[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 4, No. 4 (1994)

외부응력에 의한 PZT 압전세라믹스의 열화현상

임진호 · 이준형 · 김진호 · 조상희
경북대학교 무기재료공학과

The Influence of External Stress on the Degradation Phenomena of PZT Ceramics

Jin-Ho Lim, Joon-Hyung Lee, Jin-Ho Kim and Sang-Hee Cho
Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University

초 록 분극처리된 PZT 세라믹스에 외부응력을 인가하였을때 인가되는 응력의 방향에 따른 열화기구의 차이를 조사하였다. 그 결과 분극축과 수직으로 응력을 인가할때의 열화현상은 공간전하분극의 확산으로, 분극축과 평행하게 응력을 인가할때는 분역재배열현상으로 설명하였다. 소결체의 입자크기가 커지면 열화폭이 커짐을 알 수 있었는데 이것은 입자크기에 따른 내부응력의 차이로 해석하였다.

Abstract The influence of the direction of applied compressive stress on degradation mechanism of poled PZT sample was studied. When compressive stress perpendicular to poling direction was applied on poled PZT sample, the degradation phenomena was explained by the diffusion of space charge polarization. On the contrary, compressive stress parallel to poling direction was applied, it was explained by the rearrangement of 90° domains. As the grain size increased, the degradation phenomena was promoted. It is attributed to different internal stress due to difference of grain size.

1. 서 론

압전 세라믹스는 압전 변환효율이 뛰어난 재료로서 전자 세라믹스 분야에 광범위하게 사용되며 용도에 따라 수중 음파발생기나 착화소자등 외부 응력을 많이 받는 곳에 사용되기도 한다. 이 경우 외부 응력의 크기나 응력을 받는 방향에 따른 압전체의 열화현상이 실제적인 응용에서는 중요한 항목으로 고려되어야 한다.

압전세라믹스는 소결후 큐리온도 이하로 냉각하게 되면 결정구조의 변화에 따른 응력을 해소하기 위해 분역이 형성되는 것으로 알려져 있다. 이렇게 형성된 분역들은 자발분극과 같이 입자 내에 무질서하게 배열되어 있기에 소자가 압전성을 띠지 않으며 외부에서 전계를 인가하여 분극을 시킬 경우 자발분극이 전계방향으로 배열하게 되어 결과적으로 분극간 상호에너지가 증가하게 된다. 이 상태에서는 시료 내부의 분역이 강제이동함에 따라 내부응력이 존재하게 되는데 시간의 경과 및 외부에서 인가되는 응력, 열 및 전계등에 의해 이 응력이 해소되는 과정에서 전기적 특성이 저하하는 현상을 압전체의 열화현상[1]이라고 한다. 이러한 현상은 PZT의 경우 시간의 경과에 의한 열화현상과 외부에서의 기계적 충격에 의한 유전율 및 압전 상수의 변화가 보고되고 있다. 지금까지 제안된 경시 열화기구는 크게 두 가지로 분류 되는데 그 중 하나는 가장 일반적인 설로서 열화 과정을 분극의 안정화 기구로 설명하는 것이다[2~5]. 분극의 안정화 기구의 구체적인 예를 들면 90°, 180° 분역들이 생성된 후 외부 전계에 의하여 이들이 이동 가능한 축에 따라 이동함으로서 분역구조가 평형 상태를 이루는 소위 열적활성화기구[2]가 있으며, 이 경우는 180° 분역보다는 90° 분역이 효과적이라고 알려져 있다[3]. 그외에 Plessner[4]는 유전손실의 경시변화를 분역벽의 이동에 의한 현상으로 설명 하였으며 Stankowiski 등[5]은 180° 분역의 이동으로 설명하였다. 한편 경시 열화기구의 두번째 설로는 Okazaki 등[6]에 의한 공간전하분극기구가 있다. 이는 분극재배

열에 의해 생성된 각분역에서 분극의 크기가 결정내의 점결함의 축적으로 인해 생성된 공간전하분극에 의해 영향을 받는데, 경시변화에 따라 분극량이 줄어드는 것은 domain의 이동이 아닌 입계 부근에 공간전하분극의 축적에 기인하는 것으로 알려져 있다. 한편 Shirain 등[7]은 외부응력의 방향에 따라 $BaTiO_3$의 전기적 특성 및 큐리온도가 바뀐다는 보고를 하였으며, Brown[8]은 분극된 압전체에 인가되는 외부응력의 방향에 따라 압전제정수의 값이 달라지는 현상을 분역의 이동으로 설명하였다. 그러나 외부응력의 방향에 따라 생기는 강유전체 세라믹스의 유전손실등의 경시변화기구에 대해서는 아직까지 견해가 일치하지 않으며 이들 이론을 뒷받침할 수 있는 구체적인 실험결과는 제시되지 않고 있다. 한편 최근 손 등[9]은 원주형태의 PZT소자를 분극후 시편을 공기중에서 장시간 방치했을 때와 전극 방향으로 반복적인 충격을 가했을 때의 열화기구의 차이를 공진주파수 부근의 등가회로상의 등가소자중 전극사이의 용량 Co와 분극에 의해 생기는 용량 Cm의 증감으로 구분하여 열화기구를 설명하였다. 본 연구에서는 정사각형으로 제조된 압전 세라믹스를 분극 처리한 후 분극축과 수직 및 평행한 방향으로 외부응력을 인가하면서 등가정수인 Co와 Cm의 증감을 조사하여 응력인가 방향에 따른 기구의 열화 차이를 조사하고, 열화과정중의 내부응력해소에 미치는 입자크기의 영향을 microvickers 경도기에 의한 내부응력 조사에 의해 평가하였다.

2. 실 험 방 법

본 실험에서 사용한 원료분체의 조성은 $Pb_{0.988}Sr_{0.012}(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$이다. 하소된 분체로부터 분무건조기를 사용하여 평균입경이 100㎛ 정도의 과립을 제작하였다. 1500kg/cm^{2}의 단방향압력을 인가하여 6.8×6.8×6.8mm^{3}의 정육면체 형상으로 성형체를 제조하였다. 성형체는 600℃에서 6시간 가열하여 결합체를 소각한 후 시료와 동일한 조성의 PZT분말을 분위기로 사용하여 1200℃와 1270℃에서 2시간 유지하여 소결하였다. 소결된 시편은 연마가공에 의한 분역이동의 가능성을 배제하기 위하여 소결된 면을 XRD 분석하였다. 또한 이 소결면에 은전극을 부착하였으며, 전극이 부착된 시편을 130℃로 유지된 silicone oil속에서 분극처리 하였다. 분극된 시편은 질산과 과산화수소수를 1 : 1중량비로 섞은 산수용액으로 전극을 제거후 분극축 방향으로 XRD분석을 하였다. 분극된 시편에 분극축과 직각 및 평행한 방향으로 외부 응력을 30분간 인가하였으며 인가 후 응력의 이완과정을 고려하여 1시간 동안 공기중에 방치한 후 압전제특성을 조사하였다. 그림 1에는 측정에 사용된 시편의 형태 및 응력인가방향을 나타내었다. 그림에서 검은 화살표는 시편의 분극방향을 나타내고 있으며 흰색 화살표는 응력의 인가방향을 나타내며 그림 1, a)는 외부응력이 분극방향과 평행하게, 그림 1, b)는 분극방향과 수직인 네방향에서 응력을 받고 있음을 알 수 있다. 이렇게 처리된 시편은 분극축방향으로 XRD분석을 수행하였다. 한편 시료의 내부바이어스전계는 Okazaki 등[10]이 제시한 분극반전방법을 이용하여 측정하였으며 내부응력의 크기는 Vickers 경도기를 이용하여 2.9−9.8N까지 하중을 변화시키면서 거울면 연마된 시편에 압흔을 찍은후 radial crack의 길이 변화로부터 상대 평가하였다. 이때 하중의 유지시간은 15초로 고정하였다.

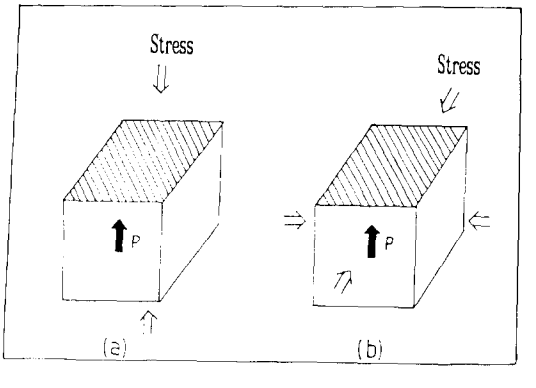

Fig. 1. Directions of poling and external stress applied to sintered PZT specimen, a) parallel and b) perpendicular direction to poling direction.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 소결시편에 인가한 응력의 크기는 PZT의 일반적인 압축파괴강도의 1% 미만으로 매우 작아 외부응력에 의한 미세균열은 생성되지 않은 것으로 판단되며 실제 연

마면의 미세조직에서도 미세균열의 생성은 관찰되지 않았다.

그림 2는 1200℃ 및 1270℃에서 2시간 소결한 시편의 미세구조를 나타내었다. 1200℃에서 소결한 시편의 평균입자 크기는 1.5㎛, 1270℃에서 소결한 경우는 7㎛정도를 나타내었으며 이때 소결밀도는 7.70~7.74g/cm³ 정도로 거의 일정하였다. 그리고 각 시편의 XRD 분석결과 결정상은 정방정계임을 확인할 수 있었다.

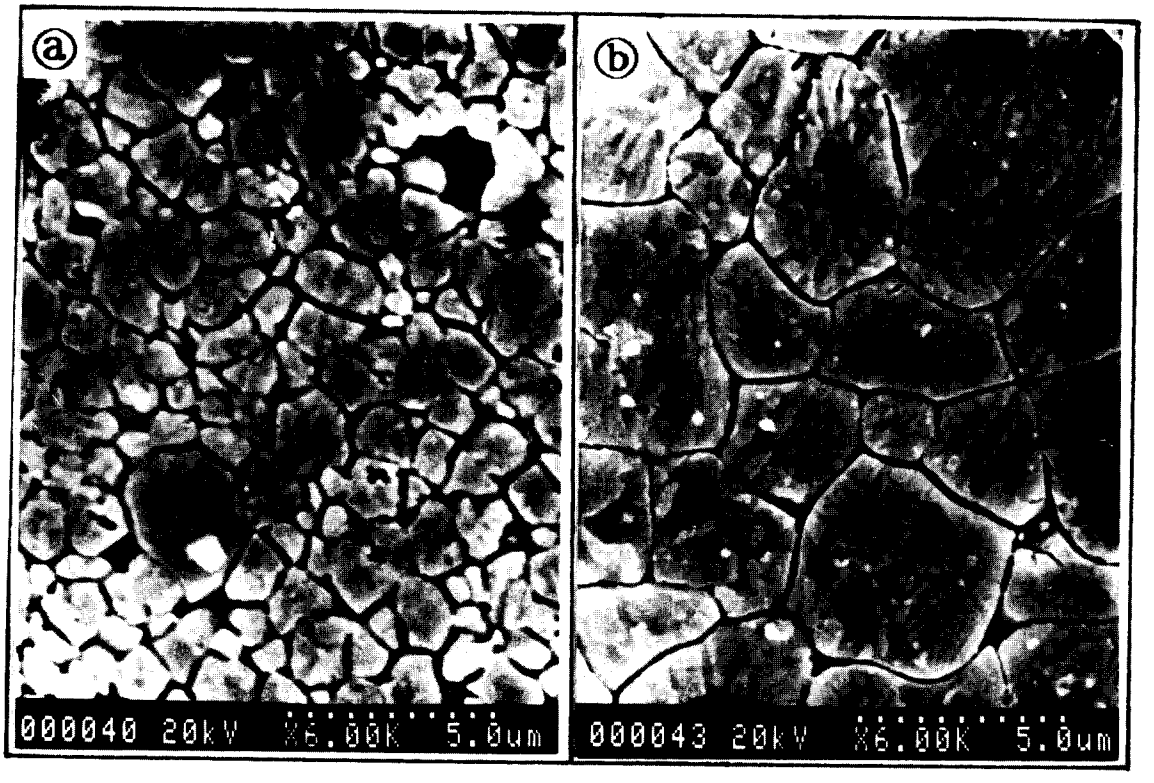

Fig. 2. Microstructures of PZT specimen sintered at a) 1200℃ and b) 1270℃ for 2 hours, respectively.

그림 3은 분극처리한 소결체를 24시간 공기중에 방치후 응력의 크기 및 방향을 달리하여 인가하였을 때 전기기계결합계수(k_{33}) 변화를 나타내었다. 압축응력이 분극축과 수직방향으로 인가되었을 때에는 그 크기가 증가함에 따라 k_{33}가 완만히 감소하는 경향을 나타내었으며, 분극축과 평행한 방향으로 인가할 때에는 30kg/cm²까지는 완만히 감소하다가 그 이상의 응력에서는 약 0.5까지 급격하게 감소하여 두 경우 모두 외부응력에 의해 k_{33}값이 감소하는 경향을 나타내었다. k_{33}의 감소폭은 입자크기가 큰 시편이 작은 시편보다 더 크게 관찰되었는데 이는 큰 입자일수록 응력을 더 많이 받게 되어 이것을 해소하기 위해 입자내부에 90°분역이 작은 입자에 비하여 상대적으로 더 많이 생성되고 따라서 외부응력에 의한 분역재배열과정에서 분역이동이 용이하여 k_{33}의 감소폭이 큰 것으로 사료된다. 이러한 현상은 외부에서 인가되는 전계

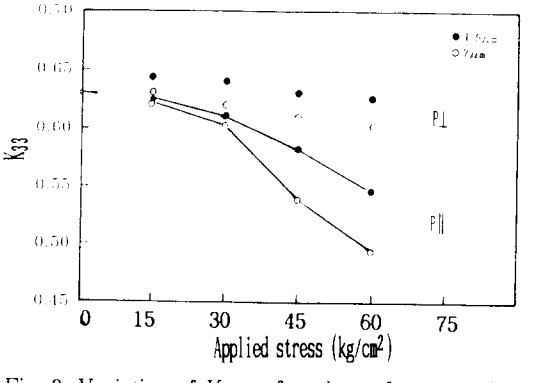

Fig. 3. Variation of K_{33} as functions of compressive stress direction and magnitude.

에 의해서 90°, 180°분역이 모두 전계방향으로 이동할 수 있지만, 기계적 응력에 의해서는 90°분역만이 이동할 수 있다는 Berincourt 등[11]의 보고와도 일치한다.

그림 4는 분극처리된 시편에 압축응력을 인가한 후 압전등가정수 가운데 Co 및 Cm의 변화를 나타내었다. 분극축과 평행하게 응력을 인가했을 때에는 Co는 증가하고 Cm은 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 분극축과 수직방향으로 응력을 인가시는 Co와 Cm 모두 감소함으로써 Cm의 경우 응력인가 방향에 따라 k_{33}의 감소와 비슷한 경향을 나타내었다. 그리고 입자크기에 따라 압전정수 증감의 기울기가 달라짐을 알 수 있었는데 이는 입자가 클수록 분역의 형성이 용이하여 외부응력에 의해 분역이 쉽게 이동하는 것으로 생각된다. 최근 손 등은[9] 분극 후 시편을 공기중에 방치했을 때와 분극방향으로 반복적인 충격을 인가했을 때 압전열화현상의 변화에 관한 실험 결과에서 k_{33}값은 모두 감소하나 등가회로상의 소자값 중 공기중 방치하였을 경우에는 Co와 Cm이 모두 감소하며, 기계적 충격을 인가하였을 경우에는 Co는 증가, Cm은 감소함을 보고 함으로써 경시열화의 경우 주로 분역내의 공간전하의 확산에 의하며, 기계적응력

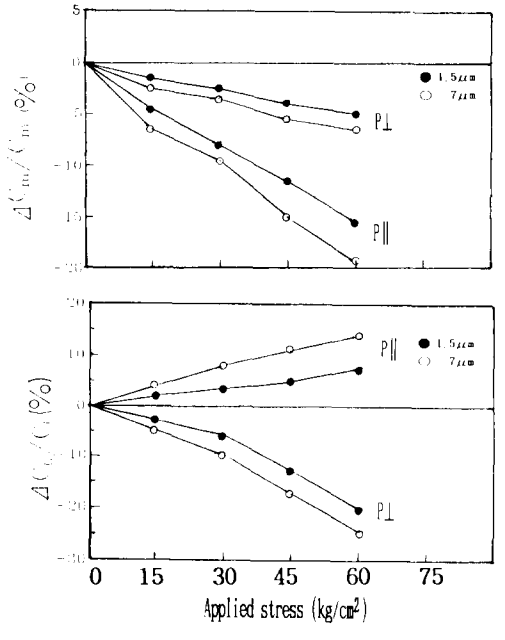

Fig. 4. Variations of Cm and Co as functions of magnitude and stress direction.

인가때의 열화는 90°분역의 재배열 때문으로 설명하였다.

그림 5는 평균입경이 약 7μm인 시편을 분극후 분극축과 수직 및 평행방향으로 외부응력을 인가한후 분극축 방향에 대하여 XRD분석을 한 결과이다. 그림에는 나타내지 않았지만 분극전 소결시편의 (200) 및 (002)면의 XRD 회절강도비율인 $I_{(200)}/I_{(002)}$는 약 2정도이나 분극직후 회절강도비는 0.8정도로 감소함으로써 분극을 통해 90°분역이 분극방향으로 배열되었음을 알 수 있었다. 그리고 분극방향과 수평방향으로 외부응력을 인가할 때에는 회절강도비가 1.5정도로 증가함으로써 전계에 의해 배열된 90°분역이 외부응력에 의해 재배열 됨을 알 수 있으며, 반면 분극방향과 수직으로 외부응력을 인가할 경우는 $I_{(200)}/I_{(002)}$회절강도비의 변화가 크지 않은 것으로 보아 분역의 재배열이 아닌 다른 열화기구가 존재할 가능성을 시사한다.

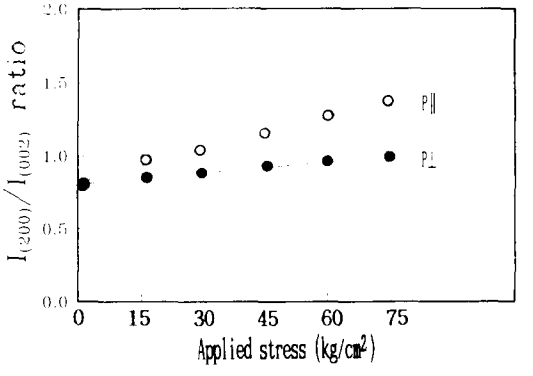

Fig. 5. Effect of external stress on XRD peak intensity ratio of $I_{(200)}/I_{(002)}$.

그림 6은 Okazaki가[10] 제시한 시편의 공간전하분극의 반분극전계(polarization reversal field) 특성을 외부응력의 방향 및 크기에 따라 나타내었다. 실험결과 분극직후 시편의 내부바이어스전계는 약 1.1kV/cm정도를 나타내었으며 외부응력이 분극방향과 수직으로 60kg/cm²인가된 경우 1.8kV/cm로 증가하였다. 그러나 분극방향과 수평으로 외부응력을 인가할 경우 내부바이어스전계는 큰 변화를 보이지 않았다. 이 내부바이어스 전계의 증가는 강유전성 자발분극(Ps)의 배열에 따라 발생한 반전계에 의해 불순물등에 의해 생성된

공간전하의 이동이 발생하여 각 분역에 존재하는 정전에너지를 최소화시키는 효과인 공간전하확산(space charge diffusion)으로 설명할 수 있으므로 분극과 수직으로 응력을 인가하는 경우의 열화현상은 공간전하의 확산으로 결론지을 수 있다.

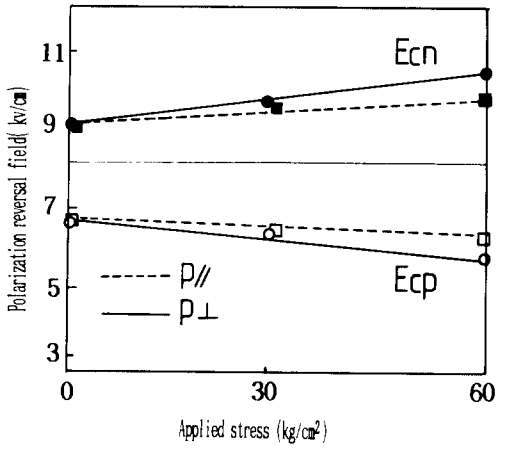

Fig. 6. Polarization reversal field as functions of perpendicular and parallel stress.

그림 7에는 입자크기 및 분극방향에 따른 내부응력의 차이를 조사하기 위해 Vickers경도기에 의한 균열의 길이로부터 $K_{Ic}-\sqrt{C}$의 관계를 나타내었다. 비교를 위해 분극전 시료의

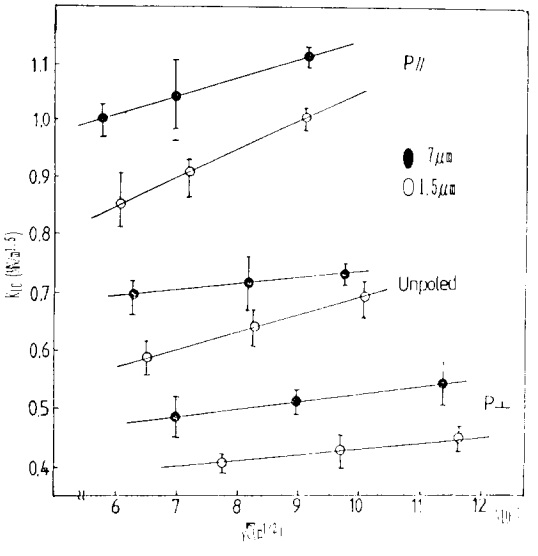

Fig. 7. Plots of K_{Ic} vs. $\sqrt{C}$ of the specimens as functions of poling conditions.

결과도 함께 나타내었다. 그래프와 기울기는 입자크기가 작은시료가 큰시료보다 크게 나타나 상대적으로 큰 내부응력이 형성되어 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

분극처리된 시편에 분극방향과 평행방향으로 외부응력을 인가할 경우 열화현상은 XRD 피크상의 $I_{(200)}/I_{(002)}$ 회절강도비가 증가하는 것으로 보아 분극재배열 현상으로 설명할 수 있다. 분극처리된 시편에 분극방향과 직각방향으로 외부응력을 인가할 경우 열화현상은 내부바이어스전계가 증가하는 것으로 보아 공간전하분극의 확산으로 설명할 수 있다. 압전성의 열화폭은 입경이 큰시료가 작은시료에 비하여 상대적으로 크게 나타났는데 이는 입자크기에 따른 시편 내부응력의 차이로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하 재료계면공학 연구센터의 지원으로 이루어진 것으로 관계제위 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E.A. Lattle, "Dynamic Behavior of Domain Walls in Barium Titanite," Phys. Rew., 98 (4) 978-984 (1955)
2. S. Ikegami and I. Ueda, "Mechanism of Aging in Polycrystalline $BaTiO_3$," J. Phys. Soc. Japan, 22 (3) 725-734 (1967)
3. P.V. Lambeek and G.H. Jonker, "The natural of domain Stabilization in Ferroelectric Perovskite," J. Phys. Chem. Solids, 47 (5) 453-461 (1986)
4. K.W. Plessner, "Aging of Dielectric Properties of Barium Titanite Ceramics," Proc. Phys. Soc., (London) 69 (4446) 1261-1268 (1956)
5. J. Stankowska and J. Stankowiski, "Aging Process in Triglycerine Sulfate," Proc. Phys. Soc., (London) 75, 455-456 (1960)
6. 岡崎 清, "セラミックス誘電體工學", 第3版, 學獻社, 東京 557-560 (1980)
7. G. Sharane and K. Sato, "Effects of Mechanical Pressure on the Dielectric

Properties of Polycrystalline Barium-Strontium Titanite," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6 20-26 (1950)

8. R.F. Brown, "Effect of Two-Dimensional Mechanical Stress on The Dielectric Properties of Poled Ceramic Barium Titanite and Lead Zirconate Titanite," Can. J. Phys., Vol. 39 (1961)
9. J.H. Shon, W.W. Jung, J.J. Kim, J.H. Kim and S.H. Cho. "The Analysis of Degradation Phenomena in Piezoelectric Ceramics by Equivalent Circuit Analysis Method," J. Kor. Ceram. Soc., 28 (5) 383-389 (1991)
10. K. Okazaki and K. Nakata, "Effect of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 56 (2) 82-86 (1973)
11. D. Berlincourt and H.A. Krueger, "Domain Processes in Lead Titanite Zirconate and Barium Titanate Ceramics," J. Appl. Phys., 30 (11) 1804-1810 (1959)