

Ca가 치환된 PbTiO₃계 세라믹스의 압전 특성에 관한 연구

박정흠*, 윤석진, 이두희, 백동수, 박창엽
연세대학교 전기공학과

A Study on the Piezoelectric Characteristics
of Ca-Substituted PbTiO₃ Ceramics

J. H. PARK, S. J. YOON, D. H. LEE, D. S. PAIK, C. Y. PARK
Dept. of Electrical Eng., Yonsei University

ABSTRACT

In this study, we investigated structural, electrical characteristics and studied the conditions which improved hydrostatic constants in hydrophones as we changed $x = 0.1, 0.25, 0.35, 0.4$ and $y = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ in $(Pb_{1-x}Ca_x)[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_yTi_{1-0.01-y}Mn_{0.01}]O_3$ ceramics in which Ca was substituted with Pb and $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ was added to decrease sintering temperature in $PbTiO_3$.

When Ca was substituted 0.25[mol], the largest electro-mechanical anisotropy (k_t/k_p) was found ($k_t \approx 50, k_p \approx 4$), and the less $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and the stronger poling field, the larger this anisotropy was. When $Ca=0.25$ [mol], $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3=0.08$ [mol] were substituted, $k_t/k_p=12.3$ was large, permittivity was low and hydrostatic constants were high. Therefore, this composition is promising as wide band ultrasonic devices in water.

1. 서론

$Pb(ZrTi)O_3$ 계의 2성분계나 $Pb(X, Zr, Ti)O_3$ 계의 3성분계 세라믹스는 비유전율이 커서(350~2000) 다른 부품과의 임피던스 정합이 곤란하고 고주파에서 사용되는 종파 진동자를 제작할 경우 횡파의 전기기계 결합계수 K_p 가 종파의 전기기계 결합계수 K_t 와 거의 같은 정도이므로 K_p 에 의해 불요진동이 발생해서 양호한 종파 진동자를 만들기 어렵다. 이러한 단점을 극복하기 위해 유전율이 비교적 낮고(약 200), 전기기계 결합계수의 이방성(K_t/K_p)이 크며, 높은 Curie점(490°C), 낮은 경시 변화율 등을 가지는 $PbTiO_3$ 계 세라믹스가 주목되었으며(1) 최근에는 희토류 원소나 알칼리 토금속류를 치환하여 압전 이방성을 강화하는 여러 연구가 행해졌다(2)(3).

의료진단용 초음파 probe 나 금속탐촉자에서는 종래의 PZT를 진동자로 사용하는 경우, 경방향 진동을 제거하기 위한 개의 $nrrny$ 안에 두께와 폭의 비율(w/l)이 0.5 이하인 여러 개의 진동자를 분리해서 사용하고 있으나 이방성이 강한 $PbTiO_3$ 계 진동자를 사용할 경우, $w/l=1.5$ 인 경우에도 경방향 진동을 제거할 수 있어 고주파 대역에서 사용 시의 가공에 있어 훨씬 유리하다.(4) 또한 강한 압전 이방성으로 K_p 는

0 이 되어 d_{33}, g_{33} 에 비해 d_{31}, g_{31} 이 아주 작아지므로 수중에서의 초음파특성도 양호해진다.(5)

본 연구에서는 $(Pb, Ca)TiO_3$ 계 세라믹스의 비저항을 높이기 위해 Mn을 Ti와 치환시키고, 소결을 촉진하기 위해 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 를 고용시킨 $(Pb_{1-x}Ca_x)[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_yTi_{1-0.01-y}Mn_{0.01}]$ 세라믹스에서 x, y 를 변화시켜 소성하여 미세구조, 물성, 압전특성을 조사하고, 종파 진동자를 제작하여 수중에서의 초음파 특성을 나타내는 하이드로폰 성능지수($d_h=d_{33}+2d_{31}$, $g_h=g_{33}+2g_{31}$)를 향상시키는 조건을 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

$(Pb_{1-x}Ca_x)[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_yTi_{1-0.01-y}Mn_{0.01}]O_3$ 의 조성식에서 x 를 0.1, 0.25, 0.35, 0.4 로, y 를 0.04, 0.08, 0.12, 0.16 으로 변화시킨 조성을 평량한 후 불활에서 아세톤과 함께 20시간 동안 혼합, 분쇄한 다음 아세톤을 건조시키고 알루미나 도가니에 넣어 900[°C]에서 2시간 하소시켰다. 하소된 시료를 불활로 5시간 재분쇄, 건조한 후 바인더로서 5% PVA를 시료 무게의 5% 첨가하여 유발에서 고르게 섞은 다음 다시 조립하여 단축 성형법(uniaxial press)으로 600[kg/cm²]의 압력을 가해 21φ × 2[mm]의 원반형 시편으로 성형하였다. 성형된 시편을 지르코니아판 위에 놓고 $PbTiO_3$ 의 분위기 분말을 깔아 알루미나 도가니를 덮어 밀봉한 후 1220°C에서 2시간 소성하였다. 소성된 시편은 EMAS standard 에 따라 제반 특성 측정용으로 가공한 후 초음파 세척을 행하여 듀폰사의 실버 페이스트 7095를 실크 스크린법으로 시편의 양면에 도포한 후 600[°C]에서 10분간 열처리 하였다. 전극 부착된 시편은 120[°C] 실리콘 절연유에서 60[kV/cm] 전압으로 분극하였고, 진동자로서 적합한 조성의 시편은 분극 전계를 달리하여 분극을 행하였다. 제작된 시편의 기호는 표 1과 같다.

표 1. 조성에 따른 시편의 분류
Table 1. Classification of the specimens with composition

시편 기호	x	y
A1	0.1	0.08
A2	0.25	0.08
A3	0.35	0.08
A4	0.4	0.08
B1	0.25	0.04
B2(=A2)	0.25	0.08
B3	0.25	0.12
B4	0.25	0.16

2.2 측정

시편의 밀도는 수은의 비중을 이용하여 측정하였고 이론밀도와 결정구조는 X선 회절 분석을 통해 측정하였다. 또한 Impedance Analyzer(HP4192)를 사용하여 1[kHz]에서의 정전용량을 구한 후 유전상수를 계산하였고 60[°C]에서 430[°C]까지 온도를 변화시켜 유전율을 측정하여 각 조성별로 Curie 온도를 구하였다.

압전특성의 측정은 H.P 사의 3577A Network Analyzer 를 이용하여 경방향 윤곽진동과 두께 종진동에 의한 각각의 공진 주파수 f_r , 반공진주파수 f_a , 1kHz에서의 캐패시턴스(C), 공진시 저항(R_0)을 측정해서 제정수값들을 계산하였다.

수중에서의 초음파 진동자나 초음파 센서의 성능지수인 하이드로폰 성능지수는 다음 식에 의해 계산하였다.

$$d_h = d_{33} + 2d_{31}$$

$$g_h = g_{33} + 2g_{31}$$

3. 결과 및 고찰

Ca치환량에 따른 X선 회절패턴의 분석결과를 표 2에 나타내었다. Ca치환량이 증가할 수록 정방성이 조금씩 감소함을 알 수 있다. 이 정방성의 감소는 Pb보다 이온반경이 작은 Ca가 Pb격자에 치환되어 주로 c축이 줄어들어 기인한 것으로 해석할 수 있다. Ca치환량이 늘어날 수록 이론밀도에 근접하고 있는데 이는 정방성이 줄어들며 따라 소성 후 고용체가 형성되는 과정에서 결정이 stress를 덜 받아 입자간의 벌어짐이 줄어서 소결성이 개선된 것으로 보인다.

표 2. 치환량에 따른 시편의 격자 상수와 이론밀도
Table 2. Lattice parameters and theoretical density of specimens with substitution

시편 종류	a	c	정방성(c/a)	이론밀도	밀도	오차(%)
A1	3.877	4.081	1.0526	7.81	7.18	91.9
A2	3.873	4.011	1.0356	7.27	6.89	94.8
A3	3.883	3.958	1.0193	6.86	6.73	98.1
A4	3.875	3.883	1.0021	6.78	6.60	97.3

그림 1에는 온도를 100[°C]에서 430[°C]까지 변화시켜 Ca의 치환량에 따른 비유전율의 변화를 측정하여 Curie 온도를 구하였다. 치환량이 늘어감에 따라 Curie 온도가 감소함을 보인다.

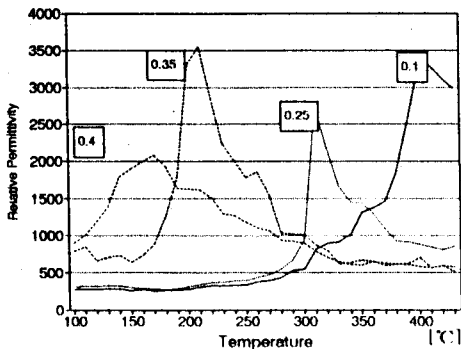
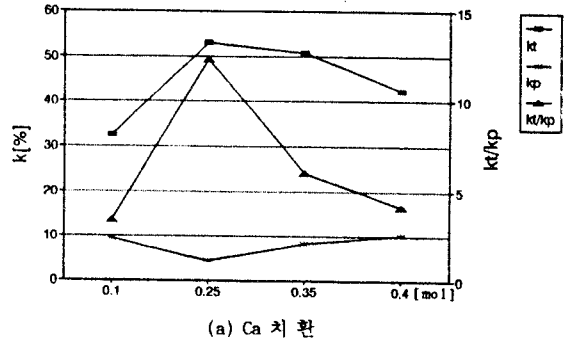


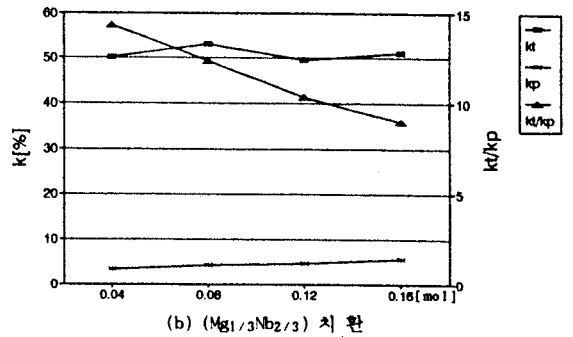
그림 1. 온도에 따른 비유전율의 변화

Fig 1. Variation of relative permittivity with temperature

그림 2는 치환량에 따른 전기기계 결합계수의 변화이다. Ca 0.25[mol]치환시 k_t/k_p 가 최대이고 (Mg_{1/3}Nb_{2/3})치환량이 증가할 수록 k_t/k_p 는 감소함을 보인다. 이러한 전기기계 결합계수의 이방성은 주로 k_p 의 변화에 의한 것으로 보인다.



(a) Ca 치환



(b) (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) 치환

그림 2. 치환량에 따른 전기기계 결합계수의 변화
Fig 2. Variation of electromechanical coupling factor with substitution

그림 3은 분극전계에 따른 기계적 품질계수의 변화이다. 4[kV/mm]이상에서 급격히 감소함을 보이는데 이것은 강한 분극전계에 의하여 grain내부에 미소균열이 발생한 것으로 여겨진다. Q_m 은 치환량에 따라서는 크게 변화하지 않았다. 광대역 초음파 진동자로서는 Q_m 이 낮은 세라믹이 적당하다.

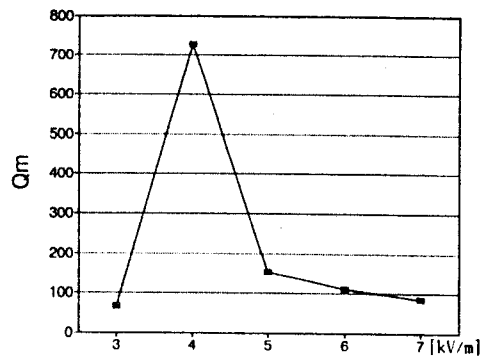


그림 3. 분극전계에 따른 기계적 품질계수 Q_m 의 변화

Fig 3. Variation of mechanical quality factor according to poling field

참 고 문 헌

[1] I.Ueda, Jap.J.Appl.Phys., Vol.11, No. 4, pp. 450 (1972)

[2] Y.Yamashita, "(Pb,Ca)((Co_{1/2}W_{1/2}),Ti)O₃ piezoelectric ceramics and their application", Jpn.J.Appl.Phys., Vol. 1. 20, suppl.20-4, pp.183-187 (1981)

[3] H.Takeuchi, "Highly anisotropic piezoelectric ceramics and their application ultrasonic probes", Proc. 1985, IEEE Ultrason. Symp., pp. 605-613 (1986)

[4] H.Takeuchi, "Electromechanical properties of (PbLn)(TiMn)O₃ ceramics", J.Acoust.Soc.Am., Vol. 72, pp. 1114-1120 (1982)

[5] K.M.Rittenmyer, "Piezoelectric properties of Ca-modified lead titanate and its application in underwater transducers", J.Acoust.Soc.Am., Vol. 79, pp. 2073-2076 (1986)

표 3은 치환량과 분극전계에 따른 압전상수의 값들이다. Ca 치환량이 증가할수록 d₃₃는 증가하지만 d₃₁은 0.25[mol]에서 최소가 된다. 그러나 d₃₁의 감소치보다는 d₃₃의 증가치가 커서 하이드로폰 성능지수 d_h는 Ca치환량이 증가할 수록 커진다. g₃₃는 Ca 0.25[mol]에서 최대이고 |g₃₁|은 치환량에 따라 증가한다. Ca치환량 0.25[mol]에서 g_h값이 현저히 커짐을 알 수 있다. 고용체량이 증가함에 따라 d는 대체로 증가하고 g₃₃가 (Mg_{1/3}Nb_{2/3})0.08[mol]치환시 최대를 나타내었다. 분극 전계에 따른 압전상수의 변화는 강한 전계가 가해질 때 d_h와 g_h가 높은 값을 보이지만 큰 변화를 보이지 않는 것에서 3[kV/mm] 분극 전계에서 거의 포화치에 이른 것으로 생각된다.

표 3. 치환량과 분극 전계에 따른 압전상수
Table 3. Piezoelectric constant of specimens with substitution and poling field

시편종류	d ₃₁	d ₃₃	g ₃₁	g ₃₃	d _h	g _h
A1	5.79	47	2.62	21.3	35.42	16.06
A2	4.43	80	1.88	34.6	71.32	30.84
A3	5.16	113	0.98	21.5	102.68	19.54
A4	6.45	133	0.80	16.6	120.10	15.00
B1	4.21	70	1.94	32.3	61.58	28.42
B2	4.34	80	1.88	34.6	71.32	30.84
B3	4.61	85	1.80	33.2	75.78	25.60
B4	4.85	92	1.68	31.8	82.30	28.34
B1-1	3.85	66	1.95	33.5	58.30	29.60
B1-2	4.08	66	1.95	30.9	57.84	27.08
B1-3	4.41	66	2.14	32.1	57.18	27.82
B1-4	4.21	70	1.94	32.3	61.58	28.42
B1-5	4.22	72	2.07	35.3	63.56	31.16

d : [10⁻¹² C/V]

g : [10⁻³ Vm/N]

4. 결 론

PbTiO₃에서 Ca를 Pb와 치환시키고 소성온도를 낮추기 위하여 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃를 고용시킨 (PbCa)((Mg_{1/3}Nb_{2/3})TiMn)O₃계 세라믹스를 Ca 치환량과 고용체량을 변화시킴에 따르는 구조적, 전기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ca 치환량이 증가함에 따라서 정방성은 급격히 감소하였으며 소결성은 개선되었다.
2. Ca 치환량이 증가함에 따라, Curie 온도가 급격히 낮아져서 0.4[mol] 치환시에는 약 170[°C]정도로 낮아졌으며 비유전율은 증가했다.
3. Ca가 0.25[mol] 치환 시에 k_t는 50이상, k_p는 4 정도로 가장 높은 압전 효과의 이방성을 보였다. 또한, 고용체량이 작을수록, 분극 전계가 강할수록 큰 이방성을 나타내었다.
4. 기계적 품질계수 Q_m은 분극전계에 크게 의존하여 높은 전계(7kV/mm)에서 100 이하로 아주 낮은 값을 가졌다.
5. 하이드로폰 성능지수 d_h는 Ca와 (Mg_{1/3}Nb_{2/3})의 치환량이 증가할 수록 높은 값을 가졌고 g_h는 Ca 0.25[mol], (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) [0.08mol] 치환시 가장 높은 값을 가졌다.

이상의 결과에서 Ca 0.25[mol] 치환시, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 0.08[mol] 고용시에 압전효과의 이방성(k_t/k_p)이 12.3으로 높고, 유전율이 낮으며, 하이드로폰 성능지수도 우수하므로 고전계로 분극을 행한다면 수중에서의 광대역 초음파 소자로서 유망할 것으로 생각된다.