

하소온도 변화에 따른 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 세라믹스의 유전 및 압전 특성

이갑수¹, 류주현^{1,a}, 정희승²

¹ 세명대학교 전기공학과

² 충북보건과학대 보건의료산업연구소

Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ Ceramics as a Function of Calcination Temperature

Kab-soo Lee¹, Ju-Hyun Yoo^{1,a}, and Woy-Seung Jeong²

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

² Institute of Health Industry, Chungbuk Health & Science University, Cheongwon 369-794, Korea

(Received August 5, 2013; Accepted August 24, 2013)

Abstract: $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3 + 0.04 \text{ wt\% CeO}_2$ lead-free ceramics were synthesized by conventional sintering process and the effect of calcination temperature on microstructure, dielectric and piezoelectric properties were investigated. Improved piezoelectric properties have been observed at 1,125°C calcination temperature which show the optimal electrical properties, $k_p \sim 0.457$, $d_{33} \sim 367 \text{ pC/N}$, $Q_m \sim 158$ and $T_c \sim 85^\circ\text{C}$. These results show that the piezoelectric properties can be improved by appropriate calcination temperature.

Keywords: Lead-free ceramics, Piezoelectric properties, Calcinations temperature, BCTZ

1. 서 론

현재, 압전 세라믹스 재료는 높은 압전 특성으로 인해 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 계열 재료들이 주로 사용되고 있다. 압전 세라믹스의 응용은 압전착화 소자, 부저, 초음파 진동자, 압전 스피커, 적외선 센서 등에서부터 첨단 고부가가치형인 잉크젯 프린터, 압전 모터, 압전 트랜스포머, 의료용 초음파기기, 군수용 SONAR 등에 이르기까지 매우 다양하다. 그러나 Pb의 유해성

으로 인한 환경 문제에 대한 관심이 높아지면서 PZT 계열 재료들을 대체하기 위한 무연 압전 세라믹스 조성을 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1,2]. 현재, 무연 압전 세라믹에는 텅스텐-브론즈형, 비스무스 레이어형, 페로브스카이트형 등이 연구되고 있다.

이들 중, 일반적으로 페로브스카이트 구조를 가지며, 비교적 높은 전기기계결합계수 (k_p)와 압전상수 (d_{33})를 나타내는 $(\text{Ba},\text{Ca})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ 계 무연 압전 세라믹스에 관한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다 [3,4]. 압전세라믹 소재는 원료의 조성 과 소결성을 향상시키기 위한 소결조제의 종류와 첨가량에 따라 전기적 특성 및 소결특성이 변한다. 이러한 전기적 특성과 소결특성은 시편의 미세구조에 의존하며, 시편

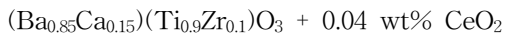
a. Corresponding author: juhyun57@semyung.ac.kr

의 미세구조는 세라믹의 입자 크기에 관련이 있다. 세라믹의 제조공정에서 하소 조건은 시편의 미세 구조에 중요한 영향을 미치며 이는 시편의 전기적 특성과 소결 특성에 영향을 미칠 것으로 사료된다 [5].

본 연구에서는 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3 + 0.04 \text{ wt}\% \text{ CeO}_2$ 조성에 하소온도의 변화가 시편의 미세구조와 압전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구는 아래의 조성식을 사용하여 실험하였다.



99% 이상의 순도를 가지는 원료를 사용하여 조성식에 따라 10^{-4} g까지 칭량하였으며 아세톤을 분산매로 하여 24시간 지르코니아 볼을 사용하여 볼밀하였다. 80°C에서 12시간 이상 건조 후 건조된 시료를 1,100~1,200°C의 온도에서 6시간 동안 하소하였으며 하소된 파우더를 다시 24시간 볼밀하여 혼합 및 분쇄하였다. 건조된 시료에 0.5 wt%의 바인더를 첨가하여 직경 17 mm의 원통형 몰더를 사용하여 1 ton/cm^2 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간 동안 결합제를 태워버린 후, 1,400°C에서 5시간 동안 소성하였다. 소성된 시편은 두께 1 mm로 연마하였으며 시편의 양면에 Ag전극으로 도포한 뒤 600°C에서 10분 간 열처리하였다. 분극은 상온의 실리콘유속에서 3 kV/mm의 직류전계를 30분 간 인가하여 처리하였다. 분극된 시편은 상온에서 24시간 aging시킨 후 impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여, 주파수에 따른 임피던스 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG 4304)를 사용하여 1 kHz의 주파수로 유전 특성을 측정하였다. 압전 및 유전특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 하소온도의 변화에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 단일 페로브스카이트 구조를 보이며, 2차상은 발견되지 않았다. 상구조는 사방정 (tetragonal)상을 나타내었으며, 하소온도

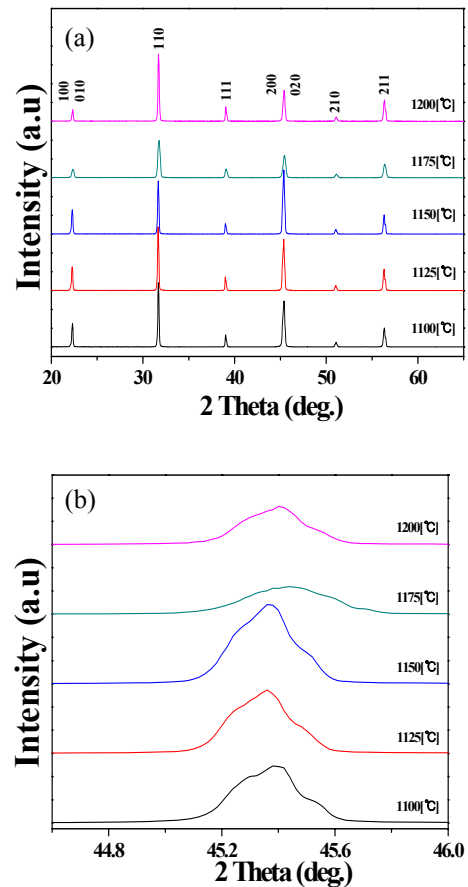


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of specimens as a function of calcination temperature.

가 증가함에 따라 (200)피크와 (020)피크가 합쳐지는 결과를 나타내었다.

그림 2는 하소온도 변화에 따른 시편을 1,400°C에서 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 하소온도의 변화는 시편의 결정화에 영향을 미쳐 미세구조를 제어할 수 있다고 알려져 있다. 하소온도의 증가와 함께 시편의 그레인 크기가 증가하다 감소하는 경향을 나타내었다. 1,125°C의 하소온도에서 그레인의 크기가 급격히 증가하였고, 그레인은 약 $10.2 \mu\text{m}$ 의 균일한 그레인 크기를 나타내고 있다. 하소온도가 더 증가함에 따라 그레인 크기는 다시 감소하여 1,200°C에서 하소한 시편의 그레인 크기는 약 $6.7 \mu\text{m}$ 의 크기를 나타내었다. 하소온도 증가에 따른 그레인 크기의 감소는 높은 하소온도로 인해 시료입자의 결정력이 증가하여 딱딱해져서 2차 혼합·분쇄와 소결과정에 영향을 주었기 때문으로 사료된다.

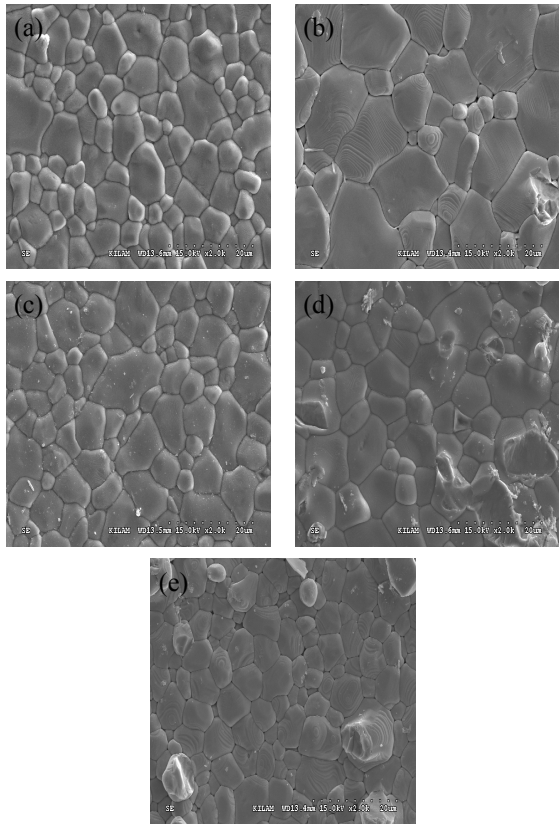


Fig. 2. Microstructure of (a) 1,100°C, (b) 1,125°C, (c) 1,150°C, (d) 1,175°C, (e) 1,200°C specimens as a function of calcination temperature.

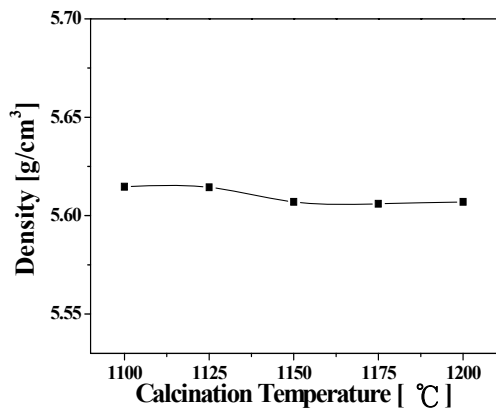


Fig. 3. Density of specimens as a function of calcination temperature.

그림 3은 하소온도 변화에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 하소온도의 변화에 따라 밀도는 대부분의 시편

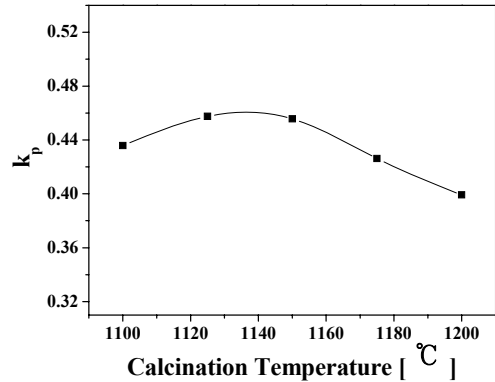


Fig. 4. Electromechanical coupling coefficient (k_p) of specimens as a function of calcination temperature.

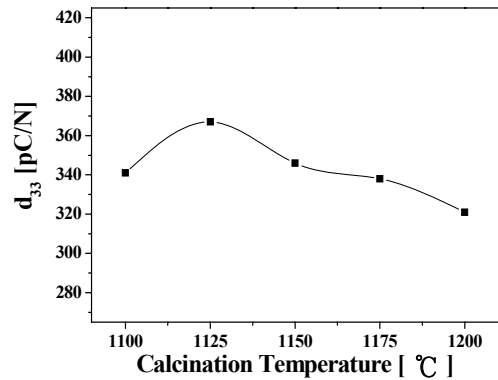


Fig. 5. Piezoelectric coefficient(d_{33}) of specimens as a function of calcination temperature.

에서 약 5.6 [g/cm³]의 값을 나타내었으며, 1,125°C에서 하소한 시편에서 5.614 [g/cm³]로 최댓값을 나타내었다. 이후로 하소온도가 증가할수록 밀도는 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 높은 하소온도로 인해 시료입자의 결정화가 과도하게 진행되어 소결 과정에 영향을 미쳤기 때문으로 사료된다.

그림 4는 하소온도 변화에 따른 전기기계결합계수 (k_p)를 나타낸 것이다. 하소온도의 증가에 따라 k_p 는 상승하다 감소하는 경향을 나타내었으며 1,125°C의 온도에서 하소한 시편에서 0.457의 가장 우수한 특성을 나타내었다. 이 결과는 SEM 이미지에서 보이는 것과 같이 1,125°C의 온도에서 하소한 시편의 그레인 성장으로 인해 분극 효율이 증가하였기 때문으로 사료된다. k_p 는 이후의 하소온도에서 감소하였고 이는 그레인이 감소하였기 때문으로 사료된다.

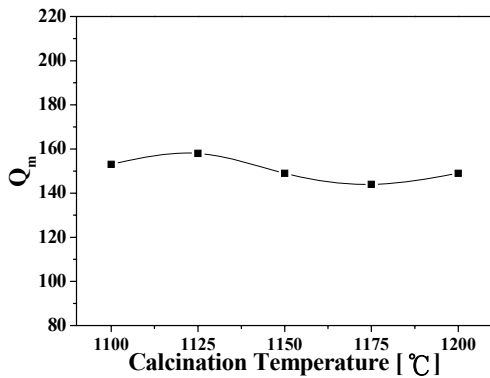


Fig. 6. Electromechanical quality factor (Q_m) of specimens as a function of calcination temperature.

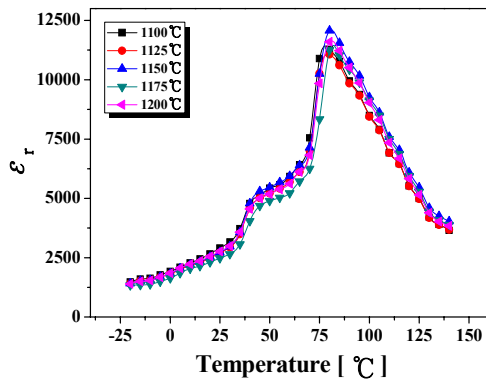


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of calcination temperature.

그림 5는 하소온도 변화에 따른 압전상수 (d_{33})을 나타낸 것이다. 이는 전기기계결합계수 (k_p)와 동일한 경향을 나타내었다. d_{33} 는 모든 시편에서 320 pC/N 이상의 값을 나타내었고, 1,125°C에서 하소한 시편에서 367 pC/N의 최댓값을 나타내었다.

그림 6은 하소온도 변화에 따른 기계적품질계수 (Q_m)를 나타낸 것이다. Q_m 또한, 1,125°C로 하소한 시편에서 158로 최댓값을 나타내었으며, 이 결과는 소결밀도의 증가 기인한 것으로 사료된다. 이후 하소온도의 증가에 따라 Q_m 은 약간 감소하였으나 큰 차이는 보이지 않았다.

그림 7은 하소온도 변화에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 두 개의 상전이 온도를 나타내고 있으며, 하소온도 변화에 따라 1차 상전이온도 (T_{O-T})와 큐리온도 (T_C)는 큰 변화를 보이지 않았다. T_C 는 약 85°C에서 나타났다.

Table 1. The physical properties of specimens as a function of calcination temperature.

Calcination Tem.[°C]	Density [g/cm ³]	k_p	d_{33} [pC/N]	Delectric Constant	Q_m
1,100	5.610	0.435	341	2,923	153
1,125	5.614	0.457	367	2,784	158
1,150	5.607	0.455	346	2,795	149
1,175	5.606	0.426	338	2,885	145
1,200	5.067	0.399	321	3,203	149

표 1은 하소온도 변화에 따른 시편의 유전 및 압전 특성을 나타낸 것이다. 1,125°C에서 하소한 시편에서 밀도가 5.614 g/cm³, k_p 가 0.457, d_{33} 가 367 pC/N, Q_m 이 158의 최댓값을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3 + 0.04$ wt% CeO_2 조성에 하소온도의 변화가 시편의 미세구조, 압전 및 유전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

1. 하소온도의 변화는 시편의 결정화에 영향을 미쳐 1,125°C의 하소온도에서 그레이의 크기가 급격히 증가하였고, 약 10.2 μ m의 균일한 그레인 크기를 나타내었다.
2. 하소온도가 증가함에 따라 시편의 유전 및 압전 특성은 증가하다 감소하는 경향을 나타내었으며, 1,125°C에서 하소한 시편에서 밀도가 5.614 g/cm³, k_p 가 0.457, d_{33} 가 367 pC/N, Q_m 이 158의 최댓값을 나타내었다.
3. 하소온도 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성에서 모든 시편에서 두 개의 상전이 온도를 나타내고 있으며, 하소온도 변화에 따라 1차 상전이온도 (T_{O-T})와 큐리온도 (T_C)는 큰 변화를 보이지 않았다. T_C 는 약 85°C에서 나타났다.

REFERENCES

- [1] J. H. Yoo, K. S. Lee, K. H. Chung, S. H. Lee, K. J. Kim, J. I. Hong, S. L. Ryu, and C. O. Lhee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 7444 (2006).
- [2] F. Rubio-Marcos, P. Marchet, J. R. Duclere, J. J. Romero, and J. F. Fernandez, *Solid. State. Commun.*, **151**, 1463 (2011).
- [3] J. Wu, D. Xiao, B. Wu, W. Wu, J. Zhu, Z. Yang, and J. Wang, *Mater. Res. Bull.*, **47**, 1281 (2012).
- [4] S. W. Zhang, H. Zhang, B. P. Zhang, and G. Zhao, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 3235 (2009).
- [5] J. H. Yoo, *Ferroelectrics*, **437**, 81 (2012).