

Sr 이 치환된 PMN - PT - PZ 계 세라믹스를 이용한 압전 발음체 관한 연구

유학수, 백동수, 강진규, 박창엽
연세대학교 전기공학과

A Study on the Piezoelectric Sounder Using the PMN - PT - PZ with Sr Substitutions

H. S. You, D. S. Paek, J. K. Kang, C. Y. Park
Dep. of Electrical Eng. Yonsei University

< ABSTRACT >

In this study, we investigated the possibility that $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ ceramics with strontium substitutions could be used for piezoelectric sounders. Piezoelectric buzzer is one of them. By partially substituting Sr for Pb, dielectric constants had values greater than 2000, the value proper piezoelectric buzzer, piezoelectric constant(d_{31}) had a maximum value, 298 [10^{-12} C/N], at the Sr 5 mol % substitution. Sound level of piezoelectric buzzer had the highest value of 91 dB at the Sr 5 mol % substitution.

1. 서론

압전 세라믹스를 사용한 응용상품은 초음파기기, 영상기기, 음향기기 그리고 센서등 광범위한 분야에 걸쳐 있다. 이렇듯 압전세라믹스는 전기음향변환재료로서 우수한 특성을 갖고므로 어군탐지기나 수중통신등의 초음파 영역에서 응용이 시작되었지만 최근에는 가청주파수의 영역도 연구 개발되고 있다.

가청주파수대에서 음을 발생시키는 것으로는 단일음을 발생시키는 압전부저, 음성을 발생시키는 압전스피커로 크게 나눌 수 있다. 이 압전 발음체들은 소형(小型), 박형(薄型), 저소비전력형(低消費電力型) 등의 장점을 가지고 있어 현 시대의 요구에 적합한 것들이라고 볼 수 있다.

압전 발음체용 재료로서는 2성분계 또는 3성분계의 PZT 재료^[1]가 많이 사용되고 있는데 어느 쪽이든 재료조성을 변화시키거나, 각종 첨가물을 가하여 압전 발음체에 적합한 특성을 만들어 사용하고 있다. 압전 발음체 재료로서 공진계에서 사용할 경우에는 높은 기계적 품질계수(Q_m)를

가지는 재료를 사용하고, 비공진영역이나 광대역에서 사용할 경우는 낮은 기계적품질계수(Q_m)재료가 사용된다. 압전 발음체의 음압감도는 압전정수 d_{31} 이 큰 재료일수록 좋기 때문에 이 값을 크게 하기 위해서 전기기계결합계수(k_p)가 크고 비유전율(ϵ_r)이 큰 재료를 개발 사용하고 있다.^[2]

본 연구에서는 발음체재료로서 위의 조건들에 부합한다고 생각되는 3성분계인 $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 조성 세라믹스^[3]에 큐리점을 낮추어 상온에서의 유전율과 전기기계결합계수 값을 높이는 효과를 가진 Sr^[4]을 Pb자리에 치환시켜 시편을 제조한 후, 시편의 구조적, 유전적, 압전적 특성을 측정·분석한 다음 압전 Buzzer를 제작·검사하여 압전 발음체 재료로서의 응용 가능성을 연구하고자 한다.

2. 실험

$Pb_{1-x} Sr_x (Mg_{1/3} Nb_{2/3})_{0.375} Ti_{0.375} Zr_{0.255} O_3$ 의 조성식에서 x를 0, 2.5, 7.5, 10 mol %로 변화시킨 5가지 조성에 대해 소성온도는 1250°C로 고정하여 시편을 제조하였다. 시편의 제조는 산화물 혼합법^[5]으로 사용하였다. 소성이 끝난 시편은 여러가지 특성 측정용으로 가공한 뒤 초음파 세척기로 세척한 후 듀폰사의 실버 페이스트 5A 3604를 도포하여 540°C에서 20분 동안 열처리하여 전극을 형성하였다. 전극을 부착한 시편은 고온 분극법을 이용하여 100°C 실리콘 절연유 속에서 40 [kV/cm]의 전압으로 30 분간 분극하였다. 이 시편을 사용하여 압전 Buzzer를 제작할 때 채택한 소자구조는 Unimorph 구조이고 지지방법은 주변지지 방법을 사용하였다.^[2] 이렇게 만든 Buzzer 음압을 측정하기 위해 사용된 시스템은 그림 1과 같다

3. 결과 및 고찰

3.1 시편의 결정구조

기본적으로 선택한 조성 $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})_{0.375} Ti_{0.36} Zr_{0.265} O_3$ 는 $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3}) - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 의 상도 (그림 2)에서 알수 있듯이 정방정계와 입방정계의 상경계에 위치한다. (* 표시)⁽⁶⁾ 이 기본 조성에 Sr 을 0, 2.5, 5, 7.5, 10 mol % 로 치환하여 만든 시편의 결정구조는 X 선 회절분석으로 알아 보았으며 그 결과는 표 1 나타내었다. 이 표에서 알수 있듯이 Sr 치환량이 많을수록 정방성이(tetragonality) 작아져 Sr 7.5 mol % 이상에서는 약한 정방정계인 준 입방(pseudocubic)으로 된 것으로 판단된다. 이 사실로 Sr을 치환함에 따라 시편의 결정구조가 입방구조에 가깝게 변한다는 것을 알수있다.

3.2 Sr 치환에 따른 압전 및 유전 특성

Sr 치환에 따른 여러가지 압전 및 유전 특성을 측정 한 결과를 표 2 에 나타내었다. 표 2 에서 알 수 있듯이 유전상수(ϵ_r)은 3000 ~ 4500 사이이고 Q_m 도 100 이하의 값을 나타내고 있다. 유전상수 값이 기본 조성인 $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})_{0.375} Ti_{0.36} Zr_{0.265} O_3$ 보다 증가한 것은 Pb^{2+} 를 Sr^{2+} 로 치환함에 따라 큐리 온도(Curie Temperature) 를 낮추게 되기 때문에 상온에서의 유전상수 값이 높아진다고 판단된다. (그림 3 참조) K_p 값은 60% 이상의 값을 나타냈다. K_p 값이 높은 시편이 d_{31} 값도 높았으며 그 중에서 Sr을 5 mol% (S3)로 치환한 시편이 d_{31} 값이 최고치를 나타냈다. 따라서 음압을 높일수 있는 적당한 시편은 Sr을 5 mol% 치환한 것이라고 여겨진다.

3.3 압전 Buzzer 음압 특성

압전 Buzzer 의 입력은 4.8 V SIN 파를 인가하였고 출력은 dB로 나타내었다. 외부진동방식 압전 Buzzer의 음압 특성은 소자의 공진주파수에서 최고로 되며, 소자의 지지 방법에 따라 진동절 모양이 다르기 때문에 공진주파수 및 그 음압은 다르게 된다. 실험에 사용한 Buzzer 는 케이스의 공명효과를 이용하였기 때문에 쌍봉의 공진특성을 나타낸다.

3.4 압전 특성이 음압 특성에 미치는 영향

각 조성에 따른 압전정수(d_{31}) 값과 최대 음압 값을 표 3 에 나타내었다. 결과에서 알수 있듯이 d_{31} 값이 높으면 음압이 크게 되는 것을 알수 있다. 다시말하면, d_{31} 값이 크다는 것은 분극방향에 대한 직각방향의 신축이 크다는 것을 의미하기 때문에 압전소자의 굴곡진동을 크게한다. 또한 굴곡진동이 크다는 것은 공기를 진동시키는 힘이 크다는 것을 의미하므로 음압이 크게 되는 것이다. 이러한 사실을 바탕으로 Sr 을 치환한 PMN-PT-PZ 는 압전 Buzzer 에 적합한 조성이라고(특히 S3) 판단되며 압전세라믹의

두께를 100 μm 이하로 하면서 적당한 강도를 갖는 시편을 만들수 있는 가공기술이 개발된다면 압전 스피커에도 적합한 조성이라고 생각된다.⁽⁷⁾

4. 결 론

본 연구에서는 압전발음체 소자용 압전세라믹스로 3성분 계인 $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 조성을 선택 하여 이 조성의 Pb^{2+} 자리를 Sr^{2+} 로 부분적으로 치환하였다. 이 조성으로 만든 시편의 여러가지 재료 특성을 측정 한 후 압전Buzzer를 제작하여 buzzer 음압 특성을 측정 하였다. 그 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sr을 치환할수록 시편의 정방성은 떨어졌다.
2. Sr을 치환할수록 큐리온도가 낮아져 상온에서의 유전상수 값이 압전 Buzzer 적합하다고 생각되는 2000 을 넘는 3000 ~ 4500 사이의 값을 가졌다.
3. d_{31} 은 150 ~ 300 [10^{-12} C/N] 값을 가졌으며 그 중 Sr 5 mol%로 치환한 시편이 가장 높은 298 [10^{-12} C/N] 값을 가졌다.
4. 각 Buzzer의 최대음압은 70 ~ 95 dB 값을 가졌으며 그 중 가장 큰 최대 음압을 가진것은 d_{31} 이 가장 큰 Sr 5 mol% 치환 시편을 이용하여 만든 Buzzer 로 그 값은 91 dB 이었다.

< 참 고 문 헌 >

1. K.Okasaki, Ferroelectrics, Vol.41, pp 77-96, 1982
2. "壓電ブザー-發音體新技術", Electronics Technology Series, No 3 (1985)
3. Hiromu ouchi, Katsoo nagano, and Shigeru hayakawa, "Piezoelectric Properties of $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ Solid Solution Ceramics", J.Am.Ceram.Soc., 48[12] 630 - 35 (1965)
4. Frank kulsar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics with Lead Partially Replaced by Calcium or Strontium", J.Am.Ceram., Soc., 42[1] 49-51(1959)
5. G.S. Snow, J.Am.Ceram.Soc., Vol 56, No.2, pp 91-92 (1973)
6. Hiromu ouchi, J.Am.Ceram.Soc., 51 [3] 169-176 (1968)
7. エレクトロニクセラミクス 秋號 (1984)

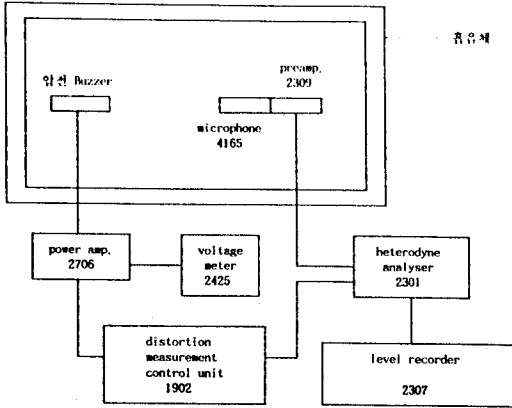


그림 1. 출력 음압 측정 시스템

표 1. X선 회절분석

시편 No.	격자상수			정방성	이론밀도 [g/cm ³]
	a(Å)	c(Å)	α(°)		
S1	4.032	4.086		1.031	8.06
S2	4.033	4.064		1.008	8.07
S3	4.043	4.071		1.007	8.05
S4	4.045		89.915		8.03
S5	4.044		89.798		7.99

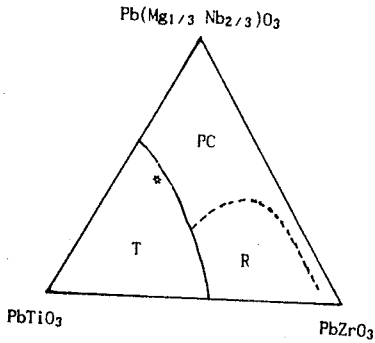


그림 2. Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}) - PbTiO₃ - PbZrO₃ 계 상도

표 2. 시편에 따른 압전 및 유전특성

시편 No.	밀도 [g/cm ³]	유전 상수 (ε _r)	Q _m	k _p [%]	d ₃₁ [10 ⁻¹² C/N]	S ₁₁ [10 ⁻¹² m ² /N]
S1	7.87	3122	90.9	60.1	154.78	15.03
S2	7.76	3418	74.38	66.3	227.00	12.85
S3	7.82	4475	76.28	66.5	298.00	18.83
S4	7.83	4390	77.93	64.0	280.30	13.78
S5	7.89	4791	51.90	62.3	258.09	14.37

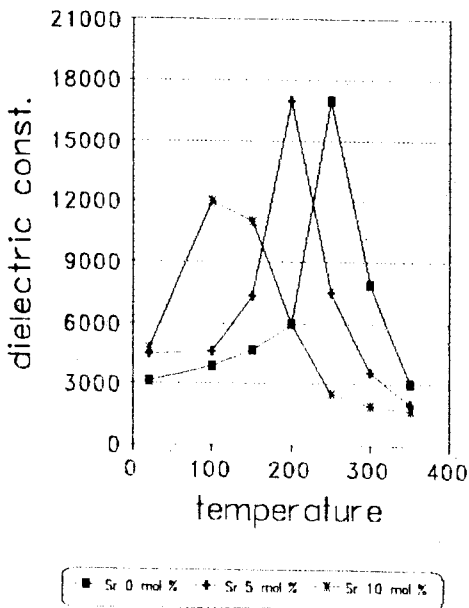


그림 3. Sr 치환량에 따른 유전상수 - 온도 곡선의 변화

표 3. 압전정수 d₃₁ 과 최대 음압 값

시편 No.	압전 정수 d ₃₁ [10 ⁻¹² C/N]	최대 음압 값 (dB)
S1	154.78	81.0
S2	227.00	85.5
S3	298.00	91.0
S4	280.30	88.7
S5	258.09	86.7