

# Ag<sub>2</sub>O첨가에 따른 0.96 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>-0.04 Pb(Mn,W,Sb,Nb)O<sub>3</sub>의 유전 및 압전 특성

## Dielectric and Piezoelectric Properties of 0.96 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>-0.04 Pb(Mn,W,Sb,Nb)O<sub>3</sub> Ceramics with Ag<sub>2</sub>O Addition

정현우<sup>1</sup>, 임성훈<sup>1</sup>, 이은선<sup>1</sup>, 전창성<sup>1</sup>, 이상렬<sup>1,a</sup>

(Hyun-Woo Chung<sup>1</sup>, Sung-Hun Lim<sup>1</sup>, Eun-Sun Lee<sup>1</sup>, Chang-Sung Jeon<sup>1</sup>, and Sang-Yeol Lee<sup>1,a</sup>)

### Abstract

The dielectric and piezoelectric properties of silver added 0.96Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>-0.04Pb(Mn,W,Sb,Nb)<sub>3</sub> ceramics were examined. By varying the contents of silver(0.0, 0.4, 1.0 mol%), the effect of silver addition on PZT-PMWSN ceramics was investigated at various sintering temperature(900, 1000, 1100 °C). As increasing silver contents, the relative dielectric constant was increased and sinterability was enhanced. At the specimen with 0.4 mol% Ag and sintered at 1000 °C, electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>), mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>), dielectric constant(ε<sub>r</sub>) and dielectric loss were 0.502, 811, 991, 0.006, respectively. The results showed that the PZT-PMWSN/Ag composites have enhanced piezoelectric and dielectric properties and sintering temperature was lowered.

**Key Words** : PZT-PMWSN, Piezoelectric, Silver, Sintering

### 1. 서론

압전 세라믹은 전기적 에너지를 기계적 에너지 또는 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환 가능한 것으로 1954년 B.Jaffe[1] 등에 의해 개발된 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(이하 PZT)계 세라믹스가 개발된 이후 PZT계 세라믹스에 다른 원소를 첨가하거나 ABO<sub>3</sub> 형태의 페로브스카이트형 복합산화물을 결합시켜 소결성, 압전특성, 유전특성을 개선시키는 연구가 이루어졌다[2-4]. PZT계 및 3성분계 세라믹스는 그 조성비에 의해 유전 및 압전 특성이 변화할 뿐만 아니라, 미량의 첨가제에 의해 사용 목적에 따른 특성 개선을 시도하고 있는 것이 일반적이다.

산업계에서 압전 변압기, 초음파 모터, 압전 액추에이터 등과 같은 고효율 압전 디바이스 분야로의 응용에 관한 연구가 점차 증가하고 있다. 그리고 압전 소자의 효율 및 특성 향상을 위해서 압전 세라믹을 적층형 구조로 설계하고 있다. 하지만 적층에 필요한 내부 전극용 금속은 고온의 세라믹 공정으로 인해 Pd과 같은 고가의 내부 전극을 사용해야 한다. 이는 세라믹 소재의 가격 경쟁력을 떨어뜨리게 되기 때문에 압전 소재의 공정 온도를 낮추는 것은 중요하다[5].

0.96 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>-0.04 Pb(Mn,W,Sb,Nb)O<sub>3</sub>(이하 PZT-PMWSN)은 압전 변압기로 응용하기에 적합한 우수한 압전 특성을 보이지만 소결온도가 1100 °C로 적층형 압전 변압기로의 응용을 위해서는 소결온도를 900 °C정도까지 낮출 필요가 있다. 본 연구에서는 적층형 압전 변압기로 응용을 위하여 PZT-PMWSN 조성에 Ag<sub>2</sub>O첨가를 첨가하여 소결을 향상시키고 유전 및 압전 특성 향상시키고자 연구하였다.

1. 연세대학교 전기전자공학과

(서울시 서대문구 신촌동 134)

a. Corresponding Author : sylee@yonsei.ac.kr

접수일자 : 2004. 9. 6

1차 심사 : 2004. 9. 13

심사완료 : 2004. 10. 14

## 2. 실험

### 2.1 시편 제조

0.96Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>-0.04Pb(Mn,W,Sb,Nb)O<sub>3</sub>을 기본 조성으로 하여 일반적인 세라믹 제조 공정을 통해 시편을 제작하였다. PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>과 첨가제인 Ag<sub>2</sub>O를 평량하여 에탄올, 3φ, 5φ, 15φ ball과 함께 넣은 후 24시간 동안 습식 볼밀로 혼합 및 분쇄하였다. 혼합후 건조된 분말을 알루미늄 도가니 속에서 750℃에서 4시간 하소하였다. 하소된 0.96Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>-0.04Pb(Mn,W,Sb,Nb)O<sub>3</sub>+x mol% Ag(x=0.0, 0.4, 1.0) 분말은 48시간 습식 볼밀로 혼합 및 분쇄하였다. 성형하기 위하여 건조된 분말에 4 wt%의 PVA 바인더를 첨가하여 오일 프레스(oil press)를 이용하여 2 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 전기로 내에서 900~1100℃, 2시간 동안 소결하였고 지름 15 mm, 두께 1 mm의 디스크 형태로 연마하였다. 전극은 실버 페이스트를 실크 스크린 인쇄한 후, 소부하여 형성시켰다. 완성된 시편은 110℃의 실리콘 오일 속에서 3 kV/mm의 DC 전계를 30분간 인가하였으며 분극 완료 후 24시간 경과된 후에 압전 및 유전 특성을 측정하였다.

### 2.2 측정

조성 및 소결온도에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위해 XRD는 CuK α(λ=1.54 Å)를 사용하여 회절각 10°~80° 사이에서 측정하였다. 시편 단면의 미세구조는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 그리고 유전 및 압전 특성은 Impedance Analyzer(HP4191A)로 공진-반공진법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 하소된 PZT-PMWSN+x mol% Ag 분말의 X-ray diffraction 측정 결과이다. 전체적으로 회절각의 폭이 좁고 미반응 물질에 대한 피크가 관찰되는 않는 것으로 보아 완전한 고상반응이 이루어졌음을 알 수 있다. 페로브스카이트상이 뚜렷히 나타나고 Ag와의 반응에 의한 상변화는 보이지 않았다. 그리고, Ag 첨가량 증가에 따른 뚜렷한 상변화도 관찰되지 않았다. 44° 근방의 (200) 피크를 보면 상경계 영역에서 능면정계 쪽으로 약간 치우쳐져 있었다.

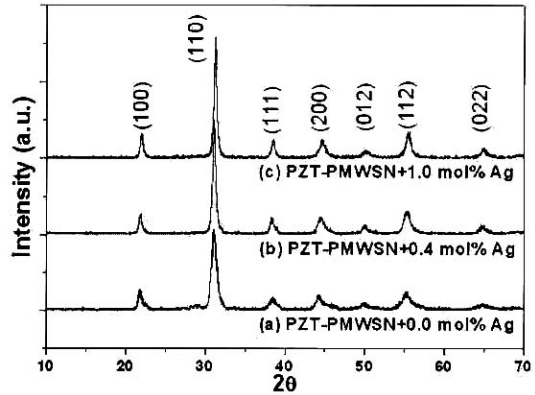


그림 1. Ag 첨가량에 따른 X 선 회절 패턴.  
Fig. 1. X-ray diffraction patterns as Ag contents.

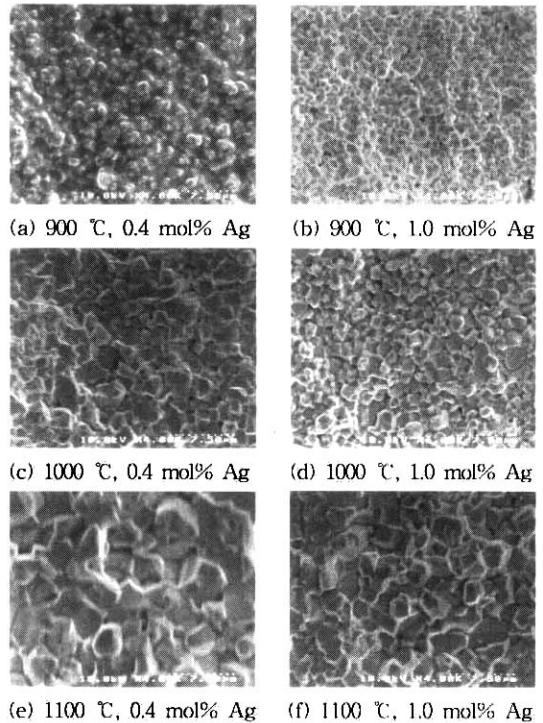


그림 2. 소결온도 및 Ag 첨가량에 따른 SEM.  
Fig. 2. SEM images as sintering temperature and Ag contents.

그림 2는 제작된 시편의 단면 SEM 사진이다. 소결 온도가 증가함에 따라 그레인 크기가 증가하

는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 Ag 첨가량의 증가에 따른 소결의 촉진을 관찰할 수 있었다. 그림 2(a)의 경우 900 °C에서 소결이 제대로 이루어지지 않아 pore가 많고 거의 그레인 성장을 하지 못한 것이 관찰되었다. 반면에 그림 2(b)의 경우 같은 온도에서 소결했음에도 Ag의 첨가량이 늘어남에 따라 소결이 크게 향상된 것을 관찰 할 수 있었다. 소결 초기 단계에 그레인 경계에 위치한 Ag 입자는 그레인과 그레인의 접합을 연결하고 pore를 채우는 역할을 하고 그레인 성장이 어려운 900 °C에서 Ag 입자(융점 953 °C)의 용접 이하에서의 연화(softening)에 의해 소결이 촉진되었기 때문이다[6,7]. 이러한 Ag 첨가에 따른 세라믹 특성의 향상은 압전 및 유전 특성의 변화를 통해서도 관찰된다.

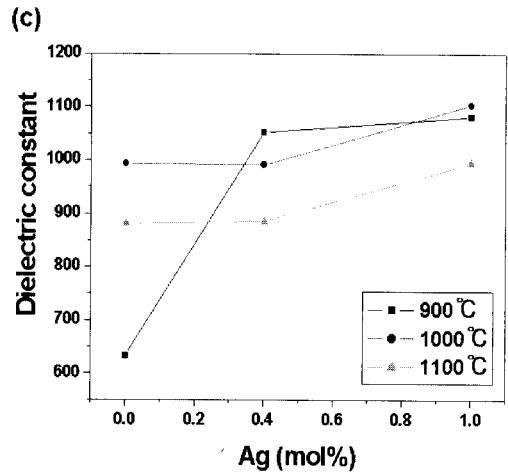
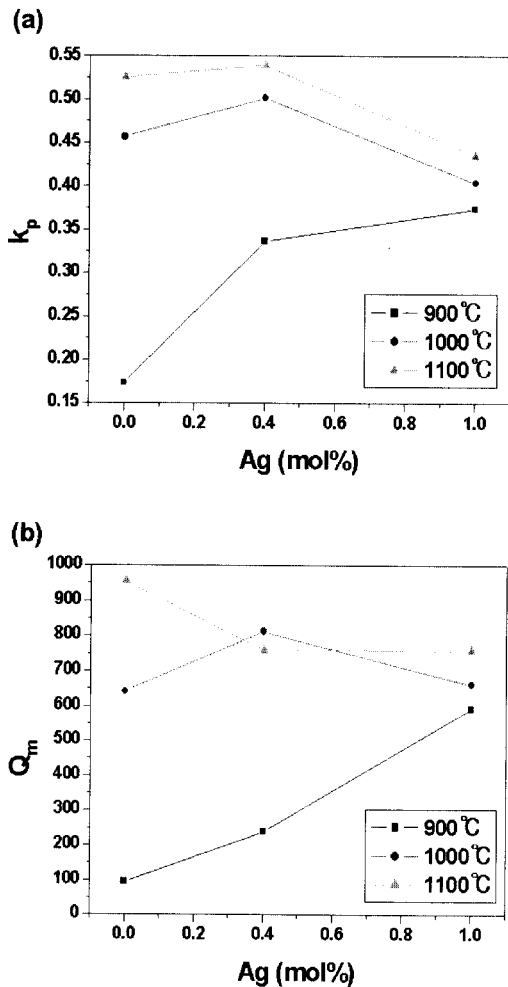


그림 3. 소결온도 및 Ag 첨가량에 유전 및 압전 특성 (a) 전기기계 결합계수, (b) 기계적 품질계수, (c) 유전상수.

Fig. 3. Dielectric and piezoelectric properties as sintering temperature and Ag contents (a) electromechanical coupling factor, (b) mechanical quality factor, and (c) dielectric constant.

그림 3은 PZT-PMWSN의 소결온도 및 Ag 첨가량에 따른 압전 및 유전특성 측정 결과이다. 전체적으로 1000 °C, 1100 °C에서 소결한 시편의 경우는 Ag 첨가량 변화에 따라 비슷한 경향성을 보였다. 하지만 900 °C에서 소결한 시편의 경우는 Ag 첨가량 변화에 따라 전혀 다른 변화가 관찰되었다. 900 °C에서 순수한 PZT-PMWSN은 불충분한 열에너지의 공급으로 소결이 충분히 이루어지지 못하기 때문에 내부에 pore가 많아 세라믹의 압전 및 유전 특성이 좋지 못하지만, Ag 첨가에 따라 소결이 향상되어 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수가 크게 증가하였다. 그림 3(a)에서 1000 °C, 1100 °C에서 소결한 시편의 전기기계 결합계수는 Ag 첨가에 따른 소결 향상으로 0.4 mol% Ag 첨가시에 증가하지만 1.0 mol% Ag 첨가시에는 내부 비압전성 물질인 Ag의 증가에 의해 다시 감소하는 것을 볼 수 있었다. 그림 3(b)에 나타난 기계적 품질계수의 경우는 1000 °C에서 소결한 시편은 Ag 첨가에 따라 소결 촉진으로 증가하다가 다시 감소하는 것을 볼 수 있었다. 1100 °C에서 소결한 시편은 내부 비압전성 물질의 증가에 따라 기계적 품질계수를 감소하는 것을 볼 수 있었다. 일반적으로

로 금속과 같은 2차상의 첨가는 유전 특성의 감소를 가져온다. 하지만 그림 3(c)에서 유전상수가 Ag 첨가량 증가에 따라 점차 증가하는 것이 관찰되었다. 세라믹 내에서 금속 첨가에 의한 유전상수의 증가는 금속상 주위에 effective dielectric field에 의한 것으로 알려져 있다[8,9].

#### 4. 결론

본 연구에서는  $Pb(ZrTi)O_3-Pb(Mn,W,Sb,Nb)_3$ 의 조성애 Ag를 0.0~1.0 mol%로 변화시켜 첨가하고, 소결 온도를 900~1100 °C로 변화시켰다. Ag 첨가에 따라 상변화 없이 페로브스카이트상이 관찰되었고 Ag 첨가에 따른 저온에서의 소결 축진을 확인 하였다. 그리고 소결 축진으로 세라믹 시편의 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수가 증가하였고 Ag 첨가량에 따라 유전상수가 점차 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 0.4 mol% Ag를 첨가하여 1000 °C에서 소결한 시편의 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수, 유전상수, 유전손실은 각각 0.502, 811, 991, 0.006 이었다. 본 연구에서는 PZT-PMWSN 조성에  $Ag_2O$ 를 첨가하여 유전 및 압전 특성이 향상되는 것을 확인하였다. 또한  $Ag_2O$ 에 첨가에 따른 소결 향상으로 세라믹 공정온도를 낮출 수 있음을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2003-B-416)주관으로 수행된 과제임.

#### 참고 문헌

- [1] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, "Piezoelectric properties of lead titanate solid-solution ceramics", J. Appl. Phys., Vol. 25, No. 6, p. 809, 1954.
- [2] F. Kulcsar, "Electromechanical properties of lead titanate zirconate ceramics with lead partially replaced by calcium and strontium", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 42, No. 1, p. 49, 1959.
- [3] 윤광희, 윤현상, 류주현, 박창엽, "PMW-PNN-PZT계 세라믹스의 유전 및 압전 특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 3호, p. 214, 2000.
- [4] 배숙희, 김성곤, 김철수, 이경화, 이상렬, "PZT-PSN 세라믹스의  $WO_3$ 의 첨가량에 따른 압전 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 9호, p. 794, 2002.
- [5] 류주현, 우원희, 오동언, 정영호, 정광현, 류성립, "저온소결한 PSN-PZT 세라믹스의 Zr/Ti 비에 따른 압전특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 125호, p. 1195, 2003.
- [6] H. J. Hwang, K. Watari, M. Sando, and M. Toriyama, "Low-temperature sintering and high-strength  $Pb(Zr,Ti)O_3$ -matrix composites incorporating silver particles", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 3, p. 791, 1997.
- [7] R. Zuo, L. Li, X. Hu, and Z. Gui, "Effects of silver incorporation on the dielectric and ferroelectric properties of PMN-PNN-PZT ceramics", Mater. res. bull., Vol. 36, No. 12, p. 2111, 2001.
- [8] P. Chylek, V. Srivastava, "Effective dielectric constant of a metal-dielectric composite", Phys. Rev. B, Vol. 30, No. 2, p. 1008, 1984.
- [9] C. Pecharroman and J. S. Moya, "Experimental evidence of a giant capacitance in insulator-conductor coposites at the percolation threshold", Adv. Mater. Vol. 12, No. 4, p. 294, 2000.