

## PZT-PMFW 압전 세라믹의 압전 및 유전 특성

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

이종섭, 이문주, 이용희, 정수현\*, 임기조  
(J. S. Lee, M. J. Lee, Y. H. Lee, S. H. Jeong\*, K. J. Lim)

#### Abstract

In this paper, the piezoelectric and dielectric properties of  $0.95\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{W}_{0.4})\text{O}_3$  piezoelectric ceramics is investigated as a function of Zr/Ti mole ratio. Also, MPB(Morphotropic Phase Boundary) and optimal sintering temperature is studied using XRD and SEM. As a results, when Zr/Ti mole ratio is 52/48, electromechanical coupling factor,  $k_p$ , is 58[%], permittivity,  $\epsilon^{T_{33}}/\epsilon_0$ , is 1360 and piezoelectric strain constant,  $d_{33}$  is 265[pC/N] and the piezoelectric and dielectric properties become maximum. Phase transition temperature of its ternary piezoelectric system is about 350[°C]. From the XRD analysis, when Zr/Ti mole ratio is 52/48, tetragonal phase transits to rhombohedral phase. Also, From measuring results of the sintering density, when sintering temperature is 1050[°C], sintering density become maximum and is about 7930[kg/m<sup>3</sup>], and average grain size is about 2 - 3[ $\mu\text{m}$ ].

**Key Words** : PMFW, Piezoelectric, MPB, XRD, Phase Transition Temperature

#### 1. 서론

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 는 그 압전 및 유전 특성이 Zr/Ti 비에 크게 의존하게 된다. Zr-rich 쪽에서는 능면체정 구조를 가지며 Ti-rich 쪽에서는 정방정 구조를 가지게 된다. 또한, 능면체정과 정방정 구조가 공존하는 상경계 영역에서는 두 상이 공존하므로 분극 과정에서 쌍극자가 재배열할 수 있는 결정학적 방향이 많아 분역의 재배열이 용이하므로 강한 압전효과를 나타낸다. 그러나, PZT 세라믹스는 상경계 영역이 하나의 점의 형태로 주어지므로 연구자들마다 각각 다르게 보고되고 있다. 이와 같은 단점을 보완하기

위해 삼성분을 PZT와 고용하여 삼성분계 압전 세라믹을 개발하고 있다.

이와 같은 삼성분계 세라믹스는 PZT 세라믹스와 비교하여 PbO의 휘발이 작고 소성이 용이하며, 3성분계 세라믹스에 다시 각종 첨가제를 첨가하여 유전 및 압전 특성을 대폭으로 개선할 수 있다. 또한, PZT에서는 상경계영역이 상평형도내의 한 점인데 반하여 3성분계에서는 선으로 확대되므로 각종 용도에 적합한 다양한 특성을 가진 재료를 얻는 것이 가능하다. 이러한 3성분계 세라믹스의 제 3성분으로서 바람직한 화합물은  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ 계와 완전히 고용되며 이들과 압전성이 크게 되는 상경계를 형성하는 것이다. 이런 면에서 강유전체 또는 반강유전체가 적당하며 계의 성전이 온도의 저하를 방지하기 위하여 큐리온도가 높은 것이 좋다.[1, 2]

따라서, 본 논문에서는 제 3성분으로  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 에 MnO를 첨가하여  $\text{Pb}(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{W})\text{O}_3$  상을 형성하

---

충북대학교 전기공학과  
(충북 청주시 개신동 충북대학교,  
Fax: 043-274-0199  
E-mail : jslee@power.chungbuk.ac.kr)

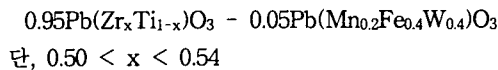
\* 대원공과대학 전기과

고 Zr/Ti의 비에 따른 압전 및 유전 특성을 측정하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 조성 및 시편 제조

본 연구에서는  $Pb(Zr, Ti)O_3$ 를 주성분으로 하고 이에 다음의 complex perovskite 구조를 갖는 삼성분을 첨가하여 압전 세라믹 조성을 설계하였다.



제 삼성분으로 PMFW를 선택한 것은  $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ (이하, PFW라 함)는 Ferroelectric phase로 복합 페로브스카이트 화합물로  $Pb(Zr, Ti)O_3$ 와 완전 고용체를 용이하게 이룰 수 있으며, 압전성이 크게 되는 결정 구조로 알려져 있지만 그 계의 상전이 온도가  $-75[^\circ C]$ 로 낮으므로 압전 세라믹 조성의 상전이 온도를 저하할 수 있다. 따라서, PFW를 소량 첨가하고 이에 상대적으로 상전이 온도가 높은  $Pb(Mn_{1/2}W_{1/2})O_3$ 를 첨가하여 상전이 온도의 저하를 저지하기 위해서이다.[3]

$0.95Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 - 0.05Pb(Mn_{0.2}W_{0.4}Fe_{0.4})O_3$  압전 세라믹의 제조는 일반적인 습식 세라믹 제조 공정을 따랐다. 즉,  $PbO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$ 를 평량하여 혼합 건조한 후  $800[^\circ C]$ 에서 4시간 하소를 행하였다. 하소된 분말은 48시간동안 다시 혼합 및 분쇄를 행하였다.

성형은 건조된 분말에 1[wt%]의 PVA 유기 바인더를 첨가하여 열교반하고, 직경 15[mm]의 원판형 몰더를 사용하여 2[ton/mm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은  $450[^\circ C]$ 에서 burn-out을 행하였다.

소결은 전기로 내에서  $1000 - 1200 [^\circ C]$ 에서 행하였으며 소결된 원판형 시편은 양면 연마기를 이용하여 두께 1[mm]로 연마하였다. 전극은 은 페이스트를 실크 스크린 인쇄한 후, 소부하여 형성시켰다.

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

### 2.2 압전 및 유전 특성 측정

위에서 언급한 과정으로 제작된 원판형 시편에 대하여 저전계하에서 유전 및 압전 특성을 측정하였다.

압전 변형 정수  $d_{33}$ 는 Piezo  $d_{33}$ -meter(Berlincourt

제)에서 직접 측정하였으며, 다른 유전 및 압전 정수의 측정은 Impedance Analyzer(HP 4194A)에 의해서 공진-반공진법에 의해 측정하였다[4]. 또한 큐리점을 조사하기 위하여 비유전율-온도 특성을 상온에서  $400[^\circ C]$ 까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1 ~ 4는  $0.95Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 - 0.05Pb(Mn_{0.2}Fe_{0.4}W_{0.4})O_3$  조성에서 Zr의 함량 즉, x를 변화시키면서 측정된 전기기계 결합 계수( $k_p$ ), 압전 정수( $d_{33}$ ), 비유전율( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ) 및 기계적 품질 계수( $Q_m$ ), 이다.

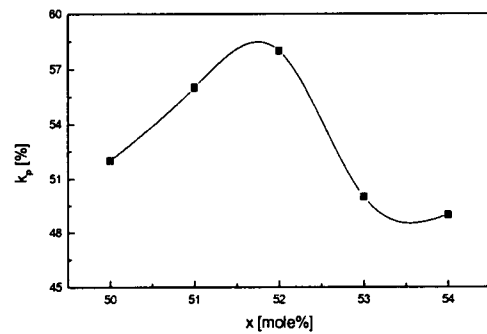


Fig. 1  $k_p$  changes according to the value of x

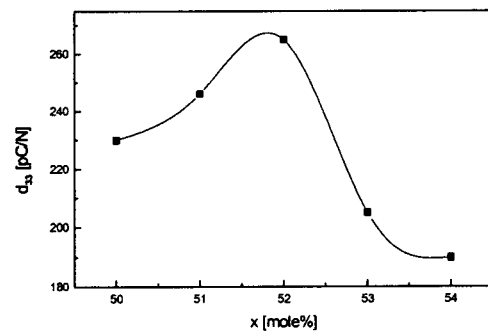


Fig. 2  $d_{33}$  changes according to the value of x

Fig. 1 - 3에서 보듯이,  $k_p$ ,  $d_{33}$ 과  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  값은 x가 0.52일 때 전기기계결합 계수( $k_p$ )는 58[%], 압전 정수( $d_{33}$ )은 265[pC/N], 비유전율( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )은 1360으로 각각 최대를 보였다. 그러나, 그림 4에서 보듯이, 기계적 품질 계수( $Q_m$ )은 약 1800정도로 최소를 보이고 있다. 이와 같은 결과는 x가 0.52일 때, 압전 및

유전 특성이 가장 좋은 특성을 보이고 있으므로 본 논문의 압전 세라믹 조성에서 상경계 영역으로 생각 되어진다.[5-6]

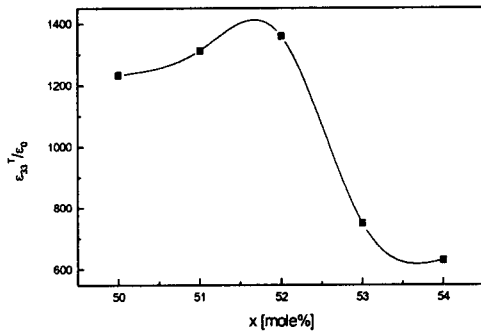


Fig. 3  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  change according to the value of  $x$

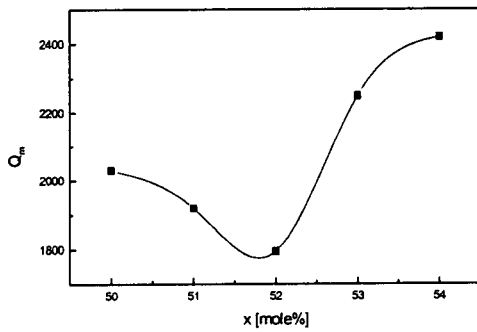


Fig. 4  $Q_m$  change according to the value of  $x$

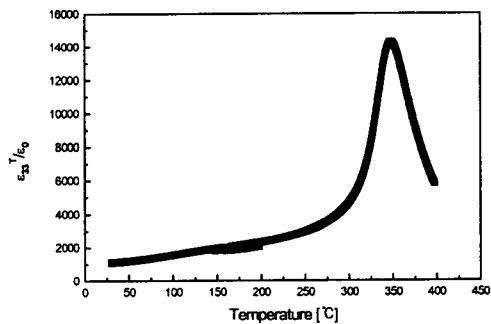


Fig. 5  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  change according to temperature

그림 5는  $0.95\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{W}_{0.4})\text{O}_3$  조성에서 온도에 따른 유전율의 변화를 나

타낸 그림이다. 이 그림에서 온도 증가에 따라 비유전율은 약  $350[^\circ\text{C}]$ 에서 피크를 보인 후 다시 감소하였다. 이와 같은 결과로부터 본 삼성분계의 큐리 온도는 약  $350[^\circ\text{C}]$  정도임을 알 수 있다.

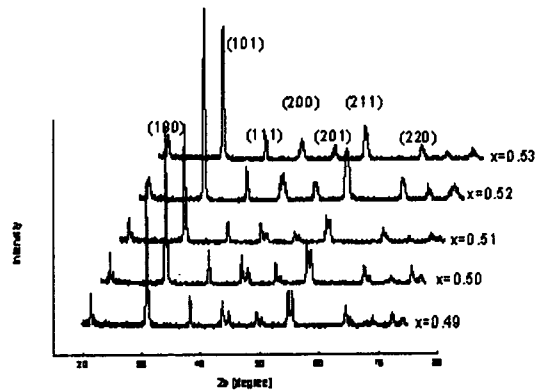


Fig. 6 XRD according to the value of  $x$

다음으로, 소결된  $0.95\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{W}_{0.4})\text{O}_3$  시편에서  $x$  를 변화시키면서 XRD 를 분석하여 각 조성의 결정 구조를 확인하고 Tetragonal phase-rich에서 Rhombohedral phase-rich로 상 전이를 발생하는 상경계 영역을 찾고자 하였다.  $\text{PbZrO}_3$ 는 상온에서 사방정상이지만 PZT 고용체에서는 Rhombohedral phase로 존재하는 것으로 알려져 있다. 그리고,  $\text{PbTiO}_3$ 는 Tetragonal phase를 이루는 것으로 알려져 있다. MPB 영역에서는 이와 같은 Tetragonal phase와 Rhombohedral phase가 같은 양으로 혼재되어 있는 영역이다.[6] Fig. 7을 보면,  $x$ 의 값이 증가할수록 (200), (211) 회절선에서 분리된 tetragonal phase의 회절선에서  $x=0.52$ 에서 명백히 회절선의 분리가 사라지면서 rhombohedral phase의 회절선을 보여주고 있다. 이 사실로부터  $x=0.51$ 와  $x=0.52$ 사이에서 결정구조의 상전이가 발생함을 알 수 있으며, 앞의 Fig. 1 - 4의 고찰에서 검토했던 상경계 영역 설명과도 일치한다.

그림 7은  $0.95\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{W}_{0.4})\text{O}_3$  조성에서 소결 온도에 따른 소결 밀도의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이, 온도가 증가함에 따라 소결 밀도도 또한 증가하다가  $1050[^\circ\text{C}]$ 에서 약  $7930[\text{kg}/\text{m}^3]$ 정도로 최대를 보인 후 다시 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 이유는 그림 8에 보이는 소결된 압전 세라믹 시편의 미세 구조를 확인함으로써 설명이 가능하다.

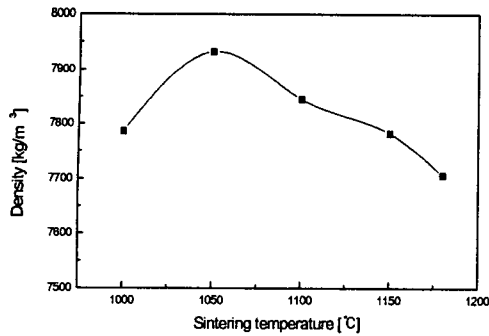


Fig. 7 The sintering density as a function of sintering temperature

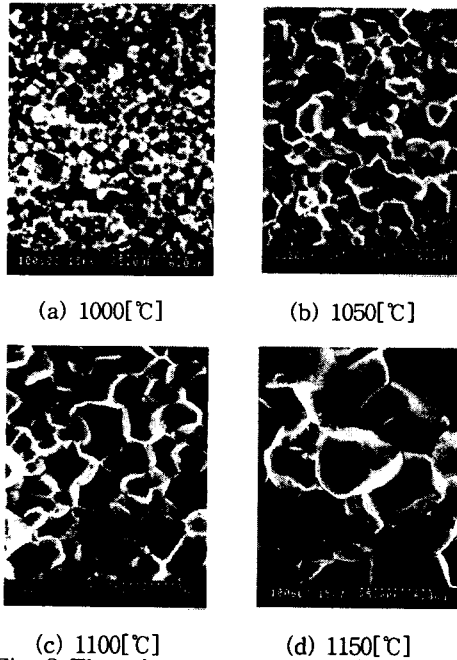


Fig. 8 The micro structure as a function of sintering temperature

#### 4. 결론

본 연구에서는 고출력 압전소자용 소재를 개발할 목적으로 PZT-based 물질에 완화형 강유전체인 PMFW을 고용시킨  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3-Pb(Mn_{0.2}Fe_{0.4}W_{0.4})O_3$ 계 압전 세라믹에서 Zr의 몰비(x)에 따른 상전이 거동과 압전 및 유전 특성에 대해 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

0.95 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3-0.05Pb(Mn_{0.2}Fe_{0.4}W_{0.4})O_3$  조성에서 x=0.52일 때, 전기기계 결합 계수( $k_p$ ), 압전 정수

( $d_{33}$ ) 및 유전율( $\epsilon^T_{33}/\epsilon_0$ )은 각각 58[%], 265[pC/N] 및 1360으로 최대치를 보였으며, 기계적 품질 계수( $Q_m$ )은 최소치로 1800을 나타내었다. 이 결과로부터 본 연구에서 검토한 삼성분계의 상경계는 x=0.52로 보여지며 XRD 분석 결과에서도 x의 값이 증가할수록 (200), (211) 회절선에서 분리된 정방정계 회절선에서 x=0.53에서 명백히 회절선의 분리가 사라지면서 능면정계의 결정의 회절선을 보여주고 있으며, x=0.52일 때 능면정계와 정방정계가 혼재하는 상경계 영역임을 확인할 수 있었다. 또한, 상전이 온도를 측정된 결과 약 350[°C]정도이었다.

이와 같은 결과로부터 본 연구에서 제안한 삼성분계 압전 세라믹 조성에 다양한 첨가제를 첨가함으로써 고출력 압전소자의 소재로 활용 가능할 것으로 보여진다.

#### 감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2000-041-E00168)

#### 참고 문헌

- [1] Susumu Saitou et al, "Development of Multilayer Piezoelectric Ceramic Transformer", NEC Technical Journal, Vol.49, No.10, pp. 530-534, 1996.
- [2] 剛崎 清, セラミック強誘電體工學, 學獻社, pp. 71-80, 1982.
- [3] 監修, "壓電セラミックスとその應用", 電子材料工業會, pp. 113 - 115, 1969.
- [4] IRE Standards Committee, "Standard on Piezoelectric Crystals, 1949" Proc. of the IRE, pp. 1378-1395, 1949.
- [5] Fernandez JF et al, "Compositional Fluctuations and Properties of Fine-Grained Acceptor-doped PZT Ceramics", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 18, No. 12, pp. 1695-1705, 1998.
- [6] Takaaki TSURUMI et al, "Non-180 ° Domain Contribution in Electric-Field-Induced Strains of PZT Ceramics Measured by a Mach-Zehnder Interferometer", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 106, No. 11, pp. 1062-1066, 1998.