

PZT 세라믹스에서 Pb 대신 치환된 이온이 유전 및 압전특성과 압전열화에 미치는 영향

문학범 · 정윤해 · 유광수* · 이병하

명지대학교 공과대학 무기재료공학과 *서울시립대학교 공과대학 재료공학과

Effects on Dielectric, Piezoelectric, and Aging Properties of Ions Substituted for Pb in PZT Ceramics

Hak-Beom Moon, Yun-Hae Chung, Kwang Soo Yoo*, and Byung Ha Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myongji Univ., Yongin 449-728, Korea

* Dept. of Mater. Eng., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

요 약

본 연구는 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 를 기본 조성으로하여 Pb-site에 Pb^{2+} 보다 이온 반경이 큰 Ba^{2+} , 비슷한 크기의 Sr^{2+} 그리고 이온 반경이 작은 Ca^{2+} 를 치환하여 유전 및 압전 특성을 조사하고, 압전 열화에 대한 영향을 고찰하고자 하였다. 치환하지 않은 기본 조성에 비해 치환된 조성의 비유전율과 전기기계결합계수는 Ba^{2+} 치환시 가장 높았고, Sr^{2+} 치환시 기본 조성과 비슷하였으며 Ca^{2+} 치환시 감소하였다. 기계적 품질계수는 기본 조성에 비해 Ba^{2+} 치환시에는 감소하였으며, Sr^{2+} , Ca^{2+} 치환으로 갈수록 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 압전 열화시 주파수 변화 특성에서는 각 이온 치환에 따른 변화는 보이지 않았으나 상온 방치시와 고온 방치(100°C)후의 열화속도가 상온방치후보다 빨랐다.

Abstract

The effects of Ba^{2+} , Sr^{2+} , and Ca^{2+} -substitutions for Pb^{2+} at $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ composition were studied for their dielectric, piezoelectric, and aging properties. For relative dielectric constants and electromechanical coupling factors, the Ba^{2+} -substituted composition was the highest and the Ca^{2+} -substituted composition was the lowest. In the case of mechanical quality factors, the opposite behavior occurred. Time dependence of frequency for various ion-substituted compositions is similar to that of non-substituted composition. The piezoelectric properties after aging at high temperature was the worse than that after aging at room temperature.

1. 서론

최초의 압전성의 발견은 1880년 J. Curie와 P. Curie 형제에 의해 발견되었다. 그후로 Rochelle Salt, BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ 등 많은 물질에서 발견을 이루었다. BaTiO₃는 그 자신이 뛰어난 압전성을 보이지만 0°C부근의 정방정-사방정 전이 근방에서 탄성적, 압전적, 유전적 제정수가 급격히 변화한다. 실용적인 관점에서는 실제 사용온도 범위에서 변태점이 없는 것이 요망된다.

사용온도 범위는 대체로 -55°C~88°C이지만 변태점을 이 범위 밖으로 변화시킨 것으로 BaTiO₃-CaTiO₃계, BaTiO₃-PbTiO₃계, PbTiO₃-PbZrO₃계 등 고용체 자기가 사용되어 왔다. 그중 PbTiO₃-PbZrO₃(PZT)계 자기는 Curie점이 300°C 이상이며, -55°C~85°C 범위에서 변태점이 없고 또한 압전상수가 BaTiO₃의 배 정도로 아주 많은 응용이 이루어지고 있다.^{1,2)}

PZT계 고용체 자기를 이용하는데 주목할 만한 것은, PZT는 정방정계의 PbTiO₃과 사방정계인 PbZrO₃의 고용체로서 Zr 대 Ti의 비가 52:48 근방에서 강유전상(PbTiO₃)과 반강유전상(PbZrO₃)이 공존하며 상경계 근방에서 유전성 및 압전성이 가장 크게 된다는 사실이다.¹⁾ 그리고 일반적으로 고유 PZT 자기에 조성을 약간 변화시키든지, 미량의 첨가물을 가함으로써 전기기계 결합계수, 유전율, 기계적 품질계수 등의 특성을 크게 변화시킬 수 있어, 사용목적에 따라 많은 재료가 얻어지는 장점이 있다.^{3,4,7)} 이런 압전체의 제특성 평가는 비유전율, 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수 등이 있다. 그리고 압전체에 계속적인 열적, 기계적, 전기적 응력(stress)이 인가됨에 따른 특성의 안정성 또한 매우 중요하다. 이런 특성의 안정성과 대치되는 것이 압전열화 현상이다.

압전열화 현상은 분극에 의해 발생된 시료 내부의 응력이 해소되는 과정에서 전기적 특성이 저하하는 현상을 말하는데⁸⁾ 압전재료의 광

의적 열화현상이란 시간의 경과에 따라 강유전체에서 상유전체로 전이되거나 또는 일시적인 열, 전기 혹은 기계적 충격이 가해짐에 따라 재료의 물성이 변화하는 것을 말한다.

본 연구에서는 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃을 기본조성으로 하여 A-site(Pb-site)에 Pb²⁺보다 이온 반경이 큰 Ba²⁺, 비슷한 크기의 Sr²⁺ 그리고 이온 반경이 작은 Ca²⁺를 각각 5 mol.%씩 치환하여 유전 및 압전 특성을 조사하고 열적, 기계적 충격에 따른 압전열화 특성을 고찰하여 압전열화를 줄일 수 있는 치환된 이온의 역할을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 시편 제조

시편제조를 위한 제반 공정을 Fig. 1에 나타내었다. 출발물질인 원료 분말은 특급 시약인 고순도의 PbO, ZrO₂, TiO₂, BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃를 사용하였으며, 이중 Pb-site에 치환되는 세가지 이온들은 동일한 조건을 만들기 위하여 탄산염을 택하였다.

Table 1은 각 시편에 대한 조성표이다. 각 원료분말을 소숫점 4자리까지 칭량하여 증류수와 함께 혼합한 다음 여과하여 건조하였다. 이것을 800°C에서 2시간 동안 하소하여 80 μm 정도로 조립화하였다. 성형은 2,000 kg/cm²의 압력으로 직경 4.5 mm, 길이 13 mm인 실린더 형태로 일방향 가압성형하였다. 소결은 고순도 알루미늄 사

Table. 1. Composition of Samples

Unit in mole

Composition	A-Site				B-Site	
	PbO	BaCO ₃	SrCO ₃	CaCO ₃	ZrO ₂	TiO ₂
a	1				0.52	0.48
b	0.95	0.05			0.52	0.48
c	0.95		0.05		0.52	0.48
d	0.95			0.05	0.52	0.48

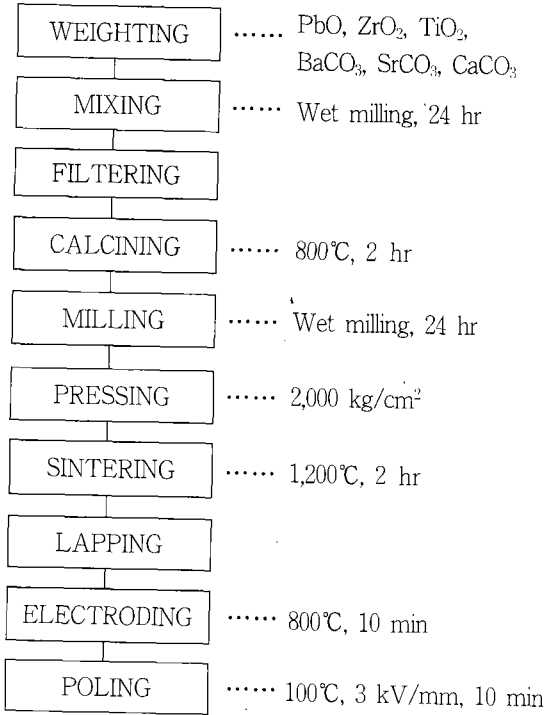


Fig. 1. Schematic diagram of experimental processing.

각 도가니에 동일한 조성의 하소 분말을 바다에 뿌린 후 시편을 넣은 다음 덮개로 덮어 650°C에서 6시간 동안 유지하여 결합제를 제거한 후 1,230°C에서 2시간 동안 행하였다. 소결 후 직경 4.0 mm, 길이 10 mm로 가공하였으며, 전극은 silver paste로 양면 인쇄하여 800°C에서 10분 동안 유지시켜 부착하였다. 분극은 100°C 실리콘 오일 속에서 DC 3 kV/mm의 전장을 20분 동안 인가하여 행하였다.

2-2. 특성 측정

소결 후 시편의 미세구조는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 결정구조는 소결체를 20 μm 정도로 분쇄하여 X-선 회절분석기(XRD)로 분석하였다.

정전용량(capacitance)은 LCZ meter

(HP4276A, Hewlett Packard)를 사용하여 1 kHz에서 측정하였으며, 다음 식(1)을 이용하여 비유전율(relative dielectric constant)을 계산하였다. 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항은 Network analyzer(HP3577A, Hewlett Packard)로 측정하였다. 전기기계결합계수(electromechanical coupling factor, k_{33})와 기계적 품질계수(mechanical quality factor, Q_m)는 위 측정된 값을 이용하여 계산하였다.⁹⁾

$$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = t \cdot C / \epsilon_0 \cdot s \quad (1)$$

여기서, $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$: 비유전율

ϵ_{33}^T : 유전율

ϵ_0 : 진공의 유전율 (=8.854×10⁻¹² F/m)

t : 양 전극간 거리 (m)

s : 전극면적 (m²)

C : 정전용량 (F).

3. 결과 및 고찰

3-1. 기본물성

Fig. 2에 소결된 시편의 미세구조를 나타내었는데, 입자(grain)의 크기는 순수한 PZT에 비하여 Pb 대신에 다른 이온을 치환하였을 때 약간 작아졌으며, Sr을 치환한 시편의 조직은 기공(pore)이 작고 입자가 균일하였다. Yang과 Payne¹⁰⁾에 의하면 PZT계 세라믹스에서 입자의 크기가 작아지면 강유전성-반강유전성 상변태 온도가 감소한다고 하였는데, 본 연구에서는 동일한 조성에서 입자의 크기 의존성은 고찰하지 않았다.

소결된 시편의 X선회절패턴을 Fig. 3에 나타내었다. XRD 분석 결과 각 이온의 치환에 따른 새로운 상이나 XRD 패턴의 큰 변화는 보이지 않았고, Ba 치환, Sr 치환, Ca 치환으로 갈수록 즉, 반경이 1.34 Å, 1.13 Å, 0.99 Å로 작아질수록 회절피크는 오른쪽으로 약간 이동하였다. 또한, 치환하지 않은 기본 조성에 비해 Ba²⁺ 치환

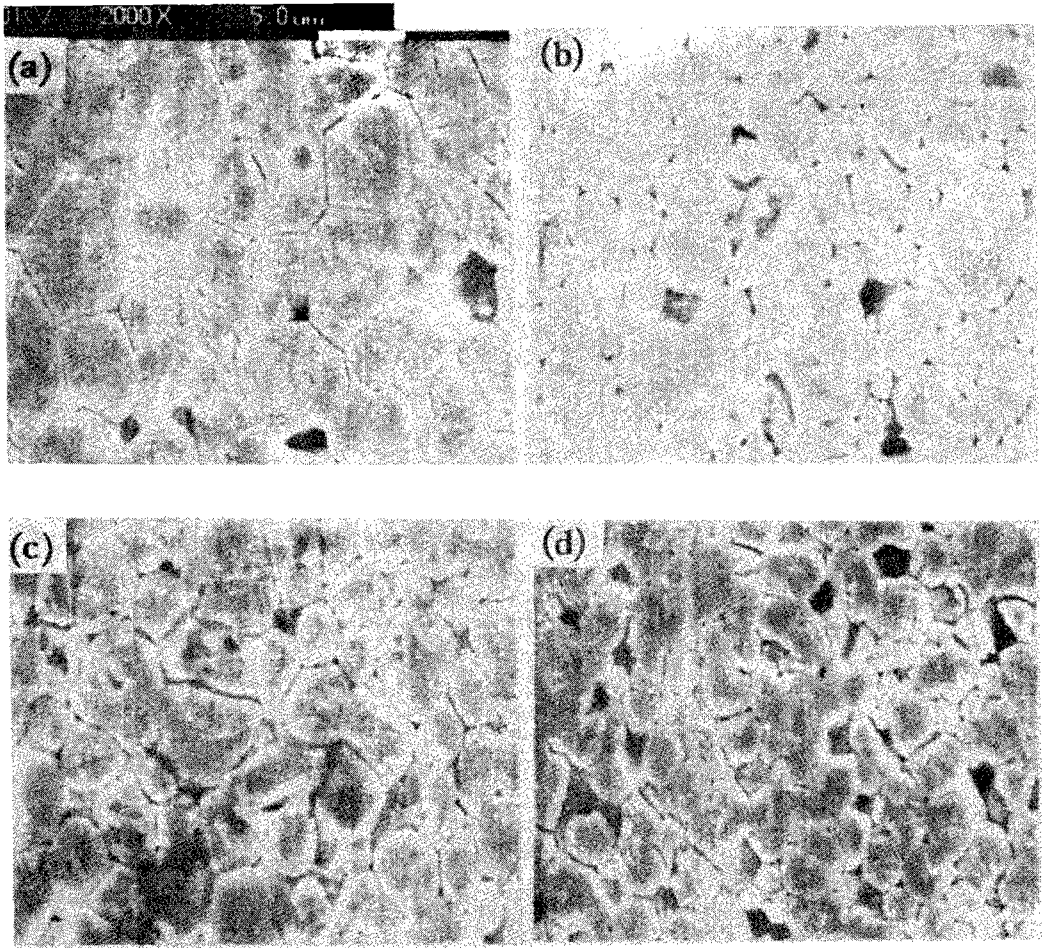


Fig. 2. Scanning electron micrographs of composition a), b), c), and d).

시는 tetragonality(a/c)가 1.021로 상대적으로 작았으며 Sr^{2+} , Ca^{2+} 치환으로 갈수록 1.023, 1.025로 점차적으로 증가하였다.

3-2. 유전 및 압전 특성

각 조성별 비유전율과 기계적품질계수를 Fig. 4에 나타내었다. 각 조성별 비유전율의 변화를 보면, Ba 이온 치환의 경우 비유전율은 1,290으로 치환하지 않은 기본조성의 1,140에 비해 비유전율 값은 증가하였다. 만약 실험방법대로 치

환이 되었다고 가정하면 다음과 같이 실험결과에 대한 해석이 가능해지며, 본 연구에서 치환된 이온의 위치는 확인하지 못하였다. Sr 이온 치환의 경우는 치환하지 않은 기본조성과 유사한 값인 1,145를 나타내었으며, Ca 이온 치환시 비유전율은 935로 상대적으로 가장 낮은 값을 나타내었다. PZT는 페로브스카이트(perovskite) 구조로서, Pb-site에 이온 반경이 1.20Å인 Pb 이온 대신 이온반경이 1.34Å으로 큰 Ba 이온을 치환하면 상대적으로 산소 8면체가 커지기 때

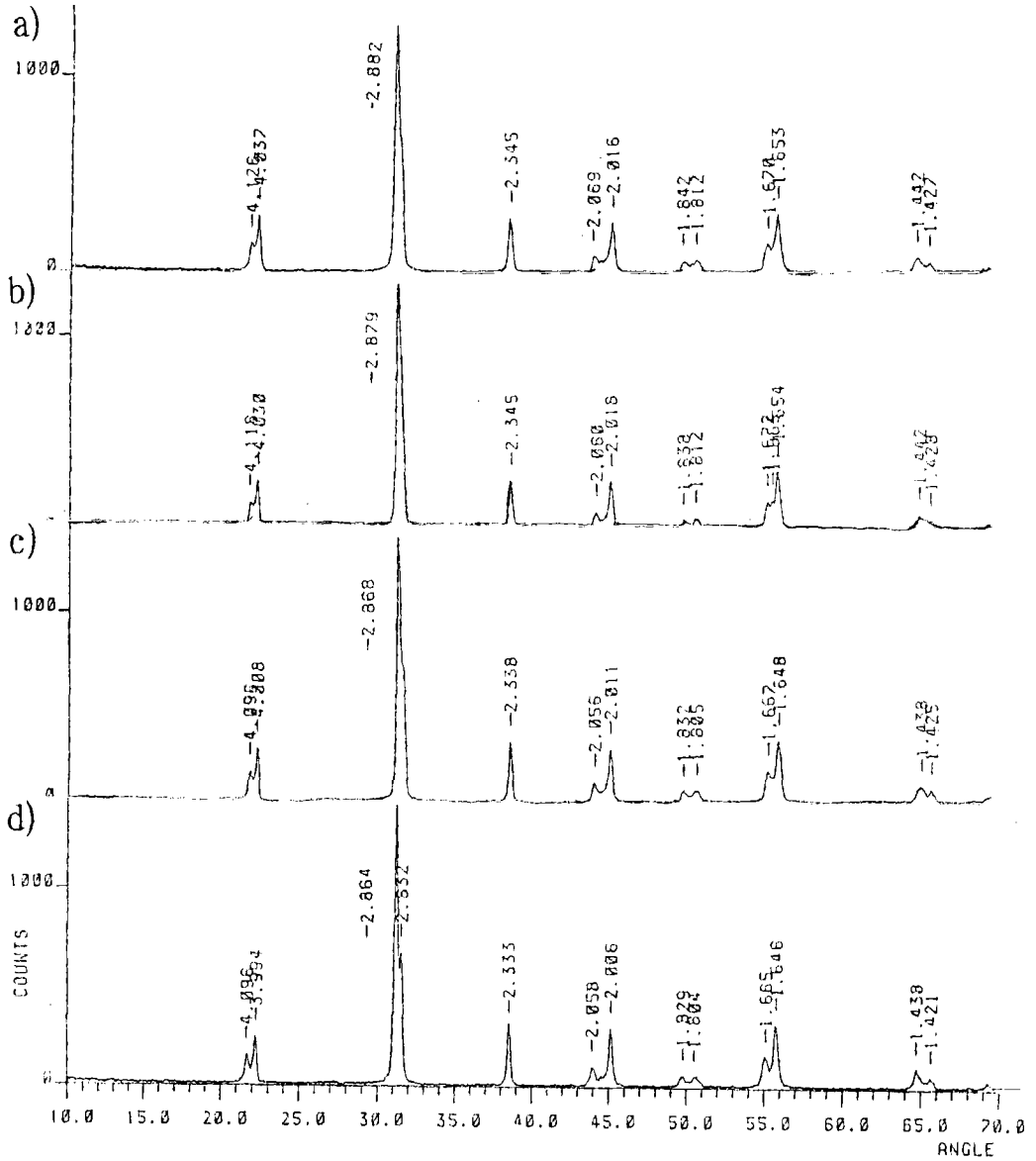


Fig. 3. XRD patterns of composition a), b), c), and d).

문에 Ti^{4+} 또는 Zr^{4+} 이온의 변위가 커지고 이에따른 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 증가하여 결과적으로 비유전율도 높아진 것으로 추정된다. 그리고 이온 반경이 1.13Å인 Sr 이온이 치환된 경우는 산소 8면체의 변화가 거의 없어 치환하지 않은 기본조성과 거의 유사한 비유전

율을 나타내었고, 이온반경이 0.99Å으로 Pb 이온에 비해 상대적으로 작은 Ca 이온을 치환했을 때는 상대적으로 산소 8면체가 작아져서 Ti^{4+} 또는 Zr^{4+} 이온이 변위할 수 있는 공간이 좁아져서 이에따른 쌍극자 모멘트가 감소하여 결과적으로 비유전율도 낮아졌으며, 이것은

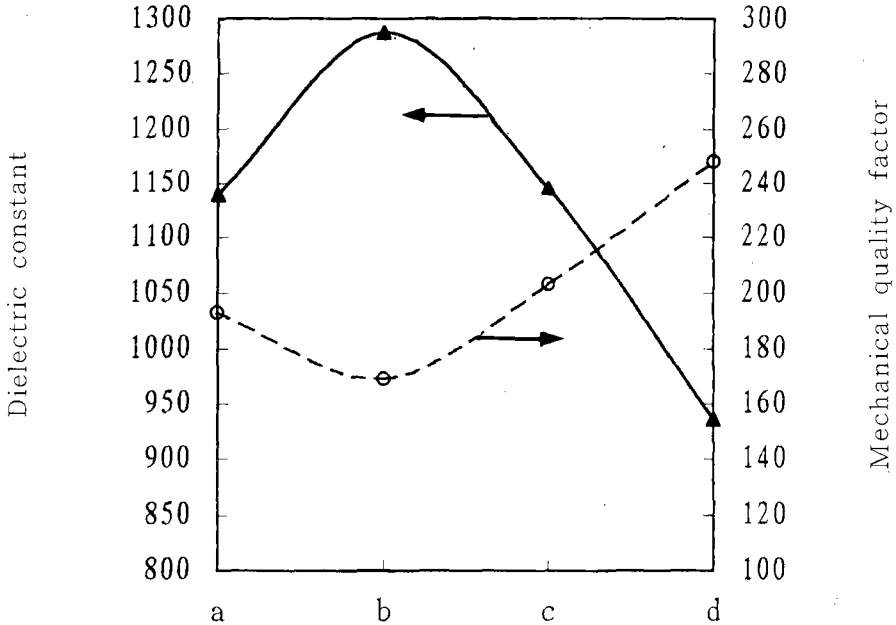


Fig. 4. Relative dielectric constant and mechanical quality factor of composition a), b), c), and d).

Ba²⁺의 치환과는 반대로 산소 8면체가 작게 되어 상대적으로 결정구조가 입방정으로 변화되어 비유전율이 떨어진 것으로 생각된다.

기계적 품질계수(Q_m)는 Ba 치환, Sr 치환, Ca치환으로 갈수록 즉, 반경이 1.34 Å, 1.13 Å, 0.99 Å으로 작아질수록 비유전율과는 반대로 170, 200, 250으로 증가하는 경향을 보였다. 이것은 이온반경이 작아지면 산소 8면체가 작아져서 Ti 이온이나 Zr 이온의 원자간 이동이 어려워져 Q_m값이 높아진 것으로 사료된다.

각 조성별 전기기계결합계수 (electromechanical coupling factor, k₃₃)는 Fig. 5에 나타내었다. 많은 보고 자료에 의하면⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾ Ba²⁺이나 Sr²⁺을 치환하면 전기기계 결합계수가 증가하는 것으로 보고되었는데, 본 실험에서는 Ba²⁺ 치환시는 치환하지 않은 기본 조성이 0.49인데 반해 0.58로 상당히 증가하였으나, Sr²⁺ 치환시는 오히려 0.41로 감소하였다. 그리고 Ca²⁺를 치환했을 때는 0.37로 매우 감소하였다.

3-3. 압전열화 특성

분극후 상온에서 시간의 경과에 따른 주파수 변화를 Figs. 6과 7에 나타내었다. 치환한 이온에 따른 변화는 거의 동일하였으므로 대표적으로 Ba 이온을 치환한 조성에 대하여 공진주파수와 반공진주파수의 시간경과에 따른 변화를 보았다. 여기서 시간의 경과에 따라 공진주파수와 반공진주파수 모두 증가하였으며, 공진주파수의 증가폭이 반공진주파수 증가폭보다 컸다. 그러므로 상온 방치시 시간이 지남에 따라 두 주파수의 차이는 감소한 반면 임피던스(impedance)값은 변화가 없었다. Fig. 7에서 보면 분극후 초기에 비해 100,000 분후에는 주파수 그래프가 오른쪽으로 변위되었음을 알 수 있었다. 이것은 다음의 100°C 열에 의한 주파수 및 임피던스 변화와 큰 차이가 있었다.

그리고 100°C에서 24시간 동안 경과후 주파수 특성을 조사하였다. 이때 주파수 특성을 Fig. 8에 나타내었다. 이때는 주파수 및 임피던스 변화가 상온 방치시와는 확연히 다른 경향을 나

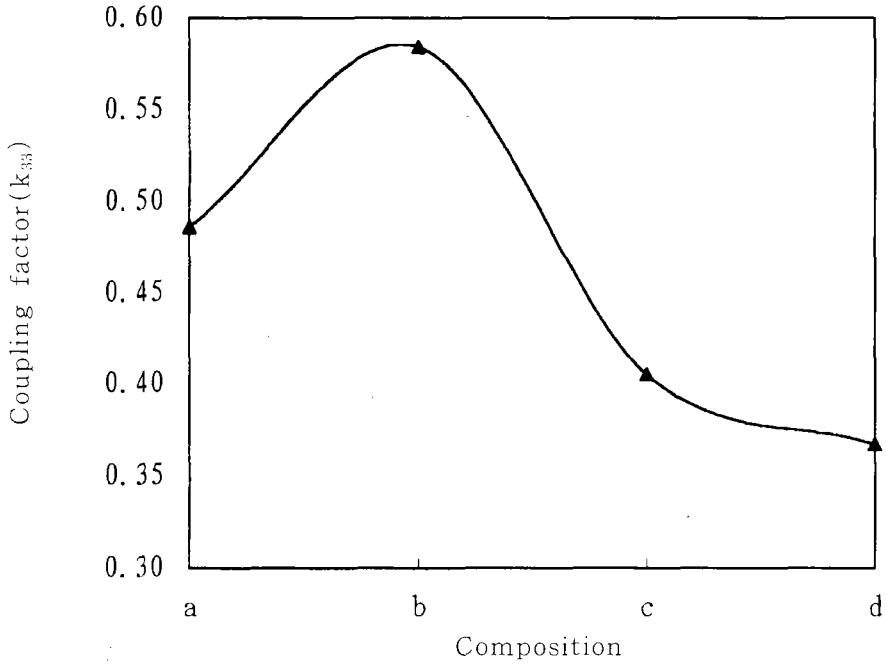


Fig. 5. Electromechanical coupling factor (k_{33}) of composition a), b), c), and d).

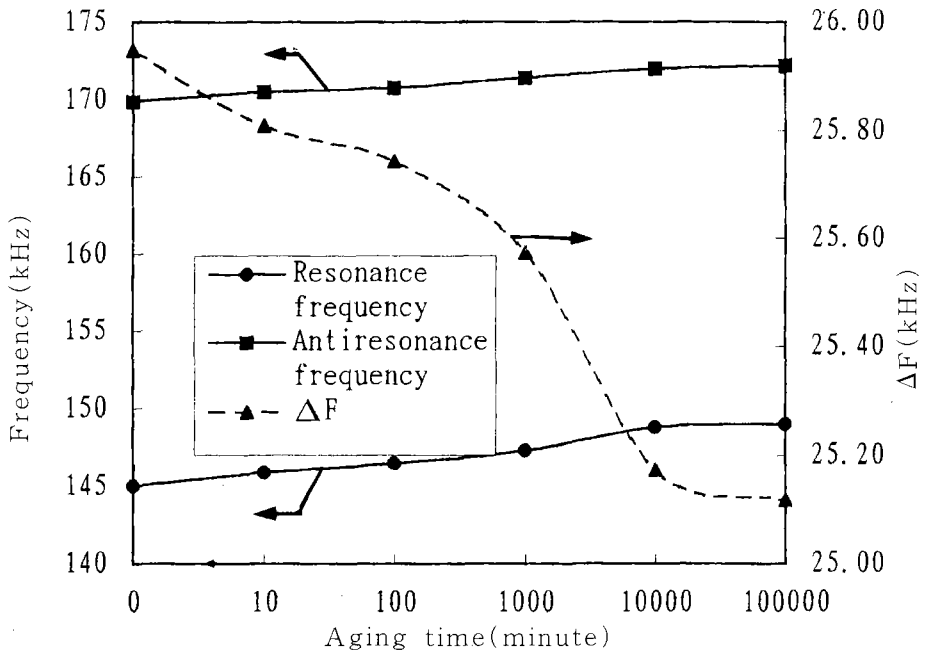


Fig. 6. Time dependence of resonance and antiresonance frequency at room temperature for $\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

타내었다. 즉, 공진주파수가 증가하는 반면 반공진주파수 감소하였다. 그리고 임피던스는 상온방치시 변화가 없는 반면 100°C 열에 의해서는 증가하였다. 여기서, Figs. 7와 8을 비교해 보면 상온 방치시 열화기구는 고온 방치시와 차이가 있음을 알 수 있었다. 즉 전기기계 결합계수(k)는 다음 식에 의하여 구해진다.⁹⁾

$$\frac{1}{K^2} = a \frac{F_r}{F_a - F_r} + b \quad (2)$$

여기서, F_r : 공진 주파수
 F_a : 반공진 주파수
 a, b : 진동 모드에 따른 상수

식(2)에서 상온 방치시 $\Delta F (=F_a - F_r)$ 는 미소하게 작아지고 F_r 은 미소하게 증가하므로 결국 k값은 상온 방치시 시간이 경과할수록 점차적으로 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나 고온

(100°C) 방치시는 ΔF 가 상온 방치시에 비해 많이 감소하고 F_r 은 많이 증가하므로 상온 방치시에 비하여 k값이 많이 감소하기 때문이다.

동일 시료를 600°C에서 1시간 동안 열처리하여 완전히 depoling시킨후 분극 시간을 10초로 짧게하여 주파수 특성을 조사하였다. 그 결과 고온 방치시 주파수 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 즉, 분극이 덜된 상태의 시료와 완전히 분극된 시료가 열로 인해 열화된 두 시료의 유사한 주파수 및 임피던스를 나타내었다. Fig. 9에 시간의 경과에 따른 전기기계 결합계수(k_{33}) 및 정전용량 값의 변화를 나타내었다. 시간이 지남에 따라 두 특성값 모두 점차적으로 감소하였으며, 10,000분 이후부터는 특성값의 변화율이 매우 적음을 알 수 있었다. 그 이유는 정전용량(C)은 다음 식⁹⁾과 같은데,

$$C = C_o + C_m \quad (3)$$

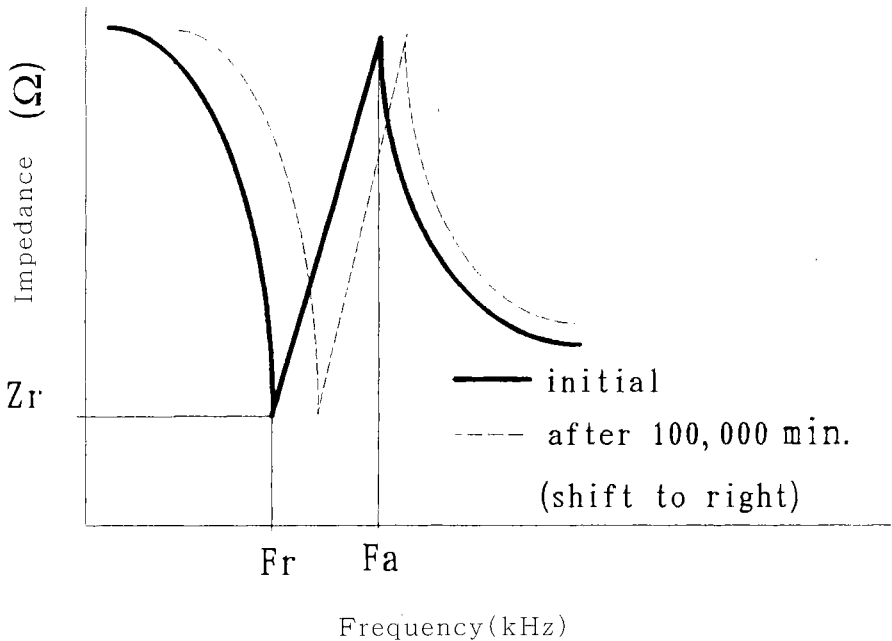


Fig. 7. Impedance as a function of frequency at room temperature for $Pb_{0.95}Ba_{0.05}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$.

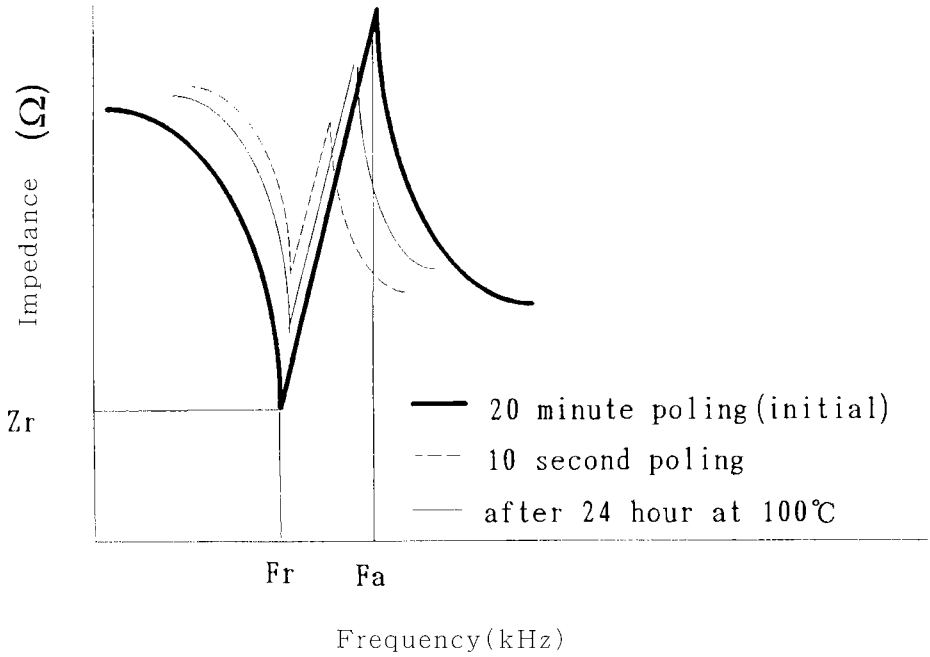


Fig. 8. Poling time and aging temperature dependence of resonance, antiresonance frequency and impedance for $\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

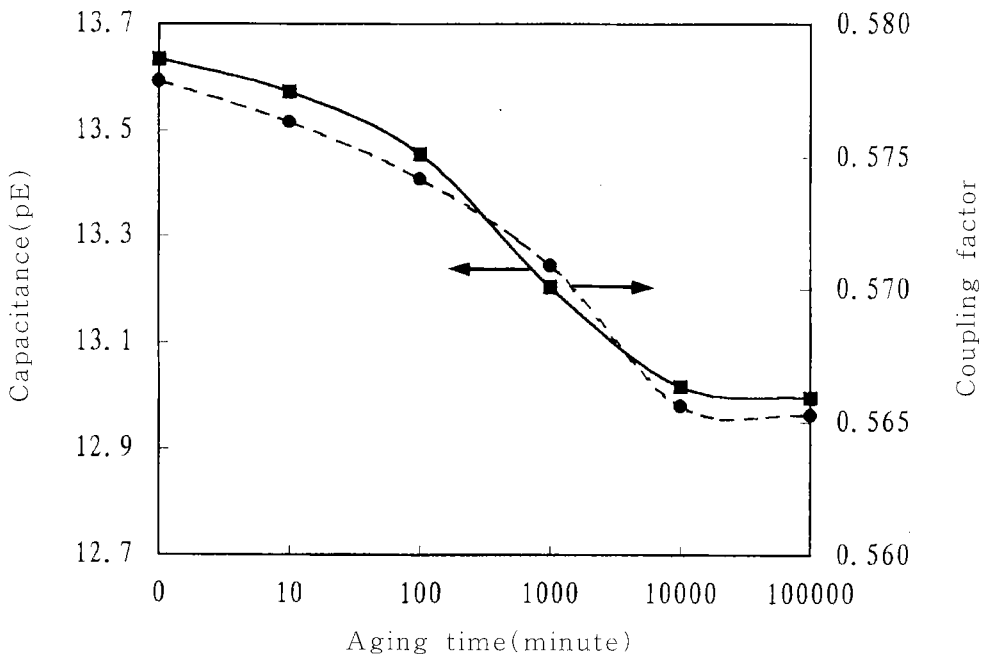


Fig. 9. Time dependence of capacitance and electromechanical coupling factor (k_{33}) for $\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

여기서, C_o = Capacitance
 C_m = Compliance,

열화가 진행될수록 C_o 는 증가하고 C_m 은 감소
 하나 C_o 증가보다 C_m 의 감소가 심하여 전체 정
 전용량 값은 감소하기 때문이다.

4. 결 론

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 을 기본조성으로 Pb^{2+} 대신에
 이온 반경이 큰 Ba^{2+} , 비슷한 크기의 Sr^{2+} 그리
 고 이온 반경이 작은 Ca^{2+} 를 각각 5 mol.%씩
 치환하여 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻
 었다.

1. 비유전율은 Pb^{2+} 치환이 가장 높고, 비슷
 한 이온반경의 Sr^{2+} 치환시 기본 조성과 유사하
 며, 작은 이온반경인 Ca^{2+} 치환시 감소하였다.
2. Q_m 값은 치환한 이온의 반경이 상대적으
 로 작은 Ca 이온이 가장 높게 나타났으며, 이온
 반경이 커질수록 낮게 나타났다.
3. 조성별 tetragonality(a/c)는 치환하지 않은
 기본 조성에 비해 이온반경이 상대적으로 큰
 Ba^{2+} 이온 치환시 가장 낮고, Sr^{2+} , Ca^{2+} 로 갈수
 록 점차적으로 증가 하였다.
4. 압전열화시 주파수 변화 특성에서는 각 이
 온 치환에 따른 경향은 보이지 않으나, 고온 방
 치후의 열화속도가 상온방치후 보다 빠름을 알
 수 있었다.

References

- 1) B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe,
 "Piezoelectric Ceramics", Academic Press,
 New York (1971).
- 2) R.C. Buchanan, "Ceramic Materials for
 Electronics", 2nd ed., Marcel Dekker, Inc.,
 New York (1991).
- 3) F. Kulcsar, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959),

- 343-349.
- 4) T.B. Weston, A.H. Webster, and V.M.
 Mncamara, *ibid.* 52 (1969), 253-257.
- 5) R.B. Atkin and B.H. Fularth, *ibid.* 53 (1970),
 51-51.
- 6) M. Takahaghi, *Jpn. J. Phys.* 9 (1970), 1236-
 1246.
- 7) H. Thomann, *Ferroelectrics* 4 (1972), 1141-
 1146.
- 8) E.A. Lattice, *Phys. Rev.*, 98 (1955), 978-984.
- 9) 電子材料工業會, 壓電セラミックス 技術委員
 會編, EMAS-6002 (1979).
- 10) P. Yang and D.A. Payne, in *Dielectric
 Ceramics: Processing, Properties, and
 Applications*, eds. K.M. Nair, J.P. Guha, and
 A. Okamoto, Ceramic Transactions, Vol. 32
 (1993), 347-354.
- 11) C.M. Chun, J.H. Lim, G.I. Wee, and Y.K.
 Hong, *Proc. of the 6th Japan-Korea Seminar
 on Ceramics*, (1989), 416-420.
- 12) W.J. Meritz, *Phys. Rev.*, 95 (1954), 690-698.
- 13) D. Berlincourt and H.A. Kureger, *J. Appl.
 Phys.*, 30 (1959), 804-1810.
- 14) E.C. Subbarao, M.C. McCurrie, and W.R.
 Buessem, *ibid.* 28 (1957), 1194-1200.