

## PMW-PNN-PZT 세라믹스의 Bismuth 치환에 따른 미세구조 및 압전 특성

김용진<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>, 신동찬<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 세명대학교 전기공학과

<sup>2</sup> 동일전자(주)

### Microstructure and Piezoelectric Properties of PMW-PNN-PZT Ceramics with Bismuth Substitution

Yong-Jin Kim<sup>1</sup>, Ju-Hyun Yoo<sup>1,a</sup>, and Dong-Chan Shin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

<sup>2</sup> Dong-IL Electronics, Chungju 27446, Korea

(Received March 26, 2016; Revised April 21, 2016; Accepted April 21, 2016)

**Abstract:** In this study, in order to develop the composition ceramics for ultrasonic sensor with high  $d_{33}^*g_{33}$ ,  $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Bi}_x(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.09}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.88}\text{O}_3)$ (PMW-PNN-PZT) system ceramics were prepared using CuO as sintering aids. And then, their microstructure, piezoelectric and dielectric characteristics were systematically investigated with bismuth substitution. The PMW-PNN-PZT ceramic specimens could be sintered at sintering temperature of 940°C by adding sintering aids. At  $x=0.015$  specimen, the density, electromechanical coupling factor( $k_p$ ), dielectric constant, piezoelectric constant( $d_{33}$ ) and piezoelectric figure of merit( $d_{33}^*g_{33}$ ) indicated the optimal properties of 7.90 g/cm<sup>3</sup>, 0.67, 2,511, 628 pC/N, and 17.7 pm<sup>2</sup>/N, respectively, for duplex ultrasonic sensor application.

**Keywords:** PMW-PNN-PZT, Bismuth substitution, Piezoelectric ceramic, Duplex ultrasonic sensor

### 1. 서론

PZT계 압전세라믹스는 그들의 우수한 압전 특성들 때문에 액추에이터, 초음파 모터, 압전변압기 등과 같은 다양한 응용 분야에 광범위하게 사용되어 왔다

[1,2]. 그러나 PZT계 세라믹스는 일반적으로 1,000°C 이상의 고온에서 소결하여 발생하는 PbO의 휘발 때문에 재현하기 어렵고 환경오염 및 인체에 해로운 문제들을 발생시켜, PbO의 휘발을 억제하기 위한 방법들이 연구되고 있으며 그 방법들 중 하나가 소성온도를 1,000°C 이하로 낮추어 휘발을 억제하는 것이다. 또한 세라믹스의 소성온도를 낮추어 제작 시 가격 경쟁력을 높일 수 있다 [3]. PZT계 세라믹스의 소결온도를 낮추기 위한 대표적인 방법 중 하나는 소결조제(sintering aids)로서 녹는점이 낮은 유리재(glass frit) 및 산화물

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

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(oxides)를 첨가하여 액상을 형성시켜 저온 소결을 유도하는 방법이 있다 [4]. 일반적으로 액상을 이용하여 저온 소결을 유도하는 방법은 소결초기에 세라믹스의 치밀화를 촉진시켜 저온에서 소결되는 장점이 있지만, 고상 소결법에 의한 방법보다 유전 및 압전 특성이 낮아지는 단점이 있다. 그러므로 액상을 이용하여 저온 소결하는 방법에서는 소결온도를 낮추는 것과 더불어 특성의 저하를 최소화 하는 것이 요구되며, 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 소결조제의 관한 개발과 연구가 필요하다 [4]. 따라서 본 연구에서는 초음파 센서용 소자로 응용하기 위해서 PMW-PNN-PZT세라믹스에 CuO 등의 소결조제를 첨가하여 저온 소결하였고, 이전의 연구에서 연구된 PMW-PNN-PZT 조성에 유전 및 압전 특성을 향상시키기 위해 bismuth 치환량에 따라 변화하는 미세구조와 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

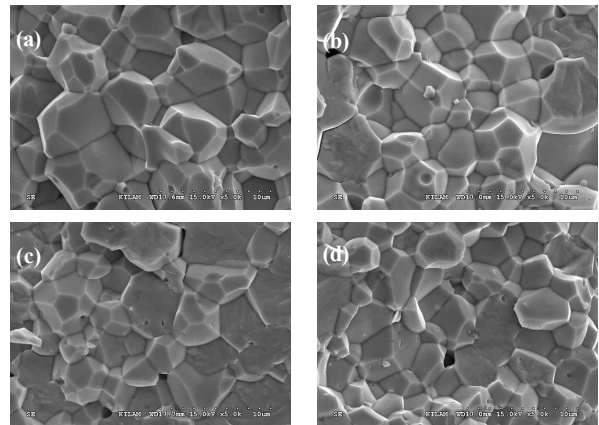
본 실험의 기본 조성식은 다음과 같으며 일반적인 산화물 혼합법으로 실험하였다.

$Pb_{1-3x/2}Bi_x(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.03}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.09}(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.88}O_3$  + 소결조제(0.25 wt%CuO) ( $x = 0, 0.005, 0.01, 0.015$ )의 조성을 순도 99% 이상의 시료로  $10^{-4}$  g까지 칭량하였으며, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄 후, 80°C의 항온 건조기에서 12시간 이상 건조하였다. 건조가 완료된 시료는 알루미늄도가니를 이용하여 880°C에서 하소하였다. 하소가 완료된 시료에 CuO를 소결조제로 첨가하여 24시간 동안 볼밀 하여 재혼합 분쇄하였다. 볼밀한 시료를 한운 건조기에서 12시간 이상 건조 후 PVA 수용액을 5 wt% 첨가하여 직경 17 Φ의 몰드로 15 MPa의 성형압을 주어 일축 성형하였다. 그 외 다수의 경우도 성형된 시편은 600°C에서 6시간 동안 burn out하여 PVA를 제거하고 940°C에서 소결하였다. 소결 후 전극이 형성된 시편은 120°C의 실리콘 유속에서 3 kV/mm의 DC전계를 인가하여 30분 동안 분극하였으며, 분극된 시편은 24시간 경과 후 특성을 측정하였다. 시편의 주파수 및 impedance 특성을 측정하기 위해 Impedance analyzer (Agilent 4294A)를 사용하였고, 미세구조와 결정구조는 각각 SEM (S-4300, Japan, HITACHI)과 XRD (D/MAX 2500V Japan, Rigaku)를 통해 분석하였다. LCR meter (ANDO AG-4304)를 사용하여 유전 특성을 조사하였고, 압전상수  $d_{33}$ 는

piezo- $d_{33}$  meter (APC, YE 2730A)을 이용하여 측정하였고, 시편의 입자 크기는 선형 간섭법 (linear-intercept technical method)으로 산출하였다. 또한 IEEE(177-1966) 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 기계적 품질계수( $Q_m$ )와 전기기계결합계수( $k_p$ )를 계산하여 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 940°C에서 소결한 시편의 bismuth 치환량의 변화에 따라 제작된 시편의 미세구조를 나타낸 주사전자 현미경(SEM) 사진이다. 그림에서 보이는 것처럼 bismuth의 치환량이 증가함에 따라 평균 그래인의 크기는 조금씩 감소하였으며 그래인의 크기는 각각  $x=0$ 인 시편에서 6.28[ $\mu m$ ]로 가장 크고,  $x=0.005$ 에서 5.82[ $\mu m$ ]  $x=0.01$ 에서 5.49[ $\mu m$ ]이고,  $x=0.015$ 인 시편에서 5.09[ $\mu m$ ]로 가장 작은 크기를 나타냈다.



**Fig. 1.** The SEM micrographs of the PMW-PNN-PZT ceramics as a function of bismuth substitution: (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.005$ , (c)  $x = 0.01$ , and (d),  $x = 0.015$  (940°C).

그림 2는 940°C에서 소성된 시편의 Bi 치환량의 변화량에 따른 X선 회절패턴을 보여준 것이다. 그림 2에서 보이는 것처럼 모든 시편들은 전형적인 페로브스카이트상을 나타내었으며 2차상은 관찰되지 않았다. (002)/(200)의 분리된 피크가 관찰되었으며, 시편의 결정구조는 정방정상에서 삼방정상으로 이동하는 것으로 보인다.

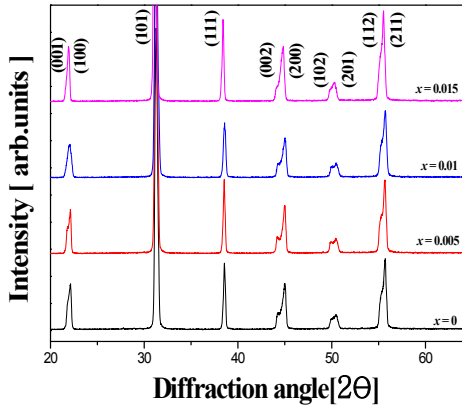


Fig. 2. XRD patterns of the ceramics as a function of bismuth substitution.

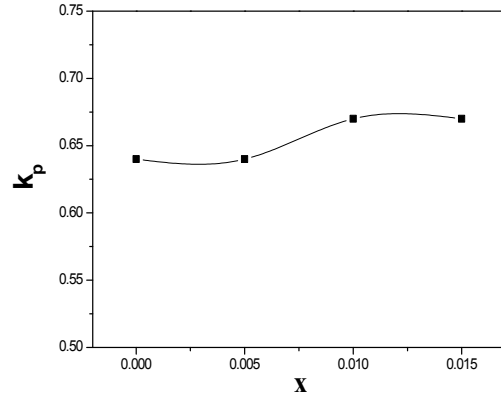


Fig. 4. Electromechanical coupling factor( $k_p$ ) as a function of bismuth substitution.

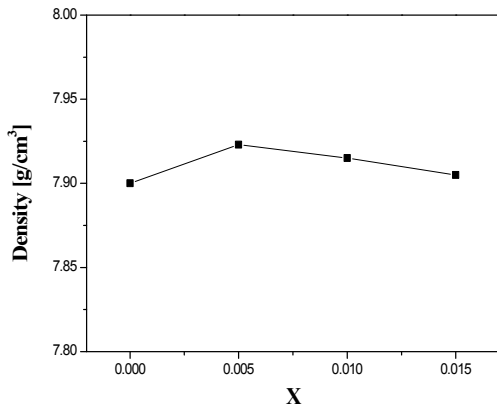


Fig. 3. Density of the ceramics as a function of bismuth substitution.

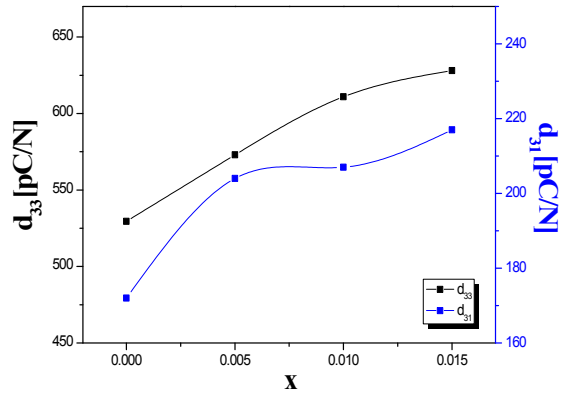


Fig. 5. Piezoelectric constant( $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ) of as a function of bismuth substitution.

그림 3은 bismuth 치환량에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. Bismuth 치환량이  $x=0.005$ 에서  $7.923 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ 로 최댓값을 보였고, 그 이상 첨가 시에는 감소하였다.

이러한 결과는 약  $812^\circ\text{C}$ 의 공정점을 가지는 PbO와 CuO가 액상을 형성하여 소결반응을 촉진시키고, 이후의 감소하는 특성은 액상의 과다 형성인 것으로 사료된다.

그림 4는 bismuth 치환량에 따른 시편의 전기기계 결합계수( $k_p$ )를 나타낸 것이다. 소결온도  $940^\circ\text{C}$ 에서  $x=0.01$ 에서 각각  $0.673$ 의 최댓값을 나타내고 점차 감소하였다.

이러한 결과는 이온반경  $0.96 \text{ \AA}$ 의  $\text{Bi}^{3+}$ 이온이 이온

반경  $1.18 \text{ \AA}$ 의  $\text{Pb}^{2+}$ 에 치환되어 도너로 작용하여 전기기계 결합계수( $k_p$ )가 증가되는 것으로 사료된다.

그림 5는 bismuth 치환량에 따른 시편의 압전상수( $d_{33}$ ), 그리고 압전상수( $d_{31}$ )를 나타낸 것이다. Bismuth 치환량이 증가할수록 증가하는 특성을 보였으며,  $x=0.015$ 에서 각각  $628 \text{ [pC/N]}$ ,  $217 \text{ [pC/N]}$ 의 최댓값을 나타내었다.

이러한 결과는 전기기계결합계수( $k_p$ )의 경향과 일치하는 것으로 보인다. 이러한 결과 역시 이온반경  $0.96 \text{ \AA}$ 의  $\text{Bi}^{3+}$ 이온이 이온반경  $1.18 \text{ \AA}$ 의  $\text{Pb}^{2+}$ 에 치환되어 도너로 작용한 것과 점차 정방정상에서 삼방정계로 이동하여 MPB영역에서 분극효율이 증가된 탓으로 생각된다.

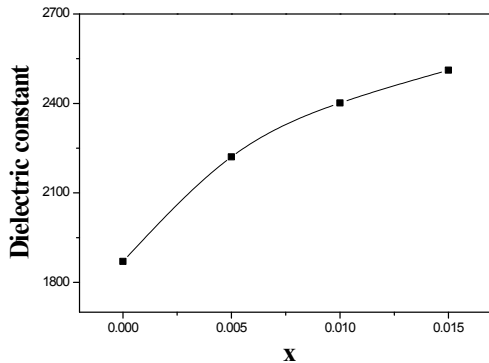


Fig. 6. Dielectric constant( $\epsilon_r$ ) of specimens as a function of bismuth substitution.

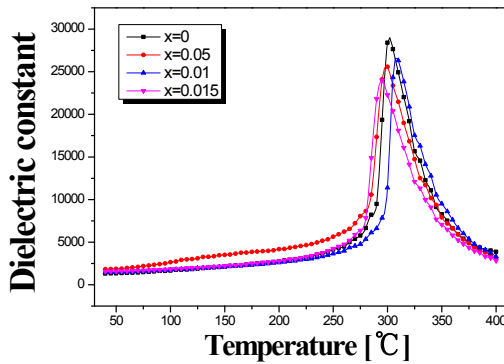


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant and the Curie temperature ( $T_c$ ) as a function of Bi substitution.

그림 6은 bismuth 치환량에 따른 유전상수(dielectric constant)를 나타낸 것이다. 유전상수의 변화는 압전상수의 변화와 비슷한 경향을 보여주고 있으며,  $x=0.015$ 에서 2,511의 특성을 나타내었다. 이러한 결과 역시 이온 반경 0.96 Å의  $\text{Bi}^{3+}$ 이온이 이온반경 1.18 Å의  $\text{Pb}^{2+}$ 에 치환되어 도너로 작용한 것과 동시에 융점이 825°C인  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가  $\text{PbO}$ 와 일부 작용하여 액상을 촉진하여 그레이 크기를 증가시켜 유전상수를 증가한 것으로 생각된다.

그림 7은 bismuth 치환량에 따른 유전상수의 온도 의존성과 큐리온도( $T_c$ )를 나타낸 것이다. Bismuth 치환량이 증가함에 따라 큐리온도( $T_c$ )는 높은 온도 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있으며, 큐리온도( $T_c$ )는 300°C에서 310°C로 이동하다가 다시 감소하였다. 이는 도너효과와 그레이인 크기 변화 효과로 생각되어진다. 추가 연구가 필요하다 하겠다.

Table 1. Physical properties of specimens as a function of bismuth substitution.

X	P (g/cm <sup>3</sup> )	k <sub>p</sub>	k <sub>31</sub>	ε <sub>r</sub>	d <sub>33</sub> (pC/N)	d <sub>31</sub> (pC/N)	g <sub>33</sub> (10 <sup>-3</sup> mV/N)	d <sub>33</sub> * g <sub>33</sub> (pm <sup>2</sup> /N)
0	7.90	0.641	0.35	1,870	529	172	32	16.9
0.005	7.923	0.645	0.37	2,221	573	204	29.1	16.6
0.01	7.915	0.673	0.38	2,401	611	207	28.7	17.5
0.015	7.905	0.671	0.36	2,511	628	217	28.2	17.7

표 1은 bismuth 치환에 따른 제반 물성을 정리한 것이다.  $x=0$  치환된 조성이 전압출력계수  $g_{33}$ 상수가 커서 수신용으로 적합하고,  $x=0.015$  치환 시에는 압전  $d$ 상수가 커서 송신용으로 적합하였으며, 송수신용으로 동시에 사용하려면 압전성능지수 ( $d_{33}g_{33}$ )가 17.7(pm<sup>2</sup>/N)으로 가장 큰  $x=0.015$  치환된 조성이 적합한 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 높은 유전 및 압전 특성을 갖고, 저온 소결이 가능한 초음파 센서용 압전 세라믹스를 개발하기 위해 PMW-PNN-PZT 조성에 bismuth 치환량에 변화를 주어 시편을 제작하고 유전 및 압전 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 대부분의 유전 및 압전 특성들은 bismuth 치환량이 증가함에 따라 커지는 특성을 보였다.
2. 시편의 밀도는 소결온도와 bismuth 치환량과 상관없이 7.9 [g/cm<sup>3</sup>] 이상의 높은 밀도를 보였다.
3. 초음파 송수신 센서용 소자로서 동시에 사용하려면  $x=0.015$  치환된 조성이 전기기계결합계수  $k_p=0.671$ ,  $d_{33}=628$ (pC/N), 압전성능지수 ( $d_{33}g_{33}$ )가 17.7(pm<sup>2</sup>/N)으로 가장 적합한 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2015년도 중소기업청 산학연 컨소시엄과 제로 이루어진 연구임.

**REFERENCES**

- [1] H. W. Chung, S. H. Lim, G. H. Kim, D. H. Li, E. S. Lee, B. D. Ahn, and S. Y. Lee, *Sensor. Actuat., A*, **128**, 350 (2006).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2006.01.041>]
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook Jr., and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, New York, 1971) p. 185.
- [3] Z. Yang, X. Zong, H. Li, and Y. Chang, *J. of Material Letters*, **59**, 3476 (2005).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.017>]
- [4] K. S. Lee, I. H. Lee, J. H. Yoo, and S. L. Ryu, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **20**, 1034 (2007).
- [5] S. H. Sin and J. H. Yoo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 90 (2016).