

압전 세라믹 PZT에 첨가된 MnO₂가 본극조건에 미치는 영향

최 헌일¹, 이 장희², 사공 건³(동아대, 전기공학과)

Study on the Poling Conditions of PZT Ceramics with MnO₂ additive

H. I. Choi¹, J. H. Lee², G. Sa-gong³ (Dong-A Univ.)

< Abstract >

In this paper, we have investigated the poling conditions depending upon the electric field and temperature for PZT ceramics with various stoichiometry prepared by wet direct method, and MnO₂ dopant.

The electric field required for saturation polarization was plotted against temperature (1,000/T°K) so that the required field could be estimated at any given temperature by measuring the charge displaced during poling. From this curve it should be possible to predict the field required to produce maximum domain switching at temperature below the Curie temperature, when MnO₂ dopant was added to the PZT ceramics, the electric field required for saturation polarization was lowered than that of undoped PZT samples.

I. 서론

세라믹 재료의 압전현상은 BaTiO₃ CERAMICS에 높은 직류 전계를 인가함으로써 처음 ROBERTS¹⁾ 등에 의해 발견되었고, 그 후 W.P.MASON²⁾ 등에 의해 압전재료로서의 실용 가능성이 제시됨으로서 압전 진동자, 접화장치, 센서 등 에너지 변환 목적에 넓게 응용되고 있다.

PEROVSKITE형 결정 구조를 가지며, PbZrO₃와 PbTiO₃의 고용체인 PZT(Lead Zirconate Titanate)계의 전기적, 물리적 성질은 출발 재료의 특성 및 제조 조건, 특히 조성 변화 및 소량 첨가물에 의하여 물성이 크게 변하므로 donor나 acceptor 등의 첨가에 따른 三成分系 PZT에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 같이 불순물을 첨가 할 때 PEROVSKITE형 구조에 있어서는 원자의 충전밀도가 높으므로 첨가물 들은 原子價 및 격자와의 치환 위치에 따라 특성이 변화하므로 MnO₂를 첨가한 경우 stabilizer로 작용하여 Mn⁴⁺는 격자점 B site에 있는 Ti와 치환하여 본역을 배향하는 데 큰 운동에너지를 주므로 압전 성질 및 온도안정성을 향상시켜 주는 역할을 한다고 보고되고 있다.³⁻⁴⁾

따라서 본 연구에서는 습식 합성법에 의해 제작된 고순도 미립 PZT본말에 MnO₂를 첨가함으로써 본극조건(온도, 인가전계)에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

II. 실험 방법

본 실험에 사용된 압전세라믹 본말은 습식 합성법에 의해 고순도 미립 PZT본말을 제조하였으며⁵⁾ 출발 원료의 조성비는 菱面體晶 ⇄ 正方晶 상경계[Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃], 및 능면체정과 정방정에 가까운 영역[Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O₃]에 속하는 것을 택하였다. 첨가물 MnO₂는 하소전에 同質異形 相境界(MPB: MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY)영역인 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃에 0.5[wt%]를 첨가하였다.⁶⁻⁷⁾ 그리고 MnO₂를 첨가시 혼합효과를 높이기위해 알콜을 사용하여 습식 혼합법으로 Ballmill에서 회전속도 80[rpm]으로 2시간 동안 혼합한 후 8-9) 건조기 내에서 100[°C]로 5시간 가량 건조하였다. 이들 건조된 시료를 800[°C]에서 대기중에서 1시간 하소시켰으며,¹⁰⁻¹¹⁾ 하소 본말에 5[X] PVA 수용액을 섞어 건조, 분쇄한 후 80 mesh로 선별하여 직경 30[mm], 두께 1.5[mm]의 원판형으로 성형하였다. 그리고 500[°C]에서 6시간 가량 결합제를 제거한 후 1200[°C]에서 1시간동안 소결하였다.⁴⁾¹²⁻¹³⁾ 소결이 끝난 시편을 가공 연마 후 air-dry silver paste 전극을 도포한 다음 100[°C]의 silicon oil중에서 본극시간은 30분으로 고정하고 본극 온도(50, 75, 100, 125[°C]) 및 본극 전계(10 - 70[kv/cm])를 변화시키면서 본극을 행하였으며 24시간 aging한 후 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 조성비에 따른 본극특성(본극 전계 및 온도)을 조사하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

조성비[Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃], [Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O₃] 및 0.5[wt%]의 MnO₂가 첨가된 [Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃] 시편에 있어서³⁾ 본극전계에 대한 等溫線의 본극현상을 온도별로 나타낸 것이 Fig.1-Fig.3인데, 이들 곡선으로부터 본극을 행하는 동안 변위된 전하를 각종

분극 온도에서 인가전계에 대해 수렴함으로써 각 시편에 대해 포화분극을 알 수 있을 뿐 아니라 각 온도에서 포화분극에 필요한 인가전계를 알 수 있다.

비교적 낮은 온도(75°C 이하)에서는 Fig.1에서 처럼 포화분극에 필요한 인가전계가 높아야 포화가 될 뿐 아니라 분극에 상당한 시간이 소요되었으며, 분극온도 50°C에서는 포화분극에 달하지 않았다. 그러나 농민체정과 정방정에 가까운 조성비(Fig.2)의 경우에는 보다 낮은 인가전계에서 포화가 이루어졌으며, MnO₂를 첨가한 경우(Fig.3)에서는 더 낮은 전계에서 포화분극에 달했다.

Fig.3은 MnO₂를 첨가했을 때 인가전계에 대해 포화분극치를 나타내고 있는데 비교적 낮은 온도에서 低電界를 인가할 경우 포화분극에 도달하는 시간은 첨가하지 않은 경우보다 10분 가량 단축되었으며, 이때 포화 분극치는 150[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]로 약간의 차이를 나타냈다. 이는 어느 정도의 온도가 높게 되면 Mn⁴⁺가 PEROVSKITE격자중 B site에 있는 Ti⁴⁺와 치환하여 변위를 하므로 분극이 配向하는 데 보다 큰 에너지를 줄 뿐 아니라 격자가 팽창하여 격자 에너지 장벽 및 c/a비를 보다 작게하여 90° 분隔壁 이동과 관련된 응력 에너지를 감소시키므로 낮은 전계에서도 포화분극에 달할 수 있었을 것으로 생각된다. 그리고 포화분극에 달하기만 하면 MnO₂를 첨가한 PZT세라믹(150[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$])을 제외하면 주로 조성비에 의존하고 50-100[°C] 범위에서 분극시킨 시편에서는 포화 분극이 일어나기만 하면 분극온도에 관계없이 포화분극치는 120[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]으로 거의 같았다.

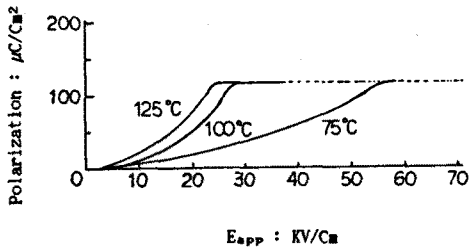


Fig.1. The polarization vs. applied field at various temperature for Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃

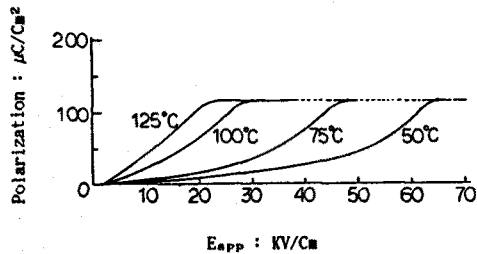


Fig.2. The polarization vs. applied field at various temperature for Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O₃

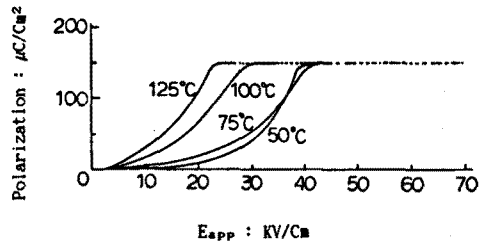


Fig.3. The polarization vs. applied field at various temperature for Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ with 0.5[wt%] MnO₂ additives

또 CURIE 온도 이하의 온도에서 최대 분극 배향에 필요한 분극 전계를 예측하기 위해 제조된 각 시편의 주어진 온도에서 포화 분극이 일어나는 인가전압과 분극온도[1000/T°K]에 대해 PLOT함으로써 활성화 에너지를 구해 나타낸 것이 Fig.4 - Fig.6이다. 이 그림으로부터 CURIE 온도(T_c) 이하의 온도에서 최대 분극 배향에 필요한 분극전계를 추정할 수 있는데, MnO₂를 첨가한 경우(Fig.6), 첨가하지 않은 경우(Fig.4)보다 비교적 낮은 분극 온도(50[°C], 75[°C]), 낮은 인가 전압(약 40[KV/Cm])에서 포화 분극을 얻을 수 있었으며, 이들 값은 Fig.3의 50[°C]와 75[°C]에 있어서 포화 분극치에 도달하는 전계와 비교적 잘 일치하였으며, 이는 CURIE온도(T_c) 이하의 온도에서 어느 정도의 온도가 높게 되면 전술한 바와 같이 PEROVSKITE 격자중 B site ion은 분극이 配向하는 데 보다 큰

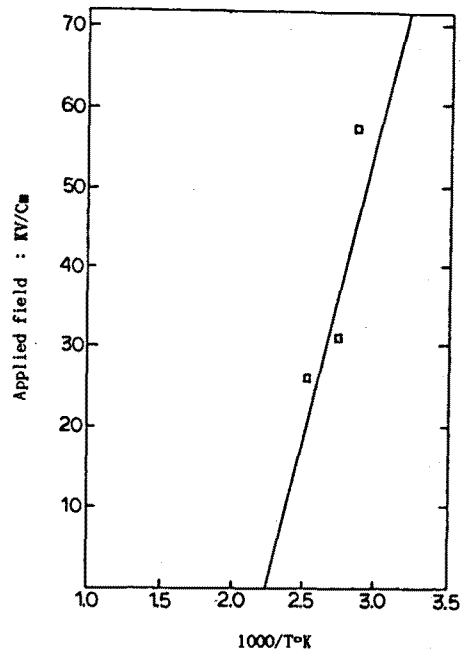


Fig.4. The applied field vs. 1000/T°K for Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃

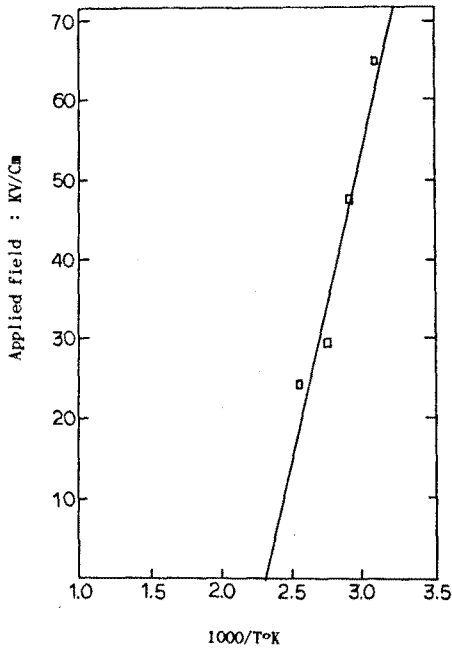


Fig.5. The applied field vs. 1000/T°K for Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O₃

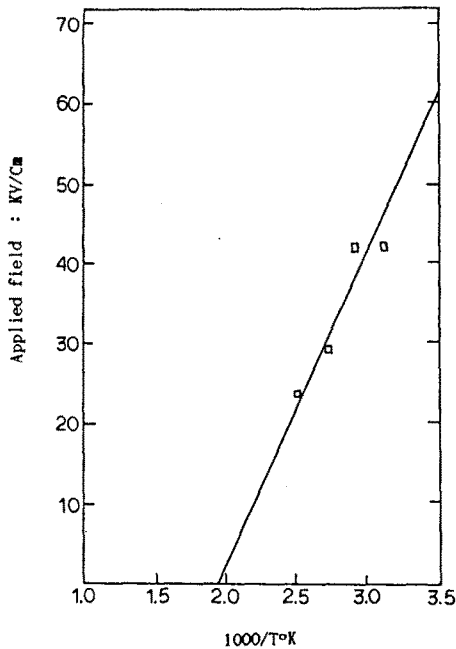


Fig.6. The applied field vs. 1000/T°K for Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ with 0.5 [wt%] MnO₂ additives

에너지를 줄 뿐 아니라 90° 분隔壁 이동과 관련된 응력 에너지를 감소시키므로 100-125[°C]범위에서 본국시킨 시편에서는 본국온도에 관계없이 인가 전계는 거의 같았다. 그러나 상온에서는 포화본국에 이르는 인가 전계가 강유전체 재료의 誘電 파괴강도 이하에서도 일반적으로 기공을 통해 절연파괴가 일어나므로 포화본국은 불가능 하였다.

IV. 결론

Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃에 MnO₂를 첨가하여 제작한 시편에 대한 본국 특성을 요약하면 다음과 같다.

- 1) PZT 세라믹스에 MnO₂를 첨가했을 때 어느 정도의 온도가 높게 되면 Mn⁴⁺가 Ti⁴⁺와 치환하여 변위를 하므로 본국이 配向하는 데 보다 큰 에너지를 줄 뿐 아니라 90° 분隔壁 이동과 관련된 응력 에너지가 감소되므로 비교적 낮은 전계에서도 본국이 포화되었을 것으로 생각된다
- 2) PZT 세라믹에 MnO₂를 첨가했을 때 비교적 낮은 온도(50[°C]-75[°C])에서 저전계를 인가할 경우 포화본국치에 도달하는 시간은 10분 가량 단축되었으며, 포화본국치는 첨가하지 않은 경우의 120[μC/cm²] 보다 향상된 150[μC/cm²]을 나타내었다.
- 3) 제조된 각 시편의 주어진 온도에서 포화 본국이 일어나는 인가전압과 본국온도[1000/T°K]에 대해 PLOT하여 활성화 에너지를 구함으로써 이 곡선으로부터 CURIE 온도(T_c) 이하의 온도에서 최대 본역 배향에 필요한 본국전계를 추정할 수 있었다. 또 MnO₂를 첨가한 경우 어느 정도의 높은 온도, 즉 100-125[°C]범위에서 본국시킨 시편에서는 본국온도에는 별 관계없이 인가 전계는 거의 같았다.

참고 문헌

- 1) S.Roberts; Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate, Phys.Rev., 71, p.890 - 895(1947)
- 2) W.P. Mason; Physical Acoustics, Vol. 1A, p.384, Academic Press(1964)
- 3) W.L.Zhong; Stabilization Effects of Manganese and Cerium on the Properties of PZT Ceramics, Ferroelectrics Letters, 2, p.13 - 16(1984)
- 4) 電子材料工業會; 壓電セラミックスとその應用, 電波新聞社, 1974, p.45 - 78
- 5) 사공 건 외 4인; 습식 직접 합성법에 의한 압전세라믹(PZT)분말의 합성, 대한전기학회, 학술대회논문집, p.265 - 268(1990)
- 6) 池田拓郎; 固體物理の應用, 1976, Vol.11, No.5, p.265 - 274
- 7) 大内宏, 西田正光, 早川茂; 新壓電磁器の現況, セラミックス, 1971, Vol.6, No.5, p.367 - 378

- 8) 武井武: Ferrite의 理論と應用, 丸善(株), 1960, p.104
- 9) 岡奇 清: 세라믹誘電體工學, 學獻社, 1978, p.9 - 198
- 10) J.V.Biggers, D.L.Hankey and L.Tarhay: The Role of ZrO_2 Powders in Microstructure Development of PZT Ceramics, Ann. Summ. Rpt (off. of Nav. Res.), 1977, Jan.1 to Dec.31
- 11) M.Kodama, H.Egami and S.Yoshida: Fabrication of Temperature Stabilized Piezoelectric Ceramic for Surface Wave Application, J.Appl.Phys., 1975, Vol.14, No.11, p.1847 - 1848
- 12) J.V.Biggers, T.R.Shrouf and W.A.Schulze: The Effect of Post Casting Pressing on the Density of Tape Cast PZT, Annual Summary Report (off. of Nav.Res.), 1977, Jan 1 to Dec 31
- 13) P.R.Ohombhury and S.B.Deshpande: Piezoelectric Properties of Ferroelectric $Pb(Zr,Ti,Sn)O_3$ Ceramics Modified with 3-d-5 Valant Materials, J.Appl.Phys., 1977, Vol.15, p.395 - 399