

## PMWN-PZT계 압전세라믹의 압전 및 유전 특성

### Characteristics of Piezoelectric and Dielectric of PMWN-PZT Ceramics

홍중국\*, 이종섭\*, 채홍인\*\*, 윤만순\*\*, 정수현\*\*\*, 임기조\*

(Jong-Kuk Hong\*, Jong-Sub Lee\*, Hong-In Chee\*\*, Man-Sun Yoon\*\*, Su-Hyun Jeong\*\*\*, Kee-Joe Lim\*)

#### Abstract

In this paper, the dielectric and piezoelectric properties of  $0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_3-0.95(\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + y\text{Nb}_2\text{O}_5$ , are investigated as a function of the mole ratio of Zr and the amount of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Also, the phase is analyzed by XRD. When the mole ratio of Zr is 0.51, the electromechanical coupling coefficient( $k_p$ ), relative dielectric constant( $\epsilon^{T_{33}}/\epsilon_0$ ), piezoelectric strain constant( $d_{33}$ ) and dielectric loss tangent show maximum, while the mechanical quality factor shows minimum value ;  $k_p = 56.5\%$ ,  $d_{33} = 258\text{ pC/N}$ ,  $\epsilon^{T_{33}}/\epsilon_0 = 1170$ ,  $Q_m = 1150$ ,  $\tan \delta = 0.51\%$ . At that composition, MPB which rhombohedral and tetragonal phase coexist in this ternary system is shown by the results of XRD analysis. Also, when the amount of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  is 0.3 wt%, the mechanical quality factor is increased to about 2000. The phase transition temperature of the ternary piezoelectric ceramic system showed about  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Key Words** : MPB, Piezoelectric ceramic, Electromechanical coupling factor, Mechanical quality factor

#### 1. 서론

최근에 산업계에서 전자 세라믹에 대한 관심이 매우 높아지고 있다. 특히 전기적 에너지를 기계적 에너지 또는 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환 가능한 압전 세라믹은 매우 큰 관심을 받고 있다. 세라믹 압전체는 변위소자(actuator), 공진자(resonator), 초음파 진동자, 착화소자, 압전 진동센서, 필터 등 다양한 소자의 핵심소재로서 수요가 계속

증가하고 있고, 최근 수년간 압전 변압기를 이용한 압전 인버터(piezoelectric inverter)와 압전 안정기(piezoelectric ballast)가 많은 관심을 받으며 상품화를 위한 연구가 진행되고 있다.

위와 같은 많은 응용 중에서 고출력 압전 소자 응용 분야에 사용되는 압전 세라믹은 고전계를 인가할 수 있고 대전폭을 얻을 수 있어야 하므로, 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  $k_p$ , 기계적 품질계수  $Q_m$  등이 높아야 하며, 손실계수  $\tan \delta$ 가 작을수록 고출력 압전 디바이스용 압전 세라믹 조성으로 적합하다고 알려져 있다. 이와 관련된 많은 연구가 수행되었으나 국내에서는 소재의 수입이 용이하지 않거나 특허로 등록되어 있어서 소자 개발시 코스트 상승 등을 고려할 때 어려움이 있는 실정이다.

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

\*\* : 주성대학 전자재료융합학과

\*\*\* : 대원과학대학 전기과

2000년 12월 13일 접수, 2001년 2월 14일 1차심사완료  
2001년 4월 2일 2차심사완료, 2001년 5월 2일 3차심사완료

최근에는 세라믹 제조 기술의 급속한 발전과 더불어 modified PZT계 즉, PZT를 중심으로 삼성분계 또는 그 이상의 다성분계 조성에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 삼성분계 이상인 경우 PZT계에 비해 소결성이 좋고, 용이한 분위기 조건 또는 조성 변화의 폭이 넓으며, 첨가제에 의해 요구되는 특성을 만족시키기가 용이한 장점이 있다[1, 2].

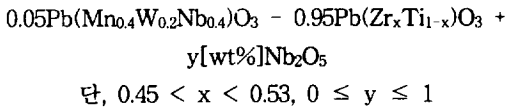
따라서, 본 논문에서는 고출력 압전소자용 조성을 개발할 목적으로 PZT-based 물질에 완화형 강유전체인 PMWN을 고용시킨 PMWN-PZT(Pb(Mn<sub>0.4</sub>W<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.4</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>, 이후 PMWN-PZT라 함)계 modified 세라믹에서 x에 따른 상전이(morphotropic phase transition) 거동과 압전 및 유전 특성을 고찰하고자 한다. 또한 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가에 의한 기계적 품질계수 향상 방안도 검토하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시편 제조

#### 2.1.1 시편의 조성

본 연구에서는 modified PZT계인 다음의 삼성분계 압전 세라믹 조성을 선정하였다.



제 3의 성분으로 PMWN을 선택한 것은 복합 페로브스카이트 화합물 중에서 PT - PZ계와 완전 고용체를 용이하게 이룰 수 있으며, 압전 특성을 크게 할 수 있는 상경계 조성을 만들 수 있는 Pb(Mn<sub>1.2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>[PMW]와 상전이 온도를 저하시키지 않기 위하여 높은 상전이 온도[400℃]를 지닌 Pb(Mn<sub>1.3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>[PMN]를 이용하기 위해서이다[3].

#### 2.1.2 시편 제조 공정

0.05Pb(Mn<sub>0.4</sub>W<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.4</sub>)O<sub>3</sub>-0.95Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 고용체의 제조는 일반적인 세라믹 제조 공정을 따랐다. 즉, PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, MnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 칭량하여 혼합 건조한 후 800℃에서 4시간 하소를 행하였다. 하소된 0.05Pb(Mn<sub>0.4</sub>W<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.4</sub>)O<sub>3</sub>-0.95Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 분말은 48시간 습식 불 밀링을 행하였다. 성형하기 위하여 건조된 분말에 1 wt%의 PVA 유기 바인더를 첨가하여 열교반하고, 직경 15 mm의 원판형 물터를 사용하여 가성형한 후 CIP(cold isostatic

press)를 이용하여 2 ton/mm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 소결은 전기로 내에서 1050 - 1200℃, 4시간 동안 행하였으며 노내의 온도 상승률을 3℃/min로 제어하였다. 소결된 원판형 시편은 양 표면을 양면 연마기를 이용하여 두께 1 mm, 직경 12 mm가 되도록 연마하였다. 전극은 은 페이스트를 실크 스크린 인쇄한 후, 소부하여 형성시켰다. 완성된 시편은 120℃에서 2.5 kV/mm의 직류 전계를 20분 동안 인가하여 분극 처리하였다.

### 2.2 압전 유전 특성 측정 및 X선 회절 분석

위에서 언급한 과정으로 제작된 원판형 시편에 대하여 저전계 하에서 유전 및 압전 특성을 측정하였다. 압전 변형 정수 d<sub>33</sub>는 Piezo d<sub>33</sub>-meter (Berlincourt제)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℃까지 측정하였다. PMWN-PZT계 세라믹스의 결정구조를 조사하기 위하여 XRD 장치(SCINTAG사제)를 이용하여 분석하였다. XRD는 Cu-Kα 선(λ=5.406Å)과 Ni 필터를 사용하여 회절각 20° ~ 70° 사이에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1 ~ 5는 0.05Pb(Mn<sub>0.4</sub>W<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.4</sub>)O<sub>3</sub> - 0.95Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 Zr의 함량 즉, x를 변화시키면서 측정된 전기기계 결합 계수(k<sub>p</sub>), 기계적 품질 계수(Q<sub>m</sub>), 압전 정수(d<sub>33</sub>), 유전 손실율(tan δ) 및 비유전율(ε<sup>T</sup><sub>33</sub>/ε<sub>0</sub>)이다.

그림 1, 3, 5에서 보듯이, k<sub>p</sub>, d<sub>33</sub>과 ε<sup>T</sup><sub>33</sub>/ε<sub>0</sub> 값은 x가 0.51일 때 최대치(k<sub>p</sub>: 56.5%, d<sub>33</sub>: 258 pC/N, ε<sup>T</sup><sub>33</sub>/ε<sub>0</sub>: 1170)를 나타내고 있으며, 그림 2에서 Q<sub>m</sub>은 최소치(1130)를 보여주고 있다. 이 결과는 x=0.51이 본 연구대상인 삼성분계의 상경계로 보여지며 PZT의 상경계가 x=0.53으로 일반적으로 알려진 점에 비추어, 본 연구대상의 3성분계에서는 PbTiO<sub>3</sub> 쪽으로 이동되는 것으로 생각된다. 이는 PZT계에 PMWN과 같은 복합 페로브스카이트 화합물이 고용될 때, 이방성인 정방정상의 감소에 기인된 결과로 생각된다[5-6].

한편, 그림 4에서 tan δ는 x=0.51일 때 0.51%로서 가장 높게 나타나고, x가 이 값보다 큰 조성 즉, 능면체 상이 많은 조성에서 정방정 상이 많은 조성

서보다 유전 손실율은 다소 높게 나타나고 있다. 이는  $x=0.51$ 일 때 즉, 정방정계와 능면정계의 결정의 혼재되는 결정 상전이 영역인 상경계영역을 지나 정방정 상이 많은 조성에서는 분역벽의 이동이 상대적

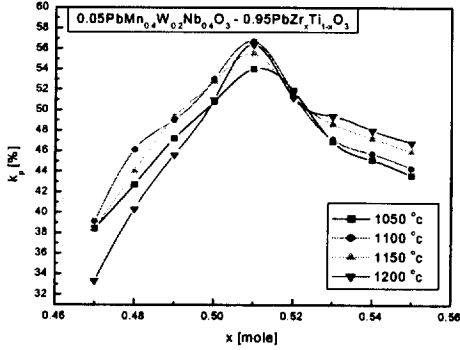


그림 1.  $x$ 에 따른  $k_p$ 의 변화.  
Fig. 1.  $k_p$  changes according to the value of  $x$ .

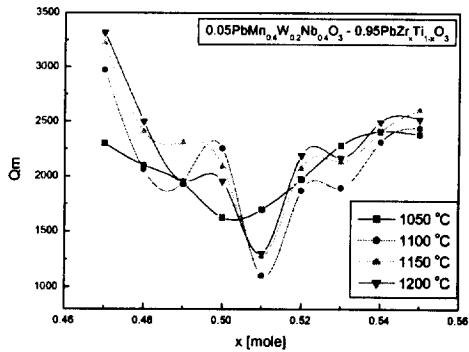


그림 2.  $x$ 에 따른  $Q_m$ 의 변화.  
Fig. 2.  $Q_m$  changes according to the value of  $x$ .

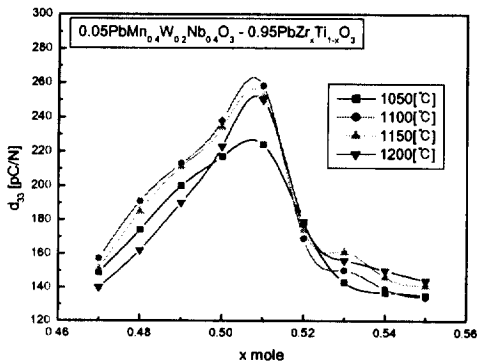


그림 3.  $x$ 에 따른  $d_{33}$ 의 변화.  
Fig. 3.  $d_{33}$  changes according to the value of  $x$ .

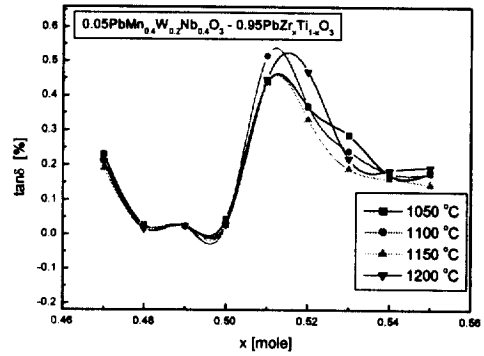


그림 4.  $x$ 에 따른  $\tan \delta$ 의 변화.  
Fig. 4.  $\tan \delta$  change according to the value of  $x$ .

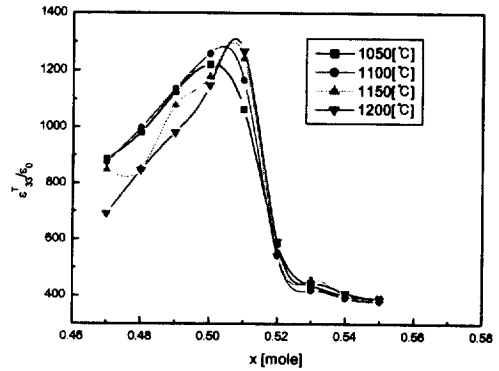


그림 5.  $x$ 에 따른  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 의 변화.  
Fig. 5.  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$  change according to the value of  $x$ .

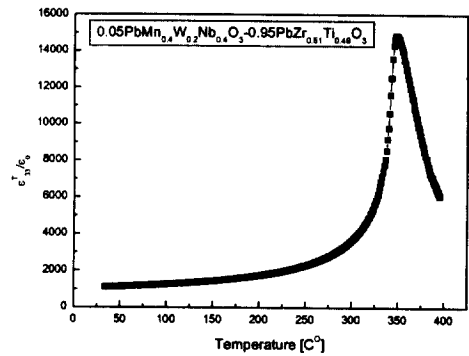


그림 6. 온도에 따른  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 의 변화.  
Fig. 6.  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$  change according to temperature.

으로 자유로워짐으로써 유전 손실( $\tan \delta$ )값이 상승한 것으로 보여진다.

그림 6은  $0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_3 - 0.95\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  조성에서  $x$ 가 0.51일 때, 온도에 따른 유전율의 변화

를 나타낸 그림이다. 이 그림에서 온도 증가에 따라 비유전율은 약 350 °C에서 피크를 보인 후 다시 감소하였다. 이와 같은 결과로부터 본 삼성분계의 큐리 온도는 약 350 °C 정도임을 알 수 있다.

다음으로, 소결된  $0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_3-0.95\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  시편에서  $x$  를 변화시키면서 X-선 회절 분석을 통하여 각 조성의 결정 구조를 확인하고 상경계 영역을 찾고자 하였다. PZ는 상온에서 사방정상이지만 다른 물질과 고용체를 이룰 경우 쉽게 능면정상으로 바뀐다고 알려져 있는데 이는  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ , KBT-PZ 등에서 실험적으로 확인된 사실이다. 그리고, PT는 강유전체 정방정계의 결정 구조로 알려져 있다[6]. 그림 7을 보면,  $x$ 의 값이 증가할수록 (200), (211) 회절선에서 분리된 정방정계 회절선에서  $x=0.52$ 에서 명백히 회절선의 분리가 사라지면서 능면정계의 결정의 회절선을 보여주고 있다. 이 사실로부터  $x=0.51$ 와  $x=0.52$ 사이에서 결정구조의 상전이 발생함을 알 수 있으며, 앞의 그림 1 ~ 5의 고찰에서 검토했던 상경계 영역 실험과도 일치한다.

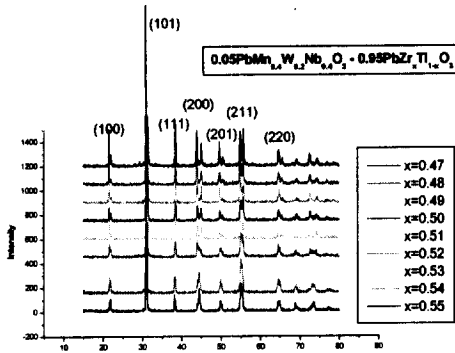


그림 7.  $x$ 에 따른 XRD.  
Fig. 7. XRD according to the value of  $x$ .

서론에서 언급된 바와 같이 고출력 압전소자용 압전소재는 기계적 품질계수가 큰 재료가 요구된다. 지금까지 검토하였던 순수 PZT-PMWN의 조성에서는 기계적 품질계수가 작은 값을 보이고 있다. 특성 개선을 위하여 첨가제로서  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  를 택하여 첨가시키면서 그 특성을 검토하였다. 그림 8은  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 첨가함에 따른  $k_p$ 와  $Q_m$ 의 변화를 나타낸 그림이다.  $Q_m$ 은  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 첨가량이 0.3 wt% 일 때까지 증가하여 최대치(2000)를 보인 후 다시 완만하게 감소하였다.  $k_p$  는  $Q_m$ 과 반대로 0.3 wt% 일 때 최소치(약

50 %)를 보인 후 다시 증가하였다. 이와 같은 결과로부터  $0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_3-0.95\text{Pb}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$  조성에  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 첨가함으로써 압전 변압기와 초음파 모터와 같은 고출력 압전 변압기로의 응용이 가능할 것으로 생각된다.

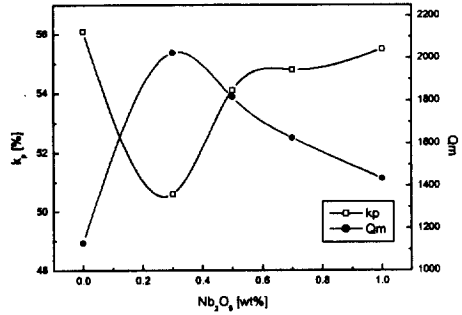


그림 8.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가량에 따른  $k_p$ 와  $Q_m$ 의 변화.  
Fig. 8. The  $k_p$  and  $Q_m$  change according to the amount of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

#### 4. 결론

본 연구에서는 고출력 압전소자용 소재를 개발할 목적으로 PZT-based 물질에 완화형 강유전체인 PMWN을 고용시킨  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_3$ 계 압전 세라믹에서 Zr의 몰비( $x$ )에 따른 상전이 거동과 압전 및 유전 특성에 대해 고찰하였으며,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가량에 따른 기계적 품질계수 향상방안을 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

$0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_3-0.95\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  조성에서  $x=0.51$ 일 때, 전기기계 결합 계수( $k_p$ ), 압전 정수( $d_{33}$ ) 및 유전율( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )은 각각 56.5 %, 258 pC/N 및 1170으로 최대치를 보였으며, 기계적 품질계수( $Q_m$ )은 최소치로 1130을 나타내었다. 이 결과로부터 본 연구에서 검토한 삼성분계의 상경계는  $x=0.51$ 로 보여지며 이는 순수 PZT의 상경계인  $x=0.53$ 의 경우보다  $\text{PbTiO}_3$  쪽으로 치우치는 것으로 나타났다. 또한, XRD 분석 결과에서도  $x$ 의 값이 증가할수록 (200), (211) 회절선에서 분리된 정방정계 회절선에서  $x=0.52$ 에서 명백히 회절선의 분리가 사라지면서 능면정계의 결정의 회절선을 보여주고 있으며,  $x=0.51$ 일 때 능면정계와 정방정계가 혼재하는 상경계 영역임을 확인할 수 있었다.

고출력 압전 디바이스로 응용하기 위해 첨가제  $Nb_2O_5$ 를 첨가하여 기계적 품질 계수를 높이고 하였다. 첨가량이 0.3 wt%에서 기계적 품질 계수가 약 2000정도까지 증가하였고 전기기계결합계수는 약 50 정도로 감소하였다.

이와 같은 결과로부터 본 연구에서 제안한 삼성분계 압전 세라믹 조성은 고출력 압전소자의 소재로 활용 가능할 것으로 보여진다.

### 감사의 글

본 연구는 학술진흥재단의 선도자 연구지원 사업에 의해 연구되었음.

### 참고 문헌

- [1] Swartz SL 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] 電子材料工業會, "壓電セラミクスとその應用", 電波新聞社, pp. 104 - 143, 1975.
- [4] IRE Standards Committee, "Standard on Piezoelectric Crystals, 1949", Proc. of the IRE, pp. 1378-1395, 1949.
- [5] 剛崎 清, "セラミック強誘電體工學", 學獻社, pp. 71-80, 1982.
- [6] B. Jaffe, W. R. Cook, "PIEZOELECTRIC CERAMICS", Academic Press, pp. 150-200, 1971.