

Ta₂O₅를 첨가한 Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O₃계의 미세구조와 전기적 성질

이응상 · 길영배

한양대학교 무기재료공학과
(1990년 6월 27일 접수)

Microstructure and Electrical Properties in Ta₂O₅ doped Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O₃ Ceramics

Eung-Sang Lee and Young-Bae Kil

Department of Inorganic Materials Engineering Hanyang University
(Received June 27, 1990)

요 약

Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O₃계에 Ta₂O₅를 첨가하였을 경우 미세구조의 변화가 압전성 및 열적 특성에 미치는 영향에 대하여 알아보고자, Ta₂O₅의 첨가량에 따른 밀도, 평균입경, 압전상수 k_p 및 분극 전후의 열팽창을 등을 측정하였다. Ta₂O₅를 0.2 mol% 첨가하는 입자성장과 함께 밀도가 최소치를 나타냈다. 그러나 Ta₂O₅를 0.6 mol% 이상 첨가한 때는 평균입경이 감소하고 밀도가 증가하였다. 유전율과 압전상수 k_p는 0.2 mol% 첨가에서 가장 낮았으나, 첨가량이 증가함에 따라 증가하여 0.6 mol% 이상에서는 거의 일정한 값을 나타냈다.

ABSTRACT

The effects of Ta₂O₅ doping on the microstructure, electrical properties and thermal expansion in Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O₃ ceramics were studied.

Density, average grain size, electromechanical coupling factor k_p and thermal expansion coefficient of unpoled and poled samples were measured as a function of Ta₂O₅ content.

Average grain size was decreased and density increased above 0.6 mol% Ta₂O₅ addition. In case of 0.2 mol% addition, density showed minimum according to grain growth.

Dielectric constant and electromechanical coupling factor k_p were the lowest in 0.2 mol% addition and increased with Ta₂O₅ addition.

1. 서 론

PZT는 PbZrO₃와 PbTiO₃의 연속 고용체로 1950년대 Jaffe 등¹⁾에 의해 능면정과 정방정의 상경계 부근 조성에서 우수한 압전성을 보인다고 보고되었다. 그 후 압전성을 향상시키고자 첨가제의 치환²⁾, 조성변화³⁾ 등의 연구가 행해졌다.

ABO₃의 화학식으로 표시되는 perovskite형 결정구조를 갖는 PZT에 donor이온을 첨가하면, 양이온 vacancy인

Pb vacancy가 형성되며, dipole의 이동이 쉬워져 유전율이 증가하고 압전성이 향상된다고 알려져 있다⁴⁾. 그러나 이제까지의 연구는 첨가제의 종류와 첨가량에 따른 전기적 성질만을 보고한 것이 대부분이었다. 따라서 본 실험에서는 donor로 알려진 Ta₂O₅를 첨가해 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 알아보고, 이것이 유전 및 압전 성질에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

다결정체인 PZT는 합성 직후에는 하나의 입자내에 있는 domain의 방향이 무질서하며 압전성을 나타내지

Table 1. Batch Composition

Symbol	Basic composition (mol ratio)			Additive (mol%)
	PbO	ZrO ₂	TiO ₂	Ta ₂ O ₅
P	1.0	0.525	0.475	0.0
2T	1.0	0.525	0.475	0.2
4T	1.0	0.525	0.475	0.4
6T	1.0	0.525	0.475	0.6
8T	1.0	0.525	0.475	0.8
10T	1.0	0.525	0.475	1.0

않는다. 그러므로 분극처리를 하여 분역을 일정하게 배향시켜 압전성을 나타내게 한다. 이 때에 시편의 치수에 변화가 생기는데 이것은 90° domain 이동에 의한 것이다¹⁾. 분극처리한 시편을 재가열하면 domain은 처음의 형태로 재배열한다. 압전소자의 특성을 표시하는 전기 기계 결합계수 k_p 는 분극시 domain의 이동정도에 의존한다. 그러므로 본 실험에서 분극 전후의 각 시편에 대해 열팽창율을 측정해 Ta₂O₅의 첨가량에 따른 k_p 의 변화와 domain의 이동과의 관계를 알아보려고 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 제조

본 실험에서 사용한 원료는 순도 99.9% 이상의 PbO, ZrO₂, TiO와 Ta₂O₅ 분말이었다. 조성은 Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O₃를 기본으로 하여, Ta₂O₅를 0.2 mol%의 등간격으로 1.0 mol%까지 첨가하였으며, 기본 조성을 P, 0.2 mol% Ta₂O₅를 첨가한 것을 2T로, 나머지를 각각 4T, 6T, 8T, 10T로 표시하였으며, Table 1에 나타냈다.

원료를 조성에 맞게 ±10⁻⁴g까지 칭량하여 알콜을 분산매로 사용해 ball mill로 10시간 혼합한 다음, 밀도 차에 의한 입도 분리를 방지하기 위해 적외선 lamp로 가열하며 유봉으로 저어주면서 건조하였다. 건조한 분말은 850°C에서 2시간 하소하였으며, 하소한 분말을 분쇄한 다음 결합제로 10% PVB 수용액 0.5 wt%를 가하여 알콜에서 2시간 혼합하였다. 이것을 건조한 후, 100 mesh체를 통과시켜 조립화 했다. 성형을 98 MPa의 압력으로 원판형과 원주형으로 등압성형하였다. 소성은 1280°C에서 1시간 유지하였으며, 승온속도는 3.3°C/min, 냉각은 800°C까지는 3.3°C/min로 유지하였고, 그 이하는 자연 냉각하였다. 소성은 PbO의 휘발을 억제하기 위해 PbZrO₃에 5 wt%의 ZrO₂를 첨가한 분위기 분말을 사용하여 Fig. 1과 같이 하였다. 소결한 시편을 #1200 SiC

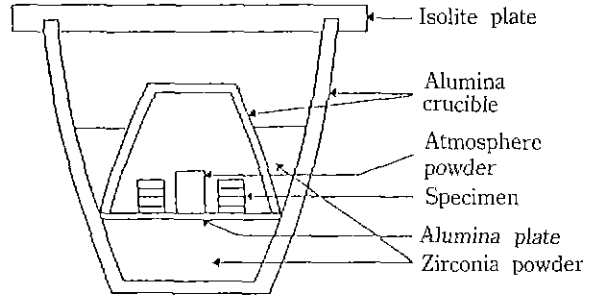


Fig. 1. Arrangement for atmosphere sintering.

연마지를 사용하여 1.0 mm까지 연마한 다음 silver paste (HCP Chem. Co. ES 7313)를 screen법으로 부착하여 600°C에서 30분간 열처리하였다. 분극처리는 시편을 silicone oil속에 넣고 100°C에서 20 kV/cm의 직류전계를 20분간 가하였다.

2.2. 물성 측정

X선 회절 분석 장치를 사용하여 각 시편의 결정상을 확인한 다음, 소결성을 알아보기 위해 밀도와 평균 입경을 측정하였다. 밀도는 ASTM C373-72에 준하여 측정하였으며, 평균입경은 linear-intercept method로 구하였다.

미세구조의 관찰을 위해 SiC 연마지와 1, 0.3, 0.03 μm Al₂O₃ 분말을 순차적으로 사용하여 연마하고, 10% HCl 용액 100 ml에 2~3방울의 HF를 섞은 용액으로 etching하였다. Etching 후 표면에 금을 증착하고 주사전자 현미경을 사용하여 조직을 관찰하였다.

유전율은 분극 후, LCR meter(ADEX AX-221)를 사용하여 1 kHz에서 측정하였다. 압전성을 알아보기 위해 전기 기계 결합계수 k_p , k_{33} 및 기계적 품질계수 Q_m 을 측정하였다. 측정은 분극 후 24시간이 지난 다음 IRE standard에 근거하여 공진 반공진법으로 하였으며, 그 식을 (1)과 (2)에 나타냈다.

$$\frac{1}{k^2} = a \cdot \frac{f_r}{f_a - f_r} + b \tag{1}$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi \cdot f_r \cdot C(1 - (f_r/f_a)^2)} \tag{2}$$

- k : electromechanical coupling factor
- a : 0.395 for k_p , 0.405 for k_{33}
- b : 0.574 for k_p , 0.801 for k_{33}
- f_r : resonance frequency
- f_a : antiresonance frequency

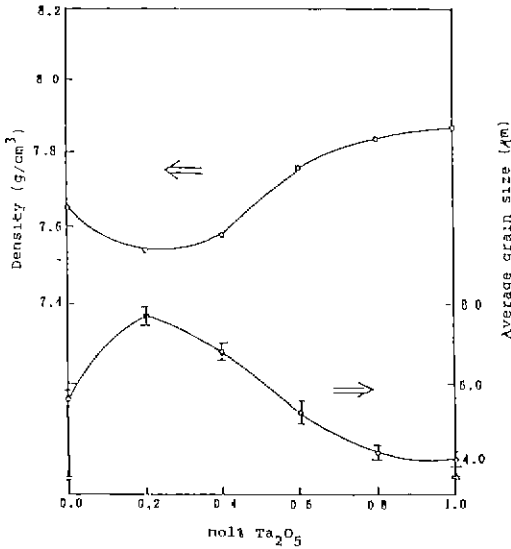


Fig. 2. Apparant bulk density and average grain size of PZT specimens with the variation of Ta₂O₅ content.

- Q_m : mechanical quality factor
- R_n : resonance resistance
- C : capacitance

열팽창율은 소결한 시편을 $\phi 4 \times 12$ mm의 원주형으로 만들고, dilatometer를 사용하여 분극 전과 분극 후 분극방향에 수직으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결성

ABO₃ perovskite 구조를 갖는 재료에 첨가재로 donor 이온을 치환시키면 Pb vacancy가 생성된다. E.C. Subbarao⁶⁾는 PbTiO₃에 Nb⁵⁺나 Ta⁵⁺ 등을 Ti⁴⁺ 대신 치환시켰을 때, 이 Pb vacancy의 생성으로 물질이동이 증진되어 소결을 돕는다고 보고하였다. 그러나 N. Shikatani 등은⁷⁾ BaTiO₃에 Ta₂O₅를 첨가했을 때의 소결거동을 관찰한 바, 0.2 mol% 첨가시 미세입자의 빠른 재배열과 입자간 neck 형성의 불균일에 의해 큰 기공이 형성되어 밀도가 크게 감소한다고 보고하였다.

Fig. 2는 본 실험에서 Ta₂O₅의 첨가량에 따른 소결밀도와 평균입径의 변화를 나타낸 것이다. 밀도는 0.2 mol% 첨가시 가장 낮고 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, 평균 입径은 밀도와 반대의 경향을 나타냈다. Ta₂O₅를 0.2 mol% 첨가했을 때 가장 낮은 밀도를 나타낸 것은

Ta⁵⁺가 (Zr, Ti)⁴⁺ 자리에 치환됨에 따라 생성된 Pb vacancy가 소결 중 입계이동을 촉진시켜 급격한 입자성장이 일어났으며, 이로 인해 입자내부에 기공이 포획되었기 때문이라 보여진다. 그러나 이것은 N. Shikatani의 보고처럼 neck 형성의 불균일에 따른 이상 입자성장과 국부적 다공화 현상에 기인한 밀도저하와는 다르며 미세 조직에서도 이러한 현상은 관찰되지 않았다. 그리고 0.4 mol% 이상의 첨가시 평균입径의 감소와 밀도의 증가는, 치환되지 못한 Ta⁵⁺가 입계에 precipitation되어 입계의 이동 농도를 낮춘것에 따른 것이라 사료된다. 그러므로 Ta⁵⁺가 본 실험 조성에서 치환되는 경우 0.2~0.4 mol%가 고용한계라고 추정된다.

Fig. 3은 주사전자 현미경으로 관찰한 각 시편의 미세 조직이다. 위에서 설명한 것처럼 첨가량에 따라 평균입径이 변하고 있음을 알 수 있으며, 0.2 mol%의 시편에서는 입자내에 기공이 발견된다. 또한 모든 시편에서 미세 균열이 발견되며 0.2 mol% 첨가한 시편에서는 거의 모든 입자에 균열이 있는 것을 알 수 있다. 미세 균열의 생성 원인은 (1) 열팽창의 이방성에 의한 결정간의 응력 (2) 가열과 냉각중의 상전이에 따른 응력에 의한 것이다. (1)의 경우 균열 발생은 triple junction에서 시작되어 입계를 따라 진행되며, 균열발생이 일어나는 입계 입경이 있다고 보고되었다⁸⁾. 본 실험의 경우 0.2 mol% 첨가조성에서 가장 많은 균열이 발견되는 것은 입경이 클수록 입계가 적으므로 상전이시 더 큰 응력이 작용하였기 때문이라고 사료된다. 따라서 균열의 생성은 냉각중의 상전이에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 4에는 X선 회절분석 결과를 나타냈다. X선 peak를 분석한 결과 생성된 결정상은 정방정이 주된 상이었으며, 능면정의 peak도 나타나고 있어 두 상이 공존하고 있다고 판단된다. 이것은 상경계 부근 조성에서는 정방정과 능면정이 공존한다는 보고와 일치한다⁹⁾.

3.2. 유전 및 압전 특성

분극 후 각 시편에 대해 측정된 유전율 ϵ_{33}^T 와 $\tan\delta$ 를 Fig. 5에 나타냈고, 전기기계 결합계수 k_p , k_{33} 와 기계적 품질 계수 Q_m 을 Fig. 6에 나타냈다. 유전율과 k_p 는 모두 0.2 mol% Ta₂O₅ 첨가시 가장 낮은 값을 나타내었고, 첨가량이 증가함에 따라 증가하고 있다. PZT에 donor로 작용하는 Ta₂O₅를 첨가하면 Pb vacancy가 생성되며, 이에 따라 dipole moment는 Ta⁵⁺-V_{Pb} associate 사이에 작용하게 된다. 그러므로 전계하에서 domain wall의 이동이 쉬워지며 유전율이 증가하고 압전성이 향상된다. 그러나 0.2 mol% 첨가시는 3.1의 소결성에서 보았듯이

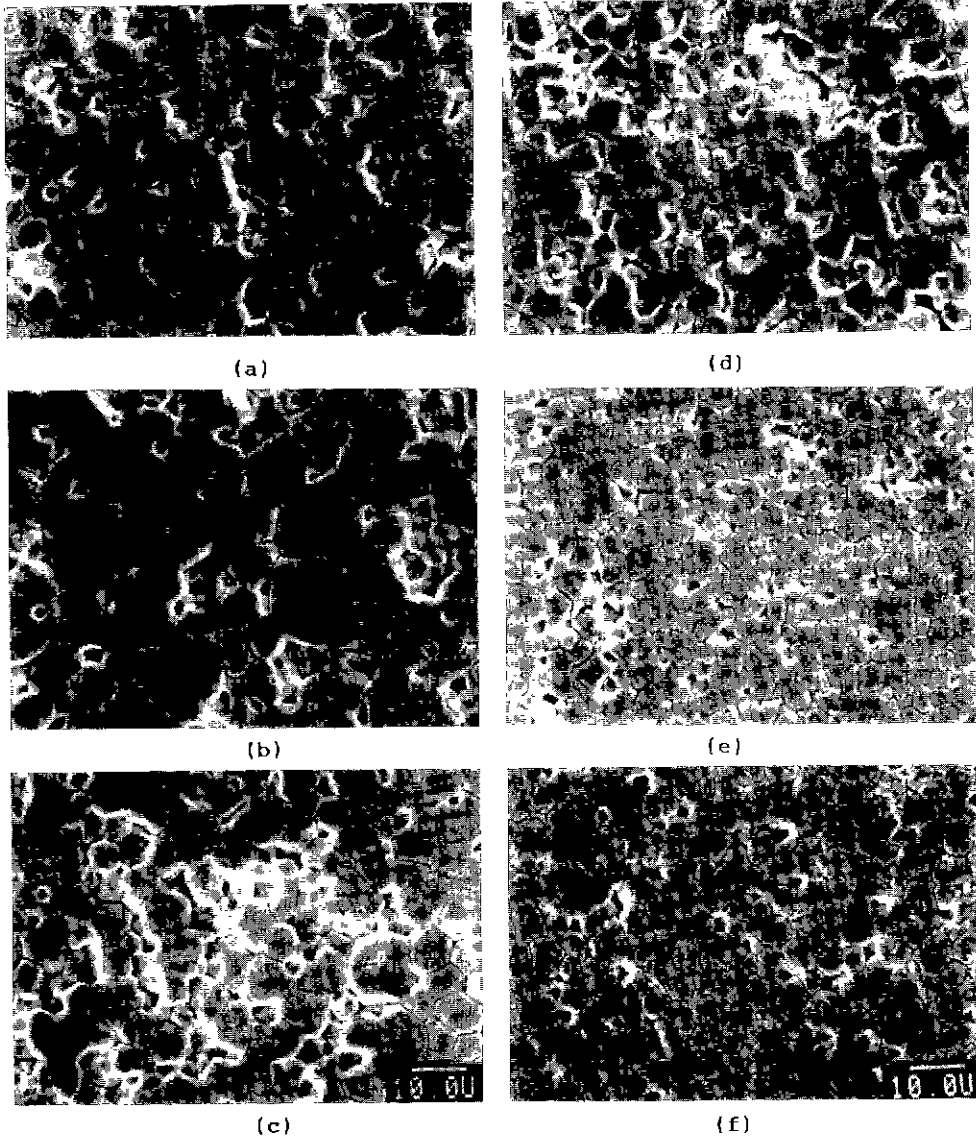


Fig. 3. Scanning electron micrographs of PZT specimens with the variation of Ta_2O_5 content sintered at $1280^\circ C$.
 (a) 0 mol% (b) 0.2 mol% (c) 0.4 mol% (d) 0.6 mol% (e) 0.8 mol% (f) 1.0 mol%

내부기공의 생성으로 낮은 밀도를 나타냈다. 재료내의 기공이나 균열은 공간전하를 생성하여 유전율을 감소시킨다. 따라서 0.2 mol% 첨가시의 유전율의 감소는 Ta_2O_5 첨가효과 보다 낮은 밀도 때문이라 생각된다. 그리고 0.4 mol% 이상 첨가시의 유전율의 증가는 밀도의 증가와 함께 Ta_2O_5 첨가에 따른 donor 첨가효과가 나타난 것이라 생각된다. 또한, Ta_2O_5 첨가량에 따른 전기기계 결합계수 k_p , k_m 의 변화도 유전율과 같은 경향을 나타낸다. 그리

므로 본 실험조건에서 Ta_2O_5 첨가에 의해 유전 및 압전성이 향상되는 효과는, 소결밀도에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다

3.3. 열팽창

Ta_2O_5 를 첨가하지 않은 P와 0.2 mol%, 0.8 mol%를 각각 첨가한 2T, 8T시편에 대해 분극전과 분극후의 분극방향에 대해 수직 방향으로 열팽창을 측정된 결과를

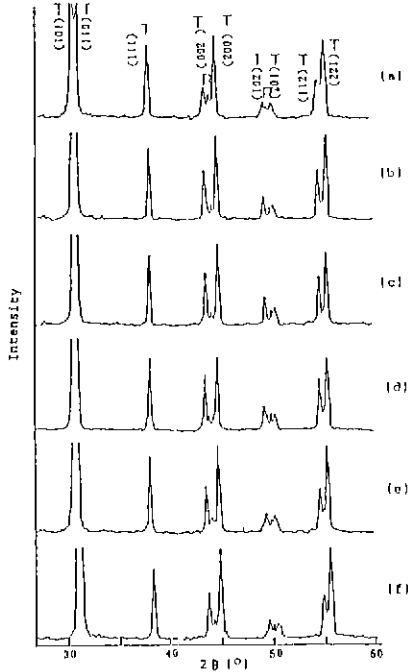


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of sintered specimens with the variation of Ta₂O₅ content.
a) 0 mol% b) 0.2 mol% c) 0.4 mol% d) 0.6 mol%
e) 0.8 mol% f) 1.0 mol%

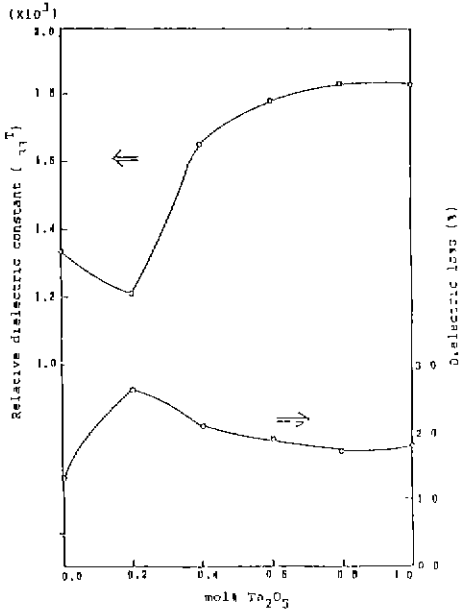


Fig. 5. Dielectric constant and dielectric loss with the variation of Ta₂O₅ content (after poling)

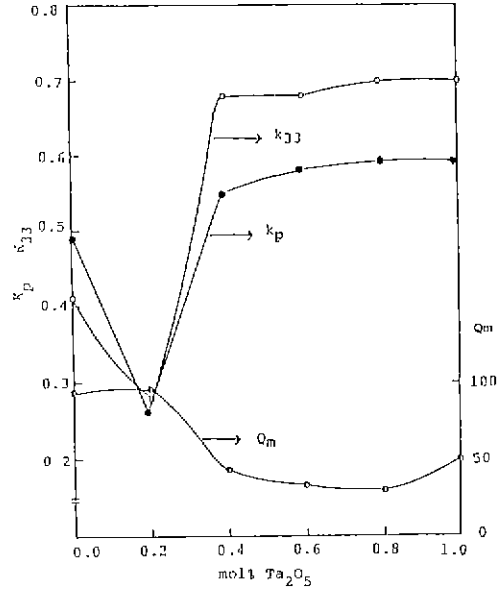


Fig. 6. Coupling Factor k_p , k_{33} and mechanical quality factor Q_m .

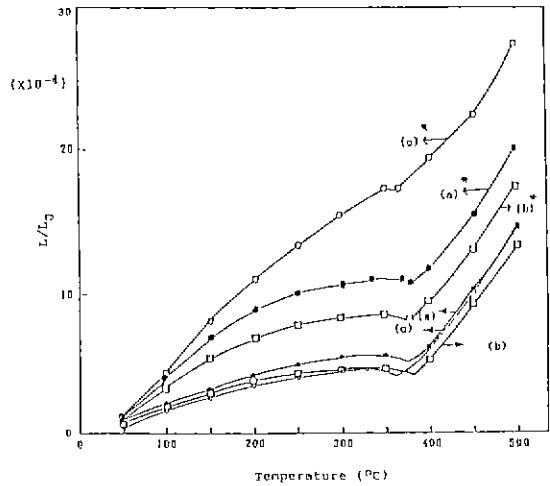


Fig. 7. Thermal expansion of specimens (*poled specimen) with the variation of Ta₂O₅ content
a) 0 mol% b) 0.2 mol% c) 0.8 mol%

Fig. 7에 나타냈다.

상강계 부근 조성의 분극처리를 하지 않은 시편의 열팽창율은 팽창을 하는 PbZrO₃와 수축을 하는 PbTiO₃의 중간값을 나타내며, 첨가제에 크게 영향을 받지 않는다고 알려져 있다. 그러나 분극한 시편에 있어서 열팽창의 이방성은 단결정의 이방성과 분극에 의한 분역재 배열에 관계된다.

그림에서 알 수 있듯이 분극전 열팽창율은 분극후보다 낮고, 첨가량에 의해 큰 영향을 받지 않는다. 분극한 시편의 열팽창이 큰 것은 분극시 분극방향으로 정렬되었던 domain이 온도상승으로 재배열되면서 수반되는 팽창이 시편 자체의 팽창과 함께 나타났기 때문이다. 그리고, 분극한 시편에서는 첨가량에 따라 열팽창율이 큰 차이를 나타내는데 이것은 같은 분극 조건하에서 분극을 하였을 때 domain wall의 이동 정도가 다르다는 것을 말한다. 이것을 앞의 k_p 값과 관련해 생각해 보면, k_p 가 가장 큰 8T가 가장 큰 팽창을 나타내고, k_p 가 가장 작은 2T가 가장 작은 팽창을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러므로 분극 후의 열팽창은 소결밀도 보다 domain wall의 재배열의 영향이 큼을 알 수 있다.

4. 결 론

1. Ta_2O_5 를 0.2 mol% 첨가했을 때 빠른 입자성장으로 밀도가 가장 낮았으며, 0.6 mol% 이상 첨가했을 때 평균입경이 감소하고 밀도가 증가했다.
2. 밀도는 유전율과 k_p 에 크게 영향을 주며, donor 첨가로 인한 유전율과 k_p 의 향상효과를 얻기 위해서는 Ta_2O_5 의 첨가량이 0.4 mol% 이상이 되어야 한다.
3. 분극 전 각 시편의 열팽창은 거의 차이를 나타내지 않으나, 분극 후 열팽창은 큰 차이를 나타낸다. 따라서 분극 후 열팽창의 차이는 소결밀도 보다 domain의 재배열에 의한 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

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), 809-310 (1954).
2. R. Gerson, "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Due to Minor Chemical Modifications," *J Appl. Phys.*, **31**(1), 188-194 (1960).
3. K. Kakegawa *et al.*, "Compositional Fluctuation of $Pb(Zr, Ti_{1-x})O_3$ near tetragonal-Rhombohedral Phase Boundary," *日本化學會誌*, No. 5, 717 (1963).
4. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, 154-158, Academic Press, London & New York (1971).
5. W.S. Cook *et al.*, "Thermal Expansion and Pyroelectricity in Lead Titanate Zirconate and Barium Titanate," *J. Appl. Phys.*, **34**(5), 1392-1398 (1963).
6. E.C. Subbarao, "Studies on Lead Titanate Ceramics Containing Niobium or Tantalum," *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(3), 119-122 (1960).
7. N. Shikatan *et al.*, "BaTiO₃의焼結に及ぼす Ta₂O₅の影響," *窯業協會誌*, **95**(9), 929-932 (1987).
8. R.W. Rice and R.C. Pohanka, "Grain Size Dependence of Spontaneous Cracking in Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(11), 559-563 (1979).
9. K. Kakegawa and J. Mohr, "A Compositional Fluctuation and Properties of $Pb(Zr, Ti)O_3$," *Solid State Comm.*, **24**, 759-772 (1977).
10. B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric