

Bi₂O₃첨가량이 Pb(Zr_{0.54},Ti_{0.46})O₃의 유전, 압전특성에 미치는 영향

Effects of Bi₂O₃ Additions on the Dielectric and Piezoelectric Properties in Pb(Zr_{0.54},Ti_{0.46})O₃

배이열*, 서동수*
(Yi-Yeol Bae, Dong-Soo Suhr)

요 약

Pb(Zr_{0.54},Ti_{0.46})O₃에 Bi₂O₃를 0.0wt%에서 1.0wt%까지 첨가하여 미세구조, 유전, 압전, 성질에 미치는 영향을 고찰하였다. Bi₂O₃의 고용범위는 약 0.5~0.7wt%정도 이었고 Bi₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라서 결정립의 크기가 감소하였다. Bi₂O₃첨가량이 증가함에 따라 고용한계까지는 d₃₃, tan δ, ε_r (분극후) 값이 증가하였으며 Qm값과 밀도는 감소하였다. K_p값은 Bi³⁺가 Pb²⁺를 치환하므로 형성되는 Pb공공의 형성에 의해 자발분극이 증가됨에 따라 증가하였다.

Abstract

Effect of Bi₂O₃ addition ranged from 0.0wt% to 1.0wt% on the microstructure, dielectric and piezoelectric properties of the Pb(Zr_{0.54},Ti_{0.46})O₃ ceramics have been investigated. The solubility limit of Bi₂O₃ was about 0.5wt%~0.7wt% and the grain size decreased with Bi₂O₃ additions. Within solubility limit of Bi₂O₃, piezoelectric constant (d₃₃), dissipation factor (tan δ), dielectric constant (ε_r, after poling) were increased, but mechanical quality factor (Qm) and density were decreased. Electromechanical coupling factor (K_p) was increased by increasing spontaneous polarization caused by the formation of Pb vacancies which were formed by substituting Bi³⁺ for Pb²⁺.

1. 서 론

압전 세라믹스는 기계적 에너지를 전기적 에너지 또는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환시키는 특성을 나타내며, 1879년 Pierre Curie와 Jacques Curie⁽¹⁾가 수정 등에서 압축 또는 인장응력을 가했을 때 재료 표면에 전하가 발생하는 효과를 발견하여 1880년 최초로 압전에 관한 논문을 프랑스 광물학회 등에 발표한 이래 넓은 분야에서 응용 발전하였다. 특히 1950년대 Pb(Zr, Ti)O₃ (이하 PZT라 칭함)가 상경계영역 (morphotropic phase undary, MPB) 부근에서 우수한 물성을 갖는다는 것을 Bernard Jaffe등이 발견한⁽²⁾ 이후, 제품에 요구되는 다양한 특성을 충족시키기 위해 압전재료의 결정구조와 물성에 영향을 미치는 조성계 및 첨가제의 영향에 대해 활발한 연구가 진행되었다.⁽³⁻⁵⁾

일반적으로 압전세라믹스(PZT)에 첨가물을 첨가하면 첨가원소가 격자점으로 들어가 압전성질을 크게 변화시키는 성질을 갖고 있다. 이러한 첨가제들은 전기적 물성면에서 받게 화물(acceptor), 주계화합물(donor), 안정화 화합물(stabilizer)로 구분되는데,⁽¹⁾이 중 주계화합물들은 산소 공공의 농도를 줄이는 것으로 생각되며, 분역(domain)을 안정화시키는 결합쌍들의 농도를 감소시키도록 유도하고, 시효 효과를 낮추며, 구성원자들 보다 이온가(ion valences)가 높기 때문에 Pb자리에 공공을 생성한다.⁽⁶⁾ 또한 분역벽 이동도(domain wall mobility)가 증가하는 결과로 인해 유전율, 유전손실, compliance, 그리고 전기기계결합계수(K_p)가 증가되고 기계적 품질계수(Qm)와 coercivity가 감소된다.⁽⁷⁾ 따라서 주계화합물의 종류 및 첨가량을 적절하게 조절함으로써 수중 청음기(hydrophone), 확성기(loud speaker), 축음기(phonograph pick up), 음향기(sounder) 등에 이용하고 있다.

한편 소결과정 중에 발생하는 PbO의 손실

* :충남대학교 재료공학과
接受日字:1992年 6月 24日

은 PZT의 기계적품질계수(Qm)와 전기기계결합계수(Kp)를 감소시키므로 주의하여야 한다. (8) 최근에 들어와서 제품 응용에 관심을 기울이고 있음에도 불구하고 주계합물중 Bi₂O₃ 첨가에 대한 체계적인 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 논문에서는 (Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃ 조성에 PbO 및 Bi₂O₃를 첨가함으로써 이 첨가량들이 미세구조, 유전, 압전성질에 미치는 영향과 원인을 구명하였다.

2. 실험방법

2-1 시편제조

본 실험에서는 고상 반응법에 의해서 PZT 분말을 합성하였으며 일반적인 요업체 제조 공정에 따라 시편을 제조하였으며 사용된 시약의 종류 및 순도는 표 1과 같다.

표 1 사용된 원료

Table 1 Raw materials used in the present work.

| Material | Purity | Grade | Manufacturing Co. |
|--------------------------------|--------|-------|----------------------|
| PbO | 98% | E. P. | Junsei Chemical Co. |
| ZrO ₂ | 99% | E. P. | Aldrich Chemical Co. |
| TiO ₂ | 98.5% | E. P. | Osaka 薬理 化学 工業 |
| Bi ₂ O ₃ | 99.9% | E. P. | Aldrich Chemical Co. |

Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃를 기본조성으로 하여 각 출발원료를 평량하여 혼합하고 첨가물로서 소결시 PbO의 휘발을 감안하여 PbO를 3wt% 과잉 첨가하였으며, Bi₂O₃를 0.0wt%에서 1.0wt%까지 0.2wt%간격으로 첨가하였다. 혼합된 원료는 attritor를 사용하여 20시간동안 플라스틱 용기에서 ZrO₂구를 이용하여 250RPM으로 습식 혼합 및 분쇄를 하였다. 건조속도를 빨리하기 위하여 메칠알콜을 사용하였으며, 혼합 및 분쇄 한 후 중탕에서 건조하였다. 건조 후 850℃에서 300℃/hr로 승온하여 3시간 동안 하소하여 PZT합성을 한 후 attritor를 사용하여 분쇄하였다. 분쇄한 분말을 3wt% PVA수용액을 5wt%첨가하여 직경이 18mm인 원판형 금형에서 처음에 25MPa로 등축압 성형(uniaxial pressing)을 한 다음 150MPa의 압력을 가하여 정수압 성형(cold isostatic pressing)을 하였다.

소결과정 중 PbO의 휘발을 방지하기 위하여 PbZrO₃ + 5wt% ZrO₂분말을 이용하여 그림 1과 같이 소결 분위기를 조절하였다. 소결조건은 250℃/hr로 승온 하였으며 500℃에서 3시간 유지하여 결합체를 완전히 휘발시켰고, 1250℃, 1270℃, 1300℃에서 각각 3시간 유지한 후 같은 속도로 냉각 시켰다.

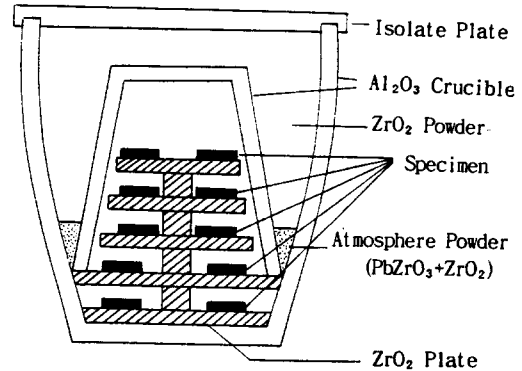


그림 1. 분위기 조절 소결을 위한 시료 배치
Fig. 1 Arrangement for atmosphere sintering.

소결된 시편은 1mm두께로 양면을 연마한 다음 온전극(Dupont Co. 7095)을 인쇄한 후 590℃에서 30분 동안 열처리하였으며, 분극 처리는 시편을 110℃의 실리콘 오일속에 담그어 3kV/mm의 전장을 가하여 30분 동안 유지시켰다.

2-2 측정

합성한 원료분말의 열분해 특성을 알아보기 위해 Dupont사 Thermal Analyst 2100시차 열분석기를 이용하여 DT분석을 하였다. 분석 조건은 10℃/mm속도로 승온하였고 1100℃까지 공기중에서 측정하였다. 합성한 분말의 조성에 따른 결정화 경향을 X선 분석을 통하여 확인하였다. 소결밀도측정은 ASTM C373-72에 의거하여 측정하였으며 무게측정은 10⁻⁴g까지 측정 할 수 있는 전자 저울을 사용하였다. 한편 소결된 시편을 SiC 연마지와 Al₂O₃분말을 사용하여 연마하였으며 HF용액으로 부식을 한 다음 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결된 시편의 정전용량은 분극전후에 걸쳐 100MHz까지 측정 가능한 HP 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer로 1kHz에서 측정하여 유전율과 유전손실을 계산하였다. 시편의 분극 처리후 IRE표준에 근거하여 압전상수(d₃₃), 유전상수(ε), 전기기계결합계수(Kp), 기계적품질계수(Qm) 등 압전특성의 측정 및 계산을 위해 5Hz-13Hz까지 측정 가능한 HP LP 4192A impedance analyzer를 IEEE488 bus로 TIDOM AT PC에 연결하여 TBASIC 프로그램을 사용하여 제어하면서 상수값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 합성 분말의 특성

Bi₂O₃첨가량에 따른 DT 분석결과를 그림 2에 나타내었다. 전체적인 DT곡선은 Bi₂O₃ 첨가량에 상관없이 3개의 피크로 나타남을 알 수 있었다.

560℃부근에서 일어나고 있는 흡열 피크는

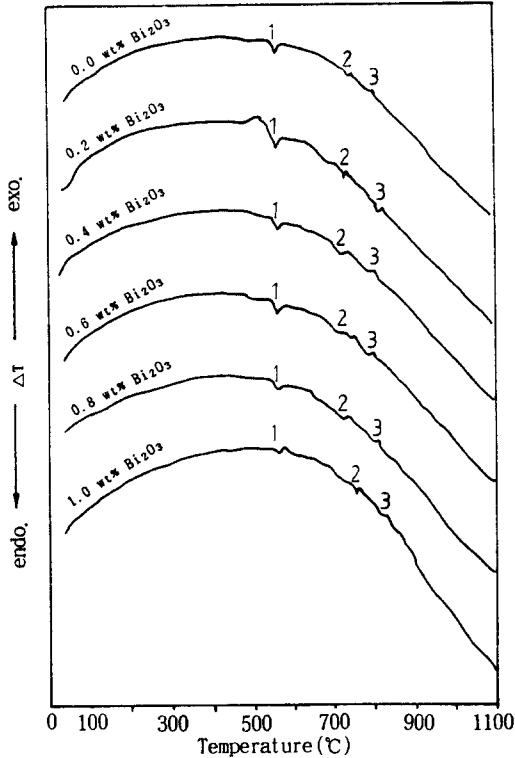


그림 2. Br_2O_3 첨가량과 소결온도에 따른 PZT의 DT 분석 결과

Fig. 2 DTA result for $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ with sintering temperature and Bi_2O_3 additions. (1) $\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbTiO}_3$
 (2) $\text{PbO} + \text{PbTiO}_3 \rightarrow \text{PbO}(\text{ss})$
 (3) $\text{PbO}(\text{ss}) + \text{PbTiO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

PbO 와 TiO_2 가 PbTiO_3 로 결정화가 나타날 때의 피크이며, 750°C 부근에서 일어나고 있는 흡열피크는 PbO 의 고용체가 형성되는 때의 피크이며⁽⁹⁾ PbO 고용체는 정방정상 고용체 (tetragonal solid solution)라고 Speri⁽¹⁰⁾ 등이 보고하고 있다. 그리고 800°C 부근에서 일어나고 있는 피크는 PZT의 결정화가 일어날 때의 피크이다. 그림 3은 Bi_2O_3 첨가량에 따른 PZT분말의 X선 분석 결과를 나타낸 것이다. 이때의 하소온도는 850°C이다. Bi_2O_3 첨가량에 무관하게 PZT합성이 된것을 알 수 있다. 또한, B. Jaffe 등⁽²⁾은 이미 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 에서 x의 함량이 대략 0.52~0.55일때 정방정상과 능면체정상이 공존⁽³⁾한다고 보고 하였으나, 본 실험에서는 K. Kakegawa 등⁽¹¹⁾의 보고에서 처럼 능면체정상만이 존재하였다.

3-2 소결체의 특성

그림 4는 소결온도와 Bi_2O_3 첨가량에 따른 밀도 변화를 나타낸 것이다. 소결온도가 1200°C에서 1250°C로 높아졌을때는 소결밀도가 증가하였으나 1270°C 이상의 소결에서는 소결

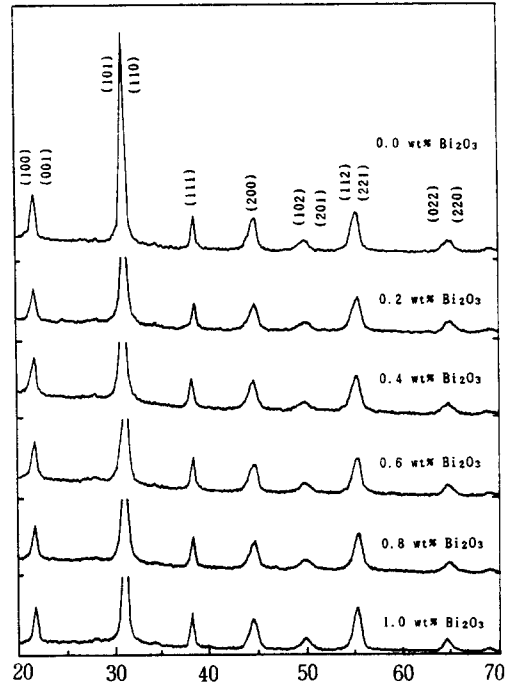


그림 3. Bi_2O_3 첨가량에 따른 850°C에서 하소된 분말의 X선 분석 결과

Fig. 3 X-Ray Diffraction patterns of calcined powders with various Bi_2O_3 additions (850°C).

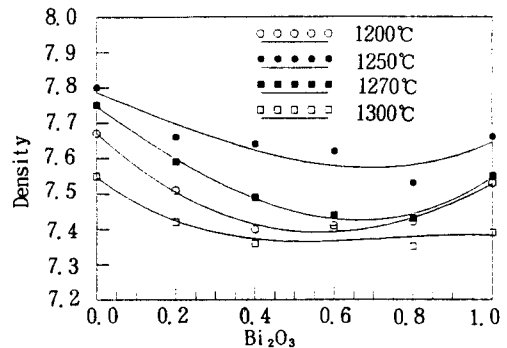
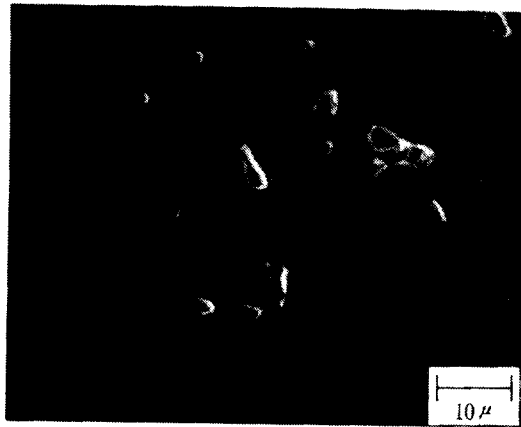


그림 4. Bi_2O_3 첨가량과 소결온도에 따른 밀도 변화

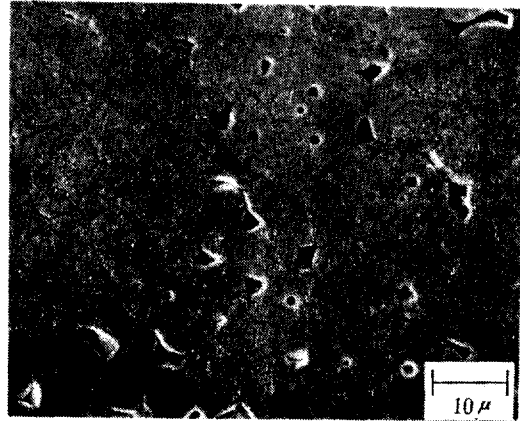
Fig. 4 The variation of density with sintering temperature and Bi_2O_3 additions.

밀도가 감소 하였다. 1270°C 이상의 소결밀도 감소는 PbO 의 휘발에 기인한 것으로 생각된다.

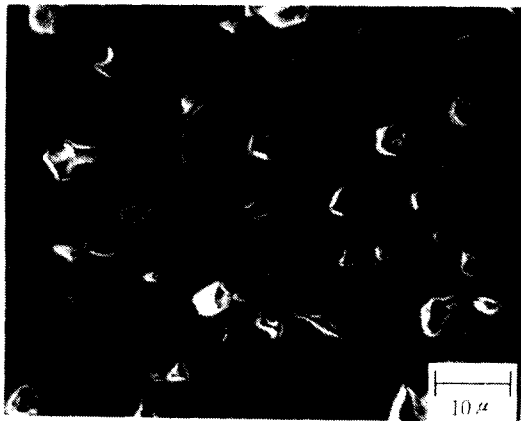
그림 5는 1250°C에서 소결한 시편의 전자현미경 사진이다. Bi_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 작아지고 있는 것을 볼 수 있는데, 이러한 결정립 성장의 억



0.0 wt% Bi₂O₃



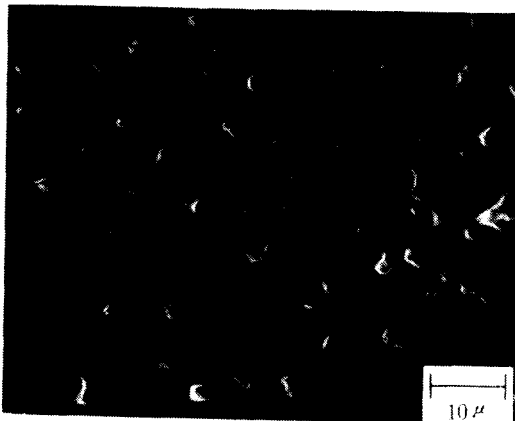
0.2 wt% Bi₂O₃



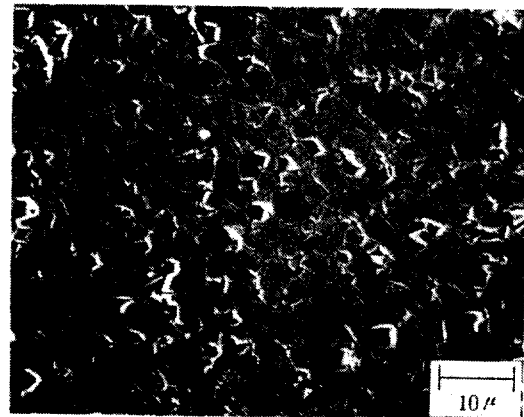
0.4 wt% Bi₂O₃



0.6 wt% Bi₂O₃



0.8 wt% Bi₂O₃



1.0 wt% Bi₂O₃

그림 5. 전자현미경으로 관찰한 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 1250°C에서 소결된 시료의 미세구조

Fig. 5 SEM micrographs of sintered specimens with various Bi₂O₃ additions (at 1250°C).

제는 첨가된 Bi 이온들이 입계에 편석되므로 입자성장을 방해⁽¹²⁾ 하는 것으로 생각된다. 즉, 결정립들의 경계면적이 증가하거나 편석상이 형성되면서 결정립들의 결합력이 증가되고 또 결정립 성장을 위한 결정립계의 이동이 Bi₂O₃의 과잉 농도로 인하여 방해받기 때문이다. 즉 0.8wt% 이상에서 결정립의 크기가 현저하게 작아지는 것으로 보아 고용한계는 0.5wt%~0.7wt% 사이에 존재할 것으로 생각된다. 그러나 전체적인 결정립의 크기를 보면 다른 연구결과에⁽¹³⁾ 비하여 상당히 성되어있는 것을 볼수 있는데, 이는 PbO의 과잉첨가로 인하여 결정립이 조대하게 된 것으로 보인다.

유전특성은 밀도와 결정립의 크기에 기인하는 것으로 알려져 있는데⁽¹⁴⁾ 그림 6과 그림 7에 나타난 것 같이 분극 전에는 Bi₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 밀도의 감소와 결정립 크기의 성장억제로 말미암아 유전율이 감소하고 있으며 유전손실은 증가하는 현상을 볼 수 있다. 그림 6에 나타난 것과 같이 1270°C 이상에서 유전율이 낮아지는 것은 PbO의 휘발⁽¹⁵⁾ 때문이라 생각된다. 즉 재료내의 기공이나 균열은 공간전하를 생성하여 유전율을 유전율을 감소시킨다. 또한 그림 7에서 처럼 1270°C 이상에서 손실이 증가하는 것은 Bi₂O₃가 첨가됨에 따라 많은 Pb의 공공이 형성되어 이것들이 전기저항을 증대 시키기 때문이라 생각된다.

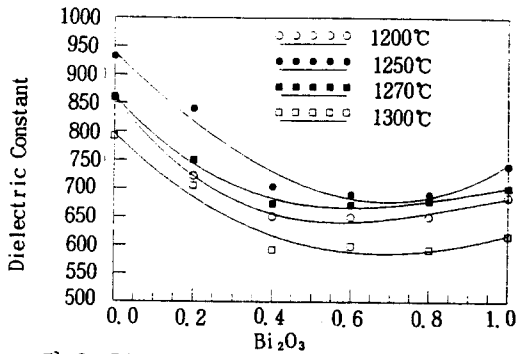


그림 6. Bi₂O₃ 첨가량과 소결온도에 따른 유전율 변화
Fig. 6 The variation of dielectric constant with sintering temperature and Bi₂O₃ additions (Before Poling)

분극 후 Bi₂O₃ 첨가량과 소결온도에 따른 기계적 품질 계수(Qm) 값을 그림 8에 나타내었다. Gerson⁽¹⁶⁾ 등이 보고한 바와 같이 Bi₂O₃ 첨가량이 많아짐에 따라 (Qm) 값이 감소를 보이고 있는 것은 불순물의 존재로 인한 Pb 위치에 공공이 전기적 중성을 유지하기 위하여 발생하고 분역이 이동(switching) 할 때 분역들의 국부응력이 감소되므로 분역벽이 쉽게 움직이기 때문이라 생각된다. 그러나 고용한계 이상에서는 Pb공공 생성을 촉진시키

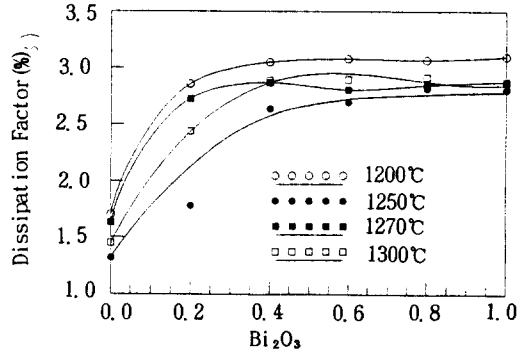


그림 7. Bi₂O₃ 첨가량과 소결온도에 따른 유전손실 변화
Fig. 7 The variation of dissipation factor with sintering temperature and Bi₂O₃ additions (Before Poling)

지 못하므로 Qm 값이 큰 차이를 보이고 있지 못하다. 따라서 고용범위가 0.4wt%~0.8wt% 라고 추측할 수 있다.

그림 9는 소결온도와 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 전기 기계 결합계수(K_p) 변화를 나타낸 것이다. K_p 값은 기공율이 증가함에 따라 감소를 보이며, 입자의 크기와 자발분극이 증가함에 따라서 증가한다.⁽⁵⁾ 여기서 K_p 값이 Bi₂O₃가 첨가됨에 따라서 증가하는 형태를 보이고 있는데, 0.4wt% 이하에서의 증가는 Pb공공이 분역벽의 이동을 쉽게 하여 자발분극을 증가시키기 때문이라고 생각하며, 0.6wt% 이상의 증가는 기공율이 감소함으로써 다시 약간의 증가를 보이는 것으로 생각한다. 1270°C 이상의 온도에서는 Okazaki 등⁽¹⁷⁾ 이 보고한 것처럼 입자의 크기는 증가하지만 PbO의 휘발로 인한 기공율이 증가하기 때문에 K_p 값이 감소한 것으로 생각된다.

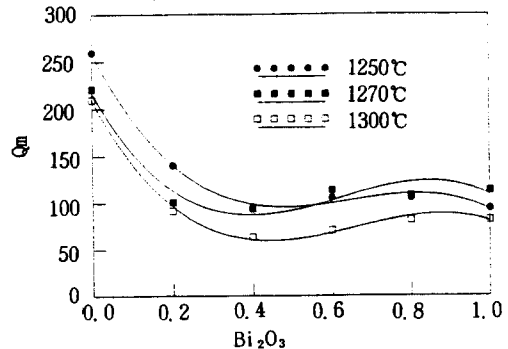


그림 8. Bi₂O₃ 첨가량과 소결온도에 따른 기계적 품질계수의 변화
Fig. 8 The variation of mechanical quality factor(Qm) with sintering temperature and Bi₂O₃ additions.

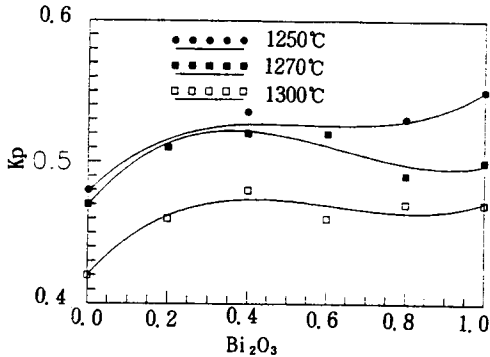


그림 9. Bi₂O₃ 첨가량과 소결온도에 따른 전기 기계결합계수의 변화
 Fig. 9 The variation of planar electromechanical coupling factor (Kp) sintering temperature and with Bi₂O₃ additions.

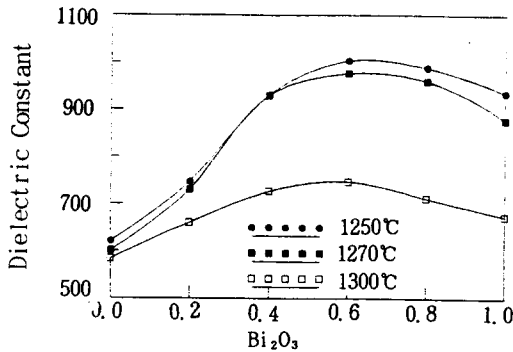


그림 10. Bi₂O₃ 첨가량과 소결온도에 따른 분극 후 유전율 변화
 Fig. 10 The variation of dielectric constant with sintering temperature and Bi₂O₃ additions (After Poling)

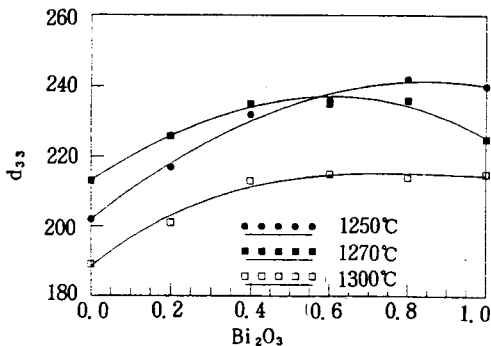


그림 11. Bi₂O₃ 첨가량과 소결온도에 따른 압전 상수 변화
 Fig. 11 The variation of charge or strain coefficient (d₃₃) with sintering temperature and Bi₂O₃ additions.

그림 10은 분극 후의 유전율을 소결온도와 Bi₂O₃ 첨가량의 함수로 나타낸 것인데 Bi₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 유전율이 증가하다가 감소하고 있다. 분극전과 달리 유전율의 증가는 Bi의 첨가량이 많아짐에 따라 재료가 soft해지기 때문에 분극시에 분역벽의 이동을 용이하게 하여⁽⁶⁾ 분극을 쉽게 하므로 유전율이 증가한다고 생각되며, 감소는 고용한계 이상 첨가된 Bi가 분극을 방해하고 있기 때문이라 생각된다.

그림 11에서 보는 바와 같이 Bi₂O₃의 첨가량에 따라 압전상수(d₃₃) 값이 증가하고 있다. 즉 Bi₂O₃ 첨가시에 생겨난 공공은 분역벽의 이동을 용이하게 하므로 매우 작은 전기적인 힘이나 기계적인 힘을 가할때 분역벽이 쉽게 움직이게 되는데⁽⁴⁾, 이러한 현상이 유도분극을 증기시키므로서 압전상수가 증가하는 것으로 생각된다. Bi³⁺의 첨가는 가한 응력하의 전극표면에 발생하는 분극을 용이하게 하는 Pb공공을 생성하므로 d₃₃ 값이 증가하게 된다.

4. 결 론

Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃ 계에 첨가제로서 Bi₂O₃를 0.0wt%~1.0wt% 첨가하여 미세구조와 유전압특성에 미치는 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PZT에 대한 Bi³⁺의 고용범위는 미세구조와 기계적 품질계수, 유전율등의 전기적 물성의 결과로 보아 0.5~0.7wt%임을 알았다.
2. Bi₂O₃는 PZT내로 치환되면서 입자의 성장을 억제하며 소결밀도를 저하시키고 고용한계 이상에서는 이차상을 형성하여 밀도를 증가시킨다.
3. Bi₂O₃는 주계화합물로 작용하여 Pb의 공공을 증가시켜 분역벽의 이동을 쉽게 하므로 K_p 값을 증가시키며 Q_m 값을 감소시킨다.
4. d₃₃, ε, Tan δ 값등은 Bi³⁺의 고용범위, PbO의 휘발 및 밀도와 밀접한 관계가 있으며, PbO의 과잉첨가로 인하여 PbO 휘발을 보상 할 수 있었다.
5. 분극전의 유전율을 좌우하는 것은 결정립의 크기 및 밀도이지만 분극 후의 유전율은 분역벽의 이동성에 의한다.

참 고 문 헌

1. J. J. Gagnepain, T. R. Meeker, T. Nakamura, L. A. Shuvalov, "Guest editorial" Ferroelectrics, 40, (1982).
2. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics" Academic Press Inc., London, 1971.
3. Kazuyuki Kakegawa and Jun-ichi Mori, J. Am. Ceram. Soc., 68(8) C-204 (1985).

4. A. Tawfik, J. Am. Ceram. Soc., 68[12] C-317 (1985).
5. Takuro Ikeda and Tatsuya Okanno, Jpn. J. Appl. Phys., 3[2] 63-71 (1964).
6. Sadayuki Takahashi, Ferroelectrics, Vol. 41, 143-156 (1982).
7. Relva C. Buchanan, "Ceramic Material for Electronics" Marcel Dekker, Inc., 1986.
8. A. H. Webster, T. B. Weston and N. F. H. Bright, J. Am. Ceram. Soc., 50[9] 490-491 (1967)
9. Dana L. Hankey and James V. Biggers, J. Am. Ceram. Soc., 64[12] C-172 (1981).
10. W. M. Speri, Ph. D. Thesis, Rutgers Univ., New Brunswick, NJ, 1969.
11. K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki and K. Takahashi, J. Am. Ceram. Soc., 65[10] 515-519 (1982)
12. R. B. Atkin and Richard M. Fulrath, J. Am. Ceram. Soc., 54(5) 265-270 (1971).
13. Gene H. Haertling, Ceram. Bull., 49[6] (1970).
14. Man F. Yan, Materials Science and Engineering, 48, 53-72 (1981).
15. S. S. Chiang, J. Am. Ceram. Soc., 64[10] (1981).
16. R. Gerson, J. Appl. Phys., 31[7] 188-194 (1960).
17. K. Okazaki and K. Nagata, J. Am. Ceram. Soc., 56[2] 82-86 (1973).

著者紹介



배이열

1964년 6월 8일생. 1989년 2월 충남 대학 재료공학과 졸업. 1990년 12월 한국쌍신전기(주) 기술연구소 연구원. 1992년 2월 충남대학교 재료공학과 석사.
1993년 현재 한국공업표준협회 근무.



서동수

1948년 7월 7일생. 1972년 2월 성균관대학 금속공학과 졸업. 1978년 2월 성균관대학 금속공학과 석사. 1978년 8월 국방과학 기술연구소 연구원. 1980년 9월 대한항공 항공 기술연구소 선임연구원. 1984년 6월 Case Western Reserve Univ. 재료공학과(공박). 1992년 현재 충남대학교 재료공학과 부교수.