

Ba 치환에 따른 PMW-PNN-PZT 세라믹스의 압전 및 전계유기왜형 특성

Piezoelectric and Electric Field Induced Strain Properties of PMW-PNN-PZT Ceramics with the Substitution of Ba

윤광희*, 김규수**, 최병수***
(Kwang-Hee Yoon*, Kyu-Soo Kim**, Byung-Soo Choi***)

Abstract

To develop the piezoelectric actuator, the structural, dielectric and piezoelectric properties and electric field induced strain of the ceramics $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)[(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.03}-(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.12}-(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.85}]\text{O}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) were investigated with the substitution of Ba. The tetragonality of crystal structure and grain size decreased by the substitution of Ba. Curie temperature decreased due to the decrease of the tetragonality, and dielectric constants increased with the substitution of Ba. The coercive field, remnant polarization and electromechanical coupling factor also decreased, whereas the piezoelectric constants d_{33} and d_{31} were showed the highest value of 430 and $209(\times 10^{-12}\text{C/N})$, respectively, because of the increase of dielectric constant. The strain induced by 60Hz AC electric field had the maximum value of $204 \times 10^{-6} \Delta \ell / \ell$ at the substitution of Ba 3mol%. As the applied electric field approaches to the coercive field, the piezoelectric element is depolarized and the electric field induced strain revealed non-linearity.

Key Words : Tetragonality, Dielectric constant, Piezoelectric constant, Coercive field, Electric field induced strain

1. 서 론

압전 액추에이터용 세라믹스로는 1954년 B. Jaffe 등[1]에 의해 개발된 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [이하 PZT]계가 대표적인 것으로 상전이점인 큐리 온도가 높고 항전 계가 크지만 유전상수 및 압전상수가 작아서 전계 유기왜형은 작으며, 왜형의 온도 및 전계 의존성이 작고 응답속도가 빠른 것으로 알려져 있다[2].

이러한 PZT계 압전 세라믹스에 불순물을 첨가하거나 제 3성분인 ABO_3 형태의 복합 페로브스카이트 화합물을 결합시켜 소결성, 유전 및 압전 특성을 향상시키려는 연구가 이루어져 왔다[3]. 압전 액추에이터용 세라믹스는 압전상수가 큰 조성이 요구되며, 세라믹스의 기계적 변위를 이용하기 때문에 사용 온도 범위에서의 온도 안정성이 요구된다. 압전상수는 전기기계결합계수 및 유전상수 등에 비례하는데, 전기기계결합계수를 향상시키는데는 한계가 있기 때문에 유전상수가 큰 조성이 요구되나 상대적으로 상전이 온도가 낮아져 온도 안정성에 문제가 있다. 그러므로 상전이 온도를 저하시키지 않으면서 전기기계결합계수 및 유전상수를 증가시킬 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 E. A. Buyanova 등[4]에

* : 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 21-1. Tel : 043-649-1795
E-mail : juhyun57@chollian.dacom.co.kr)

** : 울산과학기술대학교 전기전자학부

*** : 경문대학 전기과

2000년 12월 4일 접수, 2000년 12월 27일 심사완료

의해 개발된 PZT계 세라믹스에 비해 상경계에서 우수한 유전 및 압전 특성을 갖는 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 계에 반강유전체 복합 페로브스카이트 화합물로서 상전이 온도가 38°C 부근이고 결정구조는 사방정계(orthorhombic)이며 질서 배열 구조를 나타내는 것으로 소결 온도가 낮아 저온 소결이 가능한 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ [이하 PMW]를 치환시킨 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 계[6] [이하 PMW-PNN-PZT] 세라믹스에 대해 연구하고자 한다. 또한 B. Jaffe 등[7]이 PZT계에 Pb 대신 Ba를 치환하면 상경계 부근에서 높은 전기기계결합 계수를 나타낸다고 보고하였고, H. Ouchi[8]도 PZT계에 Ba를 소량 치환시 상전이 온도의 큰 저하 없이 유전상수가 크게 증가하여 압전 특성을 향상시킬 수 있다고 발표하였다. 이러한 연구결과를 토대로 상전이 온도를 크게 저하시키지 않으면서 전기기계결합계수와 유전상수를 증가시켜 압전 특성을 향상시키기 위해 Pb 대신 Ba를 치환하여 압전 액츄에이터용 세라믹스에 요구되는 압전상수 및 전계유기왜형이 큰 재료를 개발하고자 한다. Ba 치환에 따른 구조적 특성과 유전 및 압전 특성을 측정하고, 전계에 따른 유기 왜형 특성을 측정하여 압전 액츄에이터로의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

본 실험에서는 다음의 조성식으로 보통 소성법으로 시편을 제조하였다.

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)[(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.03}\text{-}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.12}\text{-}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.85}]\text{O}_3$
여기서, $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$ 이다.

조성에 따른 시료의 정확한 몰 비를 10^{-3}g 까지 평량하였고, 증류수를 분산매로 16시간 동안 혼합 분쇄한 후, 오븐 속에서 24시간 동안 건조하였다. 건조가 끝난 시료는 알루미늄 도가니로 850°C 에서 2시간 하소하였고, 이를 재분쇄한 후 PVA(5wt% 수용액)를 5wt% 첨가하여 $1,200\text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 600°C 에서 1시간 열처리하여 PVA를 제거하였고 공기 중에서 승하강 온도를 300°C/h 로 하여 1150°C 에서 2시간 동안 소결하였다. 소결이 끝난 시편들은 1mm 두께로 연마하고 실버 페이스트(뉴퐁, #7095)를 도포하여 600°C 에서 10분간 열처리하여 전극을 형성시켰고, 100°C 실리콘유 속에서 30 kV/cm 의 전계를 30분간 인가하여 분극 처리하고 24시간이 경과한 후 제특성을 측정하였다.

2.2 특성 측정

Ba 치환에 따른 PMW-PNN-PZT 세라믹스의 결정구조를 조사하기 위해 X선 회절기(Philips, PM 8025 X-Ray Generator)로 $\text{CuK}\alpha$ 선($\lambda=1.542\text{Å}$)을 사용하여 분말법에 의해 회절각 $20^\circ \sim 70^\circ$ 사이에서 측정하였다. 또한 미세구조를 관찰하기 위해 소결된 시편들의 표면을 연마하여 10% HCl 용액에 소량의 HF가 첨가된 용액 내에서 화학적 에칭을 하여 SEM으로 관찰하였다. 유전상수는 Impedance Analyzer(HP4192A)로 1kHz에서 정전용량을 측정하여 구하였고, 잔류분극(Pr) 및 항전계(Ec)를 측정하기 위해 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 P-E 이력곡선을 관찰하였다. 또한 압전특성을 결정짓는 중요한 파라미터들인 전기기계결합계수, 압전상수, 기계적 품질계수 등을 구하기 위해 IRE 규정에 의해 공진 및 반공진 주파수를 Impedance/Gain-Phase Analyzer(HP4194A)로 측정하여 산출하였다. 전계유기왜형은 그림 1과 같은 측정 시스템으로 스트레인 게이지를 이용한 접촉 저항 변화 검출형으로 측정하였다. 양면에 전극이 형성된 시편의 표면에 스트레인 게이지(Kyowa, KFC-1-C1-11)를 길이 방향으로 부착하고 두께 방향으로 교류 전계를 인가할 때 발생하는 31모드 왜형에 의해 나타나는 스트레인 게이지의 저항 변화를 Dynamic strain Amp(NMB DSA-619-B)을 이용하여 전압으로 변환한 후, 오실로스코프(Lecroy 9310A)로 측정하였다.

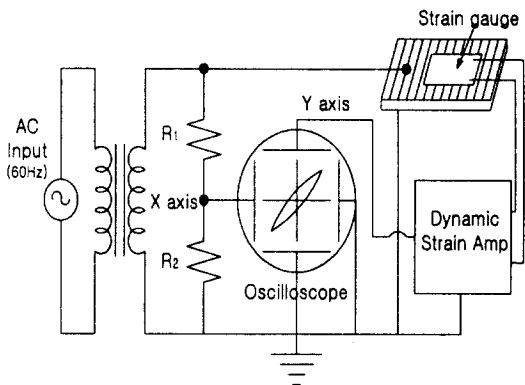


그림 1 전계유기왜형 측정 시스템

Fig. 1 Electric field induced strain measuring system

3. 결과 및 고찰

Ba 치환에 따른 PMW-PNN-PZT 세라믹스의 결정구조를 조사하기 위하여 측정한 X-선 회절 모양을 그림 2에 나타내었다. 45° 부근에 나타나는 능면

체정상의 (200)면과 정방정상의 (200), (002)면에 대한 피크를 고려하면, 분리된 피크가 관찰되는 것으로 보아 정방정상이 우세한 결정구조로 볼 수 있다. 그러나 분리된 피크의 폭이 좁아서 정방성을 나타내는 c/a 의 값이 크지 않으므로 정방정상에 능면체정상이 다소 혼재된 상경계(Morphotropic Phase Boundary) 영역 근처의 조성으로 판단되며, Ba 치환량이 증가됨에 따라 분리된 피크의 폭이 좁아지고 있어 표 1의 분석 결과에서 볼 수 있듯이 정방성이 감소하면서 상경계 영역에서 점차 멀어지고 있음을 알 수 있다. Ba가 치환됨에 따라 정방성이 약화되는 것은 Pb 이온보다 이온반경이 더 큰 Ba 이온이 치환됨에 따라 결정내의 격자상수 a 가 증가하여 정방성을 나타내는 c/a 가 감소하기 때문으로 판단된다.

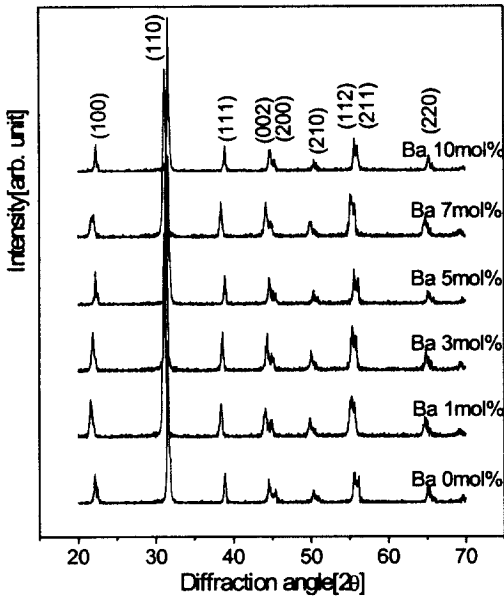


그림 2 Ba 치환에 따른 X-선 회절 모양
 Fig. 2 X-Ray diffraction patterns with the substitution of Ba

Ba 치환에 따른 미세구조의 변화를 조사하기 위해 조성별로 시편들의 표면을 SEM으로 관찰하여 그림 3에 나타내었다. Ba 치환량이 증가할수록 grain의 크기가 작아지는 경향을 나타내었는데, 이는 Ba와 ABO_3 페로브스카이트 결정구조의 B-자리 원소들간의 반응성이 Pb 보다 작기 때문으로 판단된다.

표 1 Ba 치환에 따른 결정학적 특성
 Table 1 Crystallographic properties with the substitution of Ba

Ba [mol]	Lattice parameter			Unit cell volume [\AA^3]
	a[\AA]	c[\AA]	c/a	
0.00	3.985	4.066	1.0207	64.594
0.01	4.024	4.101	1.0191	66.408
0.03	4.008	4.083	1.0187	65.598
0.05	3.990	4.058	1.0170	64.611
0.07	4.028	4.095	1.0168	66.440
0.10	3.993	4.041	1.0120	64.445

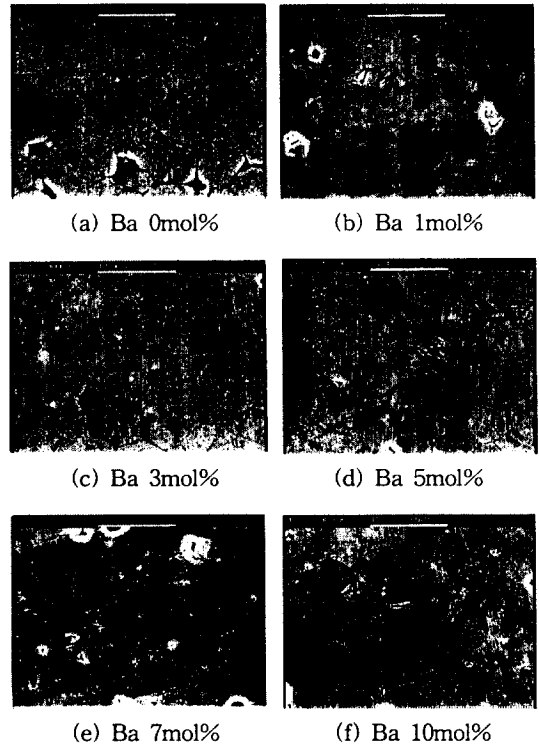


그림 3 Ba 치환에 따른 미세구조(SEM)
 Fig. 3 Microstructure with the substitution of Ba

Ba 치환에 따른 상온에서의 유전상수와 상전이 온도를 그림 4에 나타내었다. Ba 치환량이 증가할수록 유전상수는 증가하고 있으며, 상전이 온도는 감소하고 있다. 이는 Ba가 치환되면서 상전이 온도를 저온으로 이동시켜 유전상수가 증가한 것으로 보인다.

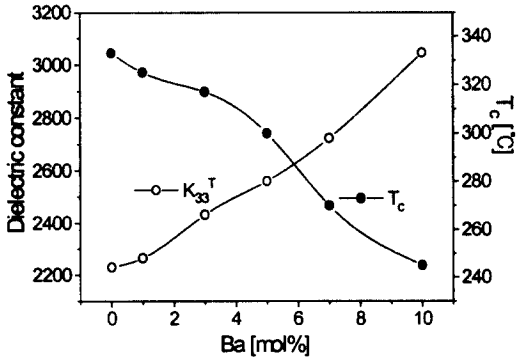


그림 4 Ba 치환에 따른 상온에서의 유전상수와 상전이 온도

Fig. 4 Dielectric constant(at room temp.) and curie temperature with the substitution of Ba

Ba 치환에 따른 항전계와 잔류분극은 그림 5에 나타내었다. Ba 치환량이 증가할수록 항전계는 감소하였는데, 이는 결정구조의 분석 결과에서 알 수 있듯이 결정의 정방성이 작아져 결정격자의 이방성이 감소하였기 때문으로 판단된다. 또한 잔류분극도 결정구조의 정방성이 감소하여 조성변태 상경계 영역에서 점차 멀어져 분극효율이 저하되어 감소하는 경향을 나타내었다. 정방정상에서 분극 가능한 축방향은 6개이고, 능면체정상에서 분극 가능한 축방향은 8개이며, 정방정상과 능면체정상이 공존하는 조성 변태 상경계 영역에서의 분극 가능한 축이 14개로 분극 효율이 최대가 되므로 결정구조의 정방성이 감소하여 상경계 영역에서 멀어질수록 잔류분극은 감소하게 된다[9].

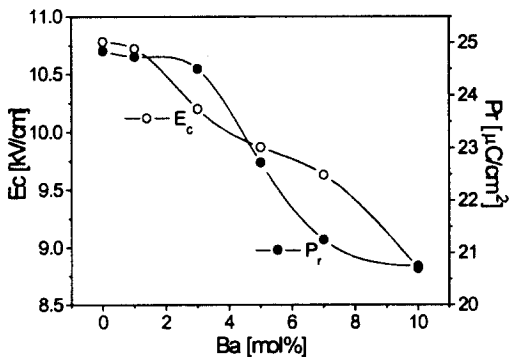


그림 5 Ba 치환에 따른 항전계와 잔류분극
Fig. 5 Coercive field and remnant polarization with the substitution of Ba

Ba 치환에 따른 전기기계결합계수 k_p , k_{31} 는 그림 6에 나타내었는데, Ba 치환량이 증가할수록 전기기계결합계수는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 결정구조의 분석 결과에서 알 수 있듯이 정방정상과 능면체정상이 공존하는 상경계 영역에서 분극효율의 증가로 압전 특성이 최대가 되는데, Ba 치환량이 증가할수록 이 상경계 영역에서 점차 멀어지기 때문이며, 또한 잔류분극도 감소하여 전기기계결합계수가 감소하는 것으로 판단된다.

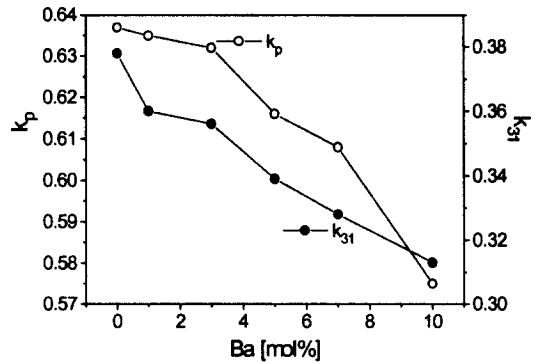


그림 6 Ba 치환에 따른 전기기계결합계수(k_p , k_{31})
Fig. 6 Electromechanical coupling factor(k_p , k_{31}) with the substitution of Ba

압전상수는 전계를 인가할 때 발생하는 왜형의 크기를 나타내는 비례상수로, 유전상수와 전기기계결합계수의 복합적인 효과에 의해 압전특성이 결정되며, 잔류분극값에 비례한다[10]. 그림 7에 Ba 치환에 따른 압전상수 d_{33} , d_{31} 을 나타내었는데, Ba 3mol% 치환하였을 때 최대값으로 증가하였다가 그 이상 치환할 때 점차 감소하고 있다. 이는 Ba 치환에 따라 전기기계결합계수는 감소하였으나, 압전상수가 전기기계결합계수와 유전상수의 복합적인 효과에 의해 결정되는 양이기 때문에 전기기계결합계수가 약간 감소하더라도 상대적으로 유전상수가 크게 증가하였기 때문이다.

강유전체 세라믹스에 교번 전계를 인가하면 분역반전이 동반된 왜형이 발생하며, Ba 치환에 따른 전계유기왜형을 측정하여 압전 액추에이터로의 적용 가능성을 고찰하고자 한다. 그림 8은 AC 9.5 kV/cm의 전계를 인가하였을 때 Ba 치환에 따른 전계유기왜형의 크기를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Ba 치환에 따른 전계유기왜형은 압전상수에 비례하는 것으로 비슷한 경향을 나타내고 있으며, Ba를 5mol% 이상 치환하였을 때 유전상수는

증가하였으나 결정구조의 분석에서 보면 Ba 치환에 따라 상경계 영역에서 점차 멀어져 전기기계결합계수가 감소하여 압전 특성이 저하하여 전계유기왜형은 감소하였다. 또한 미세구조에서 볼 수 있듯이 Ba 치환에 따라 grain이 감소하여 전계유기왜형의 grain 의존성이 줄어들기 때문이다.

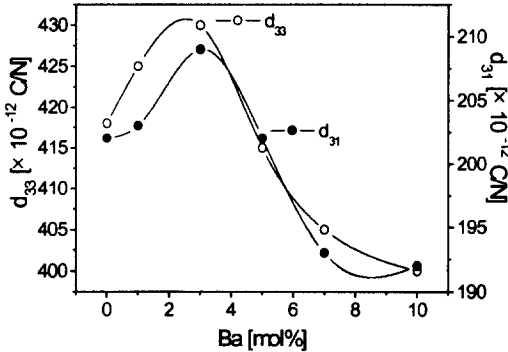


그림 7 Ba 치환에 따른 압전상수(d_{33} , d_{31}).
 Fig. 7 Piezoelectric constant with the substitution of Ba

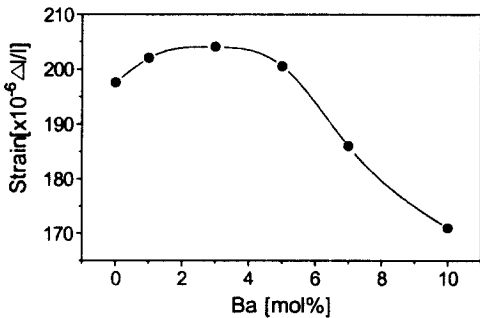


그림 8 Ba 치환에 따른 전계유기왜형
 Fig. 8 Electric field induced strain with the substitution of Ba

그림 9는 Ba가 3mol% 치환된 시편의 인가 전계에 따라 변화하는 왜형 곡선을 나타낸 것이다. 그림 9(a)의 항전계 보다 작은 AC 9.5kV/cm의 인가 전계에서는 전계유기왜형이 거의 선형적으로 나타났으나, 항전계 이상인 11.9kV/cm의 전계에서는 그림 9(b)와 같이 전계유기왜형이 크게 증가하면서 선형성이 감소하고 있다. 인가 전계를 14.1kV/cm로 더욱 증가시키면 그림 9(c)와 같이 전계유기왜형이 급격하게 증가하면서 선형성이 사라지고 있으며, 결국 그림 9(d)~(f)까지의 전계유기왜형 곡선에서 볼 수

있듯이 분역의 이동에 의해 나비(butterfly) 형태로 변화됨을 알 수 있다. 이것은 PLZT 세라믹스의 인가 전계에 따른 왜형의 형태를 보고한 Furuta 등 [11]의 연구결과와 잘 일치하며, 이러한 분역의 이동에 의한 전계유기왜형의 변화가 세라믹스의 내부 분역 배열에 관계하는 것으로 보고하였다. 그러나 전계유기왜형의 형태가 선형적으로 나타나는 것과 나비 형태로 나타나는 원인이 정방정상의 90° 분역과 능면체정상의 180° 분역 배열 중 어느 것에 의해 기인하는지는 언급되지 않았는데, Uchida[12]의 전계에 대한 90° 분역 및 180° 분역 배열의 결과를 고려할 때 왜형이 선형적으로 나타나는 영역은 주로 90° 분역에 기인하고 나비형의 왜형은 180° 분역에 기인된다고 생각된다.

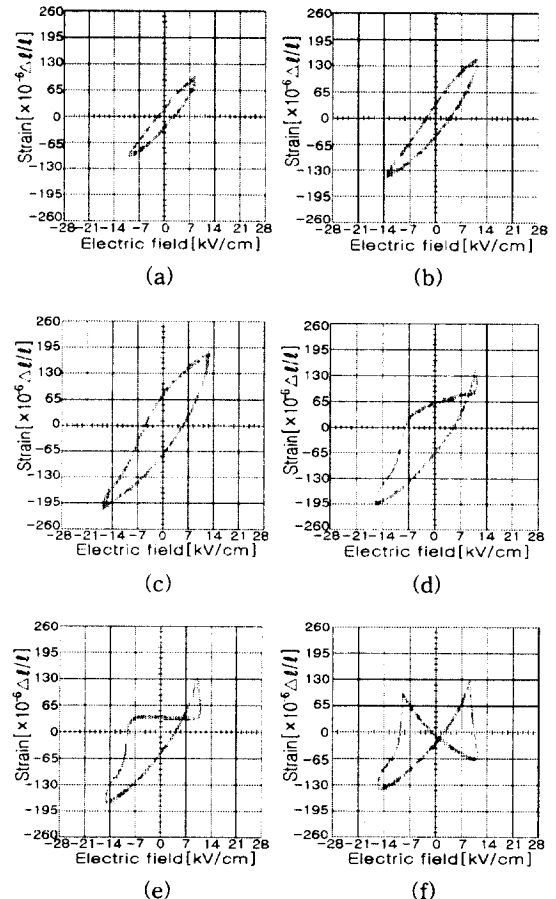


그림 9 Ba가 3mol% 치환된 시편의 인가 전계에 따른 왜형 곡선
 Fig. 9 Strain loop with the applied electric field of the sample substituted to Ba 3mol%

또한 전계에 따른 왜형이 비대칭적으로 나타나고 있는데, 이는 분극 방향과 인가전계 방향이 같을 때 발생하는 왜형이 크고, 반대일 때는 왜형이 작아지기 때문에 이러한 현상은 시편에 높은 직류 전계로 분극 처리를 하였기 때문에 내부 바이어스 전계가 존재하기 때문이다[13]. 그러나 역방향의 강한 전계로 분극 풀림이 일어나거나 내부 바이어스 전계가 감소하면 180° 분역의 분극 반전이 용이하게 되어 왜형이 거의 좌우 대칭으로 나타난다. 또한 전계유기왜형의 히스테리시스 현상은 시편 내부의 공간전하분극의 완화시간이 존재하기 때문이고, 인가전계가 증가할수록 히스테리시스가 커진다. 따라서 압전 액츄에이터로 응용할 때, 인가 전계가 항전계 이상으로 인가되면 전계유기왜형은 크게 증가하나 비선형적으로 나타나게 되며 압전 세라믹스의 탈분극 현상으로 압전 효과를 이용하는 소자로는 응용할 수 없다.

4. 결 론

압전 액츄에이터용 세라믹스는 압전상수와 전계유기왜형이 클수록 유리하며, 온도안정성을 위해 상전이 온도가 높고 고전계에서 안정적인 구동을 위해서 항전계가 클수록 좋다. 이러한 압전 액츄에이터용 세라믹스를 개발하기 위해 PMW-PNN-PZT 세라믹스의 Ba 치환에 따른 구조적 특성, 유전 및 압전 특성과 전계유기왜형을 조사하였다. Ba 치환에 따라 결정구조의 정방성이 감소하면서 조성변태 상경계 영역에서 멀어졌으며, grain은 Ba를 5mol% 이상 치환할 때 점차 감소하였다. 상전이 온도는 Ba가 치환될수록 감소하였고, 상대적으로 유전상수는 증가하였다. Ba 치환에 따라 항전계와 잔류분극, 전기기계결합계수 등은 감소하였으나, 압전상수 d_{33} , d_{31} 은 Ba를 3mol% 치환하였을 때 유전상수가 증가하여 각각 430, $209(\times 10^{-12} \text{C/N})$ 로 최대값을 나타내었다. Ba 치환에 따른 전계유기왜형은 압전상수가 최대인 3mol% 치환하였을 때 $204 \times 10^{-6} \Delta \ell / \ell$ 로 최대값을 나타내었다가 감소하였으며, 인가 전계에 따른 왜형 곡선을 보면 항전계 이상으로 전계를 인가할 때 비선형적인 특성을 나타내었다.

참고문헌

- [1] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Mazullo, J. Appl. Phys., Vol. 25, No. 6, pp. 809, 1954.
- [2] K. Uchino, Proc. the 6th IEEE ISAF, p. 610, 1986.

- [3] F. Kulcsar, J. Am. Ceram. Soc. 42, No. 1, p. 49, 1959.
- [4] E. A. Buyanova, P. L. Strelets, I. A. Serova and V. A. Isupov, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. Vol. 29, p. 1877, 1965.
- [5] L. A. Shuvalov and K. A. Minaeva, Dokl Akad. Nauk SSSR Vol. 146, p. 808, 1962.
- [6] 윤광희, 윤현상, 류주현, 박창엽, "PMW-PNN-PZT계 세라믹스의 유전 및 압전 특성", 한국전기전자재료학회, 13권, 3호, pp. 214-219, 2000.
- [7] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Mazullo, J. Res. Natl. Std., Vol. 55, No. 5, p. 239, 1954.
- [8] H. Ouchi, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 51, No. 3, p. 169, 1968.
- [9] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezo-electric Ceramics, Academic Press, p.160, 1971.
- [10] E. G. Fesenko, Ferroelectrics, Vol. 41, p. 137, 1982.
- [11] K. Furuta and K. Uchino, Adv. Ceram. Meter., No. 1, p. 61, 1986.
- [12] N. Uchida and T. Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 4, No. 11, p. 867, 1965.
- [13] S. Takahashi, Ferroelectrics, Vol. 44, p. 143, 1982.