

Li₂O-Bi₂O₃ 첨가가 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.65}Ti_{0.35}O₃ 세라믹의 압전 특성에 미치는 영향

김재혁^{a,b} · 김시연^b · 최정식^b · 여동훈^{b,*} · 신호순^b · 남 산^a
^a고려대학교 신소재공학부, ^b한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터

Effect of Li₂O-Bi₂O₃ Addition on the Piezoelectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.65}Ti_{0.35}O₃ Ceramics

Jae Hyuk Kim^{a,b}, Shi Yeon Kim^b, Jeoung Sik Choi^b, Dong-Hun Yeo^{b,*}, Hyo-Soon Shin^b
and Sahn Nahm^a

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Republic of Korea

^bKorea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 17303, Republic of Korea

(Received October 9, 2019; Revised October 22, 2019; Accepted October 22, 2019)

Abstract Piezoelectric ceramic specimens with the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.65}Ti_{0.35}O₃ (PMN-PT) composition are prepared by the solid state reaction method known as the “columbite precursor” method. Moreover, the effects of the Li₂O-Bi₂O₃ additive on the microstructure, crystal structure, and piezoelectric properties of sintered PMN-PT ceramic samples are investigated. The addition of Li₂O-Bi₂O₃ lowers the sintering temperature from 1,200°C to 950°C. Moreover, with the addition of >5 wt.% additive, the crystal structure changes from tetragonal to rhombohedral. Notably, the sample with 3 wt.% additive exhibits excellent piezoelectric properties ($d_{33} = 596$ pC/N and $K_p = 57\%$) and a sintered density of 7.92 g/cm³ after sintering at 950°C. In addition, the sample exhibits a curie temperature of 138.6°C at 1 kHz. Finally, the compatibility of the sample with a Cu electrode is examined, because the energy-dispersive X-ray spectroscopy data indicate the absence of interdiffusion between Cu and the ceramic material.

Keywords: PMN-PT, Li₂O-Bi₂O₃, Low-temperature sintering, Piezoelectrics, Cu electrode

1. 서 론

Pb-based 압전 세라믹스는 우수한 유전 및 압전 특성으로 액츄에이터, 인젝터 밸브, 압전 모터 등 정밀 고속 센서 분야에 널리 적용되고 있다[1-3]. 그 중에서도 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN)는 완화형 강유전체로 다른 강유전체와 고용체를 형성하여 특성이 향상된 강유전체가 된다[4, 5]. PMN에 PbTiO₃(PT)를 10 mol % 이상 치환했을 때 MPB (morphotropic phase boundary) 영역에 근접하여 높은 유전 및 압전 특성이 보고된 바 있다[6-9]. PMN-PT는 hot press법을 이용한 안정된 페로브스카이트 상을 합성하는

법[10]과 용융염(flux법)을 이용하는 방법[11], 그리고 이중 하소법(columbite 첨가 법)[12] 등으로 페로브스카이트 상을 형성할 수 있으며, 특히 이중 하소법은 MgO와 Nb₂O₅를 먼저 혼합하여 하소함으로써 columbite 상을 형성한 후 PbO와 2차 반응시키는 방법으로 완전한 페로브스카이트 구조를 얻을 수 있는 장점이 있다[13]. 이러한 PMN-PT의 경우 1200°C 고온에서 소결이 이루어지므로 적층형 액츄에이터에서 고가의 Ag-Pd 전극을 채용하였다. 고적층화가 진행될수록 가격 상승으로 인한 경제적 부담이 증가하게 되어 저온 전극인 Ag가 적용 되었으나, Ag Migration 현상에 의해 수명이 단축되는 등의 문제가 발생

- 김재혁: 학생, 김시연 · 최정식: 연구원, 여동훈 · 신호순: 수석연구원, 남 산: 교수

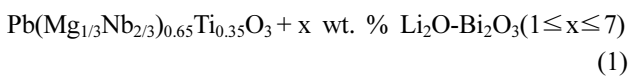
*Corresponding Author: Dong-Hun Yeo, TEL: +82-31-645-1301, FAX: +82-31-645-1311, E-mail: ydh7@kicet.re.kr

하고 있다. 따라서 내부 전극을 Cu로 대체하는 연구의 필요성이 증대되고 있으며, Cu 전극을 적용하기 위해서는 저온 소결이 가능하면서도 높은 압전 특성을 갖는 조성 개발을 필요로 한다. 그에 따른 해결책으로 저온 소결을 유도하는 소결조제를 첨가하여 치밀화를 촉진시키는 연구 결과가 보고되어 있다. Li Wang 등은 0.25PMN-0.40PT-0.35PZ에 CuO를 첨가하여 1260°C에서 950°C로 소결 온도를 낮추며 $d_{33}=532$ pC/N, $k_p=58.4\%$ 로 높은 압전 특성을 갖는다고 보고하였다[14]. 또한 Yike Zeng 등은 Mn이 도핑된 $Pb(Zr_{0.9}Ti_{0.1})O_3$ 에 $Li_2O-Bi_2O_3$ 를 첨가하여 소결 온도를 1100°C에서 900°C로 낮출 수 있다고 보고하였다[15].

본 연구에서는 저온 소결용 압전 액추에이터 적용을 위한 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ (PMN-PT)를 columbite 방법으로 제조한 후 소결조제 $Li_2O-Bi_2O_3$ 를 첨가하여 첨가량에 따른 소결 밀도, 미세구조, 결정 상을 관찰하여 소결 온도를 낮추고자 하였으며 그에 따른 압전 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

출발 원료는 MgO와 Nb_2O_5 (KOJUNDO CHEMICAL LABORATORY Co., Japan, 99.9%)를 사용하여 1:1 mol 비율로 10^{-4} g까지 칭량하였다. 에탄올(99.5%, Daejung chemical and metals Co. Ltd., Korea)을 용매로 지르코니아 불과 24시간 동안 습식 혼합, 분쇄를 진행한 후 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 200 mesh망으로 체거름 후 1000°C에서 4시간 하소하였다. 이렇게 합성된 $MgNb_2O_6$ 파우더를 XRD를 이용하여 Columbite 상을 확인하였다. 본 연구에서는 다음과 같은 조성식을 이용하여 고상반응법으로 합성을 진행하였다.



PbO 와 TiO_2 (KOJUNDO CHEMICAL LABORATORY Co., Japan, 99.9%) 그리고 $MgNb_2O_6$ 를 분자량에 맞게 칭량한 후 날젠병에서 에탄올과 지르코니아 불을 이용하여 24시간 습식 혼합, 분쇄하였다. 이 파우더를 100°C 오븐에서 건조하여 900°C에서 2시간 동안 하소 후 파우더를 2차 습식 혼합, 분쇄 및 건조를 진행하였다. 첨가제인 Bi_2O_3 와 Li_2O (KOJUNDO CHEMICAL LABORATORY Co., Japan, 99.99%)를 1:1 mol 비율로 칭량하여 24시간 동안 습식 혼합, 분쇄 및 건조 후 800°C에서 2시간 동안 합성하여 Orthorhombic 상을 확인하였다. PMN-PT에 첨가제인 $Li_2O-Bi_2O_3$ 를 1, 3, 5, 7 wt. % 각각 첨가하여 24시간 동안 습식 혼합, 분쇄하였다. 이렇게 합성된 파우더에 농도 10

wt. %인 PVA 용액을 8 wt. % 첨가하여 직경 12 mm 원통형 몰드로 10 MPa 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 5°C/min으로 900-1000°C에서 2시간 소결한 후 아르키메데스법으로 밀도를 측정하였으며, 결정구조 변화를 관찰하기 위하여 X-ray 회절분석기(D/max-2500V/PC, Rigaku, Japan)를 이용하여 XRD 패턴을 측정하였다. 소성한 시편의 단면을 폴리싱 한 후 열에칭하여 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결된 시편을 두께 1 mm로 연마하여 Ag 전극을 도포한 후 600°C에서 10분 동안 열처리하였다. 이 시편을 120°C 실리콘 오일에서 3 kV/mm 전계를 인가하여 30분 동안 폴링을 진행하였다. 압전 정수인 d_{33} 는 d_{33}/d_{31} METER(IACAS, China)를 이용하여 측정하였으며, 공진-반공진 주파수를 측정하여 전기기계결합계수(Kp)를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 온도에 따른 PMN-PT 시편의 소결 밀도 및 압전 특성을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 소결 밀도가 증가하였으며 1200°C에서 7.93 g/cm^3 으로 가장 높은 값을 나타내었다. 압전 정수인 $d_{33}=613$ pC/N, $K_p=57\%$ 으로 우수한 특성을 나타내었으며, 1225°C 이상에서는 소결 밀도와 압전 특성이 감소하였다. 이러한 소결 밀도 저하 원인은 Pb 휘발에 의한 것으로 사료된다[16]. $Li_2O-Bi_2O_3$ 첨가량에 따른 PMN-PT 소결 밀도를 그림 2에 나타내었다. 1 wt. %부터 3 wt. %까지 첨가량이 증가함에 따라 소결 밀도가 증가하는 것이 관찰되었으며, 5 wt. %부터 소결 밀도가 감소하였다. $Li_2O-Bi_2O_3$ 를 3 wt. % 첨가한 경우, 950°C에서 소결한 시편의 밀도가 7.92 g/cm^3 로 가장 높은 값을 나타내었으며, 첨가량에 상관없이 950°C에서 소결한 시편 밀도가 높은 것을 확인하였다. 1200°C에서 소결한 PMN-

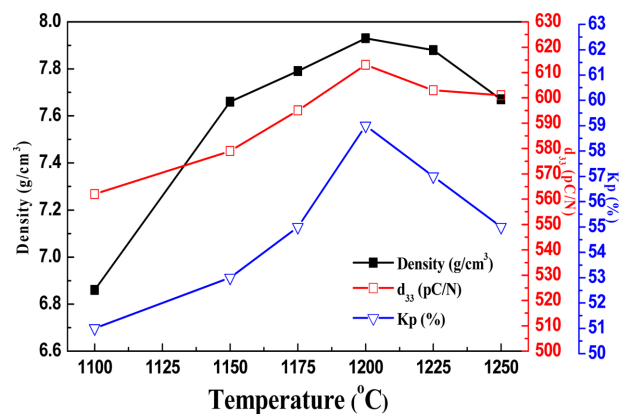


Fig. 1. Bulk densities and Piezoelectric Properties of PMN-PT with sintering temperature.

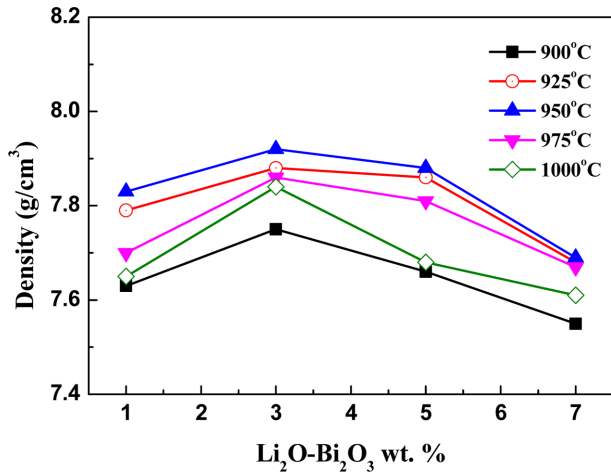


Fig. 2. Densities of PMN-PT with different amounts of Li₂O-Bi₂O₃ additive.

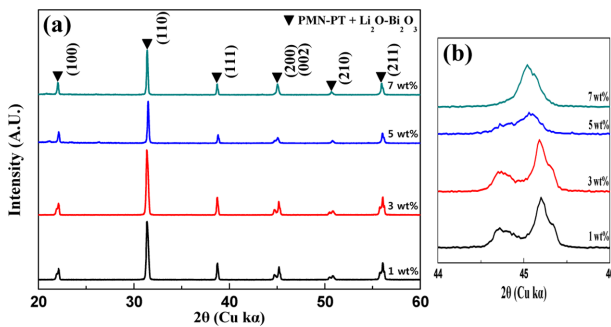


Fig. 3. XRD patterns of PMN-PT with different amounts of Li₂O-Bi₂O₃ additive, which were sintered at 950°C for 2 hrs. (a) 2θ=20-60° and (b) 2θ=44-46°.

PT 밀도 특성과 비교했을 때 소결온도가 950°C로 낮아진 것을 확인하였다.

그림 3은 PMN-PT에 Li₂O-Bi₂O₃ 첨가량에 따라 950°C에서 소결한 시편의 XRD 패턴을 나타내었다. 2차상이 없는 페로브스카이트 결정 구조를 나타내었으며, 2θ 45° 부근을 확대한 XRD 패턴을 그림 2 (b)에 나타내었다. 첨가량 1-3 wt. %인 조성에서 (002)와 (200) 피크가 분리된 것을 볼 수 있으며, 첨가량 5 wt. %부터 분리된 피크가 하나의 피크로 병합되는 것을 확인하였다. 첨가제 함량이 증가함에 따라 PMN-PT 결정구조가 정방정계(tetragonal) 구조에서 능면체(rhombohedral)로 변화하였으며, 7 wt. %에서 완전한 능면체(rhombohedral) 구조를 가지는 것으로 사료된다. Zeng 등에 따르면 Li⁺와 Bi³⁺의 첨가량이 증가함에 따라 더 작은 Li⁺와 Bi³⁺ 이온들이 A-site 와 B-site에 치환되어 격자 상수와 unit-cell volume이 감소한다는 보고가 있으며[15], 나아가 결정 구조의 변화도 가져오는 것으로 사료된다.

그림 4는 Li₂O-Bi₂O₃ 첨가량에 따른 PMN-PT를 950°C에서 소결한 시편의 미세구조를 나타내었다. 그림 4 (a)에서는 약 3 μm 크기의 그레인들 사이에 약 1 μm 이하 크기의 그레인들이 관찰되었으며, 그림 4 (b)에서는 평균 3 μm 크기의 그레인들이 균일하게 성장이 이루어진 것을 볼 수 있다. 그림 4 (c)에서는 약 4-5 μm 크기로 그레인들이 성장하였으며, 그림 4 (d)에서는 대부분의 그레인들이 약 6-7 μm로 급격하게 성장하였으며, 부분적으로 3-4 μm의 그레인들이 함께 관찰되었다. 이는 첨가량이 5 wt. %

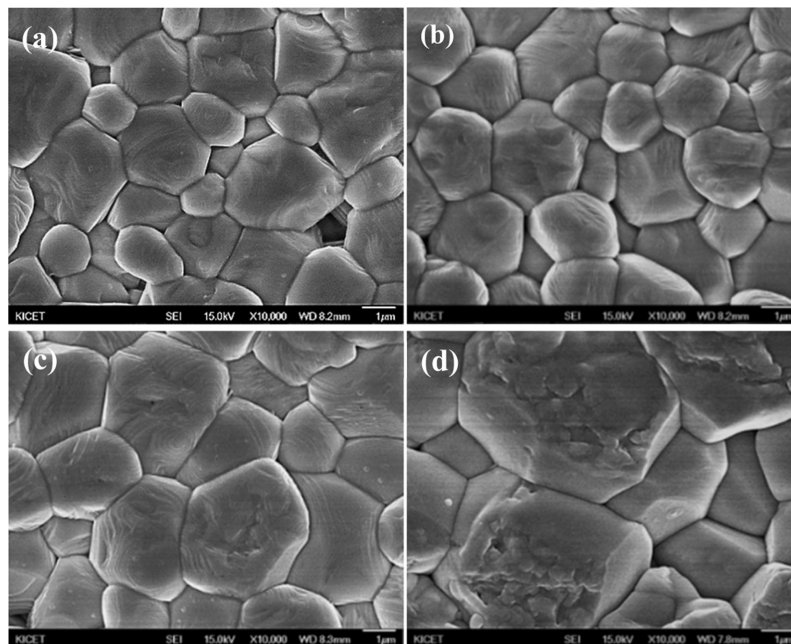


Fig. 4. Microstructures of PMN-PT with different amounts of Li₂O-Bi₂O₃ additive, which were sintered at 950°C for 2 hrs. (a) 1 wt. %, (b) 3 wt. %, (c) 5 wt. % and (d) 7 wt. %.

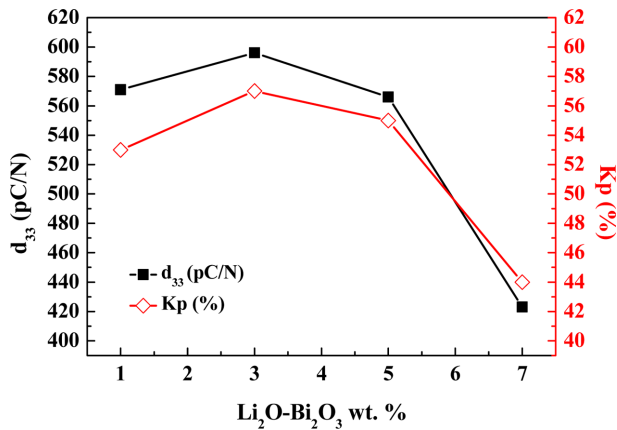


Fig. 5. Piezoelectric properties of PMN-PT with different amounts of Li₂O-Bi₂O₃ additive, which were sintered at 950°C for 2 hrs.

이상인 시편에서 결정 구조의 변화와 큰 입자의 발현에 큰 상관 관계가 있는 것으로 사료된다.

Li₂O-Bi₂O₃ 첨가량에 따른 PMN-PT를 950°C에서 소결한 시편의 압전 특성 변화를 그림 5에 나타내었다. Li₂O-Bi₂O₃를 3 wt. % 첨가한 경우 d₃₃=596 pC/N, K_p=57%로 가장 높은 압전 특성을 나타내었으며, 이 값들은 1200°C에서 소결한 PMN-PT 특성과 비교했을 때 압전 특성이 크게 감소하지 않았다. Li₂O-Bi₂O₃를 1 wt. %와 3 wt. % 첨가한 조성은 그림 3에서 능면체 구조와 정방정계 구조의 상 경계 영역임을 확인하였다. 이러한 결과는 J. H. Park 등[17]의 보고에서와 같이 PMN-PT 세라믹스의 능면체-정방정계 영역에서 높은 압전 특성을 나타낸다는 결과와 일치한다.

첨가제 함량 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성을 그림 6에 나타내었다. Li₂O-Bi₂O₃ 첨가량이 1 wt. %에서 7 wt. %로 증가함에 따라 유전 상수가 감소하였으며, 피크의 폭은 증가하는 경향을 나타내었다. 유전상수가 최대값에 해당하는 온도가 상 전이가 일어나는 큐리 온도(T_c)이며, Li₂O-Bi₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 상 전이 온도가 감소하는 것을 확인하였다. Li₂O-Bi₂O₃를 1 wt. % 첨가한 경우 상 전이 온도가 주파수 1 kHz에서 157.1°C로 가장 높은 값을 나타내었으며, 3 wt. % 첨가한 경우, 138.6°C의 값을 나타내었다.

PMN-PT에 Li₂O-Bi₂O₃를 3 wt. % 첨가한 시편 표면에 Cu 전극을 도포한 후 질소를 300 cc/min 공급한 환원 분위기에서 950°C 2시간 동안 동시 소성을 진행한 시편의 Cu 전극과 세라믹 계면의 미세 구조 및 EDS 분석 결과를 그림 7에 나타내었다. Cu 전극 부분인 Zone 1에서는 Pb가 검출되지 않았다. Cu 전극과 세라믹 계면인 Zone 2에서는 Cu 성분이 2.75 at. % 검출되었으나, Cu 전극과 세

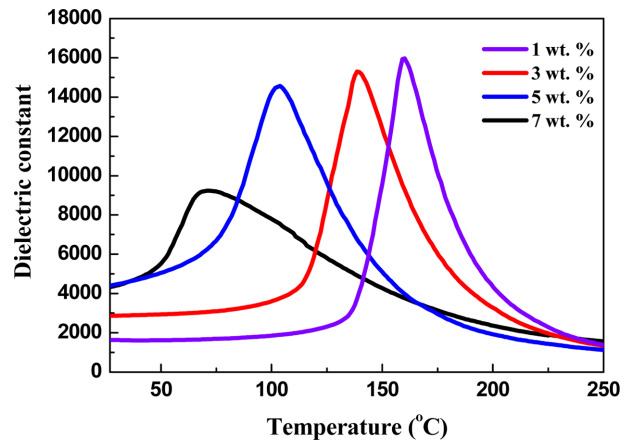
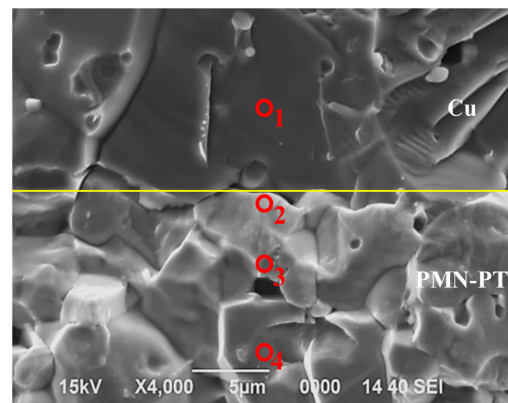


Fig. 6. Temperature dependences of dielectric permittivities at 1 kHz for PMN-PT with different amounts of Li₂O-Bi₂O₃ additive, which were sintered at 950°C for 2 hrs.



EDS results (atomic %)						
No	Pb	Mg	Nb	Ti	O	Cu
Zone 1					1.44	98.56
Zone 2	26.93	1.52	1.68	15.43	51.69	2.75
Zone 3	28.43	1.36	1.58	17.97	50.66	
Zone 4	26.85	1.48	1.45	16.40	53.82	
theoretically	24	2.32	2.666	13.14	58	

Fig. 7. Microstructure and EDS results of PMN-PT with 3 wt. % of Li₂O-Bi₂O₃ additive, which were with Cu electrode sintered at 950°C for 2 hrs.

라믹 계면에서 약 3 μm 떨어진 Zone 3과 그 이상 떨어진 Zone 4에서는 Cu가 관찰되지 않았다. Cu 전극과 PMN-PT 조성 간의 반응성이 낮아 상호확산이 거의 진행되지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 PMN-PT에 Li₂O-Bi₂O₃를 3 wt. % 첨가한 조성은 Cu 전극용 적층 액추에이터에 적용이 가능한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 적층형 액츄에이터에 Cu 전극 적용이 가능한 조성을 확보하기 위하여 PMN-PT에 Li₂O-Bi₂O₃ 첨가량에 따른 결정 구조, 미세 구조 및 압전 특성에 미치는 효과에 대하여 관찰하였다. PMN-PT에 Li₂O-Bi₂O₃ 첨가에 의해 소결 온도를 1200°C에서 950°C로 낮출 수가 있었으며, 첨가량이 1 wt. %에서 7 wt. %로 증가함에 따라 결정 구조가 정방정계 구조에서 능면체 구조로 변화하였다. Li₂O-Bi₂O₃를 3 wt. % 첨가한 경우 7.92 g/cm³의 높은 소결 밀도를 나타내었으며, 이때 압전 특성인 d₃₃=596 pC/N, K_p=57%를 나타내어 1200°C에서 소결한 PMN-PT 특성과 비교했을 때 압전 특성이 크게 저하되지 않았다. Li₂O-Bi₂O₃ 첨가에 의해 상 전이 온도는 낮아지는 경향을 나타내었으며, 3 wt. % 첨가 시 1 kHz에서 138.6°C를 나타내었다. PMN-PT에 Li₂O-Bi₂O₃를 3 wt. % 첨가한 시편을 Cu 전극과 동시소성을 진행한 후 상호확산 정도를 확인한 결과, 반응성이 낮은 것을 관찰하였다.

Acknowledgement

This work was supported by the Technology Innovation Program (or Industrial Strategic Technology Development Program (10077326, Development of piezoelectric multilayer actuator with base-metal internal electrode and its driving/control circuit) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea).

References

- [1] C. A. Randall, A. Kelnberger, G. Y. Yang, R. E. Eitel and T. R. Shrout: *J. Electroceram.*, **14** (2005) 177.
- [2] J. S. Choi, C. H. Lee, H. S. Shin, D. H. Yeo and J. H. Lee: *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **31** (2018) 19.
- [3] K. K. Fan, Y. P. Wang and Y. Yang: *Energy Harvesting and Systems*, **2** (2015) 113.
- [4] J. C. Ho, K. S. Liu and I. N. Lin: *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 4497.
- [5] Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla and L. E. Cross: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 599.
- [6] Y. C. Zhang, W. N. Ye, Z. Z. Yang, C. J. Lu and L. H. Xia: *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **22** (2011) 91.
- [7] S. Zhao, Q. Li, Y. Feng and C. Nan: *J. Phys. Chem. Solids*, **70** (2009) 639.
- [8] M. Massuda, K. Bridger, J. D. Prodey and S. M. Pilgrim: *Ferroelectrics*, **158** (1994) 337.
- [9] O. Bouquim, M. Lejeune and J. P. Boilot: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 1152.
- [10] Y. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, F. Kanamaru and M. Koizumi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969) 516.
- [11] K. H. Yoon, Y.-S. Cho, D.-H. Lee and D.-H. Kang: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 1373.
- [12] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) 311.
- [13] J. H. Park, K. S. Hong and S. J. Park: *J. Korean Ceram. Soc.*, **33** (1996) 391.
- [14] L. Wang, C. Mao, G. Wang, G. Du, R. Liang and X. Dong: *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** (2013) 24.
- [15] Y. Zeng, F. Yao, G. Zhang, S. Liu, S. Jiang, Y. Yu, J. He, L. Zhang and J. Yi: *Ceram. Int.*, **39** (2013) 3709.
- [16] L. Gao, H. Guo, S. Zhang and C. A. Randall, N. J. Donnelly and C. A. Randall: *Actuators*, **5** (2016) 8.
- [17] J. H. Park, I. T. Kim, D. Y. Kim, S. Y. Cho, K. S. Hong and S. J. Park: *J. Korean Ceram. Soc.*, **33** (1996) 556.