

## Pb[(Cd<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.02</sub>Zr<sub>0.505</sub>Ti<sub>0.475</sub>]O<sub>3</sub> 조성에서의 MnO<sub>2</sub> 첨가에 대한 영향

김대웅 · 김병익 · 김호기

한국과학기술원 재료공학과

(1988년 3월 23일 접수)

### Effect of MnO<sub>2</sub> Addition on Electrical Properties and Microstructure in Pb[(Cd<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.02</sub>Zr<sub>0.505</sub>Ti<sub>0.475</sub>]O<sub>3</sub>

Dae-Wong Kim, Byung-Ik Kim and Ho-Gi Kim

KAIST Department of Materials Science & Engineering

(Received March 23, 1988)

#### 요 약

본 연구는 0.02 Pb(Cd<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.505 PbZrO<sub>3</sub>-0.475 PbTiO<sub>3</sub> 조성에서의 MnO<sub>2</sub>의 첨가에 따른 미세구조와 그에 따른 전기적 물성 변화를 측정하였다. MnO<sub>2</sub> 첨가량은 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 wt%이었다. MnO<sub>2</sub>가 0.2 wt% 첨가시에는 Mn<sup>3+</sup>이 Ti<sup>4+</sup> 자리에 치환되어 hole을 발생시키며 받게화합물적인 작용을 한다. 그리고 0.2 wt% 이상 첨가시에는 Cd<sup>2+</sup> 자리에 치환되어 electron을 발생시키며 주게화합물적인 작용을 한다. 입자크기의 변화는 MnO<sub>2</sub>를 0.4 wt% 첨가할 때까지 급격한 입자성장을 보여 주었으며 0.6 wt% 이상 첨가한 경우에는 입자크기가 감소함을 보여 주었다. 이 조성에서 미세구조 변화와 전기적 물성 변화를 나타내는 MnO<sub>2</sub>의 고용범위는 0.4-0.6 wt%로 추정되었다.

#### ABSTRACT

The microstructure and electrical properties of 0.02 Pb(Cd<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.505 PbZrO<sub>3</sub>-0.475 PbTiO<sub>3</sub> with MnO<sub>2</sub> addition have been investigated. The amount of MnO<sub>2</sub> addition was 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 wt%, respectively. When MnO<sub>2</sub> is added up to 0.2 wt%, Mn<sup>3+</sup> which is substituted for Ti<sup>4+</sup> site make hole and act as a acceptor. When MnO<sub>2</sub> is added over 0.2 wt% Mn<sup>3+</sup> which is substituted for Cd<sup>2+</sup> site create electron and act as a donor. The variation of grain size show that it was rapidly increased by 0.4 wt% addition of MnO<sub>2</sub>, and while that in the range of over 0.6 wt% addition of MnO<sub>2</sub> it was decreased. The solid solution range of MnO<sub>2</sub> that assumed in this composition according to the variations of microstructure and electrical properties was 0.4-0.6 wt%.

#### 1. 서 론

Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> ceramics가 우수한 압전재료로서 알려진 이후 이들에 대한 연구가 활발히 진행되었다.<sup>1)</sup> 이들은

Tc(Curie temperature)가 높아서 온도계수가 낮으며 상 경계 영역(Morphotropic Phase Boundary)에서 가장 우수한 압전 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 특히 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>와 여러가지 복합 Perovskite를 조

합한 3 성분계는 한 계내에서 다양한 압전 특성을 얻을 수 있다는 이점과 소결시 PbO의 증발이 비교적 적어 그에 대한 제어가 손쉽게 이루어 진다는 점에서 주목되어 왔다.

이들에 대한 첨가제의 영향은 M.Takahashi and S.takahashi,<sup>3)</sup> H.Ouchi<sup>4)</sup> 등 여러 연구가들에 의해 연구되어 왔으며 첨가제의 종류에 따라서 다양한 물성 변화를 나타낸다. 일반적으로 첨가제에 따른 물성변화는 세가지 종류로 분류하고 있다. 즉 받개화합물(Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Acceptor), 주개화합물(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Donor), 안정화 화합물(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>: Stabilizer)로서 분류되고 있다.

본 연구에서는 안정화 화합물의 하나인 MnO<sub>2</sub>를 첨가함에 따른 미세구조 변화와 전기적 물성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료 제조

사용된 원료 분말로서는 PbO, WO<sub>3</sub>, CdO는 Junsei사의 특급시약이었으며 TiO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>는 99%이상인 TAM사의 공업용 원료를 사용하였다. 이러한 원료들을 표 1과 같은 비율로서 평량한 후 Polyethylene 병을 사용하여 Ball milling 하였다. 이때 Ball media로는 Zirconia ball을 사용하였다. 16시간 습식혼합후 건조한 원료분말은 Alumina 도가니에 담아 뚜껑을 덮은 후 850°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 혼합과 마찬가지로 16시간동안 분쇄하여 결합제로서 5% P.V.A. 용액을 사용 조립분말로 하였다. 조립된 분말을 직경 5 mm, 두께 10 mm의

원통형으로 가압성형하였다. 이때 성형압은 700 kg/cm<sup>2</sup>이 있다.

성형된 시편은 1150°C, 60분간 PbO 분위기 하에서 소결하였다. 이처럼 소결한 시편을 고온용 전극 Dupont # 7095로서 도포하고 590°C에서 20분간 유지하여 소성하였다. 소성된 시편의 최적 분극 조건을 측정하기 위하여 분극온도와 전압, 그리고 유지시간을 변화시켜 최적 분극 조건을 측정하였다.

### 2.2 측정

소결시료의 밀도는 ASTM C-20-80 a 규정에 따라서 측정하였으며 미세구조를 관찰하기 위해 시편을 # 1000, # 1200의 연마지로 연마한 후 Alumia 분말(1 μm, 0.3 μm, 0.05 μm)을 사용하여 연마를 하였다.

이 시편을 10% HCl 용액에 HF를 1-2 cc가한 Etching 용액으로 Etching 한 후 주사전자 현미경(Regaku-model -Max-3 A)을 이용하여 관찰하였다.

각 시편의 압전특성은 I.R.E. Standard에 근거한 공진-반공진 방법에 의해 측정하였으며 유전상수는 LCR Meter(Ando Electric Co. AG-4304)를 이용하여 1 KHz에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분극 조건에 따른 물성 변화

압전체에서 분극은 재료의 물성을 좌우하는 중요한 인자이다. 즉 가장 짧은 시간내에, 가장 적은 Field로서 재료의 파괴(Breakdown)없이 분역(Domain)의 재배열(re-orientation)을 최대로 이루어야 한다. 그림 1-4까지는 MnO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시편에 있어 분극시간에 따른 유전율, g<sub>33</sub>, k<sub>33</sub>와 d<sub>33</sub>의 변화를 나타낸다. 이때 분극 온도는 100°C이다.

분극시간과 전압이 증가함에 따라 모든 물성값들이 증가함을 알 수 있다. 그러나 1.0 Kv/mm의 전압을 가한 시편은 물성값이 낮아 압전체에서 요구하는 물성값을 갖지 못하며 2.0 Kv/mm 또는 3.0 Kv/mm를 가한 시편의 경우에는 좋은 물성값을 나타낸다. 따라서 이 조성에서는 2.0 Kv/mm이상의 분극 전압과 1분 이상의 분극 시간을 주어도 분역의 재배열을 충분히 이루어 충분한 압전특성이 나타남을 알 수 있다.

일반적으로 Ferroelectric ceramic에서 분극기술은 3가지로 나누어 진다.<sup>5)</sup> 1) DC 2) DC+AC 3) Pulsed or

Table 1. Batch Composition.

Sample #	Composition	MnO <sub>2</sub> (wt%)
P-0	Pb[(Cd <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) <sub>0.02</sub> Zr <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.475</sub> ]O <sub>3</sub>	0
P-2	"	0.2
P-4	"	0.4
P-6	"	0.6
P-8	"	0.8
P-10	"	1

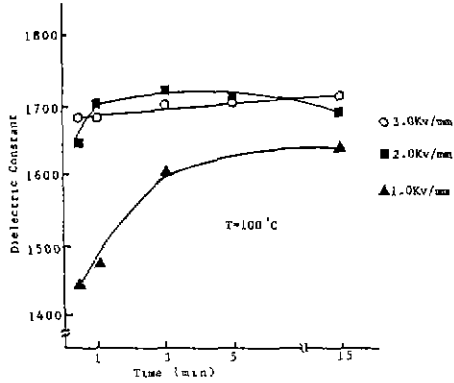


Fig. 1. The change of dielectric constant with poling time.

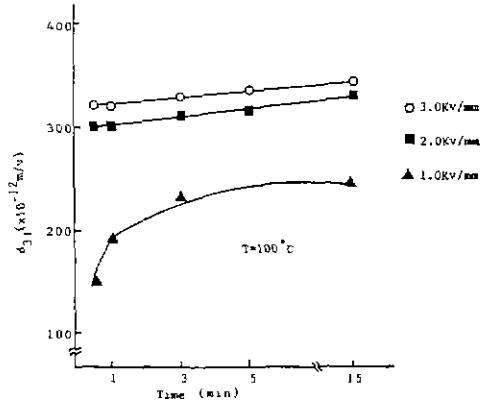


Fig. 4. The change of d<sub>33</sub> with poling time.

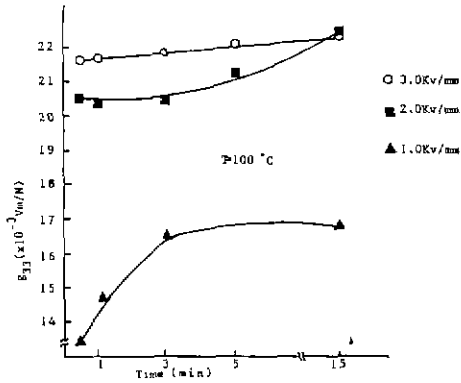


Fig. 2. The change of g<sub>33</sub> with poling time.

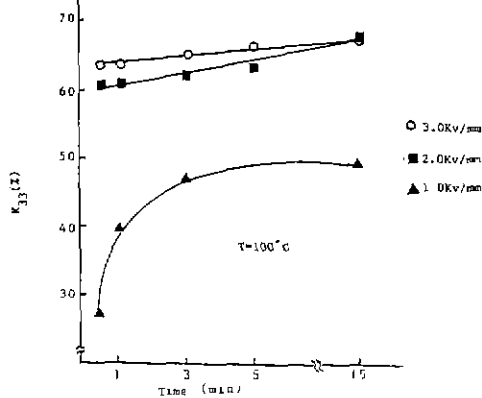


Fig. 3. The change of K<sub>33</sub> with poling time.

Switched DC 이며 이것들에 대한 회로도 는 그림 5 에 나타나 있다. 본 논문에서 사용한 방법은 1) 방법인 DC

Technique	Experiment	Parameters of process
DC		Resistivity (Thermal runaway) Space charge migration (Domain rotation) Physical breakdown (Surface/Internal defects)
DC+AC		i (Arbitrary) Temperature auto-stabilisation f <sub>r</sub> (Transducer resonance) Domain Wall oscillation
PULSED or SWITCHED DC		High voltage pulse - Reduce power input - Excitation by broad Band frequency Spectrum

Fig. 5. Poling techniques for ferroelectric ceramics.

Power 를 공급하는 방법을 이용하였다.

그림 6 은 분극 전압을 3 Kv/mm, 시간을 5 분 가했을 때 온도에 따른 물성변화를 나타낸다. 이때 가장 적절한 분극 온도는 100°C임을 알 수 있다. 온도가 120°C로 증가함에 따라 유전율 및 압전 특성이 감소함을 볼 수 있는데 이것은 온도 증가에 따른 domain 이동이 용이해 이에 의한 strain 이 증가하여 입계 (Grain boundary) 나 입자 (Grain) 내에 미세균열 (Micro-crack) 이 생겼기 때문이라고 생각된다.<sup>6)</sup> 또한 100°C에서 유전 및 압전 상수의 증가는

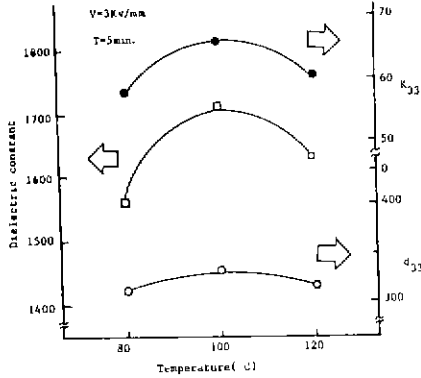


Fig. 6. The change of dielectric constant,  $K_{33}$  &  $d_{33}$  with poling temperature.

domain의 배열이 많았기 때문이라고 생각되며 분극에 의해 내부에너지 상태가 증가하여 유전 상수를 증가시켰다고 생각된다.<sup>7)</sup>

3. 2 유전율 및 미세구조 변화

그림 7(a)-(f)는  $MnO_2$ 첨가량 변화에 따른 주사전자 현미경사진이다. 입자 크기의 변화는  $MnO_2$ 를 첨가하지 않

은 P-O의 경우 보다 0.2, 0.4 wt%첨가한 P-2, P-4의 경우 급격한 입자성장을 보여주고 있으며 0.6 wt% 첨가한 P-6 이상의 경우에는 입자 크기가 감소함을 보여주고 있다.

입자 성장 억제 원인은  $MnO_2$ 가 입자 경계에서 결정의 이방성을 감소시키거나 또는 격자 결함을 유발시킴으로 인하여 입자의 스트레스가 감소됨을 의미한다.<sup>8)</sup> 다시 말하면 입자경계 면적이 증가하거나 편석상이 형성되면서 입자 사이의 결합력이 증가하기 때문이다. 이러한 결과는 R. Atkin에 의해서도 보고되고 있다.<sup>9)</sup> 즉 R. Atkin에 의하면 PZT계 Ceramic에서 입자 성장에 대한 첨가제의 영향은 첨가된 이온이 입자에 집중되어 그것이 입자 성장을 방해하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 조성에서의  $MnO_2$ 의 고용 한계는 0.4-0.6 wt%에서 존재하는 것으로 생각된다.

그림 8은 밀도와 유전율의 변화를 나타낸 것이다. 밀도는  $MnO_2$ 가 첨가됨에 따라서 0.4 wt%까지 감소하다가 그 이상이 첨가되면 서서히 증가하였는데 이는 입자가 극우 경우 치밀화가 쉽게 일어나기 때문이라 생각되며, 유전율은 0.4 wt%까지 감소하다가 0.6 wt%에서 증가후 서서히

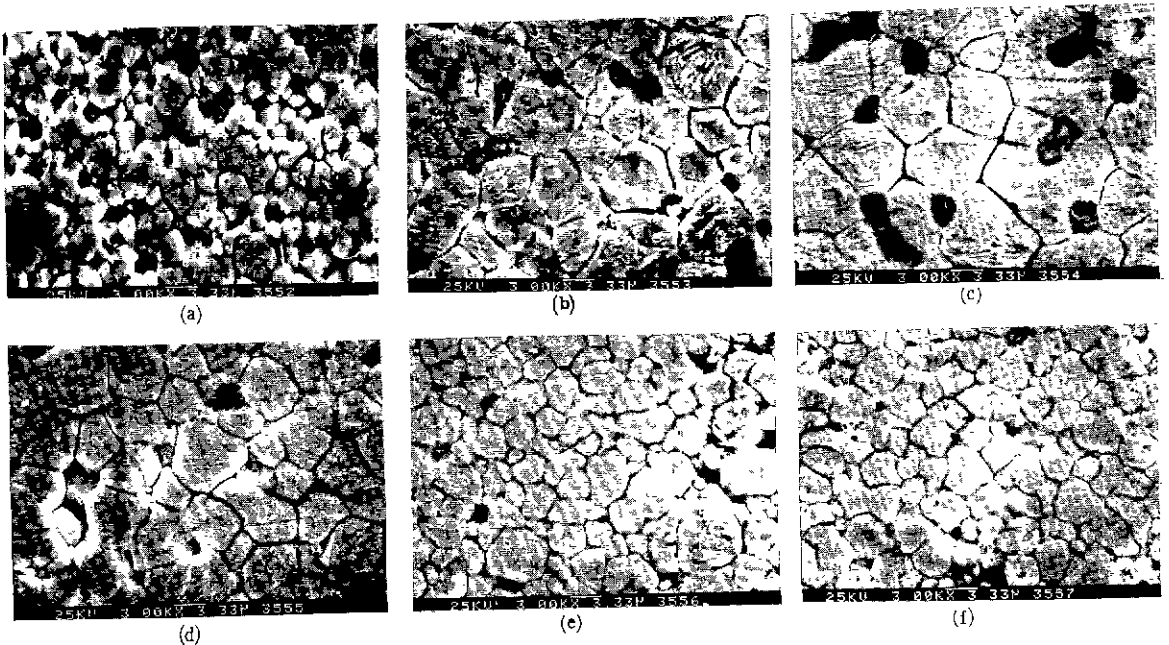


Fig. 7. Microstructure of  $Pb[(Cd_{1/2}W_{1/2})_{0.02}Ti_{0.475}Zr_{0.505}]O_3$  with  $MnO_2$  content (a) P-0 (b) P-2 (c) P-4 (d) P-6 (e) P-8 (f) P-10.

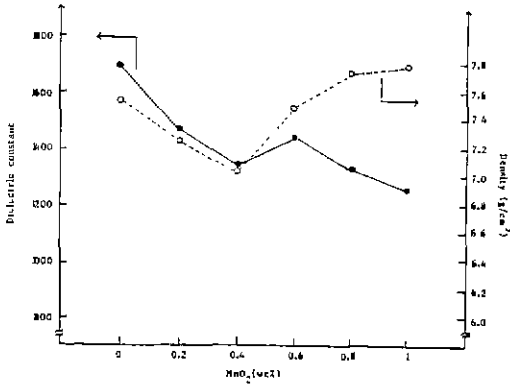


Fig.8. The change of dielectric constant & density with MnO<sub>2</sub> content.

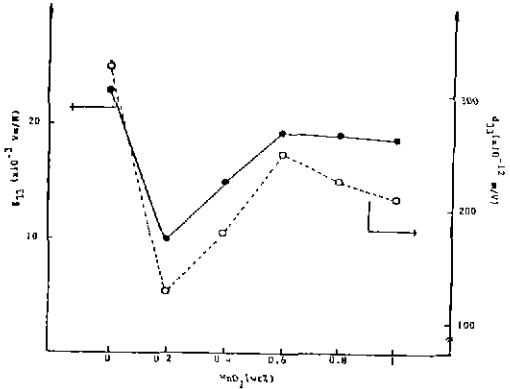


Fig.10 The change of g<sub>33</sub> & d<sub>33</sub> with MnO<sub>2</sub> content.

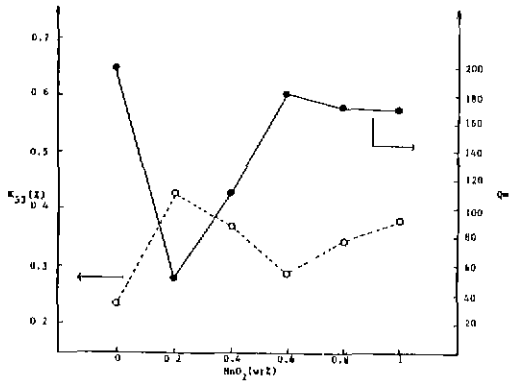


Fig.9. The change of K<sub>33</sub> & Qm with MnO<sub>2</sub> content.

감소하는 경향을 나타내는 것은 MnO<sub>2</sub>의 첨가효과 때문이라고 생각된다.

### 3.3 압전 특성

그림 10은 MnO<sub>2</sub> 함량에 따른 전기-기계 결합계수 (Electro-mechanical coupling factor : K<sub>33</sub>)와 기계적 품질계수 (Mechanical quality factor : Qm)의 변화를 나타낸다. 전기-기계 결합계수는 MnO<sub>2</sub>가 0.2 wt% 첨가시 급격히 감소하다가 0.6 wt% 첨가시 최대치를 이룬 후 그 이상이 첨가되면 서서히 감소한다. 반면에 기계적 품질계수는 0.2 wt% 첨가시 최대로 증가하다가 0.6 wt% 첨가시 감소하며 그 이상이 되면 서서히 증가한다. 이것들은 서로 상반되는 결과를 나타낸다.

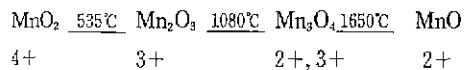
일반적으로 Perovskite ABO<sub>3</sub>에서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같은 주계 화합물(Donor)이 첨가되면 식 (1)과 같이 electron(n)이

발생하여 "electron-hole 보상 효과"에 의해 carrier 농도가 감소하며 Qm의 감소와 K<sub>33</sub>, d<sub>33</sub>의 증가를 나타낸다. 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 받게 화합물(Acceptor)이 첨가되면 식 (2)와 같이 hole이 발생하게 되어 Qm의 증가와 K<sub>33</sub>, d<sub>33</sub>의 감소현상을 나타낸다.



받계 화합물(Acceptor)이 첨가됨에 따라서 Qm이 증가하는 요인은 분역 벽(Domain wall)의 움직임을 감소시키기 때문이다. 즉 Me-V<sub>0</sub>의 회합(Me: Acceptor ion)이 분역의 자발 분극(Ps) 방향으로 배열되어 분역 벽을 안정화시킴으로서 Qm을 증가시키며, 주계 화합물(Donor)이 첨가되면 분역 벽의 움직임을 증가시키며 Me-V<sub>0</sub> 회합(Me: Donor ion)이 자발 분극 방향으로 배열할 충분한 시간을 갖지 못하므로 받게 화합물과 같은 분역 벽의 안정화 효과를 기대하기 힘들다고 보고있다.<sup>10)</sup>

Alexander<sup>11)</sup>가 보고한 Mn 이온의 온도 변화를 살펴보면 다음과 같다.



그는 D.T.A.를 통해서 측정된 PZT 형성 온도 범위에서 Mn 이온이 3+로서 존재한다고 하였다.

본 실험에서는 0.2 wt% MnO<sub>2</sub> 첨가시에는 M<sup>3+</sup>이 Ti<sup>4+</sup> 자리에 치환됨으로서 식 (3)과 같이 hole을 발생시켜 받게 화합물적인 역할을 하여 K<sub>33</sub>의 감소와 Qm의 증가 현상을

보여주고 0.2 wt% 이상이 첨가되면 Cd<sup>2+</sup> 자리에 치환되어 식 (4)와 같이 electron을 발생시켜 주계 화합물적인 역할을 하여 K<sub>33</sub>의 증가와 Qm의 감소현상을 나타낸다고 생각된다.



그림 10의 d<sub>33</sub>와 g<sub>33</sub> 측정결과에서도 보여주듯이 0.2 wt% 첨가시에는 반계 화합물적인 역할을 하여 물성이 감소하다가 0.2 wt% 이상이 첨가되면 주계 화합물적인 역할을 하여 물성의 증가를 보여주고 있는 것으로 생각된다. 이렇게 Mn<sup>3+</sup>이 Cd<sup>2+</sup> 자리에 치환될 수 있는 것은 이온 반경과 화학적 친화력이 서로 비슷하기 때문이라고 생각된다. 또한 이러한 결과는 "Pb(MgNb)O<sub>3</sub>에 MnO<sub>2</sub>첨가 영향에 대한 효과"라는 논문에서도 보고된 것과 동일한 결과를 나타낸다.<sup>12)</sup>

#### 4. 결 과

본 연구는 Pb[(Cd<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.02</sub>Zr<sub>0.305</sub>Ti<sub>0.475</sub>]O<sub>3</sub> 조성에서의 MnO<sub>2</sub>첨가에 따른 미세구조 변화와 그에 따른 전기적 물성 변화를 연구하였다.

이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분극 조건에 따른 유전율 및 압전 특성을 측정할 결과 1.0 Kv/mm의 전압을 가했을 경우에는 좋은 압전 특성이 나타나지 않았으며 2.0 Kv/mm 이상, 시간을 1분 이상 가했을 때는 충분한 압전 특성이 나타났으며 분극온도가 120°C인 경우에는 미세균열로 인하여 분극 온도가 높음에도 불구하고 유전 및 압전 특성이 감소하였다.

2. 미세구조 관찰 결과와 전기적 물성 측정 결과 본 조성에서 Mn의 고용 범위는 0.4-0.6 wt%임을 알았다.

3. MnO<sub>2</sub>가 0.2 wt% 첨가시에는 Mn<sup>3+</sup>이 Ti<sup>4+</sup> 자리에 치환되어 hole을 발생시키며 반계 화합물적인 작용을 한다. 그리고, 0.2 wt% 이상 첨가시에는 Cd<sup>2+</sup> 자리에 치환되어 electron을 발생시키며 주계 화합물적인 작용을 한다.

#### REFERENCE

1. M. Takashi, "Electrical Resistivity of Lead Zirconate Titanate Ceramic Containing Impurities", *Jap. Appl. Phys.*, **10**(5) 643-651 (1971).
2. V.A. Isupov, "Properties of Pb(Ti, Zr)O<sub>3</sub> Piezoelectric Ceramics and Nature of Their Orientational Dielectric Polarization", *Sov. Phys. Solid State*, **10**(4) 989-991 (1968).
3. S. Takahashi and M. Takahashi, "Effects of Impurities on the Mechanical Quality Factor of Lead Zirconate Titanate Ceramics", *Jap. J. Appl. Phys.*, **11**(1) 31-35 (1972).
4. H. Ouchi, M. Nishida and S. Hayakawa, "Piezoelectric Properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> Ceramics Modified with Certain Additives", *Jap. J. Appl. Phys.*, **11**(1) 31-35 (1972).
5. M. Sayer, B.A. Judd, K. El-Assal and E. Prasad, "Poling of Piezoelectric Ceramics", *J. Canadian Ceram. Soc.*, Vol. 50, 23-28 (1981).
6. H.T. Chung and H.G. Kim "Characteristics of Domain in Tetragonal Phase PZT Ceramics", *Ferro. Vol. 76*, 327-333).
7. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1) 33-36 (1966).
8. K. Lucke and K. Deterk, "A Quantitative Theory of Grain-Boundary Motion and Recrystallization in Metals in the Presence of Impurities", *Acta Met.* **5**(11) 628-637 (1957).
9. R.B. Atkin and Richard M. Fulrath, "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(5) 265-270 (1971).
10. J.O. Genter, P. Gerthsen, N.A. Schmidt and R.E. Send, "Dielectric Losses in Ferroelectric Ceramics Produced by Domain-Wall Mobility", *J. Appl. Phys.*, **49**(8) 4485-4489 (1978).
11. Y.S. Ng and S.M. Alexander, "Structural Studies of Manganese Stabilized Lead Zirconate Titanate", *Ferro.*, Vol. 51, 81-86 (1983).
12. 박창엽, 김현제 "Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>-Pb(Mg, Nb)O<sub>3</sub>에 MnO<sub>2</sub>첨가 영향에 대한 효과", 박사학위논문 (1985), 연세대학교.