

## PSN-PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전 특성과 공진주파수의 온도안정성

### Dielectric, Piezoelectric Properties and Temperature Stability of Resonant Frequency in PSN-PMN-PZT Ceramics

윤광희\*, 류주현\*, 민석규\*, 이명수\*\*, 서성재\*\*\*  
(K. H. Yoon, J. H. Yoo, S. K. Min, M. S. Lee, S. J. Suh)

#### Abstract

In this study, the temperature coefficient of resonant frequency(TCF<sub>r</sub>), dielectric and piezoelectric properties of Pb[(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>0.035</sub>-(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.065</sub>-(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)<sub>0.90</sub>]O<sub>3</sub> ceramics is investigated with Zr/Ti ratio. The dielectric constant and electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>) showed the highest values of 1257, 0.562 respectively when the Zr/Ti ratio is 49.5/50.5. The mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) is the lowest value of 713 when the Zr/Ti ratio is 49.5/50.5, and increased with the decrease of the Zr/Ti ratio. The temperature coefficient of resonant frequency(TCF<sub>r</sub>) change abruptly at the morphotropic phase boundary(MPB), which is between the rhombohedral phase with highly negative TCF<sub>r</sub> of -106ppm/°C and the tetragonal phase with highly positive TCF<sub>r</sub> of +64ppm/°C as Zr/Ti ratio changes from 50/50 to 49.5/50.5.

**Key Words(중요 용어)** : Temperature coefficient of resonant frequency(TCF<sub>r</sub>), Electromechanical coupling factor, Mechanical quality factor

#### 1. 서 론

압전 트랜스포머, 진동자 및 필터 등에 사용되는 압전 세라믹스는 전기기계결합계수 및 기계적 품질계수와 더불어 압전 특성의 안정화가 중요하며, 특히 공진주파수 온도계수(TCF<sub>r</sub>)가 0에 가까워야 한다. 일반적으로 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 압전 세라믹스는 정방정상과 능면체정상이 공존하는 상경계(morphotropic phase boundary ; MPB) 부근에서 우수한 압전 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[1]. 그러나 공진주파수 온도계수는 상경계 영역 조성에서 급격하게 변화하는 특성을 나타내므로[2, 3], 실제 응용을 위해 온도에 따른 공진주파수의 안정화가 요구된다.

Takshashi등[4]에 의해 처음 보고된 PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 3성분계는 적당한 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>) 및 매우 높은 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 가지므로, 압전 트랜스포머용 세라믹스로 적당하다. 이 조성은 공진주파수의 온도계수는 상경계 영역 근처의 조성에서 0 ppm/°C의 값이 얻어지며, 급격한 변화를 나타낸다고 보고되어 있다[5, 6].

따라서 본 연구에서는 Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹스가 grain 성장을 억제하는데 효과적이라고 보고한 C. Tapaonoi[7]의 연구결과를 토대로 세라믹스의 grain 크기를 줄여 밀도 및 기계적 강도를 증가시키기 위하여 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹스에 Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>를 고용시킨 Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹스에 대해 연구하였다. 압전 특성들의 온도안정성을 조사하기 위해 Zr/Ti 비에 따른 결정구조, 유전 및 압전특성, 공진주파수의 온도계수 등을 측정하여 압전 트랜스포머용 조성으로서의 응용가능성을 고찰하였다.

\* : 세명대학교 전기공학과(충북 제천시 신월동 21-1,

E-mail ; juhyun57@venus.semyung.ac.kr)

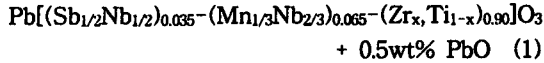
\*\* : 산자부 기술 표준원

\*\*\* : 한남대 산업기술연구소

## 2. 실험

### 2.1 시편 제조

다음의 조성식으로 시편을 제조하였다.



여기서,  $x = 0.510, 0.505, 0.500, 0.495, 0.490, 0.485, 0.480$ 이다. 시료는 아세톤을 분산매로 불밀에서 24시간 혼합 분쇄하였고, 건조된 시료는 알루미늄 도가니로 850[°C]에서 2시간 하소하였다. 하소가 끝난 시료를 재분쇄하여 PVA(5wt% 수용액)을 5wt% 첨가하고 1000[kg/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형한 후, 1250[°C]에서 2시간 동안 소결하였다. 시편들은 1[mm] 두께로 연마하여 Ag 페이스트를 도포하고 600[°C]에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였고, 120[°C] 실리콘유 속에서 30[kV/cm]의 전계를 인가하여 분극하고 24시간 경과한 후 제특성을 측정하였다.

### 2.2 특성 측정

조성변화(Zr/Ti 비)에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절기로 회절각 20°~70° 사이에서 측정하였다. 또한 미세구조는 시편들의 표면을 연마하여 10% HCl 용액에 HF를 첨가한 용액내에서 화학적 에칭을 하여 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 유전상수는 20~400[°C]의 온도 범위에서 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1[kHz]에서 정전용량을 측정하여 구하였다. 전기기계결합계수 및 기계적 품질계수는 IRE 규정[8]에 따라 Impedance Analyzer(HP4194A)로 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 산출하였다. 또한 공진주파수의 온도안정성을 고찰하기 위해 항온조내에서 -40~90[°C]의 온도 범위에서 공진주파수를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

조성변화(Zr/Ti 비)에 따른 X선 회절 모양을 그림 1에 나타내었다. X선 회절 모양에서 45° 부근의 능면체정상의 (200)면과 정방정상의 (200), (002) 면에 대한 피크를 분석하면, Zr/Ti 비가 감소할수록 피크가 분리되는 것으로 보아 능면체정상에서 정방정상으로 결정구조가 전이되고 있음을 알 수 있다. 분리된 피크의 폭이 크지 않은 Zr/Ti 비가 50/50, 49.5/50.5인 조성이 능면체정상과 정방정상이 공존하는 상경계 영역의 조성으로 보인다. 조성변화에 따른 미세구조를 관찰한 SEM 사진은 그림 2에 나타내었다. Zr/Ti 비가 감소할수록 grain의 크기가 약간 증가한 것을 볼 수 있다.

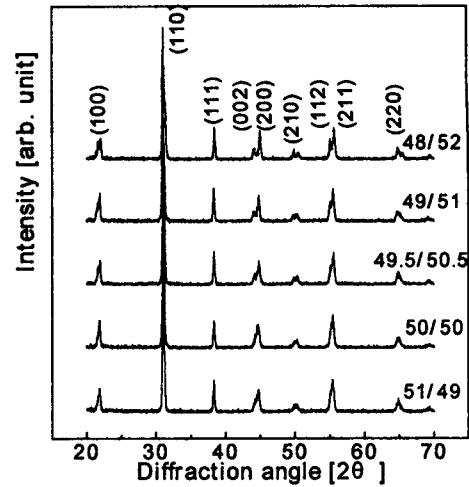
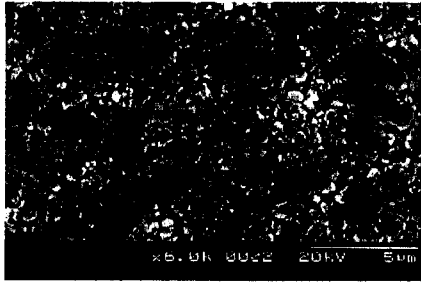


그림 1 Zr/Ti 비에 따른 X선 회절 모양

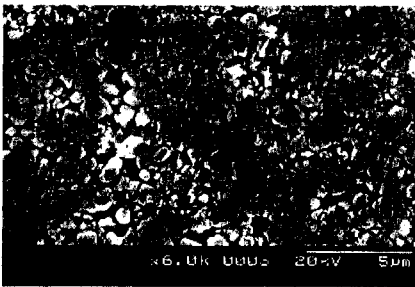
Fig. 1 X-ray diffraction patterns with Zr/Ti ratio

그림 3은 Zr/Ti 비에 따른 유전상수와 상전이 온도의 변화를 나타낸 것이다. Zr/Ti 비가 감소할수록 유전상수가 증가하다가 49.5/50.5에서 최대값을 나타내었으며, 그 이상 Zr/Ti 비가 감소할수록 다시 감소하였다. 이는 결정구조에서 알 수 있듯이 Zr/Ti 비가 감소하면서 능면체정상에서 정방정상으로 전이되는 과정에서 유전특성이 최대가 되는 상경계(Morphotropic Phase Boundary) 영역의 조성으로 판단되는 Zr/Ti 비가 49.5/50.5일 때 유전상수가 최대가 되기 때문이다[9]. 그 이상 Zr/Ti 비가 감소할수록 상경계 영역에서 멀어지면서 유전상수는 감소하였다. Zr/Ti 비에 따른 상전이 온도는 Zr/Ti 비가 감소할수록 상전이 온도는 증가하였는데, 이는 상전이 온도가 490°C 부근인 PbTiO<sub>3</sub>의 조성비가 230°C인 PbZrO<sub>3</sub>보다 많아짐에 따라 결정구조가 능면체정상에서 정방정상으로 전이되면서 상전이 온도가 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다.

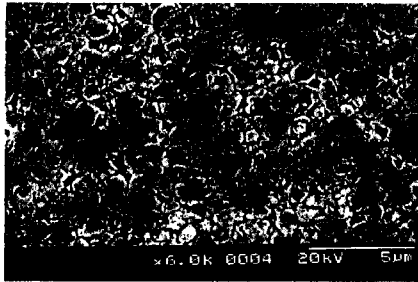
그림 4는 Zr/Ti 비에 따른 전기기계결합계수  $k_p$ 와 기계적 품질계수  $Q_m$ 을 나타낸 것이다. Zr/Ti 비가 감소할수록 결정격자의 이방성이 큰 PbTiO<sub>3</sub> 조성이 증가하여 분극 가능한 축이 6개인 정방정상과 8개인 능면체정상이 공존하는 상경계 영역으로 근접함에 따른 분극 효율의 증가로 Zr/Ti 비가 49.5/50.5인 조성에서 최대값을 나타내었으며[9,10], 상경계 영역에서 멀어질수록 분극효율이 감소하여 전기기계결합계수가 감소하였다. 또한 Zr/Ti 비가 감소할수록 PbTiO<sub>3</sub> 조성이 증가함에 따라 기계적 품질계수는 감소하다가 Zr/Ti 비가 49.5/50.5일 때 최소값을 나



(a) 50/50



(b) 49.5/50.5



(c) 49/51

그림 2 Zr/Ti 비에 따른 미세구조(SEM)  
Fig. 2 Microstructure(SEM) with Zr/Ti ratio

타내었는데, 이는 상경계 영역에 근접함에 따른 결정구조의 불안정성이 증가되었기 때문으로 생각된다. 그 이상 PbTiO<sub>3</sub> 조성이 증가함에 따라 기계적 품질계수는 증가하고 있다.

-40~90°C의 온도범위에서 공진주파수를 측정하여 공진주파수 온도계수(TC<sub>f</sub>[%])를 다음 식으로 계산하여 그림 5에 나타내었다.

$$TC_f = \frac{f_r(T) - f_r(25^\circ\text{C})}{f_r(25^\circ\text{C})} \times 100 [\%] \quad (2)$$

여기서,  $f_r(T)$ 과  $f_r(25^\circ\text{C})$ 는 각각  $T[^\circ\text{C}]$ 와  $25[^\circ\text{C}]$ 에서의 공진주파수이다.

또한 -20~80°C의 온도범위에서 공진주파수의 온도계수(ppm/°C)는 다음 식으로 계산하여 그림 6에

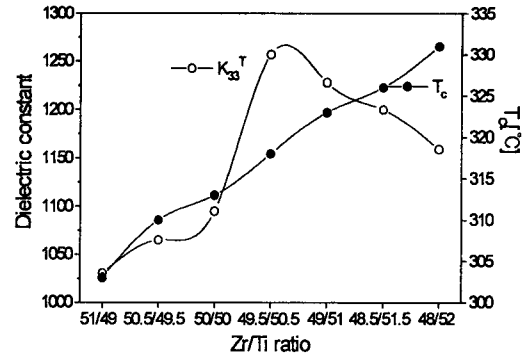


그림 3 Zr/Ti 비에 따른 유전상수와 상전이 온도  
Fig. 3 Dielectric constant and curie temperature with Zr/Ti ratio

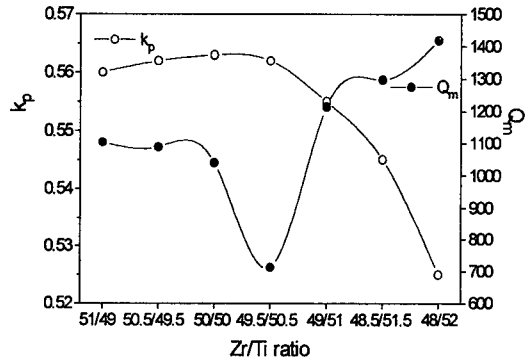


그림 4 Zr/Ti 비에 따른 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)  
Fig. 4 Electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>) and mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) with Zr/Ti ratio

나타내었다.

$$TCf_r = \frac{f_r(\max) - f_r(\min)}{f_r(25^\circ\text{C})} \times \frac{1}{100} [\text{ppm}/^\circ\text{C}] \quad (3)$$

그림에서 보듯이 0ppm/°C의 TCF<sub>r</sub>은 상경계 영역 근처의 조성에서 얻어질 수 있음을 알 수 있다. 또한 Zr이 많은 조성에서 TCF<sub>r</sub>은 -, Ti가 많은 조성에서 +값을 나타내고 있으며, 상경계 영역 근처 조성에서 Zr/Ti 비가 50/50일 때 -106ppm/°C에서 49.5/50.5일 때 64ppm/°C로 급격한 변화를 나타내고 있다. 따라서 TCF<sub>r</sub>을 0ppm/°C로 만들기 위해서는 소결 및 분극 온도가 영향을 미친다고 알려져 있으므로[11], 소결 온도 및 분극 온도의 변화가 공진주파수의 온도계수에 미치는 영향이 고려되어야 할 것이다.

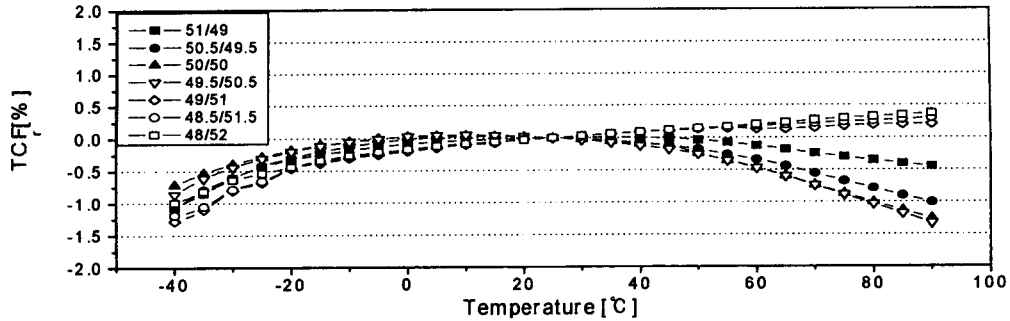


그림 5 Zr/Ti 비에 따른 공진주파수의 온도계수  $TCF_r$  [%]  
 Fig. 5 Temperature coefficient of resonant frequency  $TCF_r$  [%] with Zr/Ti ratio

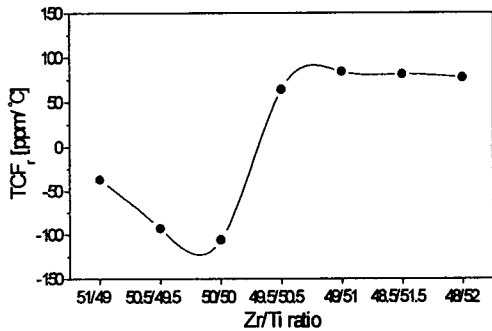


그림 6 Zr/Ti 비에 따른 공진주파수의 온도계수  $TCF_r$  [ppm/°C]  
 Fig. 6 Temperature coefficient of resonant frequency  $TCF_r$  [ppm/°C] with Zr/Ti ratio

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $0.035Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3-0.065Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.9Pb(Zr,Ti)O_3$ 계 세라믹스의 Zr/Ti 비에 따른 유전 및 압전 특성과 공진주파수의 온도계수 ( $TCF_r$ ) 특성을 조사하였다. XRD 분석에 의하면 상 경계는 Zr/Ti 비가 50/50, 49.5/50.5일 때였으며, 유전상수와 전기기계결합계수( $k_p$ )는 Zr/Ti 비가 감소할수록 증가하여 Zr/Ti 비가 49.5/50.5일 때 각각 1257, 0.562로 최대값을 나타내었다가 상경계 영역에서 멀어질수록 점차 감소하였다. 기계적 품질계수는 Zr/Ti 비가 49.5/50.5인 상경계 영역 조성에서 가장 낮은 713을 나타내었다가 Zr/Ti 비가 감소할수록 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 공진주파수의 온도계수는 Zr/Ti 비가 감소할수록 (-)값에서 (+)값으로 변화되었으며, Zr/Ti 비가 50/50에서 49.5/50.5로 감소할 때  $-106\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 에서  $+64\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 로 급격하게 변한 것으로 보아 Zr/Ti 비가 50/50과 49.5/50.5 사이에서  $TCF_r$ 이  $0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 가 될 것으로 보인다.

#### 감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 1999년 에너지 기술 학술진흥사업의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 에너지관리공단에 깊은 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

- [1] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Mazullo, J. Appl. Phys., Vol. 25, No. 6, p. 809, 1954.
- [2] W. Wersing, Ferroelectrics, Vol. 37, p.611, 1981.
- [3] H. Thomann and W. Wersing, Ferroelectrics, Vol. 40, p.189, 1982.
- [4] M. Takahashi, N. Tsubochi and M. Yonezawa, T. Ohno and T. Akashi, NEC. Res. and Develop. Japan, Vol. 35, p.57, 1978.
- [5] H. Banno and T. Tsunooka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 6, p.954, 1967.
- [6] N. Uchida and T. Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 6, p.1292, 1967.
- [7] C. Tapaonoi, S. Tashiro and H. Igarashi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 33, p.5336, 1994.
- [8] EMAS-6001, 日本 電子材料 工業會, 1977.
- [9] E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Jap., Vol. 8, p.615, 1953.
- [10] 田中哲郎, 岡崎清, 壓電 セラミック 材料, 學獻社, p.50, 1973.
- [11] J. H. Liao, S. Y. Cheng and C. M. Wang, Ferroelectrics, Vol. 106, p.357, 1991.