


PMN-PAN-PZT 세라믹의 미세구조 및 압전 특성

이경우¹, 이동규², 송헌철², 임실묵¹ 

¹ 한국공학대학교 신소재공학과

² 한국과학기술연구원 전자재료연구센터

Microstructure and Piezoelectric Properties of PMN-PAN-PZT Ceramics

Kyoung-Woo Lee¹, Dong-Gyu Lee², Hyun-Cheol Song², and Sil-Mook Lim¹

¹ Department of Advanced Materials Engineering, Tech University of Korea, Siheung 15073, Korea

² Electronic Materials Research Center, Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

(Received October 22, 2024; Revised October 24, 2024; Accepted October 28, 2024)

Abstract: Piezoelectric materials, which convert mechanical energy into electrical signals, are widely used in various industrial applications such as sensors, actuators, and energy harvesting devices. This study aims to enhance the performance of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PMN-PAN-PZT) piezoelectric ceramics by investigating the effects of varying PAN and PMN content and adding Nb_2O_5 on their piezoelectric properties. The results show that with 2 mol% of PMN and PAN, the morphotropic phase boundary (MPB) region exhibits the highest piezoelectric properties. Additionally, excess Nb_2O_5 positively influenced the piezoelectric properties, maximizing electro-mechanical coupling factor ($k_p=63\%$, $d_{33}=440$ pC/N). These findings contribute to developing next-generation high-performance piezoelectric materials, with potential for improved efficiency and performance in various industries.

Keywords: Piezoelectric, PMN-PAN-PZT, Morphotropic phase boundary (MPB), Nb_2O_5 excess

1. 서론

압전 효과는 기계적 변형을 전기적 신호로, 전기적 신호를 기계적 변형으로 변환하는 특성으로 인해 다양한 산업 분야에서 중요한 역할을 하고 있다. 이러한 특성 덕분에 압전체는 초음파 트랜스듀서, 센서, 액추에이터, 에너지 수확 장치 및 메모리 소자와 같은 다양한 응용 분야에서 사용되고 있다 (그림 1) [1-3]. 특히, 의료 분야에서 압전 트랜스듀서는 초음파 영상기기에서 중요한 역할을 하며, 비파

괴 검사에서도 필수적인 기술로 활용되고 있다 [4]. 또한, 최근에는 에너지 하베스팅 장치로서의 활용 가능성도 주목받고 있어, 압전 소재의 응용 분야는 날로 확장되고 있다 [5].

압전 소재의 성능은 조성, 미세구조, 소결 조건 등에 따라 달라지며, PMN-PT [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$], PZT [$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$] 계열 등의 조성을 중심으로 이를 최적화하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도 PMN-PZT [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$] 기반의 소재는 PMN으로 인해 릴렉서 특성을 보이면서 PZT보다 뛰어난 압전 특성을 갖고, PMN-PT보다 높은 상전이 온도를 가져 높은 온도 안정성을 가진 재료로 주목받고 있다 [6,7]. PMN-PZT는 압전 상수와 전기-기계 결합계수가 높아, 센서와 초음파 트랜스듀서, 에너지 하베스팅 장치 등의 다양한 응용

✉ Sil-Mook Lim; smlim@tukorea.ac.kr

Copyright ©2025 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.

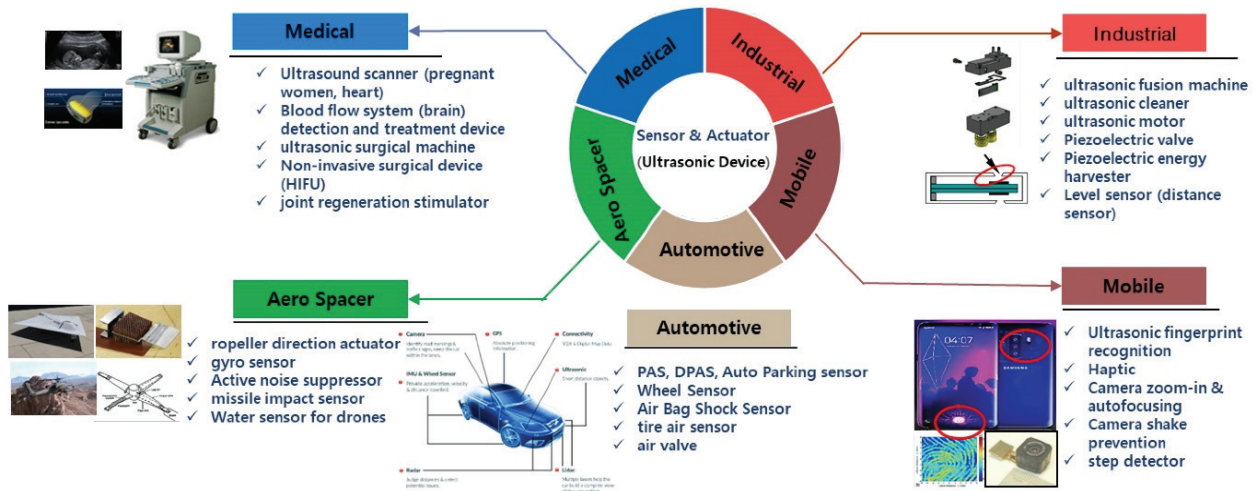


Fig. 1. Piezoelectric applications in industry.

분야에서 사용된다 [8]. 또한, 상경계 영역(morphotropic phase boundary)에서 상전이(transition)가 일어나는 구조적 특성을 통해 정방정계(tetragonal)와 삼방정계(rhombohedral)가 공존할 때 가장 높은 압전 특성을 보이므로, 이를 조절하기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다 [9]. 최근에는 PMN의 비율을 조정하거나 다른 첨가물을 도핑하여 상전이 특성을 개선하고, 미세구조 제어를 통해 더 나은 성능을 얻는 연구가 활발히 이루어지고 있다 [10].

본 연구에서는 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-(1-2x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PMN-PAN-PZT) 압전 세라믹의 조성 변화에 따른 미세구조 및 압전 특성을 분석하였다. 특히, Nb_2O_5 의 첨가량 변화가 압전 특성에 미치는 영향을 조사하였으며, 이를 통해 최적의 압전 성능을 나타내는 조성을 확인하였다. 실험 결과, PMN과 PAN의 함량이 증가할수록 입자 크기가 감소하며, 상경계 영역에서 압전 특성이 극대화됨을 확인하였다. 또한, Nb의 과량 첨가가 압전 특성에 긍정적인 영향을 미친다는 결과를 통해, 압전 소재의 성능을 향상시킬 수 있는 최적의 조성 및 소결 조건을 제시하였다.

2. 실험 방법

본 논문의 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-(1-2x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ($x=0.01-0.05$) (PMN-PAN-PZT) 압전세라믹은 전통적인 세라믹 프로세스로 만들어졌다. 원료 물질로 PbO (99%, Sigma-Aldrich), MgO (99%, Sigma-Aldrich), Al_2O_3 (99.5%, Sigma-Aldrich), Nb_2O_5

(99.9%, Sigma-Aldrich), ZrO_2 (99%, Sigma-Aldrich), TiO_2 (99.8%, Sigma-Aldrich)를 사용하여 화학양론적 비율로 혼합하였고 여기서 Nb_2O_5 는 압전 성능의 최적화를 위해 $y \text{ wt}\%$ ($y=0-0.9$) 추가하여 소결조제로 사용하였다. 혼합물은 날젠(nalgene) 병에 증류수와 함께 넣어 24시간 동안 볼-밀링을 하였다. 혼합물은 850°C 에서 1시간 30분 동안 상합성 과정을 거친 후 다시 24시간 동안 볼-밀링을 하였다. 고르게 체로 쳐서 입자 크기를 균일하게 한 후 15Φ 단축 압착 금형에 넣고 50 MPa 에서 가압하여 원형 샘플을 제작하였다. 소결 공정은 $1,220-1,280^\circ\text{C}$ 의 범위에서 1시간 동안 알루미늄 도가니에서 수행하였다. 샘플은 IEEE 압전 측정 표준을 충족시키기 위해 SiC 연마지를 사용하여 연마하였다. 샘플의 결정 구조는 Cu K α 방사선을 사용한 X-선 회절(XRD: Bruker, USA, 모델 D8 Advance)을 통해 평가하였다. 페로브스카이트 구조는 20° 에서 60° 까지 0.02° 의 스텝 크기와 $8^\circ/\text{min}$ 의 스캔 속도로 스캔 하였다. 심층 스캔 및 픽분리 데이터는 0.02° 의 스텝 크기와 $1^\circ/\text{min}$ 의 느린 스캔 속도로 얻어졌다. 소결된 시편의 측정 밀도는 아르키메데스 방법을 사용하여 측정하였으며, 이론 밀도는 XRD 패턴에서 계산하였다. 소결된 재료의 미세구조는 주사전자현미경(SEM: Inspect F50, FEI, USA)을 이용하여 수행하였다. 전극은 은 페이스트를 사용하여 스크린 인쇄되었으며 600°C 에서 10분 동안 소성하였다. 샘플은 실리콘 오일에서 3 kV/mm의 전계로 20~50분 동안 100°C 에서 분극처리 되었다. 분극된 샘플의 압전 특성은 분극 24시간 후 평가하였다. 압전 상수(d_{33})는 준정적 d_{33} 미터(d_{33} meter, the Institute of Acoustics, China)를 사용하여 측정하였다. 임피던스 스펙트럼 및 위상각은 임

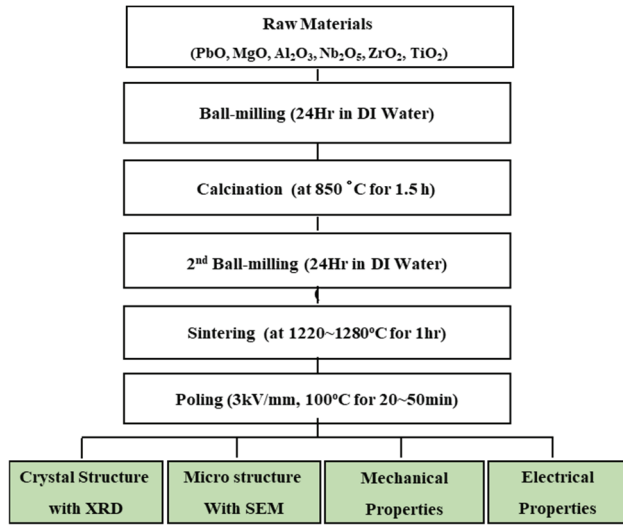


Fig. 2. Schematic diagram of ceramics process.

피던스 분석기(4294A, Agilent Technologies, USA)를 사용하여 측정하였다. 1 Hz에서의 강유전 히스테리시스 곡선은 소이어-타워(sawyer-tower) 회로가 장착된 강유전 테스트 시스템(Precision Premier II, Radiant Technologies Inc., USA)을 사용하여 실온에서 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

x PMN- x PAN-(1-2 x)PZT 세라믹스에 대한 미세구조와 결정구조를 분석한 결과를 그림 3에 나타내었다. PMN과 PAN의 함량이 증가할수록 평균 입자 사이즈가 감소하는 것을 확인할 수 있었다 [그림 3(a)]. 이는 PMN 첨가가 입자 성장 속도를 감소시킨다는 V. Koval *et al.*의 결과와 일치한다 [9]. Koval *et al.*의 결과에 따르면 PMN의 함량이 50% 이상이 되면 2차상이 생기면서 입자 크기가 커진다고 보고했지만, 본 연구에서는 5% 미만의 PMN을 사용하여 XRD 결과에서 2차상을 보이지 않았다 [그림 3(b)]. 또한 43~46°를 확대한 그래프를 보면 PAN과 PMN의 함량이 증가할수록 정방정계(tetragonal) 결정구조에서 삼방정계(rhombohedral) 결정구조로 변화하는 것을 확인할 수 있었다.

압전체의 압전 특성은 정방정계와 삼방정계가 공존하는 상경계 영역(morphotropic phase boundary)에서 가장 크다고 알려져 있다 [11]. 상경계 영역에서는 분극이 가질 수 있는 방향의 다양성이 커짐으로써, 분극 회전의 에너지 장벽이 낮아져 작은 자극에도 큰 변형이 일어날 수 있다.

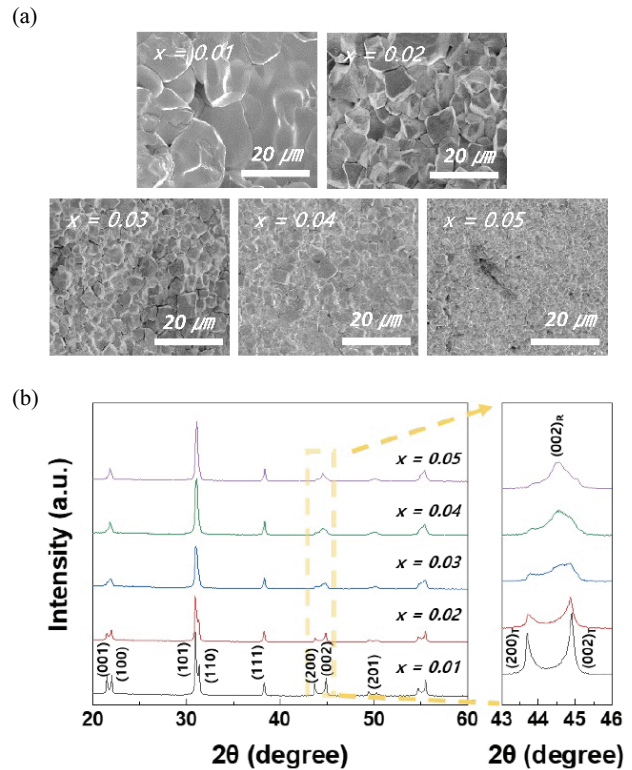


Fig. 3. (a) SEM images and (b) XRD patterns of x PMN- x PAN-(1-2 x)PZT piezoelectric ceramics.

따라서 PMN과 PAN의 함량이 증가할수록 정방정계와 삼방정계의 분율의 변화를 분석하기 위해 보이그 함수(Voigt function)를 이용해 피크 분리를 진행하였다 [그림 4]. $x=0.01$ 일 때는 100% 정방정계로 분석되었지만 PMN과 PAN의 함량이 증가할수록 삼방정계의 분율이 증가했다. $x=0.02$ 에서 삼방정계의 분율이 7%로 상경계 영역이 시작하는 것을 알 수 있고, $x=0.05$ 에서 삼방정계의 분율이 65%로 가장 컸다. PMN은 Mg(2+)와 Nb(5+) 이온이 B-site에서 불규칙적으로 배열되어 결정 구조의 대칭성을 낮추는 효과를 준다 [12]. PMN의 복잡한 이온 배열과 구조적 특성이 PZT의 상전이 경계를 변화시키며, 결과적으로 삼방정계 상을 유도한다.

x PMN- x PAN-(1-2 x)PZT 압전 세라믹의 상대 유전율(K_{33}), 압전 상수(d_{33}), 전기-기계 결합계수(k_p), 기계적 품질계수(Q_m)를 그림 5(a)에 나타내었다. K_{33} , d_{33} , k_p 값은 상경계 영역이 시작되는 $x=0.02$ 에서 가장 컸지만 Q_m 값은 x 가 증가할수록 점점 커지는 경향을 보였다. 이는 PMN과 PAN의 함량이 많아 질수록 그레인 사이즈가 작아졌던 SEM image 결과와 관련이 있다. 그레인 사이즈가 작아지면 분극의 정렬이 힘들어져 압전 특성이 낮아진다. 하지만

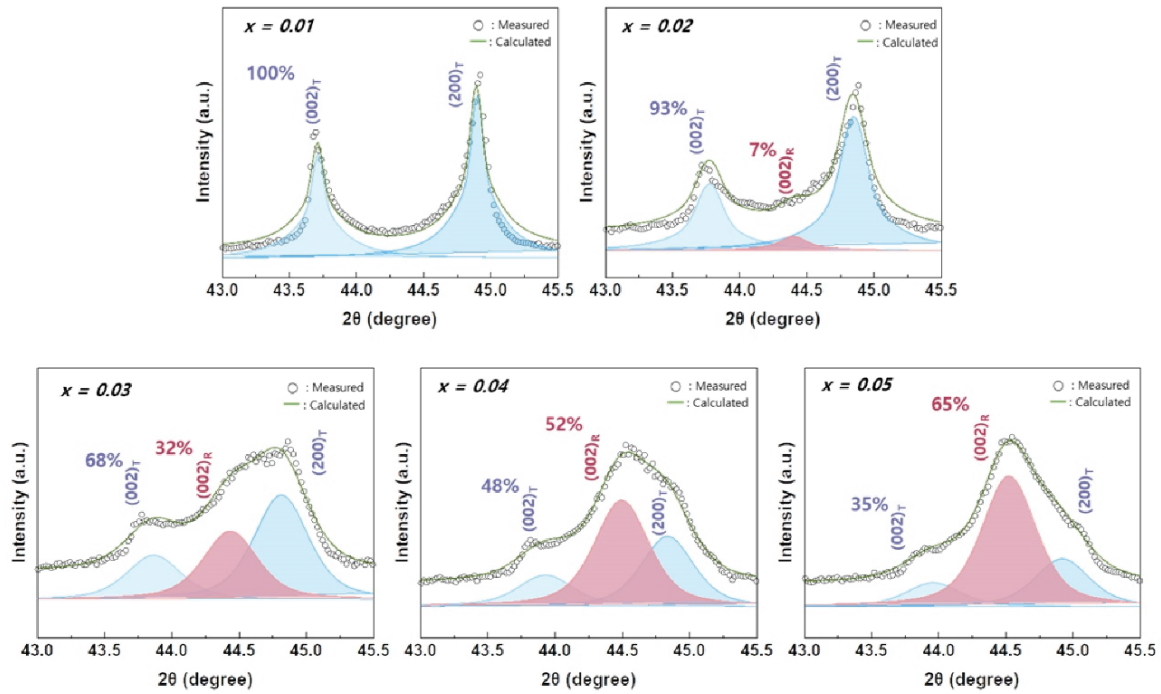


Fig. 4. Peak deconvolution results of the xPMN-xPAN-(1-2x)PZT piezoelectric ceramics.

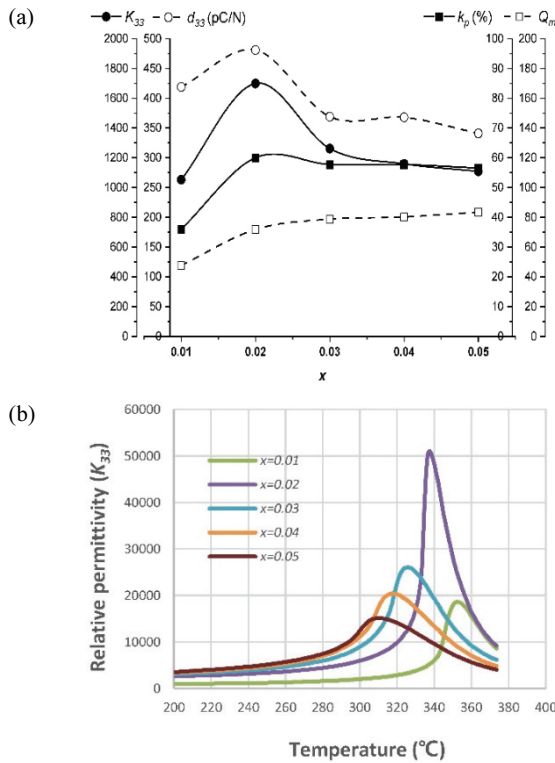


Fig. 5. (a) Piezoelectric properties (K_{33} , d_{33} , k_p , and Q_m) and (b) dielectric permittivity spectra of the xPMN-xPAN-(1-2x)PZT piezoelectric ceramics.

결정립계(grain boundary)의 면적은 넓어지면서 분극의 회전이 어려워져 Q_m 값은 증가하게 된다. 결정구조와 미세구조의 복합적인 요인으로 인해 $x=0.02$ 에서 $d_{33}=481$ pC/N, $k_p=60\%$ 로 가장 높은 압전 특성을 보였다.

그림 5(b)에 xPMN-xPAN-(1-2x)PZT 압전 세라믹의 온도에 따른 상대 유전율 분포를 나타내었다. 상경계 영역에서 PZT의 상전이 온도(curie temperature)는 약 350°C로 알려져 있다 [13]. 이와 일치하게 $x=0.01$ 에서는 T_c 가 353°C였지만 x가 커질수록 T_c 가 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 순수 PMN의 T_c 가 PZT에 비해 낮기 때문이다. 순수 PMN의 T_c 는 -10°C로 알려져 있다 [14]. PMN과 PAN의 함량이 가장 큰 $x=0.05$ 에서도 $T_c=310^\circ\text{C}$ 로 모든 영역에서 310°C 이상의 상전이 온도를 보였다.

0.02PMN-0.02PAN-0.96PZT 조성에서 Nb excess에 따른 K_{33} , d_{33} , k_p , Q_m 을 그림 6에 나타내었다. Nb를 0.7 wt%만큼 추가로 첨가했을 때 k_p 가 63%까지 증가하는 것을 확인하였다. J. Yoo et al.은 위 결과와 비슷하게 PMN-PZT 기반 압전체에서 Nb를 첨가했을 때 k_p 가 증가하는 것을 보고하였다. 이는 Nb이 +5의 이온으로 ABO_3 압전체에서 연화제 역할을 하기 때문이다. 그 결과 0.02PMN-0.02PAN-0.96PZT +0.7 wt% Nb 조성은 $d_{33}=440$ pC/N, $k_p=63\%$, $K_{33}=1,708$, $Q_m=78$ 의 압전 특성을 보였다.

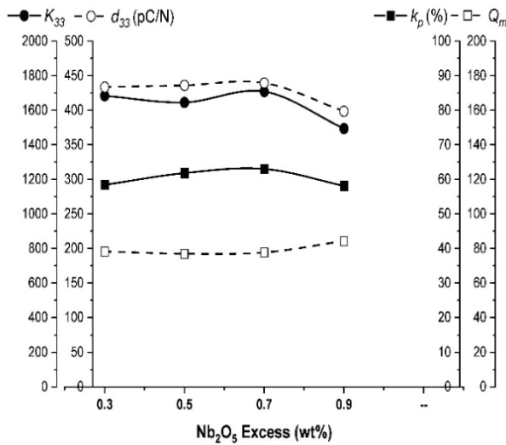


Fig. 6. Piezoelectric properties (K_{33} , d_{33} , k_p , and Q_m) of the 0.02PMN-0.02PAN-0.96PZT piezoelectric ceramics as a function of Nb₂O₅ content.

4. 결론

본 연구에서는 xPMN-xPAN-(1-2x)PZT 압전 세라믹의 조성 변화에 따른 미세구조 및 압전 특성을 분석하였다. 실험 결과, PMN과 PAN의 함량이 증가할수록 입자 크기가 감소하며, 정방정계에서 삼방정계의 상전이 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 특히, PMN과 PAN의 함량이 2 mol%일 때, 상경계 영역이 형성되며 압전 상수(d_{33}), 전기-기계 결합계수(k_p)가 극대화됨을 확인하였다. 이는 낮은 희토류 함량으로 경제적인 장점을 제공한다. 또한, Nb₂O₅의 과량 첨가가 압전 특성에 긍정적인 영향을 미쳐, Nb를 0.7 wt% 첨가한 경우 가장 우수한 압전 특성 ($k_p=63\%$, $d_{33}=440$ pC/N)이 나타났다. 따라서 PMN-PAN-PZT 세라믹의 압전 성능을 최적화하기 위해서는 PMN과 PAN의 적절한 함량 조절과 Nb의 연화재(+5의 이온의 Dopant) 및 소결 조제 역할이 중요하며, 이는 상전이 및 미세구조의 제어와 밀접한 관련이 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과는 향후 고성능 압전 소재 개발에 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

ORCID

Sil-Mook Lim

<https://orcid.org/0009-0002-2580-2467>

REFERENCES

- [1] L. Chen, H. Liu, H. Qi, and J. Chen, *Prog. Mater. Sci.*, **127**, 100944 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100944>
- [2] S. Jo, D. Kim, Y. Cho, S. J. Son, H. W. Kang, S. Nahm, and S. H. Han, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **31**, 216 (2018).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.4.216>
- [3] M. S. Lee, J. W. Park, and Y. H. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **34**, 90 (2021).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2021.34.2.90>
- [4] Y. Sun, L. Jiang, R. Chen, R. Li, H. Kang, Y. Zeng, Y. Yan, S. Priya, and Q. Zhou, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **69**, 3095 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2022.3145882>
- [5] D. G. Lee, J. Shin, H. S. Kim, S. Hur, S. Sun, J. S. Jang, S. Chang, I. Jung, S. Nahm, H. Kang, C. Y. Kang, S. Kim, J. M. Baik, I. R. Yoo, K. H. Cho, and H. C. Song, *Adv. Sci.*, **10**, 2205179 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202205179>
- [6] W. Tang, C. Wang, Y. Wang, G. Xiang, Z. Pan, P. Qiao, Y. Wang, Y. Yang, Y. Wang, S. T. Zhang, and G. Yuan, *Ceram. Int.*, **50**, 17106 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.187>
- [7] J. H. Yoo, K. J. Kim, Y. H. Jeong, and S. H. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **20**, 766 (2007).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2007.20.9.766>
- [8] Z. Yang and J. Zu, *Energy Convers. Manage.*, **122**, 321 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.085>
- [9] V. Koval, C. Alemany, J. Briančin, H. Bruncková, and K. Saksli, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1157 (2003).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00281-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00281-9)
- [10] C. Wang, L. Ning, Q. Li, Y. Li, X. Feng, M. Wang, X. Liu, S. Yang, J. Wu, J. Li, and F. Li, *Ceram. Int.*, **49**, 21155 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.246>
- [11] H. Wang, F. Zhang, Y. Chen, C. Huang, X. Wang, X. Wu, Y. Chen, Y. Xu, S. Guan, J. Zhu, Q. Chen, and J. Xing, *Ceram. Int.*, **47**, 12284 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.079>
- [12] B. Noheda, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6**, 27 (2002).
doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00015-3)
- [13] S. Zhang, R. Xia, and T. R. Shrout, *Proc. 2006 15th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (IEEE, Sunset Beach, USA, 2006)* p. 201.
doi: <https://doi.org/10.1109/ISAF.2006.4387860>
- [14] D. Wang, M. Cao, and S. Zhang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 433 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.025>