

# xPb(Y<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-(1-x)Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 유전 및 압전 특성에 관한 연구

## A Study on the Dielectric and Piezoelectric Properties of xPb(Y<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-(1-x)Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics

강도원\*, 김태열\*, 김범진\*, 김명호\*\*, 박태곤\*

\*창원대학교 전기공학과, \*\*창원대학교 세라믹 공학과

\*Do-Won Kang, \*Tae-Yoel Kim, \*Beom-Jin Kim, \*\*Myong-Ho Kim, \*Tae-Gone Park

\*Dept. of Electrical Eng., Changwon National Univ.

\*\*Dept. of Ceramic Eng., Changwon National Univ.

**Abstract** - Solid solution ceramics having various ratios between xPb(Y<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> and Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> were synthesized by a conventional solid state reaction for well sintered specimens, dielectric and piezoelectric properties were studied as a function of composition. The dielectric constant of PYT-PZT ceramics of 4mol% PYT was 1,424 at room temperature. The maximum value of electromechanical coupling factor k<sub>p</sub> of 51% and k<sub>t</sub> of 30% were obtained at the composition of 4mol% PYT, however mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) had a minimum value of 69 at 4mol% PYT. Also, the maximum value of piezoelectric constant of d<sub>33</sub>(310[pC/N]) and d<sub>31</sub>(-131[pC/N]) were obtained at the composition of 4mol% PYT content.

**Key word** : Mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>), Electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>,k<sub>t</sub>), Piezoelectric constant.

### 1. 서론

Perovskite형 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>를 기본조성으로 한 강유전 세라믹스는 조성에 의해 결정계가 변하는 상경계(MPB)를 가지고 있으며 이 상경계 근처에서 비유전율(ε<sub>s</sub>), 전기기계 결합계수(k<sub>p</sub>)가 가장 높은 값을 가진다.<sup>[1][2]</sup>

Jaffe 등은 PbTiO<sub>3</sub>와 PbZrO<sub>3</sub>의 고용체로부터 PZT 세라믹스를 얻는데 성공하였다.<sup>[3]</sup> 한편, 1965년부터 PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>(PZT)에 복합 Perovskite 화합물을 고용시킨 3성분계 세라믹스가 활발히 연구되었다. 이러한 3성분계는 PZT계와 비교하여 첨가제를 복합적으로 넓은 조성에서 고용시킬 수 있어 압전 계정수의 값을 사용목적에 따라 쉽게 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.<sup>[4]</sup>

본연구에서는 xPb(Y<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-(1-x)PZT세라믹스의 유전특성 및 압전특성을 연구하였으며, 이 재료의 응용범위를 고찰하고자 하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 시편의 제조

본 실험에서는 압전 세라믹을 제조하는 일반적인 소성법인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다. xPb(Y<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-(1-x)Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> (x=0~0.1)의 시료 조성식에 따라 순도 99[%]이상인 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 10<sup>-5</sup>[g]까지 평량하여 지르코니아 불과 에틸 알콜을 분산매로 하여 24시간 불밀하였다. 100[°C]에서 24시간동안 건조시켜 재분쇄한

후 850[°C]에서 2시간동안 하소하였다. 12시간 하소한 분말에 PVA 5[wt%]를 넣어 조립한 후 성형압 1[ton/cm<sup>2</sup>]으로 지름 18[mm], 두께 2[mm]의 원판형 시편을 만들었다. 기공의 영향과 불순물의 영향을 최소화하기 위해 100[°C]에서 2시간 동안 수분의 영향과 600[°C]에서 2시간 동안 PVA의 영향을 제거한 후 승온속도와 강온속도는 5[°C/min.]로 하여 1,200[°C]에서 1시간동안 소결하였다. 소결한 시편을 두께 1[mm]로 연마하여 은전극을 입힌 후 600[°C]에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전극을 부착한 시편을 실리콘 오일에 넣어 온도 110[°C]를 유지하면서 DC 30[kV/cm]를 인가하여 30분간 분극처리하였다. 경시변화를 고려하여 24시간이 경과된 후 압전특성과 유전특성을 측정하였다.

#### 2.2 측정

소결한 시편의 밀도 측정은 아르키메데스법을 이용하였으며, 정전용량과 손실계수 tan δ는 임피던스 분석기(HP 4194A)로 1[kHz]에서 측정하여 결과를 얻었다. 압전특성 측정은 분극처리 24시간이 경과된 후 Impedance Analyzer를 이용하였으며 공진 주파수 f<sub>r</sub>, 반공진 주파수 f<sub>s</sub>와 공진저항 Z<sub>r</sub>을 실온에서 측정하여 전기기계 결합계수(k<sub>p</sub>), 기계적 품질 계수(Q<sub>m</sub>)를 구하였다. 압전계수(d<sub>33</sub>)는 Piezo-d<sub>33</sub> meter (Channel Co, USA)를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 1,200[°C]에서 1시간 동안 소결한 시편의 밀도와 평균 grain size이다. 소결한 시편의 밀도 측정결과 PYT의 첨가량이 4[mol%]에서 7.85[g/cm<sup>3</sup>]로 가장 높은 값을 나타내었으며 그 이상의 PYT첨가시 기공의 증가와 소결성의 한계로 밀도는 감소하였다. 평균 grain size는 PYT 첨가량에 따라서 5.17[μm]~0.91[μm]의 값을 나타내었으며 PYT 첨가량이 4[mol%]인 경우는 2.5[μm]이었다.

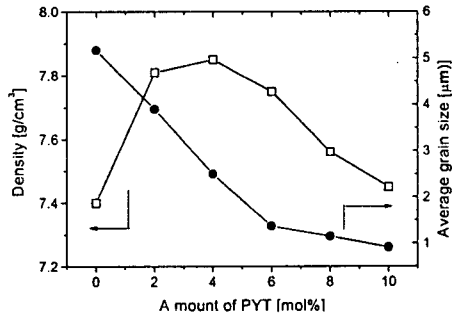


그림 1. PYT 첨가량에 따른 밀도와 평균 grain size

Fig. 1. Densities and average grain sizes as a function of the amount of PYT

그림 2는 1,200[°C]에서 1시간 동안 소결한 시편의 조성변화에 따른 X-ray 회절 분석결과이다. PYT 첨가량이 4[mol%]이하인 경우는 제2상이 나타나지 않지만, 그 이상 첨가시 pyrochlore상이 관찰되었다. S, J. Yoon 등의 결과에 의하면 이온반경이 각각 0.80[Å], 0.68[Å]인 Zr<sup>4+</sup>와 Ti<sup>4+</sup>이온자리에 반경이 각각 0.89[Å]와 0.68[Å]인 Y<sup>3+</sup>와 Ta<sup>5+</sup>이온이 치환되면 Y<sup>3+</sup>의 큰 이온반경 때문에 PYT 4mol% 이상 첨가시 Zr<sup>4+</sup> 또는 Ti<sup>4+</sup>와 치환될 수 없어 pyrochlore상이 나타난다고 보고하였다.<sup>[5][6]</sup> 또한, 이온반경의 영향으로 인한 shannon의 결과에 따르면 Pb(B<sub>1</sub>,B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub> 구조에서 B<sub>1</sub>의 이온반경이 큰 Y(0.89 Å), Cd(0.94 Å)등이 첨가되면 perovskite 구조를 갖는 것에서는 k값을 저하시킨다고 하였으며 Ni(0.69 Å), Fe(0.65 Å), Co(0.65 Å)와 같은 작은 B<sub>1</sub>이온이 첨가되어도 MPB에서 높은 k값을 얻지 못한다고 보고하였다.<sup>[7]</sup>

이러한 결과로부터 PYT가 4[mol%]이상 첨가된 시편의 X-ray 회절 모양에서 제2상이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

그림 3은 1,200[°C]에서 1시간동안 소결한 시편의 SEM 사진을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 PYT의 첨가량이 증가할수록 grain의 크기는 감소하고 있음을 알 수 있다. PYT의 첨가량이 4[mol%] 첨가될 때까지는 치밀화에 의하여 밀도가 증가되지만, 그 이상에서는 기공의 증가와 grain 크기의 감소로 밀도가 감소하였다.

그림 4는 PYT 첨가량에 따른 상온에서의 비유전율과 유전손실의 변화를 나타내고 있다. 비유전율은 PYT 첨가량이 4[mol%]에서 1,424로 최대값을 나타내었으며, 4[mol%]이상에서는 감소하였다. 또한 유전손실은 4[mol%]에서 가장 낮았으며 비교적 5[%]이하의 값을 나타내었다.

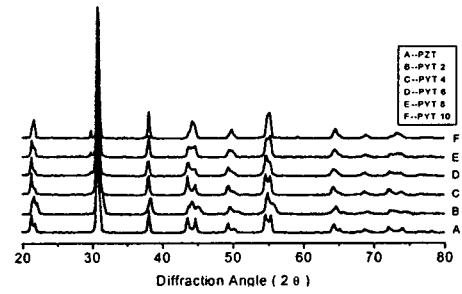


그림 2 소결온도 1200°C에서의 XRD 형태  
Fig. 2 XRD patterns of xPYT-(1-x)PZT system sintered at 1200°C

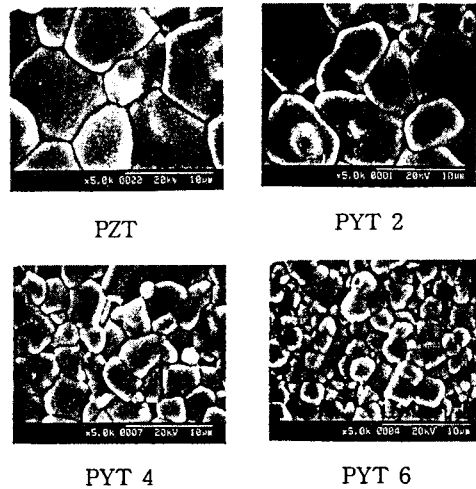


그림 3. 1,200[°C]에서 소결한 시편의 SEM 사진  
Fig. 3. SEM photographs of the specimens sintered at 1,200[°C]

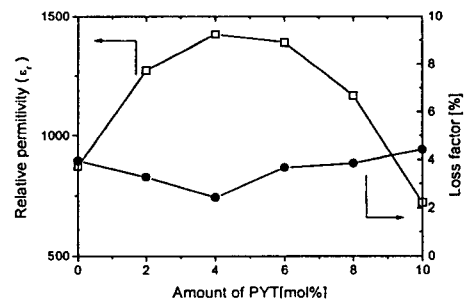


그림 4. PYT 첨가량에 따른 비유전율과 유전손실  
Fig. 4. Relative permittivity and loss factor as a function of PYT content

그림 5는 PYT 첨가량에 따른 경방향 결합계수 k<sub>p</sub>와 기계적 품질계수 Q<sub>m</sub>을 보여주고 있다. 경방향 결합계수 k<sub>p</sub>는 PYT 첨가량이 4[mol%]에서 51[%]

의 값을 나타내었으며, 두께 방향 결합계수  $k_t$ 도 PYT 첨가량 4[mol%]에서 30[%]로 최대를 나타내었다. 반면, 기계적 품질계수  $Q_m$ 은 PYT 첨가량이 4[mol%]에서 69로 최소를 나타내었다.

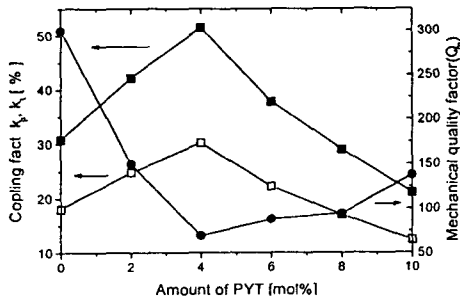


그림 5. PYT 첨가량에 따른 결합계수와 기계적 품질계수  
Fig. 5. Coupling factor and mechanical quality factor as a function of the amount of PYT

그림 6은 PYT 첨가량에 따른 압전상수를 나타내고 있다. PYT 첨가량 4[mol%]에서 압전상수  $d_{33}$ 은 310[pC/N]이며, 압전상수  $d_{31}$ 은 -131[pC/N]로서 PYT 4[mol%]에서 최대를 나타내었다.

그림 7은 압전 전압상수( $g_{33}$ ,  $g_{31}$ )를 측정된 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 PYT의 첨가량이 4[mol%]에서  $g_{33}$ 과  $g_{31}$ 의 값은 각각  $25.66 \times 10^{-3}$  [Vm/N]과  $-11.21 \times 10^{-3}$  [Vm/N]의 값을 나타내었다.

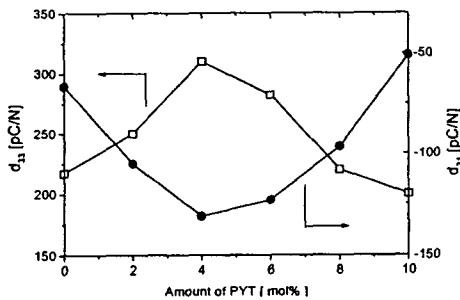


그림 6. PYT 첨가량에 따른 압전상수( $d_{33}$ ,  $d_{31}$ )  
Fig. 6. Piezoelectric constant as a function of the amount of PYT

#### 4. 결론

$xPb(Y_{1/2}Ta_{1/2})O_3 - (1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  세라믹스의 유전 및 압전특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 4[mol%]에서 밀도 7.85[g/cm<sup>3</sup>], grain size는 2.5 [ $\mu$ m]의 값을 가졌다. 그러나, 4[mol%]이상 첨가시 기공의 증가와 소결성의 한계 초과로 밀도는 감소하였다. grain size는 PYT첨가량이 증가할수록 작아졌다.

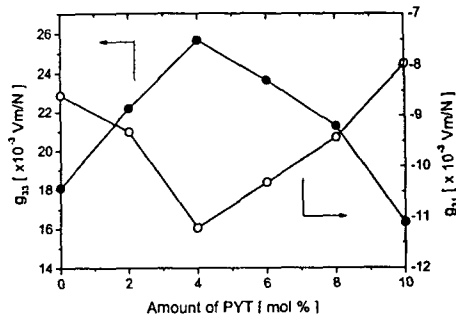


그림 7. PYT 첨가량에 따른 압전 전압상수  
Fig. 7. Piezoelectric voltage constant as a function of the amount of PYT

2. 유전 및 압전특성은 4[mol%]에서 가장 높은 값을 가졌으며, 이때의 비유전율은 1,424였다. 또한, 압전상수  $d_{33}$ 과  $d_{31}$ 은 각각 4[mol%]에서 310 [pC/N]과 -131[pC/N]의 값을 나타내었다.
  3. 전기기계 결합계수는 4[mol%]에서 51%로 높은 값을 나타내었으며 기계적 품질계수는 4[mol%]에서 69로 가장 낮은 값을 나타내었다.
- 이상의 결과로부터  $xPb(Y_{1/2}Ta_{1/2})O_3-(1-x)PZT$  세라믹스는 압전 센서재료에 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구는 한국과학재단 지정 창원대학교 공작기계 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### [참고문헌]

- [1] B.Jaffe, W.R.Cook Jr and H.Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, New York, pp.136,1971
- [2] Hiromu Ohuchi and Yasushi Kawamura, "Electric Properties of  $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$  Ceramics Modified with Certain Additives", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 5303-5305, 1995
- [3] B.Jaffe, R.S. Roth and S.Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution Ceramics", J. Appl. Phys. Vol.25, No. 26, pp.809-810, 1954
- [4] 김호기, "전자세라믹 재료", 반도체출판사, pp.78-80, 1992
- [5] 윤석진, 김현재, 정형진, " $xPb(Al_{2/3}W_{1/3})O_3 - (1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 계의 유전 및 압전특성" 한국요업학회, Vol.30, No.1, pp.1-6, 1993
- [6] Seok-Jin Yoon, Hyun-Jai Kim, Hyung-Jin Jung and Chang-Yub Park, "Dielectric and Piezoelectric Properties of  $xPb(Y_{2/3}W_{1/3})O_3 - (1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  Ceramics", Ferroelectrics, Vol. 145, pp.1-3, 1993
- [7] Yohach Yamashita, "Large Electomechanical Coupling Factors in Perovskite Binary Material System", J. Appl. Phys., Vol.33, No.9B, pp.5328-5331, 1994