$PbTiO_3$계 세라믹스의 분극전계에 따른 전기적 특성

The Electrical Properteis of $PbTiO_3$ Family Ceramics as a Function of Poling Electric Field

김 성진*, 류 주현*, 이 수호**, 홍 재일#, 사공 건##
세명대학교* 영월공과대학** 동서울대학#, 동아대학교##
(S. J. Kim, J. H. Yoo, S. H. Lee, J. I. Hong, G. Sa-Gong)

Abstract

$PbTiO_3$ family ceramics can be used for the piezoelectric transformer using thickness extentional vibration mode because it is a material with the large anisotropy between electromechanical coupling factors k_t and k_p.However, $PbTiO_3$ family ceramics have a difficult poling condition on accout of its large anisotrophy. In this study, the structrual and piezoelectrical properties of $(Pb_{0.76}Ca_{0.24})[Ti_{0.96}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.04}]O_3$ system ceramics were investigated as a function of poling voltage in order to find the best poling condition, .

1. 서 론

최근들어 보다 소형,경량의 전자제품이 요구됨에 따라 이에 공급되는 power supply도 소형화가 되어야 한다. 이를 위해서 고주파수에서 스윗칭되는 power supply(컨버터)의 필요성이 증대되고 있다. 압전 세라믹스의 두께 방향 진동을 이용한 압전트랜스포머는 소형,경량 및 에너지 변환효율이 우수하여 이를 power supply로에 응용하고자 일본 및선진외국에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 두께 방향 진동 모드를 이용하는 압전트랜스포머를 제작하기 위해서는 전기기계결합계수 k_t와 k_p의 큰 이방성을 가져야 한다. 그러나 널리 사용되고 있는 PZT계 세라믹스는 우수한 k_t를 가지고 있지만, k_p 또한 크기 때문에 두께 방향 진동을 이용하는 경우 불요진동이 k_p에 의해 발생되어 우수한 두께 진동을 얻을 수가 없다. 따라서, 유전상수는 비교적 낮으나 전기기계 결합계수의 이방성(k_t/k_p)이 크고 큐리온도가 높아 온도 안정성을 가질 수 있는 $PbTiO_3$계 세라믹스가 각광을 받고 있다.[1] 그러나 $PbTiO_3$계 세라믹스는 정방성(c/a)이 매우 커서 소결시 균열이 발생하며, 분극하기 어려운등의 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Y. Yamashita등은 A-site인 Pb의 일부를 알칼리토류 금속인 Ba, Sr, Ca등으로 치환시키고 B-site에 소량의 $(Co_{1/2}W_{1/2})$를 고용시킨 것을 발표하였다.[2]따라서 본 실험에서도 A-site에 Ca를 B-site에 $(Mn_{1/3}Sb_{2/3})$를 치환시켜 소결의 안정성을 높이고자 하였다. 또한 분극전계의 변화에 따라 얻어진 각종 특성을 토대로 power supply용 압전트랜스포머의 제작시에 최적의 분극조건을 연구하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 분말은 $(Pb_{0.76}Ca_{0.24})[Ti_{0.96}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.04}]O_3$ 계 압전 세라믹스를 산화물 혼합법으로 준비하였으며, 850[℃]에서 2시간 하소한 다음 1[t/cm^2]의 압력으로 성형한후 1270[℃]에서 3시간 동안 소결하였다. 이렇게 제조된 시편을 연마한 후 초음파 세척기로 세척한 후 실크스크린법으로 전극을 부착하여 600[℃]에서 10분간 열처리 하였다. 그리고 모든 시편을 1~5[KV/mm]의 전계로

150[℃]의 실리콘 오일속에서 각각 30분과 1시간동안 분극처리하였다. 또한 EMAS의 규격에 따라 두께 방향 진동 모드는 17.5×1.7[mm], 경진동 모드는 17.5×1.1[mm]로 준비하여 전기기계 결합계수 k_t, k_p의 측정용으로 사용하였다. 유전상수는 LCR meter를 이용하여 계산식으로 구하였으며 전기적 특성은 Impedance Analyzer[HP 4194A]를 사용하였다. 또한 소결된 시편의 밀도는 아래의 식 (1)과 같이 구하였다.

$$\rho = \frac{A}{(A-B)} \times \rho_0 \quad \text{---------- (1)}$$

여기서 A는 시편의 공기중의 무게이며, B는 물속의 현수무게이다. 또한 ρ_0는 물의 밀도이다.

3. 실험결과 및 고찰

본 실험에 사용된 시편의 밀도는 6.8~6.9 [g/cm^3]으로 비교적 균일하게 얻었으며, 유전상수도 230 정도로 순수 $PbTiO_3$ 세라믹에 비하여 많이 증가되었다. 그림1은 150℃에서 측정된 히스테리시스곡선으로 X축은 전계 E로 6.81 Kv/Cm/div Y축은 분극P로 0.98 μC/Cm2/div을 나타내고 있다. 따라서 항전계가 8.51KV/Cm이고 잔류분극은 1.66 μC/Cm^{2}임을 보였다.

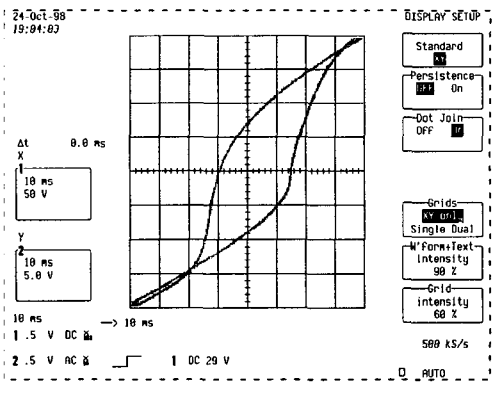

그림 1. 히스테리시스곡선

기계적 품질계수 Q_m의 분극전계 의존성을 그림 2에 나타내었다. 분극전계의 증가에 따라 기계적 품질계수는 2Kv/mm를 경계로하여 2Kv/mm까지는 증가하다가 2Kv/mm이후에는 감소하는 경향을 나타내고 있다.이는 분극시간이 30분에 비해 1시간으로 증가하였을 때 더욱 크게 감소하였다.이는 90° 도메인의 회전에 의해 내부마찰이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

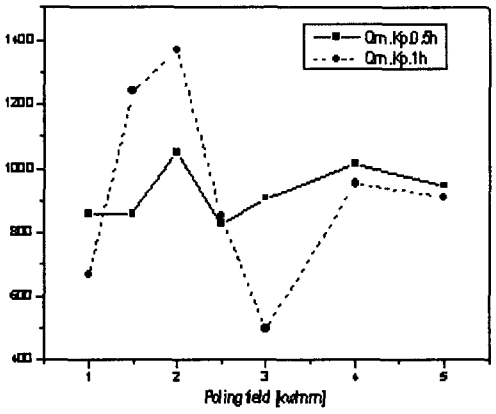

그림 2. 분극전계에 따른 기계적 품질계수

그림 3에 두께 진동 모드를 이용한 power supply (컨버터)의 제작을 위해 중요한 상수인 전기기계 결합계수 k_t와 k_p를 나타내었으며, 분극전계의 증가에 따라 k_t는 증가함을 알 수 있다. 이는 90° 도메인의 배향이 분극전계의 증가에 의해 많이 이루어 진 것으로 생각된다. 그러나 k_p의 값이 작은 값을 나타내어 전기기계 결합계수의 이방성이 우수하여 두께 진동을 이용하는 소자에는 매우 우수할 것으로 사료된다. 또한 분극시간이 30분 보다도 1시간에서 비교적 낮은 전계에서 전기기계결합계수가 크게 나타났다.그러나 전계가3[KV/mm]이상의 분극전계에서는 30분 과 1시간에 분극시간에서 별 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 항전계가 0.85 Kv/mm이므로 이것의 적어도 3배인 2.55Kv/mm이상에서는 분극이 포화되기 때문인 것으로 생각된다. 따라서, k_t의 증가폭이 소폭으로 증가됨을 알 수 있었다.

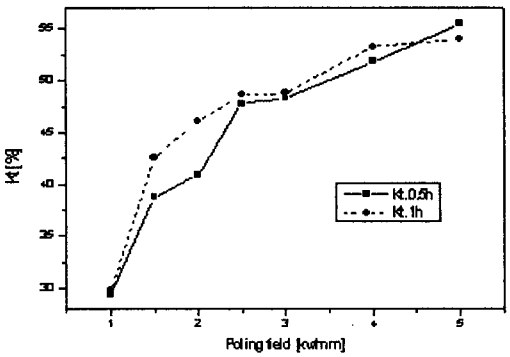

그림 3. 분극전계에 따른 전기기계 결합계수(Kt)

그림 4에 압전정수인 d_{33}의 값을 나타내었다. 분극전계의 증가에 따라 d_{33}값도 Kt와 같은 경향으로 증가하였다. 또한 표 1에 분극전계에 따른 제반 특성들을 정리하였 두었다.

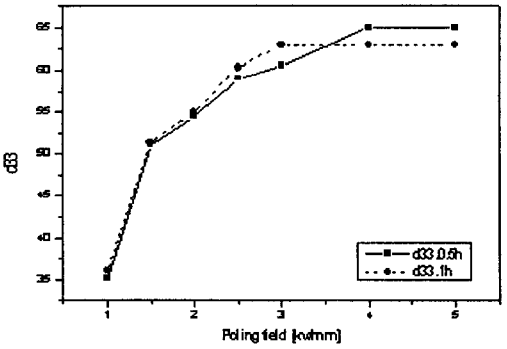

그림4.분극전계에따른압전정수 d_{33}(*10^{-12}C/N)

표 1. 분극전계에 따른 제반 특성

E \ Pro. [kv/mm]	공진주파수 [MHZ]	반공진 주파수 [MHz]	전기기계결합계수[%]	압전상수 (d_{33})[*10^{-12} C/N]
1.0	1.35	1.401	29.4	35.1
1.5	1.35	1.467	38.7	51.1
2.0	1.372	1.48	40.94	54.4
2.5	1.331	1.483	47.85	59
3.0	1.344	1.501	48.3	60.5
4.0	1.318	1.502	51.8	65
5.0	1.341	1.565	55.48	65

(a) Kt모드 (30분 poling)

E \ Pro. [kv/mm]	공진 주파수 [MHz]	반공진 주파수 [MHz]	전기기계 결합계수 [%]	압전 상수 (d_{33}) [*10^{-12}C/N]
1.0	1.372	1.429	29.9	36.1
1.5	1.369	1.464	42.6	51.4
2.0	1.337	1.476	46.05	55
2.5	1.331	1.489	48.6	60.3
3.0	1.336	1.496	48.78	63
4.0	1.3	1.495	53.27	63
5.0	1.3	1.502	53.99	63

(b) Kt모드 (1시간poling)

E \ Pro. [kv/mm]	공진 주파수 [KHz]	반공진 주파수 [KHz]	전기기계 결합계수 [%]	기계적 품질 계수
1.0	159.08	159.21	4.5	858
1.5	159	159.14	4.7	860
2.0	159.5	159.69	5.48	1050
2.5	158.52	158.68	5.05	829
3.0	158.84	159	5.04	907
4.0	161.84	161.9	4.5	1013
5.0	162.305	162.43	4.5	949

(c) Kp모드 (30분poling).

E \ Pro. [kv/mm]	공진 주파수 [KHz]	반공진 주파수 [KHz]	전기기계 결합계수 [%]	기계적 품질 계수
1.0	158.98	159.14	5.04	667
1.5	159.59	159.73	4.71	1241
2.0	157.59	157.69	4	1367
2.5	159.71	159.86	4.87	852
3.0	160.5	160.73	6.01	497
4.0	159.621	159.75	4.54	954
5.0	162.221	162.35	4.5	911

(d) Kp모드 (1시간poling)

4결 론

$Pb_{0.76}Ca_{0.24}[Ti_{0.96}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.04}]O_3$ 계 압전 세라믹스의 분극전계에 따라 다음과 같은 결론은 얻었다.

(1) 분극 전계를 증가함에 따라 90 ° 도메인 회전에 의해 전기기계 결합계수 K_t가 증가하였다.

(2) 분극전계를 증가함에 따라 압전 d_{33}상수도 점차 증가하였다.

(3) 전기기계 결합계수 K_p는 10%미만의 작은 값을 나타내었다.

(4) 기계적 품질계수 Q_m은 2Kv/mm를 경계로 점차 감소하였다.

감사의글

본 논문은 1998년도 한국과학재단의 핵심전문과제 (과제번호:981-0904-014-1)의 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic press, p. 135, 1975.

2. Y. Amashita, et. al., "(Pb,Ca)((Co$_{1/2}$Sb$_{1/2}$) Ti)O_3 Piezoelectric Ceramics and Their Applications", Jpn. J. Appl., phy. 20, suppl, 20-4, p. 183, 1981.

3. L. Pardo, et. al. "Role of 90° Domains on the Electromechanical Anisotropy of Ca Modified $PbTiO_3$ Ceramics", Ferroelectrics, .Vol. 94, p. 189, 1989.

4. D. Damjanovic, T. R. Cururaja, S. J. Jang and L. E. Cross, Ame. Cer. Soc. Bull., Vol 64, No. 4, p. 699, 1987.