$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 세라믹의 구조적, 전기적 특성

Structure and Electrical Properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Ceramics

조 현 무, 이 성 갑, *이 영 희

Hyun-Moo Cho, Sung-Gap Lee, * Yuong-Hie Lee

Abstract

Ferroelectric 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) (x=0.65, 0.85) specimens were fabricated by the mixed-oxide method and cold-pressing method using sol-gel derived PZT(90/10) and PZT(10/90) powders. All specimens show a uniform ferroelectric grain without the presence of the pyrocholre phase. Average grain size increased with an increase in sintering temperature, the value for the x=0.65 specimen sintered at 1250℃ was 14.4μm. The dielectric constant and dielectric loss of the x=0.65 specimen sintered at 1250℃ were 1247, 2.05%, respectively. All specimens showed fairly good temperature and frequency stability of dielectric constant with the range from -20℃ to 60℃ and 100Hz to 10MHz. The coercive electric field and the remanent polarization of x = 0.65 specimen sintered at 1250℃were 8.5 kV/cm and 13 $\mu C/cm^2$, respectively.

Key Words(중요용어) : PZN-PZT ceramics, mixed-oxide method, sol-gel, dielectric constant, dielectric loss

1. 서 론

페로브스카이트형 결정구조를 갖는 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ 세라믹은 x의 조성범위가 0.05~0.35사이에서 저온 안정상과 고온 안정상을 갖는 두 개의 능면체정계상이 존재하며, 실온과 140℃의 온도 범위에서 두 개의 능면체구조간의 상전이가 관찰되고 있다. 최근에는 이러한 상전이 부근에서의 높은 초전계수와 낮은 유전상수 특성을 이용하여 고감도 초전형 적외선 센서로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되어지고 있다[1][2][3]. 또한 강유전성 PZT 세라믹을 복합 페로브스카이트 구조로 제작하면 우수한 유전 및 압전특성, 낮은 소결온도 그리고 온도에 따른 전기적 특성의 안정성 등의 장점이 있어 MLCC (multilayer ceramic capacitor)용 재료, 압전변환소자, 미소변위소자 및 전기광학소자의 재료로의 연구가 진척되고 있다[4].

따라서 본 연구에서는 PZT 물질에 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$를 고용시켜 3성분계 복합 페로브스카이트 구조의 PZN-PZT 세라믹을 제조하여 Zr과 Ti의 조성비에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하고자 한다. 특히 PZN 세라믹을 첨가하면 PZT의 높은 상전이 온도가 실온부근으로 떨어지는 이점이 있지만, PZN 혼합시 ZnO의 강한 공유 결합성으로 인하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하는 경우에는 pyrochlore상이 존재하여 유전율을 저하시키게 되므로, pyrochlore상의 생성을 억제시키기 위해 먼저 ZnO와 Nb_2O_5를 미리 합성시켜 $ZnNb_2O_5$를 제작하였다. 또한 서로 다른 조성의 PZT 물질이 고용되었을 때 시편의 구조적, 전기적 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 PZT(90/10) 분말과 PZT(10/90) 분말을 솔-젤법으로 각각 제조한 후, 이를 PbO, $ZnNb_2O_6$ 물질과 합성하여 3성분계 PZN- PZT계 세라믹 시편을 제작하였다.

서남대학교 전자전기공학과
전북 남원시 광치동 서남대학교
FAX : 0671-620-0211
e-mail : lsgap@tiger.seonam.ac.kr

2. 실 험

기본 조성식은 $0.05Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xPb(Zr_{0.9}Ti_{0.1})O_3$-$(0.95-x)Pb(Zr_{0.1}Ti_{0.9}))O_3$이며, 출발 원료로는 특급 순도를 갖는 시약을 사용하였다. 먼저 ZnO와 Nb_2O_5를 혼합, 분쇄하여 columbite구조의 $ZnNb_2O_6$를 1000℃에서 2시간동안 하소시켜 합성하였다. 그 후, 솔-겔법을 이용하여 PZT(90/10)과 PZT(10/90)의 분말을 각각 합성시켰으며, 그림 1의 제작공정에서 나타낸 바와 같이 제조된 각각의 분말과 PbO를 혼합, 분쇄한 후, 900℃에서 2시간 동안 하소하였으며, 시편의 소결시간을 2시간으로 고정시킨 후, 소결온도를 1150~1250℃로 변화시켜 PZN-PZT 시편을 제작하였다. 제작된 시편의 구조적 특성을 관찰하기 위해 X-선 회절분석 및 미세구조를 관찰하였으며, 110℃의 실리콘유 속에서 DC 30kV/cm의 전압을 인가하여 분극처리를 행한 후, 온도 변화 및 주파수 변화에 따른 유전특성을 관찰하였다.

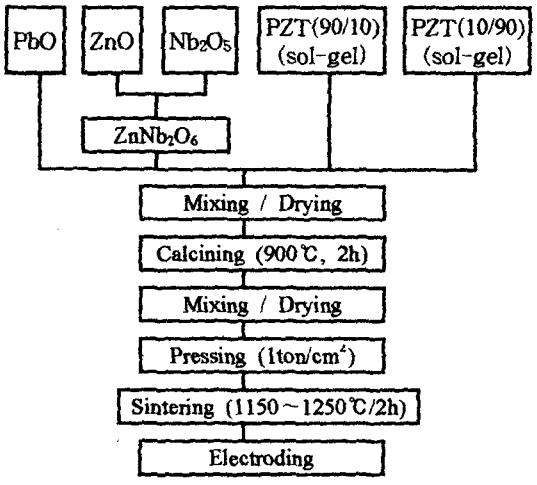

그림 1. PZN-PZT 시편의 제조공정

Fig. 1. Flow chart for the preparation of PZN-PZT specimens.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x) PZT(10/90) 시편의 조성 및 소결온도에 따른 X-선 회절분석 결과이다. 제작된 모든 시편에서 이차상 또는 pyrochlore상이 없는 균질한 다결정성의 강유전상을 나타내었으며, 소결온도에 따른 변화는 관찰 되지 않았다.

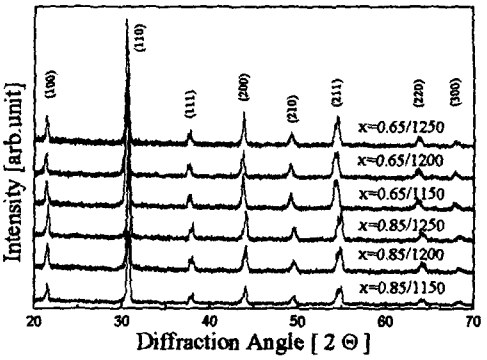

그림 2. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 조성 및 소결온도에 따른 XRD

Fig. 2. X-ray patterns with variation of composition and sintering temperature in the 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT (10/90) specimens.

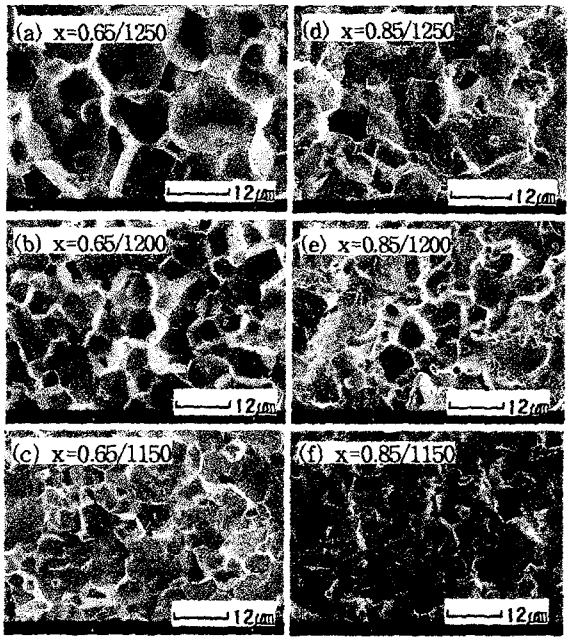

그림 3. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 PZT(90/10) 조성 및 소결온도에 따른 표면 미세구조

Fig. 3. Surface microstructure with variation of PZT(90/10) composition and sintering tempe rature in the 0.05PZN-xPZT(90/ 10)-(0.95-x) PZT(10/90) specimens.

그림 3은 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 조성 및 소결온도에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, 1250℃에서 소결시킨 x=0.65 시편에서 14.4μm의 최대 크기를 나타내었다.

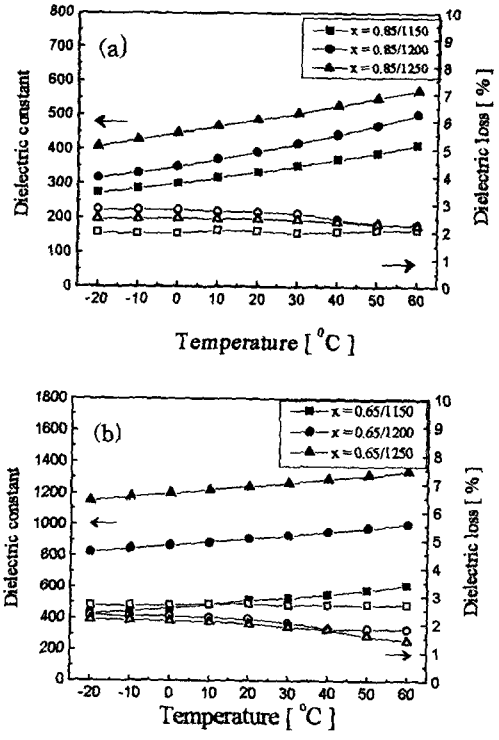

그림 4. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 온도변화에 따른 유전상수 및 유전손실 (a) x = 0.85, (b) x = 0.65

Fig. 4. Dielectric constant and dielectric loss with variation of temperature in the 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens. (a) x = 0.85, (b) x = 0.65

그림 4는 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT (10/90) 시편의 온도변화에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 유전상수는 점차 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 최대의 유전상수를 나타내는 상전이온도에 접근함에 따른 결과로 사료된다.

그림 5는 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT (10/90) 시편의 주파수 변화에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이며, 주파수가 증가함에 따라유전상수가 완만히 감소하는 유전분산 특성을 나타내었다.

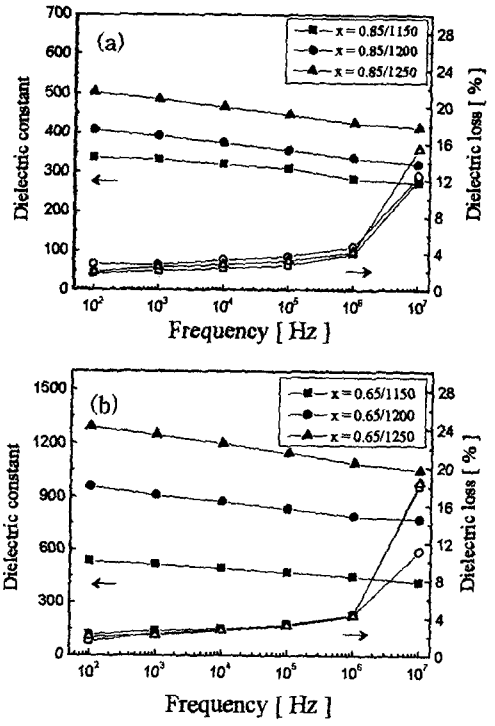

그림 5. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 주파수 변화에 따른 유전상수 (a) x = 0.85, (b) x = 0.65

Fig 5. Dielectric constant and dielectric loss with variation of frequency in the 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens. (a) x = 0.85, (b) x = 0.65

유전손실은 인가 주파수가 1MHz 이상에서 급격히 증가하는 특성을 나타내었으며, 이는 유전분산 특성에 대응하는 열에너지의 흡수에 기인된 것으로 사료된다.

그림 6은 Zr/Ti의 조성비와 소결온도에 따른 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT (10/90) 시편의 P- E 이력곡선을 나타내었다. x = 0.65의 시편에서 잔류분극과 항전계값이 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 조성이 MPB에 근접하고 있기 때문이라고 사료된다. x = 0.85의 시편에서는 큰 잔류분극과 항전계값을 가지는 구형 이력곡선을 나타내었으며, 이는 시편의 결정구조가 정방정구조를 가지고 있기 때문이라고 사료된다. 항전계값은 1200℃, 1250℃에서 소결한 x = 0.65인 시편에서는 모두 8.5

kV/cm의 항전계값을 나타내었으나 x = 0.85인 시편에서는 항전계 값이 16.5 kV/cm의 값을 나타내었다. 잔류 분극값은 1250℃에서 소결한 x=0.65인 시편은 10 [$\mu C/cm^2$] 이었으며, x=0.85인 시편은 31.2 $\mu C/cm^2$의 값을 나타내었다.

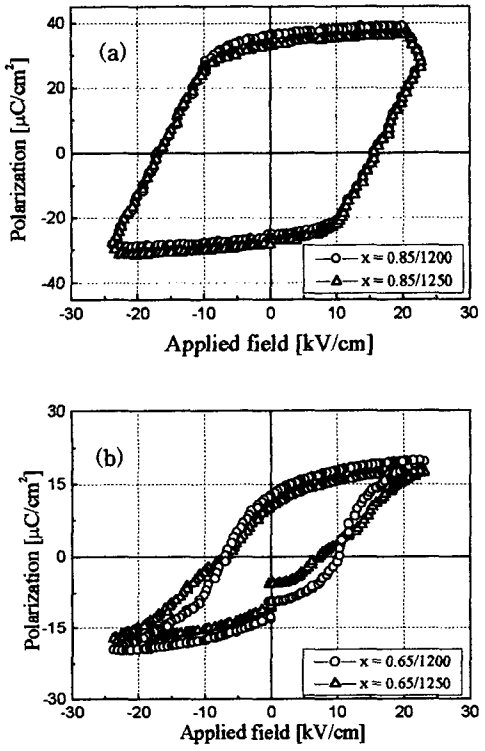

그림 6. 0.05PZT(90/10) -xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT (10/90) 시편의 인가 전압에 따른 이력곡선
(a) x = 0.85, (b) x = 0.65

Fig 6. P-E hysteresys loop of a 0.05PZT(90/10) -xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens.
(a) x = 0.85, (b) x = 0.65

4. 결 론

본 연구에서는 솔-젤법으로 제작한 PZT(90/10), PZT(10/90) 분말을 이용하여 강유전성 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90)(x=0.65, 0.85) 시편을 산화물 혼합법과 일반 소성법으로 제작하였다. 시편의 소결조건은 유지시간을 2시간으로 고정하고, 소결온도를 1150~1250℃로 변화시켰으며, PZT (90/10) 조성과 소결온도에 따른 유전특성을 관찰하였다. 제작된 모든 시편은 pyrochlore상이 없는 균질한 강유전상 결정립을 나타내었다. 상온에서의 유전상수 및 유전손실은 1250℃에서 소결시킨 x=0.65의 시편에서 1247, 2.05%의 우수한 특성을 나타내었다. 상온에서의 주파수 인가에 따른 유전상수는 주파수가 증가함에 따라 완만하게 감소하였으며, 유전손실은 1MHz 이상에서 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 1250℃에서 소결한 x = 0.65 시편에서의 항전계값은 8.5 [kV/cm]를 나타내었으며, 잔류 분극값은 12.7 [$\mu C/cm^2$]의 값을 나타내었다.

[참 고 문 헌]

[1] M. Adachi, A. Hachisuki, T. Shiosaki, and A. Kawabata. " Proc, 6Th Meet. Ferroelectric Materials and Their Applications" Tkkyo 1887, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) Suppl. 26-2, P. 68

[2] T. Futakuchi, K. Tanio, H. Sawasaki, M. Adachi, "Low-Temperature Mixed Sintering of $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics and Their Pyroelectric Properties." Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36 (1996) pp5981-5983.

[3] T. Shiosaki, J. Lian, M. Adachi and A Kawa bata : Ferroelectrics 92(1989)23.

[4] J. M. Herbert, "Ceramics Dielectric and Capa citor", Gordon & Brench. 1985.