

논문 17-5-3

## CeO<sub>2</sub>첨가에 따른 저온소결 PSN-PZT세라믹스의 유전 및 압전 특성

### Dielectric and Piezoelectric Properties of Low Temperature Sintering PSN-PZT Ceramics with CeO<sub>2</sub> Addition

류주현<sup>1,a</sup>, 정광현<sup>2</sup>, 정영호<sup>3</sup>  
(Ju-Hyun Yoo<sup>1,a</sup>, Kwang-Hyun Chung<sup>2</sup>, and Yeong-Ho Jeong<sup>3</sup>)

#### Abstract

0.91(PSN-PZT)-0.05BF-0.04PNW+0.3wt%MnO<sub>2</sub>+0.6wt%CuO+xwt%CeO<sub>2</sub> ceramics were fabricated with the variations of CeO<sub>2</sub> addition at the sintering temperature of 950 °C and their microstructure, dielectric and piezoelectric characteristics were investigated. As the amount of CeO<sub>2</sub> addition increased, the grain size, density and electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>) were increased and the mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) was decreased. At the 0.3 wt% CeO<sub>2</sub>, the density, grain size, electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>), and piezoelectric constants(d<sub>33</sub>, g<sub>33</sub>) showed the maximum value of 7.87 g/cm<sup>3</sup>, 3.22 μm, 0.5, 289 pC/N, and 22.2 mV · m/N, respectively. However, mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) showed the minimum value of 807 at the 0.5 wt% CeO<sub>2</sub>.

**Key Words** : CeO<sub>2</sub> addition, PSN-PZT, Electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>), Piezoelectric constants

#### 1. 서 론

압전초음파 진동자에 관한 연구는 수중초음파 진동자(SONAR), 초음파 세척기, 초음파 가공기용 등의 여러 응용분야에서 폭넓게 사용되어지고 있다. 초음파 발생용 조성세라믹스로서는 우수한 압전특성을 보이는 PZT계 및 3성분계 세라믹스에 불순물등을 첨가, 치환하여 압전특성을 향상시키고 있다[1]. 그러나 압전초음파 진동자용 조성의 60~70 %정도가 PbO로 구성되어 있고 소성온도가 1200 °C 이상이기 때문에 1000 °C 부근에서 급격하게 휘발특성을 보이는 PbO로 인한 환경오염문제가

전 세계적으로 대두되고 있으며 그 규제가 심화되고 있다. 따라서, 고성능의 압전특성을 나타내는 PZT계열의 압전초음파 진동자를 사용하기 위해서는 1000 °C 이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 세라믹스 조성은 환경오염문제를 해결할 수 있고, 저가격화가 가능하기 때문에 연구가 필요한 실정이다. 그러나, 소결온도를 저하시키기 위해서는 액상 소결이 필요한데 이때에 액상에 의한 Amorphous 층에 의해 압전특성이 저하되게 된다. 따라서, 저온소결 시 나타나는 압전 및 유전특성의 저하를 보상하기 위하여 ABO<sub>3</sub>의 페로브스카이트 구조에서 A와 B위치에 치환되거나 또는 동시에 치환되어 압전 및 유전특성을 향상시키는 도너와 억셉터와 같은 불순물을 첨가시키거나[2,3], 시편제조시 승하강 시간의 변화와 성형압의 변화[4]와 같은 제조방법의 변화를 주어 특성저하를 방지하는 대책이 요구된다. 이전의 연구에서 저온소결에 효과가 있다고 알려진 BiFeO<sub>3</sub>[5]와 상온에서 반강유전상인 PNW[6]를 치환하고, 용집이 비교적 높지만

1. 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 신월동 산 21-1)

2. 인하대학교 전기공학과

3. 한전전력연구원

a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr

접수일자 : 2003. 12. 29

1차 심사 : 2004. 1. 29

최종심사 : 2004. 2. 23

PbO와의 반응으로 680 °C의 용점을 가지는 물질로 쉽게 액상을 형성하여 액상소결을 유도하는 CuO를[7] 첨가하여, 저온소결(920 °C~950 °C)을 유도하는 최적의 조성조건 결과를 다음과 같이 얻은 바 있다.  $0.91\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.03}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{0.97}\text{O}_3 - 0.04\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 + 0.05\text{BiFeO}_3 + 0.3\text{wt}\%\text{MnO}_2 + 0.6\text{wt}\%\text{CuO}$ . 따라서, 본 연구에서는 위 조성에 첨가제로서 도너와 억셉터로서 작용을 한다고 알려진[3] CeO<sub>2</sub>를 첨가하여 시편을 제작하고 CeO<sub>2</sub>량 변화에 따른 구조적, 유전적, 압전특성을 측정하여 저온소결한 초음파 진동자용 압전세라믹스의 압전 특성저하방지 특성을 조사 하였다.

## 2. 실험

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$0.91\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.03}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{0.97}\text{O}_3 - 0.04\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 + 0.03\text{BiFeO}_3 + 0.3\text{wt}\%\text{MnO}_2 + 0.6\text{wt}\%\text{CuO} + x\text{wt}\%\text{CeO}_2$ . x값은 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7로 변화를 주었고 PNW는 880 °C에서 미리 복합산화물로 만든 뒤 평량하였으며 CuO는 하소후 첨가하였다. 조성에 따른 시료는 10<sup>-4</sup>g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 850 °C에서 2시간 하소하였다. 하소 후 CuO를 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5 % 수용액) 8 %를 첨가하고 21mmφ 물더로 1 ton/cm<sup>2</sup>으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600 °C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강온도 3 °C/min로 하여 950 °C의 온도로 1시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag 전극을 도포한 뒤, 650 °C에서 10분간 열처리하고 120 °C의 절연유 속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 결정구조는 X선 회절기를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 산출하였고 압전상수(d<sub>33</sub>, g<sub>33</sub>)는 d<sub>33</sub> meter를 사용하여 측정 및 계산을 통해 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 CeO<sub>2</sub>량 변화에 따른 미세구조와 밀도를 각각 나타낸 것이다. 그림에서 보여진 것처럼 CeO<sub>2</sub>량이 증가함에 따라 밀도와 그레인크기는 다소 증가하여 CeO<sub>2</sub>가 0.3 wt%첨가시에 밀도는 7.87 g/cm<sup>3</sup>, 그레인 크기는 3.22 μm로 최대값을 나타낸 것으로 볼때 CeO<sub>2</sub>첨가가 고상반응을 촉진시킨 것으로 사료되며, 그 이상 첨가시에는 과잉첨가로 인하여 일부 미반응물이 입계층내에 편석하여 소결을 억제시키므로 점차 감소하는 특성을 보였다.

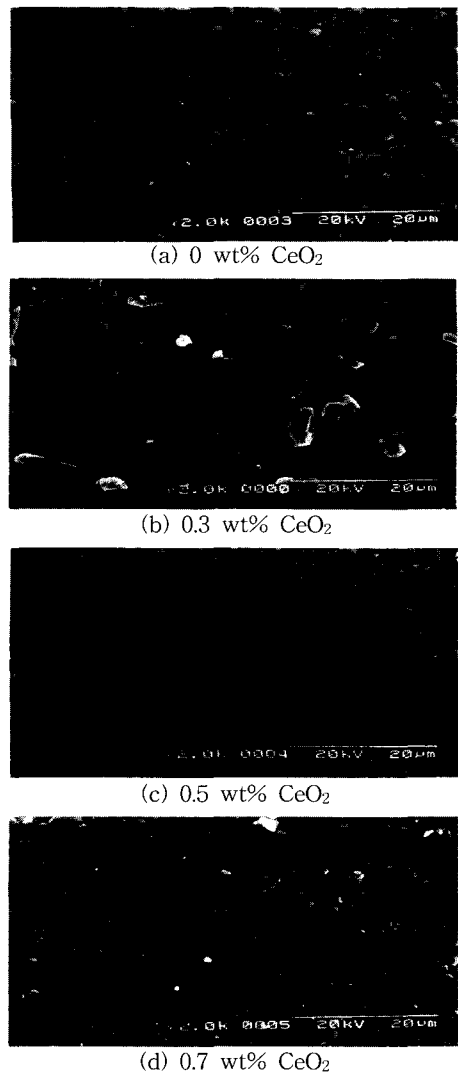


그림 1. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 시편의 미세구조.  
Fig. 1. Microstructure of specimen with CeO<sub>2</sub> addition.

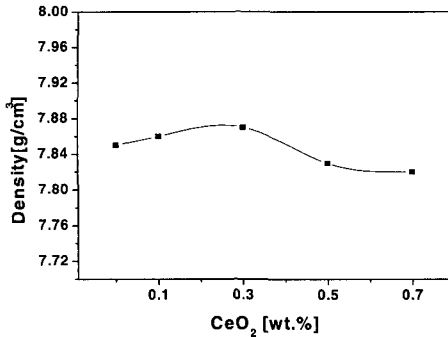


그림 2. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 밀도.  
Fig. 2. Density with CeO<sub>2</sub> addition.

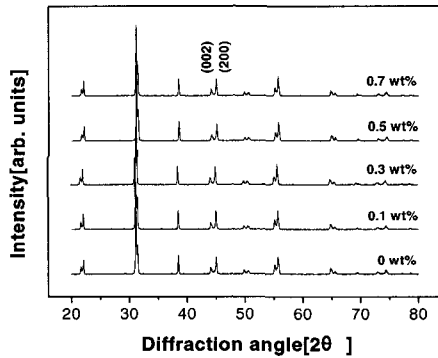


그림 3. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 X선 회절 패턴.  
Fig. 3. XRD pattern with CeO<sub>2</sub> addition.

그림 3은 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따라 제작된 시편의 X선 회절 분석을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 CeO<sub>2</sub>의 첨가량에 관계없이 제작된 시편은 모두 002, 200 피크를 나타내며 정방정상의 상특성을 보였고, 정방성(c/a)은 CeO<sub>2</sub>량의 증가에 따라 1.020, 1.019, 0.019, 1.018, 1.017로 각각 변화하며 첨가량에 따라 점차 감소하는 특성을 나타냈으며 상변화는 발생하지 않았다.

그림 4는 CeO<sub>2</sub>변화에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸다. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따라 상전이 온도는 점차 감소하는 특성을 보였다. 무첨가시 상전이 온도(295 °C)가 PZT계의 상전이 온도(362 °C)보다 낮은 것은 반강유전상인 PNW(-3 °C)의 치환에 의한 것이며 CeO<sub>2</sub>첨가에 따른 상전이 온도의 감소는 비교적 안정적으로 존재하는 Ce<sup>3+</sup>이온에 의한 A-site 치환에 의해 Pb<sup>2+</sup>이온의 결합에 의한 것으로 사료

되며[2] 0.5 wt%이상 첨가시에 상전이 온도의 변화는 점차 감소하는 특성을 보였다.

그림 5와 6은 각각 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 전기기계 결합계수(k<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 나타내며, 그림 7은 유전상수를 나타낸 것이다. CeO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 전기기계결합계수는 0.3 wt%첨가시 0.50로 다소 증가하다가 그 이상 첨가시 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 그림 1과 2에서 알 수 있듯이 CeO<sub>2</sub>의 첨가에 의해 그레인 크기가 증가하고 이에 따라 밀도가 증가하는 것으로 보아 Ce<sup>3+</sup>이온이 Pb<sup>2+</sup>과 치환되어 도너로서 작용하여 Pb공공을 발생시켜 도메인들 간에 작용하는 응력을 완화시킴으로서 도메인벽의 운동을 용이하게 하였기 때문이다.

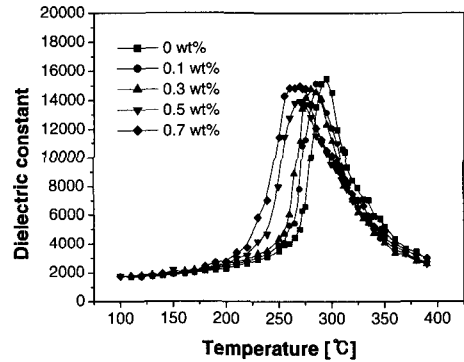


그림 4. CeO<sub>2</sub>첨가에 따른 유전상수의 온도의존성.  
Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant with CeO<sub>2</sub> addition.

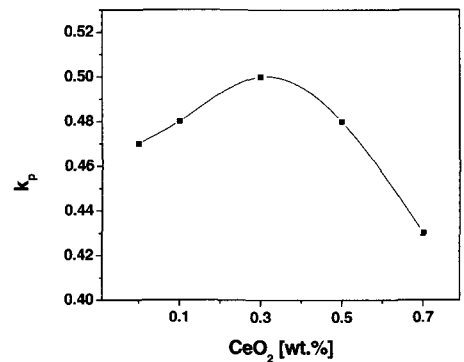


그림 5. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>).  
Fig. 5. Electromechanical coupling factor with CeO<sub>2</sub> addition.

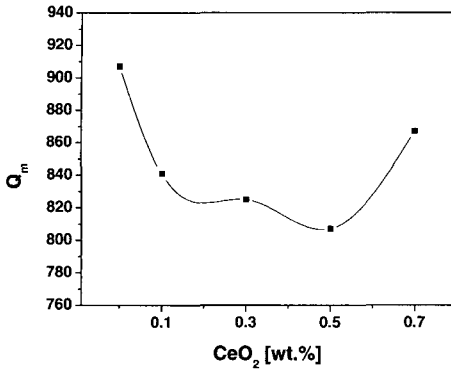


그림 6. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 기계적품질계수.  
Fig. 6. Mechanical quality factor with CeO<sub>2</sub> addition.

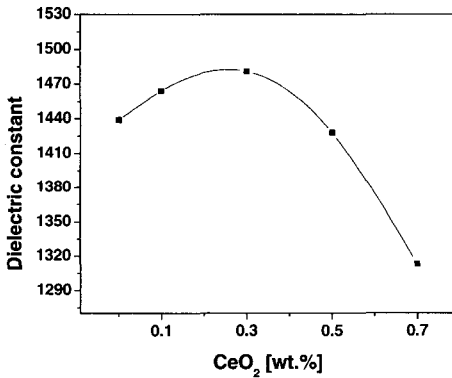


그림 7. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 유전상수.  
Fig. 7. Dielectric constant with CeO<sub>2</sub> addition.

유전상수의 변화도 전기기계결합계수의 변화와 같은 경향을 나타내고 있으며 CeO<sub>2</sub>의 첨가에 따라 그래인이 성장하여 저유전율층인 그래인 경계가 감소하였기 때문이며 0.5 wt%이상 첨가시에 나타난 감소특성은 과잉첨가로 인한 그래인경계로 미반응물의 편석이 발생하여 그래인 크기가 감소되어 저유전율층이 다시 증가하였기 때문이다. 또한, 전기기계결합계수에서 0.5 wt%이상 첨가시 감소하는 특성은 과잉첨가로 인한 그래인크기의 감소와 Ce<sup>3+</sup>이온에 의한 A-site치환율이 점차 감소하였기 때문으로 사료된다. 그러나 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)는 CeO<sub>2</sub>량이 증가함에 따라 점차 감소하여

0.5 wt%에서 최저치를 보이고 그 이상 첨가시 다소 증가되는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 CeO<sub>2</sub>가 0.3 wt%이하 첨가시는 Pb공공의 발생으로 인한 응력의 완화에 의하여 기계적품질계수가 감소하고, 0.7 wt%에서 기계적 품질계수가 다시 증가하는 이유는 CeO<sub>2</sub>의 과잉 첨가로 인하여 미반응물의 일부가 입계층내에 편석되어 그래인 성장을 억제시키고 도메인벽 이동도를 감소시켜 그에 따른 도메인 경계의 내부마찰이 감소하였기 때문으로 사료된다. 또한 0.5 wt%에서 그래인크기의 감소에도 불구하고 최저치를 나타낸 것은 Pb공공을 유발시키는 소프트너로서의 효과가 과잉첨가에 의해 나타난 효과보다 크기때문으로 사료된다.

그림 8은 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 압전상수를 나타낸 것이다. 압전전하계수(d<sub>33</sub>)와 압전전압계수(g<sub>33</sub>)는 전기기계결합계수의 특성과 같은 경향을 보이며 0.3 wt% 첨가시에 각각 289 pC/N, 22.2 mV · m/N 로최대치를 나타내었다.

결론적으로, 0.3 wt%이하의 CeO<sub>2</sub>첨가는 1.03 Å의 이온반경을 가지는 Ce<sup>3+</sup>가 1.18 Å으로 이온반경이 비슷한 Pb<sup>2+</sup>자리에 치환되어 도너로서 작용하여 일반적인 소프트너의 효과인 전기기계결합계수와 유전상수를 증가시키고 기계적품질계수는 감소시키는 특성을 나타내었으며, 저온소결시 밀도를 다소 증가시키는 특성을 보였다. 0.5 wt%이상 첨가시에는 과잉첨가로 인하여 일부 미반응물이 그래인 경계에 편석되어 압전특성을 저하시키는 작용을 나타내었다. 표 1에 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 시편의 압전 및 유전특성을 나타내었다.

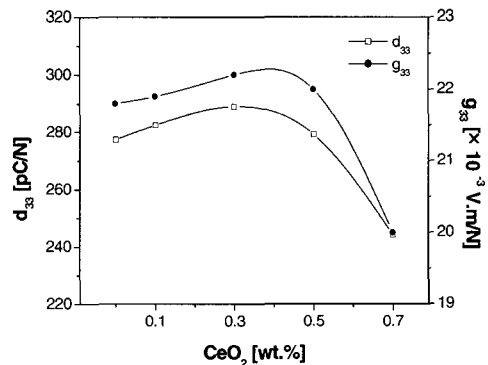


그림 8. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 압전상수.  
Fig. 8. Piezoelectric constant with CeO<sub>2</sub> addition.

표 1. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 시편의 물성.

Table 1. Physical properties of specimen with CeO<sub>2</sub> addition.

CeO <sub>2</sub> [wt.%]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Grain size[μm]	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>	Dielectric constant	d <sub>33</sub> [pC/N]	g <sub>33</sub> [mV.m/N]	T <sub>c</sub>
0	7.85	2.83	0.47	907	1439	277	21.8	295
0.1	7.86	2.95	0.48	841	1464	282	21.9	286
0.3	7.87	3.22	0.50	825	1481	289	22.2	281
0.5	7.83	2.5	0.48	807	1428	279	22	270
0.7	7.82	2.53	0.43	867	1313	244	20	270

#### 4. 결론

본 연구에서는 압전초음파 진동자의 저온소결세라믹스를 개발하기 위하여 다음의 조성, 0.91Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>0.03</sub>(Zr<sub>0.48</sub>Ti<sub>0.52</sub>)<sub>0.97</sub>O<sub>3</sub>+0.04Pb(Ni<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>+0.03BiFeO<sub>3</sub>+0.3wt%MnO<sub>2</sub>+0.6wt%CuO+xwt%CeO<sub>2</sub>에서 x값을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,로 변화시켜 950℃에서 소결하여 시편을 제작한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따라 제조된 시편의 정방성은 점차 감소하는 특성을 나타냈으며, 제작된 시편은 모두 정방정상의 결정구조를 나타냈고, 상전이 온도는 CeO<sub>2</sub>첨가에 따라 다소 감소하는 특성을 나타내었다.
2. CeO<sub>2</sub>량의 증가에 따라 밀도와 그레인 크기는 0.3 wt%에서 최대값을 가지며 그 이상 첨가시 과잉첨가로 인하여 감소하는 특성을 보였다.
3. CeO<sub>2</sub>량의 증가에 따라 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>), 압전상수(d<sub>33</sub>, g<sub>33</sub>) 및 유전상수는 0.3 wt%에서 최대값을 보이고 기계적품질계수(Q<sub>m</sub>)는 CeO<sub>2</sub>량의 증가에 따라 감소하는 특성을 나타내었으며, 그 이상 첨가시 과잉첨가로 인하여 압전특성이 저하되었다.
4. CeO<sub>2</sub>첨가는 페로브스카이트 구조에서 도너로서 작용하여 소프트너효과를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2003년도 한국산업기술재단 석박사인력 양성사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] 이수호, 박정학, 사공진, “압전진동자 재료와 응용기술: 초음파 발전용 압전진동자와 응용기술”, 전기전자재료학회지, 14권, 4호, p. 1, 2001.
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, “Piezoelectric ceramics”, Academic Press London, p. 148, 1971.
- [3] Yuhuan Xu, “Ferroelectric materials and their application”, Elsevier Science Publishers, p. 140, 1991.
- [4] 민석규, 오동언, 류주현, 박창엽, 김종선, “레조네이 터용 Pb(La)(MnSb)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 성형 압력에 따른 미세구조 및 공진특성”, 대한전기학회 충북지부 춘계학술대회 논문집, p. 18, 2001.
- [5] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko, and M. Xiong, “Piezoelectric properties of ceramics sintered at low temperature with complex-oxide additives”, J. Ceramic Society. Jpn., Vol. 101, No. 10, p. 1090, 1993.
- [6] 류주현, 우원희, 오동언, 류성림, “PNW치환에 따른 PSN-PZT 세라믹스의 미세구조 및 압전특성”, 전기전자재료학회논문지, 16권, 10호, p. 892, 2003.
- [7] K. Murakami, D. Mabuchi, T. Kurita, Y. Niwa, and S. Kaneko, “Effects of adding various metal oxides on low-temperature sintered Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 9B, p. 5188, 1996.