

Preparation and Piezoelectrical Properties of PMN-PZT Ceramics Prepared by High-Energy Ball Milling

Seong Jae Myoung and Bon Keup Koo[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea
(Received September 19, 2005; Accepted October 17, 2005)

고에너지볼밀법을 이용한 PMN-PZT 세라믹스의 제조와 압전특성

명성재 · 구본급[†]

한밭대학교 신소재공학부
(2005년 9월 19일 접수; 2005년 10월 17일 승인)

ABSTRACT

Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ powder was successfully synthesised by high-energy milling method, and the behavior of low-temperature sintering and piezoelectrical properties of Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics were investigated as a function of mechanical alloying time. In order to confirm whether the Perovskite phase in this composition was formed by mechanical activation technique or not, we performed X-Ray Diffraction pattern analysis (XRD). The microstructure for the sintered samples were characterized using a Scanning Electronic Microscope (SEM). And the piezoelectrical properties (k_p and Q_m) of the sintered samples was measured using HP 4194A impedance analyzer.

Key words : PMN-PZT, Mechanochemistry, Stereo mixer mill

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃(PZT라 칭함) 압전 세라믹스재료는 우수한 압전특성으로 인해 오래전부터 액추에이터나 트랜스포머 등에 사용되고 있다. PZT 세라믹스는 일반적으로 1200~1300°C의 온도에서 소결하여야 하므로 소결도중에 PbO의 휘발이 불가피하다. 이러한 PbO의 휘발은 미세구조나 전기-기계적 물성의 제어를 어렵게 만들 뿐 만 아니라 환경오염을 유발하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 최근 저온에서 소결이 가능한 고품질 압전 디바이스의 응용에 대해 광범위하게 연구되어 오고 있다.¹⁻³⁾ 또한 세라믹 제조 기술의 급속한 발전으로 고품질의 압전소자의 개발에 있어 특히 소자의 소형화에 따라 나노크기의 분말제조가 연구의 주류를 이루고 있는데,^{4,5)} 나노크기의 분말로 제조된 세라믹스는 거의 이론밀도에 가깝다^{6,7)}고 알려져 있다. 현재 이러한 나노크기의 PZT 분말 제조에 사용되는 방법으로 화학적 공침법,^{8,9)} 졸겔법,^{10,11)} 수열반응¹²⁾ 그리고 빗 고에너지 볼밀법 등의 방법^{13,14)} 등이 사용된다고 보고 되고 있다.

기계적으로 분말을 활성화하기 위한 가장 효과적인 방

법은 분말의 체적을 감소시키는 방법이다.¹⁵⁾ 즉, 기계적 활성화는 자유에너지 관점에서 볼 때 축적된 에너지의 양이 변화하는 과정이다. 이 과정에서는 재료의 파괴가 진행되고, 이로 인해 새로운 표면이 형성되는 결과를 가져온다. 새로운 표면이 형성되는 동안 표면층의 자유에너지가 증가하게 되고, 그 단계에서 출발재료는 완전히 다른 구조와 물성을 갖는 새로운 물질로 변형이 된다. 이 과정이 진행되는 동안 에너지 변화의 모든 메카니즘은 명확하게 밝혀져 있지 않지만, 이러한 에너지는 재료측면에서 물리적 그리고 화학적 변화를 초래하는 기계적 활성화에 효과적으로 기여를 한다고 볼 수 있다. 분말이 볼밀로부터 기계적 에너지를 받게 되면 온도상승 및 압력발생, 전자방출 등의 과정을 거쳐 격자 결함, 비표면적증가, 표면 에너지 증가등의 물리적 그리고 화학적 변화에 의해 에너지가 분말에 축적되어 비평형상태에 놓이게 된다. 물질을 이렇게 비평형상태의 에너지로 놓은 후에 이를 동결 시킴으로써 원하는 화학적 조성으로 제조한 후 열처리와 같은 공정을 통해 쉽게 분말을 합성하게 된다. 이렇게 얻어지는 비평형의 정도는 급랭 고화법이나 이온조사 공정과 거의 동일한 정도라고 알려져 있다. 이러한 고체의 활성화 상태는 고체에 대한 기체, 액체, 고체의 화학반응성이 증대되므로 촉매효과의 향상, 열분해온도나 전이온도의 저하, 소결성의 증대 및 기타의 효과를 나타내므로 공학적으로 많이 응용이 되고 있다.

[†]Corresponding author : Bon Keup Koo

E-mail : koobk@hanbat.ac.kr

Tel : +82-42-821-1249 Fax : +82-42-821-1592

기계화학적 공정은 금속, 합금의 나노 크기의 분말을 제조하기 위해 개발되었으며 최근에는 세라믹재료를 합성하는데도 사용되고 있다. 대표적인 예로 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 PMN이라 칭함), $PbTiO_3$, $BaTiO_3$ 그리고 ZrO_2 등이 있다.

본 연구에서는 PZT계에 제 3의 성분으로서 큐리온도(약 $300^{\circ}C$)가 비교적 높고 고출력 압전 디바이스로 적용이 가능한 PMN을 포함하여 제조한 PMN-PZT 세라믹의 Perovskite 구조 형성에 대한 기계적활성화 효과와 이를 이용하여 제조된 압전세라믹스의 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

PMN-PZT 세라믹의 합성에 사용된 출발원료는 PbO (99.99%, Junsei, Japan), ZrO_2 (99.9%, Aldrich), TiO_2 (99.99%, Aldrich) 그리고 MnO_2 (99.95%, Junsei, Japan), Nb_2O_5 (99.9% Samchun)이다. 각각의 분말을 화학양론적으로 평량하여 폴리에틸렌병에 분말과 Ball 그리고 에탄올을 각각 1 : 1.5 : 1의 부피비율로 넣고 24시간 혼합하였다. 이때 열처리 시 PbO 휘발을 보상하기 위해 1 wt%의 PbO 를 추가적으로 첨가하였다. 혼합된 분말은 $130^{\circ}C$ 에서 건조하여 스테레오 볼밀을 이용하여 기계적으로 에너지를 가하여 합성 분말을 제조하였다. 이때 본 실험에 사용된 스테레오 볼

밀을 Fig. 1에 나타내었고, 밀링조건은 Table 1과 같다. 200 cm^3 용량의 Jar내에 화학양론적으로 평량 된 분말을 넣고 건식으로 볼밀링하여 기계적 에너지를 가해 주었다. 이때 볼밀링시 볼의 운동은 3축 방향으로 운동하게 되어 높은 충격에너지를 발생시키게 된다. 이렇게 얻어진 분말을 X-선 분말회절분석을 통해 상분석을 하였으며 열분석기(SDT)로 TG/DTA분석을 행하였다. 한편 1000 kgf/cm^2 압력으로 성형하여 직경이 11.3 mm의 원판상으로 시편을 제조하여 $1000^{\circ}C$ 의 온도범위에서 2시간동안 소결하였다. 소결체의 밀도를 측정하였고, 소결체를 경면가공한 후 주사전자현미경으로 입자형태를 조사하였다. 또한 압전특성을 측정하기 위하여 두께 0.5 mm로 연마한 후에 은 전극을 도포한 후 $120^{\circ}C$ 의 실리콘 오일 속에서 4 kV/mm의 직류전계를 20분간 인가하여 분극 처리하였다. 분극후의 시편은 공기 중에서 24시간 Aging한 후에 Impedance Analyzer (HP 4194 A)를 사용하여 압전 등가정수를 측정하였으며 이 결과로부터 압전 제정수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Mechanochemistry에 의한 분말의 합성

Fig. 2는 혼합분말 및 각각 5, 10, 15, 20시간 동안 기계

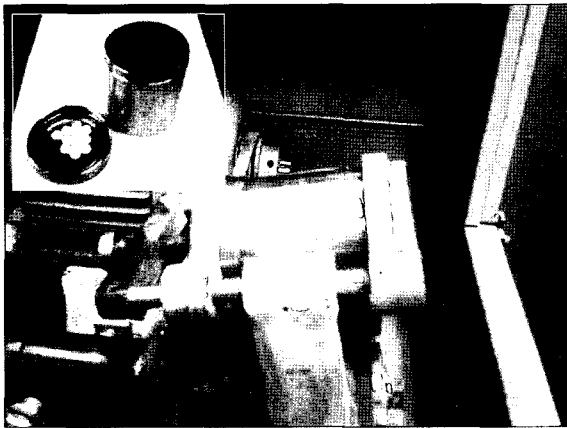


Fig. 1. Schematic diagram for synthesis PMN-PZT.

Table 1. Milling Condition for Synthesis PMN-PZT

| Condition | |
|------------------------|---|
| Jar | Stainless steel (out) Zirconia (in) 200 cm^3 |
| Ball | Zirconia 9 mmφ |
| Ball : Powder (weight) | 20 : 1 |
| Milling Time | 5~20 h |
| Milling RPM | 500 rpm |

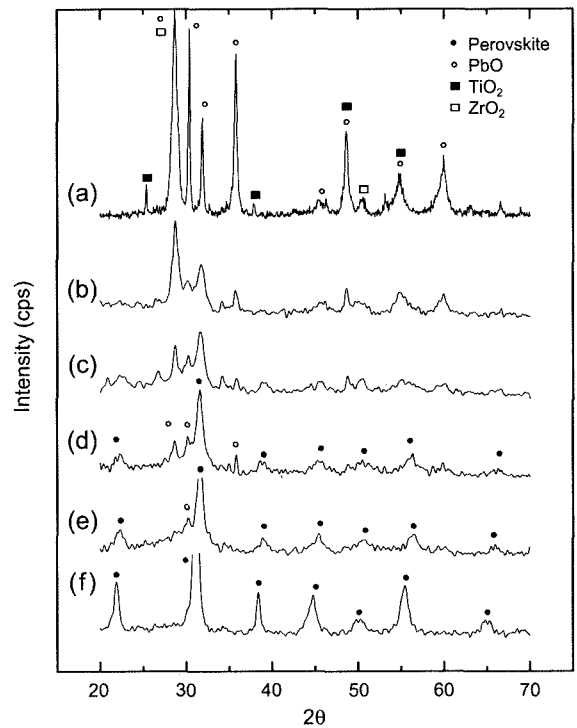


Fig. 2. XRD patterns of the PMN-PZT powders mechanochemically treated for various times; (a) starting powder, (b) milled 5 h, (c) 10 h, (d) 15 h, (e) 20 h, and (f) calcined powder.

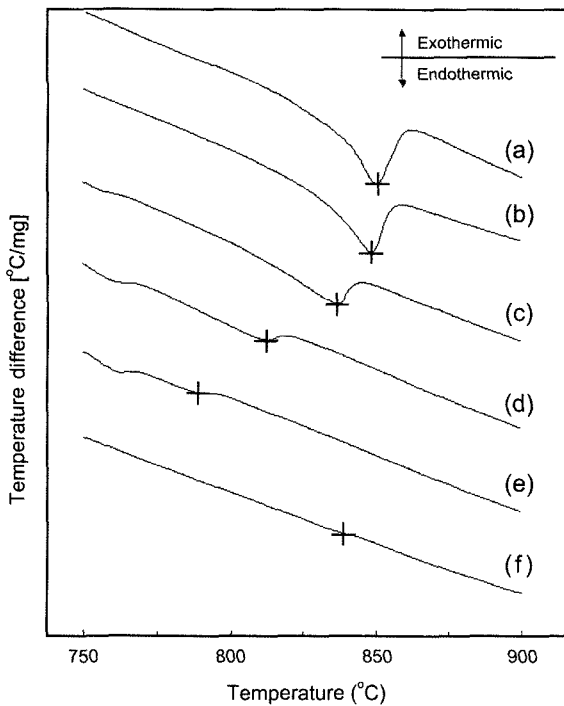


Fig. 3. DTA curves of the PMN-PZT powders mechanochemically treated for various times; (a) starting powder, (b) 5 h, (c) 10 h, (d) 15 h, (e) 20 h, and (f) calcined powder.

화학적으로 처리된 분말의 XRD결과이다. 기계화학적 처리조건이 없는 혼합분말에서는 출발원료인 PbO와 TiO₂ 그리고 ZrO₂결정 등의 각각의 피크들만이 나타났다. 그러나 5시간 고에너지 밀링을 한 시료에서는 Perovskite상으로 추정되는 피크가 발견되기 시작하여 20시간 볼밀링 한 시료에서는 거의 Perovskite 상과 약간의 PbO과 확인되었다. 또한 X선 회절선은 완전한 피크들을 포함하고 있는데, 이러한 완전한 피크는 구성산화물 입자크기의 빠른 감소를 의미하고 또한 비정질화가 기계화학적 활성화에 의해 발생됨을 의미한다. 밀링시간이 길어질수록 Perovskite 상과 약간의 PbO 상은 잔존하는 PbO는 DTA열분석을 통해서도 쉽게 관측되었다. Fig. 3는 혼합분말과 각각의 시간으로 밀링 된 분말들의 DTA곡선으로 처음 혼합분말에서는 PbO 휘발에 의한 흡열곡선이 847°C 부근에서 발견되었다. 이후 밀링시간이 길어질수록 PbO 휘발에 의해 형성되는 흡열반응량이 감소하였고, 또한 흡열반응온도 역시 점점 더 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이는 Perovskite상이 형성되어 많아짐에 따라 잔존하는 PbO양의 감소하고, 결정 입자크기의 감소함에 따라 PbO의 휘발온도가 감소하는 것으로 사료된다. 이는 1000°C에서의 PbO의 휘발 속도 결과를 나타낸 Fig. 4의 결과에서도 알 수 있었다. 한편 PbO의 20시간 밀링 후에도 PbO가 잔존하고 있음을 XRD와 DTA 열분석을 통해서 확인할 수 있었다. 이 잔존하는 PbO 피크는 휘발을 보상하기 위해 첨가한 분말인 것으로 추정된다.

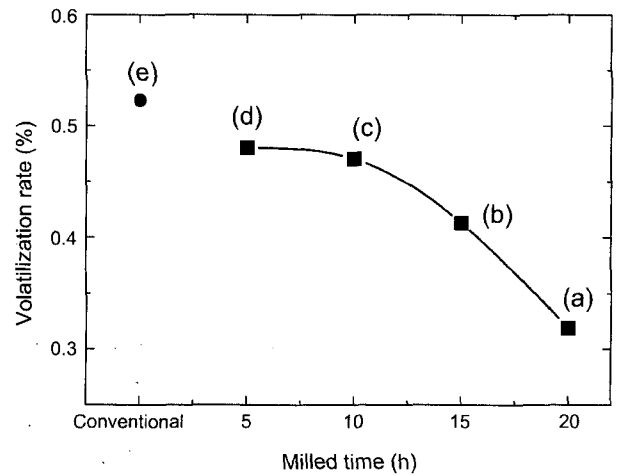


Fig. 4. Volatilization rate of PMN-PZT ceramics sintered at 1000°C.

3.2. 소결특성

Fig. 5는 기계화학적으로 각각의 시간으로 밀링 된 PZT-PMN 분말을 1000°C에서 2시간동안 열처리한 소결체의 미세구조 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 미세구조는 매우 잘 발달되었으며, 시편의 결정립크기는 밀링시간이 5시간에서 20시간으로 증가할수록 약 500 nm에서 약 200 nm의 크기로 감소하였다. 또한 입자의 형상 역시 균일한 형태를 보이고 있음을 알 수 있었다. Fig. 6는 1000°C에서 소결된 소결체의 결정립을 선분석법을 통하여 구한 결정립크기이다. 밀링 시간이 경과됨에 따라 입자 크기는 작아짐을 알 수 있었다.

Fig. 7은 밀링시간을 달리한 분말을 1000°C에서 소결한 시편의 소결밀도이다. 기계화학적 처리시간이 길어질수록 소결밀도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 밀링시간이 길어질수록 입자의 미세화가 가속화되어 입자들 간의 응집이 형성됨으로서 결정립 내에 폐기공이 생성됨으로서 감소하였을 뿐 아니라 입자 크기가 균일하여 기공의 소멸이 완전히 일어나지 못해던 것으로 사료된다. 그러나 15시간 밀링까지는 소결밀도가 감소하다가 20시간 밀링 후에는 소결 밀도가 다시 증가하게 되었는데 이는 입자들의 비정질화의 증가에 따른 결과로 추정된다. 따라서 고에너지 볼밀법에 의해 세라믹스를 제조할 경우 입자의 미세화에 의해 발생하는 응집체를 효과적으로 분산시키는 공정이 병행되어야 할 것으로 사료된다.

3.3. 전기적 특성

Fig. 8에 PMN-PZT 세라믹의 경진동모드의 기본과 공진특성을 나타내었다. 밀링시간이 증가함에 따라 임피던스특성이 저하됨을 볼 수 있다. 이는 Arlt 등이 주장한 결정립크기의 변화에 따른 압전효과의 특성으로 설명되어질 수 있다.¹⁷⁾ Arlt 등은 분역크기는 입자크기의

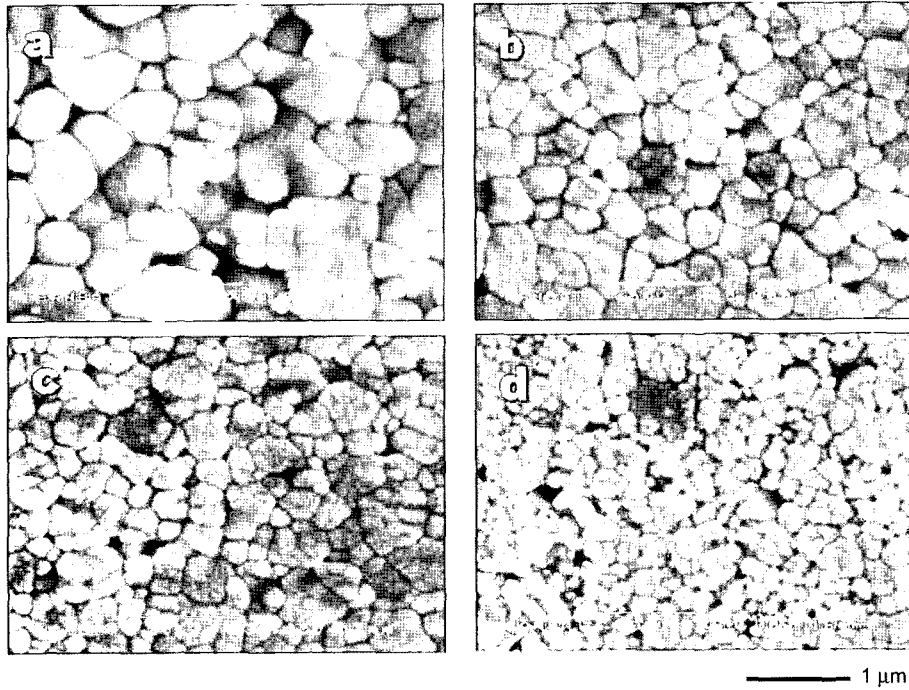


Fig. 5. SEM micrographs of PZT-PMN ceramics sintered at 1000°C for 2 h; (a) Milled for 5 h, (b) 10 h, (c) 15 h, and (d) 20 h.

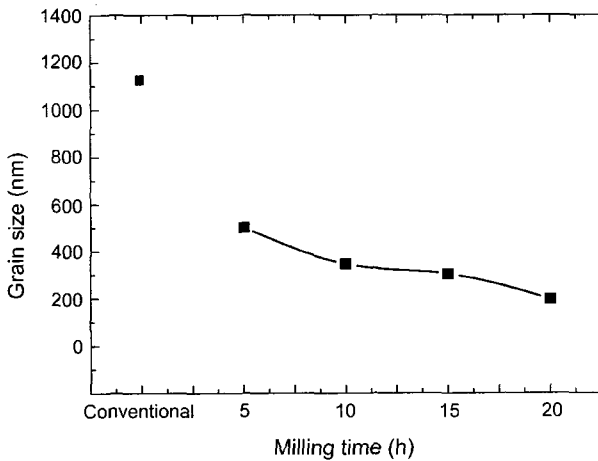


Fig. 6. Grain size of the PMN-PZT ceramics as a function of milling time.

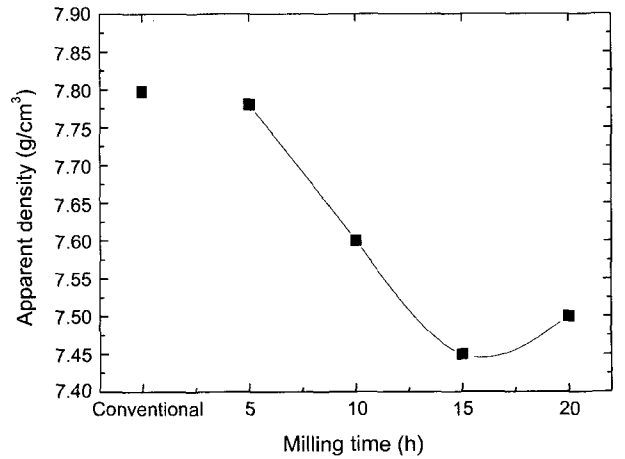


Fig. 7. Densities of the PMN-PZT ceramics sintered at 1000°C as a function of milling time.

1/2제곱에 비례하며, 입자크기가 1 μm 이하로 매우 작으면 Domain twinning이 일어나지 못하여 본래의 결정 구조를 유지하지 못한다고 보고하고 있다. 본 실험에서는 고에너지 볼밀법에 의해 제조된 세라믹스 모두가 1 μm 미만의 결정립크기를 가졌으며 이는 보고된 내용과 일치하고 있다.

Fig. 9은 HP 4194A Impedance Analyser를 이용하여 기본파의 공진주파수 부근에서 측정된 공진주파수와 반공진주파수 및 저항값을 아래 식(1)과 (2)에 대입하여 IEEE 표준방법에 따라 계산한 결과로 계산식은 다음과 같다.

$$k_p = \sqrt{\frac{\Delta f}{0.395f_r + 0.574\Delta f}} \quad (1)$$

$$Q_m = \left\{ 2\pi f_r Z_m \cdot C_0 \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \right\}^{-1} \quad (2)$$

여기서 k_p 와 Q_m 은 각각 전기기계결합계수와 기계적 품질계수, f_r 와 f_a 는 각각 공진주파수와 반공진주파수, Z_m 은 공진주파수에서의 임피던스, C_0 는 정전용량이다. 이미 기술한 바와 같이 밀링시간이 증가할수록 결정립의 크기의

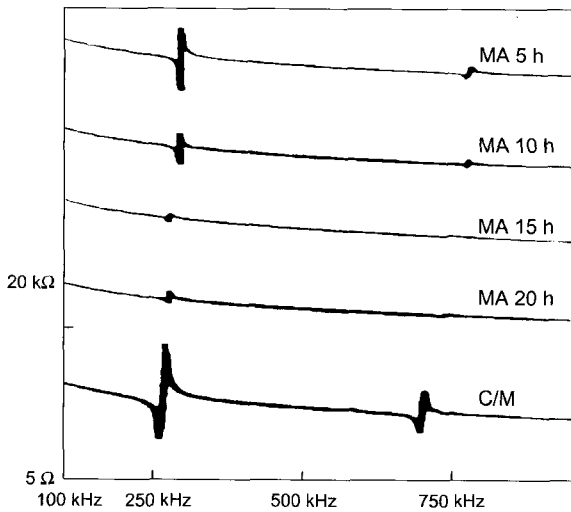


Fig. 8. Impedance characteristics of thin disc radial vibration mode fabricated with PMN-PZT ceramics.

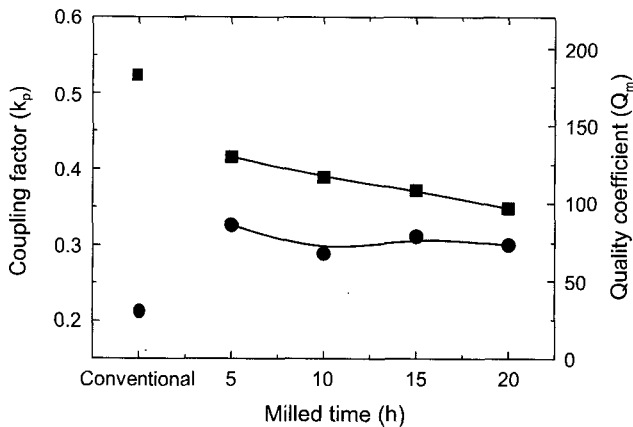


Fig. 9. Piezoelectric coupling coefficient (k_p) and electromechanical coefficient (Q_m) of PMN-PZT ceramics.

감소함에 따라 k_p 는 감소하였다. 특히 압전재료에서 Q_m 은 공진 시 기계적 진동의 효율성을 의미하는 것으로 k_p 와 상반된 경향을 보이는 것이 일반적이나 본 연구에서 밀링시간이 5시간인 경우에는 높은 전기기계결합계수에도 불구하고 높은 품질계수를 보이고 있다. 또한 밀링시간이 길어질수록 전기기계결합계수와 비례하여 감소하는 경향을 보인다. 이는 재료내부의 공공(Vacancy)이나 기공 등의 결함은 공진 시 기계적 손실과 연관이 되며, Fig. 7에서 보았듯이 밀링시간이 길어짐에 따른 소결밀도의 감소로 인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고에너지 볼밀법을 이용하여 PMN-PZT 조성의 세라믹스를 합성하였고 밀링시간에 따른 세라믹

스의 소결특성과 압전특성을 고찰하고자 하였다. XRD, TG/DTA, SEM 및 Impedance analyzer를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 밀링 5시간부터 Perovskite 상이 형성되기 시작하였고, 20시간이상 밀링한 후에야 완전한 상형성이 완료됨을 확인하였다.
2. 밀링시간에 따른 소결특성을 관찰한 결과 기계화학적방법으로 제조된 세라믹스의 경우 나노크기의 결정립 크기를 갖게 되었고 밀링시간이 길어질수록 입자분쇄에 따른 결정립 크기도 감소와 그에 따라 응집도 증가로 소결특성이 저하됨을 확인하였다.
3. 밀링시간에 길어질수록 결정립감소에 따른 전기적 특성 저하를 보였으며, 이는 결정립 감소함에 따라 Domain twining이 발생되지 않기 때문으로 사료된다.
4. 따라서 고에너지 볼밀법으로 압전세라믹 제조 시 입자의 미분쇄에 의한 소결온도 저하는 기대되지만 소결 특성 저하와 그로 인한 전기적 특성저하의 문제점을 가지고 있으며, 이러한 점을 해결하기 위해서는 원료미분쇄에 따른 입자간 응집을 방지하고 분역이 Twining 할 수 있도록 1 μm 이상으로 충분히 결정립을 성장시켜야 할 것이다.

감사의 글

본 논문은 2001년도 한밭대학교 교내학술연구비 지원을 받았음.

REFERENCES

1. S. Saitou, K. Tsuyoshi, and S. Yasuhiro, "Development of Multilayer Piezoelectric Ceramic Transformer," *NEC Tech. J.*, **49** [10] 530-34 (1996).
2. J. F. Fernandez, C. Moure, M. Villegas, P. Duriqa M. Kosecb, and C. Drazicb, "Compositional Fluctuations and Properties of Fine-Grained Acceptor-Doped PZT Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** [12] 1695-705 (1998).
3. T. Takkaki, N. Ikeda, and N. Ohashi, "Non-180° Domain Contribution in Electric-Field-Induced Strains of PZT Ceramics Measured by a Mach-Zehnder Interferometer," *J. Ceram. Soc. of Jpn.*, **106** [11] 1062-66 (1998).
4. G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics-History and Technology," *J. Am. Ceramics. Soc.*, **82** [4] 797-818 (1999).
5. N. Setter and R. Waser, "Electroceramic Materials," *Acta Mater.*, **48** 151-78 (2000).
6. Z. Brankovic, O. Miloevic, D. Uskokovic, D. Poleti, and L. Karanovic, "Nanostructured Constituents of ZnO-Based Varistors Prepared by Mechanical Attrition," *Nanostruct. Mater.*, **4** [2] 149-57 (1994).
7. S. Boily, H. Alamdari, G. Cross, A. Joly, A. Van Neste, P. Grütter, and R. Schulz, "Ball Billed ZnO for Varistor Application," *Mater. Sci. Forum*, **235-238**, 993-98 (1997).

8. K. R. M. Rao, A. V. P. Rao, and S. Komarneni, "Reactive PZT Precursor Powder by Coprecipitation," *Mater. Lett.*, **28** 463-67 (1996).
9. R. N. Das, A. Pathak, and P. Pramanik, "Low-Temperature Preparation of Nano-Crystalline Lead Zirconate Titanate and Lead Lanthanum Zirconate Titanate Powders Using Tri-Ethanolamine," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [12] 3357-60 (1998).
10. V. R. Palkar and M. S. Multani, "High Density PZT Material," *Mater. Res. Bull.*, **14** [10] 1353-56 (1979).
11. H. Hirashima, E. Onishi, and M. Nakagowa, "Preparation of PZT Powders from Metal Alkoxides," *J. Non-Cryst. Solids*, **121** [1-3] 404-06 (1990).
12. T. R. N. Kutty and R. Balachandan, "Direct Preparation of PZT Zirconate Titanate by the Hydrothermal Method," *Mater. Res. Bull.*, **19** [11] 1479-88 (1984).
13. T. Yamamoto, "Optimum Preparation Methods for Piezoelectric Ceramics and their Evaluation," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** [6] 978-85 (1992).
14. N. Chakrabarti and H. S. Maiti, "Chemical Synthesis of PZT Powder by Auto-Combustion of Citrate-Nitrate Gel," *Mater. Lett.*, **30** 169-73 (1997).
15. M. M. Ristic and S. Milosevic, "Mechanical Activation of Inorganic Materials," *Monographs of SANU*, Belgrade, 1998.
16. L. B. Kong, W. Zhu, and O. K. Tan, "Preparation and Characterization of Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics from High Energy Ball Milling Powders," *Mater. Lett.*, **42** [4] 232-39 (2000).
17. G. Arlt and P. Sasko, "Domain Configuration and Equilibrium Size of Domains in BaTiO₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **51** [9] 4956-60 (1980).