

전왜 액츄에이터용 PBZT 세라믹스의 WO₃ 첨가에 따른 특성

논문
10-9-7

Characteristics of PBZT Ceramics for Electrostrictive Actuator according to WO₃ Addition

김규수[§], 윤광희*, 윤현상*, 홍재일**, 류주현***, 박창엽*

(Kyu-Soo Kim, Kwang-Hee Yoon, Hyun-Sang Yoon, Jae-Il Hong, Joo-Hyun Yoo, Chang-Yub Park)

Abstract

To improve the electro-induced strain and to decrease the hysteresis of that, WO₃ dopant of which amount is 0 ~ 0.8 wt% was added to (Pb_{0.73}Ba_{0.27})(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ + 0.1wt% Y₂O₃ ceramics.

At the specimen with 0.4 wt% WO₃, the electromechanical coupling coefficient(k₃₁) showed the maximum value of 23.6% at D.C. 10 kV/cm electric field.

At the same WO₃ addition amount, the piezoelectric constant(d₃₁) and the electro-induced strain($\Delta \ell / \ell$) showed the highest values of 182×10^{-12} [C/N], $210 \times 10^{-6} \Delta \ell / \ell$ at D.C. 10 kV/cm electric field, respectively.

Key Words(중요용어) : Electrostrictive actuator(전왜 액츄에이터), WO₃(산화 텅스텐), Induced strain(유기 왜형), Piezoelectric constant(압전정수)

1. 서 론

액츄에이터는 미세하고 정밀한 제어가 요구되는 정밀 기계, 광학, 소형 모터 등의 주요 부품으로서 각광을 받고 있으며^{1,2)} 그 중에서도 압전 및 전왜 액츄에이터는 크기가 작고 가벼우면서도 진동과 충격에 대하여 강하고 센서기능도 겸비하고 있다³⁾.

전왜 액츄에이터는 경시변화가 크고 전계유기왜형의 이력(hysteresis)이 크다는 압전 액츄에이터의 단점을 극복할 수 있으며 분극 처리가 불필요하여 많이 이용되고 있다. 이러한 전왜 액츄에이터 조성중에서 전계유기왜형이 비교적 큰 PBZT계 세라믹스⁴⁾에 대하여 전계유기왜형을 증가시키는 동시에 전계유기왜형의 이력을 줄이기 위한 이전의 연구에서 Y₂O₃를 첨가하였으나 전계유기왜형을 크게 개선시키

지는 못하였다⁵⁾.

따라서 본 연구에서는 (Pb_{0.73}Ba_{0.27})(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ + 0.1wt% Y₂O₃ 세라믹스의 전계유기왜형을 크게 향상시키면서 전계유기왜형의 이력을 감소시키고자 ABO₃구조에서 A site 공백을 많이 유발시키는 WO₃를 첨가하여 시편을 제조하고 그에 따른 특성을 고찰하였다.

2. 실험

(Pb_{0.73}Ba_{0.27})(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ + 0.1wt% Y₂O₃ 세라믹스에 WO₃를 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 wt% 첨가한 후 아세톤을 혼합매체로 한 불밀을 이용하여 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였으며, 시편의 분류는 표 1과 같다.

시편 제조 시 하소 조건은 800°C, 10시간이고, 소성 조건은 1300°C, 3시간이었다. 제조된 시편은 제반 특성 측정용으로 가공하여 밀도를 수은법에 의해 구하였고, 결정구조는 X선 회절기(Philips, PM9953/02)를 이용하여 분석되었다. 또한 전자 현미경(SEM)으로 미세구조를 관찰하였으며 Lineal Intercept Technique⁶⁾에 의해 결정립 크기를 계산하였다.

* : 연세대학교 전기공학과

** : 대우공업전문대학 전기과

*** : 세명대학교 전기공학과

§ : 울산전문대학 전자과

접수일자 : 1997년 6월 28일

심사완료 : 1997년 11월 3일

유전상수는 LCR미터(HP4227A)를 사용하여 항온조에서 온도 $-20 \sim 140^{\circ}\text{C}$, 주파수 0.1, 1, 10, 100 kHz로 변화시키며 측정하였으며 압전특성(k_{31} , d_{31})은 전송측정회로⁷⁾를 꾸며 Network Analyzer (HP 3577A)로 측정하였고 DC전계에 따른 전계유기왜형은 Dynamic Strain Amp(kyowa, 506A)를 사용하여 그림 1과 같은 회로를 꾸며 측정하였다.

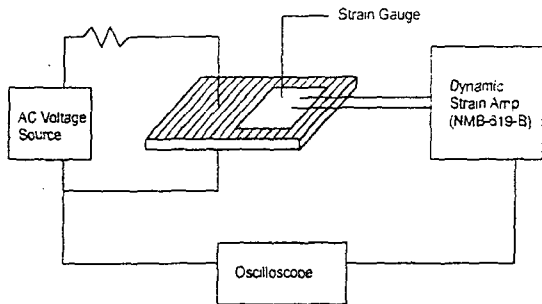


그림 1. DC전압에 따른 유기왜형 측정 시스템
Fig. 1. Electro-induced strain measuring system as a function of DC voltage

표 1. WO_3 첨가량에 따른 시편 분류
Table 1. Classification of the specimens according to WO_3 additives

WO_3 [wt%]	0	0.2	0.4	0.6	0.8
Sample No.	W1	W2	W3	W4	W5

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 2는 WO_3 첨가량에 따른 X선 회절곡선이며 표 2에는 그 분석결과인 격자상수(a, α)와 단위격자 부피, 격자구조, 이론밀도를 정리하였다.

본 실험에서 선택한 기본조성은 삼방정계이나 distortion angle이 거의 90° 에 가까운 준입방체에 가까운 조성이다. X선 회절곡선에서 $(hkl)_{\text{rhombohedral}} = (100), (110), (111), (200), (211), (210), (220), (310)$ 면에 대응하는 $20^{\circ}, 31^{\circ}, 37^{\circ}, 44^{\circ}, 50^{\circ}, 55^{\circ}, 65^{\circ}$ 부근에서 단일 회절 피크가 관찰되고 있다. 이에 따라 X선 회절곡선의 (220) 및 (310)면을 택하여 격자상수를 구한 결과, 격자상수 α 값이 90° 에 가깝게 나타나 시편의 결정구조는 약한 삼방정계 즉 준입방정계(pseudo cubic system)로 생각된다. WO_3 첨가량에 따른 결정구조의 변화는 거의 없었고

WO_3 가 0.6wt%이상 첨가되면서 2θ 가 68° 부근에서 페로브스카이트상이 아닌 파이로크로(pyrochlore)

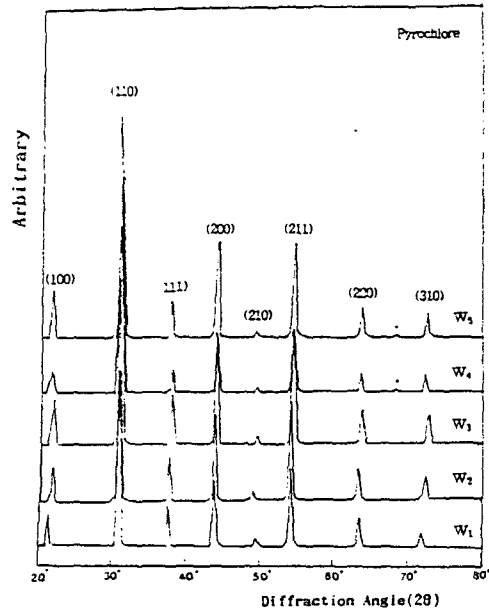


그림 2. WO_3 첨가량에 따른 X선 회절 곡선
Fig. 2. XRD pattern according to WO_3 additives

표 2. WO_3 첨가에 따른 X선 회절 분석
Table 2. X-ray diffraction analysis according to WO_3 additives

Sample Number	Lattice Parameter		Unit Cell Volume[\AA^3]	Crystal Structure	Theoretical Density [g/cm^3]
	a[\AA]	α [$^{\circ}$]			
W1	4.123	89.244	70.071	Pseudo Cubic	7.426
W2	4.127	89.927	70.321	Pseudo Cubic	7.496
W3	4.126	89.939	70.284	Pseudo Cubic	7.512
W4	4.132	89.959	70.558	Pseudo Cubic	7.495
W5	4.126	89.951	70.247	Pseudo Cubic	7.540

이 나타났다.

그림 3은 WO_3 첨가량에 따른 밀도 변화로서 0.2wt% 첨가시 $7.23[\text{g}/\text{cm}^3]$ 로 약간 증가 후 첨가량의 증가에 따라 감소하였으며 그림 4는 WO_3 첨가량에 따른 미세구조로 WO_3 첨가량의 증가에 따라 결정립 크기가 급격히 성장하였다. WO_3 를 첨가하지 않은 W1 시편의 경우 결정립 크기가 평균 $1.7\mu\text{m}$ 이었으나 0.2wt% WO_3 첨가 시 감소되었다가 0.4wt%

이상 첨가함에 따라 결정립 크기가 크게 증가하면서 이상이 생기고 소결성이 저하되어 밀도도 감소하였다.

이는 W^{6+} 와 같은 도너(donor)가 p-type전도특성을 나타내는 세라믹스에 도핑(doping)되면서 생성된 Pb의 공공(vacancy)이 결정립(grain)의 표면 근처로 모

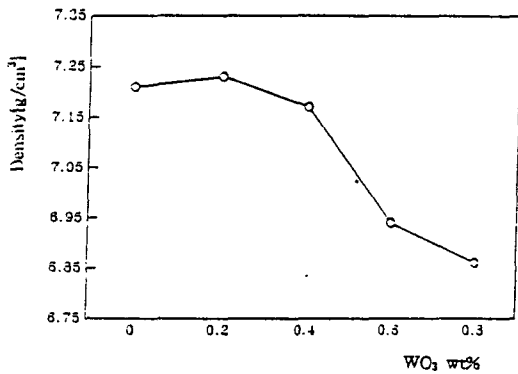
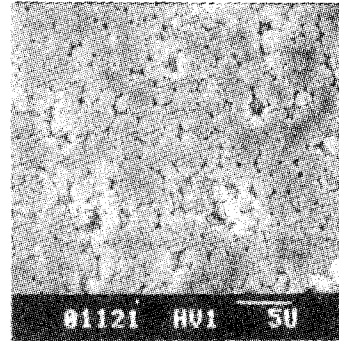
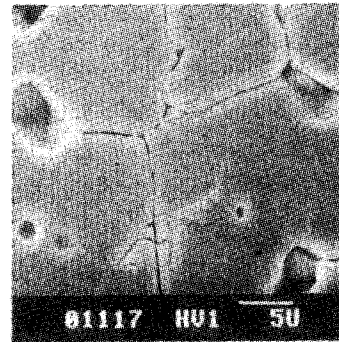


그림 3. WO₃ 첨가량에 따른 밀도 변화
Fig. 3. Variation of density according to WO₃ additives



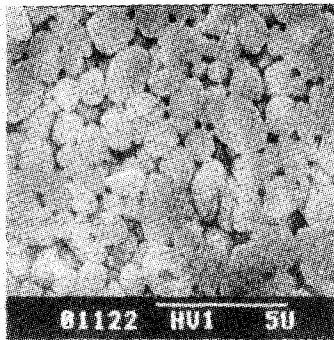
(b) W2(0.2 wt%WO₃)



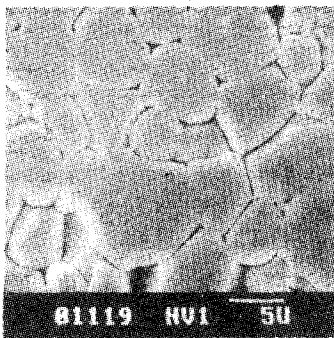
(d) W5(0.8 wt%WO₃)

그림 4. WO₃ 첨가량에 따른 미세구조

Fig. 4. Microstructures according to WO₃ additives



(a) W1(0.1 wt%Y₂O₃ +0 wt%WO₃)



(c) W3(0.4 wt%WO₃)

여드는데, 이 공공에 의한 ionic valance의 불균형을 보상하기 위해 치환된 도너이온들이 결정립 표면으로 모여 입계층을 두껍게 성장시켜 결정립 성장을 억제하게 된다고 여겨진다⁸⁾. 0.4wt%이상에서 결정립의 성장은 고용량을 넘어선 WO₃가 액상을 형성하여 결정립을 성장시킨 결과로 사료된다.

3.2 유전 특성 및 전기적 특성

강유전체의 전형적인 유전특성은 상전이 온도에서 최대 유전상수를 나타내는 것이다.

그림 5는 유전상수의 온도 의존성을 나타내고 있는데 WO₃ 첨가량이 증가함에 따라 상전이 온도에서의 유전상수도 증가하여 0.4wt%일 때 10600으로 최고값을 보였다. 이는 +4가의 Ti⁴⁺(이온반경 : 0.61Å) 자리에 이온반경이 비슷한 +6가의 W⁶⁺(이온반경 : 0.58Å)이온이 치환됨으로써 양이온 결핍에 의한 음이온 공격자점을 산소이온이 보충함에 따라 공간전하가 감소하였기 때문으로 생각된다⁸⁾. 상전이 온도

는 WO_3 첨가량의 증가에 따라 감소하였다.

그림 6에서와 같이 상온에서 유전상수가 WO_3 첨가량이 증가함에 따라 대체로 증가한 것은 W^{16} 이온이 치환됨에 따라 발생한 (-)로 대전된 A리 공백과 주위의 (+)이온과의 쌍극자 모멘트의 증가⁹⁾와 결정립의 성장 그리고 상전이 온도의 상온으로의 저하에

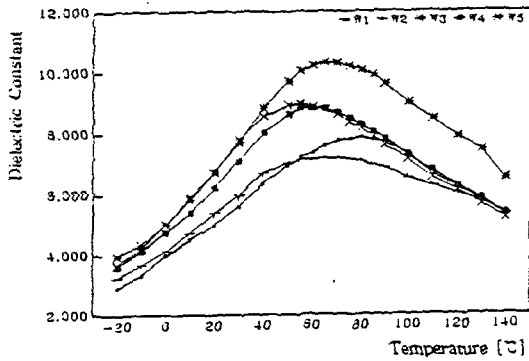


그림 5. WO_3 첨가량에 따른 유전상수의 온도 의존성
Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant according to WO_3 additives

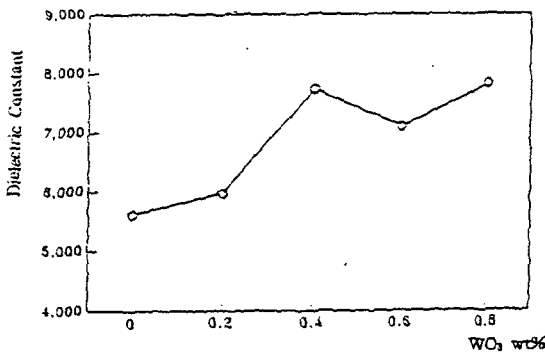


그림 6. WO_3 첨가량에 따른 유전상수의 변화(상온)
Fig. 6. Variation of dielectric constant according to WO_3 additives

기인한 것으로 생각된다.

그림 7은 0.4wt%의 WO_3 가 첨가된 시편에서 주파수를 0.1, 1, 10, 100 kHz로 변화시키며 유전상수를 측정된 결과로서 유전상수의 주파수 의존성을 나타내고 있다. 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 낮아지고 상전이 온도는 점차 고온으로 이동하고 있음을 알 수 있다.

주파수가 증가함에 따라 유전상수가 감소하는 것은 주파수 증가에 따라 계면 분극이나 공간전하 분

극이 감소하는 완화물질(relaxor material)의 특징인 유전이완 특성이며 상전이 온도가 증가하는 것은 쌍극자의 마찰저항에 기인한 것으로 보인다.¹⁰⁾

그림 8에는 D.C. 10[kV/cm]의 전계를 인가했을 때 WO_3 첨가량에 따라 유기된 전기기계결합계수 k_{31} 의 변화를 나타내었다. WO_3 의 첨가량이 0.4wt% 일 때 유기된 k_{31} 은 23.6%로 가장 높은 값을 나타냈으며 그 이상 첨가함에 따라 감소하였다. 이는 A 자리 공백을 생기게 하는 도너 첨가제는 유전상수의 증가, 기계적 품질계수의 감소, 전기기계결합계수의 증가와 항전계의 감소를 유발시킨다는 실험 결과¹⁰⁾와 일치하고 있다. 본 연구에서는 준강유전성 성질을 갖고 있는 조성을 선택하여 Y_2O_3 에 WO_3 를 복합 첨가하였으며 이는 강유전성 물질에 대한 첨가효과와 같은 성질을 나타내고 있다. 준강유전성 물질은 자발

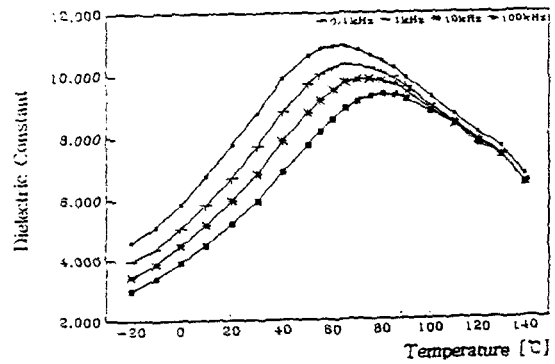


그림 7. 유전상수의 온도에 따른 주파수 의존성
Fig. 7. Frequency dependence of dielectric constant according to temperature

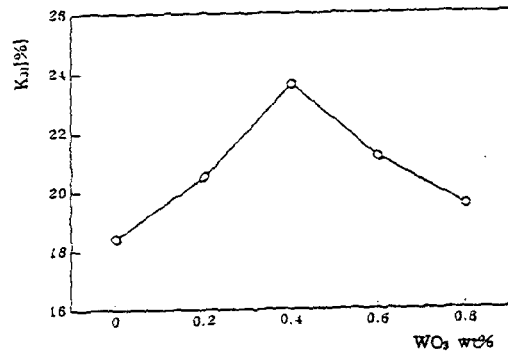


그림 8. WO_3 첨가량에 따른 k_{31} 의 변화
Fig. 8. Variation of k_{31} according to WO_3 additives

분극이 미약하여 전계를 인가하지 않으면 압전성이 거의 나타나지 않으나 전계를 bias한 상태에서는 강유전성 물질에 분극시킨 효과와 같이 분극 처리된 상태로 되어 압전성을 갖게 된다.

또한 WO₃가 0.4wt%까지는 균일하게 고용됨에 따라 밀도가 증가하고 소결성이 향상되었고 그 이상 첨가 시에는 밀도가 감소하였다.

그림 9에 나타난 압전정수 d₃₁의 변화도 전기기계 결합계수의 경향과 같아서 WO₃를 0.4wt% 첨가 시 d₃₁이 182×10⁻¹²[C/N]으로 가장 컸으며 그 이후로는 점차 감소하였다.

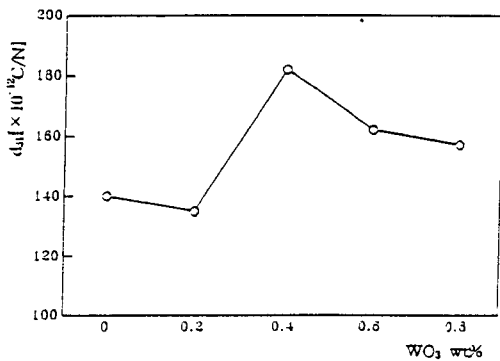


그림 9. WO₃ 첨가량에 따른 d₃₁의 변화
Fig. 9. Variation of d₃₁ according to WO₃ additives

3.3 전왜 특성

A 자리 공백을 생기게 하는 W⁶⁺이온은 준강유전성 물질의 미소 도메인 경계운동(domain boundary motion)을 용이하게 하여준다. 비록 전계나 기계적인 stress가 작을 지라도 도메인 벽은 쉽게 이동시킬 수 있으므로 탄성과 유전적 compliance를 증가시키며 손실도 증가시킨다. 이렇게 용이한 도메인 벽운동은 전계 제거 시에 더욱 stress가 완화되어 잔류 stress를 없애주어 전계유기왜형의 이력을 줄여주게 된다.¹¹⁾

본 연구에서의 결과는 그림 10에 나타난 바와 같이 DC전계를 10[kV/cm]까지 증가 및 감소하여 시편에 인가했을 때 WO₃ 첨가량이 0.4wt%일 때의 전계유기왜형은 0wt%일 때와 비교하여 66% 증가하여 210×10⁻⁶ Δl/l로 최고값을 나타내었고 전계유기왜형의 이력도 9%로 기본 조성에 Y₂O₃를 0.1wt% 첨가한 경우의 17.5%보다 상당히 감소하였다. 또한 WO₃ 첨가량이 0.2wt%, 0.8wt%일 때 전계유기왜형의 이력은 13.3%, 12.9%이었다.

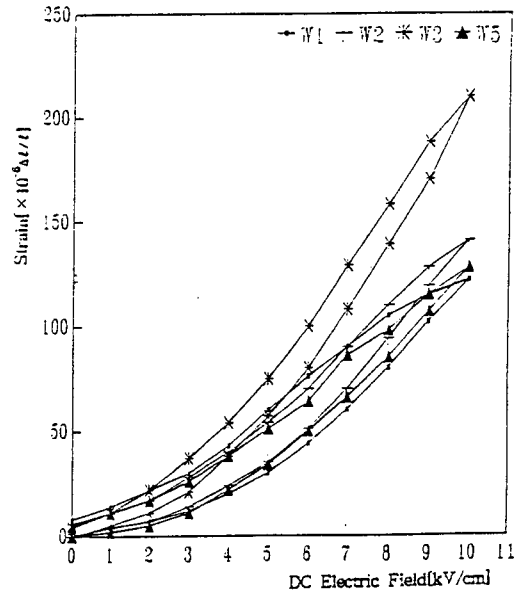


그림 10. WO₃ 첨가량에 따른 전계유기왜형의 변화
Fig. 10. Variation of electric-induced strain according to WO₃ additives

WO₃를 0.4wt% 첨가시까지는 소결성 증진으로 인한 밀도 및 전기기계결합계수의 향상과 유전상수의 증가등으로 유기압전상수(d₃₁)가 증가하여 전계유기왜형이 크게 증가하였으나, 그 이상 첨가됨에 따라 과잉소결으로 인한 밀도 및 전기기계결합계수의 감소에 따라 전계유기왜형이 감소한 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 (Pb_{0.73}Ba_{0.27})(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ + 0.1 wt% Y₂O₃ 세라믹스에 전계유기왜형을 증가시키고 전계유기왜형의 이력을 감소시키기 위해 WO₃를 첨가한 후 그 첨가량에 따른 구조적, 유전적, 전왜특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 본 조성의 결정구조는 준입방정계를 나타냈으며, WO₃ 첨가량이 0.6wt% 이상에서 pyrochlore 상이 나타났다.
- (2) 주파수 증가에 따라 유전상수가 낮아지고 상전이 온도는 증가하는 유전이완 특성을 보였다.
- (3) WO₃ 0.4wt% 첨가 시 전기기계결합계수(k₃₁)는 23.6%, 유기압전상수(d₃₁)는 182×10⁻¹²[C/N]으로 최고값을 나타냈다.

(4) WO_3 0.4wt% 첨가시 전계유기왜형은 210×10^{-6} $\Delta l/l$ 로 가장 컸으며 전계유기왜형의 이력은 9%로 가장 작았다.

참 고 문 헌

1. S.Nomura and K.Uchino, "Electrostrictive effect in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ type materials", *Ferroelectrics*, Vol.41, pp.117~132, 1982
2. S.Nomura and K.Uchino, "Recent Applications of PMN based electrostrictor", *Ferroelectrics*, Vol.50, pp.523~528, 1983
3. K.Uchino, "Application of Electro-ceramics to actuator," *J.Chemi.Tech.*, Vol.23, No.4, p.105, 1985
4. K.M.Leung, S.T.Liu, and J.Kyonka, "Large Electrostrictive Effect in Ba:PZT and Its Application," *Ferroelectrics*, Vol.27, pp.41~43, 1980
5. 박창엽, 김규수, 류주현 등, "(Pb,Ba)(Zr,Ti)O₃계 세라믹스의 Y₂O₃ 첨가에 따른 유전 및 전왜특성", 한국전기전자재료학회지, 제9권, 제6호, pp.551~557, 1996
6. J.C.Wurst, and J.A.Nelson, "Linear Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," *J.Am. Ceram. Soc.*, Vol.55, No.2, p.109, 1972
7. Y.Tsuchiya, and K.Uchino, "Approximate formulas for a low-Q electro-mechanical resonator and their applications to electrostrictive PMN-based ceramics," *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol. 20, No.10, pp.1841~1847, 1981
8. S.Takahashi, "Effect of Impurity Doping in Lead Zirconate Titanate Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol.41, No.1, pp.143~156, 1982
9. 최창규, "La₂O₃가 접착소자의 압전상수에 미치는 영향," 박사학위 논문, 연세대학교 대학원, 1987
10. K.Okazaki, "Ceramic engineering for dielectrics", Gakken-sha Publishing Co. Ltd., 1983
11. B.Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, 1971

저자소개



김규수
1949년 6월 15일생. 1976년 연세대 전기공학과 졸업. 1982년 영남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 울산전문대학 전자과 교수.



홍제일
1958년 9월 26일생. 1982년 연세대 전기공학과 졸업. 1987년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 대유공업전문대학 전기과 조교수.



윤광희
1964년 1월 18일생. 1988년 연세대 전기공학과 졸업. 1990년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 연세대 대학원 전기공학과 박사과정.



류주현
1957년 8월 4일생. 1984년 연세대 전기공학과 졸업. 1987년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1990년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 세명대학교 전기공학과 조교수.



윤현상
1961년 12월 5일생. 1988년 인천대 전기공학과 졸업. 1992년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1996년 동 대학원 전기공학과(박사). 현재 연세대 산업기술연구소 전문 연구원.



박창엽
1935년 2월 13일생. 1958년 연세대 전기공학과 졸업. 1960년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1973년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 연세대학교 전기공학과 교수.