The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 9, No. 4, pp.351-356,1996.

용융염 합성법으로 제조한 PZN-PNN-PT-PZ계 압전세라믹스의 전기적 특성

논 문
9-4-3

Electric Properties of PZN-PNN-PT-PZ Piezoelectric Ceramics Prepared by Molten Salt Method

어 수 해*, 이 기 태**
(Soo-Hea Eoh * Ki-Tae Lee*)

Abstract

The quarternary system ceramics $0.5[xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(1-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-0.5[yPbTiO_3-(1-y)PbZrO_3]$ for piezoelectric actuators were prepared by the were added to the raw materials up to 5 mole.

Sintering temperature was varied form 1000℃ to 1200℃. Sintering charateristrics, dielectric and piezoelectric properties were then investigated.

Piezoelectric properties of sample prepared by the molten salt method were improved compared to those prepared by the conventional method. Addition of PZN shifted morphotropic phase boundary to more Zr-rich composition and decreased the piezoelectric properties.

Key Words(중요용어) : 용융염합성법(molten salt method), 저온소성(low temperature sintering), 압전액츄에이터(piezoelectric actuator), 유전 및 압전특성(dielectric and piezoelectric properties)

I. 서 론

일본의 마쓰시다 전기에서 PZT에 1성분을 더한 3성분계 압전세라믹스인 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$를 발견한 것을 계기로 현재까지 3성분계 이상의 다성분계 세라믹스에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 오늘날에는 여러분야에 걸쳐 실용화되고 있다.[1] 그 예로 Buyanova 등은[2] $Pb(Zr,Ti)O_3$계에 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$를 고용시켜 만든 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$계를 만들었는데, 이 계는 실온에서의 전기기계결합계수와 비유전율이 크고 큰 전왜계수를 가지므로 액츄에이터용 재료로서 주목되고 있다.[3] 그런데 Pb와 Nb를 포함하는 계에서는 압전특성을 저해시키는 pyrochlore상의 생성이 수반되는 바, 이 pyrochlore상의 제거를 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 즉 Halliyal 등은[4] perovskite구조를 갖고 안정성이 뛰어난 $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ 등의 강유전체 물질을 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 등에 첨가하므로써 pyrochlore상이 효과적으로 제거될 수 있음을 보고한 바 있고, Matsuo 등은[5] hot press법에 의하여 안정된 perovskite구조를 얻는데 성공하였다. 또한 Swartz 등은[6] $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$를 제조함에 있어, MgO와 Nb_2O_5로부터 $MgNb_2O_6$를 먼저 합성하고, 여기에 PbO를 반응시키는 columbite상 첨가법에 의해 perovskite상을 안정시킬 수 있음을 보고하였다.

한편, 용융염 합성법에 의한 분체 합성은 구성화합물간에 반응의 매개체 역할을 하는 용융염에 그 기초를 두기 때문에, 용융염내에서 각 성분 산화물간의 확산거리가 광범위해져 높은 이동도를 갖게 되어 반응이 쉬워지게 된다. Kimura 등의[7] 발표에 의하면 용융염 합성법은 저온합성 뿐만 아니라 입자의 크기 및 morphology조절 등에도 큰 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 이와같은 저온소성, 짧은 반응시간, 입자배향의 효과 등으로 인하여 용융염합성법은 PZT, $Pb_2Nb_2O_6$ 등의 제조에 많이 사용되어 왔다.

* : 영남전문대학 전자과
** : 대구기능대학 전기과
접수일자 : 1995년 10월 12일
심사완료 : 1996년 2월 15일

따라서, 본 연구에서는 압전액츄에이터 재료로 주목받고 있는 PNN-PT-PZ계에 큐리온도가 비교적 높은 것으로 알려진 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$계를 첨가한 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$의 4성분계를 택하여 이를 NaCl-KCl을 사용한 용융염 합성법으로 제조하고, 이때 flux의 양 및 소결온도에 따른 소결특성, 유전 및 압전 제정수를 조사하였고 고상반응법에 비해 소성온도를 낮출 수 있음을 확인하였다.

II. 실 험

기본조성식을 $0.5[xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(1-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-0.5[yPbTiO_3-(1-y)PbZrO_3]$로 하고 x = 0.0~0.5, y = 0.4~0.8의 범위에서 조성을 변화시켜 원료분체를 조합하였고, 원료분말에 대한 용융염의 몰비는 0(고상반응법), 1, 2, 5 mole이 되게 하였다. 이때 사용한 용융염으로는 NaCl과 KCl을 1:1의 몰비로 하였는데, 각 조성별로 조합한 시료를 지르코니아 볼로 6시간 습식혼합한 뒤, 오븐에서 100℃로 건조하였다. 이 분말을 700~900℃에서 3시간 하소한 후, 잔존하는 염은 증류수를 사용하여 $AgNO_3$로 Cl 이온이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 100℃에서 건조시켰다. 하소분말은 98MPa의 압력하에서 15mmϕ의 크기로 성형하였으며, 이를 1000~1200℃로 3시간 소결하였는데 이때의 온도 상승 및 하강률은 150℃/hr.로 하였다.

제조한 시편의 미세구조는 SEM으로 관찰하였으며, 소결특성을 조사하기 위하여 소결밀도를 측정하였다. 전기적 제특성을 측정하기 위하여 소결체의 표면을 두께 1mm되게 연마한 다음 시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은전극을 부착하고 이를 800℃에서 10분간 열처리 하였다. 열처리한 시편을 100℃의 실리콘 오일중에서 30kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리하였고, 공기중에 24시간 동안 방치한 후, 공진 및 반공진법으로 제반 압전정수를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 소결특성

그림 1은 기본조성식에서 x = 0, y = 0.675로 하고 flux 첨가량을 달리하여 800℃에서 하소한 하소분말에 대한 대표적인 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 flux의 유무와 양에 따라 perovskite상 및 pyrochlore상의 피크가 서로 다르게 나타남을 볼 수 있다. flux의 양이 0 mole인 경우 소원료인 PbO상이 상당히 많이 존재하는 반면 flux를 첨가한 경우는 PbO상이 전혀 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 아울러 perovskite상은 flux를 첨가한 경우가 더 크게 나타났고 pyrochlore상의 크기는 작아짐을 볼 수 있다. 또 flux의 양이 많아질수록 perovskite상의 피크가 다소 커지기는 하나 그 차이는 현저하지 않았다.

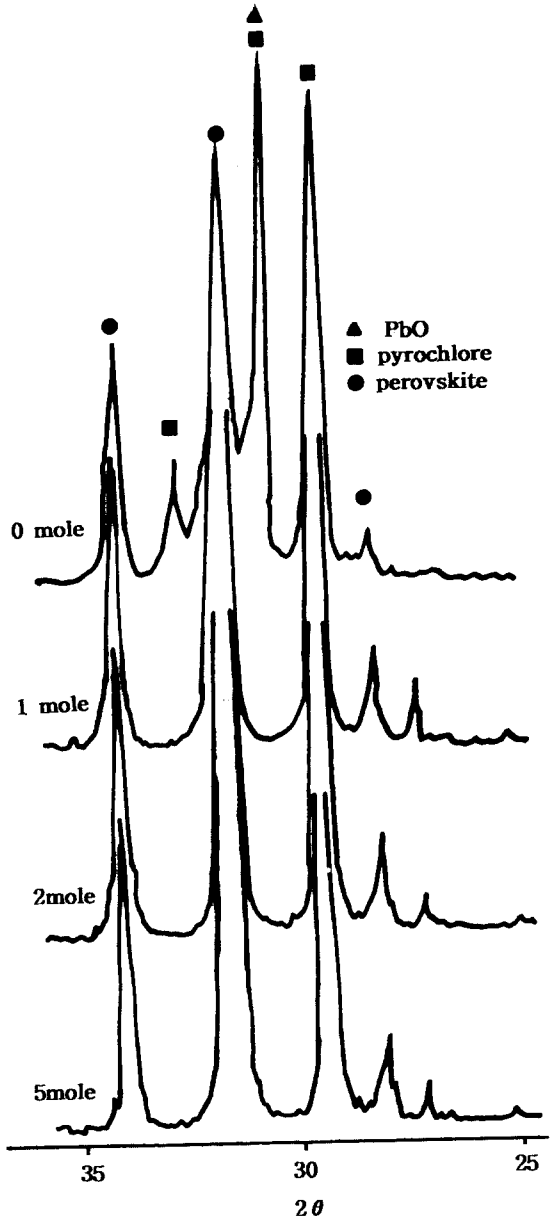

그림 1. PZN-PNN-PT-PZ분말의 X-선 회절분석도.
Fig. 1. XRD patterns of PZN-PNN-PT-PZ powders.

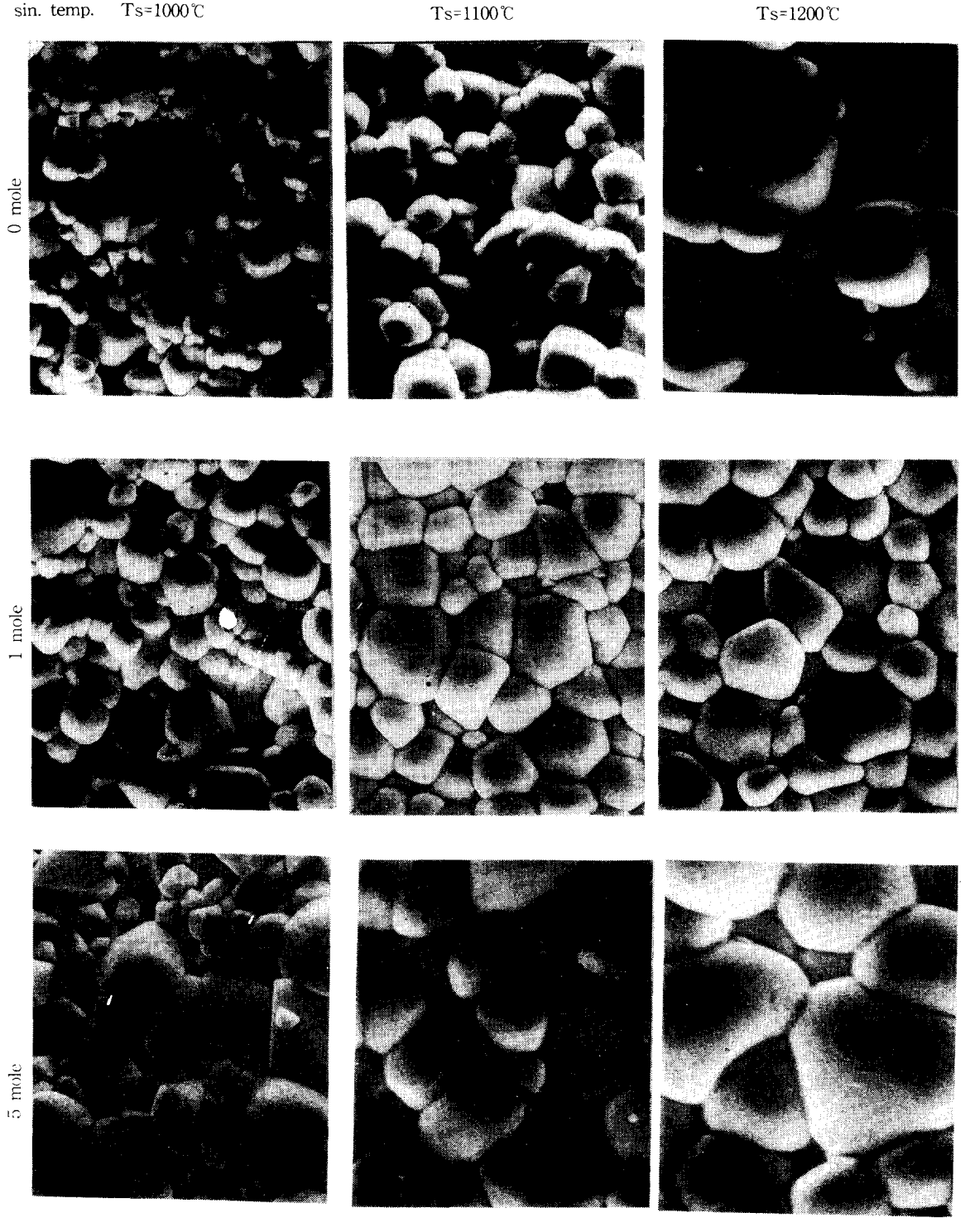

그림 2. 제조된 시편의 전자주사현미경 사진.

Fig. 2. Scanning electron micrographs of specimens.

그림 2는 PT량을 0.675로, PZN을 0으로하고 flux 및 소결온도를 달리하여 제조한 소결체의 대표적인 SEM사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 동일한 소결온도에서도 flux법의 양이 많아짐에 따라 결정의 크기가 현저히 커짐을 볼 수 있다. 그러나 flux의 양이 증가함에 따라 결정의 크기는 커지는 반면 치밀화는 오히려 떨어지는 현상을 발견할 수 있었으며 이는 소결밀도 등에서도 확인할 수 있었다. 한편 소결온도가 높아짐에 따라 결정의 크기는 전반적으로 커졌는데 이는 고상반응법에서와 같은 결과였다. 그림에서 확인한 바에 의하면 flux를 첨가하므로써 고상반응법에 의한 것과 같은 크기의 결정입자를 얻기 위해서는 적어도 100℃정도의 소성온도를 낮출 수 있었다.

그림 3은 용융염 합성법과 고상반응법으로 제조한 소결체의 PT량 변화에 따른 소결밀도를 나타낸 것이며 이 때의 첨가한 flux의 양은 1mole이었다. 그림에서 보는 바와 같이 제조방법 및 PZN의 양에 관계없이 PT = 0.675일 때 최대치를 나타내다가 그 이상일 때는 감소하였다. 한편 용융염 합성법이 고상반응법에 비해 소결밀도가 전반적으로 큼을 볼 수 있으며 이는 결정의 치밀화가 잘 이루어짐을 알 수 있다. 따라서 용융염 합성법으로 제조된 시편의 전기적 제특성도 좋을 것으로 기대된다.

2. 유전특성 및 압전특성

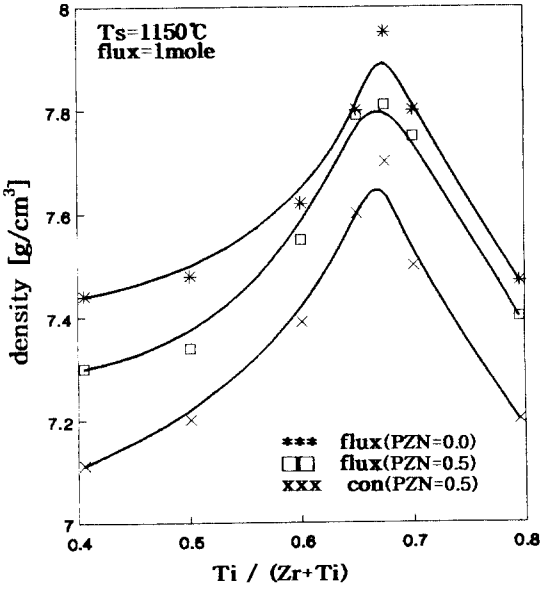

그림 3. $PbTiO_3$량 변화에 따른 시편의 소결밀도.
Fig. 3. Fired density vs. $PbTiO_3$ contents.

그림 4와 그림 5는 각각 용융염 합성법으로 제작한 시편의 PT량 변화에 따른 비유전율(ε_r)과 압전정수(d_{31})를 고상반응법의 경우와 비교한 것이며 그림 4에서 용융염 합성법으로 첨가한 flux의 양은 1mole이었다. 전반적으로 동일한 PZN의 양일 때는 flux법으로 제작한 시편의 비유전율이 고상반응법에 비하여 크게 나타났다. 용융염 합성법의 경우는 PZN의 양에 관계없이 PT = 0.675에서 최대 비유전율을 나타내고 있으며 PZN = 0일 때가 PZN = 0.5일 때보다 더 큰 비유전율을 나타내고 있다. 한편 고상반응법의 경우 최대 비유전률을 나타내는 PT의 양은 삼방정구조를 가진 PZN의 양이 많아질수록 PT량이 적은 쪽으로 이동하고 있음을 확인할 수 있었다.

그림 5에서 전반적으로 동일한 PZN의 양 일 때는 용융염 합성법으로 제작한 시편의 압전정수가 고상반응법의 경우보다 크게 나타났다. PZN의 고용이 증가함에 따라 제조방법에 관계없이 압전정수는 감소하는 경향을 나타내었고, 용융염 합성법의 경우는 비유전율의 경우와 마찬가지로 PZN의 양이 많아질수록 최대압전정수를 나타내는 PT의 값은 작은 쪽으로 이동하고 있다. 한편 고상반응법은 용융염 합성법에 비해 최대압전정수를 나타내는 PT의 값이 더욱 낮은 PT = 0.65 일 때 였다.

그림 6은 용융염 합성법으로 제작한 시편의 PT량 변화에 따른 전기기계 결합계수(kp)을 고상반응

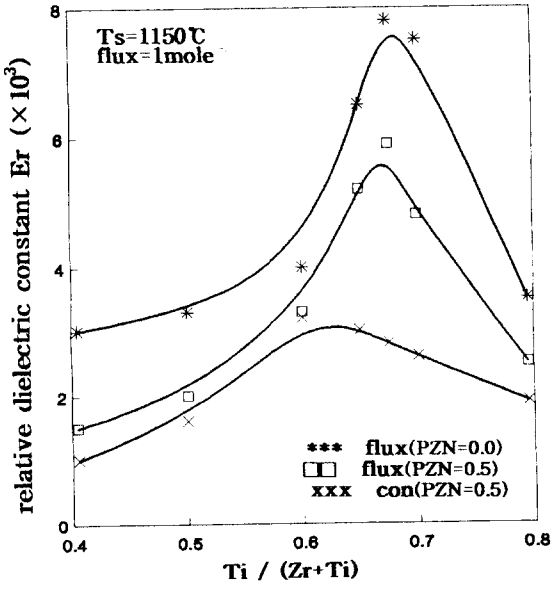

그림 4. $PbTiO_3$량 변화에 따른 시편의 비유전율.
Fig. 4. Relative dielectric constant vs. $PbTiO_3$ contents.

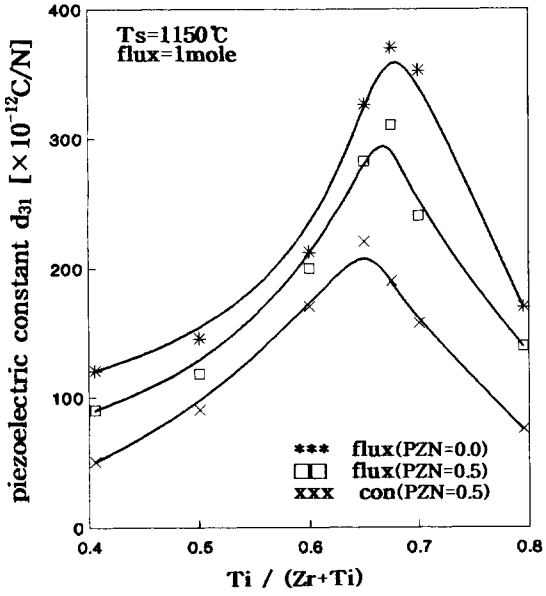

그림 5. $PbTiO_3$량 변화에 따른 시편의 압전정수.

Fig. 5. Piezoelectric constant vs. $PbTiO_3$ contents.

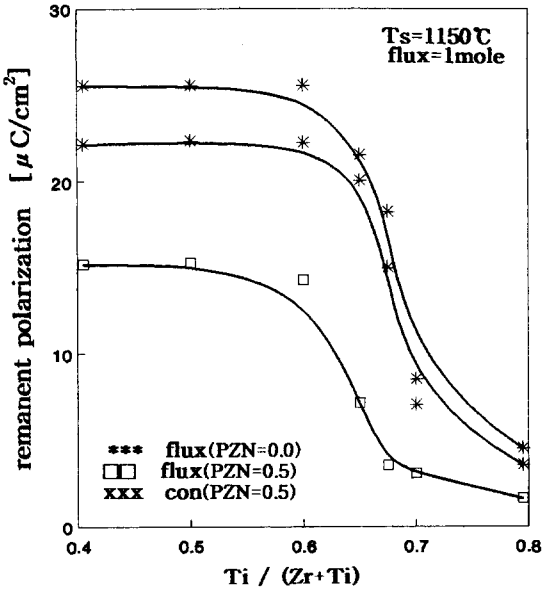

그림 7. $PbTiO_3$량 변화에 따른 시편의 잔류분극.

Fig. 7. Remanent polarization vs. $PbTiO_3$ contents.

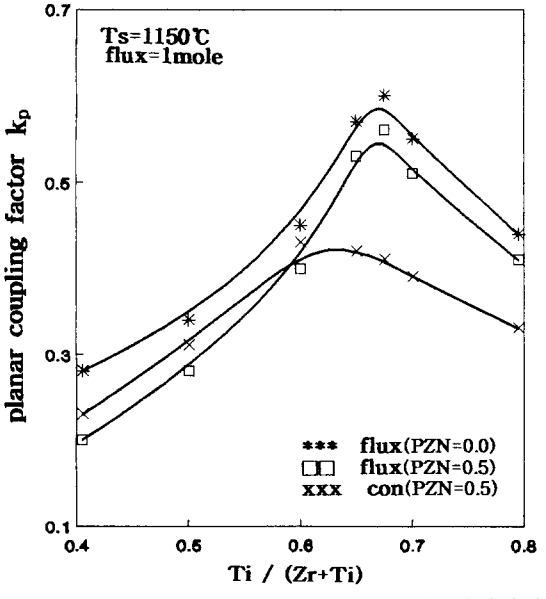

그림 6. $PbTiO_3$량 변화에 따른 시편의 전기기계 결합계수.

Fig. 6. Planar coupling factor vs. $PbTiO_3$ contents.

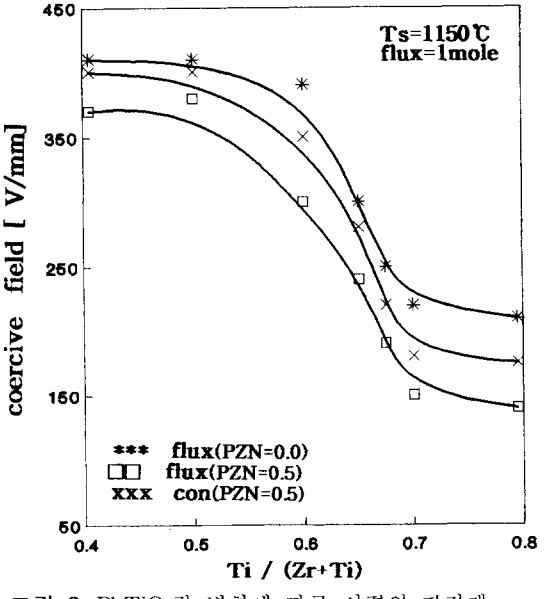

그림 8. $PbTiO_3$량 변화에 따른 시편의 항전계.

Fig. 8. Coercive field vs. $PbTiO_3$ contents.

법과 비교한 것이며 첨가한 flux의 양은 1mole이었다. 전기기계결합계수 역시 용융염 합성법으로 제작한 시편이 고상반응법의 경우 보다 큰 값을 나타내었으며 PT량에 따른 전기기계 결합계수의 전반적인 경향은 앞의 압전정수의 경우와 비슷하였다.

3. 분극특성

분극특성은 압전체의 응답속도와 동작전압을 설명하는데 아주 중요한 인자이며 압전 액츄에이터의 경우 가능한 낮은 전압에서 큰 변형이 일어나야하고 응답속도는 빠를수록 좋은데 이는 결정내의 쌍극자가 외부전계에 의하여 빨리 회전한다는 뜻이다. 그림 7과 8은 용융염 합성법으로 제작한 시편의 D-E히스테리시스곡선으로부터 구한 PT량 변화에 따른 잔류분극(Pr) 및 항전계(Ec)를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 잔류분극 및 항전계는 제조방법에 관계없이 PT량이 0.65정도 까지는 거의 일정하다가 그 이상에서는 현저한 감소를 나타내고 있는데, 이것은 PT의 증가에 의해 결정상이 삼방정에서 정방정 구조로 상전이 됨에 따라 분극도가 낮아지기 때문으로 해석된다.

Ⅳ 결 론

$0.5[Pb(xZn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(1-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-0.5[yPbTiO_3-(1-y)PbZrO_3]$의 4성분계 세라믹스를 용융염 합성법으로 제조하고 조성 및 소결온도에 따른 유전 및 압전특성을 조사하여 이를 고상반응법과 비교하였는데 그 결과는 다음과 같다.

1. Flux법을 이용하므로써 고상반응법에 비해 소결특성이 우수하고 좋은 유전특성 및 압전특성을 얻을 수 있었으며 소성온도도 낮출 수 있었다.
2. PZN = 0으로 고정하고 PT량을 변화시켰을 때 PT = 0.675의 조성에서 비유전율, 전기기계 결합계수, 압전정수 등의 유전 및 압전특성이 가장 좋았다.
3. 본 조성의 경우 flux의 양이 많아질수록 입성장이 크게 일어났으며 이로 인한 제반 압전특성이 저하하는 결과를 가져왔다.

감사의 글

※ 본 연구는 영남전문대학 교내 지원 연구비에 의해 이루어진 것으로 학교당국에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Berlincourt, D. A., Cmolick, C. and Jaffe, B. : "Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions", Proc. IRE., 48(2), pp.220-229 (1965).
2. Buyanova, E. A., Strelers, P. L., Serova, I. A. and Isupov. V. A.: "Ferroelectric properties of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ solid solution", USSR. Phys. Ser., 29, pp.1877-1880 (1965).
3. Sohn, J. H., Nam, H. D. and Cho, S. H. : "Dielectric and piezo-electric properties of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ solid solution ceramics", J. Kor. Ceram. Soc., 25(5), pp.523-531 (1988).
4. Halliyal, A., Gururaja, T. R., Kumar, U. and Safari, A.: "Stability of perovskite phase in $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and other $A(B'B'')O_3$ perovskites", IEEE. 2358, pp.437-441 (1986).
5. Matsuo, Y., Sasaki, H., Hayakawa, S., Kanamaru, F. and Koizumi, M.: "High pressure synthesis of perovskite type $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$", J. Amer. Ceram. Soc., 52, p.516 (1969).
6. Swartz, S. L., Shrout, T. R., Schulze, W. A. and Cross, L. E.:"Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., 67, pp.311-315 (1984).
7. Kimura T. and Yamaguchi T.: Advances in Ceramics, 21 p.169 (1987).
8. Jaffe, B.:"Piezoelectric ceramics", Academic Press pp. 33-35(1971)

저자소개

어수혜

1949년 9월 19일생. 1973년 2월 광운대학교 응용전자공학과 졸업. 1980년 2월 영남대학교 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1988년 2월 동 대학원 졸업(공박). 1996년 현재 영남전문대학 전자과 교수.

이기태

1974년 2월 영남대학교 공과대학 졸업. 1980년 2월 동 대학교 대학원 졸업(석사). 1995년 2월 동 대학원 박사과정 졸업(공박). 1980년 3월-83년 2월 경남대학 병설전문대 조교수. 1983년 3월- 84년 2월 경남대학 공대 전임대우. 1984년 3월-96년 4월 영남대, 경북산업대, 영남전문대, 영진전문대 강사. 1996년 5월-현재 대구기능대학 전기기술학과 근무.