

압전세라믹 $(Pb_{1-x}Ca_x)$
 $((Co_{\frac{1}{2}}W_{\frac{1}{2}})_yTi_{1-y})O_3 + (MnO_2, NiO)$ 계의
 제조와 그특성
 Fabrication and Properties of
 $(Pb_{1-x}Ca_x)((Co_{\frac{1}{2}}W_{\frac{1}{2}})_yTi_{1-y})O_3 + (MnO_2, NiO)$
 piezoelectric ceramic

*문 동 진(Moon, D. J.)
 **도 시 흥(Doh, S. H.)
 ***장 지 원(Chang, J. W.)

요 약

PbTiO₃는 perovskite 구조를 가진 강유전체로써 Curie 온도가 높고 유전율이 작아 고온, 고주파재료로 주목되어 왔으나 curie 온도 이하에서 결정이방성(C/a)이 크기 때문에 소결 후 결정립(grain)이 입계(grain boundary)에서 분리되어 치밀하고 기계적으로 강한 세라믹을 얻을 수 없었고, 항전력이 커 분극이 어려워 실용화 되지 않았다.

본 연구에서는 PbTiO₃에 Pb 일부를 Ca로 치환하고 Mn, Ni, Co 및 W의 산화물을 첨가하여 치수가 크고 기계적으로 강한 세라믹을 제조하였고, 그 분극 조건도 PZT의 분극 조건과 같은 정도로 개선하였다. 그리고 결합계수 이방성(Kt/Kp)이 5~6으로 크고, 기계적 품질계수 Q_m이 310~480 정도로 낮으며, 유전상수가 200대의 값으로 PZT 보다 1/5정도 작은 고온, 고주파, 광대역 초음파 발진자 재료로 적합한 압전세라믹을 제조 연구하였다.

*부산수산대학교 응용물리학과 조교
 **부산수산대학교 응용물리학과 부교수
 ***부산수산대학교 응용물리학과 교수

ABSTRACT

Modified PbTiO_3 piezoelectric ceramics added with 0.2, 0.25, 0.3 mol of CaCO_3 and 0.04 mol of ($\text{Co}_\frac{1}{2} \text{W}_\frac{1}{2}$) and 0.05 mol of MnO_2 and NiO have been fabricated.

These ceramics can be poled sufficiently within 10 minutes at 100°C under about d.c. field of 40 kv/cm. Detailed measurement was performed on dielectric constants, curie temperatures, elastic and piezoelectric properties and coupling factors for the fabricated ceramics.

The most value of the piezoelectric coupling factors was coupling factor of thickness mode kt and its value for 0.25 mol of Ca was about 45%. Dielectric constants of ϵ_{11}^T and ϵ_{33}^T for 0.25 mol of Ca were 242 and 260, and coupling factor ratio (kt/Kp) and Q_m were 6 and 357 respectively.

I. 서 론

PbTiO_3 (1, 8)는 perovskite 구조를 가진 강유전체로서 Curie 온도가 490°C 로 다른 압전 세라믹에 비해 비교적 높은 편이다.

Curie 온도 이하에서 결정 이방성(C/a)이 크기때문에 소결 후 결정립(grain)이 입계(grain boundary)에서 분리되어 치밀하고 기계적으로 강한 세라믹을 얻을 수 없었다. 또한 항전력이 크고 분극이 어려워 오랜 기간 동안 실용화 되지 않았다.

Ueda와 Ikegami (2,3)는 PbTiO_3 세라믹에 소량의 산화물(Bi, Zn, Nb)을 첨가하여 결정립의 성장을 억제하고 입계의 결합강도를 증가시켰다. 이들은 PbTiO_3 에 Lq_2O_3 와 MnO_2 를 동시에 첨가하여 고밀도이며, 기계적 강도가 크고 쉽게 분극시킬 수 있는 세라믹을 개발하였다. 그 후 Carl (4)은 교류 전장하에서 La와 Mn을 첨가한 PbTiO_3 세라믹의 강유전성을 연구하였다. Yamashita (5) 등은 $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 압전세라믹을 제조하여 두께 진동 모우드의 전기기계 결합계수(Kt)가 0.51인 것을 얻었다.

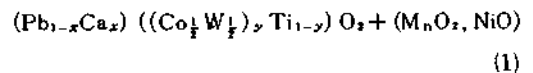
본 연구에서는 PbTiO_3 에서 Pb 일부를 Ca로 치환하고 Mn, Ni, Co 및 W의 산화물을 첨가하여 결합계수 이방성(Kt/Kp)이 크고, 분극이 용이하며, 유

전상수가 적은 비교적 치수가 큰 압전 세라믹을 제조하였다. 그리고 제조된 전세라믹의 전기기계 결합계수, 탄성정수, 유전상수 등을 공진법(resonance method)에 의하여 구하였다.

II. 실험방법

1. 세라믹 제조

PbTiO_3 계 압전 세라믹을 제조하기 위한 기본조성은 식(1)과 같다.



여기서 y는 0.04 mol, MnO_2 와 NiO 는 0.05 mol로 고정시켰고, x는 0.2 mol, 0.25 mol 및 0.3 mol로 변화시켰다.

본 연구에서는 사용된 원료는 특급 시약 PbO (林純藥), TiO_2 (純正化學), CaCO_3 (藥理化學), NiO (純正化學), MnO_2 (島久藥品), CoO (片山化學), W_2O_5 (片山化學)이었다. 그림 1은 본 연구에서의 PbTiO_3 계 압전 세라믹의 제조과정을 나타낸다.

기본조성식(1)에 따라 각 원료를 디지털저울(Digital Balance 840083, W. T. Avery)을 사용하여,

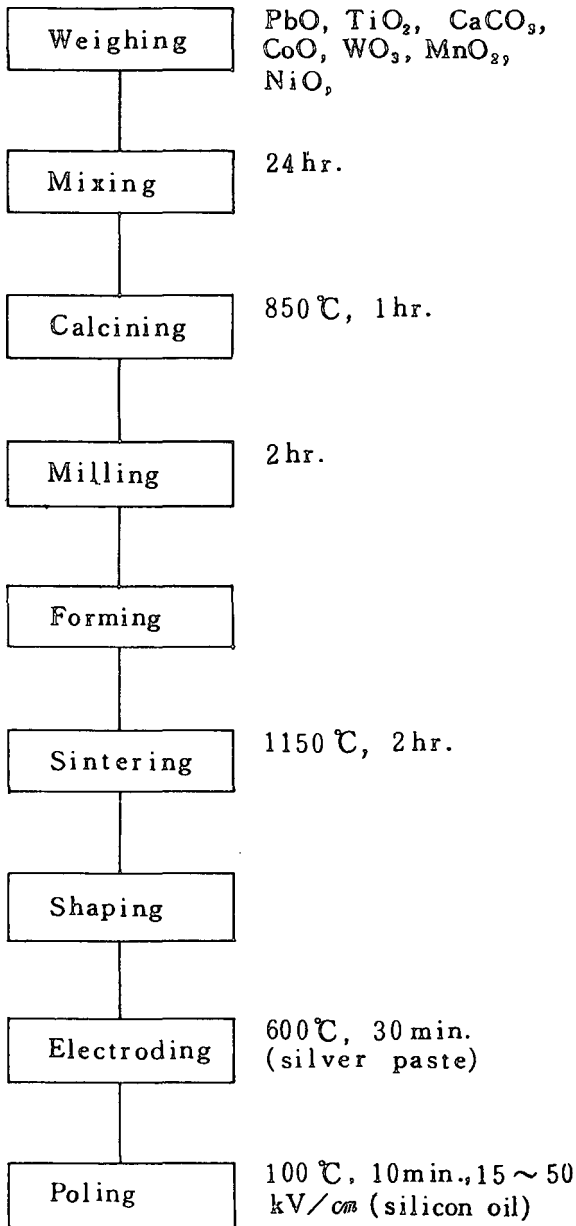


그림 1 Sample preparation process.

1/10mg까지 정확히 무게를 달고, 이것에 이온교환수를 넣어 alumina ball mill을 사용하여 24시간 혼

합 분쇄한 후 $100 \sim 120^\circ C$ 에서 건조시켰다. 이것을 agate mortar를 사용하여 30분 동안 분쇄한 후 유압기로 $800 kg/cm^2$ 에서 1시간 가소하였다. 가소한 시료는 다시 agate mortar를 사용하여 300mesh ($D \phi 0.04mm$)이하로 분쇄한 후 결합제로 5%의 P. V. A. (Shinyo pure chemicals Co. G. R.) 용액을 가하여 $1,000 kg/cm^2$ 에서 두께 1cm 직경 2cm의 크기로 가압 성형하였다. 이것을 전기로 속에서 완전히 건조시킨 후 $1,150^\circ C$ 에서 2시간 소결시켰다. 소결한 시편을 압전 소자로 가공하기 위하여 1,200 mesh SiC (abrasive paper)을 사용하여 연마한 후 silver paste로 전극을 부착하고 $100^\circ C$ silicon oil속에서 10분간 $15 \sim 50 kV/cm$ 의 직류 고전계하에서 분극 처리하였다. 시료에 전극을 부착하기 전에 시료 표면의 오염을 제거하기 위하여 아세톤, 알콜, 증류수의 순서로 초음파 세척기 (Ultrasonic Wave Generator 6,775, Kaijo Denki Co.)를 사용하여 세척하였다.

2. 시편 제조

제작된 세라믹을 각 진동 모드에 진동자를 만들기 위하여 자동시편 절단기 (Microslice Automatic Slicing Machine, Cambridge Instruments)를 사용하여 그림 2와 같이 절단하였다. 여기서 Z 축이 분극축을 나타내고 빗금친 면은 전극면을 표시하며 그 크기와 명칭은 표 1과 같다.

3. 측 정

1) 유전상수 측정

온도 변화에 대한 유전상수를 측정하기 위한 장치는 그림 3과 같다. 이때 측정 장치로는 자동 LCR 측정기 (Automatic LCR meter 4,225, Wayne kerr)를 사용하였고, 시편은 $40 kV/cm$ 고전계하에서 분극처리한 두께 진동자를 사용하였다. 측정시 주파수는

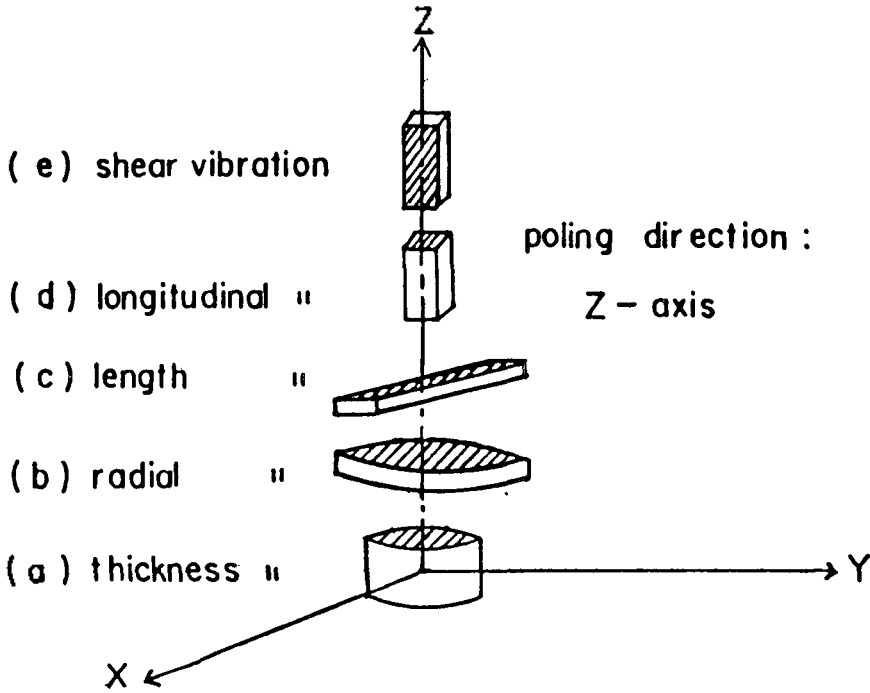


그림 2 Shapes of vibrator.

표 1 Name and dimensions of vibrator.

symbol	name	dimensions	poling direction
a	thickness	2.5 mmT × 3.2 mmD φ	Z - axis
b	radial	1.0 mmT × 15 mmD φ	"
c	length	3.0 mmW × 14 mmL × 1 mmT	"
d	longitudinal	1.5 mmW × 1.5 mmL × 5 mmT	"
e	shear	2.0 mmW × 6 mmL × 1 mmT	"

(W: width L: length T: thickness D φ: diameter)

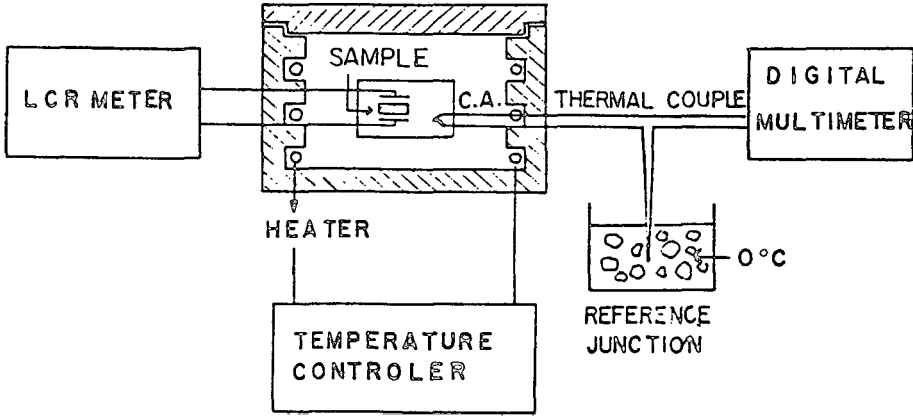


그림 3 Measurement of dielectric constant.

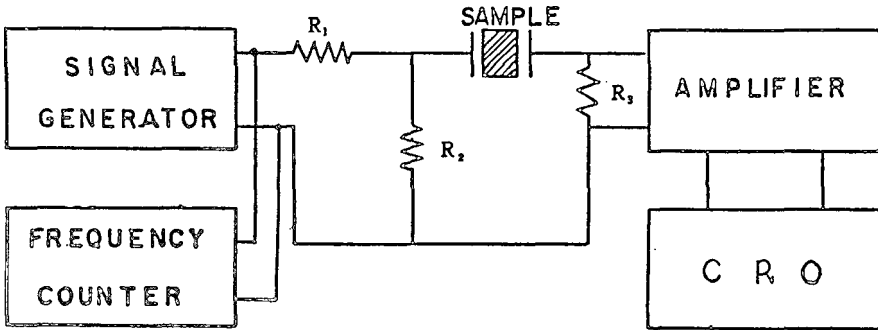


그림 4 Measurement of resonance frequency.

1 KHz로 고정시켰고 측정온도에서 시료는 온도를 약 10분간 안정시킨 후 측정하였다. 주파수에 따른 유전상수를 측정하기 위하여 Q-meter(QM-161 Meguro Electronics)을 사용하였으며, 100 KHz~1 MHz 까지 측정하였고, 유전상수의 변화가 큰 주파수 영역에서는 더욱 세분화하여 측정하였다.

kard)를 사용하여 공진, 반공진 주파수, $\tan \delta$ 및 임피던스를 측정하였다. 측정시 전송회로에서 R_1 는 공진시 시료의 임피던스의 3 배보다 작도록하고, R_3 는 공진-반공진 주파수에서 R_2 양단의 전압변동이 1 dB이하가 되도록 선정하였다.

2) 공진-반공진 주파수 측정

그림 4 와 같은 전송회로와 저주파 임피던스 분석기(LF Impedance Analyzer 4192A, Hewlett Pac-

III. 결과 및 고찰

그림 5는 Ca를 20mol%, 25mol%, 30mol% 첨가한 $PbTiO_3$ 계 압전 세라믹의 분극 전압과 두께

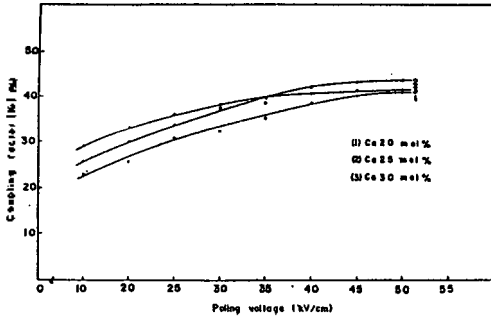


그림 5 Thickness coupling factor dependence of poling field.

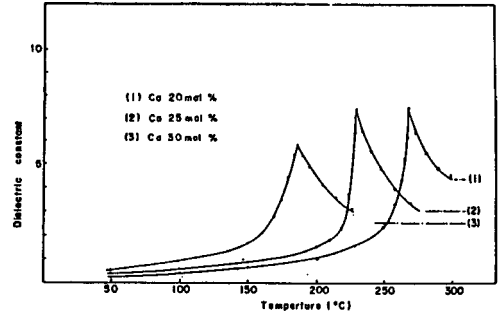


그림 7 Dielectric constant vs. temperature.

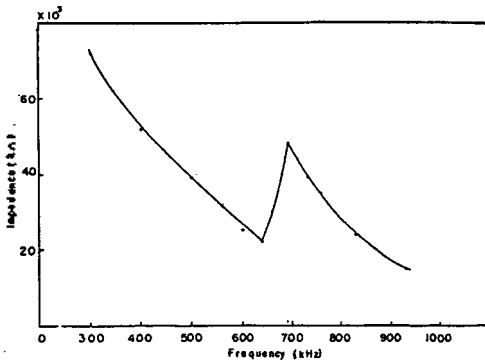


그림 6 Characteristic of impedance vs. frequency.

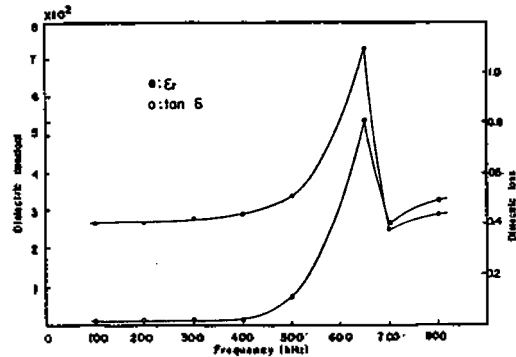


그림 8 Variation of dielectric constant and dielectric loss vs. frequency.

진동 모드에 전기기계 결합계수(Kt)의 관계를 나타낸다. $PbTiO_3$ 세라믹의 전기기계 결합계수가 분극 온도보다 분극 전압에 강하게 의존하므로 분극 온도를 $100^\circ C$ 로 하여 분극 전압을 충분히인가할 수 있도록 하였다. Ca 량을 많이 첨가할수록 결합계수 Kt는 낮은 전압에서 포화현상이 나타났으며, 25 mol%일때 결합계수는 44%로 가장 크게 나타났다. 그러므로 $PbTiO_3$ 계 세라믹의 분극 조건이 PZT에서와 거의 같음을 알 수 있었다.

그림 6은 Ca를 25mol% 첨가한 두께 진동자에 대한 임피던스-주파수 특성을 나타낸다. Ca를 20 mol% 및 30mol% 첨가한 두께 진동자를 같은 크기로 한 경우도 600~700 KHz의 동일한 주파수영역

에서 공진, 반공진 주파수가 나타났다. 이것은 $PbTiO_3$ 계 압전 세라믹의 공진, 반공진 주파수는 Ca의 첨가량에 무관하며 단지 시편의 크기에 의해 결정되는 것을 알 수 있다.

그림 7은 Ca를 20mol%, 25mol% 및 30mol% 첨가한 경우 유전상수의 온도 특성을 나타낸다. 이때 Curie 온도는 각각 약 $270^\circ C$, $230^\circ C$ 및 $185^\circ C$ 이었고, Ca 량이 증가할수록 Curie 온도가 낮게 나타났다.

그림 8은 Ca를 30mol% 첨가한 두께 진동자의 주파수 변화에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸다. 유전상수와 유전손실을 주파수의 증가에 따라 400 KHz까지는 변화가 일정하며 공진 주파수에 이

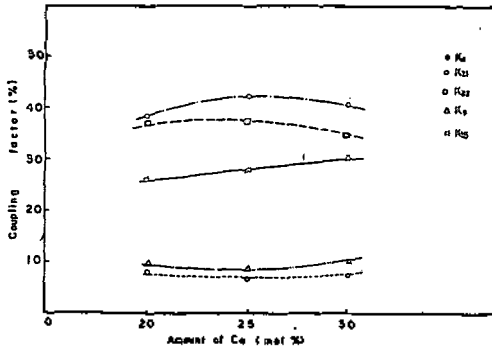


그림 9 Coupling factor of various vibration mode as function of composition.

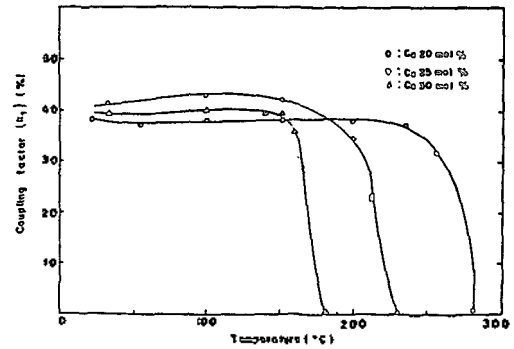


그림 10 Variation of coupling factor (k_t) vs. temperature.

르러 급격히 증가하였다가 반공진 주파수는 여기서 급격히 감소하였다.

그림 9는 Ca mol%에 대한 각 진동 모드의 전기기계 결합계수를 나타낸다. 여기서 측정된 시료는 100°C, 40kV/cm에서 10분간 분극 처리한 것이다. $PbTiO_3$ 계 세라믹은 PZT와는 달리 두께 진동자의 결합계수(K_t)가 가장 큰 값을 나타냈으며, 경방향 진동 모드의 결합계수(K_p)와 봉의 횡방향 결합계수(K_{31})은 10%이하로 낮게 나타났다. 본 연구에서 제조한 압전 세라믹의 결합계수 이방성(K_t/K_p)은 5~6의 값으로 순수 $PbTiO_3$ ⁽⁷⁾의 7에 거의 접근하고 있으며, $BaTiO_3$ 와 PZT보다 2~3 배 큰 값을 갖는다. 큰 결합계수 이방성의 특성은 불필요한 진동을 발생하거나 수신하지 않으므로 본 연구에서 제작한 $PbTiO_3$ 계 세라믹은 초음파 발진자에 적합하다고 생각된다.

그림 10은 Ca를 20mol%, 25mol% 및 30mol% 첨가했을 경우 두께 진동자의 결합계수 K_t 의 온도에 따른 변화를 나타낸다. 결합계수는 진동자의 Curie 온도가 되기 전까지는 온도에 관계없이 거의 일정하였으나 Curie 온도 근처에서 급격히 감소하기 시작하여 Curie 온도에서 0으로 접근하였다. 이 현상은 Curie 온도에서 정방정계의 결정구조가 입방정

계로의 변화되는 결정구조의 상전이와 분극 배열이 파괴되는 것으로 생각된다. Ca 첨가량이 많을수록 Curie 온도가 낮은 쪽으로 이동하여 사용 온도 범위가 좁아짐을 알 수 있다. 그러나 25mol%의 Ca를 넣은 경우 약, 150°C까지는 비교적 큰 결합계수를 유지하므로 이 온도 이하에서는 진동자로써 활용이 충분하다고 생각된다.

표 2는 기본 조성식(1)에 따라 제조한 압전 세라믹의 실온에서 압전정수, 유전상수, 탄성정수 등을 공진법(resonance method)을 이용하여 구한 값이다.

표 2에서 Ca첨가량에 따른 소결밀도(sintering density)는 Ca첨가량이 많을수록 작아졌다. 이것은 Ca의 원자량(atomic weight)이 Pb의 원자량보다 작은 때문이며 기공이 많이 형성된 것으로 생각된다. 그리고 일반적으로 $PbTiO_3$ 계 압전 세라믹의 기계적 품질계수(Q_m)는 1,000이상⁽⁴⁾의 값을 갖는데 본 연구에서 제조한 압전세라믹은 300~400 정도의 낮은 값을 갖는다. 따라서 이 압전 세라믹은 광대역 초음파 발진자에 적합하다 생각되며 Ca를 20mol%, 25mol%, 30mol%, 첨가한 경우의 유전상수는 모두 200대 값으로 PZT의 800, $BaTiO_3$ 의 1,500 정도에 비해 아주 적은 값으로 고주파 필터에 적합하다고 생각된다.

表 2 Characteristic of the $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)((\text{Co}_{\frac{1}{2}}\text{W}_{\frac{1}{2}})_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3 + (\text{MnO}_2, \text{NiO})$ ceramic at room temperature.

Xmol%	20	25	30	Xmol%	20	25	30
Dielectric constant				Mechanical quality factor			
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	235	242	272	Qm	486	357	312
$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	246	260	287	Elastic constant			
$\epsilon_{33}^S/\epsilon_0$	205	214	231	$S_{11}^E (10^{-12} \text{ m}^2/\text{N})$	7.46	8.82	10.41
$\epsilon_{11}^S/\epsilon_0$	229	239	260	S_{12}^E	-2.09	-4.23	-2.12
Coupling factor				S_{13}^E	-8.81	-3.54	-3.20
k_p	0.10	0.09	0.12	S_{33}^E	17.20	12.30	11.11
k_{31}	0.08	0.08	0.09	S_{44}^E	3.5	2.21	2.28
k_t	0.39	0.42	0.41	S_{11}^D	7.51	8.87	10.49
k_{33}	0.35	0.36	0.35	S_{12}^D	-2.04	-4.17	-2.03
k_{15}	0.26	0.28	0.31	S_{13}^D	-8.49	-3.26	-2.86
Piezoelectric constant				S_{33}^D	15.09	10.87	9.75
$d_{31}^{(10^{-12} \text{ C/N})}$	-9.96	-10.99	-14.25	S_{44}^D	3.27	2.03	2.07
d_{33}	66.19	55.17	57.30	S_{66}	19.08	26.09	25.06
d_{15}	22.71	20.60	23.64	$C_{33}^E (10^{10} \text{ N/m}^2)$	12.92	6.42	6.62
$g_{31}^{(10^{-3} \text{ V}\cdot\text{m}/\text{N})}$	-4.79	-5.13	-5.91	C_{44}^E	28.54	45.3	43.7
g_{33}	31.82	25.74	23.76	C_{33}^D	15.23	7.80	7.96
g_{15}	10.43	8.95	9.30	C_{44}^D	30.6	49.43	48.35
Frequency constant (Hz·m)				C_{66}	5.24	3.83	3.99
N_p	2411	2512	2670	Poisson's ratio			
N_{33}	1957	1786	1887	σ_E	0.28	0.47	0.20
N_{31}	2227	2086	1932	Sintering density (ρ/cm^3)			
N_t	1786	1596	1625	ρ	6.76	6.51	6.41
N_{15}	1234	1405	1476	Curie temperature ($^{\circ}\text{C}$)			
Contraction constant (%)				T_c	270	230	185
	17.41	17.55	17.65	Curie constant ($10^5 \text{ }^{\circ}\text{K}$)			
				C	2.78	1.38	1.00

IV. 결 론

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)((\text{Co}_{\frac{1}{2}}\text{W}_{\frac{1}{2}})_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3 + (\text{MnO}_2, \text{NiO})$ 조성식에 의해 제조한 압전 세라믹의 특성을 요약하면 다음과 같다.

1. 본 연구에서는 고밀도이며 비교적 큰 치수의 압전 세라믹을 제조할 수 있었으며 PZT의 분극전압과 같은 40kV/cm 의 전계로 분극 처리가 가능하였다.
2. Ca 함량이 많을수록 Curie 온도가 낮아졌다.
3. 결합계수 이방성 (K_t/K_p) 이 5~6으로서 단순한 진동 모우드를 갖는다.
4. 기계적 품질계수 Q_m 이 310~480 정도이므로 광대역 초음파 변환자로 가능하다.
5. 유전상수 값이 PZT 세라믹보다 1/5 정도로 작아 고주파 필터에 적합하다.

참 고 문 헌

1. Gen Shirane and Sadao Hashino "On the phase

transition in Lead Titanate," J. Phy. Soc. Japan, Vol.6, No.4, pp.265-270, 1950.

2. Ichiro Ueda and Seiji Ikegami "Piezoelectric properties of modified PbTiO_3 ceramics," J.A. Phy. Japan, Vol.7, No.3, pp.236-242, 1967.

3. Seiji Ikegami, Ichiro Ueda and Takashi Nagata "Electromechanical properties of PbTiO_3 ceramics containing La and Mn," M.E.I. Japan, Vo.50, No.4, pp.1060-1064, 1971.

4. K. Carl, "Ferroelectric properties and fatiguing effects of modified PbTiO_3 ceramics," Ferroelectrics, Vol.9, pp.23-32, 1974.

5. Youhachi Yamashita, Takashi Takahashi and Yoshida, "Low Q_m modified PbTiO_3 ceramic," Ferroelectrics, Vol.54, pp.131-134, 1984.

6. 도시홍, "압전성 PZT 세라믹의 제조 및 특성", Bulletin of National Fisheries University of Pusan", Vol. 22, No. 1, pp. 7-11, 1984.

7. 田中哲郎·岡崎清·ノ瀬昇, 圧電セラミック材料, 3章, 学献社、東京、1973.

8. 교재편찬위원회, 전자재료, 3장, 東明社, 서울, 1981.

9. Bernard Jaffe, Piezoelectric ceramic, Ch.6 and Appondix A, Academic Press, London and New York, 1977.