

Cr₂O₃이 첨가된 PNN-PZT 압전세라믹스에서의 미세구조 및 특성

Microstructure and Properties of Cr₂O₃ additive ternary PZT Ceramics

박정호*, 김철수*, 김성곤*, 이상렬*

(Jeong Ho Park*, Cheol Su Kim*, Seong Kon Kim*, Sang Yeol Lee*)

Abstract

The effect of Cr₂O₃ (0 to 0.5 wt%) doping on the microstructure and electrical properties of ternary Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Ni,Nb)O₃ piezoelectric ceramic has been investigated. Abnormal grain growth (grain size 3.3 to 11.2 μm) and densification are found. Minor additives of ≤0.1 wt% improve the mechanical coupling factor, but with more additives of ≥0.2 wt% electrical properties deteriorate. Thus, these phenomena can be ascribed mainly to anomalous developed microstructure. The large grains were composed of a core region that is free of Cr and a surrounding shell region rich in Cr. The interfaces between the core and the shell were composed of misfit dislocations. The mechanical properties of the specimens were strongly influenced by this microstructural change. The microstructural and compositional evolution of the specimens containing different amounts of Cr₂O₃ were monitored. Electrical properties were measured and related to the variations in the microstructure.

Key Words : Cr₂O₃ doping, grain growth, microstructure, mechanical properties, Electrical properties

1. 서 론¹⁾

압전효과는 1880년 큐리형체에 의해 수정체에서 발견되었다. 결정체에 장력 또는 압력을 가하면 왜형이 생기고 전하가 발생하여 결정체 양단에 기전력이 발생한다. 이와 반대로 결정체에 전계를 가하면 분극이 되고 왜형이 생겨 응력이 발생한다. 전왜효과는 좁은 의미의 압전효과로써 단결정체를 미시적으로 보면 전계에 비례한 왜형 외에 전계의 2승에 비례하는 왜형이 나타난다. 세라믹스 강유전체에 분극을 반전시키면 왜형변화가 나타나고 분극된 후 가하는 교류전압의 진폭을 작게하면 약간의 히스테리시스를 나타내고 인가전압에 비례하여 왜형이 나타

난다. PZT계 고용체는 사방정계의 PbZrO₃와 정방정계의 PbTiO₃의 고용체이고 금속산화물을 조성배향하고 혼합, 분쇄하여 온도를 올려 반응시키고 서서히 냉각시키는 다결정질의 물질이다[1]. 강유전체는 외부전기장이 없는 경우에도 분극이 일어나는 영구 분극 효과를 나타내는 유전체로써 전기 쌍극자가 존재하며 결정 내의 전기 쌍극자가 서로 평형하게 배열하여 도메인을 형성되는 분극현상과 히스테리시스 거동을 보인다[2].

2. 실험방법

조성에 따른 시료의 정확한 몰비를 10⁻⁴까지 평량하였고 에틸알콜을 분산매로하여 지르코니아볼로 혼합 분쇄하였으며 분쇄시 볼밀의 속도가 적당해야 볼이 최상부까지 올라갔다 떨어지며 원료가 균일하게 분산되어 분쇄효율이 최대가 된다. 즉, 볼의 회전

* : 연세대학교 전기전자공학과
(서울특별시 서대문구 신촌동 연세대학교,
Fax: 02-364-9770
E-mail : sylee@yonsei.ac.kr)

따른 원심력보다 불에 가해지는 중력쪽이 커야하며 최대 위치에너지에서 떨어져 효과가 최대가 된다. 불의 직경이 작을수록 원료의 입자경이 작은 물질을 더욱 효과적으로 분쇄할 수 있다[3].

성형된 시편은 600℃에서 2시간 열처리하여 PVA를 제거하였고 이러한 바인더 제거시 온도가 올라감에 따라 유기물과 가스 사이의 계면이 커지기 때문에 PVA제거가 빨라지고 시편의 표면에서부터 바인더는 제거되며 완전히 제거될때까지 기공들은 시편의 중심으로 이동하게되며, 시편의 체적으로 측정해보았을 때 바인더 제거온도가 올라감에 따라 체적은 상승했다. 공기 중에서 승하강 온도를 200℃/h로 하여 1200℃에서 2시간 소결하였다. 소결시 알루미늄도가니 주위와 바닥에 같은 조성의 분말을 깔고 PbO의 휘발을 방지하기 위해 도가니를 완전히 밀폐시켰다. 유량에 의한 압축성형법을 이용한 시편의 소결시 발생하는 결함으로 크랙과 박리가 있는데 발생원인은 수축율의 차이, 바인더 사용량 증가, 불균일한 입자분포, 성형체 안의 공기존재 때문이다.

소결시 PbO의 함량이 적게되면 입방정계 페로브스카이트 구조를 갖는 단결정상의 조성이 나타나며, PbO함량이 많은 샘플은 PbO 피크가 XRD에서 특징적으로 나타나며 PbO함량이 증가할수록 PbO 피크 강도도 증가하게 되며 낮은 밀도와 불규칙적인 그래인의 성장이 나타난다. PbO의 용점이 소결온도보다 낮기 때문에 소결시 액상의 PbO는 시편의 작은 기공부터 채워나가서 시작하여 큰 기공까지 채워나가며 표면에는 액상의 오목한 면이 생긴다.

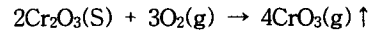
세라믹스와 전극간의 계면특성은 압전세라믹의 전기적특성, 신뢰도, 발열특성, 승압특성에 영향을 미치므로 각각의 전극재료의 열처리온도를 확인하며 계면의 청결을 확보해야하며 전극의 확산을 방지해야 한다. 저항율을 낮추어 Q_m 을 높이려면 전극의 세라믹 계면의 평활성이 영향을 미치게 된다. 110℃ 실리콘유 속에서 3 kV/mm의 전계를 30분간 인가하여 분극처리하고 24시간이 경과한 후 제특성을 측정하였다. Cr이온은 페로브스카이트 구조의 B위치에 있는 Ti이온, Nb이온과 이온반경이 비슷하므로 치환이 일어날 가능성이 크다. 치환 현상을 확인하기 위해서는 X선 회절 분석에서 Cr첨가량이 증가함에 따라 PbTiO₃의 첨두치가 감소하는 현상으로 예측하거나, 비저항의 변화로 예측할 수 있다[4].

3. 결과 및 고찰

결정구조 변화와 격자상수의 변화를 살피고 Cr₂O₃를 첨가한 세라믹스의 결정성과 상변화를 측정하기

위하여 X선 회절 분석을 이용하여 분석하였다. 그림 1는 Cr₂O₃를 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 wt% 첨가한 시편의 X선 회절 분석이다. 20도에서 70도(2θ)의 각도로 0.02의 단계값에서 측정했다. 각도 45° 부근의 능면체정상의 (200)면과 정방정상의 (002), (200)면에 대한 피크를 분석하면, Cr₂O₃이 첨가될수록 분리된 피크가 나타나고 0.5 wt%에서는 정방정상이 우세한 상변이가 발생됨을 알 수 있다. 브래그각도와 면간격에 의해서 구한 격자상수 a, c값은 점점 감소했으나 c/a값은 일정함을 알 수 있었다.

Cr₂O₃이 없이 소결한 시편은 높은 밀도를 나타냈으나 Cr₂O₃함량이 증가할수록 치밀화된 밀도는 감소했다. 공기 및 산소 분위기에서 소결반응은 다음과 같이 발생된다.



반응의 생성물은 휘발을 하며 기공을 만들며 기공안에 들어가는 Cr₂O₃은 구동력에 의한 에너지로 기공을 더욱 키우게되어 치밀화는 어렵게되며 이러한 왜곡현상들은 이질의 미세구조를 생성한다.

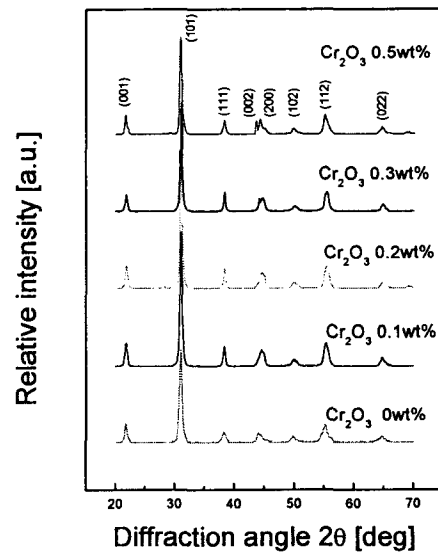


그림 1. Cr₂O₃ 첨가에 따른 X-선 분석 모양
Fig. 1. XRD Patterns according to Cr₂O₃ wt%

Uchida et al[4]는 순수 PZT에서 Cr₂O₃의 용해도의 한계는 0.5 wt%라고 보고했고, Cheon et al[5]는 복합 PZT화합물에서 Cr₂O₃의 용해도의 한계는 1.0 wt%라고 보고했다. 격자상수 a, c값은 Cr₂O₃의 함량

이 증가할수록 감소했으나 c/a 값은 1.019로 변동이 없었다. 이것은 알루미늄 도핑된 PZT(52/48) 세라믹스에서와 비슷한 결과이다. Cr_2O_3 의 첨가량이 증가하면 기공과 이방성이 증가하며 소결시 액상과 Cr_2O_3 이 공존하면서 그레인의 성장을 이룬다.

평균 그레인 사이즈는 0.0 wt% Cr_2O_3 일 때 $3.3 \mu m$ 이고 0.5 wt% Cr_2O_3 일 때 $11.2 \mu m$ 이었으며 그레인의 크기가 급격히 증가하였고, 이 결과를 보면 Cr_2O_3 이 그레인의 성장을 유도하여 큰 그레인을 갖는 세라믹스 제작에 적합함을 알 수 있다. 기공율은 0.1 wt% Cr_2O_3 일 때 최소를 나타냈다. 본 조성에 0.1 wt% 도핑된 미소 Cr_2O_3 첨가제는 그레인 크기와 치밀도를 증가시키고 미반응물질이 발생하지 않았다. Ti^{4+} 와 Cr^{+3} 의 이온반경이 거의 같기 때문에 $Ti^{4+} \rightarrow Cr^{+3}$ 로의 대체가 쉽게 일어난다. $(Ti, Cr)-O_6$ 팔면체구조에서 독립된 Ti와 Cr의 거리가 늘어나고 줄어듬에 따라 전체적인 팔면체구조를 왜곡시킨다. Cr^{4+} 의 존재를 유도시켜서 등방성의 BO_6 에서 이방성의 왜곡된 구조 AO_9 및 AO_{12} 를 만들도록 유도한다[6].

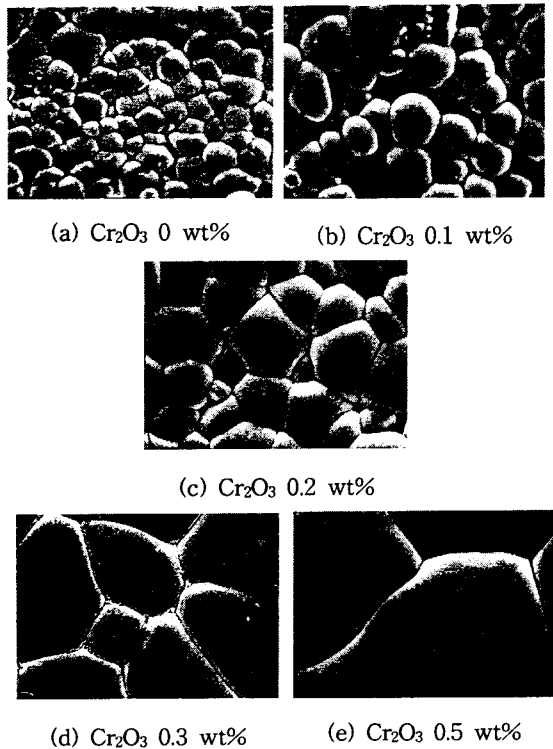


그림 2. Cr_2O_3 변화에 따른 SEM
Fig. 2. SEM according to Cr_2O_3 wt%

그림 2에서 화학적 에칭 처리를 실시한 시편의 미세구조를 SEM 사진으로 나타내었다. 조성변화에 따라 미세구조에 큰 변화가 있음을 알 수 있다. 치밀화된 분말 시편의 성장은 내부 미세입자의 이동과 거칠어진 그레인의 특징을 나타내며 결정립계의 운동과 관련이 있다고 Lange와 Kellett[7]는 보고했다. 치밀화에서 열역학적 구동력 의한 그레인 크기의 증가로 인한 치밀화의 증가는 Xue와 Brook에 의해서 보고되었다. 다성분 이온들 압전세라믹스에서 질량의 이동의 복잡성 때문에 보통과 다른 그레인 크기의 성장과 치밀화를 이끄는 결정립계에서의 구동력은 여러개의 작용들에 의해서 유도되는 것 같다. 세라믹 내의 기공들은 각각의 도메인과 그레인 안에서 공간 전하를 바꾼다. 일반적으로 공기 중에서의 소결은 높은 PbO와 O의 휘발 때문에 나쁜 결정성장을 나타낸다. 비록 PbO 공공(V_{Pb})과 O 공공(V_O)이 주요한 점결함으로 인식되긴 하지만 p-타입 전도성은 주로 PbO 공공(V_{Pb}) 때문에 나타난다. 전자와 정공의 부분적인 보상효과 때문에 낮은 도펀트 첨가 농도에서도 전기적 저항이 증가될 수도 있다. Cr_2O_3 농도의 증가는 수많은 PbO 공공들을 만들어 낼 수도 있다. 만약 O 공공들이 두드러지면, O 공공은 가장 느리게 움직이는 종류이기 때문에 비정상적 그레인 크기의 성장은 쉽게 일어나지 않을 것이다[8]. 또한, PbO 공공들의 증가는 도메인 벽의 운동을 원활하게 하여 유전상수를 증가시킨다. 표면에너지와 활성화 에너지는 그레인의 크기 변화에 민감하게 영향을 끼쳐서 전기적 특성과 유전특성의 변화를 유도한다.

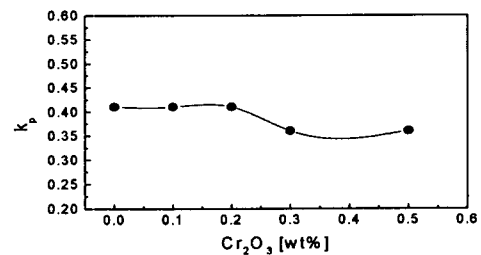


그림 3. Cr_2O_3 첨가에 따른 전기기계결합계수 k_p
Fig. 3. Electromechanical coupling factor k_p according to Cr_2O_3 wt%

그림 3에 Cr_2O_3 첨가제 작용에 따른 평면 결합계수 k_p 을 나타내었다. 시편을 제조할 때 소결온도가 증가하며 그레인 크기는 증가하지만 압전적 성질이 저하되며, 또한 PbO의 휘발과 소결이 잘 이루어지지 않을 경우 파이로클로로상, 미반응물질 등과 같은 이

상의 출현으로 그레인 크기는 증가하지만 압전특성, 유전특성이 나빠진다. 이런 결과로 볼 때 Cr₂O₃ 0.1 wt%를 도펀트로 첨가했을때가 압전특성 및 전기적 특성이 최적이며 이는 적당한 그레인 크기와 양호한 소결 상태에 기인한다고 생각된다. 전기기계결합계수는 기계에너지에서 전기적에너지로의 변환 혹은 전기에너지에서 기계에너지로의 변환효율을 나타내며, 탄성영역에서 strain과 stress의 관계는 판에 압축응력을 가했을 때 판에 에너지가 축적되고 반대로 기계적으로 자유롭게 한뒤 판에 전압을 인가하면 에너지가 축적된다. 전기기계결합계수는 Cr₂O₃이 0.2 wt% 첨가되었을 때 증가되어 최대값을 얻었다.

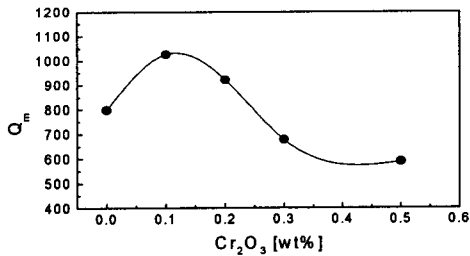


그림 4. Cr₂O₃ 첨가에 따른 기계적 품질계수
Fig. 4. Mechanical quality factor according to Cr₂O₃ wt%

그림 4에 Cr₂O₃첨가제 작용에 따른 기계적품질계수 Q_m을 나타내었다. 0.1 wt% Cr₂O₃일 때 Q_m는 1020의 최대값을 나타냈다. 비이상적 그레인의 성장은 그레인의 분포를 넓게 만들어 표면의 상태를 이방성의 거친 상태로 만들고 Cr이온의 확산에 의한 과잉 Cr이온들이 존재하는 지역은 변형에너지 때문에 결정립계의 이동을 빠르게한다. 큰 그레인은 그레인 접결과 Cr이온이 없는 빈공간의 경계에서 선결함이 발생하고 잡다하게 분포된 Cr₂O₃에서 빠르게 평면같은 그레인이 성장하므로 그레인이 커질수록 시편의 미세거칠기도 증가한다. Cr₂O₃첨가는 세라믹스의 경도, 탄성력, 발열로 인한 저항손실을 줄이며 이러한 효과는 미세구조와 밀접한 관련이 있다. 변형에너지에 의한 결정립계의 빠른 이동이 미세구조를 변형시킨다.

3. 결 론

본 연구에서는 Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Ni,Nb)O₃에 Cr₂O₃을 첨가한 xPb(Zr_{1-y}Ti_y)O₃-(1-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 세라믹스의 구조적 특성과 압전 특성을 조사하였다. X

선 회절 분석에 의하면 Cr₂O₃이 첨가될수록 결정구조의 이방성이 증가하여 능면체정상에서 정방정상으로 전이되었다. SEM으로 관찰한 미세구조를 보면 Cr₂O₃이 첨가될 때 그레인의 크기가 급격히 증가하였으며 유전상수는 증가하다가 감소하였다. Cr₂O₃의 첨가에 따라 밀도가 낮은 이차상의 생성이 많아짐에 따라 밀도가 점차 감소하였다. 기계적 품질계수는 Cr₂O₃을 첨가하지 않았을 때 보다 0.1 wt% 까지 첨가하였을 때 계속 상승되었고 그 이상 첨가시에는 점차 감소되었으며 0.1 wt% 첨가시 최대값을 나타내었다. 전기기계결합계수는 Cr₂O₃의 0.2 wt% 첨가되었을 때 증가하여 최대값을 얻었다.

감사의 글

본 내용은 과학기술부 21세기 프론티어사업개발 중 지능형마이크로시스템개발사업단의 연구비지원을 받아 수행한 연구결과입니다.

참고 문헌

- [1] IRE Standards on Piezoelectric Crystals, "Measurement of Piezoelectric Ceramics", Proc. IRE, 49[7] pp.1161-1169, 1961
- [2] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, pp.160-172, 1971
- [3] Relva C. Buchanan, "Introduction to Principles of Ceramic Processing", Alfred University, pp. 355-370, 1991
- [4] N. Uchida, N. King, "Studies on the Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics with Addition of Cr₂O₃", Jpn. J. Appl. Phys., 6[11], pp.1292-1299, 1967
- [5] C.I. Cheon, S.J. Kim, H. Dulin and H.G. Kim, "Electrically induced Microcracking in Modified PZT Ceramics", Ferroelectrics, pp.35-42, 1991
- [6] G. Takahashi and H. M. Dekorte, "Influence of Microcracking and Slow Crack Growth on the Planar Coupling Coefficient in PZT", J. Inorg. Nucl. Chem., 43, pp.1499-1452, 1981
- [7] F.F. Lange and J.B. Kellett, "Thermodynamics of Densification : II, Grain Growth in porous Compacts and relation to densification", J. Am. Ceram. Soc., 72[5], pp.735-741, 1989
- [8] H. Thoman, "Stabilization Effects in Piezoelectric Lead Titanate Zirconate Ceramics", Ferroelectrics, 41, pp.143-156, 1972