

MnO₂ 첨가에 따른 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 완화형 강유전체에서의 전기적 물성변화

Effect of MnO₂ Addition on the Electrical Properties in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Relaxor Ferroelectrics

박 재 환
(Jae-Hwan Park)

Abstract

The effects of MnO₂ addition on the properties in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ relaxor ferroelectrics were studied in the phase transition temperature range from -40°C to 110°C. Specimens were made via solid state processing method. Dielectric properties, piezoelectric properties, electric-field-induced strain were examined to clarify the effect of MnO₂ addition in 0.9PMN-0.1PT. As the amount of MnO₂ increases, the maximum dielectric constant and the dielectric loss decreases. Q_m increased by increasing the doping contents of Mn. When 0.5wt% MnO₂ was doped, Q_m increased from 95 to 480. The electric-field-induced strain and polarization decreases as the amount of MnO₂ increases. From the experimental results, it was suggested that Mn behaves as an ferroelectric domain pinning element.

Key Words : MnO₂, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, relaxor ferroelectrics, domain, piezoelectric

1. 서 론

Pb계 완화형 강유전체는 상온 부근에서 20,000 이상의 높은 유전율을 나타내며 또한 전계인가에 따른 높은 변형을 나타내므로 MLCC (Multi Layer Chip Capacitor)를 비롯한 유전체나 전왜소자로 사용하기 위해 많은 연구와 상업화가 진행되어왔다. [1-3] 가장 대표적인 Pb계 완화형 강유전체로는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN)계가 있으며, 특히 10%의

PbTiO₃가 첨가된 0.9PMN-0.1PT 조성에 대해서는 우수한 유전특성과 전왜특성으로 인해 많은 연구가 이루어졌다. [4-6]

완화형 강유전체는 상전이온도 이상의 온도영역에서는 상유전성을 나타내며, 상전이온도 이하의 온도영역에서는 강유전성과 압전성을 나타낸다. 완화형 강유전체는 주로 고유전을 재료나 전왜재료로서 활용되었기에 주로 상유전성을 나타내는 실온 영역에서의 유전특성이나 전왜특성이 활발히 연구되었다. 그러나 강유전체에서 발생하는 확산형 상전이를 잘 이해하기 위해서는 상전이온도를 포함하는 온도구간에서의 강유전성, 전왜특성 및 압전성에 대한 이해가 필요하다.

본 연구에서는 기본적으로 상전이온도를 포함하는

한국과학기술연구원 재료공학부
(서울특별시 성북구 하월곡동 39-1)
Fax : 02-958-5509
E-mail : parkjh@kist.re.kr
2001년 5월 10일 접수, 2001년 5월 29일 1차심사완료
2001년 6월 8일 2차심사완료

온도구간에서의 강유전성, 전왜특성 및 압전성에 대하여 살펴보면, 특정한 첨가제(dopant)를 통해서 이러한 상전이온도 영역에서의 완화형 강유전체의 물성을 어떻게 변화시킬 수 있는가를 살펴보고자 한다. 일반 강유전체인 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 계나 $BaTiO_3$ 계에서 가장 널리 연구되었던 첨가제는 MnO_2 였으며 경화제(hardner)와 연화제(softner)로서 다양한 역할을 하는 것으로 보고된 바 있다. 이러한 MnO_2 의 역할은 BT 및 PZT와 같은 일반형 강유전체에서는 널리 확인된 바 있으나 완화형 강유전체에서는 어떠한 역할을 하는지 밝혀진 바가 별로 없으며, 본 연구를 통하여 MnO_2 의 첨가가 0.9PMN-0.1PT계 완화형 강유전체에서의 전기적 물성변화에 어떠한 영향을 미치는지를 상전이온도를 포함하는 넓은 온도영역에서 규명해 보고자 한다.

2. 실험 방법

먼저 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO_2 (x=0, 0.1, 0.5, 1.0)의 조성으로 시편을 준비하기 위해 PMN과 PT를 각각 제조하였다. PMN의 합성과정에서는 pyrochlore 역제를 위해 Swartz 등이 제안한 columbite precursor법 [6]을 사용하였고, 이하 PT 및 PMN-PT 합성과정에서는 전형적인 고상 소결방법을 사용하였다. $MgNb_2O_6$ columbite의 합성은 1000°C에서 4시간동안 시행하였고, $PbTiO_3$ 는 800°C

에서 각각 2시간씩 유지하여 합성하였다. 준비된 분말을 100 MPa의 압력으로 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 임피던스분석기(HP4194A)를 사용하여 측정하였고, 1 kHz의 주파수 조건하에서 -40~100°C의 온도구간에서 측정하였다. 압전물성은 IRE standard [9]에서 제시된 공진-반공진법에 의해 측정하였다. 압전물성을 위한 분극처리는 강유전성이 발현되는 온도영역에서 행해야 하므로 -40°C에서 10분간 2kV/mm의 전계하에서 실시하였다. 전계인가변위특성은 분극처리가 되지 않은 다른 시편에 대하여 1.0kV/mm의 전계를 인가하면서 스트레인게이지법에 의하여 측정하였으며, 유전이력 특성은 Sawyer-Tower 회로를 이용하였다. [2] 그림 1에는 전계에 스트레인게이지가 부착된 모습을 나타내었다. 시편에 게이지를 접착하는 매체로서는 에폭시를 사용하였으며, 게이지의 방향은 변위가 큰 길이방향으로 부착하였다. 이같이 준비된 시편을 Sawyer-Tower 회로를 통해서 유전이력곡선을 측정하면서 동시에 스트레인게이지 출력을 통하여 변위 특성도 측정하였다. 또한 승온 및 강온이 용이한 온도시험기(VMT 04/16, Heraeus) 내에 시편을 장착함으로써 -40°C~110°C까지의 구간에서 물성을 측정하였다.

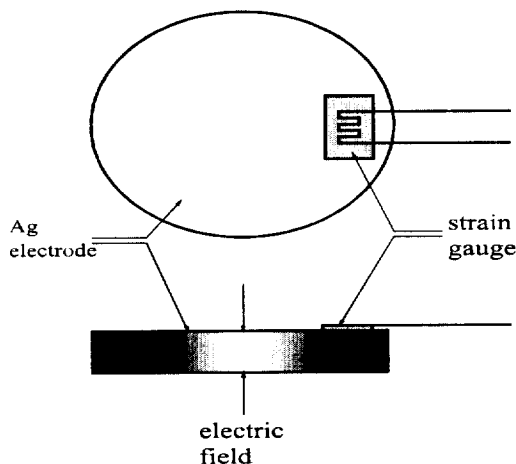


그림 1. 스트레인 측정을 위한 시편의 형상.
Fig. 1. Shape of samples for strain measurement.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 MnO_2 첨가에 따른 유전율과 유전 손실 계수의 온도의존성을 나타내었다. MnO_2 가 첨가되지 않은 (a)의 경우 유전상수의 최대값은 약 20000 정도의 값을 보였고 대체로 MnO_2 의 첨가량이 증가하면서 낮아지는 경향을 보이고 있으나 0.1 wt%의 소량이 첨가되었을 때 오히려 유전상수가 22000 정도로 증가된 것을 볼 수 있다. 유전 손실계수를 살펴보면 전반적으로 MnO_2 의 양이 증가하면서 낮아지는 경향을 보이며, 1.0wt% 첨가시 다소 증가한 것은 과량 첨가에 따른 영향인 것으로 보인다. MnO_2 의 첨가로 인해 유전율이 최대가 되는 온도 (T_{kmax})은 고온 영역으로 이동하였으며 상전이 영역이 넓어지는 것을 볼 수 있다.

그림 3에서는 MnO_2 첨가에 따른 압전 스펙트럼을 상전이온도 이하인 -40°C와 상전이온도 이상의

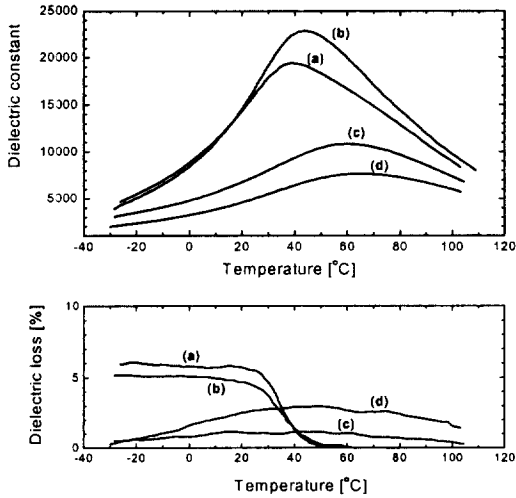


그림 2. 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO₂에서 유전 특성의 온도의존성. x=0 (a), x=0.1 (b), x=0.5 (c), x=1 (d).

Fig. 2. Temperature dependence of dielectric properties for 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO₂, where x=0 (a), x=0.1 (b), x=0.5 (c), x=1 (d).

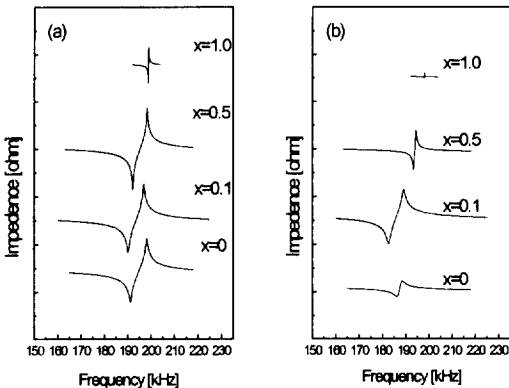


그림 3. 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO₂에서 온도 변화에 따른 압전 스펙트럼의 변화. (a) -40°C, (b) at 10°C.

Fig. 3. Impedance spectrum for 0.9PMN-0.1PT + x wt%MnO₂ (a) at -40°C and (b) at 10°C.

온도인 10°C에서 나타내었다. 관찰의 편의를 위해 Y 축 방향을 따라 적당한 간격으로 내려서 표시하였다. 강유전성이 우세한 온도영역인 -40°C에서 측정하였을 때 압전체의 필요충분조건인 압전 스펙트럼이 선명하게 나타나고 있는 것을 볼 수 있으며, 상전이 온도보다 충분히 낮은 온도에서 0.9PMN-0.1PT가 압전체임을 확실히 알 수 있다. 측정온도를 상승시킨 (b)의 경우 압전 스펙트럼의 진폭이 낮아지면서 공진주파수와 반공진주파수의 차이가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 대체로, MnO₂의 첨가량이 증가할수록 공진의 주파수 대역폭이 좁아지는 것을 볼 수 있는데, MnO₂이 첨가되지 않은 경우는 -40°C에서 약 7kHz 정도의 공진반공진 대역폭을 나타내었는데 1wt%의 MnO₂이 첨가된 경우는 1kHz 미만의 대역폭을 나타내었다. 공진-반공진법에서 전기기계결합계수의 크기는 대역폭에 직접 비례하게 되므로, 그림의 결과는 전기기계결합계수 (K_p)가 감소하고 있음을 암시한다. 각 온도별로 측정된 공진주파수, 임피던스, 유전율 등을 공진-반공진법으로 계산하여 도출한 전기기계결합계수 (K_p)와 기계적품질계수 (Q_m)의 크기를 정리하여 그림 4에 나타내었다.

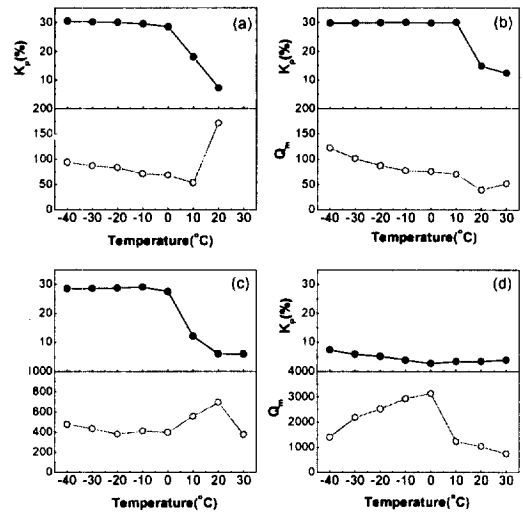


그림 4. 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO₂에서 온도 변화에 따른 K_p 및 Q_m 의 변화. x=0 (a), x=0.1 (b), x=0.5 (c), x=1 (d).

Fig. 4. Temperature dependence of K_p and Q_m changes for 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO₂, where x=0 (a), x=0.1 (b), x=0.5 (c), x=1 (d).

0.5wt%까지 MnO₂가 첨가될 때는 K_p의 변화는 거의 없었고 Q_m이 급격히 커지고 있음을 알 수 있다. 강유전성 및 압전성이 잘 나타나는 -30°C에서의 K_p 값과 Q_m 값을 살펴보면, MnO₂의 첨가량이 증가 하면서 Q_m이 크게 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 Kamiya 등 [7]이 보고한 PZT계에서의 MnO₂ 첨가 효과와 일치하는 것이다. Kamiya 등은 PZT에 MnO₂를 첨가함에 따라 K_p와 Q_m이 동시에 증가하는 현상을 발견하였는데, B site를 치환한 Mn이 강유전 분역벽 (domain boundary)을 고정하게 되어 Q_m이 증가한다고 설명하였다. 페로브스카이트 강유전체에서 Mn을 첨가할 경우 입계에 편석되어 입성장을 방해하고 전기적 특성에 영향을 미친다는 연구도 보고 되고 있다. [8]

본 연구에서도 여러 가지 실험적 증거들을 고려할 때 MnO₂의 첨가에 따른 Q_m의 증가는 Mn이 분역벽을 고정하는 메카니즘으로 이해된다. 그림 2의 결과에서도 MnO₂의 첨가에 따라 유전을 및 유전손실값이 감소하는 경향을 보이는데 이러한 결과도 분역벽이 고정됨에 따르는 결과로 판단된다. 즉, 분역벽이 고정됨으로서 전계인가에 따른 분극발생이 억제되어 유전율이 낮게 나타나며, 분역벽의 이동에 의한 열손실이 없으므로 인해 유전손실값이 동시에 저하한 것으로 이해된다.

그림 5에는 1kV/mm 전계에 대하여 시편에 발생하는 변위 (strain)의 크기를 MnO₂ 첨가에 따라 나

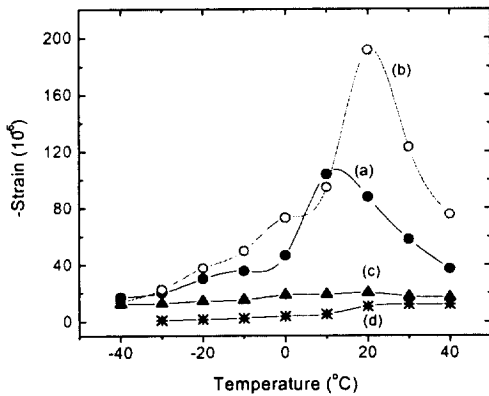


그림 5. 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO₂에서 온도 변화에 따른 전계유기 변형 거동. x=0 (a), x=0.1 (b), x=0.5 (c), x=1 (d).

Fig. 5. Temperature dependence of strains induced by bipolar electric field of 1.0kV/mm in 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO₂.

타내었다. MnO₂의 첨가량이 증가할수록 변위의 양이 점점 줄어드는 것이 관찰되었으며 이것은 MnO₂의 첨가가 분역벽의 움직임을 방해한다는 또다른 증거가 될 수 있다. 온도와 변위의 관계를 살펴보면 변위가 최대가 되는 온도 (T_{smax})는 그림 2에 나타나 있는 T_{kmax}와는 일치되지 않는 모습을 보여준다.

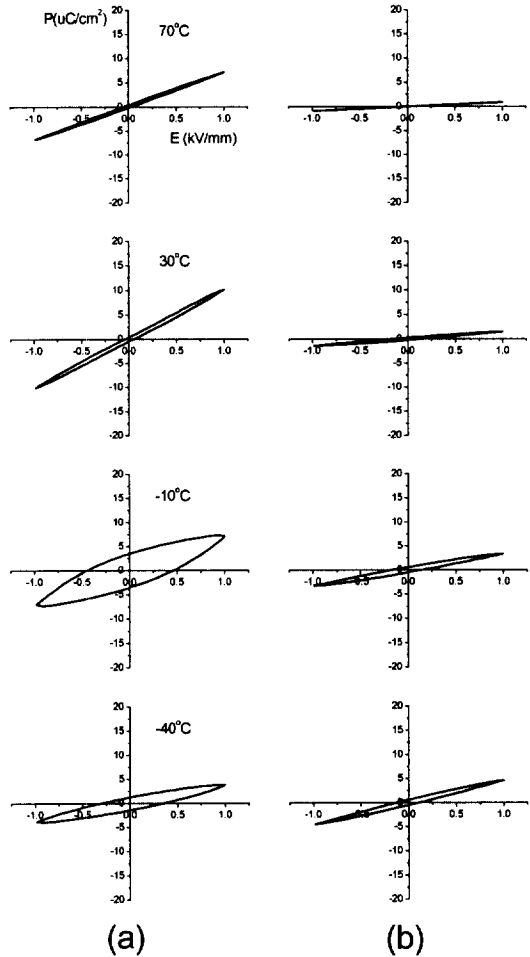


그림 6. 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO₂에서 온도 변화에 따른 전계유기 분극. x=0 (a), x=0.1 (b), x=0.5 (c), x=1 (d).

Fig. 6. Variation of polarization with electric field at selected temperatures for 0.9PMN-0.1PT + x wt% MnO₂. x=0 (a) and x=1 (b).

이것으로 유전을 최대온도로 판단한 상평형도와와는 다른 미소영역의 상전이라도 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 공통된 경향을 관찰할 수 있는데 각각의 시편의 경우 MnO_2 첨가가 증가함에 따라 T_{kmax} 와 T_{smax} 는 모두 고온쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 그림 6에는 상전이 온도영역 전후의 온도범위에 걸쳐 유전이력곡선을 나타내었다. 상전이온도 이하의 온도영역에서는 항전계와 잔류분극이 존재하는 나뭇잎형태의 이력곡선을 보이다가 상전이온도 이상의 온도영역으로 올라가면서 일자형의 이력곡선으로 전환되는 것을 볼 수 있다. $-10^\circ C$ 에서의 유전이력의 정도가 크게 나타난 것은 상전이 온도영역에 가까운 온도범위가 넓으므로 유전상수값이 증가하고 손실값이 크게 되어 오차를 유발한 것으로 판단된다. MnO_2 가 첨가되지 않은 시편의 경우는 MnO_2 가 1wt% 첨가된 경우에 비하여 전반적으로 단위전계당 발생하는 분극의 크기가 크다. 이는 그림 2에서 MnO_2 가 첨가될수록 유전율이 감소하는 것과 관련이 있다. 이상의 결과를 종합해 보면, 이러한 전계인가에 따라 발생하는 변위와 분극의 크기가 감소하는 것은 MnO_2 의 첨가에 의해 분역벽이 고정되고 미소분역인 영구쌍극자의 움직임이 방해되었다고 볼 수 있다.

4. 결론

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계 완화형 강유전체에서 MnO_2 첨가에 따른 유전특성, 압전특성, 전계유기 변형특성의 변화를 살펴보았다. MnO_2 첨가량이 증가할수록 품질계수가 크게 증가하였으며 유전상수, 전계유기 변형 및 전계유기분극은 감소하는 경향을 나타내었다. 이런 사실을 고려할 때 MnO_2 의 첨가에 따른 Q_m 의 증가는 미소분역들의 특성 변화에 관련된 것으로 판단되며, 구체적으로는 Mn이 분역벽을 고정하는 것으로 판단된다. 전체적인 실험결과로부터, PZT계 일반 강유전체에서 확인된 바 있는 MnO_2 의 첨가효과가 PMN계 완화형 강유전체에서도 일부 동일한 경향성을 보임을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

[1] K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 65 No. 4, pp.647-52, 1986.
 [2] 지승한, 이덕출, 이능현, "Ba 치환된 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 계 세라믹

스의 압전 및 변위특성에 관한 연구", 전기전자 재료학회지, Vol. 10, No. 1, pp. 20-25, 1997.
 [3] 박인길, 류기원, 이성갑, 이영희, " $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹의 유전특성", 전기전자 재료학회지, Vol. 6, No. 2, pp. 122-128, 1993.
 [4] R. E. Newnham and G. R. Ruschau, "Smart Electroceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, pp.463-80, 1991.
 [5] O. Bouquin, M. Lejeune and J.P. Boilot, "Formation of the Perovskite Phase in the $Pb[Mg_{1/2}Nb_{1/2}]O_3 - PbTiO_3$ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, No. 5, pp.1152-56, 1991.
 [6] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 67, No. 5, pp.311-15, 1984.
 [7] T. Kamiya, T. Susuki and T. Tsurumi, "Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, No. 9B, pp.3058-60, 1992.
 [8] 김현재, 조봉희, 정형진, 박창엽, " $Pb(Zr,Ti)O_3 - Pb(Mg,Nb)O_3$ 에 MnO_2 첨가가 전기적 성질에 미치는 영향", 전기전자재료학회지, Vol. 1, No. 2, pp. 152-161, 1988. 6.
 [9] IRE Standard on Piezoelectri Crystals : Measurement of Piezoelectric Ceramics, 61 IRE 14, S1, *Proc. IRE*, Vol. 49 No. 7, pp.1161-69, 1961.