

논문 15-9-9

## PZT-PSN 세라믹스의 WO<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 압전 특성

### Piezoelectric Characteristics of PZT-PSN Ceramics Depending on WO<sub>3</sub> Addition

배숙희, 김성곤, 김철수, 이경화, 이상렬\*

(Suk Hee Bae, Seong Kon Kim, Cheol Su Kim, Kyung Hwa Lee, and Sang Yeol Lee\*)

#### Abstract

Piezoelectric properties of PZT-PSN ceramics were investigated as a function of WO<sub>3</sub> addition from 0 wt% to 6.0 wt%. The dielectric and piezoelectric characteristics of PZT-PSN ceramics have been investigated at different calcination (800°C~900°C) and sintering (1100°C~1300°C) temperatures. The grain size was increased with the addition of WO<sub>3</sub> and the sintering temperatures. Anisotropic properties of electromechanical coupling coefficient and piezoelectric coefficient are proven to be dependent on processing temperatures and amount of addition. At the specimen with 0.6 wt% WO<sub>3</sub> addition, using calcination temperature of 800°C and sintering temperature of 1100°C, mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) and electromechanical coupling coefficient(k<sub>p</sub>) showed the excellent results of 1560 and 0.48, respectively. Experimental results indicated that the PZT-PSN system ceramics with WO<sub>3</sub> impurity could be effectively used for the microtransformer and actuator applications, etc.

**Key Words** : PZT-PSN, Electromechanical coupling coefficient(k<sub>p</sub>), Mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>), Piezoelectric, Microtransformer, Actuator

#### 1. 서론

현 산업계에서 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 복합산화

물을 결합시켜 소결성, 압전특성, 유전특성을 개선시키는 연구가 이루어졌다[1,2]. PZT계 및 3성분계 세라믹스는 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[3]. 본 연구팀은 PZT-PSN기본 조성에 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 증가시키기 위해 MnO<sub>2</sub>를 첨가제로 사용하여 압전 및 전기적특성을 연구하였었다[4]. 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(0.2~0.6 wt%) 원판형 샘플을 제작

\* : 연세대학교 전기전자공학과  
(서울시 서대문구 신촌동 134)  
Fax : 02-364-9770  
E-mail : sylee@yonsei.ac.kr  
2002년 3월 14일 접수, 2002년 4월 15일 1차 심사완료,  
2002년 5월 20일 최종 심사완료

하여 압전특성 및 전기적특성 변화들을 관찰하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용된 조성은  $0.96\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 - 0.04\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (PZT-PSN)의 3성분계로 구성하였다. 제3의 성분으로 PSN을 선택한 이유는  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 는 도너형 첨가제로써  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 는 이온반경이 큰 원소로써  $\text{PbO}$ 이온과 치환하여 페로브스카이트(Perovskite)구조의 A-site를 점유하며,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 는 이온반경이 작아 페로브스카이트(Perovskite) 구조의 B-site를 점유하게 됨으로써, 전기적 중성을 유지하기 위해 Pb 공공(空孔, Pb-site vacancy)이 발생된다. 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 세라믹보다 도핑한 세라믹의 응력 감소가 훨씬 빠르게 진행되는데, 이것은 분극 후 짧은 시간 내에 물리적 특성의 안정성이 확보되기 때문이다. 따라서 압전 정수 및 전기기계 결합계수와 같은 압전 특성을 개선시키므로[5] PZT-PSN조성을 이용하였고, 기계적 품질계수를 향상시키기 위해 첨가물로  $\text{MnO}_2$ 를 첨가하여 압전 및 전기적 특성을 관찰하였다[3]. 여기에 전기기계적 결합계수를 개선시키기 위해  $\text{WO}_3$ 를 0.2 ~ 0.6 wt% 까지 첨가량을 변화 시키고, 하소온도(800~900°C)와 소결온도(1100~1300°C)를 변화 시켜가며 압전 및 전기적 특성을 관찰하였다.  $0.96\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 - 0.04\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.4 \text{ wt}\% \text{MnO}_2 - x \text{ wt}\% \text{WO}_3$ 를 고용체로 합성하기 위하여 각각의 파우더를 평량하여 24 hr ball milling, 24 hr 건조하였다. 800~900°C까지 4 hr 하소 후 48 hr ball milling를 하여 24 hr 건조하였다. 성형하기 위하여 건조된 분말에 4 wt%의 PVA 유기 바인더를 첨가하여 직경 10 mm, 두께 1 mm의 원판 형 물터를 사용하여 press 하여 성형하였다. 소결은 전기로 내에서 1100~1300°C까지 각각 2 hr 동안 행하였으며 전기로 내의 온도 상승률은 3°C/min 으로 제어하였다. 전극은 silver paste를 스크린을 이용하여 인쇄한 후 600°C에서 30 min 동안 소부하여 형성하였다. 완성된 시편은 110°C 실리콘 절연유 내에서 3

kV/mm의 직류 전류계를 30 min 동안 인가하여 분극처리 하였다. 세라믹스의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD(X-ray diffraction)를 이용하여 회절각 2θ~70°사이에서 분석하였다. 소결한 후 소결 온도에 따른 평균 grain size를 측정하기 위해 SEM을 관찰하였다. 임피던스 어널라이저(HP4294A)로 공진피크를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 첨가물  $\text{WO}_3$ 의 첨가량을 0.6 wt%를 첨가하여 하소온도를 800°C로 고정시키고 소결온도(1100~1250°C)를 변화시켜가며 SEM (scanning electron microscopy)을 관찰한 사진이며,  $\text{WO}_3$ 의 첨가량(0.2~0.6 wt%)과 소결온도에 따른 결정립의 크기의 변화를 그림 2에 나타내었다. 소결 온도가 증가할수록 grain size가 증가함을 관찰 하였고, 또한 첨가물의 첨가량이 증가할수록 grain size가 증가함을 알 수 있었다. 이는  $\text{W}^{6+}$ 를 도너형 첨가제로서 소결시 Pb-공공을 유발시켜 grain 성장을 촉진시키고, 또한 소결온도가 증가할수록 Pb-공공이 증가하므로 grain size가 과대 성장됨을 알 수 있다.

그림 3은 하소온도가 800°C일 때  $\text{WO}_3$ 의 첨가량(0.6 wt%)과 소결온도(1100 ~1250°C)에 따른 X-선

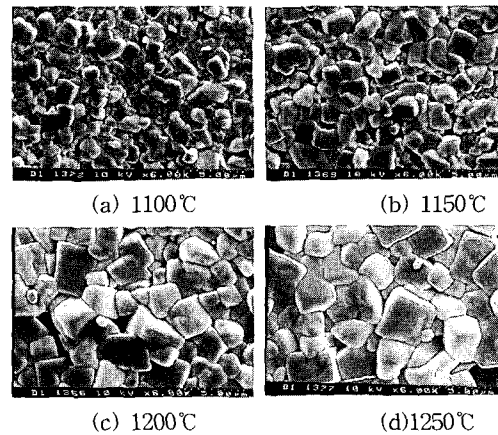


그림 1. 0.6 wt%  $\text{WO}_3$  첨가물을 첨가하여, 하소온도가 800°C일 때 소결온도에 따른 SEM.

Fig. 1. SEM micrographs of 0.6 wt%  $\text{WO}_3$  additive specimens calcined at 800°C depending on the sintering temperatures.

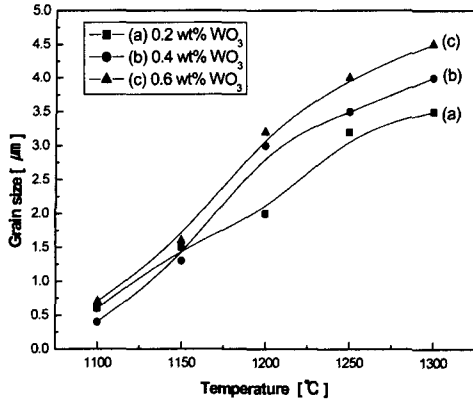


그림 2. WO<sub>3</sub> 첨가물의 첨가량과 소결온도에 따른 평균 grain size. (a)PZT-PSN+0.4 wt% MnO<sub>2</sub> - 0.2 wt% WO<sub>3</sub>, (b) PZT - PSN+0.4 wt% MnO<sub>2</sub> - 0.2 wt% WO<sub>3</sub>, (c) PZT-PSN+0.4 wt% MnO<sub>2</sub> - 0.2 wt% WO<sub>3</sub>.

Fig. 2. Average grain size depending on the sintering temperatures and different amounts of WO<sub>3</sub> additive of (a) PZT-PSN+0.4 wt% MnO<sub>2</sub> - 0.2 wt% WO<sub>3</sub>, (b) PZT - PSN+0.4 wt% MnO<sub>2</sub> - 0.2 wt% WO<sub>3</sub>, (c) PZT-PSN+0.4 wt% MnO<sub>2</sub> - 0.2 wt% WO<sub>3</sub>.

분석 모양이다. 그림에서 알 수 있듯이 전체적으로 X-선 회절각의 폭이 좁고 미반응 물질에 대한 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 완전한 고상반응이 이루어졌음을 알 수 있었다. 또한 WO<sub>3</sub>의 첨가량이 0.2 wt%와 0.4 wt% 일 때도 같은 결과를 얻었다. WO<sub>3</sub>의 첨가량을 0.2~0.6 wt%까지 변화 시키고, 하소온도를 800~900°C까지 50°C씩 증가 시켜, 이에 따른 소결온도를 1100~1250°C까지 50°C씩 증가 시켜가며 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)와 전기기계 결합계수의 변화를 측정하였다.

WO<sub>3</sub>의 첨가량을 0.2~0.6 wt%까지 변화 시키고, 하소온도를 800~900°C까지 50°C씩 증가 시켜, 이에 따른 소결온도를 1100~1250°C까지 50°C씩 증가 시켜가며 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)와 전기기계 결합계수의 변화를 측정하였다. 표 1.에서 보여지는 것처럼, 0.2 wt% WO<sub>3</sub> 일 때 하소온도 800°C, 소결 온도 1150°C

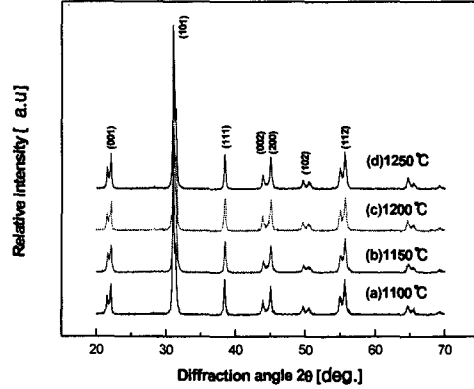


그림 3. 0.6 wt% WO<sub>3</sub> 첨가물을 첨가하여 하소온도가 800°C일 때 소결온도에 따른 X-선 분석모양.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of 0.6 wt% WO<sub>3</sub> additive specimens calcined at 800°C depending on the sintering temperatures.

에서 가장 좋은 특성을 얻었다. 0.4 wt% WO<sub>3</sub> 일 때는 하소온도 800°C, 소결온도 1200°C에서 가장 좋은 Q<sub>m</sub>값을 얻었다. 그리고 0.6 wt% WO<sub>3</sub>를 첨가할 경우 하소온도가 800°C에서 소결온도를 변화 시켰을 때 Q<sub>m</sub>값의 평균치가 가장 높음을 관찰하였다. 전체적인 Q<sub>m</sub>값은 WO<sub>3</sub>를 첨가하지 않았을 때의 Q<sub>m</sub>값 [4] 보다 감소함을 알 수 있었다. 그러나 전기기계 결합계수(k<sub>p</sub>)는 WO<sub>3</sub>를 첨가 하지 않았을 때의 k<sub>p</sub>값 [4]보다 WO<sub>3</sub>를 첨가했을 때 첨가량과 하소온도 그리고 소결온도에 의해 다소 차이는 있었으나 전체적으로 k<sub>p</sub>값이 개선됨을 알 수 있었다. 또한 순수 PZT의 유전율( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )이 1000이하인데 반해 PZT-PSN계의 유전율은 1400이상임을 볼 수 있다. 이는 순수 PZT의 이성분계의 상도에 제삼성분계를 첨가하여 유전적 압전적 성질을 향상 시키는 일반적인 PZT특성을 그대로 보여주고 있다. 이것은 WO<sub>3</sub>가 이온 반경이 작은 도너형 첨가제로써 PbO 이온과 치환하여 페로브스카이트(perovskite)구조의 B-site를 점유하게 됨으로써, 전기적 중성을 유지하기 위해 Pb 공공이 발생된다[6]. 이 Pb 공공의 발생으로 인해 완전한 페로브스카이트 격자구조보다 원자의 이동이 쉬워지므로 분역의 이동은 상대적으로 작은 전계 하에서도 일어나고 항전계도 감소하며, Q<sub>m</sub>값은 내부마찰의 증

표 1. PZT-PSN + 0.4 wt% MnO<sub>2</sub> + 0.6 wt% WO<sub>3</sub> 세라믹스의 압전 특성.

Table 1. Piezoelectric properties of PZT-PSN + 0.4 wt% MnO<sub>2</sub> + 0.6 wt% WO<sub>3</sub> ceramics.

구성물질	하소온도	소결온도	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>	ε <sub>33</sub> /ε <sub>0</sub>
PZT-PSN + 0.4 wt% MnO <sub>2</sub> + 0.6 wt% WO <sub>3</sub>	800℃	1100℃	0.48	1560	1885
		1150℃	0.49	1223	2187
		1200℃	0.51	989	2130
		1250℃	0.47	654	1712
		1300℃	0.45	588	1659
	850℃	1100℃	0.45	1072	2043
		1150℃	0.43	883	2432
		1200℃	0.35	890	2346
		1250℃	0.42	1190	2541
		1300℃	0.40	750	2186
	900℃	1100℃	0.35	335	2245
		1150℃	0.37	144	1410
		1200℃	0.42	1175	1871
		1250℃	0.43	244	2317
		1300℃	0.33	110	1957

가로 저하되는데 이는 보다 많은 에너지가 분역의 이동과 이온의 동적 반응에 소비되기 때문이다 [3,5,7,8]. 또한 Pb 공공을 갖는 세라믹은 분역의 이동이 쉬워지므로 내부 응력의 감소가 상대적으로 쉽게 일어나게 되어 압전 정수 및 k<sub>p</sub> 값을 개선시키게 된다 [3,5,7,8]. 압전소자, 압전변압기, 액추에이터, MEMS 등에 응용하기 위한 최적의 조건은 0.6 wt% WO<sub>3</sub>, 하소온도 800℃, 소결온도 1100℃로써 이때의 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)는 1560, 전기기계적 결합계수(k<sub>p</sub>)는 0.48의 매우 우수한 값을 각각 얻을 수 있었다.

#### 4. 결론

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 0.2~0.6 wt%까지 첨가하고, 하소 온도를 800~900℃ 변화시켰다. 그리고 소결 온도를 1100~1300℃까지 변화시켜 소결 온도에 따른 X-선과 SEM을 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 있었고, WO<sub>3</sub>첨가량과 소결온도가 증가함에 따라 grain size가 증가함을 관찰 하였다. 압전소자, 마이크로변압기, 액추에이터, MEMS 등에 응용하기 위한 최적의 조건은 0.6 wt%

WO<sub>3</sub>, 하소온도 800℃, 소결온도 1100℃로써 이 때의 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)는 1560, 전기기계적 결합계수(k<sub>p</sub>)는 0.48의 우수한 결과를 각각 얻었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어개발사업인 지능형마이크로시스템개발사업(<http://www.microssystem.re.kr>)의 연구비 지원을 받아 수행되었음 ; 과제 협약번호 MS-01-111-02.

#### 참고 문헌

- [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 이용한 압전 변압기의 전기적 특성", 박사학위 논문, 연세대학교 대학원, 1999.
- [2] 윤광희, 윤현상, 류주현, 박창엽, "PMW-PNN-PZT계 세라믹스의 유전 및 압전 특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 3호, p. 214, 2000
- [3] 임인호, "PZT계 세라믹스를 이용한 적층형 압전변압기에 관한 연구", 박사학위 논문, 연세대학교 대학원, 1999.
- [4] 김성근, 김철수, 박정호, 이상렬, "MnO<sub>2</sub>가 첨가된 PZT-PSN 압전세라믹의 압전 및 전기적 특성 분석", 전기전자재료학회지, 2권, 1호, p. 161, 2001.
- [5] 정수현, "Fabrication and Characteristics of Piezoelectric Transformer", 박사학위 논문, 충북대학교 대학원, 2000.
- [6] R. Roy, "Multiple ion substitution in the perovskite lattice", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 37, No. 12, p. 581, 1954.
- [7] F. Kulcasr, "Electromechanical properties of lead titanate zirconate ceramics modified with certain three or five valent additive", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 42, p. 49, 1959.
- [8] 이동균, 윤석진, 김현재, 안형근, 한득영, "PMS-PZT, PMN-PZT계 세라믹스를 이용한 압전변압기의 특징", 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 3, p. 220, 1998.