

MnO₂ 및 Cr₂O₃가 Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.3}Ti_{0.4}Zr_{0.3}O₃ Ceramics 의 壓電性質에 미치는 影響

安永弼 · 朴庭床

한양대학교 무기재료 공학과

(1982年 6月 1日 接受)

The Effects of MnO₂ and Cr₂O₃ on Piezoelectric Properties of Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.3}Ti_{0.4}Zr_{0.3}O₃ Ceramics

Young-Pil Ahn and Joung-Sang Park

Department of Ceramic Eng. Hanyang Univ.

(Received June 1, 1982)

ABSTRACT

The effects of MnO₂ and Cr₂O₃ on the Piezoelectric properties of Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.3}Ti_{0.4}Zr_{0.3}O₃ ceramics. Electromechanical properties in the system in connection with the sintering temperature and the effects of MnO₂ and Cr₂O₃ addition.

The dielectric constant of the ceramics decreased with the additions of MnO₂, while the additions of Cr₂O₃ increased the value.

The Planar coupling factor (K_p) of the ceramics with 0.2wt% MnO₂ and with 0.2wt% Cr₂O₃ gave the highest value of 0.52 and 0.513 as sintered at 1060°C, 1080°C, respectively.

The value of mechanical Q-factor were in parallel with the fired density of the ceramics.

The optical micrography of the sintered bodies showed that the additions of MnO₂ promoted the grain growth, while the additions of Cr₂O₃ retarded the grain growth.

1. 서 론

Von Hippel¹⁾이 BaTiO₃의 강유전성을 발견한 이후 BaTiO₃의 압전성에 관한 연구가 많이 행하여졌으며, 폭 넓은 온도범위에서 전기, 기계적 성질이 안정하고 높은 lead zirconate titanate가 발견되어 중요한 압전체로 등장하게 되었다²⁾. 또한 lead zirconate titanate (PZT)는 tetragonal 구조와 rhombohedral 구조의 상계체가 존재하는 조성범위(MPB 조성)에서는 분극과정도 용이하고, 아주 높은 압전성을 갖는 것이 밝혀져 널리 이용되기 시작하였다.

반면, PZT는 소량 첨가물에 의하여 물리적 성질이 크게 변하기 때문에 PZT에 ion을 치환시키거나 또는 첨가하여 PZT의 압전특성을 향상시켜왔다^{3), 4), 5), 6), 7)}.

이와 병행하여 PZT에 Perovskite형 화합물을 고용시킨 3성분계 압전체로의 연구가 활발히 행하여졌다.^{8), 9), 10)}

본 연구에서는 PZT에 Perovskite형 화합물인 Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃를 固溶시킨 Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃계에서 비교적 誘電常數가 높고 tetragonal 구조를 갖고있는 0.3Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-0.4PbTiO₃-0.3PbZrO₃ 조성에 MnO₂ 및 Cr₂O₃를 첨가하여 壓電性質을 향상시키코자 하였다.

소성온도의 변화와 첨가량의 변화에 따른 壓電性質의 변화와 이런 첨가량이 電氣, 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였으며, 이들의 특성과 微細構造와의 관계를 알아보기 위하여 광학 현미경으로 微細構造를 관찰하였다.

2. 실험 방법

1. 시편의 준비

본 실험에서 사용한 試藥은 1級이상의 化學試藥을 使用하였으며 각 試片의 化學 조성은 Table 1 과 같으며 제조사 및 불순물량은 Table 1-a 와 같다. 각 조성에 맞게 秤量하여 조합한 試料를 自動 agatemortar 에서 5 시간 混合하여 靑금 도가니에 넣고 뚜껑을 덮어서 850 °C에서 1 시간 유지시켜 下소한 후 爐冷시켰다.

하소한 粉末을 自動 agate mortar 에서 3 시간 동안 粉碎 및 혼합을 행하였고, 여기에 結合劑로 5% P. V. A. 수용액 1wt%를 가하여 잘 混合한 후 직경 15mm 두께 1.5mm 인 disc 로 유압 press 를 사용하여 700kg/cm² 의 壓力으로 성형하여 건조기에서 건조시켰다.

건조된 성형시편을 Fig 1¹¹⁾과 같은 도가니 속에 넣고 SiC 電氣爐에서 250°C/hr. 의 온도상승속도로 1040°C ~1100°C 까지 20°C 간격으로 가열하였으며, 각 최고 온도에서 1 시간 유지시킨 후 500°C/hr. 의 냉각속도로 자연 냉각시켰다.

鑄成試片의 양면을 SiC 1000mesh 연마제를 사용하여 잘 연마하고 증류수로 씻은다음 Silver paste 를 발

다 電氣爐에서 720°C 로 가열하였으며 여기에 lead wire 를 부착시켰다.

分極은 고전압용 絶緣油속에 試片을 담그고 100°C 로 유지시킨 후 3kV/mm 의 電場을 1 시간 동안 印加한 후, 電場을 계속 가하면서 water circulation 하여 30 분 동안에 실온으로 냉각시켰다. 試片은 壓電性質은 分極 후 24시간 지난 다음에 측정하였다.

2. 특성조사 및 조직검사

2-1. 誘電常數의 측정

전극을 부착한 각 시편을 分極 전후에 capacitance bridge 를 사용하여 capacitance 와 dissipation factor 를 측정하였다. signal generator 로는 oscillator 를 사용하여 1KHz 4V/mm 를 가하였고, detector 로는 Kikusui Electronic Corp. 의 Model 5512A 인 Oscilloscope 를 사용하였다. Capacitance 와 dissipation factor 에서 相對誘電常數를 구하였다.

2-2. 압전특성의 측정

試片의 압전특성은 IRE Standar¹³⁾에 따라 resonance 方法으로 측정하였으며, 사용한 회로는 Fig. 2와 같다¹²⁾. 여기서 mechanical quality factor Q_M 과 planar couplinz factor k_p 를 구하였으며, k_p 는 다음과 같은 간

Table 1. Batch compositions of each specimen.

	PbO	TiO ₂	ZrO ₂	MgO	H ₂ WO ₄	Additive wt(%)	
						MnO ₂	Cr ₂ O ₃
A-0	1.0mole	0.4mole	0.3mole	0.15mole	0.15mole	0	0
A-1	"	"	"	"	"	0.2wt(%)	
A-2	"	"	"	"	"	0.5wt(%)	
A-3	"	"	"	"	"	1.0wt(%)	
B-1	"	"	"	"	"		0.2wt(%)
B-2	"	"	"	"	"		0.5wt(%)

PbO1mole=223.19g, TiO₂1mole=79.99g, ZrO₂1mole=123.22g, MgO1mole=40.32g, H₂WO₄1mole=249.86g, MnO₂1mole=86.948g, Cr₂O₃1mole=151.99g.

Table 1-a The Kinds of Raw Material

Raw Material	Purity (%)	Major Impurity	Company
PbO	98.5	Cl, Cu, Fe	Kanto chem. Co.
TiO ₂	99.5	Cl, Pb	Kanto chem. Co.
ZrO ₂	Extra pure		Wako pure chem. Co.
MgO ₂	98	Cl, Pb, Fe	Shimakyu's pure chem. Co.
H ₂ WO ₄	Extra pure		Hayashi pure chem. Co.

단한 식에서 구하였다¹³⁾.

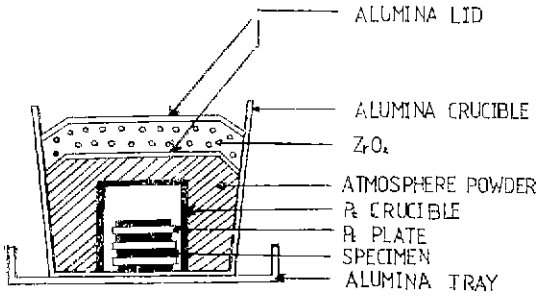


Fig. 1 Physical arrangement for atmosphere sintering.

$$k_p \approx 1, 125 \sqrt{\frac{f_p^2 - f_r^2}{f_p^2}}$$

여기서 k_p : planar coupling factor

f_p : parallel resonance frequency

f_r : mechanical resonance frequency.

2-3 微細構造 관찰

燒成한 試片은 연마제로서 Cr₂O₃를 사용하여 잘 연마한 후 5% HCl 수용액 100cc에 몇방울의 HF를 가한 것을 Etchant로 사용하여 30초간 부식시킨후 현미경을 이용하여 600배로 관찰하였다.

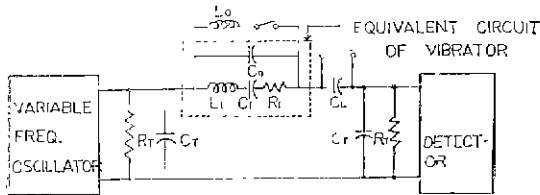


Fig. 2 Schematic of transmission circuit method.

3. 結果 및 考察

1. 燒結密度

各組成에서의 燒結溫度에 따른 燒結密度는 Fig. 3에 나타내었다. A-1, A-2, B-1, B-2는 A-0보다 전반적으로 소결밀도가 증가하고 있으며 이는 MnO₂ 및 Cr₂O₃를 微量 첨가하였을 때 MnO₂ 및 Cr₂O₃가 PZT와 反應하여 고용체를 이루어 소결촉진제 역할을 하였기 때문인 것으로 생각된다. A-3는 A-0보다 소결밀도가 감소하고 있는데, 이는 MnO₂를 많이 첨가하면 MnO₂가 二次相을 생성하여 grain boundary에 응집되므로 氣孔이 제거되기 전에 discontinuous grain growth가 일어나기 때문인 것으로 생각된다¹⁴⁾.

A-0, A-2, B-2는 溫度가 증가함에 따라 燒結密度

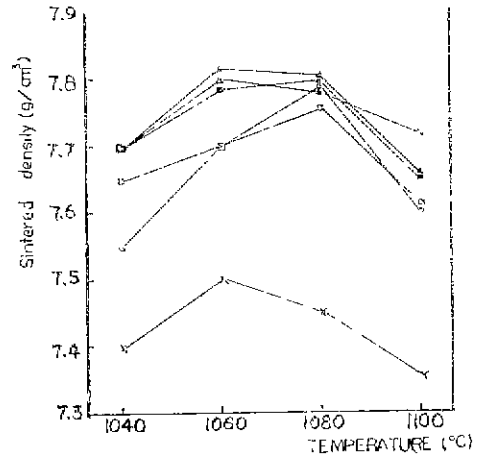


Fig. 3 Effect of Sintering Temperature on Sintered density in Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.3}Ti_{0.4}Zr_{0.3}O₃ Xwt % MnO₂ and Cr₂O₃.

Fig. 3 Effect of Sintering Temperature on Sintered density in Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.3}Ti_{0.4}Zr_{0.3}O₃ Xwt % MnO₂ and Cr₂O₃.

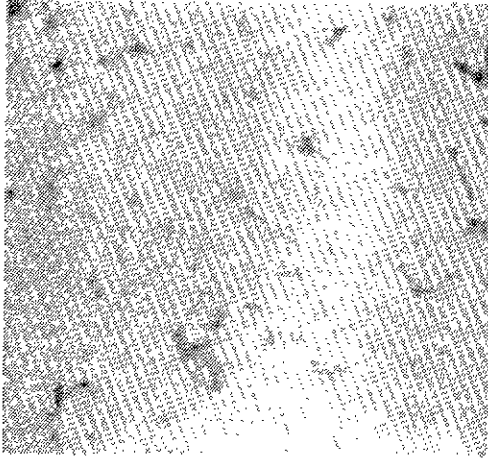
가 증가하며 1080°C에서 燒成하였을 때 각각 7.77, 7.71, 7.79(g/cm³)로 가장 높은 소결밀도를 나타냈다. A-1, A-3, B-1은 1060°C에서 7.8, 7.5, 7.83(g/cm³)으로 1060°C 이상의 溫度에서는 약간씩 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그리고 1100°C에서 소결한 모든 試片은 燒結密度가 감소하고 있었다. 이는 PbO의 殘留에 基因한 것으로 溫度가 증가함에 따라 PbO 증기압이 증가한다는 Hardtl의 實驗結果에서도 알 수 있다¹⁵⁾.

燒成한 試片의 결정구조를 알기 위하여 X-線 回折分析을 한 結果 teragonal 構造를 하고 있었다.

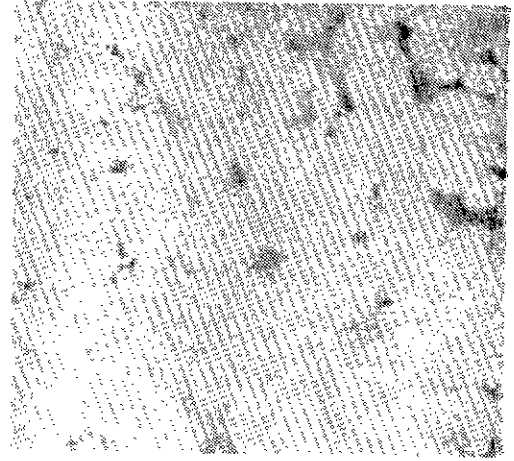
2. 誘電常數

燒成溫度와 MnO₂ 및 Cr₂O₃ 첨가량에 따른 誘電常數와 dissipation factor의 變化를 Table-2에 나타내었다.

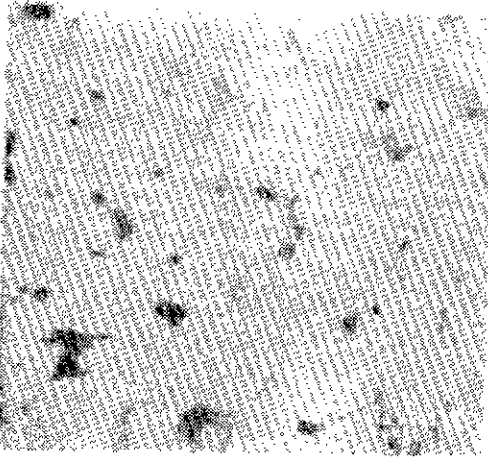
각 조성은도에서 MnO₂를 첨가하였을 때 MnO₂를 첨가하지 않은 경우보다 誘電常數가 전반적으로 감소하고 있으며 Cr₂O₃를 첨가하였을 경우 誘電常數가 크게 증가하고 있는데, 이러한 현상에 대한 微細構造의 영향을 관찰하기 위하여 현미경으로 관찰하여 본 결과 Fig. 4와 같다. MnO₂를 첨가하였을 경우 MnO₂를 첨



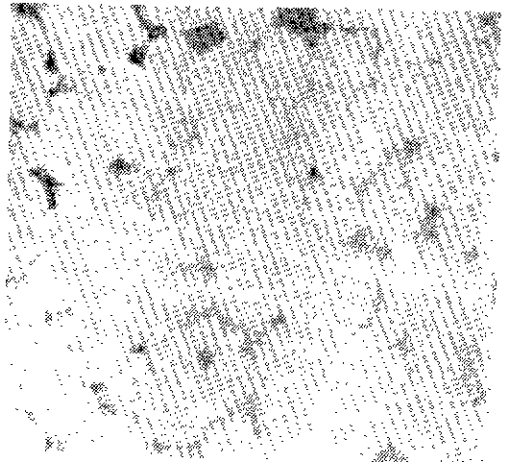
A-0



A-1



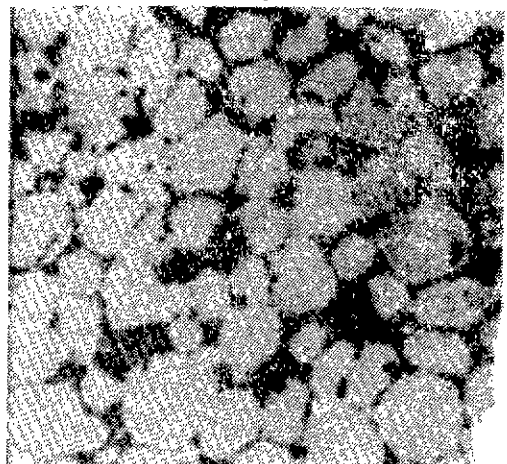
A-2



A-3



B-1



B-2

Fig. 4 Optical micrographs of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3 + \text{Xwt}\% \text{MnO}_2$ and Cr_2O_3 sintered at 1060°C

Table 2. Effects of additives on properties of Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.3}Ti_{0.4}Zr_{0.3}O₃.

Sintering Temp.	Additive (wt%)	Before Poling			24hr after Poling			
		Density (g/cm ³)	Dielectric Const. K at 1Kc/sec	Dissipation Factor 0(%) at 1Kc/sec	Dielectric Const. K at 1Kc/sec	Dissipation Factor 0(%) at 1Kc/sec	Planar Coupling Factor k _p	Mechanical Q-factor Q _M
1040°C	None	7.55	1542	1.8	1458	1.0	0.451	62.5
	0.2MnO ₂	7.7	1550	2.12	1488	1.53	0.542	102.8
	0.5MnO ₂	7.65	1649	1.94	1498	1.2	0.485	865
	1.0MnO ₂	7.4	1272	1.52	1125	0.85	0.351	92.4
	0.2Cr ₂ O ₃	7.7	1825	2.41	1598	1.81	0.463	81.5
	0.5Cr ₂ O ₃	7.7	1854	2.0	1620	1.65	0.401	84.2
1060°C	None	7.7	1589	1.75	1475	1.0	0.482	1062
	0.2MnO ₂	7.8	1597	2.01	1512	1.51	0.520	196.5
	0.5MnO ₂	7.7	1524	1.80	1455	1.1	0.501	98.3
	1.0MnO ₂	7.5	1395	1.37	1205	0.81	0.382	85.6
	0.2Cr ₂ O ₃	7.83	1968	2.3	1674	1.81	0.501	104.4
	0.5Cr ₂ O ₃	7.77	1990	1.82	1704	1.62	0.423	134.9
1080°C	None	7.77	1652	1.71	1508	0.95	0.404	142.1
	0.2MnO ₂	7.76	1405	1.68	1325	0.93	0.328	200.4
	0.5MnO ₂	7.71	1499	1.85	1400	1.1	0.383	102.1
	1.0MnO ₂	7.45	1236	1.43	1150	0.79	0.304	74.6
	0.2Cr ₂ O ₃	7.8	2004	2.05	1745	1.79	0.513	127.5
	0.5Cr ₂ O ₃	7.79	2000	1.81	1738	1.62	0.052	99.6
1100°C	None	7.6	1670	1.62	1498	0.9	0.365	94.7
	0.2MnO ₂	7.73	1430	1.66	1353	0.92	0.371	206.5
	0.5MnO ₂	7.62	1569	1.81	1476	1.0	0.422	142
	1.0MnO ₂	7.3	1242	1.26	1058	0.19	0.293	96.2
	0.2Cr ₂ O ₃	7.66	1782	1.83	1524	1.6	0.421	119.4
	0.5Cr ₂ O ₃	7.65	1805	1.65	1568	1.5	0.380	108.1

The values shown in the table are average obtained from three or four samples.

가함에 따라 粒子크기가 커지고 있으며 Cr₂O₃를 첨가하였을 경우 粒子크기가 작아지고 있음을 알 수 있었다. 즉 MnO₂가 粒子의 성장을 촉진시키는 역할을 하고 있으며 Cr₂O₃는 粒子의 성장을 억제시키고 있었다.

이와같이 粒子의 크기와 誘電常數와의 관계는 Buessem et. al.이 순수한 BaTiO₃에서 internal stress model로 설명하고 있다¹⁶⁾.

즉, 粒子크기가 크면 curie 溫度에서 相變態를 일으킬 때 生成되는 입자내부의 응력을 90° twin의 생성으로 감소시킨다. 그러나 粒子크기가 작으면 90° twin이 일어나기 어려워져서 粒子내부의 응력을 감소시키지 못하여 내부응력이 증가하게 된다. 이 내부응력으로 인하여 誘電常數는 증가한다¹⁶⁾고 하였으며, 본 실험결과도 대체로 이와같이 설명할 수 있다.

한편, 각 燒成溫度에서 A-3의 誘電常數가 현저히 떨어지고 있는데 이는 소성밀도의 저하에 起因한 것으로 생각되며 分極후의 誘電常數(ε₃₃^T)가 分極 전의 誘電常數(ε⁰)보다 떨어지고 있는데 이는 180°와 90° domain reorientation, anisotropy 그리고, piezoelectric interaction 때문이라고 하나¹⁷⁾ 확실히 밝혀져 있지 않다.

3. 壓電性質

試料 A-0의 分極電壓(poling field)에 따른 planer coupling factor(k_p), 誘電常數(ε₃₃^T) 및 mechanical quality (Q_M)의 變化는 Fig5와 같다. 分極電壓(poling field)를 1kV/mm에서 증가한 경우 k_p가 낮으며, 2kV/mm에서 增加한 경우 k_p가 증가한 반면 Q_M이 저하하였다. 그리고, 分極電壓이 3kV/mm. 이상이 되면 k_p, ε₃₃^T, Q_M에 큰 變化가 없었으므로 본 실험에서는

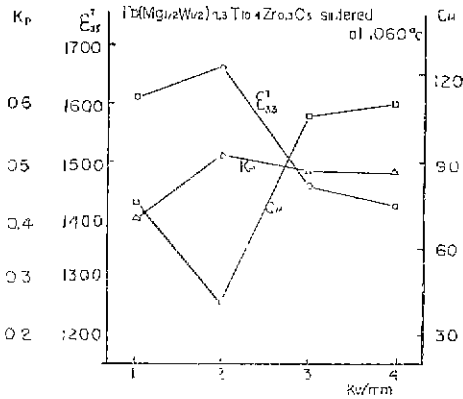


Fig. 5 Variation of planar coupling factor K_p , mechanical Q -factor Q_M , and dielectric constant ϵ_{33}^T on poling field.

모든 試片에 대하여 3kV/mm의 分極電壓에서 印加하였다.

Table 2에서 볼 수 있듯이 MnO_2 를 첨가한 경우 1040°C로 소성하였을 때 A-2에서는 k_p 가 0.485로 가장 높았으며 A-3에서는 k_p 가 떨어지고 있다. 이는 試料 A-2는 가장 높은 k_p 值(0.485)를 나타내었으며 MnO_2 첨가를 증가시킨 試料 A-3에서는 소성밀도의 저하로 인한 誘電常數의 저하가 k_p 값에 영향을 미쳤으리라 생각된다. Q_M 은 소성밀도가 가장 높은 A-1에서 102.8로 가장 높은 값을 나타냈다. 1060°C로 소성하였을 때 A-1은 k_p 가 0.52로 가장 높은 값을 나타내고 있으며 試料 A-3는 k_p 값이 A-0 보다 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 試料 A-1의 높은 소성밀도의 誘電常數가 k_p 값에 영향을 미친 것으로 생각되며, 試料 A-3는 소성밀도의 저하로 인한 誘電常數의 저하가 k_p 의 저하를 초래한 것으로 생각된다. Q_M 은 소성밀도가 가장 높은 試料 A-1이 196.5로 가장 높았다.

한편 Cr_2O_3 를 첨가한 경우 試料 B-1은 소성밀도가 상승함에 따라 k_p 및 Q_M 값이 증가하고 있으며 1080°C로 소성하였을 때 k_p 및 Q_M 이 각각 0.513, 127.5로 가장 높은 값을 나타냈다. 1100°C에서 k_p 및 Q_M 값이 저하하는 것은 PbO 의 휘발에 의한 소성밀도의 저하에 기인한 것으로 생각된다.

試料 B-2는 소성밀도가 상승함에 따라 k_p 값이 증가하고 있으며 1080°C에서는 k_p 값이 0.502로 가장 높았고 1100°C에서는 현저히 저하하고 있다. Q_M 은 1060°C에서 가장 높은 값을 나타냈다.

4. 結 論

1. $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.3}Ti_{0.4}Zr_{0.3}O_3$ 조성은 소성밀도가

1080°C에서 7.77g/cm³로 가장 높았으며 MnO_2 0.2wt% 첨가한 조성과 Cr_2O_3 0.2wt% 첨가한 조성은 1060°C에서 소성하였을 때 소성밀도가 각각 7.8g/cm³, 7.83g/cm³로 가장 높았다.

2. $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.3}Ti_{0.4}Zr_{0.3}O_3$ 의 조성에 MnO_2 를 첨가함에 따라 粒子的 성장을 촉진시켰으며, 誘電常數는 전반적으로 감소하였다. 반면 Cr_2O_3 를 첨가한 경우 粒子的 성장을 억제 시키었으며 誘電常數는 증가하였다.

3. $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.3}Ti_{0.4}Zr_{0.3}O_3$ 조성에 MnO_2 0.2wt%를 첨가하여 1060°C로 소성하였을 때 planar Coupling factor (k_p) 값이 0.52로 가장 높았으며 0.2wt% Cr_2O_3 를 첨가하였을 때는 1080°C에서 소성한 경우 k_p 값이 0.513으로 가장 높았다. mechanical quality factor (Q_M)는 각 소성온도에서 소성밀도가 높을 때 높은 값을 나타냈다.

參 考 文 獻

1. A. Von Hippel, R.G. Breckenridge, F.C. Chesley, and L. Tisza, "High dielectric constant ceramics" *Ind. Engrg. Chem.*, **38**, p.1097-1109 (1946)
2. B. Jaffe., R.S. Roth, and S. Marzullo, "Properties of piezoelectric ceramics in the solid solution series lead titanate-lead zirconate-lead oxide and lead titanate-lead hafnate." *J. Res. NBS.*, **55**, p.223-254(1955)
3. F. Kulcsar, "Electromechanical properties of lead titanate zirconate ceramics modified with certain three or five valent additives." *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, (7) p.343-349. (1959)
4. T.B. Weston, A.H. Webster, and V.M. McNamara. "Lead zirconate-lead titanate piezoelectric ceramics with iron oxide additon." *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, (5) p.253-257 (1969)
5. R.B. Atkin and R.M. Fulrath, "Solubility of alumina in lead zirconate titanate." *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, (1) p.51-52, (1970)
6. H. Thomann. "Stabilization effects. in lead titanate zirconate ceramics." *Ferroelectrics.*, **4**, p.14 1-146 (1972)
7. Masao Takahashi. "Space charge effect in lead zirconate titanate ceramics caused by the addition of impurities." *Jap. J. Phys.*, **9**, (10) p.1236 -1246 (1970)

8. Toshiyuki kudo, Tekehito Yazaki, Fumio Naito, and shoji sugaya "Dielectric and piezoelectric properties of Pb (Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ solid solution ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, (6) p.326-328 (1970)
9. Hiromu Ouchi, Katsuo Nagano, and Shigeru Hayakawa. "Piezoelectric properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ solid solution ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, (12) p.630-635 (1965)
10. Hiromu Ouchi, Masamitsu Nishida and Shigeru Hayakawa. "Piezoelectric properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ modified with certain additives." *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, (11) p.577-582 (1966)
11. 岡崎清,セラミック・誘電體工學・學獻社, p.155 (1978)
12. "Methods of measurement of the parameters of piezoelectric vibrators" *Proc. IER.*, **46**, 1731-1737 (1958)
13. S. Nomura and H. Arima. "Dielectric and piezoelectric properties in the ternary system of Pb (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃", *Jap. J. Appl. Phys.*, **11**, (3) p.358-364 (1972)
14. J. E. Burke. "Role of grain boundaries in sintering." *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, (3) p.80-85 (1957)
15. K.H. Hardtl and H. Rau. "PbO vapor pressure in the Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ system." *Solid State Communications.*, **7**, p.41-45 (1969)
16. W.R. Buessem, L.E. Cross, and A.K. Goswami, "Phenomenological theory of highpermittivity in fine-grained barium titanate." *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, (1) p.33-36 (1966)
17. D. Berlincourt and H.H.A. Krueger. "Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics." *J. Appl. Phys.*, **30**, (11) p.1804-1810 (1959)
18. *Proc. IRE.*, **37**, p.1378-1395 (1949)
IRE., Vol. 45, P.353-358 (1957)
IER., Vol. 46, P.764-778 (1958)
IER., Vol. 49, p.1161-1169 (1961)