

Flux법에 의해 제조된 압전 세라믹(PZT)의 유전 및 압전특성

이 수 호* 박 준 범 사 공 건 (동 아 대)

Dielectric and Piezoelectric Properties on the Piezoceramics PZT by Molten Salt Synthesis

S. H. Lee* J. B. Park G. Sa-Gong(Dong-A Univ.)

<Abstract>

The electrical resistivity and piezoelectric properties have been studied for Lead Zirconate-Titanate(PZT) with Nb_2O_5 dopant, fabricated from conventional mixed-oxide powders and molten salt synthesis. The resistivity and electromechanical coupling factor(K_p) were increased with increasing Nb contents. The reason for increasing of the electrical resistivity below the Curie Temperature(T_c), It is believed that the p-type electrical conduction in PZT is caused by the lead vacancies. The electromechanical coupling factor(K_r) and piezoelectric constant d_{33} were improved by Nb additives. This behavior can be explained as a compensation effect and Nb^{5+} can serve as a donar and contribute electrons to the conduction process. As a result, the optimized Nb_2O_5 dopants on the PZT specimens were 0.75 wt%.

1. 서 론

Perovskite구조를 가지는 강유전체의 압전성은 일반적으로 1차 입자의 특성에 크게 좌우된다. 즉, 1차 입자의 특성으로는 화학적 요소인 입자의 순도, 균질성 및 조성비를 비롯하여 그 외 분말의 입경, 입도분포 및 형상 등이 소결체의 특성에 영향을 미친다. 그러므로 PZT계 전자 세라믹스의 전기적, 압전적 특성을 향상시키기 위해 분말 제조방법과 소결 제어방법 등이 중요하다. 그런데 고상반응법으로는 1차 입자의 특성 제어에는 한계가 있으므로 최근에는 입자의 제어가 용이한 sel-gel법¹⁻²⁾, 동결건조법³⁾, 공침법⁴⁾ 등을 이용한 많은 연구가 이루어지고 있으나, 이와 같은 액상법을 이용할 경우 분말의 미세화, 고순도화, 저온에서의 소결 및 소결체의 미세 구조 제어가 쉬운 장점이 있으나 제조 공정이 복잡하다는 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 비교적 낮은 온도에서 액상용 형성하는 NaCl-KCl 용융염 합성법(MOLTEN SALT SYNTHESIS : FLUX법)에 의해 PZT를 합성하고 softner의 첨가제로

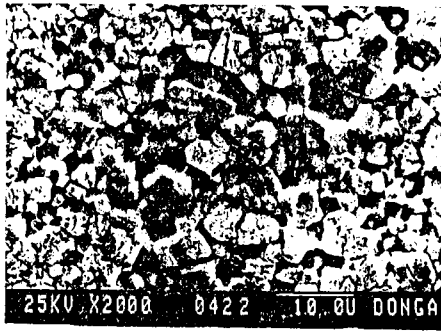
분류되는 Nb^{5+} 이온의 첨가⁸⁾에 따른 압전 및 전기적 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

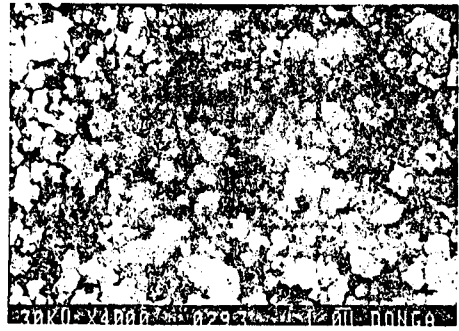
본 실험에 사용한 출발 원료는 순도 99% 이상인 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 을 사용하여 상경계(MPB) 조성 영역인 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 의 조성비에 Nb^{5+} 의 첨가량을 0.0-1.0(wt%)까지 변화시켰다. 또한 용융염 합성법(FLUX법)은 고상반응법으로 제조한 합성 분말에 KCl-NaCl (1:1 mol비)을 0.0-1(wt%) 첨가하여 12시간 Milling한 후 750-850(°C) 온도 범위를 50(°C)간격으로 하소시킨 분말용 염이온이 검출되지 않을때 까지 충분히 세척하였다. 이후 공정은 고상반응법과 동일하게 성형, 소결을 행하였다. 소결 시편은 100(°C)의 실리콘 오일에서 직류전계 35(KV/cm)를 20분간 인가하여 분극처리를 하여 24시간 Aging시킨 후 각종 정수를 측정하였다. 비유전율 및 전기 기계 결합계수(K_p)의 측정은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A) 및 Network Analyzer(HP 4194A)를 사용하였으며, 압전정수 d_{33} 는 Berlincourt d_{33} Piezo-Meter를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림1은 고상반응법 및 용융염 합성법에 의해 제조된 시편을 동일한 하소온도(800°C), 소결온도(1250°C)에서의 SEM사진으로서 용융염 합성법의 경우 분말 입자의 크기는 약 5(μm)로 고상반응법 보다 크게 성장하였으며, 이는 용융염 합성법으로 제조한 경우 고상반응법 보다 낮은 온도에서 소결이 가능함을 알 수 있었다. 또한 그림 2에서 용융염 합성법으로 제조한 시편에 Nb^{5+} 의 첨가에 따른 SEM사진으로서 Nb^{5+} 의 첨가량 변화에 따라 입자의 크기는 0.75 wt.%까지는 입자가 작아지고 있음을 알 수 있다. 즉 Nb^{5+} 의 첨가로 입자 성장이 억제되어 이로 인한 결정 입계의 증가 때문에 저항률(δ)도 증가될 것으로 생각된다.



(a) 고상반응법



(c) Nb⁵⁺ 0.50 wt%



(b) 용융염 합성법



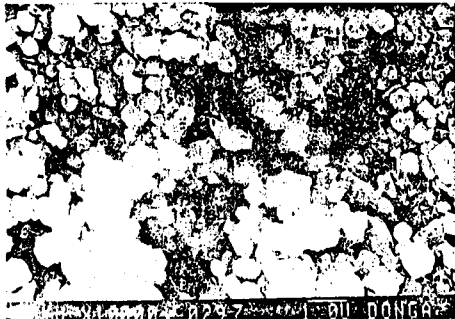
(d) Nb⁵⁺ 0.75 wt%

그림 1. 고상반응법 및 용융염 합성법에 의해 제조된 PZT의 SEM

그림 2. Nb⁵⁺ 첨가에 따른 PZT 분말의 SEM



(a) Nb⁵⁺ 0 wt%



(b) Nb⁵⁺ 0.25 wt%

그림 3은 용융염 합성법 및 고상반응법으로 제조한 시편을 1150-1250(°C)의 소결온도에서 50(°C)간격으로 소결을 시킨 시편의 밀도를 나타내고 있다. 고상반응법으로 제조한 시편의 경우 1250(°C)에서 약 7.3(g/cm³)이었고, 용융염 합성법의 경우 1200(°C)에서 7.5(g/cm³)으로 가장 높게 나타나고 있으며, 1150(°C)에서 약 7.2(g/cm³)로 고상반응법으로 제조한 시편과 비슷하였다. 그러나 용융염 합성법에 의해 1250(°C)에서 소결한 경우 조대한 입자의 성장 및 기공에 의해 오히려 밀도가 감소하였다.

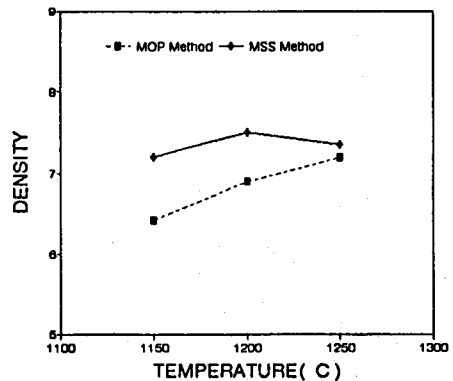


그림 3. 소결온도 변화에 따른 밀도

그림 4는 용융염 합성법으로 제조된 시편에 Nb⁵⁺ 첨가량에 따른 온도에 대한 저항률(δ)을 나타낸 것으로 Nb⁵⁺ 첨가량에 따라 저항률이 증가하고 있는 데, 이는 공기중에서 PZT를 소결하는 동안 Pb의 휘발로 인한 Pb Vacancy의 발생 및 Nb⁵⁺에 의한 입경 성장의 억제로 인한 결정 입계의 증가 때문이라 생각된다. 한편 PZT에 대한 열기전력(Thermoelectric power)을 측정할 결과 PZT는 정공(Hole)에 의해 전도되는 p형 반도체라고 알려져 있어서⁸⁻⁹⁾ 전기 전도도를 증가시키기 위해서는 정공(Hole)의 농도를 증가시켜야 하나, Nb⁵⁺의 첨가에서는 Nb⁵⁺이온이 Donor로 작용하기 때문에 저항률(δ)이 증가된 것으로 생각된다.

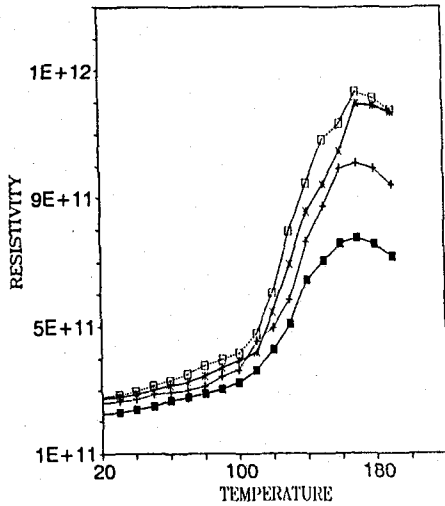


그림 4. Nb⁵⁺ 첨가에 따른 온도별 저항률

표 1에서는 고상반응법(MOP) 및 용융염 합성법(MSS)으로 제조한 시편에 Nb⁵⁺의 첨가량에 따라 IRE규정에 의해 구한 전기기계 결합 계수(kp)와 압전정수 d₃₃ 및 비유전율(K₃₃)의 측정치를 요약하였다. 용융염 합성법(소결온도:1150°C)에 의해 제조된 시편이 고상반

표 1. Nb⁵⁺ 첨가에 따른 유전 및 압전특성

고상 반응법 (MOP) 용융염 합성법 (MSS)	d ₃₃ [*]	K ₃₃ IKHz	f _r (KHz)	f _a (KHz)	Kp
PZT(MOP)	215	540	162.5	182.5	0.31
PZT+Nb ⁵⁺ (0.25wt%) MOP(1250°C) MSS(1150°C)	221 297	1136 1259	158.4 165.5	169.5 174.8	0.38 0.38
PZT+Nb ⁵⁺ (0.50wt%) MOP(1250°C) MSS(1150°C)	237 325	1235 1490	160.8 167.5	172.2 178.3	0.45 0.48
PZT+Nb ⁵⁺ (0.75wt%) MOP(1250°C) MSS(1150°C)	278 364	1938 2100	161.5 164.8	177.8 178.0	0.51 0.54
PZT+Nb ⁵⁺ (1.0wt%) MOP(1250°C) MSS(1150°C)	258 348	1722 1510	158.1 172.8	178.8 187.5	0.48 0.50

* d₃₃: (x10⁻¹²C/N)

응법(1250°C)에 의한 것보다 압전정수 d₃₃가 크져 있음을 알 수 있는데 이는 용융염 합성법이 고상반응법에 비해 100(°C)가량 낮은 온도에서 균일한 입자들에 의해 소결시 치밀화가 잘 이루어졌기 때문이라 생각된다. 또한 Nb⁵⁺ 첨가에 따라 압전 특성이 개선되었는데 이는 Nb⁵⁺이 Donor로 작용하여 Pb Vacancy가 증가하고 산소 Vacancy는 감소하게 되므로 Domain Wall Mobility의 증가에 기인된 것으로 생각된다.

5. 결론

용융염 합성법에 의해 제조된 압전 세라믹(PZT)에 Nb⁵⁺가 첨가됨에 따라 얻어진 특성은 다음과 같다.

1. 용융염 합성법에 의해 PZT를 제조할 경우 종래의 고상반응법에 비해 소결온도를 약 100(°C)가량 낮힐 수 있음을 알 수 있었다.
2. 용융염 합성법에 의해 제조한 경우 고상반응법의 경우에 비해 균일한 입자들을 얻을 수 있어서 압전정수 d₃₃가 약 100(x10⁻¹²C/N)정도 향상되었다.
3. Nb⁵⁺의 증가에 따라 저항률이 증가되었는데, 이는 Nb⁵⁺가 B-site인 Zr 또는 Ti자리에 치환되므로 Pb Vacancy가 증가되며, Nb⁵⁺이온이 Donor로 작용하여 저항률이 증가된 것이라 생각된다.
4. Nb⁵⁺의 첨가량이 0.75(wt%)일 경우 가장 우수한 측정치가 얻어졌으며, 전기 기계 결합계수(kp) 및 압전정수 d₃₃는 각각 0.54 및 364(x10⁻¹²C/N)로 순수한 PZT보다 우수한 값을 나타내었다.

<참고문헌>

1. S. Sakka: Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future, Ame. Cer. Soc. Bull., 64(11) p.1463 (1985)
2. J. Wenzel: Trends in Sol-Gel Processing: Tiward 2004, J. Non-cry. Solids, 73, p.693(1985)
3. J.G.M. DeLAU: Preparation of Ceramic Powders from Sulfate Solutions by Spray Drying and Roasting, Cer. Bull., 49(5), pp.572-574(1970).
4. 窯業協會編集委員會:セラミックスの製造プロセス 粉末製造と成形, 窯業協會, p.17(1987).
5. R. B. Atkin & R.M. Fulrath: Point Defect and Sintering of Lead Zirconate, J. Ame. Cer. Soc. 54, pp.265-270(1971).
6. R. Gerson & H. Jaffe: Electrical Conduction in the Lead Titanate Zirconate Ceramics, J. Phys. Chem. Sol., 24, pp.979-984(1963).
7. P.L. Lin, A.D. Pelton & C.W. Bale: Computation of Ternary Molten Salt Phase Diagrams, J. Ame. Cer. Soc., 62, p.111(1979).
8. J.J. Dih & R.M. Fulrath: Electrical Conductivity in Lead Zirconate-Titanate Ceramics, J. Ame. Cer. Soc., 61, pp.448-451(1978).
9. V.V. Prisedsky, V.I. Shishikovskiy & V.V. Klimov: High Temperature Electrical Conductivity and Defects in Lead Zirconate-Titanate, Ferroelectrics, 17, pp.465-468(1978).
10. J. Dudek & Z. Wrobel: Dependence of Electric Properties of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Solid Solution on Their Composition, Ferroel., 18, pp.161-164 (1978).