

NiO 및 Cr₂O₃ 를 첨가한 0.02PYW-0.98PZT계 세라믹의 압전특성에 관한 연구

김진섭, 김현철, 윤현상* 배선기

인천대학교 전기공학과, 경문대학 전기과*

A study on the piezoelectric characteristic of 0.02PYW-0.98PZT system piezoelectric ceramics doped with NiO, Cr₂O₃

Jean-Shop Kim, Hyun-Chul Kim, hyen-sang Woon, Seon-Gi Bae

Electrical Engineering Dept. , University of Incheon, Electrical Dept. Kyoungmoon College

Abstract - In consideration of piezoelectric characteristic and Temperature stability, 3-element system doped with NiO, Cr₂O₃ well-known as Hardner and Stabilizer whose primary element is PZT was examined its structure, piezoelectric characteristics, doping with NiO, Cr₂O₃. We think that piezoelectric Characteristic is developed, remnent polarization and E_c can developed in specimens by doping with NiO, Cr₂O₃ additive.

also, electromechanical quality factor large ly showed tendency of decrement According to doping NiO, Cr₂O₃ more.

1. 서 론

압전세라믹스의 압전효과는 전기적에너지를 기계적에너지로, 기계적에너지를 전기적 에너지로 변환을 가능하게 하므로⁽¹⁾, 고전압발생장치, 초음파기기, 필터등의 응용이 폭넓게 이루어지고 있다. 특히 고전압발생장치 응용으로서의 압전트랜스의 경우 용량문제에 개선이 이루어진다면 획기적인 응용이 이루어 질 것으로 전망되어 진다.

압전체로 잘 알려진 PZT계 세라믹은 1945년 P.Jaffe 에⁽²⁾ 의해 Zr/Ti에 상계계(MPB) 부근에서 압전계수 및 유전율의 극대치를 보임이 밝혀짐에 따라 PZT계 세라믹스의 연구개발이 진행되어 왔으나, 이성분계 PZT세라믹은 압전계수 및 유전율의 극대치 외에 다른 특성에 대한 고려가 어려운 단점이 있다.

따라서 Smolensky⁽³⁾에 의해 이성분계 PZT에 또다른 perovskite구조를 고용하는 3성분계 세라믹에 대한 연구가 진행되어 왔으며 이와 함께 1 wt% 내외에 소량의 불순물 첨가함으로써 유전적·압전적특성을 개선시키려는 연구가⁽⁴⁾ 진행되어져 왔다.

따라서 본 연구에서는 비교적 소용량 압전변압기로서 권선형변압기가 가지고 있는 손실(동손, 히스테리시스 손...)을 가지지 않고, 체적에 따른 변환효율이 기존 권선형변압기에 비해 탁월하고,⁽⁵⁾ 승압비가 높은 압전트랜스를 제작하기 위한 기본연구로 PZT에 Pb(Y_{2/3}W_{1/3})O₃를 고용시킨 0.98Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ -0.02 Pb(Y_{2/3}W_{1/3})O₃세라믹스에 공진주파수 안정성 및 항전계 등을 고려하여 Acceptor형 치환효과를 나타내는 NiO⁽⁶⁾와 압전체의 취약점인 온도의존성 및 경시특성을 개선하기 위해 Cr₂O₃⁽⁷⁾를 첨가한 원판형세라믹스의 구조분석, 압전계수 Kp, 잔류분극 및 항전계에 대해 연구고찰 하고자 한다.

2. 실험

Type ER - 180A 전자천평을 사용하여 평량한 후 볼 밀에서 아세톤을 분산매로 하여 12시간 동안 120rpm 혼합 분쇄하였다. 이 시료를 100℃로 유지된 오븐 속에서 0.0 ~ 1.4wt%까지 첨가하여 알루미늄 도가니에 넣어 혼합한 후, 전기로에서 850℃로 2시간으로 두 번 하소 하였다. 하소가 끝난 시료를 유발로 200mesh-sieving 하여 입도를 균일하게 분쇄한 후, 1.5(wt%) PVA 용

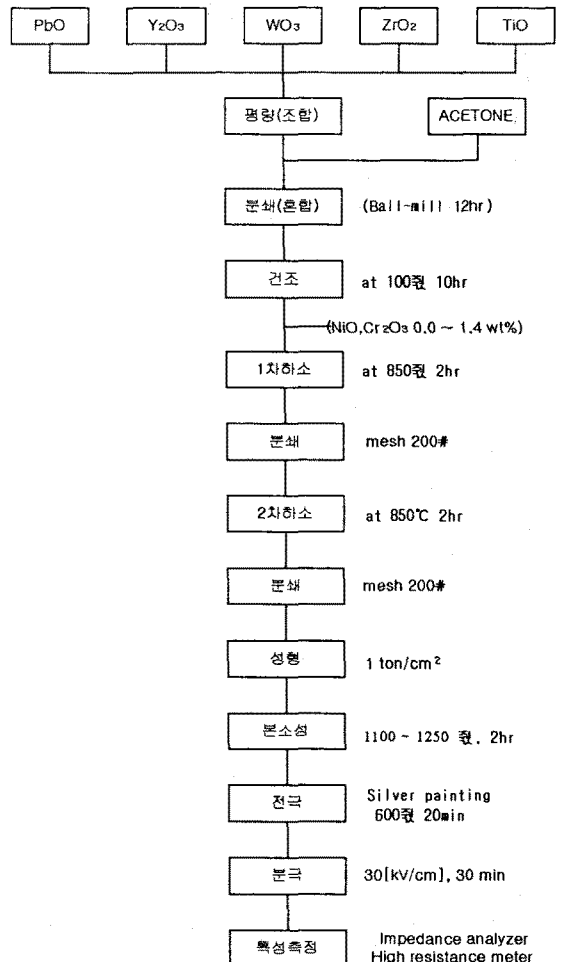


그림 1 시편의 제조공정 및 측정

Fig. 1 Manufacturing Process of Specimen and measurement

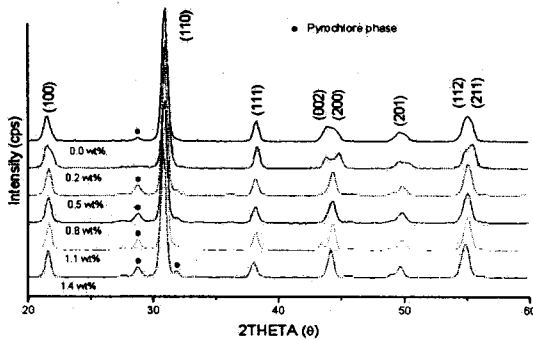
액을 바인더로 넣은 다음, 원통형 mould(ϕ 12mm)에 1.7[g]씩 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형한 후 3중도가니 구조를 사용하여 1100, 1150, 1200, 1250 [°C]에서 2시간 동안 소결하였다.

소결 후 시편의 양면에 실크스크린법으로 실버페이스트(SR-2150 Hokuriku Tokyo, Co Ltd)를 균일하게 도포하여 전기로에서 600[°C]로 20분간 열처리하였다. 분극처리는 100°C의 실리콘유 중에 DC 30(kV/cm)에서 30분간 전계를 가했다.

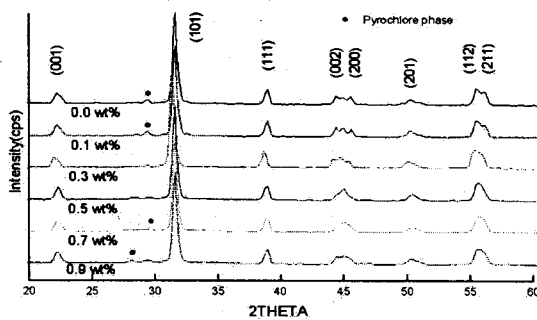
XRD를 이용하여 격자상수를 고찰하였으며 Impedance Analyzer(HP 4194A)로 기기계결합계수 Kp를 측정하였으며, 히스테리시스 루프를 이용하여 잔류분극 및 항전계를 구하였다.

3 실험결과 및 고찰

그림 2와 표 1,2는 NiO를 첨가하여 1200 °C에서 소결한 시편과 Cr₂O₃를 첨가하여 1100 °C에서 소결한 시편 X선 회절곡선의 회절분석 결과 얻어진 격자상수와 결정 구조이다.



(a) NiO - 1200°C



(b) Cr₂O₃ - 1100 °C

그림 2 소결온도와 첨가량에 따른 XRD 패턴
Fig. 2 XRD patterns of Specimens with additive against sintering temperature

전반적으로 (100), (110), (111), (200), (201), (211)면에 대응하는 강유전상 회절피크가 분명히 나타나고 있어 비교적 소결이 잘 이루어졌음을 알 수 있으며 NiO를 첨가하여 1200°C에서 소결한 시편과, Cr₂O₃를 첨가하여 1100°C 소결한 시편에서 전반적으로 능면체정 구조가 관찰되어진다.

표 1 NiO를 첨가한 0.98PZT-0.02PYW시편의 XRD분석

Table.1 XRD analysis of 0.98PZT- 0.02 PYW Specimen doped with NiO

NO	NiO wt %	Lattice Constant			Cell Volume [Å ³]	Crystal Structure	c/a
		a[Å]	α [°]	c[Å]			
1	0	4.140	90.84		70.959	Rhombo	
2	0.2	4.046	89.79		66.259	Rhombo	
3	0.5	4.089	90.06		68.409	Rhombo	
4	0.8	4.089	90.04		68.409	Rhombo	
5	1.1	4.091	90.07		68.497	Rhombo	
6	1.4	4.105	90.10		69.208	Rhombo	

표 2 Cr₂O₃를 첨가한 0.98PZT-0.02PYW시편의 XRD분석

Table.2 XRD analysis of 0.98PZT-0.02 PYW Specimen doped with Cr₂O₃

NO	NiO wt %	Lattice Constant			Cell Volume [Å ³]	Crystal Structure	c/a
		a[Å]	α [°]	c[Å]			
1	0	3.987	89.56		63.406	Rhombo	
2	0.1	3.987	89.56		63.406	Rhombo	
3	0.3	4.000	89.55		64.004	Rhombo	
4	0.5	4.034	90.35		65.634	Rhombo	
5	0.7	4.029	90.22		65.425	Rhombo	
6	0.9	3.989	88.65		63.452	Rhombo	

또한, NiO첨가한 시편의 경우 0.5 wt%부터 고용한계가 나타났으며, 0.2 wt%에서 준정방 구조도 관찰되어진다.

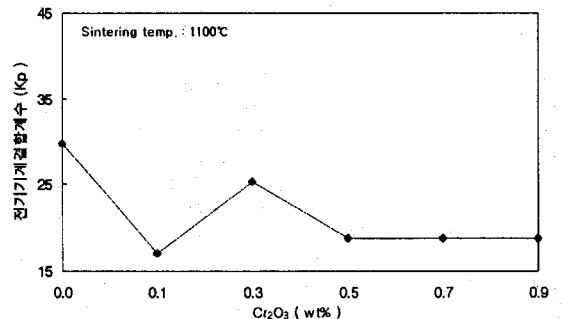
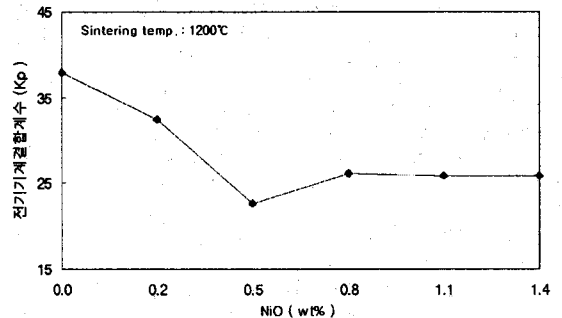
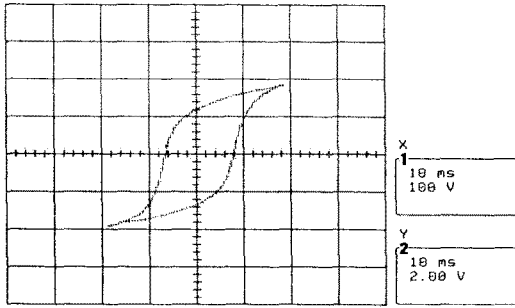
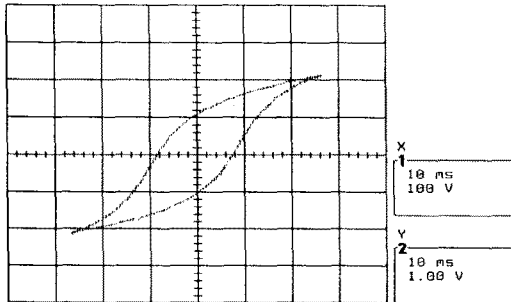


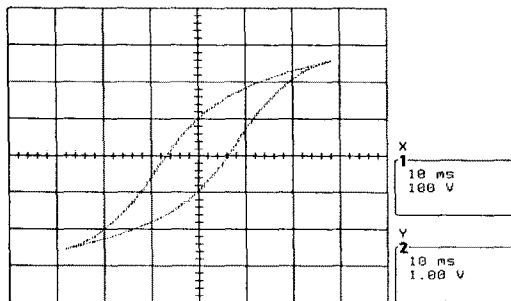
그림 3 소결온도와 첨가량에 따른 전기기계결합계수
Fig. 3 electromechanical quality factor with additive against sintering temperature



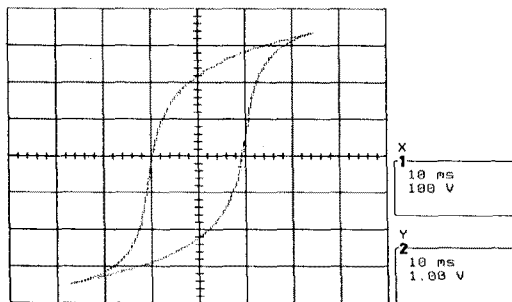
(a) NiO (0.0 wt%) -1200°C



(b) NiO (1.4 wt%) -1200°C



(c) Cr₂O₃ (0.5 wt%) - 1100 °C



(d) Cr₂O₃ (0.9 wt%) -1100°C

그림 4 소결온도와 첨가량에 따른 히스테리시스곡선
Fig. 4 Hysteresis loop with additive, against sintering-temperature

특히, Cr₂O₃를 첨가한 시편의 경우는 약한 정방정비의 준 정방정구조도 공존하는 혼정영역일 것으로 사료되

어진다.

그림 3은 NiO를 첨가하여 1200 °C에서 소결한 시편과 Cr₂O₃를 첨가하여 1100 °C에서 소결한 시편 첨가량에 따른 전기기계결합계수로서 전반적으로 불순물을 첨가 함으로서 Kp값이 작아졌다.

그림 4는 NiO를 첨가하여 1200 °C에서 소결한 시편과 Cr₂O₃를 첨가하여 1100 °C에서 소결한 시편 첨가량에 따른 히스테리시스 곡선이다.

그림 4는 항전계 및 잔유분극값을 구한 결과로써, NiO를 첨가하여 1200 °C에서 소결한 시편의 경우, 0.0wt%에서 항전계는 최소값 11.65 [kV/cm]를, 잔유분극은 최대값 3.38 [μC/cm²]을 보였으며, 1.4wt%에서 항전계는 최대값 16.24 [kV/cm]를, 잔유분극은 최소값 0.69 [μC/cm²]를 나타냈다

이는 Ni⁺²의 치환으로 산소공공이 발생함에 따른 항전계값의 증가로 사료되어진다.

또한 Cr₂O₃를 첨가하여 1100 °C에서 소결한 시편의 경우 0.5wt%에서 항전계는 최소값 10.64 [kV/cm]을, 잔유분극은 최소값 0.65 [μC/cm²]을 보였으며, 0.9 wt%에서 항전계는 최대값 14.54 [kV/cm]를, 잔유분극은 최대값 1.59 [μC/cm²]를 나타냈다

4. 결론

1. NiO를 첨가하여 1200°C에서 소결한 시편과, Cr₂O₃를 첨가하여 1100°C 소결한 시편에서 전반적으로 능면체정구조가 관찰되어진다. Cr₂O₃를 첨가한 시편의 경우, 약한 정방정비의 준 정방정구조도 공존하는 혼정영역일 것으로 사료되어진다.
2. NiO를 첨가하여 1200°C에서 소결한 시편과 Cr₂O₃를 첨가하여 1100 °C에서 소결한 시편 첨가량에 따른 전기기계결합계수로서 전반적으로 불순물을 첨가함으로써 Kp값이 작아짐이 관찰되었다.
3. 히스테리시스곡선의 분석결과, 항전계 및 잔유분극값을 구한 결과 NiO를 첨가하여 1200 °C에서 소결한 시편의 경우, 0.0wt%에서 항전계는 최소값 11.65 [kV/cm]를, 잔유분극은 최대값 3.38 [μC/cm²]을 보였으며, 1.4wt%에서 항전계는 최대값 16.24 [kV/cm]를, 잔유분극은 최소값 0.69 [μC/cm²]를 나타냈다. 또한 Cr₂O₃를 첨가하여 1100 °C에서 소결한 시편의 경우 0.3wt%에서 항전계는 최소값 6.48 [kV/cm]를, 잔유분극은 최소값 0.26 [μC/cm²]을 보였으며, 0.9 wt%에서 항전계는 최대값 14.54 [kV/cm], 잔유분극은 최대값 1.59 [μC/cm²]를 나타냈다.

참고문헌

- [1] Piezoceramic Tutorial : Piezo System Inc. (1998)
- [2] B. Jaffe, R.S.Roth, and S.Marzullo, "Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid-Solution Series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead oxide : Tin Oxide and Titanate - Lead Hafnate", J. Res. Nat l. Std., Vol. 55, pp.239, 1955
- [3] G. A. Smolensky : SovietPhys. Solide State, 1 ,pp150(1959)
- [4] F. kulcsar : U.S. Patent 3,006,857 (1961)
- [5] T. Zaitso, T. Ninomiya, M. Shoyama "Piezoelectric Transformer Converter with PWM Control" : IEICE Trans. Vol No.7 (1997)
- [6] 김호기 - 전자세라믹재료, 半島出版社 pp76 (1994)
- [7] 이개명의 4인 "고주파소자의 기관용 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ + PZT세라믹스의 압전특성에 Cr₂O₃의 첨가가 미치는 영향" 전기전자재료학회지 제 5권 제 1호 (1992)