

# 고출력 변환기용 PZT-PFN계 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 변성 PZT-PFN계의 압전특성

## Piezoelectric Characteristics of PZT-PFN and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Modified PZT-PFN Ceramics used in High Power Transducer

손 은 영\* · 박 창 엽\* · 홍 재 일\*

(Eun-Yong Son · Chang-Yub Park · Jae-Il Hong)

### 요 약

고출력 변환기재료로 이용하기 위하여 유전손실에 기인한 압전 특성의 열화를 방지할수있는 큐리점이 비교적 높은 Pb<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>의 제 3성분을 PZT에 고용한 고용체에서 양호한 압전특성을 갖는 조성을 찾고, 기계적 품질계수를 개선하고자 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 변성 3성분계에 대하여 조사하였다.

그 결과, 전기기계결합계수가 가장 큰 조성은 0.05Pb(FeNb)O<sub>3</sub>-0.4275PbTiO<sub>3</sub>-0.5225PbZrO<sub>3</sub>이었으며, 이조성의 기계적 품질계수, 상전이점은 170, 399°C 이었으며, 이조성에 0.1wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가한 변성 3성분계의 기계적 품질계수는 320으로 개선되었다.

### ABSTRACT

In order to make the piezoelectric ceramic used in high power transducer, PbZrTiO<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified PZT-PFN ceramics were analyzed. Piezoelectric materials was fabricated using the above ceramics and their piezoelectric characteristics-electromechanical coupling factor, mechanical quality factor and Curie temperature-were measured.

As the results, *k<sub>p</sub>*, *Q<sub>m</sub>* and *T<sub>c</sub>* of the 0.05Pb(FeNb)O<sub>3</sub>-0.4275PbTiO<sub>3</sub>-0.5225PbZrO<sub>3</sub> piezoelectric ceramic is 51.2%, 170, 399°C. In case of 0.1wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition, it was measured that the mechanical quality factor *Q<sub>m</sub>* is 320.

\*연세대학교 전기공학과

## 1. 서 론

고출력 변환기 재료의 성능은 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수, 압전 d상수등에 의해 규정된다. 특히 유전손실로 인한 재료 자체의 온도상승에 따른 압전특성의 열화를 막기 위해서는 상전이점이 높아야 하며, 변환효율을 크게하기 위해서는 기계적 품질계수가 커야한다. 본연구에서는 큐리점을 높일수 있는  $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$ 의 제3성분을 PZT에 고용하여 가장 양호한 압전특성을 갖는 조성을 찾고, PZT-PFN계에서의 기계적 품질계수를 개선하고자  $\text{Cr}(+3가)$ 를 첨가한 효과를 살펴보고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 시편의 제조

표 1의 조성비에 따라  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 계산평량하여, 전자 천평으로 0.1mg까지 평량된 시료는  $\text{MgO}$ 분말로 12시간 혼합분쇄되어, 아스프레이터로 증류수를 제거 후 완전건조되었다. 건조가 완료된 시료는 재분쇄되어 알루미늄 도가니에 넣어  $850^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 하소되었다. 하소된 시료를 재분쇄하여 성형조제를 첨가 성형한후, 성형조제를 열처리 제거하였다. 탈지된 시편들은 동일 조성의 시료분말과 함께 지르코니아 도가니에 넣어 승하강온도를  $300^\circ\text{C}$ 로 하여  $1175^\circ\text{C}$ 에서  $1300^\circ\text{C}$ 의 소성온도별로 1시간 소성하였다.

소성이 끝난 시편은 두께연마, 은전극 도포, 은전극 열처리, 분극처리 하여, 24시간 경과후 압전 특성을 측정하였다.

### 2-2. 압전정수의 측정

Network Analyzer(HP3577A)를 이용하여 압전체의 공진 반공진주파수를 측정 전기기

표 1. 시편의 조성비

Table 1. Composition of Samples.

sample no.	x $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}$	y $\text{PbTiO}_3$	z $\text{PbZrO}_3$	y/z	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
1	0.025	0.43875	0.53625	45/55	
2	0.0375	0.43313	0.52938	45/55	
3	0.05	0.4275	0.5225	45/55	
4	0.075	0.41625	0.50875	45/55	
5	0.1	0.405	0.495	45/55	
6	0.15	0.3825	0.4675	45/55	
3-1	0.05	0.57	0.38	60/40	
3-2	0.05	0.475	0.475	50/50	
3-3	0.05	0.456	0.494	48/52	
3-4	0.05	0.38	0.57	40/60	
3-5	0.05	0.3225	0.6175	35/65	
5-1	0.1	0.45	0.45	50/50	
5-4	0.1	0.36	0.54	40/60	
3C-1	0.05	0.4275	0.5225	45/55	0.1wt%
3C-2	0.05	0.4275	0.5225	45/55	0.2wt%
3C-3	0.05	0.4275	0.5225	45/55	0.3wt%

표 2. 조성별 압전 유전 특성

Table 2. Piezoelectric and Dielectric Characteristics.

시편번호	소성온도 $^{\circ}\text{C}$	밀도 $\text{g}/\text{cm}^3$	유전상수	kp%	$k_{31}$ %	tan%	Tc%	frDHzm	Qm	$d_{33}$
1	1275	7.14	607	50	30	1.17	380	2175	177	262
2	1300	7.32	779	51.1	29	1.04	384	2107	212	298
3	1275	7.35	1179	51.2	28.3	1.2	399	2152	176	358
4	1250	7.28	832	37	21.8	0.98	396	2142	64	235
5	1250	7	717	8			370			110
6	1225	6.92	327				350			
3-1	1275	7.47	235	29	17	0.97	421	1895	16	81
3-2	1275	7.44	543	31.9	19.3	1.05	418	2298	83	164
3-3	1250	7.37	1179	41.3	22.9	1.39	390	2362	167	200
3-4	1250	7.51	413	41.3	24.1	1.26	412	2394	208	166
3-5	1250	7.41	393	41.5	19.8	1.46	388	2481	282	127
3-1	1250	7.34		35.3						100
3-4	1250	7.01		8						
3C-1	1250	7.54	939	48.6	26.8	0.78	398	2214	315	280
3C-2	1250	7.64	890	42.7	23.2	1.15	399	2294	333	242
3C-3	1250	7.29	638	24.9	14.9	1.64	430	2276	215	215

계결합계수를 계산하였으며, 시편의 공진저항, 정전용량 및 유전손실은 Impedance Analyzer(HP4192A)를 이용 측정하였고, 시편의 d 정수는  $d_{33}$  Meter(CPDT3300)를 이용 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

각 조성별 압전유전 특성은 표 2에 보였다.

표 3에 X선 회절분석결과를 보인다. 먼저  $\text{PbTiO}_3$ 와  $\text{PbZrO}_3$ 의 비를 45/55로 고정하여  $\text{Pb}(\text{FeNb})\text{O}_3$ 를 2.25, 3.75, 5, 7.5, 10, 15mole%로 증가될수록 정방성 c/a는 1.0099에서 1.0258로 증가하며, 0.05mole 및 0.1mole  $\text{Pb}(\text{FeNb})\text{O}_3$  고용체인 경우, Ti/Zr비가 커짐에 따라 정방성 c/a가 증가함을 보이는데, 이는  $\text{PbTiO}_3$ 의 큰 정방성의 원인으로 추측된다. XRD분석 결과, 정방성을 고려하여 보면,

표 3. X선 회절분석

Table 3. X-Ray Diffraction Analysis

T ; Tetragonal structure

R ; Rhombohedral structure.

Sample No.	격자상수		정방성 c/a	구조
	a( $\text{\AA}$ )	c(A)		
1	4.0637	4.1043	1.0099	R
2	4.0469	4.1146	1.0182	T
3	4.0379	4.1252	1.0216	T
4	4.0294	4.1252	1.0237	T
5	4.0167	4.1164	1.0248	T
6	4.0041	4.1074	1.0258	T
3-1	3.9958	4.1342	1.0346	T
3-2	4.0209	4.1432	1.0216	T
3-5	4.0274	4.1471	1.0183	R
5-1	4.0125	4.1252	1.0281	T
5-4	4.0551	4.0626	1.0018	R

PZT-PFN 3성분계의 MPB영역 변이를 그림 1과 같이 유추가능하다.

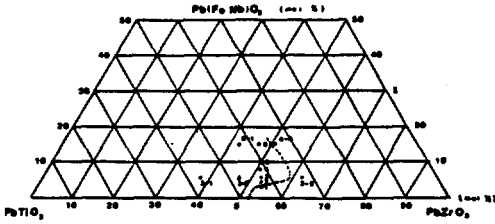


그림 1. Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrTiO<sub>3</sub>계 고용체의 상태도

Fig.1. Phase Diagram of Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrTiO<sub>3</sub> Solid Solution.

표 4 이론밀도 및 겉보기 밀도

Table 4. Theoretical Density and Measured Densities

Sample No.	Mo x10 <sup>-12</sup> g	Vo x10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup>	이론밀도 g/cm <sup>3</sup>	겉보기밀도 g/cm <sup>3</sup>
1	54.290	67.771	8.01	7.14
2	54.296	67.484	8.04	7.32
3	54.302	67.258	8.07	7.35
4	54.312	66.972	8.10	7.28
5	54.323	66.412	8.17	7.34
6	54.345	65.853	8.25	7.22

Ti/Zr의 비율 45/55로 고정하고 Pb<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>의 고용량을 증가시킨 시편 1, 2, 3, 4, 5, 6의 이론밀도를 계산한 결과 및 측정된 겉보기 밀도를 표 4에 비교하였다.

이론밀도는 Pb<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>의 고용량이 증가할수록 증가하나, 측정된 겉보기 밀도는 Pb(FeNb)O<sub>3</sub>의 고용량이 5mole%까지는 증가하나, 그 이상의 고용량에서는 감소함을 보이는데, 이는 Pb(FeNb)O<sub>3</sub>가 PZT에 고용되는데 한계가 있음을 보이고있다. 화학당량적으로 완전한 3성분계에서의 경우에는 ABO<sub>3</sub>구조를 갖음과 동시에 고상반응중 일어날 수 있는 제2상의 존재가 가능하게 된다. 따라서, 이러

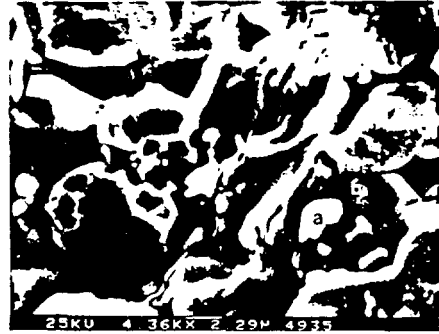
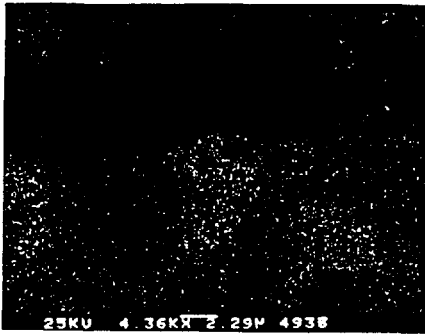
한 제2상의 존재를 확인하기 위하여 완전고용되었으리라 생각되는 시편 3과 고용한계를 넘었으리라 생각되는 시편 6을 EMPA방법으로 EDAX(Philips사 Philips EDAX 9100-70)와 SEM(일본 Aksis사 ISI-DS-130)으로 병행 조사하였다. 조사결과는 그림 2와 그림 3에 보였다. (이때, EDAX 분석시 Zr과 Nb는 같은 축에 나타나고 있다.)

이 조사에서 시편 3, 6에 대하여 같은 제 2상(그림 2, 3의 A점)을 볼수 있다. 제2상의 생성은 PZT-PFN 3성분계 조성에서의 소결 과정에서 Fe(+3가)가 Fe(+2가) (Wustite)로 변환하면서<sup>1)</sup>, 이온반경이 비슷한 Zr(+4가, 이온반경 0.72Å)위치에 Fe(+2가, 이온반경 0.77Å)이 일부 치환되면서 Zr를 밀어낸다. 이때 ZrO<sub>2</sub>는 PbO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 결합하여 제 2상으로 존재하게 된다.<sup>2,3)</sup>

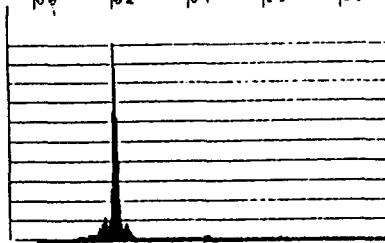
표 5에 5mole% Pb(FeNb)O<sub>3</sub>를 고용한 시편 3과 15mole% Pb(FeNb)O<sub>3</sub>를 고용한 시편 6의 Zr, Ti, Pb, Fe의 함유량을 계산한 결과와 EDAX 결과 및 제2상이 PbZr<sub>6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>18</sub> 및 PbZr<sub>6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>22</sub>이라고 가정했을 경우의 Zr, Pb의 함유량 계산치를 비교하여 보면, 가정한 제2상의 각원소의 함유량이 거의 일치하고 있다.

그림 4에 Ti/Zr를 45/55로 고정하고 Pb(FeNb)O<sub>3</sub>를 2.5mole%에서 15mole%로 고용시킨 압전체의 유전압전특성을 보이고 있으며, 그림 5에 Pb(FeNb)O<sub>3</sub>를 5mole%로 고정하고 Ti/Zr비를 변화 시킨 조성의 압전유전특성을 보이고 있다. PFN-PZT 3성분계 조성에서 압전유전특성이 우수한 조성은 0.05PFN-0.4275PT-0.5225PZ계이며, 이조성의 Q<sub>m</sub>은 170이다.

그림 5에 시편 3의 조성에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가에 따른 압전유전특성을 보이고 있는데, 3의조성의 압전유전특성을 크게 변화시키지않고 기계적



31-MAR-89 17:05:41 EDAX READY  
 RATE: 2370CPS TIME 50LSEC  
 00-20KEV:10EV/CH PRST OFF  
 A:17A-A B:  
 FS= 2425 MEM: A FS= 200  
 |00 |02 |04 |06 |08



CURSOR (KEV)=84.400 250 RT EDAX  
 FEKA ZRLA

17A-A TILT=45.0 TKOFF=65.0  
 KU=25. BKG PT1= 3.2 BKG PT2=17.5  
 NOST  
 31-MAR-89

CONCENTRATION

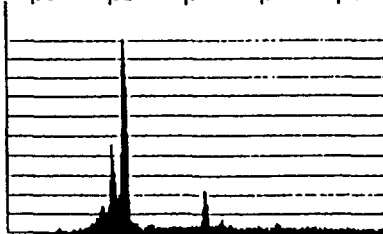
	WT.%	AT.%	% S.E.
ZRL	87.23	92.71	0.95
PBM	11.92	5.50	5.63
TIK	0.85	1.71	12.45
FEK	0.00	0.00	0.00
-----			
	100.00		

17A-B TILT=45.0 TKOFF=65.0  
 KU=25. BKG PT1= 3.2 BKG PT2=17.5  
 NOST  
 31 MAR 89

CONCENTRATION

	WT.%	AT.%	% S.E.
ZRL	17.70	26.63	2.92
PBM	75.50	13.71	1.13
TIK	7.41	21.24	2.34
FEK	1.39	3.42	9.71
-----			
	100.00		

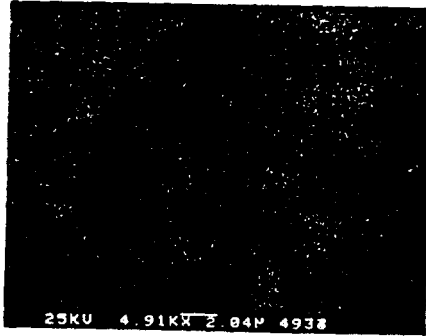
31-MAR-89 17:07:38 EDAX READY  
 RATE: 2310CPS TIME 50LSEC  
 00-20KEV:10EV/CH PRST OFF  
 A:17A-B B:  
 FS= 1299 MEM: A FS= 200  
 |00 |02 |04 |06 |08



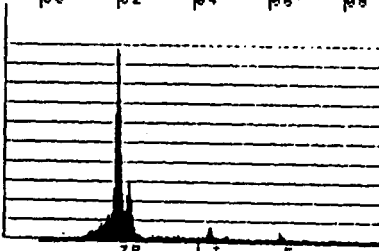
CURSOR (KEV)=84.400 250 RT EDAX  
 FEKA ZRLA

그림 2. 시편 3의 EDAX와 분석

Fig. 2. EDAX and Analysis of Fractured Surface (#3).



31-MAR-89 16:36:00 EDAX READY  
 RATE: 2163CPS TIME 50LSEC  
 00-20KEV:10EV/CH PRST OFF  
 A: A B:  
 FS= 1063 MEM: A FS= 200  
 |00 |02 |04 |06 |08

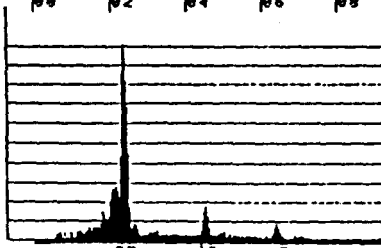


CURSOR (KEV)=04.220 250 RT EDAX  
 FEKA ZRLA  
 FILENAME(MAX 6 CHRS): S1

A  
 KV=25.0 TILT=45.0 TKOFF=65.0  
 BKGT PT1= 3.0 BKGT PT2=17.1  
 NOST  
 31-MAR-89

CONCENTRATION		
WT.%	AT.%	% S.E.
ZRL	62.35	74.35
PBM	33.99	17.85
TIK	2.12	4.81
FEK	1.53	2.99
-----		
	100.00	

31-MAR-89 17:01:10 EDAX READY  
 RATE: 2137CPS TIME 50LSEC  
 00-20KEV:10EV/CH PRST OFF  
 A: B B:  
 FS= 1504 MEM: A FS= 200  
 |00 |02 |04 |06 |08



CURSOR (KEV)=04.480 250 RT EDAX  
 FEKA ZRLA  
 FILENAME(MAX 6 CHRS): S2

B  
 KV=25.0 TILT=45.0 TKOFF=65.0  
 BKGT PT1= 3.6 BKGT PT2=17.5  
 NOST  
 31-MAR-89

CONCENTRATION		
WT.%	AT.%	% S.E.
ZRL	11.99	19.50
PBM	78.88	54.96
TIK	5.79	17.44
FEK	3.34	8.62
-----		
	100.00	

그림 3. 시편 6의 EDAX와 분석

Fig. 3. EDAX and Analysis of Fratured Surface (#6).

표 5. 성분함량의 계산값 및 EDAX 결과

Table 5. EDAX Results and Calculated Results.

Ion	PbZrO <sub>3</sub> -PbTiO <sub>3</sub> -Pb(FeNb)O <sub>3</sub>				2nd Phase			
	#3		#6		PbZr <sub>6</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	PbZr <sub>8</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>22</sub>	EDAX	
	Cal. Res.	EDAX Res.	Cal. Res.	EDAX Res.	Assumption		#3	#6
Zr	17.136	17.70	15.42	11.99	72.54	77.88	88	64.72
Pb	74.49	73.50	74.92	78.88	27.46	22.11	12.02	35.28
Ti	7.362	7.41	6.63	5.79	...	...	...	...
Fe	1.0039	1.39	3.03	3.34	...	...	...	...

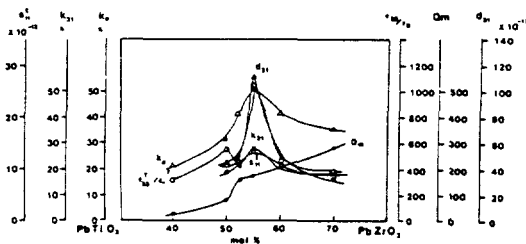


그림 4. Ti/Zr의 변화에 따른 압전 유전특성.

Fig. 4. Piezoelectric and Dielectric Characteristics of the Ti/Zr ratio Variation.

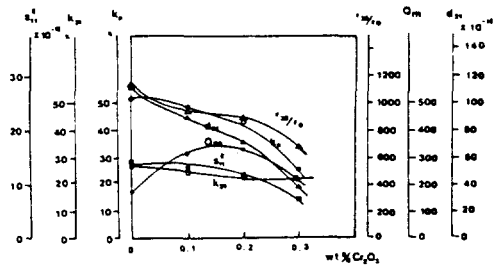


그림 6. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 압전 유전특성

Fig. 6. Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition.

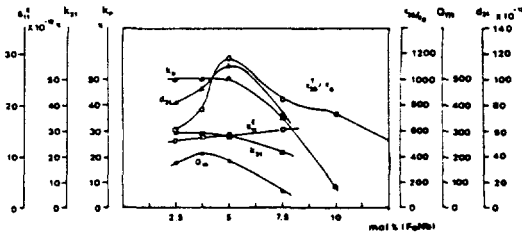


그림 5. Pb(FeNb)O<sub>3</sub> 고용에 따른 압전 유전특성

Fig. 5. Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Pb(FeNb)O<sub>3</sub> Solid Solution.

품질계수를 개선하는 조성은 0.1wt%를 첨가한 변성 3성분계이며, 기계적품질계수는 320으로 개선되었다.

4. 결 론

Pb<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>를 제3성분으로 한 PZT-PFN 3

성분계 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>변성 3성분계에 대한 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) PZT-PFN 3성분계중 압전유전특성이 우수한 조성은 0.05Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.4275PbZrO<sub>3</sub>-0.5225PbTiO<sub>3</sub>이었으며, 이 조성의 기계적품질계수 및 상전이점은 170, 399°C 이었다.
- 2) Ti/Zr의 비가 45/55, 0.05mole 및 0.15mole PFN 고용된 조성에서 PbZr<sub>6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>18</sub> 혹은 PbZr<sub>8</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>22</sub>의 제 2상이 생성하였다.
- 3) 0.1wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 변성 3성분계의 기계적 품질계수는 320으로 기본 PZT-PFN의 조성의 압전유전 특성을 크게 변화시키지 않고 기계적 품질계수를 개

선 시켰다.

### 참 고 문 헌

- 1) マグネトセラミックス;セラミックサイエンス(ミ리즈4) 技報堂, 193~196(1985)
- 2) S. Fushimi and T. Ikeda ; *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(3), 131, (1967)
- 3) R. S. Roth ; *J. Res. Natl. Stand.*, **62**(1), 34(1959)
- 4) R. D. Shanon and C. T. Prewitt ; *Act. Cryst.*, **B25**, 925(1969)
- 5) K. Nejezchleb ; *Ferroelectrics*, **27**, 779~782(1980)
- 6) H. Banno and H. Sobue ; *J. J. Appl. Phys.*, **19**, (1), L41~44(1980)
- 7) S. Takahashi and M. Takahashi ; *J. J. Appl. Phys.*, **11**, (1), (1972)
- 8) I. H. Brunskill, H. Schmid and P. Tissot ; *Ferroelectrics*, **1**, 547~550(1981)
- 9) K. Lubitz and W. Wersing ; *Ferroelectrics*, **40**, 237~244(1982)
- 10) W. Heywang ; *Ferroelectrics*, **49**, 3~14(1983)
- 11) M. Passaris and Z. Tandera ; *Ferroelectrics*, **49**, 113~118(1983)  
(1989년 11월 17일 접수)