

# Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> + x[wt%]Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 공진주파수 온도안정성 및 열에이징 효과 Stabilities of Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> + x[wt%]Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics and Their Thermal Aging Effects

임대관, 이개명 : 제주대학교 전기공학과

Dae-Kwan Lim, Gae-Myoung Lee : Dept. of Electrical Eng., Cheju National Univ.

## Abstract

In this paper, Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> + x[wt%]Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics were fabricated, and thermal aging effects on the specimen were investigated. After thermal aging, the temperature coefficients of their resonant frequency became stable and only the specimen with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives in them could have lower temperature coefficient

**Key words** : Temperature coefficient, Piezoelectric resonator, Thermal aging

## 1. 서론

PZT계 세라믹스의 주된 응용 분야 중의 하나가 필터나 공진자와 같은 전기신호의 주파수 처리에 관계된 기능 소자 분야이다. 이와 같은 분야로의 응용에 있어서 요구되는 중요한 특성 중의 하나가 시편의 동작주파수가 시간 경과와 온도 변화에 대해 변화가 작아야 한다는 것이다. 보다 안정된 시편을 얻기 위해서 행해지는 방법 중의 하나가 분극(Poling) 처리 후에 일정 시간 열을 가하는 열에이징(Thermal aging) 처리이다. 이를 강제 열에이징이라고 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.<sup>1,2,3)</sup> 다른 각도에서 시편의 안전성을 보고한 T.Ogawa 등의 연구에 의하면

경질 압전 재료에서 시편의 절연저항이 일정한 값 이하이면 냉열충격시험이나 열에이징에 대한 시편 특성의 안정성이 우수하다는 것이다.<sup>4)</sup>

본 연구에서는 PZT계 세라믹스에서 시간 경과와 온도 변화에 대해 안정된 특성을 갖는 대표적인 조성 Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> + x[wt%]Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 x를 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1로 변화시킨 세라믹스 시편을 제작하였으며, 이들 시편의 공진주파수와 반공진주파수의 온도계수, 전기기계결합계수(k<sub>31</sub>), 비유전률의 열에이징 처리 전후의 값을 측정하여 비교하였다. 이를 통해 열에이징 처리의 효과를 조사하였다. 시편의 제작과 측정에 사용된 진동모드는 길이진동으로 최근에 초소형 IF필터의 제작에 사용되는 진동모드이다.

## 2. 실험

### 2-1 시편의 제작

산화물 혼합법으로 제조된 PZT분말을 성형하여 보통 소성법으로 시편을 제작하였다. 본 실험에서는 PZT계 세라믹스의 대표적인 조성인 Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>+x[wt%]Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 x의 값을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1로 변화시켰다.

1차 열처리(Calcining)는 850[°C]에서 2시간 유지하였으며, 1차 열처리가 끝난 시료를 분쇄·건조 후 조립한 다음 700 [kg중/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다. 이때 바인더는 5%PVA액 5wt%를 첨가하였으며 성형된 세라믹은 16mm×3.5mm의 사각판이다. 2차 열처리(Sintering)는 성형체를 도가니에 밀봉하고 전기로에서 1220[°C]로 승온하여 2시간 유지하였다. 열처리가 모두 완료된 시편은 표면을 충분히 연마한 후

은전극을 부착하였고, 시편은, 80[°C] 실리콘 유 층에서 35[kV/cm]의 직류전계로 고온 분극하였다. 분극 후 24시간이 경과된 시편의 윗면과 아랫면을 단락시킨 상태에서 200[°C]에서 1시간 동안 열에징 처리를 하였다.

### 2-1 측정

준비된 시편의 밀도, 비유전율, 공진, 반공진 주파수에 대한 온도계수, 비유전율이 측정되었다. RLC 미터로 시편의 정전용량을 측정하여 비유전율을 계산하였고, 항온 항습조와 Network-Analyzer를 사용하여 길이 진동에 대한 전기기계결합계수  $k_{31}$ , 공진·반공진 주파수에 대한 온도계수를 측정하였다. 온도계수의 측정은 항온조의 온도를 -20[°C]에서 80[°C]까지 2~3[°C/min]의 속도로 상승시키면서 측정하였다. 열에이징 처리한 시편은 열에이징 처리 후 24시간이 경과된 뒤 측정을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 온도 변화 특성 측정 횟수가 열에이징 전후의 공진주파수의 온도계수에 미치는 영향

열에이징 처리 전후에 한 시편의 공진주파수의 온도계수를 여러번 반복하여 측정한 결과를 그림1과 그림2에 나타내었다. 온도계수는 -20[°C]~80[°C] 범위에서 10[°C] 간격으로 측정된 공진주파수로부터

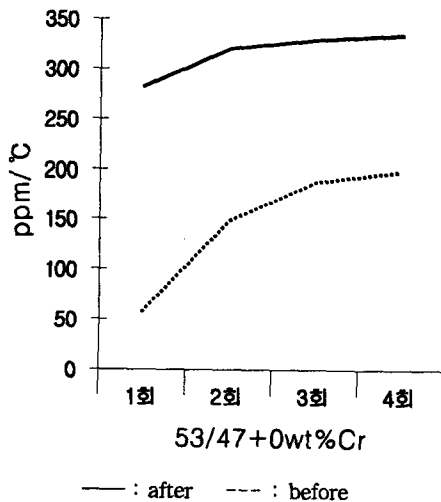


그림 1. 열에이징 전후에 있어서 온도 변화 횟수에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화

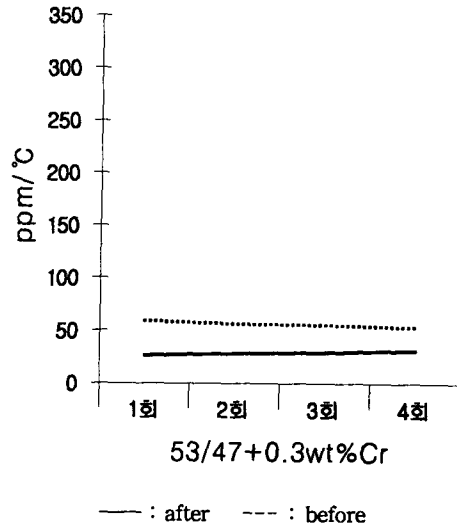


그림 2. 열 에이징 전후에 있어서 온도 변화 횟수에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화

구하여 짐으로 매번 측정 때마다 열 충격을 받게 되어 특성의 에이징이 야기된다. 그림1과 그림2로부터, 열에이징 처리 전에는, 측정 횟수가 반복됨에 따라  $Cr_2O_3$ 가 첨가된 조성의 시편에서는 공진주파수의 온도계수가 조금씩 작아 지는데 반해  $Cr_2O_3$ 가 첨가되지 않은 조성의 시편에서는 공진주파수의 온도계수가 큰 폭으로 커짐을 알 수 있다, 또 이 시편을 200[°C]에서 1시간 열처리하여 강제 에이징 시킨 후에는,  $Cr_2O_3$ 가 첨가된 조성의 시편에서는 공진주파수의 온도계수가 작아졌으며,  $Cr_2O_3$ 가 첨가되지 않은 조성의 시편에서는 공진주파수의 온도계수가 상대적으로 크게 커졌고, 2조성의 시편 모두 공진주파수의 온도계수가 측정 횟수의 반복에 의해서는 영향을 크게 받지 않게 되었음을 보여 주고 있다. 이것은 강제 열에이징 처리에 의해 불안정한 전기 분극이 소극됨으로써 측정 과정의 열 충격에 의해서는 공진주파수의 온도계수가 변화되지 않은 것으로 판단된다.

### 3-2 열에이징 처리가 시편의 특성에 미치는 영향

열에이징 처리 전후에 있어서  $Cr_2O_3$ 의 첨가량에 따른 비유전율의 변화, 전기기계결합계수( $k_{31}$ )의 변화, 공진주파수의 온도계수의 변화, 반공진주파수의 온도계수 변화가 그림3, 그림4, 그림5, 그림6에 나타

나 있다.

열에이징 처리 후 시편의 유전률이 증가하고 있는데,  $Cr_2O_3$ 의 첨가량이 작을수록 폭이 크다. 전기

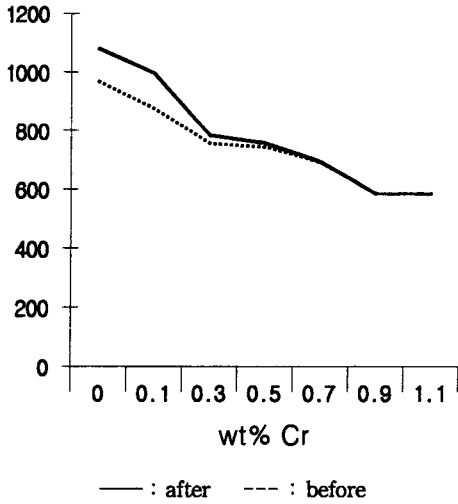


그림 3.  $Cr_2O_3$  첨가량에 따른 열에이징 전후에 있어서 비유전을 변화

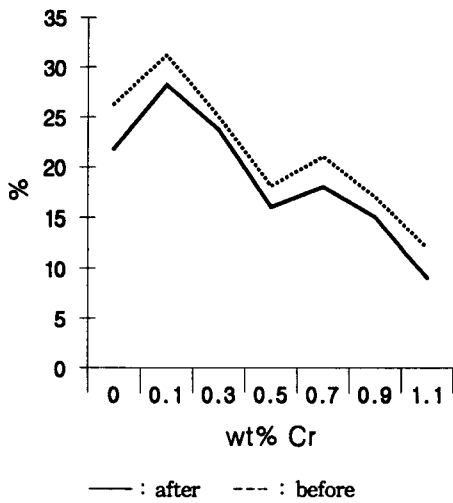


그림 4.  $Cr_2O_3$  첨가량에 따른 열에이징 전후에

있어서 전기기계 결합계수의 변화

기계결합계수는 열에이징 처리에 의해 소극됨으로 전 조성의 시편에서 감소하고 있다. 공진주파수의 온도계수와 반공진주파수의 온도계수는 열에이징 처리에 의해  $Cr_2O_3$ 가 첨가되지 않은 조성의 시편에서는 커 졌으며, 반면에  $Cr_2O_3$ 가 첨가된 조성의 시편에서는 작아 졌다, 실험 결과는 특히  $Cr_2O_3$ 가 첨

가량이 0.3~0.5(wt%) 부근의 조성의 시편에서는 열에이징 처리가 온도계수를 작게하는 데 큰 효과가 있음을 보여 주고 있다.  $Cr_2O_3$ 가 첨가되지 않은 조성의 시편에서는 열에이징 처리에 의해 공진주파수의 온도계수가 커지지만 (1)절에서 언급 한 것처럼 커진 공진주파수의 온도계수는 온도 변화에 영향을 작게 받게 된다.

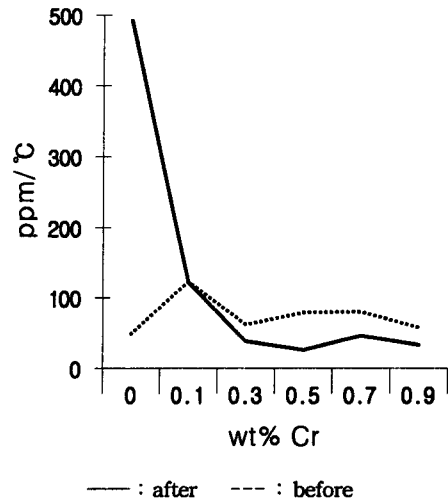


그림 5.  $Cr_2O_3$  첨가량에 따른 열에이징 전후에 있어서 공진주파수에 대한 온도 계수 변화

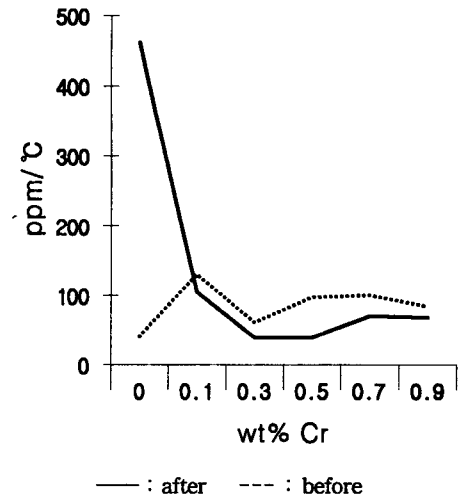


그림 6.  $Cr_2O_3$  첨가량에 따른 열에이징 전후의 반공진주파수에 대한 온도 계수 변화

#### 4. 결론

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$  조성의 세라믹스 시편에 대한 열에이징 처리 효과 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 시편을 강제 열에이징 처리함으로써 불안정한 전기분극이 소극되어 시편의 공진주파수의 온도계수가 안정화 될 수 있다.
- (2) 열에이징 처리에 의해 비유전률이 증가하였으며, 이 경향은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가량이 적을수록 현저하다.
- (3) 열에이징 처리를 통해 공진주파수의 온도계수의 감소는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 조성의 시편에서만 가능하였다.

#### 참고문헌

- 1) N.Uchida and T.Ikeda, "Studies on  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  Ceramics with Addition of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ." J. of Appl. Phys. Vol. 6, No. 11, pp.265-270 (1971)
- 2) 岡崎清 : "セラミック誘電體工學", 學獻社, pp.1236 (1970)
- 3) M.Takahashi, "Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Addition of Impurities" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 9, pp. 1236 (1970)
- 4) T. Ogawa, K. wakino, "Temperature Stability of Piezoelectric Ceramics", us 85-9 (1985)