

$x\text{Pb}(\text{R}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3(\text{R}=\text{Al}, \text{Y})$ 세라믹스의 전기적 특성에 관한 연구

A Study on the Electrical Properties of $x\text{Pb}(\text{R}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3(\text{R}=\text{Al}, \text{Y})$ Ceramics

강도원, 박태곤
(Do-Won Kang, Tae-Gone Park)

Abstract

We have investigated the Dielectric and Piezoelectric properties of $x\text{Pb}(\text{R}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3(\text{R}=\text{Al}, \text{Y})$ solid solutions in which R ions are substituted for Al and Y ions. The maximum value of electromechanical coupling factor k_p of 55% and 51% were obtained at the composition of 5mol% PAT and 5mol% PYT. However mechanical quality factor(Q_m) had a minimum value of 44 and 69 at the composition of 5mol% PAT and 5mol% PYT. Also, the maximum value of piezoelectric constant of $d_{33}(329[\text{pC/N}])$ and $d_{33}(310[\text{pC/N}])$ were obtained at the composition of 5mol% PAT and 5mol% PYT.

Key Words(중요어구) : Electromechanical coupling factor(k_p), Mechanical quality factor(Q_m), Piezoelectric constant(d_{33})

1. 서론

최근 PZT를 기본조성으로 한 복합 Perovskite와 혼합된 3성분계와 같은 다성분계가 활발히 연구되어지고 있다. 이러한 3성분계는 PZT계와 비교하여 첨가제를 복합적으로 넓은 조성에서 고용시킬 수 있어 압전 제정수의 값을 사용목적에 따라 쉽게 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.[1]

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3(\text{PZT})$ 세라믹스를 기본조성으로 한 3성분계 세라믹스의 응용으로는 압전 공진자, 압전 액츄에이터, 압전모터 등 광범위하게 사용되어지고 있으며, 여러 가지 불순물의 첨가에 따라 압전특성을 개선시킬 수 있다. 또한, 첨가물의 종류와 양에

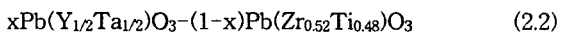
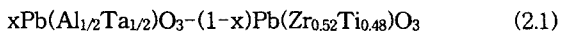
따라서도 압전특성을 크게 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.[2][3]

본 연구에서는 3성분계인 $x\text{Pb}(\text{R}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3(\text{R}=\text{Al}, \text{Y})$ 를 기본조성으로 하여 R이 은자리에 Al과 Y를 치환하여 x자리의 몰 조성비를 변화시키면서 유전특성 및 압전특성을 연구하였다. 또한, 이 재료들의 용도와 응용범위를 정하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 압전 세라믹을 제조하는 일반적인 소성법인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다. 각 시료를 아래 조성식 (2.1)과 (2.2)에 따라 몰 조성비를 변화시키면서 시편을 제조하였다.



* 창원대학교 전기공학과
(경남 창원시 사림동 창원대학교, 전기공학과
Fax: 055-263-9956
E-mail : dw-kang@kky.yuden.co.jp

위 (2.1)식과 (2.2)식에서 x의 몰 조성비를 0~0.1로 변화시켰으며 출발물질은 표1과 같다.

표 1. 출발물질의 제조회사와 순도

Table 1. Manufacturer and Purity of starting materials

Material	Manufacturing company	Purity[%]
PbO	Yakuri	99.5
ZrO ₂	Yakuri	99.9
TiO ₂	Junsei	99
Al ₂ O ₃	Junsei	99
Y ₂ O ₃	Yakuri	99.9
Ta ₂ O ₅	Strem	99.95

표1의 시료들을 사용하여 10⁻⁵[g]까지 평량하여 지르코니아 불과 에틸 알코올을 분산매로 하여 24시간 동안 혼합·분쇄하였다. 100[°C]에서 2시간 동안 건조시켜 재분쇄한 후 850[°C]에서 2시간동안 하소하였다. 12시간 하소한 분말에 PVA 5[wt%]를 넣어 조립한 후 성형압 1[ton/cm²]으로 지름 18[mm], 두께 2[mm]의 원판의 시편을 만들었다. 기공의 영향을 최소화하기 위해 불순물의 영향을 최소화하기 위해 100[°C]에서 2시간 동안 수분의 영향과 600[°C]에서 2시간 동안 PVA의 영향을 제거한 후 승온속도와 강온속도를 5[°C/min.]로 하여 1,200[°C]에서 1시간동안 소결하였다. 소결한 시편을 두께 1[mm]로 연마하여 은전극(D-723S, Dotite)을 입힌 후 600[°C]에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전극을 부착한 시편을 실리콘 오일에 넣어 온도 110[°C]를 유지하면서 DC 35[kV/cm]를 인가하여 30분간 분극처리하였다. 경시변화를 고려하여 24시간이 경과된 후 압전특성과 유전특성을 측정하였다.

표 2. PAT와 PYT 첨가량에 따른 시편의 분류

Table 2. Classification of the specimens as a function of PAT and PYT content

Specimen No.	PZT	PAT 1	PAT 3	PAT 5	PAT 7	PAT 10
PAT[mol%]	0	1	3	5	7	10
Specimen No.	PZT	PYT 1	PYT 3	PYT 5	PYT 7	PYT 10
PYT[mol%]	0	1	3	5	7	10

2.2 측정

소결된 시편의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 구하였으며, 정전용량과 손실계수 $\tan \delta$ 는 Impedance Analyzer (HP 4194A)로 1[kHz]에서 측정하였다. 비유전율은 시편의 정전용량, 지름과 두께

로부터 계산하여 구하였다. 또한, 압전특성은 분극처리 24시간이 경과된 후 Impedance Analyzer (HP 4194A)를 사용하여 압전특성을 측정하였다. 공진 주파수 f_r , 반공진 주파수 f_a 와 공진저항 R_0 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 1200[°C]에서 1시간 동안 소결한 시편의 밀도와 평균 grain size이다. 소결한 시편의 밀도 측정결과 PAT 첨가량이 5[mol%]와 PYT 첨가량이 5[mol%]에서 각각 7.80[g/cm³]과 7.85[g/cm³]로 최대값을 나타내었다. 이는 PAT와 PYT 첨가량이 5[mol%]까지는 결정입자의 치밀화로 인하여 밀도가 증가하지만, 그 이상에서는 소결성의 한계와 기공의 발생으로 밀도는 감소하였다. 또한, 평균 grain size는 PAT의 첨가량에 따라 5.4[μm]~1.2[μm]의 값을 나타내었으며, PYT의 경우도 5.17[μm]~0.9[μm]의 크기를 나타내었다. PAT와 PYT의 첨가량이 5[mol%]일 때 각각 2.2[μm]와 2.5[μm]의 값을 나타내었다.

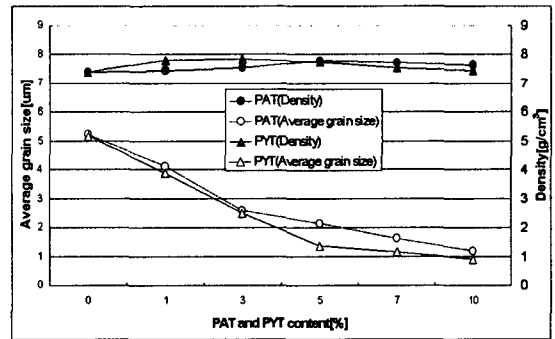


그림 1. PAT와 PYT 첨가량에 따른 밀도와 평균 grain size

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

그림 2와 그림 3은 1,200[°C]에서 1시간 동안 소결한 PAT와 PYT 시편의 조성변화에 따른 X-ray회절 분석결과이다. PAT와 PYT의 첨가량이 증가함에 따라 결정구조가 tetragonal상에서 pseudo cubic상으로 전이하고 있음을 볼 수 있다. 또한, PAT와 PYT의 첨가량이 5[mol%]이하인 경우는 제2상이 관찰되지 않지만, 그 이상 첨가시 pyrochlore상이 관찰되었다

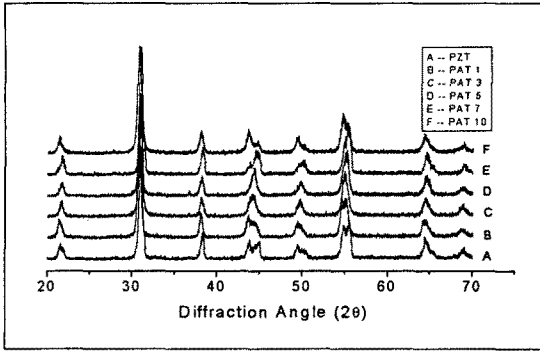


그림 2. 소결온도 1200[°C]에서의 XRD 형태
 Fig. 2. XRD diffraction patterns of xPAT - (1-x)PZT system at sintered temperature 1,200°C

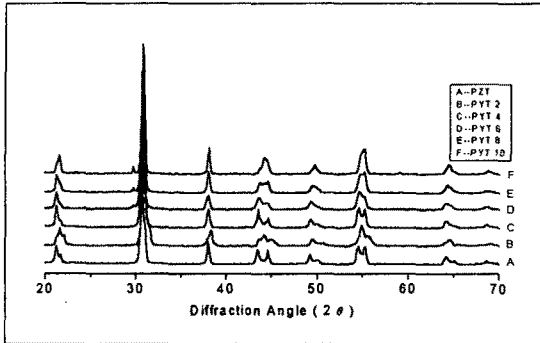


그림 3. 소결온도 1200°C에서의 XRD 형태
 Fig. 3 XRD patterns of xPYT-(1-x)PZT system sintered at 1200°C

Ouchi 등의 결과에 의하면 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PZT 계에서 PMN양이 증가함에 따라 결정구조가 tetragonal상에서 pseudo cubic상으로, Kudo 등은 $Pb(Co_{1/3}Nb_{1/3})O_3$ -PZT계에서 PCN양이 증가함에 따라 7[mol%] 이상에서 이와 같은 상의 변화가 나타난다고 보고한 바 있다.[4][5] 또한, 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 5[mol%]이상 첨가시 Zr^{+4} 또는 Ti^{+4} 와 치환될 수 없어 pyrochlore상이 나타난다고 보고하였다.[6] 또한, $Pb(Al_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ -PZT계에서 XRD분석 결과 (002), (200)면 및 (112), (211)면으로부터 격자상수는 PAN 첨가량이 증가할수록 4.110[Å]에서 4.054[Å]로 감소하였으며 정방성 c/a 또한 PAN 첨가량이 증가할수록 c축은 감소, a축은 증가하여 c/a

가 1.023에서 1.008로 감소한다고 보고하였다.[6] 이러한 격자상수의 변화는 치환되는 이온의 반경차이에 의해 나타난 결과로 이온반경이 각각 0.80[Å], 0.68[Å]인 Zr^{+4} 와 Ti^{+4} 이온자리에 반경이 각각 0.50[Å]과 0.68[Å]인 Al^{+3} 와 Ta^{+5} 이온이 치환되어 들어감에 따라 격자가 수축하여 변형된 것이며, 특히 분극방향인 c축에 크게 영향을 미침을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 PAT 및 PYT 첨가량이 5[mol%]이상 첨가된 시편의 X-ray회절 모양에서 제 2상이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

그림 4는 PAT와 PYT 첨가량에 따른 상온에서의 비유전율과 유전손실의 변화를 나타내고 있다. 비유전율은 PAT 첨가량이 5[mol%]에서 1,642와 1,424로 최대값을 나타내었으며, 그 이상에서는 감소하였다. 또한, 유전손실은 5[mol%]에서 가장 낮은 값을 가졌으며, 비교적 5[%]이하의 값을 나타내었다.

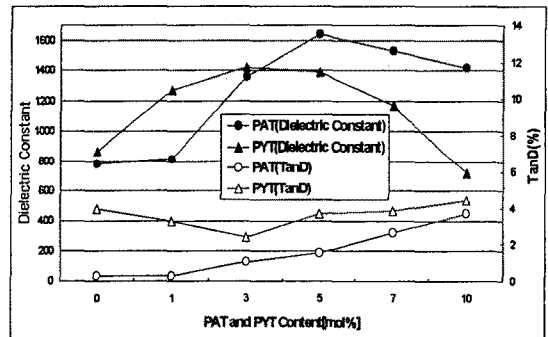


그림 4. PAT와 PYT 첨가량에 따른 비유전율과 유전손실

Fig. 4. Dielectric constant and loss factor as a function of PAT and PYT content

그림 5는 PAT 및 PYT 첨가량에 따른 압전상수 d_{33} 와 d_{31} 을 나타내고 있다. PAT 및 PYT 첨가량이 5[mol%]에서 압전상수 d_{33} 는 각각 329[pC/N]와 310[pC/N]이며, 압전상수 d_{31} 은 PAT와 PYT 첨가량이 5[mol%]일 때 -148[pC/N]과 -131[pC/N]로 최대값을 나타내었다.

그림 6은 PAT 및 PYT 첨가량에 따른 경방향 결합계수 k_p 와 기계적 품질계수 Q_m 을 보여주고 있다. 경방향 결합계수 k_p 는 PAT와 PYT 첨가량이 5[mol%]에서 각각 55[%]와 51[%]로 최대를 나타내었으며, 기계적 품질계수 Q_m 은 PAT와 PYT 첨가량이 5[mol%]에서 각각 44와 69로 최소를 나타내었다.

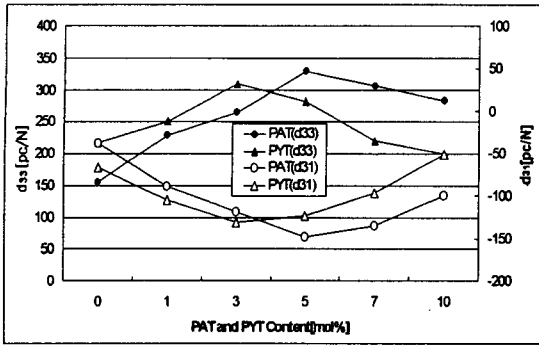


그림 5. PAT와 PYT 첨가량에 따른 압전 변형상수 (d_{33} , d_{31})

Fig. 5. Piezoelectric constant as a function of the amount of PAT and PYT

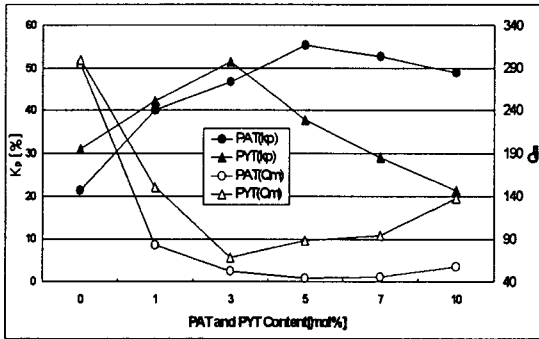


그림 6. PAT와 PYT 첨가량에 따른 전기기계 결합 계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)

Fig. 6. Coupling factor and mechanical quality factor as a function of the amount of PAT and PYT

4. 결론

$x\text{Pb}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹스와 $x\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹스에서 x 를 0~0.1까지 변화시키면서 유전 및 압전특성을 연구하였으며 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 밀도는 PAT와 PYT 첨가량이 5[mol%]에서 각각 7.80[g/cm³]과 7.85[g/cm³]로 최대값을 나타내었다. 그러나, PAT와 PYT의 첨가량이 5[mol%]이상 첨가시 소결성의 한계와 기공의 증가로 밀도는 감소하였다.
2. 상온에서 측정된 비유전율은 PAT와 PYT 첨가량이 5[mol%]일 때 각각 1,642와 1,424로 최대값을 가졌으며, 유전손실도 5[%]이하로 낮은 값을 나타내었다.

3. 압전특성과 관련하여 PAT와 PYT 첨가량이 5[mol%]일 때 압전 변형상수(d_{33})는 각각 329[pC/N]과 310[pC/N]으로 최대를 나타내었으며, 압전 전압상수(d_{31})도 첨가량이 5[mol%]에서 각각 -148[pC/N]과 -131[pC/N]의 값을 나타내었다. 또한, 압전특성의 응용에 밀접한 관련이 있는 경방향 결합계수도 PAT와 PYT 첨가량이 5[mol%]일 때 각각 55[%]와 51[%]의 높은 값을 가졌다. 반면, 기계적 품질 계수(Q_m)는 첨가량 5[mol%]에서 각각 44와 69로 가장 낮은 값을 나타내었다.

이상의 결과로부터 $x\text{Pb}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹스와 $x\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹스의 제정수를 검토한 결과, 높은 전기기계 결합계수(k_p)와 낮은 기계적 품질계수(Q_m), 높은 압전 변형상수(d_{33}, d_{31}) 등의 값을 가지므로 이 재료는 압전 센서재료로 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

[참고문헌]

- [1] 김호기, "전자세라믹 재료", 반도출판사, pp.78-80, 1992
- [2] Hiromu Ohuchi and Yasushi Kamura, "Electric Properties of $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ Ceramics Modified with Certain Additives", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.34, pp.5303-5305, 1995
- [3] Masaru Yokosuka, Tutomu Ochiai and Masakazu Marutake, "Search for a Material with Temperature-Independent Piezoelectric Constant d_{31} in Nb-Modified $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No.9B, pp. 2228-2231, 1991
- [4] H.Ouchi, "Piezoelectric Properties and Phase relations of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ Ceramics with barium or strontium substitutions", J. Am. Ceram. Soc.51, pp.169-176, 1968
- [5] T. Kudo, Y. Yazaki, F. Natio and S. Sugaya, "Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ Solid Solution Ceramics", J. Am. Ceram. Soc.53,
- [6] 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