

Ba 치환이 PMN-PZT 세라믹의 전기적, 유전적 특성에 미치는 영향.
 (Effects of Ba substitution on the electric, dielectric properties of
 PMN-PZT Ceramics)

김만성* 세명대학교 전기공학과
 류주현 세명대학교 전기공학과
 이수호 영월전문대 전기공학과

Man-Sung Kim* Dept.of Electrical Engineering Semyung University
 Ju-Hyun Yoo Dept.of Electrical Engineering Semyung University
 Su-Ho Lee Dept.of Electricity Engineering Yong Wol Tech.college

ABSTRACT

In this paper, the electrical and dielectrical properties were investigated in $Pb(Zr,Ti)O_3-Pb(Mn,Nb)O_3$ ceramics which are manufactured with the substitution of Ba in site Pb. In order to increase the d_{31} and K_p , Ba was substituted to site Pb from 0 to 0.1 by 0.02 mol%. As the Ba substitution is increased, dielectric constant is increased and electricmechanical coupling factor showed the maximum value at Ba 0.06mol% and the mechanical quality factor is decreased and the tetragonality and the grain size are decreased as the Ba substitution.

1. 서론

트랜스포머는 1957년 미국의 G.E사의 C.E.Rosen, P.A.Berkum 등이 $BaTiO_3$ 세라믹을 사용하여 실험적 연구를 한 이래 $Pb(ZrTi)O_3$ 및 3성분계 세라믹을 이용하여 고압용 음이온 발생기, 복사기 등으로의 응용 연구가 이루어져 왔으며, 최근들어 1994년 일본의 다무라 제작소, 일립금속, 대진공, 삼정석유화학 등으로부터 종래의 Rosen형에서 수십~수백 KHz의 공진 주파수를 갖는 압전트랜스포머가 차례로 발표되어 일부는 휴대용 Personal Computer의 액정 display에 이용되는 backlight 구동용 고압전원으로 실용화가 되었다. 최근들어 휴대용 컴퓨터는 소형, 경량화를 요구하고 있다. 기존의 권선형 트랜스포머는 그들의 복잡한 구조 때문에 소형 경량화 하기가 어렵고, 또한 코어의 고주파 손실, 동손 때문에 변환 효율의 저하와 에너지 손실이 커지는 단점을 가지고 있으며, 더욱이 1MHz를 초과한 고스위칭 주파수에서의 Power supply는 권선형 트랜스포머를 이용하는데 매우 어려운 문제점을 지니고 있다. 이에 반하여 압전트랜스포머는 소형, 경량, 박형화가 가능하다는 것 전자 노이즈가 발생하지 않는다는 것 등의 장점을 갖고 있어 선진 각국은 물론 국내에서도 개발에 앞다투어 있는 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 압전트랜스포머 조성 세라믹을 개발하기 위하여 유전특성이 우수한 PMN-PZT 세라믹에서 Pb 자리에 Ba를 치환하여 시편을 제작하였으며, 각 시편의 소결 온도 및 조성비에 따른 유전상수, 전기기계 결합계수(K_p), 전기기계 품질계수(Q_m) 등의 전기적, 유전적 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험방법

2-1 시편제조.

본 실험에서는 $Pb_{(1-x)}Ba_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.925}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.075}O_3$ 를 조성식으로 하여 Pb 자리에 Ba를 치환하여 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1(mol%)로

변화시켜 가면서 산화를 혼합법으로 시편을 제조하였다. Ba의 mol%와 소성온도에 따른 시편의 분류는 표 2-1과 같다. 평량된 시료는 아세톤을 혼합매체로 불일에서 24시간 혼합분쇄하고 완전건조하여 850°C에서 2시간 1차 소성한 후, 분말을 유발에서 재분쇄한 후, PVA(5wt% 수용액) 5wt% 첨가용액을 섞고 직경 21mm인 원형 몰드로 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료는 1200[°C]로 2시간 소성하였다. 소성된 시편은 표면을 1mm 연마하여 전극을 도포하였다. 전극을 도포한 후 시편을 실리콘 오일(80°C)에서 3 [kV/mm]로 30분 동안 분극 시켰다.

표2-1. Ba의 치환량과 소성 온도(°C)에 따른 시편의 분류
 Table2-1. Classification of the specimens with sintering temperature and Ba substitution amount

Ba mol%	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1
1200°C Sample No	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6

2-2 측정.

밀도는 시편을 물속에서 측정 한 것과 공기중에서 측정 한 것을 이용하여 구하였다. 유전상수와 유전손실은 LCR meter(ANDO)를 사용하여 주파수 1kHz일 때 정전용량을 이용하여 구하였다. 전계에 따른 공진 및 반공진 주파수를 Network Analyzer(HPE 5100A)를 이용하여 측정 한 후 전기기계 결합계수(K_p), 기계적 품질계수(Q_m), 유전상수 d_{31} 를 구하였다. 항전계(E_c)와 잔류분극(P_r)은 Sawyer-tower analysis를 이용하여 구하였다. 소결상태와 결정구조를 알기 위하여 XRD를 이용하여 분석하였다.

3 결과 및 고찰

B.Jaffe는 PZT계[1]에 있어서 Ba치환은 상경계 부근에서 높은 전기기계 결합계수를 나타낸다고 하였다. F.Kulcsar[2]와 T.Ikeda[3]는 PZT계에 있어서 Sr이나 Ba치환은 압전특성의 향상을 가져온다고 보고하였다.ouchi[4]는 PZT계에서 Pb의 일부를 Ba로 치환하면 비유전율이 크게 증가하고 큐리온도는 감소한다고 하였으며 또한 전기기계결합계수가 증가하여 압전 특성을 개선시킬 수 있다고 보고하였다. 이와같이 Ba치환의 효과는 자가의 소결성을 좋게하며 전기기계결합계수 및 실온에서의 유전율을 증대시켜 압전 d정수가 큰 재료를 만들 수 있다는 점이다. 표3-1에서 보는 바와 같이 시편의 밀도는 Ba치환량이 증가함에 따라 일반적으로 감소하고 있으며 이는 Pb이온에 비해 상대적으로 가벼운 Ba 이온이 Pb자리에 치환됨에 기인한다. 그림 3을 보면 Ba 치환량이 증가함에 따라 실온에서의 유전상수가 증가함을 알 수 있다. 이는 Ba치환에 의해 정방성이 감소되었기 때문이며 이와 같은 결과는 H.ouchi가 Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Mg,Nb)O₃계에 Ba를 치환시켜 행한 연구결과와 잘 일치하고 있다. Ba치환량이 증가함에 따라 K_p, 유전율이 증가하는데 이는 Ba이온이 Pb이온과 치환되어 (-)로 대전된 A 자리에 공백이 발생하고 이 전하와 주위의 (+)이온과의 사이에 쿨롱인력이 작용하여 결정구조상의 왜형이 생기게 되어 쌍극자 모멘트가 증가함에 기인한다. Ba치환량이 증가함에 따라 Ba이온이 Pb이온과 치환되어 A 자리에 공백이 발생되어 도메인 벽의 이동이 원활하게 되므로 활발한 도메인 벽의 운동으로 인한 손실이 증가하게 되어 유전손실이 증가하고 기계적 손실의 증가로 인해 Q_m의 감소를 가져오게 된다. 표 3-1의 결과치를 그림1로 표현하였다.

표3-1. Ba치환량과 압전 및 유전상수
Table3-1. The piezoelectric and dielectric coefficient and Ba substitution amount

NO.	density g/cm ³		dielectric constant	Q _m
	S-1	S-2		
S-1	7.636	811	2536.6	
S-2	7.471	817	2373.9	
S-3	7.215	830	1968.8	
S-4	7.211	844	1859.7	
S-5	6.771	864	1631.9	
S-6	6.512	882	1629.7	

NO.	coupling factor		piezoelectric constant d ₃₁ (×10 ⁻¹² (C/N))	dielectric loss D
	K ₃₁	K _p		
S-1	0.301	0.5222	112.7	1.81
S-2	0.303	0.5244	125.4	1.92
S-3	0.315	0.5539	162.2	1.97
S-4	0.333	0.5988	181.3	2.03
S-5	0.333	0.5395	159.7	2.13
S-6	0.346	0.5289	158.4	2.27

그림1. Ba치환량에 따른 압전 및 유전상수
Fig1. The piezoelectric and dielectric coefficient with Ba substitution amount

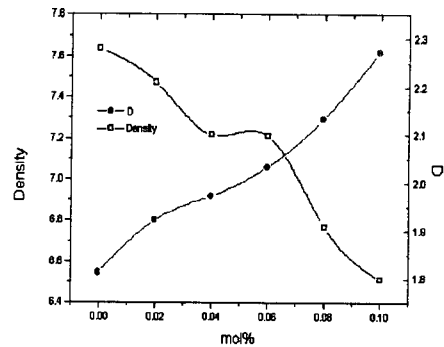
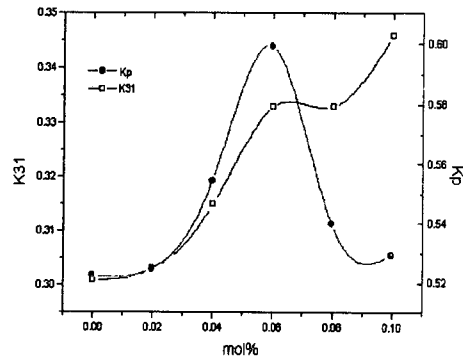
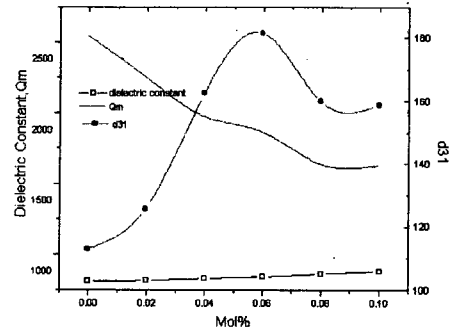


표3-2는 Ba치환량에 따른 항전계와 잔류분극을 표시했다. 항전계값은 크게 변하지 않았으며 잔류분극 값도 거의 변하지 않았다. 그림2는 Ba치환량에 따른 항전계와 잔류분극을 표현했다. 그리고, 그림3은 소성온도와 유전상수의 변화를 표현했다. 유전상수는 소성온도에 따라 약간씩 증가하였다. 그림4는 히스테리시스 곡선에 대하여 표현했다.

표3-2 Ba치환량에 따른 항전계(E_c)와 잔류분극(P_r).
Table3-2. E_c and P_r with Ba substitution amount.

NO.	E_c (KV/cm)	P_r ($\mu\text{C/cm}^2$)
S-1	8.282	23.492
S-2	8.426	27.363
S-3	8.426	26.781
S-4	8.524	22.044
S-5	8.426	25.563
S-6	8.426	25.443

그림2 Ba치환량과 항전계(E_c)와 잔류분극(P_r)
Fig2. E_c and P_r with Ba substitution amount

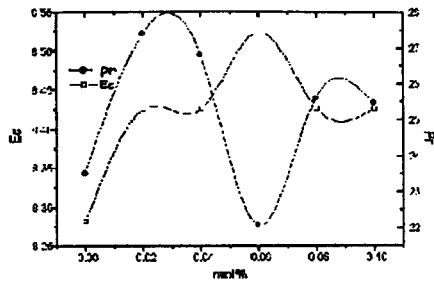


그림3 소성온도와 유전상수의 변화
Fig3. Variation of dielectric constant with sintering temperature

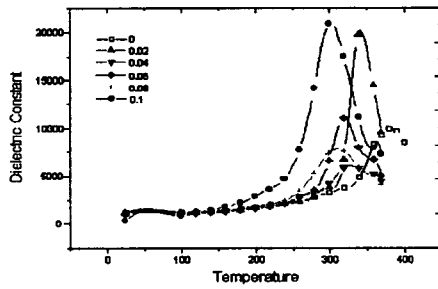
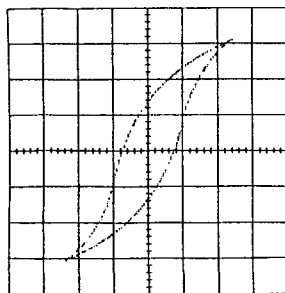


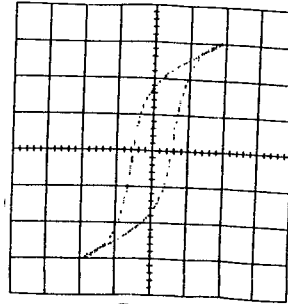
그림 4. 히스테리시스 곡선
Fig4. Hysteresis curve

$E: 14\text{KV/cm/div}$
 $P: 16.78\ \mu\text{C/cm}^2/\text{div}$

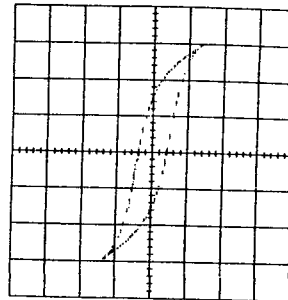


(a) 0 mol%

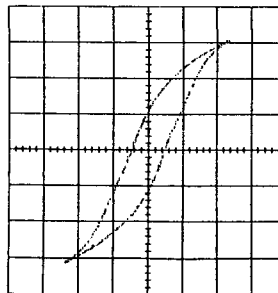
$E: 13.8\text{KV/cm/div}$
 $P: 15.76\ \mu\text{C/cm}^2/\text{div}$



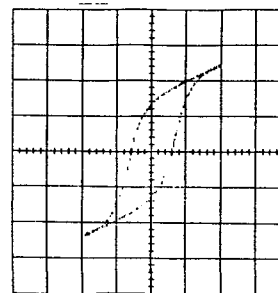
(b) 0.02mol%
 $E: 14\text{KV/cm/div}$
 $P: 16.78\ \mu\text{C/cm}^2/\text{div}$



(c) 0.04mol%
 $E: 14\text{KV/cm/div}$
 $P: 18.35\ \mu\text{C/cm}^2/\text{div}$



(d) 0.06mol%
 $E: 14\text{KV/cm/div}$
 $P: 21.3\ \mu\text{C/cm}^2/\text{div}$

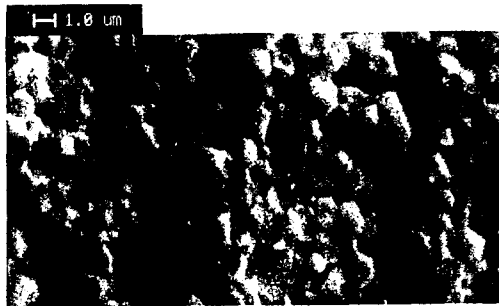


(e) 0.08mol%

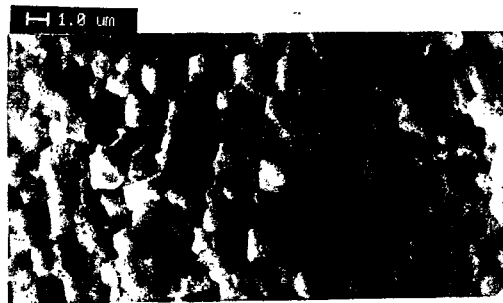
Ba치환시 시편 내부에 대한 전자현미경 사진으로 Ba 치환 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 mol%로 치환됨에 따라 입경의 크기는 감소되었는데 이는 Ba 치환에 의해 그레인 성장이 억제 되었음을 나타낸다. 또한 Ba치환량이 0.06mol%일 때 가장 고르고 치밀한 그레인 형태를 나타내었으며 이에 따라 전기기계결합계수와 유전상수는 높게 나타나게 되며 이는 본 실험결과 잘 일치하고 있다. 그림5는 시편의 SEM사진이다. 그리고, 그림6은 $BaCO_3$ 가 첨가된 $Pb(Zr,Ti)O_3-Pb(Mn,Nb)O_3$ 조성에 대한 하소된 분말의 X-ray회절 패턴이다.

그림5. 시편의 SEM사진.

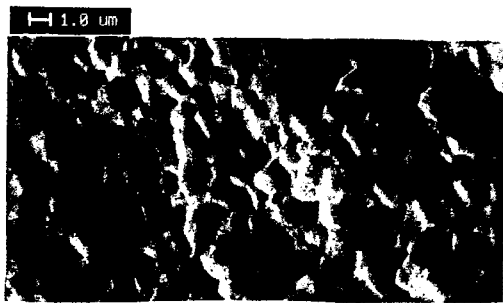
Fig5. SEM Potography of specimens.



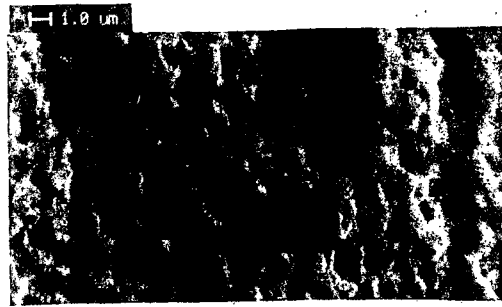
(a) 0 mol%



(b) 0.02 mol%



(c) 0.06 mol%



(d) 0.08 mol%

그림6. 소성된 시편의 X-ray 회절모양.

Fig6. The x-ray diffraction of the sintered specimens..

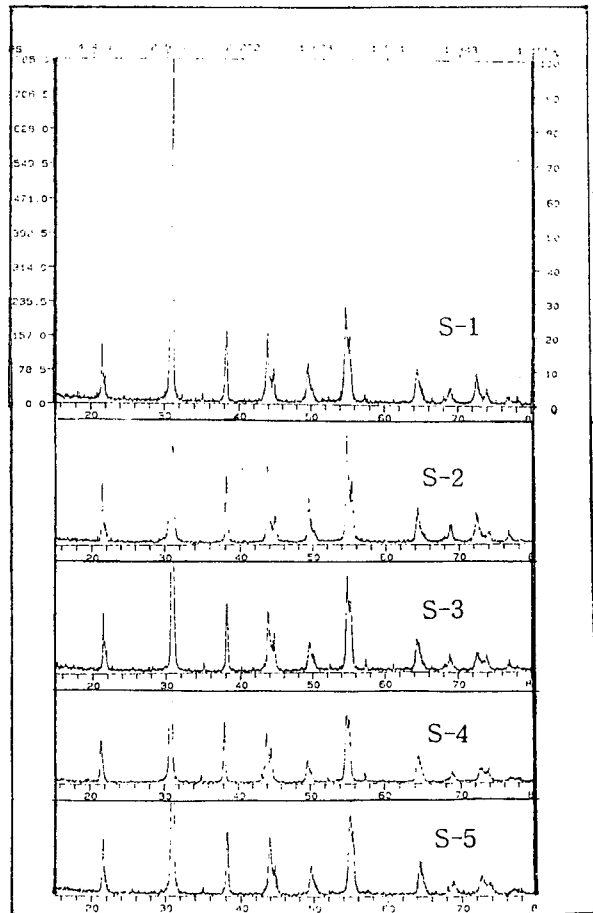


표 3-3. 시편의 X회절분석

Table3-3. The x-ray diffraction of the specimens

No	Crystal Structure	Lattice Parameter	Tetragonality (c/a)	Spontaneously distorted (1-c/a)
s-1	Tetragonal	a=4.0511 c=4.1322	1.02001	0.02001
s-2	Tetragonal	a=4.05656 c=4.13286	1.01880	0.01880
s-3	Tetragonal	a=4.06984 c=4.12916	1.01457	0.01457
s-4	Tetragonal	a=4.06434 c=4.12308	1.01445	0.01445
s-5	Tetragonal	a=4.08366 c=4.12506	1.01013	0.01013
s-6	Tetragonal	a=4.08465 c=4.12553	1.01001	0.01001

이분석에 따르면 Ba치환량이 증가함에 따라 정방성이 감소하였음을 알 수 있다. 이는 $BaCO_3$ 가 첨가되면 표 3-1 에서 보는 바와 같이 이온반경이 큰 Ba 이온이 Pb자리에 치환됨에 따라 a축이 증가되어 c/a 가 감소됨에 기인하는 것으로 생각된다.

4. 결론

본 논문에서는 $Pb(Zr,Ti)O_3$ - $Pb(Mn,Nb)O_3$ 계에 Pb자리에 Ba를 치환시켜서 첨가량 및 소성온도에 따른 전기적, 유전적 특성을 측정하였다. 실험의 조성은 d_{31} 과 K_p 를 증가하기 위하여 Ba를 0~0.1mol%까지 0.02mol%간격으로 첨가하여 Pb와 치환시켰다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 유전상수 및 압전d정수는 증가하였으며 전기기계 결합계수(K_p)는 0.06mol%에서 최대치를 나타내었다.
2. 기계적 품질계수(Q_m)는 감소하였다.
3. Ba치환량의 증가에 따라 시편의 정방성 및 입경의 크기는 감소하였다.

참고문헌

1. B.Jaffe, R.S.Roth and S.Marzullo:J.Res.BS, 55, P.233 (1955)
2. F.Kulcsar, J.Amer. Ceram. Soc, 42, P.49(1959)
3. T.Ikeda, J.Phys. SOC. Japan, 14, P.168(1959)
4. H.Ouchi, J.Amer. Ceram. SOC, 51(3), March(1968)