

## PZ-PT-PMWS의 압전 및 전기기계적 특성

### The Piezoelectric and electromechanical Characteristics of PZ-PT-PMWS

홍종국, 이종섭, 채홍인\*, 윤만순\*, 정수현\*\*, 임기조

(Jong-Kuk Hong, Jong-Sub Lee, Hong-In Chae\*, Man-Soon Yoon\*, Su-Hyun Jeong\*\*, Kee-Joe Lim)

#### Abstract

The piezoelectric properties and the doping effect of  $Nb_2O_5$  and  $MnO_2$  for  $0.95PbZr_{x-1}Ti_xO_3+0.05Pb(Mn_{0.42}W_{0.26}Sb_{0.32})O_3$  compositions have been investigated. In the composition of  $0.95PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3+0.05Pb(Mn_{0.42}W_{0.26}Sb_{0.32})O_3$ , the values of  $k_p$  and  $\epsilon_{33}^T$  are maximized, but  $Q_m$  was minimized ( $k_p=0.51$ ,  $Q_m=1750$ ). The grain size was suppressed and the uniformity of grain was improved with doping concentration of  $Nb_2O_5$  for  $0.95PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3+0.05Pb(Mn_{0.42}W_{0.26}Sb_{0.32})O_3$  sample. The values of  $k_p$  increased and the values of  $Q_m$  slightly decreased when 0.5 wt% of  $Nb_2O_5$  is doped. And the values of  $k_p$  was the same formation of the  $Nb_2O_5$  dopant when 0.5 wt% of  $MnO_2$  is doped. But the values of  $Q_m$  was deeply decreased when 0.5 wt% of  $MnO_2$  is doped. As a experiment results under high electric field driving, this piezoelectric ceramics are very stable. Conclusively, piezoelectric ceramic compisiton investigated at this paper is suitable for application to high power piezoelectric devices.

**Key Wards(중요용어)** : piezoelectric ceramics, doping effect, electromechanical coupling factor, mechanical quality factor

#### 1. 서 론

최근에는 초음파 모터, 압전 액츄에이터 또는 압전 변압기 등과 같은 고효율 압전 디바이스 분야로의 응용에 관한 연구가 점점 증가되는 경향이 있으며, 이에 부응할 만한 압전 세라믹스에 관한 연구도 계속 이루어지고 있다(1)~(3). 이와 같은 고효율용 압전 세라믹스는 고전계가 인가되고, 대전폭이 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 전

기기계 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 고효율·대전폭용 압전 세라믹스를 제작하기 위해, PZT계에 제 3성분으로서  $PbMn_{0.42}W_{0.26}Sb_{0.32}O_3$ (이하 PMWS이라 함)을 선택한 PZT-PMWS계를 기본 조성으로 택하였다. PMWS함량이 증가함에 따라 일반적으로 큐리점이 저하되므로 이 함량은 0.05mole로 고정시키고, Zr/Ti의 변화에 따른 압전 특성을 측정하고, 첨가제로서  $Nb_2O_5$ 와  $MnO_2$ 를 첨가하여 그 특성의 변화를 알아보고자 한다.

충북대학교 전기공학과

(Fax: 0431-261-2419)

E-mail : kjlim@trut.chungbuk.ac.kr)

\* 주성대학 전자재료응용

(E-mail : hichae@ns.jsc.ac.kr)

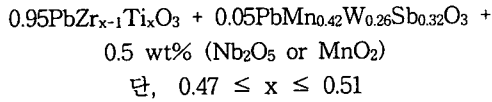
\*\* 대원공과대학 전기과

(E-mail : shjong@yongdu.daewon.ac.kr)

## 2. 본 론

### 2.1 시편 제작

시편의 조성은 다음과 같다.



압전 세라믹스의 제조 공정은 그림 1과 같다. 순도 99.9% 이상의 PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 화합물을 출발 원료로 하여 조성식에 따라 칭량한 후, 에탄올을 분산매로 하여 16시간 동안 불밀에서 혼합하였다. 이 때 알루미늄 불순물의 혼입을 억제하기 위해 지르코니아제 용기 및 불을 이용하였다. 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 동안 하소를 행하였다. 하소된 분말을 재분쇄한 후, 2 wt% PVA를 첨가하고, 2 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 1.5mmt, 15 mmφ의 디스크 형태로 제작하였다.

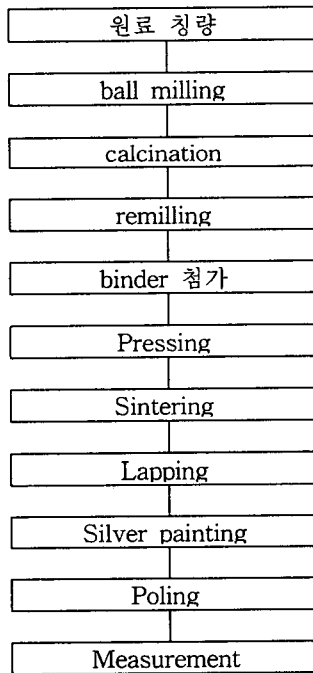


표 1. 시편 제조 공정

이것을 전기로(Lenton제, UAF15/5) 내에서 1150~1250°C, 2시간 동안 소결을 행하였는데, 노내의 온도상승율을 3°C/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°C의 온도 범위에서 3kV/mm의 전계를 ~30 분 동안 시편에 인가하였다. 분극처리된 시편의 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

### 3.1 저전계하에서의 압전 특성

그림 1~3은 0.95PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> + 0.05PMWS 조성에서 Zr/Ti의 함량을 변화시키면서 측정된 k<sub>p</sub>, Q<sub>m</sub>, tan δ 및 ε<sup>T</sup><sub>33</sub>이다.

그림 1과 2에서 보듯이, ε<sup>T</sup><sub>33</sub>와 k<sub>p</sub>값은 Zr/Ti의 비가 54/46에서 최대치를 나타내고 있으며, 그림 1의 Q<sub>m</sub>값은 최소치를 보여주고 있다. 이 결과는 순수 PZT의 MPB인 53/47과 비교해 볼 때, MPB영역에 대한 Zr/Ti의 비가 거의 변함이 없음을 알 수 있었다.

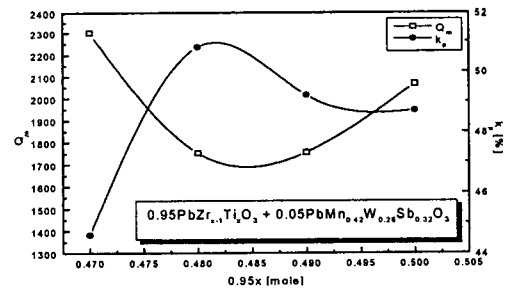


그림 1. 0.95PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>+0.05PMWS 조성에서 Zr/Ti의 함량 변화에 따른 Q<sub>m</sub>과 k<sub>p</sub>의 변화

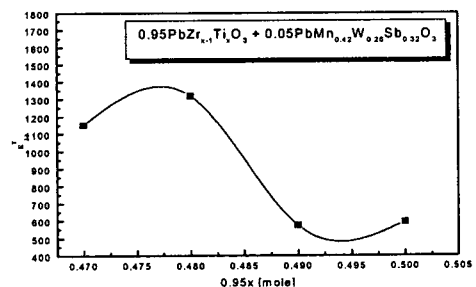


그림 2. 0.95PbZr<sub>x-1</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>+0.05PMWS 조성에서 Zr/Ti의 함량 변화에 따른 ε<sup>T</sup><sub>33</sub> 변화

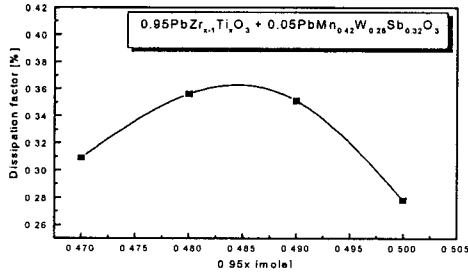


그림 3. 0.95PbZr<sub>x-1</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>+0.05PMWS 조성에서 Zr/Ti의 함량 변화에 따른 tan δ의 변화

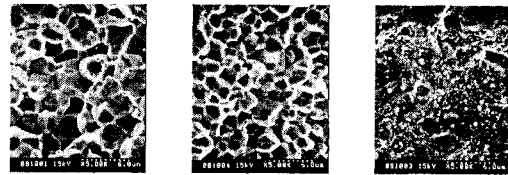
한편, 그림 2의 Zr/Ti비에 따른  $\epsilon^{T_{33}}$ 는 일반적인 PZT와 유사한 모습을 보이고 있지만 순수 PZT의  $\epsilon^{T_{33}}$ 가 1000이하인데 반해 PZT-PMWS계의 유전율은 1300이상임을 볼 수 있다. 이는 순수 PZT의 이 성분계의 상도에 제삼성분계를 첨가하여 유전적 압전적 성질을 향상시키는 일반적인 PZT특성을 그대로 보여주고 있다. 마찬가지로 MPB에서의  $Q_m$ 과  $k_p$ 의 순수 PZT값은 각각 500과 50 %정도인데 위의 PZT-PMWS계에서는 50 %정도의 전기기계결합계수를 그대로 유지하면서 1700이상의 높은 품질계수를 보이고 있다.(6)

표 1. Dopant에 따른 압전 유전특성

	$k_p$ [%]	$Q_m$	$\epsilon^{T_{33}}$	tan δ [%]
no dopant	51.0	1750	1330	0.35
0.5 wt% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58.0	1735	1279	0.49
0.5 wt MnO <sub>2</sub>	57.6	574	1372	1.6

표 1.은 Zr/Ti비의 변화에 따른 PZT-PMWS의 조성 중 압전특성과 유전특성이 가장 좋은 0.95PbZr<sub>0.54</sub>Ti<sub>0.46</sub>O<sub>3</sub>+0.05Pb(Mn<sub>0.42</sub>W<sub>0.26</sub>Sb<sub>0.32</sub>)O<sub>3</sub>에 각각 softener와 hardener의 대표급으로 알려진 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 MnO<sub>2</sub>를 0.5 wt%를 첨가하여 나온 값들이다. 먼저 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 것은 softener특성 그대로  $k_p$ 를 약 8% 정도 상승했다. 그러나, hardener로 첨가한 MnO<sub>2</sub>에서는 hardener의 전형적인 특성과 반대로  $k_p$ 의 상승과 큰  $Q_m$ 의 감소를 보이고 있다. 이에 대한 이해는 먼저 softener쪽에서 Nb<sup>5+</sup>의 첨가제가 들어가 Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>에 치환되고, 또한 Pb이온이 소결시에 증발되어 perovskite 구조에서 A-position의 공공을 발생시켜 domain wall의 이동성을 향상시킨다는 이론으로 이해할 수 있으나,

hardener쪽에서의 Mn<sup>2+</sup>의 첨가에 대하여는 기존의 O-position의 공공을 발생하여 grain성장을 억제하고, domain wall의 이동성을 억제하여  $Q_m$ 을 향상시키고,  $k_p$ ,  $\epsilon^{T_{33}}$ , tan δ를 감소시킨다는 이론으로는 이해할 수 없다. 이에 대한 이해는 시편의 SEM을 보고 설명될 수 있었다. 그림 4에서 보듯이 MnO<sub>2</sub>를 첨가한 시편에서는 grain이 액상으로 소결된 SEM을 볼 수가 있다. 일반적으로 Mn과 Sb가 반응을 잘하고, 이 반응물이 액상 소결 됨을 알고 있다. 그러므로, dopant로 들어간 Mn<sup>2+</sup>와 Sb<sup>5+</sup>가 소결시 저온에서 먼저 반응하여 액상소결로 인하여 grain을 과대 성장시켜  $k_p$ 의 증가를 가져왔고,  $Q_m$ 의 큰 감소를 가져온 것으로 보인다. 또한, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가에 의한 SEM에서는 grain의 결정성과 크기의 균일성등의 향상을 보이고 있다. 측정된 소결 밀도는 7.6[g/cm<sup>3</sup>]에서 7.8[g/cm<sup>3</sup>]로 향상되었다.



(a) no dopant (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (c) MnO<sub>2</sub>

그림 4. 0.5 wt%의 dopant를 첨가한 시편의 SEM

### 3.2 고전계하에서의 전기기계적 특성

고전계하에서의 특성을 측정하기 위하여 우리는 40mmL-7mmW-1mmT의 직사각형의 평판시편을 제작하여 분극한 후, Polytec Vibrometer, 비접촉식 IR은도계와 정전류법에 의한 압전특성 평가회로(NEC)로 고전계하에서의 특성을 측정하였다.

그림 5는 인가 전압에 따른 진동 속도를 측정된 결과이다. 인가 전압이 증가함에 따라 진동 속도는 약 40[V<sub>rms</sub>]까지는 거의 선형적으로 변화하였다. 그러나, 인가 전압이 40[V<sub>rms</sub>]이상으로 되면서 약간 포화하는 경향을 보이고 있다.

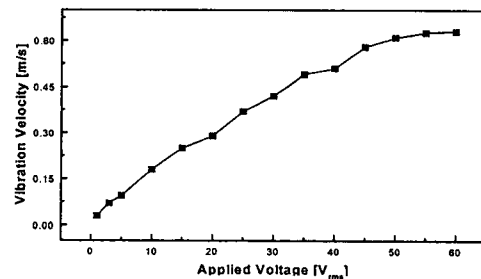


그림 5 인가 전압에 따른 진동 속도

그림 6은 진동 속도에 따른 전기 기계적 품질 계수의 변화를 나타낸 것이다. 진동 속도가 증가함에 따라 기계적 품질 계수는 약 0.4[m/s]까지는 거의 일정하게 유지되었다. 그러나, 그 이상의 진동 속도에서 기계적 품질 계수는 급격하게 감소하게 되어 약 500정도로 되었다.

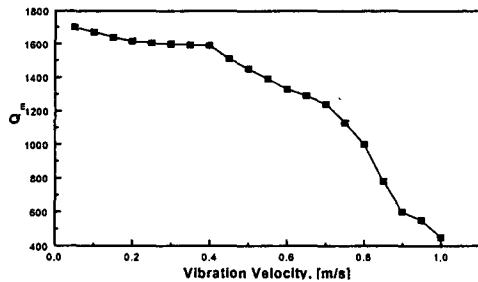


그림 6. 진동 속도에 따른 전기기계적 품질 계수(Q<sub>m</sub>)의 변화

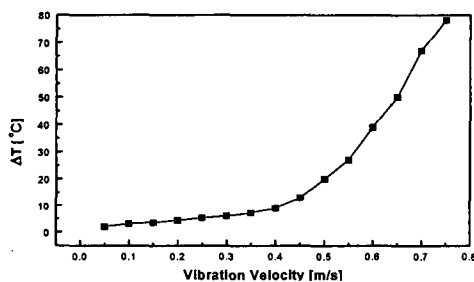


그림 7. 진동 속도에 따른 온도 상승

그림 7은 진동속도에 대한 온도상승을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 진동 속도가 증가함에 따라 온도 상승은 진동 속도 0.4[m/s]까지는 약 10[°C]로 안정적이었으나 진동 속도가 그 이상이 되면 갑자기 증가하여 진동 속도 0.8[m/s]에서는 거의 온도 상승률이 75[°C]정도이었다. 이와 같은 이유는 진동 속도가 증가함에 따라 전기 기계적 품질 계수가 어느 진동 속도 이상에서부터 크게 감소하고 손실이 증가되므로 이 손실에 의해 온도가 급격히 상승하게 된 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 0.95PbZr<sub>x-1</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> + 0.05PMWS계를 기본 조성으로 하고, dopant로서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 MnO<sub>2</sub>를 첨가하여 압전 및 유전 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 0.95PbZr<sub>x-1</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> + 0.05PMWS계에서 Zr/Ti의

비가 54/46에서 k<sub>p</sub>는 최대 0.51, Q<sub>m</sub>은 1750, tan δ는 0.35를 나타내었다.

(2) 위의 기본 조성에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가하여, 전형적인 donor effect의 모습으로 k<sub>p</sub>의 성장과, 소결성의 증가와 pore의 감소에 의하여 Q<sub>m</sub>의 감소를 억제함을 보여주고 있다.

(3) 위의 기본 조성에 MnO<sub>2</sub>의 첨가하여, 전형적인 acceptor effect의 모습으로는 이해할 수 없는 k<sub>p</sub>의 성장과, Q<sub>m</sub>의 감소를 보이고 있다. 이는 소결시 Mn과 Sb의 반응에 액상 소결에 의한 것으로 보여진다.

(4) 본 실험에서 제작된 압전체는 인가전계 40[V/mm], 진동속도 0.4[m/s]가 최대 사용영역으로 보여지며 실용적으로 압전 변압기, 압전 모터의 설계 최대 영역이 0.3 ~ 0.5[m/s]의 진동속도인 점을 고려할 때 본 연구에서 제작된 압전체는 이들 고출력 디바이스에 사용 가능할 것으로 판단된다.

#### 참고 문헌

- [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 Controbtion in Electric-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] B. Jaffe, W. R. Cook, "Piezoelectric Ceramic", Academic Press, pp. 135-170.