

PMN-PZT계 세라믹스의 압전특성에 미치는 MnO_2 의 영향

김재창 · 황동연 · 이미영 · 유신욱 · 김영민* · 어순철 · 김일호†

충주대학교 신소재공학과/나노기술연구소

*고려전자(주) 소재개발과

Effects of MnO_2 on the Piezoelectric Properties of PMN-PZT-based Ceramics

J.-C. Kim, D.-Y. Hwang, M.-Y. Lee, S.-W. You, Y.-M. Kim*, S.-C. Ur and I.-H. Kim†

Dept. of Materials Science and Engineering/NT Lab., Chungju National University

*Dept. of Materials Development, Corea Electronics Corporation(CEC)

(2004년 2월 27일 받음, 2004년 5월 3일 최종수정본 받음)

Abstract Perovskite PMN-PZT-based ceramics were prepared and the MnO_2 doping effects on their piezoelectric properties were investigated. Grain size decreased with increasing the MnO_2 content, and the pyrochlore phase was not identified in the sintered PMN-PZT ceramics with 0.0~1.0wt% MnO_2 . Piezoelectric voltage and charge constants were reduced and mechanical quality factor increased with increasing the MnO_2 content. However, electromechanical coupling coefficient slightly decreased with increasing the MnO_2 content without regard to the grain size.

Key words PMN-PZT, piezoelectric, MnO_2 doping

1. 서 론

기계적 신호와 전기적 신호를 상호 가역적으로 변환할 수 있는 압전 세라믹스는 초음파소자, 착화소자, 압전부저, 액추에이터, 통신용 발진자, 필터 및 각종 센서로 널리 사용되고 있으며, 현재 실용화되고 있는 압전 세라믹스는 대부분 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 계(PZT계)이다. PZT계는 낮은 소결온도에 따른 값싼 내부전극의 사용이 가능하여 비용 절감 등의 장점으로 인해 널리 사용되고 있지만, 기계적 강도의 취약점, 주파수에 대한 유전성질의 강한 의존성, 최대 사용온도 이하에서의 높은 유전손실, PbO 의 휘발성과 유독성 문제, 파이로클로어(pyrochlore) 상의 출현으로 인한 순수 페로브스카이트(perovskite) 상 합성의 어려움 때문에 연구에 많은 제약을 받고 있다.¹⁻³⁾

순수한 PZT는 소결과 분극이 어렵고 전기적인 특성도 불안정하기 때문에 첨가물로서 Nb_2O_5 , MnO_2 등을 미량 첨가하는 것이 일반적이다. 또한 페로브스카이트 구조의 B-site(Zr 또는 Ti)를 2^+ , 3^+ , 5^+ , 6^+ 가의 금속이온을 조합시켜 4^+ 가에 상당하도록 유도하여, PZT의 일부를 복합 페로브스카이트 구조 화합물로 치환한 재료가 연구되고 있다.^{4,5)} 이들은 PZT와 완전 고용체를 이루며, 압전성이 크게 되는 결정 구조의 상경계(MPB: morphotropic phase boundary)를 형성할 수 있는 (반)강유전체이고, 또

한 계의 큐리점이 저하되지 않도록 가능한 한 전이점이 높은 복합 페로브스카이트 화합물을 형성한다. 이러한 압전 세라믹스는 PZT계에 비해 PbO 의 증발이 작아 소성하기 쉽고, 주성분에 각종 첨가제를 첨가함으로써 유전 및 압전 특성이 크게 개선될 뿐만 아니라, 상경계 영역이 확대되므로 용도에 적합한 재료 선택의 폭이 넓어지는 장점이 있다.

센서용 압전세라믹스가 가져야할 일반적인 특성은 압전성과 유전율이 높으며, 항전계가 적고, 기계적 품질계수가 작으며 탄성에 유연하여야 한다. 이러한 재료로서 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PZT, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PZT, $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ -PZT, $Pb(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PZT, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PZT계 등이 많이 연구되고 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 또한 조성비에 의해 유전 및 압전 특성이 변화할 뿐만 아니라, 미량의 첨가제에 의해 사용 목적에 따른 특성 개선을 시도하고 있다. 따라서 첨가제의 역할은 매우 중요하며 일반적으로 첨가효과에 따라 도너(donor)형과 억셉터(acceptor)형 첨가제로 분류되고, 특별히 MnO_2 , Cr_2O_3 등을 안정화제(stabilizer)라 한다.¹¹⁻¹⁴⁾ 안정화제는 압전체를 소자로 사용할 때 가장 문제가 되는 주파수에 대한 안정성, 열화 현상에 대한 안정성 등을 향상시키는 역할을 한다.

본 연구에서는 센서용 압전세라믹스에 적합한 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PZT계를 이용한 조성설계를 통해 페로브스카이트 상의 합성률을 향상시키기 위한 시도를 하였고, 소결 중 PbO 의 휘발에 따른 파이로클로어 상의 생성을 억제

†E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

하기 위하여 시편과 동일한 조성의 분말을 사용하여 시편을 에워싸는 분위기 소결방법을 사용하였다. 또한 조성설계와 미세조직 분석을 통해 최적의 성형, 소성 등의 제조공정을 조사하였으며, MnO₂의 첨가량에 따른 압전 전압 및 전하계수, 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수, 비유전율 등 압전특성의 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 PZT에 비해 낮은 소결온도와 용이한 분위기 조건 및 조성 변화폭이 넓은 장점을 유도하고, 소결시 결정립계에 불순물로 존재할 수 있는 PbO와 결합하여 기계적 품질계수를 높이고자 MnO₂를 첨가제로 선정하였고, 또한 고온 소결시 PbO의 휘발을 고려하여 PbO를 과잉 첨가하였다.

0.5Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.5Pb(Zr,Ti)O_{3-x}[wt%MnO₂-1[wt%]PbO (이하 PMN-PZT: 0 < x < 1)의 조성이 되도록 원료분말을 ZrO₂ 불과 증류수를 이용하여 24시간 볼 밀링한 후 건조하였다. 건조된 분말을 #100 mesh 체로 분급한 후 뚜껑이 있는 알루미늄 도가니를 이용하여 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소시의 승온속도는 5°C/min이었다. 하소 후 분말을 알루미늄 유발에서 분쇄한 후 첨가제를 정해진 비율로 넣고 다시 24시간 볼 밀링하였다. 밀링이 끝나기 2시간 전에 결합제 PVA(polyvinyl alcohol)를 1 wt% 첨가하였다. 결합제를 첨가한 slurry를 가열·교반하면서 완전 건조시켰다. 이와 같이 제조된 분말을 직경이 25 mm인 금형을 이용하여 원판 모양으로 일축 가압 성형하였고, 성형압력은 1000 kgf/cm²이었다.

PZT계의 압전세라믹스는 소결 중 PbO의 휘발이 일어나며, 이 PbO의 휘발에 의해 압전 물성의 저하를 초래한다. 따라서 알루미늄 판 위에 시편을 놓고 같은 조성의 분말을 덮고 1200°C에서 2시간 동안 소결하였다. 이때, 승온속도를 5°C/min으로 일정하게 하였으며, 이후로 내에서 자연 냉각하였다. X-선 회절분석기(XRD: 40 kV-30 mA, Cu target)를 사용하여 소결체의 상을 확인하였고, 또한 시편을 연마한 후 HF:HCl:H₂O=1:10:189 혼합 용액에 20초간 부식시킨 다음 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

전극 형성을 위해 소결 시편의 양쪽 면을 연마한 후, 전도성 silver paste(Metech Inc. #3288)를 도포하여 650°C에서 20분간 소부하였다. 전극이 소부된 시편을 120°C로 유지한 실리콘 오일 항온조에서 2 kV/mm의 전계를 가하여 20분간 분극 처리하였다. 분극 처리된 시편을 24시간 동안 공기 중에서 상온 방치한 후, Low Frequency Impedance/Gain Phase Analyzer(HP 4194A)를 사용하여 압전 세라믹스 특성측정에 관한 IRE 표준¹⁵⁾ 공진-반공진(resonance-antiresonance) 방법에 따라 압전 특성을 측정하였다. 주파수의 변화에 따라 임피던스를 측정하여 공진주파수(f_r)와 반공진주파수(f_a)를 구하였고, 공진주파수의 임피던스 값인 공진저항(R)을 측정하였다. 이

로부터 전기기계 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 구하였고, 또한, 1 kHz에서의 정전용량(C)을 측정하여 비유전율(ϵ_r)을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 MnO₂의 첨가량에 따른 PMN-PZT 소결체의 X-선 회절분석 결과이다. 모든 시편에 대해 파이로클로어 상은 확인되지 않았으며, 모두 페로브스카이트 상으로 구성되어 있음을 확인하였다. 이는 MnO₂가 PMN-PZT 복합 산화물에서의 고용체 생성 및 저온에서의 안정화제로의 역할을 잘 하였기 때문으로 판단된다. PMN-PZT 조성은 소결 중 PbO의 휘발로 인한 조성의 불균질성, 낮은 유전율을 갖는 파이로클로어 상 및 미세기공의 생성으로 구성상 및 특성의 재현성이 어렵다는 단점이 있었지만, 본 연구 결과 원료분말의 직접 합성에 의한 PMN-PZT의 합성이 가능함을 알 수 있었다. 한편 분극 처리 후에 X-선 회절분석을 하였기 때문에 (002) 회절선보다 (200) 회절선의 강도가 더 크게 나타났다. 회절 각도 43°와 45° 사이에서 (002) 및 (200) 두개의 회절선만 나타난 것으로 보아 본 시편은 모두 정방정(tetragonal) 상임을 알 수 있었다.

다결정질 세라믹스의 미세조직은 입경과 입계에 의하여 큰 영향을 받고, 특히 결합을 포함하고 있는 입계 재료의 특성을 결정하는 중요한 요소가 된다. Fig. 2는 MnO₂ 첨가량에 따른 PMN-PZT 소결체의 미세조직을 나타낸다. MnO₂가 0.2 wt% 첨가된 경우 입자의 크기가 감소한 것을 확인하였고, 1.0 wt%까지 첨가하여도 더 이상의 변화는 관찰되지 않았다. 이는 강유전체 PZT 세라믹스의 경우 MnO₂의 첨가에 의해 입자의 성장을 억제한다는 연구결과¹⁶⁾와 일치한다. 한편, MnO₂의 첨가량 변화에 따라 7.63~7.74 g/cm³의 밀도를 나타내었다.

Fig. 3은 MnO₂ 첨가량에 따른 PMN-PZT 세라믹스의

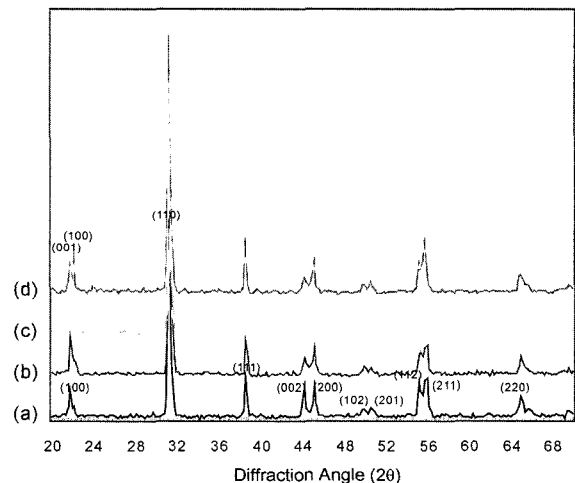


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of MnO₂-doped PMN-PZT ceramics sintered at 1200°C for 2hrs: (a) 0.0wt% MnO₂, (b) 0.2wt% MnO₂, (c) 0.4wt% MnO₂ and (d) 0.8wt% MnO₂.

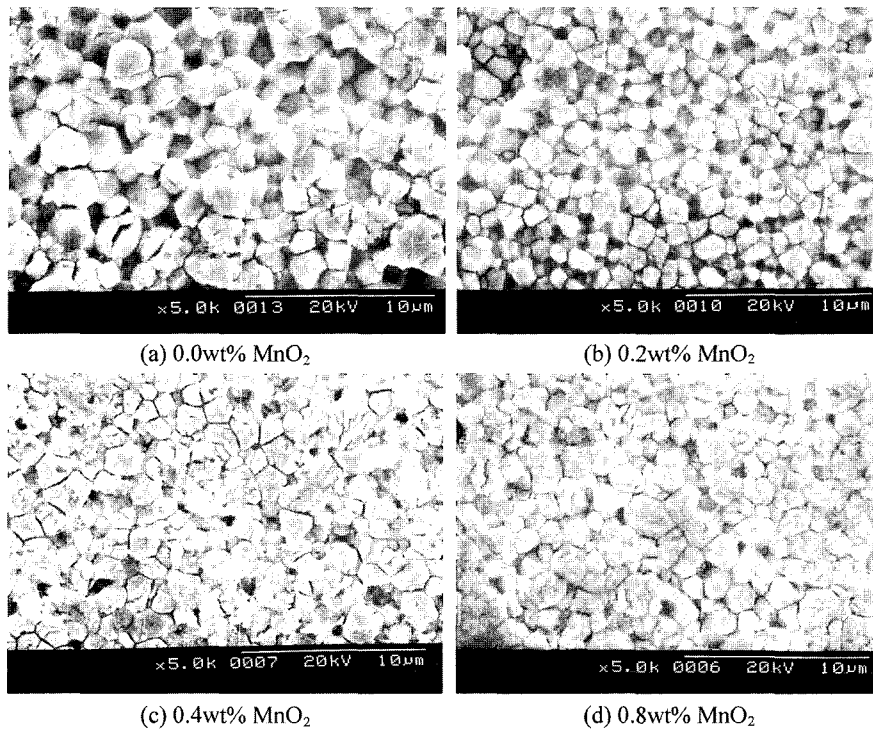


Fig. 2. Microstructural variation with MnO₂ content in PMN-PZT ceramics sintered at 1200°C for 2 hrs.

압전전압상수(g_{33}) 및 압전전하상수(d_{33})를 나타낸 것이다. MnO₂의 첨가량이 증가할수록 압전상수들이 감소하였다. MnO₂를 첨가하지 않았을 경우, 압전전압상수와 전하상수는 각각 $27.6 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ 및 $435 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ 의 값을 나타내었으나, 1.0wt% MnO₂를 첨가할 경우 압전전압상수와 전하상수는 각각 $23.2 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ 및 $350 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ 으로 감소하였다. 이는 MnO₂의 첨가에 의해 내부 변형력의 증대와 분극의 회전을 억제하는 속박작용에 의해 압전상수가 감소한 것으로 해석된다.

Fig. 4는 전기기계 결합계수(k_p) 및 기계적 품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. MnO₂의 첨가량이 증가할수록 기계적 품질계수가 크게 증가하는 반면, 전기기계 결합계수는 다소 감소하였다. 이는 Mn⁴⁺의 이온반경이 0.54Å이고 Pb²⁺의 이온반경이 1.32Å이므로, Mn⁴⁺이온이 Pb²⁺자리보다는 Zr⁴⁺(0.79Å)이나 Ti⁴⁺(0.68Å)자리로 치환될 가능성이 높고, 따라서 치환후 원자격을 고려하면 산소 공공(vacancy)을 형성하기 때문이다.¹⁷⁾ Mn 이온은 안정화제 첨가제인 동시에 페로브스카이트 구조의 B-site를 점유하는 억셉터형 도핑 이온이기도 하다. 억셉터형 도핑 이온이 첨가되면 다음의 결합 방정식과 같이 전기적 중성을 유지하기 위해 산소 공공이 발생한다.



여기서 M은 억셉터 도핑 이온이고 B는 Zr 또는 Ti이다. Mn 이온의 경우 2+가에서 4+가까지 원자가가 변하기 때문에 결합 방정식의 화학양론조성은 바뀔 수 있다.¹⁷⁾ 억셉터 이온이 도핑되면, 세라믹스의 경도의 증

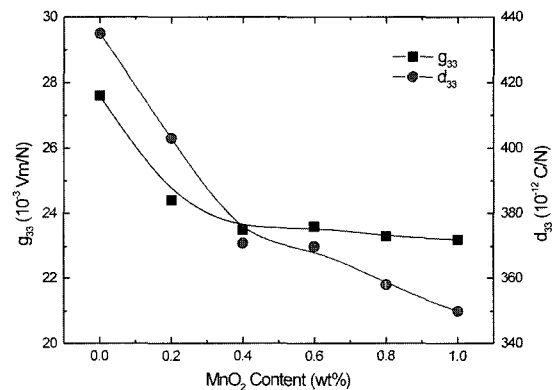


Fig. 3. Variation of piezoelectric voltage constant(g_{33}) and charge constant(d_{33}) with MnO₂ content in PMN-PZT ceramics.

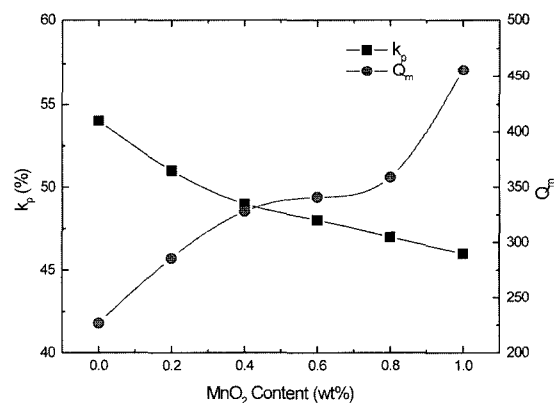


Fig. 4. Variation of electromechanical coupling factor(k_p) and mechanical quality factor(Q_m) with MnO₂ content in PMN-PZT ceramics.

가, 항전계 및 기계적 품질계수의 향상 효과가 발생하는 반면에 유전상수의 감소, 낮은 유전손실, 전기기계 결합계수의 감소가 발생한다. Mn 이온을 도핑한 경우 기계적 품질계수가 증가되고 전기기계 결합계수는 거의 변하지 않는다는 보고가 있다.¹⁸⁾

이와 같은 현상은 낮은 양이온 원자가를 갖는 액셉터 이온이 상대적으로 높은 원자가를 갖는 금속 이온과 치환될 때, 전기적으로 중성을 유지해야 하기 때문에 페로브스카이트 격자의 면심에 위치한 산소 이온의 공공이 발생되어 공간 전하가 증가하기 때문이다.¹⁹⁾ 이러한 공간 전하는 입자 내의 내부 전계를 증가시키고 이 전계는 분역의 이동을 억제시킨다. 따라서 분역 이동의 억제로 인해 유전손실은 감소하고, 기계적 품질계수는 증가하게 되고 온도가 높을 때는 세라믹스의 체적 저항률이 감소되어 공간 전하 이동이 보다 자유스럽게 된다. 또한 액셉터형 도핑 이온은 고용체 격자 안에서 용해도가 낮기 때문에 입자의 성장이 억제되며, 입계에 도핑 산화물이 축적되어 기계적 강도뿐만 아니라 탄성계수도 증가하게 된다. Mn이 MnO₂의 형태로 첨가될 때 Mn⁴⁺ 이온으로 첨가되지만 PMN-PZT 복합 산화물에서는 원자가가 2⁺가에서 4⁺까지 변화하기 때문에, 역시 MnO₂의 첨가에 의해 산소 공공의 형성과 이에 따른 정방성(tetragonality)의 감소를 기대할 수 있다.¹⁷⁾ 따라서, B-site를 치환한 Mn 이온이 분역벽을 고정시켜 기계적 품질계수가 증가하게 된다.

Fig. 5는 MnO₂ 첨가량에 따른 PMN-PZT 세라믹스의 비유전율을 나타낸 것이다. MnO₂가 0.2 wt%첨가될 때 최대의 비유전율을 보였으며, MnO₂를 더욱 첨가하면 비유전율이 감소하는 경향을 보였다. 이는 입내에 존재하는 결함이 분극에 의한 전하를 상쇄하여 위치를 조정하게 되고, 또다시 분역벽을 안정시키기 위해 분역벽에 고정된다는, 소위 분역벽 고정(domain wall pinning) 기구와 일치한다. 따라서, Mn 이온은 입계 또는 분역벽을 고정시키는 역할을 한다고 판단한다.

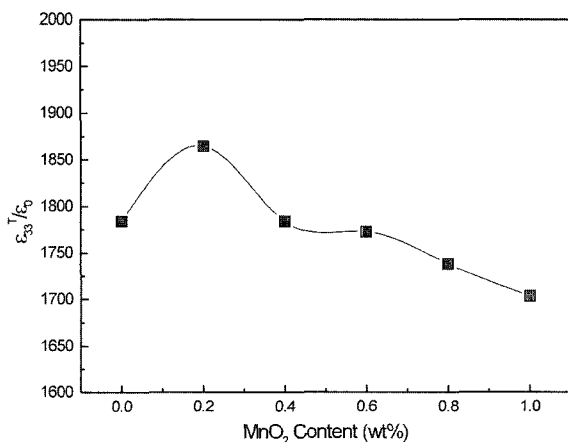


Fig. 5. Variation of relative dielectric constant($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) with MnO₂ content in PMN-PZT ceramics.

4. 결 론

MnO₂의 첨가량에 따른 PMN-PZT 세라믹스의 상분석, 미세구조 및 압전특성을 조사한 결과, MnO₂를 1wt%까지 첨가하여도 모두 페로브스카이트 단일상을 얻을 수 있었으며, 입자의 크기가 감소하는 경향을 보였다. MnO₂의 첨가량이 증가할수록 압전전압상수 및 압전전하상수가 모두 감소하였다. 또한 MnO₂의 첨가량이 증가할수록 기계적 품질계수가 크게 증가하였으며, 입자크기와는 거의 상관없이 전기기계 결합계수는 다소 감소하였다. 본 조성의 압전 세라믹스는 압전 액추에이터, 음향센서, 진동 공급기 등의 부품소재에 적합한 조성이라고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역전략산업 석박사 연구인력 양성사업의 지원에 의해 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. R. F. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, Y. Z. Chen and T. S. Zhang, *Mater. Lett.*, **55**(6), 388 (2002).
2. C. O. Paiva-Santos, C. F. Oliveira, W. C. Las, M. A. Zaghete, J. A. Varela and M. Cilense, *Mater. Res. Bull.*, **35**(1), 15 (2000).
3. Z. Brankovi, G. Brankovic, C. Jovalekic, Y. Maniette, M. Cilense and J. A. Varela, *Mater. Sci. Eng. A*, **345**(1-2), 243 (2003).
4. S. Y. Chu, T. Y. Chen and I. T. Tsai, *Mater. Lett.*, **58**(5), 752 (2004).
5. W. L. Zhong, Y. G. Wang, S. B. Yue and P. L. Zhang, *Solid State Comm.*, **90**(6), 383 (1994).
6. V. Koval, C. Alemany, J. Brianin, H. Brunckova and K. Saksl, *J. Europ. Ceram. Sci.*, **23**(7), 1157 (2003).
7. T. Hayashi, J. Tomizawa, T. Hasegawa and Y. Akiyam, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **24**(6), 1037 (2004).
8. J. Long, H. Chen and Z. Meng, *Mater. Sci. Eng. B*, **99**(1-3), 445 (2003).
9. A. S. Khim, J. Wang and X. Junmin, *J. Alloys Comp.*, **311**(2), 181 (2000).
10. J. Wang, D. M. Wan, J. M. Xue and W. B. Ng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 477 (1999).
11. W. Qiu and H. H. Hng, *Mater. Chem Phys.*, **75**(1), 151 (2002).
12. B. Malic, M. Kosec and G. Drazic, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **24**(2), 475 (2004).
13. S.-Y. Chena, C.-M. Wangb and S.-Y. Cheng, *Mater. Chem. Phys.*, **49**(1), 70 (1997).
14. L.-X. He, M. Gao, C.-E. Li, W.-M. Zhu and H.-X. Yan, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **21**(6), 703 (2001).
15. IRE standards on piezoelectric crystals: measurements of piezoelectric ceramics, *Proc. IRE*, **49**, 1161 (1961).
16. T. Kamiya, T. Susuki and T. Tsurumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **B**, **31**(9), 3058 (1992).
17. O. Perez, J. M. Saniger, A. Pelaiz and F. Calderon, *J. Mater. Res.*, **41**(7), 3083 (1999).
18. L.-X. He and C.-E. Li, *J. Mater. Sci.*, **35**, 2477 (2000).
19. A. P. Barranco, F. C. Pinara, P. Martinez and E. T. Garcia, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **21**(4), 523 (2001).