

# Ba치환이 Pb(Mn,Nb)<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 세라믹의 전기적 특성에 미치는 영향

논문  
12-2-4

## Effects of Ba substitution on the electric properties of PMN-PZT Ceramics

김만성\*, 이수호\*\*, 류주현\*

(M. S. Kim\*, S. H. Lee\*\*, J. H. Yoo\*)

### Abstract

PMN-PZT ceramics were fabricated with the substitution of Ba in Pb site in the ranges from 0 to 8 mol% and their electrical and, dielectrical properties were investigated. As the amount of Ba increased, the tetragonality decreased, and the grain size increased up to 6 mol% Ba substitution and then decreased slightly. The  $E_c$ ,  $K_p$  and  $d_{31}$  showed maximum values at 6 mol% Ba substitution. The dielectric constant linearly increased while  $Q_m$  decreased with increasing Ba contents.

**Key Words(중요용어)** : Electromechanical coupling factor(전기기계결합계수), Mechanical quality factor(기계적품질계수), Tetragonality(정방성)

### 1. 서 론

상경계 조성 근방에서 큰 전기기계결합계수와 유전 특성 및 압전특성을 갖는 2성분계 PZT세라믹스가 Jaffe<sup>1-2)</sup> 등에 의해 개발된 이후로 많은 연구가 되어 왔다. 그러나 2성분계의 PZT세라믹스의 소결특성을 개선하기 위하여 소결 분위기 조절이 용이한 3성분계 복합 PZT계 세라믹은 조성의 선택에 따라 유전율, 전기기계결합계수 및 기계적품질계수 등의 특성향을 가져 올 수 있으므로 널리 이용되어지고 있다.

본 연구에서는 입, 출력 전압의 승압비가 높고 전기-기계-전기에너지 변환시 열화가 적은 압전 트랜스포머 제작을 위한 세라믹 재료 개발이 목적이다. 압전 트랜스포머는 공진시 큰 에너지 변환을 가져오기에 재료의 물리적 특성이 중요하다<sup>3)</sup>.

압전 트랜스포머용 재료에서 요구되는 특성은 높은 전기기계 결합계수( $k_{31}$ ,  $k_{33}$ )와 기계적 품질계수( $Q_m$ )이다<sup>4)</sup>.

따라서, 본 실험에서도 전기기계결합계수를 높이기 위하여 상경계 영역의 PZT계 세라믹스와 기계적품질계수를 향상시키기 위하여 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(이하 PMN)를<sup>5-6)</sup> 고용시킨 PZT-PMN계 세라믹을 선택하였다. 또한 공진주파수에서 온도안정성을 향상시키기 위하여 Pb자리에 Ba를 치환시켜 시편을 제작

하였으며, 각 시편의 Ba치환량에 따른 유전상수, 전기기계결합계수, 기계적품질계수 및 압전정수 등을 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2-1. 시편제조

압전 트랜스포머의 무부하 승압비는 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수의 곱에 비례<sup>4)</sup>하므로 상경계 조성의 PZT계와 Mn, Nb을 포함하는 PMN계의 복합 페로브스카이트 화합물을 고용시켜 본 실험에서는 Pb<sub>(1-x)</sub>Ba<sub>x</sub>(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)<sub>0.925</sub>(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.075</sub>O<sub>3</sub>를 조성식으로 하였다. 또한 공진주파수의 온도특성을 개선하기 위하여 Pb자리에 Ba를 치환하여 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 mol로 변화시켜 가면서 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다. Ba의 mol비에 따른 시편의 분류는 표 1과 같다. 평량된 시료는 아세톤을 혼합매체로 불밀에서 24시간 혼합분쇄하고 완전 건조하여 850℃에서 2시간 하소한 후, 분말을 유발에서 재 분쇄 한 후, PVA(5wt%수용액을 5wt%첨가)용액을 섞고 직경 21mm인 원형 물더로 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료는 1200℃에서 2시간 소성하였다. 소성된 시편은 표면을 1mm연마하여 전극을 형성하였다. 전극은 은전극(듀폰사 7713)을 사용하여 실크스크린 법으로 부착 후 600℃에서 10분간의 열처리를 하여 형성시켰다. 전극 형성후 시편을 실리콘 오일(100℃)에서 3 kV/mm로 30분 동안 분극 시켰다.

\* : 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 신원동 21-1, Tel : 0443-649-1301)  
\*\* : 영월공과대학 전기과  
1998년 8월 25일 접수, 1999년 2월 2일 심사완료

표 1. Ba의 치환량에 따른 시편의 분류.

Table 1. Classification of the specimens with Ba substitution.

Specimen No.	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
Ba mol%	0	2	4	6	8

2-2. 측정

밀도는 한국공업규격 KSL3114에 의해 구하였으며, 유전상수와 유전손실은 LCR meter (ANDO AG-4303)를 사용하여 주파수가 1kHz일 때 정전용량을 이용하여 구하였다. 전계에 따른 공진 및 반공진 주파수를 Network Analyzer(HPE 5100A)를 이용하여 측정된 후 전기기계 결합계수( $K_p$ ), 기계적 품질계수( $Q_m$ ), 압전정수  $d_{31}$ 을 구하였다. 항전계 ( $E_c$ )와 잔류분극( $P_r$ )은 Sawyer-Tower circuit를 이용하여 구하였다. 시편의 소결상태와 결정구조는 SEM 및 XRD를 이용하여 측정, 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 구조적 특성

그림 1은 1200°C에서 2시간 동안 소성한 시편의 Ba치환에 따른 x선 회절도이며, 표 2에는 x선 회절 분석 결과를 나타내었다. 그림 1의 XRD에서 회절 각 42°~49°사이의 (002), (200) peak의 분리가 존재함을 통하여 PMN-PZT의 기본 조성물은 정방정계(tetragonal system)임을 알 수 있었다. 또한 그림 2는 Ba 치환량에 따른 정방성(tetragonality)와 밀도를 나타내었으며, Ba의 치환량이 증가함에 따라 정방성이 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이는 Ba 이온이  $ABO_3$  구조에서 A 자리에 치환되면서 Ba의 이온반경(1.35Å)이 Pb의 이온반경(0.84Å)보다 크기 때문에 a축이 증가되어 c/a가 감소된 것으로 생각된다. 또한 밀도도 치환량이 증가함에 따라 감소하고 있는데, 이는 Pb이온에 비해 상대적으로 가벼운 Ba이온이 Pb자리에 치환함에 기인한다.

Ba치환시 시편 내부에 대한 미세구조의 변화를 전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었다. Ba치환량이 4mol%까지는 입경이 다소 증가 하였으며, 그 이상에서는 오히려 다소 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이는 Ba의 이온반경(1.35Å)이 Pb의 이온반경(0.84Å)보다 크기 때문에 평균 부피가 증가되어 Goldschmit rule에 따라 격자상수 a와 unit cell부피가 증가된 것으로 사료되며 4mol% 이상에서는 부분적으로 치환되지 못한 Ba이온이 입계에 존재하여 입성장을 억제시킨 것으로 생각된다.

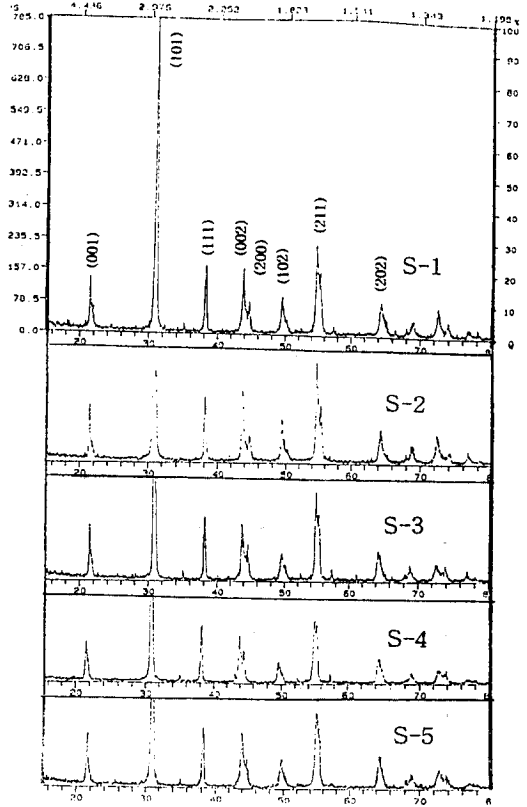


그림 1. Ba치환량에 따른 x선 회절 분석

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the specimens with different amounts of Ba.

표 2. Ba치환량에 따른 격자상수와 정방성

Table 2. Lattice parameters and tetragonality of the specimens with different amounts of Ba.

Sample No.	Crystal Structure	Lattice Parameter	Tetragonality (c/a)
s-1	Tetragonal	a=4.0511 c=4.1322	1.0200
s-2	Tetragonal	a=4.0565 c=4.1328	1.0188
s-3	Tetragonal	a=4.0698 c=4.1291	1.0145
s-4	Tetragonal	a=4.0643 c=4.1231	1.0144
s-5	Tetragonal	a=4.0836 c=4.1250	1.0101

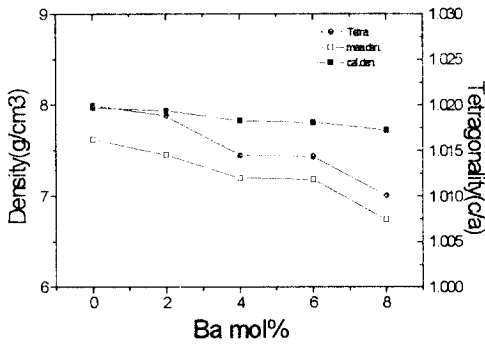
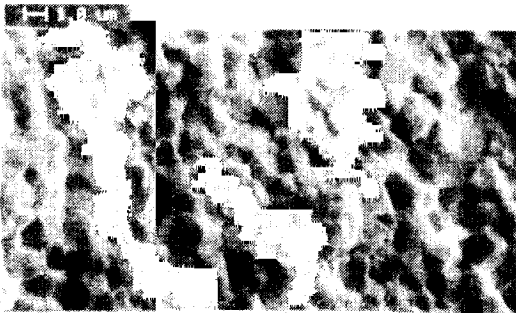


그림 2. Ba 치환량에 따른 밀도 및 정방성  
 Fig. 2. Density and tetragonality of the specimens with Ba substitutions.

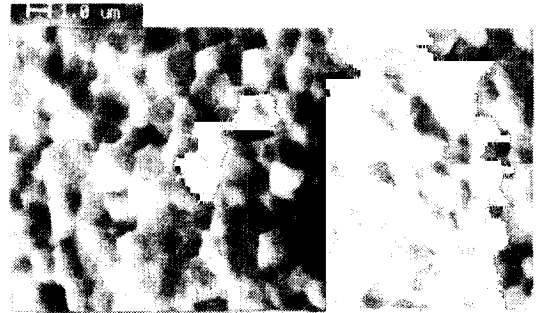
3-2. 물리적 특성

큐리온도와 항전계는 압전 트랜스포머에서 매우 중요한 상수이다. 큐리온도가 낮으면, 압전 트랜스포

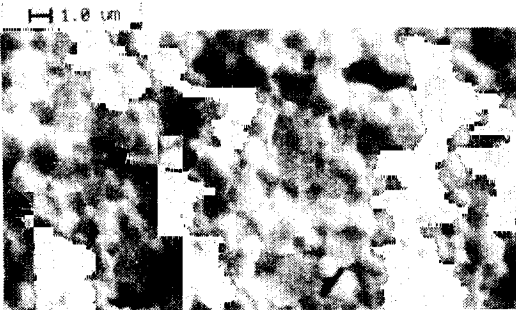
머의 구동시 발생하는 열에 의해 열적 탈분극 현상이 일어나며 또한 압전정수의 온도의존성이 커지게 된다. 항전계가 적으면, 압전 트랜스포머의 출력부에 나타나는 높은 전압으로 인하여 전기적인 탈분극 현상이 일어나게 된다. 따라서 세라믹 트랜스포머용 재료로 큐리온도와 항전계가 큰 것이 좋다<sup>7-8)</sup>. 그림 4에는 Ba 치환량에 따라 항전계를 알기 위하여 측정 한 D-E 특성을 나타낸 것이다. 이 D-E 특성으로부터 Ba 치환량에 따른 항전계를 계산하여 그림 5에 나타내었다. Ba 치환량이 4mol%까지 증가함에 따라 항전계는 감소하다가 그 이상에서는 다시 증가함을 보였다. 항전계의 감소 이유는 결정구조의 변화와 입경의 변화로 나누어 생각할 수 있다. Okazaki 등은 입경이 증가하면 항전계는 감소한다고 보고한 바가 있다. 따라서 Ba 치환량이 4mol%까지의 감소는 tetragonality의 감소와 더불어 입경의 증가에 따라 항전계가 감소한 것으로 생각되어진다. 그러나 Ba 치환량이 4mol% 이상에서는 tetragonality의 변화가 작아 결정구조의 변화보다는 입경의 영향이 큰 것으로 생각되며 SEM에서 관찰한 것과 같이 Ba 치환량이 6mol% 이상 첨가시에는 입경이 다소 감소하는 것에 의해 항전계가 증가된 것으로 사료된다.



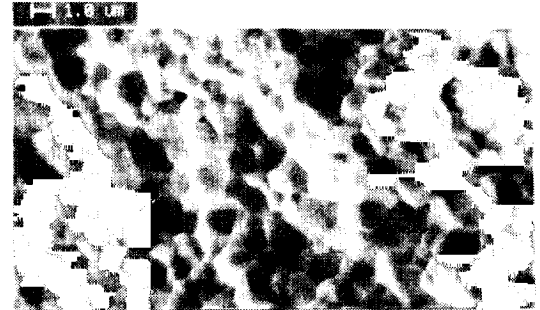
(a) Ba 0 mol%



(c) Ba 6 mol%

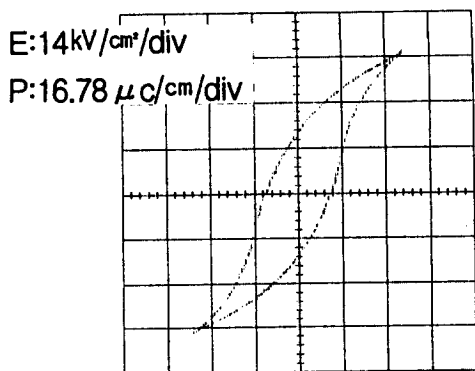


(b) Ba 4 mol%

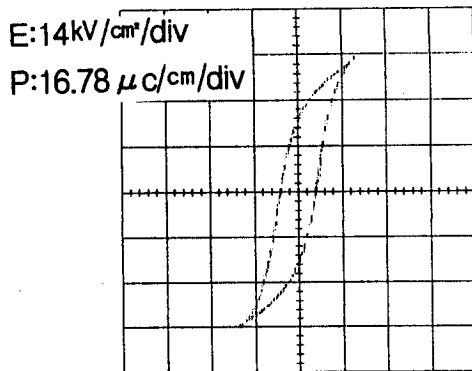


(d) Ba 8 mol%

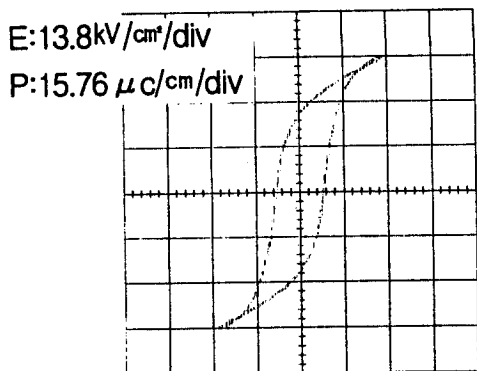
그림 3. Ba 치환량에 따른 미세 구조  
 Fig. 3. SEM photographs of the specimens with different amounts of Ba.



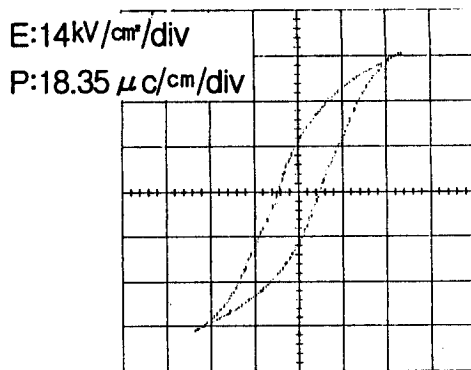
(a) Ba 0 mol%



(c) Ba 6 mol%



(b) Ba 4 mol%



(d) Ba 8 mol%

그림 4. Ba치환량에 따른 D-E곡선

Fig. 4. D-E curve with Ba substitution amounts.

또한 그림 6에는 조성 변화에 따른 큐리온도 변화를 조사하고자 유전상수의 온도의존성을 나타내었다. Ba 치환량이 증가함에 따라 큐리온도는 완만하게 감소함을 보였는데, 이 또한 tetragonality의 감소에 의한 것으로 생각되어지며, Ouchi<sup>9)</sup>는 PZT계에서 Pb의 일부를 Ba로 치환하면 큐리온도가 감소한다는 것과 일치하였다.

### 3-3. 유전 및 압전특성

그림 7은 Ba치환량에 따른 전기기계 결합계수를 나타낸 것으로 Ba 치환량의 증가에 따라 계수들이 증가하는 경향을 보이는 것을 알 수 있고 6 mol% 치환시 최대 전기기계 결합계수( $k_p$ : 0.59)를 얻을 수 있었다. 이는 미세구조의 결과에서 알 수 있었듯이 Ba치환에 따라 입경의 증가에 따라 증가경향과 관련이 있는 것으로 사료되며, Jaffe<sup>9)</sup> 등이 PZT계에 있

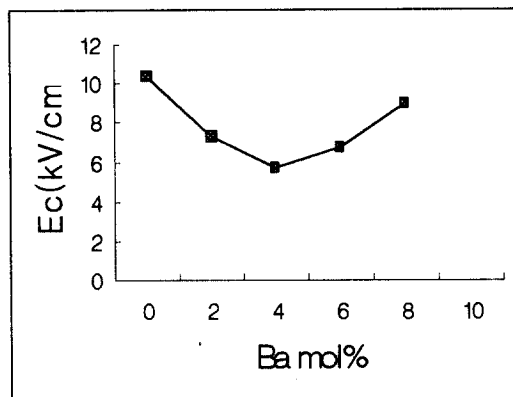


그림 5. Ba치환량에 따른 항전계

Fig. 5. Electric coercive field ( $E_c$ ) of the specimens with different amounts of Ba.

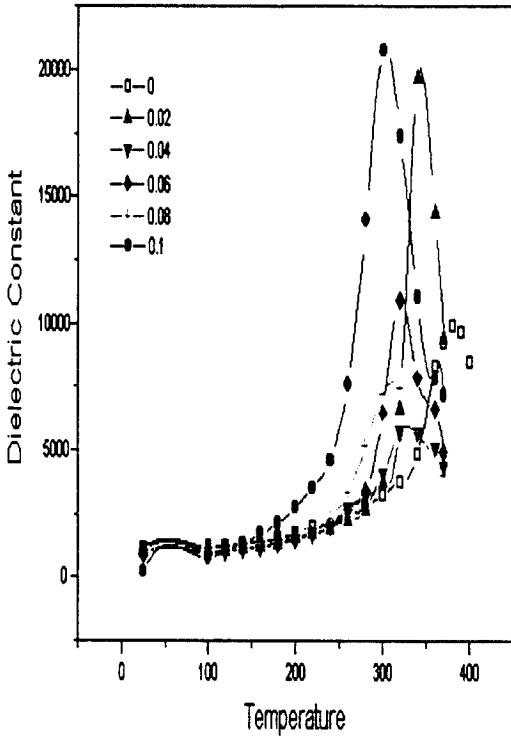


그림 6. 온도 변화에 따른 유전율  
Fig. 6. Dielectric constant of the specimens with temperature.

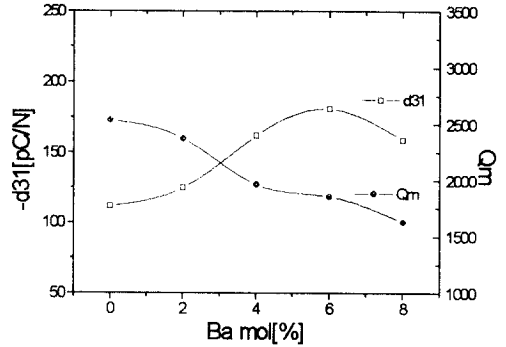


그림 8. Ba치환에 따른 압전상수 및 기계적품질계수  
Fig. 8. Piezoelectric coefficient and mechanical quality factor of the specimens with different amounts of Ba.

표 3. Ba치환에 따른 시편의 특성  
Table 3. Characteristics of specimens of the specimens with different amounts of Ba.

NO.	dielectric constant ( $\epsilon_r$ )	mechanical quality factor ( $Q_m$ )	coupling factor		piezo-electric constant $d_{31}$ (pC/N)	dielectric loss % (D)
			$k_{31}$	$k_{33}$		
S-1	811	2536	0.30	0.52	112	1.81
S-2	817	2373	0.30	0.52	125	1.92
S-3	830	1968	0.31	0.55	162	1.97
S-4	844	1859	0.32	0.59	181	2.03
S-5	864	1631	0.33	0.54	159	2.13

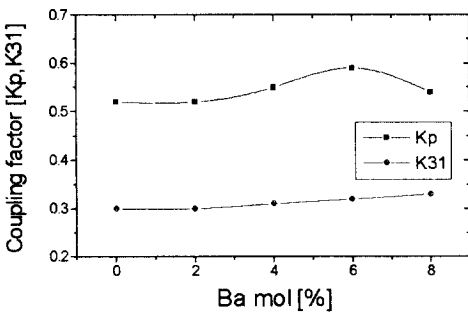


그림 7. Ba치환에 따른 전기기계 결합계수  
Fig. 7. Electromechanical coupling factor of the specimens with different amounts of Ba.

있서 Ba치환은 상경계 부근에서 높은 전기기계 결합계수를 얻을 수 있다고 한 것과 일치하였다.

그림 8은 Ba치환량에 따른 기계적 품질계수를 나타내고 있는데 Ba치환량이 증가될수록 감소하고 있다. 그러나 순수한 PZT계 세라믹스에 비해 상당히 향상된 값을 나타내고 있어 압전트랜스포머로 사용할 때 우수한 출력특성을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 또한 Ba의 치환량에 대한 압전상수의 변화를 그림 8에 나타내었다. Ba의 치환량이 증가함에 따

## 참고 문헌

라 압전상수는 증가하고 있는데 이는 Pb 이온반경에 비해 상대적으로 큰 이온반경을 가진 Ba를 치환하므로서 결정구조상의 왜형이 생기게 되어 쌍극자 모멘트가 증가함에 의한 것으로 생각되어진다. 또한 앞의 그림 6에서 살펴본 바와 같이 Ba 치환량의 증가에 따른 유전상수의 증가는 미세구조에서 관찰하였듯이 입경이 다소 증가함에 따라 상유전상을 지니는 입계의 면적이 작아짐과 더불어 tetragonality가 감소되었기 때문에 생각되어지며, 표 3에 Ba치환량에 따른 제반특성들을 정리하여 두었다.

## 4. 결 론

본 논문에서는 Pb(Zr, Ti) O<sub>3</sub>-Pb(Mn, Nb) O<sub>3</sub>계의 Pb 자리에 Ba를 0~8mol% 범위에서 2mol%간격으로 첨가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

1. Ba치환량의 증가에 따라 시편의 정방성(tetragonality)은 감소하였으며, 입경의 크기는 4mol% 까지 증가후 미세한 감소를 나타내었다.
2. 항전계는 최하 5.6kV/cm로 나타내었지만 출력단 전압 1.5kV/cm이내에서는 사용가능하다.
3. 기계적 품질계수는 Ba의 증가에 따라 다소 감소 하였지만 PZT계 세라믹스에 비해 상당히 향상되었다. 전기기계 결합계수( $k_p$ )는 6 mol%에서 최대치(0.59)를 나타내었다.
4. 유전상수는 Ba의 증가에 따라 증가하였으며, 압 전상수  $d_{31}$ 은 6 mol%에서 최대(181 pC/N)를 나타내었다.

1. B.Jaffe, R. S. Roth & S.Marzullo, "Piezoelectric Properteis of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics", J. Appl. Phys. Vol. 25, No. 26, pp. 809~810, 1954.
2. B.Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press Inc., New York, 1971.
3. 廣瀬精二, 青柳學, 富川義朗, "壓電セラミック振動子の大幅勵振時における誘電體損失", 信學技報, US92-42, 1992.
4. H. W. Katz, "Solid State Magnetic and Dielectric Device", John. Wiley and Sons, Inc., New York, pp. 170~197.
5. N.Wakiya, B.H. Kim, K.Shinozaki, N.Mizutani, "Composition Range of Cubic Pyrochlore Type Compound in Lead-Magnesium-Niobium-Oxygen System", J. Cera. Soce. of Jpn., Vol. 102, No. 6, pp. 612~615. 1994.
6. 류 주현, 이 용우, 윤 광희, 정 희승, 정 영호, 박창엽, "집중 등가회로를 사용한 압전 변압기의 승압비 및 효율해석", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 11, No. 10, pp. 849~854, 1998.
7. 電子材料工業會, "壓電セラミックスとその應用", 電波新聞社, pp. 159~175, 1974.
8. C. A. Rosen, "Ceramic Transformer and Filters", Proc. Electronic Comp. Symp., pp.205~211, 1956.