

고주파소자의 기판용 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + PZT$ 세라믹스의 압전특성에 Cr_2O_3 의 첨가가 미치는 영향

The Effects of Cr_2O_3 Addition on Piezoelectric Characteristics of
 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + PZT$ Ceramics for Substrates of High-Frequency Devices

이개명*.백동수**.윤석진***.홍재일****.박창엽*****

(Kae-Myoung Lee, Dong-Su Baek, Seok-Jin Yoon, Jae-Il Hong, Chang-Yub Pak)

요 약

핫프레스법으로 제작된 $0.05Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + 0.95Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3$ 세라믹스에 있어서 Cr_2O_3 의 첨가량이 그 시편의 구조적특성, 유전특성, 압전특성, 온도안정성 및 포아손비에 미치는 영향이 조사되었다.

Cr_2O_3 의 첨가량의 범위가 $0.3 \sim 0.75$ [wt%]인 시편만이 포아손비가 $1/3$ 이상으로 주파수저하형 에너지포획소자의 기판으로 사용될 수 있으며, 이 중에서 Cr_2O_3 의 첨가량이 0.5 [wt%]인 시편이 보다 우수한 압전특성과 안정된 주파수 온도특성을 갖고 있다.

ABSTRACT

The effects of Cr_2O_3 addition on the structural, dielectric, piezoelectric properties, Poisson ratio and temperature stability of hot-pressed $0.05Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + 0.95Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3$ ceramics were investigated.

Only the specimens with Cr_2O_3 amount, $0.3 \sim 0.75$ [wt%] can be used as the substrate for energy trapped devices of frequency lowering type, because their Poisson ratios are larger than $1/3$. And the specimen with 0.5 [wt%] Cr_2O_3 , of them, has better piezoelectric properties, and more stable frequency temperature characteristics than the others.

* 제주대학교 전기공학과
** 연세대학교 전기공학과
*** 과학기술원 무기재료연구실
**** 대우공업전문대학 전기공학과
***** 연세대학교 전기공학과

1. 서 론

현재 압전 세라믹의 벌크 탄성파(bulk acoustic wave: BAW)를 이용한 주파수 소자로는 세라믹 필터, 세라믹 트랩, 세라믹 discriminator, 세라믹 발진자 등이 개발되어 실용화 되고 있다. 이들 주파수 소자가 보다 넓은 응용분야에 적용되려면 소형화, 고주파화, 온도 안정성의 향상 그리고 경시변화의 감소등이 선결되어야 할 과제이다.

고주파 대역에서 동작 주파수를 갖는 소자는 압전 세라믹의 두께진동(thickness vibration)을 이용하고 있다. 따라서 고주파화를 이룩하기 위해선 주진동 변위인 두께를 얇게 하는 것, 곧 기관의 박판화가 좀 더 용이한 치밀한 재료의 개발이 필요하다.

또 이 재료는 거의 대부분의 고주파수 대역의 소자가 주파수 저하형 에너지 포획 모드(energy trapping mode of frequency lower type)를 이용하기 때문에 포아손비가 1/3보다 커야 한다.^{1), 2)}

최근까지 고주파 소자용 기관재료로서 순수 $PbTiO_3$ 세라믹스와 여기에 여러가지 불순물이 첨가되거나 치환된 혼합 $PbTiO_3$ 세라믹스에 대한 연구가 계속되고 있다. $PbTiO_3$ 계 재료는 정방성이 크며 큐리온도가 높아 온도안정성이 우수하고 경시변화가 작으며, 두께 종진동에 대한 전기기계 결합계수가 커서 응용에 적합한 점이 많다. 그러나 포아손비가 1/3보다 작아 주파수 저하형 에너지포획 소자에의 응용에 제한이 크다.^{3), 4)}

본 연구에서는 고주파 소자용 기관으로 적합한 재료를 얻기위해 SAW 필터용 기

관재료로서 검토된바 있는 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3}) + PbZrO_3 + PbTiO_3$ 3성분계^{5), 6)} 조성의 치밀한 세라믹스를 핫 프레스(hot press)법으로 제작하였다. 품질계수(Qm)와 압전성 그리고 온도안정성을 고려하여 모포트로픽 상경계면(morphotropic phase boundary)에서 약간 $PbTiO_3$ 쪽으로 치우친 Zr:Ti 비가 47:53인 정방영역에서 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})$ 가 5 mole% 치환된 PMN-PZT 조성을 택하였으며, 온도안정성을 개선하고자 안정화제(stabilizer)인 Cr_2O_3 의 첨가량을 0, 0.3, 0.5, 0.75, 1[wt%]로 변환시켜 보았다. 여기서 선택된 조성의 정방성에 따른 포아손비의 감소와 Cr첨가에 따른 포아손비의 변화가 예상된다.

F.Kalcsar가 PZT 세라믹스에 있어서 Cr첨가에 따른 경시변화의 감소와 온도안정성의 향상에 대한 보고⁷⁾ 이후에, N.Uchida와 T.Ikeda가 보통소성법으로 제작한 2성분계 PZT에 있어서 Cr첨가 효과에 대한 상세한 연구⁸⁾가 있었으며, PZT계 3성분계 세라믹스에 관한 연구에서도 Cr첨가 효과가 기본적으로 행해지고 있다.⁹⁾

실험 결과의 분석을 통해, 핫 프레스 온도도와 Cr_2O_3 첨가량이 PMN-PZT 세라믹스의 구조적, 유전적, 압전적 특성과 온도안정성의 변화에 미치는 영향을 고찰하였으며, 고주파 소자용 기관으로서 사용 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시편의 제작

산화물 혼합법으로 제조된 PMN-PZT 분말을 성형하여 진공 핫프레스법으로 시편을 제작하였다. 시편의 제작과정을 그림 2-1에 나타내었다.

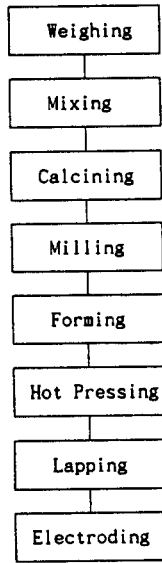


그림 2-1 시편의 제작과정
Fig. 2-1 Fabrication process of specimens

$0.96Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3 + 0.05Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + \alpha[wt\%]Cr_2O_3$ 의 조성식에서 α 값을 0, 0.3, 0.5, 0.75, 1로 변화시킨 조정을 선택해, 전자천평(C3-200D, Chyo Corp.)으로 $10^{-5}[g]$ 하소온도를 결정하기 위하여 $\alpha=0$ 인 시료를 820, 860, 900[°C]에서 2시간 열처리 후 X-선 회절분석을 하였다. 그림 3-1의 결과로 부터 900[°C]에서 하소된 분말만 완전한 정방정상을 형성함을 보여 주므

로 하소조건을 900[°C] 2시간으로 결정하였다.

하소된 시료를 분쇄, 건조 후 100mesh 체를 통과시켜 조립한 다음, 단축성형(uniaxial press)법을 사용하여 600[kg중/cm²]의 압력으로 30φ×15[mm] 크기의 원판으로 성형하였다. 성형체를 알루미나 몰드(mold)속에 넣고 Al₂O₃를 이형제로 하여 완전히 밀봉한 후 핫프레스(NHP-10T, NISHIMURA Crop.)를 이용하여 10⁻¹[Torr]의 진공에서 200[kg중/cm²]의 압력으로 핫프레스 하였다. 이 때 소성온도의 범위는 1100~1250[°C], 소성시간(holding time)은 1시간으로 고정하였으며, 상세한 압력, 온도, 진공의 구배는 그림 2-2와 같다.

핫프레스된 시료의 겉부분을 충분히 절단 후 내부의 시료만을 사용하여 측정용 시편을 준비하였고, 은전극 부착 후 120[°C]에서 35~40[kV/cm]의 전계로 고온 분극하였다. 제작된 각 시편에 핫프레스 온도와 Cr₂O₃ 첨가량에 따라 표 2-1과 같은 기호를 부여하였다.

Conditions Symbols	Amount of Cr ₂ O ₃ [wt%]	Hot Pressing Temperature[°C]
T1	0.00	1100
T2(=C0)	0.00	1150
T3	0.00	1200
T4	0.00	1250
C1	0.30	1150
C2	0.50	1150
C3	0.75	1150
C4	1.00	1150

* Holding time is 1 hour

표 2-1 각 시편에 대한 기호표시
Table 2-1 Symbols for fabricated specimens

2-2. 측 정

밀도, 히스테리시스 곡선, 미세구조, 격자구조, 전기적 특성, 압전 특성, 온도안정성을 아래와 같이 측정하였다.

시편의 밀도는 비중이 큰 액체 수은 속에서 시편이 받는 부력을 측정해 다음 식으로 계산하였다.

시편의 밀도

$$\rho = \frac{A}{A+B} \times \text{수은의 밀도}$$

A : 액체 수은 속에서 시편의 무게

B : 공기 중에서 시편의 무게

D-E 히스테리시스 곡선은 직경 16.5 [mm], 두께 0.5[mm]의 원판 시편을 상온의 실리콘유 속에 넣고 Sawyer-Tower 회로를 구성하여 60[Hz]의 교류전원을 인가해 측정하였다. X선 회절기(GD/MAX, Rigaku)를 사용해 얻은, 핫프레싱된 시편을 쇠분한 분말에 대한 X선 회절 패턴을 분석해 격자상수 a, c와 정방성(c/a) 그리고 이론밀도를 구했다. 또 10% HCl에 수방을 HF가 첨가된 용액 속에서 수 초에 칭된 시료의 표면을 전자 현미경(SEM)으로 촬영하였으며, lineal Intercept Technique¹⁰⁾ 법에 의해 입자의 크기를 결정하였다.

Impedance Analyzer(HP4192), Network Analyzer(HP337A), 항온항습조를 사용하여, 비유전율 ϵ_r , 포아손비 σ , 경방향 유효진동에 대한 전기기계결합계수 k_t , 주파수상수 N_t 를 구했으며, 경방향 유효진동의

공진주파수 f_r , 반공진주파수 f_s 와 전기기계결합계수 k_p 에 대한 온도안정성을 측정하였다.^{11), 12), 13)}

1250[°C]에서 핫프레싱된, T4 시편은 핫프레싱 직후 여러 조각으로 쪼개져 전기, 압전 특성은 측정치 못하고 X선회절분석과 표면관찰만 할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 미세구조

SEM 촬영된 결과를 사진 3-1에, 입경의 계산값을 표 3-1에 나타내었다. 순수 PMN

표 3-1 제작조건과 Cr₂O₃ 첨가량에 따른 입자의 크기
Table 3-1 Grain size according to fabrication condition and added Cr₂O₃ amount

Symbols	Grain Size[μm]
T1	1.17×10^1
T2(=C0)	1.21×10^1
T4	1.47×10^1
C1	2.07×10^0
C2	1.75×10^0
C3	not calculable
C4	1.07×10^0

-PZT는 입경이 가장 작은 1100[°C]에서 핫프레싱된 것도 입경이 10[μm] 이상이며 핫프레싱 온도의 상승과 함께 입경이 다소 커지고 있다. 1250[°C]의 것에서만 미소 균열-사진 3-1의 T4시편에서 원표기 안에 존재-과 거시적인 균열이 발생했다. 핫프레싱 온도가 높아짐에 따라 시편을 감싸고 있는 Al₂O₃ 이형제 틀과 시편과의 고



사진 3-1 핫프레싱 온도에 따른 미세구조

Photo. 3-1 Micro-structure according to hot-pressing temperature

착의 정도가 증대되고, 입자와 입자의 결합력이 커져서, 냉각 시 상변화(입방정→정방정)에 수반되는 시편의 외형변화가 방해받게 된다. 그럼에 따라 내부응력이 증가하게 되고 이 내부응력이 탄성 한계를 넘을 때 이 균열이 생성된 것으로 보인다.

Cr이 첨가된 PMN-PZT는 Cr_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 순수 PMN-PZT에 비해 입경이 대폭 작아진다. 이에 대해서는 R. Arkin의 이론¹⁴⁾으로 설명할 수 있다. 곧, 불순물을 첨가함에 의해 생성되는 입계의 불순물이나 입계면 인접의 공공 등이 입계면의 이동도를 감소시킴으로써 입자의 성장이 억제되고, 입자 성장이 늦어짐에 따라 입자 내부의 기공이 입계로 빠져나가기 쉬워 시편이 치밀화된다는 것이다.

3-2. X선 회절분석

하소온도와 핫프레싱 온도 그리고 첨가량에 따른 X선 회절패턴을 각각 그림 3-1, 3-2, 3-3에 나타내었다. 그림 3-2, 3-3 자

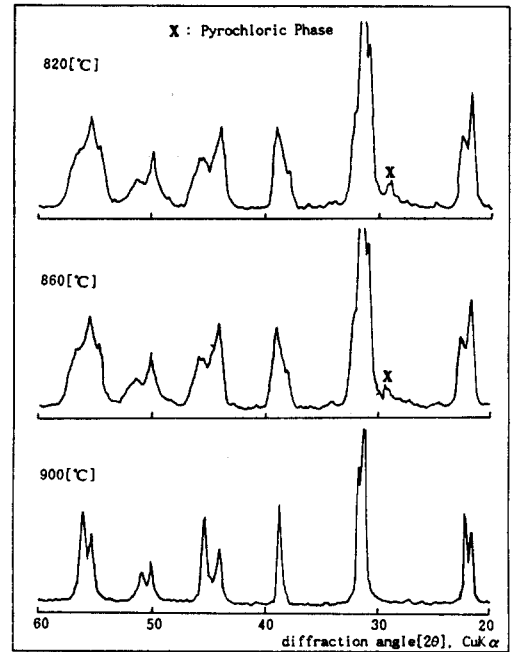


그림 3-1 하소온도에 따른 X선 회절 패턴

Fig. 3-1 X-ray patterns according to calcination temperature

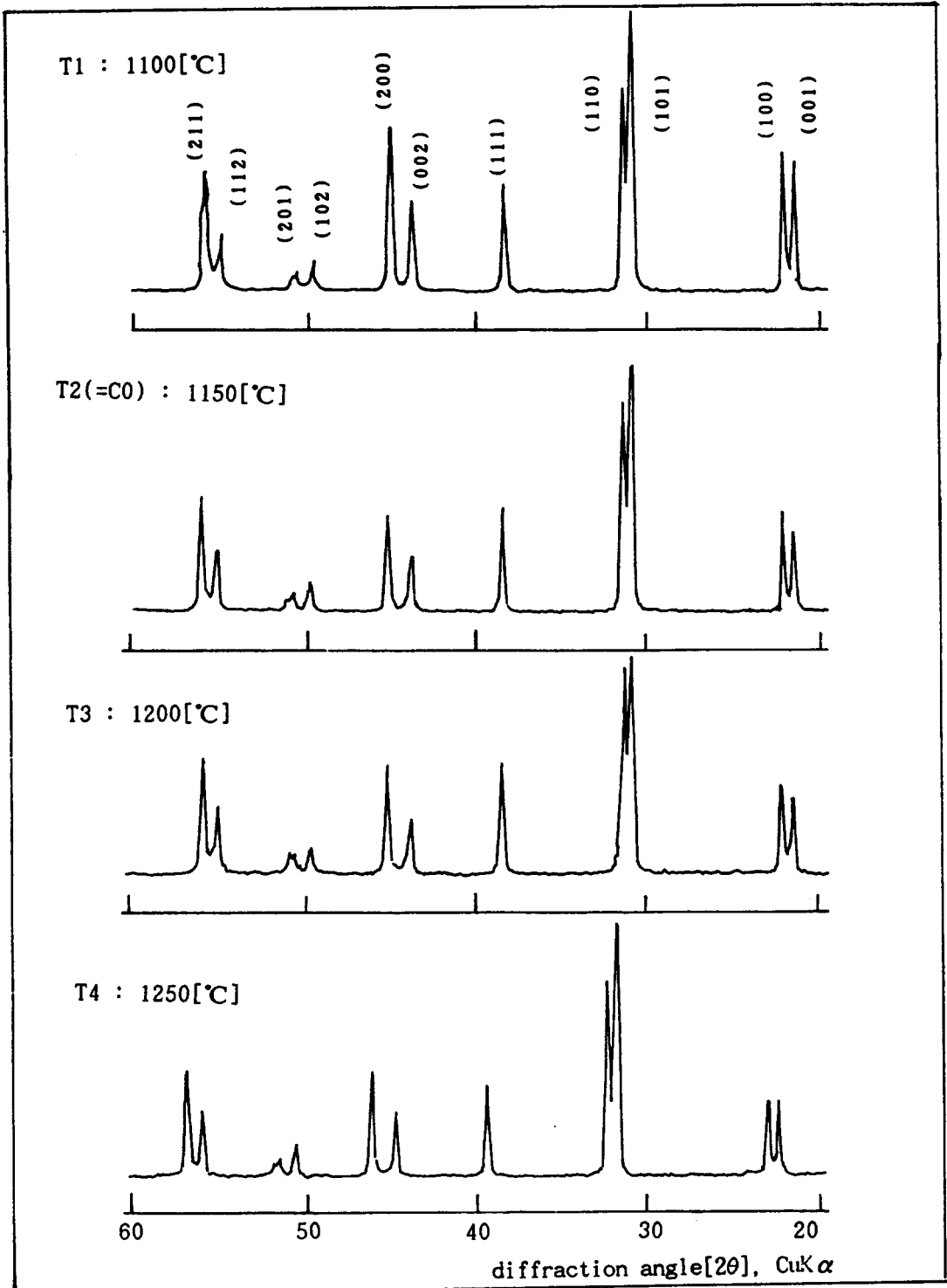


그림 3-2 핫프레싱 온도에 따른 X선 회절 패턴

Fig. 3-2 X-ray patterns according to hot-pressing temperature

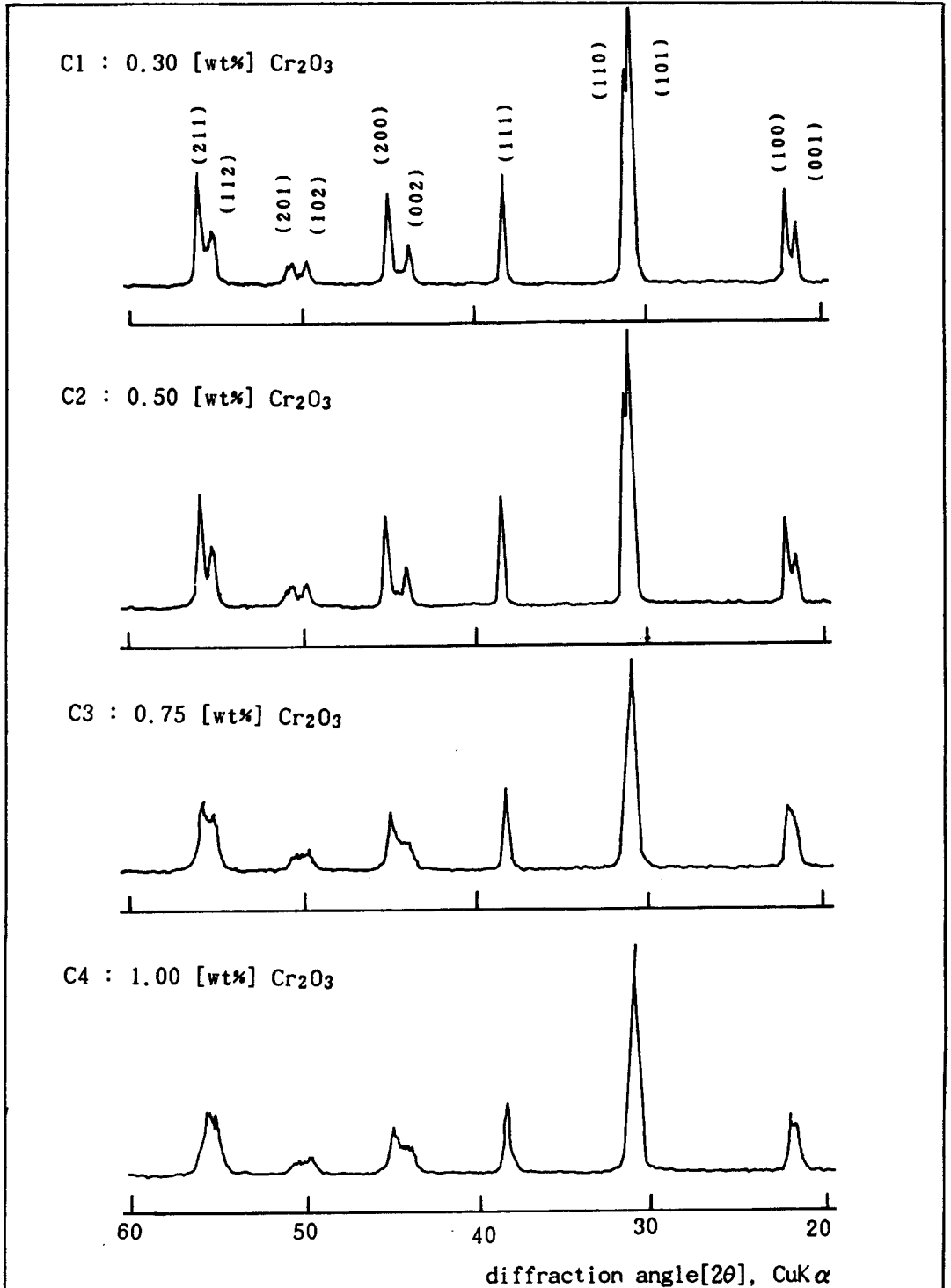


그림 3-3 Cr_2O_3 첨가량에 따른 X선 회절 패턴

Fig. 3-3 X-ray patterns according to Cr_2O_3 additive amount

료에 대한 분석을 통해 격자상수 (a, c), 정방성(c/a)의 계산값을 구해서(K.Dwight의 계산프로그램을 이용) 표 3-1과 그림 3-4에 나타내었다. 그림 3-1의 하소만 된 분말의 X선회절 패턴에서 820, 860[°C]의 것은 피크가 분명치 않고 정방성을 뚜렷이

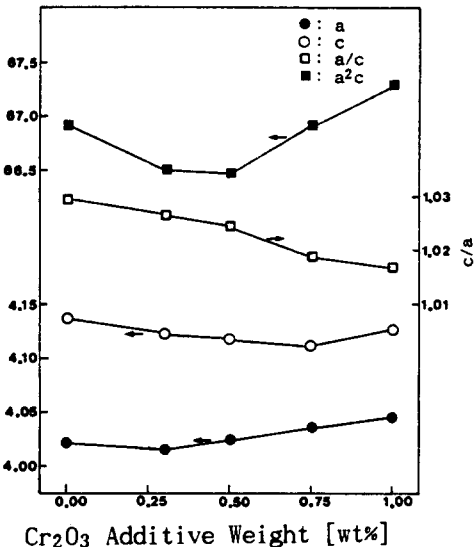


그림 3-4 Cr₂O₃ 첨가량에 따른 격자구조
Fig. 3-4 Lattice structure according to Cr₂O₃ additive amount

나타내고 있지 않으며, pyrochlore상 - 그림에서 피크위에 X표시를 함 - 이 존재함을 보여주고 있는 반면에, 900[°C]의 것은 핫프레싱된 것과 비슷한 정도의 분명한 피크와 정방성을 나타내고, pyrochlore상도 존재하고 있지 않다. 또 하소온도가 가장 낮은 820[°C]의 것이 pyrochlore생성물에 대한 피크의 세기가 860[°C]의 것보다 크다. 820, 860[°C]에서의 하소는 온도가 충분치 않으므로 900[°C]를 하소온도로 선택하였다.

PMN-PZ-PT삼성분계에서는 PMN의 물

비가 높을 때는 Pyrochlore상이 나타난다.⁵⁾

6) PMN을 0.05[mol%] 첨가시켜 핫 프레싱한 시편에 대한 X선 회절패턴인 그림 3-2, 3-3에서 Cr₂O₃첨가량에 관계없이 Pyrochlore상이 존재하지 않음을 보여준다. 또 표 3-2에서 핫 프레싱 온도가 높아질수록 정방성(c/a)이 근소하게나마 줄어들다가, 1250[°C]에서 다시 증가함을 보여주고 있다. 1250[°C]에서 정방성 감소 추세에 방

Symbols	Lattice Parameter		Tetra- gonality c/a	Theoretical Density [g/cm ³]	Unit Cell Volume a ² c[Å ³]
	a[Å]	c[Å]			
T1	4.0137	4.1322	1.0295	8.08	66.57
T2(-CO)	4.0210	4.1380	1.0290	8.04	66.91
T3	4.0191	4.1339	1.0285	8.06	66.78
T4	4.0179	4.1382	1.0299	8.05	66.81
C1	4.0162	4.1233	1.0267	8.09	66.51
C2	4.0184	4.1173	1.0246	8.09	66.48
C3	4.0349	4.1116	1.0190	8.04	66.94
C4	4.0439	4.1266	1.0179	7.99	67.32

표 3-2 제작 조건과 Cr₂O₃ 첨가량에 따른 PMN-PZT의 격자 구조
Table 3-2 Lattice parameters of PMN-PZT according to fabrication conditions and added Cr₂O₃ amount

전은 사진 3-1에서 나타나 있듯이 1250[°C]에서 핫 프레싱된 시편은 미소균열(micro-cracking)이 생겼으며 거시적으로도 균열이 존재하였는데, 이 균열의 생성으로 인해 Al₂O₃ 이형제 틀의 속박으로부터 벗어남으로서 큐리온도를 지나 냉각될 때 정방성으로의 진행이 충분히 이루어지게 되는데 원인이 있다. 입경이 커짐에 따른 정방성의 감소는 P. GR. Lucuta 등에 의한 실험결과에서도 보여진다.¹⁵⁾

표 3-2과 그림 3-4에서 Cr_2O_3 첨가량의 증가에 따라 정방성이 감소하고 격자체적(a^2c)은 시편C2까지는 작아지고 C3부터는 커진다. 정방성의 감소는 인용문헌[8]의 연구결과와 일치하며, 유전적, 탄성적 비등방성의 감소와 관련이 있다.

3-3. 유전 및 압전성질

시편의 강유전성의 정도에 대한 효과적인 판단 방법 중의 하나가 히스테리시스(Hystersis) 곡선의 모양을 관찰하는 것이다. Cr_2O_3 첨가량에 따른 히스테리시스 곡선을 사진 3-3에, 이로부터 계산된 항전계(E_c)와 포화잔류분극(P_{sr})을 표 3-3에 나

타내었다. Cr_2O_3 첨가량이 0.75[wt%]부터는 완전한 히스테리시스 곡선을 이루지 못하고 있으며, 1.00[wt%]의 것은 상당히 손실이 큰 재료(lossy material)가 됨을 보여주고 있다. 이는 과도한 Cr_2O_3 첨가에 따른 입계 편석이 증대할 때 기인한 것으로 C3, C4 시편에 대한 X선 회절 패턴에서 피크치의 무더짐과 더불어 Cr_2O_3 의 고용한계가 0.5[wt%]와 0.75[wt%]사이에 있음을 보여주는 근거이다.

측정된 각 시편들의 재료 정수값을 표 3-4에 Cr_2O_3 첨가량 따른 재료정수들의 변화를 그림 3-5에 나타내었다. 측정된 밀도

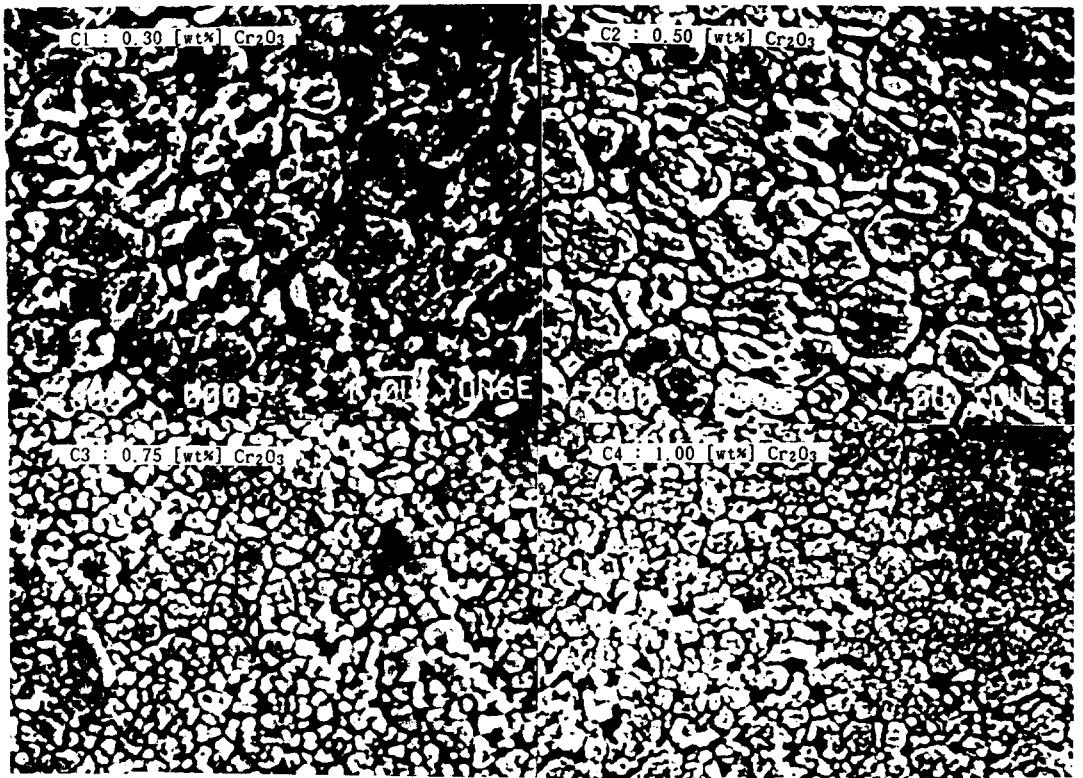


사진 3-2 Cr_2O_3 첨가량에 따른 미세구조

Photo. 3-2 Micro-structure according to Cr_2O_3 additive amount

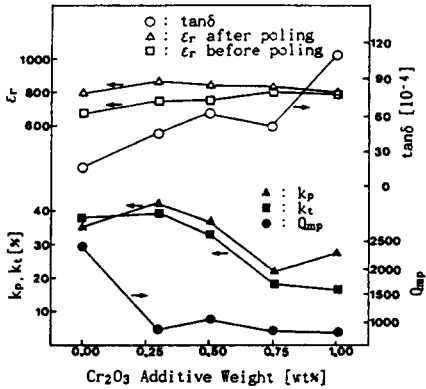


그림 3-5 Cr₂O₃ 첨가량에 따른 제특성
Fig. 3-5 Various characteristics according to Cr₂O₃ additive amount

Symbols	Density [g/cm ³]	ε _r		tanδ 10 ⁻⁴	N _p [Hz m]	N _t [Hz m]	k _p [%]	k _t [%]	Q _{mp}
		ε _{r1}	ε _{r2}						
T1	7.91	666	827	14	2580	2249	37.3	36.5	1612
T2(=C0)	7.88	667	789	16	2593	2203	35.3	37.5	2378
T3	7.92	681	806	15	2579	2272	38.2	32.5	1807
C1	7.92	752	871	41	2553	2253	43.5	41.0	833
C2	7.91	758	844	63	2585	2241	38.3	33.0	1059
C3	7.95	798	822	50	2586	2292	21.9	18.5	841
C4	7.91	777	790	110	2553	2190	27.9	17.0	850

* T4 specimen was crushed after hot-pressing
ε_{r1} : before poling
ε_{r2} : after poling

표 3-4 제작조건과 Cr₂O₃ 첨가량에 따른 시편의 특성
Table 3-4 Characteristics of specimens according to fabrication conditions and added Cr₂O₃ amount

는 이론 밀도의 97.7[%] 이상이였으며, Cr₂O₃의 첨가량의 증가에 따라 분극전 유전율은 반대로 감소하여 분극전후의 유전율의 차가 감소하고 있다. 이 결과는 k_p, k_t의 감소와 마찬가지로 포화 잔류분극 P_{SR}의 감소에 그 원인이 있다. 또 C3, C4 시편에 있어서 k_p, k_t와 분극 전후의 유전율 차이가 대폭 작아짐은 Cr₂O₃의 고용한계가 0.5~0.

75[wt%] 범위안에 있음을 뒷받침하고 있다. N. Uchida와 T. Ikeda가 (1-x)Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃+x(1/2Cr₂O₃)계에서 보통소성법으로 행한 실험결과도 1/2Cr₂O₃의 첨가는 정방정성과 능면체정의 π/2-θ를 감소시킨다고 보고하고 있다.⁸⁾

C1시편은 C0시편에 비해 유전율이 큰 폭으로 감소하고, k_p, k_t의 증가와 Q_{mp}, E_C의 감소로 보아 첨가된 Cr의 주계화합물(donor)로서의 역할이 강함을 봉준다. 그러나 Cr 첨가량이 증가된 C2시편은 C1시편에 비해 분극후 유전율의 감소, k_p, k_t의 감소와 Q_{mp}, E_C의 증가로 부터, Cr₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 Cr이 점차 받게화합물(acceptor)로 작용함을 알 수 있다.¹⁶⁾

3-4. 포아손비

포아손비란 분극축 방향으로 응력을 가했을 때 생기는, 분극축에 직교된 경방향의 변위(strain)를 분극축 방향의 변위로 나눈 것이다.¹³⁾ 압전세라믹스는 대부분 1/3 전후의 포아손비를 가지며 분극전계가 커짐에 따라 감소한다. 낮은 전계에서 분극된 시편의 포아손비가 1/3보다 크면 주파수저하형 에너지포획이 일어날 수 있다.^{1), 2)}

표 3-5에 분극전계와 Cr₂O₃ 첨가량에 따라 포아손비를 나타내었다. 분극전계가 12

Symbols	Electric Field				
	C0	C1	C2	C3	C4
12[kV/cm]	0.325	0.350	0.350	0.335	0.325
30[kV/cm]	0.325	0.325	0.325	0.325	0.315

표3-5 Cr₂O₃첨가량과 분극전계에 따른 포아손비

Table.3-5 Poisson ratio according to added Cr_2O_3 amount and poling electric field

[kV/cm]일 때 순수 PMN-PZT는 포아손비가 1/3보다 작아, 주파수저하형 에너지포획모드를 이용하는 소자의 기관으로는 사용할 수 없으며, Cr_2O_3 가 0.3[wt%] 첨가되면 포아손비가 0.35로 증가하고 계속해서 Cr_2O_3 의 첨가량을 늘려가면 분극전계에 관계없이 포아손비가 감소하여 1[wt%] 첨가된 경우에는 포아손비가 순수 PMN-PZT의 값으로 떨어진다. 주파수저하형 에너지포획 모드를 이용하는 소자의 기관으로 사용할 수 있는 조성은 Cr_2O_3 가 0.3, 0.5, 0.75[wt%] 첨가된 것이며, 0.75[wt%] 첨가된 것은 압전특성이 떨어지므로 부적당하다.

Cr_2O_3 를 약간 첨가했을 때 포아손비가 증가하는 것은 Cr이온에 의한 격자의 이방성이 감소와 관련이 있으리라 보여지며, Cr_2O_3 의 양이 증가함에 따라 포아손비가 저하되는 것은 k_p 가 작아지는 것으로 보아 경방향 왜가 감소하기 때문이라고 판단된다. 순수 PMN-PZ 는 분극전계에 관계없이 포아손비가 일정함이 특이하다.

3-5. 온도 안정성

첨가제 Cr은 안정화제로 분류되고 있으며, Cr의 첨가에 의해 경시변화를 작게 하고 온도안정성을 향상시킬 수 있다. 이러한 점들을 M. Takahasi, K. Okazaki 등은 공간전하분극 모델로 설명하고 있다. 곧 그 이유가 불순물을 첨가함에 따라 생기는 공공이나 이온등에 의한 공간전하분극이

도메인의 재배열(reorientation)을 막아 주기 때문이라는 것이다.^{17), 18)} 또 T. Ogawa 등의 hard계 재료에 대한 열에이징(thermal aging)과 냉열충격시험 결과에 의하면 절연저항이 일정한 값 이하이면 양시험에 대한 우수한 특성이 얻어지고 있다.¹⁹⁾

핫프레싱 온도와 Cr_2O_3 첨가량에 따른 $-20\sim 70[^\circ C]$ 범위에 걸친 공진주파수 f_r , 반공진 주파수 f_a 와 전기기계결합 계수 k_0 에 대한 온도계수를 그림 3-6, 3-7에 나타내었다.

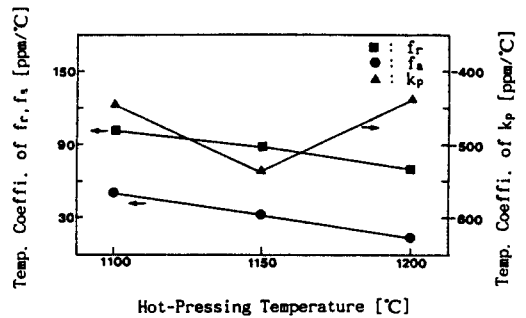


그림 3-6 핫프레싱 온도에 따른 f_r, f_a, k_p 의 온도계수

Fig.3-6 Temperature coefficient of f_r, f_a, k_p according to hot-pressing temperature

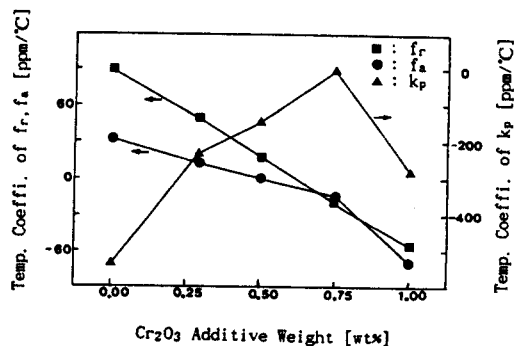


그림 3-7 Cr_2O_3 첨가량에 따른 f_r, f_a, k_p 의 온도계수

Fig.3-7 Temperature coefficient of f_r, f_a, k_p according to Cr_2O_3 additive amount

핫프레싱 온도가 증가함에 따라 전 시편에 대해 k_p 가 감소하고 있음으로 보아 배향도가 약간씩 감소함을 알 수 있다. f_r, f_a 에 대한 온도안정성은 핫프레싱 온도가 높을수록 나아졌으며, Cr_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 점차 향상되어 C_2 와 C_3 사이에서 온도계수가 전 온도범위에 걸쳐 영(zero)에 가까운 최적한 영역을 이루다가 C_3 를 지나면서 저하되고 있다. 특히 Cr_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 온도계수가 (+)에서 (-)로 변함이 특이하며 그 중간에서 온도계수가 영(zero)인 점이 존재하게 된다.

Cr_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 온도의 증가에 따른 k_p 저하율이 감소되는 것을 보아, Cr_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 공간전하분극이 더 크게 되어 배향분극이 안정화된다고 해석할 수 있으나, C_4 에서 다시 k_p 의 온도계수가 커지는 점과 온도상승에 따른 f_r, f_a 의 증가가 Cr_2O_3 의 첨가량이 늘어나면 감소로 바뀐다는 점 그리고 이러한 f_r, f_a 의 증가에서 감소로의 변화가 Cr_2O_3 첨가량의 증가에 따라 연속적으로 일어나는 점을 공간전하모델로는 완벽하게 설명할 수 없다.

이러한 점들에 대한 체계적인 해석은 다음 기회에 보고할 예정이며, 온도안정성에 대한 실험결과로부터 C_2, C_3 시편이 온도안정성이 극히 우수하며 C_1 시편도 $-20 \sim 70$ [°C]범위에서 온도계수가 f_r 에 대해 54.8 [PPM/°C], f_a 대해 16.9[PPM/°C]로서 주파수소자의 기관으로 실용화가 가능하리라 본다.

4. 결 론

핫프레싱법으로 제작된 $0.05Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + 0.95(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3 + \alpha[wt\%] Cr_2O_3$ 세라믹스의 구조적, 유전적, 압전적 특성과 온도안정성에 대한 실험결과로부터 다음과 같은 사실들을 알 수 있었다.

1. 순수 PMN-PZT는 입경이 $10[\mu m]$ 이상인 거대 입자 구조를 가졌으며 입자가 커짐에 따라 정방성이 감소하고 분극전 유전율이 증가하였다.
2. Cr_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 입경이 작아졌으며, 정방성이 저하되었고, 분극전 유전율과 $\tan \delta$ 가 증가하였으며 분극전후의 유전율의 차와 잔류분극은 감소하였다.
3. 항전계와 압전특성에 대한 분석결과는 Cr_2O_3 의 첨가량이 0.3[wt%]일 때는 Cr이 주계화합물로, 0.5[wt%]부터는 반계화합물로 작용이 강함을 보여준다.
4. Cr_2O_3 의 첨가량이 0.3, 0.5, 0.75[wt%]인 시편만이 포아손비가 1/3 이상으로 주파수 저하형 에너지 포획모드를 이용하는 소자의 기관으로 사용될 수 있다.
5. 온도안정성이 우수한 범위는 Cr_2O_3 첨가량이 0.5~0.75[wt%]이다.
6. 고주파 소자의 기관으로 가장 적합한 시편은 Cr_2O_3 첨가량이 0.5[wt%]인 조성이다.

참 고 문 헌

1. 中嶋康夫, 永田陸; “壓電磁器의 포아손 비의 분극특성에 관한考察とその應用”, 電子通信學會論文誌, Vol.J60-C No.12, pp.821~823(1977)

2. 中嶋康夫, 永田陸 ; “壓電磁器のボアソン比の分極特性とエネルギー閉邊めの關係”, 電子通信學會論文誌, Vol.J61-C No.9, pp.608~610(1978)
3. 中嶋康夫, 永田陸, 佐木玲 ; “VHF帶壓電セラミック共振子の開發”, 電子通信學會論文誌, Vol.J55-C No.7, pp.345~350 (1972)
4. 竹内 空村地 ; 信學技報 us 79~60 (1980)
5. 稱村降弘, 小高勇, 吉川昭吉郎 ; “彈性表面波素子用低損失壓電磁器”, 電子通信學會論文誌, Vol.J59-A No.12, pp. 1080~1087(1976)
6. N.Tsubouchi, M.Takahashi, T.Aakashi ; U. S. Patent 3,699,045(1972)
7. F.Kulcsar ; U. S. Patenr 3,006,857 (1961)
8. N.Uchida and T.Ikeda ; “Studies on Pb (Zr-Ti) O_3 Ceramics with Addition of Cr_2O_3 ”, *J. of Appl. Phys.* Vol.6 No.11, pp.1292~1299(1967)
9. H.Ouchi, M.Nichida, and S.Hayakawa ; “Piezoelectric Properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 + PbZrO_3$ Ceramics Modified with Certain Additives”, *J. Am. Ceram., Soc.*, Vol.49, No.11, pp.577~582(1966)
10. J.C Wurst and J. A. Nelson ; “Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two Phase Polycrystalline Ceramics”, *J. Am. Ceram. Coc.*, Vol.2, p.109 (1972)
11. EMAS 6001 in Japan.
12. EMAS 6003 in Japan.
13. EMAS 6006 in Japan.
14. R. B. Atkin and R. M. Fulath ; “Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.54 No.5, pp.265~270(1971)
15. P. G. Lucuta, F. Constantinescu, and D. Bard ; “Structural Dependence on Sintering Temperature of Lead Zirconate-Titanate Solid Solutions”, *J. Am. Ceramic. Soc.*, 68 No.10, pp.533~537(1985)
16. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe ; “Piezoelectric Ceramics”, Academic Press, pp.154~'60(1971)
17. 岡崎清 ; “セラミック誘電體工學”, 學獻社, .180~198)1982)
18. M. Takahashi ; “Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Cermics Caused by the Addition of Impurities”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 9, p.1236(1970)
19. 小川每夫, 脇野喜久男 ; “壓電セラミックスの溫度安定性”, 電子通信學會超音波研究會資料, us 95-9(1985)

(1990년 10월 5일 접수)



이개명

1961년8월19일생. 1984년2월 연세대학 전기공학과 졸업. 1986년 2월 연세대학 전기공학과 석사. 1992년2월 연세대학전기공학과 박사. 1992년 현재 제주대학 전기공학과 조교수.



윤석진

1959년7월30일생. 1983년2월 연세대학교 전기공학과 졸업. 1985년 연세대학교 전기공학과 석사. 1989년3월-현재 연세대학교 전기공학과 박사과정. 1988년2월 -현재 한국과학기술원 유전체 세라믹스 연구실 연구원.



백동수

1964년12월13일생. 1987년2월 연세대학 전기공학과 졸업. 1989년2월 연세대학 전기공학과 석사. 1992년 현재 연세대학전기공학과 박사과정.



홍재일

1958년9월26일생. 1982년2월 연세대학 전기공학과 졸업. 1987년2월 연세대학 전기공학과 석사. 1991년8월 연세대학 전기공학과(공학박사). 1992년 현재 대우공업전문대학 전기과 전임강사.



박창엽

1935년2월13일생. 1958년2월 연세대학 전기공학과 졸업. 1960년2월 연세대학 전기공학과 석사. 1973년 9월 연세대학 전기공학과(공학박사) 1992년 현재 연세대학 전기공학과 교수.