

## PZT-PMN 압전 세라믹의 압전 및 유전 특성

이종섭, 이용희, 채흥인\*, 정수현\*\*, 임기조  
 충북대학교 전기공학과, \*주성대학, \*\*대원과학대학

## The Piezoelectric and Dielectric Properties of PZT-PMN Piezoelectric Ceramics

J. S. Lee, Y. H. Lee, H. I. Chae\*, S. H. Jeong\*\*, K. J. Lim  
 Dept. of Electrical Eng., Chungbuk Univ., Juseong College, Daewon Science College

**Abstract** - In this paper, the piezoelectric and dielectric properties as a function of x and y in  $y\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 - (1-y)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  piezoelectric ceramics is investigated. As a results, when y is 0.95 and x is 0.505, electromechanical coupling factor( $k_p$ ), permittivity( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ), piezoelectric strain constant( $d_{33}$ ) and mechanical quality factor( $Q_m$ ) are 58(%), 1520, 272 (pC/N) and 1550, respectively. From XRD analysis, when x is 0.505, it is MPB which present rhombohedral and tetragonal phase in same quantity. Also, From SEM observation, when sintering temperature is 1150[°C], grain size is about 2 [ $\mu\text{m}$ ]. As y decreases, piezoelectric and dielectric properties and curie temperature decreases, but mechanical quality factor and sintering temperature increases.

## 1. 서 론

전기적 에너지를 기계적 에너지로 기계적 에너지를 전기 에너지로 변환하는 압전 소자는 1900대 중반부터 급속하게 발전하기 시작하여 어군 탐촉기, 초음파 진동자, 착화소자, 압전 센서 등 다양한 산업에 응용이 되고 있다. 특히, 최근에는 보통의 인덕터가 갖는 무겁고 두껍고 효율이 낮다는 단점을 극복하기 위해 압전 공진자, 압전 스피커, 압전 변압기와 같은 응용 분야에서도 연구가 활발히 진행되고 있다.[1]

이와 같은 많은 응용 중에서 고출력 압전 응용 분야에 사용되는 압전 세라믹은 고전계를 인가 할 수 있고 대진폭을 얻을 수 있어야 하므로, 온도 및 주파수 안정성이 좋고 경시 변화나 기계적 피로가 작아야 한다. 따라서, 큐리점이 높아야 하며, 압전 특성 중 압전 정수  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  및 전기기계 결합계수  $k_p$ , 기계적 품질계수  $Q_m$  등이 높아야 하며, 손실계수  $\tan\delta$  가 작을수록 고출력 압전 디바이스용 압전 세라믹 조성으로 적합하다고 알려져 있으나 압전 세라믹 조성에 대한 연구는 특히 국내에서는 미흡한 실정이다.[2]

최근에는 세라믹 제조 기술의 급속한 발전과 더불어 modified PZT계 즉, PZT를 중심으로 삼성분계 또는 그 이상의 다성분계 조성에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 삼성분계 이상인 경우 PZT계에 비해 소결성이 좋고, 용이한 분위기 조성 또는 조성 변화의 폭이 넓으며, 첨가제에 의해 요구되는 특성을 만족시키기가 용이한 장점이 있다. 그러나, 삼성분의 상전이 온도가  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 와 같이 -75[°C]정도로 낮으면 PZT와 완전 고용시 전체 압전 세라믹 조성의 상전이 온도 또는 급격한 저하를 초래하므로 가능한 삼성분의 상전이 온도가 높은 것을 선정하여야 고출력 압전 소자로서의 응용이 가능하다.[3]

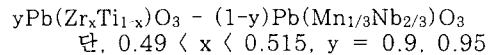
따라서, 본 논문에서는 삼성분으로  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 선정하여  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 와 완전 고용시켜 Zr/Ti 몰비와 삼성분의 몰비에 따른 압전 및 유전 특성을 연구하였다.

또한, Zr/Ti 몰비에 따른 상전이(morphotropic phase transition) 거동과 소결 온도에 따른 미세 구조 및 삼성분의 몰비에 따른 상전이 온도의 변화를 고찰하고 고출력 압전 소자로서의 응용을 검토하고자 한다.

## 2. 실험 방법

## 2.1 시편 제조 및 측정

본 연구에서는 다음과 같은 PZT-base에 삼성분으로  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 고용하였다.



압전 세라믹의 제조는 일반적인 습식 세라믹 제조 공정을 따랐다. 즉,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 평량하여 혼합 건조한 후 750[°C]에서 2시간 하소를 행하였다. 하소된 분말은 48시간동안 다시 혼합 및 분쇄를 행하였다.

성형은 건조된 분말에 1[wt%]의 유기 바인더를 첨가하여 열교반하고, 직경 15[mm]의 원판형 몰드를 사용하여 2[ton/mm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다.

소결은 전기로 내에서 1100 - 1250[°C]에서 행하였으며 소결된 원판형 시편은 양면 연마기를 이용하여 두께 1[mm]로 연마하였다. 전극은 은 페이스트를 실리콘 스코린 인쇄한 후, 소부하여 형성시켰다.

완성된 시편은 120[°C]에서 2.5[kV/mm]의 직류 전계를 20분 동안 인가하여 분극 처리하였다.

이와 같이 제작된 시편에 대하여 압전 및 유전 특성을 측정하였다. 압전 변형 정수  $d_{33}$ 는 Piezo  $d_{33}$ -meter (Berlincourt제)로 직접 측정하였으며, 다른 유전 및 압전 정수의 측정은 Impedance Analyzer(HP 4194A)에 의해서 공진-반공진법에 의해 측정하였다[4]. 또한, 상전이 온도를 측정하기 위해 온도에 따른 비유전율의 특성을 -150[°C]에서 400[°C]까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

## 3.1 압전 및 유전 특성

Fig. 1 ~ 4는  $(1-y)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  조성에서 Zr/Ti의 함량과 삼성분인 PMN의 함량을 변화시키면서 측정된 전기기계 결합 계수( $k_p$ ), 압전 정수( $d_{33}$ ), 유전율( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ) 및 기계적 품질 계수( $Q_m$ )을 나타낸 그림이다.

Fig. 1 ~ 3에서 보듯이, 삼성분인 PMN의 함량이 0.05 mole일 때,  $k_p$ ,  $d_{33}$ 과  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  값은 x의 값이 0.505에서 각각 58[%], 272[pC/N], 1520으로 최대치를 나타냈다. 또한, PMN의 함량이 0.1 mole일 때,  $k_p$ ,  $d_{33}$ 과  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  값은 x의 값이 0.5에서 각각 56[%], 248[pC/N], 1140으로 압전 및 유전 특성이 최대로 보였다. 일반적으로 순수한 PZT의 경우,

MPB(morphotropic phase boundary)는  $x$ 가 0.53으로 알려져 있는데 이와 비교할 때, 삼성분인 PMN을 첨가에 따라 MPB가 정방정상인  $\text{PbTiO}_3$  쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이는 PZT에 PMN과 같은 복합 페로브스카이트 화합물이 고용될 때, 이방성인 정방정상의 감소에 기인된 결과로 생각된다[5].

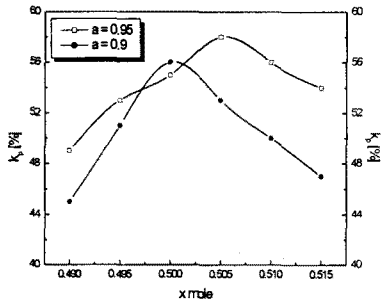


Fig. 1 The change of  $k_p$  as a function of  $x$  mole

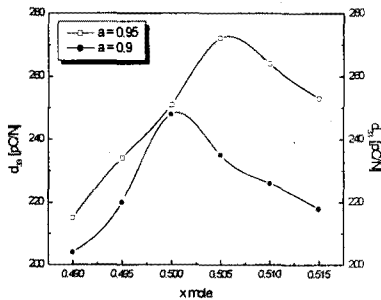


Fig. 2 The change of  $d_{33}$  as a function of  $x$  mole

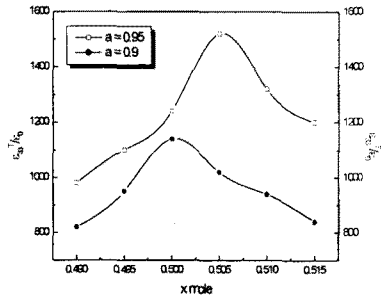


Fig. 3 The change of  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  as a function of  $x$  mole

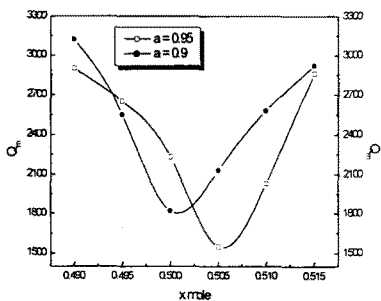


Fig. 4 The change of  $Q_m$  as a function of  $x$  mole

한편, Fig. 4는  $(1-y)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  조성에서 Zr/Ti의 함량과 삼성분인 PMN의 함량을 변화시키면서 측정된 기계적 품질 계수( $Q_m$ )이다.  $y$ 가 0.95,  $x$ 가 0.505일 때,  $Q_m$ 은 최소로 1550이었고  $y$ 가 0.9,  $x$ 가 0.5일 때,  $Q_m$ 은 최소로 1820이었다. 일반적으로  $Q_m$ 은 MPB 영역에서 최솟값을 보이는데 이는 MPB 영역에서는 능면체정과 정방정 구조가 같은 양으로 혼재되어 있는 영역이므로 다양한 분역 구조가 존재하는 영역이다. 이와 같이 다양한 분역은 상온에서도 각각의 다른 공진 주파수로 열진동을 하고 있으므로 백색잡음이 압전 세라믹 매질을 통과할 때 grain과 grain boundary에서의 감쇄가 매우 적게 발생하므로 기계적 공진 주파수의 대역폭이 Zr-rich쪽이나 Ti-rich쪽보다 더욱 넓어지게 되므로 공진 주파수의 침투도를 나타내는 기계적 품질 계수는 MPB 영역에서 최소로 되는 것으로 생각된다. 또한, 삼성분인 PMN이 증가함에 따라 기계적 품질 계수가 증가하는 것은 삼성분이 증가함에 따라 이방성인 정방정상이 감소하기 때문으로 생각된다.

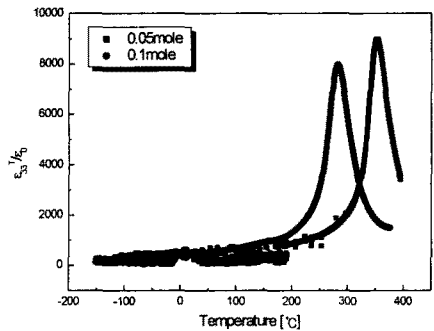


Fig. 5 Phase transition temperature

그림 5는 삼성분인 PMN이 0.05(mole)과 0.1(mole)로 고용되었을 때의 상전이 온도를 측정된 결과이다. 온도 범위는  $-150(^{\circ}\text{C})$ 에서  $400(^{\circ}\text{C})$ 까지 측정하였다. 그림 6에서 보듯이, 온도가 증가함에 따라 유전율이 증가하다가 피크를 보인 후 감소하는 전형적인 상전이 온도 특성을 보이고 있다. 삼성분의 몰비가 증가함에 따라 상전이 온도는 감소하여 0.05(mole)와 0.1(mole)일 때 상전이 온도는 각각 약  $350(^{\circ}\text{C})$ 와  $290(^{\circ}\text{C})$  정도이었다. 이와 같이 삼성분의 양이 증가함에 따라 상전이 온도가 감소하는 것은 삼성분의 큐리온도가 PZT(상전이 온도는  $390(^{\circ}\text{C})$ )에 비해 더 낮기 때문으로 생각된다.[6]

### 3. 2 결정 구조 분석

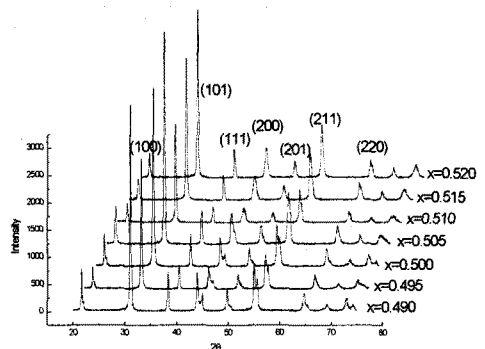


Fig. 7 XRD as a function of  $x$  mole

그림 6은 0.05Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.95Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 x의 변화에 따른 결정 구조를 XRD를 이용하여 분석한 결과이다. 그림으로부터 알 수 있듯이, x의 값이 증가할수록 분리된 (200) 정방정상 회절선이 x=0.505에서 피크의 분리가 사라지면서 능면정상(rhombohedral phase) 결정의 회절선을 보여주고 있다. 이 사실로부터 x=0.505에서 결정 구조의 상전이 발생함을 알 수 있고 이는 그림 1-3에서 x가 0.505일 때 압전 및 유전 특성이 가장 우수한 MPB 영역이라는 결과와 일치하였다.[7]

### 3. 3 미세 구조 관찰

Fig. 8은 (1-y)Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-yPb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 각각 y가 0.95, x가 0.505일 때 소결 온도에 따른 미세 구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림 8로부터 알 수 있듯이, 소결온도가 증가함에 따라 grain size가 증가하는 경향을 보이고 소결온도가 1150[°C]일 때 grain size는 약 2[μm] 정도이었다. 또한, 소결 온도가 더욱 증가함에 따라 pore가 증가하므로 소결 밀도의 저하가 발생할 것으로 생각된다. 따라서, PMN이 0.05[mole]일 때의 최적의 소결 온도는 1150[°C]로 생각된다.

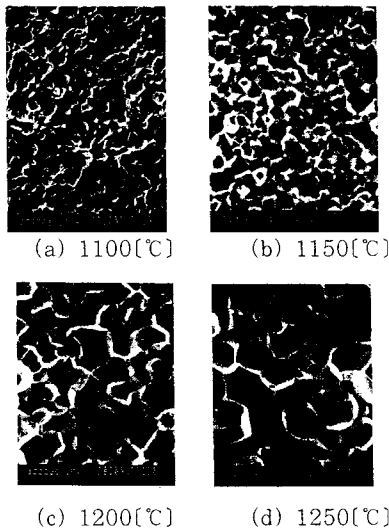


Fig. 8 Micro structure as a function of sintering temperature

### 4. 결 론

본 연구에서는 고출력 압전소자용 소재를 개발할 목적으로 PZT-based 물질에 완화형 강유전체인 PMN을 고용시킨 (1-y)Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-yPb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>계 압전 세라믹에서 Zr의 몰비(x)와 삼성분의 몰비(y)에 따른 상전이 거동과 압전 및 유전 특성에 대해 고찰하여 다음의 결론을 얻었다.

(1-y)Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-yPb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 삼성분인 PMN의 함량이 0.05 mole일 때, k<sub>p</sub>, d<sub>33</sub>과 ε<sub>33</sub><sup>T</sup>/ε<sub>0</sub> 값은 x의 값이 0.505에서 각각 58[%], 272[pC/N], 1520으로 최대치를 나타냈으며 Q<sub>m</sub>은 1550로 최소치를 나타냈다. 또한, PMN의 함량이 0.1 mole일 때, k<sub>p</sub>, d<sub>33</sub>과 ε<sub>33</sub><sup>T</sup>/ε<sub>0</sub> 값은 x의 값이 0.5에서 각각 56[%], 248[pC/N], 1140으로 압전 및 유전 특성은 최대를 보였으며 Q<sub>m</sub>은 1820로 최소치를 보였다. 이 결과로부터 순수한 PZT의 상계인 x=0.53의 경우보다 삼성분인 PMN의 몰비가 증가할수록

PbTiO<sub>3</sub> 쪽으로 치우치는 것으로 나타났다. 또한, XRD 분석 결과에서도 x의 값이 증가할수록 (200), (211) 회절선에서 분리된 정방정계 회절선에서 x=0.51에서 명백히 회절선의 분리가 사라지면서 능면정계의 결정의 회절선을 보여주고 있으며, x=0.505일 때 능면정계와 정방정계가 혼재하는 상계 영역임을 확인할 수 있었다.

삼성분인 PMN mole이 증가함에 따라 압전 및 유전 특성은 감소하고 기계적 품질 계수는 증가하는 경향을 보이고 있다.

또한, PMN의 mole이 증가할수록 삼성분계 압전 세라믹 시스템의 상전이 온도는 0.05[mole]일 때는 약 350[°C], 0.1[mole]일 때는 약 290[°C]로 감소하였다.

이와 같은 결과로부터 본 연구에서 제안한 삼성분계 압전 세라믹 조성은 고출력 압전소자의 소재로 활용 가능할 것으로 보여진다.

### 감사의 글

본 연구는 산업기술평가원의 산업기반기술사업(과제번호 : A00-A04-3304-09-1-2)에 의해 수행되었음

### (참 고 문 헌)

- [1] Swartz SL et al. "Electronic Ceramics R-and-D in US". Journal of American Ceramic Society, Vol. 76, No. 7, pp. 1201-1206, 1997.
- [2] Sridhar S et al. "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.
- [3] 電子材料工業會, "壓電セラミクスとその應用" 電波新聞社.
- [4] IRE Standards Committee, "Standard on Piezoelectric Crystals, 1949" Proc. of the IRE, pp. 1378-1395, 1949.
- [5] Wu Xiaqing, et al. "Structure and properties of PZT/PT composite thin film on polysilicon electrode", Proc. of ISAF'96, pp. 1027 -1030, 1996.
- [6] B. Jaffe, W. R. Cook, "PIEZOELECTRIC CERAMICS", Academic Press(1971).
- [7] Zhao, J., Zhang, Q.M., "Effect of mechanical stress on the electromechanical performance of PZT and PMN-PT ceramics", Proc. of ISAF'96, pp. 971 -974, 1996.