

도펀트 첨가에 따른 0.57Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.43PbTiO₃ 세라믹스의 유전 및 압전특성

Dielectric and Piezoelectric Properties of 0.57Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.43PbTiO₃ Ceramics with Dopant Additions

지승한¹, 권상직^{1,a}

(Seung-Han Ji¹ and Sang-Jik Kwon^{1,a})

Abstract

Dielectric and piezoelectric properties of 0.57Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.43PbTiO₃, which is the morphotropic phase boundary composition for the PSN-PT system, were investigated as a function of Fe₂O₃, Nb₂O₅ and MnO₂ addition 0 wt% to 0.9 wt%. The maximum dielectric constant of $\epsilon_{33}/\epsilon_0=2054$ and the minimum dielectric loss of $\tan\delta=0.37\%$ at room temperature were obtained at 0.1 wt% of Fe₂O₃ and 0.5 wt% of MnO₂ addition, respectively. With addition of 0.5 wt% Nb₂O₅ and 0.5 wt% MnO₂, the electromechanical coupling factor k_p and mechanical quality factor Q_m were significantly increased, respectively. The maximum electromechanical coupling factor $k_p=61.5\%$ was obtained by addition of Nb₂O₅ and high mechanical quality factor $Q_m=919$ was obtained by addition of MnO₂. The $Q_m(=919)$ value is 3.3 times larger than that of non-doped 0.57PSN-0.43PT ceramics.

Key Words : PSN-PT, Piezoelectric, Electromechanical coupling factor, Mechanical quality factor

1. 서론

지르콘산 티탄산 납(PZT) 세라믹스는 페로브스카이트 강유전체 재료중 가장 대표적인 것으로, MPB (morphotropic phase boundary) 부근의 조성에서 매우 큰 유전상수와 압전특성을 나타내는 것으로 보고되었다. 그 이후, Pb(B₁,B₂)O₃ 완화형-PbTiO₃(PT)시스템을 기본으로하는 압전 물질의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다[1]. 이 시스템의 장점은 조성의 다양성, 우수한 기계적 품질과 소결중의 PbO휘발의 감소 등이 있다. Pb(B₁,B₂)O₃(B₁=Fe, Mg, Zn, Ni, Sc, B₂=Nb, Ta, W)의 페로브스카이트 구조의 물질들은 기존의 BaTiO₃에 비하여 비교적 낮은 소결온도와 높은 유전상수로 인

하여, 많은 연구대상이 되어오고 있다[2]. 그중에서 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃(PSN)은 90 °C의 큐리온도를 가지는 전형적인 완화형 재료임이 Smolenskii 등에 의하여 연구되었고[3] 1968년에 Tennery 등은 처음으로 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃(PSN-PT) 2성분계 고용체에 대한 논문을 발표하였는데, 0.575PSN-0.425PT의 MPB 조성에서 최대 46 %의 전기기계 결합계수 k_p 값을 보고하였다[4]. 또한 기본 조성에 Nb₂O₅나 Sc₂O₃ 원소를 포함하고 있는 PSN-PT에 또다시 도너(Nb₂O₅)와 억셉터(Sc₂O₃) 첨가제를 첨가한 연구결과로 첨가제의 양과 종류에 따라 전기적 특성이 크게 영향을 받는다는 것을 Yamashita와 Adachi등에 의하여 최근에 발표되었다[5-7].

PSN계 세라믹스는 우수한 유전 및 압전특성을 가지고 있으면서도 국내에서는 아직 연구가 활발히 진행되지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 MPB부근의 조성인 0.575PSN -0.425PT계 세라믹스에 ABO₃형의 페로브스카이트 재료의 A-자리에 공격자 점을 만드는 도너 첨가제와 B-자리에 공격

1. 경원대학교 전자공학과

(경기도 성남시 수정구 복정동 산65)

a. Corresponding Author : sjkwon@kyungwon.ac.kr

접수일자 : 2006. 8. 29

1차 심사 : 2006. 11. 13

심사완료 : 2006. 12. 29

자 점을 만드는 액세서 첨가제로 Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , MnO_2 를 첨가하여 첨가량에 따른 유전 및 압전특성을 연구하여 비교분석하였다.

2. 실험

2.1 시편제조

0.57PSN-0.43PT 조성을 갖는 시편을 제조하기 위하여 PbO(99.9%), SC_2O_3 (99.9%), Nb_2O_5 (99.9%), TiO_2 (99+%)를 출발원료로 하여 평량한 후, Fe_2O_3 (99+%), Nb_2O_5 (99.99%), MnO_2 (99+%)를 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 wt%로 각각 첨가하였다. 분말을 평량하여 PE병 내에서 지르코니아 볼과 증류수를 사용하여 24시간 혼합 후, 150 °C의 오븐 내에서 건조시키고 250 μm Al 시브를 사용하여 체가름을 한 후, 850 °C에서 4시간 하소하였다. 하소된 분말은 에탄올을 사용하여 100시간 재혼합한 후, polyvinylalcohol(5 wt% 수용액) 결합제를 5 wt% 첨가하여 지름이 12 mm 몰더로 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 결합제를 600 °C에서 2시간 동안 제거한 후, 1250 °C에서 3시간 동안 PbO 분위기 속에서 소결 과정을 거쳤다. 소결된 시편은 400 grit SiC powder를 사용하여 1 mm의 두께로 연마한 후, 실버 페이스트를 사용하여 650 °C에서 전극 처리하였다. 시편에 압전특성을 부여하기 위하여 120 °C의 실리콘 오일 내에서 2.5 kV/mm의 직류 전계를 10분 동안 인가하여 분극 과정을 마친 후, 24시간 후에 압전 특성을 측정하였다.

2.2 측정

모든 시편들은 아르키메데스 법[8]을 이용하여 밀도를 측정하였고 첨가량에 따른 평균 grain size를 측정하기 위해 주사 전자 현미경을 사용하여 미세구조를 관측하였다. 첨가량에 따른 유전상수와 유전손실의 온도 의존성을 보기 위해 항온항습조의 25~300 °C의 온도 범위에서 LCR meter(SR715)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 산출하였다. 이때 온도 상승률은 2 °C/min로 하였다. P-E 히스테리시스 곡선은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 0.1 Hz의 삼각파를 인가하여 측정하였다. 압전특성은 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer(HP 4192A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수를 산출하였다.

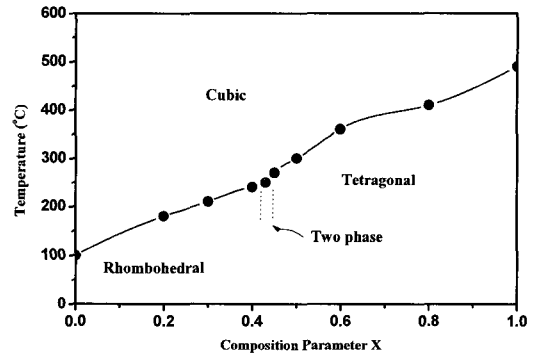


그림 1. $(1-x)Pb(SC_{1/2}Nb_{1/2})O_3-xPbTiO_3$ 시스템의 x에 대한 상전이 온도 관계.

Fig. 1. Phase transition temperature vs. x for the $(1-x)Pb(SC_{1/2}Nb_{1/2})O_3-xPbTiO_3$ system.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $(1-x)PSN-xPT$ 조성의 온도에 따른 MPB 그림을 나타낸 것이다[9]. 그림에서와 같이 $0.425 \leq x \leq 0.45$ 영역에서 rhombohedral과 tetragonal 상이 존재함을 나타내고 있으며, 따라서 본 연구에서는 MPB 영역의 조성을 갖는 0.57PSN-0.43PT 시스템을 택하여, MnO_2 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 의 첨가량(0~0.9 wt%)에 따른 유전 및 압전특성에 대하여 연구하였다.

그림 2는 시편의 밀도를 소결온도에 따라 나타내었다. 시편 모두 소결온도가 증가할수록 밀도는 증가하였으며 1250 °C에서 전체적으로 높은 소결 밀도를 보였는데 1200 °C이하의 시편에서는 소결 온도가 낮아 완전한 소결체가 형성되지 못한 것으로 사료된다. 또한, 소결온도 1250 °C에서 첨가제를 넣지 않은 순수 PSN-PT는 7.53 g/cm³의 값을 나타냈지만 첨가제를 넣은 시편에서는 7.7 g/cm³이상의 높은 밀도를 나타내었다. 이는 첨가제의 영향으로 균일한 결정립을 나타내어 소결밀도의 증가를 가져옴을 보인다. 그림 3은 소결온도 1250 °C에서의 첨가제의 첨가량에 따른 시편의 밀도를 나타내었다. 모든 시편의 밀도는 7.68에서 7.85 g/cm³로 이론밀도의 98%이상의 값을 나타낸다. 특히 0.5 wt% MnO_2 를 첨가한 시편에서 7.85 g/cm³로 이론밀도의 99.5%에 근접하는 높은 값을 보였다.

그림 4는 순수 PSN-PT와 첨가물 MnO_2 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 의 첨가량을 0.5 wt%로 첨가하여 1250 °C로 소결한 시편의 SEM(scanning electron microscopy)

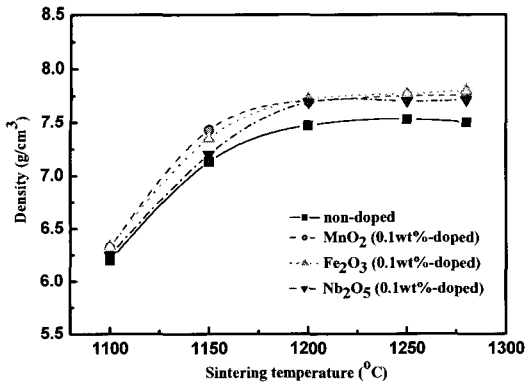


그림 2. 소결 온도에 따른 밀도변화.
 Fig. 2. Density changes of sintered body as a function of sintering temperature.

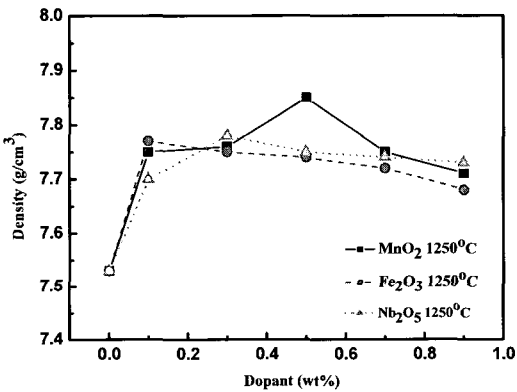


그림 3. 첨가량에 따른 밀도변화.
 Fig. 3. Density changes of sintered body as a function of dopant addition.

을 관찰한 사진이다. 순수 PSN-PT의 평균 결정립의 크기는 13.85 μm 로 관측되었다. 첨가량에 따른 결정립의 크기는 MnO₂의 경우는 MnO₂를 0.5 wt% 미만으로 첨가할 때까지는 입자 크기의 변화는 크게 없었으나, 0.5 wt% 이상 첨가됨에 따라 입자 크기가 크게 변화하는 것을 볼 수 있었다. 본 연구에서는 0.5 wt%를 기준으로 0.5 wt% 미만에서는 첨가된 이온이 입계에 집중되어 이것이 입자 성장을 억제하는 것으로 사료된다[10]. Nb₂O₅의 경우에는 불순물의 첨가에 따라 평균 결정립의 크기가 줄어들고 있음을 알 수 있다. Nb₂O₅가 다량 첨가된 경우 Kahn 등[11]의 연구결과에 의하면 산소 분압이 클 경우 고온에서 장시간 소성하여도 입성장이

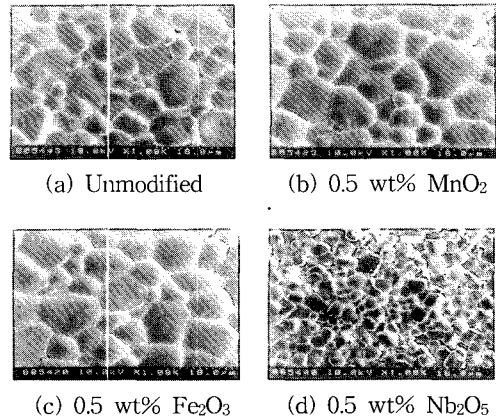


그림 4. 0.57PSN-0.43PT 시스템의 첨가량에 따른 미세구조 사진.
 Fig. 4. SEM photographs of the 0.57PSN-0.43PT system with dopants: (a) Unmodified (b) 0.5 wt% MnO₂ (c) 0.5 wt% Fe₂O₃ (d) 0.5 wt% Nb₂O₅.

거의 일어나지 않는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서도 입성장이 거의 일어나지 않음을 확인하였다.

그림 5는 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 첨가량에 따른 온도에 의한 유전상수와 유전손실의 변화값을 측정된 것이다. 첨가제를 넣지 않은 순수한 0.57PSN-0.43PT의 큐리온도(T_c)는 271.5 °C로 나타났다. 큐리온도에서의 최대 유전상수는 32680으로 나타났다. 이는 Maruyama 등[12]이 발표한 0.575 PSN-0.425PT 시편에서 T_c가 260 °C이고 큐리점에서의 최대 유전상수는 34039로 나타난 결과와 비교하여 유사한 값을 나타낸다. 첨가량에 따른 시편의 경우 MnO₂가 0.1 wt% 첨가된 시편에서는 T_c가 270 °C로 이 때 최대 유전상수는 31316으로 나타났다. Fe₂O₃의 경우에는 0.1 wt% 첨가된 시편에서 T_c가 265 °C로 최대 유전상수는 34039로 나타났다.

Nb₂O₅의 경우에는 0.1 wt% 첨가된 시편에서 T_c가 260 °C로 30806의 최대 유전상수를 나타냈다. 각 첨가량에 따른 유전상수의 최대값들은 첨가량의 증가에 따라 약간씩 감소를 보이고 있다. 특히 Nb₂O₅의 경우는 첨가량의 증가에 따라 큐리온도에서 완만한 유전특성을 보였다. 이 결과, 큐리온도가 90 °C로 완화형 재료인 PSN에 PbTiO₃를 고용시킨 PSN-PT 2성분계에 Nb₂O₅를 첨가한 시편의 경우가 다른 첨가제의 경우보다 첨가량의 증가에 따라 완화형 강유전체의 특성이 크게 나타났다.

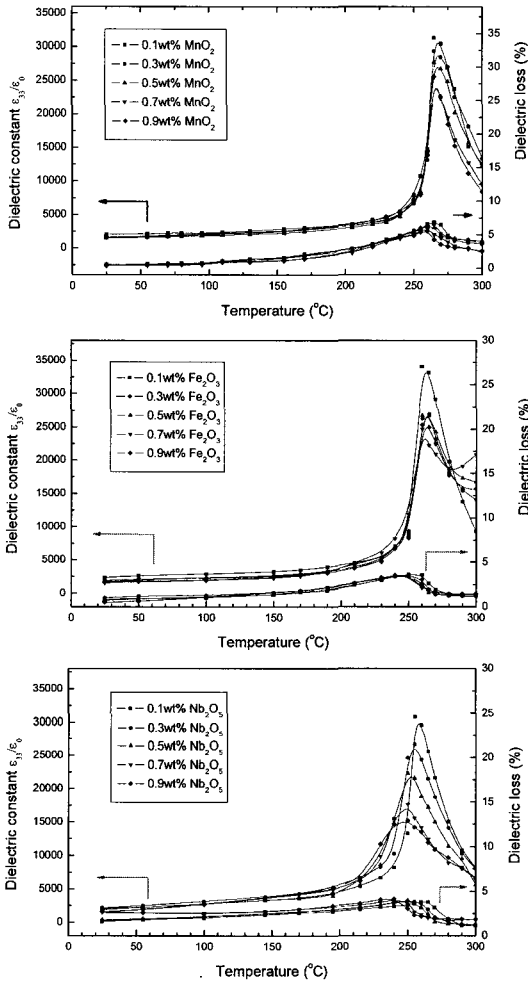


그림 5. 0.57PSN-0.43PT 시스템의 첨가량에 따른 유전상수와 유전손실.

Fig. 5. Weak-field dielectric constant and dielectric loss of the 0.57PSN-0.43PT system with dopants.

유전손실은 유전특성에서 보이는 것처럼 큐리온도 부근에서 약간의 증가를 보이다가 큐리점에서 최대치를 이루고 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이같이 큐리온도 부근에서 변화를 보이는 것은 큐리온도 부근이 강유전-상유전상의 전이(transition)점으로서 강유전상과 상유전상이 서로 혼재하여 있기 때문으로 추정된다.

그림 6과 7은 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 첨가제의 첨가량에 따른 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수를 나타내었다. 순수 PSN-PT에서의 전기

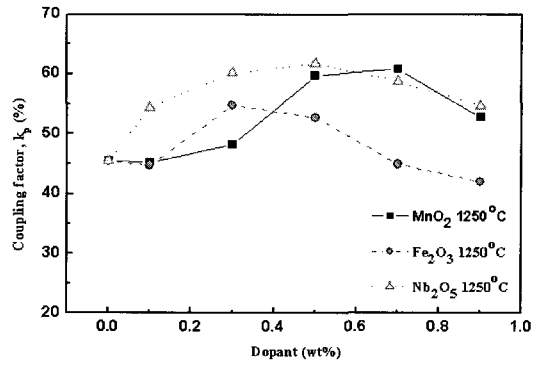


그림 6. 0.57PSN-0.43PT 시스템의 첨가량에 따른 전기기계 결합계수.

Fig. 6. Electromechanical coupling factor changes of the 0.57PSN-0.43PT system with dopants.

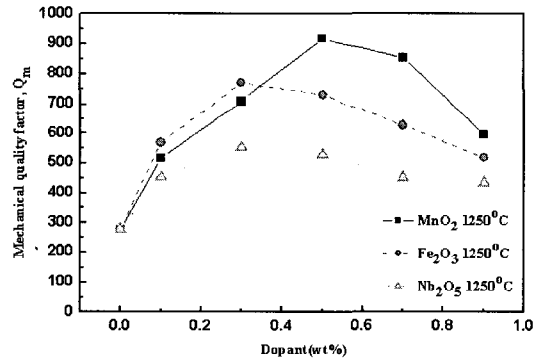


그림 7. 0.57PSN-0.43PT 시스템의 첨가량에 따른 기계적 품질계수.

Fig. 7. Mechanical quality factor changes of the 0.57PSN-0.43PT system with dopants.

기계 결합계수(k_p)는 53.9 %로 나타났고, 기계적 품질계수(Q_m)는 298로 나타났다. 도너 첨가제인 Nb₂O₅의 경우는 0.5 wt%첨가된 시편에서 k_p 가 최대값인 61.5 %로 나타났고, Q_m 은 553로 나타났다.

억셉터 첨가제인 MnO₂와 Fe₂O₃의 경우에 k_p 의 최대값은 MnO₂가 0.7 wt% 첨가된 시편에서 60.8 %, Fe₂O₃은 0.3 wt% 첨가되었을 때 최대값인 58.4 %가 나타났다. 또한 기계적 품질계수는 MnO₂에서 급격한 증가를 보였는데 0.5 wt% 첨가된 시편에서 최대값인 919를 나타내었다.

전기기계 결합계수의 경우는 첨가제로 인해 순

수 조성에 비해 k_p 및 k_t 특성이 좋은 것으로 나타났다. 특히 도너 첨가제인 Nb_2O_5 의 경우가 억셉터 첨가제인 MnO_2 와 Fe_2O_3 의 경우에 비하여 전기기계 결합계수 특성이 우수함을 보였다. 반면, 기계적 품질계수의 경우에는 억셉터 첨가제인 Fe_2O_3 가 도너 첨가제인 Nb_2O_5 의 경우에 비하여 전반적으로 높은 값을 나타내었다. 이는 Yamashita의 결과와 비슷한 결과를 보이고 있다[6]. 억셉터 첨가제는 산소 공격자점을 발생하므로 산소 공격자점에 의한 단위 셀의 왜형(distortion)과 수축(shrinkage)이 기계적 품질계수의 증가에 기여한다고 생각된다[13]. 그러나 과잉 첨가시 다시 감소함을 보이는 것은 과잉첨가로 인해 전하의 보상을 위하여 생성된 산소 공격자가 분역벽 이동을 억제함으로써 억셉터 첨가제의 첨가량이 어느 이상에서는 Q_m 값이 약간 감소하는 것으로 생각된다[14]. 결론적으로 소결 공정 중에 억셉터 첨가제의 존재로 인하여 산소 공격자점의 형성이 증가하게 되는데, 이 산소 공격자점은 분역벽의 운동을 방해하게 되며, 따라서 압전상수와 전기기계 결합계수 등을 감소시키게 되는 원인이 되고 있으나, Nb_2O_5 의 경우는 공정 중이나 불순물 등에 의해 발생한 캐리어를 Nb첨가에 의해 보상되어 Fe_2O_3 , MnO_2 의 경우에 비하여 k_p , k_t 값이 증가되는 것으로 생각된다[15]. 따라서 본 연구에서는 다른 첨가제에 비해 억셉터 첨가제인 MnO_2 가 0.5 wt% 첨가한 0.57PSN-0.43PT 조성에서 얻은 높은 기계적 품질계수와 낮은 유전손실로 가장 우수한 특성을 나타내어 압전 디바이스 응용에 적합하다고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 2성분계 MBP영역의 0.57PSN-0.43PT조성을 갖는 세라믹스에 구조를 안정화시켜 압전 응용에 이용하기 위해 MnO_2 , Fe_2O_3 및 Nb_2O_5 를 0~0.9 wt%까지 첨가하고 1250 °C로 소결된 시편에 대한 유전 및 압전특성에 대하여 실험한 결과 제작된 시편 모두에서 이론밀도 98 % 이상의 소결체를 얻을 수 있었고, 유전상수는 일정 첨가제를 넣었을 때 최대치를 이루었으나 Fe_2O_3 가 0.1 wt% 첨가되었을 때 2054의 최대값을 나타냈다. 유전손실값은 첨가제를 넣은 시편 모두 첨가하지 않은 시편에 비하여 우수한 값으로 나타났고, 특히 MnO_2 를 0.5 wt%를 첨가한 시편에서 0.51 %의 우수한 값을 보였다. 온도에 따른 유전상수의 변화는 첨가제에 따라 260 °C~275 °C 사이에서

최대치를 이루었으며, 특히 도너형 첨가제인 Nb_2O_5 의 양이 증가함에 따라 유전 완화형의 형태가 증가하였다. 전기기계 결합계수인 k_p 의 값은 도너형 첨가제의 경우가 억셉터형 첨가제의 경우보다 우수한 특성이 나타났고, Nb_2O_5 가 0.5 wt%첨가된 시편에서 최대값인 61.5 %를 나타냈다. 기계적 품질계수는 MnO_2 를 0.5 wt% 첨가한 시편에서 최대값으로 919를 나타냈다. 이상 실험결과를 토대로 압전 디바이스 응용 가능성을 검토한 결과 MnO_2 가 0.5 wt%첨가된 시편에서 가장 높은 품질계수와 우수한 유전손실을 나타내면서도 전기기계 결합계수가 일정한 값을 갖기 때문에 압전 디바이스로의 응용에 적합하다고 생각된다.

참고 문헌

- [1] 박제환, "MnO₂ 첨가에 따른 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 완화형 강유전체에서의 전기적 물성변화", 전기전자재료학회논문지, 14권, 7호, p. 562, 2001.
- [2] Y. Yamashita, K. Harada, Y. Hosono, S. Natsume, and N. Ichinose, "Effect of B-site ions on the electromechanical coupling factors of Pb(B'B'')O₃-PbTiO₃ piezoelectric material", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, p. 5288, 1998.
- [3] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, and A. I. Agranovskaya, "New ferroelectric of complex composition of the type A₂(B₁B₂)O₆", Soviet Phys.-Solid State(English Transl.), Vol. 1, No. 1, p. 150, 1959.
- [4] V. J. Tenney, K. W. Hang, and R. E. Novak, "Ferroelectric and structure properties of the Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_xO₃ system", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 51, No. 12, p. 671, 1968.
- [5] Y. Yamashita, "Piezoelectric properties of niobium-doped Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_xO₃ ceramic material near the morphotropic phase boundary", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 8, p. 4652, 1994.
- [6] Y. Yamashita, "Improved ferroelectric properties of niobium-doped Pb[(Sc_{1/2}Nb_{1/2})Ti]O₃ ceramic material", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 11A, p. 5036, 1993.

- [7] M. Adachi, E. Miyabukuro, and A. Kawabata, "Preparation and properties of $\text{Pb}[(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.575}\text{Ti}_{0.425}]\text{O}_3$ ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, No. 9B, p. 5420, 1994.
- [8] N. A. Prattern, "Review: The precise measurement of the density of small samples", *J. Mat. Sci.*, Vol. 16, p. 1737, 1981.
- [9] V. J. Tennery, K. W. Hang, and R. E. Novak, "Ferroelectric and structural properties of the $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ system", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 51, No. 12, p. 671, 1968.
- [10] 김현재, 조봉희, 정형진, 박창엽, "Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Mg,Nb)O₃에 MnO₂ 첨가가 전기적 성질에 미치는 영향", *전기전자재료학회논문지*, 1권, 2호, p. 152, 1988.
- [11] M. Kahn, "Influence of grain growth on dielectric properties of Nb-doped BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 54, No. 9, p. 455, 1971.
- [12] K. Maruyama, Z. Chen, and M. Adachi, "Phase diagram in la-modified $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ -PbTiO₃ binary ceramics system", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 12A, p. 7272, 1997.
- [13] 임은경, 김창일, 이영진, 임종인, 백종후, "액츄에이터 응용을 위한 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -PbZrO₃-PbTiO₃ 세라믹스의 압전특성에 미치는 Fe₂O₃ 첨가영향", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 10호, p. 935, 2006.
- [14] A. Amin, R. E. Newnham, L. E. Cross, S. Nomura, and D. E. Cox, "Ordering in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ solid solution", *J. Solid State Chemistry*, Vol. 35, p. 267, 1980.
- [15] W. R. Xue, P. W. Lu, and W. Huebner, "Effect of calcia additions on the electro-mechanical properties of samarium-modified lead titanate ceramics", *Proc. of IEEE*, p. 101, 1995.