

## PbTiO<sub>3</sub>사기재료의 분극특성에 주는 첨가물의 영향

리정수, 김상옥, 조정애, 윤학철

강유전성 PbTiO<sub>3</sub>사기는 큐리온도가 높고(490°C) 전기력학적비등방성이 크기때문에 고온 변환자와 초음파탐촉자응용에서 크게 기대되고있다. 현재 전기력학적비등방성( $k_t/k_p$ )이 매우 큰 견고한 PbTiO<sub>3</sub>사기조성물을 얻는데 A자리 및 B자리치환법이 널리 쓰이고있다. 일부 연구들[1, 2]에서는 미소전자기구(박막)에 쓸 강유전재료에 대하여 화학량론성과 미시구조를 조절하는 인자로서의 온도에 특별히 주목하면서 여러가지 첨가물에 의한 PbTiO<sub>3</sub> 재료의 특성개선을 연구하였다. 일반적으로 순수한 티탄산연사기는 그자체의 큰 살창비등방성( $c/a=1.064$ )으로 하여 소결하기가 힘들다. PbTiO<sub>3</sub> 재료의 커다란 부의 열팽창계수와 정방성때문에 생기는 사기의 가공난점을 피하기 위해 열팽창계수를 감소시키는 방법으로 정방성을 감소시켜 견고한 티탄산연압전사기를 제조하였다.[1, 8]

우리는 PbTiO<sub>3</sub>재료의 분극특성에 주는 첨가물(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 영향을 연구하였다.

### 실험 방법

우선 초산연 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O와 주석산 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>을 각각 계산량만큼 메타놀에 풀고 초음파조임, 센 교반하에서 반응시켰다. 이때 흰색의 겔이 얻어지는데 이것은 연의 주석산겔(Pb-tart)이다. 이렇게 조제한 Pb-tart겔과 TiO<sub>2</sub>을 화학량론비에 맞게 혼합하고 첨가물로서 삼산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 첨가한 다음 메타놀매질속에서 24h동안 불밀혼합하였다. 첨가물이 분극특성에 주는 영향을 연구하기 위하여 첨가물의 양을 0.4, 0.7, 1.0, 1.3, 1.6질량% 되게 각각 변화시켰다. 류출하고 60°C에서 3h 건조시킨 후 10°C/min의 속도로 600°C까지 올리고 여기서 2h동안 열처리하였다. 얻어진 분말을 600kg/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 성형하고 850°C에서 3h동안 합성하였다. 열처리한 분말을 다시 24h동안 불밀하였다. 건조된 분말에 적당한 양의 PVA 결합제를 섞고 직경이 22mm, 두께가 1mm 되게 1 000kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 원판형시편을 만들었다. 성형물을 600°C에서 3h동안 열처리하여 PVA결합제를 태워버린 다음 1 200°C에서 3h동안 소결하였다. PbO의 증기압을 보장하고 PbO의 손실을 최대로 줄이기 위해 PbTiO<sub>3</sub>분말을 채워넣은 알루미늄도가니안에 시편을 넣고 밀폐하였다.

첨가물량에 따르는 열처리분말의 결정상(XRD)과 소결시편의 결면상태(SEM)를 X선회절분석기 《RINT 2 000(Rigaku, Japan)》와 주사전자현미경 《Jeol 840》으로 관찰하였다.

전기적특성을 보기 위하여 소결시편의 양면에 은파스타로 전극을 만들고 120~130°C의 규소유속에서 3~5kV/mm의 전압을 주어 10~15min동안 분극하였다.

시편의 유전 및 압전특성은 LCR미터 《LCR HI-Meter》와 주파수미터 《LBO-115M》로 분극후 24h 지나 측정하였다.

## 실험결과 및 분석

그림 1은 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량에 따르는 PT사기의 XRD상변환자료이다. 시편은 1 200℃에서 3h 동안 소결하였다.

그림 1에서 보는바와 같이 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 무관하게 그 어떤 불순상도 나타나지 않으며 오직 순수한 페로브스카이트상구조만 이루고있다.  $2\theta=45^\circ$  부근의 봉우리를 보면 삼방상과 정방상의 공존상태를 알수 있는데 이것은 원래 PT의 정방구조가 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의하여 삼방정계쪽으로 기울어진다는것을 보여준다.(표)

따라서 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가하면 PT재료의 정방상특성이 감소되면서 내부응력

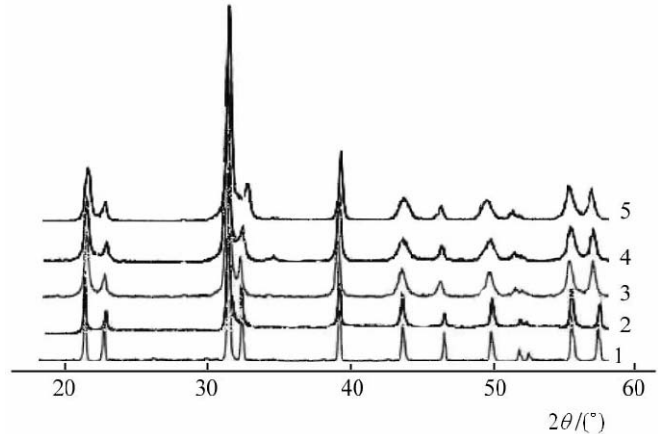


그림 1. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량에 따르는 PT사기의 XRD상변환자료

표. PT재료에서 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량에 따르는 실험상수의 변화

| 구분 | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 첨가량/질량% | a/Å      | c/Å      | c/a      |
|----|--|----------|----------|----------|
| 1  | 0.4                                    | 3.902 60 | 4.144 60 | 1.062 01 |
| 2  | 0.7                                    | 3.902 60 | 4.142 70 | 1.058 96 |
| 3  | 1.0                                    | 3.909 40 | 4.132 50 | 1.057 07 |
| 4  | 1.3                                    | 3.913 90 | 4.130 40 | 1.055 32 |
| 5  | 1.6                                    | 3.916 50 | 4.125 20 | 1.053 24 |

1 200℃의 온도에서 3h동안 소결한 PT사기의 표면상태에 대한 SEM사진은 그림 2와 같다.

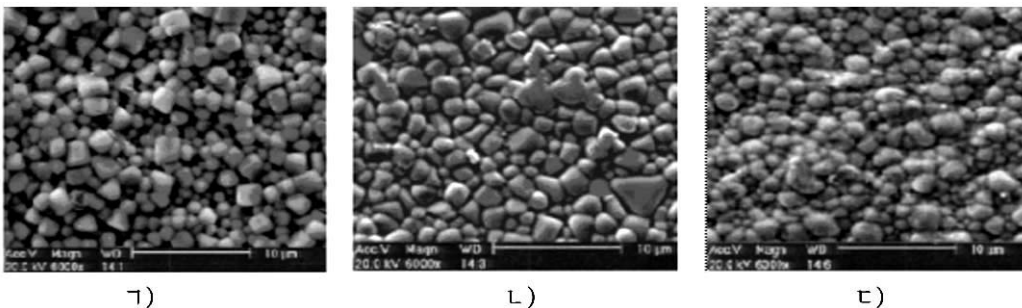


그림 2. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따르는 PT사기의 표면상태에 대한 SEM사진 자료  
가) 0.4질량% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 나) 1.0질량% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 다) 1.3질량% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

그림 2에서 보는바와 같이 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 1.0질량%까지 증가할 때립자크기는 거의 변화되지 않지만 1.3질량%에서부터는 감소한다.

이것은 다음과 같이 설명할수 있다.

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 연성첨가물로서 PT재료의 안정성을 높일뿐아니라 치밀화를 강화하고 결합결수와 유전률을 높여준다.

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ 을 첨가할 때  $\text{Sb}^{3+}$ (이온반경  $0.90 \text{ \AA}$ )이  $\text{Pb}^{2+}$ (이온반경  $1.26 \text{ \AA}$ )자리에 치환되고  $\text{Sb}^{5+}$ (이온반경  $0.62 \text{ \AA}$ )이  $\text{Ti}^{4+}$ (이온반경  $0.78 \text{ \AA}$ )자리에 치환되지만 어떤 형태로 치환되든지간에 전기적중성조건이 만족되어야 한다.

결합화학의 견지에서 보면 이에 대한 결합방정식을 다음과 같이 쓸수 있다.

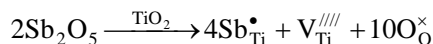
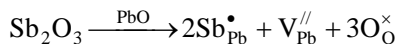


그림 3에  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따르는 두께방향결합결수  $k_t$ 와 분극마당세기, 큐리온도의 변화를 보여주었다.

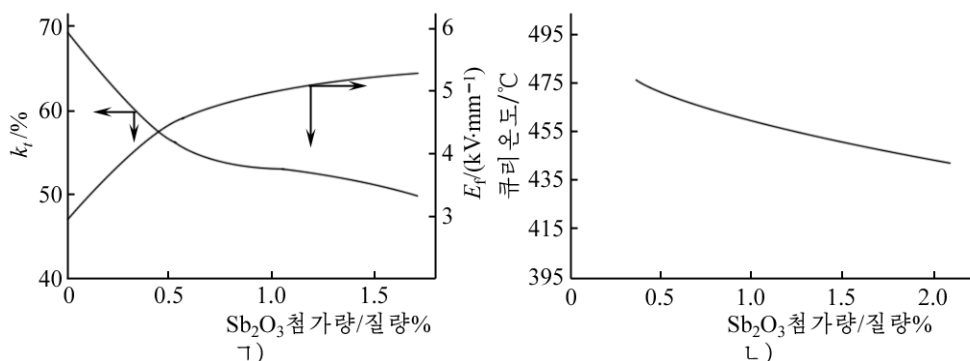


그림 3.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따르는 두께방향결합결수와 분극마당세기(Γ), 큐리온도(ℒ)의 변화

그림 3에서 보는바와 같이  $k_t$  역시 립자크기의 영향을 받는것으로 하여  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 감소한다.

그러나 분극마당의 세기는 증가하면서 분극조건이 대단히 안정해진다. 대부분 연구들에 소개된 PT재료의 분극조건을 보면 일반적으로 온도는  $100 \sim 120^\circ\text{C}$ , 분극전압은  $3 \sim 4 \text{ kV/mm}$ 로서 분극조건이 대단히 힘들다.

실험결과에 의하면 온도는  $130 \sim 150^\circ\text{C}$ , 분극전압은 보통  $4.5 \text{ kV/mm}$ 이상으로서 매우 안정하였다.

이것은  $\text{Sb}^{5+}$ 이온이 치환 및 살창사이끼움의 형태로 Ti빈자리 또는 살창결함을 만들면서 산화티탄의 반도체적성질로 인한 절연저항파괴를 훨씬 개선하게 된다는것을 의미한다.

한편  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 큐리온도는 떨어진다.

실험결과에 의하면 두께방향결합결수와 큐리온도 그리고 분극특성을 개선하는데 합리적인  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 첨가량은  $0.7$ 질량%였다.

### 맺 는 말

1) 첨가물로 삼산화안티몬을 넣을 때 PT재료의 분극조건을 크게 개선할수 있다. 보통 분극조건은 온도  $130^\circ\text{C}$ , 분극전압  $4.5 \text{ kV/mm}$ , 유지시간  $10 \text{ min}$ 이었다.

2) XRD분석자료에 의하면  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 정방상은 감소하고 삼방상이 증가하면서 립자크기는 작아진다.

## 참 고 문 헌

- [1] M. J. Reece et al.; Appl. Phys. Lett., **87**, 082911, 2005.
- [2] Si Chen et al.; J. Am. Ceram. Soc., **89**, 10, 3270, 2006.
- [3] N. W. Thomas; J. Phys. Chem. Solids., **51**, 1419, 1990.
- [4] R. Sumang; Ferroelectrics, **403**, 82, 2010.
- [5] F. Zhang et al.; Powder Tech., **159**, 13, 2005.
- [6] F. M. Pontes et al.; J. Appl. Phys., **96**, 1192, 2004.
- [7] J. Chen et al.; J. Am. Chem. Soc., **130**, 1144, 2008.
- [8] V. V. S. S. Sai Sunder et al.; J. Mater. Res., **10**, 1301, 1995.

주체104(2015)년 6월 5일 원고접수

### **Influence of Additive(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) on the Polarization Characteristics of PbTiO<sub>3</sub> Ceramics Material**

*Ri Jong Su, Kim Sang Ok, Jo Jong Ae and Yun Hak Chol*

It has been considered the influence of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the polarization process of PbTiO<sub>3</sub> ceramics. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> displaces the Pb<sup>2+</sup> and Ti<sup>4+</sup> ions in the forms of Sb<sup>3+</sup> and Sb<sup>5+</sup> ions, or makes the interstitial defect at high temperature. Therefore it can improve considerably the polarization condition by raising the limit of dielectric breakdown resistance owing to nonstoichiometry of TiO<sub>2</sub> among PT material.

Key words: PbTiO<sub>3</sub> ceramics, polarization