

BiFeO₃첨가에 따른 저온소결 PSN-PZT세라믹스의 유전 및 압전 특성

Dielectric and Piezoelectric Properties of Low Temperature Sintering PSN-PZT Ceramics with BiFeO₃ Substitution

류주현^{1,a}, 정광현², 정영호³
(Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Kwang-Hyun Chung², and Yeong-Ho Jeong³)

Abstract

In this study, (0.96-x)(PSN-PZT)-xBF-0.04 PNW+0.3 wt%MnO₂+0.6 wt%CuO ceramics were fabricated with the variations of the amount of BiFeO₃ substitution and sintering temperature for the development of modified ceramics which can be sintered in the low temperature(≤1000 °C), and their microstructural, dielectric and piezoelectric characteristics were investigated. As the amount of BiFeO₃ substitution was increased, the density, mechanical quality factor(Q_m) and electromechanical coupling factor(k_p) showed the maximum value at each of sintering temperature. At sintering temperature of 980 °C and BiFeO₃ substitution of 2 mol%, the density, dielectric constant and electromechanical coupling factor(k_p) showed the maximum value of 7.84 g/cm³, 1415 and 0.49, respectively. And at sintering temperature of 950 °C and BiFeO₃ substitution of 3mol%, mechanical quality factor showed the maximum value of 1062.

Key Words : BiFeO₃ substitution, PSN-PZT, Mechanical quality factor(Q_m), Sintering temperature

1. 서 론

압전초음파 진동자에 관한 연구는 수중초음파 진동자(SONAR), 초음파 세척기, 초음파 가공기용 등의 여러 응용분야에서 폭넓게 사용되어지고 있다. 최근들어 초음파 발생용 조성세라믹스의 연구는 우수한 압전특성을 보이는 PZT계 및 3성분계 세라믹스에 단일 또는 복합산화물등을 첨가, 치환하여 전기기계결합계수(k_p), 기계적품질계수(Q_m) 및 유전상수와 같은 압전, 유전특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있으며, 또한 전기적에너지를 기

계적에너지로 변환하는 소자로서 고강도의 기계적 특성이 요구되기 때문에 압전특성향상과 동시에 그레인 크기를 작게하여 기계적특성이 우수한 초음파 진동자를 제작하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 그러나 압전초음파 진동자용 조성의 60~70 %정도가 PbO로 구성되어 있고 소성온도가 1200 °C이상이기 때문에 1000 °C부근에서 급격하게 휘발특성을 보이는 PbO로 인한 환경오염문제가 크게 대두되고 있으며 그 규제가 심화되고 있다. 따라서 고성능의 압전특성을 나타내는 PZT 계열의 압전초음파 진동자를 사용하기 위해서는 1000 °C이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 압전세라믹스 조성이 필요한 실정이다. 또한, 저온소결시 나타나는 압전 및 유전특성의 저하를 보상하기 위하여 ABO₃의 페로브스카이트 구조에서 압전 및 유전특성을 향상시키는 도너와 억셉터로서 작용하는 불순물을 첨가시키거나[2,3], 시편제조시 승하강 시간의 변화와 성형압의 변화[4]와 같은 제조방법

1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 산 21-1)

2. 인하대학교 전기공학과

3. 한전전력연구원

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

접수일자 : 2004. 2. 19

심사완료 : 2004. 3. 18

의 변화를 주어 특성저하를 방지하는 대책이 요구된다. 본 연구에서는 CuO첨가에 의해 나타난 특성과 같이[5-7] 저온소성을 유도하고 동시에 압전 및 유전특성을 향상시키고자, 기본조성인 PSN-PZT 세라믹스에 복합산화물인 BiFeO₃를 치환하여 920 °C~1000 °C의 소성온도에서 치환량에 따른 압전 및 유전특성을 측정하여 저온소결된 초음파 진동자로서의 응용가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편제조 및 실험방법

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

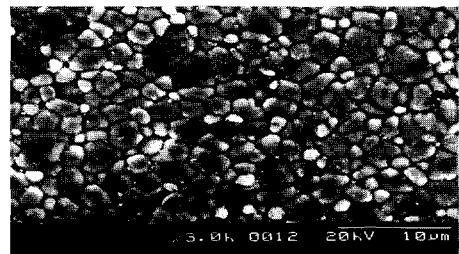
$(0.96-x)\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.03}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{0.97}\text{O}_3-0.04\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3+x\text{BiFeO}_3+0.3\text{wt}\%\text{MnO}_2+0.6\text{wt}\%\text{CuO}$. x값은 0~5 mol%로 변화를 주었고 PNW와 BiFeO₃는 각각 880 °C, 750 °C에서 미리 복합산화물로 만든 뒤 평량하였으며 CuO는 하소후 첨가하였다. 조성에 따른 시료는 10⁴ g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3 mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 850 °C에서 2시간 하소하였다. 하소후 CuO를 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5 % 수용액) 8 %를 첨가하고 21 mmφ 몰더로 1 ton/cm²으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600 °C에서 3시간동안 결합제를 태워 버린 뒤, 승하강온도 3 °C/min로 하여 920~1000 °C의 온도에서 1시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 650 °C에서 10분간 열처리하고 120 °C의 절연유 속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 재 특성을 측정하였다.

2.2 측정방법

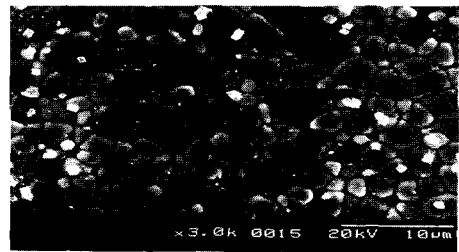
유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조와 결정구조는 각각 SEM과 X선 회절기를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

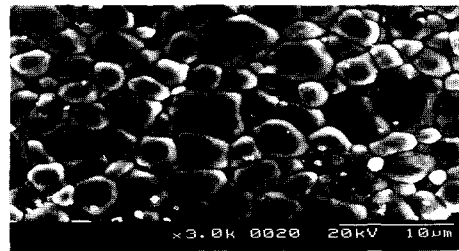
그림 1은 950 °C소성에서 BiFeO₃량 변화에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보여진 것처럼 BiFeO₃량이 증가함에 따라 그레인크기는 점차 증가하다가 3 mol%에서 1.82 μm로 최대 값을 보이고 그 이상 치환시 서서히 감소하는 특성을 나타내었다.



(a) 0 mol% BiFeO₃



(b) 1 mol% BiFeO₃



(c) 3 mol% BiFeO₃



(d) 4 mol% BiFeO₃

그림 1. BiFeO₃ 치환에 따른 시편의 미세구조(950 °C).
Fig. 1. Microstructure of specimen with BiFeO₃ substitution(950 °C).

그림 2는 소성온도 변화에 따른 밀도의 변화를 나타내었다. 920 °C 소성시에는 BiFeO₃ 량에 따라 급격히 증가하다가 3 mol%에서 7.82 g/cm³로 최대값을 보이고 그 이후 서서히 포화하는 특성을 나타냈으며, 950 °C와 980 °C 소성시에는 2 mol%에서 각각 7.82 g/cm³, 7.84 g/cm³로 최대값을 보이고 그 이후 서서히 감소하는 특성을 보였다. 그러나, 1000 °C 소성시에는 BiFeO₃ 량에 따라 밀도가 선형적으로 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 미세구조와 밀도의 측정결과는 저융점산화물(825 °C)인 Bi₂O₃가 PbO와 반응하여 PbO량의 증가에 따라 액상형성온도가 감소되는 것과 Fe₂O₃가 PbO와 반응하여 약 22 mol%의 Fe₂O₃를 치환시 730 °C 부근에서 액상을 형성하는 특성으로 볼때[8], BiFeO₃치환에 의한 PbO와의 반응으로 저온에서 액상을 형성하여 밀도화를 촉진시키고 그레인성장을 유도한 것으로 사료되며, 최대값 이후의 감소는 과잉치환으로 인한 미반응물이 그레인경계에 편석하여 그레인성장을 억제하고 밀도를 감소시킨 것으로 사료된다. 또한, 980 °C 이상의 온도에서는 과소성으로 인하여 밀도가 저하된 것으로 사료된다.

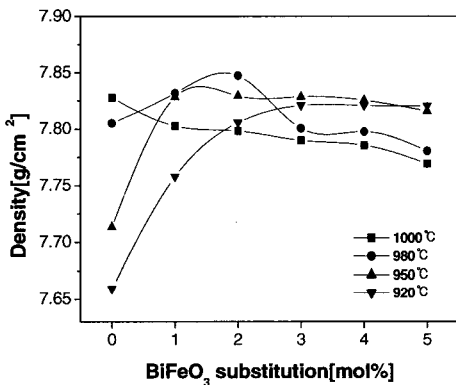


그림 2. BiFeO₃ 치환에 따른 밀도.
Fig. 2. Density with BiFeO₃ substitution.

그림 3은 950 °C에서 BiFeO₃ 치환에 따라 제작된 시편의 X선회절 분석을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 BiFeO₃의 치환량에 관계없이 제작된 시편은 모두 002, 200 피크를 나타내며 정방정상의 상특성을 보였고, 정방성(c/a)은 BiFeO₃량의 증가에 따라 1.0197, 1.0197, 1.0206, 1.0206,

1.0202, 1.0193로 각각 변화하며 3 mol%치환시 최대값을 보이고 그 이상에서는 점차 감소하는 특성을 나타냈으며 상변화는 발생하지 않았다. 이는 BiFeO₃의 치환에 의해 PZT계의 A와 B 위치에서 이온치환이 발생한 것으로 사료되며, 3 mol%치환 시까지는 B 위치의 이온치환이 크게 나타나고 4 mol%이상의 치환에서는 A 위치의 이온치환이 지배적으로 발생한 것으로 사료된다.

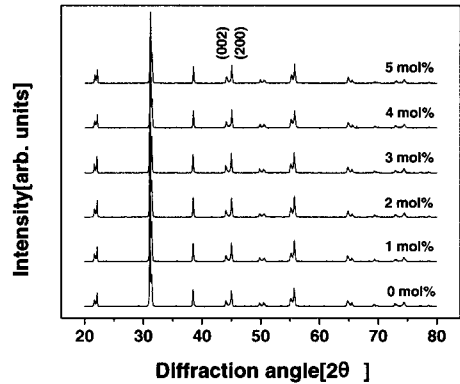


그림 3. BiFeO₃ 치환에 따른 X선 회절 패턴(950 °C).
Fig. 3. XRD pattern with BiFeO₃ substitution (950 °C).

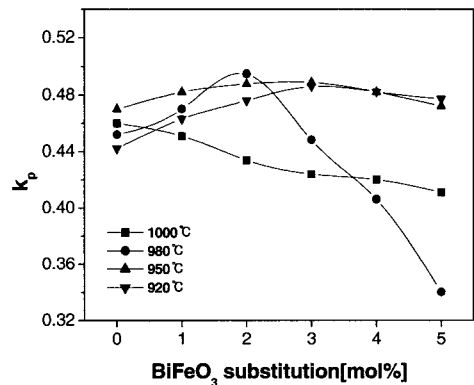


그림 4. BiFeO₃ 치환에 따른 전기기계결합계수.
Fig. 4. Electromechanical coupling factor with BiFeO₃ substitution.

그림 4는 BiFeO₃ 치환에 따른 전기기계결합계수 (k_p)의 변화를 나타낸다. BiFeO₃치환량이 증가함에 따라 전기기계결합계수는 920 °C와 950 °C소성에서 3 mol%치환시 각각 0.486, 0.489로 최대값을 나타내었고, 980 °C소성시에는 2 mol%에서 0.495로 최대값을 나타내었으며 그 이상 첨가시에는 모두 감소하는 특성을 보였다. 그러나 1000 °C소성시에는 치환량에 따라 전기기계결합계수는 점차 저하하는 특성을 나타내었다. 이는 그림 2에서 알 수 있듯이 BiFeO₃의 치환에 의한 각 소성온도에서의 치환량에 따른 밀도의 변화와 일치하고 있다.

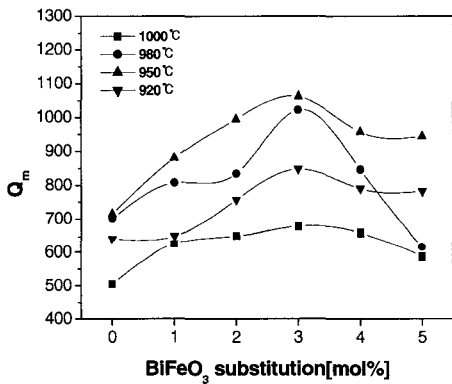


그림 5. BiFeO₃ 치환에 따른 기계적품질계수.
Fig. 5. Mechanical quality factor with BiFeO₃ substitution.

그림 5는 BiFeO₃ 치환에 따른 기계적품질계수 (Q_m)의 변화를 나타낸다. BiFeO₃치환량이 증가함에 따라 기계적품질계수는 소성온도에 관계없이 모두 3 mol%에서 최대값을 나타내었고, 그 이상에서는 감소하는 특성을 나타내었다. 각 소성온도에서 기계적품질계수의 최대값은 848, 1062, 1022, 679이며 950 °C소성에서 가장 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과는 그림 1과 3에서 보인 950 °C소성에서의 그레인 크기와 XRD분석으로 볼때, BiFeO₃의 치환에 따라 0.96 Å의 이온반경을 갖는 Bi³⁺이온이 1.18 Å의 이온반경을 갖는 Pb²⁺에 치환되어 Pb 공공을 유발시키는 도너로서 작용하고, 동시에 0.64 Å의 이온반경을 갖는 Fe³⁺이온이 0.68 Å의 이온반경을 갖는 Ti⁴⁺이온에 치환되어 산소공공을 유발시키는 억셉터로서 작용하여 복합치환효과를 나타내었기 때문으로 사료된다. 또한 전기기계결합계수와 기계적품질계수에서 나타난 각 소성온도에

서 최대값 이후의 압전특성의 저하는 밀도의 변화에서 알 수 있듯이 과잉치환으로 인한 미반응물의 형성으로 일부 미반응물이 그레인 경계에 편석되어 그레인 성장을 억제시키고, 이로 인한 밀도의 저하에 의해 발생한 것으로 사료된다.

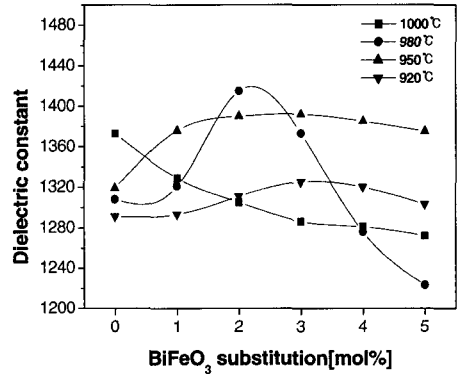


그림 6. BiFeO₃ 치환에 따른 유전상수.
Fig. 6. Dielectric constant with BiFeO₃ substitution.

그림 6은 BiFeO₃ 치환에 따른 유전상수의 변화를 나타낸다. 유전상수의 변화도 전기기계결합계수의 변화와 같은 경향을 나타내고 있으며 그림 1과 2에서 알 수 있듯이 BiFeO₃의 치환에 따라 밀도가 증가하고 그레인이 성장하여 저유전율층인 그레인 경계가 감소하였기 때문이며 각 소성온도에서 최대값 이상의 치환에서 유전상수가 감소하는 이유는 과잉치환으로 인하여 일부 미반응물이 그레인 경계로 편석되어 그레인 성장을 억제시킴으로 인하여 그레인 크기가 감소되고, 이에 따라 저유전율층이 다시 증가하였기 때문이다.

결과적으로, PZT계 세라믹스에서 복합산화물인 BiFeO₃의 치환은 PbO와의 반응으로 Cu₂O-PbO의 형태로 680°C에서 액상을 형성하여 저온에서 밀도화를 촉진시키고 동시에 소프트너와 하드너로서 작용하는 CuO의 첨가특성과 같이, PbO와 반응하여 저온에서 액상을 형성하고 동시에 Bi³⁺(0.96 Å) 이온과 Fe³⁺(0.64 Å)이온이 페로브스카이트 구조인 PZT계 세라믹스에서 A와 B위치에 있는 Pb²⁺(1.18 Å)이온과 Ti⁴⁺(0.68 Å)이온에 각각 치환되어 도너와 억셉터로서 작용하여 저온소성과 동시에 소프트너와 하드너로서 복합치환효과를 나타내었다. 표 1에 각 소성온도에서 BiFeO₃치환에 따라 제작된 시편의 압전 및 유전특성의 물성값을 나타내었다.

표 1. BiFeO₃ 치환에 따른 시편의 물성.

Table 1. Physical properties of specimen with BiFeO₃ substitution.

BiFeO ₃ [mol%]	Temp. [°C]	Density [g/cm ³]	Grain size[μm]	kp	Qm	Dielectric constant
0	920	7.6591		0.442	643	1291
	950	7.7133	1.1364	0.47	715	1319
	980	7.8052		0.452	701	1308
	1000	7.8278		0.46	505	1373
1	920	7.7579		0.463	651	1293
	950	7.8284	1.3101	0.482	881	1376
	980	7.832		0.47	807	1321
	1000	7.8028		0.451	626	1329
2	920	7.8056		0.476	757	1311
	950	7.8295	1.6399	0.488	995	1390
	980	7.8473		0.495	835	1415
	1000	7.7983		0.434	652	1305
3	920	7.821		0.486	848	1325
	950	7.8286	1.822	0.489	1062	1392
	980	7.8006		0.448	1022	1373
	1000	7.79		0.424	679	1286
4	920	7.8208		0.482	790	1320
	950	7.8256	1.5972	0.482	957	1385
	980	7.7976		0.406	847	1276
	1000	7.7856		0.42	661	1281
5	920	7.8205		0.477	782	1303
	950	7.8158	1.452	0.472	944	1375
	980	7.7803		0.34	616	1223
	1000	7.7693		0.411	587	1272

4. 결론

본 연구에서는 초음파 진동자의 저온소결 세라믹스를 개발하기 위하여 다음의 조성, (0.96-x)Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.03}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.97}O₃+0.04Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O₃+xBiFeO₃+0.3wt%MnO₂+0.6wt%CuO에서 x값을 0~5 mol%로 변화시키고 920 °C~1000 °C의 소성 온도변화에 따라 시편을 제작한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BiFeO₃치환에 따라 제조된 시편의 정방성은 950 °C소성에서 3 mol%치환시까지는 증가하는 특성을 나타냈고 그 이상의 치환에서는 감소하는 특성을 보였으며, 제작된 시편은 모두 정방 정상의 결정구조를 나타내었다.
2. BiFeO₃량의 증가에 따라 시편의 밀도는 920 °C와 950 °C소성시에는 3 mol%에서 최대값을 보였고 980 °C소성시에는 2 mol%에서 최대값을 나타내었으며, 최대값 이상의 치환시에는 과잉 치환으로 인한 일부 미반응물이 그레인 경계에 편석되어 압전 및 유전특성을 저하시켰다.

3. BiFeO₃량의 증가에 따라 전기기계결합계수(k_p) 및 유전상수는 980 °C소성시 2 mol%에서 0.495, 1415로 최대값을 보이고 기계적품질계수(Q_m)는 950 °C소성시 3 mol%에서 1062로 최대값을 나타내었다.
4. BiFeO₃치환은 PZT계 세라믹스에서 저온소성과 동시에 도너와 억셉터로서 작용하여 소프트너와 하드너의 복합치환효과를 나타내었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 이수호, 박정학, 사공건, "압전진동자 재료와 응용기술:초음파 발진용 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, "레조네이터용 Pb(La)(MnSb)TiO₃계 세라믹스의 성형 압력에 따른 미세구조 및 공진특성", 대한전기학회 춘계학술대회 논문집, p. 18, 2001.
- [5] 류주현, 우원희, 오동언, 정영호, 정광현, 정문영, 정희승, "CuO가 PSN-PZT세라믹스의 저온소결 특성에 미치는 영향", 16권, 12S호, p. 1200, 2003.
- [6] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko, 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.
- [7] Cheol-Woo Ahn, Sahn Nahm, Jung-ho Ryu, Kenji Uchino, Seok-Jin Yoon, Soon-Jong Jung, and Jae-Sang Song, "Effect of CuO and ZnO Additives on sintering Temperature and Piezoelectric Properties of 0.41Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.36PbTiO₃-0.23PbZrO₃Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 43, No.1, p. 205, 2004.
- [8] Ernest M. Levin, Carl R. Robbins, Howard F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society, p. 115, 1979.