

MnO₂가 첨가된 PZT-PSN 압전세라믹의 압전 및 전기적 특성 분석

The Electrical and Piezoelectric Characteristics of PZT-PSN ceramics added MnO₂

김성곤, 김철수, 박정호, 이상렬*

(Seong Kon Kim, Cheol Su Kim, Jeong Ho Park, Sang Yeol Lee*)

Abstract

In this paper, we investigated the dielectric and piezoelectric properties of Pb(Sb,Nb)O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ ceramic(PSN) for piezoelectric transformer and actuator etc. Effect of MnO₂ addition on the PSN ceramic was investigated. Anisotropic properties of electromechanical coupling factor and piezoelectric properties proved to be varied with amount of MnO₂ impurity and sintering temperature. The electromechanical coupling factor k_p of 0.38 and the mechanical quality factor Q_m of 1944 were obtained from the specimen with 0.4 wt% MnO₂ sintered at 1150°C addition. Experimental results indicated that the PSN ceramic with MnO₂ impurity can be effectively used for piezoelectric transformer and actuator.

Key Words : PZT, electro-mechanical coupling factor, mechanical quality factor, transformer, actuator, MPB

1. 서 론

최근에 산업계에서 세라믹에 대한 관심이 매우 높아지고 있다. 특히 높은 유전율을 이용하는 강유전체 세라믹과 전기기계 에너지의 변환을 이용한 압전 세라믹은 매우 큰 관심을 받고 있다. 압전 특성을 갖는 압전재료는 H.Jaffe[1] 등이 온도안정성이 뛰어나며 정방정상과 능면체정상의 상경계영역(morphotropic phase boundary, MPB)에서 압전특성이 우수한 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)계 세라믹스를 개발한 이후 PZT계 세라믹스에 다른 원소를 첨가하거나 ABO₃ 형태의 페로브스카이트형 복합산화물을 결합시켜 소결성, 압전특성, 유전특성을 개선시키는 연구

가 이루어졌다[2]. 압전특성이란 결정질 재료가 기계적 응력을 받으면 전하가 발생하는 현상이다[3]. 최근 노트북 컴퓨터의 수요증가에 따라 LCD backlight용 인버터에 활용하기 위한 압전변압기와 같은 강유전체 세라믹의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 점차 display의 대형화 추세에 따라 고출력의 압전변압기가 요구되고 있으나 높은 입력전압을 인가할 경우 소자에 열이 발생하게 된다. 이 열은 에너지 손실로써 승압비의 저하와 공진주파수의 변화 등 압전 특성을 저하시킨다[4]. 따라서, 압전변압기와 같은 압전소자에 사용되는 압전재료는 전기 기계결합계수(k_p)가 크고, 전기 기계변환 과정에서의 에너지 손실에 대한 척도가 되는 기계적 품질계수(Q_m)가 큰 재료를 선택해야 한다.

본 논문에서는 PZT-based 물질에 압전정수 및 전기기계결합계수(k_p)의 압전특성을 개선하기 위해 도너형 첨가제 Sb₂O₃와 Nb₂O₅을 치환제로 첨가하고,

* 연세대학교 전기전자공학과
(서울특별시 서대문구 신촌동 134,
Fax: 02-364-9770
E-mail : sylee@yonsei.ac.kr)

기계적 품질계수(Q_m)를 증가시키기 위해 MnO₂를 첨가제로 이용하여 원판형 샘플을 제작하여 압전특성 및 전기적특성 변화들을 측정하였다.

2. 실험

2.1 시편의 조성

본 연구에서 사용된 조성은 0.96PbZr_xTi_{1-x}O₃ - 0.04Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃(PZT-PSN)의 3성분계로 구성하였다. 제3의 성분으로 PSN을 선택한 이유는 Sb₂O₃와 Nb₂O₅는 도너형 첨가제로써 Sb₂O₃는 이온 반경이 큰 원소로써 PbO이온과 치환하여 페로브스카이트(Perovskite)구조의 A-site를 점유하며, Nb₂O₅는 이온반경이 작아 페로브스카이트(Perovskite) 구조의 B-site를 점유하게 됨으로써, 전기적 중성을 유지하기 위해 Pb 공공(空孔, Pb-site vacancy)이 발생된다. 이와 같이 Pb 공공이 발생하여 완전한 페로브스카이트 격자 구조보다 원자의 이동이 쉬워지므로 분역의 이동은 상대적으로 적은 전계(또는 기계적 응력)하에서도 일어나고 항전계도 감소하며, 또한 Pb 공공을 갖는 세라믹은 분역의 이동이 쉬워지므로 내부 응력(internal stress)의 감소가 상대적으로 쉽게 일어나게 되어, 분극(poling) 이후 도핑되지 않은 세라믹보다 도핑한 세라믹의 응력 감소가 훨씬 빠르게 진행되는데, 이것은 분극 후 짧은 시간 내에 물리적 특성의 안정성이 확보되기 때문이다. 따라서 압전 계수 및 전기기계 결합계수와 같은 압전 특성을 개선시키므로[5] PZT-PSN조성을 이용하였고, 첨가물로 MnO₂를 사용하였는데 이는 기계적 품질계수는 증가시키고 전기기계적 결합계수는 거의 변하지 않기[6] 때문에 PZT-PSN조성에 MnO₂를 첨가제로 사용하여 시편을 제작하였다.

2.2 시편 제조 공정

0.96PbZr_xTi_{1-x}O₃ - 0.04Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - xwt%MnO₂ 고용체를 합성하기 위하여 PbO, TiO₂, ZrO₂, Sb₂O₃, Nb₂O₅, MnO₂를 칭량하여 24 hr ball milling, 24 hr 건조하였다. 800℃에서 4 hr 하소 후 48 hr ball milling를 하여 24 hr 건조하였다. 성형하기 위하여 건조된 분말에 4 wt%의 PVA 유기바인더를 첨가하여 직경10 mm, 두께 1 mm의 원판형 물터를 사용하여 Press 하여 성형하였다. 소결은 전기로 내에서 1100℃~1300℃까지 각각 2 hr 동안 행하였으며 전기로 내의 온도 상승률은 3℃/min로 제어하였다. 전극은 silver paste를 스크린을 이용하여 인쇄한 후 600℃에서 30 min 소부하여 형성하였다. 완성된 시편은 110℃에서 3 kV/mm의 직류 전류계를

30 min 동안 인가하여 분극처리 하였다.

2.2 XRD 분석 및 SEM 측정

세라믹스의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 회절각 20°~70°사이에서 분석하였다. 소결한 후 소결 온도에 따른 grain size를 측정하기 위해 SEM을 측정하였다

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석에 의한 상경계(MPB)영역 고찰

PZT-PSN계에 첨가물인 MnO₂의 적정량을 고찰하기 위하여 그림. 1에서 보여 지는 것처럼 mol%를 0 wt%~0.6 wt%까지 XRD분석법을 이용하여 고찰한 결과 첨가물인 MnO₂ 최적량은 0.4 wt%임을 실험적으로 알 수 있었다. 그 후 세라믹스의 결정구조와 격자상수의 변화를 관찰하기 위하여 하소 온도를 750℃~950℃까지 변화시켜가며 X-선 회절분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림. 2에 나타내었다. 그림. 2에서 알 수 있듯이 전체적으로 X-선 회절각의 폭이 좁고, 미반응 물질에 대한 Peak이 관찰되지 않는 것으로 보아 완전한 고상반응이 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 하소온도가 낮을 때는 정방정계상이 나타나고 있음을 알 수 있으며, 하소온도가 800℃ 이상부터는 온도가 증가함에 따라 점차적으로 능면체정계상으로 전이하고 있음을 할 수 있다. MPB 영역에서 가장 좋은 압전특성이 발생하는데, 실험적으로 그림. 2에서처럼 하소 온도는 800℃가 적정 온도임을 알 수 있었다.

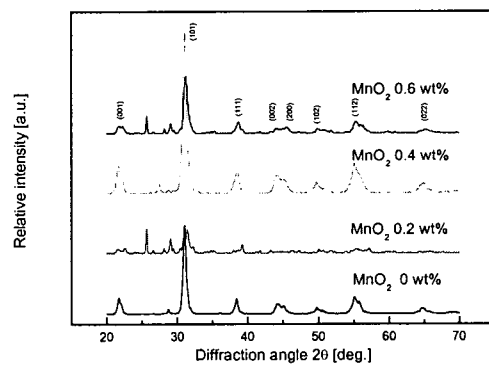


그림. 1 MnO₂의 xw%에 따른 X-선 분석모양

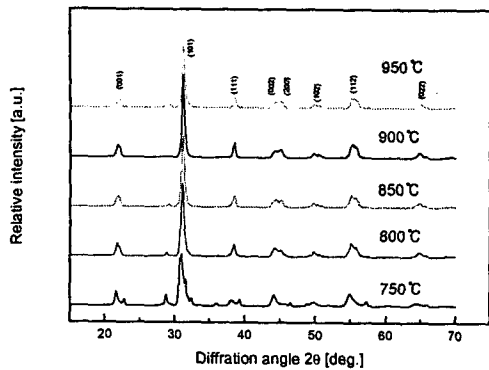


그림. 2 하소 온도에 따른 X-선 분석 모양

3.2 SEM 에 의한 grain size 측정

소결온도에 따른 미세 구조의 변화를 전자현미경 (SEM)으로 관찰하여 그 결과를 사진. 1 에 나타냈으며, 결정립의 크기의 변화를 그림. 3 에 나타 내었다. 사진에 나타난 바와 같이 소결 온도가 증가함에 따라 grain size가 점차 커짐을 알 수 있었다.

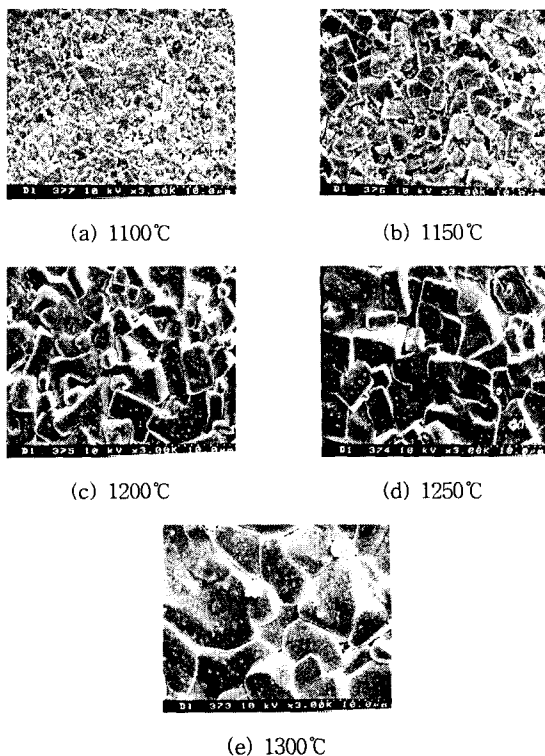


사진. 1 소결 온도변화에 따른 SEM

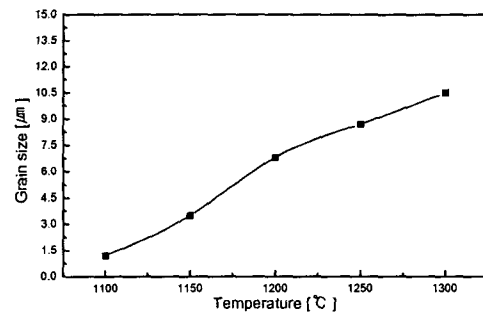


그림. 3 소결 온도에 따른 grain size의 변화

3.3 전기적 특성 분석

Fig. 4, 5는 소결온도에 따른 전기기계 결합계수 (k_p), 기계적 품질계수(Q_m)이다. Fig. 4, 5에서 보듯이 전기기계 결합계수(k_p)는 1100°C에서 가장 높은 0.38 를 나타내고 있고, 기계적 품질계수(Q_m)는 1150°C에서 최대치 1944 를 보여주고 있다. 이는 grain size 커지기 때문이라 할 수 있다. 실험적으로 소결 온도가 증가함에 따라 grain size가 커짐을 알 수 있다. 따라서 grain size가 증가함으로써 grain boundary의 공공이 감소하여 Q_m 값이 개선되는 것으로 생각된다. 1150°C이상의 온도에서는 grain size가 증가함에도 Q_m 값이 감소하는 경향을 보인다. 그 이유는 grain size의 증가에 의한 공공의 감소보다 세라믹의 주 성분인 PbO의 휘발이 고온에서 많이 발생하여 Q_m 값이 감소 되는 것으로 생각된다. 또한 결정립의 크기는 곡강도(bending strength)와 상당히 밀접한 관련성이 있는데, 결정립의 크기가 증가함에 따라 곡강도는 감소한다. 정방정상을 갖는 PZT 세라믹스에 있어서 분극 전후의 곡강도는, 결정립이 작을수록 분극후의 곡강도는 증가하며, 이는 결정립의 크기가 클 경우 분극처리에 의해 내부응력이 증가하여 미세균열이 발생하기 때문인 것으로 보고되었다[7]. 그러므로 압전 변압기용 세라믹스로 적용되기 위해서는 곡강도가 커야 하며 이를 위해서는 결정립의 크기가 가능한 한 작고 치밀한 구조를 이루어야 한다. 최적의 소결 온도는 1150°C이었으며 그때의 Q_m 값은 1944로 매우 높은 값을 얻을 수 있었다. 전기 기계결합계수(k_p)는 소결온도변화에 따라 측정하였다. 전기 기계결합계수(k_p)의 최고치는 소결온도가 1100°C일 때 0.384였으며 온도변화에 따른 큰 차이를 보이지 않았다

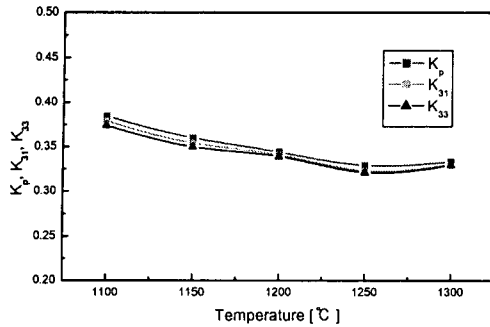


그림. 4 소결 온도에 따른 K_p , K_{31} , K_{33} 의 변화

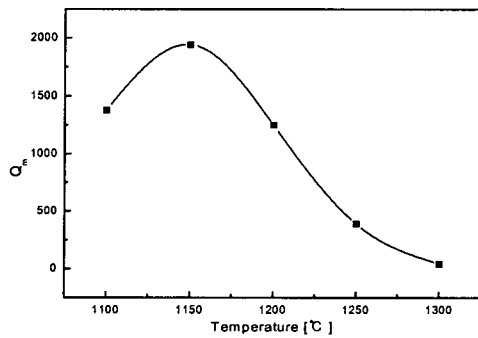


그림. 5 소결 온도에 따른 Q_m 의 변화

표. 1 소결 온도에 따른 k_p , Q_m , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$

온도 constant	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C
k_p	0.384	0.360	0.343	0.329	0.333
Q_m	1378.72	1944.17	1250.41	390.42	44.24
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1684.6	1377.2	1117.8	739.02	889.04

4. 결론

$0.96\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 - 0.04\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 조성에 첨가물 MnO_2 를 0 wt% ~ 0.6 wt%를 첨가하여 XRD를 관찰하였고, 하소 온도(750°C ~ 950°C)에 따른 XRD를 관찰하였다. 소결온도를 1100°C ~ 1300°C까지 변화 시키가며 grain size와 전기기계적 결합계수 (K_p), 기계적 품질계수(Q_m)을 측정된 결과, 소결온도

가 증가함에 따라 grain size는 증가하였고, XRD 관찰 결과 첨가물의 적정량은 0.4 wt%이었고, 800°C가 최적의 하소(calcination)온도임을 알 수 있었다. 소결온도가 1150°C일 때 기계적 품질계수(Q_m)의 최고치 1994를 얻었다. 또한 1100°C에서 기계적 결합계수(K_p)가 가장 좋은 0.38임을 관찰 하였다.

감사의 글

본 내용은 과학기술부 21세기 프론티어개발사업 중 "지능형마이크로시스템개발사업단"의 연구비 지원을 받아 수행한 연구결과입니다

참고 문헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 140-60, 1971.
- [2] 정희승, "Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Wr,Ti)O₃계 세라믹스를 이용한 압전 변압기의 전기적 특성", 박사학위 논문, 연세대학교 대학원, 1999.
- [3] A. Mixutana, Y. Hashihuchi, M. Fujisawa, and H. Ishikawa "New Transformer Shrinks LCD Backlight Inerter Thickness", Nikkei Electronics Asia, 76-80, 1995.
- [4] S. Takahashi, "Multilayer Piezoelectric Ceramic Actuators and Their Application", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 24 supplement 24-4, pp. 41-45, 1996
- [5] N. Tsubouchi, Japanese Pat. 47-22156, 1972
- [6] 임인호, "PZT계 세라믹스를 이용한 적층형 압전 변압기에 관한 연구", 박사학위 논문. 연세대학교 대학원, 1999.
- [7] F.Kroupa, M.Nejezchleb and I.Saxl. "Anisotropic of Internal Stress on the Strength of BaTiO₃", Ferroelectrics, 88,123-37(1988).