

초음파 진동자용 MnO₂가 Doping된 PZT-PSN 세라믹스의 구조 및 압전 특성

차유정*** · 김창일* · 김경준** · 정영훈* · 이영진* · 이해근** · 백종후*†

*요업(세라믹)기술원, **고려대학교

Structural and Piezoelectric Properties of MnO₂-Doped PZT-PSN Ceramics for Ultrasonic Vibrator

Yoo-Jeong Cha***, Chang-Il Kim*, Kyoung-Jun Kim**, Young-Hun Jeong*, Young-Jin Lee*, Haigun Lee** and Jong-Hoo Paik*†

*Electronic Components Lab., Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech., Seoul 153-801, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(2009년 1월 13일 접수 : 2009년 1월 28일 최종수정 : 2009년 3월 9일 채택)

Abstract For use in ultrasonic actuators, we investigated the structural and piezoelectric properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.515}\text{Ti}_{0.485})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 + 0.5 \text{ wt\% MnO}_2$ [(1-x)PZT - xPSN + MnO₂] ceramics with a variation of x (x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08). All the ceramics, which were sintered at 1250°C for 2 h, showed a typical perovskite structure, implying that they were well synthesized. A homogeneous micro structure was also developed for the specimens, and their average grain size was slightly decreased to 1.3 μm by increasing x to 0.8. Moreover, a second phase with a pyrochlore structure appeared when x was above 0.06, which resulted in the deterioration of their piezoelectric properties. However, the 0.96PZT-0.04PSN + MnO₂ ceramics, which corresponds with a morphotropic phase boundary (MPB) composition in the (1-x)PZT - xPSN + MnO₂ system, exhibited good piezoelectric properties: a piezoelectric constant (d_{33}) of 325 pC/N, an electromechanical coupling factor (k_p) of 70.8%, and a mechanical quality factor (Q_m) of 1779. The specimens with a relatively high curie temperature (T_c) of 305°C also showed a significantly high dielectric constant (ϵ_r) value of 1109. Therefore, the 0.96PZT - 0.04PSN + MnO₂ ceramics are suitable for use in ultrasonic vibrators.

Key words piezoelectric, MPB, ultrasonic, vibrator, ceramic.

1. 서 론

압전 세라믹스는 에너지변환과정에 따라 전기에너지를 기계에너지로 변환하는 소자(액추에이터, 초음파발생용, 음파발생용, 측정용), 기계에너지를 전기에너지로 변환하는 소자(High Power Generator, 센서용)와 전기에너지를 기계에너지로 다시 전기에너지로 변환하는 소자(bulk 파, 탄성표면파, 고전압발생용)로 분류되어 다양한 분야에 사용되고 있다.^{1,2)} 근래에는 주변의 에너지를 수확하는 개념의 에너지 하베스팅(harvesting)에 압전체가 부각되어 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁾ 또한, 지하수 내에 포함된 PCE (tetrachloroethylene), TCE(trichloroethylene) 등의 난분해성 오염물질을 정화하는데 초음파를 이용하는 방법이 있다. 초음파반응에 의해 수중에 함유된 난분해성

유기물질들이 초음파의 음화학 반응으로 생성된 공동화 현상에 의한 고열, 고압, 그리고 라디칼 반응으로 짧은 반응시간 동안에 제거된다.⁴⁾ 고효율 초음파 진동자로 적합한 압전 세라믹 조성은 압전상수(d_{33}) 및 기계품질계수(Q_m)이 커야 하며, 큰 진폭으로 장시간 동작사용 할 때 특성의 열화가 적은 경질재료가 적당하다. 이에 적합한 조성을 찾기 위해서 Pb (Ti, Zr)O₃ [PZT] 조성에 Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃ [PSN]을 첨가하여 기계결합계수(k_p) 및 품질계수(Q_m)를 증가시키고자 하였다.⁵⁾ PZT계 조성의 압전 세라믹은 서로 다른 두 개의 상이 공존하는 상경계 영역(MPB, morphotropic phase boundary)에서 우수한 압전 유전 특성을 나타낸다.^{6,9)} 압전특성이 우수한 PTZ계 세라믹스를 개발한 이후 PZT계 세라믹스에 다른 원소를 첨가하거나 ABO₃ 형태의 페로브스카이트형 복합산화물을 결합시켜 소결성, 압전특성, 유전특성을 개선시키는 연구가 이루어졌다.¹⁰⁾ 본 연구에서는PZT계 세라믹스에 PSN 성분을 고용하여 (1-x)Pb(Zr_{0.515}Ti_{0.485})O₃ - xPb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})-

†Corresponding author

E-Mail: jhpaik@kicet.re.kr (J. H. Paik)

O₃ [(1-x)PZT-xPSN]의 3성분계로 구성하였다. Sb₂O₃와 Nb₂O₅는 donor형 첨가제로, Sb₂O₃는 이온반경이 큰 원소로써 PbO이온과 치환하여 perovskite구조의 A-site를 점유하며, Nb₂O₅는 이온 반경이 작아 B-site를 점유하게 되어, 전기적 중성을 유지하는 Pb빈 격자(Pb-site vacancy)가 발생된다.¹¹⁾ 이러한 구조를 갖는 세라믹은 분역의 이동이 쉬워지므로 내부 응력의 감소가 상대적으로 쉽게 일어나 분극 후 짧은 시간 내에 물리적 특성의 안정성이 확보되기 때문에 PZT-PSN 조성을 선택하였다. Quchi등과 Zhong이 보고한 바에 따르면 MnO₂는 Stabilizer로써 작용하여 전기기계 압전특성을 향상시켜주는 역할을 한다고 보고되고 있다.¹²⁻¹³⁾ 따라서 본 연구에서는 고효율 초음파 진동자로 사용하기에 적합한 조성을 찾기 위하여 미량의 MnO₂가 도핑된 (1-x)PZT-xPSN 세라믹스에 PSN 치환량을 변화시킴으로써(x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08) 발생하는 구조적 특성 및 압전특성의 변화에 관하여 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 출발물질로 사용한 분말원료는 PbO (Aldrich, 99.9%), Sb₂O₃(高純度化學, 99.9%), Nb₂O₅ (Aldrich, 99.9%), ZrO₂(NIPPON DENKO, 99.9%), TiO₂(高純度化學, 99.9%), MnO₂(Aldrich, 99.9%) 이며, 전자저울을 사용하여 원료 분말을 ±0.1 mg의 오차범위에서 정밀하게 평량 하였다. 평량한 분말의 혼합은 HDPE(High Density Polyethylene) jar에서 지르코니아 볼을 사용하여 습식으로 24시간 볼 밀하였다. 혼합된 시료는 100~150°C에서 건조한 후, 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소 분말은 지르코니아 볼을 사용하여 습식으로 48 시간을 분쇄한 뒤 충분히 건조시킨 후 이를 일축 성형하여 지름 13 mm인 disc 시편을 만들었다. 성형시편들은 1250°C에서 2시간 동안 소결하였으며, 이 때 승온속도는 분당 5°C로 하였다. 소결된 시편은 양면을 silver paste로 전극 처리하였으며, 처리된 시편은 120°C의 실리콘 절연유 내에서 2.5 kV/mm의 직류 전류계를 15분 인가하여 분극 처리하였다.

소결시편의 밀도는 아르키메데스 방법을 사용하여 전자저울(Density Kit, Toledo)로 측정하였다. 소결시편의 상합성과 결정구조 등은 XRD(Mac Science KFX-987228-SE)로 분석하였으며, 시편의 미세구조는 주사전자현미경(SEM- Topcon SM-300)으로 분석하였다. 전기적 특성은 IRE standard에 근거하여¹⁴⁾ Impedance Analyzer (Agilent, 4294A)를 이용하여 공진-반공진법으로 측정, 계산하였으며 압전상수(d₃₃)는 PiezoMeter System (PIEZOTEST, PM100)로 측정하였다. 큐리온도는 CT Curve Measuring System ((주)씨모텍)을 사용하여 온도에 대한 정전용량을 측정하여 얻었다. (1-x)Pb(Zr_{0.515}Ti_{0.485})O₃-xPb(Sb_{1/2}Nb_{1/2}

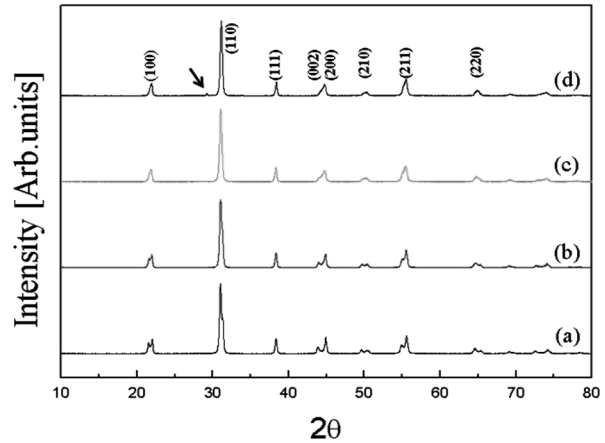


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (1-x)Pb(Zr_{0.515}Ti_{0.485})O₃-xPb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃ + 0.5 wt% MnO₂ ceramics sintered at 1250°C for 2 h. (a) x = 0.02, (b) x = 0.04, (c) x = 0.06, and (d) x = 0.08.

)O₃ + 0.5 wt% MnO₂ 조성을 기본조성으로 하고 PSN의 치환량(x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08)을 변화하여 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1250°C에서 2시간 소결한 (1-x)PZT-xPSN + MnO₂ (x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08) 조성에서의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 모든 조성에서 perovskite 구조가 관찰된 것으로 보아, 이들 PZT-PSN 세라믹스는 완전한 고용체를 형성하였음을 확인할 수 있었다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이, 45°부근에서 (200)과 (002)의 두 개의 분리된 피크가 PSN의 첨가량이 8 mol%까지 증가함에 따라 점차 사라짐을 알 수 있다. 이는 (1-x)PZT-xPSN + MnO₂ 세라믹스의 결정구조가 정방정(tetragonal) 구조에서 삼방정(rhombohedral) 구조로 상전이가 일어남을 의미한다. Fig. 1(b)를 보면, 분리된 피크의 강도 및 간격이 완화되는 것으로 보아, 정방정상에 삼방정상이 다소 혼재된 MPB(Morphotropic Phase Boundary) 조성으로 판단된다. 기존의 보고에 따르면 Pb와 Nb를 함유하는 복합 perovskite 조성에서는 2차상으로 Pb-Nb-O계 pyrochlore상이 관찰된다.¹⁵⁻¹⁶⁾ Fig. 1(d)를 보면 x가 8 mol% 첨가되었을 때, 28°부근에서 화살표(↘)로 표시한 2차상이 관찰된 것을 확인할 수 있다.

PSN 치환에 따른 미세구조의 변화를 조사하기 위하여, 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. 모든 조성에서 균일한 미세구조를 관찰할 수 있었으며, x = 0.02 일 때 결정립의 평균 크기는 약 4.6 μm의 크기를 나타내었고, PSN의 치환량이 0.04, 0.06, 0.08로 증가함에 따라, 각각 2.9 μm, 1.4 μm, 1.3 μm로

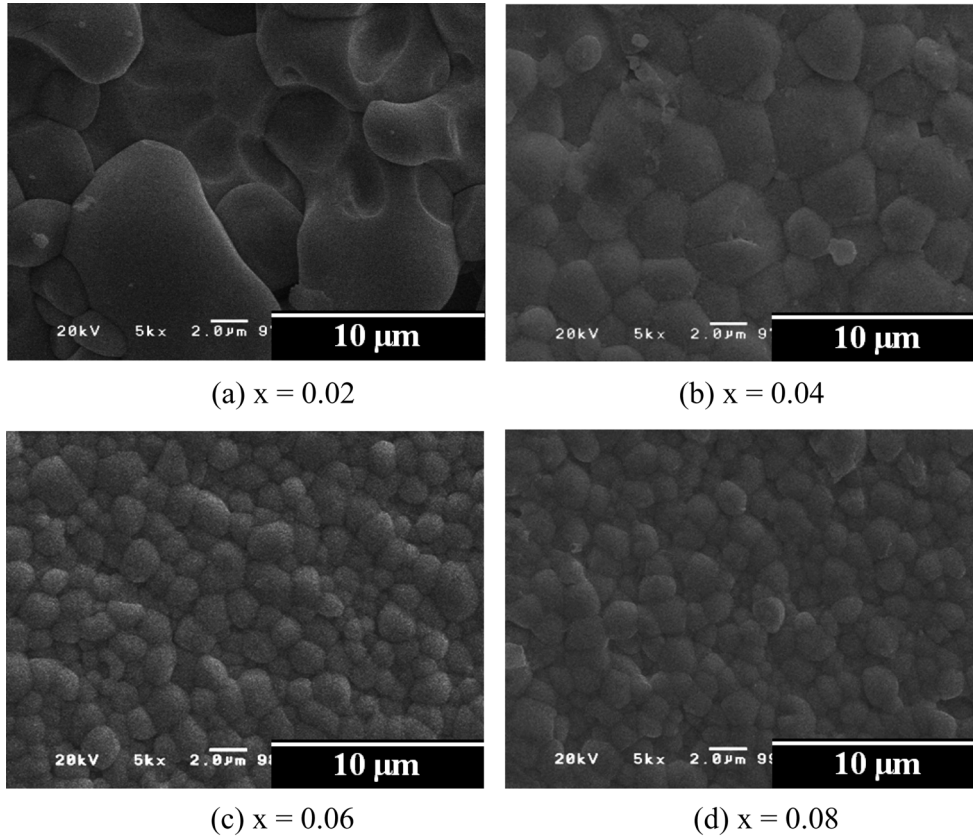


Fig. 2. SEM micrographs of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.515}\text{Ti}_{0.485})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 + 0.5 \text{ wt}\% \text{ MnO}_2$ ceramics sintered at 1250°C for 2 h. (a) $x = 0.02$, (b) $x = 0.04$, (c) $x = 0.06$, and (d) $x = 0.08$.

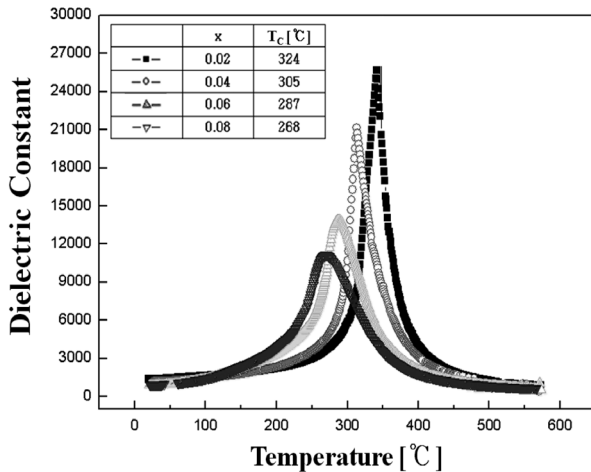


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.515}\text{Ti}_{0.485})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 + 0.5 \text{ wt}\% \text{ MnO}_2$ ceramics sintered at 1250°C for 2 h. ($x = 0.02 \sim 0.08$)

결정립의 평균크기가 감소함을 확인할 수 있었다. Fig. 1(d)에서 관찰되었던 Pb-Nb-계 2차상은 관찰되지 않았는데 (Fig. 2(d) 참조), 이는 이차상이 미량이었기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 $(1-x)\text{PZT} - x\text{PSN} + \text{MnO}_2$ 세라믹스의 PSN치환량 변화에 따른 유전상수의 온도의존성을 보여준다. PSN치환량 변화에 따른 각 조성에서의 큐리온도를 표로 나타내었다. 모든 조성에서 비교적 높은 상전이 온도를 가짐을 확인할 수 있었다. x 가 증가함에 따라서 상전이 온도는 점차 감소함을 알 수 있었으며, 상전이 온도 부근에서의 유전상수 역시 감소함을 확인할 수 있었다. 특히, MPB조성인 $0.96\text{PZT} - 0.04\text{PSN} + \text{MnO}_2$ 에서도 305°C 의 비교적 높은 큐리온도를 가짐을 알 수 있었다.

Fig. 4는 1250°C 에서 2시간 소결한 $(1-x)\text{PZT} - x\text{PSN} + \text{MnO}_2$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)조성에서의 PSN치환량에 따른 겉보기밀도(bulk density), 전기기계결합계수(k_p), 압전상수(d_{33}), 기계적 품질계수(Q_m), 그리고 유전율($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)을 나타내었다. 겉보기밀도와 기계적 품질계수(Q_m)는 x 가 증가함에 따라 증가하다가 $x = 0.04$ 일 때 각각 $7.85(\text{g}/\text{cm}^3)$, 1779의 최대값을 나타낸 후, 그 이상 첨가 시 감소하는 경향을 보였다. 전기기계결합계수(k_p) 역시 PSN 치환량이 증가함에 따라 증가하다가 $x = 0.04$ 일 때 70.8%로 가장 높은 값을 나타내었으며, 그 이상 첨가 시 감소하여 밀도 및 기계적 품질계수(Q_m)와 유사한 경향을 보여주었다. $x = 0.04$ 일 때가 상경계(MPB)에 가장 근

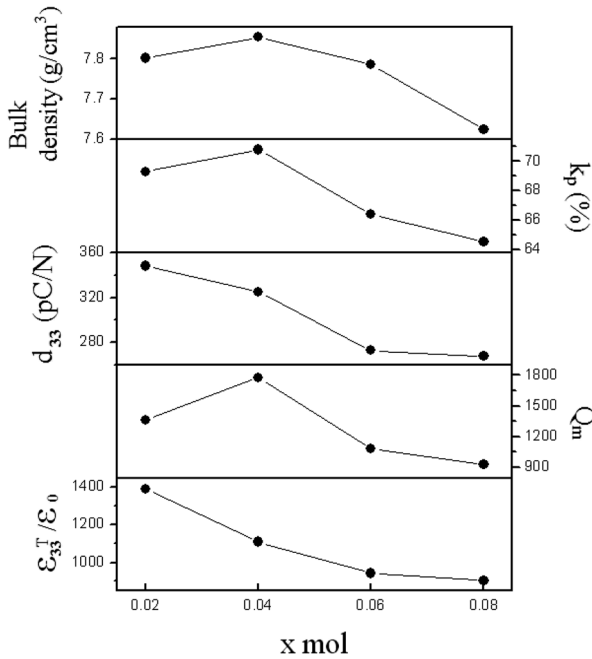


Fig. 4. Bulk density, Piezoelectric constant(d_{33}), Electromechanical coupling factor (k_p), Mechanical quality factor (Q_m), and Dielectric Constant (ϵ_r) of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.515}\text{Ti}_{0.485})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 + 0.5 \text{ wt}\% \text{ MnO}_2$ ceramics sintered at 1250°C for 2 h. ($x = 0.02\sim 0.08$)

접된 조성임을 알 수 있는데, 이는 Fig. 1의 결정구조의 분석 결과에서 알 수 있듯이 정방정상과 삼방정상이 공존하는 상경계 영역에서 이방성 증가에 따른 분극효율의 증가로 압전특성이 최대가 되는데, PSN치환량이 그 이상으로 증가함에 따라 상경계 영역에서 점차 멀어지기 때문에 전기기계 결합계수가 감소하는 것으로 판단된다. 압전상수(d_{33})는 PSN 치환량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, MPB 인 $x = 0.04$ 의 조성에서 328 pC/N으로 여전히 우수한 압전특성을 나타내었다. 이러한 경향과 마찬가지로 유전상수(ϵ_r^T/ϵ_0)는 PSN 치환량이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 압전상수(d_{33})와 유전상수(ϵ_r^T/ϵ_0)의 이 같은 변화는 PSN 치환이 늘어남에 따라 이방성 감소에 의한 분극효율의 감소와 함께 평균 결정립 크기의 감소에 기인한 것으로 판단된다. Fig. 4

Table 1. Dielectric and piezoelectric properties of 0.96PZT-0.04PSN + MnO₂ ceramics.

| Properties | Value |
|---|----------|
| Dielectric Constant (ϵ_r) | 1109 |
| Electromechanical Coupling factor (k_p) | 70.8% |
| Piezoelectric Constant (d_{33}) | 328 pC/N |
| Mechanical quality factor (Q_m) | 1779 |
| Curie Temperature (T_c) | 305°C |

에 나타난 모든 특성에서 $x = 0.08$ 일 때 가장 낮은 특성을 나타내었는데, 이는 앞서 설명한 여러 가지 이유와 함께 Fig. 1에서 보여주었던 2차상 또한 이 조성에서의 압전특성 저하에 영향을 미쳤을 것이라 생각된다.

1250°C에서 2시간 소결한 0.96PZT-0.04PSN-MnO₂ 조성에서의 유전·압전 특성을 Table 1에 요약하여 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서 고효율 초음파 액추에이터를 개발하기 위하여 $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.515}\text{Ti}_{0.485})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 + 0.5 \text{ wt}\% \text{ MnO}_2$ 조성에서 PSN의 치환량을 0.02~0.08로 변화시켜서 구조 및 압전특성의 변화를 살펴보았다. 모든 조성에서 perovskite 구조를 나타내었으며, 균일한 미세구조를 관찰할 수 있었다. PSN치환량이 증가함에 따라 정방정(tetragonal) 구조에서 삼방정(rhombohedral)구조로 상전이가 일어나는 것을 확인하였고, 평균 결정립의 크기가 작아지는 것을 확인하였다. PSN치환량이 증가함에 따라 큐리온도(T_c)는 감소하였으며, MPB영역인 4 mol% 조성에서 305°C를 나타내었다. 1250°C에서 2시간 소결한 $(1-x)\text{PZT} - x\text{PSN} + \text{MnO}_2$ 조성에서 PSN치환량이 4 mol%일 때, 유전율(ϵ_r^T/ϵ_0) = 1109, 전기기계결합계수(k_p) = 70.8%, 압전상수(d_{33}) = 325 pC/N, 기계품질계수(Q_m) = 1779 를 얻었으며, 고효율 초음파 압전진동자로서 실용 가능한 조성임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 "부품소재전문기업 기술지원사업"의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Korea Institute of Science and Technology Information, Piezoelectric Ceramics (in Korean), Retrieved December, 2002 from <http://register.itfnd.or.kr/Report/200301/IITA/IITA-0745/IITA-0745.pdf>
2. K. Uchino, Piezoelectric and Electrostrictive Actuator, in Proceedings of the 6th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, (Institute of Electrical and Electronics Engineers, Bethlehem, PA, USA, 1986) p.610.
3. J. A. Paradiso and T. Starner, IEEE Pervasive Comput., **4**(1), 18 (2005).
4. J. R. Sohn, Ph. D. Thesis (in Korean), Chungbuk University, Cheongju (1997).
5. Y. Kawamura and H. Ohuchi, Jpn. J. Appl. Phys., **33**(9B), 5332 (1994).
6. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, p.140, Academic Press, London, (1971).
7. A. J. Moulson and J. M. Herbert, Electroceramics, 2nd ed., p.355, Wiley, New York, USA (1990).

8. H. Y. Chen, X. B. Guo and Z. Y. Meng, *Mater. Chem. Phys.*, **75**, 136 (1992).
9. B. Jaffe, R. S. Roth and S. Mazullo, *J. Appl. Phys.*, **25**(6), 809 (1954).
10. F. Kulcsar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(1), 49 (1959).
11. J. W. Choi, K. H. Song, H. J. Kim, S. J. Yoon and K. S. Yoo, *J. Kor. Sens. Soc.*, **16**(2), 120 (2007).
12. H. Ouchi, M. Bnishida and S. Hayakawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 166 (1966).
13. W. L. Zhong, *Ferroelectrics Lett.*, **2**, 557 (1984).
14. EMAS-6001(in Japan), *Electronic materials manufactures association of Japan Standards* (1997).
15. M. P. Kassarjian, R. E. Newnam and J. V. Biggers, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(8), 1103 (1985).
16. T. R. Shrout and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 704 (1987).
17. E. G. Fesenko, *Ferroelectrics*, **41**, 137 (1982).