

MnO₂가 첨가된 PSN-PNN-PT세라믹스의 전기적인 특성

Electrical properties of MnO₂ doped PSN-PNN-PT ceramics

이종덕*, 박상만*, 박기엽**

Jong-Deok Lee*, Sang-Man Park*, Gi-Yup Park

Abstract

In this study, the piezoelectric and dielectric properties and Temperature stability of resonant frequency with MnO₂ doped 0.36Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - 0.25Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - 0.39PbTiO₃ (hereafter PSNNT) were investigated. The tetragonality of crystal structure was developed with increasing MnO₂ additive content. With increasing MnO₂ additive content, the electromechanical coupling factor and quality factor were increased. Electromechanical coupling k_p and quality factor Q_m at MnO₂ doped with 2.0mol% were showed highest value of 55.6% and 252. In the case of specimen for MnO₂ doped with 2mol%, temperature dependance of resonant frequency had a good properties.

Key Words : Piezoelectric, MnO₂, Quality factor Q_m, Electromechanical coupling factor k_p

1. 서 론

최근 압전변압기와 변환기등의 응용과 구현을 위해 제3성분계인 ABO₃ 형태의 복합페로브스카이트 화합물을 결합시켜 소결성, 유전 및 압전특성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다^[1]. 이러한 압전세라믹스의 응용은 높은 전기기계결합계수, 높은 품질계수, 높은 유전을, 낮은 유전손실 등이 요구되며^[2], 공진주파수의 온도계수가 영에 가까워야 한다. relaxor-PT물질은 PZT계 세라믹스에 비교해서 조성의 다양성, 높은 품질계수, 그리고 소결과정 중 PbO의 증발이 줄어드는 장점^[3]이 있다.

Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃(PSN)은 전형적인 relaxor 강유전 물질로서, N.Ichinose 등은 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃고용체의 MPB조성의 상도를 연구하였으며, 유전 및 압전특성이 우수함을 보고^[4]하였다.

따라서 본 연구에서는 N.Ichinose 등이 보고한 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃세라믹스의 상도를 근거로 MPB 조성을 가지는 3성분계 0.36PSN-0.25PNN -0.39PT(PSNNT)세라믹스에 소결속진과 압전특성의 개선을 위해 MnO₂를 첨가하여 유전 및 압전특성과 공진주파수의 온도안정성의 특성을 조사하여 MnO₂의 첨가 효과를 확인하고자 하였다.

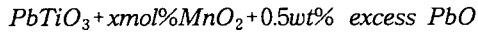
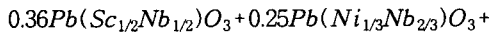
2. 실 험

본 실험에서는 다음의 조성식으로 보통소성법으로

* 서남대학교 전기전자멀티미디어공학부
(전북 남원시 광치동 720번지)
Fax: 063-290-0211
E-mail : ljdeok@tiger.seonam.ac.kr

** 부산정보대학 전기전자계열

시편을 제조하였다.



여기서, $x = 0, 1, 1.5, 2, 2.5$ 이다. 그림 1에 압전 세라믹스의 제조공정을 나타내었다. $ScNbO_4$, $NiNb_2O_6$, PbO , TiO_2 에 0.5wt% 의 PbO 를 첨가하고, MnO_2 를 mol%별로 평량하여 850[°C]에서 2시간 동안 하소를 하였다. 하소 후 3[wt%] PVA를 첨가하여 전기로에서 4°C/min의 조건으로 1250[°C], 3시간동안 유지시켜 원형시편을 제작하였다. 소결이 끝난 시편은 상온 실버페이스트로 전극을 형성시켜 80°C의 실리콘 유속에서 17[kV/mm]의 전계를 15분 동안 인가하여 분극을 하였고, 이때 전계는 상온까지 온도를 내린 후 제거하였다. 제작된 시편의 결정구조를 조사하기 위하여 X선 회절기(Rigaku, 40kV, 30mA)를 사용하여 회절각 20° - 70° 사이에서 측정하였으며, 정전 용량 및 공진·반공진주파수는 Impedance Analyzer (HP 4192A)로 측정하였으며 P-E히스테리시스 곡선은 RT66A로 측정하였다. 전기기계 결합계수(k_p , k_t)와 기계적 품질계수(Q_m)는 EMAS 6100^[5]에 의하여 산출하였다. 또한, 공진주파수의 온도계수는 상온에서 90[°C]까지 5[°C]씩 증가시켜 측정하였고, 온도계수는 다음 식으로 계산하였다.

$$TCf_r = \frac{f_r(T^\circ C) - f_r(25^\circ C)}{f_r(25^\circ C)} \times 100[\%]$$

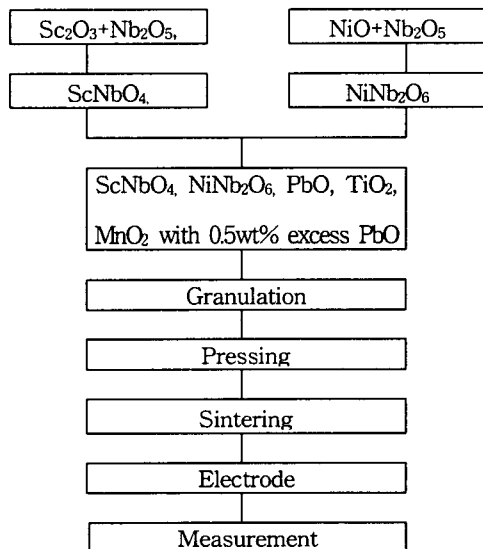


그림 1. PSN-PNN-PT시편의 제조공정

3. 결과 및 고찰

그림 2는 MnO_2 첨가에 따른 정방정계상과 능면정계상의 변화를 관찰하기 위해 정방정(200), 정방정(002)와 사방정(200)의 peak가 나타나는 45° 부근 X선회절 모양이다. 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.

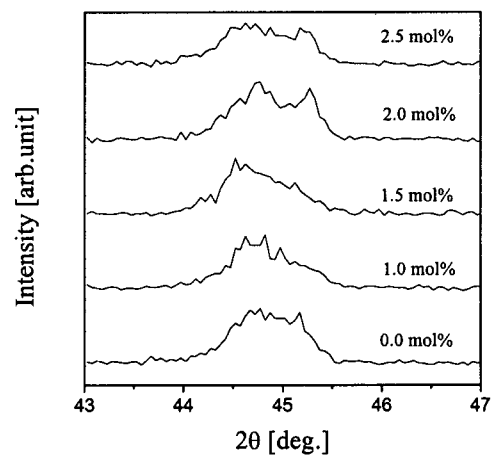


그림 2. MnO_2 첨가량에 따른 PSNNT시편의 X-선 회절 모양

그림 3, 4는 MnO_2 가 첨가된 시편의 주파수변화에 따른 유전특성을 나타낸 것이다. MnO_2 첨가에 따라 전반적으로 유전을 및 유전손실이 낮은 값을 보였다. MnO_2 1mol%, 와 2.5mol%에서는 주파수에 대한 유전을 및 유전손실의 변화가 큰 것을 보인다. 이는 소결밀도가 다소 낮기 때문이라고 생각된다. 또한 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 감소하는 것은 시편 내 자발분극의 감소에 기인한 것으로 볼 수 있다.

잔류분극(P_r)은 그림 5에 나타난 바와 같이 MnO_2 를 첨가하지 않은 시편보다 첨가시에 낮은 값을 보이다가 MnO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극 값도 증가하는 경향을 보이고 있다. 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.

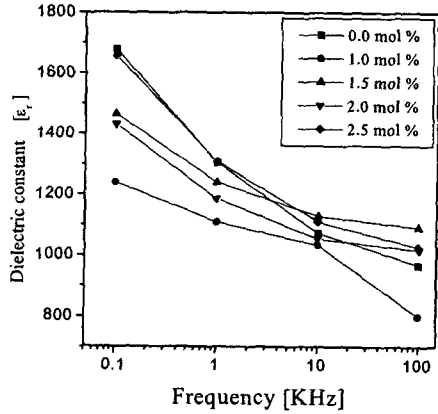


그림 3. MnO₂ 첨가량에 따른 PSNNT의 유전특성

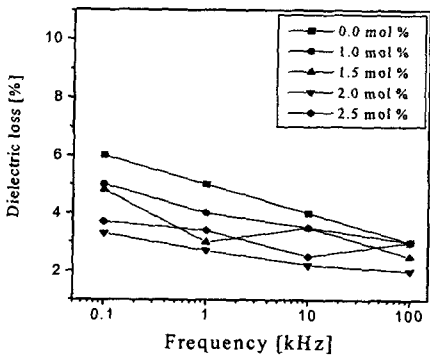


그림 4. MnO₂ 첨가량에 따른 PSNNT의 유전특성

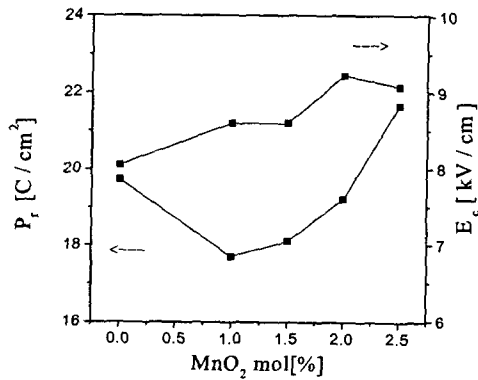


그림 5. MnO₂첨가량에 따른 PSNNT시편의 잔류분극(P_r)과 항전계(E_c)

MnO₂가 첨가된 PSNNT 압전체의 압전특성은 그림 6과 7에 나타내었다. 전기기계결합계수 k_p 및 기계적품질계수 Q_m 값은 다소 증가하다가 감소하는 양상을 보이며, MnO₂가 2mol% 일 때 최대값이 나타난다. 즉 적정량의 MnO₂ 첨가가 전체적으로 압전특성을 개선할 수 있다.

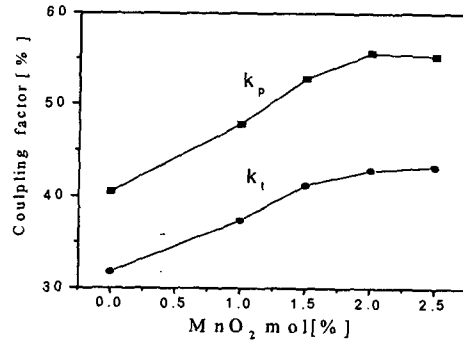


그림 6. MnO₂첨가량에 따른 PSNNT세라믹의 전기기계결합계수(k_p , k_t)

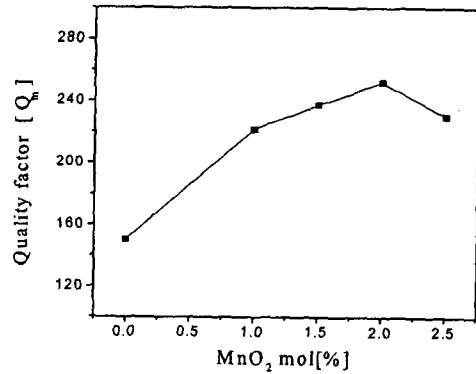


그림 7. MnO₂첨가량에 따른 PSNNT세라믹의 기계적인 품질계수(Q_m)

그림 8은 공진주파수의 온도계수로서 온도계수는 0에 가까울수록 특성이 우수하다. MnO₂의 첨가에 따라 첨가하지 않은 시편과 비슷한 경향을 보였으나 MnO₂ 2mol% 첨가시에 가장 안정한 값을 나타내었다. 그림 9는 MnO₂가 첨가된 PSNNT의 큐리온도 (T_c)를 나타내었다. MnO₂가 첨가되지 않은 PSNNT의 큐리온도는 185[°C]였고, MnO₂의 첨가량이 증가할수록 큐리온도는 감소함을 보이고 있다. 이는 첨가된 MnO₂의 전도성에 기인된 것으로 사료된다.

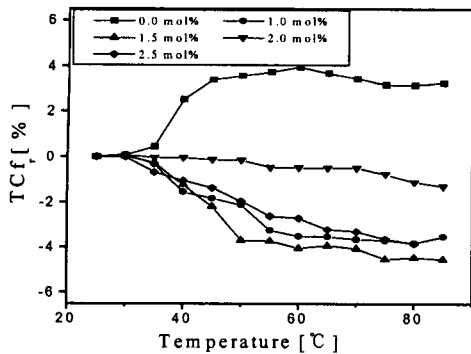


그림 9. MnO₂ 첨가량에 따른 PSNNT세라믹의 공진주파수의 온도계수

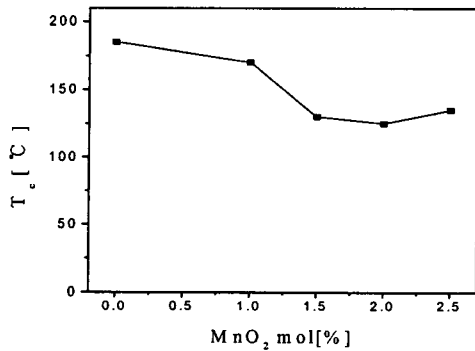


그림 10. MnO₂ 첨가량에 따른 PSNNT세라믹의 큐리온도

4. 결 론

MPB 조성을 갖는 0.36PSN-0.25PNN-0.39PT 에 MnO₂를 첨가하여 유전적, 압전적 특성을 조사한 결과 다음과 결론을 얻을 수 있었다.

1. MnO₂의 첨가에 따라 정방정상이 안정해 지는 것이 나타났고, 특히 2mol% 첨가된 시편이 정방정이 가장 우수하였다.
2. MnO₂ 첨가에 따라 전기기계결합계수와 품질계수는 증가하였으며, MnO₂ 2mol%일 때 전기기계결합계수 $k_p=55.6\%$, 기계적품질계수 $Q_m=252$ 를 보였다. 이로써 MnO₂ 적정량의 첨가는 압전특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.
3. MnO₂의 첨가로 인해 공진주파수의 온도안정성이 전반적으로 향상되었으며, 2mol%일 때 온도계수

가 가장 좋은 특성을 보였다.

참고 문헌

- [1] O. Ise, K. Satoh and Y. Mamiya. "High Power Characteristics of Piezoelectric Ceramics in Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ System", Jpn. J. Appl. Vol. 38. pp. 5531-5534, 1999.
- [2] C. Galassi, E. Roncari, C. Capiati and F. Craciun. "Processing and Characterization of High Q_m Ferroelectric Ceramics", J. of European Ceramic Soc. 19, pp. 1237-1241, 1999.
- [3] Y. Yamashita, Y. Hosono and N. Ichinose. "Phase Stability, Dielectric and Piezoelectric Properties of the Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{1/3})O₃-PbTiO₃ Ternary Ceramic Materials", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, pp.5288-5291, 1998.
- [4] N. Ichinose, S. Natsume, Y. Yamashita. "Dielectric and Piezoelectric properties of Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{1/3})O₃-PbTiO₃ Ternary Ceramic Materials ". Journal of the European Ceramic Society vol. 19, pp. 1139-1142, 1999.
- [5] "Electrical Measurement Method for Piezoelectric Ceramic Elements. EMAS". Standard of Electronic Materials Manufactures Association of Japan, April 1993.