

Mn 및 Cu가 PSN-PNN-PZT 세라믹스의 압전특성에 미치는 영향

이선곤[†] · 이기수^{*}

인하대학교 기계공학과 · *인천대학교 교육대학원
(2008. 12. 10. 접수 / 2009. 7. 7. 채택)

Effect of the Piezoelectric characteristics on the PSN-PNN-PZT Ceramics added with Mn and Cu

Sun Kon Lee[†] · Ki Su Lee^{*}

Department of Mechanical Engineering, Inha University

^{*}Graduate School of Education, University of Incheon

(Received December 10, 2008 / Accepted July 7, 2009)

Abstract : In this paper, the minuteness structure, piezoelectric, and dielectric characteristics of $0.95\{\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.02}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.13}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{0.85}\}\text{O}_3-0.05\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3+0.3\text{wt}\% \text{MnO}_2+0.3\text{wt}\% \text{CuO}$ ceramics has been systematically investigated as a function of the sintering temperature after manufacturing the specimens with a general method. This study will be very helpful as basic data for developing ceramic materials, More study in a soon time for improving stability of temperature, effect of adds and stability and reality of frequency with improved production condition for specimens will give a powerful potentiality as a applied material of dielectric ceramics.

Key Words : low temperature, sintering, piezoelectric, Mn and Cu addition

1. 서론

전기적 신호와 기계적 신호를 상호 가역적으로 변환할 수 있는 압전세라믹스는 초음파소자, 통신용 발진자, 액츄에이터 및 다양한 센서 및 필터로 널리 사용되고 있으며, 현재 실용화 되고 있는 압전세라믹스는 대부분 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 계(PZT계)이다.

압전효과는 1880년대 큐리 형제가 크리스탈 변형 시 전하가 발생한다는 것에서 처음 발견한 이후 많은 응용분야로 개발되어 왔다. 1947년 미국의 S.Robert가 BaTiO_3 세라믹스에 고전압을 인가하여 분극처리를 하면 압전성이 나타남을 발견하였고¹⁾, 1954년 Clevite사의 B. Jaffe에 의해 공진주파수의 온도 안전성이 우수하며, 360°C의 큐리온도를 가지며 정방정계(tetragonal phase)와 삼방정계(rhom bohedral phase), 상경계 영역(Morphotropic phase Boundary)에서 우수한 압전 특성을 나타내는 PbZr O_3 와 PbTiO_3 의 고용체 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (abbreviated to PZT)가 보고된 후 Pb가 2성분계 PZT에 PNN,

PSN등을 첨가한 3성분계 세라믹스로 많은 화학적 개량이 이루어져, 현재 3성분계, 4성분계 등의 복합 페로브스카이트(Perovskite) 구조로 연구가 활발히 진행되고 있다.

이에 복합 페로브스카이트(Perovskite)화합물을 고용시킨 3성분계가 개발되어 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)계에서보다 압전 제정수의 값을 재료의 이용 목적에 따라 다양하게 변화시킬 수 있으므로 여러 분야에 널리 이용되고 있다. 이러한 3성분계의 장점은 PZT와 비교하여 주성분에 각종 첨가물을 가함으로서 유전적, 압전적 특성이 크게 개선되는 점이다. 또한 정방정계에서 삼방정계로 이전하는 상경계가 선으로 되어 있으므로 용도에 맞는 특성을 갖는 재료를 얻는 것이 가능하다. 그러나 1200°C 이상의 높은 소성온도를 가지는 PZT계 세라믹스는 1000°C 이상에서 급격하게 PbO의 휘발이 발생하게 되어 환경 오염문제와 조성의 변동을 가져와 조성의 재현성이 떨어지는 문제를 발생시킨다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 900°C 정도에서 소결하는 저온 소결 방법은 내부전극이 같이 소결되는 적층형 세라믹스 제작 시 약 960°C 정도로 용점이 낮고, 가

[†] To whom correspondence should be addressed.
sun643@chol.com

격이 싼 순수한 Ag전극을 사용할 수 있어 상대적으로 비싼 Pb가 많이 함유된 Ag/Pd 전극을 대체해 가격 경쟁력을 높일 수 있기 때문에 저온소결 기술의 개발은 필수적이라 하겠다²⁾. 따라서 본 연구에서는 압전트랜스포머의 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위하여 뛰어난 압전 특성을 가진 0.95 {Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.02}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.13}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.85}}O₃-0.05 Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O₃(이하 PSN-PNN-PZT) 세라믹스 sintering aids로 MnO₂, CuO를 각각 첨가하여(+0.3wt% MnO₂+0.3wt% CuO) 소결온도 870℃, 900℃, 950℃, 1000℃, 1050℃, 1100℃, 1150℃로 각각 저온 소결하여, 시편을 제작 XRD에 의한 결정구조를 분석하였으며, 압전 특성을 고찰하여 압전트랜스포머용 조성 재료로서의 응용 및 활용 가능성에 대한 연구를 하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시편의 제작

PSN-PNN-PZT계 세라믹스에 MnO₂ 0.3wt%, CuO 0.3wt%를 첨가물로 첨가한 시편을 일반 소성법으로 제조하였다. 본 실험의 시편 제조에 사용된 시료의 순도 및 제조회사는 Table 1, 제조공정은 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 측정

2.2.1. 결정구조의 관찰

PSN-PNN-PZT 기본조성에 0.3wt% MnO₂, 0.3wt% CuO를 각각 첨가한 세라믹스를 시편의 소결 온도에 따른 결정구조와 격자상수의 변화를 조사하기 위하여 XRD(Pilips사의 PM9953/02 X-ray Generator)를 이용하여 분석하였다. Bragg의 회절 조건식

Table 1. Materials for experiment of purity and manufacturing company

sample	degree of purity(%)	manufacturing company
PbO	99.0	Jnsei Chemical
Sb ₂ O ₃	95.0	Jnsei Chemical
Nb ₂ O ₅	99.9	wako Pure Chemical
ZrO ₂	99.9	Jnsei Chemical
TiO ₂	79.88	Jnsei Chemical
NiO	74.70	wako Pure Chemical
CoO	75.0	Jnsei Chemical
WO ₃	95.0	Jnsei Chemical
MnO ₂	86.94	Hayashi Pure Chemical
CuO	99.9	Jnsei Chemical

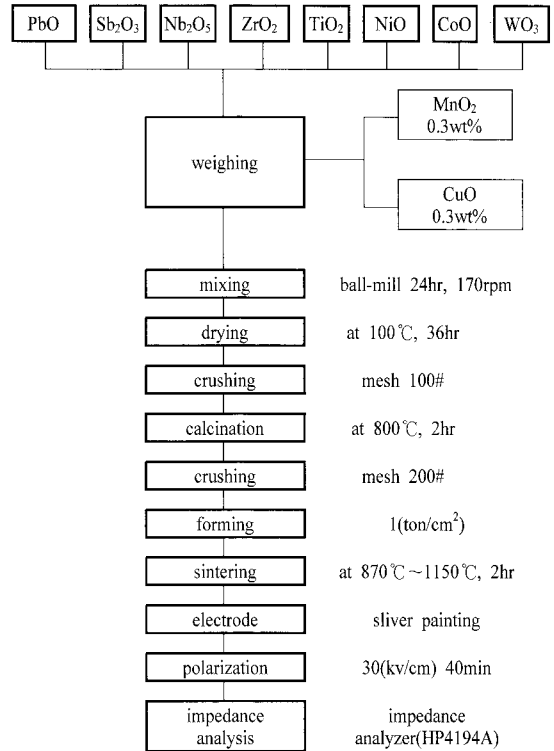


Fig. 1. PSN-PNN-PZT+0.3wt% MnO₂+0.3wt% CUO Fabrication.

인 식 (1)로 부터 d 값을 구하고 식 (2)와 (3)을 이용하여 격자상수(a, c)와 정방성을 구하여 그 추이를 고찰하여 결정 구조를 관찰하였다³⁾.

$$2d \sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

$$\text{입방정계: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{2}$$

$$\text{정방정계: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{3}$$

여기서 a, c 는 격자상수, d 는 결정면의 면간거리이며 h, k, l 는 Miller Index이다.

2.2.2. 압전특성의 측정

PZT의 압전특성을 측정하는 중요한 계수로는 전기기계 결합계수(electromechanical coupling factor : Kp)와 기계적 품질계수(mechanical quality factor : Qm)가 있다.

전기기계 결합계수는 전계인가 시, 전기적인 에너지에서 기계적인 에너지로, 응력을 주었을 때, 기계적인 에너지를 전기적인 에너지로 바뀌는 양에

Table 2. Parameters for 尾上

진동자태	횡효과		종효과
	경방향	신축	
k	K_p	k_{31}	$k_{31} \ k_t \ k_{15}$
a	0.395	0.405	0.405
b	0.574	0.595	0.810

대한 계수인 전기기계 결합계수(electro mechanical coupling factor) k의 측정은 분극처리 된 시편을 impedance analyzer(HP 4194A)를 이용하여 주파수 대 impedance 모드에서 공진주파수(f_r)와 반공진 주파수(f_a)를 구하고 尾上이 제시한 근사식인 식 (4)와 Table 2의 계정수를 이용하여 원형타입의 경방향 진동 전기기계결합계수(K_p)를 구하였다.

$$\frac{1}{K_p^2} = \frac{a \times f_r}{f_a - f_r} + b \quad (4)$$

여기서 f_r : 공진주파수(Hz), f_a : 반공진주파수(Hz)이고 a : 0.395, b : 0.574이다.

분극 처리된 시편을 24시간 동안 공기 중에서 안정시킨 후 전기기계 결합계수는 IRE 규정⁴⁾에 근거한 공진 - 반공진 방법(resonance - antiresonance method)에 따라 impedance analyzer(HP 4194 A)를 사용하여 공진주파수(f_r)와 반공진주파수(f_a)를 측정 후 공진점에서 공진저항을 구하였다. 이들 값으로부터 전기기계 결합계수를 식 (5)를 이용하여 계산하였다.

$$\frac{1}{K_p^2} = 0.395 \cdot \frac{f_r}{(f_a - f_r)} + 0.574 \quad (5)$$

여기서 f_r : 공진주파수(Hz), f_a : 반공진주파수(Hz)이다.

또한 기계적 품질계수(Qm)는 에너지 변환시 시편 내부에서 발생하는 기계적 손실의 역수를 나타낸 것으로서 압전체의 손실정도를 나타내며, 사용 주파수 대역폭에 관한 지표로, IRE 규정에 따라 식 (6)으로부터 기계적 품질계수(Qm)를 구하였다.

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r (1 - f_r^2 / f_a^2) R' C} \quad (6)$$

여기서 f_r : 공진주파수(Hz), f_a : 반공진주파수(Hz), C : 1(kHz)에서의 시편의 정전용량(F), R' : 공진시 시편의 저항(Ω)이다.

2.2.3. 공진주파수의 온도계수 측정(TCFr)

공진주파수의 온도안정성을 나타내는 TCFr(temperature coefficient of resonant frequency)의 값을 구하여 압전체의 온도안정성을 고찰하였다.

TCFr은 공진주파수(f_r)가 온도변화에 따라 어느 정도 안정적인가에 대한 계수로서 식 (7)로 표현되며, 본 연구에서는 항온항습조(Sanyo MTH-4100)를 이용하여 -40~100°C까지 온도를 변화시키면서 온도 변화에 따른 공진주파수의 온도계수 TCFr를 구하였다.

$$TCFr = \frac{f_r(t^\circ\text{C}) - f_r(20^\circ\text{C})}{f_r(20^\circ\text{C})} \times 100(\%) \quad (7)$$

여기서 TCFr : 공진주파수의 온도계수(%)

$f_r(20^\circ\text{C})$: 20°C에서의 공진주파수(Hz)

$f_r(t^\circ\text{C})$: t°C에서의 공진주파수(Hz)

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조 분석

PSN-PNN-PZT 세라믹스에 0.3wt% MnO₂, 0.3wt% CuO를 첨가하여 소결온도 870°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C에서 각각 소결한 후 시편의 격자상수와 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절(XRD)을 이용하여 분석하였다.

Fig. 2와 3은 CuO 0.3wt%, MnO₂ 0.3wt%를 첨가한 PSN-PNN-PZT 세라믹스 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 각각의 소결온도에서 X선 회절이 분명하게 나타나 전반적으로 소결이 잘 이루어 졌음을 알 수 있다. 소결온도가 올라감에 따라 28° 부근의 pyclore상이 감소하여, 소결온도 1150°C에서는 pyclore상이 거의 나타나지 않았다. 이는 소결온도가 올라감에 따라 MnO₂-CuO상이 혼합상을

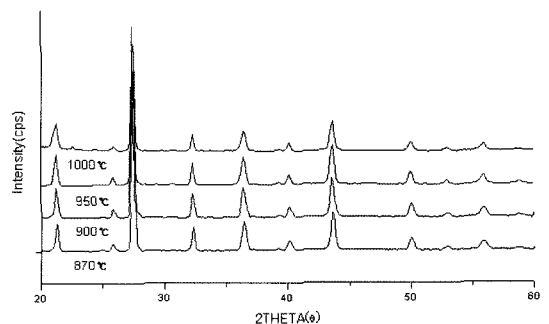


Fig. 2. XRD pattern as a function of PSN - PNN - PZT + 0.3wt% MnO₂ + 0.3wt% CuO(at 870, 900, 950, 1000°C).

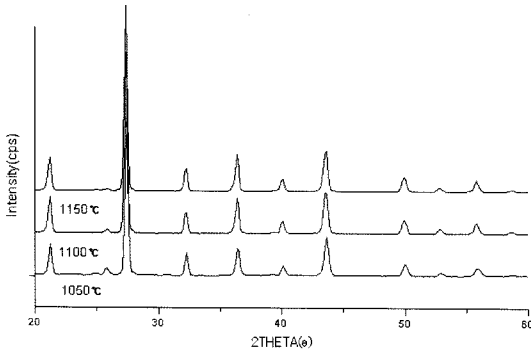


Fig. 3. XRD pattern as a function of PSN - PNN - PZT + 0.3wt% MnO₂ + 0.3wt% CuO (at 1050, 1100, 1150 °C).

형성하여 시편의 소결축진, 액상소결 등을 촉진 시켰기 때문에 판단된다. 소결온도가 올라감에 따른 격자구조의 변화는 관찰되지 않았다.

3.2. 압전특성 고찰

3.2.1. 전기기계 결합계수(Kp) 및 기계적 품질계수(Qm)

Fig. 4, 5는 PSN-PNN-PZT 기본조성에 0.3wt% MnO₂+0.3wt% CuO 세라믹스의 소결온도에 따른 전기기계 결합계수(Kp)와 기계적 품질계수(Qm)를 나타낸 것이다.

전기기계 결합계수(Kp)는 소결온도에 따라 Kp 값이 달라지는 것으로 나타났다. Kp값은 Okazaki 등에 의해 기공율에 반비례하고 입경에 비례한다고 보고되어 있는 결과로 볼 때, 본 실험에서 유전 및 압전특성이 소결온도에 의해 변화된다는 것을 알 수 있다. 소결온도 1000 °C 에서 55.228%로 최대 값을 나타내었고, 소결온도 1150 °C에서 23.672%의 최소값을 나타내었다.

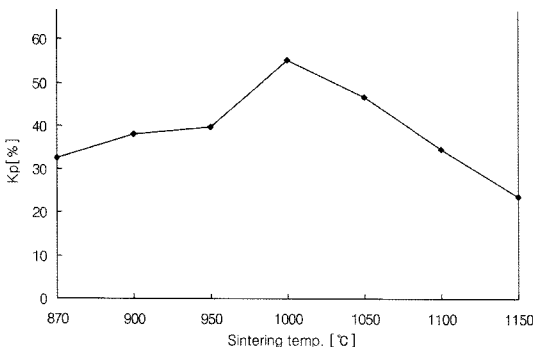


Fig. 4. Electromechanical coupling factor as a function of PSN-PNN-PZT + 0.3wt% MnO₂ + 0.3wt% CuO defer to temperature sintering.

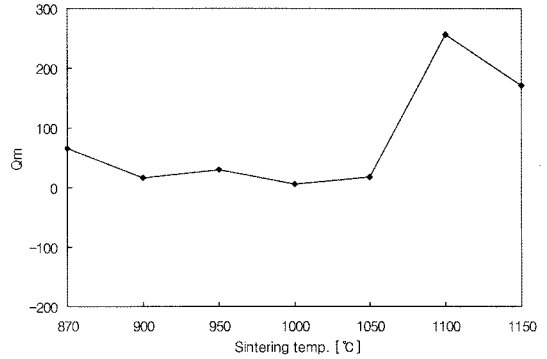


Fig. 5. Mmechanical quality factor as a function of PSN-PNN-PZT + 0.3wt% MnO₂ + 0.3wt% CuO defer to temperature sintering.

기계적 품질계수에서 분역이동(domain motion)에 대한 내부응력(internal stress)은 반비례하므로 기계적 품질계수의 증가는 분역이동이 어려워짐을 의미한다. 기계적 품질계수(Qm)는 특정 소결온도에서 급격한 증가추세를 보이고 있으며 소결온도 1100 °C에서 256.842로 최대값을 나타내었고, 소결온도 1000 °C에서 6.227로 최소값을 나타내었다.

3.2.2. 공진주파수의 온도계수(TCFr) 고찰

Fig. 6(a)~(g)는 PSN-PNN-PZT 기본 조성에 +0.3 wt% MnO₂, +0.3wt% CuO의 공진주파수 온도 계수인 TCFr을 나타낸 것이다.

소결 온도 1050 °C에서는 공진주파수의 온도 안정성 개선에는 영향을 주지 못한 것으로 나타났다. 이는 소결 온도에 따른 문제로 나타난 결과로 판단된다. 1100 °C에서의 경우 온도범위 -40 ~ 100 °C에서 TCFr이 0.68 ~ -0.34%으로 변화폭이 적은 것으로 보아 온도특성이 향상되어 공진주파수에 온도 안정성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구는 PSN-PNN-PZT 세라믹스에 sintering aids로 MnO₂, CuO를 각각 첨가하여 세라믹스를 일반 소성법으로 시편을 제작한 후 소결온도 변화에 따른 미세구조와 압전특성을 측정하고 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 결정구조는 격자상수를 구한 결과 Rhombohedral상과 Tetragonal상이 서로 공존하고 있으며, 소결온도가 올라감에 따라 Pychlore상이 점차 감소하였으며, MnO₂, CuO로 인하여 중간상(액상)을 형성

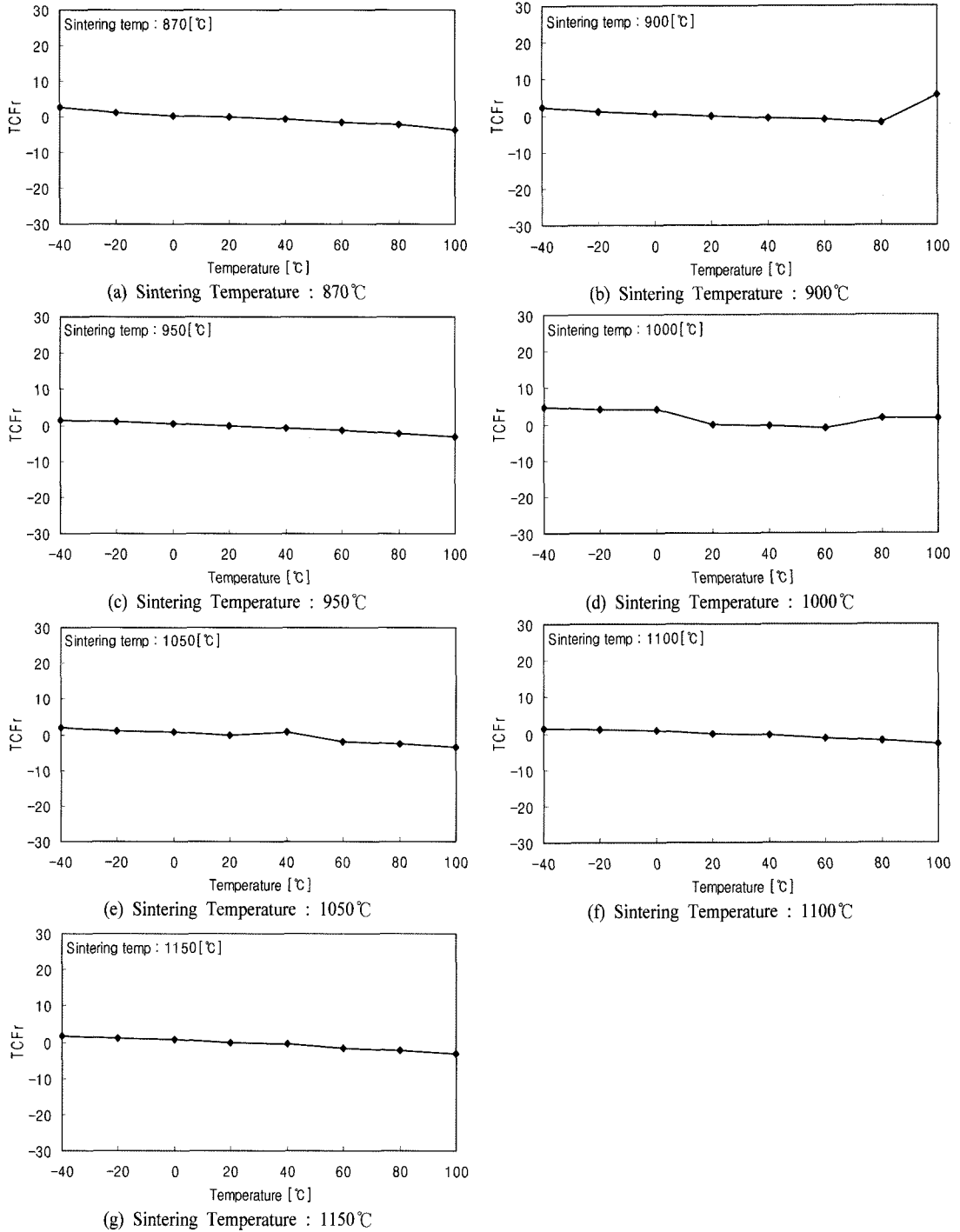


Fig. 6. TCFr as a function of PSN-PNN-PZT + 0.3Wt% MnO₂ + 0.3Wt% CuO defer to temperature sintering.

함으로써 액상소결 및 이온의 치환에 따른 최적의 특성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

2) 전기기계 결합계수(K_p)는 소결온도 1000°C 에

서 55.228%로 최대값을 나타 내는 것으로 보아 압전특성이 소결온도에 의해 변화됨을 알 수 있었다. 또한 기계적 품질계수(Q_m)는 소결온도 1100°C에

서 256.842의 최대값을 나타내며, 품질계수가 증가 시 분역이동이 어려워짐을 알 수 있었다.

3) 공진주파수의 온도계수(TCFr)는 소결온도 1100℃에서 온도범위 -40~100℃에서 20℃를 기준으로 0.684~-0.342% 으로 변화폭이 적은 것으로 보아 온도특성이 향상되어 공진주파수에 온도 안정성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

이상의 결과는 세라믹스 소자개발의 기초자료로 널리 활용될 것으로 생각되며 앞으로 시편 제작조건의 개선과 더불어 온도안정성 개선, 첨가제의 영향, 주파수 안정성, 재현성 등에 대한 연구가 이루어진다면 압전세라믹스의 응용소자로서 무한히 활용 가능할 것으로 생각된다.

참고문헌

- 1) Cady, W.G. "Piezoelectricity", McGraw-Hill, New York, 1964.
- 2) T. Takenaya, K. Maruyama and K.Sakata, "(B_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ system for lead-free piezo electric ceramics", Jpn. J Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B p.2236, 1991.
- 3) P. Ari-Gui and L. benguiqui, "Soild state communication", p15, 1974.
- 4) B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic press. p. 82, 1971.