

저온소결 $Pb_{0.76}Ca_{0.24}[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.04}Ti_{0.96}]O_3$ 세라믹스의 분극전계에 따른 압전특성

Piezoelectric Characteristics of Low Temperature Sintering $Pb_{0.76}Ca_{0.24}[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.04}Ti_{0.96}]O_3$ Ceramics with the Variation of Poling Field

정광현¹, 유경진¹, 류주현^{1,a}, 조봉희², 윤현상³, 백동수⁴

(Kwang-Hyun Chung¹, Kyung-Jin Yoo¹, Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Bong-Hee Cho², Hyun-Sang Yoon³, and Dong-Soo Paik⁴)

Abstract

In this paper, in order to develop low temperature sintering PbTiO₃-system piezoelectric ceramics for thickness-vibration-mode piezoelectric transformer, Pb_{0.76}Ca_{0.24}[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.04}Ti_{0.96}]O₃ ceramics using 0.25 wt% CaCO₃ and 0.2 wt% Li₂CO₃ as sintering aids were manufactured according to the variation of poling field. The specimens could be sintered at 930 °C. The piezoelectric properties were investigated according to the poling field. The maximum properties showed at the field of 6.5 kV/mm, which had kt of 0.49, Qmt of 1816, and d₃₃ of 81.4 pC/N.

Key Words : Piezoelectric ceramics, Poling field, Sintering temperature, Piezoelectric properties

1. 서론

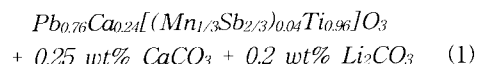
최근, LCD 디스플레이, DC-DC 컨버터, AC-DC 컨버터, 형광등 ballast 및 오존발생기등의 기타 고전압전원장치 등에 압전변압기를 적용하고자 하는 연구가 국, 내외서 활발히 진행되고 있으며 [1-3] 특히, 고휘도 LED가 기존의 형광등 조명에 대한 대체조명으로 확산됨에 따라, LED를 구동하기 위한 DC-DC컨버터시장이 굉장한 속도로 발전되고 있는 실정이다. 두께진동을 이용한 압전변압기는 공진주파수를 1 MHz 이상으로 할 수 있기 때문에 변압기를 소형화 할 수 있고, 고전력밀도 (30 W/cm³ 이상)를 갖게 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한, 압전세라믹스중에서 전기기계결합 계수의 이방성(kt/kp)이 큰 PbTiO₃계 압전세라믹

스는 두께방향 진동모드로 동작하는 압전변압기에 적용하기에 적합한 특성을 가지고 있다[4,5]. 그러나, 순수한 PbTiO₃계 세라믹스는 큐리온도가 490 °C로 매우 높고, 큰격자 왜형(c/a) 및 비저항이 10⁷~10⁸ Ω/cm으로 대단히 작기 때문에 분극(poling)이 어렵다는 단점을 가지고 있다[6,7]. 따라서, 본 연구에서는 이를 개선시키기 위하여 CaCO₃ 및 Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃를 적정량 치환하고, 동시에 저온소결특성을 조사하기 위하여 소결조제로서 CaCO₃ 및 Li₂CO₃를 첨가하여 분극전계에 따른 압전특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편제조 및 실험 방법

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



조성에 따른 시료는 10⁻⁴ g까지 평량하여 아세톤

1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 21)
2. 수원대학교 전기공학과
3. 경문대학 철도전기과
4. (주)이투에스

a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr

접수일자 : 2005. 11. 30

1차 심사 : 2005. 12. 20

심사완료 : 2006. 1. 11

을 분산매로 3 mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에서 900 °C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말에 소결조제로서 0.25 wt% CaCO₃ 와 0.2 wt% Li₂CO₃를 첨가하고 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5 % 수용액) 8 %를 첨가하고 13 mmφ 몰더로 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 600 °C에서 3시간동안 결합제를 휘발시킨 뒤, 930 °C의 온도에서 1시간 30분간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 도포한 뒤, 열처리 후 120 °C의 절연유 속에서 4~7 kV/mm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)를 사용하였고, 시편의 결정구조는 XRD(Rigaku)를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_t)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였고, d₃₃-meter(APC)를 사용하여 압전상수를 측정하였으며, Sawyer-Tower회로를 이용해 Hysteresis 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제작된 시편은 930 °C의 소결온도에서 6.73 g/cm³의 밀도를 나타내며 소결될 수 있었다. 따라서, 본 실험에 소결조제로서 적용한 CaCO₃와 Li₂CO₃는 변성 PbTiO₃ 계의 저온소결을 유도하는 데 적합한 것으로 판단된다. 그림 1은 930 °C의 소결온도에서 제작된 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 결정립은 균일한 크기를 보였고, 1.25 μm의 평균 결정립 크기를 나타냈다. 그림 2는 930 °C의 소결온도에서 제작된 시편의 결정구조를 나타낸 것이다. 제작된 시편은 특성피크인 (002), (200)피크를 나타내며 정방정상의 상특성을 나타냈고, 2차상은 발견되지 않았다. 격자상수는 각각 a=3.9043 Å, c=4.0342 Å이었으며, 정방성(c/a)은 1.033의 크기를 나타냈다.

그림 3은 제작된 시편의 분극전계에 따른 전기기계결합계수(k_t)를 나타낸 것이다. 분극전계의 증가에 따라 전기기계결합계수는 증가하여, 5.5 kV/mm이상 인가시 점차 포화하는 특성을 나타냈으며, 6.5 kV/mm에서 0.49로 최대값을 나타냈다. 또한, 7 kV/mm이상의 전계하에서는 누설전류의 발생으로 분극할 수 없었다. 이러한 결과는 분극전계의 증가에 의한 도메인의 이동도가 증가하여 분극

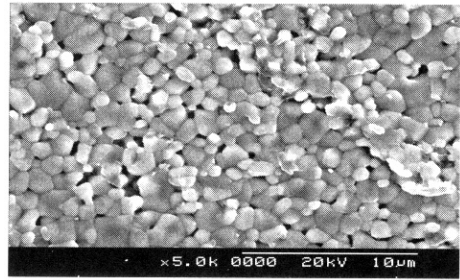


그림 1. 제작된 시편의 미세구조.
Fig. 1. Microstructure of a fabricated specimen.

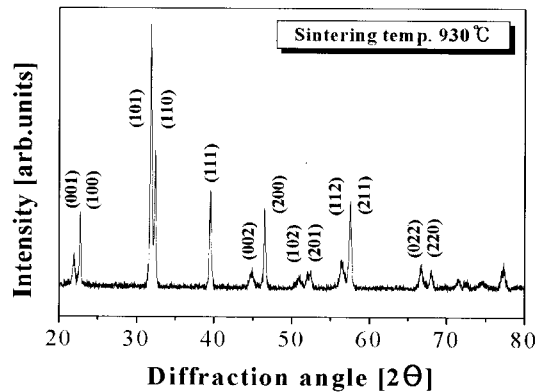


그림 2. 제작된 시편의 X-선 회절 모양.
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of a fabricated specimen.

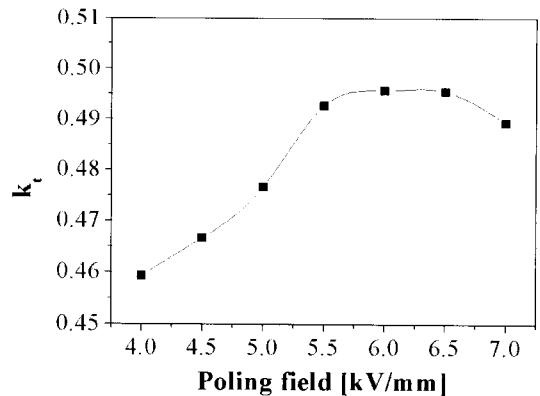


그림 3. 분극전계에 따른 전기기계결합계수(k_t).
Fig. 3. Electromechanical coupling factor(k_t) with poling field.

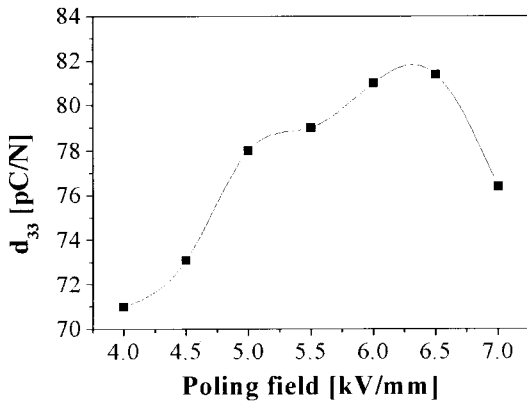


그림 4. 분극전계에 따른 압전상수(d_{33}).
Fig. 4. Piezoelectric constant(d_{33}) with poling field.

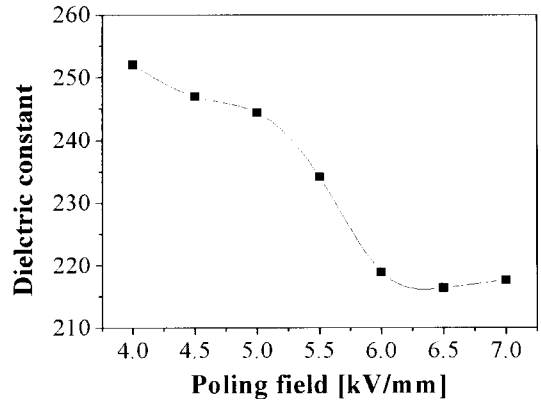


그림 6. 분극전계에 따른 유전상수.
Fig. 6. Dielectric constant with poling field.

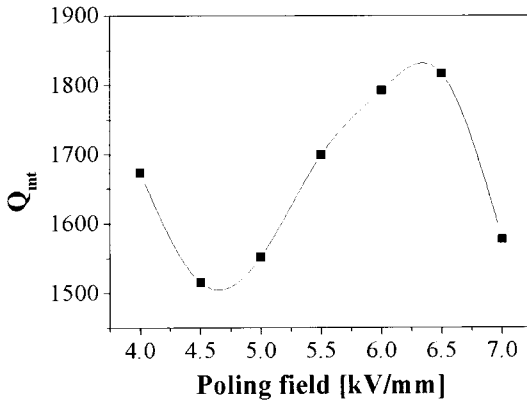


그림 5. 분극전계에 따른 기계적품질계수(Q_{mt}).
Fig. 5. Mechanical quality factor(Q_{mt}) with poling field.

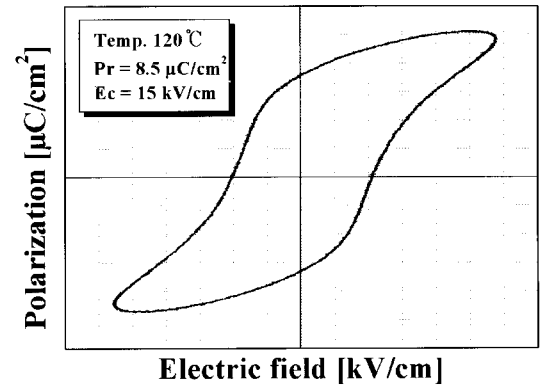


그림 7. 제작된 시편의 히스테리시스 곡선.
Fig. 7. Hysteresis curve of a fabricated specimen.

효율이 증가한 것으로 생각되며, $3.61 \times 10^8 \Omega m$ 으로 측정된 시편의 비저항으로 볼때, 7 kV/mm이상의 전계하에서는 누설전류의 발생으로 분극처리를 할 수 없는 것으로 판단된다. 그림 4는 제작된 시편의 분극전계에 따른 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. 분극전계의 증가에 따라 분극효율의 증가로 압전상수는 전기기계결합계수와 같은 경향으로 증가하는 특성을 나타내었으며, 6.5 kV/mm시 81.4 pC/N으로 최대값을 나타내었다. 그림 5는 제작된 시편의 분극전계에 따른 기계적품질계수(Q_{mt})를 나타낸 것이다. 분극전계의 증가에 의하여 5 kV/mm까지는 도메인 이동도의 증가로 인하여 다소 감소하는 특성을 나타내었고, 그 이상에서는 도메인의 안

정화로 증가하여 6.5 kV/mm의 전계시 1816으로 최대값을 나타냈으며, 7 kV/mm에서는 과잉전계에 의한 미세 크랙(crack) 발생과 더불어 누설전류로 인하여 크게 감소하는 특성을 나타내었다.

그림 6은 제작된 시편의 분극전계에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 분극전계의 증가에 따라 유전상수는 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 분극전계의 증가로 인한 누설전류의 증가와 결정립경계에서의 공간전하분극에 기인하여 유전상수가 감소된 것으로 판단되며[8-10], 이에대하여 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다. 그림 7은 120 °C의 온도에서 측정된 시편의 히스테리시스곡선을 나타낸 것이다. 잔류분극(P_r) 및 항전계(E_c)는

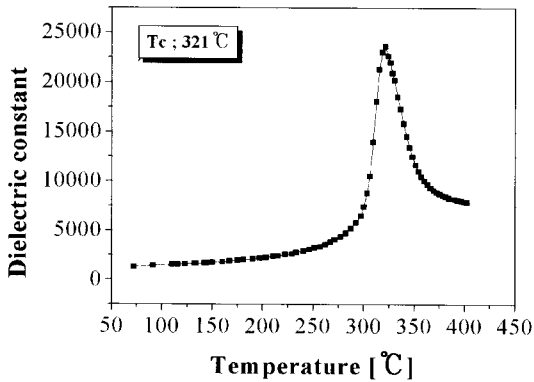


그림 8. 제작된 시편의 유전상수의 온도의존성.
Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant of a fabricated specimen.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Poling time[min]	E [kV/mm]	kt	Qmt	Dielectric constant	d ₃₃ [pC/N]
30	4.0	0.459	1673	252	71
	4.5	0.466	1515	246	73
	5.0	0.476	1552	244	78
	5.5	0.492	1699	234	79
	6.0	0.495	1792	218	81
	6.5	0.495	1816	216	81
	7.0	0.489	1577	217	76

각각 8.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 15 kV/cm로 측정되었으며 일반적인 강유전성 히스테리시스특성을 나타냈다.

그림 8은 제작된 시편의 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 온도의 증가에 따라 유전상수는 증가하여 325 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대값을 나타내었고 그 이상의 온도에서는 감소하는 특성을 나타냈다. 따라서, 상전이온도(T_c)는 325 $^{\circ}\text{C}$ 로 볼 수 있으며, 순수한 PbTiO_3 의 상전이온도인 490 $^{\circ}\text{C}$ 와 비교해 볼 때 상당히 감소한 것을 알 수 있다. 이는 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 및 CaCO_3 의 치환과 소결조제로 사용한 $\text{CaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ 의 첨가에 의한 치환효과로 인하여 감소한 것으로 판단된다. 표 1에 분극전계에 따라 제작된 시편의 물성을 나타내었다.

결과적으로, 표 1에서 알 수 있듯이 분극전계의 증가에 의하여 시편의 압전특성은 향상되는 경향을 나타냈으며, 6.5 kV/mm의 분극전계에서 최적의 압전특성을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 두께진동모드 적층형압전변압기에 적용하기 위한 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위하여 $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.04}\text{Ti}_{0.96}]\text{O}_3$ 세라믹스에 소결조제로서 CaCO_3 와 Li_2CO_3 를 첨가하고 분극전계에 따라 시편을 제작하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제작된 시편은 소결조제의 첨가에 의해 930 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 소결할 수 있었다.
2. 제작된 시편은 정방정상의 상특성을 나타내었고 상전이온도는 325 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났으며, 잔류분극(Pr) 및 항전계(Ec)는 각각 8.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 15 kV/cm로 측정되었다.
3. 분극전계의 증가에 따라 분극효율의 증가로 압전특성은 증가하는 특성을 나타냈으며, 7 kV/mm이상의 전계에서는 분극할 수 없었다.
4. 6.5 kV/mm의 분극전계하에서 압전특성은 $kt=0.495$, $d_{33}=81.4$ pC/N, $Q_{mt}=1816$ 으로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 산자부 에너지 관리공단 에너지기술학술진흥사업(과제번호:2005-03-0013-0-000)의 연구비로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 류주현, 오동언, "PNW-PMN-PZT 세라믹스를 이용한 윤곽진동모드 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 602, 2002.
- [2] M. Yamamoto, Y. Sasaki, A. Ochi, T. Inoue, and S. Hamamura, "Step down piezoelectric transformer for AC-DC converters", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, No. 5B, p. 3637, 2001.
- [3] T. Endow and S. Hirose, "Multilayered piezoelectric transformers for small power supplies", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, No. 9B, p. 6128, 2003.
- [4] 민석규, 오동언, 윤광희, 류주현, 박창엽, 김종선, "Pb(La,Ce)TiO₃계 세라믹스의 길이와 두께비(l/t)에 따른 공진특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 9호, p. 720, 2001.

- [5] 류주현, 홍재일, “하이드로폰용 PbTiO_3 계 세라믹스의 압전특성”, 전기학회논문지, 44권, 4호, p. 479, 1995.
- [6] M. D. Snel, W. A. Groen, and G. de With “Investigation of the new piezoelectric system $(1-x)\text{Bi}(\text{MgTi})_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ”, J. Europ. Cera. Soc., Vol. 25, p. 3229, 2004.
- [7] T. Y. Chen and S. Y. Chu, “The piezoelectric and dielectric properties of Ca-additive Sm modified PbTiO_3 ceramics intended for surface acoustic wave devices”, J. Europ. Cera. Soc., Vol. 23, p. 2171, 2003.
- [8] 이경희 역, “세라믹 유전체공학”, 대광출판사, p. 251, 2002.
- [9] Y. D. Hou, M. K. Zhu, C. S. Tian, and H. Yan “Structure and electrical properties of PMZN-PZT ceramics for piezoelectric transformers”, Sens. Actu. A, Vol. 116, Iss. 3, p. 445, 2004.
- [10] T. Y. Chen, S. Y. Chu, and Y. D. Juang, “Effects of poling field on the dielectric and piezoelectric properties of Cd additive Sm modified PbTiO_3 ceramics”, Mate. Lett., Vol. 57, p. 1251, 2003.