

공학석사 학위논문

Soft 및 Hard화 이온들이 함께 첨가된 PZT  
세라믹스의 제조 및 압전물성

Preparation and Piezoelectric Properties of PZT Ceramics  
Modified with both the Soft and Hard Dopants

지도교수 이병우

2005年 2月

한국해양대학교 대학원

재료공학과

이 언 종

本 論 文 을 李 彦 宗 의 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함

주 심 공학박사 문 경 만 ㉠

부 심 공학박사 최 일 동 ㉠

부 심 공학박사 이 병 우 ㉠

2005 年 2 月

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

이 언 종

# 목 차

1. 서론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	3
2.1 압전 세라믹스 특징 및 치환 효과 .....	3
2.2 압전 세라믹스 평가 .....	10
2.3 압전 액츄에이터 .....	12
2.4 굴곡 변위형 및 적층형 압전 액츄에이터 .....	15
3. 실험방법 .....	21
4. 실험결과 및 고찰 .....	25
5. 결론 .....	41
6. 참고 문헌 .....	43

# **Preparation and Piezoelectric Properties of PZT Ceramics Modified with both Soft and Hard Dopants**

Eon-Jong Lee

Dept. of Materials Engineering  
Graduate School, Korea Maritime University

## **ABSTRACT**

Lead zirconate titanate ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}$  or PZT) ceramics are the most widely studied and technologically important ferroelectric materials. Especially, the solid solution composition located near the rhombohedral-tetragonal morphotropic phase boundary (MPB) possesses eminent piezoelectric characteristics. In particular, compositionally modified lead zirconate titanate (doped-PZT) ceramics with their improved electrical properties are widely utilized in the dielectric and piezoelectric applications.

In general, with the amount of dopant content, the compositional modification (doping) by single dopant leads the drastic variations of

electrical properties of the PZT ceramics. Since properties are also changed by impurities in raw materials, it is difficult to reproduce and optimize the electrical performances. In the present study, to improve the reproducibility and to enhance the electrical properties of the MPB–PZT ceramics, a complex doping with two or more metal elements including both softeners and/or hardeners is adopted.

The prepared PZT ceramics modified with complex soft dopants of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$  showed that the piezoelectric properties were enhanced and stabilized with the compositional variations, e.g., the amount of dopants contents or the raw materials with purities, which made it possible to establish the higher reliability and reproducibility of the piezoelectric performances. Unlike single (soft or hard) element doping, the complex doping of both the soft and hard ions caused various compensation effects for the piezoelectric properties of the PZT ceramics. The improved piezoelectric properties, i.e., enhanced  $Q_m$  with remaining higher  $K_p$  were obtained in the PZT composition doped with  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ .

# 1. 서 론

페로브스카이트( $ABO_3$ ) 구조를 가지는 압전 세라믹스는 압력, 진동 등의 기계적 에너지를 전기적 에너지로 또는 역으로의 변환 특징과 유전성, 초전성, 투광성 등이 우수해 전자부품소재 분야에서 폭 넓게 응용되고 있다.<sup>1-9)</sup>

압전 세라믹스는  $BaTiO_3$  세라믹스의 합성으로부터 시작된 이후 동일한 perovskite 구조를 가진 PZT 세라믹스가 압전 재료로서 개발되었다. PZT는 PbO를 사용하기 때문에 고온에서 소결시에 PbO 휘발이 일어나므로 제조 공정상의 여러 가지 문제점이 있으나, 조성의 선택 범위가 넓으며 또한  $BaTiO_3$  세라믹에 비해 curie온도가 높고 안정성 및 압전성이 우수하므로 제조상의 난점에도 불구하고 현재 압전 재료로 보편화되어 있다.<sup>1-6)</sup>

일반적으로 세라믹스의 미세구조는 제조 공정상의 인자에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있는데, PZT에 관하여는 첨가물의 영향 이외에 분체 제조 공정, 소결 온도, 소결 분위기의 효과 등이 폭넓게 검토되어 왔으며 승온속도와 미세구조와의 연관성에 대해서도 부분적으로 연구되어 왔다.

PZT( $PbZr_xTi_{1-x}$ )계의 전기적, 물리적 성질은 출발 물질의 특성 및 제조 조건에 많은 영향을 받으며 특히 조성변화 및 미량 첨가물에 의하여 물성이 크게 변하므로 donor 나 acceptor 첨가 영향 및 이들의 복합적인 첨가 효과, 복합 perovskite에 대한 연구가 활발히

진행되어왔다.<sup>1-11)</sup>

순수한 PZT는 약간 P형을 가지는 부도체로 알려져 있다.  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  등은 donor로 작용하며  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  등은 acceptor의 역할을 한다. 따라서 이들 불순물을 PZT에 첨가하면 전기전도도가 변한다.

불순물을 첨가한 PZT 세라믹스에 대한 연구는 이미 상당히 이루어져 있으나 서로 상반된 효과를 나타내는 불순물들을 함께 첨가했을 때의 현상에 대해서는 체계적인 연구가 되어 있지 않다.

본 연구에서는 perovskite 구조인  $\text{ABO}_3$ 에  $\text{Pb}^{2+}$  빈자리를 만드는 불순물로서  $\text{La}^{3+}$ (A-site에 치환) 또는  $\text{Nb}^{5+}$ (B-site에 치환)를 첨가 하였고,  $\text{O}^{2-}$  빈자리를 만드는  $\text{Fe}^{3+}$ (B-site에 치환) 또는  $\text{Mn}^{3+}$ (B-site에 치환)등을 함께 첨가하였다. 정방정(tetragonal)과 능면체정(rhombohedral)의 공존 영역 조성인  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 를 기본 조성으로 하였으며 softener의 장점인 높은  $K_p$ 와 hardener의 장점인 높은  $Q_m$ 의 동시 보상효과를 얻기 위하여 이들 불순물들을 동시 첨가함으로써 single doping의 단점을 해결하고 우수한 압전 물성을 얻고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 압전 세라믹스 특징 및 치환 효과

압전 현상이란 결정체 표면에 응력을 가하면 전하 발생으로 인한 분극(polarization)이 일어나는 현상 또는 그 역으로 전장을 가했을 때 변형이 일어나는 것을 말한다.<sup>10)</sup>

프랑스의 Pierre와 Curie 형제가 압전 효과(piezoelectric effect)를 최초로 발견하였고 그 후 Lippman이 역압전 효과를 예측하였고. Pierre와 Curie 형제가 실험으로 증명함으로써 새로운 재료의 개발이 요구되었다. 제 1차 세계대전을 전후하여 A. Langevin은 수정, 로셀염, 전기석 등 천연 결정체를 사용한 잠수함 탐지용 장치 등을 연구하였으며, 1940년대 초 전기-음향 변환기에 적합한 압전재료의 합성개발에 집중적인 연구가 진행되어, 인산이수소암모늄(ADP: ammonium dihydrogen phosphate,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )과 인산이수소칼륨(KDP: potassium dihydrogen phosphate)등 합성 압전 재료가 출현하게 되었다.<sup>17)</sup>

그 후 1947년 미국의 Roberts는 고전압으로 분극 처리된 티탄산 바륨( $\text{BaTiO}_3$ )세라믹스에서 압전효과가 발견되었다. 그러나,  $\text{BaTiO}_3$ 는 낮은 curie 온도와 공진주파수의 온도안정성과 기계적 특성 등으로 실용상 문제점을 드러내었으며 Fig. 1과 같이 perovskite 구조에 대한 연구가 진행되었다. Fig. 2는 PZT의 이원 상태도를 나타낸 것이며 이 상태도는 능면체정과 정방정의 조성 변화에 따른 상경계



영역을 제시하고 있다. Fig. 3은 PZT의 조성에 따른 압전 특성 및 유전 특성을 나타낸 것이다. Zr:Ti비가 0.53:0.47 조성에서 상경계 (Morphotropic Phase Boundary: MPB)가 존재하고, 여기서 최대의 압전 특성 및 유전 특성을 보이고 있으며 이 계의 압전 특성을 여러 응용 분야에서의 요구를 만족시키기 위하여 치환 효과에 대한 연구가 진행되어왔다.<sup>1,11-15)</sup>

1959년 Smolensky 등에 의해 복합 perovskite 구조가 개발되었으며, 일본 Matsushita의 Ouchi 등은 PZT의 성능을 증가하는 ABO<sub>3</sub> perovskite 구조의 3성분계 세라믹스를 개발하였다.<sup>17)</sup>

PZT-ABO<sub>3</sub> 형태 3성분계 세라믹스에서는 고용한계가 넓으며, 특히 ABO<sub>3</sub>로서 Pb등을 포함한 복합 perovskite를 사용하면 대부분은 3성분계 전 영역에서 고용이 일어나며, 이와 같은 미세 조성 변화 또는 미량 첨가물에 의해 압전 특성이 크게 향상될 수 있다. 첨가물들은 원자가 상태와 PZT 고용체 내로의 치환 위치 및 특성에 대한 효과에 따라 크게 softener, hardener, stabilizer로 구분되어진다. PZT 세라믹스에 softener가 첨가될 때 perovskite 격자 안에서 Pb 공공을 생성하는 특성이 있다. 일반적으로 이온반경이 큰 이온은 La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>등이 있으며 Pb<sup>2+</sup>이온과 치환하여 A-site를 차지한다. 이온반경이 작은 이온은 Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, W<sup>6+</sup>등이 있으며 Zr<sup>4+</sup>나 Ti<sup>4+</sup>와 치환하여 B-site를 차지한다. PZT 세라믹스에 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>같은 hardener가 첨가되면 A-site에 치환되고 Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>등은 B-site에 치환된다. Softener의 특징으로는 K<sub>p</sub>, ε<sub>r</sub>, ρ는 증가되고, E<sub>c</sub>와 Q<sub>m</sub>은 감소시키고 hardener

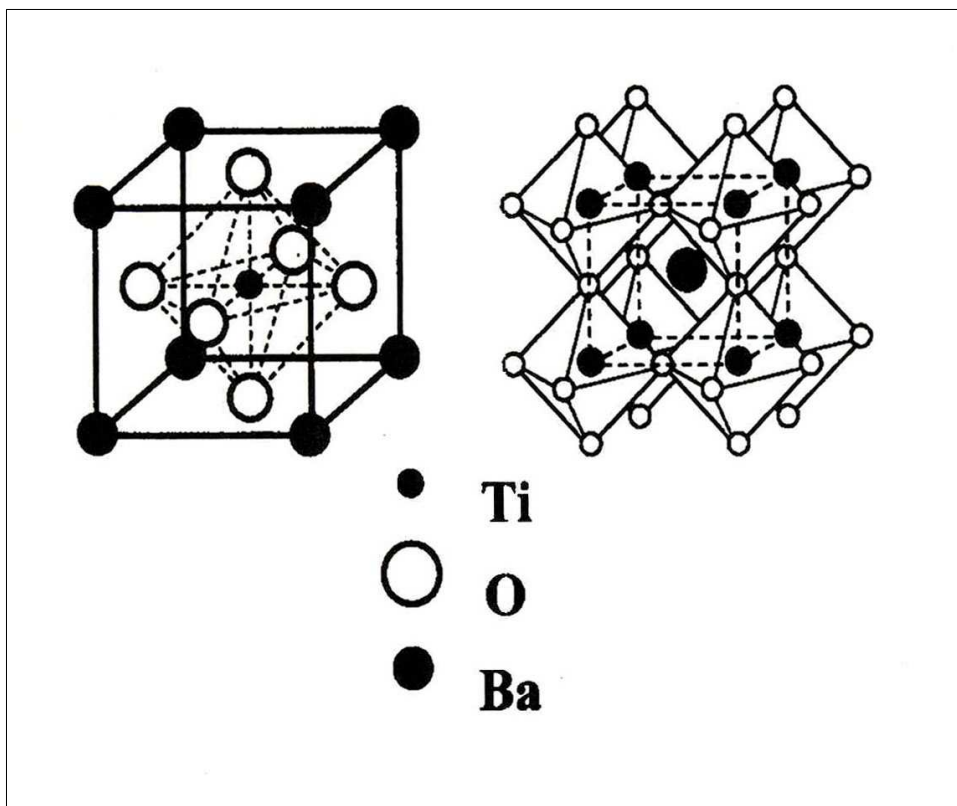


Fig. 1. Ionic position in an ideal perovskite.

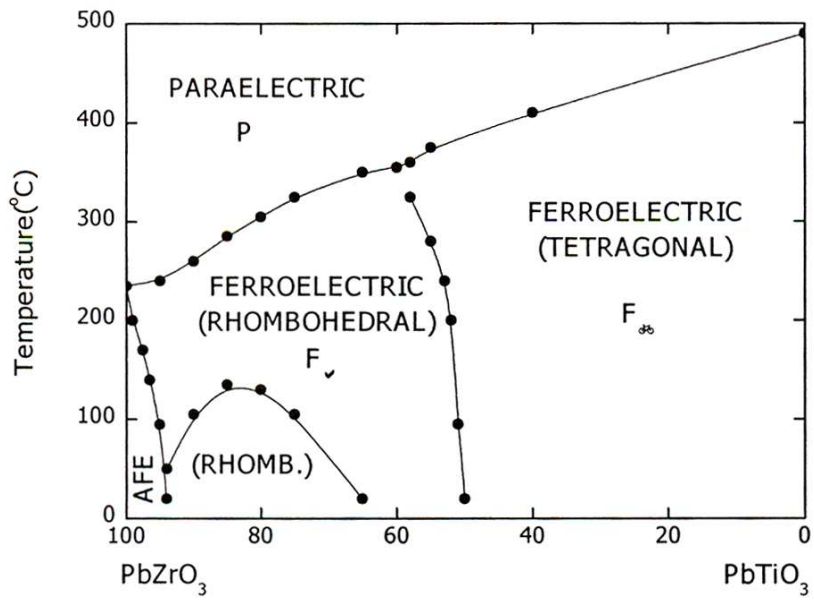


Fig. 2. Phase diagram for the system of  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ .

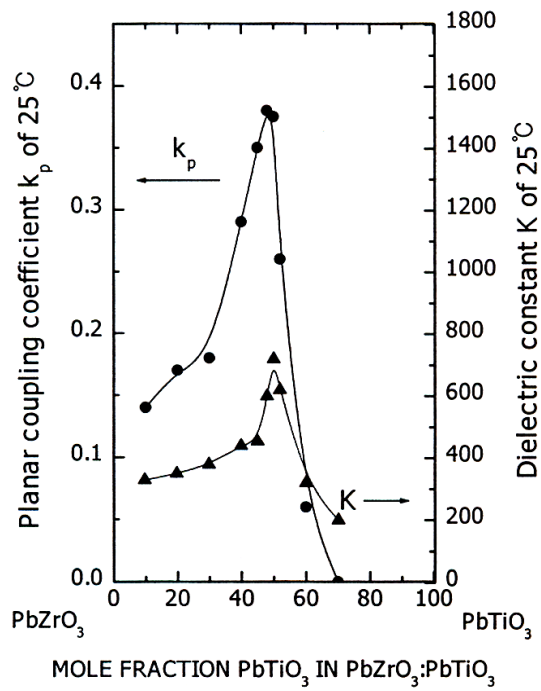


Fig. 3. Variation of dielectric constant and planar coupling factor with composition for PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>.

의 특징은 softener와는 반대로  $K_p$ ,  $\epsilon_r$ 는 감소되고,  $E_c$ 와  $Q_m$ 은 증가시킨다고 F. Kulcs<sup>22)</sup>와 H. Thomann은<sup>23)</sup> 보고하였다. PZT 세라믹스의 치환효과는 Table 1과 같다.

Table 1. Effect of substitution on PZT ceramics.

Classification	Dopant and ternary system	Characteristics	Application
Hardner	Fe, Ni Co, Al PSN, PMS	Enhanced $\epsilon_r$ , $K_p$ and $\rho$ Reduced $E_c$ and $Q_m$	buzzer, speaker probe for medical actuator, sensor
Softner	La, Bi W, Ta PNW, PNN PZN	Enhanced $E_c$ and $Q_m$ Reduced $\epsilon_r$ and $K_p$	high power transducer transformer
Stabilizer	Cr, U	Enhanced $Q_m$ Reduced $\epsilon_r$	sonar

## 2.2 압전 세라믹스 평가

압전 재료의 특성을 평가하기 위한 항목은 무수히 많다. 항목 중 공진주파수, 반공진 주파수 및 공진 저항 등을 측정하여 압전 세라믹스의 재료정수인 전기-기계결합계수, 기계적 품질계수, 유전 상수와 유전손실 등을 주어진 식에 대입하여 재료특성을 평가 할 수 있다.

### (1) 전기기계결합계수(K)

전기기계결합계수는 전기적/기계적 입력 에너지를 기계/전기 에너지로 변환하는 표준 의미로 압전체에서 중요하게 여기는 압전 정수이며 물리적 의미로 K는  $K^2$ 으로 정의 되어 표시된다.

$$K^2 = \frac{\text{Mechanical energy stored}}{\text{electrical energy applied}} \quad K^2 = \frac{\text{electrical energy stored}}{\text{mechanical energy applied}}$$

전기기계결합계수 중 하나인 planar coupling factor( $K_p$ )는 다음과 같은 실험식에서 얻을 수 있다.

$$K_p = \frac{F_a - F_r}{0.395 \times F_r + 0.547 \times (F_a - F_r)}$$

$F_r$ : 공진 주파수(Hz)       $F_a$ : 반공진 주파수(Hz)

### (2) 기계적품질계수( $Q_m$ )

전기기계변환 과정에서의 에너지 손실에 대한 척도이다.

$$Q_m = \frac{1}{2\pi F_r Z_m C_o} \left( \frac{F_a^2}{F_a^2 - F_r^2} \right)$$

$F_r$ : 공진 주파수(Hz)       $F_a$ : 반공진 주파수(Hz)

$Z_m$ : 공진 저항(Ohm)       $C_o$ : 커패시턴스(Farad)

### (3) 유전 손실

유전체에 교류 전계(E)를 가할 때 전기 변위(D)에 위상지연( $\delta$ )이 생기고 손실이 생긴다. 유전상수를 복소 유전율,  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ 로 나타내면 유전손실  $\tan\delta$ 는 유전체의 전기적 품질계수 Q의 역수이고 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tan\delta = \frac{1}{Q} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

강유전체에서의 유전 손실은 domain의 존재에 기인하는 것으로 낮은 전계에서는 domain 배열이 분극에 기여하는 바가 작아 유전 손실은 무시할 수 있으나 높은 전계에서는 강유전체가 분극 반전 과정이 수반되므로 hysteresis에 의한 손실이 크다. 또한 교류 전계에서는 유전손실에 의해 유전체에서는 열이 발생되어 전도손실은 물론 특성열화도 가져온다.

### (4) 유전상수( $\epsilon_r$ )

유전체의 비유전상수는 시편의 capacitance를 측정한 후 다음 식에서 구할 수 있다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

$\epsilon_0$ : 진공의 유전율    A: 전극면적    d: 전극간 거리(시편의 두께)



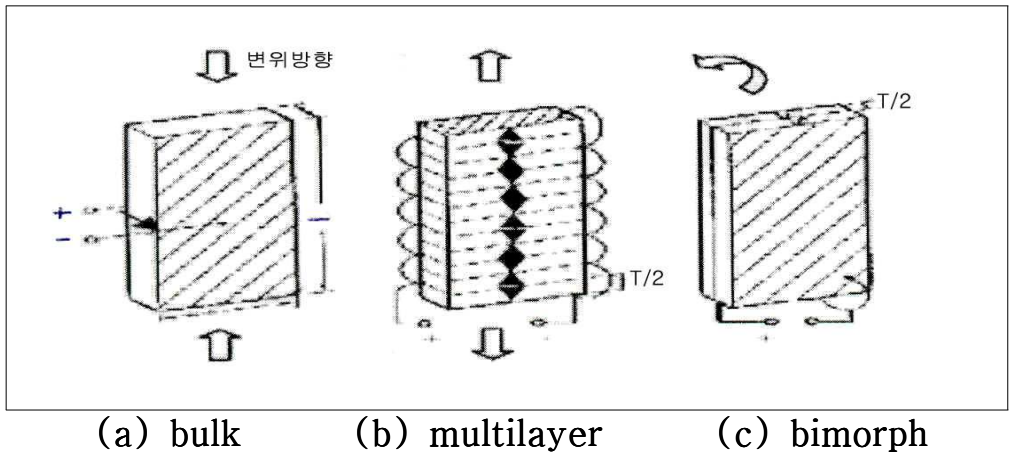
## 2.3 압전 액츄에이터

압전 액츄에이터라고 하는 것은 전기를 입력 에너지로 하여 변위 또는 발생력을 출력하는 전기식 액츄에이터이다. 즉, 압전 액츄에이터를 구성하는 압전 세라믹스에 전계를 인가하면 늘어나거나 수축하는 성질을 이용하는 것이다.<sup>17)</sup>

세라믹스는 취성 재료이지만, 온도변화에 의해 열팽창을 일으키며 압력을 가하면 작게 수축한다. 이런 것들이 전계를 인가할 때에도 일어나는 것이다. 세라믹스에는 양이온과 음이온이 탄성적으로 연결되어 결정격자를 형성하고, 전계가 걸리면 양이온은 전계방향, 음이온은 역방향으로 당겨진다. 이와 같이 응력이 발생하고 결정격자를 변형시킨다. 다결정체인 압전 세라믹스의 처음상태에 있어서 각각의 결정립 내부는 일반적으로 분극방향이 다른 몇 개의 분극으로 나누어져 있다. 이 상태에서 전체로의 분극은 상쇄되어 외부로는 표현되지 않는다. 이 때 압전 세라믹스에 전계를 가하면 결정내부의 분극방향이 전계방향에 따라 분극하고 동시에 결정립의 길이가 전계방향으로 늘어난다. 전계를 제거하면 처음상태로 돌아오지 않고 전체가 거의 분극된 상태를 그대로 유지한다. 분극처리 후에는 동일방향의 전계를 가하거나 제거하는 것에 의해 각각의 결정체가 늘어난 상태, 줄어든 상태를 왕복하여 동작하게 되고 압전 세라믹스 전체의 움직임으로 나타난다. 압전 액츄에이터의 특징으로는 미소 변위의 고정밀 제어가 가능하며, 발생력이 크고, 응답성이 빠르고, 에너지 변환 효율이 높다. 압전 액츄에이터의 종류는 압전 세라믹스의 면내 변위를 이용하는 직선 변위형과 면외 변위를

이용하는 굴곡 변위형이 있다. 직선 변위형은 단판형과 적층형이 있으며, 굴곡 변위형은 monomorph, unimorph, bimorph, multilayer 등이 있으며 대표적인 것을 Fig. 4에 나타내었다.

직선 변위형의 단판형 (a)는 두께 방향으로 분극된 압전판으로 분극과 평행한 전계를 인가할 때 발생하는 길이방향의 신축변위를 이용한 것이다. 적층형 (b)는 압전판을 적층시킨 것으로 인접한 압전판의 분극은 서로 반대 방향으로 일어나며, 전기적으로 병렬 구동되는 압전판 변위는 적층의 축방향으로 발생된다. 굴곡변위형의 bimorph (c)는 2개의 압전판을 접착한 것으로 압전판은 서로 반대 방향의 응력이 만들어지기 때문에 전계를 인가하면 굴곡변형이 발생된다.



(mono- or unimorph)

Fig. 4. Structure of piezoelectric ceramic actuators.

## 2.4. 굴곡 변위형 및 적층형 압전 액츄에이터

Fig. 5는 굴곡 변위형 액츄에이터의 구조이며, 가장 많이 활용되고 있는 방식은 unimorph와 bimorph형이다.

Fig. 6은 액츄에이터의 인가전압에 따른 변위량과 변위량에 따른 발생력을 unimorph형과 bimorph형에 대해 각각 나타내고 있다. Bimorph형은 저전압에서도 일정 크기 이상의 변위량을 얻을 수 있으나, 변위량에 따른 발생력은 작다. 이에 반해 unimorph형은 고전압을 인가하여도 큰 변위량을 얻을 수 없으며 변위량에 따른 발생력이 크다. 따라서 발생력이 큰 unimorph형을 사용할 경우에는 bimorph형의 몇 배 이상의 인가전압을 필요로 한다. 그런데 bimorph형은 저전압에서 비교적 큰 변위를 발생시킬 수 있지만 구동력이 약해 이것을 개선하여 활용하는 형태가 바로 적층형이다.

적층 액츄에이터는 일반적으로 발생변위가 압전판 당 변위량이 적을 경우 적층수를 증가시키면 변위량도 비례하여 증가한다. 적층형의 변위량은 구성 압전판의 두께와는 무관하며 두께를 얇게 하면서 적층 방향의 치수를 일정하게 유지하도록 적층수를 늘리면 동일한 발생 변위가 일어나도록 구동전압을 저하시킬 수 있다. 또한 발생력의 경우 액츄에이터 길이에 반비례하고 단면적에는 비례한다. 압전판의 제조에는 캐스팅법을 사용하는 경우 두께에 한계가 있기 때문에 두께의 한계를 극복하기 위해 스크린 프린팅(screen printing)법을 활용하여 후막을 사용하는 것이 일반적이다.

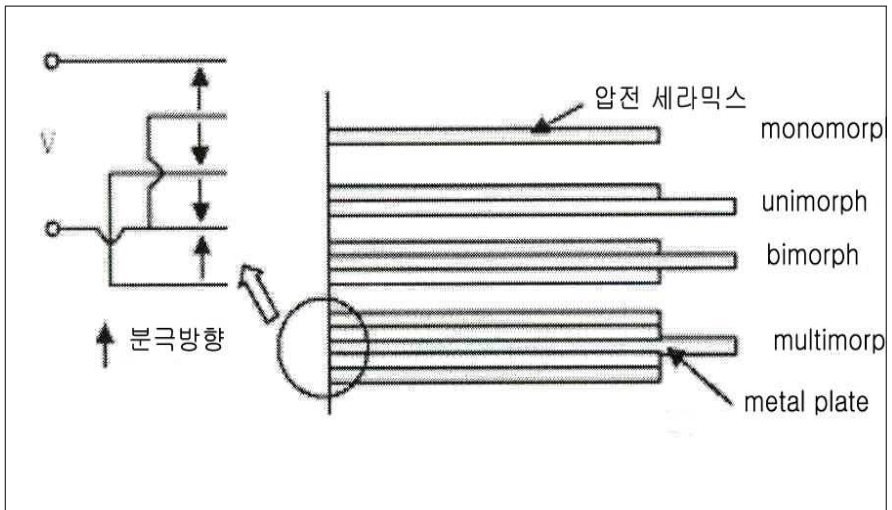


Fig. 5. Structure of bending displacement piezoelectric ceramics.

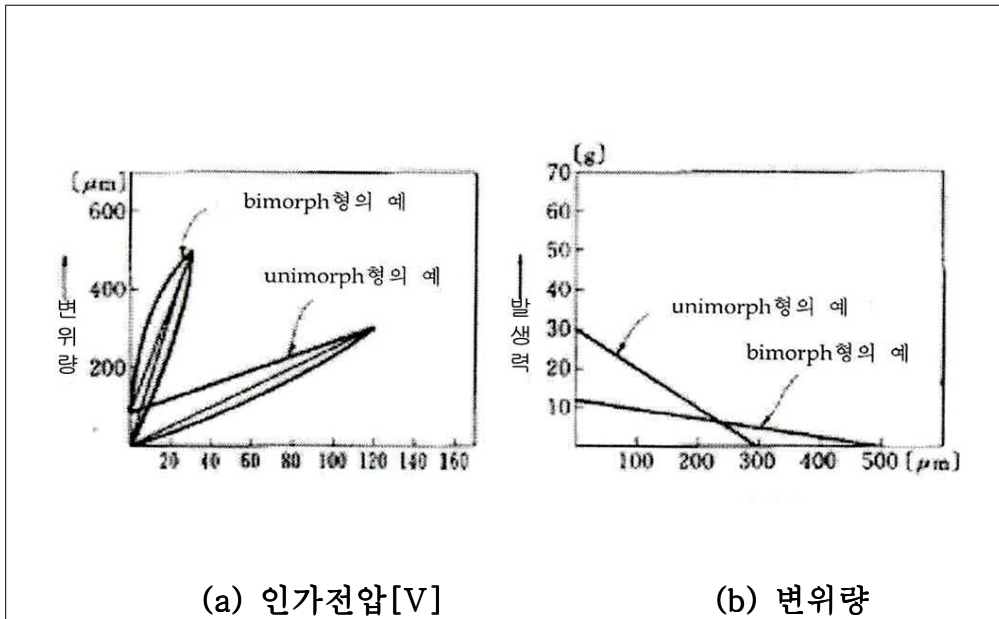


Fig. 6. Comparison of piezoelectric properties of unimorph and bimorph ceramics.

적층형 액튜에이터 제작법에는 주로 tape-casting법이 주로 사용된다. 즉, 세라믹스 green sheet에 금속 전극재를 인쇄한 후 여러 장을 압착한 후 내부에 전극을 포함시켜 소결·제작하는 방법으로 내부 전극법으로 표현된다.

Fig. 7은 적층 액튜에이터의 내부전극형태를 나타낸 것이다. (a)에서는 내부전극 면적이 소자 단면적보다 작아 소자 내부의 압전 변형이 발생되지 않는 불활성 부분이 변형을 억제하고 응력발생의 원인이 되어 문제가 생긴다. 이러한 문제를 해결하기 위해 (b)는 내부 전극을 측면까지 설치시키고 노출된 내부 전극은 절연물로 보호한다. (c), (d)도 유기된 응력과 전계 집중현상을 완화시키기 위해 고안된 방법이다.

Fig. 8은 적층 액튜에이터의 표준 구조를 나타낸 것으로 균일층, 불균일층, 보호층의 3층으로 구성되어 있다. 신축에 관여되는 균일층은 압전 세라믹스와 합금으로 된 내부 전극층이 교대로 적층되어 구성되어 있으며, 균일층은 보호층과의 사이에 생긴 전장 응력을 완화 역할을 하며 압전 세라믹스와 내부전극으로 이루어져 있다.

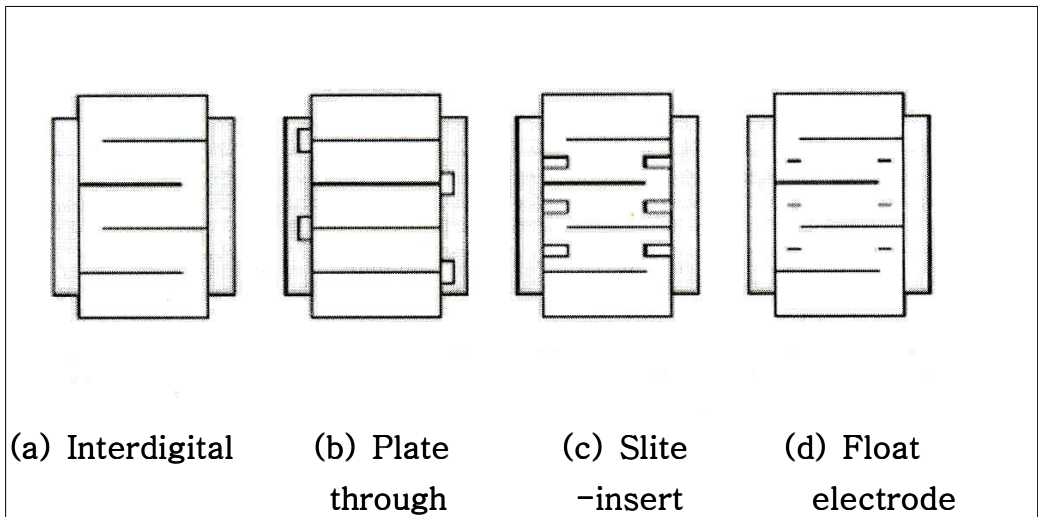


Fig. 7. The inside electrode shapes of piezoelectric ceramics.



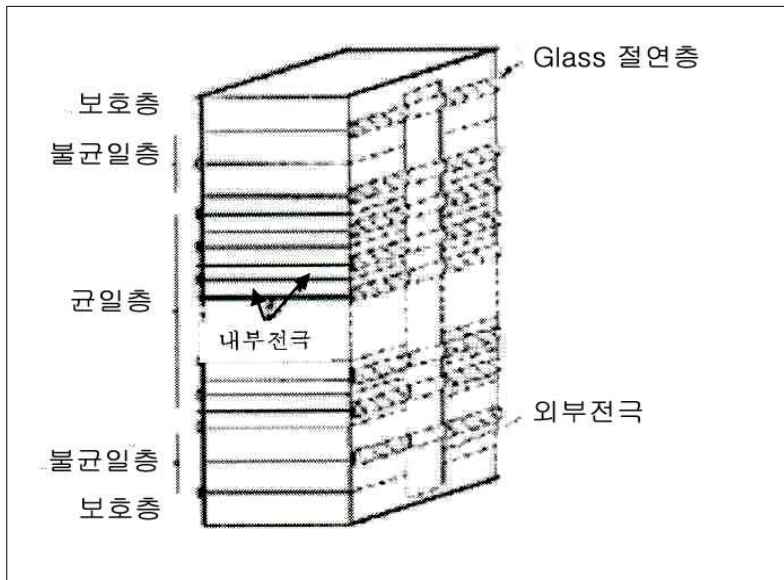


Fig. 8. A standard structure of multilayer piezoelectric ceramics.

### 3. 실험방법

세라믹 분말을 합성하는 방법에는 공침법, MOD법, 염분해법 등의 습식합성법과 각 구성원소의 산화물을 혼합한 후 열처리에 의해 단일상을 형성시키는 고상합성법이 있다. 본 실험에서는 다소 순도가 떨어지고 균질한 합성이 어려운 단점이 있으나, 합성 공정이 간단하고 각 원소별 함량비의 조절이 용이하여 대량생산에 널리 이용되고 있는 고상합성법으로 분말을 합성 하였다. Fig. 9는 고상합성법에 의한 Modified-PZT 제조의 전체적인 process를 나타내었다.

Modified-PZT 에 관여하는 ball mill 시간, 첨가물, 하소온도, 소결온도 등을 고려하였다. 이 실험에서 제조한 재료의 조성들을 Table 2에 표시하였다. 시약으로는 PbO(99.5%, Junsei Chemical), ZrO<sub>2</sub>(99.5%, Katayama Chemical), TiO<sub>2</sub>(99%, Junsei Chemical), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.98%, Fluka Chemical), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.9%, Junsei Chemical), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99%, Junsei Chemical), MnO<sub>2</sub>(90%, Junsei Chemical)를 이용하였다. 600°C ~ 700°C 부근에서 PbO의 휘발보상을 위하여 PbO 3wt%를 더 첨가하였고, 첨가제들을 ball mill에서 24시간 이상 혼합한 후 800°C에서 2시간 하소 하여 분말을 합성하였다.

하소한 분말을 유발에서 분쇄 후 200kg/cm<sup>2</sup>의 압력 하에서 지름 14mm, 두께는 1.2~1.5mm 크기로 각각의 조성마다 5개씩 성형하였다. 성형체 사이에 소결 후 층간 분리를 용이하게 하기위해 ZrO<sub>2</sub>를 미량 뿌리고 알루미나 도가니에 넣어 PbO의 휘발보상을 위하여

PbZrO<sub>3</sub> 분말과 이중 도가니 법(double crucible method)으로 공기 분위기(air atmosphere) 1100~1200℃의 온도로 각각 2시간 소결하였다. 소결시 승온 속도는 150℃/hr로 동일한 조건으로 첨가제의 조성을 변화하면서 실험하였다.

다양한 형태의 조성으로 얻어진 소결체는 #1200, #1500, #2000 SiC연마지에 차례로 연마하고 초음파 세척 후 80℃에서 6시간 이상 충분히 건조시켰다. 5개의 시편중 하나의 시편은 XRD(Rigaku, Cu Target, 40kV, 30mA) 측정 후 abrasive cloth위에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.5μm) 연마제를 뿌리면서 최종 연마한 후 sputter coater(SPI MODULE #12157AB)로 coating 후 Scanning Electron Microscopy(SEM, JEOL JSM-5410, Japan)를 이용해 미세구조를 관찰하였다.

전기적 특성을 측정하기 위해 나머지 시편은 시편의 양면에 silver paste법으로 은 전극(Hanau D-63405)을 바른 후 600℃에서 1h, 700℃에서 30min 열처리하여 전극을 부착하였다. Poling은 120℃ 실리콘 오일 속에서 3kV/mm의 직류 전계를 30min 인가하여 poling 후 공기 중에서 24h 방치 후 LCR Tester(HIOKI 3532-50)를 이용하여 공진주파수, 반공진 주파수, 공진저항을 측정 한 후 유전 및 압전 특성들은 진술한 평가식에 대입하여 계산하였다.

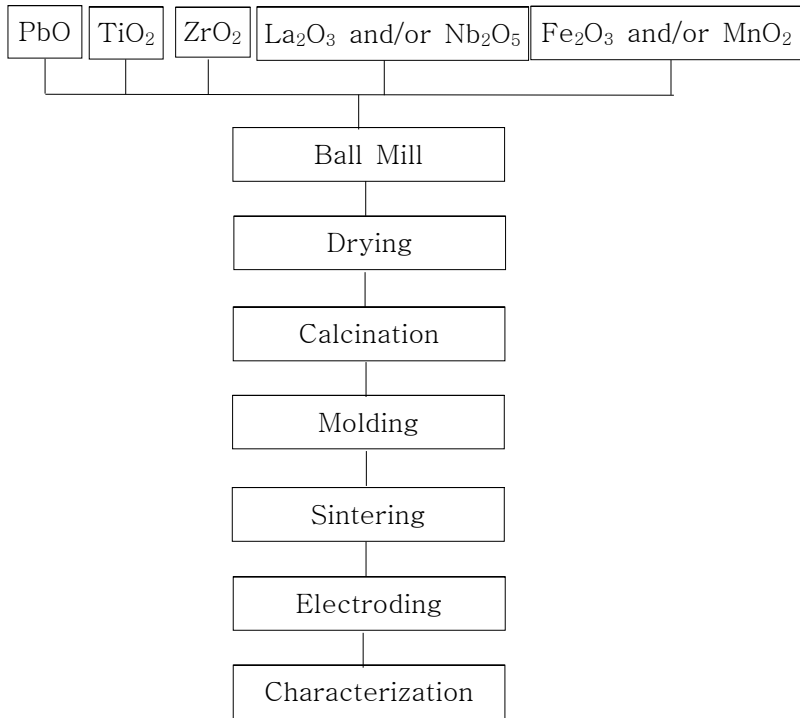


Fig. 9. Flow chart of PZT ceramic processing.

**Table 5. Nomenclature of the samples prepared in this study.**

<b>sample</b>	<b>Composition</b>	
wL-xN	PZT* + x weight%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + x weight%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5L-0.5N
wL-yF	PZT + w weight%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + y weight%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5L-0.5F
wL-zM	PZT + w weight%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + z weight%MnO <sub>2</sub>	0.5L-0.5M
xN-yF	PZT + x weight%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + y weight%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5N-0.5F
xN-zM	PZT + y weight%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + z weight%MnO <sub>2</sub>	0.5N-0.5M
wL-xN-yF	PZT + w weight%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + x weight%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + y weight%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5L-0.5N -0.5F
wL-xN-zM	PZT + w weight%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + x weight%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + z weight%MnO <sub>2</sub>	0.5L-0.5N -0.5M
wL-xN -yF-zM	PZT + w weight%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + x weight%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + y weight%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + z weight%MnO <sub>2</sub>	0.5L-0.5N -0.5F-0.5M

#### 4. 실험결과 및 고찰

PZT는 소량의 첨가물에 대하여 물리적 성질이 크게 변하기 때문에 PZT에 미치는 첨가물의 영향에 대하여 다양한 실험을 하였다.

Softener인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 에 hardener인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  첨가에 따른 상변화를 알아보기 위하여 소결체의 XRD 분석결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그 결과  $2\theta=43\sim 46^\circ$  사이의 peak과  $2\theta=54\sim 57^\circ$ 사이의 peak는 전형적인 정방정(tetragonal)을 보이고 있다. 이에 대해 Westen등<sup>18)</sup>은 정방정과 능면정의 공존상태가 달라짐을 의미한다고 보고하고 있다.

Softener인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 에 hardener인  $\text{MnO}_2$  첨가에 따른 상변화를 알아보기 위하여 소결체의 XRD 분석결과를 Fig. 11에 나타내고 있는데,  $2\theta=43\sim 46^\circ$  사이의 peak과  $2\theta=54\sim 57^\circ$ 사이의 peak는 크고 뾰족한 능면체정(rhombohedral)을 보이고 있다. Mabud<sup>19)</sup>는 Mn이 B-site에 치환되어 능면정을 안정화시키는 효과가 있다고 보고 하였다.

Softener인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 에 hardener인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 를 동시에 첨가하여 얻어진 세라믹스 소결체의 XRD 분석결과를 Fig. 12에 나타내고 있는데 완만한 능면체정(rhombohedral)을 보이고 있다. Ktamiyam등<sup>20)</sup>은 이 현상을 정방정과 능면체정의 peak의  $2\theta$ 값이 매우 근접하게 되어 단일 peak으로 여겨지는 것으로 설명하고 있다.

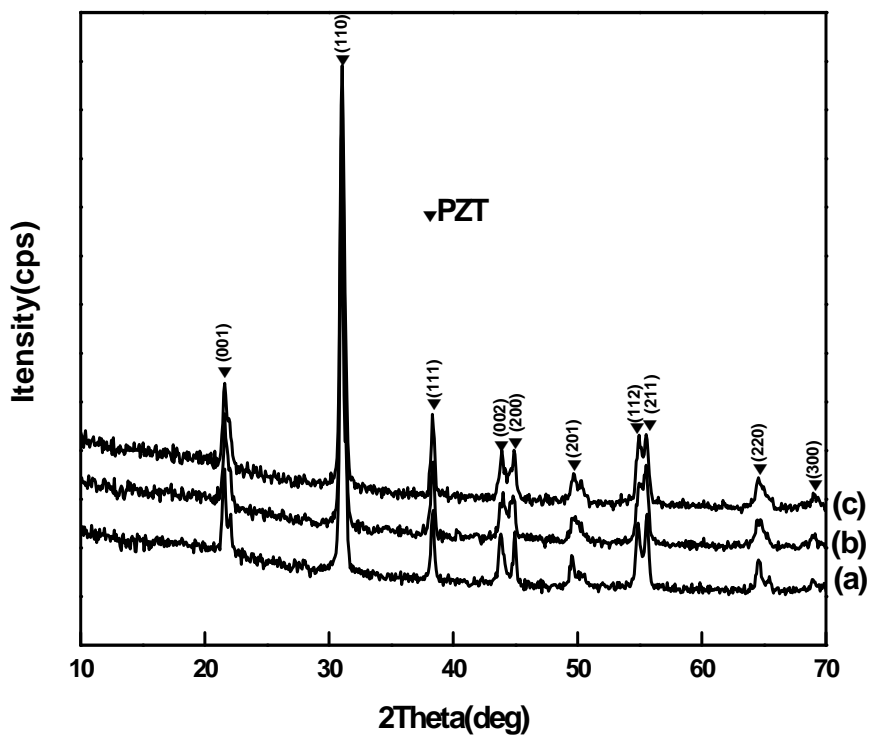


Fig. 10. XRD patterns of PZT ceramics modified with both the softeners ( $\text{La}_2\text{O}_3$  and/or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) and hardener ( $\text{FeO}_3$ ).

(a) 0.5L-0.5N-0.5F (b) 0.5L-0.5F (c) 0.5N-0.5F

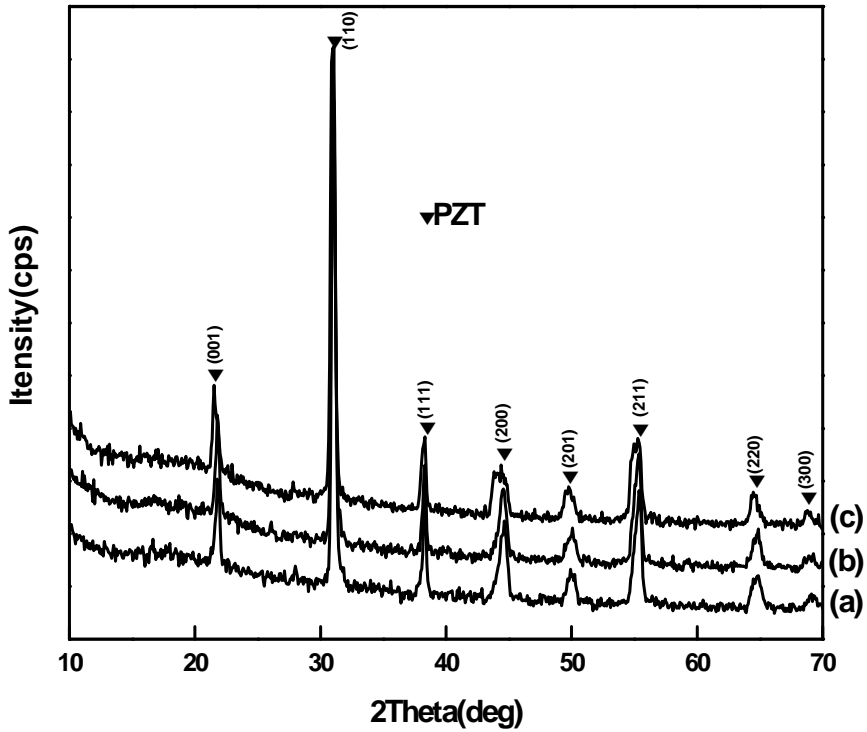


Fig. 11. XRD patterns of PZT ceramics modified with both the softeners ( $\text{La}_2\text{O}_3$  and/or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) and hardener ( $\text{MnO}_2$ ).

(a) 0.5L–0.5N–0.5M (b) 0.5L–0.5M (c) 0.5N–0.5M



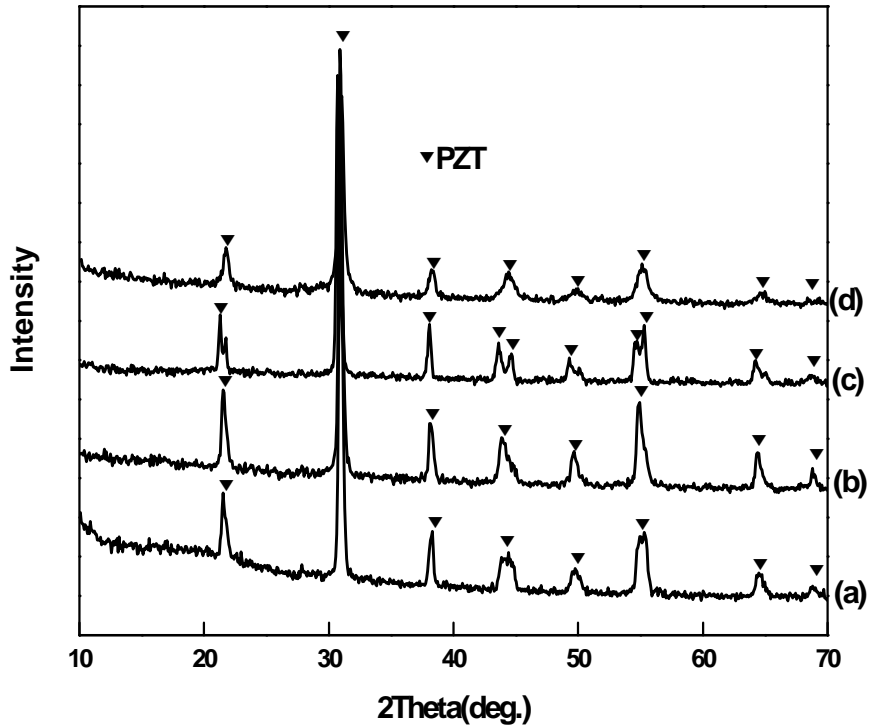


Fig. 12. XRD patterns of PZT ceramics modified with both the softeners ( $\text{La}_2\text{O}_3$  and/or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) and hardeners ( $\text{FeO}_3$  and/or  $\text{MnO}_2$ ).

(a) 0.5L-0.5N-0.5F-0.5M    (b) 0.5L-0.5N-0.5M

(c) 0.5L-0.5N-0.5F        (d) 0.5L-0.5N

Softener인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 양을 동일하게 첨가하여 얻어진 세라믹스 소결체의 형상을 SEM으로 관찰한 것을 Fig. 13에 나타내었다. 0.1L-0.1N, 0.3L-0.3N, 0.5L-0.5N은 비교적 균일한 크기의 입경을 보이고 있으며 0.9L-0.9N에서는 입경이 감소하고 있다. 0.9L-0.9N은 고용한계를 넘은 첨가제들이 입계에 석출되어 입계 성장을 방해하는 결과로 생각된다.

Softener인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 에 첨가된 hardener인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 의 영향을 알아보기 위하여  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 양을 각각 0.5wt%로 고정하고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 의 양을 0.1wt%, 0.3wt%, 0.5wt%로 증가하면서 얻어진 소결체의 미세구조를 Fig. 14, 15에 나타내고 있다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 양이 증가할수록 입경이 작아지는 경향을 보이고 역시  $\text{MnO}_2$ 의 양이 증가할수록 입경이 커지고 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 16은 softener인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 와 hardener인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 를 동시에 첨가한 경우로  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 양을 0.5wt%로 고정하고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 의 양을 0.1wt%, 0.3wt%, 0.5wt%로 증가시키면서 얻어진 소결체의 미세구조이다. 역시 hardner  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 양이 증가할수록 입경이 작아지고  $\text{MnO}_2$ 의 양이 증가할수록 입경이 커지고 있다. 이렇게 같은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 의 첨가에 따라 입경의 성장이 다른 이유는 PZT에 첨가됨으로써  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 첨가량 증가에 따라 tetragonal상을 유도하여 결정격자의 이방성을 증가시켜 격자내부의 변형력이 증가함으로써 결정립의 성장이 억제되며, 반대로  $\text{MnO}_2$ 의 첨가는 등방성의 rhombohedral상을 유도하여 결정립의 성장을 촉진하기 때문이라 생각된다.

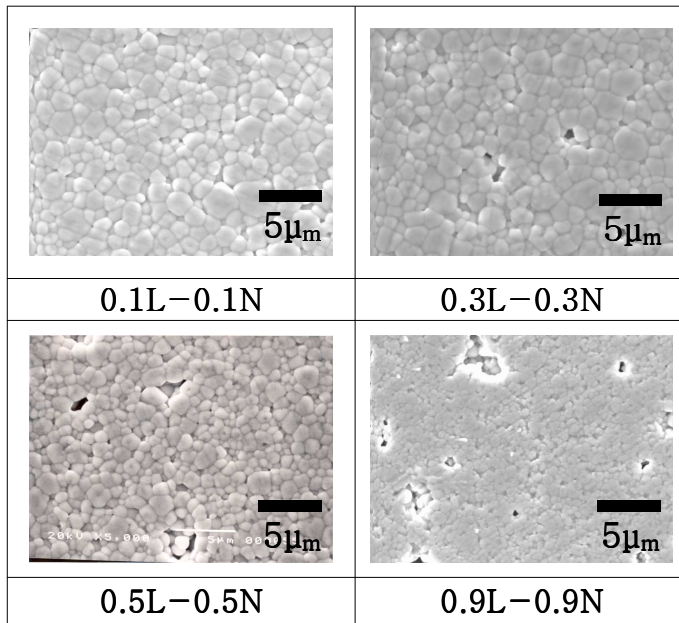


Fig. 13. SEM micrographs of PZT ceramics modified with both the softeners of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

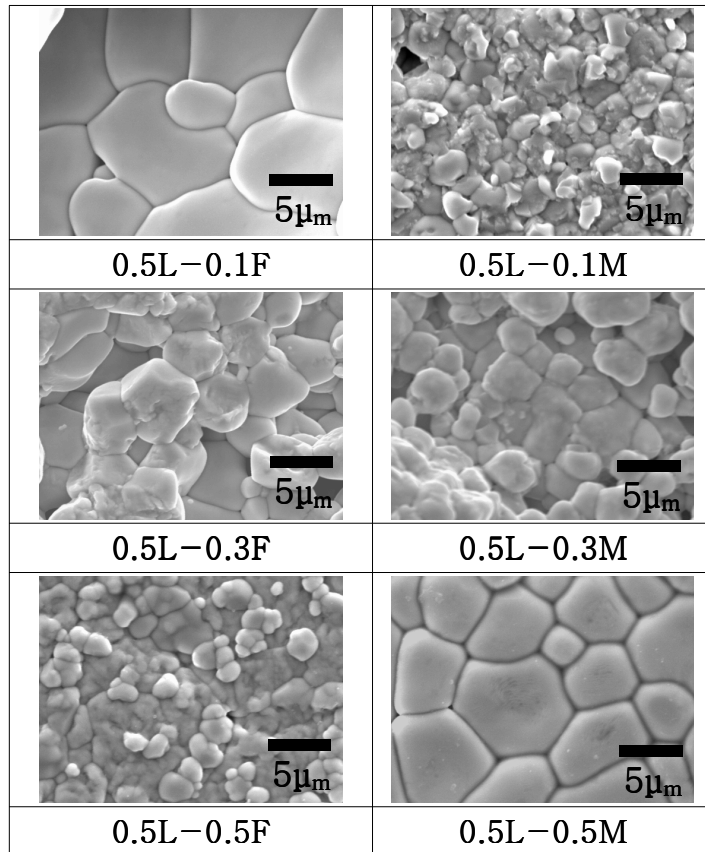


Fig. 14. SEM micrographs of PZT ceramics modified with both the softener( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) and the hardeners( $\text{FeO}_3$  or  $\text{MnO}_2$ ).

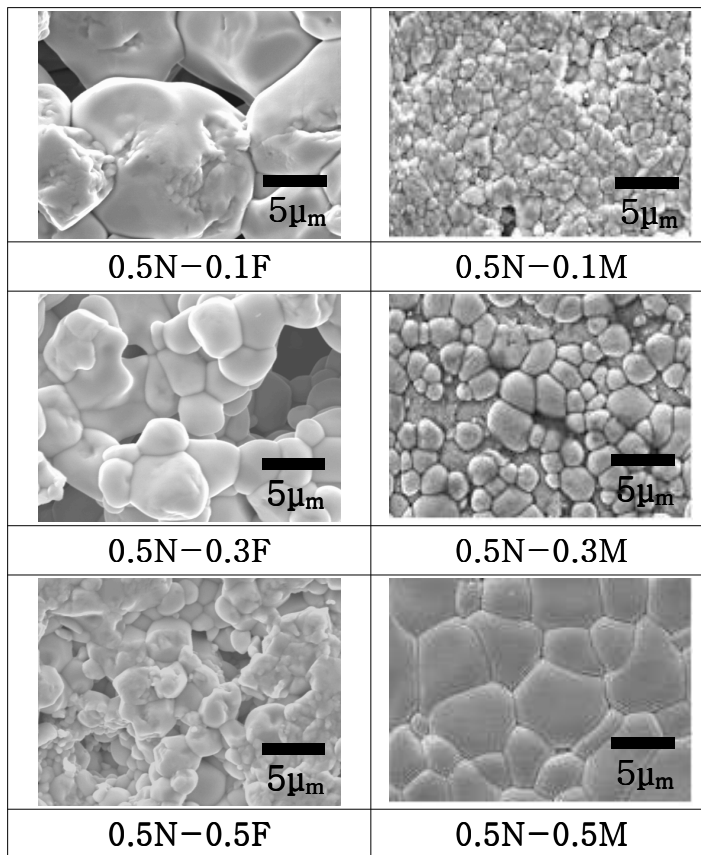


Fig. 15. SEM micrographs of PZT ceramics modified with both the softener( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) and the hardeners( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{MnO}_2$ ).

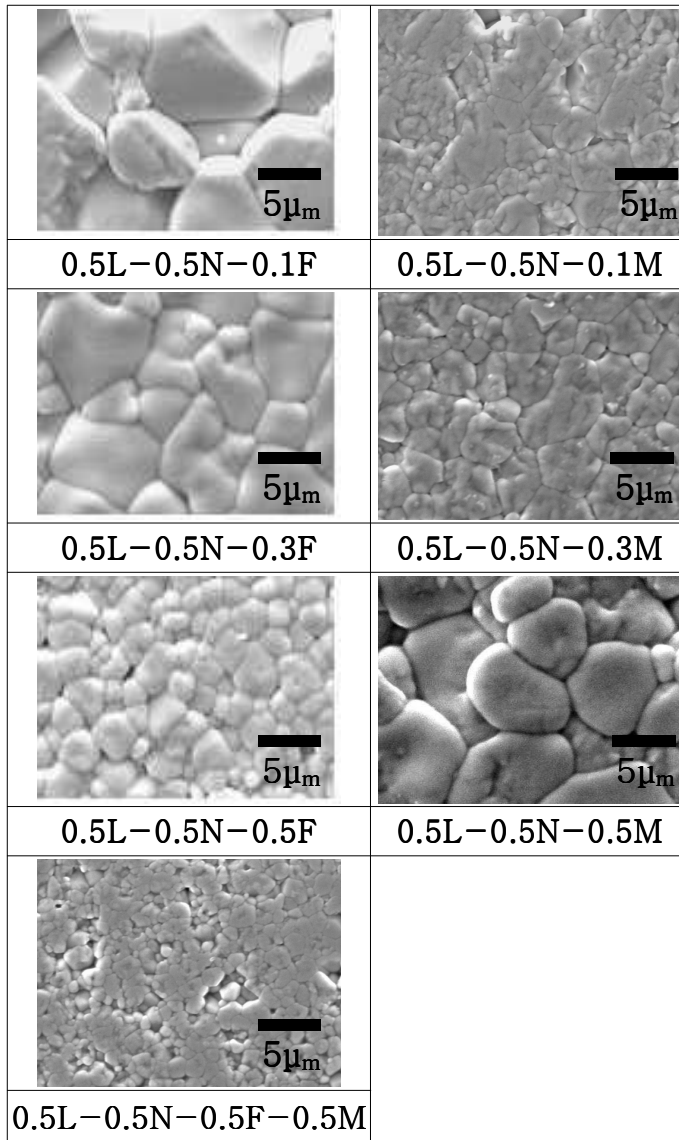


Fig. 16. SEM micrographs of PZT ceramics modified with both the softeners ( $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) and hardeners ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and/or  $\text{MnO}_2$ ).

Softener인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 양을 동일하게 첨가한 세라믹스의 압전 특성을 Fig. 17에 표시 하였다.  $K_p$ 는 0.5L-0.5N에서 최대값을 보이고 있으며,  $\epsilon_r$ 은 800 이하의 값을 보이고 있다. 따라서 본 연구에서  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 동시 첨가 조건도 0.5L-0.5N으로 선택 하였다.

Softener인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 양을 0.5wt%로 고정하고 0.1wt% 이하의 hardener인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 세라믹스의 압전 특성을 Fig. 18에 나타내었다. 물성을 크게 변화시키는 hardener가 첨가되어도  $K_p$ 와  $\epsilon_r$ 값은 거의 변화하지 않고 있다. 이는  $\text{La}^{3+}$ 와  $\text{Nb}^{5+}$ 의 동시 첨가에 따른 보상효과로 생각된다. 즉  $\text{Fe}^{3+}$ 의 첨가로 인한 물성 저하가 동시 첨가한 softener의 하나에 의해 보상되어지고 나머지 하나의 softener에 의해 그 물성이 그대로 유지되어지는 결과로 여겨진다. 따라서  $\text{La}^{3+}$ 와  $\text{Nb}^{5+}$ 의 동시 첨가된 세라믹은 불순물의 영향을 적게 받게 되어 재현성이 우수해지고 순도가 낮은 원료의 사용도 가능하게 된다.

Softener인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 0.5wt%로 고정하고 hardener인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 0.1wt%, 0.3wt%, 0.5wt%로 첨가한 세라믹스의 압전 특성을 Fig. 19에 나타내었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 증가에 따라  $K_p$ 는 거의 변하지 않고 있으나  $Q_m$ 은 급격히 증가함을 보였으나  $\epsilon_r$ 은 감소함을 보였다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 는 A-site에 치환되고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 B-site에 치환되어 양이온 결핍을 보상해 줌으로서 전기적 중성조건을 만족시켜 주기 때문에  $K_p$ 와  $Q_m$ 이 우수한 것으로 판단된다.

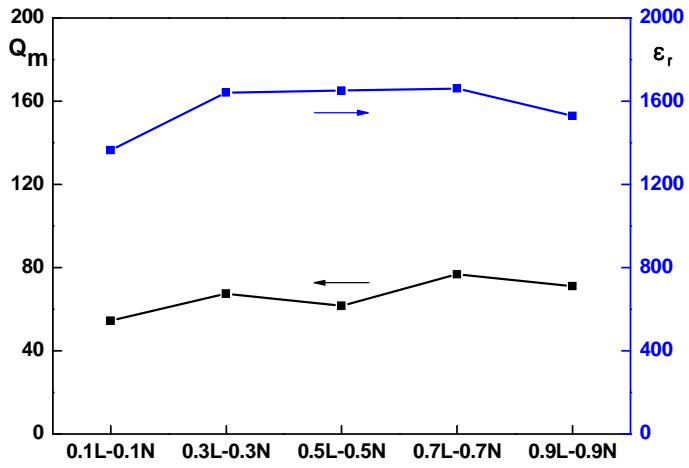
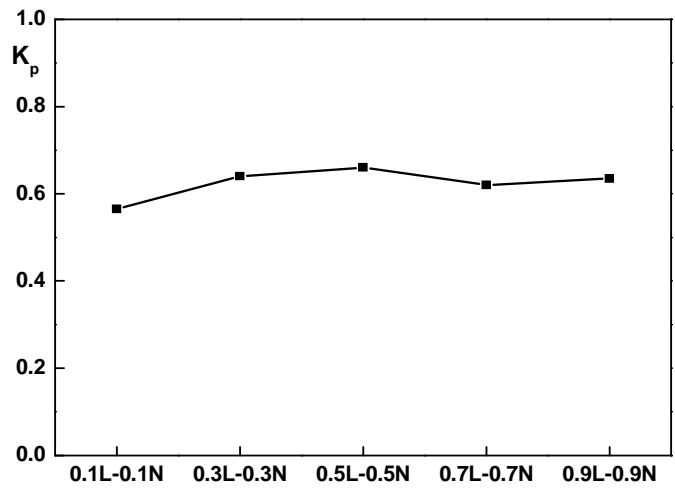


Fig. 17. Piezoelectric properties of PZT ceramics modified with both the softeners of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



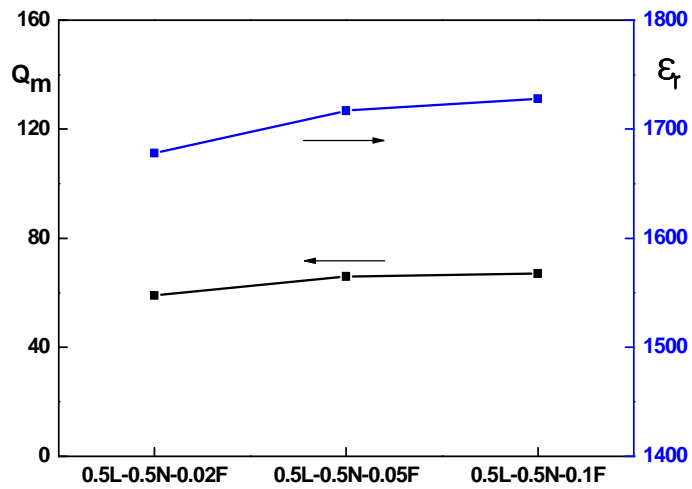
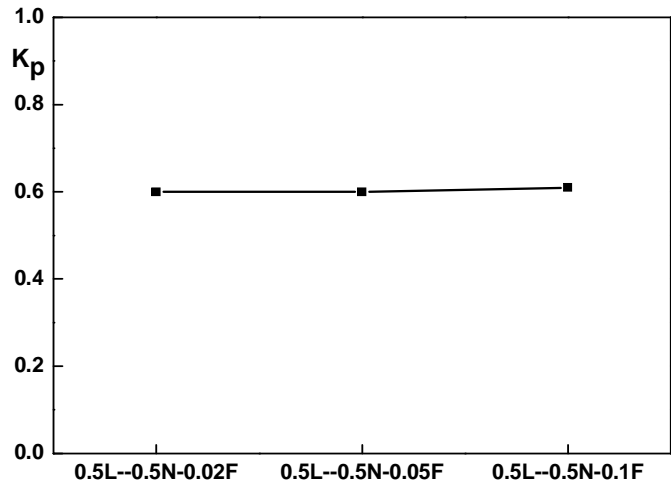


Fig. 18. Piezoelectric properties of PZT ceramics modified with both the softeners( $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) and hardener( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

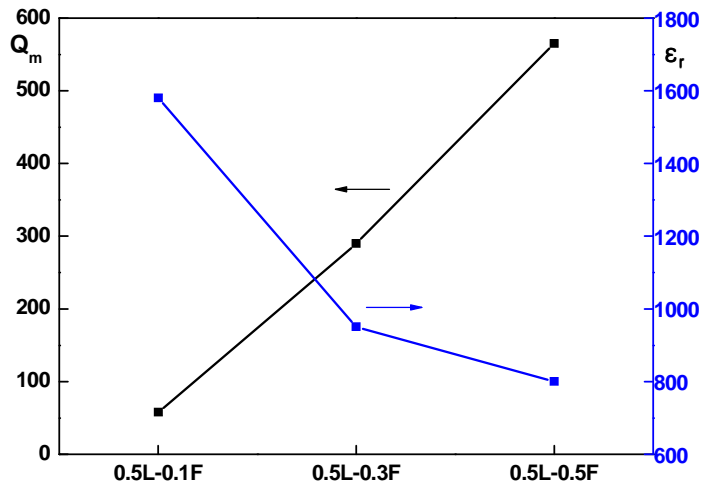
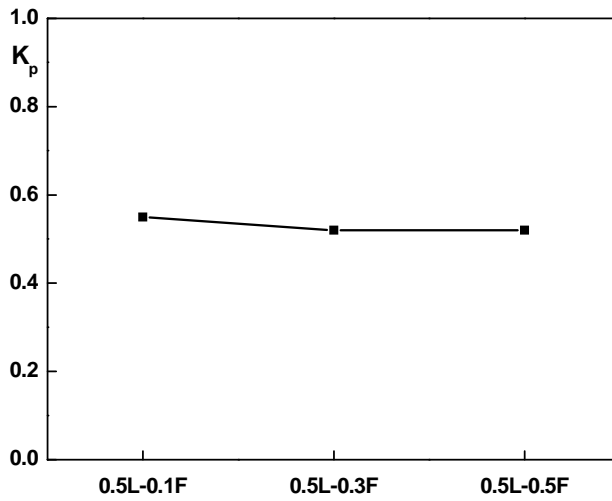


Fig. 19. Piezoelectric properties of PZT ceramics modified with both the softener( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) and hardener( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Softener인  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 0.5wt%로 고정하고 hardener인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 0.1wt%, 0.3wt%, 0.5wt%로 첨가한 세라믹스의 압전 특성을 Fig. 20에 나타내었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 양이 증가함에 따라  $K_p$ 와  $\epsilon_r$ 은 감소함을 보이고  $Q_m$ 은 증가하고 있다.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 B-site에 동시 첨가되어  $K_p$ 와  $\epsilon_r$ 을 모두 감소시키는 억제제로 작용했기 때문이라 생각된다.

Fig. 21에 softener인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 동시에 첨가하고 여기에 hardener인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 세라믹의 압전 특성을 나타내었다. 0.1wt%의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  첨가까지는 거의 변하지 않던  $K_p$  및  $\epsilon_r$ 값이  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 증가에 따라 감소하고 있으며 이는 softener 둘의 동시 첨가에 따른 보상한계를 넘었다는 것을 의미한다. Fig. 21에 표시된 바와 같이 본 연구에서 사용된 모든 softener들과 hardener들이 같은 비율로 첨가된 0.5L-0.5N -0.5F-0.5M 조성에서 높은  $K_p$ 를 가지면서도  $Q_m$ 도 높은 가장 우수한 압전 물성을 가짐을 확인할 수 있었다. 이는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 A-site에 치환되어 Pb 공공이 생성되며  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ 는 B-site에 첨가되어 산소공공이 생성되어 동시 고용시 각각에 대한 결점을 보완하는 보상효과로 판단된다.

본 연구를 통해 softener와 hardener의 동시 첨가에 의해 얻어진 우수한  $K_p$ 와 우수한  $Q_m$ 으로 single doping의 단점을 해결하고 우수한 압전 특성을 얻을 수 있었으며 이러한 동시 첨가에 따른 여러가지 보상 효과에 대한 연구를 통해 재현성 있는 압전 물성을 얻을 수 있었으며 다양한 물성을 가지는 압전체를 설계할 수 있는 능력을 가질 수 있게 되었다.

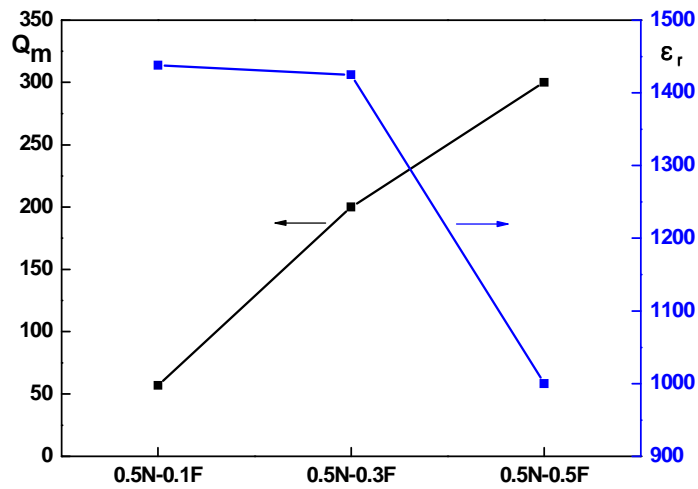
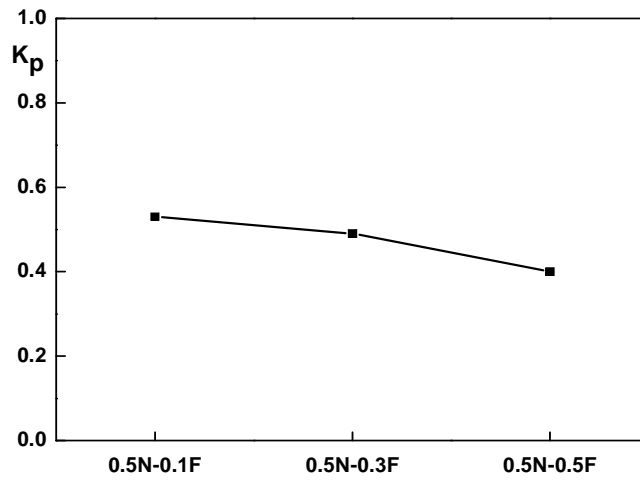


Fig. 20. Piezoelectric properties of PZT ceramics modified with both the softener( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) and hardener( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) .

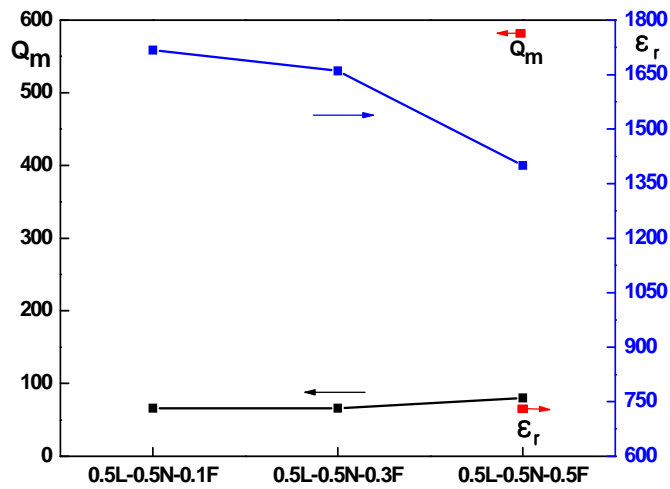
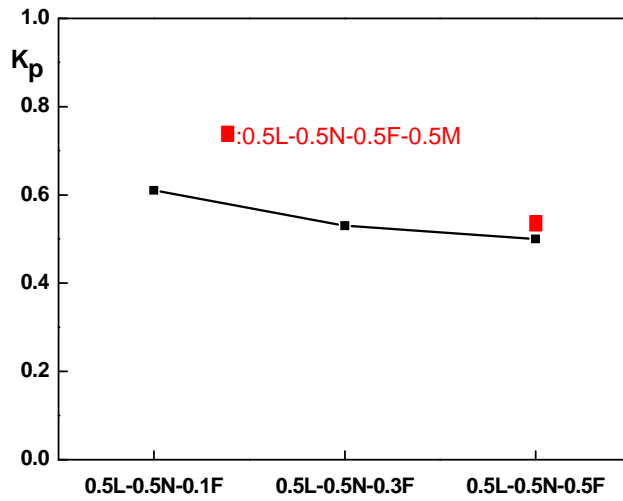


Fig. 21. Piezoelectric properties of PZT ceramics modified with both the softeners ( $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) and hardeners ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and/or  $\text{MnO}_2$ ).

## 5. 결론

본 연구에서는 전기적 물성제어 효과를 얻기 위하여  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})$ 을 기본 조성으로 하고 softener인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  및 hardener인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$  첨가제를 변수로 하여 실험한 결과를 다음과 같이 얻을 수 있었다.

- (1) Soft doping ( $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )은 압전 물성을 증가시켰으며, 높은 재현성과 신뢰성을 나타내었으며, 불순물에도 안정한 물성을 가지는 조성을 개발하였다.
- (2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 양이 증가할수록 입경을 감소시키는 경향을 보였으며 반대로  $\text{MnO}_2$ 는 양이 증가할수록 입경이 감소하였다. 이는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 첨가는 tetragonal상을 유도하여 결정격자의 이방성을 증가시켜 결정립의 성장을 억제하며 반대로  $\text{MnO}_2$ 의 첨가는 등방성의 rhombohedral상을 유도하여 결정립의 성장을 촉진하는 효과로 여겨진다.
- (3) Single doping과 달리 softener( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )와 hardener ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ )의 동시 첨가는 압전 물성의 보상 효과를 얻을 수 있었다.

- (4)  $wL-xN-yF-zM$  성분비의 softener와 hardener의 동시 첨가는 높은  $K_p$ 를 유지함과 동시에  $Q_m$ 을 증가시키는 즉 압전 물성을 크게 증진시키는 효과를 얻을 수 있었다.
- (5) 미량원소의 복합적인 첨가로 전기-기계적 품질계수( $K_p$ ), 기계적품질계수( $Q_m$ ) 및 비유전율의 제어가 가능하였으며, 서로 다른 유전 및 압전 물성이 요구되는 여러 응용에 필요한 PZT세라믹스를 손쉽게 얻을 수 있었다.

## 6. 참고문헌

1. B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid solution ceramics." *J. Appl. Phys.*, 25, 809-810 (1954).
2. T. Tanaka, "Piezoelectric device in Japan." *Ferroelectrics.*, 25, 809-810 (1954).
3. 정수태, 이우일, 조상희, "하소온도가 PZT의 소결특성에 미치는 영향" *한국요업학회지*, 22(1), 40-45 (1985).
4. 정수태, 이우일, 조상희, "하소온도가 PZT의  $K_p$ 와 공진 특성에 미치는 영향" *한국요업학회지*, 22(1), 47-52 (1985).
5. S. Takahashi, "Effect of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics." *Ferroelectrics.*, 41, 143-156 (1982).
6. B. Jaffe, W.P. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, pp. 135-184, Academic Press, London & New York, (1971).
7. J. P. Guha, D. J. Hong and H. U. Anderson, "Effect of excess PbO on the sintering characteristics and dielectric properties of  $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ -based ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(3), C-152-154 (1988).
8. A. I. Kingon and J. B. Clark, "Sintering of PZT ceramics: II, effect of PbO content on densification kinetics." *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(4), 256-260 (1983).



9. M. Takahashi, "Electric resistivity of lead zirconate titanates ceramics containing impurities." *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10(3), 643-651 (1971).
10. 김호기, 신병철, "압전·전왜세라믹스-원리와 응용 실례-", 반도체출판사, (1991).
11. M. Takahashi and S. Takahashi, "Electromechanical properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  ceramics containing impurities injected by means of thermal diffusion." *Jpn. J Appl. Phys.*, 10, 643-651 (1971).
12. S. S. Chandratreya, R. M. Fulrath and J. A. Pask, "Reaction mechanisms in the formation of PZT solid solutions." *J. Am Ceram. Soc.*, 64(7), 422-425 (1981).
13. B. Jaffe. R. S Roth and S. Marzullo, "Properties of piezoelectric ceramics in the solid solution series lead titanates-lead zirconate-lead oxide: tin oxide and lead titanate-hafnate." *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 55, 239-254 (1955).
14. D. A. Bucker and P. D. Wilcox, "Effect of calcining on sintering of lead zirconate-titanate ceramics." *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 51(3), 218-222 (1972).
15. E. Sawaguchi, "Ferroelectricity versus anti-ferroelectricity in the solid solution of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$ ." *J. Phys. Soc. Jpn.*, 8, 615-629 (1953).

16. G. Shirane, E. Sawaguchi and Y. Takgi, "Dielectric properties of lead zirconate." *Phys. Rev.*, 84, 476–481, (1951).
17. 유재영, 김기일, 손은화, 김응수 “압전 세라믹스” Kisti (2002)
18. S.A. Mabud, “The morphotropic phase boundary in PZT solid solutions.” *J. Appl. Cryst.*, 13, 211–216(1980).
19. T.B. Weston, A.H. Webster and V.M. Mcnamara, "Lead zirconate–lead titanate piezoelectric ceramics with iron oxide additives." *J. Am. Ceram. Soc.*, 52(5),253–257(1969).
20. T. Kamiya, T. Suzuki, T. Tsurumi and M. Daimon, “Effect of manganese addition on piezoelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5},\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ." *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, pp.3058–3060, (1992).
21. 윤석진, 류소현, 문종하 “ $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 가  $0.02\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53},\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 의 유전 및 압전 특성에 미치는 영향“ *Journal of the Korean Ceramic Society*. Vol.32, No.3, pp. 378~384,(1995).
22. F. Kulcs, *J. Am. Ceram, Soc.* 42 (1959) 49.
23. H. Thomann, *Z. Angew. Phys.* 20, Helf6 (1966) 554.