

## Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ System

Hyeung Gyu Lee,<sup>†</sup> Hyung Won Kang, and Ji Hyun Choi

Electronic Materials and Packaging Research Center, KETI, Gyeonggi-do 463-816, Korea  
(Received September 23, 2005; Accepted October 14, 2005)

### $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 계의 유전 및 압전 특성

이형규<sup>†</sup> · 강형원 · 최지현

전자부품연구원 전자소재패키징연구센터  
(2005년 9월 23일 접수; 2005년 10월 14일 승인)

#### ABSTRACT

Dielectric and Piezoelectric properties of complex perovskite  $0.92\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-(0.08-x)}\text{Pb}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.080$ ) (PZT-PCN-PMN) system were investigated as a function of PMN content. With the increase of PMN content of the sintered specimens, tetragonal phase was coexisted with rhombohedral phase, the dielectric constant was decreased, mechanical quality factor ( $Q_m$ ) was increased, and optimal sintering temperature was increased up to  $1050^\circ\text{C}$ . For the composition of  $x = 0.064$  sintered at  $1050^\circ\text{C}$  for 2 h, 1939 of maximum mechanical quality factor ( $Q_m$ ), 57% of electromechanical coupling factor ( $k_p$ ), and  $1100^\circ\text{C}$  of dielectric constant, 0.37% of dielectric loss ( $\tan \delta$ ) were obtained.

**Key words :** Dielectric constant, Mechanical quality factor, Electromechanical coupling factor, Dielectric loss

#### 1. 서 론

최근 전자산업이 급속도로 진보됨에 따라 전자부품의 고성능화, 초소형화, 초고주파화 및 고신뢰성 등이 절실하게 요구되고 있으며, 이와 같은 요구에 부합하여 다양한 전자부품의 고기능성 및 소형화를 위한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 에너지 변환 소자인 압전변압기에서 에너지 변환의 효율성을 향상시키기 위하여 압전 특성이 우수한 세라믹을 사용하고, 소자의 소형화를 위하여 적층형 구조를 채택하는 것이 그 대표적인 실례라고 할 수 있다.

우수한 압전변압기에 활용할 수 있는 압전 재료에 요구되는 특성은 전기기계 결합계수( $K_p$ , electromechanical coupling factor) 및 기계적 품질계수( $Q_m$ , mechanical quality factor)가 커야 하지만, 손실을 억제하기 위해서 유전손실( $\tan \delta$ , dielectric loss)은 작아야 한다. 이와 같은 요구조건에 부합되는 압전 재료로써  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZT-PMN)계가 보고<sup>1)</sup> 되었으나, 이 재료는 소결온도가  $1100^\circ\text{C}$  이상으로 높고, 상전이 온도( $T_c$ , curie temperature)가 약  $20^\circ\text{C}$ 인  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 로 인해 PZT-PMN계의 전체적인 상전이 온도가 낮아 온도 안정성이 저하되므로 적

층형 압전변압기에 응용하기가 곤란하다. 또한 적층형 압전변압기는 소형의 소자이며 높은 승압비를 얻는 것이 가능하나, 적층형 소자를 제조하기 위해서는 내부전극과 세라믹 소체를 동시소성(co-firing)해야 하므로, 압전 재료의 저온 소결이 요구된다. 따라서, PZT의 저온소결에 관한 연구는 그 필요성만큼이나 많은 연구자들에 의해 보고되고 있다. PZT의 저온 소결 방법으로는 저융점의 산화물<sup>2,3)</sup>이나 glass frit<sup>4)</sup>을 첨가하는 방법과 저 융점의 복합 페로프스카이트 물질을 첨가하는 방법,<sup>5)</sup> PZT 분말 자체를 아주 미세하게 제어하여 소결성을 증진시키는 방법<sup>6)</sup> 등이 보고되고 있으나, 이러한 방법으로 제조 시 PZT 본래의 특성보다 열화되는 경향이 있다. 따라서 PZT의 압전 특성을 유지 또는 향상시키면서 저온에서 소결 가능한 재료를 개발하기 위한 기초 연구가 필요하다.

지금까지의 연구에서 비교적 압전 특성이 우수하며, 저온에서 소결이 가능한 재료로써  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZT-PCN)계가 관찰되었다. 본 연구에서는 전기기계 결합계수와 승압비가 높고, 고전력에서도 온도상승이 적은 적층형 압전변압기에 활용하고, PZT-PCN계의 압전 특성을 향상하기 위하여 복합페로프스카이트 화합물  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 첨가 효과를 조사하였다. 본 연구의 기초 연구인 PZT-PCN계에서 전기기계 결합계수가 가장 높으면서  $950^\circ\text{C}$ 의 저온에서 소결 가능한 0.92PZT-0.08PCN을 압전변압기에 응용하기 위해서는 상전이 온도의 제어가 필요하

<sup>†</sup>Corresponding author : Hyeung Gyu Lee  
E-mail : hkleee@keti.re.kr  
Tel : +82-31-789-7212 Fax : +82-31-789-7209

므로 0.92Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-(0.08-x)Pb(Cu<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>계의 조성변화 및 소결온도변화에 따른 유전·압전 특성변화에 대해 조사하였다.

### 2. 실험 방법

고순도의 PbO(99%), ZrO<sub>2</sub>(99%), TiO<sub>2</sub>(99%), MnCO<sub>3</sub>(99.9%), CuO(99.9%), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.9%)을 출발 물질로 하였다. 기본 조성식 0.92Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-(0.08-x)Pb(Cu<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.08)에 따라 각 조성별로 칭량한 원료 분체를 zirconia ball과 함께 플라스틱 용기에 넣고 24시간 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조된 분말은 alumina 도가니를 사용하여 850°C에서 3시간 하소하였다. 하소한 분말은 attrition milling을 통하여 sub-micron으로 입자를 분쇄하고 건조한 후 10% PVA(중합도 #205)를 10 wt% 첨가하여 과립을 제조하였고 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 직경 10 mm, 두께 1 mm의 원판형으로 성형하였다.

소결은 950~1100°C의 온도 범위에서 2시간동안 유지하였으며, PbO의 휘발에 따른 영향을 최소화하기 위하여 도가니를 이용하여 packing하였다. 소결된 시편은 양면에 silver paste(metech #3288)를 도포한 후 650°C에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 이 시편에 3 kV의 직류전계를 가해 분극처리를 하고 24시간 경과 후 압전특성을 평가하였다. 미세구조는 연마와 화학적 에칭을 한 후 주사전자현미경(Jeol, JSM6500F, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, X-선 회절장치(D/Max-3C, Rigaku, Japan)를 사용하여 생성된 상을 분석하였다. 그리고 강유전체에서 상유전체로의 상전이 온도를 찾기 위하여 온도에 따른 유전상수의 변화를 측정하였다. 온도변화에 따른 유전상수의 변화는 1 kHz에서 1 MHz까지 주파수를 변화시키면서 LCR meter(HP4283, USA)를 사용하여 정전 용량값을 측정하여 유전상수를 계산하였다. 또한 상온에서 impedance gain/phase analyzer(HP4194A, USA)를 사용하여 공진(f<sub>r</sub>) 및 반공진주파수(f<sub>a</sub>)를 측정하여 전기기계결합계수(K<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

950~1100°C에서 소결한 시편은 소결온도에 관계없이 유사한 X-선 회절패턴을 나타내었으며, Fig. 1은 1050°C에서 2시간 소결한 시편의 0.92PZT-(0.08-x)PCN-xPMN 조성변화에 따른 X-선 회절분석 결과이다. 실험의 전 조성범위에서 이차상은 존재하지 않았으며, 조성변화에 따라 X-선 회절 피크의 이동없이 페롭스카이트 단일상을 나타내었다. PMN 첨가량이 증가함에 따라 능면정 단일상에서 정방정상과 능면정상이 공존함을 알 수 있으며, 이는 Zheng 등<sup>7)</sup>의 보고에서 밝힌 것과 유사하게, ABO<sub>3</sub> 페롭스카이

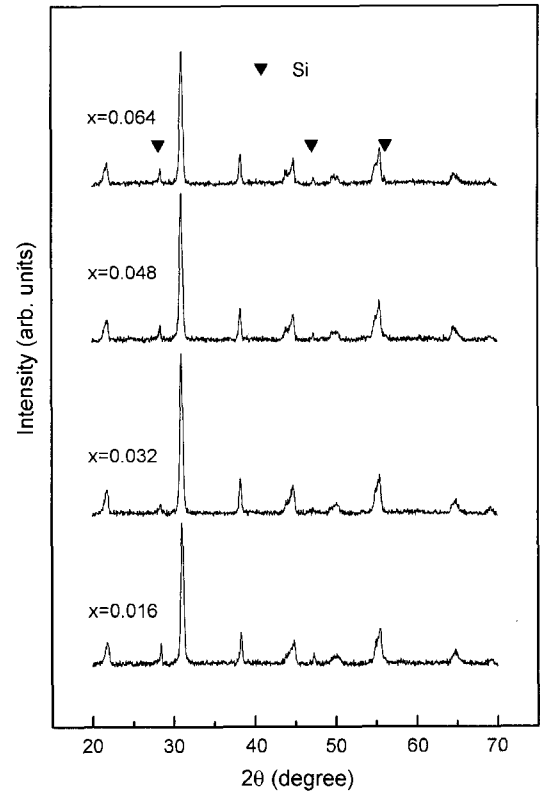


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 0.92PZT-(0.08-x)PCN-xPMN specimens sintered at 1050°C for 2 h.

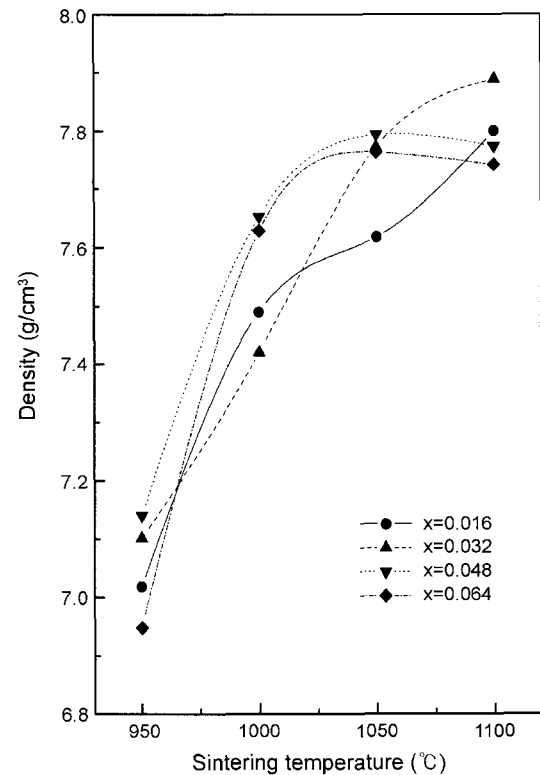


Fig. 2. Apparent density of 0.92PZT-(0.08-x)PCN-xPMN specimens sintered at 950-1100°C for 2 h.

트 PZT에서 A나 B 자리에 제 3의 원소가 첨가됨으로서 MPB 영역을 갖는 Zr/Ti ratio가 바뀐다는 보고에서와 유사하게 본 논문에서도 출발물질이 Zr/Ti가 0.5로서 MPB 영역에서 벗어나 있었으나 B 자리에 Cu 대신 Mn이 더 첨가됨으로서 MPB 영역으로 shift된 현상을 관찰하였다.

Fig. 2는 0.92PZT-(0.08-x)PCN-xPMN의 각 조성에 대한 소결 온도 변화에 따른 밀도 변화를 나타낸 것이다.  $x=0.016$  조성과  $x=0.032$  조성은 소결온도가 증가함에 따라 밀도는 급격히 증가되고 있으나, 위의 조성보다 상대적으로 PMN 양이 많은  $x=0.048$  조성과  $x=0.064$  조성은 소결온도 1050°C에서 최대밀도 약  $7.8 \text{ g/cm}^3$ 을 나타내었다. 이와 같은 밀도변화는 1050°C에서 2시간 소결한 시편의 미세구조 사진인 Fig. 3에서도 확인할 수 있듯이  $x=0.016$  조성에서 가장 작은 결정립 크기를 나타내었고, PMN 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기는 다소 증가하였다.

1050°C에서 소결한 0.92PZT-(0.08-x)PCN-xPMN의 전기기계 결합계수를 Fig. 4에 나타내었다. 67%의 높은 전기기계 결합계수를 갖던  $x=0$  조성은  $x$ 를 0.016으로 증가시키자 전기기계결합계수가 52%로 갑자기 낮아졌고, 0.032 조성부터는 약 57%로 일정한 값을 얻었다. Fig. 3에서도 확인할 수 있듯이  $x=0.016$  조성에서 가장 작은 결정립 크기를 나타내었으나, 조성  $x=0.032$ 부터 결정립 크기가  $x=0.016$  조성보다 커지면서 다소 증가하였다.

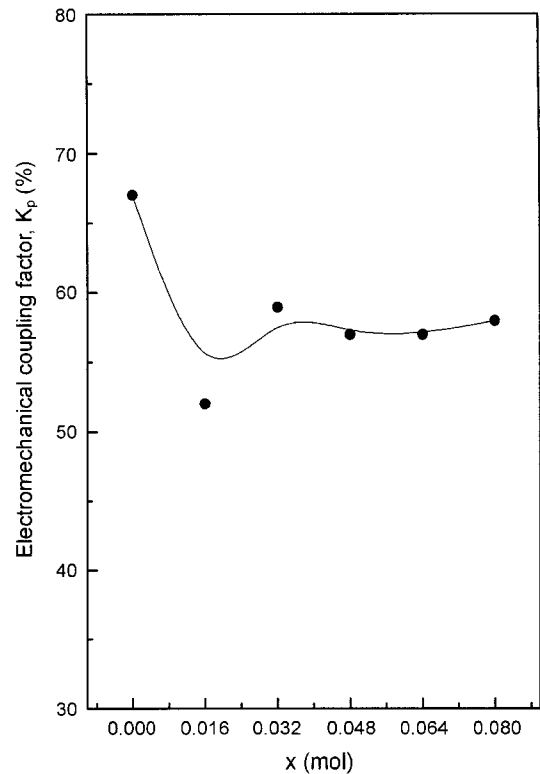


Fig. 4. Electromechanical coupling factor of 0.92PZT-(0.08-x)PCN-xPMN specimens sintered at 1050°C for 2 h.

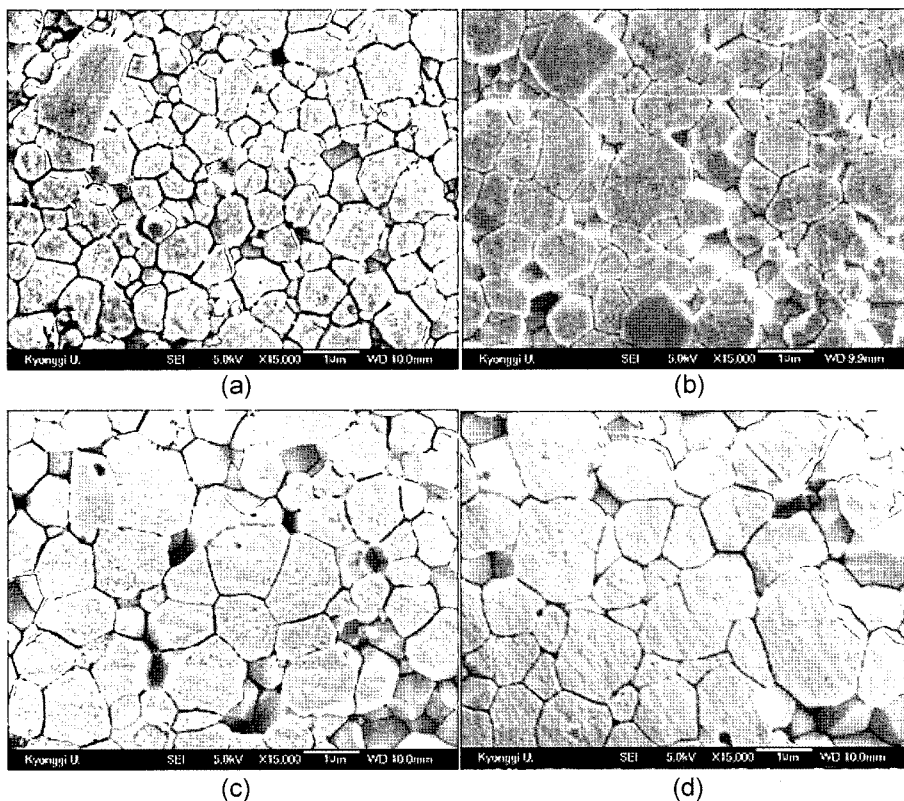


Fig. 3. Microstructures of 0.92PZT-(0.08-x)PCN-xPMN specimens sintered at 1050°C for 2 h : (a)  $x=0.016$ , (b)  $x=0.032$ , (c)  $x=0.048$ , and (d)  $x=0.064$  (bar=1  $\mu\text{m}$ ).

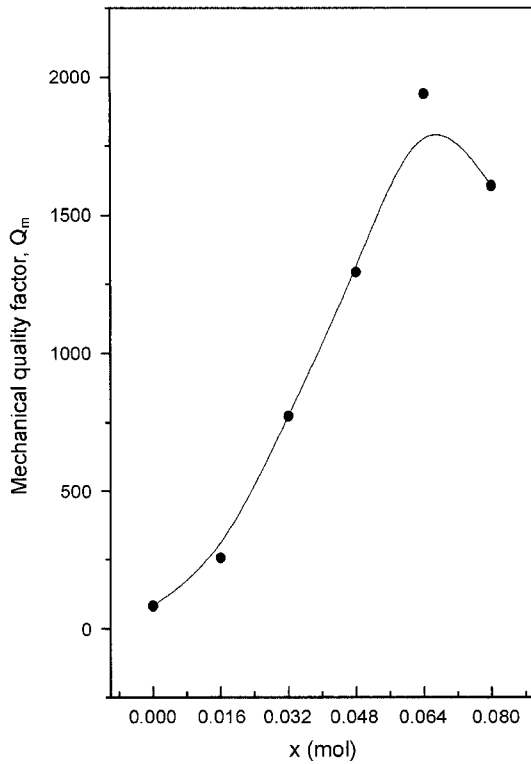


Fig. 5. Mechanical quality factor of 0.92PZT-(0.08-x)PCN-xPMN specimens sintered at 1050°C for 2 h.

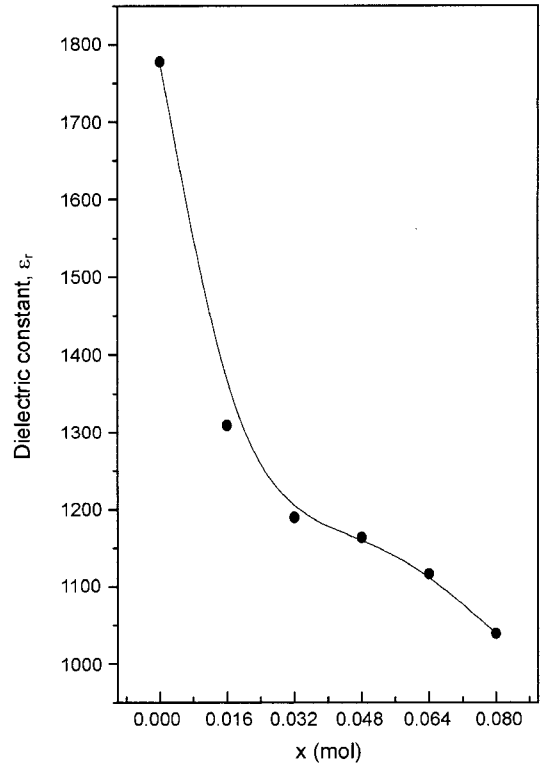


Fig. 6. Dielectric constant of 0.92PZT-(0.08-x)PCN-xPMN specimens sintered at 1050°C for 2 h.

Fig. 5는 1050°C에서 소결한 0.92PZT-(0.08-x)PCN-xPMN의 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 나타낸 그래프이다. PMN의 함유량이 증가할수록 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)가 증가하였고 최대값은 x = 0.064에서 1939이었다. Fig. 1에서 관찰할 수 있듯이 PMN이 고용될수록 전기적 성질로 보아 결과적으로 Cu 보다는 Mn이 좀더 acceptor(hardner)로서의 역할이 주요한 것으로 해석되며, 결과적으로 기계적 품질계수는 증가하여 압전변압기용으로 유리하다고 판단된다. 조성 x = 0.080에서 기계적 품질계수가 낮아진 것은 0.92PZT-0.08PMN이 소결되기 시작하는 온도가 1100°C이기 때문에 소결이 미쳐 이루어지지 않은 온도로 추정되는 1050°C로 시편을 소결하여 그 값이 낮은 것으로 판단된다. 1050°C에서 소결한 0.92PZT-(0.08-x)PCN-xPMN의 유전상수변화를 Fig. 6에 나타내었다. PMN의 함유량이 증가할수록 CuO의 양이 감소하고 그에 따라 MnO<sub>2</sub>의 함유량 증가에 따른 acceptor 효과로 유전상수가 감소하였다. 결국, PZT-PCN계에 PMN 첨가량이 증가함에 따라 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)는 증가하고, 유전상수가 감소하는 Figs. 5, 6의 결과는 PZT 세라믹스에 acceptor(hardner) 첨가의 전형적인 결과<sup>8)</sup>이다. PZT-PCN-PMN계에서 PCN의 Cu<sup>2+</sup>와 PMN의 Mn<sup>2+</sup>은 모두 PZT의 B-site acceptor로써 작용하리라 판단되지만, PCN의 첨가량이 감소하고, PMN의 첨가량이 증가함에 따라 Figs. 5, 6과 같이 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)가 증가하고, 유전상수

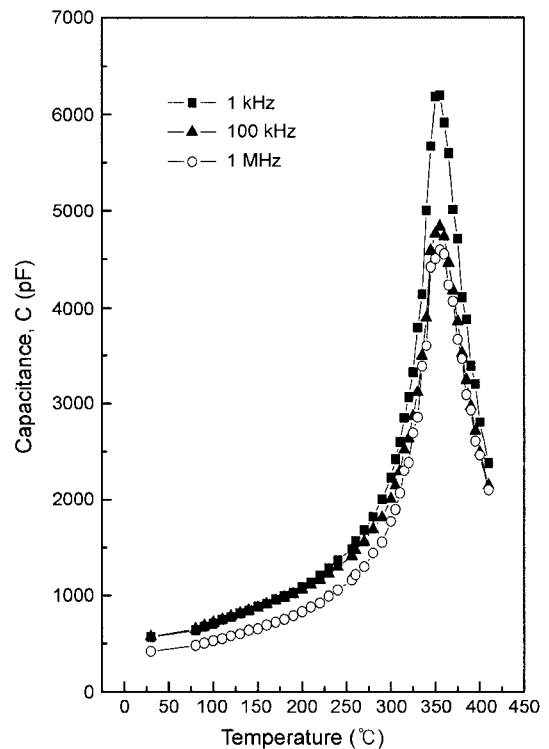


Fig. 7. Curie temperature of 0.92PZT-0.016PCN-0.064PMN specimens sintered at 1050°C for 2 h.

가 감소하였으므로 acceptor로써  $\text{Cu}^{2+}$  보다  $\text{Mn}^{2+}$  영향이 더욱 크다고 판단되며, 이는 Fig. 1의 XRD 회절분석 결과에서도 확인할 수 있듯이 PMN 첨가량이 증가함에 따라 정방정상과 능면체상의 공존이 뚜렷이 관찰되고 있다.

Fig. 7은  $1050^\circ\text{C}$ 에서 소결한  $0.92\text{PZT}-(0.08-x)\text{PCN}-x\text{PMN}$ 의 온도 변화에 따른 정전용량을 나타낸 그래프이다. 주파수 의존성이 약한 약간의 유전완화현상을 보이고 있으며, 여기서 나타나는 큐리 온도는  $355^\circ\text{C}$ 이다. 이는 재료에 나타나는 일반적인 특징으로 Yoon 등<sup>9)</sup>의 보고와 동일한 결과를 얻었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 압전변압기 재료에 응용이 가능한  $0.92\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(0.08-x)\text{Pb}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.080$ ) 세라믹스의 조성 변화에 따른 유전 및 압전특성을 조사하였다.

$0.92\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(0.08-x)\text{Pb}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 계의 기계적 품질계수( $Q_m$ )은 최대 1939까지 증가하였으며, 전기기계결합계수( $k_p$ )는 57% 내외로 일정하였고, 기계적 손실( $\tan \delta$ )은 0.37%로 감소하였다. PMN이 증가할수록 용융된 기계적 품질계수( $Q_m$ )가 증가하고, 유전상수가 감소하였는데 이는 acceptor로써  $\text{Cu}^{2+}$  보다  $\text{Mn}^{2+}$  영향이 더욱 크기 때문이며, 압전변압기 응용에 보다 더 효과적이거나, PMN 첨가량의 증가에 따른 소결온도의 증가는 저온소결에 효율적인 PCN에서 Cu가 Mn으로 치환됨에 따라 최적 소결온도는  $1050^\circ\text{C}$ 로 증가하였다.

#### REFERENCES

1. Electronic Materials Manufactures Association of Japan, "Piezoelectric Ceramics and their Application(in *Jpn.*)," Tokyo, 114-5 (1974).
2. D. E. Wittner and R. C. Buchanon, "Low-Temperature Densification of Lead Zirconia Titanate with Vanadium Pentoxide Additive," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [8] 485-90 (1981).
3. S. Y. Cheng, S. L. Fu, and C. C. Wei, "Low-Temperature Sintering of PZT Ceramics," *Ceram. Inter.*, **13** 223-31 (1987).
4. S. Y. Cheng, S. L. Fu, C. C. Wei, and G. M. Ke, "The Properties of Low-Temperature Fired Piezoelectric Ceramics," *J. Meter. Sci.*, **21** 572-76 (1986).
5. D. Dong, K. Murakami, N. Okada, and S. Kaneko, "Behavior of Morphotropic Phase Boundary in Low-Temperature Sintered Lead Zirconate-Titanate Ceramics with  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{Ba}(\text{Cu}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** [9B] 5529-32 (1994).
6. T. Yamamoto, "Optimum Preparation Methods for Piezoelectric Ceramics and their Evaluation," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** [6] 978-85 (1992).
7. H. Zheng, I. M. Reaney, and W. E. Lee, "Effects of Octahedral Tilting on the Piezoelectric Properties of Strontium/Barium/Niobium-Doped Soft Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [9] 2337-44 (2002).
8. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, pp. 271-280 Academic Press, London & New York, 1971.
9. K. H. Yoon and H. R. Lee, "Effect of  $\text{Ba}^{2+}$  Substitution on Dielectric and Electric-Field-Induced Strain Properties of PMN-PZ-PT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [11] 2693-98 (2000).