

입자의 크기가 PZT 세라믹스의 열화현상에 미치는 영향

정우환 · 김진호 · 조상희

경북대학교 무기재료공학과
(1991년 8월 23일 접수)

The Effects of Grain Size on the Degradation Phenomena of PZT Ceramics

W.H. Jung, J.H. Kim and S.H. Cho

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University
(Received August 23, 1991)

요 약

본 연구는 MPB 근방의 조성을 갖는 PZT 세라믹의 경시압전열화에 미치는 결정입경의 영향을 조사하고 그 열화기구를 고찰한 것이다. 시편을 분극 처리 후 시간의 경과에 따른 내부바이어스 전계 및 내부응력의 변화를 분극반전법, XRD 및 Vickers 압자법으로 관찰하였다. 분극 처리된 시편의 경시 열화폭은 입경이 큰 시료가 작은 시료에 비하여 상대적으로 컸으며 동일한 열화시간에서는 공간전하 확산에 의한 내부바이어스 전계는 입경이 작은 시료일수록 컸으나, 입경에 무관하게 내부바이어스 전계의 경시변화는 관찰되지 않았다. 한편 X-선 회절피크의 강도비 및 파괴 양상실험에서 경시변화가 뚜렷이 관찰되어 본 실험의 시료에서는 분역 재배열기구가 주를 이룸을 알 수 있었다. 전반적으로 입경이 큰 시료가 작은 시료에 비해 분극재배열을 통한 내부응력의 해소가 용이하므로 경시압전열화속도가 빠른 것으로 사료 된다. 따라서 시료의 열화에 대한 공간전하확산의 기여도는 시료의 입경 및 조성에 의해 크게 영향을 받을 수 있으므로 압전체에서의 열화기구를 평가할 때는 내부바이어스 전계의 크기 및 변화양상뿐 아니라 분역재배열에 따른 응력해소양상을 동시에 고려해야 함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The effect of grain size on the time-dependent piezoelectric degradation of a poled PZT of MPB composition $Pb_{0.988}Sr_{0.012}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ with 2.4 mol% of Nb_2O_5 was studied, and the degradation mechanism was discussed. Changes in the internal bias field and the internal stress both responsible for the time-dependent degradation of poled PZT were examined by the polarization reversal technique. XRD and Vickers indentation, respectively. The piezoelectric degradation increased with increasing time and grain size, and the internal bias field due to space charge diffusion decreased with increasing grain size of poled PZT. The internal bias field, however, was almost insensitive to the degradation time regardless of the grain size. On the other hand, both the x-ray diffraction peak intensity ratio of (002) to (200) and the fracture behavior including the crack propagation support that the ferroelectric domain rearrangement of larger grain size showed rapid relaxation of the internal stress compared with smaller one, which is thought the origin of the larger piezoelectric degradation in the former. In conclusion, the contribution of space charge diffusion on the piezoelectric degradation of PZT is strongly dependent on both the grain size and the composition. Thus, the relaxation of internal stress due to the ferroelectric domain rearrangement as well as the amount and time-dependence of the internal bias field due to space charge diffusion should be considered simultaneously in the degradation mechanism of PZT.

1. 서 론

압전성이란 전기적에너지를 기계적에너지 혹은 그 역

으로의 변환을 가능케 하는 성질을 말한다. 1950년대 PZT라는 우수한 압전체가 발견된 이래 이의 압전성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되어 왔는데, 특히

여러 종류의 물질을 소량 첨가함으로써 압전 및 유전 특성을 향상시키려는 시도가 연구의 주류를 이루고 있다.¹²⁾

BaTiO₃, PZT 등 강유전체 세라믹스는 소결 후 냉각 시에 큐리온도를 지나면서 상유전성인 입방정에서 강유전성인 정방정으로 상전이를 일으키게 되는데, 이 때 결정격자는 a축 방향으로 줄어들고 c축 방향으로는 늘어나서 결과적으로 c축을 분극축으로 한 자발분극이 유도된다. 이 과정에서 발생하는 내부응력과 정전에너지는 결정입자내에 분역구조를 형성함으로써 최소화되는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾

강유전체 재료의 특성은 이러한 분역의 생성 및 그 구조와 밀접한 관계를 가지고 있다. 일반적으로 분역구조는 인접한 분역간의 분극방향에 따라서 90°와 180° 분역으로 나누어 지는데 특히 90° 분역의 생성은 상전이에 의한 내부응력의 해소에 유리하다고 알려져 있다.⁵⁾ 또한 소결직후의 처너시료에 외부전체를 인가하면 결정입자내의 분역들이 재배열함으로써 분극을 가지게 되며 결과적으로 분역간의 상호에너지의 증가에 따른 내부응력이 형성된다.

분역이 물성에 미치는 영향에 대한 연구는 주로 단결정을 대상으로 하여 많이 행하여져 왔으며, 다결정세라믹스의 경우는 BaTiO₃에 관한 분역 관찰법이 발견된 이후 활발한 연구가 행해지고 있는데 PZT에 관하여서는 Gerson⁶⁾의 연구보고가 있다.

그러나 유전 및 압전특성이 우수한 재료라도 실제적인 문제를 고려할 때 주요한 평가항목으로 고려되는 것이 소자의 열화현상이다. 압전열화현상은 분극에 의해 발생된 시료내부의 응력이 해소되는 과정에서 전기적 특성이 저하되는 현상을 말하는데⁷⁾, 압전 재료의 광의적 열화현상이란 시간의 경과에 따라 강유전체에서 상유전체로 전이되거나 또는 일시적인 열, 전기 혹은 기계적 충격이 가해짐에 따라 재료의 물성이 변화하는 것을 말한다.^{8,9)}

실제로 BaTiO₃ 및 PLZT 등의 강유전체에서의 압전 열화현상에 관하여 다수의 연구결과가 보고되고 있다.^{10,11)} 이러한 압전세라믹스의 전기적 특성의 열화를 억제하기 위하여 조성의 제어, 제조 공정의 개발 등이 시도되고 있으며, 이와 병행하여 경시변화기구에 대한 해석 또한 활발히 진행되고 있다. 지금까지 제안된 열화기구를 보면 Okazaki¹²⁾, Takahashi 등¹³⁾이 보고한 공간전하효과가 있는데 Okazaki는 시간의 경과에 따라 분극량이 줄어드는 것을 분역의 이동이 아닌 입계 부근의 공간전하 축적에 기인한다고 보고하였으며, Takahashi는

PZT 세라믹스에서 첨가제의 종류에 따라 공간전하가 재료의 분극효율에 영향을 미친다고 보고하였다. 그러나 일반적으로 열화과정을 분역의 안정화과정으로 해석하는 견해가 지배적인데 분역안정화기구의 대표적인 예로는 90°와 180° 분역이 생성된 후 이들이 이동함에 따라 분역구조가 평형상태를 이루는 소위 열적안정화기구^{14,15)}를 들 수 있는데 이때 180° 분역보다는 90° 분역이 안정화에 더욱 효과적이라 알려져 있다¹⁶⁾. 이처럼 강유전체의 유전손실 등의 열화에 대하여는 아직까지 견해가 일치하지 않고 있지 않으며 이들 이론을 뒷받침할 수 있는 실험 결과가 부족한 실정이다.

압전특성의 측정방법으로 가장 보편적인 것은 공진 주파수 부근의 등가회로를 이용하는 방법이다¹⁷⁾. 이 방법은 공진자 등가회로의 각 소인자가 상호 연관된 공진 및 반공진 현상을 이용하여 전기기계결합계수(Kp) 및 기계적품질계수(Qm) 등의 압전계수를 계산해 내고 있다. 공진 및 반공진 주파수를 결정하는 소인자들의 값은 소결체의 조성, 미세조직, 전극의 형태 등에 의해서 달라지게 되는데¹⁷⁾ 이들 요소들이 압전계수에 미치는 영향에 대하여는 많이 연구가 되었으나 PZT 세라믹스의 열화과정을 등가정수변화와 연관시켜 해석한 예는 드문 실정이다. 최근 손 등¹⁸⁾이 PZT 세라믹스의 분극처리후 상온에서 방치시와 기계적응력 인가시 발생하는 등가회로상의 소인자의 크기 변화를 조사하여 압전체의 열화 현상을 비교 설명하였다.

본 연구에서는 결정인자의 크기가 다른 PZT 세라믹스를 제조, 분극후 가열시키면서 소자의 등가 소인자, 내부 바이어스전계, Microvickers 경도기를 이용한 내부응력 및 파괴거동의 변화를 관찰함으로써 경시압전열화기구의 해석을 시도하였다.

2. 실험방법

원료분체로는 SrCO₃가 1.2 mol%, Nb₂O₅가 2.4 mol% 첨가된 상경계 부근의 PZT 분말을 사용하였으며 그 조성은 Pb_{0.988}Sr_{0.012}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃였다.

하소 분말을 분무건조기를 사용하여 평균입경이 100 μm 정도의 과립을 제작하였다. 2000 kg/cm²의 성형압력을 인가하여 1.8 mm×10 mmΦ의 원판형 성형체를 제작하였다. 성형체는 500°C에서 6시간 가열하여 유기물을 소각후 시료와 동일한 PZT 분말속에 묻어서 각각 1220, 1240, 1260°C에서 2시간 소결하였으며 이때 승온속도는 200°C/h였다. 소결체는 두께를 1.5 mm로 연마후 양면에 은전극을 부착하였다. 이때 소결체의 수축율의

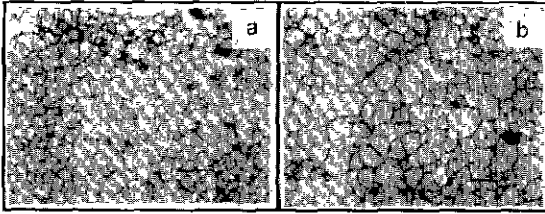


Fig. 1. Microstructure of the PZT specimens sintered at (a) 1220°C and 1260°C for 2hr, respectively. (bar=10 μm).

차이에 의하여 시료직경의 변화로 소자의 정전용량의 차이가 발생할 수 있기 때문에¹⁷⁾ 전극의 직경을 8mm로 부착하였다. 분극처리는 130°C로 유지된 silicone oil속에서 1~3kV/mm의 직류 전계를 1~30분간 인가하였다. 소결체의 밀도는 수증침투법으로, 미세구조는 시편을 연마후 화학적 부식방법으로 에칭후 광학현미경으로 관찰하였다. 결정립의 크기는 선형교차법¹⁹⁾을 이용하였다. 또한 소결시 PbO의 휘발에 의한 2차상 생성여부^{20,21)} 및 분극후의 결정변화를 조사하기 위하여 x-선 회절분석을 행하였다. 분극 처리한 시료의 양극과 음극을 단락시킨 후 silicone oil bath속에서 100°C로 유지시키면서 열화시켰다. 열화처리된 시료의 압전정수는 Impedance Gain Phase Analyzer(HP4194)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 또한 시료의 내부 바이어스전계를 측정하기 위하여 Okazaki 등²²⁾이 제시한 분극반전 방법을 이용하였으며 Vickers 경도기를 사용하여 2.9~9.8N까지 하중을 변화시키면서 시편의 분극방향과 수직인 방향으로 indentation을 행한 후 crack의 길이로부터 내부응력을 계산하였다²³⁾. 이때 하중유지 시간은 15초였다. 시료의 열화에 따른 파괴거동 변화를 관찰하기 위하여 시편에 다이아몬드 커터를 사용 precrack을 발생시킨 후 동일한 하중으로 파괴시켜 SEM으로 5군데 이상의 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 1220°C와 1260°C에서 2시간 소결한 PZT 시료의 미세구조를 나타내었다. 소결체의 입도분포는 비교적 고르며 대부분의 기공이 입계에 분포하는 치밀한 구조를 이루고 있음을 알 수 있었다. 시료의 기공율은 3.6% 정도이며 소결밀도는 7.72 g/cm³ 정도로 일정하였다. 1220°C 및 1260°C에서 소결한 시료의 평균입경의 크기는 각각 4.8, 8.6 μm로 약 1.8배 정도 증가하였다. X-선 분석결과 ZrO₂와 같은 2차상의 석출은 발견되지

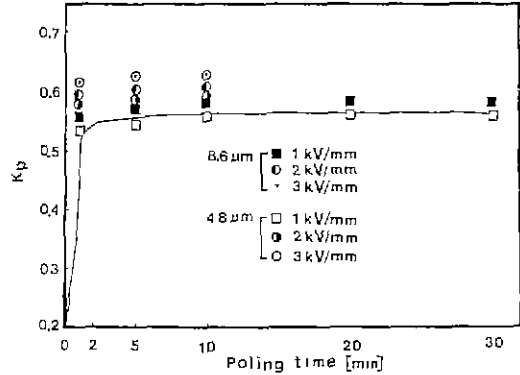


Fig. 2. Effects of poling time and field intensity on Kp of the PZT.

않았으며 격자의 tetragonality도 1.022로 일정하여 소결시의 PbO의 휘발이 매우 적었음을 확인할 수 있었으며, 결정상은 정방정계로서 조성 변태 상관계 효과는 없는 것으로 나타났다. 소결온도가 1220°C이하인 경우 입성장이 거의 일어나지 않아 분극처리가 되지 않았으며, 1300°C 전후일 경우에는 tetragonality의 변화가 관찰되었다. 따라서 본 실험의 소결온도는 1220°C 및 1260°C로 하였다.

그림 2에는 소결체를 분극 처리시 분극전계 및 시간에 따른 전기기계결합계수(Kp)의 변화를 나타낸 것이다. 동일 시료에서 분극전계가 증가할수록 Kp는 증가하며 분극시간이 10분까지는 급격히 증가후 그 이상에서는 거의 포화됨을 알 수 있었다. 분극전계가 2kV/mm 이하일때는 입경의 크기가 증가함에 따라 Kp는 증가하는 경향을 나타내었으나 3kV/mm에서는 입경의 크기에 관계없이 동일한 값을 나타내었다.

이와같은 Kp에 관한 결정입경 및 분극전계의 상관성은 다음과 같이 설명할 수 있다. 먼저 비교적 낮은 분극전계를 인가한 경우 입경이 클수록 분극의 재배열이 용이하므로 동일한 분극조건에서의 Kp값은 증가하게 된다²⁴⁾. 분극전계가 높은 경우에는 입경이 증가할수록 분극시 미세균열이 발생할 가능성이 커지므로 미세균열의 발생에 의한 공간전하의 생성이 Kp의 저하를 초래한다고 보고 되어있다^{25,26)}. 그러나 본 실험의 경우 분극전계가 2kV/mm에서 3kV/mm로 증가함에 따라 Kp값도 증가하였으므로 분극처리시 미세균열이 생성되었다고 보기는 어렵다. 따라서 분극전계가 3kV/mm일때 Kp가 시료의 입경에 무관하게 동일한 값을 갖는 이유는 평균 입경이 5 μm 이상일때는 Kp가 쉽게 포화치에 이르기 때문으로 사료된다¹¹⁾. 이후 전 시료의 분극처리 조건을 분극전계

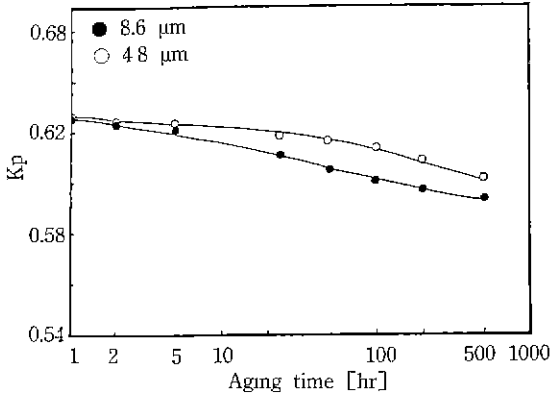


Fig. 3. Degradation of Kp with aging time in the poled PZT.

3 kV/mm로 15분간 유지하는 것으로 통일하였다.

그림 3에는 분극후 시간의 경과에 따른 Kp의 변화율을 나타내었다. Kp는 시간의 경과에 따라 감소하는 일반적인 경향을 나타내었다. 분극전후의 Kp는 입경에 무관하게 0.63 정도의 값을 가짐을 알 수 있으며, 시간의 경과에 따라 Kp가 점차 감소하는 일반적인 경향을 나타내고 있다. 그러나 500시간 경과후의 Kp의 감소율은 입경이 큰 시료에서는 5.1%, 작은 시료에서는 2.2%로서 경시열화폭은 입경이 작을수록 감소하였다.

일반적으로 결정입자가 작은 경우 항전력이 증가하므로²²⁾ 90°분역의 거동이 어려워짐에 따라 열화속도가 적어진 것으로 사료된다. 한편 측정결과에 의하면 열화처리 시간이 증가함에 따라서 공진주파수는 증가하였으나 반공진주파수는 감소하였다. 이 현상은 손 등¹⁸⁾이 보고한 공기중 상온에서 시편을 방치하였을때의 공진, 반공진 주파수의 증가되는 상이하며 기계적 충격인가시와 같은 경향을 나타내었다.

그림 4에는 열화처리 시간의 증가에 따른 소인자 Co와 Cm의 변화를 나타내었다. 열화시간이 증가할수록 Co는 증가하고 Cm은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 손 등¹⁸⁾이 보고한 기계적 충격인가시의 Co와 Cm의 변화 양상과 동일하다. 또한 소결체의 결정입경이 큰 쪽이 작은 쪽보다 정전용량 즉 유전상수가 크며 그 경시열화폭 또한 컸는데 이는 입경이 증가하면 유전상수가 증가한다는 기존의 보고²²⁾와 일치하였다. 한편 소결체의 분극처리 전의 유전상수는 입경이 큰 쪽이 작은 값을 가져 분극처리후와는 반대의 경향을 보였는데, 이는 Webster 등²¹⁾의 보고와 일치하였다.

소결체의 분극처리시 입경이 클수록 유전상수가 증가하는 현상은 다음과 같은 이론적 해석이 가능하다. 즉

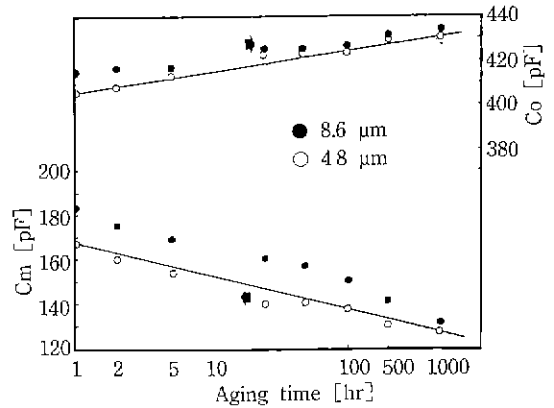


Fig. 4. Variations of Co, Cm with aging time in the poled PZT.

Kaczzig²⁷⁾에 의하면 강유전성분극은 공간전하층에 의해 고²⁾되는 표면효과를 갖는데 시료의 단위 체적당 공간전하층의 체적분율은 결정입체의 비표면적에 비례하므로 결과적으로 결정입경이 감소함에 따라 이러한 표면효과에 의해 잔류분극이 감소하며 또한 분극효율도 저하되므로 유전상수가 감소하게 된다.

한편 분극전의 처너시료에 있어서 입경이 작을수록 유전상수가 증가하는 것은 다음과 같이 이해할 수 있다. 즉 Buessem⁵⁾에 의하면 BaTiO₃의 경우 소결 후 냉각과정중 큐리온도를 지날때 상전이가 일어나게 되는데 이때 발생하는 내부응력은 90° 분역의 형성으로 효과적으로 감소하게 된다. 그러나 입경이 작을수록 90° 분역의 형성이 어려워지므로 상대적으로 내부응력 및 유전상수가 증가하게 된다. 이러한 견해는 Kinoshita²⁸⁾에 의하여 실험적으로 입증되었으며 PZT에서도 동일한 해석이 가능하리라 사료된다.

전체적으로 시료를 분극처리함으로써 정전용량은 증가하나 증가율은 입경이 큰 시료가 27%로 작은 시료의 16%보다 컸다. 분극전은 등가적으로 Co만 존재하나 분극처리에 의해 Cm이 형성된다. 분극처리에 의해 Co는 감소하는 현상을 보였고 분극후 열화시간의 증가에 따라 Co 및 Cm은 각각 증가 및 감소하여 전체적인 정전용량은 감소하였다. 이때 Cm의 감소율이 입경이 큰 쪽이 커서 전체 정전용량의 감소율도 커지는 경향을 보였다. 열화과정중의 등가정수 Co와 Cm의 이러한 변화양상이 전술했듯이 비록 조성이 다르기는 하나 전술한 손 등¹⁸⁾이 보고한 기계적 충격인가시의 열화 양상과 동일하다는 점과 입경에 따라서 그 변화폭이 달라지는 점으로 보아 그 열화기구의 해석이 가능할 것으로 사료되어 다음과 같은 비교 해석방법을 택하였다.

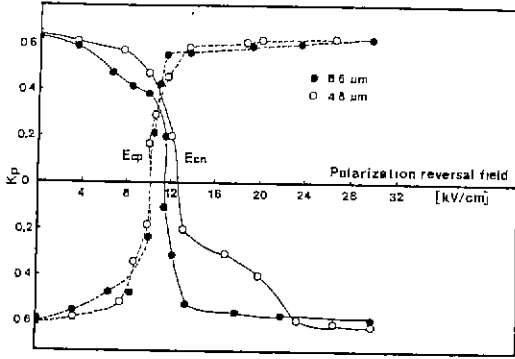


Fig. 5. Polarization reversal in the just poled PZT specimens.

그림 5에는 Okazaki 등²²⁾ 제안한 분극반전방법에 의해 측정된 분극 초기시편의 내부 바이어스전계(internal bias field)를 나타낸 것이다. 최초로 분극방향의 역방향으로 전계를 인가하면 전기기계결합계수(K_p)는 감소소멸후 다시 증가하게 되는데 이 과정이 분극반전 과정이다. 일단 분극반전 후 다시 분극의 역방향 즉 분극 초기 상태의 순방향으로 전계를 인가하면 역시 동일한 과정으로 분극 반전이 되풀이 된다. 이때 각각의 분극 반전의 걸보기 항전계 E_{cn} 과 E_{cp} 를 측정하여 그 차의 반값을 취하면 내부바이어스전계가 된다. 그림 5에 나타난 것과 같이 E_{cp} 는 입자의 크기에 관계없이 10 kV/cm이나 E_{cn} 은 입경이 큰 쪽이 11.7 kV/cm 작은 쪽이 13.3 kV/cm로 나타났다. 그러므로 내부바이어스전계는 큰 쪽이 0.85 kV/cm, 작은 쪽이 1.65 kV/cm로 나타나 입경이 작을수록 내부바이어스전계가 커지는 경향을 보였다. Okazaki²²⁾는 이 내부바이어스전계를 공간전하전계(space charge field)라 간주하였다. 그림 6은 그림 5와 같이 측정결과로부터 열화시간 및 시료의 입경이 내부바이어스전계에 미치는 영향을 조사한 것이다. 전 열화 시간에 걸쳐 입경이 작은 시료의 내부바이어스전계가 입경이 큰 시료보다 높았으며, 입경에 무관하게 분극처리 후 시간이 경과함에 따라 내부바이어스전계는 증가하는 경향을 나타내었으나 그 증가폭은 측정오차 정도의 크기로 매우 미소하였다.

Okazaki²³⁾에 의하면 열화된 압전체의 내부바이어스전계는 분극 반전계에 의해 불순물, 점결합 등이 각 분역 내에서 확산되어 계의 총 정전에너지를 최소화시키는 소위 공간전하확산효과(space charge diffusion effect)와 분극처리에 의해 유발된 내부응력이 분역재배열 과정에서 해소되는 이른바 내부응력효과(internal stress effect)에 기인하는데, 이중 내부응력효과에 의한 기여도는 시

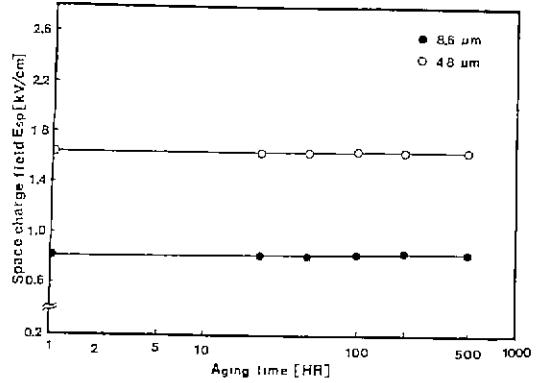


Fig. 6. Change in space charge field with aging time in the poled PZT.

료가 분극포화상태에 근접할수록, 또한 tetragonality가 1.0에 근접한 조성일수록 무시할만큼 작아진다고 하였다. 이 결론을 뒤집어 말하면 임의 조성의 압전체에서 공간전하확산보다 분역 재배열에 의한 열화가 주를 이룰 시에는 상기의 분극 반전법에 의해 측정된 내부바이어스전계의 변화양상만으로는 그 열화기구를 판별할 수 없다는 것이 된다. 실제로 본 실험의 재료는 MPB 근처의 조성으로서 tetragonality가 1.02로 작고 충분히 분극처리를 행한 시료를 경시열화시킨 경우이므로, 그림 6에 나타난 내부바이어스전계는 공간전하확산만을 나타내고 있다고 생각할 수 있다.

분극처리 직후에 측정된 내부바이어스 전계는 입계 편석층 등의 상유전상에서 분극처리시 발생한 입계 공간전하분극(P_s)²⁴⁾에 기인하는 것으로 사료된다. 따라서 시료의 입경이 작을수록 단위체적당 입계면적이 증가하므로 입경이 작은 시료의 내부바이어스 전계가 입경이 큰 시료보다 상대적으로 커진 것으로 판단된다. 한편 이 입계공간전하분극은 시간이 경과함에 따라 감소, 즉 상유전상내에서의 점결합의 재확산에 의한 이완현상이 일어나므로 내부바이어스전계는 감소해야 하나 분극내에서는 분극반전계에 의한 공간전하확산이 진행되므로 총 내부바이어스전계의 변화양상은 양자의 대소관계에 의해 결정될 것이다. 그뿐 아니라 경시 변화가 분역 재배열 과정을 포함하는 경우에는 분극반전계에 의한 공간전하확산이 전부 내부바이어스전계로서 나타나지 않을 가능성도 배제할 수 없다. 따라서 본 실험에서 입경에 무관하게 내부바이어스 전계의 경시변화가 관측되지 않은 것은 상기한 주요인들이 상쇄되어 나타나기 때문으로 추정된다. 한편 본 실험에서의 압전 소인자 C_o , C_m 및 내부바이어스전계의 경시변화양상이 손 등¹⁸⁾의 결과와

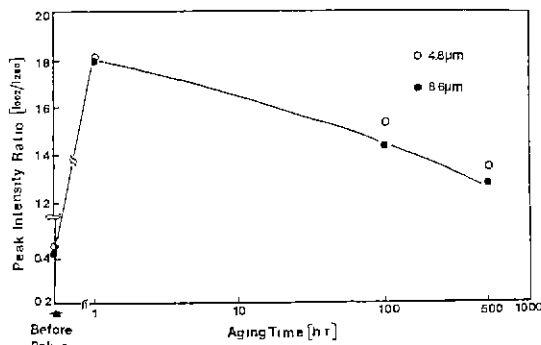


Fig. 7. Effect of aging time on XRD peak intensity ratio of (002) to (200).

달리 나타난 것은 양자의 조성, 첨가제의 종류 및 양이 상이하기 때문으로 추정된다. 즉 양자가 공히 MPB 근방의 조성이긴 하나 손 등의 시료의 조성식은 $Pb_{0.96}Sr_{0.04}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ 인데 비해 본 실험의 조성은 $Pb_{0.988}Sr_{0.012}(Zr_{0.52}Ti_{0.48}O)_3$ 이며 Nb_2O_5 가 2.4 mol% 첨가되어 있다. 우선 분극처리 직후의 내부바이어스전계를 비교하면 손 등의 경우가 2.4 kV/cm임에 비해 본 실험의 대소 입경의 결과의 산술 평균치가 1.2 kV/cm로서 결과적으로 양자의 입경이 동일할 경우 분극처리지 생성되는 입계공간전하량은 손 등의 시료가 2배 정도 많은 것을 알 수 있다. 또한 상온에서 경시변화시킨 손 등의 시료가 시간의 경과에 따른 내부바이어스 전계의 뚜렷한 증가를 나타낸 반면 보다 확산이 용이한 100°C에서 경시변화시킨 본 실험의 시료에서는 변화가 관측되지 않았다는 것은 손 등의 시료가 상대적으로 분극내의 공간전하량이 많고 그 이동도가 클 것이라는 추론을 가능케 한다. 결과적으로 본 실험의 시료에서 분극처리후 시간의 경과에 따라 C_o 가 증가하고 C_m 이 감소하며, 손 등에서의 C_o , C_m 감소하는 경시변화양상과 상이하여 기계적 충격 인가시의 변화 양상과 동일한 것은 본 실험에서의 경시 압전 열화에서는 공간전하확산보다 분역재배열의 기여도가 크기 때문이라 사료되며 이 경우의 경우 그림 5에 분극반전법에 의해서는 올바른 평가를 할 수 없음을 알 수 있다.

그림 7은 입경이 다른 시료의 분극 전후 및 경시열화후의 분극방향에 수직한 면에 대해 (002)면과 (200)면의 x-선 회절강도의 변화를 조사한 결과이다. (002)면과 (200)면의 x-선 회절강도비(I_{002}/I_{200})는 분극전의 0.41에서 분극후 1.80으로 증가하였으나 열처리 시간이 경과함에 따라 다시 감소하여 100°C에서 500시간 경과 후는 1.30 정도로 감소하였다. 입경이 작은 시료에서도

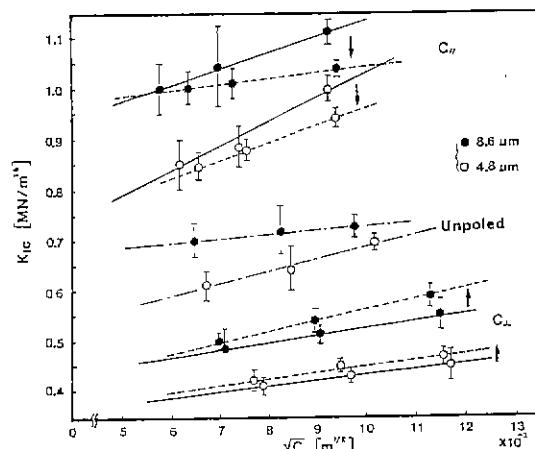


Fig. 8. Plots of K_{Ic} vs \sqrt{C} of the specimens before (dashed-and dotted lines) and just after poling (solid line) through 3 kV/mm, and after aging for 500 hr at 100°C (dotted lines), respectively.

동일한 경향을 나타내었으며, 전 시료에 있어서 회절각의 변화는 관찰되지 않았다. Mehata 등³⁰⁾의 보고에 따르면 회절강도비(I_{002}/I_{200})의 증가는 분극전계방향으로의 90° 분역의 배열을 의미한다. 따라서, 분극후 시간의 경과에 따른 회절강도비의 감소는 공간전하분극의 변화와는 무관하며 일단 정렬된 분극이 재배열되는 과정을 나타내는 것이므로 본 실험의 시료에서는 열화과정중 분극재배열이 진행됨을 알 수 있다.

따라서 본 실험에서의 열화현상은 Okazaki 등²²⁾이 보고한 공간전하의 확산에 의한 열화보다는 분극시 입자크기변화에 따른 분역거동의 양상차이에 의한 내부응력의 차이 및 내부응력해소과정이 주종을 이룰 것으로 사료된다. 이러한 이유로 강유전체에서의 열화의 진행에 따른 내부응력의 변화양상을 관찰하기 위하여 Okazaki²³⁾가 제시한 다음과 같은 방법을 이용하였다. 시료의 연마면에 Vickers 경도기의 압자로 찍은 압흔(indentation)을 관찰하면 4개의 방사형 균열이 발생함을 알 수 있었다. 압자를 통해 시료에 가하는 압력을 변화시키면서 다수의 압흔을 생성시켜 각각의 균열의 평균길이의 평방근(\sqrt{C})을 측정하고 이때의 파괴인성치 K_{Ic} 를 계산하여 \sqrt{C} 의 함수를 그래프상에 도시하면 1차비례 관계가 얻어지는데 이때 기울기 K_{Ic}/\sqrt{C} 가 시료의 내부응력에 비례하게 된다. 분극전의 처녀시료의 압흔주의에 형성되는 4개의 균열은 그 길이가 동일하나 분극처리후는 분극방향 및 이와 수직방향으로 각각 압축 및 인장의 비등방성 내부응력이 생성되므로 분극방향의 균열길이는

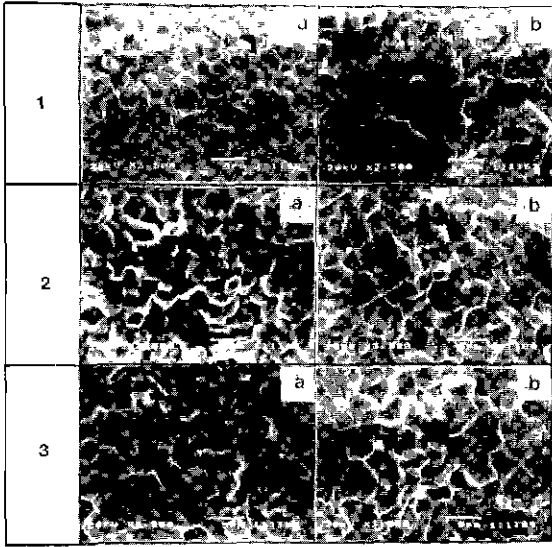


Fig. 9. Scanning electron fractograph of PZT specimens sintered at (a) 1120 (b) 1260°C for 2h. (1) Virgin state (2) Just after poling (3) Aged for 500h.

감소하고 수직방향의 균열길이는 증가하게 된다.

그림 8에는 입경이 상이한 두 종류의 시료를 분극직후 및 이를 열화처리 후 전술한 Okazaki 등²³⁾의 방법에 의해 각각 분극방향 및 이와 수직방향으로 발생한 균열의 길이로부터 구한 $K_{IC} - \sqrt{C}$ 의 관계를 나타내었다. 비교를 위하여 분극전 시료에 대한 결과도 함께 나타내었다. 분극전처리 시료의 $K_{IC} - \sqrt{C}$ 그래프의 기울기는 입경이 작은 시료가 큰 시료에 비하여 크게 나타나 상대적으로 큰 내부응력이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 압전세라믹스의 내부응력은 계의 조성 즉 tetragonality에 크게 좌우되나 본 실험의 경우 조성이 일정하므로 이러한 내부응력의 차이는 소결체의 입경의 차이에 의한 것으로 간주할 수 있다. 이러한 내부응력의 입경 의존성은 전술했듯이 입경이 증가함에 따라 분열형성이 용이해짐에 따라 상전이상 입계에 집중되는 내부응력이 효과적으로 감소하기 때문이라 사료된다. 한편 분극직후의 시료에서의 균열은 분극방향에 비해 분극 수직방향에 길게 형성, 각각의 방향으로 압축 및 인장응력이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 그래프의 기울기로부터 추정된 분극직후의 내부응력은 분극의 수직방향에 대하여서는 입경이 큰 시료에서는 확실치 않으나 입경이 작은 시료의 경우는 감소하였으며 분극방향에 대해서는 양쪽 모두 증가하였다. 이는 분극시 분열의 정렬에 의한 것으로 추정된다. 한편 이들 시료를 큐리온도 이하에서

열화시킨 경우에는 분극수직방향에서는 그 경향이 뚜렷하지 않으나 내부응력이 큰 분극방향에 있어서는 입경에 관계없이 내부응력이 감소하여 분극전 시료의 응력치에 접근하고 있음을 알 수 있다. 이러한 응력해소효과는 입경이 큰 시료쪽이 상대적으로 컸는데 이는 그림 2에 나타난 K_p 의 경시변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. 즉 입경이 큰 시료가 열화시 분열의 재배열이 상대적으로 용이하므로 이에 따른 응력해소의 폭도 커질 것이다. 따라서 본 실험에서의 분극후 시료의 경시 열화 기구는 공간전하확산에 의하기 보다는 분열의 재배열에 의한다고 보는 것이 타당하리라 사료된다.

그림 9는 분극처리 전후의 시료의 파단면을 나타내었다. 분극전의 시료에 있어서는 입경이 클 경우에는 입내파괴가, 입경이 작을 경우에는 입계파괴가 주를 이루고 있음을 알 수 있다. 이는 김 등¹¹⁾이 보고한 것같이 입경이 감소할수록 분열구조의 형성이 어려워 입계에 집중되는 응력이 증가하며, 반대로 입경이 증가할수록 분열구조의 형성에 의한 입계 부근의 응력해소가 용이하기 때문이라 사료된다. 한편 분극처리 직후에서의 파괴거동을 분극전과 비교하면 입경이 작은 시료에서는 큰 변화가 없으나 입경이 큰 시료에서는 상대적으로 입계파괴 부근이 증가함을 알 수 있는데, 이는 분열의 정렬에 따라 입계에 집중되는 응력이 증가하기 때문으로 사료된다(그림 8참조). 그러나 분극후 열화 처리한 시료에서의 파괴거동을 분극직후와 큰 차이를 보이지 않고 있어서 이로부터 응력해소 과정을 확인할 수는 없었다.

5. 결 론

MPB 근방의 조성을 갖는 PZT 세라믹스의 경시압전 열화에 미치는 결정입경의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1. 분극처리 후 시간의 경과에 따른 압전성의 열화폭은 입경이 큰 시료가 작은 시료에 비해 상대적으로 컸다.
2. 열화시간이 동일할 경우 공간전하확산에 의한 내부바이어스전제는 입경이 작은 시료일수록 컸으나, 입경에 관계없이 내부바이어스전제의 경시변화는 관찰되지 않았다. 따라서, 시료의 조성에 따라 열화에 미치는 공간전하 확산효과의 기여도가 달라질 수 있으므로 열화 기구의 해석에 있어서는 내부바이어스 전제의 크기 및 그 변화양상뿐 만아니라 분열재배열에 따른 응력해소 과정을 동시에 고려해야 함을 알 수 있었다.
3. 본 실험의 시료의 경우 경시 압전변화가 분열재배열 기구에 주로 의존함을 X-선 회절피크 및 파괴양상의

경시변화로부터 확인할 수 있었다. 전반적으로 입경이 큰 시료가 작은 시료에 비해 분극제배열을 통한 내부 응력의 해소가 용이하므로 경시압전열화속도가 빠른 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 부설 재료계면공학센터 연구비에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F. Kulcsar, "Electromechanical Properties of PZT Ceramics Modified with Certain Three or Five-Valent addition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7), 343 (1959).
2. R. Lane, K.R. Brown, D.P. Ehas and H.J. Marshllsay, "The Effect of Low level Substitution into the Lead Zirconate Titanate system," *Trans. J. British Ceram Soc.*, **73**(7), 245 (1974).
3. B. Jaffe, W.R. Cook Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," pp. 53-44. Academic Press, New York (1971).
4. D. Berlincourt and H.H. A Kruege, "Domain Process in Lead Titanate Zirconate and Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **30**(11), 1804-10 (1959)
5. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine Grained Barium Titanate," *J. Am. Ceram Soc.*, **49**(1), 33-36 (1966).
6. R. Gerson, "Variation of m Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titante Ceamics Due to Minor Chemical Modification," *J. Appl. Phys.*, **31**(1), 188-194 (1960).
7. E.A. Lattle, "Dynamic Behavior of Domain walls in Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **98**(4), 978-984 (1955).
8. B. Jaff, R. Cook, Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics" Academic Press. pp. 83-86. NewYork (1971).
9. R.C. Bradt and G.S. Ansell, "Aging in Tetragonal Ferroelectric Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(4), 192-199 (1969)
10. W.P. Mason, "Aging of the Properties of Barium Titanate and related Ferroelectric Ceramics," *J. Acoust Soc. Am.*, **27**(1), 73-85 (1955).
11. G.H. Jonker, "Nature Aging in Ferroelectric Cermics," *J. Am. Ceram Soc.*, **55**(1), 57-58 (1972).
12. K. Okazaki and K. Sakata, "Space Charge Polarization and Aging of Barium Titanate Cermics," *Electronic Technology Journal of Japan*, **7**(1), 13-16 (1962).
13. M. Takahashi, "Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Cause by the Addition of Impuri- ties," *J. Appl. Phys. Japan*, **9**(10), 1236-1246 (1970)
14. S. Ikegami and I. Ueda, "Mechanism of Aging in Polycrystalline BaTiO₃," *J. Phys. Soc. Japan*, **22**(3), 725-734 (1967)
15. K.W. Plessner, "Aging of Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics," *Proc Phys. Soc (London)* **69** (444B), 1261-1268 (1956).
16. P.V. Lambeek and G.H. Jonker, "The Natue of Domain Stabilization in Ferroelectric Perovskite," *J. Phys Chem Solids*, **47**(5), 453-461 (1986).
17. Y.D. Ryoo and S.H. Cho, "Effect of Composition of Sintred Body and Electrode Size on Resonacat Characteristics of Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Piezoelectric Ceramics," *J. Kor Ceram. Soc.*, **23**(1), 61-66 (1986).
18. J.H. Shon, W.H. 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).
19. R.L. Fullman, "Measurement of Partical Size in Opaque Bodies," *Trans. Am. Inst., Min Metall Eng.* March., 447-452 (1953)
20. K.H. Hardti and H. Rau. "PbO Vapor pressure in the Pb(Ti_{1-x}ZrO_x) System" *Solid State Commun.* **7**, 41-45 (1969).
21. J.J. Kim, B.M. Song, D.Y. Kim and D.N. Yoon. "Chemically induced Grain Boundary Migration and Recrystallization in PLZT cermics," *Am Ceram Soc. Bull.*, **65**(10), 1390-1792 (1986).
22. K. Okazaki and K. Nagata "Effect of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **56**(2), 82-86 (1973).
23. K. Okazaki, "Mechanical Behavior of Ferroelectric cermics," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **63**(9), 1150-1157 (1983).
24. A.H. Webster and T.B. Weston, "The Grain Size Dependence of the Electromechanical properties in Lead Ceram. Zirconate-Titanate cermics," *J. Canad Ceram Soc.*, **37**, XLI-XLV (1968)
25. S.S. Chiang, R.M. Fulath and J.A. Pask. "Influence of Microcracking and Slow Crack Growth on the Planar Coupling Coefficient in PZT," *J. Am. Ceram Soc.*, **64** (10), C41-C143 (1988).
26. H.T. Chung, B.C Shin and H.G Kim, "Grain size dependence of Electrically induced Micrircracking in Ferroelectric Cermics," *J. Am Ceram Soc.*, **72**(2), C327-C329 (1989).
27. W. Kanenzig, "Space Charge Larger Near Surface of a Ferroelectric," *Phys. Rev.*, **98**(2), 549-550 (1955).
28. K. Kinoshita, A. Yamaji, "Grain size effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Cermics," *J. Appl. Phys.*, **47**(1), 371-374 (1976).
29. K. Okazaki. "Cermic Engineering for Dielectrics" oo.

- 558-560. Gakken-sha Tokyo, Japan (1983).
- 30 K. Mehata and A.V. Virkar, "Fracture Mechanism in Ferroelectric-Ferro Elastic Lead Zirconate Titanate [Zr : Ti=0.54 : 0.46] Ceramics." *J Am. Ceram Soc.*, 77(3), 567-574 (1990).
- 31 S.B. Kim, D.Y. Kim, J.J. Kim and S.H. Cho, "Effect of Grain size and Poling on the Fracture mode of Lead Zirconate Titanate Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(1), 161-163 (1990)