

MnO₂가 테이프캐스팅법에 의해 제조된 Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 세라믹스의 초전 특성에 미치는 영향

강병성 · 최시경

한국과학기술원 재료공학과
(1996년 3월 11일 접수)

The Effects of Addition of MnO₂ on Pyroelectric Properties of Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ Ceramics Fabricated by Tape Casting

Byung-Sung Kang and Si-Kyung Choi

Dept. of Mater. Sci. and Eng., KAIST

(Received March 11 1996)

요 약

테이프캐스팅법에 의해서 MnO₂가 첨가된 Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 세라믹스를 제조하였다. MnO₂가 첨가되지 않은 Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃은 1250°C에서 30분 소결하였을 경우, 상대밀도가 최고 93%였으며, 초전계수와 유전상수는 각각 23 nC/cm²K, 546으로 세라믹스에서 나타나는 값과 비슷하였다. 그러나 MnO₂가 0.15~0.3 wt% 첨가된 경우에는 소결밀도가 최고 96%까지 증가하였다. 이는 MnO₂가 입자 성장을 억제함으로써 치밀화에 영향을 주었기 때문이다. 또한, 상온에서의 초전계수는 MnO₂가 첨가되지 않았을 때에 비하여 34 nC/cm²K까지 증가하고, 유전 상수는 323까지 감소하였다. 초전성능지수(F_v)는 3.64×10⁻¹¹ C·cm/J로서 이 값은 c축배향의 Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 박막의 초전성능지수의 약 1/2에 해당한다.

ABSTRACT

Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ thick films where MnO₂ was doped excessively were fabricated by tape casting method. The relative density of undoped Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ thick film which was sintered at 1250°C for 30 min. was 93%. Pyroelectric coefficient and relative dielectric constant of this thick film were 23 nC/cm²K and 546, respectively, which were similar to those of Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ ceramics. But, the density of MnO₂-doped Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ thick film increased up to 96%. This increase was due to the densification resulted from the inhibition of the grain growth by the excess addition of MnO₂. Pyroelectric coefficient increased up to 34 nC/cm²K, and relative dielectric constant decreased to 323. Figure of merit (F_v) of MnO₂-doped Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ thick film was 3.64×10⁻¹¹ C·cm/J. This value is a half as high as the c-axis oriented Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ ceramics.

Key words: Pyroelectric, Dielectric, Tape casting, Ferroelectrics, Manganese

1. 서 론

PbTiO₃의 소결성을 향상시키기 위하여 La₂O₃가 첨가된 Pb_{1-x}La_xTiO₃(이하 PLTx) 세라믹스는 1980년대 초에 Takayama 등이^{1,2)} rf magnetron sputtering법에 의해서 제조된 c축 배향의 PLTx 박막이 x=0.1에서 우수한 초전 특성을 가지고 있음을 발견하여 적외선 센서용 재료로서 알려지기 시작하였다. PLTx 세라믹스의 초전특성은 박막에서와 같이 x=0.1인 조성에서 초전계수는 가장 높게

나타나지만, c축으로 배향시킨 박막에 비해서는 낮은 값을 나타내었다³⁾. 이러한 원인은 세라믹스의 경우 분극처리지 c축으로의 배열이 불완전하게 이루어지기 때문이다. 세라믹스에 대한 이러한 단점을 보완하기 위하여 첨가제를 이용하거나, 미세구조를 제어함으로써 특성을 향상시키는 방향으로 이루어져 왔다⁴⁾.

MnO₂는 La₂O₃와 마찬가지로 순수 PbTiO₃의 소결성을 향상시키는 첨가제로서 알려지기 시작하였다^{5,6)}. 이후 압전 특성을 향상시켜 주는 중요한 첨가제로서도 연구가

진행되어 왔다. 또한 PZT와 같은 압전 재료의 전기기계 결합계수(K_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 동시에 향상시키는 안정화제(stabilizer)의 역할을 하는 것으로도 보고된 바 있다^{7,8}. 이외에도 PZT나 BaTiO₃에 첨가될 경우, 유전상수와 유전손실을 감소시켜주는 역할을 한다^{7,8}. 그러나 초전 재료의 경우, 아직 초전특성에 미치는 영향에 대해서는 연구된 바가 없다.

공업적으로 응용할 수 있는 적외선 센서는 재료의 초전특성뿐만 아니라 사용되는 방식에 따라서 유전특성, 유전손실, 가공성, 두께 등이 고려되어야 한다⁹. 일반적으로 센서재료의 특성을 평가하는 기준으로는 초전계수는 높아야 하며, 유전 상수와 유전 손실은 낮아야 한다. 또한 센서의 감도특성이 좋아지려면 두께가 얇아야 한다. 따라서 이러한 조건을 고려한다면 얇은 두께의 소결체를 직접 제조할 수 있는 후막 제조법이 가장 유리한 방법이다. 이러한 배경하에서 Zhang등은¹⁰ PbZrO₃-PbNbFeO₃-PbTiO₃를 테일캐스팅법으로 제조하여 초전 재료로의 응용가능성을 확인하였다.

본 연구에서는 위에서 언급한 Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 세라믹스를 상용바인더인 Ferro사의 B73210 바인더를 이용하여 테일캐스팅법으로 제조한 후 초전특성과 유전특성을 측정하였다. 또한 첨가제인 MnO₂를 첨가하여 소결에 미치는 영향을 조사한 다음, 초전 및 유전 특성을 측정하여 초전성능지수를 검토하였다.

2. 실험방법

테일캐스팅을 위하여 순도 99.9%를 가지는 PbO, La₂O₃, TiO₂(Aldrich Chemical Company)를 원료로 하여 Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 세라믹스 분말을 제조하였다. 아세톤과 직경 5 mm의 지르코니아 불을 적당량 넣고 24시간동안 습식혼합 한 후, 건조시켜 900℃에서 3시간 동안 하소하였다. MnO₂는 0.15, 0.3, 0.5 wt%로 변화시켜 Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 세라믹스 분말의 하소 후, MnO₂ 분말상태로 첨가하여 아세톤과 지르코니아 불을 넣어 48시간동안 습식 혼합하였다. 혼합이 끝난 후, 60 mesh의 체를 이용하여 체질하였으며 이를 주사전자 현미경(SEM)으로 확인한 결과 분말은 평균 직경이 1 μm 이하로 비교적 고른 분포를 가졌다.

테일캐스팅 전 슬러리의 제조는 미국 Ferro사의 상용 바인더인 B73210을 이용하였다. 이때 적당한 혼합비를 결정하기 위하여 Ferro사가 권장하는 실험식 (1)을 이용하여 분말과의 혼합을 위한 바인더의 양을 결정하였다¹¹.

Table 1. The Mixing Ratio of Powder and Binder for Preparation of Slurry.

Sample No.	No.1	No.2	No.3	No.4
Amount of powder (g)	58.8	60.6	62.5	65
Amount of binder (g)	41.2	39.4	37.5	35
Total	100	100	100	100

$$\text{wt.\% powder} = \frac{1}{0.01 + \frac{\text{BSG}}{\text{SOL} \times \text{CSG}}} \times \left(\frac{100}{55 - 2(\text{CSA} - 3)} - 1 \right) \quad (1)$$

CSG: Ceramic specific gravity in g/cc

CSA: Ceramic surface area in m²/g

SOL: Binder solids in w/w%

BSG: Binder solid specific gravity in g/cc

Table 1에는 식(1)에서 결정한 혼합비인 No.2에서 혼합비를 조금씩 변화시킨 3종류의 혼합비를 나타내었다. 슬러리의 제조는 바인더와 분말의 합이 총 100g이 되도록 하여 직경이 10 mm인 지르코니아 불을 넣어 16 시간 동안 혼합하였다. 기포는 로타리펀트를 이용한 탈포장치를 이용하여 제거한 후, 30분정도의 숙성과정(aging)을 거쳐 닥터 블레이드 날을 이용하여 두께가 220~240 μm인 시트를 상용 OHP 필름 위에 제조하였다. 이 시트에서 직경이 약 12 mm의 원형의 시편을 채취하였다.

바인더를 날려보내기 위한 탈지 공정은 thermogravimetry(TG)를 이용하여 무게 감량이 심하게 일어나는 온도 영역을 측정 한 뒤, 0.5℃/mm의 승온 속도로 100, 300, 400℃에서 각각 한시간씩 유지시켜 행하였다. 한편, 슬러리를 제조하기 위한 최적의 소결 조건을 구하기 위해서 1250℃에서 3시간 소결한 Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 소결체의 밀도를 측정하여 정하였다. 또한 소결 시간을 0.25~3 시간 사이로 변화시켜 소결 한 후, 초전 계수를 측정하여 가장 적당한 소결 조건을 정하였다. 이때 소결 분위기를 조절하기 위하여 분위기 분말로서 PbZrO₃ 분말을 사용하여 도가니로 밀폐시켜 소결하였다.

하소 분말과 소결체의 상분석은 Rigaku사의 X선 디프랙토미터를 사용하였으며, CuKα선을 이용하여 20°~60°의 2θ 범위에서 측정하였다. 시편의 밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하여(ASTM C 20-80A에 명기) 측정하였으며 미세구조는 표면 연마 후, 소량의 HF를 첨가한 HNO₃ 용액에서 부식시켜 주사전자 현미경(SEM)을

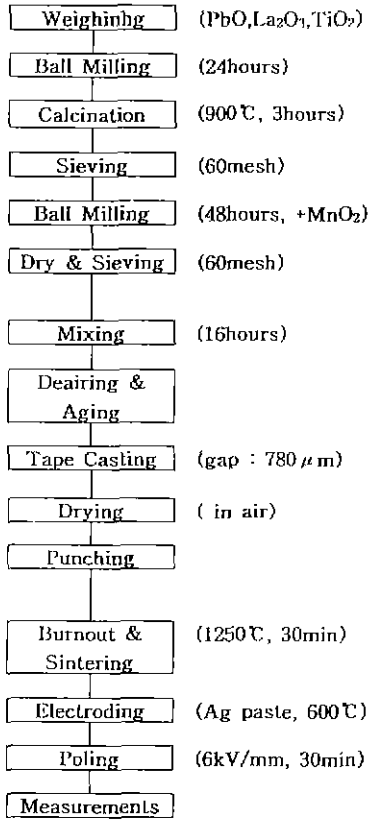


Fig. 1. The flow diagram of the experiment procedure

이용하여 관찰하였다. 또한 입자의 크기는 SEM 사진을 통하여 선분할법을 이용하여 구하였다.

소결 시편의 초전 특성과 유전 특성을 측정하기 위하여 시편의 양면에 은 전극을 부착하여 600°C에서 20분간 전극 소결하였다. 분극처리는 100°C로 유지되는 실리콘유 내에서 6 kV/mm의 전계를 30분간 인가하여 행하였다. 초전전류와 유전상수는 각각 5°/min의 가열 속도에서 Keithley 237 High voltage source와 HP 4194A Gain/Phase Impedance Analyzer를 사용하여 0~100°C의 범위에서 측정하였다.

이상의 실험 과정을 Fig. 1에 다시 정리하여 모식적으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 테잎캐스팅으로 제조된 Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 후막의 특성

Fig. 2는 하소 분말과 1250°C에서 3시간 소결한 후의

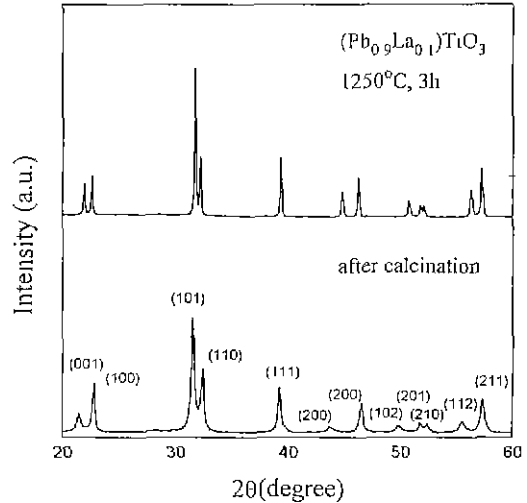


Fig. 2. XRD diffraction patterns of the calcined powder and the sintered ceramic with the composition of Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃.

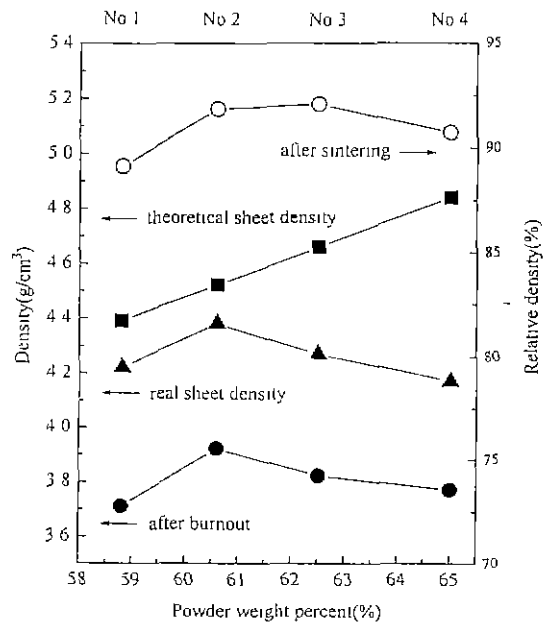


Fig. 3. The variations of sheet density before and after burnout and the sintered density with the mixing ratio.

소결체를 X-선 회절분석 한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 하소 및 소결 후에 페로브스카이트상이 잘 형성되어 있다. 또한 소결 전과 후의 무게 감량을 측정 한 결과 변화가 거의 없음을 확인하였다. 이는 분위기 분말로 인하여 PbO의 휘발이 억제되었기 때문이다.

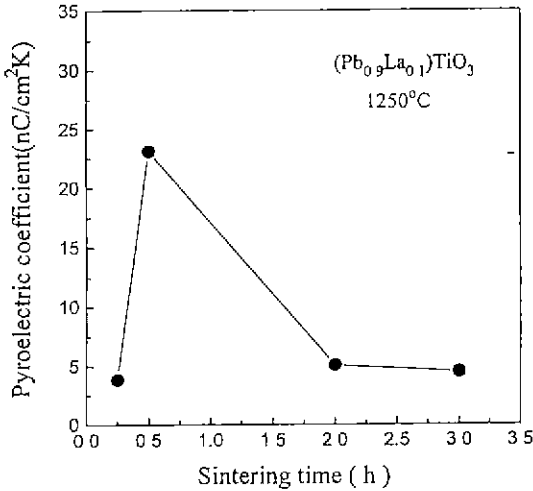


Fig. 4. Pyroelectric coefficient at 25°C of $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ sintered at 1250°C.

Fig. 3에 바인더와 분말의 혼합비에 따른 시트의 밀도와 1250°C에서 3시간 소결하였을 때의 시편의 밀도를 나타내었다. 소결 밀도는 전 조건에서 이론 밀도의 88~93%를 나타낸다. 3번 조건에서 소결 밀도는 가장 높지만 반하여 시트의 밀도는 2번 조건이 가장 높게 나타난다. 이것은 바인더의 양이 감소하고 분말의 양이 증가할수록 슬러리의 점도가 높아져 효과적인 분산이 이루어지지 않고, 분말사이의 공간을 바인더가 효과적으로 채워주지 못하기 때문에 나타나는 현상으로 해석된다. 또한 시트의 유연성이 나빠지고 시트의 표면에 육안으로 관찰할 수 있는 균열이 3번 조건에서부터 나타나기 시작하였다. 따라서 본 실험에서는 3번 조건에 소결 밀도는 가장 높지만, 실제 시트의 밀도가 가장 높고 소결밀도가 3번 조건과 거의 차이가 나지 않는 2번 조건을 혼합 조건으로 정하였다.

Fig. 4는 초전 특성에 대한 최적의 소결 조건을 정하기 위하여 소결시간을 1250°C에서 15분에서 3시간까지 변화시켜 상온(25°C)에서 측정된 초전 계수의 값을 나타낸다. 소결 온도를 1250°C로 결정된 것은 그 이하로 낮아지면 치밀화하는데 걸리는 시간이 길어지며, 소결 온도가 높아지면 분위기 분말을 사용함에도 불구하고 PbO의 휘발이 심하게 일어나 완전한 형태의 시편을 제조할 수 없었기 때문이었다. 그림에서 보는 것처럼 소결 시간이 30분인 경우 초전 계수가 가장 크게 나타나고 있다. 여기서 나타나는 초전계수의 값은 문헌에서 보고되는 $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 세라믹스에서의 값과 비슷한 값을 나타낸다²³. 소결 시간이 더 짧은 경우에 초전계수가 낮게

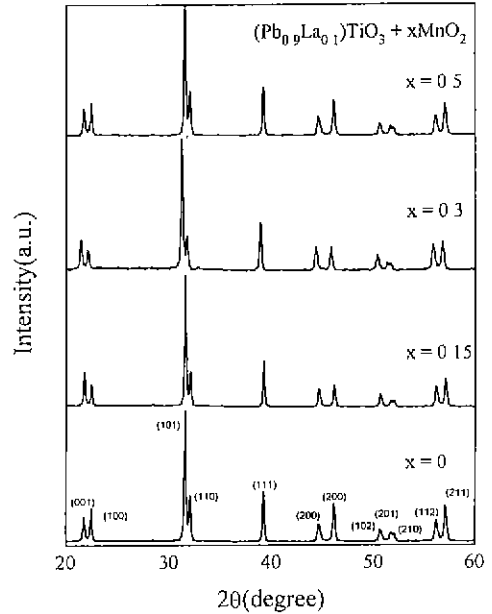


Fig. 5. XRD diffraction patterns of MnO_2 -doped $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ sintered at 1250°C for 30 min.

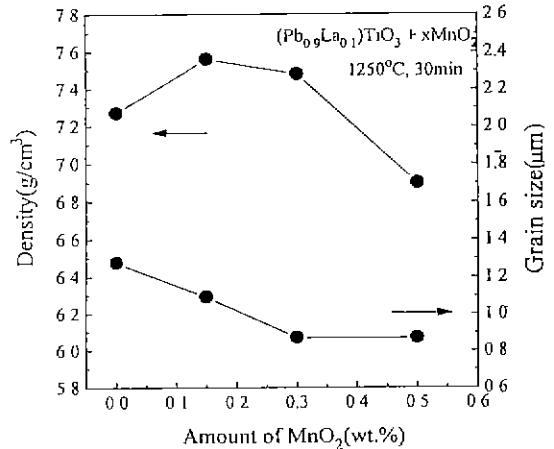


Fig. 6. The variation of grain size and density with the amount of doped MnO_2 .

나타나는 것은 치밀화가 덜 되었기 때문이며, 소결 시간이 길어지면 밀도의 변화가 거의 없는 반면에 초전 계수가 감소하는 경향을 보인다. 이것은 초전 특성이 입자 크기 의존성을 가지기 때문으로 추측된다. 그러나, 현재 초전 특성에 대해서는 입자 크기의 효과를 설명할 수 있는 연구 결과가 없으며 이에 대해서는 좀 더 깊은 연구가 필요하다고 생각된다.

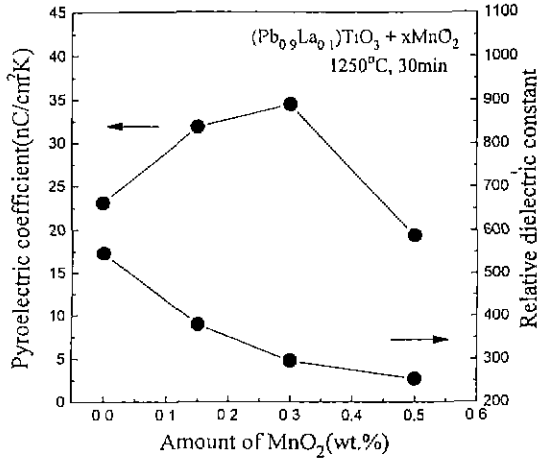


Fig. 7. Pyroelectric coefficient and relative dielectric constant at 25°C of MnO₂-doped Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ as a function of the amount of doped MnO₂.

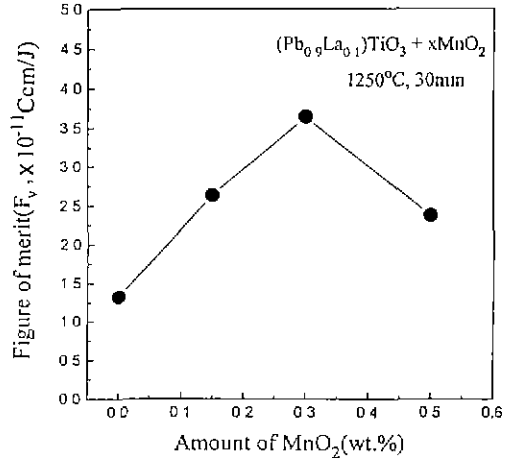


Fig. 8. The figure of merit of MnO₂-doped Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ as a function of the amount of doped MnO₂.

3.2. MnO₂ 첨가에 의한 Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 후막의 특성 변화

Fig. 5는 MnO₂ 첨가량에 따른 1250°C, 30분 소결 후의 시편의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. MnO₂ 첨가량에 관계없이 페로브스카이트 상이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이는 첨가된 MnO₂의 양이 상대적으로 적은 양이기 때문이다. PZT 세라믹스의 경우에는 Mn 이온의 고용한계가 약 0.67 wt% 정도로 보고되고 있으며, 그 이상으로 첨가되는 경우에는 이차상이 형성되어 전기적 특성을 저하시키는 것으로 보고되고 있다⁷⁾. SEM으로 미세구조를 관찰한 결과에서도 MnO₂가 첨가되지 않은 경우와 별 다른 차이없이 입자의 크기가 다른 것만 관찰할 수 있었다.

Fig. 6은 MnO₂ 첨가량에 따른 밀도의 변화와 입자 크기의 변화를 나타낸 것이다. MnO₂의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기는 감소하며 밀도는 0.15 wt% 첨가되었을 경우에 가장 높은 값을 보인다. 이는 Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 소결체의 밀도를 7.84 g/cm³로 계산하였을 경우, 이론 밀도의 약 96%에 해당 된다. MnO₂ 첨가에 의한 밀도의 증가는 Fig. 6에서 나타난 입자 크기 변화로서 설명이 가능하다. MnO₂가 첨가됨에 따라서 입자 성장이 억제되었으며, 소결시 입자 성장의 억제 효과가 치밀화에 영향을 주었기 때문이다. 0.5 wt% 첨가 되었을 경우에 밀도가 감소하는 것은 MnO₂의 양이 증가함으로 인하여 입자 성장이 너무 억제되어 치밀화가 덜 되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 MnO₂ 첨가량에 따른 상온(25°C)에서의 초전

계수와 유전 상수의 변화를 나타낸 것이다. MnO₂가 0.3 wt%까지 첨가되면 초전 계수는 증가하나 0.5 wt%에서는 감소한다. 초전 계수가 증가하는 원인은 먼저 전체 분극량과 관련이 있는 밀도의 향상을 생각할 수 있다. 또한 첨가된 Mn 이온에 의한 증가 효과도 고려할 수 있다. 이는 MnO₂가 PZT나 PLTx 세라믹스에 첨가되어 압전 특성이 향상되는 것과 같은 맥락으로 설명이 가능하다. Mn 이온은 PLTx 세라믹스에서 Ti⁴⁺의 자리에 치환이 되며 더 작은 원자기인 +2, +3으로 치환되는 것으로 알려져 있다^{12,13)}. 이렇게 큰 원자가 이온의 자리에 작은 원자의 이온이 치환되는 경우에는 PZT에 MnO₂가 첨가되었을 때처럼 포화 분극을 감소시키고 분극 처리시의 효율을 증가시켜 압전 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다¹⁴⁾. 마찬가지로 분극 처리시의 효율이 증가하는 것은 초전 특성의 향상과도 연관지을 수 있다. MnO₂의 첨가량이 0.5 wt%에서 초전 계수가 감소하는 것은 밀도의 감소와 관계지어 생각할 수 있다. 반면 유전 상수는 MnO₂ 첨가에 따라 계속 감소하는 경향을 보인다. 이는 PZT나 BaTiO₃에 MnO₂가 첨가됨에 따라서 유전 상수가 감소하는 경향과 일치한다^{7,8)}.

Fig. 8은 식(2)를 이용하여 상온에서의 초전성능지수 (F_v)를 계산하여 나타낸 것이다. 식에서 p는 초전 계수이며, ε_r은 유전 상수, C는 정적비열이다. 정적비열은 문헌을 참고하여 3.2 J/cm²K로 계산하였다²⁾.

$$F_v = \frac{p}{C \cdot \epsilon_r} \quad (2)$$

앞에서 본 바와같이 MnO_2 가 첨가됨에 따라서 초전 계수는 증가하고 유전 상수는 첨가되지 않았을 경우보다 감소하므로 초전성능지수는 큰 폭으로 증가함을 알 수 있다. 0.3 wt% 첨가된 시편에서 $3.64 \times 10^{-11} C \cdot cm/J$ 로 가장 높게 나타나고 있으며 이 값은 c축으로 배향된 PLT 10 박막에서 보고되는 초전성능지수²⁾의 1/2 정도의 값에 해당한다.

4. 결 론

테일캐스팅법으로 제조한 $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 세라믹스의 MnO_2 첨가에 따른 소결 특성 및 초전·유전 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 테일캐스팅법으로 제조한 $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 세라믹스의 경우에는 소결 밀도가 이론 밀도의 약 93% 정도이며 초전계수의 값은 $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 세라믹스와 비슷한 값을 나타내었다. 그러나 MnO_2 를 첨가한 $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 세라믹스는 밀도가 96%까지 증가하였다. 이것은 MnO_2 가 첨가됨에 따라서 입자 성장이 억제되어 상대적으로 치밀화에 영향을 주었기 때문이다.

2. MnO_2 를 첨가한 $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 세라믹스의 초전 계수는 0.3 wt%까지는 증가하나 그 이후에는 감소하였다. 따라서 상온에서 구한 초전성능지수(F_c)는 $3.64 \times 10^{-11} C \cdot cm/J$ 로 MnO_2 를 첨가하지 않은 경우에 비하여 크게 증가함을 보였다. 이것은 c축 배향의 $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 박막의 초전성능지수의 1/2에 해당하는 값이다.

REFERENCES

1. R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, and I. Ueda, "Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c-axis oriented La-modified $PbTiO_3$ thin films," *J. Appl. Phys.*, **61**(1), 411-415 (1986).
2. R. Takayama and Y. Tomita, "Pyroelectric properties and application to infrared sensors of $PbTiO_3$, $PbLaTiO_3$ and $PbZrTiO_3$ ferroelectric thin films," *Ferroelectrics*, **118**, 325-342 (1991).
3. D.G. Choi and S.K. Choi, "Sintering behavior, dielectric and pyroelectric properties of $(Pb,La)TiO_3$ ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(8), 841-848 (1994).
4. R.W. Whatmore, "Pyroelectric ceramics and devices for thermal infrared detection and imaging," *Ferroelectrics*, **118**, 241-259 (1991).
5. Y. Matsuo, M. Fujimura, and H. Sasaki, "Lead titanate ceramics doped with manganese oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(2), 111-112 (1965).
6. Y. Matsuo and H. Sasaki, "Effect of grain size on microcracking in lead titanate ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(4), 229-230 (1966).
7. J.S. Kim, K.H. Yoon, B.H. Choi, J.O. Park, and J.M. Lee, "Effects of MnO_2 on the dielectric and piezoelectric properties of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(2), 187-194 (1990).
8. F. Batllo, E. Duverger, J. Jules, J. Niepce, B. Jannot, and M. Mglione, "Dielectric and E.P.R. studies of Mn-doped barium titanate," *Ferroelectrics*, **109**, 113-118 (1990).
9. R.W. Whatmore, J.M. Herbert, and F.W. Anger, "Recent developments in ferroelectrics for infrared detectors," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **61**, 73-80 (1980).
10. S.R. Zhang and C.W. Zhong, "Fabrication of pyroelectric thin film ceramics by tape casting method," *Proceedings of the 11th IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics*, 804-805 (1995).
11. Metoramic Sciences, Inc. Technical Report (1991).
12. K.H. Hardtl, "Defect Structure of PLZT doped with Mn, Fe, and Al," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(5), 283-288 (1981).
13. W.R. Cook, Jr., "Discussion of Evaluation of lattice site and valence of Mn and Fe in polycrystalline $PbTiO_3$ by electron spin resonance and thermogravimetry," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(4), 151 (1975).
14. T. Kamiya, T. Suzuki, T. Tsurumi, and M. Daimon, "Effects of manganese addition on piezoelectric properties of $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3058-3060 (1992).