Nb_2O_5를 첨가한 압전 세라믹 PZT의 전기적 특성

박 정학° 최 헌일 사공 건

동아대학교 전기공학과

Electrical Properties of Piezoceramic PZT with Nb_2O_5 Dopant

J.H. Park° H.I. Choi G. Sa-gong

Dept. of Electrical Engr., Dong-A univ.

Abstract

Effects of Nb_2O_5 addition ranged from 0.0 to 0.75(wt%) on the microstructure and electrical porperties of PZT ceramics have been investigated.

The Pb vacancy concentration increases with increasing NbO content. However, the experimental results show the resistivity increases with increasing Nb^{5+} content. This behavior can be explained as a compensation effect and Nb^{5+} can serve as a donar and contribute electrons to the conduction process. According to the law of mass action, this result may reduce the total charge carrier; thus the resistivity increase with NbO content in PZT.

Ⅰ. 서 론

최초의 압전 세라믹은 $BaTiO_3$로 1940년대 부터 사용되기 시작하였는데, 그 후 $PbTiO_3$와 $PbZrO_3$의 고용체인 PZT 壓電 세라믹이 1950년대 Jaffe[1]등에 의해 발견된 이후로 각종 Transducer 재료로 널리 사용되고 있으며 조성에 따라 초음파 진동자, 결함 탐상용 초음파 탐촉자, 점화 장치, 가속도 및 진동 측정 장치, 압력 센서, 각종 센서류 등 변환 목적에 따라 널리 응용되고 있다.

PZT계의 전기적, 물리적 특성은 조성의 변화나 소량 첨가물에 의하여 물성이 크게 변화하여 donor나 acceptor첨가 영향 및 이들의 복합적인 첨가효과에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 첨가물들은 原子價 상태나 PZT 고용체 내의 치환위치 및 특성에 대한 효과에 따라 hardner, softner 및 stabilizer등으로 구분되는데, Ti^{2+} 또는 Zr^{2+}의 B site에 Ni^{2+}, Fe^{3+} 혹은 Al^{3+} 같이 원자가가 4이하인 acceptor dopant로 치환하면 양전하의 감소를 산소의 vacancy가 보상하면서 그 양이 증가하고 domain wall 운동을 저해하게 되어 hard PZT가 된다. 반대로 B site에 Nb^{5+}, Bi^{5+} 등 doner 형태의 첨가제로 치환하면 Pb의 vacancy는 증가하고 산소의 vacancy는 감소하게 되어, 이때 domain wall의 mobility는 증가하게 되어 soft PZT가 된다[2-3].

그리고 Ikeda[4] 등은 Nb^{5+}가 PZT에 대해서 저항율은 Nb_2O_5에 첨가에 의해 크게 증가한다고 보고하였고, Gerson과 Jaffe[5]는 PZT에서 p-type 전기전도도는 Pb 자리에 생기는 vacancy에 기인한다고 제안하였다. 그러나 이러한 결과에 대한 mechanism에 대해서 완전히 설명되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 PZT에 Nb_2O_5의 첨가량을 변화하였을 때의 미세구조 및 전기적 특성에 대하여 연구하였다.

Ⅱ. 실험방법

공침법에 의해 제조된 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$[6]를 기본 조성으로 하여 Nb_2O_5의 첨가량을 0.0(wt%)에서 0.75(wt%)변화하였으며, 혼합효과를 높이기 위하여 습식법으로 Ball-mill내에서 회전속도 80(rpm)으로 12시간 동안 혼합한 후 100(°C)에서 충분히 건조하였다. 건조된 분말에 Binder를 혼합한 후 원형 pellet로 성형하였으며, 600(°C)에서 Binder를 제거한 후 300(°C/hr)의 비율로 온도를 상승시켜 1250(°C)에서 1시간동안 소결하였다. 소결이 끝난 시편을 부식시킨 후 첨가량에 따른 SEM을 관찰하였으며, 銀전극을 도포한 후 Electrometer(Keithley 617)를 이용하여 저항률을 측정하였고, LCR Meter(Phillips, PM6303)로 전기적 특성을 측정하였다.

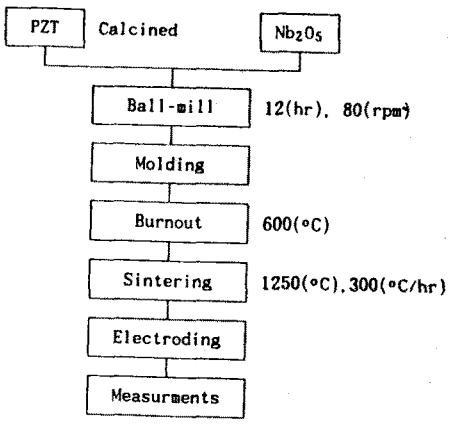


Fig.1. Flow Chart

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

Fig.2은 Nb_2O_5 첨가량에 따른 소결 밀도의 변화를 나타낸 것으로 소결체의 밀도는 0-0.5(wt%)까지는 7.5에서 7.7까지 증가하였고 0.5(wt%)이상에서는 약 7.6정도로 감소하여 밀도에는 큰 변화를 나타내지 않고 있다. 이는 Nb_2O_5첨가로 생긴 A site 및 B site의 Vacancy가 구조 둔감성으로 밀도에는 큰 변화를 주지 못한 것으로 생각된다.

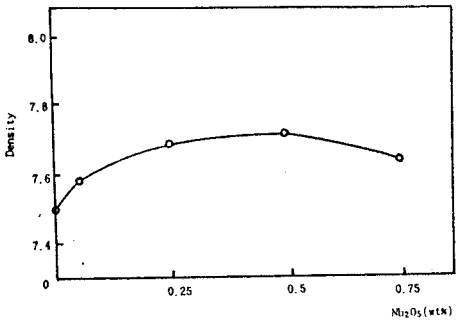
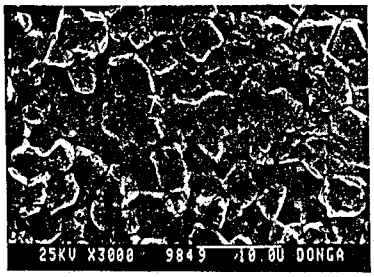
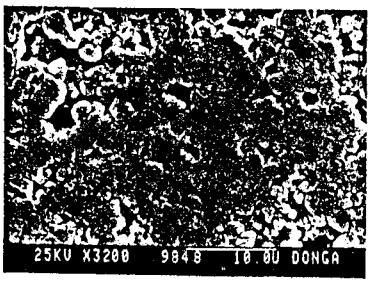


Fig.2 Variation of density with Nb_2O_5 addition

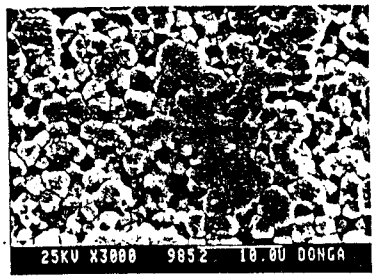
소결된 시편에 대하여 10%의 Hydrofluosilicic Acid(H_2SiF_6)으로 화학적 Etching을 행한 후 관찰한 미세구조 변화를 Fig.3에 나타내고 있는 데, 첨가량 증가에 따라 결정립의 크기는 Nb_2O_5가 0 - 0.25(wt%)까지는 급속하게 감소하고 0.25(wt%)이상에서 0.5(wt%)까지는 서서히 감소하였으며, 0.5(wt%)이상에서는 약간의 증가 현상을 나타내고 있는 데 이는 Nb_2O_5가 grain 성장의 Inhibiter로 작용했기 때문으로 생각된다.



(a) 0.00 wt%



(b) 0.5 wt%



(c) 0.75 wt%

Fig.3 SEM

Fig.4는 온도에 따른 저항률을 나타낸 것으로 첨가량이 증가할수록 저항률은 증가하였는 데, 이는 Nb_2O_5 첨가로 Pb Vacancy가 증가하나, 보상효과[5]및 Nb^{5+}가 Donar로 작용하여 Total charge의 감소로 저항율이 증가한 것으로 사료된다.

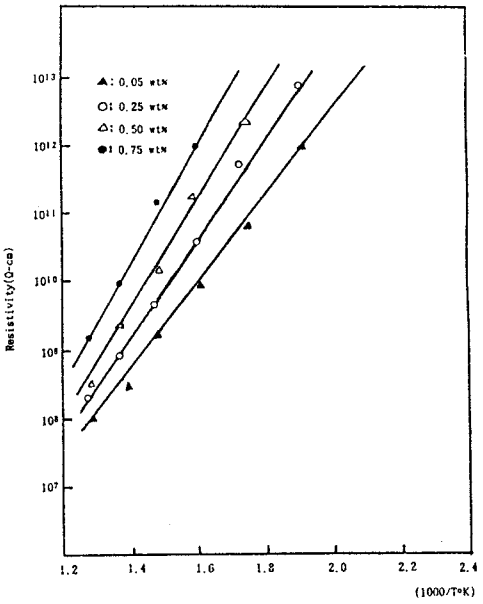


Fig.4 Temperature variation of resistivity with Nb_2O_5 addition

Fig.5, 6은 Nb_2O_5첨가량에 따른 比誘電率(K_{33}) 및 유전손율(tanδ)을 LCR Meter(Philips,PM6303)를 사용하여 1(KHz)에서 측정한 결과이다. Fig.5에서 Nb_2O_5가 0.5(wt%)까지는 첨가량의 증가에 따라 유전상수가

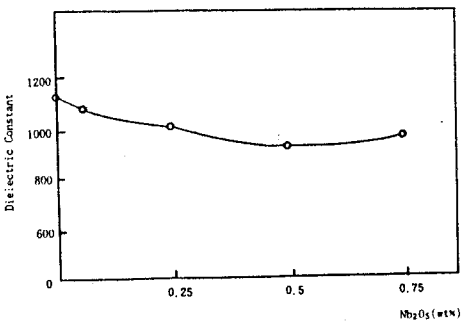


Fig.5 Variation of dielectric constant with Nb_2O_5 addition

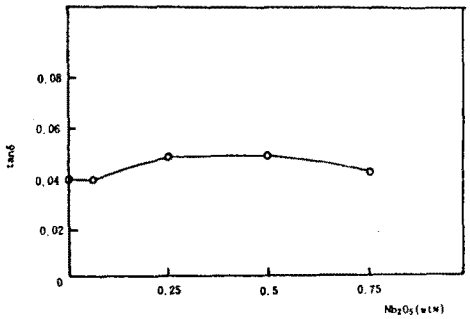


Fig.6 Variation of tanδ with Nb_2O_5 addition

감소하였다. 이는 Nb_2O_5가 grain 성장의 Inhibiter로 작용하여 grain size가 감소하나 Nb_2O_5가 domain의 안정화 역할을 하기 때문으로 생각된다.

Ⅳ. 결 론

Nb_2O_5의 첨가량을 변화시켰을 때의 미세구조 및 전기적 특성에 대해 연구한 결과는 다음과 같다.

1. Nb_2O_5의 첨가량이 0.5(wt%)까지 밀도는 증가하였고 이 이상에서는 약간 감소하였으나 첨가량에 따른 밀도의 변화는 거의 없었다.
2. 저항률은 Nb_2O_5 첨가로 Pb Vacancy가 증가하나, 보상효과 및 Nb^{5+}가 Donar로 작용하여 Total charge의 감소로 저항율이 증가하였다.
3. 유전상수는 결정립의 크기의 감소에도 불구하고 Nb_2O_5가 domain의 안정화 역할을 함으로서 감소하였다.

참 고 문 헌

1. B.Jaffe, W.R.Cook, Jr. and H.Jaffe,"Piezoelectric Ceramic", Academic Press, London,1971.
2. J.M. Herbert, " Ferroelectric Transducers and Sensors", Gorden and Breach Sci. Pub.,1982
3. V.V. Klimov,O.S. Didkovskaya & V.V. Prisedsky, Ferroel., 41, 97,1982
4. Iketa et al., Precipipation of Zirconia Phase in Niobium-Modified Ceramis of PZT,Jpn.J.Appl. Phys.,3(10),581,1964
5. R.Gerson & H. Jaffe,Electrical Conductivity in PZT Ceramics,J.Phys.Chem.Solids,24(8),979,1962
6. S.H.Lee, J.H.Park & G. Sa-gong : Synthesis and Sintering Charastics of Piezoelectric Ceramics PZT by Coprecipitation Method,KIEE Proc.,p.213 (July 1990)