

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

정광현, 유경진, 이상호, 이창배, 류주현, 정영호*, 이덕출**
세명대학교, 전력연구원*, 인하대학교**

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

Kwang-Hyun Chung, Kyung-Jin Yoo, Sang-Ho Lee, Chang-Bae Lee, Ju-Hyun Yoo,
Yeong-Ho Jeong*, and Duck-Chool Lee**
Semyung Univ., KETRI*, Inha Univ.**

Abstract : In this paper, in order to develop low temperature sintering $PbTiO_3$ -system piezoelectric ceramics for thickness-vibration-mode piezoelectric transformer, $Pb_{0.76}Ca_{0.24}[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.04}Ti_{0.96}]O_3$ ceramics using 0.25wt% $CaCO_3$ and 0.2wt% Li_2CO_3 as sintering aids were manufactured according to the variation of poling field. Specimens could be sintered at the sintering temperature of 930°C. The piezoelectric properties increased according to the increase of poling field and showed the maximum values ($kt=0.49$, $Q_{mt}=1816$, and $d_{33}=81.4pC/N$) under 6.5kV/mm.

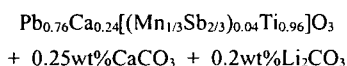
Key Words : piezoelectric ceramics, poling field, sintering temperature, piezoelectric properties

1. 서 론

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 특히, 고휘도 LED가 기존의 형광등 조명에 대한 대체조명으로 확산됨에 따라, LED를 구동하기 위한 DC-DC컨버터시장이 굉장한 속도로 발전되고 있는 실정이다. 두께진동을 이용한 압전변압기는 공진주파수를 1MHz 이상으로 할 수 있기 때문에 변압기를 소형화 할 수 있고, 고전력밀도(30W/cm²이상)를 갖게 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한, 압전세라믹스에서 전기기계결합계수의 이방성(kt/kp)이 큰 $PbTiO_3$ 계 압전세라믹스는 두께방향 진동모드로 동작하는 압전변압기에 적용하기에 적합한 특성을 가지고 있다. 그러나, 순수한 $PbTiO_3$ 계 세라믹스는 큐리온도가 490°C로 매우 높고, 큰 격자 왜형(c/a) 및 비저항이 $10^7 \sim 10^8 \Omega/cm$ 으로 대단히 작기 때문에 분극(poling)이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 따라서, 본 연구에서는 이를 개선시키기 위하여 $CaCO_3$ 및 $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 를 적정량 치환하고, 동시에 저온소결특성을 조사하기 위하여 소결조제로서 $CaCO_3$ 및 Li_2CO_3 를 첨가하여 분극전계에 따른 압전특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



조성에 따른 시료는 $10^{-4}g$ 까지 평량하여 아세톤을 분산

매로 3mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에서 900°C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말에 소결조제로서 0.25wt% $CaCO_3$ 와 0.2wt% Li_2CO_3 를 첨가하고 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5% 수용액) 8%를 첨가하고 13mmφ 몰더로 1ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 600°C에서 3시간동안 결합제를 취발시킨 뒤, 930°C의 온도에서 1시간 30분간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 도포한 뒤, 열처리 후 120°C의 절연유 속에서 4~7kV/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, d_{33} -meter(APC)를 사용하여 압전상수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제작된 시편은 930°C의 소결온도에서 6.73g/cm³의 밀도를 나타내며 소결될 수 있었다. 따라서, 본 실험에 소결조제로서 적용한 $CaCO_3$ 와 Li_2CO_3 는 기본조성의 저온소결을 유도하는데 적합한 것으로 판단된다.

그림 1은 분극전계에 따라 제작된 시편의 전기기계결합계수(kt)를 나타낸 것이다. 분극전계의 증가에 따라 전기기계결합계수는 증가하여, 5.5kV/mm이상 인가시 점차 포화하는 특성을 나타냈으며, 6.5kV/mm에서 0.49로 최대값을 나타냈다. 또한, 7kV/mm이상의 전계하에서는 누설전류의

발생으로 분극할 수 없었다. 이러한 결과는 분극전계의 증가에 의한 도메인의 이동도가 증가하여 분극효율이 증가한 것으로 생각되며, CaCO_3 및 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 치환으로 비저항이 증가하여 누설전류의 영향을 감소시킨 것으로 판단된다. 그림 2는 분극전계에 따라 제작된 시편의 기계적품질계수(Q_{mt})를 나타낸 것이다. 분극전계의 증가에 의하여 5kV/mm까지는 도메인 이동도의 증가로 인하여 다소 감소하는 특성을 나타내었고, 그 이상에서는 도메인의 안정화로 증가하여 6.5kV/mm의 전계시 1816으로 최대값을 나타냈으며, 7kV/mm에서는 과잉전계에 의한 미세 crack 발생과 더불어 누설전류로 인하여 크게 감소하는 특성을 나타내었다. 그림 3은 분극전계에 따라 제작된 시편의 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. 분극전계의 증가에 따라 분극효율의 증가로 압전상수는 전기기계결합계수와 같은 경향으로 증가하는 특성을 나타내었으며, 6.5kV/mm시

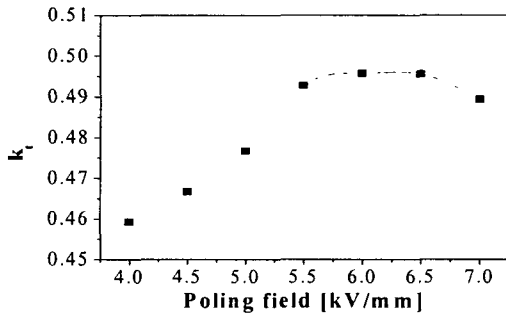


그림 1. 분극전계에 따른 전기기계결합계수(k_t)

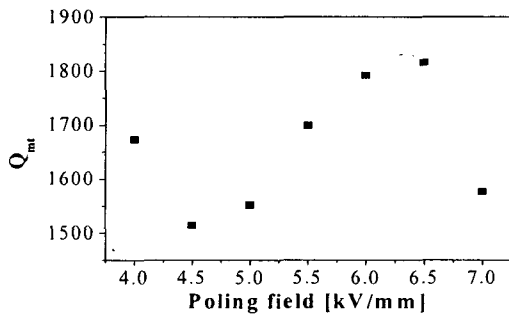


그림 2. 분극전계에 따른 기계적품질계수(Q_{mt})

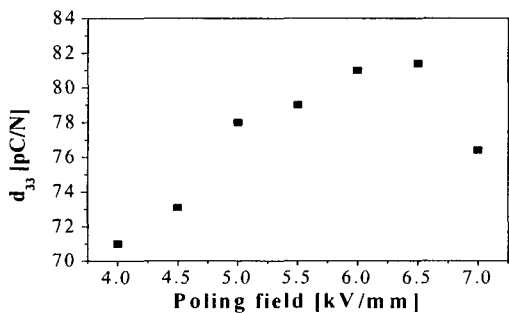


그림 3. 분극전계에 따른 압전상수(d_{33})

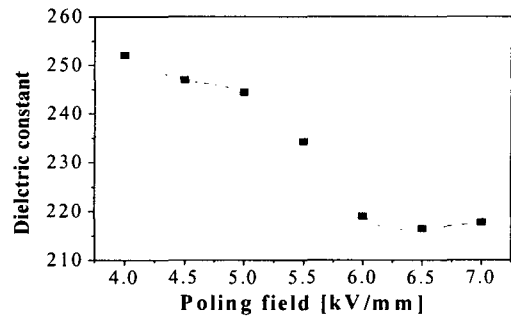


그림 4. 분극전계에 따른 유전상수

81.4pC/N으로 최대값을 나타내었다.

그림 4는 분극전계에 따라 제작된 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 분극전계의 증가에 따라 유전상수는 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 분극전계의 증가로 인한 누설전류의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 표 1에 분극전계에 따라 제작된 시편의 물성을 나타내었다.

표 1. 분극전계에 따라 제작된 시편의 물성

Poling time [min]	E [kV/mm]	k_t	Q_{mt}	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

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℃의 온도에서 소결할 수 있었다.
2. 분극전계의 증가에 따라 압전특성은 증가하는 특성을 나타냈다.
3. 6.5kV/mm의 분극 전계하에서 압전특성은 $k_t=0.495$, $d_{33}=81.4\text{pC/N}$, $Q_{mt}=1816$ 으로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

감사의 글

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