

Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃ - PbZrO₃ 계의 삼방정, 정방정 및
상경계조성에서의 MnO₂ 첨가에 따른 유전 및 압전특성의 비교

전구락 · 손정호* · 김정주** · 조상희**

경북대학교 전자공학과

*한국과학기술원 무기재료연구실

**경북대학교 재료공학과

(1988년 5월 19일 접수)

Comparisons on Dielectric and Piezoelectric Properties of Rhombohedral,
Tetragonal and Morphotropic Phase Boundary
in Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃ - PbZrO₃ System with MnO₂ Addition

G. R. Jeon, J. H. Sohn*, J. J. Kim** and S. H. Cho**

Department of Electronics Engineering, Kyungpook National University

*Inorganic Materials Laboratory, KAIST

**Department of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University

(Received May 19, 1988)

요 약

본 연구는 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃ - PbZrO₃ 계의 삼방정, 정방정 및 상경계영역에 대하여 MnO₂ 첨가에 의한 미세구조의 변화와 그에 따른 유전 및 압전특성을 비교하였다

정방정조성에서는 MnO₂ 첨가에 의해서 기계적품질계수, curie 온도 및 유전손실을 향상시킬 수 있었다.

미세구조관찰결과와 전기기계결합계수, curie 온도, 유전손실, 기계적품질계수 등의 전기적물성측정결과로서 이 계에 대한 MnO₂의 고용범위는 0.2~0.5 wt% 이다.

ABSTRACT

Effects of MnO₂ addition on the microstructure, dielectric and piezoelectric properties of Rhombohedral, Tetragonal and Morphotropic phase boundary(MPB) in Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃ - PbZrO₃ system were investigated and respectively the amount of MnO₂ addition was 0, 0.2, 0.5, 1.0, 3.0 wt%

In the tetragonal region, compared with the Rhombohedral and Morphotropic phase boundary, Mechanical quality factor(Qm), Curie temperature(Tc) and Dissipation factor were promoted by addition of MnO₂.

According to the results of the microstructure, dielectric and piezoelectric properties, the solid solution range of MnO₂ addition in this system was 0.2 - 0.5 wt%.

1. 서 론

PZT 계 세라믹스는 가장 우수한 압전특성을 나타내는 상경계영역(MPB)에서의 하소와 소결조건에 대한 많은 연구¹⁾²⁾와 소결시에 발생하는 PbO 휘발로 인한 체형성·균질성의 문제를 해결하기 위한 많은 연구³⁾가 이루어져 왔고, 또한 물성을 향상시키기 위하여 제 3 성분으로 복합 perovskite 화합물을 첨가한 PZT 삼상분체 압전세라믹스의 연구⁴⁾와 PZT 계에 첨가물을 첨가시켜서 물성을 향상시키는 등의 많은 연구⁴⁾⁵⁾가 이루어져 왔다.

1965년 E. A. Buyanova 등⁶⁾이 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃ - PbZrO₃ 계에 대해서 연구발표하였으며, 최근에 압전 actuator 용 재료의 연구개발이 활발하게 이루어짐에 따라서 이 계에 대한 관심이 높아졌다. 표 1은 압전 actuator 용 재료의 요구되는 특성에 따른 각 정수들을 비교한 것이다. 압전 actuator 란 전기적에너지를 기계적에너지로 변환시키는 변환소자로서, 일반적으로 압전 actuator 용 재료는 압전정수(d₃₁)와 전기기계결합계수(K_p)가 높은 것이 좋으나 반면에 이러한 재료는 기계적품질계수(Q_m)가 낮기 때문에 기계적손실이 매우 크다.⁷⁾ 따라서 이러한 정수(d₃₁)는 다소 낮더라도 curie 온도의 향상과 기계적손실이 적은 재료개발이 필요하다고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 압전 actuator 용 재료로서 이 계의 삼방정, 정방정 및 상경계영역에 대하여 MnO₂ 첨가에 의한 응용목적에 따른 조성을 비교검토하였다.

Table 1. 압전 Actuator의 특성에 따른 분류.

정수	분류	진동형	ON-OFF식 동력용	미소위치결정용
d ₃₁ (*~12m/v)		132	287	HIGH
Q _m		1800	70	HIGH
K _p (%)		56	57	MEDIUM
T _c (C)		315	145	HIGH
E		1400	5440	MEDIUM
응용예		ULTRASONIC-MOTOR, FAN, PUMP	PRINTER-HEAD	S. T. M (SCANNING TUNNEL MICROSCO-Py

2. 실험방법

2.1 시료제조 및 측정

본 실험에서 사용된 원료시약은 PbO(99%), TiO₂(99.92%), ZrO₂(99.52%), NiO(98%), Nb₂O₅(99.9%) 그리고 첨가제인 MnO₂(99%)이었다. 이러한 원료들을 표 2와 같은 비율로서 평량하였으며 하소와 소결시 PbO의 휘발을 보상하기 위해서 각 조성에 0.03 mole% 만큼의 PbO를 과잉첨가시켰다.⁸⁾

평량한 원료는 zirconia ball과 ethyl alcohol(99.5%)을 사용 10 시간동안 습식혼합한 후 건조하여 alumina 도가니에 넣고 850°C에서 2 시간동안 하소하였다. 하소한 분말을 다시 습식으로 10 시간동안 재분쇄한 다음 결합제로서 5wt% P.V.A.수용액을 사용하여 분말로 조립하고, 조립된 분말을 1000 kg/cm² 압력을 가하여 직경 15mm, 두께 1.4mm의 원통형으로 제조하였으며 소결은 1240°C에서 2 시간동안 행하였다. 소결한 시편을 두께 1mm가 되도록 연마하여 은전극(Dupont 7095)을 바른 후 590°C에서 10 분간 유지하여 전극을 부착시켰다. 분극처리에는 120°C의 silicone oil 속에서 3 kV/mm, 10 분간 행하였고 공기중에 24 시간 방치한 후 제 특성을 조사하였다.

소결시료의 밀도는 water immersion method를 이용하여 측정하였고 X선회절분석으로 소결체의 상(phase)을 결정하였다. 또한 시편을 #800, #1000, #1200 SiC 연마지에 차례로 연마하고 diamond compound(2 μm)로서 최종 연마한 다음 6% HCl 용액에 HF를 1-2cc가 한 etching 용액으로 부식시킨 후 주사전자현미경을 이용하여

Table 2. Batch Composition.

SAMPLE	COMPOSITION(mole %)			MnO ₂ (wt %)
	Pb(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	PbTiO ₃	PbZrO ₃	
RHOMBO- HEDRAL	45	30	25	
M P B	45	36	19	
TETRAGO- NAL	45	40	15	

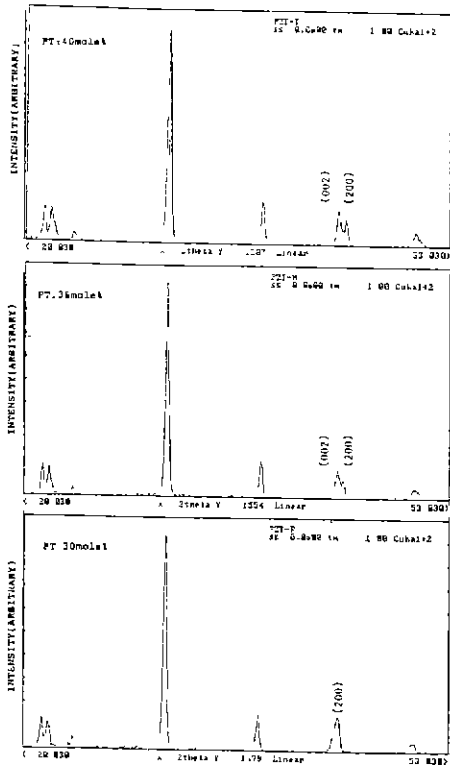


Fig. 1. X - ray diffraction patterns of samples (without MnO₂)

미세조직을 관찰하였다.

각 시편의 유전상수 및 유전손실은 automatic capacitance bridge(HP 4270)를 이용하여 1kHz 에서 측정하였다. 압전특성은 vector impedance meter(HP 4800)와 frequency counter(HP 5300 A)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 소결특성 및 미세구조

MnO₂ 를 첨가하지 않은 경우 PbTiO₃(이하 PT)양을 변화시킨 제조성에 대한 소결체의 X 선회절분석결과를 그림 1에 나타내었다.

X 선회절분석으로 정방정 및 삼방정조성임을 나타내는 X 선회절피이크는 2θ=43-46° 범위에서 존재하며 이들 피이크의 강도비(intensity ratio)와 진기적특성을 측정함으로써 상경계조성을 판단할 수 있다. 따라서 본 실험의

범위내에서 삼방정은 PT의 양이 30 mole% 이고, PT 양이 40 mole% 일때는 정방정임을 알 수 있으며 상경계부근의 조성은 36 mole% 이었다

MnO₂ 첨가량에 따른 삼방정, 정방정 및 상경계에 있어서 소결체의 주사전자현미경사진을 그림 2에 나타내었다. MnO₂ 를 첨가하지 않은 경우 PT 양이 증가할수록 즉 정방정에 근접할수록 입자크기가 증가하고, MnO₂ 를 0.2 wt% 첨가할 때 끼치는 입자크기가 거의 변화가 없다가 0.5wt% 에서 부터 입자크기가 증가하여 1.3wt%의 경우에는 급격한 입자성장을 나타내었다. 입자성장에 관한 PZT 계 세라믹스에서의 일반적인 첨가제영향은 R.B. Atkin 등⁷⁾에 의하면 첨가된 이온이 입계에 집중되어 이것이 입자성장을 억제하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서도 그림에는 나타나지 않았지만 0.2wt% 까지는 이와같이 입자성장을 억제하여 입자크기에는 거의 변화가 없었으며 0.5wt% 이상에서는 액상의 형성과 동시에 입자가 증가한 것으로 보여진다.¹¹⁾

그림 3은 삼방정, 정방정 및 상경계에 있어서 MnO₂ 양에 따른 소결밀도를 나타내고 있다. 세 조성모두 0.5wt%에서 소결밀도가 최대이고, 입자크기가 증가하기 시작하는 0.5wt% 이상에서는 감소하였다. A. I Kingon 등⁸⁾에 의하면 PZT에서 PbO를 과량으로 첨가하여 액상소결하는 경우 소결초기단계에서의 치밀화는 증진되나 밀기단계에서는 치밀화를 감소시키며 결국 액상소결의 경우 소결밀도를 감소시킨다고 하였으며 본 실험에서도 0.5wt%에서 세 조성 모두 균일한 입경을 나타내어 소결밀도가 최대였으나 그 이상 첨가시에는 MnO₂의 과잉첨가로 인한 액상의 형성과 동시에 급격한 입자성장과 함께 소결밀도가 감소하였다고 보여진다.

3. 2 유전 및 압전특성

본 실험에서 MnO₂ 첨가에 의한 유전상수는 그림 4에서 보는 바와같이 MnO₂ 양이 증가함에 따라 감소하고 있다. 잘 알려진 바와같이 사정체의 유전상수가 가장 높음을 알 수 있고 정방정의 유전상수는 MnO₂ 양에 따라 거의 변화가 없었다. 일반적으로 MnO₂는 안경화 화합물로서 Cr₂O₃, WO₃, UO₂ 등과 같이 부분적으로는 acceptor로서 작용하는 것으로 알려져 있는데 유전상수의 감소, 기계적품질계수의 급격한 증진 및 유전손실의 향상은 acceptor 첨가의 가장 큰 특징으로 알려져 있다. 이와같이 MnO₂ 양이 증가함에 따라서 유전상수가 감소하고 있는데 이는 MnO₂ 첨가로 인해 oxygen vacancy(V_o)가 발생하여 격자의 왜

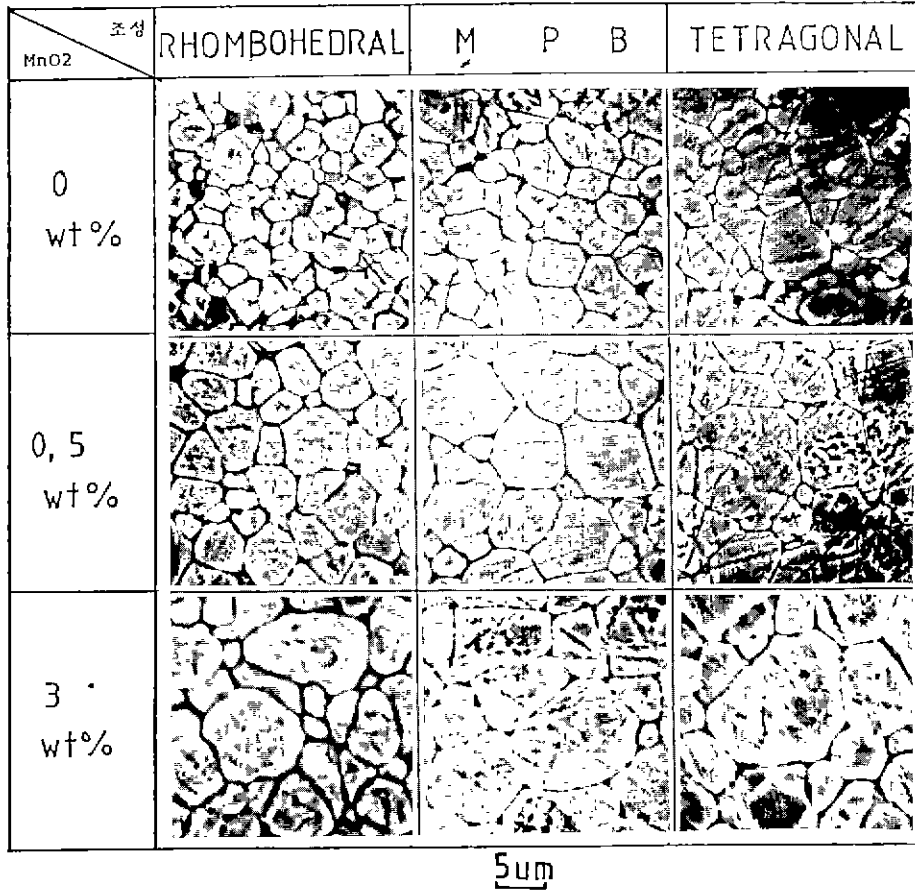


Fig. 2. Canning electron microscope with MnO₂ content.

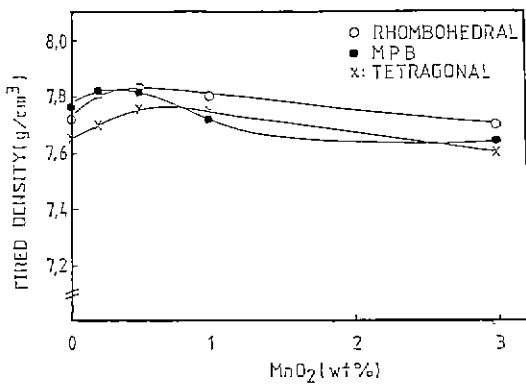


Fig. 3. Fired density with MnO₂ content.

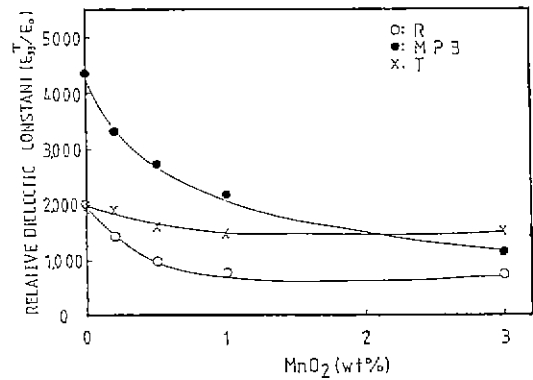


Fig. 4. Relative dielectric constant with MnO₂ content.

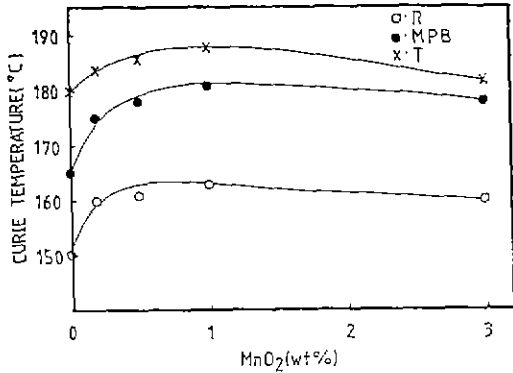


Fig. 5. Curie temperature with MnO₂ content.

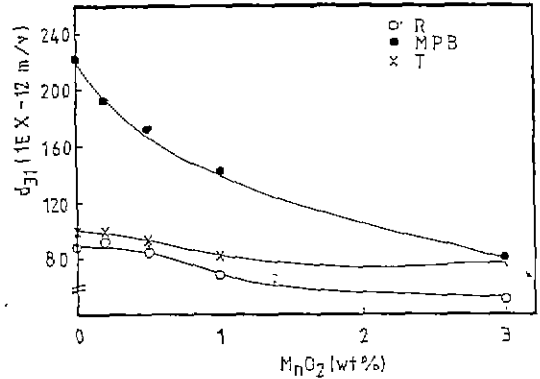


Fig. 7. Piezoelectric constant with MnO₂ content.

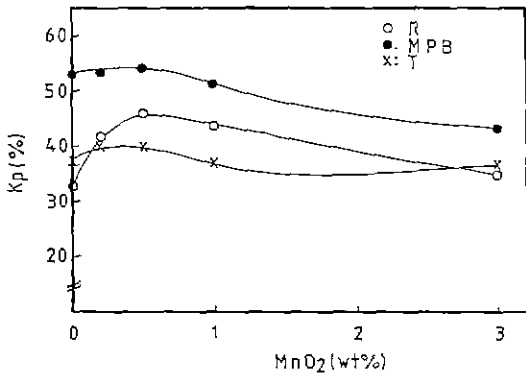


Fig. 6. Planar coupling factor with MnO₂ content.

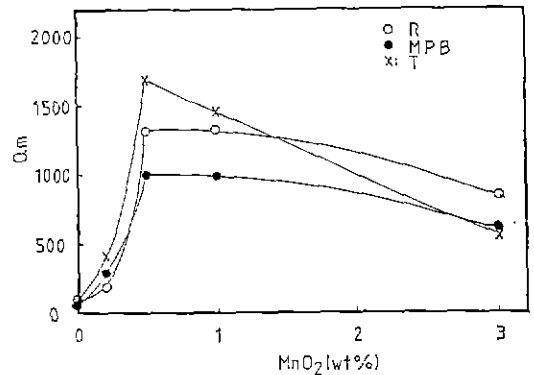


Fig. 8. Mechanical quality factor with MnO₂ content.

곡이 일어나고 Mn-V₆ associates 가 dipole 의 이동을 어렵게 하기 때문이다.¹¹⁾

그림 5 는 MnO₂ 양에 따른 Curie 온도를 나타낸 것이다. MnO₂ 를 첨가하지 않은 경우 PT 양이 증가할수록 curie 온도는 증가하였으며 정방정이 가장 높은 curie 온도를 나타내었고, 세 조성 모두 MnO₂ 첨가로 인하여 curie 온도가 향상되었다.

전기기계결합계수(K_p)와 압전정수(d₃₁)를 그림 6 과 그림 7 에 나타내었다. MnO₂ 를 첨가하지 않은 경우 상경계의 전기기계결합계수와 압전정수가 가장 높음을 알 수 있으며, 전기기계결합계수는 세 조성 모두 0.5wt% 에서 가장 높은 값을 나타내며 그 이상 첨가시에는 감소하였다 이는 0.5wt% 에서 가장 높은 소결 밀도와 균일한 입경을 나타내기 때문이며 그 이상에서는 소결밀도의 감소와 함께 전기기계결합계수도 감소하였다.³⁾ 또한 MnO₂ 양이 증

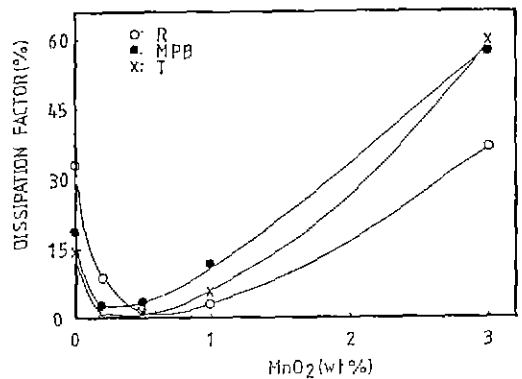


Fig. 9. Dissipation factor with MnO₂ content.

가함에 따라서 삼방정과 정방정에서 보다 상경계의 압전정수가 급격히 감소하였다 이는 상경계의 유전상수가 MnO₂ 양이 증가함에 따라서 급격히 감소하기 때문으로

자료된다.

그림 8 과 그림 9 는 기계적품질계수(Q_m)와 유전손실을 나타낸 것으로서 MnO₂ 첨가에 의해서 기계적품질계수의 급격한 증진과 가장 적은 유전손실이 얻어졌다.

R. Gerson⁹⁾에 의하면 donor 첨가물로 생긴 Pb vacancy 가 domain-wall mobility 를 증가시킴으로서 내부응력(intenral friction)을 증가시키고 따라서 internal friction 의 역수로 정의되는 기계적품질계수는 이와같은 경우에 감소한다고 하였다. 이와반대로 acceptor 첨가물은 oxygen vacancy 의 발생으로 인하여 domain-wall mobility 가 감소하고 그에 따른 internal friction 이 감소하여 기계적품질계수가 증가한다. 따라서 acceptor 로 작용하는 MnO₂ 는 0.5 wt%에서 기계적 품질계수가 최대값을 나타내고 있다. 본 실험에서 기계적품질계수는 MnO₂ 가 0.5 wt% 에서 최대값을 보여주고 있다. 한편 유전손실은 domain 의 이동과 관계가 있는 것으로 알려져 있는데 MnO₂ 첨가시 유전손실의 감소는 domain-wall mobility 가 감소하여 그에 따른 domain 이동에 의한 damping effect 가 감소되기 때문으로 보인다. 본 실험결과 유전손실은 0.5 wt% MnO₂ 첨가시 최저값을 나타내고 있다. 그리고 MnO₂ 첨가에 의해서 정방정에서의 기계적품질계수와 유전손실이 다른 조성에서보다 상당히 향상되었다.

4. 결 론

본 연구는 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ 계의 삼방정, 정방정 및 상경계영역에 대하여 MnO₂ 에 의한 미세구조의 변화와 그에 따른 유전 및 압전특성을 비교한 것이다. 이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

미세구조관찰결과와 기계적품질계수, 유전손실, curie 온도 그리고 전기기계적합계수 등의 전기적물성측정결과로서 이 계에 대한 MnO₂ 의 고용범위는 0.2-0.5 wt% 임을 알 수 있었다.

MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라서 삼방정, 정방정 및 상경계조성 모두 평균입경이 증가하였으며 0.5 wt% 첨가시 가장 높은 소결밀도와 균일한 입경을 나타내었다. 또한 전기기계적합계수도 0.5 wt% 에서 최대를 나타내었으며 그 이상 첨가시에는 감소하였다

MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라서 상경계의 유전상수 및 압전정수는 급격히 감소하였으나 정방정은 거의 변화

가 없었다. 또한 curie 온도가 MnO₂ 첨가에 의해 상당히 향상되었다.

MnO₂ 첨가에 의하여 기계적품질계수가 급격히 증진되었고 0.5 wt% 첨가시 가장 높은 기계적품질계수와 적은 유전손실을 얻을 수 있었다. 이상의 결론으로 상경계가 curie 온도는 다소 낮으나 가장 높은 압전정수와 유전상수를 나타내므로 ON-OFF 식 동력용재료에 적합하고 정방정은 압전정수가 상경계에 비해 낮으나 높은 curie 온도와 기계적품질계수를 나타내므로 진동형재료에 적합하다고 판단된다.

감사의 글

「이 연구는 1986년도 한국과학재단 목적 기초연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.」

REFERENCE

1. D. A. Buckner and P. D. Wilcox, "Effects of Calcining on Sintering of Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **51** (3) 218-222 (1972).
2. S. T. Chung, W. I. Lee and S. H. Cho, "Effect of Calcining Temperature on Planar Coupling Factor and Resonance Characteristics of PZT", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22** (1) 47-52 (1985).
3. A. I. Kingon and J. B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics: II, Effect of PbO Content on Densification Kinetics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (4) 253-256 (1983).
4. 전자재료공업회, "압전 Ceramics 와 그 응용", 전자신문사, 104-140 (1974).
5. E. A. Buyanova, P. L. Strelets, I. A. Serova and V. A. Isupov, "Ferroelectric Properties of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Solid Solutions", *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, **29** 1877-1800 (1965).
6. A. H. Webster, T. B. Weston and N. F. H. Bright, "Effect of PbO Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead-Zirconate Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** 491 (1967)

7. R. B. Atkin and R. M. Fulrath, "Point Defects and Sintering of Lead-Zirconate Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (5) 265-270 (1971).
8. R. Gerson, "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead-Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modifications", *J. Appl. Phys.*, **31** (1) 188-194 (1960).
9. S. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate - Titanate Ceramics", *Ferroelectric.*, **41** 143-156 (1982).
10. "Actuator Ceramics 주목의 응용전개", NIKKEI NEW MATERIALS, 2월호 (1987).
11. S. K. Wi and H. G. Kim, "Solid Solution Limit and Densification NiO Doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.525}\text{Ti}_{0.475})\text{O}_2$ Ceramics", *J. Kor Ceram. Soc.*, **23** (6) 52-58 (1986).