

PMN-PZT 세라믹스에 있어서 열에이징 효과 Effect of Thermal Aging in PMN-PZT Ceramics

이 개 명*
박 창 엽

제주대학교 전기공학과
연세대학교 전기공학과

Gae Myoung Lee
Chang Yub Park

Dept. of Electrical Eng. Cheju Univ.
Dept. of Electrical Eng. Yonsei Univ.

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.

1. 서론

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 전체 인가 방향으로 전기분극을 갖게 된다. 이러한 과정을 분극(Poling)이라 하며, 이 과정에서 분역이 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 작은 경우에는 스트레스의 한계치에서 서서히 균열이 생기면서 (slow cracking) 절연파괴에 이르게 된다.¹⁾

이러한 내부스트레스와 결정의 불완전성, 첨가물 등에 의해 발생하는 공간 전하 분극이, 압전체 세라믹스가 갖는 특성의 시간과 온도에 대한 안정성에 영향을 미치는 것으로 설명되고 있다.^{2,3,4)} 다른 각도에서 시편의 안전성을 보고한

T.Ogawa 등의 연구에 의하면 경질 압전 재료에서 시편의 절연저항이 일정한 값 이하이면 냉열충격시험이나 열에이징에 대한 시편 특성의 안정성이 우수하다는 것이다.⁵⁾

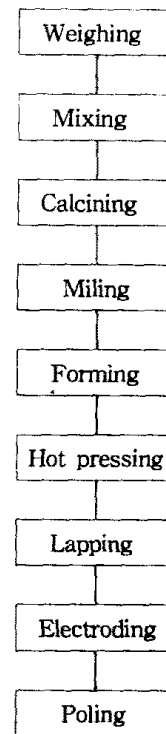


그림 1. 시편의 제작과정

Fig. 1. Fabrication process of specimen.

PZT 세라믹스의 주된 응용 분야 중의 하나가 필터나 공진자와 같은 주파수 소자 분야이다. 이 분야로의 응용 시에 요구되는 중요한 특성 중의 하나가 주파수의 시간과 온도에 대한 안정성이다. 이와 같은 특성을 확보하기 위해 일반적으로 행해지는 방법이 분극 후의 열에이징(Thermal aging) 처리이다. 본 연구에서는 대표적인 안정화제인 Cr_2O_3 가 첨가된 조성, 첨가되지 않은 조성으로 두 종류의 시편을 제작하고 분극전계를 달리한 시편을 준비하여, 열에이징이 이 시편들의 압전특성과 온도안정성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

산화물 혼합법으로 제조된 PMN-PZT 분말을 성형하여 진공 핫프레스법으로 시편을 제작하였다. 시편 제작과정은 그림 1과 같다.

조성은 두 가지로 $0.95Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3 + 0.05Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 와 이것에 0.3[wt%]의 Cr_2O_3 가 첨가된 것을 선택하였다. 최종 연마 되어 준비된 시편은 밀도는 $7.6[g/cm^3]$ 이상이었다. 분극과정은 $120[^\circ C]$ 실리콘 기름 속에서 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. 온도 특성은 온도를 $-25[^\circ C]$ 에서 $+75[^\circ C]$ 까지 $2\sim 4[^\circ C/min]$ 온도를 상승시키면서 측정하였다. 분극 후 24시간이 경과 후 시편의 윗면과 아랫면을 단락시킨 상태에서 $200[^\circ C]$ 에서 1시간 유지시켜 열에이징 처리를 하였다. 급격한 열 충격은 피하였으며 열에이징이나 분극처리한 다음 24시간 이상 경과 후 시편의 특성을 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

실험에 사용된 두 종류 시편의 기본 특성은 표1과 같다.

두 종류의 시편을 비교해 보면 Cr_2O_3 가 첨가된 조성의 시편이 첨가되지 않은 조성의 시편에 비해 입자의 크기가 훨씬 작으며, 정방정성, 항전계, 포화잔류분극이 작음을 알 수 있다.

표 1. 두 조성의 시편 특성 비교

Table 1. Comparison of two kinds of specimen with different composition.

	PMN-PZT	PMN-PZT +0.3[wt%]
Tetragenality (c/a)	1.0290	1.0246
Grain size [μm]	12.10	2.07
Coercive Electric Field [kV/cm]	14.87	14.11
Saturation Remanent Polarization [$\mu C/cm^2$]	9.25	8.41

열에이징 전후의 분극전계에 따른 시편의 특성을 표2와 그림 1, 2, 3, 4에 나타내었다. 이로부터 Cr_2O_3 가 첨가된 조성의 시편에서 분극과정에서 절연파괴가 일어난 C_4 를 제외하고는 열에이징에 의해 비유전률 ϵ_r 이 증가하였으며, $\tan\delta$ 가 증가하였고 기계적 품질계수 Q_p 가 감소하였음을 알 수 있다. Q_p 의 감소원인은 공진시 저항 R_0 의 증가에 기인하고 있음을 보여 준다. 여기서 특이한 점은 $\tan\delta$ 의 증가율과 Q_p 의 감소율이 분극전계 클수록 작다는 점이다. Cr_2O_3 가 첨가되지 않은 조성의 시편에서는 열에이징에 의한 ϵ_r , $\tan\delta$, k_p , R_0 의 일관된 경향으로 변화가 나타나지는 않고, 이 값들의 변화율이 Cr_2O_3 가 첨가된 조성에 비해 훨씬 작다는 점은 분명히 알 수 있다.

절연파괴가 일어난 C_4 , T_3 를 비교해 보면 열에이징에 의한 영향이 크게 다름을 알 수 있다. 즉 열에이징에 의한 영향으로, C_4 에서 ϵ_r 이 감소하는데 반해 T_3 에서는 증가하였으며, C_4 에서는 k_p 가 대폭 감소한데 반해 T_3 에서는 소폭 감소하였고, C_4 에서는 R_0 가 대폭 커져 Q_p 가 작아진 데 반해 T_3 에서는 R_0 가 대폭 작아져 Q_p 가 대폭 커졌다.

표 3과 그림 6, 7에 열에이징 전후의 온도안정성에 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 시편에

표 2. 열에이징에 의한 시편 특성의 변화

Table 2. Change of the characteristics of specimen by thermal aging

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 poling A : After poling

R_0 is resistivity at resonant frequency of contour vibration

서는 열에이징 전에도 온도안정성이 Cr_2O_3 가 첨가된 조성의 시편에 비해 떨어지며, 열에이징에 의해서 온도안정성이 저하하였다. 다만 절연파괴가 일어난 T_3 시편은 열에이징 처리 전에도 시편의 온도안정성이 우수하며, 열에이징에 의해 온도안정성도 개선되었다. 이것은 큰 입정을 갖는 T_3 시편에서는 과도한 분극으로 생성된 미세균열에 의해 발생한 공간전하분극에 기인하는 것으로 판단된다.

표 3. 열에이징 전후의 온도안정성 비교

Table 3. Comparison in temperature stability of thermally aged and not thermally aged specimen
< unit : ppm >

		C1	C2	C3	C4	T1	T2	T3
Δf_r	B	37.1	18.5	37.0	-18.0~19.1	88.7	88.6	37.3
	A	27.7	27.7	27.6	30.3	106.2	106.0	28.0
Δf_a	B	17.5	17.3	0.0	-18.0	51.3	51.3	17.7
	A	0.0	0.0	26.9	0.0	77.1	54.1	0.0

4. 결론

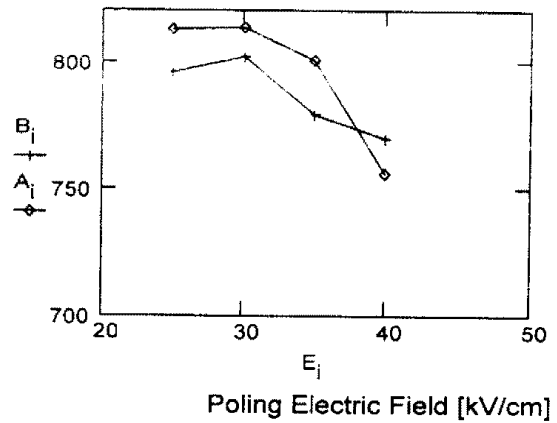
PMN+PZT 세라믹스에서 Cr_2O_3 의 첨가 유무와 분극 전 계 크기에 따라 달리 준비된 시편에 대해 열에이징 효과를 조사한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열에이징 처리에 의해 Cr_2O_3 가 첨가된 입정의 작은 시편에서는 온도안정성을 향상시킬 수 있었으나, Cr_2O_3 가 첨가되지 않은 입정의 큰 시편에서는 온도안정성을 향상시킬 수 없었다.
2. Cr_2O_3 가 첨가된 조성의 시편에서 열에이징에 의한 ϵ_r , k_p , $\tan \delta$, Q_p 의 변화분이 첨가되지 않은 조성의 시편에서의 그것들보다 매우 크다.
3. Cr_2O_3 가 첨가된 조성의 시편에서 분극 전계가 클수록 열에이징에 의한 $\tan \delta$ 의 증가율과 Q_p 의 감소율이 작다.

참고 문헌

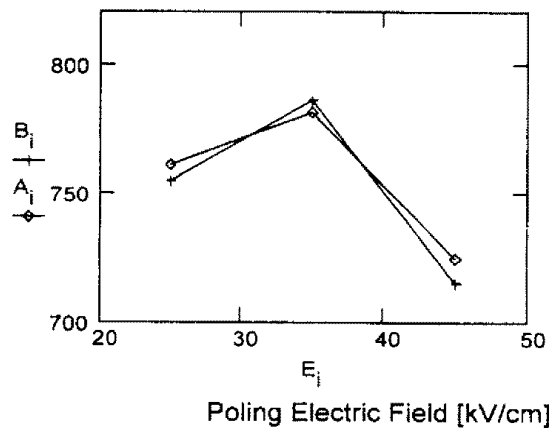
1. S.S.Chiang, R.M.Fulrath, and J.A.Pask, "Influence of Microracking and Slow Crack Growth On the Planar Coupling Coefficient in PZT", Commn. of Amer. Ceramic. Soc. Vol. 64, pp C-141~ C-143 (1983)
2. N.Uchida and T.Ikeda, "Studies on Pb(ZrTi)O₃ Ceramics with Addition of Cr₂O₃." J. of Appl. Phys. Vol. 6, No. 11, pp.265-270 (1971)
3. 岡崎清 : "セラミック誘電體工學", 學獻社, pp.1236 (1970)
4. M.Takahashi, "Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Addition of Impurities" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 9, pp. 1236 (1970)
5. T. Ogawa, K. wakino, "Temperature Stability of Piezoelectric Ceramics", us 85-9 (1985)

Relative Permittivity



(a) PMN-PZT + 0.3[wt%] Cr_2O_3

Relative Permittivity



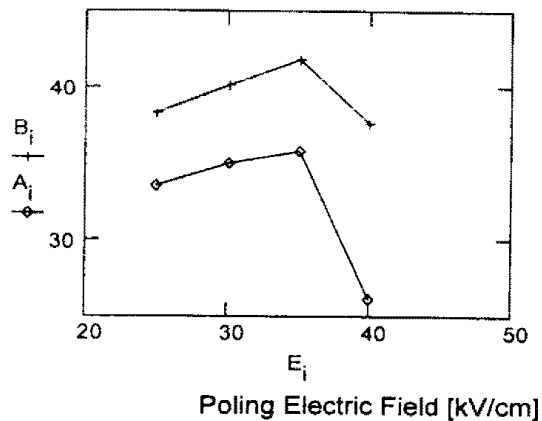
(b) PMN-PZT

그림 2. 열에이징 전후의 비유전률

Fig. 2. Relative permittivity of thermally aged and not thermally aged specimen.

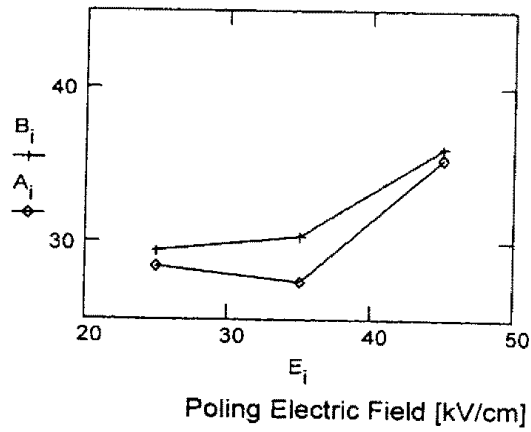
(Bi : Before thermal aging, Ai : After thermal aging)

Electromechanical Coupling Factor, k_p [%]



(a) PMN-PZT + 0.3[wt%] Cr_2O_3

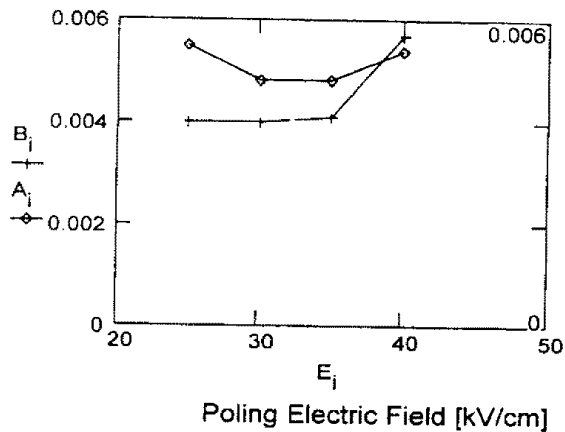
Electromechanical Coupling Factor, k_p [%]



(b) PMN-PZT

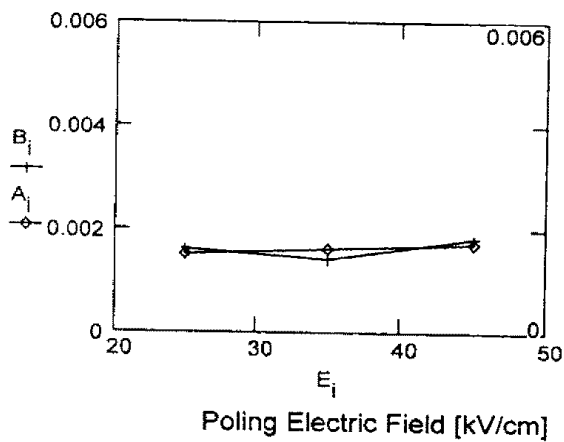
그림 3. 열에이징 전후의 전기기계 결합계수 k_p
 Fig. 3. Electromechanical coupling factor k_p of thermally aged and not thermally aged specimen.
 (Bi : Before thermal aging, Ai : After thermal aging)

Tangent Delta



(a) PMN-PZT + 0.3[wt%] Cr_2O_3

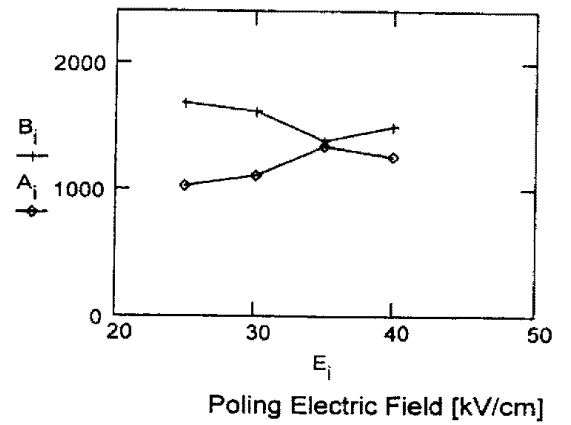
Tangent Delta



(b) PMN-PZT

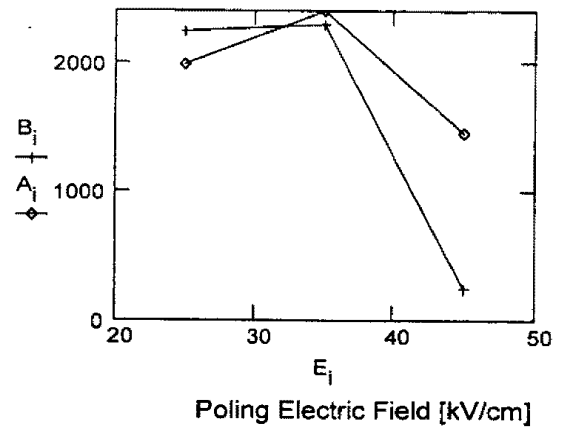
그림 4. 열에이징 전후의 $\tan\delta$
 Fig. 4. $\tan\delta$ of thermally aged and not thermally aged specimen.
 (Bi : Before thermal aging, Ai : After thermal aging)

Mechanical Quality Factor



(a) PMN-PZT + 0.3[wt%] Cr_2O_3

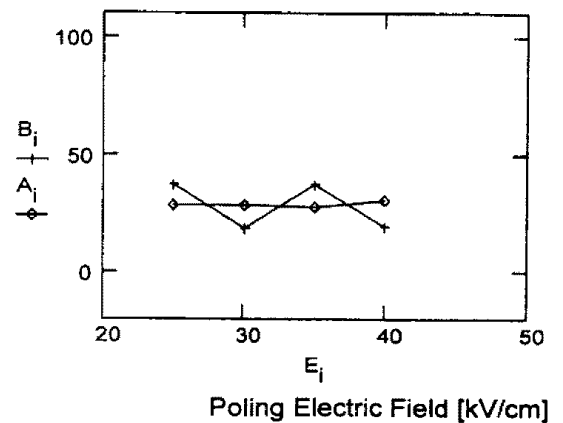
Mechanical Quality Factor



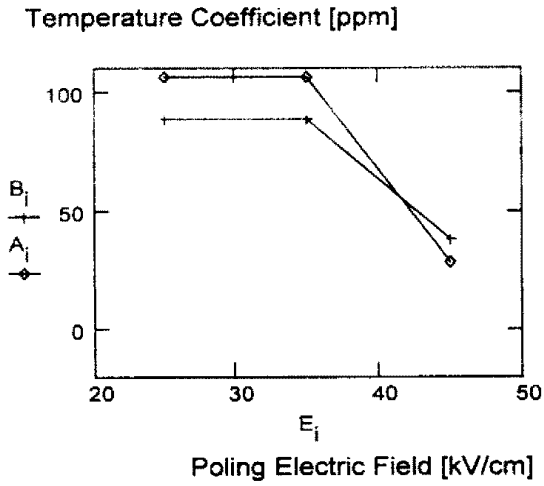
(b) PMN-PZT

그림 5. 열에이징 전후의 기계 품질 계수 Q_p
 Fig. 5. Mechanical quality factor Q_p of thermally aged and not thermally aged specimen.
 (Bi : Before thermal aging, Ai : After thermal aging)

Temperature Coefficient [ppm]



(a) PMN-PZT + 0.3[wt%] Cr_2O_3

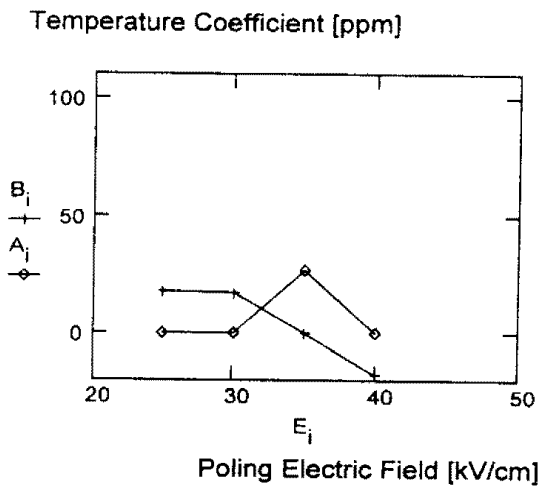


(b) PMN-PZT

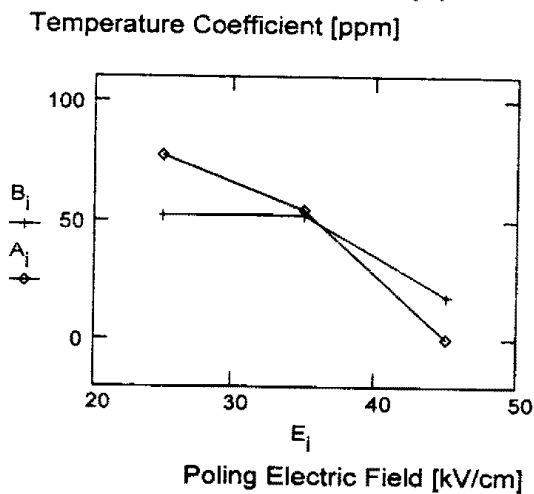
그림 6. 열에이징 전후의 공진 주파수의 온도 계수

Fig. 6. Temperature coefficient of resonant frequency of thermally aged and not thermally aged specimen.

(Bi : Before thermal aging, Ai : After thermal aging)



(a) PMN-PZT + 0.3[wt%] Cr_2O_3



(b) PMN-PZT

그림 7. 열에이징 전후의 반공진 주파수의 온도 계수

Fig. 7. Temperature coefficient of antiresonant frequency of thermally aged and not thermally aged specimen.

(Bi : Before thermal aging, Ai : After thermal aging)