

ES-93-04

조성비에 따른 $Pb(Zn_x Nb_{1-x})O_3$ 세라믹의 전기적 특성
Electrical Properties of $Pb(Zn_x Nb_{1-x})O_3$ Ceramic by Composition

이 수호^o, 사공 건(동아대학교)

S.H. Lee ^o, G. Sa-Gong (Dong-A Univ.)

Abstract

In this paper, $Pb(Zn_x Nb_{1-x})O_3$ ceramics were fabricated by the mixed oxide method. The sintering temperature and time were 1,100(°C), 1(hr), respectively. According to the contents of ZnO_2 , the depression of pyrochlore phase and its effects were studied. As the results of the XRD patterns and SEM, the pyrochlore and second phase were increased with increasing the ZnO_2 . As the ZnO_2 content was increased, density was decreased.

1. 서 론

1958년에 Smolenskii¹⁾ 등에 의해 perovskite 구조를 가지는 복합 강유전체에 대하여 보고가 있는 후 복합 3성분계 세라믹에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이는 종래 강유전체로 알려진 PZT계 세라믹스와 비교하여 우수한 유전 및 압전특성²⁻⁴⁾을 나타내는 MPB 영역이 넓어짐으로서 원하는 특성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 제조공정의 변화, 각종 양이온을 첨가함으로써 재료의 특성을 향상시킬 수 있다.

그러나 복합 3성분계 세라믹을 고상반응법으로 제조할 경우 pyrochlore상의 발생율이 높아 압전 및 유전 특성이 감소하는 문제점을 가지고 있다⁵⁻⁶⁾. 이를 개선하기 위하여 제조공정⁷⁾, perovskite 화합물의 안정성을 높이기 위한 불순물의 첨가⁸⁾, 조성변화⁹⁾를 통하여 특성 개선을 위한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 복합 3성분계 세라믹의 압전 및 유전 특성 개선을 위한 기초 실험으로 복합 3성분계의 주축이 되는 $Pb(Zn_x Nb_{1-x})O_3$ 세라믹에 있어 조성비에 따른 perovskite상의 생성율, 유전 및 전기적 특성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 출발재료는 PbO , ZnO_2 , Nb_2O_5 의 일 급시약을 사용하였으며, 화학적 조성은 $Pb(Zn_x Nb_{1-x})O_3$ ($X: 1/3, 1/2, 2/3$ mol)으로 X 를 변화 시켜 24 시간 Ball-milling하였다. 그 후 600-800(°C) 온도 범위를 100(°C) 간격으로 하소 시킨 분말을 XRD로 화합물 생성을 확인 하였으며, 또한 이들 분말을 SEM으로 입자의 형상 및 크기를 관찰 하였다. 이 중 perovskite상 형성이 가장 좋은 700(°C)에서 하소된 분말을 선택하여 일정량의 PVA를 혼합, 충분히 건조시킨 후 2(t/cm²) 압력으로 직경 15(mm) disk 형태로 성형하여 1,050-1,150(°C)에서 50(°C)간격으로 공기중에서 소결하여 노냉하였다. 소결이 끝난 시편을 표면 연마한 후 초음파 세척기로 세척하여 밀도를 측정하였다. 이렇게 처리된 시편에 은전극을 도포하여 100(°C)의 실리콘 기름 중에서 직류전계 35(KV/cm)를 10분간 인가하여 분극처리를 행하고, 72시간 Aging시킨 후 각종 특성치를 측정하였다. 유전을 및 저항율은 LF Impedance Analyzer(HP4192A) 및 RLC Meter(PM6303)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 Zn의 양에 따라 700(°C)에서 하소한 분말에 대한 XRD분석결과로서 Zn이 1/3 mole 남은 경우가 다른 것에 비해 pyrochlore상의 피크가 작게 나타나고 있다. 또한 XRD피크에서 아래 식 (1)에 의해 계산한 perovskite상의 생성율(α)은 Zn이 1/3, 1/2, 2/3(mole)일 경우 각각 97(%), 92(%), 92(%)로 나타났다.

$$a(\%) = \frac{I_{pv}}{I_{pv} + I_{py}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 PV는 perovskite상의 주피크이고, PY는 pyrochlore상의 주피크이다.

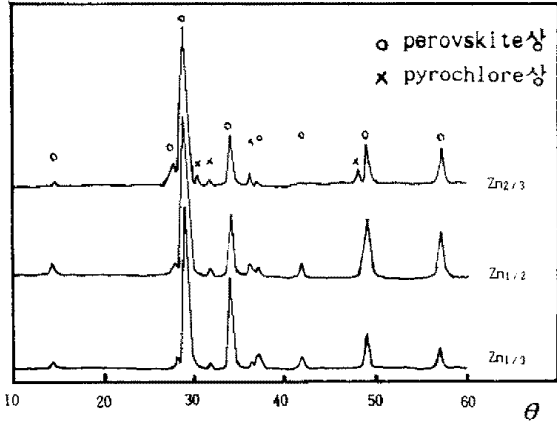


그림 1. Zn의 양에 따른 XRD

그림 2는 Zn 1/3 mole일 경우 하소 온도에 따른 XRD 결과로서 700(°C)에서 하소한 경우에 가장 높은 perovskite상의 생성율을 얻을 수 있었으며, 식 (1)에 의해 계산된 생성율은 하소 온도가 600, 700, 800(°C)인 경우 94.5(%), 97(%), 93%로 나타났다. 800(°C)에서 pyrochlore상의 피크가 더 크게 나타나고 있는데, 이는 PbO의 휘발에 의한 제2상 생성이 많아진 것에 기인된 것으로 생각된다.

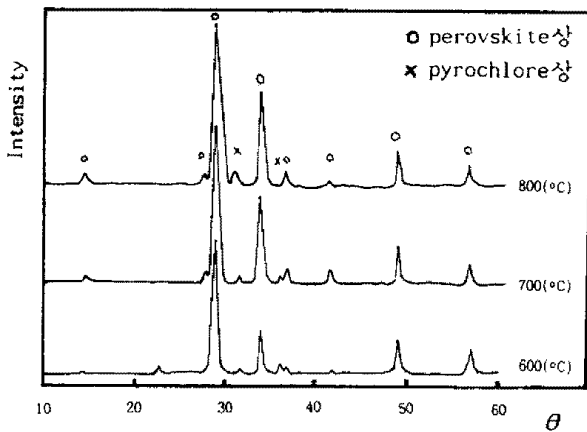


그림 2. 하소 온도에 따른 XRD

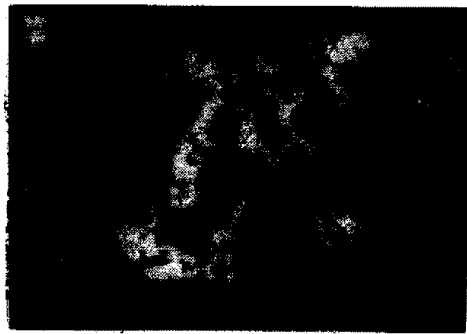
그림 3의 (a), (b), (c)는 700(°C)에서 하소한 분말의 Zn양에 따른 SEM사진으로서 Zn의 증가에 따른 입자의 크기는 거의 변화가 없었으나 Zn이 2/3 mole일 경우 pyrochlore상의 입자가 나타나 제반 특성이 나빠질 것으로 생각된다. 또한 (d), (e) 및 (a)는 Zn 1/3mole인 경우 600, 800 및 700(°C)에서 하소한 분말의 SEM 사진으로서 온도의 증가에 따라 입자의 크기가 다소 증가하였으며 각각 0.2, 0.3, 0.4(μm)정도였다.



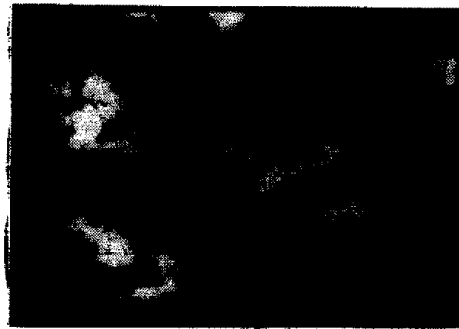
(a) 700(°C) Zn_{1/3}



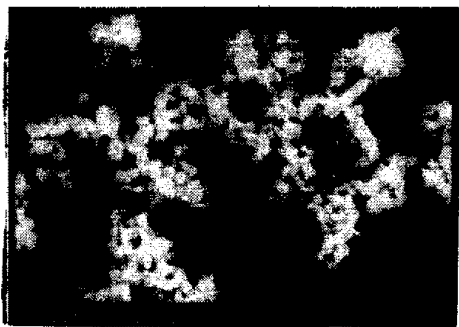
(b) 700(°C) Zn_{1/2}



(c) 700(°C) Zn_{2/3}



(d) 600(°C) Zn_{1/3}



(e) 800(°C) Zn_{1/3}

그림 3. 하소 온도 및 Zn양에 따른 SEM

그림 4는 소결온도에 의한 Zn양의 변화에 따른 밀도를 나타낸 것으로서 1,100(°C)에서 Zn의 양이 1/3 mole일 경우 7.1(g/cm³)로서 가장 높게 나타났다. 또 Zn의 양이 증가할수록 밀도가 감소하였는데, 이는 Pb의 휘발에 의한 중량 감소 외에 perovskite상 구조를 이루지 못한 여분의 Zn이온들의 휘발로 인한 무게의 감소로 생각된다. 또한 1,150(°C)에서의 밀도가 감소되었는데 이는 입자의 성장 및 기공 형성에 의한 것으로 생각된다.

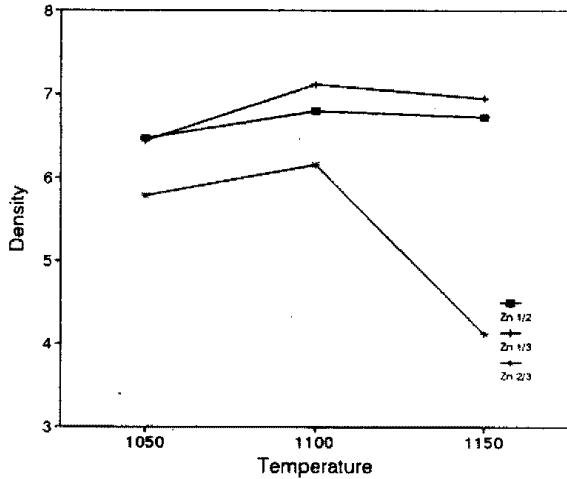


그림 4. 소결 온도에 따른 밀도

그림 5는 Zn의 양에 따른 저항율의 온도 의존성을 나타낸 것으로 Zn의 양이 증가할 수록 최대 저항율이 저온측으로 이동함을 알 수 있었으며, 또한 상온에서의 저항율은 현저하게 증가하였다.

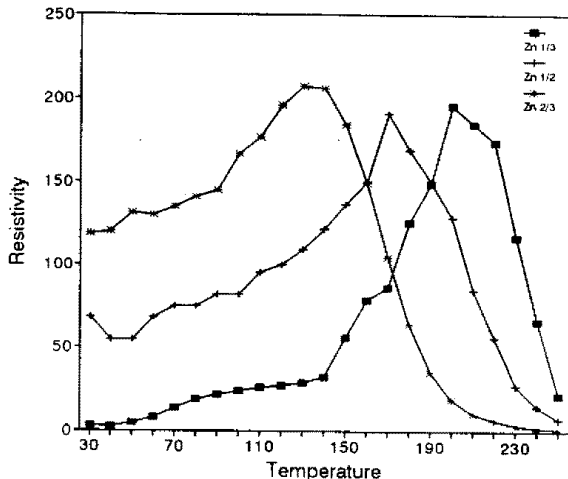


그림 5. 온도에 따른 저항율

4. 결 론

조성비에 따라 제조된 Pb(Zn_xNb_{1-x})O₃ 세라믹의 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. perovskite상의 생성율은 Zn의 양이 1/3mole일 경우 약 97%로 가장 높게 나타났다.
2. Zn의 양에 따라서는 입자의 크기는 거의 변화가 없었으며, 크기는 약 0.3(μm)였다.

3. 소결온도와 Zn의 양에 따라서 밀도는 Zn의 양이 증가할수록 감소하였으며, 소결온도 1,100(°C)에서 Zn의 양이 1/3 mole일 경우 약 7.1(g/cm³)로 가장 높게 나타났다.
4. 최대 저항율은 Zn의 양이 증가할수록 고온측으로 이동되었으며, 상온에서의 저항율도 현저히 증가되었다.

참 고 문 헌

1. G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Compound," Soviet Phys. Solid State(Eng. Tra.) 1(10), 1429-1437 (1960).
2. Y. Yokomizo, T. Takahashi & S. Nomura, "Ferroelectric Properties of Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃," J. Phy. Soc. Jpn., 28(5) 1278-1284(1969).
3. S. Nomura, H. Arima & F. Kojma, "Quadratic Electrooptic Effect in the System Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃," Jpn. J. Appl. Phy., 12(4) 531-535(1972).
4. S. Nomura, K. Uchino, "Electrostriction in Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃," Mater. Res. Bull., 14(6) 769-774(1979).
5. T.R. Gururaja, A. Safari & A. Halliyal, "Preparation of Perovskite PZN-PT Ceramic Powder near the Morphotropic Phase Boundry," Ame. Cer. Soc. Bull., 65(12), 1601-1603(1986).
6. T.R. Shrouf, S.L. Swartz, "Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate," Mat. Res. Bull., 18, 663(1983).
7. M. Lejeune, J.P. Boilot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskite: Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O₃," Cer. Int., 8(3), 99(1982).
8. J. Kuwata, K. Uchino & S. Nomura, "Dielectric Pizelectric Properties of 0.91Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.09PbTiO₃ Single Crystals," Jpn. j. App. Phy., 21(9), 1298-1302(1982).
9. J. Kuwata, K. Uchino & S. Nomura, "Phase Transition in the Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ System," Ferroelectrics, 37, 579-587(1981).