

$x\text{Pb}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$
세라믹스의 유전 및 압전특성에 관한 연구

강도원*, 김태열*, 오재유*, 오요근*, 김석수**, 김범진*, 김명호***, 박태곤*
*창원대학교 전기공학과, **한국전기연구소 전력시험실, ***창원대학교 세라믹공학과

**A Study on the Dielectric and the Piezoelectric Properties of
 $x\text{Pb}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Ceramics**

*Do-Won Kang, *Tae-Yoal Kim, *Eul-Kyun Oh, *Jae-You Oh, **Seok-Su Kim,
*Beom-Jin Kim, ***Myong-Ho Kim, *Tae-Gone Park
* Dept. of Electrical Eng., Changwon National Univ
** KERI Power Testing Lab
***Dept. of Ceramic Eng., Changwon National Univ

Abstract- Dielectric and piezoelectric properties of $x\text{Pb}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ system were investigated. The highest density of 7.80g/cm³ for PAT- PZT ceramics of 5mol% PAT was obtained. The relative permittivity of PAT- PZT ceramics of 5mol% PAT was 1,642 at room temperature. The maximum value of electromechanical coupling factor k_p of 55% and k_t of 33% were obtained at the composition of 5mol% PAT. The grain sizes were reduced by increasing the amount of PAT, however mechanical quality factor (Q_m) had a minimum value of 44 at the composition of 5mol% PAT.

량이 끝난 시료를 유발에서 2시간동안 혼합·분쇄한 후 에틸 알콜을 분산매로 하여 ZrO₂ ball로 24시간 동안 혼합·분쇄하였다. 12시간동안 건조시켜 재분쇄한 후 850[°C]에서 2시간동안 하소하였다. 하소한 분말에 PVA 5[wt%]를 넣어 조립한 후 성형압 1(ton/cm²)으로 지름 18(φmm), 두께 2[mm]의 원판의 시편을 만들었다. 가공의 영향과 불순물의 영향을 최소화하기 위해 100 [°C]에서 2시간 동안 수분의 영향과 600[°C]에서 2시간 동안 PVA의 영향을 제거한 후 승온속도와 강온속도는 5[°C/min.]로 하여 1,200[°C]에서 1시간동안 소결하였다. 소결한 시편을 두께 1[mm]로 연마하여 온전극(D-723S, Dotite)을 입힌 후 600[°C]-10분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전극을 부착한 시편을 실리콘 오일에 넣어 온도 110[°C]를 유지하면서 DC 35,000 [V/cm]를 인가하여 30분간 분극처리하였다. 경시변화를 고려하여 24시간이 경과된 후 압전특성과 유전특성을 측정하였다.

1. 서 론

압전 세라믹스는 일반적으로 perovskite 결정구조를 가진 강유전체 재료이다. Jaffe 등은 PbTiO₃(강유전체, 사방정계)와 PbZrO₃ (반강유전체, 능방정계)의 고용체로부터 PZT세라믹을 발견하였다.^[1]

한편, 1960년경 소련의 Smolensky 등에 의하여 새로운 3성분계의 페로브스카이트형 압전재료가 연구되었으며, 그 후에는 Matsushida 전기산업이 최초로 Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O₃-PZT계 압전소자를 개발하여 실용화시켰다.^{[2],[3]}

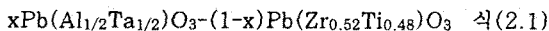
근래에 이르러 PZT계는 또 다른 복합 perovskite와 혼합된 3성분계에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 이러한 3성분계는 PZT계와 비교하여 첨가제를 복합적으로 넣은 조성에서 고용시킬 수 있어 압전 계정수의 값을 사용목적에 따라 쉽게 변화시킬 수 있는 장점이 있다.^[4]

본 연구에서는 3성분계 $\text{Pb}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ -PZT 세라믹스의 조성비에 따른 유전특성과 압전특성을 고찰하였으며, 이 재료의 용도와 응용범위를 정하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 압전 세라믹을 제조하는 일반적인 소성법인 산화를 혼합법으로 시편을 제조하였으며, 각 시료를 조성식 (2.1)에 의해 물비량을 변화시키면서 제조하였다.



위 식에서 x의 몰 조성비를 0~0.1로 변화시켰으며 출발물질은 순도 99[%] 이상인 PbO, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, Ta₂O₅를 10⁻⁵[g]까지 평량하여 혼합하였다. 평

2.2 측정

2.2.1 밀도

소결된 시편의 밀도는 공기의 무게, 풀인 시편의 공기 중에서의 무게, 풀인 시편의 물속에서의 무게로부터 계산하였다. 물의 밀도는 아르키메데스법을 이용하였다.

2.2.2 유전특성

정전용량과 손실계수 $\tan \delta$ 는 Impedance Analyzer (HP 4194A)로 1KHz에서 측정하였고, 온도에 따른 비유전율의 변화는 온도 Chember(Delta design, model 9039, USA)로 온도범위 -10[°C]~300[°C]범위에서 Impedance Analyzer로 측정하였다. 비유전율은 시편의 정전용량, 지름과 두께로부터 계산하여 구하였다.

2.2.3 압전특성

분극처리 24시간이 경과된 후 Impedance Analyzer (HP 4194A)를 사용하여 압전특성을 측정하였다. 공진 주파수 F_r , 반공진 주파수 F_a 와 공진저항 R_0 을 실온에서 측정하여 전기기계 결합계수(k_p), 기계적 품질계수 (Q_m)를 구하였다. 압전상수 d_{33} 은 Piezo-d₃₃ meter (Channel co, USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1200[°C]에서 소결한 시편의 X-ray 회절 분석결과이다. $\text{Pb}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (이하 PAT라고 함)를 5[mol%]까지 첨가한 경우 완전히 PZT구조내에 고용되어 단일상을 형성하고 있으나, 그 이상 첨가시 미반응 상에 의한 peak들을 관찰할 수 있었다. 이 peak들은 PZT와 PAT의 중간 생성물에 기인한 것으로 사료된다.^[4]

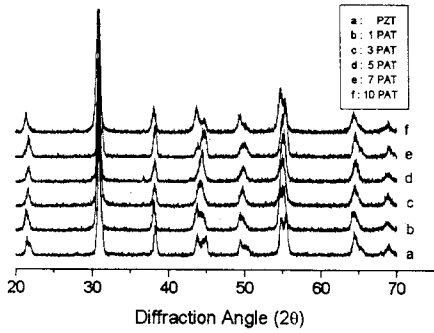


그림 1 소결온도 1200(°C)에서의 XRD
Fig. 1 XRD diffraction patterns of xPAT-(1-x)PZT system at sintered temperature 1,200°C

그림 2는 PAT 첨가량에 따라 1200(°C)-1hr에서 소결한 시편의 밀도와 평균 grain size이다. 밀도는 PAT 첨가량이 5[mol%]에서 7.8[g/cm³]로 최대를 보였으며, 이는 PAT 첨가량이 5[mol%]까지는 치밀화가 되어 밀도가 증가하지만 그 이상에서는 소결성의 한계를 초과함은 물론 기공의 발생으로 밀도가 감소하였다.⁽⁴⁾ 또한, 평균 grain size는 PAT를 첨가하지 않은 시편의 경우 5.4(μm), 5[mol%]인 경우 2.2(μm), 10[mol%]는 1.2(μm)로 PAT 첨가량에 따라 감소하였다.

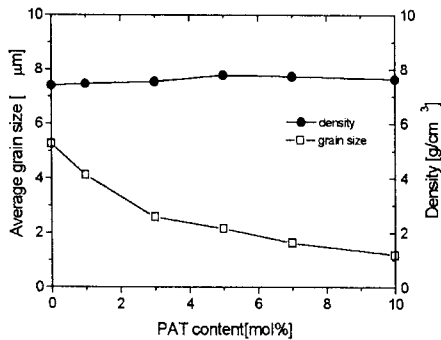


그림 2 PAT 첨가량에 따른 밀도와 평균 grain size
Fig. 2 Density and grain size as a function of the amount of PAT

그림 3은 PAT 첨가량에 따른 비유전율의 온도 의존성을 보여주고 있다. PAT의 첨가량이 5[mol%]에서 비유전율이 3,974로 최대를 나타내었으며, grain의 크기가 작아짐에 따라 비유전율은 증가하나 PAT의 양이 5[mol%]이상 첨가하는 피어로클로로상이 발생되어 비유전율은 감소하였다.⁽⁵⁾

그림 4는 PAT 첨가량에 따른 상온에서의 비유전율과 유전손실의 변화를 나타내고 있다. 비유전율은 PAT 첨가량이 5[mol%]에서 1,642로 최대값을 나타내었으며 5[mol%]이상에서는 감소하였다. 반면, 유전손실은 5[%]이하의 값을 나타내었다.

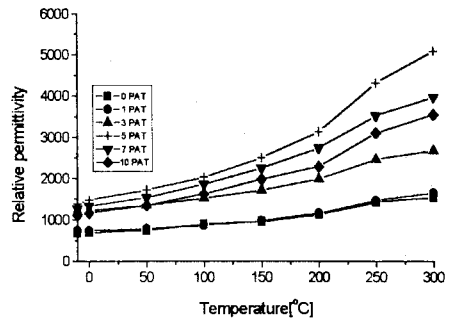


그림 3 비유전율의 온도 의존성
Fig. 3 Temperature dependence of relative permittivity

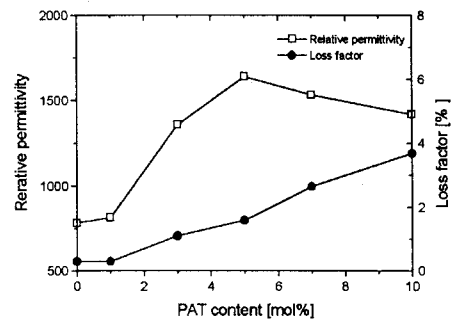


그림 4 PAT 첨가량에 따른 비유전율과 유전손실
Fig. 4 Relative permittivity and loss factor as a function of PAT content

그림 5는 PAT 첨가량에 따른 압전상수를 나타내고 있다. PAT 첨가량 5[mol%]에서 압전상수 d_{33} 은 329×10^{-12} [C/N] 그리고 압전상수 d_{31} 은 -148×10^{-12} [C/N]로서 PAT 5[mol%]에서 최대를 나타내었다.

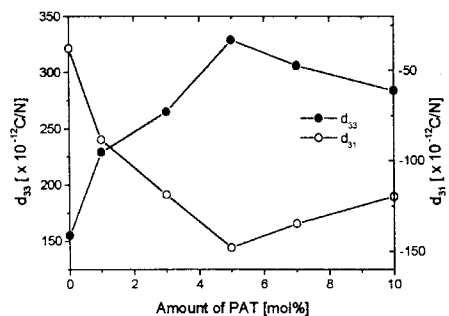


그림 5 PAT의 양에 따른 압전상수
Fig. 5 Piezoelectric constant as function of the amount of PAT

그림 6은 PAT 첨가량에 따른 경방향 결합계수 k_p 와 기계적 품질계수 Q_m 을 보여주고 있다. 경방향 결합계수 k_p 는 PAT 첨가량이 5[mol%]에서 55(%)의 값을 나타내었으며, 두께 방향 결합계수 k_t 도 PAT 첨가량 5[mol%]에서 33(%)로 최대를 나타내었다. 반면, 기계적 품질계수 Q_m 은 PAT 첨가량이 5[mol%]에서 44로 최소를 나타내었다.

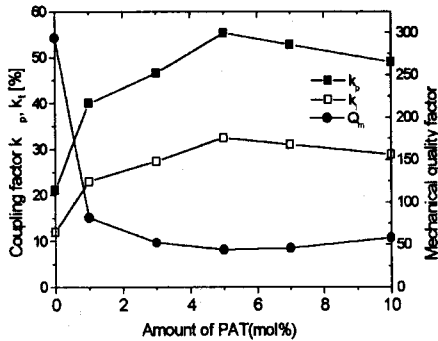


그림 6 PAT의 양에 따른 전기기계 결합계수

Fig. 6 Coupling factor and mechanical quality factor as function of the amount of PAT

4. 결 론

$x\text{Pb}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 에서 x 를 0~0.1까지 변화시키면서 유전 및 압전특성을 연구하였으며 결과는 다음과 같다.

1. grain size는 PAT 첨가량이 증가함에 따라 감소 하였으며, 밀도는 5(mol%)일 때 7.8(g/cm³)로 최대를 나타내었다.
2. 상온에서 측정된 비유전율과 유전손실은 각각 1.642와 5(%)이하의 낮은 손실을 나타내었다. 또한, 온도에 따른 비유전율의 변화는 5[mol%]에서 3.974로 최대를 보였다.
3. 압전정수(d_{33})와 압전상수(d_{31})은 첨가량 5[mol%]에서 각각 329×10^{-12} [C/N]와 -148×10^{-12} [C/N]의 값을 나타내었으며, 경방향 결합계수와 두께 방향 결합계수는 각각 55(%)와 33(%)의 값을 나타내었다. 또한, 기계적 품질 계수(Q_m)은 첨가량 5[mol%]에서 44로 최소를 나타내었다.
4. 높은 전기기계 결합계수(k_p)와 압전정수(d_{33} , d_{31}), 낮은 기계적 품질계수(Q_m) 등의 제정수를 검토한 결과 압전 센서재료로 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

(참 고 문 헌)

- (1) B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution Ceramics", J. Appl. Phys. Vol. 25, No. 26, pp. 809-810, 1954
- (2) Yohach Yamashita, "Large Electomechanical Coupling Factors in Perovskite Binary Material System", J. Appl. Phys. Vol. 33, No. 9B, pp. 5328-5331, 1994

- (3) Yasushi Kawamura and Hiromu Ohuchi, "Piezoelectric of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ Solid Solution Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 48(12), pp. 630-635, 1965
- (4) 이홍렬, 윤석진, 김현재, 정형진, "xPb(Al_{0.5}Nb_{0.5})O₃ - (1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃계의 유전 및 압전특성 (1)", 전기전자재료학회지, 제5권 제2호, pp. 207-214, 1992
- (5) 윤석진, 김현재, 정형진, "xPb(Al_{2/3}W_{1/3})O₃ - (1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃계의 유전 및 압전특성" 한국요업학회, Vol. 30, No. 1, pp. 1-6, 1993