

ZnO 첨가에 따른 PMW-PNN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전 특성

라철민¹, 류주현^{1,a}

¹ 세명대학교 전기공학과

Dielectric and Piezoelectric Properties of PMW-PNN-PZT Ceramics As a Function of ZnO Addition

Cheol-Min Ra¹ and Ju-Hyun Yoo^{1,a}

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

(Received January 21, 2015; Revised January 27, 2015; Accepted February 3, 2015)

Abstract: In this paper, in order to develop the composition ceramics with the excellent dielectric properties, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.09}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.88}\text{O}_3$ ceramics were fabricated by the conventional solid-state method. The effects of ZnO addition on their microstructure and piezoelectric properties were systematically investigated. The rhombohedral-tetragonal phase coexistence has been found in the ceramics without ZnO content and then with further increasing ZnO content, specimens exhibited tetragonal phase. The optimized ZnO content formed liquid phase and aided the grain growth of specimens. When 0.4 wt% ZnO was added, the optimal physical properties ($d_{33}=422$ pC/N, $d_{31}=161$ pC/N, $\epsilon_r=1,905$, $k_p=0.55$, $Q_m=160$) were obtained.

Keywords: ZnO addition, Ceramic, PMW-PNN-PZT, Dielectric properties

1. 서론

$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)계 세라믹스는 정방정계-삼방정계의 상경계에서 강한 압전성과 높은 큐리온도를 나타낸다. PZT계 세라믹스를 사용하여 압전 정효과 및 역효과를 이용한 트랜스듀서, 액추에이터, 필터, 초음파 소자, 압전 변압기 등 압전 세라믹스의 활용에 대한 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 그리고 Smolenskii 등은 이 PZT계 세라믹스 2성분계에 화학적 개량을 통한 3성분계 복합 페로브스카이트 구조에 관한 연구를 보고하였고, 4성분계와 같은 복합 페로브스카이트 화합

물에 대한 연구가 진행되어졌으며, 그로 인해 PbTiO_3 계 세라믹스도 화학적 개량을 통해 다양한 분야에서 활용되고 있다 [1-3]. 그러나 PZT계 세라믹스는 전자 세라믹스 분야에서 가장 널리 사용되고 있지만 $1,000^\circ\text{C}$ 부근에서 급격히 휘발되는 PbO 로 인한 환경오염과 기본 조성의 변화로 인한 압전 특성의 저하가 문제되고 있다 [4,5].

소결온도를 낮추고 전기적 특성을 향상시키기 위한 방법 중 하나는 PZT계 압전세라믹스의 주성분에 각종 첨가제를 첨가함으로써, 유전 및 압전 특성이 크게 개선될 뿐만 아니라, 상경계 영역이 확대되므로 용도에 적합한 재료 선택의 폭이 넓어지는 장점이 있다 [6]. 또한, 조성비에 의해 유전 및 압전 특성이 변화할 뿐만 아니라, 미량의 첨가제에 따라서 특징을 개선하는 연구가 진행 중이다. 첨가제의 역할은 ABO_3 의 perovskite 구조에서 압전 및 유전 특성을 향상시키는

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

donor (softeners) 또는 acceptors (hardeners)로서 작용하는 CuO, MnO₂, Fe₂O₃, Bi₂O₃ 등과 같은 저융점을 갖는 불순물들을 첨가 혹은 치환함으로써 액상을 형성하여, 액상에 의한 그레인 경계에 윤활 작용으로 밀도를 치밀화시키고, 소결성을 향상시키는 것이다 [7-9].

본 연구에서는 Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.03}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.09}(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ 세라믹스에 PbO, CuO를 소결조제로 사용하였고, ZnO를 첨가제로 사용하여 PbO와 액상을 형성하도록 유도하고 액상에 의한 윤활 작용으로 밀도의 치밀화와 소결성을 향상시킴으로써 그에 따른 압전 및 유전 특성을 관찰하였다 [10].

2. 실험 방법

본 실험에서는 다음의 조성식을 이용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.03}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.09}(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃+xwt%ZnO+Sintering aids (0.3 wt%PbO+0.3 wt%CuO) (x=0, 0.2, 0.4, 0.6)

99% 이상의 순도를 가지는 원료를 10⁻⁴ g까지 칭량하였고, 아세톤을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼을 이용해 24시간 동안 혼합-분쇄하였다. 분쇄한 시료를 항온조기에서 완전히 건조시킨 후 850°C에서 4시간 동안 하소하였다. 하소된 시료에 소결조제 CuO와 PbO를 각각 0.3 wt% 첨가하여 24시간 동안 2차 혼합-분쇄 후 PVA 수용액을 5 wt% 첨가하고, 직경 17 φ의 몰더로 15 Mpa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 1시간 동안 burn out하여 PVA를 제거하였다. 승하강 온도 3°C/min로 하여 920°C의 온도에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마하고, Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 600°C에서 10분간 열처리를 하였다. 120°C의 절연유 속에서 3 kV/mm의 직류전계를 인가하여 30분 동안 분극처리를 하였으며, 특성은 24시간 에이징 후에 측정하였다. 유전 특성을 조사하기 위해서 LCR meter (ANDO AG-4304)를 사용하였고, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (X-ray diffraction)를 통해 분석하였다. 입자의 크기는 선형 간섭법 (linear-intercept technical method)을 사용하여 산출하였으며, 압전상수

d₃₃와 d₃₁은 Piezo-d₃₃ meter(APC, YE 2730A)을 이용하여 측정하였다. 또한 IEEE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

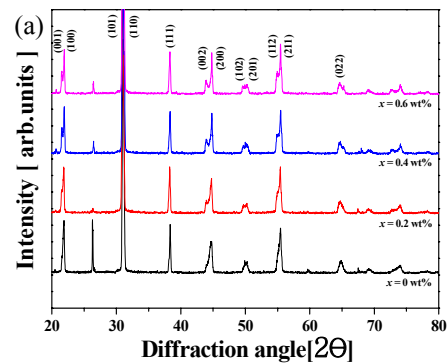


Fig. 1(a). X-ray diffraction patterns PMW-PMM-PZT ceramics with ZnO addition in the 2θ range of 20°~60°.

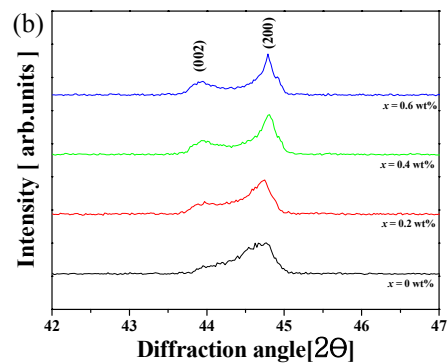


Fig. 1(b). Enlarged X-ray diffraction patterns PMW-PMM-PZT ceramics with ZnO addition in the 2θ range of 42°~47°.

그림 1(a)는 920°C의 소결온도에서 소성된 시편의 ZnO 첨가량 변화에 따라 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림 1(a)에서 보여지듯이 모든 시편은 전형적인 페로브스카이트상을 나타내었고, 모든 시편에서 2차상이 관찰되었다. 그림 1(b)는 시편의 확대된 X선 회절패턴을 나타내고 있다. 제작된 시편은 (002)/(200)의

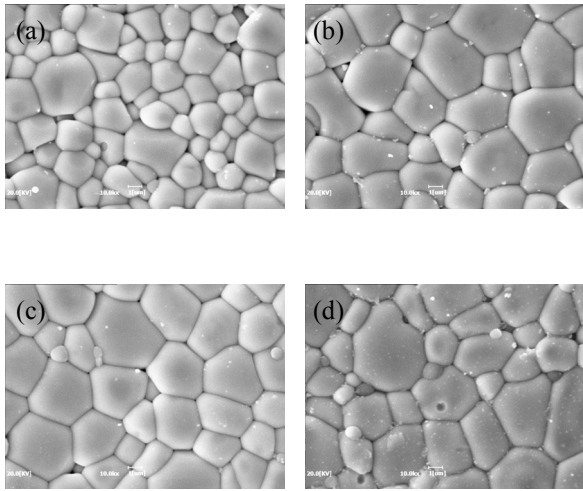


Fig. 2. The SEM micrographs of the PMW-PNN-PZT ceramics as a function of ZnO addition : (a) $x=0$ wt%, (b) $x=0.2$ wt%, (c) $x=0.4$ wt%, and (d) $x=0.6$ wt%.

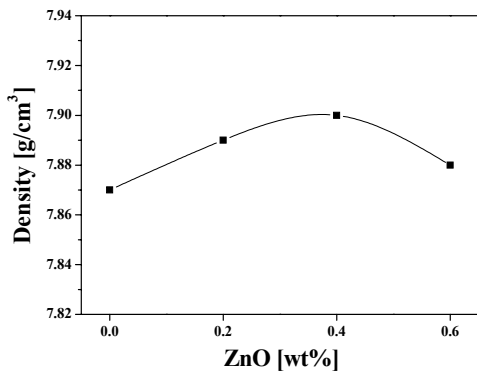


Fig. 3. Density of specimens as a function of ZnO addition.

분리된 피크가 관찰되었고, ZnO 첨가량이 증가할수록 능면체정상 (rhombohedral structure phase)과 정방정상 (tetragonal structure phase)이 공존하는 조성상경계 (morphotropic phase boundary)에서 정방정상 (tetragonal structure phase)로 상이 변화하는 것을 관찰할 수 있다.

그림 2는 ZnO 첨가량 변화에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 것처럼 ZnO 함량이 증가함에 따라 입경은 0.4 wt%까지 증가하다가 감소하는 특성을 보이고 있다. 즉, ZnO의 함량이 0, 0.2, 0.4, 0.6 wt%일 때 평균 결정립의 크기는 각각 2.2, 3.7, 3.89, 3.66 μm 의 값을 보였다. 이러한 결과는 제작된 시편의 밀도에서 알 수 있듯이 ZnO의 첨가

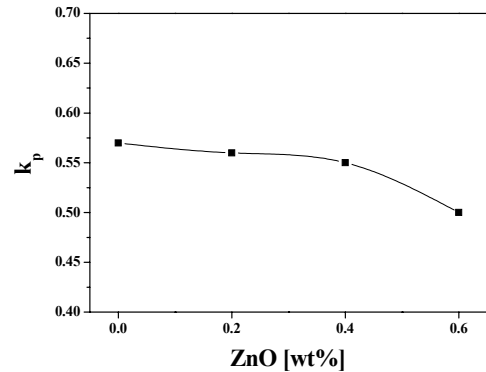


Fig. 4. Electromechanical coupling factor(k_p) of specimens as a function of ZnO addition.

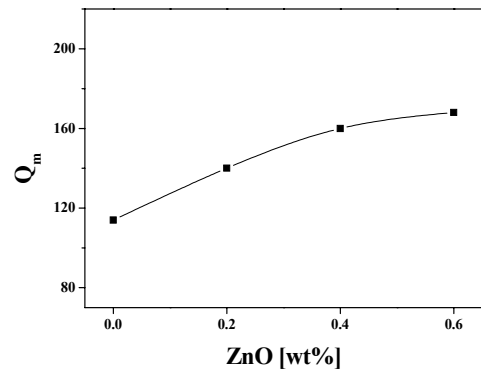


Fig. 5. Electromechanical quality factor(Q_m) of specimens as a function of ZnO addition.

가 소결성을 향상시켜 그레인 성장과 미세구조를 치밀화시키는 것으로 사료된다.

그림 3은 ZnO 첨가량에 따른 밀도를 나타낸 것이다. ZnO 첨가량의 변화에 따라 밀도는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었다. 밀도는 유전상수의 특성과 비슷한 경향을 나타내었다. ZnO를 0.4 wt% 첨가하여 제작된 시편에서 7.90 g/cm^3 로 최댓값을 나타내었다. 증가한 밀도는 저융점을 갖는 ZnO의 첨가가 소결 과정에서 PbO와 액상을 형성하여, 액상에 의한 그레인 경계에 윤택 작용을 함으로써 밀도를 치밀화 시키는 효과를 가지고 있으므로, 밀도가 증가한 것으로 사료된다. 그러나 ZnO를 0.6 wt% 첨가하였을 때 밀도의 감소는 액상의 과다 형성으로 인한 결과로 사료된다.

그림 4는 ZnO 첨가량에 따른 시편의 전기기계결합

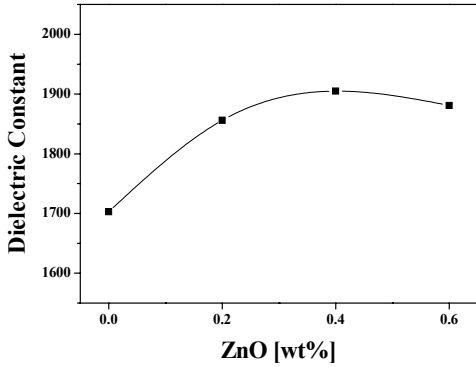


Fig. 6. Dielectric constant(ϵ_r) of specimens as a function of ZnO addition.

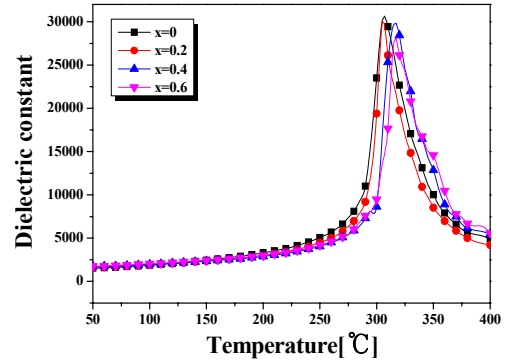


Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant and the Curie temperature (T_c) as a function of ZnO addition.

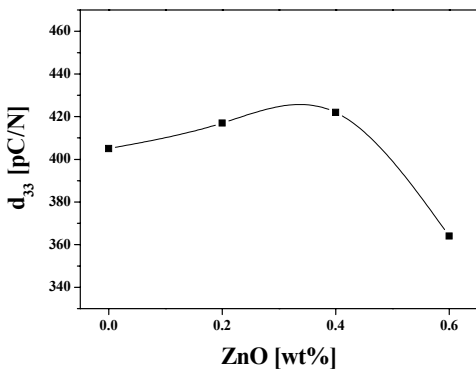


Fig. 7. Piezoelectric coefficient(d_{33}) of specimens as a function of ZnO addition.

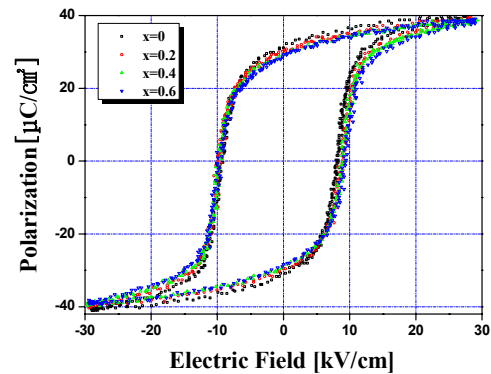


Fig. 9. P-E hysteresis loops of specimens as a function of ZnO addition.

계수 k_p 를 나타낸 것이다. ZnO가 첨가되지 않은 시편에서 최댓값 0.57을 나타내었다. 이러한 결과는 그림 5에 나타낸 바와 같이 ZnO가 하드너 작용을 함으로써, 고용 한계에 의해 ZnO가 그레인 경계에 편석되기 때문으로 사료된다.

그림 5는 ZnO 첨가량 변화에 따른 시편의 기계적 품질계수(Q_m)을 나타낸 것이다. ZnO의 첨가량이 증가할수록 기계적 품질계수(Q_m)는 증가하는 경향을 나타내었다. ZnO가 0.6 wt%일 때 최댓값 168을 나타내었으며 이러한 결과는 PZT계 세라믹스의 전형적인 하드너 효과로 Zn^{2+} 이온이 B-site에 고용되면 전기적 중성을 유지하기 위해 산소공공이 발생되고 도메인의 움직임을 억제하여 기계적 품질계수가 증가한 것으로 사료된다.

그림 6은 ZnO 첨가량 변화에 따른 시편의 유전상수를 나타내고 있다. ZnO 첨가량이 0.4 wt%일 때 유전상수의 값은 1,905로 최댓값을 보이고 이후에 감소하였다. 일반적으로 역셉터가 첨가되면 유전상수를 감소시키게 되지만, 본 실험에서는 소결성의 증대 및 그레인 사이즈의 증가로 인해 유전상수가 증가하는 경향을 나타내는 것으로 사료되며, 감소에 대한 원인은 고용 한계에 의해 ZnO의 과잉 첨가가 그레인 경계의 확산을 억제시키고, 그레인 경계에 편석되기 때문으로 사료된다.

그림 7은 ZnO 첨가량에 따른 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. ZnO 첨가량의 변화에 따라 압전상수는 증가하였다가 ZnO를 0.4 wt% 첨가하여 제작된 시편에서 최댓값 422 [pC/N]을 나타내었고, ZnO가 0.6 wt% 첨가되었을 때 급격하게 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한

Table 1. Physical properties of specimens as a function of ZnO addition.

ZnO [wt%]	Density [g/cm ³]	k_p	Dielectric Constant	d_{33} [pC/N]	d_{31} [pC/N]	Q_m	E_c [kV/cm]	P_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
0	7.87	0.57	1703	405	151	114	9.075	31.71
0.2	7.89	0.56	1856	417	158	140	9.525	30.48
0.4	7.9	0.55	1905	422	161	160	9.825	29.70
0.6	7.88	0.5	1881	364	130	168	9.525	29.40

결과는 ZnO가 과잉 첨가됨으로써, 그레이인 성장을 억제시켜 압전상수가 감소한 것으로 사료된다.

그림 8은 ZnO 첨가량 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성과 큐리온도(T_c)를 나타낸다. ZnO 첨가량이 증가할수록 큐리온도(T_c)는 높은 온도 범위 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있으며, 큐리온도(T_c)는 305°C에서 315°C로 이동하였다. 이러한 결과는 ZnO 첨가가 역셉터 작용을 함으로써 큐리온도(T_c) 증가된 것으로 사료된다.

그림 9는 ZnO 첨가량 변화에 따른 시편의 잔류분극(P_r)과 항전계(E_c)의 변화를 나타낸 것이며, ZnO 첨가량이 증가할수록 항전계는 ZnO 첨가량이 0.4 wt%에서 최댓값 9.825 kV/cm를 나타내고, 잔류분극은 ZnO 첨가량에 따라 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 항전계의 증가는 ZnO의 첨가가 역셉터로서 작용하였기 때문으로 사료된다.

표 1은 920°C의 소성온도에서 ZnO 첨가량의 변화에 따른 물성 특성을 나타내었다.

4. 결론

본 실험에서는 저온 소결이 가능하고, 압전 액추에이터에 적용하기 위한 압전세라믹스를 개발하기 위하여 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.09}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ +

xwt% ZnO + 0.3 wt% PbO + 0.3 wt% CuO 조성에 ZnO 첨가량에 변화를 주어 시편을 제작하고 실험을 통하여 ZnO의 첨가가 세라믹의 미세구조와 압전 및 강유전 특성에 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. ZnO 첨가량이 증가할수록 밀도는 증가하였고, 그레이인 크기 또한 증가시켰다.
2. ZnO 첨가량에 따라 밀도, d_{33} , d_{31} , ϵ_r 는 0.4 wt% 까지 증가하고 이후에 감소하였다.
3. 기계적 품질계수(Q_m)는 ZnO 첨가량에 따라 점점 감소하는 경향을 나타내었다.
4. ZnO의 첨가량이 증가할수록 항전계는 x=0.4 wt%에서 9.825 kV/cm까지 증가하였으며, 잔류분극은 첨가량에 증가에 따라 감소하는 특성을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] D. H. Lee, S. H. Lee, S. P. Nam, and Y. H. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **59**, 11 (2010).
- [2] J. H. Yoo, Y. H. Lee, D. H. Kim, I. H. Lee, J. S. Kwon, and D. S. Paik, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **21**, 126 (2008).
- [3] I. Y. Kang, I. T. Seo, Y. J. Cha, J. H. Choi, S. Nahm, T. H. Sung, and J. H. Paik, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 2381 (2012).
- [4] F. Gao, R. Hong, J. Liu, Z. Li, and C. S. Tian, *Ceram. Int.*, **35**, 1863 (2009).
- [5] X. Chao, Z. Yang, X. Huang, D. Ma, and J. Zeng, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 1283 (2009).
- [6] L. Hui, Y. Zupei, W. Lingling, and C. Yunfei, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 638 (2009).
- [7] J. Y. Ha, J. W. Choi, C. Y. Kang, D. J. Choi, H. J. Kim, and S. J. Yoon, *Mater. Chem. Phys.*, **90**, 396 (2005).
- [8] Y. C. Lee, T. K. Lee, and J. H. Jan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 3145 (2011).
- [9] C. Liu, D. Xiao, T. Huang, J. Wu, F. Li, and J. Zhu, *Ceram. Int.*, **40**, 7589 (2014).
- [10] F. Li, D. Xiao, J. Wu, Z. Wang, C. Liu, and J. Zhu, *J. Ceram. Int.*, **40**, 14601 (2014).