

## CeO<sub>2</sub>첨가에 따른 저온소결 PSN-PZT세라믹스의 유전 및 압전 특성

### Dielectric and Piezoelectric Properties of Low Temperature Sintering PSN-PZT Ceramics with CeO<sub>2</sub> Addition

류주현<sup>1,a</sup>, 정광현<sup>2</sup>, 정영호<sup>3</sup>  
(Ju-Hyun Yoo<sup>1,a</sup>, Kwang-Hyun Chung<sup>2</sup>, and Yeong-Ho Jeong<sup>3</sup>)

#### Abstract

0.91(PSN-PZT)-0.05BF-0.04PNW+0.3wt%MnO<sub>2</sub>+0.6wt%CuO+xwt%CeO<sub>2</sub> ceramics were fabricated with the variations of CeO<sub>2</sub> addition at the sintering temperature of 950 °C and their microstructure, dielectric and piezoelectric characteristics were investigated. As the amount of CeO<sub>2</sub> addition increased, the grain size, density and electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>) were increased and the mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) was decreased. At the 0.3 wt% CeO<sub>2</sub>, the density, grain size, electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>), and piezoelectric constants(d<sub>33</sub>, g<sub>33</sub>) showed the maximum value of 7.87 g/cm<sup>3</sup>, 3.22 μm, 0.5, 289 pC/N, and 22.2 mV · m/N, respectively. However, mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) showed the minimum value of 807 at the 0.5 wt% CeO<sub>2</sub>.

**Key Words** : CeO<sub>2</sub> addition, PSN-PZT, Electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>), Piezoelectric constants

#### 1. 서론

압전초음파 진동자에 관한 연구는 수중초음파 진동자(SONAR), 초음파 세척기, 초음파 가공기용 등의 여러 응용분야에서 폭넓게 사용되어지고 있다. 초음파 발생용 조성세라믹스로서는 우수한 압전특성을 보이는 PZT계 및 3성분계 세라믹스에 불순물등을 첨가, 치환하여 압전특성을 향상시키고 있다[1]. 그러나 압전초음파 진동자용 조성의 60~70 %정도가 PbO로 구성되어 있고 소성온도가 1200 °C이상이기 때문에 1000 °C부근에서 급격하게 휘발특성을 보이는 PbO로 인한 환경오염문제

가 전세계적으로 대두되고 있으며 그 규제가 심화되고 있다. 따라서, 고성능의 압전특성을 나타내는 PZT계열의 압전초음파 진동자를 사용하기 위해서는 1000 °C이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 세라믹스 조성은 환경오염문제를 해결할 수 있고, 저가격화가 가능하기 때문에 연구가 필요한 실정이다. 그러나, 소결온도를 저하시키기 위해서는 액상소결이 필요한데 이때에 액상에 의한 Amorphous 층에 의해 압전특성이 저하되게 된다. 따라서, 저온소결 시 나타나는 압전 및 유전특성의 저하를 보상하기 위하여 ABO<sub>3</sub>의 페로브스카이트 구조에서 A와 B위치에 치환되거나 또는 동시에 치환되어 압전 및 유전특성을 향상시키는 도너와 억셉터와 같은 불순물을 첨가시키거나[2,3], 시편제조시 승하강 시간의 변화와 성형압의 변화[4]와 같은 제조방법의 변화를 주어 특성저하를 방지하는 대책이 요구된다. 이전의 연구에서 저온소결에 효과가 있다고 알려진 BiFeO<sub>3</sub>[5]와 상온에서 반강유전상인 PNW[6]를 치환하고, 용점이 비교적 높지만

1. 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 신월동 산 21-1)

2. 인하대학교 전기공학과

3. 한전전력연구원

a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr

접수일자 : 2003. 12. 29

1차 심사 : 2004. 1. 29

최종심사 : 2004. 2. 23

PbO와의 반응으로 680 °C의 용점을 가지는 물질로 쉽게 액상을 형성하여 액상소결을 유도하는 CuO를[7] 첨가하여, 저온소결(920 °C~950 °C)을 유도하는 최적의 조성조건 결과를 다음과 같이 얻은 바 있다.  $0.91\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.03}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{0.97}\text{O}_3 - 0.04\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 + 0.05\text{BiFeO}_3 + 0.3\text{wt}\%\text{MnO}_2 + 0.6\text{wt}\%\text{CuO}$ . 따라서, 본 연구에서는 위 조성에 첨가제로서 도너와 억셉터로서 작용을 한다고 알려진[3]  $\text{CeO}_2$ 를 첨가하여 시편을 제작하고  $\text{CeO}_2$ 량 변화에 따른 구조적, 유전적, 압전특성을 측정하여 저온소결한 초음파 진동자용 압전세라믹스의 압전 특성저하방지 특성을 조사 하였다.

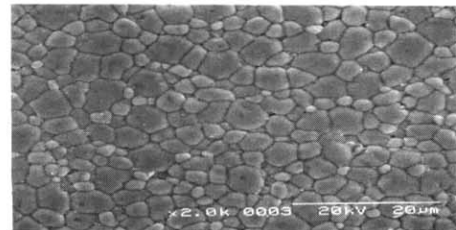
## 2. 실험

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

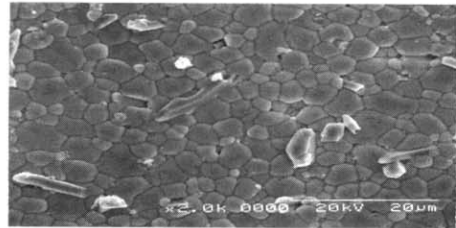
$0.91\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.03}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{0.97}\text{O}_3 - 0.04\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 + 0.03\text{BiFeO}_3 + 0.3\text{wt}\%\text{MnO}_2 + 0.6\text{wt}\%\text{CuO} + x\text{wt}\%\text{CeO}_2$ . x값은 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7로 변화를 주었고 PNW는 880 °C에서 미리 복합산화물로 만든 뒤 평량하였으며 CuO는 하소후 첨가하였다. 조성에 따른 시료는  $10^{-4}\text{g}$ 까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 850 °C에서 2시간 하소하였다. 하소 후 CuO를 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5 % 수용액) 8 %를 첨가하고 21mmφ 몰더로  $1\text{ ton}/\text{cm}^2$ 으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600 °C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강온도 3 °C/min로 하여 950 °C의 온도로 1시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag 전극을 도포한 뒤, 650 °C에서 10분간 열처리하고 120 °C의 절연유 속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 결정구조는 X선 회절기를 통해 분석하였으며, 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 산출하였고 압전상수( $d_{33}$ ,  $g_{33}$ )는  $d_{33}$  meter를 사용하여 측정 및 계산을 통해 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

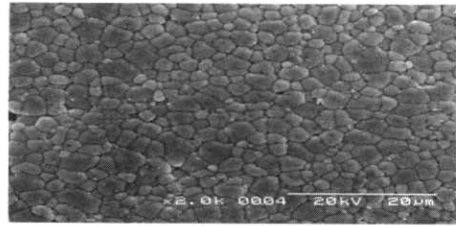
그림 1과 2는  $\text{CeO}_2$ 량 변화에 따른 미세구조와 밀도를 각각 나타낸 것이다. 그림에서 보여진 것처럼  $\text{CeO}_2$ 량이 증가함에 따라 밀도와 그레인크기는 다소 증가하여  $\text{CeO}_2$ 가 0.3 wt%첨가시에 밀도는  $7.87\text{ g}/\text{cm}^3$ , 그레인 크기는  $3.22\text{ }\mu\text{m}$ 로 최대값을 나타낸 것으로 볼때  $\text{CeO}_2$ 첨가가 고상반응을 촉진시킨 것으로 사료되며, 그 이상 첨가시에는 과잉첨가로 인하여 일부 미반응물이 입계층내에 편석하여 소결을 억제시키므로 점차 감소하는 특성을 보였다.



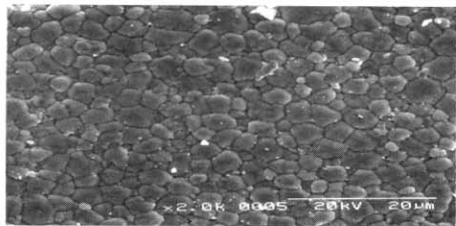
(a) 0 wt%  $\text{CeO}_2$



(b) 0.3 wt%  $\text{CeO}_2$



(c) 0.5 wt%  $\text{CeO}_2$



(d) 0.7 wt%  $\text{CeO}_2$

그림 1.  $\text{CeO}_2$  첨가에 따른 시편의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of specimen with  $\text{CeO}_2$  addition.

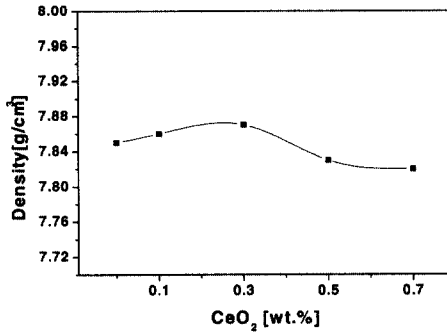


그림 2. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 밀도.  
Fig. 2. Density with CeO<sub>2</sub> addition.

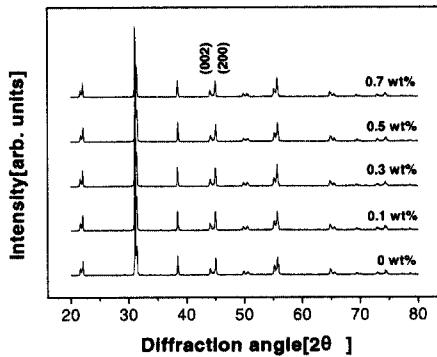


그림 3. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 X선 회절 패턴.  
Fig. 3. XRD pattern with CeO<sub>2</sub> addition.

그림 3은 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따라 제작된 시편의 X선 회절 분석을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 CeO<sub>2</sub>의 첨가량에 관계없이 제작된 시편은 모두 002, 200 피크를 나타내며 정방정상의 상특성을 보였고, 정방성(c/a)은 CeO<sub>2</sub>량의 증가에 따라 1.020, 1.019, 0.019, 1.018, 1.017로 각각 변화하며 첨가량에 따라 점차 감소하는 특성을 나타냈으며 상변화는 발생하지 않았다.

그림 4는 CeO<sub>2</sub>변화에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸다. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따라 상전이 온도는 점차 감소하는 특성을 보였다. 무첨가시 상전이 온도(295 °C)가 PZT계의 상전이 온도(362 °C)보다 낮은 것은 반강유전상인 PNW(-3 °C)의 치환에 의한 것이며 CeO<sub>2</sub>첨가에 따른 상전이 온도의 감소는 비교적 안정적으로 존재하는 Ce<sup>3+</sup>이온에 의한 A-site 치환에 의해 Pb<sup>2+</sup>이온의 결합에 의한 것으로 사료

되며[2] 0.5 wt%이상 첨가시에 상전이 온도의 변화는 점차 감소하는 특성을 보였다.

그림 5와 6은 각각 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 전기기계 결합계수(k<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 나타내며, 그림 7은 유전상수를 나타낸 것이다. CeO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 전기기계결합계수는 0.3 wt%첨가시 0.50로 다소 증가하다가 그 이상 첨가시 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 그림 1과 2에서 알 수 있듯이 CeO<sub>2</sub>의 첨가에 의해 그레인 크기가 증가하고 이에 따라 밀도가 증가하는 것으로 보아 Ce<sup>3+</sup>이온이 Pb<sup>2+</sup>과 치환되어 도너로서 작용하여 Pb공공을 발생시켜 도메인들 간에 작용하는 응력을 완화시킴으로서 도메인벽의 운동을 용이하게 하였기 때문이다.

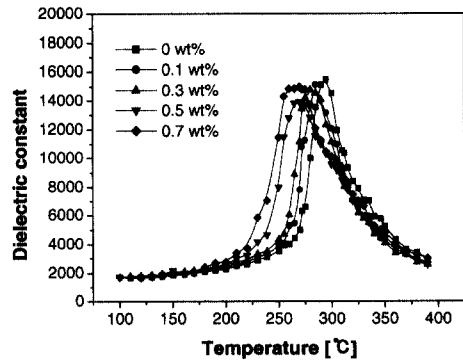


그림 4. CeO<sub>2</sub>첨가에 따른 유전상수의 온도의존성.  
Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant with CeO<sub>2</sub> addition.

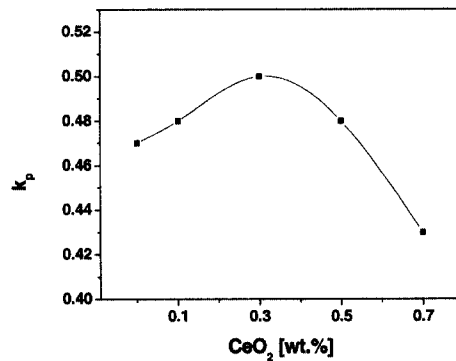


그림 5. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>).  
Fig. 5. Electromechanical coupling factor with CeO<sub>2</sub> addition.

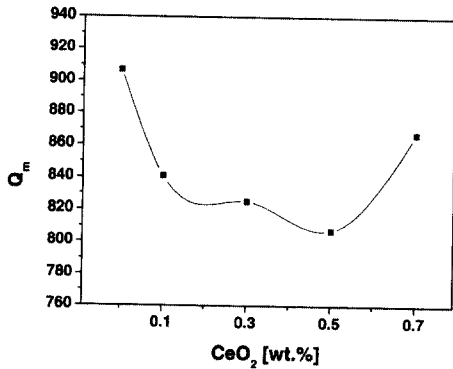


그림 6. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 기계적품질계수.  
Fig. 6. Mechanical quality factor with CeO<sub>2</sub> addition.

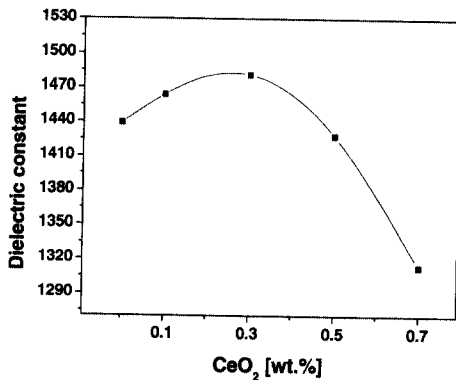


그림 7. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 유전상수.  
Fig. 7. Dielectric constant with CeO<sub>2</sub> addition.

유전상수의 변화도 전기기계결합계수의 변화와 같은 경향을 나타내고 있으며 CeO<sub>2</sub>의 첨가에 따라 그래인이 성장하여 저유전율층인 그래인 경계가 감소하였기 때문이며 0.5 wt%이상 첨가시에 나타난 감소특성은 과잉첨가로 인한 그래인경계로 미반응물의 편석이 발생하여 그래인 크기가 감소되어 저유전율층이 다시 증가하였기 때문이다. 또한, 전기기계결합계수에서 0.5 wt%이상 첨가시 감소하는 특성은 과잉첨가로 인한 그래인크기의 감소와 Ce<sup>3+</sup>이온에 의한 A-site치환율이 점차 감소하였기 때문으로 사료된다. 그러나 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)는 CeO<sub>2</sub>량이 증가함에 따라 점차 감소하여

0.5 wt%에서 최저치를 보이고 그 이상 첨가시 다소 증가되는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 CeO<sub>2</sub>가 0.3 wt%이하 첨가시는 Pb공공의 발생으로 인한 응력의 완화에 의하여 기계적품질계수가 감소하고, 0.7 wt%에서 기계적 품질계수가 다시 증가하는 이유는 CeO<sub>2</sub>의 과잉 첨가로 인하여 미반응물의 일부가 입계층내에 편석되어 그래인 성장을 억제시키고 도메인벽 이동도를 감소시켜 그에 따른 도메인 경계의 내부마찰이 감소하였기 때문으로 사료된다. 또한 0.5 wt%에서 그래인크기의 감소에도 불구하고 최저치를 나타낸 것은 Pb공공을 유발시키는 소프트너로서의 효과가 과잉첨가에 의해 나타난 효과보다 크기때문으로 사료된다.

그림 8은 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 압전상수를 나타낸 것이다. 압전전하계수(d<sub>33</sub>)와 압전전압계수(g<sub>33</sub>)는 전기기계결합계수의 특성과 같은 경향을 보이며 0.3 wt% 첨가시에 각각 289 pC/N, 22.2 mV·m/N로 최대치를 나타내었다.

결론적으로, 0.3 wt%이하의 CeO<sub>2</sub>첨가는 1.03 Å의 이온반경을 가지는 Ce<sup>3+</sup>가 1.18 Å으로 이온반경이 비슷한 Pb<sup>2+</sup>자리에 치환되어 도너로서 작용하여 일반적인 소프트너의 효과인 전기기계결합계수와 유전상수를 증가시키고 기계적품질계수는 감소시키는 특성을 나타내었으며, 저온소결시 밀도를 다소 증가시키는 특성을 보였다. 0.5 wt%이상 첨가시에는 과잉첨가로 인하여 일부 미반응물이 그래인 경계에 편석되어 압전특성을 저하시키는 작용을 나타내었다. 표 1에 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 시편의 압전 및 유전특성을 나타내었다.

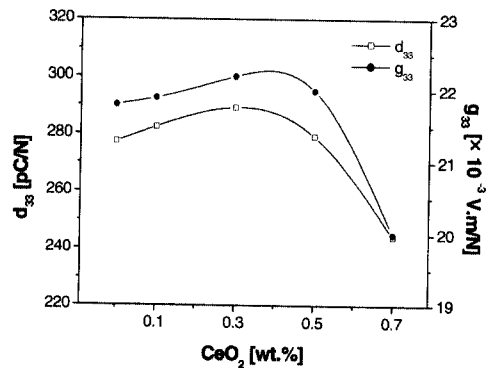


그림 8. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 압전상수.  
Fig. 8. Piezoelectric constant with CeO<sub>2</sub> addition.

표 1. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 시편의 물성.

Table 1. Physical properties of specimen with CeO<sub>2</sub> addition.

| CeO <sub>2</sub> [wt.%] | Density [g/cm <sup>3</sup> ] | Grain size[ $\mu$ m] | k <sub>p</sub> | Q <sub>m</sub> | Dielectric constant | d <sub>33</sub> [pC/N] | g <sub>33</sub> [mV.m/N] | T <sub>c</sub> |
|-------------------------|------------------------------|----------------------|----------------|----------------|---------------------|------------------------|--------------------------|----------------|
| 0                       | 7.85                         | 2.83                 | 0.47           | 907            | 1439                | 277                    | 21.8                     | 295            |
| 0.1                     | 7.86                         | 2.95                 | 0.48           | 841            | 1464                | 282                    | 21.9                     | 286            |
| 0.3                     | 7.87                         | 3.22                 | 0.50           | 825            | 1481                | 289                    | 22.2                     | 281            |
| 0.5                     | 7.83                         | 2.5                  | 0.48           | 807            | 1428                | 279                    | 22                       | 270            |
| 0.7                     | 7.82                         | 2.53                 | 0.43           | 867            | 1313                | 244                    | 20                       | 270            |

#### 4. 결 론

본 연구에서는 압전초음파 진동자의 저온소결세라믹스를 개발하기 위하여 다음의 조성, 0.91Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>0.03</sub>(Zr<sub>0.48</sub>Ti<sub>0.52</sub>)<sub>0.97</sub>O<sub>3</sub>+0.04Pb(Ni<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>+0.03BiFeO<sub>3</sub>+0.3wt%MnO<sub>2</sub>+0.6wt%CuO+xwt%CeO<sub>2</sub>에서 x값을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,로 변화시켜 950℃에서 소결하여 시편을 제작한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CeO<sub>2</sub> 첨가에 따라 제조된 시편의 정방성은 점차 감소하는 특성을 나타냈으며, 제작된 시편은 모두 정방정상의 결정구조를 나타냈고, 상전이 온도는 CeO<sub>2</sub>첨가에 따라 다소 감소하는 특성을 나타내었다.
2. CeO<sub>2</sub>량의 증가에 따라 밀도와 그레인 크기는 0.3 wt%에서 최대값을 가지며 그 이상 첨가시 과잉첨가로 인하여 감소하는 특성을 보였다.
3. CeO<sub>2</sub>량의 증가에 따라 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>), 압전상수(d<sub>33</sub>, g<sub>33</sub>) 및 유전상수는 0.3 wt%에서 최대값을 보이고 기계적품질계수(Q<sub>m</sub>)는 CeO<sub>2</sub>량의 증가에 따라 감소하는 특성을 나타내었으며, 그 이상 첨가시 과잉첨가로 인하여 압전특성이 저하되었다.
4. CeO<sub>2</sub>첨가는 페로브스카이트 구조에서 도너로서 작용하여 소프트너효과를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2003년도 한국산업기술재단 석박사인력 양성사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] 이수호,박정학,사공건, “압전진동자 재료와 응용기술:초음파 발전용 압전진동자와 응용기술”, 전기전자재료학회지, 14권, 4호, p. 1, 2001.
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, “Piezoelectric ceramics”, Academic Press London, p. 148, 1971.
- [3] Yuhuan Xu, “Ferroelectric materials and their application”, Elsevier Science Publis hers, p. 140, 1991.
- [4] 민석규, 오동언, 류주현, 박창엽, 김종선, “레조네이 터용 Pb(La)(MnSb)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 성형 압력에 따른 미세구조 및 공진특성”, 대한전기 학회 충북지부 춘계학술대회 논문집, p. 18, 2001.
- [5] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko, and M.Xiong, “Piezoelectric properties of ceramics sintered at low temperature with complex-oxide additives”, J. Ceramic Society. Jpn., Vol. 101, No. 10, p. 1090, 1993.
- [6] 류주현, 우원희, 오동언, 류성립, “PNW치환에 따른 PSN-PZT세라믹스의 미세구조 및 압전특성”, 전기전자재료학회논문지, 16권, 10호, p. 892, 2003.
- [7] 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<sub>3</sub> ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 9B, p. 5188, 1996.