

## PSN-PMN-PZT 조성의 CeO<sub>2</sub>첨가에 따른 압전 · 유전특성 변화

### Piezoelectric and Dielectric Properties on PSN-PMN-PZT Composition according to CeO<sub>2</sub> Addition

윤만순<sup>1</sup>, 최용길<sup>1</sup>, 어순철<sup>1,a</sup>

(Man-Soon Yoon<sup>1</sup>, Yong-Gil Chio<sup>1</sup>, and Soon-Chul Ur<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

0.03Pb(Sb<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-0.03Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-(0.94-x)PbTiO<sub>3</sub>-xPbZrO<sub>3</sub> ceramics doped with CeO<sub>2</sub> were synthesized by conventional bulk ceramic processing technique. Phases analysis, microstructures and piezoelectric properties were investigated as a function of CeO<sub>2</sub> content (0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 wt%). Microstructures and phases information were characterized using a scanning electron microscope (SEM) and an X-ray diffractometer (XRD). Mechanical quality factor (Q<sub>m</sub>) and coupling factor(k<sub>p</sub>) were obtained from the resonance measurement method. Both Q<sub>m</sub> and k<sub>p</sub> were shown to reach to the maximum at 0.1 wt% CeO<sub>2</sub>. In order to evaluate the stability of resonance frequency and effective electromechanical coupling factor (K<sub>eff</sub>) as a function of CeO<sub>2</sub>, the variation of resonance and anti-resonance frequency were also measured using a high voltage frequency response analyzer under various alternating electric fields from 10 V/mm to 80 V/mm. It was shown that the stability of resonance frequency and effective electromechanical coupling factor were increased with increasing the CeO<sub>2</sub> contents.

**Key Words** : PSN-PZT, PMN-PZT, CeO<sub>2</sub>, Electric field

#### 1. 서 론

Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>의 조성식을 갖는 압전 세라믹스는 센서 및 초정밀 액츄에이터 뿐만아니라 고전압발생용 트랜스포머분야에 널리 이용되고 있다. 특히, PZT고용체는 PbZrO<sub>3</sub>와 PbTiO<sub>3</sub> 조성이 1:1 부근인 지점에서 정방정계와 능면정계상이 공존하는 상경계영역 (MPB: morphotropic phase boundary)이 존재하며, 이 영역에서 우수한 압전 · 유전 특성을 나타낸다[1,2]. 대부분의 상용화된 이성분계 압전세라믹의 경우, 더 높은 압전 · 유전 특성을 얻기 위해 상경계 영역에서 다양한

첨가물을 첨가시켜 압전 · 유전 특성을 향상시키기 위한 연구가 진행되어왔다[3,4]. 그러나 이성분계의 압전세라믹스의 경우 강 전계구동에 적합한 압전 · 유전특성을 얻기에는 한계가 있는 것으로 알려져 있으며, 최근 완화형 강유전체와 같은 복합페로브스카이트 조성을 이용하여 이성분계 압전세라믹스의 제한된 물성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 soft PZT의 특성을 갖는 Pb(Sb<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 삼성분계와 hard PZT의 특성을 갖는 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 삼성분계를 이용하여 강전계구동에 적합하며, 고효율의 압전트랜스포머로의 응용이 가능한 0.03Pb(Sb<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-0.03Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-(0.94-x)PbZrO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> 조성에서[5] CeO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 압전 · 유전특성 및 강 전계 하에서의 안정성을 알아보기 위하여 effective electro-mechanical coupling factor (K<sub>eff</sub>)의 변화량을 측정하였다.

1. Chungju대학교 신소재공학과

(충북 충주시 이류면 검단리 123)

a. Corresponding Author : scur@chungju.ac.kr

접수일자 : 2006. 5. 24

1차 심사 : 2006. 6. 14

2차 심사 : 2006. 7. 10

심사완료 : 2006. 7. 28

## 2. 실험

0.03Pb(Sb<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-0.03Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-(0.94-x)PbZrO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> + xwt%CeO<sub>2</sub> [이하 PSN-PMN-PZT] 의 조성이 되도록 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnCO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CeO<sub>2</sub> 원료분말을 지르코니아 불과 알코올을 이용하여 24시간 불 밀링한 후 건조하였다. 건조된 분말을 100 mesh 이하로 분급한 후 알루미늄 도가니를 이용하여 850 °C에서 2시간 하소하였다. 하소 후 분말을 알루미늄 유발에서 조분쇄한 후 99.9 %의 고순도 알코올을 사용하여 72시간 습식분쇄를 행하였다. 분쇄가 끝나기 2시간 전에 결합제를 PVB(polyvinyl butyral co vinyl 1 wt.%)를 첨가하였으며, 분쇄가 끝난 후 결합제가 첨가된 slurry를 가열 교반하면서 완전 건조 시켰으며, 80 mesh로 분급하였다. 이와 같이 제조된 분말을 직경이 10 mm인 금형을 이용하여 1 ton의 성형압력으로 일축 가압 성형하였다. 성형된 원판형 시편을 650 °C에서 2시간 동안 결합제를 제거한 후, 소결 과정에서 발생하는 PbO 휘발을 억제하기 위하여 PbO 분위기의 밀폐된 알루미늄 도가니 속에서 1310 °C의 온도로 2시간 소결을 행하였다. X선 회절분석기를 (XRD; Rigaku D/MAX 2500H) 사용하여 소결체의 상을 확인 후, (200), (002) 회절로부터, 식 (1)을 이용하여 격자상수 a<sub>T</sub>, c<sub>T</sub>, 및 c<sub>T</sub>/a<sub>T</sub>를 구하였다. 또한, 주사전자현미경 (SEM; Hitachi S 2400)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 전극 형성을 위해 양면연마기를 이용하여 소결 시편의 두께가 1 mm가 되도록 양쪽 면을 연마한 후, silver paste(Metech Inc. #3288)를 도포한 후 650 °C에서 20분간 소부 하였다. 소결된 시편의 결보기 밀도는 수정된 Archimedes 방법 (ASTM C-20)을 이용하여 측정하였으며, 이론 밀도의 약 97 ~ 98 %였다. 한편 각 조성의 압전·유전상수를 측정하기 위하여 교반되는 실리콘 oil 속에서 120 °C의 온도에서 2.5 kV/mm의 전계를 가하여 40분간 분극 처리하였으며, 423 K온도로 3시간 시효처리를 행한 후 HP4194 Impedance/Gain Phase Analyzer를 이용하여 상온에서의 정전용량 및 1차 공진 (f<sub>r</sub><sup>(1)</sup>) 및 1차 반공진 (f<sub>a</sub><sup>(1)</sup>) 주파수를 구한 후, 다음 식 (2),(3)에 의하여 유전율 (K<sub>33</sub><sup>T</sup>) 및 정방향 전기기계 결합계수 (K<sub>p</sub>)를 구하였다. 한편, 강전계하에서의 K<sub>eff</sub>을 high voltage frequency response analyzer (FRA5096)를 이용하여 인가 전계값에 따른 1차 공진 (f<sub>r</sub><sup>(1)</sup>) 및 1차 반공진 (f<sub>a</sub><sup>(1)</sup>) 주파수를 구한 후 식 (4)에 의하여 측정 하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

$$K_{33}^T = \frac{C_f \cdot t}{\epsilon_0 A} \quad (2)$$

$$\frac{1}{K_p^2} = 0.395 \frac{f_r^{(1)}}{f_a^{(1)} - f_r^{(1)}} + 0.574 \quad (3)$$

$$K_{eff} = \sqrt{\frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2}} \quad (4)$$

여기서 C<sub>f</sub>는 1 kHz에서의 정전용량, t와 A는 각각 시편의 두께, 면적, 그리고 ε<sub>0</sub>는 진공 중 유전율 값이다.

## 3. 결과 및 검토

그림 1과 2는 PSN-PMN-PZT 조성에서의 CeO<sub>2</sub>의 첨가량 따른 X선 회절분석 결과와 이를 자세히 관찰하고자 확대한 그림이다. 관찰된 모든 조성에서 pyrochlore가 없는 완전한 perovskite 구조를 나타내고 있다. 능방정상(rhombohedral) 및 정방정상(tetragonal)구조를 나타내는 X선 회절 피크는 2θ = 43~46°범위에서 나타나며, 이를 자세히 관찰하고자 피크를 확대조사 하였다. CeO<sub>2</sub>의 첨가량이 0.05 wt%까지는 정방성의 감소가 나타났고, 첨가량이 0.05 wt% 이상 첨가 시 정방성을 재차 증가시켜 능방정상 과 정방정상이 공존하는 상 경계영역이 형성되었다. 이는, Ce<sup>4+</sup>이온이 ABO<sub>3</sub> 식을 갖는 perovskite 구조에서 A-site와 B-site를 치환할 수 있다는 보고와 일치한다[6]. CeO<sub>2</sub>의 첨가량이 0.05 wt%까지는 Ce<sup>4+</sup>보다(0.87 Å) 이온반경이 큰 Pb<sup>2+</sup>자리를(1.19 Å) 치환함으로써 정방성을 감소시키는 반면 0.1 wt% 이상 첨가 시 Ce<sup>4+</sup>이 Pb<sup>2+</sup>자리를 치환함과 동시에 또한, Ce<sup>4+</sup>이온 보다 이온반경이 작은 B-site를 치환하여 정방성을 증가시킨 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 (200),(002)회절을 이용하여 격자상수 및 c<sub>T</sub>/a<sub>T</sub> 값을 구한결과 표 1에서와 같이 정방성(tetragonality: c<sub>T</sub>/a<sub>T</sub>)가 CeO<sub>2</sub>가 0.05 wt%까지는 감소하다 0.1 wt%이상에서 재차 증가하는 것을 알 수 있다.

표 1. CeO<sub>2</sub>가 첨가된 PSN-PMN-PZT의 정방정상의 격자상수와 c<sub>T</sub>/a<sub>T</sub> 비.

Table 1. Lattice parameter and c<sub>T</sub>/a<sub>T</sub> ratio for the tetragonal phase in PSN-PMN-PZT with CeO<sub>2</sub> addition.

Amount of CeO <sub>2</sub> (wt%)	c <sub>T</sub> (Å)	a <sub>T</sub> (Å)	c <sub>T</sub> /a <sub>T</sub>
0	4.1449	4.0359	1.027
0.03	4.1406	4.0361	1.0259
0.05	4.1385	4.0368	1.0252
0.1	4.1443	4.0401	1.0258
0.3	4.1428	4.0374	1.0261
0.5	4.1421	4.0352	1.0265
0.7	4.1426	4.0345	1.0268

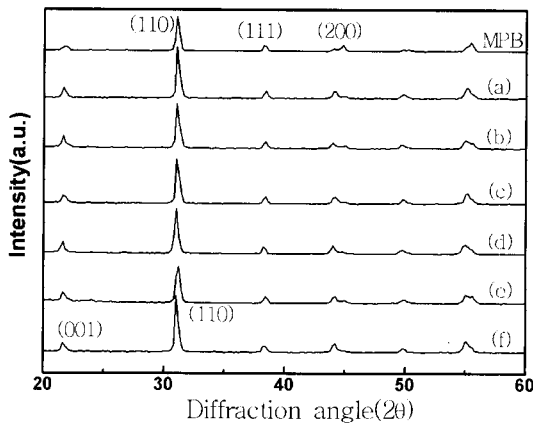


그림 1. CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 PSN-PMN-PZT의 XRD 패턴: (a) CeO<sub>2</sub>=0 wt%, (b) 0.03 wt%, (c) 0.05 wt%, (d) 0.1 wt%, (e) 0.3 wt%, (f) 0.5 wt%, (g) 0.7 wt%.

Fig. 1. X-ray patterns of PSN-PMN-PZT ceramics as a function of the CeO<sub>2</sub> addition: (a) CeO<sub>2</sub>=0 wt%, (b) 0.03 wt%, (c) 0.05 wt%, (d) 0.1 wt%, (e) 0.3 wt%, (f) 0.5 wt%, (g) 0.7 wt%.

CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 능면정계 조성 및 상경계 조성 및 정방정계 조성의 시편에 대한 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 1310 °C에서 2시간 소결한 시편의 미세구조 사진을 그림 3에 나타내었다. 입경의 형태가 균일하고 치밀한 구조를 나타내고 있다. CeO<sub>2</sub> 첨가량이 0.05 wt%까지는 입경의 변화가 거의 관찰되지 않는 반면에 첨가량이 0.1 wt%이상 증가함에 따라 평균

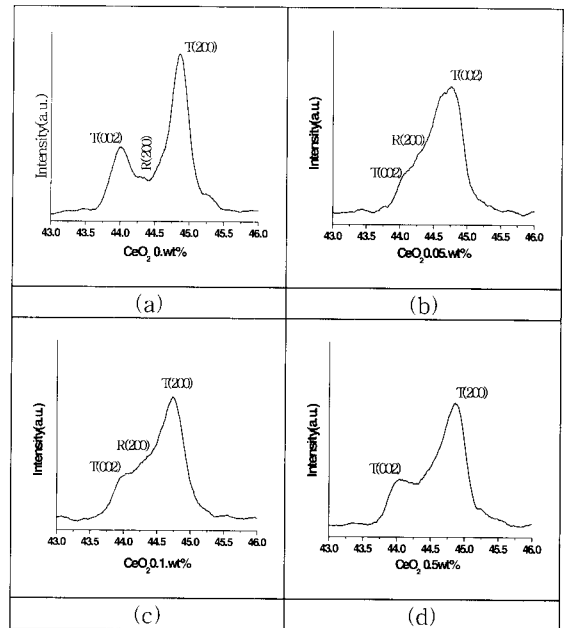


그림 2. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 PSN-PMN-PZT의 확대된 XRD 패턴: (a) CeO<sub>2</sub>=0 wt%, (b) 0.05 wt%, (c) 0.1 wt%, (d) 0.5 wt%.

Fig. 2. Enlarged XRD patterns of PSN-PMN-PZT ceramics as a function of the CeO<sub>2</sub> contents: (a) CeO<sub>2</sub>=0 wt%, (b) 0.05 wt%, (c) 0.1 wt%, (d) 0.5 wt%.

입경이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는, Ce<sup>4+</sup>이 0.1 wt%이상 첨가된 경우, B-site를 치환하여 정방성(c<sub>T</sub>/a<sub>T</sub>)을 증가시키므로써 내부 응력의 증가로 인해 입정장을 위한 구동력이 증가하였기 때문이라 판단된다[7].

PSN-PMN-PZT 조성계의 CeO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 압전 및 유전특성의 변화를 그림 4에 나타내었다 아래의 결과로부터 CeO<sub>2</sub>가 0.1 wt% 첨가 되었을 때 전기기계결합계수 (k<sub>p</sub>), 비유전상수 (k<sub>33</sub><sup>T</sup>) 최대 값을 갖는 것을 알 수 있다. 따라서 그림 1의 XRD 상분석 결과와 그림 4의 압전 및 유전특성 결과에 따라 CeO<sub>2</sub>가 0.1 wt% 첨가 시 정방성의 증가로 인해 정방정상과 능방정상이 공존하는 상 경계영역이 형성되었고 유효분극 수가 최대가 되어 압전 및 유전 특성이 최대가 됨을 알 수 있었다. 그러나 0.1 wt% 이상 첨가 시 B-site 치환이 증가하여 정방정상이 증가하게 됨으로써 유효분극수가 감소하여 압전

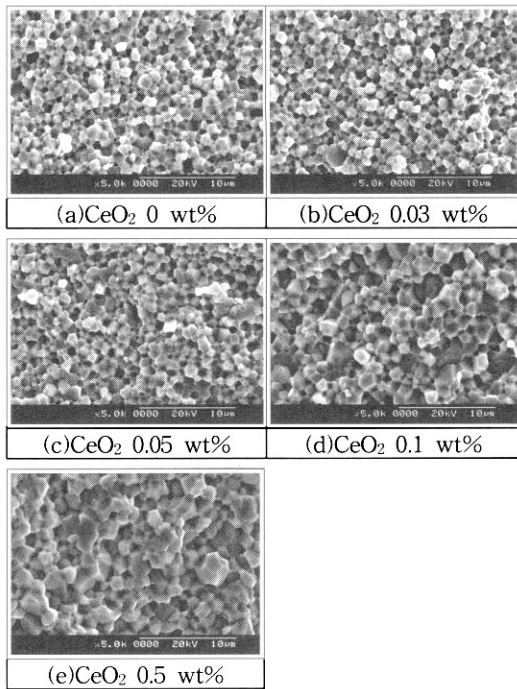


그림 3. 1310 °C에서 2시간 소결한 PSN-PMN-PZT의 SEM파단면: (a) CeO<sub>2</sub>=0 wt%, (b) 0.03 wt%, (c) 0.05 wt%, (d) 0.1 wt%, (e) 0.5 wt%.

Fig. 3. SEM micrographs of sintered PSN-PMN-PZT at 1310 °C for 2 hrs: (a) CeO<sub>2</sub>=0 wt%, (b) 0.03 wt%, (c) 0.05 wt%, (d) 0.1 wt%, (e) 0.5 wt%.

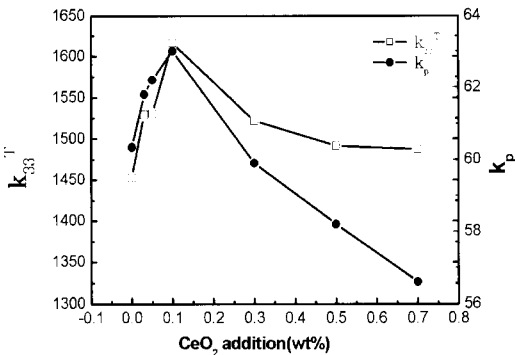


그림 4. CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 전기기계결합계수  $k_p$ 와 유전 상수  $K_{33}^T$ .

Fig. 4. Electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) and Relative dielectric constant ( $K_{33}^T$ ) as a function of CeO<sub>2</sub> addition.

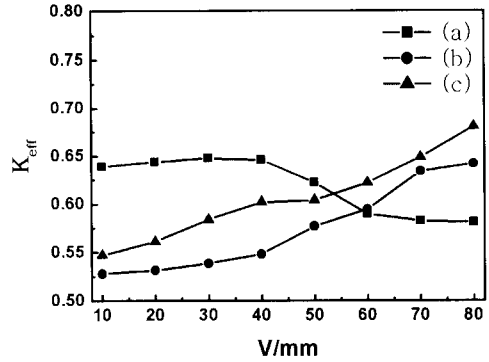


그림 5. CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 전기기계 결합 상수  $K_{eff}$ : (a) CeO<sub>2</sub>=0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.5 wt%.

Fig. 5. Effective electromechanical factor ( $K_{eff}$ ) as a function of CeO<sub>2</sub> addition under strong electric field: (a) CeO<sub>2</sub>=0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.5 wt%.

물성 값은 감소하였다. 이는, 기존 PZT계의 많은 실험에서 정방정상과 능방정상이 공존하는 상 경계영역에서 압전 및 유전특성이 최대값을 가졌던 것과 일치한다[8].

그림 5은 강 전계 하에서 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 effective electromechanical coupling factor ( $K_{eff}$ )의 변화를 보여준다. CeO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 조성과는 반대로 CeO<sub>2</sub>이 첨가된 두 조성에서 전계가 증가할수록  $K_{eff}$  또한 증가됨을 관찰 할 수 있었고, 전계 값이 40 V/mm 이상에서  $K_{eff}$ 의 변화량의 차이가 현저해 짐을 알 수 있었다. Ce<sup>4+</sup> 첨가에 의하여 전계에 따른  $K_{eff}$  특성변화가 Ce<sup>4+</sup>이 첨가되지 않은 경우와 반대로 나타나고 있다. Y. Gao등[9]의 관찰결과에서도 Ce<sup>4+</sup>나 Yb<sup>3+</sup>의 첨가가 강전계구동시 임계진동변위를 크게 향상시키는 것으로 보고하고 있으며, 이러한 현상과 연관되어 해석될 수 있으며, 좀더 정량적인 해석이 향후 진행되어야 할 것으로 판단된다. 특히 CeO<sub>2</sub>가 0.1 wt%에서 ( $K_{eff}$ )의 증가율이 최대가 됨을 알 수 있었고, 이는 앞서 언급했던 능면정과 정방정이 공존하는 상 경계 영역에서 압전 및 유전특성이 최대인 것과 마찬가지로 CeO<sub>2</sub>이 첨가로 인해 나타난 상 경계 영역 또한 강전계하에서의 특성이 최대 값을 나타냄을 알 수 있었다. CeO<sub>2</sub> 0.1 wt% 첨가된 조성과 CeO<sub>2</sub> 0.5 wt% 첨가된 조성의 경우 강전계하에서의 거동은

전계변화에 따른  $K_{eff}$ 의 변화량이 감소하는 것을 알 수 있었으며 이러한 현상은 그림 2의 결과에서 보듯이  $CeO_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 정방정상이 증가하여 분역이동도의 감소에 따른 현상으로 해석할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에 사용된  $0.03Pb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O_3 - 0.03Pb(Mn_{1.3}Nb_{2.3})O_3 - (0.94-x)PbZrO_3 - xPbTiO_3$  조성에서  $CeO_2$ 의 첨가량에 따른 상의 변화는 정방정상으로부터 능방정상과 정방정상의 공존 구역인 상 경계 구역을 걸쳐 다시 정방정상으로의 결정구조 변화를 관찰할 수 있었으며, 모든 조성범위에서 입성의 형태가 균일하고 치밀한 미세조직이 얻어졌다. 압전·유전특성은 상 경계 영역인  $CeO_2 = 0.1$  wt% 첨가되었을 때 최대값을 나타내었다. 또한, 강전계하에서의  $CeO_2$ 의 첨가에 따른  $K_{eff}$ 는  $CeO_2$ 이 첨가되지 않은 조성과는 반대로 40 V/mm 이상에서 뚜렷한 증가율을 보였으며,  $CeO_2$ 가 0.1 wt%에서 ( $K_{eff}$ )의 증가율이 최대가 됨을 알 수 있었다. 또한 분역이동도의 감소로 인해  $CeO_2$  0.1 wt% 첨가된 경우와  $CeO_2$  0.5 wt% 첨가된 경우 강전계하에서의 거동은  $CeO_2$  0.5 wt% 첨가된 경우 전계변화에 따른  $K_{eff}$ 의 변화량이 감소하는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신센터사업(RIC)의 지원에 의해 수행된 연구 결과입니다.

#### 참고 문헌

[1] A. J. Moulson and J. M. Herbert, "Electric-ceramics", (Chapman and Hall, New York 1990).

[2] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid solution ceramic", J. Appl. Phys., Vol. 25, p. 809, 1954.

[3] Boutarfaia, A. and Bouaoud, E., "Tetragonal and rhombohedral phase co-existence in the system:  $PbZrO_3-PbTiO_3-Pb(Fe_{1/5}Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$ ", Ceram. Inter., Vol. 22, p. 281, 1995.

[4] P. Ari-Gur and L. Benguigui, "X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transitions", Solid State Commun., Vol. 15, p. 1077, 1974.

[5] Y. W. Sung, J. S. Chang, B. I. Oh, and W. H. Kang, "PSN-PMN-PT-PZ system", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 25, No. 1, p. 21, 1988.

[6] S. K. Nag and D. C. Agrawal, "Piezoelectric and mechanical-properties of ceria-doped lead zirconate titanate ceramics", Journal of materials science, Vol. 27, p. 4125, 1992.

[7] W. Cao and C. A. Randall, "Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 57, p. 1499, 1996.

[8] Y. G. Choi, Y. J. Son, J. C. Kwon, K. W. Cho, S. Y. Kwon, T. W. Hong, Y. G. Lee, S. L. Ryu, I. H. Kim, M. S. Yoon, and S. C. Ur, "Energy efficiency alloy design in PSN-PMN-PZT ceramic system for piezoelectric transformer application", Materials Science Forum, Vol. 510-511, p. 690, 2006.

[9] Y. Gao, K. Uchino, and D. Viehland, "Effects of rare earth metal substituents on the piezoelectric and polarization properties of  $Pb(Zr,Ti)O_3 - Pb(Sb,Mn)O_3$  ceramics", Journal of Applied Physics. Proc., Vol. 92, Iss. 4, p. 2094, 2002.