

하이드로폰용 결정화 유리의 제조 및 전기적 특성

박성수 · 이창희 · 이 현 · 이현수* · 손명모* · 박희찬

부산대학교 무기재료공학과
*대구공업전문대학 세라믹스공학과

Preparation and Electrical Properties of Piezoelectric Glass-Ceramics for Application in Hydrophones

S.S. Park, C.H. Lee, H. Lee, H.S. Lee,* M.M. Shon* and H.C. Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735
*Department of Ceramics, Daegu Technical College, Daegu 704-120

(1998년 8월 17일 받음, 1998년 10월 29일 최종수정본 받음)

초 록 열처리 온도 및 시간의 변화에 따라 PbO-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ 유리계의 열처리된 시편들에서 perovskite PbTiO₃ 결정의 결정화 거동을 X선 회절 (XRD) 과 주사 전자 현미경 (SEM) 에 의하여 조사하였다. 고온에서 장시간 동안 열처리된 시편은 높은 결정화도를 나타내었다. 열처리 시간이 증가할수록 610°C 와 650°C 에서 열처리된 시편들의 유전 상수는 증가했지만, 800°C 에서 열처리된 시편의 유전 상수는 감소하였다. 시편들의 손실 접점은 열처리 조건에 거의 영향을 받지 않았다. 800°C 에서 1h, 2h 및 8h 동안 열처리된 시편들의 압전 계수는 $1.0 \times 10^{-12} \sim 8.0 \times 10^{-12}$ C/N 정도 이었다.

Abstract The crystallization behaviour of perovskite PbTiO₃ for the samples heat-treated at various temperatures for various times in the PbO-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ glass system has been investigated by the means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses. Higher crystallinity obtained in the sample heat-treated at higher temperature for longer time. With increasing heat-treatment time, dielectric constant of the samples heat-treated at 610°C and 650°C increased, but that of the sample heat-treated at 800°C decreased. Loss tangent of the heat-treated samples was not much influenced by heat-treatment conditions. Piezodielectric charge constant was approximately $1.0 \times 10^{-12} \sim 8.0 \times 10^{-12}$ C/N in the samples heat-treated at 800°C for 1h, 2h, and 8h.

1. 서 론

유리의 결정화로부터 제조되는 다결정체 형태인 결정화 유리는 좋은 성형성, 물성 조절의 용이성, 박막성 등과 같은 유리의 장점 뿐만아니라, 모유리보다 기계적 물성이 우수하므로, 유리의 결정화 거동, 열처리 조건, 기계적 및 열적 특성 등에 관하여 포괄적으로 연구되어 왔다.^{1,2)} 최근, 전자 산업 분야에서 결정화 유리의 폭넓은 사용이 가능해짐에 따라 유전적, 압전적 또는 광학적 특성 등에서도 연구가 요구된다. 예로서, 기존의 PZT 세라믹스의 각종 압전소자 또는 하이드로폰용 소자의 대체용 재료로서 PbTiO₃ 결정화 유리가 주목을 받고 있지만, 기능적 특성인 압전성, 초전성, 강유전성 등의 coupling 거동에 대한 연구가 매우 부족한 실정이다.³⁻⁵⁾

Bergeron 등^{6,7)}은 PbO-TiO₂-SiO₂와 PbO-TiO₂-B₂O₃계에서 PbTiO₃ 결정화 유리를 제조하여 이의 결정화 거동을 조사하였다. Kokubo 등^{8,9)}은 PbO-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂계에서의 유리형성 영역, 결정화 유리의 유전 특성, 결정립 내의 자발적인 뒤틀림성 등에 관하여 연구하고, 모유리내에서 PbTiO₃ 결정의 함유량이 증가할수록 유전상수가 증가하였지만, 결정립이 서로 응결되어 주변의 과량의 모유리에 의해 둘러 쌓인 미세구조로 말미암아 만족할만한 압전적 효

과는 얻지 못하였다고 보고하였다. Shyu 등¹⁰⁾은 PbO-BaO-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂계에서 BaTiO₃와 PbTiO₃ 결정화 함유하는 결정화 유리의 제조 및 열처리 과정에서 (Ba, Pb)TiO₃의 결정 생성 기구에 관하여 논하였다. Layton 등^{11,12)}은 hydrophone transducer의 대체용으로 BaTiO₃, PbTiO₃ 및 NaNbO₃ 결정들이 함유된 결정화 유리를 합성하였지만 압전성과 같은 전기적 성질에 대하여는 별로 언급하지 않았다. Gabelica 등^{13,14)}에 의하면, 극성 결정화 유리는 하이드로폰용으로 우수한 재료이지만, 복잡한 제조 방법, 낮은 압전성 및 낮은 초전성 때문에 사용이 제한된다고 보고하였다. 한편, 50mol% 이상의 PbTiO₃ 결정상을 갖는 압전성 결정화 유리의 제조 및 전기적 특성 연구에 관하여 체계적으로 연구한 논문은 거의 없지만, 이 결정화 유리는 종래의 어떤 하이드로폰용 재료보다 우수하고 제조하기 간편하리라 기대된다.¹⁵⁻¹⁸⁾

따라서, 본 연구는 하이드로폰용 결정화 유리를 개발하기 위하여 약 70~80 mol%의 PbTiO₃ 결정을 석출시킬수 있는 PbO-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂계 유리 조성으로부터 용융후, 수중 급냉법으로 유리상의 여러 조성의 시편들을 제조하고 열처리된 시편들의 결정화 거동 및 미세구조를 관찰하고자 하였다. 또한, 상기의 조성에서 제조된 유리상의 시편들을 열처리하고 분극화시킨 후, 시편들의 유전 특성 및 압전 특

성에 관하여 조사하였다.

2. 실험 방법

특급 시약인 Pb_3O_4 , SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $AlPO_4$ 를 Table 1에 주어진 몰조성비에 따라 조합하여 Fig. 1에 주어진 실험 순서에 따라 ball mill에서 6h~8h 동안 충분히 혼합하였다. 혼합된 시료 약 10g을 백금 도가니에 넣고 뚜껑을 닫은 후, 일반 전기로에서 약 1300~1350℃에서 1h 동안 충분히 용융시켰다. 이 용융물을 증류수로 급냉하여 건조시킨 후 프릿을 얻었다. 얻어진 프릿의 유리화 상태는 육안과 X선 회절 분석법으로 확인하였다. 얻어진 유리상의 프릿을 다시 ball mill에서 24h 동안 혼합 분쇄시킨 후, 325mesh 이하의 미세 분말만을 취하여 시료로 사용하였다. 약 0.5g의 시료 분말을 몰드에 채운 후, 4MPa로 냉압하여 지름이 10mm이고 두께가 1mm인 원판형으로 성형된 펠렛을 열처리 시편으로 사용하였다.

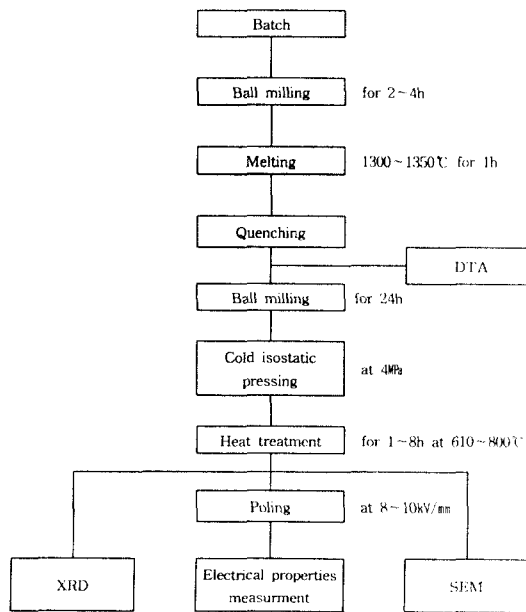


Fig. 1. The flow chart of experimental.

시편의 열처리온도는 DTA (Seiko Co., SSC/5200)를

사용하여 시료 약 70mg을 백금 도가니에 넣고 10℃/min의 승온 속도로 측정하여 얻어진 DTA 곡선으로부터 결정화하였다. 이때 사용된 표준물질은 $\alpha-Al_2O_3$ 분말이었다. 급냉한 프릿의 유리상 및 열처리된 시편의 결정상의 동정은 X선 회절 분석기 (Rigaku Co., D-MaxIII)를 사용하여 X선 회절 분석으로 행하였다. X선 측정엔 전압이 35kV, 전류가 25mA, 주사 속도가 1.2°/min, 니켈 필터가 부착된 $CuK\alpha$ 로 $2\theta = 20\sim 80^\circ$ 까지 행하였다. 시편의 결정화도는 시편의 X선 회절 데이터로부터 Ohlberg법을 적용하여 구하였다.¹⁹⁾ 시편의 미세구조는 시편을 10% HF/HNO₃에 침액에 약 30초 동안 화학적으로 에칭한 표면을 주사형 전자 현미경 (Jeol Co., JSM-5400)으로 관찰하였다.

유전 특성 및 압전 계수 측정용 시편은 열처리된 시편의 양쪽 면에 고온용 Ag 페이스트를 상온에서 스크린 인쇄하여 450℃에서 1h 동안 건조시켜 제작하였다. 시편의 유전상수와 손실 정점은 리드선이 부착된 홀더에 유전 특성 측정용 시편을 장착하여 Impedance Analyzer (Hewlett Packard Co., 4192A)를 이용하여 1kHz~4MHz의 주파수대에서 측정하였고, 압전 계수는 리드선이 부착된 홀더에 압전 계수 측정용 시편을 장착하여 120℃의 silicon oil-bath에서 8~10kV/mm의 직류 전압하에서 분극시켜서 Piezo di-meter (Berlin Court, Cadt-b-3300)로 측정하였다.^{20, 21)}

3. 결과 및 고찰

DTA 분석을 행한 결과, Table 1에 주어진 조성 I, II, III 및 IV를 가진 각 시료들의 DTA 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 시료들의 글라스 전이 온도 (T_g)는 약 550℃~560℃이고, 세계의 발열 피크중, 모유리의 상분리 및 결정화에 의해 형성된 첫번째 발열 피크의 온도는 약 618℃~630℃이고, perovskite형 $PbTiO_3$ 결정이 cubic상에서 tetragonal상으로의 상전이에 의한 두번째 발열 피크의 온도는 약 630℃~660℃이고, $PSA_2(PbAl_2Si_2O_8)$ 결정 석출에 의한 세번째 발열 피크의 온도는 약 780℃~810℃이었다.^{9, 10, 21, 22)} 시료들의 조성 차이에 따라 글라스 전이점 및 발열 피크들의 온도가 이동하였지만, DTA 곡선의 경향

Table 1. Chemical composition of sample

Sample No.	Constituents(mol%)				
	PbO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	AlPO ₄
I	42.89	31.63	19.92	4.13	1.43
II	42.12	31.63	19.96	4.35	1.94
III	42.00	34.00	20.00	2.00	2.00
IV	40.62	36.7	15.89	5.35	1.44

Table 2. Dielectric constant of the samples heat-treated at various temperatures for 1~8h

Temperature(℃)	Sample No.			
	I	II	III	IV
610	40~60	48~56	43~45	48~58
650	60~100	80~88	63~78	77~87
800	65~110	60~65	77~85	62~67

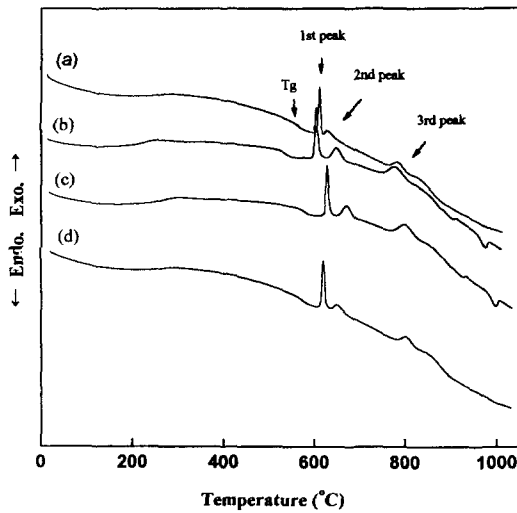


Fig. 2. DTA curve of (a) sample- I, (b) sample- II, (c) sample- III, (d) sample- IV.

성을 설명하기 위하여 좀 더 체계적인 연구가 요구되어진다. 상기 결과를 보면, 모유리내에서 $PbTiO_3$ 결정이 $610^\circ C \sim 850^\circ C$ 의 온도 범위에서 충분히 석출된다고 사료되므로, 시편의 열처리 온도를 $610^\circ C$, $650^\circ C$ 및 $800^\circ C$ 로 선택하였다.

주어진 4종류의 조성으로부터 제조된 시편들을 $610^\circ C$, $650^\circ C$ 및 $800^\circ C$ 에서 임의의 시간 동안 열처리한 후, 열처리된 시편의 유전 상수를 1kHz의 주파수에서 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 주어진 Table 2를 살펴보면, 열처리된 시편-II, 시편-III 및 시편-IV에 비하여 열처리된 시편-I이 상대적으로 높은 유전 상수 값을 나타내므로, 시편-I에 대하여 결정화 거동, 유전 특성, 압전 특성 및 이들 간의 상관 관계를 조사하고자 하였다.

$610^\circ C$, $650^\circ C$ 및 $800^\circ C$ 에서 1h~8h 동안 열처리된 시편-I의 결정화 거동을 조사하기 위하여 X선 회절 분석을 행하였고, 이 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 주어진 Fig. 3(a)를 보면, 열처리 시간이 증가할수록 perovskite형 $PbTiO_3$ 결정의 X선 회절 피크 강도가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이 결과는 열처리 시간이 증가할수록 시편의 모유리내에서 석출되는 perovskite형 $PbTiO_3$ 결정들이 활발하게 성장하기 때문이라 사료된다. Fig. 3(b)의 경우도 열처리 시간이 증가할수록 perovskite형 $PbTiO_3$ 결정의 X선 회절 피크 강도가 증가하는 경향을 볼 수 있지만, $650^\circ C$ 에서 6h 이상 열처리시 $PbTiO_3$ 결정화 유리는 결정 성장 속도가 빠른 관계로 미량의 PAS_2 결정이 동시에 석출됨을 알 수 있었다. Fig. 3(c)의 $800^\circ C$ 에서 열처리한 경우 perovskite형의 $PbTiO_3$ 결정을 주상으로 열분석상의 세번째 피크 부근에 해당되어지는 미량의 PAS_2 상도 계속 성장하고 있음을 알 수 있었다.

열처리 조건과 결정화도의 상관 관계를 살펴보기 위하여 각 온도에서 열처리된 시편-I의 열처리 시간에 따른 결정화도 변화를 Fig. 4, 열처리 온도에 따른 결정화도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 Fig. 4를 다르게 표현한 것

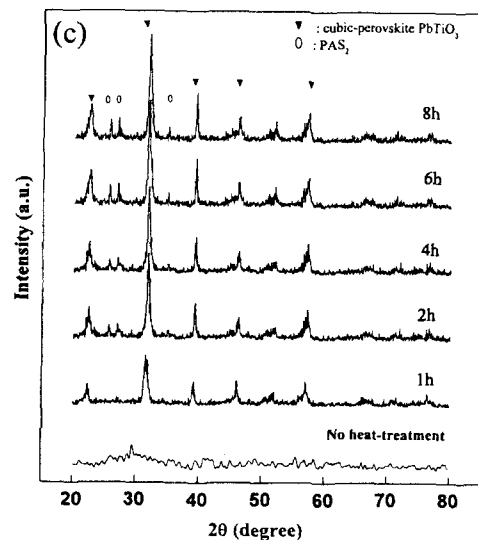
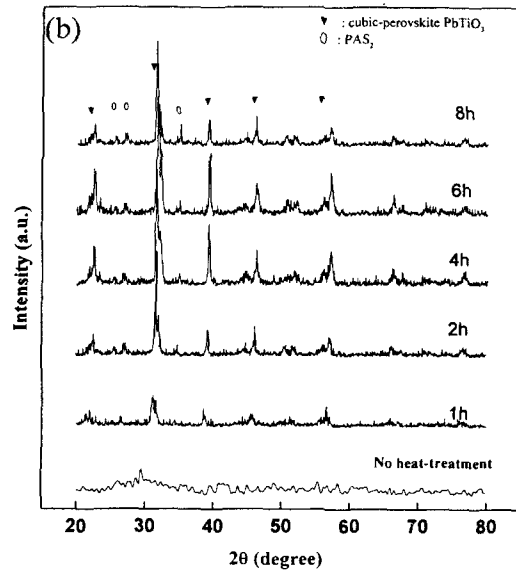
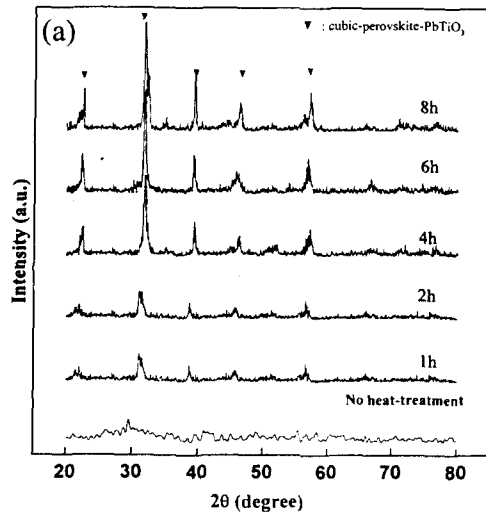


Fig. 3. XRD patterns of the sample- 1 heat-treated for various times at (a) $610^\circ C$, (b) $650^\circ C$ and (c) $800^\circ C$.

이다. Fig. 4와 Fig. 5를 보면, 시편들의 결정화도는 각 온도에서 유지시간 (holding time) 이 증가함에 따라 증가하

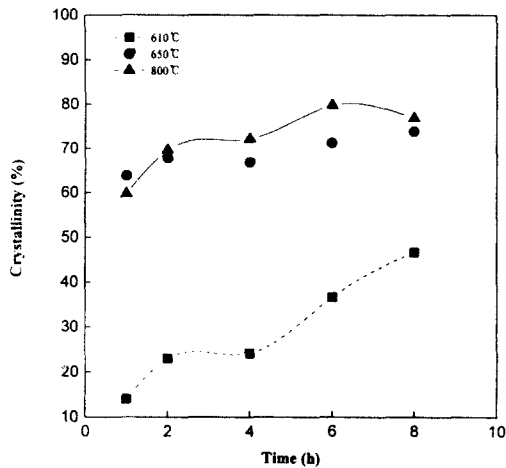


Fig. 4. Percent crystallinity of the sample-1 heat-treated at various temperatures as a function of time.

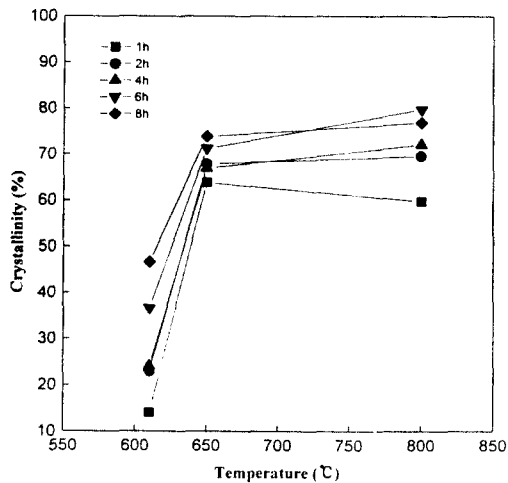


Fig. 5. Percent crystallinity of the sample-1 heat-treated for various times as a function of temperature.

였지만 열처리 시간에 비하여 열처리 온도에 보다 많은 영향을 받는 것을 알 수 있고, 650°C과 800°C에서 열처리된 시편들의 결정화도는 60% 이상 이었다. 특히, 800°C에서 6~8h 동안 열처리된 시편들의 결정화도는 최대치인 약 80%를 나타내었다. 800°C에서 열처리된 시편이 가장 높은 결정화도를 나타내므로, 800°C에서 1h, 2h 및 8h 동안 열처리된 시편들의 미세사진 (SEM)을 Fig. 6에 나타내었다. SEM 사진을 보면, 열처리된 시편-I의 모유리내에서 perovskite형 PbTiO₃ 결정들이 균일하게 잘 성장하는 것을 볼 수 있고, 열처리 시간이 증가할수록 perovskite형 PbTiO₃ 결정들이 크게 성장하는 것을 볼 수 있지만, PAS₂ 결정은 확인할 수 없었다. 이 결과는 모유리내에서 perovskite형 PbTiO₃ 결정의 성장은 열처리 시간 또는 온도의 증가에 따라 향상된 물질의 확산에 의한 것으로 생각되어진다.

시편-I에 대하여 각 열처리 온도에서 열처리 시간에 따른 유전 상수 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 610°C와 650°C에서 열처리된 시편들에서는 열처리 시간이 증가할수록

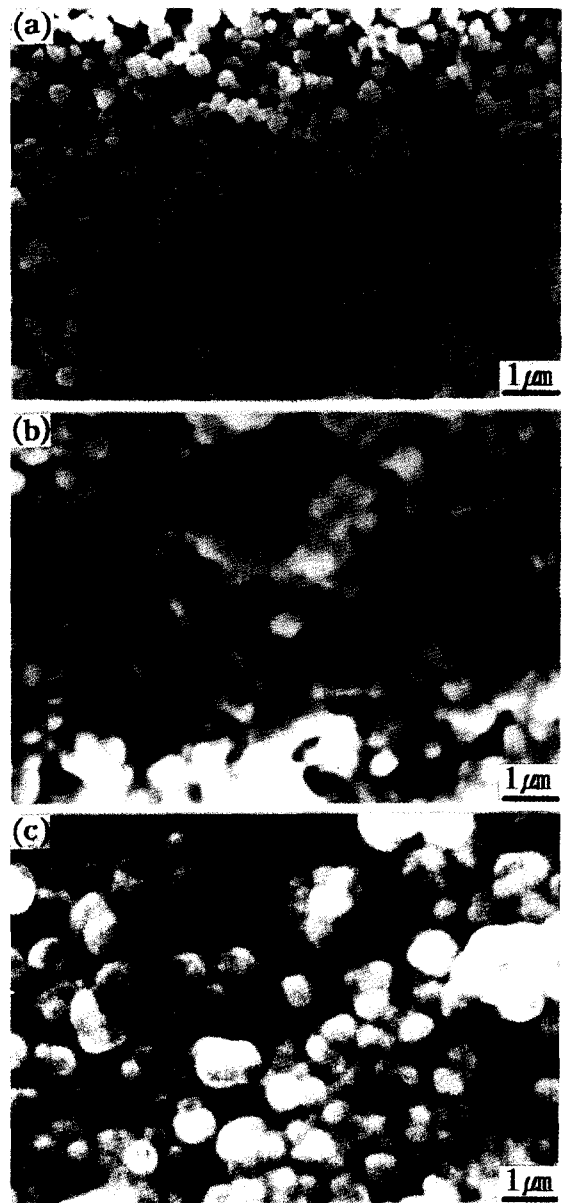


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the sample-1 heat-treated at 800°C for (a) 1h, (b) 2h, (c) 8h.

유전 상수 값이 증가하지만, 800°C에서 열처리된 시편들에서는 열처리 시간이 증가할수록 유전 상수 값이 감소하는 경향을 나타내었다. 모유리에 비하여 PbTiO₃ 결정상은 상대적으로 매우 높은 유전 상수 값을 가지고 있지만, PAS₂ 결정상은 PbTiO₃ 결정상에 비하여 상대적으로 낮은 유전 상수 값을 가지고 있다.^{3,9)} 따라서, 610°C와 650°C에서 열처리된 시편들의 경우, 모유리내에서 perovskite형 PbTiO₃ 결정들이 균일하게 적당한 크기로 성장하면, 결정립에 응력이 형성되어 시편의 유전 상수 값은 증가된다고 사료된다. 한편, 800°C에서 열처리된 시편들의 경우, 모유리내에서 perovskite형 PbTiO₃ 결정들이 과대하게 성장하면 결정립에 응력이 존재하지 않기 때문에, Fig. 6(c)의 SEM 사진에서 보인 바와 같이 과대 성장에 따른 결정립들 사이의 거

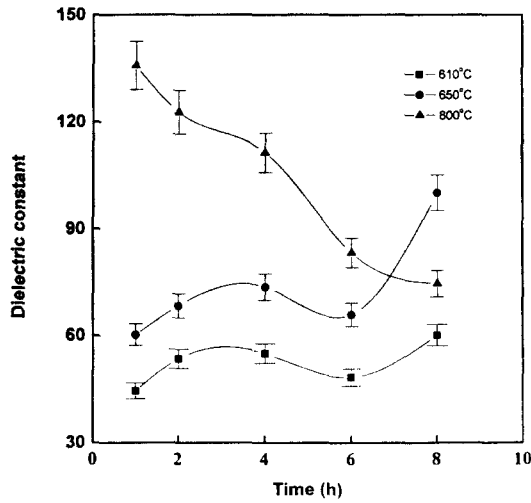


Fig. 7. Dielectric constant of the sample-1 heat treated at various temperatures as a function of time.

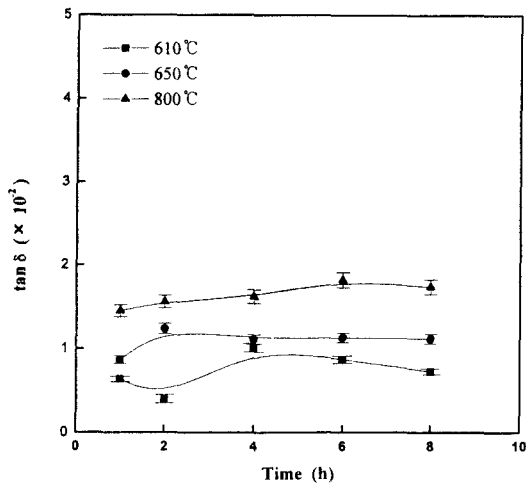


Fig. 8. Loss tangent of the sample-1 heat treated at various temperatures as a function of time.

리가 넓어져서 결정립들이 모유리에 의해 고립된 미세구조 또는 낮은 유전 상수 값을 가진 PAS_2 결정의 성장 때문에 시편의 유전 상수가 감소되었다고 생각된다.¹⁰⁾

각 온도에서 열처리 시간에 따른 시편-I의 손실 정접 ($\tan\delta$) 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 시편들의 손실 정접 변화는 열처리 시간 및 열처리 온도에 영향을 거의 받지 않는 것을 알 수 있고, 800°C에서 열처리된 시편은 약 0.015~0.020의 손실 정접 값을 나타내었다. 손실 정접이 열처리 시간에 무관하게 거의 일정하게 유지하는 것은 열처리 조건에 따라 Ti^{4+} 이온이 Ti^{3+} 이온으로 환원되는 정도가 변하지 않았기 때문이라 사료되지만,²³⁾ 열처리 조건에 따른 시편들의 Ti^{4+} 이온의 농도 변화에 대한 연구가 요구되어진다. 800°C에서 1h, 2h 및 8h에서 열처리시킨 시편들에 대한 압전계수를 측정된 결과, $1.0 \times 10^{-12} \sim 8.0 \times 10^{-12} C/N$ 정도의 값을 나타내었다. 그러나, 하이드로폰용 재료로 사용하기 위하여서는 약 $40 \times 10^{-12} C/N$ 이상의 압전 계수 값

이 요구되므로 분극과 압전계수에 미치는 PAS_2 및 잔류 글라스의 영향을 조사 연구하고 압전 계수를 높이기 위한 계속적인 연구가 요구되어진다.

4. 결 론

$PbO-TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ 계 $PbTiO_3$ 결정화 유리에서의 결정화 거동, 유전 및 압전 특성을 조사한 결과를 종합하면 다음과 같다.

1) DTA 분석 결과, 610°C~630°C에서 상분리 및 결정화, 630°C~660°C에서 상전이 및 780°C~810°C에서 PAS_2 결정 석출이 일어났음을 알 수 있었다.

2) 높은 온도에서 장 시간 동안 열처리된 시편일수록 perovskite형 $PbTiO_3$ 결정의 X선 회절 피크 강도는 점진적으로 증가하였다.

3) 610°C와 650°C에서 열처리된 시편들에서는 열처리 시간이 증가할수록 유전 상수 값이 증가하였지만, 800°C에서 열처리된 시편에서는 유전 상수 값이 감소하는 경향을 나타내었다.

4) 열처리 조건에 따라 열처리된 시편들의 손실 정접 변화는 거의 없었고, 800°C에서 열처리된 시편들은 약 0.015~0.020의 손실 정접 값을 나타내었다.

5) 800°C에서 1h, 2h 및 8h 동안 열처리된 시편들의 압전 계수는 $1.0 \times 10^{-12} \sim 8.0 \times 10^{-12} C/N$ 정도 이었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 신소재분야 연구 지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1997)에 의하여 이루어 졌음. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. Herczog, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (4), 107 (1964)
2. V.G. Bhide, M.S. Hegde and K.G. Deshmukh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (10), 565 (1968)
3. G. Arit, D. Henning and G. Dewith, *J. Appl. Phys.*, **58** (4), 1619 (1985)
4. N.F. Borelli, *J. Appl. Phys.*, **38** (11), 4243 (1967)
5. B. Kumar and S. Lin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 226 (1991)
6. C.G. Bergeron, *Dissertation Abst.*, **22**, 1535 (1961)
7. C.G. Bergeron and C.K. Russell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (3), 115 (1965)
8. T. Kokubo, S. Sakka and M. Tashiro, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **74** (4), 128 (1966)
9. T. Kokubo, H. Nagao and M. Tashiro, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **77** (9), 293 (1969)
10. J.J. Shyu and Y.S. Yand, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (6), 1463 (1995)
11. M.M. Layton and A. Herczog, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 369 (1967)

12. A. Halliyal, A.S. Bhalla, R.E. Newnham and L.E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **53**(4), 2871 (1982)
13. M. Gabelica-Robert and P. Tarte, *Phys. Chem. Minerals*, **26**, 26 (1982)
14. A. Halliyal, A.S. Bhalla, R.E. Newnham and L.E. Cross, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1023 (1981)
15. K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki and K. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(10), 515 (1982)
16. W. Mianxue and Z. Peinan, *J. Non-Cryst. Solids*, **84**, 344 (1986)
17. A.M. Sanad and I.K. Ashif, *Phys. Chem. Glasses*, **30**(1), 27 (1989)
18. B. Kumar, C. Che and S. Lin, *Phys. Chem. Glasses*, **33**(5), 204 (1992)
19. R.R. Tummala, *J. Mater. Sci.*, **11**, 125 (1976)
20. G. Arlt and H.Dederichs, *Ferroelectrics.*, **29**, 47 (1980)
21. C.K. Russell and C.G. Bergeron, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 162 (1965)
22. C.K. Russell and C.G. Bergeron, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 268 (1965)
23. F.W. Martin, *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 143 (1965)
24. M.H. Lewis, *Glass and Glasses-Ceramics*, Chapman and Hall, London (1988)