

## PZT-PMN 압전 세라믹의 압전 및 유전 특성

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

이종섭, 이용희, 홍종국, 정수현\*, 채홍인\*\*, 임기조  
(J. S. Lee, Y. H. Lee, J. K. Hong, S. H. Jeong\*, H. I. Chai\*\*, K. J. Lim\*)

#### Abstract

In this paper, the piezoelectric and dielectric properties as a function of x and a in  $a\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3-(1-a)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + \text{ywt}\%\text{MgO}$  is investigated. As a results, when a is 0.95 and x is 0.505, electromechanical coupling factor( $k_p$ ), permittivity( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ), piezoelectric strain constant( $d_{33}$ ) and mechanical quality factor( $Q_m$ ) are 58 %, 1520, 272 pC/N and 1550, respectively. From XRD analysis, when x is 0.505, it is MPB which present rhombohedral and tetragonal phase in same quantity. Also, From SEM observation, when sintering temperature is 1150 °C, grain size is about 2  $\mu\text{m}$ . As a results added MgO dopant in the ternary piezoelectric ceramic, when MgO content is 0.1 wt%,  $k_p$  increases to 63[%]

**Key Wards :** Piezoelectric, MPB, Electromechanical coupling factor, Grain, Sintering temperature

#### 1. 서 론

전자자기(Electro-magnetic) 현상을 이용하는 모터, 변압기, 스피커와 같은 디바이스는 필수적으로 변환 효율이 낮고 부피가 큰 코어와 인덕터를 사용하기 때문에 전자부품의 경박단소 경향에 큰 걸림돌로 되어 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 각광 받고 있는 분야가 압전 세라믹스이다.

압전 세라믹스는 전기 에너지를 기계 에너지로 또는 기계 에너지를 전기 에너지로 변환하는 기능성 재료이다. 이와 같은 압전 세라믹스는 제작의 용이

성, 우수한 변환 효율, 경박단소 등과 같은 장점을 가지고 각종 센서, 인버터나 안정기와 같은 전력변환장치, 트랜스듀서와 같은 많은 분야에 응용 및 개발되고 있다.

많은 응용 분야 중에서 bimorph나 스피커에 응용되는 압전 세라믹스는 soft한 재료로 grain이 fine하고 대진폭을 얻을 수 있어야 하며, 온도 및 주파수 안정성이 좋고 경시 변화나 기계적 피로가 작아야 한다. 따라서, 큐리점이 높아야 하며, 압전 특성 중 압전 정수  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  및 전기기계 결합계수  $k_p$ , 등이 높아야 하며, 기계적 품질계수  $Q_m$ 과 유전 손실계수  $\tan \delta$ 가 작을수록 압전 세라믹 조성으로 적합하게 된다[1, 2].

따라서, 본 연구에서는 bimorph나 스피커와 같은 분야로의 응용을 목적으로  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 에  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (이후 PMN이라 칭함)를 완전 고용하여 x에 따른 MPB(Morphotropic Phase Boundary)

충북대학교 전기공학과  
(충북 청주시 개신동 충북대학교,  
Fax: 043-263-2419  
E-mail : kjlim@trut.chungbuk.ac.kr)

\* 대원과학대학 전기과

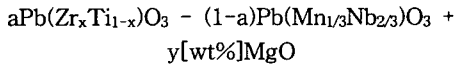
\*\* 주성대학 전자재료응용학과

의 변화 및 그에 따른 압전 및 유전 특성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편 제작

본 연구에서는 modified PZT계 압전 세라믹 조성을 다음과 같이 설계하였다.



단,  $0.45 < x < 0.53$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $a = 0.95$  or  $0.9$

압전 세라믹스의 시편 제조는 습식 제조 공정을 따랐다. PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 칭량하여 혼합 건조한 후 750 °C에서 4시간 하소를 행하였다. 하소된 분말은 48시간동안 remilling을 행하였다. 성형하기 위하여 건조된 분말에 1 wt%의 PVA 유기 바인더를 첨가하여 열교반하고, 직경 15 mm의 몰더를 사용하여 0.5 ton으로 가성형한 후 CIP(cold isostatic press)를 이용하여 2 ton의 압력으로 성형하였다. 소결은 로내의 온도상승률을 3 °C/min으로 제어하여 1050 - 1200 °C, 4시간 동안 행하였다. 소결된 원판형 시편은 각각의 표면을 양면 연마기를 이용하여 두께 1 mm, 직경 12 mm가 되도록 연마한 후 은 페이스트를 양면에 인쇄한 후, 590 °C에서 firing 하였다. 완성된 시편은 120[°C]에서 2.5 kV/mm의 직류 전계를 20분 동안 인가하여 분극 처리하였다.

### 2.2 압전 및 유전 특성 측정

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

압전 변형 정수  $d_{33}$ 는 Piezo  $d_{33}$ -meter에서 직접 측정하였으며, 다른 유전 및 압전 정수의 측정은 Impedance Analyzer로부터 얻은 공진-반공진 등가 어드미턴스 회로의 각 회로 정수를 IRE 규정을 적용하여 구하였다[4].

### 2.3 결정구조 및 미세구조 관찰

PMN-PZT계 세라믹스의 결정구조를 조사하기 위하여 XRD를 이용하여 분석하였다. XRD는 미국 SCINTAG사로서 Cu-K $\alpha$  선( $\lambda=5.406 \text{ \AA}$ )과 Ni 필터를 사용하여 회절각 20° ~ 70° 사이에서 조사하였다. 또한, 미세구조의 변화와 소결성을 관찰하기 위해 각 조성별로 소결된 시편의 파단면을 일본

HITACHI사 S-2500C 모델을 이용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 미세 구조 관찰

Fig. 1은 (1-a)Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-aPb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 각각 a가 0.95, x가 0.505일 때 소결 온도에 따른 미세 구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림 1로부터 알 수 있듯이, 소결온도가 증가함에 따라 grain size가 증가하는 경향을 보이고 소결온도가 1150 °C일 때 grain size는 약 2  $\mu\text{m}$  정도이었다. 또한, 소결 온도가 더욱 증가함에 따라 pore가 증가하므로 소결 밀도가 저하된다. 따라서, 위의 조성에서 최적의 소결 온도는 1150 °C로 생각된다.

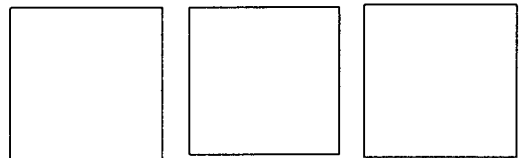


Fig. 1 Micro structure as a function of sintering temperature

### 3.2 압전 및 유전 특성

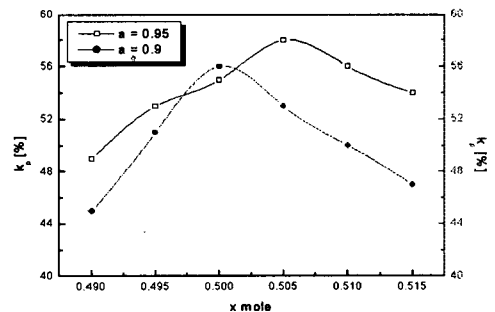


Fig. 2 The change of  $k_p$  as a function of x mole

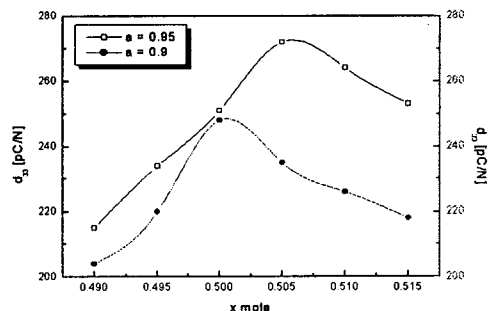


Fig. 3 The change of  $d_{33}$  as a function of x mole

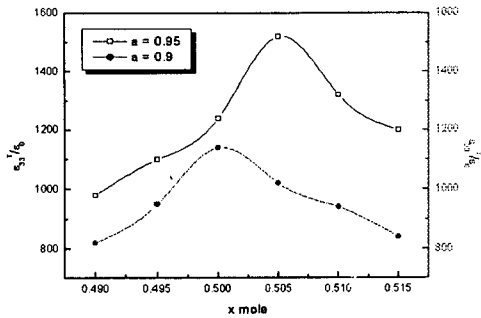


Fig. 4 The change of  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  as a function of x mole

Fig. 2 ~ 4는 (1-a)Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-aPb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 Zr/Ti의 함량과 삼성분인 PMN의 함량을 변화시키면서 측정된 전기기계 결합 계수 ( $k_p$ ), 압전 정수 ( $d_{33}$ ) 및 유전율 ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )이다.

Fig. 2 - 4에서 보듯이, 삼성분인 PMN의 함량이 0.05 mole일 때,  $k_p$ ,  $d_{33}$ 과  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  값은 x의 값이 0.505에서 각각 58%, 272 pC/N, 1520으로 최대치를 나타냈다. 또한, PMN의 함량이 0.1 mole일 때,  $k_p$ ,  $d_{33}$ 과  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  값은 x의 값이 0.5에서 각각 56%, 248 pC/N, 1140으로 압전 및 유전 특성이 최대로 보였다. 일반적으로 순수한 PZT의 경우, MPB(morphotropic phase boundary)는 x가 0.53으로 알려져 있는데 이와 비교할 때, 삼성분인 PMN을 첨가에 따라 MPB가 정방정상인 PbTiO<sub>3</sub> 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이는 PZT에 PMN과 같은 복합 페로브스카이트 화합물이 고용될 때, 이방성인 정방정상의 감소에 기인된 결과로 생각된다[4-5].

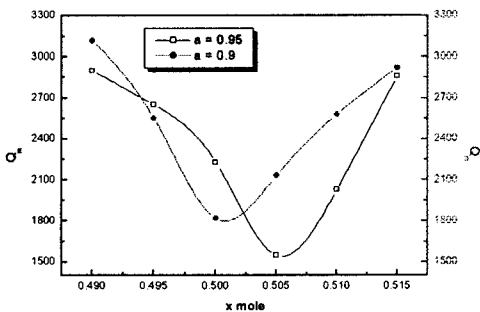


Fig. 5 The change of  $Q_m$  as a function of x mole

한편, Fig. 5는 (1-a)Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-aPb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 Zr/Ti의 함량과 삼성분인 PMN의 함량을 변화시키면서 측정된 기계적 품질 계수( $Q_m$ )이다. a가 0.95, x가 0.505일 때,  $Q_m$ 은 최소로 1550이

었고 a가 0.9, x가 0.5일 때,  $Q_m$ 은 최소로 1820이었다. 일반적으로  $Q_m$ 은 MPB 영역에서 최소치를 보이는데 이는 MPB 영역에서는 능면체정과 정방정 구조가 같은 양으로 혼재되어 있는 영역이므로 정방정 구조에서 주로 나타나는 90° 분역 뿐만 아니라 107° 분역과 같이 능면체정에서 나타나는 분역이 각자의 고유한 공진 주파수로 진동을 하므로 기계적 품질 계수는 MPB 영역에서 최소치를 보이게 된다. 또한, 삼성분인 PMN이 증가함에 따라 기계적 품질 계수가 증가하는 것은 삼성분이 증가함에 따라 이방성인 정방정상이 감소하기 때문으로 생각된다.

위와 같은 압전 및 유전 특성을 검토할 때, 본 논문은 압전 변압기나 압전 모터와 같이 압전 세라믹 자체의 공진을 이용하는 것이 아니므로 기계적 품질 계수보다는 전기기계결합계수가 큰 soft한 압전 조성을 필요로 한다. 따라서, a가 0.9일 때보다는 a가 0.95일 때가 더 적합한 것으로 생각된다.

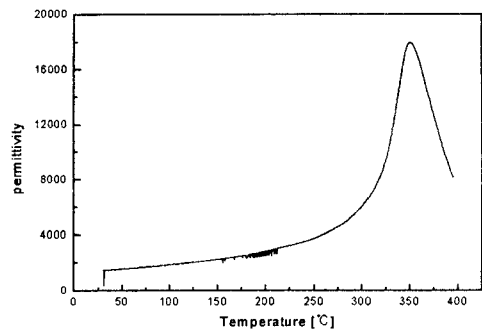


Fig. 6 Phase transition temperature

그림 6은 0.05Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.95Pb(Zr<sub>0.505</sub>Ti<sub>0.495</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 상전이 온도를 측정된 결과이다. 온도가 증가함에 따라 유전율이 증가하여 약 350°C에서 최대를 보이고 다시 감소하는 경향을 보였다. 따라서, 본 삼성분계의 상전이 온도는 350°C 정도로 생각된다.

### 3.3 결정 구조 분석

그림 7은 0.05Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.95Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 x의 변화에 따른 결정 구조를 XRD를 이용하여 분석한 결과이다. 그림으로부터 알 수 있듯이, x의 값이 증가할수록 (200), (211) 회절선에서 분리된 정방정계(tetragonal) 회절선에서 x=0.505에서 명백히 회절선의 분리가 사라지면서 능면정계(rhombohedral) 결정의 회절선을 보여주고 있다. 이 사실로부터 x=0.505에서 결정구조의 상전이가 발생

함을 알 수 있고 그림 2 - 4에서  $x$ 가 0.505일 때 MPB 영역이라는 결과와 일치하였다.

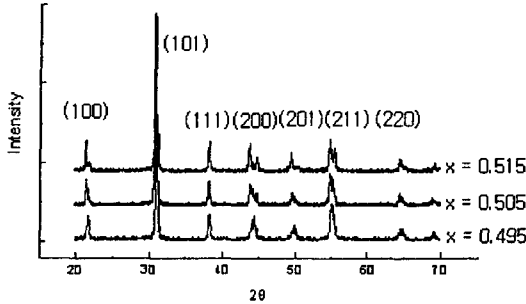


Fig. 7 XRD as a function of  $x$  mole

### 3.4 첨가제 따른 압전 및 유전 특성

그림 8은  $0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.95\text{Pb}(\text{Zr}_{0.505}\text{Ti}_{0.495})\text{O}_3$  조성에 첨가제로  $\text{MgO}$ 를 0 - 1 wt%까지 변화시키면서 측정된  $k_p$ 와  $Q_m$ 이다. 그림에서  $\text{MgO}$ 의 함량이 0.1 wt%일 때  $k_p$ 는 63 %까지 증가하였고 기계적 품질 계수는 500으로 감소하였다. 또한,  $\text{MgO}$  함량이 더욱 증가함에 따라  $k_p$ 는 다시 감소하였고  $Q_m$ 은 다시 약간 증가하였다.

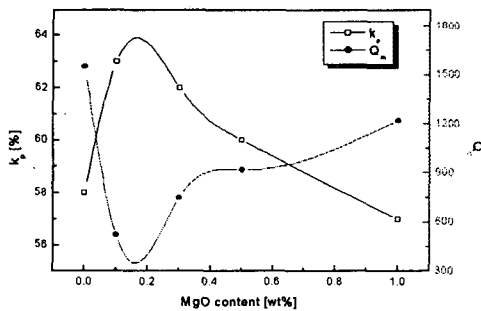


Fig. 8 The change of  $k_p$  and  $Q_m$  as a function of  $\text{MgO}$  content

### 4. 결론

본 논문에서는  $a\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3-1-a\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + y\text{wt}\%\text{MgO}$  압전 세라믹 시스템에서  $x$  및  $a$ 에 따른 압전 및 유전 특성에 대해 연구하였다. 실험 결과로서,  $a$ 가 0.95,  $x$ 가 0.505일 때 전기기계결합계수 ( $k_p$ )는 58 %, 비유전율 ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )는 1520, 압전변형정수 ( $d_{33}$ )은 272 pC/N으로 압전 및 유전 특성이 최대 값을 보였고 기계적 품질 계수 ( $Q_m$ )은 1550으로 최소 값을 보였다. XRD를 이용하여  $x$ 에 따른 상분석을 한 결과  $x$ 가 0.48일 때 능면체정과 정방정상이 혼재

하는 MPB(Morphotropic Phase Boundary)임을 확인할 수 있었다. 또한, 본 압전 시스템의 소결온도에 따른 미세구조를 SEM을 이용하여 확인한 결과 1150[°C]일 때 grain size가 약 2  $\mu\text{m}$ 정도이었고 최적의 소결온도는 1150[°C]임을 알 수 있었다. 또한, 첨가제로  $\text{MgO}$ 를 0 - 1wt%까지 변화하면서 압전 및 유전 특성을 측정하였다.  $\text{MgO}$ 를 0.1[wt%]를 첨가하였을 때 전기기계결합계수( $k_p$ )는 63[%]까지 증가하였다.

이와 같은 결과로부터  $0.95\text{PbZr}_{0.505}\text{Ti}_{0.495}\text{O}_3-0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + 1 \text{ wt}\%\text{MgO}$  압전 세라믹스 조성은 bimorph나 스피커와 같은 압전 디바이스의 응용이 가능할 것으로 생각된다.

### 감사의 글

본 연구는 산업기술평가원의 산업기반기술과제로 수행된 연구임.

### 참고 문헌

- [1]. Swartz 니 et al, "Electronic Ceramics R and D in US", Journal of American Ceramic Society, Vol. 76, No. 7, pp. 1201-1206, 1997.
- [2]. Sridhar S et al, "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.
- [3] IRE Standards committee, "Standard on Piezoelectric Crystals, 1949", Proc. of the IRE, pp. 1378-1395, 1949.
- [4] 剛崎 清, セラミック強誘電體工學, 學獻社, pp. 71-80, 1982.
- [5] B. Jaffe, W. R. Cook, "PIEZOELECTRIC CERAMICS", Academic Press(1971).