

(Pb,Nd)(Ti,Mn)O₃ 세라믹의 유전 및 압전특성

임주수 · 신혁재 · 오택희* · 김중희* · 송병무* · 이재신

울산대학교 재료공학 · 금속공학부

*쌍용양회공업(주) 중앙연구소

(1997년 3월 10일 접수)

Dielectric and Piezoelectric Properties of (Pb,Nd)(Ti,Mn)O₃ Ceramics

Joo Soo Lim, Hyuk Jae Shin, Tae Hee Oh*, Jong Hee Kim*, Byung Moo Song*
and Jae Shin Lee

Division of Materials Science and Metallurgical Eng., Univ. Of Ulsan

*Research Center, Ssangyong Cement Industrial Co.

(Received March 10, 1997)

요 약

Nd를 0~20at.% 치환시켜 제조한 (Pb_{1-1.5x}Nd_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ 세라믹의 유전 및 압전특성을 조사하였다. Pb(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃는 소결성이 불량하고 냉각중에 파괴되는 문제가 발생하였으나 Nd³⁺이온을 Pb²⁺ 자리에 치환함으로써 격자 이방성이 감소하고, 소결성도 향상되어 치밀한 미세구조를 얻을 수 있었다. 그러나 Nd³⁺의 치환량이 증가함에 따라 큐리온도가 감소하여 압전특성의 내열성이 감소하였다. (Pb_{1-1.5x}Nd_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ 세라믹의 전기기계적 이방성 (k_t/k_p)은 x=0.1일 때 최대를 보였다. 이 현상은 Pb 격자점을 Nd가 치환함에 따라 결정이방성이 감소하지만, 산소공공을 생성시켜 분극이 용이하게 되는 두 가지 상반된 효과의 결과에 기인한다. 전기기계적 이방성이 10인 (Pb_{0.85}Nd_{0.1})(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ 세라믹을 이용하여 4.5 MHz대역에서 불요파가 거의 없이 양호한 공진특성을 갖는 두께진단모드 공진자를 얻었다.

ABSTRACT

Dielectric and piezoelectric properties of (Pb_{1-1.5x}Ln_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ ceramics with x=0~0.2 have been investigated. Pb(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ showed poor sinterability and cracking on cooling, but the substitution of Nd³⁺ ions into Pb²⁺ sites resulted in dense microstructures without cracking through reducing crystallographic anisotropy. The Nd³⁺ substitution, however, deteriorated the temperature stability of the piezoelectric properties because of lowering the Curie point. Electromechanical anisotropy (k_t/k_p) indicated a maximum value of 10 when x=0.1. This result might be attributed to the counteracting effects that with increasing x, the lattice anisotropy decreases while the poling becomes easier due to the increase in O²⁻ vacancy concentration. Thickness-shear mode resonators with (Pb_{0.85}Nd_{0.1})(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ composition showed good resonant characteristics around 4.5 MHz.

Key words : Lead titanate, Piezoelectric ceramics, Neodymium, Ceramic resonator

1. 서 론

최근 정보통신산업의 비약적인 발전에 따라 고주파 전자기기에 사용되는 전자부품의 중요성이 날로 더해가고 있다. 그 중에서 압전재료를 이용한 공진자나 필터 등의 고주파 부품은 가격과 성능상의 잇점 때문에 중파 및 단파영역의 정보통신기기에 널리 이용되고 있다. 대표적인 압전재료인 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)계 세라믹재료는

경방향 전기기계결합계수(k_p)가 크고, 비교적 안정한 재료적 특성 때문에 경방향 진동모드를 이용하여 100~500 kHz대역의 세라믹 공진자나 필터에 이용되고 있다. 반면 PbTiO₃(PT)는 PZT에 비해 큐리점(T_c)이 높고, 유전율이 작으며, 두께방향의 전기기계결합계수와 경방향 전기기계결합계수의 비인 전기기계적 비등방성(k_t/k_p)이 큰 특징을 갖고 있어, 두께진동모드를 이용한 수 MHz대역의 공진자나 필터에 적당한 특징이 있다.¹⁾

그러나 상온에서 정방정 구조를 갖는 PT는 격자이방성 (c/a)이 매우 커서 시료를 냉각하면서 T_c 를 지날 때 균열이 발생하는 문제 뿐만 아니라 전기비저항이 $10^7 \sim 10^8 \Omega \text{cm}$ 정도로 낮고, 소결성이 불량한 문제도 있다.²⁾ 이 문제들을 해결하기 위하여 Pb를 일부 3가인 희토류 원소로 치환하고, Mn을 미량 첨가한 $(\text{Pb}_{1-5x}\text{Ln}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ 세라믹에 대한 연구가 많이 보고되었다.^{3,9)} Pb격자점에 희토류 원소를 치환하면 격자이방성을 감소시키고, 소결온도를 낮추어 Pb증발문제를 개선시킬 수 있으며, 더욱이 Ti^{4+} 자리에 Mn^{4+} 을 치환하면 전기저항을 높일 수 있다고 알려졌다. 그러나 La을 치환한 $(\text{Pb}_{1-5x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ 에 대한 연구는 많이 진행되었으나, Nd의 치환효과에 대해서는 자세한 보고가 없는 상태이다.

본 연구에서는 MHz대역의 고주파 부품에 유용한 압전재료를 개발하기 위하여 Nd으로 Pb를 일부 치환한 PbTiO_3 세라믹에 대하여 체계적인 연구를 수행하였다. 소결성을 증진시키기 위해 Ti을 Mn으로 2at.% 치환시키고, Pb를 Nd으로 0~20at.% 치환시킨 $(\text{Pb}_{1-5x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 의 소결성, 결정성, 유전 및 압전 특성을 조사하였다. 또한 본 소재의 실용성을 파악하기 위하여 4 MHz대역의 압전세라믹 공진자를 시험 제작하였다.

2. 실험방법

Cerac사제의 순도가 99.85%인 PbO 분말과 순도가 99.9%인 TiO_2 , Nd_2O_3 , MnO_2 분말을 출발원료로 이용하였다. $(\text{Pb}_{1-5x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 화학식에서 조성 x 가 각각 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2가 되도록 원료분말을 칭량하여 일반적인 세라믹 공정으로 시료를 제작하였다. 칭량된 분말과 적정량의 탈이온수 및 zirconia 공돌을 polyethylene 용기에 넣고 24시간 동안 ball milling 방법으로 혼합하였다. 혼합된 반죽을 건조한 다음, 알루미늄 용기에 넣어 850°C 에서 2시간 동안 하소하여 perovskite상이 형성되었음을 X선회절분석법으로 확인하였다. 하소한 분말에 결합제인 PVA용액 미량 첨가하여 원판형으로 가압성형하였다. 성형시 압력은 20 MPa였고, 성형된 시편의 크기는 직경이 18 mm이고 두께가 약 2 mm였다. 성형된 시편들을 밀폐된 알루미늄 용기에 넣어 공기분위기의 전기로를 이용하여 $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였다.

소결한 시편을 1 mm 두께로 연마한 다음, 양면에 Ag paste (Dupont Co. #7095)로 인쇄하고 열처리하여 전극을 형성하였다. 그리고 시료를 120°C 의 절연유에 넣고 5 kV/mm의 전계를 가하면서 20분간 분극처리한 다음, 24시간 동안 시효처리하였다. 분극된 시편에 대해

HP 4194A impedance analyser로 유전 및 압전특성을 분석하였다. k_p , k_b 기계적 품질계수(Q_m)는 각각 IEEE 표준방법¹⁰⁾에 따라 계산하였고, 유전율은 1 kHz에서 측정한 정전용량, 시편의 면적 및 두께를 이용하여 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결성

Fig. 1에 1200°C 에서 소결한 $(\text{Pb}_{1-5x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 세라믹의 이론밀도를 조성에 따라 나타내었다. 전체적으로 94%이상의 높은 이론밀도를 나타내며, Nd의 치환량이 증가함에 따라 이론밀도가 증가함을 볼 수 있다. 그러나 1300°C 에서 소결한 시편들은 alumina 도가나와 반응하거나, 변형이 심하게 일어나는 문제가 발생하였다. 특히 Nd을 함유하지 않은 $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 은 소결온도와 무관하게 모두 냉각 중에 저질로 파괴되었다. Fig. 2에 1200°C 에서 소결한 시편들의 미세구조를 나타내었다. Nd을 첨가하지 않은 $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 은 입도가 $1 \mu\text{m}$ 정도이고 기공이 많이 존재함을 볼 수 있다. 그러나 Nd의 치환량이 증가함에 따라 소결체의 입도도 증가하고 치밀한 미세구조가 얻어진다. 즉 Nd^{3+} 이 Pb^{2+} 자리를 치환하는 양이 증가할수록 소결성이 향상됨을 의미한다. 이는 La을 첨가하면 소결성이 향상된다는 보고들^{4,5)}과도 일치하며, 3가인 Nd이 2가인 Pb를 치환하면 전하중성을 유지하기 위해 Pb-vacancy가 형성되어 고상확산이 용이해지기 때문으로 여겨진다.

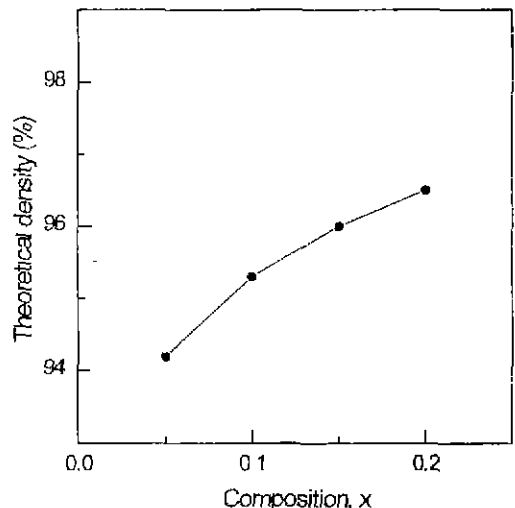


Fig. 1. Composition dependence of theoretical density for $(\text{Pb}_{1-5x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ ceramics sintered at 1200°C .

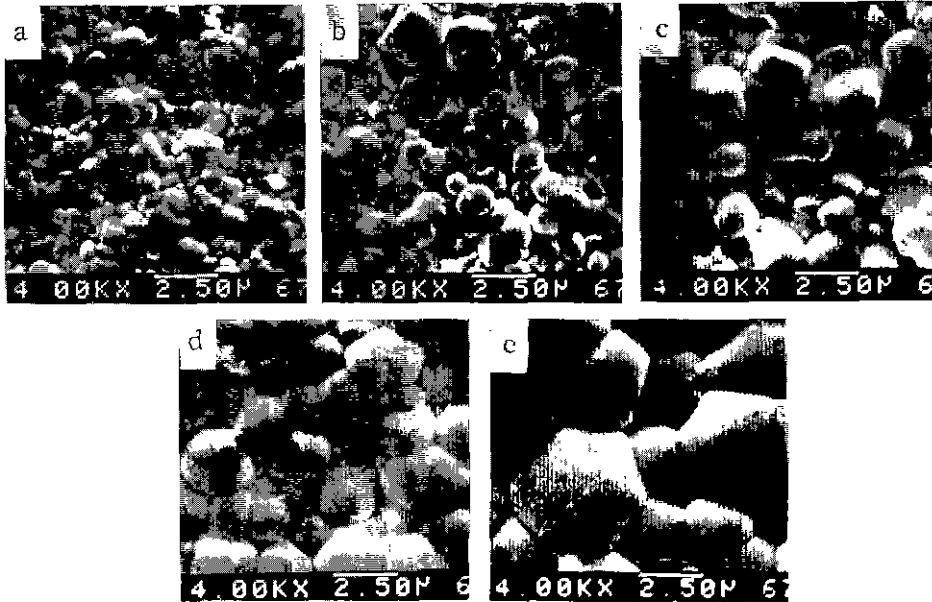


Fig. 2. Surface morphologies of (Pb_{1-1.5x}Nd_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ ceramics sintered at 1200°C.

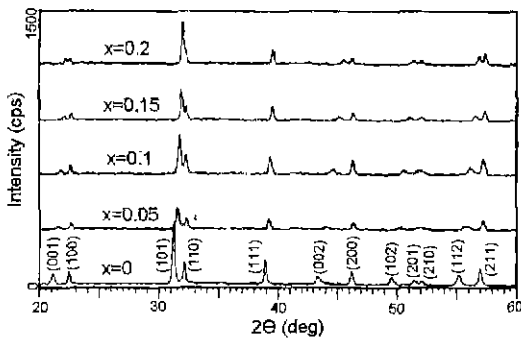


Fig. 3. XRD patterns of (Pb_{1-1.5x}Nd_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ ceramics sintered at 1200°C.

3.2. 결정성

1200°C에서 2시간 동안 소결한 시편들에 대한 X선회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 회절 양상은 전반적으로 전형적인 정방정 perovskite 화합물의 면지수에 잘 대응한다. 그러나 조성 x 가 증가함에 따라 (001)과 (100), (101)과 (110), (002)와 (200), (102)와 (201), (112)와 (211)피크들간의 간격이 좁아짐을 볼 수 있으며, 이는 정방성이 감소함을 의미한다. Cohen 방법¹¹⁾으로 격자상수와 정방성을 구하여 Fig. 4에 나타내었다. Nd이 첨가되지 않은 Pb(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃의 격자상수는 $a=3.910\text{\AA}$, $c=4.121\text{\AA}$ 으로 나타났다. 순수한 PbTiO₃의 격자상수들($a=3.904$, $c=4.152$)¹²⁾과 비교하면 본 연구에서 소결조제로 2at.% 첨가한 Mn이 격자이방성을 감

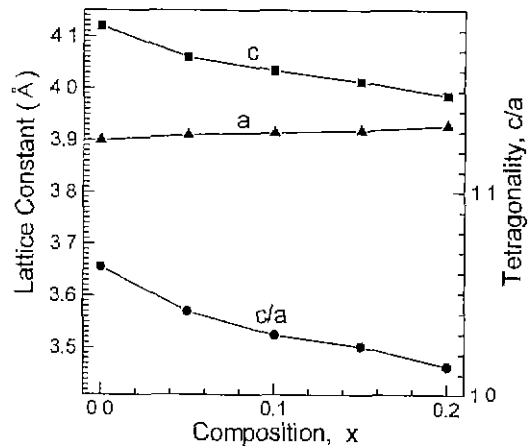


Fig. 4. Composition dependence of lattice parameters and tetragonality for (Pb_{1-1.5x}Nd_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ ceramics sintered at 1200°C.

소시켰음을 의미한다. 그러나 이 시편들이 소결과정에서 냉각할 때 자발적으로 파괴된 것은 격자이방성이 1.06정도로 아직 큰 편이었기 때문으로 생각된다. 그러나 Nd이 Pb자리를 치환함에 따라 격자이방성이 대폭 감소하여, 소결 중에 파괴되는 문제가 발생하지 않았다. 이와 같은 격자이방성의 감소는 La를 첨가한 (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ 세라믹에서도 관찰되었다.^{7,9)}

3.3. 유전성

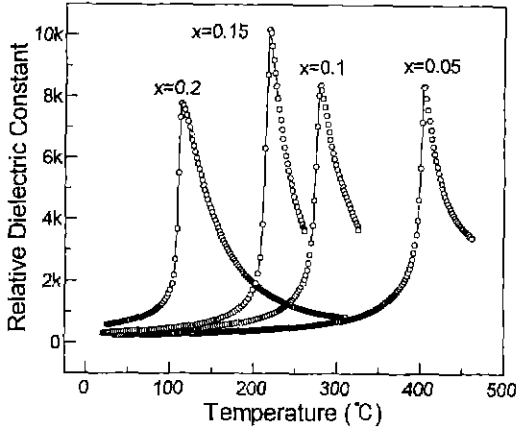


Fig. 5. Temperature dependence of relative dielectric constant measured at 1 kHz for $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ ceramics sintered at 1200°C .

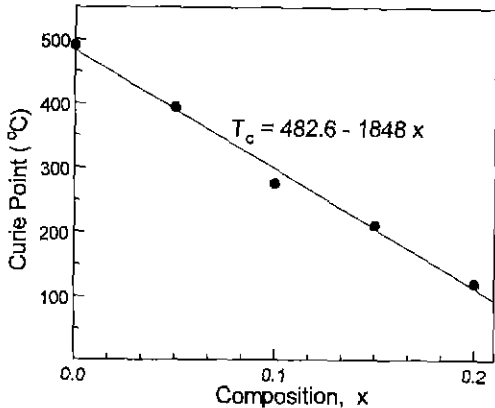


Fig. 6. Composition dependence of the Curie point for $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ ceramics.

Fig. 5에 분극된 시편들의 유전율의 온도의존성을 나타내었다. 유전율이 최대가 되는 Curie점(T_c)은 Nd의 치환량이 증가함에 따라 감소함을 나타내었다. 그리고 상온에서의 비유전율을 계산한 결과 $x=0.05$ 일 때 210에서 $x=0.2$ 일 때 520으로 증가하였고, 손실계수 ($\tan\delta$)는 전반적으로 1.5%이하로 비교적 낮은 값을 나타내었다. T_c 의 조성의존성을 Fig. 6에 나타내었다. T_c 는 조성 x 에 대해 직선성을 잘 만족시키며, Nd 1at.%당 18.5°C 씩 T_c 가 감소는 것으로 계산되었다. 이 결과는 XRD분석결과에서도 유추할 수 있었듯이, 본 실험에서 최대 치환량인 20at.% Nd는 고용한계 내에 들어감에 의 미한다.

3.4. 압전성

Fig. 7에 전기기계결합계수와 기계적품질계수의 조성

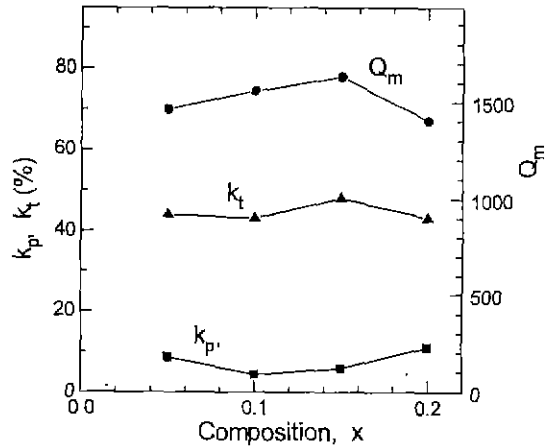


Fig. 7. Composition dependence of electromechanical coupling factors and mechanical quality factor for $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ ceramics sintered at 1200°C .

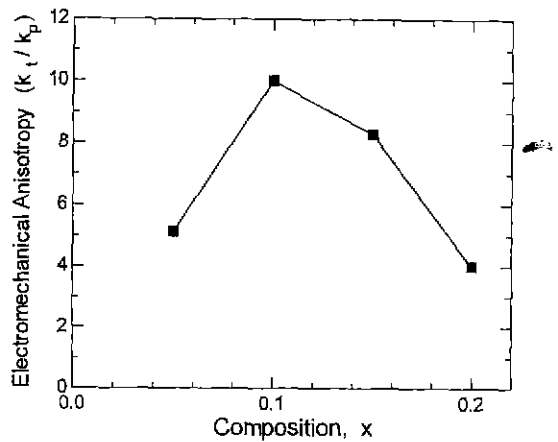


Fig. 8. Composition dependence of electromechanical anisotropy.

의존성을 나타내었다. k_t 는 전반적으로 40%이상의 높은 값을 나타내었지만, k_p 는 PZT계와 달리 단지 5~12%정도의 낮은 값을 나타내었다. 전기기계적 비등방성인 k_t/k_p 를 계산하여 Fig. 8에 나타내었다. 본 연구에서는 Nd의 치환량이 10at.%일 때 10정도의 가장 큰 전기기계적 비등방성을 얻었다. 이와 같이 조성에 따라 전기기계적 비등방성이 최대를 보인 것은 두가지 상반된 작용의 결과로 생각된다. 3가인 Nd이 2가인 Pb를 치환함에 따라 전하중성을 유지하기 위한 Pb-vacancy의 생성으로 domain wall의 이동이 더욱 용이해져서 분극이 쉬워지는 반면에, XRD분석결과에서 알 수 있었듯이 결정학적 비등방성은 Nd가 첨가됨에 따라 감소하기 때문으로 사료된다. Suwannasiri 등⁹⁾도 Sm이나 Gd으로 Pb를 일

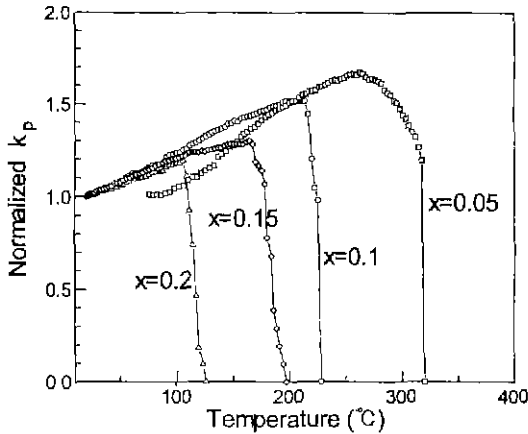


Fig. 9. Temperature dependence of normalized k_p for different compositions.

부 치환한 PbTiO₃에서 동일한 조성에서 분극이 진행될 수록 전기기계적 이방성이 증가하는 결과를 보고하였다.

본 연구에서는 압전특성의 내열성을 알아보기 위하여 k_p 의 온도의존성을 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 k_p 가 서서히 증가하다가 어느 온도에서 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 비가역적으로 일어났으며, 특정온도에서 탈분극(depolarizing)이 진행되었음을 의미한다. 탈분극이 진행되는 온도는 조성 x 가 증가함에 따라 낮아짐을 알 수 있으며, 전반적으로 각 시편들의 T_c 보다 약 80°C정도 낮았다. 따라서 (Pb_{1-15x}Nd_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃소재의 내열성은 큐리온도와 직접적으로 연관됨을 알 수 있다. 실용적인 면에서 압전소재의 내열성이 중요한 문제이므로 Nd의 치환량이 너무 많아도 내열성이 불량해지는 문제가 있음을 알 수 있다.

3.5. 두께전단모드 공진자

본 연구에서 얻어진 압전이방성이 가장 큰 (Pb_{0.85}Nd_{0.1})(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃를 이용하여 봉상의 두께전단모드(thickness-shear mode) 공진자를 제작하였다. 소재를 길이, 폭, 두께가 각각 7, 1, 0.3 mm인 봉상으로 가공한 다음, 양면에 1 μm두께의 은을 증착하여 공진자를 완성하였다. Fig. 10에 두께전단모드 공진자의 공진특성을 나타내었다. 4.46 MHz에서 기본 반공진을 나타내고 3, 5, 7배파에 해당하는 고조파(harmonic wave)가 관찰된다. 일반적으로 압전공진자는 고주파에서 여러 가지 진동모드의 고조파에 의해 필요파가 나타나기 쉬우나, 본 연구에서는 필요파가 거의 없음을 알 수 있다. 이는 본 연구에서 얻은 소재의 전기기계적 이방성이 커서, 보다 낮은 기본 진동주파수를 갖는 면진동이나 길이진동에

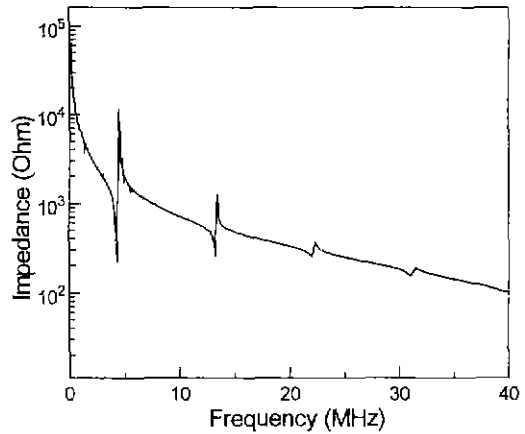


Fig. 10. Impedance characteristic of a thickness-shear mode resonator.

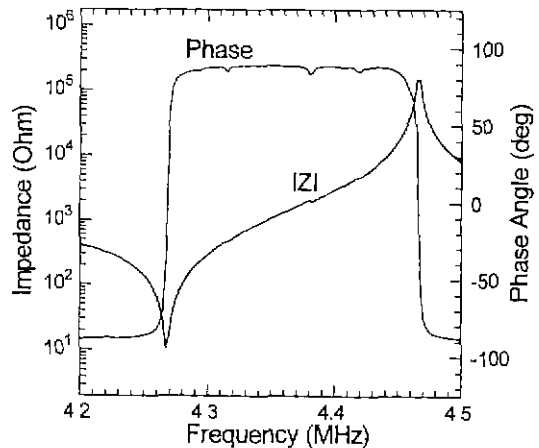


Fig. 11. Impedance and phase angle around the fundamental resonant frequency.

의한 필요파가 크게 억제되었기 때문에 판단한다. Fig. 11에 기본 공진주파수 부근의 impedance 특성을 나타내었다. IEEE 표준방법¹⁰⁾에 따라 계산한 k_{15} 는 0.33, Q_m 은 1700으로 실용성이 높은 특성을 나타내었다.

4. 결 론

PbTiO₃의 Pb²⁺자리에 Nd³⁺, Ti⁴⁺자리에 Mn⁴⁺이온을 치환하여 치밀한 미세구조를 가지고, 유전율과 유전손실이 작으며, 전기기계적 이방성이 큰 (Pb_{1-15x}Nd_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃세라믹을 얻을 수 있었다. Nd의 치환량을 0에서 20at.%까지 변화시켜본 결과, 치환량이 증가함에 따라 소결성은 향상되지만, 결정학적 이방성과 Curie점이 감소함을 알 수 있었다. 특히 Curie점은 압전특성의 내열성

과 밀접한 연관이 있음을 실험적으로 확인하였다. 본 연구에서는 Nd치환량이 10at.%일 때 전기기계적 이방성이 10정도로 큰 압전재료를 얻을 수 있었으며, 이 소재를 이용하여 실용성이 높은 4.5 MHz대역의 두께전단모드 압전세라믹 공진자를 얻을 수 있었다

감사의 글

본 연구는 정보통신부의 지원을 받아 산·학·연공동 기술개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Fujishima, J. Merlina and J. Miyazaki, "Piezoelectric Ceramic Resonators and Filters," *Proc 38th Annual Freq Control Symp.*, 184-189 (1984)
2. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, London and New York, pp.115-123 (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. S. Ikegami, I. Ueda and T. Nagata, "Electromechanical Properties of PbTiO₃ Ceramics Containing La and Mn," *J. Acoust. Soc. Am.* **50**(4), 1060-1066 (1971).
5. H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto and Y. Ito, "Electromechanical Properties of (Pb,Ln)(Ti,Mn)O₃ Ceramics (Ln=Rare Earths)," *J. Acoust. Soc. Am.* **72**(4), 1114-1120 (1982).
6. D. Damjanovic, T. R. Gururaja and L. E. Cross, "Anisotropy in Piezoelectric Properties of Modified Lead Titanate Ceramics," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **66**(4), 669-703 (1987).
7. 맹성재, 정형진, "(Pb_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}Mn_y)계의 유전 및 압전성질," *요업학회지*, **25**(4), 321-328 (1988).
8. T. Takahashi, "Lead Titanate Ceramics with Large Piezoelectric Anisotropy and Their Applications," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **69**(4), 691-695 (1990).
9. T. Suwannasiri and A. Safari, "Effect of Rare-Earth Additives on Electromechanical Properties of Modified Lead Titanate Ceramics," *J. Am. Cer. Soc.*, **76**(12), 3155-3158 (1993).
10. ANSI/IEEE Standard 176-1978, "IEEE Standard on Piezoelectricity," *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* **SU-27**(1), 8-55 (1980)
11. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction," 2nd Ed., Addison-Wesley, Reading, MA, pp 363-367, 1978.
12. O. Madelung, "Landolt-Bornstem. Numerical Data and Functional Relationships in Science Technology, Vol 28: Ferroelectrics and Related Substances," pp 77-81, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1990.