

CuO 첨가에 따른 $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 세라믹스의 유전 이완 특성

배선기¹, 신혜경¹, 이석진², 임인호^{3,a}

¹ 인천대학교 공과대학 전기공학과

² 안산대학교 디지털정보통신과

³ 신안산대학교 전기과

Dielectric Relaxation Properties of $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Ceramics with CuO Addition

Seon Gi Bae¹, Hyea-Kyoung Shin¹, Suk-Jin Lee², and In-Ho Im^{3,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Incheon National University, Incheon 406-772, Korea

² Department of Digital Information Communication, Ansan University, Ansan 426-701, Korea

³ Department of Electrical Engineering, Shinansan University, Ansan 425-792, Korea

(Received January 5, 2015; Accepted January 16, 2015)

Abstract: We investigated the dielectric relaxation properties $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics with CuO addition. With increasing CuO addition, the lattice parameter was increased by substitution of small amount Cu^{2+} ion in B-site of $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics. Also the grain size and the maximum dielectric constant of $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics was decreased with increasing amounts of CuO addition. Moreover, the diffused phase transition properties (γ) of $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics was increased by compositional fluctuation with increasing of CuO amount, changed from 1.45 at 1 wt% CuO addition to 1.94 at 7 wt% CuO addition.

Keywords: BZT-BCT, Relaxation, CuO addition, Diffused phase transition, Curie weiss law

1. 서론

1940년대 후반 ABO_3 구조를 갖는 강유전체 BaTiO_3 (이하 BT) 세라믹스가 발견된 이후 BT 세라믹스는 콘덴서와 같은 유전체, 트랜듀서와 같은 압전체 그리고 PTC 소자와 같은 반도체 세라믹스로서 다양하게 응용

되어 왔다. 특히 기능성, 휴대성 등이 요구되는 정보통신 기기의 발달과 함께 BT 세라믹스는 적층형 콘덴서 (multilayer ceramics capacitors, 이하 MLCC)의 기본 원료로서 사용되어 왔다. 또한 BT 세라믹스는 상전이에 따른 유전율의 변화가 완만하며 그 온도 특성이 주파수 의존성을 갖는 완화형 강유전체 재료로서 널리 연구되어 오고 있다. 완화형 강유전체로서 가장 널리 연구된 조성은 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (이하 PMN) 세라믹스로서, 이러한 PMN 세라믹스는 다양한 첨가제에 의한 조성의 유연성, 안정된 상의 형성 그리고 높은 유전율 등과 같은 특징을 기반으로 하여 MLCC 재료 또

a. Corresponding author; iminho@sau.ac.kr

는 전왜 액추에이터 등으로 응용되어 상업화에 성공하였다 [1]. 그러나 이러한 PMN계 세라믹스는 높은 함량의 Pb를 포함하고 있어 환경오염 발생과 인체에 대한 유해성으로 인해 최근 Pb-free 재료로서 BT 기반의 재료에 대한 연구가 증가하고 있다 [2,3]. 이러한 완화형 강유전체는 강유전체 재료 중 relaxor 재료로서 분류되며 이러한 relaxor 세라믹스는 일반적으로 유전상수가 최댓값을 갖는 상전이 온도(T_c) 근처에서 유전상수의 변화가 완만해지는 완화형 상전이(diffused phase transition, 이하 DPT) 특성, 주파수 변화에 따른 유전상수의 변화 특성 그리고 상전이 온도 이상에서의 큐리 바이스 법칙(Curie Weiss law)의 이탈 등과 같은 특징으로 대표된다.

최근 압전 세라믹스는 Pb-free 조성의 압전 세라믹스의 개발을 목적으로 다양한 연구가 진행되고 있다. 그 중 $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (이하 BZT-BCT) 세라믹스는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (이하 PZT) 압전 세라믹스의 특성에 버금가는 압전 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 이러한 배경을 바탕으로 최근 BZT-BCT 세라믹스에 치환 또는 소결조제의 첨가에 따른 유전 및 압전 특성 등에 대한 연구가 활발히 진행 중이다 [4-6].

본 연구에서는 BZT-BCT 세라믹스에 CuO를 첨가함에 따른 결정구조, 미세구조 및 유전 특성 변화, 그리고 유전이완특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법을 이용하여 $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3 + (1 \text{ wt}\%, 4 \text{ wt}\%, 7 \text{ wt}\%) \text{CuO}$ 세라믹스를 제작하였다. 먼저 BZT-BCT 분말을 0.001 g의 정밀도로서 평량하였으며, 에탄올을 분산매로서 하여 지르코니아 볼을 이용, 24시간 동안 1차 혼합, 분쇄하였다. 이후 분쇄된 분말을 100°C 의 항온조에서 24시간 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 $1,250^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 분말에 CuO 분말을 1, 4, 7 wt% 각각 첨가한 후 1차 혼합 및 분쇄 조건과 동일하게 2차 혼합 및 분쇄를 24시간 동안 행하였다. 혼합 분쇄가 완료된 분말을 건조한 후 바인더로서 PVA 용액을 4 wt% 첨가한 후 $\phi 12 \text{ mm}$ 금형에 넣어 0.2 Mpa의 압력으로 성형하였다. 성형한 성형체를 소결온도 $1,500^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소결한 후, 1 mm의 두께로 연마하였으며, 이후

초음파 세척기로 세척하였다. 초음파 세척이 완료된 시편을 충분히 건조한 후 시편의 양면에 은 전극을 도포하여 600°C 에서 10분 간 열처리를 한 후 온도에 따른 유전 특성을 평가하였다. 온도에 따른 유전 특성은 $-40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 임피던스 어널라이저(HP 4194A)를 이용하여 정전용량을 측정하였다. 또한 CuO 첨가량에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, Rigaku)을 행하였으며, 결정립 크기의 변화 등과 같은 미세구조의 변화를 관찰하기 위하여 SEM(JSM-7001F, JEOL) 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 CuO 첨가에 따른 BZT-BCT 세라믹스의 XRD 결과를 보여주고 있다. 본 연구에서 제작한 모든 시편은 이차상이 없는 순수한 능면체정계 구조를 나타내었다. 그림 1의 우측 상부의 그림을 통해 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 피크의 중심각이 낮아짐을 알 수 있으며, 이는 격자상수의 증가를 의미한다. 이러한 원인으로서 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 Zr^{4+} (0.72 \AA) 이온과 Ti^{4+} (0.605 \AA) 이온의 반경보다 큰 Cu^{2+} (0.73 \AA) 이온이 BZT-BCT 세라믹스의 B-site에 치환되는 양이 증가함으로써 격자 상수의 증가를 초래하는 것으로 판단된다 [7].

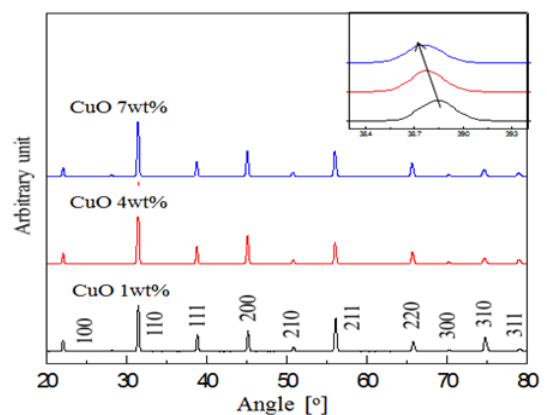


Fig. 1. XRD pattern for BCT-BZT ceramics with CuO addition.

그림 2는 1500°C 에서 3시간 소성된 BZT-BCT 세라믹스의 CuO 첨가량 변화에 따른 미세구조를 보여주고

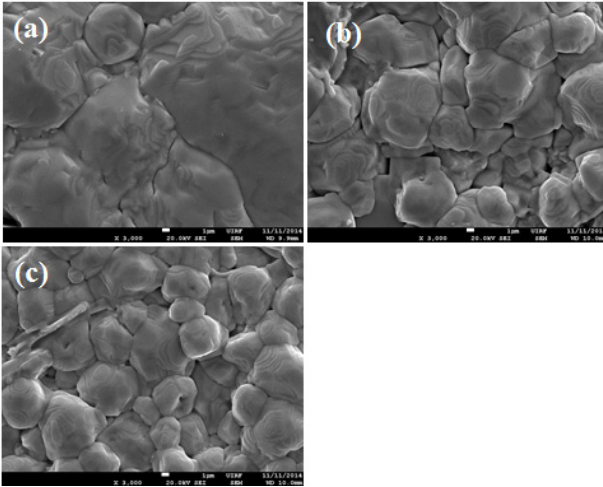


Fig. 2. Microstructure for BZT-BCT ceramics with CuO addition, (a) 1 wt%, (b) 4 wt%, and (c) 7 wt%.

있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 CuO 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기는 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 CuO 첨가에 따라 CuO가 소결조제로서 작용함으로써 액상소결이 진행됨에 따라 결정립의 치밀화가 용이해짐에 따라 결정립의 크기는 균일해지면서 작아지는 것으로 판단된다 [8].

CuO 첨가량에 따른 BZT-BCT 세라믹스의 온도 및 주파수에 따른 정전용량의 변화는 그림 3에 나타나 있다. CuO 첨가량이 1 wt% (a)로부터 7 wt% (c)로 증가함에 따라 BZT-BCT 세라믹스의 최대 정전 용량값은 약 5.76 nF에서 4.71 nF으로 점차적으로 감소하였다. (측정 주파수 1 kHz 기준) 상전이 온도인 T_c 의 경우, CuO 첨가량이 1 wt%에서 4 wt%까지는 약 85°C로서 변화가 미약하였으나 7 wt% 첨가한 시편의 경우 약 75°C로 감소하였다. 특히 T_{0-T} 의 경우, CuO가 1 wt% 첨가한 시편은 -40°C보다 훨씬 낮은 온도에서 발생하였으나 7 wt% CuO 첨가된 시편은 약 -25°C 정도에서 발생함을 알 수 있다. 이를 통해 CuO의 첨가는 상전이 온도인 T_c 뿐만 아니라 능면체정계-정방정계 상전이 온도인 T_{0-T} 에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

그림 4는 BZT-BCT+CuO 세라믹스의 온도 및 주파수 영향을 보다 더 정밀하게 분석하기 위하여 온도구간은 40°C에서 100°C까지 확대한 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, CuO 첨가량이 증가함에 따라 [(a) -> (c)] 정전용량 값이 온도 증가에 따라 완만해

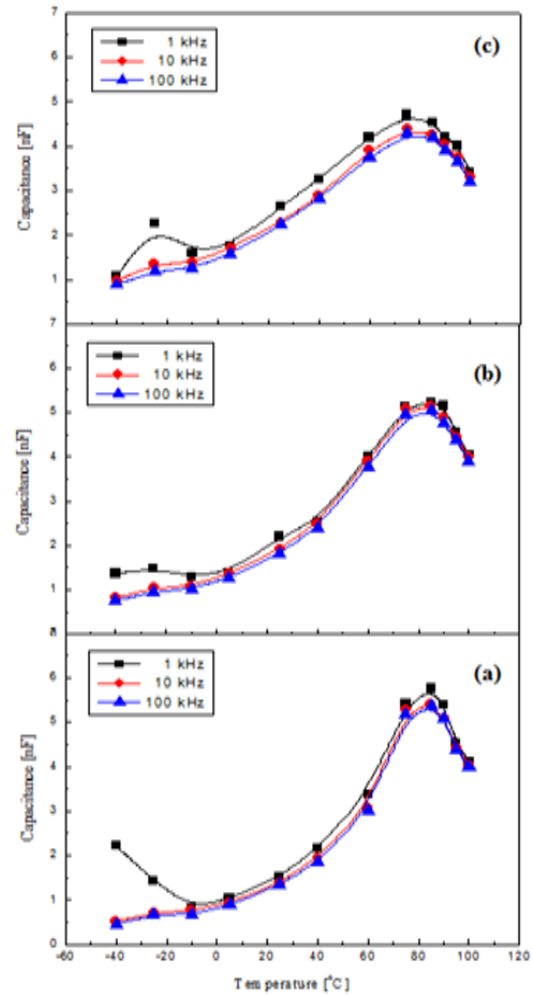


Fig. 3. Capacitance variation for BZT-BCT ceramics with CuO addition by a function of temperature and frequency (-40°C ~ 100°C).

지며, 또한 주파수가 1 kHz에서 100 kHz로 증가함에 따라 정전용량 값이 감소하는 전형적인 완화형 상전이 (diffused phase transition, 이하 DPT) 특성이 나타남을 알 수 있다. 이는 CuO 첨가량이 증가함에 따라 BZT-BCT 세라믹스의 B-site에 치환되는 Cu 이온 양이 증가하며, 이에 따라 조성의 불균일성이 증가하는 것에 기인한다. 이 결과는 XRD 결과와도 일치하는 경향을 나타내고 있다.

일반적으로 강유전체 세라믹스는 큐리온도 T_c 이상의 온도에서 아래와 같은 큐리 바이스 법칙을 잘 따르는 것으로 알려져 있다.

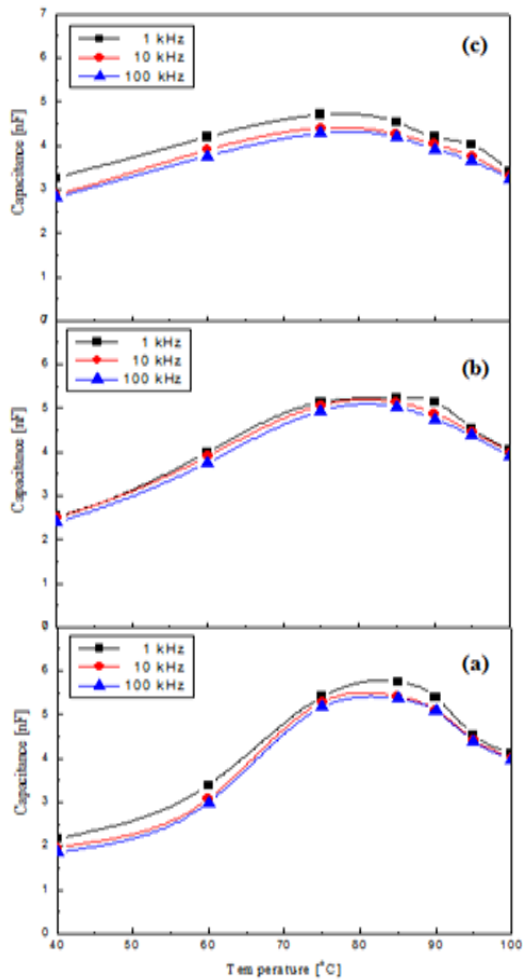


Fig. 4. Capacitance variation for BZT-BCT ceramics with CuO addition by a function of temperature and frequency (40°C ~ 100°C).

$$1/\varepsilon = (T - T_0) / C \quad (T > T_c) \quad (1)$$

여기서 ε 는 유전상수, T_0 는 큐리 바이스 온도, C 는 큐리 바이스 상수이다. 그러나 완화형 상전이(DPT) 특성을 나타내는 relaxor 재료들은 상전이 온도 T_c 이상에서 큐리 바이스 법칙을 이탈하는 특성을 나타내며, 이를 평가하기 위하여 온도에 대한 유전을 역수 관계를 나타낸 결과가 그림 5이다. 그림 5에서 알 수 있듯이, BZT-BCT 세라믹스에 있어서 CuO 첨가량이 1 wt%에서 7 wt%로 증가함에 따라 상전이 온도 T_c 이상에서의 $1/\varepsilon$ 값은 점차적으로 완만하게 나타나고 있다. (1 kHz 측정값 기준)

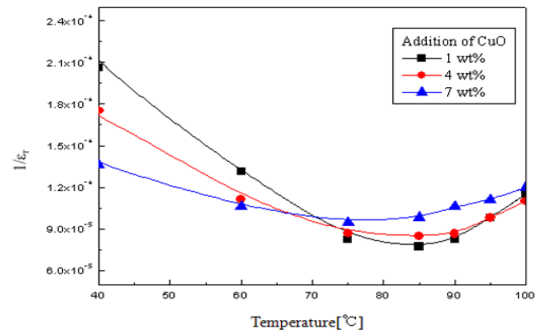


Fig. 5. The inverse of dielectric constant verse temperature of BZT-BCT ceramics with CuO addition at 1 kHz frequency (40°C ~ 100°C).

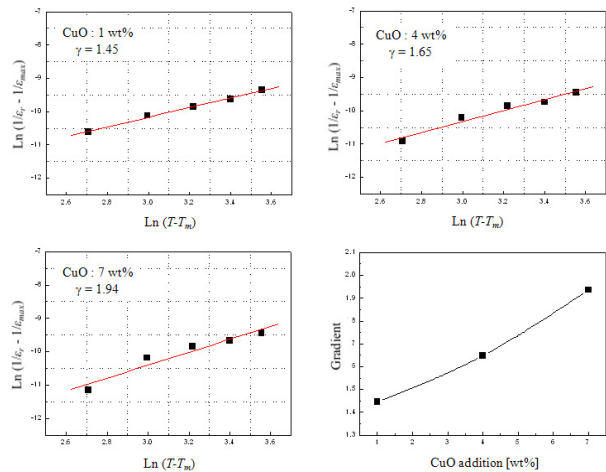


Fig. 6. Plots of $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ verse $\ln(T-T_m)$ of BZT-BCT ceramics with CuO addition at 1 kHz frequency.

완화형 상전이 특성을 평가하기 위하여 Uchino 등 [9]이 제안한 아래와 같은 경험식을 이용하여 강유전체 세라믹스의 상전이 완화 정도를 평가할 수 있다.

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^\gamma / C, \quad 1 \leq \gamma \leq 2 \quad (2)$$

여기서 ε 는 유전상수, ε_m 는 T_m 에서의 최대 유전상수, T 는 온도, T_m 은 최대 유전상수가 발생하는 온도, γ 는 완화 정도를 나타내는 상수 그리고 C 는 큐리 바이스 상수이다. 상기 식을 이용하여 γ 값을 구할 수 있는데, $\gamma=1$ 인 경우 일반적인 강유전체 상전이 특성을 나타내며 $\gamma=2$ 인 경우 완전 확산형 상전이 특성을 나타내는 것으로 간주한다 [9].

그림 6은 상기 식 (2)를 이용하여 CuO 첨가량이 증가함에 따른 $\ln(T-T_m)$ 에 대한 $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ 의 관계를 통해 확산상수 γ 를 계산한 결과를 나타내었다. CuO 첨가량이 1 wt%에서 7 wt%로 증가함에 따라 확산상수 γ 는 1.45에서 1.94로 크게 증가하였다. 이는 CuO 첨가량이 증가함에 따라 BZT-BCT 세라믹스의 B-site로 치환되는 Cu^{2+} ion의 양이 증가하여 조성의 불균일성이 증가함에 따라 확산상수 γ 가 증가하는 결과를 나타내었다 [10]. 이 결과는 앞서 검토한 XRD 결과 및 온도 특성 결과와도 일치하는 결과를 보여주고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 CuO 첨가에 따른 $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ - $(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3$ 세라믹스의 결정구조 변화, 미세구조 변화 및 유전 이완 특성을 조사하였다. BZT-BCT 세라믹스에 CuO 첨가량에 관계없이 결정구조는 능면제정계 구조를 나타내었다. 그러나 CuO 첨가량이 증가함에 따라 Cu^{2+} ion의 B-site 치환 효과에 의해 격자상수가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 CuO가 소결시 소결 조제로서 역할함에 따라 결정립의 치밀화가 촉진되어 결정립 크기와 최대 유전상수는 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, CuO 첨가량이 증가함에 따라 BZT-BCT 세라믹스는 전형적인 완화형 상전이 특성을 나타내었으며, 확산상수 γ 값은 CuO 1 wt% 첨가 시 1.45에서 CuO 7 wt% 첨가 시 1.94로 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 인천대학교 2014년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] Z. G. Ye and H. Schmid, *Ferroelectrics*, **145**, 83 (1993).
- [2] J. Ravez, C. Broustera, and A. Simon, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1609 (1999).
- [3] S. Su, R. Zuo, S. Lu, Z. Xu, X. Wang, and L. Li, *Current Appl. Phys.*, **11**, S120 (2011).
- [4] V. V. Shvartsman and D. C. Lupascu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 1 (2012).
- [5] I. H. IM and K. H. Chung, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 12 (2014).
- [6] S. G. Bae, H. K. Shin, S. H. Lee, and I. H. Im, *J. KIEEME*, **27**, 367 (2014).
- [7] D. Liang, X. Zhu, J. Zhu, J. Zhu, and D. Xiao, *Ceramic International*, **40**, 2585 (2014).
- [8] S. Su, R. Zuo, X. Wang, and L. Li, *Materials Research Bulletin*, **45**, 124 (2010).
- [9] K. Uchino and S. Nomura, *Integr. Ferroelectric*, **44**, 55 (1982).
- [10] H. Yu and Z. G. Ye, *J. Appl. Phys.*, **103**, 034114 (2008).