

碩士學位論文

분극세기 및 열에이징이 PZT 세라믹스의
길이진동모드에 있어서
온도안정성에 미치는 효과

指導教授 李 開 明



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

111.324

濟州大學校 産業大學院

電子電氣工學科

吳 亨 哲

2001

분극세기 및 열에이징이 PZT 세라믹스의
길이진동모드에 있어서
온도안정성에 미치는 효과

指導教授 李 開 明

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2001年 6月 日



濟州大學校 産業大學院


電子電氣工學科

電氣工學專攻


吳 亨 哲

吳亨哲의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

2001年 6月 日

委員長 金 世 鎬 

委員 吳 性 寶 

委員 이 개 명 

목 차

| | |
|--------------------------------|-----|
| LIST OF TABLE | iii |
| LIST OF FIGURES | iv |
| SUMMARY | vi |
| | |
| I. 서 론 | 1 |
| | |
| II. 압전세라믹의 이론적 고찰 | 3 |
| 1. 압전성 | 3 |
| 2. 분극 | 4 |
| 3. 압전세라믹스의 공진주파수 온도변화 특성 | 6 |
| 4. 세라믹 공진자의 기본특성 | 7 |
| | |
| III. 실험 | 10 |
| 1. 시편의 제작 | 10 |
| 2. 측정 | 12 |
| 가. 밀도 측정 | 12 |
| 나. 유전율 측정 | 12 |
| 다. 히스테리시스 곡선 측정 | 13 |
| 라. 전기기계 결합계수 | 13 |
| 마. 온도안정성 측정 | 14 |
| | |
| IV. 실험결과 및 고찰 | 15 |
| 1. 밀도 | 15 |
| 2. 히스테리시스 곡선 | 15 |
| 3. 열에이징 전후의 전기기계 결합계수 | 16 |
| 4. 온도변화에 따른 공진주파수의 변화 | 16 |
| 5. 공진주파수의 온도계수 | 21 |

V. 결 론 24

참 고 문 헌 25



LIST OF TABLE

Table 1 Grade and the manufacturers of starting materials 10



LIST OF FIGURES

| | |
|--|----|
| Fig. 1 Classification of crystal class | 3 |
| Fig. 2 Lattice structure | 4 |
| Fig. 3 Polarization of piezoelectric ceramics | 5 |
| Fig. 4 Polarization characteristics of PZT | 5 |
| Fig. 5 Temperature coefficient of resonance frequency in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ -based ceramics | 6 |
| Fig. 6 A symbol and an electrical equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator | 8 |
| Fig. 7 Impedance and phase characteristics of a piezoelectric ceramic resonator | 9 |
| Fig. 8 An equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator in the frequency band $f_r \leq f \leq f_a$ | 9 |
| Fig. 9 Fabrication process of piezoelectric ceramics | 10 |
| Fig. 10 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration | 11 |
| Fig. 11 Sawyer-Tower circuit | 13 |
| Fig. 12 Measuring system of temperature stability of frequency characteristics | 14 |

Fig. 13 Hysteresis curves of PZT ceramics with (a) rhombohedral phase
 (b) morphotropic phase (c) tetragonal phase 15

Fig. 14 Changes of electro-mechanical coupling factor according to
 poling strength before and after thermal aging 17

Fig. 15 Changes of resonant frequency according to poling strength
 before and after thermal aging in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ system 18

Fig. 16 Changes of resonant frequency according to poling strength
 before and after thermal aging in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ system 19

Fig. 17 Changes of resonant frequency according to poling strength
 before and after thermal aging in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ system 20

Fig. 18 Changes of temperature coefficient according to poling strength
 before and after thermal aging 22

Effects of Poling Strength and Thermal Aging on Resonance Frequency in Extensional Vibration Mode of PZT Ceramics

Hyoung-Cheol Oh

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

Supervised by professor Gae-Myoung Lee

Summary

The length extensional vibration mode of a piezoelectric ceramic resonator has the advantages of reduction in its size. In this paper, PZT piezoelectric ceramic specimens with three compositions (Zr/Ti=56/44, 53/47, 50/50) in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system were fabricated.

We studied effects of poling strength and thermal aging on the temperature stability of its resonance frequency of the specimens which were poled at 1.5, 2.5, 3.5[kV/mm] respectively.

The electro-mechanical coupling factor of the length extensional vibration mode increased as poling strength increased, and it decreased after thermal aging.

The temperature coefficient of the vibration mode decreased but became stable for thermal shock after thermal aging.

Zr/Ti=50/50, 53/47 specimens have positive temperature coefficients but Zr/Ti=56/44 has negative temperature coefficients. Resonance frequency became higher in Zr/Ti=50/50 specimens but lower in Zr/Ti=53/47 specimen by thermal aging.

Thermal aging changed the morphotropic phase of Zr/Ti=53/47 specimen to the tetragonal phase.



I. 서론

B. Jaffe가 발견한 우수한 압전성과 안정성을 갖는 PZT는 PbZrO_3 와 PbTiO_3 의 두 성분이 합해진 조성을 가지므로 기본 2성분계 조성이라 한다. 이 PZT에 하나 이상의 페로브스카이트 구조, ABO_3 구조의 산화물이 첨가된 조성을 복합형 3성분계 또는 복합형 다성분계라 하며, 기본 2성분계 PZT보다 폭넓은 압전 특성 범위를 얻을 수 있으며, 다양한 조성이 개발되어 주파수 소자용 재료로 사용되고 있다.

주파수 소자와 밀접한 관련이 있는 재료특성은 전기기계결합계수, 유전률, 기계적 품질계수, 온도특성, 경시변화 특성 등이 있으며, 이 재료 특성을 달리 표현하면 세라믹스의 입경의 크기, 입계의 구조, 분극정도 등에 따라서도 크게 변화될 수 있다(B. Jaffe et al, 1955).

소성된 압전세라믹스는 미시적으로는 자발분극(Spontaneous polarization)이 한 방향으로 배열한 분극(Polarization)이 존재하지만 각각의 분역(Domain)이 무질서한 배열로 인해 서로 상쇄되어서 거시적으로는 분극이 나타나지 않고 압전성도 띠고 있지 않는다. 따라서 소성된 시편에 강한 직류 고전압을 일정시간 인가하면 각각의 결정 입자내에 있는 자발분극의 방향이 가해진 전계 방향으로 재배열하게 되며 전계를 제거하더라도 이 상태는 거의 그대로 보존되게 되어 압전 성질이 부여된다. 이때 전체적인 분극의 크기는 전계 방향 성분 크기의 합으로 되어 매우 큰 분극이 존재하는 것과 같이 된다. 이런 과정을 분극(Poling)이라 하며 다른 물성도 변화시킴을 알려져 있다(B. Jaffe et al, 1971). 이 과정 중에 분역이 재배열하면서 입자(Grain)간에 스트레스가 발생한다.

이러한 내부스트레스와 결정의 불완전성, 첨가물등에 의해 발생하는 공간 전하 분극이, 압전세라믹스가 갖는 특성의 시간과 온도에 대한 안정성에 영향을 미치는 것으로 설명되고 있다(N. Uchida, 1971), (岡崎清, 1970), (M. Takahashi, 1970).

PZT 세라믹스의 주된 응용 분야 중의 하나가 필터나 공진자와 같은 주파수 소자 분야이다. 이 분야로의 응용 시에 요구되는 중요한 특성중의 하나가 동작주파수의 시간과 온도에 대한 안정성이다. 이러한 안정성을 확보하기 위해 일반적으로 행해지는 방법중의 하나가 분극 후의 열에이징(Thermal aging) 처리이다. 이를 강제 열에이징이라고도 하며, 이러한 처리를 통해 분극 후 시편이 갖게 되는 불안정한 내부 스트레스를 해소 시킴으로써 다소 소극이 되더라도 시편의 안정된 분극 구조를 갖게 되어 온도변화와 시간경과에 따른 시편 특성의 변동이 작게 된다.

본 논문에서는 PZT계 세라믹스의 56/44, 53/47, 50/50조성에 분극전계의 세기를 각각 1.5, 2.5, 3.5[kV/mm]로 하고 열에이징 처리를 1차, 2차로 하여 시편의 공진주파수의 온도계수 변화 값을 측정하여 분극 전계의 세기 및 열에이징 처리가 공진주파수에 미치는 효과를 조사하고자 한다.

최근에는 각종 기능성 소자의 소형화에 대한 요구가 계속됨에 따라 기존에는 유평진동을 이용하여 공진자나 필터를 제작하던 것이 이보다 크기를 작게 할 수 있는 길이진동을 이용하고자 하는 경향이 있다. 이러한 추세에 부응하여 시편의 제작과 측정에는 최근 초소형 IF필터의 제작에 이용되는 길이진동모드를 채택하였다(J.Inoue and T. Unami, 1999), (T.Unami et al, 1999).

II. 압전세라믹스의 이론적 고찰

1. 압전성

모든 결정은 Fig. 1과 같이 그 대칭관계에 의해 32개의 결정군으로 분류되며, 이중 대칭중심을 갖는 11개 그룹은 압전성이 없고, 나머지 대칭중심을 갖지 못하는 21개 그룹중에서 20개의 결정그룹이 전기적으로 부도체인 결정에서 압전특성이 존재한다. 이 중에서 비대칭성이 큰 10개 그룹은 전계나 응력이 가해지지 않는 상태 하에서 자발적으로 분극되어 있는데 이를 초전성 결정이라 한다. 이 중에서 전계에 의해 극성의 방향이 바뀌는 것이 강유전성이며 압전현상은 강유전성 결정에서 현저하게 나타난다.

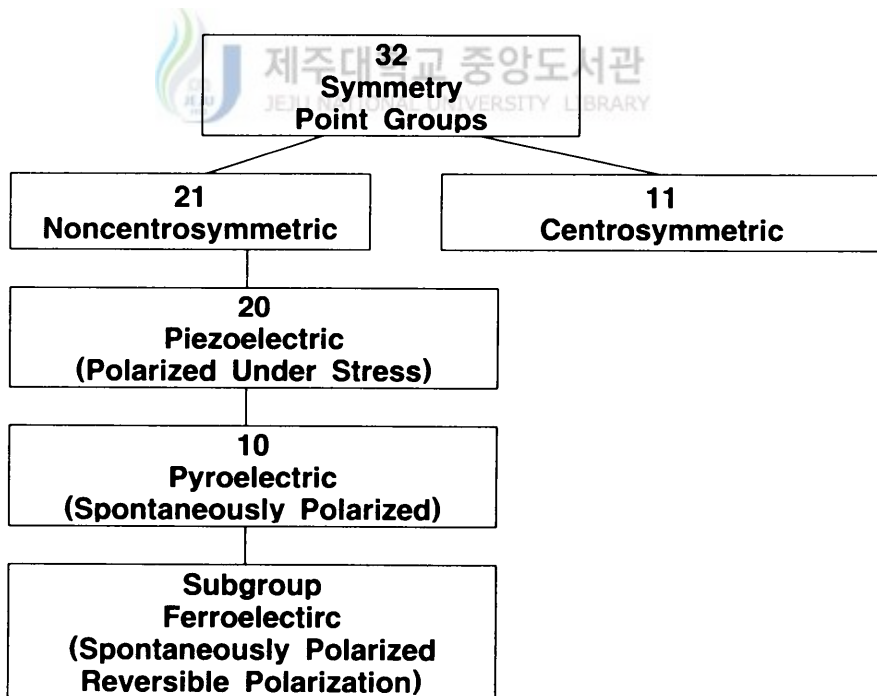


Fig. 1 Classification of crystal class

Fig. 2의 (a)는 등방성 결정 구조이고 (b)는 전기적인 면에서 이방성 결정 구조를 갖고 있기 때문에 외부에 힘을 가하면 각 θ 가 변하고 따라서 라서 분극의 크기가 변하게 되어 전계가 발생하는데 이를 정효과라 하고 역으로 결정의 외부에 전계를 가하면 분극치가 변하며 이에 따라 응력이 생기는데 이를 역효과라 하며 이 두 효과를 압전효과라 한다.

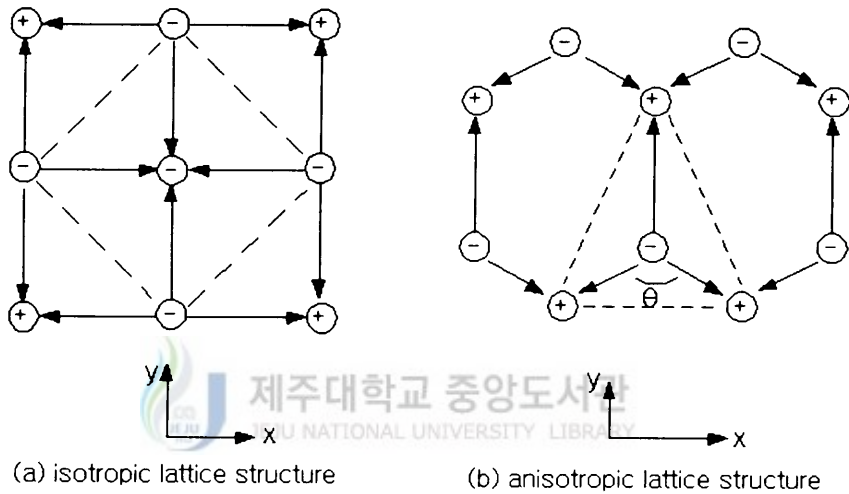


Fig. 2 Lattice structure

2. 분 극

소성직후의 PZT 소자는 Fig. 3의 (a)와 같이 domain들이 무질서 (Random)하게 배열돼 있어서 총 P_r (Remanent polarization)은 0이다. 여기에 높은 직류전계를 가하면 (b)의 그림과 같이 전계를 가한 방향으로 domain들이 배열하게 되며 전계를 제거하여도 $\sum P_r \neq 0$ 인 상태로 되는 비가역과정(Irreversible process)이 일어난다.

분극과정에서 중요한 인자들로는 직류전계의 세기, 분극온도 및 시간이다. 일반적으로 softner 첨가시가 hardner 첨가시 보다 더 낮은 전계하에서 분극을 할 수가 있다. 또한 분극시 전계의 세기나 분극시간은 Fig. 4

에 나타나 있는 바과 같이 PZT 압전체의 전기기계결합계수에 주로 큰 영향을 미친다.

한편, 분극전계를 낮추려면 분극시간을 길게 하여야 하면 분극시간을 짧게 할 경우에는 분극온도를 높여야 한다. 실제 양산시에는 2~5초 동안에 고전압 펄스를 수회 반복하는 pulse method가 효과적인 방법이라고 알려져 있다.

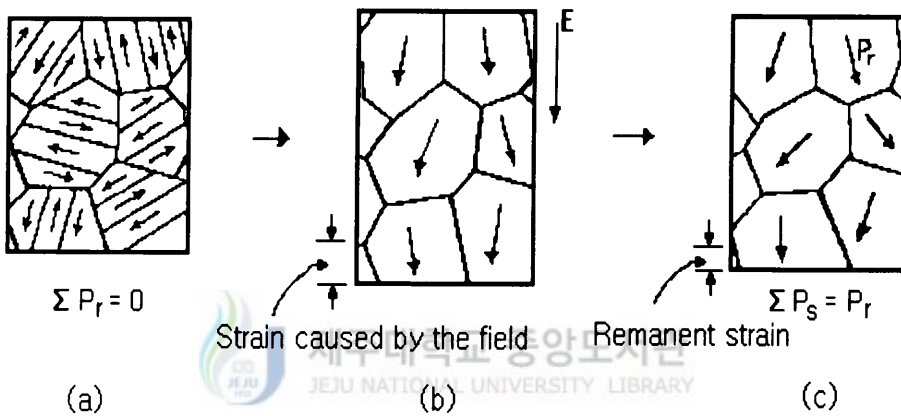


Fig. 3 Polarization of piezoelectric ceramics

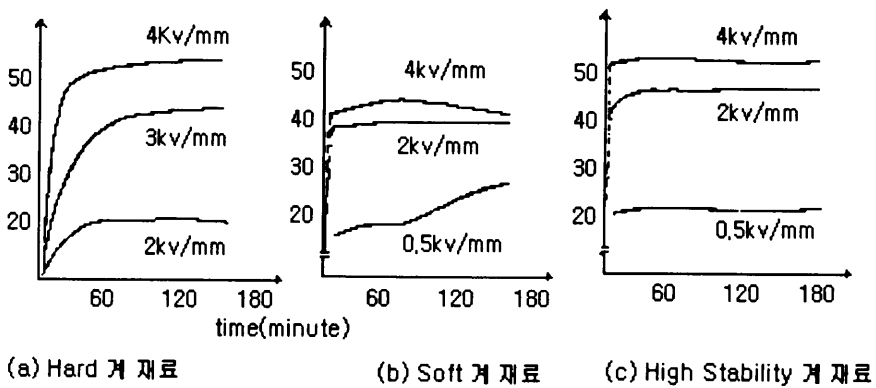


Fig. 4 Polarization characteristics of PZT

3. 압전세라믹스의 공진주파수 온도변화 특성

PZT 세라믹스가 세라믹 필터로 이용되기 위해서 요구되는 특성중 가장 중요한 것 중의 하나가 온도에 따른 공진주파수(Resonance frequency)의 변화가 작아야 한다는 것이다. 공진주파수(f_r)는 재료 특성인 주파수 정수(N_r)와 시편의 치수에 의해 결정되며 다음과 같은 관계가 있다.

$$N_r = f_r \cdot l = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (1)$$

여기서, l 은 시편의 길이, ρ 는 밀도, c 는 탄성계수(Elastic compliance)이다. 위 식으로부터 온도에 따른 공진주파수의 변화는 재료의 탄성특성과 열팽창에 의하여 영향을 받음을 알 수 있으며, 재료의 이방성, 분역의 재배열등에 의해서도 영향을 받는다. 그리고 공진주파수의 온도계수(TC f_r , Temperature coefficient of resonance frequency)에 가장 큰 영향을 주는 인자는 탄성계수의 온도에 따른 변화이다.

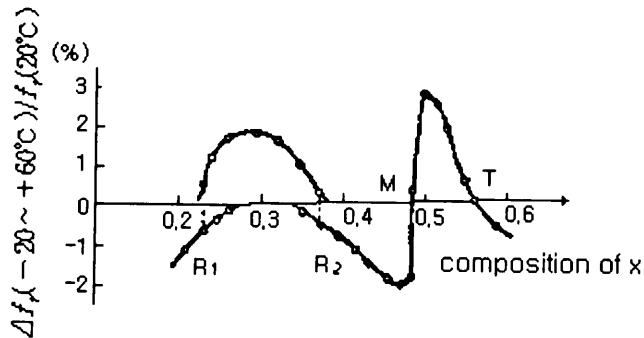


Fig. 5 Temperature coefficient of resonance frequency in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ -based ceramics

PZT계 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 결정하는 가장 중요한 요인은 Zr/Ti비이며, Fig. 5에서 볼수 있는것과 같이 Zr/Ti비가 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수는 음에서 양으로 다시 음으로 변화하며, 정방정상(Tetragonal phase)영역과 MPB영역에서 '0'이 되는 조성점이 존재한다(H.Banno and T.Tsunooka, 1967). MPB영역의 '0'이 되는 조성점 근처에서는 Zr/Ti비에 따른 TC_{fr} 의 변화가 매우 급격하기 때문에 정방정상영역에서 공진주파수의 온도계수가 '0'이 되는 조성이 실제 많이 응용된다(천채일, 1995), (H.Banno and T.Tsunooka, 1967).

4. 세라믹 공진자의 기본 특성

압전 세라믹스는 형태와 재질에 따라 고유 진동 주파수를 갖고 있으며, 외부에서 가해진 전계의 주파수가 이 고유 진동주파수와 일치하게 되면 세라믹 기판은 최대 진폭으로 진동하게 되며, 공진자로서의 이용이 가능하다. 이것이 세라믹 공진자의 원리이다.

이러한 세라믹 공진자는 거의 대부분 2단자형이며, 이 공진자의 기호는 Fig. 6 (a)와 같고, 공진주파수 부근에서 전기적으로 Fig. 6 (b)와 같은 등가회로로 나타낼 수 있다.

이 등가회로에서 직렬단의 R_1 , L_1 , C_1 은 세라믹 기판의 기계적인 진동을 전기적으로 등가화 한 부분이고 C_0 는 시편의 전기적인 정전용량을 나타낸다. 여기서 R_1 은 등가 저항, C_1 은 등가 compliance, L_1 은 등가 질량, C_0 는 병렬 등가 정전용량이다. Fig. 7에 주파수의 변화에 따른 세라믹 공진자의 임피던스 및 위상특성을 나타내었다. 임피던스가 최소, 최대가 되는 점에서의 주파수를 각각 공진주파수(f_r), 반공진주파수(f_a)라고 하고 그 사이의 위상은 90° 로 전기적으로 인덕턴스의 특성을 갖게 되고 그 밖의 주파수대에서는 위상이 -90° 로 커패시턴스 특성을 갖는다.

따라서 세라믹 공진자는 Fig. 8과 같이 $f_r \leq f \leq f_a$ 인 범위에서 손실이 R_e 인 인덕터(L_e)로 동작한다. 그리고, 공진주파수(f_r) 및 반공진주파수(f_a)는 식(2), 식(3)으로 나타낼 수 있다.

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

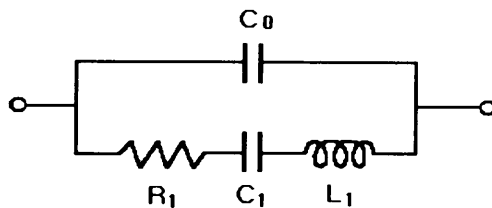
$$f_a = f_r \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0}} \quad (3)$$

이때 공진자의 임피던스 $Z(f)$ 는 다음과 같이 주파수 f 의 함수로 나타낼 수 있다.

$$Z(f) = \frac{1}{j2\pi f C_0} \cdot \left(\frac{\frac{f^2 - f_r^2}{f_a^2 - f_r^2} + j2\pi f C_0 R_1}{\frac{f^2 - f_r^2}{f_a^2 - f_r^2} + 1 + j2\pi f C_0 R_1} \right) \quad (4)$$



(a) Symbol



(b) An electrical equivalent circuit

Fig. 6 A symbol and an electrical equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator

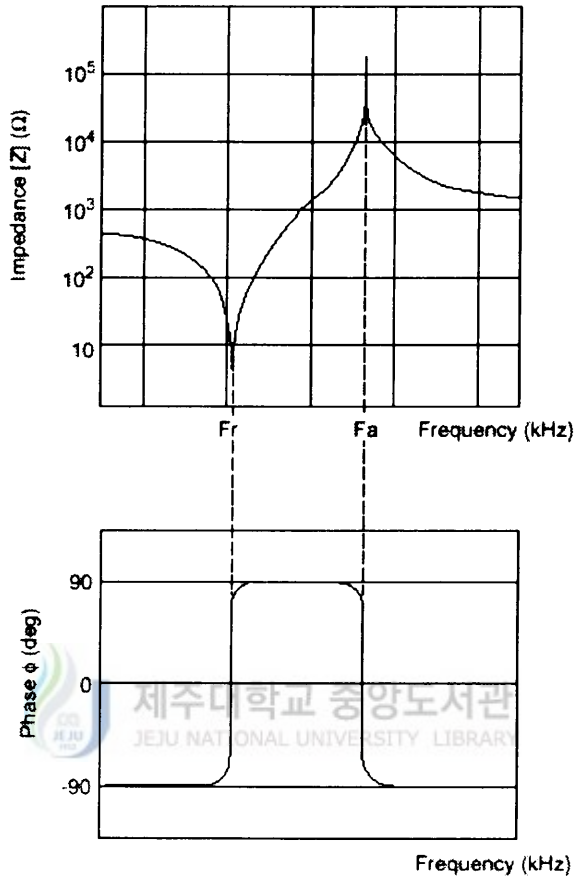
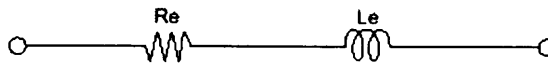


Fig. 7 Impedance and phase characteristics of a piezoelectric ceramic resonator



Re : Effective Resistance
Le : Effective Inductance

Fig. 8 An equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator in the frequency band $f_r \leq f \leq f_a$

Ⅲ. 실 험

1. 시편의 제작

시편의 제작 과정은 Fig. 9에 나타내었다.

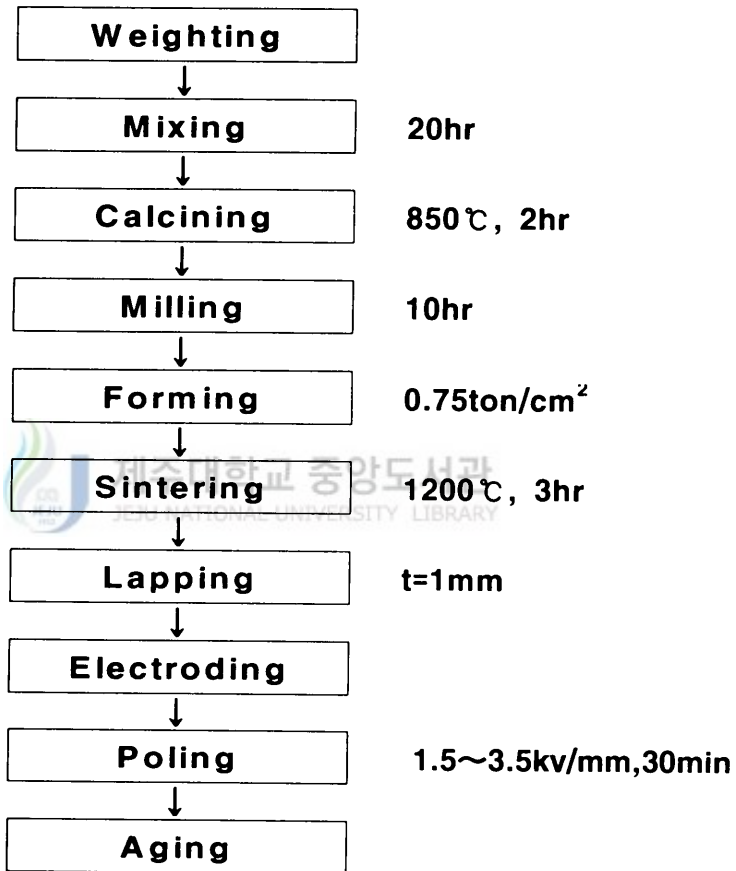


Fig. 9 Fabrication process of piezoelectric ceramics

Table 1 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. |

시편은 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 세라믹스의 Zr/Ti비를 각각 56/44, 53/47, 50/50인 조성의 분말을 산화물 혼합법으로 제조하고, 이 PZT분말을 보통 소성법으로 Fig. 9와 같이 시편을 제작하였다. 이때 제작에 사용된 소원료의 순도와 제조회사를 Table 1에 나타내었다. 소원료의 평량은 전자천평으로 10^3 [g]까지 하였으며, 혼합은 소원료, 볼(옥석)과 아세톤을 중량비로 1:1:1이 되도록 배합하여 nalgene병에 넣고 볼밀로 150[rpm]의 속도로 20시간 습식 혼합하였다. 이 혼합된 원료는 150[°C] 온도에서 10시간 건조 시킨후 알루미늄 도가니에 넣고 850[°C]에서 2시간동안 1차열처리를 하였으며, 1차열처리된 시료에 소결도중 휘발하는 PbO 성분을 보상하여 2차상의 석출을 억제하고 소결시에 액상으로 존재하여 시편의 치밀화를 촉진시키기 위해 1 [wt%] 과잉 PbO를 첨가하여(임진오 등, 1993), 다시 볼밀로 10시간 건식 분쇄하였다.

분쇄된 시료에 5%의 PVA액을 5[wt%] 첨가하여 사각 몰드에 넣고 0.75[ton/cm²]의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 650[°C]에서 2시간동안 유지하여 결합제를 제거하였고, 150[°C/h]의 승온속도로 1200[°C]에서 3시간 유지한 후 400[°C]까지 150[°C/h]로 강온하고, 그 이후로는 전기로안에서 자연 냉각시켜 2차 열처리를 하였다.

열처리가 모두 완료된 시편은 Fig. 10 와 같은 EMAS-6004(日本電子材料工業會, 1982) 규정[L/w≥4, w/t≥3, L≥12]에 맞도록 1[mm]두께로 연마하여 은전극을 도포하였다.

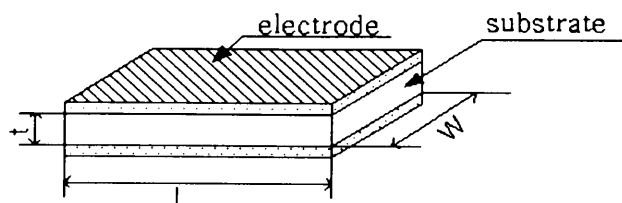


Fig. 10 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration

분극전계의 실험은 시편을 80~100℃ 실리콘유 중에서 1.5, 2.5, 3.5 [kV/mm]의 직류전계로 30분간 고온 분극하였다. 그리고 분극후 24시간이 경과된 시편의 윗면과 아랫면을 단락시킨 상태에서 200℃에서 1시간동안 유지시켜 1차 및 2차 열에이징 처리를 행하였다. 급격한 열 충격은 피하였으며 열에이징이나 분극처리한 다음 24시간 이상 경과 후 시편의 특성을 측정하였다.

2. 측정

가. 밀도 측정

제작된 시편의 치밀성을 파악하기 위한 변수로서, 제작된 시편의 외형 치수와 질량을 측정하여 밀도를 계산하였다.

나. 유전율 측정



LCR미터로 시편의 정전용량을 측정한 후 다음 식을 사용하여 비유전율 ϵ_r 을 계산하였다.

$$\epsilon_r = \frac{C_0 \cdot t}{S \cdot \epsilon_0} \quad (5)$$

여기에서 각각

C_0 : 시편의 커패시턴스

S : 시편의 면적

t : 시편의 두께

ϵ_0 : 공기중의 유전율 (8.854×10^{-12} [F/m])

이다.

다. 히스테리시스 곡선 측정

Sawyer-Tower 회로를 사용하여 시편의 히스테리시스 곡선을 측정하였다.

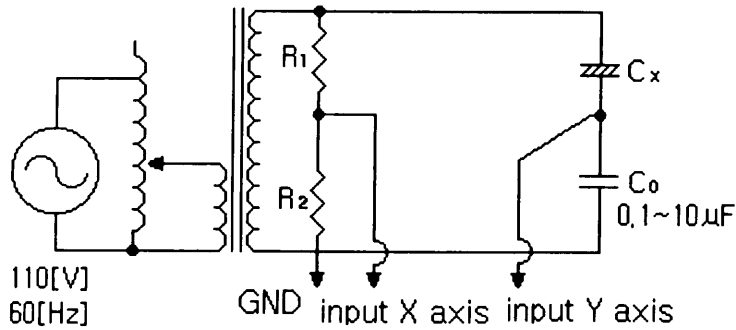


Fig. 11 Sawyer-Tower circuit

라. 전기기계 결합계수

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

$$\frac{1}{k_{31}^2} = 0.405 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.595 \quad (6)$$

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

마. 온도 안정성 측정

온도안정성을 살펴보기 위해 항온항습조와 Network-Analyzer를 사용하여 열에이징 전과 1차 및 2차 열에이징 처리후의 길이 진동의 공진주파수 변화를 Fig. 12과 같이 측정하고 식(3)을 이용하여 온도계수를 계산하였다.

공진주파수의 측정은 항온조의 온도를 $-20[^\circ\text{C}] \sim 80[^\circ\text{C}]$ 까지 $2 \sim 3 [^\circ\text{C}/\text{min}]$ 의 속도로 상승시키면서 $10[^\circ\text{C}]$ 간격으로 이들 값의 변화를 측정하였다. 열에이징 처리한 시편은 열에이징 처리 후 24시간이 경과된 뒤 측정을 행하였다.

$$t_c = \frac{f_r(\text{max}) - f_r(\text{min})}{f_r(30^\circ\text{C})} \times \frac{1}{\Delta T} \times 10^6 \quad [\text{ppm}/^\circ\text{C}] \quad (7)$$

여기서

$f_r(\text{max})$: 공진주파수의 최대값 (kHz)

$f_r(\text{min})$: 공진주파수의 최소값 (kHz)

$f_r(30^\circ\text{C})$: 온도가 30°C 일때의 공진주파수 (kHz)

ΔT : 공진주파수가 최대, 최소값일때 해당하는 온도의 차($^\circ\text{C}$)

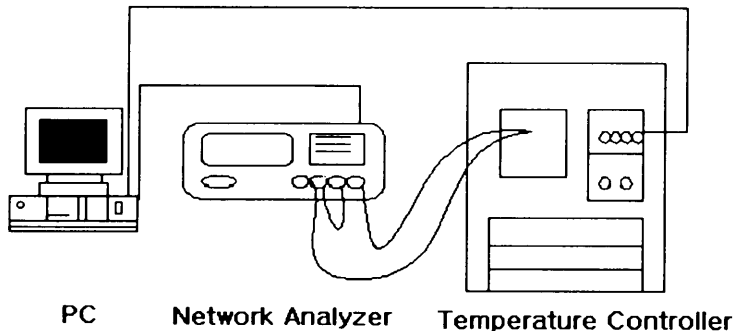


Fig. 12 Measuring system of temperature characteristics

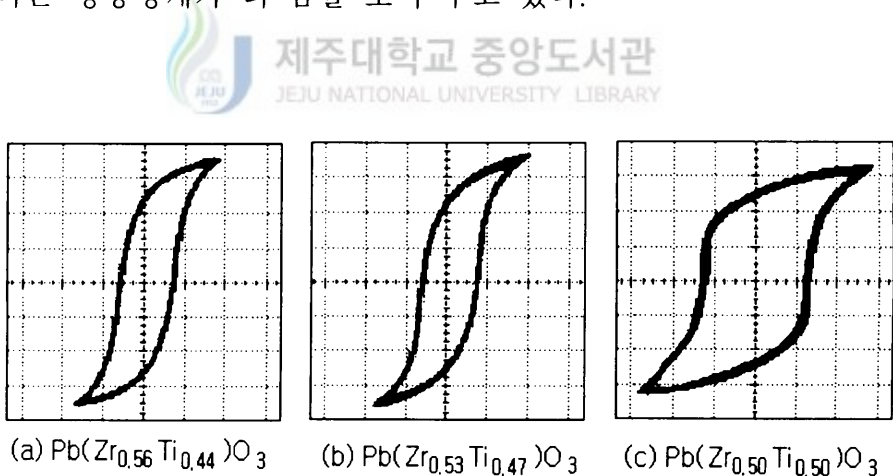
IV. 실험결과 및 고찰

1. 밀도

제작된 시편의 밀도는 50/50조성인 경우 $7.35[\text{g}/\text{cm}^3]$ 이상인 것을, 53/47과 56/44조성은 $7.40[\text{g}/\text{cm}^3]$ 이상인 것을 사용하였다.

2. 히스테리시스 곡선

Fig. 13에 능면체정계, 상경계, 정방정계의 결정구조를 갖는 Zr/Ti= 56/44, 53/47, 50/50 조성의 시편의 히스테리시스 곡선을 나타내었다. 이 결과 항전계는 능면체정계보다 상경계 조성의 시편이 더 크고, 상경계 조성보다는 정방정계가 더 큼을 보여 주고 있다.



Horizontal scale : $22.8[\text{kV}/\text{cm}/\text{Div}]$
Vertical scale : $8.8[\mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{Div}]$

Fig. 13 Hysteresis curves of PZT ceramics with (a) rhombohedral phase (b) morphotropic phase (c) tetragonal phase

3. 열에이징 전후의 전기기계 결합계수

Fig. 14에 열에이징 전·후의 분극전계의 세기에 따른 시편의 길이진동에 대한 전기기계 결합계수의 변화를 나타내었다. 전기기계결합계수는 전 조성(50/50, 53/47, 56/44)에서 분극전계의 세기에 따라 비례적으로 증가하였다. 이것은 분극시 가해진 분극전계의 세기가 시편의 분극량에 직접적인 영향을 주고 있음을 보여주고 있다. 즉 분극시 가해진 분극전계의 세기가 클수록 시편의 압전 효율이 증가하고 있음을 보여주고 있다. 53/47조성은 각각의 분극전계의 세기에 대해 큰 전기기계 결합계수를 가지며, 50/50조성은 가장 낮은 전기기계 결합계수를 갖는다. 2차 열에이징 처리에 의해서는 전기기계결합계수가 소폭 감소하였으며, 분극전계가 낮을수록 이러한 경향이 현저하다. 이를 통해 1차 열에이징 처리를 함으로써 시편의 전기기계결합계수는 열충격에 대한 내성을 갖게 됨을 알 수 있다.

또한 세 조성 모두가 열처리를 할수록 소극이 진행됨에 따라 전기기계 결합계수는 열에이징 전보다 다소 낮아졌다.

4. 온도변화에 따른 공진주파수의 변화

Fig. 15, Fig. 16, Fig. 17에 조성, 분극전계 그리고 열에이징 처리에 따른 공진주파수의 온도안정성을 나타내고 있다. 각 시편에서 열에이징 처리 전 30℃의 공진주파수를 기준으로 공진주파수의 변화률을 [%]로 나타내고 있다.

Fig. 15의 Zr/Ti=50/50인 정방정계 조성의 경우에는 온도 증가에 따라 공진주파수가 증가하는 양의 온도계수를 갖고 있으며 열에이징 처리에 의해 공진주파수가 작아진다. 1.5[kv/cm]로 가장 낮은 전계로 분극된 시편의 경우가 온도 상승시 2차 열에이징 처리에 의해 공진주파수의 변화가 심함을 보여주는 것으로 보아 낮은 전계로 분극된 것은 열에이징 처

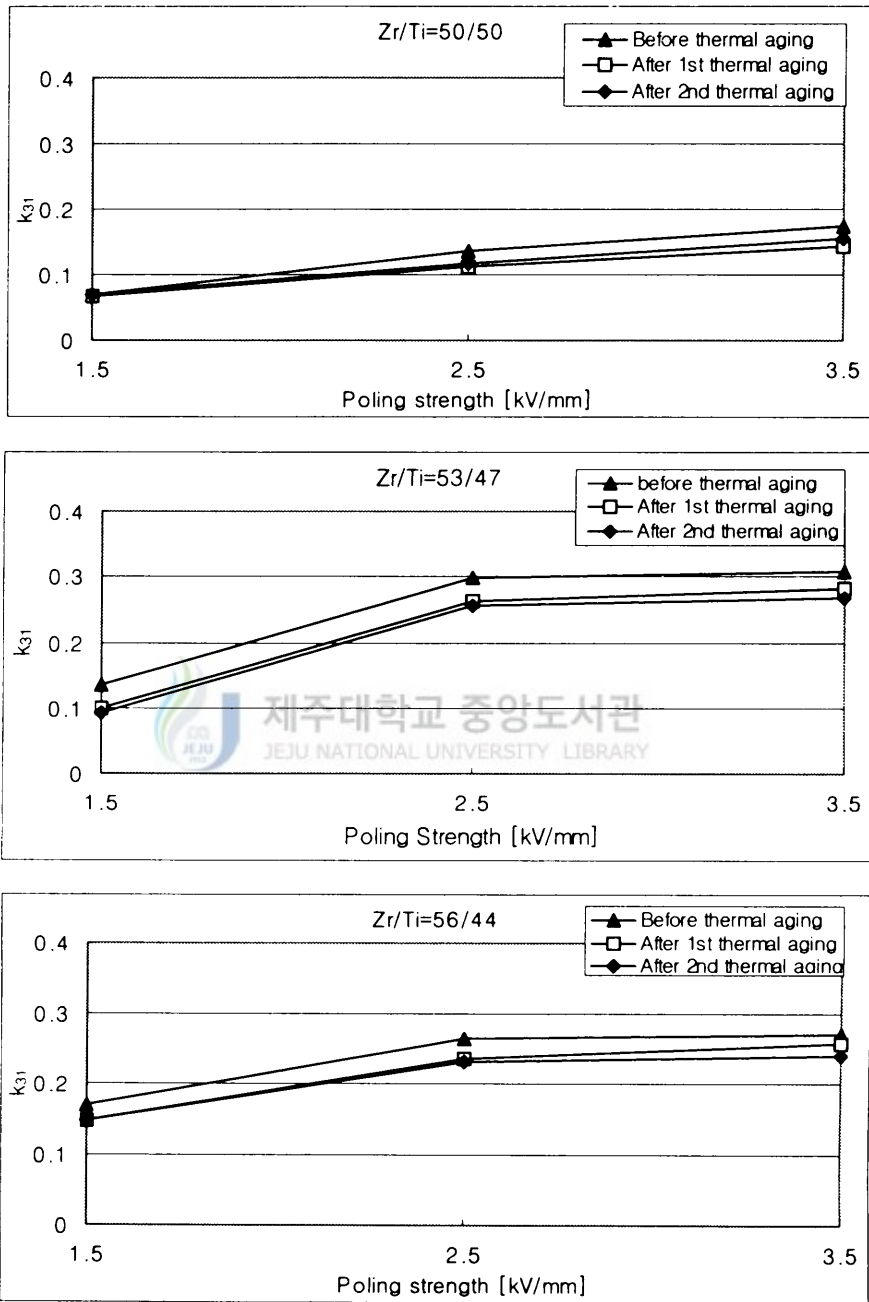


Fig. 14 Changes of electro-mechanical coupling factor according to poling strength before and after thermal aging

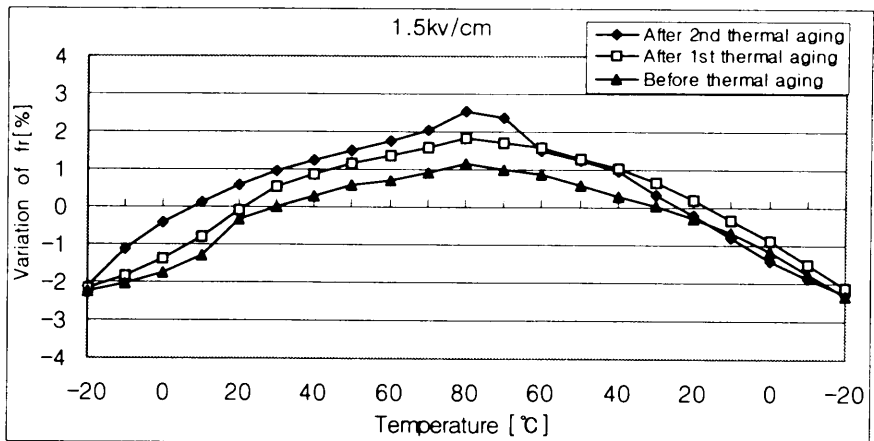
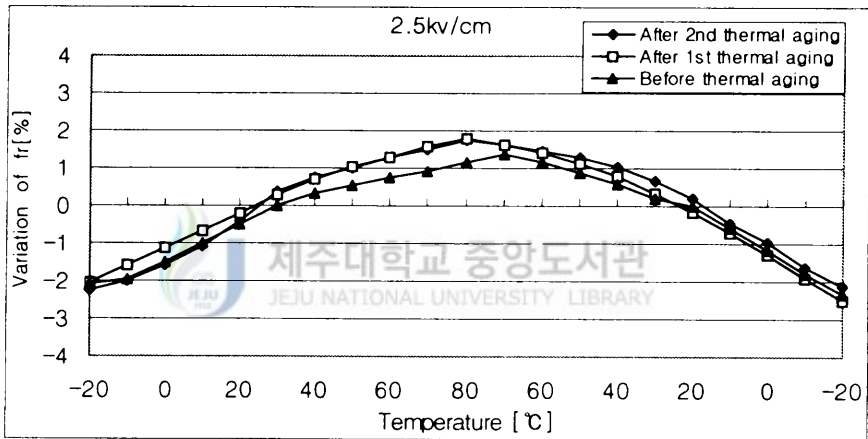
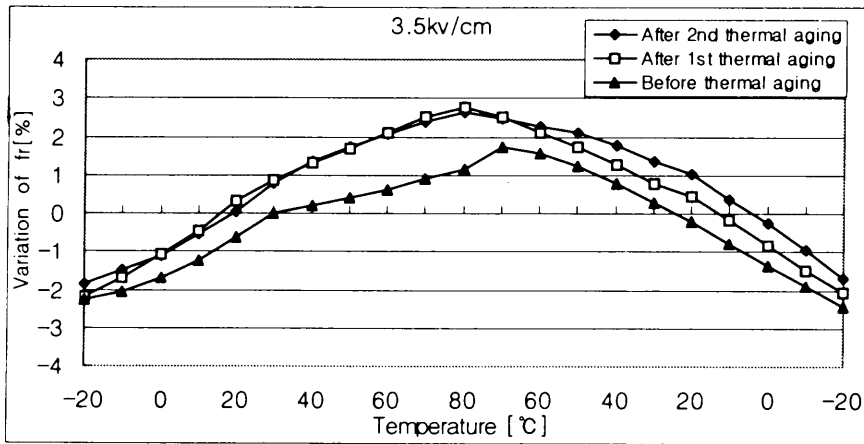


Fig.15 Changes of resonant frequency according to poling strength before and after thermal aging in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ system

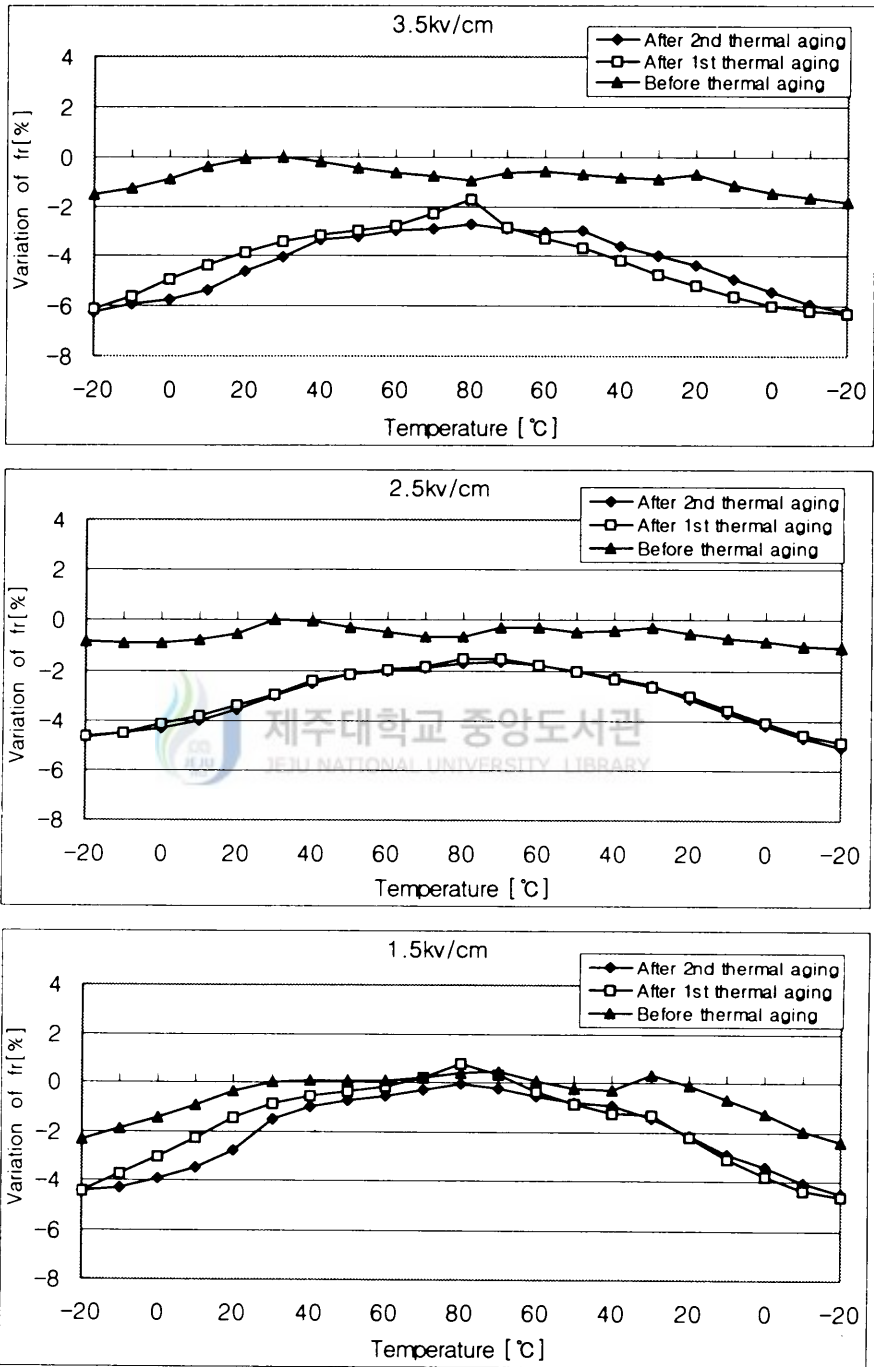


Fig. 16 Changes of resonant frequency according to poling strength before and after thermal aging in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ system

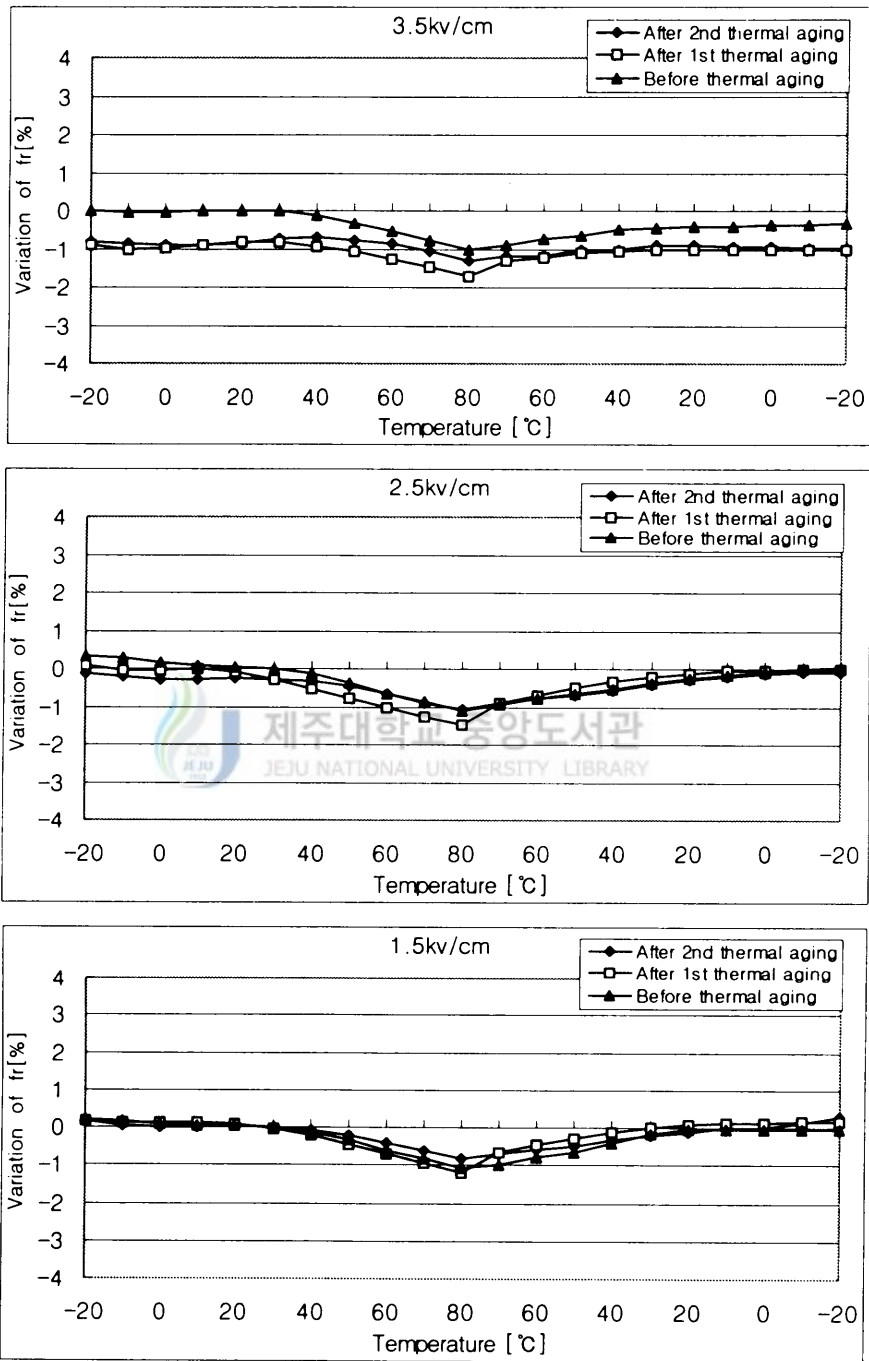


Fig. 17 Changes of resonance frequency according to poling strength before and after thermal aging in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ system

리에 의해 분극구조가 안정화되기 어렵고 열충격에 의해서도 공진주파수가 변화될 가능성이 높음을 알 수 있다.

Fig. 16의 Zr/Ti=53/47인 상경계 조성의 경우에는 열에이징 처리전 분극전계에 의해서도 온도에 따른 공진주파수의 변화 형태가 크게 달라지고, 전반적으로 공진주파수가 양의 온도계수를 갖으며, 열에이징 처리에 의해 정방정계 조성의 경우와는 달리 공진주파수가 감소하고 있다. 특히 2.5[kv/cm]로 분극된 시편에서 2차 열처리에 의해서 온도에 따른 공진주파수의 변화곡선이 전혀 변화되지 않음을 보여준다. 이는 최대로 분극(Poling)시키지 보다 적당한 세기로 분극 시키는 것이 1차 열에이징처리에 의해 분극구조를 안정화시킬 수 있음을 의미한다.

Zr/Ti=53/47 조성인 경우는 열에이징 전의 공진주파수가 불규칙하게 변화하였고, 1차, 2차 열에이징 후에는 공진주파수가 온도의 상승에 따라 증가하는 방향으로 바뀌었다. 이는 53/47 조성이 능면체정계와 정방정계가 혼재되어 있는 상경계였으나 열에이징 처리를 함으로써 온도계수가 양인 정방정계로 전이 되었음에 기인하리라 사료된다(H. Banno, and T. Tsunooka, 1967).

Fig. 17의 Zr/Ti=56/44인 능면체정계의 경우에는 공진주파수가 음의 온도계수를 갖으며 3.5[kv/cm]로 분극된 경우에는 열에이징 처리에 의해 공진주파수가 감소한다.

5. 공진주파수의 온도계수

Fig. 18에 열에이징 전·후의 분극전계의 세기와 조성에 따른 온도계수의 변화를 나타내었다. 50/50조성에서는 온도계수는 2.5[kV/mm]에서 낮은 온도계수를 보였으며, 열처리를 함으로써 온도계수가 증가하였고, 3.5[kV/mm]에서 2차 열처리를 한 시편이 1차 열처리를 한 시편의 온도계수가 낮아진 점은 특이하다. 53/47조성에서 1차 및 2차 열처리를 한 시편의 온

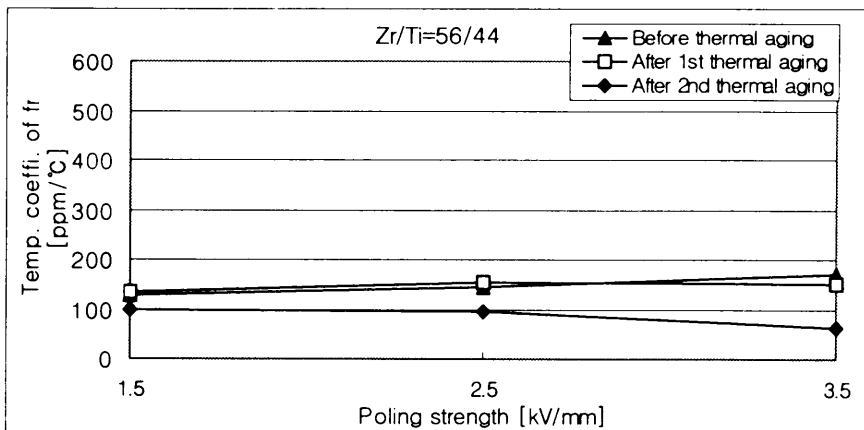
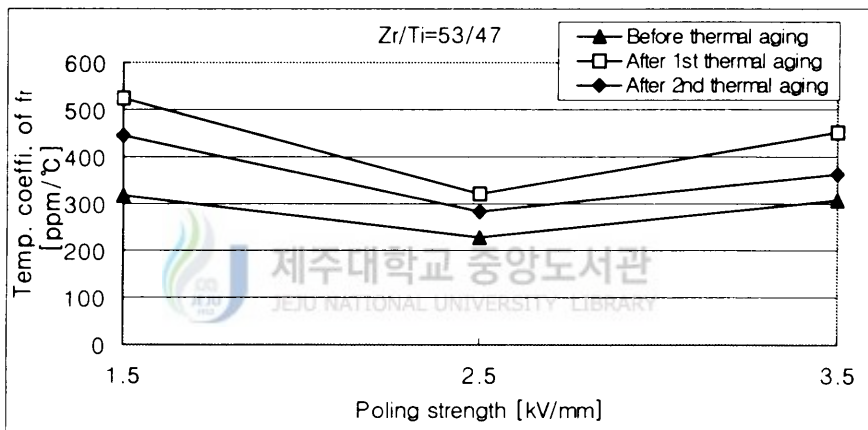
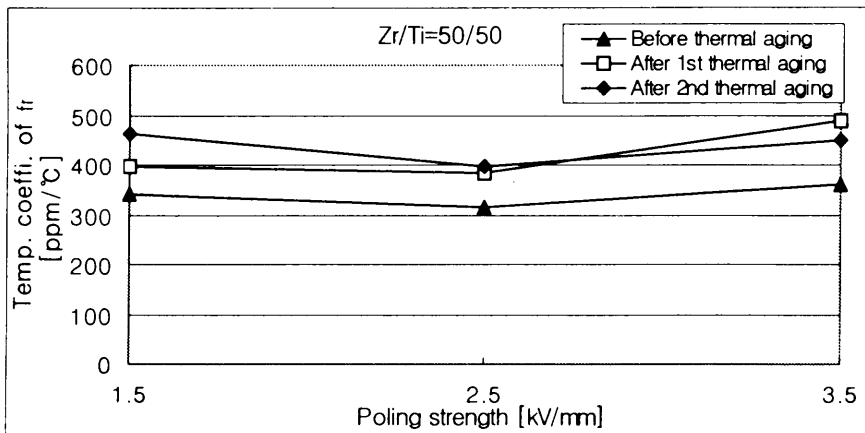


Fig. 18 Changes of temperature coefficient according to poling strength before and after thermal aging

도계수는 열처리전 시편의 온도계수보다 높아졌으나 2차 열처리를 한 시편의 온도계수가 1차 열처리를 한 시편의 온도계수보다 낮아졌다. 56/44 조성의 온도계수는 1차 열에이징후의 3.5[kV/mm]에서만 열에이징 전보다 낮아졌지만 2차열에이징에 의해서는 분극전계의 세기와는 관계없이 모두 낮아졌고, 특히 3.5[kV/mm]에서는 큰 폭으로 낮아져 온도안정성이 향상되었다.



V. 결 론

Zr/Ti 조성을 각각 달리한 PZT 세라믹스에서 분극전계의 세기를 다르게 하고, 1차 및 2차 열에이징 처리 전·후 전기기계결합계수 및 온도계수를 조사한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기기계결합계수는 1차 열에이징 처리에 의해 전조성의 시편에서 소폭 감소하나 열충격에 내성을 갖게 된다.
2. Zr/Ti=50/50, 53/47 조성의 시편은 공진주파수에 대해 양의 온도계수를, Zr/Ti=56/44의 것은 음의 온도계수를 갖는다.
3. Zr/Ti=50/50 조성의 시편은 열에이징 처리에 의해 공진주파수가 증가하나 Zr/Ti=53/47의 것은 감소한다.
4. Zr/Ti=53/47, 50/50조성의 시편에서는 분극전계가 2.5[kV/mm]일 때가 열에이징 처리와 관계없이 가장 낮은 온도계수를 갖는다.
5. Zr/Ti=53/47, 2.5[kv/cm]로 분극된 시편은 1차 열에이징 처리후 안정된 분극구조를 갖는다.
6. Zr/Ti=53/47 조성의 시편은 열에이징 처리에 의해서 다소 정방정계로 전이됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

B. Jaffe et al, 1955, Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead zirconate-lead oxide, Tin oxide and lead titanate-lead hafnate, J. Res. Natl. Bur. Standards, 55 (5), pp.239-254.

B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, 1971, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, p. 72.

N. Uchida and T. Igeda, 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. 265-270.

岡崎清, 1970, セラミック誘電體工學, 學獻社, pp.180-198.

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.

J.Inoue and T. Unami, 1999. 5, Multilayer Ceramic Resonators using the Piezoelectrically Stiffened Length Mode Vibration, Jpn, J. Appl. Phys., vol.38, part 1, no. 5B, pp. 3237-3238.

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

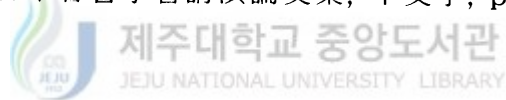
천채일, 1995. 8, PZT계 압전세라믹스에서 공진주파수의 온도안정성, 電子研究.

Hisao Banno and Tsutomu Tsunooka, 1967, Piezoelectric Properties and Temperature Dependences of Resonant Frequency of WO₃-MnO₂-Modified Ceramics of Pb(Zr-Ti)O₃, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 6, No. 8, pp. 954-962.

임진오, 김진호, 조상희, 1993, PbO 과잉 및 결핍이 PZT 세라믹스의 소결 및 전기적 특성에 미치는 영향, 요업학회지, Vol. 31, No. 6, pp.581-586.

일본전자재료공업회, 1982, EMAS-6004.

尾上, 1964. 5, 日本音響學會講演論文集, 十文字, p.11.



감 사 의 글

지난 5학기 동안에 여러분들의 도움을 받아 학위 논문을 완성하게 되었기에 이렇게 글로써 감사의 말씀을 드립니다.

여러 가지 부족한 저를 항상 따뜻한 말씀과 격려로서 이끌어주시고, 학문적 지도에도 열성을 다하여 주신 이개명 지도 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

그리고 대학원 생활에 끊임 없는 조언과 가르침으로 이끌어 주신 좌종근 교수님, 오성보 교수님, 김세호 교수님, 김일환 교수님, 김호찬 교수님에게도 감사를 드립니다.

본 학위 논문이 완성되기까지 항상 같이 고생하고 손이 되어준 임대관, 한성훈 선생과 현덕수 원생에게도 진심으로 고마운 마음을 전하며, 먼저 졸업하신 현원석, 김동오, 김병호 선배님과 이 기쁨을 같이 나눕니다.

연구기간 동안 열심히 하라고 용기를 주고 기도로 내조하여준 사랑하는 나의 아내 김은신, 사랑스런 두 자녀 현준, 나현과 기쁨을 같이 나누고자 합니다.

그리고 저를 늘 사랑으로 지켜보시는 어머님과 형님, 장인 장모님에게도 감사를 드리고 기쁨을 나누고자 합니다.

끝으로 항상 나를 보호 인도하시는 나의 하나님께 영광과 감사드립니다.

2001년 6월

오 형 철