

## Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub> - PbZrO<sub>3</sub>계의 유전 및 압전 특성

손정호 · 남효덕\* · 조상희\*\*

한국과학기술원 무기재료연구실

\*경북대학교 전자공학과

\*\*경북대학교 재료공학과

(1988년 6월 9일 접수)

---

## Dielectric and Piezoelectric Properties of Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub> - PbZrO<sub>3</sub> Solid Solution Ceramics

J. H. Sohn, H. D. Nam\* and S. H. Cho\*\*

Inorganic Materials Lab, KAIST

\*Department of Electronics Engineering

\*\*Department of Materials Science Engineering

Kyungpook National University

(Received June 9, 1988)

### 요 약

본 연구는 Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub> - PbZrO<sub>3</sub> (PNN - PT - PZ) 계의 조성변화에 따른 유전 및 압전 특성을 조사한 것이다. 실험의 조성범위는 30 ≤ PNN ≤ 45 mole%, 20 ≤ PT ≤ 50 mole% 그리고 50 ≤ PZ ≤ 5 mole% 이었다.

PT의 양이 증가할수록 입경의 크기는 증가하였으며 소결밀도는 감소하였다. 그러나 PNN 양의 변화에 따라서는 입경의 크기에는 변화가 없었다. 그리고 PT 및 PNN의 양이 증가함에 따라서 curie 온도가 증가하였다.

PT의 양이 증가함에 따라서 변위량(displacement)은 증가하였으나 hysteresis 손실 또한 커졌다.

본 실험의 조성범위내에서 상경계지점은 34 ≤ PT ≤ 36 mole% 이었다.

### ABSTRACT

The dielectric and piezoelectric properties with compositions in Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub> - PbZrO<sub>3</sub> (PNN - PT - PZ) solid solution ceramics were investigated. In this study, the composition ranges were 30 ≤ PNN ≤ 45 mole%, 20 ≤ PT ≤ 50 mole% and 50 ≤ PZ ≤ 5 mole%.

As PT fraction were increased the grain size was increased and the fired density was decreased, but the

changes of PNN fraction had no effect on the grain size. The Curie temperature was increased when PT and PNN fraction were increased.

The displacement was increased but had a great hysteresis loss when PT fraction was increased.

In morphotropic phase boundary, the maximum piezoelectric and electromechanical coupling factor were indicated. Morphotropic phase boundary(MPB) was  $34 \leq PT \leq 36$  mole% in change of compositions.

## 1. 서 론

압전재료로서 물성이 우수한 PZT를 Jaffe가 발견한 이래로 제품에 요구되는 다양한 특성을 충족시키기 위하여 많은 연구가 이루어져 왔다.

특히 응용목적에 적합한 압전세라믹스를 제조하기 위하여 PZT의 소결조건<sup>1)</sup>, 첨가불순물의 종류와 첨가량<sup>2)</sup>, 조성의 변화<sup>3)</sup> 제 3성분을 첨가시키는<sup>4),5)</sup> 등의 많은 연구가 행하여 졌다.

특히 제 3성분을 첨가한 PZT 세라믹스는 2성분계인 PZT보다도 PbO 휘발이 적으며, 또한 임의의 첨가량을 첨가시킴에 따라서 그 물성을 대폭 개선시킬수 있고, 응용목적에 따라 조성의 선택범위가 넓은 장점이 있기 때문에 공업적인 측면에서 실용화에 더욱 기여하게 되었다.

최근 압전 actuator 용 재료의 연구가 활발히 이루어지고 있는데, 압전 actuator란 전기적에너지를 기계적에너지로 변환시키는 변환소자로서 특히 ON-OFF식 동력용 및 미소위치정정용 재료에는 압전 d정수가 높은 값이 요구되고 있다

따라서 본 연구에서는 1965년 Buyanova 등<sup>6)</sup>이 연구 발표한  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 계에 대하여 보다 폭 넓은 조성에 관하여 압전 actuator 용 재료의 중요한 factor인 압전 d정수의 검토 및 조성변화에 따른 유전 및 압전 특성에 관하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2. 1 시편의 제조

본 실험에서 사용된 원료는 PbO(99%),  $TiO_2$ (99.92%),  $ZrO_2$ (99.52%), NiO(98%) 그리고  $Nb_2O_5$ (98.78%)이었다. 이 원료들을 원심력 침전법을 이용한 입도분포를 그림 1에 나타내었다.

이러한 원료들을 표 1의 조성비에 따라 평량하였으며, 소결시 PbO가 휘발하기 쉬우므로 이 휘발량을 보상할과

더불어 소결특성 및 압전특성을 향상시키기 위하여 기본 조성에 2 wt%만큼의 PbO를 과잉 첨가하였다.<sup>6)</sup>

평량한 원료와 볼(zirconia ball) 및 ethyl alcohol (95%)을 1:1:1의 중량비로 하여 10시간동안 습식 혼합하였다. 이 혼합분말을 건조한 후 alumina 도가니에 넣고 850°C에서 2시간 하소하였다.

하소한 분말을 혼합시의 같은 방법으로 10시간 동안 분쇄하여 건조시킨 후, 결합제로서 5 wt% P.V.A 수용액을 사용 조립분말로 하였다. 조립된 분말을 직경 15 mm, 두께 1.3 mm의 원판형으로 가압성형하였다. 이때 성형압력은 1 ton/cm<sup>2</sup>이었다. 성형된 시료를 MgO 도가니에 넣고 1200-1280°C의 온도범위에서 2시간 소결하였다. 이처럼 소결된 시편을 두께 0.7 mm로 얇아한 후 시편의 양면에 screen 인쇄법으로 은 전극(Dupont 7095)을 바른 후 610°C에서 15분동안 열처리하여 부착하였다.

Table 1. Batch Composition.

	Batch Compositions (mole %)		
	Pb(Ni <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>
3PNN-1	30	20	50
	30	30	40
	30	34	36
	30	36	34
	30	40	30
	30	50	20
4PNN-1	40	20	40
	40	30	30
	40	34	26
	40	36	24
	40	40	20
	40	50	10
4.5PNN-1	45	20	35
	45	30	25
	45	34	21
	45	36	19
	45	40	15
	45	50	5

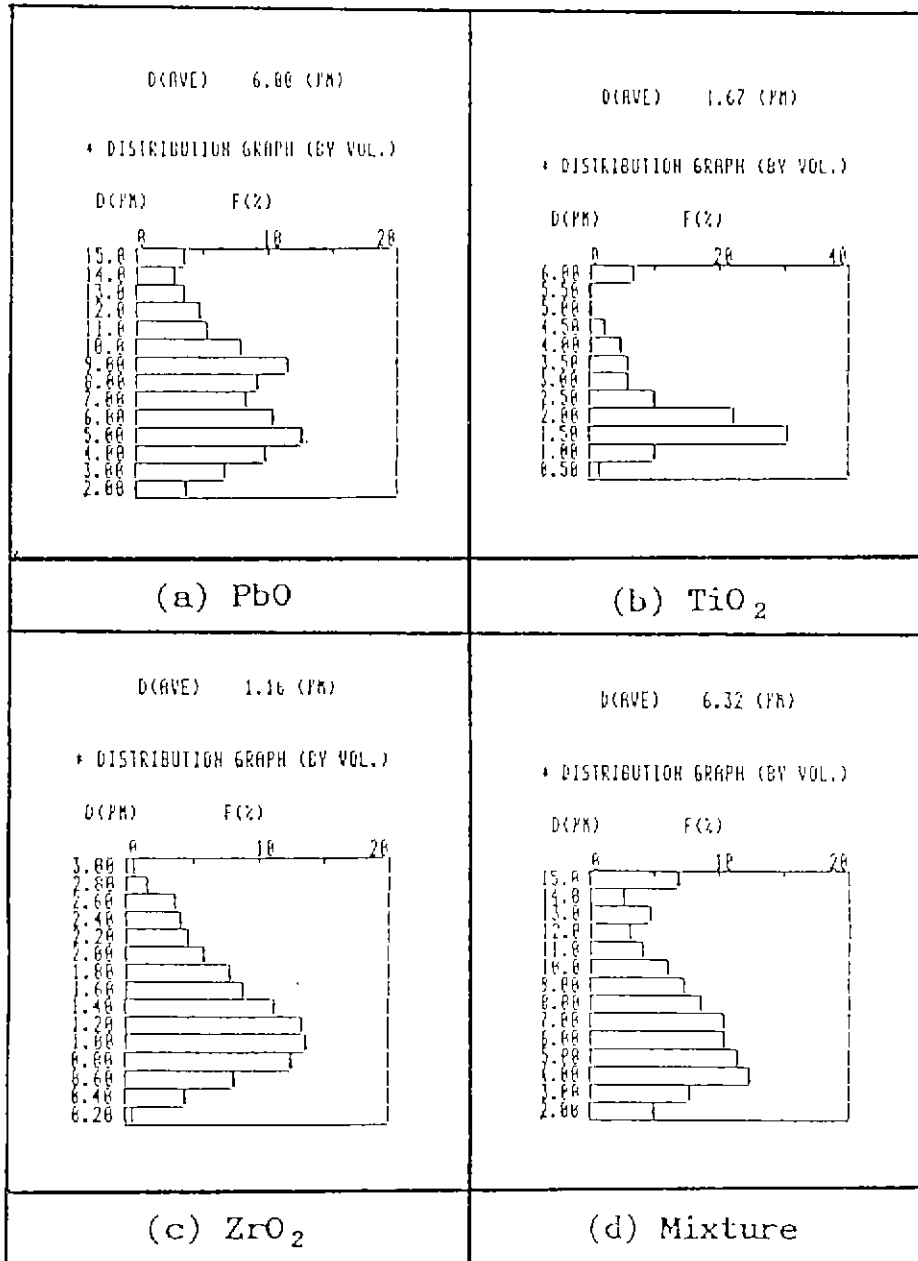


Fig. 1. Particle size distribution of raw materials  
 a) PbO b) TiO<sub>2</sub> c) ZrO<sub>2</sub> d) Mixture of PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, NiO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

2. 2 측정

소결시편의 밀도는 water immersion method 로 조사였으며, 미세구조는 시편을 #800, #1000, #1200 SiC 연마지로 연마후 diamond compound(2 μm)로 최종 연마하여 6% HCl 용액에 HF 를 1-2 cc 가한 etching 용액으로 부식시킨 후 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

소결체의 결정구조는 X 선회절장치를 이용하여 조사하였으며, 분극처리는 전극이 부착된 시편을 100°C silicone oil 속에 넣고 직류전압을 3 kv/mm로 10 분동안 가하여 분극시켰으며 이러한 시편을 24 시간 공기중에 방치한 후 제 특성을 조사하였다.

유전상수 및 유전손실은 automatic capacitance bridge(HP 4270)을 이용하여 1 kHz에서 측정하였고, 또한 vector impedance meter(HP 4800) 및 frequency counter(HP 5300 A)를 이용하여 공진 및 반공진주파수를

측정하여 압전특성을 조사하였다.

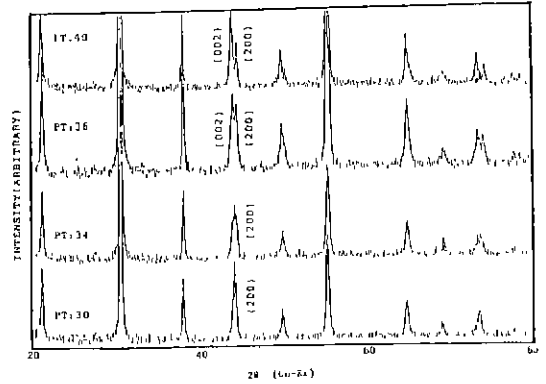


Fig.2. X-ray diffraction patterns of samples (PNN : 45 mole%).

PT \ PNN	20mole%	36mole%	50mole%
3PNN			
4PNN			
4.5PNN			

Fig.3. SEM micrographs of samples.

3. 결과 및 고찰

3. 1 소결 특성

그림 2는 1270°C에서 2시간 소결한 시료의 X 선 회절 분석 결과이다. X 선 회절 분석 결과에서 삼방정 및 정방정 구조를 나타내는 X 선 회절 피크는 2θ=43-46° 범위에서 존재하며, 정방정 구조는 (002)면과 (200)면이 공존하며 (200)면만의 존재는 삼방정 구조가 존재하고, 이들 피크의 강도비에 의하여 상경계 지점을 판단할 수 있다.<sup>9)</sup>

본 실험에서도 제 3 성분인 Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(이하 PNN)의 양을 45 mole%로 고정하고 PbTiO<sub>3</sub>(PT)의 양을 변화시킨 결과, PT의 양이 30 mole% 일 때는 (200)면만이 존재하므로 삼방정 구조이며 40 mole% 일 경우는 (002)면과 (200)면이 공존하므로 정방정 구조를 나타내고 있다. 그리고 30 mole%에서 (002)면이 성장하기 시작하여 36 mole%에서 (002)면과 (200)면이 공존하게 되었다. 그러므로 상경계는 PT의 양이 34-36 mole% 범위에서 존재함을 알 수 있다. 또한 PT의 양이 증가할수록 즉 (002)면의 X 선 회절 피크의 강도가 클수록 c/a의 격자 상수의 비가 증가하여 외부의 전계 및 응력에 대해서 시료의 변형이 용이함을 나타내고 있다.

그림 3은 1270°C에서 2시간 소결한 시료의 주사전자 현미경 사진을 나타낸 것이다.

PT의 양이 증가할수록 입경의 크기가 증가하였다. 그러나 PNN의 양은 변화하여도 입경의 크기에는 변화가 없었다.

그림 4는 PT의 양을 고정시켰을 때 소결 온도에 따른 소결 밀도를 나타낸 것이다. 소결 밀도는 소결 온도의 증가에 따라 점차적으로 증가하며 소결 온도가 1270°C 일 때 소결 밀도가 최대가 되고 그 이상의 소결 온도에 있어서는 감소하였다. 이는 소결 온도가 증가할수록 핵 생성률(nucleation ratio)보다는 입자 성장률(growth ratio)이 훨씬 크기 때문에 최종 소결 입경이 증가하며,<sup>10)</sup> 1270°C 이상의 소결 온도에서 소결 밀도가 감소하는 것은 입경의 급격한 성장으로 인한 큰 기공이 생성되기 때문으로 사료된다.

그림 5는 PNN의 양을 45 mole%로 고정시키고 PT의 양을 변화시켰을 때 1270°C에서 2시간 소결한 시료의 소결 밀도를 나타낸 것이다. PT의 양이 증가할수록 소결 밀도는 감소하였는데 이는 PT의 양이 증가할수록 입경의 크기가 커짐에 따라 기공의 크기도 커져 그에 따른 기공률의 증가로 인하여 소결 밀도가 감소한다고 생각한다.

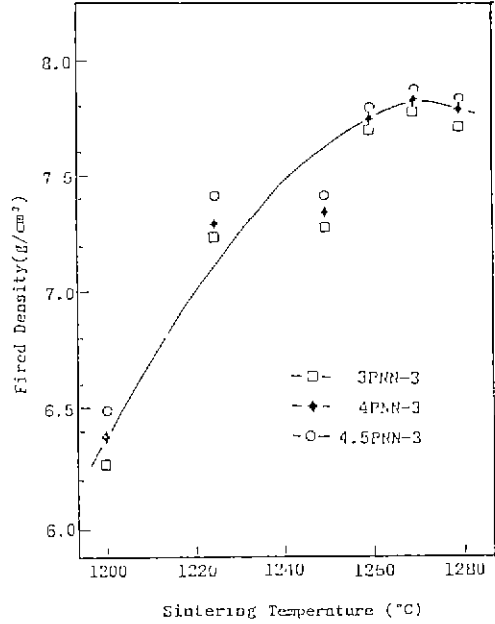


Fig. 4. Fired density vs. sintering temperature.

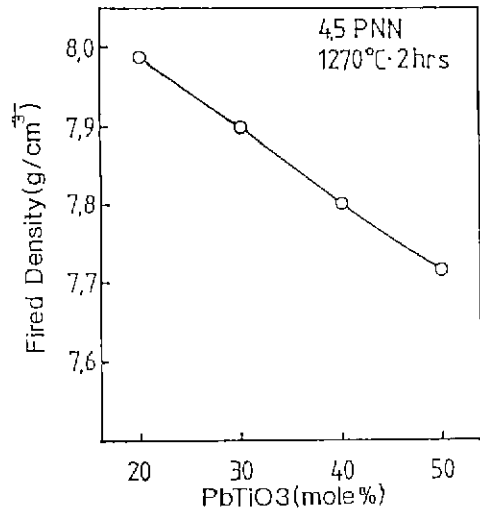


Fig. 5. Fired density vs. PbTiO<sub>3</sub> contents.

따라서 1270°C에서 2시간 소결한 시료에 대하여 제정수들을 조사하였다.

3. 2 유전 및 압전 특성

그림 6은 PT의 양에 따른 비유전율( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )의 변화를 나타낸 것이다.

비유전율은 PNN의 양이 증가할수록 증가하였으며,

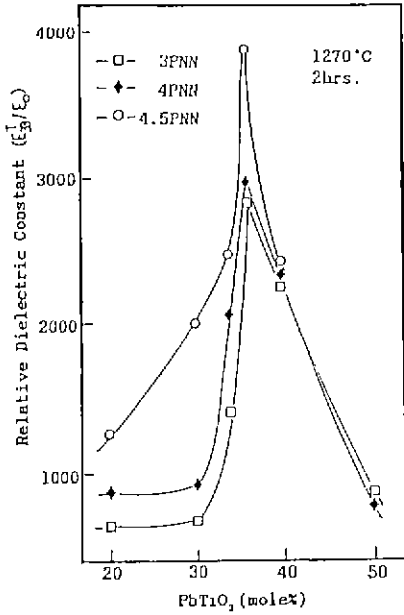


Fig. 6. Relative dielectric constant vs.  $\text{PbTiO}_3$  contents.

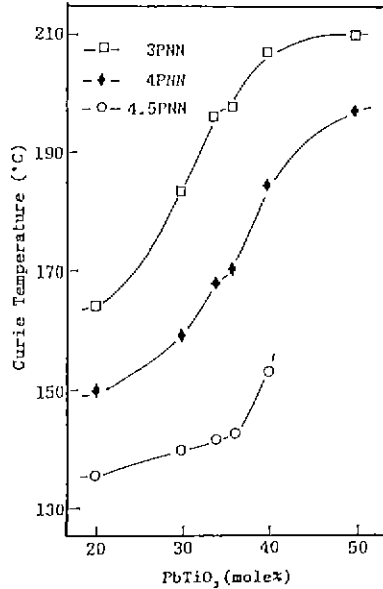


Fig. 8. Curie temperature vs.  $\text{PbTiO}_3$  contents.

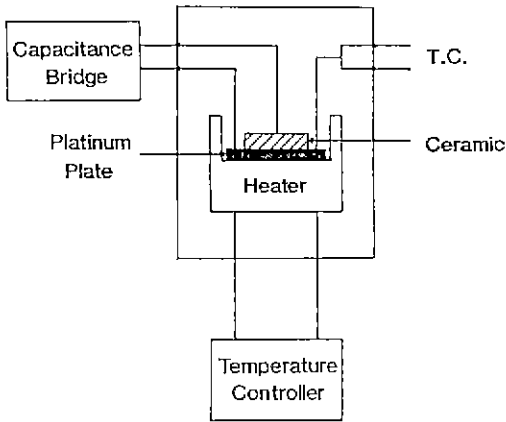


Fig. 7. Schematic diagram for measurement of curie temperature.

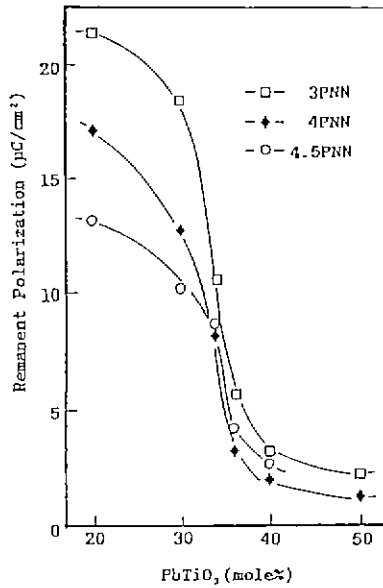


Fig. 9. Remanent polarization vs.  $\text{PbTiO}_3$  contents.

PT의 양이 36 mole%를 중심으로 비유전율은 증가, 감소하였는데 이는 PT의 양이 36 mole%가 상경계에 가장 근접된 조성임을 알수있는데, 이는 그림 2의 X선회절분석결과와도 잘 일치하고 있다.

그림 7은 curie 온도( $T_c$ )를 측정하기 위한 측정장치이다. 분극치리전의 시료들을 실온에서부터 320°C까지의 범위에서 정전용량을 측정하여 curie 온도를 조사하였다.

이와같이 측정한 curie 온도를 PNN을 parameter로 하여 PT 양의 변화에 따라 그림 8에 나타내었다.

PNN의 양이 증가할수록 curie 온도는 감소하였으나, PT의 양이 증가할수록 즉 입경의 크기가 증가할수록 curie 온도는 급격히 증가하였다. 이는 Buyanova 등과 잘

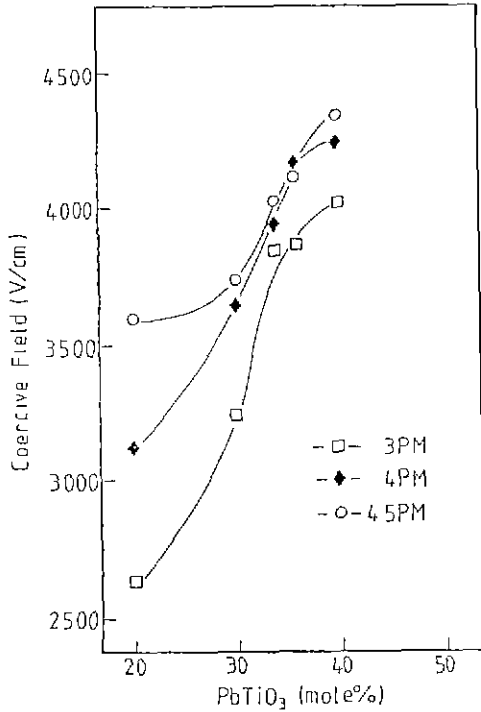


Fig. 10. Coercive field vs. PbTiO<sub>3</sub> contents.

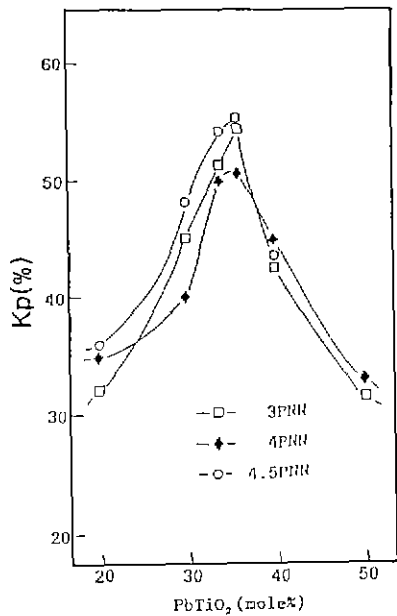


Fig. 11. Kp vs. PbTiO<sub>3</sub> contents

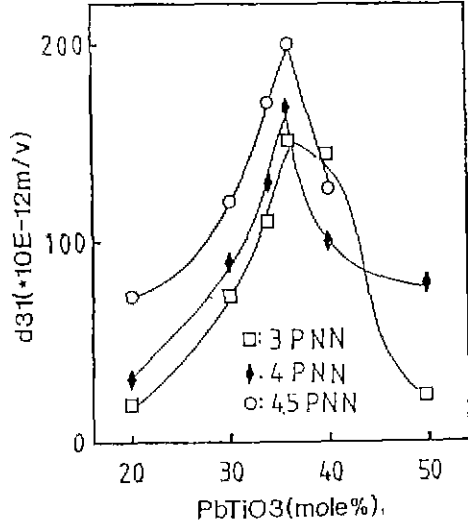


Fig. 12. d<sub>31</sub> vs. PbTiO<sub>3</sub> contents.

일치하고 있다.<sup>7)</sup> 또한 PT의 양이 34-36 mole% 범위에서 변곡점이 나타나므로 이 부근이 상경계지점임을 알 수 있다.

압전 actuator로서 응용될때 응답속도의 실정은 매우 중요하다. 응답속도가 빠르게 되려면 외부전계에 대해서 결정내의 쌍극자 모우멘트가 전계방향으로 빨리 향하여야 하는데 이러한 조건을 만족하기 위해서는 높은 분극도를 가지는 재료가 적합하다.

그림 9는 Sawyer-Tower Circuit를 이용하여 측정된 PT 양에 따른 잔류분극을 나타낸 것이다.

잔류분극은 삼방정구조에서 높게 나타났으며 PT 양이 증가하여 정방정구조로 갈수록 감소하였다. 또한 PNN의 양이 증가할수록 잔류분극은 감소하였다. 즉 PNN의 양이 감소하고 PT의 양이 감소할수록 외부전계에 대하여 응답속도가 빨라짐을 예측할수가 있다.

또한 낮은 전압에서 큰 변형을 얻기 위해서는 항전계가 낮아야 하는데 이 관계를 그림 10에 나타내었다.

그림 11은 PT 양의 변화에 따른 전기기계결합계수(Kp)를 나타낸 것이다. 잘 알려진 바와같이 상경계의 Kp 값이 최대를 나타내었다. PNN의 양이 45 mole% 이고 PT 양이 36 mole% 일때 가장 높은 Kp 값을 나타내었다.

### 3. 3 Actuator의 특성

압전 actuator용 재료로 응용될때 중요한 압전정수

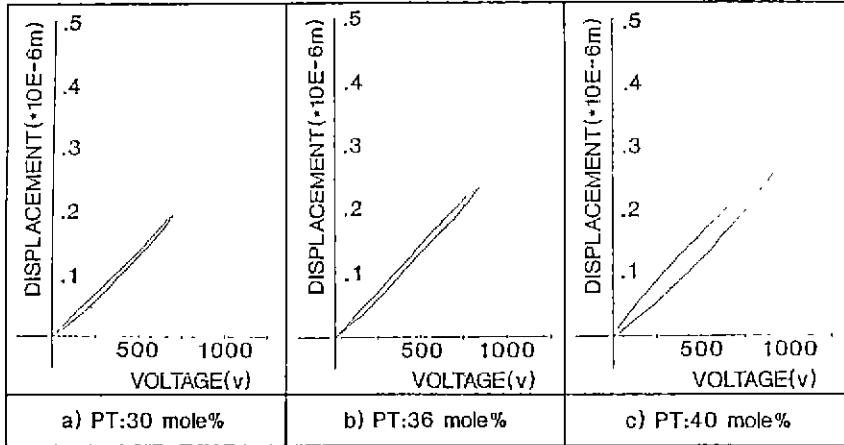


Fig.13. Electric field vs. displacement(PNN . 45 mole%).

( $d_{31}$ )를 그림 12에 나타내었다.

상정계를 중심으로  $d_{31}$ 값이 증가·감소하였으며, PNN의 양이 증가할수록  $d_{31}$ 값은 증가하였다. 특히 ON-OFF식 동력용이나 미소위차결정용의 재료에는 보다 높은 압전 d 정수의 향상이 요구되고 있는데<sup>11)</sup>, 본 실험에서는 PNN의 양을 증가시키므로써  $d_{31}$ 값은 향상되었으나, 반면에 curie 온도( $T_c$ )가 감소하였다. 이러한 문제점을 보완하기 위해서는 압전 d 정수를 증가시키는데에 제 3 성분의 비율을 증가시키는 것과 함께 perovskite 화합물의 일반식  $ABO_3$ 에서의 A 양을 화학량론치로부터 구한 배합량보다 감소시키므로써 Curie 온도를 많이 저하시키지 않고 압전 d 정수가 큰 재료를 얻을 수 있다고 보고되고 있는데,<sup>11)</sup> 이 부분에 대해서는 앞으로 많은 연구가 뒤따라야 한다고 생각한다.

그림 13은 PT 양의 변화에 의한 진입에 따른 변위량(displacement)을 나타낸 것이다. PT 양이 증가할수록 변위량은 증가하였으나, 그에 따른 hysteresis 손실도 많았다. 본 실험에서 이 계에 대하여 actuator 용 재료로서 응용시에는 입경의 크기가 클수록 즉 PT 양이 증가할수록 변위량은 증가하는 반면에 그 손실도 크게 되는 단점이 있으며, 입경이 작으면 손실은 작은 반면에 변위량도 작은 등의 장·단점이 있으므로 응용목적에 따라 특성에 적합한 조성과 입경의 크기를 선택하여야 한다.

#### 4. 결 론

본 연구는  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 계의 조

성변화에 따른 유전 및 압전특성을 연구한 것이다. 이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 본 실험의 조성범위내에서 상정계지점은  $34 \leq PT < 36$  mole% 이었다.
2. PT의 양이 증가할수록 입경의 크기는 증가하였으나 소결밀도는 감소하였다. 그러나 PNN 양의 변화에 따라서는 입경의 크기에는 변화가 없었다.
3. 비유전율은 상정계를 중심으로 증가, 감소하였으며, PT의 양이 증가할수록 curie 온도가 증가하였다. 또한 PT의 양이 증가함에 따라 잔류분극을 감소하였으며 항전력은 증가하였다. 즉 다른 조성보다 삼방정조성이 외부전계에 대하여 응답속도가 빠름을 알 수 있다.
4. 상정계를 중심으로 압전  $d_{31}$  정수와 전기기계결합계수(Kp)가 증가·감소하였다. 또한 PNN의 양이 증가할수록  $d_{31}$ 값도 증가하였다.
5. PT의 양이 증가함에 따라서 변위량(displacement)은 증가하였으나 hysteresis 손실 또한 커졌다.

감사의 글

「이 연구는 1986년도 한국과학재단 목적 기초연구비 지원에 의한 결과임」

#### REFERENCE

1. D. E. Witter and R. C. Buchanan, "Low-Temperature Densification of Lead Zirconate Titanate



- with Vanadium Pentoxide Additive", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (8) 485-490(1981)
2. Frank Kulcsar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Modified with Certain Three or Five-Valent Additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (7) 343-349(1959)
  3. M. Takahashi, "Electrical Resistivity of Lead Zirconate Titanate Ceramics Containing Impurities", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10** (5) 643-651(1971)
  4. D. A. Berlincourt, C. Cmolic and B. Jaffe, "Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions", *Proc. IRE.*, **48** (2) 220-229(1960)
  5. 전자재료공학회 : 압전세라믹스와 그 응용, 전파신문사 104-140(1974)
  6. H. Ouchi, K. Nagano and S. Hayakawa, "Piezoelectric Properties of Pb ( Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> -PbTiO<sub>3</sub> -PbZrO<sub>3</sub> Solid Solution Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** 630-635(1965)
  7. E. A. Buyanova, P. L. Stelets, I. A. Serova and V. A. Isupov, "Ferroelectric Properties of Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> Solid Solutions", *Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser.*, **29** 1877(1965)
  8. A. I. Kingon and J. B. Clark, "Sintering of PZT ceramics. H, Effect of PbO Content of Densification Kinetics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** 256-260 (1983)
  9. K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki and K. Takahashi, "Sluggish Transition Between Tetragonal and Rhombohedral Phases of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Prepared by Application of Electrical Field", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** 515-519 (1982)
  10. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics(2nd)", John Wiley & Sons, New York 448-515 (1976)
  11. NIKKE NEW MATERIALS, "Actuator 용 압전세라믹스 주목의 응용전개", 2월호 (1987)