

## NiO첨가 $Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O_3$ 세라믹스의 치밀화와 고용한계

위 성 권\* · 김 호 기  
한국과학기술원 재료공학과  
\*진해기계창  
(1986년 8월 27일 접수)

### Solid Solution Limit and Densification of NiO Doped $Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O_3$ Ceramics

S. K. Wi and H. G. Kim

Department of Materials Science and Engineering, KAIST

\* Chinhae Machine Depot

(Received August 27, 1986)

#### ABSTRACT

$Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O_3$  piezoelectric ceramics, both unmodified and doped with NiO, were prepared by the conventional oxide techniques, using sintering temperatures from 900 to 1250°C.

The difference in densification process between unmodified and NiO doped PZT ceramics was studied by shrinkage vs. firing temperatures and it was caused by increasing defect concentration in calcining process of NiO doped PZT ceramics. And nickel oxide solubility limit for  $Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O_3$  ceramics is shown to be at the range from 0.2 wt.% to 0.5 wt.% from this defect model, microstructures, dielectric and piezoelectric properties of NiO doped PZT ceramics.

#### 1. 서 론

페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 강유전체는 현재 압전소자등으로 폭 넓게 이용되고 있으며, 그 응용분야는 계속 넓어지고 있다. 압전체는 일반적으로 단결정재료, 다결정재료, 박막재료, 고분자재료로 구분할 수 있다.<sup>1)</sup> 다결정재료에 대해서 살펴보면, 현재로서는  $PbTiO_3$ 와  $PbZrO_3$ 의 고용체인 PZT(lead zirconate titanate) 다결정체가 압전특성이 우수하고 제조가 용이하여 가장 널리 이용되고 있다.<sup>2)</sup> 따라서 PZT 압전소자를 다양한 용도에 적합하게 제조하기 위하여 적절한 첨가제를 사용하는 연구가 계속 진행되어 왔다.<sup>3)</sup>

PZT계에서의 첨가제는 압전특성에 미치는 영향에

따라 크게 Hard 계, Soft 계, Stabilizer 계등으로 나뉘어지고 있다.<sup>4)</sup> 이중 Hardner로 작용하는 첨가물의 경우 초음파 발생 진동자에 있어서 중요한 특성인 기계적 품질계수(mechanical quality factor: Qm)를 향상시키는 것으로 알려져 있다.<sup>5, 6)</sup> 이와같은 고풍력의 트랜스듀서용 압전 PZT 세라믹스로 이용되는 Hard계 첨가물로는 Ni, Fe, Co, Al 등의 산화물이 알려져 있으며, 기대되는 효과는 기계적품질계수의 증가와 더불어 유전상수의 감소, 주파수상수의 증가등을 들수있다.

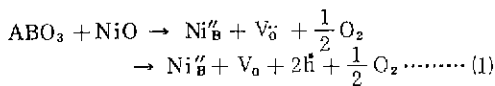
따라서 본 연구에서는 hardner 가운데 아직 연구가 미흡한 실정인 NiO의 첨가 효과가 주로 조사 연구되었고, 특히 소결과정중에서의 NiO 영향을 살펴보고 PZT 내에서의 NiO의 고용한계를 알아보려고 하였다.

이러한 실험 목적을 위하여 NiO 첨가시의 격자결합 형성과 무게증가에 대한 모델을 제시하였고, 상경계 영역의 조성을 갖는 Pb(Zr<sub>0.525</sub> Ti<sub>0.475</sub>)O<sub>3</sub> 에 NiO 를 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 2.0 wt % 만큼 각각 첨가하여 시편을 제조하였다. 이렇게 제조된 시편의 미세구조와 유전, 압전특성을 측정하였다.

2. 격자결합형성 모델

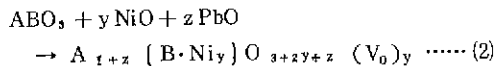
ABO<sub>3</sub>의 페로브스카이트 격자 구조에서 A site 치환에 따른 결합생성에 대한 연구가 Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가의 경우 행하여 졌으며,<sup>6)</sup> 이를 바탕으로 B site 치환에 따른 결합구조가 연구되었다.

NiO 첨가 PZT 세라믹스의 경우 치환되는 이온의 원자가가 다르므로 전기적 중성( electro - neutrality )을 유지하기 위하여



와 같이 산소점공( oxygen vacancy )이 발생하며, 위의 산소점공은 하소 과정에서의 열화학 반응에 영향을 미칠것으로 보인다. 즉 NiO첨가로 증대되는 산소점공은 하소 과정에서 여러 산화물 간의 고용화를 촉진시킬 것이며, 성형후 소결시에도 영향을 미칠 것으로 판단된다.

또한 PZT 소결시 PbO 분위기의 평형상태가 유지된다면, B site에 치환되는 dopant 첨가시에는 무게증가( weight gain )가 일어난 것이라고 예측된 바 있으며<sup>6)</sup> NiO의 경우 다음과 같은 결합식( detect equation )이 성립된다.



따라서 ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조에서는 다음과 같은 항등식이 성립한다.

$$1 + Z = 1 + y = \frac{3 + 2y + z}{3} \dots\dots\dots (3)$$

즉 고용한계 내에서는 1몰의 NiO 첨가시 1몰의 PbO 만큼 무게가 증가할 것으로 예측된다.

3. 실험방법

3.1 NiO가 첨가된 PZT세라믹스의 제조

Pb(Zr<sub>0.525</sub> Ti<sub>0.475</sub>)O<sub>3</sub>의 기본조성에 NiO를 표 1에 표시된 조성에 따라 첨가하여 하소시킨 후 일반적인 PZT 제조공정과 분위기분말을<sup>7),8)</sup> 사용하여 900 °C에서 1250°C까지의 여러 온도에서 1시간동안 소결하였다.

Table 1. PZT Batch Composition.

Sample	Composition
A	Pb(Zr <sub>0.525</sub> Ti <sub>0.475</sub> )O <sub>3</sub>
B	Pb(Zr <sub>0.525</sub> Ti <sub>0.475</sub> )O <sub>3</sub> + 0.2 <sup>wt</sup> % NiO
C	" 0.5 <sup>wt</sup> % NiO
D	" 0.8 <sup>wt</sup> % NiO
E	" 1.0 <sup>wt</sup> % NiO
F	" 2.0 <sup>wt</sup> % NiO
G	Calcined A + 1.0 <sup>wt</sup> % NiO

이때 성형된 직경 12 mm의 시편은 결합제로 사용된 PVA가 거의 휘발되는 500°C에서 3시간이상 유지시킨후 결합 생성 모델과 고용한계에 대한 자료를 얻기위해 결합제 조각후 소수 4자리까지 정확한 무게를 측정하였다. 결합제 조각온도는 T. G. A 분석 결과로 결정하였으며 소결시 분위기 분말로는 PbZrO<sub>3</sub>와 PbO의 혼합분말을 이용하였다.

한편 미반응 PbO가 소결에 미치는 영향을 더욱 자세히 알아보기위하여 하소된 순수한 PZT 분말에 NiO를 1.0 wt % 첨가하여( 조성 G ) 여러온도( 900~1250 °C )에서 소결하였다. 소결된 시편의 표면을 잘 연마한 후 은 전극( Dupont # 7095 )을 바른 후 593°C에서 소결하였다. 적극이 부착된 시편을 120°C의 실리콘유 항온조에 넣고 30 kV/cm의 직류전압을 1시간동안 가하여 분극처리시켰다.

3.2 미 반응 PbO의 정량분석

하소 분말에 존재 가능한 미 반응 PbO의 정량분석을 행하여 하소후 존재하는 PbO가 소결에 어떠한 영향을 미치는지 알아보고자 하였다. 미 반응 PbO는 EDTA( Ethylene dianine tetraacetic acid )적정에 의해 정량적으로 분석하였다. 먼저 하소 분말을 6N의 Acetic acid에 녹이면 미 반응 PbO만이 용해되며 나머지는 분말상태로 부유하게 된다. 이때 magnetic stirrer를 사용하여 교반시키면서 EDTA 적정을 행하였다. PbO가 용해된 Acetic acid에 지시약으로 Xylenol orange를 한 두 방울 떨어 뜨린 후 EDTA 표준액으로 적정을 실시한다. 이때 적정시 정확성을 기하기위해 2 ml/ microburette을 사용하였다.

3.3 측 정

하소후의 미 반응 PbO 양을 알아보기 위해서 조성에 따른 하소분말의 EDTA 적정을 3.2에서와같이 행하였으며, 조성이 다른 시편의 소결온도에 따른 소결

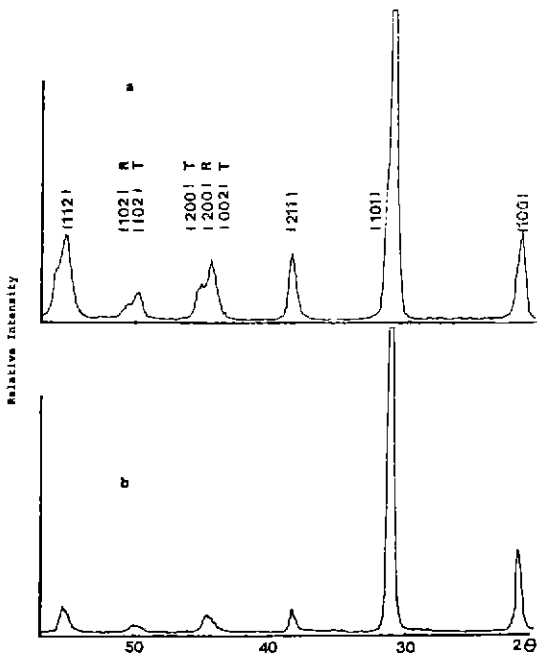


Fig. 1. Room Temperature XRD patterns for composition E.  
a) 1250°C, 1hr, sintered b) 850°C, 3hr, calcined

정도를 살펴보기 위하여 각 온도에서 소결된 시편의 선 수축율과 밀도, 기공율을 측정하였다.

전극소결된 시편들의 분극 전후의 유전특성을 알아보기 위하여 유전상수와 유전손실을 측정하였으며, 분극후 공진, 반공진주파수와 공진저항을 측정하여 IRE standard 에 의거하여 전기기계결합계수 (electromechanical coupling factor :  $K_p$ )와 기계적품질계수 (mechanical quality factor :  $Q_m$ )를 각각 구하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 NiO 첨가 PZT 의 치밀화

본 실험의  $PbO-ZrO_2-TiO_2$  혼합분말의 하소온도인 850°C 에서는 일반적으로 완전한 PZT 상이 형성되지 않는 것으로 알려져왔다.<sup>10,11)</sup> 이는 XRD 분석시 소결된 시편의 intensity 가 하소만 시킨 경우보다 커지는 것으로도 알 수 있었다. (Fig.1) 그러나 NiO 첨가시 하소 도중 생기는 격자의 결함( $V_o$ )이 PZT 고용체의 형성을 촉진하여 순수한 PZT 조성의 하소분말보다 미반응  $PbO$ 가 적을 것으로 예상되었고, EDTA 적정결과 약 절반정도로 확인되었다. EDTA 적정 결과 는 표 2 에 나타난 바와 같다.

그림 2, 3, 4, 5에 나타나 있는 수축율과 소결밀도, 결 보기 기공율에서 보듯이 NiO를 첨가하여 하소한 시편이 저온에선 순수한 PZT의 경우보다 소결이 덜

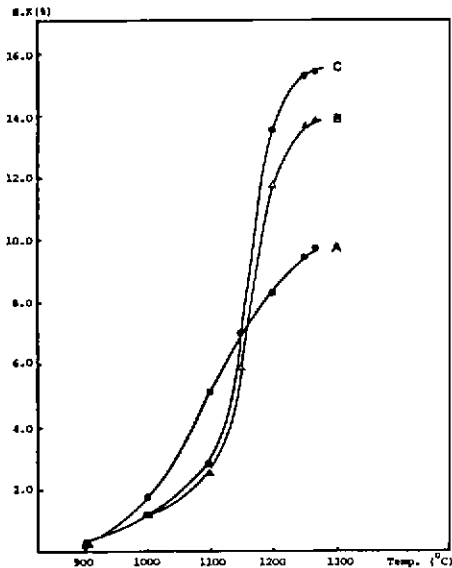


Fig. 2. Shrinkage vs firing temperature for various batch compositions.

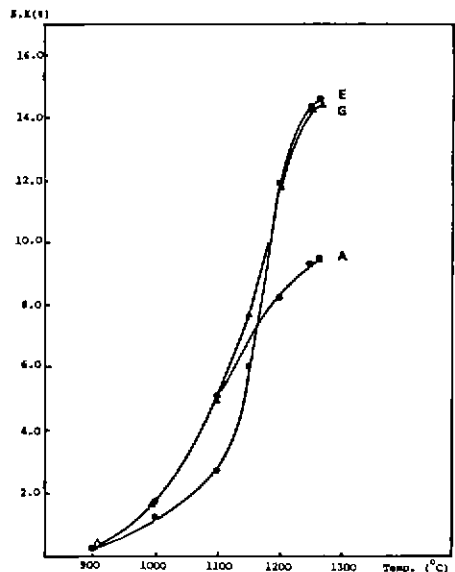


Fig. 3. Shrinkage vs firing temperature for various batch compositions.

Table 2. Summary of Weight Change Data before and after Sintering of NiO-PZT Ceramics.

Specimen	Condition	Average weight gain	Uncombined PbO	NiO mol (Y)	PbO mol (Z)
B	1250 °C 1 hr	+ 0.05 (wt %)	0.38 (wt %)	$2.68 \times 10^{-5}$	$1.91 \times 10^{-5}$
B	1250 °C 5hr	+ 0.05 (wt %)	0.38 (wt %)	"	$1.91 \times 10^{-5}$
E	1250 °C 1 hr	+ 0.05 (wt %)	0.35 (wt %)	$1.34 \times 10^{-5}$	$1.80 \times 10^{-5}$

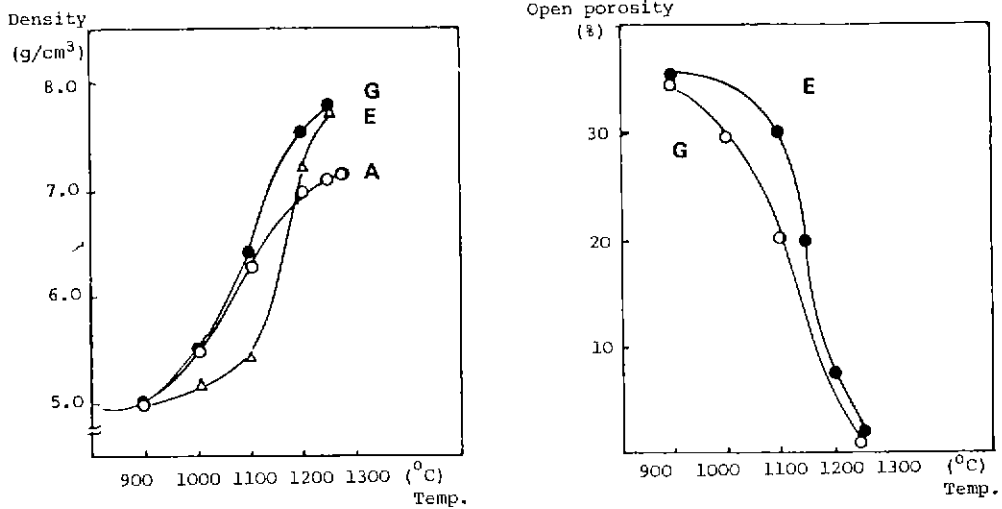


Fig. 4. Density, open porosity vs firing temperature for various batch compositions.

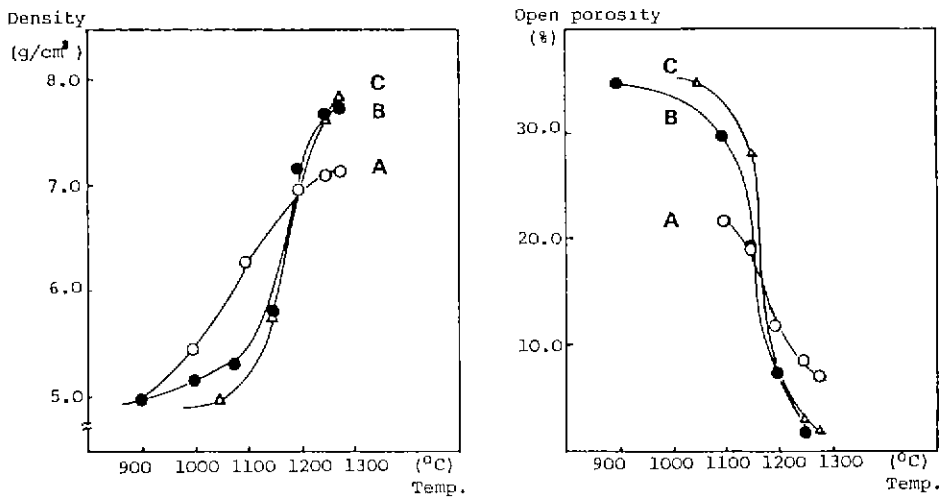


Fig. 5. Density, open porosity vs firing temperature for various batch compositions.

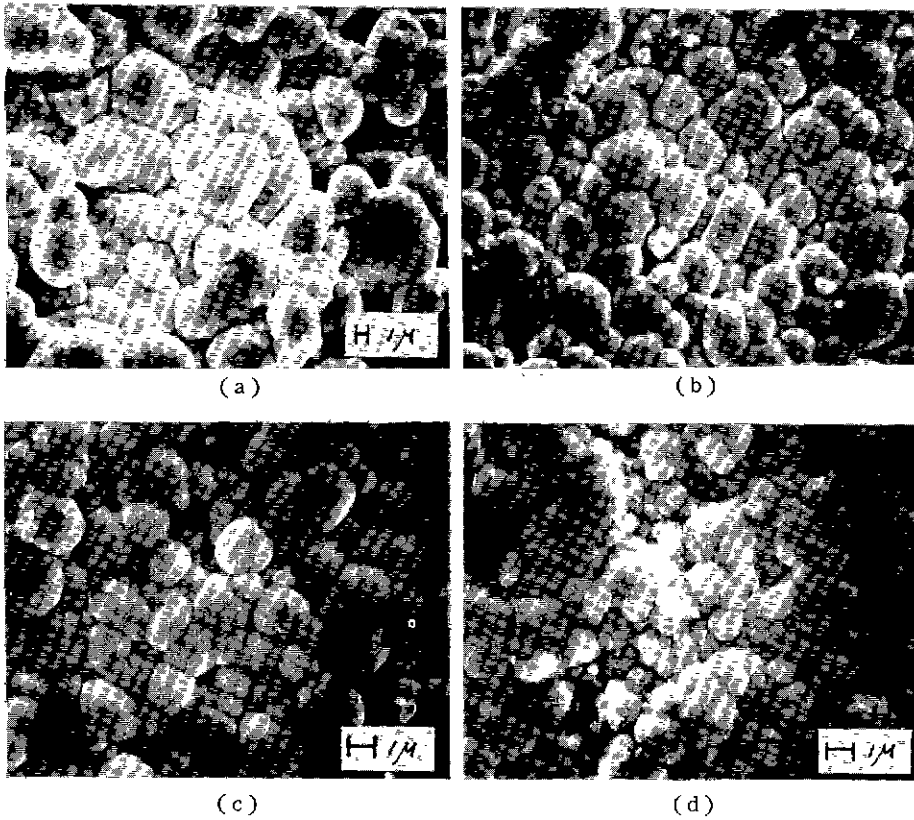


Fig. 6. Scanning electron micrographs of Ni-modified  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.525}\text{Ti}_{0.475})\text{O}_3$  ceramics.  
 a) pure PZT b) 0.2 wt % NiO + PZT c) 0.5 wt % NiO + PZT d) 1.0 wt % NiO + PZT

진행되었다. 이는 순수한 PZT 조성의 경우 미반응 PbO와 완전하지 못한 PZT상이 소결 초기단계에서 반응소결 (reactive sintering) 을 일으켜 치밀화가 촉진된 반면, NiO를 첨가하여 하소된 경우 PZT상의 형성이 용이해지기 때문에 소결 초기단계에서 반응소결이 덜 진행된 것으로 보인다.<sup>13,14)</sup>

위와 같은 분석을 뒷받침하기 위하여 하소된 순수한 PZT 분말에 NiO첨가시 미반응 PbO와 PZT 고용체 형성 정도가 순수한 PZT 시편과 같은 상태에서 소결이 시작되기 때문에 그 초기 소결 양상도 순수한 PZT의 그것과 같음을 보여야 한다. 이를 확인하기 위하여 하소된 순수한 PZT 분말에 NiO를 1.0 wt % 첨가한 후 소결하였고, 그 결과 그림 3, 4, 5에서 보듯이 순수한 PZT의 초기 소결 과정과 흡사한 양상을 발견하였다. 소결 말기 단계에선 NiO를 첨가한 경우 산소 정공(Vo)이 치밀화를 촉진시킴으로써 최종밀도가 증가하였다. 결국 NiO첨가 PZT의 치밀화에는 산소정공이 소결에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

#### 4.2 NiO의 고용한계

앞의 결합 형성 모델에서 PZT 소결시 평행상태의 PbO 분위기가 유지된다면 첨가된 NiO의 몰수와 같은 몰의 PbO 무게증가가 예상되었다. 실험결과 0.2 wt % NiO 첨가의 경우 거의 같은 몰수에 해당 하는 PZT의 무게 증가는 소결시 결합생성에 따른 전기적 중성을 유지하기 위해 일어나는 것으로 보이며 분위기 분말로부터 얻어지는 PbO의 무게증가에 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같은 결합 생성 모델에 근거하여 NiO의 고용한계를 고려하면 PZT의 ABO<sub>3</sub>구조를 유지하면서 NiO가 위치할 수 있는 가능성은 PbO의 무게증가에 해당되는 양이 될 것이다. 또한 일반적으로 고용한계 이상에선 입계편석 (grain boundary segregation)이 일어나 계면에너지가 감소하고, 입계의 이동이 억제되어 평균 결정립 크기가 감소한다. 그리고 PZT계 세라믹스의 경우 첨가체에 의한 산소정공이 발생하면 격자의 찌그러짐으로 인한 확산의 어려움 때문에 결정립의 성장이 억제된다고 생각할 수 있다.<sup>12)</sup>

그림 6은 NiO 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 보여 준다. 미세구조 관찰시 NiO의 첨가량이 0.2 wt %를 초과하는 경우 결정립의 크기가 현저히 감소함을 알수 있고, 이와 같은 미세구조 관찰 및 결합생성 모델로 부

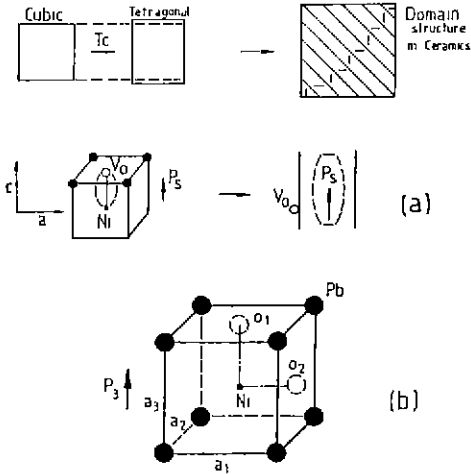


Fig. 7. a) Two dimensional model of internal stress relieved domain and lattice structure.  
b) Schematic representation of Ni -Vo arrangement in lattice.

터 Pb (Zr<sub>0.525</sub> Ti<sub>0.475</sub>)O<sub>3</sub> 에 대한 NiO의 고용한계는 약 0.2 wt % 근처임을 예견할 수 있다.

4.3 압전특성

NiO첨가 PZT의 경우 분역 (domain wall) 이동에서 고려해 볼 수 있는 모델을 그림 7에 나타내었다. 페로브스카이트 격자내에서 Ni-Vo associate 가 자발분극 (spontaneous polarization) 이 이루어지는 방향으로 늘어섬으로써 내부응력이 감소될 것으로 생각되어진다.

그리고 Ni - Vo associate 가 쌍극자 (dipole) 의 이동을 어렵게 함으로써 유전상수와 유전손실의 감소를 나타낼 것이다. 분극전후 NiO첨가 PZT 세라믹스에 대한 유전특성의 측정결과를 그림 8에 나타내었다. 앞서 설명한 NiO 첨가에 따른 유전상수와 유전손실의 감소는 NiO 첨가가 약 0.2 wt %일 때 가장 현저하였다.

또한 NiO 첨가에 따른 압전특성의 변화를 보기위하여 전기기계결합계수 (K<sub>p</sub>)와 기계적품질계수 (Q<sub>m</sub>)를 측정하여 그림 9에 나타내었다. NiO 첨가에 따라 Vo가 분역의 이동을 억제하여 분역이동에 따른 내부마찰이 감소함으로 Q<sub>m</sub>이 증가되는 것이 일반적이고, 이런 현상은 그림 9에서 모두가 NiO 첨가량이 0.2 wt %이내에서만 관찰되었다. 따라서 NiO첨가 PZT 세라믹스의 경우 유전 ; 압전특성의 결과에서도 약 0.2 wt %의 고용한계를 예측할 수 있다.

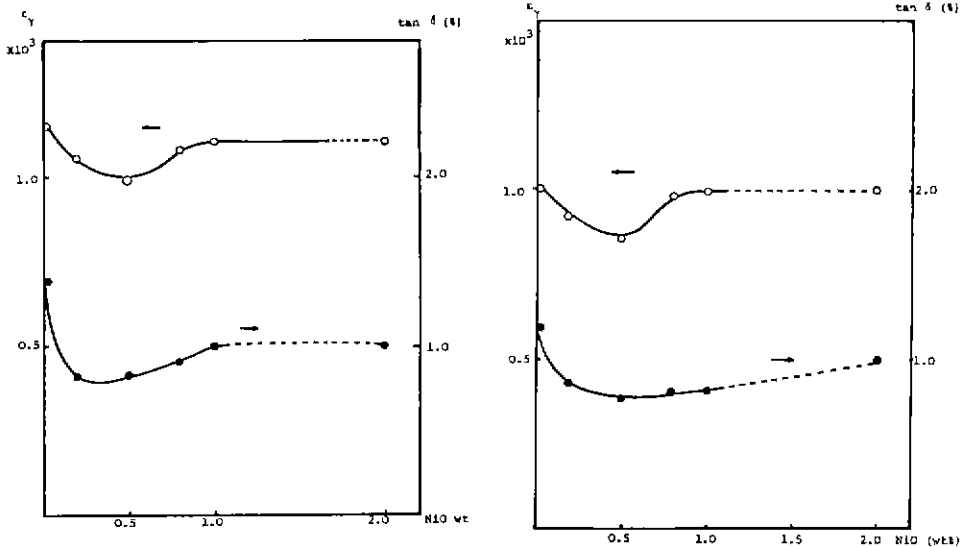


Fig. 8. Variation of dielectric constant, dissipation factor with NiO addition in Pb (Zr<sub>0.525</sub> Ti<sub>0.475</sub>)O<sub>3</sub> ceramics after poling.

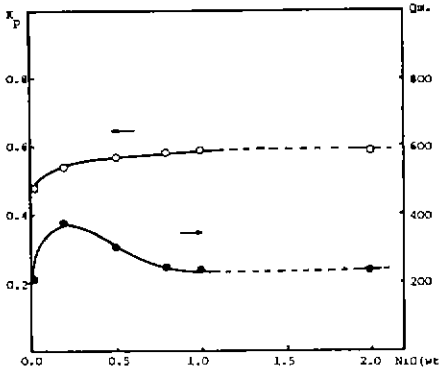


Fig. 9. Variation of planar coupling factor, mechanical quality factor with NiO addition in  $Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O_3$  ceramics.

5. 결 과

상 경계 영역의 조성을 갖는  $Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O_3$  에 NiO를 첨가하여 소결양상과 물성 측정을 행하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. NiO 첨가시 하소를 촉진시키는 격자결함( $V_o$ )이 생기게되어 소결 초기 단계에서의 치밀화가 늦어진다.
2. PZT내에서의 NiO의 고용한계는  $Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O_3$ 의 경우 약 0.2 wt% 근처인 것으로 나타났다.
3. NiO 첨가 PZT의 경우 유전특성과 기계적 품질 계수의 변화는 산소정공( $V_o$ )의 영향에 의한 것으로 보인다.

REFERENCES

1. 一ノ瀬昇, 鹽崎忠 著, “セラミックスサイエンツリース Vol. 2, エレクトロセラミックス”, 技報堂出版社, 1984.
2. Jack C. Burfoot and G.W. Taylor, “Polar Dielectrics and Their Applications”, Macmillan Press, 1979.
3. 電子材料工業會, “壓電セラミックスと その 應用”, 電波新聞社, 1974.

4. S. Takahashi, “Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate - Lead Titanate Ceramics”, *Ferroelectrics* 41, 143-156, 1982.
5. T.B. Weston, A.H. Webster and V.M. McNamara, “Lead Zirconate - Lead Titanate Piezoelectric Ceramics with Iron Oxide Additions”, *J. Amer. Cer. Soc.*, 52(5), 253-257, 1969.
6. R.B. Atkin, R.L. Holman and R.M. Fulrath, “Substitution of Bi and Nb Ions in Lead - Zirconate - Titanate”, *ibid*, 54(2), 113-115, 1971.
7. A.I. Kingon and J.B. Clark, “Sintering of PZT Ceramics; II, Effect of PbO Content on *J. Amer. Cer. Soc.* 66(4), 253-256, 1983.
8. A.I. Kingon and J.B. Clark, “Sintering of PZT Ceramics; II, Effect of PbO content on Densification Kinetics”, *ibid*, 66(4), 256-260, 1983.
9. 이 필상(저) “무기정량 화학분석의 이론과 응용”, 동명사 1982 (2'nd Edition)
10. Y. Matsuo and H. Sasaki, “Formation of Lead-Zirconate - Lead Titanate”, *Solid Solutions*, *J. Amer. Cer. Soc.*, 48(6), 289-291, 1965.
11. B.V. Hiremath, A.I. Kingon and J.V. Biggers, “Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate - Lead Titanate”, *J. Amer. Cer. Soc.*, 66(11), 790-793, 1983.
12. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, “Piezoelectric Cermics”, Academic Press, 1971.
13. S. Venkataramani and J.V. Biggers, “Densification in PZT”, *Ferroelectrics*, 37, 607-610, 1981.
14. R.L. Coble, “Reactive Sintering”, *Sintering theory and practice*, Materials Science Monographs, 14, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.