

PbO 과잉 및 결핍이 PZT 세라믹스의 소결 및 전기적 특성에 미치는 영향

임진호 · 김진호 · 조상희
경북대학교 무기재료공학과
(1993년 12월 7일 접수)

Effect of Excess and Deficiency of PbO on the Sintering and Electrical Properties of PZT Ceramics

Jin-Ho Lim, Jin-Ho Kim and Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National Univ.
(Received December 7, 1993)

요 약

본 연구에서는 정방정의 $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 에 대해 PbO 성분을 10 wt% 결핍에서 10 wt% 과잉인 조성까지 변화시킨 PZT 세라믹스의 소결거동 및 압전등가정수의 변화를 조사하였다. 이 결과 PbO가 4 wt% 과잉첨가된 시편의 소결밀도가 최대값을 나타내었고 이보다 많거나 적은 경우는 감소하였다. 그리고 입자크기는 PbO 과잉량이 많을수록 증가하며 PbO 부족량이 클수록 감소하는데, 전자는 소결중 휘발하여 소실되는 과잉 PbO에 의한 액상소결에 후자는 석출된 ZrO_2 에 의한 입성장억제효과에 기인한 것임을 알았다. PbO 과부족에 의한 압전계정수의 변화는 치밀화의 변화에 잘 대응되었다. 즉 기공율이 클수록 k_p , C_o 및 C_m 은 감소하고 Q_m , R_m 및 L_m 은 증가하였는데 PbO 부족형에서 그 변화폭이 매우 컸다. 이는 PbO 과잉형과는 달리 PbO 부족형의 경우는 PbO 부족량이 증가함에 따라 PZT의 조성이 Ti-rich인 영역으로 이동하기 때문으로 사료된다.

ABSTRACT

Effect of excess and deficiency of PbO on the sintering and electrical properties of tetragonal $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ were investigated. Fired density revealed maximum value with 4 wt% of excess PbO, and decreased with increasing amount of both excess and deficient PbO. Grain size increased with excess PbO, and decreased with deficiency of PbO. It appeared that excess PbO forms a liquid phase to enhance grain growth and completely volatilizes after sintering, whereas ZrO_2 particles formed in PbO-deficient PZT inhibit grain growth. The change in the values of the equivalent circuit elements of PZT corresponded well with that of porosity formed by excess and deficiency of PbO; k_p , C_o and C_m decreased while Q_m , R_m and L_m increased considerably with porosity. This change was more pronounced in PbO-deficient type probably due to the change in Zr/Ti ratio of PZT.

1. 서 론

PZT, PLZT 등 PbO를 함유하는 페로브스카이트형 강유전성 요업체는 공통적으로 소결공정중 높은 증기압을 갖는 PbO의 휘발을 제어하여 원하는 조성의 소결체를 제작하는 것이 매우 중요한 문제로 대두된다. 이러한 맥락에서 하소분체의 제조공정단계에서 소량의 PbO를 과잉 첨가하는 경우가 많다. 과잉량의 PbO는 소결도중

휘발하는 PbO 성분을 보상함으로써 2차상의 석출을 억제할 뿐만 아니라 소결시에 액상으로 존재하여 치밀화를 촉진시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다¹⁻⁵⁾.

한편 압전체의 압전특성을 평가하는 가장 보편적인 방법은 공진주파수 부근에서의 압전등가회로를 이용하여 회로상의 각 소자값(등가정수값)을 측정하는 방법^{6)이다}. Fig. 1에 압전체의 등가회로를 나타내었다. 여기서 C_o 는 압전체의 두전극 사이의 대전용량이며, L_m , C_m 과 R_m 은

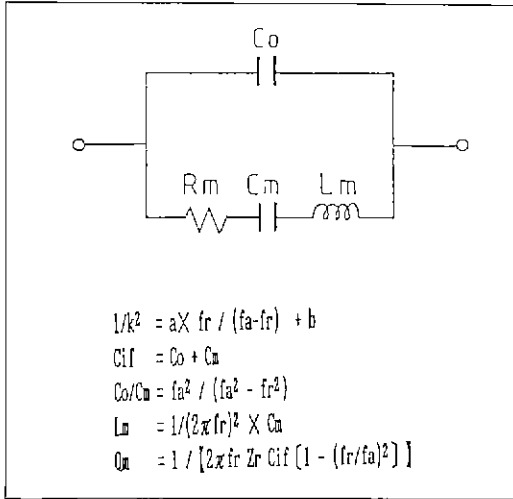


Fig. 1. The equivalent circuit diagram.

각각 역학계에서의 관성질량, Compliance 및 마찰력에 상당하는 값이라 알려져 있다. 이러한 등가정수들은 소자에 인가한 주파수의 함수로서 상호복합적으로 작용하여 공진 및 반공진현상을 일으키는데 이때의 주파수를 측정하여 전기기계결합계수(k), 기계적품질계수(Qm) 등의 여러가지 압전계수를 계산해내고 있다. 공진주파수 부근에서의 주파수에 따른 소자의 임피던스 변화 양상을 보면 임피던스가 가장 낮은 주파수와 가장 높은 주파수를 각각 공진주파수(f_r) 및 반공진주파수(f_a)라고 한다. 공진 및 반공진주파수는 압전인자들에 의해 각각 다음과 같은 식으로 정의된다

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LmCm}} \tag{1}$$

$$f_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{Co + Cm}{CoCmLm}} \tag{2}$$

이 경우 압전소자의 정전용량(Cif)은 Co와 Cm의 합으로 주어지게 된다. 상기의 압전계정수들은 소결체의 조성, 미세조직과 전극의 형태 등에 따라 크게 달라지게 되며, 소자의 설계 및 제작시 매우 중요한 항목으로 고려되어야 할 것이다⁶⁾. 그러나 이들 중 전극의 형태에 의한 압전계정수의 변화에 대한 연구는 다양하게 제시 되었으나, 소결체의 조성 및 미세조직 등에 의한 영향은 구체적으로 조사한 예가 매우 드물다 따라서 본 연구에서는 PZT 세라믹스의 성분인 PbO량을 조절하여 각각 PbO 과잉 및 결핍시에 발생하는 미세조직의 변화와 조성변동을 조사하였으며, 그에 따른 압전특성의 변화를 조사하여

양자간의 상관성에 관해 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 원료는 시약급의 PbO, TiO₂, ZrO₂ 이었으며, 시편의 조성은 정방정계인 Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃이었다. 이 조성을 기본으로 하여 Zr과 Ti의 비를 고정시키고 PbO 성분을 상기의 화학양론조성에 비해 10 wt% 결핍에서부터 10 wt% 과잉인 조성까지 2 wt%씩 변화하도록 칭량하였다. 원료분체를 YTZ 볼을 이용한 일반적인 습식분말법에 의하여 24시간 혼합 후 850℃에서 2시간 하소하였다. 하소분체를 혼합시와 동일한 방법으로 습식분쇄후 결합제인 PVA 수용액을 5 wt% 첨가하여 100~325 메쉬 크기의 과립을 제조하였다. 과립을 실린더형 금형에 충전하여 1.2 ton/cm² 압력으로 지름이 10 mmΦ인 원판형으로 성형하였다. 성형체를 500℃에서 4시간 열처리하여 결합제를 debinding하였다. 소결은 밀폐형 알루미늄 도가니를 사용하여 행하였는데 이때 성형체와 같은 조성의 분말을 분위기로 사용하였다. 소결은 시간당 200℃로 승온하여 1200℃에서 2시간 행하였다. 소결밀도는 수증침투방법에 의하여 측정하였으며, 격자상수와 상변화를 X선 회절분석으로 조사하였다. 미세구조는 시편을 연마후 증류수 100 ml에 염산을 30 ml 희석시킨 후 불산을 0.5 cc 섞은 용액에 시편을 10초정도 담구는 화학적 에칭후 전자현미경으로 관찰하였으며, 결정립의 크기와 기공량은 선형교차법을 이용하여 평가하였다. 그리고 생성된 2차상의 조성을 조사하기 위하여 EDAX 분석을 수행하였다. 시편의 양면을 일정하게 연마하여 두께를 1.5 mm로 한 후 소결시편에 동일 직경의 은전극을 실크스크린 방식으로 인쇄 후 600℃에서 10분간 열처리하여 측정용 시편을 제작하였다. 분극처리는 100℃의 실리콘 오일 속에서 2 kv/mm의 직류전계를 10분간 인가하여 행하였다. 분극후의 과도응답을 제거하기 위하여 시편을 분극처리후 공기중에서 48시간 유지한 다음 Impedance Analyzer(HP4194A)를 사용하여 압전등가정수를 측정하였으며 이 결과로부터 IRE 규정에 의거하여 압전계정수를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 PZT 시편을 1200℃에서 2시간 소결하였을 때 PbO량에 따른 소결시편의 무게감량과 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. 화학양론조성 및 이보다 PbO가 부족한 경우는 약 3 wt%의 일정한 무게감량이 있었으며

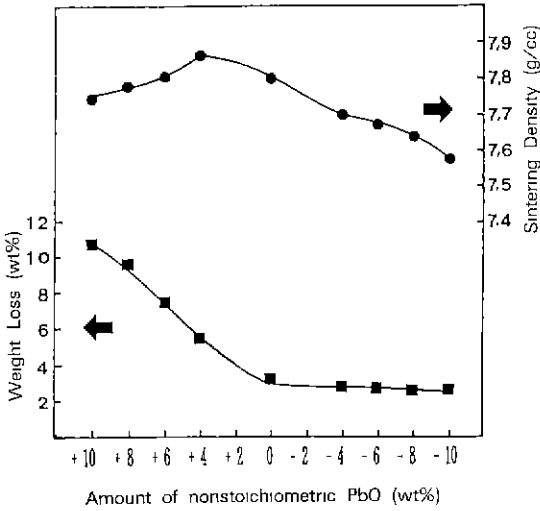


Fig. 2. Variation of weight loss and sintered density as a function of PbO in PZT ceramics sintered at 1200°C for 2 h.

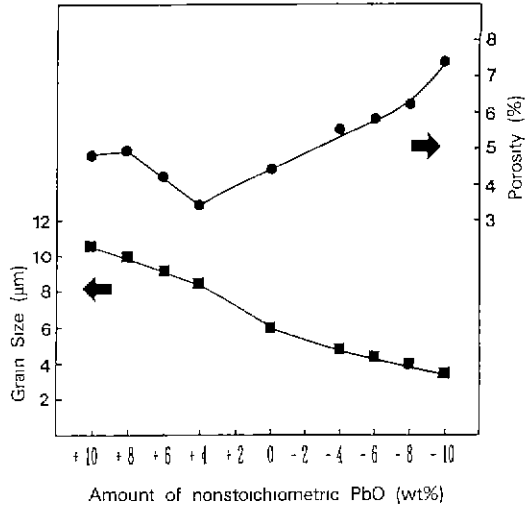


Fig. 3. Variation of grain size and porosity as a function of PbO in PZT ceramics sintered at 1200°C for 2 hr.

PbO가 과잉 첨가된 경우는 과잉첨가량보다 1 wt% 정도 더 많은 무게감량이 일어났다. 따라서 소결시의 무게감량이 주로 PbO 성분의 휘발에 의한 것으로 생각한다면⁷⁻⁹⁾, PbO 과잉형 시편에서는 화학양론조성 $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 에 비해 1 wt%의 PbO가 결핍되며 PbO 부족형에서는 혼합조성보다 3 wt% 정도 PbO가 부족한 형태로 존재함을 알 수 있다. PbO의 상대량에 따른 차이는 이러한 과잉의 PbO가 존재할 경우 소결시에 액상이 형성되어 고상만 존재하는 PbO 부족형에서 보다 빠른 PbO의 휘발이 일어났기 때문으로 사료된다. 한편 PbO의 과잉 첨가량이 4 wt%일 때 소결밀도는 7.75 g/cm^3 으로 최고치를 나타내었으며 그 이상 첨가한 경우는 완만하게 감소하였다. 그리고 PbO량이 결핍일 때는 결핍량의 증가에 따라 소결밀도가 거의 직선적으로 감소하여 10 wt% 부족 첨가시에 7.56 g/cm^3 로 나타났다. 한편 PbO의 상대량이 감소함에 따라 입자의 크기도 감소하였다.

Fig. 3에 PbO의 상대량에 따른 소결체의 결정립크기와 기공율의 변화를 나타내었다. PbO의 상대량이 감소함에 따라 결정립의 크기는 감소하였다. 즉 과잉첨가량이 10 wt%일 경우의 결정립의 크기는 평균 $10.5 \mu\text{m}$ 정도이었으며, 10 wt% 부족한 경우에는 $3.8 \mu\text{m}$ 정도로 PbO 첨가량에 따라 약 2.8배 정도 차이가 생김을 알 수 있었다. 기공율 또한 PbO 과잉첨가량이 4 wt%일 때 3.4%로 최저였으며, PbO의 상대량이 이보다 증가 또는 감소할 수록 기공율이 증가하여 소결밀도와 잘 일치하였다.

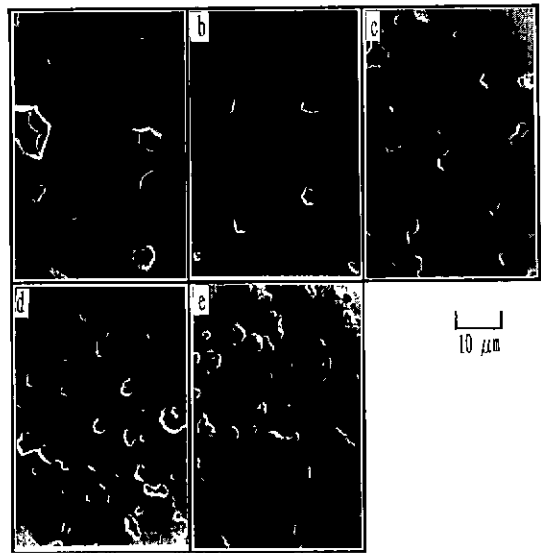


Fig. 4. Variation of microstructure as a function of PbO in PZT ceramics sintered at 1200°C for 2 h (a) 10 wt% excess PbO, (b) 4 wt% excess PbO, (c) stoichiometric $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, (d) 4 wt% deficiency of PbO, and (e) 10 wt% deficiency of PbO.

Fig. 4는 1200°C로 2시간 소결한 PZT 시편에서의 PbO의 상대량에 따른 미세구조변화와 기공의 분포를 나타내었다. 기공의 크기와 형태는 PbO의 상대량에 따라 상이하여 10 wt%의 PbO가 과량 첨가된 시료에서는 10

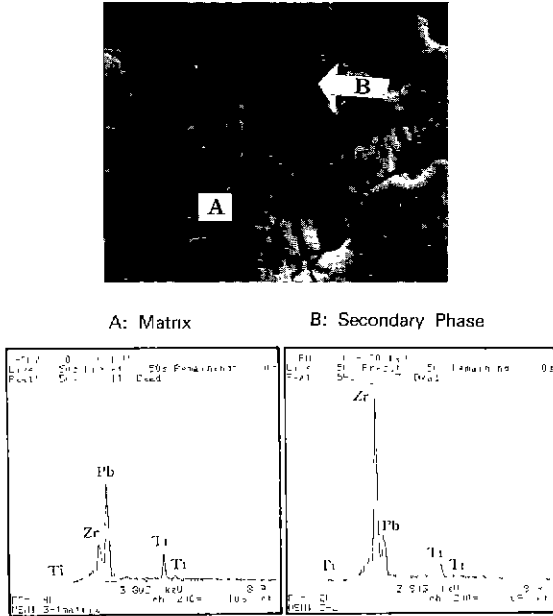


Fig. 5. EDAX spectra of 10 wt% deficiency of PbO specimen sintered at 1200°C for 2 hr.

μm 전후의 불규칙한 모양의 기공이 다수 관찰되었고, PbO가 부족한 조성의 시료에서는 수 μm 크기의 입계 기공과 더불어 1 μm 전후의 미세기공이 다수 입계와 입내에 존재하였다. 이와 더불어 PbO 부족형 시료에서는 입계 및 입내에 2차상이 존재하며 그 양은 PbO 부족량이 많을수록 증가하였다

Fig. 5는 PbO가 10 wt% 부족한 경우 생성된 2차상의 EDAX 분석결과를 나타내었다. 미세구조에서 A로 표시된 기지상에서는 Pb, Zr 및 Ti 원소가 검출되었고, 2차상인 B 부분은 Zr 원소가 주를 이루고 있었다. 결과적으로 PbO 부족에 의해 생성된 2차상은 ZrO₂임을 알 수 있었다. PbO 과잉형 시료의 경우 소결후의 PbO의 상대량이 과잉첨가량에 무관하게 거의 일정한 점과 PbO 부족형에서 생성된 2차상의 양이 PbO 부족량에 따라 증가하는 점으로 미루어 PbO의 상대량에 따른 소결거동의 변화는 주로 PZT의 조성변화보다 액상 또는 2차상에 의한 영향으로 사료된다. 즉 PbO 과잉형의 경우 비교적 소결의 초기단계에서부터 과잉의 PbO가 액상으로 존재할 것으로 사료되며 이러한 액상이 입자 재배열, 용해·석출 등을 통해 치밀화와 입자성장을 촉진한 것으로 판단된다. 그러나 과잉 PbO량이 4 wt% 이상인 시료에서는 소결초기단계에서의 급격한 입자재배열과 액상의 재분포에 따라 시편내에 액상에 용해되지 않는 가스로 채워진 큰 폐기공이 형성될 수 있으며¹⁰⁾, 비교적 짧은

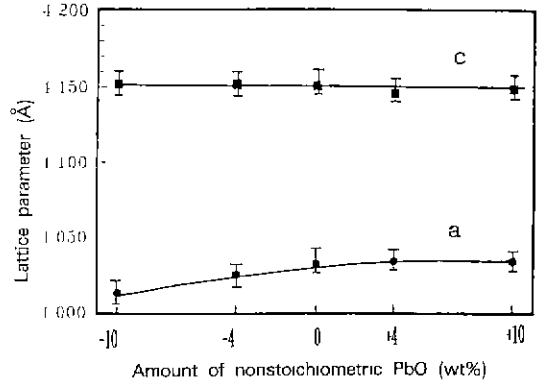


Fig. 6. Variation of lattice constant as a function of PbO in PZT ceramics sintered at 1200°C for 2 h.

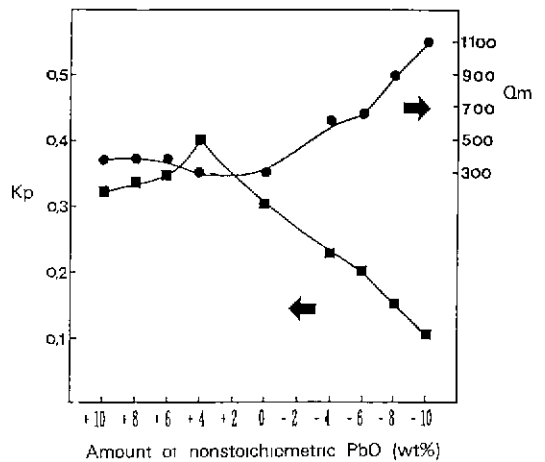


Fig. 7. Variation of kp and Qm as a function of PbO in PZT ceramics sintered at 1200°C for 2 h.

시간내에 과잉의 PbO 액상이 휘발되어 버리므로 이러한 큰기공이 소결후에 남아있게 된다. 한편 화학양론조성 및 PbO 결핍형의 PZT에서는 소결의 전단계에 걸쳐 고상소결과정에 있으며, 특히 PbO 결핍형의 경우 주상인 PZT와 더불어 2차상이 생성되므로 소결초기단계에서는 이러한 2차상이 치밀화를 억제하고 소결중기단계 이후에서는 입계에 존재하는 미세기공과 2차상의 입계이동 억제효과에 의해 입성장이 억제된 것으로 판단된다¹⁰⁾.

Fig. 6은 PbO 첨가량을 달리한 PZT시편의 격자상수 측정결과이다. PbO의 과잉량이 4~10 wt% 조성까지의 격자상수 a와 c는 거의 변화가 없었으나, PbO가 부족한 시편의 경우 부족량이 증가함에 따라 a가 감소하는 경향을 나타내었다. Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃의 격자상수 a, c가 각각 4.036, 4.146[Å], PbTiO₃의 그것이 각각 3.899, 4.153

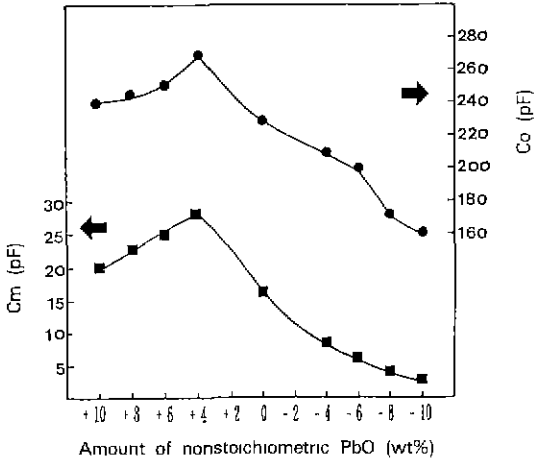


Fig. 8. Variation of Co and Cm as a function of PbO in PZT ceramics sintered at 1200°C for 2 h.

[Å]인 점을 고려하면¹²⁾ PbO 부족형에서의 a의 감소는 2차상 ZrO₂의 석출과 함께 PZT의 조성이 이동한 결과로 된다.

Fig. 7은 PbO 첨가량에 따른 PZT 시편의 kp와 Qm의 변화를 나타낸 것이다. PbO 첨가량이 4 wt% 과잉일 때 kp는 0.41로 최고치를 나타내고 있으며 PbO 결핍량이 증가할수록 kp는 저하하였다. Kp와 반대로 Qm은 PbO 첨가량이 4 wt% 과잉일 때 최저였으며 kp와는 반대 경향을 나타내었다. 일반적으로 소결체에서 기공율이 증가하게 되면 kp는 감소하게 되는 것으로 알려져 있으나 감소폭이 그리 크지 않은 것으로 보고되어 있다. 따라서 이 급격한 감소는 2차상의 석출로 인해 조성변동에 의한 것으로 생각되어진다.

Fig. 8은 PbO 첨가량에 따른 PZT 시편의 등가인자인 Co와 Cm의 변화를 나타낸 것이다. PbO 첨가량이 4 wt% 과잉일 때 Co는 270 pF, Cm은 28 pF 정도로 전체 정전 용량 Cif는 298 pF으로 최고치를 나타내고 있으며, PbO 결핍량이 증가할수록 Co와 Cm은 함께 감소하여 전체 정전용량 Cif 역시 감소하였다. 한편 Compbell¹³⁾은 전기기계결합계수 k를 다음과 같이 정의하였다.

$$k^2 = \frac{1}{1 + Co/Cm} \cong Co/Cm \quad (3)$$

즉 분극시 Co와 Cm의 차이가 적게 발생하여야 분극효율이 높은 것이다. 실제 본 실험의 PbO가 4 wt% 과잉 첨가시료에서 나타난 Co와 Cm을 3번이 근사식에 넣어 계산할 경우 kp는 0.33 정도로 공진 및 반공진주파수 측정법에 비하면 17% 정도 저하된 값이 얻어지나,

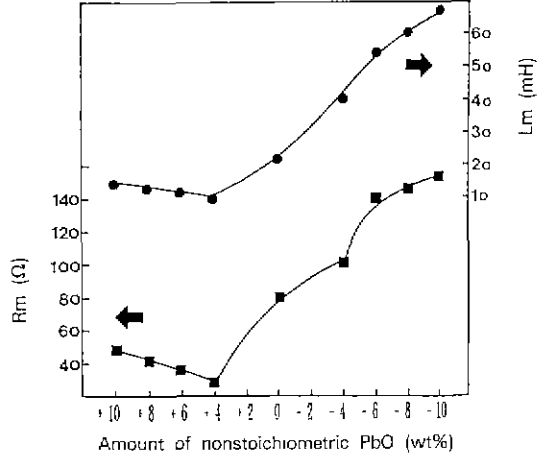


Fig. 9. Variation of Rm and Lm as a function of PbO in PZT ceramics sintered at 1200°C for 2 h.

PbO의 상대량에 따른 변화의 경향은 동일함을 알 수 있었다.

Fig. 9는 PbO의 첨가량에 따른 공진저항 Rm 및 인덕턴스 Lm의 변화를 나타낸 것이다. Rm 및 Lm은 PbO 과잉첨가량이 4 wt%일 때 최저였으며 PbO의 결핍량이 증가할수록 증가하였다. 공진저항 Rm은 결정립의 크기가 증가하면 감소하고 기공율이 증가하면 증가하는 것이 일반적인 경향이다 따라서 PbO의 결핍조성에서 Rm의 증가는 기공율의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 한편 PbO 과잉량이 4 wt% 이상일 경우는 결정립 크기는 과잉량에 따라 증가하고 Rm도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 Rm의 변화는 주로 기공율에 의존한다고 보여진다. 한편 인덕턴스 성분 Lm은 Co와 Cm의 변화와는 반대의 경향을 나타내고 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 정방정조성인 Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃계에서 PbO 성분을 10 wt% 결핍에서 10 wt% 과잉인 조성까지 변화시켜 가면서 소결거동 및 압전등가정수의 변화를 조사하였다.

PbO가 4 wt% 과잉 첨가된 경우는 시편의 소결밀도가 최대값을 나타내었고 이보다 많거나 적은 경우는 그 과부족량이 클수록 연속적인 감소를 보였다. 또한 입자 크기는 PbO 과잉량이 클수록 증가하고 부족량이 클수록 감소하였다. 이러한 소결특성의 차이는 전자의 경우 과잉 PbO에 의한 과도적 액상소결이 후자에서는 ZrO₂에 의한 입성장억제가 작용한 것으로 결론지어졌다. 한편 압전

재정수는 주로 치밀화 정도에 의존하여 기공율이 클수록 kp, Co 및 Cm은 감소하고 Qm, Rm 및 Lm은 큰 폭의 증가를 보였는데 그 변화폭은 PbO 부족형에서 매우 컸다. 이는 PbO 부족형인 경우 기공율의 증가 뿐 아니라 ZrO₂의 석출에 따른 PZT의 조성변동이 영향을 미치기 때문으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 부설 재료계면공학센터 연구비에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A.I. Kingon and J.B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics: 1. Atmospheres Control," *J Am Ceram. Soc.*, **66**(4), 253-256 (1983).
2. J.P. Guha, D.J. Hong and H.U. Anderson, "Effect of Excess PbO on the Sintering and Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-Based Ceramics," *J Am Ceram. Soc.*, **71**(3), C-152-C-154 (1988).
3. D.A. Northrop, "Vaporization of Lead Zirconate-Lead Titanate Materials," *J Am. Ceram Soc.*, **50**(9), 441-445 (1967).
4. B.M. Song, D.Y. Kim, S. Shirasaki and H. Yamamura, "Effect of Excess PbO on the Densification of PLZT Ceramics," *J Am. Ceram Soc.*, **72**(5), 833-836 (1989).
5. A.H. Webster, T.B. Weston and N.F.H. Bright, "Effect of PbO Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead-Zirconate-Titanite Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(9), 490-491 (1967).
6. Y.D. Ryoo and S.H. Cho, "Effect of Composition of Sintered Body and Electrode Size on Resonant Characteristic of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Piezoelectric Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23**(1), 61-66 (1986).
7. K.A. Klicker, "Control of PbO Partial Pressure During the Sintering of PZT Ceramics," MS Thesis. Penn. Univ. (1979).
8. E.A. Buyanova, P.L. Strelects, I.A. Serova and V.A. Isopov, "Ferroelectric Properties of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Solid Solution," *Bull. Acad. Sci. Ussr, Phys. Ser.*, **29**, 1877-1880 (1965).
9. G.R. Geon, J.H.Sohn, J.J. Kim and S.H. Cho, "Comparison on Dielectric and Piezoelectric Properties of Rhombohedral, Tetragonal and MPB in Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ System with MnO₂ Addition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**(5), 488-494 (1988).
10. J.J. Kim, B.K. Kim, B.M. Song, D.Y. Kim and D.Y. Yoon, "Effect of Sintering Atmosphere on Isolated Pores during the Liquid-Phase Sintering of MgO-CuMg-SiO₄," *J Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 734-737 (1987).
11. N.A. Haroun and D.W. Budworth, "Modifications to the Zener formula to Limitation of Grain Size," *J. Mater. Sci.*, **3**, 326-328 (1968).
12. JCPDS. 6-452, 33-784
13. D.S. Compell and Macswan, "Coupling Factor of Piezoelectric Ceramics Discs," *Br. J. Appl Phys.*, **12**, 188-191 (1961).