

CeMnO₃가 치환된 저온소결 PMW-PNN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전 특성

김용진¹, 류주현^{1,a}

¹ 세명대학교 전기공학과

Dielectric and Piezoelectric Properties of Low Temperature Sintering PMW-PNN-PZT Substituted with CeMnO₃

Yong-Jin Kim¹ and Ju-Hyun Yoo^{1,a}

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

(Received December 16, 2014; Revised December 30, 2014; Accepted January 6, 2015)

Abstract: In this study, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.09}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.88}\text{O}_3 + x\text{CeMnO}_3$ ($x = 0 \sim 0.02$) ceramics were prepared by Columbite precursor method. The phase structure, ferroelectric and piezoelectric properties were systematically investigated. It was found that PMW-PNN-PZT possessed superior electrical properties due to its composition close to the MPB (morphotropic phase boundary). Coercive electric field of 10.05 [kV/cm] and density of 7.88 [g/cm³] were obtained when the substitution amount of CeMnO₃ is $x=0.02$. In contrast, specimens with $x=0.01$ showed the mechanical quality factor(Q_m) of 1,091 and the electromechanical coupling factor(k_p) of 0.613.

Keywords: PMW-PNN-PZT, CeMnO₃ substitution, Piezoelectric properties, Low temperature sintering

1. 서 론

압전세라믹스는 초음파 소자, 액츄에이터, 압전 변압기 등 여러 응용 분야에서 폭넓게 사용되고 있으며 특히, 압전 초음파 모터나 압전 변압기가 최근 들어 응용범위가 확대됨에 따라 관심이 고조되고 있다. 이들 소자에 필요한 요건으로는 높은 압전상수(d_{33})가 요구된다. 이는 인가전압에 비례해서 큰 스트레인을 유도하기 위해 요구되고. 또한 높은 전기기계 결합계수(k_p)와

기계적품질계수(Q_m)는 에너지 변환 효율을 증가시키고 소자의 손실을 방지하기 위해 필요하다. 더불어, 높은 큐리온도 T_c 도 열적 탈 분극 현상을 방지하기 위해 필요하다 하겠다 [1-3]. 소자의 조성으로서 선택하기 위해서는 응용 분야에 따라 요구되는 특성에 맞도록 불순물을 첨가하거나 제 3 성분인 ABO₃ 형태의 복합 페로브스카이트 화합물을 고용시켜 소결성, 유전 및 압전 특성을 향상시켜야 한다. 납계 페로브스카이트 합성 중에서도 티탄산 지르콘산납 (PZT)은 세라믹 학문적 및 상업적 관점 모두에서 광범위하게 연구되었으며, 우수한 전기적 특성 때문에 주목받아 졌다.

그러나 최근에 환경오염에 관한 문제가 부각되면서 1,200°C 이상의 높은 소성온도를 가지는 PZT계 세라믹스는 1,000°C 부근에서 급격하게 휘발하는 PbO로

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

인한 환경오염문제가 대두되고 있다. PbO의 휘발을 억제하는 가장 좋은 방법 중의 하나는 소성온도를 낮추는 것이다. 저온 소결을 하기 위한 방법으로 소결조제로서 용점이 낮은 유리재 및 oxides를 첨가하여 액상을 형성시켜 저온에서 소성을 촉진시키는 방법이 있다 [4].

본 연구에서는 저온소결 압전변압기용 조성을 개발하기 위하여 PMW-PNN-PZT세라믹스를 선택한 후 이에 Li_2CO_3 와 CaCO_3 를 소결조제로 사용하여 소결하였으며 기존의 PMW-PNN-PZT 조성에서 항전계 및 전기기계결합계수 k_p 와 기계적품질계수 Q_m 을 동시에 향상시키기 위하여 CeMnO_3 첨가량에 따른 압전 및 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 Columbite precursor 방법으로 시편을 제조하였으며, 아래와 같은 조성을 사용하여 실험하였다.

$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.09}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.88}\text{O}_3 + x\text{CeMnO}_3 + \text{Sintering aids}(0.2 \text{ wt}\%\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25 \text{ wt}\%\text{CaCO}_3)$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$) 조성에 따른 시료의 정확한 몰비를 10^{-4} g까지 칭량하였고 B-site에 속하는 MgO , WO_3 , NiO , Nb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 볼밀에서 아세톤을 분산매로 24시간 동안 혼합 분쇄한 후, 80°C 의 항온건조기에서 12시간 이상 건조 하였으며 건조가 완료된 시료는 알루미늄 도가니를 사용하여 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 4시간 하소하였고 하소된 시료와 PbO를 재칭량하여 다시 24시간 동안 볼밀하여 혼합 분쇄하였다. 볼밀한 시료를 항온건조기에서 12시간 이상 건조하여 알루미늄 도가니로 750°C 에서 2시간 하소하였다. 2차 하소된 시료를 Li_2CO_3 와 CaCO_3 를 소결조제로 첨가하여 24시간 동안 재혼합 및 분쇄를 하였다. 건조된 시료에 PVA 수용액을 5 wt% 첨가하고 17 Φ 의 몰더로 15 MPa의 성형압을 주어 성형하였으며, 성형된 시편을 600°C 에서 1시간 동안 burn out하여 PVA를 제거하였다. 승하강 온도 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 920°C 의 온도에서 1시간 30분 소결하였다. 소성된 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마하고, Ag 전극을 양면에 스크린법으로 바르고 600°C 에서 10분간 열처리를 하였다. 120°C 의 절연유 속에서 3 kV/mm의 직류전계를 인가하여

분극처리를 하였으며, 24시간 후에 특성을 측정하였다. 유전 특성을 조사하기 위해서 LCR meter (ANDO AG-4304)를 사용하였고, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (X-ray diffraction)를 통해 분석하였다. 입자의 크기는 선형 간섭법 (linear-intercept technical method)을 사용하여 산출하였으며, 압전상수 d_{33} 는 Piezo- d_{33} meter (APC, YE 2730A)을 이용하여 측정하였다. 또한 IEEE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 920°C 의 소결온도에서 소성된 시편의 CeMnO_3 치환량의 변화에 따라 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림 1(a)에서 보여 지듯이 모든 시편은 전형적인 페로브스카이트상을 나타냈다. 그리고 CeMnO_3 가 치환되지 않은 시편에서는 2차상이 관찰되었고, CeMnO_3 가 치환된 모든 시편에서는 2차상이 관찰되지 않았다. 제작된 시편은 (002)/(200)의 분리된 피크가 관찰되었고, 정방정상 (tetragonal structure phase)과 능면체정상 (rhombohedral structure phase)이 공존하는 상경계영역임을 확인할 수 있었다.

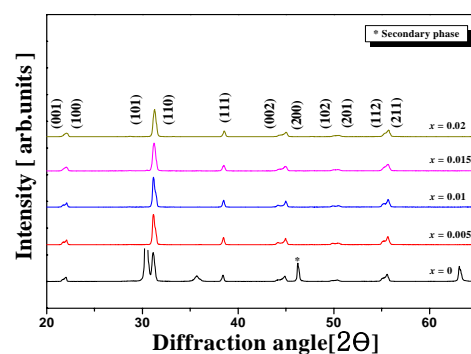


Fig. 1. X-ray diffraction patterns according to the variation of amount of CeMnO_3 substitution in the 2θ range of $20\sim 65^\circ$.

그림 2는 CeMnO_3 치환량에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 주사전자 현미경(SEM)사진이다. 그림에서 보여지는 것처럼 CeMnO_3 치환량이 증가할수록 평균

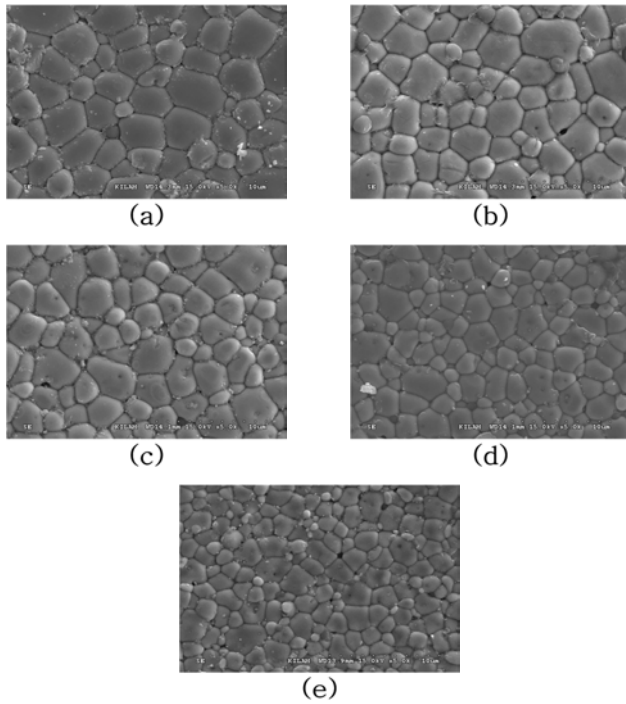


Fig. 2. The SEM micrographs of the PMW-PNN-PZT ceramics as a function of CeMnO_3 substitution : (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.01$, (d) $x=0.015$, and (e) $x=0.02$.

그레인 크기는 감소하였으며, $x=0$ 으로 치환되었을 때 $5.82 [\mu\text{m}]$ 의 최댓값을 보인 후 감소하였다. Ce는 +3이나 +4가로 작용하여 A site인 Pb^{2+} 자리에 치환될 수 있으나 본 연구에서는 치환이 잘 안되고, 그레인 경계에 불순물로 작용하여 그레인 크기를 감소시킨 것으로 생각된다. 즉, Ce가 도너이온으로 작용하면 d_{33} , 유전상수는 증가시킬 수 있으나 도너이온으로는 크게 작용을 하지 않은 것으로 사료된다 [5].

그림 3은 CeMnO_3 치환량의 변화에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 보이듯 밀도는 CeMnO_3 치환량이 증가함에 $7.88 [\text{g}/\text{cm}^3]$ 까지 증가하는 특성을 나타내었고, CeMnO_3 치환량에 따라 생성된 산소 공공(oxygen vacancy)에 기인되어 치밀화가 촉진된 결과로 사료된다 [6].

그림 4는 CeMnO_3 치환량에 따른 시편의 전기기계 결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. 전기기계 결합계수는(k_p) CeMnO_3 치환량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, $x=0$ 일 때 0.676 으로 가장 큰 값을 나타냈다. 이러한 결과는 CeMnO_3 의 치환량이 증가될수록 grain size가 감소하여 k_p 가 감소한 것으로 사료된다.

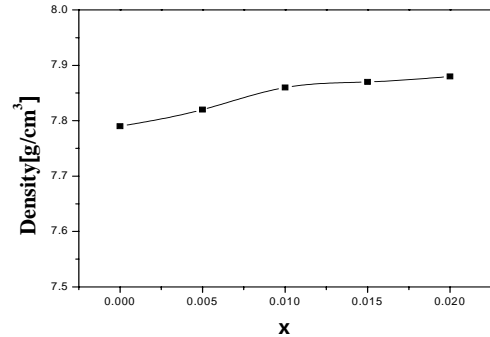


Fig. 3. Density of specimens as a function of CeMnO_3 substitution.

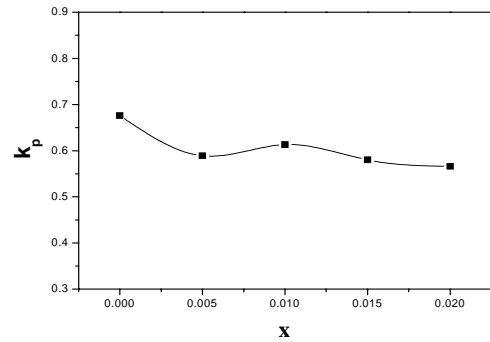


Fig. 4. Electromechanical coupling factor(k_p) as a function of the amount of CeMnO_3 substitution.

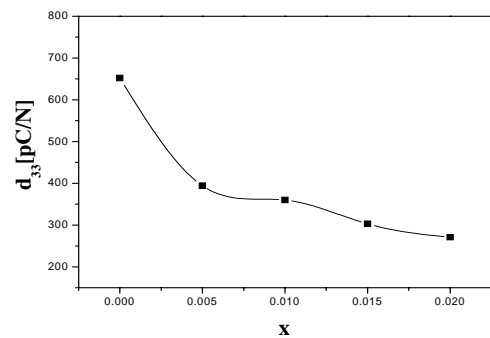


Fig. 5. Piezoelectric coefficient(d_{33}) of specimens as a function of CeMnO_3 substitution.

그림 5는 CeMnO_3 치환량에 따른 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. CeMnO_3 치환량의 증가에 따라 압전계수(d_{33})는 유전상수의 결과와 같이 CeMnO_3 치환량의 증가에 따라

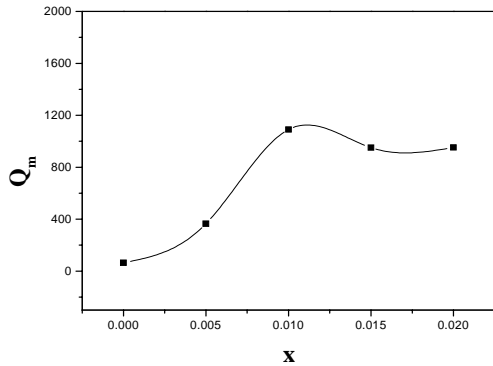


Fig. 6. Electromechanical quality factor(Q_m) of specimens as a function of CeMnO₃ substitution.

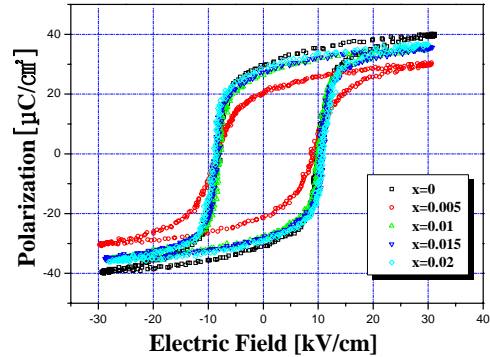


Fig. 8. P-E hysteresis loops of specimens as a function of CeMnO₃ substitution.

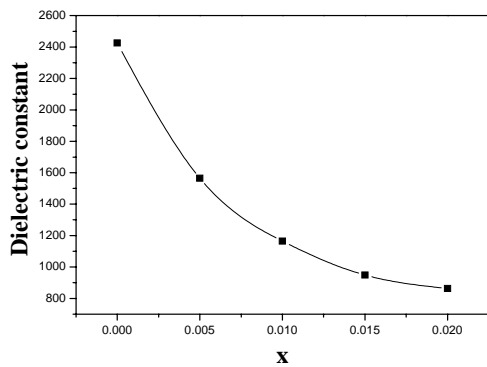


Fig. 7. Dielectric constant(ε_r) of specimens as a function of CeMnO₃ substitution.

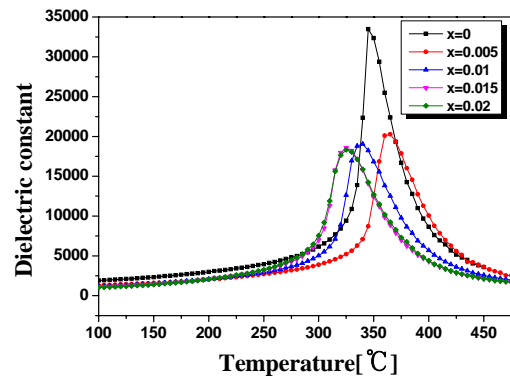


Fig. 9. Temperature dependence of dielectric constant and the Curie temperature (T_c) as a function of CeMnO₃ substitution.

감소하였다. 압전상수는 전기기계결합계수와 유전상수의 특성과 같은 경향을 보이며 CeMnO₃가 치환될수록 압전상수(d₃₃)는 감소하기 때문에 CeMnO₃가 치환되지 않은 시편에서 최댓값 652 [pC/N]을 나타내었다.

그림 6은 CeMnO₃의 치환량에 따른 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸 것이며 x= 0.01까지 증가하여 1,091의 최댓값을 나타내고 그 이상 치환 시에 감소하는 경향으로 볼 때 CeMnO₃ 치환에 의하여 CeMnO₃에서 0.67 Å의 이온반경을 갖는 Mn³⁺ 이온이 B-site에 있는 0.68 Å, 0.72 Å 이온반경인 Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ 이온에 각각 치환되어 산소공공을 발생시키고 분역벽(domain wall)의 이동 현상을 억제함에 따라 Q_m을 증가시키는 하드너(hardner)로 작용한 것으로 생각된다 [7].

그림 7은 CeMnO₃ 치환량 변화에 따른 시편의 상온에서의 유전상수(ε_r)을 나타내고 있다. 시편의 유전상수의 변화는 그림 5의 압전계수(d₃₃), 그림 4의 전기기계 결합계수(k_p)의 변화와 일치하는 그림을 나타내고 있으며 CeMnO₃의 치환량이 증가할수록 감소하는데 이는 그림 2의 주사전자 현미경(SEM) 사진의 분석으로부터 그레인 사이즈 감소와 Mn³⁺이온의 하드너(hardner)로 작용으로 인한 결과로 보여진다.

그림 8은 CeMnO₃ 치환량의 변화에 따른 시편의 잔류분극(P_r)과 항전계(E_c)의 변화를 나타낸 것이며, CeMnO₃ 치환량이 증가할수록 항전계는 10.05 [kV/cm], 잔류분극은 29.13 [μC/cm²]까지 증가하는 특성을 보여준다. 항전계의 증가는 이 역시 Mn³⁺ 이온이 Ti⁴⁺, Zr⁴⁺이온에 치환되는 억제 효과로 생각되어진다.

그림 9는 CeMnO₃ 치환량의 변화에 따른 유전상수

Table 1. Physical properties of specimens as a function of CeMnO₃ substitution.

X	Density [g/cm ³]	k _p	Dielectric Constant	d ₃₃ [pC/N]	d ₃₁ [pC/N]	Q _m	E _c [kV/cm]	P _r [μC/cm ²]
0	7.79	0.676	2426	652	228	65	9.37	30.67
0.005	7.82	0.589	1565	394	130	366	8.70	21.14
0.01	7.86	0.613	1165	360	119	1091	9.45	27.53
0.015	7.87	0.580	949	303	100	951	9.82	28.13
0.02	7.88	0.566	863	271	93	952	10.05	29.13

의 온도 의존성과 큐리온도(T_c)를 나타낸다. CeMnO₃ 치환량이 증가할수록 큐리온도(T_c)는 낮은 온도 범위 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있으며, 큐리온도(T_c)는 365°C에서 325°C로 이동하였다.

표 1에 920°C의 소성온도에서 CeMnO₃ 치환량의 변화에 따른 물성 특성을 나타내었다.

4. 결론

본 실험에서는 저온 소결 가능하고, 높은 유전 및 압전 특성을 갖는 압전 변압기용 조성을 개발하기 위하여,

(1-x)Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.03}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.09}(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.88}O₃ + xCeMnO₃ + (0.2 wt%Li₂CO₃ + 0.25 wt%CaCO₃) 조성에서 CeMnO₃의 치환량에 변화를 주어 시편을 제작하고 실험을 통하여 세라믹의 미세구조와 압전 및

강유전 특성에 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CeMnO₃ 치환량이 증가함에 따라 전기기계 결합 계수(k_p), 유전상수(ε_r), 압전계수(d₃₃)는 감소하였고, 기계적품질계수(Q_m)는 x= 0.01 일때 1,091로 최댓값을 나타내고 이후에 감소하였다.

2. CeMnO₃ 치환량이 증가할수록 밀도는 증가하였고, 그레이인 크기는 감소시켰다.

3. CeMnO₃ 치환량이 증가할수록 항전계는 x= 0.02에서 10.05 kV/cm까지 증가하였으며 항전계가 증가할수록 압전계수(d₃₃)는 감소하는 경향을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] Y. H. Jeong, K. J. Yoo, and J. H. Yoo, *J. Electroceram.*, **23**, 387 (2009).
- [2] J. Y. Ha, J. W. Choi, C. Y. Kang, D. J. Choi, H. J. Kim, and S. J. Yoon, *Mater. Chem. Phys.*, **90**, 396 (2005).
- [3] K. H. Yoon, K. S. Kim, and B. S. Choi, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **14**, 20 (2001).
- [4] K. S. Lee, I. H. Lee, J. H. Yoo, and S. L. Ryu, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **20**, 1034 (2007).
- [5] Y. K. Oh, J. H. Yoo, S. B. Mah, and Y. H. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 194 (2011).
- [6] J. S. Kim, K. H. Yoon, B. H. Choi, J. O. Park, J. M. Lee, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **27**, 187 (1990).
- [7] D. H. Kim, K. J. Kim, and J. H. Yoo, *Proc. of Autumn Conference, J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **20**, 255 (2007).