

碩士學位論文

Zr/Ti 비에 따른
PZT계 압전세라믹스의 온도안정성



濟州大學校 産業大學院

電子電氣工學科

玄 元 哲

1999年 6月


Zr/Ti 비에 따른
PZT계 압전세라믹스의 온도안정성

指導教授 李 開 明

玄 元 皙

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

1999年 6月

 제주대학교 중앙도서관
玄元皙의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

濟州大學校 産業大學院

1999年 6月

Temperature Stabilities of PZT Piezoelectric Ceramic System According to Zr/Ti Ratios

Woon-Suk Hyun

(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

1999. 6.

목 차

LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	iv
SUMMARY	vii
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	4
1. 압전성 결정의 전기분극	4
2. 전기분극의 활성화	6
3. 2성분계 세라믹스의 상도	6
4. 압전체 공진자의 특성과 전기적인 등가회로	8
III. 실 험	10
1. 시편의 제작	10
2. 측정	12
가. 밀도 측정	12
나. 표면구조 측정	13
다. 유전율 측정	13
라. 공진·반공진특성 측정	13
마. Hysteresis곡선 측정	14
바. 온도안정성 측정	14

IV. 결과 및 고찰	15
1. 밀도와 입경	15
2. 히스테리시스 곡선	18
3. 분극 전후의 유전율	18
4. 제작된 시편의 전기기계 결합계수	19
5. 제작된 시편의 온도 안정성	21
6. 열에이징 효과	22
7. 전체적인 고찰	23
 V. 결 론	 24
 참고문헌	 25



LIST OF TABLES

Table 1	Grade and the manufacturers of starting materials	11
Table 2	Grain size according to sintering temperature and composition ratios [μm]	15



LIST OF FIGURES

Fig. 1	ABO_3 perovskite structure	5
Fig. 2	Ionic displacement in ABO_3 perovskite structure	5
Fig. 3	Polarization of piezoelectric ceramics	7
Fig. 4	$PbZrO_3-PbTiO_3$ sub-solidus phase diagram	7
Fig. 5	An equivalent circuit and frequency characteristics of a piezoelectric ceramic vibrator	8
Fig. 6	Fabrication process of piezoelectric ceramics	10
Fig. 7	The profile of calcining and sintering temperature of the specimens	11
Fig. 8	A standard specimen of piezoelectric ceramic resonators for the length-extensional vibration according to EMAS 6004 in Japan	12
Fig. 9	An Sawyer-Tower circuit	14

Fig. 10	SEM photographs of the specimens with different Zr/Ti ratios	
	(a) Zr/Ti=58/42 at 1200°C	16
	(b) Zr/Ti=56/44 at 1200°C	16
	(c) Zr/Ti=53/47 at 1200°C	17
	(d) Zr/Ti=50/50 at 1200°C	17
	(e) Zr/Ti=48/52 at 1200°C	18
Fig. 11	Hysteresis curves of PZT ceramics with	
	(a) rhombohedral phase	19
	(b) morphotropic phase	19
	(c) tetragonal phase	19
Fig. 12	Changes of relative dielectric constants of the specimens according to the composition ratio before and after electric poling	20
Fig. 13	Changes of electro-mechanical coupling factors for length-extensional vibration of the specimens according to the composition ratio and sintering temperature of fabricated specimens	20
Fig. 14	Changes of temperature coefficient for antiresonant frequency of the specimens according to the composition ratios and sintering temperature of fabricated specimens	21

Fig. 15 Changes of electro-mechanical coupling factors for length-extensional vibration of the specimens with the respective composition ratio before and after thermal aging 22

Fig. 16 Change of temperature coefficients for antiresonant frequency of the specimens with the respective composition ratios before and after thermal aging 23



Temperature Stabilities of PZT Piezoelectric Ceramic System According to Zr/Ti Ratios

Woon-Suk Hyun

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

Supervised by professor Gae-Myoung Lee



In this paper, temperature stabilities of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ piezoelectric ceramic system according to Zr/Ti ratios were investigated. PZT ceramics with Zr/Ti=58/42, 56/44, 53/47, 50/50 and 48/52 were fabricated, and thermal aging effects on the specimen were measured. After thermal aging, the specimens with Zr/Ti=58/42, 56/44 and 48/52 in them could have lower temperature coefficient for antiresonant frequency and the specimen with Zr/Ti=58/42 have had the lowest temperature coefficient for antiresonant frequency.

Key Words : Temperature coefficient, Piezoelectric resonator, Thermal aging

SUMMARY

In this paper, temperature stabilities of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ piezoelectric ceramic system according to Zr/Ti ratios were investigated. PZT ceramics with Zr/Ti=58/42, 56/44, 53/47, 50/50 and 48/52 were fabricated, and thermal aging effects on the specimen were measured. After thermal aging, the specimens with Zr/Ti=58/42, 56/44 and 48/52 in them could have lower temperature coefficient for antiresonant frequency and the specimen with Zr/Ti=58/42 have had the lowest temperature coefficient for antiresonant frequency.

Key Words : Temperature coefficient, Piezoelectric resonator, Thermal aging



I. 서 론

압전세라믹의 역사는 고유전율을 갖는 티탄산염 자기를 연구하는 과정에서 발견된 $BaTiO_3$ 로부터 시작된다. 1944년 BaO 와 TiO_2 를 1:1 몰비로 혼합한 물질의 비유전율이 실온에서 약 1000이고 $100^\circ C$ 부근에서 4000이 되는 것을 발견하였으며, 1946년 $BaTiO_3$ 의 강유전성이 발견되었고, 1947년에는 이것의 압전성이 확인되었다. 그때까지 알려진 강유전체는 룯셀염($KNaC_4H_4O_6-4H_2O$) 계통의 것과 인산아수소가리(KH_2PO_4) 계통의 두 종류만 있었으나, 이들은 수용성으로 인해 공업재료로서는 만족할만한 것이 되지 못하였고, 이에 반해 $BaTiO_3$ 는 물에 녹지 않고 열에도 강한 새로운 형의 강유전체로 응용의 관점에서는 좋은 성질을 구비하고 있었다. 또 분극을 하면 전기기계결합계수가 큰 압전체로 동작하는 것은 종래의 재료에서는 볼 수 없었던 장점으로 압전세라믹의 장래성을 약속하는 것이었다. $BaTiO_3$ 세라믹스의 전기왜형 현상 및 압전 성질에 관해 많은 연구가 진행되었으나, 공진주파수의 온도안정성이 떨어진다는 점이 실용상 가장 큰 문제였다.

그후 $BaTiO_3$ 와 유사한 결정구조를 갖는 고용체 즉 ABO_3 형 강유전체에 대한 연구가 진행되어 많은 새로운 강유전체가 발견 되었고, 그 중에는 압전세라믹스의 새로운 장을 여는 PZT 세라믹스가 포함되어 있다. 이것은 고유전율을 갖으며 전기기계 결합계수(kr)가 60%에 달하고, 큐리점이 $300^\circ C$ 로 높기 때문에 온도 안정성도 비교적 높아 응용에 적합한 특성을 갖는 것으로 판별되었다.

또한 PZT는 상전이가 조성에 의하여 변이되므로 조성을 변화시킨다든가, 미량의 첨가물을 혼합함으로써 전기기계 결합계수, 유전율, 기계적 품질계수 등의 특성을 크게 변화시킬 수 있고, 사용 목적에 따라 많

은 재료가 얻어지는 장점이 있다.

세라믹스의 응용에 있어서 이러한 많은 장점들이 있기 때문에 PZT계 세라믹스는 공진자, 필터와 같은 전자 부품, 초음파 발생과 수신, 기능을 수행하는 변환자, 코일을 이용하지 않는 초소형 초음파 모터 등에 널리 사용되고 있으며, 특히 필터나 공진자와 같은 전기신호의 주파수 처리에 관계된 기능 소자 분야로의 응용에 있어서는 수정에 필적할 만한 재료로 각광받고 있다.

수정은 기계적 품질계수가 $10^5 \sim 10^6$ 정도로 높고 주파수 온도계수가 10ppm/°C로 안정하여 필터 재료로 우수한 조건을 구비하고 있으나 그 전기기계 결합계수가 10%로 작고, 수정 자체도 고가이다. 그리고 메카니칼 필터는 온도계수를 향상시킨 Erinvor라는 금속을 사용하여 임의의 대역폭이 얻어지며 양산도 가능한 장점이 있으나 무겁고 사용 주파수를 올리는데 한계가 있기 때문에 최근에는 거의 사용치 않고 있다. 그외에 LC필터와 고주파 영역에서는 LiTaO₃필터 등의 경쟁 부품이 있음에도 불구하고, 세라믹 필터가 사용되고 있는 것은 우선 LC필터에 대해서 소형, 염가, 무조정이라는 장점이 있고, 또 LiTaO₃필터는 안정성은 좋으나 값이 비싸기 때문에 반송용 등 엄밀한 용도에 한정되어 세라믹 필터와는 경쟁이 되지 않기 때문이다.

세라믹이 필터로의 응용에 있어서 요구되어지는 가장 중요한 조건은 시간 경과와 온도 변화에 대한 시편의 동작 주파수가 안정되어져야 한다는 것인데, 이러한 안정성이 확보된 시편을 얻기 위해서 행해지는 방법 중의 하나가 분극(poling) 처리 후에 일정 시간 열을 가하는 열에이징(thermal aging) 처리이다. 이를 강제 열에이징 이라고도 하며, 이러한 처리를 통해 분극(poling) 후 시편이 갖게 되는 내부 스트레스를 해소시킴으로써 다소 소극이 되더라도 시편의 안정성을 증가시키게 된다.

내부스트레스와 결정의 불완전성, 첨가물 등에 의해 발생하는 공간 전하 분극이, 압전체 세라믹스가 갖는 특성의 시간과 온도에 대한 안정성에 영향을 미치는 것으로 설명되고 있다(N. Uchida and T. Ikeda, 1970). 다른 각도에서 시편의 안전성을 보고한 연구에 의하면 경질 압전 재료에서 시편의 절연저항이 일정한 값 이하이면 냉열충격시험이나 열에이징에 대한 시편 특성의 안정성이 우수하다는 것이며(T. Ogawa, 1985), 또한 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ 조성에 대한 열에이징 연구에서 Cr_2O_3 가 첨가된 시편만이 열에이징 처리 후 온도계수가 작아졌다(李開明 등, 1998).

현재 이용되는 PZT계 세라믹스의 결정구조가 대부분 정방정계(tetragonal phase)와 능면체정계(rhombohedral phase)의 상경계(morphotropic phase)영역이거나 상경계 부근의 정방정계와 능면체정계 영역이며, PZT계 세라믹에 있어서 이러한 결정구조의 차이는 기판의 온도 안정성에 큰 영향을 미치고 있다.

최근에는 각종 기능성 소자의 소형화에 대한 요구가 계속됨에 따라 기존에는 윤곽진동을 이용해서 공진자나 필터를 제작하던 것이 이보다 크기를 작게 할 수 있는 길이진동을 이용하고자 하는 경향이 있다. 이러한 추세에 부응하여 시편의 제작과 측정에는 최근에 초소형 IF(intermediate frequency)필터의 제작에 이용되는 길이진동모드를 채택하였다. 본 연구에서는 상경계 부근의 2성분계 PZT 세라믹스를 제작하고, 열에이징 전후의 온도안정성을 조사함으로써, 상경계 부근에서 결정구조가 다른 시편 간의 온도안정성 차이와, 열에이징이 안정성에 미치는 영향을 규명하고자 한다.

II. 이론적 배경

1. 압전성 결정의 전기분극

고체물질은 유기물과 무기물로 나눌수 있으며, 이중 무기물은 원자와 이온의 배열이 3차원적으로 규칙적으로 배열되어 있는 결정(crystal)과 불규칙적으로 배열되어 있는 비정질(amorphous)로 분류된다.

결정은 수정처럼 하나의 입자로 이루어진 단결정과 이러한 단결정들의 집합으로 이루어진 다결정으로 대별되는데 세라믹스는 다결정 구조를 갖는다. 이러한 결정은 구성원자, 이온의 배열 형태에 따라 7개의 결정계로 분류되고, 이 결정계는 그 대칭성에 따라 다시 32개의 결정족으로 분류된다. 이중 20개의 결정족에 속하는 결정은 기계적 응력을 가할 때 응력에 비례하는 전기분극이 생기고, 역으로 결정에 전계를 가하면 전계에 비례하는 왜(歪)가 생기는데, 이와 같은 현상을 압전효과라 하고 압전효과를 나타내는 20개의 결정족의 결정을 압전성 결정이라 한다. 이 압전성 결정중 10개의 결정족에 속하는 결정은 결정구조적으로 전기분극(쌍극자능률)을 갖는 결정으로 극성결정, 또는 초전성결정이라 한다. 이 10개의 결정족에 속하는 극성결정 중에서 외부전계에 의해 전기분극의 방향을 바꿀 수 있는 결정을 강유전성 결정이라 하고, 이와 같은 물질을 강유전체라 한다.

분극반전이 일어나려면 반전 전후에서 완전 등가가 될만한 결정구조를 갖고, 또 극성이 없는 구조로부터 약간 변형된 구조라야만 한다.

압전 세라믹에 많이 이용되는 페로브스카이트(perovskite)형 구조(ABO_3)가 Fig. 1에 나타나 있으며, 이온반경이 큰 양이온 A가 격자의 정점에 위치하고 있고, 이온 반경이 작은 양이온 B가 체심에 있으며 산

소 이온이 면심에 위치한 구조를 갖고 있다(Jaffe, 1971).

페로브스카이트형 세라믹스가 나타내는 강유전성은 결정내 이온의 변위에 원인이 있고 PZT에 있어서 각 이온의 변위는 Zr/Ti의 비에 의존하고 있다. 자발 분극의 발생원인은 양이온의 이온 중심과 음이온의 이온 중심이 일치하고 있지 않기 때문이며 외부에서 보면 한 개의 전기 쌍극자가 존재하는 것처럼 보이게 된다.

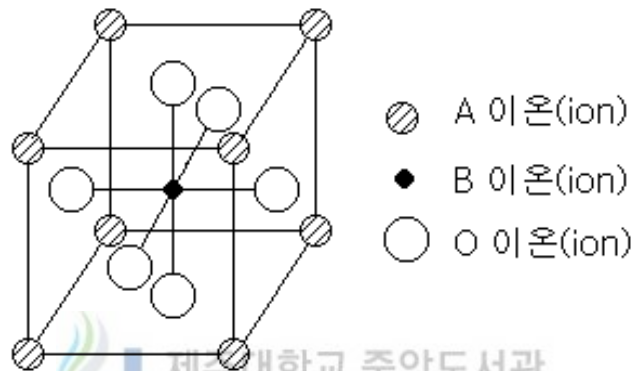


Fig. 1 ABO_3 perovskite structure

Fig. 2에 페로브스카이트형 구조를 측면에서 보았을 때 전하 중심이 어긋나 있는 것을 나타내었다(Jaffe, 1971).

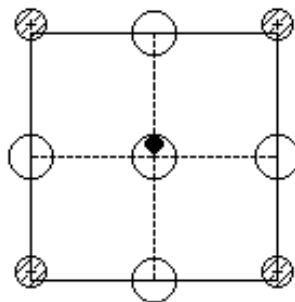


Fig. 2 Ionic displacement in ABO_3 perovskite structure

2. 전기분극의 활성화

소성된 세라믹스는 이러한 자발 분극이 존재하지만 각각의 방향이 랜덤(random)하기 때문에 서로 상쇄되어서 전체적으로 보면 분극이 존재하지 않는 결과를 나타내고 압전성도 띠고 있지 않다.

따라서 세라믹 기판에 강한 직류전계를 일정 시간 가하는 분극(poling) 처리를 함으로써 압전 성질이 부여된다. 강유전체 세라믹스에 강한 직류전계를 가하면 강유전체의 성질상 각각의 결정 입자 내에 있는 분극의 방향이 가해진 전계 방향으로 배열되게 되며, 전계를 제거하더라도 이 상태는 거의 그대로 보존되게 되어 전체적인 분극의 크기는 각 분극 크기의 전계방향 성분 크기 합으로 되어 매우 큰 분극이 존재하는 것과 같이 된다. 분극이 완료된 압전 세라믹 기판에 외부 미소 전계가 가해졌을 경우 이 전계의 방향이 내부 전계의 방향과 일치하면 신장, 반대 방향이면 수축하게 된다.

Fig. 3에 소성된 세라믹스와 분극과정, 분극 처리후의 내부 분극의 방향과 잔류 응력(strain)을 나타내었다(박창엽, 1997). 이처럼 초기에는 등방성이어서 전체로 보아서는 $\sum P_s = 0$ 였던 압전세라믹이 분극 과정을 통하여 이방성을 갖게 되고 미소 전계를 가할 때 이에 비례하는 왜형이 발생한다.

3. 2성분계 세라믹스의 상도

$Pb(Zr, Ti)O_3$ 계 자기는 Zr 과 Ti 의 비율에 의해 강유전상과 반강유전상이 존재한다. 강유전상인 영역에서도 Zr 과 Ti 의 특정한 비율을 경계로 하여 결정계가 변화한다. 이 결정계가 변하는 경계를 모포트로픽 상

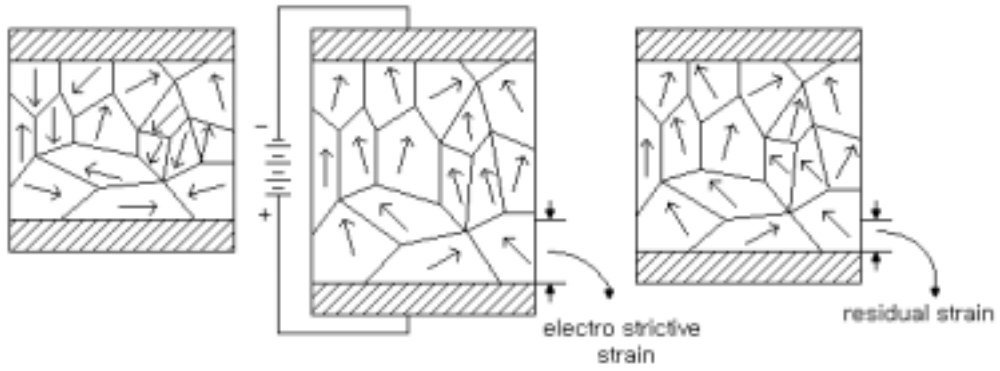


Fig. 3 Polarization of piezoelectric ceramics

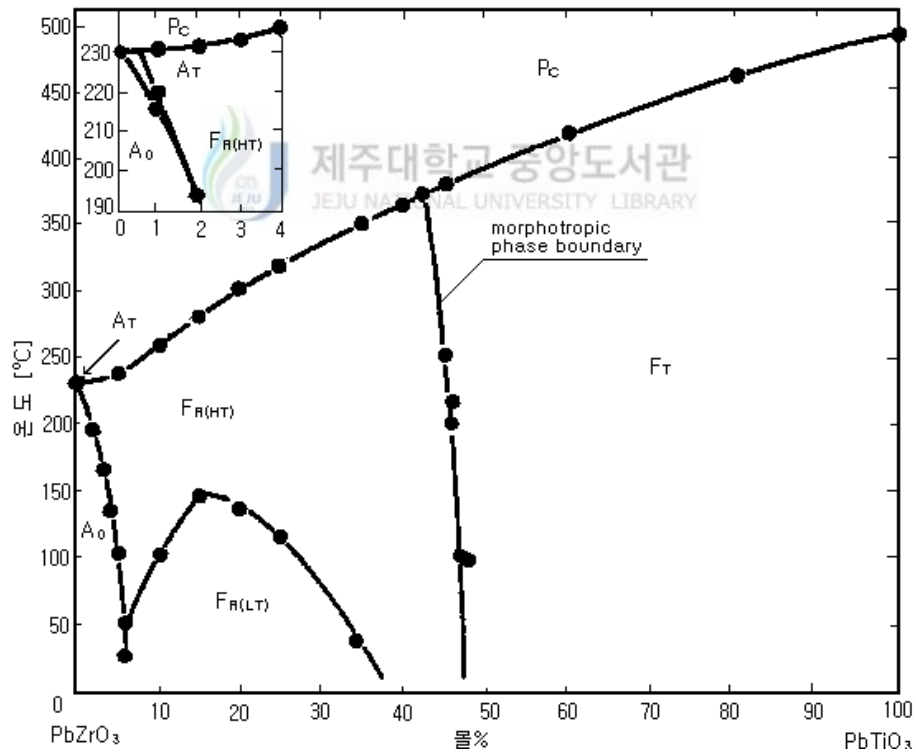


Fig. 4 $PbZrO_3 - PbTiO_3$ sub-solidus phase diagram

경계(morphotropic phase boundary : MPB)라 하며, 온도에 의하지 않고 조성에 의해 결정계가 변하는 것을 모포르트로픽 전이라 한다.

Fig. 4에 $PbTiO_3-PbZrO_3$ 계 자기의 상도를 나타내었다. 상온에서 모포르트로픽 상경계는 $PbZrO_3$ 양이 53[%]인 부근에 있고, 이 상경계보다 $PbZrO_3$ 의 양이 많은 영역에서는 능면체정이 되고, $PbTiO_3$ 의 양이 많은 영역에서는 정방정계가 된다. 이 상경계는 온도가 상승함에 따라 약간 $PbZrO_3$ 측으로 기울어지고 있다.

4. 압전체 공진자의 전기적인 등가회로와 주파수 특성

일정한 형상을 가지고 있는 압전 세라믹스는 탄성체로서 고유의 기계적 공진 주파수를 가지고 있기 때문에 외부에서 가해진 이 교류전계의 주파수가 세라믹스의 탄성 진동의 고유 공진주파수와 일치하게 되면 기계적 출력이 최대로 일어나서 공진자로 이용할 수 있으며 이것을 다시 전기신호로 변환하면 원하는 주파수 신호만 통과시키는 필터 특성을 얻게 된다. 압전세라믹 공진자를 2단자형 등가회로 나타내면 Fig. 5(a)

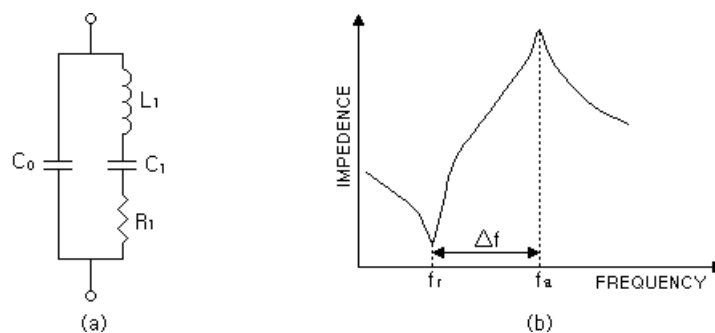


Fig. 5 An equivalent circuit and frequency characteristics of a piezoelectric ceramic vibrator

처럼 되며 주파수에 대한 임피던스의 변하는 Fig. 5(b)와 같다. Fig. 5(a)에서 C_0 는 병렬정전용량, L_1 은 직렬인덕턴스, C_1 은 직렬정전용량, R_1 은 직렬저항으로서, C_0 는 압전공진자의 전기적인 정전용량에 대한 성분이며, R_1 , C_1 , L_1 은 압전체 공진자의 기계적인 진동에 대한 등가 성분이다.

등가회로에서 공진주파수 f_r 과 반공진주파수 f_a 는 다음과 같이 주어진다.

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1C_1}} \quad \text{-----} \quad (2-1)$$

$$f_a = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1C_1}} \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0}} \quad \text{-----} \quad (2-2)$$

이때 임피던스 $Z(f)$ 는 다음과 같이 주파수 f 의 함수로 표시된다.

$$Z(f) = \frac{1}{j2\pi f C_0} \cdot \frac{-\frac{f^2 - f_r^2}{f_a^2 - f_r^2} + j2\pi f C_0 R_1}{-\frac{f^2 - f_r^2}{f_a^2 - f_r^2} + 1 + j2\pi f C_0 R_1} \quad \text{-----} \quad (2-3)$$

Ⅲ. 실험

1. 시편의 제작

시편의 제작 과정은 Fig. 6에 나타내었다.

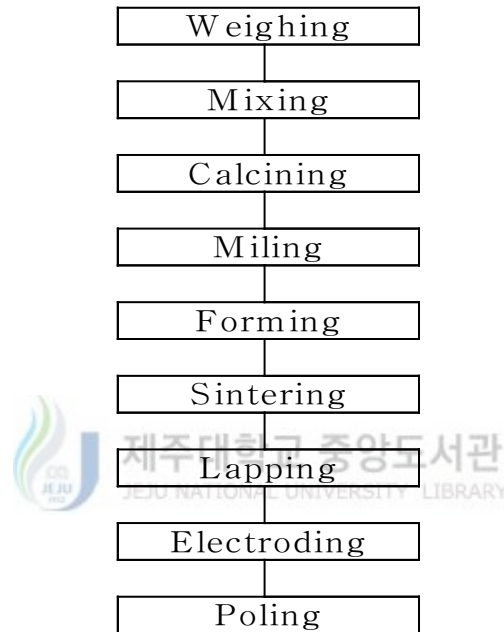


Fig. 6 Fabrication process of piezoelectric ceramics

시편은 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 의 기본 조성식에 의하여 제작 되었으며, 능면 체정계에서 상정계를 지나 정방정계까지 결정구조를 취하기 위해 x 의 값을 0.58, 0.56, 0.53, 0.50, 0.48 즉 Zr/Ti비를 58/42, 56/44, 53/47, 50/50, 48/52로 선택하였다.

이때 제작에 사용된 소원료의 순도와 제작회사를 Table 1에 나타내었다. 소원료의 평량은 전자천평으로 10^{-3} [g]까지 정확히 측정하였으며, 혼합(mixing)은 소원료와 볼(옥석), 아세톤을 중량비로 1:1:1이 되도록

Table 1 Grade and the manufacturers of starting materials

Raw material	Purity [%]	Manufacturer
PbO	99.0	Hayashi pure chemical Industries. LTD.
TiO ₂	97.0	Hayashi pure chemical Industries. LTD.
ZrO ₂	99.9	Sigma chemical Co.

배합하여 nalgene병에 넣고 볼밀(ball mill)로 180[rpm]의 속도로 20시간 습식 혼합 한다. 이 혼합된 원료는 150[°C]온도에서 10시간 건조시킨 후 알루미나 도가니에 넣고 850[°C]에서 2시간 1차 열처리(calcining) 시켰으며, 1차 열처리가 된 시료를 다시 볼밀로 10시간 건조 분쇄하였다. 이 분쇄된 시료에 5%의 PVA액을 5[wt%]첨가하여 사각 금형에 넣고 Press를 이용해 700 [kg중/cm²]의 압력으로 성형하였으며, 이 성형된 세라믹은 16×3.5[mm]의 사각판이다.

2차 열처리(sintering) 온도를 1160, 1180, 1200, 1220[°C]의 4종류로 설정하고, 사각판 성형체를 도가니에 밀봉하여 전기로에 넣고 설정한

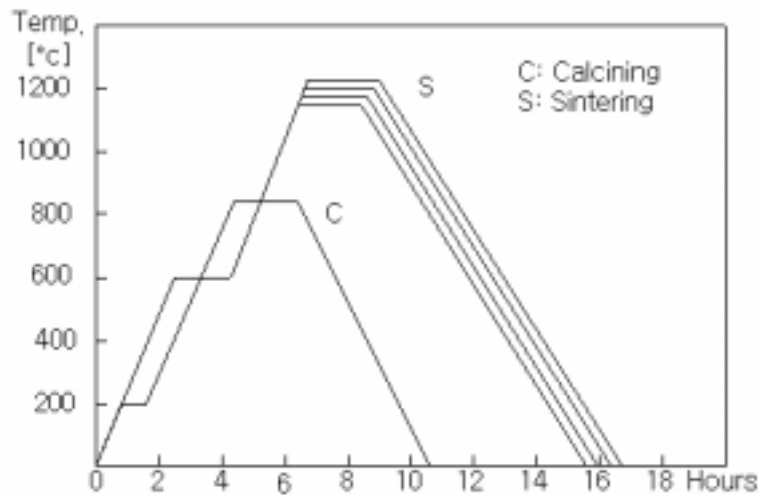
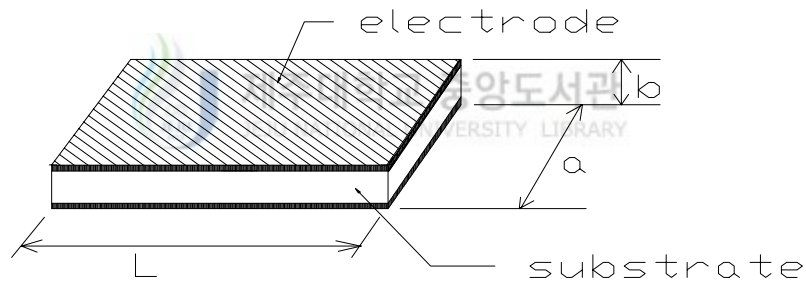


Fig. 7 The profile of calcining and sintering temperature of the specimens

온도에서 2시간 동안 열처리 한 후에, 전기로안에서 자연 냉각 시켰다. 1차 열처리(calcining) 및 2차 열처리(sintering)를 위한 온도구배 곡선을 Fig. 7에 나타내었다.

열처리가 모두 완료된 시편은 Fig. 8과 같은 EMAS-6004 규격을 만족하도록 연마한 후 은 전극을 부착하여 전기로에서 600[°C]로 2시간 소부한 후, 이 시편을 80[°C] 실리콘유 중에서 35[kV/cm]의 직류전계로 고온 분극하였다.

그리고 분극 후 24시간이 경과된 시편의 윗면과 아랫면을 단락시킨 상태에서 200[°C]에서 1시간 동안 열에이징 처리를 하였다.



$$L/a \geq 4, \quad a/b \geq 3, \quad L \geq 12\text{mm}$$

Fig. 8 A standard specimen of piezoelectric ceramic resonators for the length-extensional vibration according to EMAS-6004 in Japan

2. 측 정

가. 밀도 측정

제작된 시편의 외형 치수와 질량을 측정하여 밀도를 계산하였다.

나. 표면구조 측정

래핑(lapping)된 시편의 표면을 입경이 0.25[μm]인 Al_2O_3 연마제를 사용하여 연마(polishing)한 후 화학적 방법으로 에칭시켜 SEM(scanning electron micrograph)으로 측정하였다.

측정된 사진으로 부터 다음 식을 사용하여 평균 입경(grain size)을 구하였다(J. C. Wurst and J. A. Nelson, 1972).

$$D = 1.56 \frac{C}{MN} \text{ ----- (3-1)}$$

여기에서 D 는 평균 입경, C 는 계산된 선의 길이, M 은 배율 그리고 N 은 관통된 입자의 수 이다.

다. 유전율 측정

RLC미터로 시편의 정전용량을 측정한 후 다음 수식을 이용하여 비유전율을 계산하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_s \frac{S}{b} \Rightarrow \epsilon_s = \frac{Cb}{\epsilon_0 S} \text{ ----- (3-2)}$$

여기서 ϵ_s 는 비유전율, ϵ_0 는 공기의 비유전율($8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$), C 는 시편의 정전용량, $S(=a \cdot L)$ 는 시편의 면적, b 는 시편의 두께이다.

라. 공진 · 반공진특성의 측정

전기기계 결합계수 k_{31} 은 제작된 규격시편의 주파수 특성을 측정하여 공진주파수와 반공진주파수를 구한 후 다음 식을 사용하여 산출하였다 (B. Jaffe, 1971).

$$\frac{k_{31}^2}{1 - k_{31}^2} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_a}{f_r} \tan\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_a - f_r}{f_r}\right) \text{ ----- (3-3)}$$

여기서 f_a 는 반공진주파수, f_r 은 공진 주파수이다.

상기 식은 복잡하므로 다음 근사식을 이용하여 간단히 전기기계 결합 계수를 계산하였다(尾上, 1964).

$$\frac{1}{k_{31}^2} = 0.405 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.595 \text{ ----- (3-4)}$$

위 식은 전기기계 결합계수 k_{31} 의 값이 0~0.4일때 최대오차 ± 0.00003 정도이다.

마. Hysteresis곡선 측정

Sawyer-Tower회로를 사용하여 시편의 히스테리시스 곡선을 조사하였다.

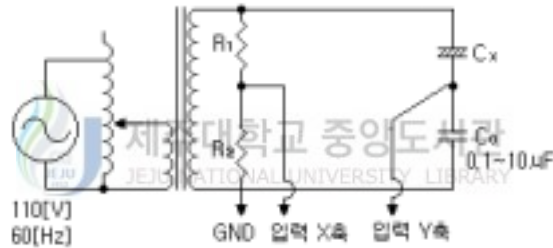


Fig. 9 An Sawyer-Tower circuit

바. 온도 안정성 측정

항온 항습조와 Network-Analyzer를 사용하여 길이 진동에 대한 전기기계결합계수 k_{31} 과 반공진주파수에 대한 온도계수를 측정하였다. 온도계수의 측정은 항온조의 온도를 $-20[^\circ\text{C}]$ 에서 $80[^\circ\text{C}]$ 까지 $2\sim 3[^\circ\text{C}/\text{min}]$ 의 속도로 상승시키면서 매 $10[^\circ\text{C}]$ 마다 이들 값의 변화를 측정하여 구하였다. 열에이징 처리한 시편은 열에이징 처리 후 24시간이 경과된 뒤 측정을 행하였다.

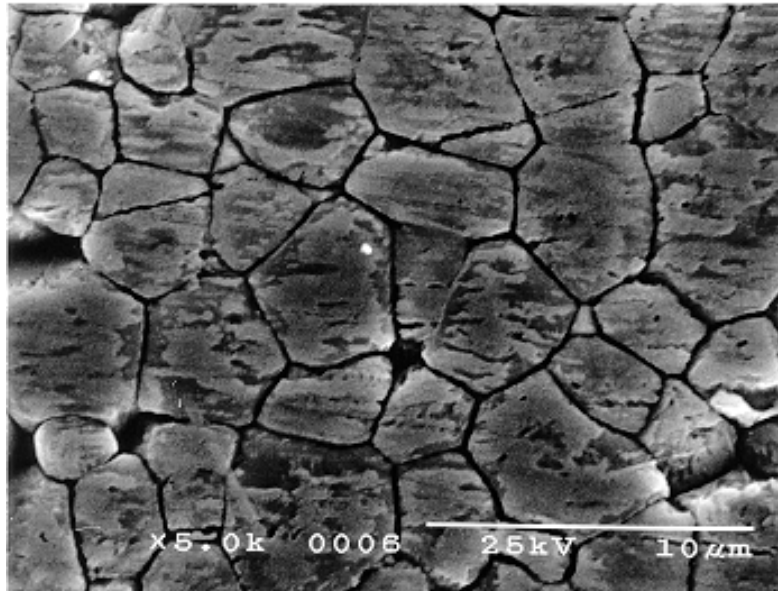
IV. 결과 및 고찰

1. 밀도와 입경

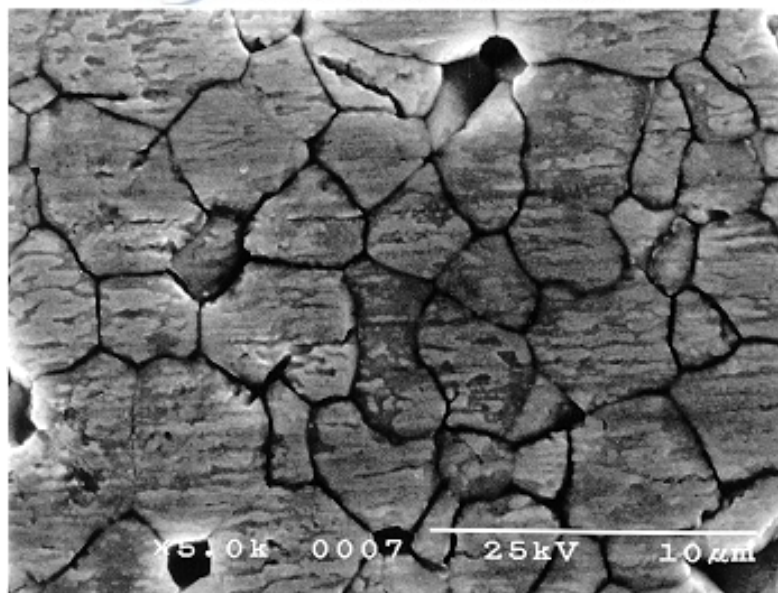
제작된 시편의 밀도는 Zr/Ti=48/52 조성 시편의 경우에는 $7.05[\text{g}/\text{cm}^3]$ 이상이였으며, 나머지 조성은 모두 $7.40[\text{g}/\text{cm}^3]$ 이상이였다. 입경은 Zr/Ti=58/42, 56/44 시편은 $4.0\sim 6.0[\mu\text{m}]$ 의 크기 범위, Zr/Ti=53/47, 50/50, 48/52시편은 $4.0\sim 7.3[\mu\text{m}]$ 의 크기 범위에서 2차 열처리 온도가 높아질수록 증가하였다. Table 2에 소성 온도에 따른 입경을 나타내었으며 Fig. 10에 1200°C 에서 소성된 시편의 조성별 SEM사진을 나타내었다.

Table 2 Grain size according to sintering temperature and composition ratios [μm]

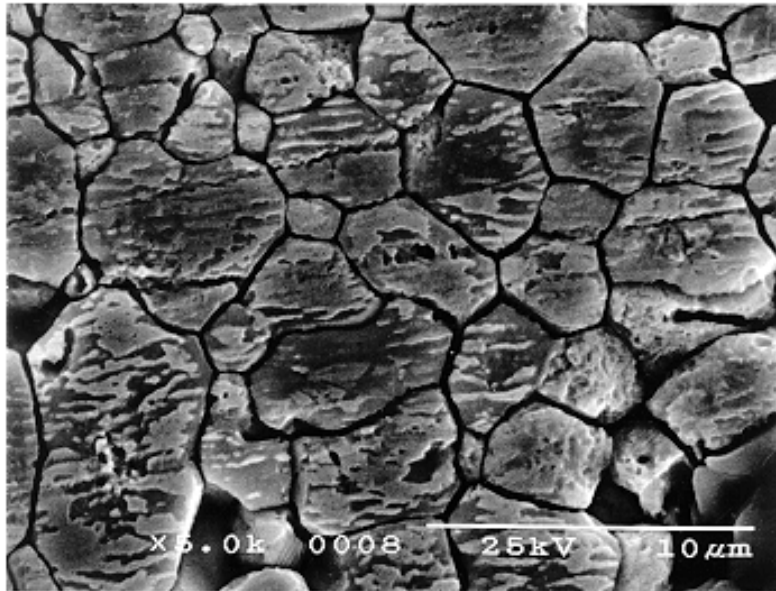
온도 \ 조성	1160[$^\circ\text{C}$]	1180[$^\circ\text{C}$]	1200[$^\circ\text{C}$]	1220[$^\circ\text{C}$]
Zr/Ti=58/42	4.00[μm]	4.56[μm]	5.00[μm]	6.00[μm]
Zr/Ti=56/44	4.00[μm]	4.56[μm]	5.00[μm]	6.00[μm]
Zr/Ti=53/47	4.00[μm]	4.56[μm]	5.00[μm]	7.30[μm]
Zr/Ti=50/50	4.00[μm]	4.56[μm]	5.00[μm]	7.30[μm]
Zr/Ti=48/52	4.00[μm]	4.56[μm]	5.00[μm]	7.30[μm]



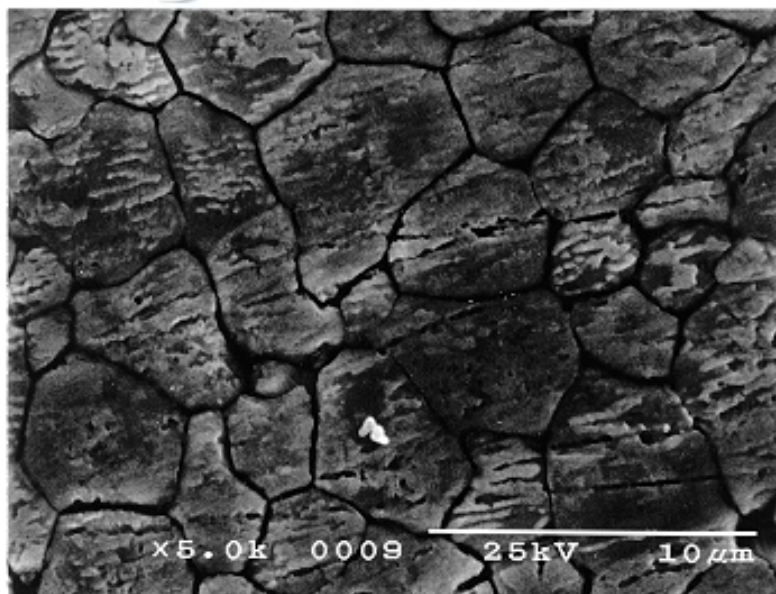
(a) Zr/Ti=58/42 at 1200°C



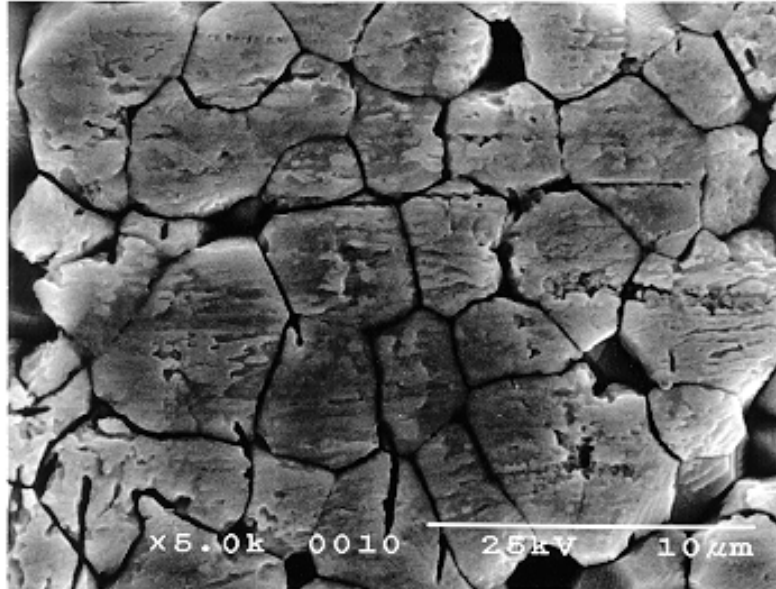
(b) Zr/Ti=56/44 at 1200°C



(c) Zr/Ti=53/47 at 1200°C



(d) Zr/Ti=50/50 at 1200°C



(e) Zr/Ti=48/52 at 1200°C

Fig. 10 SEM photographs of the specimens with different Zr/Ti ratios

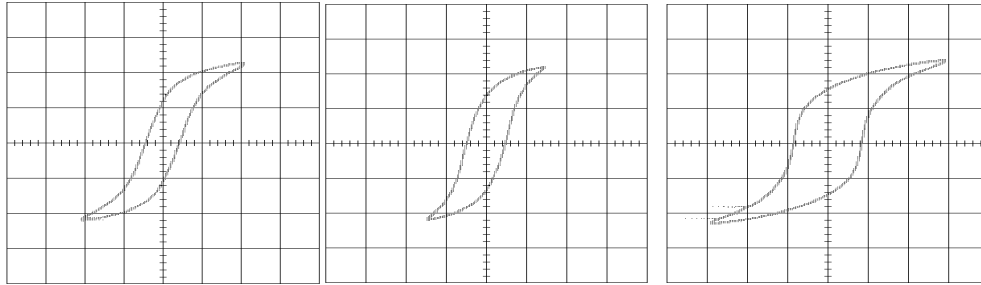


2. 히스테리시스 곡선

Fig 11에 능면체정계, 상경계, 정방정계의 결정구조를 갖는 Zr/Ti=58/42, 53/47, 48/52 조성의 시편의 히스테리시스 곡선을 나타내었다. 이 결과는 항전계가 능면체정계보다 상경계 조성의 시편이 더 크고, 상경계 조성보다는 정방정계가 더 큼을 보여 주고 있다.

3. 분극 전후의 유전율

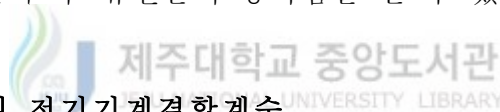
Fig. 12에서는 분극 전후의 비유전율을 보여주고 있다. 이로부터 능면체정계의 결정구조를 갖는 Zr/Ti=58/42, 56/44 조성의 시편은 분극



(a) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ (b) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (c) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$
 horizontal scale:22.8[kV/cm/Div] vertical scale:8.8[$\mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{Div}$]

Fig. 11 Hysteresis curves of PZT ceramics with (a) rhombohedral phase (b) morphotropic phase (c) tetragonal phase

후 유전율이 감소하고, 나머지 상경계와 정방정계의 결정구조를 갖는 조성의 시편은 분극 후 유전율이 증가함을 알 수 있다.



4. 제작된 시편의 전기기계결합계수

Fig. 13에 제작된 시편의 길이진동에 대한 전기기계결합계수 k_{31} 을 나타내고 있다.

전기기계결합계수는 압전효율을 나타내는 척도이다. 이 결과로부터 길이진동에 대한 전기기계결합계수는 예상된 바와 같이 상경계 조성의 시편이 가장 크며, 상경계로부터 멀어질수록 작아지고, 능면체정계 조성의 것이 정방정계 조성의 것보다 큼을 알 수 있다. 또한 2차 열처리 온도가 높을수록 전기기계결합계수가 큰데 이는 2차 열처리 온도가 클수록 입경이 크게 기인하는 것으로 생각된다.

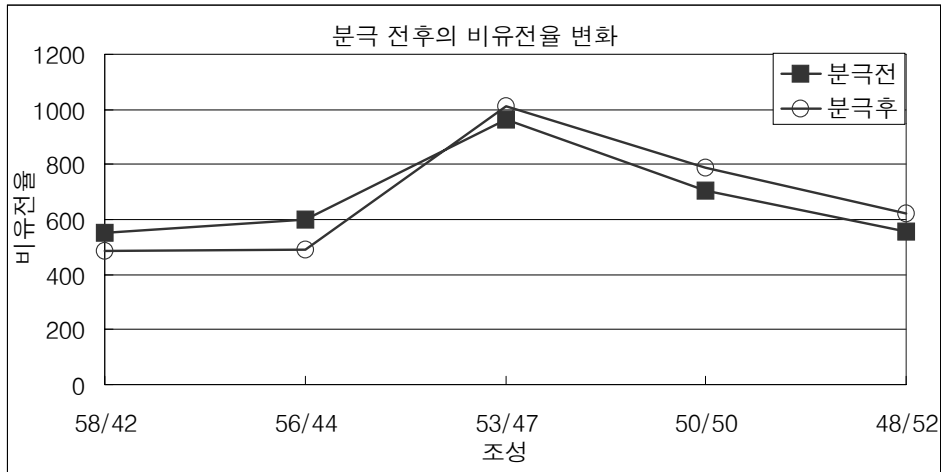


Fig. 12 Changes of relative dielectric constants of the specimens according to the composition ratio before and after electric poling

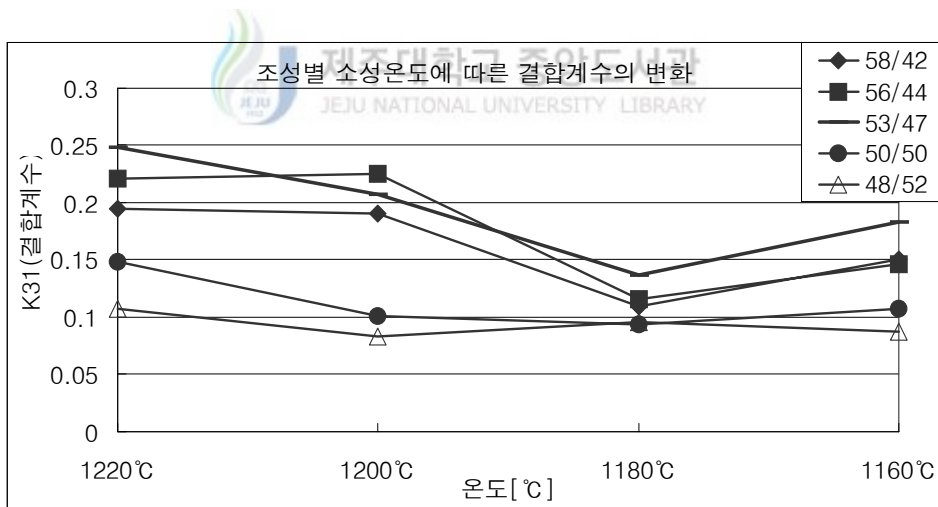


Fig. 13 Changes of electro-mechanical coupling factors for length-extensional vibration of the specimens according to the composition ratio and sintering temperature of fabricated specimens.

5. 제작된 시편의 온도안정성

제작된 시편의 반공진주파수에 대한 온도계수를 Fig. 14에 나타내었다. 2성분계 PZT계에서 윤곽진동과 두께종진동에 대한 반공진 주파수의 온도계수는 정방정계 조성 시편의 것이 능면체 정계 조성 시편의 것보다 작다고 보고 되었다. 그러나 Fig. 14의 길이진동에 대한 온도계수는 정반대의 결과를 보여 주고 있다. 즉 능면체정계 시편의 반공진주파수에 대한 온도계수가 정방정계 시편의 것보다 작다. 또 정방정계 시편의 것이 상경계 시편의 것보다 작다. 반면에 2차 열처리 온도의 변화에 따른 즉 입경의 변화에 의해서는 온도계수가 일관된 경향성을 보여 주지 않는다.

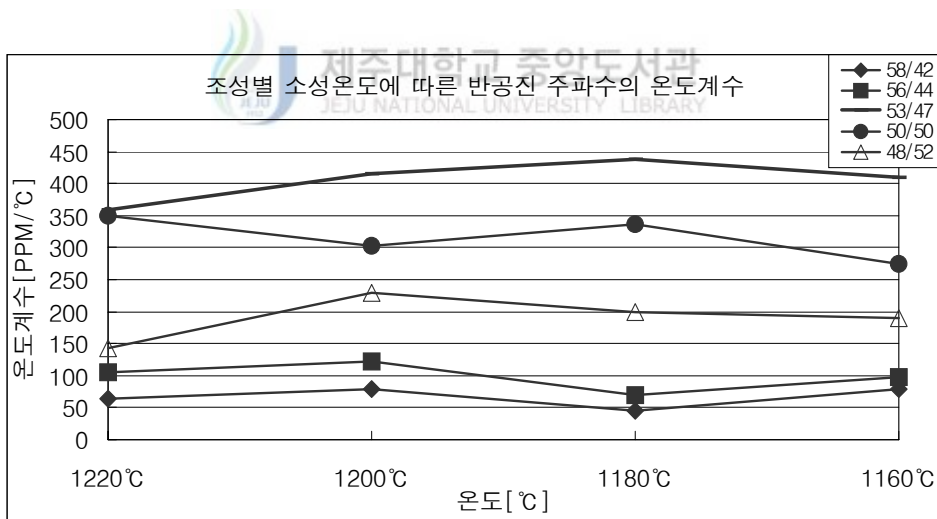


Fig. 14 Changes of temperature coefficient for antiresonant frequency of the specimens according to the composition ratios and sintering temperature of fabricated specimens.

6. 열에이징 효과

Fig. 15에 1220[°C]에서 열처리 된 시편의 열에이징 처리 전후의 전기기계결합계수의 변화를 나타내었다.

이 결과는 열에이징 처리에 의해서 시편의 길이진동에 대한 전기기계결합계수가 20[%] 정도 감소함을 보여주고 있으며, 이것은 열에이징 처리 과정에서 불안한 분극이 다소 소극 되었기 때문으로 해석된다.

Fig. 16에 1220[°C]에서 열처리 된 시편의 열에이징 처리 전후의 반공진주파수에 대한 온도계수의 변화를 나타내고 있다. 열에이징 처리에 의해서 능면체정계인 Zr/Ti 비가 58/42, 56/44 조성의 시편은 온도계수가 큰 폭으로 작아 지고, 정방정계인 Zr/Ti 비가 48/52 조성의 시편은 온도계수는 약간 작아 졌으며, 나머지 상경계인 Zr/Ti 비가 53/47 조성

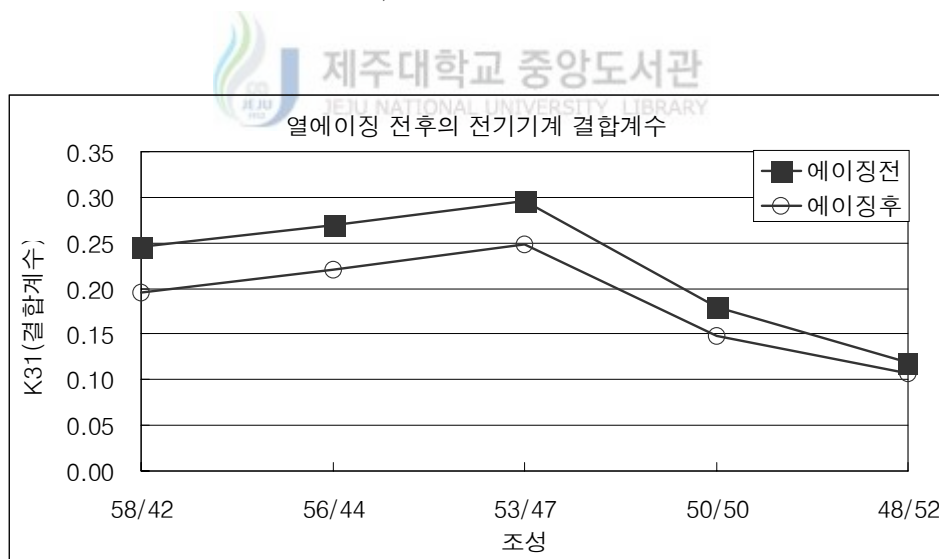


Fig. 15 Changes of electro-mechanical coupling factors for length-extensional vibration of the specimens with the respective composition ratio before and after thermal aging

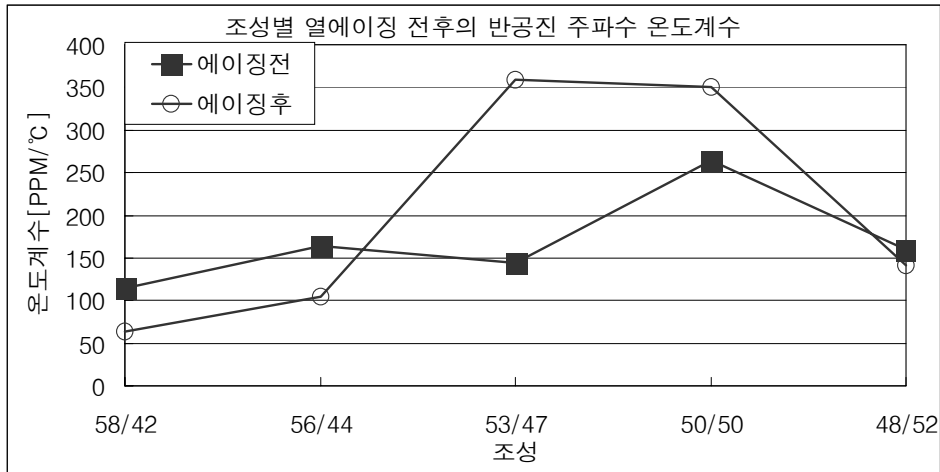


Fig 16. Changes of temperature coefficients for antiresonant frequency of the specimens with the respective composition ratio before and after thermal aging

과 정방정계인 Zr/Ti 비가 50/50 조성의 시편은 온도계수가 큰 폭으로 증가하였다.

7. 전체적인 고찰

공진자와 필터 등 압전세라믹스를 전기신호의 주파수 처리 용 소자의 기관으로 사용할 시에는 동작주파수의 온도 안정성이 매우 엄격히 요구된다.

압전세라믹스의 길이진동을 이용하여 이들 소자를 제작할 경우에는 상경계 영역보다 전기기계결합계수는 다소 작지만 반공진 주파수에 대한 온도계수가 작으며 열에이징 처리에 의해서 동작주파수의 온도계수를 더 작게 할 수 있는 능면체정계 영역 조성의 시편을 이용하는 것이 유리하리라 판단된다.

V. 결 론

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_y)\text{O}_3$ 조성에서 $x/y(=\text{Zr}/\text{Ti})$ 의 값을 58/42, 56/44, 53/47, 50/50, 48/52로 변화시켜 압전세라믹스를 제작하고, 압전특성과 공진자의 온도계수를 측정한 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 분극 후 $\text{Zr}/\text{Ti}=58/42$, $56/44$ 조성은 유전률이 감소하였고, $\text{Zr}/\text{Ti}=53/47$, $50/50$, $48/52$ 조성은 유전률이 증가하였다.
- (2) 소성온도가 높아짐에 따라 입자의 크기가 커졌고, 전기기계결합계수는 증가하였다.
- (3) Zr/Ti 비가 감소할수록 항전계가 증가하였다.
- (4) 공진자의 온도계수는 $\text{Zr}/\text{Ti}=53/47$ 조성이 가장 크며, Zr/Ti 비가 큰 능면체정계 쪽이 작다.
- (5) 열에이징 처리에 의해 결합계수가 감소하였고, 공진자의 반공진주파수의 온도계수는 $\text{Zr}/\text{Ti}=58/42$, $56/44$ 조성은 감소하였고 $\text{Zr}/\text{Ti}=53/47$, $50/50$ 조성은 증가하였고, $\text{Zr}/\text{Ti}=48/52$ 조성은 큰 변화가 없었다.
- (6) 압전세라믹스의 길이진동을 이용하여 전기신호의 주파수 처리를 하는 소자를 제작할 경우에는 상경계 영역보다는 전기기계결합계수 다소 작지만 열에이징 처리에 의해서 동작주파수의 온도계수를 작게 할 수 있는 능면체정계 영역의 조성을 이용하는 것이 유리하다.

참고문헌

- 岡崎清, 1970, セラミック誘電體工學, 學獻社, pp.180-198.
- N. Uchida and T. Ikeda, 1971, Studies on $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ Ceramics with Addition of Cr_2O_3 , J. of Appl. Phys., Vol. 6, No. 11, pp.1292 - 1299.
- M. Takahashi, 1970, Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Addition of Impurities, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 9, pp.1236 - 1246.
- 朴昌燁, 1997, 전기 전자용 세라믹스, 半島 出版社, pp.133 -137.
- B. Jaffe, 1971, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, pp.288 - 297.
- 尾上, 1964. 5., 日本音響學會講演論文集, 十文字, p11.
- 塩崎忠 外, 1987, 新壓電材料製造應用, CMC, pp.76 - 90.
- 任大寬, 李開明, 1998, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 세라믹스의 공진주파수 온도안정성 및 열에이징 효과, 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, pp.37-40.
- J. C. Wurst and J. A. Nelson, 1972, Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two Phase Polycrystalline Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 2, p.109.

T. Ogawa and K. wakino, 1985, Temperature Stability of Piezoelectric Ceramics, us 85-9, pp.23-40.



감 사 의 글

지난 2년 반 동안의 노력이 이제야 조그만 결실을 거두게 되었습니다. 그 동안 학위 논문이 완성되기까지 많은 관심을 가지고 물심 양면으로 지도와 격려를 아끼지 않으셨던 이개명 지도교수님께 먼저 깊은 감사를 드립니다.

대학원 생활에 늘 관심을 가지고 성원하여 주신 좌종근 교수님을 비롯하여 오성보 교수님, 김세호 교수님께 감사드리며, 또한 좋은 논문이 될 수 있도록 세심히 검토하고 심사하여 주신 김일환 교수님과 김호찬 교수님께도 심심한 사의를 표합니다.

아울러 주위에서 유익한 조언과 대학원 생활을 할 수 있도록 강의시간을 협조하여 주신 제주산업정보대학 전기과 교수님들께 진심으로 감사를 드리며, 재료실험실 대학원생과 실험에서 자료정리와 편집하는데 많은 시간을 배려해준 임대관 선생에게 특히 고마운 마음을 전합니다.

본 논문이 이루어지기까지 상부 상조하는 마음으로 회사를 이끌어준 나의 하나전기 직원 여러분의 노고에도 감사를 드립니다.

또한 오늘이 있기까지 헌신적인 희생으로 내조해준 사랑하는 나의 아내 오미옥, 그리고 두 자녀 기환, 혜연에게 본 논문의 출간의 기쁨을 함께 나누고자 합니다.

끝으로 긴 세월동안 온갖 어려움을 참으시고 항상 사랑과 희생으로 보살펴 주신 부모님과 항상 격려와 배려를 하여주신 장인어르신을 비롯한 처가집 식구들에게 이 논문을 드리며, 형제가족들과 주위에서 도움을 주신 모든 분들에게 기쁨을 전합니다.

1999년 6월 일
현 원 석 드림