

## PSN 치환이 PNN-PZT 세라믹스의 미세구조 및 압전 특성에 미치는 영향

### Effects of PSN Substitution on the Microstructural and Piezoelectric Characteristics of PNN-PZT Ceramics

윤광희\*, 민석균\*, 류주현\*, 박창엽\*, 정희승\*\*

(Kwang-Hee Yoon\*, Suk-Kyu Min\*, Ju-Hyun Yoo\*, Chang-Yub Park\*, Hoy-Seung Jeong\*\*)

#### Abstract

The structural, dielectric and piezoelectric properties of  $Pb[(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_x-(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.15-x}-(Zr_yTi_{1-y})_{0.85}]O_3$  ( $x=0\sim 0.05$ ,  $y=0.47\sim 0.52$ ) ceramics were investigated with the substitution of  $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (abbreviated PSN) and the Zr/Ti ratio. At Zr/Ti ratio of 50/50, tetragonality was decreased and grain size abruptly decreased with the increase of PSN substitution. Curie temperature was decreased and dielectric constant increased with the substitution of PSN. The coercive field increased and remnant polarization decreased with the substitution of PSN. Electromechanical coupling factor( $k_p$ ) showed the highest value of 0.622 at 1mol% PSN, but mechanical quality factor( $Q_m$ ) showed the minimum value at that composition. Dielectric constant and electromechanical coupling factor with the Zr/Ti ratio showed maximum values at Zr/Ti ratio of 50/50 and mechanical quality factor showed minimum values near the Zr/Ti ratio of 50/50.

**Key Words** : Dielectric constant, Coercive field, Remnant polarization, Electromechanical coupling factor, Mechanical quality factor

#### 1. 서론

최근 들어 이동통신의 발달로 고주파용 세라믹 필터에 대한 요구가 커지고 있는데, 압전 세라믹스를 고주파용으로 사용하기 위해서는 두께진동 모드를 이용해야 하므로 세라믹의 두께를 얇게 가공해야 하며 가공이 용이하도록 grain의 크기가 작고 고강도일

필요가 있다. 압전 세라믹스의 grain 크기가 크면 사용할 때 압전 특성의 열화 및 낮은 기계적 강도 등과 같은 문제점들을 나타낸다[1]. 그러므로 미세한 크기의 grain을 갖는 세라믹스는 고주파용 세라믹 필터로 사용하고자 할 때 이러한 문제점들을 해결하는데 효과적이다. 그러나 grain이 미세하게 되면 압전 특성이 저하되는 경향을 나타내게 되므로 압전 특성들을 저하시키지 않으면서 grain의 크기를 작게 하는 것이 중요하다. 미세하고 치밀한 grain을 갖는 세라믹스를 제조하기 위해서는 물질 자체가 낮은 grain 성장률을 갖는 조성이거나, 원료 분말의 크기와 분포가 작고 좁아야 한다. sub- $\mu m$  크기의 조성 분말은 저온 소결과 미세한 grain을 갖는 세라믹스 제조에도 적합하다[2]. 그러므로 복합 페로브스카이

\* : 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 신월동 21-1)

Fax : 043-648-0868

E-mail : juhyun57@chollian.dacom.co.kr)

\*\* : 주성대학 전자소자전공

2001년 2월 16일 접수, 2001년 3월 13일 1차심사완료

2001년 3월 30일 2차심사완료

트 결정구조를 갖는 여러 조성들이 grain 성장률과 압전 특성에 주목하여 Pb(B<sub>1</sub>,B<sub>11</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 3성분계의 제 3성분으로 많은 연구가 이루어졌고, 이러한 제 3성분들 중 Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>(이하 PSN)이 3성분계에서 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(이하 PZT)계의 grain 성장을 억제하는데 효과적이라는 보고가 있다[3-5].

따라서 본 연구에서는 E. A. Buyanova 등[6]에 의해 개발된 상경계 부근에서 우수한 유전 및 압전 특성을 갖는 Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(이하 PNN-PZT)계의 0.15Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.85Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>[7] 조성에서 PSN을 치환시켜 압전 특성을 저하시키지 않으면서 grain 성장을 억제하여 밀도 및 기계적 강도를 증가시켜서 고주파 필터로 응용 가능한 압전 세라믹스를 개발하고자 한다. 이를 위해 PSN-PNN-PZT계 세라믹스에서 PNN 대신 PSN을 치환시켜 제작하였고, 구조적 특성과 유전 및 압전 특성을 측정 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편 제조

본 실험에서 사용된 조성식은 Pb[(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>x</sub>-(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.15-x</sub>-(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)<sub>0.85</sub>]O<sub>3</sub> (x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, y = 0.47, 0.48, 0.49, 0.50, 0.51, 0.52)이다. 조성에 따라 시료를 10<sup>-4</sup>g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 불밀에서 24시간 혼합 분쇄하였고, 건조 후 알루미늄이나 도가니로 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소 후 재분쇄한 시료에 PVA(5wt% 수용액)를 첨가하여 1,200kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였고, 1150~1250°C에서 2시간 소결하였다. 특성 측정을 위해 두께를 1mm로 연마해 Ag 전극을 도포하고 600°C에서 10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편들은 120°C 실리콘유 속에서 30kV/cm의 전계를 인가하여 분극하였고, 24시간이 경과한 후 제특성을 측정하였다.

### 2.2 특성 측정

PSN 치환 및 Zr/Ti 비에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절기(Philips, PM 8025 X-Ray Generator)로 λ=1.5406Å인 CuKα를 사용하여 회절각 20° ~ 70° 사이에서 측정하였다. 또한 미세구조를 조사하기 위해서는 시편의 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 유전 특성을 조사하기 위해 20~400°C에서 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1kHz에서 정전용량을 측정하여 유전상수 및 상전이 온도를 측정하였다. 항전계 및 잔류분

극은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 P-E 이력 곡선을 관찰하여 측정하였고, 압전 특성을 나타내는 중요한 파라미터들인 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>) 및 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>) 등은 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer (HP4194A)로 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Zr/Ti 비를 50/50으로 고정하였을 때 PSN 치환에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위해 관찰한 X선 회절 모양을 그림 1에 나타내었고, 그림 2에 PSN이 3mol% 치환된 조성의 Zr/Ti 비에 따른 X선 회절 모양을 나타내었다. 그림 1에서 45° 부근의 능면체 정상의 (200)면과 정방정상의 (002), (200)면에 대한 피크를 분석하면, PSN이 치환되지 않은 PNN-PZT의 경우 분리된 피크가 나타나는 것으로 보아 정방정상이 우세한 결정구조로 볼 수 있으나 PSN 치환량이 3mol%까지는 분리된 피크가 하나로 중첩됨에 따라 표 1의 분석 결과에서 알 수 있듯이 정방성이 약화되면서 일반적으로 유전 및 압전 특성이 우수하게 나타나는 상경계(Mophotropic Phase Boundary) 영역에서 멀어지고 있음을 알 수 있다. 그러나 PSN이 4mol% 이상 치환될 때 다시 정방성이 약간 증가하고 있다. 그림 2의 PSN 3mol% 치환시 Zr/Ti 비에 따른 X선 회절 모양과 표 2의 분석 결과를 보면 Zr/Ti 비가 감소할수록 정방성이 증가하고 있음을 알 수 있다.

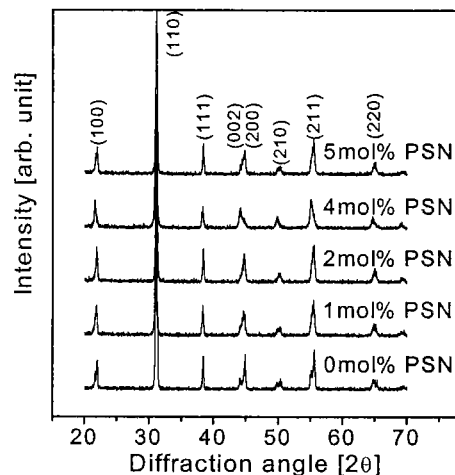


그림 1. PSN 치환에 따른 X선 회절 모양.  
Fig. 1. X-ray diffraction patterns with the substitution of PSN.

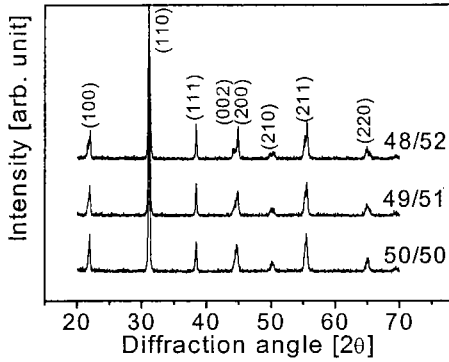


그림 2. PSN이 3mol% 치환된 조성의 Zr/Ti 비에 따른 X선 회절 모양.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns with Zr/Ti ratio in the composition substituted to 3mol% PSN.

표 1. PSN 치환에 따른 결정학적 특성.

Table 1. Crystallographic properties with the substitution of PSN.

PSN [mol%]	Lattice parameter			Unit cell volume [Å <sup>3</sup> ]
	a[Å]	c[Å]	c/a	
0	4.041	4.105	1.0158	67.055
1	4.048	4.086	1.0094	67.194
2	4.053	4.081	1.0069	67.051
3	4.058	4.084	1.0064	67.278
4	4.065	4.100	1.0086	67.770
5	4.046	4.083	1.0091	66.853

표 2. PSN이 3mol% 치환된 조성의 Zr/Ti 비에 따른 결정학적 특성.

Table 2. Crystallographic properties with the Zr/Ti ratio in the composition substituted to 3mol% PSN.

Zr/Ti ratio	Lattice parameter			Unit cell volume [Å <sup>3</sup> ]
	a[Å]	c[Å]	c/a	
48/52	4.039	4.085	1.1139	66.655
49/51	4.039	4.076	1.0092	66.513
50/50	4.058	4.084	1.0064	67.278

그림 3은 PSN 치환에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위해 시편들의 파단면을 SEM으로 관찰한 것이다. PSN이 치환됨에 따라 grain 크기는 급격히 감소하였으며, 전반적으로 2μm 이하의 크기로 줄어들었음을 알 수 있다. 이 결과를 보면 PSN이 grain 성장을 억제하여 미세한 grain을 갖는 세라믹스 제조에 적합함을 알 수 있다.

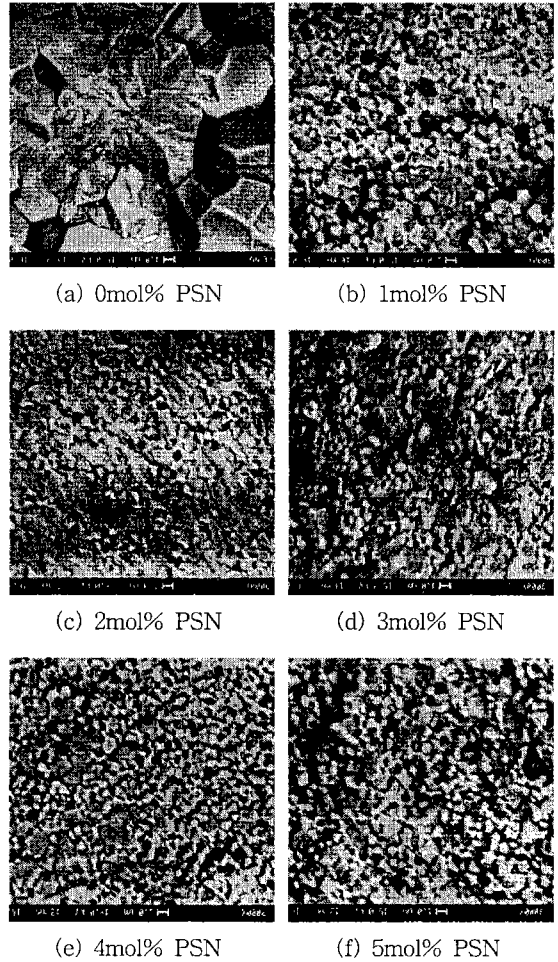


그림 3. PSN 치환에 따른 미세구조(SEM).

Fig. 3. Microstructure(SEM) with the substitution of PSN.

그림 4는 Zr/Ti 비가 50/50인 조성들의 소결 온도에 따른 밀도를 나타낸 것이다. PSN이 치환되지 않은 PNN-PZT 세라믹스의 경우, 소결 온도 1175°C에서 밀도가 최대로 나타났으며, 그 이상 소결 온도가 증가할수록 밀도는 감소하였다. 그러나 PSN이 치환

밀수록 밀도가 최대로 나타나는 소결 온도가 점차 높아지고 있으며, PSN이 2mol% 이상 치환될 때 1225°C 이상의 소결 온도에서 밀도가 최대로 나타남을 알 수 있다.

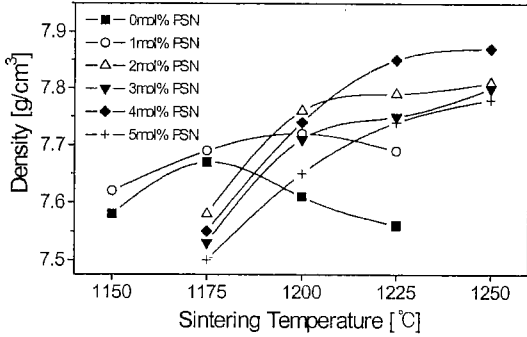


그림 4. 소결 온도에 따른 밀도.  
Fig. 4. Density with the sintering temperature.

Zr/Ti 비가 50/50일 때 PSN 치환에 따른 유전상수와 상전이 온도의 변화를 그림 5에 나타내었다. 상전이 온도는 PSN이 치환될수록 결정구조의 이방성이 감소함에 따라 낮아지는 경향을 나타내었다. PSN이 치환될수록 유전상수는 증가하였으며 4mol% 치환되었을 때 2290으로 최대값을 나타내었다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 PSN이 3mol% 치환하였을 때 유전상수가 감소한 것은 결정구조에서 볼 수 있듯이 유전 특성이 최대가 되는 상경계 영역에서 멀어졌기 때문으로 보이며, 4mol% 치환하였을 때 증가한 것은 결정구조가 다시 유전 특성이 최대로 나타나는 상경계 영역으로 이동되고 상전이 온도가 크게 낮아졌기 때문이다.

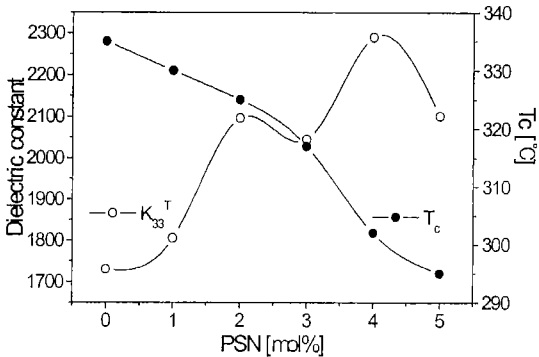


그림 5. PSN 치환에 따른 유전상수와 상전이 온도.  
Fig. 5. Dielectric constant and curie temperature with the substitution of PSN.

Zr/Ti 비가 50/50일 때 PSN 치환에 따른 항전계와 잔류분극은 그림 6에 나타내었다. PSN이 치환될수록 항전계는 증가하였고, 잔류분극은 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 PSN이 3mol% 치환하였을 때 항전계가 크게 증가한 반면, 잔류분극은 크게 감소하였다. 이는 결정구조의 분석 결과에서 알 수 있듯이 정방성이 감소하면서 분극효율이 최대가 되는 상경계 영역에서 멀어졌기 때문으로 보인다[8].

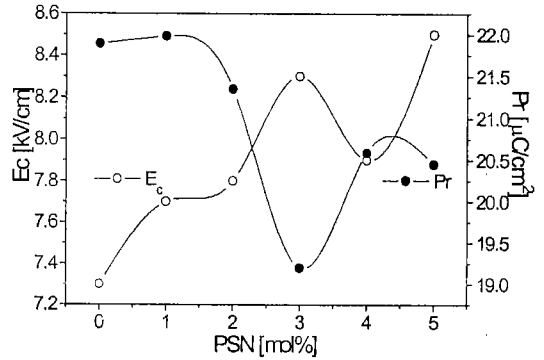


그림 6. PSN 치환에 따른 항전계와 잔류분극.  
Fig. 6. Coercive field and remnant polarization with the substitution of PSN.

그림 7은 Zr/Ti 비가 50/50일 때 PSN 치환에 따른 전기기계결합계수( $k_p$ )와 기계적 품질계수( $Q_m$ )를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수는 1mol% 치환하였을 때 증가하였다가, 그 이상 치환함에 따라 감소하였다.

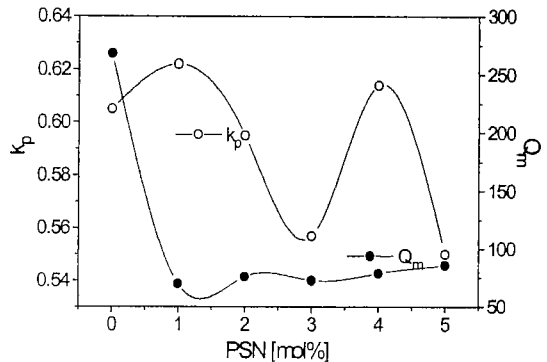


그림 7. PSN 치환에 따른 전기기계결합계수와 기계적 품질계수.  
Fig. 7. Electromechanical coupling factor and mechanical quality factor with the substitution of PSN.

그러나 4mol% 치환하였을 때 다시 증가한 것은 분극 가능한 축이 6개인 정방정상과 8개인 능면체정상이 공존하는 상경계 영역에서 분극 효율이 증가함에 따라 압전 특성이 커지기 때문으로 보인다[9]. 기계적 품질계수는 PSN를 치환함에 따라 급격하게 감소하였고, 1mol% 치환하였을 때 최소값을 나타내었으며, 그 이상 PSN의 치환되는 양을 증가시키기에 따라 약간 증가하는 경향을 보이거나 전반적으로 90 이하의 작은 값을 나타내었다.

Zr/Ti 비에 따른 유전상수는 그림 8에 나타내었다. PSN 치환량과 Zr/Ti 비에 따른 유전상수를 보면 Zr/Ti 비가 50/50일 때 최대값을 나타내었다. 그러나 PSN이 3mol% 치환된 조성의 경우 Zr/Ti 비가 48/52일 때 최대값을 나타내었다가 점차 감소하였는데, 이는 그림 2의 X선 회절 분석 결과와 같이 Zr/Ti 비가 증가할수록 정방성이 약화되면서 유전 특성이 최대가 되는 상경계 영역에서 멀어지기 때문으로 판단된다.

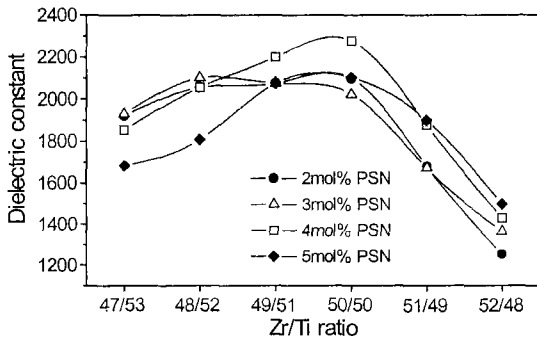


그림 8. Zr/Ti 비에 따른 상온에서의 유전상수.  
Fig. 8. Dielectric constant at room temperature with the Zr/Ti ratio.

Zr/Ti 비에 따른 전기기계결합계수( $k_p$ )는 그림 9에 나타내었는데, 그림 8의 유전상수와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 마찬가지로 PSN이 3mol% 치환된 조성의 경우, Zr/Ti 비가 48/52일 때 최대값을 나타내었다가 결정구조의 분석 결과에서 알 수 있듯이 Zr/Ti 비가 증가할수록 분극 효율이 최대로 나타나는 정방정상과 능면체정상이 공존하는 상경계 영역에서 멀어지기 때문에 Zr/Ti 비가 50/50일 때 감소하는 것으로 판단된다. 그림 10은 Zr/Ti 비에 따른 기계적 품질계수를 나타낸 것으로, Zr/Ti 비가 증가할수록 기계적 품질계수가 점차 감소하다가 상경계 영역 부근으로 판단되는 50/50 조성 근처에서 최소값을 나타내었으며, Zr/Ti 비가 51/49 이상으로 증가

할 때 다시 증가하는 경향을 나타내었다.

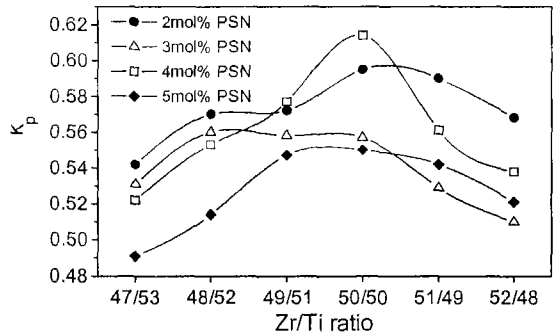


그림 9. Zr/Ti 비에 따른 전기기계결합계수.  
Fig. 9. Electromechanical coupling factor with the Zr/Ti ratio.

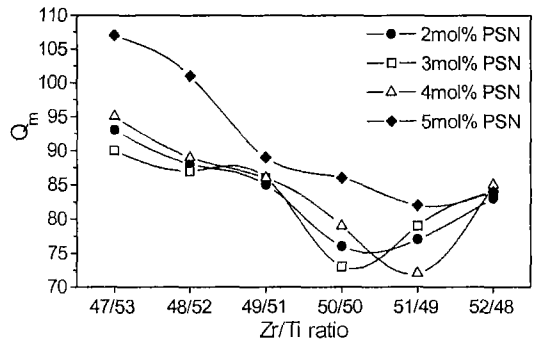


그림 10. Zr/Ti 비에 따른 기계적 품질계수.  
Fig. 10. Mechanical quality factor with the Zr/Ti ratio.

#### 4. 결론

본 연구에서는 PNN-PZT 세라믹스에 PSN를 치환한  $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zr,Ti)O_3$  세라믹스의 PSN 치환과 Zr/Ti 비에 따른 구조적 특성과 유전 및 압전 특성을 조사하였다. Zr/Ti 비가 50/50일 때, X선 회절 분석에 의하면 PSN이 치환될수록 결정구조의 정방성이 감소하다 PSN이 4mol% 이상 치환될 때 약간 증가하는 경향을 나타내었다. SEM으로 관찰한 미세구조를 보면 PSN이 치환될 때 grain의 크기가 급격히 감소하였고, 전반적으로 2  $\mu m$  이하로 감소하였다. 상전이 온도는 PSN을 치환할수록 감소하였고, 유전상수는 증가하다가 4mol% 치환하였을 때 최대값 2290을 나타내었다. PSN 치환에 따라 항전계는 증가하였고, 잔류분극은 감소하

었다. 전기기계결합계수는 PSN을 1mol% 치환하였을 때 증가하여 최대값 0.622를 나타내었다가 감소하는 경향을 나타내었고, 기계적 품질계수는 PSN이 치환될수록 급격히 감소하여 90 이하의 값을 얻었다. Zr/Ti 비에 따른 유전상수와 전기기계결합계수는 Zr/Ti 비가 증가할수록 증가하면서 50/50일 때 최대값들을 나타내었다가 51/49 이상일 때 감소하였다. Zr/Ti 비에 따른 기계적 품질계수는 Zr/Ti 비가 증가할수록 감소하다가 상경계 영역 부근으로 판단되는 50/50 조성 근처에서 최소값을 나타내었으며, Zr/Ti 비가 51/49 이상일 때 다시 증가하였다.

### 감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음.(KRF-2000-042-E00023)

### 참고 문헌

- [1] T. Sakai, Y. Terai and M. Ishikiriyama, "Improvement in Durability of Piezoelectric Ceramics for Actuator", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 5276-5278, 1995.
- [2] S. Kudo, S. Tashiri and H. Igarashi, "Oxygen-atmosphere Firing of Piezoelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics Substituted with Lead Antimonate Niobate Having Sub-micron Particle Sizes", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34 pp. 5303-5305, 1995.
- [3] C. Tapaonoi, S. Tashiro and H. Igarashi, "Piezoelectric Properties of Fine-grained Lead Zirconate Titanate Ceramics Modified with  $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol 33, pp. 5336-5340, 1994.
- [4] 이용우, 류주현, 윤광희, 정희승, 서성재, 김종선, "PSN-PZT계 세라믹스를 이용한 고출력 압전 트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 13권 4호, pp. 286-293, 2000.
- [5] 류주현, 윤광희, 민석규, 이명수, 서성재, "PSN-PMN-PZT 세라믹스의 Zr/Ti 비에 따른 전기적 특성과 공진주파수의 온도안정성", 전기전자재료학회논문지, 13권 8호, pp. 675-680, 2000.
- [6] E. A. Buyanova, P. L. Strelets, I. A. Serova and V. A. Isupov, "Ferroelectric Properties of  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $Pb(Ni,Nb)O_3$  Solid Solution",

Bull. Acad. Sci USSR Phys. Ser, Vol 29, pp. 1877-1879, 1965.

- [7] 윤광희, 윤현상, 류주현, 박창엽, "PMW-PNN-PZT계 세라믹스의 유전 및 압전 특성", 전기전자재료학회논문지, 13권 3호, pp. 214-219, 2000.
- [8] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, pp. 160-162, 1971.
- [9] L. Hanh, K. Uchino and S. Nomura, "On the Phenomenon of Tetragonal Rhombohedral-Phase Boundary in the Ferroelectric Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 17, pp. 637-641, 1978.