

Lu₂O₃ 치환에 따른 Pb(Sb,Mn)O₃ - Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹스의 압전 특성

Piezoelectric properties of Pb(Sb,Mn)O₃ - Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics doped Lu₂O₃

이동균*	한국과학기술연구원 박막기술연구센터
윤석진	한국과학기술연구원 박막기술연구센터
Sergey Kucheiko	한국과학기술연구원 박막기술연구센터
김현재	한국과학기술연구원 박막기술연구센터
한득영	건국대학교 전기공학과

Dong-Kyun Lee	Thin Film Technology Research Center, KIST
Seok-Jin Yoon	Thin Film Technology Research Center, KIST
Sergey Kucheiko	Thin Film Technology Research Center, KIST
Hyun-Jai Kim	Thin Film Technology Research Center, KIST
Deuk-Young Han	Dept. of Electrical Eng., Konkuk University

Abstract

Dielectric and piezoelectric properties of Pb[Zr_{0.45}Ti_{0.5-x}Lu_x(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O₃ (0 ≤ x ≤ 0.03) were investigated. The partial substitution of Ti⁴⁺ by a Lu³⁺ permitted improvement of the piezoelectric constant(d₃₃), electromechanical coupling factor (k_p) and dielectric constant(ε₃₃^T).

The dielectric loss(tan δ) increased and mechanical quality factor(Q_m) decreased with an increase of x were observed. A new piezoelectric material for actuator application was developed at x=0.02 with d₃₃=370 × 10⁻¹²C/N, k_p=58.5%, ε₃₃^T=1321, Q_m=714 and tan δ =0.98%.

1. 서론

Pb(Ti,Zr)O₃ 고용체의 압전특성은 적절한 조성비를 통해 향상될 수 있다는 것은 일반적으로 알려진 사실이다¹⁾. 실제 application에 요구되는 조건에 도달하기 위해 불순물의 첨가나 복합 perovskite 화합물로 구성된 3성분 고용체의 결합등과 같은 연구가 이루어지고 있다²⁻⁵⁾. A자리에 빈격자를 유발하는 "donor"첨가물(La³⁺, Nb⁵⁺, Sb⁵⁺)은 물체가 높은 ε₃₃^T, k_p과 낮은 Q_m을 갖도록 하며 O자리에 빈격자를 유발하는 "acceptor"첨가물은 "donor"첨가물(Fe³⁺, Cr³⁺)과 반대의 결과를 갖는다.

본 연구의 목적은 Ti⁴⁺ 자리에 Lu³⁺를 치환시켰을 때

Pb[Zr_{0.45}Ti_{0.5-x}Lu_x(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O₃ (0 ≤ x ≤ 0.03) 세라믹의 압전특성에 미치는 영향을 관찰하려는 것이다.

Lu³⁺를 선택한 이유는 희귀 원소중 가장 작은 이온반경을 가졌으며 이로인해 perovskite구조의 B자리를 대체하기에 적당하기 때문이다.

2. 실험방법

실험에 사용된 시료는 PbO(99.9%, High Purity Chemicals Co., Ltd.), ZrO₂, TiO₂, Lu₂O₃(all 99.9%, Aldrich Chemical Co., Inc.), Sb₂O₅(99.995%, Aldrich Chemical Co., Inc.), MnO₂(99.99%, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.) 등이다.

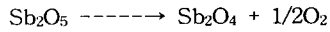
Table I. $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Lu}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ 세라믹스의 격자상수

NO	x	a ($\times 10^{-1}\text{nm}$)	c ($\times 10^{-1}\text{nm}$)	c/a	Vol. Per unit cell ($\times 10^{-3}\text{nm}^3$)	X-ray density (g/cm^3)
1	0	4.0211	4.1183	1.0242	66.59	8.108
2	0.01	4.0256	4.1206	1.0236	66.78	8.116
3	0.02	4.0325	4.1197	1.0216	66.99	8.123
4	0.03	4.0375	4.0777	1.0100	66.47	8.218
5*	0	4.0205	4.1198	1.0247	66.59	
6*	0.01	4.0248	4.1212	1.0239	66.76	
7*	0.02	4.0287	4.1218	1.0231	66.90	
8*	0.03	4.0326	4.1053	1.0180	66.76	

* After poling under 3.5kV/mm for 30min.

$\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Lu}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ 조성에서 Lu_2O_3 의 양이 각각 0, 0.01, 0.02, 0.03mol이 되도록 평량한 후 증류수와 Zirconia ball 등과 함께 ball milling 방법으로 24시간동안 혼합하였다. 혼합된 시료는 120°C에서 건조한후 850°C에서 1시간 하소시켰다.

Sb_2O_5 는 하소과정에서 다음과 같은 반응이 일어난다.⁶⁾



결합제로 PVA (Polyvinyl alcohol)를 5-10wt% 사용하여 하소를 시킨 시료와 혼합한 후 $\phi 18\text{mm}$ 의 금속 mould를 사용하여 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 PVA를 연소시키기 위해 600°C에서 1시간 유지시켜 결합제를 연소시켰으며 PbO 의 휘발을 억제하기 위해 분위기 분말을 사용하여 1200°C에서 1시간 소성시켰다. 소성된 시편을 1mm의 두께로 연마한 다음 초음파 세척하여 건조한 후 silver paste(Dupont #7095)로 전극을 도포하여 600°C에서 10분간 열처리시켰다. domain의 방향성을 부여하기위해 120°C의 실리콘 오일에서 35kV/cm의 직류전류를 30분 동안 가하였다. Bulk 밀도는 증류수에서 Archimedes 원리를 이용하여 측정하였고 결정구조의 형태는 $\text{Cu K}\alpha$ radiation을 사용하여 10-90°의 범위에서 조사하였다. 측정은 분극후 24시간 경과후 실시하였으며 정전용량과 유전손실 측정을 위해 Impedance analyzer(HP 4192A)를 사용하였고 공진과 반공진 주파수 측정을 위해 network analyzer(HP 3577A)을 사용하였다.⁷⁾ 또한 압전상수 d_{33} 측정을 위해서 d_{33} 미터(Channel Products Inc. CPDP3300)가 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

$\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Lu}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.03$) 세라믹스의 X-ray형태는 Fig. 1과 같다. 이 X-ray형태를 통해 모든 샘플은 perovskite 구조를 가지며 어떤 2차상도 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 또한 $x=0.03$ 에서 입방정체에 가까운 대칭구조를 가지는데 이는 tetragonal과 pseudocubic이 공존하는 상태이다.

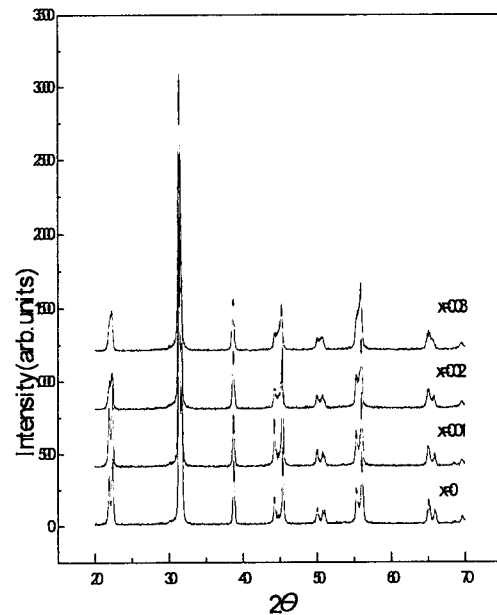


Fig 1. XRD patterns of $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Lu}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ ceramics

Table II. $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Lu}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ 세라믹스의 압전특성

x	d(g/cm ³)	tan δ (%)	ϵ_{33}^T	k _p (%)	Qm	d ₃₃ (x10 ⁻¹² C/N)
0	7.84	0.51	1058	47.9	2383	245
0.01	7.78	0.53	1244	50.0	1602	292
0.02	7.83	0.98	1321	58.5	714	370
0.03	7.84	1.29	943	54.0	680	288

Table I에서는 실험에 사용된 시편의 결정학적 자료를 나타내고 있다. 여기서 Lu³⁺의 양을 증가할수록 격자상수 a가 증가하는데 이는 Ti⁴⁺(0.605Å)에 비해 Lu³⁺(0.861Å)의 이온반경이 더 크기 때문이다.⁸⁾ 또한 x의 값이 증가함에 따라 정방성(c/a 비율)이 감소하는데 x=0.03 근방에서 1에 가까운 값을 나타낼 수 있다.(Fig 2)

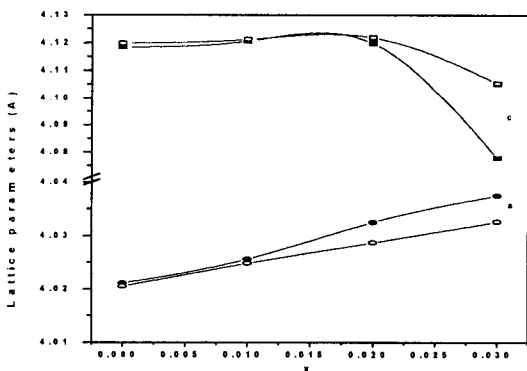


Fig 2. Variation of the unit cell dimensions as a function of x in poled(open mark) and unpoled(filled mark) ceramics

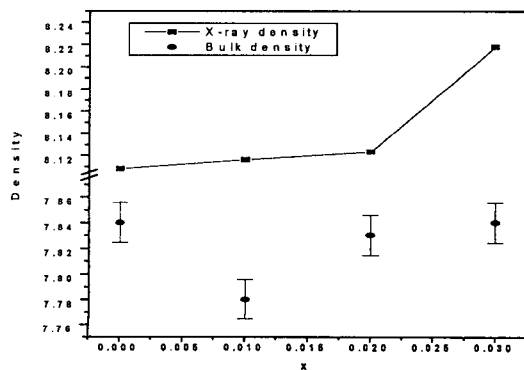


Fig 3. X-ray and bulk density as a function of x

계산을 통해 구해진 X-ray 밀도는 세라믹 시편의 소성이 잘 이루어졌음을 나타낸다.(Fig 3) 또한 소성 후의 Bulk 밀도는 이론치의 95.4-96.7%범위를 나타내고 있다.

Table II와 Fig 4.은 이번 실험에서 사용된 세라믹의 압전특성을 나타낸다. 전기-기계 결합계수(k_p)는 x=0.02일 때 최고치인 58.5%이며 Lu³⁺의 양이 더 증가하면 감소한다. 또한 k_p가 최고치를 나타내는 x=0.02일 때 유전상수(ϵ_{33}^T)와 압전상수(d₃₃)도 최고치를 보이고 있다.

압전상수는 상전이 부근에서 최고치를 나타내는데 이 실험에서는 x=0.02일 때 $370 \times 10^{-12}\text{C/N}$ 의 값을 나타낸다. 또한 정방정 위상에서는 Lu의 농도 증가에 따라 d₃₃가 현저히 증가하고 이와 유사한 현상이 $0 \leq x \leq 0.02$ 범위의 ϵ_{33}^T 에서도 나타나는데 그 최고치는 1321이다. k_p, ϵ_{33}^T , d₃₃가 최고치를 나타내는 지점은 기계적 품질계수 Qm, 유전손실 tan δ가 이상적인 값을 나타내는 지점과 일치하지 않는다.

기계적 품질계수 Qm은 x의 증가에 따라 급격히 감소하다가 위상전이 지역(x=0.03)에서는 약간의 변화만 있다. 반면에 유전손실 tan δ은 0.51-1.29%로 점차적인 증가를 나타낸다. Qm, tan δ 값을 고려할 때 x=0.02일 때 Actuator 응용시 가장 바람직하다고 사료된다.

공진주파수의 온도계수는 $0 \leq x \leq 0.02$ 의 범위에서 양의 값을 나타내는 반면에 상전이 위치에서는 그림에서 보여지듯이 음의 값을 갖는다. 그 중 x=0일 때 온도에 대한 공진주파수의 변화가 가장 작다. (Fig 5) 본 실험에서 Lu³⁺는 "acceptor" 불순물로 간주하지 않는다. 그 이유는 acceptor로서의 Lu³⁺는 O자리에 빈격자를 유발하는데 이는 Perovskite구조의 B자리 상에서 Sb⁴⁺가 Sb⁵⁺로 산화하면서 O자리의 빈격자를 채우기 때문이다.

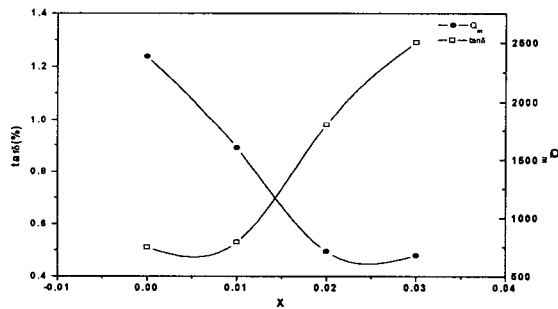
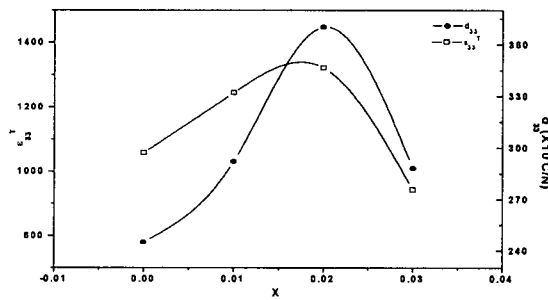
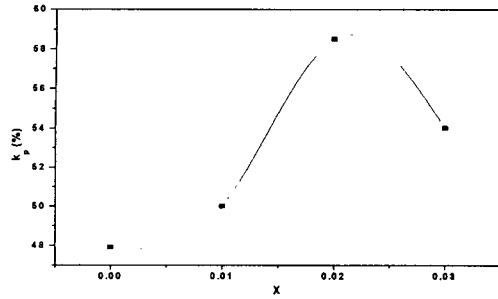


Fig 4. Piezoelectric properties of $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Lu}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ ceramics

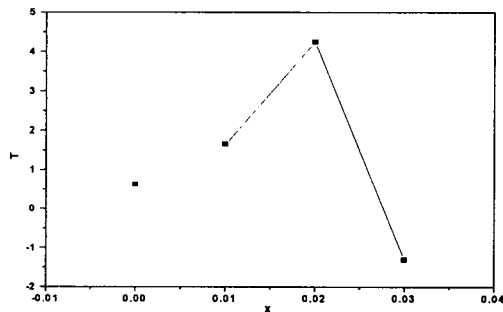


Fig 5. The temperature coefficient of resonant frequency as a function of x

4. 결론

$\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Lu}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ 세라믹스는 perovskite 구조를 가지며 Ti^{4+} 에 비해 Lu^{3+} 의 이온반경이 크므로 x의 증가에 따라 입방정체로의 상변이가 이루어 졌다. 또한 x=0.02일 때 Actuator에 적합한 압전특성이 나타나는 것을 알 수 있다.

REFERENCE

1. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, pp 140-160, Academic Press, London, U.K.(1971)
2. F. Kulskar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with certain Three or Five Valent Additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 343-49 (1959)
3. H. Duchi, M. Nishida and S. Hayakana, "Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 Ceramics Modified with Certain Additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**[11] (1966)
4. S. J. Yoon, A. Joshi and K. Uchino, "Effect of additives on the Electromechanical Properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**[4] 1035-39 (1997)
5. L. Wu, C. K. Liang, C. F. Shieu, "Piezoelectric Properties of $(\text{Pb, Sr})(\text{Zr, Ti, Mn, Zr, Nb})\text{O}_3$ piezoelectric ceramic", *J. Mater. Sci.*, **26**, 4439-44 (1991)
6. A. Simon and E. Thaler, *Z. anorg. allg. chem.*, **162**, 260 (1927)
7. IEEE standard on Piezoelectricity, IEEE Su-31, vol.2, American National Standard, New York (1982)
8. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallog.*, **A32**, 751-67 (1976)