

MnO₂ 첨가에 따른 PMN-PT계 완화형 강유전체에서의 압전특성

박재환 · 박주영 · 박재관 · 김병국 · 김윤호
한국과학기술연구원 재료연구부 복합기능세라믹스연구센터
(2000년 8월 26일 접수)

Piezoelectric Properties of PMN-PT Relaxor Ferroelectrics with MnO₂ Addition

Jae-Hwan Park, Juyoung Park, Jae-Gwan Park, Byung-Kook Kim and Yoonho Kim

Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

(Received August 26, 2000)

초 록

PMN-PT계 완화형 강유전체에서 MnO₂ 첨가가 압전물성에 미치는 영향을 -40~100°C의 온도범위에 걸쳐 조사하였다. 각각의 시편들은 -40°C에서 1.0 kV/mm의 전계를 10분간 가하여 분극처리를 한 후 승온하면서 공진 반공진법에 의해 압전특성을 측정하였다. 0.9PMN-0.1PT계의 경우 MnO₂를 첨가하였을 때 K_p는 거의 유지되면서도 Q_m 값이 큰 폭으로 상승하였는데, 0.5 wt% MnO₂ 첨가의 경우 -40°C에서 95로부터 480으로 증가되었다. 일반 강유전체인 PZT계에 대한 MnO₂의 첨가효과와 비교할 때 PMN계 완화형 강유전체에서도 동일한 경향성을 보임을 확인하였다.

ABSTRACT

Temperature dependence of piezoelectric properties in a PMN-PT relaxor ferroelectric system with MnO₂ addition was studied in the temperature range from -40 to 100°C. Samples were poled at -40°C and the piezoelectric properties were measured by a resonance-antiresonance method. In case of 0.9PMN-0.1PT, Q_m increased by increasing the doping contents of Mn. When 0.5 wt% MnO₂ was doped, Q_m increased from 95 to 480. The effects of MnO₂ observed in PZT-based normal ferroelectrics were also confirmed in PMN-based relaxor ferroelectrics.

Key Words : Piezoelectric property, Relaxor ferroelectric, PMN-PT, MnO₂

1. 서 론

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN)계를 비롯하여 Pb계 완화형 강유전체는 상온 부근에서 우수한 유전특성과 전왜특성을 나타내므로 고유전율 재료 및 전왜 변위소자로 사용하기 위해 많은 연구와 상업화가 진행되어왔다.¹⁻⁵⁾ 이러한 완화형 강유전체는 일반 강유전체와는 다른 여러가지 전기적인 특성을 보이는데, 가장 대표적인 것으로는 상전이 온도범위에 걸쳐서 일어난다는 것과 유전특성이 주파수 의존성을 갖는 것이다. 이와같은 완화형 강유전체의 물성변화는 유전특성, 초전특성, 전왜특성, 분극특성 등 다양한 물성에 대해 관찰되고 보고된 바 있다.⁶⁻⁹⁾ 그러나 PMN계에서 압전물성은 보고된 바가 거의 없는데 이는 PMN계가 상온에서 압전체로서 사용되기 어렵다는 실용적인 측면과 저온에서 분극처리가 어려워 압전물성의 측정 그 자체가 어려웠다는 것에 기인하는 것으로 보인다.

또한 PZT를 중심으로한 일반 강유전체의 경우 첨가물의 종류에 따른 압전물성 변화에 관한 많은 보고가 있었지만 PMN-PT계를 중심으로 하는 완화형 강유전체에서 첨가제에

의한 압전 효과를 살펴본 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 완화형 강유전체 가운데서 기존에 연구와 응용이 가장 활발하였던 0.9PMN-0.1PT를 기본 조성으로 하여 MnO₂ 첨가물이 PMN계 완화형 강유전체 재료의 압전물성에 어떠한 영향을 끼치는지 살펴보고 PZT에서의 보고된 바 있었던 MnO₂ 첨가에 따른 압전물성 변화와 함께 비교하여 검토하고자 한다.

2. 실험방법

먼저 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO₂ (x=0, 0.1, 0.5, 1.0)의 조성으로 시편을 준비하기 위해 PMN과 PT를 각각 제조하였다. PMN의 합성과정에서는 pyrochlore 역제를 위해 Swartz 등이 제안한 columbite precursor법¹⁰⁾을 사용하였고, 이하 PT 및 PMN-PT 합성과정에서는 전형적인 고상 소결 방법을 사용하였다. 하소 및 소결과정에서 생기는 Pb의 휘발을 보상하기 위해 처음 분말을 칭량할 때 2 mol% 과량의 PbO를 첨가하였다. MgNb₂O₆ columbite의 합성은 1000°C에서 4시간동안 시행하였고, PbTiO₃는 800°C에서 각각 2시간

씩 유지하여 합성하였다.

준비된 분말은 성형성을 증진시키기 위해 PVA 바인더를 첨가하였고 60 mesh 표준체를 이용하여 조립화하였다. 100 MPa의 압력으로 일축가압 성형하여 직경 16 mm, 두께 1.2~1.5 mm인 disc시편을 얻었다. 성형체는 300°C/h로 1200°C까지 승온한 후 1200°C에서 2시간 소결하였으며 alumina기판상에 백금판을 놓고 시편을 배치한 후 2중으로 alumina 도가니를 덮어 PbO의 휘발을 가능한 한 억제하도록 하였다.

유전율의 온도의존성은 Impedance/Gain-phase Analyzer (4194A, Hewlett Packard, USA)를 사용하여 측정하였고, 1 kHz의 주파수 조건하에서 -40~100°C의 온도구간에서 측정하였다. 압전물성은 IRE standard¹¹⁾에서 제시된 공진-반공진 법에 의해 Impedance/Gain-phase Analyzer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 소결이 완료된 시편들을 분쇄한 분말에 대하여 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ 사이에서의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 측정결과 pyrochlore (cubic)상이 거의 존재하지 않으며 MnO_2 의 첨가로 인한 제 2상의 생성도 없는 안정한 perovskite 상이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 2에는 MnO_2 가 첨가된 시편들의 입자 크기변화를 SEM을 통해 살펴본 것으로서 0.1 wt%의 MnO_2 가 첨가되었을 때 입자 크기가 약간 증가된 것이 관찰된다. 그러나 0.5 wt%, 1 wt%로

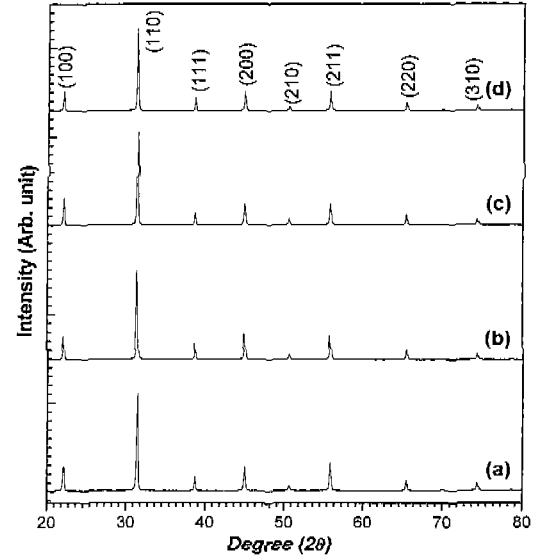


Fig. 1. XRD patterns of 0.9PMN-0.1PT with x wt% MnO_2 , where (a) x=0, (b) x=0.1, (c) x=0.5 and (d) x=1.

첨가량이 증가함에 따른 입자 크기의 변화는 뚜렷하지 않았다. 따라서 MnO_2 의 첨가가 입자성장을 방해한다는 증거는 발견할 수 없었다. 이는 일반 강유전체인 PZT에서 MnO_2 의 첨가가 입자 성장을 방해한 기존의 보고내용¹²⁾과는 다른 결과를 보여주는 것이다. 전반적으로는 MnO_2 의 첨가에 따라서 입자크기는 약간 감소하는 경향을 나타내었으며 밀도는 7.7에서 7.9 g/cm^3 범위의 비슷한 값이 얻어졌다. 이를 통해서 MnO_2 의 첨가는 미세구조 및 결정구조 측면에서는 커

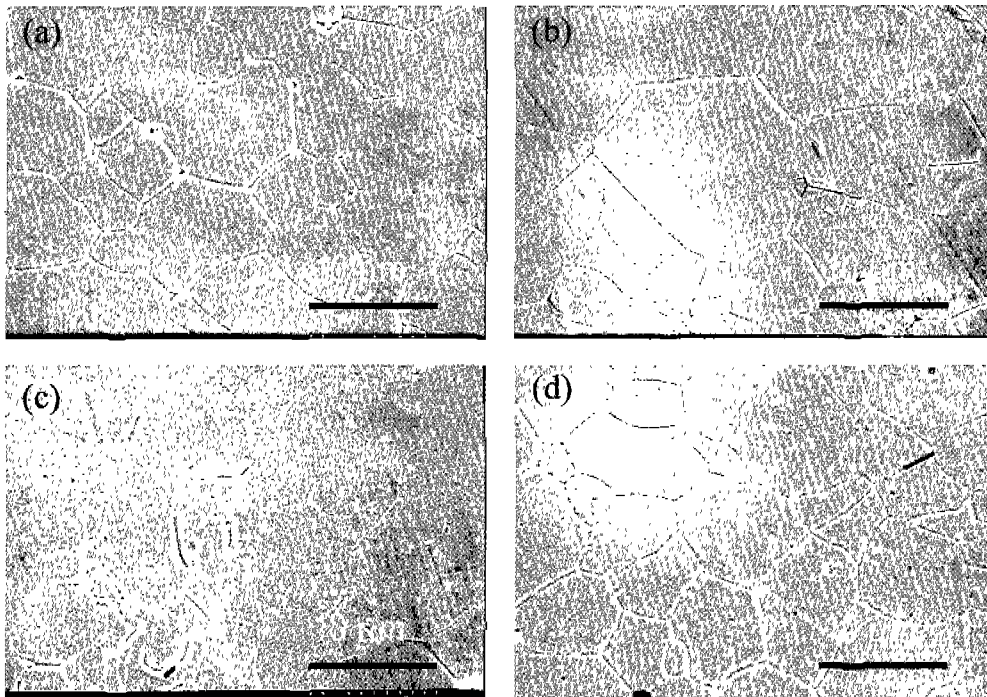


Fig. 2. SEM photographs of polished surface of 0.9PMN-0.1PT with x wt% MnO_2 , where (a) x=0, (b) x=0.1, (c) x=0.5 and (d) x=1.

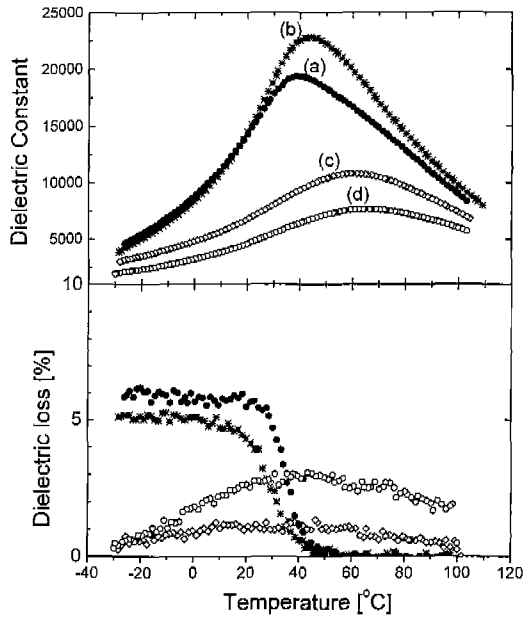


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric properties of 0.9PMN-0.1PT with x wt% MnO₂, where (a) x=0, (b) x=0.1, (c) x=0.5 and (d) x=1.

다란 영향이 없는 것으로 보인다.

Fig. 3에는 각 시편들의 유전을 및 유전손실값의 온도의 종성을 나타내었다. MnO₂가 첨가되지 않은 0.9PMN-0.1PT의 경우 유전상수의 최대값은 약 20,000 정도의 값을 보였고 대체로 MnO₂의 첨가량이 증가하면서 낮아지는 경향을 보이고 있으나 0.1 wt%의 소량이 첨가되었을 때 오히려 유전상수가 22000 정도로 증가된 것을 볼 수 있다. 유전손실 계수를 살펴보면 저온쪽에서 큰 값을 갖다가 MnO₂의 양이 증가하면서 낮아지는 경향을 보인다. MnO₂의 첨가로 인해 T_{emax}는 고온쪽으로 이동하였으며 상전이 영역이 넓어지는 것을 볼 수 있다. 그림에서 T_{emax}는 약 40-60°C 정도로 나타나고 있다.

T_{emax} 이하의 온도에서 결정학적 구조는 강유전상인 rhombohedral로 알려져 있으며 T_{emax} 이상의 온도에서는 상유전상인 cubic으로 알려져 있다. 그러나 이러한 상전환은 특정온도에서 갑자기 일어나는 것이 아니라 T_{emax}을 포함하는 온도범위에 걸쳐서 일어나는 것으로 알려져 있다. MnO₂의 첨가에 따라 T_{emax}는 고온쪽으로 이동하였는데 이는 첨가된 MnO₂가 어떤 이유인지는 불확실하지만 강유전상에서 상유전상으로 전환하는 것을 방해하는 것에 기인한 것으로 판단된다. 최고 유전을 값도 MnO₂의 첨가에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 이런 여러가지 실험적 사실들을 종합해 볼 때 MnO₂의 역할은 임계 또는 분역벽을 고정하는 것이라고 추정해 볼 수 있다. 그림에서 최대유전율은 20,000 부근으로서 이를 통해 상합성 및 소결이 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

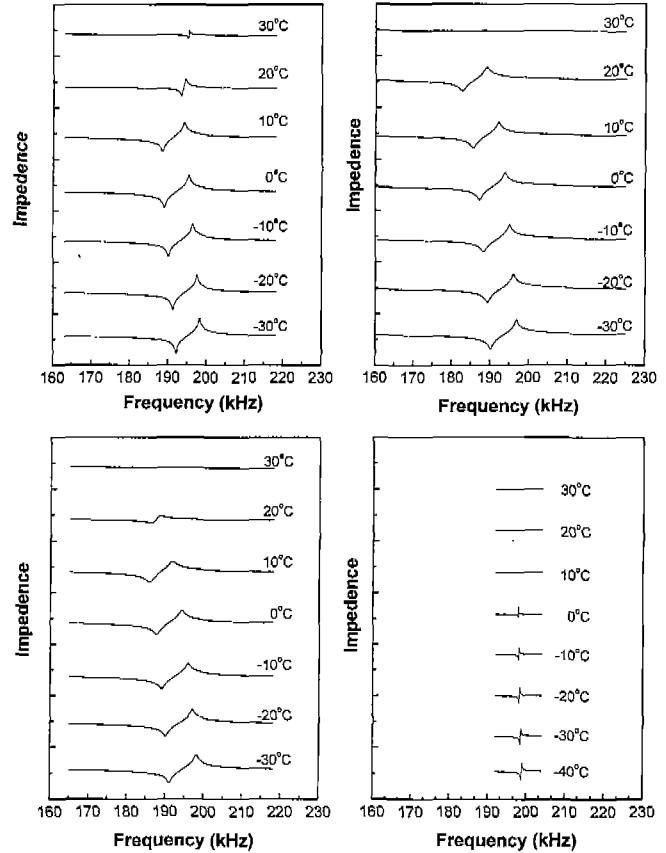


Fig. 4. Frequency dependence of impedance in the temperature range from -40°C to 30°C. (a) x=0, (b) x=0.1, (c) x=0.5 and (d) x=1.

Fig. 4는 각 시편들의 온도변화에 대한 압전 spectrum의 변화를 보여준다. 관찰의 편의를 위해 Y축 방향을 따라 적당한 간격으로 내려서 표시하였다. 분극후 영하의 온도에서 측정하였을 때 압전체의 필요충분조건인 압전 spectrum이 선명하게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이것을 통해 상전이 온도보다 충분히 낮은 온도에서 0.9PMN-0.1PT가 압전체임을 확실히 알 수 있다. 측정온도를 계속 상승시키면 압전 spectrum의 진폭이 낮아지면서 공진주파수와 반공진주파수의 차이가 줄어들어 가는 것을 볼 수 있다. 0°C에서 20°C 사이의 온도에서 급격히 압전 spectrum이 줄어들고 있음을 볼 수 있는데 이는 0.9PMN-0.1PT의 경우 10°C 부근의 온도에서 잔류분극 급격히 감소하였다는 선행 연구결과⁹⁾와 연관된 것으로 판단된다. 20°C 이상의 온도에서는 압전 spectrum이 거의 관찰되지 않는 것처럼 보이는데 이는 상전이 온도인 40°C 부근으로 온도가 상승되고 있기 때문이다.

MnO₂의 첨가량이 증가할수록 공진의 주파수 대역폭이 좁아지는 것을 볼 수 있는데 이는 전기기계결합계수 (K_p)가 감소하고 있음을 암시한다. 그러나 공진점에서의 임피던스(현재 그림상에는 표시되어 있지 않음)는 MnO₂의 첨가량이 증가할수록 감소함을 확인하였다.

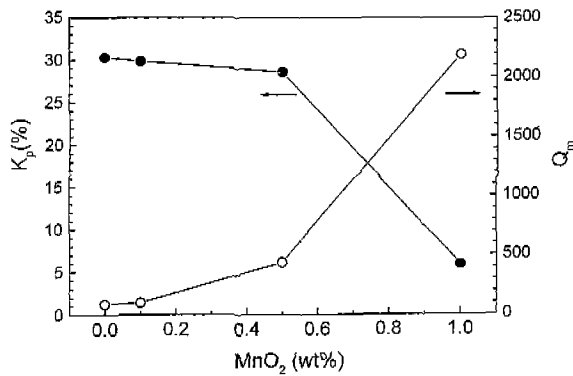


Fig. 5. Variations of K_p and Q_m of 0.9PMN-0.1PT ceramics as a function of MnO_2 concentration at $-30^\circ C$.

이상의 결과가운데 $-30^\circ C$ 에서 측정된 공진주파수, 임피던스, 유전율 등을 공진-반공진법으로 계산하여 도출한 전기기계결합계수 (K_p)와 기계적품질계수 (Q_m)의 크기를 정리하여 Fig. 5에 나타내었다. MnO_2 의 첨가량이 증가하면서 Q_m 이 크게 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 Kamiya 등¹²⁾이 보고한 PZT계에서의 MnO_2 첨가 효과와 일치하는 것이다. Kamiya는 PZT에 MnO_2 를 첨가함에 따라 K_p 와 Q_m 이 동시에 증가하는 현상을 발견하였는데, 밀도 및 tetragonality 측정을 통해서 이를 설명한 바 있다. B site를 치환한 Mn이 domain boundary를 고정하게 되어 Q_m 이 증가한다고 설명하였으며 K_p 의 증가는 tetragonality의 감소와 연관지어 설명한 바 있다.

본 연구에서도 미세구조, 결정구조, 밀도 등의 결과를 종합해 보면 MnO_2 의 첨가로 인하여 PMN-PT계의 미세구조가 현저한 변화를 보인 것은 아니며 더구나 입자의 크기가 MnO_2 의 첨가에 대해 거의 동일하게 유지되었음을 감안한다면 PMN-PT계에서도 기존에 보고된 바와 같이 domain pinning 기구로서 이러한 결과를 해석할 수 있을 것으로 판단된다. K_p 의 경우는 MnO_2 의 첨가범위가 0.5 wt% 이하로 유지되는 경우에는 Q_m 의 급격한 상승에도 불구하고 거의 감쇄가 없는 것을 볼 수 있는데 이것 역시 Kamiya 등에 의한 선행연구¹²⁾와 동일한 결과를 나타내고 있다. 이상의 결과를 통해 PZT계 일반 강유전체에서 확인된 바 있는 MnO_2 의 첨가효과가 PMN계 완화형 강유전체에서도 동일한 경향성을 보임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

PMN-PT 완화형 강유전체에서 MnO_2 첨가에 따른 미세구조 및 압전물성의 변화를 관찰하였다. MnO_2 의 첨가에 따라

미세구조, 결정구조, 밀도 등은 거의 변화를 보이지 않았으며 K_p 값의 감소없이 Q_m 을 큰 폭으로 상승시키는 역할을 하고 있음이 관찰되었다. 0.5 wt%의 MnO_2 가 첨가된 경우 $-30^\circ C$ 에서 K_p 는 거의 같은 수준으로 유지되면서 Q_m 값이 95로부터 480으로 증가되었다. 이런 사실을 고려할 때 MnO_2 의 첨가에 따른 Q_m 의 증가는 미소분역들의 특성 변화에 관련된 것으로 판단된다. 전체적으로는 PZT계 일반 강유전체에서 확인된 바 있는 MnO_2 의 첨가효과가 PMN계 완화형 강유전체에서도 동일한 경향성을 보임을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Soviet Phys., Solid State*, **1**, 1429-37 (1959).
2. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 647-52 (1986).
3. K. Uchino, "Piezoelectric/Electrostrictive Actuators," Morikita Press, Tokyo (1986).
4. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **76**, 241-67 (1987).
5. R. E. Newnham and G. R. Ruschau, "Smart Electroceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 463-80 (1991).
6. O. Bouquin, M. Lejeune and J. P. Boilot, "Formation of the Perovskite Phase in the $Pb[Mg_{1/2}Nb_{1/2}]O_3$ - $PbTiO_3$ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 1152-56 (1991).
7. J. C. Ho, K. S. Liu and I. N. Lin, "Study of Ferroelectricity in the PMN-PT System near the Morphotrophic Phase Boundary," *J. Mater. Sci.*, **28**(16), 4497-4502 (1993).
8. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla and L. E. Cross, "Electrostrictive and Dielectric Response in Lead Magnesium Niobate Lead Titanate [0.9PMN-0.1PT] and Lead Lanthanum Zirconate Titanate [PLZT 9.5/65/35] under Variation of Temperature and Electric-field," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 599-604 (1989).
9. S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang and A. S. Bhalla, "Morphotrophic Phase Boundary in $Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ System," *Mater. Lett.*, **8**(6-7), 253-55 (1989).
10. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), 311-15 (1984).
11. IRE Standard on Piezoelectric Crystals : Measurement of Piezoelectric Ceramics, 61 IRE 14, S1, *Proc. IRE*, **49**(7), 1161-69 (1961).
12. T. Kamiya, T. Susuki and T. Tsurumi, "Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(9B), 3058-60 (1992).