

Pb_{(Zn_xNb_y)O₃} - Ba(Zn_xNb_y)O₃ - PbTiO₃ 세라믹의 압전 특성에 관한 연구

A Study on the Piezoelectric Properties of the Pb_{(Zn_xNb_y)O₃} - Ba(Zn_xNb_y)O₃ - PbTiO₃ Ceramics

박 혜 옥 *
박 인 길
이 성 갑
이 영 희
광운대학교 공과대학 전자재료공학과
광운대학교 공과대학 전자재료공학과
광운대학교 공과대학 전자재료공학과
광운대학교 공과대학 전자재료공학과

Hye Ok Park*
In Gil Park
Sung Gap Lee
Young Hie Lee
Dept. of Electronic Mat. Eng. Kwangwoon Univ.
Dept. of Electronic Mat. Eng. Kwangwoon Univ.
Dept. of Electronic Mat. Eng. Kwangwoon Univ.
Dept. of Electronic Mat. Eng. Kwangwoon Univ.

ABSTRACT

(1-x-y) Pb_{(Zn_xNb_y)O₃} - x Ba(Zn_xNb_y)O₃ - y PbTiO₃, (0.12 ≤ x ≤ 0.21, 0.24 ≤ y ≤ 0.33) ternary compound ceramics were fabricated by the mixed oxide method. The sintering temperature and time were 1050 [°C], 2 [hr]. Morphotropic phase boundary region was chosen for the composition.

0.55 PZN - 0.21 BZN - 0.24 PT specimen had the highest value of relative dielectric constants, 5353. The curie temperature of specimens were increased linearly with PT content. Near the morphotropic phase boundary, electro-mechanical coupling factor and mechanical quality factor of the specimens had the highest value.

서론

1960년 G. Smolenskii 등이 동일 격자 자리에 원자가가 서로 다른 두개 이상의 양이온을 차환시킨 A(B, B')O₃ 형 복합 페로브스카이트 산화물을 PZT에 고용시킨 삼성분계 압전 세라믹에 대해 연구한 이래, 1961년 Bokov와 Mylnikova는 Pb_{(Zn_xNb_y)O₃}, Pb_{(Mg_xNb_y)O₃}, Pb_{(Co_xNb_y)O₃} 세라믹에 대한 강유전 특성을 연구하였다.

삼성분계 세라믹은 종래의 단성 또는 2성분계 강유전 세라믹의 주축이던 BaTiO₃, PbTiO₃, PbZrO₃ (PZT) 계 세라믹과 비교하여 우수한 압전적 특성을 나타내는 조성 변

태 상경계 영역이 넓으며, 원하는 재료 특성의 선택폭이 넓다는 장점외에, PZT계 와 마찬가지로 각종의 미량 첨가물을 가함으로써 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 그러나 지금까지 연구되어온 바로는 이러한 복합 삼성분계 세라믹은 완전한 고용체 제작에 어려움이 있으며 제3성분으로서 페로브스카이트상과 pyrochlore상의 혼정영역이 발생하여 압전적 특성이 감소하는 등 문제점이 대두되어 있다.

압전적 특성을 저하시키는 pyrochlore상의 형성을 억제시키기 위해 1969년 Matsuo 등은 hot press 방법으로, 1986년 A. Bailey 등은 Sol-Gel 방법으로 PZN-PT 세라믹을 제작하였다. 1988년 J. P. Guha 등은 Pb(Mg_xNb_y)O₃ - PbTiO₃를 기본으로 하는 세라믹에 과잉 PbO 의 첨가효과를 연구하는 등 삼성분계 세라믹에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다.

본 연구에서는 PZN-PT 세라믹이 갖는 높은 결정 격자 이방성을 유지시키고 전기적 특성을 저하시키는 pyrochlore상의 형성을 억제시키기 위해 BZN을 고용시킨 PZN-BZN-PT 삼성분계 세라믹을 조성 변태 상경계 부근의 조성을 선택하여 제작하였다. 제작된 시편에 대해 BZN의 고용량이 pyrochlore상에 미치는 효과 및 압전적 특성을 측정하여 세라믹 콘덴서, 압전 변환 소자, 압전 진동자 등 다기능 소자로서의 응용 가능성에 대해 조사하고자 한다.

실험

1. 시편의 제작

본 실험에서는 그림1의 PZN - BZN - PT 세라믹의 상도로 부터 전기적 특성이 최대가 되는 조성 형태 상경계부근의 조성을 선택하여 조성식 ($1-x-y$) PZN - x BZN - y PT ($0.12 \leq x \leq 0.21$, $0.24 \leq y \leq 0.33$)에 따라 평양한 후 그림2의 제조 공정에 따라 시편을 제작하였다.

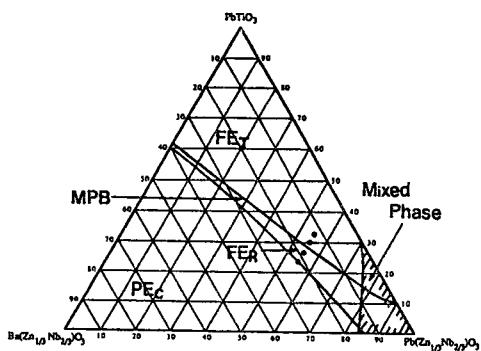


그림 1. PZN-BZN-PT 세라믹의 상도

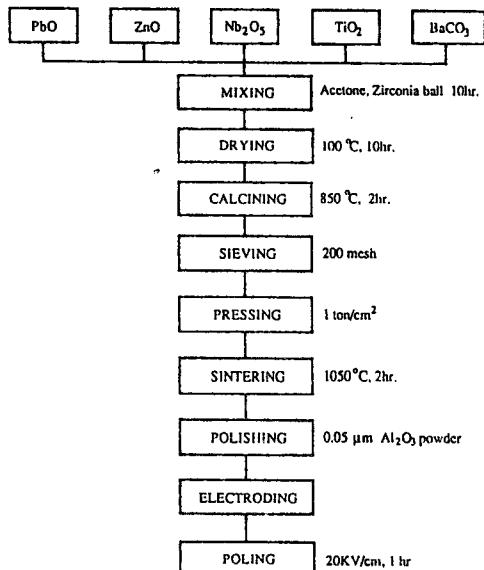


그림 2. 시편의 제조 공정

2. 측정

(1) 비유전상수

분극 처리된 시편은 LCR-meter (ANDO, type AG-4301B)를 사용하여 상온에서의 정전용량 C와 유전손실 $\tan\delta$ 를 측정하였으며, IRE 규정에 따라 비유전상수 K를 구하였다.

$$K = C \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{\epsilon_0}$$

여기서, ϵ_0 : 진공중에서의 유전율

C : 정전용량 [F]

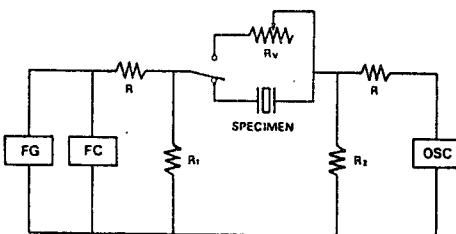
S : 시편의 두께 [m]

s : 전극 면적 [m^2]

시편의 큐리온도는 상온에서부터 온도에 따른 비유전상수의 변화로써 구하였다.

(2) 전기기계 결합계수

시편의 전기기계 결합계수는 그림3의 정전압 회로를 이용하여 공진주파수와 반공진주파수를 측정한 후 근사식을 이용하여 계산하였다.



$$\frac{1}{K_p^2} = a \cdot \frac{f_r}{df} + b$$

f_r = resonant frequency

$R = 50[\Omega]$

f_a = antiresonant frequency

resonant: $R_1 = R_2 = 20[\Omega]$

$df = f_a - f_r$

antiresonant: $R_1 = 20[\Omega]$

$a = 0.395$, $b = 0.574$

$R_1 = 0 \sim 50[K\Omega]$

그림 3. 공진, 반공진 주파수 측정회로

(3) 기계적 품질계수

에너지 변환시 시편 내부에서 발생되는 기계적 손실의 역수를 나타내는 기계적 품질계수 Q_m 은 다음의 식으로부터 계산하였다.

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r (1 - f_r/f_a) R' C}$$

여기서, R' : 공진시 시편의 저항 [Ω]

(4) 미세구조

조성에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 표면처리된 시편을 열적 에칭한 후 SEM을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

결과 및 고찰

그림 4는 시편의 조성변화에 따른 비유전상수를 나

타낸 것이다. BZN의 고용량이 증가할수록 비유전상수는 증가하는 경향을 나타내었다. 이와같이 BZN의 고용량에 따른 비유전상수의 증가는 시편 내부에 유전적 압전적 특성을 지하시키는 pyrochlore상 및 미반응 물질들의 생성이 역할에 따른 고온전율상의 굽힘한 흐로브스카이트성이 발생되었기 때문이라 생각된다.

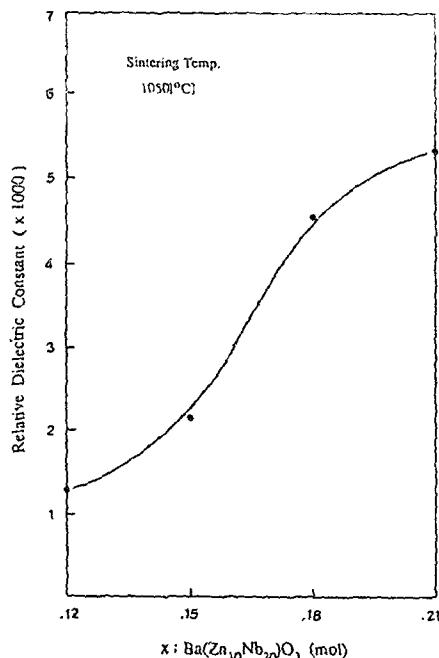


그림 4 (1-x-y)PZN - xBZN - yPT시편의 조성 변화에 따른 비유전상수

그림 5는 시편의 큐리온도를 나타낸 것으로 PT의 고용량이 증가할수록 큐리온도는 고온부로 이동하였다. 이는 PbTiO₃의 큐리온도가 490 [C]로 높기 때문인 것으로 사료된다.

그림 6은 PbTiO₃ 고용량에 따른 전기기계 결합 계수를 나타낸 것이다. 시편 0.55PZN - 0.18BZN - 0.27PT의 경우 가장 양호한 0.39의 값을 나타내었다.

결론

(1-x-y)PZN - xBZN - yPT ($0.12 \leq x \leq 0.21, 0.24 \leq y \leq 0.33$) 3성분계 세라믹을 일반 소성법으로 제작한 후 압전적 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 조성 0.55 PZN - 0.21 BZN - 0.24 PT의 경우 비유전상수는 5353의 높은값을 나타내었다.

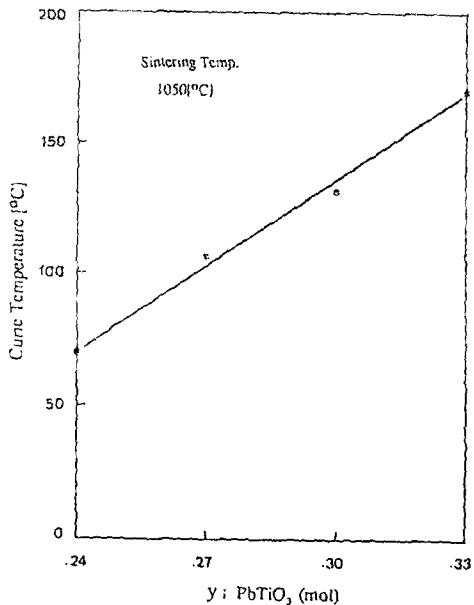


그림 5 (1-x-y)PZN - xBZN - yPT 시편의 PbTiO₃ 고용량에 따른 큐리온도

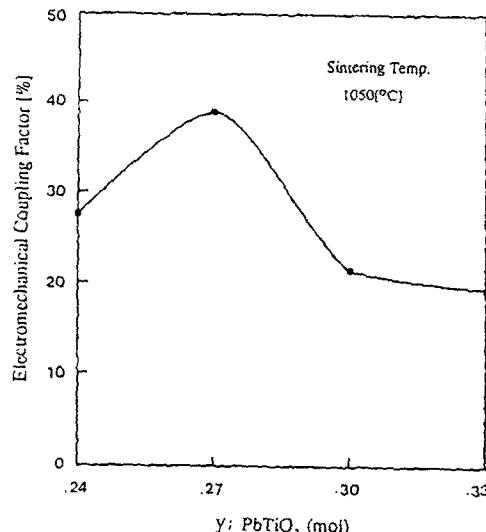


그림 6 (1-x-y)PZN - xBZN - yPT 시편의 PbTiO₃ 고용량에 따른 전기기계 결합계수

- (2) PT의 고용량이 증가함에 따라 큐리온도는 고온측으로 이동하였다.
- (3) 전기기계 결합계수 (k_3) , 기계적 품질계수 (Q_a)는 조성 변태 상경계 부근의 조성에서 최대값을 나타내었다.
- (4) BZN의 고용량이 증가함에 따라 pyrochlore상 및 미

반응 물질 등이 억제되어 균질한 강유전성 결정립을 형성시켜 압전적 특성을 향상시켰다.

References

1. S.Nomura and H.Arima, "Dielectric and Piezoelectric Properties in the Ternary System of $Pb(Zn_{1-x}Nb_x)O_3$ - $Ba(Zn_{1-y}Nb_y)O_3$ - $PbTiO_3$ ", Jap.J.phys., Vol.11,p.358, (1972)
2. G.A.Smolensky and A.I.Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds ", Soviet phys. Solid state (Engl.Tranl.),1 (10) 1429-37 (1960)
3. IRE Standard on Piezoelectric Crystals, proc.IRE., vol.46, (1958)
4. A.E.bailey and S.R.Winzer, proc.6th IEEE ISAF,p.384, (1986)
5. A.Halliyal,U.Kumar,R.E.Newnham and L.E.Cross,J.Am.Ceram. Soc.,vol.70,p.119 (1987)
6. A.Halliyal, T.R.Gururaja,U.Kumar and A.Safari,proc. 6th IEEE ISAF, p. 437 (1986)