

(Pb,Ba)(Zr,Ti)O₃계 세라믹스의 Y₂O₃ 첨가에 따른 유전 및 전왜 특성

논문
9-6-2

Dielectric and Electrostrictive Properties of (Pb,Ba)(Zr,Ti)O₃ Ceramics with Y₂O₃ Addition

김규수[§], 윤광희^{*}, 윤현상^{*}, 홍재일^{**}, 유주현^{***}, 박창엽^{*}

(Kyu-Soo Kim, Kwang-Hee Yoon, Hyun-Sang Yoon, Jae-Il Hong, Joo-Hyun Yoo, Chang -Yub Park)

Abstract

To decrease the hysteresis of electric field induced strain, Y₂O₃ dopant of which amount is 0~0.8wt% was added to the (Pb_{0.73}Ba_{0.27})(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ ceramics.

Electromechanical coupling coefficients of the specimen with 0.1 wt% Y₂O₃ were k_p= 26.9% and k₃₁=20.4%, which exhibited the maximum value at the constant bias electric field of 10 kV/cm. At the same Y₂O₃ addition amount, electric field piezoelectric constant (d₃₁) and strain($\Delta \ell / \ell$) showed the maximum values of 139.6×10⁻¹²[C/N] and 126×10⁻⁶ $\Delta \ell / \ell$ respectively at 10 kV/cm electric field. And the hysteresis of strain showed the minimum value of 17.5%.

So, we propose that it is possible to apply PBZT system with Y₂O₃ dopant to the electrostrictive actuator.

Key Words(중요용어) : electrostrictive actuator(전왜 액츄에이터), relaxor material(완화물질), induced strain(유기 왜형), hysteresis(이력)

1. 서 론

압전 및 전왜 세라믹스의 응용에는 압전 변압기, 가스레인지용 착화소자, 각종 초음파 발생 동력원, 부저, 필터 등으로 널리 이용되고 있다. 최근 들어 자동화를 목표로 자동화용 각종 센서나 VTR의 autotracking, 카메라의 auto-focusing용 및 로봇의 정밀제어 등 고기능성 부품과 초음파 모터 및 압전, 전왜 액츄에이터 등이 새로이 개발되고 있다.

압전 액츄에이터는 인가된 전계에 비례해서 왜형이 발생하는 압전 왜형특성을 이용한 것으로 왜형의 크기가 크다는 장점으로 인해 실용화되어 왔으나 경시변화(aging)가 커서 사용 중에 특성이 변

화하고 발생한 왜형의 이력(hysteresis)이 커서 위치 결정의 재현성에 문제가 있다. 그러나 왜형이 전계의 제곱에 비례하여 발생하는 전왜효과(electrostrictive effects)를 이용하는 전왜 액츄에이터는 발생한 왜형의 이력이 거의 없으며 분극처리가 불필요하고 경시변화가 없는 장점때문에 미소변위소자용 재료로서 많이 쓰이고 있다.¹⁾

최근 K.M.Lueng 등은 능면체정 조성인 Pb(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃에서 Pb를 Ba로 부분 치환하여 상유전특성에 가까운 재료를 개발하여 전왜특성을 조사한 결과 전왜효과로 인해 발생한 왜형이 상당히 큰것으로 보고되었다.²⁾

따라서, 본 연구에서는 왜형 대 전계곡선에서 발생하는 이력의 크기를 더욱 줄이고 왜형을 증가시키고자 (Pb_{0.73}Ba_{0.27})(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃세라믹스에 이온반경이 0.90Å인 Y³⁺를 Pb²⁺(이온반경 1.18Å)자리에 일부 치환시킬 목적으로 Y₂O₃를 첨가하여 시편을 제작하고, 시편의 결정구조, 미세구조, 유전특성과 전기적 특성 및 전왜특성을 측정하고 고찰하였다.

*:연세대학교 전기공학과

**:대우공업전문대학 전기과

***:세명대학교 전기공학과

§ 울산전문대학 전자과

접수일자 : 1996년 2월 15일

심사완료 : 1996년 6월 11일

2. 실험

표 1에 나타낸 바와 같이 (Pb_{0.73}Ba_{0.27})(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ 세라믹스에 Y₂O₃를 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8wt% 첨가하고 시료는 전자천평으로 10⁻⁵g 까지 평량하여 아세톤을 매체로 불필에서 24시간 혼합, 분쇄한 후 60℃로 유지된 오븐 속에서 24시간 건조하였다. 건조된 시료는 알루미늄 도가니에 넣어 800℃에서 10시간동안 하소하고 80 mesh를 통과시킨 시료는 5% PVA용액을 시료의 5wt% 첨가하여 균일하게 섞은 후 21mmØ 금속 몰드로 1 [ton/cm²] 압력을 가하여 성형하였다.

표 1. Y₂O₃ 첨가량에 따른 시편 분류

Table 1. Classification of the specimens as a function of Y₂O₃ additive.

Y ₂ O ₃ [wt%]	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
Sample No.	S1	S2	S3	S4	S5	S6

소결 도중 PbO의 증발을 막기위하여 시편조성과 동일한 분위기 분말을 이중 알루미늄 도가니에 넣어 밀폐하였으며 승하강 온도구배는 200℃/h로 하여 1300℃에서 3시간 유지하여 소성하였다. 소성된 시편은 제반 특성 측정용으로 IRE Standard 규정³⁾에 따라 가공한 뒤 초음파 세척하여 건조한 후 Dupont 7095 은 전극을 도포하여 600℃에서 20분간 열처리하여 전극을 형성시켰다.

밀도는 수은법에 의해 구하였고 결정상은 X선 회절기(Philips사의 PM9953/02)를 이용하였고, λ = 1.542Å의 CuKα를 사용하여 회절각 20° ~ 80° 사이에서 조사하였고 미세구조는 SEM사진을 촬영 후 입경의 크기를 Lineal Intercept Technique⁴⁾에 의해 계산하였다.

유전상수는 LCR미터로 온도를 -20℃ ~ 140℃, 주파수를 0.1, 1, 10, 100KHz로 변화시키며 측정하였으며 전계를 유기했을 때 압전 특성은 그림 1과 같은 전송측정회로⁵⁾를 꾸며 Network Analyzer (HP3577A)로 구하였고 DC전계에 따른 왜형은 Dynamic Strain Amp(Kyowa YA 506A)를 이용하여 그림 2와 같은 회로를 꾸며 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 3은 1300℃에서 3시간 동안 소성한 시편의 Y₂O₃ 첨가량에 따른 X선 회절도이다. Y₂O₃가 0.4wt% 이상 첨가된 경우 2θ가 49° 부근과 68°

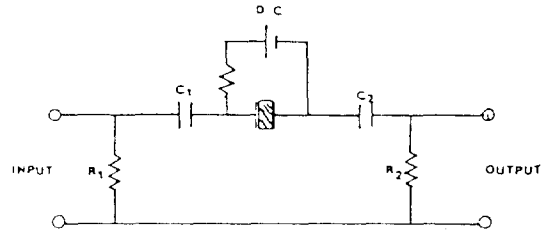
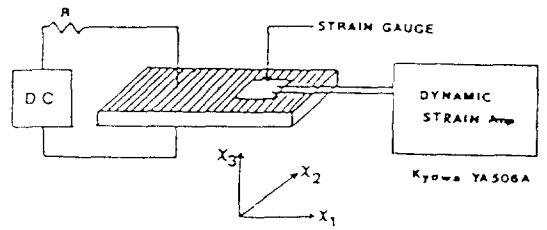


그림 1. 전왜 진동자를 위한 전송 측정회로
Fig. 1. Transmission measuring circuit for electrostrictive vibrators.



(E : x₃ direction, $\frac{\Delta l}{l}$; x₁ direction)

그림 2. DC전압에 따른 유기왜형 측정 시스템
Fig. 2. Strain measuring system as a function of DC voltage.

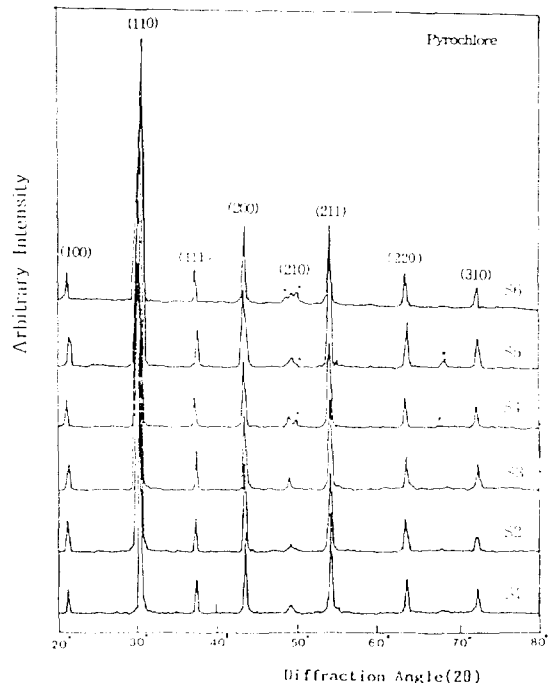


그림 3. Y₂O₃ 첨가량에 따른 X선 회절 모양
Fig. 3. XRD pattern as a function of Y₂O₃ additive.

부근에서 페로브스카이트상이 아닌 이상(pyrochlore)이 발견되었다. 이는 $PbZr_2O_7$ 과 Y_2TiO_4 로 Y_2O_3 가 과잉 첨가되어 생긴 것이다. 또한 X선 회절모양에서 (220) 및 (310)면을 택하여 axis angle 과 격자상수(lattice parameter)를 계산해본 결과 a 는 대략 4.13Å이었으며 α 는 90° 에 가까워서 준입방정계(pseudo cubic system)를 나타내었다. 따라서 Y_2O_3 첨가에 따른 결정구조의 변화는 없었다.

그림 4는 Y_2O_3 첨가량에 따른 밀도 변화를 나타내는데 0.1 wt% 첨가시 $7.21[g/cm^3]$ 로 약간 증가 후 첨가량의 증가에 따라 감소하였다. Y_2O_3 첨가량에 따른 미세구조의 SEM사진을 그림 5에 나타내었다. Y_2O_3 를 첨가하지 않은 경우 결정립의 평균크기가 $2\mu m$ 이었으나 Y_2O_3 0.1wt% 첨가시 $1.7\mu m$ 로 감소되어 성장이 억제되었고, 0.2wt% 이상 첨가함에 따라 결정립의 크기가 증가하면서 이상(pyrochlore)이 생기고 소결성이 저하되어 밀도가 감소하였다. 이는 Y_2O_3 의 고용한계가 0.1~0.2wt%임을 말해주고 있다.

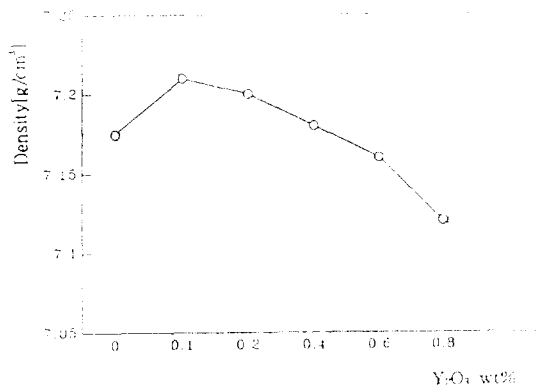
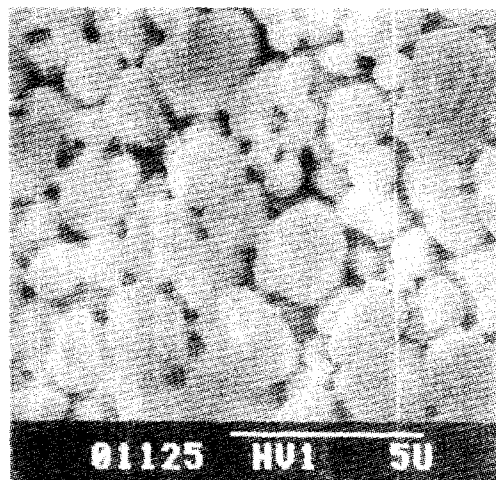


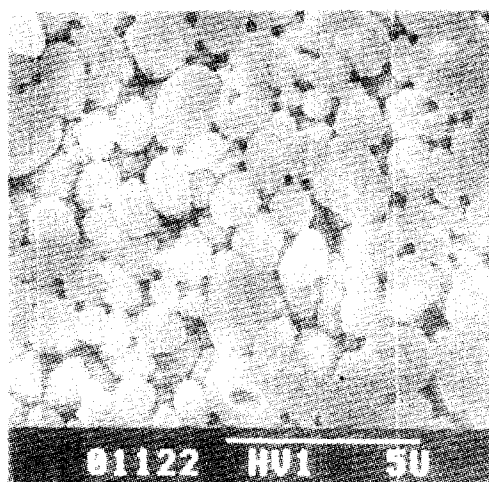
그림 4. Y_2O_3 첨가량에 따른 밀도 변화
 Fig. 4. Variation of density as a function of Y_2O_3 additive.

3.2 유전 및 전기적 특성

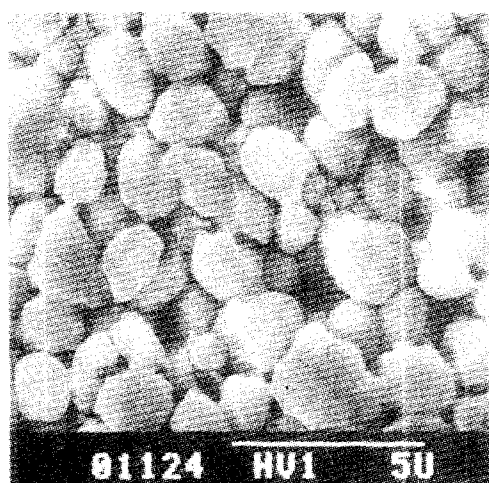
일반적으로 상유전체는 조성원소의 종류와 양에 따라 상전이 온도가 변하며, 상전이 온도에서 가장 큰 유전상수를 나타낸다. 그림 6은 온도에 따른 유전상수 변화를 그림 7은 상온에서의 유전상수 변화를 Y_2O_3 첨가량에 따라 나타낸 것이다. 그림 6에서 Y_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 상전이 온도에서의 유전상수도 증가하였으며 상온에서의 유전상수는 0.1wt%에서 5613으로 가장 큰 값을 나타내었으며, 그 이후 감소하였다. 이는 Y^{3+} (이온반



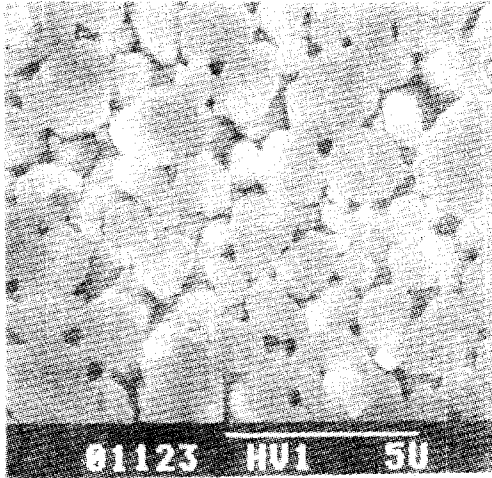
(a) S1 (0 wt% Y_2O_3)



(b) S2 (0.1 wt% Y_2O_3)



(c) S3 (0.2 wt% Y_2O_3)



(d) S4 (0.4 wt%Y₂O₃)

그림 5. Y₂O₃ 첨가량에 따른 미세구조
Fig. 5. Microscopic structures as a function of Y₂O₃ additive.

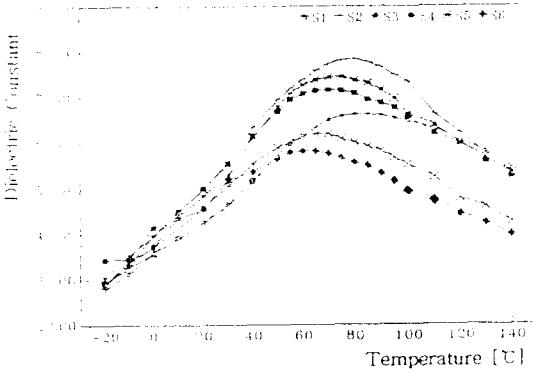


그림 6. Y₂O₃ 첨가량에 따른 유전상수의 온도 의존성
Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant on Y₂O₃ additive.

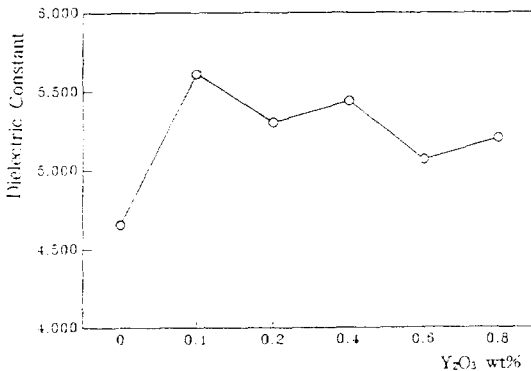


그림 7. Y₂O₃ 첨가량에 따른 상온에서의 유전상수의 변화

Fig. 7. Variation of dielectric constant at room temperature as a function of Y₂O₃ additive.

경(0.90Å)이 이온반경이 비슷한 Pb²⁺(이온반경:1.18Å)에 쉽게 부분 치환되면, 남은 +1가의 전하보상을 하기 위하여 휘발성이 강한 Pb²⁺가 PbO상태로 날아가게 되므로 결국 Y³⁺ 2개가 치환되어 잉여의 2가가 생성되었을 때 Pb²⁺ 1개가 휘발되어 전하보상이 이뤄지고 결과적으로 A자리에 공결자가 발생하게 된다⁶⁾.

따라서, Pb, Ba, Zr, Ti 등 주위의 (+)이온과 (-)로 대전된 A자리 공백간에 작용하는 Coulomb인력에 의해 길경구조상 왜형이 생기며 단위격자상의 쌍극자모멘트가 증가하게 되어 유전상수가 증가하게 된다. 그러나 Y₂O₃가 고용한계를 넘어서 유전상수와 압전상수가 감소한 것은 이차상의 생성과 밀도의 저하에 의한 것으로 보인다⁷⁾.

그림 8은 0.1wt% Y₂O₃ 첨가된 시편에서 주파수를 0.1, 1, 10, 100kHz로 변화시키며 유전상수를 측정 한 결과로서 유전상수의 주파수 의존성을 나타내고있다. 주파수가 증가하면 유전상수가 낮아지고 상전이 온도는 점차 고온으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 시편 내의 쌍극자가 열에너지를 공급받아 모두 사라지는 상전이 온도는 주파수가 증가하면 마찰저항이 크게 되어 높아지게 되며⁸⁾, 주파수 증가에 따라 유전상수가 감소하는 것은 전형적인 완화물질(relaxor material)의 특징으로 주파수 증가에 따라 계면 분극이나 공간전하 분극이 감소하기

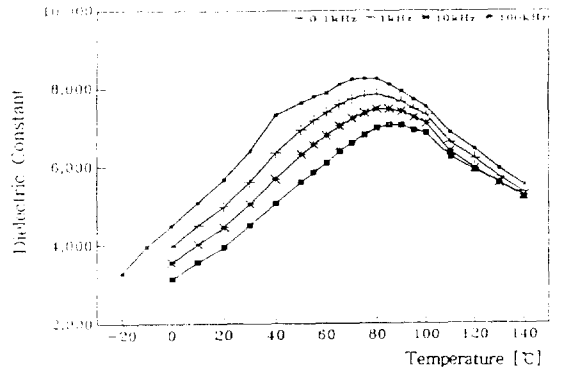


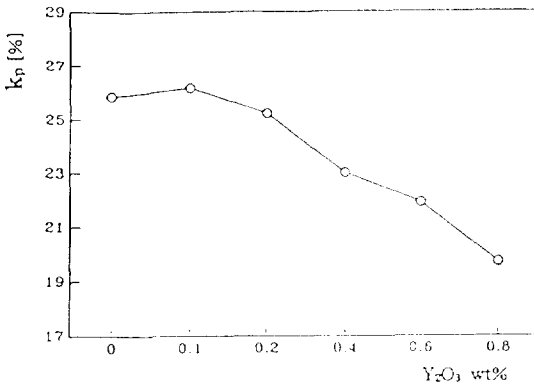
그림 8. 유전상수의 온도에 따른 주파수 의존성(S2 시편:0.1wt%Y₂O₃)

Fig. 8. Frequency dependence of dielectric constant as a function of temperature.

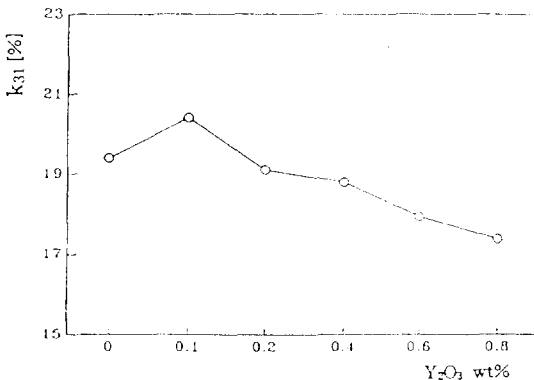
때문이다.

그림 1의 회로에서 일정한 바이어스 전계(DC 10KV/cm)를 인가했을 때 Y_2O_3 첨가량에 따른 전기기계 결합계수 k_p , k_{31} 과 압전정수 d_{31} 의 변화를 그림 9와 그림 10에 나타내었다. 그림 9에서 Y_2O_3 0.1wt% 첨가 시 k_p 가 26.9%, k_{31} 가 20.4%로 최고값을 나타냈는데 이는 Y_2O_3 가 균일하게 고용되어 밀도가 증가되었기 때문이며 그 이상을 첨가 시에는 밀도가 감소되고 이에 따라 전기기계 결합계수도 감소되었다. 그림 10에서는 전기기계 결합계수의 경향과 마찬가지로 Y_2O_3 0.1wt% 첨가 시 d_{31} 이 $139.6 \times 10^{-12}[C/N]$ 으로 최고값을 나타내고 그 이후 점차 감소하였다.

여기서 Y_2O_3 를 0.1wt% 첨가하였을 때 유기 압전상수 d_{31} 이 증가한 이유는 밀도 및 유기분자의 증가로 인해 전기기계 결합계수 및 유전상수가 증가하였기 때문이다.



(a) k_p



(b) k_{31}

그림 9. Y_2O_3 첨가량에 따른 k_p 와 k_{31} 의 변화
Fig. 9. Variation of k_p and k_{31} as a function of Y_2O_3 additive.

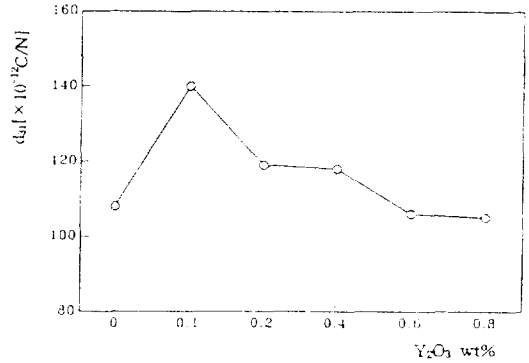


그림 10. Y_2O_3 첨가량에 따른 d_{31} 의 변화
Fig. 10. Variation of d_{31} as a function of Y_2O_3 additive.

3.3 전역특성

DC전계를 10kV/cm까지 증감하여 시편에 인가했을 때 Y_2O_3 첨가량에 따른 왜형특성을 그림 11에 나타내었다. Y_2O_3 첨가량이 0.1wt%일 때 유기 왜형은 $126 \times 10^{-6} \Delta l/l$ 로 약간 증가하였으며 그 이상 첨가시 유기왜형은 감소하였다. 또한 17.5%로 유기왜형이 가장 작을 때(hysteresis)를 나타낸 것도 Y_2O_3 를 0.1wt% 첨가한 시편이었다.

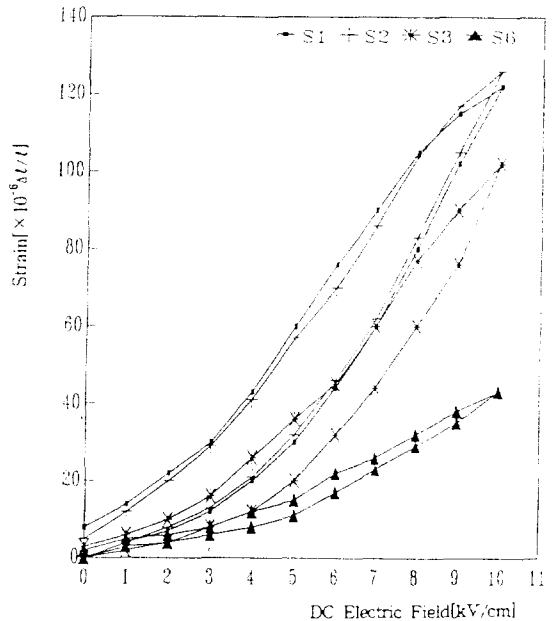


그림 11. Y_2O_3 첨가량에 따른 유기왜형의 변화
Fig. 11. Variation of induced strain as a function of Y_2O_3 additive.

Y³⁺를 6배위로 고려할 경우, 이온반경이 0.90 Å으로 이는 Ti⁴⁺의 0.61 Å, Zr⁴⁺의 0.72 Å에 비해 크므로 ABO₃ 페로브스카이트구조에서 B자리에 들어가기가 어렵게 된다. 또한 Pb²⁺이온반경이 1.18 Å, Ba²⁺의 이온반경이 1.36 Å으로 A자리의 Ba²⁺ 자리에는 너무 차이가 나서 들어가기 어렵고 Pb²⁺ 자리에도 다소 어려운 점이 있다. 그러나 이온화에너지 등을 고려할 때 B자리 보다는 A자리에 즉, Pb²⁺에 들어갈 확률이 높다³¹⁾. 따라서 Y₂O₃가 0.1wt%일 때 Y³⁺이온의 치환 또는 미량의 입계 편석으로 입자 성장이 억제되어 1.7 μ m의 입경 크기를 갖는 것으로 추정된다.

입경 크기의 분역모델¹⁰⁾에 의하면 입경이 1.7 μ m를 경계로 그 이상에서는 다분역으로 되어 있고 그 이하에서는 단분역으로 되어 있다고 가정하여, 입경의 크기가 커짐에 따라 domain switching이 용이하여 유기왜형이 증가하며 단분역구조에서는 입경의 크기가 작아지면 강유전성이 생기기 어렵게 되며 외부응력을 받게 되어 유전상수가 증가한다고 하였다.

따라서 Y₂O₃가 0.1wt%일 때 강유전성의 감소로 왜형의 히스테리시스가 감소하였으며, 유전상수의 증가로 다소 유기왜형의 증가를 보였다.

그림 11에서 S6(0.8wt% Y₂O₃)시편에서 유기왜형이 상당히 감소한 이유는 이상(pyrochlore)의 형성으로 유전상수가 감소하여 제반 유기 압전특성이 열등해지기 때문에 왜형도 감소한 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 (Pb_{0.73}Ba_{0.27})(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃계 세라믹스에 유기왜형의 이력을 줄이고 왜형을 증가시키기 위해 Y₂O₃를 첨가한 후 그 첨가량에 따른 구조적, 유전적, 전기적, 전왜특성을 측정하고 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 절정계는 준입방정계를 나타냈으며, Y₂O₃ 첨가량이 0.4wt% 이상에서는 pyrochlore 상이 나타났다.
- (2) 주파수 증가에 따라 유전상수가 낮아지고 상전이 온도는 증가하는 완화물질 특성을 보였다.

- (3) Y₂O₃ 0.1wt% 첨가 시 전기기계 결합계수 k_p가 26.9%, k₃₁이 20.4%로 최고값을 나타내었고 유기 압전상수 d₃₁이 139.6 × 10⁻¹² [C/N]으로 최고값을 나타냈다.
- (4) Y₂O₃ 0.1wt% 첨가 시 유기왜형이 126 × 10⁻⁶ /l/l로 가장 컸으며 이력은 17.5%로 가장 작았다.

참 고 문 헌

1. K.Uchino, "Application of Electro-ceramics to actuator," J.Chemi.Tech., Vol.23, No.4, p.105, 1985
2. K.M.Leung, S.T.Liu, and J.Kyonka, "Large Electrostrictive Effect in Ba: PZT and Its Application," Ferroelectrics, vol.27, pp.41-43, 1980
3. "IRE standards on piezoelectric crystals-the piezoelectric vibrator : difinitions and methods of measurement .," Proc.IRE.Vol.45, pp.353-358, 1957
4. J.C.Wurst, and J.A.Nelson, "Linear Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two Phase Polycrystalline Ceramics," J.Am. Ceram.Soc., Vol.55, No.2, p.109, 1972
5. Y.Tsuchiya, and K.Uchino, "Approximate formulas for a low Q electromechanical resonator and their applications to electrostrictive PMN based ceramics," Jpn.J.Appl. Phys., Vol.20, No.10, pp.1841-1847, 1981
6. B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, p.154, 1971
7. 최창규, "La₂O₃가 첨가소사의 압전상수에 미치는 영향," 박사학위 논문, 연세대학교 대학원, 1987
8. 岡崎 清:セラミック誘電體工学, 學 獻社, 1983.
9. 박창엽, 유주현 등, "Y₂O₃가 첨가된 PZN-BT-PT 세라믹스의 유전 및 전기적 특성에 관한 연구", 대한전기학회 논문지, Vol.41, No.3, pp.253-260, 1992
10. H.T.Martirena, J.C.Burfoot, "Grain Size Effects on Properties of some Ferroelectric Ceramics", Solid State Phys., Vol.7, pp. 3182-3192, 1974