

Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ 계의 미세구조와 전기적 물성에 미치는 V₂O₅ 첨가의 영향

박 현 · 이응상

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1988년 3월 3일 접수)

Effect of V₂O₅ Addition on the Microstructure and Electrical Properties of Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ Ceramics

Hyun Park and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorganic Materials Eng. Han Yang University

(Received March 3, 1988)

요 약

Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ 계에 V₂O₅를 첨가하였을 때 일어나는 미세구조와 전기적 성질의 변화를 조사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. V₂O₅의 첨가에 의해 생성되는 이차상을 통해서 물질이동이 증가되었기 때문에 소결성이 증진되었다.
2. V₂O₅의 첨가에 따라 tetragonality와 Curie 온도는 증가되었다. k_p의 최대값은 V₂O₅를 0.5 wt% 첨가했을 때 관찰되었다.
3. V₂O₅의 첨가에 의해 생성된 이차상이 입자성장을 촉진시키고, 입계에 존재한다. 이차상의 양과 tetragonality의 상호관계에 의해 전기적 성질이 변화하였다.

ABSTRACT

The change in microstructure and the electrical properties of Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ Ceramics caused by V₂O₅ addition were studied. The results are :

1. interability was increased because the mass transport through the second phase formed by V₂O₅ addition is increased.
2. ith addition of V₂O₅, tetragonality and Curie temperature increased. The maximum value of k_p was observed when 0.5 wt% of V₂O₅ was added.
3. he second phase formed by V₂O₅ accelerated the grain growth, and existed in grain boundary. Electrical properties were changed by correlations between tetragonality and the amount of second phase.

I. 서론

압전재료로서 lead-zirconate-titanate 고용체가 능면정과 정방정의 결정구조간의 morphotropic phase boundary에서 뛰어난 압전성질을 갖는다고 Jaffe¹⁾ 등에 의해 보고된 이래, 그 성질을 개선시키고자 첨가제의 첨가와 같은 많은 노력이 행하여졌다.

그 중에서 1960년에 Smolenskii²⁾가 perovskite의 기본 식인 ABO_3 의 A-site와 B-site에 여러 원자들을 치환시킨 복합 perovskite 화합물을 제시함으로써 그 연구범위가 넓어지게 되었다. 복합 perovskite 화합물 중 $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (이하 PIN으로 약술)는 강유전체로서 Curie 온도가 90°C이며, pseudocubic 결정구조를 갖는다. Curie 온도를 높이기 위해 $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3-PbTiO_3$ 고용체가 연구되었다. Fig. 1은 PIN- $PbTiO_3$ 의 상태를 나타낸 것이다. 이 계는 $PbTiO_3$ (이하 PT로 약술)의 mole fraction이 37%일때 pseudocubic과 tetragonal 결정구조간의 morphotropic phase boundary를 가지며, 이 때의 유전상수는 2,000, 전기기계 결합계수(k_p)는 0.4를 갖는다고 Kodama³⁾ 등에 의해 보고되었다.

Subbarao⁴⁾는 PT계에서 Ti^{4+} 를 Nb^{5+} 나 Ta^{5+} 로 미량 치환시키면 양이온 vacancies가 생성되고 이 vacancies가 확산을 촉진시켜 소결을 돕는다고 보고하였으며, Tien⁵⁾은 $PbTiO_3$ 에 소결과정 중 PT와 액상을 형성하는 할로젠화합물을 첨가하여 고밀도의 소결체를 얻었다고 보고하였다.

여러 화합물 중 V_2O_5 는 반응에 있어서 flux로서의 역할 때문에 소결조제로 사용되고 있다. 또한 산화물과의 저융점화합물 형성, 고용체의 형성 및 광화제로서의 역할이 알

려져 있다.⁶⁾

따라서 본 실험에서는 PIN-PT계에 V_2O_5 를 첨가하여 V^{5+} 의 B-site의 치환에 의한 양이온 vacancies와 액상을 형성시켜 소결조제로서의 역할과 미세구조, 전기적 성질 변화등을 알아보려고 하였다.

II. 실험방법

II-1 시편제조

본 실험에서 사용한 시약은 모두 99.9% 순도의 GR급이었다. 위의 시약을 화학조성에 따라 천칭을 사용하여 10^{-4} gr 단위까지 달았다. 각 조성은 $xPIN-(1-x)PT$ 계에서 $x=0.6$ 으로 고정시켰고, V_2O_5 의 첨가량을 변화시켰는데 그 조성을 Table 1에 나타내었다. 조합된 시료를 acetone 분산매를 사용하여 마노유발에서 2시간 동안 습식 분쇄를 하였다. 밀도차에 의한 입도분리를 방지하기 위해 유봉으로 저으면서 건조하였다. 혼합된 분말을 충분히 건조시킨 후 뚜껑이 있는 alumina crucible을 사용하여 550°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 시료를 마노유발에서 다시 분쇄한 후 5% PVA 수용액을 1.0 wt% 첨가하였다. 충분히 건조시킨 시료분말을 800 kg/cm²의 압력을 가해 지름이 12.5 mm, 두께가 1.5 mm의 원판형으로 성형하였다. PbO가 포함된 고용체는 소결과정 중 PbO의 휘발로 인해 제품의 재현성과 소결밀도가 떨어지게 된다. PbO의 휘발을 억제하기 위한 방법으로는 과잉의 PbO 첨가,⁷⁾ multiphase atmosphere crucible 사용,⁸⁾ 산소분위기 중 hot-pressing 법,⁹⁾ powder preparation의 개선¹⁰⁾ (공침, 동결건조) 및 분위기소결법 등이 있다. 본 실험에서는 분위기 소결법을 이용하여 분위기 분말로 PbO와 ZrO_2 몰비 1:1인 혼합분말을 pellet로 성형하여 사용하

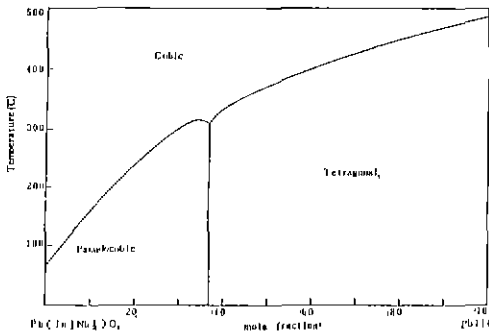


Fig.1. Phase relation of the $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3-PbTiO_3$.

Table 1. Chemical Composition of the Specimen Prepared.

Specimen	Basic Composition(mole ratio)		Additive(wt%)
	$Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	$PbTiO_3$	
P	0.6	0.4	—
0.25 V	0.6	0.4	0.25
0.5 V	0.6	0.4	0.5
0.75 V	0.6	0.4	0.75
1.0 V	0.6	0.4	1.0
2.0 V	0.6	0.4	2.0

었다. 원판형으로 성형했던 시편은 binder를 대위비리키 위해 600°C에서 4시간 동안 유지한 후 200°C/h의 승온속도로 1200°C, 1225°C, 1250°C, 1275°C 및 1300°C에서 각각 1시간씩 유지시켜 소결하였으며 노냉을 하였다. 소결한 시편을 연마재를 사용하여 1.0mm의 두께까지 연마하고 micrometer로 두께와 직경을 측정하였다. 전극부착소결은 silver paste(HPC chemical Co ES 7313)를 바른 후 600°C에서 30분간 유지시켜 행했다. 분극처리는 시편을 silicon oil 속에 담가 200°C에서 20 kV/cm의 전계를 30분 동안 가한 후 상온까지 냉각시켜 행하였다.

II-2 물성측정

각 조성의 tetragonal 상 형성과 격자상수 및 이차상의 유무를 확인하기 위해 X선회절분석을 이용하였다. 결정구조는 각 시편에 대하여 2θ 값 20°~60° 범위에서 scanning speed 1°/min로 하여 X선회절도를 얻은 다음 (001)과 (100), (200)과 (002), 및 (112)와 (211)면의 peak를 이용하여 구하였으며, 각 각도에서의 보정은 silicon standard를 사용하였다. 격자상수를 구하기 위한 분석조건은 다음과 같다.

Target : Cu, Filter : Ni
 Voltage : 35 kV, Current : 30 mA
 Full Scale Range : 4 K cps, Divergency : 1°
 Time Constant : 2 sec, Receiving slit : 0.15 mm

또한 소결한 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 시편의 표면을 alumina 분말로 미세연마하고, 46% HF와 30% HNO₃ 혼합용액에 수분동안 chemical etching을 한 후 광학현미경과 전자주사현미경(SEM) 사진을 찍어 미세구조를 관찰하였다. 분극전후의 유전상수는 LCR meter(ADEX AX-221)를 사용하여 측정하였고, 온도변화에 따른 유전상수의 변화를 니크롬발열체로부터 10°C/min의 승온속도로 측정하여 Curie 온도를 조사하였다. 압전특성은 IRE standard에 근거하여 resonance-antiresonance 방법을 이용하여 구하였으며, 전기기계 결합계수 k_p값은 다음식을 사용하였다.¹¹⁾

$$\frac{1}{k_p^2} = \frac{a \cdot f_r}{\Delta f} + b$$

k_p : planar coupling coefficient
 f_r : resonance frequency
 Δf : f_a - f_r

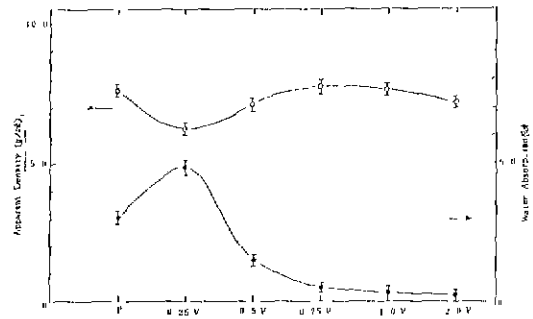


Fig. 2 . Water absorption and apparent density of each sample sintered at 1250°C.

f_a : antiresonance frequency
 a : 0.395 b : 0.574

III. 결과 및 고찰

III-1 소결성

소결밀도와 흡수율을 측정한 결과, 소결성은 첨가체의 종류와 양에 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 각 조성별로 소성온도를 변화시켜서 소성한 시편의 밀도값을 측정 한 결과, V₂O₅를 첨가하지 않은 P 조성은 1275°C의 소성 온도에서 가장 큰 밀도값 7.6 g/cm³, V₂O₅ 0.75 wt% 첨가의 경우 1250°C의 소성온도에서 7.7 g/cm³, V₂O₅ 2.0 wt% 첨가의 경우 1225°C에서 가장 큰 밀도값 7.3 g/cm³를 보였다. 즉 V₂O₅의 첨가량이 증가할수록 적정소결온도가 조금씩 낮아지는 것을 알 수 있었다. Fig. 2는 각 조성의 시편을 1250°C에서 소성한 때의 밀도값을 나타낸 것이다. V₂O₅ 0.25, 0.5 wt% 첨가 조성이 0.75 wt% 첨가 조성의 7.7 g/cm³의 밀도값보다 떨어지는 것은 소성온도가 낮았기 때문이라고 생각된다. 또한 V₂O₅ 1.0, 2.0 wt% 첨가 조성의 밀도값이 0.75 wt% 첨가 조성보다 떨어지는 것은 소성온도가 적정소결온도보다 높았고, V₂O₅의 첨가량이 증가함에 따른 이차상의 생성때문이라고 생각된다. V₂O₅첨가체가 소결을 촉진시켜 소결온도를 낮추는 역할에 대해 두가지 경우로 나누어 생각해 보자. 첫째는 B-site에 V⁶⁺가 치환됨에 따라 양이온 vacancies가 생성되고 이 vacancies를 통해 확산이 일어나 소결을 촉진시킨다고 생각된다. 둘째는 Tacvorian¹²⁾이 제안한 V₂O₅의 소결조제의 역할이다. 즉 저융점 첨가체가 치밀화를 촉진

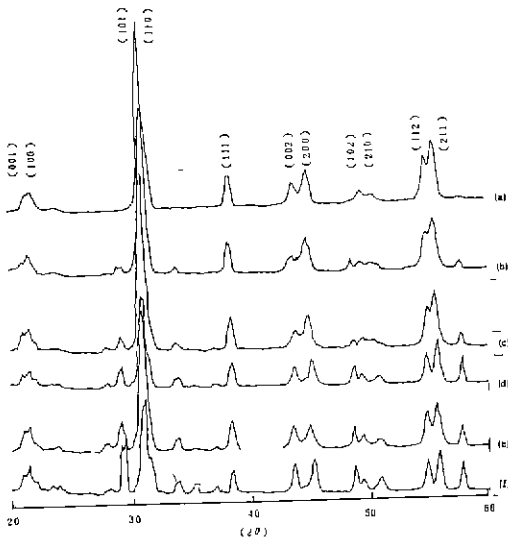


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of each sample.
 (a) P (b) 0.25 V (c) 0.5 V
 (d) 0.75 V (e) 1.0 V (f) 2.0 V

진시키는 액상을 형성하여 solution-precipitation 을 통한 소결을 돕고 고체내로 확산해 들어가게 되며 bulk 와 surface 확산을 증가시켜 소결을 촉진시키게 된다. 이상과 같이 V_2O_5 첨가제는 소결을 촉진시키는 역할을 하게 된다.

유전 및 압전특성을 나타내는 값을 한데 모아 Table 2

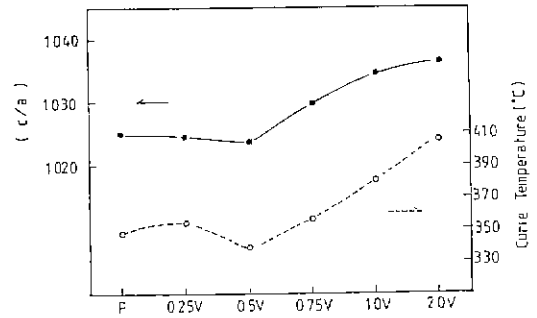


Fig. 4. The change of (c/a) and curie temperature of each sample sintered at 1250°C.

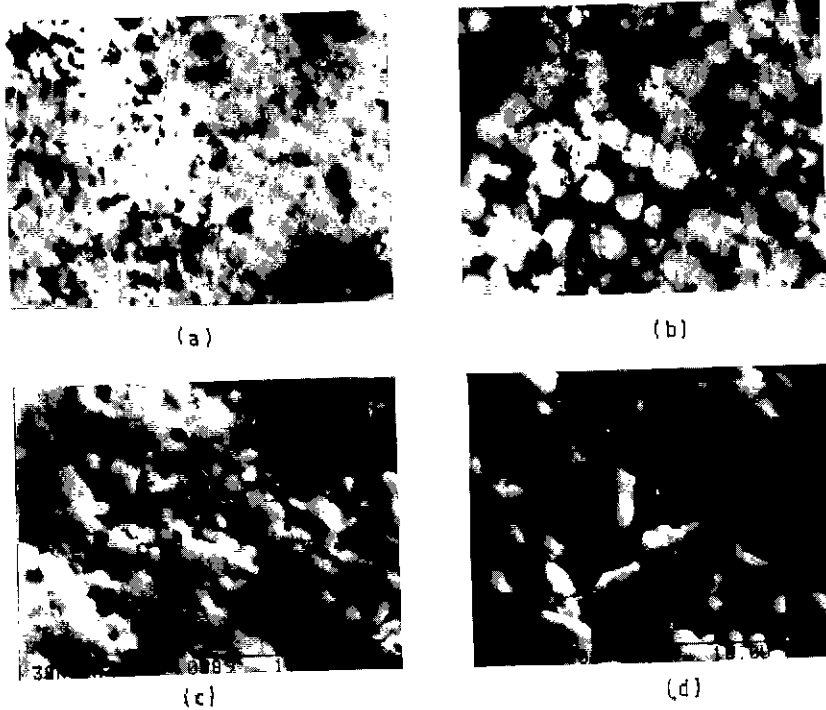


Fig. 5. Optical micrographs and scanning electron micrographs of each sample sintered at 1250°C
 (a) 0.5 V (Optical) (b) 1.0 V (Optical) (c) 0.5 V (SEM) (d) 1.0 V (SEM)

III-2 X선 회절분석과 미세구조 관찰

V $_2$ O $_5$ 첨가량 변화에 따른 X선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. V $_2$ O $_5$ 를 첨가하지 않은 P 조성은 정방정립임을 확인하였으며 V $_2$ O $_5$ 를 0.25 wt% 첨가했을 때부터 이차상이 형성되며, 첨가량이 증가함에 따라 이차상의 양도 증가하고 있다. V $_2$ O $_5$ 의 첨가에 따른 결정격자의 변화를 알아보기 위해 정방정의 (001)과 (100), (200)과 (002) 및 (112)와(211)면의 peak를 분석하여 결정격자상수를 구하였다. V $_2$ O $_5$ 를 첨가함에 따라, V $^{5+}$ 가 B-site에 치환되어 결정격자상수의 변화를 가져오게되며, 정방정의 c축과 a축의 비, 즉 c/a가 커지는 경향을 보이는데 이것을 Fig. 4에 나타내었다. c/a가 커지는 경향은 V $_2$ O $_5$ 의 첨가량이 많이질수록 Curie 온도가 고온쪽으로 이동하는 결과와 일치하고 있다.

미세구조 관찰은 광학현미경과 전자주사현미경을 이용하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. (a)와 (c)는 V $_2$ O $_5$ 0.5 wt% 첨가의 경우로 불규칙하고 작은 입자로 이루어진 반면에 (b)와 (d)는 V $_2$ O $_5$ 1.0 wt% 첨가의 경우로 입자가 커지고 규칙적으로 되는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞의 X선 회절분석 결과 나타난 이차상(lead-vanadate 상으로 추정됨)¹²⁾이 형성되어 입자와 입자 접촉부나 neck area에 존재함으로써 확산속도를 증가시키는 입계결함을 생성시키고, 따라서 이러한 입계결함과 입자접촉부의 reactive 액상 존재가 입계확산과 빠른 기공제거에 의해 치밀화속도를 더욱 개선시키기 때문이라고 생각된다. 또한 소결밀도가 가장 낮았던 V $_2$ O $_5$ 0.25 wt% 첨가의 경우는 연마과정 중 떨어져나간 부분이 많았던 반면에 소결밀도가 가장 높았던 V $_2$ O $_5$ 0.75 wt% 첨가의 경우는 떨어져나간 부분이 거의 없었던 것으로 보아 0.25 wt% 첨가의 경우는 1250°C가 적정소결온도에 도달하지 못했음을 알 수 있었다.

III-3 유전 및 압전성질

Fig. 6는 V $_2$ O $_5$ 첨가량을 변화시켰을 때의 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. V $_2$ O $_5$ 를 0.5 wt% 첨가한 (c)의 경우가 가장 좋은 ferroelectricity를 나타냈으며, V $_2$ O $_5$ 를 0.25 wt% 첨가한 (b)의 경우가 ferroelectricity가 가장 떨어졌다. 또한 V $_2$ O $_5$ 의 첨가량이 증가함에 따라 Curie 온도가 고온쪽으로 이동하는 경향을 나타내는데 이것은 V $^{5+}$ 가 B-site에 치환되어 결정격자의 distortion, 즉 tetragonality를 증가시키는 경향과 일치하고 있다.

감소하는 경향을 보이는데 이것은 neck area나 입자-입

에 나타내었다. 유전율은 V $_2$ O $_5$ 의 첨가량이 증가함에 따라 커져 V $_2$ O $_5$ 0.75 wt% 첨가 때 가장 큰 값을 가진 후 다시

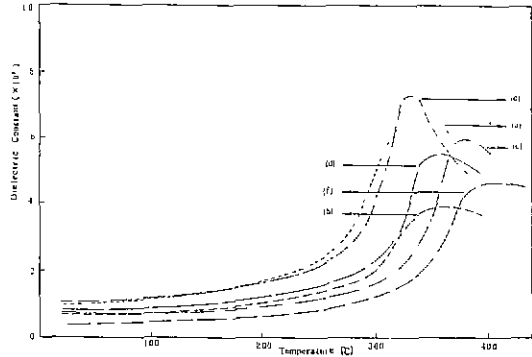


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant of each sample.

(a) P (b) 0.25 V (c) 0.5 V
(d) 0.75 V (e) 1.0 V (f) 2.0 V

Table 2. Electrical and Piezoelectric Properties of Each Sample.

Sample Symbol	ϵ_r	$\tan \delta$	k_p	Curie temp.
P	976	0.02	0.16	345
0.25 V	643	0.02	—	355
0.5 V	714	0.04	0.18	335
0.75 V	1018	0.06	0.13	355
1.0 V	641	0.02	0.1	380
2.0 V	429	0.03	—	410

자 접촉부에 존재하던 이차상의 양이 V $_2$ O $_5$ 의 첨가량이 많아짐에 따라 입자를 점점 둘러싸게 되어 insulating layer로 작용하기 때문에 유전율이 감소한다고 생각된다. 또한 k_p 값은 V $_2$ O $_5$ 를 0.5 wt% 첨가했을 때 가장 큰 값을 나타내는데 이것은 tetragonality와 insulating grain layer의 상호 관계에 의한 것이고 k_p 값이 일반적으로 낮은 것은 분극 조건이 매우 까다로웠던 것 때문이라고 생각된다.

IV. 결론

1. V $_2$ O $_5$ 의 첨가에 의해 생성되는 이차상을 통해서 물질 이동이 증가되었기 때문에 소결성이 증진되었다
2. V $_2$ O $_5$ 의 첨가에 따라 tetragonality와 Curie 온도는

증가되었다 k_p 의 최대값은 V_2O_5 를 0.5 wt% 첨가했을 때 관찰되었다.

3. V_2O_5 의 첨가에 의해 생성된 이차상이 입자성장을 촉진시키고, 입계에 존재한다. 이차상의 양과 tetragonality의 상호관계에 의해 전기적 성질이 변화하였다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **25**(6) 809-10(1954).
2. G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds", *Soviet Phys. Solid State*(English Transl.), **1**(10) 1429-37(1960).
3. U. Kodama, M. Osada, O. Kumon and T. Nishimoto, "Piezoelectric Properties and Phase Transition of $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ - $PbTiO_3$ Solid Solution Ceramics", *Ceram. Bull.*, **48**(12) 1122-24(1969).
4. E. C. Subbarao, "Studies on Lead Titanate Ceramics Containing Niobium or Tantalum", *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(3) 119-22(1960).
5. T. Y. Tien and W. G. Carlson, "Effect of Additives on Properties of Lead Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(12) 567-71(1962).
6. B. W. King and L. L. Suber, "Some Properties of the Oxides of Vanadium and Their Compounds", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(9) 306-11(1955).
7. G. S. Snow, "Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(2) 91-96(1973).
8. R. L. Holman and R. M. Fulrath, "Intrinsic Nonstoichiometry in Single-Phase $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(4) 192-95(1972).
9. G. H. Haertling and C. E. Land, "Hot-Pressed (Pb, La)(Zr, Ti) O_3 Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1) 1-11(1971).
10. J. Thomson, Jr., "Chemical Preparation of PLZT Powders from Aqueous Nitrate Solutions", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53**(5) 421-25(1974).
11. 田中哲郎, 佐天繁彌, "壓電セラミックスとその應用", pp. 352~58, 電波新聞社(1974).
12. S. Tacvorian, "A Few Theoretical and Practical Aspects of Sintering", Office National D'Etudes et de Recherches Aeronautiques(O. N. E. A.) Pub. No. 78, 1955.
13. D. E. Wittmer and R. C. Buchanan, "Low-Temperature Densification of Lead Zirconate-Titanate with Vanadium Pentoxide Additive", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(8) 485~90(1981).