

PMS-PZT 세라믹스의 압전특성에 미치는 ZnO의 영향

손영진 · 황동연 · 김재창 · 조경원 · 김영민* · 어순철 · 김일호[†]

충주대학교 신소재공학과/나노기술연구소

*고려전자(주) 소재개발과

Effects of ZnO on the Piezoelectric Properties of PMS-PZT Ceramics

Y.-J. Son, D.-Y. Hwang, J.-C. Kim, K.-W. Cho, Y.-M. Kim*, S.-C. Ur and I.-H. Kim[†]

Dept. of Materials Science and Engineering/NT Lab., Chungju National University

*Dept. of Materials Development, Corea Electronics Corporation(CEC)

(2004년 9월 2일 받음, 2004년 10월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Perovskite $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_2\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PMS-PZT) was prepared and ZnO doping effects on its piezoelectric properties were investigated. Pyrochlore phase was not identified in the PMS-PZT ceramics with 0~5 mol% ZnO sintered at 1100°C for 2 hrs, and maximum sintered density of 7.92 g/cm^3 was obtained. Piezoelectric charge constant and voltage constant increased to $359 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ and $22.5 \times 10^{-13} \text{ Vm/N}$, respectively, with increasing ZnO content. Mechanical quality factor reduced considerably with increasing ZnO content. When the ZnO content was 3 mol%, electromechanical coupling factor and relative dielectric constant showed maximum values of 56% and 1727, respectively. This should be evaluated by complicated variations of sintered density, tetragonality of lattice, grain size, and A-site vacancy generated by ZnO addition and Zn^{2+} substitution.

Key words PMS-PZT, piezoelectric, ZnO doping.

1. 서 론

전기-기계적 신호를 상호 가역적으로 변환할 수 있는 압전 세라믹스는 초음파소자, 착화소자, 압전부저, 액츄에이터, 변압기, 스피커, 모터, 통신용 발진자, 필터 및 각종 센서 등 그 응용 범위가 매우 광범위하다. 그러나, 기계적 강도의 취약점, 주파수에 대한 유전성질의 강한 의존성, 최대 사용온도 이하에서의 높은 유전손실, PbO의 휘발성과 유독성 문제, 파이로클로어(pyrochlore) 상의 출현으로 인한 순수 페로브스카이트(perovskite)상 합성의 어려움 때문에 연구에 많은 제약을 받고 있다.¹⁻³⁾ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (이하 PZT)는 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 의 고용체로서 BaTiO_3 보다 전기기계 결합계수가 높고, 넓은 온도범위에 걸쳐 온도 안정성이 좋기 때문에, 현재 사용되고 있는 압전 세라믹스의 대부분을 차지하고 있다.

PZT 페로브스카이트 구조(ABO_3)의 B-site(Zr 또는 Ti)를 2^+ , 3^+ , 5^+ , 6^+ 가의 금속이온을 조합시켜 4^+ 가에 상당하도록 유도하여, PZT의 일부를 복합 페로브스카이트 구조 화합물로 치환한 재료가 연구되고 있다.^{4,5)} 이들은 PZT와 완전 고용체를 이루며, 압전성이 크게 되는 결정

구조의 상경계(MPB: morphotropic phase boundary)를 형성할 수 있는 (반)강유전체이고, 또한 계의 큐리점이 저하되지 않도록 가능한 한 전이점이 높은 복합 페로브스카이트 화합물을 형성한다. 이러한 압전 세라믹스는 PZT 계에 비해 PbO의 증발이 작아 소성하기 쉽고, 주성분에 각종 첨가제를 첨가함으로써 유전 및 압전 특성이 크게 개선될 뿐만 아니라, 상경계 영역이 확대되므로 용도에 적합한 재료 선택의 폭이 넓어지는 장점이 있다. 이러한 재료로서 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PZT}$, $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PZT}$, $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PZT}$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PZT}$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PZT}$ 계 등이 많이 연구되고 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 또한 조성비에 의해 유전 및 압전 특성이 변화할 뿐만 아니라, 미량의 첨가제에 의해 사용 목적에 따른 특성 개선을 시도하고 있다. 따라서 첨가제의 역할은 매우 중요하며 일반적으로 첨가 효과에 따라 도너(donor)형과 억셉터(acceptor)형 첨가제로 분류되고, 특별히 MnO_2 , Cr_2O_3 등을 안정화제(stabilizer)라 한다. 안정화제는 압전체를 소자로 사용할 때 가장 문제가 되는 주파수에 대한 안정성, 열화 현상에 대한 안정성 등을 향상시키는 역할을 한다.

본 연구에서는 압전 세라믹스의 응용적인 측면에 비하여 재료 물성적인 측면에 대한 보고가 상당히 미흡한

[†]E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

PbPb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃-PZT계에 대하여 조성설계를 통해 페로브스카이트 상의 합성률을 향상시키기 위한 시도를 하였고, 소결중 PbO의 휘발에 따른 파이로클로어 상의 생성을 억제하기 위하여 시편과 동일한 조성의 분말을 사용하여 시편을 에워싸는 분위기 소결방법을 사용하였다. 또한 조성설계와 미세조직 분석을 통해 최적의 성형, 소성 등의 제조공정을 조사하였으며, PbO와 공정반응을 하는 ZnO를 첨가하여 첨가량에 따른 압전전압 및 전하계수, 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수, 비유전율 등 압전특성의 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

0.05PbPb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃-0.95Pb(Zr,Ti)O₃-x(mol%)ZnO-1(wt%)PbO(이하 PMS-PZT: 0≤x≤5)의 조성이 되도록 PbO, ZrO₂, TiO₂, MnO₂, Sb₂O₃ 및 ZnO 원료분말을 ZrO₂ 불과 증류수를 이용하여 24시간 불 밀링한 후 건조하였다. 건조된 분말을 #100 mesh 체로 분급한 후 뚜껑이 있는 알루미늄 도가니를 이용하여 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소시의 승온속도는 5°C/min이었다. 하소 후 분말을 알루미늄 유발에서 분쇄한 후 첨가제를 정해진 비율로 넣고 다시 24시간 불 밀링하였다. 밀링이 끝나기 2시간 전에 결합제 PVA를 1 wt% 첨가하였다. 결합제를 첨가한 slurry를 가열·교반하면서 완전 건조시켰다. 이와 같이 제조된 분말을 직경이 25 mm인 금형을 이용하여 원판 모양으로 일축 가압 성형하였고, 성형 압력은 1000 kgf/cm²이었다.

PZT계의 압전 세라믹스는 소결 중 PbO의 휘발이 일어나며, PbO의 휘발에 의해 압전 물성의 저하를 초래한다. 따라서 알루미늄 판 위에 시편을 놓고 같은 조성의 분말을 덮어 1100°C에서 2시간 동안 소결하였다. 이때, 결합제의 분해온도는 DAT 측정 결과에 따라 완전분해가 일어날 수 있는 600°C로 하였고, 승온속도는 5°C/min으로 일정하게 하였으며, 이후 로내에서 자연 냉각하였다. X-선 회절분석기를 사용하여 소결체의 상을 확인하였고, 또한 시편을 연마한 후 HF:HCl:H₂O=1:10:189 혼합 용액에 20초간 부식시킨 다음 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 전극 형성을 위해 소결 시편의 양쪽 면을 연마한 후, 전도성 silver paste(Metech Inc. #3288)를 도포하여 650°C에서 20분간 소부하였다. 전극이 소부된 시편을 120°C로 유지한 실리콘 오일 항온조에서 2 kV/mm의 전계를 가하여 20분간 분극 처리하였다. 분극 처리된 시편을 24시간 동안 공기 중에서 상온 방치한 후, Low Frequency Impedance/Gain Phase Analyzer(HP 4194A)를 사용하여 압전 세라믹스 특성측정에 관한 IRE 표준 공진-반공진(resonance-antiresonance)방법에 따라 압전 특성을 측정하였다.¹¹⁾ 주

파수의 변화에 따라 임피던스를 측정하여 공진주파수(f_r)와 반공진주파수(f_a)를 구하였고, 공진주파수의 임피던스 값인 공진저항(R)을 측정하였다. 이로부터 전기기계 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 구하였고, 또한 1 kHz에서의 정전용량(C)을 측정하여 비유전율($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ZnO 첨가량에 따른 PMS-PZT 소결체의 밀도 변화를 나타낸 것이다. ZnO를 2 mol%까지 첨가할 경우 최고 7.92 g/cm³의 소결밀도를 얻었으며, 그 이상 첨가할 경우 소결밀도가 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 소량의 ZnO 첨가가 PMS-PZT의 소결을 촉진하며, 그 효과는 2 mol% ZnO를 첨가할 때 최대라는 M. J. Kim¹²⁾과 Z. Gui¹³⁾ 등이 발표한 연구결과와 일치한다.

Fig. 2는 1100°C에서 2시간 소결한 시편의 미세조직을 관찰한 것이다. ZnO를 1 mol% 첨가할 경우 입자가 성장하였고, 더 이상 ZnO의 첨가량이 증가할수록 입자 크기가 감소하였다. 1 mol% 이상의 ZnO를 첨가할 경우 입자가 감소하는 이유는, 다결정·다성분 고상인 경우 가장 낮은 확산도 또는 이동도를 갖는 물질이 입자 성장 속도를 결정하기 때문에 4배위의 wurtzite 구조로서 가장 강한 공유결합력을 가지는 ZnO가 낮은 이동도를 가지는 물질로서, 소결과정에서 계면에서의 물질이동을 저하시켜 입경의 감소에 기여한 것으로 판단된다.¹⁴⁾ 또한 R. B. Atkin 등¹⁵⁾에 의하면 이온이 입계에 집중되고 입계가 이동할 때 확산효과에 의하여 과잉 불순물을 끌어들이며, 이러한 현상으로 입계의 이동도와 입경이 감소하게 된다.¹⁶⁾ 다결정질 세라믹스의 미세조직은 입경과 입계에 의하여 큰 영향을 받고, 특히 결합을 포함하고 있

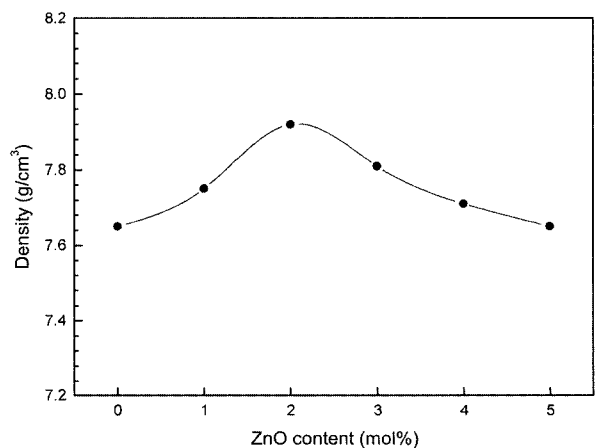


Fig. 1. Variation of sintered density of PMS-PZT ceramics with ZnO content.

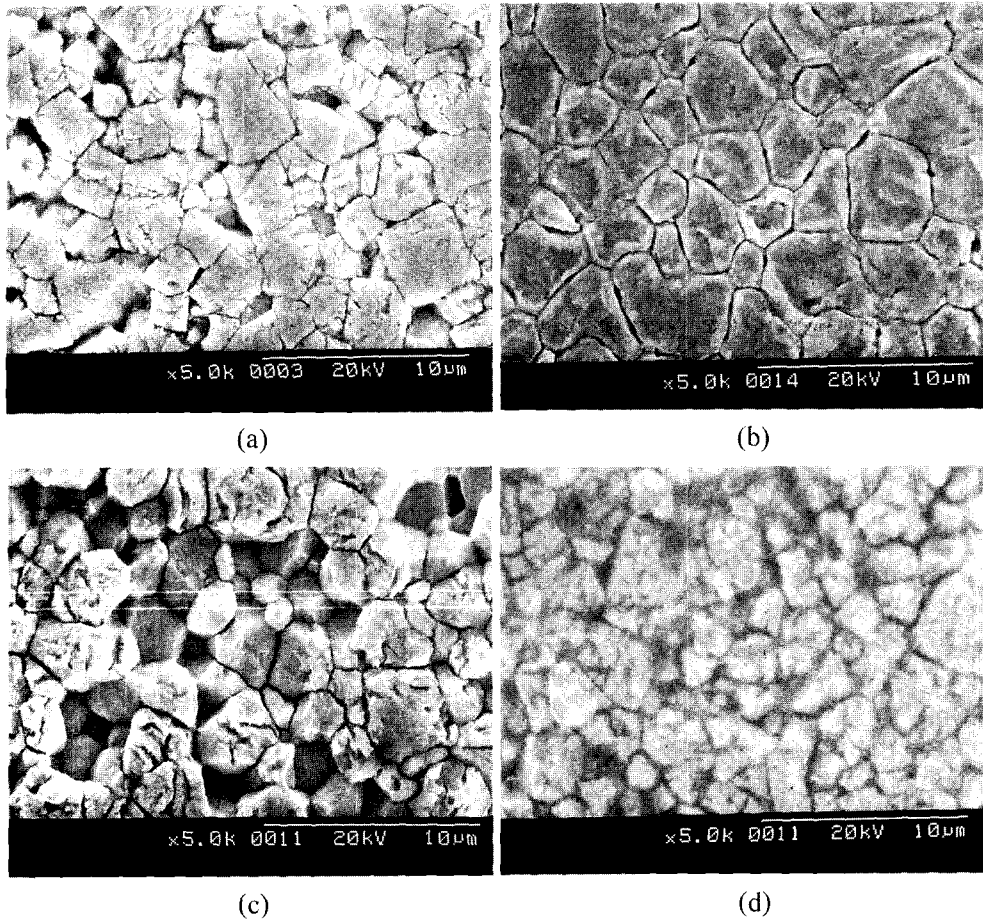


Fig. 2. Microstructural variation with ZnO content in PMS-PZT ceramics sintered at 1100°C for 2 hrs : (a) 0 mol% ZnO, (b) 1 mol% ZnO, (c) 2 mol% ZnO and (d) 4 mol% ZnO.

는 입계가 재료의 특성을 결정하는 중요한 요소가 된다.

Fig. 3은 ZnO의 첨가량에 따른 PMS-PZT 소결체의 X선 회절분석 결과이다. 모든 시편에 대해 파이로클로어상은 확인되지 않았으며, 모두 안정한 페로브스카이트 고용체로 구성되어 있음을 확인하였다. 회절각도 42~46° 범위에서 (002)면과 (200)면 두개의 회절선만 나타난 것으로 보아, 모든 시편이 정방정(tetragonal) 또는 정방정과 능면정(rhombohedral)의 공존 상태 즉, 상경계 조성이라는 것을 의미한다.

Fig. 4는 ZnO의 첨가량에 따른 PMS-PZT 세라믹스의 압전전하상수(d_{33}) 및 압전전압상수(g_{33})의 변화를 나타낸 것이다. ZnO를 첨가하지 않을 경우 압전전압상수와 압전전하상수는 각각 $22.5 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ 및 $320 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ 의 값을 나타내었고, ZnO를 첨가함에 의해 압전전압상수는 최고 $24.9 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ (4 mol% ZnO 첨가시), 압전전하상수는 최고 $359 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ (3 mol% ZnO 첨가시)까지 증가하다가 감소하였다. 이는 ZnO의 첨가에 따른 소결 밀도 및 정방성(tetragonality)의 변화 때문으로 사료된다. 일반적으로 A-site 또는 B-site에 동일한 원자가의 원소가

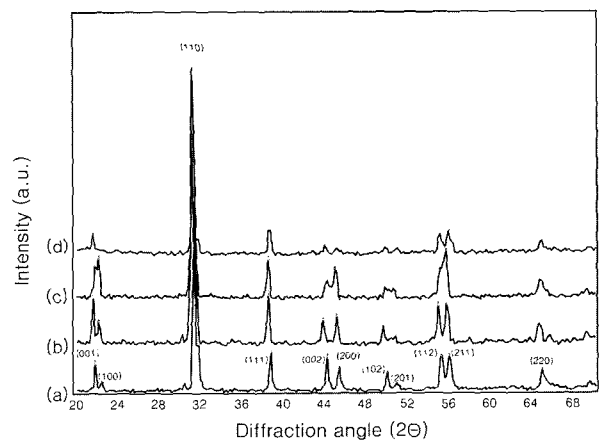


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZnO-doped PMS-PZT ceramics sintered at 1100°C for 2 hrs : (a) 0 mol% ZnO, (b) 1 mol% ZnO, (c) 2 mol% ZnO and (d) 4 mol% ZnO.

첨가될 경우 A-site에 치환된 원자는 격자상수 a축 길이를 변화시키고, B-site에 치환된 원자는 c축 길이를 변화시킨다. 이로 인해 c/a 축비(정방성)가 변화하며, c/a 축

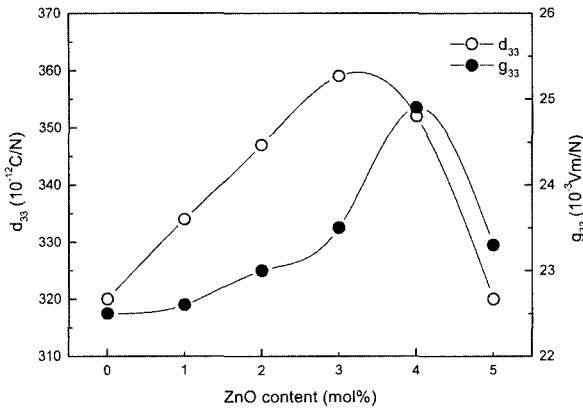


Fig. 4. Variation of piezoelectric charge constant(d_{33}) and voltage constant(g_{33}) with ZnO content in PMS-PZT ceramics.

비가 증가할 경우 단위정의 쌍극자 모멘트가 증가되어 유전 및 압전 특성이 향상된다.

첨가된 ZnO의 Zn^{2+} (이온반경=0.74Å)가 PMS-PZT의 A-site인 Pb^{2+} (이온반경=1.20Å)를 치환할 경우 결정의 격자상수가 감소하지만, B-site인 Mn^{4+} (이온반경=0.53Å) 또는 Sb^{3+} (이온반경=0.76Å)를 치환한다면 격자상수가 증가하거나 또는 거의 변화가 없을 것이다. Zn^{2+} 는 Pb^{2+} 를 치환할 가능성이 높다고 보고하고 있으며,¹²⁾ 따라서 c/a 축비의 증가로 인한 압전상수의 증가를 해석하고 있다. 본 연구결과에서도 ZnO첨가에 따른 압전상수의 증가는 Zn^{2+} 가 Pb^{2+} 를 치환하여 정방성의 증가와 함께 쌍극자 모멘트가 증가되어 분역벽의 안정성에 기인한다고 판단된다.

Fig. 5는 ZnO의 첨가량에 따른 전기기계 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)의 변화를 나타낸 것이다. ZnO의 첨가량이 증가할수록 기계적 품질계수가 크게 감소하였으며, 이는 Zn^{2+} 의 A-site 치환에 따른 A-site 공공(vacancy)이 분역벽의 이동을 용이하게 하기 때문이다.¹⁷⁾ 한편 전기기계 결합계수는 3 mol% ZnO첨가시 최고 56%까지 증가하였으며, 이는 Fig. 4에서 언급한 압전상수의 변화 원인과 동일하게 해석될 수 있다.

Fig. 6은 ZnO첨가에 따른 비유전율($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)의 변화를 나타낸 것이다. ZnO를 첨가함에 따라 비유전율이 증가하여 3 mol% 첨가시 최고 1727의 비유전율을 보였으며, ZnO를 그 이상 첨가하면 비유전율이 감소하였다. 재료의 비유전율은 입경, 내부응력, 밀도(기공률), A-site 공공 등에 영향을 받았기 때문에, 밀도의 증가(기공률의 감소)와 Zn^{2+} 의 A-site 치환에 따른 쌍극자의 이동이 용이해져 비유전율이 증가하였다고 판단된다. 즉, 1 mol% ZnO 첨가까지는 입경이 증가하여 비유전율이 증가하였고, 3 mol% ZnO첨가까지는 입경이 감소하여도 분역형성의 억제와 내부응력의 증가에 의해 비유전율이 증가하는 결과와 일치한다.¹⁸⁾ 다결정 강유전체 세라믹스는 입

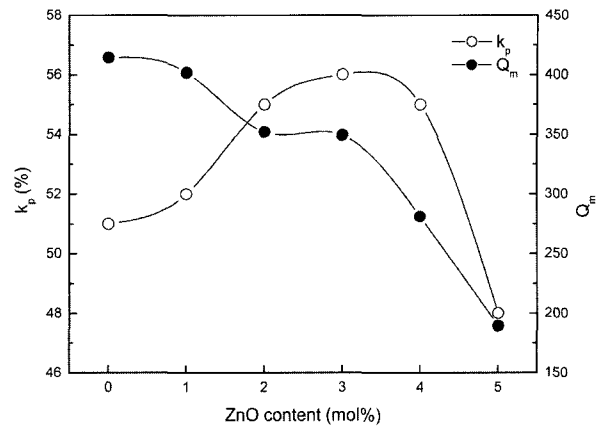


Fig. 5. Variation of electromechanical coupling factor(k_p) and mechanical quality factor(Q_m) with ZnO content in PMS-PZT ceramics.

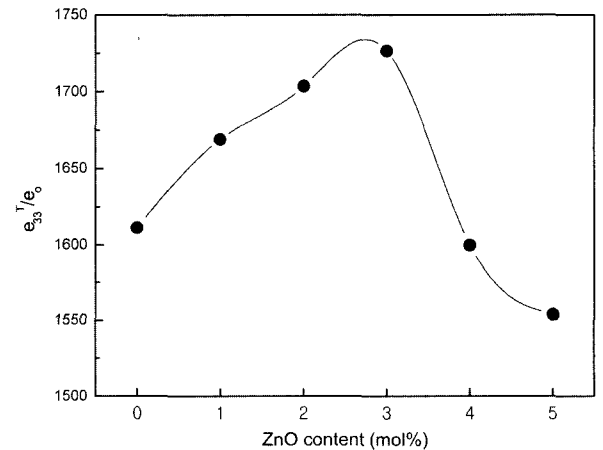


Fig. 6. Variation of relative dielectric constant($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) with ZnO content in PMS-PZT ceramics.

계의 존재에 의해 상유전체에서 강유전체로의 상전이시 부피변화를 방해하여 발생한 내부 응력이 증가하여 비유전율이 증가하게 된다.

4. 결 론

PMS-PZT 세라믹스의 압전특성에 미치는 ZnO 첨가의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 과잉의 PbO와 ZnO 첨가제의 공정반응을 유도하여 1100°C에서 2시간 동안의 소결에 의해 고밀도의 건전한 소결체를 얻을 수 있었다. 1 mol% ZnO를 첨가할 경우 입자가 성장하였고, 더이상 첨가할 경우 입경이 감소하였다. X-선 상분석 결과 모든 조성에서 페로브스카이트 단일상이 확인되었다. 압전전압상수는 4 mol% ZnO 첨가시 최고 22.5×10^{-3} V/mN을 나타내었고, 압전전하상수는 3 mol% ZnO 첨가시 최고 359×10^{-12} C/N을 나타내었다. ZnO의 첨가

량이 증가할수록 기계적 품질계수는 크게 감소하였으며, 전기기계 결합계수와 비유전율은 각각 3 mol% ZnO 첨가시 최고 56% 및 1727까지 증가하였다. 이는 ZnO의 첨가에 의해 소결 밀도, 정방성, 입경, A-site 공공 등의 복합적인 변화에 따른 결과로 해석되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역전략산업 석·박사 연구인력 양성사업의 지원에 의해 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. Z. Brankovi, G. Brankovic, C. Jovalekic, Y. Maniette, M. Cilense and J. A. Varela, *Mater. Sci. Eng.*, **A345** (1-2), 243 (2003).
2. C. O. Paiva-Santos, C. F. Oliveira, W. C. Las, M. A. Zaghete, J. A. Varela and M. Cilense, *Mater. Res. Bull.*, **35** (1), 15 (2000).
3. R. F. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, Y. Z. Chen and T. S. Zhang, *Mater. Lett.*, **55**(6), 388 (2002).
4. W. L. Zhong, Y. G. Wang, S. B. Yue, and P. L. Zhang, *Solid State Comm.*, **90**(6), 383(1994).
5. S. Y. Chu, T. Y. Chen and I. T. Tsai, *Mater. Lett.*, **58**(5), 752 (2004).
6. V. Koval, C. Alemany, J. Brianin, H. Brunckova and K. Saksl, *J. Europ. Ceram. Sci.*, **23**(7), 1157 (2003).
7. T. Hayashi, J. Tomizawa, T. Hasegawa and Y. Akiyam, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **24**(6), 1037 (2004).
8. J. Long, H. Chen and Z. Meng, *Mater. Sci. Eng.*, **B99**(13), 445 (2003).
9. A. S. Khim, J. Wang and X. Junmin, *J. Alloys Comp.*, **311**(2), 181 (2000).
10. J. Wang, D. M. Wan, J. M. Xue and W. B Ng, *Am. Ceram. Soc.*, **82**, 477 (1999).
11. IRE standards on piezoelectric crystals: measurements of piezoelectric ceramics, *Proc. IRE*, **49**, 1161 (1961).
12. M. J. Kim and S.. C. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(10), 1108 (1999).
13. Z. Gui, H. Hu, L. Li and X. Zhang, *Solid-State Phenomena*, **25**, 309 (1992).
14. T. R. ShROUT and A. Halliyal, *Am. Ceram. Bull.*, **66**(4), 704 (1987).
15. R. B. Atkin and R. M. Fulrath, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(5), 265 (1971).
16. J. W. Chan, *Acta. Mater.*, **10**, 787 (1962).
17. B. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press, New York (1971).
18. T. Yamamoto, *Am. Ceram. Bull.*, **71**(6), 978 (1992).