

碩 士 學 位 論 文

PZT 세라믹스에 있어서 길이진동모드의
경시변화

指導教授 李 開 明



濟州大學校 産業大學院

電子電氣工學科

高 承 佑

2 0 0 3 年

PZT 세라믹스에 있어서 길이진동모드의 경시변화

指導教授 李 開 明

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2003年 6月

濟州大學校 産業大學院



電子電氣工學科

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

高 承 佑

高承佑의 工學 碩士學位 論文을 認准함

2003年 6月

審査委員長

印

委 員

印

委 員

印

Aging of Length-Extensional Vibration Modes in PZT Ceramics

Seung-Woo Ko

(Supervised by professor Gae-Myoung Lee)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF ELECTRONIC AND ELECTRICAL
ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL OF INDUSTRY
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2003. 06.

목 차

LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLES	v
SUMMARY	vi
I. 서 론	1
II. 압전세라믹스의 이론적 고찰	2
1. 진성자기 $Pb(Zr,Ti)O_3$	2
2. 압전효과와 전기분극	3
3. 세라믹 공진자	5
1) 세라믹 공진자의 기본특성	5
2) 주파수 영역과 진동모드	7
III. 실 험	9
1. 시편의 제작	9
2. 측정	11
1) 전기기계결합계수	11
2) 경시변화의 측정	11

IV. 결과 및 고찰	12
1. Zr/Ti 비에 따른 전기기계 결합계수 $[K_{31}]$ 의 경시변화	12
2. Cr_2O_3 첨가에 따른 전기기계결합계수 $[K_{31}]$ 의 경시변화	14
3. Zr/Ti 비에 따른 길이진동 모드의 공진주파수 $[f_r]$ 의 경시변화	16
4. Cr_2O_3 첨가에 따른 길이진동 모드의 공진주파수 $[f_r]$ 의 경시변화	16
V. 결 론	22
참고문헌	24



LIST OF FIGURES

Fig. 1 PbTiO ₃ -PbZrO ₃ phase diagram	3
Fig. 2 Piezoelectric characteristics in Morphotropic phase boundary ...	3
Fig. 3 Polarization of ferroelectric ceramics	4
Fig. 4 Symbol and electrical equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator	5
Fig. 5 Impedance and phase characteristics of a piezoelectric ceramic resonator	6
Fig. 6 Equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator in the frequency band $f_r \leq f \leq f_a$	7
Fig. 7 Fabrication process of piezoelectric ceramics	9
Fig. 8 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibrator	11
Fig. 9 Aging of electromechanical coupling factor $[k_{31}]$ according to Zr/Ti ratio before thermal aging	12
Fig. 10 Aging of electromechanical coupling factor $[k_{31}]$ according to Zr/Ti ratio after thermal aging	13
Fig. 11 Aging rate of electromechanical coupling factor $[k_{31}]$ according to Zr/Ti ratio before and after thermal aging	13
Fig. 12 Aging rate of electromechanical coupling factor $[k_{31}]$ in Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ +x[wt%]Cr ₂ O ₃ composition before thermal aging	15

Fig. 13 Aging rate of electromechanical coupling factor $[k_{31}]$ in Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ +x[wt%]Cr ₂ O ₃ composition after thermal aging	15
Fig. 14 Aging of resonance frequency(fr) according to Zr/Ti ratio before thermal aging	17
Fig. 15 Aging of resonance frequency(fr) according to Zr/Ti ratio after thermal aging	17
Fig.16-(a) Aging rate of resonance frequency[fr] in Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ + x[wt%]Cr ₂ O ₃ composition before thermal aging	18
Fig.16-(b) Aging rate of resonance frequency[fr] in Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ + x[wt%]Cr ₂ O ₃ composition after thermal aging	18
Fig.17-(a) Aging rate of resonance frequency[fr] in Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ + x[wt%]Cr ₂ O ₃ composition before thermal aging	19
Fig.17-(b) Aging rate of resonance frequency[fr] in Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ + x[wt%]Cr ₂ O ₃ composition after thermal aging	19

LIST OF TABLES

Table 1	Vibration modes and shapes of the piezoelectric ceramic resonators used in each frequency range	8
Table 2	Grade and the manufacturers of starting materials	10



Aging of Resonant Frequency of PZT Piezoelectric Ceramic Resonators

Seung-Woo Ko

Department of Electronic and Electrical Engineering
Graduate School of Industry
Cheju National University

Supervised by professor Gae-Myoung Lee

SUMMARY

Aging stabilities of the operating of piezoelectric devices such as filter, oscillator and discriminator are very important. In this study it was studied aging stabilities of the length-extensional vibration mode of $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ ceramics. PZT ceramics in morphotropic phase boundary have higher aging rates of K_{31} and resonance frequency than those in tetragonal phase or rhombohedral phase. Thermal aging moves the composition with maximum aging rate to Zr-rich side in Cr_2O_3 not added PZT system. In the PZT system, aging rates of K_{31} and resonance frequency for first 30 days are bigger than those for the following 90 days. Thermal aging decrease those for first 30 days. Aging rate of resonance frequency of ceramics with $x=0.1, y=0.53$ and $x=0.3, y=0.53$ increased by thermal aging

I. 서 론

1947년 압전세라믹이 개발된 이후 압전세라믹은 음향기기, 초음파기기, 통신기기, 계측기기 등 광범위한 분야에 응용되고 있다. IT산업의 급속한 발달로 발진소자나 필터부품 등으로 사용되는 압전세라믹의 경우 소형화, 경량화, SMD화, 온도에 대한 안정성 등이 요구된다(鹽崎忠, 1987)(이개명, 1997). 이러한 요구를 충족시키기 위해 적층형 길이진동모드와 같은 새로운 진동모드의 창안(Inone and Unami, 1999), (Unami, 1999). 효과적인 패키지의 고안, 재료의 개발, 제작방법의 개선 등이 진행되고 있다.

1. Jaffe 등에 의해 안정된 압전특성을 갖는 2성분계 PZT가 개발되어 압전세라믹스가 전기신호의 주파수특성 처리용 소자로서 사용되게 되었고 (Jaffe 등, 1971) 3성분계 PZT가 개발되어 응용이 더욱 확대되었다 (Ouchi, 1968), (日本 電氣材料 工業會 標準規格, 1982).

2성분계 PZT에 Cr_2O_3 의 첨가가 압전특성의 온도안정성을 개선한다는 보고가 있는 후(Kulsar, 1961), Cr_2O_3 의 첨가에 따른 결정구조의 변화와 원판상 윤표진동모드의 공진주파수의 온도안정성과 경시 안정성이 조사되었고 (Uchida and . Ikeda, 1967), 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 열에이징에 따른 원판상 윤표진동모드의 온도안정성의 변화가 고찰되었으며(Banno and Tsunooka, 1967), 3성분계 PZT에 Cr_2O_3 의 첨가에 따른 원판상 윤표진동모드의 공진주파수의 온도안정성이 조사되었다(이개명 등, 1992). 또 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 Cr_2O_3 의 첨가가 길이진동모드의 공진주파수의 온도안정성에 미치는 영향이 조사되었다(이개명, 현덕수, 2001).

발진소자나 필터에 응용되는 압전세라믹스에 있어서 경시변화에 대한 동작주파수의 안정성은 온도안정성과 더불어 매우 중요하다. 따라서, 본 논문에서는 2성분계 PZT의 모포트로픽 상경계에서 Zr/Ti 비의 변화와 대표적인

안정화제인 Cr_2O_3 의 첨가와 분극(poling) 후 열에이징 처리가 길이진동모드의 경시변화에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.



II. 압전 세라믹스의 이론적 고찰

1. 진성자기 $Pb(Zr,Ti)O_3$

$Pb(Zr,Ti)O_3$ 계 고용체 자기는 정방정계의 $PbTiO_3$ 와 사방정계의 $PbZrO_3$ 의 완전고용체이며 Zr/Ti 의 비율에 의해 강유전상과 반강유전상으로 존재한다. Fig. 1과 같이 강유전상의 영역에서도 Ti 와 Zr 의 특정 비율을 경계로 결정계가 변하는데 이 상경계를 Morphotropic phase boundary(MPB)라 하고, 온도보다는 조성에 의해 결정계가 변하는 것을 Morphotropic transformation 이라 한다. 일반적으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 를 Pb 의 P, Zr 의 Z, Ti 의 T를 모아서 PZT라 부른다.

Fig. 2 에서와 같이 상경계 조성에서 유전, 압전특성은 최대값을, 탄성계수와 주파수정수는 최소값을 갖는다(Jaffe 등 1971). 이러한 종류의 상전이는 온도에 거의 의존하지 않기 때문에 고유전율, 고결합계수가 넓은 영역에 걸쳐 지속되므로 상경계 부근의 PZT가 압전세라믹 재료로 이용되고 있다.

2. 압전효과와 전기분극

결정체가 장력, 압력, 또는 응력(stress)을 받아 비틀림(strain)이 생기면 결정체내에 유기분극(polarization)을 발생하거나 아니면 압전을 발생하고 역으로 결정체에 전계를 가해 분극을 일으키면 결정체는 비틀리거나 응력을 갖는다. 기계에너지로서의 응력, 또는 비틀림과 전기에너지로서의 분극 또는 전위차로 변화되는 것이 압전체의 특징이다. 한번 강유전체이면 반드시 압전체가 되는데 강유전체의 입자가 소결되었을 때 분극처리 전과 분극처리 후의 상태는 Fig. 3과 같다

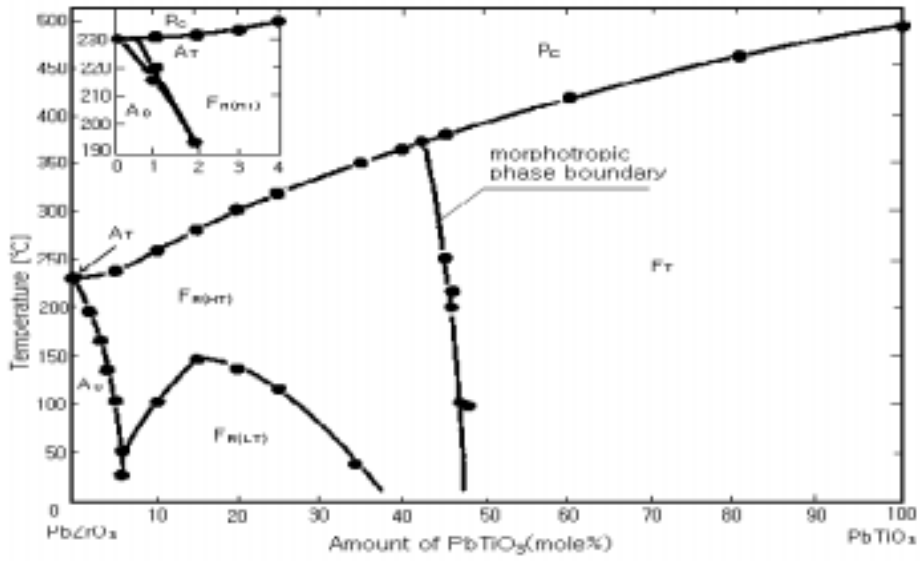


Fig. 1 PbTiO_3 - PbZrO_3 phase diagram

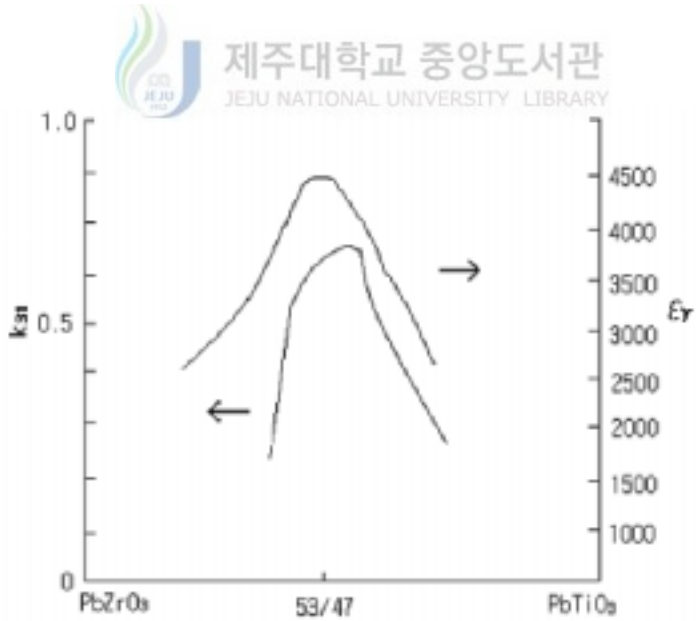


Fig. 2 Piezoelectric characteristics in Morphotropic phase boundary

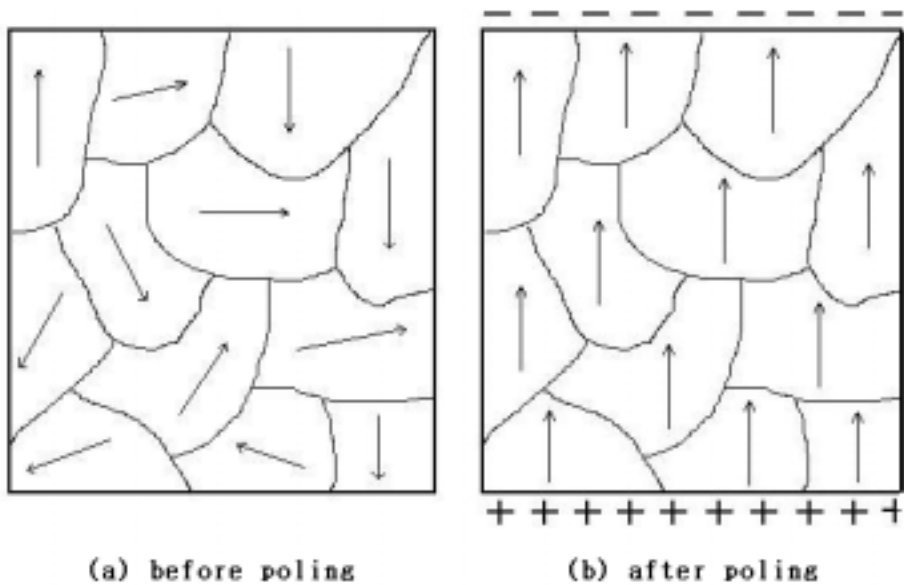


Fig. 3 Polarization of ferro electric ceramics according to poling

분극처리는 일반적으로 $10^6 \sim 10^7$ [V/m]인 직류전계를 가하며, T_c 이상의 고온으로 결정체를 가열하여 자발분극을 소거해서 T_c 이상에서 T_c 이하까지 냉각과정에서 항전계 이상의 전계를 인가한다. 분극처리 후 얼마 되지 않아 결정체표면에 분자 또는 이온이 흡착되고, 밖에서 본 분극은 위 그림처럼 단결정체인 개개의 입자 내에서는 분극과정에서 전기분극이 전계방향으로 배열되고 결과적으로 세라믹스는 압전특성을 가지게 된다.

3. 세라믹 공진자

1) 세라믹 공진자의 기본특성

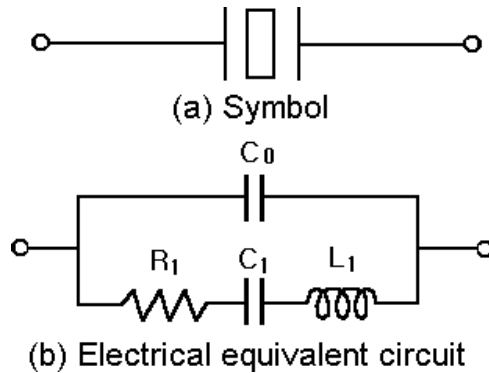


Fig. 4 Symbol and electrical equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator

압전 세라믹스는 형태와 재질에 따라 고유 진동주파수를 갖고 있으며, 세라믹 기관의 기계진동의 공진현상을 이용한 것으로 기본적으로 2단자형 압전 진동자이므로 전기적 등가회로는 Fig. 4와 같다. 여기서 직렬단의 R_1 , L_1 , C_1 은 세라믹 기관의 기계적인 진동을 전기회로로 등가화 한 부분이고, C_0 은 기관의 전기적인 정전용량을 나타낸다. 이때 공진주파수(f_r), 반공진주파수(f_a)와 기계적 품질계수(Q_m)는 식(2), (3), (4)로 나타낼 수 있다.

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \quad (2)$$

$$f_a = f_r \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0}} \quad (3)$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r \cdot R_1 \cdot (C_1 + C_0) \cdot \left\{1 - \left(\frac{f_r}{f_a}\right)^2\right\}} \quad (4)$$

한편 세라믹 공진자를 이용한 발진회로는 주로 Fig. 5의 공진주파수 (f_r)와 반공진주파수(f_a) 사이의 임피던스(Z)가 유도성을 나타내는 영역을 이용하며, 이때 등가회로는 Fig. 6와 같다.

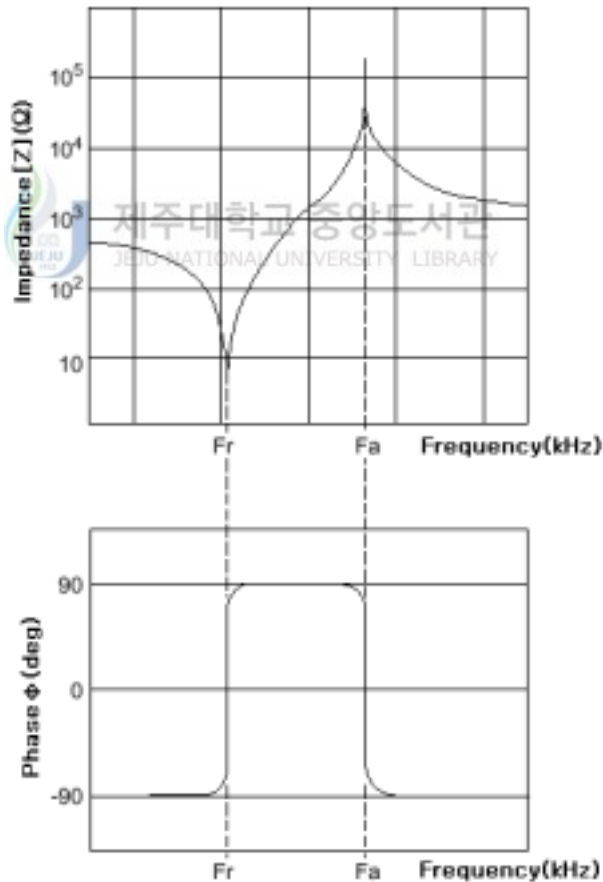


Fig. 5 Impedance and phase characteristics of a piezoelectric ceramic resonator



Fig. 6 Equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator in the frequency band $f_r \leq f \leq f_a$

즉 세라믹 공진자는 공진주파수와 반공진주파수 사이의 주파수 영역에서 손실이 R_e 와 직렬로 연결된 리액턴스, X_e 로 간략화 할 수 있는데, R_e 와 X_e 는 식 (5), (6)과 같이 주파수 함수로 정의된다.

$$R_e(f) = \frac{R_1}{\left(\frac{R_1}{X_0}\right)^2 + \left(\frac{X_m}{X_0} - 1\right)^2} \quad (5)$$


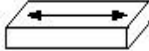




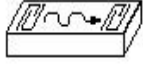
$$X_e(f) = \frac{X_m \left(1 - \frac{X_m}{X_0} - \frac{R_1^2}{X_m X_0}\right)}{\left(\frac{R_1}{X_0}\right)^2 + \left(\frac{X_m}{X_0} - 1\right)^2} \quad (6)$$

여기서, $X_0 = \frac{1}{\omega C_0}$, $X_m = \omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1}$

2) 주파수 영역과 진동모드

세라믹 공진자의 고유 진동주파수는 재료의 압전상수와 치수등에 의해 결정되며, 응용되는 주파수 범위가 100[kHz] ~ 100[MHz]로 넓고 각 주파수 영역에 따라 이용되는 진동모드(vibration mode)가 다르다. 각 주파수 영역에서 이용 가능한 진동모드를 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Vibration modes and shapes of the piezoelectric ceramic resonators used in each frequency range

Frequency(Hz) Vibration Mode		1k	10k	100k	1M	10M	100M	1G
		←→						
1 Flexure Vibration		█						
2 Length-wise Vibration			█					
3 Area Vibration				█				
4 Radius Vibration				█				
5 Thickness Vibration					█			
6 Trapped Vibration					█			
7 Surface Acoustic Wave						█		

[Note] : ←→ show the direction of vibration

Ⅲ. 실험

1. 시편의 제작

본 논문에 사용된 압전세라믹 기판을 보통소성법으로 제작하였고, 제작과정은 Fig. 7과 같다.

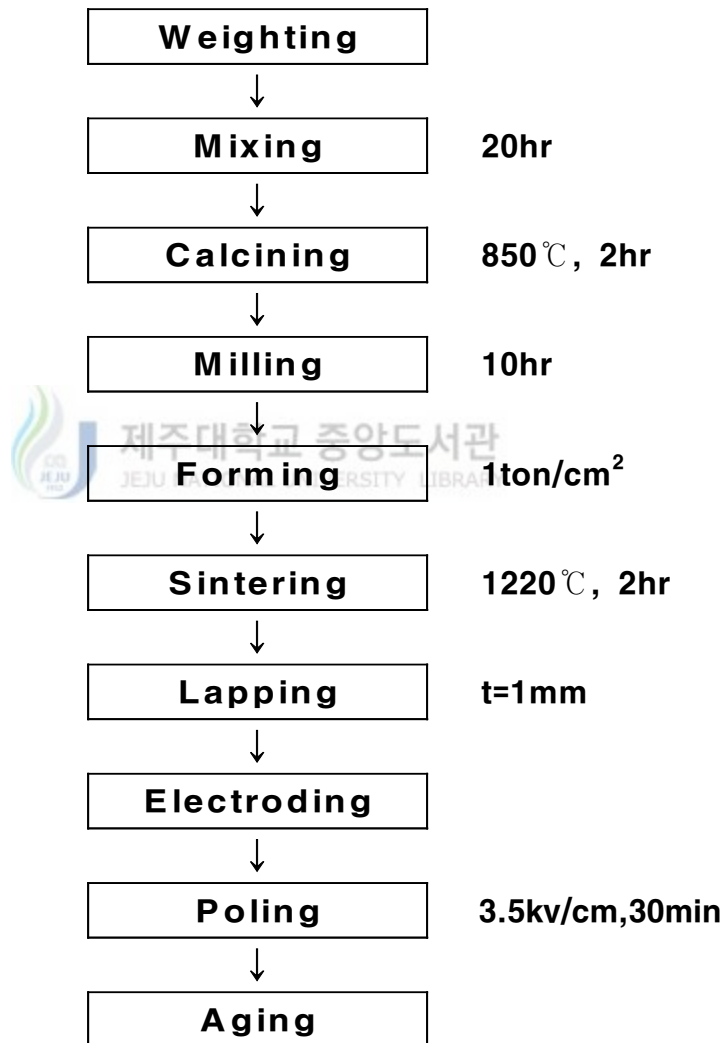


Fig. 7 Fabrication process of piezoelectric ceramics

Table 2 Grade and the manufacturers of starting materials

Raw material	Purity [%]	Manufacturer
PbO	98.0	Hayashi Pure Chemical Industries. LTD.
TiO ₂	97.0	Hayashi Pure Chemical Industries. LTD.
ZrO ₂	99.9	Sigma Chemical Co.
Cr ₂ O ₃	97.5	Osaka Hayashi Pure Chemical Industries LTD.

본 실험에서는 2성분계 Pb(Zr Ti)O₃의 모포트로픽 상경계에서 상의 변화를 Zr/Ti 비를 51/49, 52/48, 53/47, 54/46, 55/45, 56/44, 57/43로 변화시켜 얻었으며, 모포트로픽 상경계 즉 Zr/Ti=53/47 조성에 안정화제인 Cr₂O₃ 첨가량을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1[wt%]로 변화시켰다.

세라믹스 시편은 화합물 혼합법으로 제조된 PZT분말을 사각판으로 성형하여 보통소성법으로 제작하였으며, 시편의 제작 과정은 다음과 같다. 소원료, 불밀(옥석), 아세톤을 1:1:1의 비율이 되도록 배합하여 nalgene병에 넣어 160[rpm]의 속도로 20시간 혼합, 분쇄후 150[°C]에서 10시간 건조하였고, 1차 열처리(calcining)는 850[°C]에서 2시간 유지하였으며, 1차 열처리가 끝난 시료에 분쇄건조 후 바인더 5[%]PVA 용액을 5[wt%] 첨가하여 조립한 다음 700[kg중/cm]의 압력으로 성형하여, 조성에 맞는 온도에서 2차 열처리(sintering)를 행하였다. 2차 열처리까지 완료된 시편은 Fig. 8처럼 압전세라믹스의 길이진동모드에 대한 일본의 EMAS-6004규정(日本 電氣材料 工業會 標準規格, 1982)에 맞도록 연마하였다 [L/w≥4, w/t≥3, L≥12]. 연마된 시편에 전극을 부착하여 80[°C] 실리콘유 중에서 35[kV/cm]의 직류전계로 고온 분극하였다. 분극 후 24시간 경과 후 측정을 하거나 시편의 윗면과 아

래면을 단락시킨 상태에서 200[°C]에서 1시간 동안 열에이징 처리를 하였다. 열처리한 시편은 열에이징 처리후 24시간이 경과된 뒤 측정을 하였다.

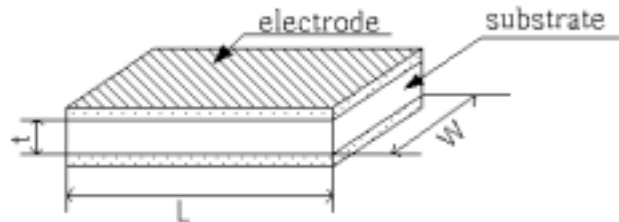


Fig. 8 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibrator

2. 측정

1) 전기기계결합계수

전기기계결합계수 k_{31} 은 압전소자가 전기적인 에너지를 기계적인 에너지로 변환시키는 효율을 나타내는 것으로 사각판의 길이진동모드인 경우 k_{31} 은 다음과 같다(尾上, 1964).

$$\frac{1}{k_{31}^2} = 0.405 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.595 \quad (8)$$

여기서, f_r 은 공진주파수, f_a 는 반공진주파수이다. 따라서 공진 · 반공진주파수를 측정함으로써 전기기계결합계수를 구할 수 있다.

2) 경시변화의 측정

Network-Analyzer(HP E5100A)를 사용하여 공진반공진 주파수를 측정하고 이 값들을 이용해 전기기계결합계수를 구하였다. 경시변화를 조사하기 위해 분극(poling)이나 열에이징 후 상온에서 1, 2, 4, 8, 16, 30, 60, 120일이 경과한 후 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. Zr/Ti 비에 따른 전기기계결합계수 [k_{31}]의 경시변화

모포트로픽 상경계 즉 Zr/Ti=53/47 부근의 $\text{Pb}(\text{Zr Ti})\text{O}_3$ 조성의 세라믹스에 있어서 길이진동모드의 전기기계결합계수 k_{31} 의 경시변화를 조사하였다. 열에이징 처리 전의 시편에 대한 k_{31} 의 경시변화는 Fig. 9에, 열에이징 처리 후의 시편에 대한 k_{31} 의 경시변화는 Fig. 10에 나타내었다. 또 열에이징 처리가 된 시편과 되지 않은 시편의 k_{31} 의 300일 간의 경시변화율에 대한 비교를 Fig. 11 나타내었다.

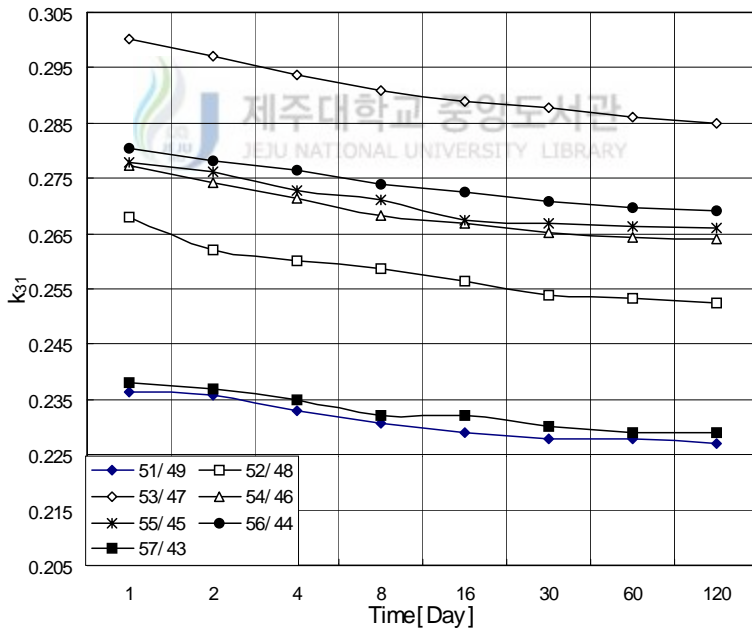


Fig. 9 Aging of electromechanical coupling factor [k_{31}] according to Zr/Ti ratio before thermal aging

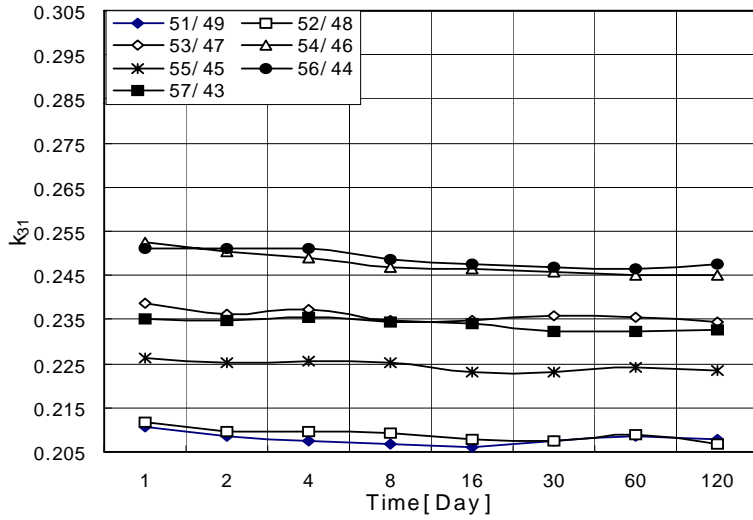


Fig. 10 Aging of electromechanical coupling factor[k_{31}] according to Zr/Ti ratio after thermal aging

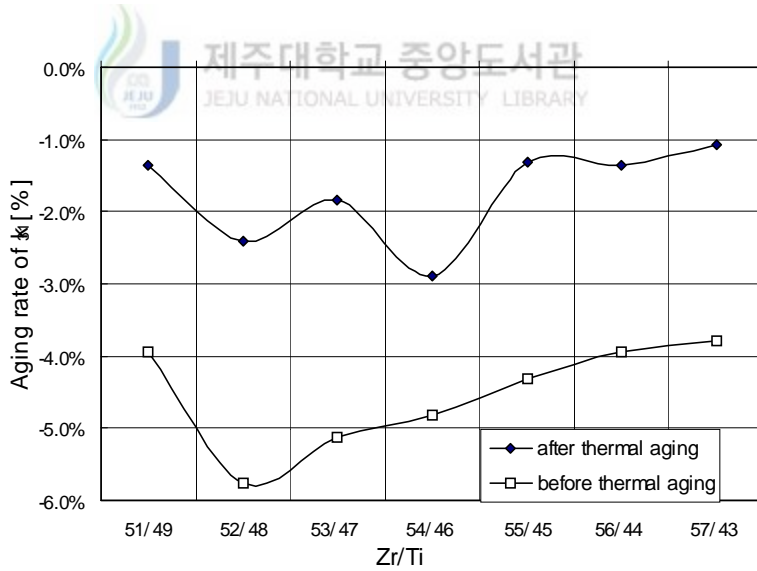


Fig. 11 Aging rate of electromechanical factor[k_{31}] of before thermal aging and after thermal aging

Fig. 9로부터 열 에이징 처리를 하지 않은 시편의 경우에는 처음 30 일간의 k_{31} 의 감소가 그 후 90일간의 k_{31} 의 감소보다 상대적으로 현저하다. 이러한 경향이 열에이징 처리를 한 시편의 경우에는 그다지 현저하지 않음을 그림 2로부터 알 수 있다. 또 Fig. 11은 Zr/Ti 비에 의존하지 않고 거의 모든 조성의 시편에서 열에이징 처리에 통해 k_{31} 의 경시변화율이 작아 졌음을 보여준다. 이러한 실험 결과들은 분극(poling) 처리에 의해 얻어진 전기쌍극자의 배향 구조에서 불안정한 부분이 열에이징 처리를 통해 어느 정도 해소됨으로써 k_{31} 은 감소되지만 k_{31} 의 경시변화는 작아 진 것으로 해석되어 진다.

한편 Fig. 11로부터 모포트로픽 상경계 부근 시편이 가장 큰 k_{31} 의 경시변화를 가짐을 알 수 있다. 또 열에이징 처리에 의해 가장 큰 k_{31} 의 경시변화를 갖는 조성이 Zr/Ti=52/48에서 Zr/Ti=54/46으로 이동함도 알 수 있다. 즉 열처리에 의해 k_{31} 의 경시변화가 최대가 일어나는 위치가 Zr의 양이 많은 쪽으로 이동하였다. 이는 열에이징 처리에 의해 모포트로픽 상경계가 능면체 쪽으로 이동한다는 Banno나 Lee의 연구결과와 일치하고 있다(Banno and Tsunooka, 1967.)

2. Cr_2O_3 첨가에 따른 전기기계결합계수 [k_{31}]의 경시변화

Cr_2O_3 첨가량에 따른 k_{31} 의 경시변화를 열에이징 처리를 한 경우와 열에이징 처리를 하지 않은 경우를 각각 Fig. 12, Fig. 13에 나타내었다.

Fig. 12로부터 Cr_2O_3 첨가량이 0 ~ 0.3[wt%]인 경우 첨가량이 증가할수록 k_{31} 의 경시변화가 작아지며 첨가량이 더 늘어나면 k_{31} 의 경시변화가 매우 작아, 이러한 경향은 분명치 않다. 또 Fig. 12와 Fig. 13의 비교로부터 열에이징 처리에 의해 k_{31} 값은 작아졌지만 k_{31} 의 경시변화는 대폭 작아졌음을 알 수 있다.

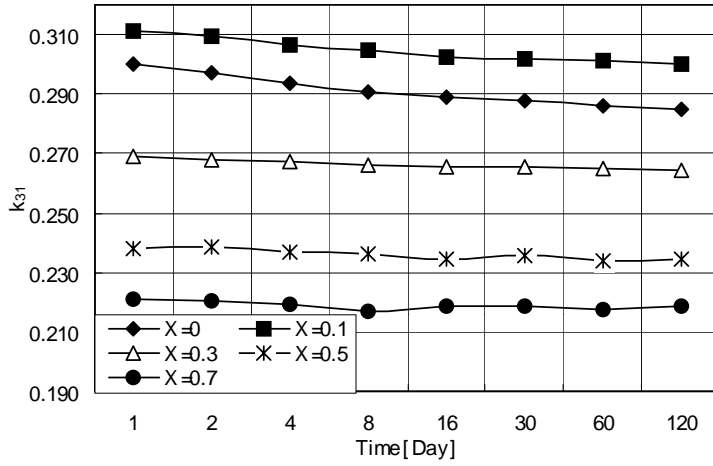


Fig. 12. Aging rate of electromechanical coupling factor [k_{31}] in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47})\text{O}_3+x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before thermal aging

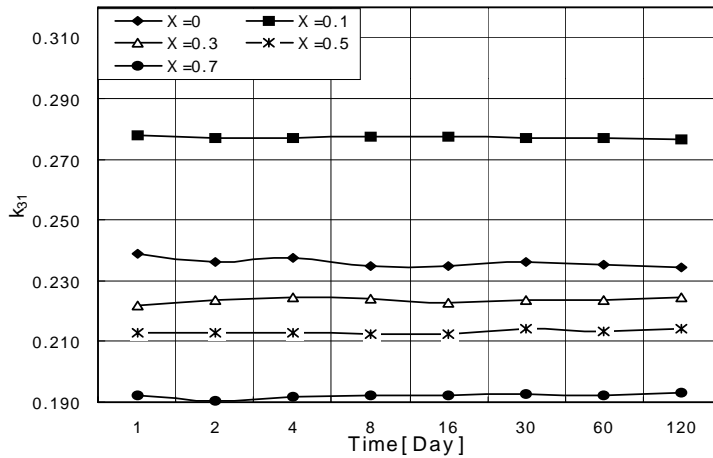


Fig. 13 Aging rate of electromechanical coupling factor [k_{31}] in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47})\text{O}_3+x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition after thermal aging

3. Zr/Ti 비에 따른 길이진동모드의 공진주파수 [f_r]의 경시변화

Zr/Ti 비에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 경시변화를 열에이징 처리를 한 경우와 열에이징 처리를 하지 않은 경우를 각각 Fig. 14, Fig. 15에 나타내었다.

Fig. 14, Fig. 15에 의하면 전기기계결합계수의 경시변화와 마찬가지로 공진주파수의 경시변화도 초기 30일까지가 나머지 90일보다 현저하며, 열에이징 처리를 하게 되면 초기 30일 간의 경시변화가 작아지게 됨을 알 수 있다.

또 Fig. 14, Fig. 15은 모포트로픽 상경계 조성일수록 공진주파수의 경시변화가 커지며, 열 에이징 처리를 하게 되면 공진주파수의 경시변화가 최대로 일어나는 조성이 Zr/Ti=56/44쪽으로 이동함을 보여준다. 이는 3.1절에서 언급한 것처럼 열에이징 처리에 의해 모포트로픽 상경계가 능면체쪽으로 이동함에 기인하는 것이다.

4. Cr_2O_3 의 첨가에 따른 길이진동모드의 공진주파수 [f_r]의 경시변화

$Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + x \text{ wt\% } Cr_2O_3$ 조성의 세라믹스에서 x 값에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 경시변화를 열에이징 처리를 하지 않은 경우에는 Fig. 16에, 열에이징 처리를 한 시편의 경우에는 Fig. 17에 나타내었다.

여기서, Fig. 16, 17에서 (a)는 $x=0$ 의 실험결과를 포함한 것이고 (b)는 $x=0$ 를 제거하여 세로축의 해상도를 높인 것이다.

Fig. 16에 의하면 Cr_2O_3 의 첨가가 길이진동모드의 공진주파수의 경시변화를 현저하게 감소시켰다. 이는 N. Uchida 등의 원판상 진동자의 윤탁진동모드에 대한 실험결과와 일치한다. (田中哲郎 外, “壓電セラミックス材料”, 學獻社, p. 110, 1973.)

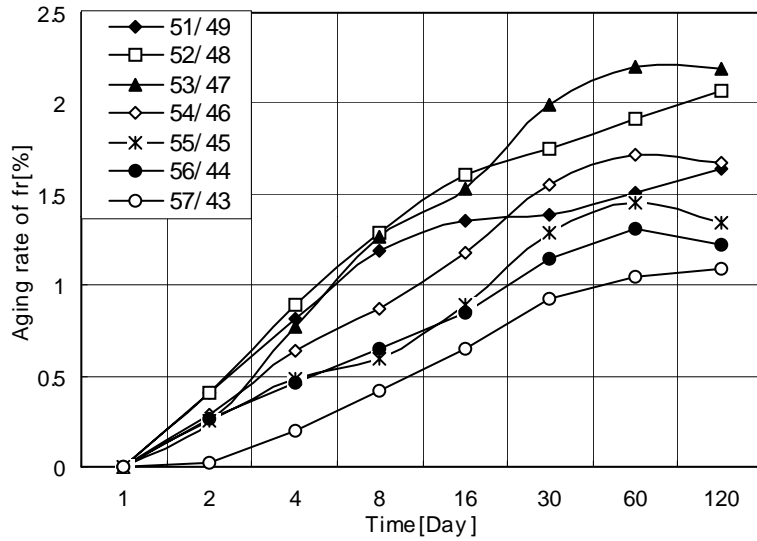


Fig. 14 Aging of resonance frequency[fr] according to Zr/Ti ratio before thermal aging

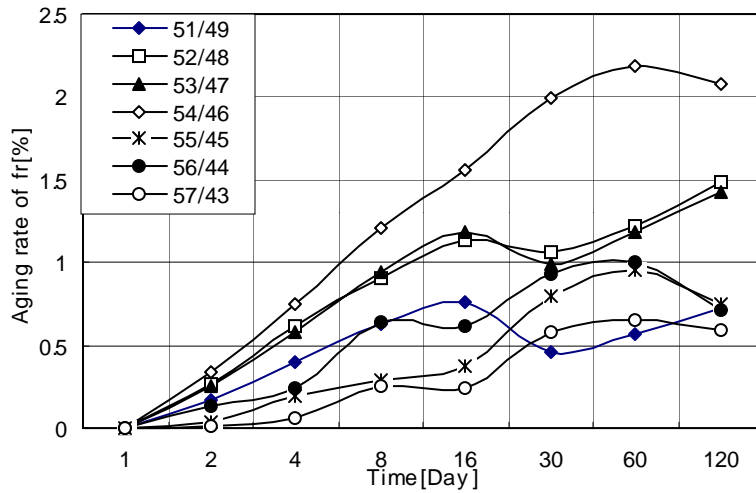


Fig. 15. Aging of resonance frequency[fr] according to Zr/Ti ratio after thermal aging

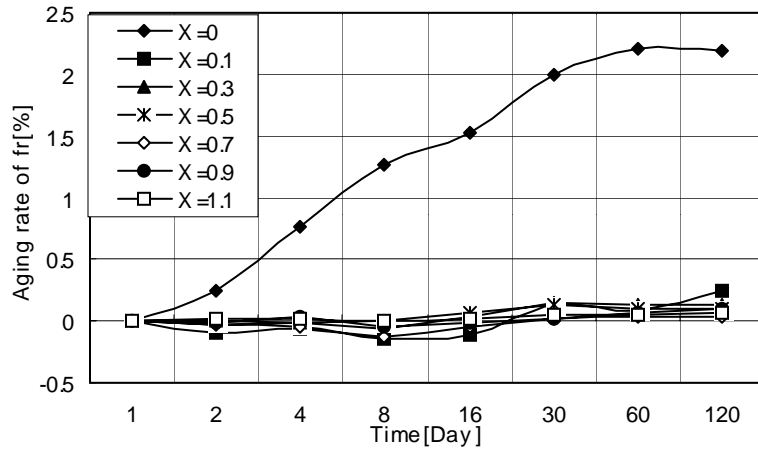


Fig. 16-(a) Aging rate of resonance frequency[fr] in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{T}_{0.47})\text{O}_3+x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before thermal aging

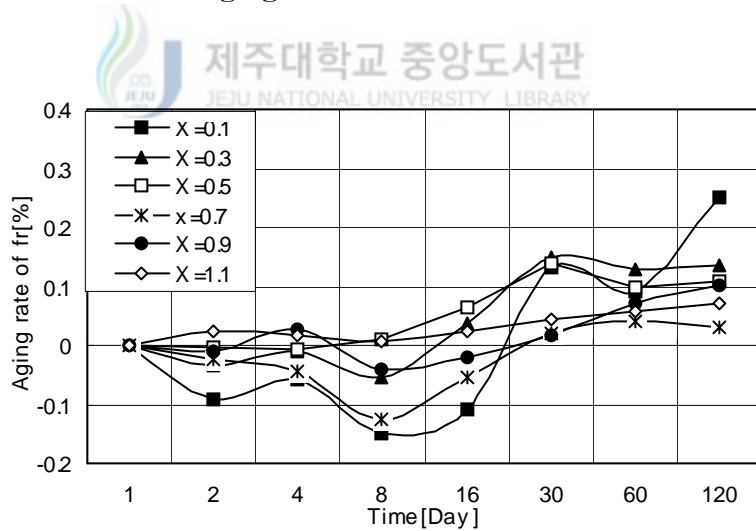


Fig. 16-(b) Aging rate of resonance frequency[fr] in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3+x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before thermal aging

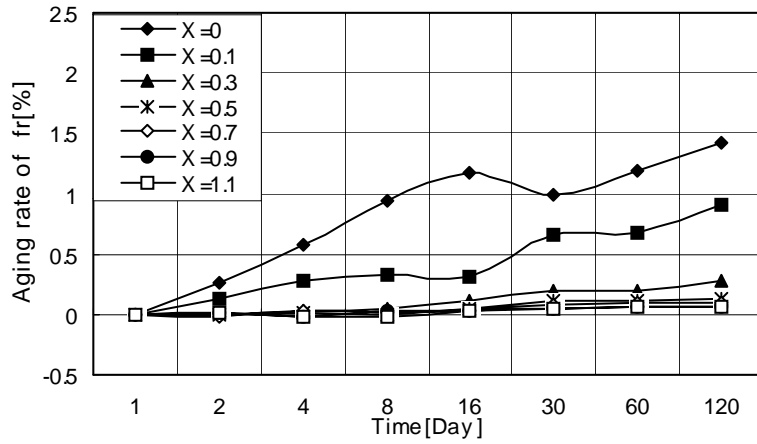


Fig. 17-(a). Aging rate of resonance frequency[fr] in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3+x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition after thermal aging

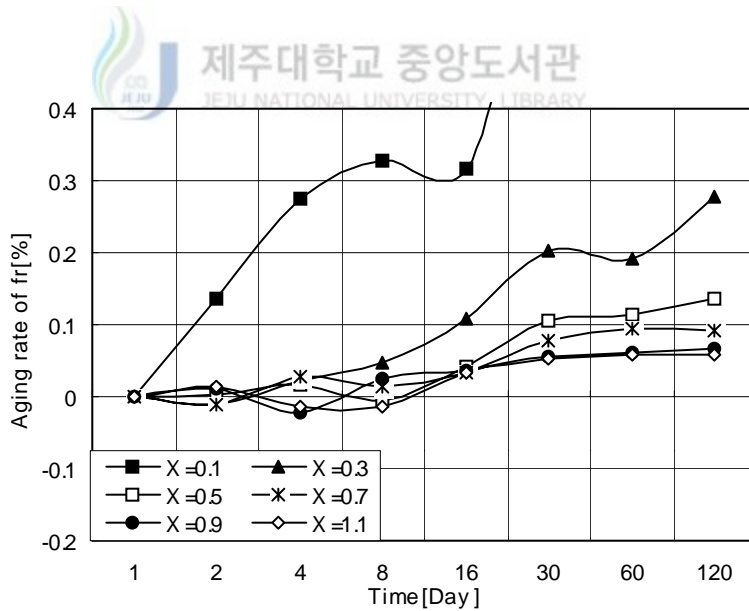


Fig. 17-(b) Aging rate of resonance frequency[fr] in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3+x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition after thermal aging

Fig. 16, Fig. 17의 비교에 의하면 $x=0.1$, $x=0.3$ 인 경우에는 열에이징 처리를 함으로써 열 에이징 처리를 하지 않았을 때보다 공진 주파수의 경시변화가 대폭 커졌다. 이러한 점은 다음과 같이 해석할 수 있다. 3절의 실험결과에서 열에 이징 후 공진 주파수의 경시변화가 최대인 조성이 $Zr/Ti = 54/46$ 로 옮겨갔으며, 이들 조성의 경우에는 결정구조가 열 에이징에 의해 모포트로픽 상 경계로 접근하므로 공진 주파수의 경시변화가 대폭 증가하였다.

Uchida 등에 의하면 Cr_2O_3 의 첨가가 결정구조를 능면체쪽으로 이동시킨다고 보고하고 있으며, 따라서 열에이징 전 $x=0.1$, $x=0.3$ 조성은 $x=0$ 인 조성보다 상이 능면체쪽으로 치우치게 되며, 열에이징이 다시 모포트로픽 상경계를 능면체 쪽으로 옮기게 되면 $x=0.1$, $x=0.3$ 조성은 열에이징 처리에 의해 모포트로픽 상경계에 가깝게 접근하게 된다. 그래서 $x=0.1$, $x=0.3$ 조성이 열에이징 후 공진주파수의 경시변화가 열에이징 전보다 크게 되었다. 한편 $x=0.5$ 이상인 조성에서는 모포트로픽 상경계에 접근하는 효과보다는 Cr_2O_3 첨가의 증대에 의해 입경의 감소와 이에 따른 도메인 클램핑 효과에 의해 분역구조가 안정화되는 효과가 더 큼으로 공진주파수의 경시변화가 열에이징 후 크게 달라지지 않은 것으로 해석되어 진다.

압전 세라믹스는 제작 후 분극(poling) 처리를 하여야지만 압전 활성을 부여할 수 있다. 분극 후 압전 특성의 안정화는 응용 분야에 따라 다소 차이가 있겠지만 대부분의 경우에 있어서 매우 중요한 문제이다. 분극 후 전기쌍극자의 배향 구조의 안정화는 Cr_2O_3 등의 안정화제의 첨가에 의해 혁신적으로 개선되지만 수정 부품과 경합을 벌이는 전기신호 처리 분야에서는 아직 미흡하다.

본 논문의 결과는 모포트로픽 상경계 조성의 PZT 세라믹스에서 열에

이징 처리에 의해 k_{31} 과 공진주파수의 경시변화가 개선되고 경시변화가 최대한 조성이 변화됨을 보여준다. 또한 Cr_2O_3 가 첨가된 PZT 시스템에서는 열에이징 처리가 경시변화를 증가시킬 수도 있음을 보여준다. 따라서 PZT계열의 압전 세라믹스의 조성을 개발할 경우에는 이러한 경향을 감안하여 응용에 적합한 조성을 선택한 후 안정화와 관련된 추가적인 확인 실험 절차를 걸칠 필요가 있겠다.



V. 결 론

2성분계 PZT의 모포트로픽 상경계 부근 조성의 세라믹스에 관한 k_{31} 과 길이진동모드의 공진주파수의 경시변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

k_{31} 과 공진주파수의 초기 30일 간의 경시변화가 나중 90일 간의 경시변화보다 훨씬 크며, 이러한 경향은 열에이징 처리를 하게 되면 약화된다. 상경계 조성일수록 경시변화가 크며, 열에이징 처리에 의해 경시변화가 최대로 일어나는 조성이 능면체쪽으로 이동한다. Zr/Ti=53/47 기본 조성에 Cr_2O_3 가 0.3[wt%] 이하로 첨가된 시편에서는 열에이징 처리에 의해 오히려 공진주파수의 경시변화가 커지게 된다.



참 고 문 헌

Banno, H. and T. Tsunooka, 1967, Piezoelectric properties and temperature dependances of resonant frequency of $\text{WO}_3\text{-MuO}_2\text{-modified ceramics of Pb(Zr-Ti)O}_3$, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 8, pp. 954-962.

田中哲郎 外, 1973, 壓電セラミックス材料, 學獻社, pp. 110-132.

Inoue, J. and T. Unami, 1999, Multilayer ceramic resonators using the piezoelectrically stiffened length mode vibration, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, part 1, No. 5B, pp. 3237-3238.

Jaffe, B., W.R. Cook and H. Jaffe, 1971, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, pp. 140-148,

이개명, 1997, 압전세라믹스 주파수 소자의 소개와 개발 동향, 전기전자재료학회지, 10권 2호, pp. 172-178.

이개명, 백동수, 윤석진, 홍재일, 박창엽, 1992, 고주파 소자의 기관용 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{+PZT}$ 세라믹스의 압전특성에 Cr_2O_3 의 첨가가 미치는 영향, 전기전자재료학회논문지, 5권 1호, pp. 14-27.

이개명, 현덕수, 2001. PZT세라믹스에 있어서 길이진동모드의 온도안정성, 전기전자재료학회논문지, 14권 9호, pp. 726-730.

Kulsar, F., 1961, United States Patent, 3,006,857.

日本電子材料工業會標準規格, 1982, 壓電セラミックス振動子の試験方法, EMAS-6004.

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ ceramics with Barium or Strontium substitutions, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 51, No. 3, pp. 169-176.

Takahashi, K., M. Nishida and H. Hase, 1998, Effect of Y and Mn doping in Pb(Ti,Zr)O₃ piezoelectric Cceramics on the resonant frequency and capacitance changes and aging by thermal shock tests, Ouchi, H., 1968, Piezoelectric properties and phase relations of Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, part 1, No. 9B, pp. 5285-5287.

Unami, T. et al, 1999. United State Patent, 5,900,790.

Uchida, N. and T. Ikeda, 1967, Studies on Pb(Zr-Ti)O₃ ceramics with addition of Cr₂O₃, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 11, pp.1293-1298.

塩崎忠 外, 1987, 新・壓電材料の製造と應用, CMC, pp. 150-163.