

압전 세라믹(PZT)의 B-Site 치환에 따른 전기 및 압전 특성

Electrical and Piezoelectric Properties on the Piezoceramics PZT Substituted for B-Sites

이 수 호* 박 준 범 사 공 건 (동 아 대)
S. H. Lee* J. B. Park G. Sa-gong (Dong-A Univ.)

<Abstract>

Electrical resistivity and piezoelectric properties were investigated in Lead Zirconate-Titanate(PZT) with Nb_2O_5 dopant, fabricated from conventional mixed-oxide powders and molten salt synthesis. The resistivity and electromechanical coupling factor(K_p) were increased with increasing Nb contents. The reason for increasing of the electrical resistivity below the Curie Temperature(T_c), It is believed that the p-type electrical conduction in PZT is due to lead vacancies. The electromechanical coupling factor(K_p) and piezoelectric constant d_{33} were improved. This behavior can be explained as a compensation effect and Nb^{5+} can serve as a donor and contribute electrons to the conduction process. As a result, the optimized Nb_2O_5 dopants on the PZT specimens were 0.75 wt%.

1. 서론

압전성은 $BaTiO_3$ 가 발견된 이후 $Pb(Zr, Ti)_3O_3$ 계 세라믹스가 보다 우수한 압전특성을 나타냄에 따라 광범위한 분야에 응용되어지고 있다. 일반적으로 PZT계 세라믹스는 소량의 첨가제에 의해 특성이 크게 달라지는데 Donor의 첨가는 전기 저항율이 증가될 뿐 아니라 Pb-site vacancy가 발생하여 분역벽 이동이 용이하게 되므로 분극이 쉽고 전기기계 결합계수가 증가하는 것으로 알려져 있다. 한편 보다 알맞은 특성을 지니는 재료를 만들기 위해 PZT의 물성을 조절하는 다방면의 연구가 진행되고 있는 데, 이들 방법으로는 이온가가 다른 양이온의 첨가 1-2), 미세 구조의 변화 3), 제조 공정을 달리하는 방법 4), 복합재료를 이용하는 방법 5) 등이 있다. 그런데 PZT계 전자 세라믹스의 미립 분말을 제조하기 위하여 액상법을 이용할 경우 분말의 미세화, 고순도화, 저온에서의 소결 및 소결체의 미세 구조 제어가 쉬운 장점이 있으나 제조 공정이 복잡하다는 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 비교적 낮은 온도에서 액상을 형성하는 NaCl-KCl 용융염 합성법

(MOLTEN SALT SYNTHESIS)에 의해 PZT를 합성하고 Perovskite형 구조의 B-site에 치환이 가능한 Nb₂O₅를 첨가함으로써 이에 따른 전기 및 압전 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 출발 원료는 PbO, ZrO₂, TiO₂, Nb₂O₅ 을 사용하여 PZT의 MPB(morphotropic phase boundary)조성인 Pb_{1-x/2}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Nb_xO₃의 화학 조성에 Nb⁵⁺의 첨가량 x를 0.0-1.0 wt%까지 변화시켰다. 또한 용융염 합성법은 고상반응법에 의해 제조된 PZT분말에 KCl-NaCl(1:1 mol비)을 0.1 wt% 첨가하여 12시간 Milling한 후 Cl⁻이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하였다. 적정량의 Nb⁵⁺가 첨가된 합성 분말을 충분히 건조한 후 750-850(°C)에서 1시간 하소하여 XRD로 화합물 생성을 확인하였다. 이들 하소 분말에 일정량의 PVA를 혼합하고 건조한 후 19,800(psi) 압력하에서 disk형태로 성형하고 1200-1300(°C)에서 1시간 동안 공기중에서 소결하였다. 소결이 끝난 시편은 100(°C)의 실리콘 오일중에서 직류 전계 35(KV/cm)을 20분간 인가하여 분극 처리를 하고 24시간 Aging한 후 각종 정수를 측정하였다. 비유전율 및 전기 기계 결합계수(Kp)의 측정은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A) 및 Network Analyzer(Hp 4194A)를 사용하였으며, Berlincourt Piezo-d₃₃ Meter로 압전 정수 d₃₃를 측정하였다. 또 SEM으로 입자 구조를 관찰하였으며, XRD Peak로부터 Perovskite 생성율을 다음 식(1)을 사용하여 구하였다.

$$\alpha \% = \frac{I_{PZT(112)}}{I_{PZT(112)} + I_{ZrO_2(111)}} \times 100 \quad (1)$$

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 고상반응법(MOP) 및 용융염 합성법(MSS)에

의해 제조한 PZT에 Nb⁵⁺가 0.75 wt% 첨가된 분말의 동일한 하소 온도(850°C)에서 얻어진 XRD결과로서 용융염 합성법에 의해 얻어진 분말이 고상반응법에서 얻어진 분말보다 Intensity가 크게 나타나고 있으며, XRD 피크에서 구한 Perovskite생성율(α %)도 용융염 합성법의 경우 72(%)로 고상 반응법의 51(%)보다 크게 나타났다. 또한 그림 2에서 보는 바와 같이 동일한 하소 온도(850°C)에서 용융염 합성법의 경우 분말 입자의 크기가 약 1.1(μm)로 고상 반응법의 경우보다 크게 성장하였으므로 고상반응법보다는 낮은 온도에서 화합물이 생성되었음을 의미하며, 이는 고상반응법보다 용융염 합성법으로 제조할 경우 보다 낮은 온도에서 소결이 이루어질 수 있음을 시사해 주고 있다.

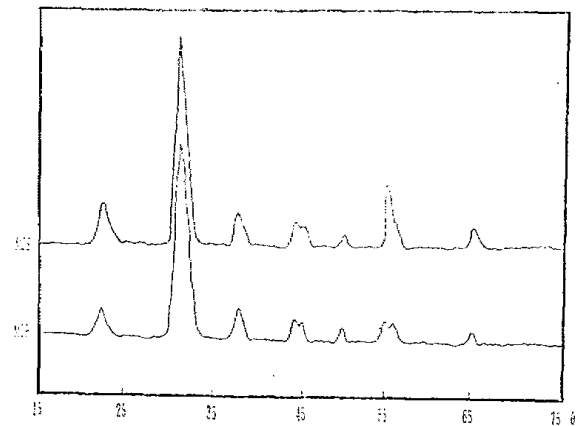
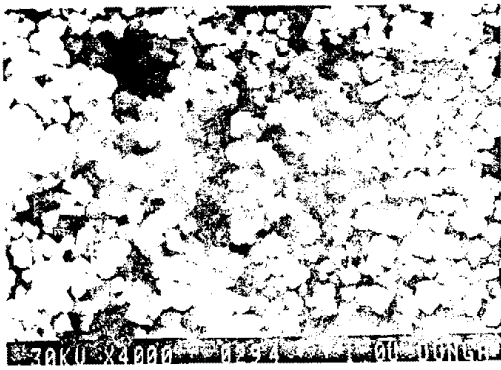


Fig 1. XRD Patterns for PZT with Nb⁵⁺ Additives

그림 3은 Nb⁵⁺첨가량에 따른 온도에 대한 저항률(ρ)을 나타낸 것으로 Nb⁵⁺첨가량이 증가함에 따라 저항률이 증가하고 있는 데, 이는 공기중에서 PZT를 소결하는 동안 Pb의 휘발로 인한 Pb Vacancy의 발생 및 입경 성장의 억제로 인한 결정입계 면적의 증가때문이라 생각된다. 또 Nb(이온반경[R]:0.067nm)가 Pb(R:0.14nm) 보다는 이온 반경이 비슷한 Zr(R:0.072nm) 또는 Ti(R:0.067nm)간에 치환이 일어나므로 Pb Vacancy의 양이 증가되며 Nb⁵⁺이온이 Donor로 작용하여 저항률이 증가된 것으로 생각된다.



(A) Solid State Reaction



(B) Molten Salt Synthesis

Fig 2. SEM of Photographs for PZT Powder at 850(°C)

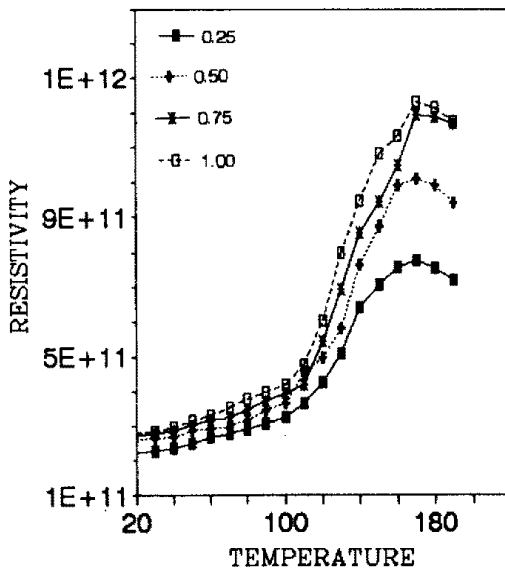


Fig 3. Temperature v.s. Resistivity with Nb⁵⁺ Additives

그림 4에서 고상반응법에 의해 제조한 PZT에 Nb⁵⁺가 0.75 wt% 첨가된 시편의 공진 특성을 나타내고 있으며, 표 1에 Nb⁵⁺의 첨가량 별로 IRE 규정⁶⁾에 의해 구한 전기 기계 결합계수(k_p) 및 Berlincourt d_{33} -Meter로 측정된 압전정수 d_{33} 의 측정치를 요약해 놓았다. 표 1에서 순수한 PZT보다는 전기 기계 결합계수(k_p) 및 압전정수 d_{33} 가 높은 값을 나타내고 있는데, 이는 B-Site에 Nb⁵⁺가 치환됨으로 Donor로 작용하여 Pb Vacancy는 증가하고 산소의 Vacancy는 감소하게 되므로 Domain Wall의 Mobility가 증가하게 되어 이들 정수가 증가된 것으로 생각된다.⁷⁾

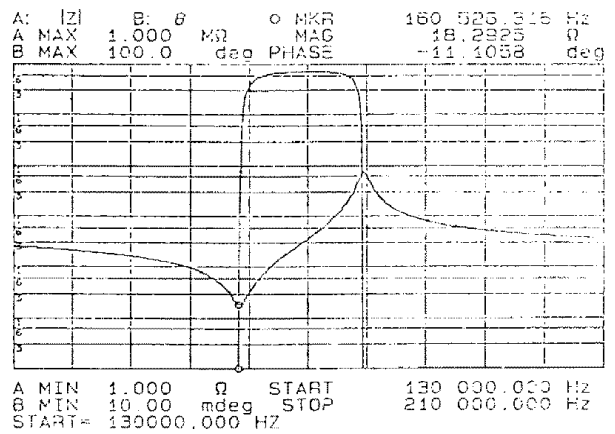


Fig 4. Resonant Characteristics for PZT with 0.75wt% Nb Dopants

TABLE 1. Electric and Piezoelectric Properties for PZT with Amounts of Nb⁵⁺ Dopant

	$d_{33}(\times 10^{-12} \text{C/N})$	$f_r(\text{KHz})$	$f_a(\text{KHz})$	K_p
PZT	234	162.5	182.5	0.31
PZT+ Nb ⁵⁺ (0.25wt.%)	237	158.4	169.5	0.38
PZT+ Nb ⁵⁺ (0.50wt.%)	281	160.8	172.2	0.45
PZT+ Nb ⁵⁺ (0.75wt.%)	356	161.5	177.8	0.51
PZT + Nb ⁵⁺ (1.0wt.%)	302	159.1	178.3	0.48

5. 결 론

고상반응법에 의해 제조한 압전세라믹(PZT)의 B-site에 Nb^{5+} 가 치환됨으로서 얻어진 전기 및 압전 특성은 다음과 같다.

1. Nb^{5+} 의 증가에 따라 저항률이 증가되었는 데, 이는 Nb^{5+} 가 B-site에 치환되므로 Pb Vacancy의 양이 증가되며 Nb^{5+} 이온이 Donor로 작용하여 저항률이 증가된 것으로 생각된다.
2. 고상반응법에 의해 제조한 PZT에 Nb^{5+} 가 0.75 wt% 첨가된 시편의 경우 기계적 결합계수(k_r) 및 압전정수 d_{33} 가 개선되었는 데, 이는 B-Site에 Nb^{5+} 가 치환됨으로 Donor로 작용하여 Pb Vacancy는 증가하고 산소의 Vacancy는 감소하게 되므로 Domain Wall의 Mobility가 증가되었기 때문이라 생각된다.
3. Nb^{5+} 의 첨가량이 0.75(wt%)일 경우 가장 우수한 측정치가 얻어졌으며, 전기 기계 결합계수(k_r) 및 압전정수 d_{33} 는 각각 0.51 및 $356(x10^{-12}C/N)$ 로 순수한 PZT보다 높은 값을 나타내었다.
4. 용융염 합성법에 의해 PZT를 제조할 경우 하소 및 소결온도를 낮출 수 있음을 확인하였다.

<참고 문헌>

1. B. Jaffe, W.R. Cook & H. Jaffe: Piezoelectric Ceramics, Academic Press Inc., London(1971)
2. S.Takahashi: Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics, Ferroelectrics, 41, pp.143-156(1982)
3. D.A.Bucker & P.D.Wilcox: Effects of Calcining on Sintering of Lead Zirconate - Titanate Ceramics, Cer. Bull., 51, pp.218-222(1972)
4. R.Lai, S.C.Sharma & R. Dayal: Piezoelectric Characteristics of Spray-Dried PZT Ceramics Modified by Isovalent, Subvalent Substitution, Ferroelectrics, 100, pp.43-55(1989)

5. R.E. Newnham, D.p. Skinner & L.E. Cross: Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites, Mat. Res. Bull., Vol.13, pp.525-536(1978)
6. IEEE Std 176-1978, IEEE Standard on Piezoelectricity, 40(1978)
7. V. Klimov, O. Didkovskaya & V. Prisdsky: Ferroelectrics, 41, 91(1982)