

Al₂O₃, CuO와 MnO₂가 첨가된 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 유전체의 저온 소결 및 압전 특성

안철우, 박승호, 사샹크 프리야*, 켄지 우치노*, 송재성**, 남산
고려대학교 재료공학과, Penn. State. Univ.*, 한국전기연구원**

Low Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of Al₂O₃, CuO and MnO₂ Added Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics

Cheol-Woo Ahn, Seung-Ho Park, Shashank Priya*, Kenji Uchino*, Jae-Sung Song**, and Sahn Nahm,
Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Korea

*Pennsylvania State University,

**Electric and Magnetic Devices Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Korea

Abstract

MnO₂가 첨가된 0.8Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃-0.2Pb[(Zn_{0.8}Ni_{0.2})_{1/3}Nb_{2/3}]O₃ (0.8PZT-0.2PZNN) 세라믹스는 그 압전특성과 유전특성이 뛰어나지만 1000°C 이하의 낮은 소결 온도에서는 소결되지 않는다. 1000°C 이하의 낮은 소결온도에서 소결하기 위해 CuO를 첨가한 결과, 소결온도 920°C에서 소결성은 우수하였으나 그 압전특성의 저하가 두드러졌다. 이는 XRD에서 확인한 결과에 따르면 CuO의 첨가가 우수한 MPB 조성으로 판명된 MnO₂가 첨가된 0.8PZT-0.2PZNN 세라믹스의 결정구조를 Rhombohedral 구조로 바꾸기 때문인 것으로 보였으며 이러한 문제는 PZNN의 비율을 조절하여 0.875PZT-0.125PZNN 세라믹스를 선택함으로써 해결할 수 있었다. 그러나 여전히 낮은 Q_m값을 높이기 위해서 Al₂O₃를 첨가하였고 그 결과 시편의 tetragonality 감소와 Q_m값의 증가를 확인할 수 있었으나 그 첨가량이 0.2wt% 이상일 경우에는 밀도의 감소로 인한 압전특성의 저하가 나타났다. 밀도의 향상을 위해 Zn and Ni excess 조성을 선택하였고 그 결과 0.5wt% MnO₂와 0.2wt% CuO 그리고 0.3wt% Al₂O₃를 첨가한 0.875PZT-0.125PZNN 세라믹스(Zn and Ni excess 조성)를 920°C에서 소결한 경우 k_p = 0.581, Q_m = 809, d₃₃ = 345 pC/N and ε₃₃ / ε₀ = 1345의 뛰어난 압전 및 유전특성과 330°C의 높은 T_c를 보였고 그 조성의 vibration velocity는 약 4.5 m/s로 나타났다.

Key words : 저온 소결, 압전 및 유전특성, 0.875PZT-0.125PZNN 세라믹스, MPB

1. 서론

트랜스포머, 울트라소닉 모터 등에 응용되는 On-resonance 압전 소자는 높은 Electro-Mechanical Power Density와 압전상수 (Piezoelectric Constant, d₃₃)와 유전율을 요구하며, 특히 전기기계결합계수 (Electro-mechanical Coupling Factor, k_p)와 Mechanical Q Factor(Q_m)가 높아야 한다.

이러한 High Power Device에 응용되는 재료는 대부분 modified PZT 세라믹스 계열이며, 이러한 modified PZT 세라믹스의 전극의 주성분은 Ag-Pd이다. 저온 소결은 Ag-Pd 전극에서 Pd의 양을 줄임으로써 혹은 Noble Metal을 전극으로 사용할 수 있어 전극의 단가를 획기적으로 낮출 수 있다. 또한 Pb의 휘발로 인한 환경오염을 완화시킬

수 있다는 장점이 있어 많은 연구자들이 저온 소결에 주력해왔다. 이러한 저온 소결을 위한 많은 방법들이 시도되어 왔고 그 방법들은 다음과 같다. 고상소결의 향상을 위해 도펀트(Dopant)를 첨가하였고, 액상소결을 위해 저온의 용융점을 가지는 산화물을 첨가하였다.^{[1]-[4]} 그 외에 Hot-pressing,^[5] Fine Starting Powder^{[6],[7]} 등이 사용되기도 하였으나 이러한 방법은 상대적으로 기술적 그리고 경제적인 문제로 인해 매력적이지 못한 방법이다. 가장 유망한 방법은 낮은 용융점을 가지는 산화물을 첨가하여 액상소결에 의한 저온 소결을 이루는 것으로 지금까지 BiFeO₃ - Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃,^[8] Li₂CO₃ - Bi₂O₃ - CdCO₃,^[9] Ge₃O₁₁,^[10] LiBiO₂,^[11] 4PbO.B₂O₃^[12] and B₂O₃ - Bi₂O₃ - CdO - NaF, V₂O₅ and PbO + CuO.^[13] 등과 같은 산화물이 첨가되었다. 그

러나 이러한 선행된 연구들은 발암성 물질인 Cd를 포함하거나, 그 압전 및 유전특성의 현저한 저하를 보이는 등의 문제점을 가지고 있다.

본 연구실에서 이전에 행한 연구에 따르면, MnO_2 가 첨가된 $0.8PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3-0.2Pb(Zn_{0.8}Ni_{0.2})_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ($0.8PZT-0.2PZNN$) 세라믹스는 대단히 높은 압전 및 유전 특성을 보이지만 소결온도가 $1200^\circ C$ 로 높다.^[14] 본 연구실에서 행한 또 다른 연구에 의하면 $CuO-ZnO$ 의 첨가는 $PZT-PNN$ 세라믹스의 소결온도를 $850^\circ C$ 까지 그 압전 및 유전 특성의 큰 저하 없이 낮출 수 있었다.^[15] 또한, Al^{3+} 이온은 Ti^{4+} 이온과 Nb^{5+} 이온의 이온 반경과 비슷하여 Hardening 효과를 기대할 수 있다. 그러므로 본 연구에서 선택한 첨가제는 CuO 와 Al_2O_3 이고, 시편의 소결성의 향상을 위해 Zn and Ni excess 조성을 고려하였다. 본 연구에서는 $(1-x)PZT-xPZNN$ 세라믹스를 이용하여 $1000^\circ C$ 이하의 온도에서 소결되며 뛰어난 압전 및 유전 특성을 가지는 조성을 개발하고 조성의 변화에 따른 미세구조와 결정구조의 변화가 시편의 압전 및 유전 특성에 미치는 영향을 조사하는데 그 목적을 두었다.

2. 실험

모든 시편들은 일반적인 세라믹스 공정으로 제조 되었으며, 99% 이상의 순도의 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MnO_2 , Nb_2O_5 , 그리고 CuO 파우더가 $PZT-PZNN$ 계열 세라믹스 시편의 제조에 사용되었다. 혼합된 파우더를 Polyethylene Jar 안에서 고순도 3Y-TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystalline) 불과 함께 24시간 불밀링하였다. 불밀링된 파우더를 말린 후, $800^\circ C$ 에서 2시간 하소하였고, 하소된 파우더에 첨가제 이외에 소결과정에서 휘발되는 Pb를 보상하기 위한 PbO 파우더를 0.5wt% 첨가하여 다시 불밀링하였다. 파우더를 건조시킨 후 1000 psi의 압력으로 지름 18 mm의 크기로 성형된 시편을 고순도 Alumina 도가니 안에서 $900\sim 1200^\circ C$ 의 온도 범위에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편의 결정 구조를 확인하기 위해 X-ray 회절(XRD: Rigaku D/max-RC) 패턴을 확인하였고, 미세구조는 SEM(Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4300)을 이용하여 확인하였다. 시편의 밀도는 Archimedes method로 측정하였다. 1mm의 두께로 깎인 시편의 표면에 은페이스트를 사용하여 전극처리한 후, $150^\circ C$ 의 실리콘 오일 안에서 3kV/mm의 전계를 30분 동안 가하여 폴링하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 Piezo d_{33} Tester와 Impedance Analyzer (Model HP 4194, Based on IEEE Standards)를 사용하여 측정하였고, 온도에 따른 유

전율과 유전 손실의 변화는 LCR Meter (HP Model 4284, in Automated Temperature Controlled Furnace Interfaced with a Computer for Data Acquisition)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구실에서 행한 이전의 연구에 의하면, MnO_2 가 첨가된 $0.8PZT-0.2PZNN$ 세라믹스는 $Zr/Ti=0.5/0.5$ 조성의 압전 및 유전 특성이 대단히 뛰어나며, 시편의 결정구조는 $PZNN$ 의 비율로 조절이 가능하였다.^[14] 먼저, 0.5wt% MnO_2 가 첨가된 $0.8PZT-0.2PZNN$ 세라믹스를 $1000^\circ C$ 이하의 온도에서 소결하기 위해 CuO 를 첨가하여 $920^\circ C$ 에서의 소결특성과 압전 및 유전특성을 살펴보았다.

Figure 1에 나타낸 바와 같이 $0.8PZT-0.2PZNN + 0.5wt\% MnO_2$ 세라믹스에 x wt% CuO 를 첨가하여 CuO 의 첨가량에 따른 결정구조와 압전 및 유전 특성을 살펴보았다. 모든 조성에서의 밀도를 측정된 결과, 시편들의 밀도는 모든 조성에서 $7.5g/cm^3$ 이상으로 매우 높았으며, 압전 특성은 감소하였다. 밀도 변화가 없으므로 압전 특성의 감소는 밀도와는 무관한 것으로 판단된다. 반면에 X-ray 분석 결과에 의하면 CuO 가 첨가되면 결정구조가 MPB에서 Rhombohedral로 바뀐다. 그러므로 압전 특성의 감소는 구조변화와 관련 있는 것으로 판단된다. 따라서 $PZNN$ 의 양을 조절하여 Tetragonality가 $0.8PZT-0.2PZNN$ 세라믹스에 비해 높은 $0.875PZT-0.125PZNN$ 조성의 압전 및 유전 특성을 살펴보았다.

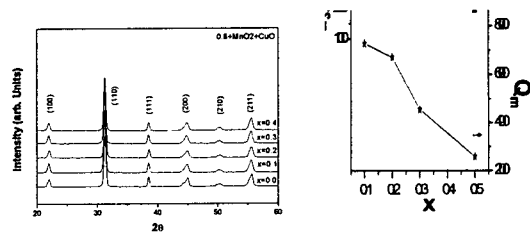


Figure 1. XRD patterns, and piezoelectric and dielectric properties of the x wt% CuO added $0.8PZT-0.2PZNN + 0.5 wt\% MnO_2$ ceramics sintered at $920^\circ C$ for 2 h.

MnO_2 가 첨가된 $0.8PZT-0.2PZNN$ 세라믹스의 경우 Figure 1에서 확인된 바와 같이 MPB에 근접한 조성이므로 그 특성 값들이 대단히 높지만, MnO_2 가 첨가된 $0.875PZT-0.125PZNN$ 세라믹스의 경우는 Figure 2에 나타낸 바와 같이 그 시편들의 높은 Tetragonality로 인해 전반적으로 $0.8PZT-0.2PZNN$ 세라믹스에 비해 낮

은 특성을 보였다.(Figure 5 (a)) 그러나 Figure 5 (b)에 나타낸 바와 같이 CuO를 첨가하여 920°C에서 소결한 시편들의 경우에는 0.875PZT-0.125PZNN 세라믹스가 0.8PZT-0.2PZNN 세라믹스에 비해 다소 높은 압전 및 유전 특성을 나타내었으며 이러한 차이는 앞에서 말한 바와 같이 0.8PZT-0.2PZNN 세라믹스에서는 CuO의 첨가가 그 결정구조를 Rhombohedral로 보내어 MPB에서 떨어짐으로 인해 그 특성 값들의 저하가 두드러지기 때문으로 보인다. 0.3wt% 이상의 CuO가 첨가된 시편에서의 특성 값들의 하락은 시편의 비저항의 감소로 인한 것으로 판단된다. 또한 Q_m 값 등의 향상을 위해 선택한 Al_2O_3 를 첨가한 경우, Figure 4에 나타낸 바와 같이 0.1wt%를 첨가하였을 때 시편의 밀도의 감소에도 불구하고 Figure 6 (a)에 나타낸 바와 같이 압전 및 유전 특성의 향상을 보였지만, 밀도의 하락이 심각한 0.2wt% 이상의 Al_2O_3 를 첨가한 조성에서는 그 특성 값들의 하락이 두드러졌다. 이러한 밀도의 하락을 해결하기 위한 방안으로 선택한 Zn and Ni excess 조성($0.8Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3 - 0.2Pb[(Zn_{0.8}Ni_{0.2})_{1.5/3}Nb_{2/3}]O_3$)의 압전 및 유전 특성을 확인한 결과, Figure 4에 나타낸 바와 같이 밀도의 현저한 증가로 인해 압전 및 유전특성의 향상이 두드러졌으며, 이러한 경향성은 Figure 6에 나타내었다. 결국, 가장 높은 값을 보인 최적의 조성은 0.5wt%의 MnO_2 , 0.2wt% CuO 그리고 0.3wt%의 Al_2O_3 가 첨가된 0.875PZT-0.125PZNN 세라믹스로 나타났으며, 이 조성에서의 특성 값들은 920°C에서 2시간 소결하였을 때, $k_p = 0.581$, $Q_m = 809$, $d_{33} = 345$ pC/N 그리고 $\epsilon_{33}/\epsilon_0 = 1345$ 로 나타났다. 또한 이 조성의 T_c 는 약 330°C 이었으며, Vibration Velocity는 약 4.5 m/s이었다.

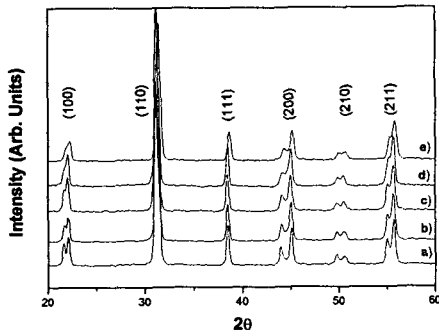


Figure 2. XRD patterns of the x wt% CuO, Al_2O_3 and MnO_2 added 0.875PZT-0.125PZNN ceramics: (a) no additive, sintered at 1200°C for 2 h, (b) 0.5wt% MnO_2 , sintered at 1200°C for 2 h, (c) 0.5wt% MnO_2 and 0.5wt% CuO, sintered at 920°C for 2 h, (d) 0.5wt% MnO_2 , 0.5wt% CuO and 0.3wt% Al_2O_3 sintered at 920°C for 2 h and

(e) 0.875PZT-0.125PZNN(ZN excess) +0.5wt% MnO_2 + 0.2 wt% CuO + 0.3wt% Al_2O_3 ceramics sintered at 920°C for 2 h

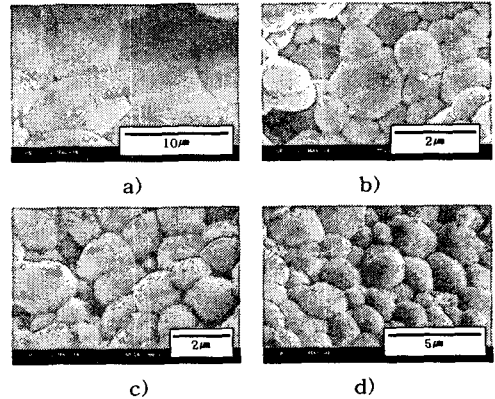


Figure 3. SEM images of the x wt% CuO, Al_2O_3 and MnO_2 added 0.875PZT-0.125PZNN ceramics: (a) 0.5wt% MnO_2 , sintered at 1200°C for 2 h, (b) 0.5wt% MnO_2 and 0.2wt% CuO, sintered at 920°C for 2 h, (c) 0.5wt% MnO_2 , 0.2wt% CuO and 0.3wt% Al_2O_3 sintered at 920°C for 2 h and (d) ZN excess, 0.5wt% MnO_2 , 0.2wt% CuO and 0.3wt% Al_2O_3 sintered at 920°C for 2 h

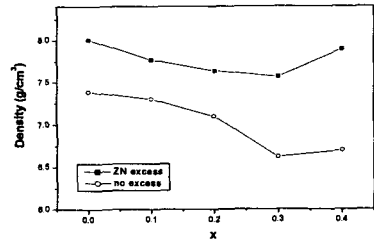


Figure 4. Densities of the 0.2 wt% CuO, x wt% Al_2O_3 and 0.5wt% MnO_2 added 0.875PZT-0.125PZNN ceramics: Zn and Ni excess or not, sintered at 920°C for 2 h.

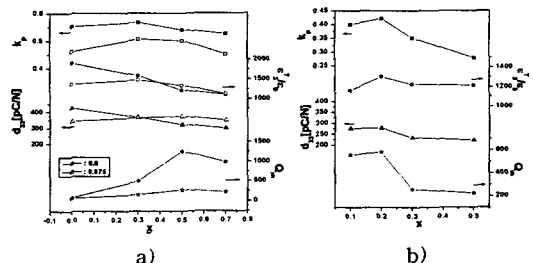


Figure 5. Piezoelectric and dielectric properties of PZT based ceramics; a) 0.875PZT-0.125PZNN +

x wt% MnO₂ ceramics sintered at 1200°C for 2 h and b) 0.875PZT-0.125PZNN + 0.5 wt% MnO₂ + x wt% CuO ceramics sintered at 920°C for 2 h.

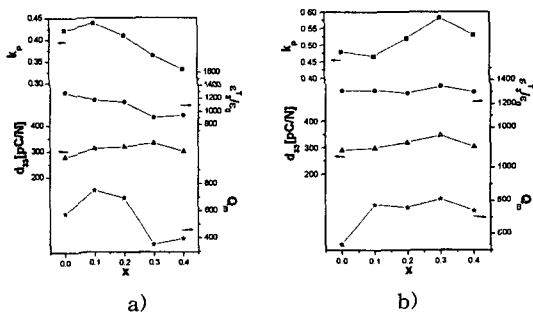


Figure 6. Piezoelectric and dielectric properties of PZT based ceramics; a) 0.875PZT-0.125PZNN + 0.5 wt% MnO₂ + 0.2 wt% CuO + x wt% Al₂O₃ ceramics and b) 0.875PZT-0.125PZNN(ZN excess) + 0.5 wt% MnO₂ + 0.2 wt% CuO + x wt% Al₂O₃ ceramics sintered at 920°C for 2 h.

4. 결론

MnO₂ 가 첨가된 0.8PZT-0.2PZNN 세라믹스는 그 압전특성과 유전특성이 뛰어나지만 1000°C 이하의 낮은 소결 온도에서는 소결되지 않는다. 1000°C 이하의 낮은 소결온도에서 소결하기 위해 CuO를 첨가한 결과, 소결온도 920°C에서 소결성은 우수하였으나 그 압전특성의 저하가 두드러졌다. 이는 XRD에서 확인한 결과에 따르면 CuO의 첨가가 우수한 MPB 조성으로 판명된 MnO₂ 가 첨가된 0.8PZT - 0.2PZNN 세라믹스의 결정구조를 Rhombohedral 구조로 바꾸기 때문인 것으로 보였으며 이러한 문제는 PZNN의 비율을 조절하여 0.875PZT-0.125PZNN 세라믹스를 선택함으로써 해결할 수 있었다. 그러나 여전히 낮은 Q_m값을 높이기 위해서 Al₂O₃를 첨가하였고 그 결과 시편의 tetragonality 감소와 Q_m값의 증가를 확인할 수 있었으나 그 첨가량이 0.2wt% 이상일 경우에는 밀도의 감소로 인한 압전특성의 저하가 나타났다. 밀도의 향상을 위해 Zn and Ni excess 조성을 선택하였고 그 결과 0.5wt% MnO₂와 0.2wt% CuO 그리고 0.3wt% Al₂O₃를 첨가한 0.875PZT-0.125PZNN 세라믹스(Zn and Ni excess 조성)를 920°C에서 소결한 경우 k_p = 0.581, Q_m = 809, d₃₃ = 345 pC/N and ε₃₃ / ε₀ = 1345의 뛰어난 압전 및 유전특성과 330°C의 높은 T_c를 보였고 그 조성의 vibration velocity는 약4.5 m/s로 나타났다.

감사의 글

This research was supported by a grant from the Center for Advanced Materials Processing of the 21 Century Frontier R&D Program funded by the Ministry of Science and Technology of the Republic of Korea.

참고 문헌

- [1] P. G. Lecuta, F. Constatinescu and D. Brab: J. Am. Ceram. Soc. 68, p. 533, 1985.
- [2] S. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys. 19, p. 771, 1980.
- [3] G. Zhilun, L. Longtu, G. Suhua, and Z. Xiaowen: J. Am. Ceram. Soc. 72, p. 486, 1989.
- [4] S. Y. Cheng, S. L. Fu, C. C. Wei and G. M. Ke: J. Mater. Sci. 21, p. 571, 1986.
- [5] N. D. Patel and P.S. Nicholson: Am. Ceram. Soc. Bull. 65, p. 783, 1986.
- [6] T. Yamamoto: Am. Ceram. Soc. Bull. 71, p. 978, 1992.
- [7] R. Ral, N. M. Gokhale, R. Krishnan and P. Ramakrishnan: J. Mater. Sci. 24, p. 2944, 1989.
- [8] S. Kaneko, D. Dong and K. Murakami: J. Am. Ceram. Soc. 81, p. 1013, 1998.
- [9] X. Wang, K. Murakami and S. Kaneko: Jpn. J. Appl. Phys. 39, p. 5556, 2000.
- [10] T. Ogawa, A. Sano, A. Senda and K. Wakino: Proc. 7th Meet. Ferroelectric Materials and Their Applications, Kyoto 1989, Jpn. J. Appl. Phys. 28, suppl. 2, p. 91, 1989.
- [11] T. Hayashi, T. Inoue and Y. Akiyama: Jpn. J. Appl. Phys. 38, p. 5549, 1999.
- [12] L. Wu and C.-H. Wang: Jpn. J. Appl. Phys. 32, p. 2757, 1993.
- [13] D. E. Whittmer and R. C. Buchanan: J. Am. Ceram. Soc. 64, p. 485, 1981.
- [14] S. Priya, J. Ryu, K. Uchino, C. Ahn, and S. Nahm: Appl. Phys. Lett. 83, p. 5020, 2003.
- [15] C. W. Ahn, S. Nahm, J. Ryu, K. Uchino, S. Yoon, S. Jung and J. Song : Jpn. J. Appl. Phys. 43, p. 205, 2004.
- [16] K. Tajima, H. J. Hwang and M. Sando: J. Am. Ceram. Soc. 83, p. 651, 2000.
- [17] K. Shiratsuyu, K. Hayashi, A. Ando and Y. Sakabe: Jpn. J. Appl. Phys. 39, p. 5609, 2000.