

CeO₂첨가에 따른 저온소결 PSN-PZT세라믹스의 유전 및 압전특성

정광현*, 류주현**, 오동언**, 송현선**, 정희승**, 박창엽**, 이덕출*,
인하대학교*, 세명대학교**, 주성대학교**

Dielectric and Piezoelectric Properties of Low temperature sintering PSN-PZT ceramics with CeO₂ addition

Kwang-Hyun Chung*, Ju-Hyun You**, Dong-On Oh**, Hyun-Seon Song**, Hye-Seung Jeong**,
Chang-Yub Park**, Duck-Chool Lee*,
Inha Univ.*, Semung Univ.**., Juseong Univ.**

Abstract

0.91(PSN-PZT)-0.05BF-0.04PNW+0.3wt%MnO₂+0.6wt%CuO+xwt%CeO₂ ceramics were fabricated with the variations of CeO₂ addition at the sintering temperature of 950°C and their microstructure and dielectric and piezoelectric characteristics were investigated. As the amount of CeO₂ addition increased, the grain size, density and electromechanical coupling factor(kp) were increased and the mechanical quality factor(Qm) was decreased. At the 0.3wt%CeO₂, density, grain size and electromechanical factor(kp) showed the maximum value of 7.87g/cm³, 3.22μm and 0.5, respectively. However, mechanical quality factor(Qm) showed the minimum value of 807 at the 0.5wt%CeO₂.

Key Words : CeO₂ addition, PSN-PZT, Softner, Electromechanical coupling factor(kp)

1. 서 론

최근들어, PZT계 세라믹스를 이용한 압전트랜스포머에 대한 연구는 낮은 입력전압과 높은 승압비의 구현을 목적으로 적층형 압전트랜스포머에 대한 개발에 집중하고 있다.[1] 적층형 압전트랜스포머는 입력부를 적층으로 하여 1차측 임피던스를 감소시켜 낮은 입력전압으로 높은 승압비를 얻을 수 있으며 구동시 낮은 입력전압에 의해 열발생을 억제하여 공진주파수의 이동 등과 같은 문제점들을 극복할 수 있다. 그러나 적층형 압전트랜스포머는 제작시 내부전극과 동시에 소결을 해야하므로 경제성으로 볼때, 960°C의 용점을 갖는 순수한 Ag 전극만을 사용하기 위해서는 960°C이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 세라믹스 조성이 필요하다. 또한 저온소결시 나타나는 압전 및 유전특성의 저하를 보상하기 위하여 저온소결된 조성식에 ABO₃의

페롭스카이트 구조에서 A와 B위치에 치환되거나 또는 동시에 치환되어 압전 및 유전특성을 향상시키는 도너와 억셉터와 같은 불순물을 첨가시키거나[2,3], 시편제조시 승하강 시간의 변화 또는 성형압의 변화[4]와 같은 제조방법의 변화를 주어 특성저하를 방지하는 대책이 요구된다. 본 연구실에서는 이전 연구에서 저온소결에 효과가 있다고 알려진 BiFeO₃[5]와 상온에서 반강유전상인 PNW를 치환하고, 용점이 비교적 높지만 PbO와의 반응으로 680°C의 용점을 가지는 물질로 쉽게 액상을 형성하여 액상소결을 유도하는 CuO를[6,7] 첨가하여, 다음과 같은 조성을 사용하여 실험하였다. 0.91Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.03}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.97}O₃-0.04Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O₃+0.05BiFeO₃+0.3wt%MnO₂+0.6wt%CuO. 기본조성인 Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.03}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.97}O₃의 고온소결에서 압전특성이 저온 소결용 산화물 첨가 및 치환에 의해 저하되는 특성을

나타내었다. 따라서, 본 연구에서는 위 조성에 첨가제로서 도너(Ce^{3+})와 억셉터(Ce^{4+})로서 작용을 한다고 알려진[3] Ce를 첨가하여 시편을 제작하고 Ce량 변화에 따른 구조적, 유전적, 압전특성을 측정하여 적층형 압전트랜스포머로서의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편제조

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

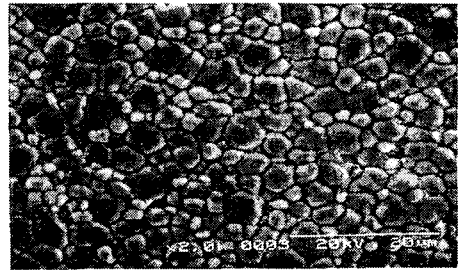
$0.91Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.03}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.97}O_3 - 0.04Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O_3 + 0.03BiFeO_3 + 0.3wt\%MnO_2 + 0.6wt\%CuO + xwt\%CeO_2$. x값은 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7로 변화를 주었고 PNW는 880℃에서 미리 복합산화물로 만든 뒤 평량하였으며 CuO는 하소후 첨가하였다. 조성에 따른 시료는 $10^{-4}g$ 까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 850℃에서 2시간 하소하였다. 하소 후 CuO를 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5% 수용액) 8%를 첨가하고 21mm Φ 물더로 1 [ton/cm²]으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600℃에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강온도 3[℃/min]로 하여 950[℃]의 온도로 1시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 650℃에서 10분간 열처리하고 120℃의 절연유 속에서 30[kV/cm]의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다.

2.2 측정방법

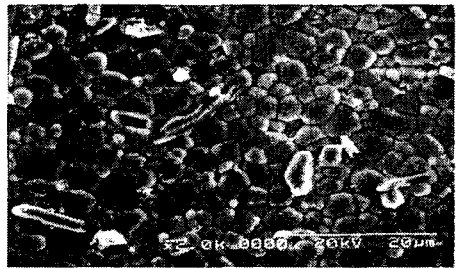
유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter (ANDO AG-4304)로 1kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

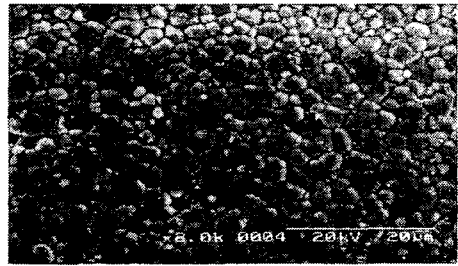
그림 1과 2는 Ce량 변화에 따른 미세구조와 밀도를 각각 나타낸 것이다. 그림에서 보여진 것처럼



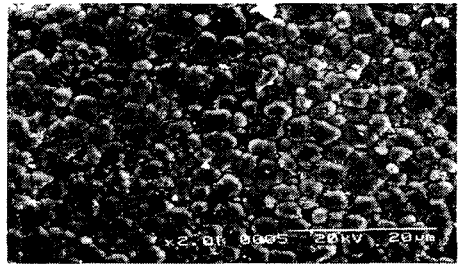
(a) 0wt% CeO₂



(b) 0.3wt% CeO₂



(c) 0.5wt% CeO₂



(d) 0.7wt% CeO₂

그림 1. CeO₂ 첨가에 따른 시편의 미세구조.

Ce량이 증가함에 따라서 밀도와 미세구조는 크게 변화되지 않았다. 그러나, Ce가 0.3wt%첨가시에 밀도는 7.87[g/cm³], 그레인 크기는 3.22[μm]로 최대값을 나타내었고, 그 이상 첨가시에는 모두 감소

하는 특성을 보였다.

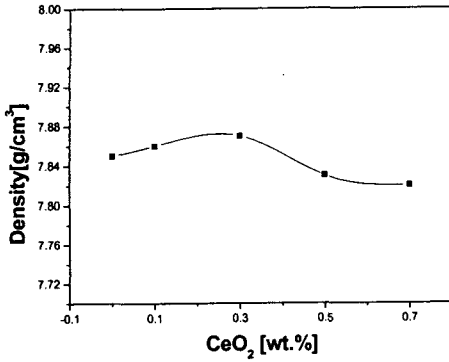


그림 2. CeO₂ 첨가에 따른 밀도.

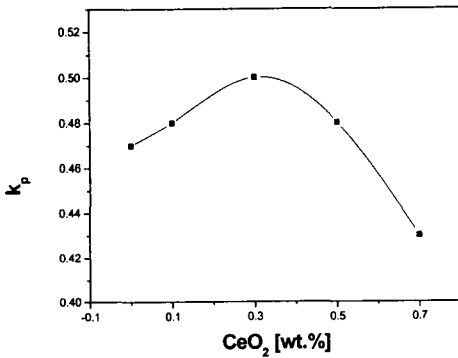


그림 3. CeO₂ 첨가에 따른 전기기계결합계수(k_p).

그림 3와 4는 각각 Ce량에 따른 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Qm)이며, 그림 5는 유전상수를 나타낸 것이다. Ce첨가량이 증가함에 따라 전기기계결합계수는 0.3wt%첨가시 0.50로 다소 증가하다가 그 이상 첨가시 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 그림 1과 2에서 알 수 있듯이 Ce의 첨가에 의해 그레인 크기가 증가하고 이에 따라 밀도가 증가하는 것으로 보아 Ce³⁺이온이 Pb²⁺과 치환되어 도너로서 작용하여 Pb공공을 발생시켜 도메인들간에 작용하는 응력을 완화시킴으로서 도메인벽의 운동을 용이하게 하였기 때문이다. 또한 유전상수의 변화도 전기기계결합계수의 변화와 같은 경향을 나타내고 있으며 Ce의 첨가에 따라 그레인이 성장하여 저유전율층인 그레인 경계가 감소하였기 때문이며 0.5wt%이상 첨가시에는 과잉첨

가로 인하여 그레인경계로 편석이 발생하여 그레인 크기가 감소되어 저유전율층이 다시 증가하였기 때문이다. 그러나 기계적 품질계수(Qm)는 Ce량이 증가함에 따라 점차 감소하여 0.5wt%에서 최저치를 보이고 그 이상 첨가시 다소 증가되는 특성을 나타내었다.

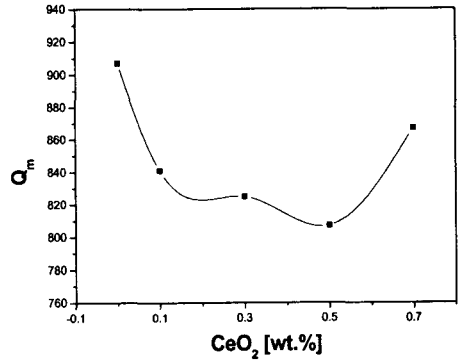


그림 4. CeO₂ 첨가에 따른 기계적품질계수.

이는 0.3wt%이하 첨가시는 Pb공공 발생으로 인한 응력의 완화에 의하여 기계적품질계수가 감소하고, 0.7wt%에서 기계적 품질계수가 다시 증가하는 이유는 Ce의 과잉 첨가로 인하여 입계층내에 편석되어 그레인 성장을 억제시키고 도메인벽 이동도가 감소하여 그에 따른 도메인 경계의 내부마찰이 감소하였기 때문으로 사료된다. 또한 0.5wt%에서 그레인 크기의 감소에도 불구하고 최저치를 나타낸 것은 Pb공공에 의한 효과가 과잉첨가에 의한 특성보다 크기때문으로 사료된다.

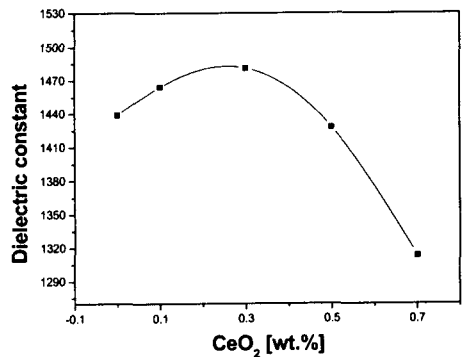


그림 5. CeO₂ 첨가에 따른 유전상수.

결론적으로, 1.03[Å]의 이온반경을 가지는 Ce^{3+} 가 1.18[Å]으로 이온반경이 비슷한 Pb^{2+} 자리에 치환되어 도너로서 작용하여 일반적인 소프트너의 효과인 전기기계결합계수와 유전상수를 증가시키고 기계적품질계수는 감소시키는 특성을 나타내었으며, 저온소결시 밀도를 다소 증가시키는 특성을 보였다. 그러나, 고온소결에서 이온반경이 0.80[Å]인 Ce^{4+} 로서 B-site 치환을 나타내었던 하드너로서의 작용은 저온소결시 나타나지 않았다. 따라서, 이에 대한 연구가 추가적으로 필요할 것으로 사료된다. 표 1에 CeO_2 첨가량에 따른 시편의 압전 및 유전특성을 나타내었다.

표 1. CeO_2 첨가에 따른 시편의 물성.

CeO ₂ [wt.%]	Density [g/cm ³]	Grain size[μm]	kp	Qm	Dielectric constant
0	7.85	2.83	0.47	907	1439
0.1	7.86	2.95	0.48	841	1464
0.3	7.87	3.22	0.50	825	1481
0.5	7.83	2.5	0.48	807	1428
0.7	7.82	2.53	0.43	867	1313

4. 결론

본 연구에서는 적층형 압전트랜스포머용 저온소결세라믹스를 개발하기 위하여 다음의 조성, $0.91Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.03}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.97}O_3+0.04Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O_3+0.03BiFeO_3+0.3wt\%MnO_2+0.6wt\%CuO+xwt\%CeO_2$ 에서 x값을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,로 변화시켜 950 [°C]에서 소결하여 시편을 제작한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ce량의 증가에 따라 밀도와 그레인 크기는 0.3wt%에서 최대값을 가지며 그 이상 첨가시 그레인 벽에 편석되어 압전 및 유전특성을 저하시킨다.
2. Ce량의 증가에 따라 전기기계결합계수 및 유전상수는 0.3wt%에서 최대값을 보이고 전기기계결합계수는 감소하는 특성을 나타내었다.
3. 고온소결에서 하드너와 소프트너로서 복합작용

을 하는 Ce는 저온소결시 Perovskite구조에서 A-site치환만을 보이며 소프트너로서의 작용을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 전력산업연구개발사업(과제번호 : R-2002-B-249)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Junhui Hu, Yoshiaki Fuda et al. " A study on the Rectangular-Bar-Shaped Multilayer Piezoelectric Transformer Using Length Extensional Vibration Mode", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38, No.5B, 1999.
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press London, p154, 1971.
- [3] Yuhuan Xu, "Ferroelectric materials and their application", Elsevier Science Publishers, p. 140, 1991.
- [4] 허수정의 7명 "압전변압기용 $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ -PZT 세라믹스에서 승온속도 및 V_2O_5 첨가가 치밀화 및 전기적 특성에 미치는 영향", 한국세라믹학회지, 37권, 4호, p.295, 2000.
- [5] D. Dong, K. Murakami, et al., "Piezoelectric Properties of Ceramics Sintered at Low Temperature with Complex-Oxide Additives ", J. Ceramic Society. Jpn., Vol.101, No.10, p.1090, 1993.
- [6] K. Murakami, D. Mabuchi, T. Kurita, Y. Niwa and S. Kaneko, "Effects of adding various metal oxides on low-temperature sintered $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 9B, p. 5188, 1996.
- [7] K. Murakami, D. Mabuchi, H. Suzuki, and S. Kaneko, "Microanalysis of grain boundary on low-temperature sintered $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics with complex oxide additives", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, No. 9B, p. 5457, 1995.