

## PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub> 세라믹스의 소결 및 압전 특성

### Piezoelectric Properties and Sintering of PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub> Ceramics

신혜경<sup>1</sup>, 정보람<sup>1</sup>, 주진수<sup>1</sup>, 배선기<sup>1,a</sup>  
(Hyea-Kyoung Shin<sup>1</sup>, Bo-Ram Chung<sup>1</sup>, Jin-Soo Ju<sup>1</sup>, and Seon-Gi Bae<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

In this thesis, piezoelectric properties and sintering properties of PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub> ceramics adding B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after creating the specimens with a general method. The lattice constant from the analysis of crystal structure showed that the crystal structure of ceramic features both rhombohedral and tetragonal structures and that the pychlore structure was decreased with the increase of the sintering temperature. The electromechanical coupling coefficient showed its maximum of 31 % in the sintered specimens at 1050 °C, and its minimum of 20 % in the sintered specimens at 1150 °C. The mechanical quality coefficient marked the maximum of 139 at the sintering temperature of 1150 °C.

**Key Words** : Sintering temperature, Electromechanical coupling coefficient, Mechanical quality coefficient

#### 1. 서론

전기/기계 에너지에서 기계/전기 에너지로의 변환을 이용하는 단방향의 압전 세라믹스와 함께 두 가지 변환을 동시에 이용해 새로운 기능을 보이는 쌍방향성 제 2세대 압전 세라믹스가 개발되어 이에 따른 활용범위도 확대되고 있다. 유전공학을 포함한 의료분야에서는 유전자내의 비정상적인 세포를 제거하고, 건강한 세포를 주입시키는 마이크로 로봇이나 유전자 세포를 핸들링하는 마이크로 도구의 개발이 진행되고 있다. 이러한 마이크로 도구의 경우, 초정밀 이송 액츄에이터와 위치 센서가 가장 핵심적인 요소기술의 확보 없이는 불가능하다. 이와같은 초소형 수술 및 의료용 진단장치 등으로 활용되고 있다. 그리고 해양자원 활용을 위한 수중 측정장치, 탐색 기술에 있어서도 압전 세라믹스의 응용기술이 활용되고 있다.

세라믹스 유전체는 1990 년 Okaya에 의해 고주

파에 응용되기 시작하면서 기기의 소형화를 위한 높은 유전 상수, 우수한 주파수 선택성을 위한 낮은 유전 손실, 안정된 공진 주파수 온도계수 등을 요구한다. 또한 전자기기의 소형화에 따라 소자의 적층화가 시도되고 있으며 이를 위해 유전체 재료와 전극 금속의 동시 소성이 필요하다. 그러나 현재는 유전체의 소결 온도가 높아 값비싼 Pt나 Au 또는 Ag-Pd의 전극이 주로 사용되고 있다. 값이 싸고, 각각 961 °C와 1084 °C의 녹는점을 갖는 Ag나 Cu등을 전극으로 사용하기 위해서는 저온에서 소결이 가능한 유전체 조성의 개발이 필수적이다.

Kamiya 등[1]의 보고에 의하면 Mn 첨가에 따라 Qm이 증가하며 이는 Mn<sup>3+</sup>의 영향으로 추정하였다. 그리고 Mn 첨가에 따라 c/a가 감소하는 점을 들어 Mn 첨가가 donor 첨가와 비슷한 효과를 일으키고 따라서 Mn 첨가에 따라 Kp가 증가한다고 보고하였다. Shirasaki 등[2]은 Mn의 첨가에 따라 Qm 또한 비례적으로 증가함을 보고하였다.

1. 인천대학교 전기공학과  
(인천시 남구 도화동 177)

a. Corresponding Author : sgbae@incheon.ac.kr

접수일자 : 2008. 3. 13

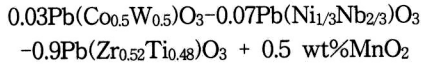
1차 심사 : 2008. 4. 8

심사완료 : 2008. 4. 25

#### 2. 실험 방법

본 연구는 고순도의 시료를 산화물 혼합법으로 합성하였으며, 아래와 같은 조성을 선정하여 시편

을 제작하였다.



시편의 조성에 따른 시료의 mol%를 구하기 위하여 전자 천평을 사용하여 평량한 후 불밀에서 아세톤을 분산매로 하여 24시간 동안 140 rpm으로 혼합 분쇄하였다. 100 °C에서 건조시킨 후 완료된 시료는 알루미늄 유발로 분쇄한 후 알루미늄 도가니에 넣어 전기로(Motoyama co, su-2025NP)에서 850 °C로 2시간 동안 1차 하소하였다. 1차 하소가 끝난 시료를 재분쇄한 후 200 mesh로 sieving 하여 입도를 균일하게 한 다음 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0, 1, 3 wt% 첨가하여 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 850 °C, 2시간 동안 2차 하소하였다. 이후 시료를 유발로 분쇄하여 200 mesh로 sieving 하여 입도를 균일하게 한 후 바인더로 PVA용액을 2 wt% 혼합한 다음 원통형 금형(Φ12 mm)에 1.5 g씩 넣고 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 3중 도가니 구조를 사용하여 950, 1000, 1050, 1100, 1150 °C에서 2시간 동안 소결하였다.

소결이 끝난 시편은 사포로 연마한 후 polishing 처리를 하여 초음파 세척기로 세척한다. 세척한 시편은 완전 건조시킨 후 실버페이스트를 균일하게 도포하여 열처리 한다. 전극이 형성되면 DC 30 KV/cm의 전계를 가하여 40분 동안 분극처리한다.

압전 특성을 나타내는 상수로 전기기계 결합계수와 기계적 품질 계수가 있는데, 전기기계 결합계수(K<sub>p</sub>)는 전계 인가시 전기적 에너지와 기계적 에너지 사이의 변환 효율을 나타내는 계수로 식(1)과 같이 나타낸다.

$$\frac{1}{k_p^2} = 0.395 \frac{fr}{(fa - fr)} + 0.574 \quad (1)$$

fr : 공진 주파수[Hz]  
fa : 반공진 주파수[Hz]

기계적 품질계수(mechanical quality factor : Q<sub>m</sub>)는 에너지 변환시 시편 내부에서 발생하는 기계적 손실의 역수를 나타내며 식(2)와 같이 나타낸다.

$$Q_m = \frac{1}{2\pi fr \left(1 - \frac{fr^2}{fa^2}\right) R'C} \quad (2)$$

fr : 공진 주파수[Hz]  
fa : 반공진 주파수[Hz]  
C : 1[kHz]에서의 시편의 정전용량[F]  
R' : 공진시 시편의 저항 [Ω]

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 결정 구조 분석

표 1과 표 2는 PCW-PNN-PZT+0.5 wt% MnO<sub>2</sub>계 세라믹스의 XRD 회절 분석 결과 얻어지는 격자 상수와 결정 구조이며, 그림 1은 PCW-PNN-PZT+0.5 wt% MnO<sub>2</sub>계 세라믹스의 XRD pattern을 나타낸 것이다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 각 소결온도에서 28°와 32° 부근의 pyrochlore상이 감소하며 이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>상이 혼합상을 형성하여 시편의 소결촉진, 액상소결 등을 촉진시켰기 때문으로 사료된다.

표 1. PCW-PNN-PZT + 0.5 wt%MnO<sub>2</sub>계 세라믹스의 결정구조(소결온도 950 °C).

Table 1. Crystal structure of PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub> ceramics(sintering temperature 950 °C).

NO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [wt%]	Lattice Constant			Cell Volume [Å <sup>3</sup> ]	Crystal Structure
		a[Å]	α[°]	c[Å]		
1	0	4.086379	90.20303		68.23508	Rhombo
2	1	4.090786	90.25002		68.45544	Rhombo
3	3	4.032215	90.0542	4.122552	67.02759	Tetra

표 2. PCW-PNN-PZT + 0.5 wt%MnO<sub>2</sub>계 세라믹스의 결정구조(소결온도 1100 °C).

Table 2. Crystal structure of PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub> ceramics(sintering temperature 1100 °C).

NO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [wt%]	Lattice Constant			Cell Volume [Å <sup>3</sup> ]	Crystal Structure
		a[Å]	α[°]	c[Å]		
1	0	4.084596	90.12086		68.14664	Rhombo
2	1	4.092514	87.14489		68.29710	Rhombo
3	3	4.085475	90.13313		68.19054	Rhombo

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 1 wt%이하에서는 소결온도에 따른 격자구조의 변화가 없었으며 이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가가 격자구조의 변화에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 3 wt%에서 소결온도 950 °C ~ 1050 °C까지는 45°와 55°에서 상분리가 발생하여

(002), (200)피크가 분리된 tetragonal 상으로의 상전이 발생하였으며, 이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 격자 내에 치환하여 격자구조의 변형을 초래한 것으로 판단된다. 그러나 소결온도 1100 °C 이상의 경우 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub> 혼합상의 분해와 이에 따른 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발로 인해 첨가효과가 나타나지 않아 원래의 rhombohedral 상으로 환원된 것으로 생각된다.

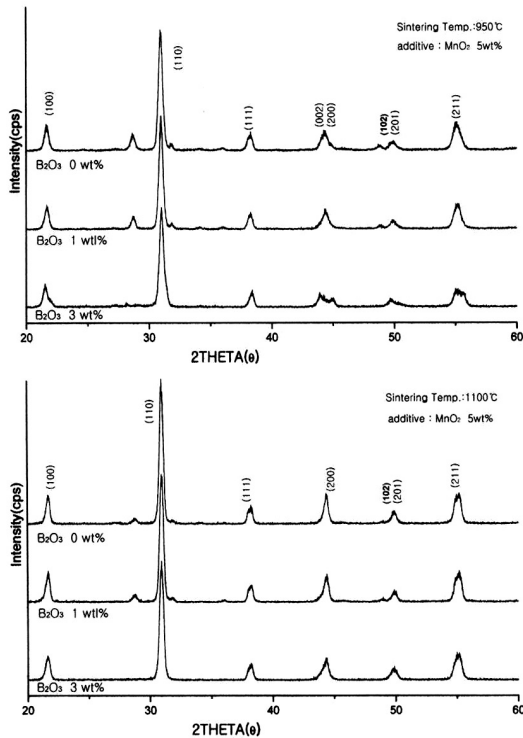


그림 1. PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub>계 세라믹스의 XRD pattern.  
Fig. 1. XRD pattern of PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub> ceramics.

### 3.2 압전 특성

그림 2와 그림 3은 PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub>계 세라믹스의 소결온도에 따른 전기기계 결합계수(K<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 나타낸 것이다. 전기기계 결합계수는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량 0 wt%, 소결온도 1100 °C일 때 66 %로 최대값을 나타내었고, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량 3 wt%, 소결온도 1150 °C인 경우 9 %의 최소값을 나타내었다. 전반적으로 1000 °C에서는 첨가량에 따라 K<sub>p</sub>가 점차 증가하는 반면, 1050 °C 이상에서는 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하였다.

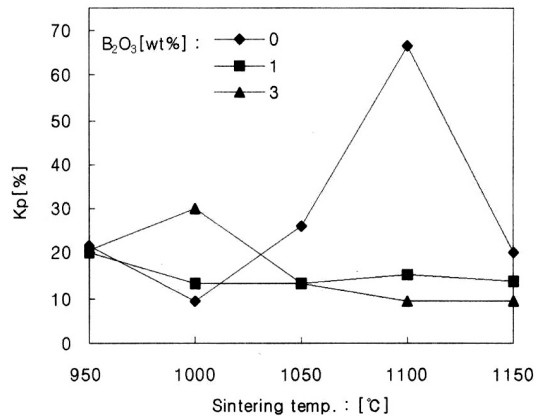


그림 2. PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub>계 세라믹스의 소결온도에 따른 전기기계결합계수(K<sub>p</sub>).  
Fig. 2. K<sub>p</sub> with sintering temperature of PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub> ceramics.

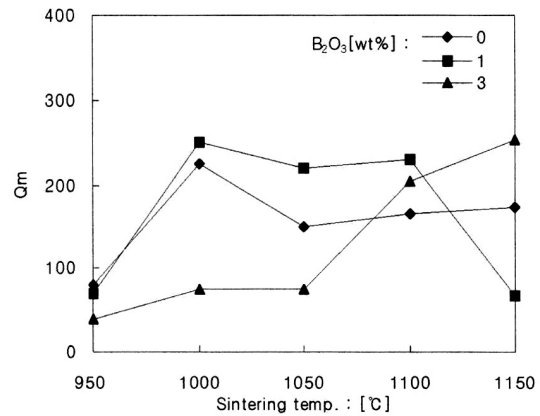


그림 3. PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub>계 세라믹스의 소결온도에 따른 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>).  
Fig. 3. Q<sub>m</sub> with sintering temperature of PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub> ceramics.

기계적 품질계수 Q<sub>m</sub>은 전반적으로 증가추세를 보이고 있으며 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 wt% 첨가 하였을 때 소결온도 1150 °C에서 251로 최대값을 나타내었고, 소결온도 950 °C에서 39로 최소값을 나타내었다.

그림 4는 PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub>계 세라믹스의 소결온도에 따른 밀도를 나타낸 것이다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0 wt%에서는 소결온도가 증가함에 따라 밀도는 점차 증가하고, 1 wt%, 3 wt%에서는 소결온도가 증가할수록 밀도가 감소하는 현상이 나타내었다.

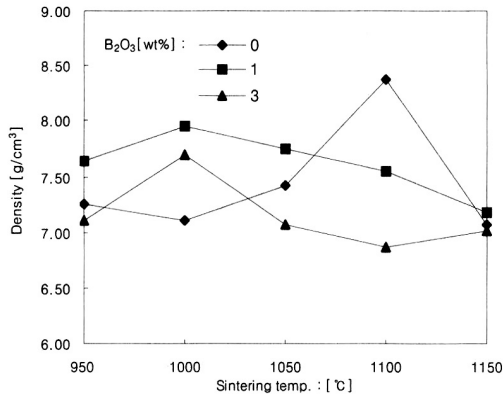


그림 4. PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub>계 세라믹스의 소결온도에 따른 밀도.

Fig. 4. Density with sintering temperature of PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub> ceramics.

그림 5는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0, 1, 3 wt%를 첨가하여 소결 온도 950~1150 °C에서 소결한 시편 PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub>의 공진 주파수의 온도 계수인 TCFr을 나타낸 것이다.

소결 온도 1100 °C에서는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 것이 공진 주파수의 온도 안정성 개선에는 영향을 주지 못한 것으로 나타났다. 이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가 특성이라기 보다는 소결 온도에 따른 문제로 나타난 결과로 사료된다. 특히, 950 °C에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 wt% 첨가하였을 경우 TCFr이 0.35 %~-0.52 %으로 변화폭이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않았을 때보다 온도특성이 향상되어 공진 주파수에 온도 안정성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 각 소결온도에서 28°와 32° 부근의 pyrochlore상이 감소하며, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 3 wt%에서 소결온도 950 °C~1050 °C까지는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 3 wt%에서 tetragonal상으로의 상전이가 발생하였으며 소결온도 1100 °C이상인 경우 rhombohedral 상으로 환원되었다. Kp는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량 0 wt%, 소결온도 1100 °C일 때 66 %로 최대값을 나타내었고, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량 3 wt%, 소결온도 1150 °C인 경우 9 %의 최소값을 나타내었다. Qm은 전반적으로 증가추세를 보이고 있으며 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 wt% 첨가하였을 때 소결온도 1150 °C에서 251로 최대값을

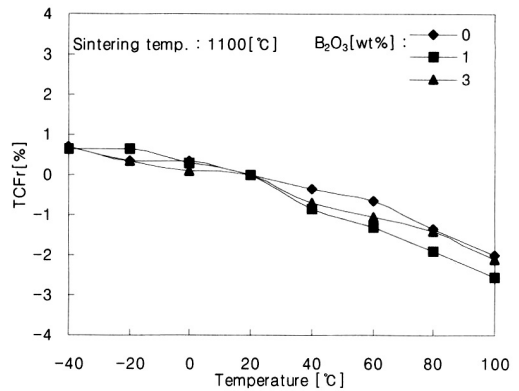
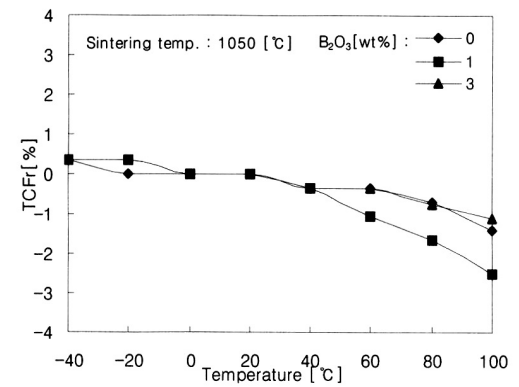
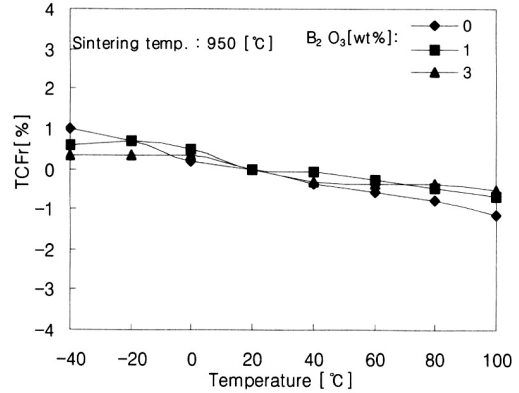


그림 5. PCW-PNN-PZT+0.5 Wt%MnO<sub>2</sub> 시편의 온도변화에 따른 TCFr.

Fig. 5. TCFr with temperature of PCW-PNN-PZT+0.5 wt%MnO<sub>2</sub> ceramics.

나타내었고, 소결온도 950 °C에서 39로 최소값을 나타내었다. 밀도는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0 wt%에서는 소결온도가 증가함에 따라 점차 증가하고, 1 wt%,

3 wt%에서는 소결온도가 증가할수록 밀도가 감소하는 현상이 나타내었다. TCFr은 소결온도 950 °C에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 wt% 첨가한 경우 0.35 %~-0.52 %으로 변화폭이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않았을 때보다 온도특성이 향상되었다.

### 감사의 글

이 논문은 인천대학교 2003년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

### 참고 문헌

- [1] J. Kamiya, Suzki, T. Tsurumi, and M. Daimon, "Effects of manganese addition on piezoelectric properties of Pb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, p. 3058, 1992.
- [2] P. V. Lambeck and G. H. Jonker, "The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 47, No. 5, p. 453, 1986.
- [3] S. Shirasaki, "Effect of Mn ions on the

- piezoelectric property of (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, p. 3045, 1992.
- [4] 박석환, "MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 압전트랜스용 PMW- PNN-PT-PZ계 세라믹스의 특성", 석사학위 논문, 연세대학교, 1996.
- [5] 노시윤, "Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 미세구조, 압전특성 및 첨가제에 따른 영향", 석사학위 논문, 고려대학교, 2002.
- [6] H. Kukunaga, H. Kakehashi, H. Ogasawara, and Y. Ohta, "Effect of Dimension on characteristics of Rosen-type Piezoelectric Transformer", IEEE proc., p. 1504, 1998.
- [7] 송현재 "CuO첨가에 의한 PMW-PSN-PZT+ 0.5 wt% MnO<sub>2</sub>계 세라믹스의 유전특성에 관한 연구", 석사학위 논문, 인천대학교, p. 4, 2003.
- [8] 박창엽, "전기전자용 세라믹스", 반도체출판사, 1997.
- [9] 윤중락, 이현용, 김경용, "이동 통신용 BiNbO<sub>4</sub> 세라믹스의 CuO 및 CdO 첨가에 따른 고주파 유전특성", 한국재료학회지, 8권, 11호, 1998.
- [10] 구기택, "Effect of frist on sintering and dielectric characteristics of dielectric ceramics", 박사학위논문, 1998.