

Pb(Zr, Ti)O₃-Pb(Mg, Nb)O₃에 MnO₂
첨가가 전기적 성질에 미치는 영향

The Effect of MnO₂ on the Electrical Properties in
Pb(Zr, Ti)O₃-Pb(Mg, Nb)O₃

김현재*, 조봉희**, 정형진*, 박창엽**

(Hyun-Jai Kim·Bong-Hee Cho·Hyung-Jin Jung·Chang-Yob Park)

요 약

Pb(Zr, Ti)O₃-Pb(Mg, Nb)O₃ 계에 MnO₂ 첨가량을 변화시켜 소결성, 미세구조, 유전상수, 비저항 및 압전특성에 미치는 영향을 XRD, EDAX 및 SEM을 이용하여 미세구조를 이용하여 미세구조를 관찰하고 실험을 통하여 전기적 성질에 미치는 영향을 밝혔다.

비저항의 변화없이 그레인 성장이 억제되는 MnO₂의 첨가량은 0.4wt%이었으며 이때 분말의 합성이 촉진되어 소성된 시편의 밀도가 증가하였다. 그러나 고상반응의 범위를 벗어나는 과잉 MnO₂는 편석이 되어 그레인 경계상에 모임이 확인되었고 또한 기공을 형성하여 밀도를 낮추었다. Mn⁴⁺는 Mg²⁺와 치환되어 페로브스카이트 구조의 "A" 결핍을 유발하였으며 이것이 비저항을 감소시키는 원인으로 밝혀졌다.

ABSTRACT

In this paper, the effect of MnO₂ on the electrical properties in the ceramics of xPbTiO₃-yPbZrO₃-zPb(MgNb)O₃, composition, where x, y, z are 0.56, 0.38, and 0.06 molar ratio, was investigated.

The MnO₂ content is ranged from 0 to 3.2 (wt%). The grain growth is retarded with 0.4 (wt%) MnO₂ addition without the variation of resistivity, but excess addition of MnO₂ above the range of solid solution is to result in segregation of MnO₂ at the grain boundary.

Small addition of MnO₂ less than 0.4 (wt%) can facilitate very effectively the formation of the solid solution of Pb(ZrTi)O₃-Pb(MgNb)O₃ and thus is devoted to increase the bulk density but the excessive addition is to lead decrease in bulk density.

서 론

* KAIST 무기재료 연구실

** 연세대학교 전기공학과

현재 압전소자에 관한 연구는 Lead-Titanate-Zirconate (PZT) 계와 복합 perovskite와의 혼합인 제 3성분계가 주류를 이루고

있다.

PZT계에서는 가장 우수한 전기적 특성을 나타내는 morphotropic phase boundary (MPB)가 상경계점에 국한되나^{1,2)} 3성분계에서는 조성변화에 의해 압전 계정수의 값을 사용목적에 따라 쉽게 변화시킬 수 있으므로 여러 분야에 널리 사용되고 있다.³⁾

그러나 최근 압전소자의 응용 범위의 확대로 용도에 따른 요구특성에 부합되도록 첨가물을^{4),5)} 넣어 계특성의 개선, 소결성 향상, 성형 및 가공기술의 향상을 꾀하지 않으면 안된다.

따라서 본 논문에서는 Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Mg, Nb)O₃의 3성분계에 MnO₂를 첨가하여 이 MnO₂의 첨가량이 소결성, 미세구조, 유전상

수, 비저항 및 압전특성에 미치는 영향을 조사, 규명하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시편의 제작

Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O₃ 계가 되도록 PbTiO₃:PbZrO₃:Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O₃의 비를 0.56:0.38:0.06 몰비로 하고 MnO₂는 0~3.2(wt%)까지 0.4(wt%) 간격으로 첨가하였다. 평량된 시료는 알루미늄나 불필에서 습식 혼합 분쇄를 하였으며 혼합분쇄가 끝난 시료는 건조로 속에서 충분히 건조한 후 800℃에서 1시간 하소하였다. 하소된 시료는 재 분쇄한 후 5%P

<표 1> 소결온도 및 조성변화에 따른 압전상수

Table 1. Piezoelectric constants depend on temperature and composition.

MnO ₂ Wt. %	Sintering Temperature	Piezoelectric constant (30°C at 1 KHz)	24 hours after polarization				Resonance freg (KHz)	K _p	Resonance Resistance(ohm)	Q _m
			Freq. Constant (Hz.M)	ε ₃₃ ^T /ε ₀ at 1 KHz	D.factor at 1 KHz	Resonance freg (KHz)				
0	1060	528	2,457	536.65	0.013	140.08	0.133	534.54	131.25	
	1100	544	2,492	517.77	0.013	142.25	0.132	413.14	178.49	
	1140	514	2,500	508.28	0.011	142.73	0.123	389.53	214.36	
0.4	1060	443	2,400	451.12	0.006	131.97	0.120	84.55	1249.80	
	1100	541	2,586	538.09	0.004	151.56	0.189	16.25	2073.18	
	1140	562	2,629	548.09	0.005	154.49	0.236	12.83	1617.64	
0.8	1060	444	2,030	285.43	0.011	110.04	0.080	758.76	557.31	
	1100	423	2,425	417.89	0.011	139.19	0.167	41.25	1419.09	
	1140	533	2,649	502.31	0.006	157.13	0.171	21.63	1989.15	
1.6	1060	347	2,266	282.41	0.028	126.60	0.106	385.86	399.61	
	1100	469	2,617	464.30	0.033	154.10	0.172	40.02	1177.19	
	1140	498	2,663	484.12	0.027	158.69	0.092	44.47	2874.07	
3.2	1060	321	2,247	303.02	0.044	126.53	0.094	678.67	394.71	
	1100	426	2,648	413.26	0.031	156.68	0.124	153.57	657.87	
	1140	472	2,687	456.92	0.022	160.36	0.141	72.56	978.19	

VA 용액을 첨가하여 $\phi 21$ (mm) 금형에 800 (kg/cm^2)의 압력을 주어 약 1.4 (mm) 두께로 성형하여 분위기 소성법으로 $1,060$ ($^{\circ}\text{C}$), $1,100$ ($^{\circ}\text{C}$), $1,140$ ($^{\circ}\text{C}$)에서 각각 소성하였다. 전극은 소성된 세라믹에 실버 페이스트를 스크린 프린팅하여 형성하였다.

2-2. 시편의 물성측정

MnO_2 첨가량에 따른 소결성을 판단하기 위하여 각 조성별, 온도별로 습식법을 이용하여 밀도를 측정하였으며 미세구조를 관찰하기 위하여 MnO_2 의 첨가량을 0, 0.4, 0.8, 1.6, 1.8, 2.0, 3.2 (wt%)의 7가지 조성을 택하여 SEM으로 grain의 크기와 상태를 관찰하였다.

또한 격자상수의 변화를 관찰하기 위하여 X-RD분석을 행하였다. 온도 변화에 따른 유전상수의 변화는 HP4277A LCZ Meter를 이용하여 구하였으며 사용된 주파수는 1 (KHz), 측정온도 범위는 25 ($^{\circ}\text{C}$)에서 400 ($^{\circ}\text{C}$)까지 5 ($^{\circ}\text{C}$) 간격으로 측정하였다. 시편의 비저항은 전압강하법으로 구하였으며 이때 전원은 DC 1.5 (V), 표준저항 10 (M Ω)을 사용하였으며 전압측정은 Electrometer (Keithley사 610C)를 이용하였다.

공진 및 반공진 주파수는 IRE, Std⁶⁾ 규정에 의거하여 구하였으며 측정된 공진, 반공진 주파수를 이용하여 전기기계 결합계수⁷⁾ 및 기계적 품질계수를 구하였다. MnO_2 첨가량 및 소성온도 변화에 따른 압전 및 유전상수의 변화는 표 1에 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

MnO_2 첨가가 미세구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전자현미경으로 관찰하였으며 그 결과는 그림 1과 같다.

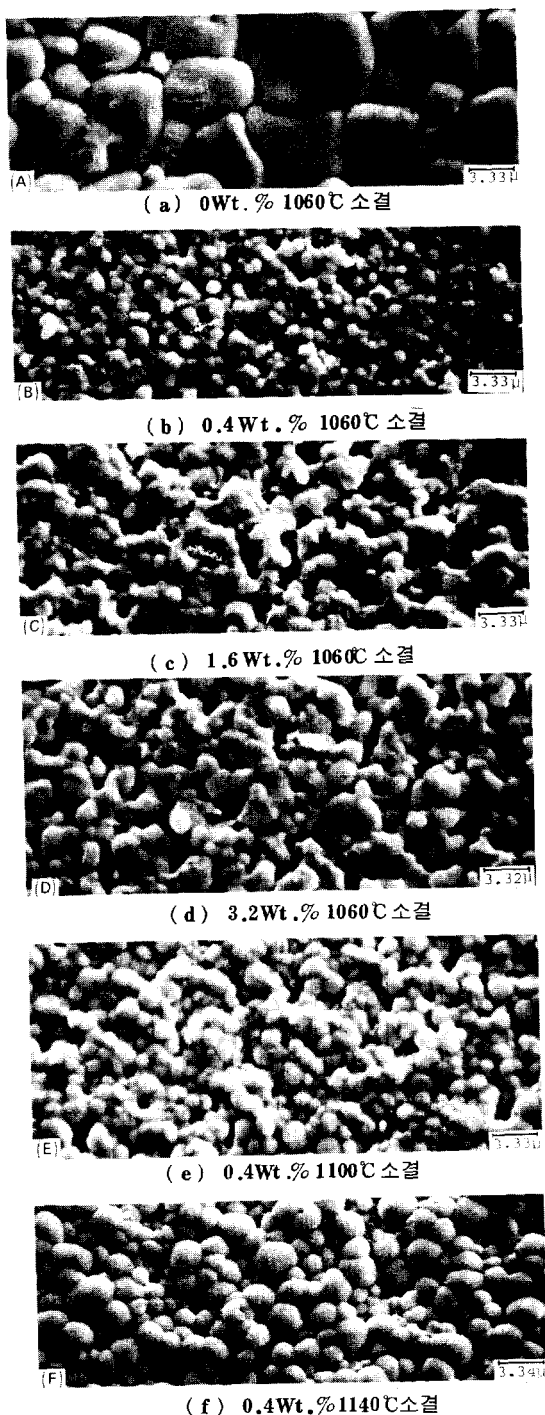


그림 1. MnO_2 첨가량과 소성온도에 따른 시편의 표면사진

Fig 1. SEM Photographs of specimens dependent on addition of MnO_2 and sintering temperature.

MnO₂가 첨가되지 않았을 경우 그레인의 크기는 7~8 (μm)이었으나 MnO₂가 0.4 (wt %) 첨가되면 0.8~1 (μm)로 소결온도와는 관계없이 급격하게 감소하였는데 이는 MnO₂가 불순물로서 그레인성장을 억제하였음을 나타낸다. 또한 동일조성의 경우 소결온도가 높아질수록 그레인은 성장되었으며, MnO₂ 첨가량이 0.4 (wt %)를 초과하면 그레인 경계상에 Mn의 편석을 촉진함으로써 오히려 그레인이 성장되었다.^{8),9)} MnO₂가 그레인의 성장을 억제하는 이유는 MnO₂가 그레인 경계에서 결정의 이방성을 감소시키거나 또는 격자결합을 유발시키므로 인하여 그레인의 스트레스가 감소하기 때문이다.¹⁰⁾ 다시말하면 그레인 경계면적이 증가하거나 편석상이 형성되면서 그레인 사이의 결합력이 증가하고 또 그레인 성

장을 위한 그레인 경계벽의 이동이 MnO₂의 과잉농도로 인하여 방해받기 때문에 그레인 성장이 억제된다고 볼 수 있다.

MnO₂의 첨가량이 하소 및 결정구조에 어떤 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 정방성의 다결정상이 가장 잘 나타나는 (002) 면과 (200)면에 대하여 X-ray 분석을 하였으며¹¹⁾ 그 결과는 그림 2와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 MnO₂가 첨가되지 않은 조성의 회절모양은 첨두치에 대한 회절각의 범위가 좁게 되어 있으나 MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 회절각의 크기가 넓어짐을 알 수 있다. 이는 MnO₂ 첨가량이 많아질수록 하소시에 완전한 고상반응이 일어나지 못함을 의미한다.¹²⁾

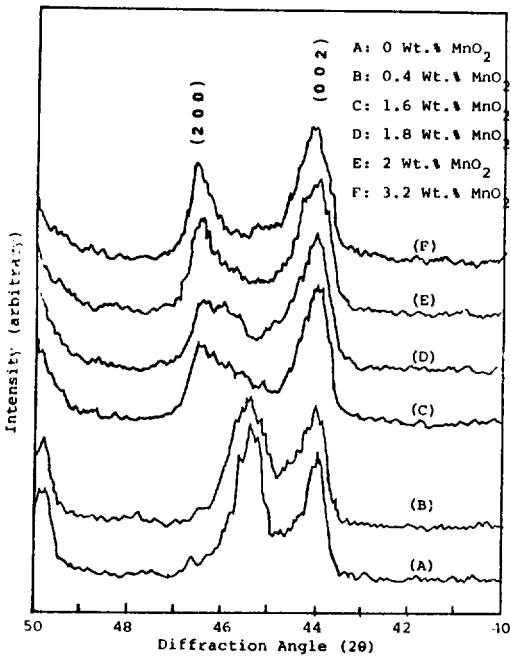


그림 2. 800°C, 1시간 하소한 시료의 20 40~50°C의 X-ray 모양

Fig 2. XRD patterns for 20 40~50°C after calcined at 800°C, 1 hr.

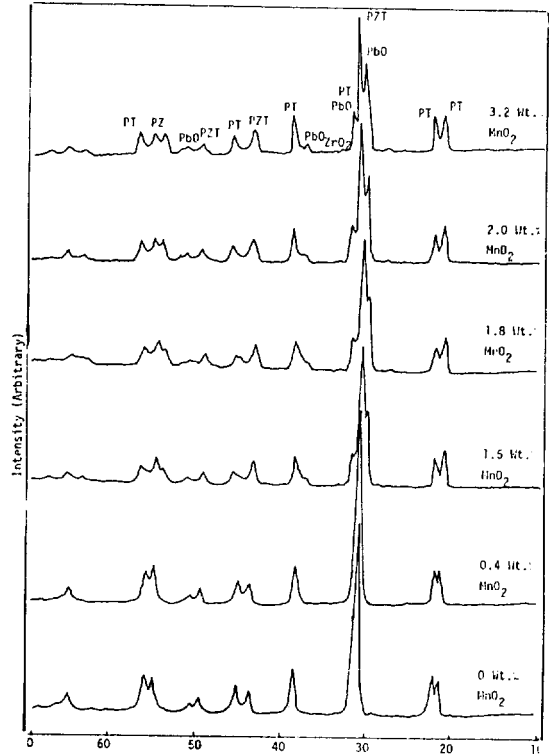


그림 3. MnO₂ 첨가량에 따른 XRD 모양 (800°C, 1시간 하소)

Fig 3. XRD pattern depend on MnO₂ amount, calcined at 800°C, 1 hr.

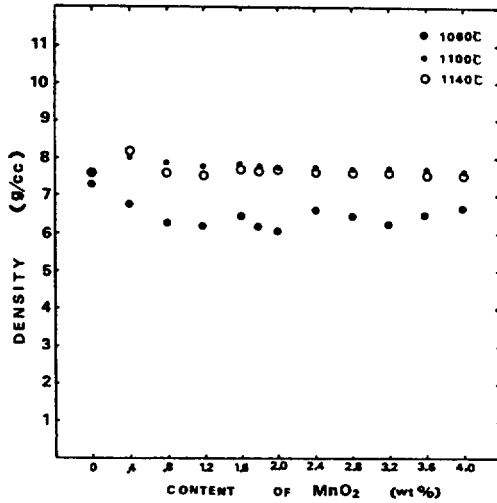


그림 4. MnO₂ 첨가량에 따른 각 시편의 밀도 변화
 Fig 4. Variation of the density dependent on addition of MnO₂

또한 그림 3에서 보는 바와 같이 Pb(Zr, Ti)O₃의 합성여부를 나타내는 주 첨두치가 나타내는 30(°) 부근을 보면 이 MnO₂의 첨가량이 고상반응의 범위인 0.4 (wt %)에서는 (101)면에 PbO나 PbTiO₃의 존재를 나타내는 부 첨두치가 나타나지 않았다. 따라서 MnO₂의 첨가량이 0.4 (wt %)의 범위가 사료의 하소성을 향상시키는 가장 적절한 범위임을 알 수 있다. 또 이러한 하소성은 그림 4의 시편 밀도와 비교하여 보면 상관관계가 있음을 관찰할 수 있다. 즉 하소분말의 주 첨두치가 나타나는 2θ 각 부근에 나타나는 부 첨두치의 존재 및 크기에 따라 밀도의 크기가 반비례함을 알 수 있다. 0.4 (wt %)의 MnO₂가 첨가된 경우 PbO나 PbTiO₃를 나타내는 부 첨두치가 없으며 이는 하소시 완전한 고상반응이 이루어졌음을 나타내고 결과적으로 시편의 밀도가 가장 높은 것으로 분석된다. 또한 그

<표 2> EDAX 결과의 종합

Table 2. Synthesis of EDAX results.

구 분		과 괴					단 면				연 마 면		
열처리온도		1060			1100		1140			1140			
Wt%	원소	Wt. %	At. %	%S.E	Wt. %	At. %	%S.E	Wt. %	At. %	%S.E	Wt. %	At. %	%S.E
0.4	MgK	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	1.15	80.96
	PbM	87.74	62.44	0.57	88.10	63.20	0.56	86.51	59.92	0.54	78.14	46.83	1.07
	TiK	11.81	36.36	1.03	11.60	36.00	1.03	12.59	37.72	0.93	10.50	27.23	1.93
	MnK	0.45	1.20	17.58	0.29	0.80	26.38	0.90	2.36	8.82	1.11	2.52	12.85
1.6	MgK	13.58	27.60	1.72	13.06	28.54	1.72	4.95	11.38	3.06	16.64	31.98	1.36
	PbM	11.78	2.86	2.60	21.00	5.39	1.73	13.87	3.74	1.88	8.07	1.82	3.10
	TiK	16.50	17.06	0.92	16.21	17.98	0.88	15.64	18.24	0.72	17.13	16.71	0.81
	MnK	58.19	52.51	0.55	49.73	48.10	0.54	65.53	66.64	0.38	58.17	49.49	0.50
3.2	MgK	4.04	9.23	4.49	5.17	11.30	3.17	6.95	15.22	1.92	7.86	17.90	2.39
	PbM	9.88	2.65	2.98	5.93	1.52	3.91	9.45	2.43	2.05	16.54	4.42	1.90
	TiK	6.96	8.08	1.45	8.23	9.13	1.15	9.35	10.39	0.84	10.29	11.89	1.14
	MnK	79.12	80.04	0.43	80.67	78.84	0.39	74.26	71.96	0.33	65.31	65.79	0.49

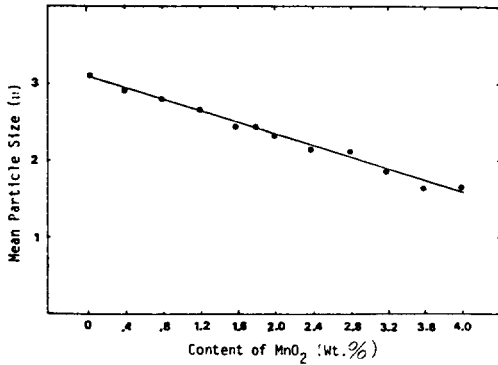
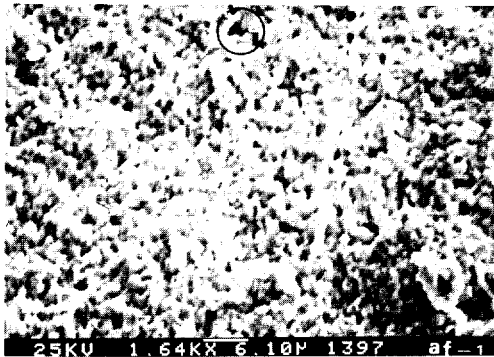


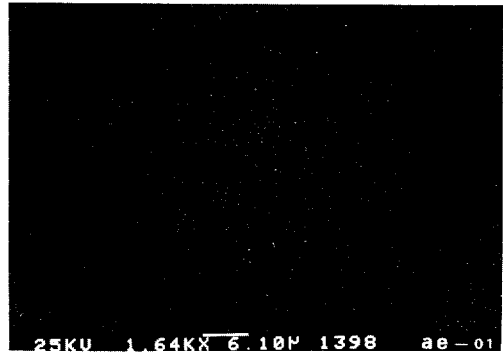
그림 5. 하소후의 각 조성별 분말의 평균입도
Fig 5. Mean powder particle size after calcination

림 5의 평균입도를 관찰하여도 이러한 사실은 입증된다. 즉 MnO₂ 증가에 따라 불완전하게 합성된 시료가 존재하고 이로 인해 입도의 평균크기는 감소하고 있다.

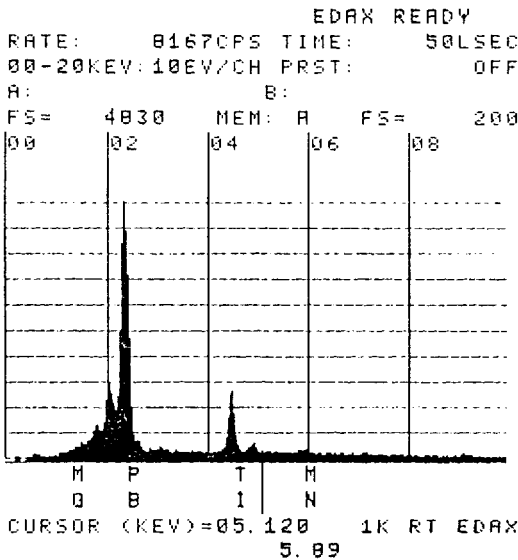
MnO₂의 거취를 확인하기 위하여 SEM과 EDAX를 병행하여 시편의 파괴단면과 연마면에 대하여 EMPA방법으로 Mn의 분포를 확인하였다. 그 결과는 그림 6, 7과 같다. 이 그림에서 Mn의 존재는 점으로 표시되며 MnO₂가 0.4(wt%) 첨가된 조성에서는 골고루 분포하고 있다. MnO₂가 3.2(wt%)가 되



(a) 파단면의 SEM사진



(b) 파단면의 Mn에 대한 EMPA



(c) SEM사진 ② 부분의 EDAX분석

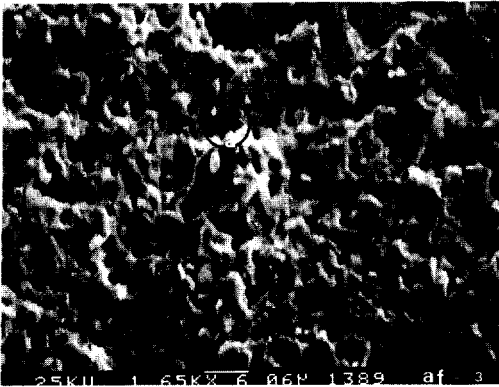
KV=25. TILT=45.0 TKOFF=65.0
BKG PT1= 3.8 BKG PT2=17.1
NOST

	CONCENTRATION		
	WT.%	AT.%	% S.E.
MGK	0.00	0.00	0.00
PBM	87.74	62.44	0.57
TIK	11.81	36.36	1.03
MNK	0.45	1.20	17.58
	100.00		

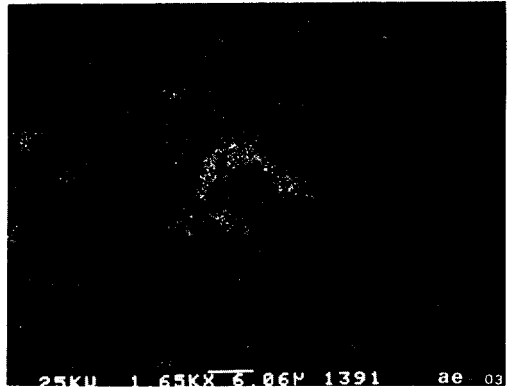
(d) SEM사진 ② 부분의 조성원소

그림 6. 1060°C, 1시간 소결한 시편 파단면의 EDAX와 분석 (MnO₂ 0.4 Wt.%)

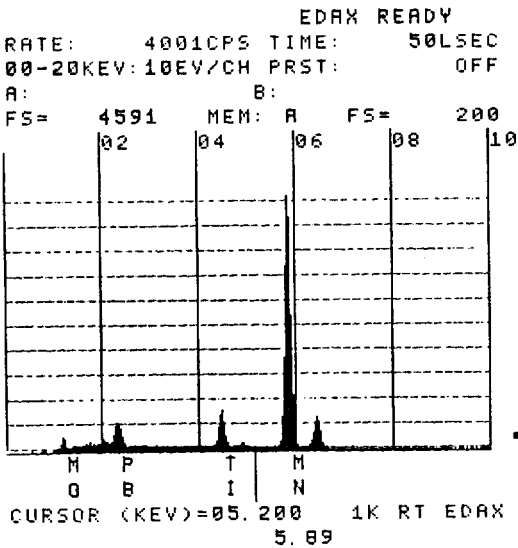
Fig 6. EDAX and analysis of fractured surface sintered at 1060°C, 1hr. (MnO₂ 0.4 Wt.%)



(a) 파단면의 SEM사진



(b) 파단면의 Mn에 대한 EMPA



(c) SEM사진 ㉠ 부분의 EDAX 분석

KV=25. TILT=45.0 TKOFF=65.0
 BKG PT1= 2.0 BKG PT2=17.1
 MQST

CONCENTRATION

	WT. %	AT. %	% S.E.
MGK	4.04	9.23	4.49
PBM	9.88	2.65	2.98
TIK	6.96	8.09	1.45
MNK	79.12	80.04	0.43
	100.00		

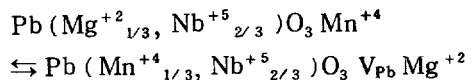
(d) SEM사진 ㉠ 부분의 조성원소

그림 7. 1060°C, 1시간 소결한 시편 파단면의 EDAX와 분석 (MnO₂ 3.2Wt.%)

Fig 7. EDAX and analysis of fractured surface sintered at 1060°C, 1hr. (MnO₂ 3.2Wt.%)

면 Mn이 그레인 경계에 있는 기공에 중점적으로 편석됨을 알 수 있었다. EMPA에 의해 관찰된 Mn의 편석가능지역에 대하여 EDAX로 조성을 확인하고 이 결과를 토대로 소결온도 및 조성별로 분석 하였다. 이것을 종합한 결과는 <표 2>에 나타나 있다. EDAX결과에서 보는 바와 같이 Mn의 편석가능 지역에 대한 성분은 Pb, Ti, Mn, Mg임이 확인되었다. 여기서 Pb, Ti는 본실험 조성의 주성분

이므로 이 두성분을 제외하면 이는 Mg의 일부가 Mn과 치환되어 그레인 경계면으로 편석되어 나왔음을 의미한다. 따라서 위 결과로부터 Mn⁴⁺가 Mg²⁺와 치환이 되었다고 가정하여 화학식으로 표시하면



이 된다.

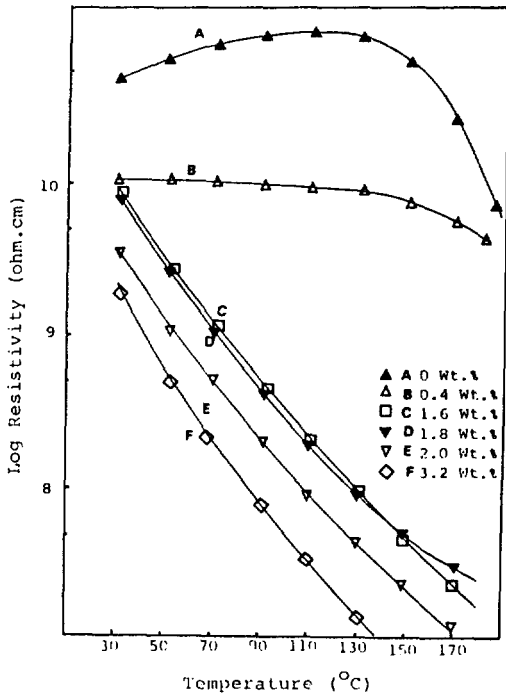


그림 8. 1060°C 1시간 소결한 시편의 비저항 온도의존성

Fig 8. Temperature dependence of the resistivity sintered at 1060°C, 1hr.

이것은 결국 페로브스카이트 구조에서 A 자리의 결핍을 유발하게 되며 이로 인하여 비저항의 감소 (전도도의 증가)를 유발하게 된다. 이 비저항의 변화는 그림 8, 9에 나타나 있다.

위 그림에서 보는바와 같이 MnO₂의 양이 0.4 (wt%)를 초과하면 비저항이 온도의 변화에 따라 급격하게 감소함을 알 수 있다. 또한 소결온도의 증가에 따라 초기 저항값이 증가하는 것은 Mg⁺²와 Mn⁺⁴의 치환으로 발생된 정공이 시편 제작시 소결온도의 증가에 따라 PbO의 휘발량이 증가되어 A 자리 결핍을 보상하였기 때문¹³⁾인 것으로 판단되며, 이로 인하여 MnO₂를 첨가하지 않았을 경우보다 그레인의 크기가 작아졌고 그림 10에서 처럼 큐리점에서의 유전상수의 최대값의 감소를 가져오게 됨을 알 수 있다.¹³⁾

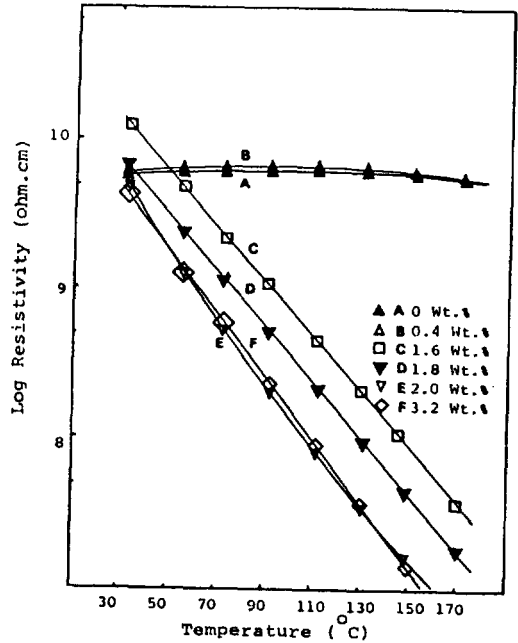


그림 9. 1140°C 1시간 소결한 시편의 비저항 온도의존성

Fig 9. Temperature dependence of the resistivity sintered at 1140°C, 1hr.

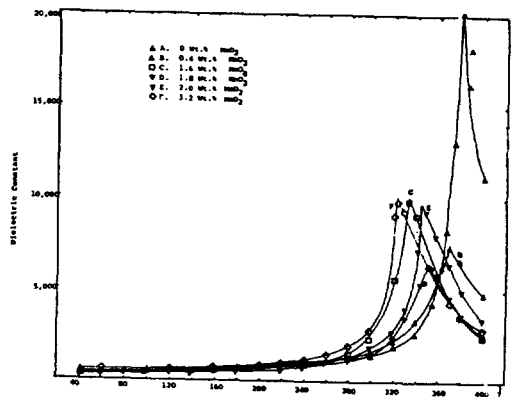


그림 10. 1060°C, 1시간 소결한 시편의 유전상수의 온도의존성

Fig 10. Temperature dependence of the dielectric constant sintered at 1060°C, 1hr.

<표 3> MnO₂ 첨가량 및 소결온도에 따른 XRD 분석

Table 3 . XRD analysis depend on MnO₂ and sintering temperature.

MnO ₂ (Wt.%)	소성온도 (°C)	C (Å)	a (Å)	a ² c	$\sqrt[3]{a^2c}$	c/a
0	1060	4.1304	3.998	66.0203	4.0417	1.0331
	1100	4.137	4.004	66.3245	4.0479	1.0332
	1140	4.1304	4.002	66.1525	4.0444	1.0321
0.4	1060	4.124	4.002	66.050	4.0423	1.0305
	1100	4.137	4.016	66.7226	4.0559	1.0301
	1140	4.116	3.9956	65.7111	4.0353	1.0301
1.6	1060	4.119	3.998	65.8381	4.0379	1.0303
	1100	4.1436	4.016	66.3290	4.0581	1.0318
	1140	4.110	3.994	65.5629	4.0323	1.0290
1.8	1060	4.114	3.998	65.7582	4.0363	1.0290
	1100	4.124	4.004	66.1160	4.0436	1.030
	1140	4.119	3.998	65.8381	4.1379	1.0303
2.0	1060	4.119	3.9988	65.8645	4.0385	1.0301
	1100	4.120	3.9988	65.8805	4.0388	1.030
	1140	4.124	4.002	66.0500	4.0423	1.0305
3.2	1060	4.119	3.998	65.8381	4.0379	1.0303
	1100	4.114	4.0363	65.7582	4.0363	1.0290
	1140	4.1256	4.007	66.2408	4.0461	1.0296

그리고 Mg와 Mn의 이온반경은 각각 0.72 및 0.54 Å으로 치환에 의해 격자상수가 감소함으로서 정방성 c/a는 1.033에서 1.029로 감소함은 <표 3>에서 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다. 첫째, 비저항의 변화없이 그레인의 성장만 억제시킬 수 있는 MnO₂의 첨가량은 0.4 (wt%)이다.

둘째, 고상반응의 범위를 벗어나는 과잉 MnO₂는 편석이 되어 그레인 경계상에 모임이

확인되었으며 기공을 형성하여 밀도를 낮추었다.

셋째, Mn⁴⁺는 Mg²⁺와 치환되어 "A" 결핍을 유발하였으며 이것이 비저항을 감소시키는 원인으로 밝혀졌다.

넷째, MnO₂가 0.4 (wt%) 이내에서는 하소시 불말의 합성을 촉진시켜서 소성된 시편의 밀도를 증진시켰으나 첨가량이 증가하면 오히려 밀도는 감소되었다.

다섯째, MnO₂를 첨가하면 유전상수 및 전기기계 결합계수는 감소하였으나 기계적 품질계수는 증가하였다.

여섯째, MnO₂의 첨가에 의해 정방성 c/a는 1.033에서 1.029로 감소하였다.

참 고 문 헌

- 1) G. Shirane and A. Taketa: *J. phys. Soc. Jpn.*, 7,5-11(1952)
- 2) G. Shirane, K. Suzuki and A. Taketa: *ibid*, 12-28
- 3) 岡崎請, *セラミックス*, 11, 662-668(1976)
- 4) H. Uchida and T. Heeda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 6, 1292-1298(1967)
- 5) H. Thomann, *Ferroelectrics*, 4, 141-146(1972)
- 6) H. Jaffe et al: *proc, IRE*, 49 7, 1161-69(1961)
- 7) 田中哲郎·岡崎請, *壓電セラミック材料*, 132-140 學獻社 (1973)
- 8) R.L. Fullman: *J. Met.*, 447-452, Mar. (1953)
- 9) J.C. Wurst and J. A. Nelson: *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 109(1972)
- 10) K. Lucke and K. Detert: *Acta. Met.*, 5(11), 450-462(1972)
- 11) K. Kakegawa and J. Mohri: *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 515-519(1982)
- 12) B.D. Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison Wesley(1978)
- 13) J.J. Dih and R. M. Fulrath: *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 448-451(1978)
- 14) B. Jaffe: *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press(1971)