

MnO₂ 첨가에 따른 PbTiO₃계 세라믹스의 구조적, 전기적 특성

論文
44~11~13

Structural & Electrical Properties of PbTiO₃ System as a Function of MnO₂ Addition

洪 在 一*·柳 周 錄**·尹 錄 祥***·尹 洪熙***·張 樂 元***·朴 昌 煉§

(Jae-IL Hong · Joo-Hyun Yoo · Hyun-Sang Yoon · Kwang-Hee Yoon · Nak-Won Jang · Chang-Yub Park)

Abstract – In this study, the structural, electrical and dielectric properties were investigated in (Pb_{0.76} Ca_{0.24})[(Co_{1/2} W_{1/2})_{0.04} Ti_{0.96}]O₃ system ceramics which were manufactured with the addition of MnO₂. According to the increment of MnO₂ addition, tetragonality was decreased. The specimen added with 1.5 mol% MnO₂ and sintered at 1150°C showed the highest density of 7.06[g/cm³]. The variations of grain size as a function of MnO₂ addition were negligibly small. But grain was grown until 7.88[μm] with increasing sintering temperature. Electromechanical coupling factor planar mode K_p was decreased to a small value of K_p ≈ 0 in all the specimens added with MnO₂ and sintered at 1150°C & 1200°C.

Key Words : Tetragonality, Electromechanical Coupling Factor Planar Mode K_p, Grain

1. 서 론

유전상수가 큰 Pb(Zr, Ti)O₃ 계의 2성분계나 3성분계 세라믹스는 다른 부품과의 임피던스 정합이 어렵고, 고주파수에서 사용되는 두께방향진동 진동자를 제작할 경우 경진동의 전기기계 결합계수 K_p가 두께방향 진동모드의 전기기계 결합계수 K_t와 거의 같기 때문에 K_p에 의해 불요진동이 발생해서 우수한 두께방향진동 진동자를 만들기가 어렵다는 문제점이 발생하였다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 유전상수가 비교적 낮고 전기기계 결합계수의 이방성이 (K_t/K_p)이 크며 curie점이 높고 경시 변화율이 낮은 PbTiO₃계 세라믹스가 각광받기 시작하였다.[1] 그러나 PbTiO₃계 세라믹스는 소결이 잘 안되고, 분극하기가 또한 어려운 결합을 가지고 있다. 이는 정방성(c/a)이 1.064로 매우 커서 소결후 강은과정에서 큐리온도(약 400°C)를 지날 때 결정구조가 입방정계에서 정방정계로 바뀌면서 내부 응력이 크게 되어 균열이 생기기 때문이다.

이러한 문제점 때문에 Y. Yamashita 등은 Pb의 일부를 알칼리토금속인 Ba, Sr, Ca로 치환시키고 소량의 Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O₃를 고용시켜 해결하였다.[2] 특히, (Pb, Ca)TiO₃계 세라믹스는 K_t가 52%, K_p가 4.3%로 작기 때문에 큰 전기기계결합계수의 이방성(K_t/K_p=12)을 갖고 있다.

본 연구에서는 두께방향 진동의 수중 초음파기기용을 위한 Pb/TiO₃계 세라믹스에 Ca를 Pb와 치환하고 Co, W을 Ti와 치환한 (Pb_{0.76} Ca_{0.24})[(Co_{1/2}W_{1/2})_{0.04} Ti_{0.96}]O₃계 세라믹스에서 소결성을 개선하고 비저항을 높이고자 MnO₂를 첨가하였다.

이는 Y. Yamashita 등이 MnO[3], J. H. Liao 등이 MnCO₃[4]를 첨가하여 제작하였으나, 본 실험에서는 MnO₂를 첨가하고, 소성온도를 변수로 두어 MnO₂와 소정온도가 제반 구조적, 전기적, 유전적 특성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서는 (Pb_{0.76} Ca_{0.24})[(Co_{1/2} W_{1/2})_{0.04} Ti_{0.96}]O₃계 암전세라믹스에 MnO₂를 0.05, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 [mol%]를 첨가하여 산화물 혼합법으로 원료 분말을 준비하여 850°C에서 2시간 하소(calcining)한 다음[3], 1000[kg/cm²]의 압력을 가하여 20ψ × 1.5[mm]의 크기로 성형한 후 소성온도를 1100, 1150, 1200°C로 MnO₂첨가함에 따라 표2.1 처럼 2시간 소성하였다. 제조된 시편은 초음파로 세척하고 간조시킨 후에 Dupont 7095은 전극을 실크스크린법으로 부착하여 600°C에서 10분간 열처리하였다.

또한 모든 시편은 30kV/cm의 전계로 100°C의 실리콘 유속에서 20분간 분극처리를 하였다. 또한 EMAS에 따라 두께방향 진동모드는 17.5x1.75[mm], 경진동모드는 17.5x1.0[mm], 길이방향 선축진동 모드는 12x3x1[mm]로(각각 K_t, K_p, K₃₁ 측정용) 준비하였으며, 밀도는 수은법을 이용하였고 결정구조와 미세구조는 각각 XRD, SEM 사진을 이용하여 관찰하였으며 유전상수 및 저항율은 각각 LCR meter[HP4194A]와 Keithly사의 181 Nanovoltmeter를 이용하여 계산식으로 구하였으며, 전기적 특성은 Impedance/Gain-Phase Analyzer[HP4194A]를 사용하여 관찰하였다.

* 正會員 : 大冓工業専門大 電氣科 助教授 · 工博

** 正會員 : 世明大 工大 電氣工學科 助教授 · 工博

*** 正會員 : 延世大 大學院 電氣工學科 博士課程

§ 正會員 : 延世大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

接受日 : 1994年 8月 11日

1次 修正 : 1994年 12月 14日

2次 修正 : 1995年 4月 11日

3次 修正 : 1995年 10月 9日

표 2.1 MnO₂ 첨가량과 소성조건에 따른 시편의 분류
Table 2.1 Classification of the specimens with added MnO₂ weight and sintering condition

온도\MnO ₂	0.0mol%	0.5mol%	1.0mol%	1.5mol%	2.0mol%	3.0mol%
1100°C	H1-0	H1-1	H1-2	H1-3	H1-4	H1-5
1150°C	H2-0	H2-1	H2-2	H2-3	H2-4	H2-5
1200°C	H3-0	H3-1	H3-2	H3-3	H3-4	H3-5

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 3.1은 1150°C에서 2시간 동안 소성한 시편의 MnO₂에 따른 X선 회절도이며 표3.1에는 X선 회절 분석결과를 나타내었다. 그림 3.1의 X선 회절도에서 회전각 2θ 가 30°~34°나 42°~49°사이에서 각각 (101), (110) 및 (002), (200)면위에서 peak의 분리가 나타나는 것으로 보아 정방정계(tetragonal system)

표 3.1 MnO₂첨가와 소성온도에 따른 격자상수와 밀도
Table 3.1 Lattice Parameters and density of Specimens with MnO₂ addition, sintering temperature

시편 종류	a ₆	c	정방성 (c/a)	이론밀도	밀도	상대밀도 (%)
H2-0	3.9001	4.0766	1.0453	7.12	7.04	98.9
H2-01	3.9111	4.0793	1.0430	7.08	6.99	98.7
H2-02	3.1959	4.0758	1.0408	1.07	6.98	98.7
H2-3	3.9111	4.0654	1.0395	1.10	7.06	99.4
H2-4	3.9111	4.0637	1.0390	7.11	6.88	96.7
H2-5	3.9143	4.0654	1.0386	7.09	6.91	97.4
H1-3	3.9159	4.0706	1.0395	1.08	6.68	94.3
H3-3	3.9159	4.0706	1.0395	1.08	6.97	98.4

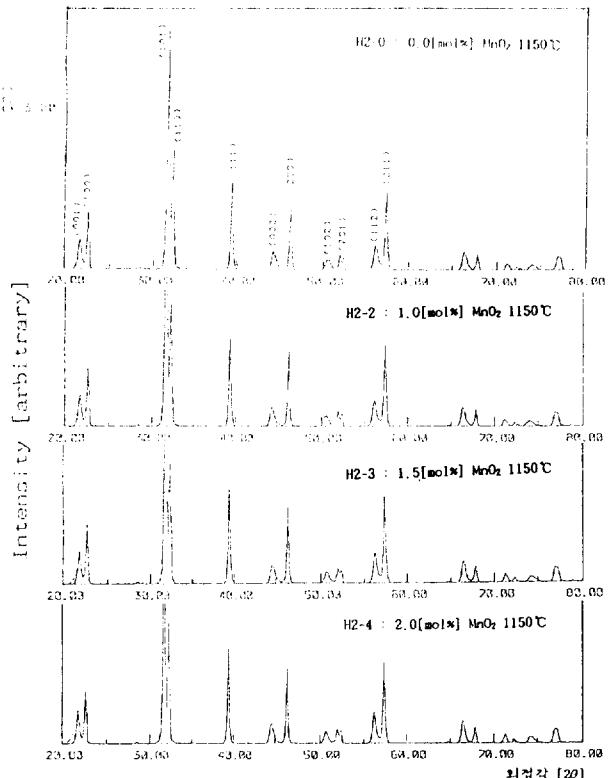


그림 3.1 MnO₂ 첨가량과 소성온도에 따른 X선 회절 모양
Fig. 3.1 X-ray diffraction patterns with MnO₂ addition and sintering temperature

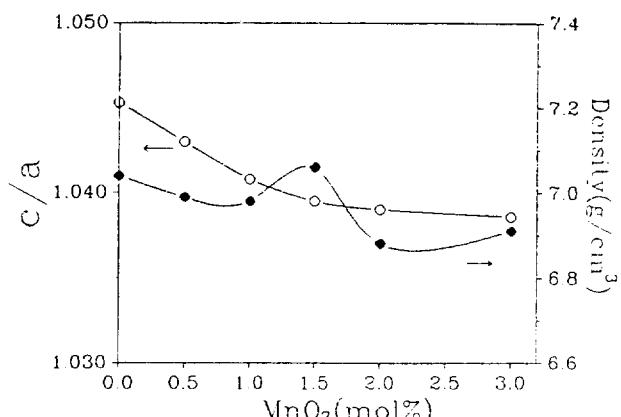


그림 3.2 MnO₂ 첨가량에 따른 정방정고 밀도 변화

Fig. 3.2 Variations of tetragonality and density with MnO₂ additive

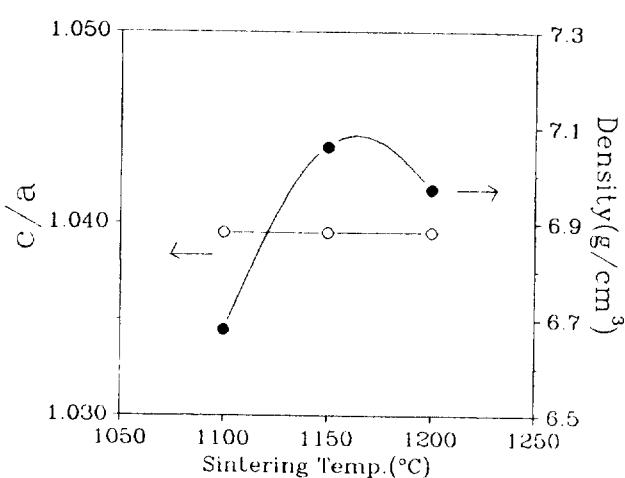


그림 3.3 소성온도에 따른 정방성과 밀도변화

Fig. 3.3 Variations of tetragonality and density with sintering temperature

임을 알 수 있었다.[5, 6]

그림 3.2에서 MnO₂ 첨가량의 증가에 따라서 정방성(tetragonality)이 감소한것은 cooks의 보고[7]와 같이 Mn이 3가로서 ABO₃구조의 B자리에 치환되는데 MnO₂의 이온 반경(0.66Å)이 Ti⁴⁺의 이온반경(0.68Å) 및 Co²⁺의 이온반경(0.72Å)보다 적으므로 평균 부피가 감소되어 Goldschmit rule에 따라서 격자상수 c와 unit cell volume이 감소하기 때문이라고 한것과 일치하고 있다. MnO₂ 1.5mol% 첨가된 시편에서 밀도가 7.06[g/cm³]으로 가장 좋은 값을 나타내었다. 이는 그레인이 작은경우 치밀화가 쉽게 일어나기 때문이라 생각한다.

그림 3.3에서 MnO₂ 1.5[mol%] 첨가한 시편의 소성온도에 따른 정방성은 전혀 변화가 없었으나 소성온도에 따른 밀도는 1100°C에서 가장 밀도가 낮았고 1150°C에서 최고값을 보이고 1200°C에서 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 850°C에서 하소활시에 미처 반응 하지 못한 PbO가 액상으로 (Liquid Phase)있다가 본 소성시 치밀화를 촉진시키는 과정에서 1150°C가 적절 했으며, 1200°C 이상에서 밀도가 감소한 이유는 격자점에 있는 Pb 및 그레인 경계의 PbO 휘발에 의한 것으로 생각된다.

3.2 미세구조의 변화

MnO_2 첨가량과 소성온도에 따른 미세구조변화를 SEM으로 관찰한 결과를 사진 3.1에 나타내었다. 여기서, SEM 사진배율은 (a)와 (g)만 5000배이며 나머지는 200배율이다.

사진을 기초로 하여, Linear Intercept법으로 계산한 그레인의 크기를 표3.2에 나타내었다. MnO_2 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 나타내고 있는 사진 3.1(a)부터 (f)까지에서 그레인의 크기를 비교해 보면 MnO_2 0.5[mol%] 첨가시 약간 증가한 후 1.5[mol%]까지 $2.66\mu\text{m}$ 로 감소하였다가 다시 증가하였다. MnO_2 가 1mol[%] 이상에서 그레인 성장이 억제되는 이유는 침가된 이온이 그레인 경계에 임종되어 그레인 사이의 결합력을 증가시키는 경향이 있기 때문이라 생각된다.

또한 소성온도에 따른 변화는 매우 커서, 1200°C로 소성시 사진 3.1(h)처럼 $7.88\mu\text{m}$ 까지 그레인의 성장하였다.

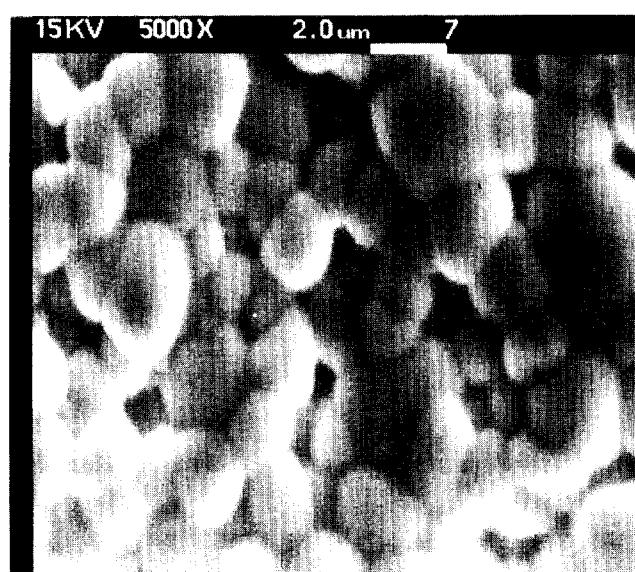
표 3.2 MnO_2 첨가량과 소성온도에 따른 그레인의 크기

Table 3.2 Grain size with MnO_2 addition and sintering condition

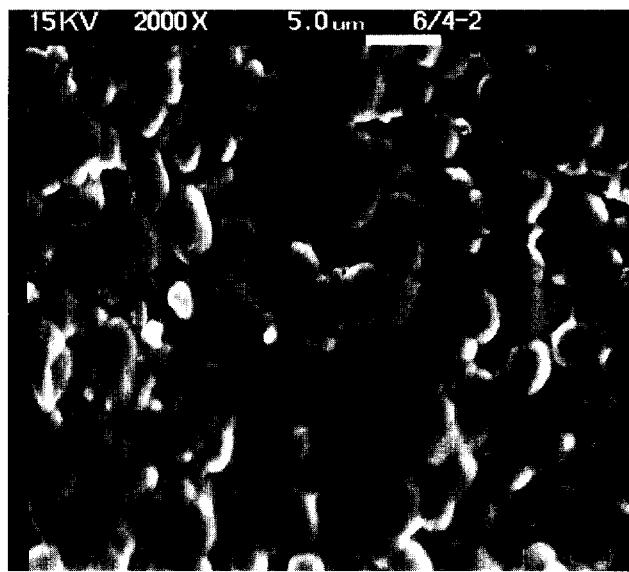
시편 번호	그레인 크기 [μm]
H2-0	2.30
H2-1	3.25
H2-2	2.99
H2-3	2.67
H2-4	2.77
H2-5	3.03
H1-3	1.66
H3-3	7.88

3.3 유전상수 및 저항률의 변화

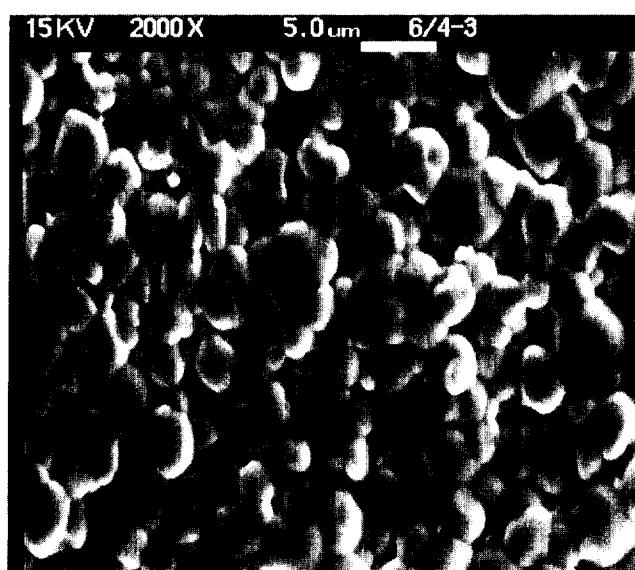
그림 3.4는 1150°C에서 2시간 소성한 시편의 MnO_2 첨가량에 따른 온도에 대한 유전상수의 변화이며 큐리온도의 변화



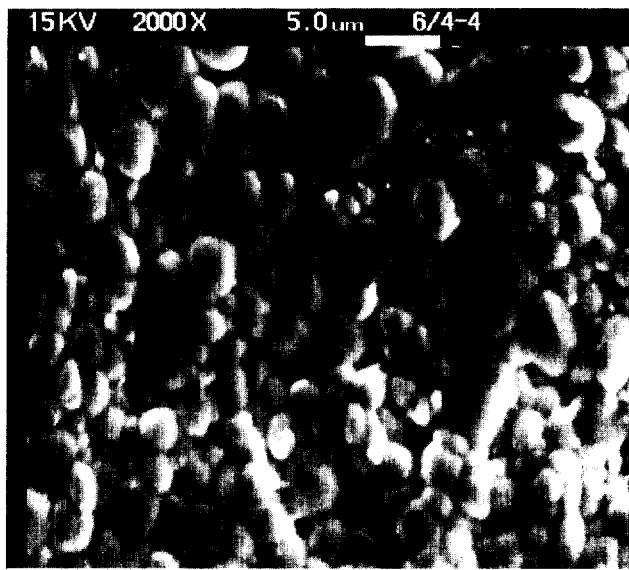
(a) H2-0 : 0.0% 1150°C



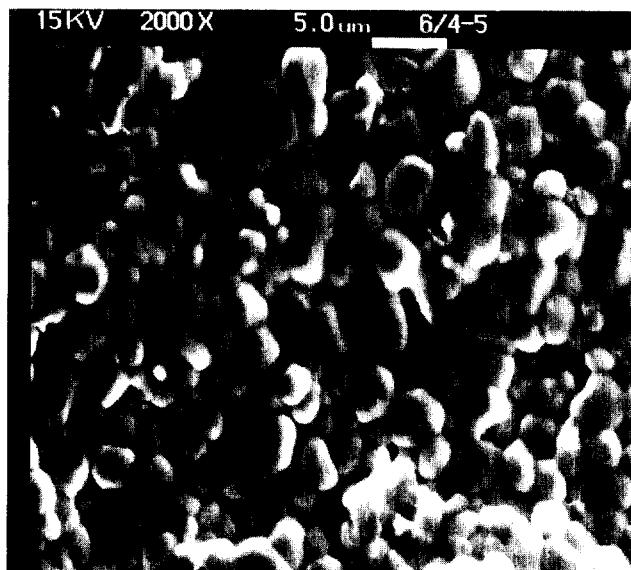
(b) H2-1 : 0.5mol%



(c) H2-2 : 1.0mol%



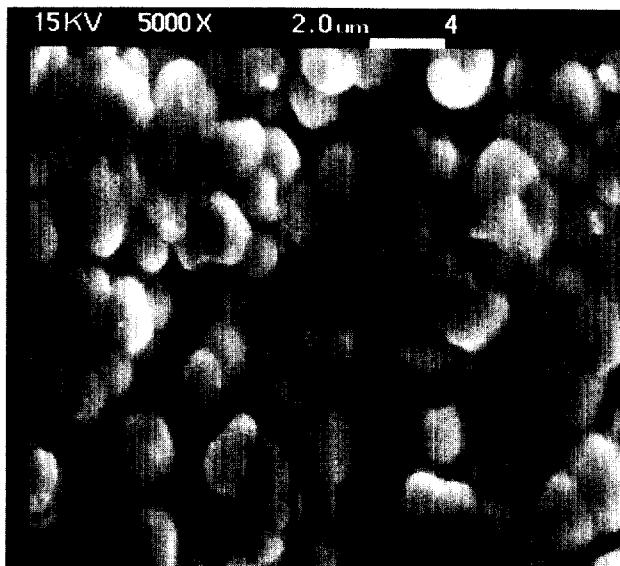
(d) H2-3 : 1.5mol%



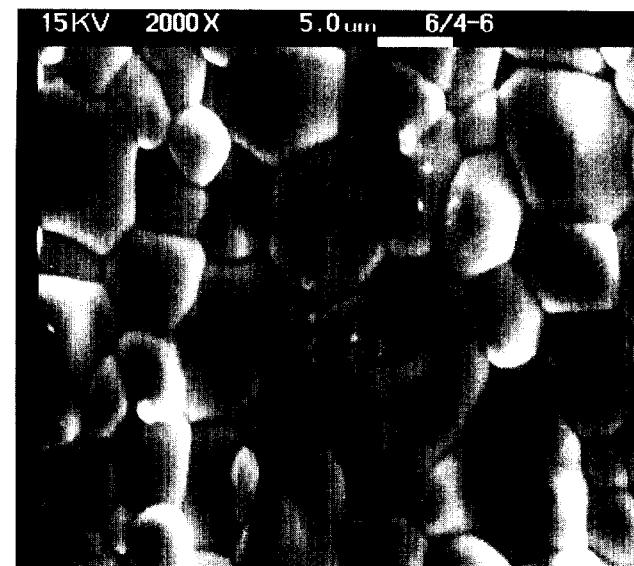
(e) H2-4 : 2.0mol%



(f) H2-5 : 3.0mol%



(g) H1-3 : 1100°C



(g) H3-3 : 1200°C

사진 3.1 MnO₂ 첨가량과 소성온도에 따른 미세 구조

photo 3.1 Microstructure with MnO₂ addition and sintering temperature

는 그림 3.5에 별도로 나타내었다.

그림 3.5에서 MnO₂를 0.5[mol%]첨가시 큐리온도가 증가 했다가 MnO₂ 첨가량의 증가에 따라 계속 감소함을 보이고 있다. 또한 큐리온도에서의 유전상수는 MnO₂ 첨가량에 따라 2.0[mol%]까지 감소하다가 다시 증가하였다.

그림 3.6은 1150°C에서 소성한시편에 대한 MnO₂첨가량에 따른 상온에서의 저항율 변화이다. MnO₂가 1.5[mol%]까지 저항률이 증가하였으며 그 이후 부터는 감소하였다. 이는 Yamashita등이 본 논문과 같은 조성에서 MnO₂첨가에 따른 저항율 변화와 유사한 경향을 보이고 있다.[3]

S. M. Alexander등은 Mn이온의 온도에 따른 변화를 다음과

같이 보고하였다.

MnO ₂	515°C	1080°C	1650°C	MnO
4'	—	—	—	2'

그림 D.T.A 분석으로 PZT형성 온도에서 Mn이온이 3가로 존재한다고 하였다.

본 실험에서, MnO₂에 따른 저항율변화를 측정해 본 결과 1.5mol%를 전호하여 크게 변화하였다. 0.5mol% MnO₂ 첨가시에는 Mn³⁺가 Ti⁴⁺에 치환하여 억셀터 불순물로 작용

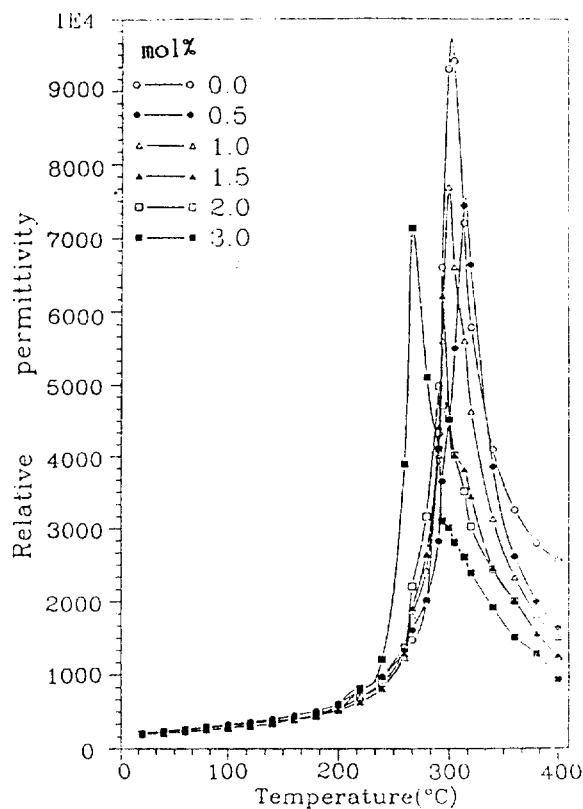


그림 3.4 MnO₂첨가량에 따른 유전상수의 온도의 준성
Fig. 3.4 Temperature dependence of relative permittivity with MnO₂ additive

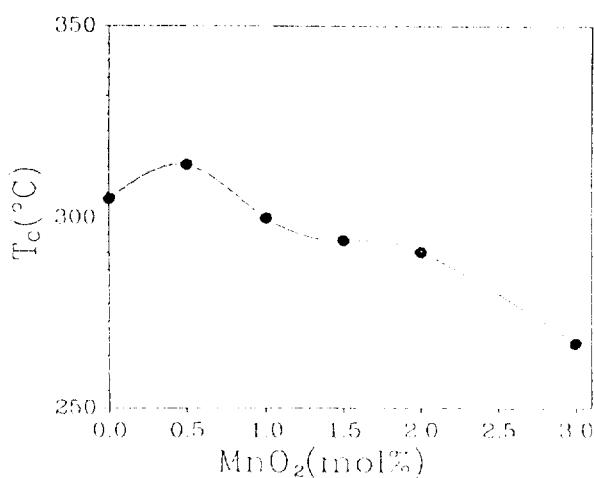


그림 3.5 MnO₂ 첨가량에 따른 큐리온도의 변화
Fig. 3.5 Variation of curie Temperature with MnO₂ additive

정공이 발생하게 되어 캐리어 농도가 증가, 표3.3처럼 K_t가 감소되었으며 저항율도 다소 감소된 것이라 생각된다. 또한 0.5mol% MnO₂이후에는 Mn³⁺가 Co⁴⁺에 치환하여 도너 불순물로 작용, 전자가 발생하여 전자-정공보상효과에 의해 캐리어 농도가 감소 K_t의 증가와 점차 저항율도 증가 하였다. 1.5mol%이후에는 K_t 및 저항율이 다시 감소하였는데 이는 MnO₂의 고용 한계를 넘어 MnO₂가 그레인 경계에 편석되었기 때문이라 생각된다.[8] 저항율은 분극에 영향을 미치는데, 저

항율이 낮게되면 분극시 누설전류가 발생할 이하이 있기 때문에 고전계인가가 불가능하다. 그러나, MnO₂를 첨가함으로써 저항율이 증가되어 30Kv/Cm까지의 고전계 인가가 가능하기 때문에 본 실험에서 제작한 (Pb_{0.76} Ca_{0.24})[Co_{1/2}W_{1/2}]_{0.04}Ti_{0.96}O₃계 세라믹스의 분극처리를 할 수 있었다. 이는 Yamashita등의 MnO 첨가와 비교할때 다소 저항율이 떨어진 값을 나타낸 것으로 40~50Kv/Cm까지의 고전계 인가가 불가능하였으며, 분극 전계에 따른 제반 물성 특성을 측정하지 못하였다.

저항율이 떨어진 이유는 기본조성에 MnO₂를 불순물로 첨가할 때 소성온도 (1100~1200°C)에서는 Mn이 3가로 존재하게 되나, 보다 안정한 화합물인 MnO보다 고용이 잘 안되어 그레인 경계에 많은 양이 편석된 것으로 생각된다.

표 3.3은 MnO₂ 첨가량과 소성온도에 따른 K_p와 K_t시편의 특성이다. 1150°C, 1200°C로 소성한 경우에 MnO₂를 첨가한

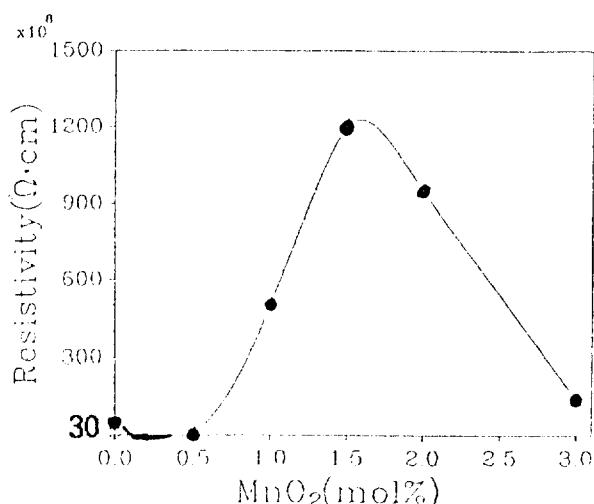


그림 3.6 MnO₂ 첨가량에 따른 저항율의 변화
Fig. 3.6 Variation of resistivity with MnO₂ addition

표 3.3 MnO₂첨가량과 소성온도에 따른 시편의 특성
Table 3.3 Characteristics of specimens with MnO₂ addition and sinteringtemperature

시편종류	ϵ_r	Nt[Hz · m]	k _t [%]	k _p [%]
H1-0	212.32	2095.3	31.2	15.1
H1-1	233.15	2071.1	31.5	11.3
H1-2	238.05	2186.7	16.6	10.5
H1-3	234.25	2181.6	37.7	7.2
H1-4	231.32	2200.4	39.5	8.0
H1-5	226.02	2188.3	30.4	8.5
H2-0	190.67	2238.5	35.0	8.5
H2-1	217.22	2295.2	17.8	≈ 0
H2-2	204.26	2261.9	31.2	≈ 0
H2-3	202.89	2180.8	49.0	≈ 0
H2-4	206.44	2128.3	41.7	≈ 0
H2-5	210.07	2145.2	36.4	≈ 0
H3-0	190.25	2203.5	31.0	10.2
H3-1	184.21	2227.1	25.7	≈ 0
H3-2	186.05	2270.5	30.3	≈ 0
H3-3	183.40	2214.5	42.3	≈ 0
H3-4	184.19	2144.8	38.6	≈ 0
H3-5	187.24	2160.2	32.7	≈ 0

참 고 문 헌

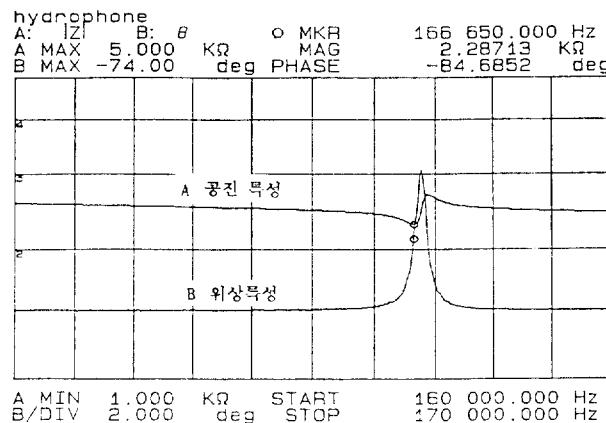


그림 3.7 시편 H1-3의 공진 및 위상 특성

Fig. 3.7 Resonance & Phase Properties of H1-3 specimen

모든 시편에서 거의 $K_p=0$ 을 나타냈다. 이는 1100°C 로 소성한 경우보다 그레이크기가 증가하여 보다 많은 90° 도매인을 갖기 때문인데, 일반적으로 그레이크기가 큰 강유전체 세라믹스는 그레이크기가 작은 것보다 보다 많은 90° 도매인을 갖는 것으로 알려져 있다.[3] 따라서, 1100°C 소성된 조성보다 분극시에 더욱 많이 90° 도매인이 회전하게 된다. L. Pardo 등은[4] 적절한 미세구조를 갖는 세라믹스가 상대저공로 높은 퍼센트의 90° 도매인 재배열을 이루도록 분극 되며 90° 도매인 재배열로 인해 미소 크랙과 같은 어떠한 결합으로 인해 결합부분에서 에너지 흡수와 탄성과의 분산이 이루어져 기계적 품질계수 Q_m 을 저하시켜 경진동 모드 전기기계결합계수 K_p 를 감쇠 시킨다고 하였으며[4], 본 실험에서도 이와 같은 결과로 생각된다.

그림 3.7은 경진동 모드로 준비한 H1-3시편에 대한 분극후 1년 경과한 후에 측정한 공진 및 위상 특성이다.

H1-3는 $K_p=7.2\%$ 에서 $K_p=5.9\%$ 로 거의 떨어지지 않았으나 MnO_2 를 첨가하여 $1150, 1200^{\circ}\text{C}$ 에서 소성한 시편에서는 1년전이나 1년후도 거의 같이 $K_p=0\%$ 로 본인이 실현한 공진, 반공진 방법의 측정 시스템으로는 시호레벨이 너무 낮아 관찰이 불가능하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 $(\text{Pb}_{0.76} \text{Ca}_{0.24})[(\text{Co}_{1/2} \text{W}_{1/2})_{0.04} \text{Ti}_{0.96}] \text{O}_3$ 계에 MnO_2 를 첨가하여 시편을 제조하여 이에 따른 전기적, 구조적 유전적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) MnO_2 첨가량의 증가에 따라서 저항율이 감소하였으며 밀도는 MnO_2 1.5[mol%] 첨가하고 1150°C 에서 소성한 경우 $7.06[\text{g}/\text{cm}^3]$ 으로 가장 높았다.

(2) MnO_2 첨가량의 증가에 따른 그레이크기의 변화는 작았으며 소성온도의 증가에 따라 1200°C 에서 $7.88[\mu\text{m}]$ 까지 성장하였다.

(3) MnO_2 첨가량의 증가에 따라 큐리온도와 큐리온도에서의 유전상수가 대체로 감소하였다.

(4) 저항율은 1100°C 로 소성하고, MnO_2 첨가량이 1.5[mol%] 일때 $1.2 \times 10^{11}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 를 정점으로 증감 및 감소하였다.

(5) 1150°C 와 1200°C 로 MnO_2 를 첨가하여 소서오딘 모든 시편에서 $K_p=0\%$ 로 무시할 만큼 작은 값으로 감소하였다.

- [1] B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics" p. 135, Academic pres, 1975
- [2] Y. amashita, et al. (Ph, Ca)($\text{Co}_{1/2}$, $\text{W}_{1/2}$) TiO_3 Piezoelectric Ceramics & Their Applications Jpn. J. App[Phy. 20, p. 183, Suppl. 20-4(1981)
- [3] 山下洋八, 吉田情一, 高橋孝, "異方性強化した壓電セラミックス", 東レピュ-, 39(6), pp. 504-506, 1984
- [4] L. Pardo, et al. Ferroelectrics, Vol. 94, p. 189-194(1989)
- [5] E. C. Subbarao, J. Am. Ceram Soc, 43[3], p. 119-121 1960
- [6] K. Kakegawa, J. Mohri, ibid, 65[10], p 515-519, 1982
- [7] W. R. Cook Jr. Ibid, Vol. 58, p. 151, 1975
- [8] 김호기, 김맹우등 $\text{Pb}[(\text{Cd}_{1/2} \text{W}_{1/2}) \text{Zr}_{0.505} \text{Ti}_{0.475}] \text{O}_3$ 조성에서의 MnO_2 첨가에 따른 영향 요업학회지 Vol. 25, No. 6, P. 571-576(1988)

저 자 소개

홍재일 (洪在一)

전기학회 논문지 제44권 4호 참조

류주현 (柳周鉉)

전기학회 논문지 제44권 4호 참조

윤현상 (尹鉉祥)

1961년 12월 5일 생. 1988년 인천대 공대 전기공학과 졸업. 1992년 연세대 공대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정

윤광희 (尹光熙)

1964년 1월 18일 생. 1988년 연세대 전기공학과 졸업. 1990년 연세대 동 대학원 전기공학과 졸업. 1993년 ~ 현재 연세대 대학원 전기공학과 박사과정 재학중

장낙원 (張樂元)

1967년 11월 7일 생. 1990년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동대학원 전기공학과 박사과정

박창업 (朴昌燁)

1935년 2월 13일 생. 1958년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1960년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1973년 동 대학원 졸업(공부). 현재 연세대 공대 전기공학과 교수