

고출력 압전 디바이스 응용을 위한 PZ-PT-PMN계 압전 세라믹의 특성

論 文
49C-3-2

The Characteristics of PZ-PT-PMN Piezoelectric Ceramics for Application to High Power Device

鄭秀鉉* · 洪鍾國** · 李鍾燮** · 蔡洪仁*** · 尹晚淳*** · 林基祚§

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

Abstract - The piezoelectric properties and the doping effect for $0.95\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ compositions were studied. Also, the heat generation and the change of electromechanical characteristics, the important problem in practical usage, were investigated under high electric field driving. As a experiment results under low electric field, the values of k_p and ϵ_{33}^T were maximized, but Q_m was minimized ($k_p=0.57$, $Q_m=1550$) in the composition of $x=0.51$. In order to increase the values of Q_m , Nb_2O_5 was used as a dopant. As the result of that, the grain size was suppressed and the uniformity of grain was improved. Also, the values of k_p decreased, and the values of Q_m increased with doping concentration of Nb_2O_5 . As a experiment results under high electric field driving, when vibration velocity was lower than $0.6[\text{m/s}]$, the temperature increase was $20[^\circ\text{C}]$, and the change ratio of mechanical quality factor was less than $10[\%]$. So, its electromechanical characteristics was very stable. Conclusively, piezoelectric ceramic composition investigated at this paper is suitable for application to high power piezoelectric devices.

Key Words : piezoelectric ceramics, piezoelectric transformer, electromechanical coupling factor, mechanical quality factor, pyrochlore phase

1. 서 론

최근, 초음파 모터나 압전 변압기 등과 같은 고출력 압전 디바이스의 응용에 관한 연구가 점점 증가되고 있으며, 이와 같은 고출력 압전 디바이스의 핵심 소재인 압전 세라믹스에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다[1-3].

고출력용 압전 세라믹은 압전 정수 d_{31} , d_{33} 및 전기기계 결합계수 k_p , 기계적 품질계수 Q_m 등이 높아야 하며, 손실계수 $\tan \delta$ 가 작은 것이 요구된다. 특히, 사용영역이 고전계, 대진동진폭 영역이기 때문에 이 영역에 이르기까지 앞에서 언급된 압전 제정수들의 전계 의존성이 적어야 하며, 경시 변화나 기계적 피로가 작아야 한다.

최근에는 세라믹 제조 기술의 급속한 발전과 더불어 PZT 계를 중심으로 3성분계 또는 그 이상의 다성분계 조성에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 3성분계 이상인 경우 PZT계에 비해 소결성이 좋고, 조성 변화의 폭이 넓으며, 첨가제에 의

해 요구되는 특성을 만족시키기가 용이한 장점이 있다[4-5].

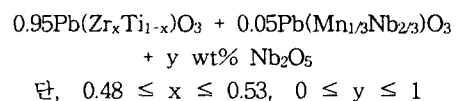
따라서, 본 논문에서는 고출력·대진폭용 압전 세라믹스를 제작하기 위해, PZT계에 제 3성분으로서 큐리 온도가 약 $300[^\circ\text{C}]$ 로서 비교적 높은 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (이하 PMN이라 함)을 선정하여 PZT - PMN계를 기본 조성으로 택하였다[9]. PZT보다 낮은 큐리 온도를 갖는 PMN의 함량이 증가함에 따라 큐리점이 저하되므로 함량을 $0.05[\text{mol}\%]$ 로 고정시키고, Zr/Ti의 변화에 따른 압전 특성을 측정하였고, 첨가제로서 Nb_2O_5 를 첨가하여 그 특성의 변화를 알아보았다.

또한, 고출력 압전 디바이스에의 적용 가능성을 검토하기 위하여 고전계하에서 정전류법에 의해 전기기계적 특성을 측정, 검토하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

시편의 조성은 다음과 같다.



압전 세라믹의 제조 공정은 표 1과 같다. 순도 $99.9[\%]$ 이상의 PbO , TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 , Nb_2O_5 화합물을 조성식에 따라 칭량한 후, 에탄올을 분산매로 하여 24시간 동안 불밀로 혼합·분쇄하였다. 이 때 알루미늄 불순물의 혼입을 억제하

* 正 會 員 : 大元工科大學 電氣科 助教授 · 工博

** 準 會 員 : 忠北大 大學院 電氣工學科

*** 正 會 員 : 舟城大學 副教授 · 工博

§ 正 會 員 : 忠北大 電氣電子工學部 教授 · 工博

接受日字 : 1999年 10月 4日

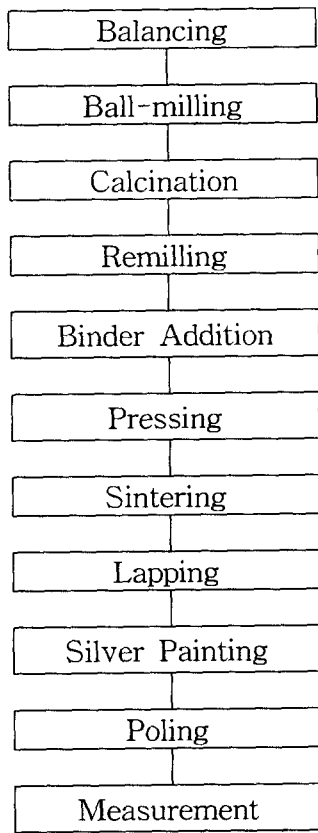
最終完了 : 2000年 2月 15日

기 위해 지르코니아 용기 및 불을 이용하였다. 항온조에서 건조시킨 후, 750[°C]에서 2시간 동안 하소를 행하였으며 하소된 분말을 재분쇄한 후, 2[wt%] PVA를 첨가하고, 2[ton/cm²]의 압력을 가하여 두께 1[mm], 직경 15[mm]의 디스크 형과 48(l)×10(w)×1(t)[mm³]의 직사각형으로 성형하였고 전기로(Lenton제, UAF15/5) 내에서 1100 ~ 1250[°C], 2시간 동안 소결을 행하였다. 소결시 Pb의 휘발에 의한 조성의 불균일의 발생을 억제하기 위해 분위기 파우더로 PbZrO₃ 파우더를 첨가하였다. 또한, 노내의 온도상승율은 3[°C/min]로 제어하였다. 은 페이스트를 도포하고 590[°C]에서 30[min] 동안 소부하였다.

분극은 120[°C]의 온도에서 3[kV/mm]의 전계를 30[min]동안 인가하여 행하였다. 분극 뒤 압전 세라믹에 존재하는 공간 전하에 대한 영향을 없애기 위해 120[°C]에서 24시간 동안 aging 처리를 행하였다.

표 1 압전 세라믹 제조 공정

Table 1 Fabrication process of piezoelectric ceramics



2.2 특성 측정

압전 정수(d₃₃)의 측정은 piezo d₃₃ meter (Berlincourt제)를 사용하였으며, 기타 압전 정수들은 impedance analyzer (HP 4194A)에 의하여 공진-반공진 법을 적용하여 구하였다.

또한, 고전계하에서의 전기기계적 특성으로 온도 상승과 기계적 품질계수의 변화를 그림 1과 같은 실험 장치를 이용하여 측정하였다.

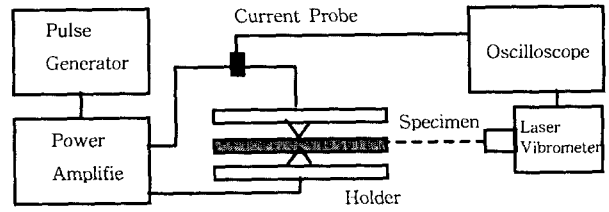


그림 1 실험 장치도

Fig. 1 Block diagram of measuring system

앞에서 언급된 치수를 갖는 직사각형 압전세라믹판에 신호 발생기와 전력증폭기로 구성된 전원장치로 전압, 주파수를 변화시키면서 인가했다. 압전세라믹판에 유기되는 진동진폭과 속도는 레이저 진동계로 측정하였고, 온도를 비접촉식 온도계로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 저전계하에서의 압전 특성

그림 2 ~ 6은 0.95Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ + 0.05PMN 조성에서 Zr/Ti의 함량을 변화시키면서 측정한 압전 정수(d₃₃), 전기기계 결합 계수(k_p), 기계적 품질 계수(Q_m), 유전 손실(tan δ) 및 유전율(ε^T₃₃/ε₀)이다.

그림 2, 3에서 보듯이, d₃₃와 k_p값은 Zr/Ti의 비가 51/49에서 최대치를 나타내고 있으며, 그림 4의 Q_m값은 최소치를 보여주고 있다. 이 결과는 순수 PZT의 MPB인 53/47과 비교해 볼 때, PbTiO₃ 쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 이는 PZT계에 PMN과 같은 페로브스카이트 화합물이 고용될 때, 이방성인 정방정상의 감소에 기인된 결과로 생각된다[10].

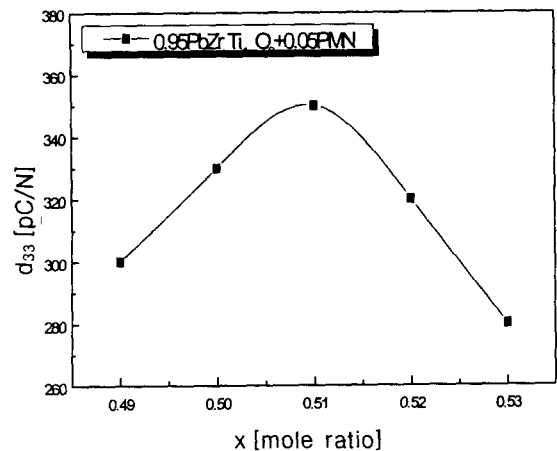


그림 2 Zr/Ti 함량에 따른 d₃₃의 변화

Fig. 2 d₃₃ changes according to the ratio of Zr/Ti

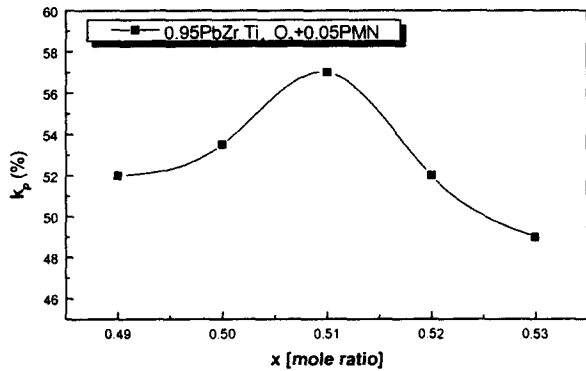


그림 3 Zr/Ti 함량에 따른 k_p의 변화
 Fig. 3 k_p changes according to the ratio of Zr/Ti

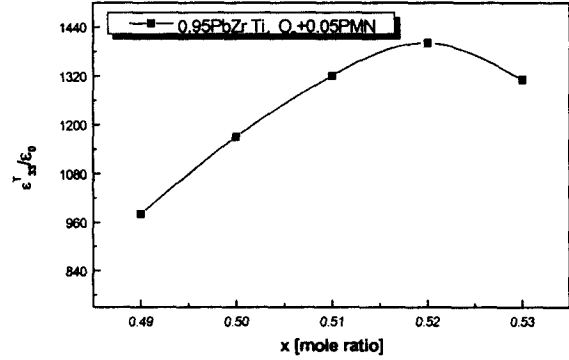


그림 6 Zr/Ti 함량에 따른 ε^T₃₃/ε₀의 변화
 Fig. 6 ε^T₃₃/ε₀ changes according to the ratio of Zr/Ti

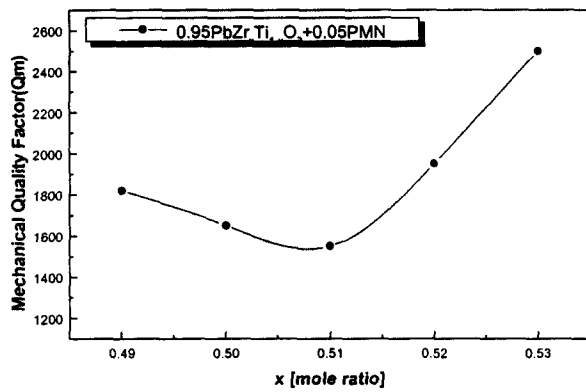


그림 4 Zr/Ti 함량에 따른 Q_m의 변화
 Fig. 4 Q_m changes according to the ratio of Zr/Ti

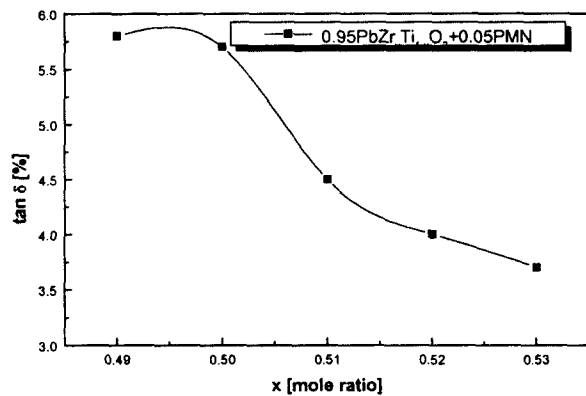


그림 5 Zr/Ti 함량에 따른 tan δ의 변화
 Fig. 5 tan δ change according to the ratio of Zr/Ti

한편, 그림 5에서 Zr/Ti비가 증가할수록 tan δ가 감소되는 경향은 일반적으로 정방정계인 경우가 능면정계인 경우보다 분역벽의 이동도가 작은 것과 관련된다고 볼 수 있으며, 그림 6의 ε^T₃₃/ε₀ 경향도 마찬가지로 생각된다.

그림 7은 그림 3에서의 k_p가 최대치를 보인 Zr/Ti = 51/49인 조성에 Nb₂O₅를 첨가시킨 경우 즉, 0.95Pb(Zr_{0.51}Ti_{0.49})O₃ + 0.05Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ + y wt% Nb₂O₅ (단, 0 ≤ y ≤ 1) 조성에서 Nb₂O₅ 함량에 따른 k_p와 Q_m의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보듯이, k_p는 y=0.5까지 완만한 감소를 보이다가 그 이후는 급격히 감소하였다. 한편, Q_m은 계속 증가됨을 볼 수 있으며, 최대 30[%]까지 증가되었다. 일반적으로 Nb₂O₅는 softner 첨가제로 알려져 있다. 즉, Pb 공공이 발생하여 분역벽의 이동이 용이해져, 분극이 쉽고, 전기기계 결합계수가 증가하는 반면 기계적 품질계수가 감소한다고 보고되고 있다. 그러나 그림 7의 경향은 이와 같은 설명으로는 이해하기 어렵다. Nb₂O₅의 첨가효과에 대한 또 다른 설명으로, J.C. Chen에 의하면, Nb⁵⁺이온이 도핑되어 생긴 양이온의 공공은 입자의 성장을 촉진할 것으로 예측하였으나, Nb⁵⁺이온이 Pb²⁺이온과 반응하여 안정한 pyrochlore상인 Pb₂Nb₂O₇이나 Pb₃Nb₄O₁₃이 형성되어, 입계의 움직임이 제한됨으로서 결정립의 성장이 억제되며 hardner로 작용한 가능성을 보고 하였다[6]. 본 실험의 경우도 XRD(그림 8)의 결과를 보면 전형적인 페로브스카이트구조의 XRD와 다르게 그림 8의 (b)와 (c)의 30° 부분에서 pyrochlore상을 발견할 수 있었고, Nb₂O₅의 첨가량이 증가할수록 pyrochlore상의 피크가 증가함을 볼 수가 있었다[11]. SEM 사진(그림 9)의 관측 결과에서도 Nb₂O₅의 함량이 증가되면서 pore의 감소 뿐만 아니라 입자의 크기가 감소되고 있다. 결국 첨가제는 pyrochlore상의 생성으로 결정립의 성장을 억제됨은 물론 입계의 거동을 제한하게 되어 Q_m이 증가하고 k_p가 감소된 것으로 생각된다. 또한, Nb₂O₅의 함량이 0에서 1[wt%]로 증가되면서, 측정된 소결 밀도는 7.6[g/cm³]에서 7.8[g/cm³]로 향상되었다.

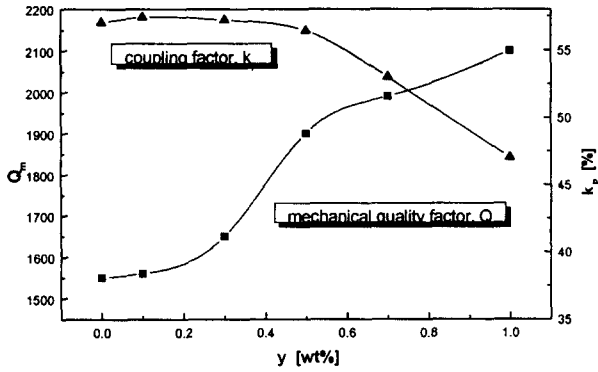


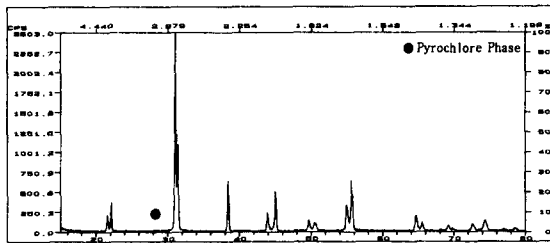
그림 7 Nb₂O₅ 함량에 따른 Q_m 및 k_p의 변화
 Fig. 7 Q_m and k_p changes according to changing amount of Nb₂O₅

40[V_{rms}]이상으로 되면서 약간 포화하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 경향은 양단이 자유로운 상태의 압전 방정식 (1)에서 인가 전계와 진동 속도는 선형적인 관계라는 사실에 벗어나는 것이다.

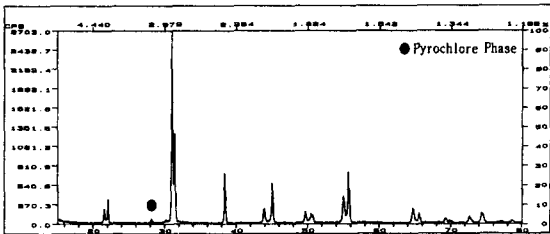
$$AtE_{do} + ZV_0 = 0 \quad (1)$$

여기서, A, Z, E_{do}, t와 V₀는 역계수, 기계적 임피던스, 유효 구동 전계, 압전 세라믹의 두께와 진동 속도이다.

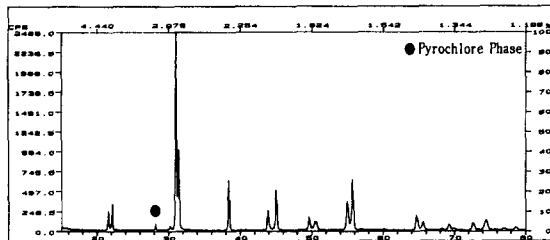
T. Sadayuki에 의하면, 인가 전계에 따라 진동 속도가 선형적으로 증가하다가 포화하는 경향은 인가 전계에 따라 진동 속도는 어느 임계점까지는 선형적으로 증가하나 그 이상의 전계에서는 기계적 진동 손실 에너지가 증가하게 되어 진동 속도는 포화된다고 보고한 바 있다[7, 8]. 그림 10의 경향은 이 설명으로 이해가 가능하다.



(a) y = 0



(b) y = 0.5



(c) y = 1

그림 8 Nb₂O₅ 함량에 따른 XRD
 Fig. 8 XRD according to changing amount of Nb₂O₅

3.2 고전계하에서의 전기기계적 특성

그림 10는 인가 전압에 따른 진동 속도를 측정된 결과이다. 인가 전압이 증가함에 따라 진동 속도는 약 40[V_{rms}]까지는 거의 선형적으로 변화하였다. 그러나, 인가 전압이



(a) y = 0



(b) y = 0.5



(c) y = 1

그림 9 Nb₂O₅ 함량에 따른 SEM
 Fig. 9 SEM according to changing amount of Nb₂O₅

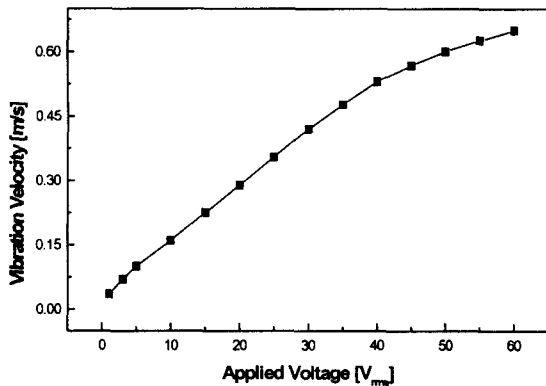


그림 10 인가 전압에 따른 진동 속도
 Fig. 10 Vibration velocity according to the applied voltage

그림 11은 진동 속도에 따른 전기 기계적 품질 계수의 변화를 나타낸 것이다. 진동 속도가 증가함에 따라 기계적 품질 계수는 약 0.5[m/s]까지는 거의 일정하게 유지되었다. 그러나, 그 이상의 진동 속도에서 기계적 품질 계수는 급격하게 감소하게 되어 약 500정도로 되었다. 이는 그림 10에서 검토된 바와 같은 설명으로 이해가 가능하다.

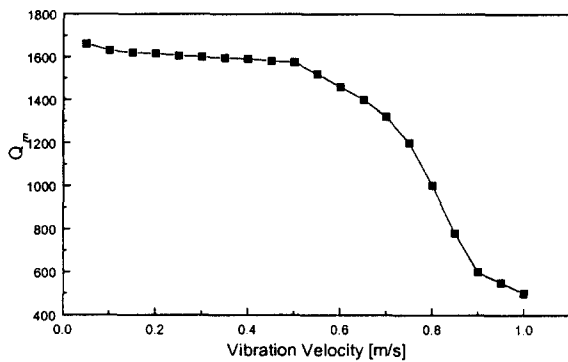


그림 11 진동 속도에 따른 전기기계적 품질 계수(Q_m)의 변화
 Fig. 11 Electromechanical coupling factor changes according to the vibration velocity

그림 12은 진동속도에 대한 온도상승을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 진동 속도가 증가함에 따라 온도 상승은 진동 속도 0.5[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.

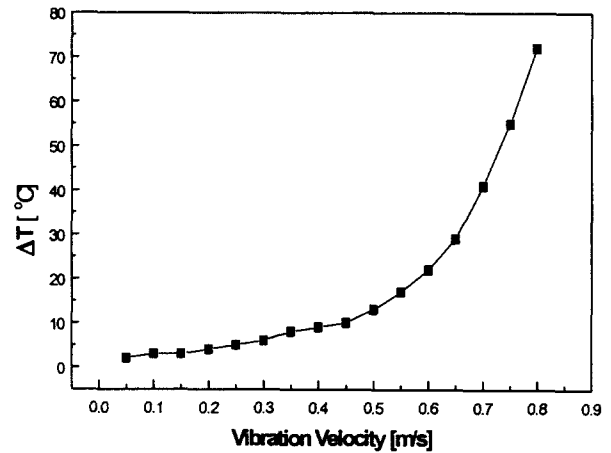


그림 12 진동 속도에 따른 온도 상승
 Fig. 12 Temperature increases according to vibration velocity

그림 10 ~ 12을 종합할 때, 본 실험에서 제작된 압전체는 인가전계 40[V/mm], 진동속도 0.5[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.

4. 결 론

본 논문에서는 고출력 압전 디바이스로의 응용을 목적으로 0.95Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ + 0.05PMN계를 기본 조성으로 하고, 첨가제로서 Nb₂O₅를 첨가하여 저전계하에서의 압전 및 유전 특성과 고전계하에서의 전기기계적 특성을 측정하였다.

저전계하에서의 특성 측정 결과로 0.95Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃+0.05PMN계에서 Zr/Ti의 비가 51/49에서 k_p는 최대 0.57, Q_m은 1550, tan δ는 0.45를 나타내었고 이와 같은 조성에 Nb₂O₅의 첨가량을 증가시킬수록 k_p는 완만한 감소를 보이지만, Q_m의 증가는 보다 크게 나타나 최대 30[%] 정도이었다.

고전계하에서의 전기기계적 특성 측정 결과, 고출력 압전 디바이스의 실용상 가장 큰 문제점인 고전계하에서의 온도상승과 전기기계적 특성의 급격한 변화를 보인 진동 속도 0.5[m/s]에서 온도 상승은 약 10[°C], 기계적 품질 계수의 변화율은 5[%]이하로 매우 안정적이었다.

이와 같은 저전계와 고전계하에서의 특성 검토 결과, 본 연구에서 제작된 압전 세라믹은 고출력·대진폭용 압전 세라믹으로서 이용 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원에 의하여 이루어진 결과이며 지원에 감사 드립니다.(과제번호 : 핵심전문연구 과제 981-0904-012-2)

참 고 문 헌

- [1] Susumu Saitou et al, "Development of Multilayer Piezoelectric Ceramic Transformer", NEC Technical Journal, Vol.49, No.10, pp. 530-534, 1996.
- [2] 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.
- [3] Takaaki TSURUMI et al, "Non-180 ° Domain Controbution 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.
- [4] Swartz SL et al, "Electronic Ceramics R-and-D in US", Journal of American Ceramic Society, Vol. 76, No. 7, pp. 1201-1206, 1997.
- [5] 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.
- [6] J.C. Chen et al, "Modification of Piezoelectric Characteristics of the Pb(Mg,Nb)O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ Ternary System by Aliovalent Additives", Journal of American Ceramic Society, Vol. 78, No. 1, pp. 178-182, 1995.
- [7] Sadayuki T. et al, "Electromechanical Characteristics of Lead-Zirconate- Titanate Ceramics Under Vibration-Level Change", Proc. of ISAF'94, pp. 377-382, 1994.
- [8] Sadayuki T. et al, "Vibration-Level Characteristics for Iron-Doped Lead- Zirconate-Titanate Ceramic", Japan Journal of Applied Physics, Vol. 32, No. 5B, pp. 2422-2425, 1993.
- [9] 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.
- [10] 剛崎 清, セラミック強誘電體工學, 學獻社, pp. 71-80, 1982.
- [11] J. S. Kim, K. Uchino et al, "Piezoelectirc and Dielectric Properties of Fe₂O₃-Doped 0.57Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.43PbTiO₃ Ceramic Materials", Japan Journal of Applied Physics, Vol. 38, No. 3A, pp. 1433-1437, 1999.

저 자 소 개

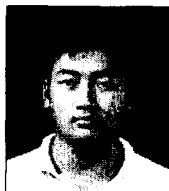


정수현 (鄭秀鉉)

1962년 4년 8일 생, 1985년 충북대 전기공학과 졸업. 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2000년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현재 대원공과대학 전기과 조교수

Tel : 0443-649-3211

E-mail : shjeong@yongdu.daewon.ac.kr



홍종국 (洪鍾國)

1973년 8월 10일 생. 1992년 충북대 전기공학과 졸업. 1992년~현재 동 대학원 전기공학과 석사과정

Tel : 0431-261-2424

E-mail : jkhong@engine.chungbuk.ac.kr



이증섭 (李鍾燮)

1997년 충북대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년~현재 동 대학원 박사과정

Tel : 0431-261-2424

E-mail : jslee@power.chungbuk.ac.kr



채홍인 (蔡洪仁)

1960년 12월 2일생. 1984년 충북대 공대 전기공학과 졸업. 1986년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1995년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현재 주성대학 제1공학부 부교수

Tel : 0431-210-8204, Fax : 0431-214-6296

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



윤만순 (尹晚淳)

1958년 4월 1일생. 1981년 고려대 공대 금속공학과 졸업(학사). 1983년 동 대학원 금속공학과 졸업(석사). 1995년 포항공대 재료 금속학과 졸업(공학박). 현재 주성대학 제1공학부 부교수

Tel : 0431-210-8205, Fax : 0431-214-6296,

E-mail : msyoon@ns.jsc.ac.kr



임기조 (林基祚)

1973년 한양대 공대 전기공학과 졸업. 1980년 동 대학원 전기공학과(석사). 1986년 동 대학원 전기공학과(공학박). 1977년 국방과학연구소. 현재 충북대 전기전자공학부 교수

Tel : 0431-261-2424, Fax : 0431-261-2424

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