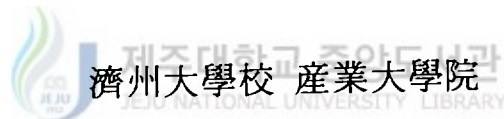


碩士學位論文

삼성분계  $0.11\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{PbZrO}_3$

세라믹스의 압전특성과 온도 안정성에 관한 연구

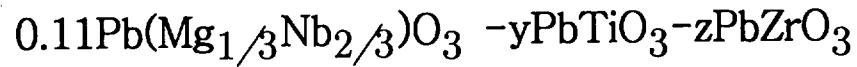


電子電氣工學科

金 興 燦

2005年 6月

Piezoelectric Characteristics and Temperature  
Stability of Ternary



Ceramics

**Heung-Chan Kim**

(Supervised by professor Gae-Myoung Lee)

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



DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC  
ENGINEERING GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2005. 6.

삼성분계  $0.11\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{PbZrO}_3$

세라믹스의 압전특성과 온도 안정성에 관한 연구

指導教授 李 開 明

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2005年 6月


濟州大學校 産業大學院  
電子電氣工學科(電氣工學專攻)

金 興 燦

金興燦의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

2005年 6月

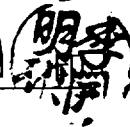
審査委員長

金 世 鎭 

委 員

金 豪 贊 

委 員

李 開 明 

# 목 차

LIST OF FIGURES .....	i
LIST OF TABLES .....	ii
SUMMARY .....	iii
I. 서 론 .....	1
II. 압전 세라믹스의 이론적 고찰 .....	4
1. 압전 세라믹스의 발전 .....	4
2. PZT계 압전 세라믹스 .....	6
3. $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 를 포함한 3성분계 압전 세라믹스 .....	7
III. 실 험 .....	10
1. 시편의 제작 .....	10
2. 측정 .....	12
IV. 실험결과 및 고찰 .....	15
1. 유전율 .....	15
2. 전기기계결합계수 .....	16
3. 공진주파수의 온도특성 .....	17
V. 결 론 .....	22
참고문헌 .....	23

## LIST OF FIGURES

Fig. 1 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ subsolidus phase diagram .....	6
Fig. 2 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ phase diagram .....	8
Fig. 3 Planar coupling coefficients $k_p$ versus composition for the $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPbZrO}_3$ system .....	9
Fig. 4 Fabrication process of piezoelectric ceramics .....	10
Fig. 5 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration .....	12
Fig. 6 The system measuring temperature stability of frequency characteristics .....	14
Fig. 7 Relative dielectric constants of the specimens with the respective composition ratio before and after poling, and after thermal aging .....	16
Fig. 8 Electromechanical coupling factors for length extensional vibration of the specimens with the respective composition ratio .....	17
Fig. 9 $f_s$ changes of the specimens with the respective composition according to temperature change before and after thermal aging .....	18
Fig.10 Temperature coefficient changes for antiresonant frequency of the specimens with the respective compositions .....	21

## LIST OF TABLES

Table 1 Purity and the manufacturers of starting materials · 11



## SUMMARY

PZT ceramics are a representative piezoelectric material. In this paper, ternary  $0.11\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPbO}_3$  ceramics were fabricated and their piezoelectric characteristics and resonance frequencies dependence on temperature were measured. The ceramic with  $y/z=45/44$  has maximum dielectric constants and the ceramic with  $y/z=44/45$  has maximum electro-mechanical coupling coefficients. The composition with zero temperature coefficient is between  $y/z=44/45$  and  $y/z=45/44$ . And the morphotropic phase boundary is also between  $y/z=44/45$  and  $y/z=45/44$ .

## I. 서론

PZT계 세라믹스는 수정과 더불어 대표적인 압전재료로서 압전 착화소자, 압전 변압기, 초음파 변환자, 압전 스피커, 초음파 모터, 공진자, 필터 등의 분야로 응용되고 있다. 특히 개인 휴대통신과 컴퓨터와 같은 사무기기의 발전과 보급에 따라 전기신호의 발생과 변조의 기능을 하는 압전 세라믹 발진자와 필터의 수요가 급격히 증가하였으며, 소형화, 경량화, SMD화, 특성의 안정화가 요구되고 있다(塩崎忠, 1987), (이개명, 1997).

길이진동모드를 이용하는 소자는 윤표진동모드를 이용하는 소자보다 크기가 1/3정도 작다. 과거에는 기판이 작다는 것이 제조공정의 곤란함이라는 단점이었으나 오늘에는 소형화, 경량화에 유리한 장점으로 부각되고 있다. 이러한 추세에 의해 최근에 길이진동모드를 이용하는 455kHz IF소자가 적층형태로 실용화되었다(Inoue and Unami, 1999), (Unami et al., 1999). 하지만 이 분야 연구는 측정규정이 마련된 정도로 아직 미흡하다(日本電子材料工業會標準規格, 1982), (이개명 등 2000). 한편, 부품의 SMD화가 진행됨에 따라 회로기판에 장착시 열충격을 받게 되므로 압전세라믹 소자도 열충격에 대한 안정성이 요구되고 있다(Takahashi et al., 1999).

발진자와 필터에 있어서 동작주파수의 안정성은 매우 엄격하게 요구되고 있다. 왜냐하면 온도의 변화와 시간 경과에 따른 그 소자들의 동작주파수의 변화는 그 소자들이 채택된 전체 시스템의 동작에 큰 장애를 초래할 수도 있기 때문이다. 따라서 그 소자들의 기판으로 사용되고 있는 PZT계 세라믹스에 있어서 특성의 안정성, 특히 공진 주파수의 안정성이 매우 중요하다.

Jaffe 등에 의해서 기본 2성분계 PZT의 상경계(M.P.B)조성에서 압전성질이 매우 우수함이 발견(B. Jaffe et al., 1971)된 이래로 3성분계 PZT의 개



발(Ouchi, 1969), (田中哲郎 外, 1973)과 첨가물에 의한 특성 개선이 계속 이루어져 왔다(Takahashi et al., 1999), (Kulcsar, 1959).

PZT계 세라믹스의 온도안정성과 관련하여  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가가 공진주파수 안정성을 개선한다는 보고(Kulcsar, 1961)가 있는 후  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가에 따른 결정구조의 변화와 원판상 윤택진동모드의 공진주파수 온도안정성 변화가 조사되었으며(Uchida and Ikeda, 1967), 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 열에이징에 따른 원판상 윤택진동모드의 온도안정성의 변화가 조사 되었다(Banno and Tsunooka, 1967).

압전재료인  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 계는 그 주성분인 PbO의 휘발성 때문에 재현성이 문제가 되었다. 따라서 PbO휘발을 억제하고 압전특성을 향상하기 위한 연구가 활발히 진행되었다. 이런 연구 중에는  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 계에 첨가제를 첨가한 연구도 있었으나, 1960년 Smolenskii가 페로브스카이트(perovskite) 구조의 A-site와 B-site에 여러 가지 원자들을 치환시킨 복합 페로브스카이트 화합물을 제시함으로서 그 연구 범위가 넓어지게 되었다.(Smolenskii and Agranovskaya, 1960) 복합 페로브스카이트와  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 계의 고용체는 PbO의 휘발이  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 계에 비하여 적기 때문에 기공율이 적은 고밀도의 소결체를 얻을 수 있다. 복합 페로브스카이트 중  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 는 전기기계결합계수, 유전상수, 기계적품질계수가 큰 강유전체이다.

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ 계에 있어서  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 는 의사입방정계(pseudo-cubic), PT는 정방정계(tetragonal), PZ는 능면체정계(rhombohedral) 구조를 갖고 있다. 정방정계와 능면체정계의 경계를 모포트로픽(morphotropic) 상경계라 하며, 일반적으로 이 부근 조성의 세라믹스가 유전률과 전기기계 결합계수를 최대로 갖는다.

본 논문에서는 3성분계 PZT 상도로부터 모포트로픽 상경계 부근의 세라믹스를 제작하고, 측정을 통해 모포트로픽 상경계를 확인하고자 한다.

삼성분계  $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{PbZrO}_3$  시스템에서  $x=0.11$ 로 고정하고 모포트로픽 상경계 부근이 조성이 되도록  $y, z$  값을  $y/z=47/42, 45/44, 44/45, 43/46, 41/48, 39/50$  로 선택하였다. 제작된 시편들의 유전율, 전기기계결합계수 및 공진주파수의 온도특성을 측정하여 분석하였다.



## II. 압전 세라믹스의 이론적 고찰

### 1. 압전 세라믹스의 발전

강유전성이 밝혀진 티탄산바륨 세라믹스에 높은 직류 바이어스를 가하면 압전효과가 나타나고 바이어스를 소거한 후에도 이 효과가 잔류한다는 것이 밝혀져 압전 세라믹스의 응용이 시작되었다. 압전 세라믹스는 임의의 크기, 형상으로 소성하거나 가공하거나 하는 것이 용이하고, 조성의 변성이나 첨가물의 제어에 의해 수많은 특성의 것이 얻어지고 또한 가격도 저렴하고, 단결정 압전재료보다 광범위한 응용에 사용할 수 있다.

당초는 티탄산바륨계 세라믹스를 이용한 압전 진동자, 전기음향 변성기 등의 연구가 이루어졌지만 1955년  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 계 고용체 세라믹스가 배합에 의해 상경계 근방에 조성으로 티탄산바륨 세라믹스의 전기기계결합 계수의 2배 가까운 값이 나타날 수 있다는 것이 밝혀졌고 PZT라고 하는 상품명으로 널리 사용할 수 있게 되었다.

PZT 세라믹스의 출현은 획기적인 것으로 즉 현재에도 PZT 세라믹스는 더욱 넓게 이용되고 있는 압전재료이다. PZT는 전기 세라믹스 결합계수가 클 뿐만 아니라 미량의 첨가물을 첨가하거나 조성의 일부분을 다른 원소로 치환해서 변성하는 것에 의해 고결합, 고기계품질계수, 고안정 등의 특성을 갖출 수 있는 것으로 제작이 가능하다. PZT의 특성은 조성에 의해 상전이 하는 특성을 지녔고, 온도에 의한 상전이는 사용온도 범위에는 변화하지 않아 온도특성이 안정하다.

1965년 복합 페로브스카이드형의 강유전체인 PZT 조성에  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  을 첨가한 3성분계 세라믹스가 개발되어 PZT에 필적하는 성능의 압전 세라믹스를 얻을 수 있는 것이 확인되었고 각종 3성분계 압전 세라믹스가 개발되게 되었다.

압전성 기판상에 교차지상의 금속박막전극을 모으는 것에 의해, 직접 탄성 표면파(SAW)을 방진하는 방법이 1965년에 고안되었고, SAW의 VHF (30-300MHz)대에서 UHF대에 걸쳐 주파수 필터 등으로의 응용이 널리 퍼지는 과정에 압전 세라믹스를 VHF대의 탄성 표면파 디바이스용 기판으로 이용하기 위해서, 보다 치밀히 소성시키고 또한 특성의 균일한 세라믹스가 제조될 수 있게 되었다. 이들 세라믹스는 표면을 경면상에 연마하는 것이 가능하고, 폭의 수  $\mu m$ 이하의 금속박막전극을 표면에 제작하는 것이 가능하다. 또한 전파손실이 적다.

티탄산연( $PbTiO_3$ )세라믹스는 소성 과정 중에 분극이 곤란하기 때문에 이용은 늦어졌지만 유전율이 적어서 고주파 압전 진동자용, 탄성표면파용 세라믹스로 크게 주목되고 있다. 조금씩 첨가물을 첨가하는 것에 따라 몇 종류의 변성된 티탄산연 세라믹스가 소성될 수 있게 되었다. 이들 세라믹스는 고주파 압전 진동자용, 탄성표면파 디바이스용으로 유망할 뿐 아니라 분극축에 직각방향의 압전 진동의 결합계수의 값이 분극축 방향의 값에 비해서 대단히 작고, 진동효율이 좋고 방진하는데 유리함으로 초음파 진단장치용의 선형초음파 진동자 배열에도 적절하다.

압전 세라믹스의 응용 분야는 단결정이나 박막재료와 공통의 응용 분야도 많지만, 세라믹스재료는 가격이 저렴하므로 단결정이나 박막재료를 대신해 이용할 수 있다. 또한 세라믹스는 전기기계결합계수가 크고, 임의의 형상의 것으로 제작할 수 있으며 여러 가지 특성을 겸비한 것을 얻을 수 있기 때문에 세라믹스로만 해야 하는 응용 분야가 많다.

## 2. PZT계 압전 세라믹스

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 고용체 세라믹스는 정방정계의 PbTiO<sub>3</sub>와 사방정계의 PbZrO<sub>3</sub>와의 고용체이다. 이 세라믹에는 Zr과 Ti의 비율에 따라 강 유전상과 반 강유전상이 존재한다. 강유전상인 영역에서도 Zr과 Ti의 특정한 비율을 경계로 하여 결정계가 변화한다. 이 결정계가 변하는 경계를 모포트로픽 상경계(morphotropic phase boundary : MPB)라 하며, 온도에 의하지 않고 조성에 의해 결정계가 변하는 것을 모포트로픽 상전이라 한다(Jaffe et al., 1971).

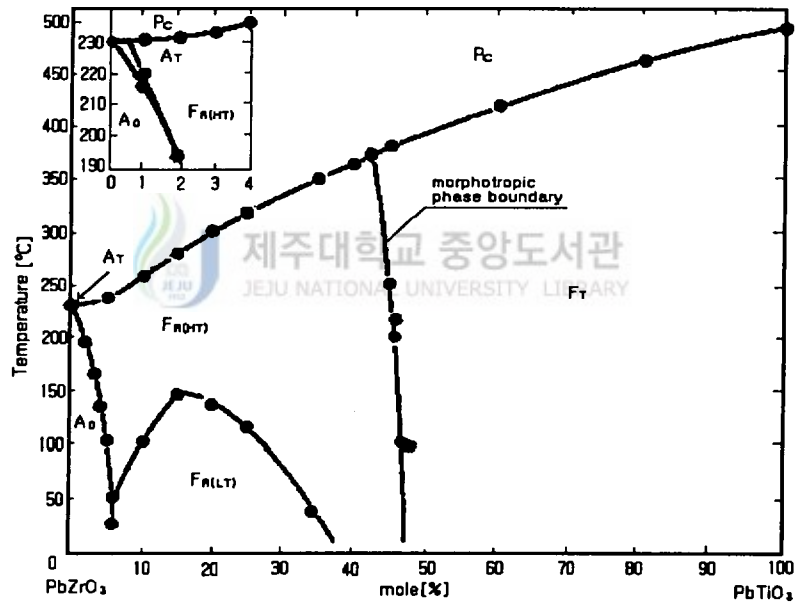


Fig. 1 PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> subsolidus phase diagram

Fig. 1에  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ 계의 상도를 나타내었다.  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 를 화학식으로  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 로 나타낼 수 있으며, 상온에서 모포트로픽 상경계는  $x=0.53$ 인 부근이고 이 상경계보다  $\text{PbZrO}_3$ 의 양이 많은 영역에서는 능면체정계가 되고  $\text{PbTiO}_3$ 의 양이 많은 영역에서는 정방정계가 된다. 이 상경계는 온도가 상승함에 따라 약간  $\text{PbZrO}_3$ 측으로 기울어지고 있다. 정방정계와 능면체정계의 상경계 근방에서 유전성 및 압전성이 가장 크게 된다. 또  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 계 고용체 세라믹스에 불순물을 첨가, 치환하는 방법으로 압전성, 공진 주파수의 온도안정성, 경시변화 등 재료특성을 향상 시킬 수 있다.

### 3. $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 를 포함한 3성분계 압전 세라믹스

1965년  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 의 2성분계의 복합 페로브스카이드 산화물에  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 첨가한 3성분계 압전 세라믹스가  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 계 세라믹스에 대등하다는 것이 발견되었다. 이후  $\text{Pb}(\text{Y}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  등을 포함한 우수한 3성분계 압전 세라믹스가 발견되었다.

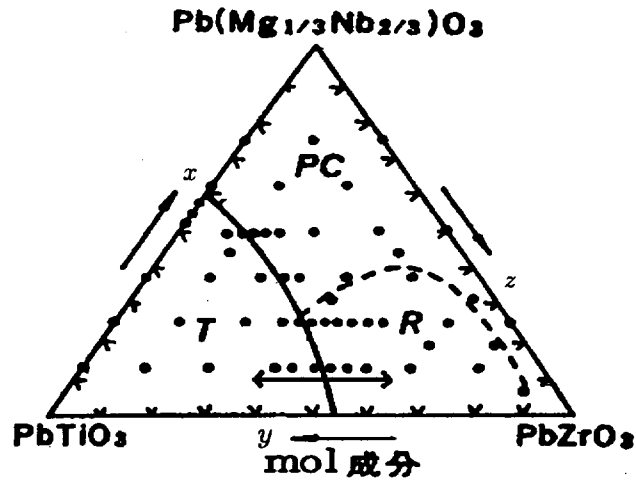


Fig. 2  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  phase diagram

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 의 3성분계 상도를 Fig. 2에 나타내었다. 상경계가  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  축상의 1점에서 Fig. 2의 곡선에 대응되는 것을 알 수 있다. Fig. 3에 이러한 압전 세라믹스 특성의 조성의존성을 표시하였다.  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 몰분율을 파라미터  $x$ 라 하고,  $\text{PbZrO}_3$ 의 몰분율을 변수로 취하고 있다. Fig. 2의 상도에 있어서 왼쪽 경사축 상의  $x$ 를 자르고, 수평선을 그으면, 그 선상에  $y$ 를 변화시켜서 각 조성의 경방향 전기기계결합계수  $k_p$ 를 측정했을 때의 특성의 변화를 나타낸다.

제각기의  $x$ 에 대응하는 수평선을 따라서 상경계를 가로 지를 때에 그림에 표시된 것처럼  $k_p$ 의 극값을 얻을 수 있다. 이것들의 성분에 다른 첨가물을 첨가하면, 특성이 다시 개선된다. 이러한 계의 세라믹스는 압축파괴강도가 강하여, 내충격용 재료의 경우에  $7000[\text{kg}/\text{cm}^2]$ 에 이른다.

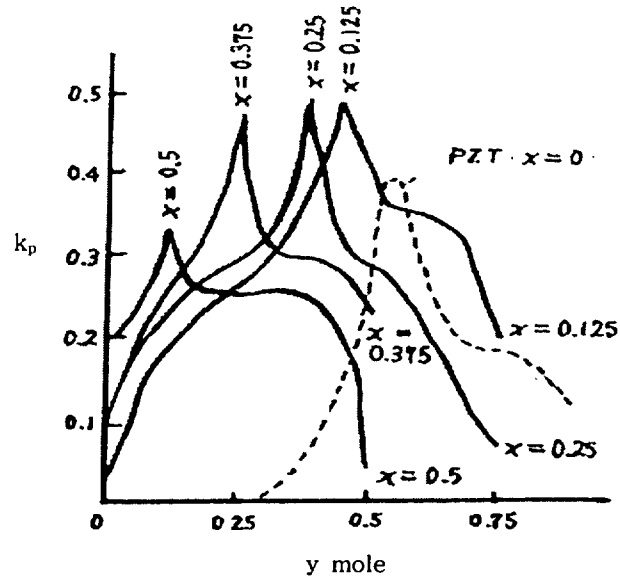


Fig. 3 Planar coupling coefficients  $k_p$  versus composition for the  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  system

제주대학교 중앙도서관

3성분계 압전 세라믹스와 PZT를 비교했을 때 3성분계의 최대의 특징은 목적에 따라 선택할 수 있는 모든 정수의 폭이 넓어진다(塩崎忠, 1987).



### III. 실험방법

#### 1. 시편의 제작

본 논문에 사용된 압전 세라믹스 시편을 산화물 혼합법으로 제작하였고, 시편의 제작과정은 Fig. 4와 같다.

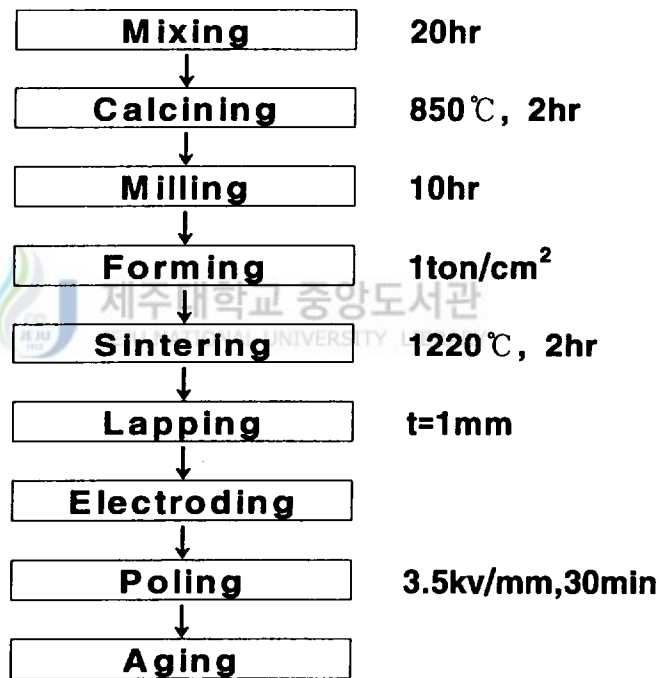


Fig. 4 Fabrication process of piezoelectric ceramics

Pb(Mg<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>의 조성을 가지는 기판을 산화물 혼합법으로 제조하였다. 이때 제작에 사용된 소원료의 순도와 제작회사를 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Purity and the manufacturers of starting materials

Raw material	Purity [%]	Manufacturer
PbO	99.5	Junsei Chemical Co., LTD.
TiO <sub>2</sub>	99.0	Junsei Chemical Co., LTD.
ZrO <sub>2</sub>	99.0	Yakuri Pure Chemicals Co., LTD.
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.9	Sigma Aldrich, INC.
MgO	99.0	Kanto Chemical Co., INC.

소원료의 평량은 전자천평으로 10<sup>-3</sup>[g]까지 정확히 측정하였으며, 혼합(mixing)은 소원료 : 불(옥석) : 아세톤 = 1 : 1 : 1의 중량비로 배합하여 날젠(nalgene)병에 넣고 볼밀(ball mill)로 140[rpm]의 속도로 20시간 습식 혼합하였다. 이 혼합된 원료는 150[°C] 온도에서 10시간 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 넣고 850[°C]에서 2시간 1차 열처리(calcining) 시켰으며, 1차 열처리된 시료를 다시 볼밀로 10시간 분쇄하였다.

분쇄된 시료에 5[%]의 PVA액을 5[wt%]첨가하여 사각 몰드에 넣고 Press를 이용해 1[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 650[°C]에서 2시간 동안 유지하여 결합제를 제거하였고, 250[°C/h]의 승온속도로 1220[°C]에서 2시간 유지한 후 400[°C] 이후로는 전기로 안에서 자연 냉각시켜 2차열처리(sintering)를 행하였다.

2차 열처리까지 완료된 시편은 압전 세라믹스의 길이 진동에 대한 일본의 EMAS-6004(일본전자재료공업회, 1982) 규정[L/w≥4, w/t≥3, L≥12]에 맞도록 두께 1[mm]로 연마하였고 이렇게 제작된 사각 기판의 외형을 Fig. 5에 나타내었다.

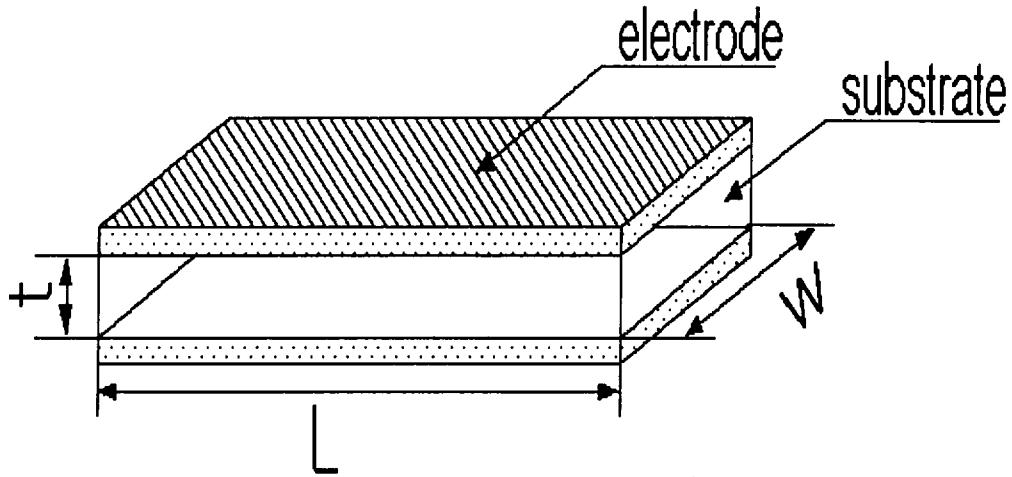


Fig. 5 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration

## 2. 측정



### 1) 밀도 및 유전율 측정

제작된 시편의 외형 치수와 질량을 측정하여 밀도를 계산하였다. LCR미터로 1[kHz] 주파수에서 시편의 정전용량을 측정한 후 다음 수식을 이용하여 비유전율을 계산하였다.

$$\epsilon_r = \frac{C_0 \cdot t}{S \cdot \epsilon_0} \quad (1)$$

여기에서 각각

$C_0$  : 시편의 커패시턴스[F]

$S$  : 시편의 면적[m<sup>2</sup>]

$t$  : 시편의 두께[m]

$\epsilon_0$  : 공기중의 유전율( $8.854 \times 10^{-12}$ [F/m])

이다.

### 3) 전기기계결합계수

전기기계결합계수  $k_{31}$ 은 압전 소자가 전기적인 에너지를 기계적인 에너지로 변환 시키는 효율을 나타내는 것으로 사각 기판의 길이 진동모드인 경우는 다음과 같다(尾上, 1964).

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

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

### 4) 공진주파수의 온도안정성 측정

온도안정성을 살펴보기 위해 항온 항습조와 Network-Analyzer를 사용하여 길이진동의 공진주파수 변화를 Fig. 6과 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  $10[^\circ\text{C}]$ 간

격으로 이들 값의 변화를 측정하였다. 열에이징 처리한 시편은 열에이징 처리 후 24시간이 경과된 뒤 측정을 행하였다.

$$t_c = \frac{f_r(\max) - f_r(\min)}{f_r(30^\circ\text{C})} \times \frac{1}{\Delta T} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]} \quad (3)$$

여기서,  $f_r(\max)$  : 공진주파수의 최대값 (kHz)

$f_r(\min)$  : 공진주파수의 최소값 (kHz)

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

$\Delta T$  : 공진주파수가 최대, 최소값일 때 해당하는 온도의 차 ( $^\circ\text{C}$ )

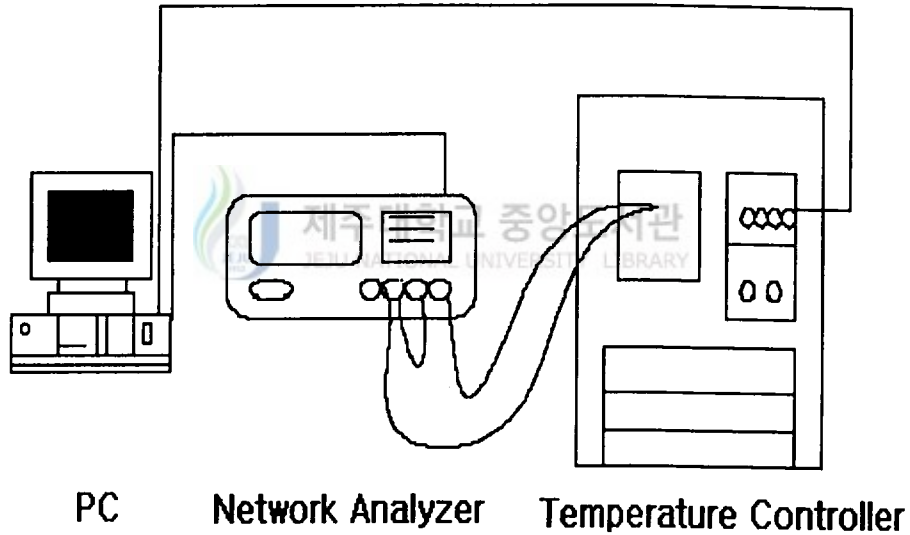


Fig. 6 The system measuring temperature stability of frequency characteristics

## IV. 실험결과 및 고찰

삼성분계  $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{PbZrO}_3$  시스템에서  $x=0.11$ 로 고정하고 모포트로픽 상경계 부근의 조성이 되도록  $y, z$  값을  $y/z=47/42, 45/44, 44/45, 43/46, 41/48, 39/50$  로 선택하였다. 제작된 시편들의 유전율, 전기기계결합계수 및 공진주파수의 온도특성을 측정하여 분석하였다.

### 1. 유전율

제작된 시편의 유전율을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7로부터 유전율의 최대값은  $0.11\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{PbZrO}_3$ 에서  $y/z=45/44$ 일때 이다. 상도로부터 추정된 모포트로픽 상경계는  $y/z=41/48$  조성이었으나 모포트로픽 상경계에서 유전율이 최대가 되므로 이 실험결과는  $y/z=45/44$  조성 부근에서 모포트로픽 상경계가 위치함을 알 수 있다.

또 Fig. 7의 실험결과는  $0.11\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{PbZrO}_3$  조성의 시편에서는 열에이징 처리에 의해서는 유전율이 큰 변동이 없음을 보여 준다.

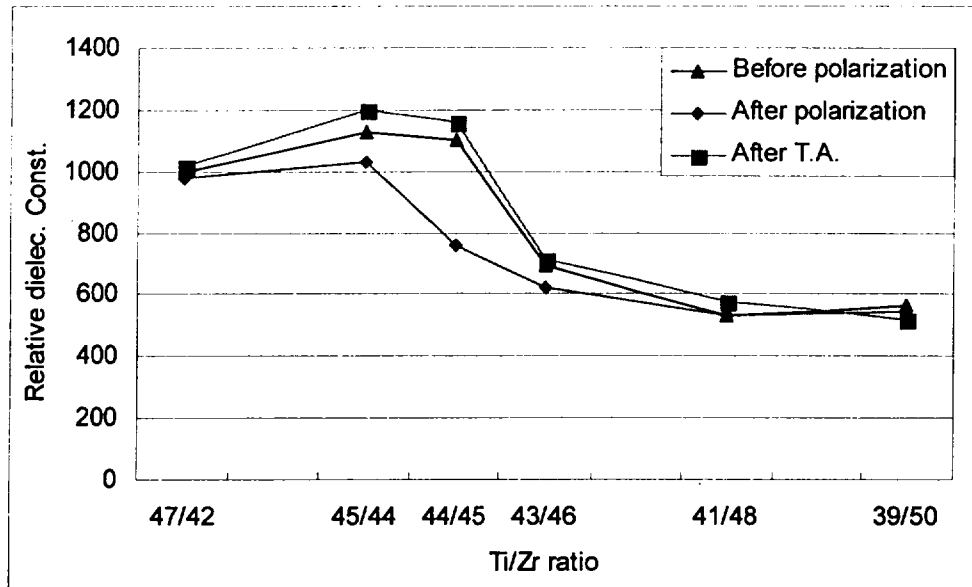


Fig. 7 Relative dielectric constants of the specimens with the respective composition ratio before and after polarization, and after thermal aging

## 2. 전기기계결합계수



측정된 각 조성별 길이진동의 전기기계결합계수를 Fig. 8에 나타내었다. 전기기계결합계수는  $0.11\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{PbZrO}_3$ 에서  $y/z=44/45$  일 때이다. 상도로부터 추정된 모포트로픽 상경계는  $y/z=41/48$  조성이었으나 모포트로픽 상경계에서 전기기계결합계수가 최대가 되므로 이 실험결과는  $y/z=44/45$  조성 부근에서 모포트로픽 상경계가 위치함을 알 수 있다. 이는 앞선 유전율의 측정결과분석에서  $y/z=45/44$ 에서 유전율이 최대라는 것과 비교하여 보면 모포트로픽 상경계는  $y/z=44/45$  와  $45/44$  조성 사이일 것으로 추정된다.

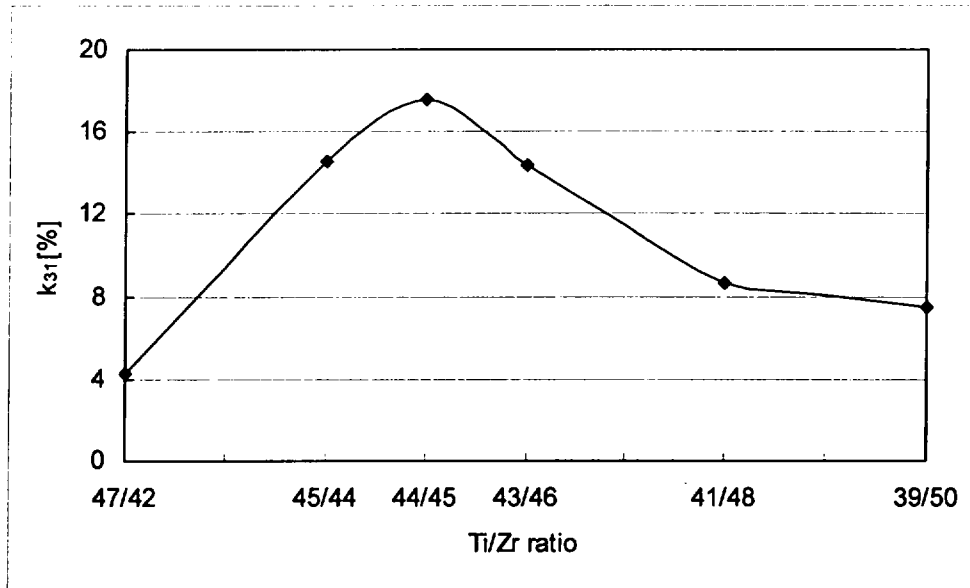
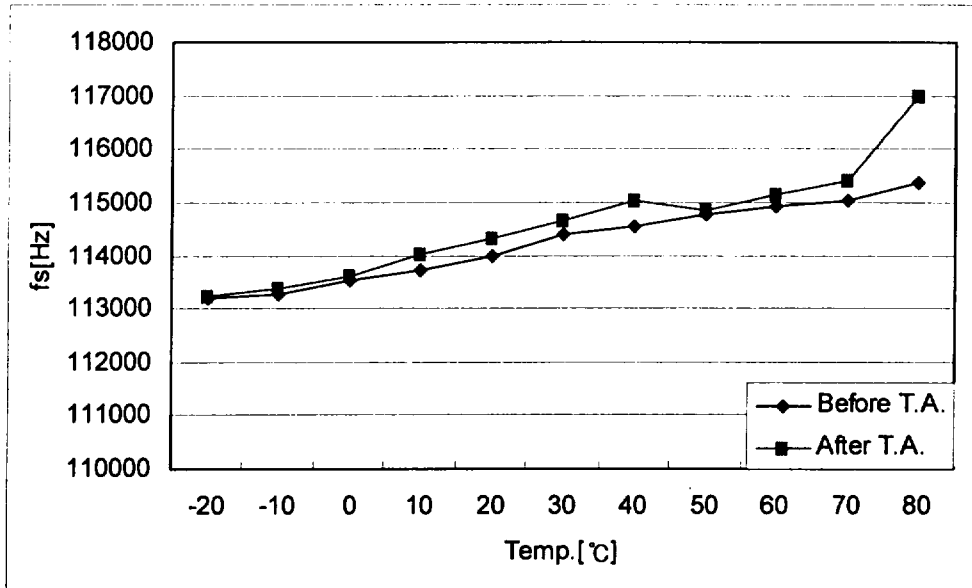


Fig. 8 Electromechanical coupling factors for length extensional vibration of the specimens with the respective composition ratio

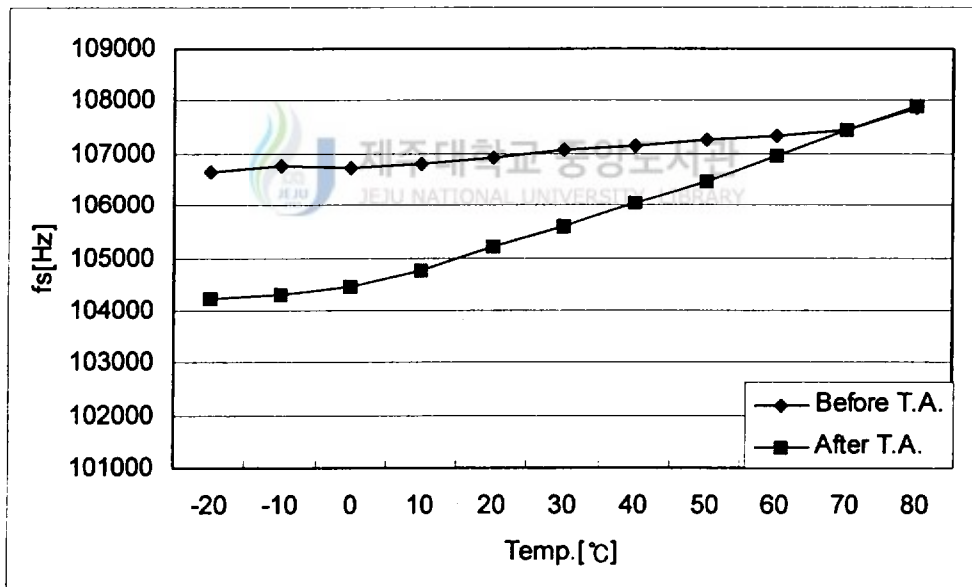
### 3. 공진주파수의 온도특성

온도를 변화시키면서 측정된 각 시편의 공진주파수를 Fig. 9에 나타내었다. 또 이 결과로부터 계산된 각 시편의 공진주파수에 대한 온도계수를 Fig. 10에 나타내었다. 이 두 실험결과는 모포트로픽 상경계 부근에서 온도가 증가함에 따라 공진주파수가 감소하는 능면체정계와 온도가 증가함에 따라 공진주파수가 증가하는 정방정계의 경계가  $y/z=44/45$  와  $y/z=45/44$  사이임을 보여준다. 따라서 모포트로픽 상경계가  $y/z=44/45$  와  $y/z=45/44$  사이에 있으리라 판단할 수 있다. 이는 앞선 유전율과 전기기계결합계수에 대한 실험결과와도 일치하는 것이다.

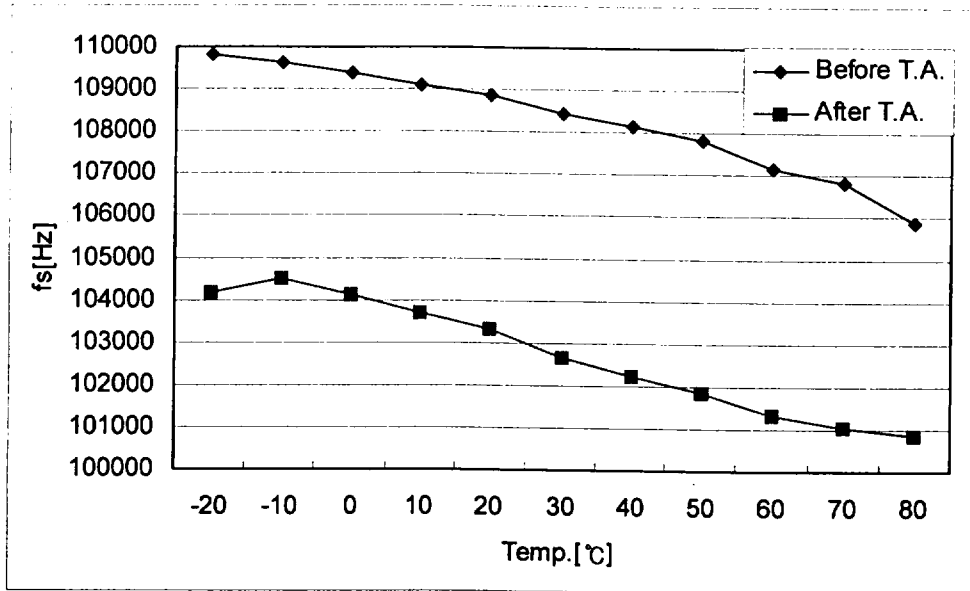




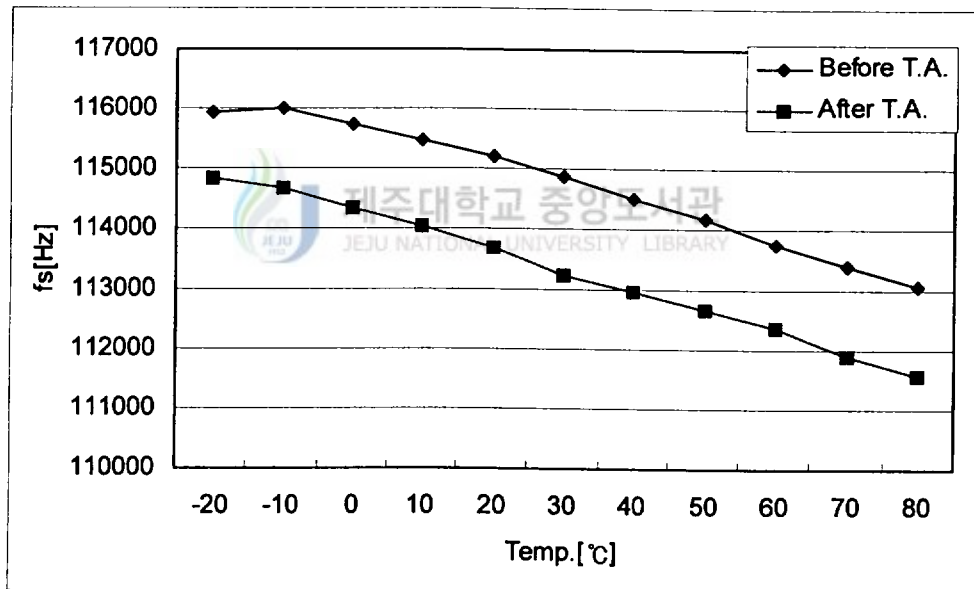
(a) Ti/Zr = 47/42



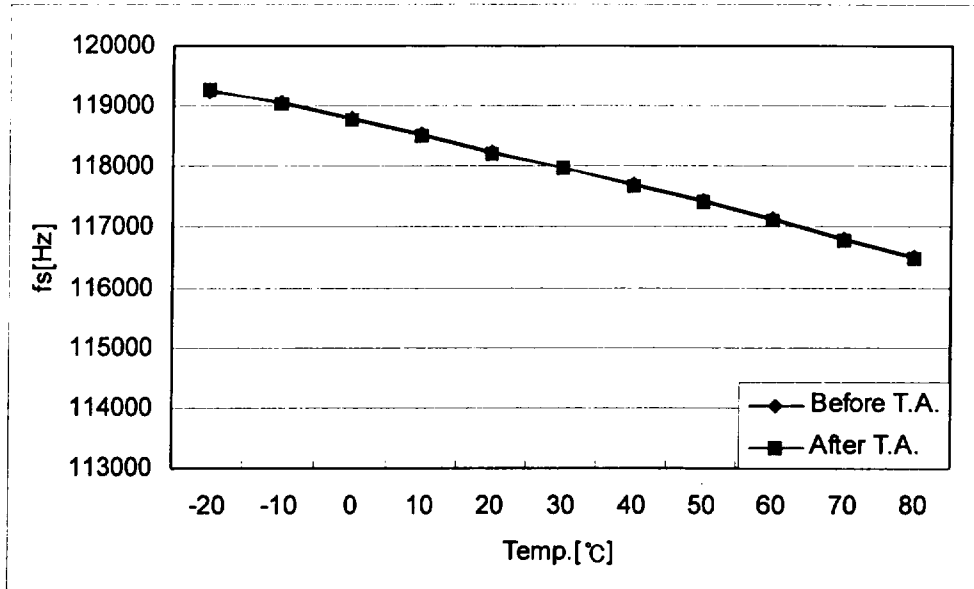
(b) Ti/Zr = 45/44



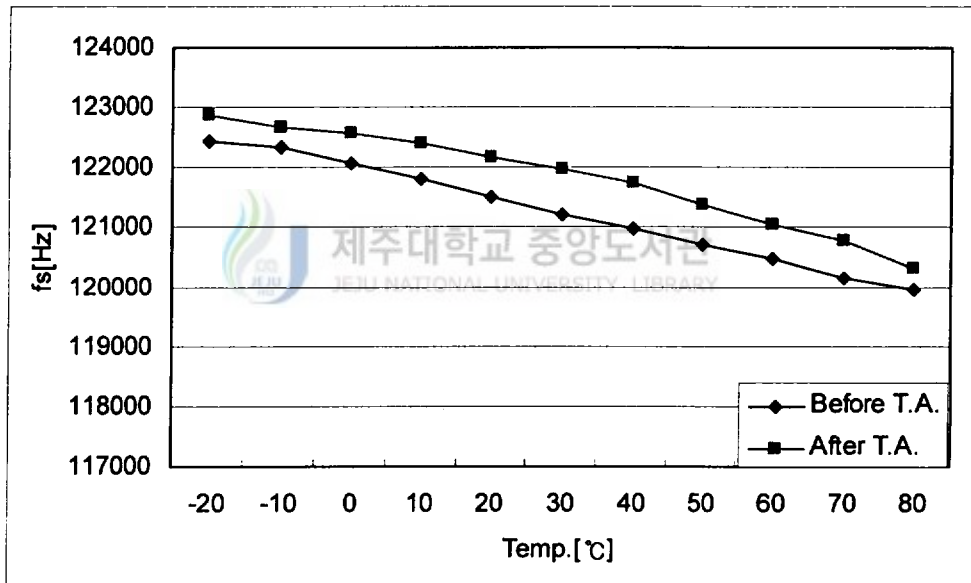
(c) Ti/Zr = 44/45



(d) Ti/Zr = 43/46



(e) Ti/Zr = 41/48



(f) Ti/Zr = 39/50

Fig. 9  $f_s$  changes of the specimens with the respective composition according to temperature change before and after thermal aging

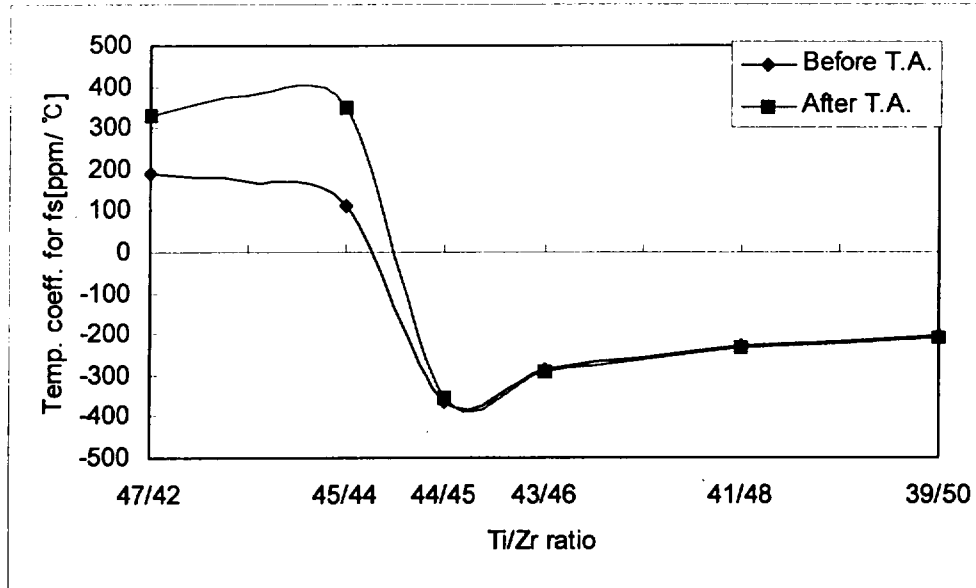


Fig. 10 Temperature coefficient change for antiresonant frequency of the specimens with the respective composition

## IV. 결론

$x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{PbZrO}_3$ 에서  $x=0.11$ 로 고정되고  $y, z$ 의 값을 변화시키면서 세라믹스를 제작하여 측정된 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

비유전율과 전기기계결합계수는 각각  $y/z=45/44$ 와  $44/45$ 에서 최대였다. 또한 공진주파수에 대한 온도계수가 영이 되는 조성이  $y/z=44/45$ 와  $45/44$  사이임을 보여준다. 따라서 모포트로픽 상경계가  $y/z=44/45$ 와  $45/44$  사이에 있으리라 판단할 수 있다.

3성분계  $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{PbZrO}_3$  조성의 세라믹스는  $x=0.11$ ,  $y/z=41/48$ 에서 모포트로픽 상경계를 갖는 것을 알려져 있었지만 본 논문을 통해 모포트로픽 상경계가 기존에 보고된 조성보다 Ti 비율이 다소 높은 쪽에 위치함을 알 수 있다.



## 참 고 문 헌

- Banno, H. and T. Tsunooka, 1967, Piezoelectric Properties and Temperature Dependences 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.
- 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.
- Jaffe, B. 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, vol. 55, no. 5, pp. 239-254.
- Kulsar, F., 1959, Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three- or Five-Valent Additions, J. Am. Ceram. Soc., vol. 42, pp. 343-349.

kulsar, F., 1961, Ferroelectric Ceramic Bodies, United States Patent, 3,006,857.

Ouchi, H., 1968, Piezoelectric Properties and Phase Relations of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  Ceramics with Barium or Strontium Substitutions, J. Am. Ceram. Soc., vol. 51, no. 3, pp. 169-176.

Smolekii, G. A. and A. I. Agranovskaya, 1960, Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds. Soviet Phys. Solid State(English Transl.), vol. 1, no.10, pp. 1429-1437.

Takahashi, K., M. Nishida and H. Hase, 1998, Effect of Y and Mn Doping in  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  Piezoelectric Ceramics on the Resonant Frequency and Capacitance Changes and Aging by Thermal Shock Tests, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 37, part 1, no. 9B, pp. 5285-5287.

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

Uchida, N. and T. Ikeda, 1967, Studies on  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  Ceramics with Addition of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Jpn. J. Appl. Phys., vol. 6, no. 11, pp. 1293-1298.

- 尾上, 1964. 日本音響學會講演論文集, 十文字, no. 5 p. 11.
- 塩崎忠 外, 1987, 新·壓電材料の製造と應用, CMC, pp. 150-163.
- 田中哲郎 外, 1973, 壓電セラミックス材料, 學獻社, pp. 110-132.
- 電子材料工業會, 1974, 壓電セラミックスとその応用, 電波新聞社, pp. 235-237.
- 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,
- 김창삼, 이웅삼, 1987,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbYiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 계에 Yttria 첨가시 미세구조와 전기적 물성변화에 관한 연구, 요업학회지.
- 이개명, 1997. 압전세라믹스 주파수 소자의 소개와 개발 동향, 전기전자재료학회, 10권 2호, pp.172-178.
- 이개명, 한성훈, 김병효, 2000, 사각기판의 길이진동을 이용하는 초소형 공진자에 있어서 사각기판의 세변의 길이비가 공진특성에 미치는 영향, 전기전자재료학회논문지, 13권 11호, pp. 932-937.



## 감사의 글

성경 구절에 있는 “깨어있으라 늘 준비하는 자에게 영광과 축복을 주리라”라는 문구가 떠오르는 시간입니다. 저에게는 꿈과 야망이 있습니다. 그러기에 저는 지금 이 시간을 사랑하고 싶습니다.

본 논문이 있기까지 저를 아껴주신 모든 분들께 깊이 감사드리며 고마움을 전하고 싶습니다. 2년 반이라는 시간동안 제가 더욱 성장 할 수 있도록 도와 주시고 학교생활에 충실 할 수 있게 도와주신 윤한송 과장님께 깊이 감사드립니다. 이 자리에 있기까지 도움을 주신 이개명 교수님께 머리숙여 깊이 감사드립니다. 그리고 저에게 관심을 아끼지 않으신 좌종근 교수님, 오성보 교수님, 김세호 교수님, 김호찬 교수님, 김일환 교수님 다시 한번 머리숙여 깊이 감사드립니다. 저는 교수님들께 부끄럽지 않은 제자가 되도록 하겠으며 지역 사회의 일꾼이 되도록 열심히 노력하겠습니다.

대학원생활에 많은 도움을 주셨고 함께 의지할 수 있었던 김병효 선생님, 김정혁, 김철성, 김영환, 이상근, 고영진, 고성필 그리고 무엇보다도 잊을 수 없는 것은 실험과 연구과정에서는 물론 본 대학원 전 과정을 자기 일처럼 밤샘을 하면서 도움을 준 양정보 에게도 진심으로 고마움을 전합니다.

저에게 “필요한 사람이 되라”라는 가르침을 주셨던 김창식 선생님께도 머리숙여 감사드립니다. 어릴적 저에게 “공부는 끝이 없다”라고 입이 닳도록 말씀하셨던 존경하는 아버님과 그 곁에서 늘 지켜봐 주시는 어머님에게도 깊이 감사드리며, 여기까지 물심양면으로 도와주신 장모님과 사랑하는 내 아내 홍영숙씨, 저에게 두배의 기쁨을 안겨준 내 아들 재운 그리고 하늘 나라에서 지켜봐 주시는 장인어른과도 함께하고 싶습니다.

2005년 6월 김 홍 찬