

Low-Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of the PZN-PZT Ceramics with LiBiO₂

Nayoon Kwon^{1,2}, Yong Geun Choi^{1,2}, Young Jin Lee², Dong Hun Yeo², Hyo Soon Shin^{2*} , Joon-Hyung Lee¹

¹ Department of Advanced Materials Science & Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

² AI Convergence R&D Group, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Jinju 52851, Korea

LiBiO₂ 첨가에 따른 PZN-PZT 세라믹스의 저온 소결 및 압전 특성

권나윤^{1,2}, 최용근^{1,2}, 이영진², 여동훈², 신효순^{2*} , 이준형¹

¹ 경북대학교 신소재공학과

² 한국세라믹기술원 AI융합연구단

✉ Corresponding author(s): hshin@kicet.re.kr (H. S. Shin)

Cite as J. Electr. Electron. Mater., 39(5), 501–509 (2026), DOI: <https://doi.org/10.4313/JEEM.2026.39.5.7>

Received June 3, 2026; Revised July 14, 2026; Accepted July 14, 2026

ABSTRACT: The 0.2Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.8Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ (0.2PZN-0.8PZT) ceramic system exhibits excellent piezoelectric properties; however, its high sintering temperature (~1,250°C) causes severe PbO volatilization, increases processing cost, and limits co-firing with low-melting-point electrodes in multilayer devices. In this study, LiBiO₂ was introduced as a sintering aid to enable low-temperature densification of 0.2PZN-0.8PZT ceramics. The optimal composition of x = 0.3 mol% sintered at 1,050°C achieved $d_{33} = 367$ pC/N, $k_p = 0.54$, and $\epsilon^T_{33}/\epsilon_0 = 1,643$. The Curie temperature was also enhanced to 347.8°C, compared with 297.2°C for the reference specimen sintered at 1,250°C. These results demonstrate that LiBiO₂ addition enables a 200°C reduction in sintering temperature while maintaining piezoelectric performance and improving thermal stability.

KEYWORDS: LiBiO₂, Low-temperature sintering, Additive, Piezoelectric coefficient, Curie temperature

1 서론

자율주행 및 자동차 전장 기술의 고도화와 더불어 차량 주변 환경을 정밀하게 감지하기 위한 초음파 센서의 중요성이 날로 증대되고 있다. 특히 차량용 후방 접근 센서와 같이 외

부 환경용 초음파 센서는 엔진룸의 고열, 여름철 직사광선 및 노면 복사열 등 다양한 온도 환경에서도 안정적인 동작이 요구된다 [1,2]. 아울러 센서 모듈의 실장 및 조립 공정에서 가해지는 열 이력 이후에도 안정적인 분극 상태와 압전 특성을 유지해야 한다. 따라서 초음파 센서용 압전 세라믹 소재는 충분히 높은 큐리 온도(Curie temperature, T_c)와 우수

한 열적 안정성이 필수적으로 요구된다.

초음파 센서용 압전 세라믹 소재로 널리 활용되는 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT) 계열 세라믹은 높은 압전상수(d_{33}), 우수한 전기기계결합계수(electromechanical coupling factor, k_p)를 갖추어 액추에이터, 센서, 에너지 하베스팅 소자, 초음파 트랜스듀서 등 다양한 압전 응용 분야에서 핵심 소재로 활용되어 왔다 [3,4]. 특히, PZN과 복합 페로브스카이트를 이루어 PZN-PZT를 형성할 경우 높은 유전상수와 압전 특성은 물론 높은 T_c 를 나타내는 소재로 알려져 있다 [3].

PZN-PZT 조성을 포함한 PZT계 세라믹은 일반적으로 1,200–1,300°C의 고온 소결 공정을 필요로 한다. 이 경우 고온 환경에서 Pb 이온의 휘발이 가속되며, 이로 인해 격자 내 Pb 결핍과 산소 공공의 생성 등의 구조적 결함을 야기하여 압전 특성과 열적 안정성을 저하시킬 수 있다 [5,6]. 또한 다층 압전 소자를 제조할 경우, 내부 전극과 동시소결(co-firing)을 위해서는 소결 온도를 전극의 용점 이하로 낮추어야 하나, 현재의 고온 공정에서는 Pt와 같은 고가의 귀금속 전극에 의존할 수밖에 없어 제조 원가 절감이 어렵다는 문제가 있다 [3,7]. 따라서 소결 온도의 저감을 통해 Ag/Pd 합금과 같은 저가 전극의 적용이 가능해질 뿐만 아니라, Pb 휘발 문제 또한 완화할 수 있어 압전 특성과 공정 경제성을 동시에 개선시킬 수 있다 [22].

소결 온도를 효과적으로 낮추는 대표적인 방법으로 액상 소결 조제의 첨가가 활용되어 왔다. 액상 소결 조제는 소결 초기 단계에서 용해되어 입자 사이를 적심(wetting)으로써 물질 이동을 촉진하고, 결과적으로 치밀화 온도를 낮출 수 있다 [5,8]. 다양한 액상 소결 조제 중 LiBiO₂는 PZT계 세라믹의 저온 치밀화에 효과적인 것으로 보고된 바 있다 [9]. LiBiO₂는 낮은 용점을 가져 소결 초기 단계(700–800°C)에서 안정적인 액상을 형성하며, 이 액상이 PZT계 압전소재 입자 사이를 효과적으로 적심으로써 물질 이동을 촉진하여 저온 치밀화를 유도한다 [10–12]. 또한 LiBiO₂로부터 공급된 Bi³⁺는 Pb²⁺와 유사한 이온 반경을 가져 페로브스카이트 구조 내 A-site에 안정적으로 고용될 수 있으며, 비공유 전자쌍에 의한 비대칭 이온 변위를 통해 강유전 특성을 강화하는 것으로 알려져 있다 [13,14]. 아울러 소결 조제의 첨가 형태 역시 물질성에 영향을 미친다. Li₂CO₃와 Bi₂O₃를 개별 원료의 형태로 투입하는 경우, 소결 중 CO₂ 가스 발생에 따른 내부 기공이 잔류하기 쉽고, 반응성이 큰 Li 성분이 모재 격자 내로 국부적으로 우선 확산하여 조성 불균일과 T_c 저하를 유발할 수 있다. 반면 사전에 합성된 단일 화합물 분말 형태로 첨가할 시, 가스 발생을 원천적으로 차단할 수 있고, 승온 과정에서 입계 전반에 걸쳐 동시다발적이고 균일한 액상 형성이 가능하여 치밀화 효율과 조성 균질성을 동시에 확보할 수

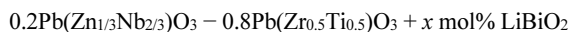
있는 것으로 보고되어 있다 [10].

이와 같이 LiBiO₂를 첨가한 PZT계 세라믹의 저온 소결에 관한 연구는 일부 보고되어 있으나, PZN-PZT 조성을 대상으로 LiBiO₂ 첨가량과 소결 온도 변화에 따른 소결 거동, 미세구조, 압전/유전 특성 및 열적 안정성을 종합적으로 분석한 연구는 미흡한 실정이다. 이에 본 연구에서는 선행 연구를 통해 압전 특성의 최적화가 이루어진 0.2PZN–0.8PZT 조성을 선정하고, LiBiO₂ 단일 화합물 분말을 0–2.0 mol% 범위에서 첨가하여 900–1,100°C의 소결 온도 구간에서 소결 특성을 평가하였다. 또한 일반적인 고온 소결 조건과의 비교를 위해, 동일한 0.2PZN–0.8PZT 조성의 LiBiO₂ 무첨가 시편(기준 시편)을 통상적으로 요구되는 소결 온도인 1,250°C에서 소결하여 특성을 평가하였다. 소결 밀도, 미세구조, 유전상수, 압전상수, 전기기계결합계수 및 큐리 온도를 종합적으로 평가함으로써, LiBiO₂ 첨가에 따른 0.2PZN–0.8PZT 세라믹의 저온 치밀화 거동과 열적 안정성을 평가하고, 우수한 전기적 특성을 갖는 최적 조성을 확보하고자 하였다.

2 실험방법

2.1 분말 제조

본 실험에서는 산화물 혼합법을 이용하여 시편을 제조하였다.



LiBiO₂의 첨가량 x 는 0, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mol%로 변화하였다. 출발원료로는 PbO(DAEJUNG, 99.9%), ZnO(DAEJUNG, 99%), Nb₂O₅(KOJUNDO, 99.9%), ZrO₂(DAEJUNG, 99%), TiO₂(DAEJUNG, 99%)를 사용하였다. 조성에 따라 원료 분말을 칭량한 후, 에탄올을 분산매로 10 mm 지르코니아 볼을 이용하여 24 h 동안 볼밀 혼합 및 분쇄하였다. 혼합된 슬러리는 120°C 오븐에서 건조한 후, 알루미늄 도가니에 넣어 850°C에서 4 h 하소하여 0.2PZN–0.8PZT 하소 분말을 제조하였다.

소결 조제로 사용한 LiBiO₂는 Li₂CO₃ (KOJUNDO, 99.99%)와 Bi₂O₃(KOJUNDO, 99.99%)를 정량으로 Li와 Bi 이온의 비율이 1:1이 되도록 정량 칭량한 후, 에탄올을 분산매로 24시간 밀링하여 습식 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 120°C 오븐에서 건조한 후 600°C에서 2시간 하소하여 LiBiO₂를 합성하였다. 합성된 분말은 20 h 이상 습식 분쇄한 후 120°C에서 24 h 이상 건조하여 최종 LiBiO₂ 첨가제 분말을 제조하였다.

하소 분말에 합성된 LiBiO₂ 분말을 각 조성에 맞게 첨가한

후, 에탄올 용매에서 24 h 동안 재분말 혼합 및 분쇄를 수행하고 건조하였다.

2.2 시편 제조

건조된 분말에는 분말 총량 대비 5 wt%의 PVA 10% 바인더 수용액을 첨가하였고, $\phi 10$ mm 몰드를 이용하여 100 MPa의 압력으로 일축 가압 성형하였다. 성형체는 퍼니스에서 5°C/min 승온 속도로 600°C까지 가열하여 2시간 유지함으로써 탈지하였다. PbO의 증발을 억제하기 위해 알루미늄 도가니 내에 0.2PZN-0.8PZT 분말을 분위기 파우더로 사용하여 밀폐 분위기에서 소결하였다. 소결은 5°C/min의 승온 속도로 900°C, 950°C, 1,000°C, 1,050°C 및 1,100°C에서 각각 2시간 유지하였다. 또한 고온 소결 조건과의 비교를 위한 기준 시편($x = 0$)은 5°C/min의 승온 속도로 1,250°C에서 2시간 유지하여 소결하였다.

소결된 시편을 2,000번 사포로 양면을 연마한 후, Ag 페이스트를 스크린 프린팅법으로 양면에 도포하고 700°C에서 10분간 소성하여 전극을 형성하였다. 이후 전극이 형성된 시편은 100°C 실리콘 오일에서 3.0 kV/mm의 직류 전계를 20분간 인가하여 분극 처리하였다.

2.3 특성 평가

시편의 소결 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 미세구조는 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, SU5000, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 압전상수는 d_{33} meter (YE2730A, Sinocera, China)를 이용하여 측정하였다. 유전상수는 임피던스 분석기(E4990A, Keysight, USA)를 사용하여 1 kHz에서 정전용량(capacitance)을 측정하여 계산하였다. 전기 기계결합계수(k_p)는 동일한 임피던스 분석기를 이용한 공진-반공진법을 통해 산출하였다. 온도에 따른 캐패시턴스 변화는 임피던스/게인-위상 분석기(4194A, Hewlett-Packard, USA)를 이용하여 1 kHz 주파수에서 측정하였다. 소결한 시편의 결정 구조 및 상 분석은 X-선 회절 분석기(XRD: D8 ADVANCE, Bruker, USA)를 이용하여 확인하였다. Cu K α 선을 사용하여 20–80° 범위에서 2°/min의 스캔 속도로 측정하였다.

3 결과 및 고찰

그림 1은 LiBiO₂ 첨가량과 소결 온도 변화에 따른 0.2PZN-

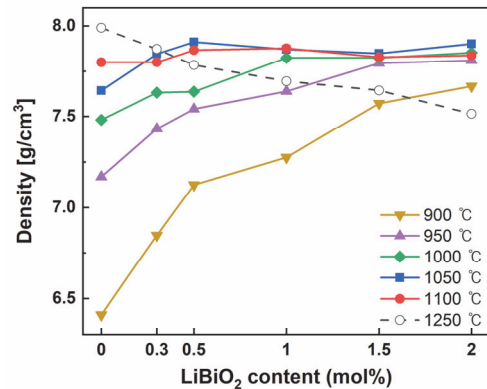


Fig. 1. Sintered density of 0.2PZN-0.8PZT ceramics as a function of LiBiO₂ content and sintering temperature

0.8PZT 시편의 소결 밀도 변화를 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가함에 따라 소결 밀도는 증가하는 경향을 나타내었고, 1,050°C의 소결 조건에서 $x = 0.5$ mol% LiBiO₂를 첨가하였을 때 최대 밀도인 7.91 g/cm³의 값이 얻어졌다. 특히, 900°C의 저온 소결 조건에서 LiBiO₂ 첨가량에 따른 밀도 변화 폭이 다른 온도 구간에 비해 현저히 크게 나타났다. 구체적으로, $x = 0$ 인 시편의 소결 밀도는 약 6.41 g/cm³에 불과한 반면, $x = 2.0$ mol% 시편에서는 약 7.67 g/cm³로 증가하였다. 이는 LiBiO₂의 첨가가 저온에서의 치밀화를 효과적으로 촉진하였음을 시사한다. LiBiO₂가 첨가된 조성은 약 550°C 부근에서 수축이 시작되며, 소결 초기 단계인 약 700–800°C 대역에서의 액상 형성에 의한 입자의 재배열에 기인하는 것으로 보고되어 있다 [10,12,15]. 형성된 액상은 소결 초기 단계에서 입자 사이의 기공을 채우고 물질 이동을 촉진함으로써, 저온에서도 효과적인 치밀화를 유도하는 것으로 사료된다 [8,16]. 반면, 1,050°C 이상의 소결 온도 구간에서는 LiBiO₂ 첨가량에 따른 밀도 편차가 감소하며 소결 거동이 안정화되는 경향을 보였다. 이는 LiBiO₂가 첨가된 조성에서는 950°C 부근에서 치밀화가 상당 부분 진행되어, 그 이상의 온도 대역에서는 소결 거동이 안정화되는 것으로 해석된다 [5]. 1,100°C로 소결 온도를 높이면 일부 조성에서 밀도의 변화폭이 정체되거나 소폭 감소하는데, 이는 과소결에 의한 이상 결정립 성장 또는 고온에서의 Pb의 휘발에 기인하는 것으로 보인다 [6,22]. 한편, 소결 조제를 첨가하지 않고도 충분한 치밀화가 이루어지는 1,250°C 소결 조건(기준 시편)에서는 LiBiO₂ 첨가량이 증가할수록 오히려 소결 밀도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 소결 이론에서 잘 알려진 바와 같이, 이미 치밀화가 완료된 조건에서 과잉의 저융점 액상을 첨가함으로써 grain의 성장에 따라 기공의 성장이 이루어지고, 이로 인한

기공의 압력 감소에 따른 밀도 감소에 의한 효과와 더불어 고온에서의 휘발에 의해 밀도가 낮아지는 것으로 사료된다 [23]. 이러한 결과는 LiBiO₂ 첨가에 의한 치밀화 촉진 효과가 첨가량과 소결 온도에 따라 그 영향이 상이하게 나타남을 확인할 수 있다.

그림 2는 900°C에서 소결한 0.2PZN-0.8PZT 시편의 연마면 SEM 이미지로, LiBiO₂ 무첨가 시편 [그림 2(a)]과 2.0 mol% 첨가 시편 [그림 2(b)]의 미세구조를 비교한 것이다. LiBiO₂를 첨가하지 않은 시편 [그림 2(a)]에서는 결정립 성장이 충분히 진행되지 않았으며, 치밀화가 거의 진행되지 않아 연마면이 형성되지 않고 다수의 기공이 분포함을 확인할 수 있다. 이는 그림 1에서 확인된 낮은 소결 밀도(약 6.41 g/cm³)와 일치되는 결과로서, LiBiO₂의 첨가 없이는 900°C에서 0.2PZN-0.8PZT 조성의 충분한 치밀화가 이루어지지 않음을

미세구조적으로 뒷받침한다. 반면, LiBiO₂를 2.0 mol% 첨가한 시편 [그림 2(b)]은 동일한 900°C 소결 조건에서 입자 간 결합이 발달하여, 보다 조밀한 미세구조가 형성된 것이 관찰된다. 따라서 그림 2의 미세구조 변화는 LiBiO₂ 첨가가 900°C의 저온 소결 조건에서 치밀화를 촉진하였음을 보여주며, 그림 1에서 확인된 소결 밀도 증가 경향을 뒷받침한다. 한편, LiBiO₂를 첨가하지 않고 1,250°C에서 소결한 기준 시편 [그림 2(c)]은 900°C 무첨가 시편 [그림 2(a)]과 달리 결정립이 충분히 성장하고 기공이 현저히 감소한 치밀한 미세구조를 나타내었다. 이는 소결 조제 없이 충분한 치밀화를 얻기 위해서는 1,250°C 수준의 고온이 요구됨을 의미하며, LiBiO₂를 첨가한 시편 [그림 2(b)]이 900°C의 저온에서도 이에 준하는 치밀한 미세구조를 형성한 것과 대비된다. 따라서 그림 2의 미세구조 비교는 LiBiO₂ 첨가가 소결 온도를 크게 낮추면서

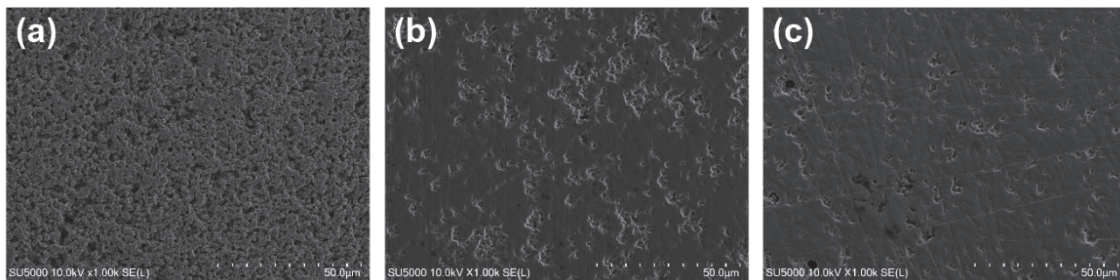


Fig. 2. Polished-surface SEM images of 0.2PZN-0.8PZT ceramics: (a) 0 mol% and (b) 2.0 mol% LiBiO₂ sintered at 900°C, and (c) 0 mol% LiBiO₂ sintered at 1,250°C

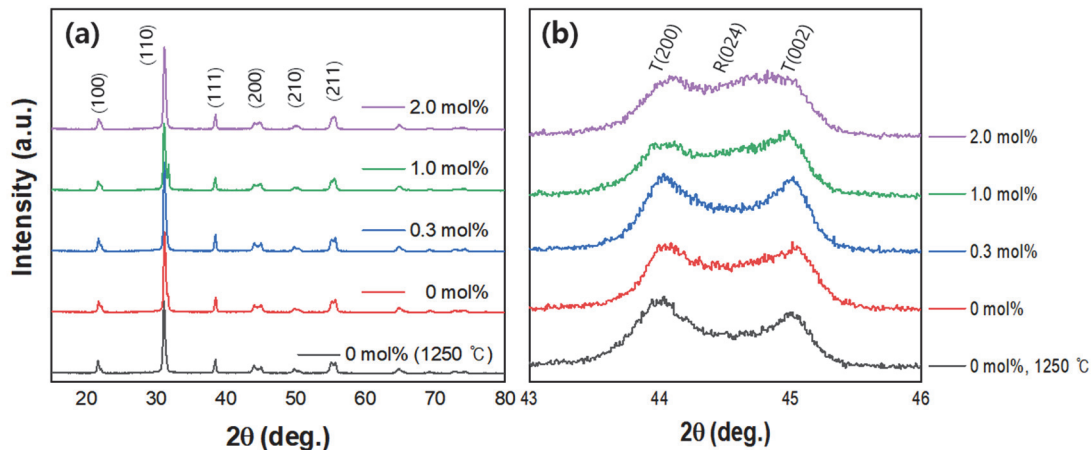


Fig. 3. XRD patterns of 0.2PZN-0.8PZT ceramics with different LiBiO₂ contents, which were sintered at 1,050°C: (a) $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ and (b) $2\theta = 43\text{--}46^\circ$

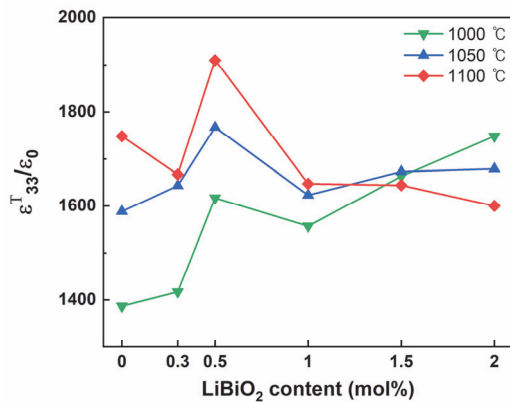


Fig. 4. Dielectric constant ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) of 0.2PZN-0.8PZT ceramics as a function of LiBiO_2 content and sintering temperature

도 효과적인 치밀화를 유도함을 명확히 보여주는 결과이다. 1,050°C에서 소결한 0.2PZN-0.8PZT 시편의 LiBiO_2 첨가량에 따른 XRD 패턴과 기준 시편(0 mol%, 1,250°C)의 XRD 패턴을 함께 나타낸 것이다. 모든 조성에서 이차상에 해당하는 회절 피크는 관찰되지 않았으며, 페로브스카이트(perovskite) 주상이 형성되었음을 확인하였다. 이는 첨가된 LiBiO_2 가 모재와 반응하여 별도의 결정질 이차상을 형성하지 않고 격자 내에 고용되었음을 의미한다.

43-46° 구간의 확대 패턴에서는 (002)/(200) 계열 피크의 분리(터블릿)가 관찰되었으며, 정방정(tetragonal) 페로브스카이트 구조가 형성되었음을 확인하였다. 정방정성(c/a)은 $x = 0.3$ mol%에서 1.022로 가장 높은 값을 나타냈으나, 소량 첨가로 인해 뚜렷한 격자상수의 변화는 확인되지 않았다. 한편 $x = 1.0$ mol% 이상으로 증가함에 따라 c/a 값은 1.015 수준으로 감소하였고, (002)/(200) 터블릿의 분리가 완화되어 정방정성(tetragonality)이 다소 약화되는 경향을 나타내었다. 이와 같이 첨가량 증가에 따라 정방정성이 약화되는 거동은, LiBiO_2 내의 Bi 이온이 A-site에 치환 및 고용되면서 격자 왜곡에 영향을 미친 결과로 판단되며, 이로부터 Bi 이온이 페로브스카이트 주상의 A-site에 치환되는 것을 간접적으로 추정할 수 있다 [18].

그림 4는 LiBiO_2 첨가량과 소결 온도에 따른 0.2PZN-0.8PZT 시편의 유전상수($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)의 거동을 나타낸 것이다. 소결 온도 1,050°C와 1,100°C의 경우 LiBiO_2 첨가량이 증가함에 따라 유전상수가 1,700 전후의 값을 나타내었으며 1,100°C, $x = 0.5$ mol% 조건에서 약 1,930의 최대 유전상수가 관측되었다. 한편, 1,000°C에서 소결한 시편의 경우 LiBiO_2 첨가량이 증가함에 따라 유전상수가 증가하는 경향을 보였

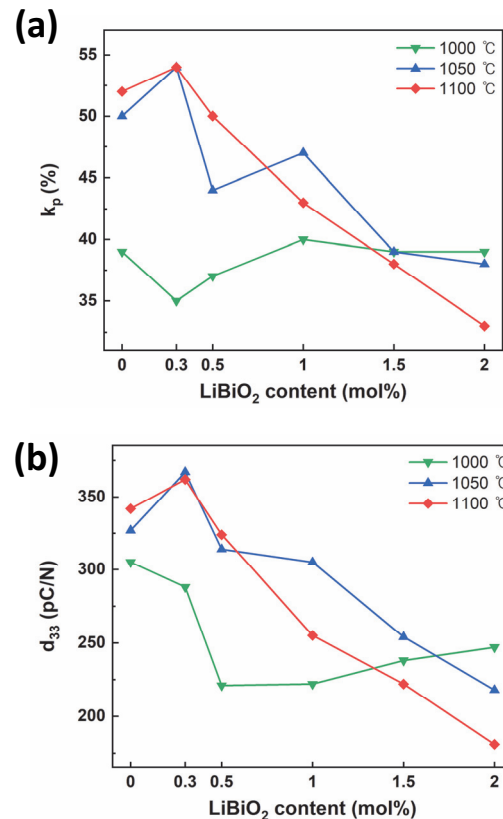


Fig. 5. Piezoelectric properties of 0.2PZN-0.8PZT ceramics as a function of LiBiO_2 content and sintering temperature: (a) piezoelectric coefficient d_{33} and (b) electromechanical coupling factor k_p

다. 이는 낮은 첨가량 구간에서는 상대적으로 낮은 소결 온도로 인해 치밀화가 충분히 진행되지 않아 유전상수가 낮게 나타났으나, LiBiO_2 첨가량이 증가함에 따라 치밀화가 촉진되어 유전상수가 다른 소결 온도 조건과 유사한 수준으로 증가한 것으로 판단된다.

전반적으로 $x = 0.5$ mol%에서 유전상수가 상대적으로 높게 나타났으며, 이는 해당 첨가량 구간에서 LiBiO_2 에 의한 액상 소결 효과가 치밀화 향상에 효과적으로 작용한 결과로 사료된다. 이는 LiBiO_2 첨가에 의해 소결체의 치밀화와 결정립 성장이 촉진되면서 기공 및 입계에 의한 도메인 벽 피닝(domain wall pinning) 효과가 상대적으로 완화된고, 이에 따라 외부 전기장에 대한 도메인 벽 이동이 보다 용이해진 결과로 해석된다 [17].

그림 5는 LiBiO_2 첨가량에 따른 0.2PZN-0.8PZT 조성물의 압전상수 d_{33} [그림 5(a)] 전기기계결합계수 k_p [그림 5(b)]의 거동을 나타낸 것이다. d_{33} 의 경우, LiBiO_2 를 첨가하지 않은

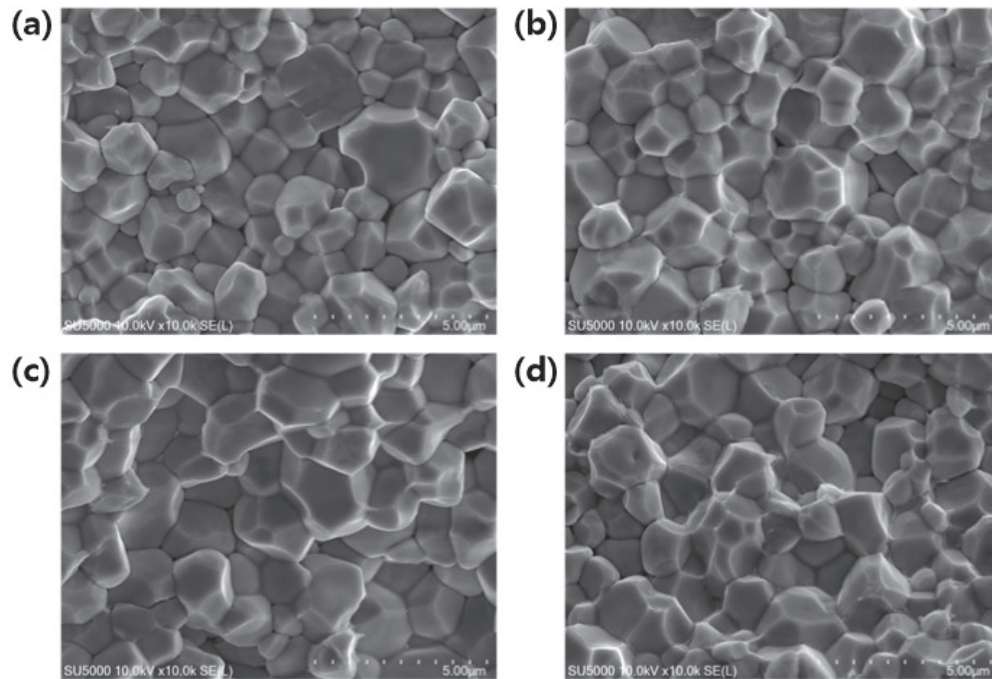


Fig. 6. Fracture-surface SEM images of 0.2PZN-0.8PZT ceramics sintered at 1,050°C with different LiBiO₂ contents: (a) 0 mol%, (b) 0.3 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 1.0 mol%

기본 조성($x = 0$)에서 1,050°C 및 1,100°C 소결 시편이 각각 약 327 pC/N 및 325 pC/N의 값을 나타냈으며, $x = 0.3$ mol%에서 1,050°C 소결 시편이 약 367 pC/N으로 최대값에 도달하였다. 이는 소량의 LiBiO₂ 첨가에 따른 액상 소결 효과가 시편의 치밀화를 촉진하고, 그 결과 분극 과정에서 외부 전기장에 의한 도메인 정렬 효율이 향상된 결과로 해석된다. 치밀한 소결체에서는 기공에 의한 전계 분산이 억제되어 도메인 스위칭(switching)이 보다 효과적으로 이루어지기 때문이다 [3,4]. 1,050°C 및 1,100°C 소결 조건에서 첨가량이 0.3 mol% 이상 증가하는 경우, 압전상수는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 1.0 mol% 이상에서는 감소폭이 더욱 뚜렷해지며, $x = 2.0$ mol%에서 1,100°C 소결 시편은 약 183 pC/N으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이는 고온 소결 조건에서 가속되는 Pb 휘발에 의해 조성 결함이 야기되어 압전 특성을 저하시키는 것으로 사료된다 [5,6]. 아울러 그림 3에서 확인된 바와 같이, 과량의 LiBiO₂로 인해 정방정성(c/a)이 약화되며, 이러한 정방정성 약화는 자발 분극의 감소를 수반하여 압전 특성이 저하되는 구조적 요인으로 작용한 것으로 판단된다.

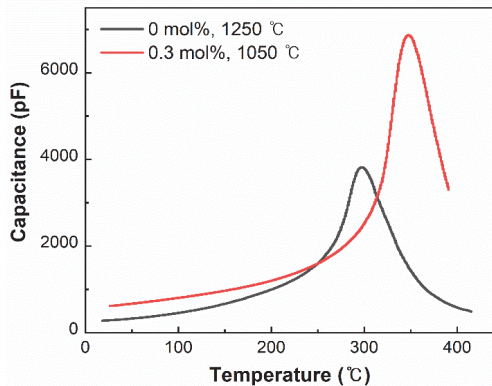
k_p 의 거동 [그림 5(b)]은 d_{33} 와 매우 유사한 경향을 나타내었다. $x = 0.3$ mol%에서 1,050°C 및 1,100°C 소결 시편이 약

0.54의 최대 k_p 를 나타내었다. 한편, 최대 소결 밀도가 0.5 mol% 부근에서 나타난 것(그림 1) 달리, 압전 특성은 $x = 0.3$ mol%에서 최댓값을 보였다. 압전 특성의 향상이 치밀화 효과만으로 설명되지 않으며, 치밀화에 의한 기공 감소가 도메인 정렬 효율을 높이는 동시에 정방정 구조가 가장 안정적으로 유지되는 조성인 $x = 0.3$ mol%에서 최적의 압전 특성이 확보된 것으로 사료된다. 다만 이 조성에서 특성이 극대화되는 명확한 원인을 규명하기 위해서는 추가적인 분석이 필요하다. 그림 6은 1,050°C에서 소결한 0.2PZN-0.8PZT 시편의 파단면 SEM 이미지로서, LiBiO₂ 첨가량을 $x = 0$ [그림 6(a)], 0.3 [그림 6(b)], 0.5 [그림 6(c)], 1.0 mol% [그림 6(d)]로 변화시킨 경우의 미세구조를 비교한 것이다. $x = 0$ 시편 [그림 6(a)]에서는 결정립 간 네킹(necking) 및 입계 결합이 충분히 발달하지 않았으며, 일부 기공이 관찰되어 1,050°C 조건에서도 치밀화가 제한적으로 진행되었음을 확인할 수 있다.

반면, $x = 0.3$ mol% 첨가 시편 [그림 6(b)]에서는 결정립 간 결합이 향상되고 기공이 현저히 감소하여, $x = 0$ 시편에 비해 보다 치밀한 미세구조가 형성되었음을 확인할 수 있다. $x = 0.5$ mol% 이상 첨가 시편 [그림 6(c), (d)]에서는 결정립이 더욱 조대화되고 입계가 뚜렷하게 발달하는 양상이 관찰되었으며, 이는 과량의 LiBiO₂ 첨가에 따른 액상 소결 촉진 효과가 더

Table 1. Electrical properties of 0.2PZN-0.8PZT ceramics with LiBiO₂ addition

Sintering temp. [°C]	LiBiO ₂ [mol%]	Density [g/cm ³]	Relative density [%]	$\epsilon^{T_{33}/\epsilon_0}$	d_{33} [pC/N]	k_p	T_c [°C]
1,250	0	7.99	98.2	1,800	367	0.52	297.2
1,050	0	7.64	93.6	1,588	327	0.50	-
1,050	0.3	7.85	96.2	1,643	367	0.54	347.8

**Fig. 7.** Temperature dependence of capacitance (1 kHz) of 0.2PZN-0.8PZT ceramics without LiBiO₂ sintered at 1,250°C and with 0.3 mol% LiBiO₂ sintered at 1,050°C

욱 강하게 나타난 결과로 해석된다. 이와 같은 미세구조 변화는 LiBiO₂ 첨가가 1,050°C의 소결 조건에서 치밀한 미세구조 형성에 효과적으로 기여하였음을 뒷받침한다. 그림 7은 LiBiO₂ 무첨가 기본 조성을 1,250°C에서 소결한 시편과 $x = 0.3$ mol% LiBiO₂ 첨가 조성을 1,050°C에서 소결한 시편의 1 kHz에서 온도에 따른 캐패시턴스(capacitance) 변화를 나타낸 것이다. 캐패시턴스가 최대값을 나타내는 온도를 큐리 온도(Curie temperature, T_c)로 정의하였으며, $x = 0$ 인 기본 조성 시편의 T_c 는 297.2°C, $x = 0.3$ mol% LiBiO₂ 첨가 시편의 T_c 는 347.8°C로 각각 측정되었다. 일반적으로 저온 소결 조제의 첨가는 격자 내 이중 이온의 고용에 의한 구조 왜곡으로 T_c 를 저하시키는 경향이 있는 것으로 보고되어 있으나 [6,19,20], 본 연구에서는 LiBiO₂ 첨가에 의해 T_c 가 약 50°C 향상되는 결과가 관찰되었다. 이는 1,050°C의 저온 소결에 의해 PbO 휘발이 효과적으로 억제됨으로써 Pb 결핍에 의한 구조 결함이 완화되어 T_c 저하가 억제된 결과로 판단된다 [5,21]. 아울러 LiBiO₂에 포함된 Bi³⁺(1.36 Å)는 Pb²⁺(1.49 Å)와 이온 반경이 비교적 유사하여 A-site 치환 시 페로브스카이트 구조를 안정적으로 유지하며 격자 내에 고용될 수 있다. 그림 3의 XRD 분석에서 이차상에 해당하는 회절 피크

가 관찰되지 않은 점은 첨가된 Bi³⁺가 격자 내 고용되었음을 의미한다. 특히, Bi³⁺의 6s² 비공유 전자쌍(lone-pair electrons)에 의해 비대칭적인 전자 분포를 형성하고, A-site에서 자발적인 이온 변위(off-centering)를 유발하여 자발 분극을 강화하고 강유전 왜곡을 안정화하는 것으로 알려져 있으며 [13,14], 이러한 효과가 T_c 향상에 기여한 것으로 사료된다. 또한, LiBiO₂ 첨가 시편에서는 캐패시턴스 피크의 폭도 좁아지는 경향이 관찰되었다. 이는 저온 소결에 따른 PbO 휘발 억제와 치밀화 향상으로 조성 및 미세구조의 불균일성이 완화되어, 상전이 부근의 유전 응답이 보다 뚜렷하게 나타난 결과로 해석된다.

LiBiO₂ 첨가를 통한 0.2PZN-0.8PZT 조성의 저온 소결 실험 결과는 표 1에 정리한 바와 같이, LiBiO₂ 무첨가 시편은 1,250°C에서 98.2%의 높은 상대밀도를 나타낸 반면, 1,050°C에서는 상대밀도가 93.6%로, 저온 조건에서 충분한 치밀화가 일어나지 않았다. 그러나 0.3 mol% LiBiO₂를 추가한 시편은 1,050도에서도 96.2%의 상대밀도를 나타내어, LiBiO₂ 첨가에 따른 저온 소결 촉진 효과를 확인한 바이다. 특히 $x = 0.3$ mol% / 1,050°C 조건의 시편은 $d_{33} = 367$ pC/N, $k_p = 0.54$, $\epsilon^{T_{33}/\epsilon_0} = 1,643$, $T_c = 347.8^\circ\text{C}$ 의 우수한 물성을 동시에 달성하였다. 이는 1,250°C에서 소결한 기본 조성($d_{33} = 367$ pC/N, $k_p = 0.52$, $T_c = 297.2^\circ\text{C}$) 대비 동등 이상의 압전 특성을 유지하면서 소결 온도를 200°C 저감시키며, T_c 를 약 50°C 향상시킨 결과이다.

4 결론

본 연구에서는 사전 합성된 LiBiO₂를 소결 조제로 활용하여 0.2PZN-0.8PZT 세라믹의 저온 소결 특성 및 전기적 물성을 체계적으로 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- (1) LiBiO₂ 첨가는 액상을 형성하여 저온 소결을 효과적으로 촉진하였다. 900°C 소결 조건에서 첨가량 증가에 따라 소결 밀도가 약 6.41 g/cm³에서 7.67 g/cm³ 수준으로 현저히 증가하였다.
- (2) 미세구조 분석 결과, LiBiO₂ 첨가에 의해 결정립 성장이

촉진되고 입계 결합이 치밀해지는 양상이 관찰되었다. 이는 액상 소결에 의한 물질 이동 및 치밀화 촉진과 일치하는 결과이다.

(3) 압전 특성은 $x = 0.3 \text{ mol\%}$ / $1,050^\circ\text{C}$ 조건에서 $d_{33} = 367 \text{ pC/N}$, $k_p = 0.54$ 의 최대값을 나타내었으며, 이는 1250°C 소결 기준 조성($d_{33} = 367 \text{ pC/N}$, $k_p = 0.52$)과 동등 이상의 수준이다.

(4) LiBiO₂ 첨가 시편($x = 0.3 \text{ mol\%}$ / $1,050^\circ\text{C}$)의 T_c 는 347.8°C 로, 기준 조성(297.2°C) 대비 약 50°C 향상되었다. 이는 저온 소결에 의한 PbO 휘발 억제로 Pb 결핍 결합이 감소하고, Bi³⁺의 A-site 치환에 의한 비공유 전자쌍 효과로 자발 분극이 강화된 결과로 판단된다.

따라서 LiBiO₂는 0.2PZN-0.8PZT 세라믹의 저온 소결 조제로서 유효하며, 압전 특성의 저하 없이 소결 온도를 낮출 수 있는 첨가제로 활용 가능성을 확인하였다.

ORCID

Hyo Soon Shin <https://orcid.org/0000-0002-2102-5763>

감사의 글

This work was supported by the Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE) and the Korea Evaluation Institute of Industrial Technology (KEIT) through the Materials and Components Technology Development Program (Project No. RS-2024-0045 9521).

Conflict of Interest

The authors have no conflicts of interest to declare.

Author Contributions

Nayoon Kwon: Investigation, Formal analysis, Data Curation, Visualization, Writing - Original Draft.

Yong Geun Choi: Investigation, Writing - Review & Editing, Formal analysis.

Young Jin Lee: Supervision, Project administration.

Dong Hun Yeo: Supervision, Project administration.

Hyo Soon Shin: Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Project administration.

Joon-Hyung Lee: Supervision.

Data Availability

Data available on request from the authors.

References

- [1] T. Stevenson, D. G. Martin, P. I. Cowin, A. Blumfield, A. J. Bell, T. P. Comyn, and P. M. Weaver, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **26**, 9256 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3629-4>
- [2] X. Jiang, K. Kim, S. Zhang, J. Johnson, and G. Salazar, *Sensors*, **14**, 144 (2014).
doi: <https://doi.org/10.3390/s140100144>
- [3] J. Yoo, J. Hwang, S. Lee, K. Chung, and H. Lee, *J. Electroceram.*, **17**, 525 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10832-006-8567-3>
- [4] J. Zhang, Y. Zhang, Z. Yan, A. Wang, P. Jiang, and M. Zhong, *Sci. Eng. Compos. Mater.*, **27**, 359 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1515/secm-2020-0039>
- [5] X. X. Wang, K. Murakami, O. Sugiyama, and S. Kaneko, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1367 (2001).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00020-6)
- [6] S. Li, J. Fu, and R. Zuo, *Ceram. Int.*, **47**, 20117 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.018>
- [7] J. Zhang, Y. Guo, Q. Liu, and F. Zeng, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*, **8**, 100640 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2023.100640>
- [8] S. Y. Cheng, S. L. Fu, and C. C. Wei, *Ceram. Int.*, **13**, 223 (1987).
doi: [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(87\)90066-6](https://doi.org/10.1016/0272-8842(87)90066-6)
- [9] T. Hayashi, T. Inoue, Y. Nagashima, J. Tomizawa, and Y. Akiyama, *Ferroelectrics*, **258**, 53 (2001).
doi: <https://doi.org/10.1080/00150190108008657>
- [10] S. C. Hong, S. Y. Kim, D. H. Yeo, H. S. Shin, Z. H. Park, and S. Nahm, *J. Korean Ceram. Soc.*, **59**, 638 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1007/s43207-022-00205-0>
- [11] T. Hayashi, J. Tomizawa, T. Hasegawa, and Y. Akiyama, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1037 (2004).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00497-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00497-7)
- [12] T. Hayashi, T. Hasegawa, and Y. Akiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 6683 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.6683>
- [13] Z. Liu, H. Wu, J. Zhuang, G. Niu, N. Zhang, W. Ren, and Z. G.

- Ye, *CrystEngComm*, **24**, 220 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1039/D1CE00962A>
- [14] R. Seshadri and N. A. Hill, *Chem. Mater.*, **13**, 2892 (2001).
doi: <https://doi.org/10.1021/cm010090m>
- [15] R. H. Liang, W. Z. Zhang, M. Gao, L. Wang, and X. L. Dong, *Ceram. Int.*, **39**, 563 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.065>
- [16] K. Wang, X. Zhu, Y. Zhang, and J. Zhu, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**, 15512 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7439-8>
- [17] J. Schultheiß, S. Checchia, H. Uršič, T. Frömling, J. E. Daniels, B. Malič, T. Rojac, and J. Koruza, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 3965 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.054>
- [18] Y. Zeng, F. Yao, G. Zhang, S. Liu, S. Jiang, Y. Yu, J. He, L. Zhang, and J. Yi, *Ceram. Int.*, **39**, 3709 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.204>
- [19] S. Y. Zhao and J. J. Bian, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **34**, 1202 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10658-6>
- [20] F. Gao, R. Hong, J. Liu, Z. Li, and C. Tian, *Ceram. Int.*, **35**, 1863 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.029>
- [21] R. Mazumder and A. Sen, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 2731 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.032>
- [22] M. Kim, G. Kim, M. Lee, H. Kim, J. Yoo, and S. A. Whang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **38**, 113 (2025).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2025.38.1.16>
- [23] K. Kim, J. Yoo, S. A. Whang, S. H. Lee, H. R. Park, I. Im, and C. W. Oh, *J. Electr. Electron. Mater.*, **38**, 580 (2025).
doi: <https://doi.org/10.4313/JEEM.2025.38.5.15>