

Columbite Precursor법에 의해 제조된 PNN-PZN-PZT계 세라믹의 유전 및 전기적 특성

이 수호*, 손 무현**, 사공 건*
* : 동아대학교 ** : 동명전문대학

Dielectric and Electric properties of PNN-PZN-PZT Ceramic Using Columbite Precursor Method

S.H. Lee*, M.H. Son**, G. Sa-Gong*
* : Dong-A Uni. ** : Dong-MYoung Jun. Coll.

<Abstract>

In the fields of the optics, precise machine, semiconducting processing, the micro-positioning actuators are required for the control of position in the submicron range.

In this study, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ceramics were fabricated by solid state reaction. The structural, dielectric and electric properties were investigated for sintering condition. The specimen sintered at 1,150(°C) for 1hr, had the highest density and dielectric contant. The resistivity, dielectric and density were increased with increasing PZN contents.

I. 서 론

현대 산업은 점차로 소형화, 경량화되어 가는 추세에 있다. 최근 광학, 정밀기계, 소형모터, 반도체 chip 등의 분야에 있어서 미소변위 제어는 submicron정도의 정밀위치 변위 소자를 요구하고 있다.^{1,2)} 종래에 사용되고 있는 변위 제어 소자로서는 DC-servo 모터의 회전을 직선적인 운동으로 바꾸어 사용하는 형식과 전자 코일을 사용하는 방법이 있지만, 전자는 기계적인 흔들림에 의한 오차가, 후자는 응답속도와 발생력에 문제점을 가지고 있어 최근에는 진동에 의해 유기되는 변형을 이용한 세라믹 actuator가 개발되어 정밀 제측산업, 우주항공 분야 등에 널리 응용되고 있다.^{3,4)}

세라믹 전액 actuator는 세라믹의 전기-기계 상호 변환작용을 이용하는 것으로 소자 자체에서는 자체의 발생이 없이 주변기기, device 등에 자기적인 영향을 미치지 않는다. 응답속도가 10(μs)로 빠르며, 변위량도 0.01~10(μm)의 정밀제어가 가능하다. 또한 구동력이 크며, 전자식 변위소자에 비해 소요전력이 1/10정도 작은 장점이 있다. 그러나 세라믹 actuator의 특성은 세라믹 물성에 크게 의존되며, 특히 세라믹이 가지는 전계강도에는 한계가 있어 높은 전계에서도 이상없이 구동될 수 있는 고밀도의 세라믹이 요구된다.

한편 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 PZN로 약기)은 perovskite구조를 가지는 완화형 강유전체재료로 큐리온도(140°C) 근처에서 고온의 상유전상에서 저온의 강유전상으로 구조적 상전이 이룰 하며, B-site양이온 (Nb^{5+} , Zn^{2+})들의 불규칙화 또는 단거리 질서화(short range ordering)에 의해서 diffuse phase transition(DPT)의 양태를 보인다.

Perovskite PZN단결정은 비평형방법인 PbO flux법에 의해 제조될 수 있는 데, 이때 높은 유전율, 우수한 압전 및 광학적 성질을 나타낸다.⁵⁾ 그러나, PZN세라믹스는 일반적인 고

상반응법에 의해서는 제조가 불가능하며, 오히려 유전 및 압전특성에 나쁜 영향을 미치는 pyrochlore상만이 생성되는 문제점이 있으며, 단지 Hot Pressing방법에 의해서만 제조가 가능하다고 보고되고 있으며, 이 경우에도 재현성에 많은 문제점이 있다.

또한 PbO flux의 비평형방법으로 합성한 순수한 PZN세라믹스는 넓은 온도범위에서 열역학적 불안정성을 나타내며 pyrochlore상으로 빠르게 분해됨으로 치밀한 perovskite PZN을 합성하기 위해서는 상압조건하에서는 합성이 불가능하다.

최근에 가장 널리 연구되고 있는 또 다른 완화형 강유전체재료 중 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 PNN로 약기)는 높은 유전율을 나타낼 뿐아니라 상온 근처에서 DPT현상을 나타내기 때문에 전액 actuator로 기대되고 있다. PNN도 일반적인 세라믹의 제조방법으로는 perovskite상의 안정화를 달성하기 어렵으나 반응성이 낮은 NiO와 Nb_2O_5 를 먼저 반응시키는 Columbite precursor방법을 이용하여 98%이상 순도의 perovskite상 PNN을 합성할 수 있다.

따라서 본 논문에서는 PNN에 PZN을 임계농도 이상 첨가하고 Columbite precursor방법을 이용하여 PNN-PZN계 세라믹스를 제조함에 있어 PNN의 압전성을 크게 저하시키지 않고 이 상압조건에 의해서도 perovskite상을 제조하기 위해 PNN 및 PZT를 변화시켜 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ (이하 PNN-PZN-PZT로 약기)계 세라믹스를 제조하고자 두 종류의 상이한 Columbite precursor인 화합물 PNN 및 PZN을 사용하여 습식혼합하여 2차 하소를 행한 이들 분말에 PbO를 혼합하여 perovskite상의 PNN-PZN-PZT계 세라믹스를 제조할 때의 소결온도와 조성비의 변화에 따른 이들 세라믹스의 미세구조, 유전 및 전기적특성에 대하여 연구함으로써 세라믹 Actuator로 사용하기 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

II. 실험방법

본 실험에 사용한 출발원료 및 제조공정을 표 1 및 그림 1에 나타내었다. perovskite상의 PNN-PZN-PZT계 세라믹스를 제조하기 위해 압전성을 저해하는 pyrochlore상의 생성을 감소시키기 위하여 두종류의 상이한 Columbite precursor가 사용되었으며, 이들은 각각 PNN 및 PZN이었다. 화학적 조성은 $0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(0.5-x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3(x:0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45mole)$ 으로 x를 변화시켰다. PNN 및 PZN 세라믹스를 제조하기 위해 NiO와 Nb_2O_5 , ZnO와 Nb_2O_5 를 평량한 후 습식으로 혼합,

분쇄하였다. 이들 분말을 75(°C)에서 48시간동안 완전히 건조시킨 후 900(°C)에서 2hr동안 하소하였으며, NiNb₂O₆와 ZnNb₂O₆의 단일상의 생성을 XRD로 확인하였다. 이들 분말에 PbO를 혼합하여 perovskite상의 PNN-PZN-PZT계 세라믹스를 제조하고자 24시간 동안 다시 milling하여 700~900(°C) 온도 범위를 100(°C) 간격으로 2차 하소시켜 XRD 및 분말의 형태를 조사하였다. 이와 같이 합성한 PNN-PZN-PZT 하소 분말(perovskite+pyrochlore+미반응된 PbO가 존재)은 높은 반응성을 나타내었다. 이 중 800(°C)에서 하소된 분말을 선택하여 일정량의 PVA를 혼합, 충분히 건조시킨 후 19,000(psi) 압력하에서 직경 15(mm) disk형태로 성형하여 1,050~1,200(°C)에서 50(°C)간격으로 1시간 동안 공기 중에서 소결하여 자연냉각시켰다. 이때 승온 및 냉각속도는 5°C/min으로 하였다. 소결이 끝난 시편의 표면을 평활하게 연마하고, 초음파 세척기로 깨끗이 세척하여 완전히 건조시킨 후 아래의 식 (1)에 의해 밀도를 측정하였다.

$$\rho_s = W_s \cdot \rho_f / (W_s - (W_f - W_i)) \quad (1)$$

여기서 W_s는 잘 건조된 시편의 공기 중에서의 무게, W_i는 용액의 무게를 나타내며, W_f는 용액 속에 시편을 넣었을 때의 무게, ρ_f는 용액의 밀도이다.

또한 열처리 후 존재하는 perovskite상의 분율은 XRD pattern에서 perovskite상의 (100)면 피크와 pyrochlore상의 (222)면 피크의 적분강도를 이용하여 다음의 식 (2)에 의해 구하였다.

$$\% \text{perovskite} = \frac{I_{\text{perovs}}}{I_{\text{perovs}} + I_{\text{pyro}}} \quad (2)$$

소결 시편의 특성 측정을 위해 먼저 시편 표면을 연마하여 초음파 세척기로 깨끗이 세척한 후 이들 시편 양면에 은전극(Du Pont #7095)을 도포하고 600(°C)에서 15분간 열처리하였다. 유전율 및 저항률의 측정은 LF Impedance Analyzer(HP4192A) 및 Electrometer (KEITHLEY 617)를 사용하여 측정하였으며, 10%의 Hydrofluosilicic Acid(H₂SiF₆)로 화학적 Etching을 시켜 SEM으로 미세구조를 관찰하였다.

Table 1. Raw Materials for Ceramics Preparation

Materials	제 조 회사 명	순 도 (%)
PbO	日本 純正 化學	98
ZrO ₂	日本 純正 化學	99.9
TiO ₂	日本 純正 化學	79.9
Nb ₂ O ₅	日本 化光 純藥	99.9
ZnO	日本 片山 化學	99.9
NiO	日本 純正 化學	99.9
PVA	日本 林純 化學	—

III. 실험결과 및 고찰

그림 2는 소결온도와 PZN 조성의 변화에 따른 밀도를 나타낸 것으로 소결온도가 낮은 경우(1,050°C)에 있어서는 밀도가 높은 PZT의 양이 적을뿐만 아니라 이 온도에서는 PZT가 소결이 되지 않았으며, 상대적으로 PNN+PZN계의 perovskite상으로 인하여 높은 밀도를 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 높은 온도에서는 상대적으로 밀도가 높은 PZT의 소결로 밀도가 증가된 것으로 사료된다. 특히, PZT의 양이 0.25mole인 경우 1,200(°C)에서 최대밀도(6.84g/cm³)를 나타내고 있으나, 이 이상의 온도에서는 밀도가 감소되었는데, 이는 Pb의 휘발에 의한 무게 감소 외에도 입자의 성장 및 기공형성에 기인한 것으로 사료된다.

그림 3의 (a), (b), (c)는 PZN 첨가량이 0.1mole 첨가한 시편에 있어서 소결온도에 따른 미세구조를 관찰하기 위한

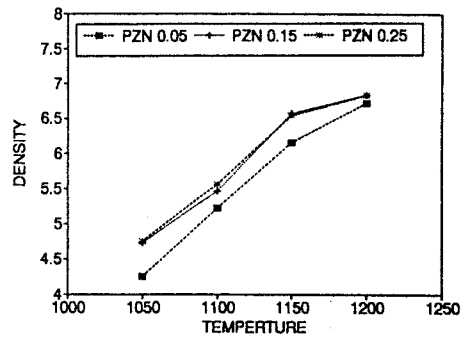
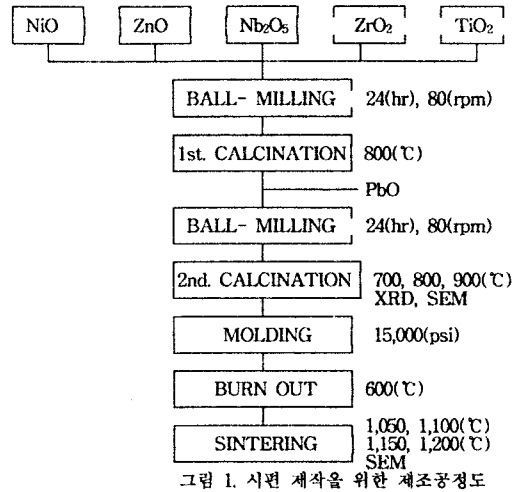
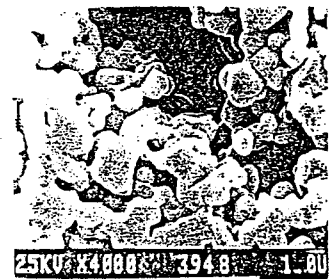


그림 2. 소결온도에 따른 밀도



(a)1,050(°C) PZN 0.1



(b)1,100(°C) PZN 0.1

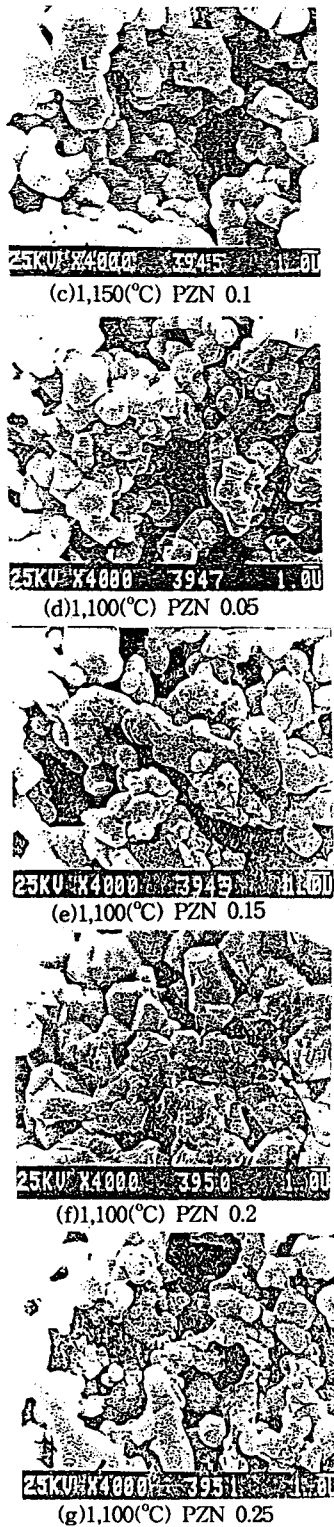


그림 3. 소결온도와 PZN의 양에 따른 SEM

SEM사진으로서 소결온도의 증가와 함께 결정립의 크기가 조금씩 증가하고 있으며, 1,150(°C)에서는 결정립의 재결합에 의해 제 2상으로 보이는 pyrochlore상이 나타나고 있다. 또한 (d), (e), (f), (g)는 PZN양의 증가에 따른 미세구조를 나타낸 것으로, 결정립의 크기가 0.15mole 첨가시까지의 증가하고 있으며, 그 이상의 첨가시에는 오히려 다소 감소 하였으며, 또한 제 2상의 생성이 증대되고 있음을 볼 수 있다.

그림 4는 PZN의 첨가량과 소결온도의 변화에 따른 PNN-PZT계 세라믹스의 1(KHz)에서의 유전율을 나타낸 것으로 유전율은 소결온도의 증가에 따라 증가하였는데, 이는 소결온도의 증가에 따른 밀도의 증가와 PbO+NN+ZN시편에 남아있던 잔류 PbO가 온도의 증가와 더불어 반응성이 향상 되었을 뿐만 아니라, 높은 온도에서 소결이 이루어지는 PZT의 소결성 증대에 따라 특성이 개선된 것으로 생각된다. 또한 PZN의 양이 0.15mole 증가시까지는 유전율이 증가되었으며, 그 이상 첨가시에는 오히려 감소하고 있는데, 이는 SEM의 결과에서도 알 수 있었듯이 제 2상인 pyrochlore상의 증대와 미반응된 Zn-rich pyrochlore상 등도 역시 입계에 존재함으로써 유전율이 감소된 것으로 생각된다.

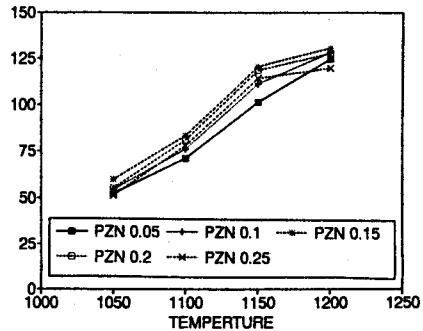


그림 4. 소결온도 및 PZN의 첨가에 따른 유전상수

4. 결 론

Columbite Precursor법에 의해 제조된 $Pb(Ni_{1/2}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zn_{1/2}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ 계 세라믹의 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

1. PZT의 양이 증가할수록 밀도는 증가하였으나, 최대값 ($6.84g/cm^3$)은 소결온도가 1,200(°C)일때 나타났다.
2. 소결온도의 증가에 따라 결정립의 크기는 다소 증가되었으며, PZN의 양에 따라서는 결정립의 크기에는 변화가 없었지만 제 2상의 생성이 증대되었다.
3. PZN의 첨가가 0.15mole인 경우 최대의 유전율을 나타내었으며, 그 이상의 경우 pyrochlore상의 증대로 인해 감소하였다.

참 고 문 헌

1. 内野: 壓電/電歪 Actuator, 森北出版, (1986).
2. 一ノ瀬 昇: 壓電 Ceramics 新技術, オーム社, (1991).
3. T.Ota, T.Uchikawa and T. Mizutani: "Printing Flight Hammer Using Multilayer Piezoelectric Actuator", Jap. J. of Appl. Phys., 24, Sup. 24-3, pp. 193-195 (1985).
4. T. Inoue, T.Nada, T. Miyama & K. Sugiuchi: "Low-frequency Flexentional Piezoelectric Transmitter with Displacement Amplifier", IEEE Ultrasonic Sym., pp. 765-770 (1987).
5. T.R. Guraraja, A. Safari, and A. Halliyal, "Preparation of Perovskite PZN-PT Ceramic Powder near the Morphotropic Phase Boundary", Ame. Cer. Soc. Bull., 65(12), pp. 1601-1603 (1986)