

MnO₂가 첨가된 PSN-PNN-PT 세라믹스의 유전 및 압전특성

이 종 덕[†]

Dielectric and Piezoelectric Properties of MnO₂-doped PSN-PNN-PT Ceramics

Jong-Deok Lee[†]

Abstract

The dielectric and piezoelectric properties of 0.36Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.25Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.39PbTiO₃ (hereafter PSNNT) at the morphotropic phase boundary (MPB) composition were investigated with 0~2.5 mol% MnO₂ doping. Bulk density, dielectric loss and tetragonality of crystal structure were all improved with increasing MnO₂ additive content. With increasing MnO₂ additive content, the electromechanical coupling factor and quality factor were also increased: Electromechanical coupling k_p and quality factor Q_m at 2.0 mol% MnO₂ doping with were showed highest values of 55.6 % and 252, respectively.

Key Words : PSN-PNN-PT ceramic, MnO₂, piezoelectric transducer

1. 서 론

최근 초음파 모터, 액츄에이터, 압전변압기 그리고 변환기로의 응용과 구현을 위해 압전세라믹스 재료의 연구가 활발히 진행되고 있다^[1,2]. 이러한 압전세라믹스의 응용은 높은 전기기계결합계수(k_p), 높은 품질계수(Q_m), 높은 유전율, 낮은 유전손실($\tan \delta$) 등이 요구되며^[3], 공진주파수의 온도계수가 영에 가까워야 한다. 이러한 재료로는 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)가 대표적인 것으로 상전이점인 큐리온도가 높고 항전계가 크지만 유전상수 및 압전상수가 작고 소결과정 중 PbO의 증발이 많은 문제가 된다. 따라서 제3성분인 ABO₃ 형태의 복합 페로브스카이트 화합물을 결합시켜 소결성, 유전 및 압전특성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 relaxor-PT물질은 PZT계 세라믹스에 비교해서 조성의 다양성, 높은 품질계수, 그리고 소결과정 중 PbO의 증발이 줄어드는 장점이 있다^[3].

Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃(PSN)은 전형적인 relaxor 강유전물질로서 PbTiO₃계 압전세라믹스와 고용시키면 높은 압

전특성을 나타낸다고 보고되어 있으며, N. Ichinose 등^[4]은 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PSN-PNN-PT)고용체의 유전 및 압전특성이 우수함을 보고 하였다. 그러나 이러한 완화형 강유전체에서 첨가제가 물성에 미치는 효과에 대한 연구는 많지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 MPB 조성을 가지는 3성분계 0.36PSN-0.25PNN-0.39PT(PSNNT) 세라믹스에 소결촉진 및 압전특성의 개선을 위해 MnO₂를 첨가하여 보통소성법으로 압전세라믹스를 제작하였다. 그리고 유전 및 압전특성을 조사하여 MnO₂의 첨가 효과를 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편의 제조

본 실험에서는 다음의 조성식 즉, 0.36Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃+0.25Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃+0.39PbTiO₃+xmol%MnO₂+0.5wt% excess PbO으로 columbite 공정을 적용하여 보통소성법으로 시편을 제조하였다. 여기서, $x = 0, 1, 1.5, 2, 2.5$ 이다. 조성에 따른 시료의 정확한 물비를 10⁻³까지 칭량하였고, 분산제로 아세톤을 사용하였다. ScNbO₄, NiNb₂O₆는 Sc₂O₃, Nb₂O₅, NiO를 혼합하여 각각 1200 °C-3시간, 1100 °C-4시간의 조건으로 하소하

서남대학교 전기전자공학과(Department of Electric & Electronic Engineering, Seonam University)

[†]Corresponding author: ljdeok@seonam.ac.kr

(Received : March 21, 2003, Accepted : January 26, 2004)

였다. 합성한 ScNbO₄, NiNb₂O₆에 소정의 PbO, TiO₂ 및 첨가제로 0~2.5 mol%의 MnO₂를 첨가하여 850[°C]에서 2시간 동안 하소를 하였다. 하소 한 케익을 분쇄한 후 PVA를 첨가하여 1.3[ton/cm²]의 압력으로 가압 성형하여 직경 10 mm, 두께 1.2~1.4 mm인 디스크형 시편을 얻었다. 성형체는 4°C/min으로 1250[°C]까지 승온한 후 1250에서 2시간 소결하였다.

소결이 끝난 시편은 특성측정을 위해 연마제를 사용하여 0.5 mm의 두께로 정밀하게 연마한 후 상은 실버 페이스트로 전극을 도포하였고, 100[°C]에서 30[min] 동안 건조하였다. 전극이 형성된 시편은 80 °C 실리콘 유내에서 17[kV/mm]의 전계를 15분 동안 인가하여 분극을 하였고, 이때 전계는 상온까지 온도를 내린 후 제거하였다.

분극 후, 시편에 존재하는 공간전하에 대한 영향을 없애기 위해 상온에서 24시간 aging 처리한 후, 시편의 구조적 특성과 유전 및 압전특성, 공진주파수의 온도계수 등을 측정하였다. 소결밀도는 시편의 공기 중에서의 무게와 물 속에서의 무게를 측정한 다음 아르키메데스 원리를 이용하여 산출하였고^[5], 결정구조는 X 선 회절기(Rigaku, 40 kV, 30 mA)로 CuKα 선을 사용하여 회절각 2θ - 70° 사이에서 측정하였다. 또한 세라믹스의 미세구조를 관찰하기 위해 전자현미경(SEM:Hitachi S-4700)으로 관찰하였다. 정전용량은 impedance analyzer (HP 4192A)로 측정하였고, 잔류분극(P_r)과 항전계(E_c)는 RT66A로 P-E히스테리시스 곡선을 관찰하였다. 또한 압전특성을 결정짓는 중요한 변수인 전기기계 결합계수(k_p, k_t)와 기계적 품질계수(Q_m)는 EMAS 6100^[6]에

의해 공진 및 반공진주파수를 impedance analyzer (HP 4192A)로 측정하여 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 MnO₂ 첨가량의 변화에 대한 PSNNT세라믹의 X-ray 회절분석을 나타낸다. 제작된 모든 시편에서 이차상이 없는 것으로 보아 반응이 완결된 것을 알 수 있으며 능면정(rombohedral)과 정방정(tetragonal) 구조가 혼재된 전형적인 MPB 조성의 perovskite 구조를 보이고 있다.

그림 2는 결정구조를 분석하기 위해 정방정(002), (200)과 능면정(200)의 peak가 나타나는 45° 부근의 회절모양을 나타낸 것으로, MnO₂ 첨가량이 증가할수록

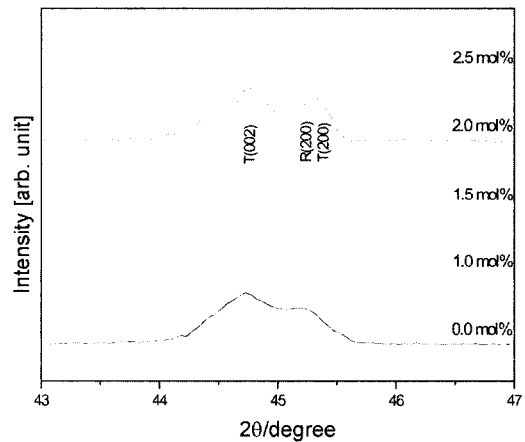


그림 2. MnO₂가 첨가된 PSNNT 세라믹의 2θ = 45° 근처의 X-선 회절모양

Fig. 2. XRD diffraction pattens of MnO₂-doped PSNNT ceramics around 2θ = 45°.

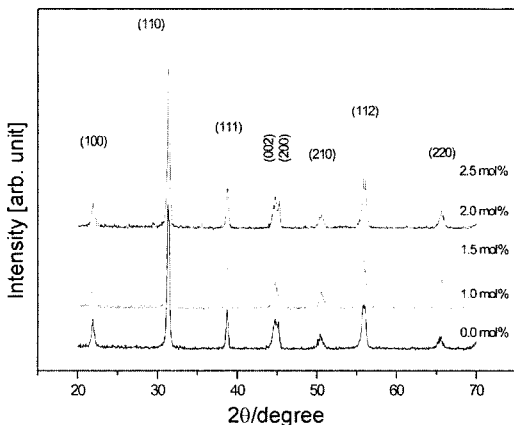


그림 1. MnO₂ 첨가량에 따른 PSNNT 세라믹의 X-선 회절모양

Fig. 1. X-ray diffraction pattens of PSNNT ceramics with MnO₂ content.

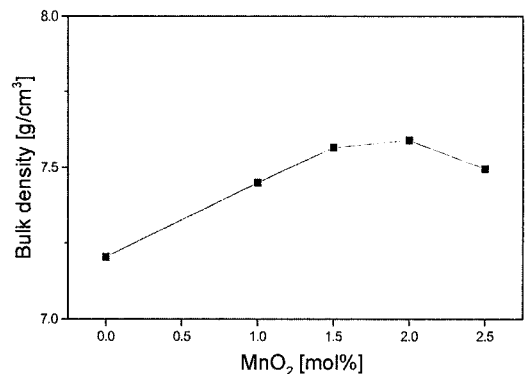


그림 3. MnO₂ 첨가량에 따른 PSNNT 세라믹의 소결밀도

Fig. 3. Bulk density of PSNNT ceramics doped with MnO₂.

미약하지만 분리된 peak가 나타나 정방정상이 우세한 결정구조를 보인다. MnO₂ 첨가량이 2 mol%일 때 정방정상이 가장 뚜렷하였으며 MnO₂ 첨가량이 1.5 mol%까지는 두 상이 하나로 중첩되어 있음을 알 수 있다.

그림 3은 MnO₂ 첨가량의 변화에 대한 소결밀도로서 MnO₂의 양이 증가함에 따라 소결밀도가 높아지고 있으며, MnO₂의 첨가가 소결을 촉진시키며 압전특성의 향상이 예상된다. MnO₂ 첨가량이 2 mol%일 때 최대 값을 나타내었다.

그림 4는 MnO₂ 첨가에 따른 PSNNT세라믹의 전자현미경(SEM)사진이다. MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 크게 변화하지 않았다.

그림 5는 MnO₂ 첨가에 따른 시료의 유전율 및 유전손실을 나타낸 것이다. MnO₂ 첨가에 따라 유전율 및

유전손실은 감소하는 경향을 보이며 1 [kHz]에서의 유전율은 MnO₂ 1 mol%에서 가장 낮은 값을 보였다. 일반적으로 유전체 세라믹스는 소결밀도가 증가하면 유전율이 커지는 것으로 알려져 있으나, 이 조성에서는 결정구조와 MnO₂ 첨가가 역셉터의 역할을 하기 때문으로 사료된다. 즉, B site를 치환한 Mn이 강유전 분역벽을 고정하게 되어 분극발생이 억제되어 유전율이 낮게 되며, 분역벽 이동에 의한 마찰손실이 작으므로 유전손실도 동시에 저하한다. 또한, MnO₂ 첨가에 따라 유전율이 주파수의존성을 보이는데 이는 완화형유전체의 특성으로 판단되며, MnO₂ 첨가량이 1 mol%, 2.5 mol%에서 상대적으로 큰 변화를 보이는 것은 시료에서 기공이 많고 소결밀도가 낮기 때문이라고 생각된다.

그림 6은 MnO₂ 첨가에 따른 P-E 이력곡선으로 전형적인 강유전 이력곡선을 나타내며, 2.5 mol% 첨가한

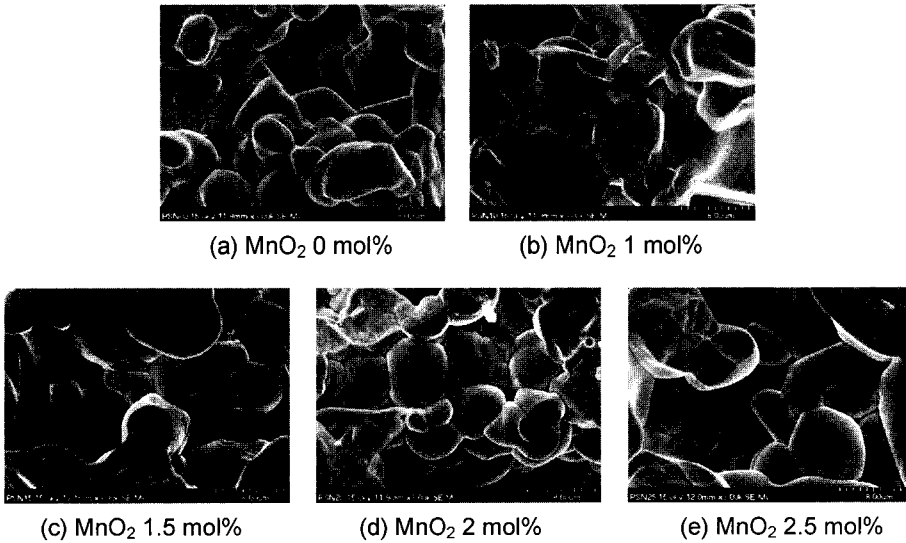


그림 4. MnO₂ 첨가량에 따른 PSNNT 세라믹의 미세구조
Fig. 4. Microstructure (SEM) of PSNNT ceramics doped with MnO₂.

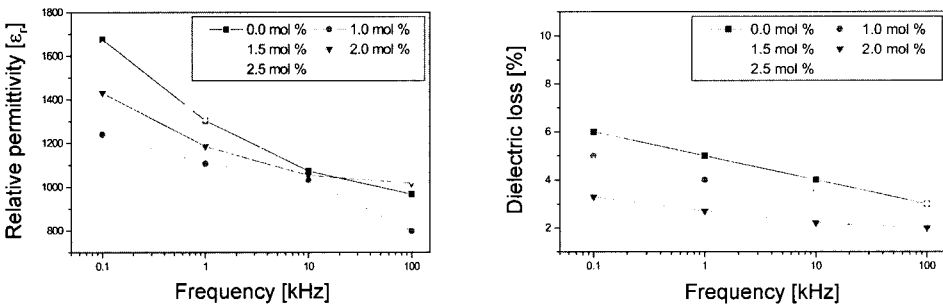


그림 5. 주파수의 변화에 따른 유전특성
Fig. 5. Dielectric properties with a variation of frequency.

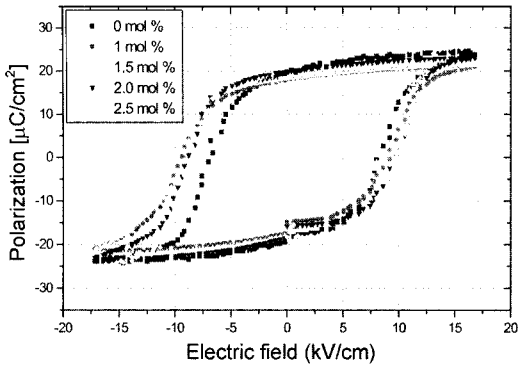


그림 6. MnO₂ 첨가량에 따른 PSNNT 세라믹의 히스테리시스 곡선

Fig. 6. Hysteresis loops of PSNNT ceramics doped with MnO₂.

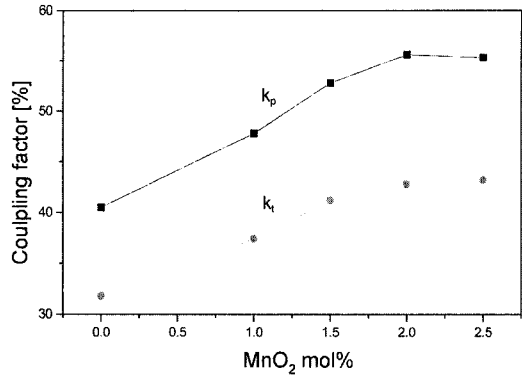


그림 8. MnO₂ 첨가량에 따른 PSNNT 세라믹의 전기기계 결합계수(k_p , k_t)

Fig. 8. Electromechanical coupling factor(k_p , k_t) of PSNNT ceramics doped with MnO₂.

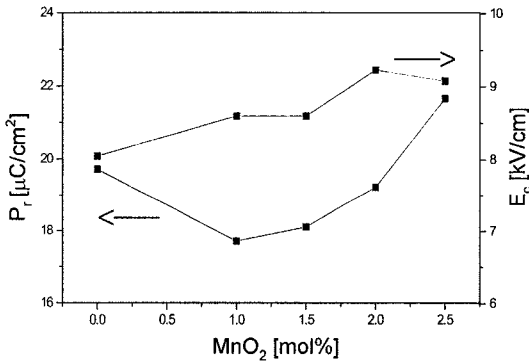


그림 7. MnO₂ 첨가량에 따른 PSNNT 세라믹의 잔류분극 (P_r)과 항전계(E_c)

Fig. 7. Remanent polarization(P_r) and Electric coercive field(E_c) of PSNNT ceramics doped with MnO₂.

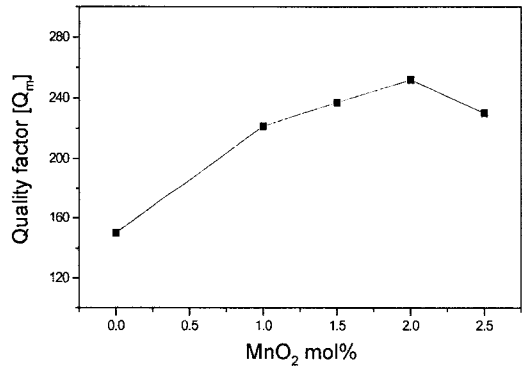


그림 9. MnO₂ 첨가량에 따른 PSNNT 세라믹의 품질계수 (Q_m)

Fig. 9. Quality factor (Q_m) of PSNNT ceramics doped with MnO₂.

이러한 곡선은 약간 구형으로 능면정상으로서의 변화가 보인다. 전반적으로 높은 잔류분극과 낮은 항전계를 보이며, 그림 6에 나타난 바와 같이 MnO₂를 첨가하지 않은 시편보다 첨가한 시편이 낮은 값을 보이는 경향이 있다. 또한, 항전계 E_c 는 MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 크지고 있으며, 2 mol% 첨가시 최대의 항전계 값을 보인다. 이는 MnO₂의 첨가에 따라 정방정성이 증가하였기 때문으로 생각할 수 있다.

그림 8과 그림 9는 MnO₂가 첨가된 0.36PSN-0.25PNN-0.39PT 압전체의 압전특성을 나타내었다. MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 전기기계결합계수(k_p)와 기계적품질계수(Q_m)은 크게 증가하는 경향을 보이며, MnO₂ 첨가량이 2 mol%일 때 가장 크게 나타났다. 이는 MnO₂를 첨가함에 따라 소결밀도가 증가하여 압전특성이 개선되었으며, 또한 MnO₂의 첨가에 따른 Q_m 의 증

가는 Mn이 분역벽을 고정시키는 기구로 생각할 수 있으며, 앞에서 설명한 유전을 및 유전상수의 저하와 같은 맥락으로 이해된다.

4. 결 론

MPB 조성을 갖는 0.36PSN-0.25PNN-0.39PT에 MnO₂를 첨가하여 보통소성법으로 압전세라믹을 제작하여 물성특성 및 유전적, 압전적 특성을 조사한 결과 다음과 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제작된 모든 시편은 이차상이 나타나지 않아 완전한 상합성이 이루어졌으며, MnO₂의 첨가에 따라 정방정상이 안정해 지는 것이 나타났고, 특히 2 mol% 첨가된 시편이 정방정상이 가장 뚜렷하였다.
2. MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도는 커

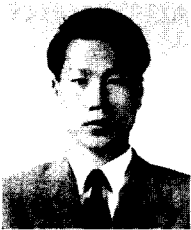
졌고, 유전을 및 유전상수는 이는 Mn이 분역벽을 고정시킨 것으로 판단된다.

3. MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 전기기계 결합계수와 품질계수는 커졌고, MnO_2 2 mol%일 때 전기기계 결합계수 $k_p = 55.6\%$, 기계적품질계수 $Q_m = 252$ 를 보였다. 이로써 MnO_2 적정량의 첨가는 압전특성을 향상시킬 수 있음을 확인하였으며 압전변압기나 변환기로의 응용이 기대된다.

참고 문헌

- [1] O. Ise, K. Satoh, and Y. Mamiya, "High Power Characteristics of Piezoelectric Ceramics in Pb($Mn_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 -PbTiO $_3$ -PbZrO $_3$ System", *Jpn. J. Appl.*, vol. 38, pp. 5531-5534, 1999.
- [2] C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani, and F. Craciun, "Processing and Characterization of High Q_m Ferroelectric Ceramics", *J. of European Ceramic Soc.*, vol. 19, pp. 1237-1241, 1999.
- [3] Y. Yamashita, Y. Hosono, and N. Ichinose, "Phase Stability, Dielectric and Piezoelectric Properties of the Pb($Sc_{1/2}Nb_{1/2}$) O_3 -Pb($Zn_{1/3}Nb_{1/3}$) O_3 -PbTiO $_3$ Ternary Ceramic Materials", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, pp. 5288-5291, 1998.
- [4] N. Ichinose, S. Natsume, and Y. Yamashita, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Pb($Sc_{1/2}Nb_{1/2}$) O_3 -Pb($Ni_{1/3}Nb_{1/3}$) O_3 -PbTiO $_3$ Ternary Ceramic Materials", *J. of the European Ceramic Soc.*, vol. 19, pp. 1139-1142, 1999.
- [5] J.C. Warst and J.A. Nelson, "Linear Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two Phase Polycrystalline Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 2, pp. 109, 1972.
- [6] "Electrical Measurement Method for Piezoelectric Ceramic Elements EMAS", *Standard of Electronic Materials Manufactures Association of Japan*, April 1993.

이 종 덕



- 1988년 2월 성균관대학교 전기공학과 졸업 (공학사)
- 1990년 2월 성균관대학교 전기공학과 졸업 (공학석사)
- 1997년 2월 성균관대학교 전기공학과 졸업 (공학박사)
- 1996년 ~ 현재 서남대학교 전기전자공학과 조교수
- 주관심 분야 : 압전세라믹, 초음파센서, 압전 박막소자