

BaCO₃ 첨가량에 따른 PAN-PZT계 세라믹스의 특성

Characteristics of PAN-PZT Ceramics with BaCO₃ Addition

박타리*, 이동균*, 최지원*, 김현재*, 윤석진*, 조봉희**, 고태국***

(Ta-Ri Park*, Dong-Kyun Lee*, Ji-Won Choi*, Hyun-Jai Kim*, Seok-Jin Yoon*, Bong-Hee Cho**, Tae-Kuk Ko***)

Abstract

The piezoelectric properties of 0.05Pb(Al_{0.5}Nb_{0.5})O₃-0.95Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃+0.7wt%Nb₂O₅+0.5wt%MnO₂ ceramics with the additives of BaCO₃ were investigated. For the additions of BaCO₃, the dielectric constant (ϵ^T_{33}), the piezoelectric constant (d_{33}), the electromechanical coupling factor (k_p), and the mechanical quality factor (Q_m) were increased, but dielectric loss ($\tan \delta$) was decreased. The highest piezoelectric properties and dielectric properties were observed at the sintered temperature of 1200°C and 0.4 wt% of BaCO₃, and the properties of d_{33} , k_p , and Q_m were 339(x10⁻¹²C/N), 59% and 1754, respectively.

Key Words : piezoelectric, dielectric constant, electromechanical coupling factor, mechanical quality factor

1. 서론

최근 정보저장, 반도체, 광학 및 의료장비 등에서 수 마이크로 이하의 정밀도와 응답속도를 요구하는 미소변위제어소자에 대한 연구가 증가하고 있다. 현재 미소변위제어소자로서의 응용이 가능한 것으로서 주목받고 있는 것이 압전 세라믹을 이용한 압전 액츄에이터이다. 이것은 압전 효과를 이용해서 전기에너지를 기계에너지로 변환하여 부하의 운동을 전기적으로 제어하는 디바이스로 고속, 고정밀 제어가 가능하며 낮은 소비전력 및 저 손실의 특성을 갖고 있다. 압전 액츄에이터 제작에 사용되는 세라믹은 큰 진폭의 기계적 진동을 얻을 수 있도록 압전상수가 큰 조성이 요구되고, 이를 위해서는 전기기계결합계수가 크고 유전율이 큰 재료가 요구된다. B. Jaffe는 PZT계에 있어서 Ba의 치환은 상경계(Morphotropic Phase Boundary) 부근에서 높은 전

기기계결합계수를 나타낸다고 하였으며 F. Kulcsar와 T. Ikeda는 PZT계에 있어서 Sr이나 Ba의 치환은 압전특성의 향상을 가져온다고 보고하였다.[1][2] 또한 H. Ouchi는 PZT계에서 Pb의 일부를 Ba로 치환하면 비유전율이 크게 증가하고 큐리온도는 감소한다고 하였으며 또한 전기기계결합계수가 증가하여 압전특성을 개선시킬 수 있다고 보고하였다.[3][4] 본 연구에서는 이러한 특성에 적합한 압전체로서 PAN-PZT+0.7wt%Nb₂O₅+0.5wt%MnO₂계 세라믹을 기본조성으로 하고 BaCO₃를 첨가하여 시편을 제조한 후 전기적 및 기계적 특성을 측정하여 액츄에이터용 재료로서의 가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 제조 및 특성 측정

본 실험에서는 0.05Pb[(Al_{0.5}Nb_{0.5})O₃-0.95Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})+0.7wt%Nb₂O₅+0.5wt%MnO₂]로 기본 조성을 고정하고 BaCO₃ 첨가에 따른 소결특성 및 압전특성을 평가하였다. 원료분체로 PbO(99.9%, 고순도)와 ZrO₂(99.9%, Aldrich), TiO₂(99.9%, Aldrich),

* 한국과학기술연구원 박막기술연구센터
(서울시 성북구 하월곡2동, Fax : 02-958-6851
E-mail : trpark@kist.re.kr)
** 수원대학교 전기공학과
***연세대학교 전기전자공학과

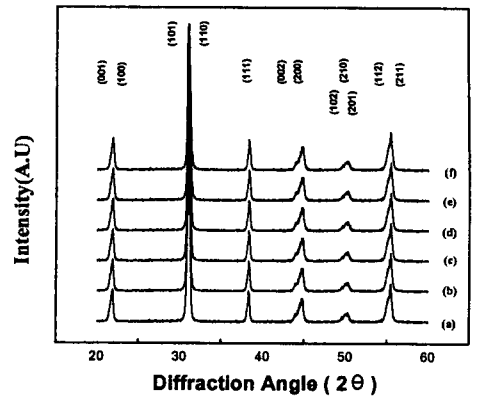
Nb₂O₅(99.9%, Aldrich), Al₂O₃(99.8% Aldrich), MnO₂(99.99%, Aldrich), BaCO₃(99.98% Aldrich)등을 이용하였으며 산화물 혼합법으로 압전체 분체를 제조하였다. 정확한 조성의 원료분체를 제조하기 위해 전자저울을 이용하여 10⁻⁴ g 까지 평량한 출발물질에 에탄올을 분산매로 지르코니아 불과 함께 24시간 동안 습식 혼합, 분쇄하였다. 혼합된 원료는 완전히 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 850℃에서 2시간 하소하여 합성하고 BaCO₃를 0~1.0 wt%첨가하여 24시간 불밀링 하였다. 유발로 재분쇄한 후 결합조제 polyvinyl alcohol(217-C) 첨가하여 균일하게 섞은 후 Ø18 mm mold로 1 ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형시편의 결합조제를 600℃, 3시간 열처리하여 완전 연소시켰다. 탈지된 시편들은 PbO의 휘발을 억제하기 위해 시료조성과 동일한 분위기 분말을 사용하여 2중 알루미늄 도가니에 넣고 1200℃와 1250℃에서 각각 1시간동안 소결하였다. 소결이 끝난 시편은 silver paste(Dupont #7095)를 양면에 도포하고 600℃에서 15분간 열처리를 하였으며 전극이 형성된 시편은 120℃의 silicon oil속에서 3.5kV/mm의 직류 전계를 가하여 분극(polarization)을 하였으며 분극 후 24시간이 경과한 후 시편의 특성을 측정하였다. PAN-PZT계의 조성변화 및 BaCO₃의 첨가에 따른 결정구조를 확인하기 위해 X선 회절장치(Philips PW1820)를 이용하여 분석하였다. 미세구조를 관찰하기 위해 시편의 파단면을 전자주사현미경 SEM(Hitachi, S-4200)을 사용하여 분석하였고, 압전 특성은 EMAS-6003에 근거한 공진-반공진법에 의해서 측정한 후 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)을 산출하였으며, 압전상수는 d₃₃ meter(ZJ-3D, Sinica)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 1200℃와 1250℃의 유전 및 압전특성을 정리한 것으로 모든 조성 및 소결온도에서 소결이 잘

표 1. 소결온도 1200℃와 1250℃ 압전 및 유전특성

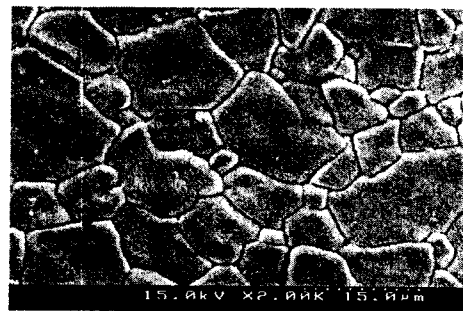
x	1200℃						1250℃					
	d(g/cm ³)	tan δ (%)	ε _{T33}	k _p (%)	Q _m	d ₃₃ (pC/N)	d(g/cm ³)	tan δ (%)	ε _{T33}	k _p (%)	Q _m	d ₃₃ (pC/N)
0	7.73	0.44	946.70	59.14	1732.78	333.67	7.67	0.43	884.23	57.93	1674.53	330.50
0.2	7.73	0.43	1023.53	59.55	1741.03	335.00	7.68	0.41	914.17	58.12	1677.87	321.00
0.4	7.74	0.42	1075.95	59.38	1754.40	338.67	7.68	0.40	918.84	57.77	1696.53	321.00
0.6	7.75	0.42	1115.69	59.83	1760.86	334.00	7.67	0.40	930.56	57.83	1683.46	315.00
0.8	7.72	0.42	1131.18	59.97	1758.29	327.67	7.64	0.40	941.68	58.34	1675.96	308.00
1.0	7.71	0.42	1152.97	59.94	1758.00	321.00	7.63	0.40	949.46	58.48	1672.35	299.33



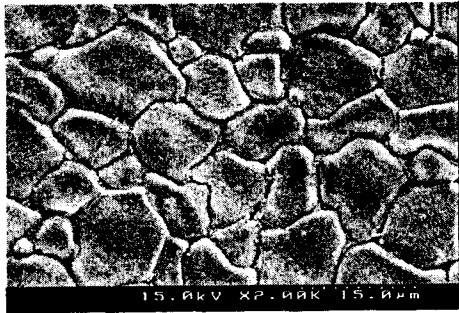
(a) 0wt%(b) 0.2wt%(c) 0.4wt%(d) 0.6wt%(e) 0.8wt%(f) 1.0wt%

그림 1. 소결온도 1200℃의 XRD 회절분석

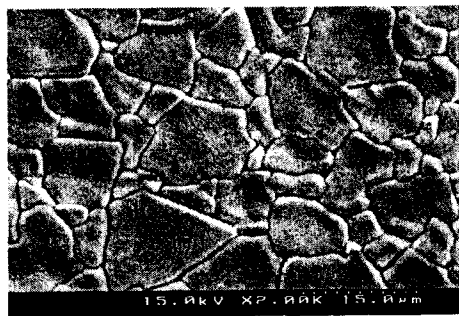
된 것을 알 수 있다. 그림 1은 소결온도 1200℃에서의 각 조성별 시편의 XRD회절곡선의 결과이다. XRD 분석으로부터 40~50° 범위에서 (002)면과 (200)면의 값이 나타나는 것을 통해 모든 시편이 페로브스카이트 구조를 가지는 정방정임을 확인하였으며 어떤 2차상도 나타나지 않는 것을 알 수 있었다. 이러한 정방정 구조가 나타나는 이유는 강유전체 재료가 소결후 냉각시에 큐리온도를 지나면서 상유전



(A) 0wt% BaCO₃



(B) 0.4wt% BaCO₃



(C) 1.0wt% BaCO₃

그림 2. 소결온도 1200°C의 SEM 분석

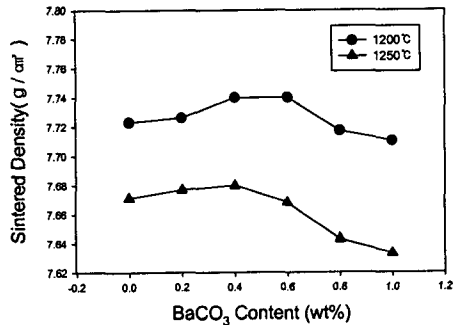


그림 3. 소결온도와 첨가량에 따른 소결밀도

성인 압방정에서 강유전성인 정방정으로 상전이를 일으켜 정방정을 띄게 되기 때문이다. 그림 2는 BaCO₃ 첨가에 따른 1200°C에 대한 SEM 사진이다. 그레인의 크기는 BaCO₃가 0.4 wt% 첨가된 경우 그레인 크기가 억제되면서 치밀해지다가 그 이상 첨가 시 증가하였다. 이는 0.4 wt%까지는 소결에 의한 결

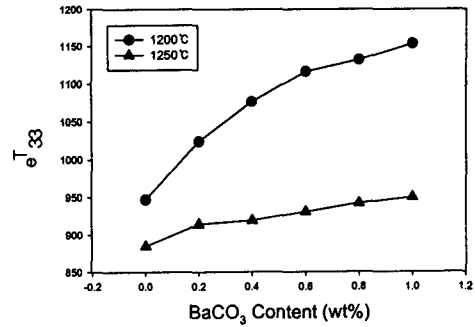


그림 4. 소결온도와 첨가량에 따른 유전상수

정립 내부의 기공 및 미반응 물질 등의 이동도를 증가시킴으로써 결정립의 성장속도는 감소하지만 내부는 균질한 강유전상을 갖게되며, 그 이상 첨가 시 첨가량 과대에 따른 불균일한 그레인이 존재하게 됨으로써 불균일한 분포를 이루었기 때문이라고 사료된다. 그림 3은 각 조성별 소결온도에 따른 소결밀도를 나타내고 있다. 온도별 소결밀도의 변화는 비슷한 형태 나타내고 있으며, 0.4 wt%를 기준으로 소결의 치밀화가 이루어졌음을 알 수 있다. 그림 4는 각각의 소결온도에 따른 유전특성을 나타내고 있다 Ba첨가량이 1.0 wt%일 때 유전율이 최대를 보이고 있는데, 이는 Pb이온보다 이온반경이 큰 Ba이온이 ABO₃ 구조의 A site에 치환됨에 따라 안정한 페로브스카이트 결정이 형성되었기 때문이라고 추정된다. 그림 5는 각 조성별 소결온도에 따른 유전손실의 변화를 나타내고 있다. 소결온도가 증가함에 따라 유전손실이 감소되는 것을 알 수 있다. 이것은

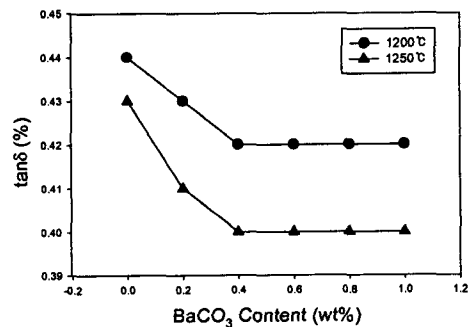


그림 5. 소결온도와 첨가량에 따른 유전손실

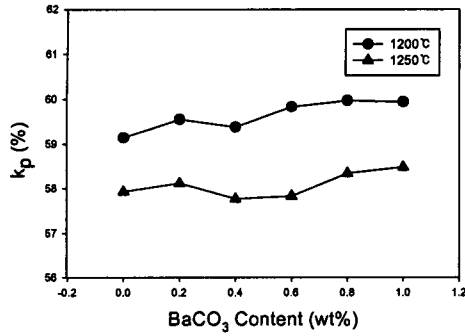


그림 6. 소결온도와 첨가량에 따른 전기기계결합계수

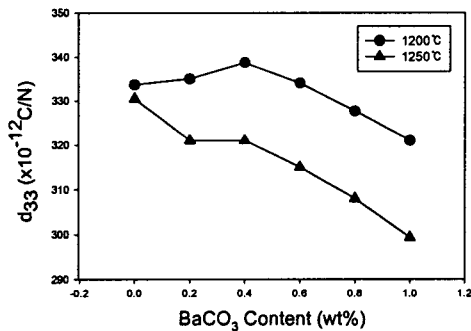


그림 7. 소결온도와 첨가량에 따른 압전상수

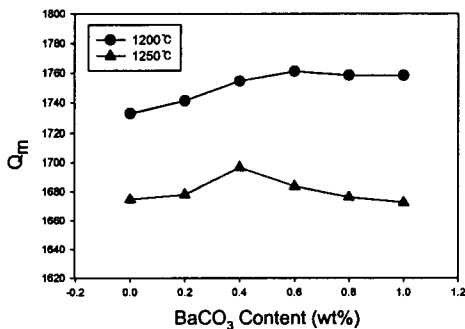


그림 8. 소결온도와 첨가량에 따른 기계적품질계수

소결온도에 따른 결정구조의 안정화로 유전율의 증가와 함께 나타난 것으로 추정된다. 그림 6은 각 조

성별 소결온도에 따른 전기기계결합계수의 변화에 대한 것으로, 이것은 압전체에서의 기계에너지로의 변환 효율을 나타낸 것이다. Ba의 첨가량 0.8 wt%에서 가장 높은 값을 보이고 있다. 그림 7은 각 조성별 소결온도에 따른 압전상수를 나타내고 있다. 압전상수 (d_{33})는 소결온도 1200°C의 0.4 wt%에서 가장 높은 값을 보이고 있다. 그림 8은 각조성별 소결온도에 따른 기계적 품질계수의 변화를 나타내고 있다. 기계적품질계수란 품질계수는 에너지 변환시 에너지 손실의 크기를 나타내는 것으로 값이 클수록 손실이 적음을 의미한다. 1200°C에서 첨가량이 증가함에 따라 품질계수가 증가하고 있으며 0.6 wt%를 기준으로 서서히 감소되었다. 첨가량이 미소한 양인 만큼 감소의 폭 역시 적게 나타났다.

4. 결론

1. 1200°C의 소결온도에서 BaCO₃ 첨가량이 0.4wt% 일 때 압전상수 339(×10⁻¹²C/N), 전기기계 결합계수 59(%), 그리고 기계적 품질계수 1754, 유전 손실 0.4%의 특성을 나타내었다.
2. 1200°C의 소결온도에서 BaCO₃ 첨가량이 증가함에 따라 결정구조가 안정화되고 완전한 페로브스카이트구조가 형성됨에 따라 유전율이 증가하였으며, 유전손실은 감소하였다.
3. 소결밀도는 BaCO₃ 첨가량이 증가함에 따라 7.74g/cm³ 까지 증가하다가 7.71g/cm³ 까지 감소하는 것을 알 수 있다.
4. 본 연구에서의 소결온도에 따른 압전특성과 유전 특성으로부터 최적의 소결온도는 1200°C이다.

참고 문헌

- [1] B. Jaffe, W. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic press, 1971
- [2] D. Berlincourt, "Piezoelectric Ceramics: Characteristics and Applications," J. Acoust. Soc. Am., Vol.70, No.6, Dec. 1981
- [3] B. H. Cho, "A Study on the Characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Ni,Nb)O₃ Ceramics Used in Ultrasonics Sensors" June, 1988
- [4] S. J. Yoon, H. J. Kim, H. J. Jung, "The Study of the Dielectric and Piezoelectric Properties of 0.05Pb(Al_{2/3}W_{1/3})O₃-0.95Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ System Modified with MnO₂ and Fe₂O₃", KIEEME, Vol.41, No.5, 1992