

**MnO<sub>2</sub>가 첨가된 0.36PSN-0.25PNN-0.39PT세라믹스의 유전 및 압전특성**

장정완\*, 이종덕\*, 박상만\*, 이성갑\*, 박기엽\*\*

\*서남대학교 전기전자멀티미디어공학부, \*\*부산정보대학 전기전자계열

**The piezoelectric and dielectric properties of MnO<sub>2</sub> doped 0.36Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.25Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.39PbTiO<sub>3</sub> ceramics**

Jeong-Wan Jang\*, Jong-Deok Lee\*, Sang-Man Park\*, Sung-Gap Lee\*, Gi-Yup Park\*\*

\* School. of Electrical and multimedia Eng. Seonam Univ.

\*\* Group dept. of Electrical and Electronics, Pusan College of information Technology.

**Abstract** - High power piezoelectric materials are presently being extensively developed for applications such as ultrasonic motors and piezoelectric transformer. In this study, the piezoelectric and dielectric properties of MnO<sub>2</sub> doped 0.36Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - 0.25Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - 0.39PbTiO<sub>3</sub> (hereafter PSNNT), which is the morphotropic phase boundary composition of the PSN-PNN-PT system were investigated. MnO<sub>2</sub>-addition into the 0.36Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - 0.25Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - 0.39PbTiO<sub>3</sub> composition increases the piezoelectric coefficient up to  $k_p \approx 55.6(\%)$  and  $Q_m \approx 252$ . Moreover, MnO<sub>2</sub> addition makes tetragonal phase more stable with respect to rhombohedral phase

0.36PSN-0.25PNN-0.39PT + MnO<sub>2</sub>  $x$  mol % (여기서,  $x = 0, 1, 1.5, 2, 2.5$ .)

압전세라믹의 상세한 제조공정은 표 1과 같다. 시편의 제조에는 고순도 PbO, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%), NiO(99%) 파우더를 사용하였다.

하소는 표 1과 같이 두 단계로 이루어졌으며, 재하소 후 3(wt%) PVA 바인더를 첨가하고 분쇄한 후  $\phi$  10mm mold에 파우더를 넣고, 1.3(ton/cm<sup>2</sup>)의 압력을 가하여 디스크형 시편을 제작하였다.

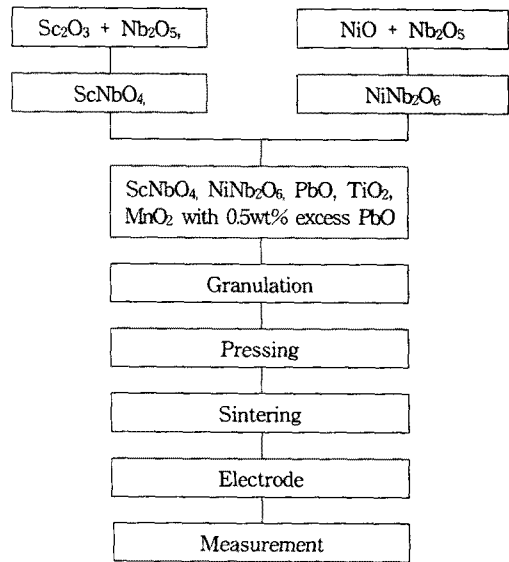


표 1. 압전세라믹의 제조공정

1. 서 론

최근 초음파 모터와 압전변압기<sup>[1]</sup>와 같은 고전력 장치로의 응용과 구현을 위해 압전세라믹스 재료의 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 고전력장치의 응용을 위한 압전세라믹스는 높은 전기기계결합계수( $k_p$ ), 높은 품질계수( $Q_m$ ), 낮은 유전손실( $\tan \delta$ ) 등이 요구되고 있다. PZT계 복합페로브스카이트 물질이 MPB를 갖는 상경계근처에서 양호한 압전특성을 보이고 있다. 또한, 현재에는 relaxor-PT계 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>(PSN)은 전형적인 relaxor 강유전물질로서 PbTiO<sub>3</sub>계 압전세라믹스와 고용시키면 높은 압전특성을 나타낸다고 보고되어 있다.<sup>[2]</sup> 압전 액추에이터용 세라믹스의 대표적인 물질인 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)에 비교해서 relaxor-PT의 장점은 조성의 다양성, 높은 품질계수, 그리고 소결과정 중 PbO의 증발이 줄어드는 장점이 있다.

N. Ichinose 등은 Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub> 고용체의 MPB조성의 상도를 연구하였으며, 유전 및 압전특성이 우수함을 보고하였다.

본 연구에서는 MPB 조성을 가지는 3성분계 0.36PSN-0.25-PNN-0.39PT(PSNNT)세라믹스에 소결속진과 압전특성의 개선을 위해 MnO<sub>2</sub>를 첨가하여 보통소성법으로 압전세라믹을 제조하였다. 그리고 결정구조 및 물성특성을 측정하여 MnO<sub>2</sub>의 첨가 효과를 확인하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 다음의 조성식으로 보통소성법으로 시편을 제조하였다.

2.2 측정

소결은 전기로에서 4°C/min의 조건으로 1250[°C]까지 상승시켜 3시간동안 유지시켰으며 이후 자연냉각 하였다. 소결된 시편은 0.5mm의 두께로 정밀하게 연마한 후, 상온 실버페이스트로 전극을 도포하고 100[°C]에서 30[min]동안 건조하였다. 분극은 실리콘유내에서 80°C 온도에서 17kV/mm의 전계를 15분동안 가하였고 상온까지 온도를 내린 후 전계를 제거하였다. 분극 후, 압전세라믹에 존재하는 공간전하에 대한 영향을 없애기 위해 상온에서 24시간동안 aging 처리한 후 유전 및 압전상수를 측정하였다.

0.36PSN-0.25PNN-0.39PT의 MnO<sub>2</sub>  $x$  mol % 첨가에 따른 결정구조를 조사하기 위하여 X 선 회절기(Rigaku, 40kV, 30mA)로 CuK $\alpha$  선을 사용하여 회절각 20° - 70° 사이에서 측정하였다. 소결밀도는 아르

키메데스 원리를 이용하여 산출하였고, 세라믹스의 미세 구조를 보기 위해 전자현미경(SEM:Hitachi S-4700)을 이용하였다. 정전용량 및 공진·반공진주파수는 Impedance Analyzer (HP 4192A)로 측정하였고, P-E 히스테리시스 곡선은 RT66A로 측정하였으며, 전기 기계 결합계수( $k_p$ ,  $k_t$ ), 기계적 품질계수( $Q_m$ )는 EMAS 6100<sup>(3)</sup>에 의하여 산출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $MnO_2$  첨가량의 변화에 대한 PSNNT세라믹의 X-ray 회절분석을 나타낸다. 미반응 물질이 없는 것으로 보아 완전 고용된 것을 알 수 있으며 능면정(rhombohedral)과 정방정(tetragonal) 구조가 혼재된 완전 perovskite 구조를 보이고 있다.

그림 2와 그림 3은 정방정(002)와 사방정(200)의 peak가 나타나는  $45^\circ$  부근 회절과 격자 상수를 보였다. 각 시편은 정방정과 능면정이 겹쳐 있으나 미약하게 정방정상이 약간 우세하게 나타나며,  $MnO_2$ 첨가에 따라 정방정상이 안정해지는 것이 나타나고, 특히 2mol% 첨가시 정방정이 가장 우수하였다.

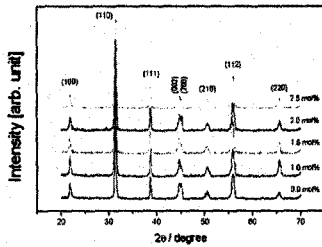


그림 1.  $MnO_2$ 첨가량에 따른 PSNNT시편의 X-선 회절모양

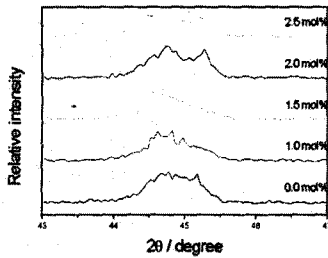


그림 2.  $MnO_2$ 첨가량에 따른 PSNNT시편의 X-선 회절모양

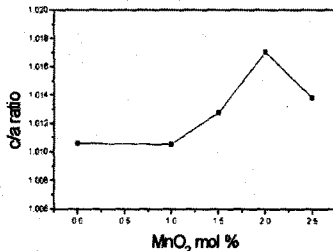


그림 3.  $MnO_2$ 첨가량에 따른 PSNNT시편의 격자상수의 비(c/a)

그림 4는  $MnO_2$  첨가량의 변화에 대한 소결밀도로서  $MnO_2$ 의 양이 증가함에 따라 소결밀도가 증가함에 따

라  $MnO_2$ 의 첨가가 소결을 촉진시키며 압전특성의 향상이 예상된다.  $MnO_2$  첨가량이 2mol%일 때 7.59 g/cm<sup>3</sup>의 최대값을 보이고 있다.

그림 5는  $MnO_2$ 첨가에 따른 PSNNT세라믹의 전자현미경(SEM)사진이다.  $MnO_2$ 첨가에 따라 매우 섬세하지는 못하지만 결정의 성장이 양호한 경향을 보이며, 2mol% 첨가시 가장 양호한 특성( $\approx 7\mu m$  정도)나타낸다.

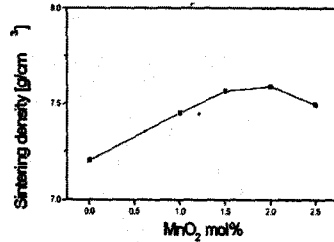


그림 4.  $MnO_2$ 첨가량에 따른 PSNNT시편의 소결밀도의 변화

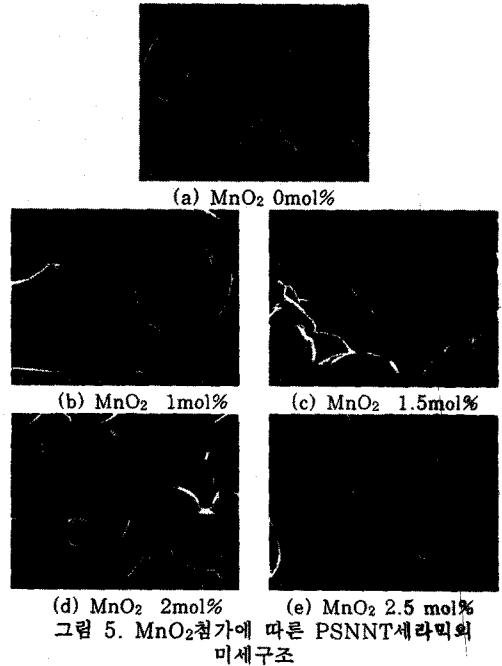


그림 5.  $MnO_2$ 첨가에 따른 PSNNT세라믹의 미세구조

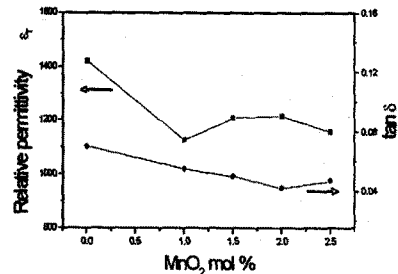


그림 6.  $MnO_2$  첨가된 PSNNT의 유전특성

그림 6은  $MnO_2$ 첨가에 따른 주파수 1kHz에서의 유전율 및 유전손실을 나타낸 것이다.  $MnO_2$  첨가에 따라 전반적으로 유전율이 낮은 값을 보이고 있으나  $MnO_2$ 첨

가에 따른 유전율은 2mol% 까지 증가하다가 감소하고 있다. 또한, 유전손실 ( $\tan \delta$ )은  $MnO_2$  첨가에 따라 감소하고 있으며,  $MnO_2$  2mol%에서 가장 낮은 값을 보였다. 일반적으로 유전체 세라믹스는 소결밀도가 증가하면 유전율이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 이 조성에서는 소결밀도와 결정구조에 기인한다고 사료된다. 즉, 능면정상보다 정방정상의 분역벽의 이동이 작기 때문이며 유전율이 1.5~2mol%에서 증가하는 양상도 같은 맥락으로 사료된다.

그림 7은  $MnO_2$ 첨가에 따른 P-E 히스테리시스곡선이다. 전반적으로 높은 잔류분극과 낮은 항전계를 보이며, 그림 8에 나타낸바와 같이  $MnO_2$ 를 첨가하지 않은 시편보다 첨가시에 낮은 값을 보이다가  $MnO_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극값도 증가하는 경향을 보인다. 또한, 항전계  $E_c$ 는  $MnO_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 증가하고 있으며, 2mol% 첨가시 최대의 항전계 값을 보인다. 2mol%에서 항전계가 최대를 보이는 이유는 정방정상의 안정화의 영향으로 생각할 수 있다.

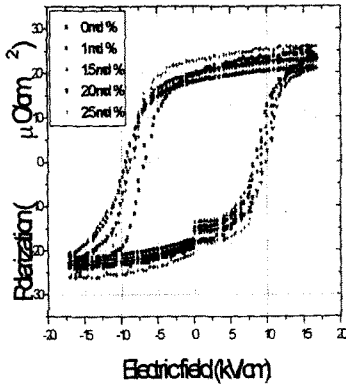


그림 7.  $MnO_2$ 첨가량에 따른 PSNNT시편의 히스테리시스 곡선

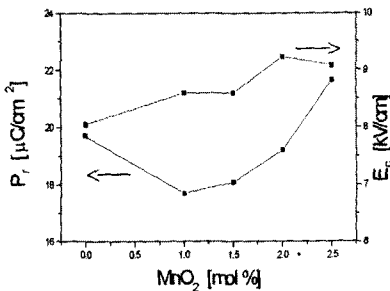


그림 8.  $MnO_2$ 첨가량에 따른 PSNNT시편의 잔류분극( $P_r$ )과 항전계( $E_c$ )

$MnO_2$ 가 첨가된 0.36PSN-0.25PNN-0.39PT 압전체의 압전특성은 그림 9와 그림 10에 나타낸 바와 같이 전기기계결합계수  $k_p$  및 기계적품질계수  $Q_m$ 값은 다소 증가하다가 감소하는 양상을 보이며  $MnO_2$ 가 2mol% 일 때 최대값이 나타난다. 즉, 적정량의  $MnO_2$  첨가가 전체적으로 압전특성을 개선할 수 있었으며, 그 원인은 일차적으로 소결밀도의 증가에 있다고 사료된다.

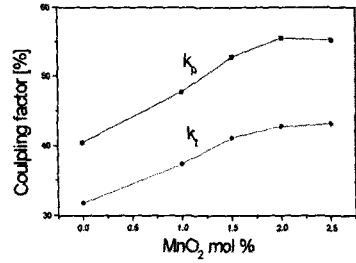


그림 9.  $MnO_2$ 첨가량에 따른 PSNNT세라믹의 전기기계결합계수( $k_p, k_t$ )

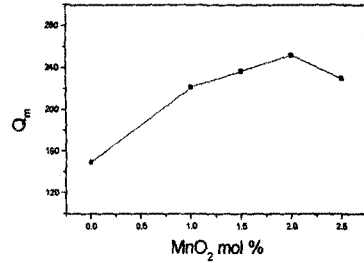


그림 10.  $MnO_2$ 첨가량에 따른 PSNNT세라믹의 기계적인 품질계수  $Q_m$

#### 4. 결 론

MPB 조성을 갖는 0.38PSN-0.25PNN-0.39PT에  $MnO_2$ 를 첨가하여 보통소성법으로 압전세라믹을 제작하여 물성특성을 조사한 결과 다음과 결론을 얻을 수 있었다.

제작된 모든 시편은 이차상이 나타나지 않은 완전고용이 이루어 졌으며, 유전율은 약간 낮은 값을 보였으나 유전손실은 크게 향상되었다. 또한,  $MnO_2$  2mol% 첨가된 시편의 소결밀도와 전기기계결합계수  $k_p, Q_m$ 가 가장 우수한 특성을 보였으며, 각각 7.59 g/cm<sup>3</sup>, 55.6%, 252이었다. 따라서,  $MnO_2$ 의 적정량의 첨가는 정방전상이 안정해 지는 경향을 관찰하였으며, 또한, 압전특성, 즉  $k_p, k_t, Q_m$ 을 크게 향상시킬 수 있었다.

#### [참고 문헌]

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, New York, 1971.
- [2] N. Ichinose, S. Natsume, Y. Yamashita, "Dielectric and Piezoelectric properties of  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{1/3})O_3-PbTiO_3$  Ternary Ceramic Materials", Journal of the European Ceramic Society Vol. 19, pp. 1139-1142, 1999.
- [3] Electrical Measurement Method for Piezoelectric Ceramic Elements, EMAS-6100, Standard of Electronic Materials Manufactures Association of Japan, April 1993.