

Y₂O₃ 및 Fe₂O₃ 첨가에 따른 PSN-PMN-PZT 세라믹스의
전기적 특성에 따른 연구

A Study on the Electrical properties of PSN-PMN-PZT system ceramics
modified with Y₂O₃ and Fe₂O₃

민 석규*, 황 상모*, 이 용우*, 류 주현*, 김 종선**
세명대학교*, 삼성전기**

S. K Min, S. M Hwang, Y. W Lee, J. H Yoo, J. S Kim

Abstract

In this study, electrical properties and TCFr of Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ composition ceramics were investigated with the Zr/Ti ratio and the additions of Y₂O₃, and Fe₂O₃. Electromechanical coupling factor(Kp) showed the highest value of 0.555 in the Zr/Ti=0.50/0.50 ratio ,however, dielectric constant showed the highest value of 1,217 in the Zr/Ti = 0.49/0.51 ratio. Excellent TCFr value of 42[ppm/°C] at -30~90°C was appeared in the Zr/Ti=0.50/0.50 ratio and electro-mechanical coupling factor(Kp) , mechanical quality factor(Qm) and dielectric constant was 0.496, 1,286 and 1,085 ,respectively ,in the composition ceramics of 1wt%Y₂O₃ and 0.3wt%Fe₂O₃ .

Key word : TCFr (Temperature coefficient resonant of frequency (공진주파수 온도계수)),
Kp(Electromechanical coupling factor), Qm(Mechanical quality factor)

1,서론

세라믹 필터, 레조네이터 및 압전트랜스포머에서 중요한 요구조건으로서는 전기기계 결합계수(k₃₁,k_p)가 커야하며 기계적 품질계수(Qm)가 높아야 한다.

이는 압전 세라믹스의 기계적인 공진을 이용하기 때문에 공진시에 손실이 작아 기계적인 변환 효율이 좋아야 하기 때문이다. 또한 이 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수와 더불어서 필수적으로 갖추어야 할 것은 공진주파수의 온도계수(TCFr) 특성이 -30 ~ 90°C 온도범위에서 ±100ppm/°C 이하의 값을 가져야 한다. 일반적으로 상경계 영역, 즉 삼방정계(rhombohedral)와 정방정계(tetrahonal)경계 영역에서 공진주파수의 온도계수가 0인 조성이 존재하며 또한 급격히 상경계 영역에서 온도계수가 변하기 때문에 본연구에서는 Pb(Sb_{1/2} Nb_{1/2})O₃ - Pb(Mn_{1/3} Nb_{2/3})O₃ - Pb(Zr,Ti)O₃ 4성분계에서 PSN 과 PMN 의 mol비를 일정 유지한 후에 상경계 영역을 찾고자 Zr/Ti비에 따른 공진주파수의 온도계수 변화 및 압전 및 유전 특성을 분석하고, Y₂O₃, 및 Fe₂O₃ 첨가에 따른 공진주파수의 온도계수 및 제반 압전특성을 분석하여 하여 세라믹 필터, 레조네이터 및 압전트랜스포머의 조성으로서의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

2,실험

2-1 시편제조

본실험에서는 Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃- Pb(Mn_{1/3} Nb_{2/3})O₃ - Pb(Zr,Ti)O₃계 조성세라믹스를 산화물 혼합법으로 제조 하였고, 제조된 시편의 전기적 특성을 측정하였다.

시편의 제조는 시편의 조성비대로 전자 천평을 사용하여 10⁻⁴[g]까지 평량 하였으며, 평량한 시료를 아세톤과 함께 24시간 동안 지르코니아 불밀을 이용하여 분쇄 및 혼합한 후 80°C에서 오븐에서 18시간동안 건조시킨다음 건조된 분말을 80 mesh로 조립한 후 알루미늄 도가니에 넣어 850°C의 전기로에서 2시간동안 하소 하였고, 다시 80 mesh로 조립하여 그 분말을 지르코니아 불밀로 24시간 혼합 분쇄하여 80°C오븐에서 18시간 동안 건조 하였다.

건조된 분말을 5wt% PVA수용액의 7wt%의 비율로 섞어 1[t/cm²]의 압력으로 성형하여 1250°C로 소성하였다. 측정용 시편을 만들기 위해 보통 소성법으로 제조된 원형시편에 #1000의 SiC분말로 시편의 양면을 연마한 후에 초음파로 세척하고 건조시킨 후에 Ag전극을 실크스크린 법으로 부착하여 600°C에서 10분간 열처리 하였다. 또한 분극은 3[kV/mm]의 전계로 150°C의 실리콘유에서 30분간 분극처리 하였다.

표 1, $0.035\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.065\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.90\text{Pb}(\text{Zr}_w,\text{Ti}_x)\text{O}_3+y\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3+z\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 물성 및 압전특성

Table 1. Physical & piezoelectric properties of $0.035\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.065\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.90\text{Pb}(\text{Zr}_w,\text{Ti}_x)\text{O}_3+y\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3+z\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3$

Sample NO	composition	density	K _p	Q _m	dielectric constant	T _c (°C)	TCFr(-30~90°C) [ppm/°C]	TCFr(-20~80°C) [ppm/°C]	E _c (kV/cm)
S1	w=0.51 x=0.49 y=0 z=0	7.73	0.552	875	964	318	-146	-150	11.6
S2	w=0.50 x=0.50 y=0 z=0	7.70	0.555	711	1,157	323	42	30	12
S3	w=0.49 x=0.51 y=0 z=0	7.73	0.547	941	1,217	327	54	37	12.5
S4	w=0.48 x=0.52 y=0 z=0	7.76	0.517	1,144	1,005	337	73	63	13.5
S5	w=0.48 x=0.52 y=1 z=0.3	7.61	0.496	1,286	1,085	343	98	89	13.72
S6	w=0.48 x=0.52 y=1 z=0.6	7.66	0.439	1,262	1,035	336	83	85	14.17
S7	w=0.48 x=0.52 y=1 z=1	7.74	0.388	1,186	849	352	97	93	14.36

2-2 시편의 물성 및 압전 특성

시편의 밀도는 물을 사용하여 시편의 부력을 이용한 측정법을 택하여 계산 하였으며, 제조된 시편의 입자(grain)의 크기와 기공의 분포등을 관찰하기 위하여 모든 시편을 SEM으로 촬영하였으며, 평균 입자의 크기는 Linear Intercept Technic법에 의하여 계산 되었다. 온도에 따른 유전 상수의 변화는 전기로 속에 시편을 넣고 20~400°C범위에서 LCR meter (AG-4304)를 사용하여 정전용량을 측정후 계산하였다.

또한 분극 처리한 시편의 압전특성은 공진-반공진법에 의하여 측정하였으며 이때 사용된 장비는 Impedance Analyzer(HP-4194A)였다. 측정된 반공진 주파수와 공진시의 저항을 전기기계 결합계수를 계산 하였다.

2-3 공진 주파수의 온도 안정성 측정

원형으로 준비된 시편을 -30~90°C 및 -20~80°C에서 공진 주파수의 온도안정성 특성을 시험하여 다음 식에 의하여 TCFr(ppm/°C)을 계산하였다

$$TCFr(-30-90^\circ\text{C}) = \frac{f_r(\text{max}) - f_r(\text{min})}{f_r(25^\circ\text{C})} \times \frac{1}{120} (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \quad (1)$$

$$TCFr(-20-80^\circ\text{C}) = \frac{f_r(\text{max}) - f_r(\text{min})}{f_r(25^\circ\text{C})} \times \frac{1}{100} (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \quad (2)$$

또한 TCFr(%)은 25°C의 공진주파수를 기준으로 하여 각 온도에서의 공진주파수에서 변화된 값을 %로 나타내었다.

3, 결과 및 고찰

본 연구에서는 $0.035\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.065\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.90\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 조성 세라믹스에서 Zr과 Ti의 비율을 0.51/0.49, 0.50/0.50, 0.49/0.51, 0.48/0.52로 변화시켜 Zr/Ti비에 따른 상경계 영역을 조사하였다. 이에 대한 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1에 나타난 것 처럼 Zr/Ti 비가 0.50/0.50 인 S2 시편에서 K_p가 가장 높았으며, 유전상수는 S3에서 가장 높은 것으로 보아 이시스템의 상경계 영역은 S1과 S2 사이인 것으로 생각된다. 일반적으로 상경계 영역에서는 압전특성이 가장 우수하고, 기계적 품질계수 Q_m이 낮은 것으로 보고 되고 있다.

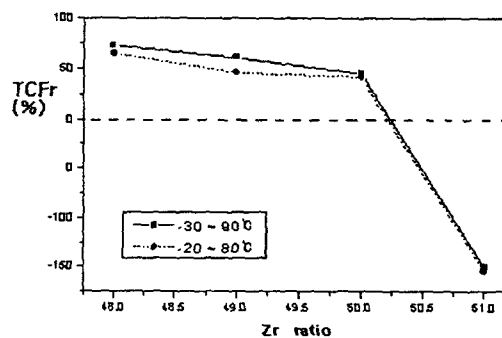


그림 1, Zr%에 따른 공진주파수의 온도계수[ppm/°C] fig 1, Temperature coefficient of resonant frequency as a function of Zr[%]

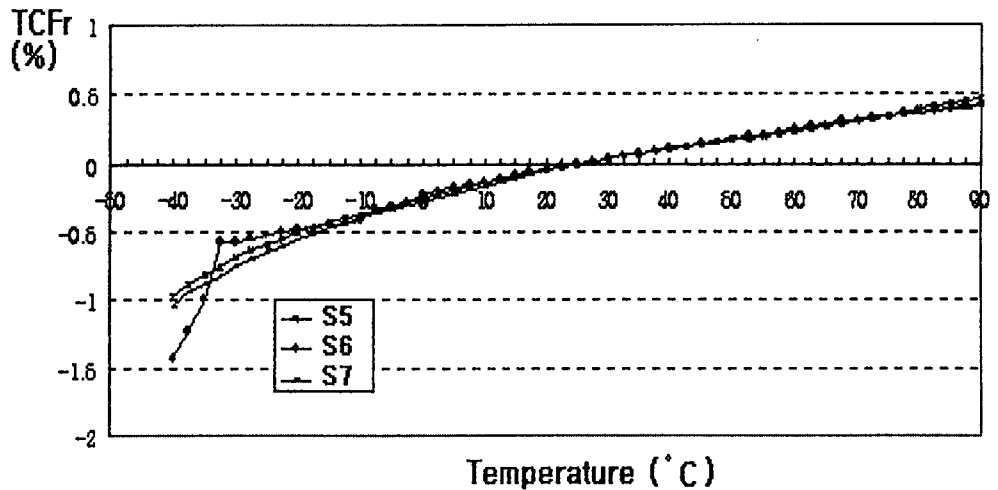
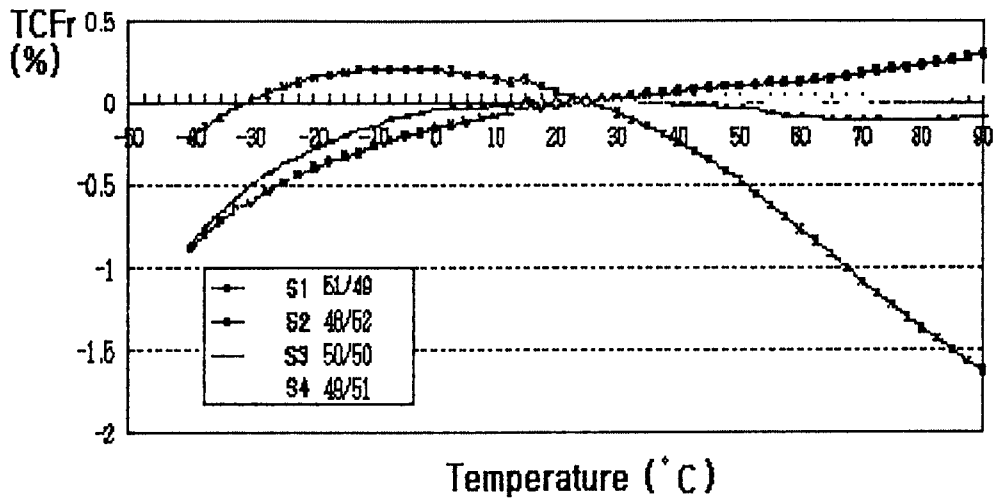


그림 2, 시편의 온도에 따른 공진주파수의 변화
 fig 2, Variations of resonant frequency as a function of temperature

그림 1은 Zr/Ti비에 따른 공진주파수의 온도계수 TCFr 특성을 나타낸 것이다. Zr%가 증가함에 따라 +에서 -로 바뀌는 것을 확인 하였으며, 이는 Chic-kwo Liang[1]의 결과와 일치하고 있다. 일반적으로 상경계를 중심으로 하여 Zr비율이 증가할수록 TCFr이 0 point되는 점이 존재하게 되며, Ti비율이 상경계에서 먼 조성에서 0 point가 나타나게 된다. TCFr의 특성은 탄성 compliance와 관계되며, 탄성

compliance가 조성 즉, 결정구조가 바뀔에 따라 변하게 되기 때문에 TCFr도 영향을 받는 것이다. 또한 상경계 부분에 가까운 삼방정계(rhombohedral) 조성일 경우에 온도가 증가함에 따라 삼방정계에서 정방정계로 구조가 바뀌게 되기 때문에 TcFr이 -에서 +로 shift된다. 또한, 본연구에서는 PSN-PMN-PZT 계에 Y₂O₃ 및, Fe₂O₃를 첨가하였는데 이는 표 1.에서 나타났듯이 Zr과 Ti변화에 따른 유전 및 압전특성에서 S4시편이

K_p 는 다소 작으나 Q_m 이 높기 때문에 압전트랜스포머 조성으로서 유용하나, 고효율을 얻기 위해서는 높은 입출력 전압하에서 발열이 일어나지 말아야 하기 때문에 Q_m 을 더욱 높이는 것이 바람직 하다 따라서, 압전트랜스포머용 조성세라믹스를 개발하기 위한 목표로서 전기기계결합계수(K_p)값을 크게 떨어 뜨리지 않고, 기계적 품질계수를 높이하고자, Fe_2O_3 를 첨가 하였다. Fe_2O_3 를 첨가함에 따라 Fe^{3+} 이온이 acceptor 로 작용하여 ABO_3 perovskite 구조에서 전하 중성조건을 유지하기 위하여 Oxygen vacancy를 유발하게 되며, B site에 치환되어 Oxygen vacancy를 유발함에 따라 perovskite cell size를 감소, 왜곡시켜 기계적 품질계수(Q_m)과 항전계를 증가시켜 hardner로서 작용하게 된다.

그러나 공진주파수의 온도특성이 점차 +쪽으로 이동되어 나빠지게 되기 때문에 본 연구에서는 Y_2O_3 를 첨가하여 Pb-vacancy를 만들면 oxygen-vacancy가 보상되어 oxygen vacancy 농도가 감소하게 되므로 공진주파수의 온도특성을 개선할 수 있다.

Y_2O_3 는 1wt%, Fe_2O_3 는 0.3wt%첨가시 공진주파수의 온도계수 $-30 \sim 90^\circ C$ 에서 98(ppm/ $^\circ C$)로 무첨가의 73(ppm/ $^\circ C$)보다 크게 상승하지 않은 값으로서 압전트랜스포머 조성으로서의 응용 가능성을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에는 $0.035Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3-0.065Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0.90Pb(Zr_xTi_y)O_3$ 조성세라믹스에서 Zr과 Ti 비율을 변화시킴에 따른 전기적 특성 및 불순물로 Y_2O_3 및 Fe_2O_3 를 첨가함에 따른 전기적 특성, 공진주파수의 온도계수 특성등을 조사 하였다.

그에 대한 결과는 다음과 같다.

- (1) Zr/Ti비가 0.50/0.50에서 K_p 가 0.555로 가장 높았으며, Zr/Ti비가 0.49/0.51에서 유전상수 1217로 가장 큰 값을 나타내었다.
- (2) Zr/Ti S2시편에서 T_cFr 이 42로 가장 좋게 나타났다.
- (3) 1wt% Y_2O_3 , 0.3wt% Fe_2O_3 인 조성에서, 전기기계결합계수(K_p)가 0.496 기계적품질계수(Q_m)가 1,286, 유전상수가 1,085으로 우수한 특성을 나타냈다.

참고문헌

- (1) Chic-kwo Liang, Long wu and Tien-Shou wu "Temperrature stability of resonant frequency of ternary PZT ceramics at the MPB by variation of sintering and poling treatment" *Ferroelectrics* ,1991 vol,120 pp. 185~195

(2) K.Nejezchleb "Composition and temperature dependence of resonant frequency of $PbTiO_3-PbZrO_3$ ceramics with addition of Cr_2O_3 " *Ferroelectrics* 1980, vol.26,pp.779-782

(3) H. Thomann "Stabilization effects in piezoelectric lead titanate zirconate ceramics" *Ferroelectrics*,1972.vol.4.pp.141-146

(4) Jie-hauliao. Syh-yuh, Chien-min wang "Influence factors for the temperature characteristics of piezoelectric properties" *Ferroelectrics*,1990. vol.106.pp.357-362

(5) Naoya uchida, Takuro ikeda "Studies on $Pb(Zr-Ti)O_3$ ceramics with addition of Cr_2O_3 " *Japanese journal of applied physics*, vol.6.No.11. November,1967