MnO_2가 첨가된 PMW-PNN-PT-PZ계 세라믹스의 유전 및 압전 특성

Dielectric and Piezoelectric Characteristics of PMW-PNN-PT-PZ Ceramics with addition of MnO_2

박석환*°, 윤광희°, 박정흠°, 김현재·, 박창엽°
° 연세대학교 전기공학과, · 한국과학기술연구원

Seuk Hwan Park*°, Kwang-hee Yoon°, Jung-heum Park°, Hyun-jai Kim·
Chang-yub Park°
° Dept. of Electrical Eng. Yonsei University,
· Division of Ceramics, KIST

Abstract

In this paper, effect of MnO_2 addition(0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5wt%) on the microstructure, dielectric and piezoelectric properties of [xPMW - (0.15-x) PNN] - [yPT-(0.85-y)PZ] (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, y = 0.35, 0.40, 0.425, 0.45, 0.5) were investigated.

When Ti/Zr ratio was 1.0, dielectric and piezoelectric properties were highest value. With PMW 2mol%, dielectric constant, piezoelectric constant (d_{33}, d_{31}) and electromech -anical coupling factor (kp, k_{31}) were highest values of 1995, 479, 186($\times 10^{-12}$C/N), 0.61, 0.36, respectively. With the addition of MnO_2, dielectric constant, electromechanical coupling factor (kp, k_{31}) were decreased, but with 0.3wt% MnO_2, electromechanical coupling factor was highest value of 0.63. With the addition of MnO_2, mechanichal quality factor(Q_m) was increased.

1. 서 론

PZT계 세라믹스는 페로브스카이트형 결정구조로, 정방정 및 능면체정의 상경계 영역에서 우수한 유전 및 압전 특성을 나타내기 때문에 압전 진동자, 착화소자, 압전 변압기 등으로 널리 응용되고 있다[1]

또한 PZT계에 복합 페로브스카이트 화합물을 가한 3성분계에서는 조성변화에 따라 압전 제정수를 사용목적에 맞게 쉽게 변화시킬 수 있으므로 많은 연구가 이루어지고 있고[2], 또한 압전소자의 응용 범위에 따른 요구 특성에 부합되도록 첨가물[3]을 넣어 제특성의 개선 및 소결성 향상을 꾀하고 있다. 특히 압전트랜스용 재료로는 압전 특성이 우수하고 기계적 품질계수가 500 ~1000 정도가 적당하다[4].

따라서, 본연구에서는 1965년 E.A.Buyanova[5] 등이 연구 발표한 비교적 높은 유전상수와 압전 특성을 갖는 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ (이하 PNN-PZ-PT) 3성분계 세라믹스에 유전 및 압전 특성을 향상시키기 위해서 $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ (이하 PMW)를 치환시키고, 기계적 품질계수 Qm이 압전 상수에 비해 상대적으로 낮기 때문에 가장 우수한 유전 및 압전 특성을 갖는 조성에 MnO_2를 첨가하여 압전 특성의 큰 변화 없이 기계적 품질계수를 향상시키고자 한다.

2. 실 험

PMW-PNN-PT-PZ계에서 우수한 유전 및 압

전특성을 나타내는 조성을 찾기위해 [xPMW-(0.15-x)PNN]-[yPT-(0.85-y)PZ]를 기본 조성으로 하여 x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, y=0.35, 0.4, 0.425, 0.45, 0.5로 변화시키고, 이중 가장 우수한 특성을 갖는 조성에 MnO_2를 0.1, 0.2, 0.3, 0.5wt%로 첨가하여 시편을 제조하였다. 증류수를 혼합매체로 16시간 동안 혼합분쇄하여 건조하였다. 건조된 시료는 재분쇄하여 알루미나 도가니에 넣어 850℃에서 2시간 동안 하소하였다. 다시 알루미나 유발에서 재분쇄하여 성형조제인 PVA 5wt% 수용액을 첨가하여 1ton/cm^2의 압력을 가하여 성형한 후, 이중 알루미나 도가니에 넣어 승하강 온도를 300℃/hr로 하여 1150℃에서 2시간 유지하여 소결하였다.

조성 변화에 따른 시편의 구조적 특성은 X선 회절 분석 및 광학 현미경 사진으로 관찰하였다. 소결된 시편은 두께가 1mm되게 연마한 후 은전극을 600℃에서 10분간 소부하여 전극을 부착한 다음 100℃의 실리콘 오일 속에서 3kv/mm 전압을 인가하여 분극처리하였고, 24시간 경과한 후 제반 물성을 측정하였다. 유전상수는 1kH에서 측정하였고, 압전 제특성들은 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 산출하였다.

3 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 1은 Zr/Ti 비가 1.0 일 때 PMW 치환량에 따른 X-선 회절모양이며 그림 2는 PMW 2mol% 치환된 조성의 MnO_2 첨가에 따른 X-선 회절모양으로, 이들 회절곡선에서는 미반응물질에 대한 피크가 관찰되지 않아 완전한 고상 반응이 이루어졌음을 알 수 있다. 결정 구조의 변화를 관찰하기 위해 정방정계의 이방성이 잘 나타나는 (002)면과 (200)면의 피크가 발생하는 회절각(2θ) 43~46° 사이를 관찰하였다. PMW가 1mol%치환되었을 때 결정구조의 정방성(tetragonality)은 1.0184로 증가하였다가 그 이상 치환시 점차 감소하고 있다.

PMW가 2mol% 치환된 시편의 MnO_2 첨가에 따른 결정구조는 정방성이 약간 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이것은 MnO_2 의 이온반경은 0.54Å으로 원자가나 이온반경이 비슷한 B-자리로 치환됨에 따라 결정구조의 이방성을 약화시켰기 때문으로 생각되며 0.3wt% 이상 첨가시 정방성의 감소는 더이상 진행되지 않아 첨가에 따른 고용한계가 0.3wt% 이라고 사료된다.

사진 1과 사진 2는 Zr/Ti비가 1.0일 때 PMW치환량과 PMW 2mol% 치환된 조성에 MnO_2를 첨가한 따른 광학현미경 사진이다. PMW의 치환량이 증가할 수록 그레인의 크기는 증가하고 있으며, MnO_2 첨가의 경우 그레인의 크기는 0.3wt%까지 증가하다가 0.5wt% 에서는 다시 감소하였다. 이는 MnO_2 첨가로 인한 결정구조의 이방성이 감소함에 따라 그레인의 성장이 이루어 졌으며, 0.3wt% 이상 첨가시 고용한계를 넘은 MnO_2가 그레인 경계에 편석되어 그레인 성장을 억제하였기 때문으로 사료되며[6], XRD 분석 결과와 비슷한 경향을 나타내고 있다.

3.2 유전 및 압전 특성

그림 3은 Zr/Ti 비가 1.0일 때 PMW 치환량에 따른 상온에서의 유전상수와 상전이 온도(T_c)이고, 그림 6과 그림 9는 전기기계결합계수와 압전상수이다. PMW 치환량이 증가함에 따라 2mol%까지는 유전상수, 전기계결합계수 및 압전상수가 증가하고 그 이상 치환량이 증가할 수록 감소하고 있다. 이것은 결정구조와 미세구조에서 볼 수 있듯이 PMW의 치환으로 그레인 크기의 성장이 이루어졌으며 2mol%까지 PMW 치환은 이방성을 증대시켜 결정구조가 정방정계로 이동함에 따라 분극 가능한 축이 6개인 정방정계상과 8개인 능면체정계상이 공존하는 조성변태 상경계 영역으로 근접하여 분극효율의 증가로 유전 및 압전 특성이 최대가 되었기 때문으로 판단된다[7]. PMW 치환량이 3mol% 이상 증가하면서 유전 및 압전 특성이 저하되고 있는데, 이는 PMW 치환량이 증가하면서 점차 상경계 영역에서 멀어지기 때문으로 생각된다. 그림 3에서 상전이 온도는 PMW 치환량이 증가할 수록 점차 낮아지고 있는데, 이는 반강유전체인 PMW의 치환량이 증가할 수록 PNN-PT-PZ계의 강유전성을 약화시켜 상전이 온도를 저온쪽으로 이동시키는 작용을 하기 때문이다.

그림 4는 PMW가 2mol%일 때 Ti/Zr비에 따른 유전상수와 상전이 온도이고, 그림 7과 그림 10은 전기기계결합계수와 압전상수이다. Ti/Zr비가 증가할 수록 결정구조에서 볼 수 있듯이 능면체정계에서 정방정계로 이동하고 있음을 알 수 있고, Ti/Zr비가 1.0일 때 유전상수, 전기기계결합계수, 압전상수가 최대를 나타낸 것으로 보아 본 조성이 조성변태 상경계 영역에 근접되었기 때문으로 생각되며, 일반적으로 PZT계에서 정방

정계와 능면체정계가 공존하는 상경계 영역 부근에서 유전 및 압전 특성이 우수하다는 것과 일치하고 있다. 그림 4에서 상전이 온도는 Ti/Zr비가 증가할 수록 점차 고온쪽으로 이동하고 있는데, 이는 상전이 온도가 490℃인 PT의 조성비가 상대적으로 많아졌기 때문으로 판단된다.

그림 5, 그림 8, 그림 11은 각각 PMW가 2mol%이고 Ti/Zr비가 1.0일 때 MnO_2 첨가량에 따른 유전상수, 상전이 온도, 전기기계결합계수와 압전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 MnO_2 첨가량이 증가할 수록 점차 감소하다가 0.3wt% 첨가되었을 때 약간 증가하고 그 이상 첨가시 다시 감소하고 있다. 이것은 MnO_2 첨가시 고용되지 못한 불순물이 결정 입계층에 분포하여 그레인의 성장을 억제하였으며, 또한 +2가 또는 +3가로 이온화된 Mn이온이 B-자리로 치환되어 들어감에 따라 발생한 전하의 불균일성을 보상하기 위해 산소 공격자점이 형성되어 도메인의 이동을 억제하는 안정화 작용을 하였기 때문으로 생각된다. 0.3wt% 첨가시 그레인의 크기가 증가로 인해 유전상수가 약간 증가한 것으로 보인다. 전기기계결합계수도 MnO_2 첨가량 0.1wt%일 때 감소했다가 그 이상 첨가시 증가하여 0.3wt%일 때 최대값을 나타내다가 다시 감소하고 있다. 이것은 전기기계결합계수가 그레인 크기 및 자발분극 특성에 크게 의존하므로[8], 미세구조에서 볼 수 있듯이 0.1wt% 첨가되었을 때 그레인 성장이 억제되었고 그 이상 첨가시 다시 증가하여 0.3wt%일 때 가장 커졌다가 다시 감소하기 때문이고, 히스테리시스 곡선에서 관찰된 잔류분극의 증가에 기인된 것으로 생각된다.

그림 12는 MnO_2 첨가에 따른 기계적 품질계수를 나타낸 것으로, 첨가량이 증가할 수록 기계적 품질계수가 점차 증가하고 있고, 0.3wt% 이상 첨가시 급격히 커지고 있다. 이것은 MnO_2가 안정화 화합물로써 acceptor로 작용하여 산소 공격자점의 발생으로 도메인벽 이동도가 감소하고 그에 따른 내부 마찰이 감소하여 기계적품질계수가 증가한 것으로 보인다[9].

4. 결 론

본 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. PMW 치환량에 따른 결정구조는 1mol%에서 정방성이 1.0184로 증가했다가 감소하였으며 그레인 크기는 증가하였고, MnO_2 첨가량에 따른 결정구조는 첨가량이 증가할 수록 정방성이 감소하였고 MnO_2 0.1wt% 첨가시 그레인 성장이 억제되었다.
2. 유전 및 압전 특성은 Ti/Zr비가 1.0일 때 최대값을 나타내었으며, PMW 2mol% 치환시 유전상수 1995, 압전 정수(d_{33}, d_{31}) 479, 186 ($\times 10^{-12}$C/N), 전기기계 결합계수(kp, k_{31}) 0.61 0.36으로 가장 높은 값을 나타내었다.
3. PMW의 2mol%일때 MnO_2 첨가시 유전 상수와 전기기계 결합계수는 1434, 0.44까지 감소하였으며, 첨가량이 3mol%일 때 1492, 0.63으로 증가하였고, 그 이상 첨가시 감소하였다.
4. 기계적 품질계수는 MnO_2 첨가량이 증가할 수록 계속 증가하여 0.5wt%일 때 900을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. B.Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, "Piesoelectric Ceramics", pp.135-184, Academic Press, London, 1971.
2. **岡崎清**, セラミックヌ, 11, pp.662-668, 1976.
3. 小玉, エレクトロニクセラミック 2, No. 7 1971.
4. H. Thomann, Ferroelectrics, .4, pp.141-146, 1972.
5. E. A. Byuanova, P. L. Strelets, I. A. Serova and V. A. Isupov, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser., 29 pp.1877-1880, 1965.
6. K. Lucke and K. Deter; Acta. Met., 5(11), pp.450-462 1972.
7. T. Kala, Ferroelectric Lett., Vol. 7, pp. 131-136, 1987.
8. k. Okazaki, Ferroelectrics, Vol. 35, pp. 173-178, 1981.
9. R. Gerson, J. Appl, Phys., 31 (1) pp.188-194, 1960.

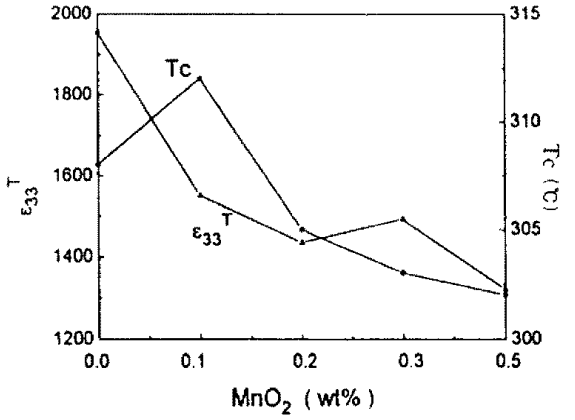

그림 5 MnO_2 첨가에 따른 유전 상수 및 Tc

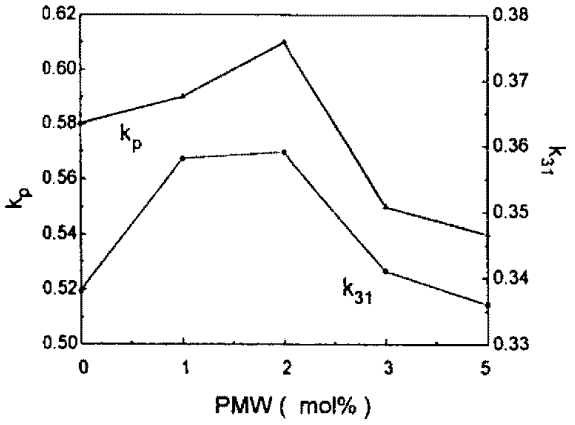

그림 6 PMW치환에 따른 전기기계결합계수 k_p, k_{31}

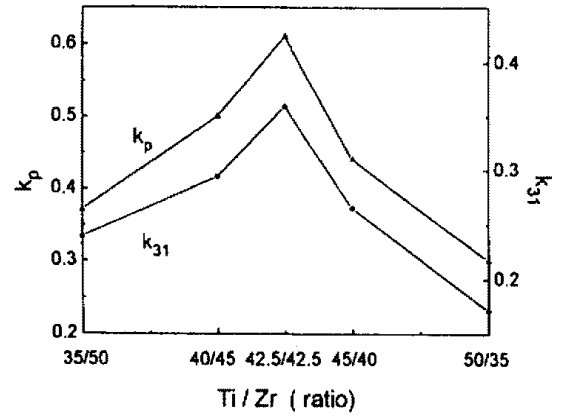

그림 7 Ti/Zr비에 따른 전기기계결합계수 k_p, k_{31}

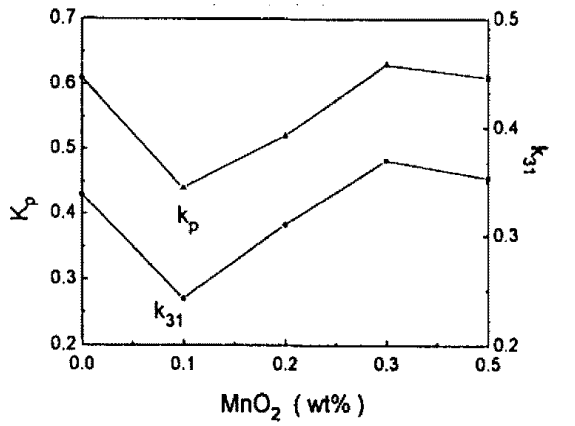

그림 8 MnO_2 첨가에 따른 전기기계결합계수 k_p, k_{31}

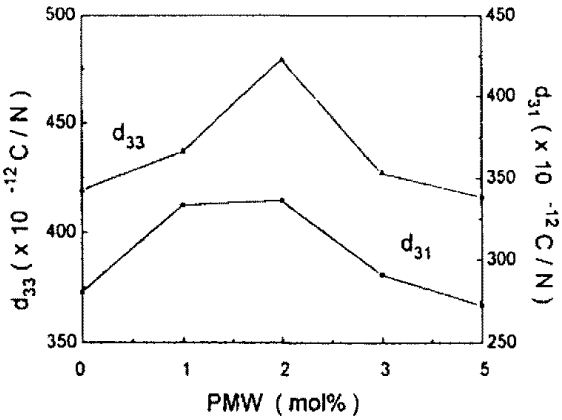

그림 9 PMW치환에 따른 압전상수 d_{33}, d_{31}

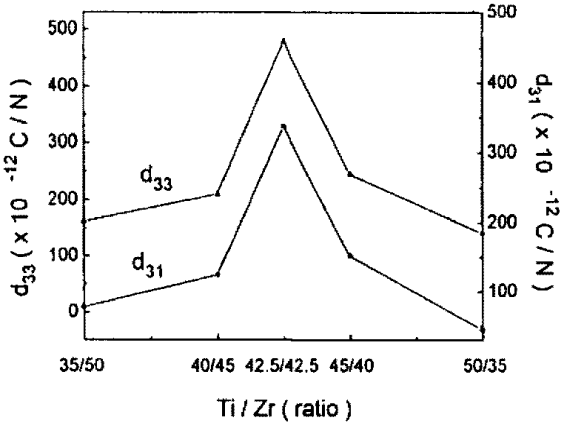

그림 10 Ti/Zr비에 따른 압전상수 d_{33}, d_{31}

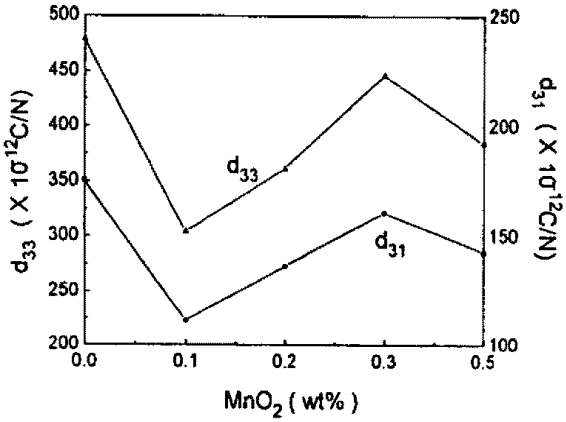

그림 11 MnO_2 첨가에 따른 압전상수 d_{33}, d_{31}

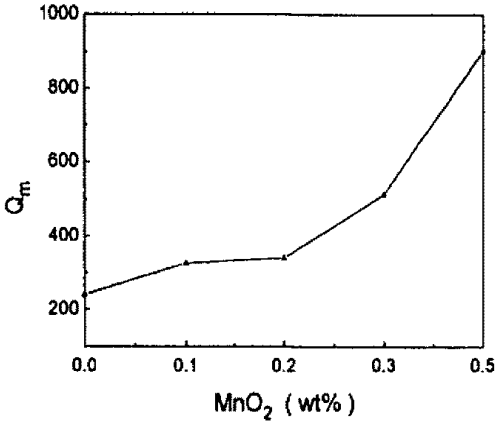

그림 12 MnO_2 첨가에 따른 기계적 품질계수 Qm

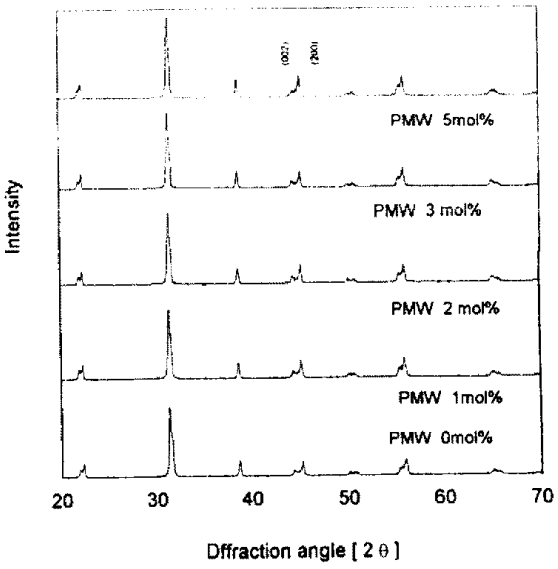

그림 1 PMW 치환에 따른 X-선 회절 모양

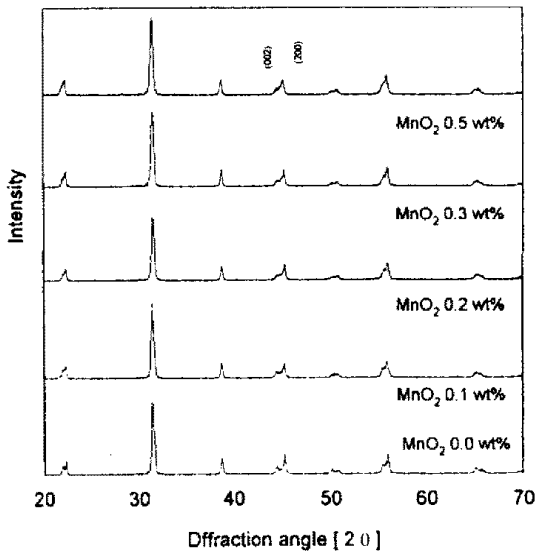

그림 2 MnO_2 첨가에 따른 X-선 회절 모양

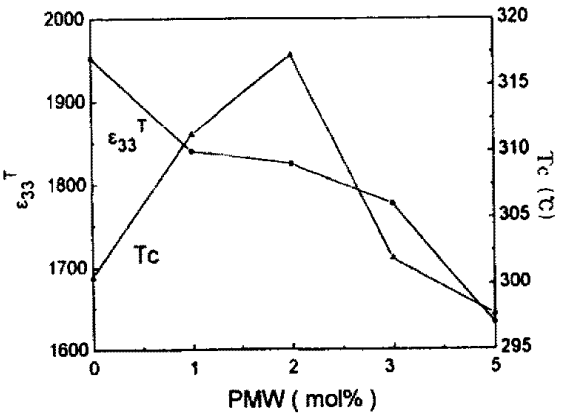

그림 3 PMW치환에 따른 유전 상수 및 Tc

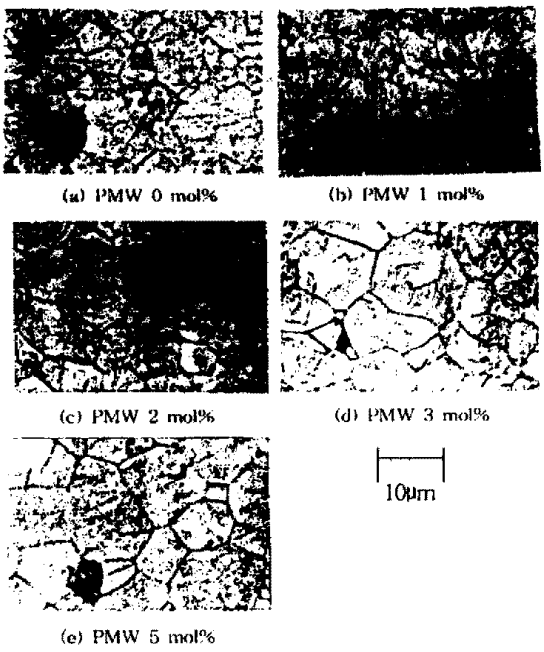

사진 1 PMW치환에 따른 시편의 표면 미세구조

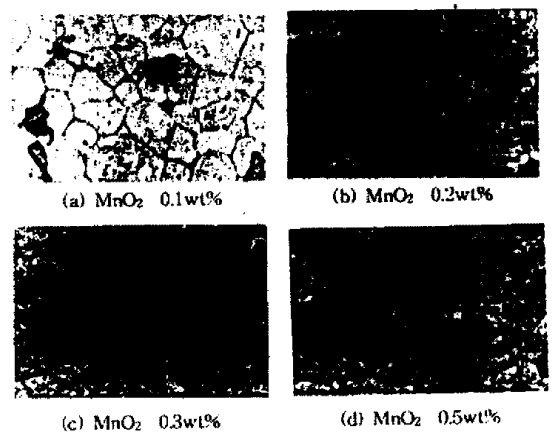

사진 2 MnO_2첨가에 따른 시편의 표면 미세구조

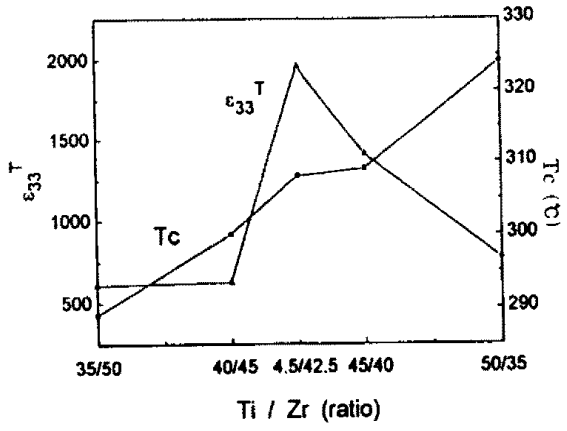

그림 4 Ti/Zr비에 따른 유전 상수 및 Tc