

PNN-PZ-PT 세라믹스의 미세구조 및 압전특성에 대한 Y_2O_3 와 Ga_2O_3 의 첨가효과

권정호, 최해운, 정연학, 김일원*, 송재성**, 정순종**, 이재신
울산대학교 첨단소재공학부, *울산대학교 수학 및 물리기술학부
**한국전기연구원 전자기소자그룹

The Effects of Y_2O_3 and Ga_2O_3 Additives on the Microstructure and Piezoelectric Properties of PNN-PZ-PT Ceramics

Jeong-Ho Kwon, Hae-Yun Choi, Yeon-Hak Jeong, Ill-Won Kim*
Jae-Sung Song**, Soon-Jong Jeong**, Jae-Shin Lee
School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan
*Department of Physics, University of Ulsan
**Electric & Magnetic Devices Group, KERI

Abstract

In this study, the microstructure, dielectric and piezoelectric properties of $0.15Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.85(PbZr_{0.5}Ti_{0.5})O_3(0.15PNN-0.85PZT)$ ceramics having compositions near the morphotropic phase boundary(MPB) was investigated with respect to the variation of Y_2O_3 and Ga_2O_3 addition amount. The dielectric properties increased and piezoelectric properties decreased with increasing the amount of Ga_2O_3 . The solubility limit of Y_2O_3 is 0.5mol% in this system. The electro-mechanical coupling factor(k_p) and dielectric constant(ϵ_r) were 58.6% and 1755 when the amount of Y_2O_3 are 0.5mol%.

Key Words : $Pb(Ni,Nb)O_3-Pb(Zr,Ti)O_3$, Y_2O_3 , Ga_2O_3 , Piezoelectric ceramics

1. 서론

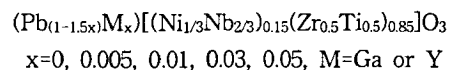
PNN-PZ-PT계 세라믹스는 2성분계 PZ-PT계 보다 소결시 PbO의 휘발을 억제할 수 있으며, 임의의 성분을 첨가시킴으로 그 물성을 대폭 개선시킬 수 있고, 응용목적에 따라 조성의 선택범위가 넓은 장점이 있다고 알려졌다.^[1] 또한 PbO 휘발을 억제하고 압전특성을 향상하기 위한 방법으로 미세한 원료분체를 이용하는 방법,^[2] 핫프레스에 의한 방법,^[3] 및 소결첨가제에 의한 방법 등이 보고되어있다.

본 연구에서는 E. A. Buyanova 등^[4]에 의해 개

발된 상경계 부근에서 우수한 유전 및 압전특성을 갖는 PNN-PZT계의 $0.15Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.85Pb(Zr,Ti)O_3$ ^[5] 세라믹스를 기본조성으로 선택하여, III족 원소인 Y_2O_3 와 Ga_2O_3 첨가에 대한 미세구조 및 압전특성을 연구하였다.

2. 실험방법

원료분말로 PbO, Nb₂O₅, NiO, TiO₂, ZrO₂, Y₂O₃, Ga₂O₃를 사용하여 다음의 조성을 갖게 평량하였다.



본 조성과 같은 Pb와 Nb를 포함하는 세라믹스는 일반적인 방법으로 소성할 경우 pyrochlore상이 생성되기 쉽다는 점을 감안하여 columbite precursor법^[6]을 이용하여 columbite상 화합물인 NiNb_2O_6 와 ZrTiO_4 를 먼저 합성하고, 이 화합물과 PbO를 조합하는 방법을 택하였다. columbite상을 만들기 위하여 NiO와 Nb_2O_5 , TiO_2 와 ZrO_2 를 각각 1 : 1 몰비로 섞고, 24시간동안 습식 혼합하여 1000°C에서 4시간 반응시켰다. 이들 화합물과 PbO, Y_2O_3 , Ga_2O_3 를 첨가하여 24시간동안 습식 혼합 후 850°C에서 2시간동안 2차 하소하여 100°C에서 24시간 건조하였으며, 제조된 분말을 10wt.% PVA 바인더를 5wt.% 혼합 후 1ton/cm²의 압력 하에서 지름 18mm로 성형하였다. 이 성형체를 PbZrO_3 분위기 소체를 사용하여 공기 중에서 1050°C 온도에서 2시간동안 소결하여, 양면에 은전극을 인쇄법으로 형성한 다음 120°C의 실리콘오일 중에서 30kV/cm의 직류전계를 20분동안 인가하여 분극 처리하고 공기 중에서 24시간동안 방치한 후 Impedance Analyzer HP 4194A(Hewlett Packard Co. USA)를 이용하여 공진 및 반공진법으로 유전 및 압전특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결밀도 및 미세구조

Y_2O_3 와 Ga_2O_3 를 각각 0, 0.5, 1, 3, 5 mol% 첨가하여 1050°C에서 소결한 시편의 소결밀도 및 수축률 변화를 그림 1에 나타내었다. Y_2O_3 와 Ga_2O_3 를 첨가했을 때 기본조성보다 밀도가 낮게 나타났다. 이는 Pb 보다 Y와 Ga의 원자량이 작기 때문으로 사료된다.

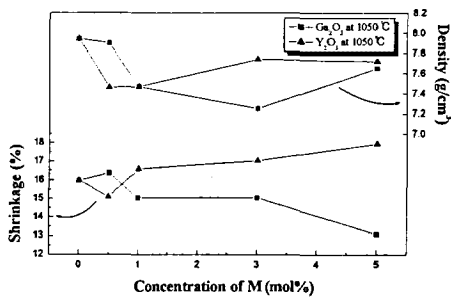


Fig. 1. The density and shrinkage as a function of additive concentration.

표 1에 원자의 이온반경을 나타내었다. 여기서 이온반경과 원자량을 고려해 볼 때 Y^{3+} 는 Pb^{2+} 자리에 Ga^{3+} 는 Nb^{5+} , Ti^{4+} 자리에 치환 될 확률이 높다

Table 1. Ionic radii.

Ion	Radius (Å)
Pb^{+2}	1.18
Ni^{+2}	0.78
Nb^{+5}	0.69
Ti^{+4}	0.64
Zr^{+4}	0.87
Y^{+3}	1.06
Ga^{+3}	0.62

그림 2에 첨가제의 양을 변화시켜 1050°C에서 소결한 시료들의 표면 SEM 사진을 나타내었다. 전체적으로 치밀한 구조를 나타냄을 알 수 있다.

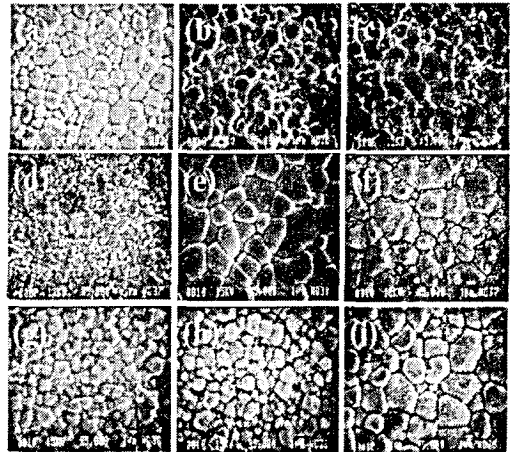


Fig. 2. SEM photographs of 0.15PNN-0.85PZT ceramics sintered with different additive amounts.

- (a) $\text{Ga}_2\text{O}_3=0.5\text{mol}\%$, (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3=1\text{ mol}\%$, (c) $\text{Ga}_2\text{O}_3=3\text{ mol}\%$
- (d) $\text{Ga}_2\text{O}_3=5\text{ mol}\%$, (e) $\text{Y}_2\text{O}_3=0.5\text{ mol}\%$, (f) $\text{Y}_2\text{O}_3=1\text{ mol}\%$
- (g) $\text{Y}_2\text{O}_3=3\text{ mol}\%$, (h) $\text{Y}_2\text{O}_3=5\text{ mol}\%$, (i) $\text{M} = 0\text{ mol}\%$

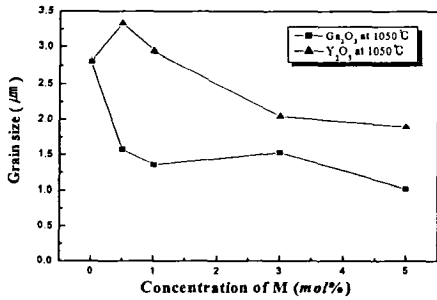


Fig. 3. The average grain size of 0.15PNN-0.85PZT ceramics as a function of the additive concentration.

SEM 사진으로부터 평균입도를 구하여 그림 3에 나타내었다. 불순물이 첨가되지 않은 시편은 평균입도가 약 $2.8\mu\text{m}$ 이었다. 그러나 Ga_2O_3 첨가한 경우 전반적으로 입도가 감소하였음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Ga의 이온반경이 Pb 이온과 차이가 너무 커서 Ga_2O_3 의 고용도가 매우 낮아 입계에 잔류하여 소결을 방해하기 때문으로 생각된다. 그러나 Y_2O_3 을 0.5mol% 첨가했을 때 입도가 약 $3.2\mu\text{m}$ 으로 증가하였는데 이는 Y^{3+} 가 A-site에 치환되어 donor 특성을 보이면서 Pb-vacancy가 형성되고 소결시 상호확산을 촉진시켜 소결성이 향상되었기 때문으로 보인다. 그러나 Y_2O_3 를 1mol% 이상 첨가한 경우 입도가 감소하는 이유는 Y_2O_3 의 고용한계가 0.5mol% 부근이기 때문으로 판단된다.

3.2 유전 및 압전 특성

그림 4에 1050 $^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편의 조성변화에 따른 상대유전을 변화를 나타내었다. Ga_2O_3 3mol% 첨가했을 때 1694의 상대유전율 값을 나타내었고, Y_2O_3 를 첨가했을 때 1755로 가장 큰 상대유전율 값을 나타내었다. 이는 Y^{3+} 이온이 A-site에 치환되어 들어가면서 전기적인 중성을 유지하기 위하여 (-)로 대전된 A-site의 vacancy가 형성된다. 따라서 Pb, Ni, Nb, Ti, Zr 주위의 (+)이온과 (-)로 대전된 A-site vacancy간에 작용하는 Coulomb 인력에 의하여 결정구조상 왜형이 발생하게되고 이로 인해 모멘트가 증가하게 되어 유전율이 증가하게 된다. 한편 Y_2O_3 의 고용한계인 0.5mol%를 넘어서 3mol%까지 증가하는 것은

그림 1에서 첨가량이 3mol%로 증가할 때 소결밀도의 증가에 기인한 것으로 사료된다.

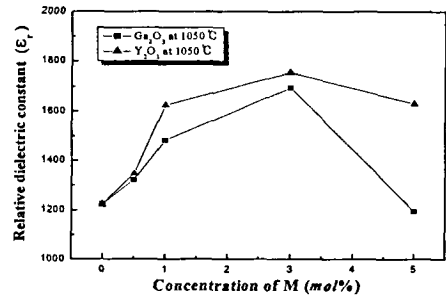


Fig. 4. Relative dielectric constant of 0.15PNN-0.85PZT ceramics as a function of the additive amount.

그림 5에 불순물 첨가량 변화에 따른 전기기계결합계수(k_p)와 기계적품질계수(Q_m)의 변화를 나타내었다. 전체적으로 k_p 와 Q_m 은 반비례경향을 나타내었다. Y_2O_3 의 첨가량이 0.5mol% 일때 전기기계결합계수가 58.6%로 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 입자성장에 의해 소결특성이 향상되었기 때문이다. 그러나 Ga_2O_3 가 첨가됨으로 전기기계결합계수는 감소하였다.

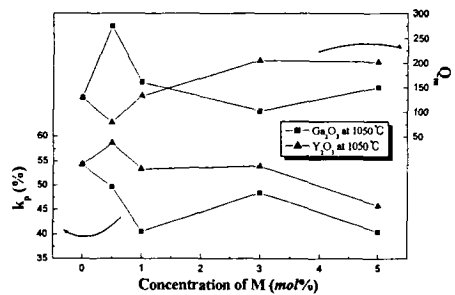


Fig. 5. The mechanical quality factor(Q_m) and electromechanical coupling factor(k_p) of 0.15PNN-0.85PZT ceramics as a function of the additive amount.

4. 결 론

본 연구에서는 PNN-PZT계 세라믹스에 III족 원소인 Y_2O_3 와 Ga_2O_3 을 첨가했을 때 첨가량 변화에 따라 PNN-PZT계 세라믹스의 미세구조변화와 압전특성에 미치는 영향에 대한 연구결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

첨가된 Y_2O_3 와 Ga_2O_3 는 동일한 원자가를 가지지만 이온반경에 따라 유전 및 압전특성 변화가 다를 수 있었다. Ga를 첨가할수록 소결밀도 및 grain size가 감소하였고, 이에 의해 압전특성은 감소하였다. 반면 Y_2O_3 는 고용한계인 0.5mol% 첨가하였을 때 grain size($3.33\mu m$), 상대유전율(1755) 및 전기기계결합계수(58.6%)로 유전 및 압전특성이 향상됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] 김기호, 전자세라믹스재료, p. 78-90, 반도체출판사, 1991.
- [2] E. Nieto, J. F. Fernandez, C. Moure and P. Duran, "Multilayer Piezoelectric Device Based on PZT", J. Mater. Sci. Mater. Elec., 7, p. 755-60, 1996.
- [3] N. D. Patel and P. S. Nicholson, "Comparison of Piezoelectric Properties of Hot-Pressed and Sintered PZT", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65, No. 5, p. 783-787, 1986.
- [4] E. A. Buyanova, P. L. Strelers, I. A. Serova and V. A. Isupov, "Ferroelectric Properties of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ Solution." Bull. Acad. Sci. USRS, Phys. Ser., 29, p. 1877-1880, 1965.
- [5] 윤광희, 윤현상, 류주현, 박창엽, "PMW-PNN-PZT계 세라믹스의 유전 및 압전 특성", 전기전자재료학회논문지. 13권 3호. p. 214-219, 2000.
- [6] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Shultz and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead