

WO<sub>3</sub>첨가하여 PZT-PSN압전세라믹의 압전 및 전기적특성 연구

김성곤, 김철수, 박정호, 이상렬  
연세대학교 전기전자공학과

The Piezoelectric and Electrical Characteristics of PZT-PSN Ceramics Added WO<sub>3</sub>

Seong Kon Kim, Cheol Su Kim, Jeong Ho Park, Sang Yeol Lee  
Department of Electrical and Electronic Engineering Yonsei University

**Abstract** - In this paper, we investigated the electrical and piezoelectric characteristics of Pb(Sb,Nb)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> for piezoelectric transformer and actuator etc. Effect of WO<sub>3</sub> addition(0 wt% ~ 0.6 wt%) on the PSN-PZT ceramic was investigated. Anisotropic properties of electromechanical coupling factor and piezoelectric properties were proved to be varied with amount of WO<sub>3</sub> impurity and sintering temperature(1100~1300°C). The electromechanical coupling factor k<sub>p</sub> of 0.41 and the mechanical quality factor Q<sub>m</sub> of 1243 were obtained from the specimen with 0.6 wt% WO<sub>3</sub> addition sintered at 1100°C. Experimental results indicated that the PZT-PSN ceramics with WO<sub>3</sub> impurity can be effectively used for piezoelectric transformer and actuator, etc.

## 1. 서 론

현재 산업계에서 세라믹에 대한 관심이 매우 높아지고 있다. 특히 높은 유전율을 이용하는 강유전체 세라믹과 전기기계에너지의 변환을 이용한 압전 세라믹은 매우 큰 관심을 받고 있다. 압전특성을 갖는 압전재료는 온도안정성이 뛰어나며 정방정상과 능면체정상의 상경계영역(morphotropic phase boundary, MPB)에서 압전특성이 우수한 Pb(Zr,Ti)계 세라믹스를 개발한 이후 PZT계 세라믹스에 다른 원소를 첨가하거나 ABO<sub>3</sub> 형태의 페로브스카이트형 복합산화물을 결합시켜 소결성, 압전특성, 유전특성을 개선시키는 연구가 이루어졌다[1]. PZT 계 및 3성분계 세라믹은 그 조성비에 의해 유전 및 압전 특성이 변화할 뿐만 아니라, 미량의 첨가제에 의해 사용 목적에 따른 특성 개선을 시도하고 있는 것이 일반적이다. 따라서 첨가제의 역할은 매우 중요하며, 이들에 대한 연구 결과를 종합하면 도너(donor)형과 억셉터(acceptor)형이 첨가제로 분류된다[2]. 본 저자는 PZT-based 물질에 압전정수 및 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>)의 압전특성을 개선하기 위해 도너형 첨가제 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>을 치환제로 첨가하고, 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 증가시키기 위해 MnO<sub>2</sub>를 첨가제로 사용하여 압전 및 전기적특성을 연구하였다. 그 결과 기계적 품질계수는 아주 좋은 값을 얻었으나 전기기계적 결합계수(k<sub>p</sub>)값은 낮은 값을 얻었다. 본 논문에서는 전기기계적 결합계수(k<sub>p</sub>)값의 개선을 위해 도너형 첨가제 WO<sub>3</sub>를 첨가하여(0 wt% ~ 0.6 wt%) 원판형 샘플을 제작하여 압전특성 및 전기적특성 변화들을 관찰하였다.

## 2. 실험

## 2.1 시편의 조성

본 연구에서 사용된 조성은

0.96PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>-0.04Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>(PZT-PSN)의 3성분계로 구성하였다. 제3의 성분으로 PSN을 선택한 이유는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 도너형 첨가제로써 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 이온반경이 큰 원소로써 PbO 이온과 치환하여 페로브스카이트(Perovskite)구조의 A-site를 점유하며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 이온반경이 작아 페로브스카이트(Perovskite)구조의 B-site를 점유하게 됨으로써, 전기적 중성을 유지하기 위해 Pb 공공(空孔, Pb-site vacancy)이 발생되기 때문이다[2]. 이와 같이 Pb 공공이 발생하여 완전한 페로브스카이트 격자 구조보다 원자의 이동이 쉬워지므로 분역의 이동은 상대적으로 적은 전계(또는 기계적 응력)하에서도 일어나고 항전계도 감소하며, 또한 Pb 공공을 갖는 세라믹은 분역의 이동이 쉬워지므로 내부 응력(internal stress)의 감소가 상대적으로 쉽게 일어나게 되어, 분극(poling)이후 도핑되지 않은 세라믹의 응력 감소가 훨씬 빠르게 진행되는 데, 이것은 분극 후 짧은 시간 내에 물리적 특성의 안정성이 확보되기 때문이다[3]. 따라서 이러한 특성들 때문에 PZT-PSN조성을 이용하였고, 기계적 품질계수를 향상시키기 위해 첨가제로 0.4 wt% MnO<sub>2</sub>를 첨가하여 압전 및 전기적 특성을 관찰하였다. 여기에 전기기계적 결합계수를 개선시키기 위해 WO<sub>3</sub>를 0.2 wt% ~ 0.6 wt% WO<sub>3</sub>까지 첨가량을 변화 시키고, 하소온도(800~900°C)와 소결온도(1100~1300°C)를 변화 시키며 압전 및 전기적 특성을 관찰하였다.

## 2.2 시편 제작 및 공정

0.96PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>-0.04Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.4 wt%MnO<sub>2</sub>-x wt% WO<sub>3</sub>를 고용체로 합성하기 위하여 각각의 파우더를 평량하여 24 hr ball milling, 24 hr 건조하였다. 800°C~900°C까지 4 hr 하소 후 48 hr ball milling을 하여 24 hr 건조하였다. 성형하기 위하여 건조된 분말에 4 wt%의 PVA 유기 바인더를 첨가하여 직경 10 mm, 두께 1 mm의 원판형 물더를 사용하여 press 하여 성형하였다. 소결은 전기로 내에서 1100°C~1300°C까지 각각 2 hr 동안 행하였으며 전기로 내의 온도 상승률은 3°C/min으로 제어하였다. 전극은 silver paste를 스크린을 이용하여 인쇄한 후 600°C에서 30 min 동안 소부하여 형성하였다. 완성된 시편은 110°C 실리온 절연유 내에서 3 kV/mm의 직류 전류계를 30 min 동안 인가하여 분극처리 하였다. 세라믹스의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD(X-ray diffraction)를 이용하여 회절각 20~70°사이에서 분석하였다. 소결한 후 소결 온도에 따른 grain size를 측정하기 위해 SEM을 측정할 예정이다. 임피던스 어벌라이저(HP4015)로 공진피크를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

## 3.1 전기적 특성분석

그림. 1, 2, 3은 WO<sub>3</sub>의 첨가량을 0.2 wt%~0.6

wt%까지 변화시키고 하소온도를 800℃~900℃까지 50℃씩 증가 시켜, 이에 따른 소결온도를 1100℃~1300℃까지 50℃씩 증가 시켜가며 기계적 품질계수( $Q_m$ )의 변화를 측정하였다. 0.2 wt% $WO_3$ 를 첨가하였을 때는 하소온도가 800℃일 때 그리고 소결 온도가 1150℃일 때 가장 좋은 특성을 얻었다. 0.4 wt% $WO_3$ 를 첨가했을 때는 하소온도가 800℃이고 소결온도는 1200℃일 때 제일 좋은  $Q_m$ 값을 얻었다. 그리고 0.6 wt% $WO_3$ 를 첨가할 경우 하소온도가 900℃에서 소결온도를 변화시켰을 때  $Q_m$ 값의 평균치가 가장 높음을 관찰하였다. 전체적인  $Q_m$ 값은  $WO_3$ 를 첨가하지 않았을 때의  $Q_m$ 값[4] 보다 감소함을 알 수 있었다. 이것은  $WO_3$ 는 도너형 첨가제로써 Pb 공공이 발생하여 완전한 페로브스카이트 격자 구조보다 원자의 이동이 쉬워지므로 분역의 이동은 상대적으로

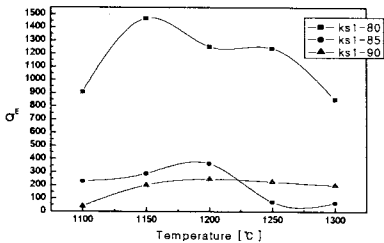


그림. 1 첨가물 0.2 wt% $WO_3$  (ks1)를 첨가하여 하소온도(800~900℃)와 소결온도(1100~1300℃)에 따른 기계적 품질계수( $Q_m$ )의 변화.

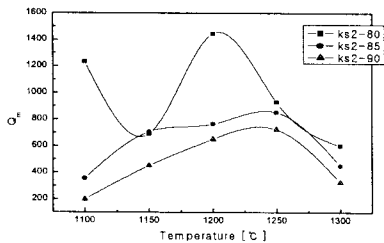


그림. 2 첨가물 0.4 wt% $WO_3$  (ks2)를 첨가하여 하소온도(800~900℃)와 소결온도(1100~1300℃)에 따른 기계적 품질계수( $Q_m$ )의 변화.

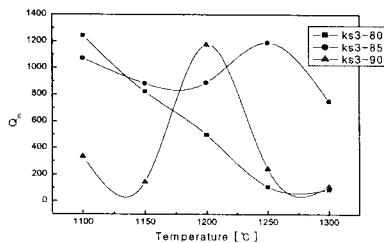


그림. 3 첨가물 0.6 wt% $WO_3$  (ks3)를 첨가하여 하소온도(800~900℃)와 소결온도(1100~1300℃)에 따른 기계적 품질계수( $Q_m$ )의 변화.

으로 적은 전계 하에서도 일어나고 항전계도 감소하며, 기계적 품질계수는 내부 마찰의 증가로 저하되는데 이는 보다 많은 에너지가 분역의 이동과 이온의 동적 반응에 소비되기 때문으로 설명할 수 있다[5-7].

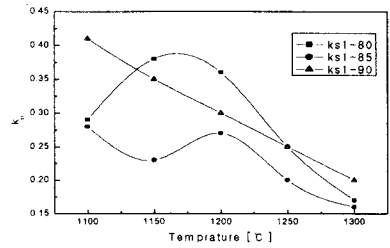


그림. 4 첨가물 0.2 wt% $WO_3$  (ks1)를 첨가하여 하소온도(800~900℃)와 소결온도(1100~1300℃)에 따른 전기기계 결합계수( $k_p$ )의 변화

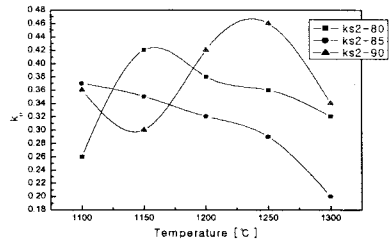


그림. 5 첨가물 0.4 wt% $WO_3$  (ks2)를 첨가하여 하소온도(800~900℃)와 소결온도(1100~1300℃)에 따른 전기기계 결합계수( $k_p$ )의 변화

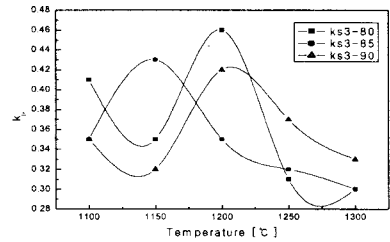


그림. 6 첨가물 0.6 wt% $WO_3$  (ks3)를 첨가하여 하소온도(800~900℃)와 소결온도(1100~1300℃)에 따른 전기기계 결합계수( $k_p$ )의 변화

그림.4, 5, 6은 첨가물의 첨가량과 하소온도, 그리고 소결온도를 변화 시켜가며 전기기계 결합계수의 변화를 관찰한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 첨가물을 첨가하지 않았을 때의  $k_p$ 값[4]보다 개선되었음을 관찰 할 수 있었다. 이는 Pb 공공을 갖는 세라믹은 분역의 이동이 쉬워지므로 내부 응력의 감소가 상대적으로 쉽게 일어나게 되어, 분극이후 도핑되지 않은 세라믹보다 도핑한 세라믹의 응력 감소가 훨씬 빠르게 진행되는데, 이것은 분극 후 짧은 시간 내에 물리적 특성의 안정성이 확보되기 때문이다. 결국 도핑한 세라믹은 도핑되지 않은 세라믹에 비해 충분한 분역의 재배열이 이루어지므로, 압전 정수 및 전기기계 결합계수( $k_p$ )를 개선시키게 된다[5-7]. 그림. 7 은 첨가물이 0.2 wt% $WO_3$ 일 때의 XRD분석모양이다.

그림에서 알 수 있듯이 전체적으로 X-선 회절각의 폭이 좁고 미반응 물질에 대한 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 완전한 고상반응이 이루어졌음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 0.96PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>-0.04Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.4 wt%MnO<sub>2</sub>의 조성에 첨가물 WO<sub>3</sub>를 0.2 wt% ~ 0.6 wt%까지 첨가하고, 하소 온도를 800°C ~ 900°C 변화시켰다. 그리고 소결 온도를 1100°C ~ 1300°C 까지 변화시켜 소결 온도에 따른 XRD를 관찰하였고, 전기기계적 결합계수(k<sub>p</sub>) 및 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 측정하였다. 그 결과 도너형 첨가물 WO<sub>3</sub>를 첨가함으로써 본 연구의 취지였던 전기기계적 결합계수(k<sub>p</sub>)가 개선됨을 알 수 있었다. 그리고 최적의 조건은 0.6 wt% WO<sub>3</sub>, 하소 온도 800°C, 소결 온도 1100°C로써 이 때의 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>) > 1243, 전기기계적 결합계수(k<sub>p</sub>) > 0.41의 결과를 얻을 수 있었다.

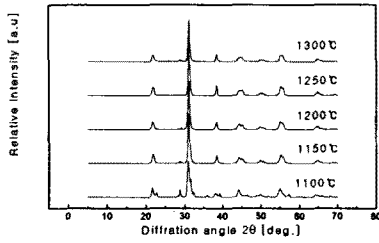


그림 7 첨가물 0.2 wt%WO<sub>3</sub> (ks1)를 첨가하여 소결온도(1100~1300°C)에 따른 X-선 분석 모양.

표. 1 첨가물 0.2 wt%WO<sub>3</sub> (ks1)를 첨가하여 하소온도와 소결온도에 따른 k<sub>p</sub>, Q<sub>m</sub>, ε<sup>T</sup><sub>33</sub>/ε<sub>0</sub>.

	하소온도	소결온도	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>	ε <sup>T</sup> <sub>33</sub> /ε <sub>0</sub>
KS1 0.2 wt%WO <sub>3</sub>	800°C	1100°C	0.29	908	1727
		1150°C	0.38	1467	1928
		1200°C	0.36	1252	2447
		1250°C	0.25	1240	1753
		1300°C	0.17	852	1588
	850°C	1100°C	0.28	231	1496
		1150°C	0.23	289	1272
		1200°C	0.27	364	1234
		1250°C	0.20	73	2189
		1300°C	0.16	66	1962
	900°C	1100°C	0.41	41	2159
		1150°C	0.35	201	1525
		1200°C	0.30	247	1256
		1250°C	0.25	227	1328
		1300°C	0.20	200	1735

표. 2 첨가물 0.4 wt%WO<sub>3</sub> (ks2)를 첨가하여 하소온도와 소결온도에 따른 k<sub>p</sub>, Q<sub>m</sub>, ε<sup>T</sup><sub>33</sub>/ε<sub>0</sub>.

	하소온도	소결온도	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>	ε <sup>T</sup> <sub>33</sub> /ε <sub>0</sub>
KS2 0.4 wt%WO <sub>3</sub>	800°C	1100°C	0.26	1233	1496
		1150°C	0.42	690	2158
		1200°C	0.38	1444	2043
		1250°C	0.36	929	1684
		1300°C	0.32	600	1587
	850°C	1100°C	0.37	354	2043
		1150°C	0.35	705	1554
		1200°C	0.32	763	3109
		1250°C	0.29	852	1698
		1300°C	0.20	450	1736
	900°C	1100°C	0.36	197	1656
		1150°C	0.30	450	1583
		1200°C	0.42	650	1417
		1250°C	0.46	723	1967
		1300°C	0.34	326	1853

표. 3 첨가물 0.6 wt%WO<sub>3</sub> (ks3)를 첨가하여 하소온도와 소결온도에 따른 k<sub>p</sub>, Q<sub>m</sub>, ε<sup>T</sup><sub>33</sub>/ε<sub>0</sub>.

	하소온도	소결온도	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>	ε <sup>T</sup> <sub>33</sub> /ε <sub>0</sub>
KS3 0.6 wt%WO <sub>3</sub>	800°C	1100°C	0.41	1243	1885
		1150°C	0.36	823	2187
		1200°C	0.46	500	2130
		1250°C	0.31	109	1712
		1300°C	0.30	88	1959
	850°C	1100°C	0.35	1072	2043
		1150°C	0.43	883	2432
		1200°C	0.35	890	2346
		1250°C	0.32	1190	2541
		1300°C	0.30	750	2186
	900°C	1100°C	0.35	335	2245
		1150°C	0.32	144	1410
		1200°C	0.42	1175	1871
		1250°C	0.37	244	2317
		1300°C	0.33	110	1967

#### 감사의 글

본 내용은 과학기술부 21세기 프론티어개발사업 중 "지능형마이크로시스템개발사업단"의 연구비 지원을 받아 수행한 연구결과입니다.

#### (참 고 문 헌)

- [1] 정희승, "Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Wr,Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹스를 이용 압전 변압기의 전기적 특성", 박사학위 논문, 연세대학교 대학원, 1999.
- [2] 임인호, "압전 변압기 제작 및 그 특성", 박사학위 논문, 연세대학교 대학원, 2000.
- [3] N. Tsubouchi, Japanese Pat. 47-22156, 1972.
- [4] 김성곤, 김철수, 박정호, 이상렬, "MnO<sub>2</sub>가 첨가된 PZT-PSN압전세라믹의 압전 및 전기적 특성 분석", 전기전자재료학회지, vol2, No.1, pp161-164, 2001.
- [5] F. Kulcasr, J. Am. Ceram. Soc., Vol.42, p.49, 1959.
- [6] F. A. Gdula, "High-Field Losses of Adulterated Lead Zirconate-Titanate Piezoelectric Ceramics", J. Am. ceram. Soc., Vol. 51, No.12, pp. 683-687, 1968.
- [7] M. Nishiba, S. Kawashima, I. Ueda, and H. Ouchi, "Piezoelectric Ceramics for High Power Use", Nat'l Tech. Report, Vol. 28, No.6, pp 115-122, 1982.