

소결온도 변화에 따른 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 세라믹스의 유전 및 압전 특성

이갑수¹, 류주현^{1,a}

¹ 세명대학교 전기공학과

Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ Ceramics as a Function of Sintering Temperature

Kab-soo Lee¹ and Ju-Hyun Yoo^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

² School of Computer Science, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received November 7, 2013; Accepted December 18, 2013)

Abstract: $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3 + 0.04 \text{ wt}\% \text{ CeO}_2$ lead-free ceramics were prepared by conventional oxide-mixed method and the effect of sintering temperature on microstructure, dielectric and piezoelectric properties were investigated. Improved piezoelectric properties have been observed at 1,400°C sintering temperature which show the optimal electrical properties, $k_p \sim 0.412$, $d_{33} \sim 316 \text{ pC/N}$, $Q_m \sim 144$, $\epsilon_r \sim 3,345$ and $T_c \sim 85^\circ\text{C}$. These results show that the sintering temperature plays an important role in piezoelectric properties.

Keywords: Lead-free ceramics, Piezoelectric properties, Sintering process, BCTZ

1. 서 론

압전 세라믹스 재료는 압전 현상을 이용하는 기술로서 전기·전자 소자 분야에 LCD 백라이트용 트랜스포머, 초정밀 액츄에이터, 초음파 모터, 센서와 energy harvesting 소자 등 다양한 분야에 응용되고 있어 지난 수십 년간 많은 연구가 진행되어 왔다 [1-3]. 현재, 주류를 이루고 있는 압전 세라믹스 재료는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 계 [PZT]로서 납을 기본으로 한 페로브스

카이트 구조의 강유전체 화합물이지만 이는 인체에 치명적인 중독 문제를 야기시키며 납의 휘발은 환경오염을 유발시키기 때문에 이를 원천적으로 해결하기 위해 환경 친화적인 압전 세라믹스 재료의 개발에 대한 관심이 점차 고조되고 있다. 따라서 일반적인 무연 압전 세라믹스 (BNT, NKN)의 압전 특성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 그럼에도 불구하고 이들의 압전 특성은 PZT계 압전 세라믹스의 압전 특성과 비교하여 여전히 낮은 값 ($d_{33} = 100 \sim 200 \text{ pC/N}$)을 보인다. Liu와 Ren에 의해 새로이 발견된 BCTZ계 무연 압전 세라믹스 페로브스카이트 구조를 가지며, 비교적 높은 전기기계결합계수 (k_p)와 압전상수 (d_{33})를 나타내는 $(\text{Ba},\text{Ca})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ 계 무연 압전 세라믹스에 관한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다 [4].

a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

압전세라믹 소재는 원료의 조성과 소결성을 향상시키기 위한 소결조제의 종류와 첨가량에 따라 전기적 특성 및 소결 특성이 변한다. 액상 소결은 소성온도를 감소시키는 방법 중 가장 효과적인 방법으로, 액상에 의한 그레인 경계에서 윤활 작용으로 밀도화를 촉진시키는 방법이다. 대다수 계 (system)의 경우에 처음 액상이 형성되기 이전에 상당량의 치밀화가 고상확산에 의해서 일어나며, 그 이후의 치밀화는 액상량에 의존한다. 액상이 형성된 후에는 재배열, 용해-재석출 및 최종 소결단계의 소결 과정을 거치게 된다. 이때에 소결온도는 그레인 성장에 영향을 미치며 이 결과는 시편의 소결 특성과 전기적 특성에 영향을 미칠 것으로 사료된다 [5].

따라서 본 연구에서는 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 조성에 소결성을 향상시키기 위해 0.04 wt% CeO_2 첨가하여 소결온도의 변화가 시편의 미세구조와 압전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구는 아래의 조성식을 사용하여 실험하였다.



99% 이상의 순도를 가지는 원료를 사용하여 조성식에 따라 10^{-4} g까지 칭량하였으며 아세톤을 분산매로 하여 24시간 지르코니아 볼을 사용하여 불밀하였다. 80°C에서 12시간 이상 건조 후 건조된 시료를 1,200°C의 온도에서 2시간 동안 하소하였으며 하소된 파우더를 다시 24시간 불밀하여 혼합 및 분쇄하였다. 건조된 시료에 0.5 wt%의 바인더를 첨가하여 직경 17 mm의 원통형 물더를 사용하여 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간 동안 결합제를 태워버린 후, 다양한 소결온도에서 5시간 동안 소성하였다. 소성된 시편은 두께 1 mm로 연마하였으며 시편의 양면에 Ag전극으로 도포한 뒤 600°C에서 10분간 열처리하였다. 분극은 상온의 실리콘유 속에서 3 kV/mm의 직류전계를 30분간 인가하여 처리하였다. 분극된 시편은 상온에서 24시간 aging시킨 후 impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여, 주파수에 따른 임피던스 특성을 측정하였고, LCR meter (Gw insTEK LCR-819)를 사용하여 1 kHz의 주파수로 유전 특성을 측정하였다. 압전 및 유전 특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도의 변화에 따른 시편의 XRD패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 단일 페로브스카이트 구조를 보이며, 2차상은 발견되지 않았다. 상구조는 사방정 (orthorhombic) 상을 나타내었으며, 소결온도가 증가함에 따라 상구조는 현저한 변화는 보이지 않았다.

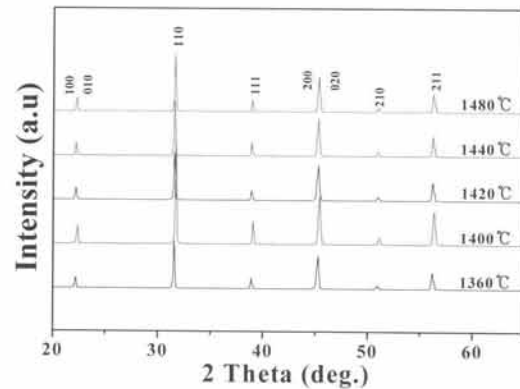


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of specimens as a function of sintering temperature.

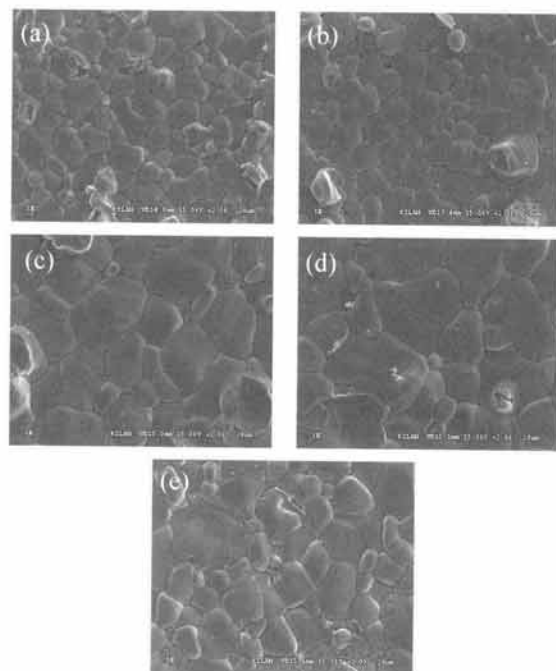


Fig. 2. Microstructure of (a) 1,360°C, (b) 1,400°C, (c) 1,420°C, (d) 1,440°C, and (e) 1,480°C specimens as a function of sintering temperature.

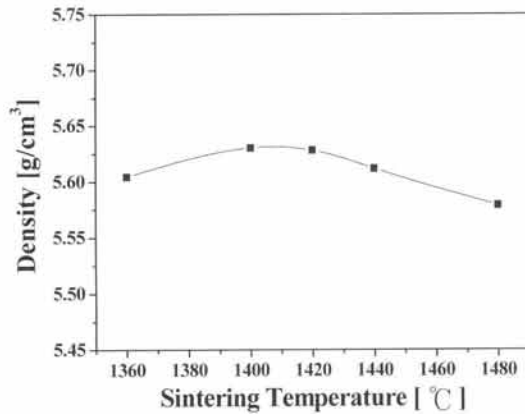


Fig. 3. Density of specimens as a function of sintering temperature.

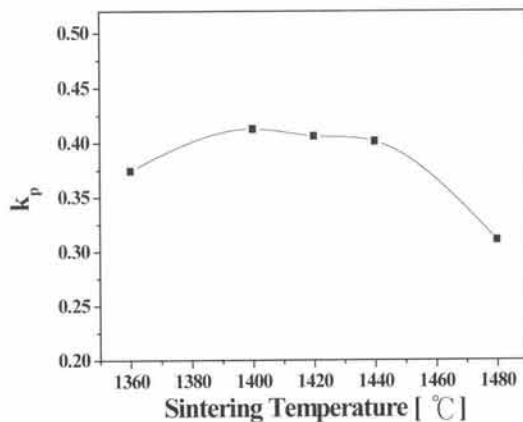


Fig. 4. Electromechanical coupling coefficient (k_p) of specimens as a function of sintering temperature.

그림 2는 소결온도 증가에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 소결온도의 변화는 시편의 그레인 성장에 영향을 미쳤으며, 소결온도의 증가와 함께 시편의 그레인의 급격한 성장을 보이거나 감소하는 경향을 나타내었다. 1,440°C에서 소결한 시편에서 그레인은 약 12.35 μm 의 최대 크기를 나타내었고, 1,400°C에서 소결한 시편은 약 7.31 μm 의 균일한 그레인 크기를 나타내었다. 1,480°C에서 소결한 시편의 그레인의 감소는 과소성에 의한 것으로 사료된다.

그림 3은 소결온도 증가에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 밀도는 소결온도가 증가함에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었다. 1,400°C에서 소결한 시편에서 5.638 [g/cm³]로 최댓값을 나타내었으며, 1,480°C에서

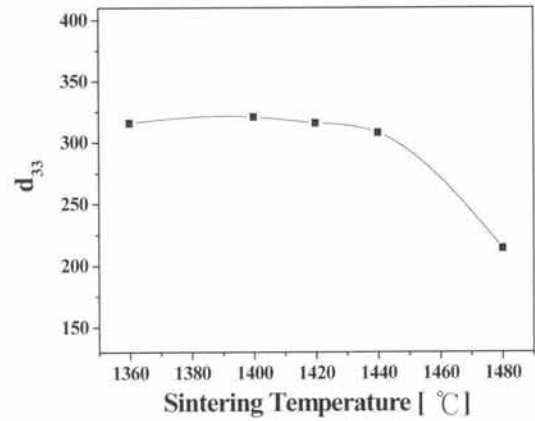


Fig. 5. Piezoelectric coefficient(d_{33}) of specimens as a function of sintering temperature.

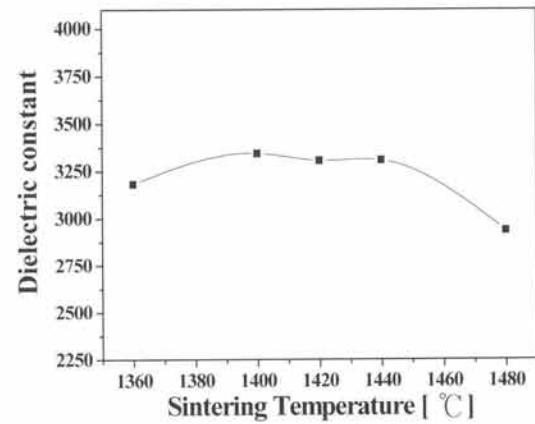


Fig. 6. Dielectric constant of specimens as a function of sintering temperature.

소결한 밀도는 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 과소성 의한 것으로 사료된다.

그림 4는 소결온도 증가에 따른 전기기계결합계수 (k_p)를 나타낸 것이다. 소결온도의 증가에 따라 k_p 는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었다. 1,400°C ~ 1,440°C의 온도에서 소결한 시편은 0.4 이상으로 비교적 높은 값을 나타내었으며, 이는 소결성의 향상과 입성장에 기인한 것으로 사료된다. 1,480°C에서 소결한 시편의 k_p 는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 밀도의 결과와 동일하며 1,400°C에서 소결한 시편에서 0.412의 최댓값을 나타내었다.

그림 5는 소결온도 증가에 따른 압전상수 (d_{33})을 나타낸 것이다. 이는 전기기계결합계수(k_p)와 동일한

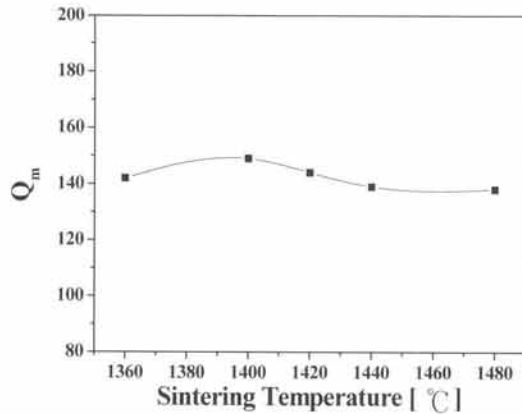


Fig. 7. Electromechanical quality factor (Q_m) of specimens as a function of calcination temperature.

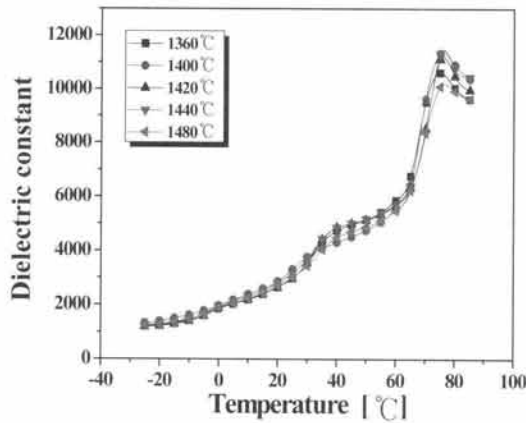


Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of sintering temperature.

경향을 나타내었다. d_{33} 는 1,400°C에서 소결한 시편에서 321 pC/N의 최댓값을 나타내었다.

그림 6은 소결온도 증가에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 k_p 와 d_{33} 의 결과와 동일한 경향을 나타내었다. 1,400°C~1,440°C의 온도에서 소결한 시편은 3,300 이상의 값을 나타내었으며, 이는 소결성의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 1,480°C에서 유전상수의 급격한 감소는 과소성에 의한 밀도의 감소에 기인한 것으로 사료된다.

그림 7은 소결온도 증가에 따른 기계적품질계수 (Q_m)를 나타낸 것이다. Q_m 은 밀도와 동일한 결과를 나타내었다. 1,400°C로 소결한 시편에서 149로 최댓값을 나타내었으며, 이 결과는 소결밀도의 증가 기인한

Table 1. The physical properties of specimens as a function of calcination temperature.

Sintering Tem. [°C]	Density [g/cm ³]	k_p	d_{33} [pC/N]	Dielectric Constant	Q_m
1,360	5.604	0.374	316	3,183	142
1,400	5.638	0.412	321	3,345	149
1,420	5.621	0.406	316	3,306	144
1,440	5.611	0.401	308	3,308	139
1,480	5.578	0.310	214	2,935	138

것으로 사료된다. 이후 소결온도의 증가에 따라 Q_m 은 약간 감소하였다.

그림 8은 소결온도 증가에 따른 유전상수의 온도의 의존성을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 두 개의 상전이 온도를 나타내고 있으며, 소결온도 증가에 따라 1차 상전이온도 (T_{O-T})와 큐리온도 (T_C)는 큰 변화를 보이지 않았다. T_C 는 약 75°C 부근에서 나타났다.

표 1은 소결온도 증가에 따른 시편의 유전 및 압전 특성을 나타낸 것이다. 1,400°C에서 소결한 시편에서 밀도가 5.638 g/cm³, k_p 가 0.412, d_{33} 가 321 pC/N, ϵ_r 이 3345와 Q_m 이 158의 최댓값을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3 + 0.04$ wt% CeO_2 조성의 소결온도의 증가가 시편의 미세구조, 압전 및 유전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

1. 소결온도의 증가는 그레인 성장에 영향을 미쳐 1,400°C에서 그레인이 급격히 성장하였고, 1,400°C의 소결온도에서 그레인은 약 7.31 μm 의 균일한 그레인 크기를 나타내었다.
2. 소결온도가 증가함에 따라 시편의 유전 및 압전 특성은 증가하다 감소하는 경향을 나타내었으며, 1,400°C에서 소결한 시편에서 밀도가 5.638 g/cm³, k_p 가 0.412, d_{33} 가 321 pC/N, ϵ_r 이 3,345와 Q_m 이 158의 최댓값을 나타내었다.
3. 소결온도 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성에서 모든 시편에서 두 개의 상전이 온도를 나타내

고 있으며, 하소온도 변화에 따라 1차 상전이온도 (T_{O-T})와 큐리온도 (T_C)는 큰 변화를 보이지 않았다. T_C 는 약 75°C 에서 나타났다.

REFERENCES

- [1] J. H. Yoo, K. S. Lee, K. H. Chung, S. H. Lee, K. J. Kim, J. I. Hong, S. L. Ryu, and C. O. Lhee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 7444 (2006).
- [2] Y. Zhen, J. F. Li, K. Wang, and Y. Yan, and L. Yu, *Mater. Sci. Eng. B*, **176**, 1110 (2011).
- [3] Y. Lee, J. Yoo, K. Lee, I. Kim, J. Song, and Y. W. Park, *J. Alloy. Compd.*, **506**, 872 (2010).
- [4] Y. Cui, X. Liu, M. Jiang, X. Zhao, X. Shan, W. Li, C. Yuan, and C. Zhou, *Ceram. Inter.*, **38**, 4761 (2012).
- [5] P. Wang, Y. Li, and Y. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 2005 (2011).