

MnO<sub>2</sub>가 첨가된 PSN-PT-PZ 세라믹의 유전적, 압전적 성질Dielectric and Piezoelectric Properties of PSN-PT-PZ Ceramics  
Doped with MnO<sub>2</sub>

박인길 \* · 이성갑 \* · 이영희\*

( In-Kil Park · Sung-Gap Lee · Young-Hie Lee )

## 요 약

PSN-PT-PZ 삼성분계 압전세라믹의 상도로 부터 유전적, 압전적 특성이 가장 양호한 MPB (Morphotropic Phase Boundary) 부근의 조성을 선택하여 MnO<sub>2</sub>를 0~2 [wt. %] 첨가하였으며, 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 소결온도는 1,200~1,280 [°C], 시간은 0.5~3 [hr] 까지 변화시켰으며, MnO<sub>2</sub>의 첨가가 시편의 유전적, 압전적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 제작된 시편의 비유전상수는 MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따라 증가하였으며, MnO<sub>2</sub>가 2 [wt. %] 첨가된 시편 S-15 (PSN:PT:PZ, 15:48:37)의 경우 605.41, 큐리온도는 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 선형적으로 감소하였다.

각 시편의 전기기계 결합계수와 유전손실은 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 0.5~1.5 [wt. %] 범위에서 양호한 특성을 나타내었으며, MnO<sub>2</sub>가 0.5 [wt. %] 첨가된 시편 S-5 (PSN:PT:PZ, 5:48:47)의 경우 전기기계 결합계수는 0.425로 가장 높은 값을 나타내었다.

MnO<sub>2</sub>가 1 [wt. %] 첨가된 시편 S-10 (PSN:PT:PZ, 10:48:42)에서 공진주파수의 온도의존성이 가장 양호하게 나타났으며, 각 시편에 대한 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 감소하였다.

### Abstract

The PSN-PT-PZ ternary compound ceramics doped by MnO<sub>2</sub>(0~2 wt.%) were fabricated by the mixed oxide method. The composition rate of the specimens were selected which have a good dielectric and piezoelectric properties. Sintering temperature and time were varied from 1200 to 1280(°C), 0.5 to 3(hrs.). The effect of MnO<sub>2</sub> addition on the dielectric and piezoelectric properties were investigated.

The relative dielectric constants of the specimens were increased with MnO<sub>2</sub> contents, the specimen S-15 (PSN:PT:PZ, 15:48:37) with MnO<sub>2</sub> (2 wt.%) had the highest value, 605.41. The curie temperature of specimens were decreased linearly with increasing MnO<sub>2</sub> contents. The electro-mechanical coupling factor and dissipation factor of the specimens had a good properties in the range of 0.5~1.5 (wt.%) MnO<sub>2</sub>, the specimen S-5 (PSN:PT:PZ, 5:48:47) with MnO<sub>2</sub> (0.5 wt.%) had the highest value, 0.425.

In the case of specimen S-10 (PSN:PT:PZ, 10:48:42) with MnO<sub>2</sub> (1 wt.%), temperature dependence of resonant frequency had a good properties and the grain size was decreased with increasing MnO<sub>2</sub> contents.

## 1. 서 론

PZT 계 세라믹의 유전적, 압전적 특성은 조성 변태 상경계 (morphotropic phase boundary ; MPB) 부근에서 Zr/Ti 조성비에 크게 의존하며, 고온 소결시 Pb의 휘발에 의한 소자의 치밀성 (densification), 재현성 (reproduction) 등이 문제시 되어 왔다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 1960년 G. Smolenskii<sup>1)</sup> 등은 동일 격자자리에 한개 이상의 양이온으로 치환되는 A (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>) O<sub>3</sub> 형태의 복합 페로브스카이트를 PZT에 고용시킨 삼성분계 압전세라믹에 대해 연구하였으며, 1965년 H.Ouchi<sup>2)</sup> 등은 PZT 세라믹에

Pb (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>를 고용시켜 전기기계 결합계수가 크고, 기계적 품질계수를 향상시킨 PMN-PT-PZ 삼성분계 압전세라믹을 최초로 개발하였다.

1970년 TOSHIBA(株)<sup>3)</sup>에서는 Pb (Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>를 PZT에 고용시켜 압전진동자, 주파수 필터 등을 제작하였으며, 1983년 S. Nomura<sup>4)</sup> 등은 Pb (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>를 기본으로 하는 전왜자 (electrostrictor)로서의 응용에 대한 연구를 하였다. 1984년 T.Ogawa<sup>5)</sup> 등은 Pb (Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> 세라믹에 MnO<sub>2</sub>를 첨가하여 SAW (Surface Acoustic Wave) filter로의 응용 가능성을 제시하였으며, 1986년 A.Bailey<sup>6)</sup> 등은 Sol-GeI 방법으로 Pb (Zn<sub>1/3</sub>

$Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3$  세라믹을 제작하였다.

이와같이 다양한 응용성을 가진 압전세라믹은 새로운 조성의 개발 및 제조기술의 진보를 통하여 고성능화, 고안정화 되어 가고 있다.

따라서 본 실험에서는 PSN-PT-PZ 세라믹의 상도로 부터 MPB 부근의 조성을 선택, 각 기본 조성에 대해  $MnO_2$ 의 첨가량을 0~2 [wt. %] 까지 변화시켜 시편을 제작하고 유전적, 압전적 특성을 조사하였으며,  $MnO_2$ 의 첨가 및 온도변화에 따른 제특성을 조사하여 세라믹 콘덴서, 압전 진동자, 주파수 필터 등으로의 응용 가능성에 대해 고찰하고자 한다.

## 2. 이 론

### 2-1. 불순물 첨가효과

일반적으로 강유전성 세라믹의 미세구조는 강유전성 물질인 결정립 ( grain ), 상유전성 물질인 결정입계 ( grain boundary ), 공격자점 ( vacancy ) 의 집합체인 기공 ( pore ) 등으로 구성되어 있으며, 결정립의 제어에 따라 시편의 전기적 특성은 크게 변화된다.

1962년 J.Chan<sup>7)</sup> 등은 입계의 원자결합 또는 불순물이 결정립 성장을 방해하는 것으로 보고하였으며, 그림 2-1<sup>8)</sup> 은 불순물 첨가에 따른 결정입계의 이동을 나타낸 것이다.

소결초기 외부에서 혼입된 불순물은 입계에 편석 ( segregation ) 되어 존재하나, 소결이 진행됨에 따라 결정립 성장을 억제시켜 공격자점의 확산경로 ( diffusion length ) 를 짧게 하며, 결정립내의 기공 및 미반응물질등은 유동효과 ( fluxing effect ) 에 의해 입계층으로 이동하여 균질한 결정립 내부를 형성한다.

따라서 외부에서 혼입된 불순물은 결정입계의 이동을 방해하여 결정립 성장의 한계를 결정짓게 되며, 최종적인 입경  $D_f$  ) 는

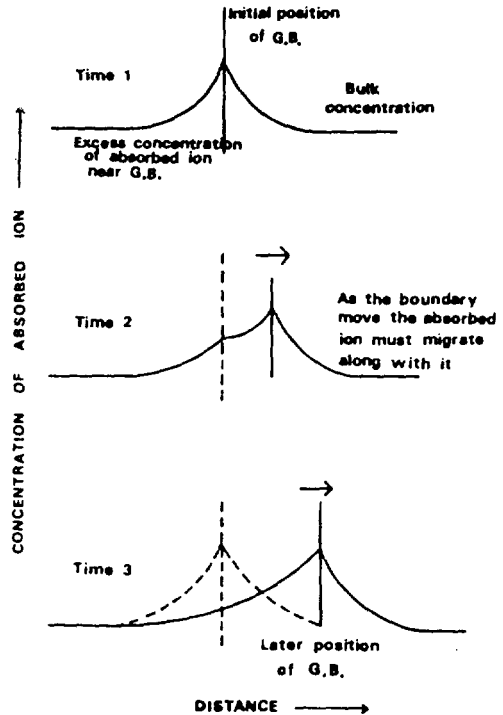


그림 2-1. 입계층의 이동기구

Fig.2-1. Migration mechanism of the grain boundary

$$Df = \frac{d}{f} \quad (2-1)$$

로 된다. 여기서 d는 불순물 입경, f는 불순물의 체적비이다.

위와같은 성질을 이용하여 본 실험에서는 PSN-PT-PZ 세라믹에 불순물로  $MnO_2$ 를 첨가하여 저온 단시간 소결로 미세하고 균질한 결정립을 얻는다.

## 3. 실험 및 측정

### 3-1. 시편의 제조

PSN-PT-PZ 강유전성 세라믹을 제조하기 위해 각 시료를 조성식  $x.Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - y.PbTiO_3 - z.PbZrO_3$ 에 따라 전자천평 ( Shimadzu, LIBROR EB-500 )으로 평량한 후 알루미나 유발에 넣어 아세톤을 분산매

로 2 [hr] 동안 혼합 분쇄하였다. 분쇄가 끝난 시료를 100 [°C]에서 2 [hr] 동안 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 넣어 전기로 내에서, 850 [°C]에서 2 [hr] 동안 1차 열처리를 하였다. 1차 열처리를 행한 분말에 MnO<sub>2</sub> 를 0~2 [wt. %]까지 변화시켜 첨가한 후 재분쇄하고 시브 (sieve, #200)를 통해 입도를 균일하게 하였다. 이 분말을 원통형 금형 ( $\phi 12\text{mm}$ )에 2 [gr]씩 넣고 1 [ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 3중 도가니 구조를 사용하여, 온도와 시간을 1,200~1,280 [°C], 0.5~3 [hr]까지 변화시켜 소결시킨 후 1 [mm] 두께로 표면처리를 하였다.

표면처리한 시편을 양면에 은전극 (SR-2150 Hokuriku Tokyo, Co Ltd)을 균일하게 도포하여 전기로 내에서 600 [°C]로 10 [min] 동안 열처리 함으로써 오염성 접촉이 되게 하였다. 이와같은 방법으로 제작된 시편을 80 [°C]의 실리콘유 내에서 15 [KV/cm]로 1 [hr] 동안 고온분극 시킨 후 유전적, 압전적 특성을 조사하였다.

### 3-2. 측 정

#### 3-2-1. 비유전상수

분극 처리한 시편은 LCR-meter (LCR-Bridge NF Circuit Design Block M-10)를 사용하여, 상온에서 정전용량을 측정하였으며, 외부 변형력 T=0 일때의 유전율  $\epsilon_{33}^T$ 를 계산한 후  $\epsilon_r = \epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ . ( $\epsilon_0$ : 진공중의 유전상수,  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m)의 식에서  $\epsilon_r$ 을 구하였다. 또한 시편의 큐리 온도는 상온에서 400 [°C]까지의 온도 변화에 따른 비유전상수를 측정하여 구하였다.

#### 3-2-2. 전기기계 결합계수

제작된 시편의 전기기계 결합계수는 IRE

규정<sup>10)</sup>에 따라 정전압 회로를 구성하여 공진, 반공진 주파수를 측정한 후 尾上<sup>11)</sup>이 제시한 근사식을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{1}{K_{12}^2} = a \cdot \frac{f_r}{\Delta f} + b \quad (3-1)$$

여기서  $f_r$ : 공진주파수,  $f_a$ : 반공진주파수,  $\Delta f = f_a - f_r$ ,  $a = 0.395$ ,  $b = 0.574$ 이다.

#### 3-2-3. 캐패시턴스 및 공진주파수의 온도변화율

강유전성 세라믹을 실용화할 경우, 비유전상수, 유전손실, 전기기계 결합계수 및 온도 특성이 양호해야 한다. 따라서 제작된 시편에 대해 캐패시턴스와 공진주파수의 온도변화율을 측정하여 실용소재로의 응용 가능성을 조사하였다.

#### 3-2-4. 미세구조

MnO<sub>2</sub>를 첨가하여 제작한 시편에 대해 불순물이 결정립 성장 및 강유전 특성에 미치는 효과를 관찰하기 위해 시편을 연마한 후 열적 에칭법 (thermal etching)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 비유전상수 및 큐리온도

표 4-1은 본 실험에서 제작한 시편의 조성 및 압전특성을 나타낸 것이다.

각 시편에 대해 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 비유전상수는 증가하였으며, 이는 결정립 내부의 기공 및 불순물 원자가 유동효과 (fluxing effect)에 의해 입계층으로 이동하여 균질한 결정립 내부가 형성되었기 때문이라 생각된다.

그림 4-1은 제작된 시편의 상전이 온도인 큐리온도를 조사하기 위해 온도 변화에 따른 비유전상수를 측정하는 것이다.

표 4-1. 시편의 조성 및 압전특성

Table.4-1. Compositions and piezoelectric properties of specimens.

COMPO-SITION	MnO <sub>2</sub> (wt%)	$\frac{E_{31}}{E_3}$	Fr (kHz)	tanδ	k <sub>p</sub>	F <sub>c</sub> (Hz-M)
S-5 5/48/47	0	237.75	181.40	0.052	36.2	2140.52
	0.5	269.51	176.52	0.025	42.5	2082.94
	1	252.16	202.27	0.009	40.4	2265.42
	1.5	306.12	165.35	0.013	39.4	2000.74
	2	338.27	172.47	0.056	38.3	2069.64
S-10 10/48/42	0	298.41	163.38	0.030	34.2	1927.88
	0.5	308.30	157.62	0.015	39.6	1907.20
	1	365.63	151.35	0.020	39.1	1770.80
	1.5	324.21	152.63	0.022	38.0	1846.82
	2	425.35	142.28	0.038	35.0	1707.90
S-15 15/48/37	0	395.85	170.28	0.046	33.0	2032.90
	0.5	431.84	183.21	0.029	38.9	2161.88
	1	547.12	182.12	0.014	41.8	2149.16
	1.5	541.98	142.39	0.037	37.2	1765.64
	2	605.41	151.51	0.035	38.7	1818.12

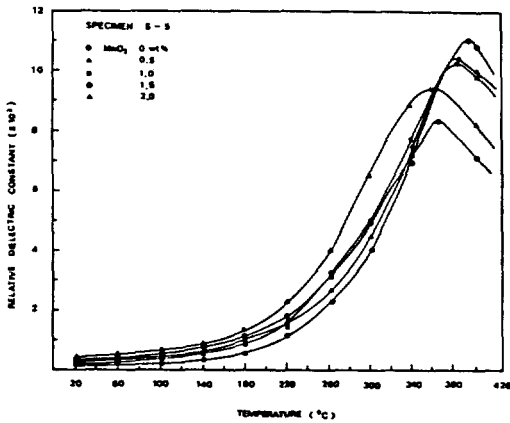


그림 4-1. 온도에 따른 비유전상수  
Fig.4-1. Relative dielectric constants as a function of temperature.

시편 S-5 + MnO<sub>2</sub> ( 0 wt.% ) 의 경우, 큐리온도는 395 [ °C ] 에서 발생하였으며, 비유전상수는 11,800 의 최대값을 나타내었다. 또한 넓은 온도 범위에서 상전이가 발생하였으며, 이는 복합 페로브스카이트 결정구조의 PSN-PT-PZ 세라믹이 상경계 부근에서 결정격자의 불안정성과 고용체 성분의 불균일성에 기인하여 확산형 상전이 ( diffused phase

transition ) 를 한다는 V.A. Isupov <sup>12</sup> ) 의 보고와 잘 일치하고 있다.

그림 4-2는 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 큐리온도의 변화를 나타낸 것이다.

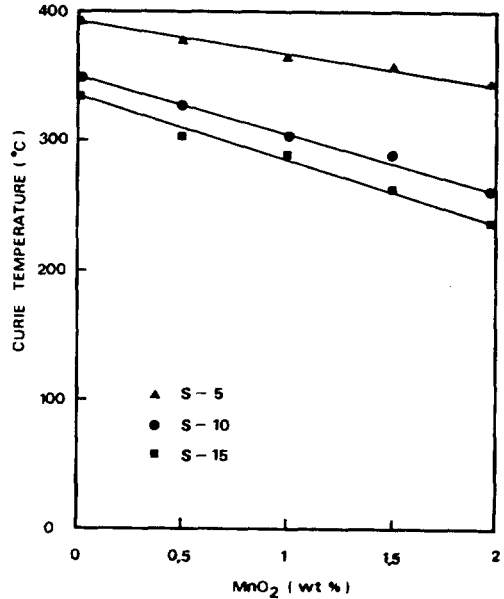


그림 4-2. MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 큐리온도  
Fig.4-2. Curie temperature as a function of added MnO<sub>2</sub>

MnO<sub>2</sub> 의 첨가량이 증가할수록 큐리온도는 선형적으로 감소하였으며, 이는 결정립 내부에 존재하는 기공 및 미반응물질의 제거로 인한 공간전하장 ( space charge field ) 의 감소에 기인하기 때문이다.

4-2. 전기기계 결합계수 및 유전손실

그림 4-3은 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 시편의 전기기계 결합계수와 유전손실을 나타낸 것이다.

전기기계 결합계수는 시편 S-5 + MnO<sub>2</sub> ( 0.5 wt.% ) 에서 0.425로 가장 높게 나타났으며, 유전손실은 시편 S-5 + MnO<sub>2</sub> ( 1 wt.% ) 에서 0.009로 가장 작게 나타났다.

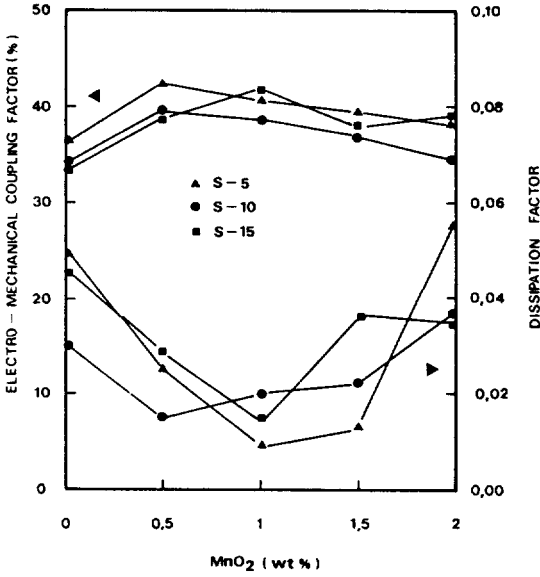


그림 4-3. MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 전기기계 결합계수와 유전손실  
 Fig.4-3. Electro-mechanical coupling factor and dissipation factor as a function of added MnO<sub>2</sub>

4-3. 캐패시턴스 및 공진주파수의 온도변화율

그림 4-4는 온도 변화에 따른 캐패시턴스의 변화율을 나타낸 것이다.

시편 S-10 + MnO<sub>2</sub> (0 wt.%)의 경우 20 ~ 80 [°C] 범위에서 캐패시턴스의 온도변화율은 0.05 [%/°C]로 양호한 온도의존성을 나타내었으며, 80 [°C] 이상에서는 온도 증가와 함께 결정격자의 불안정성이 증가하여 캐패시턴스의 온도변화율은 급격히 증가하였다.

그림 4-5는 시편 S-10 (PSN:PT:PZ, 10:48:42)의 온도에 따른 공진주파수의 변화율을 나타낸 것이다.

MnO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 경우 20~80[°C] 범위에서 공진주파수의 온도변화율은 0.07 [%/°C]로 비교적 크게 나타났으나, MnO<sub>2</sub>

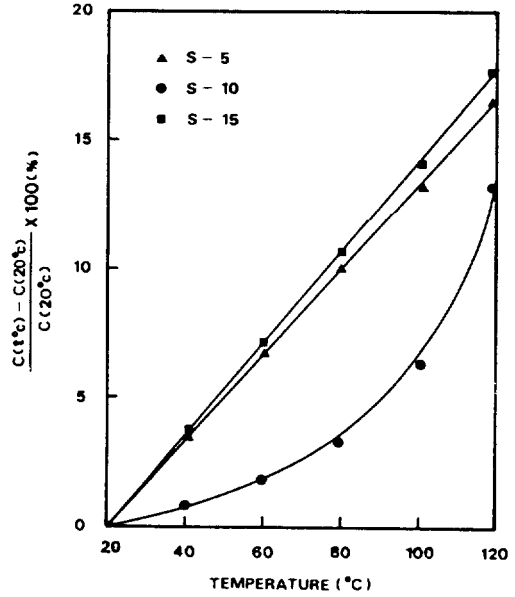


그림 4-4. 온도에 따른 캐패시턴스의 변화율  
 Fig.4-4. Capacitance variation rate as a function of temperature.

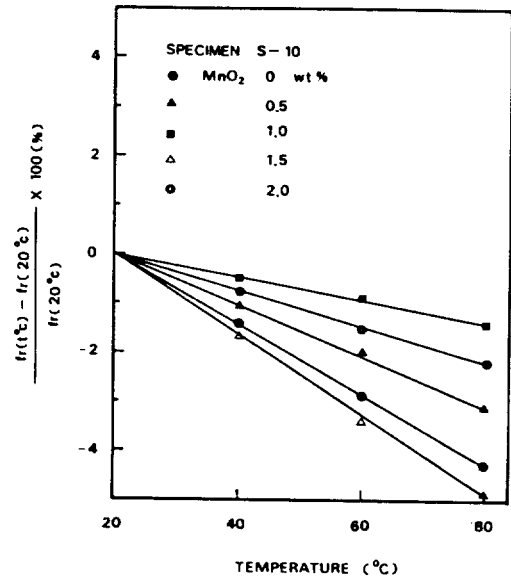


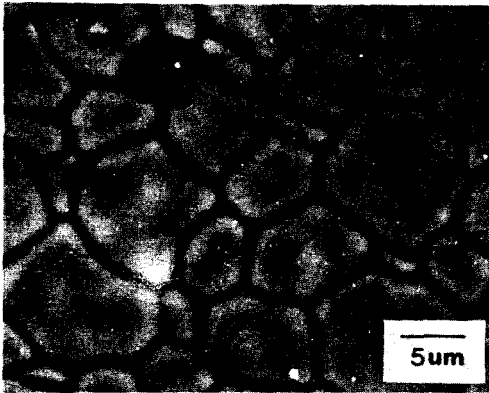
그림 4-5. 온도에 따른 공진주파수의 변화율  
 Fig.4-5. Resonant frequency variation rate as a function of temperature.

가 1 [wt.%] 첨가된 시편에서는 0.02 [%/C]로 양호한 특성을 나타내었다. 이와같이  $MnO_2$ 의 첨가는 공진주파수의 온도의존성을 향상시켰으며, 이는 기공 및 미반응물질의 제거로 인한 소극전계 (depolarizing field)의 감소에 기인하여 결정립내의 자발분극( $P_s$ )이 안정되기 때문이라 생각된다.

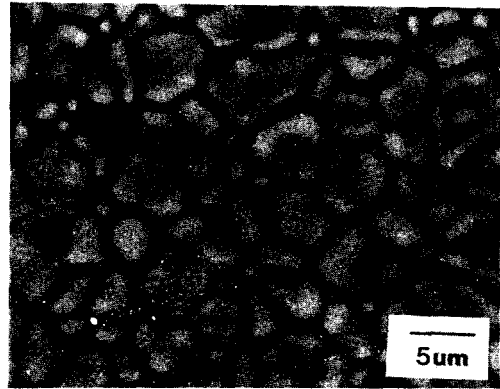
#### 4-4. 미세구조

사진 4-1은 시편 S-5 (PSN:PT:PZ, 5:48:47)에 대한  $MnO_2$  첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 것이다.

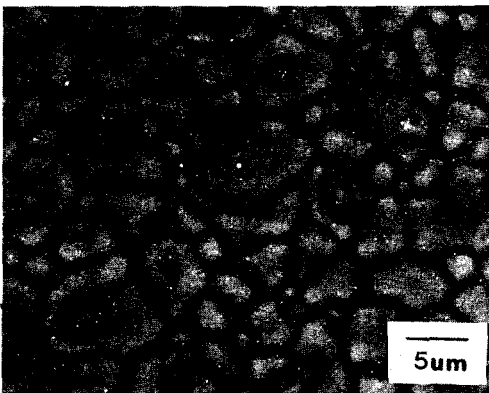
$MnO_2$ 가 첨가되지 않은 시편 사진(a)에서는 결정립내에 파이로클로 (pyrochlore) 상, 미반응물질 및 기공들의 집단인 클러스터 (cluster) 등이 존재하였으나,  $MnO_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 결정립 성장은 억제되어 유도효과에 의해 클러스터 및 미반응물질등은 제거되었다. 이러한 사실로부터  $MnO_2$ 의 첨가는 결정립내의 기공 및 미반응물질을 결정입계로 축출시켜 시편의 유전적, 압전적 특성은 향상시키나, pyrochlore 상의 제어에는 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다.



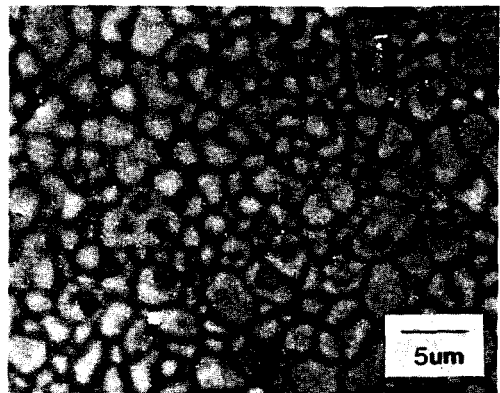
(a) S-5 (0wt%)



(b) S-5 (0.5wt%)



(c) S-5 (1wt%)



(d) S-5 (2wt%)

사진 4-1. 시편 S-5의 미세구조 ( $\times 1500$ )

Photo.4-1. Microstructures of S-5 specimens ( $\times 1500$ )

## 5. 결 론

본 연구에서는 MnO<sub>2</sub>가 첨가된 PSN-PT-PZ 세라믹을 일반소성법으로 제작한 후 유전적, 압전적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제작된 시편의 비유전상수는 MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따라 증가하여 시편 S-15+MnO<sub>2</sub> (2 wt.%)의 경우 605.41로 가장 크게 나타났으며, 큐리온도는 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 선형적으로 감소하였다.
2. 시편의 전기기계 결합계수는 시편 S-5+MnO<sub>2</sub> (0.5 wt.%)에서 0.425로 가장 높은 값을 나타내었으며, 유전손실은 시편 S-5+MnO<sub>2</sub> (1 wt.%)에서 0.009로 가장 낮게 나타났다.
3. 시편 S-10의 경우 20~80 [°C] 범위에서 캐패시턴스의 온도변화율은 0.05 [%/°C], 시편 S-10+MnO<sub>2</sub> (1wt.%)의 경우 공진주파수의 온도변화율은 0.02 [%/°C]로 양호한 특성을 나타내었다.
4. MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 감소하였으며, 시편 S-5+MnO<sub>2</sub> (2 wt.%)의 경우 1.4 [μm]로 가장 작게 나타났다.

이상과 같은 결론으로 부터 PSN:PT:PZ 세라믹에 대한 MnO<sub>2</sub>의 첨가량을 적절히 조절함으로써 유전적, 압전적 특성을 향상시킬 수 있었으며, 시편 S-10+MnO<sub>2</sub> (0wt.%)의 경우 캐패시턴스의 온도변화율은 0.05 [%/°C]로 온도보상용 세라믹 콘덴서로, 시편 S-5+MnO<sub>2</sub> (0.5, 1 wt.%)와 시편 S-15+MnO<sub>2</sub> (1 wt.%)의 경우 전기기계 결합

계수가 0.4 이상을 나타내어 압전진동자로, 시편 S-10+MnO<sub>2</sub> (1 wt.%)의 경우 공진주파수의 온도변화율이 0.02 [%/°C]로 비교적 안정하여 주파수 필터로의 응용이 가능하리라 생각된다.

## 참고문헌

- 1) G.Smolenskii et al ; *Sov.Phys-Solid State*, 1, 1429~1437(1960).
- 2) H. Ouchi et al ; *J.Am.Ceram.Soc.*, 48, 630(1965).
- 3) -ノ瀬昇 ; 壓電セラミック材料, 學獻社 (1978).
- 4) S. Nomura, et al ; *Ferroelectrics*, 50, 197~202(1983).
- 5) T.Ogawa, et al ; 窯業協會誌, 9, 510~519(1984).
- 6) A.Bailey, et al ; *Proc. sixth IEEE ISAF*, 384~387(1986).
- 7) J. Chan ; *Acta. Metallurgica*, 10, 787~797(1962).
- 8) R.B. Atkin, et al ; *J.Am.Chem.Soc.*, 54, 5, 265~270(1971).
- 9) J.E. Burke ; *J.Am.Ceram.Soc.*, 40, 80~85(1956).
- 10) B. Jaffe, et al ; *Measurement of Piezoelectric Ceramics* (1961).
- 11) 尾上 ; 日本音響學會 講演論文集Ⅱ (1964).
- 12) V.A. Isupov ; *Sov. Phys-Solid State*, 5, 1. 136~140(1963).