

Ba치환된 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 계 세라믹스의 압전 및 변위특성에 관한 연구



Piezoelectric and Strain Characteristics of PMN-PT-PZ Ceramics with Ba Addition

지승한, 이덕출, 이능현*

(Seung-Hwan Chi, Deuk-Chul Lee, Neung-Heon Lee)

Abstract

In this study, piezoelectric actuator samples were fabricated using 0.375PMN-0.370PT-0.255PZ system ceramics with Barium substitution and the strain properties of them were investigated. Dielectric constant of the specimens increased with the increase of Ba content up to 5mol% and decreased with further addition of Ba.

The largest piezoelectric coefficient and electromechanical coupling coefficient were observed at the sintering temperature of 1250°C and Barium content of 5mol%.

The characteristics of strain hysteresis was found largely with varying the sintering temperature on the single round type, and the strain is proportional to piezoelectric coefficient.

Keyword(중요용어) : multilayer actuator(적층형액츄에이터), $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) Dr.blade method(닥터 브레이드법), piezoelectric strain(압전변위)

1. 서 론

최근 광학, 천문학 또는 정밀가공등의 분야에서 서브 마이크론 정도의 정밀도로써 광로길이 및 위치를 조정하는 미소 변위제어소자에 대한 요구가 점점증하고 있다.¹⁾

현재 미소 변위소자로 각광 받고 있는 것 중의 하나가 세라믹 압전 액츄에이터이다. 이것은 압전체의 전왜효과를 이용해서 전기에너지를 기계에너지로 변환하여 부하의 운동을 전기적으로 제어하는 디바이스로 고속, 고 정밀도의 제어가 가능하며 낮은 소비전력 및 저 잡음등의 특성을 갖추고 있다.^{2,3)}

압전 액츄에이터 재료는 우선 압전 d정수가 큰 것이 요구되는데, 이를 위해서는 전기기계 결합계수가 크고 비유전율이 큰 재료가 요망된다. 그래서 요즘은 조성변태상경계(morphotopic phase bound-

dary, MPB)부근에서 유전성 및 압전성이 최대가 된다는 사실에 입각하여⁴⁾ 용도에 따라서 기본 조성을 선택할 수 있고 여러가지 특성을 변화시키기 용이하며 조성변태상경계가 넓다는 장점을 지닌 3 성분계 압전 세라믹스가 많이 이용되고 있다.⁵⁾ 본 연구에서는 압전 액츄에이터 재료로서 위의 조건들에 포함된다고 생각되는 3성분계 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 조성 세라믹스에 상온에서의 유전율과 전기기계 결합계수 값을 높이는 효과를 가진 Ba을 Pb자리에 치환시켜 시편을 제조한 후, 시편의 유전 및 압전특성을 측정 분석한 다음 압전 액츄에이터를 제작하여 압전 액츄에이터 재료로서의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 시편제작

본 실험에서는 PMN-PT-PZ세라믹스의 상태로 부터 전기적 특성이 우수한 조성변태 상경계 부근의 조성을 선택하였다. 이때 조성식 0.375 PMN-0.370PT-0.255PZ에 소량의 Ba을 Pb에 치환하였으며, 치환량은 각각 0, 2.5, 5, 7.5 mol%로 변화 시켰다. 물성 측정용 시편은 일반 소성법을 사

* : 인하대학교 공대 전기공학과

** : 경원대학교 공대 전자공학과

접수일자 : 1995년 11월 20일

심사완료 : 1996년 11월 20일

용하여 하소까지 마친 분말을 알루미늄 유막에 넣어 분쇄한 후 원통형 금형($\Phi 12\text{mm}$)에서 $0.7[\text{gr}]$ 씩 넣어 $1[\text{ton}/\text{cm}^2]$ 의 압력으로 성형하였다. 소결온도 $1200\sim 1280^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 행하였으며, 이후에 전극 처리를 하여, 100°C 의 Silicon oil 내에서 $3\text{kv}/\text{mm}$ 의 전계를 가하여 분극처리하였다.

3. 측 정

분극 처리된 시편을 LCR-meter를 사용하여 외부용력 $T=0$ 에서의 비유전상수 ϵ_r 을 구했으며, 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수는 IRE 규정에 따라 정전압 회로를 이용하여 공진 주파수와 반공진 주파수를 측정후 ϵ_r ⁽⁶⁾이 제시한 근사식을 이용하여 계산하였다. 압전계수는 Piezo d_{33} meter를 사용하여 주파수 100Hz, 압력 0.3 Newton에서 측정하였다. 변위 특성 측정은 polyimid foil strain gauge를 이용하였으며, 변위를 Dynamic strain amp. 로 검출하여 X-Y recoder로 나타냈다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 미세구조 분석

그림 1과 2은 Ba치환량에 따른 각조성의 하소 분말과 소결한 시편의 XRD패턴을 나타내었다.

XRD분석으로부터 페로브스카이트 상이 형성됨을 알 수 있었으며, 파이로크로어 상의 형성도 수반됨을 알 수 있다. 이와같은 파이로크로어 상은 유전특성에 악영향을 미치기 때문에 완전한 페로브스카이트 상을 형성시키기 위해 널리 알려진 콜럼바이트 법을 이용할 수 있으나, 공정상의 비경제성이 문제가 되어 1000°C 에서 2시간 하소 분말을 이용하여 소결한 시편의 경우 Ba이 5mol%치환된 시편에서 XRD분석시 파이로크로어 상이 완전히 제거되고 100%의 페로브스카이트 상 형성 확인되었다.

사진 1은 Ba첨가에 따른 시편의 SEM사진이다.

그레인의 크기는 Ba이 5mol%치환된 경우 $2.9[\mu\text{m}]$ 로 억제되면서 치밀해지다가 그 이상 첨가시 증가하였다. 이는 5mol%까지는 fluxing effect에 의한 결정립 내부의 기공 및 미반응 물질 등의 이동도를 증가시킴으로써 결정립 내부는 균질한 강유전상을 갖게되며, 입계층의 폭은 증대되어 결정립의 성장속도는 감소하지만, 고용한계를 넘으면 결정입계층에 兪相이 존재하는데 이는 첨가량이 고용한계 이상으로 첨가되어 편석되었기 때문이라 생각된다.

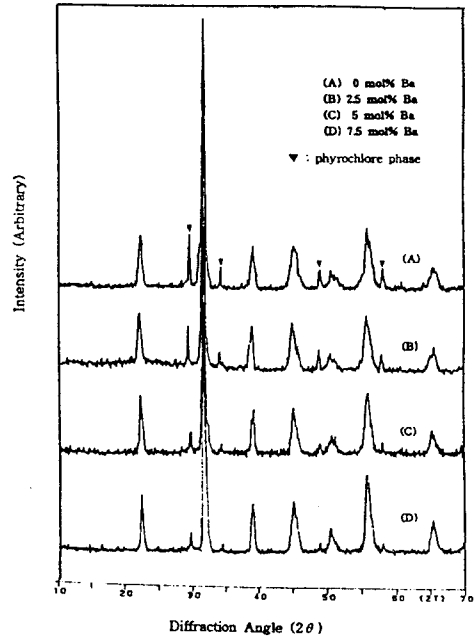


그림 1. Ba 첨가량에 따른 하소한 분말의 XRD분석

Fig. 1. XRD patterns of calcination powder with Ba addition.

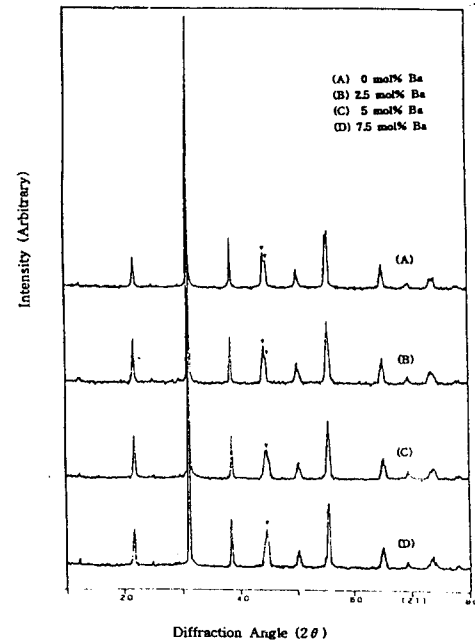


그림 2. Ba 첨가량에 따른 소결한 시편의 XRD분석

Fig. 2. XRD patterns of sintering specimen with Ba addition.

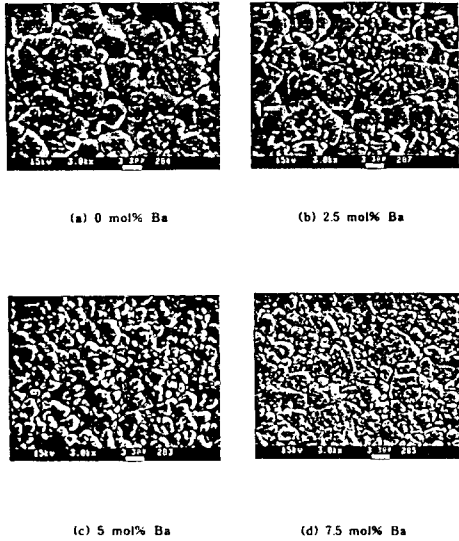


사진 1. Ba 첨가량에 따른 미세구조
Photo. 1. Microstructure with Ba additions.

4-2. 유전 특성

그림 3은 각 조성에 있어 소결온도에 따른 유전율을 나타내고 있다.

Ba 치환량이 5mol%일 때 유전율이 최대를 보이는데, 이는 Pb이온보다 이온반경이 큰 Ba이온이 ABO_3 단위격자 구조의 A-자리에 치환됨에 따라 결정구조의 안정성을 나타내는 허용계수(tolerance factor)가 증가하며, Ba이온과 산소이온과의 전기 음성도차가 Pb이온의 경우보다 크기 때문에 이온

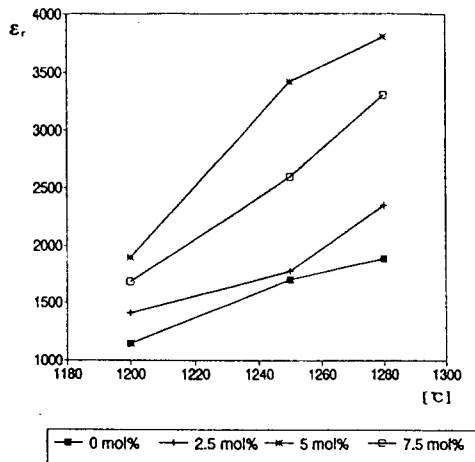


그림 3. 소결온도 및 Ba 첨가량에 따른 유전상수
Fig. 3. Dielectric constant with Ba additions and sintering temp.

결합이 증대함에 따라 안정한 페로브스카이트 결정이 형성되었기 때문으로 사료된다.⁷⁾

일반적으로 구조적 안정성이 이온의 결합 정도를 나타내며 최대 유전상수 값을 갖는다.

또한, 소결온도의 증가에 따라 유전율이 향상되는데 이것은 소결온도의 증가에 따른 Ba이 fluxing 현상을 나타내어 결정립 내부의 기공 및 미반응 물질 등의 이동도를 증가시킴으로써 결정립 내부는 균질한 강유전상을 갖기 때문으로 설명되며, 그림 4은 각 조성별로 소결온도에 따른 유전손실을 나타내었다.

소결온도의 증가에 따라 유전손이 감소하였다. 이는 소결온도에 따른 그레인 크기가 증대되면서 이차상이 감소하기 때문에 유전율의 증가와 함께 유전손의 감소를 나타낸 것으로 사료된다.

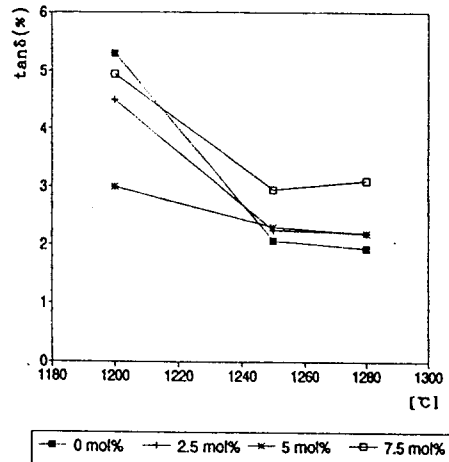


그림 4. 소결온도 및 Ba 첨가량에 따른 유전손
Fig. 4. Dielectric loss with Ba additions and sintering temp.

4-3. 압전 특성

그림 5은 각 조성에 있어 소결온도에 따른 전기기계결합계수를 나타내고 있다.

전기기계결합계수는 전기적에너지를 기계적에너지로 변환시켜주는 능력을 보여주는 것으로 5mol% Ba일 때 가장 높았으며, 그 이상에서는 감소하였다. 이는 첨가량이 고용한계 이상으로 첨가되어 이상(second phase)이 존재함에 따른 성분별 비균일성에 기인한 것으로 생각되며 5mol% Ba에서는 균일하게 고용됨을 보여준다.

전기기계 결합계수는 압전체의 변환특성을 평가하는 주요계수로서 5mol% Ba일 때 압전적 성질이

현저히 증가할 것으로 생각된다.

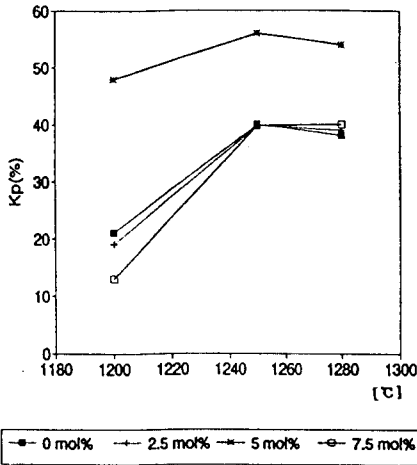


그림 5. 소결온도 및 Ba 첨가량에 따른 전기기계 결합계수

Fig. 5. Electromechanical coupling factor with Ba additions and sintering temp.

그림 6은 각 조성에서 소결온도에 따른 압전 계수를 나타내고 있다.

압전 d상수는 압전체의 변환효율을 나타내는 척도로 전기기계 결합계수에서도 알 수 있듯이 5mol% Ba에서 500이상의 높은 압전 상수를 얻을 수 있었다. 이는 ABO₃단위 격자구조에서 Pb이온보다 이온반경이 큰 Ba이온이 A-자리에 치환됨에 따라

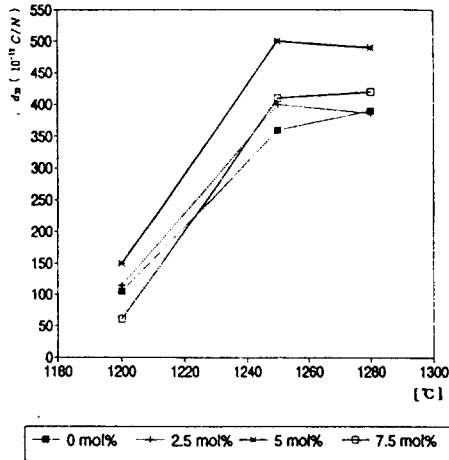


그림 6. 소결온도 및 Ba 첨가량에 따른 압전계수

Fig. 6. Piezoelectric coefficient with Ba addition and sintering temp.

이것이 음으로 대전된 것이기 때문에 이것과 주위의 양이온 사이에 작용하는 쿨롱 인력에 의해 결정구조상의 변화가 발생하며 이 결과, 쌍극자 모멘트의 증가가 이루어지기 때문으로 생각된다.⁸⁾

그림 7은 각 조성에 따른 기계적 품질계수를 나타내고 있다.

기계적 품질계수는 분역운동에 대한 내부저항의 역수이므로 5mol% Ba일 때가 분역운동이 가장 용이하다는 것을 알 수 있다.

Q_M에 영향을 미치는 요인으로는 결정립 내부의 결합과 결정립의 크기 및 결정립 계면의 조직 등 여러가지가 있다. 그러나 Q_M의 변화는 주로 조성에 따른 결정구조 및 내부결합에 기인 되는 것으로 5mol% Ba일 때 Pb위치의 결합으로 인해 분역의 이동도가 증가하여 Q_M이 감소한 것으로 사료된다.⁹⁾

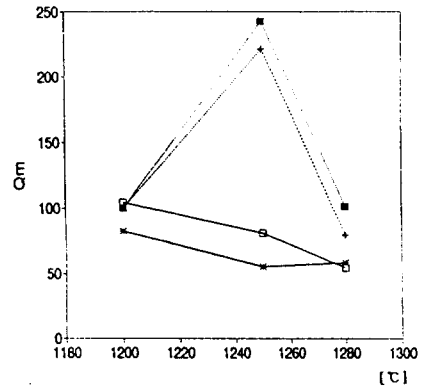


그림 7. 소결온도 및 Ba 첨가량에 따른 기계적 품질계수

Fig. 7. Mechanical quality factor with Ba addition and sintering temp.

4-4. 변위 특성

그림 8은 전압에 따른 변위특성을 나타내고 있다.

본 실험에서는 액츄에이터로서 응용하기에 적합한 변위특성을 살펴보기 위해서 disk시편의 인가 전압에 따른 변위특성을 측정하였다. 특히 압전성이 뛰어난 5mol% Ba을 기준으로 소결온도에 따른 변위특성을 보였다.

소결온도 증가에 따라 대체적으로 변위특성이 향상되었으나, 1250°C 이상부터는 이력현상이 크게

나타났다. 이는 그레인의 증가에 따른 내부응력이 증가하여 도메인의 회전이 감소하였기 때문으로 생각된다. 이에 비해 1250°C 소결한 시편에서는 변위에 따른 이력현상이 양호하였기 때문에 최적 소결온도로 결정하였다.

또한 변위특성이 나뭇잎 형태를 나타내고 있는데 이는 변위가 90°분역에 주로 기인하는 것으로 사료된다. 이와 같은 전계에 따른 변위의 히스테리시스 현상은 시편내부의 공간전하 분극의 완화시간이 존재하기 때문이다. 이러한 히스테리시스 현상은 인가전계가 증가할수록 커지고 유전율이 큰 시료일수록 증가하는 경향을 보였다.¹⁰⁾

일반 상경계 PZT의 변위특성보다 본 실험에 쓰인 시편의 변위특성이 우수하였다. 이는 압전계수와 변위특성간에 비례관계가 성립되어 PZT의 경우 압전계수가 250~300정도이나 본 실험에서는 500이상의 높은 값을 가지기 때문으로 생각된다.

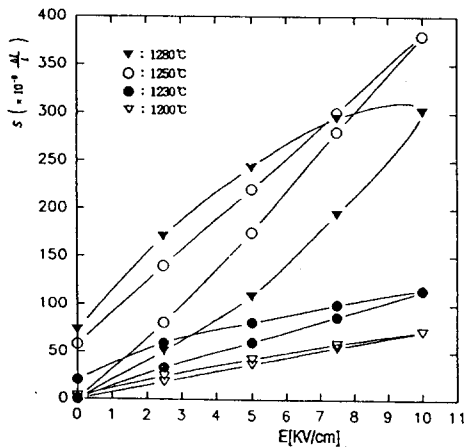


그림 8. 단판형 시편의 소결온도 및 인가전압에 따른 변위특성

Fig. 8. Characteristics of strain hysteresis for single round type specimen with electric field and sintering temp.(5 mol% Ba)

5. 결 론

본 연구에서는 유전성 및 압전성이 최대가 되는 조성변태 상경계 부근의 조성으로 0.375PMN-0.370PT-0.255PZ계에 유전율과 전기기계 결합계수 값을 높이는 효과를 가진 Ba를 치환시켜 유전 및 압전특성을 측정 분석하여 압전 액츄에이터 재료로서의 응용 가능성을 조사하였다.

1. Ba 치환량이 5mol%인 시편에서 파이로크로어상이 제거되었으며, 미세구조는 Ba이 그레인의 성장을 억제시켜 치밀하게 됨을 알 수 있다.

2. Ba의 치환량이 증가함에 따라 결정구조의 안정성을 나타내는 허용계수와 전기음성도차가 증가하여 유전율이 증가하였으며 소결온도의 증가에 따라 유전손이 감소하였다.

3. 0.375PMN-0.370PT-0.255PZ계 조성에 미량의 Ba를 Pb자리에 부분적으로 치환하여 압전계수(d_{33})가 500[10⁻¹²C/N]의 큰 값을 얻을 수 있었다.

4. 본 조성에서의 소결온도에 따른 압전계수(d_{33}) 및 변위량으로 부타의 최적 소결온도는 1250°C이다.

References

1. 内野研二 : 壓電/電歪 アクチュエータ - 基礎から應用まで - 森北出版
2. 이덕출, 이능현 : 압전 ACTUATOR와 그 응용, 대한 전기학회지 (1991)
3. M.Suga & M.Tsusuki, "Improved Drop Ejection characteristics through use of micro-values in Ink Jet Head", Jap. J. Appl. Phys., 23(6), 765~773 (1984)
4. P.J.Jorgenson & R.C.Anderson, J.Am.Ceram. Soc., 50 (11), 53~558(1967)
5. 田中哲郎, 岡崎 清 : "壓電セラミックス材料" 學獻社, 132~140(1972)
6. 尾上, "日本音響學會 講演論文集", 千文字, 1964
7. A.Halliyal, V.Kumar, R.E.Newnham, and L.E. Cross, "Stabilization of the Perovskite phase and Dielectric Properties of ceramics in the PZN-BT System", Am. Ceram. Soc. Bull., 66, 671~676(1987)
8. F.Kulcsar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain three- or five- Valent Addition", J. Am. Ceram. Soc., 42(7), 343~349(1959)
9. N.Uchida and T.Ikeda, "Electrostriction in Perovskite-type ferroelectric ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., 6(9), 1079~1088(1967)
10. S. Takahsi, "Longitudinal Mode Multilayer Piezoceramic Actuators", Ceram. Bull., 65 (8), 1156~1157(1986)

시사 소개



지승한

1969년 8월 2일생. 1991년 경원대 공대 전자공학과 졸업. 1993년 동 대학원 전자공학과 졸업(석사). 현재 인하대 대학원 전기공학과 박사과정 수료.



이능현

1950년 5월 15일생. 1975년 서울대 사대 물리학과 졸업. 1987년 인하대 공대 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1985년 일본 나고야대학 객원연구원. 1990년 일본 상지대 객원연구원. 현재 경원대 공대 전자공학과 부교수.



이덕출

1939년 1월 22일생. 1963년 2월 인하대학교 공대 전기공학과 졸업. 1966년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1976년 9월 일본 나고야대학 전기공학과 졸업(공학박). 1981년 8월-1982년 7월 일본 나고야대학 전기공학과 방문교수. 1995

년 1월-12월 대한전기학회 부회장. 1994년 1월-현재 한국센서학회 이사. 1994년 1월-1995년 12월 한국전기전자재료학회 감사. 1996년 현재 인하대학교 전기공학과 교수.