

PZT-PZN 세라믹의 미세구조가 압전 특성 및 TCC 거동에 미치는 영향

서인태¹, 최용수¹, 조유리¹, 강형원¹, 김강산², 천채일², 한승호¹ 

¹ 한국전자기술연구원 융복합전자소재연구센터

² 호서대학교 신소재공학과

Effect of Microstructure on Piezoelectric Properties and TCC Behavior in PZT-PZN Ceramics

Intae Seo¹, Yongsu Choi¹, Yuri Cho¹, Hyung-Won Kang¹, Kang San Kim², Chae Il Cheon², and Seung Ho Han¹

¹ Electronic Convergence Materials and Devices Research Centers, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Hoseo University, Asan 31499, Korea

(Received March 25, 2022; Revised April 4, 2022; Accepted April 6, 2022)

Abstract: Ultrasonic sensor is suitable as a next-generation autonomous driving assist device because its lower price compared to that of other sensors and its sensing stability in the external environment. Although $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)-relaxor ferroelectric system has excellent piezoelectric properties, the change in capacitance is large in the daily operating temperature range due to the low phase transition temperature. Recently, many studies have been conducted to improve the temperature stability of ferroelectric ceramics by controlling the grain size and crystal structure, so it is necessary to study the effect of the grain size on the piezoelectric properties and the temperature stability of PZT-relaxor ferroelectric system. In this study, the piezoelectric properties, phase transition temperature, and temperature coefficient of capacitance (TCC) of $0.9 \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3-0.1 \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT_x-PZN) ceramics with various grain sizes were investigated. PZT_x-PZN ceramics with larger grain size showed higher piezoelectric properties and temperature stability, and are expected to be suitable for ultrasonic devices in the future.

Keywords: PZT-PZN, Piezoelectric properties, Curie temperatures, TCC

1. 서론

미래 모빌리티는 내연기관차와 달리 전장 부품이 압도적으로 많이 탑재되기 때문에 전장 부품에 대한 수요가 급증하고 있다. 특히, 스마트카의 핵심 조건인 자율주행이 구현되기 위해서는 주행환경인식 관련 기술들이 필요하다.

✉ Seung Ho Han; shhan@keti.re.kr

Copyright ©2022 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.

따라서 차량 곳곳에 탑재되어 주변 정보를 수집하는 역할을 하는 초음파, 레이더, 라이다, 카메라 센서에 관한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 그 중 초음파 센서는 타 센서 대비 가격이 저렴하고 외부 환경 변화에도 감도 저하가 적기 때문에 차세대 자율주행 보조용 소자로 보편적으로 사용되고 있다.

이러한 초음파 센서의 핵심 구성 물질인 압전 소재는 다양한 외부 환경에서 안정적인 구동을 위하여 높은 압전 특성뿐만 아니라 안정적인 온도 특성을 가져야 한다. 하지만 기존의 우수한 압전 특성을 가지는 PZT-relaxor 시스템의 압전 소재는 약 200~300°C 정도의 낮은 상전이 온도로

인하여 온도 변화에 따른 특성 변화가 크다는 문제가 있다 [1-5]. 약 400°C 전후의 상전이 온도를 갖는 순수 PZT 조성에 비교적 상전이 온도가 낮은 relaxor 소재가 고용되면 PZT-relaxor 시스템의 상전이 온도가 낮아지기 때문에, relaxor의 함량을 낮추면서 높은 압전 특성을 갖는 조성을 개발할 필요가 있다. MLCC용 소재인 강유전 BaTiO₃의 경우는 세라믹의 입도 크기와 결정 구조를 복합적으로 제어하여 온도 안정성을 향상시키는 연구가 많이 진행되었다 [6-8]. 그렇지만 같은 강유전체인 PZT 계열 세라믹스는 대부분의 연구가 온도에 따른 강유전 이력특성 변화나 상전이 온도 변화 연구에 집중되었고 차량에서 요구되는 -50°C~125°C 온도 범위에서의 온도 안정성에 대한 연구는 전무하다 [9-11]. 따라서, PZT-relaxor 압전 소재의 입도 크기가 압전 특성과 온도 안정성에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다.

PZT-relaxor 시스템의 압전 소재 중에서 PZT-Pb(Zn,Nb)O₃ (PZT-PZN) 소재는 높은 압전 특성과 낮은 소결 온도 때문에 많은 연구가 진행되었다 [9-14]. 특히 다른 relaxor 소재 대비 PZN의 상전이 온도가 140°C로 높기 때문에 PZT에 낮은 함량의 PZN이 고용되면 상전이 온도가 높으면서 높은 압전 특성을 갖는 조성을 얻을 수 있다. 본 논문에서는 0.9 Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃-0.1 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PZT_x-PZN, 0.470 ≤ x ≤ 0.495) 조성에서 압전 특성이 우수한 Ti 함량을 찾아가 하였다. 또한, 최적의 Ti 함량을 갖는 PZT_x-PZN 조성에서 소결 온도 및 시간에 따른 입도 변화와 그에 따른 상전이 온도와 온도 안정성과의 상관 관계를 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 세라믹 합성

본 논문에서는 PZT_x-PZN 압전 세라믹 조성을 전통적인 고상 합성법에 의하여 합성하였다. 원료 물질인 PbO, ZrO₂, TiO₂, ZnO 그리고 Nb₂O₅ (고순도화학, 99% 이상)을 화학양론에 맞게 평량한 후, 나일론 자에 넣고 지르코니아 볼 및 에탄올과 함께 24시간 분쇄 및 혼합하였다. 혼합된 분말을 오븐에서 24시간 건조한 후 850°C에서 4시간 하소를 진행하였다. 하소된 분말을 균질하게 분쇄하기 위하여 48시간동안 2차밀링을 진행하였다. 준비된 파우더는 약 12 mm의 지름을 가지는 원판형 시료로 1축 성형한 후 알루미나 도가니에서 920~1,000°C의 온도로 4시간 동안 소결을 진행하였다.

2.2 특성분석

소결된 샘플의 X-선 회절(XRD) 패턴 분석을 통하여 결정 구조를 확인하였고, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, 소결된 샘플의 소결 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였다. 소결된 샘플의 양면을 균질하게 연마한 후 Ag 전극을 도포하고 550°C에서 10분간 전극 소부를 진행하였다. 이 샘플을 120°C 실리콘 오일에 담고 3.0 kV/m의 전기장으로 30분동안 분극(poling)을 진행하였다. 시편의 압전 전압상수 d_{33} 는 d_{33} -meter (PM-100, Piezotest Inc., UK)로 측정하였고, 유전상수(ϵ_{33}/ϵ_0)는 임피던스 분석기(HP 4294A, Agilent Technologies, USA)를 사용하여 capacitance를 측정 후 계산식으로 얻었다. 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)는 임피던스 분석기를 이용하여 공진/반공진 주파수를 측정 후 JEITA EM-4501을 이용하여 계산하였다. 상전이 온도 분석을 위하여 -50°C~500°C 범위에서의 capacitance 변화를 임피던스 분석기로 측정하여 유전상수가 가장 높은 온도를 상전이 온도로 설정하였다. 이때 측정 주파수는 1 kHz이고, oscillation 전압은 1 V_{rms}이었다. Capacitance의 온도 계수(temperature coefficient of capacitance, TCC) 측정을 위하여 온도 범위를 저온부(-50°C~25°C)와 고온부(25°C~125°C) 범위로 나눠 샘플의 capacitance 변화를 임피던스 분석기로 측정하여 식 (1)로부터 계산하였다.

$$TCC(-50^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}) = \{(C_{-50^{\circ}\text{C}} - C_{25^{\circ}\text{C}}) / C_{25^{\circ}\text{C}}\} \times 100$$

$$TCC(25^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}) = \{(C_{125^{\circ}\text{C}} - C_{25^{\circ}\text{C}}) / C_{25^{\circ}\text{C}}\} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PZT_x-PZN (0.470 ≤ x ≤ 0.495) 조성을 850°C에서 4시간 하소한 파우더의 XRD 패턴이다. 모든 조성의 파우더에서 2차상이 없는 균질한 페로브스카이트(perovskite) 결정구조를 가지는 것을 확인하였고 0.485 ≤ x ≤ 0.490 조성 부근에서 능면체(rhombohedral) 구조와 정방정계(tetragonal) 구조가 공존하는 상경계 영역(morphotropic phase boundary, MPB)이 나타나는 것으로 확인되었다. 그림 2는 920°C에서 4시간 소결한 PZT_x-PZN (0.470 ≤ x ≤ 0.495) 세라믹의 표면 SEM 이미지를 나타내었다. 920°C의 매우 낮은 온도에서도 grain 크기가 2~4 μm이고 기공이 없는 치밀한 미세구조를 갖는 것을 확인하였다.

그림 3은 920°C에서 4시간 소결한 PZT_x-PZN (0.470 ≤ x ≤ 0.495) 세라믹의 Ti 함량에 따른 상대밀도, d_{33} , ϵ_{33}/ϵ_0 , k_p , Q_m 의 변화를 나타낸 그래프이다. 모든 조성에서 920°C의 매우 낮은 온도에서도 95% 이상의 높은 상대밀도를 나타내었다. k_p 는 x = 0.485, d_{33} 및 ϵ_{33}/ϵ_0 는 x = 0.490에서 최대값을 나타내는 것으로 보아 0.485 ≤ x ≤ 0.490가 MPB 영역으로 판단되었고, 이는 XRD 패턴 결과와 유사하였다. k_p 는 x = 0.485 조성에서 0.68, d_{33} 및 ϵ_{33}/ϵ_0 는 x = 0.490 조성에서 각각 485.4 pC/N 과 1936을 나타내었다.

Q_m 은 모든 조성에서 100 이하의 값을 나타내는 전형적인 soft계 PZT 소재인 것을 확인할 수 있었다.

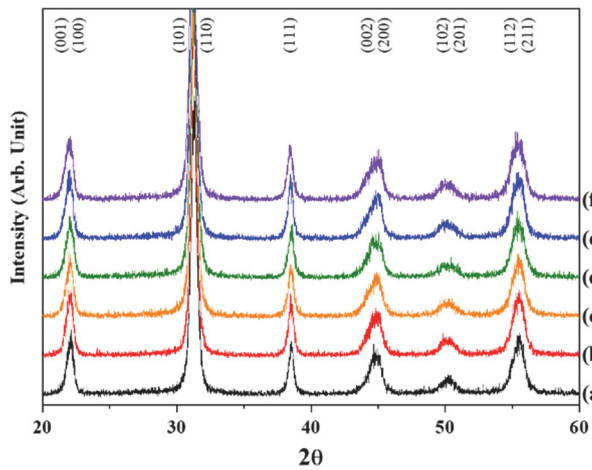


Fig. 1. XRD patterns of PZT_x-PZN ceramics calcined at 850°C for 4 h. (a) x = 0.470, (b) x = 0.475, (c) x = 0.480, (d) x = 0.485, (e) x = 0.490, and (f) x = 0.495.

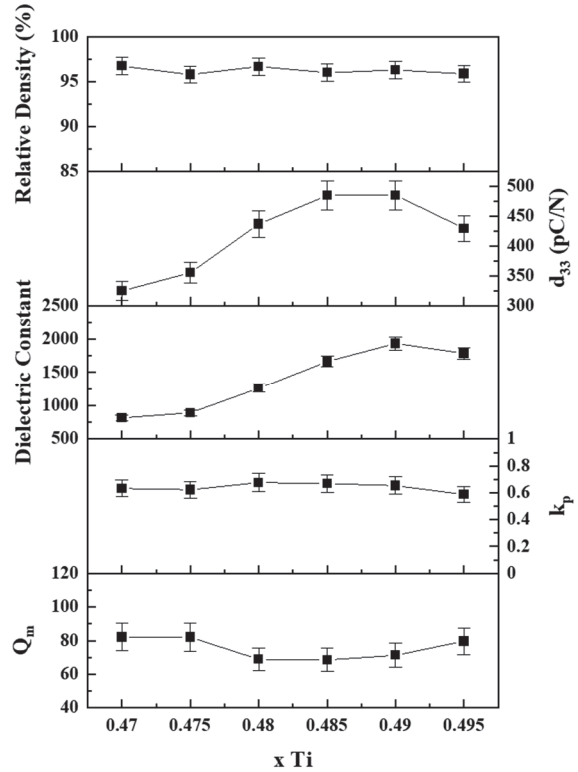


Fig. 3. Relative density, d_{33} , ϵ_{33}/ϵ_0 , k_p and Q_m of the PZT_x-PZN (0.470 ≤ x ≤ 0.495) ceramics sintered at 920°C for 4 h.

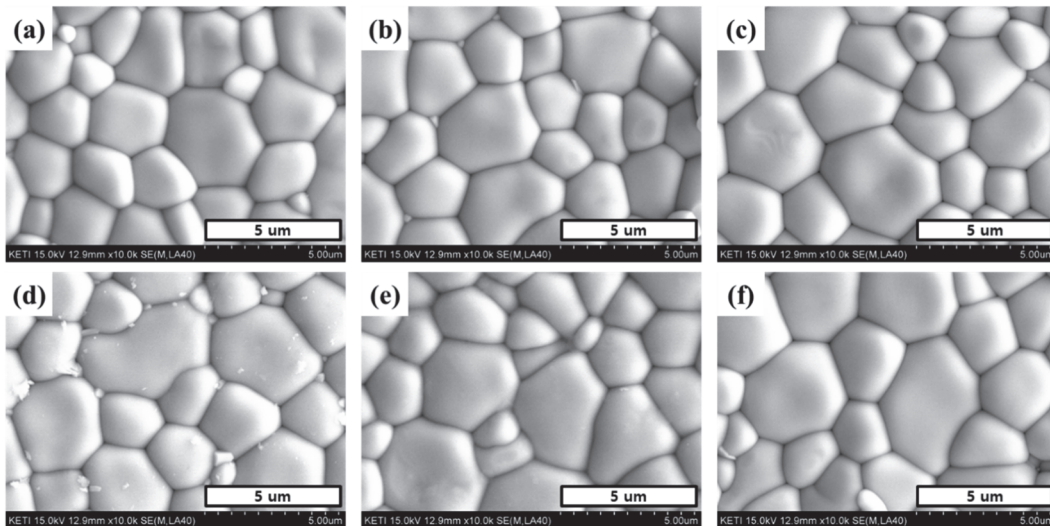


Fig. 2. SEM images of PZT_x-PZN ceramics sintered at 920°C for 4 h. (a) x = 0.470, (b) x = 0.475, (c) x = 0.480, (d) x = 0.485, (e) x = 0.490, and (f) x = 0.495.

압전특성이 가장 높은 $x = 0.490$ 조성을 이용하여 미세 구조에 따른 압전 특성, 상전이 온도 및 온도 안정성을 평가하기 위하여 소결 온도를 925°C에서 1,000°C, 소결 시간을 5분에서 4시간까지 변화하였다. 그림 4는 $x = 0.490$ 조성의 PZT_x-PZN 세라믹의 소결 온도 및 소결 시간에 따른 SEM 이미지를 나타내었다. 모든 소결 온도에서 소결 시간이 감소함에 따라 grain의 크기도 점차 감소하였다. 925°C 및 950°C에서 소결한 샘플은 각각의 소결 시간에서 미세 구조의 차이가 크게 나타나지 않았지만, 1,000°C에서 소결한 샘플들은 짧은 소결 시간에도 불구하고 grain의 크기가 크게 증가하였다. 925°C 및 950°C에서 30분 소결한 샘플들과 1,000°C에서 5분 소결한 샘플의 grain의 크기가 약 1.5 μm로 유사하게 관찰되었다.

그림 5(a)는 소결 온도 및 소결 시간에 따른 $x = 0.490$ 조성의 PZT_x-PZN 세라믹의 상대밀도, d_{33} , ϵ_{33}/ϵ_0 및 평균 grain 크기를 나타낸 그래프를 나타내었고, 그림 5(b)는 그림 5(a)의 평균 grain 크기에 따른 d_{33} 및 ϵ_{33}/ϵ_0 의 변화를 정리한 그래프이다. 925°C 및 950°C에서 30분 소결한 샘플에서 상대밀도가 상대적으로 낮게 측정되었지만 모든 샘플에서 95% 이상의 값을 나타내는 것으로 확인되었다. 소결 시간이 길어질수록 소결 밀도가 증가하고 grain 크기도 증가하기 때문에 d_{33} 및 ϵ_{33}/ϵ_0 는 커지는 경향이 나

타났지만, 1,000°C에서 1시간 소결한 샘플의 d_{33} 가 살짝 감소하는 것은 높은 소결 온도로 인한 Pb 휘발 때문인 것으로 판단된다. 전체적으로 grain 크기에 따라 d_{33} 및 ϵ_{33}/ϵ_0 는 유사한 값을 갖는 것으로 나타났다.

미세구조에 따른 $x = 0.490$ 조성의 PZT_x-PZN 세라믹의 상전이 온도와 온도 안정성 평가를 위하여 온도 변화에 따른 ϵ_{33}/ϵ_0 및 유전손실 변화를 그림 6과 같이 측정하였다. 소결 조건의 변화에도 불구하고 ϵ_{33}/ϵ_0 및 유전손실이 최대가 되는 상전이 온도에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 그렇지만, 그림 6(b)에 나타난 것과 같이 -50°C에서 125°C 범위에서 ϵ_{33}/ϵ_0 및 유전손실 변화를 확대한 그래프에서 소결 조건에 따라 변화율의 차이가 존재하는 것을 알 수 있다.

미세구조에 따른 $x = 0.490$ 조성의 PZT_x-PZN의 상전이 온도 및 온도 안정성을 좀더 구체적으로 알아보기 위해 그림 5와 6의 그래프로부터 평균 grain 크기에 따른 상전이 온도와 TCC를 추출하여 그림 7과 같이 재구성하였다. TCC의 경우 저온부(-50°C~25°C)와 고온부(25°C~125°C) 범위로 나눠 식 (1)로부터 계산하였다. 앞서 언급한 바와 같이 grain의 크기 변화에 따른 상전이 온도 변화는 없는 것으로 나타났는데, 이로부터 상전이 온도가 조성에 따라 결정되는 intrinsic한 특성임을 알 수 있다. 상전이 온도는

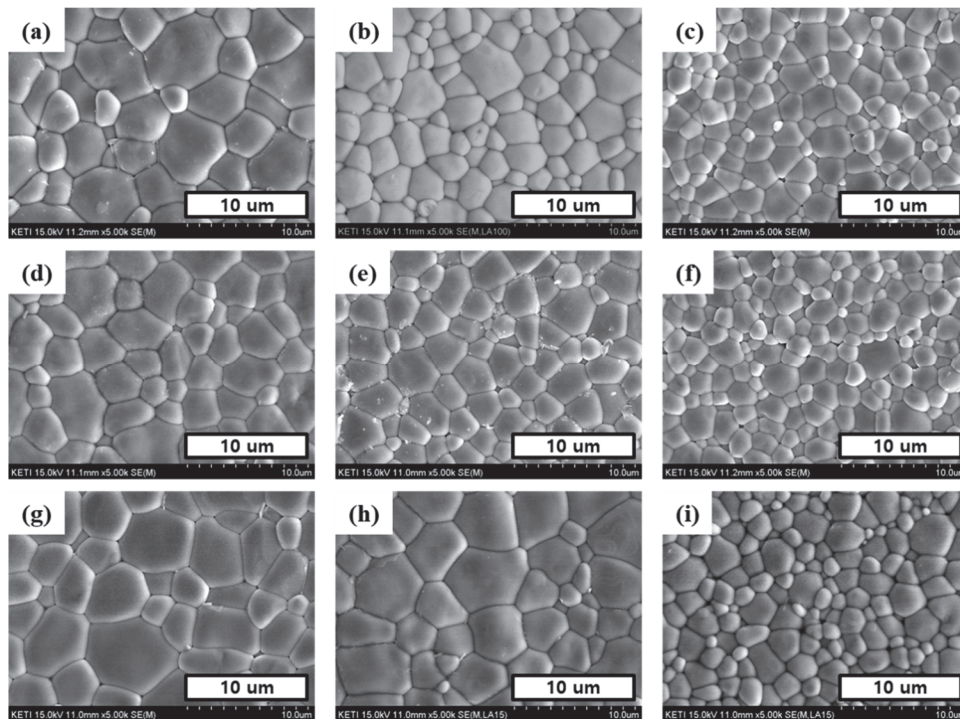


Fig. 4. SEM images of the PZT_x-PZN ceramics with $x = 0.490$ sintered at various conditions. (a) 925°C/4 h, (b) 925°C/1 h, (c) 925°C/30 min, (d) 950°C/4 h, (e) 950°C/1 h, (f) 950°C/30 min (g) 1,000°C/1 h, (h) 1,000°C/30 min, and (i) 1,000°C/5 min.

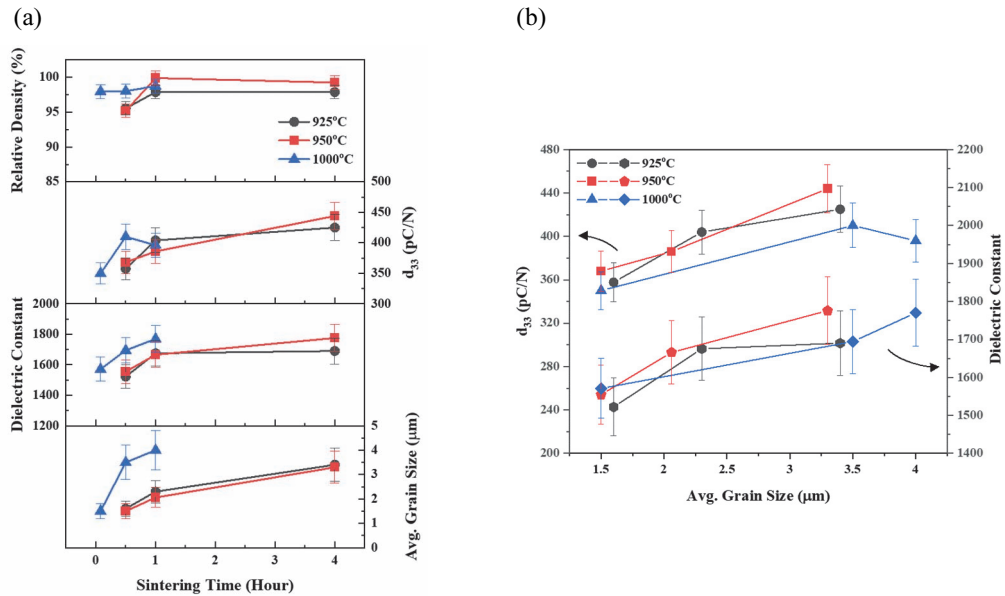


Fig. 5. (a) Relative density, d_{33} , ϵ_{33}/ϵ_0 and average grain size with respect to sintering time and (b) d_{33} and ϵ_{33}/ϵ_0 with respect to average grain size of the PZT_x-PZN ceramics with $x = 0.490$ sintered at various temperature.

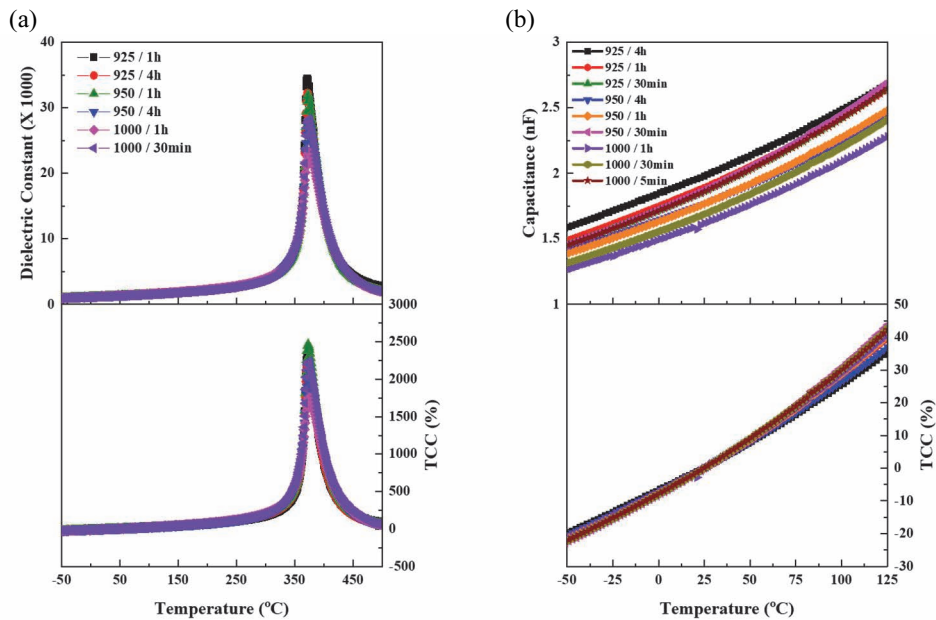


Fig. 6. Temperature dependence of (a) dielectric constants and losses of the PZT_x-PZN ceramics with $x = 0.490$ sintered at various conditions, (b) is enlarged figure of Fig. 6(a) with reduced temperature range from -50°C to 125°C.

약 375°C로 PZT 계열 소재 중 매우 높은 값을 나타냈는데, 이는 비교적 상전이 온도가 높은 PZN을 relaxor 물질로 사용한 것과 relaxor 함량을 낮추었기 때문인 것으로 판단된다. 저온부와 고온부의 TCC의 경우 모두 grain의 크기가 증가할수록 작아지는 것을 알 수 있는데, 이는 grain의

크기가 클수록 온도 안정성이 뛰어나다는 것을 의미한다.

Grain의 크기가 클수록 온도 안정성이 뛰어난 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 일반적으로 ordering이 높은 강유전체 소재에 relaxor를 첨가할수록 diffuse dielectric 특성으로 인하여 상전이 온도 부근에서의 유전특성이 broad

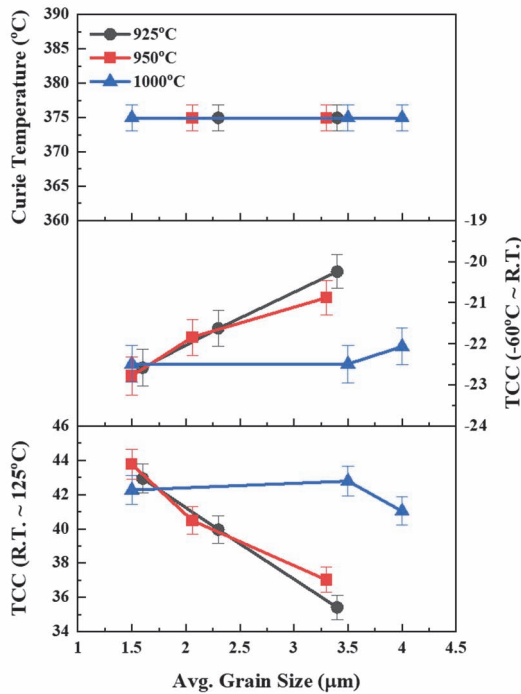


Fig. 7. Curie temperature and TCC values with respect to average grain size of the PZT_x-PZN ceramics with $x = 0.490$ sintered at various conditions.

하게 변화하는 경향이 있다 [12,13]. Grain의 크기가 커진다는 것은 결정화도가 증가하는 것을 의미하기 때문에 강유전체의 ordering도 같이 증가하게 되어 상전이 온도 이하에서는 유전특성 변화가 작게 나타나다가 상전이 온도에서 급격히 유전특성이 변화하게 되는 것이다. 다시 말하면, 동일한 relaxor 함량에서는 결정화도가 높을수록 상전이 온도 이하에서의 온도에 따른 유전특성 변화가 작다는 것을 의미한다. 반면, 1,000°C에서 소결한 샘플의 경우 유사한 grain 크기에서 TCC 값이 높게 나타나는데, 이는 앞서 언급한 바와 같이 Pb의 휘발로 인하여 강유전체의 ordering이 감소하였기 때문에 relaxor 함량이 증가하는 것과 같은 효과를 나타내기 때문인 것으로 판단된다. 이는, 그림 5(b)에서 유사한 grain 크기에 불구하고 1,000°C에서 소결한 샘플의 압전 특성이 낮은 결과와도 일맥상통하다.

4. 결론

본 연구에서는 PZT_x-PZN ($0.470 \leq x \leq 0.495$) 조성의 압전 특성이 우수한 Ti 함량을 먼저 탐색하였다. 최적의

Ti 함량을 갖는 PZT_x-PZN 조성에서 소결 온도 및 시간에 따른 입도 변화와 그에 따른 상전이 온도 및 온도 안정성과의 상관 관계를 확인하였다. $x = 0.490$ 인 PZT_x-PZN 조성에서 d_{33} 및 ϵ_{33}/ϵ_0 는 각각 485.4 pC/N과 1936로 높은 특성을 나타내었고, 상전이 온도도 약 375°C로 PZT 계열 소재 중 매우 높은 값에 해당된다. Grain의 크기가 클수록 온도 안정성이 뛰어난 것으로 나타났는데 이는, 강유전체 소재인 PZT의 ordering이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구에서 동일한 세라믹 조성의 grain 크기를 1.5 μm 에서 3.5 μm 까지 증가시켰을 때, 저온부 TCC는 -23%에서 -20%로, 고온부 TCC는 44%에서 35%로 개선된 것을 확인하였다.

ORCID

Seung Ho Han

<https://orcid.org/0000-0003-4930-1376>

감사의 글

이 연구는 2019년도 및 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(20007131, 20016327).

REFERENCES

- [1] T. G. Lee, H. J. Lee, S. W. Kim, D. H. Kim, S. H. Han, H. W. Kang, C. Y. Kang, and S. Nahm, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**, 3935 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.029>]
- [2] Y. Zhang, X. Zhu, J. Zhu, X. Zeng, X. Feng, and J. Liao, *Ceram. Int.*, **42**, 4080 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.080>]
- [3] H. Liu, R. Nie, Y. Yue, Q. Zhang, Q. Chen, J. Zhu, P. Yu, D. Xiao, C. Wang, and X. Wang, *Ceram. Int.*, **41**, 11359 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.094>]
- [4] I. T. Seo, T. G. Lee, D. H. Kim, J. Hur, J. H. Kim, S. Nahm, J. Ryu, and B. Y. Choi, *Sensor. Actuat. A: Phys.*, **238**, 71 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.12.012>]
- [5] Y. Yan, A. Kumar, M. Correa, K. H. Cho, R.S. Katiyar, and S. Priya, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 152902 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3703124>]
- [6] J. S. Dean, P. Y. Foeller, I. M. Reaney, and D. C. Sinclair, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 6896 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ta09573e>]
- [7] S. C. Jeon, B. K. Yoon, K. H. Kim, and S.J.L. Kang, *J. Adv.*

- Ceram.*, **3**, 76 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s40145-014-0096-y>]
- [8] H. Gong, X. Wang, S. Zhang, H. Wen, and L. Li, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34**, 1733 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.028>]
- [9] R. Pramanik, M. K. Sahukar, Y. Mohan, B. Praveenkumar, S. R. Sangawar, and A. Arockiarajan, *Ceram. Int.*, **45**, 5731 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.039>]
- [10] M. A. Zaghete, J. A. Varela, M. Cilense, C. O. Paiva-Santos, W. C. Las, and E. Longo, *Ceram. Int.*, **25**, 239 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(98\)00029-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(98)00029-7)]
- [11] M. Khacheba, N. Abdessalem, A. Hamdi, and H. Khemakhel, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **31**, 361 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02535-y>]
- [12] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (New York, 1971), p. 140 [DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-379550-2.X5001-7>]
- [13] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **76**, 241 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198708016945>]