

## PbO량에 따른 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성

김도형, 김국진, 류주현  
세명대학교

### Piezoelectric and Dielectric Characteristics of PMN-PNN-PZT Ceramics

#### According to the amount of PbO

Do-hyung Kim, Kook-jin Kim and Ju-hyun Yoo  
Semyung Univ.

**Abstract :** In this study, in order to develop multilayer ceramics vibrator for ultrasonic nozzle, PMN-PNN-PZT ceramics were fabricated using  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  as sintering aids and their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated according to the amount of PbO. With increasing PbO contents, secondary phases were increased and phase structure were changed from tetragonal structure to rhombohedral structure and also electromechanical coupling factor were linearly decreased. At the composition ceramics with the sintering temperature of  $870^\circ\text{C}$  and 1 mol% excess PbO, density, electromechanical coupling factor, dielectric constant, piezoelectric d constant and mechanical quality factor showed the optimum value of  $7.879\text{g}/\text{cm}^3$ , 0.55, 1149,  $328\text{pC}/\text{N}$ , 1224, respectively for multilayer ceramics vibrator application for ultrasonic nozzle.

**Key Words :** multilayer ultrasonic nozzle, sintering aids, electromechanical coupling factor, mechanical quality factor

### 1. 서론

고상소결한 PZT계 세라믹스는 PbO의 휘발로 인한 A-site 공공이 발생되고 이로 인한 재현성에 문제가 발생한다. 발생한 A-site의 공공은 도메인의 움직임을 쉽게 하여 전기기계결합계수, 유전상수 등을 개선시키고 항전계, 기계적품질계수 등을 감소시키는 효과를 보인다.

저온소결법은 PbO의 휘발을 억제시키는 가장 효과적인 방법중 하나이다. PbO는 약  $889^\circ\text{C}$ 의 용점을 가져 과잉 첨가 시 액상으로 작용하여 소결조제의 역할을 하기도 하지만 PZT계 세라믹스의 소성 시 약  $800^\circ\text{C}$  부근에서 부터 약간의 휘발이 발생한다고 알려져 있다. 따라서  $900^\circ\text{C}$  부근의 온도에서 소성하여도 PbO의 휘발은 발생하게 된다.

본 연구에는 저온소결 저손실 적층 초음파 진동자를 개발하기 위하여 저온소결에서 PbO량이 압전 및 유전특성에 미치는 영향을 조사하고자 한다. 따라서 이전연구에서 우수한 압전 특성을 보인 PMN-PNN-PZT 세라믹스에  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 를 소결조제로 첨가하고 PbO의 결핍 및 과잉에 따른 특성을 조사하고자 한다.

### 2. 실험

본 연구에서는 다음의 조성을 사용하여 실험하였다.

$\text{Pb}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.02}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.12}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{0.86}\text{O}_3 + 0.1\text{wt}\% \text{MnO}_2 + 0.2\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.2\text{wt}\% \text{CuO} + 0.2\text{wt}\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.2\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $X = 0.99, 0.995, 1, 1.005, 1.01, 1.015$ )

출발원료를 조성식에 따라  $10^{-4}\text{g}$  까지 칭량하였으며 아세

톤을 매질로 하여 24시간 불밀 하였다. 혼합 및 분쇄된 시료를  $850^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소 한 후 소결조제를 첨가하여 24시간 2차 불밀 하였다. 건조된 시료에 PVA를 바인더로 첨가하여 직경 21mm의 크기로  $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은  $600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 3시간 번 아아웃 후  $870\sim 930^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2시간 동안 소성하였다. 특성측정을 위해 시편을 두께 1mm로 연마한 후 전극을 도포하여  $600^\circ\text{C}$ 에서 10분간 소부 하였다.  $120^\circ\text{C}$ 의 오일배스에서  $3\text{kV}/\text{mm}$ 의 전계를 가해 분극처리 하였으며 24시간 경과 후에 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에  $870^\circ\text{C}$ 의 소성온도에서 PbO양에 따른 X-ray 회절 패턴을 나타내었다. PbO의 첨가량이 증가할수록 이차상이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PbO의 액상이 그레인 경계에 편석되어 비정질로 존재하기 때문으로 사료된다. 또한, PbO의 첨가량이 증가함에 따라 정방정상의 결정구조에서 삼방정상의 결정구조로 전이 되는 특성을 보이고 있다. 이는 PbO의 첨가량이 증가함에 따라 A-site의 공공이 채워지면서 나타나는 상전이 효과로 사료된다.

그림 2는  $870^\circ\text{C}$ 의 소성온도에서 PbO 첨가량에 따른 세라믹스의 미세구조를 나타낸 것이다. PbO의 첨가량이 증가함에 따라 그레인 사이즈가 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 PbO의 액상이 증가하기 때문으로 PbO에 의한 액상소결의 결과로 사료된다.

그림 3에 PbO 첨가량에 따른 밀도를 나타내었다. PbO의 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 선형적으로 증가하는

것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PbO가 액상으로 작용하여 시편의 소결성을 개선시키기 때문이다. 또한 930℃에서 소결된 시편의 밀도는 PbO양에 따라 전체적으로 감소하며, 과소성으로 인한 결과로 사료된다.

그림 4에 PbO첨가량에 따른 시편의 전기기계결합계수  $k_p$ 를 나타내었다. PbO의 첨가량이 증가할수록  $k_p$ 가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 일반적인 PZT계 세라믹스는 소성 시 발생하는 PbO의 휘발로 인한 A-site의 공공이 형성된다. 이러한 A-site 결핍은 원자의 이동 및 도메인의 움직임을 쉽게 하여 탄성계수 전기기계결합계수 및 유전상수, 발크저항 등을 개선시키고, 항전계 및 기계적품질계수 등의 특성을 감소시키는 작용을 한다. 따라서 PbO의 첨가량이 증가함에 따라 Pb공공이 적어지고  $k_p$ 는 감소하는 특성을 보이는 것으로 사료된다.

그림 5에 PbO 첨가량에 따른 기계적품질계수  $Q_m$ 을 나타내었다. 930℃에서 소결한 시편의 경우 과소성으로 인해 PbO의 양이 0.995일 때 최댓값을 보이고 이후에 감소

하는 경향을 보였다. 900℃소결온도에서는 PbO의 양이 증가함에 따라  $Q_m$ 이 증가하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 Pb 공공의 감소로 인한 결과로 사료된다. 870℃에서 소결된 시편은 PbO의 양이 증가함에 따라 1 mol% excess 에서 1224의 최댓값을 보이고 그 후에 감소하는 경향을 보였다.

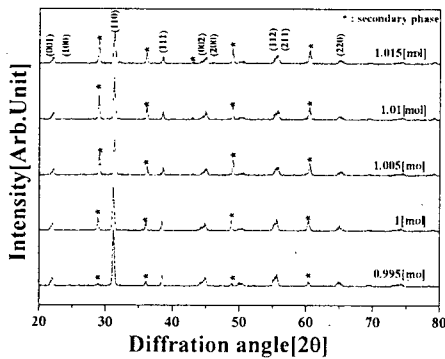


그림 1. PbO양에 따른 X 선 회절 패턴.

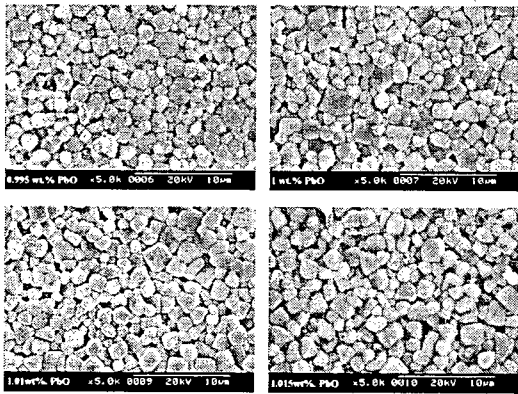


그림 2. PbO양에 따른 미세구조

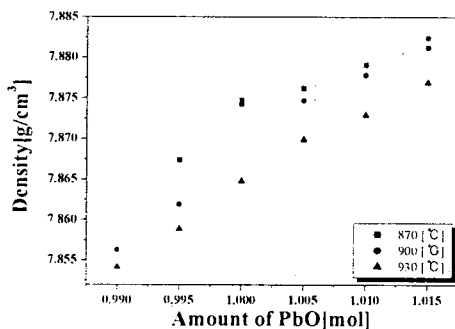


그림 3. PbO양에 따른 밀도

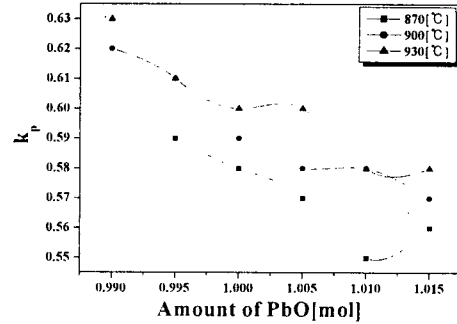


그림 4. PbO양에 따른 전기기계결합계수

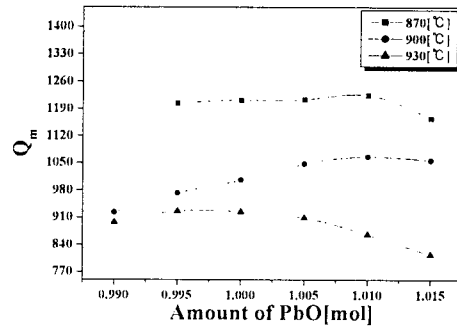


그림 5. PbO양에 따른 기계적품질계수

#### 4. 결론

본 연구에서는 PMN-PNN-PZT 세라믹스에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 소결조제로 첨가하고 PbO의 결핍 및 과잉에 따른 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PbO의 첨가량이 증가할수록 이차상은 증가하였으며 정방정상에서 삼방정상으로 상전이 하였으며 그레인 사이즈는 증가하였다.
2. PbO의 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 선형적으로 증가하였다.
3. PbO의 첨가량이 증가할수록 전기기계결합계수는 감소하는 경향을 나타내었다.
4. 870℃에서 PbO양이 excess 1 mol%과잉 첨가된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수, 유전상수, 압전 d상수, 기계적품질계수는 각각 7.879g/cm<sup>3</sup>, 0.55, 1149, 328pC/N, 1224로 최적의 값을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 시행하는 기초과학연구사업의(과제번호 : R01-2006-000-10120-0) 일환으로 진행되었으며 이에 감사드립니다.