

# PZT 압전 세라믹의 시효현상

## Aging Phenomena of PZT Piezoelectric Ceramics

\* 김 종 성 (Kim, J. S.)  
 \*\* 위 성 권 (Wi, S. K.)  
 \*\*\* 김 군 칠 (Kim, G. C.)  
 \*\*\*\* 윤 형 규 (Yoon, H. G.)

### 요 약

본 논문은 분극처리된 PZT 압전 세라믹 소자의 물리·음향학적 계 특성이 시간의 함수로 나타나는 시효현상을 다루고 있다. SrCO<sub>3</sub>, NiO 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소량 첨가하여 직접 제조한 PZT 세라믹은 분극처리 후,  $f_r$ 은 증가하는 시효현상을 보여주었고,  $K_{33}$ ,  $\tan \delta$  및  $k_{33}$ 는 감소하는 시효현상을 나타내었으며, 이들 물리량의 변화량은  $\log t$  의존성을 보여주었다. 이러한 시효현상기구의 이해를 위하여 이중 포텐셜우물 모델을 이용하였으며, 외부에서 가한 응력, 역방향 전장 및 온도상승에 따라 분극현상을 나타내었다. 시효현상의 주 원인은 분극처리시 전장 방향으로 분역들이 정렬되면서 내부에 저장되었던 잔유응력의 이완에 의한 분역체면의 운동에 있음을 간접적으로 확인하였다. 이러한 분역체면의 운동은 열적 활성화 에너지를 갖는 시간에 의존하는 운동으로써 분극의 감소를 유발하며, 이것이 시효현상으로 나타나는 것으로 사료된다.

### ABSTRACT

This paper treats the aging phenomena which shows the time dependent changes of physical and acoustical properties of poled PZT piezoelectric ceramics. We prepared the sample by direct fabrication of PZT with some dopants such as SrCO<sub>3</sub>, NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. After poling, the increasing aging phenomena of the measured  $f_r$  and the decreasing aging phenomena of also measured  $K_{33}^T$ ,  $\tan \delta$  and  $K_{33}$  were appeared and the amount of changes of such physical quantities showed  $\log t$  time dependence. We introduced the double potential well model in order to understand the aging mechanism and according to applying the external stress and the reversed electrical field and increasing the ambient temperature the polarizing phenomena was appeared. We confirmed indirectly that the main origin of aging phenomena was the domain wall movement due to the relaxation of the stored residual stress during poling process. This domain wall movement is the time dependent process which has the thermal activation energy and bring about the decrease of polarization. It is supposed that the aging phenomena is the decrease of polarization.

\*, \*\*, \*\*\* 진해기계창 연구원  
 \*\*\*\* 진해기계창 선임연구원

## I. 서 론

B. Jaffe<sup>1)</sup>에 의하여 PZT(Lead Zirconate Titanate)에 강한 압전성이 있다는 것이 알려진 후로, Quartz, Roschell 염,  $KH_2PO_4$  및  $BaTiO_3$  등의 압전 음향재료가 PZT로 대체되어 활발하게 응용되고 있다. PZT 등의 압전성(Piezoelectricity)을 나타내는 강유전체(Ferroelectric Material)들은 난결정 및 세라믹에서 시간이 경과함에 따라 전기-기계 결합계수(Electro-mechanical Coupling Coefficient; K), 상대유전상수(Dielectric Constant;  $K_{11}$ ), 유전손실(Dielectric Loss;  $\tan \delta$ ) 및 공진주파수(Resonant Frequency;  $f_r$ ) 등이 변하는 시효현상(Aging Phenomena)을 보여준다. W. P. Mason<sup>2)</sup>은  $BaTiO_3$  계 압전음향재료의 시효현상을 연구하였는데, 분극처리한 시편과 하지않은 시편 모두 시효현상이 있음을 보고하였다. Mason에 의하면 분극처리하지 않은 시편일지라도 시효현상이 나타나는 것은  $BaTiO_3$  결정이 Curie 점 이하로 냉각될 때 입방정계(Cubic Structure)에서 정방정계(Tetragonal Structure)로 상전이를 일으키면서 발생하는 내부변형에 의한 잔류응력(Residual Stress) 때문인 것으로 보고하였다. 이러한 잔류응력은 분극처리 중 생겨진 응력과 함께 분극처리한 시편의 시효현상의 원인으로 생각된다. 트랜스듀서에 이용되는 압전음향소자로는 PZT가 주로 사용되는데, 이러한 PZT 소자는 계속적인 외부의 전장, 온도의 변화 및 압력을 받게되고 이에따라서 그들의 물리적 특성이 영향을 받아 시효현상을 나타내므로 시효현상의 원인의 규명과 물리량의 시간에 따른 변화정도의 한계를 정하는 것이 타당하다. 시효현상을 억제하는 방법에는 재료적인 면(조성, 소결조건 등)과 물리적인 방법을 생각할 수 있다. PZT에 소량의  $Nb_2O_5$ 를 첨가하면 시효율(Aging Rate)이 감소한다는 것이 Don Berlincourt<sup>3)</sup>에 의하여 밝혀졌다. 강

제시효의 방법으로는 압전음향재료의 특성에 영향을 주는 외부인자를 사용할 수 있겠는데, 어떠한 외부인자가 있는지를 먼저 살펴보고, 이들이 어떻게 시효현상에 관여하는지 고찰하는 것이 순서라고 생각된다. 따라서 본 논문에서는 먼저 분극처리된 PZT 압전세라믹의 시간에 따른 여러 물리량의 변화를 측정한 실험을 제시하고, 이러한 시효효과를 나타내게 하는 근본원인 및 인자를 분석 경계면 이동을 설명하는 W. P. Mason<sup>2), 4)</sup>의 이중포텐셜 우물(Double Potential Well)모델을 이용하여 밝히고 몇가지 보충실험의 결과로써 그 모델의 타당성을 입증하고자 한다. 강유전체 압전음향재료의 시효현상의 연구는 자성체등에서는 이미 정립되어 있지만, 유전체에서는 정립되어 있지않은 임계점 근처에서 분극자의 열적요동(Thermal Fluctuation) 연구에 중요한 실마리를 줄 수 있다. 그 이유는 W. P. Mason<sup>2)</sup> 등이 실험한 바와같이 시효현상은 열적활성화 에너지를 갖는 상전이(Phase Transition)로 간주할 수 있기 때문이다. R. E. Burgess<sup>5)</sup>는 분극자 요동에 의한 소음 측정으로 결정내에서의 손실기구(Loss Mechanism)가 이완과정(Relaxation Process)으로 표현될 수 있음을 보여주었다. 본 논문에서 제시한 실험 결과 및 이중포텐셜 우물 모델은 결정 분석경계면 이동의 해석에 도움이 되리라 생각된다. 시효현상기구가 완전히 밝혀지면, 안정된 특성을 갖는 강유전압전체를 실제로 제조할 수 있을 가능성도 배제할 수 없겠다.

## II. 실험 및 결과

트랜스듀서용 PZT 압전음향재료의 시효 실험을 위한 시편은 일반적으로 알려져 있는 세라믹 제조공정으로 직접 제조하였다.  $Pb(Zr_{0.35}Ti_{0.65})O_3$  세라믹제조를 위하여  $PbO$ ,  $ZrO_2$  및  $TiO_2$  분말 시약을 알맞은 물비로 평량하고,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$  및  $SrCO_3$ 를 소량의 불순물로 첨가하여 12hr동안 혼합 습식분쇄한 후 건

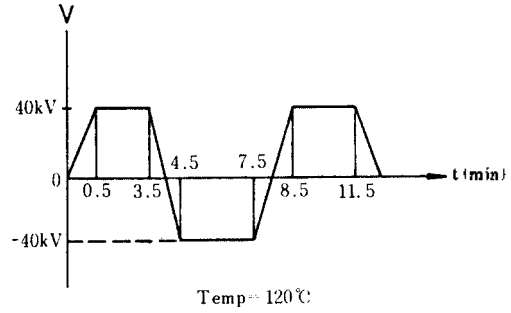
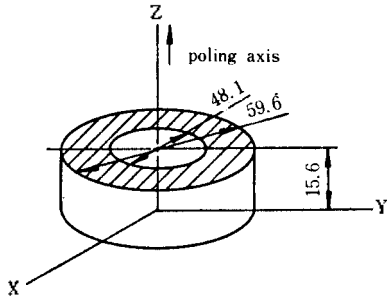


그림 1 제조한 소자의 모양 및 분극처리 공정도.

조하여 850°C에서 하소하였으며 1280°C에서 소결하였다. 그림 1과 같은 크기로 소자를 가공하여 양쪽면에 은전극을 도포하고 590°C에서 소결하여 은의산화피막을 입힌 후 시효 현상의 시험을 위하여 그림 1과 같이 Z축 방향(세라믹 링의 축방향)으로 전장을 가하여 분극처리하였는데, 일정한 주기로 극을 바꾸어 DC전압을 가하는 기법을 사용하여 120°C의 실리콘 오일 내에서 수행하였다. 일반적으로 PZT의 분극처리를 위하여서는 40kV/cm의 고전압이 필요하지만, 위와같은 방법을 이용하면 24kV/cm의 비교적

낮은 전압하에서도 분극이 가능하다. 분극처리된 PZT 소자는 실온까지 냉각된 후  $K_{33}$ ,  $K_{33}^I$ ,  $\tan \delta$  및  $f_r$ ,  $f_a$  등의 물리·음향 특성값들을 시간에 따라 측정하였다.  $K_{33}$  및  $K_{33}^I$ 는 각각 분극방향(즉, 가한 전장 방향)과 진동방향이 모두 Z축인 진동모우드(33모우드)에 대한 전기·기계 결합계수, 상대유전상수이며,  $\tan \delta$ 는 유전손실로 %로 표시되고  $f_r$  및  $f_a$ 는 각각 공진주파수 및 반공진주파수이다.  $f_r$  및  $f_a$  값은 Digital Frequency Meter(Marconi Inst.) 및 4800A Vector Impedance Meter(H. P.)를 사용하여 위상이 0가 되는 33모우드의 주파수값으로 측정되었다. 또한  $\tan \delta$  및  $K_{33}^I$ 는 4262A LCR Meter(H. P.)를

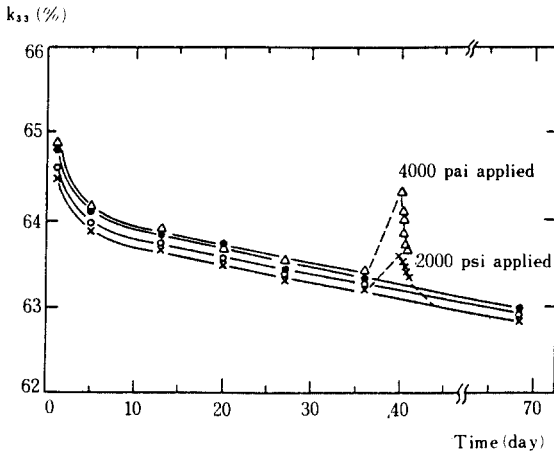


그림 2 분극처리된 후 PZT 압전음향재료의 전기기계 결합계수의 시간의존성. (침선부분은 얼마동안 응력을 가한 후, 그를 제거하고 측정된 것임)

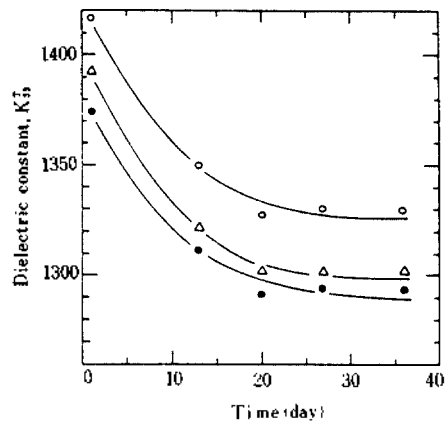


그림 3 상대유전상수의 시간의존성.

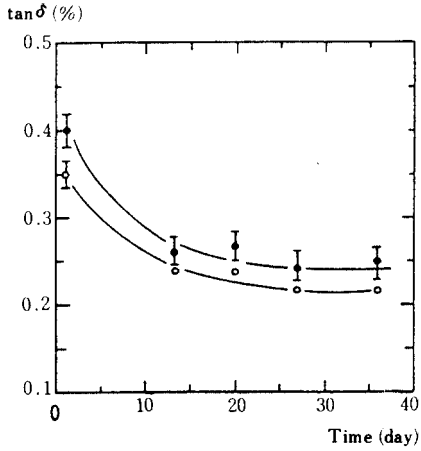


그림 4 유전손실값의 시간의존성

사용하여 측정하였다. 그림 2, 그림 3, 그림 4 및 그림 5는 각각  $K_{33}$ ,  $K_{33}^*$ ,  $\tan \delta$  및  $f_r$ 의 시간의존성을 보여주는 그림인데, 그것들은 PZT 압전음향재료에 시효현상이 있음을 나타내준다.

그림에서  $\Delta$ ,  $\bullet$ ,  $\circ$  및  $\times$ 는 모두 동일한 조성 및 하소, 소결 조건의 PZT 시편으로써, 분극처리시의 오차로 분극처리 후 초기 값이 서로 다르게 나타난 것이다. 이러한 초기 값에 무관하게, 각 시편들은 동일한 시효율을 갖는 시효현상을 보여준다. 본 논문의 그림 중에 나타나는 모든  $\Delta$ ,  $\bullet$ ,  $\circ$  및  $\times$ 는 각각 서로 같은 시편에 대한 결과이다.

그림에서 보는 바와같이 분극 처리된 후 시간이 경과함에 따라 그 특성이 변화하는 것을 알 수 있는데, 이러한 특성의 변화는 상당한 시간이 경과한 후에도 계속되고 있다. 일반적으로  $K_{33}$ ,  $K_{33}^*$  및  $\tan \delta$  등은 감소하고  $f_r$ 은 증가함을 알 수 있다. 그림 6 및 그림 7은  $K_{33}$  및  $f_r$ 의 초기값에 대한 변화량을  $\text{Log } t$ 의 함수로 나타낸 것이다.  $\tan \delta$ ,  $K_{33}^*$  등도 마찬가지로 나타낼 수 있는데, 그림에서 다음 식(1)과 같은 실험식을 얻을 수 있다.

$$\Delta X = A \text{Log } t \dots\dots\dots (1)$$

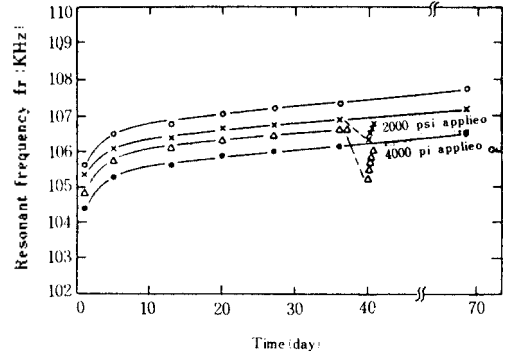


그림 5 공진주파수의 시간의존성.

$\Delta X$ 는 어느 시간  $t$ 에서 초기값에 대한 차의 절대치이다.  $A$ 는 시편의 종류 및 성분에 따라 결정되는 상수로 시효율(Aging Rate)을 의미한다.

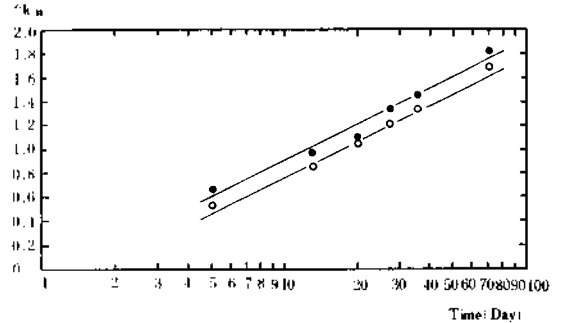


그림 6  $\Delta K_{33}$ 의  $\text{Log } t$  의존성 ( $\Delta K_{33} = K_{33}(0) - K_{33}(t)$ ).

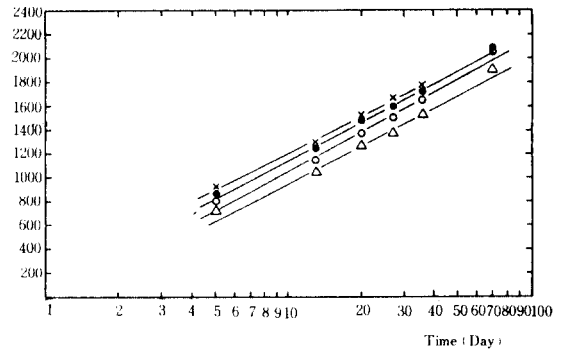


그림 7  $\Delta f_r$ 의  $\text{Log } t$  의존성 ( $\Delta f_r = f_r(t) - f_r(0)$ ).

이상으로 간단히 살펴본 분극처리된 PZT 소자의 시효현상의 원인으로 직관적으로 생각할 수 있는 것이 분극치의 감소라 할 수 있겠다. 즉, 분극처리하는 동안 외부의 전장에 의해 세라믹 내부의 자발분극(Spontaneous Polarization)을 갖는 분역(Domain)들이 전장방향으로 배열될 때 생긴 내부변형에 의한 응력이, 외부전장의 제거 후 시간의 경과에 따라 서서히 완화되어지고, 이러한 응력의 완화에 의하여 전장방향으로 정렬된 분역들이 서서히 원위치로 움직여 가므로 순분극의 감소를 가져온다고 생각할 수 있다. 그러나 실제의 시효기구(Aging Mechanism)에는 보다 복합적인 원인이 있을 것으로 보이며, 그 근본 원인이 분극의 감소에 있다면, 이에 영향을 미치는 인자 및 원인을 고찰하므로써 시효현상의 실마리를 풀어가고자 한다.

### Ⅲ. 이중포텐셜 우물 모델 및 보충실험

강유전체들은 모두 압전성을 나타내는데, 그의 상전이는 결정격자를 이루고 있는 이온들의 상대적인 재배치에 근거한다. 강유전 압전체의 시효현상은 자발분극의 시간에 따른 감소와 분극과정 중에 내부에 저장된 잔류응력의 완화현상이며 W. P. Mason<sup>2)</sup> 등에 의하여 예기되어졌는데, 이러한 분극감소를 유발

하는 분역반전의 정확한 기구는 아직 밝혀지지 않고 있다. PZT 등의 강유전·압전체는 Curie 점 이하로 냉각되면서, 혹은 외부 전장에 의하여 분극되면서 180° 및 90° 분역을 형성하는데, 90° 분역은 입방구조에서 정방구조로 상전이 되면서 쌍정구조를 갖게되므로 형성되며 외부전장에 의해 내부변형을 유발하는 분역 재배열 과정을 거치고, 180° 분역은 내부변형을 유발하지 않지만, 반전에 의하여 분극에 영향을 끼친다. 90° 분역 및 180° 분역 반전기구의 명쾌한 모델은 제시된 것이 없지만, 이중포텐셜 우물 모델(Double Potential Well Model)을 이용하면 분역체면의 이동에 의한 분극의 변화를 설명할 수 있고, 이중 포텐셜의 두 최소점을 서로 다른 두 개의 평형점을 갖는 상태로 취급할 수 있어서 편리하다. 180° 분역의 경우에는 두 평형점을 갖는 이온의 병진적인 상대운동으로, 90° 분역의 경우에는 서로 다른 두 분극 방향을 갖는 분극자의 회전운동으로 간주할 수 있겠다. 그림 8은 이중포텐셜 우물 모델을 나타낸 것이다.

그림 8에서 F는 국부장(Local Field)을 나타내는데 F의 방향에 의하여 포텐셜 우물의 깊이가 달라진다. 한 포텐셜 우물 내에 있는 이온이 다른 우물로 뛰어 넘는 확률은 장벽의 높이에 의해서 결정되는데, 고전적인 Boltzmann 통계에 의하면, 단위 시

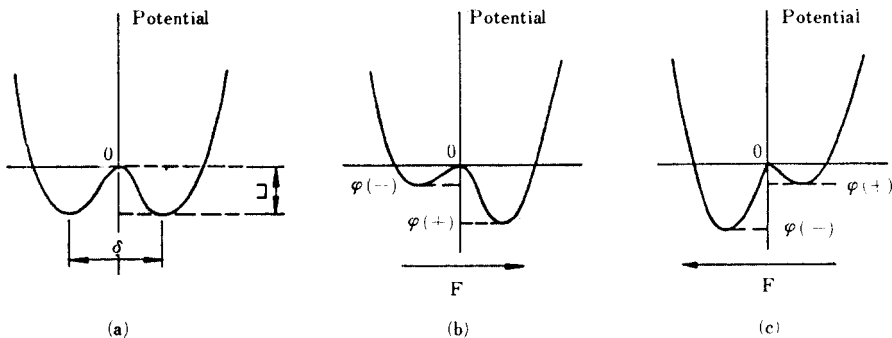


그림 8 두 개의 최소점을 갖는 포텐셜 우물 모델.

간당 식(2)와 같이 주어진다.

$$\alpha = \Gamma e^{\varphi/kT} \dots\dots\dots (2)$$

식(2)에서  $\Gamma$ 는 상수로서, Eyring에 의하면,  $KT/h$ 로 주어지고,  $\varphi$ 는 음의 값이다. 따라서 (-)포텐셜 우물 내의 이온이 (+)포텐셜우물로 단위시간 당 이동하는 빈도(이는 평형상태에서 서로 다른 에너지값을 갖는 두 상태에 대하여서도 대응시킬 수 있다.)는 식(3)과 같이 쓸 수 있다.

$$\alpha_{-+} - \alpha_{+-} = \Gamma (e^{\varphi_{-+}/kT} - e^{\varphi_{+-}/kT}) \dots\dots\dots (3)$$

그림 8의  $b$ 를 참고로 하면  $\varphi(-)$  및  $\varphi(+)$ 는 각각 다음과 같다.

$$\varphi(-) = -U + \mu F \dots\dots\dots (4)$$

$$\varphi(+)= -U - \mu F \dots\dots\dots (5)$$

$\mu$ 는 이온당 쌍극자모멘트이며  $e^* \delta/2$ 로 주어지는데,  $e^*$ 는 유효전하량이다. 식(3)을 다시 쓰면,

$$\alpha_{-+} - \alpha_{+-} = \Gamma e^{-U/kT} \sinh \frac{\mu F}{kT} \dots\dots\dots (6)$$

이 된다. 단위시간당  $N$ 개의 이온이 상태가 바뀐다면, 단위시간당 상태가 바뀌는 전체 빈도는  $N(\alpha_{-+} - \alpha_{+-})$ 가 되며,  $N$ 은 분역 경계면 영역의 격자수에 비례할 것이다. 식(6)에서, 분역경계 이온의 상태변화에 영향을 주는 인자로서 국부장  $F$  및 온도  $T$ 가 있음을 알 수 있고, 국부장  $F$ 는 이온들의 국부변위 및 분역경계의 상대적인 위치에 의하여 결정될 것이므로,  $F$ 의 변위의존성에서 분역벽 운동을 논할 수 있겠다. 강유전·압전체의 내부 국부장은 압전효과를 고려하면, 분극방향을  $Z$ 축이라할 때에 식(7)로 주어진다.

$$F_z = E_z + D_{33} P_z T_{33} + D_{31} P_z (T_{11} + T_{22}) + \beta (P_x + P_y) \dots\dots\dots (7)$$

식(7)에서  $E_z$ 는  $Z$ 축으로 가한 전장,  $P_z$ 는 쌍극자들에 의한 분극,  $P_x$ 는 쌍극자 이외의 전자 혹은 이온의 변위에 의한 분극이다.  $\beta$ 는 Lorentz인자로 통상  $4\pi/3$ 으로 주어지고  $D_{33}$  및  $D_{31}$ 은 압전상수이다. 또한  $T_{11}$ ,  $T_{22}$  및  $T_{33}$ 는 각각  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 축 방향의 응력이다. (7)식은 W. P. Mason<sup>2)</sup>의 계산에 의하면 (8)식과 같이 주어진다.

$$F_z = (E_z + \frac{4}{\epsilon_0 - 1} (d_{33} T_{33} + d_{31} (T_{11} + T_{22}))) + \frac{4\pi P_z}{\epsilon_0 - 1} (1 + \frac{\beta(\epsilon_0 - 1)}{4\pi}) \dots\dots\dots (8)$$

$d_{33}$  및  $d_{31}$ 은 압전상수이고,  $\epsilon_0$ 는 매우 낮은 온도에서의 유전상수 값이다. 식(8)에서 전기장 및 응력등은 국부장의 크기를 결정해주고 이에 의하여 분역경계면의 운동이 좌우되리라는 것을 알 수 있다. 분극 처리 동안의 90°분역의 재배치 및 반전과정은 내부 변형을 일으켜 외부전장을 제거한 후에도 잔류응력으로 남게된다. 그러한 응력은 정방정제를 이문 격자의 왜곡 정도에서 결정될 것인데, 이러한 효과만을 고려하여 W. P. Mason<sup>2)</sup>은 변형 전후의 응력차는 분역벽의 크기  $L$ 에 대한 상대위치  $x$ 와 식(9)의 관계가 있어, 분역벽의 단위시간당 거리로부터 분역벽의 식(10)과 같은 시간의존성을 구하였다.

$$\Delta T = \left( \frac{x}{L} \right)^2 T_0 \dots\dots\dots (9)$$

$$\frac{x}{X_0} = \frac{1}{At + 1} \dots\dots\dots (10)$$

$\Delta T$ 는 응력차이고,  $T_0$ 는 입방정제에서 정방정제로 변형될 때의 응력으로  $1.3 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 이며,  $X_0$ 는 평형상태의 분역경계면 위치이고,  $A$ 는 상수이다.

식(10)에 의한 시간에 따른 분역경계 이동은 분극을 바뀌게 하며, 여러 제반 물리량은 시효효과를 보이게 될 것이다. Mason<sup>2)</sup>에 의하면, 공진주파수는 식(11)과 같은 시간의존성을 갖는다.

$$f_0 - f = \frac{B}{1 + At} \dots\dots\dots(11)$$

B는 초기조건에 의하여 결정되는 상수이다. 그러나 이 모델에서는 그 결과가 실제와 다른데, 그 이유는 180°분역의 운동이 해결되지 않았기 때문이라고 할 수 있다. 180°분역은 90°분역과 같은 내부 변형에 의한 응력이 없다. 따라서 다른 모델을 도입하여 분극손실기구를 설명해야 하겠는데, 유력시되는 것이

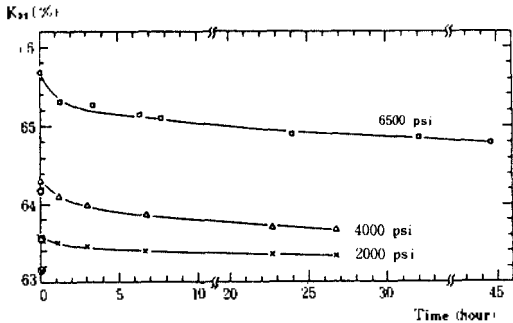


그림 9 전기기계 결합계수의 외부응력에 의한 시효현상. (○표된 것은 응력가하기 전의 값임)

경계면의 열적요동(Thermal Fluctuation)에 의한 분극반전이다. 180°분역 운동기구도, 이중포텐셜 우물 모델로 설명할 수 있으리라 생각되는데, 외부의 영향으로 이온이 두개의 평행점 사이를 병진적으로 움직이기 때문에 분극반전이 생기는 것으로 사료된다. 즉, 지속적인 외부의 응력이나, 온도변화는 이러한 분역경계면 운동 요인으로 생각할 수 있다. 그림 9, 그림 10, 그림 11 및 그림 12는 외부에서 가해진 응력에 의하여 PZT 압전용량 재료 내부분역이 움직여서 분극되었음을 암시하여 주며, 응력 제거후에 비교적 빠른 시간상수의 시효현상을 보여준다.

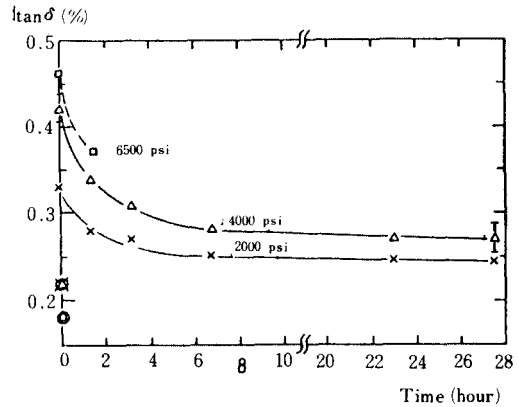


그림 11 유전손실값의 응력에 의한 시효현상.

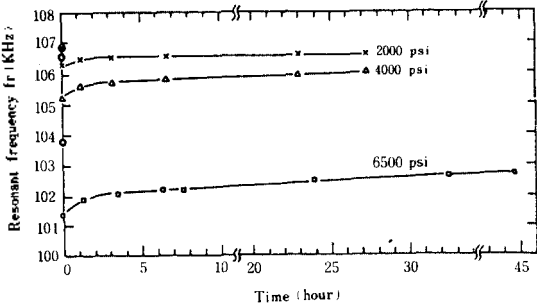


그림 10. 공진주파수의 응력에 의한 시효현상. (○표한 것은 응력가하기 전의 값임)

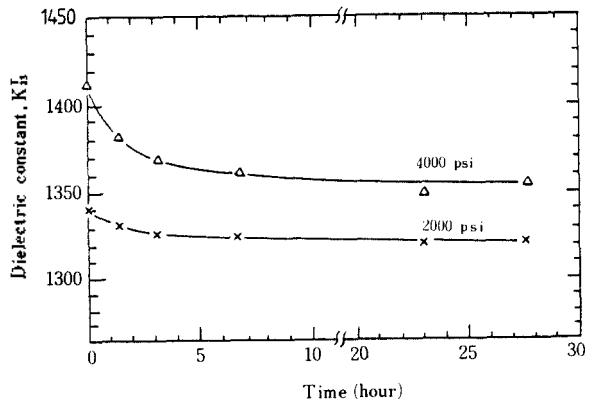


그림 12 상대유전상수의 응력에 의한 시효현상.

외부의 응력에 의하여 내부분역들은 재배열하리라는 것을 알 수 있는데 이러한 분역 재배열 과정은 시간 의존과정임을 알 수 있는데, 그림 9, 그림 10, 그림 11, 및 그림 12는 2000PSi, 4000PSi 및 6500PSi의 압력을 Z축 방향으로 48hr 유지시킨 후 그것을 제거하고 측정된 결과를 보여주고, 그와같은 압력하에 수 분 유지시킨후의 측정결과에서는 단순한 변화밖에 없었다. 또한 그림 1과 같이 분극처리한 PZT를 여러날 경과후 항전장 (Coercive Field) 이하의 6 - 12kV/cm의 전장을 분극된 역방향으로 수분동안 실리

른 오일내에서 유지시켰을 경우 및 온도 100°C의 항온조에 24hr 유지시킨 후 냉각시켜서 측정된 결과들도 비슷한 결과를 보여주었다. 표 1 및 표 2는 외부 전장 및 온도에 의한 특성값의 변화를 나타낸 것이다. 표 1과 표 2에서 외부응력을 가한 경우와 마찬가지로 공진주파수의 하락, 유전상수의 증가 및 유전 손실의 증가를 나타내었으나, 전기·기계 결합계수는 다소 차이가 있음은 주지할만 하다.

IV. 토 의

표 1. 분극처리된 PZT에 항전장이하의 역전압을 가한후 측정값과의 비교

특성	10kV, 5min.		20kV, 5min	
	전	후	전	후
$f_r$ (kHz)	103.812	103.492	103.802	102.724
$Z_r$ ( $\Omega$ )	8.5	13.5	8.7	31
$f_a$ (kHz)	128.30	128.027	128.398	122.513
$z_a$ (k $\Omega$ )	860	610	820	240
C (PF)	679.8	690.3	694.2	713.4
tan (%)	0.14	0.28	0.19	0.57
$k_{33}$ (%)	62.90	63.01	63.00	58.60

표 2. 온도 100°C, 24hr 항온조에 유지한 후 실온까지 냉각한 후 측정된 값과의 비교.

특성	시 편 1			시 편 2		
	전	실온까지 냉각 직후	24 hr 후	전	냉각 후	24 hr 후
$f_r$ (kHz)	103.503	101.305	102.29	103.044	100.766	101.284
$z_r$ ( $\Omega$ )	7.8	18.3	13.6	7	17.3	11.8
$f_a$ (kHz)	129.77	127.002	127.615	130.144	127.488	128.088
$z_a$ (k $\Omega$ )	880	380	465	960	425	550
C (PF)	713	853	812	738	881	839
tan (%)	0.15	0.45	0.25	0.15	0.4	0.2
$k_{33}$ (%)	64.468	64.46	63.93	65.23	65.39	64.85

강유전·압전음향 재료인 PZT는 분극처리되어 사용될 때에는 그의 시효현상을 고려해야함이 타당하다. 본 논문의 실험의 결과는 PZT 시효현상의 외부 혹은 내부의 인자가 온도, 압력 및 전장임을 보여준다. PZT는 쓰이는 조건에 따라 그 특성의 시효현상이 기대되므로, 시효현상의 규명 및 해결방안은 매우 중요하다. 분극처리된 PZT의 일반적인 시효현상으로  $f_r$ 의 상승,  $K_{33}$ ,  $\tan \delta$ ,  $K_{31}$  등의 감소현상이 있고, 본 논문의 실험에서 약 70일 후에  $f_r$ 은 2kHz의 증가할,  $K_{33}$ 는 1.5%의 감소를 보여주었다. 이러한 시효현상의 규명을 위하여 이중포텐셜 우물 모델이 사용되지만, 경향만을 보여줄 뿐 정량적인 분석에는 아직 무리가 따른다. 이 모델에서, 한 상태에서 다른 상태로 단위시간당 변해가는 순인도수와 한 번의 시도에서 분역면이 움직이는 거리를 곱한 것은 분역경계면의 이동속도가 된다. 단위시간당 전빈도수를  $\alpha^T$ , 분역면의 한번 시도당 움직이는 거리를  $d$  라하면, 이동속도  $v$  는 식(12)와 같다.

$$v = \frac{dx}{dt} = \alpha^T d \dots\dots\dots (12)$$

$\alpha^T$ 는 Boltzmann 분포로 주어지는데, 국부장에 의하여 식(6)에 의해 결정되므로 국부장의 분역경계면 면위에 대한 의존도로부터 분역경계면의 변위의 시간



의존도를 계산할 수 있다. 즉,

$$\alpha^T = \alpha^T(X) \dots\dots\dots (13)$$

이면,

$$\int \frac{dx}{\alpha^T(x)} = td \dots\dots\dots (14)$$

에서 x를 구한다. 이로부터 제반 물리량의 시효현상을 논할 수 있겠는데, 분극의 변위의존성이 그 실마리가 되어, 여러가지 양들이 다음 식(15), (16) 및 (17)에 의해 계산될 수 있다.

$$f_r = \frac{1}{2l \sqrt{\rho} S_{33}^E(P)} \dots\dots\dots (15)$$

$$S_{33}^E(P) = (S_{33}^E + RP_0^2) \dots\dots\dots (15)$$

$$k_{33} = \frac{d}{\sqrt{\frac{\epsilon_3^2}{4} S_{33}^E(P)}} \dots\dots\dots (16)$$

$$= \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{\Delta f}{f_r} \left[ 1 + \left( \frac{4 - \pi^2}{4} \right) \frac{\Delta f}{f_r} + \dots \right]$$

$$\tan \delta = Q^{-1} = \frac{\Delta f}{f_r}, \quad \Delta f = f_a - f_r \dots\dots\dots (17)$$

이상의 식에서 R은 상수, P<sub>0</sub>는 영구분극, S<sub>33</sub><sup>E</sup>는 탄성계수이다. f<sub>a</sub>는 반공진주파수로서 W. P. Mason<sup>4)</sup>에 의한 식에서 계산된다. 이상으로 간단히 고찰한 바와 같이 시효현상은 분극의 시간에 따른 감소라 생각할 수 있는데, 제반 물리음향 특성치들은 관련성이 있는변화를 보여주나 이들의 정량적인 분석에는 어려움이 따른다. 분극의 변화는 분역의 탄성, 비탄성적 및 열적 이동에 기인한다는 것을 알 수 있는데, 특히 재질 내부의 응력분포에 따라서 시효현상의 시간상수가 결정되리라는 것을 추측할 수 있고, 입계의 크기 및 분포도 중요한 역할을 할데에, 입정 내부의 분역분포 및 배열 상태에 따라서 각각의 이완

시간상수는 어떤 분포로 주어질 수 있고, 전체적으로는 이들의 전적분 현상일 것이므로 긴 시효현상이나 타날 것으로 사료된다. Don Berlincourt<sup>3)</sup>는 1 Wt % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 PbZr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>의 분극 전후의 분역구조를 보여주었는데, 분극에 의하여 180° 분역들은 쉽게 정렬되지만, 90°의 쌍정을 이루는 분역들은 내부응력을 야기시키고 정렬되기가 더 어렵다는 것을 보여준다. 또한 K. Okazaki 및 H. Igarashi<sup>6)</sup>들은 (Pb, La)TiO<sub>3</sub>의 기계적 특성이 시효현상을 나타냄을 보고하였는데, 이들은 내부 응력이 Log t로 감소하는 것을 보여주어, 본 논문의 Log t 의존성이 이러한 내부응력과 밀접하다는 것을 방증한다. 본 논문의 분극처리한 PZT의 시효현상은 지금까지 보고된 W. P. Mason<sup>2)</sup>, B. Jaffe<sup>7)</sup> 등과 동일한 양상을 보여주었지만, 외부응력을 가한 실험 및 역방향 전장을 가한 실험, 온도 100°C 하에서의 실험들은, Don Berlincourt<sup>3)</sup>, S. Takahashi<sup>9)</sup> 등이 보고한 감극(Depolarization) 효과와는 다른 분극현상을 보여주었다. 일반적인 감극효과는 시효현상과 동일하게 취급될 수 있는데, 그림 2 및 그림 9 등은 그와 다른 결과를 보여준다. 이는 외부에서 가해진 응력 및 전장에 의하여 PZT 내부의 분역들이 Z축 방향으로 배열하였으리라 추측할 수 있을 뿐이므로, 이의 원인분석은 다음 과제로 넘긴다. K. A. Esakul<sup>10)</sup> 등은 Reed-Hill 및 Dahlberg에 의하여 제시된 열적으로 활성화되는 변형을 이용하여 응력이완을 논하였는데, 이러한 응력이완 과정은 분역경계면 이동과 관계가 있고 이들은 또한 열적 활성화에너지를 갖으므로 열적 요동을 갖는 분극자의 통계적 분석을 통한 상전이 현상 연구에 도움이 되리라 생각한다.

## V. 결 론

본 논문에서는 트랜스듀서용 압전음향재료인 PZT의 분극처리 후의 시효현상을 고찰하기 위하여 제반

물리·음향 특성을 시간에 따라 측정하였는데, 공진 주파수  $f_r$ 은 시간에 따라 증가하였으며, 상대유전상수  $K_{11}^T$ , 유전손실  $\tan\delta$  및 전기·기계결합계수  $K_{33}$  등은 감소하는 시효현상을 보여주었다. 이들의 초기치에 대한 변화량은  $\text{Log } t$ 의 의존성을 보여주었고, 이러한 시효현상의 인자로써 온도의 변화, 응력 및 전장을 들 수 있는데, 본 실험에서는 외부의 응력, 전장 및 온도의 상승에 따라 분극상승의 효과를 나타내었다. 시효현상기구의 해석을 위하여 이중 포텐셜 우물 모델이 사용되는데, 이 모델은 분역 경계면 이동에 의한 순분극치의 변화를 설명할 수 있고, 이러한 분역 경계면 이동의 인자를 고려함으로써 시효현상의 근본적인 설명의 가능성을 보여준다. PZT 세라믹의 긴 시효현상은 서로 다른 시간상수를 가지고 시효현상을 나타내는 각 분역들의 통계적 분포에 의한 전적분의 결과 때문인 것으로 사료된다. 분역 경계면의 상대적 위치는 재료 내부의 국부장에 의하여 결정되는데, 이러한 국부장의 인자는 외부요인 이외에 내부응력 및 소량의 첨가물에 의한 공간전하 분포도 매우 중요하리라 생각되는 바, PZT의 시효현상의 완전한 이해를 위하여는 재료 자체의 조성에 의한 시효현상 정도가 선결되어야 할 것 같다.

## 참 고 문 헌

1. B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramic ware," J. Appl. Phys. Vol. 25, pp.809-810, 1954.
2. W.P. Mason, "Aging of the Properties of Barium Titanate and Related Ferroelectric Ceramics," J. Acoust. Soc. Am. Vol. 27, pp.73-85, 1955.
3. Don Berlincourt, "Piezoelectric Ceramics; Characteristics and Applications," J. Acoust. Soc. Am. Vol. 70(6), pp.1586-1595, 1981.
4. W.P. Mason, "Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics," D. Van Nostrand Co., Inc. N.Y. 1950.
5. R.E. Burgess, "Fluctuation Phenomena in Solids," Academic Press, N.Y. 1965.
6. Kiyoshi Okazaki, H. Igarashi and T. Yamamoto, "Aging Change in Mechanical Properties of (Pb, La)TiO<sub>3</sub> Ceramics," Ferroelectrics, Vol. 49, pp.81-86, 1983.
7. B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, N.Y. 1971.
8. Don Berlincourt and Helmut H.A. Krueyer, "Domain Processes in lead Titanate Zirconate and Barium Titanate Ceramics," J. Appl. Phys. Vol. 30(11), pp.1804-1810, 1959.
9. Sadayuki Takahashi, "Space Charge in Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Ceramics," Y. Wada, M.M. Perlman & H. Kokado, "Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications," Elsevier Scientific Publishing Co., N.Y. 1979.