

## PZT세라믹을 이용한 AE센서의 압전소자 연구

권오덕, 윤용진, 유지성, 강성화\*, 임기조

충북대학교 전기공학과, 충청대학\*

### A study of piezoelectric element for AE sensor using PZT ceramics

O. D. Kwon, Y. J. Yun, J. S. Yoo, S. H. Kang\*, K. J. Lim

Chungbuk National University, Chung Cheong College\*

#### Abstract

The piezoelectric ceramics for AE sensor piezoelectric devices are desirable to possess higher resonance vibrations. The compositions of  $0.9\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3-0.1\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_3$  (PZT-PMNS) in this work are selected for obtaining especially large electromechanical coupling factor, high mechanical quality factor and high Curie temperature. This ceramic has higher piezoelectric activity and higher electromechanical coupling factor, but the ceramic has lower Curie temperature.

The piezoelectric and dielectric characteristics of PZT-PMNS ternary system are investigated as functions of  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Zi}^{2+}$  mol rate. As the results, MPB(morphotropic phase boundary) in this piezoelectric ceramic is  $x=0.522$ .

Resonance vibrations of PZT ceramics are investigated as ball-bearing drop test. For the use of AE sensor that driving with pre-amplifier, filter circuit after packed this ceramic and an elastic body.

**Key Words** : piezoelectric, ceramic, MPB, resonance, vibrations

## 1. 서론

최근 산업에 소형화, 경량화, 저소비전력화 되고 있는 추세로 압전세라믹스가 많은 분야에 다양한 특성을 가지고 응용되고 있다. 특히 높은 유전율을 이용하는 강유전체 세라믹과 전기-기계 에너지의 변환을 이용한 압전 세라믹은 매우 큰 관심을 받고 있다.

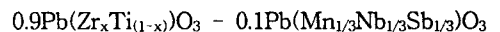
본 논문에서는 예전부터 사용된 압전체  $\text{BaTiO}_3$  세라믹보다 높은 유전 상수, 완만한 상전이, 상대적으로 낮은 소결온도를 위해 PZT[ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ] -base에 제 3성분으로  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 를 선택하여 완전 고용하고 소량의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_3$  계 세라믹을 설계하였다. 압전 및 유전 특성으로 전기기계결

합계수(electromechanical coupling factor), 기계적 품질계수(mechanical quality factor), 유전손실( $\tan \delta$ ), 유전율(permittivity)을 측정 평가하였다. 세라믹의 주파수 진동을 알아보기 위해 프리엠프 및 필터없이 ball-bearing drop test를 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편의 조성

본 연구에서는 PZT-based에 의한 삼성분계 압전 세라믹의 조성식은 아래와 같이 하였다.



여기서,  $x$ 의 범위는  $0.50 \leq x \leq 0.533$  이다.

위의 조성식을 총칭하여 이하에는 PZT-PMNS로 함. 제 삼성분으로 PMNS를 선택한 것은 PMN은 강유전상으로 복합 페로브스카이트 화합물로 PZT와 완전 고용체를 이루었으며  $Sb_2O_3$ 를 첨가하여 압전 정수 및 전기기계 결합계수와 같은 압전 특성을 개선하였다.

## 2.2 시편의 제조

압전성 및 유전 특성을 측정하기 위한 압전 세라믹 시편 제조 공정은 조성 PZT-PMNS의 고용체를 합성하기 위하여  $PbO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$  원료를 중량비로 환산하여 칭량한 후 분산매로 알코올과 지르코니아 불을 이용하여 24시간 습식(ball milling) 혼합 및 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 원료를  $700\sim 850[^\circ C]$ 에서 4시간 하소한 후, 48시간 습식 혼합 및 분쇄하였다.

분쇄된 분말에 유기바인더(organic binder) PVB를 1.5wt% 첨가하여 열교반하고  $12[mm\phi]$  금형에  $4[ton/cm^2]$ 압력으로 일축 성형한 후, 바인더를 제거하기 위해  $600^\circ C$ 에서 6시간 burn-out을 행하였다. 소성은 전기로(Lenton제, UAF15/5)  $1150^\circ C\sim 1250^\circ C$  범위에서 4시간 소결하였으며 전기로내의 온도 상승률은  $3[^\circ C/min]$ 로 제어하였다.

Lapping Machine을 이용하여  $12[mm\phi]$ ,  $1[mm]$ 의 두께로 양면 연마하고 은페이스트를 스크린 인쇄한 후 소부하였고  $120^\circ C$  실리콘 오일에서 20분 동안  $3[kV/mm]$ 의 전계로 분극하여 만든 시편을  $100^\circ C$  항온조 내에서 24시간 ageing하여 시편을 제조하였다.

주파수 진동을 알아보기 위한 시험(ball-bearing drop test) 시편은  $12[mm\phi]$ ,  $7[mm]$ 의 크기이며, 다른 제조공정은 압전 세라믹 시편과 동일하다.

## 2.3 X-ray 분석 측정

PZT-PMNS계 세라믹스의 결정 구조(Zr/Ti 변화에 따른 상전이 거동)를 조사하기 위하여 XRD(미국 SCINTAG제, Cu-K $\alpha$ 선과 Ni 필터를 사용하여 회절각  $20^\circ\sim 70^\circ$ )를 이용하여 분석하였다. 또한, 미세구조의 변화와 소결성 등을 관찰하기 위하여 각 하소 온도 및 소결 온도 별로 구분하여 시편의 파단면을 일본 HITACHI사 S-2500C 모델을 이용하여 SEM을 관찰하였다.

## 2.4 유전 및 압전 정수 측정

압전 제정수  $d_{31}$ ,  $k_p$ ,  $Q_m$ 은 Impedance/Gain phase analyzer(HP4194A)를 사용하였으며, IRE규정을 적용하여 공진-반공진 평가법으로 구하였다. Fig. 1은 고진동 레벨에서의 압전특성 측정회로를 나타낸다.

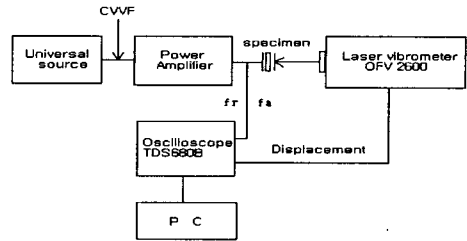


Fig. 1 고진동 레벨에서의 압전특성 측정회로

## 3. 결과 및 고찰

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 - Pb(Mn_{1/3}Nb_{1/3}Sb_{1/3})O_3$  조성에서 Zr의 함량을 x라 하고 이 x를 변화시키면서 측정된 전기기계 결합계수( $k_p$ ), 비유전율 ( $\epsilon^{T_{33}}/\epsilon_0$ ) 및 기계적 품질 계수 ( $Q_m$ ), 유전 손실( $\tan\delta$ )을 Fig.3~ Fig. 6에 나타내었다.

하소온도는  $800^\circ C$ 에서 소결온도는  $1250^\circ C$ 에서 가장 뛰어난 압전, 유전 특성을 보였다. 그러므로 소결온도는 더 높은 온도에서도 실험을 해보아야 하겠다고 느꼈다. 그렇지만  $1250^\circ C$ 란 온도가 경제적으로 효율이 떨어지는 온도이기에 조성에 여러 가지 첨가물을 첨가해 특성을 향상시키는 것이 좋을 것이라고 사료된다.

Fig. 3~Fig. 5을 보면 Zr의 함량 x가 0.522일 때 전기기계 결합계수( $k_p$ )는 65[%], 비유전율( $\epsilon^{T_{33}}/\epsilon_0$ )은 1250으로 각각 최대를 보였으며, 기계적품질계수( $Q_m$ )은 약 1350정도로 최소를 보였다. 이와 같은 결과들로 보면 x가 0.522일 때 압전 및 유전 특성이 가장 좋은 특성을 보이므로  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 - Pb(Mn_{1/3}Nb_{1/3}Sb_{1/3})O_3$  조성에서의 MPB(상경계 영역)이라 결론지었다.

한편, Fig. 6에서는  $x=0.522$ 에서  $\tan\delta$ (유전손실)가 가장 높게 나타나고, x값이 증가하는 능면체쪽이 정방정계 쪽보다 다소 높게 나타나고 있다. 이는 MPB영역에서는 정방정계와 능면정계의 결정의 공존하는 결정 상전이 영역이므로 분역벽의 이동도

가 매우 자유로워짐으로써 유전 손실( $\tan\delta$ )값이 상승하는 것으로 사료된다. 능면정계와 정방정계에서도 마찬가지로 현상이 발생하고 있다.

Fig. 7에서는 energy impacts를 증가시키며 세라믹의 응답을 peak-to-peak의 차로써 보여주고 있다. 세라믹으로부터 테이터를 얻기 위해 Digital Oscilloscope(1GHz)을 사용하였으며, 신호에 대한 프리엠프나 필터는 없이 실험하였다. Noise level은 약 0.2mV를 취했으며, 이로서 PZT-PMNS의 검출(detact)할 수 있는 최저 energy level은 약 3 $\mu$ J로 예상할 수 있었다.

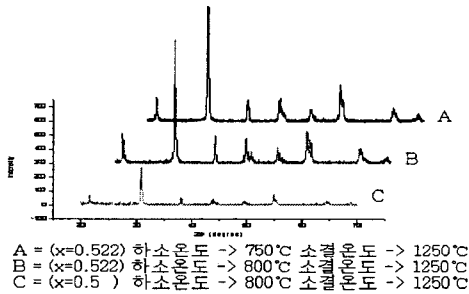


Fig. 1 하소온도별 XRD

A = (x=0.522) 하소 온도 -> 750°C 소성 온도 -> 1250°C  
 B = (x=0.522) 하소 온도 -> 800°C 소성 온도 -> 1250°C  
 C = (x=0.5) 하소 온도 -> 800°C 소성 온도 -> 1250°C

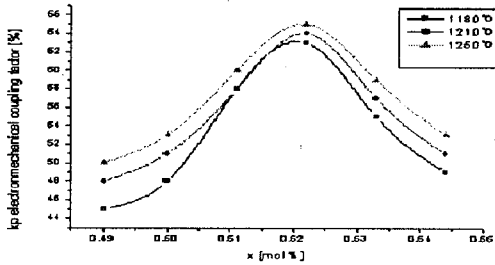


Fig. 2 x에 따른 kp의 변화

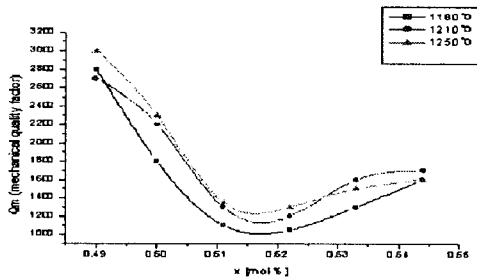


Fig. 3 x에 따른 Qm의 변화

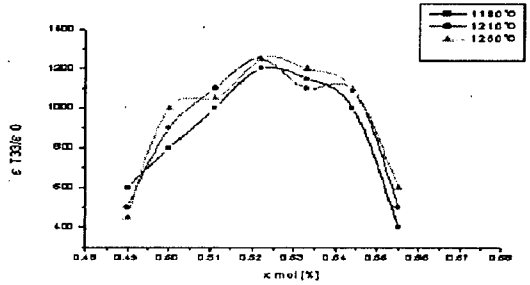


Fig. 4 x에 따른  $\epsilon_{T33}/\epsilon_0$ 의 변화

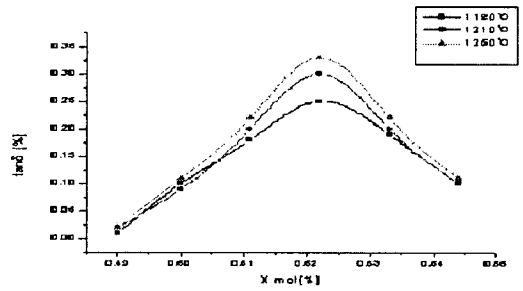


Fig. 5 x에 따른 tanδ의 변화

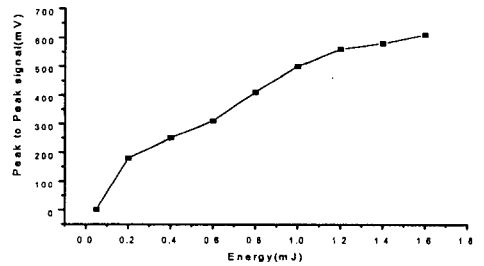


Fig. 6 ball-bearing drop test에 의한 세라믹의 응답

#### 4. 결론

본 논문은  $0.9\text{PbZr}_{1-x}\text{PbTiO}_3 + 0.1\text{Pb}(\text{Mn}_{0.20}\text{Nb}_{0.30}\text{Sb}_{0.33})\text{O}_3$ 의 3성분계 압전 세라믹스 조성에서의 저전계 압전 평가로 전기기계결합계수, 기계적 품질계수, 유전손실, 유전율을 측정 평가하였다.

첨가제로  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 선택한 것은 비교적 이온반경이 큰  $\text{Sb}^{3+}$ 원소는  $\text{Pb}^{3+}$ 이온과 치환하여 A-site를 점유하게 됨으로써 전기적으로 중성을 유지하기 위해 Pb 空孔(Pb-site vacancy)이 발생하고, 이와

같이 Pb 공공이 발생하면 완전한 페로브스카이트 격자 구조보다 원자의 이동이 쉬워지므로 분역의 이동은 상대적으로 적은 전계(또는 기계적 응력)하에서도 일어나고 항전계도 감소하며, 기계적 품질 계수는 내부마찰의 증가로 저하되는데 이보다 많은 에너지가 분역의 이동과 이온의 동적 반응에 소비되기 때문에 압전 정수 및 전기기계 결합계수와 같은 압전 특성이 개선되는 것으로 보고 있기 때문이다.

Ti의 몰비에 따른 상전이 거동과 압전 및 유전 특성에 대해 살펴보았으며 하소온도, 소결온도의 변화에 대하여 특성을 조사하였다.

$0.9\text{PbZr}_{1-x}\text{PbTiO}_3 + 0.1\text{Pb}(\text{Mn}_{0.20}\text{Nb}_{0.30}\text{Sb}_{0.33})\text{O}_3$  조성에서 하소온도는  $800^\circ\text{C}$ , 소결온도는  $1250^\circ\text{C}$ 일 때  $x$ 를 0.522로 하고 전기기계결합 계수( $k_p$ ) 및 비유전율 ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )은 각각 65[%], 1250을 보였으며 기계적 품질 계수( $Q_m$ )는 1350을 나타내었다. 이 결과로 삼성분계의 상경계는  $x=0.522$ 로 보여지며 XRD분석 결과에서도  $x$ 의 값이 증가하면 (200), (211)인 회절선에서 분리된 정방정계인  $x=0.533$ 에서 명백히 회절선의 분리가 사라지면서 능면정계의 결정의 회절선을 보여주고 있으며  $x=0.522$ 일 때 능면정계와 정방정계가 혼재하는 상경계 영역(MPB boundary)임을 확인할 수 있었다.

이와 같은 결과로 연구에서 제안한 삼성분계 압전 세라믹 조성의 Ti와 Zr의 몰비의 변화로도 특성이 다르게 나오는 것을 알 수 있었으며 공정상의 조건(하소 온도, 소결온도)의 변화도 결과에 영향을 미치는 것을 볼 수 있었다.

세라믹의 주파수 진동을 알아보기 위한 ball-bearing drop test로 이 조성으로 AE센서를 구동하기 위한 충분한 주파수 진동 및 응답을 보임을 알 수 있었다.

## 참고 문헌

[1] B. Jaffe, W.R.Cook, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press (1971)  
 [2] J. M. Herbet, "Ceramic Dielectric and Capacitors", Electrocomponent Science Monograph, Vol. 6, Gordon and Breach, NY, 1985  
 [3] Sridhar S, Giannakopoulos AE, Suresh S, Ramamutry U, "Electrical response indentation of piezoelectric material characterization", Journal

of applied physics, Vol 85, No.1, pp.380-387, 1999.

[4] 金護基, 申炳鐵 박사 編著, "압전.전왜 세라믹스" 羊鳥出版社, 1991.  
 [5] IRE Standards Committee, "Standard on Piezoelectric Crystals. 1949" Proc. of the IRE, (1949), pp.921-930  
 [6] 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  
 [7] M. R. Gorman and W. H. Prosser, "AE Source Orientation by Plate Wave Analysis", J. Acoustic Emission, 9(4), pp.283-288, 1990  
 [8] Fernandez JF, Moure C, Villegas M, Duran P, Korec 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.  
 [9] IRE Standards Committee, "IRE standards on piezoelectric crystals-the piezoelectric vibrator: definitions and methods of measurement, 1957", Proc. of the IRE, pp. 353-358, 1957.  
 [10] S. Takahashi, *et al.*, "Electro-mechanical properties of  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics under vibration-level change", Mat. Res.Soc. Symp. Proc., Vol. 360, pp. 305-310, 1995.