

Bi₂O₃ 치환에 따른 (Pb_{1-2x/3}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ 세라믹스의 압전 및 전계유기 왜형 특성

10-5-3

Piezoelectric and Electro-induced Strain Properties of (Pb_{1-2x/3}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ Ceramics with the Substitution of Bi₂O₃

윤현상*, 정희승*, 임인호*, 윤광희*, 김준한*, 박창엽*

(Hyen-Sang Yoon, Hoy-Seung Jeong, In-Ho Im, Kwang-Hee Yoon, Jun-Han Kim, Chang-Yub Park)

Abstract

In this paper, the piezoelectric and electro-induced strain properties of (Pb_{1-2x/3}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ ceramics (x=0, 0.005, 0.01, 0.02) were investigated with the substitution of Bi³⁺, and the feasibility of the application for bimorph actuator was evaluated by measuring the dynamic properties of the piezoelectric bimorph fabricated with above ceramics. Dielectric constant was enhanced with the increase of Bi³⁺ substitution, and appeared the the maximum value of 5032 at x=0.01 composition. Increasing the substitution of Bi³⁺, the electromechanical coefficient(k_p,k₃₁) was increased up to the substitution of 0.5 mol% Bi³⁺, showed the value of 0.656, 0.439, respectively. The piezoelectric constant(d₃₃,d₃₁) had the highest value of 344, 825 with the substitution of 0.5 mol% Bi³⁺. The strain, generated by 60 Hz AC electric field, had the largest value of 1200(×10⁻⁶Δl/l) in the composition with the substitution of 0.5 mol% Bi³⁺. The dynamic properties of the bimorph actuator, fabricated with the composition substitution of 0.5 mol% Bi³⁺, showed the largest value of 325 μm at ±150 V square pulse.

Key Words(중요용어) : Bi₂O₃ substitution(Bi₂O₃ 치환), Piezoelectric constant(압전상수), Electro-induced Strain(전계유기왜형), Bimorph actuator(바이몰프 액츄에이터)

1. 서 론

압전 액츄에이터는 전계 인가시 왜형이 발생하는 압전 세라믹스의 역압전 효과를 이용하여 미소 변위를 제어하는 소자이다. 이는 소형, 경량으로 진동과 충격에 대해서도 강하며 센서기능도 겸비한 탁월한 장점을 지니고 있어 정밀기계나 광학장치 등의 미소변위제어용 액츄에이터로서 연구가 활발히 진행되어 왔다^{1) 2) 3)}.

그러나 압전 액츄에이터는 인가 전계에 비해 제어 변위가 작아 구동 전계의 크기가 큰 문제점이 있다. 이에 따라 보다 작은 전계로 위치나 변위를

제어하기 위하여 압전 세라믹스의 전계에 따른 왜형이 커야 하며, 따라서 역압전 효과의 성능지수인 압전상수가 큰 조성이 필요하다.

1965년 E. A. Buyamova등[4]이 연구 발표한 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ti,Zr)O₃계 세라믹스는 상전계에서 우수한 압전 효과가 존재하는 PZT의 특성과 PNN과의 조성비에 따라 유전상수가 큰 특성이 있어, 전계에 따른 큰 왜형이 요구되는 액츄에이터용 압전 세라믹스로 연구되어 왔다.

본 논문에서는 전계유기왜형 및 액츄에이터의 제어 변위의 크기가 향상된 세라믹스를 개발하고자 비교적 높은 유전상수와 압전특성을 갖는 0.4Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.6Pb(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O₃ 세라믹스를 기본 조성으로 선택하여, A-자리 Pb²⁺를 도너(donor)인 +3가의 Bi³⁺이온으로 치환시켜 치환효과에 따른 압전특성과 전계유기왜형을 측정, 고찰한

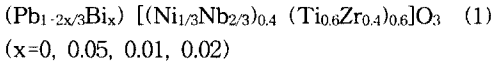
* : 연세대학교 전기공학과
접수일자 : 1997년 1월 13일
심사완료 : 1997년 5월 20일

후 압전 바이몰프를 제작하여 조성에 따른 변위를 측정함으로써 미소변위 제어소자로의 응용 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제작 및 제반특성 측정

본 실험에서 선택한 기본 조성식은 다음과 같다.



시편의 제조는 시편의 조성에 따른 시료의 정확한 mol%를 10⁻³g까지 평량하여 지르코니아 불밀에서 아세톤을 분산매로 20시간 동안 혼합 분쇄한 후, 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소 후 16시간 동안 재분쇄하여 PVA(5% 수용액)을 5wt% 첨가하여 직경 21mm mould로 1ton/cm²의 압력을 가하여 성형한 후 적층하여 이중 알루미늄 도가니에 넣어 공기중에서 1150°C(±300°C/h) 2시간 소성하였다. 분극은 100°C 실리콘유 속에서 35kV/cm의 전계를 30분간 가하여 처리하였으며, 24시간 후 제 특성을 측정하였다.

제조된 시편의 결정구조는 XRD(PM 8025 X-Ray Generator, Philips)를 이용하여 분말법에 의해 회절각 20°~80°사이에서 분석하였다. 유전상수는 Impedance Analyzer (HP4192A)를 사용하여 1KHz에서 정전용량 C를 측정하여 계산하였으며, 전기기계결합계수 (k_p,k₃₁), 압전상수 (d₃₁)는 Impedance/Gain -Phase Analyzer(HP4194A)를 이용하여 공진, 반공진주파수를 측정하여 구하였다. 교류전계에 따른 왜형 측정은 스트레인 게이지 (Polymid foil strain gauge, Kyowa, KFC-1-C1-11)와 Dynamic Strain Amp(NMB DSA-619-B)를 이용한 접촉저항변화 검출형을 이용하였다.

2.2 압전 바이몰프의 제작 및 특성 측정

그림 1은 제작된 압전 바이몰프의 구조이다. 압전 바이몰프는 두장의 얇은 압전 세라믹스판으로 되어 있으며, 압전소자는 100°C의 실리콘유속에서 35kV/cm의 DC전계를 30분간 주표면에 수직방향으로 인가하여 분극 처리 후 실리콘 접착제로 압착하였으며, 병렬형 구조로 되었다. 제작된 바이몰프의 크기는 유효길이(L) 20mm 두께 1.0mm 폭 4mm이고, 압전소자는 각각 직경 25mm, 두께 0.5mm 폭4mm로 하였다.

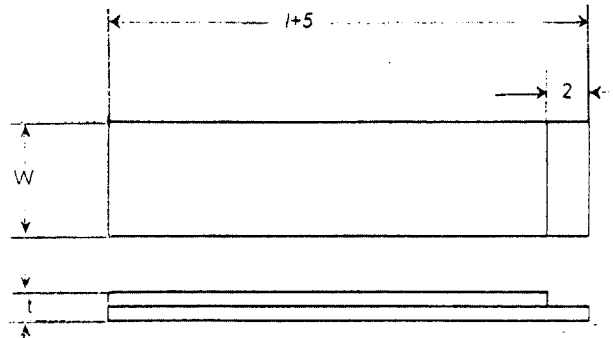


그림 1. 제작된 압전 바이몰프 소자의 구조
Fig. 1. Configuration of piezoelectric bimorph element manufactured

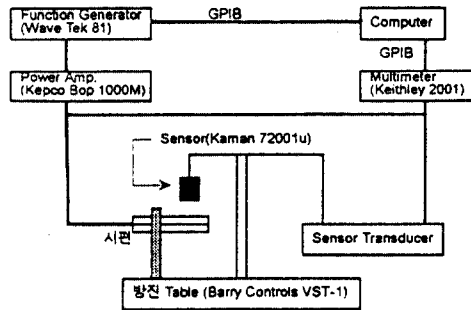


그림 2. 압전 바이몰프 소자의 변위 측정시스템
Fig. 2. Deflection measuring system of piezoelectric bimorph element

그림 2는 압전 바이몰프의 Bi₂O₃ 치환 조성에 따른 변위를 측정하기 위한 시스템이다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 (Pb_{1-3x/2}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ 조성에 Bi³⁺이온을 치환함에 따른 X선 회절곡선이 다. Bi³⁺이온의 치환에 따라 결정구조는 (hkl) tetragonal = (002), (200) 면에 대응하는 43° ~ 46° 각도에서 (002)면의 미세한 피크분리가 나타나 정방정계 구조로 전이되고 있음을 알 수 있으며 이에 따라 능면체정계상과 정방정계상이 공존하는 모습을 보이고 있다. Bi³⁺이온이 0.5mol% 치환된 x=0.005조성에서 결정의 정방성(tetragonality)은 1.009를 나타내었으며 그 이상 치환시 감소하여 x=0.02에서 1.008을 나타내었다.

그림 4에서 Bi³⁺치환량이 증가함에 따라 상온에서의 유전상수는 Bi³⁺가 1.0 mol% 치환된 x=0.01

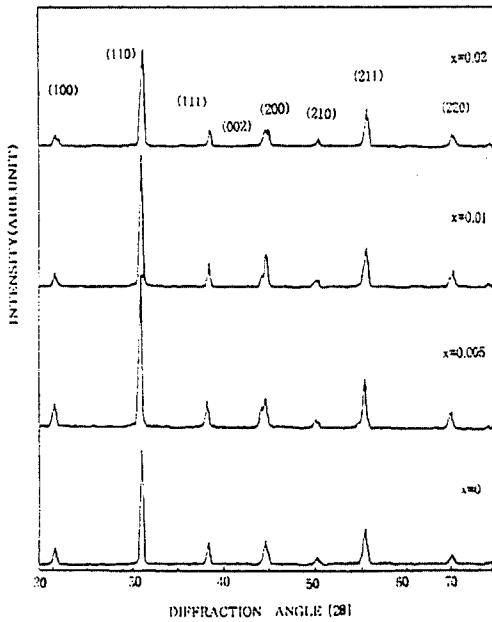


그림 3. (Pb_{1-3x/2}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ 세라믹스의 X선 회절 모양
 Fig. 3. X-Ray diffraction patterns according to (Pb_{1-3x/2}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ ceramics

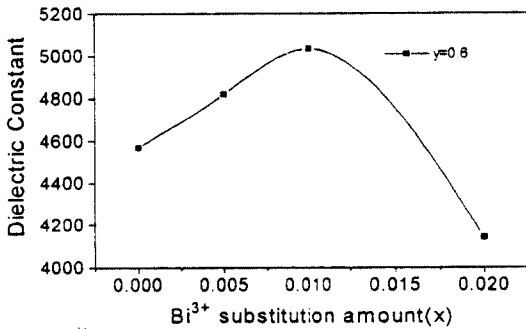


그림 4. (Pb_{1-3x/2}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ 세라믹스의 상온에서의 유전상수
 Fig. 4. Dielectric constant of (Pb_{1-3x/2}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ ceramics at room temperature

조성에서 5032로 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 1.0mol%치환시 결정구조의 이방성은 1.0085로 약간 감소하였지만 Bi³⁺이온이 A-자리로 치환됨에 따라 -로 대전된 A-자리 Pb공공과 B-자리의 +4가 이온과의 쌍극자 유기분극의 증가에 따른 효과

에 의해 유전상수가 증가한 것으로 생각된다. 또한 그 이상 치환량이 증가되어 Bi³⁺가 2.0 mol%일 때는 유전상수는 4042로 감소하였다. 이는 Bi³⁺이온의 치환 한계에 의한 쌍극자 유기분극의 감소 및 결정구조의 정방성 저하에 따른 능면체상으로의 전이에 따른 것으로 생각된다⁵⁾.

그림 5와 그림 6은 (Pb_{1-3x/2}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ 세라믹스의 Bi³⁺ 치환량에 따른 전기기계결합계수(k_p, k₃₁)와 압전상수(d₃₃, d₃₁)이다. 전기기계결합계수는 Bi³⁺가 0.5mol%치환된 x=0.005조성에서 0.656, 0.439로 가장 큰 값을 나타냈다. 이는 ABO₃ 단위격자 A-자리 Pb²⁺이온에 대한 Bi³⁺이온의 치환은 결정의 정방성을 증가시켜 능면체상과 정방상이 혼재된 결정구조로 전이시켰고, 이

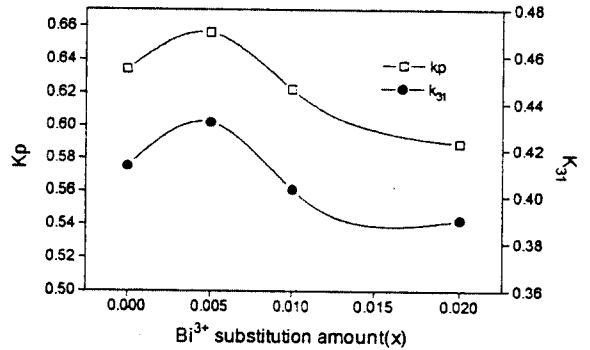


그림 5. (Pb_{1-3x/2}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ 세라믹스의 전기기계결합계수 k_p, k₃₁
 Fig. 5. k_p, k₃₁ of (Pb_{1-3x/2}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ ceramics

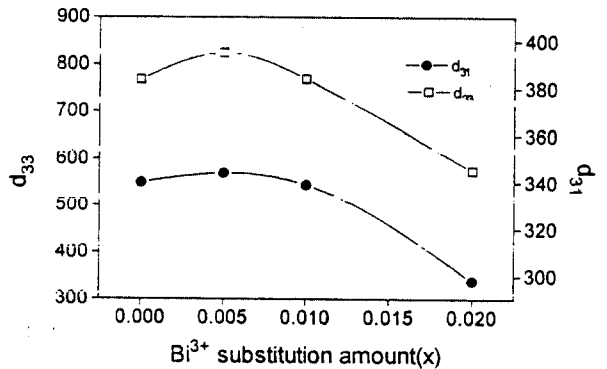
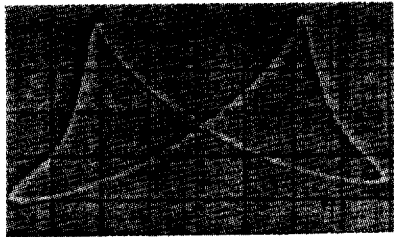


그림 6. (Pb_{1-3x/2}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ 세라믹스의 압전상수 d₃₁, d₃₃
 Fig. 6. d₃₁, d₃₃ of (Pb_{1-3x/2}Bi_x)[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}Zr_{0.4})_{0.6}]O₃ ceramics

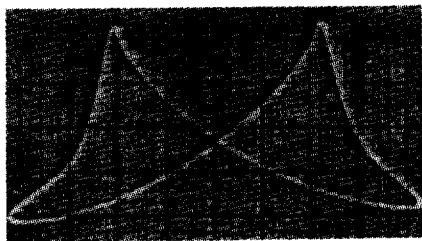
에 따른 분극효율의 증가로 전기기계결합계수의 향상이 이루어졌다고 생각된다.⁶⁾ 또한 근사적으로 전기기계결합계수, 유전상수등에 비례하는 압전상수(d_{33} , d_{31})는 0.5 mol%의 Bi^{3+} 치환시 825, 344($\times 10^{-12}\text{C/N}$)로 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 Bi^{3+} 치환시 발생한 A-자리 공공과 B자리 +4가 이온과의 쌍극자 유기분극의 증가로 인한 유전상수의 증가와 결정구조의 변화로 인한 전기기계결합계수 향상의 복합효과로 압전상수가 증가하였기 때문이다.

Bi^{3+} 치환량이 그 이상 증가됨에 따라 압전상수 d_{33} , d_{31} 이 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 Bi^{3+} 치환량이 증가로 유전상수는 $x=0.01$ 조성에서 5032로 증가하였지만 전기기계결합계수(k_p , k_{31})가 0.622, 0.403으로 크게 감소하였기 때문으로 판단된다.

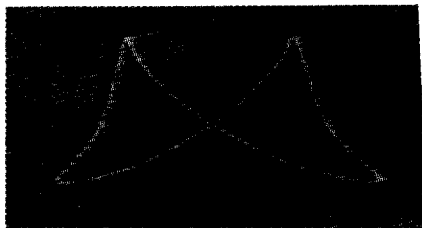
사진 1은 Bi^{3+} 이온을 치환시킨 경우 AC전계에



(a) $x=0$



(b) $x=0.005$



(c) $x=0.01$

사진 1. $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Bi}_x)[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.4}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.6}]\text{O}_3$ 세라믹스의 전계유기왜형곡선

Photo. 1. Electro-induced strain loop of $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Bi}_x)[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.4}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.6}]\text{O}_3$ ceramics (AC 8kV/cm)

다른 왜형 특성곡선이며, 그림 7은 분석결과이다. Bi^{3+} 치환량이 0.5 mol%일 때 왜형의 크기는 1200 ($\times 10^{-6}\Delta l/l$)으로 가장 큰 값을 보였으며, 그 이상 치환량이 증가함에 따라 1.0 mol%일 때 900 ($\times 10^{-6}\Delta l/l$)로 감소하였다. 항전계의 경우 4.1kV/cm에서 Bi^{3+} 가 0.5 mol% 치환시 4.5kV/cm로 증가하였으며, 1.0mol% 치환시 4.36 kV/cm로 약간 감소하였다. 이는 Bi^{3+} 치환으로 유전상수 및 전기기계결

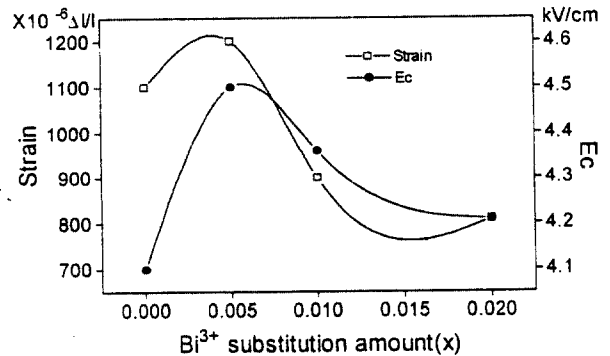


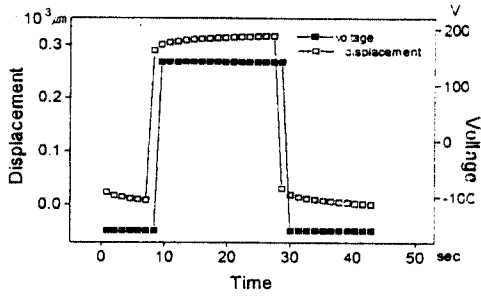
그림 7. $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Bi}_x)[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.4}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.6}]\text{O}_3$ 세라믹스의 왜형과 항전계

Fig. 7. Strain and Coercive field of $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Bi}_x)[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.4}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.6}]\text{O}_3$ ceramics

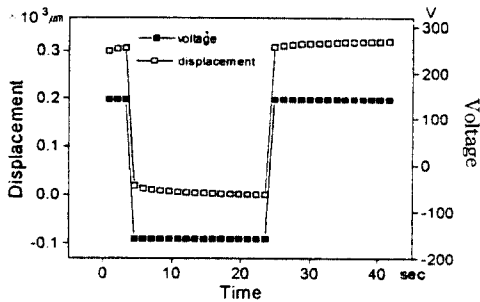
합계수의 향상에 따른 압전상수의 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

그림 8은 Bi^{3+} 치환에 따른 압전 바이몰프의 변위 특성을 보이고 있으며, 이때의 입력 전압은 $\pm 150\text{V}$ 의 구형파이다. Bi^{3+} 가 0.5mol% 치환된 조성으로 제작된 압전 바이몰프에서 변위는 325 μm 로 가장 큰 값을 보였으며, 그 이상 치환시 1.0mol% 치환된 조성에서 다시 감소된 300 μm 의 변위가 측정되었다. 이는 Bi^{3+} 치환에 따른 전기기계결합계수 및 유전상수의 향상으로 압전상수의 증가가 이루어졌기 때문으로 생각되며, 이는 구조 및 압전 특성을 분석한 결과와 일치하는 경향을 보이고 있다. 따라서, 압전 바이몰프의 변위는 전기기계결합계수, 압전상수 등 압전특성에 크게 의존함을 알 수 있으며, Bi^{3+} 가 0.5mol% 치환된 $x=0.005$ 조성에서 가장 큰 압전상수와 이에 따른 압전 바이몰프의 최대 변위를 얻을 수 있었다.

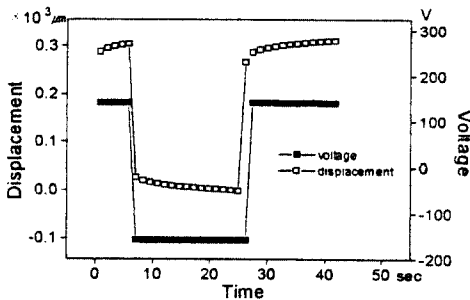
이상의 고찰로부터, $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Bi}_x)[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.4}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.6}]\text{O}_3$ ($x=0\sim 0.02$)계 세라믹스는 Bi^{3+} 치환으로 전기기계결합계수와 유전상수가 동시에 향상되어 $x=0.005$ 인 조성에서 가장 큰 압전상수 및 전계유기 왜형을 얻었으며 이에 따라 압전 바이몰프



(a) x=0



(b) x=0.005



(c) x=0.1

그림 8. Bi³⁺ 치환에 따른 압전 바이몰프의 변위 특성

Fig. 8. Displacement of piezo-bimorph according to Bi³⁺ substitutions

의 변위도 증가하여 큰 변위를 필요로 하는 on/off 동작용으로 응용이 가능하리라 생각된다.

4. 결 론

본 논문에서 얻은 결과는 다음과 같다.

1. Bi³⁺이온의 치환은 단위격자의 정방성을 증가시켰으며, 이에 따라 전기기계결합계수(k_p, k₃₁)는 Bi³⁺가 0.5mol% 치환된 조성에서 0.656, 0.439로 최대 값을 나타내었다.
2. 상온에서의 유전상수는 Bi³⁺치환량이 증가할수록 증가하여 Bi³⁺가 1.0 mol% 치환된 조성에서 5032로 가장 높은 값을 나타내었으며, 그 이상 치환되어 Bi³⁺가 2.0 mol%일 때는 4042로 감소하였다.
3. 압전상수(d₃₃, d₃₁)는 Bi³⁺치환으로 유전상수와 전기기계결합계수가 향상되어 Bi³⁺가 0.5mol% 치환된 조성에서 825, 344(×10⁻¹²C/N)로 가장 큰 값을 보였으며, 전계유기왜형도 같은 조성에서 1200(×10⁻⁶Δl/l)으로 가장 큰 값을 나타내었다.
4. ±150V의 구형파로 구동시 압전 바이몰프의 변위 특성은 Bi³⁺가 0.5 mol% 치환된 조성에서 325 μm로 가장 큰 값을 보여, 압전상수의 증가가 압전 바이몰프의 변위 발생 성능을 향상시켰다.

※ 본 논문은 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators", Ceram. Bull., Vol.65, No.4, pp.649, 1986
2. S. Nomura and K. Uchino, J. Mater. Sci., Vol.16, p.569, 1982
3. 内野研二, 壓電/電歪 アクチュエータ, 森北出版, 1986
4. E. A. Buyanova, P. L. Strelets, I. A. Serova and V. A. Isupov, "Ferroelectric Properties of PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Ni,Nb)O₃ Solid Solution," Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. Vol.29, p.1877, 1965
5. 최창규, "La₂O₃가 점화소자의 압전상수에 미치는 영향", 박사학위 논문, 연세대학교 대학원, 1987
6. M. Takahashi, "Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Addition of Impurities", Jap. J. Appl. Phys., Vol.9, pp.1236-1246, 1970

저자소개



윤현상

1961년 12월 5일생. 1988년 인천대 전기공학과 졸업. 1992년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 연세대 대학원 전기공학과 박사과정.



윤광화

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



정희승

1963년 7월 20일생. 1986년 연세대학교 공대 전기공학과 졸업. 1988년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1988. 1.-93. 4. 러시아 선임연구원. 1993.4.- 97.7. RIST 주임연구원. 1995.3.-현재 연세대 전기공학과 박사과정.



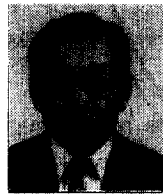
김준환

1965년 8월 24일생. 1989년 2월 연세대 전기공학과 졸업. 1991년 2월 연세대 전기공학과 졸업(석사). 1995년 2월 연세대 전기공학과 졸업(공학박사). 1995년 3월-현재 Univ. of Minnesota에서 Post Doctoral Associate로 근무



임인호

1964년 1월 24일생. 1988년 인천대학교 공대 전기공학과 졸업. 1990년 광운대학교 공대 전자재료공학과 졸업(석사). 1997년 현재 삼화콘덴서공업(주) 주임연구원.



박창엽

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