

TSN-PMN-PT-PZ 계 압전특성

성연우 · 장창섭 · 오봉인 · 강원호

삼성코닝주식회사 연구소

(1987년 12월 9일 접수)

Piezoelectric Properties of PSN-PMN-PT-PZ System

Yeon Woo Sung, Chang Sub Jang, Bong Inn Oh and Won Ho Kang

Research Lab., Samsung Corning Co., LTD.

(Received December 9, 1987)

요 약

본 연구는 의사 사정분계 고용체인 $0.075 \text{ Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.025 \text{ Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - (0.9 - x)\text{PbZrO}_3$ 의 압전특성과 공진 주파수 온도특성에 관하여 조사되었다. 실험된 조성 범위는 $0.32 \leq x \leq 0.57$ 이며, 시편은 일반적인 산화물 혼합 제조 방법으로 850°C 에서 1시간 동안 하소 후 PbO 분위기에서 1270°C , 2시간 동안 소결하여 준비하였다. X-선 회절 분석과 유전특성 및 압전특성의 결과로부터 정방정계와 능면체 정계의 상경계(MPB)는 $0.42 < x < 0.47$ 범위에 있을 것으로 추측된다. 극소 주파수정수와 $0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 에 가까운 공진주파수의 온도계수를 갖는 조성은 MPB 부근인 것으로 생각된다.

ABSTRACT

The piezoelectric properties and temperature properties of resonant frequency of the pseudo-quaternary solid solution $0.075 \text{ Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.025 \text{ Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x \text{ PbTiO}_3 - (0.9-x) \text{ PbZrO}_3$ were investigated. The composition range examined are $0.32 \leq x \leq 0.57$. Specimens were prepared by the conventional mixed oxide technique, calcined at 850°C for 1 hour and sintered at 1270°C for 2 hours under PbO atmosphere

From the results of XRD, dielectric and piezoelectric properties, it is supposed that the MPB composition between tetragonal and rhombohedral ferroelectric perovskite exists in $0.42 < x < 0.47$.

The composition which gives minimum frequency constant and temperature coefficient of resonant frequency close to $0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ was considered at the nearby MPB.

1. 서 론

압전 현상은 19세기 초에 Curie에 의하여 발견된 후 BaTiO_3 와 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 계(이하 PZT)의 출현으로 매우 활발한 연구가 이루어졌다.¹⁾ 1960년에 perovskite 구조의 A-site와 B-site에 여러가지 원자들을

치환시킨 복합 perovskite 화합물이 제시됨으로써 압전체의 연구 범위가 넓어지게 되었다.²⁾ 아울러 복합 perovskite와 PZT계의 고용체는 PbO 휘발의 제어가 용이하여 재현성이 뛰어나고 고밀도의 소결체를 얻을 수 있으며, 유전특성 및 압전특성의 조절이 용이하여 응용분야가 넓다. 특히 세 특성의 온도안정성이 우수한

압전체는 통신분야에로의 응용 범위가 확대되고 있다.³⁾

PZT계에 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃(이하 PMN)를 고용시켜 만든 PMN-PT-PZ는 우수한 압전성을 나타내고,⁴⁾ Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃(이하 PSN)를 고용시켜 만든 PSN-PT-PZ는 공진주파수의 온도 특성이 우수한 것으로 알려져 있다.⁵⁾

본 연구에서는 PZT계에 PMN과 PSN을 고용시킨 PMN-PSN-PT-PZ의 사성분계의 Ti/Zr 비 변화에 따른 정방정계(tetragonal phase)와 능면체정계(rhombohedral phase)의 상경계인 morphotropic phase boundary(MPB)를 찾아내고, 유전특성과 압전특성 그리고 공진주파수의 온도 특성과의 관계를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

본 연구에서 사용된 시약의 종류 및 순도는 표 1과 같다. 분말을 120 °C에서 24시간 동안 건조시킨 후, 직시 천평을 사용하여 표 2에 나타나 있는 화학적 조성이 되도록 평량하였다. 평량된 분말은 alumina ball mill로 24시간 동안 습식혼합시킨 뒤, 850 °C에서 1시간 동안 하소시켰다. 하소된 분말은 ball mill로 12시간 재 분쇄한 뒤, 결합제로 PVA를 0.5 w/o첨가하여 건조시킨 후, 1 ton/cm²의 압력으로 직경이 15 mm, 두께가 10 mm인 압분체로 성형하였다. 소결은 1270 °C에서 MgO 도가니 내에서 2시간 동안 PbO분위기 중 소결시켰다. 소결된 시편은 두께가 0.8 mm인 원판형으로 절단하고, 시편의 양면에 Silver paste(Dupont # 7095)를 사용하여 590 °C에서 15분 동안 열처리하여 전극을 형성시켰다. 전극이 부착된 시편은 35 kV/cm의 직류 전계를 가하여 120 °C에서 silicone oil 속에서 30분간 분극처리 하였다.

2.2 물성측정

유전특성과 압전특성은 HP 4274 A MULTI-FRE-

Table 1. Raw Materials Used for Sample Preparation.

Raw material	Purity (%)	Maker
PbO	99.9	Aldrich Chemical Co. Inc.
MnCO ₃	95.5	純正 化學
Sb ₂ O ₃	99.0	Aldrich Chemical Co. Inc.
Nb ₂ O ₅	99.9	RHÖNE POULENS
TiO ₂	99.0	Aldrich Chemical Co. Inc.
ZrO ₂	99.0	Aldrich Chemical Co. Inc.

Table 2. Batch Composition.

SYMBOL	CONTENT(mole %)		
	3/4 PSN-1/4 PMN	PT	PZ
SM-1	0.1	0.32	0.58
SM-2	0.1	0.37	0.53
SM-3	0.1	0.42	0.48
SM-4	0.1	0.47	0.43
SM-5	0.1	0.52	0.38
SM-6	0.1	0.57	0.33

*) PSN : Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃
 PMN : Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃
 PT : PbTiO₃
 PZ : PbZrO₃

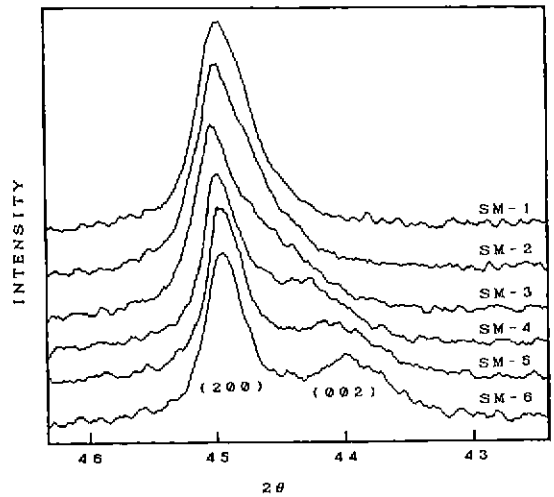


Fig. 1. X-ray diffraction patterns, measured from 42° to 46°.

QUENCY LCR METER와 HP 4194A IMPEDANCE /GAIN PHASE ANALYZER로 측정하였고, 주파수의 온도특성은 항온조에 시편을 넣어 -40 ~ +80°C 까지 온도를 변화시켜 10 °C 간격으로 측정하였다. Ti /Zr 비 변화에 따른 결정구조의 확인과 격자상수를 구하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다.

3. 실험결과

3.1 X-선 회절 분석

그림 1은 소성 시편의 X-선 회절 분석 결과로 42 ~ 46°까지 0.025°/sec의 scanning speed로 분석한

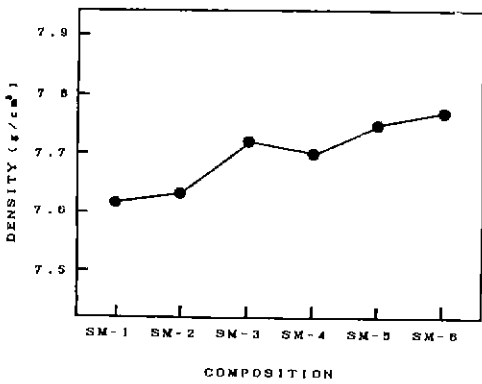


Fig. 2. Sintered density variation as a function of composition, sintered at 1270 °C for 2 hours.

것이다. 44~46° 사이에서 tetragonal phase는 (002)와 (200) peak가 분리되어 나타나며, rhombohedral phase는 (200) peak만 나타난다.⁹⁾ SM-1~SM-3 조성은 (200) peak만 존재하며, SM-4~SM-6 조성은 tetragonal phase임을 알 수 있으므로, SM-3와 SM-4 사이에 MPB가 존재한다고 생각된다.

표 3은 그림 1의 X-선 회절 분석 결과이다. Rhombohedral phase에서 Ti/Zr 비가 증가할수록 격자상수 a와 단위 격자 체적(unit cell volume) 증가하였다. 또한 tetragonal phase에서는 조성이 SM-4에서 SM-6로 변함에 따라 즉, Ti/Zr 비가 증가함에 따라 격자의 이방성(tetragonality)이 점차 증가함을 알 수 있다.

3.2 소결밀도와 미세구조

소결된 시편의 밀도(bulk density)는 ASTM C 373-72에 명시되어 있는 수분 침투법으로 측정하였다. 1270 °C에서 2시간 동안 소결된 시편의 소결 밀도 변화를 그림 2에 나타내었다. Ti/Zr 비가 증가함에 따

라 소결 밀도가 증가하였다. 그림 3은 소결된 시편의 표면을 연마한 후, 화학적으로 에칭한 결과이다. 결정립의 크기는 1~3 μm이며, Ti/Zr 비의 변화에 따른 결정립의 크기 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

3.3 유전특성

그림 4는 분극처리 전후의 유전상수 변화를 나타낸 것이며, 상온에서 LCR METER를 사용하여 1 kHz에서 측정된 결과이다. 분극처리 전의 유전상수 변화는 SM-1에서 SM-4까지 증가하였으며, SM-4에서 SM-6으로 변함에 따라 유전상수는 급격히 감소하였다. 분극처리 후의 유전상수 변화는 MPB 부근인 SM-4에서 최대점을 나타내고 Ti/Zr 비가 증가하거나, 감소함에 따라 유전상수는 감소하였다.

Tetragonal phase인 SM-4~SM-6 조성은 분극처리 후의 유전상수가 분극처리 전에 비하여 높았으나, rhombohedral phase인 SM-1~SM-3 조성은 분극처리 전의 유전상수가 높았다. 또한 분극 전의 유전상수에 대한 분극 후의 유전상수 변화율은 SM-4에서 가장 심하여 Ti/Zr 비가 증가할수록 감소하는 경향을 보여주고 있다.

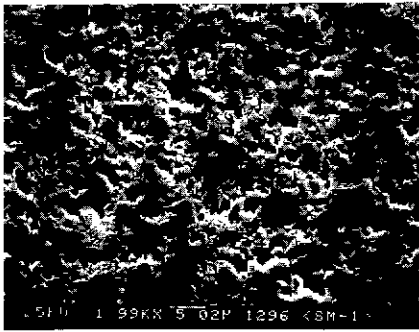
3.4 압전특성

그림 5는 Impedance analyzer로부터 상온에서 측정된 SM-4 시편에 대한 주파수와 impedance 관계를 나타낸 것이다. 기본 공진은 158.5 kHz에서 일어나며, 412.75, 653.5, 889.75 kHz에서 각각 1차, 2차, 3차 overtone을 일으키고 있다. 본 연구에서 제작된 압전체는 원판형으로 planar mode로 진동하는 진동자이므로 기본공진에서 측정된 값으로 압전특성을 구하였다. X-선 회절 분석 결과와 분극처리 전 후의 유전상수 변화로부터 SM-4 부근이 MPB인 것으로 밝혀졌는데, 이로부터 SM-4 부근에서 전기 기계 결합계수(K_r)가 가장 높을 것으로 추측된다.

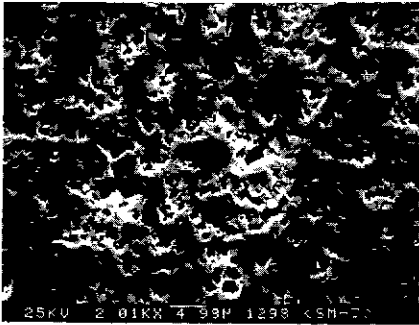
강유전체는 분극처리중 임의로 불규칙하게 분포된 전

Table 3. X-ray Diffraction Analysis.

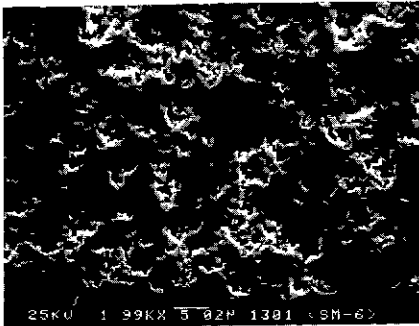
SYMBOL	STRUCTURE	LATTICE PARAMETER		TETRAGONALITY	UNIT CELL VOLUME
		a (Å)	c (Å)	c/a	(Å ³)
SM-1	Rhombohedral	4.08050	-	-	66.20
SM-2	Rhombohedral	4.08570	-	-	66.54
SM-3	Rhombohedral	4.08859	-	-	66.73
SM-4	Tetragonal	4.02113	4.09928	1.019	66.28
SM-5	Tetragonal	4.00929	4.10490	1.024	65.98
SM-6	Tetragonal	4.00030	4.11204	1.028	65.80



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of the specimens, sintered at 1270 °C for 2 hrs ; (a) SM-1, (b) SM-3 and (c) SM-6.

기 쌍극자 분역이 분극전계 방향으로 재 배열된다. 이때 tetragonal phase와 rhombohedral phase는 각각 6개, 8개의 분극방향이 존재하게 된다. 따라서 MPB 조성은 tetragonal phase와 rhombohedral phase가 함께 존재하여 14 가지의 분극 방향이 존재하게 되어 분역의 재 배열이 가장 용이할 뿐만 아니라, 분극 효율이 가장 뛰어나게 된다. 그러므로, 그림 6에 나타난 바와 같이 MPB 부근인 SM-4에서 $K_r = 44.4\%$ 로 가장 높게 나타났다. 또한 MPB 부근에서 Ti/Zr 비가

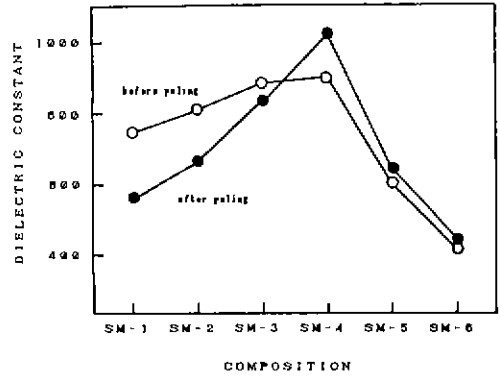


Fig. 4. Dielectric constant variation before and after poling vs. composition, measured at 20 °C, 1 kHz .

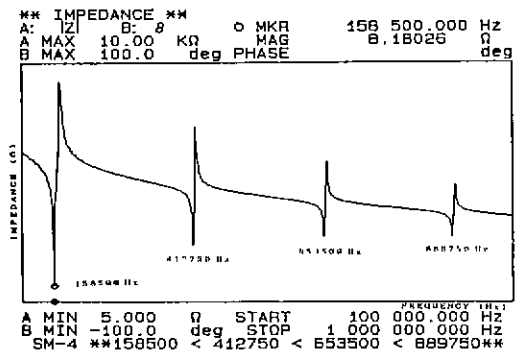


Fig. 5. The resonance characteristics of SM-4 specimen .

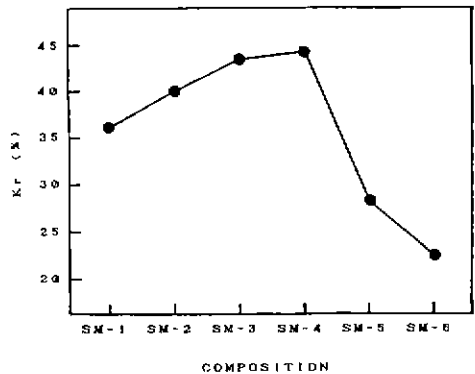


Fig. 6. Electro-mechanical coupling factor K_r as a function of composition.

증가하거나, 감소함에 따라 K_r 은 낮아졌다. 기계적 품질계수(Q_m)는 분역운동(domain motion)에 대한 내부저항(internal striction)의 역수이므로 Q_m 의 감소는

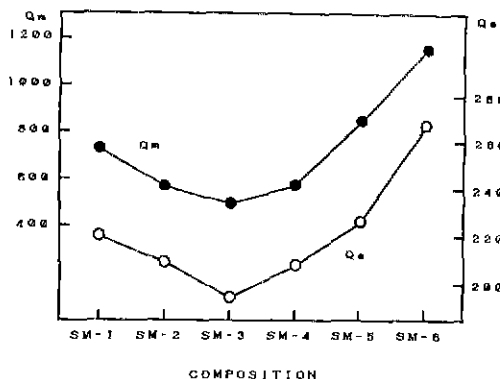


Fig. 7. Piezoelectric properties variations (Q_m , Q_e) as a function of composition.

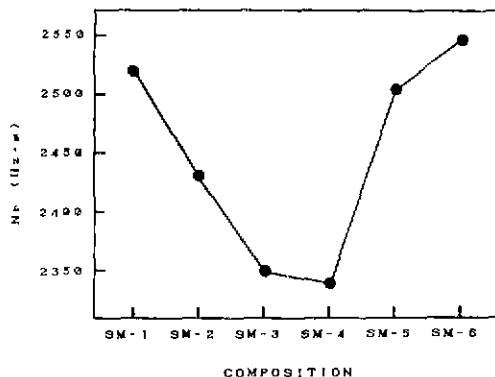


Fig. 8. Frequency constant N_r as a function of composition.

분역운동이 용이하다는 것을 의미한다.⁸⁾ 유전손실은 분역 경계이동 (domain wall motion)에 기인하는 것으로 알려졌다며,⁹⁾ 유전손실의 역수를 전기적 품질계수 (Q_e)로 정의하면 Q_e 의 감소는 분역 경계의 이동을 증가시켜 분역운동이 용이하다는 것을 의미한다. 또한 분역운동에 의해 유발되는 Q_m 과 Q_e 는 서로 비례 관계가 있다고 하였다.⁹⁾

그림 7은 조성에 대한 Q_m 과 Q_e 의 변화를 나타낸 것이다. SM-3에서 최소치를 나타내고, Q_m 과 Q_e 의 변화 경향이 대체로 비슷한 것을 알 수 있다.

3.5 공진 주파수 온도측정

그림 8은 상온에서 측정된 주파수정수 (N_r)의 변화를 나타낸 것이다. 주파수정수는 다음식으로부터 구하였다.

$$N_r (\text{Hz} \cdot \text{m}) = F_r \cdot D$$

F_r (Hz); 공진 주파수

D (m); 시편의 직경

Rhombohedral phase 인 SM-1~SM-3 조성은 Ti/Zr 비의 증가와 더불어 N_r 이 감소하였으나, tetragonal phase 인 SM-4~SM-6 조성은 N_r 이 증가하여 주파수정수가 가장 낮은 조성은 MPB 부근인 SM-3와 SM-4 사이에 있을 것으로 추측된다.

그림 9는 $-40 \sim +80^\circ\text{C}$ 사이에서 측정된 공진 주파수 온도계수와 조성과의 관계를 나타낸 것이다. 공진 주파수 온도계수는 다음식에 의하여 구하였다.¹⁰⁾

$$T_s (\text{ppm}/^\circ\text{C}) = (F_{\text{max}} - F_{\text{min}}) / F_{20} \times 1 / 120 \times 10^6$$

F_{max} (Hz): 공진 주파수의 최대치

F_{min} (Hz): 공진 주파수의 최소치

F_{20} (Hz): 20°C 에서의 공진 주파수

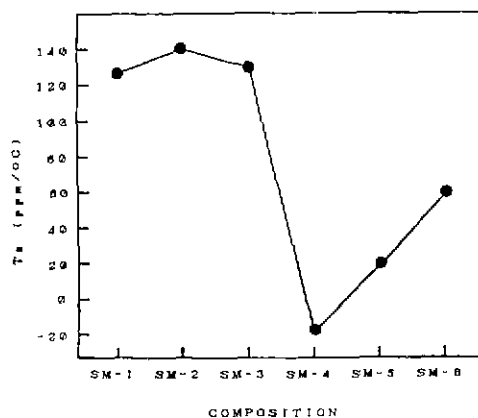


Fig. 9. Temperature coefficient T_s of resonant frequency vs composition, measured from -40° to 80°C .

공진 주파수 온도계수는 SM-4 조성에서 가장 낮았으며, SM-3와 SM-4 조성 사이에서 급격히 변화되어, 공진 주파수 온도계수가 $0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 인 점을 통과하고 있다. 따라서 MPB 부근인 SM-3와 SM-4 조성 사이에서 공진 주파수의 온도특성이 가장 우수한 조성이 존재할 것으로 생각된다.

4. 결 론

1) X-선 회절 분석 결과 $0.1(3/4 \text{ PSN} - 1/4 \text{ PMN}) - x \text{ PT} - (0.9 - x) \text{ PZ}$ 계의 MPB는 $0.42 < x < 0.47$ 사이에 있다.

2) MPB 부근에서 유전상수 및 전기기계 결합계수 (K_r)는 가장 높았으며, 기계적 품질계수 (Q_m)과 전기

저 품질계수(Q_e)는 가장 낮았다.

3) 공진 주파수 온도 특성이 가장 우수한 조성과 주파수정수가 가장 낮은 조성은 MPB 부근에 존재할 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press. London, (1971).
2. G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of A Number of Complex Compounds", Soviet Phys. Solid State (English Trans.), **1** (10), 1429 - 37 (1960).
3. 電子材料工學會, "壓電セラミックスとその應用", 電波新聞社(1974).
4. 高橋, 坪内, 大野, 信學會, 電子回路部品 材料研究會, CPM 71-72 (1971).
5. 一ノ瀬, 江上, 横山, 丹野, "Pb(Sb, Nb)_{0.5}O₃-PbTiO₃-PbZrO₃系 壓電材料" 電氣四學會 連合會, 352(昭44).
6. K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, H. Yamamura and S. Shirasaki, "Compositional Fluctuation of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ near Tetragonal - Rhom Bohedral Phase-Boundary", *J. Jap. Cham. Soc.*, (5), 717-21 (1976).
7. R. Gerson, "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modifications", *J. Appl. Phys.*, **3**(1), 188-94 (1960).
8. J. O. Gentner, P. Gerthsen, N. A. Schmidt, and R. E. Send, "Dielectric Losses in Ferroelectric Ceramics Produced by Domain-wall Motion", *J. Appl. Phys.*, **49** (8), 4485-89 (1978).
9. P. Gerthsen, K. H. Hardtl and N. A. Schmidt, "Correlation of Mechanical and Electrical Losses in Ferroelectric Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **51** (2), 131-34 (1980).
10. 小川敏夫, 脇野敬男, "Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃系 壓電性磁器の周波数定数温度特性", 分體および分末冶金, **24** (4), 21-5 (1977).