

PZN-PNN-PZT계 압전 조성에서 PZN 함량과 Sr Doping이 압전 특성에 미치는 영향

최정식^{1,2}, 이창현¹, 신호순^{1,a}, 여동훈¹, 이준형²

¹ 한국세라믹기술원 전자융합소재본부

² 경북대학교 대학원 신소재공학부 전자재료공학

The Effects of PZT Ratio and Sr Doping on the Piezoelectric Properties in PZN-PNN-PZT

Jeoung Sik Choi^{1,2}, Chang Hyun Lee¹, Hyo Soon Shin^{1,a}, Dong Hun Yeo¹, and Joon Hyung Lee²

¹ Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

(Received October 11, 2017; Revised November 15, 2017; Accepted November 28, 2017)

Abstract: In a Pb-included piezoelectric composition, $\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-y}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x-(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}-(\text{Zr}_{0.46}\text{Ti}_{0.54})_{0.8-x}]\text{O}_3$ was selected in order to attain high piezoelectric properties. According to the PZN ratio (x) and the amount of Sr doping (y), the crystal structure, microstructure and piezoelectric properties were measured and evaluated. In the case of Sr 4 mol% doping, the piezoelectric properties were the highest for a PZN ratio of 0.1. In this condition, the grain size was larger and the intensity was higher. With the PZN ratio fixed and varying the Sr doping, the piezoelectric properties increased until 10 mol% doping and then decreased for over 12 mol% doping. In the case of $x = 0.1$ and $y = 10$ mol%, the best piezoelectric properties were obtained, i.e., $d_{33} = 660$ pC/N and $k_p = 68.5\%$, and these values seem to be related to the grain size and crystal structure.

Keywords: PZN-PNN-PZT, Doping, Piezoelectric, Perovskite

1. 서론

납계 압전 소재는 우수한 압전 특성 및 유전 특성으로 인하여 많은 연구들이 진행되어 왔으며, 최근까지도 세라믹 센서, 하베스터 그리고 액추에이터 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 이 중에서 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)는 특히 많은 연구가 진행되어 왔으며, MPB (morphotropic phase boundary) 영역 근처에서 높은 압전 및 유전 특성을 가지고 있고, PZT 단일 조성

뿐만 아니라 다른 산화물계 perovskite 조성과도 다성분계의 조성을 이룰 수 있어서 다양한 연구가 진행되어 왔다 [1-3].

최근 높은 압전 특성을 얻기 위하여 PZT를 기반으로 한 relaxer형 강유전체 재료를 포함한 다성분계 조성의 연구 또한 많이 진행되고 있다 [4,5]. 그중에서도 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN)과 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN)은 PZT와 같은 perovskite 구조를 갖는 relaxer형 강유전체 재료로써 잘 알려져 있다 [6,7]. 이 두 재료는 우수한 압전 특성을 지니고 있어서 PZT와 결합을 할 경우, PZN-PNN-PZT로써 매우 우수한 압전 특성을 지니고 있는 것으로 알려져 있다 [8,9]. 또한 도핑 효과는 이러한 납계 압전 재료의 압전 특성을 향상시키는 중요한 방법 중 하나이다. 크게 도핑 효과는 2가지

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

Copyright ©2018 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.

인 soft, hard계로 나누어지는데, soft 계열의 dopant는 압전 및 유전 특성을 향상시키는 목적을 가지고 있으며, hard 계열은 loss의 감소를 주된 목적으로 사용한다 [10]. Softner로 알려진 dopant로는 Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{2+} , Nb^{5+} 등이 많이 연구된 첨가제이다 [11,12]. PZN-PNN-PZT계 압전 세라믹스의 경우 이들을 구성하는 relaxer형 강유전체들 간의 비율이나 softner 첨가제에 관한 충분한 보고가 이루어지지 않았다. 특히, Sr 첨가에 관한 체계적인 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 PZN-PNN-PZT 다 성분 납계 압전 조성에서 PZN 몰비와 Sr^{2+} 도핑 함량을 변화하여 이에 따른 압전 특성을 각각 비교 분석하고자 하였다. 실험에서 선택한 압전 조성은 $\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-y}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}(\text{Zr}_{0.46}\text{Ti}_{0.54})_{0.8-x}]\text{O}_3$ 이며 x 를 0.05에서 0.25까지 변화시켰으며, Sr 도핑 함량 y 는 4 mol%에서 15 mol%까지 첨가하였다. 이 실험을 통하여 PZN의 함량과 Sr 도핑 함량이 압전체 결정구조, 미세구조 및 압전 특성에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험 방법

실험에 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), TiO_2 (99.9%, Ferro, Korea), SrCO_3 (97%, 대정화학, Korea)를 사용하였으며 통상적인 고상 반응법을 이용하여 압전 소재 분말을 합성하였다. 본 연구에서는 $\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-y}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}(\text{Zr}_{0.46}\text{Ti}_{0.54})_{0.8-x}]\text{O}_3$ 의 복잡한 화학 조성을 쉽게 이해하기 위하여 Sr_y doped $x\text{PZN}-0.2\text{PNN}-(0.8-x)\text{PZT}$ 로 표현하였고 이에 대하여 x 를 0.05에서 0.25까지, Sr 도핑 함량 y 를 4 mol%에서 15 mol%까지 변화하였다. 각각의 조성비에 따라 출발 원료를 계량한 후, 분산제 (BYK-111, BYK, USA)를 첨가하고 24시간 동안 습식 ball-mill을 이용해 혼합한 다음 disk 형태로 성형하여 800°C에서 2시간 30분 동안 하소하였다.

하소된 분말은 유발을 이용하여 1차 분쇄하고, 24시간 동안 습식 ball-mill을 진행하여 미분으로 분쇄하였다. 분쇄된 powder는 150°C에서 20시간 이상 건조한 후 바인더(PVA)와 혼합하여 과립화하였고 직경 10 mm 크기의 디스크 형태로 성형하였다. 성형체는 분당 5°C로 600°C까지 승온한 후 2시간 동안 bake out을 실시하고, 1,290°C에서 2시간 소결하여 최종 시편을 제조하였다.

소결 진행 중 PbO 휘발을 억제하기 위하여, plate 위에 동종 분말을 깔고, 그 위에 sample을 위치한 후 동종 분말을 덮어, 도가니로 2중으로 덮어서 PbO 휘발을 최소화하고자 하였다. 완성된 소결체는 XRD (DMAX2500, Rigaku, Korea) 및 SEM (JSM6700F, Jeol, Japan)을 이용하여 결정구조와 미세구조를 관찰하였고, 압전 특성을 측정하기 위하여 양면을 연마하고 Ag paste를 도포한 후, 600°C 10분 열처리함으로써 전극을 형성하였다. 열처리가 끝난 sample은 120°C의 silicon oil 속에서 3.0 kV/mm 전압으로 30분간 polling하고, 약 24시간 후, 압전 특성을 측정하였다. d_{33} 의 측정은 d33/d31 meter (IACAS, China)를 이용하였고, k_p 의 경우 impedance analyzer (E4990A, USA)를 이용하여 공진 주파수 (f_r)와 반공진 주파수 (f_a)를 측정하여 IEEE 규정에 따른 (1)과 같은 계산식으로 전기 기계 결합계수 (k_p)를 계산하였다.

$$\frac{1}{k_p} = 0.395 * \left(\frac{f_r}{f_a - f_r} \right) + 0.574 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Sr doped $x\text{PZN}-0.2\text{PNN}-(0.8-x)\text{PZT}$ 조성에 대하여 Sr 도핑 함량을 4 mol%로 고정하고 PZN 몰비 x 에 따른 결정상을 분석한 것이다. 모든 구간에서 대체로 이차상이 없는 단일 perovskite 구조를 관찰할 수 있었다. PZN 몰비 x 가 0.15까지 증가함에 따라 30° 근처의 perovskite 주 peak intensity가 증가함을 확인할 수 있다. 또한 PZN 몰비가 증가함에 따라 tetragonal에서 rhombohedral상으로 상전이가 일어남을 알 수 있다. 이것은 44~45.5° 사이의 XRD 패턴을 확대하여 관찰하면 더 명확하게 확인할 수 있다. 이에 따라 PZN 몰비 변화에 따른 결정격자의 변화가 일어난다는 것이 확인되었다.

그림 2는 Sr doped $x\text{PZN}-0.2\text{PNN}-(0.8-x)\text{PZT}$ 조성에 대하여 Sr 도핑 함량을 4 mol%로 고정하고 PZN 몰비 x 에 따른 소결체의 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 PZN 첨가량 변화에 상관없이 모든 조건에서 1~3 μm 범위로 충분한 입자 성장이 일어났으며, 비교적 균일한 grain size 분포를 나타낸다. 또한 PZN이 0.1과 0.15 조성인 그림 2(b)와 (c)의 경우가 상대적으로 grain이 더 큰 것이 확인된다. 이 결과는 그림 1의 결정 분석에서 PZN 0.1,

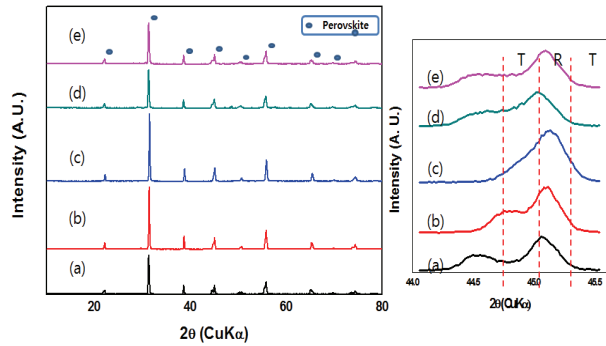


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the 4 mol% Sr doped XPZN-0.2PNN-(0.8-X)PZT ceramics by varying PZN contents. (a) $x=0.05$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.15$, (d) $x=0.2$, and (e) $x=0.25$.

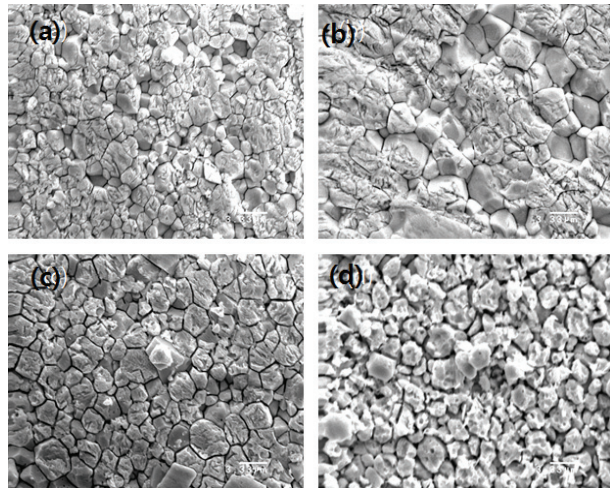


Fig. 2. Scanning Electron Microscopy images for the 4 mol% Sr doped XPZN-0.2PNN-(0.8-X)PZT ceramics by varying PZN contents. (a) $x=0.05$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.15$, and (d) $x=0.2$.

0.15 조성의 주 peak intensity가 상대적으로 높은 것과 관련되어 있을 것이라 판단된다. 또한, 특정량의 PZN 함량이 grain 성장에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있으며, 이러한 입자 성장 효과로 인해 압전 특성에도 영향을 줄 것이라 예상된다.

그림 3은 Sr doped x PZN-0.2PNN-(0.8- x)PZT 조성에 대하여 Sr 도핑 함량을 4 mol%로 고정하고 PZN 몰비 x 에 따른 소결체의 압전 변위 계수(d_{33})와 전기기계 결합 계수(k_p)를 측정한 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 d_{33} 및 k_p 수치가 비슷한 형태의 그래프를 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다. PZN의 몰비에 따

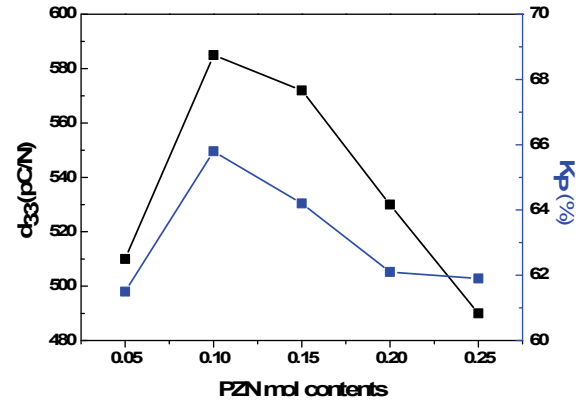


Fig. 3. The d_{33} and k_p for the 4 mol% Sr doped XPZN-0.2PNN-(0.8-X)PZT ceramics by varying PZN contents.

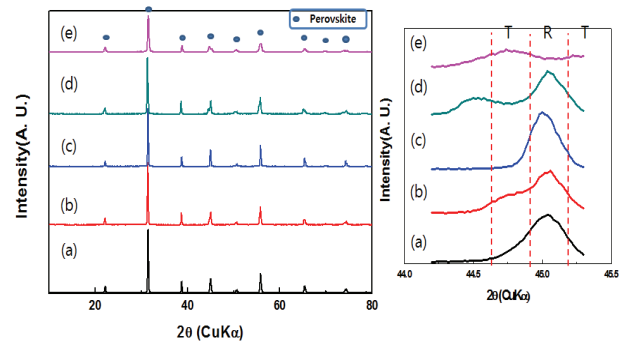


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for the XPZN-0.2PNN-(0.8-X)PZT by varying PZN doped contents. (a) Sr=0.04, (b) Sr=0.08, (c) Sr=0.1, (d) Sr=0.12, and (e) Sr=0.16.

라 0.1과 0.15 조건에서 비교적 높은 값을 나타내었다. 특히, PZN 0.1 조건에서 $d_{33} = 590$ pC/N, $k_p = 65.8\%$ 의 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 그림 1에서 확인한 바와 같이 PZN 함량이 0.1과 0.15 조건에서 peak intensity가 다른 조성과 비교하여 상대적으로 높고 그림 2에서 관찰한 미세구조에서 grain size가 상대적으로 크기 때문이다. 또한, 그림 1에서 tetragonal에서 rhombohedral 상으로 변화하는 MPB 영역이기도 하다. Yuan 등은 MPB 영역에서 grain의 증가와 압전 특성의 증가를 보인다고 보고한 바 있다 [13].

Sr doped x PZN-0.2PNN-(0.8- x)PZT 조성에 대하여 x 를 0.1로 고정하고 Sr 도핑 함량 변화에 따른 결정구조 분석 결과를 그림 4에 나타내었다. Sr 도핑 함량에 따라 전체적으로 이차상이 없는 단일 perovskite

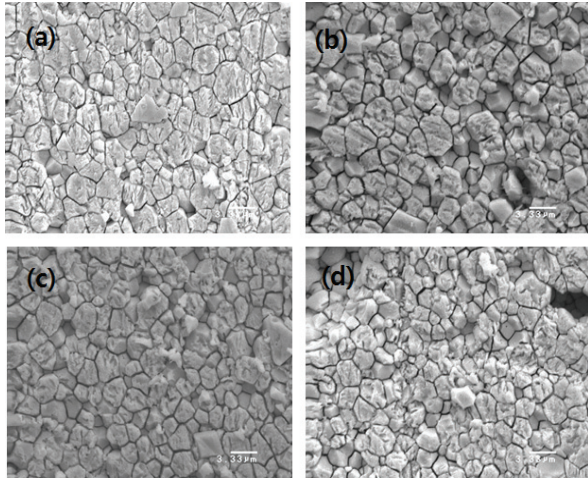


Fig. 5. Scanning Electron Microscopy images for the XPZN-0.2PNN-(0.8-X)PZT by varying PZN doped contents. (a) Sr=0.04, (b) Sr=0.08, (c) Sr=0.1, and (d) Sr=0.12.

구조를 나타내었고, Sr 도핑 함량이 증가함에 따라 rhombohedral에서 tetragonal로 Sr 도핑 함량이 12 mol% 조건에서 상전이가 일어남을 확인할 수 있다. 이는 Pb 이온 반경에 비해서 작은 이온 반경을 가진 Sr이 Pb 자리로 도핑 되기 때문에 일어난 것으로 판단된다. 또한, Sr 도핑 함량에 따라서 perovskite의 주 peak intensity가 12 mol%까지 비슷한 수준으로 나타나지만 16 mol%의 경우 intensity의 급격한 감소가 일어났다.

그림 5는 Sr doped x PZN-0.2PNN-(0.8- x)PZT 조성에 대하여 x 를 0.1로 고정하고 Sr 도핑 함량 변화에 따른 소결체 단면의 미세구조 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 그림 2와 비슷한 1~3 μm 크기로 grain 성장이 이루어졌고 비교적 균일한 grain 분포를 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다. Sr 첨가량이 증가함에 따라 grain size가 감소하는 경향을 나타내고 있다. Zhang 등은 압전 세라믹스 조성에 대하여 Sr 첨가가 압전 세라믹스 grain 성장을 억제하는 것으로 보고한 바 있다 [14]. PZN-PNN-PZT계에서 본 실험의 경우도 잘 일치하는 결과를 나타내고 있다.

그림 6은 Sr doped x PZN-0.2PNN-(0.8- x)PZT 조성에 대하여 x 를 0.1로 고정하고 Sr 도핑 함량 변화에 따른 소결체의 압전 변위 계수(d_{33})와 전기 기계 결합 계수(k_p)를 측정된 결과이다. 측정 결과 그림 3과 같이 d_{33} 와 k_p 는 전체적으로 비슷한 형태의 그래프를 나타내고 있다. Sr 도핑 함량 증가에 따라 d_{33} 와 k_p 는 점

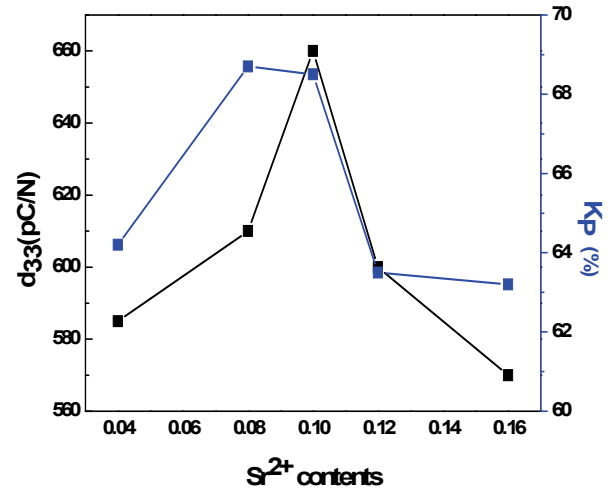


Fig. 6. The d_{33} and k_p for the XPZN-0.2PNN-(0.8-X)PZT by varying PZN doped contents.

차 증가하여 10 mol%에서 가장 높은 값인 $d_{33} = 660$ pC/N과 $k_p = 68.5\%$ 를 나타내었다. 하지만 Sr 도핑 함량이 12 mol% 이상 첨가될 경우 압전 특성이 감소하였다. 이 결과는 그림 5에서 grain size가 점차적으로 감소하는 것과 그림 4의 결과에서 확인할 수 있는 rhombohedral에서 tetragonal로 상 변이하는 Sr 첨가량 10 mol% 조건인 MPB 영역을 벗어나 대부분 tetragonal로 상 변이하였기 때문이라고 사료된다.

4. 결론

최근 softner 압전 세라믹 중 대표적인 조성인 Sr doped x PZN-0.2PNN-(0.8- x)PZT 조성에 대하여 PZN 비율의 변화와 Sr 첨가량의 변화에 따른 압전 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Sr 4 mol% 첨가 조건에 대하여 PZN 비율 변화에 따른 압전 특성은 PZN = 0.1 조건에서 가장 높았고, $d_{33} = 590$ pC/N, $k_p = 65.8\%$ 의 값을 나타내었다.

PZN을 0.1로 고정하고, Sr 도핑 함량을 변화한 결과 Sr 10 mol%에서 가장 우수한 압전 특성을 나타내었고, $d_{33} = 660$ pC/N, $k_p = 68.5\%$ 의 높은 값을 얻을 수 있었다.

압전 조성 Sr doped x PZN-0.2PNN-(0.8- x)PZT에서 PZN 비율과 Sr 도핑 함량의 변화에 따른 압전 특성은 grain size와 MPB 조성 영역에 따라 비교적 잘 일치하는 결과를 관찰할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] J. J. Wang, *Curr. Appl. Phys.*, **17**, 130 (2017). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.cap.2016.11.019>]
- [2] J. A. Schiemer, I. Lascu, R. J. Harrison, A. Kumar, R. S. Katiyar, D. A. Sanchez, N. Ortega, C. S. Mejia, W. Schnelle, H. Shinohara, A.J.F. Heap, R. Nagaratnam, S. E. Dutton, J. F. Scott, and M. A. Carpenter, *J. Mater. Sci.*, **51**, 10727 (2016). [DOI: <http://doi.org/10.1007/s10853-016-0280-2>]
- [3] D. Wang, M. Cao, and S. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 3220 (2012). [DOI: <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05300.x>]
- [4] J. S. Han, C. W. Gal, J. M. Park, and S. J. Park, *J. Manuf. Process*, **28**, 235 (2017). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jmapro.2017.06.008>]
- [5] Q. C. Wu, M. M. Hao, Z. Q. Zeng, X. C. Wang, W. Z. Lv, and G. F. Fan, *Ceram. Int.*, **43**, 10866 (2017). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.119>]
- [6] Y. Yue, Y. Hou, M. Zheng, X. Yan, and M. Zhu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **100**, 5211 (2017). [DOI: <http://doi.org/10.1111/jace.15054>]
- [7] G. G. Peng, D. Y. Zheng, C. Cheng, J. Zhang, and H. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **693**, 1250 (2017). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.079>]
- [8] G. Peng, C. Chen, J. Zhang, D. Zheng, S. Hu, and H. Zhang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **27**, 3145 (2016). [DOI: <http://doi.org/10.1007/s10854-015-4136-3>]
- [9] K. Wang, X. Zhu, Y. Zhang, and J. Zhu, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**, 15512 (2017). [DOI: <http://doi.org/10.1007/s10854-017-7439-8>]
- [10] N. Horchidan, C. E. Ciomaga, R. C. Frunza, C. Capiiani, C. Galassi, and L. Mitoseriu, *Ceram. Int.*, **42**, 9125 (2016). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.179>]
- [11] G. F. Fan, M. B. Shi, W. Z. Lu, Y. Q. Wang, and F. Liang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34**, 23 (2014). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.028>]
- [12] H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1371 (2001). [DOI: [http://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00021-8](http://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00021-8)]
- [13] D. Yuan, Y. Yang, Q. Hu, and Y. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 3999 (2014). [DOI: <http://doi.org/10.1111/jace.13175>]
- [14] Y. Zhang, X. Zhu, J. Zhu, X. Zeng, X. Feng, and J. Liao, *Ceram. Int.*, **42**, 4080 (2016). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.080>]