

Nb₂O₅첨가에 따른 저온소결 PCW-PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전 특성

이상호, 정광현¹, 이덕출², 류주현, 정영호³, 류성림⁴
세명대학교, 인하대학교, 한전전력연구원⁵, 충주대학교⁶

Dielectric and piezoelectric characteristics of low temperature sintering PCW-PMN-PZT ceramics with amount of Nb₂O₅ addition

Sang-Ho Lee, Kwanghyun Chung¹, Duck-Chool Lee², Ju-Hyun Yoo, Yeong-Ho Jeong³ and Sung-Lim Ryu⁴
Semyung Uni., Inha Uni., KEPRI⁵, ChungJu Uni.⁶

Abstract

In this study, in order to develop low temperature sintering ultrasonic vibrator, PCW-PMN-PZT ceramics with the amount of Nb₂O₅ addition were manufactured. All of the fabricated sample showed pure perovskite structure of tetragonal phase. With increasing the amount of Nb₂O₅ addition, mechanical quality factor Q_m were increased up to 0.2wt%Nb₂O₅ addition and then decreased. And also, with increasing the amount of Nb₂O₅ addition, grain size, k_p, density and dielectric constant were linearly decreased. At the 0.2wt% Nb₂O₅ addition composition ceramic, k_p of 0.48, Q_m of 2186, ε_r of 1219 were shown, respectively. Their values were suitable for ultrasonic vibrator application.

Key Words : Low temperature sintering, ultrasonic vibrator, grain size, dielectric constant

1. 서 론

최근들어, 압전세라믹스의 응용범위가 크게 넓어짐에 따라 그에 관한 연구가 활발히 진행되어지고 있다. 특히 PZT 계열의 압전세라믹스는 강한 압전 특성과 다양한 조성, 높은 온도 안정성 등으로 많이 이용되고 있으며, 많은 연구 개발이 진행 중이다. 그러나 PZT계 압전세라믹스는 그 소결온도가 1200℃ 정도로 높아서 소결시 PbO의 휘발이 발생하게 되어 환경오염의 원인[1]이 되고 있으며, 세라믹스의 조성에도 변화가 발생하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 세라믹스의 저온소결법이 반드시 필요하다 하겠다.

본 실험에서 사용한 소결첨가제 CuO는 PbO와 반응하여 680℃ 부근에서 액상을 형성하여 저온소결 첨가제로 널리 사용되고 있다. 또한 CuO는 전기기계결합계수 k_p와 dielectric constant ε_r을 저하시키지 않으면서 기계적 품질계수 Q_m을 개선시키는 효과를 가지는 것으로 알려져 있다.[2] Nb₂O₅는 다른 첨가제와 복합 첨가 시 k_p와 Q_m, ε_r등을 개선시키고 grain size를 작아지게 하는 특성이 보고되고 있다.[3][4]

따라서, 본 연구에서는 압전 초음파 진동자를 개발하기 위하여 PCW-PNN-PZT 세라믹스를 소결첨가제 CuO를 사용하여 액상소결을 유도하여 저온소결 하였으며, 특성개선을 위하여 Nb₂O₅를 첨

가하여 그 압전 및 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 다음과 같은 조성식을 사용하였다. $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})_{0.02}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.07}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.91}$ + 0.3 wt% CuO + x wt% Nb₂O₅ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)의 조성을 10⁻⁴g까지 평량하였고, 아세톤을 분산매로 하여 24시간 불밀 하였다. 불밀한 시료를 항온조에서 건조한 후 850°C에서 2시간 하소 하였으며, 하소된 분말에 CuO를 sintering aids로 0.3wt% 첨가한 후 지르코니아 불을 이용하여 24시간 혼합분쇄 하였다. 분쇄된 시료를 항온조에서 10시간 동안 건조한 후, binder(PVA 0.5wt%수용액)를 0.5wt% 첨가하여 1ton/cm²의 힘을 주어 직경 21Φ로 성형하였으며, 성형된 시편을 980°C에서 1시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 특성평가를 위하여 두께 1mm로 연마하였고, silk screen을 사용하여 시편의 양면에 전극을 도포하였다. 전극을 입힌 시편을 600°C에서 10분간 열처리 하였으며, 120°C 실리콘유에서 3kV/cm의 전계 하에서 30분간 분극처리 하였다. 분극된 시편은 24시간 경과 후 특성을 측정하였다. 시편의 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)를 사용하였으며, 압전특성을 평가하기 위하여 Impedance analyzer(Agilent 4294A)를 사용하여 IRE standard 공진-반공진법을 이용하여 계산하였다. 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)이미지와 XRD(X-Ray diffractometer) pattern을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1.은 Nb₂O₅ 첨가에 따른 X-ray 회절모양을 나타내었다. 모든 시편에서 secondary phase가 발견되지 않는 완벽한 perovskite형 구조를 보였다. 또한 Nb₂O₅ 첨가량에 따라 tetragonality가 작아지는 경향을 보이고 있지만, 상의 변화가 없는 tetragonal구조를 보였다.

그림 2.는 Nb₂O₅ 첨가에 따른 밀도의 변화를 나타낸다. Nb₂O₅첨가량이 증가할수록 밀도가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이는 CuO의 0.3wt%첨가에 의해 그레인 경계에 amorphous 상이 존재한 상태

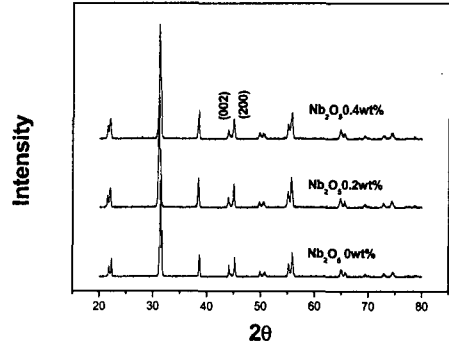


그림 1. XRD pattern with the amount of Nb₂O₅ addition

에서 Nb₂O₅가 과잉으로 첨가되어 소결성이 저하되기 때문으로 사료되며, Nb₂O₅가 0.6wt% 이상 첨가된 시편은 980°C에서 소결되지 않음을 확인하였다.

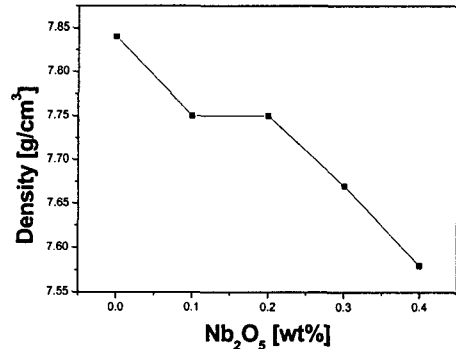
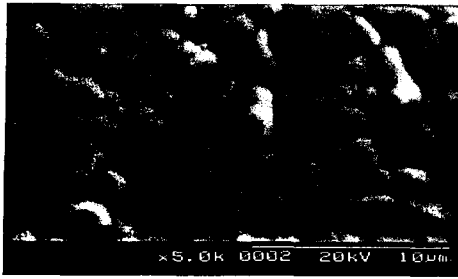
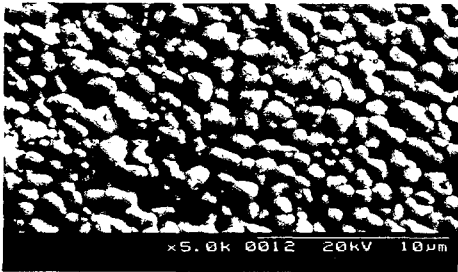


그림 2. Density with the amount of Nb₂O₅ additions

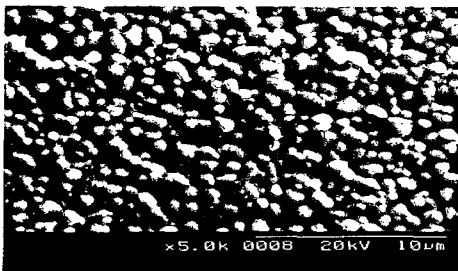
그림 3.은 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 미세구조를 나타내었다. Nb₂O₅ 첨가하지 않았을 때 그레인 사이즈가 최대크기를 보이며, Nb₂O₅의 첨가량이 증가할수록 그레인 사이즈가 작아지는 것을 볼 수 있다. 또한, Nb₂O₅ 첨가량이 0.4wt%에서는 기공이 많이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 그림 2.에 나타낸 밀도의 특성과 부합되는 결과로, 과잉 첨가된 Nb₂O₅가 고용한계(solid solution limit)를 넘어서 소결성이 떨어지는 것으로 생각된다.



a) Nb₂O₅ 0wt%



b) Nb₂O₅ 0.2wt%



c) Nb₂O₅ 0.4wt%

그림 3. SEM image with the amount of Nb₂O₅ addition

그림 4 는 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 유전상수를 나타내었다. 유전상수 또한 Nb₂O₅가 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있다. 유전상수의 저하는 그레인 사이즈의 감소에 의한 영향으로 사료되며 0.4wt%에서의 급격한 감소는 소결성의 저하로 인한 결과로 생각된다.

그림 5는 Nb₂O₅ 첨가에 따른 전기기계결합계수 k_p값을 보여준다. k_p 값도 Nb₂O₅의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. k_p 값의 감소 역시 소결성 저하에 의한 결과로 생각된다.

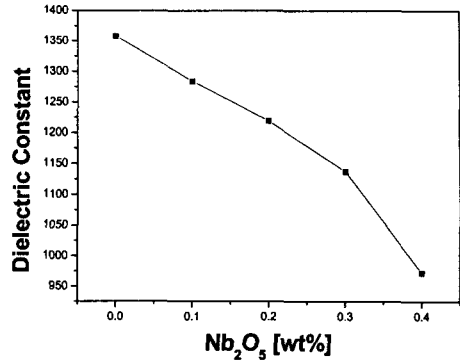


그림 4. Dielectric constant with the amount of Nb₂O₅ addition

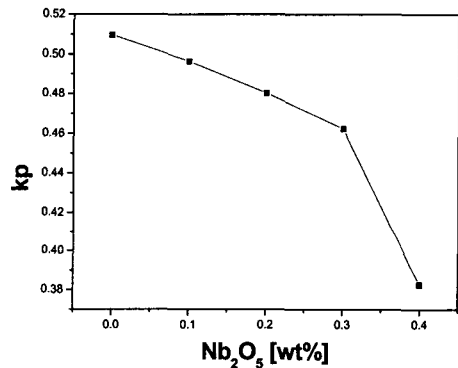


그림 5. Electromechanical coupling factor k_p with the amount of Nb₂O₅ addition

그림 6.은 Nb₂O₅ 첨가에 따른 기계적 품질계수 Q_m 값을 나타내었다. Q_m 값은 Nb₂O₅의 첨가량이 0.2wt%에서 최대 값을 가지고 이후에는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 그레인 사이즈가 작아지면서 domain wall의 움직임을 저하시키기 때문으로 사료되며, 0.3wt% 이상에서는 소결성의 저하로 손실이 증가하면서 Q_m 값이 감소하였다.

일반적인 PZT시스템에서 Nb₂O₅를 첨가하게 되면 B-site의 Zr이나 Ti자리에 치환되어 A-site에 공공을 형성하여 전기기계결합계수 k_p와 유전상수 ε_r값을 증가시키고 기계적 품질계수 Q_m과 항전계 E_c 등은 감소시키는 softner 작용을 하는 것으로 알려져 있다.[5]

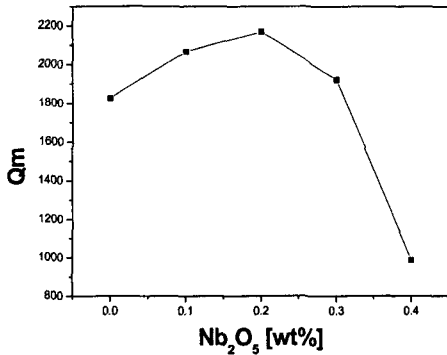


그림 6. Mechanical quality factor with the amount of Nb₂O₅ addition

그러나 본 실험에서는 Nb₂O₅의 첨가의 결과가 hardner 작용을 하는 acceptor doping의 특성을 보이고 있다. 이는 Nb₂O₅가 Cu₂O-PbO에 의한 액상 형성 시 ABO₃ 페로브스카이트 구조에서 각 격자 점에 치환되지 못하고 주로 그레인 경계에서 불순물로 작용하여 그레인 성장을 억압하는 것으로 생각된다.

표 1. 은 Nb₂O₅의 첨가에 따른 시편의 제특성을 나타내었다.

표 1. Physical characteristics of specimens

Nb ₂ O ₅ [wt%]	kp	Qm	Dielectric constant	Density [g/cm ³]	Grain size [μm]
0	0.51	1826	1357	7.84	3.19
0.1	0.50	2065	1283	7.75	3.069
0.2	0.48	2186	1219	7.75	1.614
0.3	0.46	1919	1137	7.67	1.210
0.4	0.38	987	971	7.58	1.043

4. 결론

본 연구에서는 저온소결 초음파진동자를 개발하기 위해서 PCW-PNN-PZT의 조성에 CuO를 사용하여 액상 저온 소결 하였으며, 특성개선을 위해 Nb₂O₅를 첨가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Nb₂O₅를 첨가함에 따라 전기기계결합계수 kp와 유전상수 ϵ_r , 밀도, 그레인 사이즈는 감소하였다..
2. Nb₂O₅가 0.3wt%이상 첨가시에는 과잉첨가로 인하여 고용한계를 초과하여 소결성의 저하가 나타났다.
3. Nb₂O₅ 0.2wt%에서 kp 0.48 Qm 2186, ϵ_r 1219로 최적의 결과를 보였으며, 압전 초음파 진동자로서의 응용 가능성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단에서 시행한 지역전략산업 석·박사 연구인력 양성사업의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] T. Takenaya, K. Maruyama, and K. Sakata, "(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ system for lead-free piezoelectric ceramics", Jpn. J Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B p. 2236, 1991.
- [2] X. Dai., D Forst., "Low-loss PZT ceramic composition cofirable with silver at a reduced sintering temperature and process for producing same", Unite States Patent., No 5,792,379, p 3. 1998.
- [3] Y. Xu. "Ferroelectric Materials and Their applications", p. 133, 1991.
- [4] 류주현, 황락훈, 김철희, 오동연, 장은성, 홍재일., "PDA CCFL 구동을 위한 압전트랜스포머용 PNW-PMN-PZT 세라믹스의 Nb₂O₅ 첨가에 따른 미세구조 및 압전특성" 전기전자재료학회 논문지, 17권, 3호. p. 289. 2004
- [5] B. Jaffe., W. Cady., H. Jaffe., "piezoelectric ceramics", p. 129, 1971.