Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 30, No. 11, pp. 688-692 November 2017
DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.11.688
ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

PZT 기반의 PZN-PNN-PZT 압전 소자의 다양한 조건에 따른 압전 특성 변화

최정식[1,2], 이창현[1], 신효순[1,a], 여동훈[1], 이준형[2]

[1] 한국세라믹기술원 전자융합소재본부
[2] 경북대학교 신소재공학부 전자재료공학

Piezoelectric Characteristics of PZT-Based PZN-PNN-PZT Piezoelectric Devices According to Various Conditions

Jeoung Sik Choi[1], Chang Hyun Lee[1], Hyo Soon Shin[1,a], Dong Hun Yeo[1], and Joon Hyung Lee[2]

[1] Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea
[2] Department of Electronic Materials Science and Engineering, School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

(Received August 22, 2017; Revised October 2, 2017; Accepted October 13, 2017)

Abstract: $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT) is a piezoelectric material applied in a typical actuator and has been actively studied. However, in order to overcome the limitations of PZT, piezoelectric ceramics comprising mixed solid solutions of PZT with various relaxer electric materials have been studied. The $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})$-$Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZN-PNN-PZT) piezoelectric ceramic, known to have high piezoelectric constant and electromechanical coupling coefficient, was studied herein. The piezoelectric characteristics with various Zr contents (Zr/Ti ratios), PZN molar ratios, and sintering temperatures were compared. The piezoelectric properties of $d_{33} = 580$ pC/N and $k_P = 0.68$ were obtained with the $0.1PZN\text{-}0.2PNN\text{-}0.7PbZr_{0.46}Ti_{0.54}O_3$ composition sintered at 1,290℃.

Keywords: PZN-PNN-PZT, Perovskite, Actuator, Piezoeletric

1. 서 론

납(lead, Pb)기반의 압전 재료는 센서, 엑츄에이터, 초음파 모터와 같은 전기 기계 변환 응용 분야에서 매우 중요한 역할을 한다 [1,2]. 이러한 엑츄에이터용 압전 소자를 측정하는 대표적인 평가 방법으로는 압전 정수(piezoelectric constant, d_{33}), 전기 기계 결합 계수(electromechanical coupling coefficeinet, k_P) 등을 들 수 있다. 대표적인 압전 재료인 $Pb(Zr, Ti)O_3$(PZT)에 대한 많은 연구를 [3-5] 통하여, 압전 정수 및 전기 기계 결합 계수에 대한 재료 한계($d_{33} \fallingdotseq 400$ pC/N, $k_P \fallingdotseq 0.5$)에 도달하였고, 또한 임계치 이상의 전계가 가해질 시, 분극 반전에 의한 이력현상이 일어나는 단점이 있음이 보고되었다. 이러한 문제점을 해결하고자 이력현상이 비교적 작은 전왜 효과(flexoelectricity)를 가진 재료를 첨가하여서 2성분계, 3성분계 이상의 복합 perovskite 구조를 제조하여 엑츄에이터용 압전 소자로써, 좋은 특성을 가지는 재료에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN)과 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PNN)를 대표적인 예로 들 수 있으며, 두 전왜 재료는 높은 유전율 및 압전 특성(d_{33}, k_P)을 나타내는 재료로써 연

a. Corresponding author; hshin@kicet.re.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

구가 많이 진행되었고, 기본적인 perovskite 구조를 지니며, 불규칙한 B-site에 의해서 DPT (diffuse phase transition) 현상을 지니고 있어, 엑츄에이터용 소자로써 각광받고 있다. 이에 따라 PZT의 결점을 보완하기 위해 전왜 재료를 혼합하여 높은 유전율 및 압전 특성을 가진 것으로 알려진 PNN-PZT [6,7] 압전 세라믹스에 또 다른 압전 특성이 좋은 전왜 재료로 알려진 PZN [8,9]를 첨가하여, 보다 더 높은 압전 정수 및 전기 기계 결합 계수를 얻고자 한다.

본 논문에서는 PZT를 기반으로 한 xPZN-0.2PNN-(0.8-x)PbZr$_y$Ti$_{1-y}$O$_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$, $0.46 \leq y \leq 0.54$)를 통상적인 고상 반응법을 통하여 PZT 기반의 3성분계 압전 세라믹스를 제조하여 Zr 함량 변화, PZN 몰 비율에 따른 변화 그리고 소결 온도에 따른 변화를 각각 순차적으로 적용시켜 PZT 기반의 가장 최적화된 3성분계 압전 세라믹스에 대해 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 분말은 PbO (99.5%, 단석사업, Korea), ZnO (99.9%, NOAH, Korea), NiO (99.7%, Umicore, Korea), Nb_2O_5 (99.8%, New-Tech, Korea), ZrO_2 (99.6%, Z-Tech, Korea) 그리고 TiO_2 (99.9%, Ferro, Korea)를 사용하였으며 통상적인 고상 반응법을 이용하여 제조하였다.

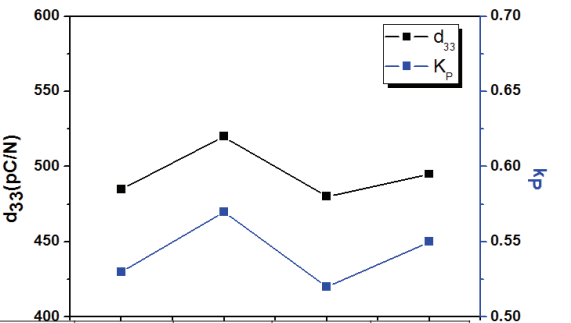
그에 따라 0.1PZN-0.2PNN-0.7PZ$_x$T$_{1-x}$로 지정 후, Zr 함량을 각각 44~54%까지 변화하여서 선행 연구를 진행하였으며 그 후, Zr 함량을 46%로 지정 후 PZN 몰비에 따른 특성 값을 알아보기 위하여, xPZN-0.2PNN-(0.8-x)PZ$_{0.46}$T$_{0.54}$로 연구를 진행하였다. 이에 따라 각각의 조성비에 맞춰 계량한 후, 분산제 (BYK-111, BYK, U.S.A.)를 첨가하여 24시간 동안 ball-milling을 통해 합성시키고 디스크 형태로 성형하였다. 성형체를 전기로를 이용하여 분당 5℃의 속도로 800℃에서 2시간 30분 동안 하소 과정을 진행하였다. 하소물은 유발로 분쇄하여 24시간 동안 습식 ball-milling을 진행하였다. 그 후, 건조된 powder는 바인더(PVA)와 혼합하고 과립화시켜 직경 10 ㎜ 크기의 디스크 형태로 만들어 분당 5℃의 속도로 600℃에서 2시간 동안 bake out을 진행한 다음 1,200~1,310℃에서 2시간 동안 소결을 진행하였다. 소결 진행 중 PbO 휘발을 억제하기 위하여 plate 위에 base powder를 깔고 그 위에 소결체를 올린 후 base powder를 이용하여 덮어준다. 그 후 도가니를 plate 위에 덮어줌으로써 PbO의 휘발성이 최소화되도록 한 후 소결을 진행하였다.

완성된 소결체는 XRD (X-ray diffraction) 및 SEM (scanning electro microscopy)을 이용하여 결정상 확인과 grain size를 관찰하였다. 그 후 압전 특성을 측정하기 위해 Ag paste를 도포한 후, 600℃에서 열처리를 진행하였다. 열처리가 끝난 sample은 120℃의 silicon oil 분위기에서 (3.0 kV/mm)으로 30분간 poling하고 약 24시간 후, 압전 특성을 측정하였다. 이때 d_{33}의 경우는 D_{33}/D_{31} meter (IACAS, China)를 이용하여 지그(jig)에 샘플을 체결 후, 계측기에 표시된 값을 확인하였다. k_P의 경우는 impedance analyzer (E4990A, KEYSIGHT, USA)를 이용하여 공진-반공진법으로 공진 주파수(f_r)와 반공진 주파수(f_a)를 측정하여 다음의 (1) 계산식을 이용하여 전기 기계 결합계수(k_P)를 계산하였다

$$K_p = \sqrt{2.51 \times \left(\frac{fa - fr}{fr}\right)} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

xPZN-0.2PNN-(0.8-x)PbZr$_y$Ti$_{1-y}$O$_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$, $0.46 \leq y \leq 0.54$)의 조성에서, matrix 상으로 볼 수 있는 PZT의 Zr 함량에 따른 최적의 조건을 알아보기 위하여 실험을 진행하였다. 그림 1은 이 실험에 대한 d_{33} 및 k_p 측정 결과이다. Zr 함량(%)은 44~54% (Zr/Ti 비 0.78-1.17)에서 실험을 진행하였다. Zr 함



Zr/Ti	0.78	0.85	0.92	1.17
Zr contents(%)	44%	46%	48%	54%

Fig. 1. 0.1PZN-0.2PNN-0.7PZ$_x$T$_{1-x}$ d_{33} and k_P according to Zr contents.

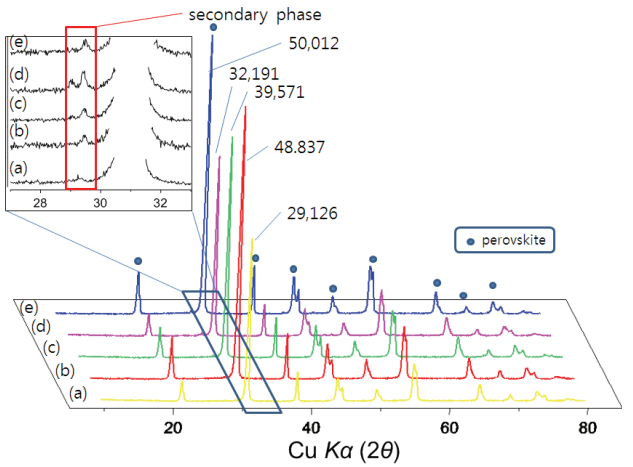


Fig. 2. xPZN-0.2PNN-(0.8-x)$PZ_{0.46}T_{0.54}$ XRD according to PZN molar ratio. (a) x=0.05, (b) x=0.10, (c) x=0.15, (d) x=0.20, and (e) x=0.25.

량이 46% (Zr/Ti 비 0.85)인 샘플에서 가장 높은 d_{33} = 530 pC/N, K_p = 0.63 값을 얻었다. 이에 따라 Zr 함량을 46% (Zr/Ti 비 0.85)로 지정 후, 다음 실험을 진행하였다.

그림 2는 그림 1의 결과에 따라 Zr 함량을 46% (Zr/Ti 비 0.85)로 지정 후, PZN 몰비에 따른 xPZN-0.2PNN-(0.8-x)$PbZr_{0.46}Ti_{0.54}O_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$)를 1,200℃에서 소결한 소결체의 XRD 결과이다. 그림과 같이 PZN의 몰비가 증가함에 따라 이차상인 pyrochlore 상의 intensity가 증가하는 것을 확인할 수 있고 pyrochlore 상은 압전 및 유전 특성을 저해하는 특성을 가지고 있는 것으로 잘 알려져 있다. 그림 2와 같이 몰비가 0.1인 조성에서 perovskite 상의 intensity가 높으면서도 상대적으로 pyrochlore 상의 intensity는 낮은 구조를 갖고 있다. 이러한 intensity를 통해 우수한 압전 특성을 기대할 수 있다. (d)와 (e) 영역에서는 다른 조성에 비하여 pyrochlore 상의 높은 intensity에 의해서 비교적 낮은 압전 특성이 예측되었다.

그림 3은 PZN 몰비에 따른 xPZN-0.2PNN-(0.8-x)$PbZr_{0.46}Ti_{0.54}O_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$) 샘플의 SEM 관측 결과이다. Grain size는 0.1 몰비에서 가장 크게 관찰되며, 몰비가 증가함에 따라 grain size는 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 또한 몰비가 증가함에 따라 XRD 측정결과 pyrochlore 상의 intensity가 증가하는 것을 확인하였는데, (d), (e)의 SEM 관측 결과에서 pyrochlore 상으로 추정되는 이질적인 이차상의 생성이 관찰되었다.

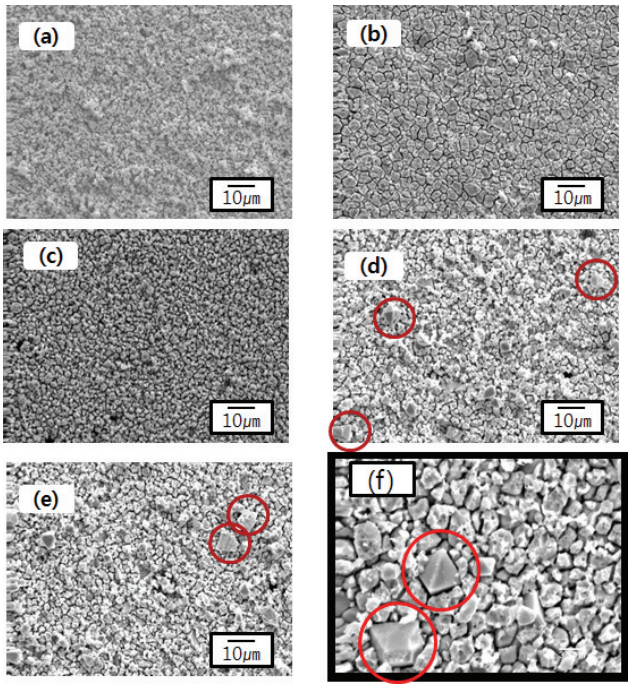


Fig. 3. xPZN-0.2PNN-(0.8-x)$PZ_{0.46}T_{0.54}$ SEM according to PZN molar ratio. (a) x=0.05, (b) x=0.10, (c) x=0.15, (d) x=0.20, (e) x=0.25, and (f) pyrochlore phase imgae (3Kx).

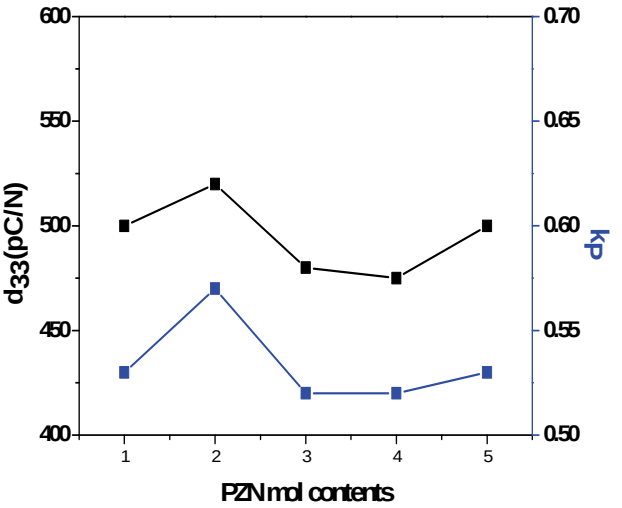


Fig. 4. xPZN-0.2PNN-(0.8-x)$PZ_{0.46}T_{0.54}$ d_{33} and k_P according to PZN molar ratio.

또한 그림 3의 pyrochlore 상으로 추정되는 또 다른 부분을 3kx 확대한 빨간 원의 사진에서 pyrochlore 상의 생성을 확인할 수 있었다.

그림 4는 PZN 몰비에 따른 xPZN-0.2PNN-(0.8-x)

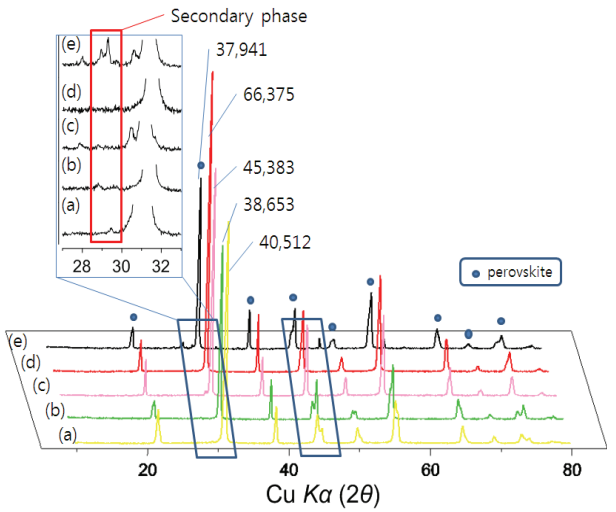


Fig. 5. 0.1PZN-0.2PNN-0.7$PZ_{0.46}T_{0.54}$ XRD according to sintering temperature. (a) 1,200℃, (b) 1,250℃, (c) 1,270℃, (d) 1,290℃, and (e) 1,310℃.

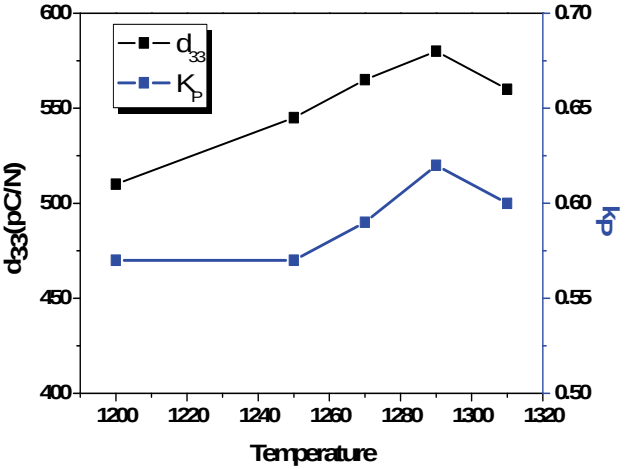


Fig. 6. 0.1PZN-0.2PNN-0.7$PZ_{0.46}T_{0.54}$ d_{33} and k_P to according sintering temperature.

$PbZr_{0.46}Ti_{0.54}O_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$)를 1,200℃에서 소결한 소결체의 d_{33} 및 k_P 측정 결과이다. 0.1 몰비에서 d_{33} = 530 pC/N, k_P = 0.63의 가장 높은 값이 측정되었고 XRD 측정 결과 0.05보다 0.1의 몰비에서 perovskite의 intensity가 높은 것을 확인하였다. 이를 통하여 intensity가 높을 경우 우수한 압전 특성이 나타난 것을 확인하였다. 0.2 몰비부터는 pyrochlore 상의 생성에 의해서 d_{33} 및 k_P 특성 값이 저하되는 경향이 나타난 것으로 생각된다. 또한, 0.25 몰비에서는 pyrochlore 상이 관찰되었지만 0.15 몰비에 비해 압전 특성이 약간 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 XRD 측정 결과 0.15에 비해 0.25 몰비에서 perovskite 상의 intensity가 증가한 것으로 볼 수 있다. 이를 통하여 3성분계 내에서 PZN의 비율이 증가함에 따라 PZN의 성분이 pyrochlore 상의 형성에 도움을 주었고 그 결과 perovskite 상 내에 비교적 낮은 PZN 함량이 분포됨으로써 d_{33} 및 k_P가 미세하게 증가하였을 것이라 판단하였다.

그림 5는 앞의 관측 결과에서 높은 압전 특성을 보인 0.1PZN-0.2PNN-0.7$PbZr_{0.46}Ti_{0.54}O_3$ 조성의 소결 온도에 따른 XRD 측정 결과이다. 1,200℃에서 XRD 관측 결과 pyrochlore 상을 확인하였지만, 1,250℃에서 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. 1,290℃까지는 소결 온도가 증가함에 따라 perovskite의 intensity가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 앞서 연구한 결과를 참고하여 이러한 경향이 압전 특성 향상에 영향을 미칠 것이라 판단하였다. 하지만 1,310℃에서는 이차상의 생성이 관찰되며, 이러한 원인으로는 1,310℃라는 높은 소결 온도에 의해서 PbO가 과량 휘발되고 그에 따라 생긴 이차상이라고 판단하였다.

그림 6은 앞의 그림 5에서 제조한 소결체의 d_{33} 및 k_P 수치이다. 측정 결과 1,200℃에 비해 1,250℃에서 perovskite 상의 intensity가 낮은데도 불구하고 압전 특성이 높게 측정된 것을 확인하였다. 그 이유로 1,200℃에선 pyrochlore 상을 확인하였지만 1,250℃에선 확인하지 못했기 때문에 압전 특성이 더 높아진 것으로 판단하였다. 온도에 따라 압전 특성이 높게 측정되었지만, 1,310℃ 부근에서는 감소되었다. 이러한 거동을 보이는 이유로는 XRD 측정 결과 perovskite 이외의 이차상의 존재와 높은 온도에서 PbO가 과량 휘발되었기 때문에 감소한 것으로 판단하였다.

소결 온도가 1,290℃일 때 압전 특성 측정결과 d_{33} = 580 pC/N, k_P = 0.68에 해당하는 높은 수치를 얻을 수 있었다. 1,290℃에서 perovskite 상의 높은 intensity와 압전 특성을 저해하는 이차상이 존재하지 않는 것을 확인한 바 이러한 요인이 작용하여 가장 높은 압전 특성을 가진 것으로 판단하였다. 이 결과를 토대로 소결 온도가 증가함에 따라 압전 특성 또한 증가하지만 1,290℃보다 높은 온도에서는 이차상의 생성과 PbO의 과량휘발로 인해 압전 특성이 저하함을 확인할 수 있었다. Vittayakorn 등은 고온에서 점점 perovskite의 비율이 줄어들며 그에 따른 이유가 PbO 휘발의 영향이 있을 것이라 판단하였다 [10].

4. 결 론

PZN-PNN-PZT를 통상적인 공정법을 이용하여 Zr 함량(Zr/Ti 비), PZN 몰비 그리고 소결 온도에 변화를 주었고 그에 따른 압전 특성 변화를 관찰하였다. Zr 함량 = 46% (Zr/Ti 비 = 0.85)이고, PZN = 0.1의 조성일 때 1,290℃에서 소결하였다. 그 결과 단일 perovskite 상의 생성을 확인하였고, d_{33} = 580 pC/N, k_P = 0.68의 우수한 압전 특성 값을 가지는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2017년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임('10077326').

REFERENCES

[1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, New York, 1971) p. 135.

[2] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur, *Science*, **311**, 1270 (2006). [DOI: https://doi.org/10.1126/science.1123811]

[3] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (John Wiley and Sons Ltd., USA, 2003).

[4] H. Chen, J. Long, and Z. Meng, *Mater. Sci. Eng., B*, **99**, 433 (2003). [DOI: https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00448-8]

[5] F. Kahoul, L. Hamzioui, and A. Boutarfaia, *Energy Procedia*, **50**, 87 (2014). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.011]

[6] S. Mahajan, O. P. Thakur, and C. Prakash, *Defence Science Journal*, **57**, 23 (2007). [DOI: https://doi.org/10.14429/dsj.57.1724]

[7] C. Lei, K. Chen, X. Zhang, and J. Wang, *Solid State Commun.*, **123**, 445 (2002). [DOI: https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00371-X]

[8] P. D. Gio and V. D. Dan, *J. Alloys Compd.*, **449**, 24 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006. 02.116]

[9] C. B. Yoon, S. H. Lee, S. M. Lee, and H. E. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26,** 2345 (2006). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.04.003]

[10] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, *J. Mater. Res.*, **18,** 2882 (2011). [DOI: https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0402]