

PSN-PZT계 세라믹스의 유전적, 압전적 특성에 관한 연구

A study on the Dielectric and piezoelectric characteristic of PSN-PZT system ceramics

이용우*, 류 주현*, 윤광희*, 정희승**, 김종선***
세명대학교*, 주성대학**, 삼성전기***

(Y. W. Lee, J. H. Yoo, K. H. Yoon, H. S. Jung, J. S. Kim)

Abstract

In this paper, the structural, dielectric and piezoelectrical properties of $0.03\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}, \text{Nb}_{1/2}) - 0.97\text{Pb}(\text{Zr}_{0.505}, \text{Ti}_{0.495})\text{O}_3 + \text{Xwt}\% \text{MnO}$ ($X = 0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$) system ceramics were investigated as a function of the addition of MnO. As a result, the samples of 0.3wt% MnO content showed the highest mechanical quality factor (Q_m) of 1487, and its dielectric constant and electro mechanical coupling factor (K_p) 1367, 54.3%, respectively. Therefore, the dielectric and piezoelectrical properties of the composition ceramics were indicated as the materials suitable for piezoelectric transformer.

Key word : K_p (Electromechanical coupling factor), Q_m (Mechanical quality factor)

1. 서 론

Jaffe 등이 [1] PbTiO_3 와 PbZrO_3 의 고용체로부터 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 세라믹을 제조하는데 성공하여 이 세라믹에서 압전성을 발견 후 이성분계 시스템보다 삼성분계 복합 페로브스카이트 화합물로 점차 연구가 넓혀져 왔다. Smolenski와 Agranovskaya는 복합 페로브스카이트 화합물을 제조 가능한 방법을 보였으며, 더욱이 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 에 제 3성분을 추가한 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3, \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 삼성분계에 관심이 고조되었다. Ichinose 등은 고전력 응용은 열 발생, 비선형성과 압전특성의 열화와 세라믹 기판의 기계적인 강도와 같은 많은 해결되어야 할 문제를 가지고 있다 라고 보고한 적이 있다. 그레인 사이즈를 미세하게 하는 것이 압전세라믹고전력 사용을 위해 효과적이다. 그러나, 그레인 사이즈를 미세하게 하면 그레인 경계층이 증가하

여 압전특성을 떨어뜨리는 경향을 가진다. 고전력 응용을 위해서는 압전특성의 저하 없이 그레인 사이즈를 감소시키는 것이 매우 중요하다. 그레인 사이즈를 미세하게 하고, 치밀한 세라믹을 제조하기 위해서, 우선 물질 자체가 그레인 성장을 느리게 하는 조성이어야 하며 둘째로 powder의 크기와 분포는 각각 작고 좁아야 한다. 작은 지르코니아 볼을 이용하여 Sub- μm 의 크기로 제조된 하소된 분말은 저온소결과 미세그레인을 갖는 세라믹제조를 위해 효과적이다. 또한, 복합 페로브스카이트 구조를 갖는 조성중에 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 계에서 제3성분의 PSN은 그레인 성장을 억제하는 데 효과적임을 C. Tapaonoi Ref이 밝혔다[4]. 따라서, 본 논문에서는 그레인 성장을 억제하기 위해서 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 에 $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 를 추가하였다. 그

러나 단순히 PSN-PZT계 세라믹스는 그다지 큰 유전율과 기계적품질계수, 전기기계결합계수등을 얻을 수 없다. 그렇기 때문에 여기에 불순물 MnO를 첨가하여 개선시키고자 하였으며, MnO 첨가에 따른 유전적, 구조적 및 전기적 특성을 조사하여 압전트랜스포머 조성세라믹스의 응용가능성을 조사하고자 한다. PSN-PZT계 세라믹스의 상도를 보면 그림1과 같다[2].

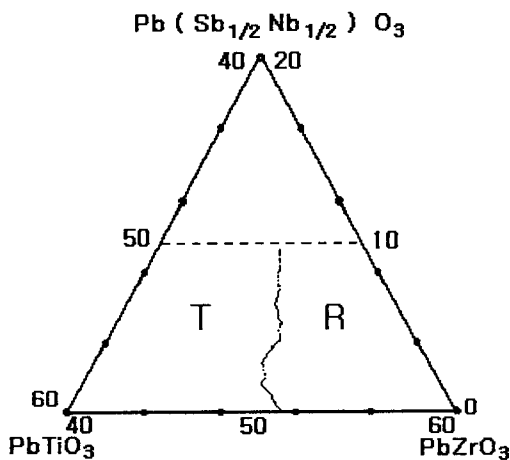


그림 1. PSN-PZT계 압전세라믹스의 상도
Fig 1. Phase diagram of PSN-PZT system piezoelectric ceramics

2. 실험방법

2-1 시편의 제조

본 실험에서는 PSN-PZT계 세라믹스에서 PSN의 양을 3mol%로 고정시킨후 높은 기계적 품질계수를 얻고자 여기에 MnO를 첨가시켰다. 조성은 $Pb(Sb_{1/2}, Nb_{1/2})_{0.03}-(Zr_{0.505}, Ti_{0.495})_{0.97}O_3 + Xwt\% MnO$ ($X=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$)로 하였다. 또한, 여기에 Excess PbO를 0.5wt%를 첨가하였다. 표 1은 샘플의 사양이다.

표 1. 샘플의 사양

Table 1. Specification of sample

	a	b	c	d	e
MnO	0	0.3	0.4	0.5	0.7

시편은 산화물 혼합법을 이용하여 시편을 제조하였다. 1차 및 2차혼합은 지르코니아 볼($\phi=3mm$)을 사용하여 아세톤으로 24 시간 동안 혼합분쇄 하였으며 하소는 850 [°C]로 2시간 동안 하소하였다. 시료를 5% PVA 용액을 시료에 5 wt%첨가하여 유발에서 균일하게 섞은 후 직경 21mm ϕ 강철 몰드를 사용하여 1 [ton/cm²]의 압력을 가하여 성형한 후 1200°C에서 2시간동안 소성하였다.

2-2 시편의 유전적, 구조적, 압전적특성 측정

밀도는 아르케메데스의 원리를 이용하여 시편의 밀도를 측정하였으며, 시편의 입자(grain)의 크기와 기공의 분포등을 관찰하기 위하여 SEM (Scanning Electronic Microscope)으로 촬영하였으며, 평균입자의 크기는 Lineal Intercept Technical법에 의해 계산되었다. 또한 분극 처리한 시편의 압전특성은 공진-반공진법에 의하여 Impedance Analyzer (HP4194A)로 측정하였다. 시편의 공진 및 반공진 주파수와 공진시의 저항을 다음 식에 대입하여 원판형 전기기계 결합계수(K_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 구하였다.

$$\frac{1}{Kp^2} = 0.395 \times \frac{fr}{fa - fr} + 0.574 \quad (1)$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi fr(1 - (\frac{fr}{fa})^2)RC} \quad (2)$$

R :공진시 시편의 저항값[Ω]

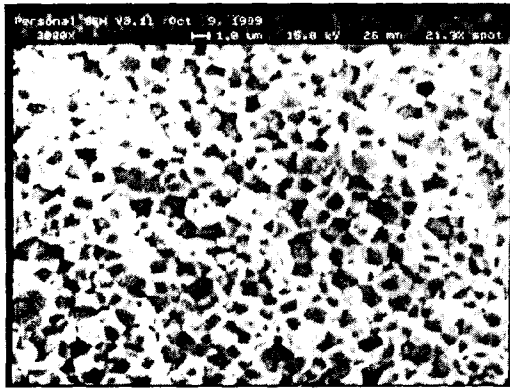
C :분극후 1kHz에서 측정한 시편의 정전용량 [nF]

큐리온도(Curie temperature)를 찾기 위하여 온도에 따른 유전상수의 변화를 20 [°C]~400 [°C] 범위에서 LCR meter를 사용하여 정전용량을 측정 한 후 유전상수를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

표 2 MnO 첨가에 따른 유전 및 압전특성
Table 2 Dielectric and Piezoelectric properties as a function of the addition of MnO

MnO wt%	Density [g/cm ³]	Dielectric Constant	Kp	Qm
0	7.9	1,474	0.566	104
0.3	7.86	1,367	0.534	1,487
0.4	7.68	1,154	0.500	1,433
0.5	7.72	1258	0.505	1038
0.7	7.74	1,100	0.453	652



(a) MnO 0wt%



(b) MnO 0.3wt%

사진 1 MnO 첨가에 따른 미세구조
Photo. 1 Microstructure as a function of the addition of MnO

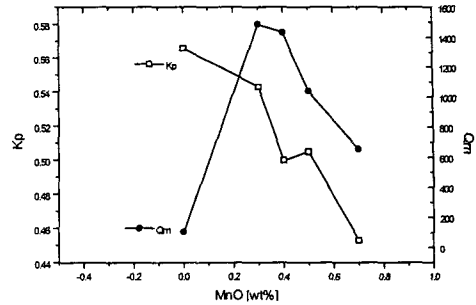


그림 2. MnO첨가에 따른 전기기계결합계수 Kp와 기계적품질계수 Qm

Fig 2. Electromechanical coupling factor(Kp) and mechanical quality factor as a function of the addition of MnO

그림 2에서 MnO의 첨가량이 증가함에 따라 Kp가 점점 감소하는 이유는 Mn 이온이 ABO₃ perovskite 구조에서 B site로 치환되어 들어감에 따라 acceptor 불순물로 작용하여 oxygen vacancy를 유발시키는 hardner로서 역할하기 때문이다. 그러나 MnO의 첨가량이 0.4wt% 이상으로 되면, 고용 한계를 초과하여 그레인의 경계에 모이게 되어 저 유전율층을 형성하게되어 유전상수와 압전특성을 떨어뜨리는 작용을 하게 된다. 따라서 MnO의 첨가량이 0.4wt%까지는 고용이 잘되어 Kp는 감소 Qm은 증가하게 되나 고용한계를 넘어선 0.4wt% 이상에서는 다시 Qm이 감소하는 것을 알 수 있다.

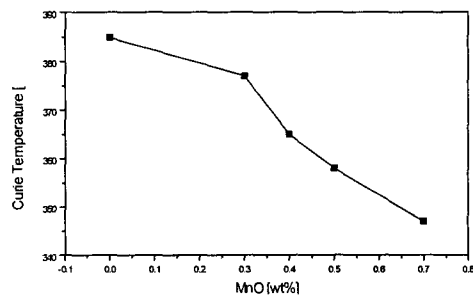
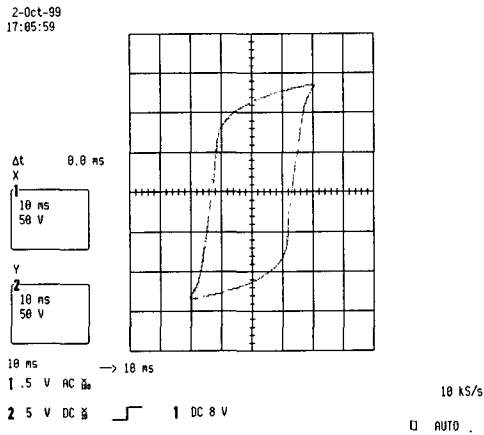
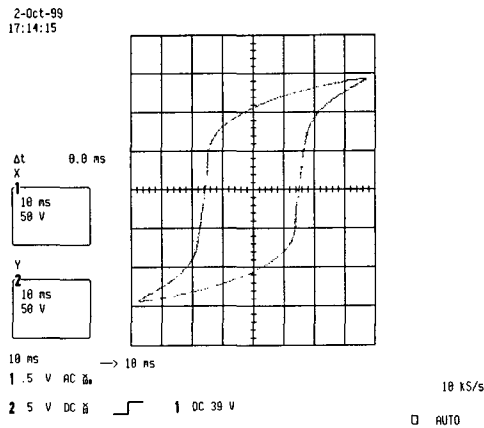


그림 3. MnO 첨가에 따른 curie 온도
Fig 3. Curie temperature as a function of the addition of MnO

그림 3은 MnO 첨가량에 따른 curie 온도를 나타낸 것이다. MnO의 첨가량이 증가할수록 큐리온도는 점차 감소하는 경향을 보였다.



(a) MnO : 0wt%



(b) MnO : 0.3wt%

그림 3. MnO 첨가에 따른 hysteresis curve
Fig 3. Hysteresis curve as a function of the addition of MnO.

(X축 : 7.5kV/cm/div, Y축 : 9.2 μ C/cm²/div)

사진 1은 MnO 첨가량에 따른 3000배로 촬영한 미세구조의 변화이다.

MnO가 첨가됨에 따라 그레인 사이즈가 증가하는 경향을 나타냈으며, 파잉 첨가시에는 오히려

그레인 성장이 억제되어 fine한 구조를 나타내었다.

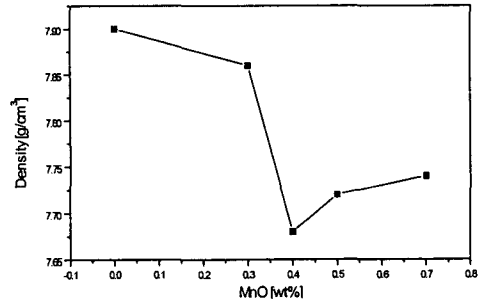


그림 4. MnO 첨가에 따른 밀도의 변화
Fig 4. Density as a function of the addition of MnO

그림 4는 MnO첨가에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다. MnO의 첨가량이 0.4wt%까지 고용이 잘되어 밀도가 감소하는 경향을 나타낸 이유는 Mn 이온이 Mn³⁺이온으로 ABO₃ perovskite 구조에서 B자리에 치환이 될 때 이온 반경이 0.66Å인 관계로 Ti⁴⁺ Zr⁴⁺이온 반경보다 작고 가볍기 때문이라 생각된다. 그러나 0.4wt%가 넘어서면서 부터는 Mn이 고용되지 못하고 그레인의 경계에 모이기 때문에 다시 밀도가 증가하는 경향을 나타내었다.

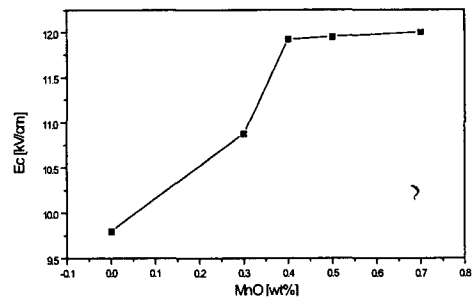


그림 5. MnO 첨가에 따른 항전계의 변화
Fig 5. Ec as a function of the addition of MnO

그림5는 MnO의 첨가에 따른 항전계 변화를 나

타낸 것이다. MnO의 첨가량이 증가함에 따라 항전계가 증가한 이유는 역시, acceptor 불순물로 작용하여 oxygen vacancy를 유발시키는 hardner로서 역할하기 때문이다.

본 실험에서는 압전트랜스포머용 조성을 개발할 목표로 하였는데, 압전트랜스포머용 조성으로서 갖추어야할 요건은 K_p 와 Q_m 이 커야 되기 때문에 0.3wt% MnO에서 $K_p=0.543$, $Q_m=1487$ 로 우수한 특성을 보여 압전트랜스포머용 조성세라믹으로서 사용가능함을 나타냈다.

4. 결론

$Pb(Sb_{1/2}, Nb_{1/2})_{0.03}-(Zr_{0.505}, Ti_{0.495})_{0.97}O_3 + Xwt\% MnO$ 로 하여 X를 0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7로 변화 시킴에 따른 유전적, 압전적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 전기기계결합계수 K_p 는 MnO가 첨가되지 않은 조성에서 56.6%로 가장 높게 나타났다.
2. 기계적 품질계수 Q_m 은 MnO가 0wt%, 0.7wt%를 제외한 나머지 조성에서 모두 높은 값을 나타냈으며, 특히 MnO 0.3wt%가 첨가된 시편에서 1,487로 가장 높은 값을 나타내었다.
3. 큐리온도는 모든 조성에서 300℃ 이상으로 나타났으며, 유전상수는 MnO의 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다.
4. Grain size는 MnO의 첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 MnO가 첨가되지 않은 조성에서는 1 μ m 정도로 미세한 구조를 보였다.
5. 항전계는 MnO의 첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타냈다.

-참고문헌-

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe : Piezoelectric Ceramics, Academic, Press, p.135, 1971
- [2] H. Ohuchi and Y. Kawamura, "Electric properties of $PbZrO_3 - PbTiO_3 - Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ Ceramics modified with certain Additives", Jpn. J. Appl. Phys, vol. 34 (1995) pp.5298-5302
- [3] Satoru kudo, Shinjiro Tashiri and Hideji Igarashi, "Oxygen - Atmosphere Firing of Piezoelectric lead Zirconate Ceramics Substituted with Lead Antimonate Niobate Having Susmicron Particle Sizes", Jpn. J. Appl. Phys, vol. 34 (1995) pp. 5303-5305
- [4] Chanin Tapaonoi, Shinjiro Tashiro and Hideji Igarashi, "Piezoelectric properties of Fine-grained Lead Zirconate Titanate Ceramics Modified with $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ", Jpn. J. Appl. Phys, vol. 33 (1994) pp. 5336-5340
- [5] Yasushi Kawamura and Hiromu Ohuchi, "Electric properties of $PbZrO_3 - PbTiO_3 - Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys, vol. 33 (1994) pp.5332-5335