

MnO₂첨가에 따른 PbLa(Mn,SbTi)O₃세라믹스의 유전 및 압전 특성

Electrical and Piezoelectric Properties of PbLa(Mn,SbTi)O₃ ceramics as a function of MnO₂ addition

오동언*, 민석규*, 윤광희*, 류주현*, 박창엽*, 홍재일**, 김종선***
(D. U.Oh, S. K. Min, K. H. Yoon, J. H. Yoo, C. Y. Park, J. I. Hong, J. S. Kim)

Abstract

The structural, piezoelectric and dynamic range characteristics of modified PbTiO₃ ceramics were investigated as a function of MnO₂ addition. With the increase of MnO₂ addition, Curie temperature was decreased. As the increase of MnO₂ addition, mechanical quality factor (Q_{mt3}) in the third overtone thickness mode was increased. Dynamic range in the third overtone thickness mode was also increased with the increase of MnO₂ addition. The composition ceramics added to 0.075wt% MnO₂ showed the best properties for SMD type resonator using third overtone thickness vibration in terms of high Curie temperature more than 310°C and dynamic range of 49.38dB.

Key Words :dynamic range, modified PbTiO₃, third overtone thickness mode, SMD type resonator

1. 서론

최근 IT 산업의 급속한 발전에 따라 고주파 소자에 대한 관심이 증대되고 있으며 국내외에서도 핵심 부품 개발이 활발히 진행되고 있다. 핵심부품중 압전소재의 체적진동을 이용한 세라믹 레조네이터는 수정에 비해 비교적 가격이 저렴하고, 양호한 발진특성을 나타내므로 수백KHz~수십MHz대역의 clock 발생기용으로 FDD, HDD, CDROM 등 컴퓨터 및 주변 기기 등에 널리 이용되고 있다. 세라믹 레조네이터는 점차 기준신호의 고주파화에 따라 더욱 주파수가 높은 소자가

개발되고 있다. 주파수를 높이기 위해서는 두께 진동을 이용해야 한다. 두께 진동모드에는 1차, 3차, 5차진동모드 등이 있으며, 주파수를 20MHz 이상 높이기 위해서는 고차진동모드를 이용해야 한다. 고주파 레조네이터용 조성세라믹스는 두께방향의 전기기계결합계수 k_t 가 커야하고, 고주파에서의 손실이 작고 선폭도를 높이기 위해 기계적품질계수 Q_{mt} 이 커야 한다. [1] 또한 가공을 용이하게 하기 위해 고강도, 고밀도의 특성을 갖어야 하며, SMD 타입화에 따른 높은 Curie temperature가 요구된다. 에너지트랩이 발생하는 3차진동모드 이용시 저전압구동 및 공진주파수에서 안정된 구동을 위해 높은 공진주파수와 반공진주파수에서의 임피던스비의 척도인 dynamic range가 큰 것이 필요하다. 세라믹 레조네이터 조성으로서, 전기기계결합계수의 이방성이 크고 큐리온도가 높고 경시변화율이 작은 PbTiO₃계 세라믹스가 각광을 받기 시작하였다.[2] 그러나, 이 조성은 소성시에 고온에서 Curie온도를 지나 하강시 결정의 이방성이 커서

* 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 세명대학교,
Fax: 043-648-0868
E-mail :juhyun57@venus.semyung.ac.kr)
**동서울대 전기과
***삼성전기 재료연구센터

Cra ck이 발생하여 소결하기가 매우 어렵기 때문에 이방성을 완화하고자 치환제인 La를 Pb자리에(Mn, Sb)를 Ti자리에 치환시키고, MnO₂등의 불순물을 첨가함에 따라 시편을 제작하여 유전적, 압전 및 공진 특성을 조사하여 20MHz용 레조네이터로의 응용가능성을 조사하고자 한다

2. 실험

2.1 시편의 제조.

본 실험에서는 화합물 혼합법으로 시편을 제조하였으며, 실험에 사용된 조성식은 다음과 같다.

$Pb_{1-3x/2}La_x[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_yTi_{1-y}]O_3 + Zwt\%MnO_2$
(여기서 x는 0.08, y=0.02, z는 0~0.2이다.)

조성에 따른 시료의 정확한 물비를 10⁻⁴[g]까지 정량하였고, 아세톤을 분산매로 볼밀를 사용하여 24시간 동안 혼합 분쇄한 후 건조하였다. 건조된 시료는 알루미늄 도가니로 900[°C]에서 4시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료를 재분쇄한 후 PVA (5wt% 수용액)을 5wt% 첨가하여 직경 21 mm 몰더로 1 [ton/cm²]의 압력을 가하여 성형하고, 승하강 온도 180[°C/h]로 하여 1220[°C], 에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편들은 특성 측정을 위해 0.38 mm 두께로 연마한 후 정밀 가공한 다음 표면에 실버 페이스트를 도포하고 600[°C]에서 10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편은 130[°C] 실리콘유 속에서 50[kV/cm]의 전계를 10분 동안 인가하여 분극하였다. 소결된 시편의 조성변화에 따른 소결성을 판단하기 위하여 공기중에서의 질량과 물속에서의 질량을 측정하여 밀도를 구하였다. 또한 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자 현미경(SEM, RJ Lee Instruments)으로 시편의 파단면을 관찰하였다.

표 1 시편의 조성

Table 1 Sample number of specimen as a function MnO₂ addition

Sample No.	S1	S2	S3	S4	S5	S6
MnO ₂ excess wt%	0	0.025	0.05	0.075	0.1	0.2

유전상수의 온도에 따른 특성을 조사하기 위해서 20~400[°C]의 온도 범위내에서 LCR meter (ANDO AG-4304)로 1[kHz]에서 정전용량을 측정하여 유전상수를 구하였고, 압전 특성을 나타내는 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수 등은 IRE 규정에 따라 Network Analyzer (HP5100)로 공진 및 반공진 주파

수를 측정하여 산출하였다. 표1은 본 실험에서 제작된 시편의 샘플번호를 나타낸 것이다.

2.1 시편의 특성 측정

제작한 시편의 압전특성은 HP5100 Network analyzer를 이용하여 공진주파수와 반공진주파수 및 공진 임피던스와 반공진 임피던스를 아래 식에 의하여 IRE 표준방법에 따라 계산하였다.

$$k_t = \frac{\pi}{2} \frac{f_r}{f_a} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_a - f_r}{f_a}\right) \dots\dots\dots(1)$$

$$Q_{m1} = (2\pi f_r |Z_m| C_0 \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2})^{-1} \dots\dots\dots(2)$$

$$k_B = \frac{\pi}{2} \frac{f_r}{f_a} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_a - f_r}{f_a}\right) \dots\dots\dots(3)$$

$$Q_{m3} = (2\pi f_r |Z_m| C_0 \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2})^{-1} \dots\dots\dots(4)$$

$$D.R(\text{Dynamic Range}) = 20 \text{Log}(Z_{\text{max}}/Z_{\text{min}}) \dots\dots\dots(5)$$

여기서, k_t와 Q_{m1}는 각각 기본모드에서의 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수이며 k_B와 Q_{m3}는 각각, 3차 진동모드에서의 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수이다. f_r, f_a는 공진주파수와 반공진주파수, Z_m은 공진주파수에서의 임피던스, C₀는 정전용량이다.

3. 결과 및 고찰

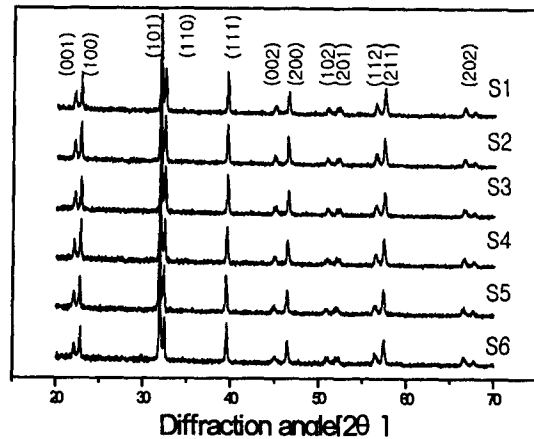


그림1 시편의 X-rd회절모양

Fig.3 XRD diffraction angle pattern

그림1은 제작된 시편의 X-rd회절모양을 나타낸 것이다. (002)(200) peak가 분리된 것으로 보아 정방 정계구조를 나타내고 있다. 각 시편의 정방성(tetragonality)이 1.0238-1.0263으로 순수한 PbTiO₃의 1.064

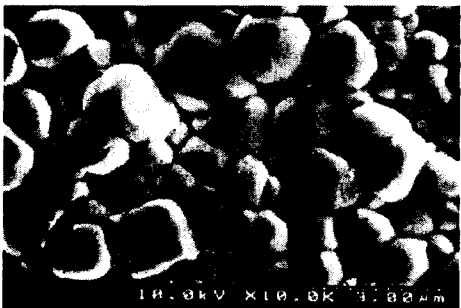
보다 상당히 감소하였다. S1 시편에서 $a=1.4871\text{\AA}$, $c=1.526\text{\AA}$ 으로 가장 큰이방성을 나타내었고, Mn을 첨가할수록 정방성이 감소되었다. 이는 이온반경이 Ti^{4+} 보다 작은 Mn^{2+} , Mn^{3+} 이 Ti^{4+} 자리에 치환됨에 따라 평균부피가 감소되어 Goldschmit rule에 따라서, 격자상수 C와 Unit cell volume이 감소하기 때문이다. 그림2는 1225°C에서 소결한 $(\text{Pb,L a})(\text{Mn,Sb,Ti})\text{O}_3$ 세라믹의 표면 미세구조를 나타내었다. Mn치환량이 0인 경우 평균입경이 0.93 μm 로 가장 미세한 입경특



<S1>



<S5>



<S6>

그림2 MnO_2 첨가량에 따른 미세구조(SEM)
Fig.2 Micro structure of the specimens as a function of MnO_2 addition.

성을 갖고 있었으며, Mn첨가량이 증가함에 따라 점차적으로 평균입경이 증가하는 경향을 나타내었다. 그레인 사이즈의 변화는 그림3에 나타내었다. MnO_2 첨가에 따른 그레인 사이즈의 변화는 무첨가시의 S1 샘플보다 점점 커지는 경향을 보였으며, 본 연구에서는 0.2 wt% 까지 첨가 하였으나 $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x[(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_y\text{Ti}_{1-y}]\text{O}_3$ 시스템의 경우 MnO_2 의 excess를 0.2wt% 첨가시 Poling할 때 누설전류가 많이 흘러 분극이 용이치 못하였다.

그림4는 MnO_2 첨가에 따른 밀도의 변화를 나타내었으며, MnO_2 첨가에 따라 점점 증가하다 S4 샘플에서 7.68로 최고값을 나타내었으며, 이후 MnO_2 첨가량이 늘수록 점점 감소하는 경향을 나타내었다.

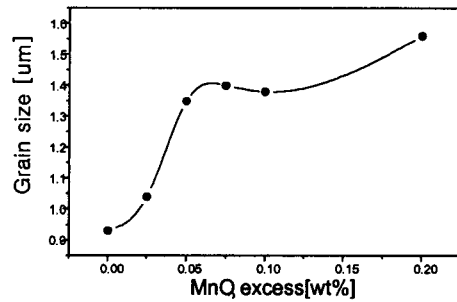


그림3 MnO_2 첨가에 따른 그레인 사이즈의 변화
Fig.3. variations of grain size as a function of MnO_2 addition

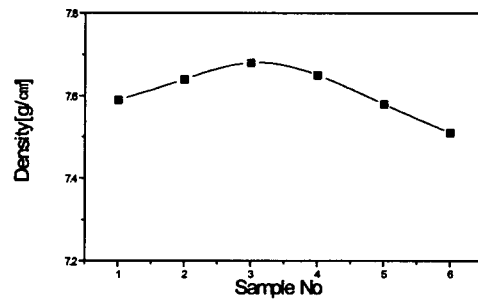


그림4 MnO_2 첨가에 따른 밀도변화
Fig.4. variations of density as a function of MnO_2 addition

그림5에는 MnO_2 첨가에 따른 Q_{m43} 및 k_{43} 값의 변화를 나타내었다. 본 실험에서는 $(\text{Pb,L a})(\text{Mn,Sb,Ti})\text{O}_3$ 에 MnO_2 를 과잉으로 첨가하여 이 MnO_2 가 Acceptor로서 작용되는 범위를 설정하도록 하였다. MnO_2 는 $\text{Mn}^{2+}(0.82\text{\AA})$, $\text{Mn}^{3+}(0.66\text{\AA})$, $\text{Mn}^{4+}(0.60\text{\AA})$ 로

서 각각 작용하며 Mn^{2+} , Mn^{3+} 로서 작용할때는 Ti^{4+} (0.68Å)자리에 치환되어 Acceptor로서 Q_m 을 증가시키나 Mn^{4+} 로서 작용할 때는 역시 Sb^{3+} (0.76Å)자리에 치환되어 donor로서 Q_m 을 떨어트리는 역할을 한다. 따라서, Mn 이 Mn^{2+} , Mn^{3+} 로 작용하면 Q_m 이 증가하여 공진저항을 감소시킬 수 있으므로 레조네이터에 유용하게 된다. 이는 Acceptor 나 Donor로서 작용여부는 첨가된 양에 크게 의존하며, 온도에 따라서도 제반 원자가 특성등의 영향이 바뀔수 있다. 본 실험에서는 MnO_2 를 0.025wt% 치환시켰을 때 k_{t3} 가 0.197, Q_{m3} 가 583으로 가장 높게 나왔는데 이는 Mn 이 Mn^{2+} , Mn^{3+} 로서 Ti^{4+} 자리에 치환되어 Acceptor로서 작용, 정공이 발생하게 되어 캐리어농도가 증가하여 k_t 는 감소 Q_m 이 증가된 것이라 생각된다. 또한, 0.075wt% 이후에는 donor로 작용하여 전자가 발생하여 전자-정공보상효과에 의해 캐리어농도가 감소, k_t 가 증가하고, Q_m 이 다소 감소하게 된다. D.R값이 MnO_2 를 0.075wt% 첨가시킨 S4 샘플에서 49.38 dB로 가장 높은 값을 나타내었다.

표 2 MnO_2 첨가에 따른 3차에서의 압전특성
Table 2 Characteristics of third overtone vibration mode as a function of MnO_2 variation

Sam NO	k_{t3}	Q_{m3}	DR_3 (dB)	c/a (Å)	T_c (°C)	N_a, f_r
S1	0.238	54.68	15.87	1.0263	328	7078
S2	0.197	583.35	45.64	1.0259	331	7103
S3	0.181	442.69	44.41	1.0255	321	7162
S4	0.281	278.45	49.38	1.0255	319	7183
S5	0.231	333.79	43.38	1.0243	315	7463
S6	0.133	321.46	26.97	1.0238	310	7512

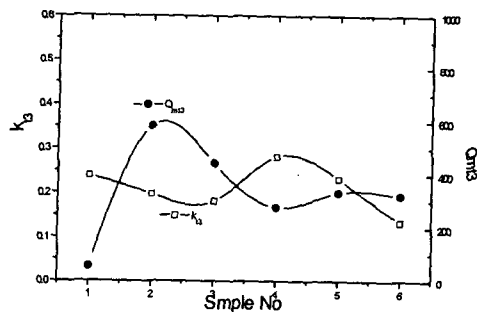


그림5 MnO_2 첨가에 따른 기계적품질계수 및 전기기계결합계수
Fig.5. K_{t3} and Q_{m3} as a function of MnO_2 addition

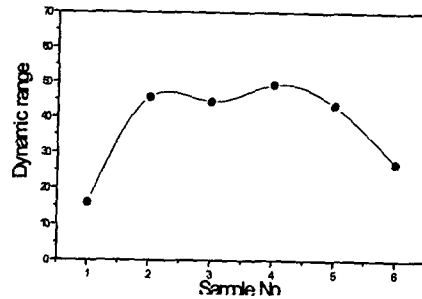
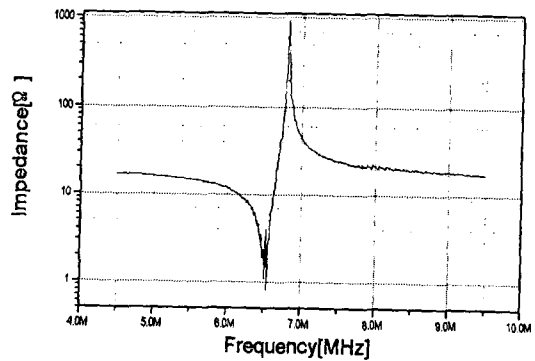
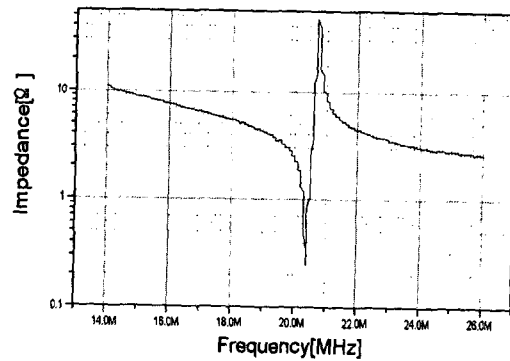


그림6 MnO_2 첨가에 따른 D.R(Dynamic range)
Fig.6. D.R(Dynamic range) as a function of MnO_2 addition

그림 7은 MnO_2 0.075 wt%를 여분으로 첨가시의 기본 모드와 3차모드에서의 임피던스 특성곡선을 나타내었다. 3차모드인 20MHz근방에서 매우 높은 공진과 반공진 임피던스차를 나타내었다.



(a) Fundamental mode (specimen S4)



(b) Third overtone mode (specimen S4)

그림7 1차 및 3차에서의 임피던스 특성곡선
Fig.7. Characteristic curve of Impedance at the fundamental and third overtone mode

4. 결론

본 연구에서는 $Pb_{1-3x/2}La_x[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_yTi_{1-y}]O_3 + zwt\%$ MnO_2 여기서 x 는 0.08, $y=0.02$, $z=0.05\sim 0.2$) 조성 세라믹으로 3차 두께 방향 진동을 이용하여 20MHz 대역의 세라믹 레조네이터로 이용하기 위하여 MnO_2 과잉 첨가에 따른 경향을 조사하였다. XRD 회절 분석결과 MnO_2 를 과잉첨가 하지않은 S1샘플에서 정방성이 1.0263으로 가장 높은 이방성을 나타내었으며 이내 감소하는 경향을 나타내었고, 입경의 크기 역시 MnO_2 를 과잉첨가치 않은 S1에서 $0.93\mu m$ 로 가장 작은 값을 나타냈으며 이내 첨가량이 늘수록 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 첨가된 MnO_2 양이 0.025wt% 일 때 Mn^{2+} , Mn^{3+} 로 작용 Q_{m3} 583으로 가장 높은 값을 나타내었으나 D.R은 k_{13} 값과 Q_{m3} 값이 각각 0.281, 278.45인 S4샘플에서 49.38로 가장 높은값을 나타내었다. 또한 큐리온도 319℃ SMD타입 응용 가능한 특성을 나타내었다.

감사의 글

This work was supported by Korea Research Foundation (Grant, No KRF-2000-042-E00023) and carried out with the aid of Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.

참고 문헌

- [1] J.H.Yoo, J.I. Hong and S.Suh Effect of MnO_2 Impurity on the Modified $PbTiO_3$ System Ceramics for power Supply Sensor & Actuator, Vol.78/2, pp168-171 1999
- [2] 2. S.Ikegami, I.Ueda and T.Nagata Electromechanical properties of $PbTiO_3$ Ceramics containing La and Mn J.Acoust., Socie., America. V.50, No.4 pp.1060-1066.1971