

$x\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 계의 유전 및 압전특성(1)

Dielectric and Piezoelectric Properties of the $x\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ System(1)

이홍렬*, 윤석진*, 김현재*, 정형진*

(Hong-Yeol Lee, Seok-Jin Yoon, Hyun-Jai Kim, Hyung-Jin Jung)

요 약

본 연구에서 $x\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 계의 조성변화에 따른 유전 및 압전특성에 관해 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PAN의 첨가량이 증가함에 따라 c축은 수축되고 a축은 팽창하여 tetragonality는 감소하였고 grain의 크기와 Curie온도 또한 PAN의 첨가량에 따라 감소하였으나 밀도와 유전상수는 PAN의 양이 5mol%까지 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 경향을 보였다.

PAN의 첨가량이 증가함에 따라 시편의 비저항은 증가하였고 K_p 는 PAN의 양이 5mol% 첨가시 60%로 최대치를 보였으나 Q_m 은 89로 최소치를 나타내었다.

Abstract

Dielectric and piezoelectric properties of the $x\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ system have been investigated as a function of the amount of $\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PAN) at temperatures ranged from 1100°C to 1250°C for 45min.

As the amount of PAN increases, the ratio of c/a of the solid solution decreased. Thus the crystal structure is clearly transformed from tetragonal to pseudo cubic. The grain size, Curie temperature and specific resistivity were reduced with increasing the amount of PAN addition. However, the density, dielectric constant exhibited a maximum value at the compositional point of 5mol% PAN addition.

Also the electro-mechanical coupling factor (K_p) had a maximum value as 60%, but mechanical quality factor (Q_m) had a minimum value as 89 at the amount of 5mol% PAN addition.

*한국과학기술원 재료연구단

$x\text{Pb}(\text{Al}_{0.5})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 계의 유전 및 압전특성(1)

1. 서론

압전성(Piezoelectricity)이란 기계적 에너지와 전기적 에너지의 상호 변환성을 의미하며 압전성질을 갖는 물질은 transducer, high voltage generator, electroacoustic device, resonator 등 여러 분야에 응용되고 있다.

Perovskite 구조를 갖는 대표적인 압전재료는 BaTiO_3 계, $\text{Pb}(\text{ZiTi})\text{O}_3$ 계 및 PbTiO_3 계 등이 있다. 이중 PZT는 Zr/Ti가 52-53/48-47인 조성에서는 정방정(tetragonal)과 능면정(rhombohedral)이 공존하여 나타나는 MPB영역으로 전기-기계 결합계수(Kp)와 유전상수(ϵ_r)가 최대 값을 갖는 높은 압전효과를 나타낸다¹⁾. 그 이유를 Isupov는 두 상이 공존하는 MPB영역에서는 단일 상의 경우에 비해 분극과정중에 domain의 배향(orientation)이 더 크게 일어나기 때문이라고 설명하였다²⁾.

근래에 이르러 PZT계는 또다른 복합 Perovskite와 혼합된 3성분계에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며 이러한 3성분계는 PZT계와 비교하여 첨가제를 복합적으로 넓은 조성에서 고용시킬 수 있어 압전계정수의 값을 사용목적에 따라 쉽게 변화시킬 수 있는 잇점이 있다³⁾.

따라서 본 연구에서는 PZT계에 Al_2O_3 와 Nb_2O_5 를 복합 perovskite인 $\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 상태로 고용함으로써 조성변화에 따른 상(phase)과 격자(lattice)의 변화 그리고 유전성 및 압전특성에 관해 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편 제조

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 의 고용체 합성 실험에 사용된 출발물질의 순도 및 제조사는 table 2-1과 같다.

표 2-1 출발물질의 순도와 제조회사
table 2-1 Purity and manufacturer of starting materials

material	purity(%)	manufacturing company
PbO	99.9	Aldrich
ZrO ₂	99	Aldrich
TiO ₂	99	Merck
Al ₂ O ₃	G.R.	Hayashi
Nb ₂ O ₅	99.9	Aldrich

이상의 원료를 table 2-2와 같은 조성으로 10⁻⁴g까지 정확히 평량하여 알루미늄 ball mill에서 증류수를 분산매로 하여 12시간동안 혼합 분쇄하였다.

표 2-2 시편의 조성과 번호
Table 2-2 Composition of the specimen

Sample No.	Composition(mol%)
A - 1	100 Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ - 0 Pb(Al _{0.5} Nb _{0.5})O ₃
A - 2	97.5Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ - 2.5Pb(Al _{0.5} Nb _{0.5})O ₃
A - 3	95 Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ - 5 Pb(Al _{0.5} Nb _{0.5})O ₃
A - 4	90 Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ - 10 Pb(Al _{0.5} Nb _{0.5})O ₃
A - 5	85 Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ - 15 Pb(Al _{0.5} Nb _{0.5})O ₃
A - 6	70 Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ - 30 Pb(Al _{0.5} Nb _{0.5})O ₃

위의 조성표와 같이 혼합 분쇄된 분말은 100°C로 유지된 oven에서 충분히 건조시킨후 알루미늄 도가니에 넣어 850°C, 1시간동안 하소한 다음 XRD분석을 통하여 고용체의 형성을 확인하였다. 하소가 완료된 분말은 재분쇄 후 바인더로 5% PVA수용액을 5wt% 첨가하여 알루미늄 유발로 혼합한 다음 단동식 유압 press를 이용하여 1,000kg/cm²의 압력으로 직경 18mm의 mould를 이용, 두께 1.5mm가 되도록 성형한후 600°C에서 1시간동안 열처리로 binder를 태워 binder의 영향을 제거하였다.

시편의 PbO의 증발⁴⁾을 방지하기위해 동일 조성의 분말을 분위기 분말로 하여 MgO도 가니를 2중으로 하여 300°C/hr의 승온·하강구배로 100-1250°C의 온도로 45분간 유지하였다.

소결이 완료된 시편은 1mm의 두께가 되도록 lapping한후 건조하여 Ag paste(No. 7075, Dupont Co.)를 screen printing하여 590°C에서 10분간 열처리로 전극을 형성하였다. 이와같이 전극이 완료된 시편은 절연유속에서 100°C, 30kV/cm의 전계로 30분간 분극을 행하였다.

2.2 측정

하소된 분말, 소결 시편의 구조와 격자상수의 변화를 X-Ray 회절기(Rigaku290612A14, Japan)로 CuK α 를 사용하여 2 θ 가 20°-70°범위에서 관찰하였고, 시편의 밀도는 양면을 잘 연마하여 세척한후 ASTM에 준해 측정하였으며 미세구조는 시편의 파단면을 전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

조성에 따른 유전율의 측정은 Impedance Analyzer (4192A, Hewlett Packard)를 이용하여 1kHz로 상온에서 400°C까지 20°C간격으로 측정하여 Curie온도를 구하였으며 강유전체의 직접적인 근거가 되는 P-E hysteresis곡선은 modified Sawyer-Tower 회로⁵⁾를 사용하여 oscilloscope (2430, Tektronix)로 관찰하였다.

또한 시편의 비저항은 직류 2단자법⁶⁾을 이용 100°C부터 400°C까지 D.C 10V로 electrometer (Model 610C, Keithley)를 이용하여 측정하였다.

분극 처리한 시편을 24시간 경과후 Network Analyzer (3577A, HP)를 이용하여 주파수 특성을 측정하였다¹⁾.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 X-Ray 회절 분석

Fig. 3.1은 850°C에서 하소한 분말의 X-Ray 회절분석 결과로 $Pb(Al_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (이하 PAN이라함)를 5mol%까지 첨가한 경우 완전히 PZT구조 내에 고용되어 단일 상을 형성하고 있으나 10mol%이상 첨가시 미반응상에 의한 peak들을 관찰할 수 있었다. 이 peak들은 PZT와 PAN과의 중간생성물메기인한것으로 사료된다.

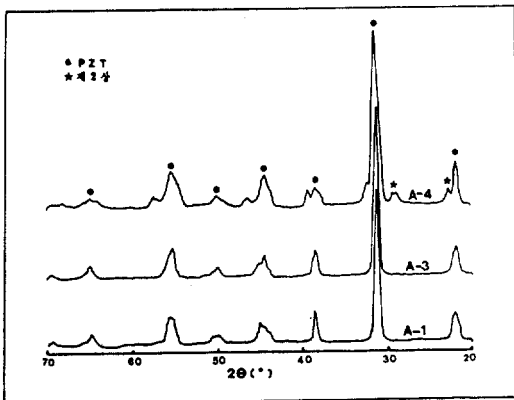


그림 3.1 850°C로 하소한 분말의 XRD 형태
Fig. 3.1 XRD patterns of the powders calcined at 850°C

Fig. 3.2는 1150°C에서 45분간 소결한 시편의 조성변화에 따른 X-Ray회절 분석결과로서 PAN의 첨가량이 증가함에 따라 결정구조가 tetragonal상에서 pseudo cubic상으로 전이하고 있음을 볼수 있다.

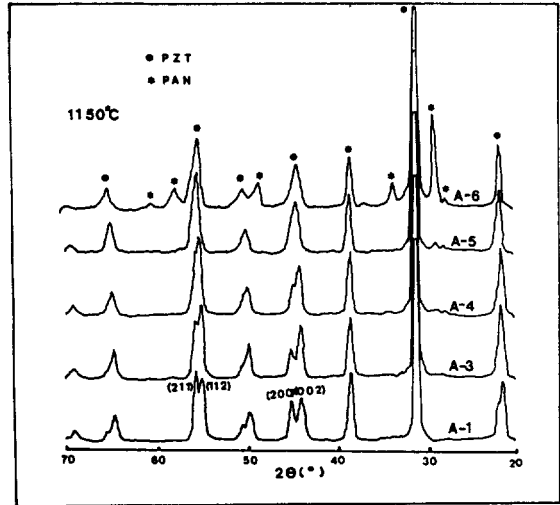


그림 3.2 1150°C로 소결한 시편의 XRD 형태

Fig. 3.2 XRD patterns of the specimens sintered at 1150°C

Ouchi 등의 결과^{7, 8)}에 의하면 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PZT계에서 PAN양이 증가함에 따라 tetragonal상에서 pseudo cubic상으로, 또한 Kudo등은⁹⁾ $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PZT계에서 PCN양이 증가함에 따라 7mol% 이상에서 이와같은 상의 변화가 나타난다고 보고한 바 있다. 그리고 Fig. 3.3은 Fig. 3.2에서 (002), (200)면 및 (112), (211)면으로부터 계산된 격자상수와 c/a의 변화를 나타낸 것으로 PAN양이 증가함에 따라 c축은 감소하고 a축은 증가하여 c/a는 감소함을 볼수 있다.

이러한 격자상수의 변화는 치환되는 이온의 반경차이에 의해 나타난 결과로 이온반경이 각각 0.80, 0.68Å인 Zr^{4+} 와 Ti^{4+} 이온 자리에 반경이 각각 0.50과 0.70Å인 Al^{3+} 와 Nb^{5+} 이온이 치환되어 들어감에 따라 격자간 수축하여 변형된 것이며 특히 분극방향인 c-축에 크게 영향을 미침을 알 수 있다¹⁰⁾.

$x\text{Pb}(\text{Al}_{0.5})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 계의 유전 및 압전특성 (1)

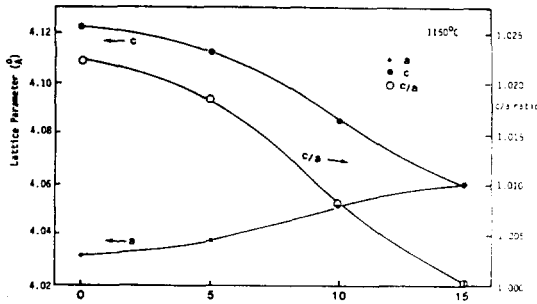


그림 3.3 PAN의 양에 따라 소결된 격자상 수와 c/a ratio

Fig. 3.3 Lattice parameter and c/a ratio of the sintered specimens vs. amounts of PAN

또한 PAN이 10mol%이상 첨가된 시편의 X-Ray 회절 모양에서 제2상이 존재하고 있음을 알수있다. 이와같은 사실은 30mol% PAN이 첨가된 시편의 결과에서 더욱 뚜렷이 관찰할 수 있다.

Fig. 3.4는 1150°C와 1200°C에서 소결한 시편의 조성변화에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것으로 PAN첨가량이 5mol%까지는 밀도가 증가하다가 그 이상에서는 감소함을 알 수 있다.

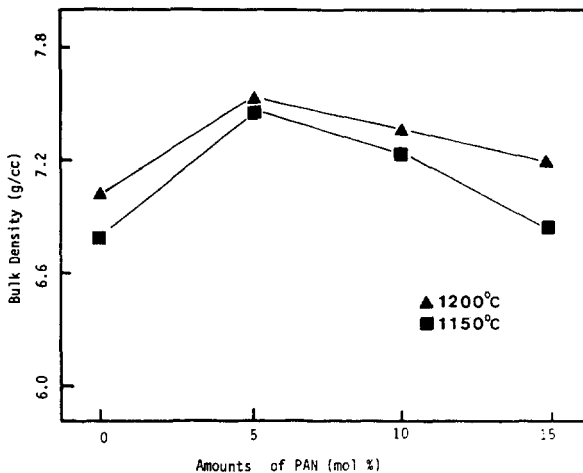


그림 3.4 PAN의 양에 따른 시편의 겉보기 밀도

Fig. 3.4 Bulk densities of the specimens vs. amounts of PAN

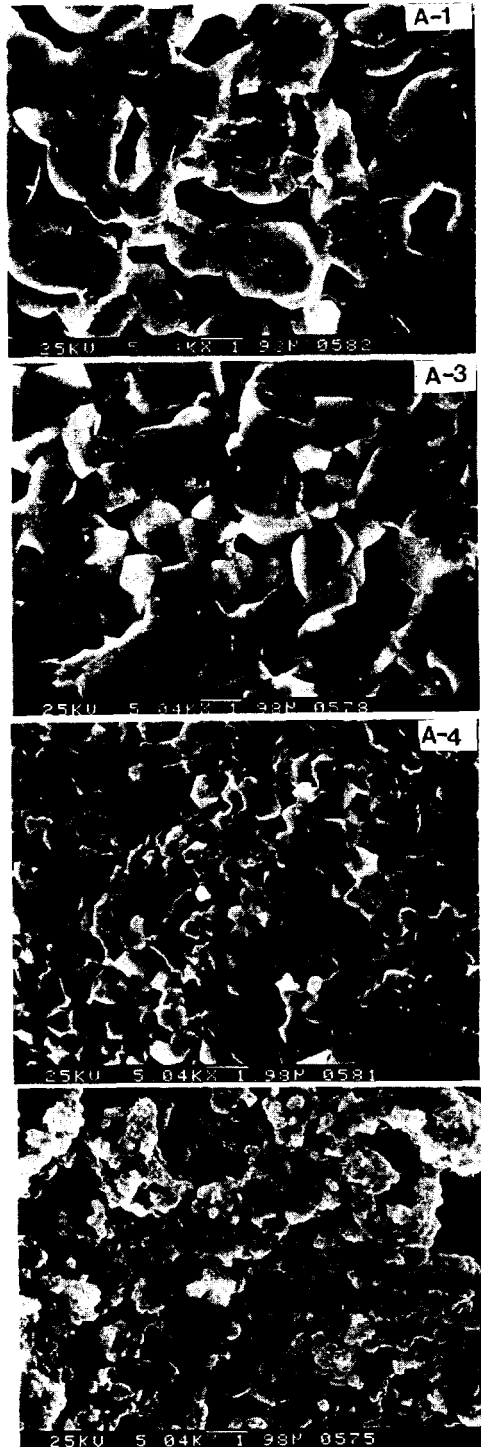


그림 3.5 1150°C로 소결된 시편의 SEM 사진

Fig. 3.5 SEM photographs of the specimens sintered at 1150°C

또한 Fig. 3.5에 나타난 PAN조성변화에 따른 미세구조의 관찰결과에서 볼 수 있듯이 PAN양이 증가함에 따라 grain의 크기는 감소하고 있으며 PAN이 첨가되지 않은 순수 PZT시편의 경우 많은 기공을 포함하고 있음을 관찰할수 있다.

따라서 PAN양이 5mol%첨가될때까지는 치밀화에 의하여 밀도가 증가되지만 그 이상에서는 기공의 증가와 grain크기의 감소로 밀도가 감소된다고 할 수 있다. 이러한 grain크기의 감소 현상은 Fig. 3.2에서 보는바와 같이 PAN의 석출에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 3-6은 PAN의 조성변화에 따른 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다.

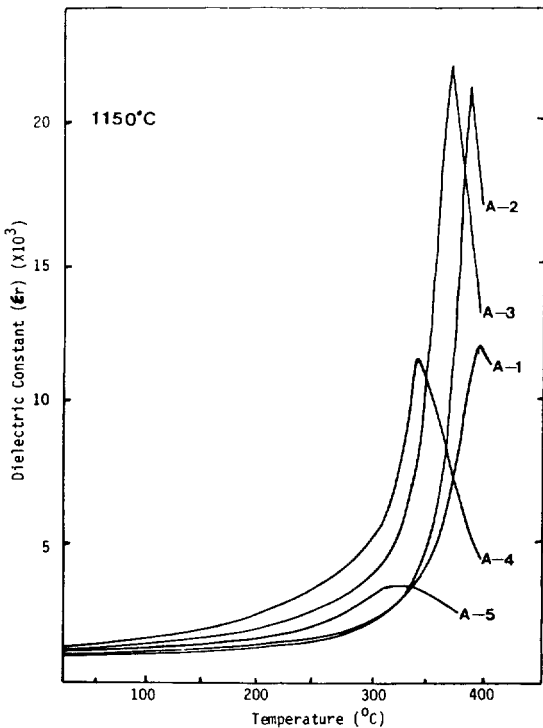


그림 3.6 1150°C로 소결된 시편의 유전상수의 온도의존성

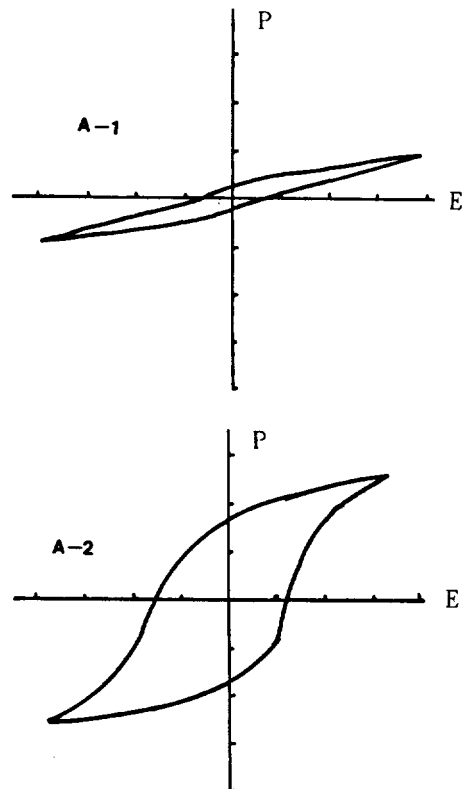
Fig1.3.6 Dielectric constants vs. temperature for specimens sintered at 1150°C

그림에서 보는바와 같이 PAN양이 증가함에 따라 5mol%까지는 최대 유전상수가 증가하다가 그 이상의 조성에서 급격히 감소하고

있으며 peak는 완만해지고 Curie온도는 첨가량이 증가함에 따라 저온 쪽으로 이동하고 있음을 볼수 있다.

한편 cubic상에서 tetragonal상으로 전이될 때 a축이 수축하고 c축이 팽창함에 따라 체적은 약간 증가하게 되며 이러한 격자상수의 변화는 grain interface의 표면장력 때문에 내부응력을 일으키게 한다. 이때 결정내부에서 팽창된 c축과 수축된 a축이 90°로 만나는 domain들이 생기면서 응력이 감소하게 된다¹¹⁾. 그리고 Buessem¹²⁾ 등은 grain이 크면 Curie온도에서 상변태를 일으킬때 생성되는 입자 내부의 응력을 90° twin의 생성으로 감소시킬수 있으나 grain이 작으면 90° twin이 일어나기 어려워서 입자 내부의 응력을 감소시키지 못하여 내부응력이 증가하고 이로 인하여 높은 유전상수를 갖는다고 하였다.

Fig.3.7, 3.8은 PAN이 첨가된 조성변화에 따른 P-E hysteresis 곡선을 나타낸 것이며 table 3-1은 이들로 부터 구해낸 잔류분극 (remanent polarization)과 자발분극 (spontaneous polarization)을 나타낸 것이다.



$x\text{Pb}(\text{Al}_{0.5})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 계의 유전 및 압전특성(1)

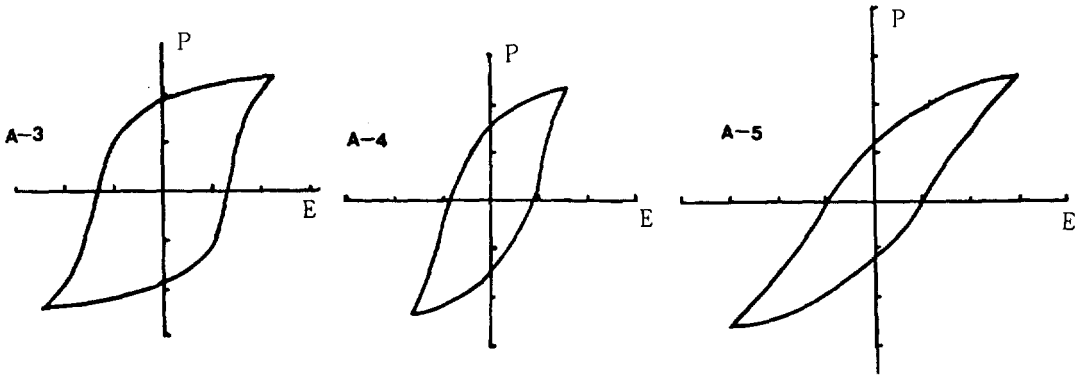


그림 3.7 1200°C에서 소결된 시편의 P-E 히스테리시스 곡선
 Fig. 3.7 P-E hysteresis curves of the specimens sintered at 1200°C
 (A-1: ac 346V, A-2-5: ac 940V, X: 0.1V/div, Y: 1V/div).

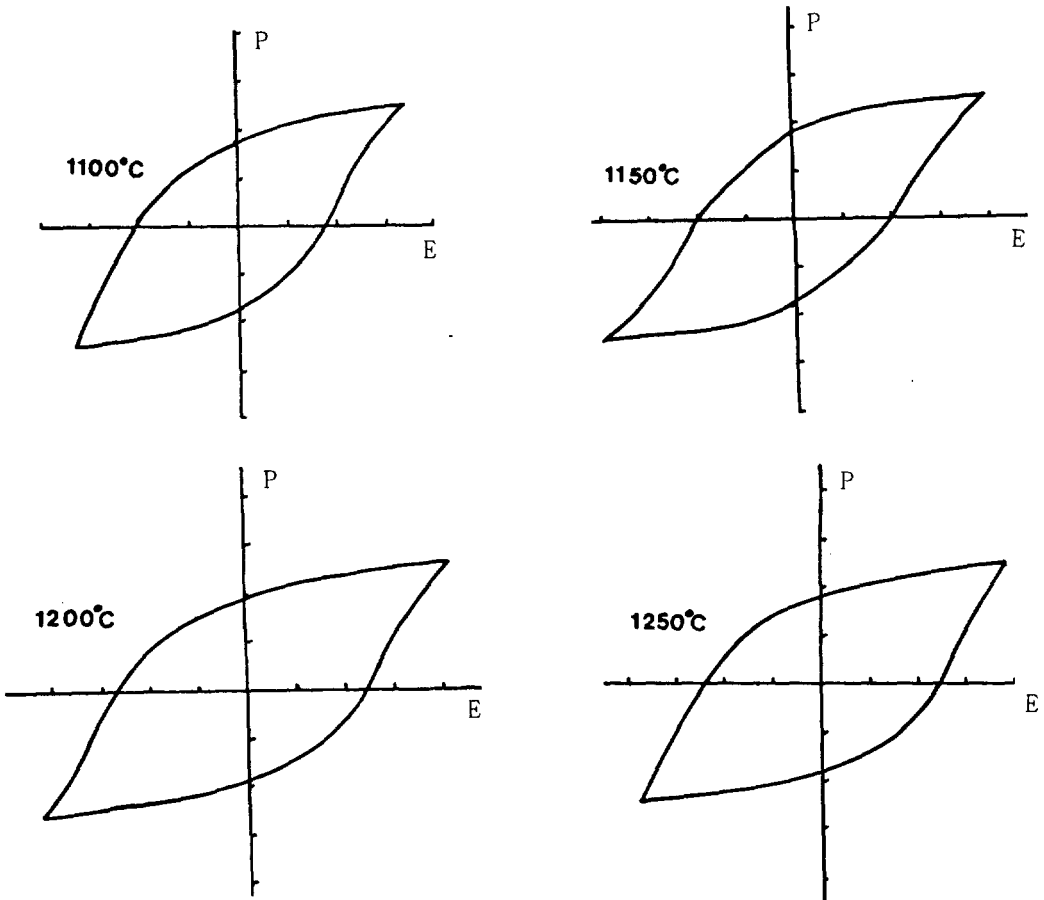


그림 3.8 소결온도에 따른 0.95PZT-0.05PAN의 P-E 히스테리시스 곡선
 Fig. 3.8 P-E hysteresis curves of 0.95 PZT-0.05PAN specimens
 (AC 376V, X:50V/div, Y:0.5V/div)

표 3-1 시편의 잔류분극과 자발분극
Table 3-1 Remanent and spontaneous polarization of specimens

specimen no.	P_r [uC/cm ²]	P_s [uC/cm ²]
A - 1 - 1200	30.27	35.61
A - 2 - 1200	80.96	95.25
A - 3 - 1200	90.49	104.77
A - 4 - 1200	76.20	97.63
A - 5 - 1200	57.15	90.49
A - 3 - 1100	81.91	91.55
A - 3 - 1150	86.20	95.78
A - 3 - 1250	87.63	95.77

잔류분극은 PAN이 5mol%까지는 증가하다가 이 이상에서는 감소하며, PAN이 5mol%첨가된 시편의 경우 1200°C까지는 증가하다가 1250°C에서 감소한다. 이러한 결과는 유전상수의 변화와 잘 일치하고 있다. 그리고 PAN양이 증가함에 따라 peak는 점점 broad해지고 있는데 이는 Smolenski¹³⁾, Hegenbarth¹⁴⁾ 등이 제시한 diffuse phase transition현상으로 설명할수있다. diffuse phase transition은 composition fluctuation이나 polarization fluctuation때문에 일어난다고 믿어지며 이들 fluctuation에 수반되어 일어나는 내부응력 때문에 상변태온도도 각 미세 영역마다 다르게 되어 상변태온도가 명확히 구분되지 않는다. 이러한 diffuse phase transition은 c/a가 1에 가까울수록 뚜렷이 나타나는데 본 실험의 결과와 잘 일치하고 있다^{15,16)}.

Fig. 3.9는 PAN첨가에 따른 비저항의 온도 의존성을 나타낸 것으로 PAN첨가량이 증가함에 따라 비저항은 증가하고 있다.

Dih등¹⁷⁾은 순수한 PZT는 Pb vacancy에 의하여 hole에 의한 P-형 전기 전도도를 일으키며 B-site에 Nb⁵⁺이온이 첨가될경우 전자를 생성하여 hole과 전하보상을 이루어 저항이 증가되고 Sc³⁺이온을 첨가하면 hole을 생성하여 저항이 감소한다고 보고하였다. 또 Wittmer등¹⁸⁾은 V₂O₅가 첨가된 경우 grain크기의 감소로 저항이 증가한다고 보고하였다. 그림에서 PAN양이 증가함에 따라 비저항이 약간 증가하고 있는데 grain크기의 감소와 잘 일치하고 있다.

Fig. 3.10은 조성변화에 따른 전기-기계 결합계수(K_p)와 기계적 품질계수(Q_m)을 나타낸 그림이다.

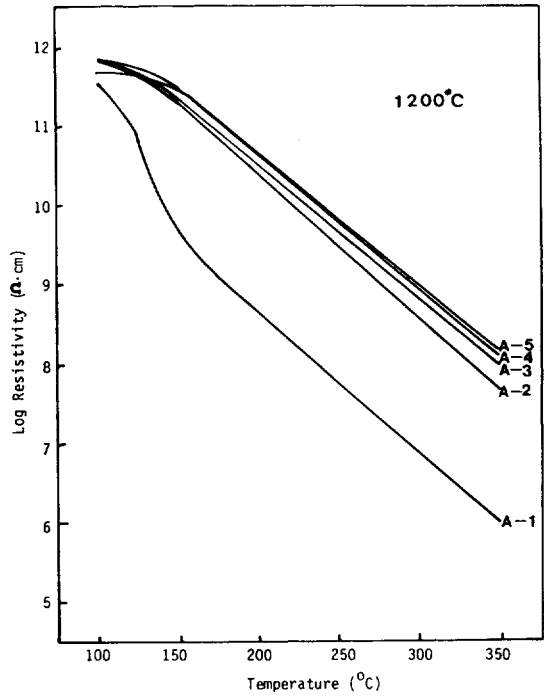


그림 3.9 1200°C로 소결된 시편의 비저항의 온도 의존성

Fig. 3.9 Resistivity of the specimens sintered at 1200°C vs. temperature

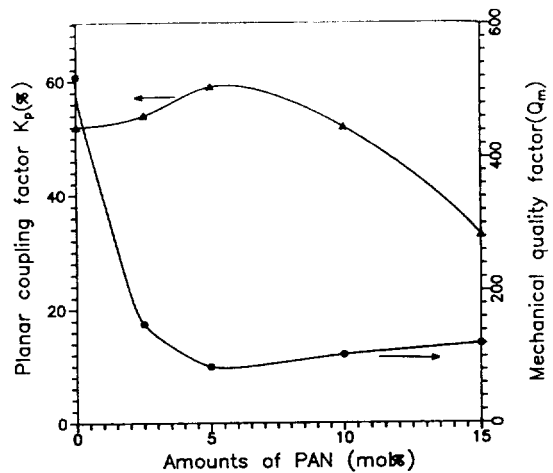


그림 3.10 1200°C로 소결된 PAN의 양에 따른 압전특성

Fig. 3.10 Piezoelectric properties dependent upon the amount of PAN sintered at 1200°C

Berlincourt 등¹⁹⁾은 BaTiO_3 와 PZT같은 tetragonal crystal은 고전계하에서 180° 와 90° domain의 재배향(reorientation)이 일어난다고 하였다. tetragonal PZT에서는 분극을 행하기 전에 이미 쌍극자들의 1/3은 임의의 축과 같은 방향, 혹은 반대방향으로 평행하게 놓여있으며 분극시킨 후에는 나머지 2/3의 쌍극자들이 90° twin에 의해 분극축 방향으로 배열될수 있다고 하였다.

그림에서 보는바와 같이 PAN이 5mol%첨가될때까지는 K_p 값이 증가하며 그이상 첨가한 경우 감소하고 있는데 이는 Fig. 3-4의 밀도변화와 유사한 경향을 나타내고 있으며 Fig. 3-2와 3-7에서 보는바와 같이 PAN의 석출로 polarization이 감소하기 때문이라 설명할수 있다. 또한 기계적 품질계수(Q_m)는 K_p 와는 반대의 경향으로 PAN이 5mol%첨가된 경우 최소값을 나타내며 그 이상에서는 PAN의 석출로 인하여 domain wall의 운동이 억제됨에 따라 internal friction이 감소되어 Q_m 은 소량 증가하고 있음을 알수 있다²⁰⁾.

4. 결 론

$x\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 계의 조성에 따른 실험 결과는 아래와 같다.

1. PAN의 첨가량이 증가함에 따라 c축은 수축되며 a축은 팽창하여 tetragonality는 감소하였고,

2. PAN의 첨가량이 증가함에 따라 grain의 크기와 Curie온도는 감소하였으나 밀도와 유전상수는 5mol%까지 증가하다 그 이상은 다시 감소하였으며,

3. PAN의 첨가량이 증가함에 따라 시편의 비저항은 증가하였고 K_p 는 PAN이 5mol%첨가시에 최대치를 보이며 Q_m 은 최소치를 나타냈다.

참 고 문 헌

1. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoele-

- ctric Ceramics, Academic Press Inc., New York(1981)
2. V. A. Isupov, Soviet Phs. Sol. state, 10(4), 989(1968)
 3. エレフト ニワ, セラミクス, (壓電セラミクス 特輯號), 11月號(1971)
 4. D. A. Northrop, J. Am. Ceram. Soc., 51(7), 357(1968)
 5. J. K. Sinha, J. Sci. Instrum., 42, 696(1965)
 6. N. M. Tallan, Electrical conductivity in c-eramics and glass, part A, 93, Marul Dekker, INC, New York(1983)
 7. H. Ouchi, K. Nayakawa, J. Am. Ceram. Soc., 48(12), 630, (1965)
 8. H. Ouchi, J. Am. Ceram. Soc., 51(3), 169(1968)
 9. Tudo, T. Yazaki, F. Naito and S. Sugaya, ibid, 53(6), 326(1970)
 10. B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, J. Res. Natl. Bur. Std., 55(6), 239(1955)
 11. W. R. Cook, J. Am. Ceram. Soc., 39(1), 17(1956)
 12. W. R. Buessem, L. E. Cross and A. K. Goswami, ibid, 49(1), 33(1966)
 13. G. A. Smolensky, J. Phys. Soc. Jpn., 28, (suppl), 26, (1970)
 14. E. Hegenbarth, Ferroelectrics, 20, 79(197-8)
 15. M. Loposzko, M. Pawelczyk, M. Urbanska and Surowiak, Thin Solid Films, 69, 339(1980)
 16. K. H. Yoon, J. H. Kim et al, J. Mater. Sci. (to be published)
 17. J. J. Dih and R. M. Fulrath, J. Am. Ceram. Soc., 61(9-10), 448(1978)
 18. D. E. Wittmer and R. C. Buchanam, ibid, 64(8), 485(1981)
 19. D. Berlincourt and H. H. A. Krueger, J. Appl. Phys., 30(11), 1804(1959)
 20. R. Gerson, ibid, 31(1), 188(1968)

(1991년 12월 28일)