

## 불순물 첨가에 따른 PSS-PT-PZ 세라믹의 유전 및 압전특성

강정민, 이성갑, 이상현\*, 배선기\*\*, 이영희\*\*\*

서남대학교, 선문대학교\*, 인천대학교\*\*, 광운대학교\*\*\*

### Dielectric and Piezoelectric Properties of PSS-PT-PZ Ceramics with the Addition of Dopant

Jeong-Min Kang, Sung-Gap Lee, Sang-Heon Lee\*, Seon-Gi Bae\*\*, Young-Hie Lee\*\*\*

Seonam Univ. Sunmoon Univ. Incheon Univ. Kwangwoon Univ.

#### Abstract

In this paper,  $0.10\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3-0.25\text{PbTiO}_3-0.65\text{PbZrO}_3$  ceramics were fabricated by the mixed-oxide method. The sintering temperature and time were  $1230^\circ\text{C}$  and 2[hr], respectively. The structural, dielectric and piezoelectric properties with addition of NiO were studied. The crystal structure of a specimen was rhombohedral. As a result of SEM, the average grain size were decreased with increasing the contents of NiO. But the grains of the specimens doped with 0.4wt% NiO were increased, due to deposits of excess NiO at grain boundaries in the liquid phase. Relative dielectric constant and dielectric loss of the specimen doped with 0.1wt% NiO were 701 and 0.026, respectively.

**Key Words** : PSS-PT-PZ, dielectric loss, dielectric constant, microstructure

#### 1. 서론

필터, 진동자, 액츄에이터, 초음파 모터 및 각종 센서 소자 등에 이용되는 압전재료는 다양한 응용 분야와 우수한 온도특성, 경제성 등에 의해 전자재료산업의 중요한 부분을 차지하고 있다. 특히  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ (PZT)계 압전 세라믹재료는 전기-기계에너지 변환효율이 높고, 제작이 용이하여 압전재료로서 널리 이용되고 있으며, 불순물 첨가, 제조공정의 개선 등을 통한 특성향상 및 응용성 확대를 위한 많은 연구가 이루어지고 있다[1,2].

1960년 G. Smolenskii 등[3]에 의해 복합 페로브스카이트 구조의 세라믹에 대한 연구가 시작된 후, 새로운 조성의 3성분계 세라믹의 유전, 압전 및 강유전 특성에 대한 연구와 함께 재현성 및 실용화를 위한 제조조건 개선, 불순물의 첨가효과 등

구조적, 전기적 특성 향상을 위한 다각적인 연구가 보고, 발표되었다[4,5]. 이러한 복합 3성분계 세라믹은  $\text{BaTiO}_3$ , PZT 세라믹과 비교하여 유전, 압전 특성이 최대가 되는 조성변태 상경계 영역이 더욱 확대되며, 양호한 온도특성 및 소량의 불순물 첨가에 의해 원하는 재료 특성의 선택폭이 넓다는 장점을 가지고 있다.

T. Ogawa는[6] PZT 세라믹에  $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3$ (PSS)을 고용시킨 PSS-PT-PZ 세라믹을 제작한 후, SAW 필터로의 실용화 가능성과 높은 초전계수 특성을 보고하였으며, 최근까지 구조적, 전기적 특성 향상 및 실용화를 위한 지속적인 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 우수한 강유전성 특성을 나타내는 PSS-PT-PZ 세라믹에 역셉터 불순물로서 NiO를 첨가함에 따른 구조적, 전기적 특성을 조사하였으며, 커패시터, 진동자, 필터 등 유전

및 압전소자로의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험

시편의 조성식은 예비실험 결과 가장 우수한 전기적 특성을 나타내는  $0.10\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3-0.25\text{PbTiO}_3-0.65\text{PbZrO}_3$ 를 선택하였다. 먼저 시약급의 고순도 시료를 조성식에 따라 평량한 후, 지르코니아 불과 아세톤을 이용하여 산화물 혼합법으로 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 시료를 전기오븐에서 완전히 건조시킨 후, 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서  $850^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 재분쇄한 후, 원통형 금형( $\phi 12[\text{mm}]$ )에  $1.5[\text{gr}]$ 씩 넣어  $2[\text{ton}/\text{cm}^2]$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료를  $\text{PbZrO}_3$  분위기에서  $1230^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였으며, 소결된 시편을  $0.3[\text{mm}]$ 의 두께로 연마한 후, 은 전극을 부착하였다. 이와 같은 방법으로 제작된 시편을  $120^\circ\text{C}$ 의 실리콘유속에 넣고 DC  $35[\text{kV}/\text{cm}]$ 의 전압을 20분간 인가하여 분극시킨 후 유전 및 압전특성을 측정하였다.

시편의 불순물 첨가에 따른 결정성의 변화 및 미세구조의 변화를 각각 X-선 회절분석과 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 시편의 유전상수와 유전손실은 IRE 규정에 따라 LCR-메타를 사용하여 정전용량 C과 시편의 크기로부터 계산하였으며, 잔류분극 및 항전계 특성은 RT66-A를 이용하여 이력곡선으로부터 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 NiO가 0.3wt% 첨가된 하소된 PSS-PT-PZ 분말의 시차 열분석 곡선을 나타낸 것이다. 약  $370^\circ\text{C}$  부근에서 발생한 흡열피크는 하소된 분말을 재분쇄하는 과정에서 혼입된 유기물의 연소에 기인한 것이며,  $750^\circ\text{C}$  부근에서의 작은 발열피크는 중간상의 형성에 기인한 것으로 사료된다. 그리고  $890^\circ\text{C}$  부근에서 발생한 발열피크는 중간상이 단일 결정상으로의 형성에 의한 피크로 생각된다.

그림 2는 NiO의 첨가량에 따른 PSS-PT-PZ 시편의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 회절각의 폭이 좁고 미반응 물질에 대한 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 완전한 고상반

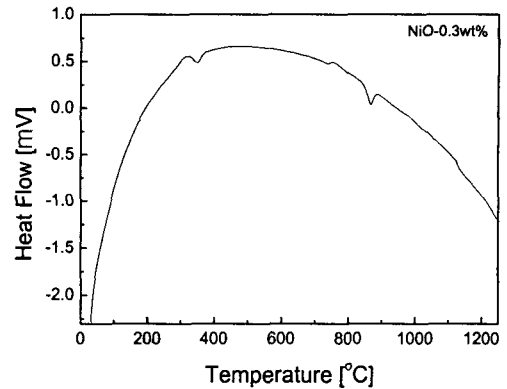


그림 1. NiO가 0.3wt% 첨가된 PSS-PT-PZ 분말의 시차 열분석.

응이 이루어졌음을 알 수 있으며, NiO의 첨가량에 따른 회절모양의 큰 변화를 나타내지 않았다.

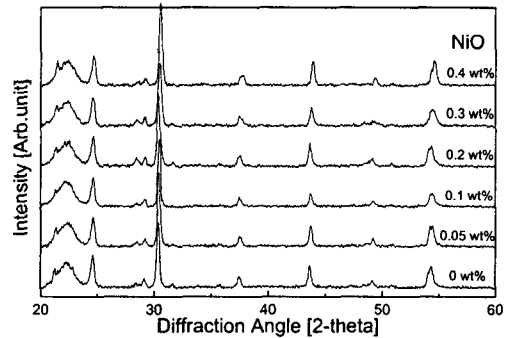


그림 2. NiO의 첨가량에 따른 PSS-PT-PZ 시편의 X-선 회절 모양.

그림 3은 NiO의 첨가량에 따른 PSS-PT-PZ 시편의 표면 미세구조를 나타낸 것이다. NiO의 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 첨가된 Ni 이온의 일부는 단위 격자의 B-자리에 치환됨에 따라 결정립의 치밀화를 촉진시키며, 일부는 결정 입계층에 분포하여 결정립의 성장을 억제시키기 때문으로 생각된다. 그러나 0.4wt% 첨가된 시편의 경우에는 결정립의 성장이 이루어진 기공이 거의 없는 치밀한 미세구조를 나타내었으며, 이는 NiO의 과잉 첨가

에 따른 결정 입계층에 액상층의 형성에 의한 결정립의 성장 및 치밀화에 따른 현상으로 해석된다.

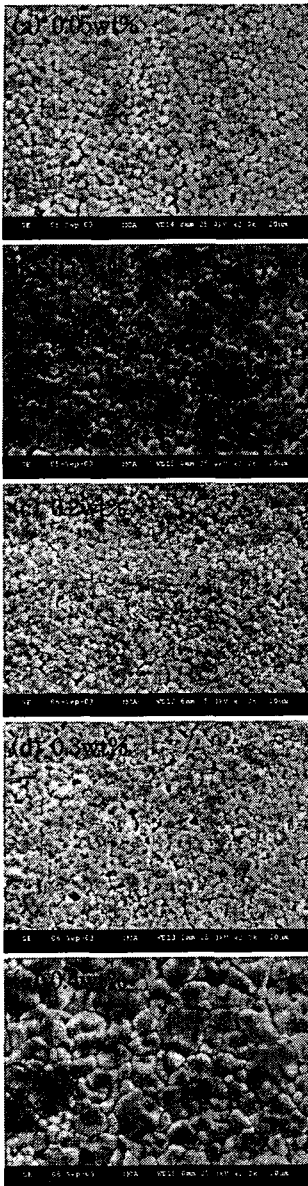


그림 3. NiO의 첨가량에 따른 PSS-PT-PZ 시편의 미세구조.

그림 4는 NiO가 0.2wt%와 0.4wt% 첨가된 PSS-PT-PZ 시편의 이력곡선을 나타낸 것이다. 항전계는 음의 전계방향으로 이동하여 나타났으며,

이는 분극시 시편 내부에 형성된 공간전하의 영향으로 생각된다. NiO가 0.2wt% 첨가된 시편의 항전계와 잔류분극의 평균값은 각각 10.64[kV/cm]와 7.2[ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]이었으며, 0.4wt% 첨가된 시편의 경우는 각각 10.89[kV/cm]와 12.1[ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]의 특성을 나타내었다. 이는 NiO가 0.4wt% 첨가된 시편의 경우 액상소결에 의한 결정립의 성장에 기인한 것으로 사료된다.

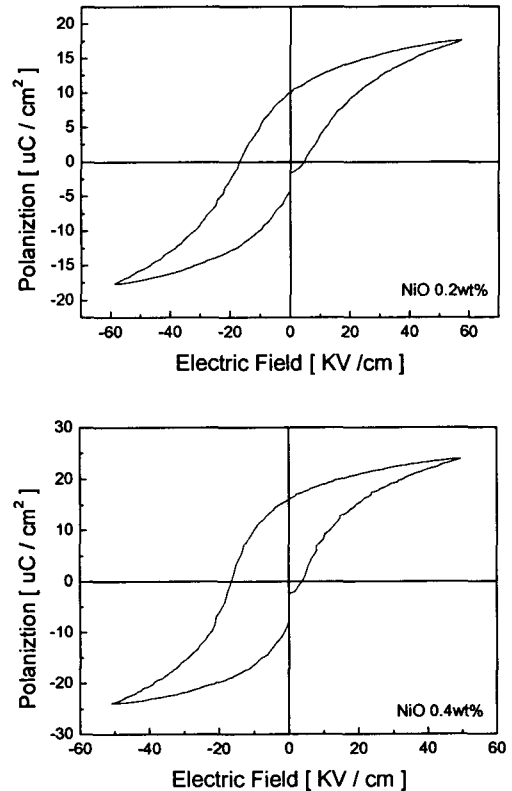


그림 4. NiO가 첨가된 0.10PSS-0.25PT-0.65PZ 시편의 이력곡선.

#### 4. 결론

본 실험에서는 0.10Pb(Sb<sub>1/2</sub>Sn<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.25PbTiO<sub>3</sub>-0.65PbZrO<sub>3</sub> 세라믹을 일반 산화물 혼합법으로 제작하였으며, NiO 첨가량에 따른 구조적, 유전적 특성을 측정하였다. X-선 회절 분석결과, 제작된 시편의 결정구조는 능면체정계를 나타내었으며, 2차

상 또는 미반응 물질 등은 검출되지 않았다. 전자현미경 관찰 결과, NiO의 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 감소하는 경향을 나타내었으며, 0.4wt% 첨가된 시편의 경우 과잉 첨가에 의한 액상의 형성으로 결정립의 크기가 증가하는 경향을 나타내었다. NiO의 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극은 증가하는 경향을 나타낸 반면 항전계는 큰 변화를 나타내지 않았다. NiO가 0.4wt% 첨가된 시편의 항전계와 잔류분극은 각각 10.89[kV/cm]와 12.1[ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]의 특성을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 2003년도 산학연 공동기술개발 지역 컨소시엄사업의 지원으로 수행되었음을 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] 김경태, 김창일, 이철인, 김태형, "Tunable 소자 응용을 위한 솔-젤법으로 제작한 PST 박막의 유전특성", 2002년도 한국전기전자재료학회 추계학술대회, p. 284, 2002.
- [2] S. Takahashi, "Internal Bias Field Effects in Lead Zirconate Titanate Ceramics Doped with Multiple Impurities", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 20, p. 95, 1981.
- [3] G. Smolenskii and A. I. Agranovksaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compound", Sov. Phys. Solid Phys., Vol. 1, p. 1492, 1960.
- [4] 김상중, 최지원, 김현재, 성만영, 윤석진 "스크린 프린팅법으로 제조된 PAN-PZT 후막의 특성", 2002년도 한국전기전자재료학회 하계학술대회, p. 139, 2002.
- [5] 김현철, 김승철, 배선기, 김진섭, 윤현상, "압전트렌스용 재료 개발을 위한 PMB-PZT계 세라믹스의 압전특성에 관한 연구", 2002년도 한국전기전자재료학회 하계학술대회, p. 578, 2002.
- [6] T. Ogawa and K. Wakino, "Pore Free Piezoelectric Ceramics of Mn Modified  $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  for Surface Acoustic Wave Filters', 窯業協

會誌, Vol. 92, p. 510, 1985.

- [7] T. W. Choi, C. S. Lee, and S. C. Yoo, "Electrical and mechanical properties of ceramics", Trans. on EEM, Vol. 15, No. 1, p. 10, 2001.
- [8] T. W. Choi and S. C. Yoo, "Electrical and mechanical properties of ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 15, No. 1, p. 10, 2001.