

# Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹의 유전 및 초전 특성

## Dielectrical and Pyroelectrical Properties of Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> Compound Ceramics

이성갑, 조현무

(Sung-Gap Lee, Hyun-Moo Cho)

### Abstract

Ferroelectric 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) (x=0.65, 0.85) specimens were fabricated by the solid-state reaction method, and especially PZT(90/10) and PZT(10/90) powders were derived by the sol-gel method. All specimens showed a uniform ferroelectric grain without the presence of the pyrochlore phase. Average grain size increased with an increase in sintering temperature, the values for the x=0.65 and x=0.85 specimens sintered at 1250°C were 14.4 μm and 9.8 μm, respectively. The dielectric constant and dielectric loss of the x=0.65 specimen sintered at 1250°C were 1247, 2.06%, respectively. The coercive field and the remanent polarization of x=0.65 and x=0.85 specimens sintered at 1250°C were 8.5kV/cm, 13 μC/cm<sup>2</sup> and 17.2kV/cm, 28 μC/cm<sup>2</sup>, respectively. The pyroelectric coefficient of the x=0.65 and x=0.85 specimens sintered at 1250°C were 5.64×10<sup>-8</sup>C/cm<sup>2</sup>K and 2.76×10<sup>-8</sup>C/cm<sup>2</sup>K, respectively.

**Key Words** : PZN-PZT ceramics, sol-gel method, pyroelectric constant, dielectric constant

### 1. 서 론

1960년 Smolenski 등에 의해 A(B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub>형 복합 페로브스카이트 구조를 갖는 강유전성 세라믹에 대한 연구가 시작된 이래[1], Pb(Co,Nb)O<sub>3</sub>-Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, Pb(Zn,Nb)O<sub>3</sub>-Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, Pb(Mg,Nb)O<sub>3</sub>-Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 등 3성분계 세라믹의 유전, 압전 및 강유전 특성에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으며 [2-4], 현재 이러한 재료를 이용하여, 고유전율 세라믹 커패시터, 압전 액츄에이터, 압전 진동자 및

압전 변환기로 널리 이용되고 있다[5,6]. 이러한 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)계 3성분계 세라믹은 단일 성분계 BaTiO<sub>3</sub> 또는 2성분계인 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹 과 비교하여, 우수한 유전 및 압전 특성을 나타내는 조성변태 상경계 영역이 더욱 확대되며, 넓은 온도범위에 대해 우수한 온도안정성 그리고 소량의 불순물 첨가에 따라 원하는 재료 특성의 선택 폭이 넓다는 장점을 가지고 있다. 특히 Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(PZN)는 능면체정계를 가지며, 큐리온도가 140°C인 강유전체로서, Pb를 함유한 복합 페로브스카이트 물질중에 비교적 높은 큐리온도를 가지고 있으며, 우수한 전기적, 광학적 특성을 나타내는 물질이다[7].

따라서 본 연구에서는 우수한 전기적 특성을 나타내는 PZT 물질에 PZN을 고용시킨 Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 3성분계 세라믹을 제작하고, 유전 및 초전특성을 측정하여 다양한 전기·전

서남대학교 전자전기공학과

(전북 남원시 광치동 720,

Fax : 063-620-0211

E-mail : lsgap@tiger.seonam.ac.kr)

2001년 6월 18일 접수, 2001년 7월 24일 1차심사완료

2001년 8월 10일 2차심사완료, 2001년 8월 23일 3차심

사완료

자 소자로의 응용가능성을 고찰하고자 한다. 특히 PZN-PZT 3성분계 세라믹에 서로 다른 조성의 PZT 물질이 고용되었을 때, 시편의 전기적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

### 2. 실험

기본 조성식은  $0.05\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3-(0.95-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ 이며, 출발 원료로는 특급 시약을 사용하였다. 먼저 ZnO의 강한 공유결합에 의한 pyrochlore상의 생성을 억제하기 위해 ZnO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 혼합, 분쇄하고 1000℃에서 2시간 동안 열처리하여 columbite구조의 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 합성하였다. 그 후, 솔-젤법을 이용하여 능면체정계의 PZT(90/10)과 정방정계의 PZT(10/90)의 분말을 각각 합성하였으며, 그림 1의 제조공정에서 나타낸 바와 같이 제조된 각각의 분말과 PbO를 혼합, 분쇄한 후, 900℃에서 2시간 동안 하소하였고, 소결 시간을 2시간으로 고정시킨 후, 소결온도를 1150~1250℃로 변화시켜 PZN-PZT 시편을 제작하였다. 이때 하소 및 소결시 전기로의 온도 상승율은 모두 300℃/h로 하였으며, 성형된 시편은 원판형의 모양으로 두께와 직경은 각각 2mm, 12mm이었다. 제작된 시편의 구조적 특성을 관찰하기 위해 X-선 회절분석(Hitachi-1) 및 미세구조(Hitachi, 4700)를 관찰하였다. 또한 전기적 특성을 관찰하기 위해 1mm의 두께로 표면 연마한 시편을 110℃의 실리콘유 속에서 DC 30kV/cm의 전압을 인가하여 분극처리를 행하였으며, 온도 및 주파수 변화에 따른 유전 및 초전특성을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 소결온도에 따른 X-선 회절분석 결과 및 소결온도를 나타낸 것이다. 제작된 모든 시편에서 이차상 또는 pyrochlore상이 없는 균질한 다결정성의 강유전상을 나타내었으며, 소결온도가 증가함에 따라 회절강도가 증가하고, 표 1에서 나타낸 바와 같이 소결밀도가 증가하는 것으로 보아 소결성이 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 본 연구에서 관찰하고자 하는 서로 다른 조성의 능면체정계의 PZT(90/10) 물질과 정방정계의 PZT(10/90) 물질의 고용효과는 관찰되지 않았으며, 이는 시편 소결시 서로 다른 조성의 PZT 결정립들의 Zr과

Ti 이온이 농도차에 의해 인접한 결정립의 표면으로 확산되었기 때문으로 사료된다.

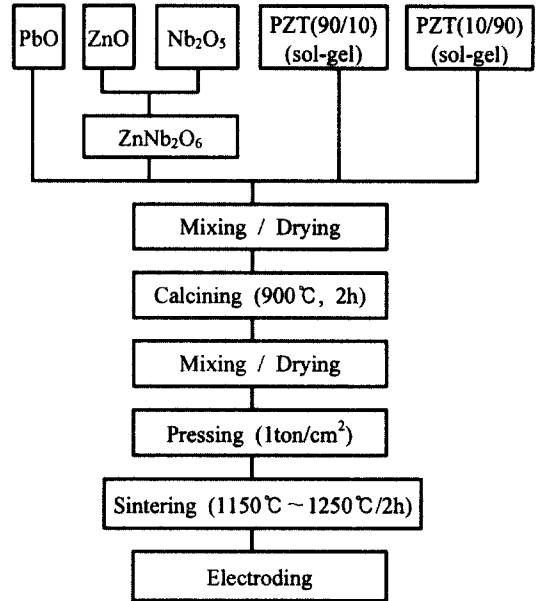


그림 1. PZN-PZT 시편의 제조공정.

Fig. 1. Flow chart for the preparation of PZN-PZT specimens.

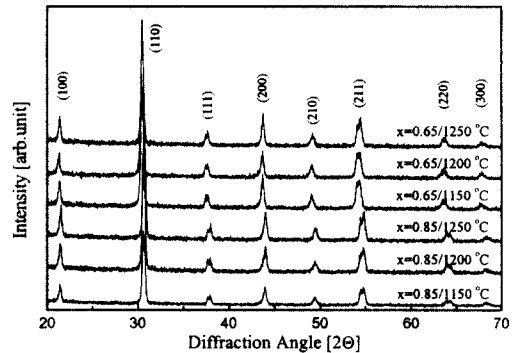


그림 2. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 조성 및 소결온도에 따른 X-선 회절 모양.

Fig. 2. X-ray patterns with variation of composition and sintering temperature in the 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens.

그림 3과 표 1은 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 조성, 소결온도에 따른 표면 미세구조 및 소결밀도와 평균 결정립의 크기를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, 1250°C에서 소결시킨 x=0.65 시편에서 14.4 μm의 최대 크기를 나타내었다.

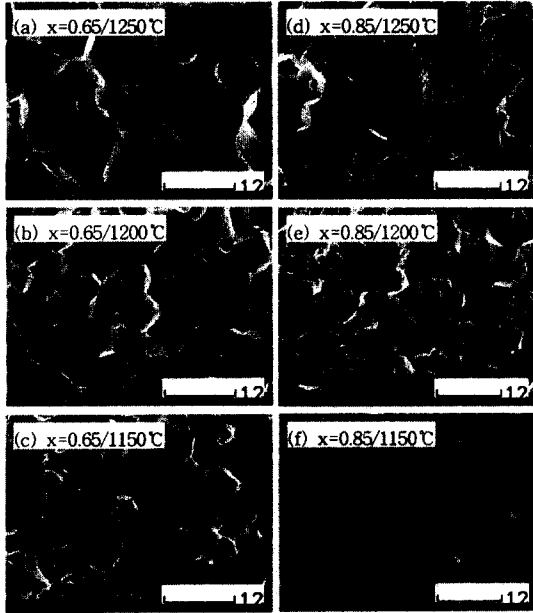


그림 3. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 소결온도에 따른 표면 미세구조.  
 Fig. 3. Surface microstructure with variation of sintering temperature in 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens.

그림 4는 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 소결온도에 따른 유전율 및 유전손실을 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을, 유전손실은 약간 감소하는 경향을 나타내었으며, 1250°C에서 소결시킨 조성비 x=0.85인 시편의 경우 유전상수는 516의 값을 나타내었으며, x=0.65인 시편은 1247의 값을 나타내었다. 이는 소결온도가 높아지면서 결정립의 크기가 증가하기 때문이며, 조성비 x=0.65의 시편인 경우에는 우수한 유전 및 압전특성을 나타내는 조성변태 상경계 부근에 접근하기 때문으로 사료되며, 유전손실은 2.7% 이하의 값을 나타내었다. 특히 단일 조성의 PZT(70/30)을 사용한 0.05PZN-

0.95PZT 시편의 경우에는 유전상수 특성이 약 400 정도의 값을 나타내었다.[8] 그러나 본 연구에서 제작한 5/65/30 시편의 경우에는 1247의 매우 우수한 특성을 나타내었으며, 이는 시편 소결시 인접 결정립으로 농도차에 의한 Zr과 Ti 이온의 확산에 의한 현상으로 사료된다.

표 1. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 소결밀도 및 평균 결정립 크기.

Table 1. Sintered density and average grain size of 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens.

Composition ratio (PZN/PZT(90/10)/PZT(10/90))	Sintering temperature [°C]	Sintered density [g/cm <sup>3</sup> ]	Average grain size [μm]
0.05/0.85/0.10	1150	7.2806	5.8
	1200	7.2830	7.0
	1250	7.3638	9.8
0.05/0.65/0.30	1150	7.3230	6.8
	1200	7.5097	7.9
	1250	7.5175	14.4

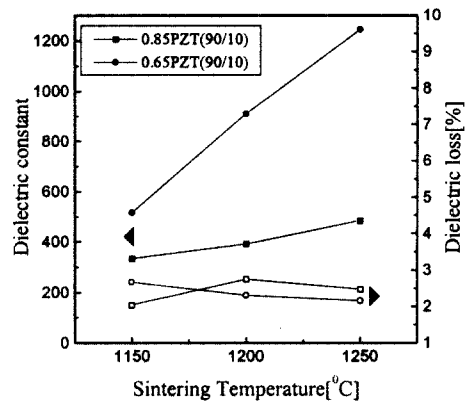


그림 4. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 소결온도에 따른 유전상수와 유전손실.

Fig. 4. Dielectric constant and dielectric loss with variation of sintering temperature in the 0.05PZN-xPZT((90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens.

그림 5는 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 온도변화에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 최대 유전상수 특성을 나타내는 상전이 온도는 시편의 소결온도에 영향을 받지 않고 일정하였으며, x=0.65인 시편에서는 345°C, x=0.85인 시편은 285°C의 특성을 나타내었다. 이는 X-선 회절분석에서 미세분말의 PZT(90/10)상과 PZT(10/90)상이 서로 균일하게 고용되어 각각의 결정구조는 관찰되지 않았지만 상전이 온도가 약

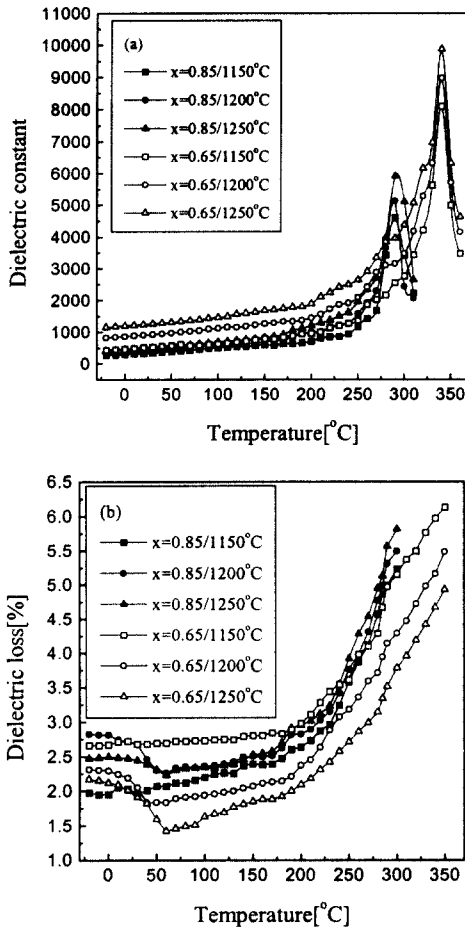


그림 5. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 온도에 따른 유전상수 및 유전손실.  
Fig. 5. Dielectric constant and dielectric loss with variation of temperature in the 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens.

250°C인 PZT(90/10)상과 475°C인 PZT(10/90)상의 조성비 변화에 따른 현상으로 사료된다. 유전손실은 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 모든 시편에서 200°C까지는 3% 이하의 우수한 특성을 나타내었다.

그림 6은 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 주파수 변화에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이며, 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 완만히 감소하는 유전분산 특성을 나타내었다. 유전손실은 인가 주파수가 1MHz 이상에서 급격히 증가하는 특성을 나타내었으며, 이는 유전분산 특성에 대응하는 열에너지의 흡수에 기인된 것이다.

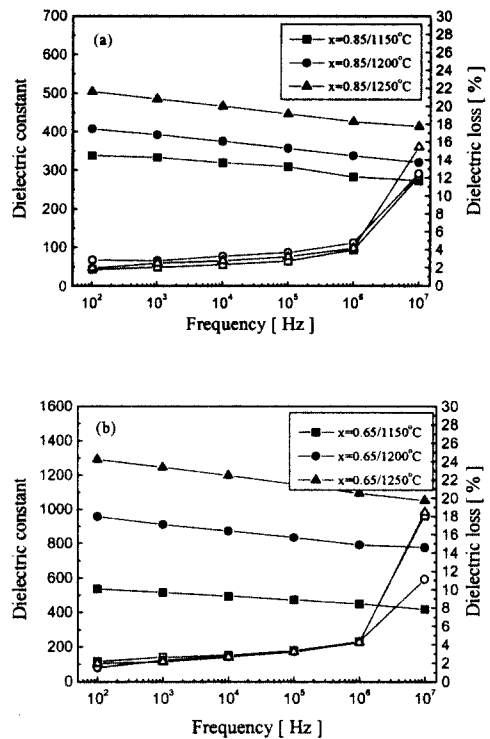


그림 6. 0.05PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) 시편의 주파수 변화에 따른 유전상수.  
(a) x = 0.85, (b) x = 0.65  
Fig. 6. Dielectric constant and dielectric loss with variation of frequency in the 0.05 PZN-xPZT(90/10)-(0.95-x)PZT(10/90) specimens.  
(a) x = 0.85, (b) x = 0.65

그림 7은  $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 변화시켰을 때,  $0.05\text{PZN-xPZT}(90/10)-(0.95-x)\text{PZT}(10/90)$  시편의 초전계수를 측정 한 것이며, 소결온도가 증가함에 따라 약간 증가하는 특성을 나타내었다.  $1250^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한  $x=0.65$ 시편의 상온에서의 초전계수는  $5.64 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ 이었으며,  $x=0.85$ 인 시편의 경우에는  $2.76 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ 의 특성을 나타내었다. 이는 소결온도가 증가함에 따른 강유전특성을 나타내는 결정립 크기의 증가와 조성비  $x=0.65$  시편인 경우에는 자발분극과 결정격자 이방성이 큰  $\text{PZT}(10/90)$ 상의 체적비의 증가와 조성변태 상경계 영역에 접근함에 따라 우수한 초전효과를 나타낸 것으로 사료된다.

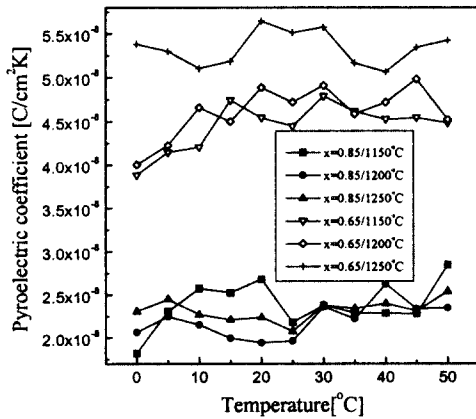


그림 7.  $0.05\text{PZN-xPZT}(90/10)-(0.95-x)\text{PZT}(10/90)$  시편의 온도에 따른 초전계수.

Fig. 7. Pyroelectric coefficient with variation of temperature in the  $0.05\text{PZN-xPZT}(90/10)-(0.95-x)\text{PZT}(10/90)$  specimens.

그림 8은  $0.05\text{PZN-xPZT}(90/10)-(0.95-x)\text{PZT}(10/90)$  시편의 P-E 이력곡선을 나타낸 것이다. 시편의 소결온도가 증가함에 따라 잔류분극 및 항전계가 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 시편에서  $\text{PZT}(90/10)$ 의 조성비가 큰  $x=0.85$  시편에서 잔류분극과 항전계가 증가하였으며, 구형 이력곡선을 나타내었다. 잔류분극 및 항전계는  $x=0.65$ 인 시편과  $x=0.85$ 인 시편에서 각각  $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $8.5 \text{kV}/\text{cm}$ ,  $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $17.2 \text{kV}/\text{cm}$ 의 특성을 나타내었다.

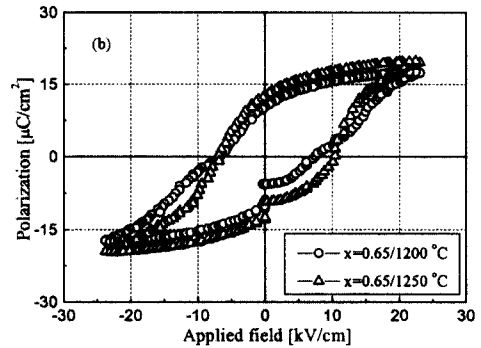
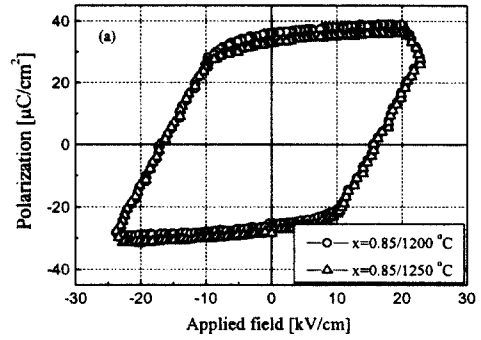


그림 8.  $0.05\text{PZN-xPZT}(90/10)-(0.95-x)\text{PZT}(10/90)$  시편의 인가 전압에 따른 이력곡선 (a)  $x = 0.85$ , (b)  $x = 0.65$

Fig. 8. P-E hysteresis loop of a  $0.05\text{PZN-xPZT}(90/10)-(0.95-x)\text{PZT}(10/90)$  specimens. (a)  $x = 0.85$ , (b)  $x = 0.65$

#### 4. 결론

본 연구에서는 솔-젤법으로 제작한  $\text{PZT}(90/10)$ ,  $\text{PZT}(10/90)$  분말을 이용하여 강유전성  $0.05\text{PZN-xPZT}(90/10)-(0.95-x)\text{PZT}(10/90)$  ( $x=0.65, 0.85$ ) 시편을 일반 고상반응법으로 제작하였다. 제작된 모든 시편에서 2차상 및 pyrochlore상이 없는 균질한 강유전상이 형성되었으며, 소결온도에 따라 평균 결정립의 크기는 증가하여  $1250^{\circ}\text{C}$ 에서 소결시킨  $x=0.65$  시편에서  $14.4 \mu\text{m}$ 의 평균 결정립 크기를 나타내었다. 유전상수는  $1250^{\circ}\text{C}$ 에서 소결시킨  $x=0.65$  시편에서 1247의 최대값을 나타내었으며, 이는 시편의 조성이 우수한 유전 및 압전특성을 나타내는 조성변태 상경계 부근에 근접하기 때문

이라고 사료된다. 초전계수는 1250℃에서 소결시킨  $x=0.65$ 와  $x=0.85$  시편에서 각각  $5.64 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2\text{K}$ 와  $2.76 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2\text{K}$ 의 우수한 특성을 나타내었으며, 잔류분극 및 항전계는 1250℃에서 소결시킨  $x=0.65$ 와  $x=0.85$  시편에서 각각  $13 \mu\text{C/cm}^2$ ,  $8.5 \text{kV/cm}$ 와  $28 \mu\text{C/cm}^2$ ,  $17.2 \text{kV/cm}$ 의 특성을 나타내었다.

특히 PZN-PZT 3성분계 세라믹에 능면체정계의 PZT(90/10)상과 정방정계의 PZT(10/90)상을 서로 고용시켜 이에 따른 시편의 전기적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하고자 하였으며, 실험결과 X-선 회절분석으로는 독립적으로 존재하는 두 개의 상의 존재를 확인할 수 없었지만, 큐리온도와 유전적 특성을 측정 한 결과 이러한 두 개의 상은 시편 소결시 각각 인접한 결정립으로 Zr과 Ti 이온의 확산이 이루어져 국부적인 조성의 변동이 발생한 것으로 사료된다.

#### 참고 문헌

- [1] G. Smolenski and A.I. Agranovskaya, "Dielectric polarization of a number of complex compounds", Sov. Phys.-Solid State, Vol.1, pp.1429-1437, 1960.
- [2] 日本, 特公昭 44-17344 號
- [3] 日本, 特公昭 45-13146 號
- [4] 배선기, 박혜옥, 이성갑, 이영희, "  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  세라믹의 유전 및 압전특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, 3권 3호, pp.233-241, 1990.
- [5] 김진수, 최성영, "심벌 액츄에이터의 제작과 변위 특성의 분석", 전기전자재료학회논문지, 12권 5호, pp.401-406, 1999.
- [6] 류주현, 민석규, 윤광희, "압전특성 및 부하변화에 따른 압전 트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 14권 4호, pp.289-296, 2001.
- [7] Y. Yokomizo, T. Takahashi and S. Nomura, "Ferroelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", J. Phys. Soc. Jpn., Vol.28, pp.1278-1284, 1970.
- [8] T.Futakuchi, K.Tanio, H.Sawasaki, M.Adachi, "Low-Temperature Mixed Sintering of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics and their pyroelectric properties." Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36, pp.5981-5983, 1996.