

## 적층형 PMN-PZT 세라믹 압전 액추에이터의 열화특성

## Aging Phenomena of Multilayered PMN-PZT Ceramic Actuator

송재성<sup>1,a</sup>, 정순종<sup>1</sup>, 김인성<sup>1</sup>, 이원재<sup>1</sup>, 이동윤<sup>1</sup>(Jae-Sung Song<sup>1,a</sup>, Soon-Jong Jeong<sup>1</sup>, In-Sung Kim<sup>1</sup>, Won-Jae Lee<sup>1</sup>, and Dong-Yun Lee<sup>1</sup>)

## Abstract

Aging phenomena of 0.2PMN-0.8PZT multilayered ceramic actuators(MCA) have been investigated at the room temperature. The piezoelectric materials were synthesized as conventional ceramic process, and MCA were fabricated by tape casting methods. The crystalline structures and lattice parameters were investigated by X-ray diffraction analysis, showing the structure was tetragonal and  $c/a$  was about 1.01. And, the effective electromechanical coupling coefficient  $k_{eff}$  and pseudo-piezoelectric constant  $d_{33}$  were measured. Variable unipolar electric fields, 2~4 kV/mm, were applied to MCA to investigate the aging characteristics. After 2 kV/mm unipolar electric field,  $k_{eff}$  and  $d_{33}$  were 0.454 and 4.44 respectively. The measured and simulated values using for aging phenomena analysis, had a good fit to the linear logarithmic stretched exponential law.

**Key Words** : MCA, Aging phenomena, Simulation, Piezoelectric material, Electric field

## 1. 서론

압전물질은 센서, 액추에이터, 트랜스듀서 등에 응용하는 분재는 계속적으로 관심의 대상이 되어 왔다. 진해특성을 갖는  $Pb(Mg,Nb)O_3$  와 압전체인  $Pb(Zr,Ti)O_3$ 를 고용체로 합성한  $Pb(Mg,Nb)O_3$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PMN/PZT)는 압전상수  $d_{33}$ 가 600~700 pC/N 이고, 전기기계결합 계수  $k_{eff}$ 가 0.65로 우수한 값을 가지고 있어 주목을 받고 있다 [1-4]. 압전물질인 PMN-PZT의 쌍극자운동과 분극은 주파수 분산에 크게 영향을 받는다. 재료내부의 무질서도는 이완거동과 분극치리에 기인한다고 보고되었다[5]. 본 연구에서는 적층형 세라믹 액추에이터에서 시간에 따른 열화거동을 중점적으로 다루었다. 세라믹 액추에이터를 구동하기 위해서는

20~50 kV/cm의 비교적 고전압을 인가해야 한다. 이 정도의 전압은 압전체에 분극과 변위를 유지시킨다. 어쨌든 가혹한 작동조건에서 비교적 장시간 구동하면, 결과적으로 압전특성이 저하되는 등 분극효과가 낮아진다. 이러한 열화거동은 시간에 따라서 지수함수적으로 변한다는 연구결과를 낸 연구자들이 많다[6,7]. 그러나, 불행히도 대부분의 열화 거동에 대한 연구는, 용이한 계산과 형상화 때문에, 단순히 커패시터 세라믹 기판을 도입하여 설명하였다.

반면에, 이미 적층형 세라믹 액추에이터(MCA)에 대한 실험적, 이론적 고찰이 이루어졌음에도 불구하고, 열화거동에 대한 연구는 많지 않다. 압전특성 열화와 관련하여, 여러 연구자들이, 분극(domain)구조에 근거한 random-field magnetic and glassy systems 모델을 제안하였다[6-8]. 예를 들면 Q. M. Zhang 은 상유전재료의 열화가 여러 번의 이완과정을 거쳐서 일어난다고 보고하였고 [6,7], S. Priya 역시 PMN-PT 와 PZN PT 단결정에서 유사한 결과를 도출하였다[9]. 이러한 결과를 종합해볼 때, 압전재료의 열화는 1차 지수함수적 완화법칙(linear logarithmic relaxation law of

1. 한국전기연구원 전자기소자연구그룹

(경남 창원시 성주동 28-1)

a. Corresponding Author : jssong@keri.re.kr

접수일자 : 2005. 1. 12

1차 심사 : 2005. 3. 15

2차 심사 : 2005. 4. 8

심사완료 : 2005. 4. 12

stretched exponential)을 따르는 것이 분명해 보인다.

본 연구에서는, 0.2PMN-0.8PZT 적층형 세라믹 액추에이터에서, 공진 및 반공진 주파수특성, 전기기계 결합계수와 준 압전상수의 열화특성에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 MCA 제작

많은 경우에 있어, 압전 특성은 페로프스카이트 구조, 그 구조에서의 상간 경계의 형태에 크게 의존하여, 상 경계나 그 부근에서의 압전상수나 기계 결합계수가 큰 값을 갖는다. 이런 점을 고려하여 0.2PMN-0.8PZT 를 MCA를 제작하는 압전재료로 선택하였다. 순도 99.9 % 이상의 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말을 이용하여 0.2PMN- 0.8PZT 압전재료 분말을 합성하였다. 이렇게 합성된 압전 분말은 테이프 캐스팅으로 그린sheet을 만들고, 이를 전극 처리하여 적층하고 소결과정을 거쳐 액추에이터를 제작하였다. 이때, 전극재는 Ag 70-Pd30 paste를 이용하였으며, green sheet의 두께는 100 μm이었다. 궁극적으로 5x5x5 mm<sup>3</sup> 크기의 MCA가 1100 °C에서 소결하여 만들어졌다. 압전특성을 주기위하여, Si oil bath 에서 2 kV/mm 의 전압을 걸고 1시간동안 열처리하여 분극을 형성하였다.

### 2.2 측정 및 분석

분극처리전, 분극처리후, 열화에 의한 탈분극후의 MCA의 결정구조변화를 보기위하여, X-ray diffraction (XRD) pattern을 이용하였으며, 임피던스와 상의 주파수의존성은 HP 4194A impedance analyzer로 측정하였다. 또한 PMN-PZT MCA의 탈분극 거동은 2, 3, and 4 kV/mm의 unipolar biases 전기장을 MCA에 인가하여 관찰하였다. 전기장의 크기에 따른 변위는 도플러효과를 이용한 laser vibrometer Graphtec Demodulator AT3700로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

소결 후 분극처리 하지않은 PMN-PZT 적층체의 XRD pattern을 그림 1에 나타내었는데, 다결정 소결체의 전형적인 결과를 보여주고 있다.

(00l) 면과 (h00) 면을 나타내는 peak이 주 peak인 것으로 봐서, 분극처리하지 않은 PMN-PZT가

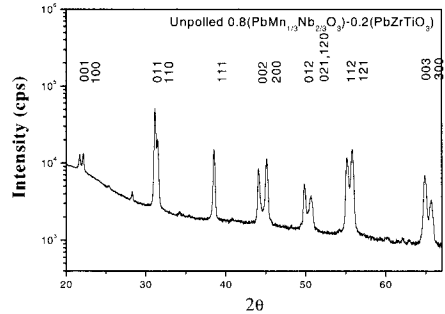


그림 1. 0.2PMN-0.8PZT의 XRD pattern (Cu Ka).

Fig. 1. XRD patterns of 0.2PMN-0.8PZT (Cu Ka).

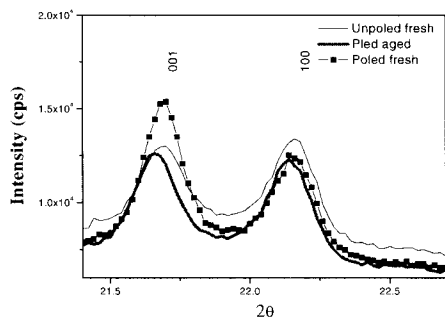


그림 2. 분극처리전, 분극처리후, 열화된 0.2PMN-0.8PZTMCA의 XRD 패턴(Cu Ka).

Fig. 2. XRD patterns of poled fresh, unpoled fresh, and poled aged 0.2PMN-0.8PZT multilayer ceramic actuator (Cu KaXRD patterns of 0.2PMN-0.8PZT (Cu Ka).

tetragonal 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 분극 처리한 PMN-PZT, 분극 처리하지않은 PMN-PZT, 분극 처리 후 열화 시킨 PMN-PZT의 XRD pattern을 그림 2에 나타내었다. 분극처리를 한 액추에이터의 (001) peak의 intensity가 분극처리하지 않는 시료나 분극 처리 후 열화 시킨 시료에 비해서 더 큰 값을 가졌다.  $I_{001}/I_{100}$  비 역시 분극 처리한 것이 1.228로 분극처리하지 않은 시료의 0.972 이나 분극처리 후 열화 시킨 시료의 1.025 보다 컸다. 분극처리 할 때, <001> 방향으로 전기장을 걸어주면, 같은 방향으로 많은 domain이 배열해서 (001) 면 지수의 intensity가 커진 것으로 생각된다. XRD 결과로부터, PMN-PZT의 격자상수를 최소 자승법을 적용한 Nelson-Riley 외삽 함수인 식 (1)을 이용하여 격자상수를 계산하였다[8].

표 1. 0.2PMN-0.8PZT MCA의 격자상수 a와 c.  
Table 1. Lattice parameters c and a of 0.2 PMN-0.8PZT multilayer ceramic actuator.

	Unpoled fresh MCA	Poled fresh MCA	Poled Aged MCA
Lattice parameter, c	4.377 Å	4.385 Å	4.377 Å
Lattice parameter, a	4.334 Å	4.352 Å	4.347 Å
c / a	1.010	1.008	1.007

$$\frac{C_{\cos\theta} - C_0}{C_0} = A \cdot \cos^2\theta \left( \frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta} \right) \quad (1)$$

여기서,  $C_{\cos\theta}$ 는 Intensity가 peak를 나타내는  $\theta$ 값에서의 격자상수,  $C_0$ 는  $\theta = 90^\circ$ 로 외삽하여 계산한 진 격자상수,  $A$ 는 상수이다.

표 1은 계산 값을 나타내는데, 격자상수 비  $c/a$ 가 분극처리 여부, 열화여부에 상관없이 거의 변화가 없는데, 이는 격자상수가 분극과정에서 쉽게 변하지 않는 것을 말하는 것이다.

그림 3은 스트레인을 측정하기 위한 레이저 진동기 시스템의 개요도이다. 레이저 진동기의 분해능은 1 nm 이고, 정밀도를 높이기 위해서, 측정시스템을 광 테이블 위에 설치하고 컴퓨터로 제어하도록 구성하였다. 특히 MCA는 측정하는 동안에 진공 chuck으로 마이크로 스테이지에 고정하였다. 주파수 발전기와 증폭기를 이용하여, 100 Hz의 정현파를 발생시키고 증폭하였다.

그림 4와 그림 5는 각각 MCA의 임피던스와 스트레인에 의해 유기되는 전기장의 주파수 의존성을 나타낸다. 열화현상을 관찰하기 위하여 MCA에 2 kV/mm의 유니폴라 전기장을 인가하였다. 그림 4 (a)는 임피던스의 주파수 의존성, (b)는 상의 주파수 의존성을 나타내는데, 주파수 범위는 1 kHz에서 1 MHz 까지 이다. 이 MCA는 분극처리 된 것으로서 공진주파수 ( $f_r$ )와 반 공진주파수 ( $f_a$ )가 관찰되었다.

열화이전에는 4개의 공진주파수가 선명하게 나타났으나, 열화이후에는 큰 공진주파수 하나만 관

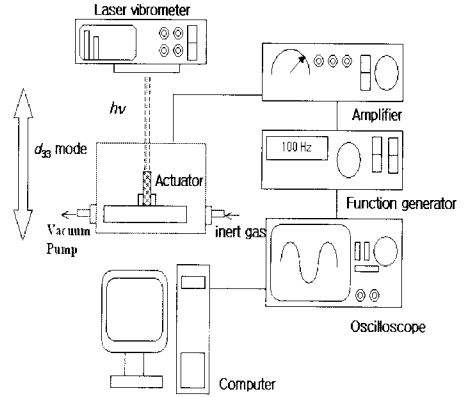


그림 3. 레이저 진동기의 개념도.  
Fig. 3. Schematic diagram of the laser vibromete.

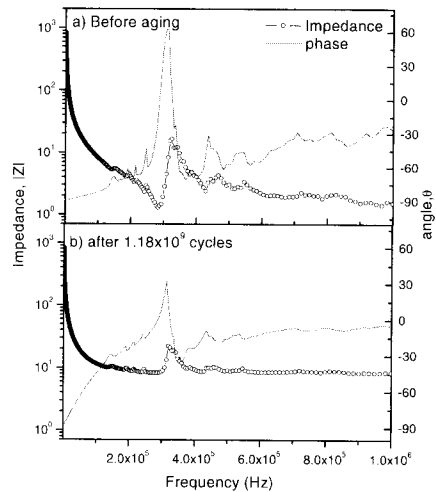


그림 4. 측정주파수 1 kHz~1 MHz, 상온에서의 MCA의 임피던스와 상의 주파수의존성. (a) 분극처리한 시편 (b) 열화된 시편.  
Fig. 4. Frequency dependencies of impedance and phase in MCA measured from 1 kHz to 1 MHz at room temperature; (a) poled fresh MCA, and (b) poled aged MC.

찰되었다. 유니폴라 바이어스에서는 탈분극이 서서히 일어나는 것으로 판단된다.

공진주파수와 반공진주파수로부터 유효 전기기 계결합계수를 계산해 낼 수 있는데, 계산식은 다음

표 2. 분극처리한 MCA의 공진, 반공진 주파수 및 준 압전상수.

Table 2. Resonance frequency, anti-resonance frequency, and pseudo-piezoelectric constant  $d_{33}$  of poled MCA.

Cycling number	0	$5.4 \times 10^8$	$7.03 \times 10^8$	$1.18 \times 10^9$
resonant frequency $f_r$ [kHz]	286	303	303	303
anti-resonance frequency $f_a$ [kHz]	321	325	319	319
$K_{eff}$	0.454	0.361	0.312	0.312
pseudo-piezoelectric constant $d_{33}$	444	383	373	366

과 같이 표현된다.

$$k_{eff} = \sqrt{\frac{(f_a^2 - f_r^2)}{f_a^2}} \quad (2)$$

유효 전기기계결합계수의 계산값을 표 2에 나타내었는데, 열화가 진행됨에 따라, 그 값이 점차 감소하였다. MCA의 압전 현상을 정확히 관찰하기 위하여 인가 전기장에 따른 스트레인의 변화를 레이저 진동기를 이용하여 측정하였다.

열화전후의 MCA의 전기장에 따른 스트레인의 변화를 그림 5에 나타내었다. MCA의 압전거동이 길이방향으로의  $d_{33}$  모드를 따른다고 가정하면, 길이방향으로의 팽창에 기인하는 압전 식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$x_3 = s_{33}^E X_3 + d_{33} E_3 \quad (3)$$

$$D_3 = d_{33} X_3 + \epsilon_{33}^X E_3$$

여기서,  $E$  는 전기장,  $X$  는 스트레스,  $x$  는 스트레인,  $D$  는 전기변위,  $d$  는 압전상수,  $s_{33}^E$  는 탄성 컴플라이언스,  $\epsilon_{33}^X$  는 유전율이다. 전기장  $E_3$  를 도입해서 스트레인  $x_3$  를 보정하였다. 또, 준 압전상수  $d_{33}$  는 최대 전기장과 최소전기장에서의 스트레인값을 직선으로 연결해서 계산하였다. 즉, 그림

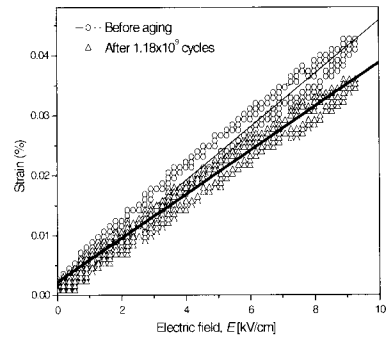


그림 5. 레이저 진동자로 측정된 MCA의 변위. 이때 MCA는 2 kV/mm의 유니폴라 전기장 하에서 열화시켰다.

Fig. 5. Displacement of MCA measured by laser vibrator. The MCA was aged by applying a unipolar electric field of 2 kV/mm.

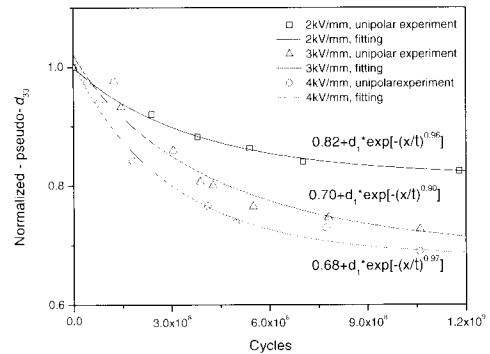


그림 6. 유니폴라 전기장의 크기에 따른, 준 압전상수  $d_{33}$  의 주파수 의존성.

Fig. 6. Frequency dependence of the pseudo piezoelectric constant  $d_{33}$  at the unipolar electric field 2, 3, 4 kV/m.

5에서의 기울기가 MCA의 준 압전상수이다. 그림 5를 보면, 준 압전상수는 열화에 의하여 감소하였다. 준 압전상수의 계산값은 표 2에 정리하였다. 그림 4와 그림 5에서, MCA의 압전상수는 액추에이터의 열화나 탈분극에 의해서 압전성을 잃어버려,  $1.18109$ 의 유니폴라 전기장을 인가한 후 17.5% 정도 잃어버렸다. 이러한 결과는 그림 2의 XRD 결과와 잘 일치한다.

그림 6은 유니폴라 전기장의 크기에 따른 준 압전상수의 주파수 의존성이다. MCA의 열화특성을 보기 위하여 2, 3, 4 kV/mm의 유니폴라 전기장을

각각 인가한 상태에서 평가하였다. 표준화된  $d_{33}$  값이 주파수가 증가함에 따라 감소하였는데, 아래의 1차 지수-시간 법칙(linear logarithmic time law)의 계산치와 비교하였다[5].

$$d = d_{\text{tmc}} + d_1 \exp[-(t/\tau)^{\nu}] \quad (4)$$

여기서,  $t$  는 열화시간,  $d_1$  은 시간의존성인 재료정수의 한 부분,  $d_{\text{tmc}}$  는 진 준압전 상수,  $\tau$ 는 특성완화시간,  $\nu$ 는 exponent이다. 식 (4)에 의해서 얻어진 값은 그림 6에 실선으로 표시했는데, 측정치와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

MCA는 압전 세라믹과 내부전극을 교대로 적층하여 제작하기 때문에, 각 층의 분극 정도가 달라서, 세라믹 층과 전극층간의 공간전하가 쉽게 유지된다. 이런 결과가 MCA의 분극과 열화에 영향을 미친다. 즉, 불규칙한 분극이 열화특성이 stretched exponential law를 따르는 주된 요인으로 여겨진다. 유니폴라 바이어스 전압을 2 kV/mm 에서 4 kV/mm까지 증가시키에 따라서, 진 준압전상수  $d_{33}$  가 점차 감소하였는데, 이러한 현상은 180 ° domain-wall 이동에 필요한 에너지에 기인하는 비가역적 압전 특성에 의한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

0.2PMN-0.8PZT 적층형 세라믹 압전 액추에이터의 열화거동을 2~4 kV/mm의 유니폴라 전기장을 인가하면서 측정, 분석하였다. 또한 XRD 를 이용하여, 열화 전후의 압전체의 결정구조변화를 고찰하였다. 액추에이터의 임피던스와 상의 주파수의 존성을 밝혀내었으며, 진 준 압전상수  $d_{33}$  와 유효 전기기계결합 계수  $k_{\text{eff}}$  를 계산하여 실험결과와 비교하였는데, 서로가 대체로 일치하였다. 여러 다른 크기의 unipolar bias 를 MCA에 인가하여, 열화의 시간, 전기장에의 의존성을 고찰하였는데, 그 결과로부터 0.2PMN-0.8PZT 적층형 세라믹 압전 액추에이터의 열화기구는 다른 재료를 이용한 액추에이터와 마찬가지로 1차 지수함수적 완화법칙을 따른다는 결과를 얻었다. 또한, 실측치와 잘 일치하는, 진정한 진 준 압전상수를 모델링하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 21C 프론티어사업 중 차

세대 소재성형기술 사업단의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] 하문수, 정순종, 송재성, 이재진, "적층형 세라믹 액추에이터의 세라믹-전극간 계면이 전기적 특성에 미치는 영향에 대한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 10호, p. 896, 2002.
- [2] 정현우, 임성훈, 이은선, 진창성, 이상련, "Ag<sub>2</sub>O 첨가에 따른 0.96Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>-0.04Pb(Mn, W, Sb, Nb)O<sub>3</sub>의 유전 및 압전 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 11호, p. 1174, 2004.
- [3] 이미영, 류성림, 류주현, 정광현, 정영호, 홍재일, 윤현상, "MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 부연 Bi(Na, K)TiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전 및 압전 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 10호, p. 1056, 2004.
- [4] 김종령, 김현식, 이해연, 오영우, "PMS-PZT계 강유전 재료의 분극과 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p. 1314, 2004.
- [5] D. Viehland and J. F. Li, "Investigations of electrostrictive Pb(Mg<sub>1-x</sub>Nb<sub>2x/3</sub>)O<sub>3</sub>PbTiO<sub>3</sub> ceramics under high power drive conditions: Importance of compositional fluctuations on residual hysteresis", J. Appl. Phys., Vol 89, Iss. 3, p. 1826, 2001.
- [6] Q. M. Zhang, J. Zhao, and L. E. Cross, "Aging of the dielectric and piezoelectric properties of relaxor ferroelectric lead magnesium niobatelead titanate in the electric field biased state", J. Appl. Phys., Vol 79, Iss. 6, p. 3181, 1996.
- [7] Q. M. Zhang, J. Zhao, T. R. Shrout, and L. E. Cross, "The effect of ferroelastic coupling in controlling the abnormal aging behavior in lead magnesium niobate-lead titanate relaxor ferroelectrics", J. Mater. Res., Vol. 12, No. 7, p. 1777, 1997.
- [8] K. L. Ngai, A. K. Rajagopal, and C. Y. Huang, "Relaxations in spin glasses: Similarities and differences from ordinary glasses", J. Appl. Phys., Vol 55, No. 6, p. 1714, 1984.
- [9] S. Priya, J. h. Ryu, and K. Uchino, and D. Viehland, "Mechanical aging behavior of oriented Pb(Mg<sub>1-x</sub>Nb<sub>2x/3</sub>)O<sub>3</sub>PbTiO<sub>3</sub> and Pb(Zn<sub>1-x</sub>Nb<sub>2x/3</sub>)O<sub>3</sub>PbTiO<sub>3</sub> single crystals", Appl. Phys. Lett., Vol. 79, Iss. 16, p. 2624, 2001.