불순물 첨가에 따른 저온소결 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 압전 및 유전특성

이상호, 이창배, 정광현, 류주현, 홍재일*
세명대학교, 동서울대학*

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sintering PMN-PNN-PZT Ceramics according to the addition of dopant

Sang-Ho Lee, Chang-Bae Lee, Gwang-Hyeon Jeong, Joo-Hyun, Yoo and Jae-Il Hong*
Semyung Univ. Dongseoul Coll.*

Abstract : In this study, in oder to develop low temperature sintering multilayer piezoelectric actuator and ultrasonic vibrator, PMN-PNN-PZT ceramics were fabricated using Li_2CO_3 and Na_2CO_3 as sintering aids and their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated according to the addition of dopant CuO and Fe_2O_3, respectively. The CuO added PMN-PNN-PZT ceramics improved mechanical quality factor Qm due to the acceptor doping effect. And also, Fe_2O_3 reacted as softner in this composition system in addition to the increase of grain size and sinterability. Taking into consideration electromechanical coupling factor kp of 0.62, dielectric constant ε_r of 1275, piezoelectric d_{33} constant of 377[pC/N] and mechanical quality factor Qm of 975, it was concluded that the ceramics with the Fe_2O_3 added composition sintered at 900[℃] were best for the multilayer piezoelectric actuator and ultrasonic vibrator application.

Key Words : multilayer piezoelectric actuator, ultrasonic vibrator, sintering aids

1. 서 론

압전액츄에이터 및 초음파진동자는 전자제품의 소형화 및 경량화, 의료기기, 모바일기기 및 소형로봇의 발전에 힘입어 그 활용범위가 넓게 확장되고 있다. 압전액츄에이터 및 초음파진동자의 응용범위가 넓어짐에 따라 변위량, 응력 등을 개선시키기 위해 전기기계결합계수 kp 및 압전 d상수가 종전보다 큰 재료가 요구되고 있으며, 적층형 압전액츄에이터 개발에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 또한 고전압 하에서 장시간 구동이 필요한 의료용 초음파진동자나 압전 모터와 같이 마찰에 의한 열손실이 많이 발생하는 액츄에이터에 적용할 큰 기계적품질계수를 가지는 저손실 압전액츄에이터 및 초음파진동자용 재료가 필요한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 Li_2CO_3-Na_2CO_3를 소결조제로 하여 저온소결 하였으며 CuO와 Fe_2O_3를 각각 0.2[wt%]씩 첨가하여 그 압전 및 유전 특성을 관찰하고자 한다.

2. 실 험

본 실험의 다음의 조성식을 사용하여 일반적인산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.02}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.12}(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_{0.86}O_3$+0.1wt%$MnO_2$+(0.2-x)wt%CuO+xwt%$Fe_2O_3$+0.2wt%$Na_2CO_3$+0.2wt%$Li_2CO_3$(x = 0, 0.2)

99%이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 칭량 하였고 아세톤을 분산매로 하여 3[ϕ] zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 혼합 분쇄된 시료는 850[℃]에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료는 Li_2CO_3-Na_2CO_3를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 재 혼합분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5wt%수용액) 5[wt%]를 첨가하고 100[mesh]로 조립하여, 21[ϕ]의 몰더로 1[ton/cm^2]의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600[℃]에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승 하강 온도구배를 3[℃/min]로 하여 850, 900, 950[℃]의 온도에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편을 1[mm]의 두께로 연마하고 Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 650[℃]에서 10분간 열처리하였고 120[℃]의 실리콘유 속에서 30[kV/cm]의 직류전계를 30분간 인가하여 분극 하였다. 24시간 후 분극된 시편의 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1.은 CuO와 Fe_2O_3첨가에 따른 밀도를 나타내었다. 모든 시편의 밀도는 900[℃]에서 최고 값을 보였으며, CuO와 Fe_2O_3첨가된 시편은 밀도가 크게 개선되었다. 이러한 결과는 CuO와 Fe_2O_3가 본 조성에서 소결성을 개선 시키기 때문으로 사료된다. 또한, 950[℃]에서의 밀도의 감소는 과소성에 의한 결과로 생각된다.

그림 2.는 CuO와 Fe_2O_3첨가에 따른 전기기계결합계수 kp와 기계적품질계수 Qm을 나타내었다. 전기기계결합계

수는 소성온도가 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 보였으며, 기계적품질계수는 900[℃]에서 최대 값을 보였다. 전기기계결합계수는 Fe_2O_3가 첨가된 시편이 소성온도 900, 950[℃]에서 0.62, 0.63으로 최대값을 보였으며, 기계적품질계수는 CuO가 첨가된 시편이 소성온도 900[℃]에서 1130으로 최대 값을 보였다.

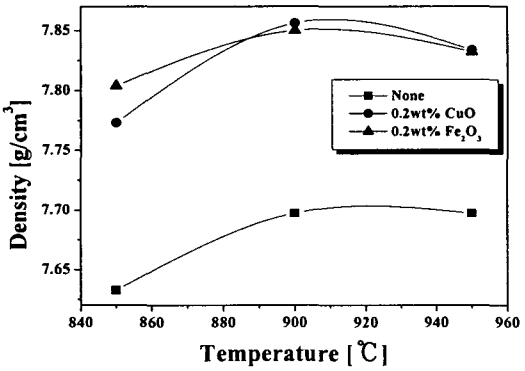

그림 1. CuO와 Fe_2O_3첨가에 따른 밀도.

그림 3.은 CuO와 Fe_2O_3첨가에 따른 유전상수 ε_r과 압전 d_{33}상수를 나타내었다. 유전상수 ε_r과 압전 d_{33}상수는 소성온도가 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 보였다. 유전상수 ε_r과 압전 d_{33}상수는 Fe_2O_3가 첨가된 조성이 소성온도 900[℃]에서 1275, 377[pC/N], 950[℃]에서 1405. 401[pC/N]로 각각 우수한 특성을 보였다.

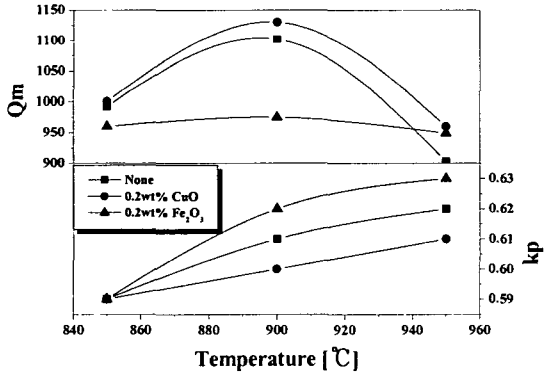

그림 2. CuO와 Fe_2O_3첨가에 따른 전기기계결합계수 kp와 기계적품질계수 Qm.

일반적으로 Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}이온은 PZT계 세라믹스에서 acceptor로 작용하여 산소공공을 발생시키는 hardner이다. 본 실험에서는 CuO는 일반적인 hardner 특성을 보이고 있으나, Fe_2O_3가 첨가된 조성은 그와 반대되는 softner의 특성을 보이고 있다. 이러한 결과는 Fe^{2+}, Fe^{3+}이온의 첨가가 그레인 크기를 증가시키고, 소결성을 증가시켜 kp, ε_r, d_{33} 등이 증가하게 되며, kp와 ε_r의 증가분에 의해 Qm이 상대적으로 감소한 것으로 사료된다. 또한, 900[℃]이후의 kp, ε_r, d_{33}등이 증가하는 것은 고상반응의 효과 때문으로 사료된다.

표 1.에 시편의 물성을 정리하여 나타내었다.

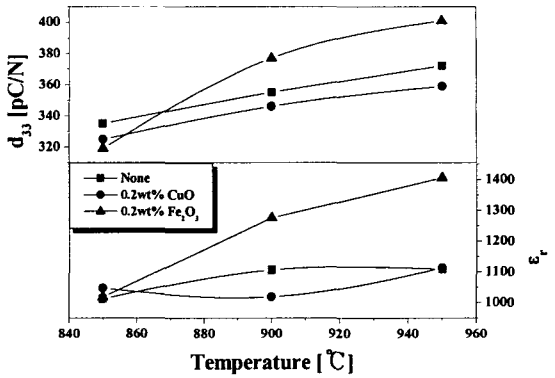

그림 3. CuO와 Fe_2O_3첨가에 따른 유전상수 ε_r과 압전 d_{33} 상수.

표 1. 시편의 물성

Sintering temp. [℃]	Dopant 0.2[wt%]	Density [g/cm³]	Dielectric constant	kp	Qm	d_{33} [pC/N]
850	None	7.632	1011	0.59	992	335
	CuO	7.773	1046	0.59	1000	325
	Fe_2O_3	7.804	1017	0.59	960	319
900	None	7.697	1105	0.61	1102	355
	CuO	7.856	1018	0.60	1130	346
	Fe_2O_3	7.850	1275	0.62	975	377
950	None	7.697	1108	0.62	903	372
	CuO	7.834	1112	0.61	960	359
	Fe_2O_3	7.832	1405	0.63	949	401

4. 결 론

본 연구에서는 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 Li_2CO_3-Na_2CO_3를 소결조제로 하여 저온소결 하였으며 CuO와 Fe_2O_3를 각각 0.2[wt%]씩 첨가하여 그 압전 및 유전 특성을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CuO와 Fe_2O_3의 첨가는 소결성을 크게 개선시키고 밀도가 증가되는 경향을 보였다.
2. CuO는 acceptor로 작용하여 기계적 품질계수 Qm값을 개선시켰으며, Fe_2O_3는 전기기계결합계수 kp와 유전특성을 개선 시켰다.
3. Fe_2O_3가 첨가된 소결온도 900[℃] 조성에서 밀도, kp, ε_r, d_{33}, Qm은 각각 7.850[g/㎤], 1275, 0.62, 377[pC/N], 975으로 우수한 특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2004년 산업자원부에서 실행하는 석·박사 인력양성사업의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.