

## PSNZT계 세라믹스에서 Mn전자가 변화에 따른 압전 특성

석종민, 이문석, 이용현, 허 근, 최철희, 이영환, 조정호, 김병익, 고태경\*  
 요업(세라믹)기술원, 인하대학교\*

### Piezoelectric properties of PSNZT ceramics with Mn electronic valence

Jong-Min Suk<sup>†</sup>, Moon-Seok Lee, Yong-hyun Lee, Hur Geun, Chal-Hee Choi, Young-Hwan Lee, Jeong-Ho Cho,  
 Byung-Ik Kim, Tae-Gyung Ko\*

Advanced Materials and Components Lab, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023,

\*Smart Funtional Materials Lab, Inha University, Seoul 402-751, Korea

**Abstract :** PSNZT계 압전 세라믹스는 압전 특성을 개량하고, 여러 가지 응용 분야의 요구를 만족할 특성을 얻기 위해 Mn을 포함하는 첨가물에 관한 연구를 하였다. Mn을 포함하는 산화물은 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 높이는 강화제로 널리 활용되고 있으며, Mn<sup>4+</sup>를 갖는 MnO<sub>2</sub>가 가장 많이 사용되고 있다. 산화물에서 Mn 전자가 여러 상태 인데, 이런 전자의 변화가 압전 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Mn 전자가에 따라서 소결체의 미세구조는 MnCO<sub>3</sub>와 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 경우 입자크기가 10 $\mu$ m정도였으며, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>의 입자크기는 1~5 $\mu$ m정도로 불규칙하였다. 전반적으로 소결체는 밀도가 7.75g/cm<sup>3</sup>이상이었으며, 치밀하였다. MnCO<sub>3</sub>경우 전기기계 결합계수는 56%이고, MnO<sub>2</sub>경우 기계적 품질계수는 2000이상이었다.

**Key words :** piezoelectric, PZT , Mn valence , dopant

### 1. 서 론

최초의 압전 세라믹스는 BaTiO<sub>3</sub>였다. 이후 이와 유사한 Perovskite구조를 갖는 PbTiO<sub>3</sub> 와 PbZrO<sub>3</sub>의 중간 조성인 Pb(Zr Ti)O<sub>3</sub>세라믹스(PZT)가 개발되면서 압전 세라믹스의 주를 이루고 있다. 한편, 1960년경 소련의 Smolensky 등은 새로운 3성분계의 Perovskite형 압전 재료로 연구 후 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>계 압전소자가 실용화 되었다. 한편, PZT 세라믹스의 특성향상을 위한 첨가물들은 원자가 상태와 PZT 고용체로의 치환, 특성 효과에 따라 크게 강화제, 연화제, 안정제로 구분되며 특히, 강화제의 MnO<sub>2</sub>는 압전성과 온도안정성을 향상시켜주는 역할을 하고 있다.<sup>[1,3]</sup> 산화물 Mn 전자가에 따라 MnCO<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> 등 다양한 형태로 존재하며, Mn이온의 전자가는 압전 특성에 영향을 주었다. 따라서 본 연구는 3성분계 PSNZT를 기본 조성으로 Mn 이온의 전자가 종류에 따른 압전 세라믹스의 전기적 특성 변화를 조사하였다.

### 2. 실험 방법

합성은 고상법 으로 하였다. 사용원료는 PbO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

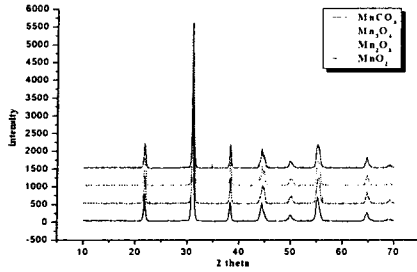
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> 등이며, 이를 조성식에 맞추어 평량 하였다. 평량 후 지르코니아 Ball 과 에틸알콜을 사용하여 24시간 ball-milling 한 후 건조하여 알루미늄 도가니에서 850 $^{\circ}$ C~1050 $^{\circ}$ C로 2시간 동안 하소하였다.

하소 후 10wt%의 PVA 수용액을 15% 첨가하여 조립 후 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형 후 알루미늄 플레이트 위에 시편을 놓고 PbZrO<sub>3</sub> 분위기 powder를 뿌린 후 도가니뚜껑을 덮어 1230 $^{\circ}$ C~1260 $^{\circ}$ C에서 2시간 소결하였다. 소결체는 1mm로 연마 후 frit Pb용 Ag로 전극을 부착하고, 실리콘 오일온도는 120 $^{\circ}$ C~150 $^{\circ}$ C로 유지하여 직류 전장 2~3 kv/mm를 20분간 인가하여 분극 처리를 하였다. 상(phase) 형성과 미세구조 관찰은 XRD(X-ray Diffraction meter) 회절 패턴과 SEM(Scanning Electron Microscope)등을 사용하였고, 임피던스 analyzer를 사용하여 공진-반공진 법으로 전기기계결합계수(K<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>), 유전율, 유전손실 등을 구하였다. 유전상수의 온도의존성은 Agilent 4284A LCR meter를 사용하여 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

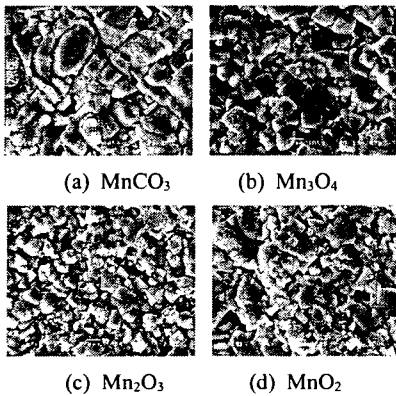
그림 1은 1260 $^{\circ}$ C에서 측정된 XRD 회절 패턴이다. 산화물 Mn 전자가에 관계없이 2차상이 없는 perovskite의 구조를

보였다.



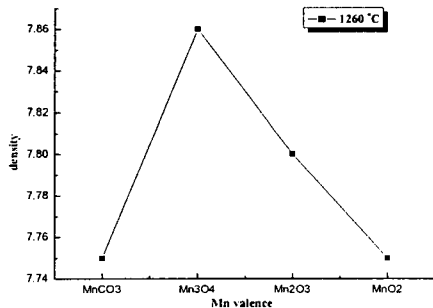
<그림 1. 산화물 Mn 전자가에 따른 XRD 회절 패턴>

그림 2는 산화물 Mn 전자가에 따른 미세구조 사진이다. (a)와 (b)에서는 입자가 성장하여 결정립은 약 5~10 $\mu$ m 정도이었으며, 반면 (c)와 (d)에서는 결정립 크기가 1~6 $\mu$ m 정도로 입자형태는 불규칙하였다.



<그림 2. 산화물 Mn 전자가에 따른 미세구조>

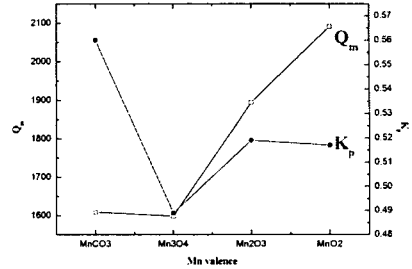
그림 3은 산화물 Mn 원자가에 따른 1260 $^{\circ}$ C 소결체의 밀도를 나타내었다. 소결체는 7.75 g/cm $^3$  이상의 밀도를 보였으며, 그 중 Mn $_3$ O $_4$ 의 경우 7.86g/cm $^3$ 으로 가장 높았다.



<그림 3. 산화물 Mn 전자가에 따른 밀도>

그림 4는 PSNZT에 산화물 Mn 전자가에 따른 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수이다. 강화제로 첨가된 Mn $_3$ O $_4$ 의 기계적 품질계수(Q $_m$ )가 1600 이었다. 특히 MnO $_2$ 를 첨가한 경우 Q $_m$ 이 2100으로 가장 우수한 값을 보였고, 반면에 전기

기계 결합계수(K $_p$ )는 MnCO $_3$ 를 첨가했을 경우 56%으로 가장 높은 값을 보였다. Mn이 첨가되지 않은 PSNZT 경우 전기기계 결합계수가 63%이고, 기계적 품질계수가 70인 것에 비해 K $_p$ 는 감소하였고 Q $_m$ 은 크게 증가하였다.



<그림 4. 산화물 Mn 전자가에 따른 전기기계결합계수와 기계적품질계수>

#### 4. 결론

PSNZT 계 세라믹스에서 강화제로 사용되는 산화물 Mn 원자가별 첨가에 따른 특성의 변화를 관찰한 결과, 이차상이 없는 perovskite 상을 보여주고, 미세구조에서는 결정립의 성장이 MnCO $_3$ , Mn $_3$ O $_4$ 의 경우 10 $\mu$ m 정도 성장 하였다. MnO $_2$ , Mn $_2$ O $_3$ 의 경우 입자 크기는 1~5 $\mu$ m 정도로 불규칙 하였다. 소결밀도는 7.75g/cm $^3$  이상이었다. MnCO $_3$ , Mn $_3$ O $_4$ , Mn $_2$ O $_3$ , MnO $_2$ 의 기계적 품질계수는 1600이상으로 높은 값을 보였고, MnO $_2$ 를 첨가한 경우 기계적 품질계수(Q $_m$ )는 2100으로 가장 높았다. Mn $_3$ O $_4$ 를 첨가하였을 때 기계적 품질계수(Q $_m$ )는 1600으로 MnO $_2$ 와 약 500 정도의 차이를 보였다. 전기기계 결합계수(K $_p$ )는 MnCO $_3$ 가 56%이고, Mn $_3$ O $_4$ 가 49%로 약 7%의 정도의 차이를 보였다. 따라서 기계적 품질 계수(Q $_m$ )를 높게 올릴 수 있는 원료는 MnO $_2$ 이며, 전기기계 결합계수(K $_p$ )를 높이는 원료는 MnCO $_3$ 가 적합하다.

#### 참고문헌

- [1]. Journal of the Korean Ceramic Society Vol.24.No.6 pp.537~542. 1987
- [2]. 전기전자재료학회지 제2권 제2호 1989년 6월
- [3]. L.X. He, C.E.Li, Journal of Materials Science 35 (2000) 2477-2480