

PSN-PMN-PZT 세라믹스의 Zr/Ti 비에 따른 전기적 특성과 공진주파수의 온도안정성

Electrical Properties and Temperature Stability of Resonant Frequency with Zr/Ti ratio in PSN-PMN-PZT Ceramics

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

Abstract

In this study, the temperature coefficient of resonant frequency(TCF_r), dielectric and piezoelectric properties of $Pb[(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.035}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.065}(Zr_xTi_{1-x})_{0.90}]O_3$ ceramics were investigated with Zr/Ti ratio. The compositions near the morphotropic phase boundary (MPB) appeared when Zr/Ti ratio was 49.5/50.5. The dielectric constant and electromechanical coupling factor(k_p) also showed the highest values of 1,257, 0.562 respectively when the Zr/Ti ratio was 49.5/50.5. Moreover, the mechanical quality factor(Q_m) showed the lowest value of 713 when the Zr/Ti ratio was 49.5/50.5, and increased with the variations of the Zr/Ti ratio before and after the ratio. The temperature coefficient of resonant frequency(TCF_r) abruptly changed at the morphotropic phase boundary(MPB), which existed between the rhombohedral phase with highly negative TCF_r of $-106ppm/^\circ C$ and the tetragonal phase with highly positive TCF_r of $+64ppm/^\circ C$ as Zr/Ti ratio varied from 50/50 to 49.5/50.5.

Key Words(중요 용어) : Temperature coefficient of resonant frequency(TCF_r)(공진주파수 온도계수), Electro-mechanical coupling factor(전기기계결합계수), Mechanical quality factor(기계적 품질계수)

1. 서 론

최근들어, LCD back light인 냉음극관(CCFL) 접 등용으로서 압전 트랜스포머가 실용화됨에 따라 이에 대한 신뢰성 확보를 위한 연구가 필요시 되고 있다. 압전 트랜스포머를 고전력으로 이용하기 위해서는 고전력하에서의 압전 특성의 저하가 없어야 됨은 물론 온도상승에 의한 발열과 더불어 공진 주

파수의 변동이 되지 않는 것이 중요하다. 공진 주파수가 변동이 되면 압전 트랜스포머의 입력주파수와 의 차이에 의해 발열 또한 더욱 상승되어 열화에 의한 수명단축이 예기된다. 따라서, 압전 트랜스포머에 사용되는 압전 세라믹스는 높은 에너지 변환을 위해서 전기기계결합계수가 커야 되며, 발열에 의한 온도상승을 억제하기 위하여 높은 기계적 품질계수와 더불어, 공진주파수의 온도계수(TCF_r)가 0에 가까울수록 바람직하다. 일반적으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 계 압전 세라믹스는 정방정상과 능면체정상이 공존하는 상경계(Morphotropic Phase Boundary ; MPB) 부근의 조성에서 우수한 압전 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[1]. 그러나 공진주파수의 온도계수는 상경계 영역 조성에서 급격하게 변화하는 특

* : 세명대학교 전기공학과(충북 제천시 신월동 21-1, E-mail ; juhyun57@venus.semyung.ac.kr)

** : 산자부 기술 표준원

*** : 한남대 산업기술연구소

2000년 5월 31일 접수, 2000년 8월 8일 심사완료

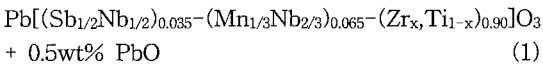
성을 나타내며[2,3], 이 영역 근처의 조성에서 공진 주파수의 온도계수는 0 ppm/°C의 값이 얻어진다.

Takshashi등[4]에 의해 처음 보고된 PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 3성분계는 적당한 전기기계 결합계수(k_p) 및 매우 높은 기계적 품질계수(Q_m)를 가지므로, 압전 트랜스포머용 세라믹스로 적당하다. 따라서, 본 연구에서는 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ 3성분계 세라믹스에 Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃계 세라믹스가 grain 성장을 억제하는데 효과적이라고 보고한 C. Tapaonoi[5]의 연구 결과를 토대로 압전 세라믹스의 grain 크기를 작게 만들어 밀도 및 기계적 강도를 증가시키기 위하여 Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃를 고용시킨 Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃계 세라믹스를 Zr/Ti 비 변화에 따라 제작하였다. 그에 대한 제반 결정구조, 공진 주파수의 온도계수, 유전 및 압전 특성 등을 분석하여 압전 트랜스포머용 조성으로서의 응용가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편 제조

본 실험에서 사용된 조성식은 다음과 같다.



여기서, x = 0.510, 0.505, 0.500, 0.495, 0.490, 0.485, 0.480이다. 조성에 따른 시료의 정확한 mol 비를 10⁻⁴g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 불밀에서 24시간 혼합 분쇄하였다. 건조된 시료는 알루미늄 도가니로 850[°C]에서 2시간 유지하여 하소하였다. 하소가 끝난 시료를 재분쇄하여 PVA(5wt% 수용액)을 첨가하고 CIP법으로 2000psi의 압력으로 성형한 후, 승하강 온도를 300[°C/h]로 하여 1,250[°C]에서 2시간 동안 소결하였다. 시편들은 특성 측정을 위해 1[mm] 두께로 연마하여 Ag 페이스트를 도포하고 600[°C]에서 10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편들은 120[°C] 실리콘유 속에서 30[kV/cm]의 전계를 인가하여 분극 처리하였고 24시간 경과한 후 제특성을 측정하였다.

2.2 특성 측정

조성변화(Zr/Ti 비)에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절기로 λ=1.5406Å인 CuKα를 사용하여 회절각 20°~70° 사이에서 측정하였다. 또한 미세구조를 조사하기 위하여 시편들의 표면을 연마하여 10% HCl 용액에 소량의 HF를 첨가한 용액 내에서 화학적 에칭을 하여 주사전자 현미경

(SEM)으로 관찰하였다. 유전상수의 온도의존성을 조사하기 위하여 20~400[°C]의 온도 범위에서 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1[kHz]에서 정전용량을 측정하여 유전상수를 구하였다. 항전계를 측정하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 P-E 이력 곡선을 관찰하였고, 압전 특성을 조사하기 위하여 전기기계결합계수 및 기계적 품질계수 등은 IRE 규정[6]에 따라 Impedance Analyzer(HP4194A)로 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 산출하였다. 또한 공진주파수의 온도안정성을 고찰하기 위하여 항온 조내에서 -40°~90°의 온도 범위에서 공진주파수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

조성변화(Zr/Ti 비)에 따른 결정구조를 조사하기 위하여 관찰한 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 영역 조성으로 보인다. 조성변화에 따른 미세구조를 관찰한 SEM 사진은 그림 2에 나타내었다. Zr/Ti 비 변화에 따라 그레인 크기는 크게 변화되지 않았다.

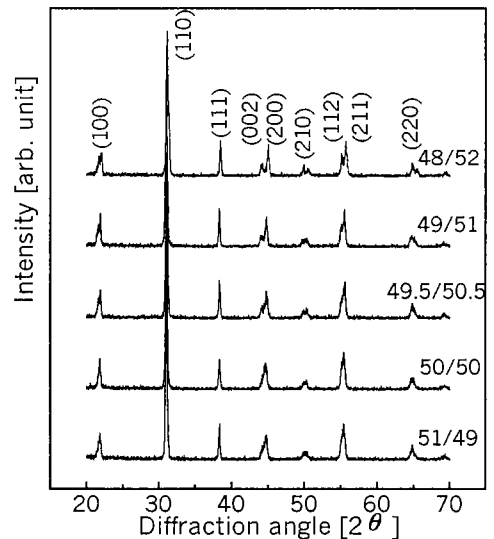
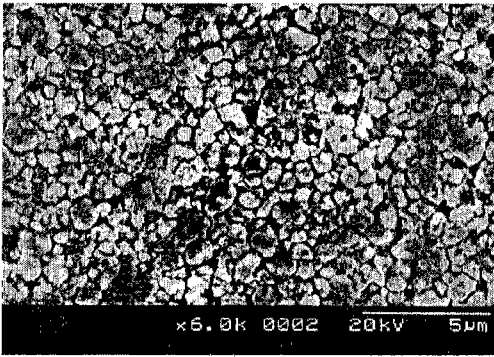
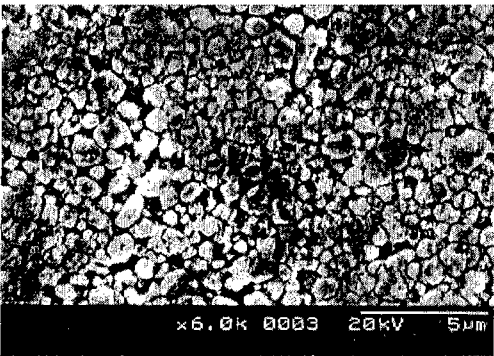


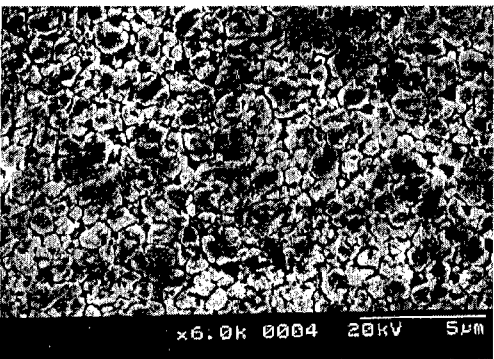
그림 1. Zr/Ti 비에 따른 X선 회절 모양
Fig. 1. X-ray diffraction patterns with Zr/Ti ratio



(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

그림 3은 Zr/Ti 비에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. Zr/Ti 비가 감소할수록 유전상수는 증가하다 49.5/50.5에서 최대값을 나타내었으며, 그 이상 Zr/Ti 비가 감소할수록 다시 감소하였다. 이는 결정구조에서 알 수 있듯이 Zr/Ti 비가 감소할수록 능면체정상에서 정방정상으로 전이되면서 유전특성이 최대가 되는 능면체정상과 정방정상이 혼재하는

상경계(Morphotropic Phase Boundary) 영역의 조성인 Zr/Ti 비가 49.5/50.5일 때 유전상수가 최대가 되었기 때문이다[7]. 그 이상 Zr/Ti 비가 감소할수록 PbTiO₃ 성분이 증가해 유전특성이 최대가 되는 상경계 영역에서 멀어지면서 유전상수는 감소하였다.

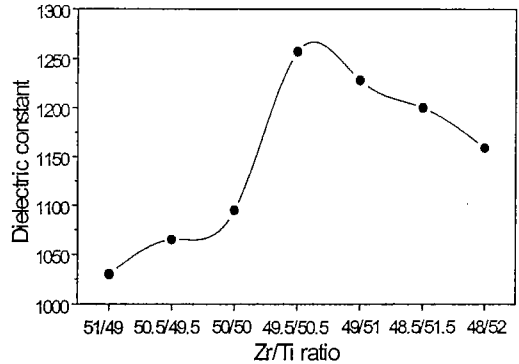


그림 3. Zr/Ti 비에 따른 유전상수

Fig. 3. Dielectric constant with Zr/Ti ratio

그림 4는 Zr/Ti 비에 따른 상전이 온도를 나타낸 것으로 Zr/Ti 비가 감소할수록 상전이 온도는 증가하고 있는데, 이는 상전이 온도가 490℃ 부근인 PbTiO₃의 조성비가 230℃인 PbZrO₃보다 많아짐에 따라 결정구조가 능면체정상에서 정방정상으로 전이되면서 상전이 온도가 증가하는 경향을 나타낼 수 있다.

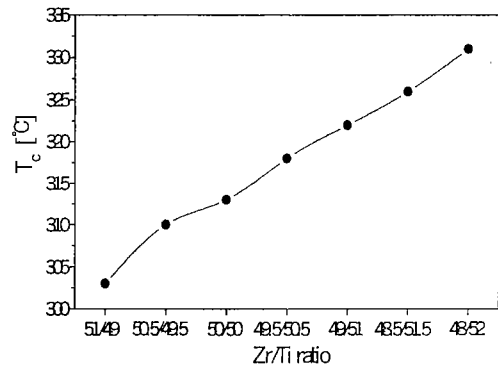


그림 4. Zr/Ti 비에 따른 상전이 온도

Fig. 4. Curie temperature with Zr/Ti ratio

그림 5는 Zr/Ti 비에 따른 항전계를 나타낸 것으로, Zr/Ti 비가 감소할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 결정격자의 이방성이 큰 PbTiO₃ 조성이 증가하였기 때문이다.

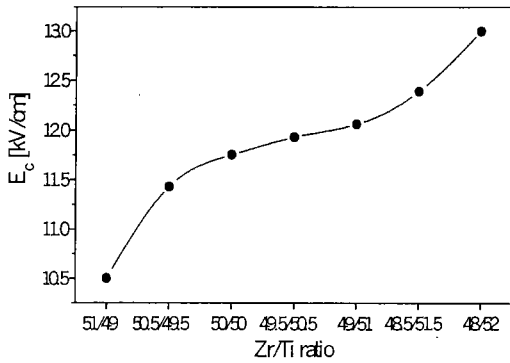


그림 5. Zr/Ti 비에 따른 항전계
Fig. 5. Coercive field with Zr/Ti ratio

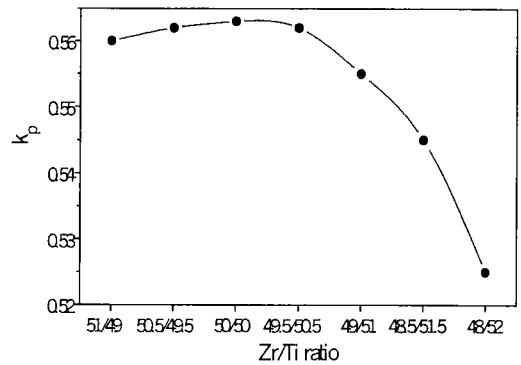


그림 6. Zr/Ti 비에 따른 전기기계결합계수 k_p
Fig. 6. Electromechanical coupling factor k_p with Zr/Ti ratio

그림 6과 7은 Zr/Ti 비에 따른 전기기계결합계수 k_p 와 기계적 품질계수 Q_m 을 나타낸 것이다. Zr/Ti 비가 감소할수록 결정격자의 이방성이 큰 $PbTiO_3$ 조성이 증가하여 분극 가능한 축이 6개인 정방정상과 8개인 능면체정상이 공존하는 상경계 영역으로 근접함에 따른 분극 효율의 증가로 압전 특성이 최대가 되므로 Zr/Ti 비가 50/50인 조성에서 최대값을 나타내었으며[8], 이 영역에서 멀어질수록 분극효율이 감소하여 전기기계결합계수가 감소하였다. 또한 Zr/Ti 비가 감소할수록 $PbTiO_3$ 조성이 증가함에 따라 기계적 품질계수는 감소하다 Zr/Ti 비가 49.5/50.5일 때 최소값을 나타내었는데, 이는 상경계 영역에 근접함에 따라 결정구조의 불안정성이 증가되었기 때문으로 생각된다. 그 이상 $PbTiO_3$ 조성이 증가할 때 기계적 품질계수는 다시 증가하고 있다.

-40~90°C의 온도범위에서 공진주파수를 측정하여 공진주파수 온도계수(TCF_r [%])를 다음식으로 계

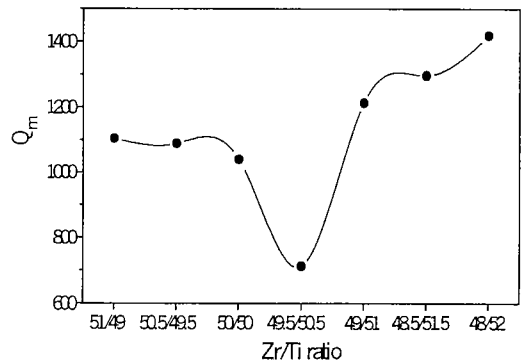


그림 7. Zr/Ti 비에 따른 기계적 품질계수 Q_m
Fig. 7. Mechanical quality factor Q_m with Zr/Ti ratio

산하여 그림 8에 나타내었다.

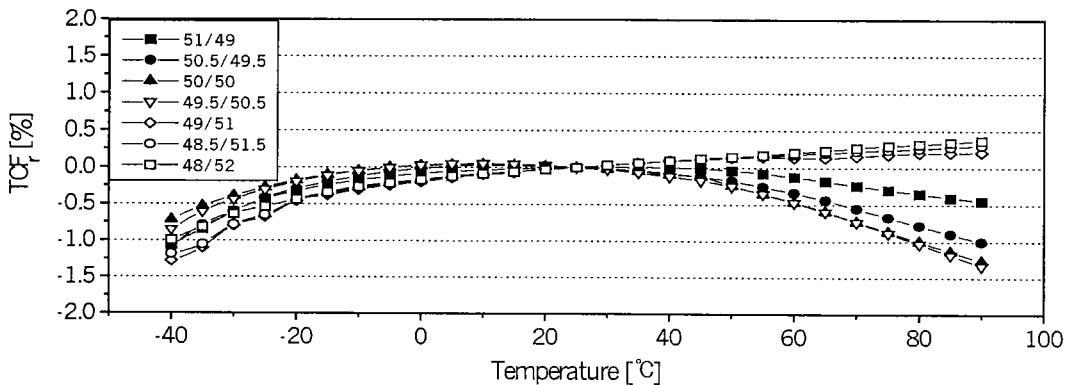


그림 8. Zr/Ti 비에 따른 공진주파수의 온도계수 TCF_r [%]
Fig. 8. Temperature coefficient of resonant frequency TCF_r [%] with Zr/Ti ratio

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

여기서, $f_r(T^\circ\text{C})$ 은 온도 $T[^\circ\text{C}]$ 에서의 공진주파수, $f_r(25^\circ\text{C})$ 은 $25[^\circ\text{C}]$ 에서의 공진주파수이다.

또한 $-20\sim 80^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 공진주파수의 온도계수(ppm/ $^\circ\text{C}$)는 다음식으로 계산하여 그림 9에 나타내었다.

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

경방향 진동모드일 경우 공진주파수 f_r 은

$$f_r = \frac{n_1}{2\pi r} \sqrt{\frac{1}{\rho(1-\sigma^E)s_{11}^E}} \quad (4)$$

로 되며, 여기서 r 은 시편의 반경, ρ 는 밀도, n_1 은 기준화 주파수이며, $\sigma^E=0.30$ 일 때 $n_1=2.0489$ 로 된다. 따라서, 공진주파수는 compliance s_{11}^E 에 크게 의존하게 된다. $1/s_{11}^E$ 는 영율이므로 f_r 은 영율의 함수도 된다. 이 영율은 상전이가 일어나는 지점에서 최소가 되므로 온도가 증가하여 상전이 조성에 가까워지거나 조성이 MPB에 가까이 접근하면 감소하게 된다. 또한 서론에서 언급하였듯이 PZT 세라믹스의 경우 상경계 영역 근처 조성은 공진주파수의 온도계수(TCf_r)가 조성의 작은 변화에 의해 급격한 변화를 나타내며, 3성분계인 PMN-PZT 세라믹스의 경우에도 상경계 영역의 조성에서 TCf_r 이 $0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이 일어났다는 연구결과가 보고되었다[9].

따라서 본 연구에서는 PZT계 세라믹스에서 얻어진 이러한 효과를 고려하여 PSN-PMN-PZT 세라믹스에서 공진주파수의 온도의존성을 실험한 결과,

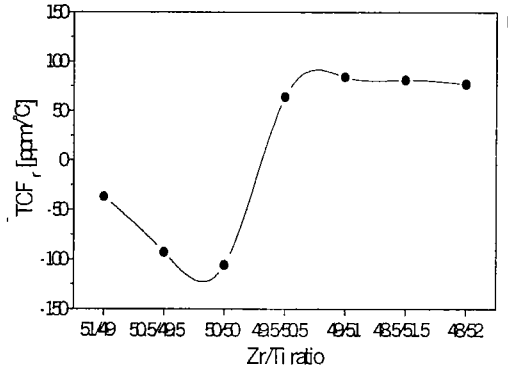


그림 9. Zr/Ti 비에 따른 공진주파수의 온도계수 TCf_r [ppm/ $^\circ\text{C}$]

Fig. 9. Temperature coefficient of resonant frequency TCf_r [ppm/ $^\circ\text{C}$] with Zr/Ti ratio

그림에서 알 수 있듯이 $0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 TCf_r 은 상경계 영역 조성에서 얻어질 수 있음을 알 수 있다. 또한 Zr이 많은 조성에서 TCf_r 은 -, Ti가 많은 조성에서 +값을 나타내고 있으며, 상경계 영역 근처 조성에서 Zr/Ti 비가 50/50일 때 $-106\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 에서 49.5/50.5일 때 $64\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 로 급격한 변화를 나타내고 있다. 따라서 TCf_r 을 $0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 로 만들기 위해서는 Zr/Ti 비를 정확히 조절하면 가능하며, 또한, Zr/Ti 비 이외에 소결 및 분극 온도가 공진주파수의 온도계수에 영향을 미친다고 알려져 있으므로[9], 이 세라믹스에 소결 온도 및 분극 온도의 변화를 제어하여 공진주파수의 온도계수에 미치는 영향을 고려해야 한다. 이상의 실험 결과를 요약하여 표 1과 2에 나타내었다.

표 1. PSN-PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전 특성.

Table 1. Dielectric and piezoelectric properties of PSN-PMN-PZT ceramics.

Sample No.	Zr/Ti ratio	Dielectric constant	Density [g/ cm^3]	k_p	Q_m	E_c [kV/cm]	T_c [$^\circ\text{C}$]	Grain size [μm]
S1	51/49	1130	7.82	0.560	1104	10.5	303	1.51
S2	50.5/49.5	1065	7.81	0.561	1089	11.43	311	1.91
S3	50/50	1065	7.81	0.562	1040	11.75	313	2.05
S4	49.5/50.5	1257	7.83	0.562	713	11.93	318	2.20
S5	49/51	1228	7.82	0.555	1214	12.06	322	1.79
S6	48.5/51.5	1202	7.81	0.545	1297	12.39	326	2.03
S7	48/52	1159	7.80	0.525	1419	13	331	2.20

표 2. PSN-PMN-PZT 세라믹스의 공진주파수 온도계수 TCFr[ppm/°C]

Table 2. Temperature coefficient of resonant frequency TCFr[ppm/°C] of PSN-PMN-PZT ceramics

Sample No.	Zr/Ti ratio	-20°C ~ 80°C (TCFr) [ppm/°C]
S1	51/49	-37
S2	50.5/49.5	-93
S3	50/50	-106
S4	49.5/50.5	64
S5	49/51	84
S6	48.5/51.5	81
S7	48/52	77

4. 결 론

본 연구에서는 0.035Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.065Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.9Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹스의 Zr/Ti 비에 따른 유전 및 압전 특성과 공진주파수의 온도계수 (TCFr) 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 1,257, 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 Zr이 많은 조성에서 (-)값을 나타내다가 Ti가 많은 조성에서 (+)값으로 변화되고 있으며, Zr/Ti 비가 50/50에서 49.5/50.5로 감소할 때 -106 ppm/°C에서 +64ppm/°C로 급격하게 변한 것으로 보아 Zr/Ti 비가 50/50과 49.5/50.5 사이에서 TCFr이 0ppm/°C가 되는 조성이 존재할 것이다.

감사의 글

본 연구는 99년 에너지관리공단 “에너지기술 학술진흥사업”의 연구비로 이루어진 것으로 에너지관리공단에 감사드립니다.

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] C. Tapaonoi, S. Tashiro and H. Igarashi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 33, p. 5336, 1994.

[6] EMAS-6001, 日本 電子材料 工業會, 1977.

[7] E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Jap., Vol. 8, p. 615, 1953.

[8] 田中哲郎, 岡崎清, 壓電 세라믹스 材料, 學獻社, p. 50, 1973.

[9] J. H. Liao, S. Y. Cheng and C. M. Wang, Ferroelectrics, Vol. 106, p. 357, 1991.