

Actuator용 전왜재료의 특성개선을 위한 압전재료의 첨가효과

The Effect of Piezoelectric Ceramic for Properties Improvement at Electrostriction Ceramic

이 수호* 영월공업전문대학 전기과
조 현철 경북전문대학 전자과
김 한근 경남전문대학 제어계측과
손 무현 동명전문대학 전기과
사공 건 동아대학교 전기공학과

Su-Ho Lee Dept. of Electricity Yongwol Tec. Jun. Coll.
Hyun-Chul Cho Dept. of Electronic Kyungpook Jun. Coll.
Han-Geun Kim Dept. of Control Measurment Kyungnam Jun. Coll.
Mu-Hun Son Dept. of Electricity Dongmyoung Jun. Coll.
Geon Sa-gong Dept. of Electrical Eng. Yongwol Jun. Coll.

Abstract

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

PNN-PZN-PZT ceramics were fabricated with various mole ratio of the PZT[Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃], PNN [Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃] and PZN[Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃] powders prepared by double calcination and PZT powders prepared by molten-salt synthesis method. The relative permittivity of specimen with PZT 0.3 mole ratio was shown 5,320 and appeared the relaxor ferroelectric feature. The maximum piezoelectric coefficient d₃₁ to be used for evaluation the displacement of piezoceramics in PNN-PZN-PZT ceramics was 324×10⁻¹²(C/V) at the vicinity of morphotropic phase boundary and was larger than that of solid PZT ceramics(120×10⁻¹²C/V).

1. 서 론

최근 광학, 정밀기계, 소형모터, 반도체 제조공정 등의 여러 분야에 있어서 정밀한 변위소자를 요구하고 있다. 그러나 최근에 널리 사용되고 있는 압전재료는 인가전계가 적을 때는 거의 전계에 비례하여 변위가 발생되지만 지나치게 크면 분극반전에 의해 변위가 일치하지 않는 이력현상을 나타내는 결점을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위해 전왜재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

그러나 전왜재료는 압전재료와 비교하면 제조시

합성원료의 분쇄가 용이하고 소성온도가 낮아도, 유전율은 높으며, 유전율의 온도 및 전계의 의존성이 작은 장점이 있다. 반면 제조시 재현성에 어려움이 있고, 기계적인 강도가 약하며, 전기적으로 상전이점 이하의 온도에서 유전손실이 크며 고주파일수록 더 높은 유전손실을 나타내는 단점이 있다. 이중 가장 큰 결점은 제조시 재현성이 없는 것이다. 그 원인으로는 소결중에 PbO의 휘발로 인해 조성의 불균일성이 증대하여 합성중에 pyrochlore상이 생성되어 유전특성을 현저히 저하시키기 때문이다.

따라서 본 논문에서는 높은 유전율과 우수한 압

전특성을 지니고 있는 PNN, PZN세라믹스를 이단 하소법으로 제조하여 압전성을 크게 저하시키지 않고 상압소결에 의해 안정된 페로브스카이트상을 제조하고자 하였으며, 또한 대표적인 압전재료인 PZT를 mole비로 변화시켜 첨가하므로써 전액재료의 단점을 보완한 이들 세라믹스의 압전 및 전액 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 PZT분말은 용융염 합성법¹⁰⁾으로 제조하였다. PZT분말을 용융염 합성법으로 제조시 화합물간의 반응이 용융염을 매개체로 하는 반응이기에 각 성분간의 확산거리가 짧고 물질성분간의 이동이 빨라 비교적 낮은 온도에서 짧은 시간에 반응을 일으키기에 소결온도를 낮출 수가 있어 비교적 낮은 온도에서 소결이 가능하기 때문이며, 또한 PNN 및 PZN분말과의 합성이 낮은 온도에서부터 이루어져 높은 합성율을 얻을 수 있기 때문이다. PNN 및 PZN분말은 이단하소법으로 제조하였는데, 전액재료인 PZN, PNN 세라믹스는 넓은 온도범위에서 열역학적 불안정성을 나타내어 일반적인 방법인 고상반응법으로 제조할 시에 고온에서 빠르게 pyrochlore상으로 재분해됨으로서 치밀한 perovskite 상을 형성하기 어려워 먼저 안정한 columbite상인 $ZnNb_2O_6$ 및 $NiNb_2O_6$ 를 제조한 후에 PbO 및 PZT분말을 평량하여 24시간 습식혼합한 후, 900(°C)에서 3시간동안 재하소시켰다. 하소된 분말에 유기결합제로 20(wt.%)의 PVA(Polyvinyl Alcohol) 수용액을 7(wt.%) 첨가하여 충분히 건조시킨 후 80 mesh sieve로 선별하였다. 그 후 10,000(psi)의 압력으로 직경 25(mm)의 disk 형태로 시편을 제작한 다음 50(°C/hr)의 승온률로 승온하여 600(°C)에서 2시간 동안 burn-out을 시키고, 300(°C/hr)의 비율로 1,100(°C)에서 1시간 동안 공기중에서 소결하였다. 이렇게 제작된 시편에 온전극(Du pont #7095)을 도포하였으며, 120(°C)의 실리콘 기름중에서 30~35(KV/cm)의 전계를 10분간 인가하여 분극처리하였으며, 24시간 aging시킨 후 각종 특성을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 물리적특성

그림 1은 1,150(°C)에서 소결한 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT계 세라믹스의 조성비에 따른 밀도를 나타내었다. 그림 4에서와 같이 PZT의 증가에 따라 밀도는 다소 증가하다가 0.4(mole) 이상 함유시에 밀도의 저하를 볼 수 있는 데, 이는 낮은 소결 온도(1,100°C)를 가지는 전액 세라믹스와 압전 세라믹스의 소결온도(1,250°C)가 차이를 가지고 있어 PZT의 증가에 따라 안정한 페로브스카이트상의 생성이 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다. 또한 그림 2는 PZT 조성 변화에 따른 항전계(E_c : electric coercive field)를 나타 낸 것으로 PZT의 양이 증가함에 따라 항전계는 비례적으로 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 PZT의 양이 증가하면 페로브스카이트형 구조를 가지는 결정의 배열 $A(B_1, B_2)O_3$ 중에서 B_1, B_2 가 규칙적으로 되는 질서배열 정도가 증가하였기 때문으로 생각된다.

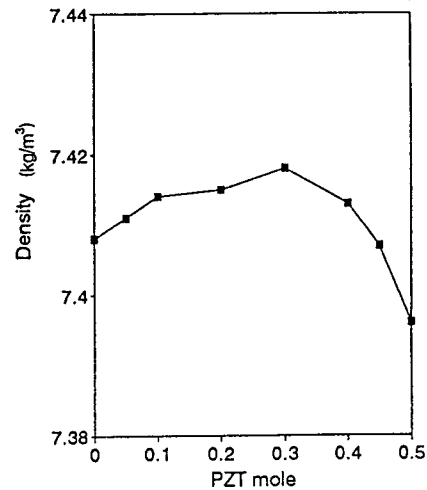


그림 1. PZT mole비의 변화에 따른 밀도

3-2 유전특성

그림 3은 PZT의 mole비에 대한 상온에서의 비유전율을 나타낸 것으로 그림에서 비유전율은 PZT의 양이 0.3(mole)일 때 최대값(5,320)을 나타내고 있다. 또한 0.4 (mole) 이상에서는 현저한 감소를

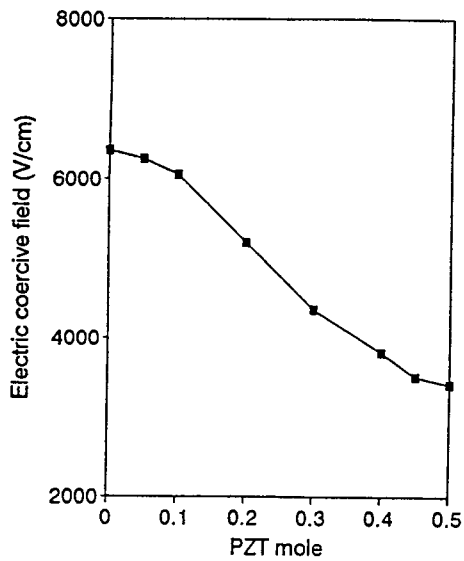


그림 2. PZT조성에 따른 항전계

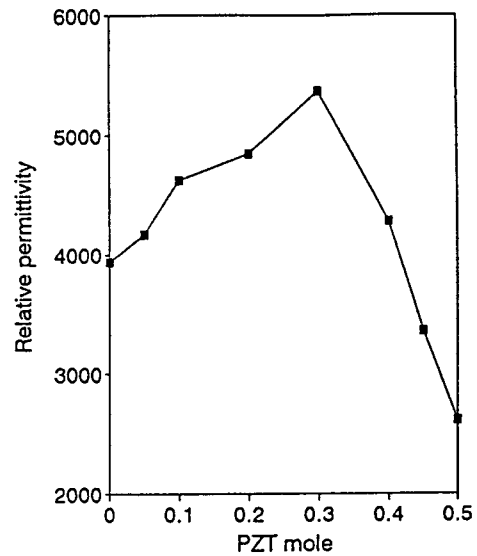


그림 3. PZT mole비 변화에 따른 비유전율

하고 있는 데, 이는 밀도특성에서 알 수 있었듯이 페로브스카이트상의 생성 및 완전한 입성장이 되지 않은 것에 기인된 것으로 생각된다. 이 결과에서 PNN-PZN-PZT계 세라믹의 상경계 영역(MPB)이 이 부근임을 짐작할 수 있으며, 제반 특성들도 상경계 영역인 0.5PNN-0.2PZN-0.3PZT가 우수할 것으로 생각되어진다. 즉, 이와 같이 유전상수의 증가는 $d_{31} = k_{31} \sqrt{k_{31}^T \epsilon_o S_{11}^E}$ 의 관계식에 의해 압전정수 d_{31} 의 증가가 기대되어진다.

그림 4은 온도변화에 따른 비유전율을 나타낸 것으로 PZT의 양이 적을수록 최대 비유전율은 저온측으로 이동하고 있으며, 또한 최대값부근에서 완만한 유전현상을 볼 수 있다. 이는 복합 페로브스카이트상 결정구조에서 B자리에 있는 양이온이 불규칙하게 배열되어 조성의 불균형에 의한 것이며 시편의 결정 내부에서 각각 다른 큐리온도를 갖는 네 가지 조성 PNN, PZN, PZ 및 PT가 혼존하고 있어 미세구조의 조성변동⁶⁾으로 인해 상전이⁴⁻⁵⁾가 국부적으로 발생하여 확산상전이⁴⁻⁵⁾를 일으키기 때문이다.

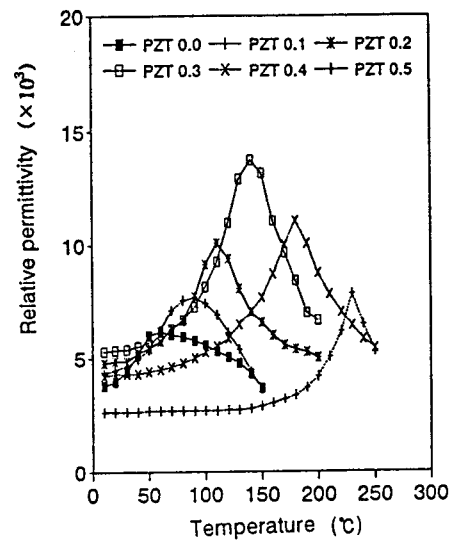


그림 4. 온도변화에 따른 비유전율

3-3 압전특성

전기기계 결합계수는 전기적 입력에 대한 기계적 변형을 발생시키는 값으로 압전 변위에 중요한 상수이다. 그림 5는 조성의 변화에 대한 전기기계 결합계수인 k_p 를 나타내었다. 전기기계 결합계수는 압전상수에 비례하고 비유전율에 반비례하기 때문에 상경계 조성까지 압전상수의 증가함에 따라서 증가됨을 알 수 있다.

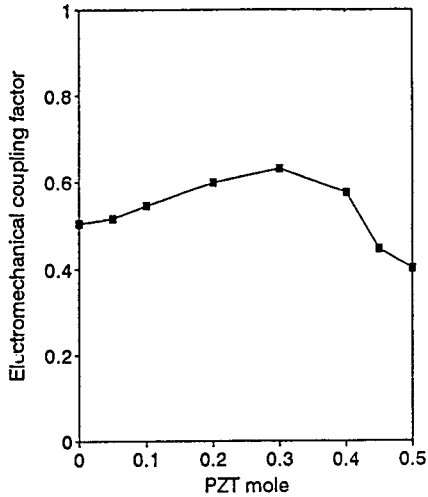


그림 5. PZT 변화에 따른 전기기계결합계수

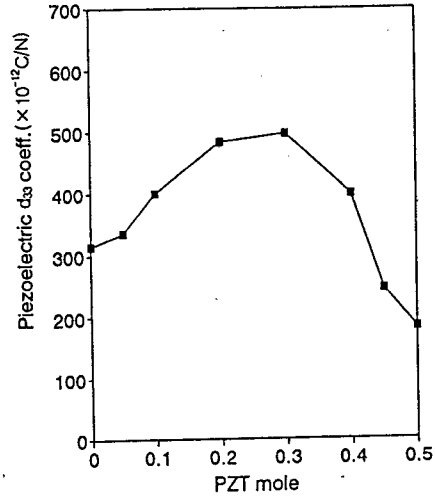
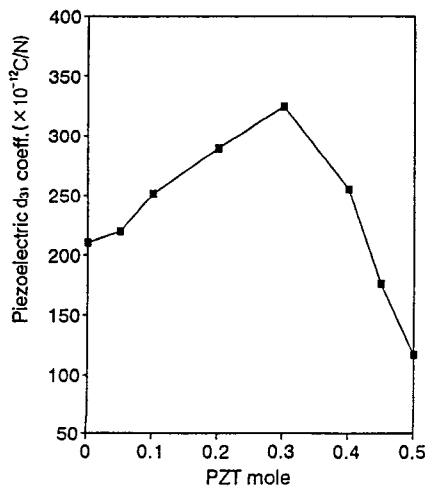


그림 7. PZT mole비 변화에 따른 압전상수 d_{33}

그림 6는 압전변위의 크기를 결정하는 중요한 상수인 d_{31} 을 조성의 변화에 따라 측정하였다. PZT의 양이 증가함에 따라 압전정수 d_{31} 은 증가하다가 PZT가 0.3(mole)인 경우 $324.6(\times 10^{-12} \text{C/N})$ 으로 최대값을 나타낸 후 다시 감소함을 볼 수 있다. 이는 일반적으로 상경계조성에서 우수한 압전특성을 나타내는 것과 일치하고 있으며, 단일상의 PZT의 d_{31} 의 값인 $120(\times 10^{-12} \text{C/N})$ 에 비해 상당히 향상된 결과를 얻을 수 있었으며, 그림 10에 나타낸 압전정수 d_{33} 의 값도 상경계 조성인 0.3(mole)의 PZT인 경우 $495.6(\times 10^{-12} \text{C/N})$ 으로 최대값을 얻을 수 있었다.



4. 결 론

PZN-PZT계 세라믹스에 압전재료인 PZT를 첨가하여 유전 및 압전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PZT가 0.3(mole)까지 밀도는 증가하였으나, 그 이상에서는 감소하였다.
- 2) 비유전율은 PZT 0.3(mole)인 경우 최대값(5,320)이 나타났으며, 온도에 따른 비유전율의 변화는 완화형 강유전체의 특성이 나타났다.
- 3) 압전정수 d_{31} 은 PZT 0.3(mole)일 때 최대값($324.6(\times 10^{-12} \text{C/N})$)을 얻을 수 있어 이 부근이 상경계 조성임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 이 수호, 사공 건, "Zn의 조성비에 따른 $\text{Pb}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ 세라믹의 전기적 특성", 동아대학교 대학원 논문집 제 19권, pp. 353~363. 1994
- 2) J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, "Diffuse Phase Transitions in Lead Zinc Niobate", *Ferroelectrics*, Vol. 22, pp.863~867 1979

- 3) C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. ShROUT and L.E. Cross, "Classification and Consequences of Complex Lead Perovskite Ferroelectrics with Regard to B-site Cation Order", J. Mat. Res., Vol. 5, No. 4, pp.829~834 1990
- 4) Y. Yokomizo, T. Takahashi and S. Nomura, "Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 28, No. 5, pp.1278~1284 1970.
- 5) V. A. Bokov, I. E. Mylnikova, "Electrical and Optical Properties of Single Crystals of Ferroelectrics with a Diffused Phase Transition", Sov. Phys. Solid State(Eng.Tra.), Vol. 3, No. 3, pp.613~623 1961.
- 6) S. Nomura and J. Huwata, "Electrostriction in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", Mat. Res. Bull., Vol. 14, pp.769~774 1979.
- 7) H. M. Jang, S. H. Oh and J. H. Moon, "Thermodynamic Stability and Mechanisms of Formation and Decomposition of Perovskite $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Prepared by the PbO Flux Method", J. Ame. Cer. Soc., Vol. 75, No. 1, pp.82~88 1992.
- 8) S. Nomura and K. Uchino, "Recent Applications of PMN-Based Electrostrictors", Ferroelectrics, Vol. 50, p.197 1983.
- 9) S. Nomura, K. Uchino, "New Electro-mechanical Materials and Their Applications", J. of App. Phys. Jpn., Vol. 20, Sup. 4, p.225(1981).
- 10) 이 수호, 사공 건, "Flux법에 의해 제조된 압전 세라믹(PZT)의 첨가물 효과", 동아대학교 대학원 논문집, 제 17권, p.345(1992).