

소결체 및 전극의 크기와 조성이 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ PbTiO_3 - PbZrO_3 계 압전세라믹스의 공진특성에 미치는 영향

류 영 대 · 조 삼 희
경북대학교 대학원 전자공학과
(1985년 12월 19일 접수)

Effect of Composition Size of Sintered Body and Electrode on Resonant Characteristics of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 Piezoelectric Ceramics

Young-Dae Ryou and Sang-Hee Cho
Dept. of Electronics Graduate School
Kyungpook National University
(Received 19, Dec., 1985)

ABSTRACT

The effect of composition, size of sintered body and electrode on resonant characteristics of the system $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 has been described. Composition ranged from $X=40$ to $X=55$, diameter of sintered body ranged from $D=6.5$ to $D=12.5$ (mm) and diameter of electrode ranged from $D_e=5.5$ to $D_e=11$ (mm).

In the composition of morphotropic phase boundary, antiresonant frequency (f_a) decreased slowly, whereas resonant frequency (f_r) decreased rapidly, on the ground of this. Δf (f_a-f_r) and electromechanical coupling factor K_p increased and Q_m showed low value. On the contrary, in toward the composition of tetragonal and rhombohedral, f_a increased slowly, whereas f_r increased rapidly, on the ground of this. Δf and K_p decreased and Q_m increased abruptly. Substance of the above statements have no concern with size of sintered body and electrode.

The other side, as the size of electrode decreased, Q_m increased, f_r , f_a , and Δf remain unchanged in case of fixed sample size. But, In case of varied sample size, as the size of electrode decreased, Q_m , f_r , f_a and Δf increased.

Q_m and C_0 dominantly affect the resonant frequency and antiresonant frequency.

1. 서 론

Jaffe, et al.¹⁾에 의해 PZT의 상경계 조성에서 현저한 압전성을 나타낸다고 알려진 이래 이에 대한 많은 연구가 계속 되고 있다. 고용체 압전세라믹스는 소결 조건^{2,3)}, 첨가물의 종류와 첨가량⁴⁾ 및 원료의 조성^{1,5)}

및 분극처리 조건^{6,7)}등에 의해 전기적 성질 및 압전특성이 영향을 받는다.

일반적으로 압전세라믹스를 평가하는 중요한 인자로서는 전기기계결합계수(K_p) 및 기계적품질계수(Q_m) 등이 있다. 그러나 이들은 직접 측정되는 값이 아니라 아래와 같은 실험식에 의해서 간접적으로 산출되는 값

소결체 및 전극의 크기와 조성이 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃계 압전세라믹스의 공진특성에 미치는 영향

이다⁸⁾.

$$1/K^2 = a \cdot fr / (fa - fr) + b \dots \dots \dots (1)$$

$$Q_m = 1/2\pi fr R_m C_m = 2\pi fr L_m / R_m \dots \dots \dots (2)$$

여기서 a와 b는 시편의 형상에 의해 결정되는 상수이다. fr 및 fa는 각각 기본공진 영역에서 공진주파수 및 반공진주파수이다. R_m, C_m, L_m 및 Co는 분극처리된 원판형 압전체의 등가회로를 구성하는 날 성분들이다. 한편 fr 및 fa는 아래의 식과 같다⁸⁾.

$$fr = 1/2\pi \sqrt{L_m C_m} \dots \dots \dots (3)$$

$$fa = fr \sqrt{1 + C_m / C_o} = fr \sqrt{1 + 1/r} = 1/2\pi \cdot$$

$$\sqrt{(C_o + C_m) / L_m C_m C_o} \dots \dots \dots (4)$$

여기서 r은 Co/C_m과 같다. 그러므로 원료와 직접적인 관계가 있고 실제로 측정되는 fr, fa 및 R_m 등과 등가회로를 구성하는 날 성분들인 C_m, Co, 및 L_m 등에 대한 체계적인 연구의 필요성이 요구된다. 한편 K_p는 일정한 값을 나타내지만 fr 및 fa는 다음과 같이 변화할 수 있는 경우가 있다.

- 1) fr은 일정하지만 fa가 변화할 경우
- 2) fr이 변화하고 fa가 일정할 경우
- 3) fr 및 fa가 모두 변화할 경우

압전세라믹스가 캐라믹부처 및 스피커 등 음향소자르 응용될 경우에는 K_p에 많은 의미를 부여하지만, 필드나 공진자로서 응용될 경우에는 fr 및 fa 등이 중요한 인자가 된다^{8,9)}.

본 논문에서는 이상의 논술에 의거하여 소결체와 전극의 크기 및 상정계 조성을 증식으로 세분화시킨 조성이 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃계 압전 세라믹스의 공진특성에 미치는 영향을 다음과 같이 계통적으로 조사하였다.

1) 소결체 및 전극의 크기와 조성이 등가경수치에 미치는 영향.

2) 소결체 및 전극의 크기와 조성이 fr, fa, 및 Q_m 등에 미치는 영향.

3) 등가경수치와 fr 및 Q_m 등과의 관계.

본 연구 결과 소결체 및 전극의 크기와 조성은 등가경수치에 복합적으로 관계하며 동시에 fr, fa, K_p 및 Q_m의 크기를 결정하는 인자가 됨을 확인하였다. 그러므로 압전세라믹스의 제조공정에 있어서 소결체에 전극을 부착시키는 면적 및 응용목적에 적합한 압전상수를 나타내는 조성을 선택함이 매우 중요함을 알 수 있었다.

II. 실험

2-1) 시편의 준비 및 소결

제23권제1호(1986)

원료의 조성은 5Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-XPbTiO₃-(95-X)PbZrO₃와 같이 하였다. 여기서 X=40, 45, 50 및 55(mol%)이다. 소결할 때 PbO가 휘발하기 쉬우므로 이를 보상하고 소결특성을 높이기 위하여 기본조성의 0.03mol% 만큼 PbO를 과잉 첨가하였다¹⁰⁻¹²⁾.

PbO(99.86%), MnO₂(98.23%), Nb₂O₅(99.78%), TiO₂(99.92%) 및 ZrO₂(99.52%) 등을 원료로 사용하였으며 평평한 후 습식분말 방법으로 10시간 동안 혼합하였다. 용기는 폴리에틸렌제의 용량 800cc의 것을, 불은 자연산옥석을 그리고 증류수를 사용하였다. 불, 원료, 증류수를 증량비로 1:1:1로 하였다. 건조시킨 분말을 밀폐된 도가니에 넣고 900°C에서 2시간 하소하였다. 하소분말을 혼합과정과 동일한 조건으로 8시간 동안 재분쇄하였다. 이때 혼합기의 회전속도는 120 rpm이고, 혼합 및 재분쇄시의 불 마도량은 0.011wt%였다. 하소한 분말에 5wt% PVA 수용액을 3wt% 첨가하여 1,000kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형체는 직경이 7.5, 10.5, 및 15(mm)이고 두께가 약 1mm인 원형판이다. 소결은 밀폐된 분위기 속에서 PbO:ZrO₂를 증량비로 1:1.8로 혼합한 소오스를 사용하여 1,200°C에서 3시간 동안 시행하였다. 시편의 두께를 0.6mm로 연마한 후 표면을 알콜로 세척하고 그림 1과 같이 온전극을 스크린 인쇄법으로 부착시켰다.

2-2) 측정

전극을 부착시킨 시편을 실리콘 오일속에 넣고, 직류전압을 4kV/mm가 하여 30분 동안 분극처리 하였

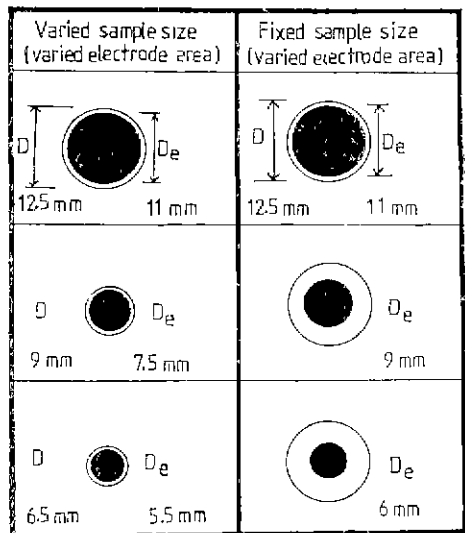


Fig. 1. Electrode patterns of specimens.

다. 이때 실리콘 오일의 온도를 80°C로 일정하게 유지시켰다. 1 kHz, 1 V에서 Automatic Capacitance Bridge(HP 4270)을 사용 C_{1f} 를 측정하였으며, Vector Impedance Meter(HP 4800)을 사용 f_r , f_a 및 R_m 을 측정하였다. 등가정수치는 다음과 같은 방법으로 산출하였다.

$C_{1f} = C_0 + C_m$ —(5)이다. 식 (3)과 식 (4)에서 $r = C_0 / C_m = f_r^2 / (f_a^2 - f_r^2)$ —(6). 식 (1)에서 $C_m = C_{1f} - C_0$ (7)이므로 식 (6) 및 식 (7)에서 C_m 및 C_0 은 산출된다. 한편 식 (3)으로부터 $L_m = 1 / (2\pi f_r)^2 C_m$ —(8)이 된다.

III. 결과 및 고찰

3-1) 시편 및 전극의 크기와 조성이 등가정수치에 미치는 영향.

제조된 시편의 소결밀도는 7.6~7.7(g/cm³) 사이의 값을 나타내었다.

그림 2는 시편 및 전극의 크기와 조성에 대한 R_m 을 나타낸 것이다. a)*1 및 b)*2 경우 모두 상경계 조성 부근에서 최소값을 나타내며 삼방정 및 정방정 쪽 조성으로 갈수록 급격하게 증가하였다. 한편 시편의 크기에는 관계없이 전극의 직경이 작을수록 R_m 은 증가하였다. 이상의 결과에서 전극의 직경은 공진진폭을 결정하는 중요한 인자가 됨을 알 수 있다.

그림 3은 시편 및 전극의 크기와 조성에 대한 L_m 의 관계를 나타낸 것이다. R_m 과 마찬가지로 a) 및 b) 경우 모두 L_m 은 상경계 조성 부근에서 최소값을

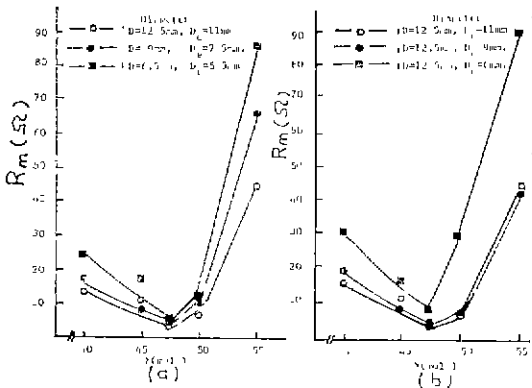


Fig. 2. R_m vs. composition for physical dimension
a) Varied sample size(varied electrode area)
b) Fixed sample size(varied electrode area)

*1 : 시편의 직경이 12.5, 및 6.5(mm)이고 전극의 직경이 각각 11, 7.5 및 5.5(mm)인 경우. *2 : 시편의 직경이 12.5mm로 일정하고 전극의 직경을 11 mm, 9 mm 및 6 mm로 변화시킨 경우.

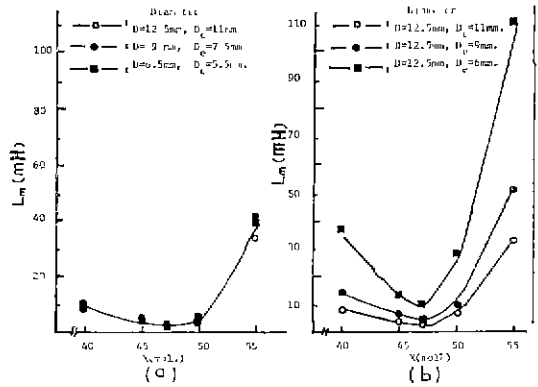


Fig. 3. L_m vs. composition for physical dimension
a) Varied sample size (varied electrode area)
b) Fixed sample size (varied electrode area)

삼방정과 정방정 쪽 조성으로 갈수록 증가하였다. 한편 a) 경우에는 시편 및 전극의 직경이 변화해도 L_m 은 거의 변화가 없었다. 반면에 b) 경우에는 전극의 직경이 작을수록 L_m 은 증가하였다. 즉 L_m 은 시편의 직경과 전극의 직경의 비에 의해 조정됨을 알 수 있다. 그림 4와 그림 5는 시편* 및 전극의 크기와 조성에 대한 C_m 과 C_0 를 각각 나타낸 것이다. C_m 과 C_0 는 a) 및 b) 경우 모두 상경계 조성 부근에서 최대값을 나타내었고 삼방정과 정방정 조성 쪽으로 갈수록 급격히 감소하였다. 한편 시편의 크기에는 무관하게 a) 및 b) 경우 모두 전극의 직경이 클수록 C_m 과 C_0 는 증가하였다. 또한 전극의 크기와 조성에 대한 C_m 과 C_0 의 변화폭은 R_m , L_m 및 r 등의 변화폭에 비해 현저하였다. 이러한 이유로 상경계 조성 부근에서 f_r 및 f_a 는 최소값을 나타내며 삼방정과 정방정 조성 쪽으로 갈수록 f_r 과 f_a 는 증가하는 것으로 추측된다. 즉 C_m 및 C_0 는 f_r 과 f_a 의 크기를 결정하는 중요한 인자가 됨을 알 수 있다.

그림 6은 시편 및 전극의 크기와 조성에 대한 r 을 나타낸 것이다. a)와 b) 경우 모두 상경계 조성 부근에서 r 은 최소값을, 삼방정과 정방정 쪽 조성으로 갈수록 r 은 증가하였다. 이는 그림 6의 R_m 과 그림 3의 L_m 경우와 비슷한 결과이다. 한편 a)인 경우에는 전극의 직경이 변화해도 r 은 거의 변화가 없는 반면, b)인 경우에는 전극의 직경이 작을수록 r 은 증가하였다. 이는 그림 7의 L_m 경우와 비슷한 결과이다.

3-2) 시편 및 전극의 크기와 조성이 f_r , f_a , Q_m 및 K_p 에 미치는 영향

* 시편의 크기 : Fig 1 참조

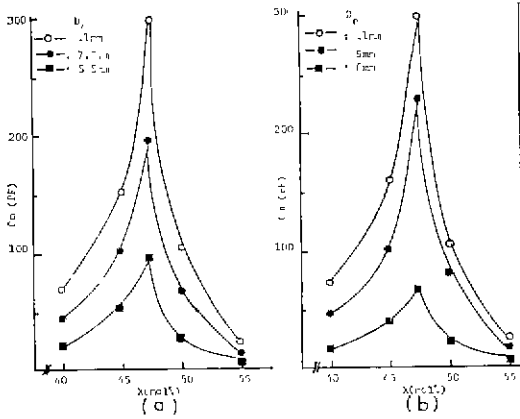


Fig. 4. Co vs. composition for physical dimension
a) Varied sample size (varied electrode area)
b) Fixed sample size (varied electrode area)

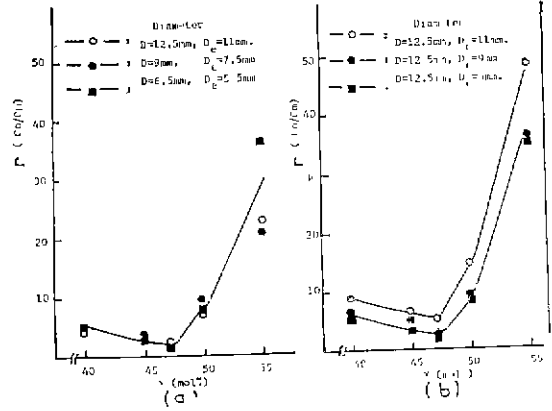


Fig. 6. r vs. composition for physical dimension
a) Varied sample size (varied electrode area)
b) Fixed sample size (varied electrode area)

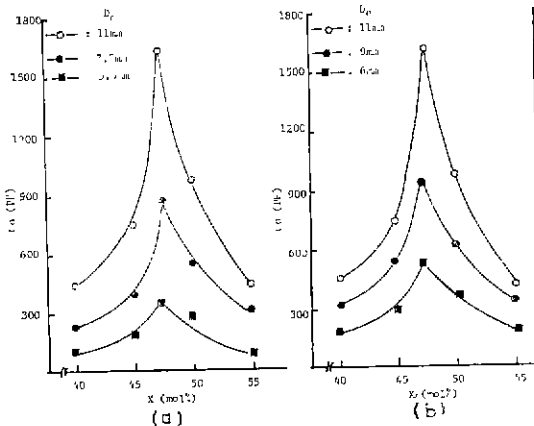


Fig. 5. Co vs. composition for physical dimension
a) Varied sample size (varied electrode area)
b) Fixed sample size (varied electrode area)

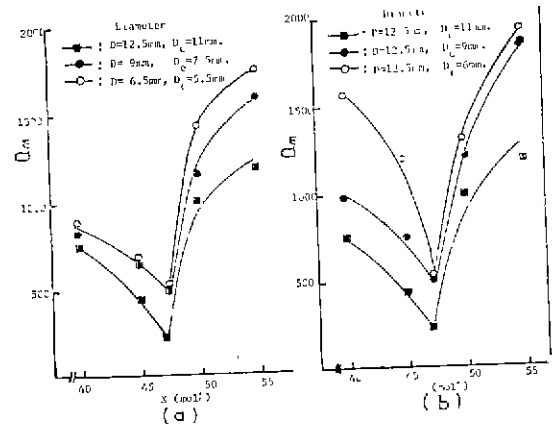


Fig. 7. Qm vs. composition for physical dimension
a) Varied sample size (varied electrode area)
b) Fixed sample size (varied electrode area)

그림 7은 시편 및 전극의 크기와 조성에 대한 Qm을 나타낸 것이다. a)와 b)경우 모두 상경계 조성 부근에서 Qm은 최소값을 나타내고, 삼방정 및 정방정 조성 쪽으로 갈수록 Qm은 증가하였다. 한편 시편의 크기에는 관계없이 전극의 직경이 작을수록 Qm은 증가하였다. a)경우는 b)경우 보다 Qm의 변화폭이 작았다. 따라서 주파수 응답특성을 개선시킬 필요성이 있을 때 개조공정에 있어서 전극의 직경을 적게하고 삼방정 및 정방정 쪽 조성을 택해야 됨을 알 수 있다.

그림 8은 시편의 직경을 12.5mm로 하고 전극의 직경을 각각 6mm, 9mm, 및 11mm로 변화시킨 경우에 조성과 kp, fr 및 fa의 관계를 나타낸 것이다. 전극의 면적을 변화시켜도 fr 및 fa, 그리고 kp는 거의 변

화가 없었다. 이는 전극의 면적이 넓어 질수록 Lm은 감소하는 반면 Cm과 Co는 증가하고, 전극의 면적이 좁을수록 Lm은 증가하고 Cm과 Co는 감소하기 때문으로 설명된다. 한편 상경계 조성 쪽으로 갈수록 fa는 완전히 감소하는 반면에 fr은 급격히 감소하여 kp를 증가시키는 요인이 되었다. 또한 삼방정과 정방정 쪽 조성으로 갈수록 fa는 완전히 증가하고 fr은 급격히 증가하여 kp를 감소시키는 원인이 되었다. 즉 kp는 조성에 대하여 fa보다 fr에 크게 의존함을 알 수 있었다. 이는 상경계 조성 쪽으로 갈수록 Cm과 Co는 증가하고 Lm은 감소하는 반면, 삼방정과 정방정 조성 쪽으로 갈수록 Cm과 Co는 감소하고 Lm은 증가하였는데, 조성에 대한 Cm과 Co의 변화폭이 Lm

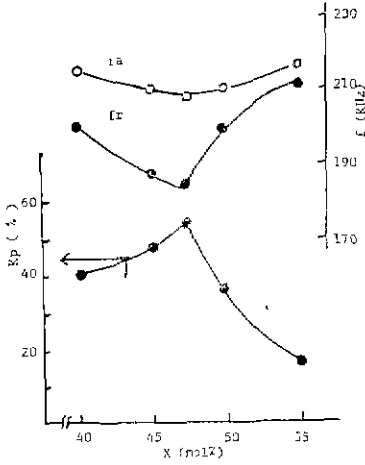


Fig. 8. f_r and f_a vs composition (fixed sample size, varie electrode area)

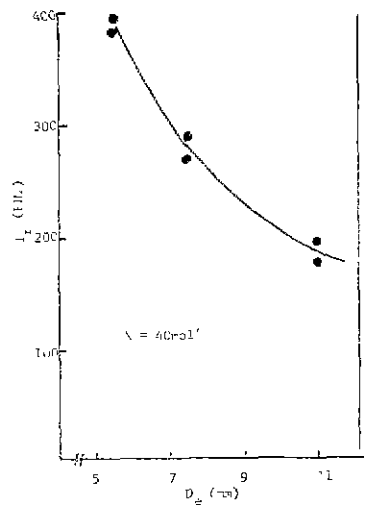


Fig. 10. f_r vs. diameter of electrode (varied sample size)

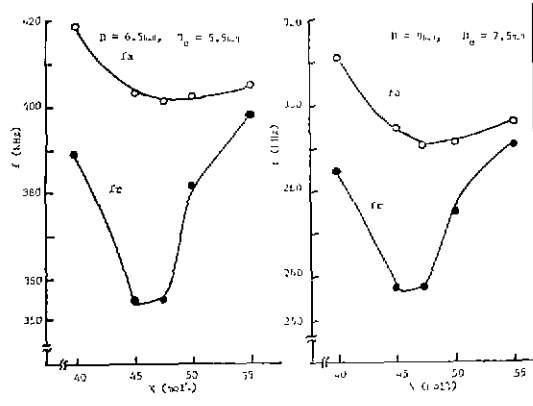


Fig. 9. f_r and f_a vs. composition (varied sample size, varied electrode area)

의 변화폭에 비해 훨씬 크기 때문으로 사르된다. 즉 f_r 은 증가경수치를 중에서 C_m 이 가장 크게 의존함을 알 수 있었다.

그림 9는 시편의 직경이 9 mm, 및 6.5mm 이고 전극의 직경이 각각 7.5mm 및 5.5mm 인 경우 조성과 f_r 및 f_a 의 관계들 나타낸 것이다. 그림 8의 경우와 마찬가지로 두 경우 모두 상경계 조정 즉으로 갈 수록 f_a 는 완만히 감소하고 f_r 은 급격히 감소하였다.

그림 10은 $X=40$ (mol%)인 경우 시편 및 전극의 크기에 대한 f_r 의 관계를 나타낸 것이다. 시편의 직경을 일정하게 하고 전극의 직경만 변화시킨 그림 8의 결과와는 달리 시편과 전극의 직경이 증가할 수록 f_r 은 감소하였다. 이는 시편과 전극의 직경이 증가할수록 L_m

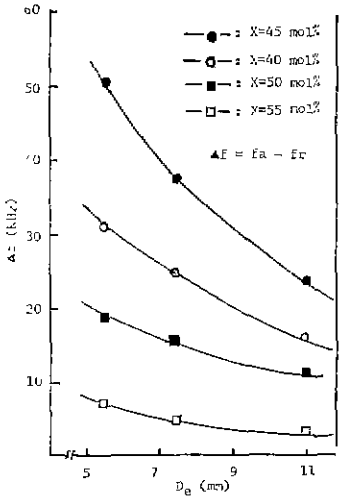


Fig. 11. f vs. diameter of electrode (varied sample size)

은 거의 변화가 없는 반면, C_m 은 증가하기 때문으로 사르된다. 필리나 공진자로서 응용될 경우 세라믹의 소결되는 클른 전극의 직경을 함께 변화시키므로써 중심주파수를 조정할 수 있음을 알 수 있다.

그림 11은 시편 및 전극의 크기와 조성에 대한 Δf 의 관계를 나타낸 것이다. 시편과 전극의 직경이 감소할 수록 Δf 는 증가하였다. 한편 상경계 조정에서는 삼방경과 정방경 쪽 조성에서 보다 Δf 가 큰 값을 나타내

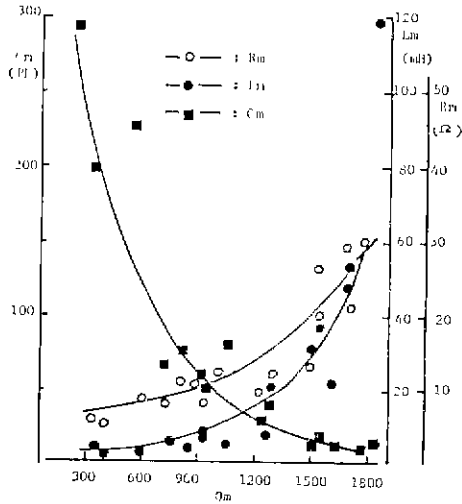


Fig. 12. C_m , L_m , and R_m vs. Q_m .

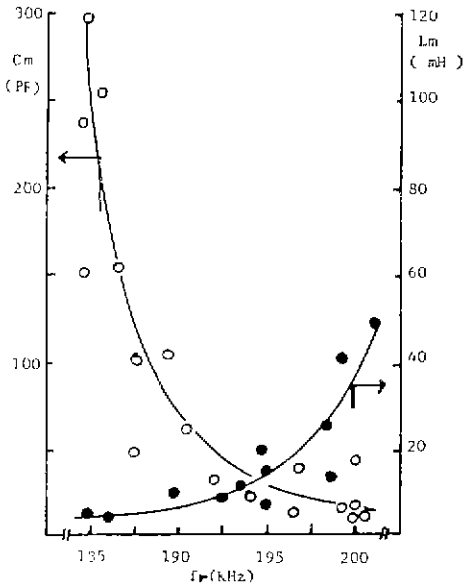


Fig. 13. C_m and L_m vs. f_r .

었다.

3-3) 등가정수치와 f_r 및 Q_m 의 관계

그림12는 C_m , L_m 및 R_m 등과 Q_m 의 관계를 나타낸 것이다. L_m 과 C_m 은 식 (2)에 일치하는 반면 R_m 은 일치하지 않았다. R_m 은 10~30(Ω) 사이의 값을 나타내고 있는데 이는 L_m 과 C_m 에 비해 매우 작은 값이다. 그러므로 R_m 은 Q_m 에 거의 영향을 주지 않으므로 추측된다.

그림13은 등가정수치의 f_r 의 관계를 나타낸 것으로 식 (3)에 일치한다. L_m 의 변화폭은 C_m 의 변화폭에 비해 현저하였다. 즉 L_m 보다는 C_m 이 f_r 에 지체적으로 영향을 주는 인자임을 알 수 있다.

IV. 결론

$Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 계 압전세라믹에 대하여 시편 및 전극의 크기와 조성이 공진특성에 미치는 영향을 조사, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) L_m , C_m , Co , 및 R_m 은 상호 복합적으로 f_r , fa , Δf 및 Q_m 에 관계하며 전극의 크기, 시편의 크기 및 조성 등에 의해 조정될 수 있음을 알았다.
- 2) 조성에 대하여 kp 는 fa 보다 f_r 에 크게 의존함을 알 수 있었다.
- 3) 시편의 크기에는 관계없이 전극의 크기가 감소할 수록 Q_m 은 증가하였다.
- 4) 시편의 크기를 고정시키고 전극의 크기를 변화시킨 경우에는 전극의 크기가 변화해도 f_r , fa 및 kp 는 거의 변화하지 않았다.
- 5) 소결체와 전극의 크기를 작게 할 수록 f_r 과 Δf 는 증가하였다.
- 6) 상정제 조성에서는 삼방정과 경방정 조성에서 보다 f_r 과 fa 가 작은 값을 나타내었다.
- 7) R_m 은 Q_m 에 크게 영향을 주지 않았다.
- 8) L_m 보다는 C_m 이 f_r 에 크게 관계하였다.

감사의 말씀 이 논문은 한국학술진흥재단의 1985년도 연구비 지원에 의하여 연구되었음을 밝힙니다.

참 고 문 헌

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. ST. Chung, W.I. Lee and S.H. Cho, : Effect of Calcining Temperature on Planar Coupling Factor and Resonant Characteristics of PZT. *Journal of the Korean Ceramic Society* **22**(1), pp. 47-52 (1985)
3. D. E. Witter and R. C. Buchanan, : Low-Temperature Densification of Lead Zirconate Titanate with Vanadium Pentoxide Additive. *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(8), pp. 485-490 (1981)
- 4) Frank Kalcsar, : Electromechanical Properties of

- Lead Titanate Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three or Five-Valent Additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7). pp.343-349 (1959).
5. D.A. Berlincourt, C. Cmolic and B. Jaffe, : Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions. *Pro. IRE*, **48** (2), pp.220-229 (1960).
 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. S.S. Chang, 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)
 8. 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, 東京. pp 352-358 (1974)
 9. 田中哲郎, 岡崎 清, 一ノ瀬昇 : 壓電セラミック材料, 學獻社, 東京, pp.180-200 (1978).
 10. Webster, A.H., Weston, T.B., and Bright, N. F.H. : Effect of PbO deficiency on the piezoelectric properties of lead-zirconate-titanate ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50** : 491, 1967.
 11. Kingon, A.I., and Clark, J.B. : Sintering of PZT Ceramics; I, Atmosphere control. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **66**: 253-256, 1983.
 12. Kingon, A.I., and Clark, J.B. : Sintering of PZT Ceramics; I, Atmosphere contro. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **66**: 253-256, 1983.