

## BaCO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 PAN-PZT계 세라믹스의 압전 및 유전특성

### Piezoelectric and Dielectric Characteristics of PAN-PZT Ceramics with BaCO<sub>3</sub> Addition

박타리\*, 이동균\*, 최지원\*, 강종윤\*, 김현재\*, 윤석진\*, 고태국\*\*  
(Ta-Ri Park\*, Dong-Kyun Lee\*, Ji-Won Choi\*, Chong-Yun Kang\*,  
Hyun-Jai Kim\*, Seok-Jin Yoon\*, and Tae-Kuk Ko\*\*)

#### Abstract

The piezoelectric properties of 0.05Pb(Al<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-0.95Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>+0.7wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+0.5wt%MnO<sub>2</sub> ceramics with the additive of BaCO<sub>3</sub> were investigated. As the addition of BaCO<sub>3</sub> increased from 0 to 0.4 wt%, the dielectric constant ( $\epsilon^{T_{33}}$ ), piezoelectric constant ( $d_{33}$ ), electromechanical coupling factor ( $k_p$ ), and mechanical quality factor ( $Q_m$ ) increased, while the dielectric loss ( $\tan \delta$ ) decreased. The highest piezoelectric and dielectric properties were observed at 1200°C of the sintered temperature with 0.4 wt% of BaCO<sub>3</sub>, and the properties of  $d_{33}$ ,  $k_p$ , and  $Q_m$  were 339 pC/N, 60 % and 1754, respectively.

**Key Words** : Piezoelectric property, Dielectric constant, Electromechanical coupling factor, Mechanical quality factor

#### 1. 서 론

최근 정보저장, 반도체, 광학 및 의료장비 등의 첨단 산업 분야에서, 높은 정밀도와 빠른 응답속도를 요구하는 미소변위제어소자에 대한 관심이 증가하고 있다. 현재, 미소변위제어소자로서 가장 주목받고 있는 압전 액츄에이터는 전기에너지를 기계에너지로 변환하여 부하의 운동을 전기적으로 제어하는 소자로서, 이는 수  $\mu$ m정밀도와 수 ms의 응답속도를 가지며 낮은 소비전력 및 저손실의 특성을 나타낸다. 압전 액츄에이터에 사용되는 압전 세라믹은 큰 진폭의 기계적 진동을 얻을 수 있도록 압전상수가 큰 조성이 요구되고, 이를 위해서는

전기기계결합계수가 크고 유전율이 큰 재료가 요구된다. B. Jaffe는 PZT계에 있어서 Ba의 치환은 상경계(morphotropic phase boundary)부근에서 높은 전기기계결합계수를 나타낸다고 하였으며, F. Kulcsar와 T. Ikeda는 PZT계에 있어서 Sr이나 Ba의 치환은 압전특성의 향상을 가져온다고 보고하였다[1-3]. 또한, H. Ouchi는 PZT계에서 Pb의 일부를 Ba로 치환하면 비유전율이 크게 증가하고, 큐리온도는 감소한다고 하였으며, 또한 전기기계결합계수가 증가하여 압전특성을 개선시킬 수 있다고 보고하였다[4].

본 연구에서는 이러한 특성에 적합한 압전체로서 PAN-PZT+0.7wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+0.5wt%MnO<sub>2</sub>계 세라믹을 기본조성으로 하고, BaCO<sub>3</sub>를 첨가하여 시편을 제조한 후, 전기적 특성을 측정하여 액츄에이터용 재료로서의 가능성에 대해 고찰하였다.

\* : 한국과학기술연구원 박막기술연구센터  
(서울시 성북구 하월곡2동)  
Fax : 02-958-6851  
E-mail : trpark@kist.re.kr

\*\* : 연세대학교 전기전자공학과  
2001년 10월 17일 접수, 2001년 11월 1일 1차 심사완료  
2001년 12월 11일 최종 심사완료

#### 2. 실험방법

본 실험에서는  $0.05\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-0.95\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})+0.7\text{wt}\%\text{Nb}_2\text{O}_5+0.5\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 를 기본 조성으로 고정하고,  $\text{BaCO}_3$ 첨가(0~1.0 wt%)량의 변화에 따른 소결특성 및 압전특성을 평가하였다.

원료분체로  $\text{PbO}$ (99.9%, 고순도),  $\text{ZrO}_2$ (99.9%, Aldrich),  $\text{TiO}_2$ (99.9%, Aldrich),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (99.9%, Aldrich),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (99.8% Aldrich),  $\text{MnO}_2$ (99.99%, Aldrich)와  $\text{BaCO}_3$ (99.98% Aldrich) 등을 이용하였으며, 산화물 혼합법으로 압전체 분체를 제조하였다. 정확한 조성의 원료분체를 제조하기 위해 전자저울을 이용하여  $10^{-4}$  g까지 평량한 출발물질에 에탄올을 분산매로 지르코니아 볼과 함께 24 시간동안 습식 혼합하고, 분쇄하였다. 혼합된 원료는 완전히 건조한 후, 알루미늄 도가니에 넣어  $850^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 하소하여 합성하고,  $\text{BaCO}_3$ 를 0~1.0 wt% 첨가하여 24시간 볼밀링 하였다. 유발로 재분쇄한 후, 결합조제인 polyvinyl alcohol(217-C)을 첨가하여 균일하게 섞고,  $\phi 18$  mm mold로 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형하였다. 성형시편의 결합조제를  $600^\circ\text{C}$ , 3시간 열처리하여 완전 연소시켰다. 탈지된 시편들은  $\text{PbO}$ 의 휘발을 억제하기 위해 시료조성과 동일한 분위기 분말을 사용하여 2 중 알루미늄 도가니에 넣고,  $1200^\circ\text{C}$ 와  $1250^\circ\text{C}$ 에서 각각 1 시간동안 소결하였다. 소결이 끝난 시편은 silver paste(Dupont #7095)를 양면에 도포하고,  $600^\circ\text{C}$ 에서 15 분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편은  $120^\circ\text{C}$ 의 silicon oil 속에서 3.5 kV/mm의 직류 전계를 가하여 분극(polarization)을 하였으며, 24시간이 경과한 후, 시편의 특성을 측정하였다.

PAN-PZT계의  $\text{BaCO}_3$ 의 첨가에 따른 결정구조를 확인하기 위해 X선 회절장치(Philips PW1820)

를 이용하여 분석하였다. 미세구조를 관찰하기 위해 시편의 파단면을 전자주사현미경 SEM(Hitachi, S-4200)을 사용하여 분석하였고, 압전특성은 EMAS-6003에 근거한 공진-반공진법에 의해서 측정 한 후, 전기기계결합계수( $k_p$ )와 기계적 품질계수( $Q_m$ )을 산출하였으며, 압전상수는  $d_{33}$  meter(ZJ-3D, Sinica)로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

표 1은  $1200^\circ\text{C}$ 와  $1250^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서,  $\text{BaCO}_3$ 의 첨가량 변화에 따른 PAN-PZT계의 유전 및 압전특성을 정리한 것으로  $\text{BaCO}_3$ 첨가량이 0.4 wt%까지는 유전 및 압전특성이 향상되나, 소결온도의 증가에 대해서는 감소하는 것을 알 수 있다.

그림 1은  $\text{BaCO}_3$ 의 첨가량 변화에 따른 PAN-PZT계의 XRD회절곡선의 결과이다.  $40\sim 50^\circ$  범위에서 (002)면과 (200)면의 값이 나타나는 것을 통해 모든 시편이 PEROVSKITE 구조를 가지는 정방정임을 확인하였으며, 어떤 2 차상도 나타나지 않는 것을 알 수 있었다.

이러한 정방정 구조가 나타나는 이유는 강유전체 재료가 소결후, 냉각시에 큐리온도를 지나면서 상유전성인 입방정에서 강유전성인 정방정으로 상전이를 일으켜 정방정의 구조를 갖기 때문이다.

그림 2는  $\text{BaCO}_3$ 의 첨가량에 따른 PAN-PZT계의 SEM 사진이다.  $\text{BaCO}_3$  첨가량이 증가할수록 입자의 크기는 큰 변화가 없었으나, 0.4 wt%를 기준으로 첨가량이 증가할수록 첨가량 과다로 인해 일부 입자가 비정상적으로 성장되어 불균일한 분포

표 1. 소결온도와  $\text{BaCO}_3$ 의 첨가량에 따른 PAN-PZT계의 압전 및 유전특성.

Table 1. Piezoelectric and dielectric properties of PAN-PZT system as functions of sintering temperature and  $\text{BaCO}_3$  addition.

x	1200°C						1250°C					
	d(g/cm <sup>3</sup> )	tan δ (%)	$\epsilon^T_{33}$	$k_p$ (%)	$Q_m$	$d_{33}$ (pC/N)	d(g/cm <sup>3</sup> )	tan δ (%)	$\epsilon^T_{33}$	$k_p$ (%)	$Q_m$	$d_{33}$ (pC/N)
0	7.74	0.44	986.70	59.14	1732.78	333.67	7.67	0.43	884.23	57.93	1674.53	330.50
0.2	7.74	0.43	1023.53	59.55	1741.03	335.00	7.68	0.41	914.17	58.12	1677.87	321.00
0.4	7.75	0.42	1075.95	60.38	1754.40	338.67	7.68	0.40	928.84	57.77	1696.53	321.00
0.6	7.74	0.42	1015.69	59.97	1760.86	334.00	7.67	0.40	920.56	58.48	1683.46	315.00
0.8	7.72	0.42	981.68	59.83	1758.29	327.67	7.64	0.40	911.68	58.34	1675.96	308.00
1.0	7.72	0.42	971.18	59.77	1758.00	321.00	7.63	0.40	949.46	58.11	1672.35	299.33

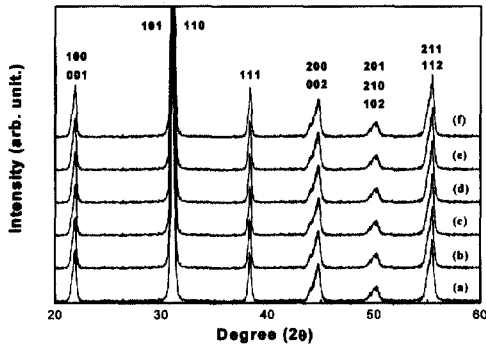


그림 1. BaCO<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 1200°C에서 소결된 PAN-PZT계의 XRD 패턴.

(a) 0 wt%, (b) 0.2 wt%, (c) 0.4 wt%,  
(d) 0.6 wt%, (e) 0.8 wt%, (f) 1.0 wt%.

Fig. 1. XRD patterns of PAN-PZT systems sintered at 1200°C as a function of BaCO<sub>3</sub> addition.

(a) 0 wt%, (b) 0.2 wt%, (c) 0.4 wt%,  
(d) 0.6 wt%, (e) 0.8 wt%, (f) 1.0 wt%.

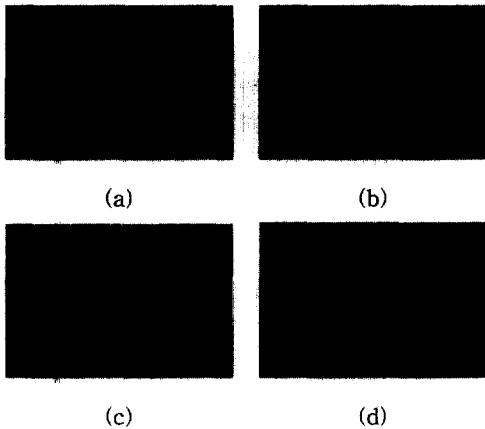


그림 2. BaCO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 1200°C에 소결된 PAN-PZT계의 SEM 사진.

(a) 0.1 wt%, (b) 0.4 wt%,  
(c) 0.6 wt% (d) 1.0 wt%.

Fig. 2. SEM Microstructure of PAN-PZT systems sintered at 1200°C as a function of BaCO<sub>3</sub> addition.

(a) 0.1 wt%, (b) 0.4 wt%,  
(c) 0.6 wt%, (d) 1.0 wt%.

를 보이는 것을 알 수 있다. BaCO<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 시편의 경우, 결정립 크기의 분포가 매우 불균일하였으나, BaCO<sub>3</sub>를 0.4 wt%까지 첨가함에 따라 점차 균일해 지는 경향을 나타내었으며, 그 이상 첨가할 경우 다시 불균일한 분포를 나타내었다.

그림 3은 BaCO<sub>3</sub>의 첨가량 변화에 따른 PAN-PZT계의 소결밀도를 나타내고 있다. BaCO<sub>3</sub>의 0.4 wt%까지 첨가함에 따라 결정립의 균일화에 따른 입계의 감소로 인해 소결밀도는 증가하였으며, 그 이상 첨가시, 결정립의 불균일성으로 인해 밀도는 감소하는 경향을 나타내었다[5].

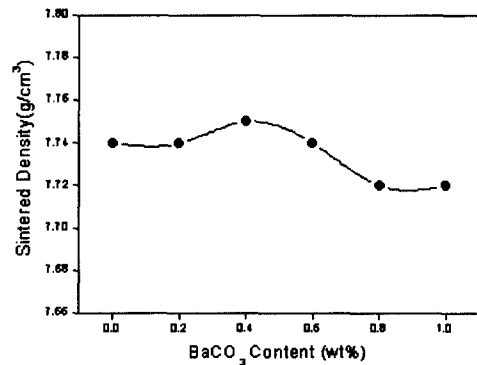


그림 3. BaCO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 1200°C에서 소결된 PAN-PZT 계의 소결밀도.

Fig. 3. Sintered density of PAN-PZT systems sintered at 1200°C as a function of BaCO<sub>3</sub> addition.

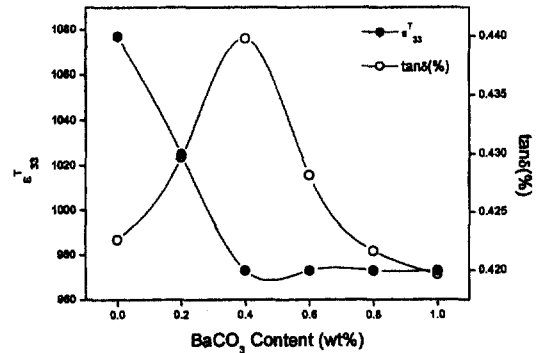


그림 4. BaCO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 1200°C에서 소결된 PAN-PZT 계의 유전상수 및 유전손실.

Fig. 4. Dielectric constant and dielectric loss of PAN-PZT systems sintered at 1200°C as a function of BaCO<sub>3</sub> addition.

그림 4는 BaCO<sub>3</sub>의 첨가량 변화에 따른 PAN-PZT계의 유전특성과 유전손실을 나타내고 있다. BaCO<sub>3</sub>의 첨가량이 0.4 wt%까지 증가함에 따라 유전율은 증가하였으며, 그 이상 첨가시 감소하였다.

이는 밀도와 유전율은 서로 비례하는 관계로 미루어 볼 때, 잘 일치하는 결과를 나타내고 있다[5]. BaCO<sub>3</sub>의 첨가량이 0.4 wt%까지 증가함에 따라 유전손실은 점차 감소하였으며, 그 이상 첨가시, 거의 일정한 값을 가지는데, 이는 BaCO<sub>3</sub>가 0.4 wt%

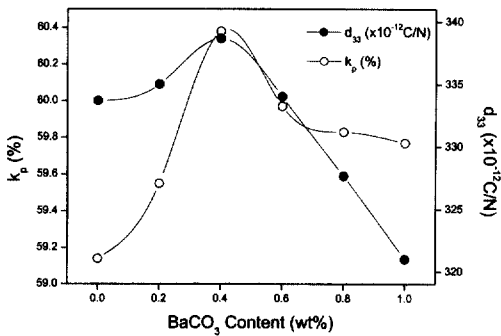


그림 5. BaCO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 1200°C에서 소결된 PAN-PZT계의 전기기계결합계수 및 압전상수.

Fig. 5. Electromechanical coupling factor and piezoelectric constant of PAN-PZT systems sintered at 1200°C as a function of BaCO<sub>3</sub> addition.

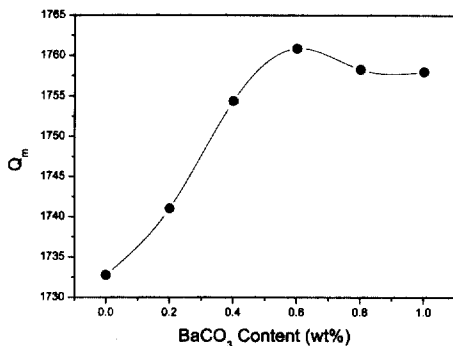


그림 6. BaCO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 1200°C에서 소결된 PAN-PZT계의 기계적품질계수.

Fig. 6. Mechanical quality factor of PAN-PZT systems sintered at 1200°C as a function of BaCO<sub>3</sub> addition.

까지 첨가됨에 따라 결정립의 균일한 분포로 인한 입계의 감소로 인하여 입계를 통한 유전손실이 감소했기 때문인 것으로 생각되며, 그 이상 첨가시, 입계의 증가로 인해 유전손실이 증가한 것으로 사료된다[6].

그림 5는 BaCO<sub>3</sub>의 첨가량 변화에 따른 PAN-PZT계의 전기기계결합계수와 압전상수의 변화에 대한 것으로 전기기계결합계수란 압전체에서의 전기에너지와 기계에너지의 변환 효율을 나타낸 것이다. BaCO<sub>3</sub>의 첨가량 0.4 wt%에서 가장 높은 값을 보이고 있으며 이는 Ba나 Sr의 일부의 치환효과로 인해서 상경계 (morphotropic phase boundary) 부근에서의 유전특성과 함께 전기기계결합계수도 향상되는 것으로 사료된다. 압전상수 ( $d_{33}$ )도 0.4 wt%에서 가장 높은 값을 보이고 있다[7]. 그림 6은 BaCO<sub>3</sub>의 첨가량 변화에 따른 PAN-PZT계의 기계적 품질계수의 변화를 나타내고 있다. 기계적 품질계수란 에너지 변환시 에너지 손실의 크기를 나타내는 것으로 값이 클수록 손실이 적음을 의미한다. 1200°C의 소결 온도에서 BaCO<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 품질계수가 증가하고 있으며, 0.6 wt%를 기준으로 서서히 감소되었다. 첨가량이 미소한 양인 만큼 감소의 폭도 적게 나타났다.

#### 4. 결론

본 논문에서는, 0.05Pb(Al<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-0.95Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)+0.7wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+0.5wt%MnO<sub>2</sub>에 BaCO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 압전 및 유전특성의 변화를 살펴보았다. 그 결과 BaCO<sub>3</sub>첨가량이 0.4 wt%일 때 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 아래와 같은 결과를 보였다.

1. 1200°C의 소결온도에서 BaCO<sub>3</sub>첨가량이 0.4 wt%일 때, 압전상수 339 pC/N, 전기기계결합계수 60 %, 기계적 품질계수 1754 와 유전손실 0.4 %의 특성을 나타내었다.
2. 1200°C의 소결온도에서 BaCO<sub>3</sub>첨가량이 증가에 따라 결정구조가 안정화되고 완전한 PEROVSKITE 구조가 형성됨에 따라 유전율이 증가하였으며, 유전손실은 감소하였다.
3. 소결밀도는 BaCO<sub>3</sub>첨가량이 0.4 wt%까지 증가함에 따라 7.75 g/cm<sup>3</sup>까지 증가하다가 1.0 wt%까지 첨가하면 7.71 g/cm<sup>3</sup>까지 감소하는 것을 알 수 있다.
4. 제한된 양(0.4 wt%)의 BaCO<sub>3</sub>를 첨가하면 결정

립의 크기는 균일해지며, 치밀화되어 이로 인해 압전 및 유전특성이 향상됨을 알 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] F. Kulcsar, "Electromechanical properties of lead titanate zirconate ceramics modified with certain three or five-valent additions," J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 42, p. 343, 1959.
- [2] T. Iketa, "Studies on (Ba-Pb)(Ti-Zr)O<sub>3</sub> system", J. Phys. Soc., Vol. 14, 2, p. 168, 1959.
- [3] B. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic press, p. 148, 1971.
- [4] H. Ouchi, "Piezoelectric properties of Pb(Mg, Nb)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> ceramics modified barium or strontium substitutions", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 51, No. 3, p. 169, 1968.
- [5] 이홍렬, 윤석진, 김현재, 정형진, "xPb(Al<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-(1-x)Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>계의 유전 및 압전특성", 전기전자재료학회논문지, 5권, 2호, p. 207, 1992.
- [6] 김현재, 조봉희, 정형지, 박창엽, "Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-Pb(Mg,Nb)O<sub>3</sub>에 MnO<sub>2</sub>첨가가 전기적 성질에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 1권, 2호, p. 152, 1988.
- [7] 윤석진, Kenji Uchino, "Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)-Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Ceramics계 세라믹스의 고출력 특성", 전기전자재료학회논문지, 11권, 5호, p. 394, 1998.
- [8] 조봉희, "Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-Pb(Ni,Nb)O<sub>3</sub>계 세라믹스의 특성에 관한연구", 연세대학교 대학원 전기공학과 박사학위논문, 1998.
- [9] F. Kulcsar, "Electromechanical properties of lead titanate zirconate ceramics with lead partially replaced by calcium or strontium", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 42, No. 1, p. 49, 1959.