

## 고진동레벨에서의 PZ-PT-PMS계 세라믹의 압전특성

### The Piezoelectric Characteristics of PZ-PT-PMS Ceramics for Large Displacement Application

이동준 충북대학교 공대 전기공학과  
 권순석 충북대학교 공대 전기공학과  
 신달우 충북대학교 공대 전기공학과  
 정수현 대원전문대 전기공학과  
 임기조 충북대학교 공대 전기공학과

Dong-Jun Lee Dept. of Electrical Eng., Chungbuk Nat'l University  
 Soon-Seok Kwon Dept. of Electrical Eng., Chungbuk Nat'l University  
 Dal-Woo Shin Dept. of Electrical Eng., Chungbuk Nat'l University  
 Su-Hyun Jeong Dept. of Electrical Eng., DaeWon College  
 Kee-Joe Lim Dept. of Electrical Eng., Chungbuk Nat'l University

#### Abstract

Generally, piezoelectric ceramics based lead-zirconate-titanate(PZT) system are well known to use in high power devices. In this paper,  $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ (PMS) ceramics which have been shown to be adaptable for a high power usage is introduced. The stability of piezoelectric properties in PZ-PT-PMS solid solution system such as piezoelectric constants, electromechanical coupling coefficient and mechanical quality factor is discussed by the addition effect of  $CeO_2$  as a additive. The  $CeO_2$  ratio ranges from 0 to 2 wt%. The resonant and anti-resonant frequencies, mechanical quality factor, and force factor are also measured as a function of vibration velocity.

#### 1. 서 론

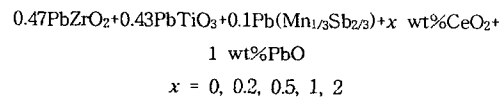
최근 압전세라믹스는 압전변압기, 압전모터와 같은 고출력압전트랜스의 재료로 사용되어지고 있다. 우수한 특성의 고출력디바이스를 얻기 위해서는 급격한 출력변화와 고진동레벨에서도 높은 압전특성을 가지는 재료가 요구된다. 하지만, 이러한 디바이스 재료에 대하여 고진동레벨에서의 압전특성 연구는 극소수이다.

고진동레벨에서 안정한 압전특성을 나타내고 있는  $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 계 세라믹에 고출력 디바이스재료에 사용되는 PZT계 세라믹[1]을 첨가하여 PZ-PT-PMS계 세라믹[2]을 조성한 다음, 이 재료의 밀도, 압전정수 및 기계적 품질계수를 향상시키기는 목적으로  $CeO_2$  첨가제를 첨가하여  $CeO_2$ 의 함량에 따른 압전특성의 변화와 첨가제의 역할[3]을 고찰하였다. 디바이스의 소재응용을 위해 진동레벨의 변화에 따른 공진, 반공진주파수 변화 및 압전특성의 변화를 알아보고 결과에 따라 구체적으로 이 소재의 응용안을 제시하였다.

#### 2. 본 론

##### 2.1 실험 방법

그림 1은 3성분계 PZ-PT-PMS계 세라믹의 상그림이다. 본 실험에서 시편의 조성비는 그림1에서 상계계에 해당하는 조성비로 다음과 같이 조성하였다.



소결시 PbO의 휘발을 고려하여 1 wt%의 PbO를 첨가했다. 이 원료를 불필에 넣고 증류수를 분산매로 하여 48시간 동안 혼합 및 분쇄한 후 80 ~ 100 °C의 항온조에서 건조시켰다. 이 혼합물을 전기로에서 850 °C로 2시간 동안 하소처리를 시킨 다음 막자사발을 사용하여 4 μm이하의 분말로 분쇄하였다. 이 하소분말에 1 wt% PVA를 첨가하여 2 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 disk형태의 시편을 만든 후 1100 ~ 1250 °C의 온도로 소결시켰다. 시편의 양면에 직경 1 cm의 은전극을 설치하여,

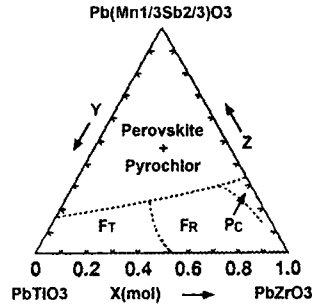


Fig. 1 Phase diagram of the pseudo-ternary solution system PZ-PT-PMS

120 °C의 절연유중에서 2.5 kV/mm의 직류전압으로 30분간 분극처리를 하였다.

압전정수  $d_{31}$ , 전기기계결합계수  $k_p$ , 기계적품질계수  $Q_m$ 은 Impedance Analyzer(HP4194A)를 사용하고, IRE 규정[4]을 적용하여 공진-반공진법으로 구하였다. 압전정수  $d_{33}$ 는 Piezo  $d_{33}$ -meter(Berlincourter제)를 사용하여 직접측정하였으며, 고진동레벨에서의 압전특성은 그림 2와 같이 측정회로를 구성하여 측정하였다.

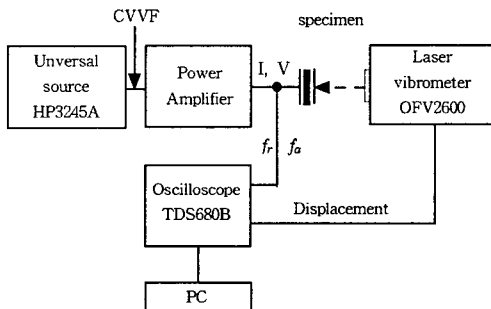


Fig. 2 Piezoelectric properties measurement at high vibration level

## 2.2 실험 결과 및 고찰

그림 3은 각 소결온도에서  $CeO_2$ 함량에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸다. 소결온도의 증가에 따라 밀도가 증가하다가 1200 °C이후 다시 감소하고 있다. 소결온도의 증가에 따라 밀도가 증가하는 것은 결정입 성장에 따른 밀도의 증가이고, 밀도가 소결온도 1200 °C이후 다시 감소하는 것은 과소결로 인한 밀도감소로 볼 수 있다.  $CeO_2$ 의 함량을 증가시키에 따라 밀도가 증가하는 것은 미량의 첨가제가 결정입 성장을 촉진시켰기 때문이며,

$CeO_2$

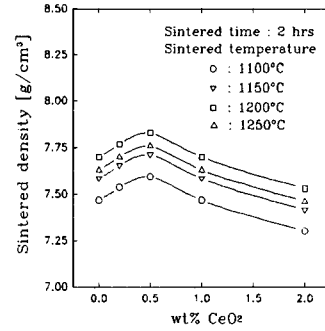


Fig. 3 Effect of additive  $CeO_2$  on sintered density

함량이 0.5 wt% 이상 첨가시킴에 따라 다시 밀도가 감소하는 것은 첨가제의 과잉첨가에 의하여 용해도가 낮아지게된  $CeO_2$ 가 결정입계면에 축적되어 결정성장을 저해시킨 것으로 알 수 있다.

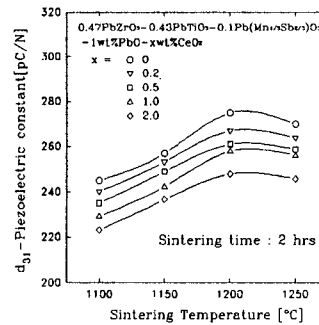


Fig. 4  $d_{31}$  with  $CeO_2$  content in  $0.47PbZrO_3 - 0.43PbTiO_3 - 0.1Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$

그림 4는  $CeO_2$ 의 함량별 소결온도에 따른 압전정수  $d_{31}$ 의 변화를 나타낸다. 소결온도 1200 °C까지  $d_{31}$ 값이 증가하다가 이후에 다소 감소하였다. 소결온도의 증가에 따라  $d_{31}$ 값이 증가한 이유는 밀도의 변화에서 설명한바와 같이 결정성장으로 인한 압전성향상을 알수있으며, 소결온도 1200 °C이후,  $d_{31}$ 의 감소는 과소결에 의한 pore의 증가로 밀도감소에 기인한 것이라 볼 수 있다.  $CeO_2$ 의 함량을 증가시키에 따라  $d_{31}$ 값이 감소하는 것은 첨가제  $CeO_2$ 가 하드너로 작용되었기 때문으로 이해할 수 있다.

그림 5는  $CeO_2$ 의 함량별 소결온도에 따른 압전정수  $d_{33}$ 의 변화를 나타낸다. 소결온도와  $CeO_2$ 의 함량에 따른 변화는 앞에서 설명한 압전정수  $d_{31}$ 의 변화와 같은 경향을 보이고 있다. 여기에서,  $CeO_2$ 의 함량을 증가시키에 따라  $d_{33}$ 값이 감소하는 것으로 첨가제  $CeO_2$ 가 하드너로 작용된 것을 한번더 확인할 수 있다.

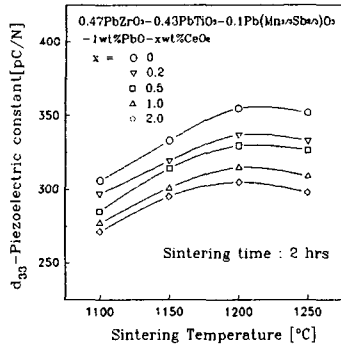


Fig. 5  $d_{33}$  with  $CeO_2$  content in  $0.47PbZrO_3 - 0.43PbTiO_3 - 0.1Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$

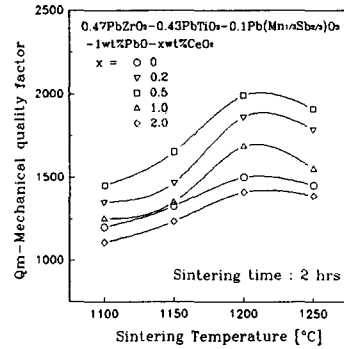


Fig. 7  $Q_m$  with  $CeO_2$  content in  $0.47PbZrO_3 - 0.43PbTiO_3 - 0.1Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$

그림 6은 각  $CeO_2$ 의 함량에 있어서 소결온도에 따른 전기기계결합계수  $k_p$ 의 변화를 나타낸다. 소결온도에 따른 변화는 압전정수  $d_{31}$ ,  $d_{33}$ 의 경향과 같으며,  $CeO_2$ 의 함량을 증가시키에 따라  $k_p$ 값이 감소하는 것은 하드너로 작용되었기 때문이지만, 과잉  $CeO_2$ 가 결정입계면에 축적되어서 뼈처럼 결정을 결속하여 결정의 움직임을 감소시킨 것으로 알 수 있다.

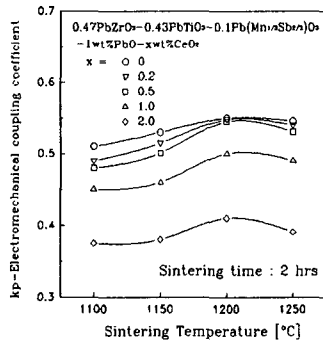


Fig. 6  $k_p$  with  $CeO_2$  content in  $0.47PbZrO_3 - 0.43PbTiO_3 - 0.1Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$

그림 8은 소결온도 1200 °C에서 각  $CeO_2$ 함량에 따라  $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ,  $k_p$ , and  $Q_m$ 의 변화를 나타낸다. 이 그래프에서 시편제조의 적정조건이  $CeO_2$ 함량 0.5 wt%에서 소결온도 1200 °C인 것을 알 수 있다.

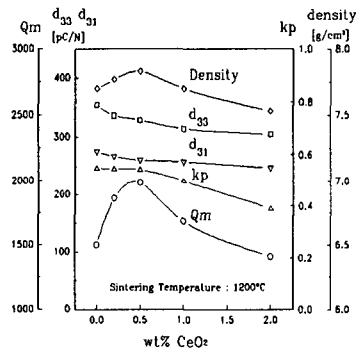


Fig. 8  $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ,  $k_p$ , and  $Q_m$  with  $CeO_2$  content in  $0.47PbZrO_3 - 0.43PbTiO_3 - 0.1Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$

그림 7은 각 소결온도에서  $CeO_2$ 함량에 따른 기계적품질계수  $Q_m$ 의 변화를 나타낸다. 소결온도와  $CeO_2$ 의 함량에 따른 변화는 밀도의 변화와 같은 경향이다.  $CeO_2$  함량을 증가시키에 따라  $Q_m$ 이 향상되는 것은 미량 첨가제  $CeO_2$ 가 적극기여한 것을 알수있지만,  $CeO_2$ 의 함량이 0.5 wt%이상일 때는 과잉  $CeO_2$ 로 인하여 부분적으로 결정격자내에서 Pb이온과 Ce이온의 치환이 증가되고, 시료내의 공극자점의 증가로 밀도가 감소되면서 기계적품질계수  $Q_m$ 이 감소되는 것이라 볼 수 있다. 최대의  $Q_m$ 값은  $CeO_2$ 함량이 0.5 wt%에서 소결온도 1200 °C에서 1989를 나타내었다.

그림 9는 0.5 wt%의  $CeO_2$ 을 함량시켜 소결온도 1200 °C에서 제조한 시편의 SEM사진과 XRD결과이다.

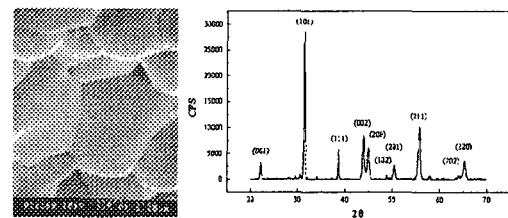


Fig. 9 SEM & XRD of  $0.47PbZrO_3 - 0.43PbTiO_3 - 0.1Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3 - 0.5 wt\% CeO_2$

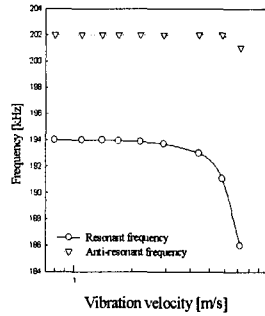


Fig. 10 The variation of resonant and anti-resonant frequency as a function of vibration velocity in  $0.47\text{PbZrO}_3 - 0.43\text{PbTiO}_3 - 0.1\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.5\text{wt}\% \text{CeO}_2$  ceramic

그림 10은 진동속도변화에 따른  $0.47\text{PbZrO}_3 - 0.43\text{PbTiO}_3 - 0.1\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.5 \text{ wt}\% \text{CeO}_2$  세라믹의 공진 및 반공진주파수변화를 나타내고 있다. 0.5 %범위의 진동속도에서는 공진주파수와 반공진주파수변화가 거의 일정한 것을 볼수있다. 진동속도 0.5 % 이상에서는 반공진주파수는 완만하게 감소하지만, 이에 반해서 공진주파수는 급격하게 감소하고 있다.

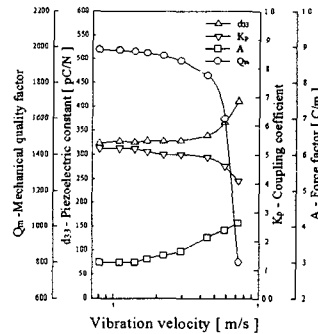


Fig. 11 Vibration level dependence of  $d_{33}$ ,  $k_p$ ,  $A$  and  $Q_m$  in  $0.47\text{PbZrO}_3 - 0.43\text{PbTiO}_3 - 0.1\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.5 \text{ wt}\% \text{CeO}_2$  ceramic

그림 11은 진동속도변화에 따라 압전정수  $d_{33}$ , 전기기계결합계수  $k_p$ , 기계적품질계수  $Q_m$  및 역계수  $A$ 의 변화를 나타내고 있다.  $d_{33}$ ,  $k_p$ ,  $A$ 는 0.5 %의 진동속도범위에서 거의 일정한값을 유지하고 있다. 진동속도 0.5 % 이상에서는 역계수  $A$ 의 증가와 이에따른 압전정수  $d_{33}$  값이 증가되고 있으며, 기계적품질계수  $Q_m$ 은 급격히 감소하고 있다. 고출력디바이스의 재료응용면에서 볼 때, 본 시료의 이 재료의 구동레벨은 0.5 %인것을 알 수 있다.

### 3. 결 론

본 논문에서는  $\text{CeO}_2$ 의 함량에 따른  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PT-PMS)계 세라믹스의 압전특성변화와 이 세라믹스에 작용되어진 첨가제  $\text{CeO}_2$ 의 효과를 고찰하였으며, 시편제조시 적정조건인  $\text{CeO}_2$ 함량 0.5 wt%에서 소결온도 1200 °C로 제작한  $0.47\text{PbZrO}_3 - 0.43\text{PbTiO}_3 - 0.1\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.5 \text{ wt}\% \text{CeO}_2$  세라믹을 사용하여 고출력 압전디바이스의 중요한 특성인 고진동레벨의 변화에 따른 공진-반공진주파수변화 및 압전특성변화를 중점적으로 관찰하여 다음의 결론을 얻었다.

- (1) 밀도의 변화는  $\text{CeO}_2$ 의 함량이 0.5 wt%일 때까지 증가하다가 감소하였으며, 소결온도 1200 °C에서 0.5 wt%  $\text{CeO}_2$ 을 첨가할 때 밀도는 이론치의 96%이상이었다, 기계적품질계수  $Q_m$ 은 밀도의 변화와 같이  $\text{CeO}_2$ 함량이 0.5 wt%일 때 최대를 보이고 있다. 소결온도 1200 °C에서 0.5 wt%  $\text{CeO}_2$ 을 첨가할 때 1989값을 얻었다.
- (2) 압전정수  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  및 전기기계결합계수  $k_p$ 는  $\text{CeO}_2$ 의 첨가량을 증가시키에 따라 감소였으며, 이러한 결과로부터 첨가제  $\text{CeO}_2$ 은 이 세라믹스에서 하드너로 작용되었음을 알 수 있다.
- (3) 결론(1)(2)에서 제조의 적정조건은 0.5 wt%의  $\text{CeO}_2$  함량에 1200 °C의 소결온도임을 찾을 수 있다.
- (4) 진동레벨의 변화에서 압전정수  $d_{33}$ , 전기기계결합계수  $k_p$ , 역계수  $A$ 와 기계적품질계수  $Q_m$ 는 진동속도가 0.5 %의 범위에서 거의 일정하였으며, 약 0.5 %이후에 기계적 품질계수  $Q_m$ 이 급속히 감소하였다. 이와 같은 결과로부터, 고출력 디바이스중 압전변압기, 압전모터의 구동시 진동속도가 각각 0.3, 0.6 %인점을 고려할 때, 압전변압기소재로서 적합한 것을 알 수 있다.

### [참 고 문 헌]

- [1] Sadayuki Takahashi et. al., Stability of PZT Piezoelectric Ceramics under Vibration Level Change, J. Am. Ceram. Soc, 77 [9] 2429-32, 1994
- [2] S. Takahashi et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp 5328-5331, 1995
- [3] Yuhuan Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications, Elsevier Science Publishers, B. V., pp 101-162, 1991
- [4] COMMITTEE PERSONNEL Subcommittee on Piezoelectric ceramics, IRE Standard on Piezoelectric Crystals: Measurements of Piezoelectric Ceramics, 61 IRE 14, S1, 1961.