

Ba 치환에 의한 초음파 송신기용 압전 소자의 전기적 특성에 관한 연구

A study on the Electrical Characteristics of piezoelectric Ceramics Used In
Ultrasonic Transmitting Sensor by Ba Substitution

조봉희* · 최창규* · 박창엽* · 박상만*

Bong-Hee Cho · Chang-Kyu Choi · Chang-Yub Park · Sang-Man Park

요 약

Pb (Zr, Ti)O₃-Pb (Ni, Nb)O₃ 계 세라믹스에 Ba 를 치환시켜 Ba치환량의 증가에 따른 유전율, 전기기계결합계수 및 압전 d 정수의 변화를 고찰하였다. 또한 Ba 치환에 따른 세라믹스 소자의 송신감도 특성을 조사하고 큐리온도 이동에 따른 온도안정성을 고려하여 초음파 송신기용 압전소자에 응용가능함을 보였다.

ABSTRACT

In this study, the electrical, microstructural characteristics of modified Pb (Zr, Ti)O₃-Pb (Ni, Nb)O₃ ceramics with additives of BaCO₃ were measured and the effects of the characteristics of piezoelectric ceramics to the ultrasonic transmitting sensor were studied. In order to increased the piezoelectric charge constant, BaCO₃ was substituted for Pb from 0 to 10 by 2 mol%.

As the Ba substitution is increased, relative dielectric constant and the piezoelectric charge constant are increased and electro-mechanical coupling factor has a maximum value at 6 mol% substitution, and mechanical quality factor Q_m, tetragonality are decreased. The Curie temperature is decreased linearly with increasing Ba substitution.

As the thickness of ceramics is increased from 0.5 to 1mm, the resonance frequency of ultrasonic transmitting sensor is increased from 35 to 55 KHz. As piezoelectric charge constant is increased transmitting sensitivity is increased, and transmitting sensitivity and temperature stability are excellent at 6 mol% substitution.

* 연세대학교 전기공학과

1. 서 론

초음파 송신기용 압전 소자는 전기에너지를 기계에너지로 변환하는 소자로서 대진폭의 기계적 진동을 얻을 수 있는 재료가 요구되므로 압전 d 정수가 큰 것이 바람직하다¹⁾. 압전 d 정수를 크게하기 위하여는 전기기계 결합계수가 크고 비유전율이 큰 재료가 적당하다.²⁾ 그러나 전기기계 결합계수를 크게하는 데는 한계가 있으므로 비유전율을 크게하는 방향으로 재료를 선택하는 것이 바람직하나 어느 이상 고 유전율의 재료는 큐리점이 낮아지게 되어 온도 안정성에 문제가 있으므로 이것을 충분히 고려하여야 한다.³⁾

본 연구에서는 압전 d 정수가 비교적 큰 것으로 알려진 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$ 계 세라믹스를 선택하였으며 $\text{Pb}(\text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$ 는 -120°C 의 큐리점을 갖는 강유전체로서 이것을 포함한 3 성분계는 유전율이 큰 특징을 가지고 있으며 또한 전기기계 결합계수가 크므로 재료 특성의 선택범위가 넓고 PZT 계에 비해 저온에서 소결되는 것도 큰 장점이다.⁴⁾

또한 PZT 계에 있어서 Ba 로 치환하면 자기의 소결성을 좋게하며 전기기계 결합계수 및 상온에서의 유전율을 증대시켜 압전 d 정수가 큰 재료를 만들 수 있다.⁵⁾

따라서 본 연구에서는 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$ 계 세라믹스에 BaCO_3 를 첨가하여

첨가량과 소성온도에 따른 압전 d 정수의 변화를 고찰하였으며 또한 제조된 압전 세라믹스를 이용하여 초음파 송신기를 제작한 후 압전 세라믹스의 d 정수가 초음파 송신기의 송신 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

2-1. 세라믹 시편제조 및 측정

본 실험에서는 산화물 혼합법을 이용하여 시편을 제조하였으며 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni} 1/3, \text{Nb} 2/3)\text{O}_3$ 계가 되도록 $\text{PbTiO}_3 : \text{PbZrO}_3 : \text{Pb}(\text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$ 의 비가 0.38 : 0.37 : 0.25 몰비가 되도록 평량하고 Pb 이온자리에 Ba 를 치환시켰으며 그 치환량은 0, 2, 4, 6, 8, 10 mol% 로 하였다.

Ba 치환량과 소성온도에 따른 시편분류는 표 1과 같다.

10g 까지 평량된 시료는 증류수를 분산매로 마그네시아 불밀에서 12 시간 milling 후 100°C 에서 완전히 건조되었다. 건조된 분말을 850°C 에서 2시간 하소후 마그네시아 유발에서 분쇄하였으며 분쇄가 완료된 시료는 지경 21mm 의 mold 를 사용하여 1 ton/cm² 의 압력을 가하여 성형하였다. 소성온도를 결정하기 위하여 1140°C 에서 1200°C 까지 30°C 간격으로 소성하였으며 최고 온도에서 1시간 유지하였고 이때 Pb 휘발을 억제하기 위하여 시편을 하소된

표 1 Ba 치환량과 소성온도에 따른 시편의 분류

Table 1. Classification of the specimens with sintering duration and Ba substitutions.

mol% (°C)	0	2	4	6	8	10
1140	B0-1	B2-1	B4-1	B6-1	B8-1	B10-1
1170	B0-2	B2-2	B4-2	B6-2	B8-2	B10-2
1200	B0-3	B3-3	B4-3	B6-3	B8-3	B10-3

분말로 덮어 주었다. 소성이 완료된 시편들은 lapping machining 을 이용하여 두께 1 mm 로 연마한 다음 세척하였다. 세척이 끝난 시편의 양면에 Ag 전극 (Dupont Co. #7095)을 screen printing 하여 분극은 100°C 의 실리콘유속에서 35 KV/cm 의 직류전압을 30 분간 유지시켜 행하였으며 이때 가하는 전계, 온도, 시간의 적정치는 압전성이 가장 크게 나타나는 값을 예비실험에서 택하였다. 또한 전극소결후의 aging 현상을 고려하여 24시간 경과후에 각 시편의 압전 특성을 측정하였으며 각 조성당 3개 이상의 시편에 대하여 평균값을 내어 측정 결과를 구하였다.

공진주파수 (f_r), 반공진주파수 (f_a), 및 2차 공진주파수 ($f_r^{(2)}$) 는 Network Analyzer (HP 3577A)를 이용하여 측정하였으며 공진저항 (R), 유전상수 (C) 및 유전손실 ($\tan\delta$)은 Impedance Analyzer (HP4192A)를 이용하여 1 KHz 하에서 구하였다. 또한 기본진동 공진주파수와 2차 공진주파수의 비 ($f_r^{(2)}/f_r$)를 구하여 포아손 비(δ^E)를 구하였으며 위에서 측정한 값을 토대로 elastic compliance S_{11}^E , 원관형 진동자의 경방향 및 두께방향 전기기계결합수 K_p , K_{31} 및 d_{31} 을 다음 식⁶⁾에서 각각 구하였다.

$$\frac{1}{K_p^2} = 0.395 \times \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.574$$

$$S_{11}^E \{1 - (\sigma^E)^2\} = \eta_1^2 / \rho (2\pi f_a)^2$$

$$K_p = K_{31} \sqrt{2/1 - \sigma^E}$$

$$K_{31} = d_{31} / \sqrt{\epsilon_{33}^T \cdot S_{11}^E}$$

여기서 η_1 =lowest root of $J_1(\eta_1)=1-\sigma^E$ a =반경, ρ =밀도, ϵ_{33}^T =유전율 ($\epsilon_0 \cdot \epsilon_s$), f_r =공진주파수, f_a =반공진주파수 이다.

또한 소결된 시편의 구조와 격자상수의 변화를 측정하기 위하여 XRD 분석을 행하였다.

2-2. 초음파 송신기 제작 및 송신특성 측정

본 실험에서 그림 1과 같이 metal-ceramic bimorph 구조의 초음파 송신기를 제작하였다. 이 초음파 송신기에 외부에서 전계를 가하면 굴곡 진동을 일으키게 되어 가해진 주파수와 같은 주파수의 출력 음압을 발생하게 된다.⁷⁾ 그림 1의 초음파 송신기 제작에 사용된 압전 세라믹스는 앞의 물성 측정시에 사용한 시편을 각각의 조성에 따라 (1) 폭 $l=10$ mm, 두께 $t=0.5$ (2) $l=7.5$, $t=0.5$, $t=0.5$ (3) $l=5$, $t=0.5$ (4) $l=7.5$ mm, $t=1$ mm 의 4가지 형태의 정방형으로 가공한 것을 이용하였으며 금소판은 스텔레스 재질로 직경은 12mm 두께는 0.5mm 를 사용하였으며 점도가 낮은 접착제를 이용하여 세라믹스와 압착시켰다. 송신감도는 그림 2의 방법으로 측정하였으며 이때 송신감도 s_v 는 다음⁸⁾식에 의해 구하였다.

$$s_v = 20 \log \frac{p_1}{v_1} + 20 \log \ell - M_{vs}$$

여기서 p_1 =출력음압, v_1 =시편의 구동전압 (1V), ℓ =송수신기 간의 거리 (0.05 m), M_{vs} =표준마이크로폰의 수신감도이다.

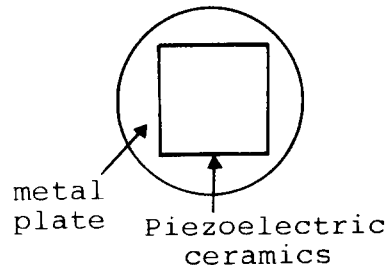
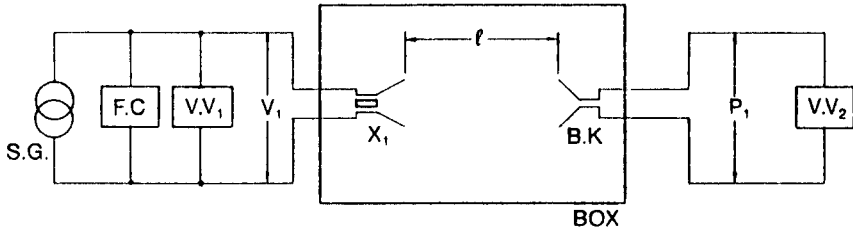


그림 1. 제작된 초음파 송신기

Fig. 1. Ultrasonic transmitting Sensor used in this experiment.



S. G : signal generator

B. X : standard capacitor microphone (B.K.

F. C : frequency counter

No. 4136)

V₁ : high-frequency voltmeterV. V₂ : microphone amplifier (B.K. No. 2604)X₁ : specimen

BOX : unechoic box

그림 2. 송신감도 측정회로

Fig. 2. Test circuit for measuring transmitting sensitivity.

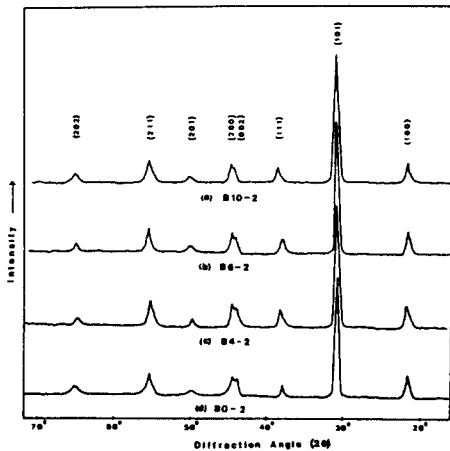


그림 3. Ba 치환에 의한 XRD 회절모양

Fig. 3. X-Ray diffraction patterns with Ba substitution

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. Ba 치환이 PZT-PNN계의 압전 및 유전 특성에 미치는 영향

그림 3에는 각 시편에서 생성되는 결정상의 X 선 회절분석 결과가 나타나 있으며 Ba 치환량이 증가함에 따라 정방성이 감소하였음을 알 수 있다. 이는 이온반경이 큰 Ba 이온이 Pb 자리에 치환됨으로서 a 축이 증가되어 c/a 가 증가하기 때문이다.

표 2의 XRD 분석결과에 따르면 첨가물을 전혀 가하지 않은 시편의 조성은 정방성이 적은 구조이며 Ba 치환에 의해 정방성에서 pseudo cubic 상으로 전이되고 있음을 알 수

표 2 X선 회절 분석

Table 2. X-ray diffraction analysis.

sample No.	lattice parameter		Tetragonality c/a
	(a Å)	(a Å)	
B0-2	4.0382	4.0530	1.0037
B4-2	4.0400	4.0538	1.0034
B6-2	4.0426	4.0530	1.0026
B10-2	4.0468	4.0538	1.0017

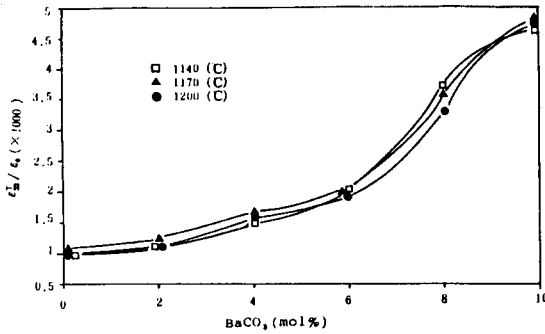


그림 4. 상온에서의 유전상수의 변화

Fig. 4. Variation of dielectric constant at room temperature.

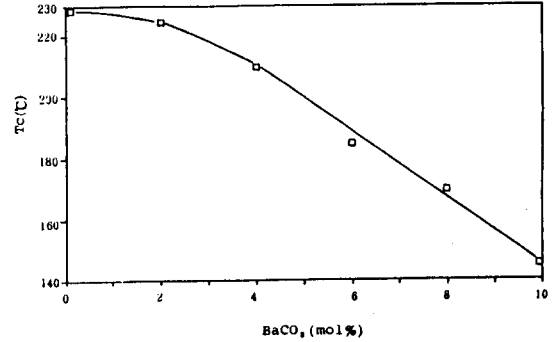


그림 6. Ba치환량에 따른 큐리온도 이동

Fig. 6. Curie temperature shift with Ba Substitution amount.

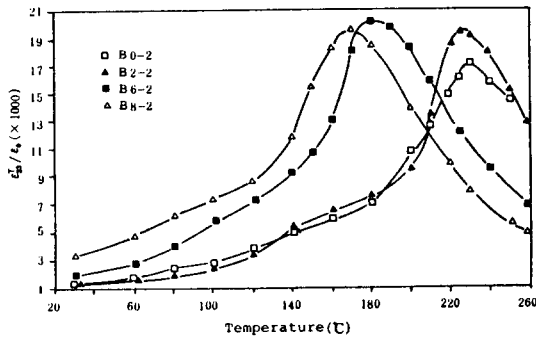
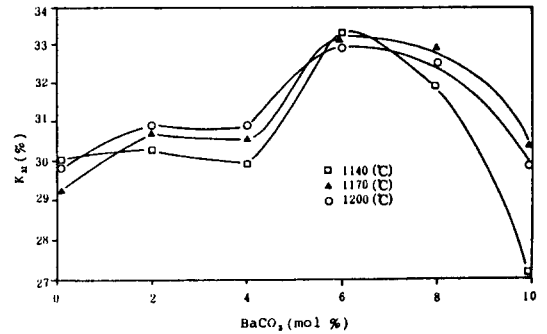


그림 5. 유전상수의 온도 의존성

Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant.

그림 7. 전기기계결합계수 (K_{31})의 변화Fig. 7. Variation of Electromechanical coupling factor (K_{31}).

있다.

그림 4를 보면 Ba 치환량이 증가함에 따라 상온에서의 유전상수가 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 그림 5 에서 온도가 증가하면 유전상수는 증가하게 되어 Ba 가 치환되지 않은 시편의 경우 큐리온도는 약 230°C 로 PZT 계의 약 300°C 의 경우보다 낮음을 알 수 있다. 이는 Pb (Ni, Nb)₃ 가 -120°C 의 큐리온도를 갖는 강유전 물질이기 때문이다. 또한 그림 6 에서 보는 바와 같이 Ba 치환량이 증가함에

따라 큐리온도는 거의 직선적으로 감소하였다.

그리고 압전 d정수 $d_{31} = K_{31} \sqrt{s_{11}^E \cdot \epsilon_{33}^T}$ 로 표시할 수 있으며 그림 4, 그림 7, 표 3에서 보는 바와 같이 전기기계 결합계수는 Ba 치환량이 6mol% 를 넘게되면 감소하게 되지만 Ba 치환량의 증가에 따라 탄성정수가 증가하며 또 유전율이 급격하게 증가하므로 결과적으로 그림 8에서 보는 바와 같이 d_{31} 이 증가하게 된다. 이는 Ba 이온이 Pb 이온과 치환되어 負로 대전된 페로브스카이트 구조의 A 자리 공백이

표 3. 시편의 탄성정수 및 포아손 비

Table 3. Elastic constants and poisson ratio of the specimens.

No	σ	S_{11}^E	$ S_{12}^E $	영율 Y
B0-2	0.333	12.6	4.2	7.94
B2-2	0.336	13.4	4.5	7.46
B4-2	0.360	14.9	5.4	6.71
B6-2	0.355	14.7	5.2	6.80
B8-2	0.385	16.6	6.4	6.02
B10-2	0.499	19.6	9.8	5.10

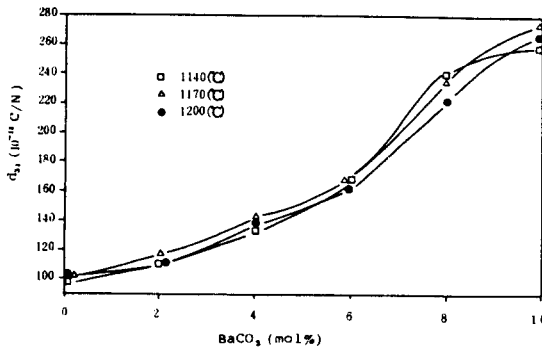


그림 8. 압전 이정수의 변화

Fig. 8. Variation of piezoelectric charge constant.

박생하고 이 전하와 주위의 $正$ 이온과의 사이에 쿨롱인력이 작용하여 결정구조상의 왜형이 생기게 되어 쌍극자 모멘트가 증가하기 때문이라 생각된다.⁹⁾

Ba 치환량이 증가함에 따라 Ba 이온이 Pb 이온과 치환됨으로써 A 자리 공백이 발생되어 도메인 벽의 이동이 원활하게 되므로 활발한 도메인 벽의 운동으로 인한 손실이 증가하게 되어 표 4 에서 보는 바와 같이 유전손실이 증가하고 따라서 기계적 손실이 증가하게 되어 Q_m 이 감소하게 된다.

또한 소성온도는 그림 9 에서 보는 바와 같이 1170°C 일 때 압전 d 정수가 가장 크게 나

표 4. 첨가량에 따른 유전손실 및 기계적 품질계수

Table 4. Dielectric loss and electromechanical quality factor with addition amount.

시편번호	$Rr\delta(\Omega)$	Q_m	$Q_e(1/\tan\delta)$
B0-2	1.55	162	65
B2-2	1.47	154	68
B4-2	1.67	121	60
B6-2	1.90	98	53
B8-2	2.25	61	44
B10-2	2.84	45	35

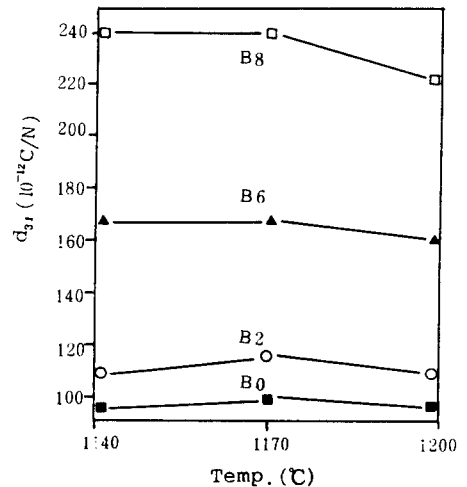
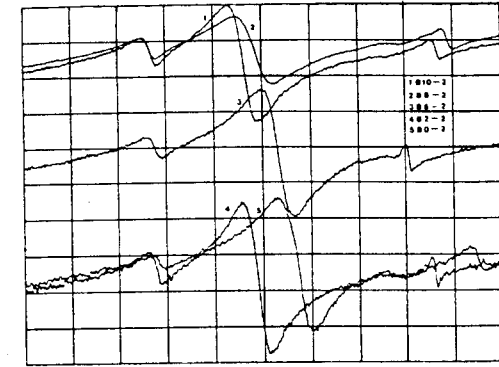
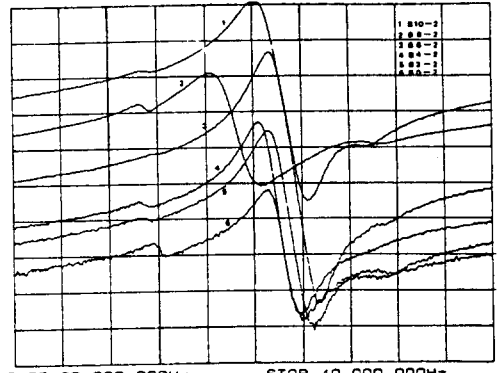


그림 9. 소성온도에 따른 압전 d정수의 변화

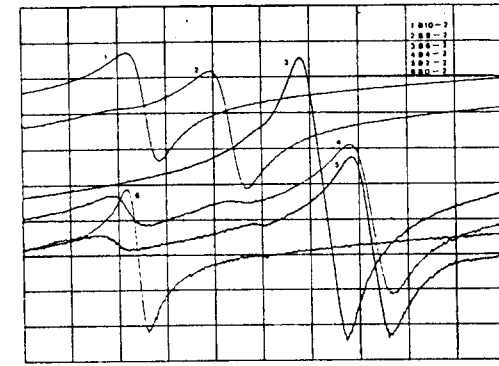
Fig. 9. Variation of piezoelectric charge constant with sintering temperature.

REF LEVEL /DIV
-61.000dBm 2.000dB

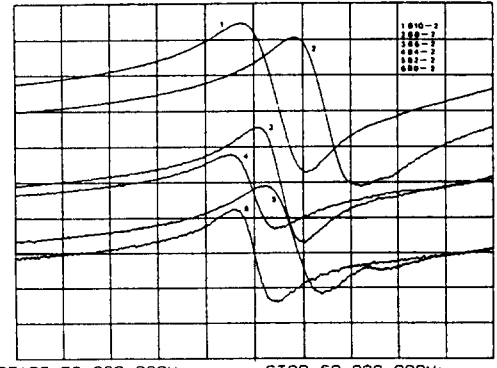
(a)

REF LEVEL /DIV
-50.000dBm 3.000dB

(b)

REF LEVEL /DIV
-45.000dBm 3.000dB

(c)

REF LEVEL /DIV
-50.000dBm 3.000dB

(d)

(a) $t: 0.5, l: 5$ (b) $t: 0.5, l: 7.5$ (c) $t: 0.5, l: 10$ (d) $t: 1, l: 7.5$ 그림 10. Ba 치환량과 시편의 물리적 크기에 따른 전기적 공진 주파수의 이동 (두께: t (mm).폭: l (mm))Fig. 10. Electrical resonance frequency shift of specimens with physical dimension and Ba substitution(t : thickness(mm), l : width (mm).

3-2 초음파 특성에 미치는 영향

타나므로 초음파 송신기 제작에 사용한 압전세라믹스는 1170°C 에서 소성한 재료를 택하였다.

그림 10을 보면 압전세라믹의 두께 및 폭에 따른 전기적 공진주파수의 이동이 나타나 있다. 폭의 변동은 공진주파수의 이동에 큰 영향

을 주지 못하나 두께가 증가하면 초음파 송신기의 공진주파수는 크게 증가함을 알수 있다. 또 Ba 치환량이 증가하게 되면 공진곡선은 위쪽으로 나타나는 경향을 보이며 이는 공진저항의 감소에 따라 전기적인 입력 대 출력의 비가 감소하는데 기인하는 것으로 생각된다. 표 5에 각 시편의 공진저항 및 주파수정수가 나타나 있다. 또한 압전 세라믹의 기계적 품질계수는 Ba 치환량이 증가함에 따라 감소하여 공진주파수의 첨예도가 다소 완만하게 된다.

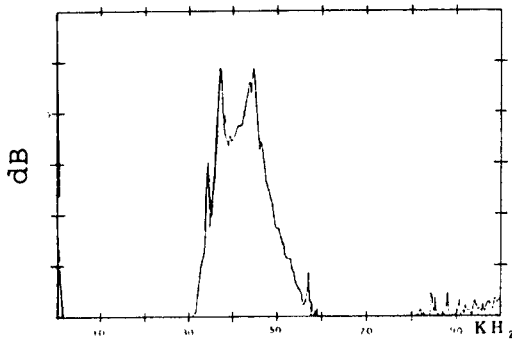
그림 11에는 Ba 치환량에 따른 송신감도 특성곡선이 나타나 있으며 이때 측정거리 $\ell = 0.05\text{m}$, 기준감도 $\text{dB} : \text{ref. } 1 \mu\text{bar/V} = 0 \text{ dB}$ 로 하

표 5. 각 시편의 공진저항 및 주파수 정수

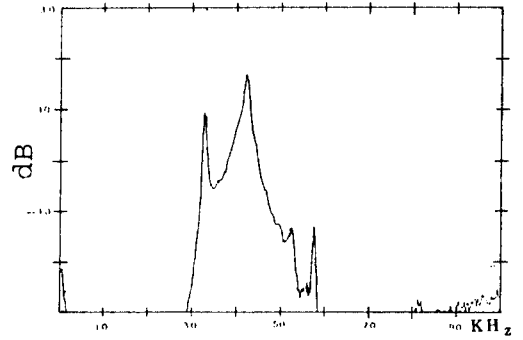
Table 5. Resonance resistivity and frequency constant.

시편번호	Rr(Ω)	Nr(KHz-mm)
BO-2	19.2	2238
B2-2	15.7	2187
B4-2	15.2	2121
B6-2	13.3	2114
B8-2	11.6	2045
B10-2	11.3	2059

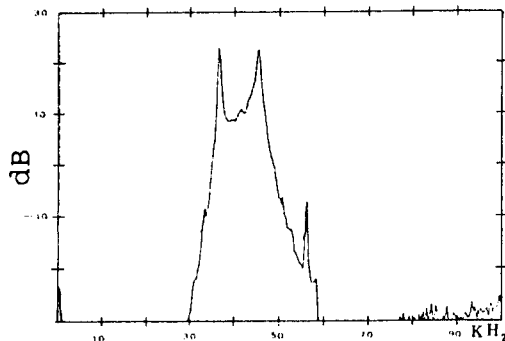
였다. 다음 표 6에 Ba 치환량에 따른 중심주파수 및 최대 송신감도가 나타나 있다. 여기서 중심주파수는 각각 16, -48 dB 를 기준으로



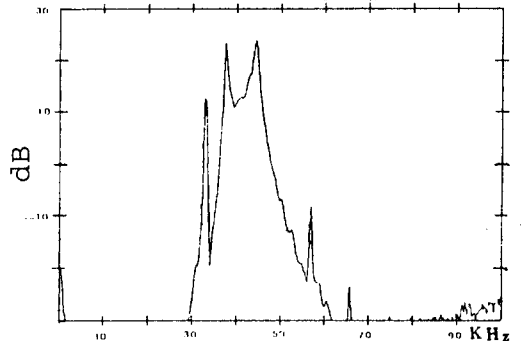
(a) B0-2



(b) B2-2



(c) B6-2



(d) B8-2

그림 11. Ba치환량에 따른 송신감도 및 출력파형

Fig. 11. Transmitting sensitivity and output waveform with Ba substitution amount.

표 6. Ba 치환량에 따른 중심주파수 및 최대 송신감도

Table 6. nominal frequency and maximum transmitting sensitivity with Ba substitution.

Ba 첨가량(mol%)	$ d_{31} $ (10^{-12} C/N)	최대송신감도(dB)	중심주파수(KHz)
0	99	18.7	42.9
2	116	16.9	44.2
6	168	22.8	42.6
8	239	23.8	42.6

하여 이 dB 점에 해당되는 주파수 f_n 와 f_r 을 이등분하여 구하였다. 그림 11과 표 6에서 보는 바와 같이 Ba 치환량이 증가하면 압전 d 정수값의 증가로 인하여 최대 송신감도가 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

Pb (Zr, Ti)O₃-Pb (Ni, Nb)O₃ 계 압전 세라믹스에 Ba 를 치환하고 초음파 송신기를 제작하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Ba 치환량의 증가에 따라 유전상수와 전기기계 결합계수의 증가로 인하여 압전 d 정수가 증가하였다. 그리고 기계적 품질계수 및 시편의 정방성은 감소하였으며 큐리온도는 직선적으로 감소하였다.

또한 압전 세라믹스의 두께가 0.5mm 에서 1mm 로 커지면 공진주파수는 35KHz 에서 55KHz 로 증가되었고 초음파 송신기용 압전 세라믹스의 압전 d 정수가 커지면 송신감도는 증가되었다.

따라서 본 연구결과로부터 Pb (Zr, Ti)O₃-Pb (Ni, Nb)O₃ 계 세라믹스에 Ba를 6 mol%

치환하면 온도안정성이 우수하면서도 압전 d 정수값이 현저하게 증가하여 송신감도 특성이 우수하므로 초음파 송신기용 압전 소자에 적합하다.

참 고 문 헌

- 1) 機能性 金属材料, CMC Series R&D レポート No. 34, 190 (1982)
- 2) 壓電材料の製造と應用, CMC Series p. 36~38 (1984)
- 3) 壓電ブザー, National Technical Report, 24 (1978)
- 4) 박창엽; 압전 세라믹스, 101~103 (1987)
- 5) B. Jaffe; *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press (1971)
- 6) IEEE Std. 176-1978, 40~53 (1978)
- 7) Y. Ichinose, et al.; 電氣音響研究會 資料 EA 80-25, 23~30 (1980)
- 8) 壓電セラミックスとその 應用, 戦波新聞社, 228 (1984)
- 9) F. Kulcsar; ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42(1), 49~51 (1959)

(1989년 6월 23일 접수)