[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 15, No. 6 (2005)

$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-PZT 세라믹스 고용체에서 과잉 NiO첨가에 따른 압전특성 변화

최용길 · 손영진 · 권준철 · 조경원 · 윤만순 · 김일호 · 김영민* · 어순철†

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환 · 저장소재 및 및 부품개발 연구센터
*고려전자(주) 소재개발부

The Effect of NiO Addition to the PNN-PZT Piezoelectric Ceramics on Piezoelectric Properties

Y.-G. Choi, Y.-J. Son, J.-C. Kweon, K.-W. Cho, Y.-M. Kim*, M.-S. Yoon, I.-H. Kim and S.-C. Ur†

Department of Materials Science and Engineering/Research Center for Sustainable Eco-Device and Materials(ReSEM), Chungju National University
*Corea Electronics Corporation(CEC)

(2005년 5월 4일 받음, 2005년 6월 17일 최종수정본 받음)

Abstract Perovskite $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr,Ti)O_3$[PNN-PZT] ceramics were synthesized by conventional ceramic processing technique. In order to modify piezoelectric properties for sensor application in this system, NiO addition was considered to provide Ni^{+2} as an acceptor, which was known to occupy with B site in the structure. The effect of NiO addition up to 8 mol% on the following piezoelectric properties as well as sintering properties was investigated. When NiO added more than 1 mol%, average grain size was decreased and second phase was found to form. Moreover, the second phase caused decrease in relative dielectric constant ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$), electro-mechanical coupling factor (k_p), and piezoelectric charge constant (d_{33}), while increasing mechanical quality factor (Q_m). When 1 mol% NiO was added, density, dielectric properties and piezoelectric properties were abruptly increased.

Key words PNN-PZT, piezoelectric, NiO doping.

1. 서 론

분극 처리 된 $BaTiO_3$계 혹은 $Pb(Zr, Ti)O_3$계 (이하 PZT) 등은 기계적 신호를 전기적 신호로, 또는 전기적 신호를 기계적 신호로 서로 변환 할 수 있는 압전 세라믹스이다. 압전 세라믹스는 초음파 소자, 착화 소자, 압전 부저, 액츄에이터, 통신용 발진자, 필터 및 각종 센서로 널리 사용되고 있으며, 그 응용분야가 매우 넓다.[1-4] 현재 실용화 되고 있는 압전 세라믹스는 거의 PZT계로서, 낮은 소결온도에 따른 값싼 내부전극의 사용이 가능하여 비용절감 등의 장점으로 인해 널리 사용되고 있지만 기계적 강도의 취약점, 주파수에 대한 유전성질의 강한 의존성, T_{max} 이하에서의 높은 유전손실, PbO의 휘발성과 유독성 문제, pyrochlore상의 출현으로 인한 순수 페로브스카이트상 합성의 어려움 때문에 많은 제약을 받고 있다.[5-8]

순수한 PZT는 소결과 분극이 어렵고 전기적인 특성도 안정하지 못하다. 이 때문에 첨가물로써 Nb, Co, Mn 등을 미량 첨가하는 것이 보통이며, 이러한 3성분계로는 PZT의 일부를 복합 페로브스카이트 구조화합물로 치환한 계가 고려되고 있다. 결정시스템은 페로브스카이트 구조로서 B-site(Zr, Ti)를 2^+, 3^+, 5^+, 6^+가의 금속이온을 조합시켜서 4^+가에 상당하도록 유도하여, PZT의 일부를 복합 페로브스카이트 구조 화합물로 치환한 재료가 연구되고 있다.[9,10] 이들은 PZT와 완전 고용체를 이루며, 압전성이 크게 되는 결정구조의 상경계(MPB: morphotropic phase boundary)를 형성할 수 있는 반강유전체이고, 또한 계의 큐리점이 저하되지 않도록 가능한 한 전이점이 높은 복합 페로브스카이트 화합물을 형성한다. 이러한 압전 세라믹스는 PZT계에 비해 PbO의 증발이 작아 소성하기 쉽고, 주성분에 각종 첨가제를 첨가함으로써 유전 및 압전 특성이 크게 개선될 뿐만 아니라, 상경계 영역이 확대되므로 용도에 적합한 재료 선택의 폭이 넓어지는 장점이 있다. 센서용 압전세라믹스가 가져야할 일반적인 특성은 압전성이 높고, 유전율이 높으며, 항전계(E_c)

†E-Mail : scur@chungju.ac.kr

가 적고, 기계적 품질계수(Q_m)가 작으며 탄성변형에 부드럽게 적응하여야 한다.[11,12] 이러한 3성분계 재료로는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PNN), $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ (PMS), $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN) 및 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) 등의 시스템이 널리 연구되고 있다.[13-16] 또한 조성비에 의해 유전 및 압전 특성이 크게 변화하기 때문에 미량의 첨가제를 적용하여 사용 목적에 따른 특성 개선이 시도되고 있다.

본 연구에서는 센서용 압전세라믹스에 적합한 PNN-PZT를 이용한 조성설계를 통해 높은 페로브스카이트상 합성율을 이끌어 내기 위한 시도를 진행하였다. 소결시의 PbO 휘발에 따른 pyrochlore상의 생성을 억제하기 위하여 시편과 동일한 조성의 분말을 사용하여 시편을 에워싸는 분위기 소결방법을 사용하였다. 또한 조성설계에 의한 3성분계 압전세라믹스의 결정구조의 분석을 통해 pyrochlore상의 생성을 억제하고, 페로브스카이트 합성율이 높은 소성조건을 연구하고자 하였다. 아울러 미세구조 분석을 통해 각 조성에 대한 비교와 소결온도 및 조건에 대한 변화를 평가하였으며, 전기적 특성은 IRE 규정에 따라 공진-반공진법에 의하여 압전특성을 평가하였다.[17]

2. 실험 방법

PNN고용체합성시 발생하는 pyrochlore상 형성을 효과적으로 제거하기 위하여 columbite[18]방법을 이용하여 분석용 시약급의 NiO와 Nb_2O_5를 화학양론적으로 칭량한 후, 용매로서 에탄올을 사용하였고 지르코니아 볼(zirconia ball)을 분쇄매체로 사용하여 습식혼합 및 분쇄를 행하고 건조한 후 1100°C에서 6시간 하소를 행하였다. 하소된 분말은 X-ray분석을 통하여 pyrochlore상이 존재하지 않는 것을 확인하였다. 그 다음 $0.5Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_30.5Pb(Ni_{1}/_{3}Nb_{2/3})O_3$ - y[mol%]NiO - 1[wt.%]PbO [이하 PNN-PZT:($0 \leqq y \leqq 8$)]의 조성이 되도록 PbO, ZrO_2, TiO_2, $NiNb_2O_6$ 원료분말을 ZrO_2 볼과 증류수를 이용하여 24시간 볼 밀링한 후 건조하였다. 건조된 분말을 100 mesh 이하로 분급한 후 뚜껑이 있는 알루미나 도가니를 이용하여 1123 K에서 2시간 동안 하소하였다. 하소시의 승온온도는 5 K/min으로 하였다. 하소 후, 분말을 알루미나 유발에서 분쇄한 후 첨가제를 정해진 비율로 넣고 다시 24시간 볼밀링하였다. 밀링이 끝나기 2시간 전에 결합제 PVA를 1 wt.% 첨가하여 슬러리를 제조하였고 이를 가열·교반하면서 완전 건조시켰다. 이와 같이 제조된 분말은 직경 25 mm의 금형을 이용하여 성형압력 100 MPa로 일축 가압 성형하여 원판 모양의 시편을 제조하였다.

PZT계의 압전 세라믹스는 소결 중 PbO의 휘발이 쉽게 일어나며, PbO의 휘발에 의해 압전 물성의 저하를 초래한다. 이와 같은 PbO의 휘발을 최소화하기 위하여 알루미나 판 위에 위치한 시편위에 같은 조성의 분말을 덮어 1373 K에서 2시간 동안 소결하였다. 이때, 결합제의 분해온도는 DTA 측정 결과에 따라 완전분해가 일어날 수 있는 873 K로 하였고, 승온속도는 5 K/min으로 일정하게 하였으며, 이후는 로냉하였다. X-선회절분석기를 사용하여 소결체의 상을 확인하였고, 또한 시편을 양쪽 면을 연마한 후 HF:HCl:H_2O=1:10:189 혼합 용액에 20초간 부식시킨 다음 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 전극 형성을 위해 소결 시편의 양쪽 면을 연마한 후, 전도성 silver paste(Metech Inc. #3288)를 도포하여 923 K에서 20분간 소부하였다. 전극 소부된 시편을 393 K로 유지한 실리콘 오일 항온조에서 2kV/mm의 전계를 가하여 20분간 분극 처리하였다. 분극 처리된 시편을 24시간 동안 공기중에서 상온 방치한 후, Impedance/Gain Phase Analyzer(HP 4194A)를 사용하여 압전 세라믹스 특성측정에 관한 IRE 표준 공진-반공진(resonance-antiresonance)방법에 따라 압전 특성을 측정하였다. 주파수의 변화에 따라 임피던스를 측정하여 공진주파수(f_r)와 반공진주파수(f_a)를 구하였고, 공진주파수의 임피던스 값인 공진저항(R)을 측정하였다. 이로부터 전기기계 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 구하였고, 또한 1 kHz에서의 정전용량(C)을 측정하여 비유전율(e_{33}^T/e_0)을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PNN-PZT 조성에서의 각 소성온도와 NiO첨가에 따른 X선 회절분석 결과이다. 분석결과 소성온도가 1273 K인 경우 소성온도가 낮아 $PbTiO_3$와 같은 중간상과

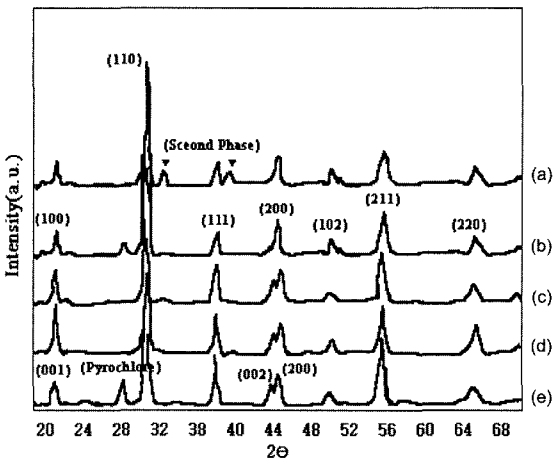

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of doped PNN ceramics as a function of sintering temperature; (a) 1473 K, 0 mol%NiO, (b) 1373 K, 2 mol%NiO, (c) 1373 K, 1 mol%NiO, (d) 1373 K, 0 mol%NiO, (3) 1273 K, 0 mol%NiO

미 반응의 PbO의 존재로 인하여 입방정의 pyrochlore (222)상과 정방정상, 그리고 능면체상이 공존함을 나타내었고, 1473 K 소성한 시편에서는 높은 소성온도로 인한 PbO의 증기압이 높아져 PZT조성에 변화를 일으켜 균일한 조성을 유지하기 어려워 2차상들로 보이는 XRD 회절 피크가 보였다. 그러나 0~2 mol% NiO 조성을 1373 K에서 소성한 시편에서는 단일상의 페로브스카이트상만이 나타났다. 따라서 PNN-PZT 조성에서는 1373 K 근방이 최적의 소성온도 조건임을 알 수 있었다. 또한, 능면정(rhombohedral) 및 정방정(tetragonal)구조를 나타내는 X-선 회절 피크는 2θ=43~46° 범위에서 존재하며, 정방정 구조는 (002)면과 (200)면이 공존하며 능면정 구조에서는 (200)면이 존재하므로, 이들 피크 강도비에 의하여 상경계 지점을 판단할 수 있다.[9]

Fig. 2는 1273 K에서 2시간, 1373 K에서 2시간 소성한 시편의 주사전자현미경 미세조직을 보여주고 있다. 1273 K에서 소성한 시편의 형상은 많은 기공들이 계속 남아 있고 소성이 완전히 진행이 안 된 분말형태의 사진을 보여주고 있으며 이는 1273 K에서는 소성이 진행되지 않았음을 나타내는 반면, 1373 K에서 2시간 소성한 시편에서는 입성장이 적절히 진행되어 평균입자크기 2~2.5의 시편을 얻을 수 있었다.

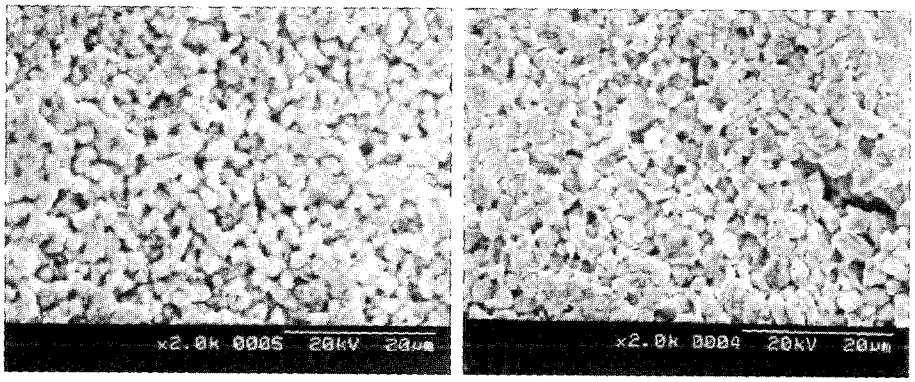

Fig 2. SEM micrographs of polished and chemical etched surfaces of PNN-PZT sintered at; (a) 1273K (b) 1373K

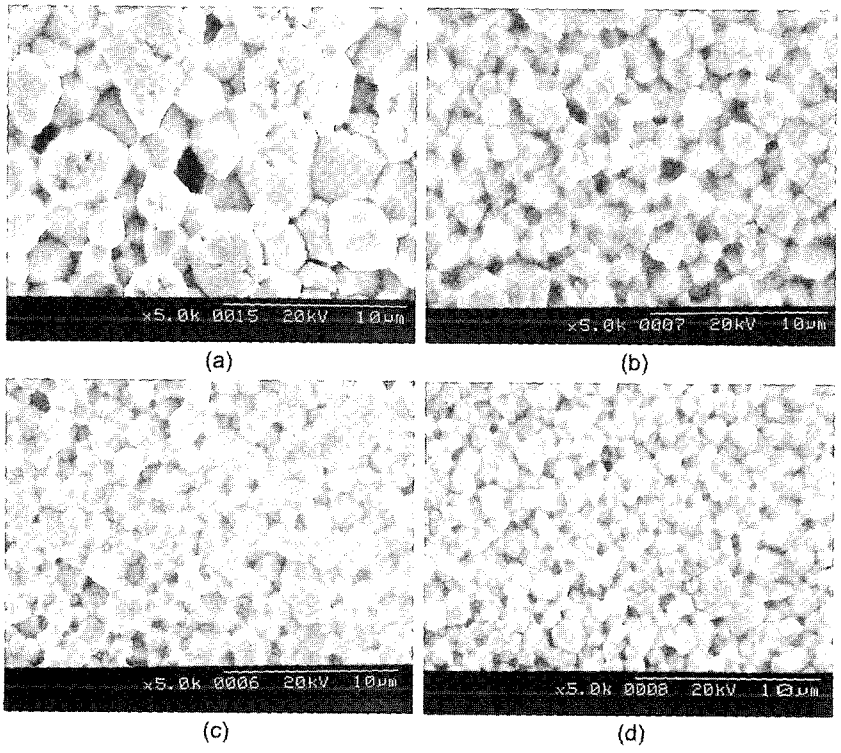

Fig. 3. SEM micrographs of $0.5Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3+0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ sintered at 1423K for 2 hrs; (a) 0.0 mol% NiO, (b) 1.0 mol% NiO, (c) 4.0 mol% NiO, (d) 8.0 mol% NiO.

Fig. 3은 1423 K에서 2시간 소성한 시편의 SEM 표면 조직을 보여주고 있다. 그림에서 NiO의 양이 증가할수록 평균 입경은 감소하고 있으며 이는 소결 시에 2차상의 생성으로 입자 성장을 억제하기 때문이라 생각된다.[20] 또한 Ni^{2+}이온은 Pb^{2+}이온과 반응하여 안정적인 상태인 pyrochlore상을 형성하여 입자 성장을 억제시키므로 첨가제를 첨가하지 않은 조성보다 결정립의 크기가 작아짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 NiO 첨가량에 따른 PNN-PZT세라믹스 조성의 압전전하상수(d_{33}) 및 압전전압상수(g_{33})값을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 NiO가 1 mol% 첨가될 때, 압전상수들이 최대값을 나타내었다. 이러한 현상은 NiO가 고용한계까지 첨가될 경우 소결조제로 작용하여 결정립의 크기를 감소시키며, 미세구조가 치밀화됨에 따라 분역이 증가하는 현상에 기인하는 것으로 판단되며, NiO가 1 mol% 이상 첨가 시 결정립의 크기가 감소하는 것과 반대로 압전상수 감소하는 것은 입계에 pyrochlore상이 석출됨에 따라 감소하는 것으로 설명되어진다.[21]

Fig. 5는 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. k_p는 에너지 변환의 척도로써 본 재료에서는 NiO 첨가량이 1 mol%일 때 최대값을 나타내고 이후는 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 압전상수 d_{33}, g_{33}의 변화경향과 유사한 변화를 보이는 것 또한 알 수 있었다. 반면 Q_m 값은 NiO 첨가량의 증가에 따라 증가하는 현상을 보이고 있다. Q_m의 증가현상은 고용한계까지는 NiO의 첨가에 의하여 발생하는 산소공공(oxygen vacancy)에 기인하는 분역의 이동도 감소현상으로 설명되어질 수 있으며, 1 mol% 이상에서의 증가현상은 결정립의 감소에 의한 내부응력(internal stress)[22]의 증가에 따른 분역의 이동도 감소[23]와 pyrochlore상의 증가에 따른 유전율 감소에 의한 증가현상이 복합적으로 발생하는 것으로 해석될 수 있다. 또한, 압전특성과 유전특성의 변화는 조성에 의한 영향으로도 생각할 수 있다.[24] 이는 PNN-PZT 조성에서는 NiO 첨가에 의해 고용한계 까지는 소결조제로서 작용되나 고용한계 이후에는 pyrochlore상의 형성에 의하여 압전·유전적 특성의 변화가 일어나는 실험결과와 잘 일치됨을 알 수 있다.[24]

Fig. 6은 PNN-PZT 조성에서 NiO첨가량에 따른 비유전율 변화를 나타낸 것이다. 유전율은 NiO가 첨가됨에 따라 1 mol%까지는 완만한 감소를 보이나 1 mol% 이상에서 급격히 감소하는 결과를 나타내고 있다. 이러한 감소현상은 고용한계까지는 결정립의 감소에 의한 것으로 설명될 수 있으나, 1 mol% 이상에서는 기지에 비하여 유전율이 낮은 pyrochlore상의 형성에 의한 것으로 판단되며, pyrochlore상의 입계석출에 의하여 결정립 크기가 감

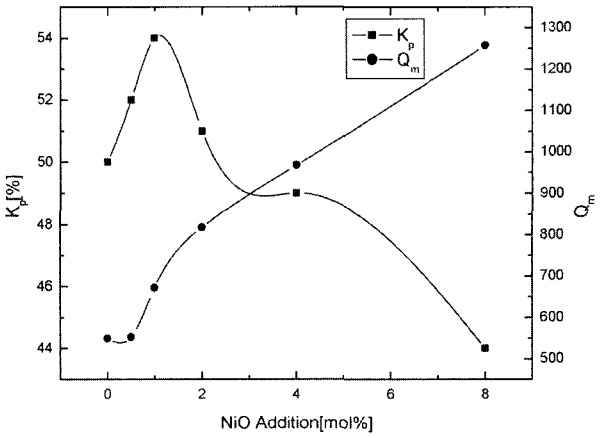

Fig. 5. Electro-mechanical coupling factor (k_p) and mechanical quality factor (Q_m) as a function of NiO contents in 0.5Pb($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O_3+0.5Pb($Ni_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3 sintered at 1423 K for 2 hrs.

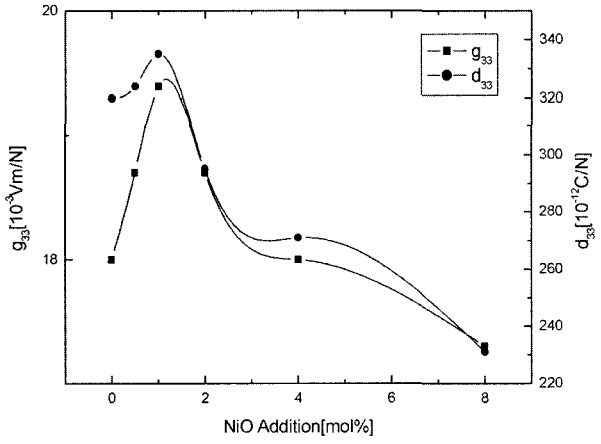

Fig. 4. Piezoelectric voltage constant (g_{33}) and piezoelectric charge constant (d_{33}) as a function of NiO content in 0.5Pb($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O_3+0.5Pb($Ni_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3 sintered at 1423K for 2 hrs.

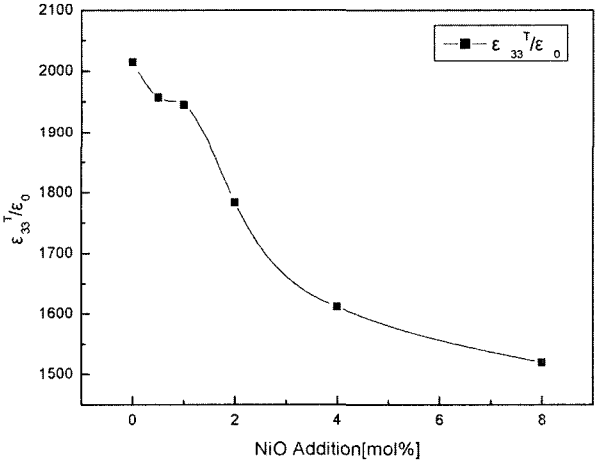

Fig. 6. Relative dielectric constant(e_{33}^T/e_0) as a function of NiO contents in 0.5Pb($Zr_{0.52}$ $Ti_{0.48}$)O_3+0.5Pb($Ni_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3 sintered at 1423K for 2 hrs.

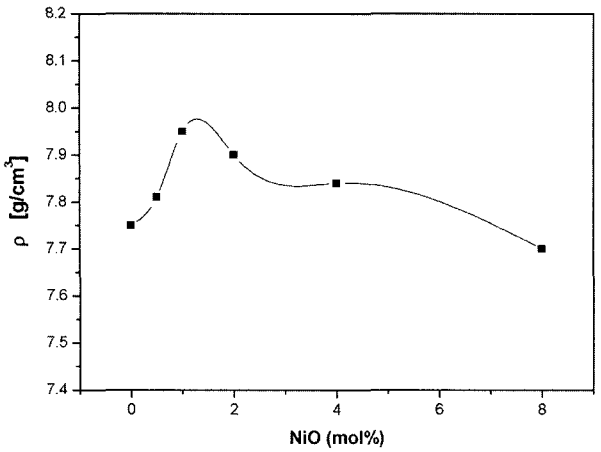

Fig. 7. Density variation as a function of NiO contents in $0.5Pb(Zr_{0.52}\ Ti_{0.48})O_3+0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ sintered at 1423K for 2 hrs.

소하여 1 μm 이하의 미성장 결정립이 형성되고 또한 이는 분역 형성을 방해하는 역할을 하여 활동형 분극 미세영역(active polar micro-region)을 상대적으로 감소시켜 유전성질이 저하될 수 있다고 사료된다. 이상으로부터 유전 및 압전특성이 NiO첨가량에 의해 변화됨을 알 수 있다.[25] NiO 고용에 따라 1 mol%까지는 소결조제로서 작용하여 Fig. 7에 나타난바와 같이 밀도의 증가와 함께 유전 및 압전특성이 급격히 증가하였으며, 1 mol% 이상에서는 pyrochlore상의 증가와 함께 결정립 크기의 감소와 비유전율, 압전상수(d_{33}, g_{33})값은 감소하지만 Q_m은 증가하였다. 여기에서 1 mol% 이상의 NiO를 첨가할 경우 Fig. 5에 나타난 바와 같이 pyrochlore상의 생성이 일어나며, Fig. 7에 도시된바와 같이 밀도가 감소하는 현상을 알 수 있는데, 이는 기지보다 밀도가 낮은 pyrochlore 상의 형성에 기인한 것으로 사료된다.[21]

4. 결 론

본 연구에서는 가속도센서용 압전세라믹스 합성기술의 개발을 위해 PZT계 복합 페로브스카이트 조성을 선택하여 기초실험을 행한 후, 최적의 소결온도를 정하고 이중 개발목표에 근접한 PNN-PZT 조성을 선택하여 첨가제에 따른 압전 및 전기적 특성을 조사하였다 PNN-PZT 조성에서는 NiO가 1 mol% 이상 첨가될 때 2차상들의 생성과 입경의 감소를 관찰 할 수 있었으며, 이는 유전 및 압전 특성에 나쁜 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한, 유전 및 압전 특성이 NiO고용에 의해 변화됨을 알 수 있었다. NiO 고용에 따라 1 mol% 까지는, NiO가 소결조제로서 작용하여 밀도 증가와 함께 압전 특성과 밀도가 급격히 증가하였으며, 1 mol% 이상에서는 pyrochlore상의 형성에 의하여 결정립 크기의 감소와 함께 비유전율, 전기기계결합계수(k_p), 압전상수(d_{33}, g_{33})값은 감소하였고, 기계적 품질계수(Q_m)는 증가함을 알 수 있었다. 따라서 PNN-PZT조성은 1 mol%의 NiO 첨가 시 1423 K에서 소결할 경우, 높은 압전전압상수(g_{33})가 요구되는 가속도형 센서에 응용될 수 있는 조성임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역전략산업 석박사 연구인력 양성사업과 지역협력연구센터사업의 지원의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. Lebrun, B. Guiffard, D. Audigier, E. Boucher, D. Guyomar, L. Eyraud and E. Pleska, J. of Eur. Cer. Soc. **21**, 1357 (2001).
2. R. A. Pferner. G. Thurn and F. Aldinger, Mater. Chem. Phys., **61**, 24 (1999).
3. H. R. Rukmini, R. N. P. Choudhary and V. V. Rao, Mater. Chem. Phys., **55**, 108 (1998).
4. A. P. Barranco, F. C. Pinar, P. Mattinez and E. T. Garciaet, J. Euro. Ceram. Soc., **21**, 523 (2001).
5. D. Berlincourt, "Parameters of Piezoelectric Ceramics, in Ultrasonic Transducer Materials 100", O. E. Mattiat, Plenum Press, Newyork-London (1971).
6. A. Fukumoto, Ferroelectrics, **40**, 217 (1982).
7. H. V. Nguyen, T. T. Srinivasan, R. E. Newnham and A. S. Bhalla, "Hysteretic Forces on a Magnet Levitation above the high Tc Superconductor / Polymer 0-3 composite," **112-SVI-89**, 91th Annual of American Ceramic Soc. Indianapolis, Indiana, USA (1989).
8. W. L. Zhong, Y. G. Wang, S. B. Yue and P. L. Zhang, Soild State Comm., **90**(6), 383 (1994).
9. S. Y. Chu, T. Y. Chen and I. T. Tsai, Mater. Lett., **53**, 752 (2004).
10. S. Takahashi and S. Hirose, Jpn. J. Appl. Phys., **31**(9B), 3055 (1992).
11. T. Takenaka, A. S. Bhalla and L. E. Cross, J. Am. Ceram. Soc., **72**(6), 1016 (1989).
12. T. Ikeda, "Fundamentals of Piezoelectricity", Tohoku., Japan, 221 (1980).
13. Z. Gui, L. Li, H. Lin and X. Zhang, Ferroelectric, **101**, 93 (1990).
14. T. Kanegae. K. Sakada and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., **30**(9B), 2232 (1991).
15. A. S. Khim, J. Wang and X. Junmin, J. Alloys Comp., **311**(2), 181 (2000).
16. J. Wang, D. M. Wan, J. M. Xue and W. B. Ng. Am. Ceram. Soc., **82**, 477 (1999).
17. IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurements of piezoelectric ceramics, Proc. IRE, **49**, 1161 (1961).
18. S. L. Swartz and T. R. Shrout, Mater. Res. Bull. , 1245 (1982).
19. K. Kakegawa, J. Mohri, S. shirasaki and K. Takahashi, J.

Am. Ceram. Soc., **65**, 515 (1982).
20. J. C. Wurst and J. A. Nelson, J. Am. Cerm, Soc., **55**, 450, (1972).
21. E. S. Na, Y. H. Kim and S. C. Choi, Journal of the Korean Association of Crystal Growth., 10(2), 245-251 (2000).
22. B. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press., 33, (1971).
23. K. Okazaki and K. Nagata, J. Am. Cerm. Soc., **56**(2), 82 (1973).
24. T. Kamiya, T. Susuki and T. Turumi, Jpn. J. Appl. Phys., **31**(9B), 3058-60, (1992).
25. U. Robels, L. Schneider-Stotmann and G. Arlt, Ferroelectrics. **133**, 223 (1992).