99 춘계학술대회 논문집/PB-50(pp. 661-664) 한국전기전자재료학회

# 고출력 압전 디바이스 응용을 위한 PZ-PT-PMN계 압전 세라믹의 압전 특성

홍종국, 이종섭, 정수현*, 채홍인**, 윤만순**, 임기조, 류부형***

충북대학교 전기공학과, *대원공과대학전기과, **주성대학전기전자소자, ***동국대학교 산업안전공학과

# The characteristics of PZ-PT-PMN piezoelectric ceramic for application to high power piezoelectric device

J. K. Hong, J. S. Lee, *S. H. Jeong, **H. I. Chae, **M. S. Yoon, and K. J. Lim, ***B. H. Ryu

Dept. of Electrical Engineering, Chungbuk Nat'l Univ.
*Dept. of Electrical Engineering, Daewon College.
**Dept. of Electronic Material and Device Eng., Juseong College.
***Dept. of Indu. Safe. Dongkuk Univ.

## Abstract

The piezoelectric properties and the doping effect of $Nb_2O_5$ for $0.95PbZr_xTi_{1-x}O_3$+ $0.05Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ compositions have been investigated. In the composition of $0.95PbZr_{0.51}Ti_{0.49}O_3$+$0.05Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, the values of $k_p$ and $\varepsilon_{33}^T$ are maximized, but $Q_m$ was minimized ($k_p$=0.57, $Q_m$=1550). The grain size was suppressed and the uniformity of grain was improved with doping concentration of $Nb_2O_5$ for $0.95PbZr_{0.51}Ti_{0.49}O_3$+ $0.05Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. sample. The values of $k_p$ first decreased slightly when a small amount of $Nb^{5+}$ is doped and then decreased when the $Nb^{5+}$ concentration is further increased. The $Q_m$, on the other hand, increased monotonously with doping concentration of $Nb_2O_5$.

## 1. 서 론

최근에는 초음파 모터, 압전 액츄에이터 또는 압전 변압기 등과 같은 고출력 압전 디바이스 분야로의 응용에 관한 연구가 점점 증가되는 경향이 있으며, 이에 부응할 만한 압전 세라믹스에 관한 연구도 계속 이루어지고 있다(1)~(3).

이와 같은 고출력용 압전 세라믹스는 고전계가 인가되고, 대진폭이 요구되므로 특히 온도나 주파수 안정성이 좋고, 경시 변화나 기계적 피로가 작아야 한다. 따라서, 큐리점이 높아야 하며, 압전 특성 중 압전 상수 $d_{31}$, $d_{33}$ 및 전기기계 결합계수 $k_p$, 기계적 품질계수 $Q_m$ 등이 높아야 하며, 손실계수 $\tan\delta$가 작을수록 좋게 된다.

최근에는 세라믹 제조 기술의 급속한 발전과 더불어 PZT계를 중심으로 3성분계 또는 그 이상의 다성분계 조성에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 3성분계 이상인 경우 PZT계에 비해 소결성이 좋고, 용이한 분위기 조건 또는 조성 변화의 폭이 넓고, 첨가제에 의해 요구되는 특성을 만족시키기가 용이한 장점이 있다(4),(5).

본 논문에서는 고출력·대진폭용 압전 세라믹스를 제작하기 위해, PZT계에 제 3성분으로서 $PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$(이하 PMN이라 함)을 선정한 PZT-PMN계를 기본 조성으로 택하였다. PMN 함량이 증가함에 따라 일반적으로 큐리점이 저하되므로 이 함량은 0.05mole로 고정시키고, Zr/Ti의 변화에 따른 압전 특성을 측정하고, 첨가제로서 $Nb_2O_5$를 첨가하여 그 특성의 변화를 알아보고자 한다.

## 2. 실 험

### 2.1 시편 제작

시편의 조성은 다음과 같다.

$$0.95PbZr_xTi_{1-x}O_3 + 0.05PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3 + y\ wt\%\ Nb_2O_5$$

단, $0.48 \le x \le 0.53$, $0 \le y \le 1$

압전 세라믹스의 제조 공정은 그림 1과 같다. 순도 99.9% 이상의 PbO, $TiO_2$, $ZrO_2$, $MnO_2$, $Nb_2O_5$ 화합물을 출발 원료로 하여 조성식에 따라 칭량한 후, 에탄올을 분산매로 하여 16시간 동안 볼밀에서 혼합하였다. 이 때 알루미나 불순물의 혼입을 억제하기 위해 지르코니아제 용기 및 볼을 이용하였다. 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 동안 하소를 행하였다. 하소된 분말을 재분쇄한 후, 2 wt% PVA를 첨가하고, 2 ton/cm$^2$의 압력을 가하여 1.5mmt, 15 mm$\phi$의 디스크 형태로 제작하였다.

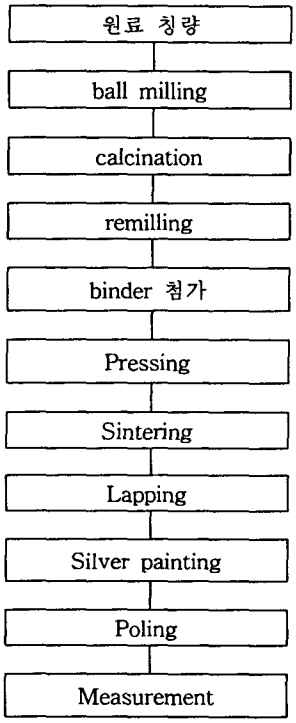



그림 1. 시편 제조 공정

이것을 전기로(Lenton제, UAF15/5) 내에서 1150~1250℃, 2시간 동안 소결을 행하였는데, 노내의 온도상승율을 3℃/min로 제어하였다. 소결된 시편은 각각의 표면을 양면 연마기를 이용하여 두께가 1 mmt가 되도록 연마하였다. 은 전극 페이스트는 실크 스크린을 이용하였다.

2.2 특성 측정

분극은 100~150℃의 온도 범위에서 3kV/mm의 전계를 ~30 분 동안 시편에 인가하였다. 분극처리된 시편의 압전 정수 $d_{33}$의 측정은 Piezo $d_{33}$ meter (Berlincourt제)를 사용하였으며, 다른 압전 정수는 Impedance analyzer(HP 4194A)로부터 얻은 공진-반공진 등가 어드미턴스 회로의 각 소자값을 IRE의 규정에 적용하여 구하였다. 또한, 소결성을 알아보기 위해 SEM 사진을 관측하였으며, 아르키메데스법을 이용하여 소결밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1~5는 $0.95PbZr_xTi_{1-x}O_3$ + 0.05PMN 조성에서 Zr/Ti의 함량을 변화시키면서 측정한 $d_{33}$, $k_p$, $Q_m$, $\tan\delta$ 및 $\varepsilon^T_{33}$이다.

그림 1과 2에서 보듯이, $d_{33}$와 $k_p$값은 Zr/Ti의 비가 51/49에서 최대치를 나타내고 있으며, 그림 3의 $Q_m$값은 최소치를 보여주고 있다. 이 결과는 순수 PZT의 MPB인 53/47과 비교해 볼 때, $PbTiO_3$ 쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 이는 PZT계에 PMN과 같은 페로브스카이트 화합물이 고용될 때, 이방성인 정방정상의 감소에 기인된 결과로 생각된다.

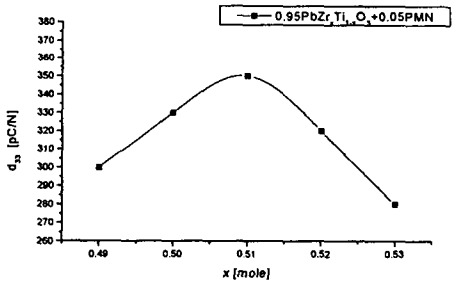



그림 1. $0.95PbZr_xTi_{1-x}O_3$+0.05PMN 조성에서 Zr/Ti의 함량 변화에 따른 $d_{33}$ 특성

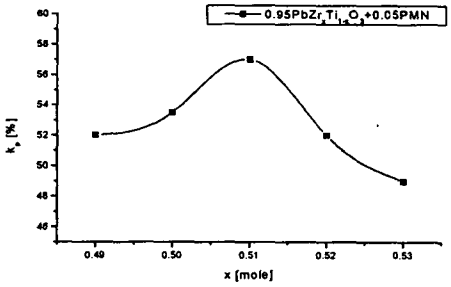



그림 2. $0.95PbZr_xTi_{1-x}O_3$+0.05PMN 조성에서 Zr/Ti의 함량 변화에 따른 $k_p$의 변화

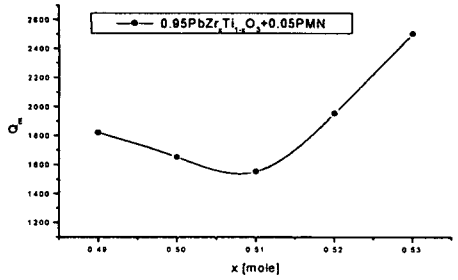



그림 3. $0.95PbZr_xTi_{1-x}O_3+0.05PMN$ 조성에서 Zr/Ti의 함량 변화에 따른 $Q_m$의 변화

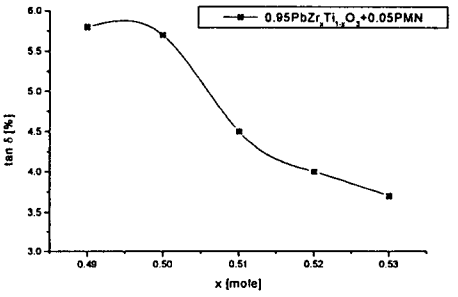



그림 4. $0.95PbZr_xTi_{1-x}O_3+0.05PMN$ 조성에서 Zr/Ti의 함량 변화에 따른 $\tan\delta$의 변화

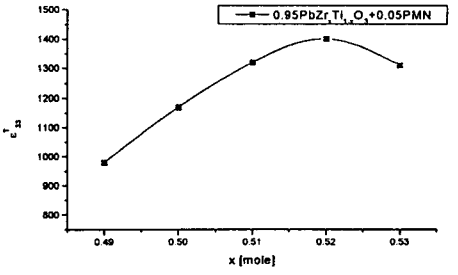



그림 5. $0.95PbZr_xTi_{1-x}O_3+0.05PMN$ 조성에서 Zr/Ti의 함량 변화에 따른 $\varepsilon^T_{33}$ 변화

한편, 그림 4의 Zr/Ti비가 증가할수록 $\tan\delta$가 감소되는 경향은 일반적으로 정방정계인 경우가 능면정계인 경우보다 분역벽의 이동도가 작은 것과 관련된다고 볼 수 있으며, 그림 5의 $\varepsilon^T_{33}$ 경향도 마찬가지로 생각된다.

그림 6은 그림 2에서의 $k_p$가 최대치를 보인 Zr/Ti=51/49인 조성에 $Nb_2O_5$를 dopant로서 첨가시킨 즉, $0.95PbZr0_{0.51}Ti_{0.49}O_3+0.05PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ +y wt% $Nb_2O_5$ (단, $0\leq y\leq 1$) 조성에서 $Nb_2O_5$ 함량에 따른 $k_p$와 $Q_m$의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보듯이, $k_p$는 y=0.5까지 완만한 감소를 보이다가 그 이후는 급격히 감소하였다. 한편, $Q_m$은 계속 증가됨을 볼 수 있으며, 최대 30%까지 증가되었다. 일반적으로 $Nb_2O_5$는 softner로 알려져 있으며, 즉, Pb 공공이 발생하여 분역벽의 이동이 용이해져, 분극이 쉽고, 전기기계 결합계수가 증가하는 반면 기계적 품질계수가 감소한다. 그림 6의 경향을 볼 때 이와 같은 설명으로는 이해가 어려우며, J.C. Chen에 의하면, $Nb^{5+}$이온이 도핑되어 생긴 양이온의 공공은 입자의 성장을 촉진할 것으로 예측하였으나, $Nb^{5+}$ 이온이 $Pb^{2+}$ 이온과 반응하여 안정한 pyrochlore상인 $Pb_3Nb_2O_8$이나 $Pb_3Nb_4O_{13}$이 형성되어, grain boundary의 움직임이 pin down 됨으로서 입자의 성장을 억제하면서 fine하게 됨을 보고하고 있다 (6). 본 실험의 SEM 사진(그림 7)의 관측 결과에서 보듯이, $Nb_2O_5$의 함량이 증가되면서 pore의 감소 뿐만 아니라 입자의 크기가 감소되었는데, 입자의 크기의 감소와 균일성이 증대되어 $Q_m$이 증가하고 $k_p$가 감소한다고 생각된다. 또한, $Nb_2O_5$의 함량이 0에서 1wt%로 증가되면서, 측정된 소결 밀도는 7.6[g/cm$^3$]에서 7.8[g/cm$^3$]로 향상되었다.

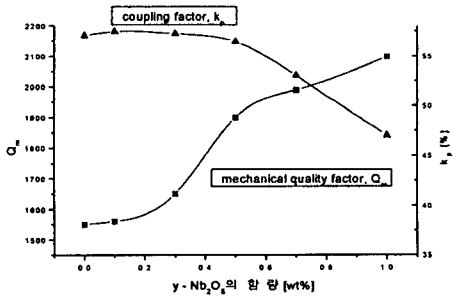
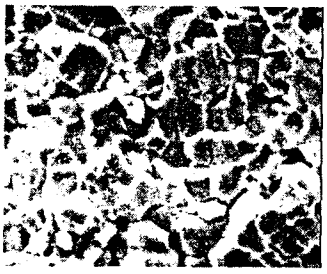
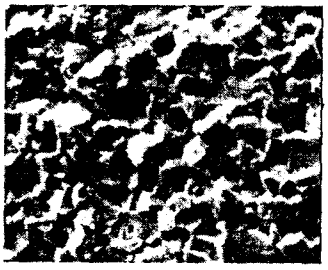



그림 6. $0.95PbZr0_{0.51}Ti_{0.49}O_3+0.05PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 조성에 첨가된 $Nb_2O_5$ 함량의 변화에 따른 $Q_m$ 및 $k_p$의 변화

(a) 0 wt% $Nb_2O_5$



(b) 0.5wt% $Nb_2O_5$



(c) 1wt% $Nb_2O_5$

그림 7. $0.95PbZr0_{0.51}Ti_{0.49}O_3+0.05PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 조성에 첨가된 $Nb_2O_5$ 함량의 변화에 따른 SEM 사진

## 4. 결 론

본 논문에서는 $0.95PbZr_xTi_{1-x}O_3$ + 0.05PMN계를 기본 조성으로 하고, dopant로서 $Nb_2O_5$를 첨가하여 압전 및 유전 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) $0.95PbZr_xTi_{1-x}O_3$ + 0.05PMN계에서 Zr/Ti의 비가 51/49에서 $k_p$는 최대 0.57, $Q_m$은 1550, $\tan\delta$는 0.45를 나타내었다.

(2) 위의 기본 조성에 $Nb_2O_5$의 첨가 함량을 증가시킬수록 $k_p$는 완만한 감소를 보이지만, $Q_m$의 증가는 보다 크게 나타나 최대 30% 정도의 증가를 보였다.

(3) 이와 같은 특성은 고출력·대진폭용 압전 세라믹스로서의 이용이 가능하다고 보여진다. 한편, 기계적인 강도나 XRD를 이용한 정량적인 분석이 더 진행되어야 할 것으로 본다.

감사의 글

본 연구(과제번호 : 981-0904-012-2)는 한국 과학재단의 지원에 의하여 수행되었음.

## 참 고 문 헌

(1) Susumu Saitou, Chika Amemiya, Tsuyoshi Kiami, Yasuhiro Sasaki, Takayuki Inoi, Atsushi Ochi, "Development of Multilayer Piezoelectric Ceramic Transformer", NEC Technical Journal, Vol.49, No.10, 1996

(2) Fernandez JF, Moure C, Villegas M, Duran P, Kosec M, Drazic G, "COMPOSITIONAL FLUCTUATIONS AND PROPERTIES OF FINE-GRAINED ACCEPTOR-DOPED PZT CERAMICS", J. of the European Ceram. Soc., Vol.18, No.12, pp.1695-1705, 1998

(3) Takaaki TSURUMI, Namiko IKEDA, Naoki OHASHI, "Non-180 ° Domain Controbution in Elecric-Field-Induced Strains of PZT Ceramics Measured by a Mach-Zehnder Interferometer", J. of the Ceram. Soc. of Japan, Vol.106, No.11, pp.1062-1066, 1998

(4) Swartz SL, Shrout TR, Takenaka T, "ELECTRONIC CERAMICS R-AND-D IN US, JAPAN. 1. PATENT HISTORY, Am. Ceram. Soc. Bulletin, Vol.76, No.7, 1997

(5) Sridhar S, Giannakopoulos AE, Suresh S, Ramamurty U, "Electrical response during indentation of piezoelectric materials: A new method for material characterization", Journal of Applied Physics, Vol.85 No.1, pp.380-387, 1999

(6) J.C. Shaw, Kuo-Shung Liu, and I-Nan Lin, "Modification of Piezoelectric Characteristics of the $Pb(Mg,Nb)O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ Ternary System by Aliovalent Additives", J. Am. Ceram. Soc., Vol.78, No.1, pp178-182, 1995