

논문 16-10-7

PNW 치환에 따른 PSN-PZT 세라믹스의 미세구조 및 압전 특성

Microstructure and Piezoelectric Characteristics of PSN-PZT Ceramics as a Function of PNW Substitution

류주현*, 우원희*, 오동언*, 류성림**

(Ju-Hyun Yoo*, Won-Hee Woo*, Dong-On Oh*, and Sung-Lim Ryu**)

Abstract

In this study, microstructure and piezoelectric properties of PSN-PZT ceramics modified with BiFeO₃ were investigated as a function of PNW substitution. With the increase of PNW substitution, tetragonality, Curie temperature and mechanical quality factor were decreased but grain size and electromechanical coupling factor(kp) was gradually increased. At 4 mol[%] PNW substitution, maximum kp of 0.567 was obtained.

Key Words : PNW substitution, PSN-PZT ceramics, Tetragonality, Curie temperature

1. 서론

최근 들어, PDA(Personal Digital Assistant), 웹 코디, 노트북 등 휴대용 가전제품의 소형화, 경량화가 되어지고 있다. 따라서 이에 사용되는 액정 display의 back light용 CCFL(Cold Cathode Fluorescent Lamp)을 구동하기 위한 인버터의 경우 고압발생을 위하여 사용되는 변압기가 권선형 보다는 소형화 경량화가 가능한 압전 변압기가 응용되어지고 있다[1-5]. 그러나 높은 승압비를 얻기 위해서는 소자의 두께를 얇게 하고, 길이를 길게 하여야 하나 기계적인 강도가 약해지므로 기계적 강도를 높이고 높은 승압비를 얻을 수 있는 적층형 소자가 필요하게 되었다. 하지만 적층형 소자의 경우 층간의 내부 전극이 도포 된 상태에서 소결

해야 하기 때문에 Ag/Pd 내부전극을 사용해야 한다. 낮은 용점을 갖는 Ag 전극보다는 높은 용점을 갖는 Pd 전극이 다량으로 함유할 경우 Pd 전극의 가격이 비싸 경제성 떨어지게 된다. 따라서 Pd 전극의 함유량을 줄이기 위해 저온에서 소결하는 방법이 바람직하다. 더불어, PbO의 함유량이 70% 이상을 차지하는 대부분의 PZT계 압전소자는 1200℃ 이상의 고온에서 소결해야 하므로, PbO 휘발은 피할 수 없다. 따라서, 저온 소결이 이루어지면 PbO의 휘발을 줄일 수 있어 이로 인한 환경 오염을 막을 수 있다. PZT계 세라믹스를 저온소결하는 방법에는 (1)용점이 낮은 glass나 oxides 등을 첨가하는 방법, (2)출발원료를 미세한 분말로 만들어 소결반응을 촉진시키는 방법, (3)소결온도가 낮은 복합산화물을 첨가하여 소결 온도를 낮추는 방법 등이 있다[6].

본 실험에서는, $Pb(Sb_{1-x}Nb_{1-x})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ (이하 PSN-PZT) 세라믹스에 소결온도를 낮출 수 있다고 보고된 BiFeO₃[6-7]와 $Pb(Ni_{1-x}W_{1-x})O_3$ (이하 PNW)[8-9]를 치환량을 변화시켜 제조하여 이의 미세구조 및 압전특성을 조사하였다.

* : 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 21 1,
Fax : 043-648-0868

Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr)

** : 홍주대학교 재료공학과
2003년 1월 20일 접수, 2003년 2월 17일 1차 심사완료,
2003년 4월 15일 2차 심사완료, 2003년 5월 21일 최종 심사완료

2. 실험

2.1 시편의제조 및 특성 측정

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$(1-x-y)\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.03}(\text{Zr}_{0.495}\text{Ti}_{0.505})_{0.97}\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3+y\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3+0.3\text{wt}\%\text{MnO}_2+0.1\text{wt}\%\text{CuO}$ x는 0.05로 고정[10]을 하였으며 y값은 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08로 변화를 주었고, PNW는 미리 복합화합물로 만든 뒤 평량하였으며 CuO는 하소 후 첨가하였다. 조성에 따른 시료를 10^{-4}g 까지 평량하여 아세톤을 분산매로 직경이 3mm ϕ Zirconia Ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄이 도가니에 넣고 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 하소하였다. 하소 후 질량의 0.1 wt% CuO를 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5 wt%수용액) 8 wt%를 첨가하고 직경이 21mm ϕ 몰더로 1 ton/cm²으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간동안 동안 결합제를 태워버린 뒤, 승 하강온도 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하여 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 소결하였다. 시편의 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마한 시편에 전극을 도포 한 뒤, 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 전극을 열처리하고 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 절연류속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분 동안 인가하여 분극처리 하였으며 24시간 후에 제 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter[ANDO AG-4304]로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer[HP 4294A]로 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수와 기계적 품질계수를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PNW 치환량에 따른 $2\theta=45^{\circ}$ 부근의 X선 회절곡선을 나타낸 것이다. PNW 치환량이 증가할수록 (002)면의 peak가 둔화되는 경향을 보였으며 이에 따라 tetragonality가 점차 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이는 큐리온도가 약 -3 $^{\circ}\text{C}$ 부근이며 상온에서 반강유전상인 PNW에서, Ni, W이온이 PSN-PZT 페로브스카이트 구조에 고용해 들어감에 따라 격자를 왜곡시켜 tetragonality가 감소된 것으로 생각된다. 그림 2는 PNW 치환량에 따른 미세구조를 나타낸 것이다.

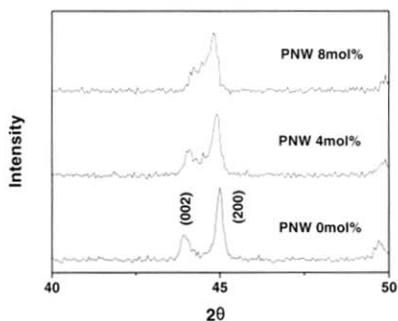
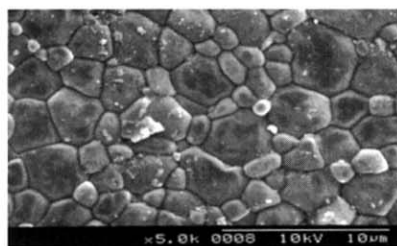
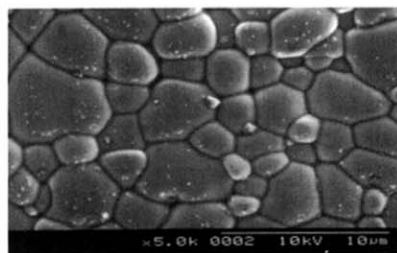


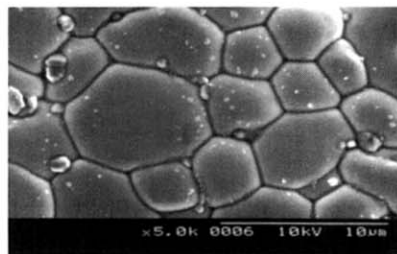
그림 1. PNW치환량에 따른 X선 회절모양.
Fig. 1. X-ray diffraction pattern as a function of PNW substitution.



(a)PNW 0mol[%]



(b)PNW 4mol[%]



(c)PNW 8mol[%]

그림 2. PNW 치환량에 따른 미세구조.
Fig. 2. Microstructure as a function of PNW substitution.

PNW 치환량이 0 mol%에서 3.22 μm 이었는데, 8 mol%에서는 7.41 μm 로 크게 증가하였다. 이는 $\text{PbO-Pb}_2\text{WO}_5$ 가 소결과정에서 900 $^\circ\text{C}$ 에서 액상[11]이 되어 액상소결 효과로 소결을 촉진시켜 그레인 크기가 증가한 것으로 생각된다. 그림 3은 이와 같은 설명을 증명해주는 결과로서 PNW 치환량이 증가할수록 소결성이 촉진되어 소결 밀도가 급격히 증가하고 있음을 보여 주고 있다.

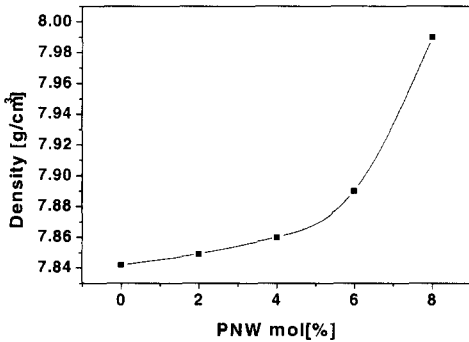


그림 3. PNW 치환량에 따른 밀도.
Fig. 3. Density as a function of PNW substitution.

그림 4는 PNW 치환량에 따른 전기기계결합계수 (k_p)를 나타낸 것이다. PNW 치환량이 증가할수록 전기기계결합계수가 증가하였고, 4 mol%에서 최대보인 후, 그 이상에서 다소 감소하였다. 이는 반강유전상인 PNW가 증가함에 따라 4 mol%에서 그림1의 X-ray 회절곡선에서 (002),(200) peak의 둔화되는 특성으로 보아 분극이 원활한 상경계 영역으로 생각되며, 그 이후 상경계에서 멀어져 약화된 것으로 사료된다. 그림 5는 PNW 치환량에 따른 기계적 품질계수(Q_m)을 나타낸 것으로서 PNW 치환량이 증가됨에 따라 점차 감소되었다. 일반적으로 PNW량이 4 mol% 영역의 상경계를 중심으로 상경계에서 멀어질수록 Q_m 값이 증가하는 경향을 나타내어야 하나, 본 실험에서는 PNW량이 6 mol% 이상에서 다시 Q_m 이 감소하였다. 이는 상대적으로 크게 그레인이 성장하여 도메인벽의 마찰손실이 증대하여 Q_m 값이 감소한 것으로 생각된다. 아울러 8 mol%에서는 감소폭이 작아졌는데, 이는 역시 상경계에서 멀어짐과 동시에 상대적으로 7.41 μm 의 매우 큰 그레인 사이즈가 복합적으로 작용한 것으로 생각된다.

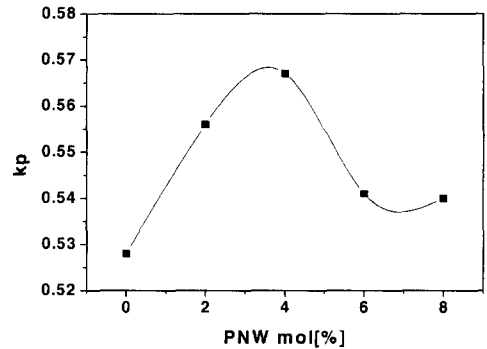


그림 4. PNW 치환량에 따른 전기기계결합계수.
Fig. 4. Electromechanical coupling factor k_p as a function of PNW substitution.

압전변압기용 재료로서 갖추어야할 조건 중 승압비와 효율을 높이기 위해서는 기계적 품질계수 (Q_m)를 증가시켜야 한다. 또한, 압전변압기 구동시 소자 내에서 발생하는 손실을 적게 하여 발열을 최소화하여야 한다. 본 연구에서, PNW 치환량에 따른 기계적 품질계수가 점차 감소하기 때문에, 소량이라도 첨가 시에는 소결온도가 저하되더라도 장점이 없게 된다. 따라서 기계적 품질계수를 증가시키는 연구가 필요하다 하겠다.

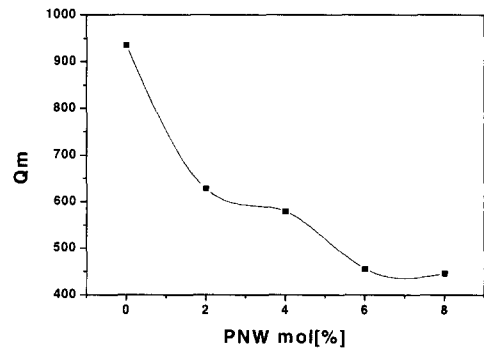


그림 5. PNW 치환량에 따른 품질계수(Q_m).
Fig. 5. Mechanical quality factor(Q_m) as a function of PNW substitution.

그림 6은 PNW 치환량에 따른 유전상수를 나타낸 그림이다. PNW 치환량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하다가 PNW가 6 mol%이후 감소하는 경향을 보였다. 여기서, PNW 치환량이 4 mol% 이후 6 mol%에서 최대를 보인 것은 6 mol%에서

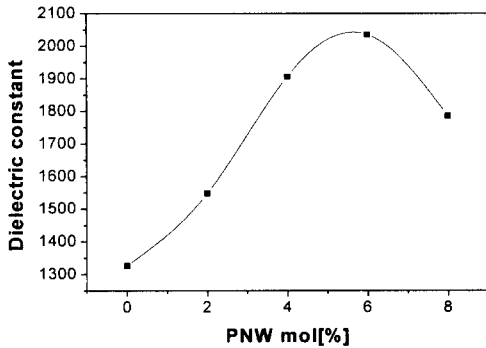


그림 6. PNW 치환량에 따른 상온에서의 유전상수.
Fig. 6. Dielectric constant with PNW substitution at room temperature.

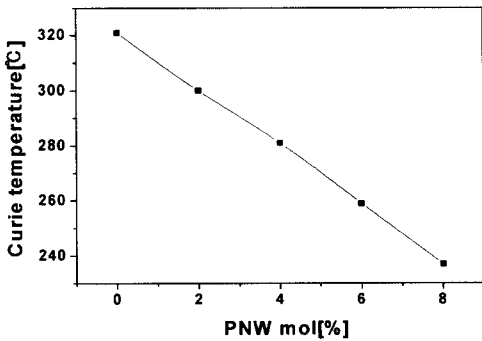


그림 7. PNW 치환량에 따른 큐리온도.
Fig. 7. Curie temperature as a function of PNW substitution.

표 1. PNW 치환량에 따른 물성 및 압전 특성.
Table 1. Physical and piezoelectric properties as a function of PNW substitution.

PNW mol[%]	Density [g/cm ³]	Grain size[μ m]	kp	Qm	Dielectric constant	Tetragonality [c/a]	Tc [°C]
0	7.842	3.220	0.528	936	1328	1.0226	321
2	7.849	3.461	0.556	629	1549	1.0205	300
4	7.860	4.220	0.567	579	1906	1.0172	281
6	7.893	6.602	0.541	456	2037	1.0150	259
8	7.996	7.410	0.540	446	1786	1.0121	237

상대적으로 큰 그레인 증가로 유전상수가 증가한 것이며, 이후 그레인 크기는 증가하나 상경계 영역에서 다소 멀어져 유전상수가 다소 감소한 것으로

생각된다[12].

그림 7에서 볼 수 있는 것처럼 PNW 증가에 따라 상전이 온도는 감소하는 경향을 보였다. 표 1에 결과를 알기 쉽게 정리하였다.

4. 결론

본 연구에서는 PSN-PZT 세라믹에 PNW를 치환시켜 1100 °C에서 1시간 소결 제조하였다. 제조된 시편의 유전 및 압전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. PNW 치환량이 증가할수록 tetragonality가 점차 감소하였다.
2. PNW 치환량이 증가할 수록 그레인 사이즈가 점점 증가하였다.
3. PNW 치환량이 증가할 수록 전기기계결합계수가 증가하고 있으며, 4 mol%에서 최대를 보이고, 그 이상에서 다소 감소하였다.
4. 기계적품질계수는 PNW 치환량이 증가됨에 따라 점차 감소하였다.

이상으로서, PNW를 치환시킨 PSN-PZT 세라믹스가 치환시키지 않을 때 보다 100 °C 낮은 1100 °C에서 소결이 잘 되어 Ag/Pd전극 7:3의 비율전극을 사용가능한 것으로 나타났다. 향후 소결온도를 더욱 낮추고, 기계적품질계수를 높이는 연구를 보완 하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 전력산업연구개발사업(과제 번호 : R-2002-B-249)로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] J. H. Yoo, K. H. Yoon, S. M. Hwang, and S. J. Suh, "Electrical characteristics of high power piezoelectric transformer for 28W fluorescent lamp", Sensor and Actuators, Vol. A 2884, p. 1, 2001.
- [2] 이동균, 윤석진, 김현재, 안형근, 한득영, "PMS-PZT, PMN-PZT계 세라믹스를 이용

- 한 압전 트랜스포머의 특성”, 전기전자재료학회논문지, 13권, 3호, p. 220, 2000.
- [3] 이용우, 류주현, 윤광희, 정희승, 서성재, 김종선, “PSN-PZT계 세라믹스를 이용한 고출력 압전트랜스포머의 전기적 특성”, 전기전자재료학회논문지, 13권, 4호, p. 286, 2000.
- [4] J. H. Yoo, Y. W. Lee, K. H. Yoon, S. J. Suh, J. S. Kim, and C. S. Yoo, “Electrical characteristics of the contour-vibration-mode piezoelectric transformer with ring/dot electrode area ratio”, *Jan. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, p. 2680, 2001.
- [5] 황상모, 류주현, 황락훈, 김주래, 홍재일, 박창엽, 김종선 “압전트랜스포머를 이용한 T5(28W)형광등 안정기회로의 전기적특성” 전기전자재료학회논문지, 14권, 9호, p. 736, 2001.
- [6] K. Murakami, D. Mabuchi, T. Kurita, Y. Niwa, and S. Kaneko “Effects of adding various metal oxides on low-temperature sintered $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, p. 5188, 1996.
- [7] K. Murakami, D. Dong, H. Suzuki, and S. Kaneko “Microanalysis of grain boundary on low-temperature sintered $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics with complex oxide additives”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, No. 9B, p. 5457, 1995.
- [8] Yuhuan Xu, “Ferroelectric Materials, and Their Application”, North-Holland, p. 128, 1991.
- [9] 박창엽, “압전세라믹스”, 김영사, p. 123, 1987.
- [10] D. S. D, K, M, S. K, and M. X., “Piezoelectric properties of PZT ceramics sintered at low temperature with complex-oxide additives”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 101, No. 10, p. 1090, 1993.
- [11] 윤광희, 윤현상, 류주현, 박창엽 “PMW-PNN-PZT계 세라믹스의 유전 및 압전특성”, 전기전자재료학회논문지, 13권, 3호, p. 214, 2000.
- [12] 이경희, “세라믹 유전체공학”, 대원문화사, p. 225, 2002.