

$x\text{Pb}(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 계의 유전 및 압전특성

윤석진 · 김현재 · 정형진
한국과학기술연구원 재료연구단
(1992년 9월 18일 접수)

Dielectric and Piezoelectric Properties of $x\text{Pb}(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ $-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Ceramic System

Seok-Jin Yoon, Hyun-Jai Kim and Hyung-Jin Jeong

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology
(Received September 18, 1992)

요 약

$x\text{Pb}(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 계 세라믹스를 x 가 1에서 10 mol%까지 1100~1200°C의 온도로 1시간 동안 소결하여 유전 및 압전 특성을 연구하였다. PAW[$\text{Pb}(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$]의 양이 증가함에 따라 c 축이 감소하고 a 축이 증가하여 결정구조가 tetragonal상에서 pseudocubic상으로 전이하여 정방성 c/a 가 감소하였다. 또한 PAW의 첨가량이 증가함에 따라 그레인의 크기는 감소하였으나 밀도, 유전상수 및 전기기계 결합계수(k_p)는 5 mol% 첨가까지는 증가하나 그 이상에서는 다시 감소하였다.

ABSTRACT

Dielectric and piezoelectric properties of pseudoternary $x\text{Pb}(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ($x=1\sim 10$ mol%) ceramic system have been investigated as a function of the amount of PAW[$\text{Pb}(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$] and sintered from 1100°C to 1200°C for 1 hr. As the amount of PAW increases, the c/a of tetragonal structure decreases. The grain size was reduced with increasing the amount of PAW addition. However, the density, dielectric constant and electromechanical coupling factor (k_p) exhibited a maximum value at the amount of 5 mol% PAW addition.

1. 서 론

H. Jaffe 등에 의해 PbZrO_3 - PbTiO_3 (PZT)계 세라믹스가 개발된 이후 PZT계에 ABO_3 형태의 복합 페르브스카이트 화합물을 고용시킨 3성분계의 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이러한 복합 페르브스카이트 구조는 $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 계가 주류를 이루고 있다.

Bokov와 Myl'nikova¹⁾는 페르브스카이트 구조를 갖는 $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ (A는 Mg^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} 또는 Zn^{2+} , 그리고 B는 Nb^{5+} , Ta^{5+})를 발견하였으며 이 구조중 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 는 실온보다 높은 큐리온도를 갖고 있다고 밝혔다.

Ouch 등²⁾은 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 계를 발견하여 상경계 부근의 조성에서 유전상수와 전기기계 결합계수가 높고 낮은 공진저항을 갖고 있으며, 또한 Bu-

yanova 등³⁾은 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 계를 발견하여 보고한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 새로운 3성분계로서 ABO_3 형태의 복합 페르브스카이트 구조중 B 위치에 Al 및 W 원소를 선택하여 $\text{Pb}(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 의 제 3성분을 고용시킨 $x\text{Pb}(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 의 소결성과 유전 및 압전 특성에 대해 연구하였다.

2. 설 험

2.1. 시편 제작

본 실험에서 사용된 시편의 제작방법은 일반적으로 많이 이용되는 산화물 혼합법^{4,5)}으로 제작하였으며 사용된 시약의 순도 및 제조회사는 Table 1과 같다.

Table 1. Manufacturer and Grade of Starting Materials

Material	Manufacturer	Grade(%)
PbO	Aldrich	99.9
ZrO ₂	Aldrich	99
TiO ₂	Merck	99
Al ₂ O ₃	Aldrich	99.8
WO ₃	Aldrich	99.8

위의 시약을 $x\text{Pb}(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ($x = 1, 2, 4, 6, 10 \text{ mol\%}$)의 조성으로 10^{-4} g 까지 평량하여 지르코니아 불밀로 12시간 동안 혼합분쇄한 다음 전기로속에서 850°C 로 1시간 동안 하소(calcination)하였다. 하소된 시료를 불밀에서 재분쇄하여 5% PVA 수용액을 첨가·혼합 후 1 ton/cm^2 의 압력으로 성형하여 온도 상승 및 하강 구배를 300°C/hr 로하여 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 로 1시간 동안 소결(sintering)하였다. 소결시 PbO 휘발을 억제키 위해 동일조성의 분말을 분위기 분말로하여 2중도가니에서 행하였다.

소결이 완료된 시편을 두께가 1 mm가 되도록 가공한 후 시편의 양면에 silver paste로 전극을 형성하였다. 이 시편을 $90\sim 110^\circ\text{C}$ 의 절연유내에서 전계 35 kv/cm 로 30분간 인가·분극을 행하였다.

2.2. 측정

$\text{Pb}(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (이하 PAW라 칭함) 첨가에 따른 소결 시편의 구조와 격자상수의 변화를 살피기 위해 XRD를 이용 2θ 가 $20\sim 70^\circ$ 범위에서 회절모양을 관찰하였으며 격자상수 a, c를 다음 식에 의해 구하였다⁶⁾.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{1}{c^2}$$

여기서, d_{hkl} : 결정면의 면간 간격, a, c: 격자상수, 그리고 h, k, l: 회절각에 의해 첨두치가 나타나는 지점의 Miller Index이다.

시편의 밀도는 각 조성별로 5개씩 시편을 택하여 8시간 물속에서 끓인 후 다음과 같은 식에 의해 구하였다.

$$\rho = \frac{M_d}{M_i - M_s} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

여기서, ρ : 시편의 겉보기 밀도, M_d : 완전히 건조된 시편의 공기중에서의 무게, 그리고 M_i : 끓인 시편의 공기중에서의 무게, 그리고 M_s : 끓인 시편의 물속에서의

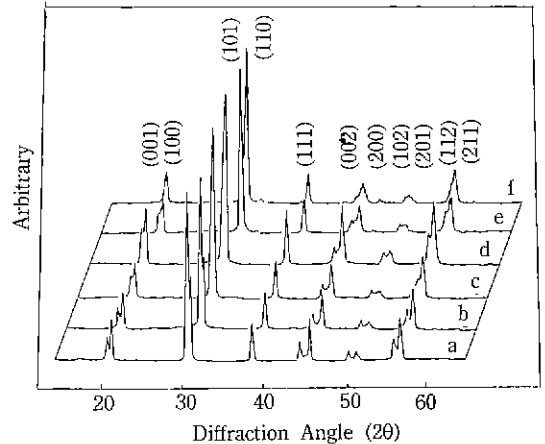


Fig. 1. X-Ray patterns of the specimen according to the amount of PAW.

a: 1 mol%, b: 2 mol%, c: 4 mol%, d: 5 mol%, e: 6 mol%, f: 10 mol%

무게이다.

조성에 따른 시편의 상변이 온도(Tc)와 유전상수의 변화를 살피기 위해 상온에서 400°C 까지 20°C 간격으로 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)로 1 KHz에서 측정하였고 비저항은 전압강하법을 이용, 상온에서 280°C 까지 온도를 변화시키면서 측정하였으며, PAW 첨가에 따른 항전계와 잔류분류의 변화를 관찰하기 위해 Sawyer-Tower 회로⁹⁾를 이용하여 측정하였다.

또한 압전특성은 분극 24시간 경과 후 Network Analyzer(HP 3977A)로 측정하였고, 압전상수는 Piezo d₃₃ Meter를 이용 100 Hz에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. XRD 분석

Fig. 1은 1200°C 에서 소결된 시편의 PAW 첨가량에 따른 X-ray pattern이다.

X-Ray 회절각 2θ 가 $40\sim 50^\circ$ 범위인 (002), (200)면에서 조성에 따른 격자상수 및 정방성을 계산한 결과^{10,11)} Table 2와 같다.

$x\text{Pb}(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 의 조성에 따른 XRD 분석 결과를 살펴보면 정방성구조를 가지며 PAW의 첨가량이 6 mol% 이상에서는 파이로클로상(pyrochlore phase)이 발생하고 있음을 관찰할 수 있다. 또한 PAW의 첨가량이 증가할수록 c축은 감소, a축은 증가하여 정방성 c/a가 1.0253에서 1.0197로 감소함을 알 수

Table 2. XRD Analysis of the Amount of PAW

PAW의 양(mol%)	d	c	a	c/a
1	2.0632 2.0120	4.1265	4.0240	1.0254
2	2.0640 2.0140	4.1280	4.0280	1.0248
4	2.0600 2.0140	4.1200	4.0280	1.0228
5	2.0600 2.0150	4.1200	4.0300	1.0223
6	2.0580 2.0160	4.1160	4.0320	1.0208
10	2.0573 2.0190	4.1147	4.0352	1.0197

있다. 이러한 정방성의 변화는 치환되는 이온의 반경차이에 의해 나타난 결과로서 B-site에 이온반경이 각각 0.72, 0.61 Å인 Zr^{4+} 와 Ti^{4+} 이온자리에 0.53, 0.58 Å인 Al^{3+} 와 W^{6+} 이온¹²⁾이 치환되어 들어감에 따라 격자상수가 변형된 것으로 사료된다¹³⁾.

3.2. 밀도 및 미세구조 관찰

Fig. 2는 각 조성별로 1200°C에서 소결한 시편의 밀도변화를 나타낸 것이다.

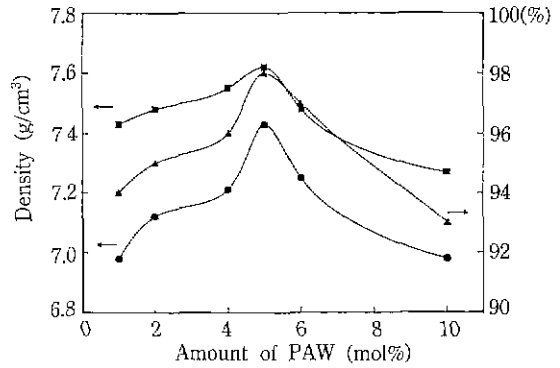


Fig. 2. Densities according to the amount of PAW (■: theoretical density, ●: bulk density, ▲: relative density).

이론밀도와 겉보기밀도 공히 PAW 첨가량이 5 mol%에서 최고값을 나타내고 있으며 상대밀도 또한 98%로 최고값을 가져 그 이상 첨가시는 상대밀도의 감소로 소결성이 저하되고 있음을 알 수 있다.

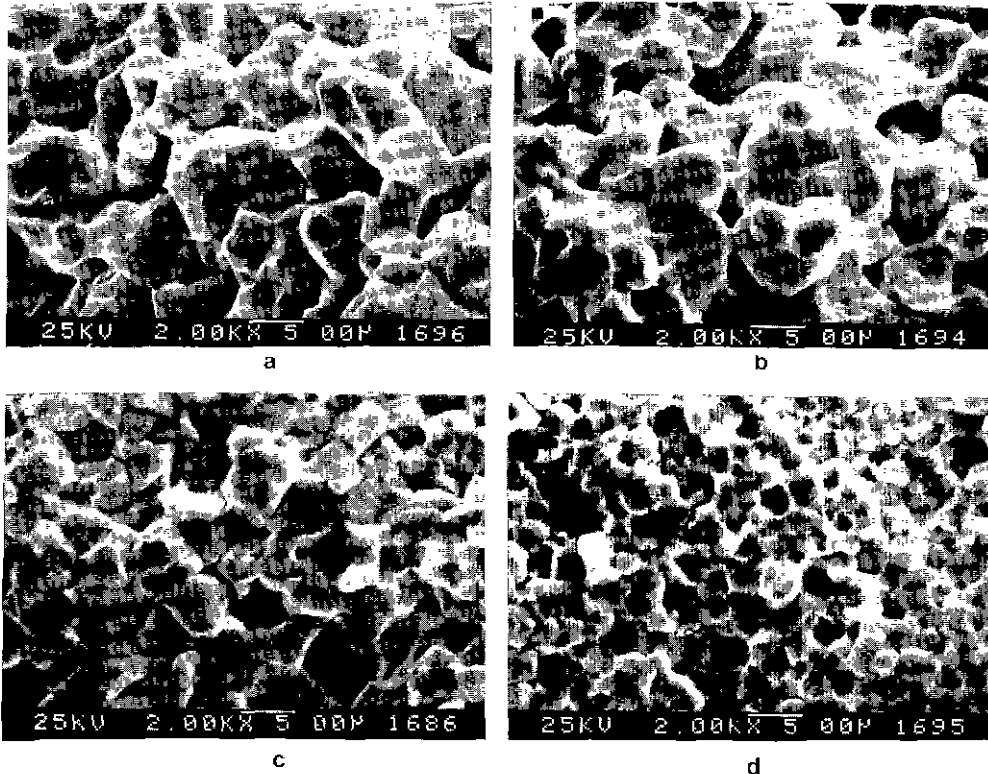


Fig. 3. SEM photographs of xPAW-(1-x)PZT specimens sintered at 1200°C.
a: 1 mol%, b: 2 mol%, c: 5 mol%, d: 10 mol%

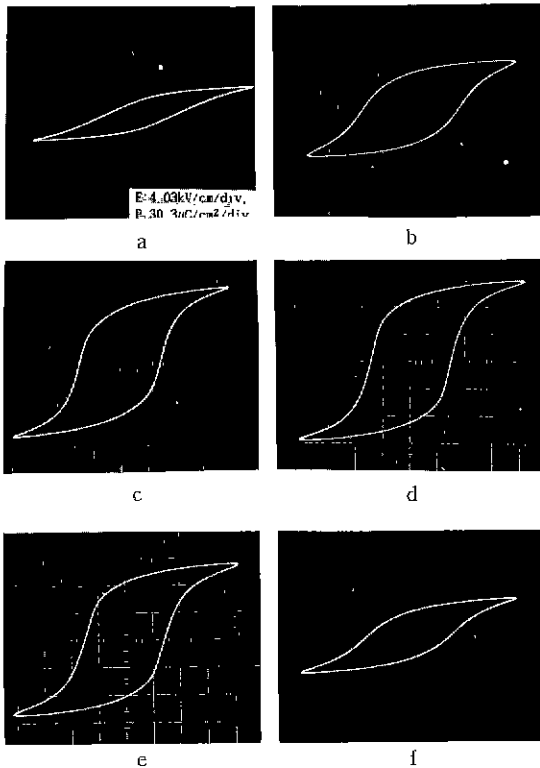


Fig. 4. Hysteresis loops of the amount of PAW.
 a: 1 mol%, b: 2 mol%, c: 4 mol%, d: 5 mol%,
 e: 6 mol%, f: 10 mol%

Fig. 3은 PAW 조성 변화에 따른 미세구조 사진으로 PAW의 양이 증가함에 따라 grain의 크기가 감소하고 있으며 PAW가 10 mol%일 때 제 2상이 존재함을 관찰할 수 있다. 또한 PAW의 첨가량이 5 mol%까지는 치밀화가 되어 밀도가 증가하지만 그 이상에서는 소결성의 한계를 초과함은 물론 기공의 발생으로 밀도가 감소한 것으로 판단된다.

3.3. P-E 히스테리시스(hysteresis)의 변화

Fig. 4는 PAW의 양에 따른 히스테리시스 곡선을 나타낸 것으로 계산된 항전계 E와 잔류분극 P의 변화는 Table 2에 나타난 바와 같이 PAW의 양이 10 mol%일 때 항전계가 최고값을 보이나 잔류분극을 5 mol%일 때 최고값을 나타내었다

PAW의 양이 증가함에 따라 grain의 크기가 작아지고 있음을 볼 수 있는데 grain의 크기가 작아지면 공간전하가 증가하여 분극의 속박작용이 커지기 때문에¹⁵⁾ domain 스위칭이 어려워 항전계가 커지게 된다. 또한 잔

Table 3. Coercive Electric Field and Remanent Polarization of Specimens

PAW량 (mol%)	E [kv/cm]		P [uc/cm ²]	
	E _c	E _s	P _r	P _s
1	5.12	16.12	20.82	36.42
2	5.30	15.52	39.54	82.70
4	5.25	14.02	64.92	84.66
5	5.25	14.03	70.70	90.76
6	5.43	14.62	67.90	87.86
10	6.02	17.23	33.14	45.74

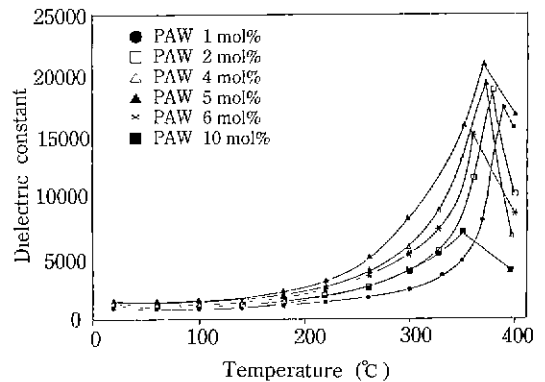


Fig. 5. Temperature dependence of the dielectric constant according to xPAW-(1-x)PZT system.

류분극은 PAW의 양이 5 mol%일 때 최고값을 보임은 유전상수의 변화와 잘 일치하고 있다.

3.4. 유전 및 압전특성

일반적으로 강유전체는 조성을 이루는 원소의 종류와 양에 따라 상전이 온도가 변하며 상전이 온도에서 유전상수의 최대치를 갖게 되는데 이러한 현상은 강유전체에서 나타나는 전형적인 현상이다.

Fig. 5는 상온에서 400°C까지의 온도변화에 따른 유전상수의 변화이다.

PAW 첨가량이 증가함에 따라 상전이 온도는 낮아지고 있으나 유전상수는 5 mol%에서 최고치를 나타내고 있으며 그 이상에서는 현저히 감소함을 알 수 있다. grain의 크기가 작아짐에 따라 유전상수는 증가하나¹⁵⁾ PAW의 양이 6 mol% 이상 첨가하는 피로클로소상이 발생되어 유전상수가 감소한다 사료되며 각 조성별 유전상수와 상전이 온도는 Table 3과 같다.

Dth 등에¹⁶⁾ 의하면 순수한 PZT는 Pb vacancy에 의

Table 4. Dielectric Constant and Curie Temperature (T_c) of the Amount of PAW

특성 PAW의 양(mol%)	유전상수		상전이 온도 (T _c)
	상온(20℃)	상전이 온도	
1	880	17500	390
2	1022	18790	380
4	1100	19560	375
5	1120	20771	370
6	1134	15235	360
10	917	6993	350

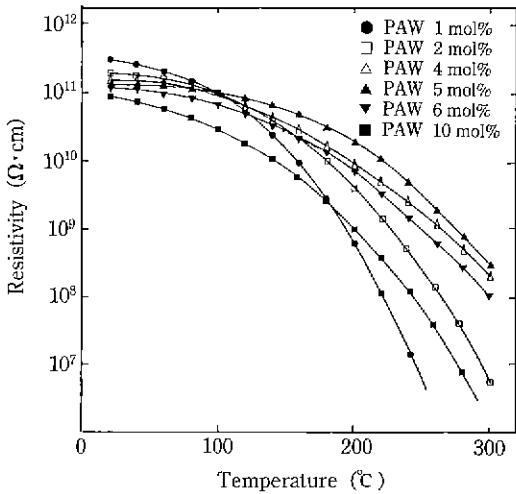


Fig. 6. Temperature dependence of the resistivity of xPAW-(1-x)PZT system.

하여 hole에 의한 P-형 전기전도도를 일으키며 B-site에 Nb⁵⁺ 이온이 첨가될 경우 전자를 생성하여 hole과 전하 보상을 이루어 저항이 증가되고 Sc³⁺ 이온을 첨가하면 hole을 생성하여 저항이 감소한다 하였다. 또 Wittmer 등이¹⁷⁾ 첨가제에 의해 grain의 크기가 작아질 경우 저항이 증가한다고 보고한 바 있다. 그럼에서 PAW의 첨가량이 5 mol%까지는 grain 크기의 감소로 인한 비저항의 증가로 해석할 수 있으나 그 이상 첨가시 비저항의 감소는 파이로클로상의 생성에 의한 것이라 사료된다.

Fig. 7은 조성변화에 따른 압전 제정수를 나타낸 그래프이다.

PAW 첨가량이 5 mol%에서 전기기계 결합계수가 최고값을 나타내고 있다. 이는 PAW의 첨가량에 따른 자발분극의 변화와 일치하고 있음을 보여주는 것으로 강 유전체에서는 전계에 의해 유기된 domain 재배열의 관

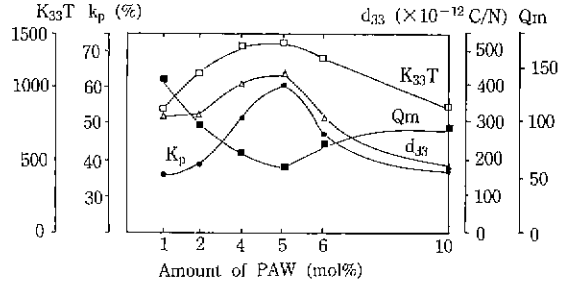


Fig. 7. Piezoelectric and dielectric properties of xPAW-(1-x)PZT system.

점에서 이해될 수 있다. 또한 PAW의 첨가량이 6 mol% 이상일 때는 파이로클로상이 발생됨을 관찰할 수 있었는데 파이로클로상의 발생은 시편내 조성 및 결정구조의 불균일성 초래로 유전 및 압전특성을 저하시킨다.

H. Ouchi 등이¹⁵⁾ 행한 Pb(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃-Pb(ZrTi)O₃의 실험에서 전기기계 결합계수와 유전상수가 높은 영역에서는 기계적 품질계수가 낮다는 보고를 한 바 있으나 이에 대한 이유는 아직 밝혀지지 않았다.

4. 결 론

xPb(Al_{2/3}W_{1/3})O₃-(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃의 실험결과는 다음과 같다.

1. PAW 첨가량이 증가함에 따라 정방성(tetragonality)이 1.0253에서 1.0197로 감소하였다.
2. grain의 크기는 PAW 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며 밀도는 5 mol%일 때 최고값을 나타내었다.
3. PAW의 첨가량이 증가함에 따라 상전이 온도(T_c)는 감소하고 5 mol%일 때 유전상수는 최고치를 나타내며 비저항은 5 mol%까지 증가하다가 그 이상에서는 감소하였다.
4. PAW 첨가량이 5 mol%일 때 잔류 분극 P_r은 70.70 [μC/cm²]으로 최고값을 보이나 항전계 E_c는 PAW 첨가량이 증가함에 따라 커져 10 mol%일 때 6.02 kV/cm로 최고값을 나타내었다.
5. 전기기계 결합계수(K_p)와 압전상수(d₃₃)는 PAW의 양이 5 mol%일 때 각각 60%, 430(10⁻¹² C/N)으로 우수한 특성을 보였고, 기계적 품질계수(Q_m)는 62로 최소값을 나타내었다.

REFERENCES

1. V.A. Bokov and I.E. Myf'nikova, "Piezoelectric Prop-

- rties of New Compound Single Crystals with Perovskite Structure," *Fiz. Tverd. Tela*, **2**(11), 2788-2732 (1960).
2. H. Ouchi, K. Nagano, and S. Hayakawa, "Piezoelectric of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ Solid Solution Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(12), 630-635 (1965).
 3. E.A. Buynova, P.L. Strelets, I.A. Serova, and V.A. Isupov, "Piezoelectric Properties of $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Solid Solutions," *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, **29**(11), 2042-2045 (1965).
 4. G.Y. Onoda and L.L. Hench, *Ceramic Processing Before Firing*, John-Wiley (1978).
 5. D.Y. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker Inc., (1982).
 6. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley Press (1978).
 7. ASTM, C373-72.
 8. N.A. Pratter, "The Precise Measurement of the Density of Small Samples," *J Mater. Sci.*, **16**, 1737-1747 (1981).
 9. C.W. Sawyer and C.H. Tower, "Rochelle Salt as a Dielectric," *Rev. Vol.* 35, 269 (1930).
 10. E.C. Subbarao, "Studies on Lead Titanate Ceramics Containing Niobium or Tantalum," *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(3), 119-121 (1960).
 11. K. Kakegawa and J. Mohri, "Sluggish Transition between Tetragonal and Rhombohedral Phase of $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ Prepared by Application of Electric Field," *ibid.*, **65**(10), 515-519 (1982).
 12. B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, "Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid-Solution Series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead Oxide: Tin Oxide and Titanate-Lead Hafnate," *J. Res. Natl. Std.*, **55**(6), 239 (1955).
 13. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides," *Acta Cryst.*, **B25**, 925-945 (1969).
 14. K. Okazaki and K. Nagata, "Effect of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **56**(2), 82-86 (1973).
 15. 内野研二, 指田年生, "超音波 モータ/アクチュエータ," トリヌフス (1986).
 16. J.J. Dih and R.M. Fulrath, "Electrical Conductivity in Lead Zirconate-Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(9-10), 448-451 (1978).
 17. D.E. Wittmer and R.C. Buchanam, "Low-Temperature Densification of Lead Zirconate-Titanate with Vanadium Pentoxide Additives," *ibid.*, **64**(8), 485-490 (1981).
 18. H. Ouchi, M. Nichida and S. Hayakawa, "Piezoelectric of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ Ceramics Modified with Certain Additives," *ibid.*, **49**(11), 577-582 (1966).