

$(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ 계의 유전 및 압전성질

맹성재 · 정형진

한국과학기술원 무기재료연구실

(1988년 2월 12일 접수)

The Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)$ System

Sung Jae Maeng and Hyung Jin Jung

Inorganic Materials Lab., KAIST

(Received February 12, 1988)

요 약

PbTiO_3 에 La 과 Mn 을 첨가하여 유전 및 압전특성을 조사하였다. La 과 Mn 은 Pb 와 Ti 를 치환시키면서 소결성과 분극조건을 향상시켰다. 5 mole%의 La 과 1 mole%의 Mn 이 첨가되었을때 결합계수 k_t 가 최대값을 갖는 등 유전 및 압전특성이 가장 좋은 조성으로 나타났다.

ABSTRACT

The sintering phenomena, electrical resistivity, dielectric and piezoelectric properties of lead titanate ceramics modified by the partial substitution of La for Pb and Mn for Ti, $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ ceramics, have been investigated.

In $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})\text{O}_3$ system, with increasing lanthanum content, the relative bulk density increased, but the Curie point and tetragonality (c/a) decreased. The tetragonal-to-cubic phase transition boundary existed in the range of $0.20 < x < 0.25$. The electromechanical anisotropy (k_t/k_p) was observed in the tetragonal region and electromechanical coupling factor (k_t) had a maximum value at $x=0.05$.

In $(\text{Pb}_{0.925}\text{La}_{0.05})(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ system, the electromechanical coupling factor (k_t) and electrical resistivity had maximum values at $y=0.01$, but dielectric constant and dissipation factor had minimum values.

It was concluded that lanthanum enhanced the sinterability of lead titanate and MnO_2 improved the piezoelectric properties.

I. 서 론

Lead titanate ceramics의 특징은 높은 curie temperature⁽¹⁾와 유전상수의 aging rate가 매우 작고, BaTiO₃나 PZT에 비해 상대적으로 작은 약 200의 유전 상수를 가지며, thickness coupling factor(k_t)와 planar coupling factor(k_p)의 비(k_t/k_p)가 매우 큰 electromechanical anisotropy를 특징으로 한다.

이러한 특징은 고온, 고주파 영역에의 응용에 유망하며 결합계수의 이방성을 이용하여 초음파 probe 등의 이용이 기대된다. 그러나 curie temperature에서 급격한 격자상수의 변화로 인한 spontaneous strain의 발생과 curie temperature 이하에서 매우 큰 c/a 비(1.063)로 인한 이방성 열적 팽창으로 깨지기 쉬워 원하는 바의 소결체를 얻기 힘들다. 또한 높은 coercive field와 상대적으로 낮은 비저항등으로 압전체를 만들기 위한 분극조건이 매우 까다롭다.

Lead titanate의 소결성과 분극조건을 개선하고자 Pb 이온이나 Ti 이온과 원자가가 같거나 또는 작거나 또는 큰 이온을 가진 첨가제를 넣어서 안정한 고용체나 액상을 생성시켜 소결성을 제고시키고자 많은 연구가 행해졌다.

본 연구는 La₂O₃ 첨가시 Pb 자리에서 vacancy가 생성된다는 Hennings⁽²⁾의 연구와 Matsuo⁽³⁾, Ueda 등⁽⁴⁾이 주장한 MnO₂의 첨가로 절연저항이 향상되었다는 것을 기초로 La₂O₃와 MnO₂를 조합하여 vacancy 생성으로 인한 diffusion flux와 치밀화 속도를 증가시켜 소결성을 향상시키며, La³⁺가 Pb²⁺를 치환시켜 생긴 과잉 전하와 vacancy의 보상효과로 인한 절연저항 상승효과를 기대하여 그에 따른 압전성질을 연구해 보고자 하였다.

II. 실험방법

1. 시편준비

본 실험에서 사용한 시약의 종류 및 순도는 표 1과 같

Table 1. Purities of Chemicals used.

Chemicals	Manufacturing Company	Purity
PbO	Kanto chemical Co.	G. R. (99%)
TiO ₂	Rare Metallic Co.	" (99.9%)
·La ₂ O ₃	"	" "
MnO ₂	"	" "

다

위의 시약을 각 조성에 따라 Mettler사의 화학천평을 사용하여 ±5 mg의 정확도로 평량하였다.

각 조성은 (Pb_{1-1.5x}, La_x)(Mn_y, Ti_{1-y})O₃계에서 x = 0.05로 고정시키고 y를 0.00, 0.01, 0.02로 변화시켰다. 또 y를 0.01로 고정시키고 x를 0.025에서 0.30까지 변화시켰다. 각 조성은 표 2에 나타났다.

평량된 분말의 혼합을 지르코니아 볼과 폴리에틸렌 용기를 사용하여 1회 batch에 90~100 g 정도 넣어 분산매 아세톤을 이용 4시간 동안 습식분쇄하였다. 혼합된 분말을 충분히 건조시킨 후 24 mm ϕ 금형을 사용 pellet로 만들어 마그네시아 도가니에 넣고 뚜껑을 덮은 후 850°C에서 2시간 동안 하소시킨 다음 X-선 회절분석을 하여 고용체의 형성정도를 알아보았다. 하소한 시료를 10% PVA 수용액을 1 wt% 첨가하여 지르코니아 볼과 폴리에틸렌 용기를 사용하여 증류수를 넣고 4시간 동안 제분쇄시킨 후 건조시켜 100 mesh 체를 통과시켰다. 조립화된 분말을 12 mm ϕ 금형을 사용하여 750 kg/cm²의 압력으로 1.2 mm 두께로 성형하였다.

밀폐된 도가니에 PbZrO₃ 분말을 채우면 PbTiO₃의 PbO 해리압력보다 높은 PbO 해리압력을 유지시켜 PbTiO₃의 PbO 휘발을 억제하여 원하는 시편을 얻을 수

Table 2. Composition of the Mixture of each Sample.

① x = 0.05

chemicals y	PbO	LaO _{1.5}	TiO ₂	MnO ₂
0.00	0.925	0.05	1.00	-
0.01	"	"	0.99	0.01
0.02	"	"	0.98	0.02

② y = 0.01

chemicals y	PbO	LaO _{1.5}	TiO ₂	MnO ₂
0.025	0.9625	0.025	0.99	0.01
0.05	0.92	0.05	"	"
0.10	0.85	0.10	"	"
0.15	0.775	0.15	"	"
0.20	0.70	0.20	"	"
0.25	0.625	0.25	"	"
0.30	0.55	0.30	"	"

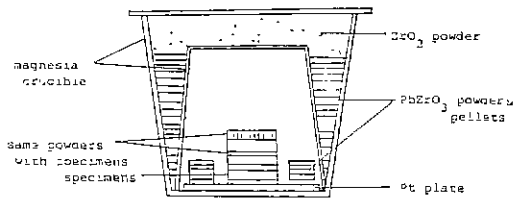


Fig. 1. Arrangement for atmosphere sintering.

있다. 본 실험을 Snow의 분위기 소결법을 변형시켜 그림 1과 같이 시편을 넣은 마그네시아 도가니를 siliconit 노에 넣고 200°C/hr의 승온속도로 1200°C, 1220°C, 1240°C, 1260°C 및 1280°C에서 각각 1시간씩 유지시켜 소결한 다음 200°C/hr의 속도로 냉각시켰다.

소결한 시편을 lapping machine을 이용하여 0.5~0.8 mm 두께로 연마한 다음 마이크로미터로 두께와 직경을 측정하고 여기에 silver paste(Dupont Co. # 7095)를 실크 스크린법으로 바른 후 590°C에서 10분간 유지시켜 전극을 만들었다.

분극시 온도와 전장의 변화에 따라 압전성질이 달라지는데 본 실험에서는 시편을 silicone 유 속에 담가 150°C에서 50 kV/cm의 전장을 30분간 가한 후 24시간 지난 뒤에 물성측정을 하였다.

2. 물성측정

소결한 시편의 밀도(bulk density)는 ASTM C 373-72에 따랐다. 이론밀도는 각 조성의 가장 높은 밀도를 갖는 온도에서 소결한 시편의 X-선 회절분석으로부터 다음식으로 계산하였다.

$$d_{cal} = \frac{M}{a^3 c N}$$

- M : model의 분자량
- N : 아보가드로 수
- a, c 격자상수

여기서 model의 분자량은, 소결중에 미량의 PbO 휘발이 있었지만 편의상 batching formula(Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{1-y}, Mn_y)O₃를 기준으로 구하였으며 격자상수는 Cohen 방법⁽⁶⁾으로 구하였다.

하소한 시료와 소결한 시편의 분말 X-선 회절분석은 Rigaku사의 분말회절기로 Cu-target, Ni-filter를 사용하여 30 kV, 15 mA의 출력으로 2θ=20°~60° 범위, 주사속도 4°/min, chart speed 4 cm/min로 측정하였다.

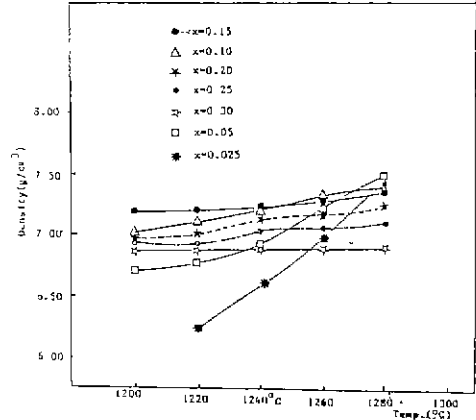


Fig. 2. Densities as a function of sintering temperature in the solid solutions (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.99}Mn_{0.01})O₃, sintered for 1 hr.

한편, 소결한 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 mounting하여 연마종이(# 600, # 1000, # 1200)로 연마후 알루미늄 분말(1μm, 0.3μm, 0.05μm)로 연마한 다음 화학에칭을 하였다. 5% HCl 100 cc에 46% HF를 2 cc 가한 용액에 2~3분동안 부식시킨 후 주사전자현미경 사진을 찍어 미세조직을 관찰하였다.

전극을 부착한 시편은 분극하기전과 분극후의 유전상수를 Hewlett packard사의 digital LCR meter(Model 4262 A)를 이용하여 1 kHz 하에서 정전용량과 손실계수를 구하고 상대유전상수를 구하였다. 온도변화에 따른 유전상수와 손실계수는 온도를 서서히 올리면서 10 kHz 하에서 LCR meter로 정전용량을 측정하여 유전상수와 curie point를 구하였다.

전기적 성질의 측정은 two-probe dc 방법으로 100°C에서 500°C까지 Keithley사의 Solid-State Electrometer (Model 619 C)를 사용 150 V/cm의 전계로 측정하였다.

압전성질은 분극 처리한 시편을 IRE standard에 따라 transmission 회로를 사용하여 공진방법⁽⁶⁾으로 원판의 planar mode와 thickness mode를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 소결성

(Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.99}Mn_{0.01})O₃ 계에서 La의 양적 변화에 따른 소결밀도를 그림 2에 소결온도와 함께 나타냈다. 순수한 PbTiO₃에 가까운 x=0.025 일때의 소결밀도는 이

론밀도의 95% 미만으로 소결되는 온도범위가 좁을 뿐만 아니라 소결이 잘 되지 않았다. 그러나 La 양이 증가할수록 소결온도 범위가 1200°C까지 낮아져 소결이 용이하였다. 이것은 La^{3+} 이 Pb^{2+} 를 치환하여 고상 고용체를 형성하면서 Pb-vacancy가 생성되어 확산을 조장, 소결을 용이하게 하는 것으로 사료된다. 그림 3은 1260°C에서 소결

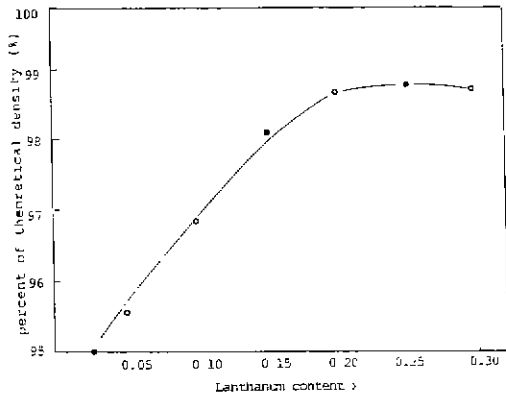


Fig. 3. Percent of theoretical density versus lanthanum content, sintered at 1260°C.

한 시편의 측정된 밀도를 이론밀도와 비교하여 나타낸 것으로 La 양이 증가할수록 소결이 잘 됨을 알 수 있다.

2. X-선 회절분석 및 SEM 관찰

그림 4는 1260°C에서 1시간 소결한 시편의 X-선 회절 분석 결과이다. 순수한 $PbTiO_3$ 의 경우 tetragonal 구조를 가지며, La 양이 증가할수록 tetragonality (c/a)가 감소한다. La 양이 0.20에서 0.25 사이에 cubic 상으로 상전이 하는 데 이것은 Hennings²³가 관찰한 0.25에서 0.30 사이보다 La 양이 적은 범위로서 MnO_2 의 첨가로 상전이 영역이 이동되었음을 알 수 있다.

그림 5와 그림 6은 La 양에 따른 격자상수와 tetragonality를 나타냈다. tetragonality의 감소원인은 다음 두가지로 설명될 수 있다. 첫째는 자발분극과 c/a가 밀접한 관계가 있어 자발분극이 감소하면 c/a가 감소한다는 것이다. 즉 Pb와 O 자리에서의 공공의 존재는 격자를 수축시키고 단위포의 체적을 감소시켜 Pb와 O 이온의 층진이 증대되어 Ti 이온이 "rattling"할 수 있는 공간이 작아져 자발분극이 감소함으로써 c/a가 감소한다는 것이다. 둘째는 Slater²⁷에 의한 이론으로, $BaTiO_3$ 에서 Ti와 (001)면상의 O 이온이 적절적 분극을 형성하는 강한 상호작용의 결과 자발분극이 나타난다고 하였다. 따라서 $PbTiO_3$ 에서도 Pb와 O의 공공으로 인해 Ti와 O의 상

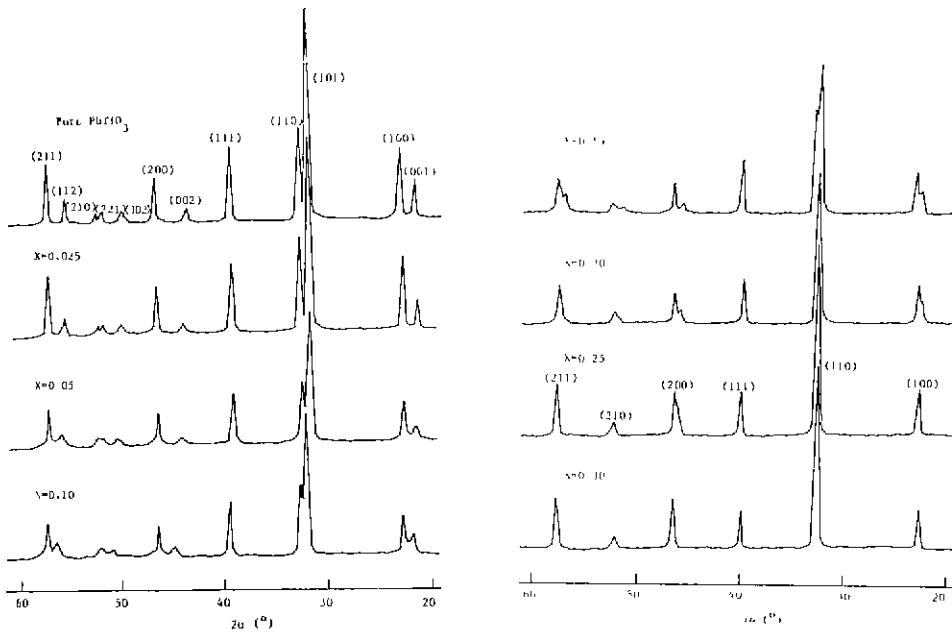


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of each composition sintered at 1260°C for 1 hr.

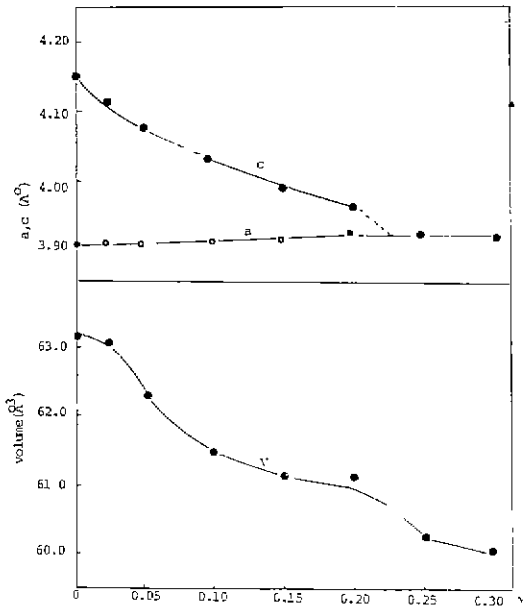


Fig. 5. Lattice parameters in the solid solution (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.99}Mn_{0.01})O₃ as a function of lanthanum content x at room temperature.

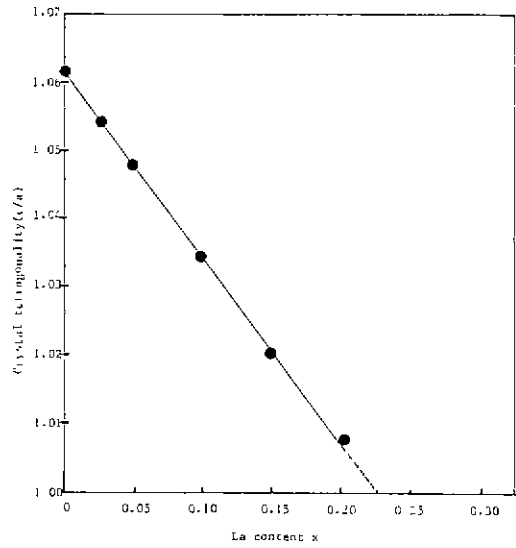


Fig. 6. Crystal tetragonality as a function of lanthanum content x.

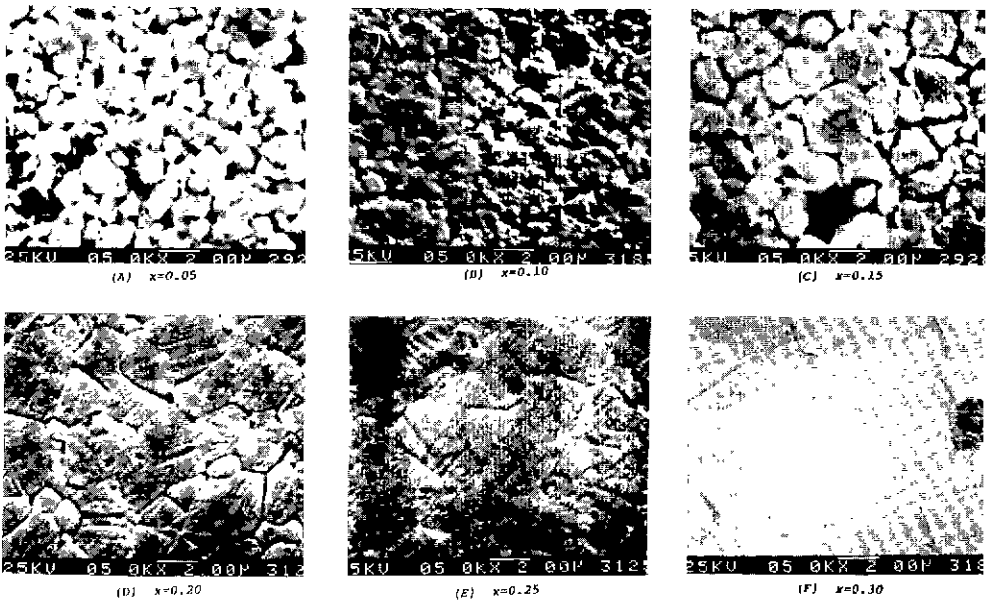


Fig. 7. SEM photographs of each composition sintered at 1260°C for 1 hr (chemically etched).

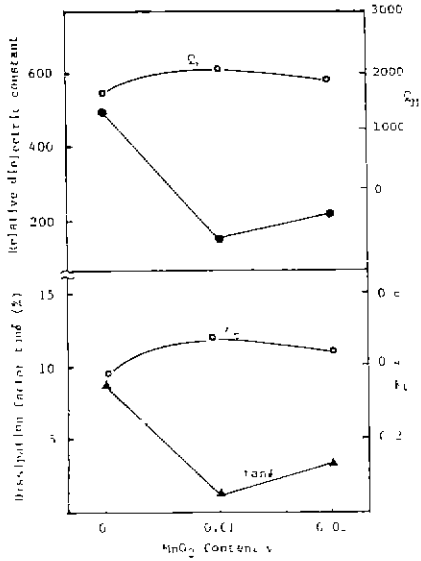


Fig. 8. Relative dielectric constant, dissipation factor and coupling factor as a function MnO₂ content in (Pb_{0.925}La_{0.05})(Ti_{1-y}Mn_y)O₃

호작용이 약해져 자발분극이 약해지고 c/a 가 감소한다고 할 수 있다.

그림 7은 1260°C에서 1시간 소결한 시편의 SEM 사진이다. La 양이 5 mole% 이하일 때에는 기공이 많으며 소결이 잘 되지 않았으나 La 양이 증가할수록 치밀화되면서 입자크기가 커졌는데 이는 Pb-vacancy 양이 많아지고 그에 따라 diffusion flux가 증대되어 치밀화 속도가 빨라진 결과로 생각된다.

3. 유전특성

그림 8은 La 양을 0.05로 하고 Mn 양을 변화시켰을 때의 유전 및 압전특성을 나타낸다. Mn을 첨가하였을 때는 첨가하지 않았을 때보다 유전상수와 유전손실계수가 현저히 감소한다. MnO₂의 첨가에 의한 유전상수와 유전손실계수의 감소원인은 전기적 특성과 관계있는 것으로 추측된다. 유전상수와 유전손실계수의 측정은 외부에서 전장을 가하여 이루어지기 때문에 강제조화전동자의 운동과 유사한 상황이다. 가해진 힘에 대한 전류의 등위상 부분이 $\tan \delta$ 에 기여하게 되는데 ohmic conduction과 변위 전류에 의한 효과로 나눌 수 있다. 즉 $\tan \delta$ 는 전류의 ohmic 성분과 reactive 성분과의 비로 표시되는데 이것이 에너지 손실을 의미한다. 유전손실계수는 ohmic 전도에 비례하게 된다. 다음 절에서 설명하게 될 전기적 성질에

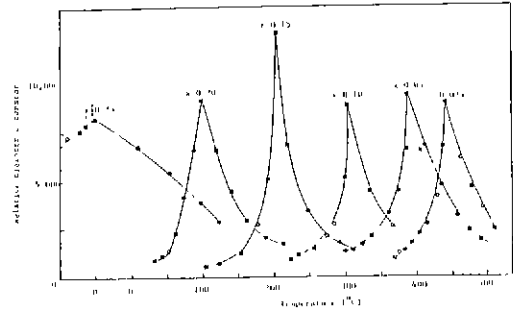


Fig. 9. Temperature dependence of relative dielectric constant measured at 10 kHz.

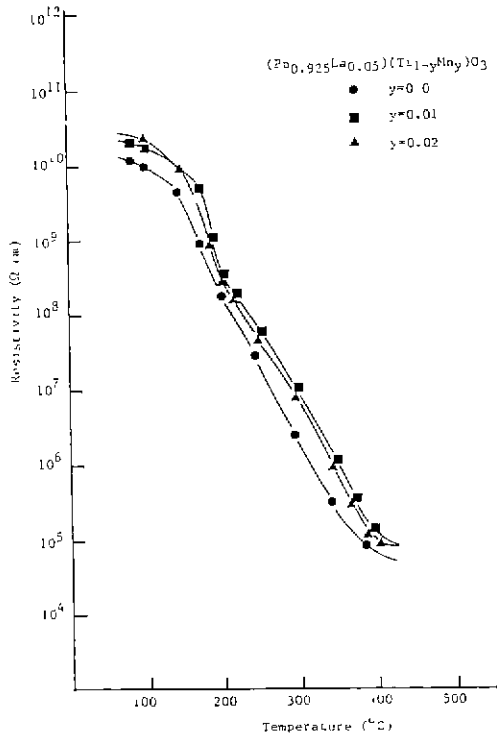


Fig. 10. Temperature dependence of electrical resistivity in (Pb_{0.925}La_{0.05})(Ti_{1-y}Mn_y)O₃ solid solutions.

서 보듯이 MnO₂의 첨가는 전도도를 감소시킨다. 즉 저항이 증가하여 유전손실계수 값이 감소한다.

그림 9는 분극시키지 않은 시편의 온도변화에 따른 유전상수 변화를 나타내고 있다. 순수한 PbTiO₂의 경우 curie point는 490°C이나 La의 양이 증가할수록 점점 감

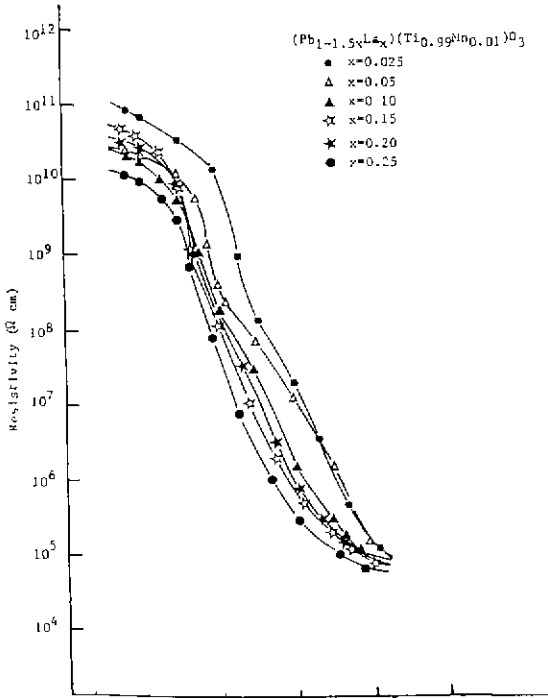


Fig. 11. Temperature dependence of electrical resistivity in $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ solid solutions.

소한다. 이것은 tetragonality 와 관계있는 것으로 c/a 비가 감소함에 따라 상전이 온도가 낮아짐을 의미한다.

4. 전기적 특성

그림 10 은 La 의 양을 0.05 로 하고 Mn 양을 0.01, 0.02 로 변화시켰을 때의 비저항을 온도에 따라 도시한 것이다. Mn 양이 0.01 일때 비저항이 상대적으로 높는데 이것은 Ueda 등⁸⁾의 결과와 일치한다. Hennings 등⁹⁾은 ESR 로 열역학적 조건에 따른 Mn 의 가전자 상태를 조사하였다. 그에 의하면 O_2 와 PbO 의 증기압이 낮을 때 ABO_3 구조에서 A 자리에 Mn^{2+} 가 형성되고, Mn^{3+} 는 A, B 자리에서 생성될 수 있고, PbO 의 증기압이 높을 때에는 Mn^{4+} 로 B 자리에 생성된다고 하였다. 본 실험에서는 PbTiO_3 보다 높은 PbO 증기압을 갖는 PbZrO_3 분말을 분위기 분말로 사용하여 소결하였기 때문에 Mn 의 가전자 상태는 +4 가 되어 B 자리로 치환되었을 것으로 생각되나 산소분위기를 사용하지 않았기 때문에 +3 가로도 작용할 것이다. 따라서 산소 공공의 생성과 파잉전자가 전하보상을 하여 비저항이 증가한 것으로 생각된다.

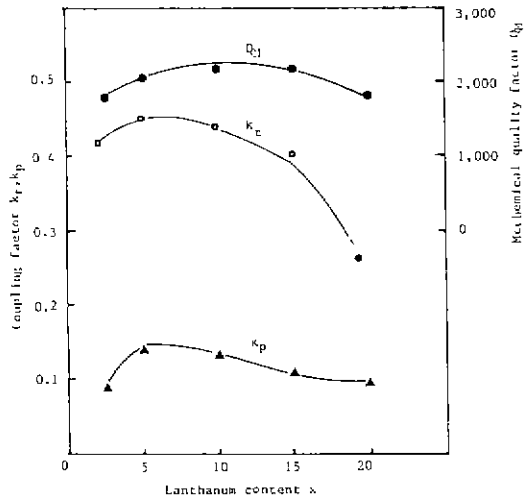


Fig. 12. Lanthanum content dependence of coupling factors (k_p , k_t) and Q_M of samples poled at 150°C for 30 min under 50 kV/cm.

그림 11 은 Mn 양을 0.01 로 고정하고 La 의 양을 변화시켰을 때의 비저항 결과를 나타냈다. La^{3+} 의 첨가는 Pb^{2+} 를 치환하면서 Pb-vacancy 를 생성하여 이것과 전하 보상효과로 순수한 PbTiO_3 보다는 높은 비저항값을 갖는다. La 양이 증가할수록 비저항이 감소하는 경향이 약간 관찰되는데 이것은 완전한 전하보상을 이루지 못한 과잉 전자에 의한 전도로 사료된다.

5. 압전특성

$(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ 계에서 $x=0.05$ 로 하고 y 를 변화시켰을 때의 결합계수 k_t 와 기계적 품질계수 Q_M 를 그림 8 에, $y=0.01$ 로 하고 La 양을 변화시켰을 때의 k_t , k_p , Q_M 을 그림 12 에 나타냈다.

La 양을 고정시키고 Mn 양을 변화시켰을 때 1 mole% MnO_2 에서 k_t 값이 46%로 최대값을 보여주었으며 Mn 양을 고정시키고 La 양을 변화시켰을 때 0.025 와 0.10 사이에서 최대값을 보여주었다. 이러한 현상은 격자공공 농도에 민감한 domain boundary 이동에 따라 최대 분극량이 비례되는 것과 함께 전기적 비저항의 증가에 의한 분극조건 개선에 기인하는 것으로 생각된다.

La 양이 0.025 에서 0.20 인 tetragonal 영역에서 thickness coupling factor(k_t)와 planar coupling factor(k_p)와의 비가 매우 큼을 알 수 있는데 이것은 결정 이방성과 분극시 높은 전계에 의한 90° domain wall 의 이동에

서 오는 것이라 생각된다.

IV. 결 론

1. $(Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.99}Mn_{0.01})O_3$ 계에서 La 양이 증가할수록 상대적인 밀도가 증가되는데 이것은 Pb^{2+} 대신에 La^{3+} 가 치환됨으로써 Pb-vacancy 가 형성되어 diffusion flux 를 증가시켜 소결을 용이하게 하는 동시에 tetragonality 와 curie point 를 감소시킨다. 한편 tetragonal 에서 cubic 으로의 상전이는 $0.20 < x < 0.25$ 사이에서 일어난다.

2. $(Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.99}Mn_{0.01})O_3$ 계의 tetragonal 영역에서 결합계수의 이방성이 관찰되었으며 thickness coupling factor (k_t)는 $x=0.05$ 에서 최대값을 갖는다.

3. $(Pb_{0.925}La_{0.075})(Ti_{1-y}Mn_y)O_3$ 계에서 $y=0.01$ 일때 thickness coupling factor (k_t)와 비저항이 최대값을 가지며 유전상수와 유전손실계수는 최소값을 가진다.

REFERENCES

1. G. Shirane and S. Hoshino, "On the Phase Transition in Lead Titanate", *J. Phys. Soc. Japan*, **6**(4) 265-270 (1951).
 2. D. Hennings, "The Range of Existence of

Perovskite Phase in the System $PbO-TiO_2-La_2O_3$ ", *Mat. Res. Bull.*, **6**(5) 329-340 (1971).
 3. Y. Matsuo, M. Fujimura and H. Sasaki, "Lead Titanate Ceramics Doped with Manganese Oxide", *J. Am. Cer. Soc.*, **48**(2) 111-112 (1965).
 4. I. Ueda, "Effects of Additives on Piezoelectric and Related Properties of $PbTiO_3$ Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**(4) 450-462 (1972).
 5. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Co., 338 (1967).
 6. IRE Standards on Piezoelectric Crystals, *Proc. IRE*, **49** 1161-1169 (1961).
 7. J. C. Slater, "Lorentz Correction in Barium Titanate", *Phys. Rev.*, **78**(6) 748-761 (1950).
 8. S. Ikegami, I. Ueda and T. Nagata, "Electromechanical properties of $PbTiO_3$ Ceramics", *J. Acous. Soc. Am.*, **50**(4) 1060-1066 (1971).
 9. D. Hennings and H. Pomplum, "Evaluation of Lattice Site and Valence of Mn and Fe in Polycrystalline $PbTiO_3$ by Electron Spin Resonance and Thermogravimetry", *J. Am. Cer. Soc.*, **57**(12) 527-530 (1974).