

Fe₂O₃ 첨가에 따른 Pb(Y_{1/2}Ta_{1/2})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ 세라믹스의 전기적 특성

Electrical Properties of Pb(Y_{1/2}Ta_{1/2})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ Ceramics as a function of Fe₂O₃ content

강도원*, 김태열*, 김범진*, 박태곤*, 김명호**

*창원대학교 전기공학과, **창원대학교 세라믹 공학과

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

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

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

Abstract - Effects of additives on the ceramic and electrical properties of Pb(Y_{1/2}Ta_{1/2})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ ceramics in a perovskite type structure were investigated. The dielectric and piezoelectric properties of the base composition were improved markedly through selection of Fe₂O₃ additives in proper amounts. The composition Pb(Y_{1/2}Ta_{1/2})O₃ - PbZrO₃-PbTiO₃ obtained the dielectric constant($\epsilon_r=1,425$). Also, electromechanical coupling factors for planar(k_p) and piezoelectric constant(d_{33}) were obtained 0.50 and 294[pC/N] at the additives 0wt% Fe₂O₃, respectively. The mechanical quality factor(Q_m) of Pb(Y_{1/2}Ta_{1/2})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃+ Fe₂O₃(0.3wt%) is about 510.

Key word : Mechanical quality factor(Q_m), Electromechanical coupling factor(k_p, k_t), Piezoelectric constant.

1. 서론

Pb(Zr,Ti)O₃(PZT) 세라믹스는 공진자, 액츄에이터 등에 이용되는 압전재료로서 잘 알려져 있으며, 여러 가지 불순물의 첨가에 따라 PZT 세라믹스의 압전특성을 개선시킬 수 있다. PZT계 압전 세라믹스는 첨가물과 치환물의 종류와 양에 따라 압전특성이 크게 변화하며 특히, MnO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃, CoO, NiO 등의 불순물의 소량 첨가는 소결성의 증가, 높은 기계적 품질계수(Q_m) 및 높은 전기기계 결합계수(k_p)를 얻을 수 있다.^{[1][2]}

최근 PZT를 기본조성으로 한 복합 Perovskite와 혼합된 3성분계와 같은 다성분계가 활발히 연구되어지고 있다. 다성분계는 PZT와 비교하여 첨가제를 복합적으로 넓은 조성에서 고용시킬 수 있어 압전특성을 크게 개선시킬 수 있으며 압전 계정수의 값도 사용목적에 따라 쉽게 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.^{[3][4]}

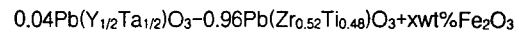
본 연구에서는 Fe₂O₃ 첨가에 따른 Pb(Y_{1/2}Ta_{1/2})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ 세라믹스의 유전 및 압전특성을 연구하였으며 소량의 Fe₂O₃ 첨가로 높은 기계적 품질계수와 압전 계정수를 얻어 동력적 응용에 이용될 수 있는 재료를 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 압전 세라믹을 제조하는 일반적인 소성법인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다. 출발물질은 순도 99[%]이상인 PbO, ZrO₂, TiO₂,

Y₂O₃, Ta₂O₅, Fe₂O₃를 10⁻⁵[g]까지 평량·혼합하였으며, 아래 조성식에 따라 x의 몰비량을 0~1.0으로 변화시키면서 평량·혼합하였다.



평량이 끝난 시료를 유발에서 2시간동안 혼합·분쇄한 후 에틸 알콜을 분산매로 하여 ZrO₂ 볼밀로 24시간 동안 혼합·분쇄하였다. 12시간동안 건조시켜 재분쇄한 후 850[°C]에서 2시간동안 하소하였다. 하소한 분말에 PVA 5[wt%]를 첨가하여 조립한 후 성형압 1[ton/cm²]으로 지름 18[mm], 두께 2[mm]의 원판의 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.

2.2 측정

소결한 시편의 밀도 측정은 아르키메데스법을 이용하였으며, 정전용량과 손실계수 $\tan \delta$ 는 임피던스 분석기(HP 4194A)로 1[kHz]에서 측정하여 결과를 얻었다. 압전특성 측정은 분극처리 24시간이 경과된 후 Impedance Analyzer를 이용하였으며 공진

주파수 f_r , 반공진 주파수 f_a 와 공진저항 Z_r 을 실온에서 측정하여 전기기계 결합계수(k_p), 기계적 품질계수(Q_m)를 구하였다. 압전정수(d_{33})는 Piezo-d33 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 Fe_2O_3 를 첨가하지 않은 경우 7.83[g/cm³]으로 가장 높은 값을 나타내었으며, Fe_2O_3 첨가량이 0.5[wt%]일 때 7.26[g/cm³]으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 그러나, 0.5[wt%] 이상 Fe_2O_3 첨가하는 밀도가 다시 증가하기 시작하였다. Shannon의 결과에 따르면 Y^{3+} (0.89[Å]) 이온반경이 매우 크기 때문에 Zr^{4+} 또는 Ti^{4+} 와 치환될 수 없어 기공의 증가와 더불어 소결성의 한계를 가져오기 때문에 밀도가 감소한다고 하였다.^{[5][6]}

평균 grain size는 2.59[μm]~0.75[μm]의 값을 가졌으며 Fe_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 감소하였다.

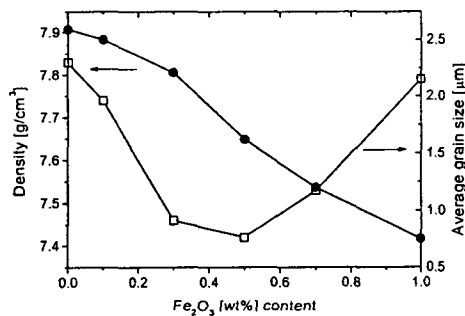


그림 1. Fe_2O_3 첨가량에 따른 밀도와 평균 grain size

Fig. 1. Densities and average grain sizes as a function of the amount of Fe_2O_3

그림 2는 1,200[°C]에서 1시간 동안 소결한 시편의 조성변화에 따른 X-ray 회절 분석결과이다. X-ray 회절각 2θ 가 50~60° 범위에서 Fe_2O_3 첨가량이 0.3[wt%]에서 분리된 peak가 관찰되었다.

S. J. Yoon 등의 결과에 의하면 이온반경이 각각 0.80[Å], 0.68[Å]인 Zr^{4+} 와 Ti^{4+} 이온자리에 반경이 각각 0.89[Å]와 0.68[Å]인 Y^{3+} 와 Ta^{5+} 이온이 치환되면 Y^{3+} 의 큰 이온반경 때문에 PYT 첨가시 Zr^{4+} 또는 Ti^{4+} 와 치환될 수 없어 pyrochlore상이 발생한다고 보고하였다.^{[6][7]} 또한, acceptor 불순물인 Fe^{3+} , Mn^{3+} 등이 첨가되면 이온의 전하보상을 위해 산소 공공을 생성하게 되어 도메인 벽을 움직이지 못하게 한다고 보고하였다.^[8]

그림 3은 Fe_2O_3 첨가량에 따른 상온에서의 비유전율과 유전손실의 변화를 나타내고 있다. 비유전율은 Fe_2O_3 첨가량하지 않았을 때 1,425로 최대값을 나타내었으며 유전손실은 비교적 5[%]이하의 값을 나타내었다.

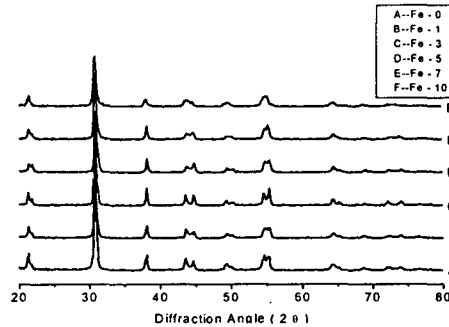


그림 2. 소결온도 1,200[°C]에서의 XRD 형태
Fig. 2. XRD diffraction patterns of xPYT - (1-x)PZT system as a function of Fe_2O_3 content at sintered temperature 1,200°C

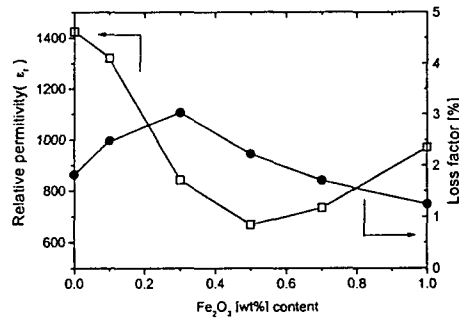


그림 3. Fe_2O_3 첨가량에 따른 비유전율과 유전손실
Fig. 3. Relative permittivity and loss factor as a function of Fe_2O_3 content

그림 4는 Fe_2O_3 첨가량에 따른 경방향 결합계수 k_p 와 기계적 품질계수 Q_m 을 보여주고 있다. 경방향 결합계수 k_p 는 Fe_2O_3 를 첨가하지 않았을 때 50[%]의 값을 나타내었으며, 두께 방향 결합계수 k_t 또한 29[%]로 최대를 나타내었다. 또한, 기계적 품질계수

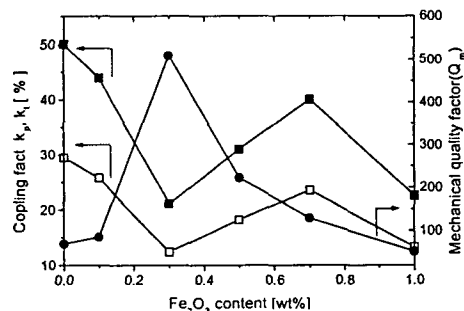


그림 4. Fe_2O_3 첨가량에 따른 결합계수와 기계적 품질계수
Fig. 4. Coupling factor and mechanical quality factor as a function of the amount of Fe_2O_3

Q_m 은 Fe_2O_3 첨가량이 0.3[wt%]일 때 510의 값을 가졌으며 1.0[wt%]일 때 51.12로 최소를 나타내었다.

그림 5는 Fe_2O_3 첨가량에 따른 압전상수를 나타내고 있다. 압전상수 d_{33} 과 압전상수 d_{31} 은 Fe_2O_3 를 첨가하지 않았을 때 각각 294[pC/N]와 -126[pC/N]으로 가장 높은 값을 나타내었다. 그러나, Fe_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 압전상수 d_{33} 과 d_{31} 은 감소하였다.

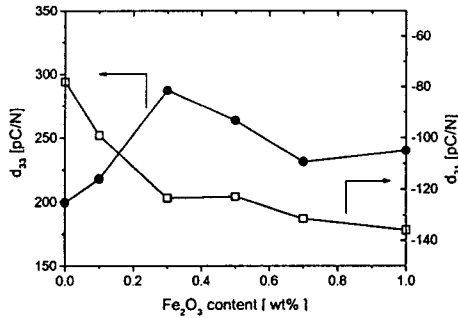


그림 5. Fe_2O_3 첨가량에 따른 압전상수(d_{33} , d_{31})
Fig. 5. Piezoelectric constant as a function of the amount of Fe_2O_3

그림 6은 압전 전압상수(g_{33} , g_{31})를 측정된 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Fe_2O_3 를 첨가하지 않았을 때 g_{33} 과 g_{31} 의 값은 각각 27.97×10^{-3} [Vm/N]과 -11.92×10^{-3} [Vm/N]의 값을 나타내었다.

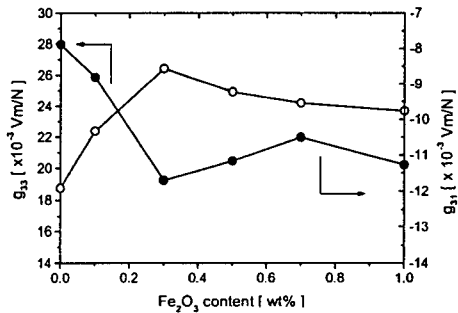


그림 6. Fe_2O_3 첨가량에 따른 압전 전압상수
Fig. 6. Piezoelectric voltage constant as a function of the amount of Fe_2O_3

4. 결 론

Fe_2O_3 첨가량에 따른 $0.04Pb(Y_{1/2}Ta_{1/2})O_3 - 0.96Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 세라믹스의 유전 및 압전특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 밀도는 Fe_2O_3 를 첨가하지 않았을 때 7.83[g/cm³]으로 가장 높았으며, grain size는 2.59[μm]였다. 그러나, Fe_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 grain size는 감소하였다.

- 유전 및 압전특성은 Fe_2O_3 를 첨가하지 않았을 때 가장 높은 값을 가졌으며, 이때의 비유전율은 압전상수 d_{33} 과 d_{31} 은 각각 1,424, 350[pC/N] 그리고 -150[pC/N]의 값을 가졌다.
- 전기기계 결합계수는 Fe_2O_3 를 첨가하지 않았을 때 50[%]의 값을 나타내었으며, 기계적 품질계수는 Fe_2O_3 의 첨가량이 0.3[wt%]일 때 510이었다.

이상의 결과로부터 Fe_2O_3 첨가량에 따른 $0.04Pb(Y_{1/2}Ta_{1/2})O_3 - 0.96Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 세라믹스는 소량의 Fe_2O_3 첨가시 기계적 품질계수 Q_m 을 개선시킬 수 있었으며 압전 actuator, 초음파 모터 등 동력적 응용에 이용 가능하리라고 사료된다.

본 연구는 한국과학재단 지정 창원대학교 공작기계연구센터의 지원에 의한 것입니다.

[참고문헌]

- [1] Hiromu Ohuchi and Yasushi Kamura, "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
- [2] Masaru Yokosuka, Tutomu Ochica and Masakazu Marutake, "Search for a Material with Temperature-Independent Piezoelectric Constant d_{31} in Nb - Modified $Pb(Zr,Ti)O_3$ Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.30, No.9B, pp. 2228-2231, 1991
- [3] 김호기, "전자세라믹재료", 반도체출판사, pp.78-80, 1992
- [4] 이홍렬, 윤석진, 김현재, 정형진 "xPb(Al_{0.5}Nb_{0.5})O₃-(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃계의 유전 및 압전특성(1)", 전기전자재료학회지. 제5권, 제2호, pp.207-214, 1992
- [5] 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})O₃ - (1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Ceramics", Ferroelectrics, Vol. 145, pp.1-3, 1993
- [6] Yohach Yamashita, "Large Electromechanical Coupling Factors in Perovskite Binary Material System", J. Appl. Phys., Vol.33, No.9B, pp.5328-5331, 1994
- [7] 윤석진, 김현재, 정형진, "xPb(Al_{2/3}W_{1/3})O₃-(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃계의 유전 및 압전특성" 한국요업학회, Vol.30, No.1, pp.1-6, 1993
- [8] Seok-Jin Yoon, Amod Joshi and Kenji Uchino, "Effect of Additives on the Electromechanical Properties of $Pb(Zr,Ti)O_3 - Pb(Y_{2/3}W_{1/3})O_3$ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 80(4), pp.1035-1039, 1997