

류 제춘*, 홍 계일, 유 주현, 정 익채, 박 창엽

연세 대학교 대학원 전기 공학과

Ryoo Je-choon, Hong Jae-il, Yoo Ju-hyun, Jeong Ik-che, Park Chang-yup

Abstract

In this paper, the compositional and sintering time dependences of dielectric, electrooptic properties for X/55/45([Ca·La·Nb]/Zr/Ti)CLN-PZT ceramics, where X is ranged from 3.0 to 11.0 mol %, have been investigated. As CLN mol % is increased, density, curie-temperature and dielectric constant are decreased, and also grain size and transmittance are increased. With the increment of CLN mol %, longitudinal mode electromechanical coupling coefficient is decreased and P-E hysteresis loop became slim-loop slowly. The crystal structure of CLN-PZT ceramics is changed from rhombohedral to tetragonal and pseudo-cubic according to the increment of CLN mol %.

1. 서론

1950년 이후 압전 세라믹스의 재료로서 Pb(Zr, Ti)O₃ 가 가장 우수한 것으로 널리 사용되어 왔으나 여러 응용분야에서의 요구를 충족시키기 위한 연구가 계속되어 Pb(Zr, Ti)O₃ 의 Pb site 에 La를 첨가하고 Hot-press를 시도하여 투명성을 나타내는 PLZT를 개발하게 되었다. PLZT는 투명성이 우수하여 광서터, 영상축적 표시소자 및 광 변조기 등으로 응용이 가능하게 되었으나 전기 기계 결합계수가 크지 않아 투명 압전스피커 등 압전성과 투명성을 필요로 하는 분야의 응용에는 어려움이 있었다. 따라서 본 연구에서는 전기 광학특성과 압전성이 우수한 세라믹스를 개발하기 위해 PZT계 세라믹스에 La₂O₃, CaCO₃, Nb₂O₅ (이하 CLN이라 명칭함) 등을 치환시켜 2단 소성을 행하여 압전 세라믹스를 제조하고 치환량과 2단 소성 시간의 변화가

소자의 구조적, 전기 광학적, 유전적 특성에 미치는 영향을 연구하고 각 조성에서의 응용 분야에 관해서도 연구하였다.

2. 시편의 제작과정

시편을 제작하기 위한 방법으로 산화물 혼합법(Mixed Oxide method)과 화학적 준비 방법(Chemical preparation method)이 있으나 본 실험에서는 산화물 혼합법을 이용하여 Zr/Ti 비율 55/45 영역으로 고정시키고 아래의 분자식에 따라 CLN 치환량이 3, 5, 7, 8.85, 11 mol%의 5가지 조성을 택하였다.



(이하 시편의 조성비는 백분율을 사용하여 [x/y/(100-y)]로 나타내고 x=100X, Y=100Y이다.)

선택된 시편의 조성비는 치환량의 변화가 PZT 세라믹스에 미치는 영향을 고찰할 수 있도록 CLN-PZT 의 상 평형도를 참고로 하였고 하소 과정과 Hot-pressing 과정중에 소실되는 PbO의 보충과 그에인 성장 억제 그리고 치밀화를 위한 액상을 만들어 주기 위해 과잉 PbO를 6 mol% 첨가하였다. 시편을 제작하는데 있어 사용된 CLN-PZT 의 상도는 그림 1과 같다. 특히 2단 소성을 행함에 있어 도가니 안의 시편이 2개 이상 소성될때 나타나는 간섭을 고려하여 1개만 소성하여 최대한 영향을 줄였다. 2단 소성은 분위기 소성을 행하였다.

3. 측정 및 결과 고찰

CLN 치환량과 2단 소성시간을 변화시키면서 제 특성을 살펴보았다.

1) 시편의 밀도

2단 분위기 소성이 끝나면 밀도를 측정하는데 시편의 밀도는 수은의 비중을 이용하여 아래식을 사용하여

측정하였다. 각 시편의 밀도는 그림 2와 같다.

$$\rho = (A/(A+B)) \times \text{공기중에서의 수은의 비중}$$

$$\rho: \text{밀도 } [g/cm^3]$$

$$A: \text{공기중 CLN-PZT 시편의 무게 } [g]$$

$$B: \text{수은속에서 CLN-PZT 시편의 무게 } [g]$$

CLN 치환이 이루어짐에 따라 Pb 위치에 공극자가 발생하고 치환된 원자의 원자량이 Pb의 원자량보다 작기 때문에 부피에 대한 증량감이 감소하여 밀도가 감소되었고 치환량이 증가함에 따라 이런 현상이 두드러져 더욱 밀도가 감소한다. 2단 소성시간이 증가함에 따라 밀도가 감소하는데 이는 입계에 잔류한 PbO가 증발하기 때문인 것으로 사료된다.

2) 미세구조의 관찰

폴리싱된 시편을 1250°C 에서 30분 열적에칭하여 광학 현미경을 사용하여 표면사진을 찍고 linear intercept technique 을 이용하여 그레인 크기를 측정하였다. 각 시편의 그레인 크기는 표 1과 같다. 이가 치환이 이루어짐에 따라 Pb 위치에 공극자가 늘어나 결정결함이 일어나고 체적확산이 이루어짐에 따라 그레인 크기가 증가하였으며 2단 소성시간이 증가함에 따라 소성초기에 액상에 모인 잔류기공이 먼저 증발되어 제거되고 이후 소성시간이 증가함에 따라 액상으로 존재하던 PbO가 기공과 함께 서서히 증발함에 따라 그레인의 성장을 돕기 때문인 것으로 사료된다.

3) 결정구조의 관찰

결정구조의 변화상태를 확인하기 위해 X선 회절법을 사용하였다. 치환량이 증가함에 따라 La, Nb는 Pb와 치환되어 강유전성을 약화시키게 되어 결정의 이방성을 감소시키게 된다. 따라서 치환량이 증가함에 따라 Tetragonality는 서서히 감소하여 치환량이 11 mol%인 경우에 (준)입방구조를 나타내었다. 각 조성에서의 결정구조는 표 2와 같다. 4) 유전상수 및 유전손실

큐리온도를 찾기위하여 LCR meter 로 시편의 온도를 변화시키면서 다음식에 의하여 유전상수를 측정하였다.

$$\epsilon_r^T = (C \cdot t) / (\epsilon_0 \cdot S)$$

ϵ_r^T : 시편의 비 유전율

$$C: \text{시편의 정전용량 } (F) \quad t: \text{시편의 두께 } (m)$$

$$S: \text{시편의 면적 } (m^2) \quad \epsilon_0: \text{진공중의 유전율}$$

치환량이 증가하면서 결정구조가 점차 이방성이 낮아지고 동방체에 가까와짐에 따라 강 유전성이 서서히 상 유전성으로 변하게 됨에 따라 상온에서의 유전상수 값이 커지고 큐리온도가 저하되고 큐리온도에서의 유전상수의 최대값이 작아지고 폭이 넓어진다. 2단 소성시간의 증가에 따라라도 비슷한 결과를 보이고 있다. 이가치환이 이루어지면 Pb위치 공극자가 발생하게 되고 치환량이 증가하게 되면 분역벽 운동이 활발하게 됨에 따라 교번전계하에서 유전손실이 증가하게 된다. 이는 그림 3과 4에 나타나 있다.

5) P-E 히스테리시스 곡선 측정

유전체의 분극 P는 전계E에 의존하여 비례하나 강유전체에선 비례하지 않고 비직선성이되고 상유전체에서는 직선이 된다. 각 결정구조에서 히스테리시스곡선을 Sawyer-Tower 회로에 의해 포화 잔류분극과 항전계를 측정 1, 2차 전기광학특성, 메모리특성을 나타내는 조성을 관찰하였다. 각 시편의 항전계와 포화 잔류 분극값은 표 3과 같다. CLN치환량이 증가함에 따라 분역벽 운동이 활발해지므로 도메인 스위칭이 쉽게 일어나서 도메인 재배열이 쉬워짐에 따라 항전계가 감소하고 잔류 분극값은 줄어들게 되고 이는 분극과 소극이 용이해지는 상 유전체에 가까움을 의미하게 되어 히스테리시스 곡선은 사각형에서 점차 직선으로 변하게 된다. 2단 소성시간이 증가함에 따라 그레인의 크기가 커져서 그레인을 둘러싸고 있는 공간전하가 줄어들어 도메인 이동이 쉬워짐에 따라 항전계가 감소하게 되고 분극값은 증가하게 된다.

6) 전기 기계 결합 계수 및 기계적 품질 계수

압전 세라믹스에서 강유전 및 압전성을 나타내는 전기기계 결합계수 (K_{31})는 전기적 에너지와 기계적 에너지 사이의 변환 효율을 나타내는 물질상수이며 그 값이 클수록 높은 효율을 나타낸다. 분극된 시편을 Impedance/Gain - phase analyzer를 사용하여 공진 및 반공진 주파수를 측정하고 장방향 시편의 전기기계 결합 계수(K_{31}) 및 품질계수(Qm)을 아래식에 의해 구한다.

결과는 그림 5, 그림 6과 같다.

$$1) K_{11}^2 / (1 - K_{11}^2) = ((\pi \cdot f_a) \cdot \tan((\pi \cdot a f) / (2 \cdot f r))) / (2 \cdot f r)$$

$$11) Q_m = (2 \cdot f r \cdot Z_r \cdot \cos(1 - (f r / f_a)^2))^{-1}$$

여기서 $f r$: 공진 주파수 [Hz], f_a : 반공진 주파수 [Hz]

$$a f = f r - f_a \text{ (Hz)}$$

Zr: 공진시 시편의 저항 [Ω]

Co: 1 [KHz]에서 시편의 정전 용량 [F]

CLN 치환이 이루어지면 Pb 위치에 공극자가 발생하므로 분극력 운동이 활발해져서 기계적 에너지의 손실이 커지게 된다. 이는 기계적 품질계수의 감소를 뜻한다. CLN 치환량이 증가함에 따라 세라믹스 자체의 강 유전성이 점점 감소되어 상 유전상으로 변하게 되어 압전성이 줄어들게 되어 장방향 전기 기계 결합계수는 서서히 감소하게 된다.

7) 광학적 특성 측정

전기 광학 소자로 사용하기 위한 투명 세라믹스 소자에 있어 가장 중요한 요소는 광투과도이다. 시편의 광투과도 및 부과 파장의 범위를 측정하기 위해 시편을 0.2(nm) 두께로 폴리싱(Polishing)한 다음 UV Spectrophotometer를 사용하여 부과도를 측정하였다. 부과도를 높이기 위해 CLN 불순물을 치환시켰으며 2단 소성 시간을 달리하였다. 또 과잉 PbO를 첨가하여 치밀한 액상 소결이 되도록 하였다. 부과도는 그림 7, 그림 8과 같다. 치환량이 증가함에 따라 이방성이 줄어들어 광학적 등방체에 가까워져 산란계수가 저감되어 광 투과도가 증가하였으며 치환량이 11 mol%인 경우엔 오히려 감소하였는데 이 경우엔 치환량이 적량을 초과하여 입계에 편석되었기 때문인 것으로 사료된다. 소성시간이 증가함에 따라 그레인의 크기가 증가하여 결정입계가 작아지므로 산란계수가 저감되어 부과도가 증가하였으며 소성시간이 50시간인 경우 오히려 부과도가 감소하였는데 이는 조성중의 PbO가 증발하여 공공 및 이상이 석출되어 산란계수가 증가하였기 때문으로 사료된다.

4. 결론

이상의 연구에서 Zr/Ti 비가 55/45인 영역에서 순수 PZT 세라믹스에 (Ca·La·Nb)를 치환시켰을 때 계 특성을 관찰한다. 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) CLN치환량이 증가함에 따라 밀도, 유전상수의 peak 값, 전기 기계 결합계수, 기계적 품질계수, 큐리온도, 항전계 등은 감소하였고 광 투과도, 그레인 크기는 감소하였으며 결정구조는 삼방정계, 정방정계, 준입방정으로 변하였다.

2) 2단 소성시간이 증가할수록 밀도, 잔류 분극치, 유전상수 peak와 큐리온도, 전기 기계 결합계수 등은 감소하였고 그레인 크기와 광투과도는 증가하였다.

3) CLN치환량이 8.85 mol%, 2단 소성시간이 40 시간인 경우 광 투과도가 62 %의 높은 투과율을 나타내었다.

5. 참고 문헌

1) R.B. Atkin, et al. , "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate", J. Am. Ceram. Soc., 54(5), 265-70(1971).

2) R.B. Atkin, R. L. Holman and R. M. Fulrath, "Substitution of Bi and Nb Lead Zirconate-titanate", (2)113-15(1971).

3) K. Carl, and K. Coisen, "Dielectric and Optical Properties of a Quasi Ferroelectric PLZT Ceramics", Proc. IEEE, 61, 967(1973)

4) J. J. Dih and R. M. Fulrath, "Electrical Conductivity in Lead Zirconate-Titanate Ceramics, " J. Am. Ceram. Soc. , 61(9-10)

5) G. H. Haertling, " Hot - pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics for Electro - optical Applications, " ibid. , 49, 564(1970).

6) G. H. Haertling, " Improved Hot - pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb,La) (Zr,Ti)O System, " ibid, 54, 303(1971).

7) G. H. Haertling, " PLZT Electrooptic materials and Applications, " Ferroelectrics, 75, 25(1987).

8) H. Jaffe, "Properties of Ferro - Electric Ceramics in the Lead- Titanate Zirconate System, " Proc. Inst. Elec. Eng. , Part B. suppl. 109(22) , 351 - 54 (1962).

9) C. E. Land and P. D. Thacher, " Ferroelectric Ceramic

Electrooptic Materials and Devices, Proc. IEEE, 57, 751 (1969).

10) F. Kuksar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics with Lead Partially Replaced by Calcium or Strontium J. Am. Ceram. Soc., 42(1), 49 - 51 (1959).

11) H. M. O'Bryan, and A. H. Meitzler, "Enhanced Ordering of Ferroelectric Domains in PLZT Ceramics, Am. Ceram. Soc. Bull., 51, 479(1972).

12) K. Okazaki, and K. Nagata, "Effect of Grain size and Porosity On Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 56, 82(1973).

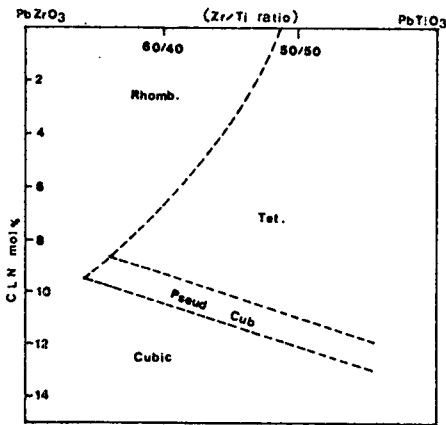


그림 1 CLN-PZT 세라믹스의 상평형도

소성시간 (Hr) / 조성비	소성시간 (Hr)					결정구조 / 조성비	a	c	c/a	구조
	10Hr	20Hr	30Hr	40Hr	50Hr					
3/55/45	2.4	2.6	3.1	3.4		3/55/45	4.0428	4.1102	1.0167	$\alpha=85,228^\circ$ Rhomb.
5/55/45	2.9	3.2	3.4	3.5		5/55/45	4.0086	4.0856	1.0193	Tet.
7/55/45	3.1	3.6	3.8	3.9		7/55/45	4.017	4.0858	1.0170	Tet.
8.85/55/45	5.0	5.4	6.0	6.4	6.7	8.85/55/45	4.034	4.0684	1.0085	Tet.
11/55/45	4.1	4.4	5.8	7.8		11/55/45	4.002			Pseudo-cubic

표 1 시편의 그레인 크기

표 2 각 조성의 결정구조

소성시간 (Hr) / 조성비	Ec				Pr/Ps			
	10	20	30	40	10	20	30	40
3/55/45	9.0	9.0	9.0	9.0	28.8 / 37.6	30.5 / 39.1	32.3 / 43.8	32.3 / 45.1
5/55/45	10.4	10.4	10.8	10.6	27.5 / 40.0	26.5 / 37.9	26.6 / 37.7	26.3 / 39.8
7/55/45	9.1	9.2	9.5	10.9	24.6 / 33.4	24.8 / 33.7	24.8 / 33.3	25.4 / 33.4
8.85/55/45	5.5	5.3	4.7	4.3	16.9 / 28.2	16.9 / 26.3	16.0 / 26.3	16.0 / 30.1
11/55/45	3.1	2.5	1.5	0.6	1.45 / 19.3	1.18 / 20.0	0.35 / 20.1	0.24 / 20.5

표 3 각 시편의 항전계 및 포화 잔류분극, 포화 분극

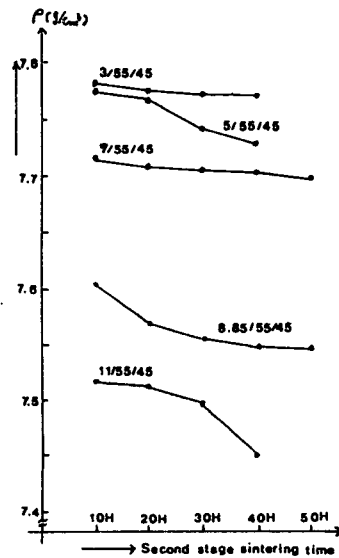


그림 2 시편의 밀도

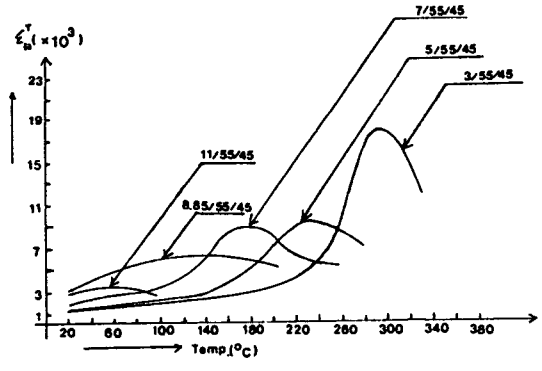


그림 3 유전 상수의 변화

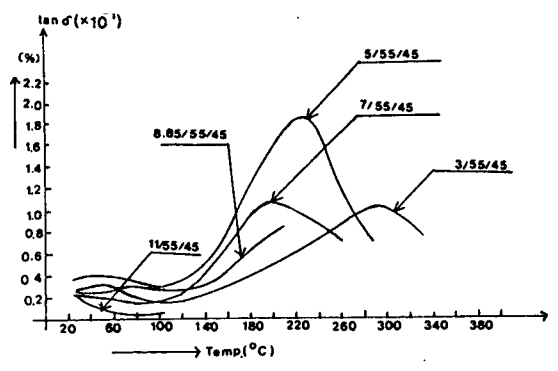


그림 4 유전 손실의 변화

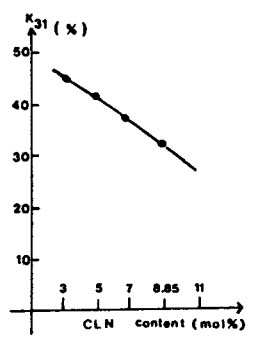


그림 5 장방형 전기 기계 결합계수

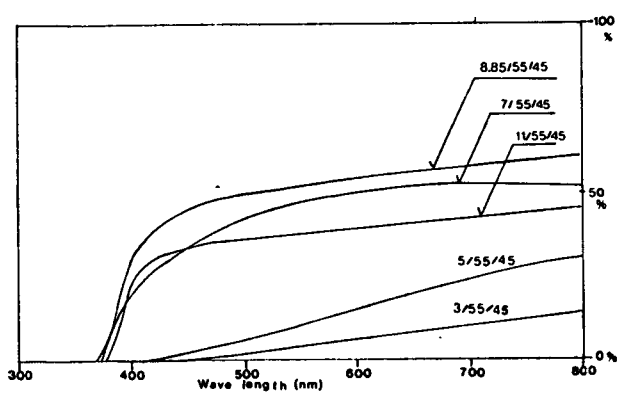


그림 7 치환량에 따른 광 투과도

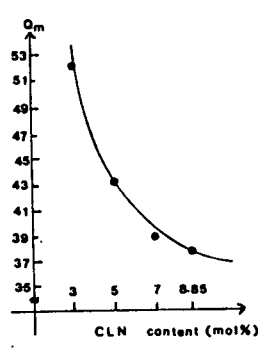


그림 6 기계적 품질계수

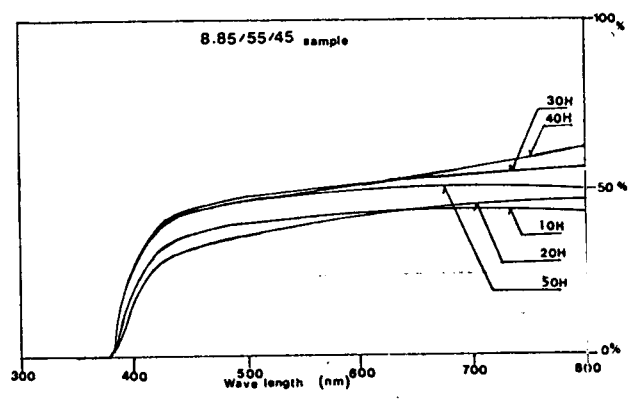


그림 8 소성시간에 따른 광투과도