creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

碩士學位論文

열에이징이 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ + y [wt%] Cr_2O_3 세라믹스의 온도 안정성에 미치는 영향

濟州大學校 大學院

電氣電子工學科

成 白 勳

2007年 6月

碩士學位論文

열에이징이 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ + y [wt%] Cr_2O_3 세라믹스의 온도 안정성에 미치는 영향

濟州大學校 大學院

電氣電子工學科

成 白 勳

2007年 6月

열에이징이 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ + y [wt%] Cr_2O_3 세라믹스의 온도 안정성에 미치는 영향

指導敎授 李 開 明

成 白 勳

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2007年 6月

成白勳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 大學院

2007年 6月

The Effects of Thermal Aging on Temperature Stability of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ + y[wt%] Cr_2O_3 Ceramics

Baek-Hoon Seong

(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

2007. 6.

목 차

LIST OF FIGURES ····· i

LIST OF TABLES ····· iii

SUMMARY ····· iv

1. 서 론 ····· 1

2. PZT세라믹스의 이론적 고찰 ····· 3

2.1 PZT세라믹스의 압전 현상과 압전 재료 ····· 3

2.2 $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ 물리적 특성 ····· 4

2.3 압전세라믹스의 공진주파수 온도변화 특성 ····· 6

2.4 첨가물의 종류와 효과 ····· 8

1) 연화제(softner) ····· 8

2) 경화제(hardner) ····· 9

3) 안정화제(stabilizer) ····· 9

3. 실 험 ····· 10

3.1 시편의 제작 ····· 10

3.2 측 정 ····· 12

1) 밀도 및 유전율 측정 ····· 12

2) 전기기계결합계수 ····· 12

3) 공진주파수의 온도안정성 측정 ····· 12

4. 실험결과 및 고찰 ····· 14

4.1 비유전율의 변화 ····· 14

4.2 열에이징 전·후의 전기기계결합계수 ····· 15
4.3 온도 변화에 따른 공진주파수의 변화 ····· 16
4.4 열에이징 처리 전·후에 온도계수의 변화 ····· 18
4.5 Cr_2O_3첨가 전·후에 온도계수의 변화 ····· 19

5. 결 론 ····· 21

참 고 문 헌 ····· 22

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY · SINCE 1952 · 제주대

LIST OF FIGURES

Fig. 1 Poling of ferroelectric ceramics ····· 4

Fig. 3 $PbZrO_3$ $PbTiO_3$ sub-solidus phase diagram ····· 5

Fig. 3 Dielectric constants and electro-mechanical coupling factors in the $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ system ····· 6

Fig. 4 Schematic mode in phase transition and shift of M point ····· 6

Fig. 5 Temperature coefficient of resonance frequency in $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$-based ceramics ····· 7

Fig. 6 ABO_3 perovskite structure ····· 8

Fig. 7 Fabrication process of piezoelectric ceramics ····· 10

Fig. 8 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration ····· 11

Fig. 9 Measuring system of temperature stability of frequency characteristics ·· 13

Fig. 10 Changes of relative dielectric constants of the specimens according to composition ratio and Cr_2O_3 addition before and after electric poling (a) Cr_2O_3 addition 0 [wt%] (b) Cr_2O_3 addition 0.3 [wt%] ····· 14

Fig. 11 Changes of electro-mechanical coupling factors for length extensional vibration of the specimens according to composition ratios and Cr_2O_3 addition before and after thermal aging (a) Cr_2O_3 addition 0 [wt%] (b) Cr_2O_3 addition 0.3 [wt%] ····· 15

Fig. 12 Changes of resonant frequency of the specimens according to temperature changes before and after thermal aging (a) Zr/Ti=50/50 (b) Zr/Ti=53/47 (c) Zr/Ti=56/44 ····· 17

Fig. 13 Changes of resonant frequency of the specimens according to temperature changes and Cr_2O_3 addition 0.3 [wt%] before and after thermal aging (a) Zr/Ti=50/50 (b) Zr/Ti=53/47 (c) Zr/Ti=56/44 ····· 18

Fig. 14 Changes of temperature coefficients for resonant frequency of the specimens before and after thermal aging(a) Cr_2O_3 addition 0 [wt%] (b) Cr_2O_3

addition 0.3 [wt%] ····· 19
Fig. 15 Changes of temperature coefficients for resonant frequency of the specimens according to Cr_2O_3 addition (a) before thermal aging (b) after thermal aging ····· 20

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY · SINCE 1952 ·
제주대

LIST OF TABLES

Table 1 Grade and the manufacturers of starting materials ····· 11

JEJU NATIONAL UNIVERSITY · SINCE 1952 · 제주대

SUMMARY

PZT ceramics is a representative piezoelectric materials together with quartz, and has been used as the substrates of piezoelectric igniters, transformers, transducers, speakers, electric resonators, filters and ultrasonic motors. The stabilities of the operating frequencies of the resonators and the filters are very important. If the operating frequency in a electronic system was changed due to unstability of the devices, the system might be useless. And SMD type devices easily undergo thermal shock when they are mounted to a electric circuit board. So strict tolerance to thermal shock is required in them.

In this paper, the ceramics of the six compositions, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ + y[wt%]Cr_2O_3 in which x=0.56(rhombohedral phase), 0.53(morphotrophic phase), 0.50(tetragonal phase) and y=0, y=0.3 in respective x were fabricated. Thermal aging shifts the point of zero temperature coefficient resonance frequency to Zr-rich side in PZT system Cr_2O_3 addition shifts the point of zero temperature coefficient resonance frequency to Ti-rich side in PZT system. Temperature stability of length extensional vibration mode of those specimens was investigated. Both ceramic resonators of the composition with x=0.56, y=0 and the composition with x=0.53, y=0.3 had better temperature stability frequency than the others, and thermal aging could improve temperature stability in those cases.

1. 서 론

압전효과는 1880년 프랑스의 Curie형제가 전기석(tourmaline)에서 처음 발견하여, 그 후 수정, 로셀염 등의 많은 결정에서 발견 되었으며, 1917년 A. Langevin이 수정을 수중 초음파 탐지기에 처음으로 응용하면서 1940년대 까지 단결정(Crystal)이 가장 중요한 압전 재료였다. 1947년 미국의 S. Roberts가 $BaTiO_3$ 세라믹스를 발견함으로써 세라믹스계 압전 재료의 역사는 시작되었다. 그 후 B. Jaffe등에 의해 온도에 의존하지 않는 상경계(정방정, 능면체정) 부근의 조성에서 $BaTiO_3$ 보다 큐리점이 높고, 압전성이 큰 PZT($PbZrO_3$-$PbTiO_3$) 세라믹스가 발견 되었다.

PZT 세라믹스는 압전 특성이 우수하고 온도, 습도의 변화와 시간경과에 대해 안정된 특성을 나타내어 수정과 더불어 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 압전세라믹 발진자와 필터의 수요가 급격히 증가하였으며, 최근 이동 통신 분야의 발전에 따라 이와 관련된 전자부품의 소형화, 경량화, SMD(surface mounted device)화, 특성의 안정화 등이 요구되고 있다[1],[2]. 부품의 SMD 화가 진행됨에 따라 회로기판에 장착 시 열 충격을 받게 되므로 압전세라믹 소자도 열 충격에 대한 안정성이 요구되고 있다[3].

450 [kHz] 부근에서 동작주파수를 갖는 압전세라믹 공진자와 필터는 기존의 압전세라믹스의 윤곽진동을 이용하는 것보다 길이진동을 이용하는 것이 소자의 크기를 1/3이하로 작게 할 수 있으므로 소형화와 경량화의 장점이 있다.

한편, 필터나 공진자와 같은 전기신호의 주파수특성처리에 관계되는 기능 소자 분야로의 응용에 있어서 요구되는 중요한 특성중의 하나가 소자의 동작주파수가 시간경과와 온도변화에 대해 변화가 작아야 한다는 것이다. PZT계 세라믹스의 온도안정성과 관련하여 Cr_2O_3의 첨가가 공진주파수 안정성을 개선한다는 보고[4]가 있은 후 Cr_2O_3 첨가에 따른 결정구조의 변화와 원판상 윤곽진동모드의 공진

주파수 온도안정성 변화가 조사되었으며[5], 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 열에 이징에 따른 원판상 윤곽진동모드의 온도안정성의 변화가 조사 되었다[6].

본 논문에서는 PZT 세라믹스에서 압전성이 가장 우수하다고 알려진 상경계 영역과 그 부근 영역의 조성과 온도안정성의 관계를 조사하고자 한다[7]. $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ + y [wt%] Cr_2O_3 에서 x=0.56, 0.53, 0.50 즉 Zr/Ti비가 56/44, 53/47, 50/50이고 y가 0, 0.3 [*wt%*]인 조성의 세라믹스 시편을 제작하였고, 이들 시편의 길이진동의 공진주파수에 대한 온도계수, 전기기계결합계수 등의 값을 구하여 비교・분석하고자 한다.

JEJU NATIONAL UNIVERSITY · SINCE 1952 · 제주대

2. PZT 세라믹스의 이론적 고찰

1. PZT 세라믹스의 압전 현상과 압전 재료

결정체는 장력, 압력, 또는 응력(stress)을 받게 되면 비틀림(strain)이 생기며 결정체내에 유기분극(polarization)을 발생하거나 압전을 발생하는데, 역으로 결정체에 전계를 가해 분극을 일으키면 결정체는 비틀리거나 응력을 갖는다. 이러한 결정체는 기계에너지로서의 응력, 비틀림 또는 전기에너지로서의 분극 및 전위차로 변화되는데 이것이 압전 현상이다.

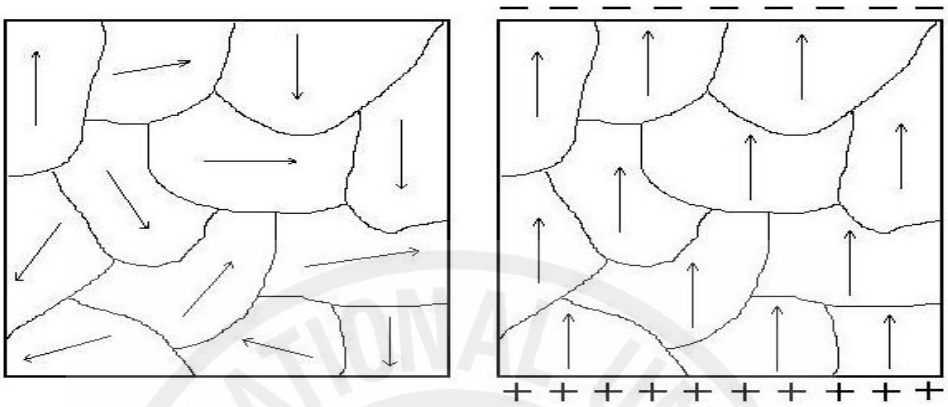
압전성의 유무는 결정의 대칭성이나 극성 만에 의해서 정하기 때문에 압전 재료는 무기물 뿐 아니라 유기물의 재료도 있다. 또 단결정 뿐 아니라 축 방향과 그 극성을 대충 갖춘 다결정체도 압전 재료로서 이용된다. 실용에 있어서는 결정에 가한 응력이나 온도 변화에 의해서 생긴 분극 변화에 따른 전하의 이동은 결정 내부에는 없고 외부회로를 통해서 생기는 것이 필요하며, 또 외부에서 결정에 전계를 인가할 수 있는 것이 필요한 것으로 압전 재료는 절연체 혹은 고 저항률의 재료이어야 한다. 그래서 무기물중 금속을 제외한 넓은 의미에서의 세라믹스 혹은 보통은 고저항률인 고분자 유기물이 뛰어난 압전 재료가 되고 있는 경우가 많다.

PZT 세라믹스는 소성 시 자발분극이 존재하지만 각각의 방향이 랜덤하기 때문에 서로 상쇄되어서 전체적으로 보면 분극이 존재하지 않는 결과를 나타내고 압전성도 띠고 있지 않다.

소성된 세라믹스에 강한 직류전계를 일정 시간 가하는 분극(poling) 처리를 함으로써 압전 성질은 부여되는데, 강유전체 세라믹스에 강한 직류전계를 가하는 분극과정을 통해 각각의 결정 입자 내에 있는 분극의 방향은 가해준 전계 방향으로 배열되게 되며, 이 상태는 전계를 제거하더라도 거의 그대로 보존되게 되어 전체적인 분극의 크기는 전계방향으로 배열된 각 성분크기의 합

으로 되어 Fig. 1 과 같이 매우 큰 분극이 존재하는 것과 같이 된다.

분극이 완료된 압전세라믹 기판에 외부 미소 전계가 가해졌을 경우 이 전계의 방향이 내부 전계의 방향에 따라 신장, 수축하게 되는데, 이것이 압전현상이다.



(a) Before Thermal aging (b) after thermal aging

Fig. 1 Poling of ferroelectric ceramics

2. $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ 물리적 특성

PZT 세라믹스는 $PbZrO_3$와 $PbTiO_3$의 완전 고용체이며 이원 상태도는 Fig. 2와 같다. PZT계 압전세라믹스는 Zr/Ti비가 약 53/47인 조성에서 강유전 정방정상(ferroelectric tetragonal phase)과 강유전 능면체정상(ferroelectric rhombohedral phase)의 상경계(morphotropic phase boundary : MPB)가 존재하며, 이 상경계조성에서 유전, 압전 특성은 최대값을, 탄성계수와 주파수 정수는 최소값을 갖는다[8]. 이러한 종류의 상전이는 온도에 거의 의존하지 않기 때문에 고유전율, 고결합계수가 넓은 온도 영역에 걸쳐 지속되므로 압전세라믹 재료로 응용하기에 적합하다. 또한 PZT 세라믹스는 제 3성분을 첨가하여 약간의 조성변화에 의해서 특성이 크게 변하는 특징이 있어 여러 용도에 적합한 세라믹스가 제작되어 진다. PZT계 압전세라믹스는 상경계 조성에서 최대의 유전 및 압전 특성이 Fig. 3처럼 나타난다[8].

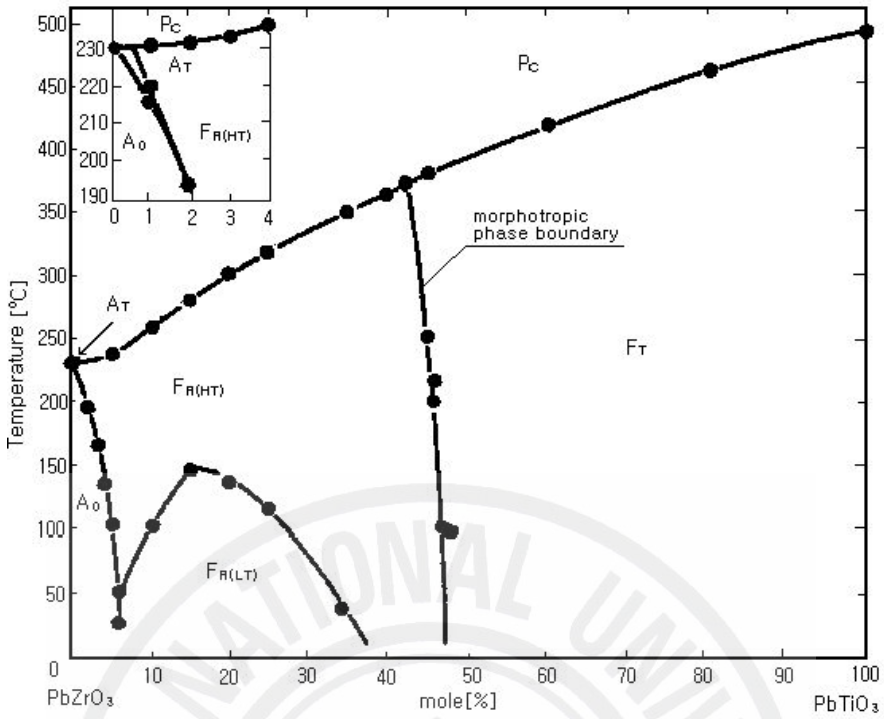


Fig. 2 $PbZrO_3$ $PbTiO_3$ sub-solidus phase diagram

상경계는 특정조성에 위치하지 않고 비교적 넓은 조성 범위에 걸쳐 정방정상과 능면체정상이 공존하는 영역으로 되어 있으며, 상공존 영역의 폭은 연구자에 따라 2-3 [mol%]에서 15 [mol%]에 이르기 까지 각기 다르게 보고하고 있다. 이러한 상공존의 원인으로는, 열역학적 안정성, 조성의 불균일성, 내부응력 등이 제시되고 있다[9].

그리고 Fig. 4에서는 PZT계 상도에서 MPB가 열에이징 처리에 의해 Zr비율이 높은 쪽으로 이동하는 것을 보여주고 있다[6].

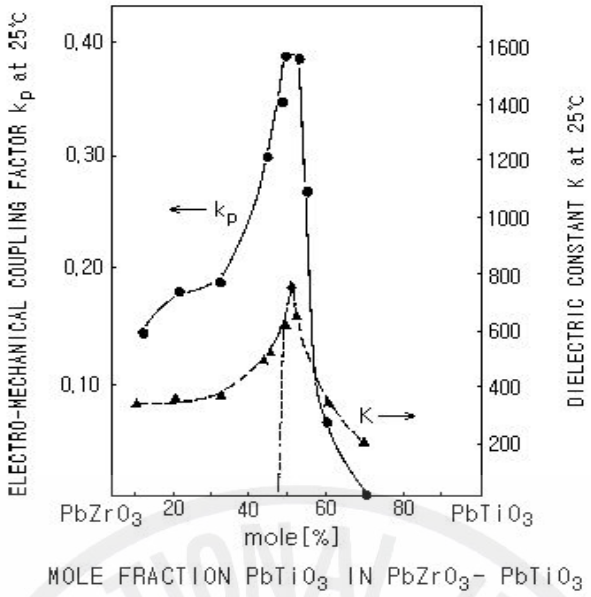


Fig. 3 Dielectric constants and electro-mechanical coupling factors in the $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ system

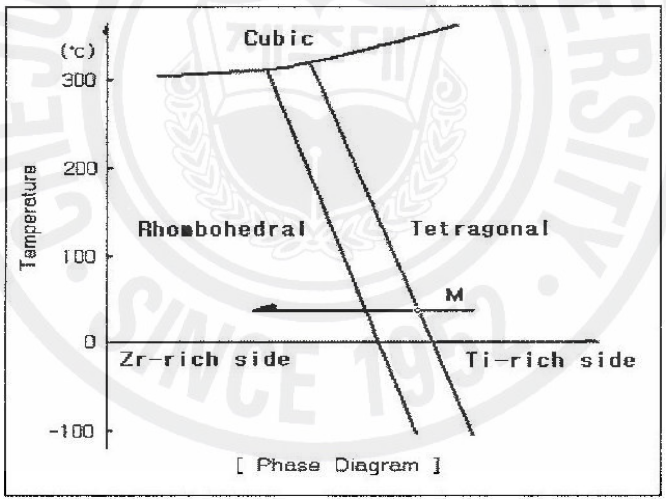


Fig. 4 Schematic mode in phase transition and shift of M point

3. 압전세라믹스의 공진주파수 온도변화 특성

$Pb(Zr,Ti)O_3$계 세라믹스가 필터로 이용되기 위해서 요구되는 특성 중 가장 중

요한 것 중의 하나가 온도에 따른 공진주파수의 변화가 작아야 한다는 것이다. 재료 특성인 주파수 정수 N_r은 길이진동을 이용하는 공진자의 공진주파수 f_r과 시편의 치수에 의해 결정되며 다음과 같은 관계가 있다.

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

여기서, l은 시편의 길이, ρ는 밀도, c는 탄성계수이다.

위 식으로부터 공진주파수의 온도에 따른 변화는 재료의 탄성특성과 열팽창에 의하여 영향을 받음을 알 수 있으며, 재료의 이방성, 분역의 재배열등에 의해서도 영향을 받는다.

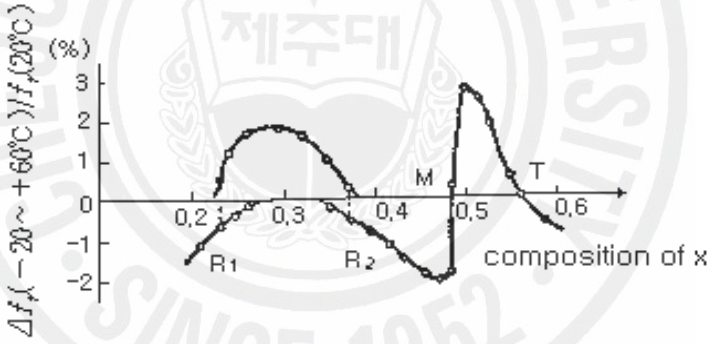


Fig. 5 Temperature coefficient of resonance frequency in $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$-based ceramics

또한, 공진주파수의 온도계수(temperature coefficient of resonance frequency : TCf_r)에 가장 큰 영향을 주는 인자는 탄성계수의 온도에 따른 변화이다.

PZT계 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 결정하는 가장 중요한 요인은 Zr/Ti비이며, Fig. 5에서 볼 수 있는 것과 같이 Zr/Ti비가 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수는 음에서 양으로 다시 음으로 변화하며, 정방정상(tetragonal phase)영역과 MPB영역에서 영(zero)이 되는 조성점이 존재한다. MPB영역의 영

이 되는 조성점 근처에서는 Zr/Ti비에 따른 온도계수(TCf_r)의 변화가 매우 급격하기 때문에 정방정상영역에서 공진주파수의 온도계수가 영이 되는 조성이 실제 많이 응용된다[6].

4. 첨가물의 종류와 효과

$Pb(Zr,Ti)O_3$계 고용체 자기에 불순물을 첨가, 치환하는 방법으로 압전성, 공진주파수의 온도안정성, 경시변화 등 재료특성을 향상시키고 있다. 치환은 화합물의 기본구성 원소를 화학량론 적으로 다른 원소로 바꿔 놓는 것이고 첨가는 기본구성 원소에 여분의 원소를 가하는 것이다.

페로브스카이트(perovskite)형 구조에서는 원자의 충진 밀도가 높기 때문에 첨가 불순물 원소는 그들보다 이온반경이 작은 원소가 아닌 한 격자 간에 끼어드는 것은 불가능하고, 격자점에 들어가는 것으로 본다.

첨가물은 종류에 따라 연화제(softner : La, Nb), 경화제(hardner : K, Fe), 안정화제(stabilizer : Cr, Mn)로 분류되고 ABO_3로 표현되는 페로브스카이트 구조의 A 또는 B자리에 치환 또는 첨가된다. ABO_3의 페로브스카이트형 구조를 Fig. 6에 나타내었다.

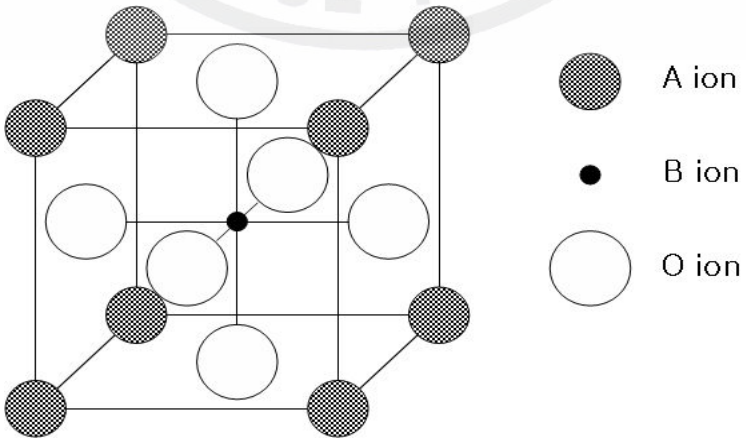


Fig. 6 ABO_3 perovskite structure

1) 연화제

Pb^{2+}에 대해서 3가 또는 $(Ti,\ Zr)^{4+}$ 에 대해서 5가의 산화물을 첨가하면 Pb위치에 결함이 생긴다. 일반적으로 1 [wt%]정도 첨가하면 유전율과 결합계수는 증대하고 탄성율, 기계적 품질계수, 항전력 등은 저하한다. 이와 같은 이유는 Pb결함이 분역벽의 이동을 용이하게 한다고 보고 있다[10].

2) 경화제

Pb^{2+} 또는 $(Ti,\ Zr)^{4+}$ 에 대해서 낮은 원자가의 원소를 첨가하면 O^{2-}위치에 결함이 생긴다. 이들은 Pb^{2+}위치에 결함을 도입하는 첨가물과는 대조적인 작용을 한다[10].

3) 안정화제

특히, Cr_2O_3를 첨가한 PZT 세라믹스는 결정립이 치밀하고 항전계는 커지며 직류 고전압으로 분극처리를 하기 때문에 쉽게 소극 되지 않는다. 실온에서 저항률은 약간 저하되나 Q_M은 크게 되고 공진주파수의 온도특성과 경시변화가 대단히 안정하므로 세라믹 공진자나 필터재료로 적합하다[5],[10].

3. 실 험

1. 시편의 제작

시편의 제작 과정은 Fig. 7에 나타내었다.

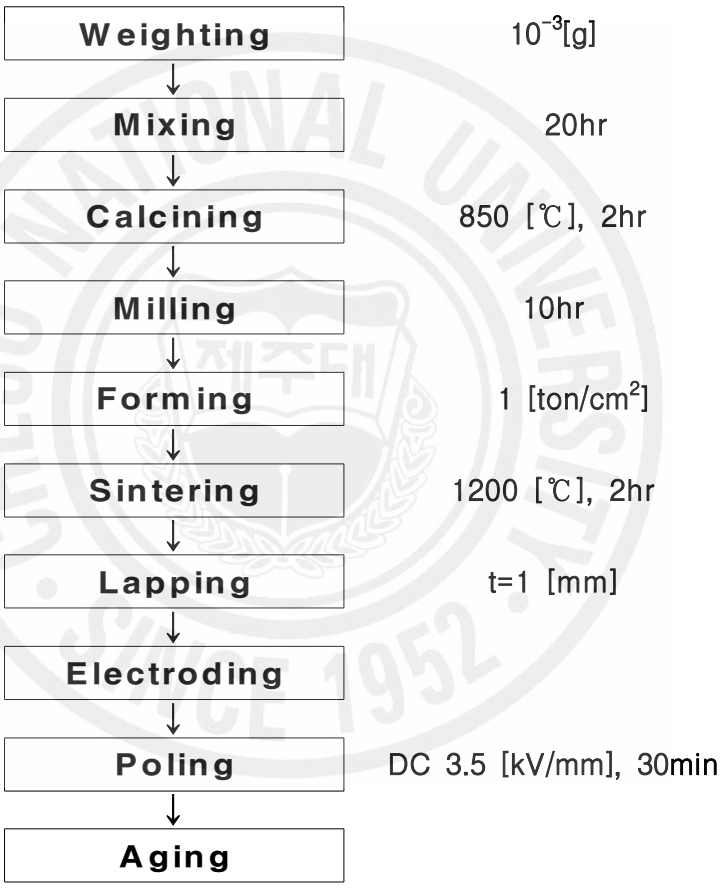


Fig. 7 Fabrication process of piezoelectric ceramics

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ + y[wt%] Cr_2O_3에서 x=0.56, 0.53, 0.50 즉 Zr/Ti비가 56/44, 53/47, 50/50이고 y가 0, 0.3 [wt%]인 조성의 분말을 산화물 혼합법으로 제조하고, 이 PZT 분말을 성형하여 보통소성법으로 시편을 제작하였다. 사용된 원료분말의 순도와 제작회사를 Table 1에 나타내었다. 이 원료분말을 각 조성에 맞게

10^{-3} [g]까지 평량하였고, 소원료, 볼 밀, 아세톤을 각각 1:1:1의 비율로 배합하여 nalgene병에 넣고 150 [rpm]이상의 속도로 20시간 습식 혼합하였다.

이 혼합된 원료는 150 [℃]에서 10시간 이상 건조 시킨 후에 알루미나 도가니에 밀폐시켜 넣은 후 1차 열처리 시켰다. 1차 열처리(calcining)는 850 [℃]에서 2시간 유지하고, 1차 열처리가 끝난 시료를 다시 볼밀로 10시간 건식 분쇄하였다. 분쇄된 시료에 5 [%]의 PVA 바인더 용액을 5 [wt%]첨가하여 조립 한 다음 프레스를 이용하여 1 [ton/ cm^2]의 압력으로 14×3.5 [mm]크기의 직사각판으로 성형하였다. 2차 열처리(sintering)는 성형체를 도가니에 넣어 밀봉하고, 650 [℃]에서 2시간 동안 유지하여 결합제를 제거하였고, 200 [℃/h]의 승온 속도로 1200 [℃]에서 2시간 유지한 후 400 [℃]이후로는 전기로 안에서 자연 냉각시켜 2차 열처리를 행하였다. 2차 열처리가 끝난 시편은 일본의 EMAS-6004규격을 만족하도록 연마한 후 은 전극을 부착하였고, 80 [℃] 실리콘유 중에서 3.5 [kV/mm]의 직류전계로 고온 분극 하였다[11]. 분극 후 24시간이 경과된 시편의 윗면과 아랫면을 단락시키고 200 [℃]에서 1시간 동안 열에이징 처리를 하였다. EMAS-6004규격 시편은 Fig. 8에 나타내었다.

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.
Cr_2O_3	97.5	Osaka Hayashi Pure Chemical Industries LTD.

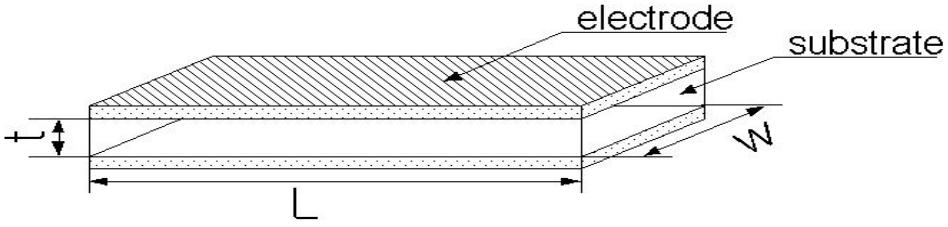


Fig. 8 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration

2. 측정

1) 밀도 및 유전율 측정

제작된 시편의 외형 치수와 질량을 측정하여 밀도를 계산하였다.

LCR미터로 시편의 1 [kHz] 주파수에서 정전용량을 측정한 후 다음 수식을 이용하여 비유전율 ϵ_r을 계산하였다.

$$\epsilon_r = \frac{C_0 \cdot t}{S \cdot \epsilon_0} \tag{2}$$

여기서 각각 C_0는 시편의 커패시턴스[F], S는 시편의 면적[m^2] t는 시편의 두께[m], ϵ_0는 공기중의 유전율(8.854×10^{-12}[F/m])이다.

2) 전기기계 결합계수

전기기계 결합계수 k_{31}은 압전 소자가 전기적인 에너지를 기계적인 에너지로 변환 시키는 효율을 나타내는 것으로 사각 기판의 길이 진동모드인 경우는 다음과 같다[11].

$$\frac{1}{k_{31}^2} = 0.405\frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.595z \tag{3}$$

여기서 f_r은 공진주파수이고 f_a는 반공진주파수이다.

따라서, 공진·반공진주파수를 측정함으로써 전기기계 결합계수를 구할 수 있다.

3) 공진주파수의 온도안정성 측정

온도안정성을 살펴보기 위해 항온·습조와 Network-Analyzer를 사용하여

길이진동의 공진주파수 변화를 Fig. 9와 같이 측정하고 식(4)을 이용하여 온도계수를 계산하였다.

공진주파수의 측정은 항온조의 온도를 -20[℃]~ 80[℃]까지 2~3[℃/min]의 속도로 상승시키면서 10 [℃]간격으로 이들 값의 변화를 측정하였다. 열에이징 처리한 시편은 열에이징 처리 후 24시간이 경과된 뒤 측정을 행하였다.

$$t_c = \frac{f_r(\max) - f_r(\min)}{f_r(30℃)} \times \frac{1}{\triangle T} \times 10^6 \ [\mathrm{ppm/℃}] \qquad (4)$$

여기서 $f_r(\max)$는 공진주파수의 최대값[kHz]이고 $f_r(\min)$은 공진주파수의 최소값[kHz]이며 $f_r(30℃)$은 온도가 30 [℃]일 때의 공진주파수[kHz]이다. 그리고 $\triangle T$는 공진주파수가 최대와 최소값일 때 해당하는 온도[℃]의 차이다.

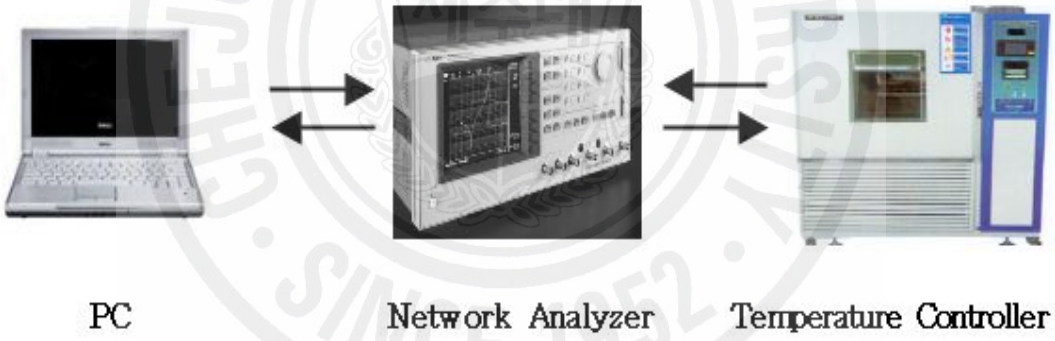


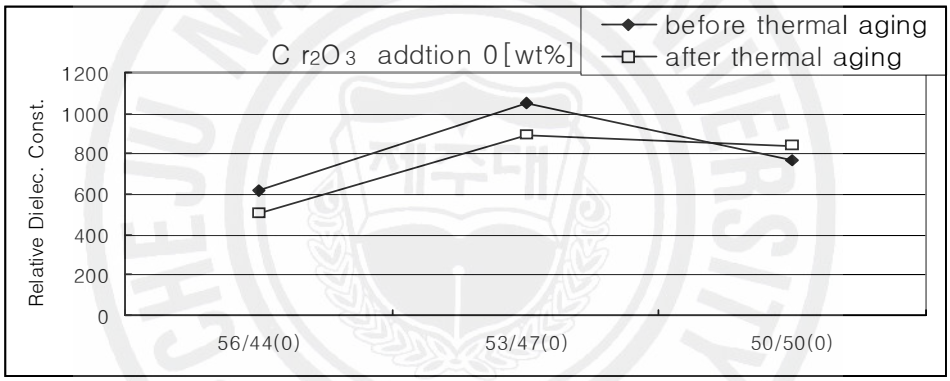
Fig. 9 Measuring system of temperature stability of frequency characteristics

4. 실험결과 및 고찰

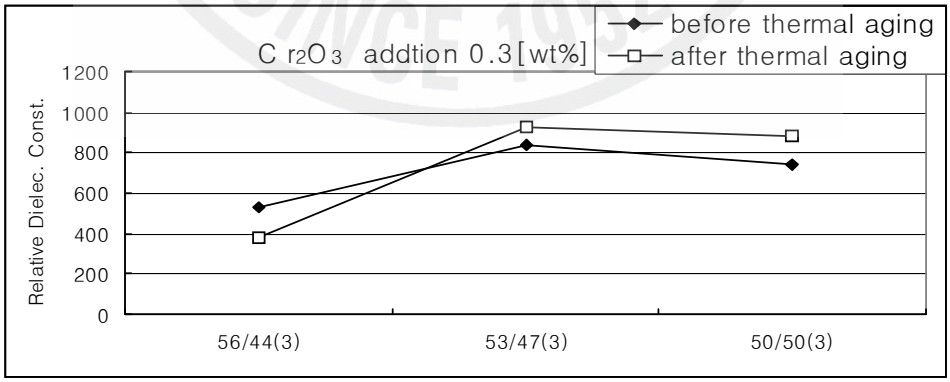
1. 비유전율의 변화

측정된 시편의 밀도는 7.50[g/cm^2] 이상인 것을 사용하였다.

Fig. 10에 분극 전·후의 비유전율의 변화를 나타내었다. Cr_2O_3이 첨가되지 않은 시편에서는 56/44(0)와 53/47(0)이 분극 후 비유전율이 감소하였으나 50/50(0)에서는 증가하였다. Cr_2O_3첨가된 시편에서는 56/44(3)이 분극 후 감소하였으나 53/47(3)과 50/50(3)은 증가한 것을 알 수 있었다. 특히, Cr_2O_3이 첨가된 53/47(3) 조성에서 분극 후 비유전율이 가장 높았다.



(a) Cr_2O_3 addition 0 [wt%]

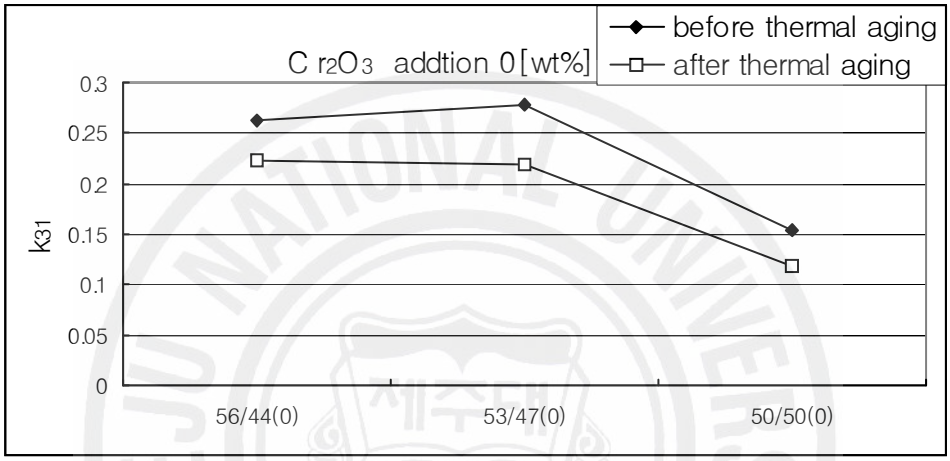


(b) Cr_2O_3 addition 0.3 [wt%]

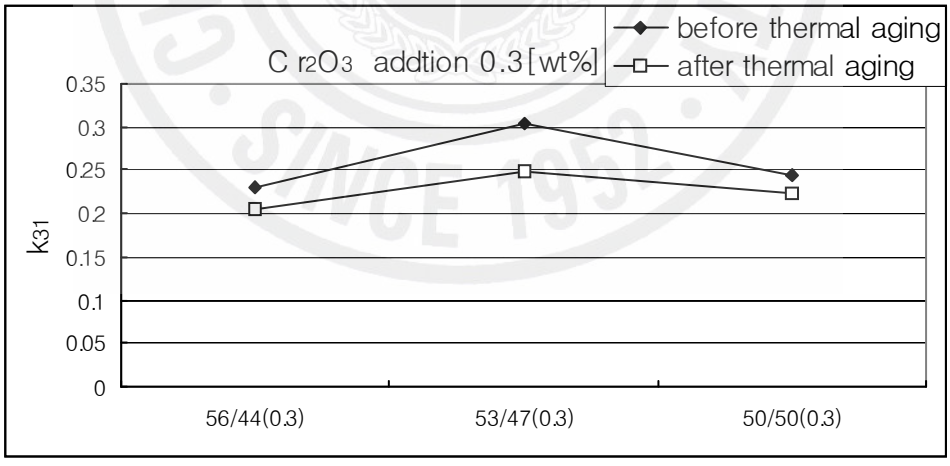
Fig. 10 Changes of relative dielectric constants of the specimens according to composition ratio and Cr_2O_3 addition before and after electric poling (a) Cr_2O_3 addition 0 [wt%] (b) Cr_2O_3 addition 0.3 [wt%]

2. 열에이징 전·후의 전기기계 결합계수

Fig. 11에 열에이징 처리 전·후 시편의 길이진동에 대한 전기기계 결합계수의 변화를 나타내었다. 열에이징 처리에 의해 시편의 길이진동에 대한 전기기계결합계수가 전기쌍극자의 소극으로 인해 감소하였고 Cr_2O_3이 첨가된 53/47(3)시편이 가장 좋았다.



(a) Cr_2O_3 addition 0 [wt%]

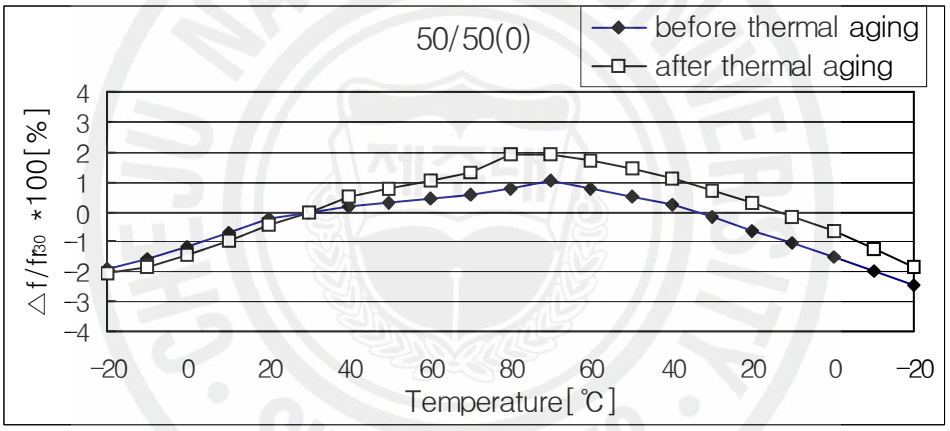


(b) Cr_2O_3 addition 0.3 [wt%]

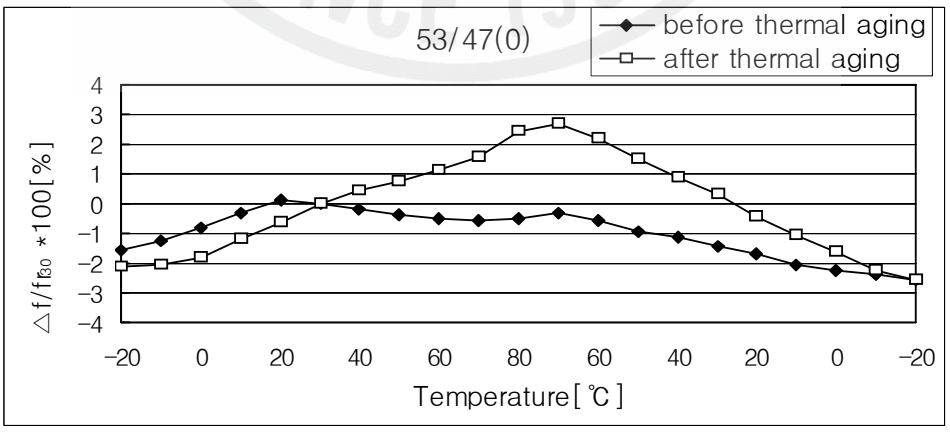
Fig. 11 Changes of electro-mechanical coupling factors for length extensional vibration of the specimens according to composition ratios and Cr_2O_3 addition before and after thermal aging (a) Cr_2O_3 addition 0 [wt%], (b) Cr_2O_3 addition 0.3 [wt%]

3. 온도 변화에 따른 공진주파수의 변화

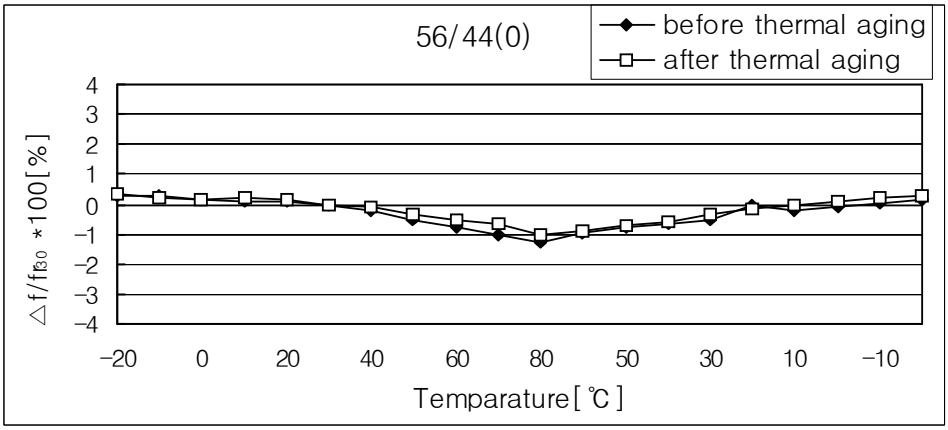
Fig. 12는 30[℃]일 때의 공진주파수를 기준으로 하여 온도변화에 따른 열에이징 전·후에 있어서 공진주파수의 변화를 상대적 비로 나타낸 것이다. Cr_2O_3를 첨가하지 않은 시편에서는 56/44(0)시편이 공진주파수의 변화가 거의 없었던 반면 53/47(0)과 50/50(0)시편은 오히려 열에이징 처리 후에 공진주파수의 변화가 더 심한 것으로 나타났다. Cr_2O_3를 첨가한 시편에서는 56/44(3)시편의 공진주파수의 변화가 심한 반면, 53/47(3)과 50/50(3)시편에서는 공진주파수의 변화가 거의 없었고, 특히, 열에이징 처리 후의 53/47(3)시편은 우수한 온도안정성을 보였다.



(a) Zr/Ti=50/50

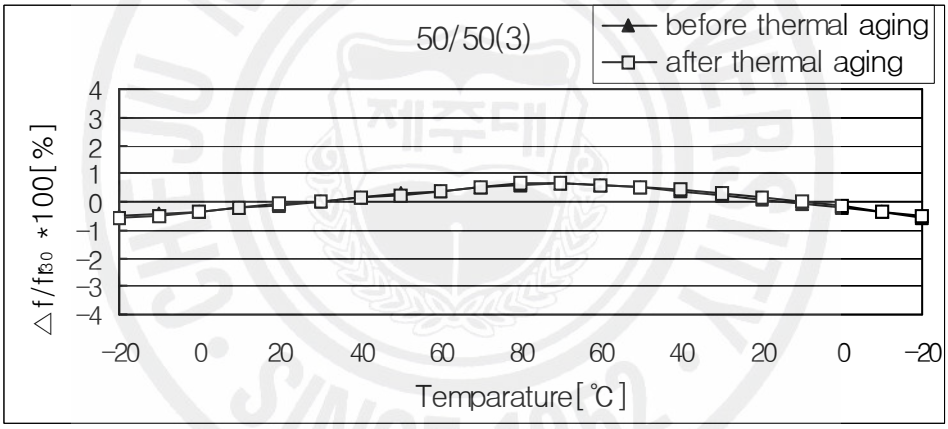


(b) Zr/Ti=53/47

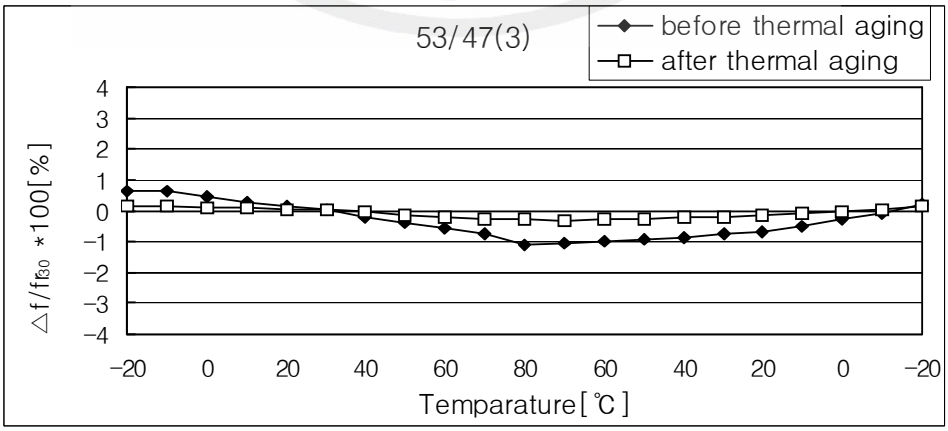


(c) Zr/Ti=56/44

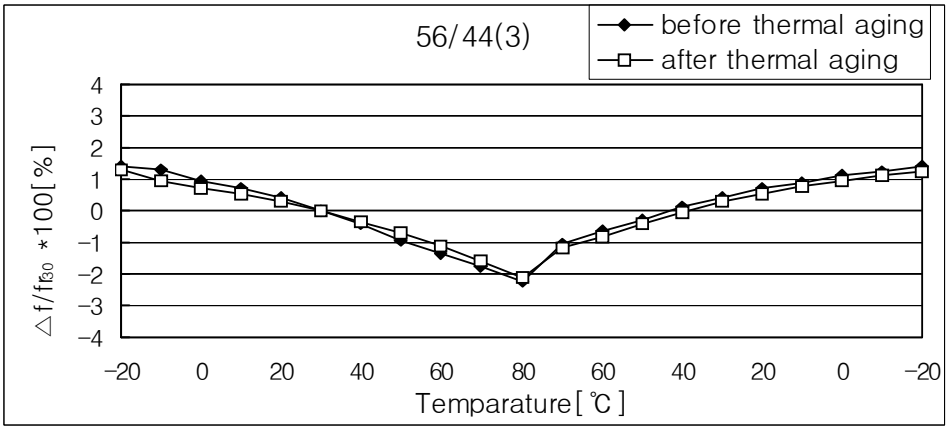
Fig. 12 Changes of resonant frequency of the specimens according to temperature changes before and after thermal aging (a) Zr/Ti=50/50 (b) Zr/Ti=53/47 (c) Zr/Ti=56/44



(a) Zr/Ti=50/50



(b) Zr/Ti=53/47

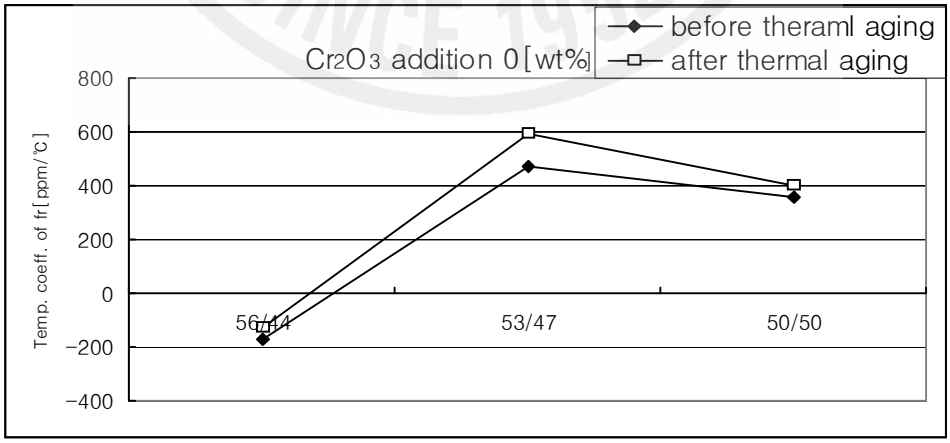


(c) Zr/Ti=56/44

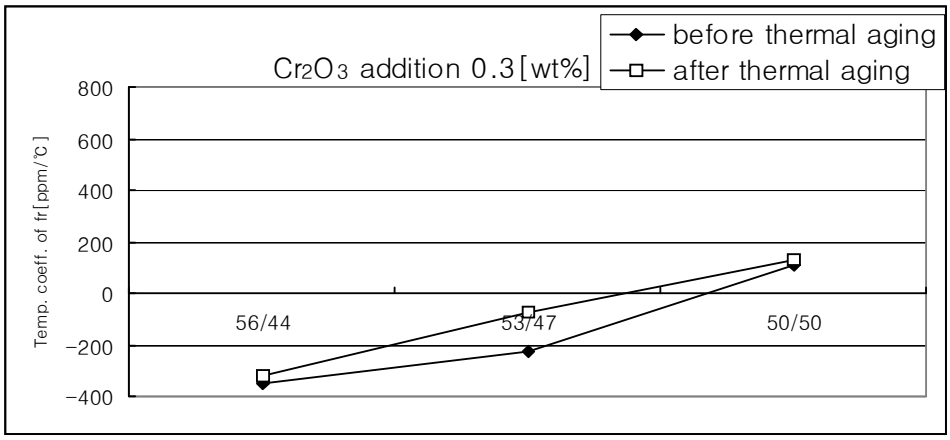
Fig. 13 Changes of resonant frequency of the specimens according to temperature changes and Cr_2O_3 addition 0.3 [wt%] before and after thermal aging (a) Zr/Ti=50/50 (b) Zr/Ti=53/47 (c) Zr/Ti=56/44

4. 열에이징 처리 전·후에 온도계수의 변화

Fig. 13에 열에이징 전·후에 온도계수의 변화를 Cr_2O_3첨가 전과 후로 나누어 비교하였다. 열에이징 처리 후에는 Cr_2O_3를 첨가하지 않은 56/44조성이 온도계수가 (-)값을 보였고, 53/47과 50/50조성은 (+)값을 나타냈다. Cr_2O_3을 첨가한 53/47과 50/50조성은 열에이징 처리후의 공진주파수에 대한 온도계수가 낮았다.



(a) Cr_2O_3 addition 0 [wt%]

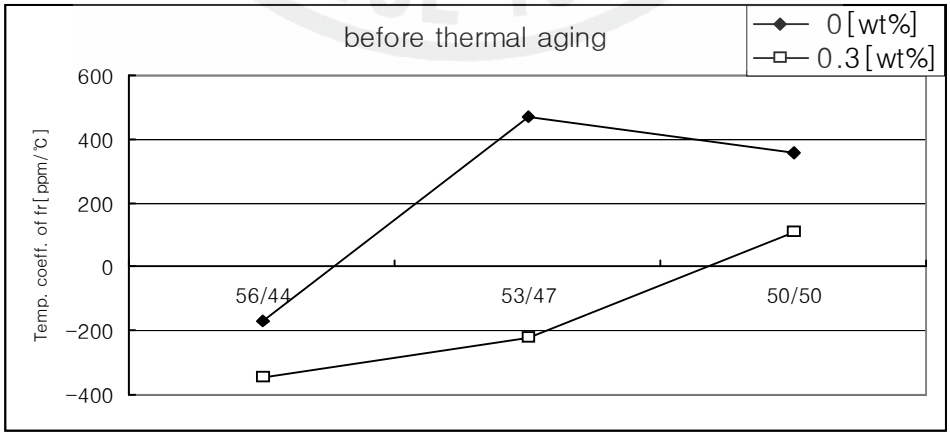


(a) Cr_2O_3 addition 0.3 [wt%]

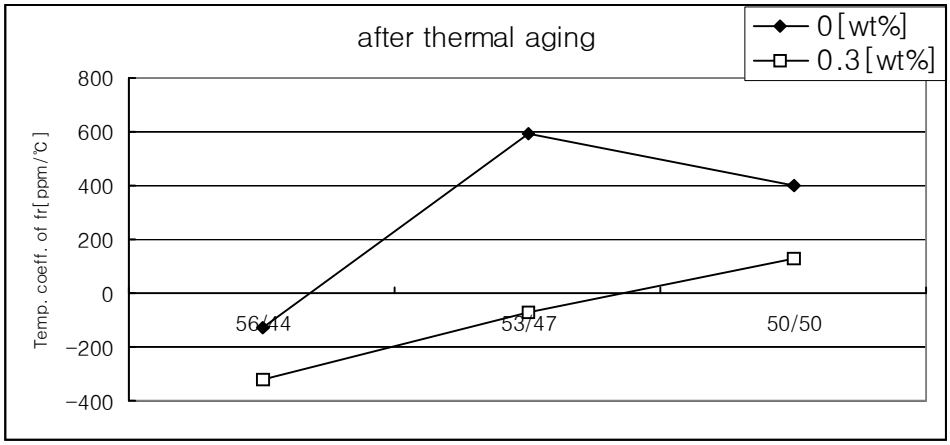
Fig. 14 Changes of temperature coefficients for resonant frequency of the specimens before and after thermal aging (a) Cr_2O_3 addition 0 [wt%] (b) Cr_2O_3 addition 0.3 [wt%]

5. Cr_2O_3첨가 시 공진주파수에 대한 온도계수의 변화

Fig. 14에 Cr_2O_3첨가 전·후에 온도계수의 변화를 열에이징 전과 후로 나누어 비교하였다. Cr_2O_3첨가전의 56/44조성이 공진주파수에 대한 온도계수가 (-)값을 나타냈고, 53/47과 50/50조성은 온도계수가 (+)값을 나타냈다. 특히, Cr_2O_3첨가 후에는 53/47조성의 온도계수가 (-)값을 나타냈다. 모든 조성의 온도계수가 전체적으로 Cr_2O_3 첨가 후에 낮아 졌다.



(a) before thermal aging



(b) after thermal aging

Fig. 15 Changes of temperature coefficients for resonant frequency of the specimens according to Cr_2O_3 addition (a) before thermal aging (b) after thermal aging

JEJU NATIONAL UNIVERSITY · SINCE 1952 · 제주대

5. 결론

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ + y[wt%] Cr_2O_3에서 x= 0.56, 0.53, 0.50 즉, Zr/Ti비가 56/44(능면체정계), 53/47(상경계), 50/50(정방정계)이고 y = 0, 0.3[wt%]으로 한 세라믹스 기판을 제작하고 길이진동에 대한 온도안정성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

i) Cr_2O_3이 첨가된 53/47조성에서 분극 후 비유전율이 가장 높았다.

ii) 열에이징 처리 후 전기쌍극자의 소극으로 인해 전기기계결합계수가 감소하였고 Cr_2O_3가 첨가된 53/47조성에서 전기기계결합계수가 가장 크게 나타났다.

iii) 세 가지 조성의 시편에서 Cr_2O_3의 첨가가 공진주파수에 대한 온도계수를 낮추었다. 그리고 상경계에서는 Cr_2O_3 첨가로 인해 공진주파수에 대한 온도계수가 (-)값으로 변화 되었다.

iv) 열에이징 처리에 의해 공진주파수의 온도계수가 영인 상경계를 능면체정계 쪽으로 이동시켰다.

v) Cr_2O_3의 첨가가 공진주파수의 온도계수가 영인 상경계를 정방정계 쪽으로 이동 시켰다.

참 고 문 헌

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

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

[3] K. Takahashi, M. Nishida and H. Hase, “Effect of Y and Mn Doping in $Pb(Ti,Zr)O_3$ 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, 1998. 9.

[4] F. kulsar, United States Patent, 3,006,857, 1961.

[5] N. Uchida and T. Ikeda, “Studies on $Pb(Zr-Ti)O_3$ Ceramics with Addition of Cr_2O_3”, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 6, no. 11, pp. 1292-1299, 1967.

[6] H. Banno and T. Tsunooka, “Piezoelectric Properties and Temperature Dependances of Resonant Frequency of WO_3-MuO_2-Modified Ceramics of $Pb(Zr-Ti)O_3$”, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 6, no. 8, pp. 954, 1967. 8.

[7] D. A. Berlincourt, C. Falls, and F. T. Brunarski, Polarization of Titanate ceramics, U.S. Patent 2,928,163, 1960.

[8] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Academic Press, 1971.

[9] 김호기, 신병철, 압전・전왜세라믹스, 반도출판사, 1991.

[10] S. Takahashi, “Effect of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics”, Ferroelectrics, vol. 41, pp. 143-156, 1982.

[11] 일본전자재료공업회, EMAS-6004, 1982.

[12] 尾上, 十文字, 日本音響學會講演論文集, p.11, 1964. 5.

JEJU NATIONAL UNIVERSITY · SINCE 1952 · 제주대