J. of the Korean Sensors Society
Vol. 17, No. 2 (2008) pp. 127 - 132

지향성 스피커용 PSN-PZT 세라믹스의 압전 특성에 미치는 CeO_2 첨가 효과

최정범 · 송건화 · 김한지 · 황성익 · 유광수†

Effect of CeO_2 on piezoelectric properties of PSN-PZT ceramics for a hypersonic sound speaker application

J. B. Choi, K. H. Song, H. J. Kim, S. I. Hwang, and K. S. Yoo†

Abstract

The effect of CeO_2 as a sintering additive on the microstructure and the piezoelectric property of $yPb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O_3$-$(1-y)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ($0 \le y \le 0.1$, PSN-PZT) for a hypersonic sound speaker (HSS) application was investigated. The samples were sintered at 1250°C for 2 h. The crystal structure and surface morphology of the samples were examined using XRD and FE-SEM, respectively. Study on the influence of CeO_2 additives on the dielectric and piezoelectric properties indicated that the CeO_2-added PSN-PZT system had a high piezoelectric properties. The optimized results of $\varepsilon_r = 1209$, $k_p = 52\%$, $d_{33} = 351$(pC/N) and $Q_m = 1230.16$ were obtained at 0.4 wt.% CeO_2-added PSN-PZT.

Key Words : PSN-PZT, piezoelectric ceramics, hypersonic sound speaker (HSS)

1. 서 론

압전 세라믹스의 응용은 크게 3종류로 분류한다. 첫째는 기계적 에너지가 전기적인 에너지로 전환되는 현상을 응용하는 것이고, 둘째로는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 전환하는 것이며, 셋째로는 전기적 에너지를 기계적 에너지로, 이것을 다시 전기적 에너지로 변환하여 사용하는 것이다[1,2]. 이러한 압전 특성을 개선해 응용분야가 점차 넓어지게 되어 actuator, resonator, hypersonic sound speaker, liquid crystal display (LCD) backlight inverter, DC(or AC)-DC converter, filter, 착화소자, 압전 진동센서 등 다양한 소자의 핵심 소재로써 수요가 늘어나고 있는 추세이다[3,4]. $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$(PZT)계 세라믹스는 1950년대부터 많은 연구자들의 다양한 연구가 이뤄져왔고 Smolensky 등[5]에 의해 perovskite 기본식 ABO_3의 A site와 B site에 여러 가지 원자들을 치환시킨 복합 perovskite 화합물 등에 관해 많은 연구가 이루어졌다.

압전 소자를 이용한 압전 스피커에 대한 연구는 오래되었다. 하지만 압전 소자를 이용해 지향성 스피커(hypersonic sound speaker 또는 directivity speaker, 초음파 스피커)로 사용한다는 개념은 그리 오래되지 않았다. 지향성 스피커는 동적 신호로서 인근 하는 두 개의 주파수 성분이 만나면 그 상호작용에 의해 본래의 값과는 다른 새로운 주파수 값을 나타내는 특성(음향파)을 이용하여 두 개의 주파수 값을 설정하고 임의의 주파수를 가진 초음파 신호를 설정하여 새로운 신호를 만들어내는 원리를 이용한 것이다. 초음파는 주파수가 높아서, 그에 따라 파수(wavenumber)가 높아지고, 따라서 파수가 높아지면 지향성이 커진다는 것이다[6].

압전 소자를 이용한 지향성 스피커는 hardner로서 작용해야하기 때문에 사용하기 적합하려면 높은 기계적 품질계수 및 전기기계 결합계수, 적당히 높은 압전상수와 낮은 유전상수를 가져야한다[7]. 이에 적합한 조성으로는 우수한 압전 특성을 갖는 $yPb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O_3$-$(1-y)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ($0 \le y \le 0.1$, PSN-PZT)의 3성분계가 사용된다. Sb_2O_3와 Nb_2O_5는 donor형 첨가제로서 Sb_2O_3는 이온 반경이 큰 원소로써 PbO 이온과 치환하여 perovskite 구조의 A-site를 점유하며, Nb_2O_5는 이온 반경이 작아 B-site를 점유하게 됨으로써, 전기적 중성

서울시립대학교 신소재공학과(Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul)

†Corresponding author: ksyoo@uos.ac.kr
(Received : December 24, 2007, Accepted : January 21, 2008)

을 유지하기 위해 Pb 빈격자(Pb-site vacancy)가 발생된다. 이 PSN-PZT 조성의 압전 소재는 분역의 이동이 쉬워지므로 내부 응력의 감소가 상대적으로 쉽게 일어나게 되어, 분극 후 짧은 시간 내에 물리적 특성의 안정성이 확보된다[3].

따라서, 본 연구에서는 PSN-PZT을 기본조성으로 하여 기계적 품질계수(Q_m)를 향상시키기 위해 첨가물로 CeO_2를 첨가하였으며, CeO_2 첨가량에 따른 미세구조 및 압전 특성을 평가한 다음, 이를 이용한 지향성 스피커의 적용 가능성을 체계적으로 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 단석산업의 PbO(99.5%), 이영세라켐의 ZrO_2(99.9%), TiO_2(99.9%), Sb_2O_3(99.9%) 및 Nb_2O_5(99.8%), Cerac사의 CeO_2(99.9%) 시약을 출발물질로 사용하였다. $yPb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O_3$-$(1-y)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ($0 \le y \le 0.1$, PSN-PZT)를 기본조성으로 CeO_2를 0 wt%에서 0.5 wt%까지 첨가하여 시편을 제조하였다. 시약 조성에 따라 10^{-3} g까지 각각 칭량하여 220 rpm으로 18시간 동안 습식 혼합·분쇄하였으며 혼합된 원료는 8시간 동안 건조한 다음 알루미나 도가니를 사용하여 850°C에서 2시간 동안 하소하여 PSN-PZT를 합성하였다. 하소시킨 파우더를 분쇄한 후, 원형금속몰드(15Φ disk mold)를 사용하여 2 ton/cm^{2}의 압력으로 일축가압하에서 성형하여 시편을 얻었다. 소결은 소결 중 PbO의 휘발 특성을 막기 위해서 2중 알루미나 도가니와 분위기 파우더를 사용하여 5°C/min의 승온속도로 1250°C에서 2시간 동안 수행하였다.

소결체를 균일하게 1 mm 두께로 양면 연마하고, 초음파세척기를 사용하여 표면오염물을 제거하였다. 분극용 은 페이스트를 사용하여 스크린 프린팅하고 강제순환식 드라이오븐을 이용하여 170°C에서 10분간 건조한 다음 680°C에서 10분간 유지시켜 전극소결을 실시하였다. 분극처리는 silicon oil bath에 150°C와 2 kV/mm의 직류전계를 30분 동안 인가하였다. 각 조성의 소결된 시편의 밀도는 Archimedes의 원리를 이용하여 측정하였으며 결정구조를 분석하기 위해 X-ray diffractometer(D8 DISCOVER Bruker AXS GmbH)를 사용하였고 미세구조를 관찰하기 위해 FE-SEM(Hitachi 4300, Hitachi)을 사용하였다.

압전특성은 d_{33} meter(Model ZJ-4B, PIEZO d_{33} METER)를 이용하여 압전상수(d_{33})를 Network analyzer(HP3577A)와 공진-반공진법에 의하여 LF Impedance analyzer(HP4192A)를 사용하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 측정하였다.

여기서, 전기기계결합계수와 기계적 품질계수는 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$\frac{1}{k_p^2} = 0.395\frac{f_r}{\Delta f} + 0.574 \quad (1)$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r(1-f_r^2 f_a^2)RC} \quad (2)$$

이때 R과 C는 각각 1 kHz에서 소자의 공진 시 저항값과 정전용량이며, f_r과 f_a는 각각 공진주파수(f_r)와 반공진주파수(f_a)이며, Δf는 반공진주파수(f_a)에서 공진주파수(f_r)를 뺀 값이다.

그림 1은 지향성 스피커용 소자로 제작한 hypersonic sound speaker의 시스템 구상도이다. 지향성 스피커에 시스템은 음원이 초음파 변환회로를 거쳐 압전소자에 떨림을 이용하여 축이 되는 구리판에 전달되면 아크릴 판의 진동을 주게 되어 그 떨림을 이용하여 지향성을 가지는 음원이 발생하게 되는 것이다.

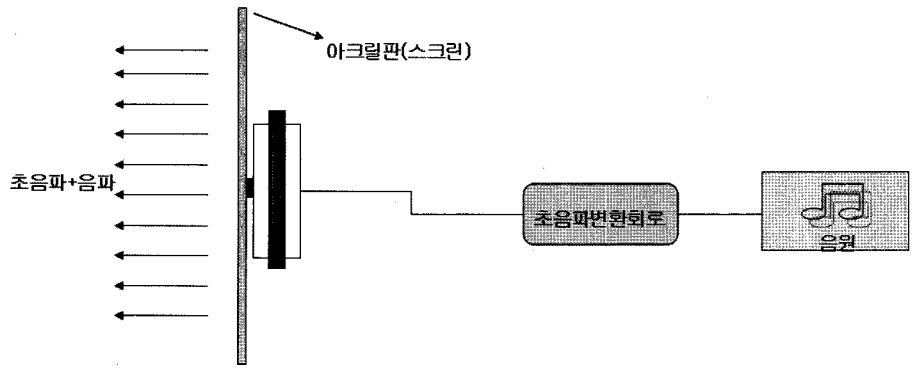


그림 1. 지향성 스피커의 시스템 구상도
Fig. 1. Schematic diagram of a hypersonic sound speaker system.

표 1. 소결된 시편의 상대밀도
Table 1. Relative Density of the Sintered Samples

CeO_2 amount (wt%)	Relative density (%)	CeO_2 amount (wt%)	Relative density (%)
0	98.4	0.3	97.9
0.1	98.3	0.4	97.5
0.2	98.1	0.5	96.8

3. 결과 및 고찰

표 1에 각 조성에서의 소결밀도를 나타내었다. 소결된 시편의 상대밀도는 96.8 %~98.4%로 전체적으로 높은 값을 나타내어 우수한 소결체를 얻을 수 있었으며, CeO_2를 첨가하였을 때에는 소결밀도가 약간 감소하였다.

그림 2는 X선회절분석도로서, 첨가량에 따라 회절피크의 이동 없이 perovskite의 PSN-PZT 단일상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. CeO_2의 첨가량이 증가함에 따라 회절 피크는 다소 감소하는 것을 볼 수 있었

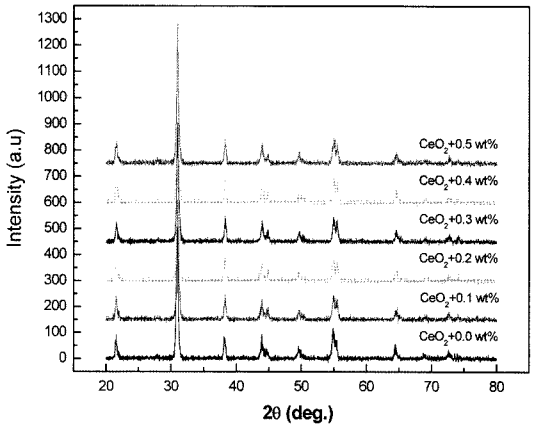


그림 2. PSN-PZT 압전 액츄에이터의 X-선 회절도
Fig. 2. XRD patterns of PSN-PZT piezoelectric actuators.

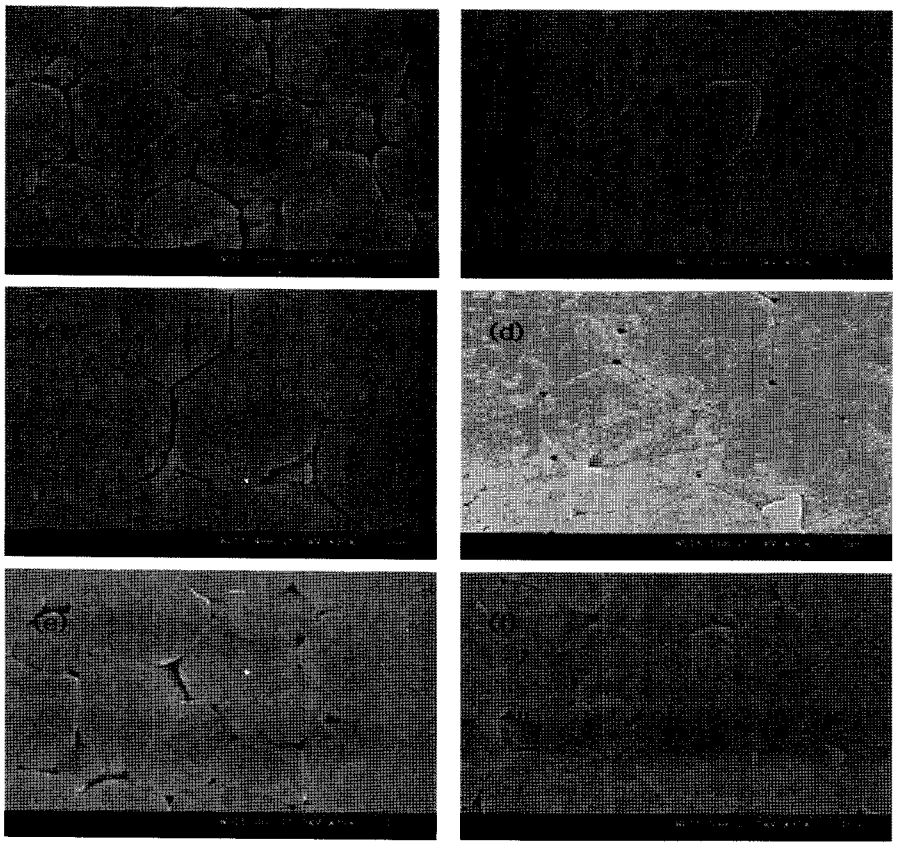


그림 3. CeO_2 첨가량에 따른 소결시편 PSN-PZT의 SEM사진; (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.2 wt%, (d) 0.3 wt%, (e) 0.4 wt%, (f) 0.5 wt%
Fig. 3. SEM images of the PSN-PZT sintered samples for various additions of CeO_2; (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.2 wt%, (d) 0.3 wt%, (e) 0.4 wt% and (f) 0.5 wt%.

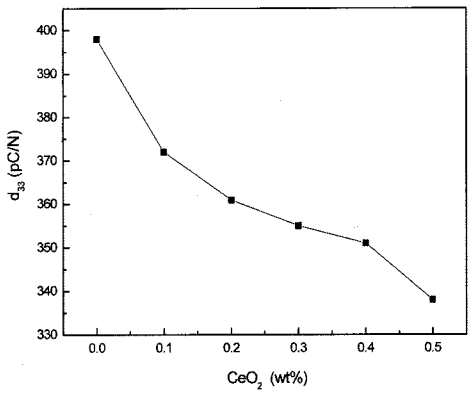
고 상변화가 일어나지 않았다.

그림 3은 CeO_2 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 FE-SEM으로 찍은 사진이다. 그림 3의 (a)에서는 fine-grain structure를 나타내었으며 (f)를 제외한 사진에서는 결정립자의 크기가 약간 성장함을 볼 수 있었다. 이것은 CeO_2가 입자의 성장을 촉진시켰음을 알 수 있다. 이는 Park 등[8]의 결과와 일치한다. Ng[9]등의 보고에 의하면, PZT계 세라믹스에 MnO_2를 첨가하였을 때, 일정량 이하에서는 결정립 성장을 촉진되었으나 그 이상이 첨가되면 Mn이 결정립계에 적층되어 결정립 성장을 방해한다고 한다. 그림 3에서 알 수 있듯이 결정립의 크기가 증가하였다 감소하는 것은 첨가물의 용해도 한계가 넘은 경우에 발생하는데, 용해도 한계를 넘은 첨가물의 second phase pinning effect에 의해 첨가량이 증가함에 따라 입자크기는 감소하는 것으로 해석 할 수 있다. 이는 CeO_2가 MnO_2 등과 같은 hardner로 작용했기 때문인 것으로 사료된다.

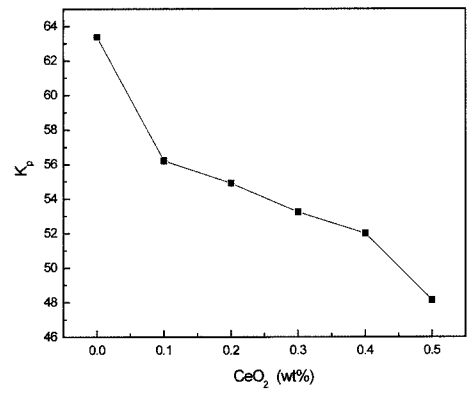
그림 4의 (a)는 CeO_2의 첨가량에 따른 압전상수(d_{33})의 값을 나타낸 것이다. 순수한 PSN-PZT의 값은 398 pC/N으로 가장 우수한 특성을 보였으며 CeO_2가 증가함에 따라 압전상수의 값이 점점 감소하였다. 이것은 Ce 첨가로 인한 pinning effect에 의해 원래의 PSN-PZT보다 압전상수의 값이 낮아지는 것으로 판단되어졌다[8]. 하지만 지향성 스피커용 소자로 사용하기 위해서는 너무 높은 압전상수를 가지면 시스템 구조상 지지대와 압전체 사이 거리가 좁아서 아크릴 판에 압전체가 닿아 음원발생에 나쁜 영향을 주어서 지향성이 떨어지므로 적당히 높은 값이 요구되는데, 그림 1을 이용한 예비실험 결과 350 pC/N 정도의 값이 최적으로 나타났다.

전기기계결합계수(k_p)는 전기에너지를 기계에너지로 변환하는 효율로 이 값이 클수록 소형화가 가능하며, 기계적 품질계수는 진동체의 기계적 진동 흡수(damping) 때문에 나타난 응력에 대한 변위의 집중도를 나타낸다. 지향성 스피커용 소자로 사용하기 위해서는 50% 이상의 전기기계결합계수를 필요로 한다. 그림 4의 (b)는 CeO_2의 첨가량에 따른 전기기계결합계수를 나타내었다. 전기기계결합계수는 CeO_2가 첨가하지 않았을 때 63.39%의 높은 값을 보였으며 첨가량이 증가함에 따라 점점 감소하여 CeO_2의 첨가량이 0.5 wt%일 때는 48%의 값을 나타내었다.

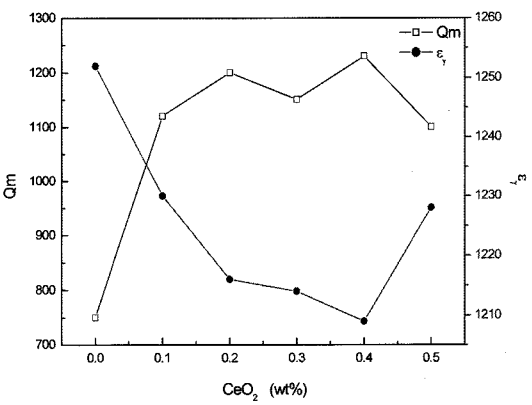
그림 4의 (c)는 CeO_2의 첨가량에 따른 상대유전상수(ε_r)와 기계적 품질계수(Q_m)를 나타내었다. 상대유전상수는 CeO_2를 첨가하지 않았을 때 1252의 높은 값을 보였으며 첨가량이 증가함에 따라 점점 감소하여



(a)



(b)



(c)

그림 4. CeO_2의 첨가량에 따른 PSN-PZT의 압전특성; (a) 압전상수, (b)전기기계결합계수, (c)기계적 품질계수와 상대유전상수

Fig. 4. Piezoelectric properties of PSN-PZT as a function of CeO_2 amount; (a)d_{33}, (b)k_p, (c)Q_m and E_r

CeO_2의 첨가량이 0.4 wt%일 때는 1209의 값을 나타내었다. 첨가량이 증가함으로서 상대유전상수가 감소하

는 이유는 Ce 이온이 perovskite 구조에서 B-site로 치환해 들어가면서 acceptor 불순물로 작용하여 산소 빈격자(oxygen vacancy)를 발생시켜 압전상수, 상대유전상수, 전기기계결합계수를 낮추고 기계적 품질계수를 증가시키는 hardner의 역할을 하기 때문이다[10,11].

기계적 품질계수는 순수한 PSN-PZT에서 750.45로 가장 낮은 값을 나타내었으며 첨가량이 증가함에 따라 점점 높아지다가 감소하는 현상을 보였으며, 0.4 wt.% CeO_2에서 가장 높은 값인 1230.16을 나타내었다, CeO_2를 0.4 wt% 첨가할 때까지 결정립이 성장함에 따라 기계적 품질계수가 높아지는 것으로 판단된다.

지향성 스피커용 소자로 사용하기 위해서는 압전상수도 최적의 비교적 높은 값을 가져야 하며 전기기계결합계수와 기계적 품질계수가 커야 되기 때문에 CeO_2 0.4 wt% 첨가 시 우수한 특성을 보여 지향성 스피커용 소자 조성으로 사용이 가능하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 PSN-PZT 압전 세라믹스에 CeO_2 (0~0.5 wt%)를 첨가하여 1250°C에서 소결하여 특성을 알아보았다.

PSN-PZT는 398 pC/N의 높은 압전상수를 나타내었으며 전기기계결합계수 역시 63.39%의 높은 값을 나타내었다. CeO_2를 다양하게 첨가한 실험에서는 전기기계결합계수는 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며 기계적 품질계수는 CeO_2의 첨가량이 0.4 wt%일 때 1230.16의 가장 높은 값을 나타내었으며 그 이상에서는 다시 감소하는 현상을 보였다. 지향성 스피커용 소자에 사용하기 적합하려면 기계적 품질계수는 큰 영향을 미치지 않아, 적당한 기계적 품질계수, 350 pC/N 정도의 압전상수, 50%이상의 전기기계결합계수를 가져야 하는데, 본 실험결과, CeO_2를 0.4 wt% 첨가하였을 때 압전상수는 351 pC/N, 전기계결합계수는 52%, 기계적 품질계수는 1230.16으로 우수한 특성을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 중소기업청 산학연 공동기술개발컨소시엄사업 연구비 지원(과제번호: 200708092005)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] 홍종국, 이종섭, 채홍인, 윤만순, 정수현, 임기조, "PMWN-PZT계 압전세라믹의 압전 및 유전 특성", 전기전자재료학회지, 제14권, 제6호, pp. 455-459, 2001.

[2] 조정호, "최근의 압전세라믹스 개발 동향", 세라미스트, 제8권, 제1호, pp. 57-63, 2005.

[3] 최정운, 송건화, 김한지, 윤석진, 유광수, "압전 액츄에이터용 PSN-PZT 세라믹스의 압전 특성에 미치는 MnO_2 첨가 효과", 센서학회지, 제16권, 제2호, pp. 120-125, 2007.

[4] R. Zhang, Z. Yang, X. Chao and C. Kang, "Effects of CeO_2 addition on the piezoelectric properties of PNW-PMN-PZT ceramics", *Ceramics International*, In Press, Accepted manuscript, Available online 7 December 2007.

[5] G. A. Smolenskii and A. T. Agranovskaya, "Dielectric polarization of a number of complex compounds", *Soviet Phys. Solid State*, vol. 1, no. 10, pp. 1429-1437, 1960.

[6] 문창호, 안도현, 노용래, "압전 세라믹을 이용한 초음파 스피커의 제작", 한국음향학회지, 제18권, 제2호, pp.18-24, 1999.

[7] W. Qiu and H. H. Hug, "Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics", *Mat. Chem. Phys.*, vol. 75, pp. 151-156, 2002.

[8] J. H. Park, J. Y. Park, J. G. Park, B. K. Kim and Y. H. Kim, "Piezoelectric properties in PMN-PT relaxor ferroelectrics with MnO_2 addition", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, pp. 1383-1386, 2001.

[9] Y. S. Ng and S. M. Alexander, "Structural studies of manganese stabilized lead-zirconate-titanate", *Ferroelectrics*, vol. 51, pp. 229-230, 1983.

[10] 이용우, 류주현, 윤광희, 정희승, 김종선, "PSN-PZT계 세라믹의 유전적, 압전적 특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, pp. 260-264, 1999.

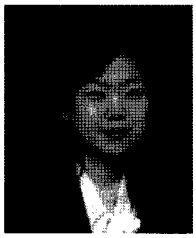
[11] H. J. Hagemann, "Loss mechanism and domain stabilization in doped $BaTiO_3$", *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 11, pp. 3333-3344, 1978.

최 정 범(崔 淀 帆)

- 1980년 5월 11일생
- 2007년 2월 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2007년 8월~현재 서울시립대학교 대학원 석사과정
- e-mail: kekeru1@naver.com

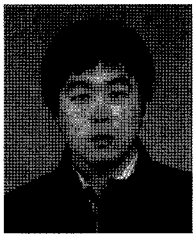
송 건 화(宋 建 和)

- 1957년 1월 15일생
- 1984년 2월 청주대학교 전자공학과(공학사)
- 1991년 2월 연세대학교 대학원(공학석사)
- 1984년~2000년 대우전자(주) VCR 연구소 선임연구원
- 2000년~2002년 우성기업(주) 연구소장
- 2002년 4월~현재 티네스트 대표
- 2005년~현재 서울시립대학교 대학원 박사과정
- e-mail: khsong@tnest.co.kr



김 한 지(金 漢 志)

- 1983년 7월 28일생
- 2006년 2월 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2008년 2월 서울시립대학교 대학원 (공학석사)
- e-mail: puregirl02@uos.ac.kr



황 성 익(黃 聖 益)

- 1979년 4월 9일생
- 2005년 2월 충북대학교 공업화학과(공학사)
- 2006년 3월~현재 서울시립대학교 대학원 석사과정
- e-mail: his_cc@naver.com

유 광 수(劉 光 洙)

- 1957년 1월 15일생
- 1981년 2월 한양대학교 무기재료공학과 (공학사)
- 1983년 2월 서울대학교 무기재료공학과 (공학석사)
- 1991년 8월 애리조나주립대학교 재료공학과(공학박사)
- 1995년~현재 서울시립대학교 신소재공학과 교수
- 1998년~현재 한국세라믹학회 편집, 총무, 수석 및 감사 역임, 이사(현)
- 2002년~현재 한국센서학회 학술이사 및 편집위원장 역임, 부회장(현)
- 2005년~2007년 서울시립대학교 산업기술연구소 소장
- 2007년~현재 서울시립대학교 공과대학장 겸 산업대학원장
- 2007년~현재 (사)한국공과대학장협의회 부회장
- e-mail: ksyoo@uos.ac.kr