

## 전단형 가속도센서에 사용되는 PLZTN 재료 개발

윤만순 · 임종인 · 김선욱 · 장세주\*

산업과학기술연구소 무기재료분야

\*Material Research Laboratory, The Pennsylvania State University, U.S.A

(1991년 7월 10일 접수)

### Development of PLZTN for Shear Type Accelerometer

M.S. Yoon, J.I. Im, S.U. Kim and S.J. Jaag\*

Ceramic Materials Division Research Institute of Industrial Science and Technology, Korea

\*Material Research Laboratory, The Pennsylvania State University, U.S.A.

(Received July 10, 1991)

#### 요 약

전단형 가속도센서에 사용될 수 있는 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>계의 압전세라믹스를 제조하였다. 연구된 조성 중 La<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>가 첨가된 조성이 가장 우수한 d<sub>15</sub>, K<sub>15</sub>값을 갖고 있었으며 La<sup>3+</sup> 첨가에 의하여 상경계는 능면체정제로 이동하였다.

#### ABSTRACT

Piezoelectric ceramics of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> system were fabricated and used for shear type accelerometer. Among compositions studied, La<sup>3+</sup> and Nb<sup>5+</sup> doped composition showed the highest d<sub>15</sub>, and K<sub>15</sub> and the morphotropic phase boundary (MPB) was shifted toward rhombohedral site.

#### 1. 서 론

압전특성을 이용하는 가속도센서는 33 mode를 이용하는 것과 15 mode를 이용하는 두가지 형태로 대별될 수 있다. 전자의 경우를 압축형가속도센서라 하고 통상 PZT-5상당의 재료가 쓰이고 있다. 그러나 이와 같은 형태의 단점으로는 감도/질량비가 높아 소형화에 제약을 받으며 가속도센서 바닥 부위의 굴곡현상(base bending) 및 초전효과(pyroelectric effect)가 나타나 저진동수의 제측에 불리한 요인이며 "+"방향의 신호만을 검출할 수 있는 단점이 있다. 이러한 단점을 최소화시키기 위하여 전단형(shear mode)을 이용하는 방법이 개발되었다. 전단형(shear mode)을 이용한 압전형가속도센서의 감도는 d<sub>15</sub>값에 비례하므로 d<sub>15</sub>값을 극대화시킬 수 있는 압전체를 제조할 필요가 있다. Phenomenology Theory<sup>1)</sup>에 따르면 d<sub>15</sub>의 값은 PbTiO<sub>3</sub>의 정방정(Tetragonal Phase)이 존재하는 상경계(Morphotropic Boundary)쪽에서 커진다고 예측하고 있다. 한편 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 상경계 영역은 X=0.53 부근에 있으며 여기에

La<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>의 첨가물이 동시에 첨가될 경우에 상경계 영역이 이동할 것으로 추측되어 그 상경계를 구하기 위하여 다음과 같은 영역에서 실험을 행하였다. 즉 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)<sub>1-2z</sub>Nb<sub>2z</sub>O<sub>3</sub>로 기본 조성설계를 하고 0<X≤0.06, 0.485≤Y≤0.57, 0<Z≤0.04 범위에서 가장 d<sub>15</sub>값이 큰 상경계 영역을 도출하고자 하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1. 시편제조

이 연구에서 선택한 PZT 조성은 상경계(Morphotropic Phase Boundary : MPB) 영역 근처의 Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> 조성과 La<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>의 softener가 첨가된 Pb<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>0.975</sub>Nb<sub>0.025</sub>O<sub>3</sub> 조성으로 x=0.48부터 x=0.57까지 0.5 mol%씩 변화시켜 상경계 영역 근처에 해당하는 조성에서 실험을 행하였으며 압전특성이 최대가 되는 Zr/Ti비에서 La<sup>3+</sup>를 0 mol부터 0.06 mol까지 Nb<sup>5+</sup>를 0 mol부터 0.04 mol까지 변화시켜 압전특성의 변화를 조사하였다. 이 실험에서 사용한 각각의 원료 분말은 시약급의 PbO,

TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, 그리고 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>이었고\*, 각각의 사용 분말을 200°C에서 3시간 유지시켜 감량실험을 행하였으나 수분함유량은 무시할 수 있을 정도였다.

각 원료 분말을 평량한 후 nalgene plastic 용기에 분말과 에틸 알콜부피비가 7 : 3이 되도록 넣은 후 지르코니아 볼을 사용하여 14 hr 정도 습식혼합 분쇄하였다. 이때 회전수는 대략 100 rpm 정도였다. 또한 원료 분말의 고른 혼합을 위해 소량으로 첨가되는 원료분말들을 미리 혼합한 후 다른 원료분말들과 혼합하였으며, 분쇄 효율을 증진시키기 위해 소량의 분산제를 첨가하였다.

이렇게 제조한 slurry를 건조하여 750°C에서 4시간 동안 하소하여 X선 회절분석 실험을 통해 생성상을 조사하였다. 하소분말을 재분쇄한 후 결합제 Dupont 5200을 2.5 wt% 첨가하여 0.853 MPsi의 압력을 가하여 가압 성형함으로써 1.25 cm 두께 6~7 mm의 원판형 시편을 제조하였고 성형밀도는 4.5 g/cm<sup>3</sup> 정도였다.

성형된 시편을 600°C에서 1시간 동안 열처리하여 결합제를 연소제거시키고, 미반응 물질을 제거하기 위하여 2단소성(850°C에서 2시간 유지 후 1250°C에서 1시간 소결)을 행하였으며 소결은 밀폐된 마그네시아 도가니 속에서 행하였다. 이때 사용한 분위기 분말은 PbZrO<sub>3</sub>이었고 승온속도는 4°C/min이었다. 이렇게 소결된 시편의 수축율과 밀도, 미세구조 관찰을 통해 소결특성을 평가하였고, X선 회절분석을 행한 후 격자상수를 계산하고, 이론밀도를 계산하였다.

2.2. 유전 및 입전특성의 측정

소결시 발생하는 휨 현상을 제거하기 위하여 연마지 (SiC-Paper #1200)를 사용하여 양면 연마하였고, 초음파 세척기로 표면을 잘 세척하여 표면의 오염을 제거, 건조 후 은전극(Dupont Co. #7095)을 도포하였다. 590°C에서 15분간 전극소성하여 120°C의 silicone oil속에서 30 kV/cm의 직류전계를 10분 동안 가하여 분극처리하였다. 분극 정도를 확인하기 위해 d<sub>33</sub> 미터(Berlincourt)를 사용하여 압전상수 d<sub>33</sub>(pC/N)을 측정하였다.

한편 분극처리 전후의 정전용량과 유전손실 변화를 Impedance/Gain-Phase Analyzer(Hewlett-Packard(Mo-

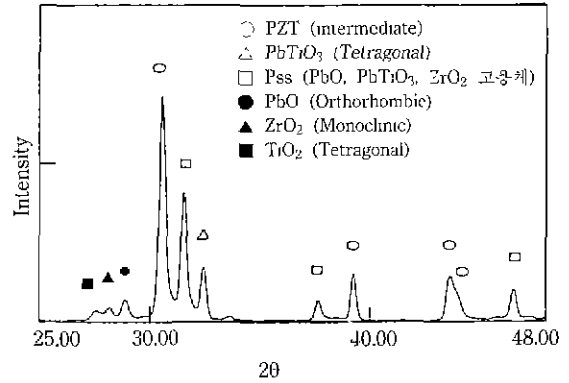


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the modified PZT powder after calcined 750°C/4 hr.

del 4194A))를 사용하여 각각 1 KHz와 10 MHz에서 측정하였고, 유전상수를 계산하였다. 분극처리 후 24시간 경과한 시편을 IRE 기준에 근거하여 공진-반공진 방법에 의해 전기기계 결합계수(K<sub>p</sub>) 및 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)을 측정하였다. 또한, 분극방향과 평행하게 시편을 절단하여 직육면체 시편을 제조하고 분극방향과 수직한 넓은 면에 상용용 은전극(Materials for Electronics, Inc.)을 도포하여 공진-반공진 방법으로 압전상수 d<sub>33</sub>(PC/N)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소 및 소결특성

Fig. 1에 750°C에서 4시간 유지시킨 하소분말의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 위의 결과로부터 하소분말에 약간의 미반응 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>가 존재하며, PbTiO<sub>3</sub>와 Pss(PbO, ZrO<sub>2</sub>, PbTiO<sub>3</sub> 고용체)상이 중간상 PZT(intermediate-PZT)와 공존함을 알 수 있다. 그러나 주된 상(phase)에 해당하는 것이 중간상 PZT에 해당하므로 소결도중 850°C에서 2시간 유지시킨 후 1250°C로 소결하면 2차상에 해당하는 미반응 물질 및 PbTiO<sub>3</sub>, Pss들이 제거되리라 생각하여 이러한 소결과정을 거친 후 X선 회절분석을 행한 결과 Fig. 5와 같이 2차상이 전혀 없는 소결체를 제조할 수 있었다

일반적으로 PZT 고용체 전체 형성반응에는 균질성, 충전밀도 및 분말특성 등이 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 한편 첨가물이 전혀없는 순수 PZT의 경우 동일 조건에서 하소한 경우 Fig. 4에서 나타난 것처럼 2차상이 전혀 없으나 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 경우 2차상이 나타나는 것은 균질성과 충전밀도의 영향에 의한 것이

\*a) PbO: Alfa Catalog Chemicals, Yellodish, 99.9%, Lot No BOIH  
 b) TiO<sub>2</sub>: Ferro, 99.3%, Lot No. 89377  
 c) ZrO<sub>2</sub>: Ferro, 98.7%, Lot No. 89502  
 d) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Kokusan Chemical Works, E.P Grade, Lot No. D453368  
 e) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Alfa products, 99.9%, Lot No. L14G

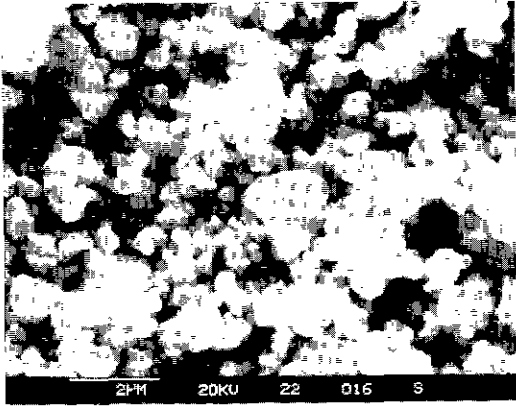
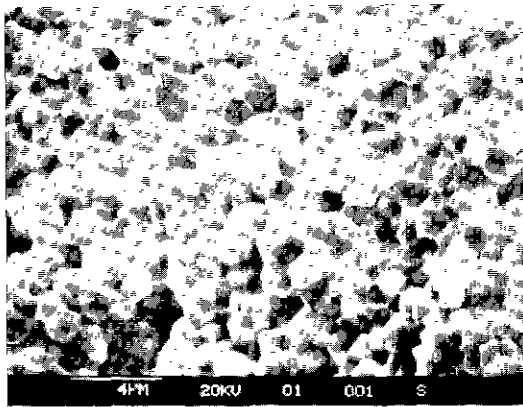
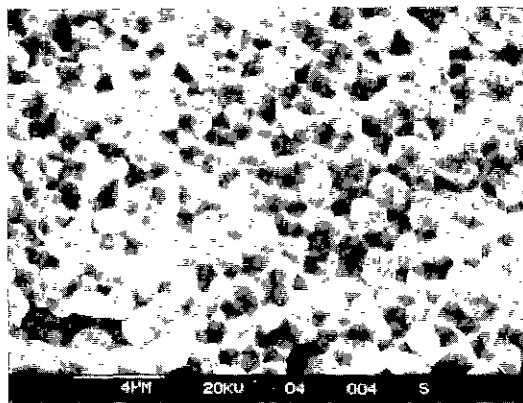


Fig. 2. SEM Photomicrograph of the morphology for the modified PZT powder after calcination (750 °C/4 hr).



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photomicrographs of the fracture surfaces of  $Pb_{96}La_{01}(Zr_{1-x}Ti_x)_{975}Nb_{025}O_3$  ceramics sintered at 1220°C/1 hr. (a) X=0.485, (b) X=0.50

Table 1. Sintering Characteristics for the Modified PZT Ceramics:  $Pb_{96}La_{01}(Zr_{1-x}Ti_x)_{975}Nb_{025}O_3$

X	이론밀도 (gm/cm <sup>3</sup> )	소결밀도	상대밀도 (%)	직경수축율 (%)
0.485	7.788	7.55	96.9	15.6
0.49	7.783	7.67	98.6	16.9
0.495	7.824	7.62	97.4	15.8
0.50	7.798	7.49	96.1	15.6
0.505	7.798	7.63	97.9	15.6
0.51	7.787	7.72	99.1	16.9
0.52	7.811	7.49	95.9	15.0

Table 2. Lattice Parameter for the Modified PZT Ceramics after Sintering (1250°C/1 hr):  $Pb_{96}La_{01}(Zr_{1-x}Ti_x)_{975}Nb_{025}O_3$

X	0.485	0.49	0.495	0.50	0.505	0.51	0.52
c(A)	4.118	4.118	4.108	4.119	4.108	4.119	4.113
a(A)	4.048	4.048	4.041	4.041	4.045	4.041	4.035
c/a	1.017	1.017	1.017	1.019	1.015	1.019	1.019

라기 보다는 분말의 반응성에 의한 영향에 기인된 것으로 보인다. 즉  $La_2O_3$  및  $Nb_2O_5$ 의 반응을 지연시키는 성격 때문에 PZT 고용체 형성반응에 영향을 주어 전체 PZT 고용체 형성이 지연되고, 2차상이 존재하게 되지 않았으나 사료된다.

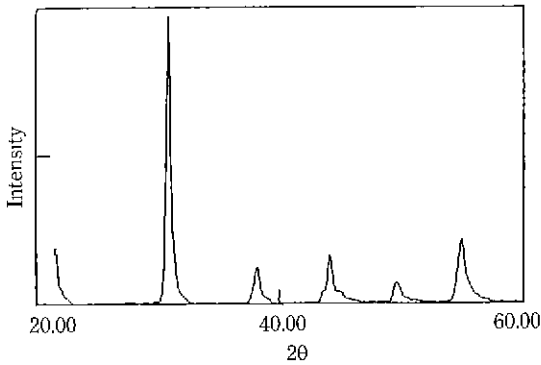
Fig. 2는 하소분말의 SEM 사진으로 0.3~0.5 μm 크기의 미세한 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있었고, BET로 비표면적 측정결과 1.518 m<sup>2</sup>/gm이었다. 따라서 750°C에서 하소를 행할 경우 Submicron의 반응성이 좋은 하소분말을 얻을 수 있었다. 소결밀도를 더욱 증가시키기 위해 재분쇄를 행하였고 이때 2 m<sup>2</sup>/gm 이상의 비표면적을 갖는 미세한 입자로 이루어진 분말을 제조할 수 있었다.

이렇게 제조한 분말을 사용하여 1250°C에서 1 hr 소결을 행한 결과 Fig. 3의 SEM 사진과 같은 1.5~2.0 μm 정도의 미세한 입경을 갖는 소결체를 제조할 수 있었다. Table 1에 변성 PZT(modified PZT)를 1250°C에서 1시간 소결한 후 X선 회절분석 후 각 조성에 따른 이론밀도를 계산하고 ASTM C 373-72에 의하여 소결밀도를 측정하여 상대밀도를 계산한 결과를 나타내고 있다.

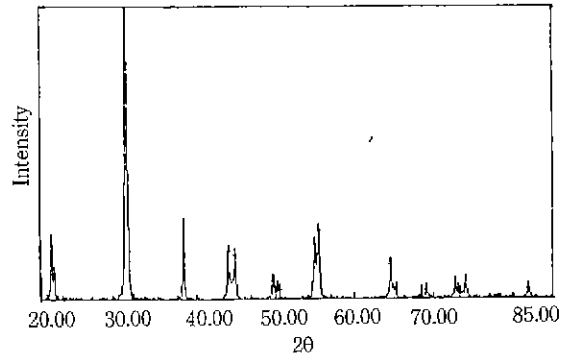
Table 2는 Ti양이 x=0.485 mol부터 x=0.52 mol까지 증가함에 따른 X선 회절분석 결과에 따른 격자상수의 변화이다. x=0.505 mol에서 c/a가 감소하는 것을 제외하고는 1.017에서 1.019까지 증가함을 알 수 있었다. x=

**Table 3.** Dielectric and Piezoelectric Properties for the Modified PZT Ceramics:  $\text{Pb}_{0.96}\text{La}_{0.04}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_{0.975}\text{Nb}_{0.025}\text{O}_3$

X		0.485	0.49	0.495	0.50	0.505	0.51	0.52
$K_{33}^{-1}$ (1 kHz, RT)	B.P	1596	1450	1383	1363	1320	1262	1198
	A.P	1754	1759	1612	1990	1493	1450	1264
D.F. (1 kHz, %)	B.P	3.6	2.2	2.5	2.2	2.5	2.1	2.4
	A.P	2.0	2.0	1.9	2.7	1.8	1.6	1.9
$K_{33}^S$ (10 MHz, RT)	B.P	1287	1302	1249	1219	1246	1141	1087
	A.P	997	1087	964	1031	927	875	821
D.F. (10 MHz, %)	B.P	4.4	4.5	4.5	4.3	4.1	4.1	3.9
	A.P	2.8	3.0	2.8	2.6	2.6	2.5	2.4
$d_{33}$ (pC/N)		299	52	49.2	43.5	46	46.6	43.7
$Q_m$		63		72.4	60.4	57	88	
$K_{11}^T$ (1 kHz, RT)		1723	1551	1365	1198	1271	1258	1144
D.F. (1 kHz, %)		3.5	3.0	2.7	3.0	3.5	3.5	3.4
$K_{11}^S$ (6 MHz, RT)		976	906	816	784	711	701	667
D.F. (6 MHz, RT)		7.5	9.0	6.0	6.0	5.5	6.5	7.5
$k_{15}$		0.66	0.65	0.63	0.59	0.66	0.67	0.65
$d_{15}$ (pC/N)		561	521	481	417	485	484	448



**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns for the undoped PZT powder after calcined 750°C/4 hr.



**Fig. 5.** X-ray diffraction patterns for the  $\text{Pb}_{0.96}\text{La}_{0.04}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_{0.972}\text{Nb}_{0.025}\text{O}_3$  ceramics after sintering at 1250°C/1 hr. X=0.49

0.505 mol에서 나타나는 현상은 실험오차일 것으로 사료된다.

**3.2. 유전 및 압전특성**

Table 3은 변형 PZT(modified PZT)에서  $\text{Ti}$ 의 mol% 증가에 따른 유전 및 압전특성의 변화를 나타낸 것이다. Table 3에서 알 수 있듯이  $K_{33}^T$ (1 KHz)가 1700 정도이고 70 정도의  $Q_m$ 의 값을 갖는 것으로 보아 위의 조성은 “Soft PZT”에 해당함을 알 수 있다. 이는 정방정계의 영역에 Softener 첨가제 해당하는  $\text{La}^{3+}$ 와  $\text{Nb}^{5+}$ 가 첨가되어 분역이동성 증가에 의한 영향<sup>2,3)</sup> 때문이라고 사료된다. 또한 모든 조성에서 분극에 의해 유전상수( $K_{33}^T$ : 1 KHz)가 증가하였으며,  $K_{33}^S$ (10 MHz) 경우 감소함을 알 수 있다. 분극에 의해  $K_{33}^T$ 값이 증가한 이유는 90° 분역의

제배열에 의한 비등방성(anisotropic) 효과에 의한 유전상수 감소보다 180° 분역의 clamped state에서 free state로 전환에 의한 유전상수 증가가 주요원인이라고 사료된다<sup>15)</sup>. 한편 Ti양의 증가에 따라 압전상수값은 감소하였으며 이것은 Ti양이 증가할수록 tetragonality가 증가하여 분극효율이 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

**3.3. Zr/Ti비가 유전 및 압전성질에 미치는 영향**

$\text{La}^{3+}$ 와  $\text{Nb}^{5+}$ 를 첨가한 변형 PZT(modified PZT)에서 Zr/Ti비 변화에 따른 유전 및 압전특성을 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 Zr/Ti비가 증가함에 따라 유전상수 및  $d_{33}$ ,  $d_{15}$  등이 점차 증가하여 Zr/Ti비가 0.55/0.45 근방에서 최고값에 도달한 후 다시

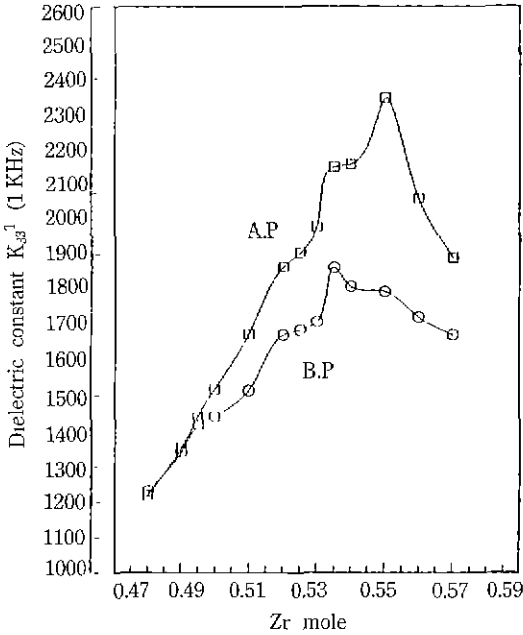


Fig. 6. The variations of dielectric constants with Zr contents for the La and Nb modified PZT Ceramics.

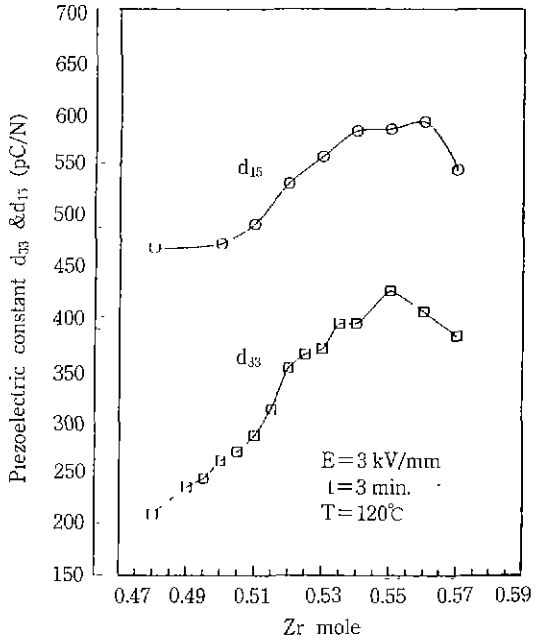


Fig. 7. The variations of piezoelectric constants with Zr Contents for the La and Nb modified PZT Ceramics.

감소하는 경향을 보여주고 있다. 순수 PZT의 경우 유전 및 압전특성의 최고값을 이루는 Zr/Ti비가 0.52/0.48-0.53/0.47임을 고려해 볼 때 위의 결과는 softener 첨가제에 해당하는 La<sup>3+</sup>과 Nb<sup>5+</sup>의 첨가에 의해 최고값을 이루는 상경계가 2~3 mol% 정도 PbZrO<sub>3</sub> 방향으로 이동하였음을 보여주는 결과이다. 투광성 세라믹스로 잘 알려진 PLZT 세라믹스의 경우 4 mol% La 첨가량이 첨가될 경우 MPB에 해당하는 Zr/Ti비가 0.57/0.43으로 보고되고 있다<sup>6)</sup>. 그러나 본 실험에서 4 mol% La과 2.5 mol% Nb를 동시에 첨가하였기 때문에 4 mol% La가 첨가된 PLZT 세라믹스 경우와는 약간 다른 0.55/0.45 근방의 Zr/Ti비에 해당하는 조성에서 가장 높은 물성을 나타내었다고 사료된다.

또한 Fig. 6에서는 분극에 의해 유전상수가 상경계 근처의 조성(즉 Zr/Ti비가 0.5/0.5-0.57/0.53일 때)에서는 증가함을 보여주고 순수 정방정계(tetragonal phase)에 해당하는 조성(Zr/Ti비가 0.48/0.52-0.49/0.51)에서 유전상수가 감소하였는데 이는 이미 알려진 보고들과 잘 일치하는 결과이다.

Zr/Ti비에 따른 압전성질의 변화를 나타낸 Fig. 7로부터 다음과 같은 결과를 알 수 있다. 즉 Zr/Ti비 변화에 따른 d<sub>33</sub>값 변화 결과와 d<sub>15</sub>값 변화 결과가 일치하며, d<sub>15</sub>

값과 d<sub>33</sub>값과의 차이가 순수정방정계(tetragonal phase)보다 능면체정계(rhombohedral phase)쪽이 더 작았으며, Zr/Ti비가 0.53/0.47-0.56/0.44 조성에서는 약 600~700 pC/N 정도의 높은 d<sub>15</sub>값을 가졌다.

일반적으로 압전상수인 d<sub>ik</sub>는 전이상수(electrostriction coefficient)와 분극성분(polarization component), 전기기계결합계수 성분의 곱으로 나타낼 수 있다. 그런데 재료에 전단응력을 가할 경우 발생하는 전단변위의 크기가 능면체정계보다 정방정계에서 더 크다. 또한 분극전계에 의한 쌍극자 재배열에 의하여 생성되는 전체 분극성분은 분역이동(domain wall motion)에 의하여 좌우되는데 분역이동도는 상경계, 능면체정계, 정방정계 순으로 감소한다고 보고하고 있다<sup>7,8)</sup>. 따라서 정방정계의 경우 d<sub>33</sub>가 작은 반면 d<sub>15</sub>값이 커서 그 차이가 크고, 능면체정계의 경우 그 반대의 경향이 나타났다고 생각할 수 있다.

k<sub>15</sub>값이 0.62~0.67 정도의 값으로 일본제품(RION사)의 k<sub>15</sub>값 0.7보다 낮았는데 이는 시편의 정확한 치수제어를 못하여 분극처리시 다소의 오차 발생요인으로 작용하였으리라 사료되며 S<sub>33</sub><sup>T</sup>를 조성마다 직접 구하지 않고 "Soft PZT"의 대표적인 값인 47.5 × 10<sup>-10</sup> m<sub>2</sub>/N값을 사용한 것도 오차발생의 한 요인이었다고 생각된다. 이

**Table 4.**Characterizations of the Modified PZT Ceramics with La Contents (Composition:  $Pb_{1-x}La_x(Zr_{.55}Ti_{.45})_{.025}Nb_{.025}O_3$ )

X	density (g/cm <sup>3</sup> )	K (1 kHz)	d <sub>33</sub> (pC/N)	k	Q <sub>m</sub>
0	7.75	844	265	0.557	72.1
0.01	7.73	1052	294	0.552	70.2
0.02	7.93	1528	334	0.487	74.4
0.03	7.68	1928	378	0.514	71.4
0.04	7.64	2450	431	0.562	71.8
0.05	7.55	2670	388	0.499	71.9
0.05	7.38	2750	357	0.469	76.7

**Table 5.**Characterizations of the Modified PZT Ceramics with Nb Contents (Composition:  $Pb_{.05}La_{.01}(Zr_{.35}Ti_{.45})_{.1-x}Nb_xO_3$ )

X	K (1 kHz)	D.F (%)	d <sub>33</sub> (PC/N)
0	1643	2.24	293
0.01	1891	2.0	308
0.02	1950	2.08	327
0.025	2450	1.94	431
0.03	2039	2.0	312
.04	1896	1.9	286

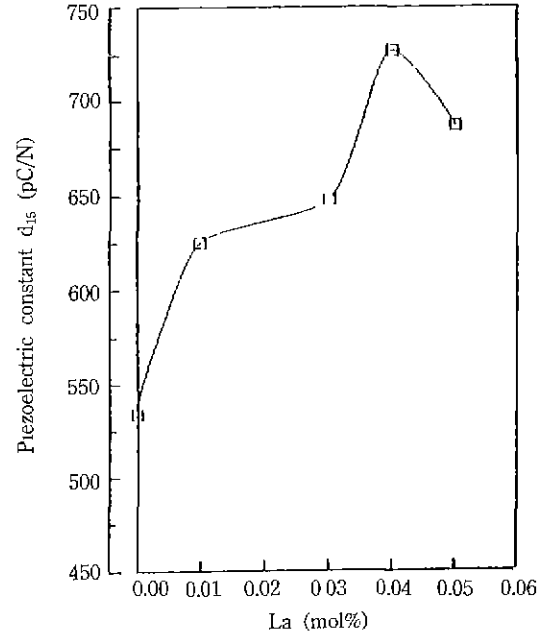
외에도 조성불균일성 문제, 성형문제, ignition test 등 여러 요인들을 생각할 수 있으나 위의 결과들에 대한 경향성의 변화를 가져오지는 않을 것이라 판단하므로 일단은 무시가능하리라 보면, 추후 정밀한 공정제어와 정확한 측정에 의하여 d<sub>15</sub>값을 구할 경우 더욱 높은 d<sub>15</sub> 값을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

**3.4. 첨가물량에 따른 유전 및 압전성질의 변화**

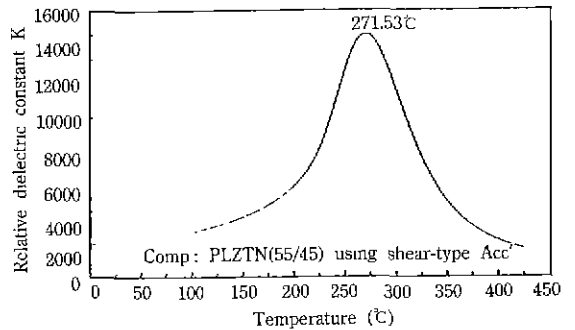
La<sup>+3</sup> 및 Nb<sup>+5</sup>의 첨가량 변화에 따른 특성변화를 Table 4과 5에 각각 나타내었으며, La<sup>+3</sup> 첨가량 증가에 따라 유전상수 및 압전상수가 증가하여 4 mol% 첨가시 최고 값을 이루었다가 다시 감소함을 알 수 있었고, Nb<sup>+5</sup> 첨가량을 변화시켰을 때 2.5 mol%일 때 최고값을 도달함을 알 수 있었다. Fig. 8에서는 La<sup>+3</sup> 첨가량 변화에 따른 d<sub>15</sub>값 변화를 나타낸 것이다.

실험결과에서 보듯이 제조공정 및 시편가공을 보다 정밀제어함으로써 Fig. 7의 최대 d<sub>15</sub>값보다 높아졌음을 알 수 있다.

**3.5. 유전상수의 온도의존성**



**Fig. 8.** The variations of d<sub>15</sub> with La content for the modified PZT Ceramics. Comp.  $Pb_{1-x}La_x(Zr_{.55}Ti_{.45})_{.975}Nb_{.025}O_3$



**Fig. 9.** Variation of relative K with temperature change for the PLZTN (Zr/Ti=55/45).

Fig. 9에  $Pb_{.05}La_{.04}(Zr_{.35}Ti_{.45})_{.975}Nb_{.025}O_3$ 의 조성에서 유전상수의 온도의존성을 측정하여 상전이온도(큐리온도) (이하 “T<sub>c</sub>”라 부름)를 측정된 결과를 나타내었다. 위 조성의 T<sub>c</sub>는 271.53°C였으며 이때 유전상수 K<sub>max</sub>는 15,000 정도였다. 순수 PZT(Zr/Ti비가 0.52/0.48인 경우)에서 T<sub>c</sub>가 350°C 근처임을 상기하여 볼 때 La<sup>+3</sup>과 Nb<sup>+5</sup> 첨가에 의하여 T<sub>c</sub>가 떨어졌음을 알 수 있다.

**3.6. Poling 조건**

Fig. 10은 La<sup>+3</sup>와 Nb<sup>+5</sup>를 첨가한 PZT 세라믹스에서

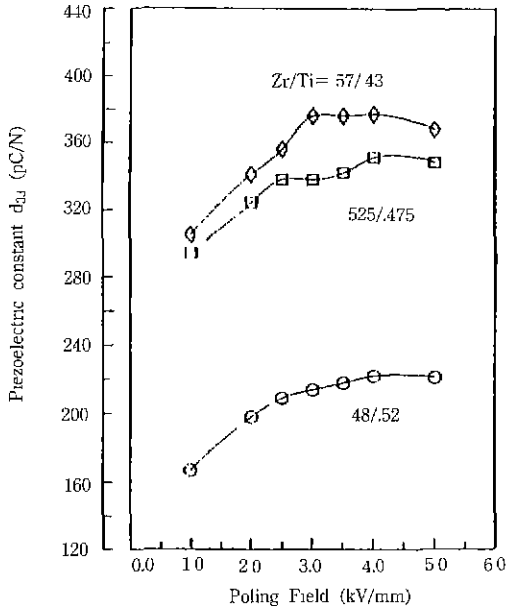


Fig. 10. The variations of piezoelectric properties with the poling fields for the La and Nb modified PZT Ceramics.

Zr/Ti비가 각각 0.48/0.52, 0.525/0.475, 0.57/0.43일 때 각각 분극온도 및 분극시간은 120°C, 3 min으로 고정시켜 놓고 분극전계 변화에 따른 d<sub>33</sub>값을 나타낸 것이다. 분극전계가 높아짐에 따라 d<sub>33</sub>값에 조금씩 증가하여 일정한 값에 도달함을 알 수 있고, 3.0 kV/mm 가할 경우 포화되었다.

#### 4. 결 론

전단형 가속도센서에 사용하는 압전소자의 경우 압전 특성 가운데 d<sub>15</sub>값이 커짐에 따라 우수한 감도를 나타낼 수 있는데 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>의 조성예 La<sup>+3</sup>, Nb<sup>+5</sup>를 첨가한 후 d<sub>15</sub>값 및 k<sub>15</sub>값이 최대가 되는 Zr/Ti비와 La<sup>+3</sup>, Nb<sup>+5</sup>의 적정 첨가량을 연구한 결과 Zr/Ti비가 55/45의 조성비를

갖고 La<sup>+3</sup>, Nb<sup>+5</sup>는 각각 0.04, 0.025 mol이 첨가된 경우 압전특성을 최대로 나타냈다. 또한 750°C에서 4시간 하소한 경우 X선 회절분석 결과과 미반응 물질이 존재하고 있으나 0.3~0.5 μm 크기의 반응성이 좋은 미세한 하소 분말을 얻을 수 있었으며 미반응물질은 2단 소성과정을 거친 후 완전히 소멸되었으며 소결 후 입경이 1.5~2.0 μm인 균질한 소결체를 제조할 수 있었으며 La<sup>+3</sup>의 첨가에 따라 상경계는 능면체정계(rhombohedral phase)로 치우치는 것을 알 수 있었다.

압전상수값은 분극전계가 커짐에 따라 증가하다가, 온도 및 시간을 120°C, 3분으로 고정시킨 경우, 3 KV/mm의 분극전계에서 포화되었다.

#### 후 기

본 연구는 포항종합제철주식회사의 연구비 지원에 의해 수행 중인 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCE

1. M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang, "Thermodynamic Theory of The Lead Zirconate-Titanate Solid System. Part V," *Ferroelectrics*, **99**, 63 (1989).
2. L. Benguigui, *Solid State Commun.*, **11**, 825 (1972).
3. T.R. Shrout, A. Safari, W.A. Schulze, *Ferroelectric Letters*, **44**, 227 (1983).
4. A.V. Turik, M.F.K. Upriyanov, E.N. Sidorenko, S.M. Zaitsev, *Sov. Tech. Phys.*, **25**(10) (1982).
5. Y.E. Stolypin and V.A. Isupov, "Dielectric Polarization and Thermal Expansion of Polarized Ceramic Samples of the PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbMg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> Systems", *Soviet Phys.-Solid Stat*, **9**(9), 2059 (1968).
6. KIYOSHI OKAZAKI, *Ferroelectrics*, **41**, 211 (1982).
7. C.A. Randall, D.J. Barber and R.W. Whatmore, *J. Mat. Sci.*, **22**, 925 (1987)
8. T. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okazaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(5), 363 (1983).