

## Pb(Mn<sub>1/3</sub>Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹스의 전기적 특성과 미세구조에 미치는 ZnO 첨가 영향

김민재 · 최성철

한양대학교 무기재료 공학과  
(1999년 7월 20일 접수)

### The Effect of ZnO Addition on the Electric Properties and Microstructure of Pb(Mn<sub>1/3</sub>Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics

Min Jae Kim and Sung Churl Choi

Department of Inorganic Materials Engineering Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received July 20, 1999)

#### 초 록

ZnO(0~5 mol%) 첨가에 따른 0.05 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.95 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>계에 대한 전기적 특성과 미세구조를 조사하였다. PbO와 ZnO의 공융반응에 의해 소결온도를 감소시킬 수 있었고, ZnO첨가에 따라 1 mol%에서 입경이 최대치를 보이고 그 이후에는 감소하는 경향을 나타냈다. 결정립과 입계를 WDS로 정성적으로 분석하였다. ZnO가 첨가됨에 따라 격자상수가 감소하였다. 밀도는 2 mol% ZnO 첨가시 1000°C소결에서 최대 약 7.84(g/cm<sup>3</sup>)를 나타내었으며, 3 mol% ZnO 첨가에서 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>)는 최대 약 50%까지 나타났고, 비유전율( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )은 상온에서 최대 997이 었다. 기계적품질계수(Q<sub>m</sub>)는 ZnO의 첨가에 따라 감소하는 경향을 보였다. Zn<sup>2+</sup>의 치환과 전기적 특성의 관계를 조사 하기 위해 격자상수와 tetragonality(c/a)를 측정하였고, tetragonality는 ZnO 3 mol%에서 최대치를 보였다. 그리고 온도 안정성을 위해 측정된 큐리온도(T<sub>c</sub>)는 ZnO 첨가에 따라 다소 감소하는 현상을 보였다.

#### ABSTRACT

Microstructure and electrical properties of ZnO-doped (0~5 mol%) 0.05 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - 0.95 PZT ceramics were investigated. Sintering temperature was decreased to 1000°C due to eutectic reaction between PbO and ZnO. Grain-size increased up to adding 1 mol% ZnO and then decreased. Compositions of grain and grain-boundary were investigated by WDS. Lattice parameter was decreased with ZnO addition. Density increased with ZnO addition and reached to the maximum of 7.84(g/cm<sup>3</sup>) at 2 mol% ZnO. The effect of ZnO on electrical properties of PMS-PZT was investigated. At 3 mol% ZnO addition, electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>) was about 50% and relative dielectric constant ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ) was 997. Mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) decreased with ZnO addition. Lattice parameters and tetragonality(c/a) were measured to investigate relationship between the electric properties and substitution of Zn<sup>2+</sup>. At 3 mol% ZnO tetragonality was maximized at c/a=1.0035. Curie temperature(T<sub>c</sub>) decreased slightly with ZnO addition.

**Key words :** Pb(Mn<sub>1/3</sub>Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>, Eutectic reaction, Piezoelectric properties

#### 1. 서 론

결정체에서 전기적 에너지를 기계적 에너지로, 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 현상을 압전효과라 하고, 그 응용은 압전트랜스, 압전진동자, 필터, 지연소자 등 다양하게 사용되고 있다. 1947년 Roberts가 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 높은 직류 전압을 인가하였을 때 압전효과가 나타남을 발견한 이후로 실용화되었다. 1954년 Jaffe<sup>1)</sup>는 PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 고용체의 조성비가 53:47의 상계 조성 일 때 전기기계 결합계수가 BaTiO<sub>3</sub>의 값보다

높고, 넓은 온도범위 (T<sub>c</sub>≈350°C)에 걸쳐 온도 안정성이 좋은 압전세라믹스를 발견하였다. (Lead Zirconate Titanite, PZT) 그후 1959년 Smolenski<sup>2)</sup>에 의한 복합 Perovskite형 강유전체의 연구가 있었고, PZT의 2성분에 복합 Perovskite형 물질을 고용시킨 다성분계 PZT 압전 세라믹스는 보다 넓은 조성범위에 걸쳐 우수한 압전성을 얻을 수 있었다.

압전세라믹스의 응용은 압전착화소자, 압전변압기, 압전스피커, 초음파 진동자, 통신용발진자 및 필터, 초음파 모터 등 그 응용범위는 매우 광범위 하다. 최근에는 많

은 응용분야 중에서 고전압 발생소자로서 압전변압기에 대한 관심이 크게 일어나고 있다. 압전변압기는 전왜-압전효과를 이용한 소전력용 고전압 발생소자로서 종래의 권선형 변압기와 비교해서 소형, 경량이면서 승압비가 높고 구조가 간단하므로 정전집진기, 부이온 발생기, 전자 복사기, 레이저 발생장치 등의 직류 고전압원에 응용되고 있다. 압전변압기의 이론적인 고찰은 1957년 Rosen<sup>3)</sup> 이후 많은 연구자들에 의해서 보고되고 있다. 이후에 Pb(Mg,Te)O<sub>3</sub>-PZT<sup>4)</sup>, (Pb,Sr)[(Mn,Sb)(Zr,Ti)]O<sub>3</sub><sup>5)</sup>, Pb(Mg, Nb<sub>1/2</sub>)(Mn,Nb)(Zr,Ti)]O<sub>3</sub><sup>6)</sup>, Pb(Mn,Sb)O<sub>3</sub>-PZT<sup>7)</sup>, 등과 같은 우수한 조성들이 개발되었고, NEC등에서 NEPEC-8, ECD-F036 등의 제품으로 상용되고 있는 실정이다.<sup>8,9)</sup> 그러나 이들 상품의 대표적인 조성인 Pb(Mn,Sb)O<sub>3</sub>-PZT(이후 PMS-PZT)에 대한 재료적인 측면에 대한 보고는 응용적인 측면에 비하여 대단히 미흡한 실정이다.

따라서 본 실험에서는 PMS-PZT의 소결온도를 감소시키고 전기적 특성을 향상시키기 위해, 890°C 부근에서 PbO와 공융반응(Eutectic reaction)<sup>10)</sup>을 일으키는 ZnO를 첨가하여, 그에 따른 소결특성과 perovskite구조에 대한 치환여부와 압전특성의 변화에 대해 조사하였다. 온도안정성을 관찰하기 위해 큐리온도(T<sub>c</sub>)를 ZnO 첨가량에 따라 측정하였다.

## 2. 실험방법

본 실험의 PZT에서의 Zr/Ti의 상경계 조성인 Zr/Ti = 52/48의 조성을 이용하였다

출발물질은 시약급의 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZnO를 사용하였고, 소결중의 PbO의 휘발을 보상하기 위해 2 mol%의 과잉 PbO를 첨가하여, 조성별로 칭량하여 ball mill로 지르코니아 ball과 mill jar를 사용하여 아세톤을 용매로 하여 20시간동안 볼밀을 행하였다. 본 실험에서는 MnO<sub>2</sub>와 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 안정된 상형성을 위해 혼합 후 600°C에서 2시간동안 하소하여 전구체(precursor)를 합성하였다. 상기 언급된 원료를 0.05 PMS-0.95 PZT+x(ZnO) [x=0-5 mol%]의 조성비로 위와 같은 조건으로 20시간동안 분쇄하여 건조한 후, 5 wt% PVA 유기결합제 수용액을 첨가하여 조립화(granulized)한 분말을 1200 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형한 시편들을 시간당 300°C의 승온속도로 1000°C에서 2시간 소결하였고, 소결시의 PbO 휘발을 보상하기위해 PbO-ZrO<sub>2</sub>의 분위기 분말을 사용하였다.

소결 밀도는 hydrostatic method(ASTM STD. C372-72)로 계산하였고, 미세구조는 각 시편의 파단면을 SEM(TOPCON3000, Japan)으로 관찰하였고 결정립과 입계상

의 성분분석은 WDS(HITACHI S-2000, Japan)를 이용하였다. SEM 사진으로부터 대각선법(linear intercept technique)을 써서 평균입경을 구하였고, 결정상확인과 격자상수는 X-선 회절기(Cu-Kα, Rigaku, Japan)를 이용하여 계산하였으며, 상분석은 2θ=20~60°에서, 격자상수는 2θ=60~100°에서 조사하였다. 격자상수 a와 c는 다음 (1)식을 사용하여 구하였다.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

d<sub>hkl</sub>=결정면의 면간거리

a, c=격자상수

h, k, l=Miller Index

한편 전기적 특성은 소결시편을 #800, #1000, #1500 SiC 연마지로 0.5 mm 두께로 연마하여 은전극(ESL사, #590)으로 전극을 부착하고, 30 kV/cm의 전계로 실리콘 오일(150°C)에서 10분간 분극처리를 실시하고 24시간 방치 후 Impedance Analyzer(HP-4194A, USA)를 이용하여 1 kHz, 1 Vrms 조건하에서 정전용량(C) 및 유전손실계수(tan δ), 공진주파수등을 측정하고, IRE 공진법<sup>11)</sup>에 따라 압전상수등을 계산하였다

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 소결특성 및 미세구조

Fig 1은 PMS-PZT+x(ZnO)의 ZnO 첨가량에 따른 소

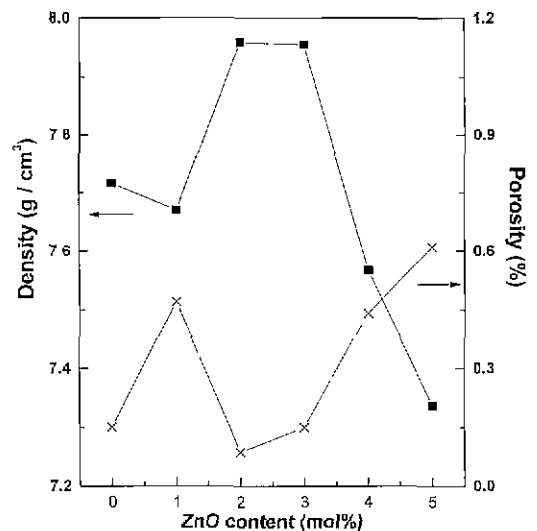


Fig. 1. Variation of sintered bulk density as a function of ZnO content in PMS-PZT after sintering 1000°C for 2 h

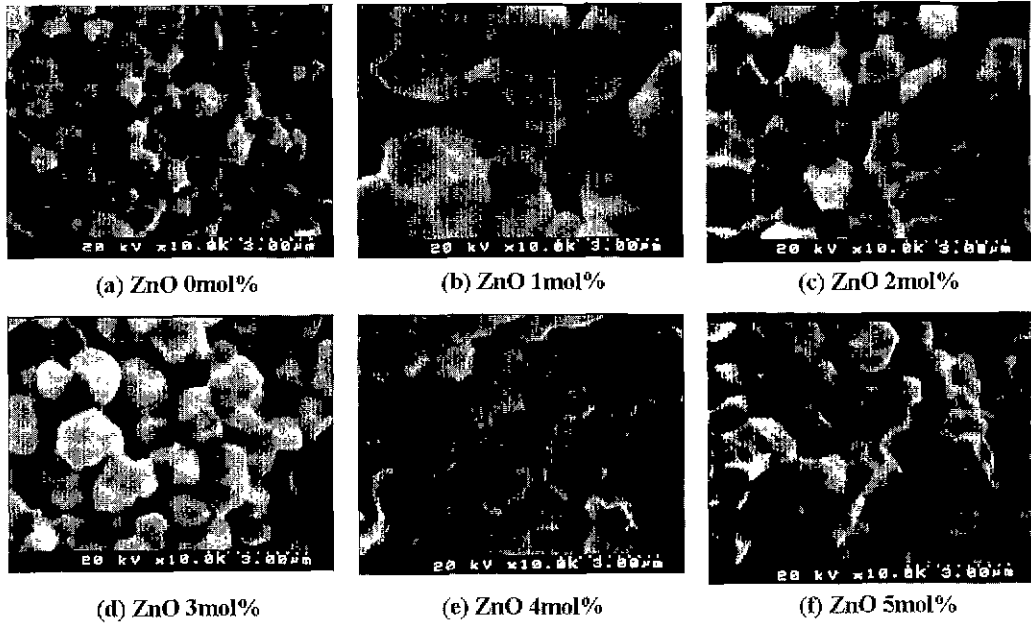


Fig. 2. SEM photographs of fractured surface of PMS-PZT-x(mol%) ZnO after sintering 1000°C for 2 h.

결밀도의 변화를 나타낸 것이다. ZnO 함량이 2 mol%까지는 소결밀도가 증가하였고, 그 이상 첨가될 경우 소결밀도가 점차 감소하였다. 이 결과로 미루어 보면 ZnO가 소결을 촉진하는 역할을 하고, 2 mol%에서 포화 상

태를 이루고 있음을 알 수 있었다. 평균입경은 각 시편의 파단면을 관찰한 SEM 사진으로부터 구하였다. (Fig.2)

Fig. 1에서 ZnO가 1 mol% 첨가되었을 때는 소결밀도가 다소 감소하는 현상을 나타낸다. 이것은 PbO와 ZnO의 공융반응(cutetic reaction)으로 생긴 액상과 동시에 급격한 입성장으로 인하여 소결밀도가 다소 감소한 것으로 사료된다. 2 mol% 이상에서는 평균입경의 감소와 더불어 점차 소결밀도가 증가하였다.<sup>12)</sup> Fig. 3의 결과와 같이 평균입경은 ZnO를 첨가하지 않았을 경우 0.83 μm이었고, ZnO 첨가량 1 mol%일 때 최대(약 2 μm)가 되고 그 이상 첨가에 따라 평균입경은 약 0.91 μm까지 감소하였다. Fig 4에서와 같이 WDS를 이용하여 ZnO 첨가에 따른 입경에서의 석출상을 관찰한 결과, ZnO 5 mol%첨가에서는 입계에서 Zn-rich 석출상이 검출되고, ZnO 4 mol%에서는 입계의 석출상에서 ZnO가 검출되지 않았다. 이 결과는 5 mol%에서의 석출상에서 고용되지 않은 ZnO가 잔류하고 있음을 알 수 있고 Pb, Mn, Sb, Zr, Ti peak도 함께 존재하고 있는 것으로 보아 PMS-PZT에 대한 ZnO의 고용한계는 4 mol% 부근으로 생각할 수 있다. 5 mol%에서의 석출상은 ZnO 뿐만 아니라 다른 물질로도 이루어진 상으로 사료된다. ZnO 4 mol%까지는 입계에 ZnO의 석출상은 나타나지 않은 것으로 미루어 보아, 1 mol% 이후에서 관찰되는 입경의 감소는 multiple component solid에서 가장 낮은 확산도

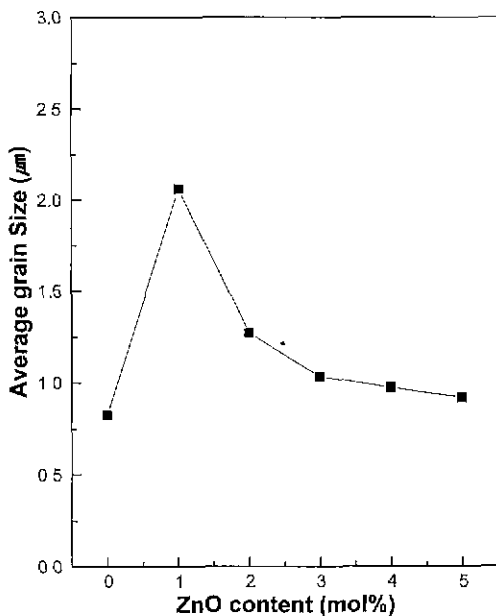


Fig. 3. Variation of average gram size as afunction of ZnO content in PMS-PZT after sintering 1000°C for 2 h.

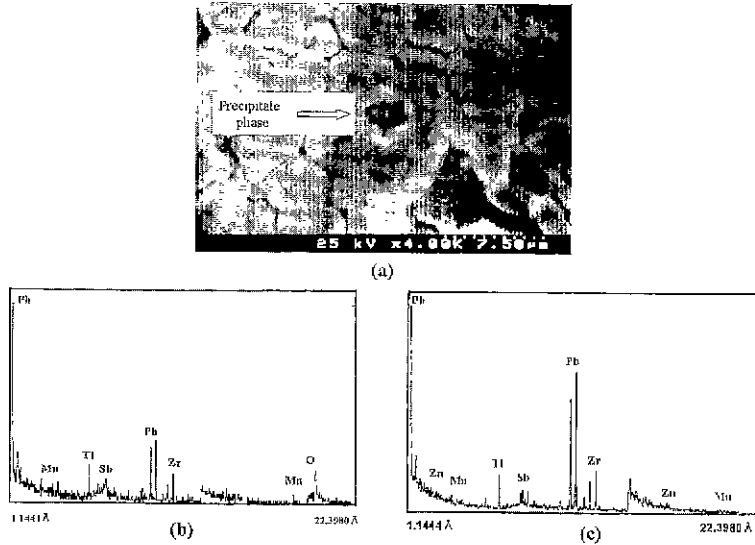


Fig. 4. SEM (a) photograph of ZnO 5 mol% and WDS spectra of (b) 4 mol% and (c) 5 mol % at grain boundary (precipitate phase) of PMS-PZT after sintering 1000°C for 2 h.

(diffusion rate) 혹은 이동도(mobility)를 갖는 물질이 입 성장 속도를 결정하는 것과 같이 4배위의 wurzite 구조로서 강한 공유결합력을 가지는 Zn-O가 낮은 이동도를 가지는 물질로서, 소결과정에서 계면에서의 물질이동을 저하시켜 입경의 감소를 나타내는 것으로 사료된다.<sup>13)</sup>

### 3.2. X선 회절특성

Fig. 5는 0.05 PMS-0.95 PZT+xZnO [x=0~5 mol%] 조성에 대한 XRD 회절패턴을 나타낸 것이다. 모든 조성에 걸쳐 비교적 안정한 페로브스카이트 고용체가 얻어졌다. 2θ=42~46° 범위에서 (200)면과 (002)면의 존재는 정방정(tetragonal) 혹은 능면정(rhombohedral)과 정방정의 공존(즉 상계조성)을 의미하고, (200)피크만의 존재는

능면정임을 의미한다. 이런 관점에서 살펴보면 (200)피크만이 존재하므로 능면정(rhombohedral) 구조임을 확인할 수 있었다. Fig 6은 회절각 2θ=20~100° 사이에서 XRD 회절결과로부터 계산하여 얻은 격자상수와 tetragonality (c/a)의 변화를 ZnO 첨가량에 따라 나타낸 것이다 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라서 격자상수는 점차 감소하는 경향을 보이고 4 mol%에서 최소값을 나타

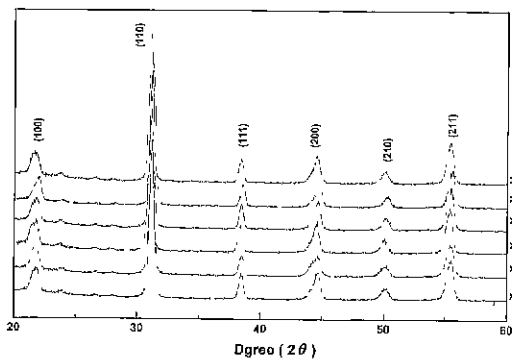


Fig. 5. XRD pattern of PMS-PZT-xZnO sintered at 1000°C for 2 h

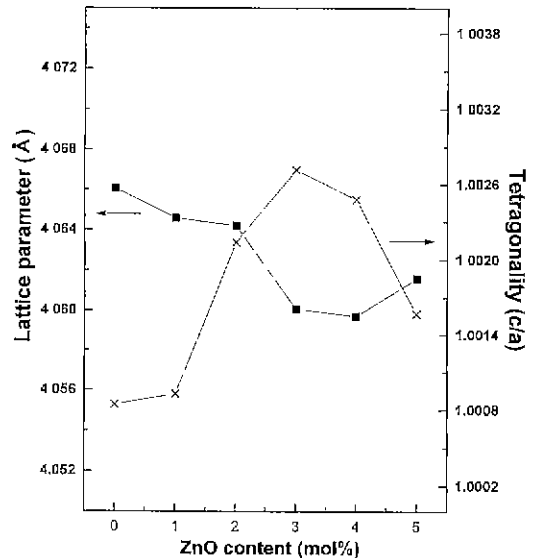


Fig. 6. Variation of the lattice parameter and tetragonality as a function of ZnO content in PMS-PZT after sintering 1000°C for 2 h.

낸 후 그 이상 첨가시에도 더 이상의 격자상수의 감소는 관찰되지 않고 오히려 다소 증가하는 결과를 보였다. 이러한 결과는  $Zn^{2+}$ 의 이온반경이  $0.74\text{\AA}$ 이고,  $Pb^{2+}$ 는  $1.20\text{\AA}$ 이므로  $Zn^{2+}$ 가  $Pb^{2+}$ 를 치환했을 경우 결정의 격자상수가 작아지게 되는 것으로 사료된다. 그러나  $Zn^{2+}$ 가 B-site인  $Mn^{4+}(0.53\text{\AA})$ ,  $Sb^{3+}(0.76\text{\AA})$ 과 치환되었다면, 격자상수가 증가하거나 또는 변화가 없을 것이므로 위의 결과와 다르기 때문에 B-site의 이온에 대한 치환가능성은 적다고 볼 수 있다. 하지만 B-자리 치환의 경우에도 전하중성조건에 의해 산소 공극(oxygen-vacancy)를 형성할 수 있고, 이 경우 격자상수가 감소를 초래할 가능성도 있으므로 B-자리 치환의 가능성도 배제할 수 없다고 사료된다. Tetragonality( $c/a$ )는 ZnO 첨가에 따라 점차 증가하여 3 mol%에서 최대를 보이고 있다. 앞의 3.1절에서와 같이 ZnO 4 mol%, 5 mol%의 입계상의 WDS 분석에서 4 mol%까지 입계상에서 ZnO가 검출되지 않지만 5 mol%에서는 Zn이 검출된 결과와 격자상수(lattice parameter)가 ZnO 4 mol%까지 감소하다가 5 mol%에서 다소 증가하는 변화양상으로 볼 때, 0.05 PMS-0.95 PZT계에서 4 mol%의 ZnO가 고용한계인 것으로 사료된다.

3.3. 전기적 특성

Fig 7은 ZnO 첨가에 따른 비유전율의 변화를 나타낸 것이다. ZnO가 첨가됨에 따라 비유전율은 증가하여 3 mol%에서 최대치( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=997$ )를 보이고, 유전손실은 반대의 경향을 보이고 있다. 재료의 비유전율은 입경(grain-

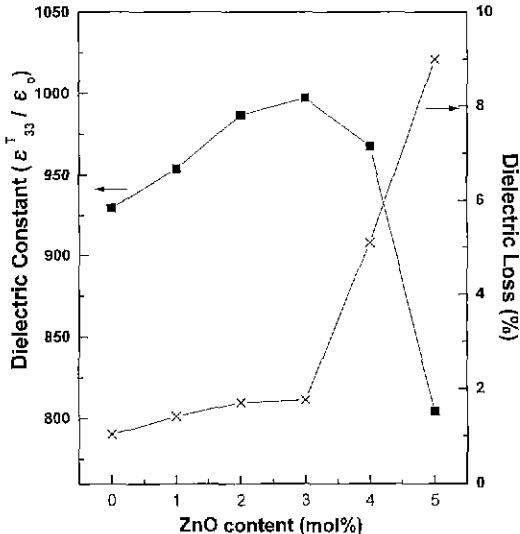


Fig. 7. Variation of dielectric constant and dielectric loss as a function of ZnO content in PMS-PZT after sintering  $1000^\circ\text{C}$  for 2 h.

요업학회지

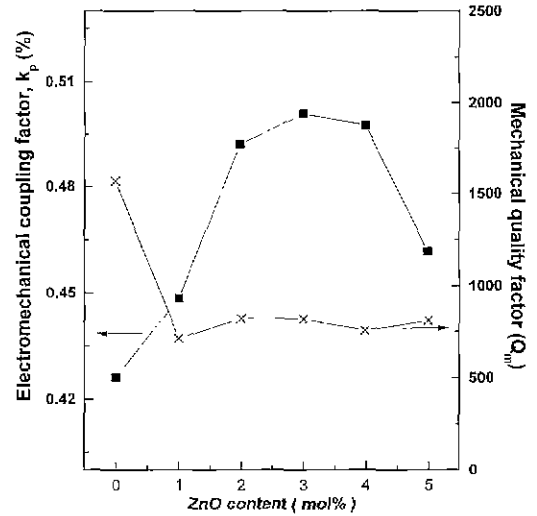


Fig. 8. Variation of electromechanical coupling factor( $k_p$ ) and mechanical quality factor( $Q_m$ ) as a function of ZnO content.

size), 내부응력(internal stress), 기공율과 A-자리 공극(vacancy)에 영향을 받으므로, 유전율이 증가하는 것은 밀도의 증가와 기공율의 감소현상과 A-자리에  $Zn^{2+}$ 가 치환되어 쌍극자(dipole)의 이동이 용이해졌기 때문으로 사료된다. 다시 말하면, 1 mol%까지는 입경이 증가할수록 비유전율이 증가하고 3 mol%까지는 입경이 감소할수록 비유전율이 증가하는 양상을 보이고 있어 전체적으로는 3 mol%까지는 비유전율이 증가하는 결과를 보이게 된다. 이는 결정립의 크기에 관계된 현상으로 일반적으로 입경이  $1\ \mu\text{m}$  이상일 때는 유전체 세라믹스에서 분역(domain)을 형성하는 입경이 클수록 1 mol%까지는 비유전율이 증가하는 것과 일치하고, 3 mol%까지는  $1\ \mu\text{m}$  이하의 입경일 때 입경이 감소할수록 분역(domain) 형성의 억제와 내부응력의 증가에 따라 비유전율이 증가하는 결과와 일치하는 것으로 사료된다.<sup>(4)</sup> 강유전체 세라믹스는 단결정과는 달리 입계(grain-boundary)가 존재하며 이는 상유전상에서 강유전상으로의 상전이시 자유로운 부피변화를 방해하여 발생한 응력(stress)으로 내부응력이 증가하면 비유전율이 증가하는 경향을 보이게 된다. Fig. 8은 전기기계결합계수( $k_p$ )와 압전전하상수( $d_{33}$ )의 ZnO 첨가량에 따른 변화를 나타내고 있다. 압전전하상수( $d_{33}$ )가 ZnO 1 mol%에서 감소하고 다시 증가하는 것은 입경이 클수록 압전특성과 항전계가 감소하는 연구결과와 일치하고 4 mol%에서 최대값을 보이는 것은 앞서 언급한 A-site의 ZnO치환의 고용한계일 때 최대값을 보이고 그 이후는 입계의 석출상과 기공율의 증가에 의해 압전전하상수가 감소하는 것으로 사료된다. Fig. 9

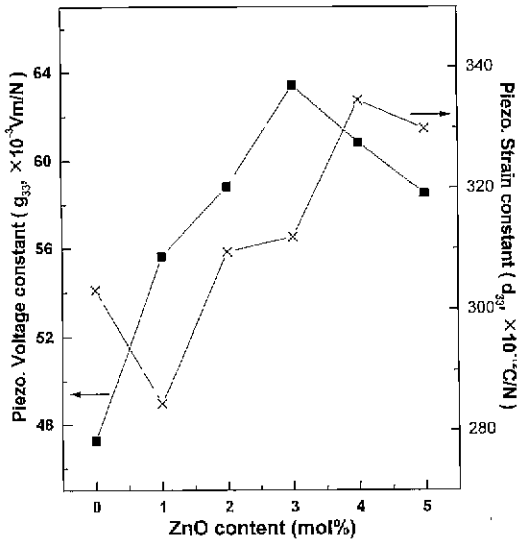


Fig. 9. Variation of Piezoelectric strain ( $d_{33}$ ) and voltage constant ( $g_{33}$ ) as a function of ZnO content.

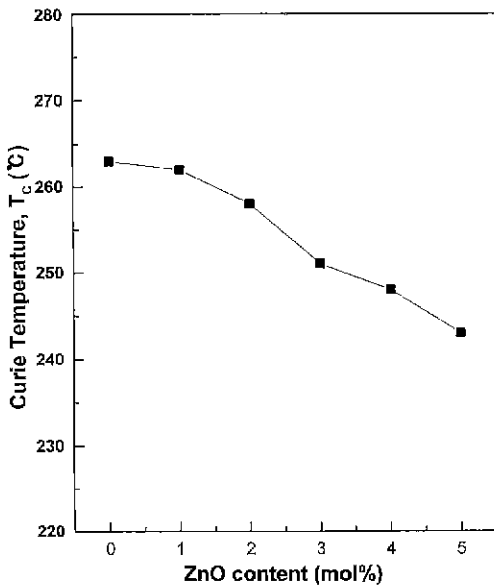


Fig. 10. Variation of Curie temperature as a function of ZnO content in PMS-PZT after sintering 1000°C for 2 h

는 전기기계결합계수( $k_p$ )는 ZnO가 첨가됨에 따라 증가하고, 3 mol%에서 최대값을 보이고 그 이상에서는 점차 감소하는 결과를 보이고 있다. 이는 ZnO 첨가에 따른

소결성의 향상에 의한 밀도의 증가와 tetragonality의 증가에 따른 것으로 사료된다. 일반적으로 A 자리 또는 B 자리에 동일한 원자가(valence)인 원소가 첨가될 경우 A 자리에 치환된 원자는 a를 변화시키며 B 자리에 치환된 원자는 c를 변화시킨다. 이로 인해 c/a가 증가될 경우 단위정의 쌍극자 모멘트가 증가되어 유전 및 압전 특성이 향상된다. 이러한 관점에서 볼 때, ZnO가 A 자리에 치환되었을 가능성이 크다고 사료된다. Tetragonality가 증가하면 단위정(unit cell)의 쌍극자 모멘트가 증가되어 외부로부터의 전계 혹은 응력에 대한 재료의 변화가 용이해지며 좋아지게 되며, 압전상수의 열화가 감소하게 된다. 반면에 기계적품질계수( $Q_m$ )와 큐리온도( $T_c$ )는 감소함을 볼 수 있다.(Fig. 8, 10) 특히 기계적품질계수( $Q_m$ )는 ZnO가 첨가되자 마자 큰 폭의 감소를 나타내었다. 내부응력(internal stress)의 역수인 기계적품질계수의 감소는 A-자리 치환에 의해 발생한 A-자리 공극(vacancy)은 분역벽(domain-wall)의 이동을 용이하게 하여 기계적품질계수의 감소를 가져온다.<sup>15)</sup> 그리고 큐리온도( $T_c$ )가 감소하면 일반적으로 격자상수의 감소를 일으키는 경향을 보이게 된다.<sup>16)</sup> Fig. 6에서와 같이 ZnO가 첨가에 따라 격자상수의 감소가 나타나고 tetragonality(c/a)의 증가가 나타나고 있다. 따라서 Fig. 7과 같이 전기기계결합계수, 전하상수, 전압상수 등의 향상과 기계적품질계수와 큐리온도가 감소하는 결과로 미루어 볼 때, ZnO가 A-자리의 Pb<sup>2+</sup>(A자리)와 일부 치환하여 위와 같은 결과를 나타낼 수 있다. Table. 1은 공진특성을 측정한 후 IRE 공진법을 이용하여 계산한 압전상수의 ZnO 첨가량에 따른 변화양상이다. 아래의 Table. 1에서와 같이 ZnO의 A-자리(site)로의 치환으로 인해 밀도, 비유전율, 전기기계결합계수, 압전 전하 · 전압상수 등은 증가하는 현상을 보이고, 이와 반대로 기계적품질계수, 큐리온도 등은 감소하는 결과를 보이고 있다.

4. 결 론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 0.05PMS-0.95PZT에 ZnO를 첨가한 결과, 과잉 PbO와 ZnO의 공융반응(Eutetic Reaction)에 의해 액상 형성에 의한 소결성을 촉진시켜 소결온도 1000°C에서 높은 밀도(최대 7.87 g/cm<sup>3</sup>)의 시편을 얻을 수 있었다. 1 mol% 첨가시 급격한 입성장을 보였고 그 이후에는

Table 1. Material Constants of PMS-PZT + 0 mol% and 3 mol% ZnO Addition After Sintering at 1000°C 2 h

	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\epsilon_1$	$\tan \delta$ (%)	$k_p$ (%)	$d_{33} \times 10^{-12}$ (C/N)	$g_{33} \times 10^{-3}$ (Vm/N)	$S_{11}^E$ (m <sup>2</sup> /N)	$Q_m$	$T_c$ (°C)
0 mol%	7.7	929	1.04	43	287	45	9.8	1570	260
3 mol%	7.84	997	1.76	50	320	63	10.6	800	250