

碩士學位論文

분극전계가 PZT 세라믹스의 공진주파수
온도특성에 미치는 영향



濟州大學校 大學院

電氣電子工學科

梁 証 普

2007 年 12 月

분극전계가 PZT 세라믹스의 공진주파수 온도특성에 미치는 영향

指導教授 李 開 明

梁 証 普

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2007 年 12 月

梁証普의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ ①

委 員 _____ ①

委 員 _____ ①

濟州大學校 大學院

2007 年 12 月

The Effect of Poling Strength on Temperature
Characteristics of Resonance Frequency of
PZT Ceramics

Jung-Bo Yang

(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. 12.

목 차

LIST OF TABLE	iii
LIST OF FIGURES	iv
SUMMARY	vi
I. 서 론	1
II. PZT세라믹스의 이론적 배경	3
1. 강유전성 결정에서의 압전성	3
2. 세라믹스의 전기분극에 의한 압전현상	4
3. 압전세라믹스의 공진주파수 온도변화 특성	6
4. 세라믹 공진자의 기본특성	7
III. 실 험	10
1. 시편의 제작	10
2. 측정	12
가. 밀도 측정	12
나. 유전율 측정	12
다. 전기기계 결합계수	12
라. X-ray 회절 분석	13
마. 온도안정성 측정	13
IV. 실험결과 및 고찰	14
1. 분극 전·후의 유전율	14
2. 제작된 시편의 전기기계 결합계수	15

3. X-ray 회절 분석	17
4. 온도변화에 따른 공진주파수의 변화	18
V. 결 론	22
참 고 문 헌	23



LIST OF TABLE

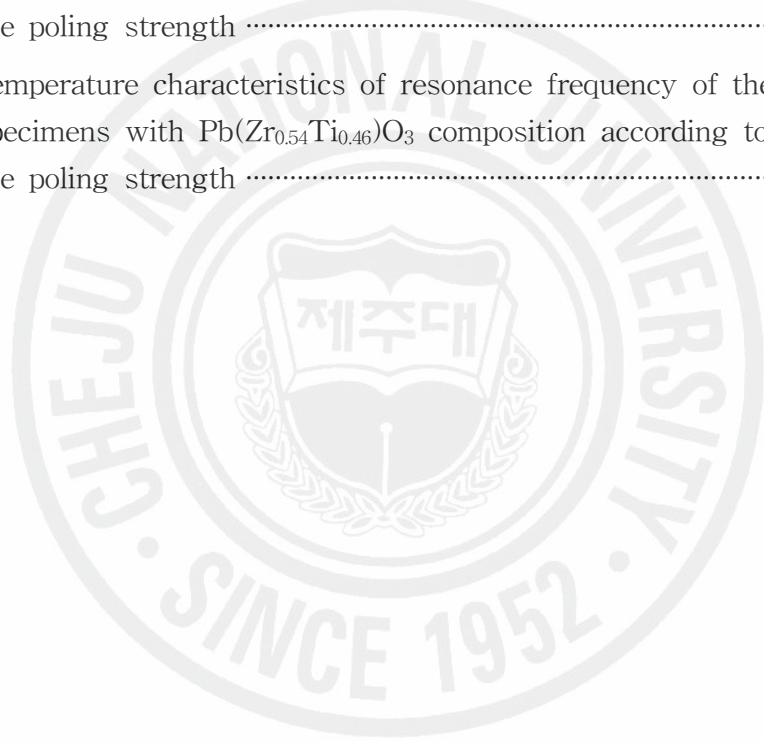
Table 1 Grade and the manufacturers of starting materials 10



LIST OF FIGURES

Fig. 1	Classification of crystal class	3
Fig. 2	Lattice structure	4
Fig. 3	Poling of ferroelectric ceramics	5
Fig. 4	Polarization characteristics of PZT	6
Fig. 5	Temperature coefficient of resonance frequency in Pb(Zr _{1-x} Ti _x) O ₃ -based ceramics	7
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	8
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	Measuring system of temperature stability of frequency characteristics	13
Fig. 12	Relative dielectric constants change of the specimens according to the composition ratio before and after electric poling(all specimens poled at 3.5[kV/mm])	14
Fig. 13	Changes of relative dielectric constants according to poling strength in Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ system	15
Fig. 14	Electromechanical coupling factors for length extensional vibration of the specimens with the respective composition ratio(all specimens poled at 3.5[kV/mm])	16
Fig. 15	Electromechanical coupling factors for length extensional vibration of the specimens with the respective poling strength in Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ system	16
Fig. 16	XRD patterns of the specimens with various compositions	17

Fig. 17 XRD patterns of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ composition according to the poling strength	18
Fig. 18 Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens according to the composition ratio(all specimens poled at 3.5[kv/mm])	19
Fig. 19 Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ composition according to the poling strength	20
Fig. 20 Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ composition according to the poling strength	20
Fig. 21 Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ composition according to the poling strength	21



Summary

PZT ceramic devices mostly use the substrates with the compositions near morphotropic phase boundary in PZT systems because they have the best piezoelectric property. In most applications, temperature stability of the properties of the PZT ceramic substrate is required strictly. In this study ceramics with the compositions, Zr/Ti=52/48, 53/47 and 54/46 in binary pure PZT system were fabricated and their X-ray patterns and temperature dependence of resonance frequency were measured. And the effect of poling strength on temperature dependence of resonance frequency was examined.

As poling strength increased, (002) peak in X-ray diffraction patterns increased and positive temperature coefficient of resonance frequency in Zr/Ti=53/47 specimen decreased.

I. 서론

압전효과는 1880년 프랑스의 Curie형제에 의해 처음 발견되었다. 1940년 까지는 수정, 로셀염 등의 단결정만이 압전재료로 사용되다가 1947년 미국의 S. Roberts가 BaTiO₃ 세라믹스를 발견함으로써 세라믹스계 압전재료의 연구는 시작되었다.

B. Jaffe가 발견한 우수한 압전성과 안정성을 갖는 PZT는 PbZrO₃과 PbTiO₃의 두 성분이 합해진 조성을 가지므로 기본 2성분계 조성이라 한다. 이 PZT에 하나 이상의 페로브스카이트 구조, ABO₃구조의 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 전기기계 결합계수, 유전율, 기계적 품질계수, 온도특성, 경시변화 특성 등이 있으며, 이 특성들은 세라믹스의 입경의 크기, 입계의 구조, 분극 정도 등에 의해서도 크게 변화될 수 있다[1].

소성된 압전세라믹스는 한 분역내에서도 자발분극(spontaneous polarization)이 한 방향으로 배열한 분극(polarization)이 존재하지만 각각의 분역내 분극의 방향이 무질서하게 배열되어 서로 상쇄되므로 거시적으로는 분극이 나타나지 않고 압전성도 띠고 있지 않는다. 따라서 소성된 시편에 강한 직류 고전압을 일정시간 인가하면 각각의 결정 입자 내에 있는 자발분극이 가해진 전기 방향으로 재배열하게 되며 전계를 제거하더라도 이 상태는 거의 그대로 보존되게 되어 압전 성질이 부여된다. 이때 전체적인 분극의 크기는 전기 방향 성분 크기의 합으로 되어 매우 큰 분극이 존재하는 것과 같이 된다. 이런 과정을 분극(poling)이라 하며 재료특성을 변화시키게 된다[2]. 이 과정 중에 분역이 재배열하면서 입자(grain)간에 스트레스가 발생한다.

이러한 내부스트레스와 결정의 불완전성, 첨가물 등에 의해 발생하는 공간전하 분극이, 압전세라믹스가 갖는 특성의 시간과 온도에 대한 안정성에 영향을 미치는 것으로 설명되고 있다[3],[4].

PZT 세라믹스의 주된 응용 분야 중의 하나가 필터나 공진자와 같은 전기신호의 발생과 변조 소자 분야이다. 이 분야로의 응용 시에 요구되는 중요한 특성중의 하나가 동작 주파수의 시간과 온도에 대한 안정성이다[5].

최근에는 각종 기능성 소자의 소형화에 대한 요구가 계속됨에 따라 기존에는 윤곽진동을 이용하여 공진자나 필터를 제작하던 것이 이보다 크기를 작게 할 수 있는 길이진동을 이용하고자 하는 경향이 있다[6],[7].

PZT 세라믹스는 조성의 변경이나 첨가물의 유무와 종류에 의해 온도특성이 크게 변하지만 분극과정이 소자의 제작에 필수적인 처리 과정이므로 분극전계의 세기가 온도특성에 미치는 영향을 규명하는 것이 세라믹스 소자의 온도특성 개선에 필수적이다.

본 논문에서는 최근 초소형 IF필터의 제작에 이용되는 PZT 세라믹스의 길이진동모드를 채택하였으며, PZT계 세라믹스의 Morphotropic 상경계인 Zr/Ti=53/47 조성 부근의 세라믹스를 제작하고, 분극전계의 세기를 조절하여 조성과 분극전계가 세라믹스 소자의 공진주파수의 온도특성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

II. PZT세라믹스의 이론적 배경

1. 강유전 결정에서의 압전성

고체물질은 유기물과 무기물로 나눌 수 있으며, 이중 무기물은 원자와 이온의 배열이 3차원적으로 규칙적으로 배열되어 있는 결정과 불규칙적으로 배열되어 있는 비정질로 분류된다.

결정은 수정처럼 전체가 하나의 입자로 이루어진 단결정과 이러한 단결정 덩어리들의 집합으로 이루어진 다결정으로 대별되는데 세라믹스는 다결정 구조를 갖는다. 이러한 결정은 구성 원자, 이온의 배열 형태에 따라 7개의 결정계로 분류되고, 이 결정계는 Fig. 1과 같이 그 대칭성에 따라 다시 32개의 결정족으로 분류된다. 대칭중심을 갖는 11개 그룹은 압전성이 없고, 나머지 대칭중심을 갖지 못하는 21개 그룹 중에서 20개의 결정그룹 물질 중에 전기적으로 부도체인 결정에서 압전특성을 갖는다. 이 중에서 비대칭성이 큰 10개 그룹은 전계나 응력이 가해지지 않는 상태에서 자발적으로 분극을 갖고 있는데 이를 초전성 결정이라 한다.

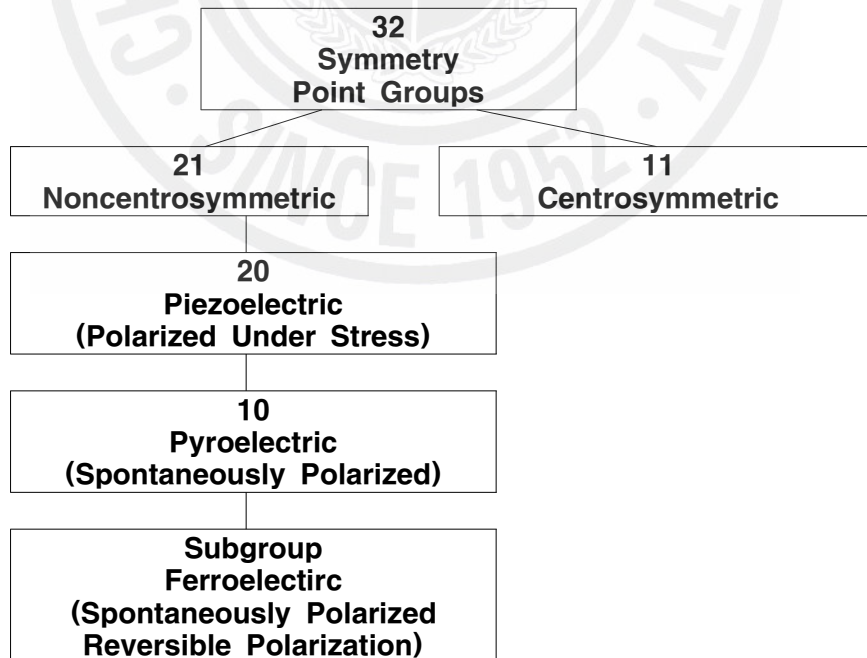


Fig. 1 Classification of crystal class

이 중에서 전계에 의해 극성의 방향이 바뀌는 것이 강유전성이며 압전현상은 강유전성 결정에서 현저하게 나타난다.

Fig. 2 (a)는 등방성 결정 구조로 압전특성을 갖지 않는다. Fig.2 (b)는 전기적 인 면에서 이방성 결정 구조를 갖고 있기 때문에 외부에 힘을 가하면 각 θ 가 변하고 따라서 분극의 크기가 변하게 되어 전계가 발생하는데 이는 정효과이고 결정의 외부에 전계를 가하면 분극치가 변하며 이에 따라 응력이 생기는데 이를 역효과라 하며 이 두 효과를 압전효과라 한다.

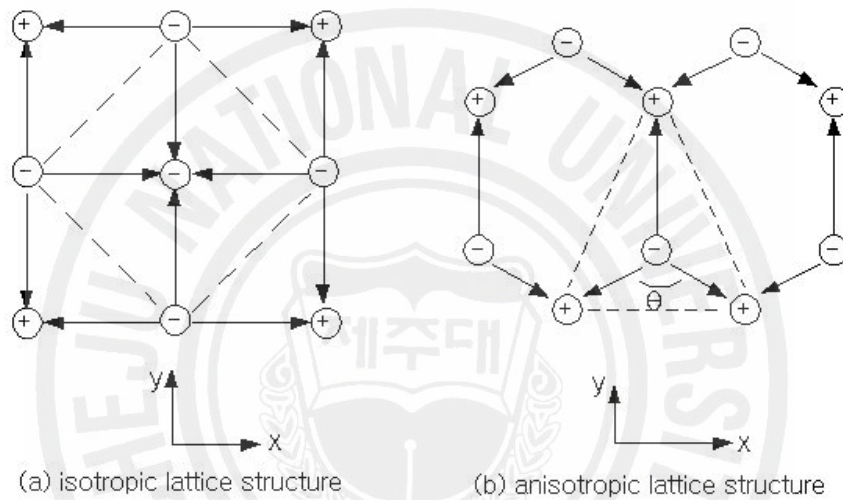


Fig. 2 Lattice structure

2. 세라믹스의 전기분극에 의한 압전현상

결정체는 장력, 압력, 또는 응력을 받게 되면 비틀림이 생기며 결정체내에 유리 분극을 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 압전현상이다.

PZT 세라믹스는 소성시 자발분극이 존재하지만 각각의 방향이 랜덤하기 때문에 서로 상쇄되어서 전체적으로 보면 분극이 존재하지 않는 것과 같은 결과를

나타내고 압전성도 없다.

소성된 세라믹스에 강한 직류전계를 일정 시간 가하는 분극(poling) 처리를 함으로써 압전성질이 부여되며 전계를 제거하더라도 분극의 크기는 배열된 각 성분 크기의 합으로 되어 Fig. 3 과 같이 매우 큰 분극이 존재하게 된다.

분극이 완료된 압전세라믹 기판에 외부 미소 전계가 가해졌을 경우 이 전계의 방향이 내부 전계의 방향과 일치하면 신장, 반대 방향이면 수축하게 되는데, 이것이 압전현상이다.

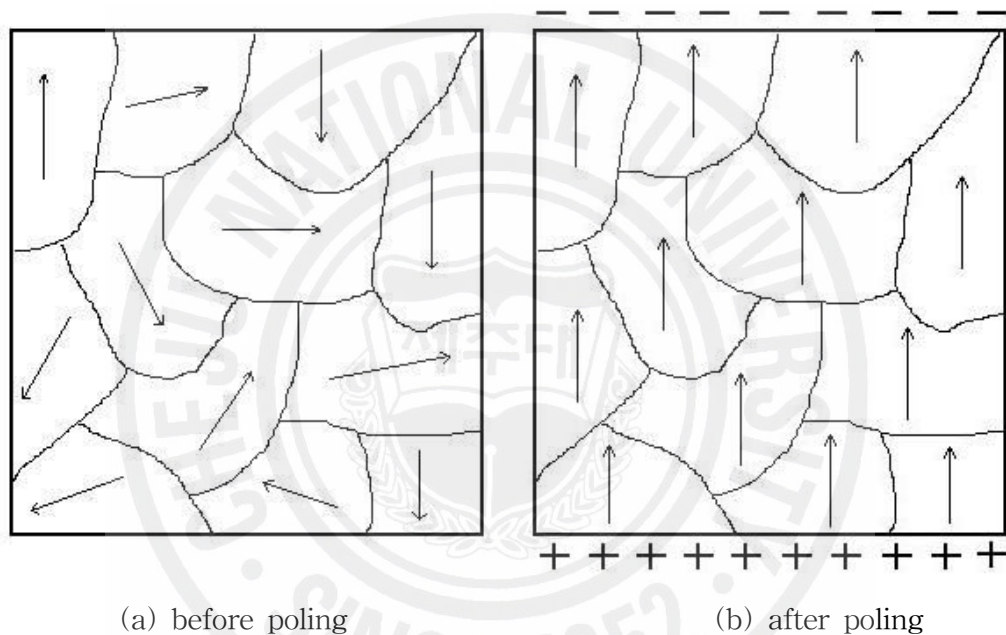


Fig. 3 Poling of ferroelectric ceramics

분극과정에서 중요한 인자들로는 직류전계의 세기, 분극온도 및 시간이다. 일반적으로 연화제(softner) 첨가시가 경화제(hardener) 첨가시 보다 더 낮은 전계 하에서 분극(poling)을 할 수가 있다. 또한 분극시 전계의 세기나 분극시간은 Fig. 4에 나타나 있는 바와 같이 PZT 압전체의 전기기계 결합계수에 주로 큰 영향을 미친다.

한편, 분극전계를 낮추려면 분극시간을 길게 하여야 하고 분극시간을 짧게 할 경우에는 분극온도를 높여야 한다. 실제 양산시에는 2~5초 동안에 고전압 펄스

를 수회 반복하여 분극하는 것이 효과적인 방법이라고 알려져 있다.

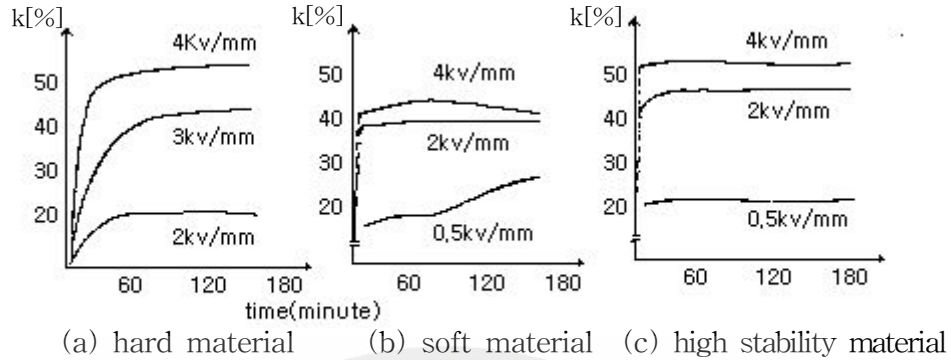


Fig. 4 Polarization characteristics of PZT

3. 압전세라믹스의 공진주파수 온도변화 특성

PZT 세라믹스가 세라믹 필터로 이용되기 위해서 요구되는 특성 중 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 식 (1)과 같다.

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

여기에서 각각

l : 시편의 길이[m]

ρ : 시편의 밀도[g/m³]

c : 탄성컴플라이언스(elastic compliance)

이다.

식 (1)으로 부터 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.

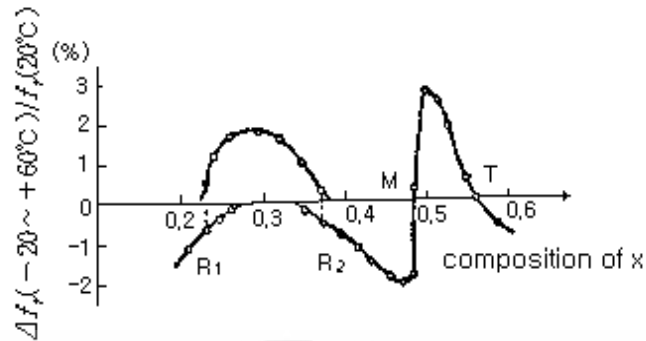


Fig. 5 Temperature coefficient of resonance frequency in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ -based ceramics

PZT계 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 결정하는 가장 중요한 요인은 Zr/Ti비이며, Fig. 5에서 볼 수 있는 것과 같이 Zr/Ti비가 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수는 음에서 양으로 다시 음으로 변화하며, 정방정상(Tetragonal phase)영역과 MPB(morphotropic phase boundary)영역에서 온도계수가 '0'이 되는 조성점이 존재한다. MPB영역의 온도계수가 '0'이 되는 조성점 근처에서는 Zr/Ti비에 따른 온도계수의 변화가 매우 급격하기 때문에 정방정상영역에서 공진주파수의 온도계수가 '0'이 되는 조성이 실제 많이 응용된다[8],[9].

4. 세라믹 공진자의 기본 특성

압전 세라믹스는 형태와 재질에 따라 고유 진동 주파수를 갖고 있으며, 외부에서 가해진 전기의 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 컵플아이언스, L_1 은 등가 질량, C_0 는 병렬 등가 정전용량이다.

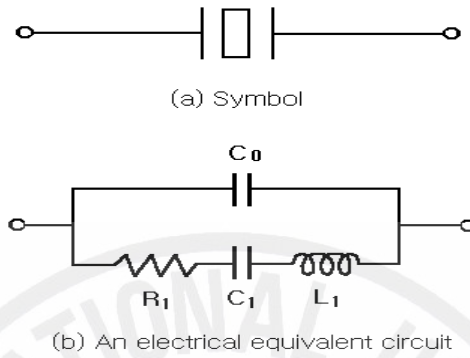


Fig. 6 A symbol and an electrical equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator

Fig. 7에 주파수의 변화에 따른 세라믹 공진자의 임피던스 및 위상특성을 나타내었다.

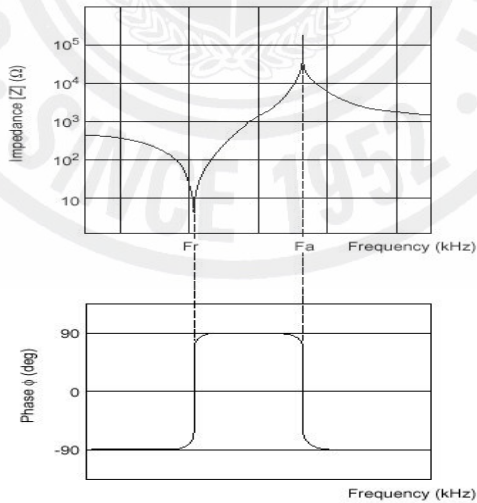


Fig. 7 Impedance and phase characteristics of a piezoelectric ceramic resonator



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

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 로 표시되는 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 식 (4)과 같이 주파수 f 의 함수로 나타낼 수 있다.

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

Ⅲ. 실험

1. 시편의 제작

시편은 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 세라믹스의 Zr/Ti비를 각각 51/49, 52/48, 53/47, 54/46, 55/45인 조성의 분말을 산화물 혼합법으로 제조하고, 이 PZT분말을 보통 소성법으로 Fig. 9와 같이 시편을 제작하였다.

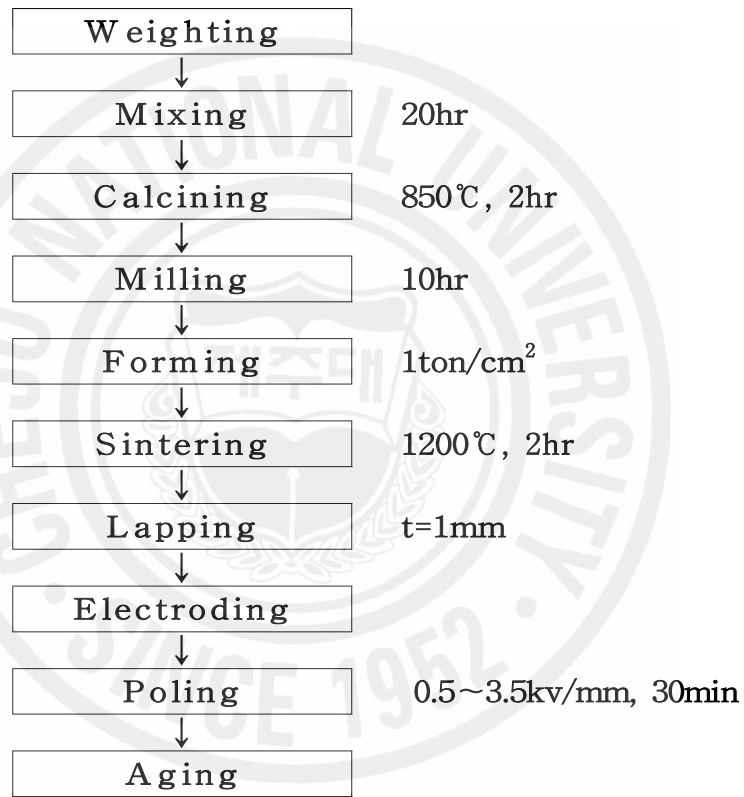


Fig. 9 Fabrication process of piezoelectric ceramics

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.

제작에 사용된 소원료의 순도와 제조회사를 Table 1에 나타내었다. 소원료의 평량은 전자천평으로 10^{-3} [g]까지 하였으며, 혼합은 소원료, 볼(옥석)과 아세톤을 부피비로 1:1:1이 되도록 배합하여 nalgene병에 넣고 볼밀로 150[rpm]의 속도로 20시간 습식 혼합하였다. 이 혼합된 원료는 150[°C] 온도에서 10시간 건조시킨 후 알루미나 도가니에 넣고 850[°C]에서 2시간동안 1차열처리를 하였으며, 다시 볼밀로 10시간 건식 분쇄하였다.

분쇄된 시료에 5%의 PVA액을 5[wt%] 첨가하여 사각 몰드에 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 650[°C]에서 2시간동안 유지하여 결합제를 제거하였고, 150[°C/h]의 승온속도로 1200[°C]에서 2시간 유지한 후 400[°C]까지 150[°C/h]로 강온하고, 그 이후로는 전기로안에서 자연 냉각시켜 2차 열처리를 하였다.

열처리가 모두 완료된 시편은 Fig. 10 과 같은 EMAS-6004 규정[L/w \geq 4, w/t \geq 3, L \geq 12]에 맞도록 1[mm]두께로 연마하여 은전극을 도포하였다[10].

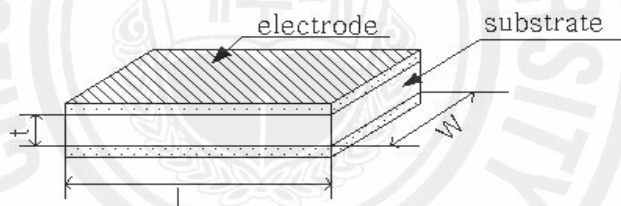


Fig. 10 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration

분극전계의 실험은 시편을 80~100°C 실리콘유 중에서 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 [kV/mm]의 직류전계로 30분간 고온 분극하였다. 그리고 분극후 24시간이 경과된 시편의 윗면과 아랫면을 단락시킨 상태에서 200°C에서 1시간동안 유지시켜 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 식 (5)를 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[nF]

S : 시편의 면적[mm²]

t : 시편의 두께[mm]

ϵ_0 : 공기중의 유전율 (8.854×10^{-12} [F/m])

이다.

다. 전기기계 결합계수

전기기계 결합계수 k_{31} 은 압전소자가 전기적인 에너지를 기계적인 에너지로 변환시키는 효율을 나타내는 것으로 사각판의 길이진동모드인 경우 k_{31} 은 식 (6)과 같다[11].

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

따라서 공진·반공진주파수를 측정함으로써 전기기계 결합계수를 구할 수 있다.

라. X-ray 회절 분석

PZT계 시료의 X-ray 회절(XRD : X-ray diffraction)분석은 기존에는 분말시료에 대한 시험이 일반적이었으나 최근에 세라믹기판 시료에 대한 시험이 이루어지고 있다. 이것은 덩어리 상태의 시편을 파우더 상태로 만드는 과정에서 기계적인 충격이 가해져 결정상의 변화가 야기되는 것을 피하기 위해서이다[12].

이 실험에서 2θ 가 $42\sim 45^\circ$ 범위에서 X-ray 회절시험을 통해 시료의 특성을 파악하고자 하였다. 여기서 θ 는 X-ray 회절 시험에서의 입사각을 나타낸다.

마. 온도 안정성 측정

온도안정성을 살펴보기 위해 항온조와 Network-Analyzer를 사용하여 길이 진동의 공진주파수 변화를 Fig. 11과 같이 측정한다.

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. 열에 이징 처리한 시편은 열에이징 처리 후 24시간이 경과된 뒤 측정을 행하였다.

공진주파수의 온도에 따른 변화율을 분석하기 위해 온도가 $30[^\circ\text{C}]$ 일 때 공진주파수를 기준으로 $10[^\circ\text{C}]$ 간격으로 이들 값이 변화율을 구하였다.

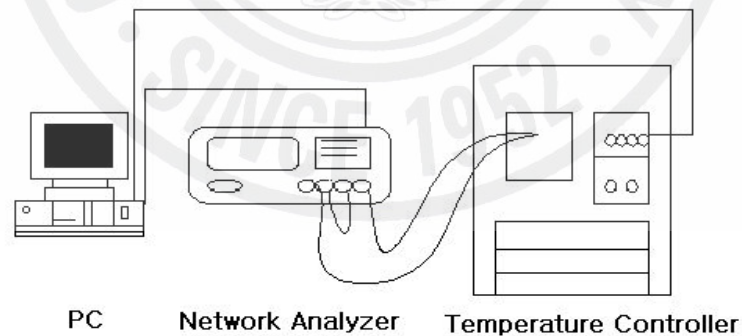


Fig. 11 Measuring system of temperature characteristics

IV. 실험결과 및 고찰

1. 분극 전후의 유전율

Fig. 12에 분극전압 3.5[kV/mm]로 분극된 각 조성 시편의 분극 전후 유전율을 나타내고 있다. 능면체 결정 구조를 갖는 Zr/Ti=55/45, 56/44 조성은 분극 후 유전율이 감소하고, 나머지 상경계와 정방정계의 결정구조를 갖는 Zr/Ti=53/47, 52/48, 51/49 조성의 시편은 분극 후 유전율이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 13에 Zr/Ti=53/47 조성 시편의 분극전계에 따른 유전율 나타내고 있다. 분극전압 0.5[kV/mm]로 분극한 후 유전율은 감소하였고, 분극전계가 높아 갈수록 유전율이 증가함을 보여준다.

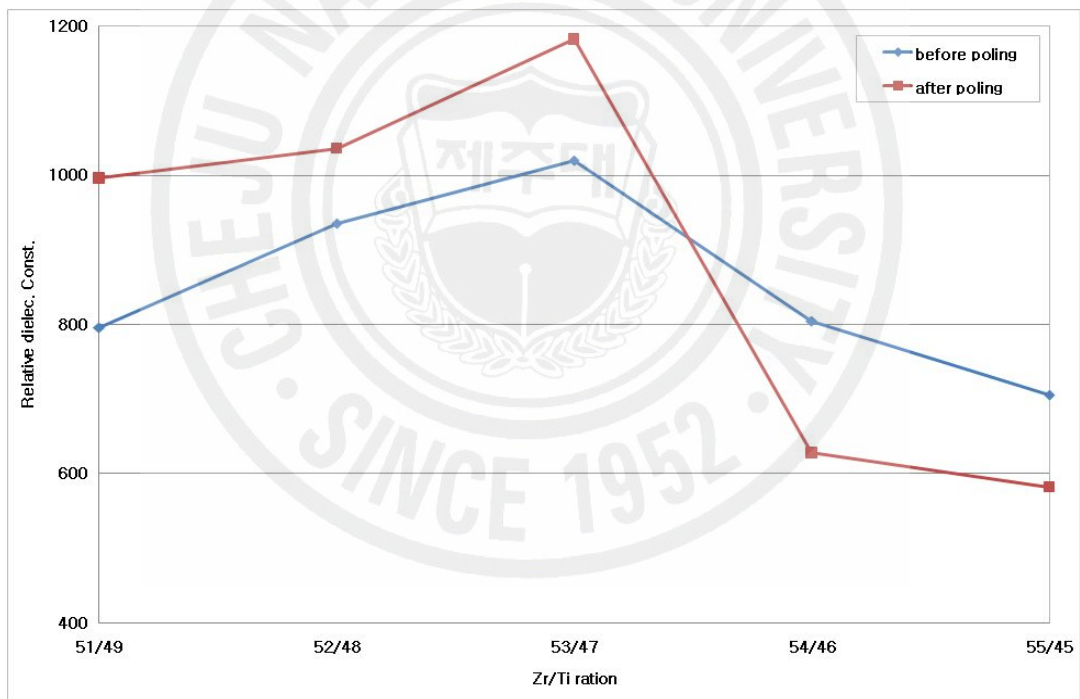


Fig 12. Relative dielectric constants change of the specimens according to the composition ratio before and after poling(all specimens poled at 3.5[kV/mm])

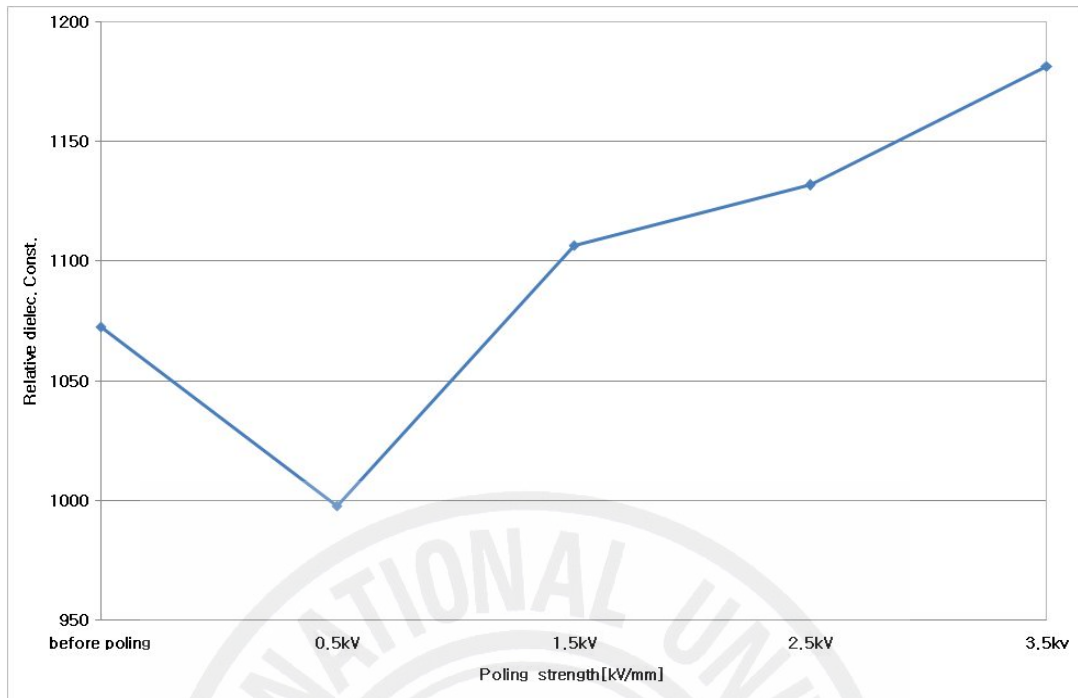


Fig. 13 Changes of relative dielectric constants according to poling strength in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ system

2. 제작된 시편의 전기기계 결합계수

Fig. 14에 3.5[kV/mm]로 분극된 각 조성 시편의 전기기계 결합계수를 나타내었다. 예상한 바와 같이 Zr/Ti=53/47 조성에서 전기기계 결합계수가 가장 높았다.

Zr/Ti=53/47 조성 시편에 대해 분극전계를 0.5, 1.5, 2.5, 3.5[kV/mm]로 분극하고 전기기계 결합계수를 측정한 결과 분극전계가 높을수록 전기기계 결합계수가 높았다는 것을 Fig. 15에 보여주고 있다.

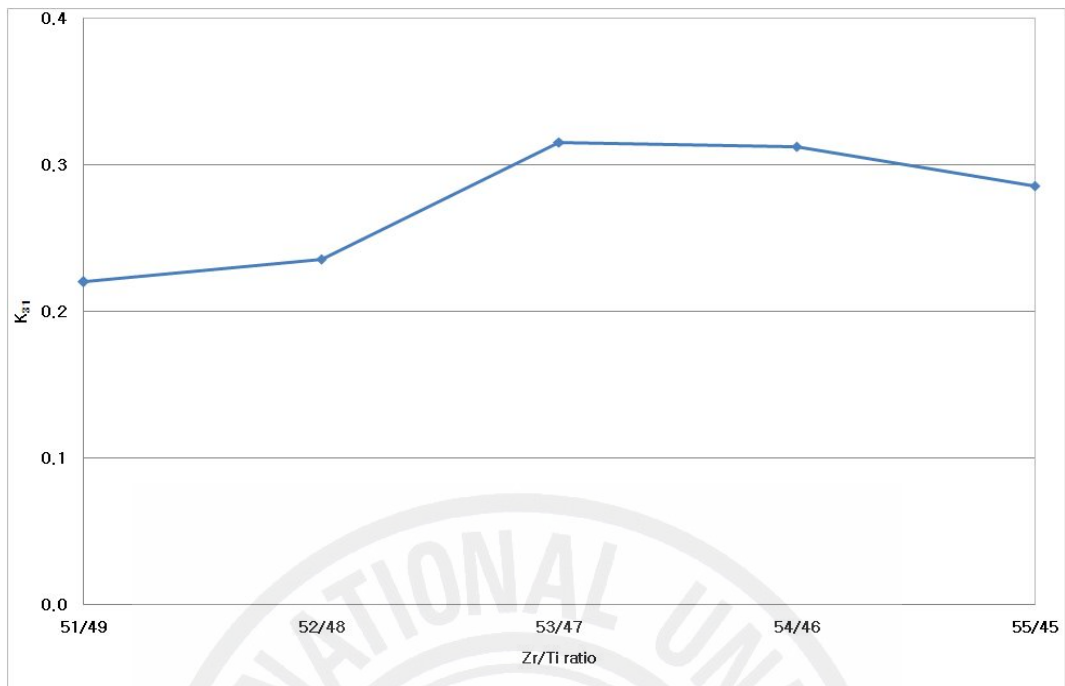


Fig. 14 Electromechanical coupling factors for length extensional vibration of the specimens with the respective composition ratio(all specimens poled at 3.5[kV/mm])

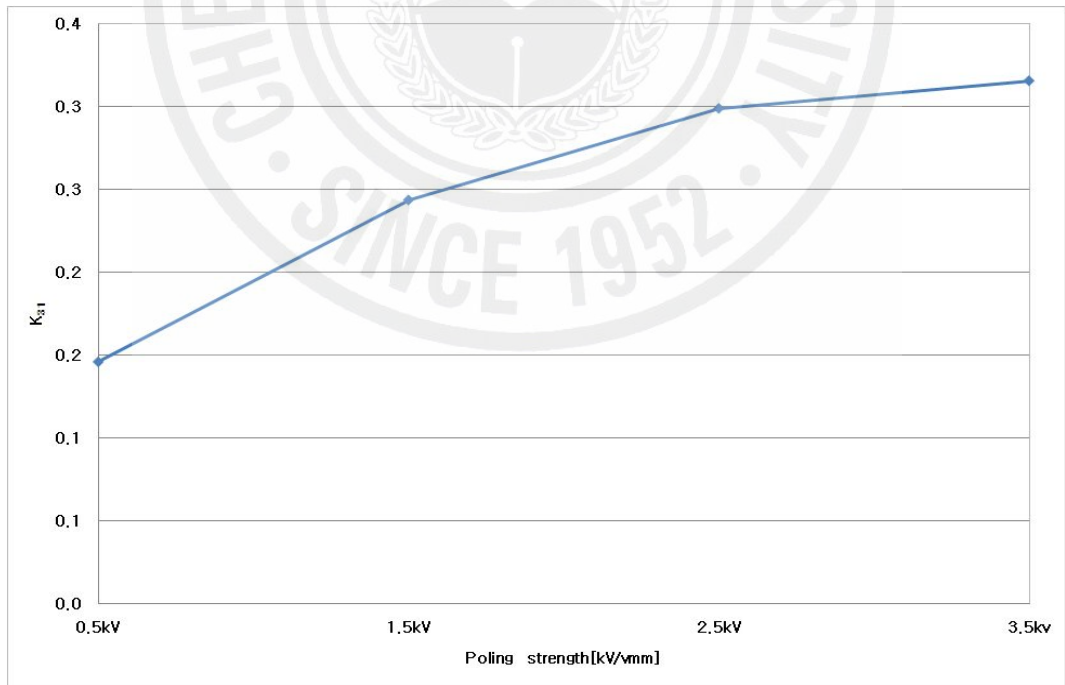


Fig. 15 Electromechanical coupling factors for length extensional vibration of the specimens with the respective poling strength in $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ system

3. X-ray 회절 분석

PZT계 시편의 조성별, Zr/Ti=53/47 조성에서 분극전계에 따른 X-ray 회절 패턴의 변화를 조사 하였다.

Fig. 16에 조성별 X-ray 회절실험 결과를 보여 주고있다. 여기서는 2θ 가 $42^\circ \sim 45^\circ$ 범위에서 나타내었다. 여기서는 θ 가 X-ray 회절시험에서의 입사각을 나타낸다.

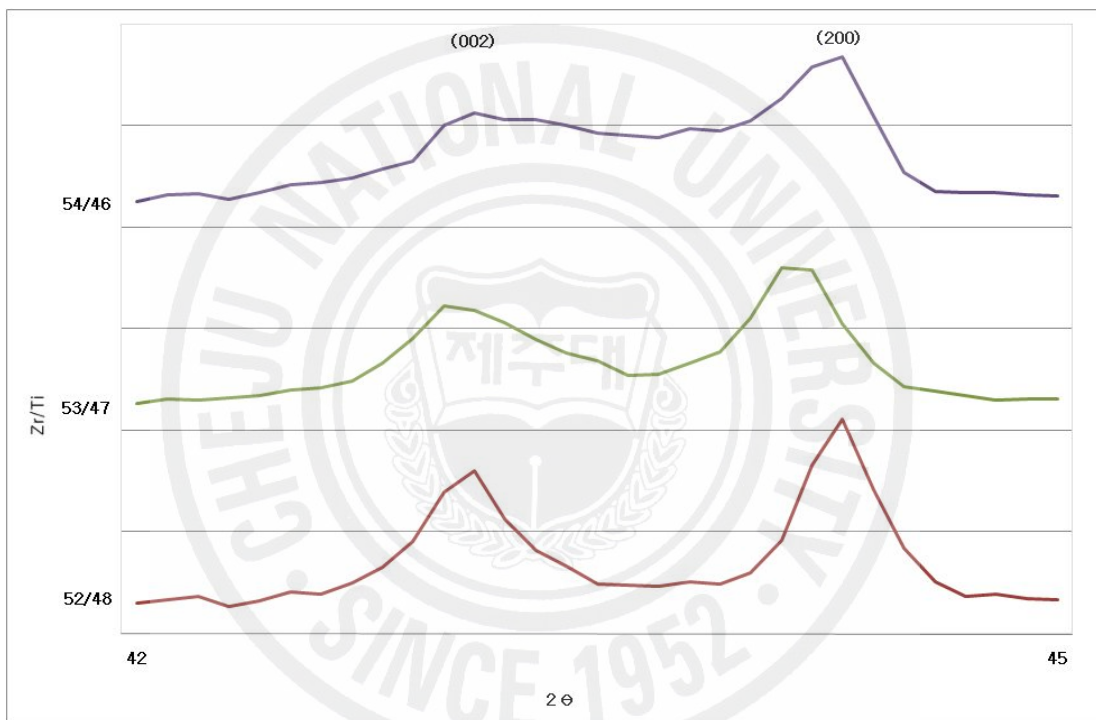


Fig. 16 XRD patterns of the specimens with various compositions

Fig. 16 실험결과를 비교로부터 Zr/Ti=53/47 조성 보다는 Zr/Ti=54/46 조성에서 (002) 피크와 (200) 피크 사이의 값이 증가하는 것으로 보아 Zr/Ti=54/46 조성이 Morphotropic 상경계를 나타내고 있는 것으로 보인다.

Fig. 17에서는 Zr/Ti=53/47조성에서 분극전계에 따른 X-ray 회절 분석결과를 보여주고 있다. 분극전계가 증가할수록 (002)피크가 증가함을 보여준다.

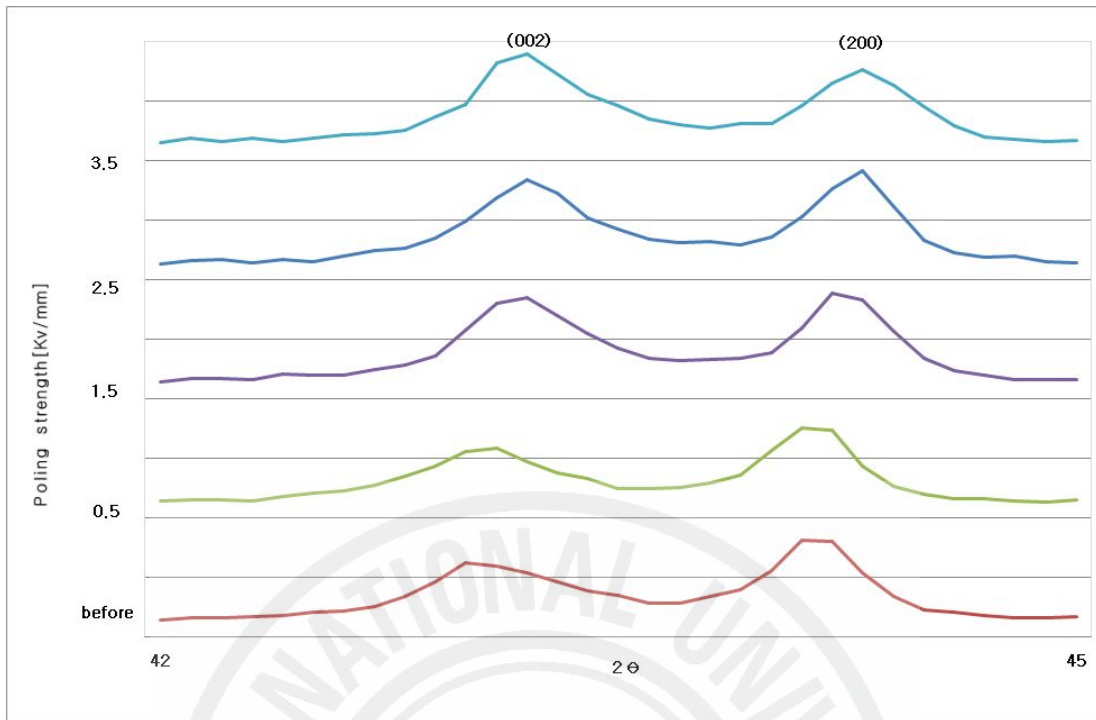


Fig. 17 XRD patterns of the specimens with Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ composition according to the poling strength

4. 온도변화에 따른 공진주파수의 변화

Pb(Zr_yTi_{1-y})O₃에서 사각기판 길이진동모드의 공진주파수 온도특성을 보여주기 위해 각 시편에서 30[°C]의 공진주파수를 기준으로 온도의 변화 -20°C ~ 80°C]에 따른 공진주파수의 변화율[%]로 나타내고 있다.

Fig. 18에 Zr/Ti의 조성에 따른 공진주파수의 변화율 보여주고 있다. 모든 조성은 분극전계를 3.5[kV/mm]로 분극하여 동일한 조건하에서 실험하였다. 이 결과 Zr/Ti=53/47 조성을 기준으로 온도계수가 양(+)에서 음(-)으로 바뀌고 있다. Zr/Ti=53/47, 54/46 조성 사이에 온도계수가 0이 되는 Morphotropic 상경계가 존재하고 있을 것이다. Zr/Ti=53/47 조성 시편이 온도변화에 따른 공진주파수의 변화율이 가장 적었다.

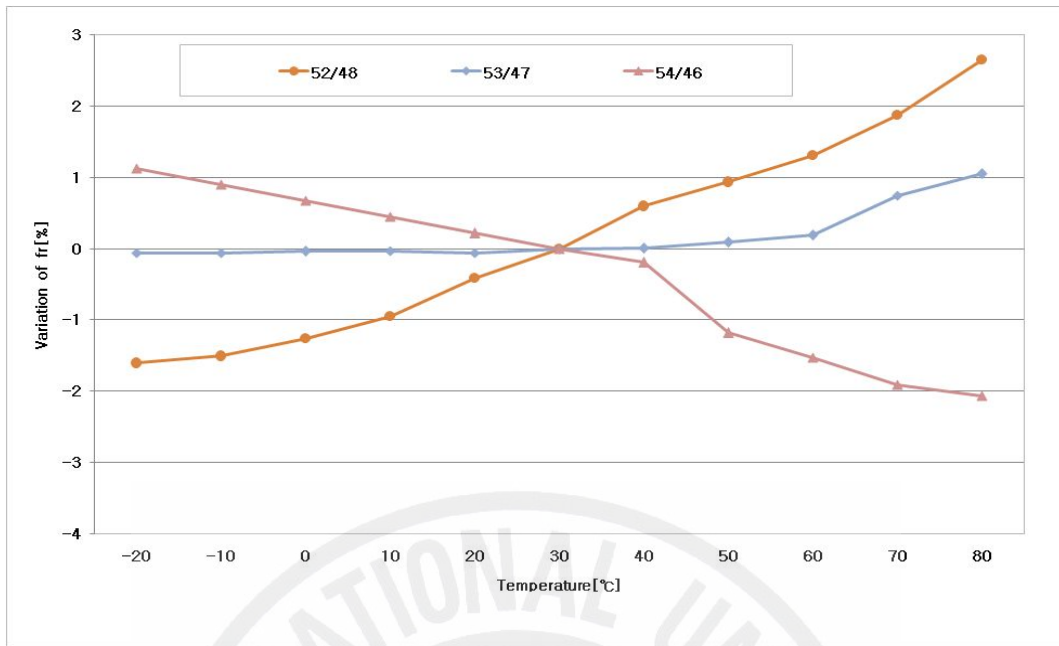


Fig. 18 Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens according to the composition ratio(all specimens poled at 3.5[kV/mm])

Fig. 19, 20, 21에서는 Zr/Ti=52/48, 53/47, 54/46 조성에서 분극전계를 각각 달리한 경우 온도에 따른 공진주파수의 변화율을 나타내고 있다. 이 결과 Fig. 20을 보면 Morphotropic 상경계 부근은 Zr/Ti=53/47 조성에서는 분극전계가 높을수록 공진주파수의 온도변화율은 Zr-rich한 조성의 값으로 변하고 있다. 즉 공진주파수의 양의 온도계수가 감소하였다. Fig. 19과 Fig. 20에서 보면 다른 두 조성은 분극전계의 변화에 따른 공진주파수의 변화율은 특별한 경향이 나타나지 않았다.

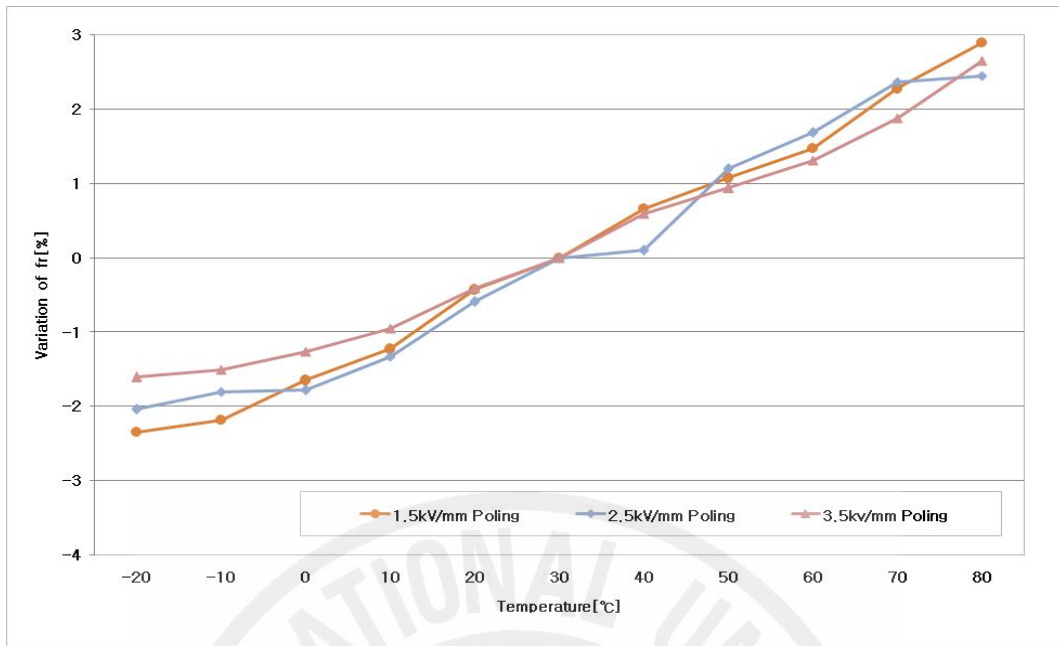


Fig. 19 Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ composition according to the poling strength

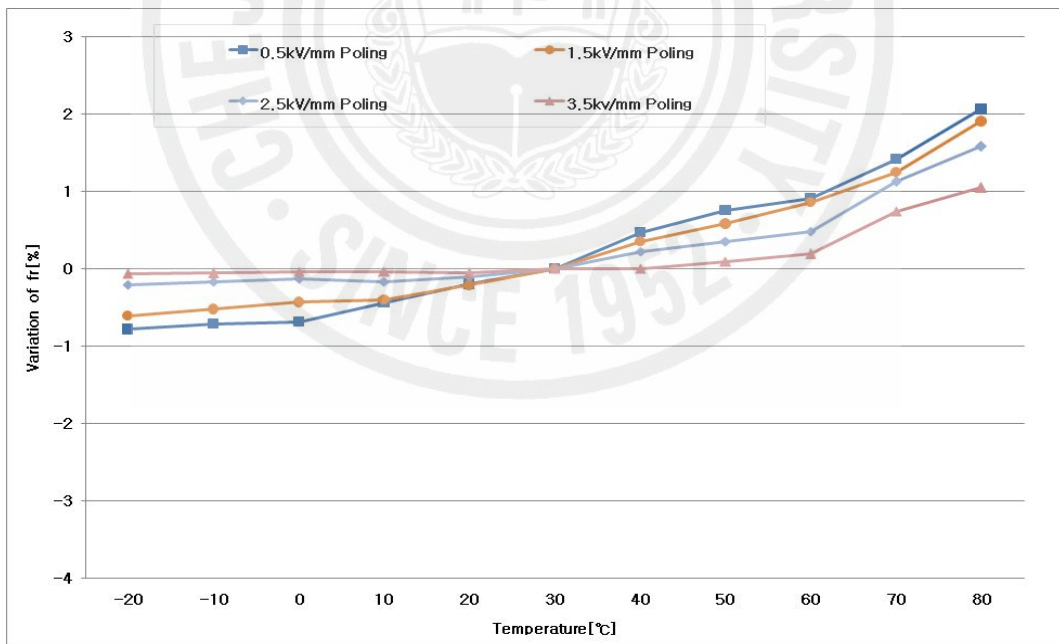


Fig. 20 Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ composition according to the poling strength

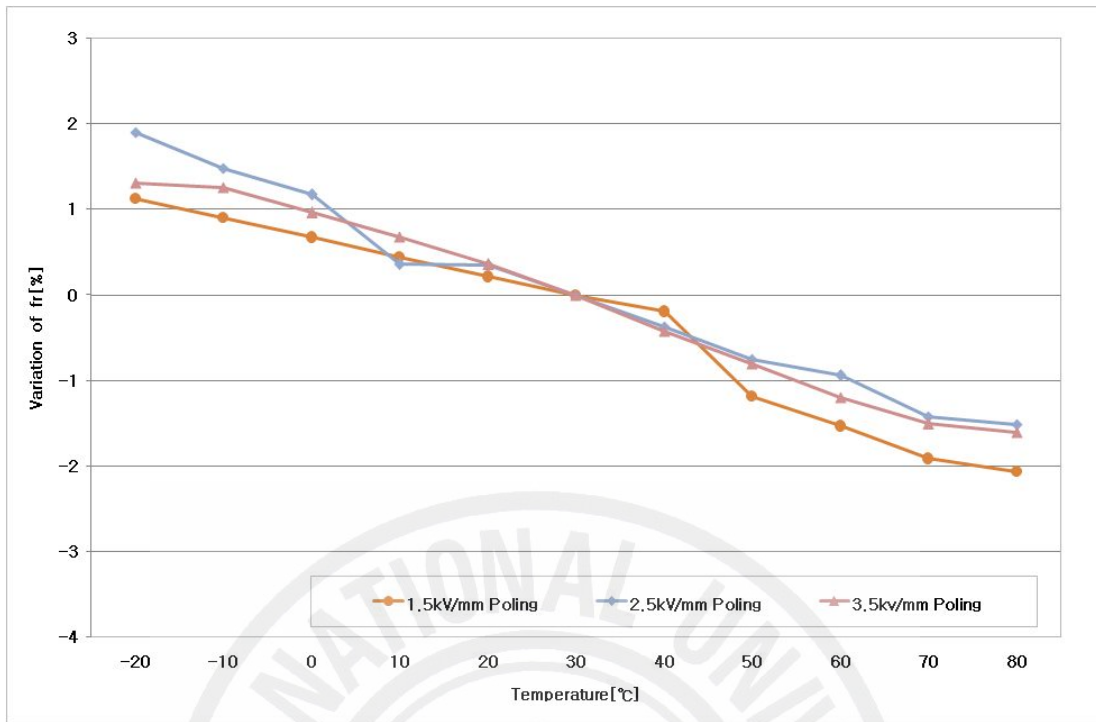


Fig. 21 Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ composition according to the poling strength

V. 결론

Morphotropic 상경계에서 PZT 세라믹스의 조성 및 분극전계의 세기를 각각 달리하여 유전율, 전기기계 결합계수, X-ray 회절 패턴 분석 및 공진주파수의 온도특성을 조사한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

X-ray 회절 패턴 분석에서 Morphotropic 상경계인 Zr/Ti=53/47 조성에서 분극전계가 증가함에 따라 (002)피크가 증가하였다.

조성에 따른 공진주파수의 온도 변화율을 분석하면 Morphotropic 상경계인 Zr/Ti=53/47 조성을 경계로 변화율의 기울기가 (+)에서 (-)로 바뀌고 있다. 즉 정방정계인 Zr/Ti=52/48 조성에서 능면체정계인 Zr/Ti=54/46 조성 사이에 공진 주파수의 온도계수가 0인 조성이 존재하였다.

각 조성별로 분극전계에 따른 공진주파수의 온도 변화율 추이를 분석하여 보면 Zr/Ti=52/48, 54/46 조성은 분극전계가 공진주파수의 온도 변화율이 특별한 영향을 미치지 않았다. 하지만 상경계 부근인 Zr/Ti=53/47 조성에서는 분극전계가 높아갈수록 공진주파수의 온도 변화율 기울기가 작아졌다. 즉 분극전계가 커질수록 공진주파수의 온도계수가 Zr-rich 조성의 값으로 이동함을 보여주었다.

참 고 문 헌

- [1] B. Jaffe, Roth, R. S. and Marzullo, 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.
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, 1971, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, p. 72.
- [3] N. Uchida and T. Ideda, 1971, Studies on $Pb(ZrTi)O_3$ Ceramics With Addition of Cr_2O_3 , J. of Appl. Phys., Vol. 6, No. 11, pp. 265-270.
- [4] 岡崎清, 1970, セラミック 誘電體工學, 學獻社, pp. 180-198.
- [5] 이개명, 1997 압전세라믹스 주파수 소자의 소개와 개발 동향, 전기전자재료학회, 10권 2호, pp.172~178
- [6] 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.
- [7] T.Unami et al, 1999, United State Patent, 5,900,790.
- [8] 천채일, 1995. 8, PZT계 압전세라믹스에서 공진주파수의 온도안정성, 電子研究.

- [9] Hisao Banno and Tsutomu Tsunooka, 1967, Piezoelectric Properties and Temperature Dependences of Resonant Frequency of $\text{WO}_3\text{-MnO}_2\text{-Modified}$ Ceramics of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 6, No. 8, pp. 954-962.
- [10] 일본전자재료공업회, 1982, EMAS-6004.
- [11] 尾上, 1964. 5, 日本音響學會講演論文集, 十文字, p.11.
- [12] 고영진, 2006, Morphotropic 상경계에서 PMN-PZT세라믹스의 압전특성, 석사학위 논문, 제주대학교 산업대학원 전자전기공학과, p.13



감 사 의 글

지난 학기 동안에 여러분들의 항상 끊임없는 관심과 조언으로 이렇게 학위 논문을 완성하게 되었습니다.

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

그리고 대학원 생활에 끊임 없는 조언과 가르침으로 이끌어 주신 좌종근 교수님, 오성보 교수님, 김세호 교수님, 김일환 교수님, 김호찬 교수님에게도 감사를 드립니다. 사무실에서 항상 아낌없이 도움을 주신 이상민, 문태경, 현진협, 고영준 선생님께도 감사를 드립니다. 그리고 대학원 내내 따뜻한 동료처럼 조언 해주신 부창진 선배님, 안재현 선배님, 고성민 동기님에게 고맙습니다.

본 학위 논문이 완성되기까지 항상 같이 옆에서 도움을 준 성백훈 동기님, 양완석 후배님과 허성훈 선배님에게도 진심으로 고마운 마음을 전하며, 먼저 졸업하신 김병효 선생님과 고영진 선생님과 이 기쁨을 같이 나눕니다.

연구기간 동안 열심히 하라고 용기를 주고 자식에게 항상 믿음을 심어주는 어머니와 아버지 그리고 형제들에게 고맙습니다.

그리고 부족한 사위를 항상 자랑스럽게 여겨주시고 자식처럼 아껴주시는 우리 장모님, 장인어른과도 이 기쁨을 같이 나누고 싶습니다. 그동안 처남에게 논문 준비 등 항상 바쁘다고 신경을 못 쓴 것에 미안하고 이제는 형님으로서 많은 도움이 될 수 있도록 열심히 하겠네.

회사에서 항상 따뜻하게 지도하여 주시는 본부장님을 비롯하여 전 직원분들에게도 이번 기회에 감사 말씀을 드립니다. 입사후 2년이 되어가는 동안 제주 지역본부 직원들에게 항상 고마움을 간직하고 있습니다. 이제는 좀 더 발전하는 사원으로서 직원들에게 인정받고 도움을 줄 수 있는 모습을 보여드리겠습니다.

마지막으로 영원히 나와 항상 같이 있어 준 그리고 앞으로도 영원히 같이 있을 나의 아내 이지희에게 고맙습니다. 연구기간 동안 여러 가지 신경 쓸 일에 대해서 무관심한 저에게 단 한번도 짜증 내지 않고 항상 내조하여 준 당신에게 고맙습니다. 항상 우리 변함없이 영원히 사랑하며 살아가자.

2007년 12월

양 정 보