

La₂O₃ 가 Pb(Sn_{1/7}Mn_{2/7}Nb_{4/7})O₃ - Pb(Zr, Ti)O₃ 계의
전기 및 압전성질에 미치는 영향

Effect of La₂O₃ on the Electric and Piezoelectric and
Properties of the System Pb
(Sn_{1/7} Mn_{2/7} Nb_{4/7})O₃-Pb(Zr, Ti)O₃

최창규*·조봉희**·박창엽**

(Chang-Kyu Choi·Bong-Hee Cho·Chang-Yub Park)

요 약

본 논문에서는 Pb(Sn_{1/7}Mn_{2/7}Nb_{4/7})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ 계에 La₂O₃ 를 첨가하여 그 양에 따른 압전일 전기력 성질의 변화를 고찰하였다. La₂O₃ 첨가량의 증가에 따라 유전상수, 압전 d 상수, 유전손실, 비저항 등은 증가하였으나 경시 변화량은 오히려 감소하였다.

ABSTRACT

In this paper, electric and piezoelectric properties of La₂O₃ doped system Pb(Sn_{1/7} Mn_{2/7} Nb_{4/7})O₃-Pb(Zr, Ti)O₃ were investigated. In La₂O₃ doped ceramic, dielectric constant, dielectric loss and electrical resistivity increase with La₂O₃ concentration but amount of aging was decreased.

1. 서 론

압전성질은 강유전체에서 볼 수 있는 성질

중 가장 중요한 것이며 그 응용범위도 대단히 크다. B. Jaffe 등에²⁾ 의해 처음 만들어진 Pb(Zr,Ti)O₃ 압전세라믹은 이미 그 전에 만들어진 BaTiO₃에 비해 대단히 우수한 전기 및 압전성질을 갖고 있기 때문에 BaTiO₃로서는 가능하지 못하였던 소자도 제작가능하게 만들었다. 그러나 Pb(Zr,Ti)O₃ 세

* 서울산업대학 전기공학과

** 연세대학교 전기공학과

라믹은 그 전기 및 압전성질이 우수한 모르포로픽 상경계(MPB)가 좁으며 또 앞의 성질들을 불순물의 첨가나 치환에 의해 변화시키는데 한계가 있으므로 현재에는 용도에 따라서 기본조성을 선택할 수 있고 여러가지 특성을 변화시키기 용이하며 모르포트로픽 상경계가 넓다는 장점을 지닌 소위 3 성분계 압전세라믹이 많이 이용되고 있다.²⁾

본 연구에서는 Pb(Sn_{1/7}Mn_{2/7}Nb_{4/7})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ 계를 기본조성으로 택하고 La₂O₃를 불순물로 첨가하여 그 첨가량의 변화에 따른 전기 및 압전성질의 변화를 고찰하여 가연성 기체의 점화장치에 사용되는 압전세라믹을 얻고자 한다.

2. 실험

실험에 사용된 시편은 일반적으로 많이 이용되는 산화물 혼합방법으로 제작하였으며 PbO(99.9% Aldrich), ZrO₂(99.9% Aldrich), TiO₂(99% Merck) SnO₂(99.9% Alpha), MnCO₃(93.8% Junsei) Nb₂O₅(99.9% Aldrich) La₂O₃(99.99% Kanto) 등의 시약을 기본조성비 Pb(Sn_{1/7}Mn_{2/7}Nb_{4/7})O₃:PbZrO₃:PbTiO₃=0.035:0.510:0.455로 평량하여 Al₂O₃ 불밀에 넣고 120 RPM으로 12시간동안 혼합분쇄한 다음 전기로속에서 850℃의 온도로 2시간동안 하소(calcining)하였다. 하소된 시료는 다시 Al₂O₃ 불밀에 넣고 14시간동안 분쇄한 후 건조로속에 넣어 잘 건조시켰다. 건조된 시료에 5% PVA 용액을 소량 첨가하여 잘 혼합한 후 900[kg/cm²]의 압력을 가하여 직경 20[mm] 두께 1.5[mm]인 원판형 시편으로 성형하였다. 성형된 시편은 동일조성의 분말과 함께 MgO 도가니에 쌓아 넣고 전기로 속에서 1200[℃]에서

1275[℃]의 온도로 2시간동안 소성하였다. 이 시편들을 연마기로 양쪽면을 고르게 갈아낸 다음 초음파세척기로 깨끗이 씻어내고 잘 건조시켰다. 건조된 시편의 양면에 은전극재료(Dupont #7095)를 고르게 퍼서 바른 다음 열처리하여 전극을 부착시켰다. 이 시편들을 절연유속에 넣고 4[KV/mm]의 직류전계를 가하여 분극처리하고 24시간 후와 150일 후 여러가지 상수를 측정하여 구했다.

3. 결과 및 고찰

전기기계결합계수를 구하기 위한 공진 및 반공진주파수의 측정은 IRE STD.³⁾에 준하였으며, 압전d 상수의 측정은 Channel d₃₃ 메터를 이용하였다.

그림 1을 보면 La₂O₃ 첨가량이 증가함에

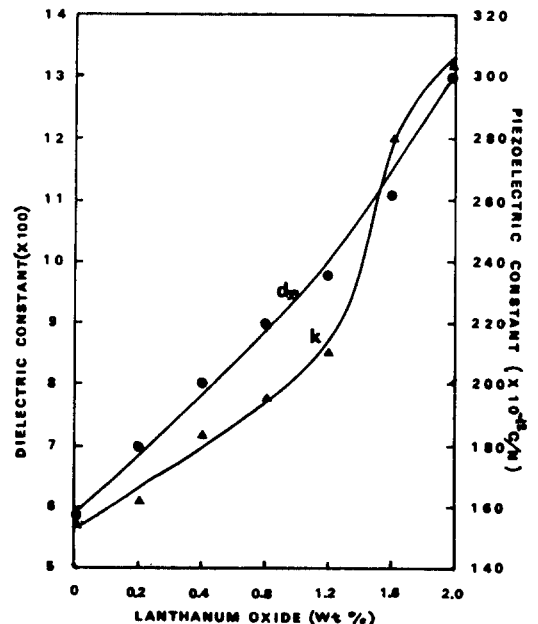


그림 1. La₂O₃ 첨가량에 따른 유전상수와 압전 d 상수

Fig 1. Dielectric and Piezoelectric charge constant versus La₂O₃ addition.

따라 유전상수 및 압전 d 상수가 증가함을 알 수 있다. 이 같은 유전상수의 증가는 F. Kulcsar⁴⁾가 얻은 결과와 비슷하며 이것은 La₂O₃의 첨가에 의해 La 이온이 이온반경이 비슷한 Pb 이온이 존재하는 A 자리에 치환되어 들어감으로 인하여 A 자리의 공백이 발생하였기 때문이며 La₂O₃의 첨가량이 증가하면 이러한 A 자리 공백이 증가하여 유전상수가 증가하였다고 생각된다. 압전 d 상수의 변화도 앞에서와 같이 설명할 수 있다. 즉 A 자리 공백이 발생하면 이것이 -로 대전된 것이기 때문에 이것과 주위의 +이온 사이에 작용하는 쿨롱인력에 의해 결정구조상의 변화

가 발생하며 이 결과 쌍극자모멘트의 증가가 이루어지기 때문이라고 생각된다.

경시변화량은 압전세라믹을 사용한 장치의 성능 및 수명을 좌우하는 중요한 값이다. 따라서 작을수록 좋다 그림 2를 보면 La₂O₃가 첨가된 시편은 첨가되지 않은 시편보다 경시변화량이 작다. 이것은 La₂O₃가 첨가됨으로서 도메인(domain)벽의 이용도가 증가하여서 5) 시편을 분극시키기 위하여 직류전계를 가하면 도메인의 회전이 쉽게 일어남으로 직류전계를 제거했을 때 원래의 상태로 되돌아가려하는 힘에 의해 발생하는 내부에너지가 작음으로서 일어나는 결과라 생각할 수 있다.

그림 3은 La₂O₃ 첨가량에 따른 유전손실(tan δ)의 변화이다. La₂O₃의 양이 증가함에 따라 그 값이 증가하는데, 이러한 결과도 도메인벽이동도가 증가하였기 때문에 일어난 것으로 설명될 수 있다.

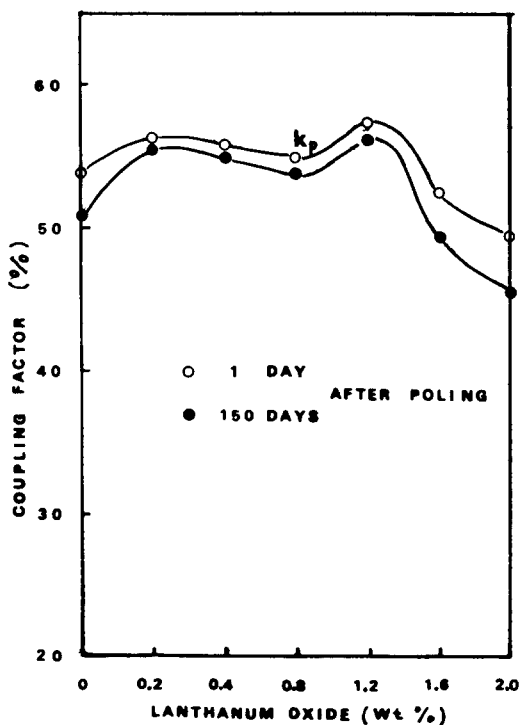


그림 2. La₂O₃ 첨가량에 따른 전기기계결합 계수 및 경시변화

Fig 2. Electromechanical coupling factor and aging effect Versus La₂O₃ addition.

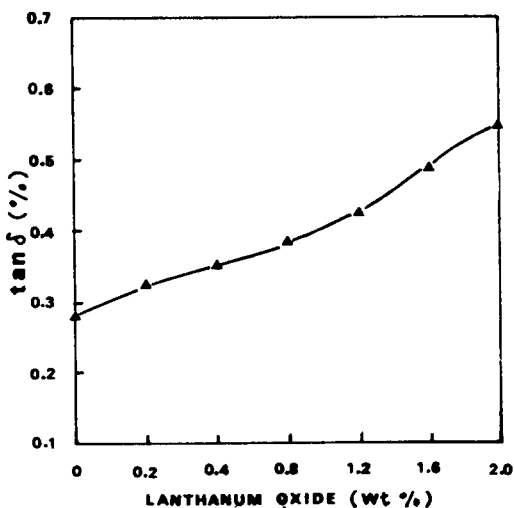


그림 3. La₂O₃ 첨가량에 따른 유전손실의 변화
Fig 3. Variation of dielectric loss(ten δ) with La₂O₃ addition.

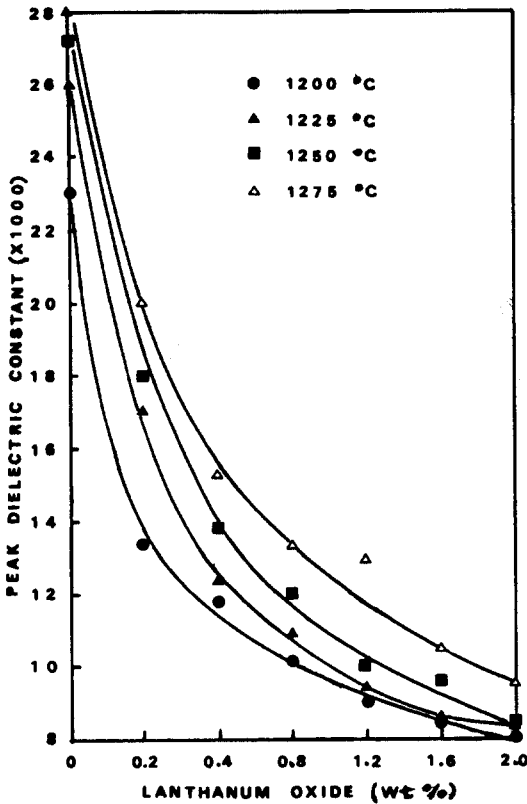


그림 4. La₂O₃의 첨가량에 따른 유전상수 최대치의 변화

Fig 4. Variation of peak dielectric constant with La₂O₃ addition.

그림 4는 La₂O₃ 첨가량과 유전상수의 최대값의 관계이다. 여기서 알 수 있듯이 La₂O₃ 양이 증가함에 따라 유전상수의 최대값이 급격히 감소하였다가 서서히 감소한다. 이것으로도 La₂O₃의 첨가에 의해 결정구조상의 변화가 일어났음을 알 수 있다. 소성온도가 높아지면 최대값이 증가하는데 이것은 그레인(grain)의 크기가, 소성온도가 높아지면 증가하기 때문인 것으로 생각된다.⁶⁾ 이것은 그림 4와 사진 1을 같이 비교 검토하면 알 수 있다.

그림 5는 La₂O₃ 첨가량 변화에 따른 시편의 비저항 변화이다. 여기서 La₂O₃ 첨가에 의해 비저항이 증가하였음을 알 수 있다. 이

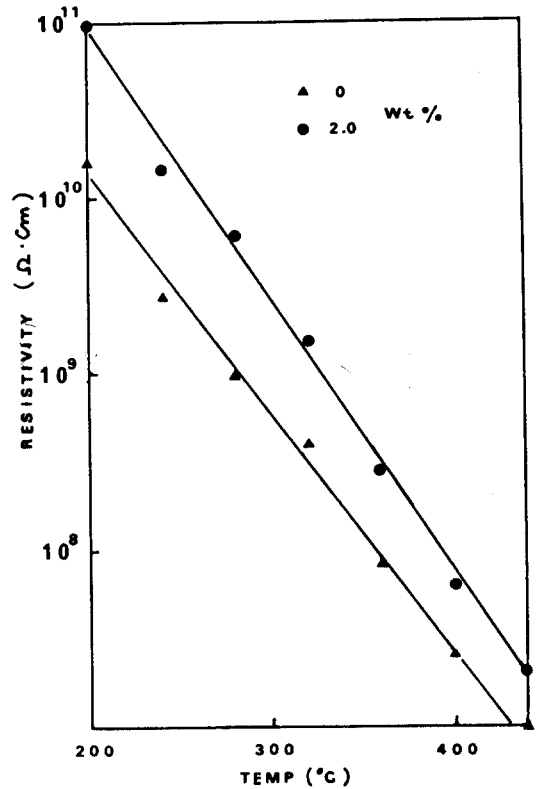
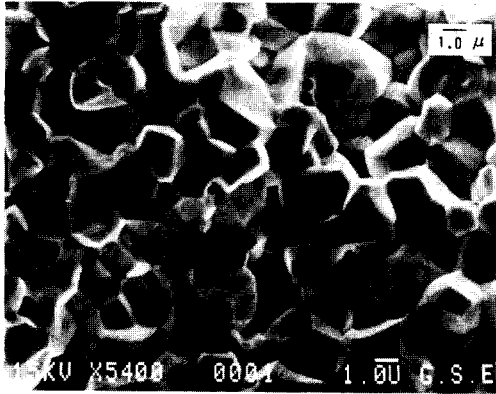


그림 5. La₂O₃ 첨가에 따른 비저항의 변화

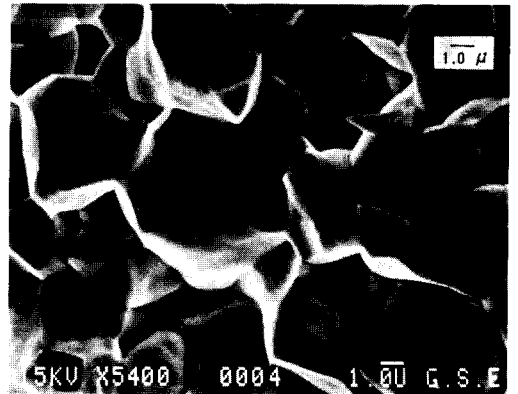
Fig 5. Effect of La₂O₃ addition on the resistivity.

같은 결과를 R.Gerson⁵⁾, J.J.Dih와 R. M.Fulrath⁷⁾는 p형 전도기구를 갖는 PZT 계에 주계(donor)불순물을 첨가함으로써 보상효과에 의해 운반자(carrier)가 감소하여 비저항이 증가한다고 설명하였다. 이같은 결과는 BaTiO₃에서 볼 수 있는 것과는 전혀 다른 것이다. 즉 La₂O₃가 첨가되면 앞에서 언급한 바와 같이 La이온이 이온반경이 비슷한 Pb이온과 치환하게 되는데 이런 이유때문에 La₂O₃가 도우너로 작용하여 비저항을 감소시키는 것이다.

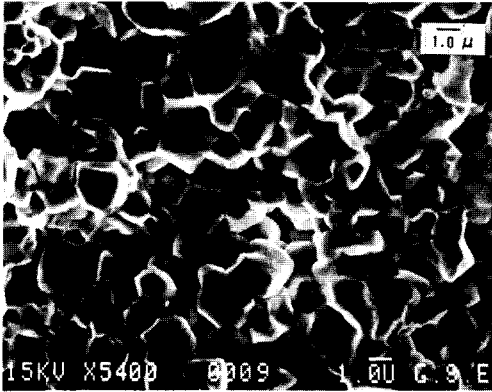
사진 1은 소성된 시편의 파단면을 전자현미경으로 찍은 것이다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 La₂O₃가 첨가되면, 그레인의 크기



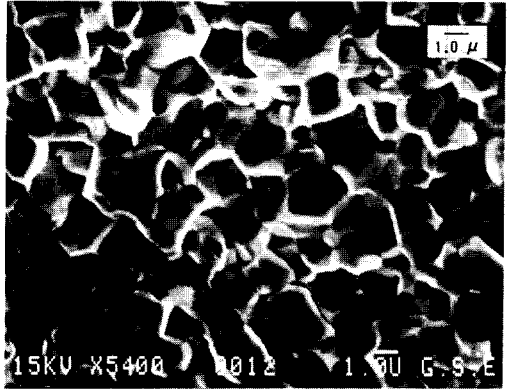
(A) 0(wt%) 1200[°C]



(B) 0(wt%) 1275[°C]



(C) 0.4(wt%) 1200[°C]



(D) 0.4(wt%) 1275[°C]

사진 1. La_2O_3 함량 및 소성온도에 따른 시편의 미세구조Photo 1. Microstructure of sintered body according to La_2O_3 content and sintering temperature.

가 감소되며 이때 소성온도가 높아져도 그레인 크기는 크게 증가되지 않았다. La_2O_3 가 첨가되며 소성시 그레인 경계의 이동도가 감소하여 그레인의 성장을 방해하기 때문이다.⁸⁾

4. 결 론

$\text{Pb}(\text{Sn}_{1/7}\text{Mn}_{2/7}\text{Nb}_{4/7})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 계에 La_2O_3 를 첨가하여 그 양에 따른 압전 및 전기적 성질의 변화를 고찰한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 유전상수는 La_2O_3 첨가량이 증가함에

따라 증가하였다.

2. 시편의 압전 d 상수는 La_2O_3 의 첨가량의 증가와 함께 증가하였으며 이같은 결과는 A자리의 공백이 발생하였기 때문이다.

3. 그레인의 크기는 La_2O_3 의 첨가에 의해 감소하였고 비저항은 증가하였다.

4. 유전손실은 La_2O_3 양의 증가와 함께 증가하였고 경시변화량은 La_2O_3 의 첨가에 의해 감소하였다.

참 고 문 헌

- 1) B. Jaffe, R.S. Rath and S. Marzullo: *J. Res. Natl. Bur. Stal*, **55**, 239~54 (1955).
- 2) 田中哲郎, 岡崎清; “圧電セラミック材料”
學獻社 p. 132-140 (1972)
- 3) H.Jaffe et al: *Proc.IRE*, **49**, 7,
1161~69(1961)
- 4) F. Kulcsar: *J.Am. Ceram. Soc*, **42**, 7
343-49(1959)
- 5) R. Gerson: *J.Appl.phys* **31**, 1,
188~94(1960)
- 6) A.J. Burggraaf and K. Keiger: *Mat. Res.
Bull*, **10**, 521~28(1975)
- 7) J.J. Dih and R.M.Fulrath: *J.Am. Ceram
Soc*, **61**, 9~10(1975)
- 8) R.B.ATKIN, ET AL.: *ibid*, **54**, 5,
265~70(1971)