

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PTZ 계 세라믹스의 유전 및 압전특성

정형진·손정호·윤상옥*

한국과학기술연구원 무기재료실

*강릉대학교 재료공학과

(1990년 3월 14일 접수)

Dielectric and Piezoelectric Properties on Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PZT Ceramics

Hyung Jin Jung, Jeong Ho Sohn and Sang Ok Yoon*

Inorganic Materials Lab., KIST.

*Dept. of Materials Engineering, Kangneung National Univ.

(Received March 14, 1990)

요 약

Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PZT 계 세라믹스에 Zn⁺²이온을 Ni⁺²이온과 치환하였을 때 유전 및 압전특성에 미치는 영향을 조사하였다. Zn⁺²의 치환량이 증가함에 따라 tetragonality는 증가하였으며, grain size는 감소하였다. Ni⁺²에 대한 Zn⁺²의 치환은 대부분의 영역에서 고용체를 형성할 수 있었다. 이에 따라 Zn⁺²의 함량이 증가할 수록 Curie 온도는 직선적으로 증가하여 온도안정성이 우수하였다. 압전특성은 1250°C에서 소결한 4.5Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-40.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-55PZT 인 조성에서 최대($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=5014$, $k_p=0.56$, $d_{31}=250 \times 10^{-12} \text{m/V}$) 값을 나타내었으며, Zn의 고용에 따라 rhombohedral상과 tetragonal상이 tetragonal상 영역으로 상경계의 이동에 기인하여 다시 감소하였다.

ABSTRACT

The effects of substituting Zn⁺² for Ni⁺² ion on dielectric and piezoelectric properties of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PZT ceramics were investigated. With increasing Zn⁺² contents the tetragonality was appreciably enhanced and the grain size decreased. Both Curie temperature and thermal stability were increased with increase in Zn⁺² contents since the Zn⁺² partial substitution for Ni⁺² could form solid solution in almost range of the composition investigated. Piezoelectric properties showed the maximum($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=5014$, $k_p=0.56$, $d_{31}=250 \times 10^{-12} \text{m/V}$) in 4.5Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-40.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-55PZT composition sintered at 1250°C and then decreased again due to the phase boundary movement for tetragonal phase of the solid solution of Zn⁺² amount.

1. 서 론

압전재료는 이느 용도에서나 에너지 효율이 좋은 재료,

즉 전기기계 결합계수가 크며 응용시에 기계적 강도나 특성 노화가 없는 신뢰성 있는 물질이 요구된다¹⁻³⁾. 특히 초정밀 미소변위 제어소자(submicro-actuator)분야에서는

인가 전계에 대해서 변위정도를 나타내는 계수인 압전 d 정수를 향상시킬 수 있지만, 상전이 점인 Curie 온도(이하 T_c)가 감소하여 소자로 응용되었을 때 사용 온도 범위가 좁게 된다⁶⁾

$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 PNN)계는 PZT의 성분으로 하였을 때 Pb를 함유한 다른 화합물보다 고용한계가 높아서 유전상수 및 압전 d정수를 향상시킬 수 있으며⁷⁾, Sohn^{8,9)}등은 이 계에서 상정계 지점인 $45Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-36PbTiO_3-19PbZrO_3$ (이하 45PNN-36PT-19PZ) 조성에서 유전 및 압전특성이 가장 우수한 반면 T_c 가 140°C 정도로 낮으며, MnO_2 의 첨가에 따라 T_c 가 약 10°C 증가함을 보고하였다.

본 연구에서는 압전특성을 저하시키지 않고 T_c 를 증가하여 온도안정성을 향상하는 데 그 목적이 있다. 따라서 Pb를 함유하는 단일화합물중 T_c 가 140°C로 비교적 높은 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O$ (이하 PZN)계를 PNN-PZT 계에 화학양론적으로 치환하여 소결온도에 따른 구조의 변화, 유전 및 압전특성 그리고 온도안정성 등의 영향을 조사하였다.

2. 실험 및 측정

2.1. 시편의 제조

본 실험에서 사용한 원료시약은 순도 99% 이상의 고순도 특급시약이었다. Table 1의 조성비에 따라 칭량한 원료 분말을 습식 혼합하고 900°C에서 2시간 하소하여, 직경 18mm 금형에서 1ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 소결은 마그네시아 도가니를 사용하여 시간당 300°C로 1150-1300°C의 온도범위에서 1시간씩 행하였다.

소결된 시편은 연미기(Speed FAM 4B6-L, U.S.A.)를 사용하여 두께 1mm로 상하면을 균일하게 연마하여, 스크린 인쇄법으로 은전극을 부착하였다. 분극처리는 100°C에서 3.5kV/mm 직류전압으로 30분동안 하였다.

Table 1. Composition of Specimens

Specimen No.	Batch Composition (mol%)		
	PZN	PNN	PZT
Z-0	0	45	55
Z-1	4.5	40.5	55
Z-3	13.5	31.5	55
Z-5	22.5	22.5	55
Z-10	45	0	55

2.2. 측 정

시편의 밀도 및 기공율을 ASTM STANDARD(C373-72)에 준하여 소결특성을 조사하였으며, X선 회절기(Rigaku, D/MAX-3A, Japan)를 이용하여 열처리한 시편의 존재상을 관찰하였다. 그리고 시편의 조성에 따른 미세구조는 1050°C, 30분간 열 부식(thermal etching)한 후 SEM(ETEC Co. U.S.A.)으로 관찰하였으며, 조성 변화에 따른 2차상의 생성량 및 변화를 EDAX로 분석 검토하였다.

유전특성은 분극처리 전후에 LF Impedance Analyzer(HP 4192A, U.S.A.)를 이용하여 상온 및 온도 변화시 capacitance와 tan δ 를 1kHz에서 측정하였다. 또한 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 이력곡선(D-E hysteresis loop)을 관찰하였다.

분극처리 된 시편의 압전특성은 IRE STANDARD(1957)에 근거하여 공진-반공진 방법에 의하여 Network Analyzer(HP3577A U.S.A.)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결 특성

Z-1 및 Z-5 조성들에 대한 소결온도에 따른 소결밀도 및 선수축율의 변화를 Fig.1에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도 및 선수축율은 전반적으로 증가하다가 소결온도가 1275°C 이후 부터 소결밀도는 감소하

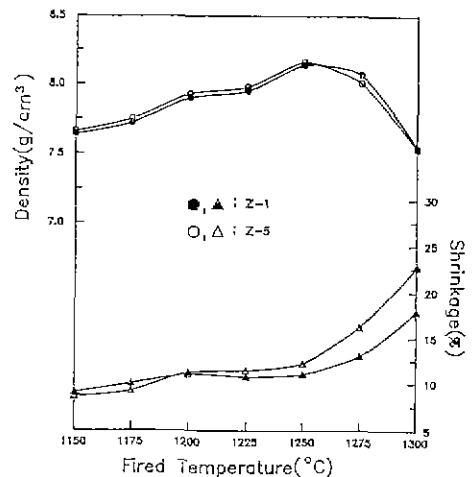


Fig.1. Bulk density and shrinkage vs. sintering temperature on Z-1 and Z-5 specimens.

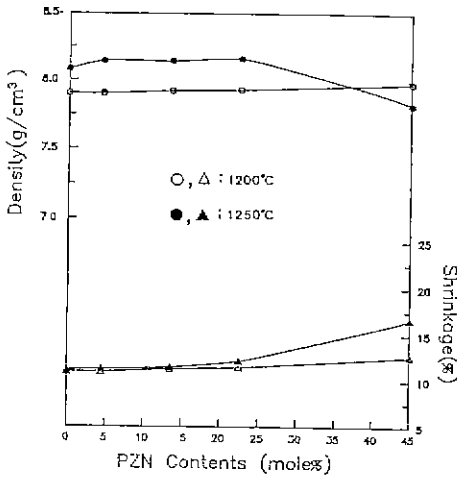


Fig. 2. Bulk density and shrinkage vs. the PZN contents, sintered at 1200°C and 1250°C.

었다. 1300°C 소결시편의 경우 큰 수축율과 함께 휨(warping)현상이 발생되었다.

한편, 소결온도를 1200°C 및 1250°C로 고정하였을 때 Zn의 치환량에 따른 소결밀도를 Fig. 2에 나타내었다. 소결밀도는 7.9(g/cm³) 이상으로 나타났으며, 1200°C 보다 1250°C에서 소결밀도가 전반적으로 높았다. 또한 Zn의 치환량이 증가함에 따른 소결밀도 1250°C인 경우 약간 감소하는 반면 1200°C인 경우 미미하게 증가하였다. 이로써 Zn이 PNN-PZT 세라믹스에 첨가되는 경우 소결온도를

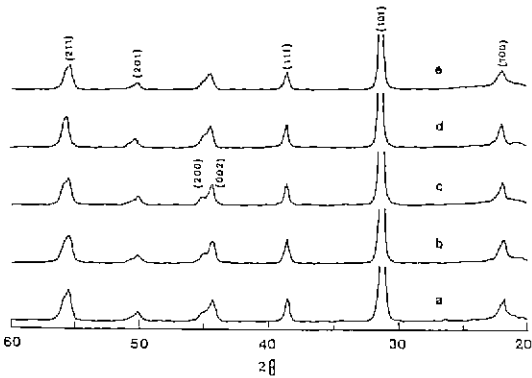
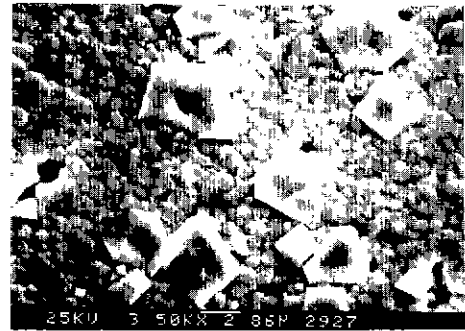
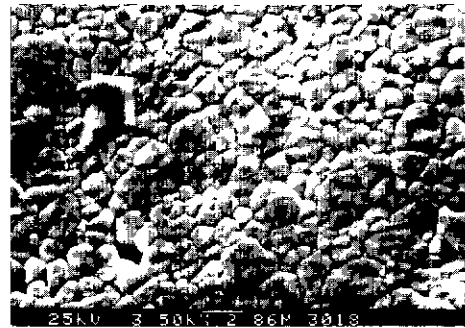


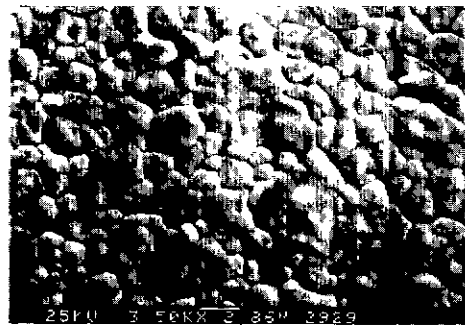
Fig. 3. XRD patterns for Z-5 specimen, sintered at various temperatures, (a) 1175°C, (b) 1200°C, (c) 1225°C, (d) 1250°C, and (e) 1275°C.



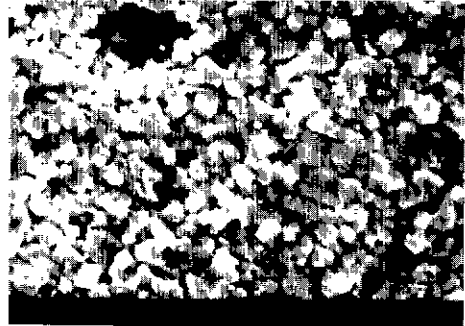
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. SEM photographs for Z-5 specimens, sintered at various temperatures: (a) 1175°C, (b) 1225°C, (c) 1275°C, (d) 1300°C and (e) 1275°C.

저하 시킴으로써 1200°C에서는 소결증진에 의해 밀도가 증가함을 볼 수 있으나 1250°C의 소결에서는 PZN의 양이 45mol% 첨가될 경우 오히려 밀도가 저하함을 알 수 있었다.

Fig. 3.은 Z-5 시편의 소결온도에 따른 X-선회절분석을 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 tetragonality가 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 그 이유는 소결온도가 증가함에 따라 Pb와 Nb를 함유하는 복합 perovskite 조성에서 필연적으로 생성되는 Pb-Nb-O계 pyrochlore 상이 주상인 tetragonal 상과의 고용이 증가함으로써 나타난 결과라고 할 수 있다^{10,11}.

연마하여 1050°C에서 30분간 열 부식 시킨 Z-5시편의 소결온도에 따른 미세구조 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 입경이 전반적으로 증가함을 볼 수 있다. 1225°C이하에서는 기준의 matrix에서 돌출된 거대한 육각형의 입자들이 많음을 볼 수 있으나 그 이상에서는 사라졌다. 이 거대 돌출 입자의 EDAX 분석 결과는 Fig. 5와 같다. 그림에서 A는 거대 입자의 분석 결과

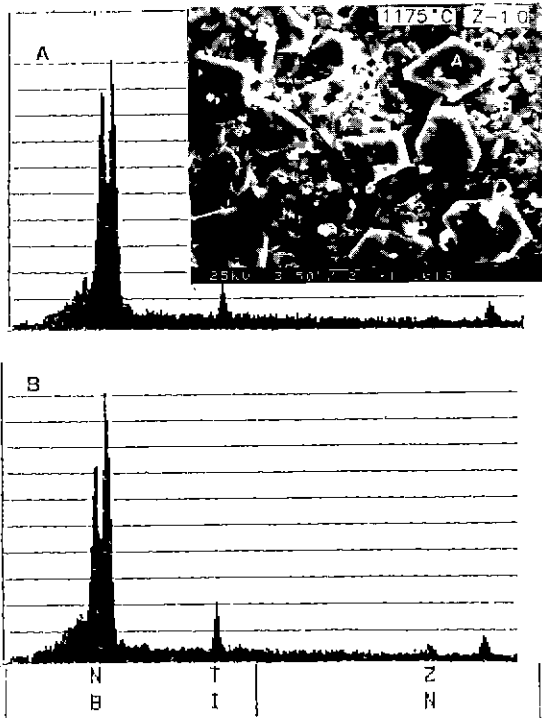


Fig. 5. EDAX analysis of region A and B on Z-10 specimen, sintered at 1175°C.

파이버 B는 작은 입자들의 분석 결과로써 Nb, Ti 및 Zn 피이크에서 큰 차이를 관찰할 수 있다. 즉 작은 입자들의 경우 첨가된 조성들이 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있으나 거대 입자의 경우 Pb와 Nb가 과량 함유된 조성임을 알 수 있으며 이는 Pb-Nb-O계의 pyrochlore 상 ($Pb_3Nb_2O_8$ 로 추측)으로 생각된다. 또한 X-선 회절분석 결과에 나타난 tetragonality 감소 현상과 잘 일치하는 것이라고 할 수 있다.

Fig. 6은 소결온도를 1250°C로 고정하였을 때 Zn의 치환량에 따른 X-선회절분석을 나타낸 것이다. Zn의 치환량이 증감함에 tetragonality는 0.025/mole 비로 증가하였다. 이는 Zn가 치환됨에 따라 따라 상계에서 점차 tetragonal 상쪽으로 이동하기 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 Zn의 치환량에 따라 1250°C에서 소결한 시편들의 미세구조사진을 나타낸 것이다. Zn의 치환량이 증가함에 따라 입자 크기는 감소하였다. 그 이유는 Zn 치환이 액상을 유발시킴으로써 입성장을 억제하기 때문으로 사료되며, Z-10시편에서 과소결에 의해 입자 형태가 둥글게 변형 되어있는 것을 볼 수 있는데, 이는 소결밀도가 감소하는 현상과 잘 일치함을 알 수 있다.

3.2. 유전 특성

온도에 따른 유전율의 변화를 소결온도에 따라서 Fig. 8에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 상전이 온도인 T_c 는 약간 감소하였으며, 이런 현상은 Zn의 치환량이 많을 수록 크게 나타났다. 그 이유는 X-선회절분석, EDAX 및 미세구조사진 결과에서 관찰하였듯이 pyrochlore 상이 온도 증가에 따라 흡수되었기 때문에 T_c 가 약간

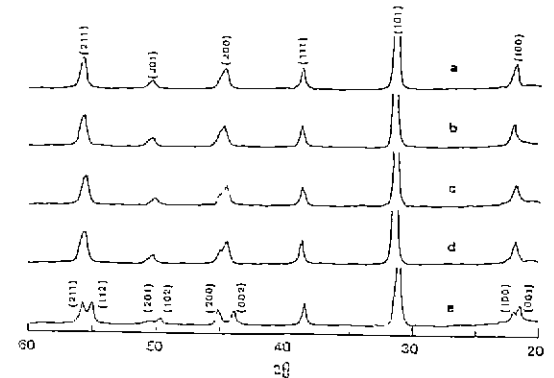


Fig. 6. XRD patterns for various PZN contents, sintered at 1250°C ; (a) Z-0, (b) Z-1, (c) Z-3, (d) Z-5 and (e) Z-10.

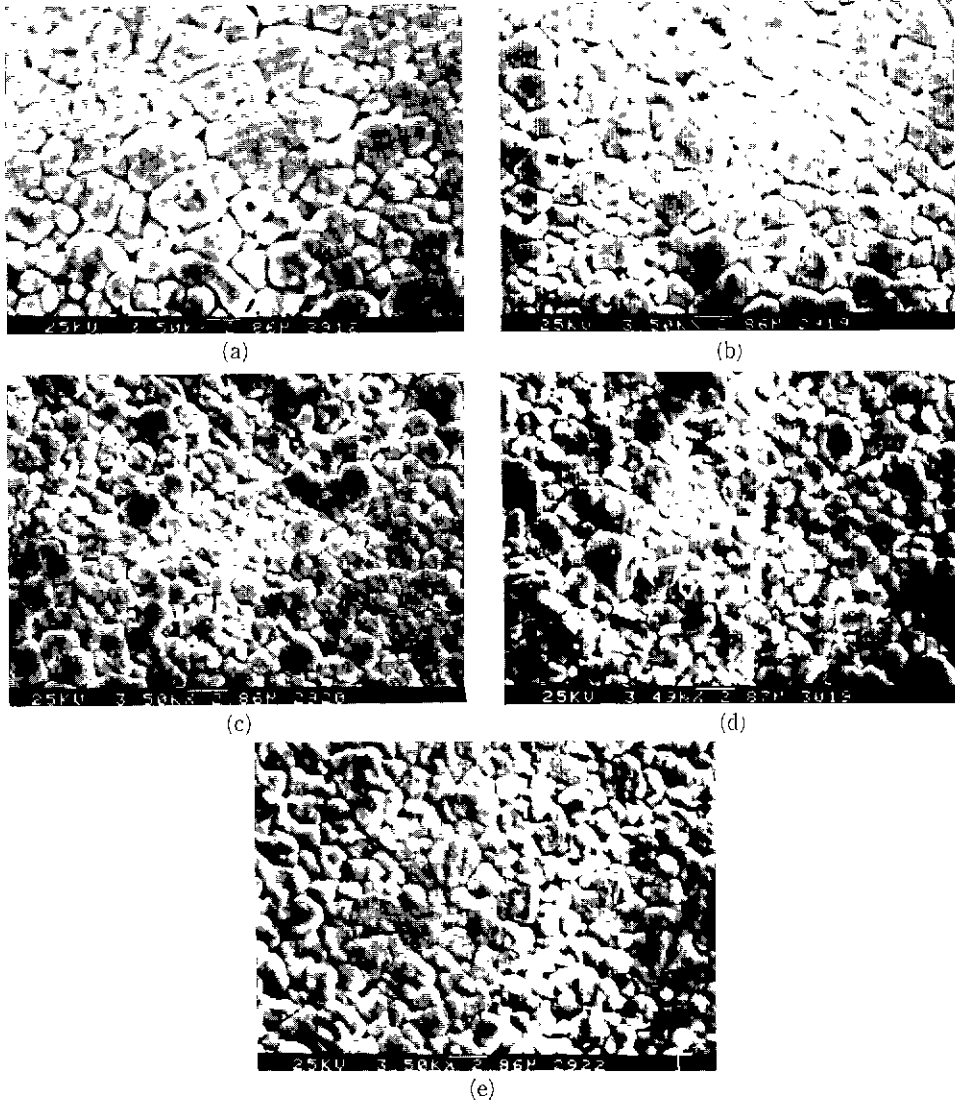


Fig. 7. SEM photographs of various PZN contents, sintered at 1250°C
(a) Z-0, (b) Z-1, (c) Z-3, (d) Z-5, and (e) Z-10.

높게 나타났다. 그리고 소결온도 증가에 따른 유전상수의 증가는 pyrochlore 상의 양의 감소와 입자크기의 증가와 일치함을 알 수 있다.

Fig. 9는 온도에 따른 유전상수의 변화를 Zn의 치환량에 따라 나타내었다. Zn의 치환량이 증감함에 따라 T_c가 증가하였으며 피크치는 증가하다가 감소하였다. 그 이유는 X-선회절분석에서 언급한 바와 같이 상경계(rhombedral과 tetragonal상)를 벗어났기 때문이다

Fig. 10은 Fig. 8과 Fig. 9에 언급한 것으로 Zn의 치환량 및 소결온도에 따른 T_c의 변화를 종합적으로 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 T_c는 미미하게 감소하였으며 소결온도를 1250°C로 고정하였을 때 Zn의 치환량에 비례하여 1.1°C/mol%의 비로 선형적으로 증가하였다

Fig. 11은 Zn의 치환량에 따른 잔류분극 및 항전계를 나타낸 것이다 X-선회절분석에서 관찰하였듯이 Zn의 치환량이 증가함에 따라 상경계 영역을 벗어나 잔류분극이

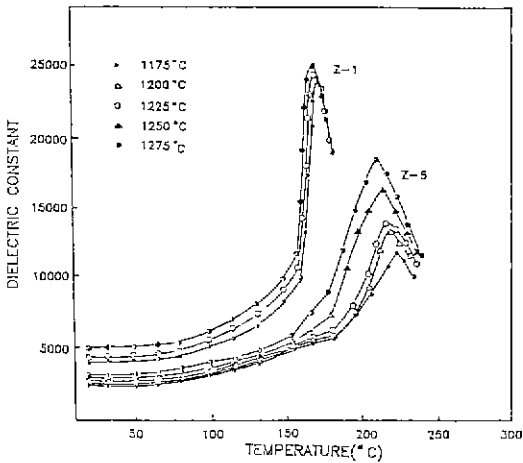


Fig. 8. Dielectric constant as a function of temperature and sintering temperature for Z-1 and Z-5 specimens.

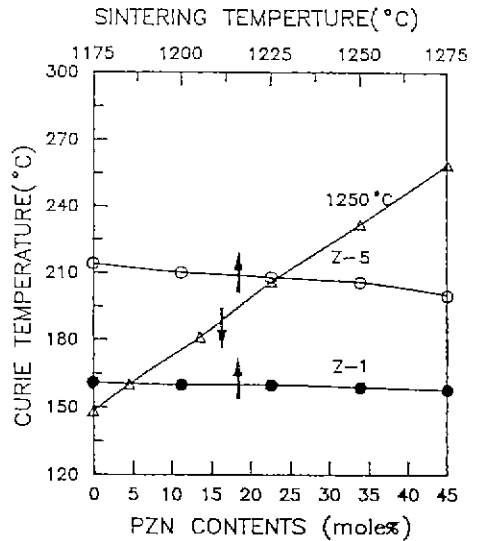


Fig. 10. Variation of Curie temperature in dielectric properties as a function of PZN contents and sintering temperature.

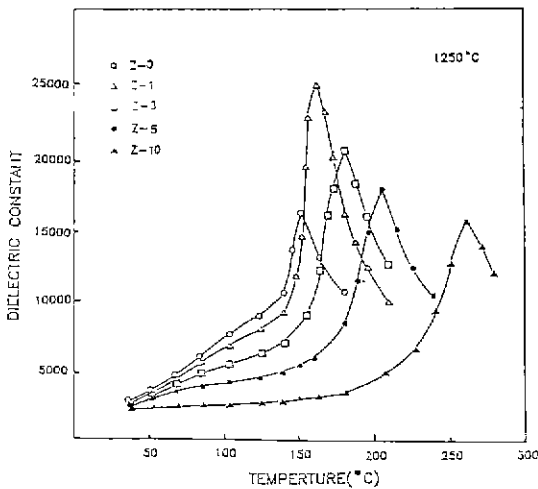


Fig. 9. Dielectric constant as a function of temperature and PZN contents, sintered at 1250 °C.

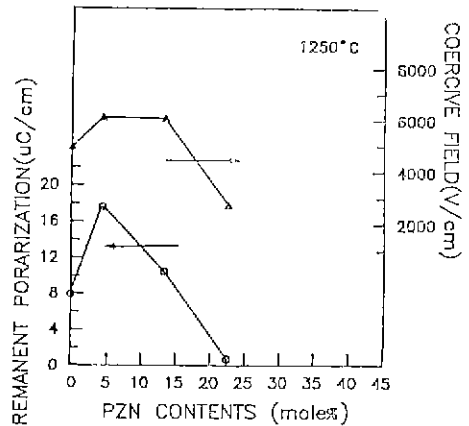


Fig. 11. Remanent polarization and coercive field as function of PZN content, sintered at 1250 °C.

감소하였으며 항전계도 같은 경향을 나타내었다.

3.3. 압전 특성

소결온도에 따른 유전상수, k_p 및 Q_m 의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 소결온도가 1250 °C일 때 k_p 및 유전상수는 피이크치를 보이며, Q_m 은 소결온도가 증가함에 따라 감소하였다. 그 이유는 Fig. 1과 Fig. 2에서 관찰하였듯이 pyrochlore 상 양의 감소와 입자의 성장 그리고 소결밀도의 증가에 기인하기 때문이라 할 수 있다.

Fig. 13은 Zn의 치환량에 따른 유전상수, K_c , 및 Q_m 의 변화를 나타낸 것이다. Z-1조성에서 K_p 및 유전상수는 최대(56%, 5015)를 나타내었으며, Q_c 은 최소(69)였다. 이는 Fig. 6에서 관찰한 바와같이 Zn가 치환됨으로써 rhombohedral과 tetragonal상의 상경계 영역에서 tetragonal상 영역으로 이동함으로써 나타난 결과라고 사료된다.

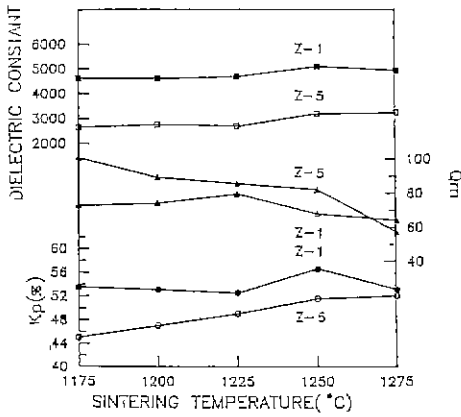


Fig. 12. Dielectric constant, K_p and Q_m as function of sintering temperature on Z-1 and Z-5 specimens.

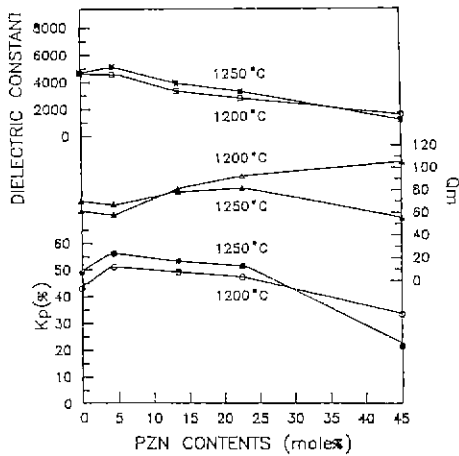


Fig. 13. Dielectric constant, k_p and Q_m as a function of PZN contents.

또한 actuator 용 압전세라믹스를 평가하는 데 실용적으로 사용되는 경수는 인가전계에 대해서 신축되는 정도를 나타내는 d_{31} 과 d_{33} 등¹³⁾이다. Fig.14는 Zn의 치환량에 대한 d_{31} 과 g_{31} 및 유전상수를 비교하여 나타낸 것이다. 역시 상경계 지점이라 생각되는 Z-1 조성에서 d_{31} 값이 최대임을 알 수 있으며, 또한 인가응력에 대해서 전위 발생 정도를 나타내는 압전 g_{31} 정수는 압전 d 정수에는 비례하지만 유전상수에는 반비례하는 것에 기인하여 Z-5조성에서 최대 ($5.6 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$)를 나타내었다.

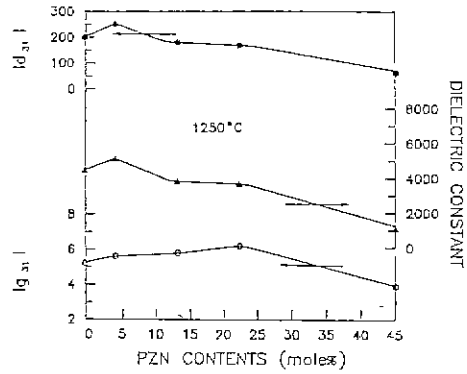


Fig. 14. g_{31} , d_{31} and dielectric constant as a function of PZN content.

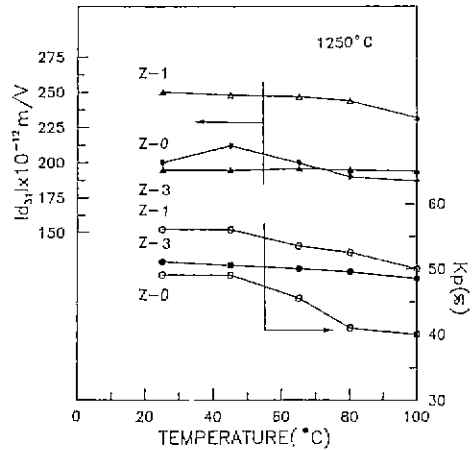


Fig. 15. d_{31} and K_p as a function of temperature on Z-0, Z-1 and Z-3 specimens, sintered at 1250°C.

한편, 전술한 바와 같이 기본조성인 PNN-PZT 계는 다른 삼성분계 PZT에 비해 압전 d정수가 큰 반면 T_c 가 낮아서 소자로 이용되었을 때 실사용 온도 범위가 좁게 된다는 것이 문제점으로 남아있었다⁸⁾. Fig.15는 실온에서 100°C까지의 온도 변화에 따른 K_p 와 d_{31} 의 값을 나타낸 것이다. Zn 치환량이 증가함에 따라 온도안전성이 증가하였는데, 이는 Fig.10에서 T_c 의 증가에 기인함을 알 수 있었다.

4. 결 론

1) Zn의 양이 증가함에 따라 tetragonality는 증가하였으며, 소결밀도는 grain size 감소에 기인하여 소량 감소하였다.

2) 소결온도가 증가함에 따라 pyrochlore 상이 흡수되어 tetragonality는 감소하였으며 grain size는 증가하였다.

3) Curie 온도는 Zn의 치환량이 증가함에 따라 대부분의 영역에서 고용을 이루어 직선적으로 증가하였으며, 소결온도가 올라감에 따라 pyrochlore 상이 흡수되어 소량 감소하였다

4) 4.5PZN-40.5PNN-55PZT (Z-1) 조성에서 압전 특성이 최대치를 나타냈으며, Zn의 고용에 따라 rhombohedral과 tetragonal 상의 상경계가 tetragonal 상 영역으로 이동함에 따라 다시 감소하였다

5) 1250°C에서 소결한 Z-1 조성은 잔류분극이 $18\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 항전계가 $600\text{V}/\text{cm}$, 압전 d_{31} 계수가 $250 \times 10^{-12}\text{m}/\text{V}$, k_p 가 56%, 그리고 유전상수가 5014이었다.

6) $\text{Pb}(\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -PZT 조성에 비하여 Zn를 치환하였을때 온도안정성이 우수하게 나타났다.

REFERENCES

1. H. Ouchi, K. Nagano and S. Hayakawa "Piezoelectric Properties $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 Solid Solution Ceramics," *J. Am. Ceramic Soc.*, **48**, 630-5 (1965).
2. 小谷野昭夫, "壓電磁器," 日本特許, 49-45113, (1974).
3. 菅田正弘, 安田悦朗, 松岡弘芝, "セラシッタス壓電材料," 日本特許, 61-147589, (1986).
4. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, (1971).
5. S. Takahashi, A. Ochi, M. Yonezawa, T. Yano, T. Hamatsuki and I. Fukui, "Internal Electrode Piezoelectric Ceramic Actuator," *Ferroelectrics*, **50**, 189-90 (1983).
6. "アクチュエイト用 壓電セラシッタス 注目の 應用發展," *Nikkei New Materials*, **2**, 40-50 (1987).
7. 電子材料工業會 "壓電セラシッタスと その應用," 電波新聞社, 116-7 (1974).
8. 손정호, 남효덕, 조상희, " $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 계의 유전 및 압전 특성," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**, 523-31 (1988).
9. 전구락, 손정호, 김정주, 조상희, " $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 계의 삼방정, 정방정 및 상경계 조성에서의 MnO_2 첨가에 따른 유전 및 압전특성의 비교," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** (5), 488-94 (1988).
10. M.P. Kassarian, R.E. Newnam, and J.V. Biggers, "Sequence of Reactions during Calcining of a Lead-Iron Niobate Dielectric Ceramic," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, (8), 1103-11 (1985).
11. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (4), 704-11 (1987).
12. S. Nomura and K. Uchino, "Electrostrictive Effect in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ Type Materials," *Ferroelectrics*, **41**, 117-132 (1982).