

강유전체 세라믹스의 Mn 첨가 효과 Mn Doping Effects in Ferroelectric Ceramics

권 부연, 최 영락, 최 승철
아주대학교 재료공학과

B. Y. Kwon, Y. L. Choi and S. C. Choi

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University

1. 서론

강유전체 세라믹스에 첨가된 Mn 은 그 전기적물성을 크게 향상시키는 역할을 하며, 그 예를 반도체세라믹스, 압전재료, 마이크로파유전재료 등에서 찾아볼 수 있다.

반도체세라믹스인 BaTiO₃ 에 Mn 을 첨가하였을 경우에, Mn 이 입계에 선택적으로 확산되어 절연저항을 증가시키는 저항 변화개선제로 작용하여 PTC 효과의 온도에 따른 저항변화를 증가시켜주는 역할을 한다¹⁾.

압전재료인 PZT 에 첨가된 Mn 성분은 기계적 품질계수 Q_m 값 및 전기기계결합계수를 향상키는 것으로 보고되고 있다. Mn 성분 첨가에 따라 격자상수 c/a 비가 감소하는데, 이것은 PZT 의 tetragonality 를 감소시켜서 분극처리가 보다 쉽게 이루어지는 것으로 생각된다. PZT 내의 Mn 은 Mn⁴⁺, Mn³⁺, Mn²⁺ 가 혼재하여 존재하는 것으로 알려지고 있다. 또한 압전체재료인 (Pb,Ca)(Ti,W,Co)O₃ 에 1.5mol% Mn 을 첨가하였을 때 압전성이 향상되었다고 보고되고 있다²⁾.

또한 마이크로파유전재료에서 Mn 이 dopant 로 첨가되는 경우, Ba₂Ti₉O₂₀ 에서 Mn 의 첨가량이 1mol% 정도 일때, 유전상수에는 영향을 주지않으나 품질계수 Q 값이 크게 증가하는 것으로 보고되고 있다³⁾. 이렇게 Mn 의 첨가는 세라믹 반도체재료, 압전재료 및 마이크로파유전재료에서 여러가지 요인으로 작용하여 특성을 향상시키는 연구결과가 보고되고 있다. 본 연구에서는 마이크로파영역에서 고유전율로 주목되는 (PbCa)ZrO₃ 계에 Mn 을 첨가하여, 유전율과 품질계수 Q 값등에 미치는 첨가효과를 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 PCZ 합성을 위해서 PbO, CaCO₃, 및 ZrO₂ 로서 모두 99% 이상의 순도를 갖는 출발물질로 conventional solid state method 으로 행하였다⁴⁾.

각 원료분말들을 18 시간 습식혼합과 분쇄를 하였고, 건조된 분말은 입도분석 (particle size analysis) 을 통하여 분말의 크기를 조사하였다. 이 분말을 25~1000℃ 구간에서 시차열분석 (TG-DTA) 를 통하여 하소온도를 결정하였다. 건조된 분말은 700~900℃ 에서 2시간 동안 하소를 행하였다. 하소된 분말은 X선 회절분석 (Mac Science Co., MXP³)을 통하여 하소상태를 확인하여 적정 하소 조건을 결정하였다. 하소분말에 MnSO₄·4.5H₂O 용액을 혼합하여 Mn 의 첨가량을 0.05~1.5 wt% 조절하면서 Attrition Mill 을 이용하여 2시간 분쇄하였다. 첨가제로 사용한 Mn 성분은 미량의 첨가제를 전체분말에 혼합시 전소결체에 균일하게 분산되도록 MnSO₄·4.5H₂O 를 용액상태로 사용하였다. Binder (PVA 2wt%) 를 첨가한 상태에서 1t/cm²~3t/cm² 압력하에서 행하였다. 성형압력을 변화시키며 성형밀도, 수축율, 소결상태를 확인하여 적절한 성형압력을 결정하였다. 성형되어진 시편은 550℃ 에서 충분한 시간을 유지하여 binder burn out 를 하였다.

소결시에는 PbO 의 휘발을 방지하기 위하여 이중도가니⁵⁾를 사용하고, 도가니 내부는 분위기 조절용 분말로 PbZrO₃ 를 혼합하여 소결분위기를 조절하였다. 소결온도는 1250~1350℃ 범위에서 행하였다.

소결된 시편은 약 4GHz 공진주파수 대역에서 Network analyzer (HP8510B) 를 사용하여 Hakki-Coleman Method (Dielectric Resonator Method) 를 이용하여 유전율과 품질계수 Q 값을 측정하였다. 소결체의 결정상을 X선 회절분석기로 조사하였으며, 전자주사현미경 (Amray Co., SEM) 으로 소결상태를 확인하고 미세구조를 관찰하였다. Mn 의 valence state 는 Electron Spin Resonance (ESR) 을 통하여 77K 에서 조사하였다.

3. 결론

본 연구는 강유전체 세라믹스인 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ 계 중에서 가장 마이크로파유전특성값이 좋은 x = 0.38 인 조성을 택하여, Mn 첨가량을 변화시켜가면서 그 첨가효과를 조사하였다.

Mn 을 첨가한 시편은 Mn 이 결정립에 고용되어 소결조제로 작용하여 기존에 알려진 소결온도인 1450℃⁶⁾보다 약 150℃ 정도 낮은 1300℃ 에서 소결할 수가 있었다. (Pb_{0.62}Ca_{0.38})ZrO₃ 조성에 1.5 wt% 까지 첨가된 Mn 은 소결후 (Pb_{0.62}Ca_{0.38})ZrO₃ 에 고용되었으며, SEM 분석결과 결정립의 크기에는 큰 영향을 미치지 않았다. Hakki-Coleman Method 로 측정한 고주파유전특성 변화는 Mn 첨가량이 0.15 wt% 까지 증가함에 따라 품질계수 Q 값이 약 4 GHz 에서 1300 정도로 증가하였다. Mn 첨가에 따른 유전율은 90~100 정도로 큰 변화가 없었다. 그러나 Mn 첨가량이 0.5 wt% 를 넘으면 유전손실이 매우 증가하여 품질계수 Q 값은 점차 감소하였다. 이것은 (Pb_{0.62}Ca_{0.38})ZrO₃ 계에서의 Mn 은 첨가량이 0.5 wt% 를 넘으면 고용한도를 벗어나 제2상을 형성하는 것으로 조사되었다. Mn 의 valence state 는 Electron Spin Resonance (ESR) 을 통하여 조사하였는데, Mn⁺⁴ 와 Mn⁺² 가 존재하는 것을 확인하였다. Mn⁺³ 의 존재확인온은 4K 에서 가능한 것으로 알려져 있어, Mn⁺³ 의 존재는 확인하지 못하였으나 Mn⁺³ 도 존재할 것으로 생각된다. ESR 스펙트럼은 1500G 에서 넓은 범위의 Mn⁺⁴ 의 피크가 관찰되었으며 Q값이 가장 높은 저손실재료인 0.15 wt% 첨가시에 3300~3700G 에서 Mn⁺² 피크인 6개의 피크를 관찰할 수 있었다. Mn⁺³ 또는 Mn⁺² 이 acceptor 로 작용하여 (Pb_{0.62}Ca_{0.38})ZrO₃ 계의 A site 에 Mn 이온이 치환되어 들어감에 따라 산소 Vacancy 가 생성되어 Q 값이 증가하였다고 생각된다.

4. 참고문헌

1. S. B. Desu and E. C. Subbarao, "Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics", *Advanced in Ceramics*, 189-199, (1981)
2. Y. Yamashita et al. : Proc. 4th Meeting on Ferroelectric Matt. & Appl. 1983 : *Jpn. J. Appl Phys.* 22, 2, 240-242, (1983)
3. S. Nomura, K. Tomaya and K. Kaneta, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 22, 7, 1125-1128, (1983)
4. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 9B, 2343-2346, (1991)
5. W. R. Cook and H. J. Jaffe "Piezoelectric Ceramic", Academic Press, (1971)
6. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, *Jpn. J. Appl. Phys., Part1*, 9B, 3144-3147, (1992)