

하소온도가 PZT 의 K_p 와 공진특성에 미치는 영향

정수태 · 이우일 · 조상희*
부산개방대학 전자공학과
*경북대학교 전자공학과
(1984년 9월 26일 접수)

Effect of Calcining Temperature on Planar Coupling Factor and Resonance Characteristics of PZT

Su-Tae Chung, Wu-II Lee* and Sang-Hee Cho*
Dept. of Electronics Eng., National Pusan Open Univ.
*Dept. of Electronics Eng., Kyung-pook National Univ.
(Received 26 Sep., 1984)

ABSTRACT

The effect of calcining temperature on planar coupling factor K_p , resonance and antiresonance frequency of $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ doped with Nb_2O_5 has been investigated. The calcining temperature ranged from $700^\circ C$ to $1100^\circ C$. The calcining temperature affected on antiresonance frequency more strongly than the resonance frequency. Therefore, the K_p was almost entirely dependent upon the antiresonance frequency. The K_p and antiresonance frequency of the samples increased with the calcining temperature reaching a maximum at about $900^\circ C$. When a poling electric field of $35KV/cm$ was applied to the sample calcined at $900^\circ C$ and sintered for two hours at $1200^\circ C$, K_p attained a maximum value of 0.64, which is in good agreement with the results of other investigators.

I. 서론

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (이하 PZT 라함) 세라믹은 압전성 세라믹소자로서 가장 광범위하게 이용되는 강유전성 물질이며, $x=0.5$ 부근인 morphotropic 상 경계 부근에서 매우 높은 압전성을 나타낸다^{1,2)}. 전기-기계 결합 성질은 강유전성 물질을 높은 직류전계로 분극처리함으로써 나타나며, 전기-기계 결합계수 K_p 는 강유전성 세라믹의 압전성질에 매우 중요한 값이다.

K_p 는 Zr 와 Ti 의 비율^{1,2)}, 불순물 종류 및 첨가량³⁻⁶⁾, 소결조건⁷⁾, 제조법⁸⁾, PbO 의 과잉첨가량⁹⁾ 등에 따라 달라진다. 그리고 만들어진 시료에 있어서도 분극처리 온도, 전계 및 시간에 따라 K_p 의 값이 변화한다^{6,10,11)}.

그러나 PZT 세라믹의 제조공정중에 매우 중요한 비

중을 차지하는 하소조건에 대한 K_p 의 관계는 명확하지 않으며 또한 K_p 를 계산하는데 필요한 공진영역의 공진주파수 및 반공진주파수가 분극처리전계, 하소온도, 소결온도 및 주위온도에 대한 의존관계는 알려져 있지 않다.

본 논문에서는 압전성질이 우수한 PZT 세라믹의 morphotropic 영역에 있어서 하소온도와 소결온도에 따른 K_p 의 변화를 조사하고, 공진자의 등가회로를 이용하여 분극처리전계, 하소온도, 소결온도 및 주위온도에 대한 공진 및 반공진주파수의 변화를 논의하였다. 그 결과 본실험에서 K_p 는 반공진주파수에 따라 증가하며, 하소온도가 $900^\circ C$ 까지는 K_p 와 반공진주파수가 밀도 및 입경의 증가와 더불어 증가하나 그 이상의 온도에서는 감소함을 밝혔다.

II. 실험

2-1) 분말의 준비와 소결

PbO와 ZrO₂ 및 TiO₂를 몰비로 1 : 0.53 : 0.47로 혼합하고, 첨가물로서 Nb₂O₅ 0.9wt% 및 PbO 3 wt%를 과잉 첨가하였다^{12,13}. 출발원료는 순도 99.86%인 PbO (massicot), 99.92%인 TiO₂(Rutile), 99.52%인 ZrO₂ (monoclinic), 99.78%인 Nb₂O₅을 사용하였다. 혼합분말을 10시간동안 볼밀작업을 한 후 700, 800, 900, 1000 및 1100°C에서 2시간씩 각각 하소하였으며, 이 하소분말을 10시간동안 혼합분쇄하였다. 이 때 1차혼합시 약 0.01 wt% 및 2차혼합시 약 0.01~0.02wt%의 볼이 마모 되었다. 이 분말에 PVA를 넣고 1t/cm²의 압력으로 가하여 원판형으로 성형하였다. 성형한 시트의 두께는 (약 1.3mm)이고 직경은 15mm였다. PVA를 태워버리고, 등일도가니 속에 넣고 1200°C로 2시간 소결하였다. 또 900°C에서 2시간 하소한 시료는 1100, 1200 및 1300°C에서 각각 2시간 소결하였다.

2-2) K_p의 측정

시트의 두께를 0.5mm로 연마후 스크린인쇄법으로 시트의 양면에 은 전극을 붙였다. 이 시료를 Silicone oil 속에 넣고 그림 1의 장치를 써서 전계를 가변시키게 하였다. 이때 분극처리온도는 100°C, 그 시간은 10분으로 하였다. 분극처리된 시료를 24시간 이상 공기 중에 방치한 뒤에 LCZ 미터 (HP-4277A)를 사용하여 인디이던스와 주파수를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

3-1) 분극처리전계와 K_p

그림 2는 Pb (Zr_{0.53} Ti_{0.47})O₃ 세라믹의 분극처리 전후의 임피던스-주파수(Z-f) 곡선이다. 임전계수 K_p는 분극처리한 시료의 Z-f 곡선의 공진 및 반공진주파수를 측정함으로써 구할 수 있다. 기본 공진영역에서 임피던스가 최소가 되는 주파수를 공진주파수 f_r이라 하고, 최대가 되는 주파수를 반공진주파수 f_a라 한다. K_p는 f_r과 f_a에 의해서 계산되며 본 실험에서는 다음식과 같이 尾上의 실험식으로 계산하였다¹⁴.

$$\frac{1}{K_p^2} = \frac{0.395}{f_a - f_r} f_r + 0.574 \dots \dots \dots (1)$$

그림 3은 900°C에서 하소한 분말을 1200°C에서 2시간 소결한 시료의 분극처리 전계에 대한 K_p와 공진 및 반공진주파수와의 관계를 나타내었다. 여기서 분극처리전계가 10~30KV/cm로 증가함에 따라 K_p는 0.56

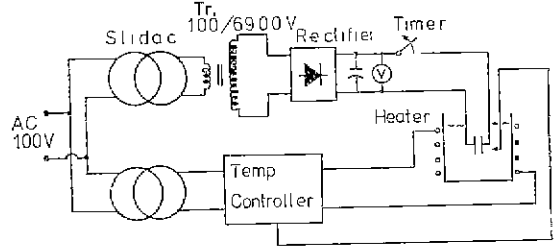


Fig. 1. Schematic diagram of poling apparatus.

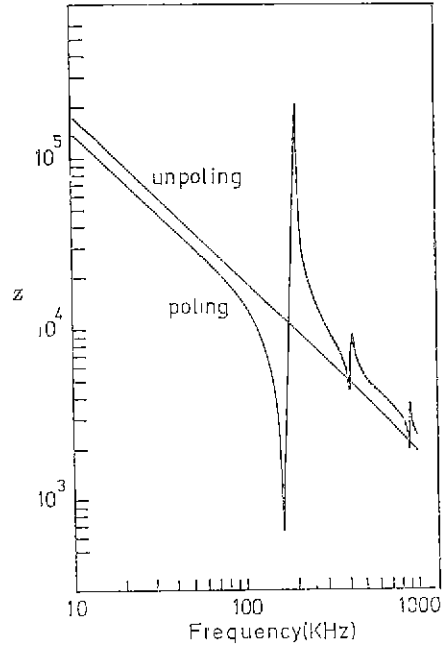


Fig. 2. Frequency characteristics of impedance with poling and unpoling.

에서 0.63으로 비교적 빨리 증가하다가 30KV/cm 근처에서 그 증가가 현저히 둔화되어 35KV/cm에서 0.64의 값으로 포화되었다. Chiang, et al¹⁵은 Pb(Zr_{0.53} Ti_{0.48})O₃+3 wt% PbO의 조성인 원료를 850°C에서 4시간 하소한 분말을 다시 1200°C에서 8시간 소결하였다. 이의 소결 밀도는 8g/cm³이고 입자크기가 대체로 3μm였다. 이 시료의 분극처리전계가 30KV/cm까지는 K_p의 변화가 크고, 30KV/cm 이상은 변화가 적으며 60KV/cm일 때 그값이 0.61임을 보고하였다. 본 실험에서는 Pb(Zr_{0.53} Ti_{0.47})O₃+0.9 wt% Nb₂O₅+3wt% PbO의 조성인 원료를 900°C에서 2시간 하소하고 다시 1200°C에서 2시간 소결한 소결밀도는 7.85g/cm³이고 입자크기는 2μm인 시료에 대해서 K_p가 0.64

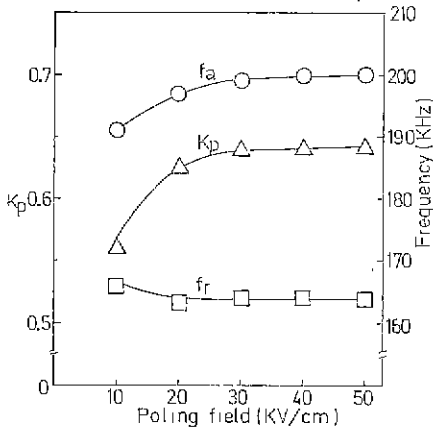


Fig. 3. Variation of Kp, fr and fa with poling field.

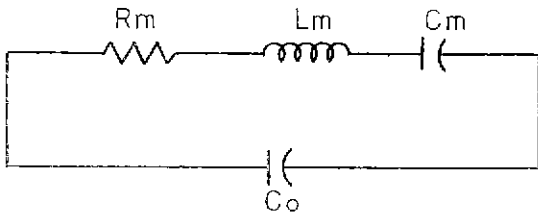


Fig. 4. Equivalent circuit of a vibrator.

임을 알았다.

그림 3에서 공진주파수는 분극처리전계의 영향을 적게받는 반면에 반공진주파수는 분극처리전계의 증가에 따라 증가하나, 분극처리전계가 35KV/cm 부근에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이것은 반공진주파수가 분극처리전계에 밀접한 관계가 있음을 추측할수있다.

강유전성 물질에 분극처리를 하면 그림 2와 같이 공진 영역이 나타나며, 공진점 부근에서의 등가회로는 그림 4와 같다. 여기서 Rm, Lm 및 Cm은 공진점에 있어서의 진동자의 저항, 인덕턴스 및 정전용량이고, Co는 진동자의 계통 경전 용량이다. 그림 4의 등가회로에서 공진주파수 fr 및 반공진주파수 fa를 구하면 각각 다음식과 같다.

$$f_r = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_m C_m}} \dots\dots\dots(2)$$

$$f_a = f_r \cdot \sqrt{1 + \frac{C_m}{C_o}} \dots\dots\dots(3)$$

그림으로부터 공진주파수는 분극처리전계의 영향을 거의 받지 않으므로 Rm, Lm 및 Cm은 시료의 제법이나 형상에 따라 정해지는 계수라고 생각된다. 그러나 식 (3)에서 반공진주파수는 Co의 함수로 나타났었다.

이거시 Co의 감소는 반공진주파수의 증가를 나타낸다. Gerson¹⁵⁾는 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3 + 1wt\% Nb_2O_5$ 조성에 있어서 유전율은 적률 전계의 증가에 따라 감소함을 밝혔다. 따라서 분극처리전계의 증가에 대한 유전율의 감소는 Co의 감소로생각되며, 본 실험에서도 이와 비슷한 경향이 나타났다.

3-2) 하소 및 소결 온도에 대한 Kp의 변화

그림 5는 1200°C에서 2시간 소결한 시료의 하소온도에 대한 Kp, 밀도, 입경, 공진 및 반공진주파수의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 Kp의 값은 하소온도의 증가에 따라 점차로 증가하며, 하소온도가 900°C 부근에서 최리를 나타내고, 하소온도가 900°C를 넘으면 오히려 감소하였다. 이는 하소온도에 대한 밀도의 변화와 비슷한 경향을 나타내고 있다. Okazaki, et al.⁷⁾과 Biswas¹⁶⁾는 세라믹의 기공률이 감소함에 따라 Kp 값이 증가함을 보고하였다. 이러한 결과들로부터 본 실험에서도 Kp의 값은 소결체의 밀도가 증가함에 따라 증가할 것이 당연히 기대된다. 그러나 한편 Weston, et al.⁵⁾과 Okazaki, et al.⁷⁾은 입자의 크기에 비례하여 Kp의 값이 증가한다고 밝혔다. 본 실험에서도 하소온도가 900°C까지는 입자의 크기가 증가함에 따라 Kp가 증가하나, 하소온도가 900°C 이상일 때는 입자의 크기가 증가함에도 불구하고 Kp는 오히려 감소하였다. 이는 하소온도가 900°C 이상일 때 소결체의 밀도가 오히려 감소하였기 때문이다. 그러므로 하소 온도가 900°C 이상에서는 소결밀도가 저하하므로 Kp의 값이 입자의 크기와 평행성을 갖지 않음을 알 수 있다.

그림 5에서 공진주파수는 하소온도에 따라 거의 변화하지 않는다. 반면에 반공진주파수는 하소온도가 증가함에 따라 증가하다가 하소온도가 900°C일 때 가장 높으며, 그 이상에서는 감소함을 나타내고 있다. 이러한 경향은 하소온도에 대한 소결밀도의 관계와도 비슷하다. Okazaki, et al.⁷⁾은 기공률이 증가하면 공간전하의 증가함을 보고하였다. 즉 밀도의 증가는 공간전하의 감소로 생각할 수 있다. 공간전하의 감소에 따라 계통 경전용량 Co가 감소함으로써 (3)으로부터 반공진주파수는 밀도의 증가에 따라 증가함을 나타낸다. 그러나 900°C 이상의 하소온도에서는 반공진주파수가 감소하고 공진주파수는 오히려 조금 증가하였다.

그림 6은 900°C에서 하소한 분말을 1100°C~1300°C의 온도 범위에서 소결한 시료의 Kp, 밀도, 입경, 공진 및 반공진주파수의 관계를 나타낸 것이다. Kp의 값은 소결온도가 1200°C일 때 가장 높은 값을 가지며 1100°C의 1300°C에서는 감소하였다. 한편 소결온도에

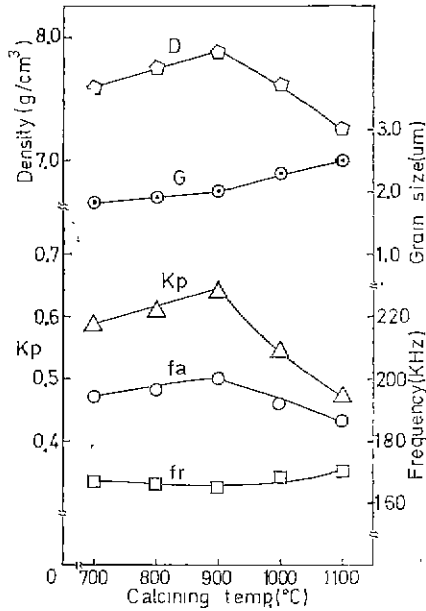


Fig. 5. Variation of K_p , f_r , f_a , density and grain size with calcining temperature for sintered at 1200°C.

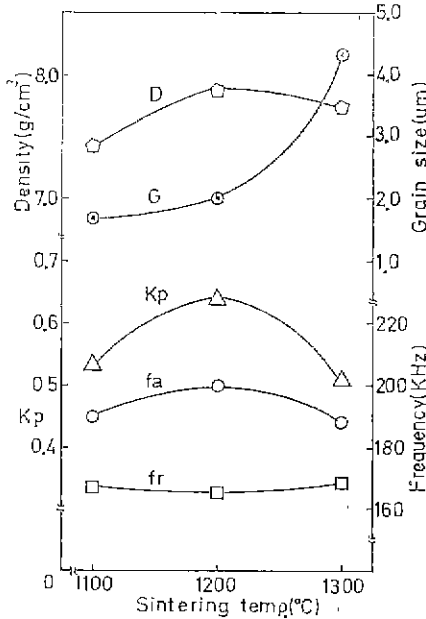


Fig. 6. Variation of K_p , f_r , f_a , density and grain size with sintering temperature for calcined at 900°C.

대한 반공진주파수의 변화는 공진주파수의 변화보다 크다.

3-3) 주위 온도에 대한 K_p 의 변화

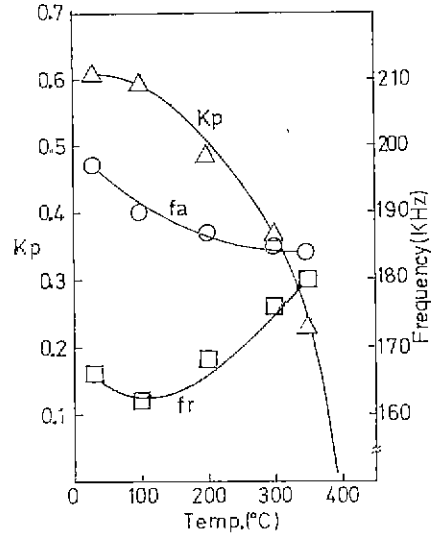


Fig. 7. Variation of K_p , f_r and f_a with environment temperature.

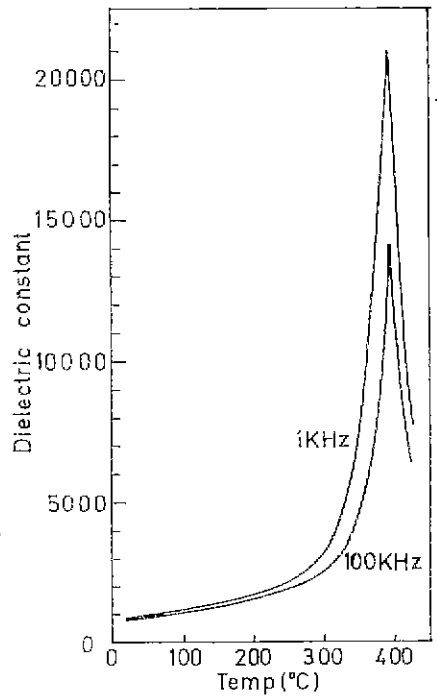


Fig. 8. Variation of dielectric constant with environment temperature.

그림 7은 800°C에서 하소한 분말을 1200°C에서 소결한 시료의 주위 온도에 대한 K_p , 공진 및 반공진주파수의 관계를 나타낸 것이다. K_p 의 값은 주위 온도가

100°C 부근까지는 크게 변하지 않으나 100°C 이상에서는 급격히 감소하고, Curie 온도 이상에서는 K_p 의 값이 나타나지 않았다. 이러한 현상은 주위온도의 상승으로 규칙적으로 배열된 쌍극자가 분극화되지 않는 원래의 상태로 돌아가기 때문이다¹⁷⁾.

분극처리된 PZT를 Curie 온도 이상에서 열처리한 것은 상온에서 압전 성질이 나타나지 않았으며, 압전성을 가지도록 하기 위해서는 재차 분극처리를 하여야 한다. 이때 두번째로 분극처리한 시료는 첫번째 분극처리의 시료와 동일한 K_p 를 가졌다.

온도의 증가에 따라 공진주파수는 증가하고, 반공진주파수는 감소한다. 그림 8에서 소자의 온도에 대한 비유전률의 변화는 Curie 온도에서 최대값을 가지며, 본실험의 시료는 다른 시료에 비해서 높은 값을 가지고 있다. 이것으로부터 온도에 따라 반공진주파수가 감소하는 경향을 설명할 수 있다고 생각한다.

본 실험에서 주위온도의 증가에 대한 K_p 의 감소와 공진주파수의 증가는 Kulcsas⁹⁾의 실험결과와도 잘 일치하였다.

IV. 결 론

$Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + 0.9\% Nb_2O_5$ 조성에서 하소온도, 분극처리조건 및 주위온도의 변화에 대한 K_p , 공진 및 반공진주파수 관계를 조사하였다.

1. 900°C에서 가소할 분말은 1,200°C에서 2시간 소결한 시료에 대한 K_p 와 반공진주파수는 분극처리전체의 증가에 따라 증가하다가 35KV/cm 이상에서는 거의 포화하였으며, 이때 K_p 의 값은 0.64를 가졌다.
2. 소결온도가 1200°C일 때 K_p 와 반공진주파수는 하소온도가 900°C까지는 소결밀도와 임경의 증가에 따라 증가하고, 그 이상의 온도에서는 감소하였다.
3. PZT의 주위온도가 증가함에 따라 공진주파수는 증가하고, 반공진주파수는 감소하며, Curie 온도 이상에서는 공진 및 반공진주파수는 거의 일치하여 K_p 의 값은 나타나지 않았다.

Reference

1. B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution Ceramics", *J. Appl. Phys.*, 25, pp. 809-810 (1954).
2. D.A. Berlincourt, C. Cmolek and B. Jaffe, "Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions", *Proc. IRE.*,

- 48(2), pp.220-229 (1960).
3. Frank Kulcsar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three-or Five-Valent Additions", *J. Am. Cera. Soc.*, 42(7), pp.343-349 (1959).
4. T. Ikeda, Y. Tanaka and H. Noake, "Precipitation of Zirconia Phase in Niobium-Modified Ceramics of Lead Zirconate Titanate", *Japan J. Appl. Phys.*, 3(10), pp.581-587(1964).
5. T.B. Weston, A.H. Webster and V.M. McNamara "Lead Zirconate-Lead Titanate Piezoelectric Ceramics with Iron Oxide Additions", *J. Am. Cera. Soc.*, 52(5), pp.253-257 (1969).
6. Masao Takahashi, "Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Addition of Impurities", *Japan J. Appl. Phys.*, 9(10), pp.1236-1246 (1970).
7. K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 56(2), pp.82-86 (1973).
8. S.H. Cho and J.V. Biggers, "Characterization and sintering of Lead Zirconate Titanate Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(10), pp.743-746 (1983).
9. S.S. Chiang, et al., "Effect of Processing on Microstructure and Properties of PZT Ceramics", *Ceram. Bull.*, 60(4), pp.484-489 (1981).
10. M. Takahashi, et al., "Breakdown of Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Application of Electric Field", *粉體および粉末冶金*, 20(8), pp.263-273(1974).
11. S.S. Chiang, R.H. Fulrath and J.A. Pask, "Influence of Microcracking and Slow Crack Growth on the Planar Coupling Coefficient in PZT", *J. Am. Ceram. Soc.*, C-141-143 (1981).
12. J.J. Dih and R.M. Fulrath "Electrical Conductivity in Lead Zirconate Titanate Ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.*, 6(9-10), pp.448-451 (1978).
13. D.E. Wittmer, R.C. Buchanan, "Low Temperature Densification of Lead Zirconate Titanate with Vanadium Pentoxide Additive", *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(8), pp.485-490 (1981).
14. 電子材料工業會, "壓電セラミックスとその應用",

- 電波新聞社, pp. 35-36 (1974).
15. Robert Gerson, "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modifications", *J. Appl. Phys.*, **31**(7), pp. 188-194 (1960).
 16. D.R. Biswas, "Electrical Properties of Porous PZT Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(9-10), pp. 461-462 (1978).
 17. J. Van Randerat, "Piezoelectric Ceramics", *Electronic Components and materials division*, pp. 1-12 (1968).