

Zr/Ti 몰비에 따른 PZT-PCNS 압전 세라믹의 압전 및 유전 특성

이 시 용, 이 용 희, 이 문 주, 이 종 섭, 임 기 조
충북대학교 전기공학과

The Dielectric and Piezoelectric Properties of PZT-PCNS Piezoelectric Ceramics with Zr/Ti Mole Ratio

S. Y. Lee, Y. H. Lee, M. J. Lee, J. S. Lee, K. J. Lim
Dept. of Electrical Eng., Chungbuk Univ.

Abstract - In this paper, the piezoelectric and dielectric properties of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 - Pb(Co_{1/3}Nb_{1/3}Sb_{1/3})O_3$ piezoelectric ceramics have been investigated as a function of Zr/Ti mole ratio. From the results, when Zr/Ti mole ratio is 49/51, electromechanical coupling coefficient(k_p), piezoelectric strain constant(d_{33}), mechanical quality factor(Q_m), and permittivity($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) is 64(%), 469(pC/N), 360 and 2000, respectively. Morphotropic Phase Boundary is Zr/Ti mole ratio(49/51) from XRD analysis. Also, From SEM observation, when sintering temperature is 1150(°C), grain size is about 1~2(μm) and maximum sintering density is 7.85(g/cm^3).

1. 서 론

최근 이동 통신용 단말기는 소형화, 경량화, 저소비전력화 되고있는 추세이다. 더불어 단말기에 들어가는 전자부품 또한 소형, 경량, 저소비전력화가 요구되어지고 있다. 하지만, 대부분의 단말기에 내장되어 있는 전자식 스피커와 전자식 직류 모터가 주류를 이루고 있는 전자식 진동모터는 한정된 배터리 전원을 사용하는 단말기에 있어서 소비전력이 크며 소형, 박형에 어려움을 겪고 있으며 전자유도장애(EMI)가 발생한다는 문제점을 가지고 있다. 또한, mobile phone, pager, IMT2000등 급속도로 이동 통신용 단말기가 보급됨에 따라 위와 같은 문제점은 더더욱 가시화되고 있다.

따라서 전자식 스피커와 전자식 진동모터가 갖고 있는 문제점을 해결하고자 소형, 경량, 저소비전력화에 유리한 압전 액츄에이터에 대한 관심이 높아지고 있다. 압전 액츄에이터는 인덕터 성분을 포함하지 않으므로 전자유도장애가 발생하지 않으며 동손이나 철손과 같은 손실이 없고 전기기계 변환 효율이 높으므로 한정된 배터리 전원의 사용시간을 늘릴 수 있다. 또한, 압전 액츄에이터의 핵심 소재인 압전세라믹은 형상의 자유도가 높기 때문에 소형, 박형화에 유리한 특징을 갖고 있다.

이와 같은 압전 액츄에이터는 대면위용 압전 세라믹이 요구되므로 전기기계결합계수(k_p) 및 압전변형상수(d)가 높은 연질(soft) 압전세라믹 재료가 요구된다[1,2]. 연질 압전 세라믹은 Pb^{2+} 이온이 차지하고 있는 A-site에 공공(vacancy)이 발생하여, domain의 이동도가 높여지므로 상대적으로 낮은 전계하에서도 쌍극자가 쉽게 배향하고 항전계도 감소하며, 기계적 품질계수는 내부마찰의 증가로 저하되는데 이는 보다 많은 에너지가 분역의 이동과 이온의 동적 반응에 소비되기 때문에 압전 정수 및 전기기계 결합계수와 같은 압전 특성이 개선되는 것으로 보고 있다[3]. A-site vacancy를 발생시키는 첨가제로는 비교적 이온 반경이 큰 Nb^{5+} 나 Sb^{5+} 이온을 Pb^{2+} 이온과 치환하여 A-site를 점유하게 함으로써 전기적으로 중성을 유지하기 위해 Pb 공극

(Pb-site vacancy)을 유도한다. 따라서 본 논문에서는 PZT 압전 세라믹에 제 3성분으로 $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 를 선택하여 완전 고용하고 소량의 Sb_2O_3 를 첨가하여 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 - Pb(Co_{1/3}Nb_{1/3}Sb_{1/3})O_3$ 계 세라믹의 압전 및 유전 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 논문의 삼성분계 압전 세라믹의 조성식은 다음과 같다.

$$0.9Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 - 0.1Pb(Co_{1/3}Nb_{1/3}Sb_{1/3})O_3$$

여기서, x의 범위는 $0.47 \leq x \leq 0.52$ 이다.

시편의 제조는 일반적인 세라믹 제조공정을 따랐다. 즉, PbO, ZrO₂, TiO₂, CoO, Nb₂O₅, Sb₂O₃ 원료를 화학양론적으로 중량비 환산하여 칭량한후 분산매로 알코올과 지르코니아 불을 이용하여 24시간 동안 ball-mill에서 습식 혼합 및 분쇄하였다.

혼합 분쇄한 원료를 750°C에서 4시간 하소한 후, 48시간 다시 혼합 및 분쇄하였다. 분쇄된 분말에 유기바인더 PVB를 1wt% 첨가하여 열교반하고 15[mm ϕ] 급형에 2[ton/cm²]압력으로 일축 성형한 후, 600°C에서 6시간 burn-out을 행하였다.

소성은 전기로 내에서 1100°C-1200°C 범위에서 4시간 행한 후 lapping machine을 이용하여 12[mm ϕ], 1[mm]의 두께로 양면 연마한 후, 초음파 세척으로 표면 세척을 하였다. 세척후 은페이스트를 스크린 인쇄한 후 소부하였고 120°C 실리콘 오일에서 20분동안 3[kV/mm]의 전계로 분극을 행하였다. 분극시킨 시편은 100°C 항온조 내에서 24시간 Aging 하였다.

이와같이 제작된 시편은 Piezo d₃₃-meter를 이용하여 압전변형정수(d_{33})를 측정하였고, 다른 유전 및 압전 정수의 측정은 Impedance Analyzer(4194A)로부터 얻은 공진-반공진 등가 어드미턴스 회로의 각 회로 정수를 IRE standard를 적용하여 구하였다.[4] 또한 제작된 시편의 미세구조는 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, Zr/Ti 변화에 따른 상전이 거동을 확인하기 위해 XRD분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SEM에 의한 미세 구조 관찰

그림 1은 소결 온도에 따른 시편 파단면의 미세 구조를 SEM을 이용하여 측정한 사진이다. 그림 1에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 grain 크기가 점점 증가함을 알 수 있었고 소결온도가 너무 높게 되면 소결입경의 침밀성이 떨어지거나 공공(空隙)의 형성이나 입경이 과소결됨을 알 수 있었다. 또한 소결온도가 1150(°C)일 때, 입경의 크기는 1~2(μm)이고, 시편의 밀도는 7.85 [g/cm^3]정도였고 압전 및 유전특성이 다른온도에 비해 가장 높게 나타났다. 이로부터 본 조성의

최적 소결온도는 1150 [°C]라 생각된다.

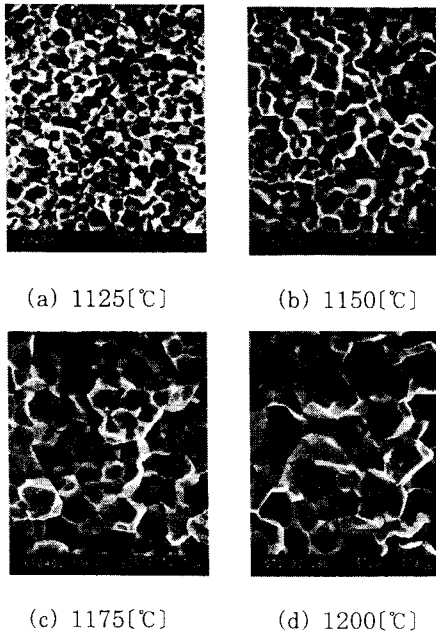


Fig. 1 The photograph of micro structure as a function of sintering temperature

3.2 XRD에 의한 결정 구조 분석

그림 2는 $0.9\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 - 0.1\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_3$ 계 압전 세라믹 조성물에서 x 의 비를 변화시키면서 각 조성의 결정구조를 확인하고 상경계 영역을 찾기 위한 XRD 분석을 나타낸다. PZ는 상온에서 사방정상이지만 다른 물질과 고용체를 이룰 경우 쉽게 능면정상으로 바뀐다고 알려져 있고, PT는 강유전체 정방정계의 결정구조를 가지고 있다. [5] 그림 2에서 알 수 있듯이 XRD의 전형적인 pick은 이차상의 존재 없이 전형적인 페로브스카이트 pick을 보이고 있으며 x 의 비가 증가할수록 $\langle 200 \rangle$, $\langle 211 \rangle$ 회절선에서 분리된 정방정계 회절선이 $x=0.50$ 에서 명백히 회절선의 분리가 사라지면서 능면정계의 결정의 회절선을 보여주고 있다. 따라서 $x=0.49$ 와 $x=0.50$ 사이에서 결정구조의 상전이 발생함을 알 수 있다.

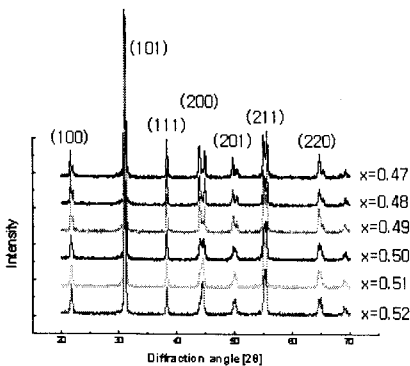


Fig. 2 XRD according to x mole

3.3 압전 및 유전특성

그림 3-6은 $0.9\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 -$

$0.1\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_3$ 조성에서 x 에 따른 전기기계 결합 계수(k_p), 기계적 품질 계수(Q_m), 압전 변형 정수(d_{33}), 유전율($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)의 변화를 나타낸 그림이다. 그림으로부터 알 수 있듯이 x 가 0.49일 때, k_p , d_{33} , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 은 각각 64[%], 469 [pC/N], 2000정도로 최대치를 나타내었고, 기계적 품질계수(Q_m)는 360정도로 최소치를 나타냄을 알 수 있다. MPB(Morphotropic Phase Boundary)영역에서는 능면체정 구조와 정방정 구조가 혼재되는 영역으로 분극 가능한 방향은 능면체정 구조와 정방정 구조가 각각 8, 6개의 방향을 가지므로 MPB에선 14개의 분극 가능한 방향을 갖기 때문에 전기기계 결합계수가 큰 특성을 얻을 수 있고 [6] 또한, MPB영역에서는 두상의 혼재로 분극역의 이동도가 매우 자유로워지고 내부응력이 증가하기 때문에 압전 및 유전 특성이 높고 기계적 품질 계수가 낮은 특성을 얻을 수 있다. 이로부터 PZT-PCNS 압전 세라믹 조성은 x 가 0.49일 때 압전 및 유전 특성이 최대가 되고 기계적 품질 계수는 최소가 되므로 Zr/Ti의 비가 49/51일 때 MPB영역을 알 수 있고 이는 XRD분석을 통하여서도 확인할 수 있었다. 순수 PZT의 MPB인 Zr/Ti=53/47과 비교해 볼 때, PT-rich 쪽으로 이동함을 볼 수 있는데 이는 PZT계에 PCNS와 같은 복합 페로브스카이트 화합물이 고용될 때, 이방성인 정방정상의 감소에 기인된 결과로 생각되어진다. [7]

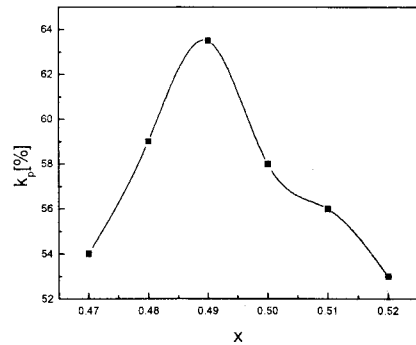


Fig. 3 The change of k_p as a function of x

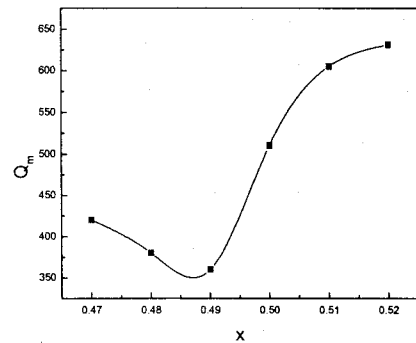


Fig. 4 The change of Q_m as a function of x

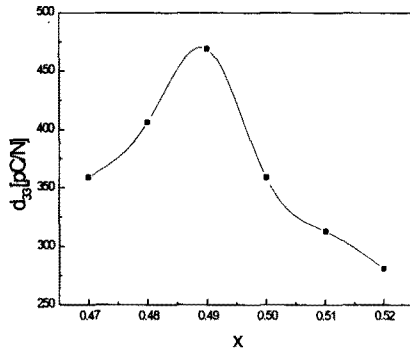


Fig. 5 The change of d_{33} as a function of x

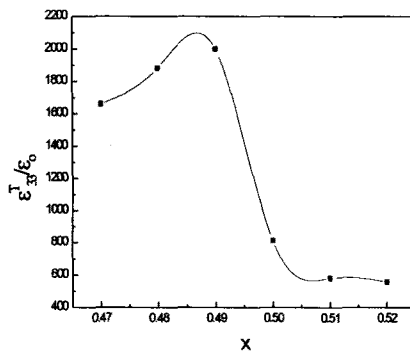


Fig. 6 The change of $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ as a function of x

4. 결 론

본 논문에서는 PZT-PCNS계 세라믹스의 Zr/Ti의 물비 변화에 따른 압전 및 유전특성과 XRD분석에 의한 결정의 상전이 거동에 대하여 알아보고 SEM관측을 통해 세라믹의 미세구조를 살펴보았다.

실험 결과로부터 $0.9\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 - 0.1\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_3$ 계 압전 조성물에서 $x=0.49$ 일 때, 전기기계결합계수(k_p), 압전 변형 정수(d_{33}), 유전율($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$)은 각각 64(%), 469[pC/N], 2000정도로 최대치를 나타내었고 기계적 품질계수(Q_m)는 360정도로 최소치를 나타내었다. 이로부터 x 가 0.49일 때 압전 및 유전 특성은 최대가 되고 기계적 품질 계수는 최소가 되므로 능면체정과 정방정 구조가 혼재하는 MPB영역으로 생각되고 이는 XRD분석에서 x 의 비가 증가할수록 $\langle 200 \rangle$, $\langle 211 \rangle$ 회절선에서 분리된 정방정계 회절선이 $x=0.50$ 에서 명백히 회절선의 분리가 사라지고 능면체정계 회절선을 보여줌으로써 계의 MPB가 x 는 0.49와 0.50사이에서 존재함을 통해 확인할 수 있었다. 또한 SEM을 통해 세라믹의 미세구조를 조사한 결과, 소결온도 1150[°C]에서 결정의 크기는 1~2[μm]였으며, 소성밀도는 7.85[g/cm³]정도로 최대를 보였고 다른 온도에 비해 압전 및 유전특성이 가장 좋게 나왔다. 따라서 최적의 소결온도는 1150[°C]임을 알 수 있었다.

이와 같은 결과로부터 본 논문에서 연구한 PZT-PCNS 압전 세라믹 조성물은 압전 스피커, 압전 진동모터와 같은 다양한 압전 디바이스로 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 산업기술평가원의 산업기반기술사업에 의해 수행되었음. (과제번호 : A00-A04-3304-09-1-2)

[참 고 문 헌]

- [1] Swartz SL et al, "Electronic Ceramics R-and-D In US", Journal of American Ceramic Society, Vol. 76, No. 7, pp. 1201-1206, 1997.
- [2] Sridhar S et al, "Electrical Response During Indentation of Piezoelectric Materials: A New Method for Material Characterization", Journal of Applied Physics, Vol. 85 No. 1, pp. 380-387, 1999.
- [3] 剛崎 清, "セラミック強誘電體工學", 學獻社, 1982
- [4] IRE Standards Committee, "Standard on Piezoelectric Crystals, 1949", Proc. of the IRE, pp.1378-1395, 1949
- [5] B. Jaffe, W. R. Cook, "PIEZOELECTRIC CERAMICS", Academic Press, 1971
- [6] Y. Yamashita, N. Ichinose, "Can relaxor piezoelectric materials outperform PZT?(Review)", Proc. of 96Ultrasonic symp., pp. 71-77, 1996
- [7] 剛崎 清, "セラミック強誘電體工學", 學獻社, pp.71-80, 1982