

# MnO<sub>2</sub> 첨가방법에 따른 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성

김도형, 김국진, 류주현  
세명대학교

## Dielectric and Piezoelectric Characteristics of PMN-PNN-PZT Ceramics with the methods of MnO<sub>2</sub> additon

Do-Hyung Kim, Kook-jin Kim, Ju-Hyun Yoo  
Semyung Univ

**Abstract** : In the study, in order to develop low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric actuator, PMN-PNN-PZT ceramics were fabricated using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as sintering aids and their dielectric and piezoelectric properties were investigated according to the variations of MnO<sub>2</sub> as additives and sintering aids. At the sintering temperature of 900 °C and 0.1wt% MnO<sub>2</sub> as sintering aids, density, electromechanical coupling factor (k<sub>p</sub>), mechanical quality factor (Q<sub>m</sub>), piezoelectric constant(d<sub>33</sub>), and dielectric constant (ε<sub>r</sub>) showed the optimum value of 7.87[g/cm<sup>3</sup>], 0.61, 1131, 1127 and 376, respectively, for multilayer piezoelectric actuator application.

**Key Words** : Low temperature sintering, MnO<sub>2</sub>, Multilayer piezoelectric actuator, Mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>)

### 1. 서 론

액츄에이터용 압전 세라믹스로는 1954년 B. Jaffe 등에 의해 개발된 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>[PZT]계가 대표적인 것으로 상전이 점인 큐리 온도가 높으며 항전계가 크지만 유전상수 및 압전상수가 작아 전계유기 왜형은 작은 것으로 알려져 있다. 이러한 PZT계 압전 세라믹스를 기본으로 응용분야에 따라 요구되는 특성에 맞도록 불순물을 첨가하거나 제3성분인 ABO<sub>3</sub> 형태의 복합 페로브스카이트 화합물을 고용시켜 소결성, 유전 및 압전 특성을 향상 시키려는 연구가 이루어져 왔다. 하지만 PZT계 세라믹스는 60~70% 정도가 PbO로 구성되어 있고 소성온도가 1200°C 이상이기 때문에 1000°C부근에서 급격하게 취발특성을 보이는 PbO로 인한 환경오염문제와 조성의 변화가 생기는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 저온소결 적층형 압전 액츄에이터를 개발하기 위하여 PMN-PNN-PZT세라믹스에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 소결조제로 사용하여 900°C의 소결온도에서 저온 소결하였으며 MnO<sub>2</sub>첨가량에 따른 압전 및 유전 특성을 관찰하였다.

### 2. 실험

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.02}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.12}(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_{0.86}O_3 + Fe_2O_3 + CuO + Nb_2O_5 + CeO_2 + Sintering\ aids(Na_2CO_3 + Li_2CO_3) + Xwt\%MnO_2$   
(X=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 MnO<sub>2</sub> 소결조제 또는 첨가재로 사용)

99%이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 10<sup>-4</sup>g까지 칭량 하였고 아세톤을 분산매로 하여 3φ zirconia ball을

사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 분말 한 시료를 황온조에서 12시간 이상 건조한 뒤, 알루미늄 도가니로 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5% 수용액) 5wt%를 첨가하고 21φ의 몰더로 1ton/cm<sup>2</sup>의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강 온도구배를 3°C/min로 하여 900°C의 온도에서 2시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 650°C에서 10분간 열처리하였고 120°C의 절연 유 속에서 30[kV/cm]의 직류전계를 30분간 인가하여 분극 하였으며 24시간 경과 후에 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1은 MnO<sub>2</sub> 첨가량 변화에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. MnO<sub>2</sub> 0.1wt% 첨가재, 소결조제 일 때 밀도는 각각 7.88, 7.87[g/cm<sup>3</sup>]으로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 첨가재 일 때는 MnO<sub>2</sub> 첨가가 고상반응을 촉진시킨 것으로 사료되며, 그 이상 첨가시에는 과잉첨가로 인하여 일부 미반응물이 입계층내에 편석하여 소결을 억제시키므로 점차 감소하는 특성을 보였다. 또한, 소결조제 일 때는 MnO<sub>2</sub>가 액상으로 작용하여 그레인의 성장이 이루어진 것으로 사료되며, 0.15wt% 이상의 첨가시에는 과잉첨가로 인한 소결조제의 액상형성을 방해하여 소결성을 저하시킨 것이다.

그림 2는 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>)를 나타낸 것이다. MnO<sub>2</sub> 0.1wt% 첨가재, 소결조제 일 때 전기기계결합계수는 0.61로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다.

그림 3은 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 기계적품질계수(Q<sub>m</sub>)를 나타낸 것이다. MnO<sub>2</sub> 첨가재, 소결재 첨가량이 0.1wt%일 때 기계적품질계수의 값은 각각 1101, 1131로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 첨가재 일때는 MnO<sub>2</sub>첨가에 의하여 0.67Å의 이온반경을 갖는 Mn<sup>3+</sup>이온이 ABO<sub>3</sub>의 페로브스카이트(perovskite)구조에서 B위치에 있는 0.68Å의 이온반경을 갖는 Ti<sup>4+</sup>이온에 치환되어 산소공공(O-vacancy)을 발생시키고 분역벽의 이동을 억제하여 기계적품질계수를 증가시키는 하드너(hardner)로 작용한 것으로 사료되며[1], 이후 감소하는 이유는 과잉첨가로 인해 일부 미반응물이 그레인 경계로 편석되어 그레인 성장을 억제시킴으로 인하여 그레인 크기가 감소된 결과이다. 또한, 소결소재 일 때는 MnO<sub>2</sub> 첨가 밀도 측정 결과와 일치하고 있다.

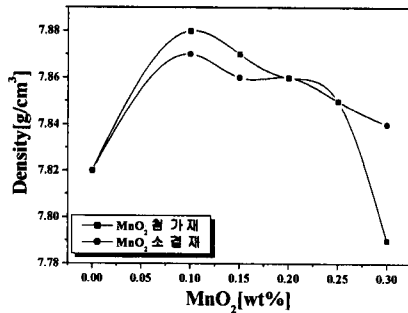


그림 1. MnO<sub>2</sub> 변화에 따른 밀도

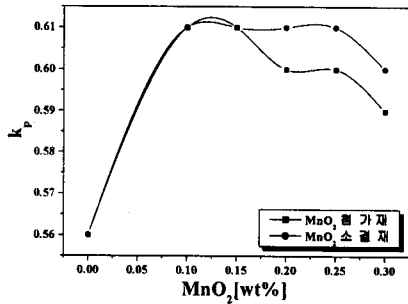


그림2. MnO<sub>2</sub> 변화에 따른 전기기계결합계수

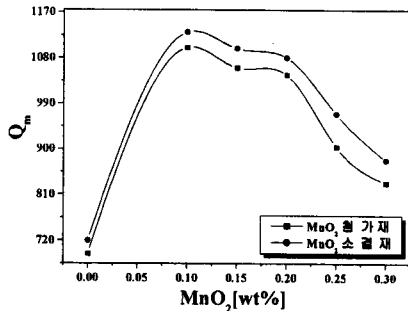


그림3. MnO<sub>2</sub> 변화에 따른 기계적품질계수

그림 4는 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 압전상수(d<sub>33</sub>)를 나타낸 것이다. 압전상수는 전기기계합계수의 특성과 같은 경향을 보이며 MnO<sub>2</sub> 0.1wt% 첨가재, 소결소재 일 때 압전상수는 380, 376[pC/N]으로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다.

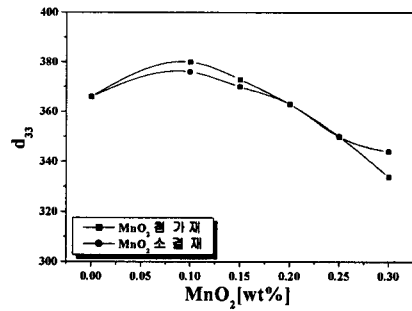


그림 4. MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 압전상수

표 1. MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 시편의 물성

| MnO <sub>2</sub> 첨가재 |                        |                              |                |                |                     |                        |
|----------------------|------------------------|------------------------------|----------------|----------------|---------------------|------------------------|
| Sintering Temp. [°C] | MnO <sub>2</sub> [wt%] | Density [g/cm <sup>3</sup> ] | k <sub>p</sub> | Q <sub>m</sub> | Dielectric constant | d <sub>33</sub> [pC/N] |
| 900                  | 0                      | 7.819                        | 0.565          | 720            | 1238                | 366                    |
|                      | 0.1                    | 7.883                        | 0.608          | 1101           | 1269                | 380                    |
|                      | 0.15                   | 7.873                        | 0.608          | 1061           | 1267                | 373                    |
|                      | 0.2                    | 7.869                        | 0.604          | 1047           | 1224                | 363                    |
|                      | 0.25                   | 7.858                        | 0.598          | 905            | 1209                | 350                    |
|                      | 0.3                    | 7.785                        | 0.592          | 833            | 1151                | 333                    |

| MnO <sub>2</sub> 소결소재 |                        |                              |                |                |                     |                        |
|-----------------------|------------------------|------------------------------|----------------|----------------|---------------------|------------------------|
| Sintering Temp. [°C]  | MnO <sub>2</sub> [wt%] | Density [g/cm <sup>3</sup> ] | k <sub>p</sub> | Q <sub>m</sub> | Dielectric constant | d <sub>33</sub> [pC/N] |
| 900                   | 0                      | 7.819                        | 0.565          | 720            | 1238                | 366                    |
|                       | 0.1                    | 7.871                        | 0.612          | 1131           | 1147                | 376                    |
|                       | 0.15                   | 7.865                        | 0.610          | 1099           | 1127                | 370                    |
|                       | 0.2                    | 7.860                        | 0.608          | 1081           | 1108                | 363                    |
|                       | 0.25                   | 7.859                        | 0.605          | 970            | 1105                | 350                    |
|                       | 0.3                    | 7.847                        | 0.602          | 878            | 1093                | 343                    |

#### 4. 결론

본 연구에서는 적층 압전액추에이터에 적용하기 위한 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위하여 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 소결조제로 사용하여 MnO<sub>2</sub> 소결소재 또는 첨가재로 사용하여 MnO<sub>2</sub>첨가량이 따라 시편을 제작 하여 다음과 같은 결론을 얻었다

1. MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 밀도는 0.1wt%일때 최고값을 보이고 이후에 감소하는 특성을 나타내었다.
2. MnO<sub>2</sub> 첨가량이 0.1wt%일 때 기계적품질계수는 각각 1101, 1131로 최대값을 나타내고 이후에 감소하였다.
3. 900 °C의 소결온도에서 MnO<sub>2</sub> 0.1wt% 소결소재로 첨가된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수는 각각 7.87[g/cm<sup>3</sup>], 0.61, 1131, 376로 최적의 특성을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 시행하는 특정기초사업의 (과제번호 : R01-2006-000-10120-0) 연구비로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press London, p.148, 1971.