

Ni, Mn가 첨가된 PMN-PSS-PZT 세라믹스의 유전 특성에 관한 연구

신혜경*, 김현철*, 성낙진**, 배선기*
인천대학교*, 인천전문대학**

A Study on Dielectric Properties of PMN-PSS-PZT ceramics with Ni, Mn

Hyea-Kyoung Shin*, Kim Hyun-Chul*, Soung Nak Jin** and Seon-Gi Bae*
Incheon Uni.*, Incheon College**

Abstract

This study was to measure the minuteness structure, dielectric properties of $(0.3-x)\text{PMN} - x\text{PSS}-0.7\text{PZT}+0.5\text{wt}\%\text{NiO}+0.5\text{wt}\%\text{MnO}_2$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) ceramics according to sintering temperature and PSS mol percentage after manufacturing the specimens with a general method. the results of this study were gotten such as follows. The crystal structure of ceramic has the rhombohedral structure in XRD. it appeared that addition of Ni, Mn additive was helpful to the formation of stable structure. Dielectric constant at 20°C showed its maximum value 890.001 in specimens sintered at 1000°C , $x=0.15\text{mol}$. and dielectric loss showed its minimum value 6.95[%] in specimens sintered at 1000°C , $x=0.05\text{mol}$. The variation rate of dielectric constant according to the change of frequency was decreased by increasing frequency, The variation rate of dielectric constant according to the change of temperature was increased by increasing temperature.

Key Words : Sintering temperature, Rhombohedral structure, Dielectric constant,

1. 서론

전기적 에너지를 기계적 에너지로 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환하는 압전 소자는 1900년대 중반부터 급속하게 발전하여 어군 탐측기, 초음파 진동자, 압전 센서 등 다양한 산업에 응용되고 있다. 특히 최근에는 보통의 인덕터가 갖는 무게와 두께우며 효율이 낮다는 단점을 극복하기 위해 압전 소자를 활용한 압전 공진자, 압전 스피커, 압전 변압기와 같은 응용분야에서도 연구가 활발히 진행되고 있다.

이와 같은 응용 중에서 고출력 압전 응용 분야에 사용되는 압전 세라믹스는 전기기계 결합계수 및

기계적 품질 계수와 더불어 압전 특성의 안정화가 중요하며, 특히 공진주파수 온도계수(TCfr)가 0에 가까워야 한다. 일반적으로 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 압전 세라믹스는 정방정상과 능면체정상이 공존하는 상경계(morphotropic phase boundary ; MPB) 부근에서 우수한 압전 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나 공진 주파수 온도계수는 상경계 영역 조성에서 급격하게 변화하는 특성을 나타내므로 실제 응용을 위해 온도에 따른 공진주파수의 안정화가 요구된다.

Takshashi 등에 의해 처음 보고된 PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 3성분계는 적당한 전기기계 결합계수(kp) 및 매우 높은 기계적 품질계수

를 갖고 있다.[1] 또한 T. Ogawa등은 $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $Pb(Sb_{1/3}Sn_{2/3})O_3$ 3성분계가 우수한 초전계 수특성을 가지고 있음을 보고하였다. [2],[3]

따라선 본 연구에서는 유전 및 압전 특성이 높은 $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계 세라믹스에 일정량의 MnO_2 , NiO 를 첨가시킨 후, $Pb(Sb_{1/3}Sn_{2/3})O_3$ 의 고용량에 변화를 주어 그에 대한 압전특성 및 주파수 안정성을 분석하여 압전 트랜스용 조성으로서의 응용가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

본 연구는 고순도의 시료를 산화물 혼합법으로 합성하여 유전 및 압전 특성이 우수한 $(0.3-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O_3-0.7Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3+0.5wt\%NiO+0.5wt\%MnO_2$ 계를 기본 조성으로 하여 PSS 고용량 X를 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25mol로 변화시켜 일반 소성법으로 시편을 제조하였다. 전자천평을 사용하여 평량한 후 볼밀에서 아세톤을 분산매로 하여 24시간 동안 140[rpm]으로 혼합 분쇄하였다. 100[°C]에서 건조시킨 후 완료된 시료는 알루미늄 유발로 분쇄한 후 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 850[°C]로 2시간 동안 2차 하소하였다. 2차 하소가 끝난 시료를 유발로 분쇄하여 200mesh로 sieving 하여 입도를 균일하게 한 후 바인더로 PVA용액을 2[wt%] 혼합한 다음 원통형 금형(Φ12mm)에 1.5[g]씩 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 3중 도가니 구조를 사용하여 1000, 1050, 1100, 1150[°C]에서 2시간 동안 소결하였다.

전극이 형성하여 DC 30[KV/cm]의 전압을 40분간 인가하여 분극시킨 후 impedance analyzer (HP-4194A)를 사용하여 전기적인 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정구조의 관찰

그림 3-1은 소결온도 1150°C에서 $(0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT+0.5wt\%NiO+0.5wt\%MnO_2$ 계 조성의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 시편들이 전반적으로 약간의 능면체정계 가까운 정방정계 구조를 가지고 있어 조성변태 상경계 조성의 특성을 가지는

시편이 제작되었음을 알 수 있으며 (110), (111), (200), (102), (211)면에 대응하는 회절피크가 나타나고 있어 강유전체로써 비교적 소결이 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

또한 (100)와 (110)사이에서 peak가 나타났다. 이와 같은 결과는 첨가제의 영향으로 나타난 Pyrochlore 상 및 미반응 물질이라고 판단되며 PMN, PSS와 PZT의 중간 생성물에 기인된 것으로 보여진다.

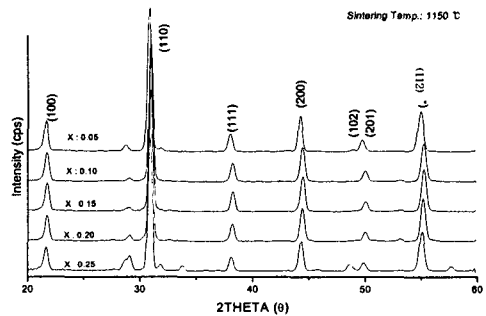


그림 3-1. $(0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT+0.5wt\%NiO+0.5wt\%MnO_2$ 계 시편의 XRD pattern (at 1150 [°C])

3.2 유전 특성 고찰

3.2.1 유전 상수 및 유전 손실

그림 3-2는 $(0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT$ 시편의 PSS 고용량에 따른 시편의 상온(20°C, 1kHz)에서의 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 대체적으로 $x=0.05mol$ 에서 가장 낮게 나타났으며, 1150[°C]를 제외한 전 소결온도에서는 $x=0.15mol$ 에서 최대로 증가하다가 PSS 고용량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 유전상수는 1000[°C]의 $x=0.15mol$ 에서 890.001의 최대값을 나타내었고, 1150[°C]의 $x=0.05mol$ 에서 214.879의 최소값을 나타내었다. PSS 고용량 X가 0.15mol인 경우, 즉 0.15 $PMN-0.15PSS-0.7PZT$ 조성에서 Pyrochlore 상의 형성이 가장 크게 억제된 것으로 판단되며 PSS 고용량이 작거나($x=0.05mol$) 큰 경우 ($x=0.25mol$)에는 고용한계 이상의 과잉의 석출상이 구조 내에 존재하므로 유전상수가 완만하게 감소했을 것이라고 생각된다.

그림 3-3은 $(0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT$ 시편의 PSS 고용량에 따른 유전손실(at 20[°C], 1[KHz])

을 나타낸 것이다. 유전손실은 소결온도 1000[°C], x=0.05mol에서 6.95[%]의 최소값을 나타내었으며, 1150[°C]의 x=0.25mol에서 52.02[%]의 최대값을 나타내었다. 대체적으로 상온에서는 PSS 고용량이 0.15mol까지는 유전손실이 낮게 나타났으나 그 이상으로 증가하면 증가하는 경향이 나타났다. 이는 PSS 고용량이 적을 때는 소결시 결정립(grain)의 성장 속도를 둔화시켜 균질한 결정립을 형성하고 결정립의 크기를 작게 하여 유전손실을 감소시키나 PSS 고용량이 많을 때는 입계층에 편석되어 상유전상을 형성하고 불순물로 작용하여 유전손실을 증가시킨 것으로 사료된다.

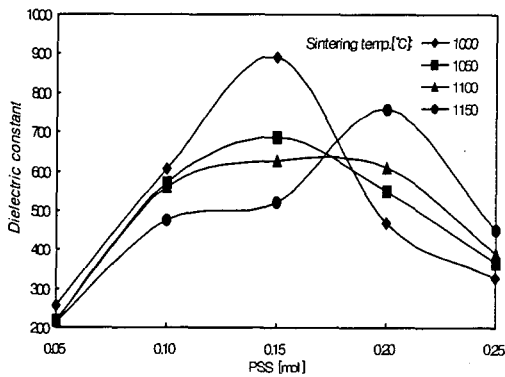


그림 3-2. (0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT 시편의 PSS 고용량에 따른 유전상수(at 20[°C], 1[KHz])

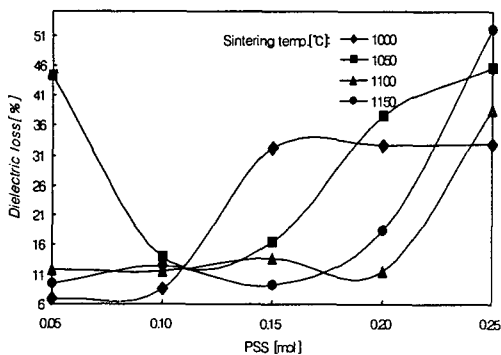


그림 3-3. (0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT 시편의 PSS 고용량에 따른 유전손실(at 20[°C], 1[KHz])

3.2.2 주파수 및 온도변화에 따른 유전 상수

그림 3-4, 3-5는 (0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT 시편의 0.1~1000[kHz]까지의 주파수 변화에 따른 유전

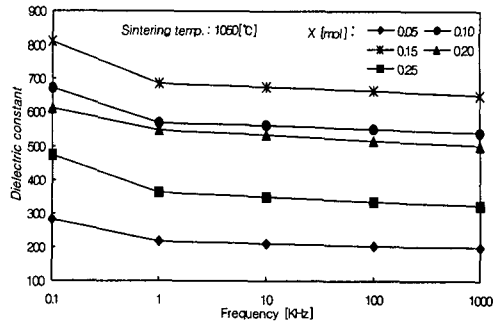


그림 3-4. (0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT 시편의 주파수 변화에 따른 유전상수(at 1050[°C], 20[°C])

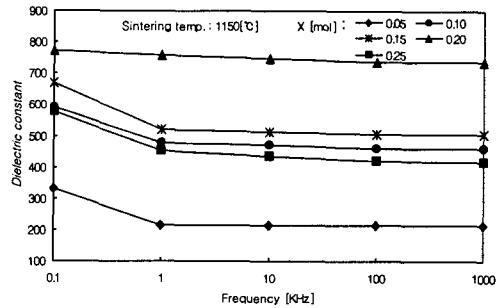


그림 3-5. (0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT 시편의 주파수 변화에 따른 유전상수(at 1150[°C], 20[°C])

상수의 변화를 나타낸 것이다. 주파수가 상승함에 따라 유전상수가 완만하게 감소하였는데 이러한 현상은 자발분극의 감소에 의한 것으로 사료되며, 100[kHz]이상의 고주파 대역에서는 공간 전하 분극이 억제되어 배향분극, 이온 분극, 전자 분극만이 발생하기 때문이다. 소결온도 1150[PSS 고용량이 0.20mol인 경우, 즉 0.1PMN- 0.2PSS - 0.7PZT 조성에서 유전 상수의 변화는 $3.389 \times 10^{-3}/\text{kHz}$ 의 가장 우수한 특성을 나타내었다.

그림3-4, 3-5는 -40~100[°C]의 온도변화에 따른 각 소결온도에서의 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. PZT계의 큐리점이 상당히 높다는 점을 감안해 볼 때 온도가 상승함에 따라서 유전상수는 측정온도 범위에서 완만한 상승을 나타내었으며, 실온에서의 사용 가능성을 나타낸 것이라고 볼 수 있다. -40[°C]에서 100[°C]까지의 온도변화에 따른 유전상수의 변화율은 PSS 고용량이 0.05mol인 경우 전 소결온도에서 낮게 나타났으며 특히 소결온도 1100°C에서는 0.96/°C로 가장 적은 변화율을 나

타내었다.

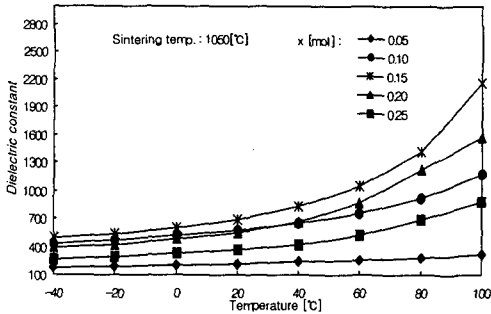


그림 3-6. (0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT 시편의 온도변화에 따른 유전상수(at 1050[°C], 1[KHz])

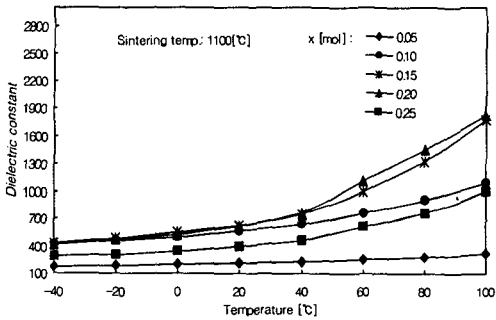


그림 3-7. (0.3-x)PMN-xPSS-0.7PZT 시편의 온도변화에 따른 유전상수(at 1100[°C], 1[KHz])

4. 결론

본 연구에서는 (0.3-x)PMN-xPSS -0.7PZT+ 0.5[wt%]NiO +0.5[wt%]MnO₂ (x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25)계 세라믹을 일반 소성법으로 시편을 제작한 후 소결온도 및 PSS 고용량에 따른 미세구조와 유전 특성을 측정하고 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 결정구조 분석에서 결정구조는 격자상수를 구한 결과 α 값이 90°에 가까운 능면체정계를 나타냈으며, Ni, Mn의 첨가가 안정적인 구조 형성에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

2) 상온(at 20°C)에서의 유전상수는 x=0.15mol, 1000[°C]로 소결한 시편에서 890.001의 최대값을 나타내었으며, 유전손실 수치는 x=0.05mol, 1000[°C]에서 소결한 시편에서 6.95[%]의 최소값을 나타내었다.

3) 주파수 변화에 따른 유전상수는 주파수가 증가

함에 따라 감소하는 특성을 보였으며 온도 변화에 따른 유전상수는 온도 상승에 따라 증가함을 보였다.

참고 문헌

- [1] M. Takahashi, N. Tsubochi and M. Yonezawa, T. Ohno and T. Akashi, NEC. Res. and Develop. Japan, Vol. 35, p57, 1978
- [2] T. Ogawa, Y. Iita and M. Toyoda, "Pyroelectric Characteristics of Lead Tinate Zirconate Family Ceramics", Trans. IEEE of Japan., Vol.97, pp. 547~554, 1981.
- [3] 이성갑, 배선기, 이영희, "PSS-PT-PZ 적외선 센서의 초전계수 향상에 관한 연구", 대한전기학회논문지, Vol41, pp.652~660, 1992
- [4] B. Jaffe . R, S, Roth and S Marzullo, J, Res, Bur, std , 55 [5], 239-254 (1955) ; PP 2626
- [5] Piezoelectric Tutorial, "Application Data", 1998.