

압전변압기용 PT-PZ-PNN 세라믹스의 그레인 크기에 따른 압전 특성

The Piezoelectric Characteristics Depending on the Grain Size of the PT-PZ-PNN Ceramics

박정호, 김철수, 김성곤, 이상철
(Jeong Ho Park, Cheol Su Kim, Seong Kon Kim, Sang Yeol Lee)

Abstract

The piezoelectric properties of the PT-PZ-PNN system ceramics were investigated depending on the variation of the grain size. The grain size was varied by sintering temperature, and additive. The effect of the grain size on the electrical, dielectric, and piezoelectric properties was studied with respect to the feasibility of the application for the piezoelectric transformer. Grain size increased as the PMW contents increased. The smaller the particle size used, the smaller the grain size obtained. Specimens are densely sintered. Dielectric and piezoelectric properties are not always improved in proportion to the grain sizes. When the particle sizes are fine and the grain size are increased properly with the optimum additives, the piezoelectric properties have good values. The specimen sintered at 1200°C with PMW 2 mol% and MnO₂ 0.5wt% contents exhibited good piezoelectric properties for a piezoelectric transformer.

Key Words : grain size, ball milling time, sintering temperature, additive content, piezoelectric transformer

1. 서 론

압전체로서 PZT의 물성을 나타낼 때 쓰이는 중요한 계수로 전기기계결합계수와 기계적 품질계수가 있다. 이들은 각각 Pb 빈자리와 산소 빈자리에 의한 미세구조 변화에 의해 결정된다고 알려져 있다.[1] 전기적 신호에 대한 변위변환 능률이 크기 위해서는 전기기계결합계수가 커야하고, 전기입력에 대하여 발열이 작거나 안정하게 작동하기 위해

서는 기계적 품질계수가 커야한다. 이렇게 용도에 맞는 PZT의 압전 특성을 얻기 위해서는 적절한 첨가물을 첨가함으로써 얻어질 수 있다. 쌍극자에 외부에서 전계를 인하여 자발분극의 방향을 일치 시킴으로서 압전성을 부여하여 사용한다.

본 연구에서는 1965년 E.Z. Buyanova[2] 등이 연구 발표한 비교적 높은 유전상수와 압전특성을 갖는 PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (이하 PT-PZ-PNN) 3성분계 세라믹스를 기본 조성으로 하여 압전변압기에 적절한 기본 조성을 찾고자 한다. 유전 및 압전특성을 향상시키기 위해서 Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ (이하 PMW)를 치환시켰다. 기계적 품질계수 Q_m이 압전 상수에 비해 상대적으로 낮기 때문에 가장 우수한 유전 및 압전특성을 갖는 조성에 MnO₂를 첨가시켰다. 이렇게 첨가물을

연세대학교 전기전자공학과
(서울시 서대문구 신촌동 134번지,
Fax : 02-364-9770
E-mail : sylee@yonsei.ac.kr)

2001년 6월 5일 접수, 2001년 7월 16일 1차심사완료
2001년 9월 4일 2차심사완료, 2001년 9월 15일 3차
심사완료

첨가하여 압전특성의 큰 변화없이 기계적 품질계수를 향상시켜 압전변압기에 적합한 조성을 개발하고자 한다.

2. 실험

2.1 압전 변압기의 시편제작

$PbTiO_3-PbZrO_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 기본조성을 만들었다. 이 기본조성에 $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ 를 고용시킨 후 MnO_2 첨가량 변화에 따른 특성을 관찰하였다. 조성에 따라 시료를 전자저울로 $10^{-4}g$ 까지 평량하고 에틸알콜을 분산매로 불밀하여 혼합 분쇄하였다. 건조 후 알루미늄 도가니로 하소온도에 따른 특성 분석에 의하여 $900^\circ C$ 로 하소하고 나서 다시 합하여 하소시킨 고용체가 더욱 완전한 고용체를 구성하고 결정성이 더욱 향상되는 것을 X선 분석으로 알수 있었다. 재분쇄한 시료에 PVA(5% 수용액)을 첨가하여 고르게 섞은 후 물더를 이용하여 $1,200 kg/cm^2$ 압력으로 성형하였다. 시편의 $600^\circ C$ 에서 열처리하여 성형조제를 완전제거 하였다. $1175\sim 1200^\circ C$ 에서 2시간 소결하였다.[3] 전극은 Ag paste를 실크 스크린법으로 도포하였다. $600^\circ C$ 에서 30분간 전극을 형성하였다. 제작된 시편의 인가전계와 시간은 $110^\circ C$ 실리콘유 속에서 $3 kV/mm$, 30분이다. 24시간 후 압전특성을 측정하였다.

2.2 측정

조성변화에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위해 XRD를 이용하여 분석하였다. $CuK\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)을 사용하여 회절각 $20^\circ \sim 70^\circ$ 사이에서 조사하였다.[4] 미세구조를 조사하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 입자크기를 조사하기 위해 입도분석기로 분석하였다. 압전특성을 조사하기 위하여 전기기계결합계수 및 기계적 품질계수 등을 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer로 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 1을 보면 밀링 시간 증가에 따라 파우더의 입도가 감소하였다. 48시간 까지는 완만히 감소하

였다. 48시간 이상부터는 입도가 거의 감소하지 않았다. 이는 분쇄의 포화상태 때문이라 사료된다. SEM에 의해서 불밀링 후 입도의 크기가 작아짐을 확인하였다. 소결온도와 시간이 증가할때는 평균 그레인의 크기가 약간씩 증가하였는데 이는 소결 후기에 이르러 액상으로 존재하던 PbO 와 잔류기공이 휘발하여 그레인의 성장을 도왔고 그레인 성장에 필요한 에너지가 열로 공급되었기 때문이라 생각된다.

혼합 과정의 용매로 혼합과정 중 시료간의 분리 현상을 막기 위해 에틸알콜을 사용하였다. 그리고 $120^\circ C$ 에서 건조시켰다. 그림 2는 $PbTiO_3-PbZrO_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 기본조성에 PMW 0~0.5 wt% 첨가에 따른 SEM사진이다. 그림 3은 기본조성에 PMW 2 mol% 치환된 조성에 MnO_2 0~0.5 wt% 첨가에 따른 SEM사진이다. PMW의 치환량이 증가할수록 그레인의 크기는 $3.2\mu m$ 에서 최대 $11.5\mu m$ 로 커지고 있다. MnO_2 첨가의 경우 그레인의 크기는 0.1 wt%에서 성장이 억제되었다가 0.3 wt%까지는 증가하였고 0.5 wt%를 첨가시 다시 작아지는 경향을 나타내었다.



(a) 24시간

(b) 48시간

그림 1. 불 밀링 시간에 따른 SEM.

Fig. 1. SEM according to milling time.

이는 MnO_2 의 첨가에 의한 결정구조의 이방성이 감소함에 따라 그레인의 성장이 이루어 졌으며, 0.3 wt% 이상 첨가시 고용한계를 넘은 MnO_2 가 그레인 경계에 편석되어 그레인 성장을 억제하였기 때문으로 사료된다.

그림 4의 X선 회절 모양에서 45° 부근의 능면체정상상의 (200)면과 정방정상상의 (002), (200)면에 대한 피크를 분석하면, 분리된 피크가 나타날때는 정방정상상이 우세한 결정구조로 볼 수 있다. 분리된 피크가 하나로 중첩됨에 따라 능면체상으로 전이되며 능면체상과 정방정상상이 공존하는 조성변태상경계(MPB)영역 조성을 이루고 있음을 알수 있

었다. 이러한 결정구조는 유전상수에 민감하게 영향을 미쳤다. 그림 4에서 PMW 2 mol% 치환된 시편의 격자상수 및 단위격자 체적은 각각 4.010 [Å], 6.524[Å]이었다. PMW가 치환됨에 따라 그레

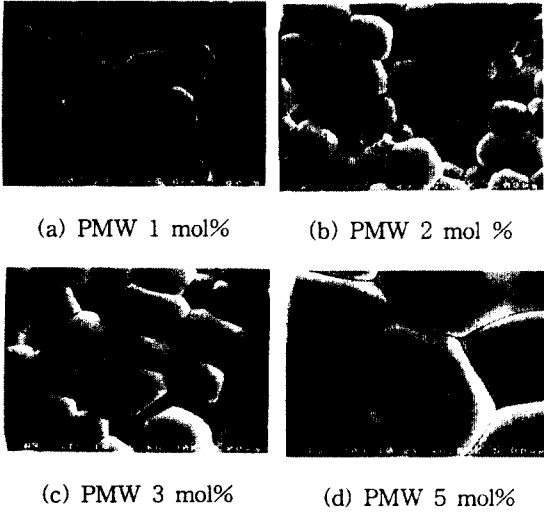


그림 2. PT-PZ-PNN 세라믹스에 PMW 치환량에 따른 SEM.
Fig. 2. SEM according to PMW mol% in PT-PZ-PNN.

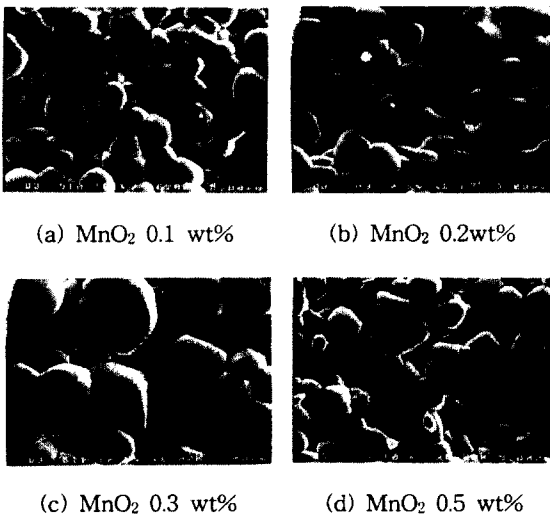


그림 3. PT-PZ-PNN+2 mol%PMW 세라믹스에 MnO₂ 첨가량 변화에 따른 SEM.
Fig. 3. SEM according to MnO₂ wt%. in PT-PZ-PNN+2 mol%PMW.

인 크기는 증가하였다. 이 결과를 보면 PMW가 그레인 성장을 증가시켜 큰 그레인을 갖는 세라믹 제작에 적합함을 알 수 있다. 유전상수가 감소한 것은 결정구조에서 불순물 유전특성이 최대가 되는 상경계 영역에서 멀어졌기 때문이다.

X선 분석 패턴 중 각도가 큰 면을 택하고 구한 격자간격(d)값과 격자상수(a)값의 변화가 발생했다. 전체 시편의 밀도가 치밀하게 소성되었음을 아르키메데스법으로 확인할 수 있었다. 특히 MnO₂ 첨가에 따라 밀도가 향상되었는데, 밀도가 높이는 원인을 다음과 같이 생각할 수 있다. 페로브스카이트를 형성하기 위한 중간단계의 화합물인 3PbO · 2Nb₂O₅가[5] 소결 이차상으로 작용하고 입자의 확산율을 증가시켜 소결성을 향상시키기 때문인 것으로 사료된다. MnO₂가 미량 첨가된 조성의 압전 특성이 향상되는 것도 중간단계의 화합물의 증가와 밀도증가 때문이라고 생각된다.[6]

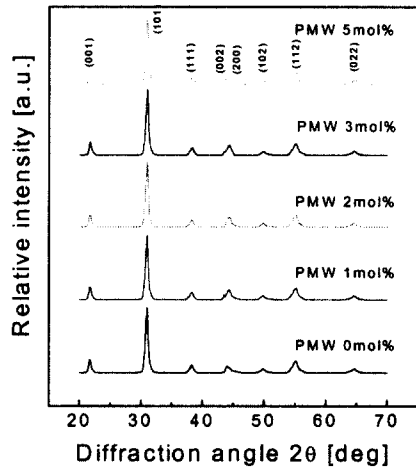


그림 4. PT-PZ-PNN 세라믹스에 PMW 치환량에 따른 X-선 분석 모양.

Fig. 4. XRD Patterns according to PMW mol% in PT-PZ-PNN.

3.2 유전 특성

그림 5는 기본조성에 PMW가 2 mol% 고용시킨 후 MnO₂가 0~0.5 wt% 첨가된 시편에 대한 유전상수의 변화이다. 강유전체에서 온도에 따른 유전상수의 특성은 Curie-Weiss법칙을 따른다. PMW 첨가에 의한 상전이 온도특성은 유전율을 낮추면서 상전이가 온도를 상온쪽으로 이동되어 나타났다.

그리고 PMW 첨가는 그레인 크기 증가에 효과적이었으며 그 이유는 공간 전하층에 의한 분역의 속박을 적게 만들었기 때문이라 생각된다.

MnO₂를 첨가하면 상전이 온도에서 유전상수가 커졌다. 그리고 MnO₂의 첨가에 의해 그레인 크기가 감소되는 경향을 나타내었는데 그 이유는 결정 입계층에서의 내부 변형력 및 공간전하분극이 증가되므로 항전계를 약간 증가시켰기 때문이라 사료된다. 유전상수는 MnO₂ 첨가량이 증가할수록 점차 감소하다가 0.3 wt% 첨가되었을 때 약간 증가하고 그 이상 첨가시 다시 감소하고 있다. 이것은 MnO₂ 첨가시 고용되지 못한 불순물이 결정 입계층에 분포하여 그레인의 성장을 억제하였다. 또한 +2 또는 +3가로 이온화된 Mn이온이 B-자리로 치환되어 들어감에 따라 발생한 전하의 불균일성을 보상하기 위해 산소 공격자점이 형성되었고 도메인의 이동을 억제하는 안정화 작용을 하였기 때문으로 생각된다.[7] 0.3 wt% 첨가시 그레인의 크기가 커짐으로 인해 유전상수가 약간 증가한 것으로 보인다. MnO₂ 첨가는 유전상수와 유전손실을 감소시켰고 항전계와 기계적 품질계수를 증가시켰다. 그 이유는 Mn⁴⁺(0.54Å)와 같이 이온반경이 작은 이온은 B위치에 들어가서 잉여음전하가 발생되고 산소 빈자리가 생성된다. 산소 빈자리는 산소 팔면체 기본틀 구조에서 그 양이 제한된다. 제한함량 이상이 첨가되면 입계에 석출되기 때문이라 생각된다. 또한, Mn⁴⁺가 산소 빈자리와 결합하여 형성된 전기쌍극자는 Mn⁴⁺-V_o의 복합결합 형태로 존재할 것이며 자발 분극의 방향과 평행하게 배열되어서 분극의 회전을 어렵게하기 때문이라 사료된다. 그리고, 페로브스카이트 단일상의 균일한 시편을 얻기 위해서는 PbO의 휘발을 최대한 억제시켜야 하며, 하소 및 중간 매개 물질에 의한 완전한 고상반응이

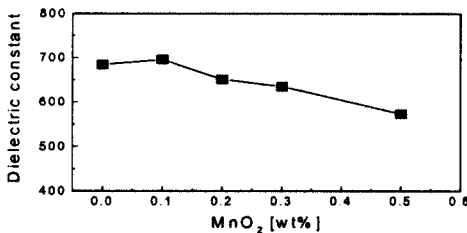


그림 5. PT-PZ-PNN+2 mol% 세라믹스에 MnO₂ 첨가에 따른 유전상수.

Fig. 5. Dielectric constant according to MnO₂ wt% in PT-PZ-PNN2 mol%PMW.

필요한 것으로 생각된다. 유전상수는 0.1 wt% MnO₂일 때 최대값을 나타내었으며 그 이상 첨가량이 증가함에 따라 유전상수가 감소하였다.

Okazaki[8]의 공간전하 모델에 의하여 입계에 있는 공격자점이나 불순물 원자에 의해 공간전하층이 형성되어 도메인의 이동을 저해하고 이러한 분역의 이동을 방해하는 요소가 있으면 유전율이 감소한다. 이러한 관점에서 보면 고용되지 못한 일부 MnO₂에 기인한 입계에 편석된 불순물에 의해 공간전하층이 형성된다. 이 공간전하층의 정전계가 도메인의 이동을 방해하고 유전율을 감소하게 되었다고 생각된다. 분극 전 유전상수와 분극 후 유전상수가 약간 차이가 있었는데 분극 후 유전상수가 약간 감소한 이유는 분극에 의해서 그레인의 내부나 입계에 발생한 미세크랙의 영향 때문 이라고 생각된다.[9]

3.3 압전 특성

그림 6에서 전기기계결합계수는 MnO₂ 첨가량 0.1 wt%일 때 감소했다가 그 이상 첨가시 증가하여 0.3 wt%일 때 최대값을 나타내다가 다시 감소하고 있다. 이것은 전기기계결합계수가 그레인 크기 및 자발분극에 의존하는 특성 때문이라 사료된다. 전기기계결합계수는 전기에너지를 기계적에너지로 변환시키는 효율을 나타낸다.[10]

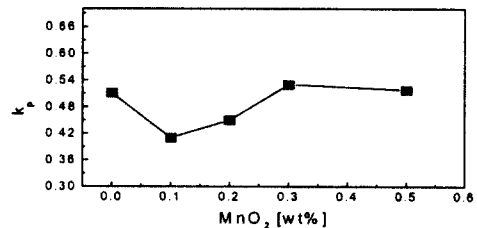
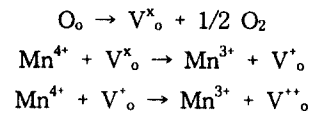


그림 6. PT-PZ-PNN+2 mol%PMW 세라믹스에 MnO₂ 첨가에 따른 전기기계결합계수 kp.

Fig. 6. Electromechanical coupling factor kp according to MnO₂ wt% in PT-PZ-PNN +2 mol%PMW.

그림 7에서 MnO_2 가 0.5 wt% 첨가된 조성이 높은 기계적 품질계수를 보이는 것은 이온 결합인 페로브스카이트 구조의 Nb^{5+} (이온반경 0.64Å) 자리에 이와 이온반경이 비슷한 Mn^{3+} (이온반경 0.66Å) 이온이 치환되면서 산소 공공을 유발시키는 것으로 사료된다. MnO_2 가 0.5 wt%에서 더 이상 첨가되면 다시 밀도와 기계적 품질계수가 저하되는데 이는 기공율이 증가되었기 때문인 것으로 사료된다.

여기서, O_o 는 산소자리의 산소, V_o 는 산소 공공을 만든다. 즉, Mn^{4+} 이온이 Mn^{3+} 이온으로 되면서 억셉터로 작용하여 산소 공공을 만든다.

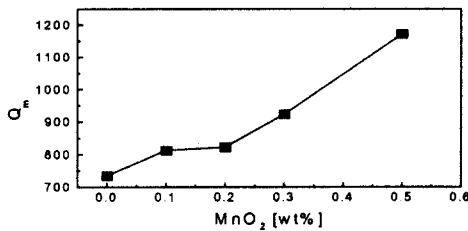


그림 7. PT-PZ-PNN+2 mol% 세라믹스에 MnO_2 첨가에 따른 기계적 품질계수

Fig. 7. Mechanical quality factor Q_m according to MnO_2 wt% in PT-PZ-PNN +2 mol%PMW.

그림 7은 MnO_2 첨가에 따른 기계적 품질계수를 나타낸 것으로, 첨가량이 증가할수록 Q_m 이 점차 증가하고 있고 0.3 wt% 이상 첨가시 급격히 커지고 있다. 이것은 MnO_2 가 안정화 화합물로서 acceptor로 작용했기 때문이다. 산소 공격자점의 발생으로 도메인벽의 이동도가 감소하고 그에 따른 내부 마찰이 감소하여 교번전계 하에서 에너지 손실이 적어진다. 이러한 격자 결합이 입자의 확산율을 증가시켜 소결성을 증진시키므로 기계적 품질계수가 증가한 것으로 보인다. 기계적 품질계수는 에너지 변환시 에너지 손실의 크기를 나타내는 척도로써 값이 클수록 손실이 적음을 의미한다. 고주파수의 협대역에서 사용하는 압전변압기는 기계적 품질계수가 큰 것이 좋다. Q_m 이 높으면 다른 주파수에서 보다 공진 주파수[11]에서 두드러지게 출력이 커져 협대역에서 최대응답을 얻을 수 있기 때문이다.

4. 결론

우수한 압전특성을 지닌 압전 세라믹스를 개발하기 위해 PMW 2 mol%가 치환된 PT-PZ-PNN +2 mol%PMW 세라믹스에 MnO_2 를 첨가하여 첨가량에 따른 그레이의 크기를 조사하였으며 그레이의 크기와 유전 및 압전특성과의 관계를 고찰하였다. 2단계 하소시 소결온도를 낮출 수 있었다. 그레이의 크기가 커질수록 밀도는 상대적으로 감소하였다. 기계적 품질계수는 MnO_2 첨가량이 증가할수록 계속 증가하여 0.5 wt%일 때 1150을 나타내어 압전변압기에 적합한 범위의 값을 얻을 수 있었다. 불 밀링 시간이 증가함에 따라 시료의 입도가 작아지고 소결성이 촉진되고 밀도가 증가하였다. 본 연구를 통해 2 mol% PMW가 치환된 PT-PZ-PNN계 세라믹스에 MnO_2 를 0.5 wt% 첨가하여 압전특성 및 전기적 특성이 우수한 압전변압기의 양상 가능성이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어사업개발 중 지능형마이크로시스템개발사업단의 연구비 지원을 받아 수행한 연구결과입니다.

참고 문헌

- [1] 윤광희, 김규수, 최병수, "Ba 치환에 따른 PMW-PNN-PZT 세라믹스의 압전 및 전계유기왜형 특성", 전기전자재료학회논문지, 14권 1호, pp.20-25, 2001.
- [2] B.Jaffe, W.R. Cook "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 1971.
- [3] 이동윤, 윤석진, 김현재, 안형근, 한득영, "PMS-PZT, PMN-PZT 세라믹스를 이용한 압전변압기의 특성", 전기전자재료학회논문지, 13권 1호, pp. 220-226, 2000.
- [4] B.D. Culity and Y. Brian, "Elements of Reaction During Calcining of a Lead-Iron X-ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Co. Inc., pp. 89-92, 1993.
- [5] M.P. Kassarijean et al., "Sequence of Reaction During Calcining of a Lead-Iron

- niobate Dielectric Ceramic”, J. Am. Ceram. Soc., Bull. 64-68, pp. 1108-1111, 1993.
- [6] J.C. Wurst and J.A. Nelson, “Linear Interception Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., pp. 109-111, 1972.
- [7] Ulrich Weber, Georg Greuel, Rainer Waser and Sophie Weber, “Dielectric Properties of Ba(Zr,Ti)O₃-Based Ferroelectric for Capacitor Application”, J. Am. Ceram. Soc., pp. 759-766, 2001.
- [8] K. Okazaki, T.F. Labilloy, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 56, pp. 82-86, 1973.
- [9] R.D. Shannon and C.T. Thronton, “Effective Ionic Radii on orders and Fluorides”, Act. Cryst., Vol. 25, pp. 925-946, 1969.
- [10] H.T. Matirena, T.N. Verbitskja, “Grain size effects on properties of some ferroelectric ceramics”, Solid. State. Phys., Vol. 7, pp. 3182-3192, 1974.
- [11] 임인호, 윤현상, 박종수, 백동수, 박창엽, “AgPd 내부전극을 이용한 적층형 압전 액츄에이터의 제조”, 전기전자재료학회논문지, 13권 1호, pp. 33-38, 2000.