

PZT 세라믹스의 전기기계결합계수 온도 안정성에 관한 연구

이개명^{1,a}

¹ 제주대학교 전기공학과

Temperature Stability of Electro-mechanical Coupling Factors of PZT Ceramics

Gae-Myoung Lee^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

(Received November 29, 2013; Revised December 17, 2013; Accepted December 20, 2013)

Abstract: In this paper, PZT piezoelectric ceramic specimens with 4 compositions (Zr/Ti=50/50, 53/47, 56/44, 58/42) in Pb(Zr,Ti)O₃ system were fabricated. We studied effects of poling strength and thermal aging on the temperature characteristics of eletromechanical coupling factor k₃₁ of the specimens, which were poled with the DC electric fields, 1.5, 2.5 and 3.5 kV/mm respectively and thermally aged for an hour at 200°C. The eletromechanical coupling factor k₃₁ of the specimen with the composition Zr/Ti= 53/47, nearest to the morphotropic phase boundary decreased the most greatly, irrelevant to the intensity of poling field, due to 1st thermal aging. And the temperature coefficient of eletromechanical coupling factor k₃₁ was (-) in the tetragonal phase composition and (+) in the rhombohedral phase composition, which is reverse in the temperature coefficient of resonance frequency. It is interesting that eletromechanical coupling factor k₃₁ of PZT ceramics is shown to be able to increase as temperature increase in the interval -20~80°C.

Keywords: Temperature stability, Eletromechanical coupling factor, Energy harvesting, Length extensional vibration mode, Thermal aging, Poling field

1. 서론

압전세라믹스를 이용하는 새로운 응용 분야로서 압전 에너지하베스팅 (energy-harvesting)에 관한 연구가 활발히 전개되고 있다. 에너지 변환소체로서 아직도 압전 특성의 온도 안정성과 경시 안정성이 우수한 PZT계열의 재료가 주류를 이루고 있다 [1-5]. 그간 PZT 압전세

라믹스를 공진자와 필터와 같은 통신 소자로서 응용함에 있어서는 통신소자의 동작주파수 안정성이 매우 중요하였기 때문에 PZT 세라믹스의 안정성 연구에서도 소체의 공진주파수 안정성에 관한 연구가 중심이 되었다. 그러나 에너지 하베스팅 변환 소자로서 PZT 세라믹스를 이용함에 있어서는 PZT 소체의 전기기계 에너지 변환 효율을 나타내는 재료상수인 전기기계결합계수 (electro-mechanical coupling factor)의 안정성 중요하다. 본 연구에서는 PZT 세라믹스의 전기기계결합계수의 온도안정성을 조사하고자 한다.

소성된 직후 압전세라믹스는 미시적으로는 자발분극이 한 방향으로 배열한 분극 (polarization)이 존재하지

a. Corresponding author; myounglk@jejunu.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

만 각각의 분역이 무질서한 배열로 인해 서로 상쇄되어서 거시적으로는 분극이 나타나지 않고 압전성도 띠지 않는다. 따라서 소성된 시편에 강한 직류고전압을 일정 시간 인가하면 각각의 결정 입자 내에 있는 자발분극의 방향이 가해진 전계 방향으로 재배열하게 되며 전계를 제거하더라도 이 상태는 상당 부분 유지하게 되어 시편이 압전성질을 나타내게 된다. 이때 전체적인 분극의 크기는 전계방향의 성분 합이 되어 매우 큰 분극이 존재하게 된다. 이런 과정을 분극 (poling)이라 하며 다른 물질도 변화시킨다 [6]. 이 과정 중에 분역이 재배열하면서 입자간에 스트레스가 발생한다. 이러한 내부스트레스와 결정의 불완전성, 첨가물 등에 의해 발생하는 공간전하분극이, 압전세라믹스가 갖는 특성의 시간경과와 온도 변화에 대한 안정성에 영향을 미치는 것으로 설명되고 있다 [7-9].

PZT 세라믹스 응용소자의 동작 특성 안정성을 확보하기 위해 일반적으로 행해지는 방법 중의 하나가 분극 후의 열 에이징 처리이다. 이를 강제 열 에이징이라고도 하며, 이러한 처리를 통해 분극 후 시편이 갖게 되는 불안정한 내부 스트레스를 해소시킴으로써 다소 소극이 되더라도 시편이 안정된 분역 구조를 갖게 되어 온도 변화와 시간 경과에 따른 시편 특성의 변동이 작게 된다 [10,11].

통상적으로 PZT 압전세라믹스를 기관으로 선택함에 있어 에너지 변환효율이 우수한 조성상의 상경계 부근 (morphotropic phase boundary)의 조성을 선택한다. 본 연구에서는 모르포트로픽상경계와 부근 정방정계와 능면체정계에 속한 조성을 선택하여 시편을 제작하고 이들 시편의 전기계결합계수의 온도 특성에 대해 분극전계와 열 에이징 처리가 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제작

본 실험에서는 그림 1과 같은 과정으로 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 세라믹스의 Zr/Ti비가 50/50, 53/47, 56/44, 58/42인 조성의 분말을 산화물혼합법으로 제조하고, 이 PZT 분말을 보통 소성법으로 시편을 제작하였다. 혼합된 원료는 150°C 온도에서 10시간 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 넣고 850°C에서 2시간 동안 1차 열처리를 하였으며, 1차 열처리된 시료에 소결 도중 휘발하는 PbO 성분을 보충하여 2차상의 석출을 억제하고 소결 시에 액상으로 존재하여

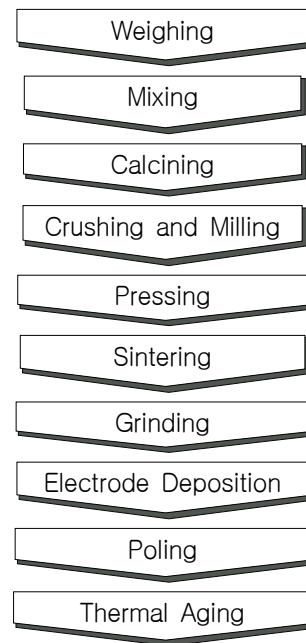


Fig. 1. Fabrication process of specimens.

시편의 치밀화가 촉진되도록 1 wt% 과잉 PbO를 첨가하였다 [12].

분쇄된 시료에 5%의 PVA액을 5 wt% 첨가하여 사각 몰드에 넣고, 프레스를 이용해 0.75 ton/cm²의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 650°C에서 2시간 동안 유지하여 결합체를 제거하였고, 150°C/h의 승온 속도로 상승시켜 1200°C에서 3시간 유지한 후 400°C까지 150°C/h로 강온하고, 그 이후로는 전기로 안에서 자연 냉각시켜 2차 열처리를 하였다. 소성이 끝난 시편은 일본 EMAS-6004 규격 [L/w≥4, w/t≥3, L≥12]에 맞도록 1 mm 두께로 연마하여 은전극을 도포하였다 [13]. 밀도가 약 7.4 g/cm³ 이상인 시편을 측정에 사용하였다.

시편에 직류전압을 인가하여 80°C 실리콘유 중에서 30분간 분극 처리를 하였으며, 시편의 윗면과 아랫면을 단락시킨 상태에서 200°C에서 1시간 동안 유지시켜 열 에이징 처리를 실시하였다.

2.2 측정

제작된 시편의 밀도와 등가회로상수에 대한 온도 특성을 측정하였다. PC, 항온조와 Network-Analyzer HP5100a를 사용하여 그림 2와 같은 측정 시스템을 구성하여 길이 진동 모드의 대해 온도 특성을 조사하였다.

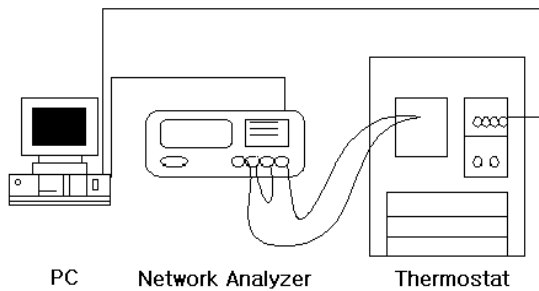


Fig. 2. System measuring temperature characteristics.

Table 1. Symbols of the specimens. T. A.: thermal aging.

	Intensity of Poling Field		
	3.5[kV/cm]	2.5[kV/cm]	1.5[kV/cm]
Before 1st T. A.	3.5 kV-B1	2.5 kV-B1	1.5 kV-B1
After 1st T. A.	3.5 kV-A1	2.5 kV-A1	1.5 kV-A1
After 2nd T. A.	3.5 kV-A2	2.5 kV-A2	1.5 kV-A2

항온조 내부에 또 다른 밀폐 금속상자를 설치하고 그 안에 측정 시편과 온도 센서를 설치해 측정함으로써 냉기와 열기가 직접 센서와 시편에 접촉하지 않도록 하여 측정 정확도를 높였다. 온도 특성의 측정은 항온조의 온도를 -20℃에서 80℃까지 2~3℃/min의 속도로 상승 시키면서 매 10℃마다 시편 특성을 측정하였다. 열 에이징 처리한 시편은 열 에이징 처리 후 24시간이 경과된 뒤 측정을 실시하였다.

분극전계의 크기와 열 에이징 처리에 의해 전기기계 결합계수가 온도 변화에 따라 어떻게 변화하는지 조사하였다. 분극전계의 크기는 센치미터 두께 당 1.5, 2.5, 3.5 kV로 구분하였으며, 열 에이징 처리 전, 1차 열 에이징 후, 2차 열 에이징 후 전기기계결합계수의 변화를 측정하였다. 각 조건에 따른 시편의 기호 표기는 표 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 일정 온도 구간 반복 측정에 따른 k_{31} 의 열화

분극된 PZT 세라믹스의 특성은 열 충격에 취약하다. 그림 3은 분극된 Zr/Ti=53/47 조성 세라믹스 시편의 k_{31} 값을 -20~80℃ 온도 구간에서 연속해서 10회 반복 측

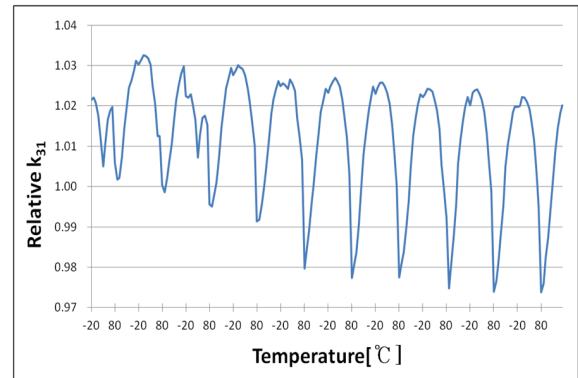


Fig. 3. Changing shape of relative electro-mechanical coupling factor k_{31} according to measurement times between -20~80℃. Reference value of relative k_{31} is the one of k_{31} at 30℃.

정한 결과이다. 1회 30℃에서 측정된 k_{31} 값을 기준으로 상댓값으로 나타내었다. 측정 온도에서의 열 충격이 시편 특성을 열화시킴을 볼 수 있다. 5회까지는 급격히 열화가 일어나고, 이후 열화가 서서히 일어남을 알 수 있다. 첫 번째 사이클에서 -20℃부터 80℃까지 전기기계결합계수는 2% 정도 변화하는데 10번째 사이클에서 80℃부터 -20℃까지 4.5% 이상 변화한다. 한 사이클에서 전기기계결합계수의 최댓값과 최솟값도 측정 횟수가 증가할수록 감소함을 알 수 있다.

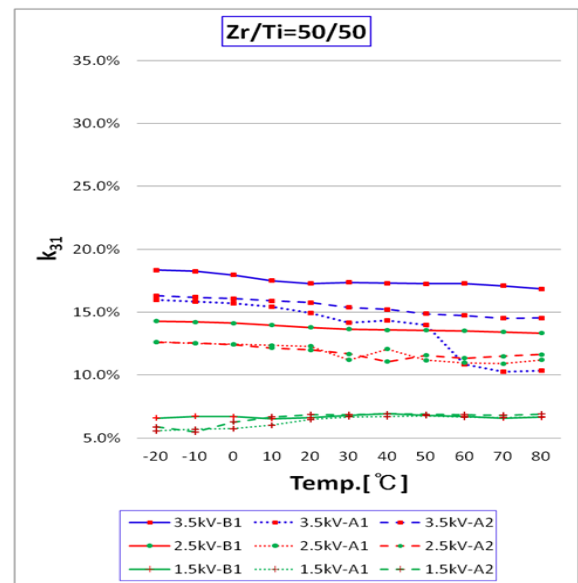


Fig. 4(a). Zr/Ti=50/50.

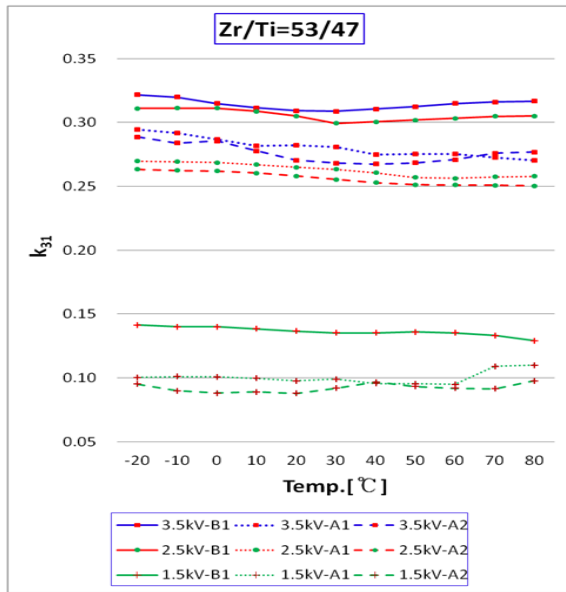


Fig. 4(b). Zr/Ti=53/47.

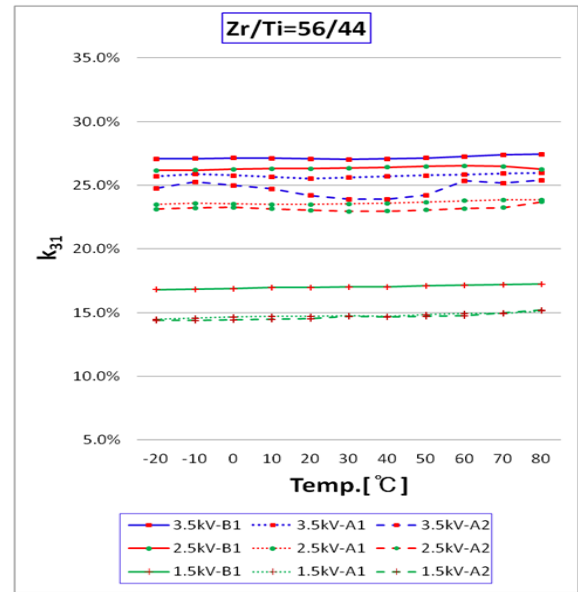


Fig. 4(c). Zr/Ti=56/44, temperature characteristics of electro-mechanical factors according to the magnitude of poling electric field and the state of thermal aging.

3.2 열 에이징과 분극전계의 크기가 전기기계결합계수 온도 특성에 미치는 영향

모포트로픽 상경계 부근의 3조성, Zr/Ti=50/50, 53/47, 56/44에 대해 분극전계의 크기와 열 에이징 처리 유무에 따른 전기기계결합계수의 온도 의존성을 조사하였다. 이 결과를 그림 4(a), (b), (c)에 각각 나타내었으며, 비교를 위하여 이들 그래프에서 세로축 값을 같은 척도로 고정하였다.

이 결과를 분석하여 보자. 모포트로픽 상경계에 제일 가까운 조성인 Zr/Ti=53/47 시편의 경우가 분극전계에 관계없이 1차 열처리에 의해 전 온도 구간에서 전기기계결합계수가 상대적으로 제일 크게 감소하였다. Zr/Ti=50/50 : 3.5 kV-B1 시편과 Zr/Ti=56/44: 3.5 kV-B1 시편의 경우 1차 열처리에 의한 전기기계결합계수의 감소 폭이 온도에 따라서 다르다.

1차 열처리 후 전기기계결합계수 변화량과 2차 열처리 후 전기기계결합계수의 변화량을 비교하여, 2차 열처리 후 전기기계결합계수의 변화량이 1차 열처리 후 전기기계결합계수변화량에 비해 크게 작을 때 1차 열처리에 의해 전기기계결합계수의 온도 안정성이 개선된 것으로 판정할 수 있다. Zr/Ti=50/50: 3.5 kV-B1 시편, Zr/Ti=50/50: 1.5 kV-B1 시편과 Zr/Ti=56/44: 3.5 kV-B1 시편의 경우를 제외하고는 1차 열처리에 의해 전기기계결합계수의 온도 안정성이 개선되었다.

Zr/Ti=50/50: 1.5 kV-B1 시편의 경우는 1차, 2차 열처리에 의해 전기기계결합계수 온도 특성이 크게 변화하지 않았다.

3.3 상경계 부근에서의 전기기계결합계수 온도 특성

각 조성별 온도 변화에 따른 전기기계결합계수의 변화를 좀 더 자세하게 분석한 결과를 그림 5에 나타내었다. 3.5 kV/cm로 분극되고 열처리 전 Zr/Ti=50/50, 53/47, 56/44, 58/42 시편의 상대 전기기계결합계수 온도 특성 곡선과 그것들의 선형추세선을 그림 5(a), (b)에 나타내었다. 상대 전기기계결합계수 온도 특성 곡선을 구하기 전에 각 시편들간에 전기기계결합계수의 절대 크기 비가 보존되도록 Zr/Ti=50/50, 56/44, 58/42 시편 전기기계결합계수의 온도 평균값이 Zr/Ti= 53/47 시편의 온도 평균값과 같아지도록 수직축 (k_{31} 축) 상에서 평행 이동시켰다. 이런 후 같아진 전기기계결합계수 평균값으로 나누어 상대 전기기계결합계수를 구하였다. 이렇게 구해진 상대 전기기계결합계수의 온도 특성 곡선을 그림 5(a)에 나타내었다. 또, 각 조성별 분명한 추세를 보기 위하여 선형추세선을 구하여 그림 5(b)에 나타내었다.

이 결과로부터 모포트로픽 상경계를 중심으로 정방정계 조성은 -20~80°C 구간에서 온도 증가에 따라 전기

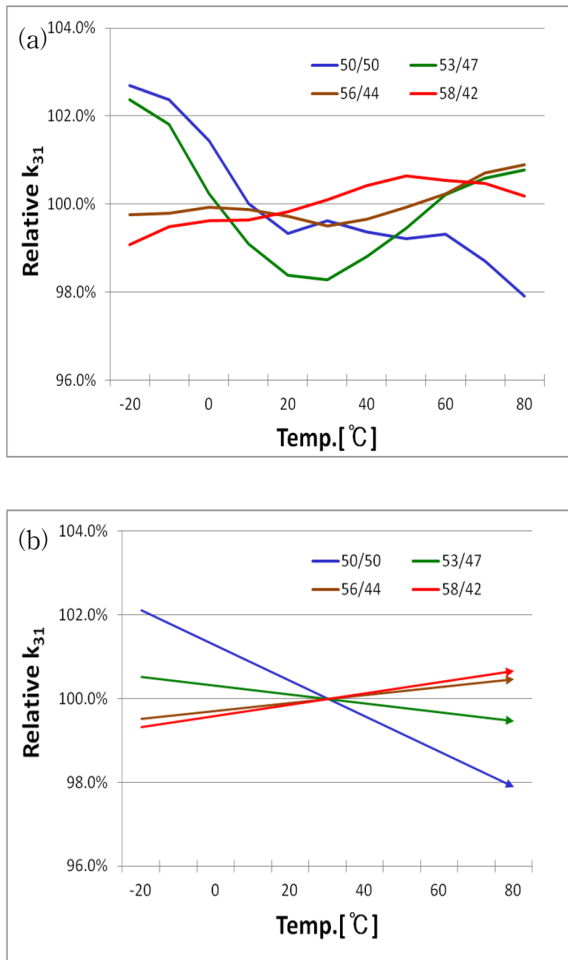


Fig. 5. Temperature characteristics of k_{31} of the 3.5kV-poled and not thermally aged specimens. The relative k_{31} curves parallel-shifted in the vertical axis in order that all composition specimen have the same average value. (a) temperature characteristics of relative k_{31} and (b) linear trend lines of relative k_{31} .

기계결합계수 k_{31} 이 감소하고 능면체정계 조성은 소폭 증가한다. 상경계에 제일 가까운 Zr/Ti=53/47 조성은 온도 변화에 따라 평균적으로는 전기기계결합계수 k_{31} 의 온도계수 제일 작으나 그림 5(a)의 결과는 낮은 온도에서 전기기계결합계수 k_{31} 이 감소하다가 30°C를 넘어서면서 증가하는 양상을 보여주고 있다. Zr/Ti=53/47 조성이 실제적으로는 -20~80°C 구간에서 전기기계결합계수 k_{31} 의 변동 폭이 Zr/Ti=50/50 조성만큼 크며, 단위 온도 당 전기기계결합계수 k_{31} 의 변동률이 제일 크다. 반면에 PZT 상경계 조성에서의 공진주파수 온도계수에 관한 연구에서 상경계 조성에서 온도 변화에 따라 공진주파

수는 변동 폭이 제일 적고 온도계수도 영에 가까운 값을 갖는다 [14,15]. 아울러 큰 차이점은 공진주파수와 전기기계결합계수의 온도계수가 각 조성에서 반대로 나타나는 것이다. 언급한 기존 연구에서 공진주파수는 정방정계 조성, 즉 Zr/Ti =50/50 조성에서 온도계수가 (+)값이고, 능면체정계 조성, 즉 Zr/Ti=56/44 조성에서 온도계수가 (-)값이었으나, 반면에 본 연구의 결과에서 전기기계결합계수는 정방정계 조성, 즉 Zr/Ti=50/50 조성에서 온도계수가 (-)값이고, 능면체정계 조성, 즉 Zr/Ti=56/44 조성에서 온도계수가 (+)값임을 보여주고 있다. Zr/Ti=56/44, 58/42 조성에서 -20~80°C구간에서 온도가 증가함에도 전기기계결합계수가 소폭이지만 증가한다는 사실은 흥미롭다.

본 연구에서는 기존 PZT계열 세라믹스의 연구에서 크게 중시되지 않았던 전기기계결합계수의 온도 특성을 조사 분석하였다. 압전소체를 에너지 하베스팅 분야에서 에너지 변환소자로서 응용함에 있어서는 에너지 변환 척도가 되는 전기기계결합계수의 안정성은 매우 중요하다. 전기기계결합계수가 제일 큰 모포트로픽 상경계 부근 영역 조성에 대해서 분극전계, 열 에이징 처리 유무가 전기기계결합계수의 온도 특성에 미치는 영향이 조사되었으며, 이 연구의 결과는 에너지 하베스팅 연구에서 에너지 변환 소자로서 PZT조성을 선택하고 소체를 준비하는데 참고가 될 수 있을 것이다.

4. 결론

모포트로픽 상경계 부근의 Zr/Ti 조성비와, 분극전계의 크기 그리고 열 에이징 처리가 PZT 시편의 전기기계결합계수 온도 특성에 미치는 영향을 조사한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열 에이징 처리가 되지 않은 상경계 조성 시편의 경우 온도 특성 측정 시 받게 되는 열 충격에 의해서도 전기기계결합계수의 열화가 진행될 수 있다.
2. 열 에이징 처리 전 시편의 경우 전기기계결합계수가 -20~80°C 구간에서 4.5% 이상의 변동 폭을 가질 수 있다.
3. 모포트로픽 상경계에 제일 가까운 조성인 Zr/Ti=53/47 시편의 경우가 분극전계에 관계없이 1차 열처리에 의해 전 온도 구간에서 전기기계결합계수가 상대적으로 제일 큰 폭으로 감소하였다.
4. PZT세라믹스의 전기기계결합계수는 공진주파수와는 정반대로 능면체정계 조성의 시편에서 온도계수 (-), 정방

정계 조성 시편에서 (+)의 값을 갖으며, 모포트로픽 상 경계에 제일 가까운 조성에서도 온도계수의 변동 폭이 매우 크다.

감사의 글

이 논문은 2013학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] M. K. Kim, B. M. Hwang, J. H. Jeong, N. K. Min, and K. H. Kwon, *J. KIEEME*, **24**, 515 (2011).
- [2] D. Y. Cha, S. J. Lee, and S. P. Chang, *J. KIEEME*, **24**, 416 (2011).
- [3] X. Chen, S. Xu, N. Yao, and Y. Shi, *Nano Lett.*, **10**, 2133 (2010).
- [4] N. Chidambaram, A. Mazzalai, and P. Muralt, *Ultrasonics*, *IEEE Transactions on Ferroelectrics and Frequency Control*, **59**, 1624 (2012).
- [5] N. Chidambaram, A. Mazzalai, D. Balma, and P. Muralt, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **60**, 1564 (2013).
- [6] B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, London and New York, 1971) p. 72.
- [7] N. Uchida and T. Ideda, *J. of Appl. Phys.*, **6**, 265 (1971).
- [8] K. Okazaki, *Ceramic Engineering For Dielectrics*, 3rd ed (Gakkensha, Tokyo, 1970) p. 1236.
- [9] M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9**, 1236 (1970).
- [10] G. M. Lee, B. H. Kim, C. G. Hwang, C. H. Kang, and D. H. Hyun, *J. KIEEME*, **15**, 858 (2002).
- [11] G. M. Lee and B. H. Kim, *J. KIEEME*, **18**, 43 (2005).
- [12] J. H. Lim, J. H. Kim, and S. H. Cho, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**, 581 (1993).
- [13] *Japan Electronic Material Manufacturers Association Standard, EMAS-6004* (1982).
- [14] H. Banno and T. Tsunooka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6**, 954 (1967).
- [15] J. B. Yang, W. S. Yang, and G. M. Lee, *Trans. KIEE*, **57**, 1213 (2008).