

## Cr+Fe 첨가시 PAN-PZT계 세라믹의 전기적 특성에 미치는 영향

### The effect on the electric characteristics of PAN-PZT ceramics doped with Cr+Fe

신혜경, 김현철, 허석현, 김진섭, 배선기

(Shin Hea-kyoung\*, Kim Hyun-Chul†, Hu Suk-Hyun†, Kim Jean-Shop†, Bae Seon-Gi†)

#### Abstract

This paper was to measure the structure, electric characteristics of  $0.05\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}) - 0.95\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  ceramics doped with Cr+Fe. The results of this paper were gotten such as follows; The dielectric constants were decreased with Cr+Fe. The dielectric loss was minimum value of 1.008[%], doped with Cr+Fe 0.9[wt%] at 1200[°C]. In case of sintering at 1150[°C], electromechanical factor(kp) was maximum value of kp 42.73[%], at Cr+Fe 0.9[wt%]. The mechanical quality factor(Qm) was maximum value at Cr+Fe 1.2 [wt%]. Also, in case of doped with Cr+Fe, it make a improvement in temperature coefficient of resonant frequency at 0.3[wt%], 1150[°C].

**Key Wards(중요용어) :** Electromechanical factor(전기기계 결합계수), Mechanical quality factor(기계적 품질계수), Temperature coefficient of resonant frequency (공진 주파수의 온도 특성)

#### 1. 서론

B. Jaffe등에 의해 처음 만들어진  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [PZT]계 세라믹스는  $\text{BaTiO}_3$ 세라믹스에 비해 우수한 전기적 특성을 갖고 있기 때문에  $\text{BaTiO}_3$ 세라믹스로서는 가능하지 못하였던 소자도 제작이 가능하게 되었다. PZT계 세라믹스는 공진 주파수의 온도 특성이 뛰어나고 상전이 온도가 높으며 여러 상들이 혼재하는 상경계 영역(MPB : morpho trophic phase boundary)에서 전기적인 특성이 우수하다.<sup>1)</sup>

그러나, 상경계 영역이 좁으며 첨가제의 첨가나 치

환에 의해 변화시키는데 한계가 있으므로 현재에는 용도에 따라서 여러 가지 특성을 변화시키기 용이하며 상경계 영역이 넓은 장점을 지닌 소위 3성분계 세라믹스가 많이 이용되고 있다. 또한 PZT계 세라믹스를 기본 조성으로 하여 응용분야에 따라 요구되는 특성에 맞도록 불순물을 첨가하거나 제 3성분인  $\text{ABO}_3$  형태의 복합 페로브스카이트 구조의 화합물을 고용시켜 소결특성, 유전특성 및 압전특성 등을 개선하려는 연구가 활발하게 이루어져 왔다.<sup>2)</sup>

따라서 본 연구에서는 고순도의 시료를 산화물 혼합법으로 합성하여 전기적 특성이 우수한  $0.05\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}) - 0.95\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ [PAN-PZT]<sup>3)</sup>의 기본 조성을 선택 한 후 첨가제로  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>4),5)</sup>을 1:1로 혼합 첨가하였다. 기본 조성에 혼합첨가제를 각각 0.0~1.2[wt%] 첨가하고 소결온도를 1150 ~ 1250[°C]로 변화시켜 시편을 제작하였다. 제작한 시편에 대하여 X선 회절분석에 의한 결정 구조분석

\* 인천대학교 전기공학과

\*\* 목포기능대학 전기과

(인천광역시 남구 도화동 인천대학교

E-mail: e981056@lion.inchon.ac.kr)

및 전기적 특성을 고찰하여 응용소자의 가능성을 연구하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 0.05PAN-0.95PZT의 기본 조성에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 1:1로 혼합 첨가하여 일반소성법으로 시편을 제조하였다. 전자천평을 사용하여 평량한 후 불밀에서 아세톤을 분산매로 하여 24시간 동안 140[rpm]으로 혼합 분쇄하였다. 100℃에서 건조시킨 후 완료된 시료는 알루미늄 유발로 분쇄한 후 혼합 첨가제를 각각 0.0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2[wt%]까지 첨가하여 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 850℃로 2시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료를 유발로 분쇄하여 200mesh로 sieving 하여 입도를 균일하게 한 후 바인더로 PVA용액을 2[wt%] 혼합한 다음 원통형 금형(Φ12mm)에 1.5[g]씩 넣고 1[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다. 3중 도가니 구조를 사용하여 1150, 1200, 1250[℃]에서 2간 동안 소결하였다.

소결이 완료된 시편은 두께 1[mm] 이내로 연마하여 만든 후 전극을 형성하였으며, DC 30[KV/cm]의 전압을 40분간 인가하여 분극시킨 후 impedance analyzer(HP-4194A)를 사용하여 전기적 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 결정구조 관찰

표3-1과 그림3-1은 소결온도 1150℃에서 Cr+Fe를 0.0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 [wt%]첨가한 시편의 XRD 분석 결과와 회절 곡선이다. 시편들이 전반적으로 약간의 능면체정계에 가까운 정방정계 구조를 가지고 있어 조성 변태 상정계 조성의 특성을 가지는 시편이 제작되었음을 알 수 있으며 (110), (111), (200), (201), (211)면에 대응하는 회절피크가 나타나고 있어 강유전체로써 비교적 소결이 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

전반적으로 미반응 물질에 의한 peak들이 관찰되지 않아 PAN은 PZT에 완전 고용되었을 것으로 보인다. 첨가량이 증가함에 따라 Cell Volume이 감소하는 것으로 나타나, Cr+Fe의 첨가가 안정적인 구조 형성의 영향을 주는 것으로 나타났다.

### 3.2 전기적 특성 고찰

표 3-1. Cr + Fe가 첨가된 시편의 XRD 분석

Cr+Fe [wt %]	Lattice Constant		Cell Volume [Å <sup>3</sup> ]	Crystal Structure	비 고
	a[Å]	c[Å]			
0.0	4.0430	4.1288	67.4912	Tetra.	c/a=1.021
0.3	4.0396	4.1270	67.3480	Tetra.	c/a=1.022
0.6	4.0345	4.1323	67.2650	Tetra.	c/a=1.024
0.9	4.0362	4.1270	67.2343	Tetra.	c/a=1.022
1.2	4.0311	4.1270	67.0643	Tetra.	c/a=1.023

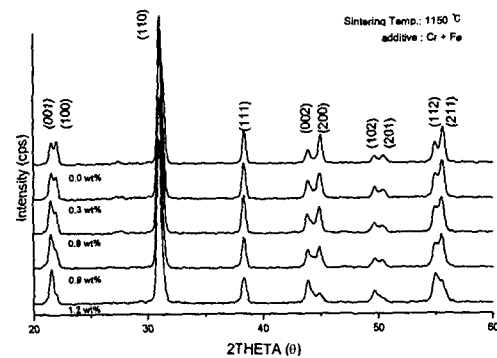


그림 3-1. Cr + Fe가 첨가된 시편의 X선 회절패턴

### 1) 유전상수 및 손실

그림 3-2는 첨가제 Cr+Fe의 첨가량에 따른 PAN-PZT시편의 상온(20[℃])에서의 유전상수를 나타낸 것이다. 특히 소결온도 1200[℃]에서 Cr+Fe 0.0[wt%]를 첨가한 경우 유전상수가  $8.12 \times 10^2$ 로 최대값을 나타냈으며, 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 밀도의 감소나 결정립의 크기의 성장억제로 기인하여 유전상수가 감소한 것으로 사료된다.

그림 3-3은 Cr+Fe의 첨가량에 따른 상온(20[℃])에서의 유전손실을 나타낸 것이다. Cr+Fe 0.9[wt%] 첨가하여 소결온도 1150[℃]에서 소결한 시편의 경우 1.008[%]로 최소값을 나타내었다. 전반적으로 첨가물이 증가함에 따라 유전손실은 약간 증가하는 경향을 나타냈다.

### 2) 전기기계 결합계수 및 기계적 품질계수

그림 3-4는 Cr+Fe를 0.0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2[wt%]를

첨가하여 소결 온도 1150, 1200, 1250[°C]에서 소결한 시편의 전기기계 결합계수를 나타낸 것이다.

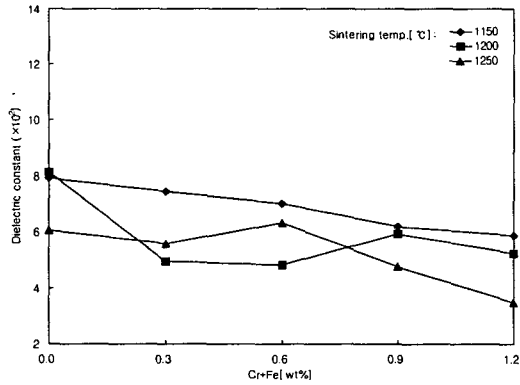


그림 3-2. Cr+Fe 첨가량에 따른 시편의 유전상수 (at 20°C, 1kHz)

때의 전기기계 결합계수(kp)는 0.0~0.9[wt%]까지는 변형력 및 분역간 마찰력을 감소시켜 분역벽이 쉽게 움직이기 때문에 kp가 증가하고, Qm은 감소되는 것으로 판단된다.

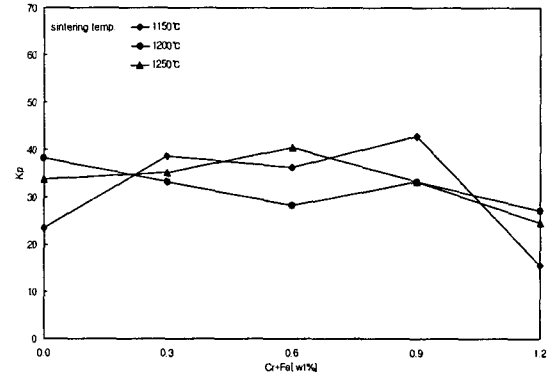


그림 3-4. Cr+Fe첨가량에 따른 전기기계 결합계수 (kp)

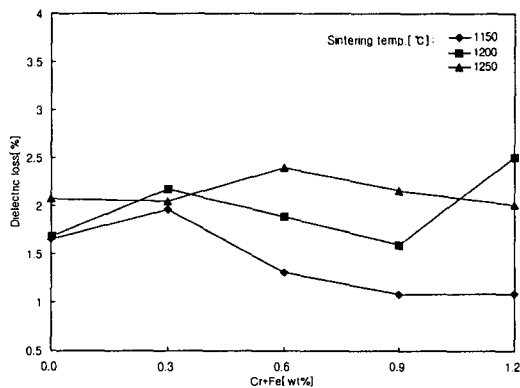


그림 3-3. Cr+Fe 첨가량에 따른 시편의 유전손실 (at 20°C, 1kHz)

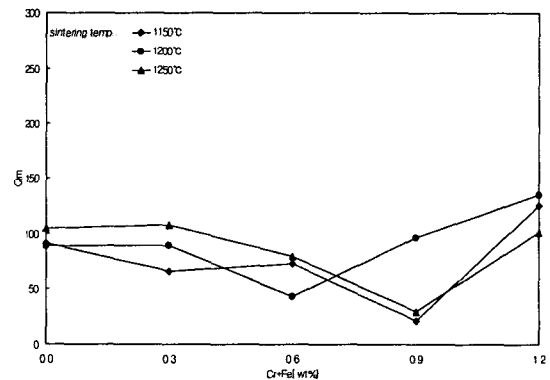


그림 3-5. Cr+Fe 첨가량에 따른 기계적 품질계수 (Qm)

1150[°C]에서 소결한 시편의 경우 Cr+Fe의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, 0.9[wt%] 이상으로 첨가시 감소하는 것으로 나타났다. 그때의 최대값은 42.73[%]이다.

그림 3-5는 기계적 품질계수(Qm)를 나타낸 것이다. 기계적 품질계수는 Cr+Fe를 첨가함에 따라 감소하였으나 Cr+Fe의 첨가량이 0.9[wt%]이상에서는 급격하게 증가하였다. 특히 소결 온도 1200[°C]에서 소결한 시편의 경우 Qm은 1.2[wt%]에서 135.2로 최대값을 보였다.

이상의 결과로 미루어 볼 때, Cr+Fe를 첨가하였을

### 3) 공진 주파수의 온도특성

그림 3-6은 온도 변화 및 Cr+Fe의 첨가량에 따른 공진 주파수의 온도특성(Temperature Coefficient of resonant Frequency : TCFr)를 나타낸 것이다.

첨가제 Cr+Fe를 첨가하였을 때 소결 온도 1150°C에서 첨가량 0.3[wt%]에서 공진 주파수의 온도특성이 가장 좋은 것으로 나타났으며, 그 이상 첨가시 공진 주파수의 온도특성은 큰 폭으로 변하는 것으로 나타났다. 이는 산소공공들이 분극시 공간 전하층을 형성하게 되어 쌍극자 분극의 안정성을 향상시키게 되면서 온도특성이 양호하고 첨가제를 첨가할수록

첨가제의 과잉첨가로 온도특성의 변화폭이 큰 것으로 생각된다.

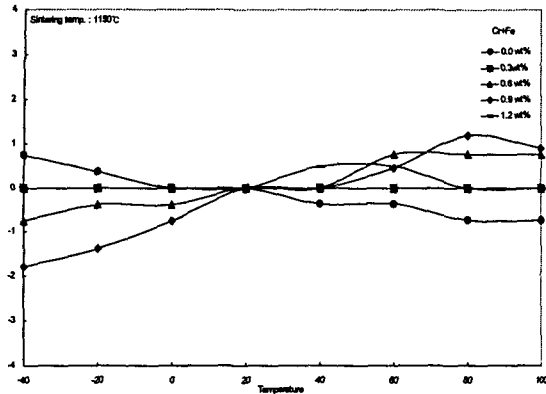


그림 3-6. Cr+Fe 첨가량에 따른 시편의 공진 주파수의 온도특성(TCFr)

#### 4. 결론

본 연구에서는 0.05Pb(Al<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>-0.95Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹에 Cr+Fe를 첨가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 결정구조분석에서는 약간의 능면체정계에 가까운 정방정계 구조를 가지고 있어 상경계 영역(MPB)조성의 특성을 가지는 시편이 제작되었으며 Cell Volume이 감소하는 것으로 나타나 첨가제 Cr+Fe의 첨가가 안정적인 구조 형성에 영향을 주는 것으로 나타났다.
2. 상온(20[°C])에서의 유전상수는 첨가량에 따라 감소하는 경향을 나타냈다.
3. 유전손실은 Cr+Fe 0.9[wt%] 첨가하여 소결 온도 1150[°C]에서 소결한 시편의 경우 1.008[%]로 최소값을 나타내었다.
4. 소결 온도 1150[°C]에서 Cr+Fe를 첨가한 시편의 경우, 전기기계 결합계수(kp)는 0.9[wt%]에서 최대를 보였으며, 0.9[wt%] 이상으로 첨가시 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 최대값은 42.73[%]이다.
5. 기계적 품질계수(Qm)는 소결 온도 1200[°C] 1.2[wt%]에서 최대값을 나타냈다. 그리고, 소결 온도 1150[°C] 0.9[wt%]에서 kp와 비교하였을 때 kp가 증가할 때 Qm은 감소하는 것으로 보아 첨가제 Cr+Fe가 변형력에 영향을 미치는 것으로 본다. 첨가량 0.9[wt%]에서 최소값 21.4를 보였다.
6. 소결 온도 1150°C, Cr+Fe 0.3[wt%]에서 공

진 주파수의 온도특성(TCFr)이 가장 양호한 것으로 나타났으며, 그 이상으로 첨가할 경우 TCFr이 저하되는 것으로 나타났다.

#### 참고 문헌

- [1]. B. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Acad Press, pp. 140-142, 1971.
- [2]. 田中哲郎, 岡崎清; "壓電セラミツク材料", Vol. 92, p.510, 1984
- [3]. 이홍렬, 윤석진, 김현재, 정형진, "[Pb(Al<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>]<sub>x</sub> - [Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>]<sub>1-x</sub>계의 유전 및 압전 특성[1]", 전기전자재료학회지, 제5권, 제2호, pp. 78-80, 1992.
- [4]. G. Slomenski(1960), "Ferroelectrics with Diffuse Phase Transition," Sov. Phys. Solid State, Vol.1, p.1429, 1960.
- [5]. S. Nishigaki et al., "Microwave Dielectric Properties of (Ba,Sr)O - Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Ceramic", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.66, No.9, pp.1405-1410. 1987.