

# 3성분계 $x\text{Pb}(\text{Al}_x\text{Ta}_x)\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹스의 유전 및 압전특성에 관한 연구

논문  
12-11-9

## A Study on the Dielectric and the Piezoelectric Properties of the Ternary System $x\text{Pb}(\text{Al}_x\text{Ta}_x)\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Ceramics

강도원\*, 김범진\*, 김명호\*\*, 박태곤\*

(Do-Won Kang\*, Beom-Jin Kim\*, Myong-Ho Kim\*\*, Tae-Gone Park\*)

### Abstract

Dielectric and piezoelectric properties of  $x\text{Pb}(\text{Al}_x\text{Ta}_x)\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  system were investigated. The highest density of 7.80g/cm<sup>3</sup> for PAT-PZT ceramics of 5mol% PAT was obtained. The relative permittivity of PAT-PZT ceramics of 5mol% PAT was 1,642 at room temperature. The maximum value of electromechanical coupling factor  $k_p$  of 55% and  $k_t$  of 33% were obtained at the composition of 5mol% PAT. The grain sizes were reduced by increasing the amount of PAT, however mechanical quality factor( $Q_m$ ) had a minimum value of 44 at the composition of 5mol% PAT. Also, the maximum value of piezoelectric constant of  $d_{33}$ (329[pC/N]) and  $d_{31}$ (-148[pC/N]) were obtained at the composition of 5mol% PAT content.

**Key Words(중요용어)** : Electromechanical coupling factor( $k_p$ ,  $k_t$ ), Mechanical quality factor( $Q_m$ )

### 1. 서 론

압전 세라믹스는 일반적으로 perovskite 결정구조를 가진 강유전체 재료이다<sup>[1]</sup>. Jaffe 등은  $\text{PbTiO}_3$ (강유전체, tetragonal)와  $\text{PbZrO}_3$ (반강유전체, rhombohedral)의 고용체로부터 PZT세라믹을 발견하였다<sup>[2]</sup>.

한편, 1965년경부터  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ (PZT)에 복합 Perovskite 화합물을 고용시킨 3성분계 세라믹스가 연구되었으며, 그 후에는 Matsushida 전기산업이 최초로  $\text{Pb}(\text{Mg}_x\text{Nb}_x)\text{O}_3 - \text{PZT}$ 계 압전소자를 개발하여 실용화시켰다<sup>[3][4][5]</sup>. 근래에 이르러 PZT계는 또 다른 복합 perovskite와 혼합된 3성분계에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 이러한 3성분계

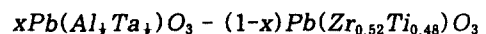
는 PZT계와 비교하여 첨가제를 복합적으로 넣은 조성에서 고용시킬 수 있어 압전 계정수의 값을 사용목적에 따라 쉽게 변화시킬 수 있는 장점이 있다<sup>[3][6]</sup>.

본 연구에서는 3성분계  $\text{Pb}(\text{Al}_x\text{Ta}_x)\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  세라믹스의 조성비에 따른 유전특성과 압전특성을 고찰하였으며, 이 재료의 용도와 응용범위를 정하고자 하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 시편의 제조

본 실험에서는 압전 세라믹을 제조하는 일반적인 소성법인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였으며, 각 시료를 아래 조성식에 의해 물비량을 변화시키면서 제조하였다.



위 식에서 x의 몰 조성비를 0~0.1로 변화시켰으며 출발물질은 Table 1과 같다.

\* : 창원대학교 전기공학과

(경남 창원시 사림동 9번지, Tel : 0551-283-8376, Fax : 0551-263-9956 E-mail : g19750925@cosmos.changwon.ac.kr)

\*\* : 창원대학교 세라믹공학과

1999년 8월 10일 접수, 1999년 10월 22일 심사완료

표 1. 출발물질의 제조회사와 순도  
Table 1. Manufacturer and Purity of starting materials

Material	Manufacturing company	Purity[%]
PbO	Yakuri	99.5
ZrO <sub>2</sub>	Yakuri	99.9
TiO <sub>2</sub>	Junsei	99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Junsei	99
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Strem	99.95

위의 시약을 10<sup>-5</sup>[g]까지 평량한 후 유발에서 2시간동안 혼합·분쇄하여 에틸 알콜을 분산매로 하여 ZrO<sub>2</sub> 분말로 24시간 동안 혼합·분쇄하였다. 12시간동안 건조시켜 재분쇄한 후 850[°C]에서 2시간동안 하소하였다. 하소한 분말에 PVA 5[wt%]를 넣어 조립한 후 성형압 1[ton/cm<sup>2</sup>]으로 지름 18[mm], 두께 2[mm]의 원판의 시편을 만들었다. 기공의 영향과 불순물의 영향을 최소화하기 위해 100[°C]에서 2시간 동안 수분의 영향과 600[°C]에서 2시간 동안 PVA의 영향을 제거한 후 승온 속도와 강온 속도는 5[°C/min.]로 하여 1,200[°C]에서 1시간동안 소결하였다. 소결한 시편을 두께 1[mm]로 연마하여 온전극(D-723S, Dotite)을 입힌 후 600[°C]에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전극을 부착한 시편을 실리콘 오일에 넣어 온도 110[°C]를 유지하면서 DC 35[kV/cm]를 인가하여 30분간 분극처리하였다. 경시변화를 고려하여 24시간이 경과된 후 압전특성과 유전특성을 측정하였다.

표 2. PAT 첨가량에 따른 시편의 분류  
Table 2. Classification of the specimens as a function of PAT content

specimen NO.	PZT	PAT 1	PAT 3	PAT 5	PAT 7	PAT 10
PAT[mol%]	0	1	3	5	7	10

2.2 측정

2.2.1 밀도

소결된 시편의 밀도는 공기의 무게, 굽인 시편의 공기 중에서의 무게, 굽인 시편의 물 속에서의 무게로부터 계산하였다. 물의 밀도는 아르키메데스법을 이

용하였다.

2.2.2 유전특성

정전용량과 손실계수 tanδ는 Impedance Analyzer(HP 4194A)로 1[kHz]에서 측정하였고, 온도에 따른 비유전율의 변화는 온도 Chamber(Delta design, model 9039, USA)로 온도범위 -10[°C]~300[°C]범위에서 Impedance Analyzer로 측정하였다. 비유전율은 시편의 정전용량, 지름과 두께로부터 계산하여 구하였다.

2.2.3 압전특성

분극처리 24시간이 경과된 후 Impedance Analyzer(HP 4194A)를 사용하여 압전특성을 측정하였다. 공진 주파수 f<sub>r</sub>, 반공진 주파수 f<sub>a</sub>와 공진 저항 R<sub>0</sub>을 실온에서 측정하여 전기기계 결합계수(k<sub>p</sub>), 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 구하였다. 압전상수(d<sub>33</sub>)는 Piezo-d<sub>33</sub> meter(Channel Co, USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 시편의 제조과정에서 850[°C]에서 2시간 동안 하소시킨 XRD측정 그래프이다. 그림 1에서 나타난 바와 같이 Pb(Al<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>(이하 PAT이라 함)를 5[mol%]까지 첨가한 경우 완전히 PZT구조 내에 고용되어 단일 상을 형성하고 있으나 7[mol%]이상 첨가시 미반응상에 의한 peak들을 관찰할 수 있었다. 이 peak들은 PZT와 PAT와의 중간생성물에 기인한 것으로 사료된다.

그림 2는 1,200[°C]에서 1시간 동안 소결한 시편의 조성변화에 따른 X-ray회절 분석결과이다. PAT의 첨가량이 증가함에 따라 결정구조가 tetragonal 상에서 pseudo cubic상으로 전이하고 있음을 볼 수 있다<sup>[6]</sup>.

Ouchi 등의 결과에 의하면<sup>[7]</sup> Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PZT계에서 PMN양이 증가함에 따라 결정구조가 tetragonal 상에서 pseudo cubic상으로, 또한 Kudo등은<sup>[8]</sup> Pb(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PZT계에서 PCN양이 증가함에 따라 7[mol%]이상에서 이와같은 상의 변화가 나타난다고 보고한 바 있다<sup>[6]</sup>. 그리고 Pb(Al<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PZT계에서 XRD분석 결과 (002), (200)면 및 (112), (211)면으로부터 격자상수는 PAN 첨가량이 증가할수록 4.110[Å]에서 4.054[Å]로 감소

하였으며 정방성  $c/a$  또한 PAN 첨가량이 증가할수록  $c$ 축은 감소,  $a$ 축은 증가하여  $c/a$ 가 1.023에서 1.008로 감소한다고 보고하였다<sup>[6][9]</sup>.

이러한 격자상수의 변화는 치환되는 이온의 반경차이에 의해 나타난 결과로 이온반경이 각각 0.80[Å], 0.68[Å]인  $\text{Zr}^{4+}$ 와  $\text{Ti}^{4+}$ 이온자리에 반경이 각각 0.50[Å]과 0.68[Å]인  $\text{Al}^{3+}$ 와  $\text{Ta}^{5+}$ 이온이 치환되어 들어감에 따라 격자가 수축하여 변형된 것이며, 특히 분극방향인  $c$ 축에 크게 영향을 미침을 알 수 있다<sup>[6]</sup>.

이러한 결과로부터 PAT가 5[mol%] 이상 첨가된 시편의 X-ray 회절 모양에서 제2상이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

고 있음을 알 수 있다. PAT의 첨가량이 5[mol%] 첨가될 때까지는 치밀화에 의하여 밀도가 증가되지만, 그 이상에서는 기공의 증가와 grain 크기의 감소로 밀도가 감소하였다.

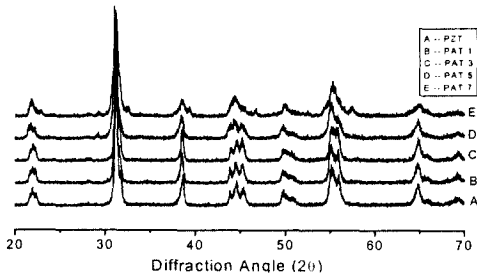


그림 1. 850[°C]에서 하소한 분말의 XRD 형태  
Fig. 1. XRD patterns of the powders calcined at 850[°C]

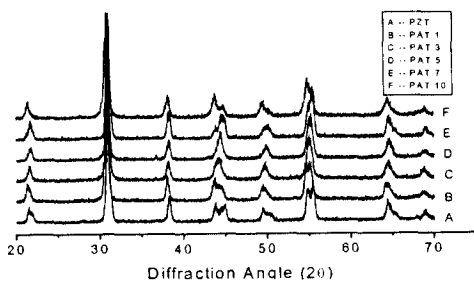


그림 2. 소결온도 1200[°C]에서의 XRD 형태  
Fig. 2. XRD diffraction patterns of xPAT-(1-x)PZT system at sintered temperature 1,200°C

그림 3은 1,200[°C]에서 1시간동안 소결한 시편 SEM 사진을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 PAT의 첨가량이 증가할수록 grain의 크기는 감소하

그림 3. 1,200[°C]에서 소결한 시편의 SEM 사진  
Fig. 3. SEM photographs of the specimens sintered at 1,200[°C]

그림 4는 소결온도에 따른 밀도를 나타내었다. 온도는 1,200[°C]와 1,250[°C]로 나누어 소결하였으며, 유지시간은 1~2시간으로 하였다. 소결온도에 따라 측정된 결과 PAT의 첨가량이 5[mol%]에서 밀도가 가장 높았으며 유지시간이 길수록 밀도는 다소 낮은 값을 나타내었다. 온도와 유지시간에 따라 5[mol%]에서 측정된 밀도는 각각 7.79[g/cm<sup>3</sup>], 7.67[g/cm<sup>3</sup>], 7.80[g/cm<sup>3</sup>], 7.73[g/cm<sup>3</sup>]의 값을 나타내었으며, 본 실험에서는 1,200[°C]에서 1시간 동안 소결한 시편을 사용하여 특성을 평가하였다.

그림 5는 PAT 첨가량에 따라 1200[°C]에서 1시간 동안 소결한 시편의 밀도와 평균 grain size이다.

밀도는 PAT 첨가량이 5[mol%]에서 7.80[g/cm<sup>3</sup>]로 최대를 보였으며, 이는 PAT 첨가량이 5[mol%]까지는 치밀화가 되어 밀도가 증가하지만 그 이상에서는 소결성의 한계를 초과함은 물론 기공의 발생으로 밀도가 감소하였다<sup>[6]</sup>. 또한 평균 grain size는 PAT를 첨가하지 않은 시편의 경우 5.4[ $\mu\text{m}$ ], 5[mol%]인 경우 2.2[ $\mu\text{m}$ ], 10[mol%]는 1.2[ $\mu\text{m}$ ]로 PAT 첨가량에 따라 감소하였다.

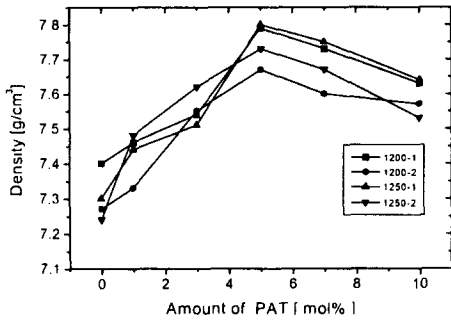


그림 4. PAT 첨가량에 따른 밀도  
Fig. 4. Densities as functions of PAT content

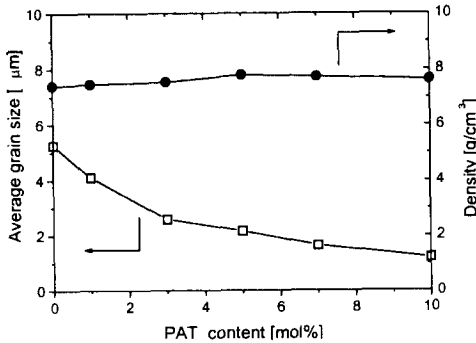


그림 5. PAT 첨가량에 따른 밀도와 평균 grain size  
Fig. 5. Densities and average grain sizes as a function of the amount of PAT

그림 6은 PAT 첨가량에 따른 상온에서의 비유전율과 유전손실의 변화를 나타내고 있다. 비유전율은 PAT 첨가량이 5[mol%]에서 1,642로 최대값을 나타냈으며, 5[mol%]이상에서는 감소하였다. 반면, 유

전손실은 5[%]이하의 값을 나타내었다.

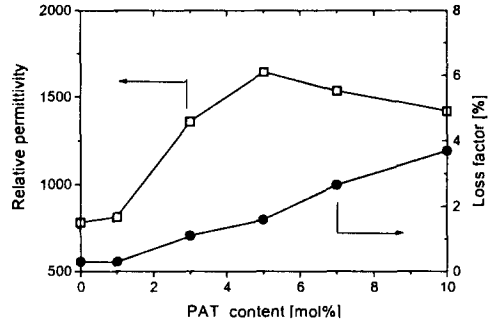


그림 6. PAT 첨가량에 따른 비유전율과 유전손실  
Fig. 6. Relative permittivity and loss factor as a function of PAT content

그림 7은 PAT 첨가량에 따른 비유전율의 온도 의존성을 보여주고 있다. PAT의 첨가량이 5[mol%]에서 비유전율이 4,974로 최대를 나타내었다. grain의 크기가 작아짐에 따라 비유전율은 증가하나 PAT의 양이 5[mol%]이상 첨가시는 pyrochlore상이 발생되어 비유전율은 감소하였다<sup>[6]</sup>.

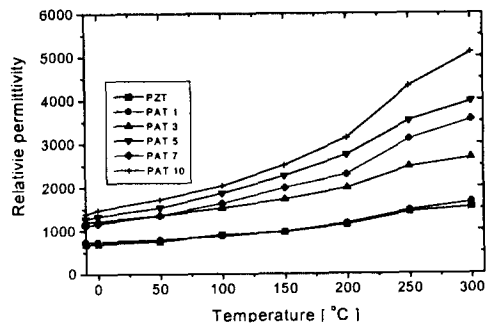


그림 7. 비유전율의 온도 의존성  
Fig. 7. Temperature dependance of relative permittivity

그림 8은 PAT 첨가량에 따른 압전상수를 나타내고 있다. PAT 첨가량 5[mol%]에서 압전상수  $d_{33}$ 은 329[pC/N]이며, 압전상수  $d_{31}$ 은 -148[pC/N]로서 PAT 5[mol%]에서 최대를 나타내었다.

그림 9는 PAT 첨가량에 따른 경방향 결합계수  $k_p$

와 기계적 품질계수  $Q_m$ 을 보여주고 있다. 경방향 결합계수  $k_p$ 는 PAT 첨가량이 5[mol%]에서 55[%]의 값을 나타내었으며, 두께 방향 결합계수  $k_t$ 도 PAT 첨가량 5[mol%]에서 33[%]로 최대를 나타내었다. 반면, 기계적 품질계수  $Q_m$ 은 PAT 첨가량이 5[mol%]에서 44로 최소를 나타내었다.

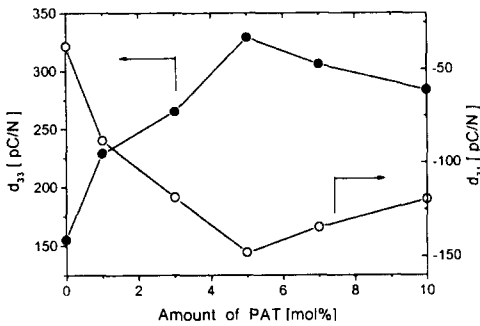


그림 8. PAT의 양에 따른 압전상수( $d_{33}$ ,  $d_{31}$ )  
Fig. 8. Piezoelectric constant as function of the amount of PAT

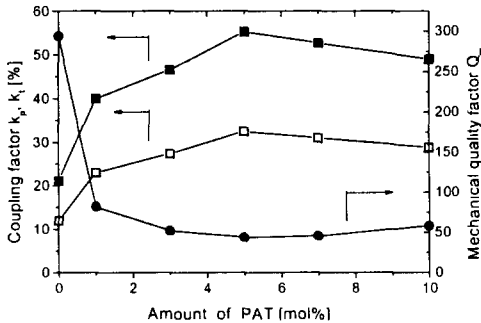


그림 9. PAT의 양에 따른 전기기계 결합계수  
Fig. 9. Coupling factor and mechanical quality factor as function of the amount of PAT

그림 10은 압전상수( $g_{33}$ ,  $g_{31}$ )를 측정된 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 PAT의 첨가량이 5 [mol%]에서 우수한 특성을 나타내었다. 1,200[°C]에서 1시간 동안 소결한 시편의  $g_{33}$ 과  $g_{31}$ 의 값은  $23.65 \times 10^{-3}$ [Vm/N]과  $-10.65 \times 10^{-3}$ [Vm/N]의 값을 보였다.

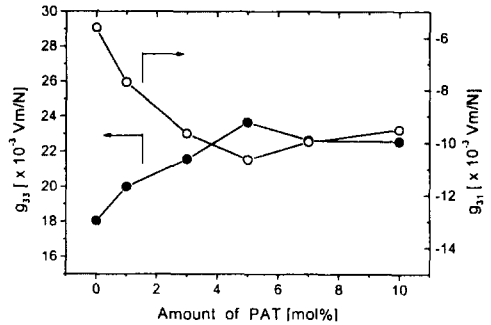


그림 10. PAT의 양에 따른 압전 전압상수( $g_{33}$ ,  $g_{31}$ )  
Fig. 10. Piezoelectric voltage constant as a function of the amount of PAT

#### 4. 결 론

$x\text{Pb}(\text{Al}_4\text{Ta}_4)\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 에서  $x$ 를 0~0.1까지 변화시키면서 유전 및 압전특성을 연구하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. grain size는 PAT 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, 밀도는 5[mol%]일 때 7.8[g/cm<sup>3</sup>]로 최대를 나타내었다.
2. 상온에서 측정된 비유전율과 유전손실은 각각 1.642와 5[%]이하의 낮은 손실을 나타내었다. 또한, 온도에 따른 비유전율의 변화는 5[mol%]에서 4.974로 최대를 보였다.
3. 압전상수  $d_{33}$ 과 압전상수  $d_{31}$ 은 첨가량 5[mol%]에서 각각 329[pC/N]와 -148[pC/N]의 값을 나타내었으며, 경방향 결합계수와 두께방향 결합계수는 각각 55[%]와 33[%]의 값을 나타내었다. 또한, 기계적 품질 계수( $Q_m$ )는 첨가량 5 [mol%]에서 44로 최소를 나타내었다.
4. 높은 전기기계 결합계수( $k_p$ )와 낮은 기계적 품질계수( $Q_m$ ), 높은 압전상수( $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ), 낮은 유전상수 등의 제정수를 검토한 결과 이 재료는 센서재료로 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 창원대학교 지역협력 연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 지원에

감사드립니다.

**참 고 문 헌**

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook Jr and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, New York, p. 136, 1971.
- [2] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Soution Ceramics", J. Appl. Phys. Vol. 25, No. 26, pp. 809-810, 1954.
- [3] 김호기, "전자세라믹 재료", 반도체출판사, pp. 78-80, 1992.
- [4] Yohach Yamashita, "Large Electomechanical Coupling Factors in Perovskite Binary Material System", J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 9B, pp. 5328-5331, 1994.
- [5] Yasushi Kawamura and Hiromu Ohuchi, "Piezoelectric of  $Pb(Mg_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  Solid Solution Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 48 (12), pp. 630-635, 1965.
- [6] 이홍렬, 윤석진, 김현재, 정형진 "xPb( $Al_{0.5}Nb_{0.5}$ ) $O_3$ -(1-x) $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 계의 유전 및 압전특성(1)", 전기전자재료학회지, 제 5권, 제2호, pp. 207-214, 1992.
- [7] H. Ouchi, "Piezoelectric Properties and Phase relations of  $Pb(Mg_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  Ceramics with barium or strontium substitutions", J. Am. Ceram. Soc. 51, pp. 169-176, 1968.
- [8] T. Kudo, Y. Yazaki, F. Natio and S. Sugaya, "Dielectric and Piezoelectric Properties of  $Pb(Co_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$  -  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  Solid Solution Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 53, pp. 326-328, 1970.
- [9] 윤석진, 김현재, 정형진, "xPb( $Al_{\frac{1}{3}}W_{\frac{2}{3}}$ ) $O_3$ -(1-x) $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 계의 유전 및 압전특성", 한국요업학회, Vol. 30, No. 1, pp. 1-6, 1993.