

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 세라믹의 구조적, 초전 특성

Structure and Pyroelectrical Properties of Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Compound Ceramics

조 현 무, 이 성 갑, 이 영 희*

Hyun-Moo Cho, Sung-Gap Lee, Yuong-Hie Lee

Abstract

Ferroelectric 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) (x=0.65, 0.85) specimens were fabricated by the mixed-oxide method and cold-pressing method using sol-gel derived PZT(90/10) and PZT(10/90) powders. All specimens show a uniform ferroelectric grain without the presence of the pyrochlore phase. Average grain size increased with an increase in sintering temperature, the value for the x=0.65 specimen sintered at 1250°C was 14.4 μm. The dielectric constant and dielectric loss of the x=0.65 specimen sintered at 1250°C were 1247, 2.06%, respectively. All specimens showed fairly good temperature and frequency stability of dielectric constant with the range from -20°C to 60°C and 100Hz to 10MHz. The coercive field and the remanent polarization of x = 0.65 specimen sintered at 1250°C were 8.5 kV/cm and 13 μC/cm², respectively. The pyroelectric coefficient of the x=0.65 specimen sintered at 1250°C was 5.64×10⁻⁸ C/cm²K, respectively.

Key Words(중요용어) : PZN-PZT ceramics, mixed-oxide method, sol-gel, pyroelectric constant, dielectric loss

1. 서 론)

페로브스카이트형 결정구조를 갖는 Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ 세라믹은 x=0.05~0.35의 조성범위에서 저온 안정상과 고온 안정상을 갖는 두 개의 능면체정계상이 존재하며, 실온과 140°C의 온도 범위에서 두 개의 능면체구조간의 상전이와 관찰되고 있다. 최근에는 이러한 상전이 부근에서의 높은 초전계수와 낮은 유전상수 특성을 이용하여 고감도 초전형 적외선 센서로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되어지고 있다[1~3]. 또한 강유전성 PZT 세라믹을 복합 페로브스카이트 구조로 제작함에 따른 우수한 유전 및 압

전특성, 낮은 소결온도 그리고 온도에 따른 전기적 특성의 안정성 등의 장점을 이용하여 MLCC (multilayer ceramic capacitor)용 재료, 압전변환소자, 미소변위소자 및 전기광학소자의 재료로 응용되고 있다[4].

따라서 본 연구에서는 PZT 물질에 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃를 고용시켜 3성분계 복합 페로브스카이트 구조의 PZN-PZT 세라믹을 제조하였으며, Zr과 Ti의 조성비에 따른 구조적, 유전적, 초전특성을 조사하고자 한다[5]. 특히 PZN 물질은 ZnO의 강한 공유 결합성으로 인하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하는 경우에는 pyrochlore상이 존재하여 전기적 특성을 저하시키게 되므로 본 실험에서는 pyrochlore상의 생성을 억제시키기 위해 ZnO와 Nb₂O₅를 미리 합성시켰으며, 또한 서로 다른 조성의 PZT 물질이 고용되었을 때 시편의 구조적, 전기적 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 PZT(90/10) 분

1) 전북 남원시 광치동 720

서남대학교 전자전기멀티미터공학부

* 광운대학교 전자재료공학과

FAX : 063-620-0211

e-mail : lsgap@tiger.seonam.ac.kr

말과 PZT(10/90) 분말을 솔-젤법으로 각각 제조한 후, 이를 $ZnNb_2O_6$ 물질과 합성하여 3성분계 PZN-PZT계 세라믹 시편을 제작하였다.

2. 실험

기본 조성식은 $0.05Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPb(Zr_{0.9}Ti_{0.1})O_3-(0.95-x)Pb(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ 이며, 출발 원료로는 특급 순도를 갖는 시약을 사용하였다. 먼저 ZnO와 Nb_2O_5 를 혼합, 분쇄하여 columbite구조의 $ZnNb_2O_6$ 를 $1000^\circ C$ 에서 2시간동안 하소시켜 합성하였다. 그 후, 솔-젤법을 이용하여 PZT(90/10)과 PZT(10/90)의 분말을 각각 합성시켰으며, 그림 1의 제작공정에서 나타낸 바와 같이 제조된 각각의 분말과 PbO를 혼합, 분쇄한 후, $900^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소하였고, 시편의 소결시간을 2시간으로 고정시킨 후, 소결온도를 $1150\sim 1250^\circ C$ 로 변화시켜 PZN-PZT 시편을 제작하였다. 제작된 시편의 구조적 특성을 관찰하기 위해 X-선 회절분석 및 미세구조, EDX를 수행하였으며, $110^\circ C$ 의 실리콘유 속에서 DC 30kV/cm의 전압을 인가하여 분극처리를 행한 후, 온도 변화 및 주파수 변화에 따른 유전특성을 관찰하였다.

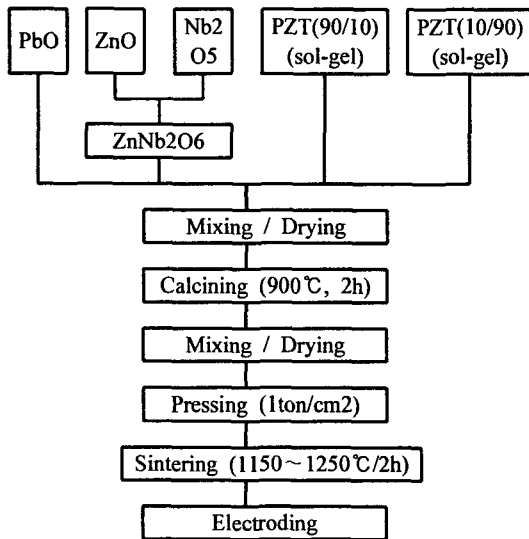


그림 1. PZN-PZT 시편의 제조공정

Fig. 1. Flow chart for the preparation of PZN-PZT specimens.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 $0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90)$ 시편의 조성 및 소결온도에 따른 X-선 회절

분석 결과이다. 제작된 모든 시편에서 이차상 또는 pyrochlore상이 없는 균질한 다결정성의 강유전상을 나타내었으며, 소결온도에 따른 변화는 관찰 되지 않았다.

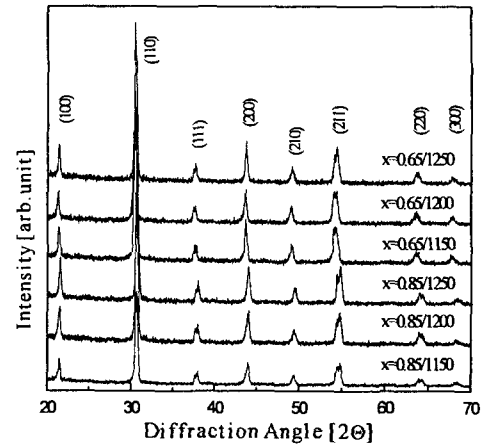


그림 2. $0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90)$ 시편의 조성 및 소결온도에 따른 X-선 회절 모양

Fig. 2. X-ray patterns with variation of composition and sintering temperature in the $0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90)$ specimens.

그림 3은 $0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90)$ 시편의 조성 및 소결온도에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, $1250^\circ C$ 에서 소결시킨 $x=0.65$ 시편에서 $14.4\mu m$ 의 최대 크기를 나타내었다.

그림 4는 $0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90)$ 시편의 온도변화에 따른 유전상수와 상전이 온도를 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 유전상수는 점차 증가하는 경향을 나타내었으며, $1250^\circ C$ 에서 소결한 $x=0.85$ 시편은 $285^\circ C$ 부근에서 유전율이 5914의 값을 나타내었고, $x=0.65$ 시편은 $340^\circ C$ 부근에서 유전율이 9882의 값을 나타내었다.

그림 5는 $0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90)$ 시편의 온도변화에 따른 유전손실값을 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 유전손실 또한 증가하는 경향을 나타내었다. $1250^\circ C$ 에서 소결한 $x=0.85$ 시편은 5.81%의 값을 나타내었고, $x=0.65$ 시편에서는 4.93%의 비교적 양호한 값을 나타내었다.

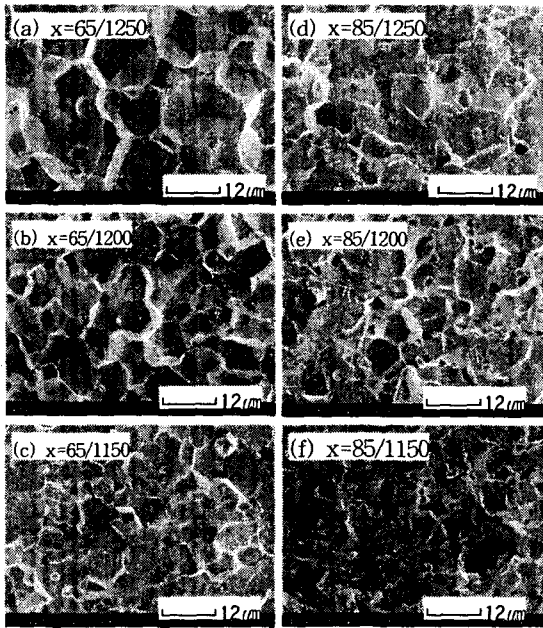


그림 3. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 PZT(90/10) 조성 및 소결온도에 따른 표면 미세구조

Fig. 3. Surface microstructure with variation of PZT(90/10) composition and sintering temperature in the 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens

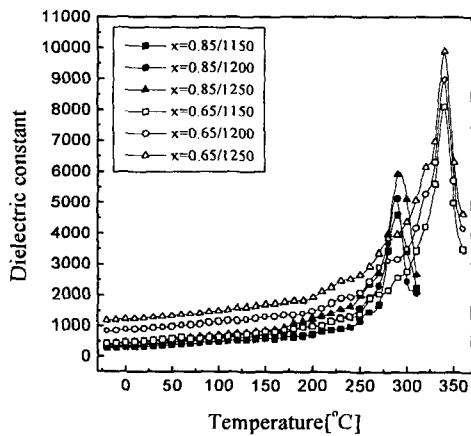


그림 4. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 PZT(90/10) 조성 및 온도에 따른 유전 상수

Fig. 4. Dielectric constant with variation of temperature in the 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens.

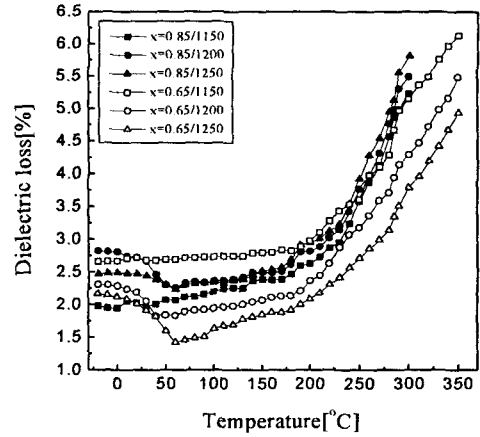


그림 5. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 PZT(90/10) 조성 및 온도에 따른 유전 손실

Fig. 5. Dielectric loss with variation of temperature in the 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens.

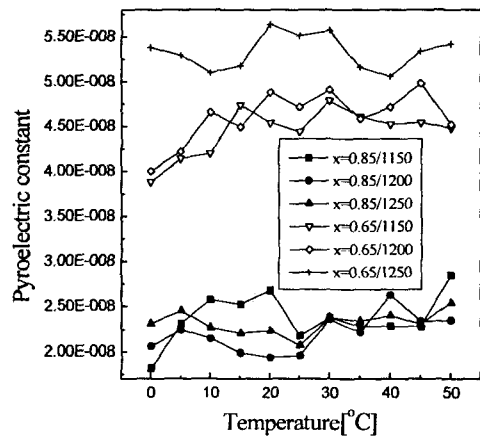


그림 5. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 PZT(90/10) 조성 및 온도에 따른 초전 계수

Fig. 5. Pyroelectric constant variation of temperature in the 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens.

그림 6는 $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 변화시켰을 때, 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 초전상수를 측정할 것이다. 1250°C 에서 소결한

$x=0.65$ 시편의 초전계수는 $5.64 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2\text{K}$ 를 나타내었다.

그림 7은 Zr/Ti의 조성비와 소결온도에 따른 $0.05\text{PZN-xPZT}(90/10)-(0.95-x)\text{PZT}(10/90)$ 시편의 P-E 이력곡선을 나타내었다. x 의 조성비가 증가할수록 시편의 항전계 값은 증가하였으며, $x=65$ 인 시편의 경우 전형적인 강유전 이력곡선이 나타났으나, $x=85$ 인 시편은 사각이력곡선으로 나타났는데, 이는 능면정계의 조성비에 가깝기 때문이라고 사료된다. $x=65$ 인 시편은 10kV 이하의 항전계 값을 나타내었으나 $x=85$ 인 시편은 항전계 값이 15kV 이상의 값을 나타내었다. 잔류 분극값은 $x=65$ 인 시편은 $13 \mu\text{C/cm}^2$ 이었으며, $x=85$ 인 시편은 $30 \mu\text{C/cm}^2$ 이상의 값을 나타내었다.

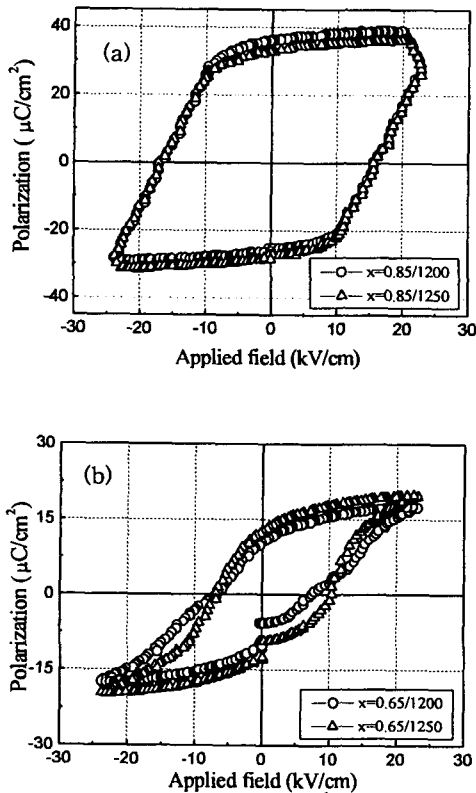


그림 7. $0.05\text{PZN-xPZT}(90/10)-(0.95-x)\text{PZT}(10/90)$ 시편의 인가 전압에 따른 P-E이력곡선
(a) $x = 0.85$, (b) $x = 0.65$

Fig. 7. P-E hysteresys loop of a $0.05\text{PZN-xPZT}(90/10)-(0.95-x)\text{PZT}(10/90)$ specimens

(a) $x = 0.85$, (b) $x = 0.65$

4. 결 론

본 연구에서는 솔-젤법으로 제작한 $\text{PZT}(90/10)$, $\text{PZT}(10/90)$ 분말을 이용하여 강유전성 $0.05\text{PZN-xPZT}(90/10)-(0.95-x)\text{PZT}(10/90)$ ($x=0.65, 0.85$) 시편을 산화물 혼합법과 일반 소성법으로 제작하였다. 시편의 소결조건은 유지시간을 2시간으로 고정하고, 소결온도를 $1150\sim 1250^\circ\text{C}$ 로 변화시켰으며, $\text{PZT}(90/10)$ 조성과 소결온도에 따른 유전특성을 관찰하였다. 제작된 모든 시편은 pyrochlore상이 없는 균질한 강유전상 결정립을 나타내었다. 상온에서의 유전상수 및 유전손실은 1250°C 에서 소결시킨 $x=0.65$ 의 시편에서 $1247, 2.05\%$ 의 우수한 특성을 나타내었다. 1250°C 에서 소결한 $x=0.85$ 시편의 큐리온도는 280°C 이었으며, $x=0.65$ 인 시편의 큐리온도는 340°C 부근이었다. 상온에서의 초전계수값은 1250°C 에서 소결한 $x=0.65$ 인 시편의 경우 $5.64 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2\text{K}$ 의 값을 나타내었다. 또 항전계 값은 $x=65$ 시편에서 10.5kV , 6.5kV 이고, 잔류 분극값은 $13 \mu\text{C/cm}^2$, $10 \mu\text{C/cm}^2$ 의 값을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] T. Futakuchi, K. Tanio, H. Sawasaki, M. Adachi, "Low-Temperature Mixed Sintering of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics and Their Pyroelectric Properties." Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36 (1996) pp5981-5983.
- [2] T. Shiosaki, J. Lian, M. Adachi and A Kawabata : Ferroelectrics 92(1989)23.
- [3] B. Hardiman, C. P. Reeves and R. R. Zeyfang : Ferroelectrics 12(1976) 163
- [4] J. M. Herbert, "Ceramics Dielectric and Capacitor", Gordon & Breach. 1985.
- [5] T. Takenaka, Y. Soma and K. Sakata : Trans. IECE Jpn. E69(1986) 468