

PMN-PZT 세라믹스에 있어서 열에이징 효과

이 개 명 *

Effect of Thermal Aging in PMN-PZT Ceramics

Gae-Myoung Lee *

ABSTRACT

Two types of $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3+PZT$ ceramics had been fabricated by hot-pressing method. One had coarse grain and the other had fine grain due to Cr_2O_3 addition. These specimen were poled by applying the DC electric field in various steps. The effects of thermal aging on their piezoelectric characteristics and temperature stability of the frequency were investigated. The results are as follows. Change rates of piezoelectric characteristics by thermal aging in small-grain size specimens were greater than in large-grain size specimens. And only small-grain size specimens could have been better frequency temperature stability through thermal aging.

Key words : Piezoelectric ceramics, Hot pressing, Thermal aging, Temperature stability

1. 서 론

소성된 압전세라믹스는 미시적으로는 자발분극(Spontaneous polarization)이 한 방향으로 배열한 분역(Domain)을 갖고 있지만, 이들 분역들의 무질서한 배열로 인해 거시적으로는 전기분극(Electric polarization)을 나타내지 않고, 압전성도 검출할 수 없다. 소성된 시편이 압전성을 갖게 하기 위해 직류 고전압을 인가하게 되며, 그러면 분역의 재배열을 일으키게 되고 전체인 가 방향으로 전기분극을 갖게 된다. 이러한 과정을 분극(Poling)이라 하며, 이 과정에서 분역

이 재배열하면서 입자(Grain) 간에 스트레스가 발생한다. 이 내부 스트레스가 과다할 경우에는 균열의 발생을 통해 완화시키게 되고, 이 때 입경(Grain size)이 큰 경우에는 미소균열(Micro crack)이 발생하고 입경이 작을 경우에는 스트레스의 한계치에서 서서히 균열이 생기면서 (slow crack growth) 절연과괴에 이르게 된다.^(1,2,3)

이러한 내부스트레스와 결정의 불완전성, 첨가물 등에 의해 발생하는 공간 전하 분극이, 압전체 세라믹스가 갖는 특성의 시간과 온도에 대한 안정성에 영향을 미치는 것으로 설명되고 있다.^(4,5,6) 다른 각도에서 시편의 안전성을 보고한 T.Ogawa 등의 연구에 의하면 경질 압전 재료에서 시편의 절연저항이 일정한 값 이하이면 냉

* 제주대학교 전기공학과
Dept. of Electrical Eng., Cheju Nat'l Univ.

열충격시험이나 열에이징에 대한 시편 특성의 안정성이 우수하다는 것이다.⁽⁷⁾

PZT 세라믹스의 주된 응용 분야 중의 하나가 필터나 공진자와 같은 주파수 소자 분야이다. 이 분야로의 응용 시에 요구되는 중요한 특성 중의 하나가 동작주파수의 시간과 온도에 대한 안정성이다. 이와 같은 특성을 확보하기 위해 일반적으로 행해지는 방법이 분극 후의 열에이징(Thermal aging) 처리이다. 이를 강제 열에이징이라고도 하며, 이러한 처리를 통해 분극 후 시편이 갖게 되는 불안정한 내부 스트레스를 해소시킴으로써 다소 소극이 되더라도 시편이 안정된 분극구조를 갖게 되어 온도 변화와 시간경과에 따른 시편 특성의 변동이 작게 된다.

본 연구에서는 분극 과정에서 미소균열이 발생하는 입경이 큰 시편과 입계를 따라 서서히 균열이 발생하는 입경이 큰 시편을 제작하여, 이 두 종류의 시편의 압전 특성과 주파수의 온도 안정성에 열에이징이 미치는 효과를 조사하고자 한다. 여기서 각 시편의 분극 전계를 몇 단계로 변화시켰고, 시편의 제작 방법은 입경의 조절이 용이하면서도 치밀한 세라믹스를 제작할 수 있는 핫 프레스(Hot press)법^{(8),(9)}을 사용하였다.

II. 재료 및 방법

2.1 시편의 제작 과정

산화물 혼합법으로 제조된 PMN-PZT 분말을 성형하여 진공 핫프레스법으로 시편을 제작하였다. 시편 제작과정은 Fig. 1과 같고, 1차 열처리(Calcining)는 900[°C]에서 2시간 유지되었으며, 2차 핫 프레스 열처리는 1150[°C]에서 1시간 유지되었다. 입경이 크고 작은 두 종류의 시편의 조성은 $0.95Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3 + 0.05Pb(Mn_{1.3}Nb_{2.3})O_3$ 와 이것에 0.3[wt%]의 Cr_2O_3 가 첨가된 것을 선택하였다. 여기서 Cr_2O_3 는 PZT계 세라믹스의 대표적인 안정화제이다.

최종 연마되어 준비된 시편의 밀도는 7.6[g/cm³] 이상이었다. 분극과정은 120[°C] 실리콘 기름 속

에서 30분 동안 Cr_2O_3 가 첨가되지 않은 시편은 25, 35, 45 [kv/cm]의 전계로 분극되었고, Cr_2O_3 가 첨가된 시편은 25, 30, 35, 40 [kv/cm]의 전계로 분극되었다. Cr_2O_3 가 첨가되지 않은 시편은 45[kv/cm]의 분극 전계에서, Cr_2O_3 가 첨가된 시편은 40[kv/cm]의 분극전계에서 절연파괴가 일어났다.

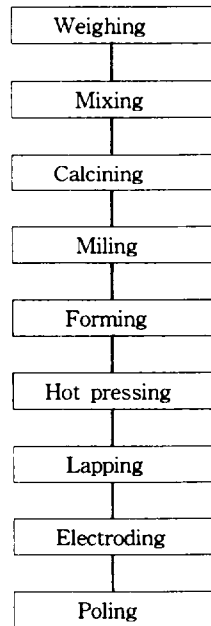


Fig. 1 Fabrication process of specimen

2.2 시편의 측정

X선 회절기를 사용하여 정방정성을 측정하였고, 전자현미경(SEM)을 사용하여 입경을 측정하였다. 또 Sawyer-Tower회로를 사용하여 히스테리시스 곡선을 측정하였고, 임피던스 분석기와 회로망분석기 그리고 항온항습조를 사용하여 유전특성, 압전특성, 온도안정성을 측정하였다. 온도 특성은 온도를 -25[°C]에서 +75[°C]까지 2~4[°C/min] 속도로 온도를 상승시키면서 측정하였다. 분극 후 24시간이 경과 후 시편의 윗면과 아랫면을 단락시킨 상태에서 200[°C]에서 1시간 유지시켜 열에이징 처리를 하였다. 열

에이징 과정중에 급격한 열 충격은 피하였으며 열에이징 처리한 다음 24시간 이상 경과 후 시편의 특성을 측정하였다. 보다 자세한 시편의 제작 과정과 측정 과정이 위 조성에 대한 첨가물과 제작방법에 관한 연구인 참고문헌(10)에 기술되어 있다.

III. 실험 결과 및 고찰

3.1 두 종류 시편의 기본 특성

실험에 사용된 두 종류 시편의 기본 특성은 Table 1과 같다.

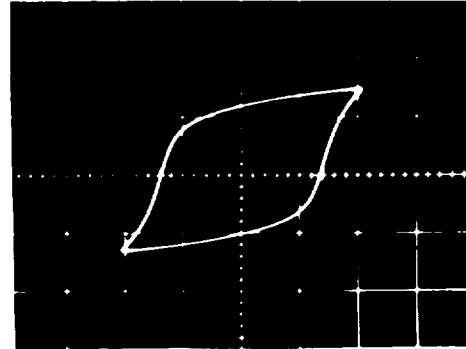
Table 1 Comparison of characteristics of specimen with different composition

	PMN-PZT	PMN-PZT + 0.3[wt%] Cr ₂ O ₃
Tetragenality (c/a)	1.0290	1.0246
Grain size [μ m]	12.10	2.07
Coercive Electric Field [kV/cm]	14.87	14.11
Saturation Remanent Polarization [μ C/cm ²]	9.25	8.41

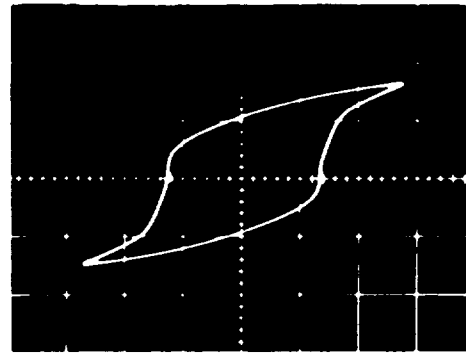
두 종류의 시편을 비교해 보면 Cr₂O₃가 첨가된 조성의 시편이 첨가되지 않은 조성의 시편에 비해 입자의 크기가 훨씬 작으며, 정방정성, 항전계, 포화잔류분극이 작음을 알 수 있다. 두 시편의 히스테리시스 곡선은 Photo. 1에 나타나 있다.

3.2 열에이징이 시편의 유전특성과 압전 특성에 미치는 영향

열에이징 전후의 분극전계에 따른 시편의 특성을 Table 2와 Fig 2, 3, 4, 5에 나타내었다. 이로부터 Cr₂O₃가 첨가된 조성의 시편에서 분극과정에서 절연과피가 일어난 C₄를 제외하고는



<PMN-PZT>



<PMN-PZT + 0.3[wt%]Cr₂O₃>

Vert. Axis : Polarization, 8.4 [μ C/cm²]/Div
 Hori. Axis : Elec.Field, 10.8[kV/cm]/Div

Photo. 1 Hysteresis curves of two kinds of specimens

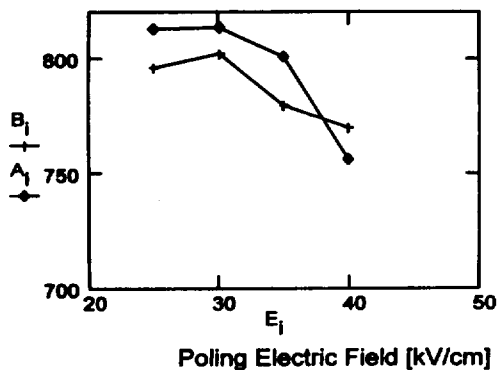
열에이징에 의해 비유전율 ϵ_r 이 증가하였으며, $\tan\delta$ 가 증가하였고 기계적 품질계수 Q_p 가 감소하였음을 알 수 있다. Q_p 의 감소원인은 열에이징에 의한 공진시 저항 R_0 의 증가에 기인을 하고 있음을 보여 준다. 여기서 특이한 점은 공진시 저항 R_0 와 $\tan\delta$ 의 증가율이 분극전계가 클수록 작다는 점이며, 이로 인해 분극전계가 클수록 Q_p 의 감소율이 작다는 점이다. Cr₂O₃가 첨가되지 않은 조성의 시편에서는 열에이징에 의한 ϵ_r , $\tan\delta$, k_p , R_0 의 일관된 경향으로 변화가 나타나지는 않지만, 이 값들의 변화율이 Cr₂O₃가 첨

Table 2 The effects of thermal aging on piezoelectric characteristics of small-grain size specimens and large-grain size specimens.

symbol	Poling Intensity [kv/cm]	ϵ_r		$\tan\delta$		k_p [%]		Q_p		R_0 [Ω]	
		B	A	B	A	B	A	B	A	B	A
C1	25	795.4	812.3	0.0040	0.0055	38.30	33.50	1677	1019	2.77	5.2
C2	30	801.5	813.5	0.0040	0.0048	40.10	35.00	1613	1111	2.42	4.5
C3	35	778.9	800.4	0.0041	0.0048	41.80	35.80	1375	1336	2.51	3.4
C4	40	769.7	756.1	0.0057	0.0054	37.60	26.10	1484	1258	3.28	8.2
T1	25	754.5	760.5	0.0016	0.0015	29.40	28.40	2238	1971	2.90	4.0
T2	35	786.1	781.4	0.0014	0.0016	30.30	27.40	2291	2397	2.85	3.6
T3	45	715.0	724.6	0.0018	0.0017	36.00	35.30	239	1451	21.80	4.0

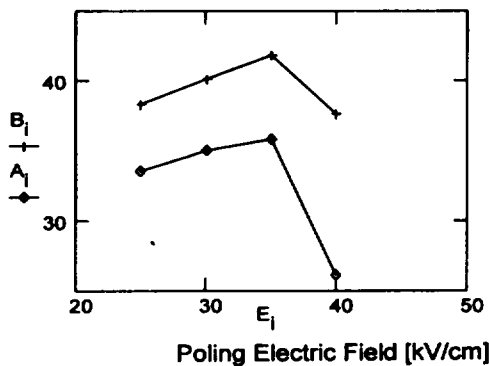
B: Before thermal aging A: After thermal aging, R_0 is resistivity at resonant frequency of contour vibration

Relative Permittivity



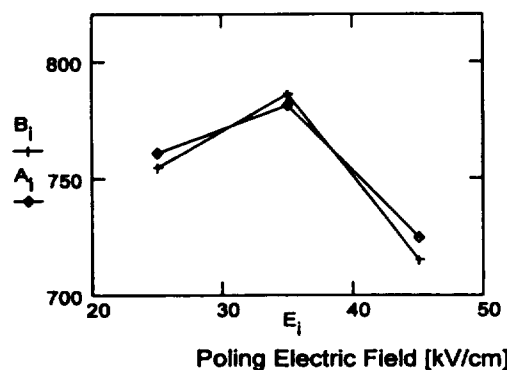
(a) PMN-PZT + 0.3[wt%]Cr₂O₃

Electromechanical Coupling Factor, k_p [%]



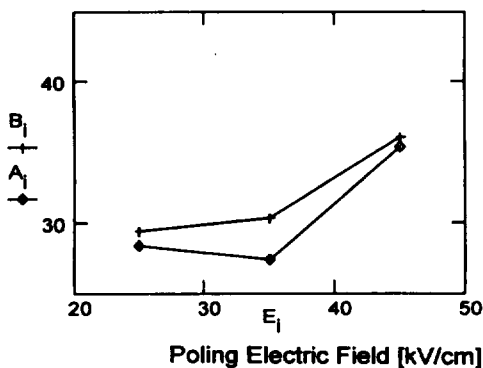
(a) PMN-PZT + 0.3[wt%]Cr₂O₃

Relative Permittivity



(b) PMN-PZT

Electromechanical Coupling Factor, k_p [%]

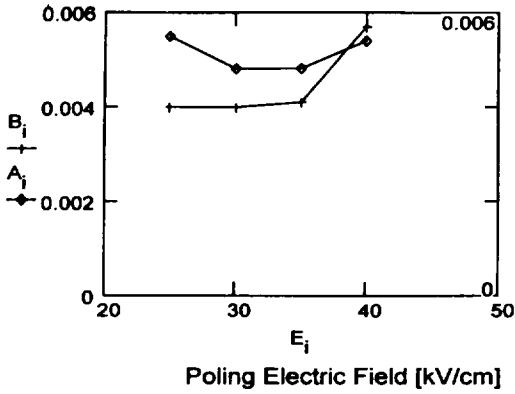


(b) PMN-PZT

Fig. 2 Relative permittivity of themally aged and not thermally aged specimen. (B_i: Before thermal aging, A_i: After thermal aging)

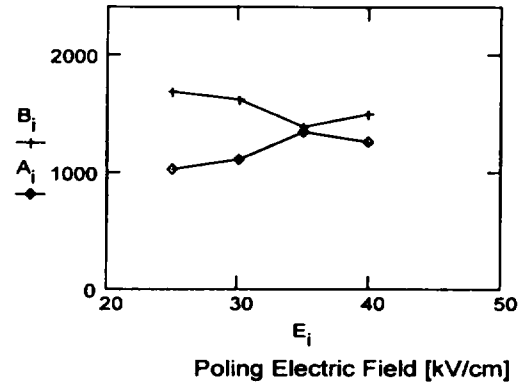
Fig. 3 Electromechanical coupling factor k_p of themally aged and not normally aged specimen (B_i: Before thermal aging, A_i: After thermal aging)

Tangent Delta



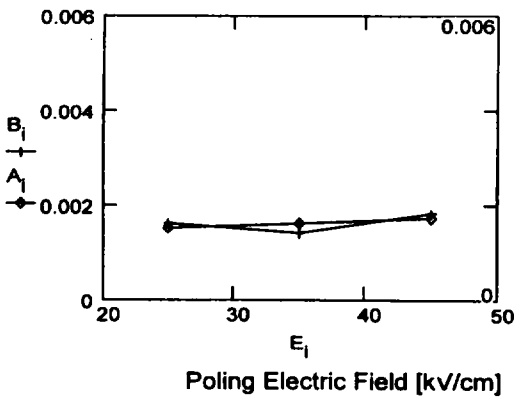
(a)PMN-PZT + 0.3[wt%]Cr₂O₃

Mechanical Quality Factor



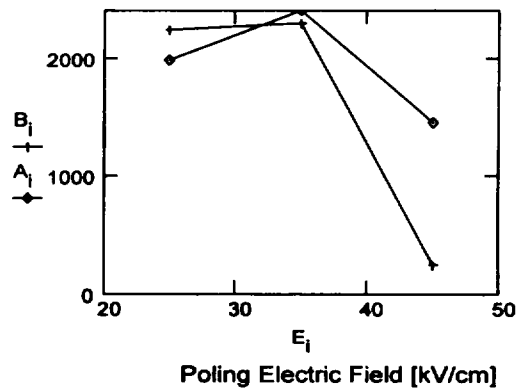
(a)PMN-PZT + 0.3[wt%]Cr₂O₃

Tangent Delta



(b)PMN-PZT

Mechanical Quality Factor



(b)PMN-PZT

Fig. 4 Tan δ of thermally aged and not thermally aged specimen (B_i:Before thermal aging, A_i:After thermal aging)

Fig. 5 Mechanical quality factor Q_p of thermally aged and not thermally aged specimen (B_i:Before thermal aging, A_i:After thermal aging)

가된 조성에 비해 훨씬 작다는 점은 분명히 알 수 있다.

절연과피가 일어난 C₄, T₃를 비교해 보면 열에이징에 의한 영향이 크게 다를 수 있다. 즉 열에이징에 의한 영향으로, C₄에서 ε_r이 감소하였는데 반해 T₃에서는 증가하였으며, C₄에서는 k_p가 대폭 감소한데 반해 T₃에서는 소폭 감소하였고, C₄에서는 R₀가 대폭 커져 Q_p가 작

아진데 반해 T₃에서는 R₀가 대폭 작아져 Q_p가 대폭 커졌다.

3.3 열에이징이 시편의 공진주파수와 반공진주파수의 온도안정성에 미치는 영향

Table 3과 Fig. 6, 7에 열에이징 전후의 온도

안정성에 대한 실험결과를 나타내었다. 열에이징에 의해 Cr_2O_3 가 첨가된 조성의 시편에서는 온도안정성이 크게 향상되었다. 특히 분극전계에 의한 차이가 없이 반공진주파수의 온도안정성이 뚜렷하다. 반면에 Cr_2O_3 가 첨가되지 않은 조성의 시편에서는 열에이징 전에도 온도안정성이 Cr_2O_3 가 첨가된 조성의 시편에 비해 떨어지

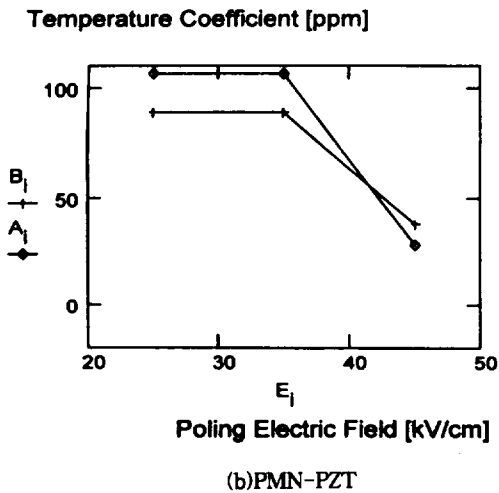
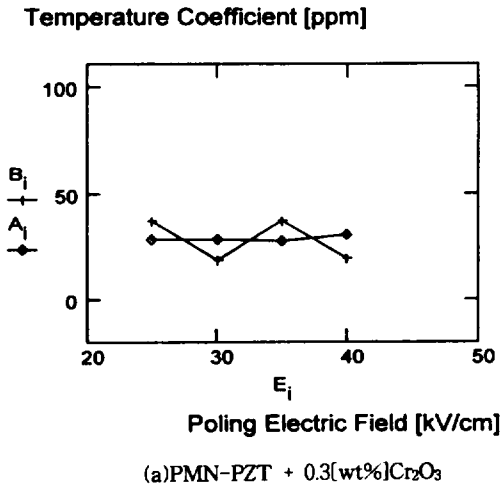


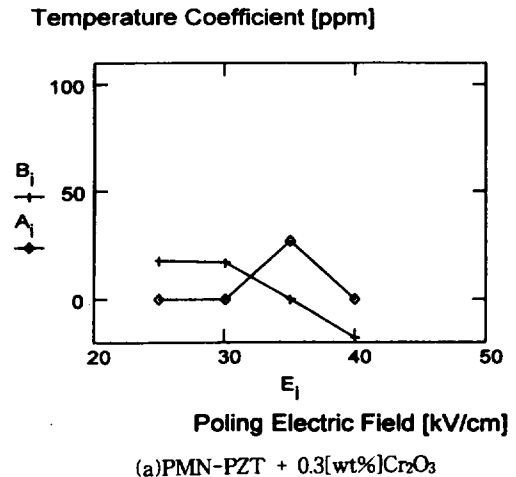
Fig. 6 Temperature coefficient for resonant frequency of thermally aged and not thermally aged specimen (B₁:Before thermal aging, A₁:After thermal aging)

Table 3 The effects of thermal aging on frequency temperature stability of small-grain size specimens and large-grain size specimens.

< unit : ppm/°C >

		C1	C2	C3	C4	T1	T2	T3
f _r 의 온도 계수	B ₁	37.1	18.5	37.0	-18.0~19.1	88.7	88.6	37.3
	A ₁	27.7	27.7	27.6	30.3	106.2	106.0	28.0
f _s 의 온도 계수	B ₁	17.5	17.3	0.0	-18.0	51.3	51.3	17.7
	A ₁	0.0	0.0	26.9	0.0	77.1	54.1	0.0

며, 열에이징에 의해서 온도안정성이 저하하였다. 다만 절연파괴가 일어난 T₃ 시편은 열에이징 처리 전에도 시편의 온도안정성이 우수하며, 열에이징에 의해 온도안정성도 개선되었다. 이 점과 앞에서 기술한 바와 같이 T₃시편은 열에이징 처리에 의해서 k_p가 다른 시편들과 비교해 매우 소폭 감소한 점은 큰 입경을 갖는 T₃ 시편에서 분극 과정에서 생성된 미소 균열이 분극 과정을 통해 배열되는 도메인의 안정화에 기여하는 것으로 판단된다.



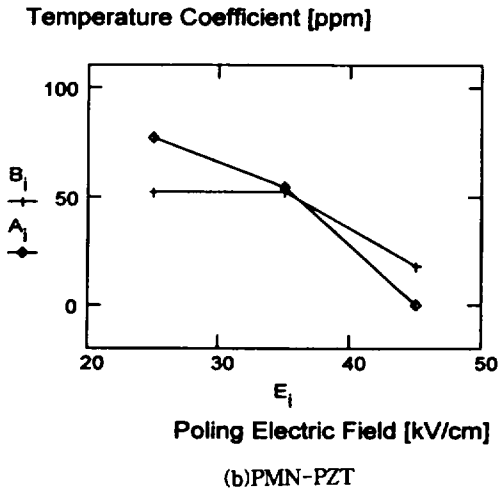


Fig. 7 Temperature coefficient of antiresonant frequency of thermally aged and not thermally aged specimen (B_i:Before thermal aging, A_i:After thermal aging)

IV. 결 론

PMN+PZT 세라믹스에서 Cr₂O₃의 첨가 유무와 분극 전계 크기에 따라 달리 준비된 시편에 대해 열에이징 효과를 조사한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열에이징 처리에 의해 Cr₂O₃가 첨가된 입경의 작은 시편에서는 시편의 공진주파수와 반공진주파수의 온도안정성을 향상시킬 수 있었으나, Cr₂O₃가 첨가되지 않은 입경의 큰 시편에서는 온도안정성을 향상시킬 수 없었다.

2. Cr₂O₃가 첨가된 조성의 시편에서 열에이징에 의한 ε_r, k_p, tanδ Q_p의 변화분이 첨가되지 않은 조성의 시편에서의 그것들보다 매우 크다.

3. Cr₂O₃가 첨가된 조성의 시편에서 분극 전계가 클수록 열에이징에 의한 tanδ의 증가율과 Q_p의 감소율이 작다.

참 고 문 헌

1. Y.Matsuo, and H. Sasaki, 1966, Effects of

Grain Size on Microcracking in Lead Titanate Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 49, No. 4, pp. 229-30.

2. R. W. Rice and R. C. Pohanka, 1979, Grain - Size Dependence of Spontaneous Cracking in Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 62, No. 11-12, pp. 559-63.

3. S.S.Chiang, R.M.Fulrath, and J.A.Pask, 1983, Influence of Microcracking and Slow Crack Growth On the Planar Coupling Coefficient in PZT, *Comm. of Amer. Ceramic Soc.* Vol. 64, No. 10, pp. C-141 ~ C-143.

4. N.Uchida and T.Ikeda, 1971, Studies on Pb(ZrTi)O₃ Ceramics with Addition of Cr₂O₃, *J. of Appl. Phys.* Vol. 6, No. 11, pp. 265-270.

5. 岡崎清, 1970, *セラミック誘電體工學*, 學獻社, pp.1236.

6. M.Takahashi, 1970, Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Addition of Impurities, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 9, pp. 1236.

7. 小川敏夫, 脇野喜久男, 1985, *壓電セラミック스의 온도안정성*, 信學會, *超音波 研資*, us 85-9, pp. 23-30.

8. G. H. Haertling, 1970, Hot-pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics for Electro-Optical Applications, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 49, No. 6, pp. 564-67.

9. G. H. Haertling and C. E. Land, 1971, Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications, *J. of Amer. Ceramic Soc.* Vol. 54, No. 1, pp.1 ~ 11.

10. 이개명, 백동수, 윤석진, 홍재일, 박창엽, 1992, 고주파소자용 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃+PZT 세라믹스의 압전특성에 Cr₂O₃의 첨가가 미치는 영향, *한국전기전자재료학회지*, 5권, 1호. pp. 14~27.