

압전세라믹소자 개발에 관한연구

이문호, *황인철, 주응길, 이병호
한국과학원
*현대중공업주식회사
(1978년 7월 10일 접수)

Study on the Development of Piezoelectric Ceramics

Moon-Ho Lee, *In-Churl Hwang, Woong-Kil Choo, Byaung-Ho Lee
KAIS
*Hyun Dae Indus. Co.
(Received July 10, 1978)

ABSTRACT

The piezoelectric properties of some perovskite ferroelectric materials have been investigated. The Curie temperature of Nb^{+5} doped $BaTiO_3$ is lowered, and that of La^{+3} doped $BaTiO_3$ varies depending on whether the ionic neutrality of the ceramics is satisfied. The optimum sintered density of $BaTiO_3$ system is obtained when the specimen is sintered for about an hour at 1300-1400°C (the optimal sintering temperature of PZT is also about 1300°C). The electromechanical coupling factor of PZT is reported to be larger than that of $BaTiO_3$ system.

1. 서론

세라믹 유전체는 압전소자, 캐패시터, 반도체, 광소자, 절연체, 양의온도계수를 갖는 저항체 등으로 사용되어 오늘날 매우 중요한 전자재료로 등장하게 되었다. 전기에너지를 기계에너지로 전환시키는 transducer로 사용되는 압전소자는 음반용 pick-up, air transducer, 기계용 transducer, wave filter, delay line transducer, underwater transducer 등에 사용되어 이의 응용면이 아주 넓다. 이와같이 다양한 용도를 가진 압전소자는 처음에는 quartz나 Rochelle salt와 같은 단결정을 사용하였으나 이들보다 electromechanical coupling factor(k)가 훨씬 큰 세라믹 강유전체를 이용한 세라믹 압전소자로 점차 대체되었다^{(1)~(4)}.

세라믹 압전소자의 대표적인 예로는 $BaTiO_3$ 계와

PZT 계를 들 수 있다. 1940년 이후로 개발된 $BaTiO_3$ 계는 perovskite 결정구조를 하고 있고, T_c (Curie 온도)는 120°C 정도이며 전기에너지를 기계에너지로 전환하는 척도가 되는 k 값은 대체로 0.3~0.4 정도이다. PZT 계는 1954년 이후로 점차 개발되었는데 이들은 $PbTiO_3$ 와 $PbZrO_3$ 의 고용체로 되어있다. $PbTiO_3$ 는 T_c 가 495°C인 강유전성을 가지고 있으며, $PbZrO_3$ 는 T_c 가 230°C인 antiferroelectricity를 가지고 있다⁽⁵⁾.

순수한 $BaTiO_3$ 에 Ca^{2+} 이온을 첨가하게 되면 Ca^{2+} 이온이 A-site에 들어가 T_c 와 Curie peak 및 tetragonal-orthorhombic 전이온도가 감소하고, 상온 (25°C) 에서의 유전율이 감소하며, k가 증가하므로 수중초음파 projector와 sensor에 사용된다⁽⁶⁾. $Pb^{2+}-Ca^{2+}$ 이온을 첨가하게 되면 시효율이 낮아지고, 온도에 대한 특성이 좋으므로 사용온도 범위가 넓어지며, depoling이 어려

우므로 wave filter나 큰음파소자기등에 사용된다⁽⁶⁾.

일반적으로 BaTiO₃에 A site vacancy가 생기게 되면 Curie point가 감소하지만⁽⁷⁾, PZT에 A site vacancy가 생기게 되면 Curie peak가 예리하게 되고 (유전상수 k ~30,000정도), 압전특성이 좋아진다. PZT에 A site vacancy를 생성시켰을 때 상온에서의 유전율은 증가하고 dissipation factor가 증가하고, k도 증가하며, 시효율과 mechanical quality factor Q_M은 감소한다⁽⁸⁾. 그러나 O site vacancy가 생성되면 유전율이 감소하고, poling과 depoling이 어려워지며, Q_M은 증가하고 전기절도도가 증가한다⁽⁹⁾.

실제 사용하는 압전소자는 사용하는 온도에서 강한 압전성을 나타내어야 하고, 압전성이 온도나 외부 압력이나 시간, 주파수, 또는 진압등에 따라 안정해야한다. 이러한 요구조건에 적합한 조성 및 제조방법등이 여러 연구자에 의해 계속 연구되고 있다⁽²⁾⁽³⁾.

압전소자의 용도는 k, Tc, depoling의 정도, 온도에 따른 특성의 변화, 압전상수 g, coercive field E_C, 시효율, Q_M 등의 특성에 따라서 변한다.

본 연구에서는 BaTiO₃에 La³⁺ 이온을 미량 첨가하여 A site vacancy를 인위적으로 만들고, La³⁺ 이온의 첨가량에 따른 소결밀도, 온도에 따른 유전율의 변화, 시효율의 변화를 측정하여 시효현상을 일으키는 mechanism을 규명하고자 하였다. BaTiO₃에 Nb⁵⁺ 이온을 미량 첨가하여 B site vacancy를 인위적으로 만들고, 소결 조건 (공기중에서 1시간 동안 1200, 1300, 1400°C 등에서 소결)에 따른 소결밀도의 변화, 측정하는 온도에 따른 유전율의 변화 및 소결중 냉각속도의 변화에 따른 유전율의 변화에 대하여 조사하고, 이들 특성에 따른 가장 적합한 BaTiO₃ 계의 세라믹 압전소자의 제조에 관해 연구하며, Buessem et al.의 internal stress model⁽¹⁰⁾을 확인 규명하고자 하였다. 또한 PZT 계에 대한 시제드 아올러 수행하였는데, PbO 계는 소결중에 용융점이 낮은 PbO가 휘발하므로 PbO의 휘발을 방지시키고, 정확한 화학적 조성을 가질 수 있도록 적합한 소결조건을 찾아내고자 하였으며, Ti⁴⁺ 이온과 Zr⁴⁺ 이온의 함량에 따른 압전특성을 조사검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. BaTiO₃계

BaCO₃, TiO₂, La₂O₃, Nb₂O₅ 분말은 Table 1과 같이 혼합하여 1000±5°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 제분쇄한 후 -100mesh인 분말만 취하였다. 이때평균입도는 0.78μm 이었다. 이 분말을 PVA

Table 1. 시편의 화학적 조성

Sample Number	Chemical Composition
1	Pure BaTiO ₃
2	1.0 mole% La ₂ O ₃ , 3TiO ₃ 첨가
3	2.0 "
4	3.0 "
5	1.0mole % La ₂ O ₃ 첨가
6	2.0 "
7	3.0 "
8	0.2 mole % Ba _{0.5} NbO ₃ 첨가
9	0.5 "
10	1.0 "
11	2.0 "
12	0.4 mole % NbO _{2.5} 첨가
13	1.0 "
14	2.0 "
15	4.0 "

binder를 사용하여 조립하였다. (혼합 및 분쇄는 알루미나 ball mill을 사용하여 wet ball milling 방법으로 60 rpm, 24시간 동안 행하였으며, 이때 증류수나 아세톤을 분산제로 사용하였다. PVA의 첨가량은 1wt. %로 하였으며, PVA 수용액을 사용하였다). 즈립분말은 stearic acid를 lubricant로 사용하여 10,000 psi의 압력으로 직경 15.0mmφ 두께 2.0mmφ인 disc로 성형시켰다. 성형한 시편을 백금판 위에 올려놓아 시편과 알루미나 tray의 반응을 방지시키도록 하였으며, 1200, 1300, 1400°C에서 1시간 동안 소결하였다. 이때 600°C에서 1시간 동안 두어 결합체를 날려 보였으며, 가열 및 냉각속도는 1400°C/4hrs로 하였다. 소결한 시편은 깨끗하게 연마하여 Ag-paste를 바른후 600°C에서 1시간 동안 firing하여 전극을 부착시켰다. 전극에 lead 선을 납땜하여 부속시킨 후 silicone oil bath 속에서 25kv/cm의 직류 전장을 가하여 poling 하였다.

2-2. PVT 제

PbO, TiO₂, ZrO₂ 분말을 혼합하여 950±5°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 BaTiO₃ 계와 같은 방법으로 제분쇄, 조립 성형하였다. 소결은 1300±3°C에서 1-2시간 동안 행하였다. 소결시에 PbO가 휘발하므로 Fig. 1과 같은 특별히 제작한도가니를 사용하여 성분비를 맞추도록 하였다

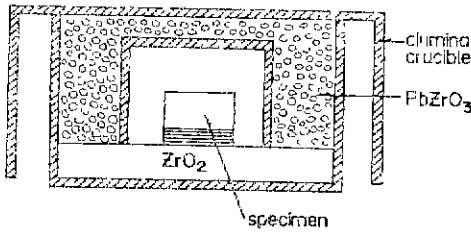


Fig. 1 Crucible

2-3-1 소결밀도 측정

소결한 시편의 밀도 (bulk density)는 기하학적인 방법과 ASTM C-373-72에 의한 수분흡수 방법으로 측정하였으며, 이에 사용한 기구는 Mettler 사제품의 과학용 천평이었고 $\pm 0.1\text{mg}$ 의 정확도로 측정하였다.

2-3-2. 유전율 측정

Capacitance bridge(General Radio Co. Model 716-C)를 사용하여 유전율과 dissipation factor를 측정하였다. 이에 사용한 signal은 4V/cm , 1 KHZ , sinusoidal wave 이었다. 측정시에 유전율은 온도나 습도의 영향을 받기 때문에 silicone oil bath에 시편을 넣어 유전율을 측정 하였다. 또한 유전율은 극성처리를 하기전과 극성처리를 한 후에 각각 측정하여 극성처리로 인한 유전율의 변화를 측정하였다.

2-3-3. 시효현상

장유전체나 압전체는 극성처리는 하거나 다른 외부 조건이 변하게 되면 유전율이나 k 등이 시간이 경과함에 따라 그들 값이 점차 변하게 되는데, 이러한 시효 현상은 Fig. 2와 같은 실험장치로 조사하였다. 150°C 에서 40분 동안 deaging 시킨후, 4V/cm , 1 KHZ , sinusoidal wave의 signal을 사용하여 시편이 Tc 아래의 30°C 로 급냉되었을 때 시간의 경과에 따른 유전율의 변화를 측정하였다(BaTiO_3 계). Aging 시에도 시편은 silicone

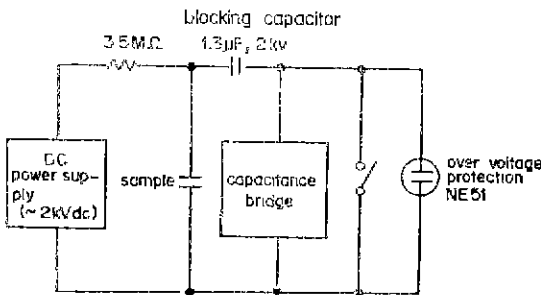


Fig. 2 Aging effect measuring.

oil bath 내에 두었다.

2-3-4. Electromechanical coupling factor의 측정

Fig. 3과 같은 실험장치를 사용하여 최대 임피던스 주파수 f_r 과 최소 임피던스 주파수 f_m 을 측정함으로써 IRE Standards⁽¹⁹⁾⁽²²⁾에 의하여 coupling factor k 를 측정하였다. Oscillator, oscilloscope, VTVM, digital multi-meter, frequency counter, spectrum analyzer 등을 사용하여 주파수와 임피던스를 측정하였다.

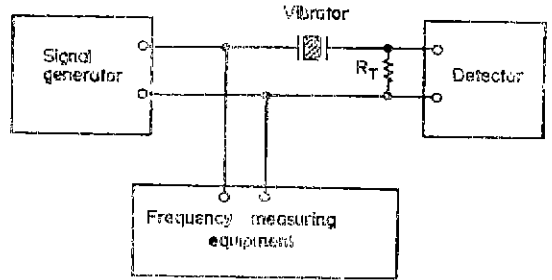


Fig. 3 Transmission network for determination of f_m and f_r of piezoelectric ceramic vibrator.

3. 결과 및 검토

3-1. 소결밀도

Fig. 4는 BaTiO_3 에 La^{3+} 이온을 미량 첨가시켜 소결하였을 때의 결과이다. La_2O_3 의 첨가량이 증가할 때 소결밀도가 증가하는 것은 La_2O_3 가 grain boundary에 석출되어 이들이 결정성장을 방해하기 때문이며, La_2O_3 - 3TiO_2 를 첨가하였을 때 소결밀도가 증가하는 것은 Ba^{2+} vacancy가 증가하기 때문인 것으로 보되던 바 있다¹¹⁾.

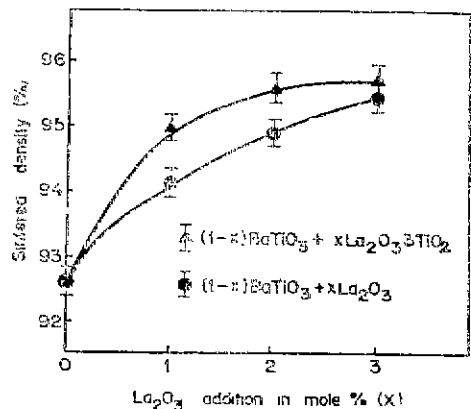


Fig. 4 Sintered density versus composition, specimens sintered for 2 hours at 1400°C .

Fig. 5는 BaTiO₃에 Nb⁵⁺ ion을 미량 첨가시켜 소결하였을 때, 소결온도와 Nb⁵⁺ 이온의 첨가량에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. 1200°C에서 소결하였을 때 순수한 BaTiO₃에 0.2 mole % Ba_{1/2}NbO₃를 첨가한 것은 오히려 밀도가 감소하고, 0.4 mole %를 첨가하였을 경우에는 밀도가 다시 증가한다. 이 증가 추세는 첨가량의 증가에 따라 계속 증가하여 1.0mole % 일때는 밀도가 최대가 된다. Hyatt et al.¹²⁾의 결과에 의하면 0.2mole % 정도를 첨가하게 되면 순도가 낮아지는 효과만 보여 밀도는 감소하고, 0.4mole % 이상 첨가하여야만 Ba_{1/2}NbO₃가 소결축진제로서의 역할을 하게 된다. 이 경우 1300°C와 1400°C에서 소결한 것은 거의 비슷한 결과를 보여주고 있다. 소결온도에 관계 없이 1mole % 이상 첨가하게 되면 용융점이 낮은 BaTi₂O₅, BaTi₃O₇ 상이 형성되어 과다소결이 된다. BaTiO₃에 NbO_{5/2}를 첨가하였을 경우에도 Ba_{1/2}NbO₃를 첨가하였을 때와 비슷한 경향을 보이고 있는데 단지 과

다소결이 되는 조성이 2mole %로 증가하였을 뿐이다. 또한 J. B. MacChesney et al.⁷⁾의 결과에 의하면 secondary phase의 식별이 가능하다고 하였으나, 본 연구에서는 X-ray의 resolving power가 작아서 식별이 되지 않았다.

3-2 온도에 따른 유전상수의 변화

Fig. 6은 BaTiO₃에 La³⁺ 이온을 첨가하여 만든 시편에 대해서 조사한 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타내고 있다. 순수한 BaTiO₃의 Curie 온도는 120°C인데 La₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 증가할수록 Curie 온도가 낮은 온도쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 그러나 La₂O₃를 첨가하게 되면 Curie 온도는 뚜렷하게 나타나질 않고 Curie peak도 예리하지 못하다. 다른 문헌에 보고된 바로 La₂O₃·3TiO₂를 첨가하게 되면 BaTiO₃와 고용체를 이루이 Curie 온도가 낮은 온도쪽으로 이동하게 되지만 La₂O₃를 첨가하게 되면 Curie 온도에 변화는 없고 Curie peak만 줄어들다고 보고된 바 있다⁷⁾.

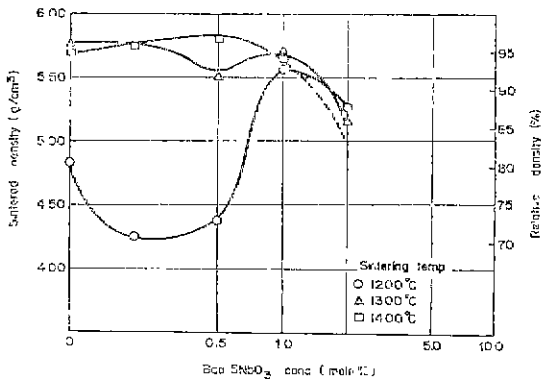


Fig. 5-a Sintered density vs. various Ba_{0.5}NbO₃ conc. at different sintering temperatures.

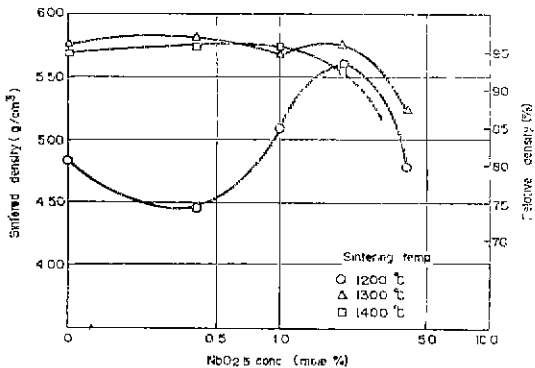


Fig. 5-b Sintered density vs. various NbO_{2.5} conc. at different sintering temperatures.

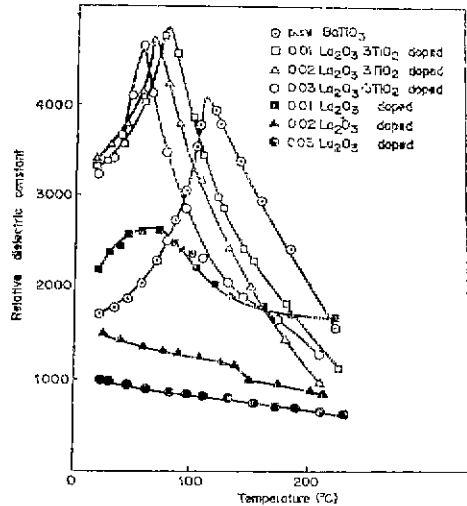


Fig. 6 Temperature dependence of dielectric constant for compositions along the join BaTiO₃-La₂O₃-3TiO₂ specimens sintered at 1400°C for 2 hours.

Fig. 7은 BaTiO₃에 Ba_{1/2}NbO₃를 첨가하여 만든 시편에 대해서 나타낸 것이고, Fig. 8은 BaTiO₃에 NbO_{5/2}를 첨가하여 만든 시편에 대해서 나타낸 것이다. Ba_{1/2}NbO₃를 첨가한 경우는 La₂O₃·3TiO₂를 첨가한 경우와 비슷한 경향을 따랐으나, NbO_{5/2}를 첨가한 경우는 La₂O₃를 첨가한 경우에는 달리 다소 예리한 Curie peak를 나타냈으며, Nb⁵⁺ 이온의 첨가량에 따라 Curie 온도도 다소 낮아지는 경향을 나타내고 있다.

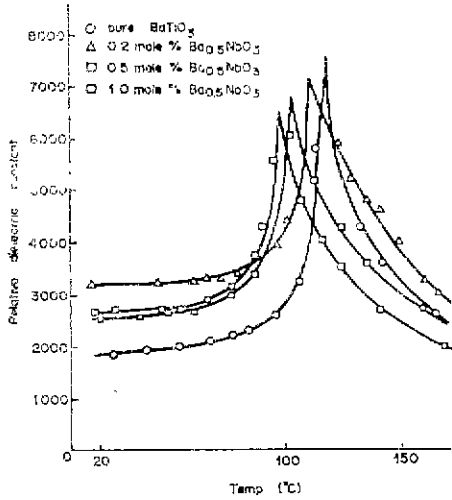


Fig. 7 The temperature dependence of relative dielectric constant of compositions in the BaTiO₃-Ba_{0.5}Nb_{0.5}O₃ system, sintered at 1400°C.

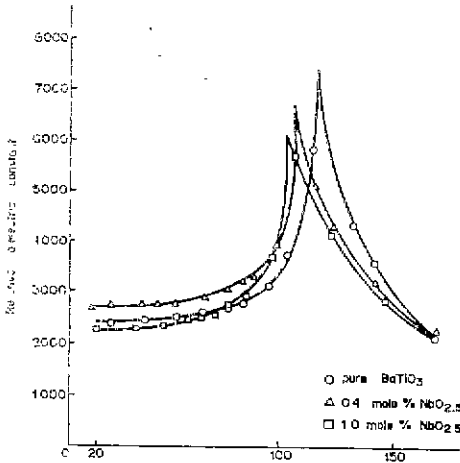


Fig. 8 The temperature dependence of relative dielectric constant of compositions in the BaTiO₃-NbO_{2.5} system, sintered at 1400°C.

시편을 직류 전장으로 극성처리를 하게되면 압전효과로 인하여 유전상수가 다소 증가한다²⁾. 이때 유전상수의 증가폭은 약 1~5% 내외로 나타났다.

소결밀도와 유전상수의 변화로부터 La₂O₃, 3TiO₂나 Nb⁴⁺ 이온은 BaTiO₃와 고용체를 이루는 것으로 판단된다. J. B. MacChesney et al. 은 X-ray로 이들이 고

용체를 이룬다는 것을 확인할 수 있다고 또한 보고하였으나 본 연구에서는 resolving power가 낮은 광회절법이 곤란하였다.

PbTiO₃의 Curie 온도는 약 490°C 정도이고, PbZrO₃의 Curie 온도는 230°C이다²⁾. 이들을 혼합하여 고용체로 만든 PZT의 Curie 온도는 약 360°C 정도이기 때문에 Curie 온도가 120°C 부근인 BaTiO₃ 계보다 사용온도가 훨씬 높다. 그리고 유전율은 800정도이고, Curie 온도가 높은 관계로 상온에서 150°C 부근까지의 온도 변화에 따른 유전율의 변화는 별로 크지 않은 것으로 나타났다.

3-2. 유전상수의 소결조건에 따른 변화

Fig. 9는 BaTiO₃에 0.2mole% Ba_{1/2}NbO₃를 첨가하여 1300°C와 1400°C에서 소결한 시편에 대해서 유전상수의 온도에 따른 변화를 나타낸 것이다. 여기서 보는 바와같이 전체적인 경향은 비슷하지만 상온에서의 유전상수가 1400°C에서 소결한 시편이 1300°C에서 소결한 시편보다 상온에서의 유전상수가 더 큰 값을 가지고, Curie 온도에서의 유전상수가 큰 값을 가지는 경향은 다른 조성에서도 모두 나타났다.

Fig. 10은 소결한 시편의 현미경 사진을 나타낸 것인데 보는 바와같이 1300°C에서 소결하였을 때보다 1400°C에서 소결하였을 때가 더 큰 grain을 가지고 있다. 이와같은 결과로는 위의 현상을 설명하기 어려운 것으로 판단된다.

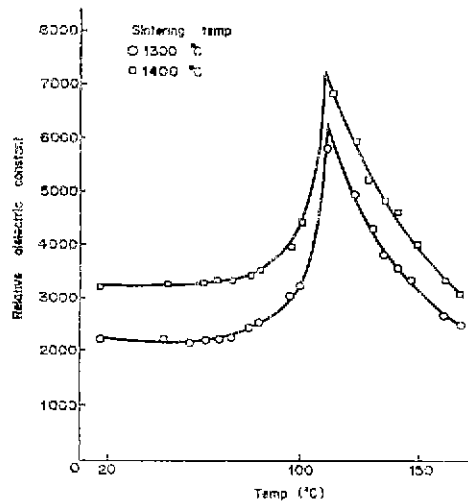
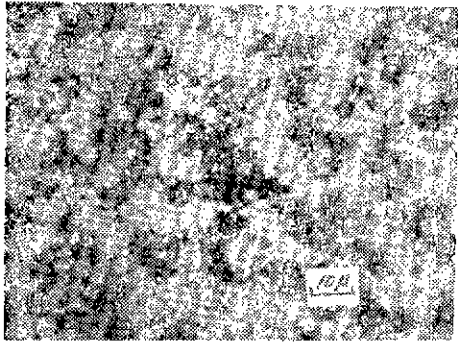
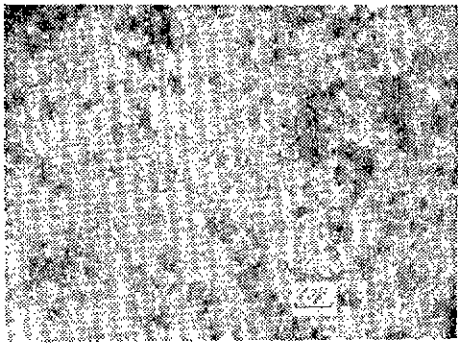


Fig. 9 Relative dielectric constant vs. temperature of BaTiO₃ containing 0.2mole% Ba_{0.5}NbO₃.



(a)



(b)

Fig. 10 Optical micrographs of BaTiO₃ doped with 1.0mole % NbO_{2.5} sintered (a) at 1400°C and (b) at 1300°C for 1 hour.

소결후 냉각속도의 변화에 따른 유전상수의 변화는 Fig. 11에 나타나 있다. 냉각속도가 빠를수록 상온에서의 유전상수가 큰 값을 가지고 Curie 온도에서의 유전상수도 큰 값을 가지고 있다. Buessem et al.¹⁰³은 internal stress가 크면 유전 상수가 커진다는 이론을 제시하였는데, 이들의 이론에 따르면 Fig. 11의 결과가 설명된다. 일반적으로 냉각속도가 빠르면 고체내에 internal stress가 증가하고, 특히 BaTiO₃와 같이 cubic-tetragonal displacive 상변화를 일으키는 고체가 상변태 온도 이상에서 그 이하로 냉각될 때는 적자상수의 변화에 따른 internal stress가 더 커지기 마련이다. 또 다른 한편으로 입자계면 상태에 따른 유전상수의 변화도 관찰해 볼 필요가 있다. 일반적으로 냉각속도가 느리면 화학조성이 다른 상이 입자계면에 석출되어 유전상수가 더욱 낮아질 수 있다고 판단된다.

3-4. 시효현상

전술한 바와같이 시효현상은 유전상수나 coupling

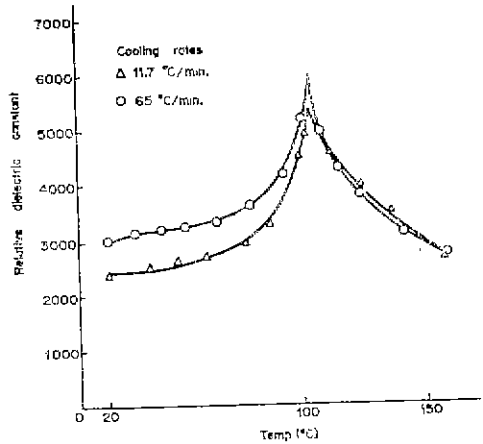


Fig. 11 The effect of cooling rate on the relative dielectric constant vs. temperature of BaTiO₃ containing 1.0mole % Ba_{0.5} NbO₃, sintered at 1300°C.

factor가 외부조건의 변화에 의해 시간이 경과함에 따라서 이들 값이 감소하는 현상을 말하는데, 이를 간략하게 식으로 나타내면

$$K = K_0 - m \log_{10} t \quad (t: \text{시간} \quad m: \text{기울기})$$

로 된다. K₀는 초기 값을 나타낸다. 일반적으로 one decade 당 K 값의 변화를 시효율이라고 정의하므로 따라서 시효율은 K₀를 1로 보았을 때 Fig. 12에 나타난 직선의 기울기로 볼 수 있다. 그런데 J.M. Herbert¹⁴³은 1000일 이상 시효시켰을 경우에 m의 값이 시간에 따라 증가하였다고 보고하였는데, 본 연구에서는 시효시간이 3시간 미만이므로 이런 현상에 의한 영향은 고려하지 않아도 큰 오차는 없으리라 생각된다. Fig. 12는 시편에 외부 전장을 가하지 않고 시효현상을 조사한 것이다. 여기서 증축은 유전상수의 감소를 백분율로 나타낼 것이고 횡축은 경과한 시간을 나타낼 것이다. 이들로 부터 구한 시효율의 성분은 다른 변화는 Fig. 13에 나타나 있다.

Fig. 13에서 보는 바와같이 La³⁺ 이온의 첨가량이 증가할수록 시효율은 감소하였다. 이와같이 관찰되는 시효 현상은 R.C. Bradt et al.¹⁴⁵이 보고한 바와 같이 90° domain의 생성 및 성장으로 기인한 것으로 판단되어진다.

3-5 Electromechanical coupling factor (k)

3-5-1. BaTiO₃

Coupling factor 면에서 볼 때 BaTiO₃ 단결정이 세라믹 BaTiO₃ 보다 큰 k값을 가지고 있는데 이들에 대한

Table 2. Comparative Piezoelectric Properties for Ceramic and Single Crystal BaTiO₃

	ceramic	crystal
K unpoled	1400	—
K ₁ ^T	1620	2920
K ₁ ^S	1260	1979
K ₃ ^T	1900	168
K ₃ ^S	1420	109
K _P	0.354	—

K₁^T: free dielectric constant along the a-axis
 K₁^S: clamped dielectric constant along the a-axis
 K₃^T: free dielectric constant along the c-axis
 K₃^S: clamped dielectric constant along the c-axis
 K_P: planar coupling factor

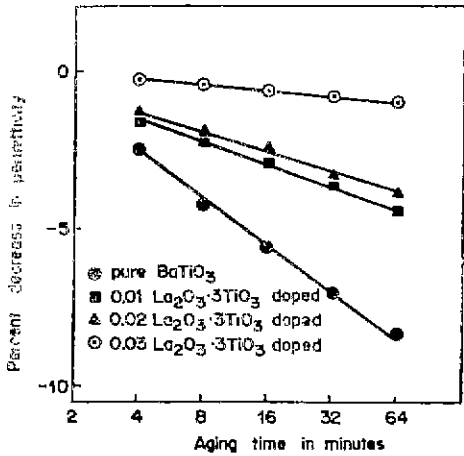


Fig. 12 Zero field aging at 30°C, deaging at 150°C for 40 minutes.

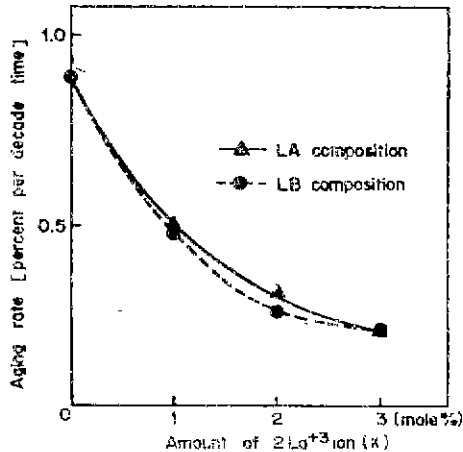


Fig. 13 Aging rate versus composition, zero field aging at 30°C.

LA composition: (1-x) BaTiO₃+xLa₂O₃·3TiO₂;
 LB composition: (1-x) BaTiO₃+xLa₂O₃;
 aging effect: $K=K^0-m \cdot \log t$;

값의 변화는 Table 2에 나타나 있다.

압전소자의 실제 사용에 가장 큰 영향을 미치는 k는 극성처리 (poling) 방법에 따라 커다란 차이가 있다고 보고 될 바 있다¹⁵⁾. Fig. 14에 poling 방법에 따른 k 값의 변화를 나타내었는데, 24kv/cm로 poling 했을 때는 800초 이상을 하게 되면 거의 포화상태를 이루어 아주 큰 값을 얻게 되지만 8.3kv/cm로 poling 하게 되면 24kv/cm로 poling 하였을 때 보다 작은 k값을 얻게 된

다.

온도에 따른 k값의 변화는 Fig. 15에 나타나 있는데 보는 바와같이 k값은 온도가 증가함에 따라 감소하다가 Curie 온도 가까이에서는 압전현상을 나타내지 않는다고 보고 되었다¹⁸⁾. 그러나 본 연구에서는 온도에 따른 k값의 변화에 대하여서는 조사하지 않았다. 그리고 Nb⁵⁺ 이온이나 La³⁺ 이온을 BaTiO₃에 첨가하였을 때 첨가량에 따른 상온에서 k값의 변화는 거의 없었고, k값은 대체로 0.3-0.4정도의 범위에 있었으며 Q_M은 대체로 1200정도의 값을 나타내었다. 압전성은 domain motion에 기인한다고 보고되었는데¹⁶⁾, 이에 따르면 grain size가 작아지면 domain motion이 어려워져 압전성이 좋지못하게 된다. 그러므로 La³⁺ 이온을 첨가하였을 때 k값의 변화가 별로 없었다는 것은 결과적으로

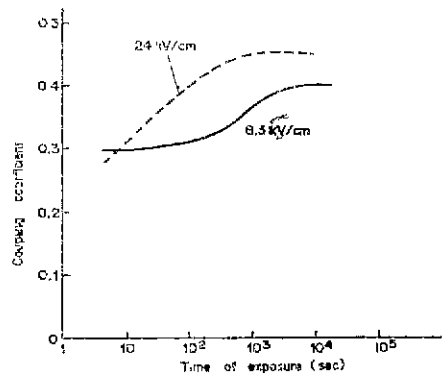


Fig. 14 Coupling coefficient under bias as a function of time of exposure to 8.3 KV/cm and 24 KV/cm.

grain size의 작아진 정도가 domain motion에 별로 영향을 주지않는 결과가 되므로 이에 대한 자세한 연구가 필요하게된다.

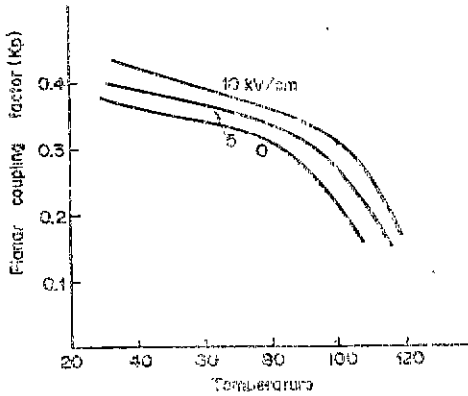


Fig. 15 Temperature and bias field dependence of k_p for poled $BaTiO_3$ ceramic. (18)

3-5-2. PZT 계

$PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 의 고용체로 된 압전세라믹 PZT는 $Pb(Ti, Zr)O_3$ 로 표시되며, $BaTiO_3$ 와 같이 perovskite 결정구조를 갖고 있다. PZT는 약 40~60mole% Zr^{4+} 이온의 제한된 범위의 조성에서만 높은 압전성질이 존재한다. Fig. 16의 상태도에 의하면 이 범위에서 tetragonal 결정구조와 rhombohedral 결정구조를 분리시키는 morphotropic phase boundary (MPB)가 존재하는 것을 알 수 있다. Fig. 17은 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 에서 x 값에 따른 coupling factor의 변화를 나타낸 것이다. 이로부터 $BaTiO_3$ 계 보다 PZT 계가 비교적 큰 k 값을 가진다는 것을 알 수 있다. x 가 0.5보다 훨씬 작을 때 즉 tetragonal 구조일때가 x 가 0.5보다 클 때 보다 대체로 poling이 어렵고, 압전효과도 뒤진다(2). $x=0.52$ 일때 두 상의 경계가 되는데 이때 k 값, 유전율 등이 최대의 값을 가지고, $x < 0.52$ 일때가 $x > 0.52$ 일때보다 k 값이 대체로 큰 경향을 나타내고 있다.

Fig. 18은 온도에 따른 k 값의 변화를 나타낸 것이다(17). PZT계의 Curie 온도는 $BaTiO_3$ 계보다 훨씬 높으므로 $-100 \sim 100^\circ C$ 의 온도범위에서 k 값을 비롯한 압전특성이 비교적 변화가 작고 안정하다고 판단된다.

이와같이 조성에 따라 압전특성이 조금씩 차이가 나므로 사용할 때의 요구조건에 따라 가장 적절한 화학조성을 갖는 것을 취해야 한다. 보고된 바로는 k 가 0.6 이상인 아주 큰 coupling factor를 갖는 조성은 0.05 atom % Na-0.55 atom % Sb를 doping 한 PZT가 있지

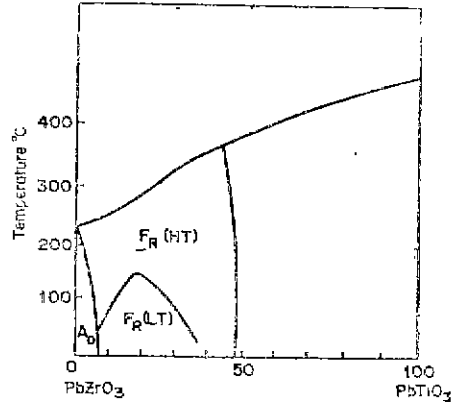


Fig. 16 $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ sub-solidus phase diagram. (2)

Remark: F_T : tetragonal ferroelectric.
 $F_R(HT)$: rhombohedral ferroelectric at high temperature.
 $F_R(LT)$: rhombohedral ferroelectric at low temperature.
 P_C : cubic paraelectric.
 A_0 : orthorhombic antiferroelectric.

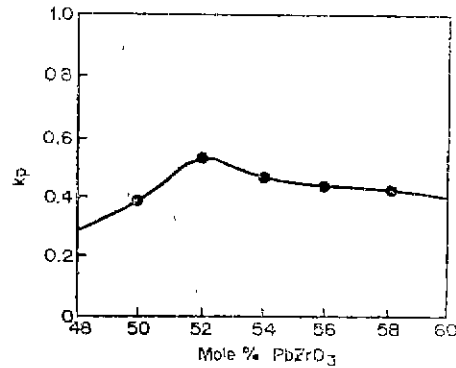


Fig. 17 Variation of room temperature electromechanical coupling factor, k , with composition for $Pb(Ti, Zr)O_3$. (2)

만, 본 연구에서는 PZT계 압전소재의 소결밀도가 $BaTiO_3$ 계에서 얻을 수 있었던 것과 같은 이른치의 95%에 가까운 값을 얻지 못하여 신뢰할 만한 전기적, 기계적 성질을 얻지 못하였으나, 이에 대한 연구가 계속 진행중에 있다. 분말야금에 있어서나 ceramics의 제조에 있어서나 소결이 최종 제품의 분성을 좌우하는 가장 큰 역할을 하게 되므로 PZT계의 연구는 소결을 중심으로 해서 이루어져야 할 것이다. 이 유형의 하나는

PZT의 물리적 성질이 미량 첨가분의 영향을 배고서라도 PbZrO₃와 PbTiO₃의 비에 의하여 많이 좌우되고, Pb가 1300°C에서 소결할 때 선별적으로 증발하므로 소결후 공시체의 화학조성을 맞추는 것이 과제로 남아 있다.

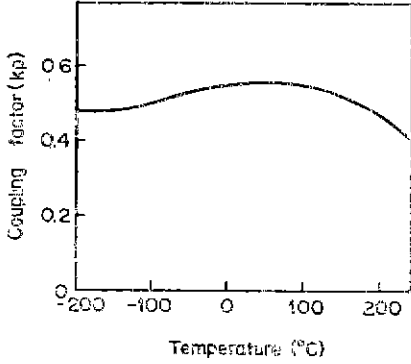


Fig. 18 Planar coupling factor versus temperature for Pb (Ti_{0.47} Zr_{0.53})O₃.⁽¹⁷⁾

4. 결 론

(1) 우선 PZT 계와 BaTiO₃ 계의 장단점을 비교해보면, 압전소자의 실제 사용에서 가장 중요한 electromechanical coupling factor (k)는 BaTiO₃ 계보다 PZT 계가 더 큰 값을 가지고 있으며, 특히 tetragonal-rhombohedral phase의 경계가 되는 PbTi_{0.48} Zr_{0.52}O₃에서 가장 큰 k값을 가진다. BaTiO₃계의 Curie 온도는 120°C 부근이고, PZT계의 Curie 온도는 360°C 부근이므로 -100 ~ 100°C의 온도영역에서 볼 때 BaTiO₃ 계는 압전 특성의 변화가 아주 심하지만, PZT 계는 아주 안정되어 있으므로 사용할 수 있는 온도범위면에서 볼 때 PZT계가 훨씬 유리하다고 판단된다. 그러나 역사적인 면에서 볼 때 BaTiO₃는 압전소자로 제일 먼저 개발이 되었으며, 또 제조상 PZT 계보다 용이한 장점이 있기 때문에 용도, 신뢰도, 경제성등을 고려하여 가장 적합한 화학조성을 선택하여야 될 것이다.

(2) 미량 원소의 첨가는 시효율을 감소시킬 수 있고 온도변화에 관계없이 안정된 압전소자의 제조를 가능케 하므로 미량 원소의 첨가는 바람직하다고 판단된다 또한 미량원소를 적절히 첨가하면 소결조건이 변하고 최종제품의 물성을 좌우하는 것은 물론 제조공정을 용이하게 하기도 한다.

(3) 본 연구에서도 나타난 바와같이 poling 방법에 따라서 압전특성이 변하므로 poling 시간, 온도, 전장등을 적절히 조절하여야 할 것이다.

5. 후 기

본 연구는 제단법인 산학협동 제단의 1977년도 학술연구비에 의해서 수행되었습니다. 본 연구가 가능하도록 하여주신 산학협동 제단에 대하여 충심으로 감사드리는 바입니다.

REFERENCES

1. W. Känzig, *Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, Academic Press, New York, 1957.
2. B. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, N.Y., 1971.
3. O. E. Mattiat, *Ultrasonic Transducer Materials*, Plenum Press, N.Y., 1971.
4. M. Deri, *Ferroelectric Ceramics*, Gordon and Breach Sci. Pub. N. Y., 1969.
5. D. Schofield and R.F. Brown. *J. Acoust. Soc. Am.* 29. 394-95, (1957).
6. W.P. Mason, *ibid.*, 27, 73-85, (1955).
7. J.B. MacChesney et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 (5), 197-202, (1963).
8. F. Kulcsar. *ibid.*, 42, 343-349, (1959), (1959).
9. H. Jaffe, *Proc. Inst. Elect. Eng.* (GB) 109B, Suppl. 22, 351-354, (1964).
10. W.R. Buessem. L.E. Cross, and A.K. Goswami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1), 33-36, (1966).
11. M.N. Swilam and A.M. Gadalla, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 74 (5). 165-169. (1975).
12. E.P. Hyatt and H.R. Laird, *Ceram. Bull.*, 45 (5), 541-545. (1966).
13. J. Paletto et al., 7, 78-84, (1974).
14. J.M. Herbert, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 10, 205-223, (1968).
15. R. C. Bradt and G. S. Ansell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (4), 192-199, (1969).
16. *ibid* reference 2. 17. D. Berlincourt. *IRE Trans., Ultrasonic Eng.*, PGUE-4, 53-65, (1956).
18. H. Baerwald and D. A. Berlincourt, *J. Acoust. Soc. Am.* 25, 703-71., (1953).
19. *Proc. IRE* 37, 1378-95, (1949).
20. *Proc. IRE* 45, 353-358, (1957).
21. *Proc. IRE* 46. 764-778, (1958).
22. *Proc. IRE* 49, 1161-1169, (1961).