많고 발열 및 전자적인 잡음발생 등의 문제점이 있는 반면 전계를 이용한 압전 및 전왜 액츄에이터는 소형이며 경량으로 진동충격에 강하면서도 센서기능도 겸비한 탁월한 장점을 지니고 있다.³⁾

이러한 소자에는 상온에서 높은 유전상수와 확산상전이 특성을 가진 $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ 계 세라믹스와 perovskite구조가 안정되고 캐퍼시턴스 온도계수가 낮은 $Pb(Zn_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ - $BaTiO_3$ - $PbTiO_3$ 계 세라믹스가 널리 이용되어 왔다.⁴⁾

본 연구에서는 미소변위소자에 적합한 전왜 세라믹스를 위의 두 가지 조성을 조합시켜 제조한 후 구조적, 유전적, 전기적 특성 및 온도 안정성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시편제조

$0.85Pb(Zn_{1/3-x}Mg_xNb_{2/3})O_3-0.10BaTiO_3-0.05PbTiO_3$ 를 기본조성으로 하여 Mg를 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 1/3mol%로 변화시키면서 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

표 1. Mg의 mol%에 따른 시편의 분류

Table 1. Classification of the specimens with Mg(mol%).

mol%	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	1/3
시편번호	ES-1	ES-2	ES-3	ES-4	ES-5	ES-6	ES-7	ES-8

평량한 시료는 아세톤을 혼합매체로 하여 지르코니아볼로써 20시간 동안 혼합 분쇄한 후 oven에서 건조시키고 900[°C]에서 4시간 하소하였다. 하소된 분말을 5%PVA 용액을 5wt% 첨가하여 섞은 후 지름 21[mm] 원형 mould로 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다.

성형된 시편은 PbO 증발을 억제하기 위해 $PbZrO_3+10Wt\%PbO$ 의 분위기분말을 덮은 후 말루미나 도가니를 2중으로 하여, 각각 Mg(mol%)에 따라 1150[°C]~1250[°C]에서 1시간 소성하였으며 시편의 분류는 표1과 같다.

소결된 시편은 다이아몬드 커터로 적당한 두께와 크기로 절단한 뒤 Al_2O_3 연마제를 이용해 표면을 연마한 후 듀폰사의 Ag paste sp# 7095를 도포하고 650[°C]에서 10분간 열처리하였다.

2-2. 측 정

시편의 밀도는 수은을 이용하여 측정하였고 미세구조의 관찰은 화학적 에칭하여 광학 현미경으로 그레인 크기를 관찰하였다. 유전 특성은

Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하여 주파수가 각각 100Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz

일 때의 정전용량을 측정하여 유전상수를 구하였으며 확산상전이를 가진 강유전체의 산만도(diffuseness)의 주파수 의존성을 알아보기 위해 (1)식에 의해 ΔT_c 를 구하고 유전상수의 온도 의존성으로부터 유전상수 최대값의 완만도(broadness)는 (2)식으로 구했다.

$$\Delta T_c = T_c(100\text{kHz}) - T_c(0.1\text{kHz}) \quad (1)$$

$$\frac{K(T_c - 15^\circ\text{C}) - K_{\max}}{K_{\max}} \quad \frac{K(T_c + 60^\circ\text{C}) - K_{\max}}{K_{\max}} \quad (2)$$

(1kHz) (1kHz)

전계인가에 따른 분극 정도는 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 히스테리시스 곡선을 통해 관찰하였고 전계에 따른 공진 및

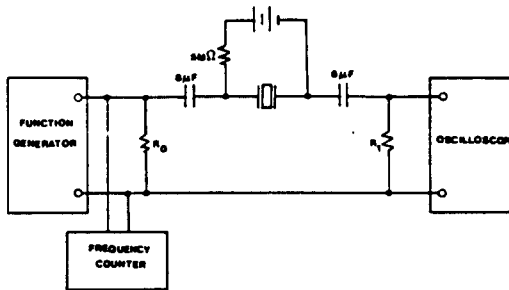


그림 1. 전왜진동자를 위한 공진 및 반공진 주파수 측정회로

Fig. 1. Resonance and antiresonance frequency measuring circuit for an electrostrictive vibrator.

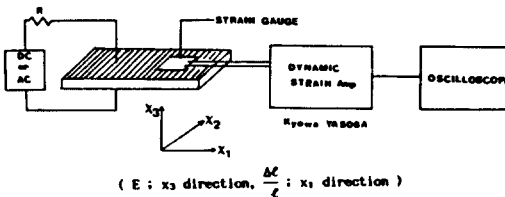


그림 2. 전계에 따른 유기왜형 측정 시스템
Fig. 2. Strain Measuring system as a function of Electric Field.

반공진 주파수는 그림 1의 회로⁵⁾를 사용해 측정된 후 K_p, K_{31}, d_{31} 및 전왜정수 Q_{31} 을 구하였다. 상온에서 AC 전계에 따른 왜형을 측정하기 위해 시편을 ($l: 4 \times 16(\text{mm}), t: 0.4(\text{mm})$)로 준비하여 실버 페이스트를 도포하고, polymid foil strain gauge(Kyowa, KFC-1-C1-11)을 그림 2처럼 시편면위에 cement(kyowa CC-15A)로 접착 시켰다. 따라서 전계에 따른 왜형변화는 횡모드(transversal mode)로 되며 전계가 증가함에 따라 시편이 상하로 늘어나고 좌우로 축소하는 31mode(전계방향; 3방향, 왜형; 1방향)이 된다. 전계에 따른 왜형을 Dynamic Strain Amp(Kyowa ya560A)로 탐지하여 오실로스코프에 연결하였다.

3. 결과 및 고찰

시편의 그레인 크기는 소성온도에 따라서 1150°C 일 때 $3.2(\mu\text{m})$, 1200°C 일 때 $4.3(\mu\text{m})$, 1250°C 일 때 $5.9(\mu\text{m})$ 로서 Mg의 mol%에 관계 없이 소성온도에 따라서 증가하였고, 밀도는 ES-1~ES-5까지는 7.7이상이고 ES-6~ES-8까지는 7.6으로 그레인 크기가 증가하면 밀도가 감소하는 경향이 있는데 이는 소성온도가 증가함에 따라 그레인 경계내에 존재하는 액상 PbO증발이 많아지면서 그레인이 성장되며 그레인과 그레인 경계사이에 각 분출물 이온들에 기인된 체적확산(bulk diffusion)이 증가하여 그레인이 성장되기 때문이다.

그림 3에 나타난 유전상수 및 큐리온도의 Mg(mol%)에 따른 변화를 보면 Mg의 mol%가 증가할수록 큐리온도는 낮아지고 유전상수는 Mg(mol%)가 0.15까지 증가하다가 감소한다. 이는 Mg(mol%)가 증가함에 따라 큐리온도가 140°C 부근인 $\text{pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 성분이

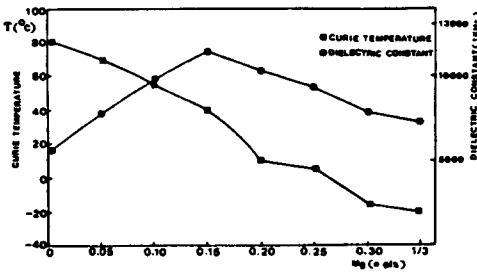


그림 3. Mg(mol%)에 따른 유전상수 및 큐리온도
Fig. 3. Dielectric constant and curie temperature as a function of Mg(mol%).

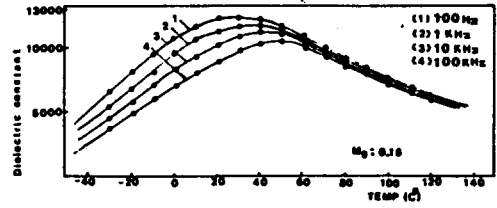


그림 4. Mg(mol%)가 0.15일 때 온도와 주파수에 따른 유전상수

Fig. 4. Dielectric constant as a function of temperature and frequency when Mg(mol%) was 0.15.

표 2. 유전상수 최대값의 완만도와 주파수 의존성의 산만도

Table 2. Broadness of the dielectric maximum and the frequency dependence of the diffuseness.

시편 (specimens)	소성온도 (sintering temp)	Tc (1kHz) [°C]	Tc(0.1 ~ 100kHz)	Kmax (1kHz)	K[Tc-15°C]-Km, Km(1kHz)	K[Tc+60°C]-Km, Km(1kHz)
ES-1	1150°C	81	12	11750	-15	-30.2
ES-2	1150°C	70	18	11950	-7.7	-37.4
ES-3	1150°C	52	19	12620	-6.4	-40.3
ES-4	1150°C	37	21	11800	-3.9	-37
ES-5	1200°C	8	-	10600	-16.8	-26.5
ES-6	1250°C	5	10	10300	-8.3	-33.2
ES-7	1250°C	-17	18	9680	-7.0	-27.6
ES-8	1250°C	-19	18	9560	-9.5	-26.8

많은 조성에서 큐리온도가 0(°C)부근인 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃성분이 많은 조성으로 이동하기 때문이며⁶⁾ 유전상수 변화는 Mg(mol%)가 0.15일 때의 큐리온도가 상온에 가깝기 때문이라고 생각된다.

Mg(mol%)가 0.15일 때 주파수 및 온도에 따른 유전상수 변화를 그림 4에 나타내었다. 온도변화에 따른 유전상수의 완만함은 복합페로브스카이트(A₁A₂.....)(B₁B₂.....)O₃ 결정구조에서 B자리에 있는 양이온이 불규칙하게 배열되어 조성의 불균형에 의한 것이며 시편의 결정 내부에서 각각 다른 큐리온도를 갖

는 네 가지 조성 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, BaTiO₃, PbTiO₃가 섞여 있어 미세구조의 조성변동(composition fluctuation)⁷⁾으로 인해 상전이가 국부적으로 발생하여 서서히 확산되는 형태로 상전이가 완료되는 확산 상전이(diffuse phase transition)을 일으키기 때문이다. 또한 주파수가 증가할수록 유전상수는 감소하였으며 큐리온도는 고온측으로 이동하였다. 이는 Debye이론에 의해 주파수가 증가할수록 유전상수가 감소하는 전형적인 완화재료(relaxor material)의 특성 때문⁸⁾이며 주파수가 증가할수록 내부의 쌍극자차

력이 증가하여 도메인의 이동이 가능하도록 충분한 에너지의 공급이 필요하기 때문에 점차 고온측으로 이동하는 것으로 보인다.

시편의 산만도(diffuseness)의 주파수의존성인 ΔT_c 와 유전상수의 온도의존성으로부터 구한 유전상수 최대값의 완만도(broadness)

를 표 2에 나타내었다. 유전상수 최대값의 완만도는 ES-4조성이 -3.9로 가장 양호한데 이는 PMN의 큐리온도가 0°C부근, PZN의 큐리온도가 140°C부근이기 때문에 PMN과 PZN이 복합된 성질이 잘 나타나기 때문으로 생각된다. 또한 주파수 의존성 ΔT_c 에 의한 산만도는 ES-4 조성이 가장 컸다. 그림 5는 전계에 의한 유기분극을 조성별로 비교한 결과이다. Mg(mol%)가 증가할수록 전계에 따른 유기분극이 감소하는 것은 큐리온도가 상온보다 높은 강유전상이 상유전상보다 유기분

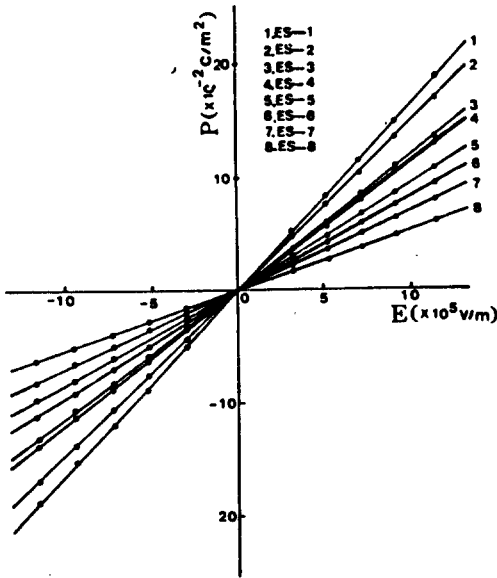


그림 5. Mg(mol%)에 따른 전계에 의한 유기분극
Fig. 5. Electric field dependence of the induced polarization as a function of Mg(mol%).

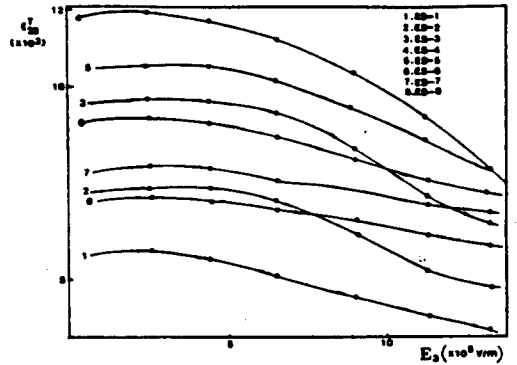


그림 7. 전계에 따른 유전상수 ϵ_{33}^T
Fig. 7. Dielectric constant ϵ_{33}^T as a function of electrical field.

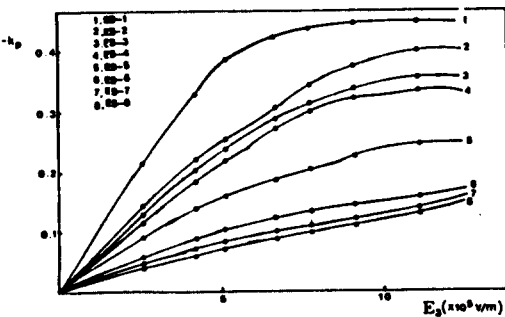


그림 6. 전계에 따른 전기기계결합계수 k_p
Fig. 6. Electromechanical coefficient k_p as a function of electric field.

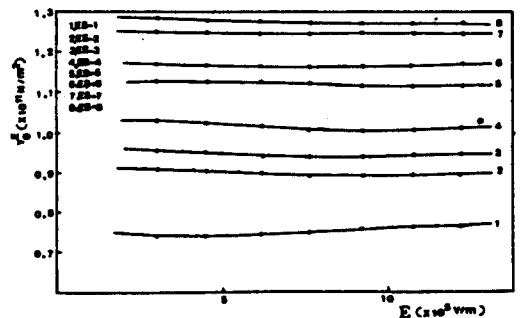


그림 8. 전계에 따른 영률 Y_0^E
Fig. 8. Young's modulus Y_0^E as a function of electric field.

극이 더 크게 되기 때문이다. 또한 전계에 따른 유전상수 ϵ_{33}^T 및 영률(Young's modulus) Y_0^E 를 그림 7과 8에 각각 나타내었다. 전계에 따른 유전상수는 감소하고 있는데 이는 전계를 인가하면 $P = X\epsilon_0 E - (\epsilon - 1)\epsilon_0 E$ (X : susceptibility, ϵ : permittivity)⁹⁾인 식에 의해 전계가 증가할수록 분극 P 가 증가해야 하지만 일정한 전계이상에서 분극 P 는 포화(saturation)되기 때문에 상대적으로 유전상수는 감소된다. 또 전계에 따른 영률은 거의 변화가 없으나 Mg(mol%)가 증가할수록 커지는 것은 공진주파수에 따른 영향이다. 그림 9에 나타낸 압전정수 $d_{31} = K_{31} \sqrt{\epsilon_{33}^T \epsilon_0 S_{11}^E}$ 이므로 전기기계결합계수, 유전상수 및 S_{11}^E ($1/Y_0^E$)이 증가함에 따라 d_{31} 도 증가하게 된다. Mg(mol%)가 증가할수록 d_{31} 은 감소하며 ES-2, ES-3, ES-4 조성의 경우 d_{31} 값이 전기기계결합계수와 탄성컴플라이언스 S_{11}^E 가 감소하는데 비슷한 값을 보이는 이유는 상온에서의 유전상수가 증가했기 때문이다.

각 조성별로 전왜효과들 알아보기 위해 전왜정수 Q_{31} 를 d_{31} 과 유기분극 P_3 와 관계식 $d_{31} = 2Q_{31}\epsilon_{33}^T\epsilon_0 P_3$ 에 의해 구한 결과를 그림 9에 나타내었다. 이 곡선의 기울기로부터 계산된 전왜정수 Q_{31} 은 각 조성이 ES-1, ES-2, ES-3, ES-4, ES-5, ES-6, ES-7, ES-8일 때 각각 $-1.94(\pm 0.30) \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$, $-1.21(\pm 0.06) \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$, $-1.16(\pm 0.20) \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$, $-0.95(\pm 0.10) \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$, $-0.84(\pm 0.05) \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$, $-0.63(\pm 0.03) \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$, $-0.68(\pm 0.03) \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$, $-0.77(\pm 0.06) \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ 이다. ES-1, ES-2, ES-3, ES-4 조성 순으로 Q_{31} 값이 감소하는 것은 유전상수가 상대적으로 커지기 때문이며 ES-8 조성의 Q_{31} 값이 ES-6, ES-7, Q_{31} 값에 비해 큰 것은 유기분극과 유전상수의 크기가 ES-8 조성에서 더 작기 때문이다.

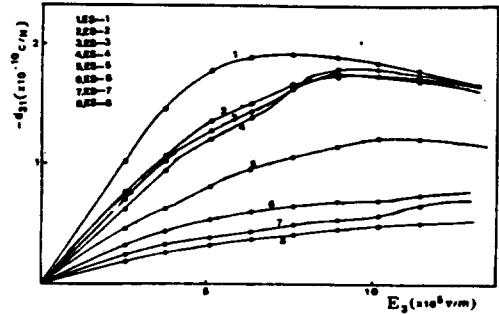


그림 9. 전계에 따른 압전정수 d_{31}
Fig. 9. Piezoelectric constant d_{31} as a function of electric field.

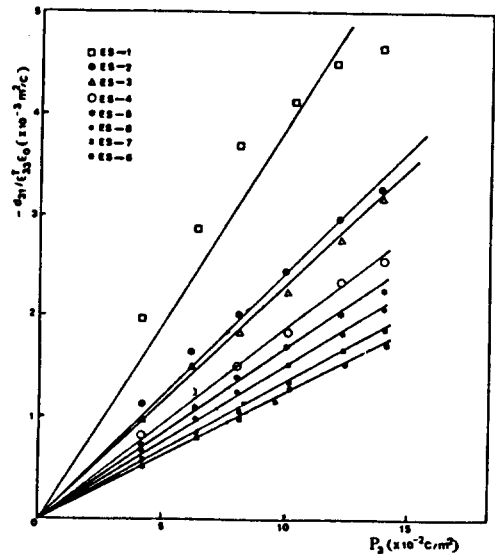


그림 9. 분극 P_3 에 따른 $d_{31}/\epsilon_{33}^T\epsilon_0$
Fig. 9. $d_{31}/\epsilon_{33}^T\epsilon_0$ as a function of polarization P_3 .

사진 1과 사진 2는 각각 ES-1 시편에 대한 상온에서의 P-E 히스테리시스 곡선과 AC60Hz 전계에 따른 왜형 특성이다.

본 실험에서 전계에 의해 유기되는 유기분극이 가장 높아 유기 압전정수 d_{31} 이 가장 큰 조성이기 때문에 전계 11kV/cm 일 때 왜형 ($\frac{\Delta l}{l}$)이 253×10^{-6} 이었으며, 이는 일반 PZT 압전세라믹스에 견주어도 비교적 높은 값이다.

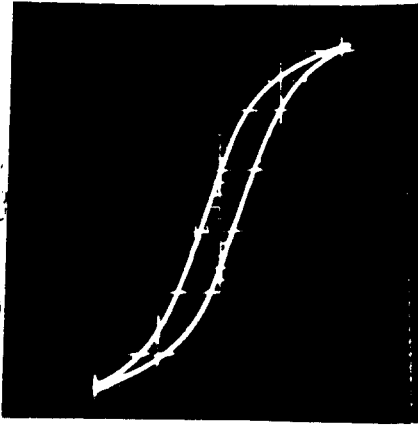


사진 1. ES-1 시편에 대한 상온에서 P. E히스테리시스곡선
 Photo. 1. P. E. Hysteresis curve of ES-1 specimen at room temperature.

이 조성은 준강유전(penferroelectric)체 이므로 전계를 인가할때 강한 압전이 유기되고, 전계를 제거하면 잔류분극이 거의 없기 때문에 사진 2에서 나타난 것처럼 잔류분극에 따른 잔류왜형이 거의 없으며, 여기서 ($\frac{\Delta y}{y}$)로 결정되는 왜형의 히스테리시스가 30%였는데 이는 미소하게 존재하는 도메인벽에 의한 AC 60Hz 전계인가시 도메인벽 마찰에 의한 손실이며, 이는 주파수가 증가함에 따라 쌍극자 마찰력이 증가하여 손실은 증가하게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 $0.85\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.10\text{BaTiO}_3 - 0.05\text{PbTiO}_3$ 조성으로 Mg를 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 1/3mol%를 변화시키면서 시편을 제조하였고 이에 따른 구조적, 유전적, 전기적(전계에 따른 체 정수) 특성 및 온도 특성을 측정·분석한 결과

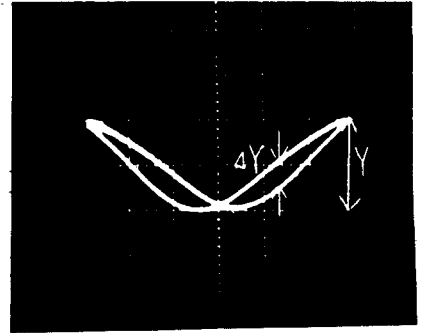


사진 2. ES-1 시편에 대한 상온에서 AC 60Hz 전계에 따른 왜형
 Photo. 2. AC60Hz electric field-induced strain of ES-1 specimen at room temperature.
 $P(7.94 \mu\text{c}/\text{cm}^2/\text{div}) (9\text{kv}/\text{cm}/\text{div})$
 $\frac{\Delta l}{l} (-126.58 \times 10^6/\text{div})$
 $(4.22\text{kv}/\text{cm}/\text{div})$.

다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 소성온도가 증가함에 따라 Mg(mol%)에 관계없이 그레인 크기는 증가하였고 밀도는 감소하였다.
- 2) 큐리온도는 Mg(mol%)가 증가할수록 저온으로 이동하였고 유전상수는 큐리온도가 상온에 가까운 Mg(mol%)가 0.15인 조성이 11400으로 가장 높았다.
- 3) 유전상수의 온도 특성인 완만도는 Mg(mol%)가 0.15인 조성이 -3.9로 가장 좋았고 주파수의존성인 산만도 ΔT_c 도 21로 가장 컸다.
- 4) 전계에 따른 유전상수는 감소하였고 Mg(mol%)가 증가할수록 압전상수 d_{31} 은 감소하였으나 Mg(mol%)가 0.05, 0.10, 0.15일 때 d_{31} 값이 거의 일정하였다.
- 5) 전왜정수 Q_{31} 은 ES-1~ES-4에서는 Mg(mol%) 증가에 따라 감소하였고 ES-5~ES-8이 가장 컸다.

- 6) ES-1시편에서의 AC 60Hz, 11kV/cm 전계에 의한 왜형을 253×10^{-6} 을 나타냈다.

이 논문은 1989년도 연세대학교 학술연구비에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

- 1) K. Uchino, S. Nomura, R. E. Newnham, and S. J. Jang ; *J. Mater. Sci.* **16**, 569~579, (1981)
 - 2) S. Nomura and K. Uchino ; *Ferroelectrics*, **50**, 523~528, (1983)
 - 3) K. Uchino ; *Ceramic Bulletin*. **65**, 647~655, (1986)
 - 4) A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newnham, and L. E. Cross ; *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, (2), 119~124, (1987)
 - 5) Y. Tsuchiya, K. Uchino and S. Nomura ; *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, (10), 1841~1847, (1981)
 - 6) K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, and S. J. Jang ; *J. Mater. Sci.* **16**, 569, (1981)
 - 7) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and S. N. Popov ; *Sov. Phys. Solid State*, **2** (ii), 2584~2594, (1961)
 - 8) P. Debye and H. Sack ; *Hand. D. Radiol.* **6/2**, 69 (1934)
 - 9) A. Chelkowski ; *Dielectric Physics*. Elsevier Scientific Publishing Company, 83~85, (1980)
- (1990년 7월 10일 접수)