

Fe₂O₃ 및 Nb₂O₅가 첨가된 0.57Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.43PbTiO₃계 세라믹스의 유전 및 압전특성

김창석 이능현 지승한 김진수 이상훈 전석환
경원대 경원대 부천대 교원대 재능대 경원대

Dielectric & Piezoelectric Properties of 0.57Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.43PbTiO₃ Ceramics with Fe₂O₃, Nb₂O₅ Additions

Chang-Seok kim · Neung-Hun Lee · Seung-Han Ji · Jin-Su Kim · Sang-Hoon Lee · Seok-Hwan Jun
KyungWon Univ. · KyungWon Univ. · PuChun Coll. · KyoWon Univ. · JeaNeung Coll. · KyungWon Univ.

Abstract PSN-PT 2성분계 압전세라믹스의 상도로부터 유전적, 압전적 특성이 양호한 MPB (Morphotropic phase boundary)부근의 조성을 선택하여 도너 도펀트인 Nb₂O₅와 억셉터 도펀트인 Fe₂O₃를 각각 0~0.9wt% 첨가하여 유전 및 압전특성을 비교, 연구해보았다. 시편모두 1250°C 이상에서 이온밀도의 96%이상의 값을 얻을 수 있었고 상온, 1kHz에서 Fe₂O₃의 경우 0.1wt% 첨가된 시편에서 ε_r=2054의 최대 비유전율이 나타났으며, 0.7wt% 첨가된 시편에서는 tan δ=0.49%의 최소 유전 손실값을 얻었다. Fe₂O₃가 0.1wt%, 0.3wt%로 첨가되었을 때 각각 K_p=58%, Q_m=222의 값을 얻을 수 있었다.

1. 서 론

압전 세라믹스는 비대칭 결정구조로 인하여 기계적 에너지를 전기적 에너지로 혹은 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환시키는 압전효과를 가지는 소자로서 압전착화소자, 압전 transducer, 초음파 모터, 센서, 발진자 및 음향필터 등에 다양하게 사용되고 있다. 특히 지르콘산 납(PZT) 세라믹스는 perovskite 강유전 재료중 대표적인 것으로^[2] 현재 산업계에서 가장 널리 사용되고 있다. 이와 유사한 성질을 가지는 Pb(B₁B₂)O₃ (B₁ = Fe, Mg, Zn, Ni, Sc, B₂ = Nb, Ta, W)의 perovskite 구조의 물질들도 MPB부근의 조성에서 기존의 BaTiO₃에 비하여 비교적 낮은 소결온도와 높은 유전상수로 인하여, 많은 연구대상이 되고 있다.^[1] 이를 Pb(B₁B₂)O₃계 세라믹스중에서 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃ (PSN)은 90°C의 큐리온도를 가지는 전형적인 relaxor 재료임이 Smolenskii 등에 의하여 연구되었고,^[5] 1968년에 Tennery등은 처음으로 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃(PSN-PT) 2성분계 고용체에 대한 논문을 발표하였다.^[6] ABO₃ 형의 페로브스카이트 재료에서 A-자리에 공격자 점을 만드는 첨가제를 넣으면 도너 도펀트라 부르고, B-자리에 공격자 점을 만드는 첨가제를 억셉터 도펀트라 부른다. 억셉터 도펀트로는 Fe₂O₃, Sc₂O₃, K₂O 등이 있고, 도너 도펀트로는 La₂O₃, Nb₂O₅, WO₃, Ta₂O₅ 등이 있다. PZT 재료는 기본 조성에 도너나 억셉터 원소를 포함하고 있지 않으므로, 순수한 PZT 세라믹스의 성질은 극소량의 도너나 억셉터 도펀트에 의해서 큰 영향을 받는다.^[7] 그리고, 기본 조성에 Nb₂O₅나 Sc₂O₃ 원소를 포함하는 PSN-PT에 다시 도너와 억셉터 도펀트를 첨가한 연구 결과 과 Yamashita와 Adachi등에 의하여 최근 발표되었다.^[8, 9, 10] 최근 많이 연구되고 있는 초음파 전동기나 압전 변압기등에 있어 열적 경시변화로 인해 효율이 떨어지는 등의 문제점이 제기 되고 있어 그 해결책으로 고효율 high power 압전 액츄에이터 디바이스에 대한 연구가 병행되고 있다. 고효율 high power 압전 액츄에이터 디바이스를 만들기 위해서는 유전손실 tan δ값이 작아야 되고 또한 기계적 품질계수 Q_m값이 높은 재료가 요구 된다. 본 연구에서는 high power 압전 액츄에이터 디바이스의 효율을 높이기 위한 재료 개발을 목적으로 도너 도펀트인 Nb₂O₅와 억셉터 도펀트인 Fe₂O₃를 첨가하여 이에 따른 유

전 및 압전특성을 조사하여 비교 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

2.1.1 시편 제조

0.57PSN-0.43PT 조성을 갖는 시편을 제조하기 위하여 고순도의 PbO, Sc₂O₃, Nb₂O₅, TiO₂를 출발원료로 하고 평량한 후, Fe₂O₃, Nb₂O₅를 도펀트로 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 wt%로 각각 첨가하였다. 실험공정을 그림 1에 나타내었다.

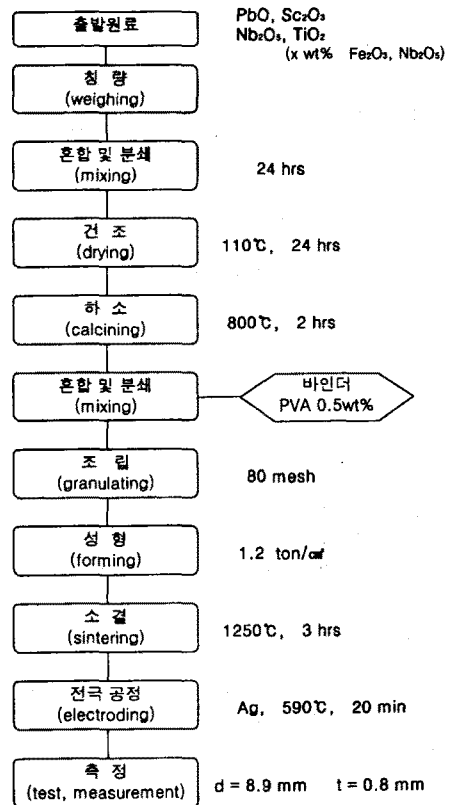


그림 1. 도펀트 첨가에 따른 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 시편제조 공정
Fig. 1 Experimental flow chart of sample preparation of 0.57PSN-0.43PT ceramics with dopant addition

2.1.2 측정

시편들 모두 아르키메데스 법을 이용하여 밀도를 측정하였고 SEM을 사용하여 미세구조를 측정하였다. 시편의 유전상수와 유전손실은 상온 1kHz상태에서 측정하였고, 주파수의 변화(1, 10, 100kHz)에 따른 유전상수와 유전손실의 온도 의존성을 측정하였다 이때 온도범위는 상온에서 300°C까지이다. 시편의 압전특성을 부여하기 위하여 80°C의 실리콘 유로 20분간 분극 과정을 하였으며, 공진반공진법을 이용하여 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수를 구하였다.

2.2. 실험 결과 및 고찰

그림 2는 (1-x)PSN-xPT 조성의 온도에 따른 MPB 그림을 나타낸 것이다.^[6] 그림에서 나타낸 바와 같이 x가 0.42 ~ 0.45 영역에서 rhombohedral과 tetragonal 상이 공존함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 MPB 영역의 조성을 갖는 0.57PSN-0.43PT 시스템을 택하여, 도펀트로 Nb₂O₅, Fe₂O₃를 0.1 ~ 0.9wt% 첨가하여 유전특성과 압전특성을 비교, 분석하였다.

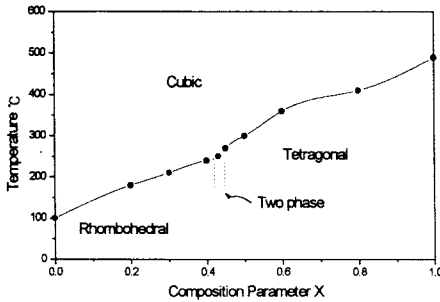


그림 2 (1-x)Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-xPbTiO₃ 시스템에 있어서의 x에 대한 상전이 온도 관계

Fig. 2 Phase transition temperature vs. x for the (1-x)Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-xPbTiO₃ system

그림 3은 시편의 밀도를 소결온도에 따라 나타내고 있다. 도펀트가 첨가된 시편들은 소결온도가 1250°C 이상의 온도로 소결된 시편에서 이론밀도의 96%이상의 값이 나타났고, 도펀트가 첨가된 시편이 첨가하지 않은 시편보다 더 높은 밀도의 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 도펀트가 시편내의 결정립에 확산되어 들어가 균질한 결정립을 만드는데 기인하는 것으로 추정 된다. 또한 Fe₂O₃의 경우가 Nb₂O₅ 경우 보다 조금 더 높은 밀도를 나타냈다.

그림 4은 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 도펀트 첨가량에 따른 시편에서 상온 1kHz상태에서의 유전 및 유전손실을 나타내고 있다. 비유전율은 도펀트를 첨가하지 않은 순수한 0.57PSN-0.43PT시편에서는 1717로 나타났고, Fe₂O₃의 경우 0.1wt% 첨가되었을 때 2054의 최고 비유전율이 나타났으며, Nb₂O₅에서는 0.5wt% 첨가되었을 때 최고 비유전율이 1888로 나타났다.

도펀트를 첨가하였을 때 비유전율이 증가하는 원인은 perovskite 구조에서 Pyrochlore 상이 적을수록 유전상수 값이 커지게 되는데, 도펀트가 첨가됨에 따라 Pyrochlore상이 줄었기 때문이다.^[12] 그러나 특정 첨가량 이상 첨가될 때는 비유전율이 감소하는 데, Nb₂O₅경우에는 0.5 wt%를 기준으로 그 이상에서는 입성장이 되질 않아 유전율이 감소한 것으로 생각된다. Fe₂O₃의 경우는 0.3wt% 이상으로 증가하면서 유전상수가 감소하는 경향을 나타낸다.

이는 Pb를 포함하는 perovskite 구조에서 Fe 원자의 첨가에 의한 억제 효과 때문으로 생각되며 X. Wang과 J.H.Moon의^[14] 연구결과에서도 도펀트의 양에 따라 유전상수 값이 감소하는 것으로 보고되고 있다. 유전손실은 도펀트가 첨가되었을 때가 도펀트가 첨가되지 않았을 때의 경우에 비하여 작게 나타났다.

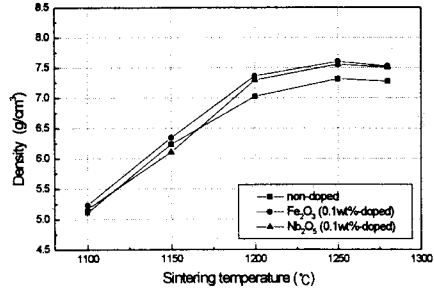


그림 3 도펀트를 첨가한 시편에 있어서의 소결온도에 따른 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 밀도

Fig. 3 Density of 0.57PSN-0.43PT ceramics as a function of dopant addition

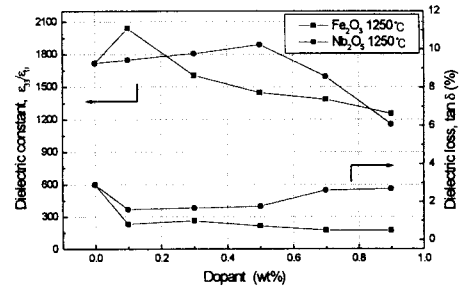


그림 4 도펀트 첨가량에 따른 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 유전 상수 및 유전 손실

Fig. 4 Dielectric constant and dielectric loss of 0.57PSN-0.43PT ceramics as a function of dopant addition

Fe₂O₃경우 1.0%보다 작게 나타났으며 특히 0.7wt% 첨가된 시편에서 0.49%로 매우 작게 나타났다. 그리고 Nb₂O₅의 경우 첨가량이 0.5wt%까지는 1.3% 정도로 낮게 나타났으나 0.5wt% 이상에서 증가를 하게 되는데, 이는 Y. Yamashita의 연구결과와도 일치하고 있다.^[9]

그림 5 (a), (b)는 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 도펀트 첨가량에 따른 온도에 의한 유전상수와 유전손실의 변화값을 측정 한 것이다. 먼저 유전 특성을 살펴보면 도펀트를 첨가하지 않은 순수한 0.57PSN-0.43PT의 T_c는 271.5°C로 나타났고 큐리 온도에서의 최대 유전율은 32680으로 나타났다.^[12] 또한 Maruyama등이 발표한 0.575PSN-0.425PT시편에서는 T_c가 260°C로 측정되었고, 이때 최대 유전율은 33000으로 측정되었다.^[15] 도펀트가 첨가된 시편의 경우 Fe₂O₃를 0.1wt%첨가한 시편에서 T_c는 265°C에서 나타났고, 큐리점에서의 최대 비유전율은 34039로 나타났다. Nb₂O₅의 경우에는 Nb₂O₅를 0.1wt% 첨가 했을 때 큐리온도인 260°C에서 30806의 최대 비유전율이 나타났다.

각각의 도펀트의 양에 대하여 유전상수의 최대값들은 도펀트가 증가함에 따라 감소하고 있고, T_c의 경우도 도펀트 증가에 따라 약간씩 감소를 보이고 있다.

특히 Nb₂O₅의 경우가 Fe₂O₃의 경우 보다 첨가량이 증가함에 따라 큐리온도 T_c가 저온쪽으로 이동하고 있음을 보여주고 있다.

유전손실은 유전특성과 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 계속 증가를 하다가 T_c부근에서 최대치를 이루고 T_c점 이상에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이는 유전손실이 최대 온도가 강유전-상유전상의 전이(transition) 점으로서 강유전상과 상유전상이 서로 혼재하여 있기 때문이다

그림 5 (c), (d)는 1250°C로 소결된 0.57PSN-0.43PT 세라믹스에 도펀트가 0.1wt% 첨가된 시편에 있어서의 주파수에 따른 온도별 유전특성을 나타내고 있다.

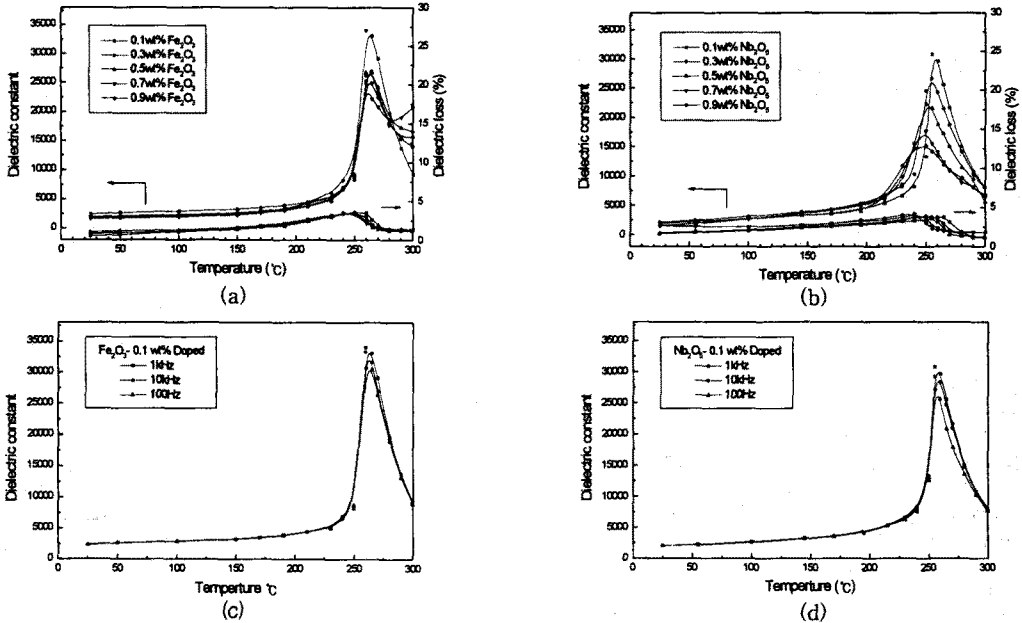


그림 5 0.57PSN-0.43PT + xwt% Dopant 시편에 있어서의 x값과 주파수에 따른 유전상수와 유전손실의 온도의존성

Fig. 5 Temperature dependence of the dielectric constant and dielectric loss as a function of frequency and xwt% Dopant

각각의 도펀트 첨가량에 대하여 유전상수 특성은 전형적인 강유전 특성을 나타내고 있으며, 유전상수의 최대값들은 측정 주파수가 증가함에 따라 감소하고 있다.⁽¹⁶⁾ 특히 Smolenskii 등은 $Pb(B_1, B_2)O_3$ 형의 perovskite 합성에 의한 relaxor 재료를 처음 발견했는데, B_1 은 2가나 3가의 양이온으로 Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} 이고, B_2 는 4가나 5가의 양이온으로 Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 가 차지한다. L. E Cross는 최근에 $BaTiO_3$, $KNbO_3$, PMN등 relaxor형 재료의 특징을 자세히 설명하였는데, 최대 유전상수를 나타내는 큐리온도는 주파수 의존성을 갖는다고 하였다. PSN은 큐리온도가 $90^{\circ}C$ 인 relaxor 재료의 하나인데, 최근에는 큐리온도를 높이기 위하여 $PbTiO_3$ 를 고용시킨 PSN-PT의 2성분체에 대한 M. Adachi등의 연구⁽¹⁰⁾에서도 마찬가지로 주파수에 대한 유전이완현상은 아주 작게 나타난 것으로 보고되었는데, 이 부분에 대한 연구가 추후에 이루어져야 할 것으로 생각한다.

그림 6은 도펀트 첨가량에 따른 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 경방향 모드의 전기기계결합계수인 K_p 와 두께방향 모드의 전기기계결합계수인 K_t 를 나타낸 것이다. 두 도펀트 대부분 첨가를 했을 경우가 하지 않은 경우에 비하여 K_p 및 K_t 특성이 좋은 것으로 나타났고, 도펀트 별로는 도너 도펀트인 Nb_2O_5 의 경우가 액셉터 도펀트인 Fe_2O_3 의 경우에 비하여 전기기계결합계수의 특성이 우수한 값으로 나타났으나, 뒤에 기술할 기계적 품질계수 Q_m 의 경우에는 액셉터 도펀트인 Fe_2O_3 가 도너 도펀트인 Nb_2O_5 의 경우에 비하여 높은 것을 보이고 있다. 이는 Yamashita의 논문과 비슷한 결과를 보였다. K_p 는 Nb_2O_5 가 0.5 wt%첨가된 시편에서 최대값인 61.5%로 나타났고, Fe_2O_3 의 경우에는 0.3wt% 첨가되었을 때 최대값으로 58.4%를 나타냈다. 또한, K_t 는 K_p 보다 약간 작은 값으로 비슷한 경향을 나타내었다.

그림 7은 도펀트 첨가량에 따른 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 기계적 품질계수를 나타내고 있다. 기계적 품질계수는 전술한 전기기계 결합계수와는 달리 Fe_2O_3 의 경우가 Nb_2O_5 의 경우에 비하여 훨씬 큰 값을 나타냄을 보였다. 최대 기계적 품질계수는 Fe_2O_3 가 0.5wt%첨가 되었을 때

222로 나타났다. 이는 Fe^{3+} 의 액셉터 도펀트는 산소 공격 자점을 발생하므로 산소 공격자점에 의한 단위 셀(unit cell)의 왜형(distortion)과 수축(shrinkage)이 기계적 품질계수 Q_m 값의 증가에 기여한다고 생각된다. 그러나 0.5wt% 이상 과량 첨가시 다시 기계적 품질계수가 줄어드는데 Fe_2O_3 첨가에 의하여 전하의 보상을 위하여 생성된 산소 공격자가 도메인벽 이동을 억제함으로써 Fe_2O_3 가 0.3wt% 이상에서는 Q_m 값이 약간 감소하는 것으로 생각된다.

결론적으로 소결 공정 중에 Fe_2O_3 의 존재로 인하여 산소 공격자점의 형성이 증가하게 되는데, 이 산소 공격자점은 분역벽의 운동을 방해하게 되며, 따라서 압전상수와 전기기계결합계수 등을 감소시키게 되는 원인이 되고 있으나, Nb_2O_5 의 경우는 공정중이나 불순물 등에 의해 발생된 캐리어를 Nb 첨가에 의해 보상되어 Fe_2O_3 의 경우에 비하여 K_p , K_t 값이 증가되는 것이 나타났다.

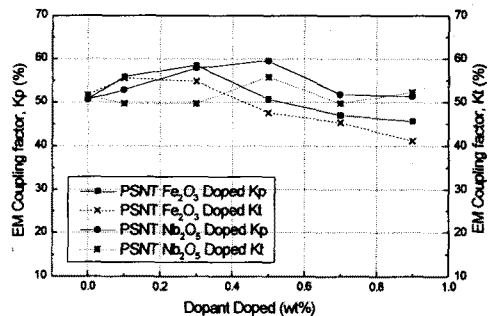


그림 6. 도펀트 첨가량에 따른 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 전기기계 결합계수

Fig 6. Electromechanical coupling factor k_p , k_t of 0.57PSN-0.43PT ceramics as a function of Dopant additions

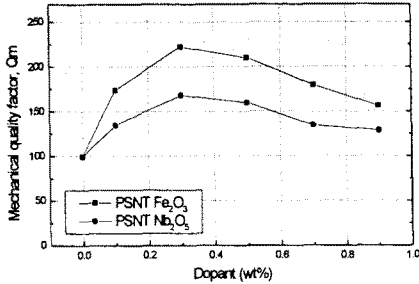


그림 7. 도펀트 첨가량에 따른 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 기계적 품질계수

Fig 7. Mechanical quality factor of 0.57PSN-0.43PT ceramics as a function of Dopant additions

그러나 본 연구에서는 high-power 디바이스 응용을 위하여 Kp값과 Kt값이 약간 감소되더라도 높은 Qm값과 낮은 유전손실 값을 얻기 위함이 목적이었다.^[16] 따라서 본 연구에서 역셉터 도펀트인 Fe₂O₃를 0.3wt% 첨가한 0.57PSN-0.43PT 조성에서 얻은 높은 기계적 품질계수 (Qm=222)와 낮은 유전손실(tan δ=0.72%)은 본 연구중에서 가장 우수한 특성이라 생각된다.

끝으로 Fe₂O₃와 Nb₂O₅를 첨가하여 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 유전특성을 알아보았다. 추후 이들 세라믹스의 압전특성에 대한 연구도 필요할 것이며 특히 현재 활발히 진행되고 있는 high power 압전 액츄에이터의 실용화를 위한 특성 연구도 필요할 것이다

3. 결 론

2성분계 MPB 영역의 0.57Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.43PbTiO₃ 조성을 갖는 세라믹스에 Fe₂O₃와 Nb₂O₅를 0~0.9wt%까지 첨가하였을 때의 유전특성 및 압전특성에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 시편의 밀도는 소결온도가 증가할수록 증가하였으며 1250°C에서 이론 밀도의 96%이상의 값을 얻었다.
- (2) 상온, 1kHz의 유전상수는 일정 도펀트 이상에서 감소하였으며, 0.1wt% Fe₂O₃를 첨가하였을 때 최대 유전상수값은 2054로 나타났다.
- (3) 상온, 1kHz의 유전손실은 Fe₂O₃는 최대 0.98%이하, Nb₂O₅는 최대 2.68%이하로 도펀트를 첨가하지 않은 시편보다 낮게 나타났으며, 0.7wt%의 Fe₂O₃가 첨가 되었을 때 유전손실값은 최저로 0.49%가 되었다.
- (4) 상온에서 300까지의 온도변화에 대한 유전상수와 유전손실의 값을 측정된 결과 도펀트를 첨가하지 않은 0.57PSN-0.43PT 시편은 271.5°C로 나타났고, Fe₂O₃를 첨가한 시편은 265°C, Nb₂O₅의 경우는 260°C로 나타났다.
- (5) 주파수에 따른 유전상수의 온도의존성에서는 주파수가 증가할수록 유전상수의 최대값은 감소하였으며 Nb₂O₅를 첨가하였을 때 Fe₂O₃를 첨가한 경우보다 좀더 relax한 형태를 얻었다.
- (6) 최대 전기기계 결합계수는 Nb₂O₅가 0.5 wt%첨가되었을 때 59.5%로 나타났다.
- (7) 최대 기계적 품질계수는 Fe₂O₃가 0.3wt%첨가 되었을 때 222로 나타났다

- [1] Y. Yamashita et al., "Effect of B-site Ions on the Electromechanical Coupling Factors of Pb(B'B)O₃-PbTiO₃ Piezoelectric Material", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, pp. 5288-5291 1998.
- [2] B. Jaffe et al., "Properties of Piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead zirconate-lead oxide : Tin oxide and lead titanate-lead hafnate", J. Res. Nat'l Bur. Stand., Vol. 55, No.5, pp. 239-254, 1955.
- [3] S. Nomura et al., "Ferroelectric properties in the system Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃" J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 27, pp.262, 1969.
- [4] H. Ouchi et al., "piezoelectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ solid solution ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 48, No.12, pp.630-635, 1965.
- [5] G. A. Smolenskii et al., "New ferroelectric of complex composition of the type type A₂(B₁B₂)O₆", Soviet Phys.-Solid State(English Transl.), Vol. 1, No. 1, pp150-151, 1959.
- [6] V. J. Tenney et al., "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, pp. 671-674, 1968.
- [7] R. B. Atkin et al., "Point defects and sintering of lead zirconate-titanate", J. Am. ceram. Soc., Vol. 54, No. 5, pp.265-270, 1971.
- [8] 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, pp. 4652-4656, 1994.
- [9] 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, pp. 5036-5040, 1993.
- [10] M. Adachi et al., "Preparation and properties of Pb[(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{0.575}Ti_{0.425}]O₃ ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 9B, pp. 5420-5422, 1994.
- [11] M. Kahn, "Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-Doped BaTiO₃", J. Am. Ceram. Soc. 54(9), 455-457 1971.
- [12] J. S. Kim et al., "Piezoelectric and Dielectric Properties of Fe₂O₃-doped 0.57Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.43 PbTiO₃ ceramic Materials", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 3A, pp. 1433-1437, 1999.
- [13] X Wang et al., "Dielectric properties of MnO₂ doped Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaTiO₃ ceramics", Ferroelectrics Vol. 154, pp. 307-312, 1994.
- [14] J. H. Moon et al., "Densification Behaviors and piezoelectric properties of MnO₂, SiO₂-doped Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ ceramics", J. Mat Res., Vol. 8, No. 12, pp.3184-3191, 1993.
- [15] K. Maruyama et al., "Phase Diagram in La-modified Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ Binary Ceramics System", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 12A, pp. 7272-7274, 1997.
- [16] W. R. Xue et al., " Effect of calcia additions on the electromechanical properties of samarium-modified lead titanate ceramics", Proc. of IEEE. pp. 101-104, 1995.