

MnO₂ 가 첨가된 0.4P(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ - yPbZrO₃ 세라믹스에서의 PZ/PT비 변화에 따른 유전 및 압전 특성

백중후^a, 김창일, 임은경, 이미재, 지미정, 최병현, 김세기
요업기술원

Dielectric and Piezoelectric Properties of MnO₂-Added 0.4P(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - xPbTiO₃ - yPbZrO₃ Ceramics with Variation of PZ/PT Ratio

Jong-Hoo Paik, Chang-IL Kim, Eun-Kyeong Lim, Chang-IL Kim, Mi-Jae Lee,
Byung-Hyun Choi, and Sei-Ki Kim
Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

Abstract : 본 연구에서는 초음파 센서에 응용 가능한 0.4Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.6Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃+0.5Wt% MnO₂ 세라믹스에 Zr/(Ti+Zr)비를 0.37에서 0.41로 변화시킨 조성을 1175 ~ 1200℃ 온도에서 소결하여 이의 결정구조 및 미세조직을 분석하였고, 압전, 유전 특성을 고찰하였다. 본 조성에서 x=0.385 조성에서 최대 유전상수 값 3490 이 나타났으며, 그 이상의 첨가에서는 감소하였다. 상경계 영역인 x=0.385 조성에서 ε_r, K_p, d₃₃ 값이 최대값을 나타내었다. 0.4Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃+0.6Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃+0.5Wt% MnO₂ 세라믹스에서는 k_p 와 d₃₃ 는 Zr/(Ti+Zr)비 0.385조성까지 증가하였다가 그 이상 조성에서 감소하였다. 1175℃에서 2시간 소결한 x=0.385조성에서 ε_r = 3490, k_p = 0.71, Q_m=476의 우수한 압전 특성을 나타내었다.

Key Words : piezoelectric, ultrasonic sensor, dielectric, Zr/Ti ratio, MPB

1. 서론

복합 페로브스카이트 재료 중에서 기계적 신호를 전기적 신호로, 또는 전기적 신호를 기계적 신호로 서로 변환할 수 있는 압전 세라믹스는 액추에이터, 변압기, 정화소자, 초음파 소자 및 각종 센서로 응용되고 있으며, 그 응용분야는 크게 증가하고 있다. [1] 최근 자동차, 정밀기기의 Back Sonar, Knocking 센서, 초음파 센서에 대한 수요가 증가하면서 이에 필요한 특성을 갖는 압전 세라믹 소재에 대한 연구가 진행되고 있다.

초음파 센서용 압전 세라믹스는 기계적 품질계수와 전기기계결합계수가 큰 조성이 요구되며, 사용온도에서의 온도 안정성도 요구된다. [2]

따라서 본 연구에서는 초음파 센서를 제작하기 위해 서압전특성이 우수한 0.4Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.6Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ + 0.5Wt% MnO₂ 시스템을 기본 조성으로 하여 Zr/(Ti+Zr) 비 변화에 따른 결정구조, 유전 및 압전 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 분말원료는 시약급이며, 전자저울을 사용하여 원료분말을 ±0.1 mg의 오차범위에서 정밀하게 평량하였다. 습식 혼합된 시료는 100-150℃에서 건조한 후, 850℃에서 2시간 하소하였다. 하소분말은 분쇄, 건조 후에 일축 성형하여 지름 13mm인 disc 시편을 만들었다. 성형시편들은 1100 - 1250℃에서 2시간동안 소결하였으며, 이때 승온속도는 분당 5℃로 하였다. 소결된 시편은 silver

paste로 전극 처리하였으며, 처리된 시편은 120℃의 실리콘 절연유 내에서 2.5KV/mm의 직류 전류계를 15분 인가하여 분극처리 하였다. 소결시편의 상 합성과 결정구조 등은 XRD(Mac Science KFX-987228-SE)로 분석하였으며, 시편의 미세구조는 주사전자현미경(SEM- Topcon SM-300)과 광학현미경(Olympus SZ-60)으로 분석하였다. 전기적 특성은 공진-반공진법으로 측정, 계산하였으며 압전정수(d₃₃)는 Piezo d₃₃ Tester(American Piezo Ceramics, Pennebaker Model 8000)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

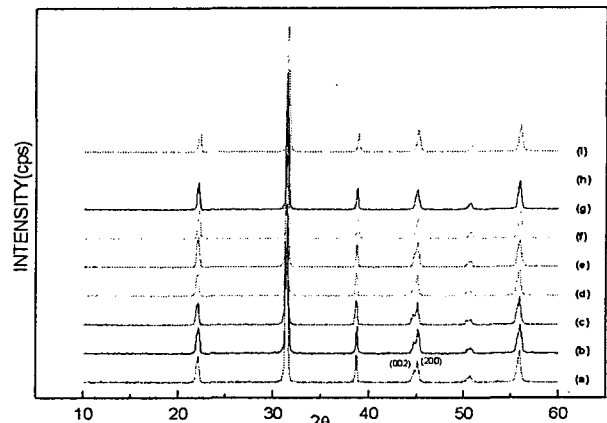


그림 1. 0.4Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.6Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ + 0.5Wt% MnO₂ X선 회절패턴, (a) x=0.38, (b) x=0.385, (c) x=0.39, (d) x=0.395, (e) x=0.40, (f) x=0.405, (g) x=0.41..

그림 1은 $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{3/2})\text{O}_3\text{-}0.6\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 0.5\text{Wt}\%$ MnO_2 ($x = 0.37, 0.375, 0.38, 0.385, 0.39, 0.395, 0.40, 0.405, 0.41$) 조성에서의 X선 회절패턴이다. 그림에서 $2\theta = 45^\circ$ 부근의 상방정상의 (200)면과 정방정상의 (200), (002)면을 살펴보면 x 가 0.385 조성까지는 분리된 회절선이 나타나는 것으로 보아 정방정상이 우세한 결정구조로 볼 수 있으며, 전체적으로 x 가 증가함에 분리된 회절선이 하나로 중첩됨에 따라 상경계(Morphotropic Phase Boundary) 조성에서 멀어지면서 삼정방성이 증가하고 있음을 알 수 있다.

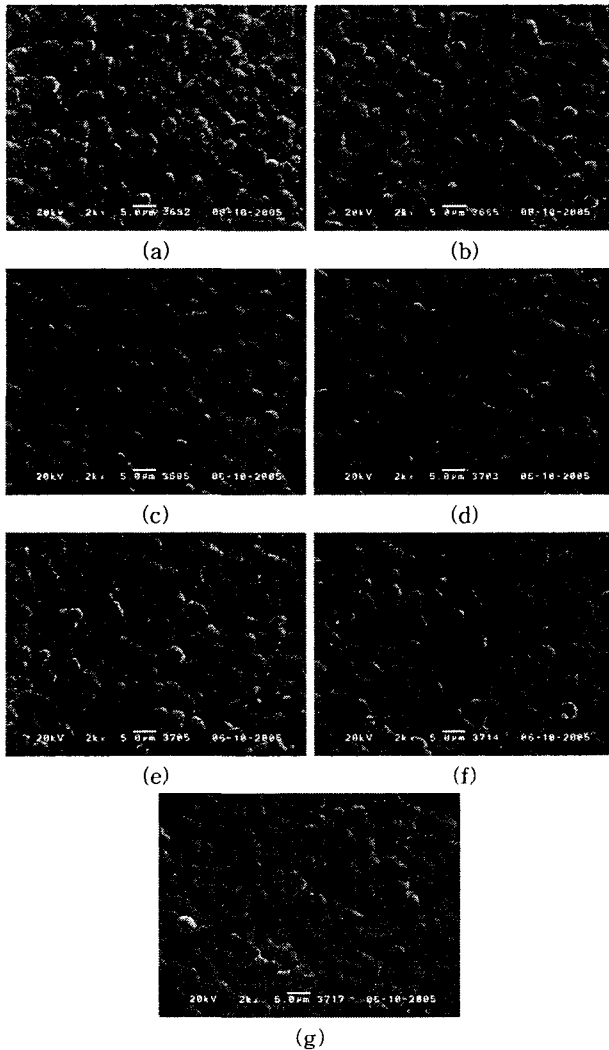


그림 2. $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{3/2})\text{O}_3\text{-}0.6\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 0.5\text{Wt}\%$ MnO_2 의 SEM 사진, (a) $x=0.38$, (b) $x=0.385$, (c) $x=0.39$, (d) $x=0.395$, (e) $x=0.40$, (f) $x=0.405$, (g) $x=0.41$.

그림 2는 1175°C 에서 2시간 소결한 $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{3/2})\text{O}_3\text{-}0.6\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 0.5\text{Wt}\%$ MnO_2 조성에서의 x 변화에 따른 주사전자 현미경 사진들로서 그림에 나타난 바와 같이 전체적으로 평균 입경이 4 - $5\mu\text{m}$ 정도로 일정한 결정립과 입도분포를 나타내고 있다.

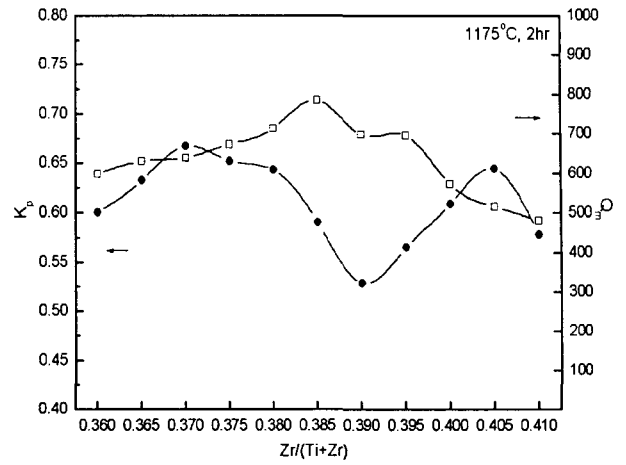


그림 3. $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{3/2})\text{O}_3\text{-}0.6\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 0.5\text{Wt}\%$ MnO_2 의 k_p 와 Q_m

그림 3은 $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{3/2})\text{O}_3\text{-}0.6\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 0.5\text{Wt}\%$ MnO_2 기본조성에서의 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 에 따른 k_p 와 Q_m 를 나타낸 것이다. k_p 는 0.385 조성까지 증가하였다가 그 이상 조성에서 감소하였다. 0.405 조성부근에서 분극 가능한 축이 공존하는 상경계 영역에서 분극특성이 향상됨에 따라 전기기계결합계수가 증가한 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서 $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{3/2})\text{O}_3\text{-}0.6\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 0.5\text{Wt}\%$ MnO_2 조성에서 x 에 따른 압전 특성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $x=0.385$ 조성에서 최대 유전상수 값 3490 이 나타났으며, 그 이상의 첨가에서는 감소하였다.
2. $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{3/2})\text{O}_3\text{-}0.6\text{Pb}(\text{Zr}_{0.385}\text{Ti}_{0.615})\text{O}_3 + 0.5\text{Wt}\%$ MnO_2 조성 상 경계 조성임을 확인하였으며, 이 조성에서 ϵ_r , K_p , d_{33} 값이 최대값을 나타내었다.
3. $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{3/2})\text{O}_3\text{-}0.6\text{Pb}(\text{Zr}_{0.385}\text{Ti}_{0.615})\text{O}_3 + 0.5\text{Wt}\%$ MnO_2 조성은 $\epsilon_r = 3490$, $k_p = 0.71$, $Q_m = 476$ 의 우수한 압전 특성을 얻었으며, 초음파 센서에 응용 될 수 있는 조성임을 확인하였다.

참고 문헌

[1] Gene H. Haertling "Ferroelectric Ceramics : History and Technology" J. Am. Soc. 82[4]797-818, 1999
 [2] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, p. 160, 1971