

Bi₂O₃ 첨가량에 따른 (Pb,Ca,Sr)Ti(Mn,Sb)O₃ 세라믹스의 유전 및 압전특성

김도형, 이상호, 류주현, 홍재일*
세명대학교, 동서울대학교*

Dielectric and Piezoelectric Characteristics of (Pb,Ca,Sr)Ti(Mn,Sb)O₃ Ceramics with the amount of Bi₂O₃ addition

Do-Hyung Kim, Sang-ho Lee, Ju-Hyun Yoo, Jae-il Hong*
Semyung Univ. Dongseoul collage*

Abstract : In the study, in order to develop low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric transformer, (Pb,Ca,Sr)Ti(Mn,Sb)O₃ ceramics were fabricated using Na₂CO₃, Li₂CO₃, MnO₂ and Bi₂O₃ as sintering aids and their dielectric and piezoelectric properties were investigated according to the amount of Bi₂O₃ addition. At the sintering temperature of 900 °C, density, thickness vibration mode electromechanical coupling factor (k_t), thickness vibration mode mechanical quality factor (Q_m) and dielectric constant (ε_r) showed the optimum value of 6.94[g/cm³], 0.497, 3,162 and 209, respectively, for multilayer piezoelectric transformer application.

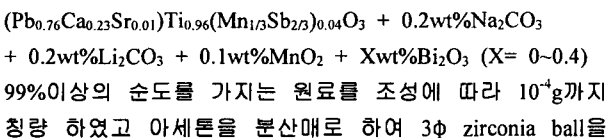
Key Words : Low temperature sintering, PbTiO₃, Multilayer piezoelectric transformer

1. 서론

최근 압전 세라믹 기술의 급속한 발전과 함께 압전체를 이용한 압전 디바이스의 개발도 급속하게 이루어지고 있다. 압전 세라믹스의 두께방향 진동을 이용한 압전변압기는 소형, 경량 및 에너지 변환효율이 우수하여 이를 공 급전원장치로 이용하려는 연구가 활발히 진행 중이다. 순수한 PbTiO₃계 세라믹스 높은 큐리온도(490°C), 유전상수의 작은 경시변화율, 전기기계결합계수의 이방성(k_t/k_p)이 크기 때문에 두께방향 진동모드로 동작하는 압전변압기에 적용하기에 적합한 특성을 가지고 있다. 그러나 큐리온도에서 급격한 격자상수의 변화로 인한 갑작스러운 Strain의 발생과 큐리온도 이하에서 매우 큰 격자왜형(c/a)으로 인한 비등방적 열팽창 때문에 세라믹스가 잘깨지므로 원하는 소결체를 얻기가 매우 어렵다. 또한 높은 항전계와 상대적으로 낮은 전기저항 때문에 분극(poling)이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 저온소결 적층형 압전변압기를 개발하기 위하여 (Pb,Ca,Sr)Ti(Mn,Sb)O₃ 세라믹스에 Na₂CO₃, LiCO₃, MnO₂, Bi₂O₃를 소결조제로 사용하여 Bi₂O₃의 첨가량을 변화시켜 900°C의 소결온도에서 저온 소결하여 그 압전 및 유전 특성을 관찰하였다.

2. 실험

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 볼밀 한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조한 뒤, 알루미늄 도가니로 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료는 Na₂CO₃, Li₂CO₃, MnO₂, Bi₂O₃를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5% 수용액) 7wt%를 첨가하고 13φ의 몰더로 1ton/cm²의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강 온도구배를 3°C/min로 하여 900°C의 온도에서 1시간 30분간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1.1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 650°C에서 10분간 열처리하였고 120°C의 절연유 속에서 45[kV/cm]의 직류전계를 20분간 인가하여 분극 하였다. 분극 된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 impedance특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 결정구조는 XRD(X-Ray Diffraction)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 Bi₂O₃ 첨가량 변화에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. Bi₂O₃ 0.1wt% 일 때 밀도는 6.94[g/cm³]으로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 약 690 [°C]의 융점을 가지는 Bi₂O₃와 Li₂CO₃ 반응에 의한 액상이 시편의 소결반응을 촉진시켰기 때문인 것으로 사료되며 0.1wt% 이후의 감소하는 경향은 액상의 과다형성으로 인한 결과로 사료된다.

그림 2는 Bi₂O₃ 첨가량 변화에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편은 회절각 45° 부근에서 (002) 와 (200) 피크를 볼 수 있었다. 이는 모든 시편에서

정방정계의 구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. 정방성 (c/a)은 Bi₂O₃ 첨가량이 증가 할수록 감소하는 특성을 나타내고 있다. 이러한 결과는 Bi₂O₃가 격자 내에 일부가 침투하여 이방성을 감소시키기 때문이다.

그림 3은 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 Bi₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있는데 이러한 결과는 Bi₂O₃와 Li₂CO₃의 액상에 따른 grain size의 증가에 의한 결과로 사료된다.

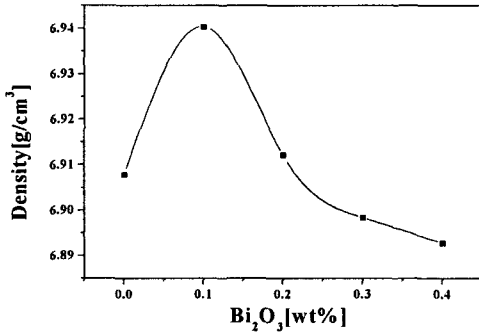


그림 1. Bi₂O₃ 첨가량에 따른 밀도

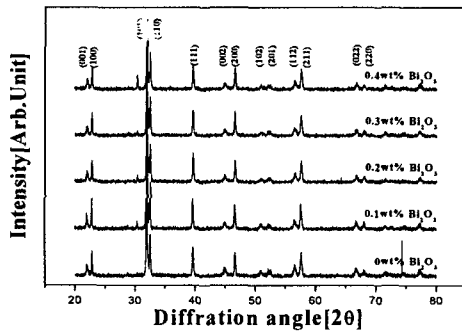


그림 2. Bi₂O₃ 첨가량에 따른 X선 회절 패턴

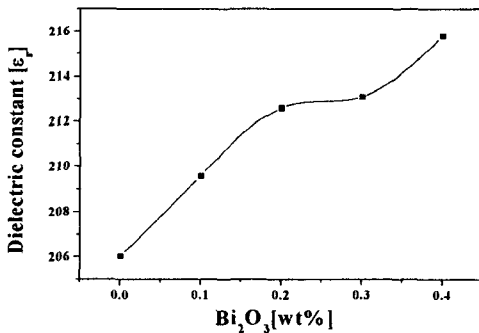


그림3. Bi₂O₃ 첨가량에 따른 유전상수

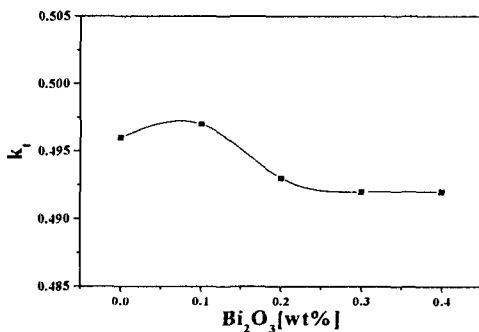


그림4. Bi₂O₃ 첨가량에 따른 전기기계결합계수

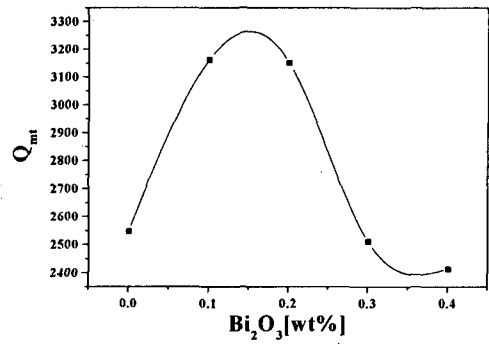


그림5. Bi₂O₃ 첨가량에 따른 기계적품질계수

그림 4는 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 전기기계결합계수(k_t)을 나타낸 것이다. 전기기계결합계수는 Bi₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 미세하게 0.1wt%까지 증가하다가 감소하는 특성을 보이고 있다.

그림 5는 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. Bi₂O₃ 첨가량이 0.1wt%일 때 기계적품질계수의 값은 3162로 최대값을 보이고 0.3wt%에서 급격하게 감소하였다.

표 1. Bi₂O₃ 첨가량에 따른 시편의 물성

Sintering Temp.[°C]	Bi ₂ O ₃ [wt %]	Density [g/cm ³]	Dielectric constant	k _t	Q _m	d ₃₃ [pC/N]
900	0	6.9078	206.1	0.496	2547	69.4
	0.1	6.9403	209.6	0.497	3162	69.4
	0.2	6.9121	212.6	0.493	3151	70.5
	0.3	6.8984	213.1	0.492	2512	70.8
	0.4	6.8928	215.8	0.492	2414	70.9

4. 결론

본 연구에서는 두께진동모드 적층형압전변압기에 적용하기 위한 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위하여 (Pb,Ca,Sr.)Ti(Mn,Sb)O₃ 세라믹스에 Na₂CO₃, Li₂CO₃, MnO₂와 Bi₂O₃를 소결조제로 사용하여 Bi₂O₃의 첨가량에 따라 시편을 제작 하여 다음과 같은 결론을 얻었다

1. Bi₂O₃ 첨가량에 따라 밀도는 0.1wt%일때 최고값을 보이고 이후에 감소하는 특성을 나타내었다.
2. 모든 시편에서 특성 피크인 (002), (200)피크를 나타내어 정방정상의 특성을 나타내었다.
4. 900 °C의 소결온도에서 0.1wt%의 Bi₂O₃ 첨가된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수는 각각 6.94[g/cm³], 0.497, 3,162, 209로 최적의 특성을 보였다.

감사의 글

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