

# PZT 특성에 미치는 각종 첨가물의 효과

## The Effect of Additives on the Characteristics of Piezoceramics PZT

이 수호\*, 사공 건  
(동아대학교 전기공학과)

S.H. Lee\* · G. Sa-Gong  
(Dept. of Electrical Engr., Dong-A Univ.)

### <Abstract>

In this paper, We have studied about the microstructure of the piezoceramics PZT that were added with some kinds of additives, such as Niobium(Nb), Iron(Fe) or Manganese(Mn). The grain size of PZT ceramics was decreased with increasing the amounts of additive of Nb or Fe, while increased with increasing Mn. The curie temperature was changed slightly for the PZT ceramics containing  $Fe^{3+}$ , which is not dependent on the amounts, but  $Nb^{5+}$  or  $Mn^{2+}$  ion added PZT was lowered. The resistivity was increased with increasing the amounts of  $Nb^{5+}$  additive, while decreased for  $Mn^{2+}$  additive.

### 1. 서론

Perovskite형 결정 구조를 가지는 PZT는 높은 압전특성을 갖고 있어 각종 분야에 널리 사용되고 있다. 그러나 각종 기능에 부합되는 특성을 지니기 위해서 여러가지 방법이 제안되고 있다. 즉, 소원료 제조시부터 입자의 크기를 제어하는 방법<sup>1-3)</sup>, 고분자와 결합시키는 압전 복합체의 제작<sup>4)</sup>, 불순물의 첨가로 재료 자체의 물성을 변화 시

키는 방법<sup>5-6)</sup> 등을 들 수 있다. 이 중 불순물의 첨가는 쉽게 재료의 물성을 변화시킬 수 있어서 이들에 대해 많은 연구가 행해지고 있다. Kulcser<sup>7)</sup>는  $La_2O_3$  또는  $Nb_2O_5$ 의 첨가로 인한 저항율에 관해, Takahashi<sup>8-9)</sup> 등은 각종 산화물을 첨가한 PZT의 저항율에 관해 보고하였으며, Gerson과 Jaffe<sup>10)</sup>는 PZT내에 Pb의 공극에 의한 전도機構를 제안했다.

본 연구에서는 압전 세라믹 PZT에 Acceptor dopant로  $Mn^{2+}$ 과  $Fe^{3+}$ 를, Donor dopant로  $Nb^{5+}$ 를 첨가시킴으로서 산소 공공이 변화하게 되므로 이들이 PZT의 미세 구조 및 전기적 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서는 PZT의 MPB(Morphotropic Phase Boundary) 조성인  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 를 제조한 후 Dopant로서 순도 99.9%인  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  및  $Nb_2O_5$ 를 0-1(wt%)범위에서 적정량의 첨가제를 넣어 24시간 Milling하였다. 그 후 800-900( $^{\circ}C$ ) 온도 범위를 50( $^{\circ}C$ ) 간격으로 하소시킨 분말을 XRD로 화합물 생성을 확인하였다. 또 하소된 분말을 다시 12시간 재분쇄하여 일정량의 PVA를 혼합, 충분히 건조시킨 후 19,500(psi)압력하에서 직경 13(mm) disk형태로 성형

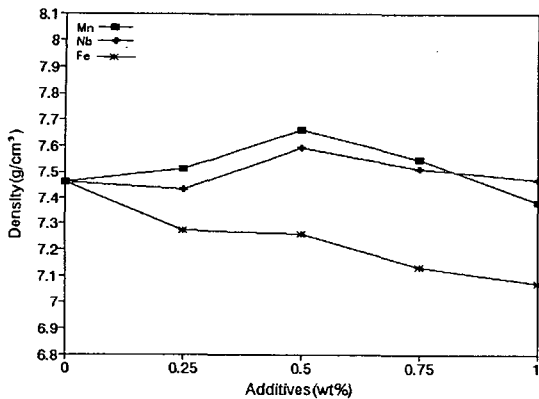


그림 3. 각종 첨가제에 따른 밀도

그림 4는 각종 첨가물의 첨가량의 변화에 따른 Curie 온도의 변화를 나타낸 것으로 Curie 온도가 낮아지는 비율이 Nb<sup>5+</sup>이온의 첨가시 제일 현저하게 낮아졌으며, 다음은 Mn<sup>2+</sup>이온이었고, Fe<sup>3+</sup>이온의 순위로 나타났다.

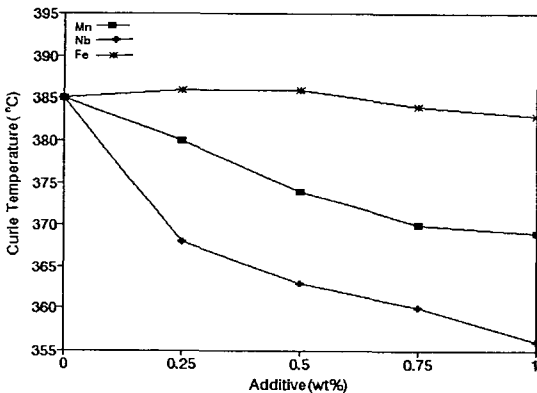


그림 4. 각종 첨가물에 따른 Curie 온도

그림 5는 각 Dopant의 첨가량이 0.5(wt%)일 때의 상온에서의 저항률( $\rho$ )을 나타내고 있다. Nb<sup>5+</sup>이온은 첨가량이 증가함에 따라 저항률이 크게 증가하고 있는 데, 이는 P형 전도체에 있어서 Donor로 작용하여 저항률이 증가된 것으로 Jaffe의 이론과 잘 일치하였다.<sup>10)</sup> 또한 Mn<sup>2+</sup>이온은 Acceptor로 작용하여 오히려 저항률이 감소되었으나, Fe<sup>3+</sup>이온의 첨가시에는 거의 변화가 없었다.

#### 4. 결론

각종 Dopant(Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>)가 압전 세라믹 PZT에 미치는 효과를 요약하면 다음과 같다.

1. 동일한 하소온도(800°C)에서 각종 첨가물을 넣은 경우가 첨가되지 않은 PZT에 비해 보다 높은 Perovskite생성율을 나타내었다.

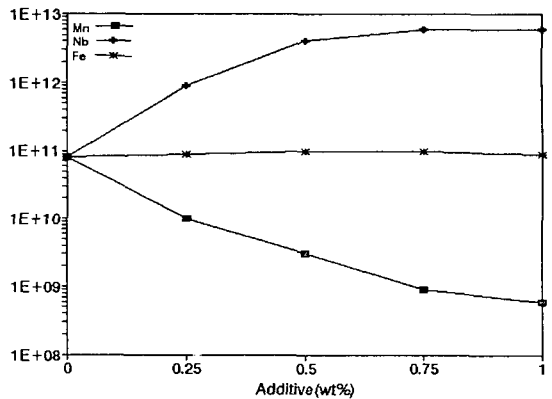


그림 5. 각종 첨가물에 따른 저항률( $\rho$ )

2. Fe<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>이온 등의 첨가는 결정립의 성장을 억제하여 grain의 크기가 감소하였으나, Mn<sup>2+</sup>이온은 결정립의 성장을 촉진하여 0.25(wt%)첨가시까지는 다소 결정립이 커졌다.
3. 첨가물에 따라 Curie온도의 변화는 Nb<sup>5+</sup>이온의 첨가시 현저히 낮아지고, Mn<sup>2+</sup>이온은 완만하게 낮아진 반면 Fe<sup>3+</sup>인 경우는 거의 변화가 없었다.
4. 저항율은 Nb<sup>5+</sup> 첨가시에는 높아졌고, Mn<sup>2+</sup>인 경우 오히려 낮아졌으며, Fe<sup>3+</sup> 이온인 경우는 거의 변화가 없었다.

#### 참고 문헌

1. S.Sakka : Sol-Gel Synthesis of Glasses : Present and Future, Ame. Cer. Soc. Bull., 64(11), p.1463 (1985).
2. J.G.M.Delau : Preparation of Ceramic Powders from Sulfate Solutions by Spray Drying and Roasting, Cer. Bull., 49(5), pp.572-574(1970).
3. 窯業協會編集委員會 : セラミックスの製造プロセス 粉末製造と成形, 窯業協會, p.17(1987).
4. R.E.Newnham, D.P.Skinner & L.E.Cross : Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites, Mat. Res. Bull., Vol. 13, pp.525-536(1978).
5. B.Jaffe, W.R.Cook & H.Jaffe : Piezoelectric Ceramics, Academic Press Inc., London(1971).

하고 1150-1250(°C)에서 1시간 동안 공기중에서 소결하였다. 소결이 끝난 시편을 표면 연마한 후 초음파 세척기로 세척하여 식(1)의 방법으로 밀도를 측정하였다. 처리된 시편은 銀전극(Du Pont #7095)을 도포하여 100(°C)의 실리콘 오일 중에서 직류 전계 35(KV/cm)를 10분간 인가하여 분극 처리하고, 24시간 Aging시킨 후 각종 특성치를 측정하였다. 유전을 및 저항율은 LF Impedance Analyzer (HP 4192A) 및 RCL Meter(PMG303)를 사용하여 측정하였으며, SEM으로 미세 구조를 관찰하였다.

$$\rho_s = W_s \cdot \rho_l / (W_s - (W_t - W_i)) \quad \text{----- (1)}$$

여기서  $W_s$ 는 잘 건조된 시편의 공기중에서의 중량이고,  $W_t$ 는 용액의 중량이다. 또한  $W_i$ 는 용액속에 시편을 넣었을 때의 중량이며,  $\rho_l$ 는 용액의 밀도이다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 각종 첨가제를 0.5(wt%)로 고정, 800(°C)에서 1시간 하소한 분말에 대한 XRD결과로서 첨가제를 넣은 경우가 첨가되지 않은 PZT경우에 비해 Pyrochlore상의 피크가 보다 적게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 또 XRD 피크에서 아래 식(2)에 의해 계산한 Perovskite의 생성율( $\alpha$ )은  $Mn^{2+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Fe^{3+}$  이온을 각각 0.5(wt%)첨가한 경우 92(%), 87(%) 및 94(%)이었으나, 반면 첨가하지 않은 PZT는 78(%)정도로 비교적 적었다.

$$\alpha = \frac{I_{pv}}{I_{pv} + I_{py}} \times 100 \quad \text{----- (2)}$$

단 PV는 Perovskite상의 주피크이고, PY는 Pyrochlore상의 주피크를 나타낸다.

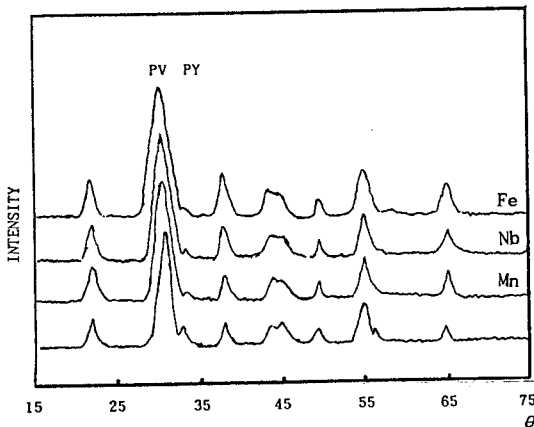


그림 1. 첨가제에 따른 XRD회절 분석

그림 2(a)(b)(c)는 동일한 하소 온도(850°C) 및 소결 온도(1250°C)에서 제작한 시편의 첨가물에 따른 SEM사진이다. 첨가되지 않은 그림(a)에 비해 그림(b)(c)에서  $Nb^{5+}$ ,  $Fe^{3+}$  이온의 첨가량을 0.5 및 0.25(wt%) 넣었을 때 결정립 크기가 작아졌음을 볼 수 있는데, 이는 첨가제가 grain의 성장을 억제시키는 Inhibitor로 작용했기 때문이라 생각된다.

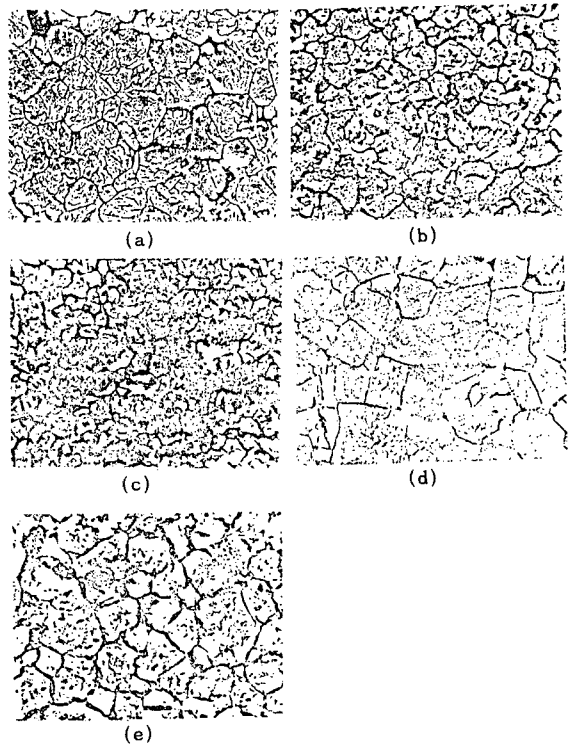


그림 2. 각종 첨가량에 따른 SEM사진

그림 2(d)(e)는 동일한 하소 온도(850°C) 및 소결 온도(1250°C)에서 제작한 시편에  $Mn^{2+}$  이온의 첨가량에 따른 미세 구조를 관찰한 SEM사진으로 0.25(wt%) 첨가시까지는  $Mn^{2+}$  이온이 입자 성장을 도와주는 촉진제 작용을 하여 결정립의 크기가 다소 증가되었으나, 반면 0.25(wt%) 이상에서는 오히려 감소하였다. 이는  $Mn^{2+}$  이온이 과잉 첨가됨으로서 입계에 편중하여 입계의 이동이 저해되어 결정립 성장이 억제되거나 지연된 것으로 사료된다.

그림 3는 동일한 하소 온도(850°C)와 소결 온도(1250°C)에서 소결한 시편에 각각의 첨가제에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것으로  $Mn^{2+}$  이온의 첨가시 7.7(g/cm<sup>3</sup>),  $Nb^{5+}$  첨가시 7.6(g/cm<sup>3</sup>)을 얻었으나,  $Fe^{3+}$ 는 오히려 감소하였다.

6. S.Takahashi : Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics, *Ferroelectrics*, 41, pp.143-156(1982).
7. F.Kulcsar : Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three or Five Valent Addition, *J. Am. Cera. Soc.*, 42(7), pp.343-349(1959).
8. Takahashi : Electrical Resistivity of Lead Zirconate Titanate Ceramics Containing Impurities, *Jap. J. of Appl. Phy.*, 10(5), pp.643-651(1971).
9. M.Takahashi : Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by Addition of Impurities, *Jap. J. Appl. Phy.*, 9(10), (1950).
10. R.Gerson and H.Jaffe : Electrical Conductivity in Lead Titanate Zirconate Ceramics, *J. Phys. Chem. Solids*, 24(8), pp.977-984(1963).