

## 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub>계 완화형 강유전체에서 MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 압전물성의 변화

박재환 · 박재관 · 김병국 · 김윤호

한국과학기술연구원 재료연구부

Effect of MnO<sub>2</sub> addition on the piezoelectric properties in 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub>  
relaxor ferroelectrics

Jae-Hwan Park, Jae-Gwan Park, Byung-Kook Kim, Yoonho Kim

Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 130-650

(2001년 4월 17일 받음, 2001년 5월 21일 최종수정본 받음)

**초록** 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub>계 완화형 강유전체에서 MnO<sub>2</sub> 첨가가 압전물성에 미치는 영향을 강유전성이 우세한 온도영역인 -40~30°C의 온도범위에 걸쳐 조사하였다. MnO<sub>2</sub> 첨가에 의한 효과를 유전특성, 압전특성, 전계유기 변형특성 등의 영역에서 고찰하였다. MnO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 유전성 및 압전성은 hard piezoelectric의 경향을 나타내었다. 이러한 실험적 고찰로부터 첨가된 Mn은 강유전 도메인 분역을 고정하는 역할을 하는 것으로 제안되었다.

**Abstract** The effects of MnO<sub>2</sub> addition on the piezoelectric properties in 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub> relaxor ferroelectrics were studied in the ferroelectricity-dominated temperature range from -40°C to 30°C. Dielectric, piezoelectric properties and electric-field-induced strain were examined to clarify the effect of MnO<sub>2</sub> addition. As the added amount of MnO<sub>2</sub> increase, dielectric and piezoelectric properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> became harder. From the experimental results, it was suggested that Mn behaves as a ferroelectric domain pinning element.

**Key words:** MnO<sub>2</sub>, piezoelectric, Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, domain

### 1. 서 론

Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN) 계를 비롯한 Pb계 완화형 강유전체는 상온 부근에서 우수한 유전특성과 전왜특성을 나타내므로 고유전율 재료 및 전왜 변위소자로 사용하기 위해 많은 연구와 상업화가 진행되어왔다.<sup>1~5)</sup> 이와 같은 완화형 강유전체의 물성은 유전특성, 초전특성, 전왜특성, 분극특성 등 다양한 측면에서 관찰되고 보고된 바 있다.<sup>5~9)</sup> PMN 계는 BaTiO<sub>3</sub>나 PbTiO<sub>3</sub> 등을 첨가함으로서 상온 유전율 및 전왜특성을 크게 개선할 수 있으며 특히 0.9PMN-0.1PT 조성에 대해서는 우수한 유전특성과 전왜특성으로 인해 많은 연구가 이루어졌다.

완화형 강유전체는 상전이 온도 ( $T_m$ ) 보다 충분히 낮은 온도에서는 dielectric hysteresis loop가 관찰되므로 분명히 강유전체라고 할 수 있으나 구조적으로 XRD, optical method 등을 통한 관찰에서 어떠한 이방성도 보이지 않으며<sup>10)</sup> 항상 cubic symmetry를 보이므로 상전이점 이하에서는 rhombohedral 혹은 pseudocubic으로 보고되고 있다. 이것으로부터 명확한 분역구조를 갖는 정상 강유전체와는 달리 microvolume의 분역구조를 갖고 있다는 가정을 통해 미시적으로는 강유전체, 거시적으로는 등방성을 보이는 것으로 해석되고 있다. 전기적 특성상으로 보면, 완화형 강유

전체는 상전이온도 이상의 온도영역에서는 상유전성을 나타내며, 상전이온도 이하의 온도영역에서는 강유전성과 압전성을 나타낸다. 완화형 강유전체는 주로 고유전율 재료나 전왜재료로서 활용되었기에 주로 상유전성을 나타내는 온도영역에서의 유전특성이나 전왜특성이 활발히 연구되었다. 그러나, 상전이온도 이하의 강유전성이 우세한 온도범위에서의 강유전성 및 압전성에 대한 보고는 거의 찾기 어려운데 이는 PMN 계가 낮은 온도영역에서 압전체로서 사용되기 어렵다는 실용적인 측면과 저온에서 분극처리가 어려워 압전물성의 측정 그 자체가 어려웠다는 것에 기인하는 것으로 보인다.

그러나 완화형 강유전체에서 발현되는 확산형 상전이를 잘 이해하기 위해서는 이러한 강유전성 및 압전성에 대한 이해가 필요하므로, 본 연구에서는 0.9PMN-0.1PT 완화형 강유전체에서 발현되는 압전성 및 강유전성에 대해 고찰하고자 한다. 특히, PZT 계에서 활발히 연구된 바 있는 MnO<sub>2</sub> 첨가제의 영향을 고찰해 보고자 한다. 0.9PMN-0.1PT를 기본 조성으로 하여 MnO<sub>2</sub> 첨가가 PMN 계 완화형 강유전체 재료의 압전물성에 어떠한 영향을 끼치는지 살펴보고 PZT에서의 보고된 바 있었던 MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 압전물성 변화와 함께 비교하여 검토하고자 한다.

## 2. 실험 방법

먼저 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.1, 0.5, 1.0$ )의 조성으로 시편을 준비하기 위해 PMN과 PT를 각각 제조하였다. PMN의 합성과정에서는 pyrochlore 양체를 위해 Swartz 등이 제안한 columbite precursor<sup>10)</sup>을 사용하였고, 이하 PT 및 PMN-PT 합성과정에서는 전형적인 고상 반응방법을 사용하였다. MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> columbite의 합성은 1000°C에서 4시간동안 시행하였고, PbTiO<sub>3</sub>는 800°C에서 각각 2시간씩 유지하여 합성하였다. 준비된 분말을 일축가압 성형하여 직경 16 mm, 두께 1.2~1.5 mm인 disc 시편을 얻었다. 성형체는 300°C/h로 1200°C까지 승온한 후 1200°C에서 2시간 소결하였다.

유전율의 온도의존성은 Impedance/Gain-phase Analyzer (4194A, Hewlett Packard, USA)를 사용하여 측정하였고, 1 kHz의 주파수 조건하에서 -40~100°C의 온도구간에서 측정하였다. 압전물성은 IRE standard<sup>11)</sup>에서 제시된 공진-반공진법에 의해 Impedance/Gain-phase Analyzer를 사용하여 측정하였다. 전계인가변위특성은 1.4 kV/mm의 전계를 인가하면서 스트레인계이지법에 의하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 유전율과 유전 손실계수의 온도의존성을 나타내었다. MnO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 (a)의 경우 유전상수의 최대값은 약 20000정도의 값을 보였고 대체로 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가하면서 낮아지는 경향을 보이고 있으나 0.1 wt%의 소량이 첨가되었을 땐 오히려 유전상수가 22000정도로 증가된 것을 볼 수 있다. 이것은 미량으로 첨가된 Mn이 미세구조나 분역구조에 큰 영향을 미치지 않은 상태에서 소결조제의 역할을 하여 소성 및 상합성을 촉진한 것에 기인하는 것으로 사료되며, 0.1 wt% 이상의 Mn이 첨가되면 아래에서 자세히 논의되는 분역 고정기구에 의해 유전율은 감소하는 것으로 판단된다. 유전 손실계수를 살펴보면 (a), (b)의 경우는 저온쪽에서 큰 값을 갖다가 상전이온도를 지나면서 급격히 감소하는 경향을 보인다. 이는 강유전성이 지배하는 온도영역에서는 비대칭 결정구조에 의해 유전손실이 크게 나타나는 것으로서 다른 연구결과에서도 동일한 결과를 볼 수 있다.<sup>8)</sup> 그러나 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가된 (c), (d)의 경우는 비교적 평탄한 온도특성을 보이는데 이는 상전이온도 이하의 영역에서 강유전성이 매우 약화된 것을 반영하는 것으로 사료된다. 한편 (d)의 경우 유전손실 값이 상당히 증가되었는데 이는 MnO<sub>2</sub>의 과량 첨가에 의한 손실인 것으로 사료된다. 전반적으로는 MnO<sub>2</sub>의 첨가로 인해  $T_m$ 은 고온 영역으로 이동하였으며 상전이 영역이 넓어지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 2에서는 MnO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시편에서 온도변화에 대한 압전 spectrum의 변화를 나타내었다. 관찰의 편의를 위해 Y축 방향을 따라 적당한 간격으로 내려서 표시하였다. 분극처리는 -40°C에서 10분간 1.5kV/mm의 전계

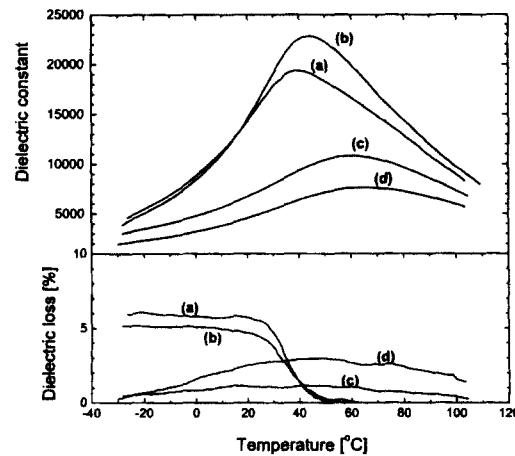


Fig. 1. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss in 0.9PMN-0.1PT with addition of x wt% MnO<sub>2</sub>. (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.1$ , (c)  $x=0.5$ , (d)  $x=1.0$ .

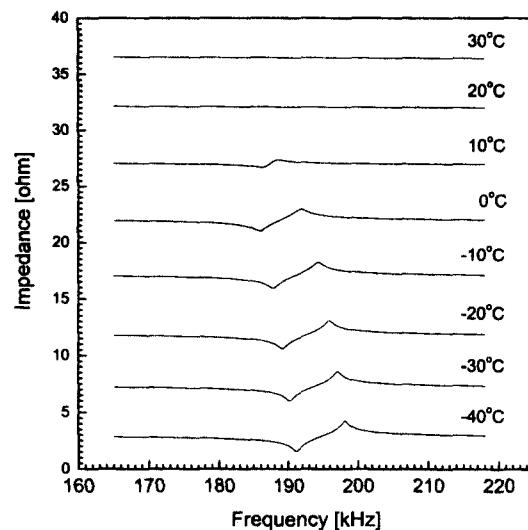


Fig. 2. Frequency dependence of impedance in the temperature range from -40°C to 30°C in 0.9PMN-0.1PT.

를 인가하여 실시하였다. 분극 후 -40°C에서 측정하였을 때 압전체의 필요충분조건인 압전 spectrum이 선명하게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이것을 통해 상전이 온도보다 충분히 낮은 온도에서 0.9PMN-0.1PT가 압전체임을 확실히 알 수 있다. 측정온도를 계속 상승시키면 압전 spectrum의 진폭이 낮아지면서 공진주파수와 반공진주파수의 차이가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 0°C에서 20°C 사이의 온도에서 급격히 압전 spectrum이 줄어들고 있음을 볼 수 있는데 이는 0.9PMN-0.1PT의 경우 10°C 부근의 온도에서 잔류분극이 급격히 감소하였다는 선행 연구결과<sup>9)</sup>와 연관된 것으로 판단된다. 20°C 이상의 온도에서는 압전 spectrum이 거의 관찰되지 않는 것처럼 보이는데 이는 상전이 온도인 40°C 부근으로 온도가 상승되고 있기 때문이다. 그럼에서 공진주파수와 반공진주파수의 값으로부터 각 온도별로 전기기계결합계수 ( $K_3$ )와 기계적품질계수 ( $Q_m$ )의 계산이 가능하며, 이러한 값들은 MnO<sub>2</sub>의 첨가에 따라 변화하게 된다. -30°C에서 측정된 공진주파수, 임피던스,

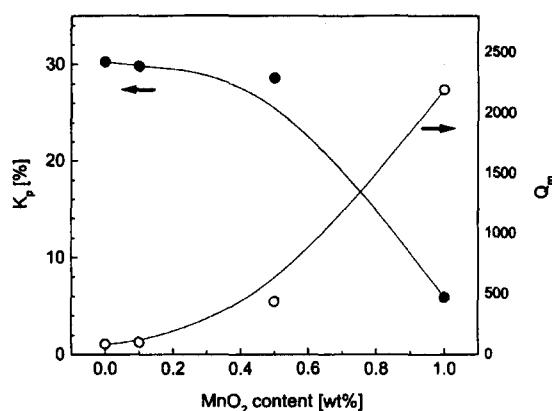


Fig. 3. Variation of  $K_p$  and  $Q_m$  of 0.9PMN-0.1PT ceramics as a function of  $\text{MnO}_2$  concentration at  $-30^\circ\text{C}$ .

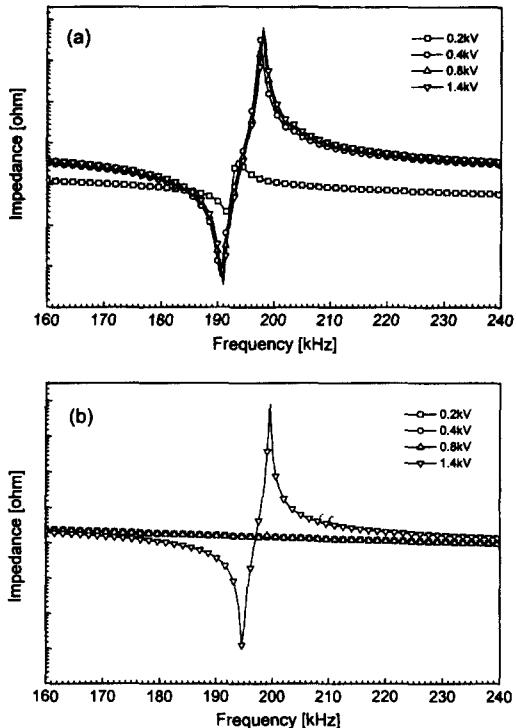


Fig. 4. Variation of piezoelectric impedance spectrum with different induced electric field at  $-40^\circ\text{C}$  with addition of  $x$  wt%  $\text{MnO}_2$ . (a)  $x=0$  and (b)  $x=1.0$ .

유전율 등을 공진-반공진법으로 계산하여 도출한 전기기계 결합계수 ( $K_p$ ) 와 기계적 품질계수 ( $Q_m$ ) 의 크기를 정리하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 나타낸 바와 같이  $\text{MnO}_2$ 의 첨가량이 증가하면서  $K_p$ 는 다소 감소하면서  $Q_m$ 이 크게 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이상의 결과들을 종합하면 Kamiya 등<sup>12)</sup>이 보고한 정상 강유전체 PZT계에서의  $\text{MnO}_2$  첨가 효과와 일치하는 것임을 알 수 있다. Kamiya는 PZT에  $\text{MnO}_2$ 를 첨가함에 따라  $Q_m$ 이 증가하는 현상을 발견하였으며, 여러 실험적 증거들을 통하여 B site를 치환한 Mn이 domain boundary를 고정하게 되어  $Q_m$ 이 증가한다고 설명한 바 있다. 본 연구에서의  $\text{MnO}_2$ 의 첨가에 따른  $Q_m$ 의 증가도 이러

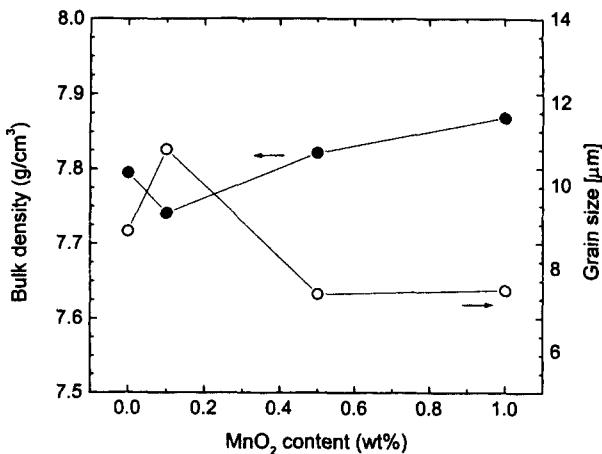


Fig. 5. Average grain size as a function of the amount of  $\text{MnO}_2$  added to 0.9PMN-0.1PT.

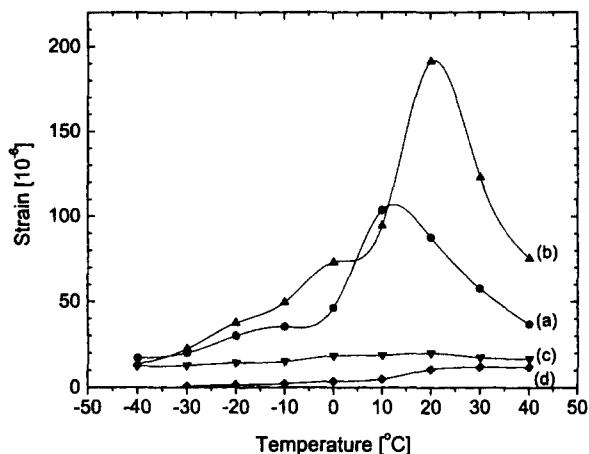


Fig. 6. Temperature dependence of strains induced by bipolar electric field of  $1.4 \text{ kV/mm}$  in 0.9PMN-0.1PT with addition of  $x$  wt%  $\text{MnO}_2$ . (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.1$ , (c)  $x=0.5$ , (d)  $x=1.0$ .

한 기구로 설명이 가능하다고 가정할 수 있는데, 이를 뒷받침하기 위해 추가적인 몇 가지 실험적 증거들을 아래에 제시한다.

Fig. 4에는 분극전체의 크기에 대한 압전 spectrum의 변화양상을 나타내었다.  $\text{MnO}_2$ 가 첨가되지 않은 경우는  $0.2 \text{ kV/mm}$  전체의 인가에도 분극이 이루어진 것을 알 수 있지만,  $\text{MnO}_2$ 가  $1 \text{ wt\%}$  첨가된 경우는  $1 \text{ kV/mm}$  이상의 전계가 인가되어야 분극이 이루어지는 것을 알 수 있다. 강유전체 다결정체에서는 단분역 구조가 아닌, 복잡한 결정상호간의 축방위의 관계를 갖게 된다. 분극과정에서  $180^\circ$ 의 분역이 반전되는 것은 용이하지만  $90^\circ$ 의 분역이 회전되는 것은 어렵기 때문에 인가전계의 세기가 증가할수록 배향되는 단분역의 수가 증가하게 되어 압전특성이 향상되게 된다. 전류분극상태의 domain의 방향을 변환시키는데 필요한 전계의 강도를 항전계라고 하는데,  $1 \text{ wt\%}$ 의  $\text{MnO}_2$ 가 첨가된 시편을 분극시키기 위해서는 더 큰 인가전계 값이 요구하는 것을 그림에서 알 수 있으며 따라서  $\text{MnO}_2$ 첨가량의 증가는 항전계를 증가시키는 효과를 갖고 있는 것으로

보인다. 이런 실험적 사실은 Mn이 domain boundary를 고정하는 것과 관련이 되는 것으로 보이는데, 첨가된 Mn이 domain boundary에서 domain의 방향 전환을 방해하는 것으로 판단된다.

Fig. 5에는 MnO<sub>2</sub> 첨가량 변화에 따른 PMN-PT의 소결밀도 및 평균입경을 나타낸 것이다. MnO<sub>2</sub> 첨가량이 0.1 wt%로 미량일 경우에 소결밀도가 낮아졌다가 첨가량이 증가할수록 밀도가 증가함을 알 수 있다. 이는 소량의 MnO<sub>2</sub>가 미소격자들 사이에 산만하게 분포하게 된 것이 원인으로 보이며 소결밀도가 다시 증가한 것으로 보아 0.5 wt% 이상의 MnO<sub>2</sub>가 액상의 형성에 유리하게 작용한 것으로 보인다. 시편들의 입계변화의 경우는 0.1 wt%의 MnO<sub>2</sub>가 첨가되었을 때 입계 크기가 약간 증가된 것이 관찰되었으나 1 wt%까지 첨가되면서 입계변화는 뚜렷하지 않았다. 즉, MnO<sub>2</sub>의 첨가가 입계성장을 방해한다는 증거는 발견할 수 없었다. 이런 것으로 보아 Fig. 3에서 나타난 MnO<sub>2</sub>의 첨가에 따른 급격한 Q<sub>m</sub>의 증가는 입계구조의 변화에 기인하는 것이 아니라 분역구조상의 변화에 기인하는 것임을 짐작할 수 있다.

Fig. 6에는 1.4 kV/mm 전계에 대하여 발생되는 변위의 크기를 온도변화에 따라 나타내었다. MnO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 전온도범위에서 발생 변위의 크기가 점점 줄어드는 것이 관찰되었으며, 이것 또한 MnO<sub>2</sub>의 첨가가 domain들의 움직임을 방해한다는 증거가 될 수 있다. Fig. 1과 연관하여 살펴보면 MnO<sub>2</sub> 첨가가 증가함에 따라 유전율 최대온도 (T<sub>m</sub>)와 최대 strain을 보이는 온도가 모두 고온쪽으로 이동하는 것을 알 수 있는데, 이것은 MnO<sub>2</sub>의 첨가가 미소영역의 상전이에 영향을 미쳐서 상전이온도를 상승시킨 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub>계 완화형 강유전체에서 MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 유전 및 압전특성과 전계유기 변형특성의 변화를 살펴보았다. MnO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 품질계수가 크게 증가하였으며 유전상수 및 전기기계결합계수는 감소하는 경향을 나타내었다. 이런 사실을 고려할 때 MnO<sub>2</sub>의 첨가에 따른 Q<sub>m</sub>의 증가는 미소분역들의 특성 변화에 관련된 것으로 판단되며, 구체적으로는 Mn이 domain boundary를 고정하는 것으로 판단된다. 이러한 증거는 MnO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 분극의 입계전계도 증가하고 전계유기변위의 발생크기도 줄어드는 것으로부터도 확인되었다. 전체적인 실험결과로부터, PZT계 일반 강유전체에서 확인된 바 있는 MnO<sub>2</sub>의 첨가효과가 PMN계 완화형 강유전체에서도 동일한 경향성을 보임을 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Soviet Phys. Solid State*, **1**, 1429-37 (1959).
2. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** (4), 647-52 (1986).
3. K. Uchino, "Piezoelectric / Electrostrictive Actuators," Morikita Press, Tokyo (1986).
4. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **76**, 241-67 (1987).
5. R. E. Newnham and G. R. Ruschau, "Smart Electroceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 463-80 (1991).
6. O. Bouquin, M. Lejeune and J.P. Boilot, "Formation of the Perovskite Phase in the Pb[Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (5), 1152-56 (1991).
7. J. C. Ho, K. S. Liu and I. N. Lin, "Study of Ferroelectricity in the PMN-PT System near the Morphotropic Phase Boundary," *J. Mater. Sci.*, **28** (16), 4497-4502 (1993).
8. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla and L.E. Cross, "Electrostrictive and Dielectric Response in Lead Magnesium Niobate Lead Titanate [0.9PMN-0.1PT] and Lead Lanthanum Zirconate Titanate [PLZT 9.5/65/35] under Variation of Temperature and Electric-field," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (4), 599-604 (1989).
9. S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang and A. S. Bhalla, "Morphotropic Phase Boundary in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> System," *Mater. Lett.*, **8** (6-7), 253-55 (1989).
10. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (5), 311-15 (1984).
11. IRE Standard on Piezoelectric Crystals : Measurement of Piezoelectric Ceramics, 61 IRE 14, S1, *Proc. IRE*, **49** (7), 1161-69 (1961).
12. T. Kamiya, T. Susuki and T. Tsurumi, "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.*, **31** (9B), 3058-60 (1992).