

## BiFeO<sub>3</sub> 치환에 따른 PMW-PNN-PZT세라믹스의 강유전 및 압전 특성

라철민, 류주현<sup>a</sup>

세명대학교 전기공학과

### Ferroelectric and Piezoelectric Properties of PMW-PNN-PZT Ceramics as a Function of BiFeO<sub>3</sub> Substitution

Cheol-Min Ra and Ju-Hyun Yoo<sup>a</sup>

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

(Received July 23, 2015; Revised August 24, 2015; Accepted August 24, 2015)

**Abstract:** In this paper, in order to develop the composition ceramics with the outstanding piezoelectric properties, Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.03</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.09</sub>(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>0.88</sub>O<sub>3</sub> ceramics substituted with BiFeO<sub>3</sub> were prepared by the conventional solid-state reaction method. The addition of small amount of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub> as sintering aids decreased the sintering temperature of the ceramics. The effects of BiFeO<sub>3</sub> substitution on their piezoelectric and dielectric properties were investigated. when 0.015 mol BiFeO<sub>3</sub> was substituted, the optimal physical properties of d<sub>33</sub>=590 pC/N, E<sub>c</sub>=8.78 kV/mm were obtained.

**Keywords:** BiFeO<sub>3</sub> substitution, Ceramic, PMW-PNN-PZT, Dielectric properties

#### 1. 서론

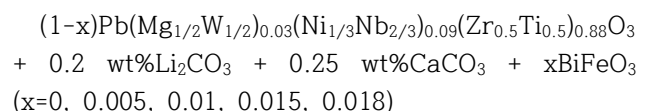
Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)계 세라믹스는 압전 및 유전 특성이 우수하여, 폭 넓게 사용되어 왔다. 그러나, 소결온도가 1,200°C 이상이라, 1,000°C 이상에서 PbO의 휘발 때문에 인체에 해롭고 환경오염이 되는 문제점을 가지고 있다. 따라서 PbO의 휘발을 방지하기 위해서 소결온도를 900°C 미만으로 낮추는 연구가 활발하게 진행되어 왔다.

본 연구에서는 소결조제인 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>를 이용하여 액상소결을 유도하여 소결온도를 낮추고자 한다. 또

한 햅틱용 압전액츄에이터 소자로 응용하기 위해서는 높은 전압에서 구동 시 소극이 되지 말아야 하기 때문에 항전계(E<sub>c</sub>)를 높일 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 항전계를 높이고, 압전 d상수를 동시에 크게 하기 위해 BiFeO<sub>3</sub>를 기본조성에 치환시켜 BiFeO<sub>3</sub>가 항전계와 압전 특성에 미치는 영향을 조사, 분석하고자 한다.

#### 2. 실험 방법

본 실험에서는 다음의 조성식을 이용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



<sup>a</sup> Corresponding author; [juhyun57@semyung.ac.kr](mailto:juhyun57@semyung.ac.kr)

99% 이상의 순도를 가지는 원료를  $10^{-4}$  g까지 칭량 하였고, 아세톤을 분산매로 사용하여 지르코니아 불을 이용해 24시간 동안 혼합-분쇄하였다. 분쇄한 시료를 항온조기에서 완전히 건조시킨 후  $750^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료에 소결조제  $\text{La}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{CaCO}_3$ 를 각각 0.2 wt%, 0.25 wt% 첨가하여 24시간 동안 2차 혼합-분쇄 후 PVA수용액을 5 wt% 첨가하고 직경 17 mm $\Phi$ 의 몰도로 15 Mpa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은  $600^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 번아웃하여 바인더를 제거하였다. 승하강 온도  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하여  $920^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1시간 30분 소결하였다. 소성된 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마하고, Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤,  $600^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리를 하였다.  $120^{\circ}\text{C}$ 의 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  $d_{33}$ 와  $d_{31}$ 은 Piezo- $d_{33}$  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

그림 1은  $\text{BiFeO}_3$  첨가량 변화에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다.  $\text{BiFeO}_3$  함량이 증가함에 따라 입경은 점차 감소하는 특성을 보이고 있다. 즉,  $\text{BiFeO}_3$ 의 치환량이  $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.018$  일 때 평균 결정립의 크기는 각각 3.89, 3.7, 3.66, 3.23,  $3.12 \mu\text{m}$ 의 값을 보였다.

그림 2는  $\text{BiFeO}_3$  치환에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다.  $\text{BiFeO}_3$ 의 치환에 따라서 밀도는 증가하는 경향을 보였고,  $x = 0.015$ 를 치환한 시편에서  $7.89 \text{ g}/\text{cm}^3$ 의 최댓값을 보였다. 이 결과는 그래인의 치밀화로 인하여 밀도가 증가한 것으로 사료된다.

그림 3은  $\text{BiFeO}_3$  치환에 따른 시편의 전기기계 결합계수( $k_p$ )를 나타낸 것이다. 이 결과는  $\text{Bi}^{3+}$ 가 도너(doner)로

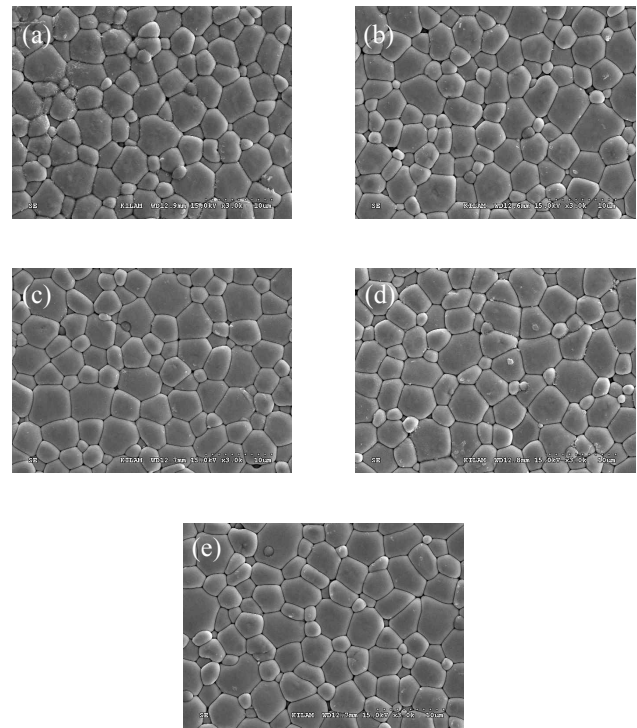


Fig. 1. The SEM micrographs of the PMW-PNN-PZT ceramics as a function of  $\text{BiFeO}_3$  substitution: (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.005$ , (c)  $x = 0.01$ , (d)  $x = 0.015$ , and (e)  $x = 0.018$ .

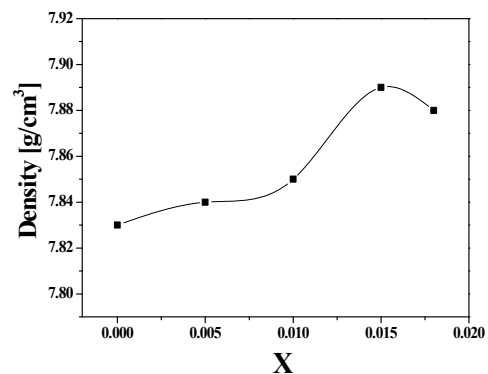


Fig. 2. Density of specimens as a function of  $\text{BiFeO}_3$  substitution.

작용하고  $\text{Fe}^{3+}$ 는 어셉터(accepter)로서 작용하는데 이 과정에서 어셉터로서 강하게 작용하였기 때문에  $k_p$ 의 감소로 이어지는 것으로 사료된다.

그림 4는  $\text{BiFeO}_3$  치환에 따른 시편의 유전상수를 나타내고 있다.  $\text{BiFeO}_3$  치환량이  $x = 0.015$ 일 때 유전상수의 값은 2,522로 최댓값을 보이고 이후에 감소하

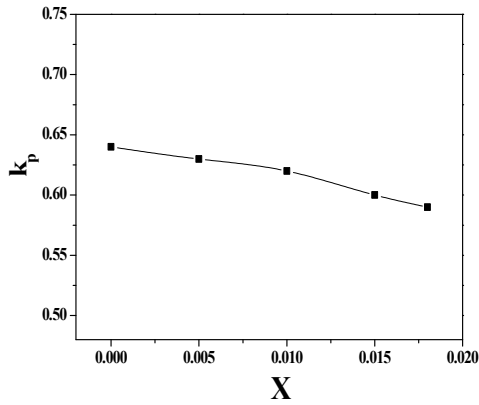


Fig. 3. Electromechanical coupling factor( $k_p$ ) of specimens as a function of  $\text{BiFeO}_3$  substitution.

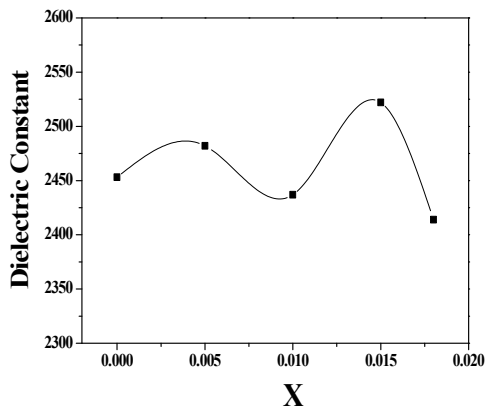


Fig. 4. Dielectric constant( $\epsilon_r$ ) of specimens as a function of  $\text{BiFeO}_3$  substitution.

였다. 이 결과는 그레이의 치밀화로 인해 밀도의 증가에 따라 유전상수가 증가하였으며,  $x=0.01$ 에서 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는  $\text{BiFeO}_3$ 의 치환이 억셉터효과가 크게 작용을 하여, 유전상수가 근소하게 감소한 것으로 사료된다.

그림 5는  $\text{BiFeO}_3$  치환량에 따른 1 kHz에서 측정된 시편의 히스테리시스 루프(P-E hysteresis loop)를 나타낸 것이다.  $\text{BiFeO}_3$  치환량이 증가할수록 항전계는 7.845 pC/N에서 8.78 pC/N으로 커지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 잔류분극은 점차 감소하였다.

본 실험에서는 높은 전압에서도 큰 항전계와 압전 d 상수를 갖는 시편 개발을 목적으로 하였고, 이 결과로 보아  $\text{BiFeO}_3$  치환이 하드너 효과로 작용하여  $E_c$ 가 크게 증가하는 것으로 사료된다.

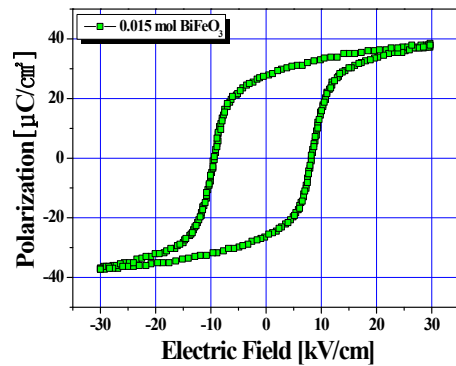
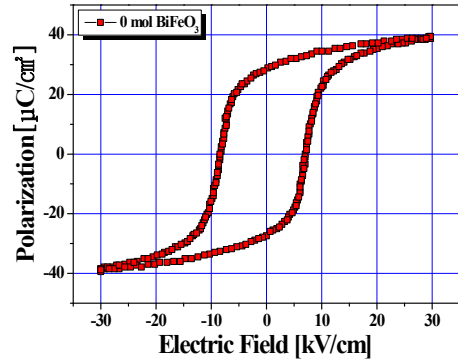


Fig. 5. P-E hysteresis loops of specimens as a function of  $\text{BiFeO}_3$  substitution.

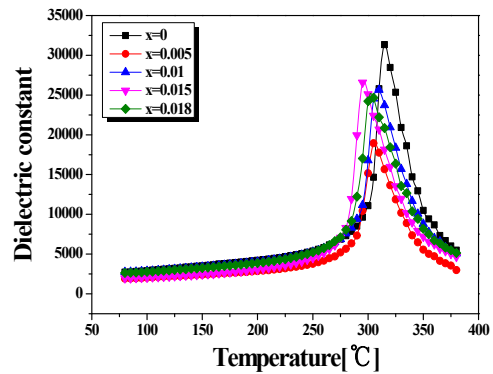


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant and the Curie temperature ( $T_c$ ) as a function of  $\text{BiFeO}_3$  substitution.

그림 6은  $\text{BiFeO}_3$  치환량 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성과 큐리온도( $T_c$ )를 나타낸다.  $\text{BiFeO}_3$  치환량이 증가할수록 큐리온도( $T_c$ )는 낮은 온도 범위 쪽으로 이

**Table 1.** Physical properties of specimens as a function of BiFeO<sub>3</sub> substitution.

BiFeO <sub>3</sub> [mol]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	k <sub>p</sub>	Dielectric Constant	d <sub>33</sub> [pC/N]	d <sub>31</sub> [pC/N]	Q <sub>m</sub>	E <sub>c</sub> [kV/cm]	P <sub>r</sub> [μC/cm <sup>2</sup> ]
0	7.83	0.64	2,453	643	211	70.90	7.845	28.125
0.005	7.84	0.63	2,482	624	207	67.90	8.31	28.37
0.01	7.85	0.62	2,424	599	194	67.98	8.35	27.165
0.015	7.89	0.6	2,522	590	192	71.08	8.78	26.92
0.018	7.88	0.59	2,414	562	191	70.32	8.66	26.675

동하는 것을 볼 수 있으며, 큐리온도(T<sub>c</sub>)는 315°C에서 300°C로 이동하였다. 이러한 결과는 BiFeO<sub>3</sub> 치환됨에 따라 정방성(c/a)가 증가하여 큐리온도(T<sub>c</sub>)가 증가해야 하는데, 그레인 크기 감소에 따른 결과로 사료된다.

표 1은 950°C의 소성온도에서 BiFeO<sub>3</sub> 첨가량의 변화에 따른 물성 특성을 나타내었다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 햅틱용 압전액츄에이터 소자로 응용하기 위해 높은 전압에서 구동 시 소극이 되지 않는 항전계(E<sub>c</sub>)와 동시에 큰 압전 d상수를 갖는 조성을 개발하기 위해서 Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.03</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.09</sub>(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> + xBiFeO<sub>3</sub> + 0.2 wt% La<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0.25 wt% CaCO<sub>3</sub> 조성에 BiFeO<sub>3</sub> 치환량에 변화를 주어 시편을 제작하고 실험을 통하여 BiFeO<sub>3</sub>의 치환이 세라믹의 미세구조와 압전 및 강유전 특성에 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. BiFeO<sub>3</sub> 치환량이 증가할수록 그레인 크기는 감소하였다.
2. BiFeO<sub>3</sub> 치환량에 따라 밀도, ε<sub>r</sub>는 x=0.015까지 증가하고 이후에 감소하였다.
3. 전기기계 결합계수(k<sub>p</sub>)와 d<sub>33</sub>는 BiFeO<sub>3</sub> 치환량에 따라 점점 감소하는 경향을 나타내었다.

4. BiFeO<sub>3</sub>의 치환량이 증가할수록 항전계는 x=0.015에서 8.78 kV/cm까지 증가하였으며, 잔류분극은 첨가량에 증가에 따라 감소하는 특성을 나타내었다.

BiFeO<sub>3</sub>를 치환함으로써, d상수가 크게 감소하지 않으면서 항전계 E<sub>c</sub>증가를 확인할 수 있었고, 이에 따라 압전 액츄에이터의 응용에 적합하다고 생각한다.

#### REFERENCES

- [1] L. Fangxu, X. Dingquan, W. Jiagang, W. Zhuo, L. Chao, and Z. Jianguo, *Ceram. Int.*, **40**, 14601 (2014).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.045>]
- [2] L. Chao, X. Dingquan, H. Tao, W. Jiagang, L. Fangxu, and Z. Jianguo, *Ceram. Int.*, **40**, 7589 (2014).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.113>]
- [3] C. C. Tsai, S. Y. Chu, C. S. Hong, and S. F. Chen, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 2013 (2011).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.022>]
- [4] 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).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.006>]
- [5] C. Xiaolian, Y. Zupei, H. Xiaohui, M. Difei, and Z. Jinghui, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 1283 (2009).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2009.02.012>]
- [6] L. Hui, Y. Zupei, W. Lingling, and C. Yunfei, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 638 (2009).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.024>]
- [7] G. Feng, H. Rongzi, L. Jiaji, L. Zhen, and T. Chang-Sheng, *Ceram. Int.*, **35**, 1863 (2009).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.029>]
- [8] 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).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.030>]
- [9] 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).