

Pb[(Sb_{1/2} Nb_{1/2})_{0.08} Zr_{0.49} Ti_{0.48}]O₃에서의 MnO₂ 첨가에 따른 미세구조와 전기적 물성변화에 대한 연구

*강원호 · 박원규 · 김호기

*삼성코닝(주)연구소

한국과학기술원 전자요업재료연구소

(1987년 9월 8일 접수)

The Microstructure and Electrical Properties in the Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - PbTiO₃ -PbZrO₃ System with MnO₂ Addition

*Won-Ho Kang, Won-Kyu Park and Ho-Gi Kim

*Samsung Corning, Electronic Ceramic Laboratory, KAIST

(Received September 8, 1987)

요 약

본 연구는 Pb[(Sb_{1/2} Nb_{1/2})_{0.08} Zr_{0.49} Ti_{0.48}]O₃ 조성에서의 MnO₂ 첨가에 따른 미세구조 변화와 그에 따른 전기적 물성변화에 관한 것이다. MnO₂ 첨가량은 각각 0, 0.4, 0.8, 1.2, 2.0 wt % 이었으며 이 조성에서 미세구조변화와 전기적물성변화를 나타내는 MnO₂의 고용범위는 0.4 ~ 0.8 wt %로 추정되었다.

ABSTRACT

The microstructure and electrical properties of Pb [(Sb_{1/2} Nb_{1/2})_{0.08} Zr_{0.49} Ti_{0.48}] O₃ with MnO₂ addition have been investigated in this work. The amount of MnO₂ addition was 0, 0.4, 0.8, 1.2, 2.0 wt%, respectively. The solid solution range of MnO₂ that assumed in this composition according to the variations of micro-structure and electrical properties was 0.4-0.8 wt%.

1. 서 론

압전 재료로서 물성이 우수한 Pb(Zr, Ti)O₃를 Jaffe가 발견한 이후 제품에 요구되는 다양한 특성을 충족시키기 위한 조성계의 변화와 압전 자기재료의 구조와 물성에 미치는 첨가제의 영향에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다.¹⁾ 특히 Pb(Zr, Ti)O₃와 여러가지 복합 perovskite를 조합한 3 성분계는 한계내에서 다양한 압전물성을 얻을 수 있다는 이점과 소결시 PbO의 증발이 비교적 적어 그에 대한 제어가 손쉽게 이루어진

다는 점에서 주목되어 왔다. 복합 perovskite형 화합물은 기본식 ABO₃의 A자리와 B자리를 여러가지 원자들로써 치환시킨 것으로서 매우 다양한 조합이 가능하다. 또한 첨가제 영향은 F. Kulcsar²⁾, M. Takahashi, S. Takahashi³⁾, 및 H. Ouchi⁴⁾ 등 여러 연구가들에 의해 체계적으로 연구되어 왔다. 이러한 첨가제들은 전기적 물성면에서 받개화합물(Na₂O, Fe₂O₃; Acceptor), 주개화합물(La₂O₃, Bi₂O₃; Donor), 안정화 화합물(MnO₂, Cr₂O₃; Stabilizer)로서 분류되고 있다. 본 연구에서는 I. Noburo⁵⁾가 연구한 Pb(Sb_{1/2}

$Nb_{1/2}O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 계에서 안정화 화합물의 하나인 MnO_2 첨가에 따른 미세구조 변화와 그에 따른 전기적 물성 변화에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시료제조

시료제조에 사용한 PbO , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , MnO_2 는 특급시약이며 TiO_2 와 ZrO_2 는 공업용 원료로서 순도는 모두 99% 이상이다. 이러한 원료들을 표 1과 같은 비율로써 평량후 plastic ball mill 을 사용하여 16 시간 습식혼합한 후 건조하여 alumina 도가니에 넣고 900 °C에서 2 시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 혼합과 마찬가지로 16 시간동안 분쇄하여 결합제로서 5% P. V. A. 용액을 사용 조립분말로 하였다. 조립된 분말을 직경 12.2 mm, 두께 10 mm의 원주형으로 가압성형하였다. 이때 성형압은 1.0 ton/cm² 이었다. 성형된 시료는 1300 °C, 45분간 PbO 분위기하에서 소결하였다. 이처럼 소결한 시편을 두께 0.5 mm로 절단 후 연마하여 고온용 전극 Dupont 7095를 도포하고 소결처리하여 2 kv/mm, 120 °C, 30분간 분극후 전계방사시켜 24 시간 방치 측정에 사용하였다(측정값은 시편 5개를 기준으로서 구한 평균값으로 하였다.).

2.2 측정

소결시료의 밀도는 ASTM C-20-80 a 규정에 따라서 측정하였으며 미세구조는 시편을 # 1200 연마지로 연마후 0.3 μm alumina powder 로써 최종 polishing 하여 10% HCl 용액에 HF를 1-2 cc 가한 etching 용액으로 etching 후 주사전자 현미경을 이용 관찰하였다. 각 시편의 압전특성은 I. R. E. STAN-DARD에 근거한 공진 반공진법에 따라서 측정하였으며 공진주파수의 온도 특성은 + 20 °C~+ 80 °C 온도 범위로 한정하여 측정하였다. 유전 상수 및 유전손실은 LCR meter (Ando Electric Co. AG-4304)를 이용하여 1.02 KHz에서 측정하였다. 비저항은 Mega Ohm

Meter (TOA Electronics Ltd. Model SM-10 E) 를 사용하여 상온, 250 V의 인가전압하에서 측정계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 변화

그림 1. (a)~(e)는 MnO_2 첨가량 변화에 따른 주사전자 현미경 사진이다. 입자크기의 변화는 MnO_2 를 첨가하지 않은 P-0의 경우보다 0.4 wt% 첨가한 P-4의 경우 약간 감소하다가 0.8 wt% 이상에서부터 입자크기가 증가하여 P-12, P-20의 경우는 제 2상의 출현과 함께 급격한 입자 성장을 보여주고 있다. PZT 계 ceramic에서 입자성장에 대한 일반적인 첨가제 영향은 R. Atkin 등에 의하면 첨가된 이온이 입계에 집중되어 그것이 입자성장을 방해하는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 본 실험에서도 MnO_2 0.4 wt%까지는 이와같이 입자성장을 억제시켜서 입자를 작게하는 것으로 생각되며 0.8 wt% 이상에서는 MnO_2 가 액상을 형성시킴과 동시에 입자성장을 증진시켜 주는 것으로 보여진다. 이러한 결과는 ($Pb_{0.70}Ca_{0.24}$)[($Co_{1/2}W_{1/2}$)_{0.04} $Ti_{0.96}$] O_3 에서의 Mn 이온첨가 효과에 대한 Y. Yamashida에 의해서도 보고되어 있다.⁷⁾ 따라서 이 조성에서의 MnO_2 의 고용한계는 0.4~0.8 wt% 사이에서 존재하는 것으로 생각된다. 그림 2와 3은 밀도와 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 밀도는 MnO_2 가 첨가됨에 따라서 서서히 저하하였다. 한편 비저항은 0.4 wt%에서 최대값을 나타낸 후 점차 감소하다가 입자의 크기가 급격히 증가한 P-20에서 최저값을 나타내고 있다. 이는 입자크기가 증가함에 따라서 입체면이 감소하고 또한 큰 기공이 생성되기 때문으로 생각된다. 또한 실험 결과 P-20 시료의 경우 고온(120 °C)에서는 절연파괴로 인하여 분극이 분가하였으며 상온(25 °C)에서의 분극으로서 압전성을 부여할 수 있었다.

3.2 압전 및 유전특성

본 실험에서 MnO_2 첨가에 따른 전기기계결합계수는 그림 4에 보여지듯이 MnO_2 가 첨가됨에 따라서 감소하고 있다. 그림상 P-20의 경우는 상온에서만 분극하여 측정한 것이다. P-20을 제외한 다른 시료의 경우 상온 및 고온에서 분극한 모든 경우에 압전성이 부여되었다. 일반적으로 MnO_2 는 안정화화합물로서 Cr_2O_3 , U_3O_8 과 같이 부분적으로는 반계 화합물로서 작용하는 것으로 알려져 있다. 즉 주파수정수의 증가, 기계적물질 계수의 급격한 증진, 유전상수의 감소들은 이같은 반계 화합물적 효과를 보이고 있다. 그 결과는 그림 5,

Table 1. Batch Composition

| Sample | Composition | additives (MnO_2) (wt %) |
|--------|--|------------------------------|
| P-0 | $Pb[(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.08}Zr_{0.48}Ti_{0.48}]O_3$ | 0 |
| P-4 | " | 0.4 |
| P-8 | " | 0.8 |
| P-12 | " | 1.2 |
| P-20 | " | 2.0 |

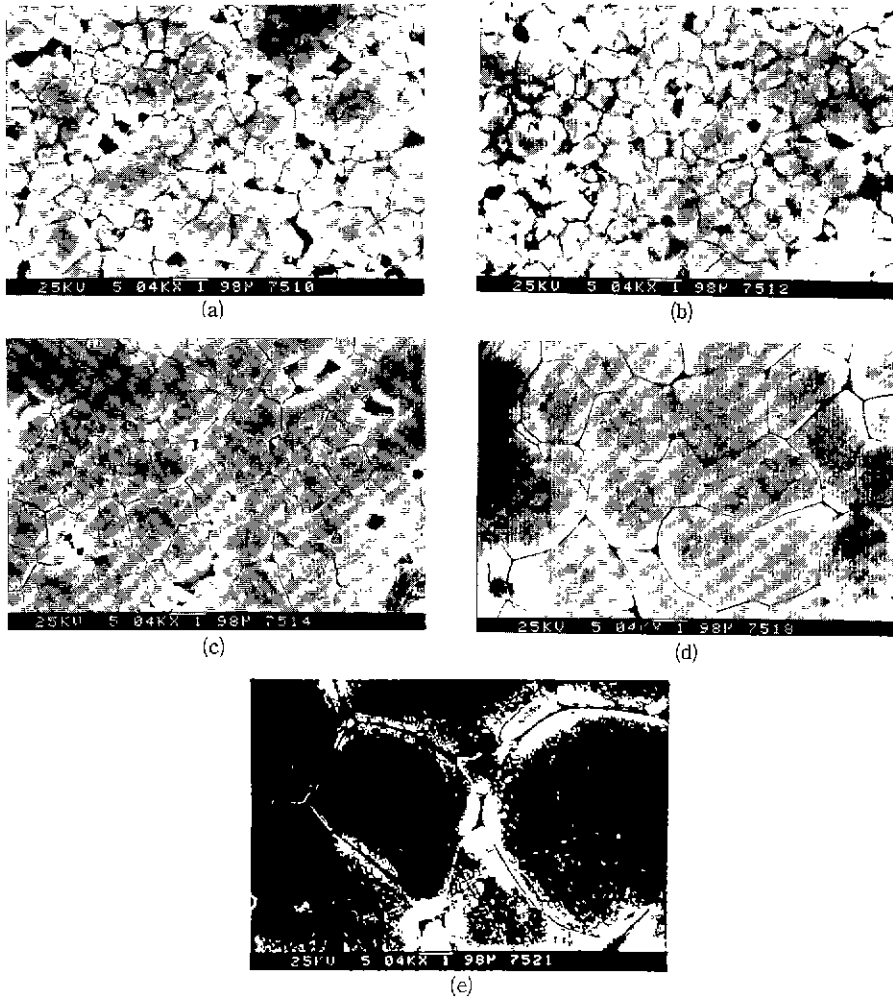
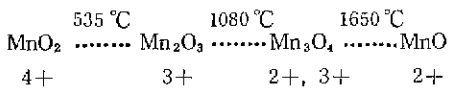


Fig. 1. Microstructure of [(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.98}Zr_{0.49}Ti_{0.48}]O₃ with MnO₂ content
(a) P-0 (b) P-4 (c) P-8 (d) P-12 (e) P-20.

6, 8에 나타나 있다. 한편 그림 7은 온도안정성에 대한 것으로서 MnO₂가 첨가됨으로써 온도 안정성이 상당히 개선됨을 보여주고 있다. 이와같은 MnO₂의 만개 화학물적 효과는 Mn 이온의 온도에 따른 변화를 살펴봄으로써 이해될 수 있다. Alexander¹⁰에 따르면 MnO의 온도에 따른 변화는 다음과 같다.



그는 D. T. A.를 통해서 측정한 PZT형성온도범위에서 Mn 이온이 3가로서 존재하므로 반응단계인 하

소공정에서 Zr, Ti 등의 B site에 Mn이 3가로서 위치하리라 예상하였다. 또한 Mn 이온은 이온반경비로 보아서도 Zr, Ti 등의 B site에 치환될 것이다. 결과적으로 치환된 Mn 이온의 원자가는 구성원자의 원자가보다 낮으므로 산소 공공이 전기적중성을 유지하기 위하여 발생된다. 이렇게 생성된 산소 공공과 만개 이온과의 복합에 의한 공간전하효과 때문에 internal bias field가 야기되며 이것이 분극을 어렵게 하지만 분극이 이루어진 후에는 역으로 분역(domain) 역변환을 억제하여서 기계적 품질계수 Q_m을 증진시켜준다. 본 실험에서 Q_m은 MnO₂가 0.8 wt %에서 최대를 보여주고 있다. 한편 유전손실은 분역의 이동과 관계가 있

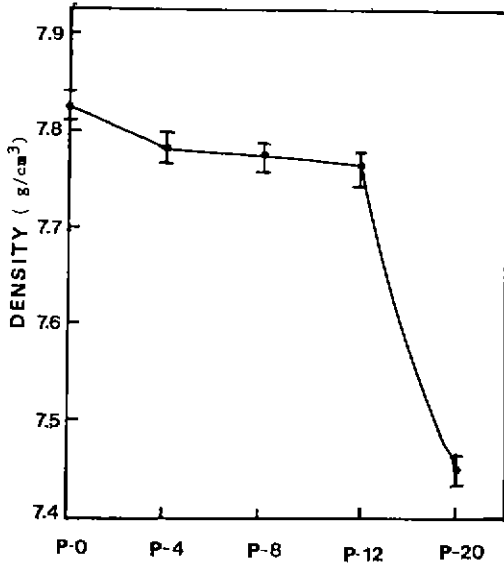


Fig. 2. Density with MnO₂ content.

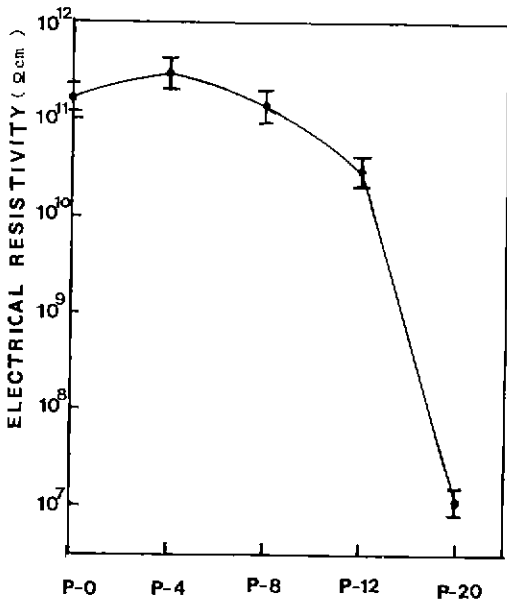


Fig. 3. Electrical resistivity with MnO₂ content.

는 것으로 알려져 있으며 주계화합물 첨가시에는 분역의 이동이 쉽게 되지만 만계 화합물 첨가시에는 분역의 이동이 쉽지 않으며 따라서 MnO₂ 첨가시 유전손실의 저하는 분역의 이동이 억제됨으로서 분역이동에 따른 감쇄 효과(damping effect)가 감소되기 때문으로 보인다.⁹⁾ 본 실험결과 유전손실은 0.4 wt % MnO₂ 첨가

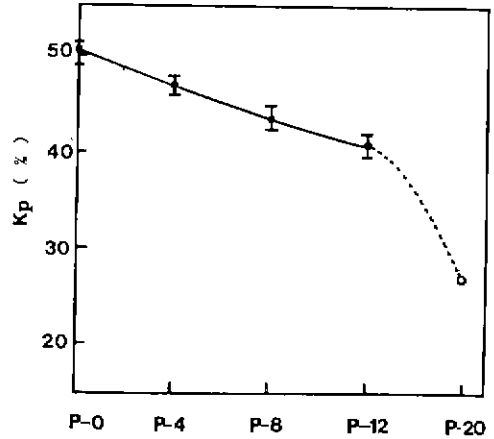


Fig. 4. Planar coupling factor with MnO₂ content.

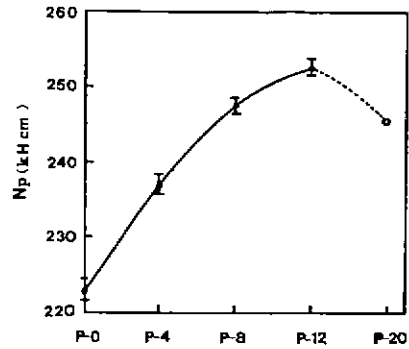


Fig. 5. Planar frequency with MnO₂ content.

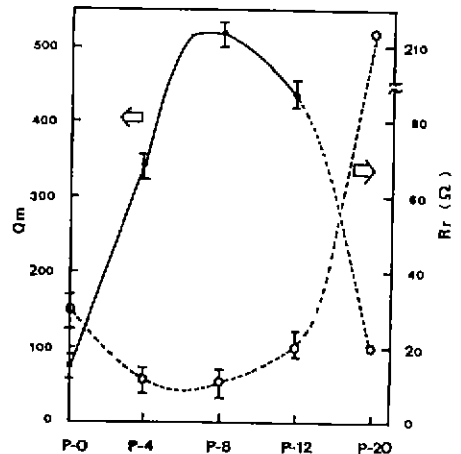


Fig. 6. Mechanical quality factor and resonance resistance with MnO₂ content.

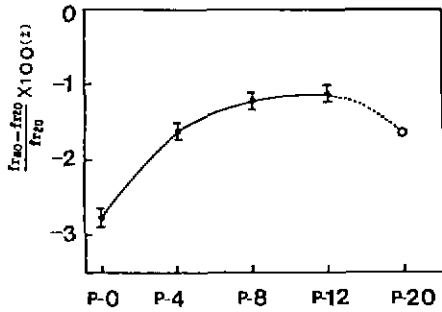


Fig. 7. Temperature change of resonance frequency with MnO₂ content.

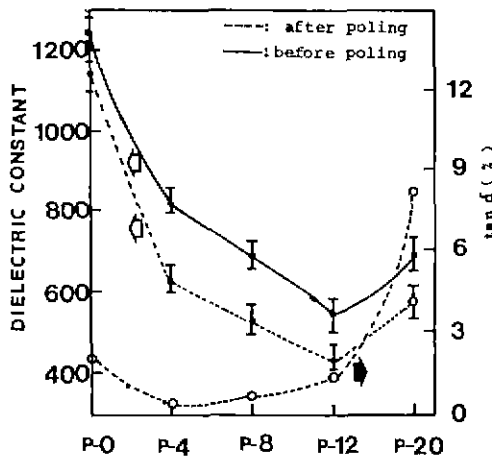


Fig. 8. Dielectric constant and loss with MnO₂ content.

시 최저값을 보여주며 고용범위로 추정되는 0.4~0.8 wt %를 초과한 조성에서 입자의 성장과 함께, 그리고 비저항의 감소와 함께 크게 증가함을 보여주고 있다. 유전상수는 MnO₂의 첨가량이 증가됨에 따라서 감소함을 보여주는데 이는 산소 공공의 발생으로 인한 격자의 왜곡이 발생하여 Mn-Vo 회합이 dipole의 이동을 어렵게 하기 때문이라 하였다.⁹⁾ 결과적으로 MnO₂의 Mn 이온은 +3 가로서 전기적 물성면에서 발계 화합물로서 작용하며 이 조성에서의 고용한계가 0.4~0.8 wt %에 존재함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구는 Pb[(Sb_{1/2} Nb_{1/2})_{0.08} Zr_{0.49} Ti_{0.48}]O₃ 조성에서의 MnO₂ 첨가에 따른 미세구조 변화와 그에 따른 전기적 물성변화를 연구한 것이다. 이상과 같은

실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다

1. 미세구조 관찰결과와 기계적 품질계수(Q_m), 유전손실(tan δ) 등의 전기적 물성측정 결과로서 Pb[(Sb_{1/2} Nb_{1/2})_{0.08} Zr_{0.49} Ti_{0.48}]O₃에서 MnO₂의 고용범위는 0.4~0.8 wt %임을 알 수 있다.

2. MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라서 전기기계결합계수, 유전율, 비저항은 약간씩 감소하는 경향을 보였으며 기계적품질계수, 유전 손실은 고용한계까지는 점차 증가, 감소의 극대를 보여준다.

3. 압전 및 유전특성변화로 보아서 Mn 이온이 주로 발계 화합물적인 효과를 지님을 확인할 수 있었으며 전기적 물성 변화와 고용범위는 밀접한 관계를 지님을 알 수 있다.

REFERENCES

1. M. Takahashi, "Electrical Resistivity of Lead Zirconate Titanate Ceramics Containing Impurities", *Japan. J. Applied Physics*, **10**(5) pp643-651 (1971).
2. F. Kulcsar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three or Five Valent Additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7) pp343-349 (1959).
3. S. Takahashi and M. Takahashi, "Effects of Impurities on the Mechanical Quality Factor of Lead Zirconate Titanate Ceramics", *Japan. J. Applied Physics*, **11**(1) pp31-35 (1972).
4. H. Ouchi, M. Nishida and S. Hayakawa, "Piezoelectric Properties of Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Ceramics Modified with Certain Additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(11) pp577-582 (1966).
5. 전자재료 공업회, "압전 Ceramic 와 그의 응용", pp 117-119, 전자신문사(1974).
6. R. B. Atkin and Richard M. Fulrath, "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(5) 265-270 (1971).
7. Y. Yamashita, S. Yoshida and T. Takahashi, "Effects of MnO Additive on Piezoelec-

- tric Properties in Modified (Pb, Ca)TiO₃ Ferroelectric Ceramics”, *Japan J. Applied Physics.*, Vol. 22 pp40-42 (1983).
8. Y. S. NG and S. M. Alexander, “Structural Studies of Manganese Stabilized Lead Zirconate Titanate”, *Ferroelectric*, vol. 51, pp81-86 (1983).
9. S. K. Wi and H. G. Kim, “Solid Solution Limit and Densification of NiO Doped Pb(Zr_{0.525} Ti_{0.475})O₃ Ceramics” *J. Korea Ceram. Soc.*, 23(6) 52-58 (1986).