

MnO₂가 첨가된 PSN-PT-PZ 세라믹의 유전적, 압전적 성질Dielectric and Piezoelectric Properties of PSN-PT-PZ Ceramics Doped with MnO₂

박인길 * · 이성갑 * · 이영희*

(In-Kil Park · Sung-Gap Lee · Young-Hie Lee)

요 약

PSN-PT-PZ 삼성분계 압전세라믹의 상도로 부터 유전적, 압전적 특성이 가장 양호한 MPB (Morphotropic Phase Boundary) 부근의 조성을 선택하여 MnO₂ 를 0 ~ 2 [wt. %] 첨가하였으며, 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 소결온도는 1,200 ~ 1,280 [°C], 시간은 0.5 ~ 3 [hr] 까지 변화시켰으며, MnO₂ 의 첨가가 시편의 유전적, 압전적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 제작된 시편의 비유전상수는 MnO₂ 의 첨가량에 따라 증가하였으며, MnO₂ 가 2 [wt. %] 첨가된 시편 S-15 (PSN:PT:PZ, 15:48:37) 의 경우 605.41, 큐리온도는 MnO₂ 의 첨가량이 증가할수록 선형적으로 감소하였다.

각 시편의 전기기계 결합계수와 유전손실은 MnO₂ 의 첨가량이 0.5 ~ 1.5 [wt. %] 범위에서 양호한 특성을 나타내었으며, MnO₂ 가 0.5 [wt. %] 첨가된 시편 S-5 (PSN:PT:PZ, 5:48:47) 의 경우 전기기계 결합계수는 0.425로 가장 높은 값을 나타내었다.

MnO₂ 가 1 [wt. %] 첨가된 시편 S-10 (PSN:PT:PZ, 10:48:42) 에서 공진주파수의 온도의존성이 가장 양호하게 나타났으며, 각 시편에 대한 MnO₂ 의 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 감소하였다.

Abstract

The PSN-PT-PZ ternary compound ceramics doped by MnO₂(0~2 wt.%) were fabricated by the mixed oxide method. The composition rate of the specimens were selected which have a good dielectric and piezoelectric properties. Sintering temperature and time were varied from 1200 to 1280(°C), 0.5 to 3(hrs.). The effect of MnO₂ addition on the dielectric and piezoelectric properties were investigated.

The relative dielectric constants of the specimens were increased with MnO₂ contents, the specimen S-15 (PSN:PT:PZ, 15:48:37) with MnO₂ (2 wt.%) had the highest value, 605.41. The curie temperature of specimens were decreased linearly with increasing MnO₂ contents. The electro-mechanical coupling factor and dissipation factor of the specimens had a good properties in the range of 0.5~1.5 (wt.%) MnO₂, the specimen S-5 (PSN:PT:PZ, 5:48:47) with MnO₂ (0.5 wt.%) had the highest value, 0.425.

In the case of specimen S-10 (PSN:PT:PZ, 10:48:42) with MnO₂ (1 wt.%), temperature dependence of resonant frequency had a good properties and the grain size was decreased with increasing MnO₂ contents.

1. 서 론

PZT 계 세라믹의 유전적, 압전적 특성은 조성 변태 상경계 (morphotropic phase boundary ; MPB) 부근에서 Zr/Ti 조성비에 크게 의존하며, 고온 소결시 Pb의 휘발에 의한 소자의 치밀성 (densification), 재현성 (reproduction) 등이 문제시 되어 왔다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 1960년 G. Smolenskii¹⁾ 등은 동일 격자자리에 한개 이상의 양이온으로 치환되는 A (B₁, B₂) O₃ 형태의 복합 페로브스카이트를 PZT에 고용시킨 삼성분계 압전세라믹에 대해 연구하였으며, 1965년 H. Ouchi²⁾ 등은 PZT 세라믹에

Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃를 고용시켜 전기기계 결합계수가 크고, 기계적 품질계수를 향상시킨 PMN-PT-PZ 삼성분계 압전세라믹을 최초로 개발하였다.

1970년 TOSHIBA(주)³⁾에서는 Pb (Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃를 PZT에 고용시켜 압전진동자, 주파수 필터 등을 제작하였으며, 1983년 S. Nomura⁴⁾ 등은 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃를 기본으로 하는 전왜자 (electrostrictor)로서의 응용에 대한 연구를 하였다. 1984년 T. Ogawa⁵⁾ 등은 Pb (Sn_{1/2}Sb_{1/2})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ 세라믹에 MnO₂를 첨가하여 SAW (Surface Acoustic Wave) filter로의 응용 가능성을 제시하였으며, 1986년 A. Bailey⁶⁾ 등은 Sol-Gel 방법으로 Pb (Zn_{1/3}

$\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 세라믹을 제작하였다.

이와같이 다양한 응용성을 가진 압전세라믹은 새로운 조성의 개발 및 제조기술의 진보를 통하여 고성능화, 고안정화 되어 가고 있다.

따라서 본 실험에서는 PSN-PT-PZ 세라믹의 상도로 부터 MPB 부근의 조성을 선택, 각 기본 조성에 대해 MnO_2 의 첨가량을 0~2 [wt.%]까지 변화시켜 시편을 제작하고 유전적, 압전적 특성을 조사하였으며, MnO_2 의 첨가 및 온도변화에 따른 제특성을 조사하여 세라믹 콘덴서, 압전 진동자, 주파수 필터 등으로의 응용 가능성에 대해 고찰하고자 한다.

2. 이 론

2-1. 불순물 첨가효과

일반적으로 강유전성 세라믹의 미세구조는 강유전성 물질인 결정립 (grain), 상유전성 물질인 결정입계 (grain boundary), 공격자점 (vacancy)의 집합체인 기공 (pore) 등으로 구성되어 있으며, 결정립의 제어에 따라 시편의 전기적 특성은 크게 변화된다.

1962년 J.Chan⁷⁾ 등은 입계의 원자결함 또는 불순물이 결정립 성장을 방해하는 것으로 보고하였으며, 그림 2-1⁸⁾은 불순물 첨가에 따른 결정입계의 이동을 나타낸 것이다.

소결초기 외부에서 혼입된 불순물은 입계에 편석 (segregation) 되어 존재하나, 소결이 진행됨에 따라 결정립 성장을 억제시켜 공격자점의 확산경로 (diffusion length)를 짧게 하며, 결정립내의 기공 및 미반응물질들은 유동효과 (fluxing effect)에 의해 입계층으로 이동하여 균질한 결정립 내부를 형성한다.

따라서 외부에서 혼입된 불순물은 결정입계의 이동을 방해하여 결정립 성장의 한계를 결정짓게 되며, 최종적인 입경 D_f ⁹⁾는

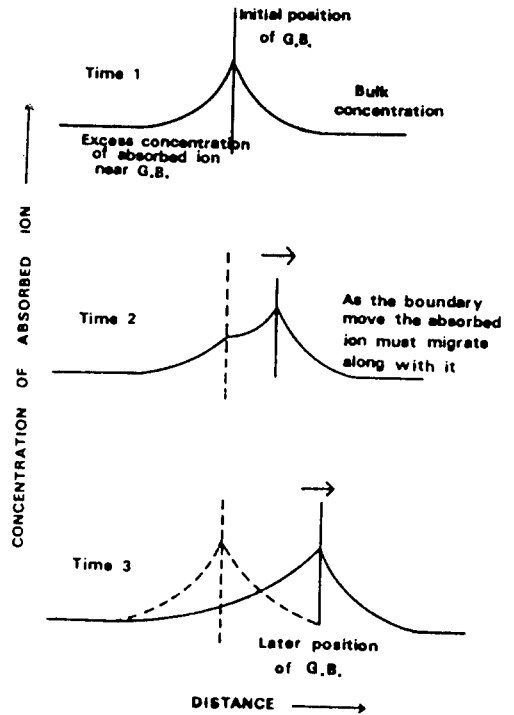


그림 2-1. 입계층의 이동기구

Fig.2-1. Migration mechanism of the grain boundary

$$Df = \frac{d}{f} \quad (2-1)$$

로 된다. 여기서 d 는 불순물 입경, f 는 불순물의 체적비이다.

위와같은 성질을 이용하여 본 실험에서는 PSN-PT-PZ 세라믹에 불순물로 MnO_2 를 첨가하여 저온 단시간 소결로 미세하고 균질한 결정립을 얻는다.

3. 실험 및 측정

3-1. 시편의 제조

PSN-PT-PZ 강유전성 세라믹을 제조하기 위해 각 시료를 조성식 $x.\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - y.\text{PbTiO}_3 - z.\text{PbZrO}_3$ 에 따라 전자천평 (Shimadzu, LIBROR EB-500)으로 평량한 후 알루미늄 유발에 넣어 아세톤을 분산매

로 2 [hr] 동안 혼합 분쇄하였다. 분쇄가 끝난 시료를 100 [°C]에서 2 [hr] 동안 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 넣어 전기로 내에서, 850 [°C]에서 2 [hr] 동안 1차 열처리를 하였다. 1차 열처리를 행한 분말에 MnO₂를 0~2 [wt. %]까지 변화시켜 첨가한 후 재분쇄하고 시브 (sieve, #200)를 통해 입도를 균일하게 하였다. 이 분말을 원통형 금형 ($\phi 12\text{mm}$)에 2 [gr]씩 넣고 1 [ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 3중 도가니 구조를 사용하여, 온도와 시간을 1,200~1,280 [°C], 0.5~3 [hr]까지 변화시켜 소결시킨 후 1 [mm] 두께로 표면처리를 하였다.

표면처리한 시편을 양면에 은전극 (SR-2150 Hokuriku Tokyo, Co Ltd)을 균일하게 도포하여 전기로 내에서 600 [°C]로 10 [min] 동안 열처리 함으로써 오음성 접촉이 되게 하였다. 이와같은 방법으로 제작된 시편을 80 [°C]의 실리콘유 내에서 15 [KV/cm]로 1 [hr] 동안 고온분극 시킨 후 유전적, 압전적 특성을 조사하였다.

3-2. 측 정

3-2-1. 비유전상수

분극 처리한 시편은 LCR-meter (LCR-Bridge NF Circuit Design Block M-10)를 사용하여, 상온에서 정전용량을 측정하였으며, 외부 변형력 T=0 일때의 유전율 ϵ_{33}^T 를 계산한 후 $\epsilon_r = \epsilon_{33}^T / \epsilon_0$. (ϵ_0 : 진공중의 유전상수, $8,854 \times 10^{-12}$ F/m)의 식에서 ϵ_r 을 구하였다. 또한 시편의 큐리 온도는 상온에서 400 [°C]까지의 온도 변화에 따른 비유전상수를 측정하여 구하였다.

3-2-2. 전기기계 결합계수

제작된 시편의 전기기계 결합계수는 IRE

규정¹⁰⁾에 따라 정전압 회로를 구성하여 공진, 반공진 주파수를 측정 후 尾上¹¹⁾이 제시한 근사식을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{1}{K_p^2} = a \cdot \frac{f_r}{\Delta f} + b \quad (3-1)$$

여기서 f_r : 공진주파수, f_a : 반공주파수, $\Delta f = f_a - f_r$, $a = 0.395$, $b = 0.574$ 이다.

3-2-3. 캐패시턴스 및 공진주파수의 온도변화율

강유전성 세라믹을 실용화할 경우, 비유전상수, 유전손실, 전기기계 결합계수 및 온도특성이 양호해야 한다. 따라서 제작된 시편에 대해 캐패시턴스와 공진주파수의 온도변화율을 측정하여 실용소재로의 응용 가능성을 조사하였다.

3-2-4. 미세구조

MnO₂를 첨가하여 제작한 시편에 대해 불순물이 결정립 성장 및 강유전 특성에 미치는 효과를 관찰하기 위해 시편을 연마한 후 열적 에칭법 (thermal etching)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 비유전상수 및 큐리온도

표 4-1은 본 실험에서 제작한 시편의 조성 및 압전특성을 나타낸 것이다.

각 시편에 대해 MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 비유전상수는 증가하였으며, 이는 결정립 내부의 기공 및 불순물 원자가 유동효과 (fluxing effect)에 의해 입계층으로 이동하여 균질한 결정립 내부가 형성되었기 때문이라 생각된다.

그림 4-1은 제작된 시편의 상전이 온도인 큐리온도를 조사하기 위해 온도 변화에 따른 비유전상수를 측정한 것이다.

표 4-1. 시편의 조성 및 압전특성
Table.4-1. Compositions and piezoelectric properties of specimens.

COMPO-SITION	MnO ₂ (wt%)	$\frac{E_{31}}{E_3}$	F_r (KHz)	$\tan\delta$	k_p	F_c (Hz-M)
S-8 5/48/47	0	237.75	181.40	0.052	36.2	2140.52
	0.5	269.51	176.52	0.025	42.5	2082.94
	1	252.16	202.27	0.009	40.4	2265.42
	1.5	306.12	165.35	0.013	39.4	2000.74
	2	338.27	172.47	0.056	38.3	2069.64
S-10 10/48/42	0	298.41	163.38	0.030	34.2	1927.88
	0.5	308.30	157.62	0.015	39.6	1907.20
	1	365.63	151.35	0.020	39.1	1770.80
	1.5	324.21	152.63	0.022	38.0	1846.82
	2	425.35	142.28	0.038	35.0	1707.90
S-15 15/48/37	0	395.85	170.28	0.046	33.0	2032.90
	0.5	431.84	183.21	0.029	38.9	2161.88
	1	547.12	182.12	0.014	41.8	2149.16
	1.5	541.98	142.39	0.037	37.2	1765.64
	2	605.41	151.51	0.035	38.7	1818.12

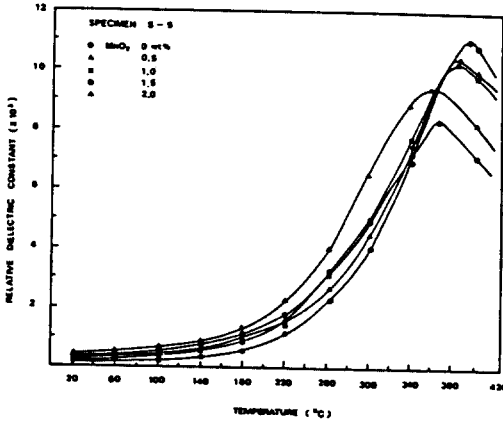


그림 4-1. 온도에 따른 비유전상수
Fig.4-1. Relative dielectric constants as a function of temperature.

시편 S-5 + MnO₂ (0 wt.%) 의 경우, 큐리온도는 395 [C] 에서 발생하였으며, 비유전상수는 11,800 의 최대값을 나타내었다. 또한 넓은 온도 범위에서 상전이가 발생하였으며, 이는 복합 페로브스카이트 결정구조의 PSN-PT-PZ 세라믹이 상경계 부근에서 결정격자의 불안정성과 고용체 성분의 불균일성에 기인하여 확산형 상전이 (diffused phase

transition) 를 한다는 V.A. Isupov 12) 의 보고와 잘 일치하고 있다.

그림 4-2는 MnO₂ 첨가량에 따른 큐리온도의 변화를 나타낸 것이다.

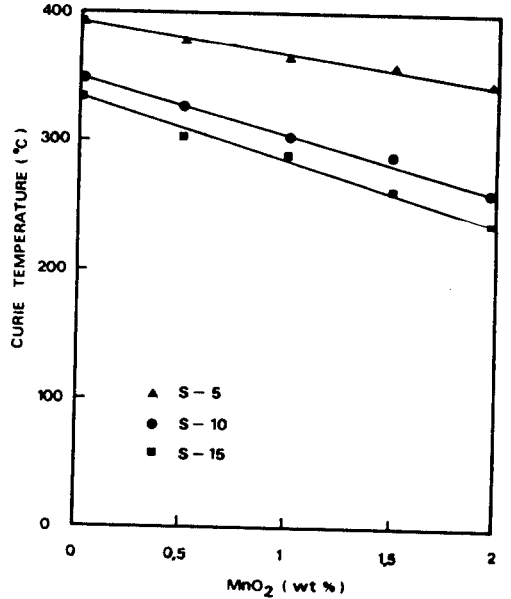


그림 4-2. MnO₂ 첨가량에 따른 큐리온도
Fig.4-2. Curie temperature as a function of added MnO₂

MnO₂ 의 첨가량이 증가할수록 큐리온도는 선형적으로 감소하였으며, 이는 결정립 내부에 존재하는 기공 및 미반응물질의 제거로 인한 공간전하장 (space charge field) 의 감소에 기인하기 때문이다.

4-2. 전기기계 결합계수 및 유전손실

그림 4-3은 MnO₂ 첨가량에 따른 시편의 전기기계 결합계수와 유전손실을 나타낸 것이다.

전기기계 결합계수는 시편 S-5 + MnO₂ (0.5 wt.%) 에서 0.425로 가장 높게 나타났으며, 유전손실은 시편 S-5 + MnO₂ (1 wt.%) 에서 0.009로 가장 작게 나타났다.

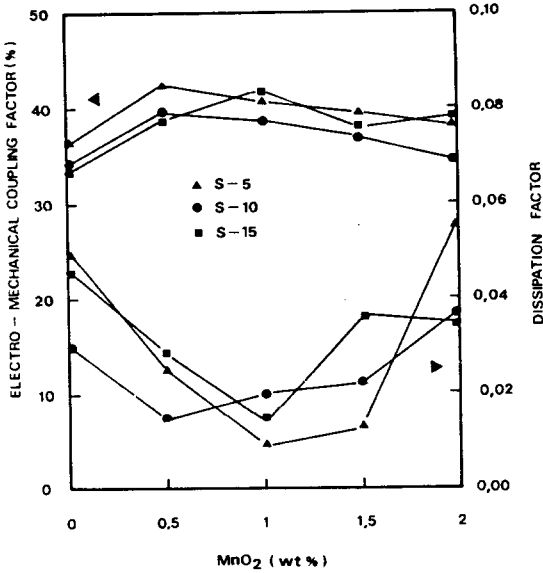


그림 4-3. MnO₂ 첨가량에 따른 전기기계 결합계수와 유전손실

Fig.4-3. Electro-mechanical coupling factor and dissipation factor as a function of added MnO₂

4-3. 캐패시턴스 및 공진주파수의 온도변화율

그림 4-4는 온도 변화에 따른 캐패시턴스의 변화율을 나타낸 것이다.

시편 S-10 + MnO₂ (0 wt.%) 의 경우 20 ~ 80 [°C] 범위에서 캐패시턴스의 온도변화율은 0.05 [%/°C]로 양호한 온도의존성을 나타내었으며, 80 [°C] 이상에서는 온도 증가와 함께 결정격자의 불안정성이 증가하여 캐패시턴스의 온도변화율은 급격히 증가하였다.

그림 4-5는 시편 S-10 (PSN:PT:PZ, 10:48:42) 의 온도에 따른 공진주파수의 변화율을 나타낸 것이다.

MnO₂ 가 첨가되지 않은 경우 20~80[°C] 범위에서 공진주파수의 온도변화율은 0.07 [%/°C]로 비교적 크게 나타났으나, MnO₂

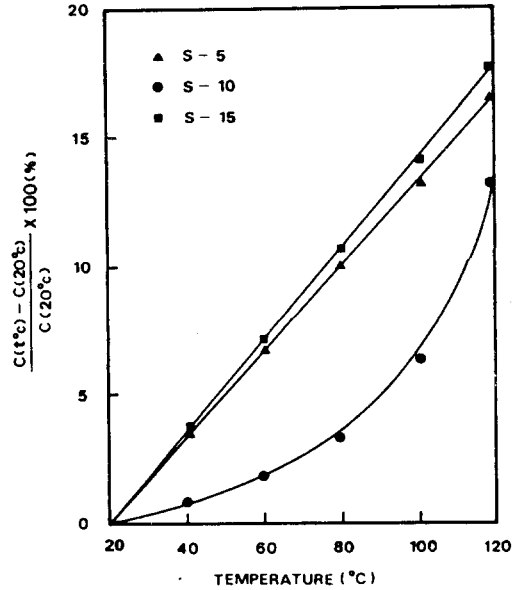


그림 4-4. 온도에 따른 캐패시턴스의 변화율

Fig.4-4. Capacitance variation rate as a function of temperature.

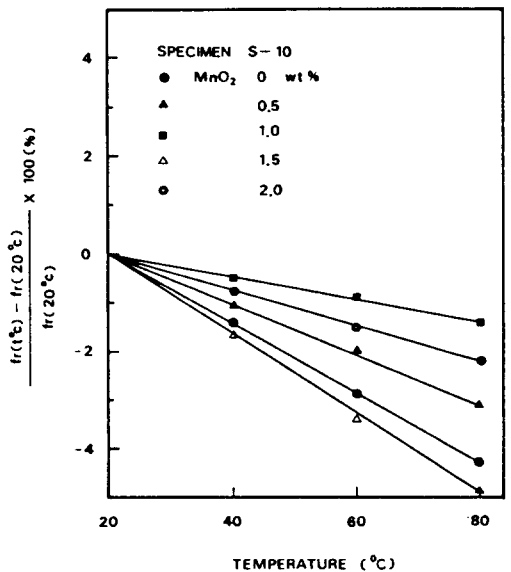


그림 4-5. 온도에 따른 공진주파수의 변화율

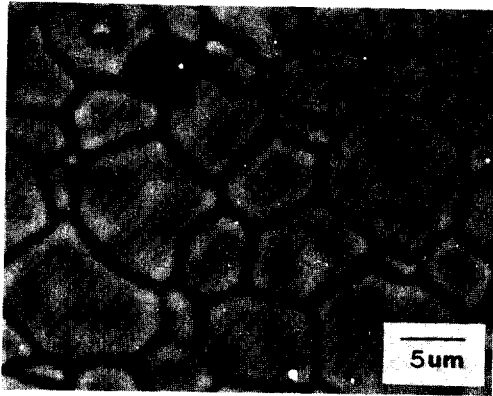
Fig.4-5. Resonant frequency variation rate as a function of temperature.

가 1 [wt.%] 첨가된 시편에서는 0.02 [%/C]로 양호한 특성을 나타내었다. 이와같이 MnO_2 의 첨가는 공진주파수의 온도의존성을 향상시켰으며, 이는 기공 및 미반응물질의 제거로 인한 소극전계 (depolarizing field)의 감소에 기인하여 결정립내의 자발분극(P_s)이 안정되기 때문이라 생각된다.

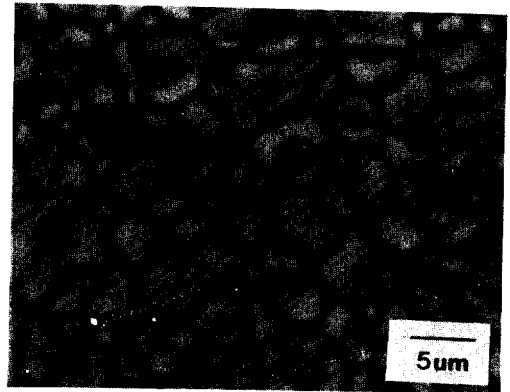
4-4. 미세구조

사진 4-1은 시편 S-5 (PSN:PT:PZ, 5:48:47)에 대한 MnO_2 첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 것이다.

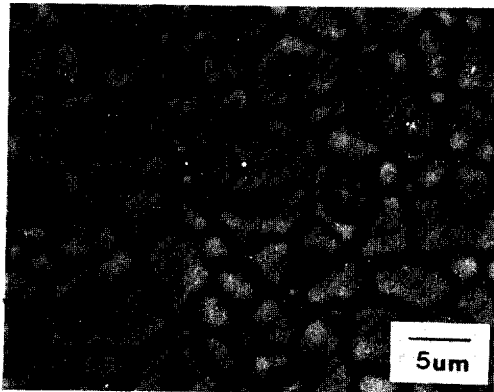
MnO_2 가 첨가되지 않은 시편 사진(a)에서는 결정립내에 파이로클로 (pyrochlore)상, 미반응물질 및 기공들의 집단인 클러스터 (cluster) 등이 존재하였으나, MnO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 결정립 성장은 억제되어 유도효과에 의해 클러스터 및 미반응물질등은 제거되었다. 이러한 사실로부터 MnO_2 의 첨가는 결정립내의 기공 및 미반응물질을 결정입계로 축출시켜 시편의 유전적, 압전적 특성은 향상시키나, pyrochlore 상의 제어에는 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다.



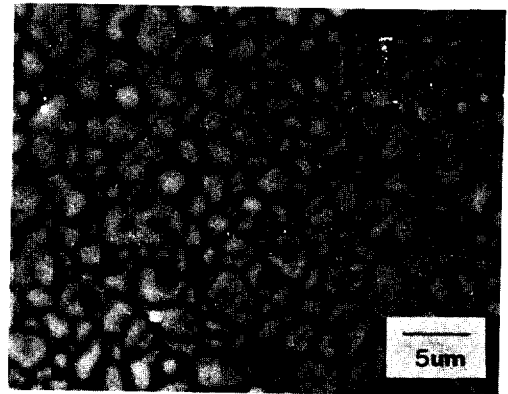
(a) S-5 (0wt%)



(b) S-5 (0.5wt%)



(c) S-5 (1wt%)



(d) S-5 (2wt%)

사진 4-1. 시편 S-5의 미세구조 ($\times 1500$)

Photo.4-1. Microstructures of S-5 specimens ($\times 1500$)

5. 결 론

본 연구에서는 MnO₂가 첨가된 PSN-PT-PZ 세라믹을 일반소성법으로 제작한 후 유전적, 압전적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제작된 시편의 비유전상수는 MnO₂의 첨가량에 따라 증가하여 시편 S-15+MnO₂ (2 wt.%)의 경우 605.41로 가장 크게 나타났으며, 큐리온도는 MnO₂의 첨가량이 증가할수록 선형적으로 감소하였다.
 2. 시편의 전기기계 결합계수는 시편 S-5+MnO₂ (0.5 wt.%)에서 0.425로 가장 높은 값을 나타내었으며, 유전손실은 시편 S-5+MnO₂ (1 wt.%)에서 0.009로 가장 낮게 나타났다.
 3. 시편 S-10의 경우 20~80 [°C] 범위에서 캐패시턴스의 온도변화율은 0.05 [%/°C], 시편 S-10+MnO₂ (1 wt.%)의 경우 공진주파수의 온도변화율은 0.02 [%/°C]로 양호한 특성을 나타내었다.
 4. MnO₂의 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 감소하였으며, 시편 S-5+MnO₂ (2 wt.%)의 경우 1.4 [μm]로 가장 작게 나타났다.
- 이상과 같은 결론으로 부터 PSN:PT:PZ 세라믹에 대한 MnO₂의 첨가량을 적절히 조절함으로써 유전적, 압전적 특성을 향상시킬 수 있었으며, 시편 S-10+MnO₂ (0 wt.%)의 경우 캐패시턴스의 온도변화율은 0.05 [%/°C]로 온도보상용 세라믹 콘덴서로, 시편 S-5+MnO₂ (0.5, 1 wt.%)와 시편 S-15+MnO₂ (1 wt.%)의 경우 전기기계 결

합계수가 0.4 이상을 나타내어 압전진동자로, 시편 S-10+MnO₂ (1 wt.%)의 경우 공진주파수의 온도변화율이 0.02 [%/°C]로 비교적 안정하여 주파수 필터로의 응용이 가능하리라 생각된다.

참고문헌

- 1) G.Smolenskii et al ; *Sov.Phys-Solid State*, 1, 1429~1437(1960).
- 2) H. Ouchi et al ; *J.Am.Ceram.Soc.*, 48, 630(1965).
- 3) -ノ瀬昇 ; *壓電セラミック材料*, 學獻社 (1978).
- 4) S. Nomura, et al ; *Ferroelectrics*, 50, 197~202(1983).
- 5) T.Ogawa, et al ; *窯業協會誌*, 9, 510~519(1984).
- 6) A.Bailey, et al ; *Proc. sixth IEEE ISAF*, 384~387(1986).
- 7) J. Chan ; *Acta. Metallurgica*, 10, 787~797(1962).
- 8) R.B. Atkin, et al ; *J.Am.Chem.Soc.*, 54, 5, 265~270(1971).
- 9) J.E. Burke ; *J.Am.Ceram.Soc.*, 40, 80~85(1956).
- 10) B. Jaffe, et al ; *Measurement of Piezoelectric Ceramics* (1961).
- 11) 尾上 ; *日本音響學會 講演論文集II* (1964).
- 12) V.A. Isupov ; *Sov. Phys-Solid State*, 5, 1. 136~140(1963).