

## PMN-PNN-PZT 세라믹스의 미세구조 및 압전 특성

류주현<sup>a</sup>, 김승원

세명대학교 전기공학과

### Microstructure and Piezoelectric Properties of PMN-PNN-PZT Ceramics

Ju-Hyun Yoo<sup>a</sup> and Seung-Won Kim

Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

(Received April 12, 2017; Revised May 24, 2017; Accepted June 2, 2017)

**Abstract:**  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.07}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.10}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.83}\text{O}_3$  composition ceramics with high piezoelectric properties were fabricated by the columbite precursor method for ultrasonic generators, and the effects of sintering temperature on microstructure and piezoelectric properties were systematically investigated. It was found that the tetragonality of the ceramics decreased with increase in sintering temperature. Moreover, excellent physical properties such as  $d_{33}=447$  pC/N,  $\epsilon_r=1,843$ ,  $k_p=0.641$ , and  $Q_m=1,207$  were obtained for an ultrasonic generator when the second calcination temperature and sintering temperature were  $720^\circ\text{C}$  and  $920^\circ\text{C}$ , respectively.

**Keywords:** Ultrasonic generator, Ceramic, PMN-PNN-PZT, Microstructure, Piezoelectric properties

### 1. 서론

$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3(\text{PZT})$ 계 세라믹스는 R-T (정방정계-삼방정계)의 상경계에서 강한 압전성과 높은  $T_c$ 를 가지고 있다. 오늘날 PZT계 세라믹스를 사용하여 압전트랜스듀서, 액츄에이터, SAW필터, 초음파 모터, 압전 변압기 등 압전 세라믹스의 활용에 대한 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 그리고 Smolenskii 등은 이 PZT계 세라믹스 2성분계에 화학적 개량을 통한 3성분계 복합 페로브스카이트 구조에 관한 연구를 보고하였고, 1성분 더 추가한 제 4성분계와 같은 복합 페로브스카이트 화합물에 대한 연구가 진행되어졌다 [1-3]. 그러나 PZT계 세라믹스는 전자 세라믹스 분야에서 가장 널리 사용되고 있지만  $1,000^\circ\text{C}$  부근에서 급격히 휘발되는

PbO로 인한 환경오염과 기본 조성의 변화로 인한 압전 특성의 저하가 문제되고 있다 [4,5].

따라서 소결온도를  $950^\circ\text{C}$ 이하로 낮추고 전기적 특성을 향상시키기 위한 방법 중 하나는 PZT계 압전세라믹스의 주성분에 각종 첨가제를 첨가함으로써, 유전 및 압전 특성이 크게 개선될 뿐만 아니라, 상경계 영역이 확대되므로 용도에 적합한 재료 선택의 폭이 넓어지는 장점이 있다. 또한, 조성비에 의해 유전 및 압전 특성이 변화할 뿐만 아니라, 미량의 첨가제에 따라서 특성을 개선하는 연구가 진행 중이다. 첨가제의 역할은  $\text{ABO}_3$ 의 perovskite 구조에서 압전 및 유전 특성을 향상시키는  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  등과 같은 저융점을 갖는 불순물들을 첨가함으로써 일부는 A자리와 B자리에 치환시키고, 또한 서로 액상을 형성하여 치밀화시키고, 소결성을 향상시키는 것이다.

본 연구에서는 초음파 절삭기 등에 사용할 high power용 압전진동자에 필요로 하는 높은 전기기계결합계수( $k_p$ )와 높은 압전 상수( $d_{33}$ )와 높은 기계적 품질계수( $Q_m$ )를 갖는 세라믹스를 개발하기 위하여,  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}$

a. Corresponding author; [juhyun57@semyung.ac.kr](mailto:juhyun57@semyung.ac.kr)

$\text{Nb}_{2/3}\text{)}_{0.07}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{)}_{0.10}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{)}_{0.83}\text{O}_3$  세라믹스에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 소결조제로 첨가하여 저온소결 하였으며, 동시에 유전 및 압전특성을 높이고자 소성온도를 변화시켜 그 미세구조 및 압전특성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험은 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였으며, 실험에 사용 된 조성식은 다음과 같다.

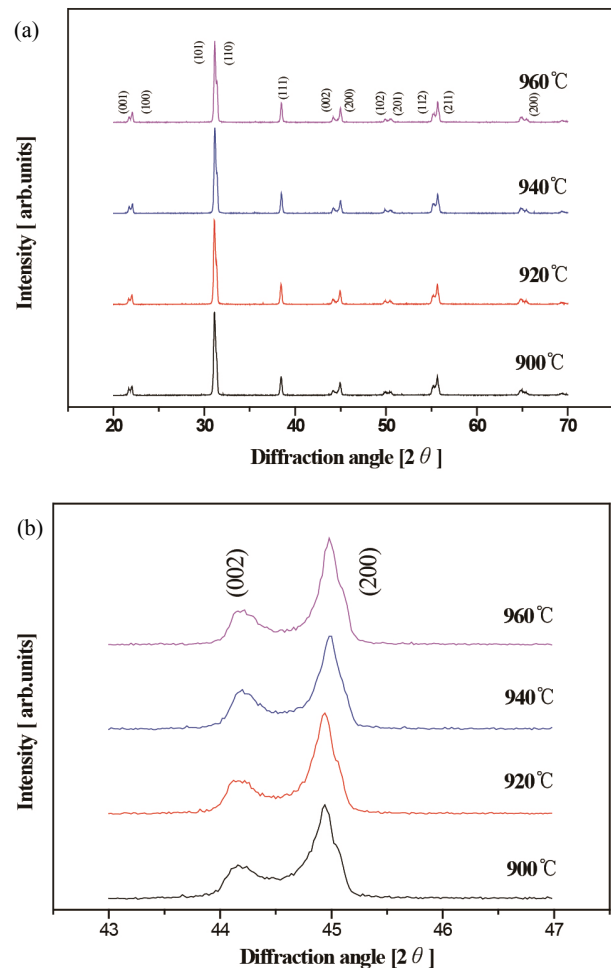
$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{)}_{0.07}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{)}_{0.10}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52}\text{)}_{0.83}\text{O}_3$  조성에 시료의 정확한 몰비를  $10^{-4}$ 까지 칭량하여 아세톤을 분산매로 하여 볼밀을 24시간 동안 혼합 분쇄하였으며,  $80^\circ\text{C}$ 의 항온건조기에서 12시간 이상 건조하였다. 건조한 시료를  $1,130^\circ\text{C}$ 에서 4시간동안 1차 하소하여 기본물질을 합성한 후, 2차 첨가 물질  $\text{PbO}$  0.3 wt%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.3 wt%,  $\text{WO}_3$  0.3 wt%를 칭량하여 볼밀을 돌린 후, 항온건조기에서 12시간 이상 건조하여,  $720^\circ\text{C}$ 에서 2차 하소하였다. 2차 하소된 파우더에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0.3 wt%,  $\text{CuO}$  0.3 wt%,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  0.1 wt%를 소결조제로 첨가하여 24시간 동안 재 혼합 분쇄하였다. 건조된 파우더에 PVA 5 wt%를 혼합하고 직경 17 mm의 원통형 몰더로  $1 \text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은  $600^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 결합제를 태워버린 후, 승하강온도  $3^\circ\text{C/min}$ 로 하여  $900^\circ\text{C}$ ,  $920^\circ\text{C}$ ,  $940^\circ\text{C}$ ,  $960^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서 2시간 소결하였으며 특성측정을 하기 위하여 1 mm로 연마 후 Ag전극을 도포하고  $600^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하였다. 제작된 시편은  $120^\circ\text{C}$ 의 실리콘 오일에서  $3 \text{ kv/mm}$ 의 직류 전계를 30분간 인가하여 분극처리 하였으며 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter (Instek LCR-819)를 사용하여 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전상수를 산출하였고, impedance analyzer (Agilect 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수( $k_p$ )와 기계적 품질계수( $Q_m$ )을 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 실험은 B 사이트 물질을  $1,130^\circ\text{C}$ 에서 4시간동안 1차 하소하였다.  $\text{NiO}$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 가 결합하여  $\text{NiNb}_2\text{O}_5$ 상을 만드는 데, 높은 온도가 필요하기 때문이다. 그림 1은  $720^\circ\text{C}$ 에서 2차 하소한 파우더로 제작된 시편의 소

성온도에 따른 X선 회절패턴을 나타낸 것 이다. 그림 1(a)에서 보이듯이 모든 시편은 전형적인 페로브스카이트상을 나타내었다. 그림 1(b)는 확대된 X선 회절패턴을 나타내고 있다. 시편은 (002)/(200)의 분리된 피크가 관찰되었고, 소성 온도가 증가함에 따라 분리된 피크의 간격이 다소 점점 좁아져서, tetragonality(c/a)가 감소하는 경향을 보였다. 소성온도가  $900^\circ\text{C}$ ,  $920^\circ\text{C}$ ,  $940^\circ\text{C}$ ,  $960^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라  $720^\circ\text{C}$ 에서 2차 하소된 시편은 1.01675, 1.01676, 1.0167, 1.0163의 값을 나타내었다.

그림 2는 소성온도에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다.



**Fig. 1.** (a) X-ray diffraction patterns of PMN-PNN-PZT ceramics with sintering temperature in the  $2\theta$  range of  $20^\circ \sim 70^\circ$  and (b) enlarged X-ray diffraction patterns of PMN-PNN-PZT ceramics with sintering temperature in the  $2\theta$  range of  $42^\circ \sim 47^\circ$ .

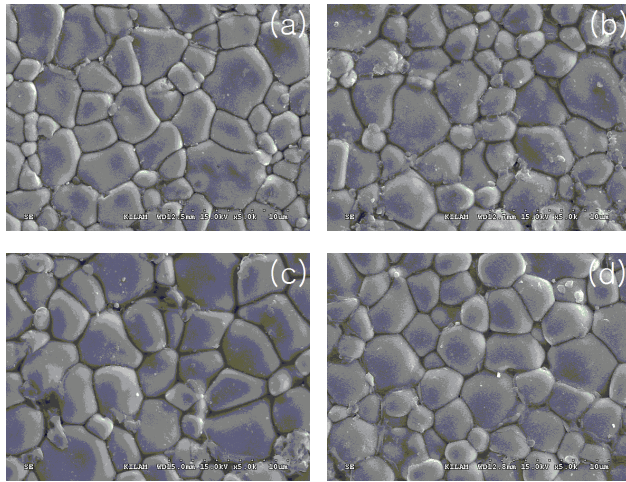


Fig. 2. The SEM micrographs of the PMN-PNN-PZT ceramics with sintering temperature (a) 900°C, (b) 920°C, (c) 940°C, and (d) 960°C.

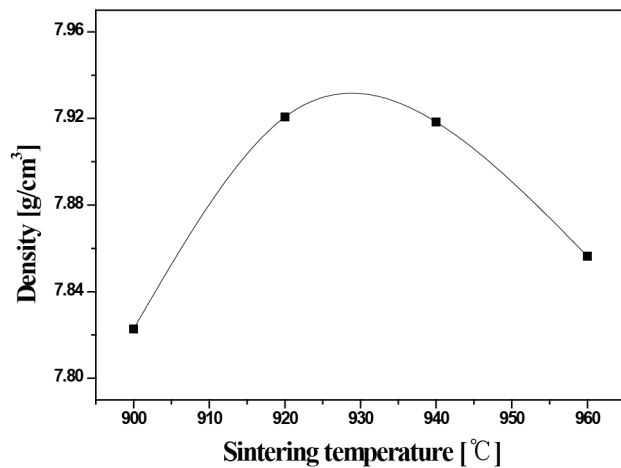


Fig. 3. Density of specimens with sintering temperature.

소성온도가 900°C, 920°C, 940°C, 960°C로 증가함에 따라 각각 10.9  $\mu\text{m}$ , 11  $\mu\text{m}$ , 11.5  $\mu\text{m}$ , 10.9  $\mu\text{m}$ 의 값을 보였다. 이는 소성온도가 지나치게 높아지면 오히려 감소된 분말의 결정화가 심해져 액상형성에 방해가 받아 그레인 성장이 억제되는 것으로 사료된다.

그림 3은 소성온도에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 소성온도가 920°C일 때의 시편에서 7.92 g/cm<sup>3</sup>로 최댓값을 나타내었고, 그 이후엔 점차 감소하였다. 소성온도가 920°C일 때의 증가한 밀도는 저융점을 갖는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 첨가가 소결 과정 중 PbO와 액상을 형성하여, 액상에 의한 그레인 경계에 윤활 작용

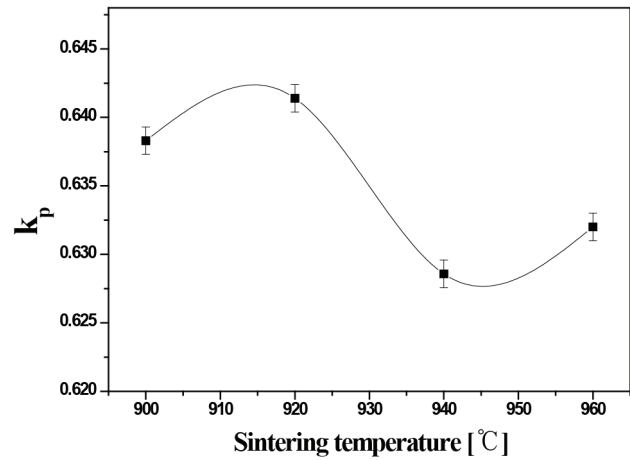


Fig. 4. Electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) of specimens with sintering temperature.

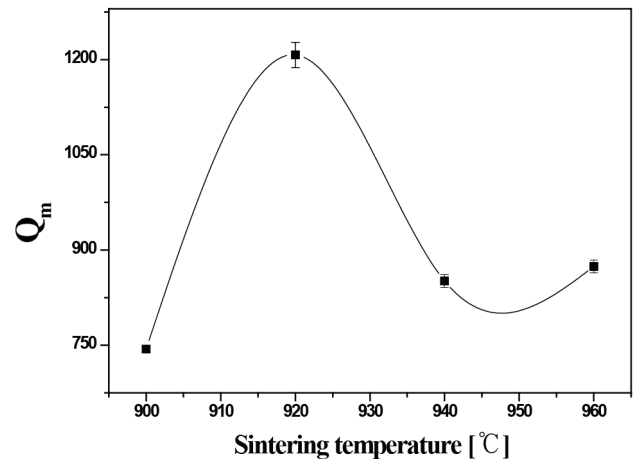


Fig. 5. Electromechanical quality factor ( $Q_m$ ) of specimens with sintering temperature.

을 함으로써 미세구조를 치밀화 시키는 효과를 가지고 있으므로, 밀도가 증가한 것으로 사료된다.

그림 4는 소성온도에 따른 시편의 전기기계결합계수  $k_p$ 를 나타낸 것이다. 소성온도가 920°C 시편에서 최댓값 0.641를 나타내었다. 이러한 결과는 그림 2, 3에서 같이 치밀한 구조와 소결밀도가 좋아, 전기기계결합계수가 증가한 것으로 생각된다.

그림 5는 시편의 소성온도에 따른 기계적 품질계수 ( $Q_m$ )을 나타낸 것이다. 소성온도가 920°C일 때의 시편에서 1,207로 최댓값을 나타내었고, 그 이후엔 점차 감소하였다. 이러한 결과는 소성온도에 따른 Tetragonality

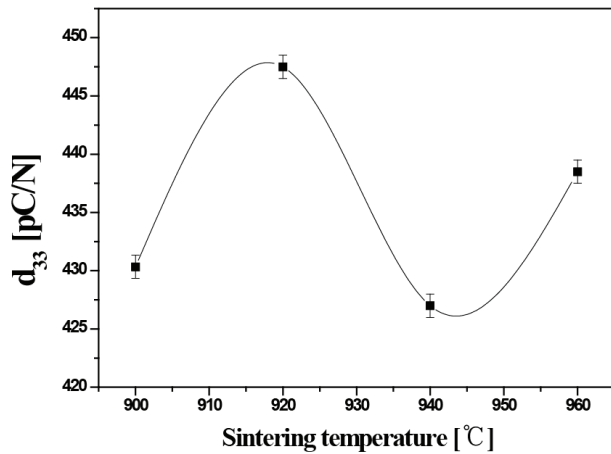


Fig. 6. Piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) of specimens with sintering temperature.

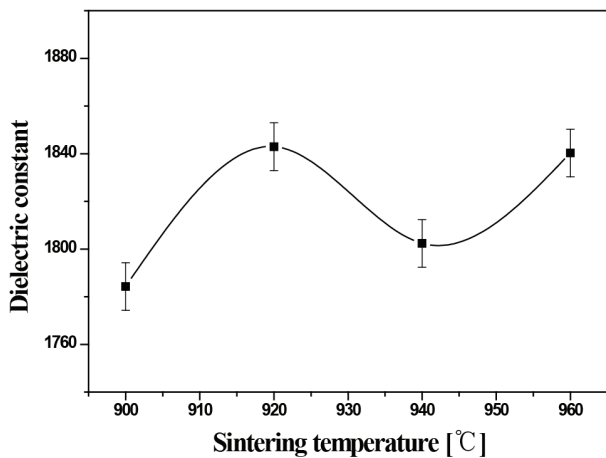


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant and the Curie temperature ( $T_c$ ) with sintering temperature.

(c/a) 변화경향과 일치하였다. 일반적으로 Tetragonality가 크면 항전계가 증가하여  $Q_m$ 이 증가하게 된다.

그림 6은 소성온도에 따른 시편의 압전상수( $d_{33}$ )를 나타낸 것이다. 소성온도가 증가함에 따라 압전  $d_{33}$ 상수가 증가하다가 감소하였다. 역시, 920°C 소성된 시편에서 447 pC/N로 가장 큰 값을 나타내었다. 일반적으로, Tetragonality (c/a)가 크면  $Q_m$ 이 증가하고, 유전상수 및 압전  $d_{33}$ 상수가 감소하나, 본 실험에서는 소결조제에 의한 액상효과에 의한 영향 때문에 그래인이 증가하여 유전상수 및 압전  $d_{33}$ 상수가 영향을 받은 것으로 사료된다.

Table 1. Physical properties of specimens 2nd calcined at 720°C.

Sintering temperature [°C]	Dielectric constant	$k_p$	$Q_m$	$d_{33}$ [pC/N]	Density (g/Cm <sup>3</sup> )
900	1,784	0.638	744	430	7.822
920	1,843	0.641	1,207	447	7.920
940	1,802	0.629	851	427	7.918
960	1,840	0.632	874	438	7.856

그림 7은 소성온도에 따른 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 소성온도가 증가할수록, 유전상수가 증가하다 감소하였다. 920°C에서 소성된 시편에서 1,843로 최댓값을 보였으며, 압전  $d_{33}$ 상수와 유사한 경향을 나타내었다.

표 1은 소성온도에 따른 시편의 물성 특성을 나타내었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 저온 소결이 가능한 초음파 절삭기용 진동자에 적용하기 위한 압전세라믹스를 개발하기 위하여  $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.07}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.83}O_3$  조성에서 720°C에서 2차 하소된 시편의 소성온도를 변화를 주어 시편을 제작하고 실험을 통하여 소성 온도가 세라믹의 미세구조와 압전 및 유전 특성에 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 그래인의 크기는 940°C 소성된 시편에서 11.5  $\mu m$ 로 가장 큰 값을 나타내었고, 920°C에서 소성한 시편이 7.92 g/cm<sup>3</sup>로 밀도가 가장 큰 값을 나타내었다.
2. 920°C 소성된 시편에서 Tetragonality가 1.0176으로 최댓값을 가지고, 점차 감소하였고,  $d_{33}$  또한, 920°C에서 447 pC/N으로 최댓값을 나타내었고, 점차 감소하여, Tetragonality가  $Q_m$ 과 비슷한 경향을 나타내었다.
3. 920°C에서 소성된 시편이  $d_{33}=447$  pC/N,  $\epsilon_r=1,843$ ,  $k_p=0.641$ ,  $Q_m=1,207$ 로 초음파 절삭기용 조성으로 우수한 특성을 얻었다.

**REFERENCES**

- [1] S. H. Lee, S. P. Nam, S. G. Lee, and Y. H. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 116 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2011.24.2.116>]
- [2] J. H. Yoo, Y. H. Lee, D. H. Kim, I. H. Lee, J. S. Kwon, and D. S. Paik, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **21**, 126 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2008.21.2.126>]
- [3] I. Y. Kang, I. T. Seo, Y. J. Cha, J. H. Choi, S. Nahm, T. H. Sung, and J. H. Paik, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 2381 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.030>]
- [4] F. Gao, R. Hong, J. Liu, Z. Li, and C. S. Tian, *Ceram. Int.*, **35**, 1863 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.029>]
- [5] X. Chao, Z. Yang, X. Huang, D. Ma, and J. Zeng, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 1283 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.02.012>]